研 究

無電解金メッキ (浸セキ金メッキ)

秦 卓 也*・花 田 武 明*

Immersion Gold Plating

Takuya HATA*, Takeaki HANADA*

Immersion gold plating has hitherto been roughly classified into displacement plating and chemical plating, both of which have been unsatisfactory in plating rate and plating thickness.

This paper reports the development of a displacement plating solution of new mechanism. The solution containing such active metallic ions as Zn, Co, Ni, Cu, etc., so to speak double displacement type solution, has double plating rate and markedly thicker plating is possible in this solution.

The exalting mechanism of the newly developed solution with active metallic ion could almost be made clear by observing the electrode potential and the initial plating appearance.

1. 緒 言

近年、無電解メッキはめざましい発展を遂げ、現在では電気メッキできる金属はほとんど無電解メッキもできるようになった。その中でもニッケルと銅は不導体へのメッキに広く用いられており、また金などの貴金属も科学機器の発達にともなってその製品が小形化、複雑化するにつれて急に要求が高まってきた。現在までに発表されている金の、いわゆる無電解メッキを析出機構から大別すれば次の二つになる¹⁾。

① 置換形メッキ (Immersion Plating)

② 還元形メッキ (Electroless Plating)

①の置換形メッキとは、メッキ金属と被メッキ金属との電位差(イオン化傾向)を利用して被メッキ金属表面で置換反応を起こさせてメッキ金属を析出させる方法である。

②の還元形メッキとはニッケル、銅メッキと同じようにメッキ液に還元剤を加えて金イオンを化学的に還元してメッキする方法である。この方法は古くは銀鏡反応の応用としてガラスへのメッキに用いられており²⁾、最近では次亜リン酸³⁾、N-N ethylglycine⁴⁾を還元剤として用いた液が発表されているが、いずれも目立った効果はないようであって、置換形、還元形ともあまりメッキ速度が速くなく、またメッキ厚サの限界も向上を望まれることが多い。

我々はこれらの点を改善するために、置換形に活性金属イオンを添加した複合置換形とも称すべき新しい機構

のメッキ液を試み、メッキ速度向上とメッキ厚サの増大に成功した。

2. 試薬、試料および実験方法

2-1 試 薬

メッキ液の組成はメッキ金属たる金の塩、錯化剤、pH緩衝剤、活性金属イオンからなっている。今回の実験に用いた試薬は次のものである。

金塩=シアニ化金酸カリウム、塩化金酸

錯化剤=EDTA、クエン酸、乳酸

pH 緩衝剤=塩化アンモニウム-アンモニア、リン酸一リン酸ナトリウム

活性金属イオン=亜鉛、コバルト、ニッケル、銅などのイオン

2-2 試 料

メッキ下地として本実験にはニッケル板を用いた。

このニッケルは下記するように高純ニッケルではなくSi, Mgなどを微量含んでおり、これが後述する複合置換形メッキでメッキ核の生成に重要な役割を果たしているものと考えられる。

そして、この程度の不純物元素は普通に金属のインゴット溶融時に脱酸剤として加えられているものである。ニッケル中不純物は Mg 0.05, Mn 0.05, Al 0.03, Si 0.037, Fe 0.01, C 0.05% である。下地の大きさは 20×10×0.1mm である。

2-3 実験方法

実験はまず錯化剤の濃度の影響を、次にメッキ液のpH、温度の影響をそれぞれ検討し、これらの条件下で各活性金属イオンを添加し、メッキ速度、メッキ特性、光沢、密着度を検討した。

* 三菱電機株式会社研究所 (尼崎市南漕水字中野)
Mitsubishi Electric Mfg. Co. Research Laboratory

第1図 錯化剤の濃度がメッキ速度に及ぼす影響

3. 実験結果

3-1 錯化剤の濃度

第1図は錯化剤たる、クエン酸アンモニウムの濃度を变化させメッキ速度に及ぼす影響を検討したものである。これより錯化剤の濃度は相対的に高いほどよいことになる。

また第1図のe曲線の20 min メッキではメッキ速度は低下してこないが、これも40~50 min メッキするとメッキ速度はほとんどゼロになり、この組成ではあまり厚くメッキできない。

3-2 pH

第2図はpHの影響を検討したものである。このようにシアン化金酸を用いたメッキ液のpHはかなり広範な許容範囲(約5~9)を持っている。ただあまり酸性になればシアン化金酸が分解してシアンガスを発生するから、理想的には中性~弱アルカリ性(7~9)がよい。またこの組成に活性金属イオンを添加したものも同じような許容範囲を持っているが、一部のものはpHによってかなりメッキ速度が変わってくるので添加金属の種類についても一応pHの影響を検討した。

3-3 温度

第3図は温度の影響を検討したものである。図から判明するように、メッキ液の温度は高温ほどよく、95°C以上が望ましい。

3-4 活性金属イオンを添加した液のメッキ速度

3-4-1 亜鉛イオン

次にこれらの条件下でまず亜鉛イオンを添加して、それがメッキ速度にどのように影響を及ぼすかを検討した。その結果を第4図に示す。曲線Aは亜鉛イオンを添加しない時のメッキ速度で、これに塩化亜鉛 15 g/l とEDTA 30 g/l を添加したところB曲線のごとくあまりメッキ速度は促進されていない。またこれに塩化ニッケルと乳酸ナトリウムを添加したものは、C曲線のごとくB曲線よりはメッキ速度が促進されている。したがって亜鉛イオン添加によるメッキ速度の促進作用は相対的に

第2図 pHがメッキ速度に及ぼす影響

第3図 温度がメッキ速度に及ぼす影響

第4図 亜鉛イオン添加によるメッキ速度の変化
僅少である。

3-4-2 コバルトイオン

第5図はコバルトイオンの効果を検討したものである。A曲線はコバルトイオンを添加しない液のメッキ速度で、これに塩化コバルト 15 g/l 添加し pH を9.1にしたものはB曲線のごとく基本浴とほとんど変化しない。次にこの液を pH 9 から6.5にしたところC曲線のごとくメッキ速度は基本浴の約2倍にもなった。またメッキ進行も基本浴のごとく40~50 min で停止することがなく、60 min 以上メッキを行なってさらに厚く付けることが可能になった。

3-4-3 ニッケルイオン

A :
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{KAu(CN)}_2 \text{ 5g/l} \\ \text{ELTA} \cdot 2\text{Na} \text{ 50"} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \text{ 30"} \\ \text{pH 9.0} \end{array} \right.$

B :
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{KAu(CN)}_2 \text{ 5g/l} \\ \text{ELTA} \cdot 2\text{Na} \text{ 50"} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \text{ 30"} \\ \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 15"} \\ \text{pH 9.1} \end{array} \right.$

C : B組成の pH を 6.5 にしたものの。

第5図 コバルトイオン添加によるメッキ速度の変化

液組成

$\left\{ \begin{array}{l} \text{KAu(CN)}_2 \text{ 5g/l} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \text{ 30"} \\ \text{EDTA} \text{ 50"} \\ \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 変化} \end{array} \right.$ A : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0g/l
 B : " 5"
 C : " 15"
 D : " 30"
 pH 9.0

第6図 ニッケルイオン添加によるメッキ速度の変化

— anodic
 --- cathodic
 • Ni^{++} なし
 × Ni^{++} 入り

極板 : 金メッキ

第7図 メッキ液中での金メッキ板の分極特性

第6図はニッケルイオン添加の効果を検討したものである。A曲線はニッケルイオンを添加しない液のメッキ速度で、これに塩化ニッケル 5g/l 添加したものはB曲線のごとく基本浴より2倍以上メッキ速度が速くなっており、塩化ニッケル 15g/l にしたものはC曲線のごとくやや速度は低下したものの、やはりかなりの促進作用を示している。しかし塩化ニッケルを 30g/l にするとD曲線のごとく基本浴より逆に速度が低下している。この他銅イオンもコバルトイオンと同程度の促進作用があることを実験で認めた。

また、光沢、密着度は活性金属イオンを添加しないものよりすぐれており、析出物をスペクトル分析してみるとその中に含まれている活性金属は $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$ 程度で純粋の金と見なしてよい。

したがってこの促進作用が電気化学的な局部電池作用によるものであるとすれば、電気陰性度がコバルト、ニッケル付近のもの (Fe, Co, Ni, Sn) が一番メッキ速度を促進するように考えられる。

以上の観察結果をまとめると次のようである。第4～6図から判明するように活性金属イオンを添加しない普通の単純置換形メッキでは(第4～6図のA曲線)メッキ速度が遅く、しかもメッキ後 30～40min でメッキが停止し、それ以上厚くできない。しかしこれにニッケル、コバルト、銅などのイオンを少量添加するとメッキ速度が2倍以上(第6図B、C曲線)も促進され、しかもメッキ開始後 20min と 60min でメッキ速度が等しく、さらに厚くメッキできるという大きな特徴を持っていることがわかった。また光沢も活性金属イオンを添加することによって改善され、密着度もよい。析出物は活性金属を含まず純粋な金である。

4. 活性金属イオン添加によるメッキ速度の増加機構

この種のメッキ液の作用機構については、メッキの均一ツキマワリ性、分極特性、浸セキ中の自然電位の測定から一応の結論を得たので以下記述する。

4-1 メッキの均一析出性(ツキマワリ)

ニッケルスリーブ(内径 0.5～1.00 mmφ, 長さ 27 mm)の内面などの細孔内にメッキすると、短時間(0.5～3 min間)ではニッケルイオンを添加した液は 30s 間メッキですでに薄く内面全面に均一にメッキされているが、添加していない液では 3min 間程度まではスリーブの片一方からメッキがつき、もう一方の付近はメッキが全然ついていない。5min 以上になってはじめて全面均一にメッキされる。

この結果からいえることは、ニッケルイオンを添加していない液では被メッキ素地金属の機械的ヒズミのあるところや金相的不均一な位置での素地金属自体の特に大きい起電力をもつ局部電池のみが無電解金メッキの最初の析出核を生成し、この析出金の核と素地金属との局部電池が二次的に働いてメッキが面として延び拡がっていくので、短時間のメッキでは上述のようにメッキが遅れる部分が生ずるのであろう。これに対してニッケルイオンを添加した液では素地金属の面に存在する無数の局部電池はその起電力が特に大きくなくとも、すべてそこに最初の金の核析出が起こり、素地全面で金メッキが短時間でも均一にメッキされるのであろう。

4-2 液の電気化学的特性

第7図は二つの液でそれぞれニッケル板に金メッキ(メッキ重量 10 mg/cm²)した極板を用いて、そのあと

第8図 自然電位のモデル図

それぞれの液の分極特性を測定した結果を図にあらわしたものである。電位の読みとりは一定電流に保持して1~3minで電位が安定したところで行ない、さらに電流を上升せしめながら電位を自動記録した。

この結果より、陰分極ではニッケルイオンを添加したものは、しないものとも同じような特性を示しているが、陽分極においては添加しないものは0.1 mA/cm²で限界電流が現われ濃度分極が大きいのに反して、添加したものは10 mA/cm²でも限界電流が現われず濃度分極が非常に小さい。

このニッケルイオンを添加した液は、析出金面上や素地全面にニッケルがストライクの吸着析出し、この部分の局部電池陰極となり、そのまわりに陽極を生成し、素地全体として大きな局部電池陽極となる面積を生じ、全体の陽分極が小さくなると思われる。

このような考えで試料面の自然電位を考えてみると第8図のようになるはずである。すなわちニッケルイオンを添加することによって局部電池陰極の分極はほとんど変化せず、局部電池陽極の分極が小さくなるから試料片の自然電位は低下するはずである。

そこでメッキ液中の試料の自然電位を測定してみたところ第9図の結果が得られた。この図でメッキ前とはニッケル板を常温(20~25℃)でメッキ液中に侵せし、メッキ中とは95℃の一定温度に保ちながらそれぞれ電位を測定したものである。この結果よりニッケルイオンを添加することによってメッキ前、メッキ中とも電位は低下している。

4-3 考察

以上の実験結果より、置換形メッキ液にニッケルやコバルトイオンを添加したものはメッキ速度が増大し、メッキ特性が改善される機構について考察したところを次に述べる。まずニッケル、金、銅、亜鉛の酸化還元電位⁵⁾、解離または生成恒数⁶⁾を調べてみると次のような値である。

第9図 表面電位の時間変化

メッキする試料をメッキ液に浸せしめた時、まずその表面に生成するメッキ核は活性金属イオンを添加しない普通の置換形浴ではその数が少ないが、活性金属イオン(以下ニッケルの場合を例とする)を添加した液では金よりもシアン基やEDTAとの錯塩の解離恒数の大きいニッケルイオンがまず素地面に吸着され、その一部が素地金属中に不純物として含有されているニッケルよりも電気化学的に卑な金属と置換反応を起こして金属ニッケル核となって析出して、この析出した活性ニッケルと金イオンとが置換反応を起こして(複合置換)金がそこに析出し、したがって無数に金属金核を素地面に生成する。したがってニッケルイオンを添加していない液では最初から高い起電力をもった局部電池としてのメッキ核が少ないのでメッキ速度は低い、添加した液ではメッキ核が多くメッキ速度が速くなるわけである。さらにメッキを進めると、メッキは核がしたいに成長して進行するが、添加していない液ではある程度メッキが進行し、メッキ面が金で覆われるにしたがってメッキ速度は低下し、全

置換形メッキ液

活性金属イオン添加形置換メッキ液

第10図 メッキ機構のモデル図

面が全く金で覆われてしまうと局部電池はなくなり、メッキは止まってしまうのである(第4, 5, 6図のA曲線)。このことを模形的にあらわしたのが第10図のaである。

一方ニッケルイオンを添加した液では一度吸着または析出したニッケルは上述のごとく素地金属面または析出金と局部電池反応を起こし、メッキ液中に再溶解しメッキ皮膜中に残存しない。このことはメッキ皮膜をスペクトル分析し、ニッケルの量を調べてみると 10^{-5} ~ $10^{-3}\%$ 程度であることから考えられる。そしてこの作用を反復していき、たとえメッキ面が全部金で覆われてもニッケルイオンは金面に再吸着され、上述の反応を繰返すから添加せぬもののようにメッキが停止することなくさらに厚くメッキすることができるのである(第6図B, Cの曲線)。このことを模形的にあらわしたのが第10図のbである。

5. 結 言

本実験において、従来用いられている単純置換形メ

ッキ液にニッケル、コバルト、銅イオンなどを添加することによってメッキ速度が2倍以上促進され、しかもかなり厚くメッキすることができる複合置換形メッキとも称すべき新しい機構のメッキ液を開発した。そしてこのメッキ液のメッキ機構も種々の実験よりほぼ明らかになった。(金属表面技術協会第25回学術講演大会(日本化学会共催)昭和37年6月14日, 日本化学会講堂)

(1962.8.28 受理)

文 献

- (1) E. B. Saubester, 昭和37年11月2日, 大阪府商工会館での講演要旨
- (2) 中西健治, 硝子加工法, p. 77 (昭和18年, 日本出版配給)
- (3) S. D. Swan, *Metal Finishing*, **59**, Apr., 52 (1961)
- (4) R. F. Walton, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 767 (1961)
- (5) W. M. Latimer, *Oxidation Potentials* (1952, Prentice-Hall Inc.)
- (6) G. Anderegg & S. E. Rasmussen, *Stability Constants Part I* (1956, The Chemical Society, London)

スクイ出しに及ぼす二三の因子について

大 田 重 郎*・石 川 強*

Some Factors Affecting Drawing Amount

Juro Ota*, Tsuyoshi ISHIKAWA*

In order to minimize the amount of dragout and to obtain the reproducible data, behaviors of factors affecting the drawing amount should be studied. Among many factors involved, physical properties of plating solution, such as viscosity and surface tension, and the shape of edge of specimen were investigated in the present study.

The effect of viscosity on the amount of dragout changes according to the speed of withdrawal or to the thickness of the liquid film. Decrease of surface tension increases the volume of drainage and decreases the volume of bead on the edge. With the surface tension less than 40 dyne/cm the amount of bead of edge becomes constant regardless of thickness of adhering film. The amount of bead of the dragout is generally more than 50% of that of static drainage.

1. 緒 言

メッキ液のスクイ出し量に関する資料は、いづれも測定者によって相違する場合が多い。Gmünd¹⁾らは測定値に再現性を与えるためにスクイ出し測定装置の使用を奨めている。スクイ出し量の測定値に差異の生ずる原因は、試料の形状、大キサおよび測定条件などの相違にある。著者ら²⁾は、バレルメッキのスクイ出し量を推定する際、小物部品に対し0.5~2.0 cc/dm²なる値を用いたが、液管理や排水設備の設計などのためにはより正確な

推定が試みられなければならない、さらに細分化する必要がある。細分化のためには影響因子について解析し、その作用機構を熟知することが大切である。

メッキ液のスクイ出しに及ぼす因子については、Kushner³⁾およびGmünd¹⁾らにより分類が試みられている。著者らはこれらの中、溶液の粘度と表面張力を選び、スクイ出しに及ぼす影響を調べるとともに試料の端へのタマリの占める割合について検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 試 料

スクイ出し量の測定に用いた試料は、厚サ1 mmの銅

* 富士電機製造株式会社研究部

Research Dept., Fuji Electric Mfg. Co., Ltd.