小特集Ⅰ. めっきの基本組成の役割

電気ニッケルめっき

村 上 透*

Electronickel Plating

Toru MURAKAMI*

Key Words Electronickel Plating, Addition Agent, Operation Condition, Fundamental Component

電気ニッケルめっきの機能、めっき浴種、基本浴組成と添加剤の役割およびめっき操作条件について概要を解説する。

1. はじめに

電気ニッケルめっきは処定機能と特性を期待して開発されたもので、その有為性と多様性は今後益々増加するであろう。これに応えるために、めっき浴組成や操作条件の研究開発とともに、金属析出機構に関する従来の成果を充分理解し、また最新技術を駆使した観測と再検討が必要である。

2. 金属電析

金属電析は

- 1) 溶媒和イオンの溶液沖合から電極表面への移動
- 2) 溶媒和イオンから溶媒の脱離
- 3) 脱離(裸)イオンの電荷移動(放電)による金属への還元
- 4) 金属原子の表面拡散と核形成および結晶成長の4つの主要な過程から成り立っている。

イオンは水溶液中では水合イオンとして存在する。電極表面は水分子の吸着層で覆われ、電気二重層を形成しているが、溶液中の Cl^- などが接近して水分子層に侵入する(特異吸着)。このような陰イオンに比べて溶媒和数の多い陽イオンは割合穏やかに二重

層表面に停滞している。

電気化学反応の速度はその平衡電位 E からの電位の偏倚 η の函数である。

$$i = f(\eta) \quad \eta = E' - E$$

ここに i は電流密度(反応速度)、 E' は電解時の電極電位、 η は過電圧である。

金属の陰極析出は電極電位が平衡電位より卑の領域で起こる。この定義で明らかのように、過電圧は反応抵抗に打勝って注目する電極反応が進行するために必要な駆動力の電圧成分である。詳細については成書を参照されたい¹⁾。

注目する金属析出反応の平衡電位が水素電極反応に比べて充分貴な場合はともかく、ニッケルや鉄など、卑な金属の水溶液からの陰極析出に際しては水素の併発を考慮しなければならない。

電析初期の電着層は素地金属結晶の配向と同一の配向をなして成長することはよく知られている²⁾。また、めっき形態は素地の状態に大きく左右され、めっき時間とともに刻々変化することが多い³⁾。

3. ニッケルめっき

3. 1 機能

ニッケル(以下 Ni と略す)は比較的硬度が高く耐食性に優れ安価なため、その薄膜であるめっきも種々の目的で多量に使用されている。特に上層にクロムめっきを施し耐食性を兼ね備えた装飾 Ni めっ

* 上村工業(株) 中央研究所 (〒573-0065 大阪府枚方市出口1-5-1)
C Uyemura & Co, Ltd (1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573-0065)

き、金、銀、スズおよびはんだめっきなどの拡散障壁、耐食性の向上および電気、磁気特性を目的とした電子部品のめっき、また機械的特性を要求される工業用めっきに使用されている。無電解 Ni めっきと比較すると電気 Ni めっきは高純度 Ni を得ることもでき、必要とする元素をより容易に混合できるという特徴がある。

3. 2 めっき浴種

硫酸 Ni あるいはスルファミン酸 Ni をそれぞれ主成分とするワット型浴あるいはスルファミン酸 Ni 浴が一般的に基本浴として使用される。その他、塩化 Ni と塩酸からなり、Ni 析出の電流効率を極端に低下し水素発生を主体としたウッド浴があり、ステンレス鋼上などへのめっき密着性を向上するために使用される。膜厚のばらつきが少なく主に電子部品の機能めっきに使用される市販の Ni めっき浴もある⁴⁾。

3. 3 基本浴組成の役割

3. 3. 1 ハロゲン化物

Ni を陽極として使用する場合これを溶解するために塩化物あるいは臭化物が必要である。これらの必要濃度は主として陽極電流密度と相関する。陽極電流密度を小さくするほど、ハロゲン化物濃度はより低くできる。

またハロゲン化物濃度はめっき皮膜の表面形態を変化する³⁾。これが高濃度になるほど針状の形態になり、外観は暗い茶色になり、硬さや内部応力も少し大きくなる。

一方、不溶解性陽極を使用する場合にはハロゲン化物が陽極酸化されハロゲンが発生するので、ハロゲン化物はふつつ使用しない。

3. 3. 2 硫酸 Ni およびスルファミン酸 Ni

これらは Ni めっき浴の主成分であるが、めっき物性ほかを総合的に考慮してこれらが最終的に残ったといえる。硫酸 Ni の中には硫酸コバルトが混在することが多く、そのめっき皮膜にはコバルトが共析するので、Ni めっきと呼ぶものは厳密には Ni/Co 合金めっきである。ふつつコバルトが共析しても問題になることは少ないが、純粋な Ni めっきを得るには純粋な Ni 塩を使用する必要がある。

一方、スルファミン酸 Ni 浴を使用する場合はスルファミン酸塩が陽極酸化を受け分解した場合⁵⁾、

分解産物がめっき皮膜に共析し、めっき皮膜物性が時々刻々変化するので、陽極が溶解する電流密度以下で操作するか、溶解に十分なハロゲン化物濃度を維持する必要がある。この浴の主な利点は明るいめっき外観が得られるということであろうが、上記の注意点を守るべきである。

3. 3. 3 緩衝剤

水の電気分解で水素が発生し、めっき界面はアルカリ性になるが、これを緩衝するために pH 緩衝剤であるホウ酸を 30~50 g/L 使用する。ホウ酸を添加しないと煤けた黒色外観であるいわゆる「めっき焼け」がおこることが多い。

3. 3. 4 ピット防止剤

めっき表面に水素や空気の気泡が付着したままで Ni めっきが成長すると、その部分はいわゆる「ガスピット」というめっき欠陥になる。これを解消するための一手段として、めっき液の表面張力を低下させ、気泡を脱着しやすくするピット防止剤すなわち界面活性剤を微量添加する。

3. 3. 5 添加剤の役割

基本浴に添加剤を加えると、めっき形態や物性が変化する。光沢のあるめっきを得るには光沢剤が必要であり、めっき内部応力を減少する作用を持つ含硫有機化合物である一次光沢剤と光沢、レベリング作用を持つ二次光沢剤が同時に添加される。めっき皮膜中には硫黄が約 0.05~0.15% (対 Ni 重量比) 含まれ皮膜電位はふつつ純 Ni のそれよりも卑になる。半光沢めっき皮膜にはふつつ硫黄は含まれず、皮膜電位はふつつ純 Ni のそれとほぼ同等である。ふつつレベリング作用を持つ半光沢剤が使用される。半光沢めっき上に光沢めっきを行い耐食性を向上するプロセスを二重 Ni めっきプロセスという。耐食性をさらに向上する目的で、両者の中間に最も皮膜電位の卑な硫黄含有量の多い Ni めっき層をはさんだものは三重 Ni プロセスという。

一方、めっき液中に有機エマルジョンを懸濁させ、めっき表面に凹凸を作製し光を乱反射させ艶消しめっきを形成させる添加剤もある。その他、めっき皮膜中にリンやホウ素を共析させる添加剤もある。

半光沢剤や光沢剤は陰極で還元されたりめっき皮膜中に共析され消耗するので電解量に応じて補給する必要がある。半光沢剤であるクマリンの場合は主

に共役二重結合が還元されメリロト酸になるが、これはめっきに悪影響があるので、蓄積すると活性炭で吸着除去しなければならない。一次光沢剤である溶性サッカリンは陰極還元を受け、主に *o*-トルエンスルホンアミドとベンズアミドになり、めっき液中に蓄積する。これらはめっきに著しい悪影響を及ぼさないが、幸い、溶性サッカリンよりも活性炭に吸着されやすいので、ある程度選択除去できる。活性炭を充填したろ過器による循環ろ過が有効である。2次光沢剤であるプテンジオールは還元され主にプテンジオールになり、めっき液中に蓄積すると考えられるが、これは光沢化作用を示さず悪影響はほとんどない。

ワット型酸性ニッケルめっきの場合には、次式に示す2つの電荷移動反応が関与している。

(NiOH)_{ads} は中間体である。このめっき液に添加したベンゼンスルホン酸ナトリウム(一次光沢剤)あるいはプテンジオールは、電荷移動反応の熱力学パラメーターを著しく変化させ、また電気二重層容量を減少させる⁶⁾。

電気ニッケルめっきの添加剤として使用される不飽和有機化合物の性質は、結晶の配向性に影響する。金属表面への結合は不飽和化合物によって異なる。また、この結合は水素化還元する吸着水素原子の量によっても変わり、還元された化合物は表面から脱着することが多い⁷⁾。

3. 4 めっき操作条件

Ni めっきに許容できる陰極電流密度の限界の目安は下式で与えられる。

$$i_L = nFDC/\delta$$

ここに i_L は拡散が限界に達して陰極表面の金属イオン濃度が0となった時の値(拡散限界電流密度)である。 n は放電反応の電荷移動数、 F はファラデー定数、 D は拡散係数、 C は反応種の電解液沖合の濃度および δ は拡散層の厚さである。従って、めっき焼けをおこすことなく Ni めっきの電流密度を上げたい場合は、めっき液の Ni イオン濃度を高く、液温を上げ拡散係数を大きく、液かく拌やめっき物の揺動を大きくして拡散層の厚さを小さくする。

上記のように、陰極では水素発生が併発し、Ni めっきの陰極電流効率率は約85~98%である。陽極電流効率はふつう100%である。従って、その効率の差に相当する水酸イオンが生成し pH が上昇するので、希硫酸で pH を調整するが、その分、硫酸 Ni 濃度が上昇する。めっき液の pH が同じ場合、光沢、レベリング能の優れた Ni めっきほど電流効率が低下する傾向がある。

めっきはふつう pH 4~5 で行われる。添加剤のない場合は、pH が高いほど電流効率が上昇するが、pH が約5.5以上では水酸化 Ni と考えられる懸濁物がめっき液中に認められる。

めっき物の均一電着性を向上するには陰極表面の電流分布のコンピューターシミュレーション⁸⁾を行い、陽極の配置を最適にしたり遮へい板を設けるなどの工夫をすることが望ましい。

4. ま と め

水溶液からの Ni 電析は、電荷移動を伴う結晶成長、あるいは薄膜形成の方法で、浴組成や操作条件によって結晶性皮膜のみならず非晶質皮膜をも作製しうる。このように優れた特徴を有する反面、陰極表面の電流分布に起因する均一電着性が常に課題となる。しかしながら電析反応に関わる科学的知見と、それに基づいた浴組成⁹⁾や操作条件の設計⁹⁾によって無電解めっきに比肩しうる均一電着性の達成も充分期待できる。

(1998-11-4 受理)

文 献

- 1) F. Hine; *Electrode Process and Electrochemical Engineering*, p. 37-72 (Plenum Press, New York, 1985)
- 2) G. Carneval and J. B. De Cusminsky; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1215 (1981)
- 3) 村上 透; *Uyemura Technical Reports*, No. 37, 19 (1996)
- 4) 上村工業㈱ カタログ「スルニック」
- 5) A. F. Greene; *Plating*, **55**, 596 (1968)
- 6) I. Epelboin and R. Wiart; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971)
- 7) T. P. Costavaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff and C. Georgoulis; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 867 (1973)
- 8) 小原勝彦, 畑瀬 博, 櫻井達美; 表面技術, **47**, 751 (1996)
- 9) 日根文男; *Uyemura Technical Reports*, No. 37, 26 (1996)