化学銅メッキ (IV) 添加剤の影響†

斎 藤 晃*

Effects of Addition Agents

Electrochemical Studies on Chemical Copper Plating (Part IV)

Mamoru SAITO*

Effects of addition agents in chemical copper plating solution were mainly investigated by total current-potential curves.

Decrease of deposition rate resulted from the addition of a small amount of thiourea was proved to be caused by its poisoning action on anodic reaction of formaldehyde. At the same time, remarkable improvement was observed in the stability of the solution.

It was found that inhibiting action of hexamine was due to the suppression of cathode reaction, in contrast with the addition of thiourea.

EDTA promoted the plating reaction, and it was considered to be due to the excitation of local reaction caused by the co-existence of formaldehyde and copper-EDTA complex ion.

In conclusion, a chemical copper plating bath is recommended for practical use, having the following composition and operating conditions.

Copper sulfate	0.04 M
Rochelle salt	0.1 M
Caustic soda	to pH 12.5
Para-formaldehyde	0.3~0.5 M
Thiourea	0.05~0.2 mg/l
Temperature	20~25°C
Agitation	Agitation in the air-saturated state

1. ま え が き

実用的な化学銅メッキ液については、いろいろな化合物の添加が試みられている。これらの添加剤の目的は、主として溶液の安定度を高め、寿命をのばすことである。同時に、これらの添加剤を加えたときには、一般に化学銅メッキの析出速度に顕著な影響を与えることが知られている。

これまで、化学銅メッキに比較して研究の進んでいる化学ニッケルメッキに対しても、種々の添加剤が試みられているが、個々の添加剤の作用機構については、決定的な説明はなされていない。その点で、本研究で採用している電極反応論的手法を、これらの添加剤の作用機構を解明するための手段として使用すれば、添加剤の効果は $E-I$ 曲線の挙動に反映されることになり、きわめて

有用と思われる。

著者は、予備実験の過程で多種類の添加剤を試みたが、本報では、これらの中から代表例として3種類（チオ尿素、ヘキサミン、EDTA）を選び、それぞれの効果を電極反応論的に観察した結果を報告する。また最後に、これまでの実験事実を総合して、実用的化学銅メッキ液を試作したので、これについて簡単に述べる。

2. 実験方法

実験に用いた測定装置、測定方法などについては、すでに既報^{1)~3)}にくわしく述べてあるので省略する。溶液中のホルムアルデヒドの供給源としては、2報以下と同様にパラホルムアルデヒドを使用した。測定温度、緩衝剤などについても前報 2-1 に準ずる。

3. 実験結果および考察

3-1 チオ尿素

チオ尿素は、金属の腐食抑制剤⁴⁾として用いられ、ま

† 化学銅メッキの電気化学的研究（第4報）

* 関東学院事業部（神奈川県横浜市金沢区六浦町）
Kanto Gakuin Jigyobu

た硫酸銅メッキをはじめ、多くのメッキ液に光沢剤として加えられることが多い。また、化学ニッケルメッキ液中に微量のチオ尿素を添加すると、安定化作用をもたらす、溶液の分解を防ぐと報告もされている⁵⁾。

これらの例に代表される電気化学反応に対するチオ尿素の顕著な影響

は、おそらくこの物質のもつ大きな吸着能に原因し、化学銅メッキの反応に対しても何らかの効果が予想される。

いま、典型的な化学銅メッキ液中に 0.1 mg/l の単位でチオ尿素を添加すると、溶液の安定度は著しく改善され、寿命は長くなる。この場合、析出速度についてはめだつた影響は認められない。化学銅メッキ液の安定度の問題については、前報⁶⁾において論じてある。

つぎに、添加量を10倍にして 1 mg/l の単位でチオ尿素を加えると、溶液の安定度はさらに改善され、常温での分解の恐れはほとんどなくなるが、メッキ速度は明らかにおそくなる。さらに 10 mg/l の添加量では、反応は開始しなくなるか、あるいはいったんは析出しても間もなく赤カッ色の皮膜を生じて析出反応は停止する。

重量法によって、化学銅メッキの析出速度とチオ尿素の添加量の関係を求めると、第1図のようになった。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, pH 12.5, 25°C

第1図 析出速度に及ぼすチオ尿素の影響

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, CH_2O 0.3 M, pH 13.0, 25°C

第2図 外部分極曲線に及ぼすチオ尿素 (mg/l) の影響

CH_2O 0.3 M, pH 13.0, 25°C , 銅電極

第3図 ホルムアルデヒドのアノード分極特性に及ぼすチオ尿素 (mg/l) の影響

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, pH 13.0, 25°C , 銅電極

第4図 銅-酒石酸錯イオンのカソード分極特性に及ぼすチオ尿素の影響

また第1図に見られるようなチオ尿素の顕著な影響を外部分極曲線に求めてみると、第2図がえられた。なお、第1図と第2図では、データを求めたときの溶液の pH 値に 0.5 の差があるが、相対的な関係には影響ないと思われる。

第2図において、無添加の場合に相当する曲線 0 に比較して、チオ尿素の添加によりアノード電流は著しく減少し、混成電位は添加量の増大にともない正電位側に移動する。これは明らかに、チオ尿素の効果がアノード型であることを意味する。

第2図において、カソード電流の変動は比較的少なく、添加量とカソード電流の間には一律の関係はない。すなわち、第1図に明らかにされたチオ尿素の減速効果は、局部アノード反応としてのホルムアルデヒドのアノード酸化反応に対する毒作用として説明される。またこの毒作用は、チオ尿素あるいはその分解により生じた硫化物の Cu 表面への吸着に帰着される。

第2図において、チオ尿素を添加したときの外部分極曲線のアノード電流部分が、二つの波を重ねたかたちに観察されるが、同一 pH のホルムアルデヒド溶液について、同様にチオ尿素を添加したときの Cu 電極のアノード分極特性を求めると第3図がえられ、この場合には二つの波が分離して現われる。

すなわち、ホルムアルデヒドの酸化電流が遮断される電位と、 Cu_2O の溶解電流の立上りの間の電位に、チオ尿素の添加量に比例した鋭いピークが現われる。このピーク電流が、チオ尿素の添加量に大きく依存することから、これはチオ尿素（あるいはその分解によって生じた硫化物）と Cu 電極表面との間に起こる何らかの皮膜生成反応（たとえば CuS ）と思われるが、その詳細については未検討である。

第3図において、ホルムアルデヒドの酸化電流がチオ

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, pH 12.5, 25°C

第5図 析出速度に及ぼすヘキサミンの影響

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, CH_2O 0.3 M, pH 13.0, 25°C

第6図 外部分極曲線に及ぼすヘキサミン (M/l) の影響

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M, $\text{KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, pH 13.0, 25°C, 銅電極

第7図 銅-酒石酸錯イオンのカソード分極特性に及ぼすヘキサミン (M/l) の影響

尿素の存在によって著しく抑制される事実は、第2図の外部分極曲線の挙動を裏付けるものである。別に、局部カソード反応としてのアルカリ性銅錯イオン溶液のカソード分極特性とチオ尿素添加量との関係を第4図に示した。同図では、曲線の立上り部分でのカソード分極は、むしろチオ尿素的の添加により減少する傾向を示すが、全体的にはそれほど大きな変動は認められず、これは第2図の外部分極曲線において、アノード電流部分に比べてカソード電流部分の変動の少ない事実を説明している。

さきに Brenner ら⁹⁾は、化学ニッケルメッキにおけるチオ尿素的の効果を、自然電極電位の測定により説明しようと試みたが成功しなかった。彼らは、化学ニッケルメッキ液中にチオ尿素を加えたとき、0.5 mg/l では反応が促進され、1.5 mg/l では反応が停止する事実を認めた。すなわち、析出速度とチオ尿素添加量との間に極大のある曲線関係をえた。自然電極電位の測定の結果、チオ尿素的の添加により電位はいくぶん正電位側に移動することを認めたが、これによってチオ尿素的の作用機構を説明するにはいたらなかった。Brenner らの実験では、ちょうど第2図の電流ゼロ線に沿った1次元の観測を行っていたことになる。

以上は、主としてチオ尿素的の減速効果に関する説明であったが、同時に観察される安定剤としての効果については、化学ニッケルメッキにおける Gutzeit⁵⁾の説明がそのまま適用されると思われる。

Gutzeit は、化学ニッケルメッキ液にチオ尿素を加えたときの安定化効果は、チオ尿素的の分解によって生じた HS^- イオンが、溶液中に生成したコロイド状の懸濁質(分解反応から生じた金属ニッケルの微粒子)に幾何学的理由から選択的に吸着し、懸濁質を不活性にしてしま

うためであると説明している。この場合、抑制剤としての HS^- の吸着密度は、触媒体の曲率に直接関係するから、小さな粒子の表面はより速く、より完全に被覆されると説明される。そのため、被メッキ体表面はわずかに析出速度を減じるだけである。しかし、このような抑制剤が過剰に存在すれば、被メッキ体表面の反応も停止してしまう。

なお、このほかに化学銅メッキ液の安定剤としての効果が、予備実験により実証されているチオシアン塩、メルカプトベンゾチアゾール (MBT) など、チオ尿素と同様に吸着作用によるアノード型の抑制剤に属することは注目に値する。

最近長浦ら⁷⁾は、ホルムアルデヒドのアノード酸化反応に対する種々の陰イオン効果について、同様な $E-I$ 曲線による解析を行ない、種々の陰イオン (SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) について Langmir の等温吸着式の定数 b を求め、 SCN^- に対して 10^{10} の大きな値をえたと報告している。また MBT については、小林⁸⁾により腐食抑制剤としての報告がなされている。

3-2 ヘキサミン

著者は予備実験の過程で、化学銅メッキ液中にヘキサミン (Hexa-methylene-tetra-amin) を少量加えることにより、析出反応が顕著に抑制され、同時に溶液の安定度もいくぶん改善されることを見出した。しかし、この場合の安定剤としての効果は、前述したチオ尿素に比べて劣り、あまり期待できない。

チオ尿素の場合に比較して特筆すべき相異点は、添加剤としての効果が広い添加量範囲にわたること、すでに 10^{-3} M/l の濃度でもめだつた減速効果があり、0.1 M/l の濃度でも反応の停止することはない。

重量法で求めた析出速度とヘキサミン添加量との関係

Cu 0.02 M, KNaT·4H₂O 0.1 M
pH 12.0, 25°C, Cu 電極

第8図 銅-酒石酸錯イオン溶液の
カソード分極特性に及ぼす
EDTA の影響

CuSO₄·5H₂O 0.04 M, KNaT·4H₂O
0.1 M, pH 12.5, 25°C

第9図 析出速度に及ぼす
EDTA の影響

CuSO₄·5H₂O 0.04 M, KNaT·4H₂O
0.1 M, CH₃O 0.3 M, pH 12.5, 25°C

第10図 外部分極曲線に及ぼす
EDTA (M/l) の影響

を第5図に示した。同図から、ヘキサミンの減速効果は0.01 M/l 以上の濃度ではそれほど大きく変わらないことが分る。なお、ヘキサミンを添加したときのメッキの色は暗色を呈し、チオ尿素を添加したときに析出面が明るい色を示すのと対照的である。ヘキサミンの効果を外部分極曲線に求めると、第6図の結果がえられた。同図を一見して明らかなように、外部分極曲線に対するヘキサミンの影響はチオ尿素の場合とは対照的で、カソード反応が大きな影響をうけることが分る。すなわち、無添加の場合の曲線Oに比較してヘキサミンの添加量を増していくと、外部分極曲線のカソード電流は減少し、同時に混成電位は負電位側に移動する。

別に、局部カソード反応としての、アルカリ性銅錯イオン溶液のカソード分極特性とヘキサミン添加量の関係を求めて、第7図の結果をえた。この図では、第4図のチオ尿素の場合に比べて、カソード電流がヘキサミンにより著しい影響をうけることが明かであり、第6図での外部分極曲線の挙動を支持する。

ヘキサミンには、鉄合金に対する腐食抑制剤としての用途もあり⁹⁾、この事実から電極反応に対する影響が予想されるが、少なくとも Cu²⁺ イオンに対するキレート剤としての効果は期待できない。たとえば、アルカリ溶液中で Cu²⁺ イオンとヘキサミンをいかなる濃度比で混合させても、可溶性の錯イオンを作らず水酸化銅の沈殿を生じるのみである。この事実からも、また 0.1 g/l (6×10⁻⁴ M) 程度のわずかな濃度でも顕著な効果を与えるという事実からも、局部カソード分極曲線(第7図)および外部分極曲線(第6図)に明らかにされたカソード反応への抑制効果は、ヘキサミンのキレート効果によるものでないといえる。むしろ電極面への共析あるいは消極的な吸着により、カソード反応の活性化分極を高め

ると解釈される。

いずれにしても、前述のチオ尿素の場合とはまったく対照的に、前者の減速効果がアノード型であるのに対して、ヘキサミンの減速効果がカソード反応への抑制作用によって説明される事実は注目値する。しかも、前者に比べて安定剤としての効果がありえないのは、チオ尿素の安定化効果に関する Gutzeit の説を支持するものと思われる。

3-3 EDTA

よく知られているように、EDTA は多くの金属イオンと安定なキレート化合物をつくる。Cu²⁺ イオンとは、安定な 1:1 錯イオンをつくる。その安定度は、酒石酸イオンとの錯イオンに比べて大きいから、アルカリ性銅酒石酸錯イオン溶液に EDTA を加えれば、溶液内の平衡は Cu-EDTA をつくる方向に移動することが予想される。事実、アルカリ性銅酒石酸錯イオン溶液中に EDTA を加えていくと、もとの溶液の青紫色は EDTA 添加量の増大にともなって淡くなり、Cu²⁺ と等 mol 以上では、完全に Cu-EDTA 錯イオンの淡青色に変る。

また、カソード分極曲線について EDTA の影響を調べると第8図の結果となり、明らかに溶液中の Cu²⁺ イオンが EDTA とキレート化合物をつくることによって、カソード電流に大きな変化の現われることが観察される。

したがって、一般的な常識論から判断すると、化学銅メッキ液中に EDTA を加えれば、溶液中の銅錯イオンの安定度を増し、析出反応は抑制されると同時に、分解反応も生じにくくなるはずである。そのため、初期の化学銅メッキ液において、EDTA が安定剤として報告されることが多い。

しかしながら、実際に EDTA を加えたり、あるいは

EDTA を単独の錯化剤とする化学銅メッキ液により化学メッキを行なうと、予想されるような減速効果も安定化効果もなく、析出反応はむしろ促進される。これは、第9図に示した析出速度と、EDTA 添加量の関係に明らかにされている。

EDTA の少量添加によって析出速度は著るしく増大し、溶液中の Cu^{2+} とほぼ等 mol (0.04 M) の添加量で析出速度は最大となり、飽和に達する。飽和時の析出速度は、無添加の場合のはば2倍に及び、析出面は暗色を帯びるのが特徴である。このような EDTA の予想外の促進作用を外部分極曲線によって調べてみると、第10図のようになる。すなわち、EDTA の添加によって、とくにカソード電流の大幅な増大が認められ、同時にアノード反応も励起される傾向が観察される。

外部分極曲線の挙動から、EDTA の促進作用は、とくにカソード反応への励起作用に起因することが明らかにされた。これは、おそらく Cu-EDTA 錯イオンをホルムアルデヒドの共存によって新しく生じた相互作用によるもので、化学ニッケルメッキにおいても、錯化剤あるいはキレート剤の種類によっては、このような“励起作用”の生じる例が多く報告されている。たとえば、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸などを含む化学ニッケルメッキ液中にコハク酸ソーダを加えると、析出速度は 0.1 mil/h から 0.9~1.2 mil/h に増加するといわれる⁵⁾。そしてこの“励起作用”は、heteropoly-acid の生成により、還元剤としての次亜リン酸塩の反応性を高めるためであると説明されている。

なお、著者の行なった予備実験では、トリエタノールアミンを錯化剤として用いるときにも、比較的大きな析出速度が観察されており、一般に Cu^{2+} イオンに対して安定度の高いキレート剤が、必ずしも抑制剤として期待できないことを示している。

3-4 実用的な化学銅メッキ液の試作

これまでの実験により、従来経験的なデータにのみ頼ってきた化学銅メッキの反応について、実用上価値のある多くの知見を与えることができた。したがって、最後にこれまでの実験事実に基づいて、実用的な化学銅メッキ液の試作を行ない、これについて考察することにする。現在の時点において、化学銅メッキは主としてプラスチックなどの不導体上にメッキする際の前処理として、素材表面に電導性の薄膜を与えることを目的としている。この目的に対しては、化学銅メッキによって確保すべき電導膜の厚さは 1μ 以下で十分であるが、実用的には未着部分のない均一な銅メッキが、できるだけ短時間にえられることが望ましい。さらに、実用上の大きな問題点として、溶液の安定度がよく、長時間使用しても自己分解反応を生じないことが要求される。

前報³⁾に述べたように、化学銅メッキ液における自己分解反応とは、つぎのような溶液内反応であり、とくには高温、高濃度の条件で生じやすい。

(1) 式から、 OH^- 濃度は分解反応にもっとも影響を与えようである。実際に、通常の Cu 濃度およびホルムアルデヒド濃度において、pH 13 以上の高アルカリ濃度では、常温でも容易に分解反応が起こるが、pH 13 以下では溶液の安定度は著るしく改善される。

このようにアルカリ濃度をはじめ、溶液内の成分濃度を低くすることは、そのまま安定度の改善につながるが、同時に被メッキ体上での析出反応を抑制するから、理想的には析出反応にあまり影響することなく、安定度を改善するような手段をとることが望ましい。

前報で報告したように、空気カクハンあるいは空気開放下での機械的カクハンは、溶液の安定度を著るしく改善する。また 3-1 にのべたように、微量のチオ尿素を加えることにより、析出反応に大きな影響を与えることなく、溶液の寿命をのばすことが可能である。

以上に述べた溶液の安定度に関する知識と、前報³⁾での析出速度と基本条件の関係に関する知識を総合して、つぎのような溶液組成および操作条件の化学銅メッキ液を試作した。

硫酸銅	0.04 M
ロッセル塩	0.1 M
カセイソーダ	pH 12.5
パラホルムアルデヒド	0.3~0.5 M
チオ尿素	0.05~0.2 mg/l
温度	20~25°C
カクハン	空気カクハン

この溶液によれば、不導体上の電気メッキのための前処理として約 10 min 間で十分な厚さ ($0.2\sim0.3\mu$) のメッキ膜がえられる。この溶液の安定度はきわめてよく、空気カクハンを行ない、上記の液組成を補給により保てば、使用中の自己分解は完全に防ぐことができる。

溶液を長時間カクハンを止めて保存する場合には、いったん pH を 11 近くまで下げれば、保存中の自己分解あるいは容器壁への Cu 核の析出を防ぐことができ、再使用の際には、そのままアルカリを加え、pH を上げて使用すればよい。なお、カクハンすると析出反応はいくぶんおそくなるから、品物を入れてから初めの 1~2 min 間は静止状態でメッキすることが望ましい。

炭酸塩を緩衝剤として使用する例が多く報告されているが、上の溶液に炭酸塩を加えても格別の利点は認められず、いたずらに多成分にすることは管理上好ましくな

い。チオ尿素は安定剤として加えられ、主としてメッキ面への吸着により消耗するが、その管理には必ずしも分析の必要はなく、メッキ面の色調により管理することができる。

なお、一般の化学銅メッキ液とは異なり、この溶液では、溶液中のホルムアルデヒドの供給源としてパラホルムアルデヒドを採用している。これは、一般に市販のホルマリン (37% 水溶液) には、重合防止剤として特種な安定剤または不純物が含まれる可能性があり、これが微量の毒物質に敏感なホルムアルデヒドの触媒反応に毒作用を与える恐れがあるためである。

このほか、化学銅メッキを不導体上に厚めにメッキすると、おそらく水素の吸蔵に起因するフクレを生じることがしばしば経験されるが、これは非イオン系の界面活性剤の使用により抑制される。

4. 結 論

化学銅メッキの反応に及ぼす添加剤の影響について、主として外部分極曲線を手段として考察した。

安定剤として効果のあるチオ尿素の減速作用は、メッキ面へのチオ尿素 (あるいは HS^-) の吸着により、局部アノード反応としてのホルムアルデヒドの酸化反応に毒作用を与えるためであることが明らかにされた。また、チオ尿素の安定剤としての効果は、分解反応によって生じる微粒子上への HS^- の選択吸着によるといいう Gutzeit の説明が適用される。

ヘキサミンの著しい減速効果は、カソード反応が抑制されるためであり、EDTA を加えたときの予想外の促進作用は、Cu-EDTA 錯イオンとホルムアルデヒドの共存によって生じる励起現象によって説明される。

最後に、これまでの実験事実を総合して、実用的な化学銅メッキ液を試作したので、これについて説明した。

本研究に際し、多大の便宜を与えられた横浜国立大学教授 友成忠雄教授、関東学院大学 中村 実教授に感謝し、直接の御指導をおおいだ横浜国立大学高橋正雄助教授に深謝の意を表します。 (1966. 1. 7 受理)

(昭和 40 年 9 月 15 日 第 11 回化学系学協会連合講演大会にて発表、於東京)

文 献

- (1) 斎藤 昶, 本誌, 16, No. 7 (1965)
- (2) 斎藤 昶, 本誌, 17, No. 1 (1966)
- (3) 斎藤 昶, 本誌, 投稿中
- (4) E. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals", p. 466, Edward Arnold (1960)
- (5) G. Gutzeit, "Symposium on Electroless Nickel Plating", p. 3, ASTM (1959)
- (6) A. Brenner and C. H. De Minjer, Plating, 46, 1297 (1957)
- (7) 佐々木和夫, 長浦茂夫, "第 6 回電池討論会講演要旨集" p. 83 (1965)
- (8) 小林 喬, "第 10 回腐食防食討論会予稿集", p. 175 (1963)
- (9) G. D. Chamberlin, U.S.P. 1,719,618 (1929)

次 号 (17 巻 8 号) 予 告 //

<研 究>

コバルトの無電解メッキ (第 1 報)

析出速度について.....鷹 野 修 (姫路工大)
石 橋 知 (〃)

中性食塩水中における銅、ニッケルの腐食挙動.....桑 義 彦 (阪 府 大)
芦 田 正 安 (〃)
石 西 清 輝 (〃)

金属粉末による鋼板の被覆 (第 1 報)

チタン被覆について.....下 瀬 高 明 (神戸製鋼)
森 憲 二 (〃)
井 上 公 雄 (〃)

酸性硫酸スズメッキ浴中のクレゾールスルホン酸の

光電比色法による定量分析.....土 肥 信 康 (兵庫県工奨)

<技術解説>

防錆を目的とした金属溶射 (II)長 坂 秀 雄 (茨 城 大)

<講 演>

金属表面の構造.....吉 岡 正 三 (阪 府 大)