小特集／表面処理による黒色化技術 (2)

無電解黒色めっき

伊 藤 英 彌

Electroless Black Coating

Hideya ITO

Key Words : Electroless Plating, Electroless Black Coating, Black Film

ここで解説する無電解黒色めっきは、浴中に被めっき物を投入すると、還元剤の作用により、黒色めっき皮膜を時間とともに連続的に析出することができる自己触媒反応のめっきである。

1. はじめに

従来から無電解黒色めっきについて幾つかの特許^{1),2)}が発表されている。これらは無電解 Ni-P めっき後、酸化性の薬品に浸漬することにより、めっき皮膜表面をエッチングして黒色化する、あるいは皮膜を CrO_3 を含む溶液中で逆電解を行うことで表面を黒色化させるなど、何れも後処理を行うものである³⁾。このほか無電解めっきの浴温度を $0\sim 40^\circ\text{C}$ の低温で行い、前処理としては塩化パラジウムを使用しながら、反応の核であるパラジウムの上に無電解 Ni-P めっきを $1\mu\text{m}$ 前後の膜厚で黒色化微粒子状態で付着を行う特許⁴⁾などもあるが、いずれも極薄い膜厚のものが報告されている。ここで解説するものは従来行われているものと違い、膜厚も指定厚みに仕上げることができ、複雑な形状の内外面や鋭角な物にも均一に黒色めっき皮膜を時間とともに形成できるものである。

2. 無電解黒色めっき皮膜の原理

皮膜表面が「黒く」見えるということは、少なくとも可視光線波長領域において、その波長を吸

収し反射率を低く抑えることが必要である。そのためには光入射面であるめっき皮膜において、光を反射しない組織構造を持つことである。すなわち①光を吸収する特性を持つ微細な金属粒子で表面を形成する、②表面に微細な凹凸や適当な粗度、孔、クラックなどを形成して光を吸収する役割を持たせる必要がある。

そのほか複合めっき材として酸化物、炭化物、窒化物、金属粒子、PTFE などの微粒子を皮膜中に取り入れ、それ自身光の吸収作用と粒子の凹凸作用によって反射防止効果を得ることもできる。また、粒径、孔径、分散状態、膜厚によっても屈折率の変化を持たせることもできる。一般に行われている無電解 Ni-P 皮膜を硝酸でエッチングし

図1 無電解 Ni-P を硝酸でエッチングした表面状態 ($\times 1700$)

* 日本カニゼン(株) (〒135-0051 東京都江東区枝川 3-11-10)
Japan Kanigen Co., Ltd. (3-11-10, Edagawa, Koto-ku,
Tokyo 135-0051)

×1000 断面、柱状構造

×8000 表面、ブロッコリー状

図2 無電解黒色めっきの断面と表面組織状態

て黒色化した表面状態のものは、図1⁵⁾に示されるように組織として垂直方向に微細な蜂の巣状の孔を形成して入射光を吸収する構造を持っている。

以上のような何れかの構造をすることが皮膜の黒色化に必要である。ここで述べる無電解黒色めっき皮膜は、図2に示すようにめっき組織として微細な丸こぶ粒子を持ち、表面は凹凸で、組織構造としては柱状組織を持ち、上記の各種の特徴を成長の初期段階から形成していくことができるもので、十分に光を吸収する効果がある。光の吸収波長は紫外線、可視光線、近赤外線領域も効果がある。

3. めっき浴組成と役割

3.1 金属塩

主にニッケルを使用し、その他の金属としてコバルト、亜鉛、銅、鉄、モリブデン、スズなどを必要に応じて適量添加する。役割としては黒色皮膜形成に必要な析出金属粒径の凹凸表面に影響を及ぼす。金属塩が不足すると、めっき皮膜が正常に形成されずに未着部分ができ、黒色化も不充分になる。また高濃度の場合は浴が不安定になり、分解したり浴槽に付着しやすくなる。

3.2 還元剤

次亜リン酸ソーダ、ジメチルアミンボラン、その他の還元剤を使用することができる。役割としては浴中に溶解している金属イオンを金属皮膜として析出させる。また還元剤が不足すると、めっき反応速度が遅くなり、未着部を作ったり、皮膜の色調が灰色になったりする。過剰の時は、め

っき浴が不安定で分解したり浴槽に付着し易くなる。

3.3 有機酸

酢酸、プロピオン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン、その他の有機酸類およびそれらの塩類を使用する。これらは金属錯化剤、pH緩衝剤、促進剤としての役割を担っており、金属イオンをキレート化し皮膜粒径を調製し、また自然分解を抑え、設定pHの変動を抑制しめっき速度を安定化する。有機酸が多すぎると黒色化不足になり、少なすぎると密着強度が悪くなる。

3.4 安定剤

Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Te^{4+} などの陽イオンや HS^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SeO_4^{2-} などの陰イオンを安定剤として使用する⁶⁾。役割は、めっき浴中の不純物微粒子に、めっきが付着し継続して反応が進むと自然分解を起こすので、それを防止し抑制する。上記のようなイオンを微量添加することにより析出速度を下げずに、めっき浴の安定性を保つことができる。ただし過剰に添加すると黒色化し難く、品物のエッジ部分が未着になったり、めっき反応がストップするので注意を要す。

3.5 その他の添加剤

窒素化合物、硫黄化合物、界面活性剤なども少量加える必要がある。これらの添加剤の役割は、被めっき物表面の濡れ性を良くし、めっき反応ガス量を抑制することにより金属の還元効率を上げる。また黒色皮膜の粒径に影響を及ぼし、黒色度合いを調製する。

3.6 浴温度

めっき浴温は80～95℃であるが、浴温が高い

と、めっき速度は速くなるものの、皮膜は茶色っぽい色調で柔らかくなる。浴温が低くなると、膜質は硬くなるが被覆力、均一性が低下し、エッジ部分にめっきが付きづらくなる。めっきの色調は若干赤みを帯び、さらに低温になると白っぽい皮膜になる。

3. 7 pH

浴の pH は 7~9 である。pH の設定で高くする場合はアンモニアやカ性ソーダを使用し、低くする場合は硫酸を使用する。アンモニアを使って pH を上げると黒色度合いは悪くないが、あまり高すぎると皮膜は柔らかく粉末状になり易い。pH を上げてめっき速度はあまり速くならない。カ性ソーダを使用して pH を高くしすぎると白っぽい色調になり、皮膜は硬くなる。また、めっき速度は速くなるもののザラツキやすくなるため、硫酸を使用して pH を下げる。なお pH が低くなりすぎると、黒色化しなくなる。

4. めっき方法

黒色めっきを行う前に、素材表面を清浄化する必要がある。脱脂を行い、錆や酸化皮膜などがないように活性化し、めっき浴中に投入する。

4. 1 黒色めっきの前処理およびめっき方法

素材別のめっき工程は次のとおりである。

(1) 鉄鋼

①脱脂 ②酸浸漬活性化 ③無電解黒色めっき

(2) アルミニウム

①脱脂 ②エッチング ③第一亜鉛置換 ④酸浸漬 ⑤第二亜鉛置換 ⑥無電解 Ni-P ストライクめっき ⑦無電解黒色めっき

(3) 銅

①脱脂 ②酸浸漬活性化 ③触媒化 ④無電解 Ni-P ストライクめっき ⑤無電解黒色めっき

(4) ガラス、セラミックス、プラスチックなど非電導体

①親水性無付与 ②センシタイジング ③アクチベイティング ④無電解 Ni-P ストライクめっき ⑤無電解黒色めっき

なお上記の各工程間に水洗が入る。また、め

き後熱処理を行うと密着性が向上するので、通常 200℃程度で処理する。

5. めっき装置

無電解黒色めっきを行う場合の設備は、通常の Ni-P めっき装置と基本的には同じである。

5. 1 めっき槽

材質ステンレス 316 または 304 で作る(少量行う場合はほうろう、ガラス容器も可)。

5. 2 加熱源

ステンレス蛇管による蒸気加熱または二重槽による間接加熱で行う。蒸気圧は 1.5 気圧程度で、あまり圧力を強くしない。強くすると加熱部の表面温度が高くなり、その個所にめっきが付着する。

5. 3 かくはん

空気かくはんは避け、めっき液循環によるかくはんを行う。かくはんは、浴中のイオン濃度、浴温度、pH の均一性を良くし、黒色化を一定にする役割を担う。

5. 4 揺動

品物は上下または左右に揺動しながら、めっきを行う。揺動は反応ガス放れを良くし、黒色の色調を均一にするのに効果がある。

5. 5 温調

めっき浴温度が変化しないように温度調節器をつけてめっきを行う。

5. 6 ろ過

高温に耐える(ステンレス)ろ過機で連続ろ過を行う。フィルターは 5 μm 程度のものを使用する。

5. 7 析出防止

めっき槽を陽極に槽内の端に細いステンレス棒を入れて陰極とし、その間に 0.85~0.95 V で一定電位をかけて、めっき槽のステンレス表面を不動態領域の電位に保ち、めっき槽への析出防止を行う。

6. 黒色めっき皮膜の特性

還元剤として次亜リン酸ソーダを用いて pH 8.5、浴温度 90℃で黒色めっき皮膜を形成したもののについて、その特性を示す。

6. 1 耐食性

無電解黒色めっき皮膜は柱状に組織が形成され

図3 無電解黒色めっきの硬度と熱処理

ており、ポーラスで、表面に凹凸があるので単独では素地に対する防食性能は多少劣る。そのため、下地に通常の無電解 Ni-P めっき(層状構造)を施すことが望ましい。通常の無電解 Ni-P めっきを 2~5 μm 行い、その上に無電解黒色めっきを 5, 10, 15 μm 各々行い、めっきしたままで温度 35°C、湿度 90%、14 日間放置した後表面観察したが、いずれも錆の発生はなかった。また苛酷な条件下での使用の場合は、クロメート処理や樹脂コーティングを行うとさらに良い。

6. 2 硬度

めっきしたままで硬度は Hv 220~280 程度であり、その後熱処理を行うことにより硬度は高くなり、500°C 近辺で最高の硬度になるが、その後硬度は低下する(図3)。

6. 3 光沢度

無電解の黒色めっき皮膜は膜厚を増やすことにより光の反射度は低くなる(図4)。これは図2に示されるように柱状構造で皮膜が形成されるため、粒子と粒子の境界が深い溝になり、膜厚が増加すると個々の粒子集合体の上に微細な粒子 0.2~0.4 μm が乗ったような形でブロッコリー状態になる。その結果、凹凸の存在とともに割れ目がさらに深くなり、光の波長の違いによる吸収率をさらに大きくして効果的に機能しているものとする。そのため紫外線、可視光線、近赤外線 の波長領域に十分対応できるものである。

6. 4 電気抵抗・導電率

1) 抵抗値(熱処理なし): 約 3000 $\mu\Omega\text{m}$ ・伝導度(IACS%): 約 0.06

2) 300°C 熱処理後: 約 600 $\mu\Omega\text{m}$ ・伝導度(IACS%): 約 0.3

図4 めっき厚さと表面光沢度
光沢度計: スガ試験機(株)製
デジタル変角光沢度計

6. 5 密着性

折り曲げ試験: 200°C 熱処理することではがれなし。

6. 6 変色、退色性

大気炉中熱処理 400°C 1 時間までほとんど変色なし。紫外照射で退色なし。

6. 7 はんだ付け性

不可。

6. 8 融点

融点 開始温度: 884°C, 終了温度: 901°C

凝固点 開始温度: 864°C, 終了温度: 853°C

6. 9 表面積

指定した領域の面積: 平均 $9.2\text{E} \times 10^2 (\mu\text{m} \times \mu\text{m})$ を 3 次元形状を加味してレーザー顕微鏡で測定した時の面積: 平均 $8.4\text{E} \times 10^4 (\mu\text{m} \times \mu\text{m})$ で約 100 倍の値であった。これは表面に凹凸が非常に多く存在し複雑な形状をしていることを示している。

6. 10 磁性

磁場として 5 kOe をかけた時, ①熱処理しない皮膜: 1.29 cgs.emu/g ② 200°C 熱処理後: 1.5 cgs.emu/g ③ 300°C 熱処理後: 4.9 cgs.emu/g の結果を示し磁性は非常に小さく残留磁束および保磁力をほとんど持たない皮膜特性をもっている(図5)。

6. 11 示差熱分析および熱重量分析(図6)

150°C 付近から徐々に発熱現象が始まり、350°C 前後で急激に大きな発熱カーブを示す。加熱により P 原子が拡散しはじめ、Ni 格子の結晶化が進む中で温度が上がるごとに速やかになり、安定な Ni_3P を生成する⁷⁾。その後 500°C を超えたところで 2 度目のわずかな発熱ピークを示す。このとき

1) めっきしたままの状態

3) 300°C 1時間熱処理したもの

2) 200°C 1時間熱処理したもの

図5 磁気特性

Ni, Ni₃Pの共晶体が微細結晶粒になり、さらに他の元素化合物の結晶化によって最大の硬度を示すものとする。その後結晶粒が大きくなり、その結果急激に硬度が低下して行くものとする。また、非晶質が結晶質になるものとする。

6. 12 X線回折

図7に示すようにめっきしたままのNiの最強度のピークがブロードな状態でみられることと磁性および電気抵抗値の測定結果から初期析出は非結晶質と考えられる。なおブロードの上部に鋭いピークが観察されるが、これは黑色皮膜が図2に示したように柱状構造で微細なホールがあるため、一部下地のFe素地まで重なった角度で読みとれているものと思われる。他の角度においてもFeが明瞭に出ているのも同様と考える。加熱によりNiの他の回折線が若干観察されはじめ、わずかに結晶化してきたことがうかがえる。また電気抵抗がめっきしたままの値に対し300°C熱処理した

図6 熱重量分析(TGA)と示差熱分析(DTA)

物で5分の1に低下することからもこのことが言える。400°Cでは、さらにNiの鋭いピークとNi₃Pの析出が認められ結晶化が進んでいる。これは示差熱分析の発熱ピーク曲線が350°C前後で急激に変化している点からも推察される。

図7 X線回折

7. 用 途

無電解黒色めっきは、カメラや顕微鏡等の光学機器、分析機器部品、その他寸法精度がきびしく膜厚の均一性を要求する黒色皮膜に対して有効で使用されはじめています。また、宇宙開発の観測測定器部品としてNASAの宇宙衛星に認定搭載され、レーザ反射防止目的で利用されている。半導体製造装置において、紫外線防止目的で各部品に使用されたり、リードフレームのフォトエッチング加工工程でリードフレーム材料を黒色めっきすることで紫外線の吸収効率を良好にして、露光時間を短縮でき製品の安定再現性を良くするためにも使われる。さらにハーメチックシールでのキャ

ンを無電解黒色めっきすることでガラスに対する封着性を良好にできる。その他、図2に示したようにブロッコリー状の微細な凹凸が無数に表面に存在することと、6.9項に記載したように表面積が非常に大きくなり、皮膜内部構造も柱状で蜂の巣状になっていることから放熱面積も想像以上に大きく取れるため、コンピュータ関連やICの放熱目的に効果がある。さらに黒色皮膜自身に導電性があるので防塵効果もあり、さらに表面の微細な凹凸効果により相手材との接触面積を小さくすることと皮膜の他の特徴との効果で低荷重における潤滑性もよいものである。

8. おわりに

ここで解説した無電解黒色めっきは、まだ改善していかなければならない点もあるが、従来にないものであり、種々の点で大変特徴を持っている。また物性的にも優れた面を有しているため、機能分野方面の応用に今後使われていくことを期待するものである。最後に本稿の資料作成にあたり研究開発部の根本憲一氏はじめ協力いただいた方々に感謝致します。

(1999-2-9 受理)

文 献

- 1) 小谷野英勝；特公昭 59-22786 (1984)
- 2) 奥村 元；特公平 7-42588 (1995)
- 3) ベーター・フェルヘーフェン；特開平 3-17277 (1991)
- 4) 三田村稔；特開平 6-73553 (1991)
- 5) C. E. Johson; *Metal Finishing*, 78, (7), 21 (1980)
- 6) 石橋 知；無電解メッキ, p. 102 (朝倉書店, 1968)
- 7) 浦井茂雄, 田辺良美；金属表面技術, 18, 435 (1967)

~~~~~