



粉体上に形成された無電解ニッケル-リン皮膜の解析

Analysis of Electroless Nickel Coatings on Particles

阿部 真二, 堀口 睦乃

Shinji ABE and Mutsuno HORIGUCHI

1 緒 言

日本化学工業株式会社(以降当社)では、無電解めっき法を用いて様々な粉体の表面を金属被覆する独自の技術を確立している。¹⁾ ニッケル粉, シリカ, カーボン, 樹脂粒子などを芯材として, その上に無電解ニッケル-リン皮膜を均一に成膜できる技術である。金属化することで電気伝導性を持たせた粒子は電子部品の接続材料として広く使用され, 特に現在の液晶関連の製造において重要な材料になっている。²⁾⁻⁵⁾

当社で開発した粉体へのめっき技術はナノメートルオーダーの膜厚の制御⁶⁾, 金属膜上への微小な突起物の形成⁷⁾, 金属膜の磁性, 非磁性の制御⁸⁾などが可能である。また, 当社は新たにニッケル-リン皮膜の耐酸化性と皮膜-芯材の密着性を向上させた金属被覆粒子も開発した。⁹⁾⁻¹¹⁾

耐酸化性と密着性を向上させた金属被覆粒子の金属膜の破断面を Fig. 1 に示した。粒界のない膜構造の上に柱状構造の皮膜を積層している特殊な構造である。粒界のない構造は芯材との密着性に優れ, 柱状構造は耐酸化性に優れていることがこれまでの調査により既に明らかになっており, Fig. 1 の皮膜は両方の特性を有するめっき膜である。この皮膜構造はめっき条件および操作条件を変化させて作製できる。

蒸着やスパッタなどの乾式法や電気めっき法では成膜条件の変化によって膜成長のひずみは容易に発生させることができるため, 異なった皮膜構造の積層は可能であり, また構造解析の報告も多い。¹²⁾¹³⁾ 一方, 無電解ニッケル-リンめっき膜は異なった皮膜構造を任意の厚みで積層することは困難とされているが, 当社技術では粉体へのめっき法の特異な技術を応用し, 皮膜成長過程の途中でひずみを付与することで, 同一金属で様々な構造を持つ膜の積層を可能にした。

本報では異なる皮膜構造を積層した無電解ニッケル-リンめっき膜を薄片化し, 元素分析, 結晶構造より皮膜構造を決定付ける因子について調査した。

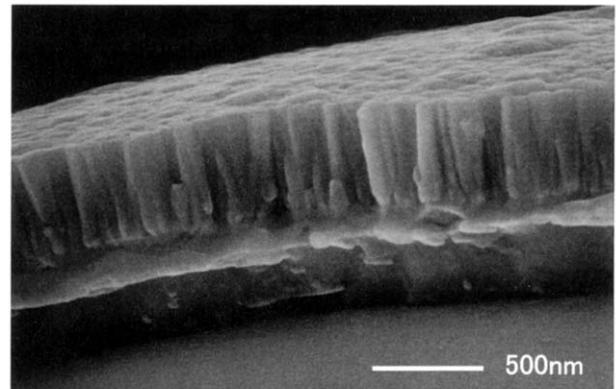


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of electroless nickel coating on particle.

2 評価方法

平均粒子径 10 μm の球状シリカ粒子に異なる皮膜構造を積層した無電解ニッケル-リン皮膜を 1 μm 成膜した。集束イオンビーム加工装置 FIB(日立製作所(株)製 FB-2100)により粒子一粒を 50 nm - 100 nm に薄片加工した後, 結晶構造の解析には透過型電子顕微鏡 TEM(日立製作所(株)製 H-9000, HF-2000, HD-2000), 元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置 EDX および電子エネルギー損失分光法 EELS を用いた。

3 結果および考察

3.1 リン含有量および結晶配向性と皮膜構造の関係

Fig. 1 で示した異なる皮膜構造を積層した無電解ニ

ケル - リン皮膜の TEM 像および各層の電子線回折像を Fig. 2 に示した。また、各層の電子線回折像から得られ

た結晶構造および元素分析より得られたリン含有量を Table 1 に示した。

Table 1 Crystal structure and phosphorous content of electroless nickel coating.

無電解ニッケル - リン層		結晶構造	リン含有量 atom%
SEM 像	TEM 像		
柱状構造	A (最外層)	非晶質構造	16.7
	B	非晶質 + 結晶質構造	11.6
	C	非晶質構造	15.0
粒界のない構造	D	非晶質 + 結晶質構造	12.9
	E	非晶質 + 結晶質構造	10.5
	F (最内層)	非晶質構造	15.0

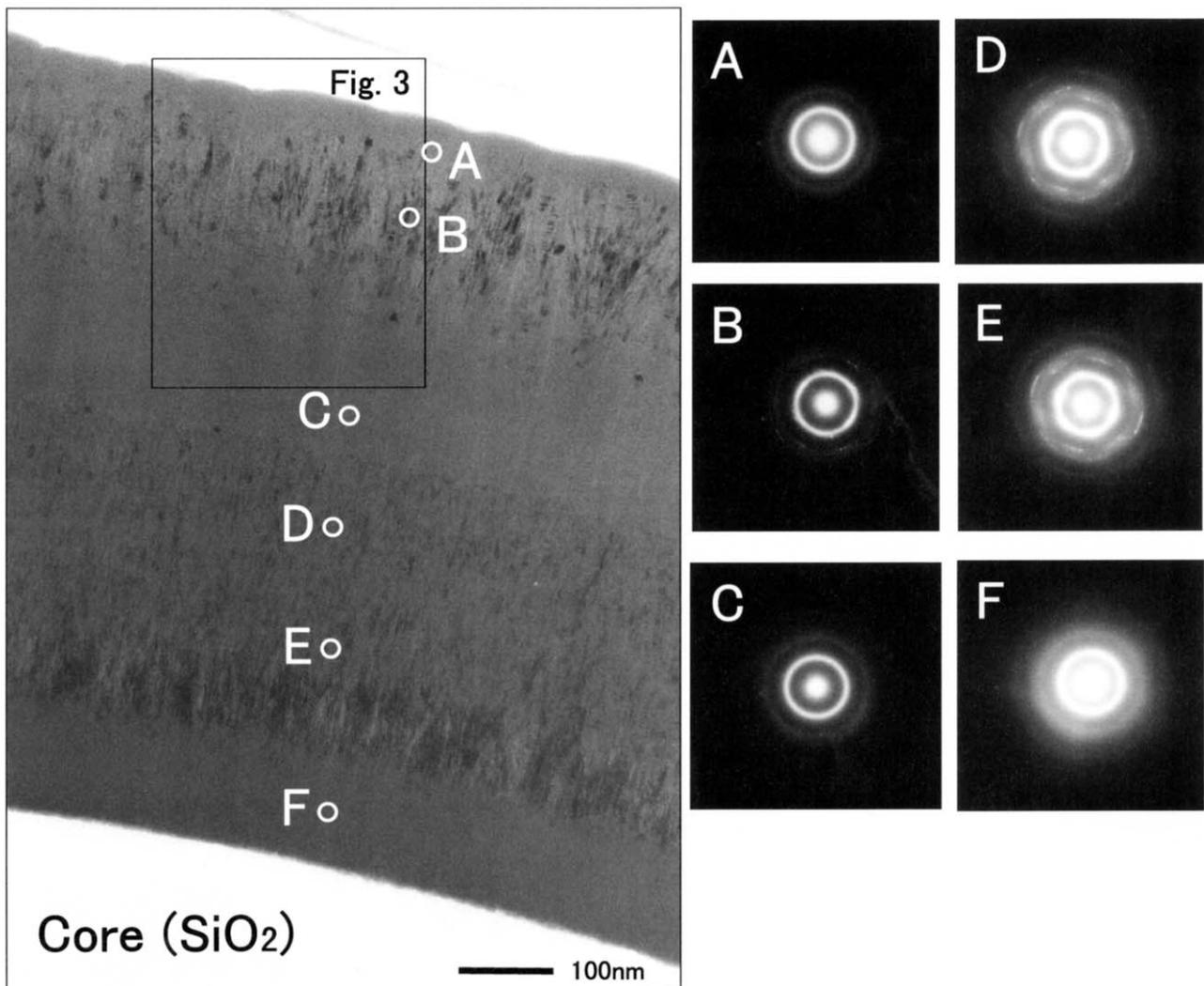


Fig. 2 Cross-sectional TEM image and electron diffraction images of electroless nickel coating crosscutted by FIB.

Columnar structure : A, B, C

Non-grain boundary structure : D, E, F

皮膜破断面のSEM像 (Fig. 1) では柱状と粒界のない構造の2構造を確認したが、TEM像では6層の存在を確認した。写真はA~C層までが柱状構造、D~F層が粒界のない構造である。

次亜リン酸を還元剤とするめっき液からの皮膜は約4~25 atom% のリンが共析する。また、皮膜中のリン含有量はめっき浴組成および操作条件で決定され、その量が多ければ非晶質構造をとる。C, F層はそれぞれの膜構造のめっき開始部分にあたり、いずれも非晶質構造であった。これは、めっき初期の次亜リン酸濃度が高いため、P共析量が増加し、非晶質構造を示したと考えられる。

B, E層は元素分析の結果からリン含有量が低く、また電子線回折像より、非晶質と結晶質の混在した膜であった。粉体へのニッケルめっき法は、反応種を個別かつ連続的に供給して、反応速度を制御することで、均一な皮膜形成が可能になる。本試料作製にはリン含有量が低くなるように設計しているため、B, E層のように結晶性の高いニッケル膜が形成された。

A, D層は各構造の最外層にあたる。A層は非晶質、D層は非晶質と結晶質が混在した形態を示していた。次亜リン酸や副反応生成物である亜リン酸の蓄積が影響していると考えられる。

以上の結果より、各層のリン含有量に関係無く、柱状もしくは粒界のない構造を示していたため、リン含有量は皮膜構造を左右する因子ではないと考えられる。

また、各層の電子線回折像より、結晶質構造の確認されているB, D, E層はいずれもNi(cubic)の結晶と一致しており、表面方向に111配向性が認められたため、結晶配向性においても両構造で差異は無いといえる。従って、結晶性も皮膜構造に影響を与えないと考えられる。

3.2 空隙部分の解析と皮膜構造の関係

Fig. 2の中央部分の拡大像をFig. 3に示した。この図より粒界のない構造から柱状構造に変化する部分(C層開始部分)において、ニッケルが存在しない幅1nmの隙間が確認され、最外表面まで存在している。これは粒界のない皮膜構造には確認されていない。1nmの隙間部分をEDXで確認したところ、近傍と他の部分でのPの共析量に差は無かった。また、EELSにより分析したところ、めっき液成分に含まれるC, Nが検出されなかったため、皮膜中への錯化剤や副反応生成物の取り込みの影響は少ないと考えられる。すなわち、幅1nmの隙間部分は空隙である可能性が高いといえる。以上の結果より、空隙の形成が皮膜構造を決定付ける因子として挙げられる。しかし、今回の調査では空隙の形成原因は不明であった。

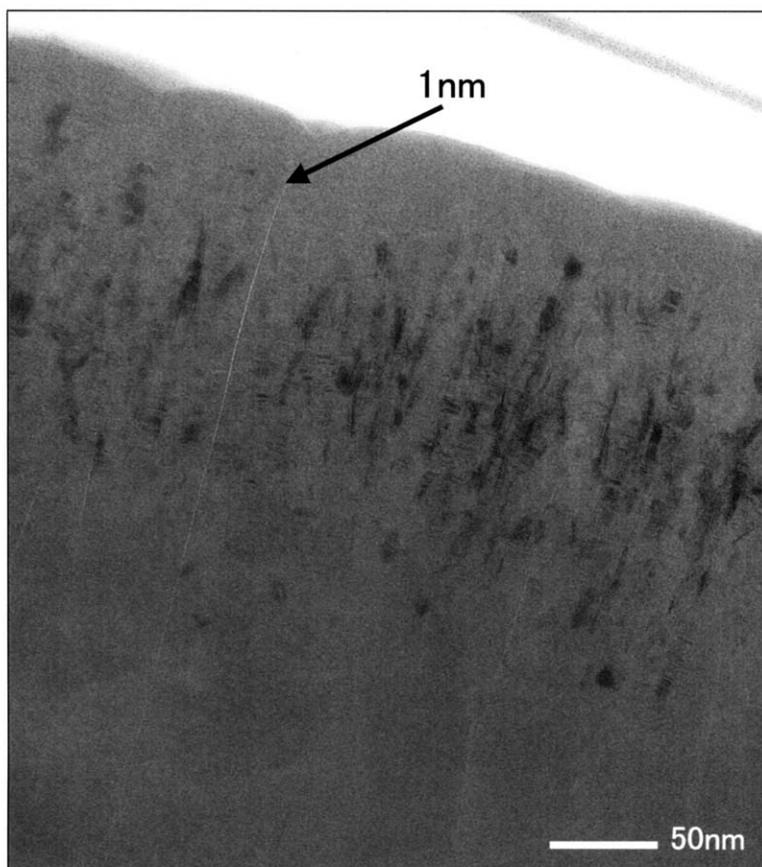


Fig. 3 Cross-sectional TEM image of electroless nickel coating consist of columnar structure.

4 結 論

芯材との密着性および耐酸化性に優れた2つの皮膜構造からなる無電解ニッケル-リンめっきの構造解析を行ったところ、リン含有量、結晶配向性が皮膜構造を決定づける因子ではないことが判明した。

また、1 nm の空隙の存在が柱状構造と粒界のない構造を決定する因子であり、皮膜特性の密着性、耐酸化性に影響したと推察する。

参考文献

- 1) 川上浩, 竹下淳一, 日特開 平 1-242782(1989)
- 2) 大平猛, 岡野滋, 日特開 昭 60-60168(1985)
- 3) 大森英二, 小原正旦, 内ヶ崎功, 日特開 昭 60-147480 (1985)
- 4) 成沢重之, 川田安昭, 大塚晴彦, 日特開 昭 60-179243 (1985)
- 5) 塚越功, 山口豊, 中島敦夫, 日特開 平 1-261478(1989)
- 6) 小山田雅明, 阿部真二, 稲葉裕之, 日特開 2004-238730 (2004)
- 7) 小山田雅明, 阿部真二, 日特開 2000-243132(2000)
- 8) 川上浩, 田畑達志, 小山田雅明, 日特開 平 7-118866 (1995)
- 9) 小山田雅明, 阿部真二, 川添徹拓, 日特開 2004-131800 (2004)
- 10) 小山田雅明, 阿部真二, 川添徹拓, 日特開 2004-131801 (2004)
- 11) 阿部真二, 小山田雅明, 川添徹拓, 日特開 2004-197160 (2004)
- 12) M. Onoda, K. Shimizu, T. Tsuchiya, T. Watanabe, *J. Magn. Magn. Materials*, 126, 595(1993)
- 13) 小野田元伸, 清水一夫, 土屋武司, 渡辺徹, 表面技術, 45, 714(1994)



著 者

氏名 阿部 真二

Shinji ABE

所属 電材事業本部

電材研究部

回路材料グループ



著 者

氏名 堀口 睦乃

Mutsuno HORIGUCHI

所属 電材事業本部

電材研究部

回路材料グループ