

【めっきの添加剤の役割】

めっき浴の構成成分のうち添加剤は、めっきの品質、機能を決定づける役割を持つ。特に多くの電気めっきは、添加剤によって初めて実用的なめっきになる。亜鉛めっき、銅めっき、ニッケルめっき、スズめっきなどでは、光沢、半光沢、つや消しなどの外観ニーズに応じてめっき液組成、特に添加剤がトライ&エラーで工夫・開発され、1960年代以降優れた添加剤が用いられてきた。

めっき添加剤の主な役割は、表面形状制御と皮膜物性制御である。表面形状制御では、添加剤のめっき表面への吸着による反応制御や促進作用、あるいは電気消耗により、めっき表面の平滑化、光沢化あるいは穴埋めなどが可能になる。

皮膜物性制御は、めっきを柔軟性の高い、あるいは電気伝導性に優れた材料などとして用いる場合、あるいは硬さや、応力などを調整する場合などで重要である。これまで、ニッケルめっきにおける硫黄含有量、金などの貴金属めっきにおけるコバルト、ニッケルあるいは鉛などの結晶粒調整剤などのように、皮膜応力、結晶配向性、粒径、硬さ、耐食性などへの影響が、定性的な技術情報として種々報告されている。しかし、その量は膨大であり体系的な説明は容易ではない。

添加剤の表面形状制御作用としてめっきの光沢化、平滑化、穴埋めが重要である。光沢化じゃ、光沢を持たない金属素材が可視光線（400～600nm）の約1/10程度以下になれば光沢を示すことから、表面粗さ40～60nm以下に平滑化することが光沢化であると言える。図2.1.1にnmオーダーのめっき皮膜表面の断面模式図を示す。めっきにより表面粗さが減少するためには、凹部で析出が進み、凸部で析出が抑制される必要がある。すなわち添加剤は凸部で反応を抑制する。あるいは凹部で析出反応・核生成を促進する作用を持つ必要がある。Rashkovらは、ある種の光沢剤成分が凹部での析出反応を促進することを指摘している。

表面形状制御作用にはもう1つの機構がある。これは添加剤の電解拡散消耗によるものでレベリングあるいはミクロスローイングパワーと呼ばれる表面の平滑化作用である。添加剤が低濃度であり、表面に到達するや否や電解消耗される場合、表面への添加剤の供給量が界面の拡散層の厚さによって決まること

によって起こる。すなわち、拡散層が厚い凹部では添加剤の消費量は少なく、逆に拡散層が薄い凸部での消費量が多い。これをめっき析出量の観点から眺めると、凹部では、凸部よりも多くのめっきが析出することになる。

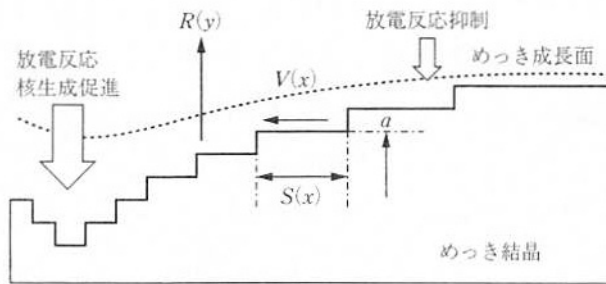


図 2.1.1 めっき結晶凹凸表面の平滑化模式図
 $R(y)$ ：めっき成長方向、 $V(x)$ ：ステップ移動速度

その例として光沢ニッケルめっきの添加剤や、ニッケル-鉄合金めっきの Fe^{3+} などがある。この作用を受ける素地表面の粗さは、添加剤の拡散層厚さに相当する数百 nm から数十 nm オーダーであり、レベリングは液の攪拌による影響を強く受ける。

以上述べたように、光沢化のメカニズムとレベリングのメカニズムは、それが発現するスケールが異なり、数百 nm 以下の領域のメカニズムと μm オーダー以上の領域のメカニズムとに区別される。これ図 2.1.2 に光沢とレベリングの発現サイズを示す。数百 nm 以下の領域の光沢化のメカニズムは、添加剤の促進作用と制御作用の2つの作用により、 μm オーダー以上の領域の平滑化のメカニズムは、主に、添加剤の電解拡散消耗に起因する。

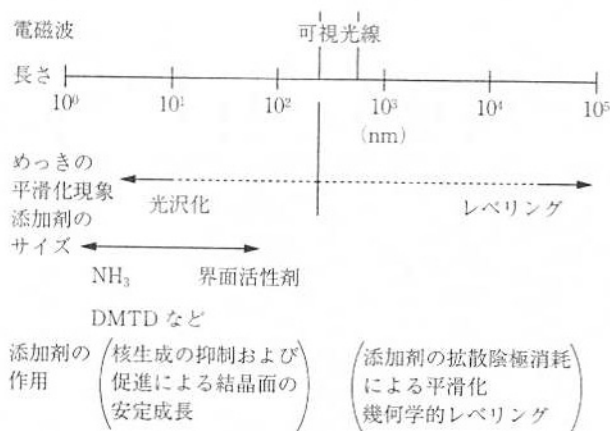


図 2.1.2 光沢とレベリングの発現サイズ

【添加剤の作用機構】

このような役割を果たす添加剤の作用機構について、いくつかの解説あるいは総説がある。作用機構は、基本的には付着物機構と電解拡散消耗機構に分類され、付着物機構は、さらに付着抑制作用、界面錯形成作用（付着促進作用）、および皮膜形成作用の3つに分類さる。これを表 2.1.2 に示す。

表 2.1.2 添加剤作用機構の分類

1. 付着物機構
a. 付着抑制作用 分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。 * サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、JGB、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなど
b. 界面錯形成作用 表面に吸着した微量の錯イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロブリッジを形成、あるいは金属イオンを誘起することにより析出反応を促進する。 * 塩化物イオン、 CN^- 、 SCN^- 、硫黄系化合物（チオ尿素、SPS、DMTD など）、ホウ酸、シュウ酸、マロン酸
c. 皮膜形成作用 界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して、層を形成しめっき反応を抑制する。 * PEG、NPEGE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなど
2. 電解拡散消耗機構 分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解消費し、表面への拡散輸送が律速となることにより、表面形状の凹凸を小さくする。 不飽和アルコール（ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど）、 NO_3^- 、 Fe^{3+} など

付着抑制作用では、分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、JGB、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなどがこれに当たる。

界面錯形成作用では、表面吸着した微量の錯体形成イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロブリッジを形成することにより析出反応を促進する。塩化物イオン、 CN^- 、 SCN^- 、硫黄系化合物（チオ尿素、SPS、DMTD など）、ホウ酸、シュウ酸、マロン酸などがこれに当たると考えられている。

皮膜形成作用では、界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して皮膜を形成し、めっき反応を抑制する。PEG、PEGNPE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどが代表例である。

電解消費機構では、分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解還元され、その反応はそれらの分子あるいはイオンの表面への拡散輸送によって律速され

る。これによりめっきの表面形状の凹凸がちいさくなる。不飽和アルコール（ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど）、NO₃⁻、Fe₃⁺などが代表例である。

表 2.1.3 各種めっき添加剤と作用分類

めっき浴種	添加剤成分	作用機構分類
光沢ニッケルめっき	サッカリン、ナフタレンスルホン酸 Na、ホウ酸など	1a, 1b
	ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど	2
硫酸銅めっき	塩化物イオン、SPS、メルカプトベンゾチアゾールプロパンスルホン酸、JGB など	1a, 1b,
	PEG、POEPOP、ゼラチンなど	1c
ピロリン酸銅めっき	ジ-メルカプトチアジアゾール (DMTD) モノマー、ダイマー、アンモニアなど	1a, 1b
	硝酸 K	2
酸性スズめっき 硫酸浴、フェノールスルホン酸浴、ホウフッ化浴など	クレゾールスルホン酸、β-ナフトール、ジヒドロキシジフェニルスルホン、エトキシ化 α-ナフトールスルホン酸、メトキシベンズアルデヒドなど	1a, 1b
	ポリアルキレンオキシド、ゼラチン、ポリアルキレングリコール、POEPOP 共重合体、ペプトンなど	1c
中性スズめっき ピロリン酸浴、グルコン酸浴	ホルムアルデヒド、P-アニスアルデヒド、メトキシベンズアルデヒドなど	1a
	PEG、PEGNPE など	1c
酸性亜鉛めっき 塩化浴、酸性アンモン浴、硫酸浴	ベンザルアセトン、ベンズアルデヒド、クエン酸、芳香族アルデヒド、ニコチンアミド、コハク酸など	1a, 1b
	PEG、ゼラチン、ポリアルキレンポリアミン・エピクロロヒドリン反応生成物、POEPOP 共重合体、PEGNPE など	1c
アルカリ性亜鉛めっき ジソケート浴、シアン浴	芳香族アルデヒド、複素環アルデヒド、イミダゾール・エピハロヒドリン反応生成物、モノエタノールアミン、チオカルバジドなど	1a, 1b
	ポリアミンスルホン、ポリビニルアルコール、アルキル化ポリアルキレンポリアミン、PEG、ゼラチンなど	1c

種々のめっきに光沢剤などとして添加されている化合物を分類して、表 2.1.3 に示す。その化合物が、どのような機能を持つかを、表の作用機構分類の列に表 2.1.2 に示した記号で示した。ただし、未だ詳細な作用機構が明らかでない場合が多い。

この表から分かるように、実際のめっきの添加剤は複数以上の成分から成り、それらが複合的に作用し、めっき皮膜の物性と表面形状に大きな影響を及ぼす。例えば、ワット浴ベースの光沢ニッケルめっきでは、1 次光沢剤と 2 次光沢剤の 2 種類の成分からなる。1 次光沢剤である硫黄系成分は付着還元されて結晶が微

細化するとともに、硫黄が微量含まれるようになり、2次光沢剤である不飽和アルコール成分は拡散律速下で電解消耗し、表面形状が平滑化する。これに加えて、めっき液成分であるホウ酸がニッケル析出の触媒となりニッケル析出を促進している。ニッケルめっきでは作用機構の分類 1a、1b および 2 の複合作用により光沢ニッケルめっきが得られる。

硫酸銅めっき、スズめっき、亜鉛めっきなどでも添加剤には複数の成分が含まれる。これらのめっきでは、添加剤としてのノニオン系界面活性剤などがめっき表面で皮膜を形成する。硫酸銅めっきでは、塩化物イオンが表面に吸着し、これに銅イオンを補足してプラス電荷を帯びた界面活性剤が静電的に付着すると考えられている。銅めっきではさらにSPSなどの硫黄系添加剤が加えられ、これは Cu^{2+} イオンの配位し、反応促進作用を持つ。硫酸銅めっきの添加剤は、作用機構の分類 1b、および 1c の複合作用により機能している。

いずれのめっきも 2 種類以上の機能を持つ添加剤成分で構成されていることが分かる。

【実用めっきの添加剤作用機構】

具体例として、光沢ニッケルめっきおよび光沢硫酸銅めっきの添加剤の作用機構について紹介する。

(1) ニッケルめっき

光沢ニッケルめっきの添加剤は、サッカリン、ナフタレンジスルホン酸ナトリウムなどの硫黄を含む 1 次光沢剤およびブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなどの 2 次光沢剤と呼ばれる不飽和アルコール類から構成される。この 2 種類の成分が共存して初めて平滑なニッケルめっきが得られる。これらの添加剤は 1930 年代からその開発が始まり、1945 年以降、急速に光沢ニッケルめっきが普及した。その作用機構についても 1960 年代までに詳細な検討が行われている。

2-ブチン-1、4-ジオールなどの 2 次光沢剤は、めっき表面で水素添加反応により還元される。pH3 以下では吸着型水素添加反応によりブランなどまで反応が進むが、pH4~5 では遷移金属配位型水素添加反応により、ブタンジオールでストップする。

2次光沢剤の水添還元反応は可逆的で非常に早い反応であり、消耗速度は、添加剤の表面への拡散速度に依存する。小西らによるワット浴ニッケルめっきにおけるブチンジオール添加濃度と消耗速度の関係を図 2.1.3 に示す。いずれのめっき電流密度での明瞭な直線関係があり、ブチンジオールの消耗速度がそのめっき表面への拡散に依存することが分かる。

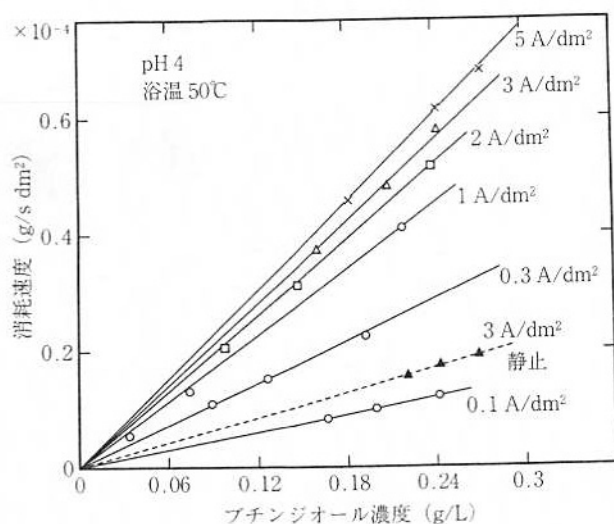
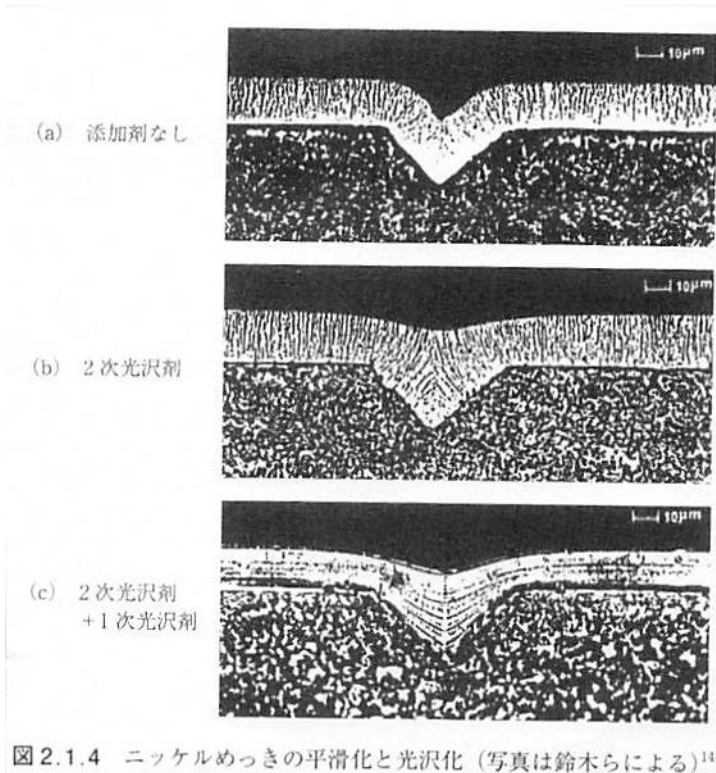


図 2.1.3 2次光沢剤の濃度と消耗速度との関係¹¹⁾

反応式から予想されるように、pH が低いと触媒型水添反応および $-\text{SO}_2$ 基の吸着による NiS 生成が促進される。しかし、いずれの反応も早い反応ではなく、添加剤の消耗速度の添加剤濃度への依存は弱い。この添加剤によりめっき表面は、ほぼ光沢を示す鏡面光沢は得られず、実用的には平滑化作用を持つ 2次光沢剤が添加されて光沢めっきとなる。

ニッケルめっきのレベリング現象と光沢化現象の実例を図 2.1.4 のめっき層断面写真で示す。図 2.1.4(a)の添加剤なしの場合、めっき業面の凹凸形状はそのまま維持され柱状晶のめっきとして成長し、平滑化は容易には進まない（ただし、長期的には凹凸は縮小し、いわゆる幾何学的レベリング現象を起こす）。2次光沢剤を添加した場合（図 2.1.4(b)）では、柱状晶のままめっきは成長するがレベリングが起こっている。2次光沢剤の供給量は拡散層の厚さに依存するため凸部では添加剤の供給量が多く、一方、凹部では少ない。その結果、凹部でのめっき析出量は凸部でのそれよりも多く、めっきが進むと平滑化されることになる。

さらに1次光沢剤が加えられると図2.1.4(c)のようにめっき表面の平滑化とめっき層状成長が観察され、めっき表面が光沢化されている。1次光沢剤によりめっきの縦方向の成長が抑制され、横方向の成長が顕著になることが分かる。

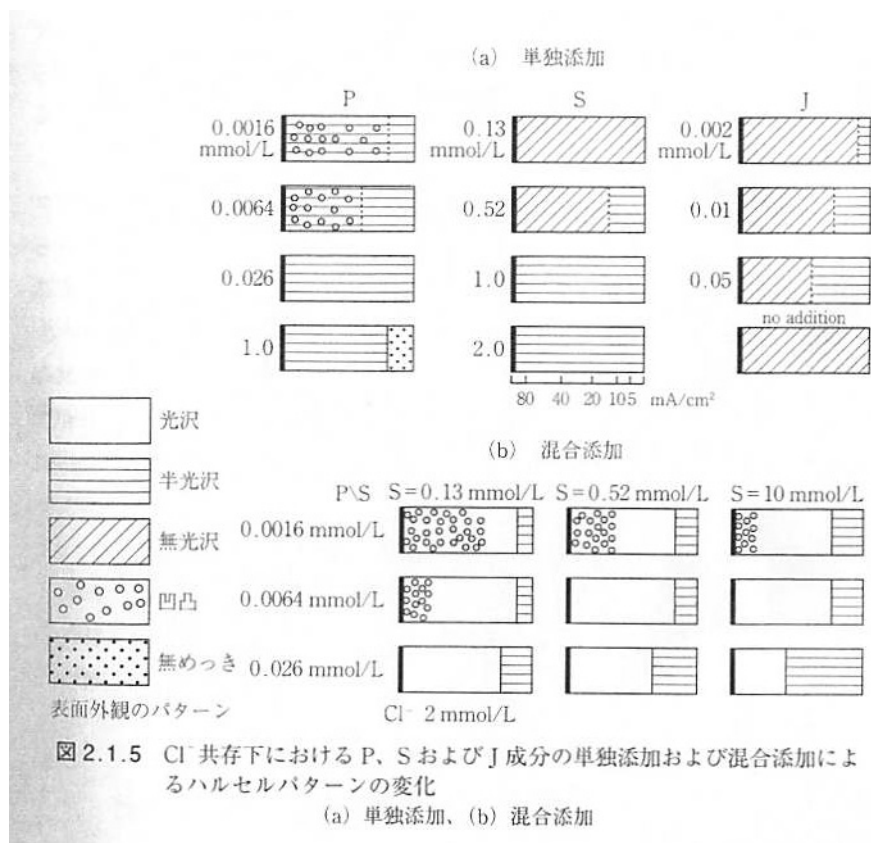


(2) 硫酸銅めっき

硫酸銅めっき液には主成分の硫酸銅および硫酸の他に Cl⁻とポリオキシエチレン系あるいはポリオキシプロピレン系の非イオン系界面活性剤、SPS (ビス (3-スルホプロピル) ジスルフィド) などの硫黄系有機化合物および JGB (ヤーナスグリーン B) などの染料が含まれている。これらの添加剤成分は、それぞれの皮膜形成作用、界面錯形成作用などにより、めっき表面の光沢化と平滑化をもたらす。

分子量が数百から数千の非イオン系界面活性剤および JGB は、Cl⁻の共存下で、銅電析反応を幅広い電流密度範囲で抑制し、無光沢の銅めっきが得られる。SPS や DMTD などの硫黄系有機化合物は、銅電析反応を促進し、皮膜形成作用を持つ界面活性剤と共存すると、鏡面光沢の銅めっきが得られる。その様子を図2.1.5 にハルセルパターンで示す。P、S、J はそれぞれポリエチレングリコー

ル、SPS お呼び JGB を指し (a) に示した単独添加では、半光沢あるいは無光沢である。



特に P は一定量以下では凹凸めっきの外観を示し、所定量以上の添加で全面が半半光沢を示す。(b) に示した P と S の混合添加では、P の添加量による凹凸の発現の様子は P 単独の場合と同じであるが、低電密度領域を除いて光沢めっきになる。ここには示さなかったが、さらに J を加えると低電流密度領域も光沢化し広い電流密度範囲で光沢めっきが得られる。

界面活性剤のめっき反応の抑制、皮膜形成機構については、非イオン界面活性剤は銅めっき反応の反応中間体 Cu^+ を捕捉しポリカチオンを形成する。これが銅めっき表面上に特異吸着した Cl^- との静電的相互作用により、めっき表面上に単分子層程度の膜を形成し、銅析出反応を著しくする。図 2.1.6 ひ膜形成の模式図を示す。

ここで Cl^- が共存しない場合には、ポリカチオンの膜形成領域は析出電流密度が 0.1 A/d m^2 程度以下の析出電位領域に限定され、これを超えると析出反応の抑制作用は消滅する。この電位領域を境にして銅の析出反応機構が変化すること

によると考えられる。図 2.1.7 にはこのことを示す電流電位曲線を示す。

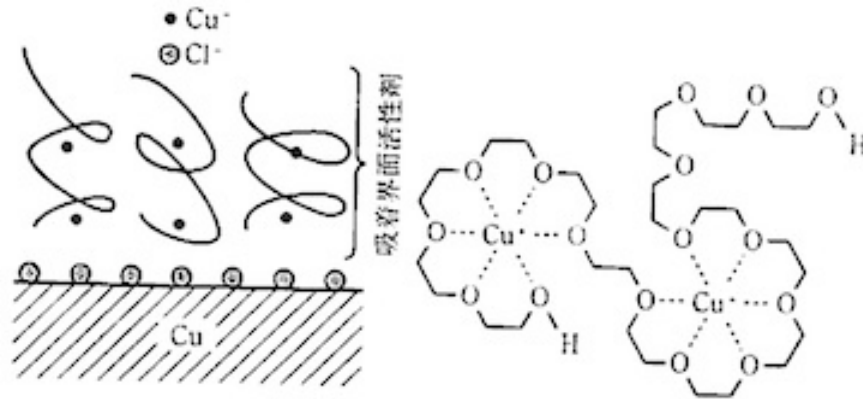


図 2.1.6 銅めっき表面上でのノニオン系界面活性剤の吸着模式図¹⁷⁾

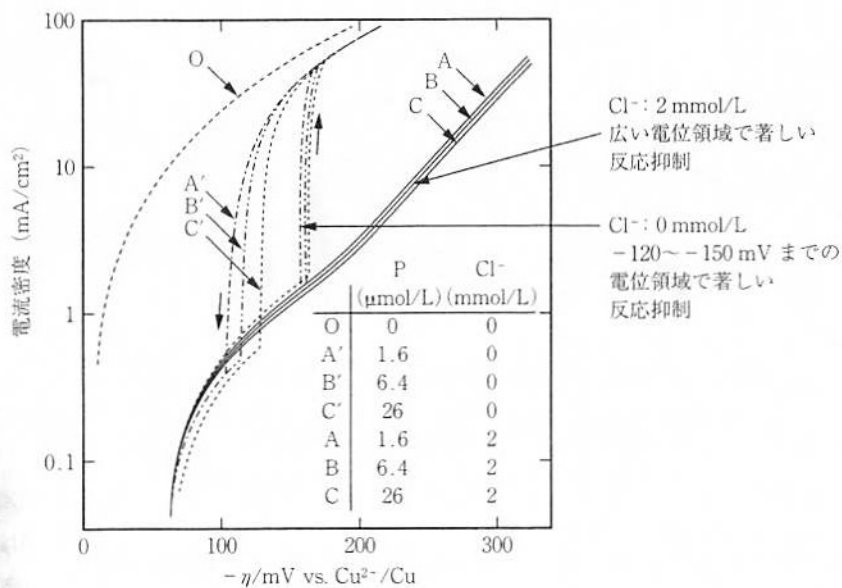


図 2.1.7 P と Cl⁻ による銅析出反応の抑制挙動

図 2.1.8 には、吸着した SPS の S に Cu²⁺ が配位して還元されると考えた穴埋め銅めっきの模式図を示す。添加剤の促進作用機構としては、界面錯形成作用に分類される。いずれにしても未だ議論の余地がある。

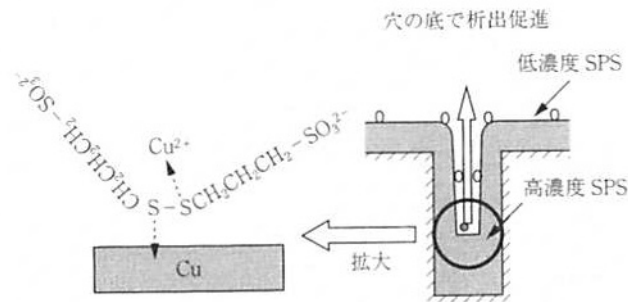


図 2.1.8 穴埋め銅めっきと SPS の錯形成析出促進モデル^{22), 23)}

【添加剤の作用と機構とめっき皮膜の物性制御】

めっき浴は、主成分の金属塩に加えて錯化剤、電導度塩、アノード溶解促進剤、pH 緩衝剤。添加剤などから構成され、特に電気めっきにおける添加剤は、めっき表面の光沢化、平滑化、埋め込みなどの表面形状制御、さらにはめっき皮膜の硬さ、伸び、脆さ、応力などの物性に大きな影響を与える。

ここでは、そのような添加剤の役割、作用機構を表面形状制御の観点から分類整理するとともに、比較的良好に調べられているニッケルめっき、銅めっきについてその作用機構を紹介した。その中で、添加剤は複数以上の添加剤成分が共存してはじめて添加剤としての機能を果たし表面形状を制御できることを述べた。亜鉛めっきやスズめっきなどでも同様の作用機構が類推されるが詳細は定かではない。クロムめっきや合金めっきなどでもその詳細は十分明らかではなく、特に物性制御の観点からは、いずれのめっきも未だ体系的な説明は容易でない。

添加剤の作用は大変興味深く、かつそれによって得られる製品の付加価値も大きなものである。しかし添加量が微量であること、めっき界面で作用することなどの測定上の難しさに加え、添加剤成分の具体的な名称すら明らかではない場合も多い。めっき品質、機能向上が強く求められており、それらに決定的な作用を及ぼす添加剤の作用機構の解明、さらにはその管理技術の確立が嫌いされる。

参考文献：現代めっき教本（電気鍍金研究会）