エチレンジアミン浴よりの銅メッキ

乾 忠孝*・細川邦典*・尾崎邦夫*

Electrodeposition of Copper from Ethylene-diamine Bath

Tadayoshi INUI*, Kunisuke HOSOKAWA* and Kunio OZAKI*

Investigations were made on the formation of chelate by the reaction between cupric ion and ethylene diamine (En), and the effect of pH on the structure of chelates.

The following results were obtained.

1) The chelate compound $(\text{CuEn})^{2+}$ was formed by the reaction between En and cupric ion in the pH range of 3.5~5.5 and the compound $(\text{CuEn}_2)^{2+}$ was formed in the range of above 6.0. However, in the range of 5.5~6.0, the both complex ions, $(\text{CuEn})^{2+}$ and $(\text{CuEn}_2)^{2+}$, were formed.

2) Bright deposit of copper was obtained on steel with good adhesion from $(\text{CuEn}_2)^{2+}$ chelate solution.

The optimum condition of the electrolysis was as follows.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75~125 g/l	pH	6.5~8.7
En	40~65 g/l	Temperature	10~50°C
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 g/l	Cathodic current density.....	1.5~2.5amp./dm ²
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 g/l		

The current efficiency under the above condition was above 95%.

1. 緒 言

シアン錯塩浴に代わる無毒性メッキ浴が最近とりあげられているが、アミン銅錯塩浴もその一つである。とくにエチレンジアミン（以下 En と略記）は安価で、アンモニアに比べて揮発性が小さく、各種メッキ金属と安定なキレート形成して良好なメッキ浴をつくることのできる。これらのうち亜鉛、ニッケルについては先に報告したので、^{1),2)} 今回は銅についてその検討を試みた。En を用いた銅メッキについては N.V. Osetrova³⁾ や N.V. Gudim⁴⁾ らのソ連における研究があるが、電解に適した pH 範囲、電流密度など不明確な点が多い。したがって、まず各 pH 領域で存在するキレートの形を決定し、電解に適した pH 範囲、電流密度を広く調べ、En の効果を検討したので、ここに報告する。

2. 実 験

2-1 銅-En キレートの構造 および安定度について
水溶液中において Cu^{2+} と En とからなるキレートの組成および安定度については、J. Bjerrum⁵⁾ らの研究

で、 $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ の組成のカチオンを生成し、 $\log k_1 = 10.72$, $\log k_2 = 9.31$ (ただし、 $\log k_1$, $\log k_2$ は第 1 段および第 2 段の生成定数) であると報告されている。また、固体および水溶液中において $[\text{CuEn}_3]^{2+}$ の生成もあるが、これは容易に $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ と En に解離するという報告もある^{6),7)}。すなわち、その構造式は

で、 $[\text{CuEn}_3]^{2+}$ においては、第 3 番目の En が 1 つのアミノ基で Cu 原子に配位しているため、その結合が弱く容易に解離するといわれている。さらに低 pH 域では $[\text{CuEn}]^{2+}$ の生成も当然あると考えられる。したがってメッキに大きな影響をおよぼす pH の変化によって、錯イオンの形がどのように変わるか確認するため、光度計法による測定を行なった。測定は、島津-ボッシュロムスベクトロニック 20 で行ない、銅化合物としては硫酸銅、En は無水 En を用い、pH 調整は硫酸で行なった。試

* 九州工業大学（北九州市戸畑区仙水町）

The Kyushu Institute of Technology

Cu²⁺=0.005mol/lC_{En}:Cu²⁺ ● 2:1 △ 1:1 □ 1:2 ○ 0:1

第1図 吸収曲線 A

全溶質濃度 0.01mol/l

X=C_{En}/(C_{En}+Cu²⁺) Y=(全吸光度)-(Cu²⁺の吸光度)

第2図 連続変化法 A

薬はすべて特級試薬をそのまま用いた。硫酸銅に対していろいろな割合で En を配合して調製した溶液の吸収曲線は第1図の通りで、配合比 1*¹ の溶液では 660 mμ、配合比 2 の溶液では 550 mμ に顕著な吸収極大がみられる。この2つの波長で Job の連続変化法を試みた結果は第2図の通りで、明らかに 660 mμ の吸収極大は [CuEn]²⁺ によるものであり、550 mμ の吸収極大は [CuEn₂]²⁺ によるものであることがわかる。

硫酸銅に対して En を過剰に配合した溶液の色は pH 3.5 までは淡青色、pH 3.5 以上では濃青色、さらに pH 6.5 以上ではすみれ色を呈する。そこで、配合比 3, pH 3.5, 5.2, 9.0 の各溶液で吸収曲線をとってみると、第3図のように、第1図 とほぼ同じような形となり、pH 3.5 の溶液ではキレートが生成せず、pH 5.2 の溶液では [CuEn]²⁺ が、pH 9.0 では [CuEn₂]²⁺ が生成していることがうかがわれる。

つぎに配合比 3 の溶液で pH を変えた場合の吸収をみた結果は第4図の通りで、波長 660 mμ では pH 3.5 を超えると次第に吸収が増加し、pH 5.1 で極大に達して再び減少し、pH 6.0 以上では一定値に達する。波長 550

Cu²⁺=0.005mol/lC_{En}:Cu²⁺=3:1□ Cu²⁺ のみ

第3図 吸収曲線 B

C_{En}:Cu²⁺=3:1, Cu²⁺=0.004mol/l

第4図 吸収曲線 C (吸光度におよぼす pH の影響)

mμ では、吸収は pH 4.0 以上で増加をはじめ、pH 6.0 以上で一定値に達する。この結果は、pH 上昇によってまず、[CuEn]²⁺ が生成し、pH 5.0~6.0 で [CuEn]²⁺ から [CuEn₂]²⁺ への移行があり、pH 6.0 以上で [CuEn₂]²⁺ が安定になることを表わしている。この結果をさらに詳細に確認するため、pH 5.0, 5.5, 7.5, 10.5 で連続変化法を行なってみると第5図 ((1)~(4)) のようになり、pH 5.0 では [CuEn]²⁺、pH 5.5 では [CuEn]²⁺ と [CuEn₂]²⁺、pH 7.5 および 10.5 では [CuEn₂]²⁺ が存在し、pH 10.5 でも [CuEn₃]²⁺ は確認されなかった。

以上の結果から、結局、pH 変化によって、銅—En キレートは第1表 のように変わることがわかった。

上の結果は pH 5.5 では、[CuEn₂]²⁺ キレートがほぼ完全に生成するという G.A. Carlson らの pH 滴定による結果⁷⁾ と一致している。

2-2 分極曲線

キレートの溶解度および予備実験の結果から、En の配合比を 2 以上にした、全銅イオン濃度 0.4 mol/l 前後の溶液がメッキに適することがわかったので、CuSO₄・5H₂O 100 g/l (0.40 mol), En 50 g/l (0.83 mol) の溶液について pH を変えたもの、酸性硫酸銅電解液およびアルカリシアン電解液の分極曲線を、それぞれ定電位法に

*¹ 配合比はすべて全銅 mol 濃度に対する全 En mol 濃度の割合すなわち C_{En}/C_{Cu²⁺} の値で表わす。

全溶質濃度 0.01mol/l

 $X = C_{En} / (C_{En} + C_{Cu^{2+}})$ Y=全吸光度-Cu²⁺の吸光度

□ 波長 660mμ

○ 波長 550mμ

第5図 連続変化法 B

より測定した。測定は、自動加電圧装置付島津ポテンシオスタット PSI型、横河 X-Y レコーダ PRO 12型を用いて、陽極、陰極ともバフ研磨した電解銅板で行なった。結果は第6図の通りで、銅-En 電解液では pH の上昇とともに分極が増すが、pH 11.6 でも、アルカリシアン電解液に比べると分極の度合いは小さい。

著者らがさきに行なった亜鉛-En電解液の研究¹⁾では塩化物電解液を用いた方が溶解度が大きく、良好な亜鉛電着物が得られたので、塩化銅を用い、塩酸で pH 調整を行なった銅-En 電解液について、硫酸銅を用いた場合と同じように分極曲線をとってみた。結果は第7図の通りで、第6図 とほぼ同様の傾向を示すが、pH 6.0~8.5、電流密度 2 A/dm²における析出電位が、塩化物電解液においては、およそ 540~620 mV であるのに対し、硫酸塩電解液においては 780~850 mV とかなり大である。しかしながら、光度計法による結果(第1表)

電位走査速度 100mV/min

- (1) 酸性硫酸銅浴 (CuSO₄·5H₂O 200g/l, H₂SO₄ 50g/l)
 (2) CuSO₄·5H₂O 100g/l (3)~(8) Cu-En浴 (CuSO₄·5H₂O 100g/l, En 50g/l, Na₂SO₄·10H₂O 50g/l, (NH₄)₂SO₄ 50g/l)
 (3) pH=3.0 (4) pH=4.0 (5) pH=6.0 (6) pH=8.5 (7) pH=9.5 (8) pH=11.6 (9) アルカリシアン浴 (CuCN 65g/l, NaCN 80g/l)

第6図 分極曲線A (銅塩として硫酸銅を用いた場合)

第1表 pH 変化による銅-En キレートの構造変化

pH	3.5 以下	3.5~5.0	5.0~6.0	6.0 以上
キレート組成	キレートは生成せず	[CuEn] ²⁺	[CuEn] ²⁺ + [CuEn ₂] ²⁺	[CuEn ₂] ²⁺

第7図 分極曲線 (銅塩として塩化銅を用いた場合)

(1) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70g/l, (2)~(7) Cu-En浴 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70 g/l, En 50 g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50g/l) (2) pH=0.4 (3) pH=3.3 (4) pH=4.5 (5) pH=6.0 (6) pH=8.5 (7) pH=11.9

第8図 電流効率におよぼす pH および電流密度の影響

および塩化銅を用いて吸収を測定した H. B. Jonassen ら⁸⁾の結果からみて、pH 6.0~8.5 におけるキレートは、用いる銅塩のアニオンの種類に関係なく、両者とも $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ であるので、キレートよりの銅析出に際して大きな過電圧を必要とすることは、このキレートが安定であることを示している。

2-3 電解液の作成および最良メッキ条件の検討

硫酸銅に En を mol 比で2倍以上加えた溶液では、平衡電位、析出電位とも負方向に移り、この溶液に鉄を浸セキしても鉄と銅との置換反応が起こらず、銅上に良好なる銅メッキが得られる。予備実験の結果では pH7.0 前後の電解液で、軟鋼上に良好な銅メッキが得られた。しかし、この pH 付近では導電率が小さく、その上、銅析出時に水素の同時発生があれば、電極近傍の pH 変化が考えられるので、電導塩および緩衝剤として硫酸ナトリウムおよび硫酸アンモニウムを加えた。これらを加えた場合の pH および導電率の変化は第2表の通りである。

組成 D の溶液について、pH、電流密度を変え、析出物の光沢、密着性、電流効率におよぼす影響を調べた。電解はすべて、300ml ビーカーを用いて液量 250ml で行ない、光沢は肉眼、密着性はメッキ試片を 90° 折り曲げ、ハク離しないものを良とした。メッキ試片は 20mm × 50mm に切断した厚サ 1mm の軟鋼板を 500番 エメリー紙で研磨したものをアルカリ脱脂して用い、陽極には純度 99.99% の電解銅を用いた。pH 調整は硫酸および水酸化ナトリウムで行ない、電流効率の測定は銀電量計を用い、重量法で行なった。なお、均一電着性をハセル試験でみた。

2-3-1 pH および電流密度の影響

pH 3.5 以下の溶液の電解は、酸性硫酸銅溶液の電解とはほとんど変わらず、置換反応による銅析出もあって、軟鋼上に良好な銅メッキは得られなかった。また、pH9.5 以上の場合も、密着性および光沢が悪くなった。よって電流効率は pH 4.0~9.2 の範囲で調べた。電流密度および pH が電流効率におよぼす影響は第8図の通りで

第2表 添加剤の導電率におよぼす影響 (25°C)

組 成	A	B	C	D
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100g/l	A+En 50 g/l	B+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50g/l	C+ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50g/l
pH	3.8	11.4	9.5	9.5
導電率 (mho/cm)	1.4×10^{-2}	3.2×10^{-2}	5.5×10^{-2}	6.7×10^{-2}

PH=7.0

PH=9.0

← 高電流密度 低電流密度 →

□ 光沢 □ 半光沢 ▨ 無光沢

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 g/l, En 50g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50g/l,
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50g/l, 電流 2A, 温度 25°C, 10min 間

第9図 ハルセル試験A (pHの影響)

ある。pH が低い場合は電流密度を大きくすると、水素発生があって電流効率は著しく悪くなる。pH 6.5~8.7の溶液からの析出物が光沢、密着性とも良好であった。pH 7.0 と pH 9.0 におけるハルセル試験結果は 第9図の通りで、pH 8.7 を越えると光沢メッキの得られる電流密度範囲がせまくなる。

2-3-2 En 配合比, 温度, 硫酸銅濃度の影響

温度 25°C および 5°C において、硫酸銅濃度を 100g/l と一定にして、En の配合比を増加させた場合の陰極効率および陽極効率は 第3表 のとおりで、En の配合比および温度の変化によって電流効率はほとんど影響を受けない。しかし、5°C においては En 配合比 2.5 までは、陽極に青色の結晶性付着物を生じ、陽極溶解は部分的にしか起こらなかった。10°C 以上では En 配合比 2 でも陽極に付着物は生成せず、10~50°C の間では、温度はメッキにほとんど影響をおよぼさなかった。50°C を超えるとメッキの光沢が悪くなった。En 配合比は 3 以上にすると 5°C でも電解時の陽極付着物はなくなるが、第10図からわかるとおり、配合比増加とともに光沢メッキが得られる電流密度範囲が狭くなる。したがって経済的な面も考慮するとき、En の配合比は 2 をやや越える程度とし、温度を 10~50°C にして電解すればよいこ

配合比 2

配合比 3

配合比 4

配合比 5

← 高電流密度 低電流密度 →

第9図の組成でEnの濃度だけを変化させたもの
 pH=8.0, 電流 2A, 温度 25°C, 10min 間

第10図 ハルセル試験B (配合比の影響)

とになる。

En 配合比を 2 とした場合の硫酸銅濃度は 0.3 mol/l 以下にすると、適正電流密度が小さくなり、0.5 mol/l 以上では、夜間冷却されると結晶性の沈殿を生じるので、硫酸銅濃度は 0.3~0.5 mol/l が適当である。

3. 考 察

硫酸銅に En を加えると平衡電位、析出電位とも負方向にずれるが、良好な銅メッキが得られる電流密度 1.5~2.5 A/dm² では分極が数 100 mV に達する。とくに pH の増加とともに分極の増加 (第6図参照) する原因について N.V. Osetrova は、En の電極面への吸着が pH の上昇とともに増加するため、また塩素イオンが存在すると、En の強い吸着を妨げ、銅析出に対して触媒的に作用するため分極が小さく、2.6 A/dm² で 75 mV であると述べている⁹⁾。確かに塩化銅を用いた方が分極は小さいが (第6図と第7図比較参照) 100 mV 以下にはならなかった。いずれにしても、[CuEn]²⁺ キレートからの銅析出に際しては二重層通過過程に大きな抵抗が

第3表 En 配合比および温度の電流効率におよぼす影響

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50 g/l pH8.0,
 陰極電流密度 2A/dm², 陰極面積: 陽極面積=1:2

温度(℃)	En 配合比(mol比)		2	2.5	3	4	5
	電流効率(%)						
25	陰	極	96.6	94.3	95.7	95.9	96.4
	陽	極	102.1	102.5	102.7	101.3	105.1
5	陰	極	94.1	95.4	95.1	91.5	91.4
	陽	極	103.0	100.1	100.9	96.1	103.0

あることがうかがわれる。

H.A. Laitinen らも、水銀電極上への析出に際して、アンモニア、ピリジン、チオシアンあるいは塩素の2価の銅錯イオンは、まず1価の銅錯イオンとなって還元されるのに対して、 $[\text{CuEn}]^{2+}$ キレートは安定で、直接還元されることを示している¹⁰⁾。著者らも定電位法によって放電イオン種の決定を行ない、析出機構を検討したが、詳細は別の機会に報告する。

また文献では陽極の不働態化が述べられているが⁹⁾、本実験では10°C以下の低温でない限り、陽極に付着物が生成することなく、25°Cで5A/dm²以下では著しい不働態化は観察されなかった。

硫酸ナトリウムおよび硫酸アンモニウムはとくに加えずとも良好なメッキが得られたが、硫酸アンモニウムを含まない電解液は、長期間使用すると光沢あるメッキが得られなくなった。これは硫酸アンモニウムが緩衝作用をもつためと考えられる。

軟鋼上に得られる銅メッキをEnキレート電解液と、シアン錯塩電解液とと比較してみると、Enキレート電解液は均一電着性の面でやや劣るが、密着性は差がなく、光沢は著しくすぐれている。また電解に際して、カクハンの必要もなく、適正電流密度も大きいので、シアン錯塩浴に代えて実用しうる性能を十分に持っていると考えられる。

4. 結 論

銅イオン(II)とEnとからなるキレートについて、そのpH依存性を調べたところ、pH 3.5~5.5の範囲で、 $[\text{CuEn}]^{2+}$ pH 6.0以上で $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ のキレートを生成し、pH 5.5~6.0ではこの両者が共存することがわかった。

このキレート溶液を用いて軟鋼上に銅メッキを行なった結果、光沢があり、密着性の良好なメッキが得られる条件は次の通りで、

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75~125g/l
En	40~65 〃
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 〃
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 〃
pH	6.5~8.7
温度	10~50°C
陰極電流密度	1.5~2.5A/dm ²

この条件内では、電流効率は95%以上であった。

(1969—2—7 受理)

文 献

- 1) 乾, 細川, 羽島, 本誌, **18**, 430 (1967)
- 2) 乾, 細川, 丹生, 同上, **19**, 83 (1968)
- 3) たとえば, N.V. Osetrova, P.C. Titov, NDVSH, Khimiya i Khim. Tekhnologiya **4**, 782 (1958)
- 4) たとえば N. V. Gudin, Chem. Abst., **61**, 2718 d (1964)
- 5) J. Bjerrum, E.T. Neilson, Acta Chem. Scand., **2**, 307 (1948)
- 6) A. Werner, Z. anorg. Chemie, **21**, 41 (1899)
- 7) G.A. Carlson, J.P. McReynolds, F.H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1334 (1945)
- 8) H. B. Jonassen, T. H. Dexter, ibid, **71**, 1553 (1949)
- 9) N. V. Osetrova, P. C. Titov, Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met., **3**, 154 (1960)
- 10) H. A. Laitinen, E. L. Onstott, J. C. Bailar, Jr., S. Swan, Jr., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1550 (1949)

塗料・プラスチック・ゴムのウェザリングに関する規格資料類集

第2集 (1964~1966) 発行

このたび、本会有機皮膜部会では同部会資料小委員会の編集により「塗料・プラスチック・ゴムのウェザリングに関する規格資料類集」第2集を発行いたしました。

この類集には、有機皮膜材料のウェザリングに関する世界各国の文献・規格・資料について抄録したもので、関係各位にはたいへんお役に立つものと確信しております。なお、発行部数に限りがありますので、入手ご希望の向きは下記様式にて、代金を添えて至急お申し込み下さい。

体 裁 タイプオフセット印刷 (9ポイント)
B5版 約170ページ

頒 価 1部2,000円 (送料共)

発 行 者 金属表面技術協会・有機皮膜部会

申込方法 氏名、送付先を明記の上、代金を添えてお申し込み下さい。

※電話・ハガキなどによる申込はご遠慮下さい。

申 込 先 東京都千代田区神田岩本町2 共同ビル
金属表面技術協会 有機皮膜部会