Ti(Ⅲ)イオンを還元剤とする無電解ニッケルめっき浴の開発

稲澤信二*, 真嶋正利*, 小山恵司*, 谷 佳枝*, 中山茂吉*,
中尾誠一郎**, 金 東賢**, 小幡恵吾**

*住友電気工業(株)大阪研究所 (〒554-0024 大阪府大阪市此花区島屋 1-1-3)
**大和化成研究所 (〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見 21-8)

Development of Electroless Ni Plating Bath Using Ti(Ⅲ) Ion Reductant

Shinji INAZAWA*, Masatoshi MAJIMA*, Keiji KOYAMA*, Yoshie TANI*, Shigeyoshi NAKAYAMA*
Seiichiro NAKAO**, Dong-Hyun KIM** and Keigo OBATA**

*Osaka R & D Lab., Sumitomo Electric Industries, Ltd. (1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024)
**Daiwa Research Laboratory (21-8, Minamifutami, Futami-cho, Akashi, Hyogo 661-0974)

A novel electroless Ni Plating bath using Ti (III) ions as reductant was proposed. In an industrial application of this plating bath, stability of the plating bath and plating rate are particularly important. Effects of plating bath components on Ni deposition rate onto Urethane foam or copper sheet were investigated, elucidating that Ni (II) ions, nitrilotriacetic acid and ammonium hydroxide concentration were important factors to control Ni deposition rate. Purity of Ni film reduced with Ti (III) ions was very high exceeding 99.9%.

Key Words : Titanium, Redox, Nickel Electroless Plating, Pure Nickel

1. 緒 言

次亜リン酸や水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いたニッケル無電解めっき法はニッケル皮膜中にリンやホウ素が共析することが知られており^{1)~3)}, たとえば次亜リン酸浴の場合, 皮膜中のリン含有量は pH 依存性があり, pH 9 のアルカリ性浴では析出皮膜中に不純物として約 7 wt% のリンが混入するといわれている^{2),3)}。無電解ニッケルめっきの工業的な応用例は数多くあるが, 磁性を考慮した用途などについては特に高純度が要求される分野もあり, たとえばヒドラジンを還元剤とするニッケルめっき法は皮膜中の不純物が比較的高純度であるがそれでも 2 wt% 以下の窒素が含まれる⁴⁾。また, ヒドラジンは標準状態でも危険性をともなう不安定な化合物であることから, その取り扱いには注意を要する。Ti(Ⅲ)イオンを還元剤として用いた場合, 還元剤から Ni(Ⅱ)イオンへの電子授受過程が Ti(Ⅲ)イオンの価数変化のみのため, めっき皮膜が高純度となる可能性が高く, さらに還元処理時に変化した Ti(Ⅳ)イオンを電解再生することで廃液を出さない無電解めっきプロセスとすることが可能⁵⁾と考えられ, これまでにも Ti(Ⅲ)イオンを還元剤として用いた無電解めっきに関する報告例がある^{5)~10)}。しかし, これらの浴は Ti(Ⅲ)イオンの酸化分解によるチタニアの生成や, 粉末状のニッケルが生成するなど, 皮膜の安定的な形成には不十分なものであり工業的にはほとんど使用されていないのが実状である。そこで筆者らは, 浴の安定性, めっき速度などの因子について検討することとした。本論文は, まず銅板を基材とし,

ニッケルめっき浴で皮膜状のニッケルを安定に析出する条件とニッケル析出速度について検討を行った後, 工業的な一例としてアルカリ電池用の集電体として利用されているニッケル多孔体に関し, その出発基材であるウレタンフォーム上へのニッケル無電解めっきを試みた結果をまとめたものである。

2. 実験方法

2. 1 めっき液の調整と銅板への無電解めっき

表 1 は本研究で供試しためっき液の組成を示す。Ni(Ⅱ)イオンの還元は 2 電子反応であることを考慮し, 還元剤となる Ti(Ⅲ)イオン, および電解還元により再生される Ti(Ⅳ)イオンの総和を Ni(Ⅱ)イオン濃度の 2 倍とした。その他, 錯化剤としてニトリロ三酢酸およびクエン酸三ナトリウムを, pH 調整剤として 25%濃度のアンモニア水, 微量の浴安定化剤としてアミノ酸を適用した。ニッケルめっき浴の安定性とニッケル析出速度の検討については 2.5 cm×2.5 cm サイズで厚み 0.5 mm の圧延銅板を基材として用いた。特に断らな

Table 1 Basic bath composition and plating conditions

Nickel sulfate	0.04 mol/dm ³
Titanium chloride (TiCl ₃ and TiCl ₄)	0.08 mol/dm ³
Trisodium citrate	0.24 mol/dm ³
Nitrilotriacetic acid	0.04 mol/dm ³
Amino acid	100~500 ppm
pH (adjusted by ammonium hydroxide)	8~9
Bath temp.	323 K

Fig. 1 Relationship between Ni deposit thickness and plating time.

い限り、初期建浴時の Ti(III)イオン濃度を 0.04 mol/dm³、Ti(IV)イオン濃度を 0.04 mol/dm³、pH はアンモニアで 8.4 に調整、浴温度は 323 K とし、脱脂・水洗した基材をめっき浴に浸漬した後、10 分間の無電解ニッケルめっきを行った。なお、めっき時は窒素バブリングを行った。めっき後、浴から基材を取り出し、これを水洗後、343 K の大気開放下で乾燥して、ニッケル皮膜の分析に供した。

2. 2 ウレタンへの無電解めっき

基材にはブリジストン社製で厚み 1.6 mm の発泡ウレタンを用いた。なお基材の見かけ面積は 0.25 m²、実効表面積は約 2 m² であった。めっき前処理として、まずウレタン表面の脱脂・水洗を行い、センシタイザークチベータ法により、ウレタン表面に約 5～10 mg/m² の Pd を触媒として吸着させた。前節と同様にして無電解ニッケルめっきを行い、これを水洗、乾燥して、SEM 観察ならびに金属純度分析に供した。

2. 3 めっき皮膜の分析

銅板へのニッケル析出量は、皮膜を 1 mol/dm³ 硝酸に溶解後、ICP 法により測定した。一方、ウレタン上へ析出したニッケル皮膜の金属純度は皮膜を 1 mol/dm³ 硝酸に溶解後、ICP-MS 法により全金属成分を測定して決定した。

2. 4 めっき液の分析

めっき浴組成成分であるチタンおよびニッケル量は ICP で、その他のクエン酸三ナトリウムやアンモニアなど成分は HPLC 法またはキャピラリー電気泳動法で分析した。また、Ti(III)イオン量の測定は、Fe(III)イオンを用いる電位差滴定法にて求めた。なお、電位差滴定に用いた鉄イオン源となる試薬は硫酸第二鉄アンモニウムであり、pH 0 の強酸性下で測定を行った。

3. 実験結果および検討

3. 1 Ti(III)イオンを還元剤とするニッケル無電解めっき

本実験では基材に圧延銅板を用いた。また、Ni 源には硫酸ニッケルを用いたが、塩化ニッケルを用いてもめっき皮膜厚みの実験結果に対して有意差は認められないことを確認した。

図 1 はニッケル皮膜厚みに対するめっき時間の影響を示す。図中のプロットはすべて 5 点平均値をとったものであるが、

Fig. 2 Effect of Ti(III) concentration on Ni deposition rate.

Fig. 3 Effect of Ni(II) concentration on Ni deposition rate.

図から明らかなように浴を更新しない場合、初期 30 分間は皮膜の成長は速いが、その後は急激に減速し皮膜厚さは飽和傾向を示す。これは還元剤の Ti(III)イオンが、還元剤として消費されたばかりに気液界面での空気酸化によっても消費されたため還元能が低下したことによると考えられる。一方、30 分間隔でめっき液を更新した場合、120 分までは直線的に皮膜が成長するが、その後は減速傾向を示す。これに関し、次亜リン酸浴ではめっき液を更新することで皮膜が直線的に成長し続けることが知られており¹⁰⁾、本方法で得られたニッケル皮膜の表面状態が、Ni-P 合金皮膜の性質と異なることを示唆するものである。

3. 2 皮膜成長速度に及ぼす浴組成の影響

ニッケル皮膜成長速度に及ぼす浴組成の影響について検討した。図 2 は、Ti(III)イオン+Ti(IV)イオン濃度を 0.08 mol/dm³ の一定とし、還元剤として機能する Ti(III)イオン濃度を变化させた結果である。めっき速度は Ti(III)イオン濃度が約 0.04 mol/dm³ より高い領域では 0.12 μm/h の一定値となることが分かった。

図 3 は硫酸ニッケル濃度を变化させた場合の結果であるが、Ni(II)イオン濃度が高くなるほど、めっき速度は速くなる

Fig. 4 Effect of pH on Ni deposition rate.

Fig. 5 Effect of bath temperature on Ni deposition rate.

Fig. 6 Effect of Nitriloacetic acid concentration on Ni deposition rate.

Fig. 7 Effect of Trisodium citrate concentration on Ni deposition rate.

傾向を示した。但し、Ni(II)イオン濃度が約0.1 mol/dm³より高くなりすぎると浴が不安定となり、粉末状の物質が浴中に浮遊する現象が認められた。

図4は浴のpHをアンモニア添加量により変化させた場合の実験結果であるが、pHが8より低いとめっき反応はほとんど起こらず、pH 8.2から9で成長速度も比較的速く、浴も安定であった。しかしさらにpH値が増大しpHが9.3付近からは浴が不安定となり、粉末状物質の生成が顕著になった。めっき液のpHが8～9であるため、液中ではNi(II)イオンに対しアンモニアも錯化剤として働くことが考えられる。

図5は浴温度を変化させた結果であるが、室温付近でもめっき反応は進行し、温度が高いほど成長速度は速くなる傾向を示した。しかし、343 K以上では水の蒸発やアンモニアの逃散も無視し得なくなり、浴が不安定となることは注意を要する。

図6はニトリロ三酢酸濃度(NTA)を変化させた場合の実験結果である。NTA濃度が0.02 mol/dm³より低すぎると浴が不安定となり粉末状物質が発生しやすくなった。一方、0.05 mol/dm³より高くなると、めっき反応が急激に抑制さ

れることが分かった。

図7はクエン酸三ナトリウム濃度を変化させた場合の実験結果を示す。図から明らかなようにクエン酸三ナトリウム濃度はめっき速度に対してほとんど影響を及ぼさないが、特に高アルカリ側では0.02 mol/dm³より低くなるとTi(IV)イオンが不安定となり白色のチタニア粉末が生成した。逆に高濃度となりすぎると、めっき速度自体は変化しないが、別報⁶⁾に示すTi(IV)イオンからTi(III)イオンへの電解還元が困難となる結果を得た。この原因としてはTi(IV)イオンがクエン酸三ナトリウムにより安定化され過ぎたためと考えられる。

以上の実験結果から、ニッケルめっき速度に及ぼす浴組成分中、還元剤であるTi(III)イオン濃度が十分に大であればNi(II)イオン濃度、浴のpH、NTA濃度が重要な因子であることが明らかとなった。

これに関し次亜リン酸浴の場合、温度とpHが一定条件下で、酸性領域ではめっき速度はニッケル塩濃度と還元剤濃度のモル比のみに依存するとの報告例や¹¹⁾、緩衝容量の大きな

Fig. 8 SEM photograph of Ni film deposited.

めっき浴ではめっき速度は還元剤濃度のみに依存し、ニッケル塩濃度の影響はないとの報告例がある²⁾。

本実験結果では、還元剤濃度とニッケル塩濃度のどちらもめっき速度に影響を及ぼす結果となっており、この観点からも明らかに従来に次亜リン酸浴とは異なる性質を持つものと考えられる。そこでウレタンへの無電解めっき条件としては、比較的めっき浴が安定で、且つ、めっき速度が速かった表1に記載した基本浴条件を用いることとした。

3.3 ウレタンへの無電解めっき

本実験では基材にウレタンを用いた。図8は、表1に示した基本浴を用い、建浴時のTi(III)イオン濃度 0.04 mol/dm^3 、pHはアンモニアで8.4とし、10分間のめっきにより得られたニッケル皮膜の代表的なSEM写真であり、クラックなどのない緻密な皮膜が観察された。また、めっきしたウレタン基材を数点観察した結果も図8と同様の緻密な皮膜が観察されることを確認しており、観察場所によるめっき状態のばらつきは認められなかった。得られたニッケル皮膜中の不純物

をICP-MS法により定量した結果、僅かにチタンが $0.02\text{ wt\%}$ 含まれるのみであり、 99.9% 以上の高純度のニッケル皮膜が得られることが分かった。

4. 結 言

Ti(III)イオンを還元剤とする銅板ならびに多孔質ウレタン上へのニッケル無電解めっき法の検討を行い、大略以下の諸点を明らかにした。

- (1) 浴を更新したニッケル皮膜の成長速度は一定ではなく、減速傾向を示す。
- (2) ニッケルめっき速度に及ぼす浴組成の影響を検討した結果、Ni(II)イオン濃度、浴のpH(アンモニア濃度)、NTA濃度が特に重要である。
- (3) Ti(III)イオンを還元剤とした場合、得られたニッケル皮膜は 99.9% 以上の高純度である。

(Received December 13, 2001 ; Accepted July 24, 2002)

文 献

- 1) 内田 衛；表面技術, **48**, 400 (1997)
- 2) G. Gutzeit ; *Plating*, **46**, 1275 (1959)
- 3) H. Narcus ; *Plating*, **54**, 389 (1967)
- 4) D. J. Levy ; *Electrochem. Technology*, **1**, 38 (1963)
- 5) 中尾誠一郎, 金 東賢, 小幡恵吾, 稲澤信二, 真嶋正利, 小山恵司, 谷 佳枝；表面技術協会 第104回講演大会要旨集, p.179 (2001)
- 6) 稲澤信二, 真嶋正利, 小山恵司, 谷 佳枝, 中山茂吉, 中尾誠一郎, 金 東賢, 小幡恵吾；表面技術 (投稿中)
- 7) V. V. Sviridov, G. P. Shevchenko, A. S. Sussha and N. A. Diab ; *J. Phys. Chem.*, **100**, 19632 (1996)
- 8) Warwick et. al ; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **58**, 9 (1980)
- 9) 小幡恵吾, 園田司, 土肥信康；金属表面技術, **33**, 375 (1982)
- 10) 石橋 知；金属表面技術, **12**, 477 (1961)
- 11) A. Brenner ; *Metal Finishing*, **52**, 61 (1954)