π 酸性を有するイソシアニド化合物の無電解 Ni めっき浴に対する安定化効果

渡 辺 純 貴^{a,*}^a 日本カニゼン(株) 技術本部 (〒120-0047 東京都足立区宮城 1-35-11)

Stabilization of Electroless Ni Plating Bath by Isocyanide Additives with π Acidity

Sumitaka WATANABE^{a,*}^a Japan Kanigen Co., Ltd(1-35-11, Miyagi, Adachi-ku, Tokyo 120-0047)

This study investigated the behavior of isocyanide additives, which have π acidity, as stabilizers in an Electroless Nickel (EN) Plating bath. Stabilization using five isocyanide additives (1-isocyanobutane, tert-butyl isocyanide, 2-isocyanato-2,4,4-trimethyl pentane, isocyanocyclohexane and isocyanomethyl benzene) was investigated. All these additives suppressed decomposition in an EN plating bath. Concentrations of 1–100 $\mu\text{mol/L}$ kept deposition proceeding and suppressed decomposition, demonstrating that isocyanide additives can function as stabilizers in an EN plating bath.

Polarization curves were produced to show EN plating bath stabilization characteristics attributable to tert-butyl isocyanide. It suppressed both anodic and cathodic reactions, which suggests that the stabilization of an EN plating bath using isocyanide additives is characterized by the suppression of both anodic and cathodic reactions.

The suppressive effect of isocyanide additives was also examined in comparison to those of nitrile additives, which are isomers with a CN bond instead of the NC bond of isocyanide. Nitrile additives showed no suppressive effect on decomposition. Analysis of the polarization curve reveals that although these additives suppress the cathodic reaction somewhat, they do not suppress the anodic reaction at all, which indicates that the stabilization effect of isocyanide additives on an EN plating bath is generated by the NC bond in the additives.

Keywords : Electroless Nickel Plating, EN Plating, Stabilizer, Isocyanide

1. 緒 言

近年、国際的な環境意識の高まりから ELV や RoHS といった環境法令が次々と発効しており、これら法規制に抵触する物質はもはや使用するのが困難な状況となっている^{1),2)}。無電解 Ni めっき安定剤として広く用いられている Pb, Cd もこれら法規制に抵触する物質である。また、代替物質として提案されている Bi についても有害性等の情報が不明な点も多く、今後の動向次第では使用規制の可能性が懸念されている。そのため、業界では有機系安定剤が検討されてきた。

これまで、無電解 Ni めっき浴における有機系安定剤の作用機構には化学吸着が重要な役割を果たしていることが指摘されてきた^{3),4)}。すなわち、浴中に発生した Ni 微小核にこれら有機系安定剤が急速に化学吸着し、表面を被毒することにより浴の自己分解が抑制される。このような有機系安定剤の化学吸着には、孤立電子対が関与していることが指摘されているが^{3)~6)}、それらの報告によると、有機系安定剤の孤立電子対が金属表面に供与、共有されることにより化学吸着が行われ、いわば表面配位として捉えることができる。

一般に無電解めっき反応時の混成電位は著しく卑側に偏っ

ている。また、先述したように配位結合は自ら有している孤立電子対を相手金属に供与・共有する結合である。このことから、金属イオンが低酸化数の場合などには古典的な配位結合を形成しにくく、混成電位が卑となる無電解めっき反応時には、先述のような古典的な表面配位を介した化学吸着では吸着が困難な状況にあることが想像できる。

近年、 π 電子逆供与を介した化学吸着の可能性が指摘されている^{7)~10)}。例えば、硫酸中におけるニトロベンゼンの鉄表面への吸着⁷⁾、銅電極に対する *i*-maronitriledithiolate の吸着状態の電位依存性⁸⁾、また液中ではないが Pd 表面への CO 分子の吸着などに π 電子逆供与が関与しているとの報告がある⁹⁾。 π 電子逆供与性いわゆる π 酸性を有する物質はカルボニル化合物などに代表される物質で、古典的な配位結合を金属イオンとの間に σ 軌道を介して結ぶとともに、電子が金属イオンから π^* 軌道に逆供与されることにより補足的な結合が生じる。(図 1)。このような結合により相手金属イオンが低酸化数の場合や、負電荷を有する場合にも安定した結合を結ぶことができると考えられている。

そこで、本研究では、無電解 Ni めっきの安定剤においてもこのような π 電子逆供与を介した化学吸着を示す安定剤があるのではないかと考えた。 π 電子逆供与性を有する物質としては、例えば PF_3 や PCl_3 などといったリン化合物、 AsR_3 、

* E-mail : s_watanabe@kanigen.co.jp

SbR₃のような砒素やアンチモン化合物，SR₂などの2価の硫黄化合物，カルボニル，イソシアニド化合物などが報告されているが¹¹⁾，本研究ではこれらπ酸性を有する物質のうち，未だ安定剤として指摘されていないイソシアニド化合物に着目し，無電解Niめっき浴の安定化効果の有無ならびにその特徴に関して検討を行った。

2. 実験方法

表1に今回の実験で用いた基本浴を示す。今回用いた基本浴は従来用いられている工業的なめっき組成で，本研究ではこの基本浴にイソシアニド化合物を添加した際のめっき浴の安定性・反応性を評価するとともに，その安定化効果の特徴を電気化学的に評価するために分極曲線の測定を行った。

表2に今回取り上げたイソシアニド化合物を示す。取り上げた化合物としては，分子構造および分子量に着目して，直線構造を有する1-isocyanobutane, 1-isocyanobutane と分子量が同一だが枝分かれ構造を有する tert-butyl isocyanide, tert-butyl isocyanide にさらにイソプロピル基を付加した2-isocyano-2,4,4-trimethyl pentane, 六員環を有する isocyanocyclohexane, ベンゼン環を有する isocyanomethyl benzene となっている。なお，これらイソシアニド化合物は水に直接溶けにくいいため，5 mL のイソプロピルアルコールに1 mmol 添加し，さらに水を添加することにより1 mmol/L としたものをを用いた。

浴安定化効果は次の2つの方法で評価した。ひとつは分解抑制試験で，安定剤を添加していない基本浴にPdCl₂を添加することにより強制的に浴の自己分解を引き起こし，次いでイソシアニド化合物を添加することにより分解反応が抑制されるかどうかを確認した。この評価により，分解により発生した微小Ni核の成長抑制効果が添加剤にあるかどうかを評価できると考えた。具体的には，基本液10 mLを試験管に

採取し，90℃に加熱，100 ppm のPdCl₂溶液を20 μL 添加することにより強制的にめっき浴を自己分解させる。このとき用いたPdCl₂溶液は3.6 wt% HCl 10 mL にPdCl₂を0.5 g 溶解させた後，水で希釈し総量を5 L にすることにより得ている。なお，浴の分解の確認は，反応ガスおよび沈殿物の発生を目視で確認することにより行った。分解確認10秒後めっき浴に1 mmol/L に希釈したイソシアニド化合物を1 mL 添加し，自己分解が停止するかどうかを，反応ガスの有無，沈殿量変化を目視観察により確認した。さらに添加剤を添加してからしばらく90℃で放置し，最大20分間，再分解が生じるかどうかを目視で判定し，再分解が生じる場合は，添加剤を添加してから時間を再分解時間と定義した。

また，安定化効果のもうひとつの評価方法として，工業的に用いられている安定性試験を行った^{12)~15)}。この試験はあらかじめ添加剤を添加しためっき浴を60℃程度の低温で保持しながら触媒性物質を添加し続け，分解反応が始まる添加量を見積もる試験で，浴に対する触媒性物質の許容限界を調べる試験として工業的に行われてきた。具体的には，イソシアニド化合物を添加した基本液300 mL を60℃に保ちながら，先述した100 ppm のPdCl₂溶液を1分ごとに1 mL ずつ添加し，分解までに添加したPdCl₂溶液の体積を安定度と定義した。分解の判定はガスの発生および黒色沈殿の発生を目視観察することにより行っている。なお，本研究では11 mL を上限としている。

イソシアニド化合物添加時のめっき速度は以下のように測定した。添加剤を添加した基本浴を用い，表面積18.9 cm²の圧延鋼板にめっき浴容量500 mL，温度90℃で1時間成膜した。めっき速度は成膜前後の重量変化を，あらかじめ測定した比重7.8 g/cm³で除することによりめっき膜厚に換算して

Fig. 1 Concept of π back-donation.

Table 1 Basic bath composition.

Components	Contents
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10 mol/L
NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O	0.25 mol/L
Malic Acid	0.05 mol/L
Lactic Acid	0.10 mol/L
CH ₃ COONa	0.10 mol/L
pH 4.8 (Adjusted by NaOH)	

Table 2 Isocyanide additives used in this study.

Name	Structure	Molecular Weight
1-isocyanobutane	<chem>CCCC#N</chem>	83.1
tert-butyl isocyanide	<chem>CC(C)(C)C#N</chem>	83.1
2-isocyano-2,4,4-trimethylpentane	<chem>CC(C)(C)C(C)(C)C#N</chem>	139.2
isocyano-cyclohexane	<chem>C1CCCCC1C#N</chem>	109.2
(isocyanomethyl) benzene	<chem>c1ccccc1C#N</chem>	117.2

Table 3 Suppression of decomposition and re-decomposition time of the EN plating bath by various isocyanide additives.

Name	Suppression of decomposition	Re-decomposition time (seconds)
1-isocyanobutane	○	840
tert-butyl isocyanide	○	890
2-isocyno-2,4,4-trimethylpentane	○	>1200
isocyno-cyclohexane	○	660
(isocyanomethyl) benzene	○	1020

いる。なお、前処理は一般的な鉄材の前処理としてアルカリ脱脂(5分)、酸洗浄(18 wt% 塩酸、1分)、電解洗浄(5分)、活性化(18 wt% 塩酸、30秒)を行っている。

添加剤による浴安定化効果の電気化学的特徴はカソード、アノード分極曲線を評価することにより調べた。10×10 mmの圧延銅板を、先述と同様に前処理を行った後、1 μ m Ni-P めっきを行い、これを作用極として、温度 50℃、pH 5.75、 $-0.8 \sim -0.4$ V (vs SCE)において、10 mV/sの走査速度にてイソシアニド化合物を添加した条件でのアノード分極曲線ならびにカソード分極曲線を測定した。評価には北斗電工製 HZ-3000、対極には10×20 mmのPt電極、参照電極としては飽和カロメル電極を用いて三電極法により測定した。また、作用極、対極間距離は5 cmで、参照電極にはルギン管の有無による差異が見られなかったため、これを使用していない。なお、アノード分極曲線は基本液からNiを除いた液を用いて、 -0.8 V (vs SCE)から陽分極方向に、カソード分極曲線に関しては次亜リン酸を除いた液において -0.4 V (vs SCE)から陰分極方向に分極することにより測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 安定化効果の確認

表3はこれらイソシアニド化合物の分解抑制試験結果である。表よりいずれの添加剤も添加時にはめっき浴の分解抑制効果を示していることがわかる。しかしながら、2-isocyno-2,4,4-trimethylpentane 以外はその分解抑制効果は永続的なものではなく、一定時間後に浴は再分解を起こしていた。表には再分解の時間を記載している。基本的に分子量の増加にともない再分解時間が長くなる傾向があるが、isocyanocyclohexane は分子量に対して再分解時間が極端に短く、必ずしもこの傾

向が成り立っていないことがわかる。

図2にはイソシアニド化合物をめっき浴に添加した際の安定度の変化を示している。なお、図中には鉛を安定剤としたときの安定度も参考として記載している。どの添加剤も添加濃度の増加とともに今回の試験限界である安定度 11、すなわち PdCl_2 11 mL 添加まではほぼ直線的に安定度が増加しており、浴の安定化効果を有していることが示唆される。しかしながら、その傾きは添加剤種によってさまざまで、今回の実験では分子構造、分子量と安定度の間には明瞭な関係を見出すことができなかった。

3.2 めっき速度

分解抑制試験、安定性試験より、イソシアニド化合物が無電解 Ni めっき浴において安定化効果を有することが明らかとなった。そこで、次にこれらイソシアニド化合物添加時でもめっき反応が進行するかどうかの確認を行った。

図3は、基本液にイソシアニド化合物を添加した際のめっき速度である。参考データとして安定剤を添加しないときのめっき速度も破線で記載しているが、安定剤を添加しないときは40分程度で浴が分解し、めっき速度の測定が困難なため、30分の成膜で測定した値を示している。イソシアニド化合物を添加した浴は成膜1時間後でも目視で観察する限り浴の分解は生じておらず、このことからこれらイソシアニド化合物が安定剤として機能していることが示唆される。

図3から、2-isocyno-2,4,4-trimethylpentane 以外は無添加、10 μ mol/L、50 μ mol/Lの順に添加濃度の増加によりめっき速度が徐々に減少しており、反応が抑制されている。このことから、これらイソシアニド化合物が安定剤として働いている可能性が示唆されるが、100 μ mol/Lの添加濃度では、逆

Fig. 2 Effect of additives concentration on bath stability.

Fig. 3 Change in the deposition rate produced by various isocyanide additives. (The dotted line indicates the deposition rate without isocyanide additives.)

に成膜速度の増加が見られた。一方で、2-isocyano-2, 4, 4-trimethylpentane に関しては、無添加の場合よりもめっき速度は増加したが、添加濃度の増加にともなうめっき速度の変化は認められなかった。図2から2-isocyano-2, 4, 4-trimethylpentane の安定化効果は他のイソシアニド化合物と比較して弱いことが示唆される。2-isocyano-2, 4, 4-trimethylpentane の添加によりめっき速度に変化が見られない原因として安定化効果が低いことに起因していると考えている。

以上より、イソシアニド化合物を添加してもめっき反応は進行するとともに、さらに、3.1の結果から浴の安定化効果も有することからイソシアニド化合物は無電解Niめっき浴の安定剤として使用可能であることが示唆される。

3.3 構造異性体との比較

イソシアニド化合物による浴の安定化効果が-NC基に起因しているかどうかを調べるために、-NCの結合順序が異なる-CNを有するニトリル化合物においても同じように分解抑制・安定性試験を行った。なお、ニトリル化合物はイソシアニド化合物と比較して π 受容性が大幅に低下することが知られている¹⁶⁾。表4、図4は、それぞれイソシアニド化合物およびニトリル化合物による分解抑制ならびに安定性試験結果である。ニトリル化合物としては pivalonitrile および pentanenitrile を、対応するイソ

Table 4 Suppressive effect on decomposition of the EN plating bath by isocyanide (NC bond) and nitrile (CN bond) additives.

Name	Structure	Suppression of decomposition
1-isocyanobutane	<chem>CCCC#N</chem>	○
tert-butyl isocyanide	<chem>CC(C)(C)C#N</chem>	○
pentanenitrile	<chem>CCCC#N</chem>	×
pivalonitrile	<chem>CC(C)(C)C#N</chem>	×

Fig. 4 Effect of isocyanide (NC bond) and nitrile (CN bond) additives concentration on bath stability.

シアニド化合物として表3、図2に記載している tert-butyl isocyanide, butyl isocyanide のデータを参考までに記載している。

表4からニトリル化合物である pivalonitrile および pentanenitrile が分解抑制効果を示さないのに対し、対応するイソシアニド化合物である tert-butyl isocyanide, butyl isocyanide は分解抑制効果を示している。このことからイソシアニド化合物の分解抑制効果は-NC基の存在に起因していることが示唆される。図4からイソシアニド化合物である tert-butyl isocyanide と butyl isocyanide は添加濃度の増加にともない安定度が上昇する一方で、ニトリル化合物である pivalonitrile と pentanenitrile は添加濃度によらず安定度はほぼ一定値を示しており、安定性試験においても同様な結果が得られていることがわかる。以上より-NC基を有するイソシアニド化合物はめっき浴の分解抑制・安定化効果を示すが、-NCの結合順序が異なるニトリル化合物ではめっき浴の分解抑制・安定化効果を示さず、NC基の存在がイソシアニド化合物によるめっき浴の分解抑制効果・安定化効果に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

3.4 アノード・カソード分極挙動

次にイソシアニド化合物による浴安定化効果の電気化学的な特徴をアノード・カソード分極曲線を評価することにより調べた。

3.4.1 アノード分極挙動

図5(a), (b)は、それぞれ tert-butyl isocyanide, pivalonitrile

Fig. 5 Effect of additives concentration on anodic polarization curves with an Ni-P-coated electrode.

Bath composition: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ removed from basic bath
(a) tert-butyl isocyanide, (b) pivalonitrile

の添加濃度を変化させた際に得られたアノード分極曲線である。図 5(a)において添加濃度 0 のグラフに注目すると -0.6 V (vs SCE) 付近にピークが観測される。このピークは図 5 (b)においても観察される。過去の報告によるとこのピークは次亜リン酸の酸化ピークに対応していると報告されている^{15),17)}。この酸化ピークの高さに注目すると、イソシアニド化合物である *tert*-butyl isocyanide の場合、添加濃度の増加にともないピーク電流密度が減少し $100 \mu\text{mol/L}$ の添加で 0.03 mA/cm^2 程度と無添加時の約 1/10 程度にピーク電流密度が抑制されている。*tert*-butyl isocyanide を添加した際のめっき速度(図 3)は、無添加時、 10 , $50 \mu\text{mol/L}$ と徐々に減少しており、アノード分極曲線におけるピーク電流密度の減少と対応している。ただし、 $100 \mu\text{mol/L}$ ではめっき速度のわずかな増加が見られ、対応していない。この原因としては、測定温度の違いが関与していると考えている。めっき速度は 90°C で 1 時間めっきを行うことにより測定されているが、分極曲線は 50°C で測定されているため、添加剤自身の熱安定性などの影響もあり完全には対応しない結果が得られていると解釈している。

一方、図 5 (b)の pivalonitrile のグラフに注目すると添加濃度によらず $0.27 \sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 程度とほとんど変化が見られない。このようにイソシアニド化合物の添加によりアノード反応の抑制、具体的には次亜リン酸の酸化が抑制されていることが明らかとなった。

3. 4. 2 カソード分極挙動

図 6 (a), (b) はアノード分極曲線の際と同様に、*tert*-butyl

isocyanide, butyl isocyanide を添加したときのカソード分極曲線を示している。図 6 (a), (b) ともに基本的に電位の低下にともないカソード電流密度が増大している。図 6 (a)に注目すると、 -0.6 V (vs SCE) 以上では、*tert*-butyl isocyanide の添加濃度の増加にもかかわらず電流密度にほとんど変化が見られないが、 -0.6 V (vs SCE) 以下の電位では添加濃度の増加とともに徐々に電流密度が抑制されている。添加濃度が $1000 \mu\text{mol/L}$ を越えると -0.6 V 以下での電流密度は -0.1 mA/cm^2 程度と電位に対してほぼ一定の値を示し、*tert*-butyl isocyanide 添加によりカソード反応が抑制されていることがわかる。図 7 に還元剤、添加剤を抜いた基本液において Ni 濃度を変化させた際のカソード分極曲線を示す。測定条件は図 6 と同様である。この図では、 -0.6 V (vs SCE) 以下の電位において硫酸 Ni 無添加時には電位の低下にともないカソード電流密度が緩やかに増加するのみだが、硫酸 Ni の濃度増加にともないカソード電流密度の急激な増加が見られており、図 6 (a)における -0.6 V (vs SCE) 以下の電流の減少は、水素発生よりもむしろ Ni 析出反応の減少により抑制されていることがわかる。このことから、*tert*-butyl isocyanide 添加によりカソード反応であるニッケル析出反応が大幅に抑制されていることが示唆される。

一方、構造異性体である pivalonitrile (図 6 (b))も添加濃度の増加にともない電流密度が徐々に抑制されているが、その抑制量は *tert*-butyl isocyanide と比較すると明らかに少なく、 $1000 \mu\text{mol/L}$ の添加時でも -0.3 mA/cm^2 (-0.8 V vs SCE) と、無添加時のおよそ 3/5 程度に過ぎなかった。このことから、pivalonitrile は *tert*-butyl isocyanide と比較するとカソード反応であるニッケル析出の抑制作用が劣っていることがわかる。

このように、イソシアニド化合物の添加による浴の安定化効果はアノード反応である次亜リン酸の酸化反応の抑制だけではなく、カソード反応である Ni 析出反応の抑制も関連しており、その起源は $-\text{NC}$ 基の存在にあることが明らかとなった。

Fig. 6 Effect of additives concentration on cathodic polarization curves with an Ni-P-coated electrode.

Bath composition: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ removed from basic bath
(a) *tert*-butyl isocyanide, (b) pivalonitrile

Fig. 7 Effect of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration on cathodic polarization curves with an Ni-P-coated electrode.

Bath composition: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ removed from basic bath

4. 結 言

本研究では π 酸性に着目し無電解Niめっきの安定剤を探索し、イソシアニド化合物による浴安定化効果の有無を評価するとともに、その電気化学的な特徴を調べた。その結果以下のようなことが明らかとなった。

- ①分解抑制試験および安定性試験の結果からイソシアニド化合物は浴安定化効果があること、めっき試験からイソシアニド化合物を添加してもめっき反応が進行することがわかった。これらの性質からイソシアニド化合物が無電解めっき浴の安定剤として機能しうることが見出された。
- ②イソシアニド化合物構造中の-NCの結合順序を入れ替えた-CN構造を有するニトリル化合物との比較から、イソシアニド化合物添加によるめっき浴安定化効果の起源は-NC基の存在にあることが明らかとなった。
- ③電気化学的な評価から、イソシアニド化合物により、アノード反応である次亜リン酸の酸化の抑制とカソード反応であるニッケル析出反応が抑制されることがわかった。

(Received June 23, 2011 ; Accepted April 13, 2012)

文 献

- 1) 日本表面処理機材工業会編；環境と法規制2010, p.17 (日本表面処理機材工業会, 2010)。
- 2) 日本表面処理機材工業会編；環境と法規制2010, p.24 (日本表面

処理機材工業会, 2010)。

- 3) N. V. Sotskaya, E. I. Ryabinina, T. A. Kravchenko ; *Zashchita Metalloy*, **39**, 235 (2003)。
- 4) G. O. Mallory, J. B. Hajdu ; *Electroless Plating*, p.49 (Noyes Pubns, 1990)。
- 5) K. Wang, L. Hong, L. Liu ; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **48**, 1728 (2009)。
- 6) K. Wang, L. Hong, Z.-L. Kiu ; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **47**, 6517 (2008)。
- 7) 荒牧国次；防食技術, **32**, 253 (1983)。
- 8) M. Takahashi, Y. Kano, J. Inukai, M. Ito ; *Chemical physics letters*, **196**, 79 (1992)。
- 9) K. Ezuka, M. Oshima, H. Kurokawa, H. Miura ; *J. Jap. Petroleum Institute*, **52**, 10 (2009)。
- 10) A. Fahmi, R.A. van Santen ; *Surface Science*, **371**, 53 (1997)。
- 11) F. A. コットン, G. ウィルキンソン, P. L. ガウス；基礎無機化学, p.636 (培風館, 2003)。
- 12) Z. Xhiao, W. Wang, L. Ye, Y. Sha, S. Tu ; *Surf. & Coat. Tech.*, **202**, 5008 (2008)。
- 13) H. Ashassi-Sorkhabi, M. Moradi-Haghighi, M.G. Hosseini ; *Surf. & Coat. Tech.*, **202**, 1615 (2008)。
- 14) X. Yin, L. Hong, B.H. Chen, T.M. Ko ; *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 89 (2003)。
- 15) H. Liu, S. Bi, N. Li ; *Rus. J. Electrochem.*, **46**, 383 (2010)。
- 16) 三吉克彦；現代化学への入門12 金属錯体の構造と性質, p.21 (岩波書店, 2001)。
- 17) I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **34**, 594 (1983)。