

# 超音波霧化を用いた無電解Ni-Pめっき

## Electroless Ni-P Plating with Ultrasonic Atomization

青木 薫\*\*, 伊達 勇介\*\*, 藤井 貴敏\*\*,  
Kaoru AOKI, Yusuke DATE, Takatoshi FUJII,  
杉川 舞\*\*, 西井 ひとみ\*\*, 小田 耕平\*\*  
Mai SUGIKAWA, Hitomi NISHII, Kohei ODA

### 概要

超音波霧化装置を用いて金属塩溶液および還元剤の混合液を噴霧し、ガラス基板への無電解 Ni-P めっき膜の形成を試みた。SnCl<sub>2</sub> と PdCl<sub>2</sub> で賦活処理したガラス基板に超音波霧化装置を用いて噴霧めっきを行ったところ、局部的に金属光沢を持つ Ni-P 膜を形成させることができた。外観観察、SEM 観察、EDX 測定により評価した結果、基板の加熱温度、噴霧量、めっき液ミストの温度などの条件を制御することによって、良好な無電解 Ni-P めっき膜が形成されることが分かった。

### 1. 緒言

めっきには、電気めっき、溶融めっき、無電解めっきなど“めっき”という言葉を含む方法のほか、表面を金属で被覆するという点で広義のめっきと位置付けられる、真空蒸着法、金属浸透法などがある。これらの方法は、めっきする金属の種類、被めっき物の材質あるいは被めっき物の形状等の条件で使い分けられている。

めっきは、材料に機能を付与するほか、外観の改良など種々の機能を持ち、様々な製品に用いられているが、意匠性付与のために、構造物、部品の一部分あるいは局所にめっきを施したいという要求がある。この場合、被めっき物は、必ずしも金属ではなく、また、めっき浴に浸漬できるサイズとは限らない。したがって、無電解めっき法により、めっきを施したい場所にめっき液をかけるなどの方法によってめっきを行う必要がある。

この要求を満たす方法として Stremmsdoerfer と Fares Karam による Dynamic Chemical Plating (DCP) 法<sup>1)</sup>がある。この方法は、めっき液をノズルからスプレー状に噴出し基板に吹き付けることによりめっきを施す手法であり、彼らによって、Ni-B<sup>2)</sup>、Ag<sup>3)</sup>、Cu<sup>3)</sup> の膜形成が報告されている。また、Streamsdoerfer らは、二つのノズルを持つスプレーガンを用いて DCP 法を二元系 (Ni-P) および三元系 (Ni-B-P) めっきにも拡張し、成分の調整ができることを報告している。<sup>4)</sup>

一方、部分めっきは、必ずしも工場のような整備され

た環境で行われるとは限らない。現場の汚染を最小にとどめるなど諸条件を考慮すると、めっき液の使用量をより少なくする必要がある。DCP 法に関する文献には、表面へのめっき液供給量に関する記載はないが、無電解めっきである以上、被めっき物表面が十分濡れる程度にめっき液を供給するものであり、比較的多くのめっき液を必要とするものと考えられる。その点で、前述の要求を十分に満たすものではない。

そこで、我々は、使用するめっき液量を最小化する方法として、めっき液を超音波ネブライザで霧状にし、基板に噴霧するという手法を考案し、検討を行ってきた。本研究では、超音波霧化装置を用いて無電解 Ni-P めっきを行う際の諸条件について検討を行った。

### 2. 実験方法

被めっき物は、ガラス基板（ソーダガラス 25mm×25mm）とし、アンカー効果を出すために、被めっき物表面を研磨紙（株）三啓、耐水研磨紙#600）により研磨した。

研磨したガラス板を 0.1M KOH 水溶液中で 5 分間脱脂し、3 分間純水で超音波洗浄した。その後 0.1M HCl 水溶液中で 2 分間酸洗浄し、再び 3 分間純水で超音波洗浄した。

脱脂・洗浄を行ったガラス基板に賦活処理を行うため、次の処理を行った。まず、ガラス基板を 35°C に加温した 4g/100ml SnCl<sub>2</sub> 水溶液に 5 分間浸漬した後、3 分間純水で超音波洗浄した。次に 313K の 0.03 g/100ml PdCl<sub>2</sub> 水溶液

\*原稿受理 平成 23 年 10 月 5 日

\*\* 物質工学科

に5分間浸漬してPdを付着させた後、3分間純水で超音波洗浄した。

噴霧装置の概観写真をFig. 1に示す。金属塩溶液としてニッケルイオンを含有する硫酸ニッケル溶液((株)日本カニゼンS-300-A)、還元剤として次亜リン酸ソーダ溶液((株)日本カニゼン、S-300-1)を用い、その混合液を超音波霧化装置(オムロン(株)、超音波式ネブライザNE-U17)に入れ、霧化しためっき液をガラス基板に付着させた。霧を供給する流路にはガラス管を用い、ガラス管にはリボンヒーターを巻き、霧の温度を上昇させた。アルミホイルで被覆し、加温したホットプレート上に前処理を行ったガラス基板を設置してめっきを施した。噴霧時間は1時間、超音波霧化装置の風量とホットプレートの温度を変化させて実験を行った。

超音波噴霧を用いた無電解ニッケルめっきを行ったガラス基板を外観観察、SEM観察、EDX測定により評価した。SEM観察にはJEOL、JSM 5800LV、EDX測定にはJEOL、EX-371001を用いた。

### 3. 結果および考察

めっき液供給量 $3.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (NE-U17の風量3相当)、ガラス基板の加熱温度を303~363Kの温度範囲で所定の温度とし、噴霧出口の温度を341Kに保って、1時間噴霧めっきを行った。その結果、基板の温度が303Kの時は、基板上に液だれが生じ、その液によって局部的にめっきされた。また、318Kの場合も同様に液だれが生じた。その他333K、343K、363Kの場合に関しては、液だれはないが、ガラス基板には全くめっきができなかった。

めっき液供給量を $4.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (NE-U17の風量5相当)に設定した場合、本実験に用いた装置構成では、出

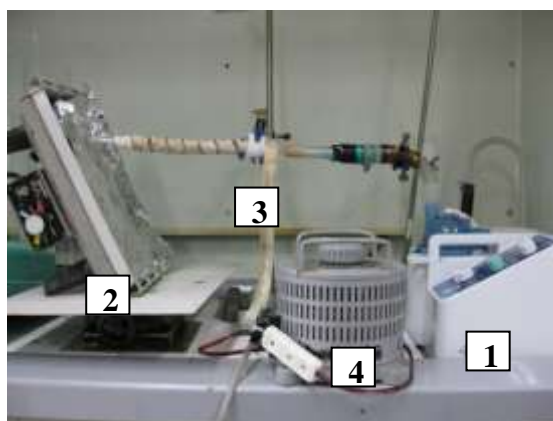


Fig. 1 Apparatus of electroless plating with ultrasonic atomization.: (1) ultrasonic nebulizer, (2) hot plate, (3)heater, (4) variable autotransformer.

口温度の制御が十分にできないため、噴霧出口の温度が338Kとなった。

この条件で作製した試料の外観写真をFig. 2に示す。

基板の温度を303Kに設定した場合、液だれが生じて下部に溜まり、Fig.2(A)のように、液が溜まった部分がめっきされた。318Kの場合も同様に基板上に液だれが生じ、303Kの場合と同様の結果を与えた。333KではFig.2(C)のように、ガラス基板の中央部分に黒い堆積物が形成されたが、金属光沢はみられなかった。基板温度を343Kに設定した場合には、ガラス基板の中央部分に金属光沢のあるめっき膜が形成された。本実験に用いためっき液を用いた浸漬法では、328Kで良好なめっき膜が得られる。基板温度を343Kに設定しなければならないのは、霧が飛行中に温度低下を起こすことによるものと考えられる。

基板温度343Kで形成されためっき膜を電子顕微鏡で観察したところ、表面が平滑で、浸漬法による無電解Ni-P膜に近い膜が形成されていることがわかった。本研究で用いた市販めっき液を用いて、DCP法で形成した無電解Ni-P膜は表面が尖った構造になるが<sup>5)</sup>、噴霧めっきはその欠点を補うことができるものと考えられる。

なお、Stremsdoerferらが報告しているDCP法によるNi-P膜の形成温度が313Kであることから<sup>4)</sup>、液組成を改良し、さらに霧状のめっき液の温度制御を行えば、よ

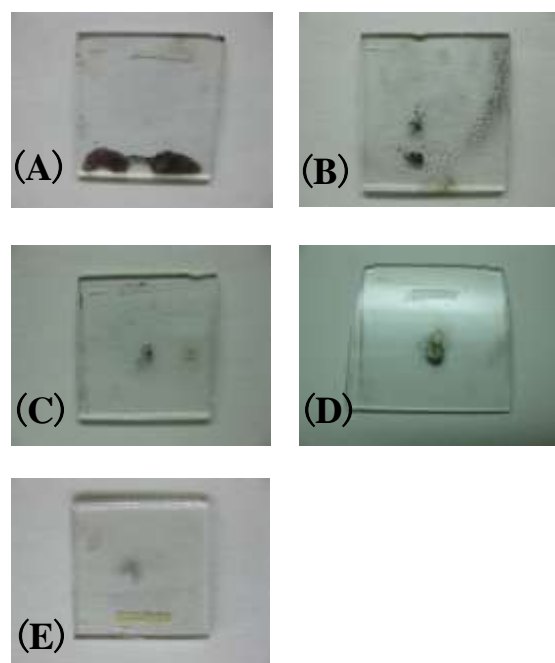


Fig.2 Photos of the glass sprayed plating liquid mist with  $4.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . The glass temperature was kept at (A) 303K, (B) 318K, (C) 333K, (D) 343K, and (E) 363K, respectively.

り膜形成を促進できるものと考えられる。

363Kの場合、液だれは生じないが、ガラス基板は全くめっきされなかった。いずれの条件でも、液だれが生じない場合は、基板に霧が接触し、即座に蒸発することによるものと考えられる。

めっき液供給量を  $5.4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  (NE-U17 の風量 5 相当) に設定した場合、噴霧出口の温度は 332K となった。基板温度が 303K、318K の時は、液だれによってガラス基板の裏面が局部的にめっきされた。その他の温度の場合も下部に液が溜まった。めっき液の供給量が大きく、吹き付け風量が大きいと、各部の温度が下がり、噴霧液が凝縮することが分かった。

#### 4. 結論

超音波霧化装置を用いた噴霧めっきを検討した結果、今回用いた装置とめっき液の場合、めっき液供給量を  $4.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、基板温度 343K、噴霧出口の温度を 338K にすることにより無電解 Ni-P 膜が形成された。超音波霧化の場合、被めっき物表面が濡れるほどめっき液を供給する必要がないうえに、スプレーガンを用いて最少量のめっき液を用いてめっきを行う場合と比較して、金属光沢のある、表面粗さの少ないめっきが形成されることがわかった。噴霧温度、被めっき部温度と噴霧液量を適切に保てば、超音波噴霧のような極めて少量のめっき液供給下でも、金属膜を形成することができることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) G. Stremstoerfer, A. Fares Karam, French patent no. 2,763,962, international extension no. wo 9,854,378, 1997.
- 2) A. Fares Karam, G. Stremstoerfer, Proceedings of the American Electroplaters and Surface Finishers Society Annual Meeting, AESF, 1999, pp.1-6.
- 3) G. Stremstoerfer, et al, J. Mater. Sci. 38(15), 3285-3291(2003).
- 4) G. Stremstoerfer et al., J. Alloy Compd., 466, 391-397(2008).
- 5) Unpublished data