

論文

無電解 Ni-P 合金めっき膜の微細構造と磁性

伊藤 清*¹⁾ 王 峰*²⁾ 渡辺 徹*²⁾

Microstructure and magnetic property of electroless Ni-P alloy film

Kiyoshi ITOH, Feng WANG and Tohru WATANABE

Abstract Electroless Ni-P alloy films were obtained from Nickel Sulfate baths containing NaH_2PO_2 . The crystallographic structure and magnetic properties of electroless Ni-P films were studied using XRD, TEM and a Vibrating Sample Magnetometer.

The X-ray diffraction patterns of Ni-P electroless films with various P contents gradually changed from sharp peaks to broad peaks with increasing P contents in electroless films.

HRTEM observation revealed that the crystallographic structure of electroless Ni-P film with 25.4at%P content was crystalline and its crystal size was about 2nm. Otherwise, the electroless Ni-P film with 27.1at%P had no crystallization.

Films at low P contents had high magnetic force, residual magnetization, and saturated magnetization. In addition, films at high P contents had no magnetic properties.

Keywords Nickel-Phosphorus, Electroless Deposition, Amorphous, Microstructure, Magnetism

1. はじめに

無電解 Ni-P 合金めっき膜は、耐食性および耐磨耗性に優れており、さらにつきまわり性が良く、下地の種類を選ばないため、電析 Ni-P 合金めっき膜よりも広く行われている。また、導電性のない下地にめっきを行う場合に、前段階として導電性を生じさせるためや、非磁性のものはハードディスクの下地にも用いられる。

一方、その結晶学的構造についてはX線回折法によって解析され、P濃度の上昇とともにシャープな回折ピークから連続的にブロードな回折に変化する。このことから、P濃度が低い領域のめっき膜はNiの微結晶の集合体のめっき膜であり、P濃度が高くなるに従って結晶が微細化し、微結晶とアモルファスの混合組織を経て、ある濃度以上でアモルファスになるといわれてきた¹⁻⁷⁾。

本報告では、種々の組成を持つ無電解 Ni-P 合金めっき膜を得て、微細構造の観察を行い、微結晶とアモルファス相の境界組成を決定した^{8)~22)}。

また、種々の組成を持つ無電解 Ni-P めっき膜の磁気的性質を磁力計により測定し、無電解 Ni-P 合金めっき膜の微細構造と磁性との関係を考察した。さらに、電析法による Ni-P

合金めっき膜との違いについても検討した。

2. 実験方法

無電解 Ni-P 合金めっき膜は、表 1 に示す組成と浴条件で行った。浴の pH は建浴時に 5.7 であり、NaOH により pH を調整した。基板は 2mm×3 mm×35 μm の銅箔を用いた。めっき開始時に同面積の純ニッケル板を陽極とし、電流密度 167A/m² で 5 秒間電析した。めっきを行う銅箔の面はリン酸溶液（リン酸：水=2：1）で電解研磨し、鏡面を得た。めっき膜中の Ni と P の組成比は SEM (JEM-6100) に装着した EDS 分析装置 (JEM-2001) の結果により求めた。

めっき膜の構造解析は X 線回折装置 (MX Labo 2)、組織観察には高分解能 TEM (JEM-2000FE)、その薄膜試料の作製はジェットポリッシング装置 (JET-N)、磁性は VSM (VSM-5-18 auto) をそれぞれ用いた。

浴組成		析出条件	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.1mol/L	温度	90℃
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.2mol/L	電流密度	170A/m ² (5秒)
クエン酸	0.5mol/L	めっき	30分
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5mol/L	攪拌	有
		基板	銅箔
		pH	5.7~10(NaOHで調整)

*¹⁾ 城南地域中小企業振興センター*²⁾ 東京都立大学大学院 工学研究科

3. 結果および考察

3.1 膜の状態図と熱平衡状態図の関係

3.1.1 めっき膜の組成

図1に浴中 pH の変化に対する膜中の P 濃度の変化を示す。pH の増加とともに膜中の P 濃度は低下した。また、図2に示すように、pH を 10 とした時に、NiSO₄ の浴濃度を 0.05~0.2mol/L と変化させると、NiSO₄ の浴濃度の増加とともに膜中の P の濃度は低下した。これらの方法により、P 濃度が 7.9~28.0at% の範囲の皮膜を得ることができた。

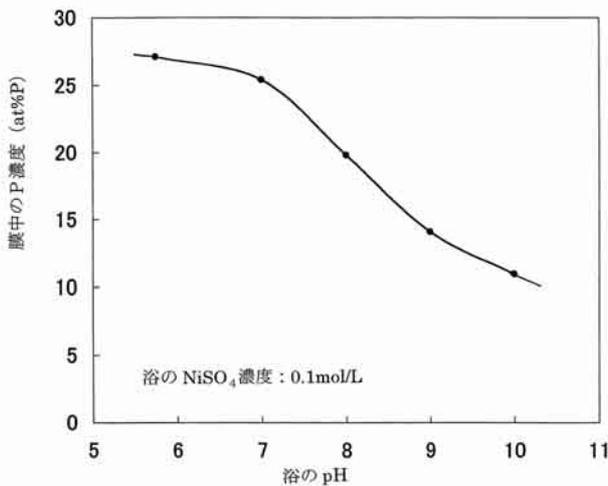


図1 浴中の pH を変えた場合の無電解 Ni-P 合金めっき膜の組成変化

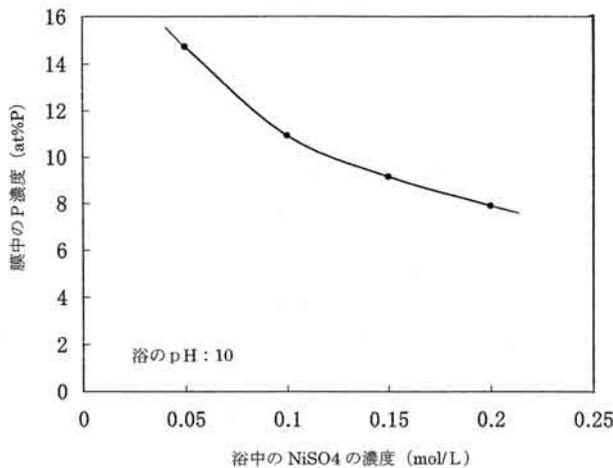


図2 浴中の Ni 濃度を変えた場合の無電解 Ni-P 合金めっき膜の組成変化

3.1.2 膜中 P 濃度変化による X 線回折図形の変化

P 濃度が 7.9~28.0 at% の皮膜の X 線回折図形を図3に示す。16.1 at%P までは、図中の Ni(111) のピークはかなりシャープな回折図形となり、Ni の結晶質のめっき膜であると判断される。また、それより P 濃度が高い領域では、いずれも

ブロードな回折図形となる。このことから本実験でも、これまで報告されたもの²⁾と同様に P 濃度の上昇とともにアモルファスになることが推定される。しかし、どの組成までが結晶質の膜で、どの組成から完全なアモルファスとなったかは、これらの X 線回折の図形からでは判断できない。

3.1.3 高分解能 TEM 観察

P 濃度が 19.8~27.1 at% の範囲の膜を高分解能 TEM により観察した結果を図4(a)~(c)に示す。(a)は 19.8 at%P のめっき膜で、X 線回折図形(図3(f))では Ni{111} の位置のややブロードな回折以外は見られない。しかし、図4の(a)では格子縞が見られる領域があり、その大きさは約 10 nm である。この格子縞の面間隔は約 0.2 nm で Ni の{111}面に対応している。(b)は 25.4 at%P のもので、X 線回折図形(図3(h))では、やはり Ni{111} の位置のブロードな回折以外は見られない。しかし、(b)では格子縞が見られる領域があり、その大きさは約 2 nm である。(c)は 27.1 at%P のもので、X 線回折図形(図3(i))は完全にブロードとなっている。このめっき膜の高分解能 TEM 写真(c)では格子縞は全く見られない。

以上の実験から、P 濃度が 25.4at% と 27.1at% の間、すなわち約 26.3at% を境界として、それ未満の P 濃度のは結晶質で、それ以上の P 濃度のはアモルファスであったと言える。また、28.0at%P 以上のめっき膜については本研究では検討していないので不明である。

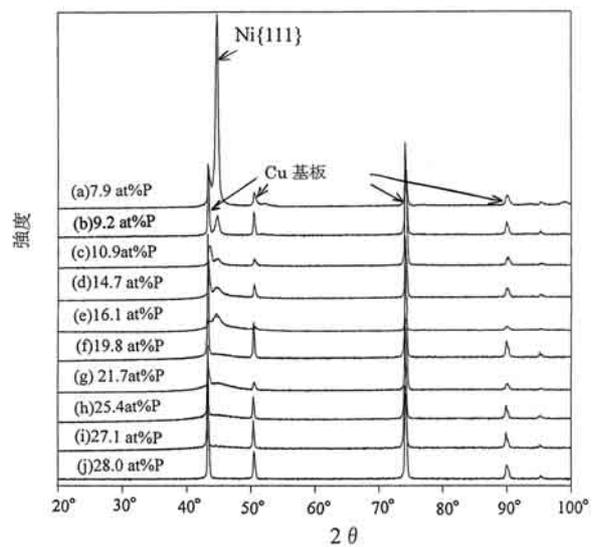


図3 P 濃度による電析 Ni-P 合金めっき膜の X 線回折パターン変化

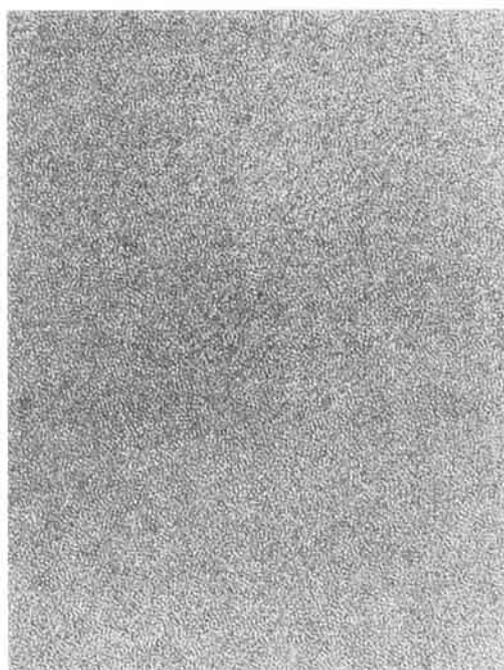
3.1.4 めっき膜の磁性

無電解 Ni-P 合金めっき膜において、膜中 P 濃度を変化させ磁性を測定した。これらの結果から、各種 P 濃度における保磁力、残留磁化、飽和磁化の変化をそれぞれ図5~7に示す。



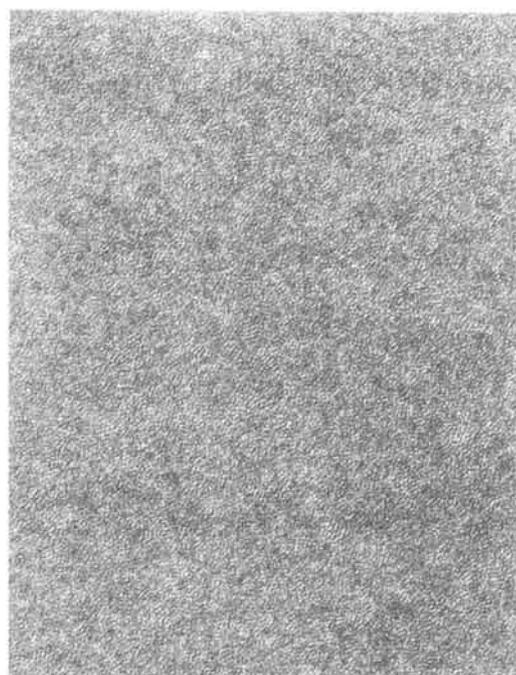
(a) 19.8 at%P

5nm



(b) 25.4 at%P

5nm



(c) 27.1 at%P

5nm

領域において保磁力, 残留磁化および飽和磁化が0となった言える。Ni-P合金めっき膜においては, アモルファス領域ではNiとPの組成がほぼ3:1であり, Ni₃Pの金属間化合物の状態に近いために, Niの交換相互作用が生じないことによると考えられる。また, これらの結果は前報²³⁾の電析Ni-Pの磁性が0となる境界値の22at%Pとほぼ同様であった。

図4 高分解能TEMを用いた無電解Ni-P合金メッキ膜の格子像

無電解Ni-P合金めっき膜では, P濃度が20at%以上で保磁力, 残留磁化および飽和磁化はともに0となり, 非磁性となった。このことは, 上記の微細構造の観察からアモルファス

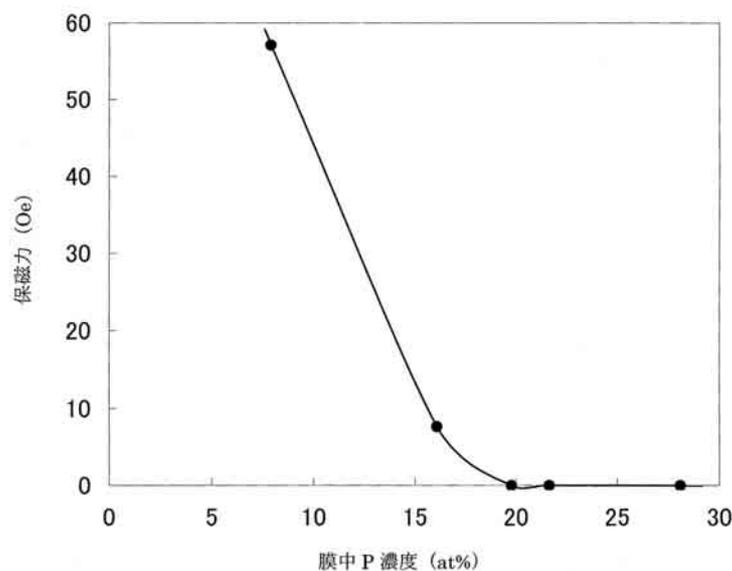


図5 無電解Ni-P合金めっき膜のP濃度と保磁力の関係

4. まとめ

無電解Ni-P合金めっき膜について, pHや浴濃度を変化させることによって, P濃度が7.9~28.0at%の皮膜を得ることができた。これらのめっき膜のX線回折を行ったところ, 析出条件によらずP濃度が7.9at%ではシャープな回折とな

り, 16.1 at%までではややシャープな回折となり, 19.8~28.0 at%においてはいずれもブロードな回折を示した。これらの結果は, これまでに報告^{2)~8)}された結果と同様であった。本研究では, これらの膜の微細構造を X 線回折, および高分解能 TEM により格子像として観察し比較した。その結果, Ni-P 合金めっき膜は低 P 濃度側で結晶質, 高 P 濃度側でアモルファス構造となった。その境界組成は約 26.3 at%P であると判定した。

また, 磁性は保磁力, 飽和磁化および残留磁化はアモルファス領域ではゼロとなった。

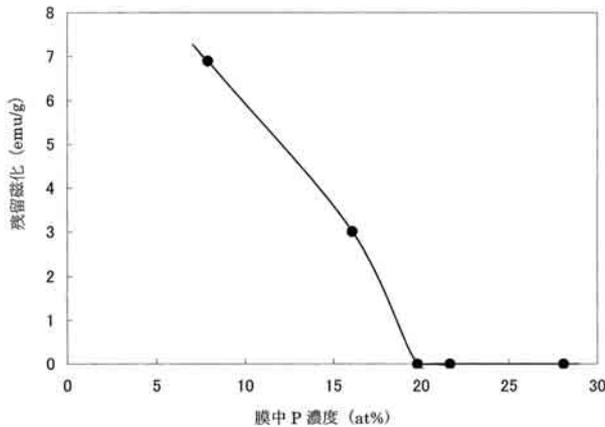


図 6 無電解 Ni-P 合金めっき膜の P 濃度と残留磁化の関係

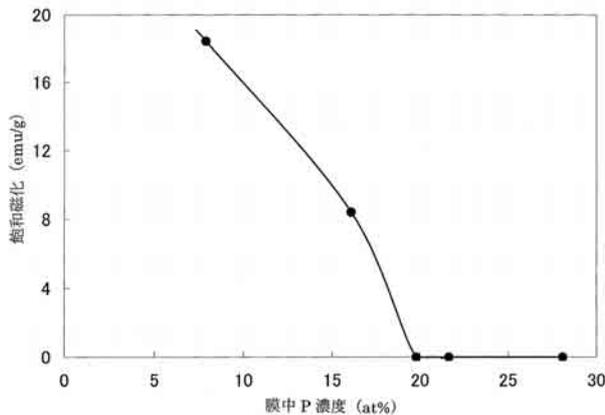


図 7 無電解 Ni-P 合金めっき膜の P 濃度と飽和磁化の関係

参考文献

1) E. Bredael, B. Blanpain, J. P. Ceil and J. R. Roos: J. Electrochem. Soc., 141, 294-299, (1994).
 2) A. Brenner and G. Riddell: J. Res. Natn. Bur. Stand., 385,

39-47, (1947).
 3) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood: J. Surface finishing Society of Japan, 42, 122-126, (1991).
 4) R. L. Zeller III, and V. Landau: J. Electrochem. Soc., 139, 3464-3469, (1992).
 5) J. P. Bonino, P. Peuderoux, C. Rossignol, and A. Rousset: Plating and Surface Finishing, 62-66, April (1992).
 6) P. K. Ng, D. D. Snyder, and J. LaSala: Electrochem. Soc., 135, 1376-1381, (1988).
 7) D. Mukherejee, and C. Rajagopal: Metal Finishing, 15-19, January, (1992).
 8) T. Watanabe: 85th annual meeting of The Surface Finishing Society of Japan, 224-234 (1992).
 9) T. Watanabe: Seminar textbook for metals, (Thermodynamics on fabrication of materials, Japan Institute of Metals), 33-48, (1995).
 10) A. Narita and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, 42, 559-563, (1991).
 11) S. Arai and T. Watanabe: Mater. Trans. JIM, 39, 439~445, (1998).
 12) I. Mizushima, M. Chikazawa and T. Watanabe: J. Electrochem. Soc., 143, 1978-1983, (1996).
 13) K. Itoh, F. Wang and T. Watanabe: 126th Annual Meeting of Japan Institute of Metals, 198, (2000).
 14) F. Wang, K. Itoh and T. Watanabe: 126th Annual Meeting of Japan Institute of Metals, 198, (2000).
 15) H. Liang, M. Chikazawa and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals, 63, 474-481, (1999).
 16) T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai, and M. Chikazawa: J. Japan Inst. Metals, 63, 496-501, (1999).
 17) T. Watanabe, K. Arai, T. Hirose, M. Chikazawa: J. of Japan Inst. Metals, 63, 489-495, (1999).
 18) X. Fu and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals, 64, 234-241, (2000).
 19) H. Suda, T. Watanabe, Y. Misaki, and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals, 45, 5-12, (1981).
 20) H. Suda, T. Watanabe, Y. Misaki, and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals, 45, 118-125, (1981).
 21) E. Toth-Kadar, I. Bakony, A. Solyom, J. Hering, and G. Konezos: Surface and Coatings Technology, 31, 31-41, (1987).
 22) 伊藤清, 王峰, 渡辺徹: 東京都立産業技術研究所研究報告, 4, 1-4, (2001).

(原稿受付 平成 14 年 8 月 1 日)