

無電解ニッケルめっき浴用次亜リン酸ニッケルの製造

Preparation of Nickel Hypophosphite for a Long-Life Electroless Nickel Plating Bath

堀川 健

Ken HORIKAWA

Nickel hypophosphite ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) was prepared by a direct (ion-exchanging) method and a double decomposition method. These two methods were compared in terms of use in manufacturing. Using the direct method, nickel hypophosphite was obtained with greater purity without generation of a by-product. In addition, hypophosphorous acid obtained through the direct method is a component of nickel hypophosphite that serves as a chemical for creation and supply of the plating bath. In this study, therefore, nickel hypophosphite prepared by the direct method has been used to evaluate the newly developed plating process. Deposited films obtained by this plating process were superior to those produced by the conventional plating process using sodium hypophosphite and nickel sulfate. Films produced by the new process revealed less internal stress, a result that could lead to longer life for the plating bath. Also, the newly developed plating process demonstrated a deposition rate similar to that of the conventional process. Results indicated that this newly developed plating bath is suitable for practical use due to advantages of bath stability and easy handling.

1 緒 言

近年無電解めっきが工業的に重要な役割を占めるようになり、それぞれの特徴に応じて広く用いられている。とりわけ無電解ニッケルめっきの需要は急速に増加しており、耐食性を付与した機能部品への適用が注目されている¹⁾。

無電解ニッケルめっき方法では、化学還元反応によりニッケルを析出させるので、その進行に従い、金属イオンであるニッケルイオンと還元剤である次亜リン酸イオンが不足してくる。これらを補充すべく、めっき液に硫酸ニッケルおよび次亜リン酸ナトリウムを添加する方法が一般的に行われている。しかし現状ではいかに精密な管理を行っても、化学還元反応で副生成する亜リン酸及び硫酸ナトリウムの蓄積は避けられず、析出膜の物性が劣化するので、このような状態となっためっき液を廃棄する必要がある²⁾。しかしながら昨今環境問題がクローズアップされ、1996年施行のロンドンダンプング条約をもって無電解ニッケルめっき老化液の海洋投棄が禁止とな

るなど、化学物質や産業廃棄物に対する規制が強化される傾向にある³⁾。

こうした背景から、本業界の各機関において老化液の処理技術が開発・提案されている。一例として、老化液にシュウ酸を加えてシュウ酸ニッケルとしてニッケルを回収後、水酸化カルシウムを加えてキルンで焼成し、リン酸カルシウムと硫酸ナトリウムとを回収する処理技術の提案がなされている。これは最終母液を無害化して放流することを目的としているが、最終母液のリン濃度が規制基準値に対して超えていることと添加剤や錯化剤等の有機物の処理が課題となっている⁴⁾。

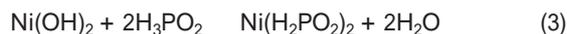
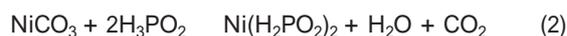
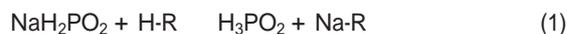
これに対し蓄積する塩類を除去・回収しながらめっき浴を長寿命化させる検討も行われている。我々は水溶性蓄積物である硫酸ナトリウムが生成しない点に着目し、次亜リン酸ニッケルを用いた新規長寿命無電解ニッケルめっき浴の開発を行ってきた。本研究では、新たなめっき薬剤として期待が持たれる次亜リン酸ニッケルの製造方法とこれを使用しためっき浴について検討を行い、従来の次亜リン酸ナトリウム - 硫酸ニッケル浴との比較を行った⁵⁾。

2 実験方法

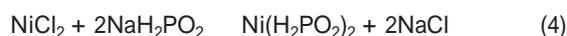
2.1 次亜リン酸ニッケルの合成

次亜リン酸ニッケルを合成する手段として、下記の2法を検討した。

(1)直接法⁶⁾



(2)複分解法⁷⁾



2.1.1 直接法

直接法の反応式に示したように、次亜リン酸ニッケルは、次亜リン酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂に通液させて次亜リン酸として回収 (Eq.(1))し、これを炭酸ニッケルまたは水酸化ニッケルと直接反応させる (Eq.(2)または(3)) ことにより得られる。この場合、製造中間工程で得られる次亜リン酸が、めっき浴の補給還元剤としても魅力があるので、まず次亜リン酸溶液を調製した。イオン交換樹脂には、オルガノ(株)製強酸性イオン交換樹脂(アンバーライト: IR-120B)を用い、クロマトグラフ管に吸着時湿潤容量250mLを充填し、純正化学(株)製97%試薬次亜リン酸ナトリウム1水塩粉末を純水に溶解させて16.6%溶液に調製後、吸着容量1.0(mmol当量/mL湿潤樹脂)となる16.6%次亜リン酸ナトリウム溶液132.5gを通液した。これを水で押し出しながらフラクションを細かく取り、ICP発光分光分析によってナトリウム及びリンを定量した。その後純正化学(株)製35%試薬塩酸を希釈した5%塩酸で樹脂の再生及び水洗を行った。各工程における通液条件をTable 1に示す。

Table 1 Ion-exchange conditions.

	SV(hr ⁻¹)	Water amounts passed through(mL)
Adsorption and extrusion	6	650
HCl regeneration	3	1000
Washing	10	1750

なおSVは単位樹脂量に対する通液速度である。イオン交換後に回収した次亜リン酸溶液は、ロータリーエバポレーターを用いて、温度70℃、真空度約8.00×10³~1.07×

10⁴Paで蒸発濃縮を行った。また水の蒸発時間と蒸発量について調べ、最終濃縮液については、酸化還元滴定により次亜リン酸濃度の測定を行った。

こうして得られた次亜リン酸溶液に関東化学(株)製試薬1級炭酸ニッケル粉末を添加し、次亜リン酸ニッケルを合成した。

2.1.2 複分解法

複分解法は、前述(2)の反応式に示したとおり、次亜リン酸ソーダ水溶液に塩化ニッケルを添加し、複分解反応により次亜リン酸ニッケルと食塩を生成させ (Eq.(4))、それぞれの溶解度差 (Fig.1)を利用して、両者を分離し、次亜リン酸ニッケル6水塩結晶を得る方法である。

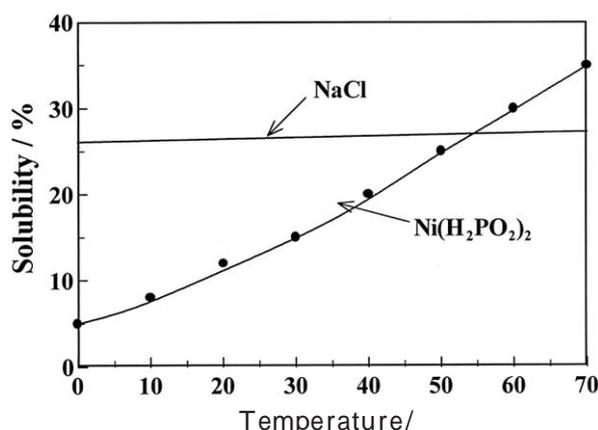


Fig.1 The solubilities of NaCl and Ni(H₂PO₂)₂.

ビーカーに水227gを入れ、攪拌下で同試薬1級次亜リン酸ナトリウム1水塩粉末を120g加えて全量溶解後、加熱しながら関東化学(株)製試薬1級塩化ニッケル6水塩粉末134gを徐々に加えた。60℃で全量溶解した後冷却を行い、約20℃で晶析した次亜リン酸ニッケル6水塩結晶を2時間熟成、濾過分離した。

2.2 めっき試験による性能比較

上述の方法で得られた次亜リン酸ニッケルを用いて無電解ニッケルめっき試験を行い、従来法(硫酸ニッケル-次亜リン酸ナトリウム)との比較を行った。Table 2にめっき条件を示す。

H₂PO₂⁻ / Ni²⁺ モル比が約3となるよう建浴、補給を調製した。めっき試験は補給しながら数ターン繰り返し、析出速度と皮膜の内部応力を測定することにより、皮膜性能・老化状態を比較した。

今回のめっき試験において、メルテックス(株)製の薬剤(メルプレート)を用いて建浴・補給を行った。このうち従来法の4990Aは硫酸ニッケルを主成分とした建浴・補給液、4990Bは錯化剤及び還元剤を主成分とした建浴液、

Table 2 Plating conditions.

Conventional method		
Make up	Melplate* NI-4990A	50mL/L・MTO
	Melplate NI-4990B	100mL/L・MTO
	Melplate NI-4990A	50mL/L・MTO
Replenish	Melplate NI-4990NC	50mL/L・MTO
	Melplate NI-4990D	50mL/L・MTO
	Temperature	90
Operating condition	pH	5.0
	Agitation	stirrer
	Object of plating	brass
N(H ₂ PO ₂) ₂ method		
Make up	Melplate NI-4993PA	200mL/L・MTO
	Melplate NI-4993PB	100mL/L・MTO
	Melplate NI-4993PA	200mL/L・MTO
Replenish	Melplate NI-4993PC	50mL/L・MTO
	Melplate NI-4993PD	50mL/L・MTO
	Temperature	90
Operating condition	pH	5.0
	Agitation	stirrer
	Object of plating	brass

*(注)Melplate(メンプレート)

4990NCは錯化剤及び還元剤を主成分とした補給液, 4990Dはアルカリ補給液である。また次亜リン酸ニッケル法の4993PAは次亜リン酸ニッケルを主成分とした建浴・補給液, 4993PBは錯化剤を主成分とした建浴液, 4993PCは錯化剤及び還元剤を主成分とした補給液, 4993PDはアルカリ補給液である。

析出速度は、皮膜密度 7.75g/cm³としてめっき前後の重量差を測定し、その差より計算した。また内部応力は、米国エレクトロケミカル社製ストリップ電着応力測定器により、測定した⁸⁾。ベリリウム - 銅合金の試験片を用いて、めっき膜厚が7μm程度となるようめっき液に30分浸漬して行った。

3 実験結果及び考察

3.1 次亜リン酸ニッケルの合成

3.1.1 直接法

次亜リン酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂に通したときの流出液について、各フラクションのナトリウム濃度と量をTable 3に、リン濃度と量をTable 4に示す。

Table 3より、流出液中のナトリウムの残量から見て、ナトリウムはほぼ完全に吸着、イオン交換されており、吸着容量1.0(mmol当量/mL湿潤樹脂)がナトリウムに対するイオン交換能として妥当であることが示された。Table 4においてリンの合計量7004.5mgに対し、通液した次亜リ

Table 3 Concentration and amount of Na in NaH₂PO₂ solution ion-exchanged.

Fraction	Na(mg/L)	Amount of Na(mg)
100mL	0.09	0.009
150mL	0.09	0.005
250mL	0.09	0.009
300mL	0.34	0.017
400mL	0.53	0.053
450mL	0.48	0.024
650mL	0.14	0.028
Total		0.145

Table 4 Concentration and amount of P in NaH₂PO₂ solution ion-exchanged.

Fraction	P(mg/L)	Amount of P(mg)
100mL	20.66	2.066
150mL	3821	191.05
250mL	27870	2787
300mL	43670	2183.5
400mL	17510	1751
450mL	1336	66.8
650mL	115.5	23.1
Total		7004.5

ン酸ナトリウム溶液中のリン含有量は、

$$132.5 \times 0.166 \times 31/88 = 7748\text{mg}$$

であるので、収率は90.4%となった。その後の再生及び水洗工程においてリンは検出されず、損失分は樹脂に吸着・残存したと考える。

リンの回収に関しては、はじめの通液は水であり、Table 4よりフラクションが100mL程度から回収されはじめ、250~300mL前後で回収量が極大となった。その後400mLを過ぎると回収リン量が大幅に減少した。この結果から、リンの回収効率が高いのは150mL~400mLまでなので、この間のサンプル250mLを濃縮実験に用いた。なお得られた回収液のリン濃度は2.30%(次亜リン酸濃度は4.90%)であった。

次に引き続き5%塩酸を用いて樹脂のナトリウム溶離、再生を行った。結果をTable 5に示す。

Table 5 Concentration and amount of Na in HCl elutriant ion-exchanged.

Fraction	Na(mg/L)	Amount of Na(mg)
500mL	10010	5005
800mL	1114	334.2
900mL	4.178	0.418
1000mL	2.325	0.233
Total		5339.9

Table 5より、通流量900mL以降ナトリウムの溶離がほぼ収束した。このことから、樹脂容量250mLに対し、5%塩酸で4倍通流量が妥当であることが示された。なおナトリウムの合計量5339.9mgに対し、通流した次亜リン酸ナトリウム溶液中のナトリウム含有量は、

$$132.5 \times 0.166 \times 23/88 = 5749\text{mg}$$

であるので、収率は92.9%となった。その後の水洗工程においてナトリウムは検出されず、損失分は樹脂に吸着・残存したと考える。

続いて前述の手順で得られたリン濃度2.30%の次亜リン酸溶液について、濃縮実験を行った。数バッチ行った際の蒸発水量についての経時変化をFig.2に示す。

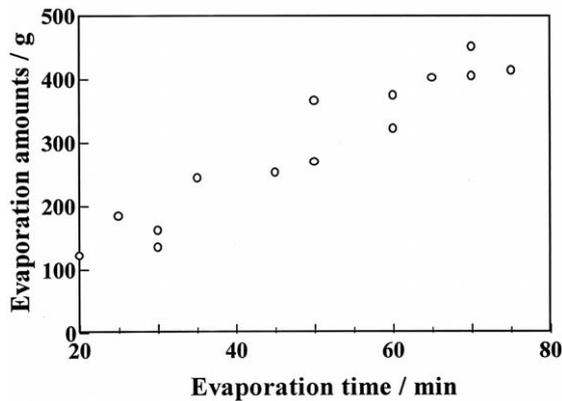


Fig.2 Relation between evaporation time and evaporation amounts.

Fig.2より、約1時間で10倍近い濃縮が可能である。また蒸発水量に関しては、濃度によらず蒸発時間に対しほぼ比例関係となった。これにより次亜リン酸濃度50%程度までの濃縮ならば、濃縮効率が下がることなく、工程にかかる負荷も少ないと考える。

このように得られた50%次亜リン酸溶液175gを純水117gで希釈し、炭酸ニッケル粉末79gを徐々に加えて50 加熱攪拌下で溶解した。その後溶液を20 まで冷却、晶析を行い、2時間熟成させ、濾過分離して160gの次亜リン酸ニッケル6水塩結晶を得た。Table 6に次亜リン酸ニッケル6水塩結晶の分析値を示す。

Table 6 Composition of nickel hypophosphite hexahydrate crystal.

	Analytical value	Theoretical value
N(%)	19.5	19.8
P(%)	20.8	20.9

得られた次亜リン酸ニッケル6水塩結晶は理論値に近い値及び組成比を示した(モル比P/Niが理論値と同じ2.0)。

このように理論値に近い次亜リン酸ニッケル6水塩結晶が得られる上、温度差のみによる晶析プロセスであるので、工程が簡便であると考えられる。

3.1.2 複分解法

複分解法によって調製した次亜リン酸ニッケル6水塩結晶について、洗浄を行わずにイオンクロマトグラフィーを用いて結晶中の塩化物イオン濃度を分析した結果、0.57%であり、これを塩化ナトリウム濃度に換算すると、0.94%となった。食塩が結晶中に混入した低純度の次亜リン酸ニッケルを用いると、めっき浴の性能が低下する可能性がある。また次亜リン酸ニッケルを晶析分離した後高温で蒸発晶析させる副生食塩も、ニッケル及びリンが混入することにより処理が難しくなる。

一方直接法においては、高純度の次亜リン酸ニッケルが得られ、しかも副生物が発生しない。さらにイオン交換工程で得られる次亜リン酸は、リサイクルを考慮に入れためっき建浴・補給の際の還元剤として、大きな効果をもたらすことが期待される。

3.2 めっき試験による性能比較

上述の理由から、めっき試験には直接法によって得られた次亜リン酸ニッケルを採用し、従来法(次亜リン酸ナトリウム-硫酸ニッケル法)との比較を行った。結果をFigs.3, 4に示す。

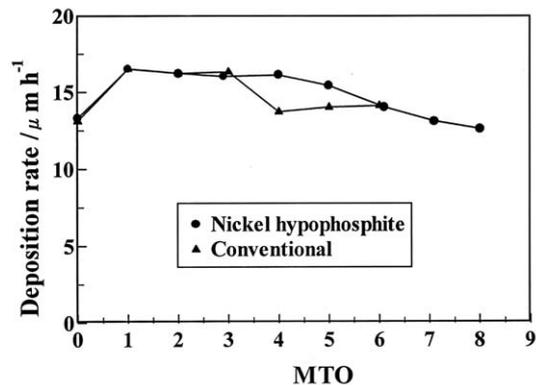


Fig.3 Relation between bath age and deposition rate.

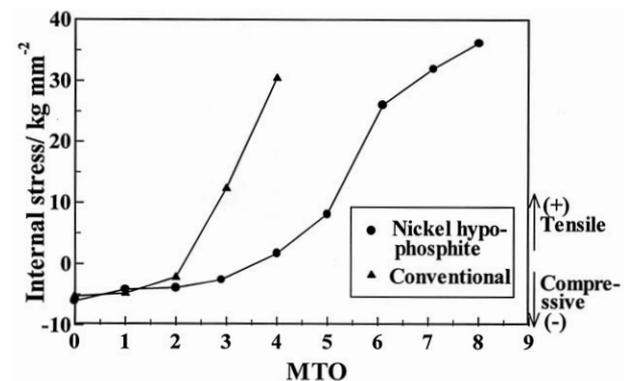


Fig.4 Relation between bath age and internal stress.

Fig.3より、次亜リン酸ニッケルを用いるめっき浴では、1~5MTOで析出速度は15~16 $\mu\text{m}/\text{h}$ とほぼ一定であり、従来法と同様の傾向を示した。

皮膜応力については、従来法では2MTOまでが圧縮、3MTO以降急激に引っ張りへと移行するのに対し、次亜リン酸ニッケル法では4MTOまで圧縮を維持し、5MTO以降で引っ張り側に移行した(Fig.4)。

次亜リン酸ニッケルを使用すると、ターン数を重ねても従来法のようにめっき浴中に硫酸根が蓄積しないので、皮膜応力が圧縮側に維持できるものとする。

4 結 言

次亜リン酸ニッケルを合成する手段として、直接法と複分解法について検討を行った。中間工程で得られる次亜リン酸がめっき浴の補給還元剤として用いることができること、最終的に得られる次亜リン酸ニッケルの純度が高いこと、副生物が発生しないことから、直接法が優れていることがわかった。

めっき試験における皮膜応力については、皮膜性能が持続される点で、従来法に比べ次亜リン酸ニッケルを用いためっき浴が優れており、めっき浴の長寿命化が期待できる。析出速度に関しては従来法と同等であった。

まためっき浴中に蓄積する塩が亜リン酸塩のみであることから、再生処理が容易であることが予想され、長期にわたって定常的に浴液の品質を維持できるプロセスの開発が期待される。

さらに結晶として得られる次亜リン酸ニッケルは、無電解ニッケルめっきに必要とされるニッケルおよびリンを高濃度で含有することから、ハンドリングが容易であり、工業的な適用において有利であるとする。



著 者

氏名 堀川 健

Ken HORIKAWA

所属 研究開発本部

無機開発部

無機材料第2グループ

謝 辞

本研究を行うにあたり、関東学院大工学部・本間英夫教授に多大なるご指導、ご助言を賜りました。また、次亜リン酸ニッケルを用いた無電解ニッケルめっき試験ならびに皮膜評価につきましては、メルテックス株式会社 中尾英弘氏ならびに笹岡正伸氏にご協力いただきました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

なお本研究論文は、表面技術誌vol.50, No.12(1999)に掲載、掲載された内容で、このたび社団法人表面技術協会の許可を得て、転載するものであります。

文 献

- 1) 林 忠夫, 松岡政夫, 縄舟秀美 編著, “無電解めっき”, 日刊工業新聞社(1994), p.1.
- 2) 神戸徳蔵, 表面技術協会秋季セミナーテキスト1992, p.92.
- 3) 新子保徳, めっき技術部会11月例会テキスト1995, p.1.
- 4) 全国鍍金工業組合連合会編, “現代のめっき技術”, 平成9年度通産省主催ブロック別研修会テキスト(1997), p.68.
- 5) 堀川 健, 三田宗雄, 中尾英弘, 笹岡正伸, 表面技術, 50, 1103(1999)
- 6) 堀川 健, 日特開 平 09-2809(1997)
- 7) 堀川 健, 日特開 平 09-2810(1997)
- 8) 丸山 清, 毛利秀明, “図解めっき用語辞典”, 日刊工業新聞社(1994), p.218.