

【無電解ニッケルメッキと歴史】

1946年 Brenner による研究を端緒とする無電解ニッケルメッキは、ニッケル-タングステン合金の析出の際にアノードの酸化防止の目的で、メッキ液にホスフィン酸（次亜リン酸）塩を添加したとこと、電流効率が 120%に達する現象が見いだされたことに始まる。当初は浴の安定性やコストに問題があり、工業的な使用に至らなかった。その後、Gutzeit により、析出速度、浴の安定性、コストなどの問題が改善され、カニゼン法として工業化された。近年、無電解ニッケルメッキの機能性が認識されるようになり、電子工業、自動車工業などの分野で急速に需要が増大し、重要な要素技術となっている。

無電解ニッケルメッキ浴については、ホスフィン酸塩、テトラヒドロホウ酸塩、ジメチルアミノボラン（DMAB）、およびヒドラジンなどを還元剤とするメッキ浴が開発されている。このような還元剤を使用する無電解ニッケルメッキにおいては、メッキ反応は還元剤の酸化反応に対して触媒活性な電極表面でのみ選択的に起こり、析出したニッケル自身も高い触媒活性を示すため、メッキ時間に応じて任意厚さのニッケル皮膜が得られる。

このような無電解メッキでは、ニッケル塩と還元剤を含むメッキ液に塩化パラジウムなどで活性化処理を行った金属、パラジウム/スズ混合コロイド触媒を付与したプラスチックあるいはセラミックスなどの部品を単に浸漬することによってニッケルメッキができ、外部電源を使用しないので電流分布の影響がなく、複雑な形状の部品に対しても均一な厚さのメッキ皮膜が得られる。また、還元剤としてホスフィン酸塩を用いた場合には、ニッケル-リン合金、テトラヒドロホウ酸塩あるいはジメチルアミノボラン（DMAB）を使用した場合にはニッケル-ホウ素合金が析出するが、ヒドラジンを使用すると電析ニッケルの場合と同様に高純度のニッケル皮膜が得られる。現在、工業化されている無電解ニッケルメッキ浴では、ホスフィン酸塩とホウ素系の還元剤が使用されており、析出物の物性はリンあるいはホウ素含量によって大きく変化して、電析ニッケルとは異なる皮膜特性を示す。

【無電解ニッケル-リン合金メッキ】

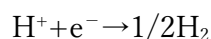
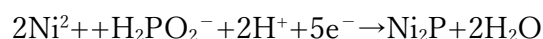
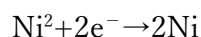
（1）メッキ浴とリンの共析

ホスフィン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルメッキについては Brenner の研究以来、多数の報告がありテトラヒドロホウ酸塩あるいはジメチルアミノボランを還元剤とする場合に比較して、安価で、浴の安定性にも優れているため工業的に広く普及している。代用的な無電解ニッケルメッキ浴の組成とメッキ条件を以下の表に示す。

ホスフィン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルメッキ浴の組成とメッキ条件

浴種		1	2	3	4
硫酸ニッケル	(g/L)	21	30	16	30
ホスフィン酸ナトリウム	(g/L)	25	10	24	10
乳酸	(g/L)	27	—	—	—
プロピオン酸	(g/L)	2.2	—	—	—
酢酸ナトリウム	(g/L)	—	10	—	—
コハク酸ナトリウム	(g/L)	—	—	16	—
リンゴ酸	(g/L)	—	—	18	—
クエン酸ナトリウム	(g/L)	—	—	—	10
鉛イオン	(mg/L)	1	—	—	—
pH		4.6	4~6	5.6	4~6
浴温	(°C)	90	90	100	90

無電解ニッケルメッキに対しては次式で表せるような機構が提案されており、ニッケル—リン合金が析出する。

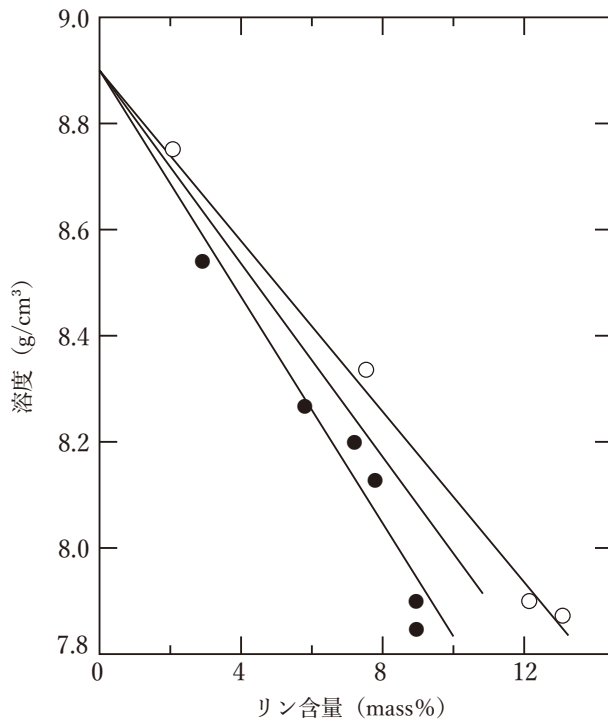


ニッケルの析出速度は pH が高くなるに従って増大するが、式 ($2\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_2\text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$) から明らかなようにリンの共析反応が制御されるため、ニッケル—リン合金中のリン含有量はメッキ浴の pH が高くなるに従って低下する。また、無電解ニッケルメッキにおいて式 ($\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+ + 1/2\text{H}_2 + \text{e}^-$) ~ 式 ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni}$) の他に式 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$) の反応によってホスフィン酸イオンから遊離した電子が消費されるのでニッケル—リン合金の析出に対するホスフィン酸の還元効率は約 33% に制限される。還元効率は pH によってあまり変化しないが、pH が 3.5 から 5.5 まで上昇するとリン含有量は 14.6mass% から 7.5mass% に減少することが報告されている。

このように、無電解ニッケルメッキの浴組成が同じであっても pH によって合金組成は大きく変化するが、メッキ速度およびリン含有を支配するのはメッキ液本体の pH よりもむしろ電極界面における pH が重要であることが指摘されており、このような観点から無電解ニッケルメッキ浴で使用される緩衝材および錯化剤は皮膜特性に影響する重要な因子である。一般にホスフィン塩/ニッケルイオンのモル比が 2.75 以上で、pH が 4.5 以下の浴条件ではリン含有が 10mass% 以上のニッケル—リン合金が析出する。

(2) 皮膜特性

ニッケル—リン合金の引張強さ、内部応力の引張強さ、内部応力、磁気特性および皮膜構造などは、リン含有量によって大きく変化する。

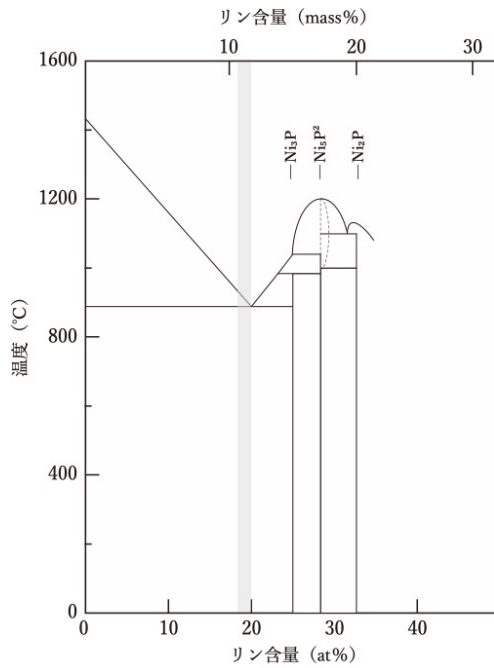
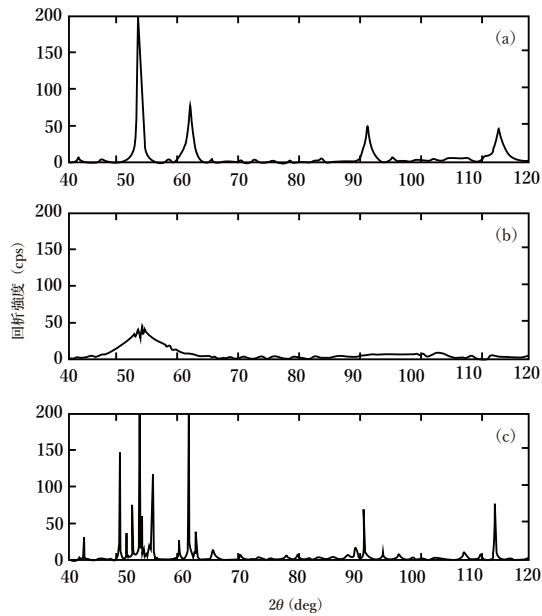


リン含有によるニッケル-リン合金の密度変化

上記のグラフに示すように無電解ニッケルメッキ皮膜の密度はリン含有量の増加に伴って 8.9 から 7.8g/cm³まで減少する。無電解ニッケルの密度は Ni+Ni₂P の混合物について計算した値よりも少し大きな値となる。一般に市販浴から得られるリン含有量が 8~9mass%の無電解ニッケル-リン合金ではその密度は 7.9~8.1g/cm³である。

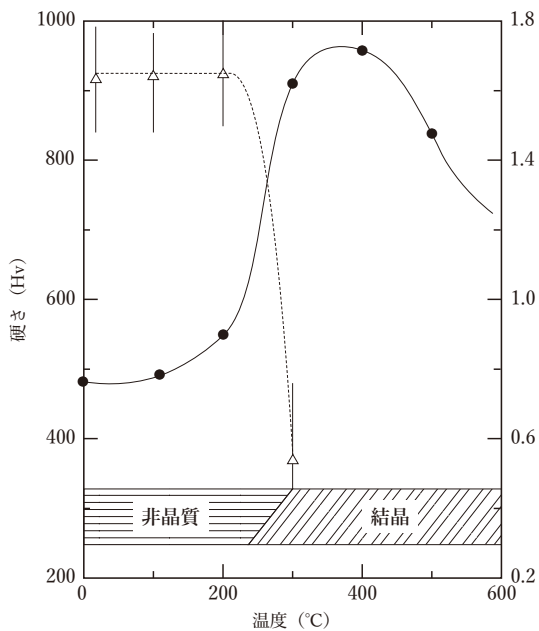
通常、リン含有量によってその結晶構造は大きく変化し、リン含有量が 10mass%P 以上のニッケル-リン合金は非晶質となり、以下のグラフ (a) に示すように明確に分離した回析ピークが認められるが、リン含有量が高い無電解ニッケルではグラフ (b) のような非晶質構造に特有な広がりのある回析ピークとなる。

このような無電解ニッケルの非晶質構造は熱力学的には安定ではないので高温では結晶化し、ニッケル-リン合金系の状態図に相当してニッケルおよび Ni₃P の結晶が生成し、グラフ (c) に示す熱処理後の X 線回析では平衡相のニッケルおよび Ni₃P に相当する回析ピークのみが検出される。



皮膜の非晶質構造は優れた耐食性の必須条件と見なされており、熱処理に伴う結晶化および相分離によって皮膜の硬さや耐摩耗性は向上するが耐食性は逆に低下することが指摘されている。

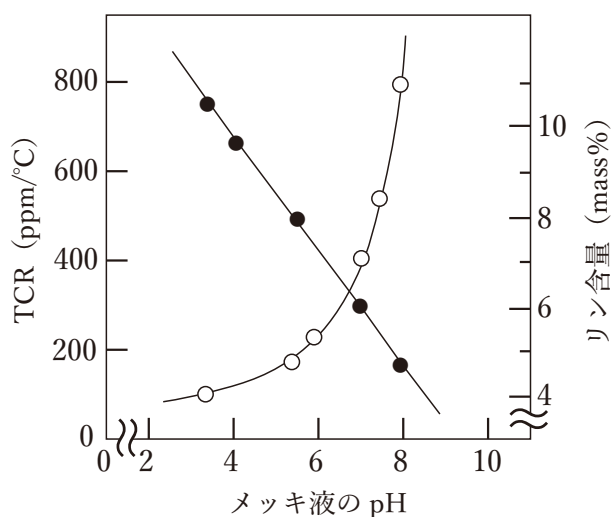
皮膜硬さおよび延性は以下のグラフに示すように熱処理によって大きく変化する。



無電解ニッケル-リン合金の硬さと伸びに及ぼす熱処理温度の影響

リン含有量が 8.7~12.1mass%の無電解ニッケルの析出時における硬さは、リン含有量にあまり依存しないが、200°C以上の温度で硬さが増大し、300~400°Cで最大硬さに達する。一方、延性は皮膜中のリン含有量の依存性が大きく、11.5mass%のときに 1.5%~2.0%の最大伸びが得られるが、この組成からずれると伸びは 0.8~1.1 に減少する。

リン含有量の高いニッケル-リン合金は純ニッケルに比較して比抵抗の値が大きく、抵抗体としても使用されているが、以下のグラフに示すように TCR 特性（抵抗の温度係数）はリン含有量に大きく依存しており、リン含有量が高くなるほど TCR の特性は向上し、リン含有量が 10mass% 以上になると TCR は 100ppm/°C 以下に優れた特性を示すようになる。このようにリン含有量の高いニッケル-リン皮膜は耐摩耗性あるいは耐食性材料として利用されるにとどまらず、非磁性を利用した磁気ディスク用の下地メッキとしての用途があり、薄膜抵抗体としても利用される。



リン含量および TCR の pH 依存症