研 究

銅ストライクのための亜硫酸銅錯体浴

高 橋 教 司*

Striking Bath of Copper Sulfite Complex for Copper Deposition

Kyoji TAKAHASHI

In recent years, the development of non-cyanide baths for electroplating of various metals has been demanded for the purpose of preventing water pollution in our country. However, since no suitable striking baths for copper have been found, cyanide baths have still been employed till now. For the settlement of this problem, many kinds of inorganic and organic copper complexes were examined for the use in the striking bath with respect to the adhesion of deposit film, the price and toxicity of the compound, easy treatment of the waste liquor, etc. As a result, sodium sulfitecuprate was selected among them. Its molecular formula was determined at first, and then, various conditions of electroplating were investigated on a bath containing that compound as the principal component. This striking bath was slightly deficient in stability; but a good copper deposit was formed on the steel surface under considerably low current densities.

1. ま え が き

公害防止のための排水規定に対処するため、近年各種メッキ浴に対して非シアン浴の開発が要望されている。銅メッキ浴としては、シアン浴以外にも、従来、硫酸銅浴をはじめとして、ピロリン酸銅浴やホウフッ化銅浴などが使用されているが、これらはいずれも鉄素地に対して置換があるため、ストライク浴としては不向きであり、完全な非シアン銅メッキを指向するならば、まずストライク浴の開発に重点が置かれなければならない。

上記の浴以外に銅メッキ浴として文献に見られるものには、アミン浴^{1)~3)}、アミノ酸浴⁴⁾あるいはオキシン酸浴⁵⁾などがあげられるが、密着性をはじめとして、得られるメッキ皮膜の諸性状やメッキ条件などに問題があり、なかなか実用には供しにくいようである。なおこれらの浴の中では、アミン浴が銅ストライク浴としてもっとも可能性が高いと考えられるが、銅アミン錯体は概して安定度常数が大きいため、簡単な処理で銅を分離するのが困難であるのに加えて、排水された場合、アミン自体の毒性も問題になってくる。

このような現状にかんがみ、錯化剤自体の毒性が比較的少なく、排水処理もなるべく簡単であり、かつ安価で

あるとの観点から、多くの銅の無機錯化合物および有機キレート化合物について、そのストライク浴としての可能性を調べた。その結果、必ずしもすべての点において完全とはいえないが、亜硫酸銅錯体は安価であり、なによりも密着性の良い皮膜が得られることがわかった。しかしながら亜硫酸銅錯体についてはその構造についての研究もまだ完全に行なわれていないようであるので、まず構造決定を行ない、ついで同錯体を基本組成とした浴につき、銅ストライクとしての各種メッキ条件を検討したので報告する。

2. 実験方法および実験結果

2-1 錯体の構造

硫酸銅や酢酸銅など、2価の可溶性銅塩の溶液に、亜硫酸ナトリウム溶液を順次加えていくと、まず黄カッ色の沈殿を生じ、ついで淡緑色にかわり、やがて沈殿は完全に溶解して無色透明の液となる。これらの現象より、上記の反応は2価の銅イオンが亜硫酸ナトリウムにより還元され、ついで亜硫酸イオンが配位して錯体を形成するものと考えられるが、それを定量的に見るためまず電導度滴定（電導度滴定装置、三田村理研工業製10-310）を試みた。すなわち、1 M-CuSO₄ 2 ml を純水50 ml で希釈し、これを2 M-Na₂SO₃により、20°Cで滴定した。その結果、1.5, 2.5, 4.5, 7.5, 11.5, 14.5, 18.5,

* 製品科学研究所（東京都大田区下丸子 4-21-2）

Industrial Products Institute

図1 亜硫酸銅錯体のポーログラフによる可逆性試験結果

22.5 ml などの多くの滴定点に比電導度変化の屈曲が見られたが、それらのうち滴定によって生じた沈殿が、完全に溶解する点は 4.5 ml であった。

予備的実験として行なった本電導度滴定からもある程度錯体の構造は推定しうるが、より確実な決定をするため、つぎにポーログラフ分析を行なった。

一般に金属錯イオン $MXp^{(n-pb)+}$ が滴下水銀電極表面においてアマルガム状態 $M(Hg)$ にまで還元するとき、

なる式が考えられる。ただし、反応式中 n は錯体形成金属イオンの電荷、 p は錯体形成物質 X^{-b} の配位数、 b は錯体形成物質の電荷を示す。ここで反応が可逆的であるためには、25°C で

$$E_{d.e.} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \dots\dots(2)$$

が成立しなければならない。なおここで、

$E_{d.e.}$: 滴下水銀電極の還元電位

$E_{1/2}$: 半波電位

i_d : 限界拡散電流

を意味する。

したがって実験の第一段階としては、まず(1)式が成立することを確認しなければならない。そこで支持電解質を決定するため予備実験を行なったが、本錯体の場合には、支持電解質決定以前の問題として、銅の半波電位と亜硫酸イオンの分解電位が接近しており、亜硫酸イオンの濃度の銅イオン濃度に対する比が、十分高くない所では分析が可能であった。しかしながら、亜硫酸イオンの濃度比を高くすればするほど銅の半波電位はより卑な方

図2 亜硫酸銅錯イオンの半波電位と亜硫酸イオン濃度との関係

向に移行するため、過剰の割合を相当程度以上大にすることにより、亜硫酸イオンの妨害を消去しえた。また本錯体は亜硫酸イオンを過剰にしたとしても、それをほかの電解質によって大きく希釈するときには、徐々に化学変化を起こす傾向を示したので、支持電解質として過剰の Na_2SO_3 をそのまま用いることにした。

上記の結果に基づき、まず、0.7 M- Na_2SO_3 に 1×10^{-3} M $CuSO_4$ を加えたものにつき、直流ポーログラフ分析計（島津製作所製、ポーログラフ RP-2 型）を用い、感度 $5 \mu A$ 、ダンピング 3、滴下高サ 75 cm、25°C で測定を行なった。それにより得られたポーログラムより $\log i/i_d - i$ を測定し、 $E_{d.e.}$ に対しプロットしたものが図1である。

さらに Lingane²⁾ によれば、錯金属イオンの半波電位と錯体形成物質の濃度との関係は次式で示される。

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = E_c^\circ - E_s^\circ - p \frac{0.0591}{n} \log C_X \dots\dots(3)$$

ここで、

$(E_{1/2})_c$: 錯金属イオンの半波電位

$(E_{1/2})_s$: 単純金属イオンの半波電位

E_c° : 錯金属イオンの標準電位

E_s° : 単純金属イオンの標準電位

C_X : 錯体形成物質の濃度 (M)

ゆえに錯体形成物質の配位数 (p) を見るため、彼が試みた方法に従い、 $CuSO_4$ の濃度は 1×10^{-3} M と一定にし、 Na_2SO_3 の濃度を变化させた錯体の半波電位を測定し、その電位に対し SO_3^{2-} の濃度をプロットしたのが図2である。

2-2 メッキ浴の安定性

亜硫酸銅錯体をメッキ浴として利用する場合、その浴組成はメッキ効果と浴の安定性の両面から判断しなければならないが、メッキ効果については後段で詳細に検討することとし、まず安定性についての検討を行なった。

錯化剤として使用する亜硫酸アルカリ金属塩としては、 Na_2SO_3 がもっとも一般的であるが、この溶解度は 33.4°C で 3.09 M、20°C で 2.08 M、10°C で 1.52 M と比較的小さい。一方、 K_2SO_3 は便覧⁷⁾ によれば、40°C で

6.81M, 20°C で6.74M とナトリウム塩に比べ高い溶解度をもつように記載されているが、現実異なる3つのメーカーより入手したものは、いずれも Na_2SO_3 より小さな溶解度しか示さなかった。したがって、亜硫酸アルカリ金属塩としてはすべて Na_2SO_3 を使用することとし、可溶性2価銅塩としては、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用することとした。

その結果、2価銅塩の違いによる差異は認められなかったが、錯体となったとき、銅塩のモル比が大きいものほど安定性が悪く、放置中に短期間で酸化生成物と思われる緑色の化合物を液表面に生じた。また銅塩のモル比が小さくとも、 Na_2SO_3 が0.5M 程度以下になるとやはり酸化され、液が2価の銅イオンの色と考えられる青色になった。

さらに pH の効果としては、それが約10を越すと前述の緑色生成物を生じやすくなり、また約8.7以下では、電解時に還元銅と思われる赤カッ色の析出物を液中に生じることが認められた。したがって pH としては8.7~10の範囲にあることが望ましいが、そのための緩衝剤としては、ホウ砂またはホウ砂とホウ酸の混合物が効果的であった。

また温度に対しては、常温では安定であるが、40°C 以上になると液色が淡黄色に変化する傾向がみられた。

2-3 好適電流密度範囲

浴組成を種々変化させ、簡単なビーカー試験により、良好な密着性が得られる電流密度範囲を求めた。試験は浴を300ml のビーカーに作り、3×7cm のタフピッチ銅板2枚を陽極とし、3×5cm の軟銅板を簡単な電解脱脂ののち陰極として空気カクハンを行ないながら、20~25°C の室温で、0.5~3mim 電解する方法とした。なお密着性の判定は、前述の浴によるストライク後、硫酸銅メッキもしくはピロリン酸銅メッキを10μ 程度、ついでワット浴によるニッケルメッキを5μ 程度施し、その後、塗料の密着性試験用折曲ゲ試験器を用い、直径8mm の芯軸上で180度折り曲げ、ワレ、ハガレのないも

図3 亜硫酸銅錯体浴の電流効率の一例

のを良好とした。それらの結果を表1に示す。

2-4 電流効率

Na_2SO_3 を165g/l、ホウ砂を16.5g/l と一定にし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のみ、10、20および30g/l と変化させ、20°、30°および40°C での電流効率を測定した。電解は前述の好適電流密度範囲を求めたと同様に行ない、効率は $\text{Cu}^{(I)} \rightarrow \text{Cu}^0$ として陰極の重量増から計算した。その結果の一例を図3に示すが、図からも明かなごとく、一定濃度のとき、浴温が高くなると同一電流密度でも電流効率は上昇する。ただし浴温が高いと好適電流密度範囲の低限界が高電流密度側にシフトし、その範囲はせばまる。また $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の濃度変化に対しては、その濃度が大きであるほど、同一浴温、同一電流密度で大きな電流効率が得られた。

2-5 均一電着性

均一電着性はハーリングセルを用い、距離比1:5で求めた。ただしそのさい、陰極と陽極の面積の比を1:1にすると、好適電流密度範囲などを求めたビーカー試験のときの電流密度まで電流を流しえないので、同比を約1:5とした。なお均一電着性の計算には、2枚の陰極の重量比を求め、それをFieldの式に代入した。その結果は表2のとおりである。

表1 亜硫酸銅錯体浴の組成と好適電流密度範囲

No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
浴組成 g/l										
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	7						10		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			25	20	13.5	6.5	14.5		5	2.5
Na_2SO_3	233	233	165	165	165	165	133	133	100	67
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	16.5	33	33	16.5	16.5	16.5	16.5	20	16.5	33
H_3BO_3				3.5	7	3.5			7	
pH	9.5	9.2	9.15	9.4	9.3	9.1	9.0	9.5	9.1	9.5
好適電流密度範囲 mA/dm²	330 ~ 2000	200 ~ 450	170 ~ 1200	650 ~ 2000	260 ~ 2000	170 ~ 660	830 ~ 2000	600 ~ 2000	230 ~ 430	230 ~ 2000

図4 亜硫酸銅錯体浴の陰分極曲線

2-6 分極特性

亜硫酸銅錯体浴における陰陽両極の特性をみるため、電極として面積比1:1のタフビッチ銅板2枚を用い、ポテンシオスタット(北斗電工製 PS-1000)により、240min/Vの速度で分極測定を行なった。結果の一例を示すと図4および図5のとおりである。図4の陰分極曲線における破線は静止浴、実線は空気カクハン浴でのそれを示すが、静止浴ではわずかしき電流が流れず、実用的な電流密度を得るにはカクハンが必要なことを示している。なお当然ながら銅イオン濃度の増大にともない、陰分極曲線における限界電流密度は上昇したが、分極はやや低下する傾向を示した。また温度の上昇はいずれの濃度の浴においても限界電流密度を上昇せしめた。

図5の陽分極曲線における破線と実線も静止浴と空気カクハン浴の違いを示すものであるが、いずれの場合も低い電位で、いったん活性溶解により上昇した電流密度が徐々に減少し、難溶性の化合物の生成を示唆する不働態化現象を示す。ただし、活性溶解の電流密度はカクハンにより上昇し、また銅イオン濃度の減少によっても上昇する。

2-7 銅の平衡電位と銅の自然電極電位

亜硫酸銅錯体浴として、 Na_2SO_3 濃度を165g/lと一定にし、 CuSO_4 濃度を变化させた場合の25°Cにおける、銅の平衡電位を測定した結果ならびに軟銅の自然電極電位を測定し、それが定常状態になった結果を図6に示す。なお測定は塩橋を用い、通常行なわれる方法に従い、飽和甘コウ電極に対する電位として求めたが、計器としては $10^{11}\Omega$ 以上の高入力インピーダンスを有する電位差計(エレクトロメータ、タケダ理研製 TR-8651)を使用した。

3. 考 察

3-1 錯体の構造

図1のプロットが良好な直線性を示すことは、電極反応が可逆的であることを実証するものであり、さらに最小二乗法により計算した一次回帰式の傾斜は -0.0582V

図5 亜硫酸銅錯体浴の陽分極曲線

となり、(2)式における、 $n=1$ のときの理論値 -0.0591V と良く一致し、亜硫酸銅錯イオンにおける銅が1価であることを示した。また図2における傾斜の実測値は -0.227V であり、上記の結果に基づき $n=1$ とすれば、 $p=4$ であるときの値 -0.236V と良く一致する。したがって、これら一連のポーログラフ分析の結果から、亜硫酸銅錯体の化学式は、 $\text{Na}_7\text{Cu}(\text{SO}_3)_4$ と推定され、 CuSO_4 と Na_2SO_3 の反応式としては次式が導き出される。

表2 亜硫酸銅錯体浴の均一電着性

浴組成	Na_2SO_3	165 g/l	165 g/l	165 g/l
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	20	30
pH	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	16.5	16.5	16.5
	pH	9.6	9.2	9.6
浴温 °C	電流密度 A/dm²	均一電着性 %	均一電着性 %	均一電着性 %
20	0.75	94		
	1.0	103		
	1.5	102	80	
	2.0	100	92	81
	2.5	103	91	83
	3.0		100	87
30	1.5	91		
	2.0	93		
	2.5	96		
	3.0	100	91	
	3.5		87	84
	4.0		100	84
40	2.5	88		
	3.0	105		
	3.5	101		
	4.0			
	4.5		95	90
	5.0		95

図6 亜硫酸銅錯体浴における銅の平衡電位と銅の自然電極電位

この反応式は電導度滴定において、沈殿が完全に溶解する4.5mlの点とも良く一致する。ただし電導度滴定においては、それ以上にもいくつかの屈曲点があり、さらに高次の配位があることを暗示しているが、それらはきわめて弱い結合しかもたないのではないかと想定される。また電導度滴定における、1.5mlおよび2.5mlの点では、 $\text{Na}_7\text{Cu}(\text{SO}_3)_4$ より低次の配位化合物ができていることは十分推察されるわけであり、それらの反応式を表わすためには(4)式をつぎのごとく一般式で表わすのが良いと考えられる。

ただし p は1以上の整数とする。

したがって、電導度滴定の最初の屈曲点は $p=1$ 、第二の屈曲点は $p=2$ となり、それぞれの生成錯体は NaCuSO_3 および $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{SO}_3)_2$ となる。なお初めの錯体については、文献⁹⁾においてその存在はすでに確認されている。

3-2 メッキ浴組成とメッキ条件

本錯体の安定度常数の測定は行なわなかったが、便覧⁹⁾によれば、亜硫酸銅錯体の安定度常数として、 $\beta_2=8.5$ 、 $K_3=0.8$ と記載されており、 β_4 になってもそれほど大きな上昇はないと思われる。かかる安定度常数はシアン銅錯体の $\beta_4=28$ に比べて著しく小さい。この事実は銅の平衡電位からみても容易に理解されることである。したがって、銅の電位が十分卑になり鉄の電位に近づいたとはいえないにもかかわらず、本錯体浴において

鉄電極上への銅の置換は起こらず、密着性の良い電気メッキが得られる。これは図7に示す軟鋼の自然電極電位から判断して、鉄の電位も上昇しており、銅の電位の低下との両現象から、銅と鉄の電位差が小さくなったためと考えられる。

浴の好適電流密度範囲が小さいことは、浴の比電導度が、20°Cにおいて約0.1Vcmと小さいことが大きな原因であるが、そのほかにシアン浴などと異なり、高電流密度領域において、電極表面にカッセ微粉末の金属銅が析出しやすくなることがあげられる。この生成機構については不明であるが、陰分極曲線からも明らかなように、水素過電圧が相当大きいため、荷電を失った水素原子が電極表面に吸着しており、これがなんらかの作用をもたらすものと考えられる。それが証拠には、水素原子の脱着を人為的にうながすため、超音波振動を与えたものではこのような現象は見られなかった。

またピーカー試験においては陰陽両極の面積比がほぼ4:3程度で支障がなかったにもかかわらず、均一電着性を試験するハーリングセルで面積比を1:1にしたとき、所要の電流密度の電流が流れなかった事実は、極間距離が5倍異なるため、平均した電流密度では小さくとも、距離の短い側では陽極が不働態化するに十分な電流密度となるためと思われる。図5に示す陽分極曲線は複雑な形状を示すが、比較的低い過電圧において一つの山が現われ、その後一種の不働態化現象を示す。これはその後再溶解が起こることや、またその表面状態の観察から、酸化膜の生成に基因する不働態化皮膜ではなく、難溶解性の低次の錯体ではないかと考えられる。しかしいずれにせよ、この皮膜が電流の流れを抑制しているわけであり、したがって、陽極面積を陰極面積に比べて大きくとることにより、この点が解消されたと考えてよいであろう。

4. 結 論

以上の実験と考察の結果、つぎのようなことが結論される。

- (1) 可溶性2価銅塩と過剰の亜硫酸ナトリウムは、 $\text{Na}_7\text{Cu}(\text{SO}_3)_4$ なる錯化合物を形成する。
- (2) メッキ浴としては、可溶性2価銅塩0.006~0.13M、亜硫酸アルカリ金属塩0.5~2.1Mの範囲が良いが、亜硫酸アルカリ金属塩に対する可溶性2価銅塩の濃度比が大になると、液表面が酸化されやすくなる。
- (3) メッキ浴のpHは8.7~10の間が良いが、緩衝剤としてはホウ砂またはホウ砂とホウ酸の混合物が有効である。
- (4) 本浴においては、銅の電位が下がるとともに鉄の電位が上昇するため、置換が起こることなくメッキが可

能である。

(5) メッキ浴はカクハンしなければ実用的な電流密度を得られない。また高電流密度領域におけるカッ色微粉末の銅の生成を防ぎ、より高い電流密度を得るには超音波の利用が有効である。

(6) 浴温は常温が望ましいが、 40°C 以上にすることは避けるべきである。

(7) 電流効率は同一電流密度の場合、温度が高いほど良くなるが、均一電着性は逆に悪くなる。

(8) 同一温度において、電流効率は電流密度が低いほど良いが、均一電着性は逆にいくらか低下する。

(9) 形状または取付け法などにより、陰極の各部位と陽極との極間距離に大きな不均衡を生ずるときには、陽極の陰極に対する面積比を大きくすると良い。

(10) ストライク時間は0.5~3min が適当である。

(1973—9—6 受理)

(昭和48年3月, 国立機関技術開発研究事業成果普及発

表会にて発表, 発表場所 大阪, 名古屋)

文 献

- 1) L. Greenspan; Trans. Electrochem. Soc., **78**, 303 (1940)
- 2) 中川融; 本誌, **10**, 372 (1959)
- 3) 乾忠孝, 細川邦典, 尾崎邦夫; 本誌, **20**, 284(1969)
- 4) 乾忠孝, 細川邦典, 金丸信博; 本誌, **20**, 335(1969)
- 5) 細川邦典, 乾忠孝; 本誌, **17**, 138 (1966)
- 6) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane; Polarography, p. 161~167 (1946, Interscience Publishers, Inc.)
- 7) International Critical Tables, vol IV p. 239 (1928, McGraw-Hill Book Co.)
- 8) H. A. Meier, H. Siegert; Z. Anorg. Allgem. Chem., **150**, 126 (1926)
- 9) Stability Constants of Metal-Ion Complexes, p. 230 (1964, London The Chemical Society)

アルミニウムの陽極酸化に対する浴温度の影響†

吉 村 長 蔵*・柳 生 映*

Effects of Bath Temperature on Aluminum Anodizing

Studies on Finishing of Aluminum in Alkaline Media (Part 10)

Chozo YOSHIMURA and Akira YAGYU

The effects of bath temperature on anodized aluminum film formed in alkaline bath was investigated. The baths used for the experiments at various temperatures ($5\sim 50^{\circ}\text{C}$) were as follows: (1) NaOH (0.1 mol), (2) Na_3PO_4 (0.2 mol), (3) Na_2CO_3 (0.1 mol), (4) sodium tartrate ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) (0.1 mol) added to each of the above baths, and (5) $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{F}$ which had previously been reported. The thickness and properties of the films formed were compared with those of the anodized films formed in H_2SO_4 , and the following results were obtained. (A) Effects of temperature on thickness of the film formed: A thicker film was obtained at a lower temperature. It was generally difficult to obtain a thick film by anodizing in a hot bath, because aluminum and its oxide film were easily dissolved in alkaline solution of high temperature. However, a thick film was formed in the above bath. (5) when the current density was higher. (B) Effects of temperature on hardness: A harder film was obtained at a lower temperature. (C) Effects of temperature on corrosion resistance: A film formed at a lower temperature showed a higher corrosion resistance. (D) Effects of temperature on wear resistance: Wear resistance became higher with the lowering of temperature. A film (about 9μ in thickness), which had been formed in $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{F}$ bath and sealed with boiling water, had a wear resistance of higher than 1,000 seconds.

† アルミニウムのアルカリ性浴処理法の研究 (第10報), 前報 (第9報): 本誌, **25**, 145 (1974)

* 近畿大学理工学部 (大阪府東大阪市小若江321) Faculty of Science and Engineering, Kinki University.