

【電気めっきと無電解めっき】

湿式めっき法には・・・

- ① 外部直流電流を用い水溶液中の金属イオンのカソード還元により金属薄膜を形成する電気めっき法。
- ② 外部直流電源を用いずに水溶液中に添加した還元剤の酸化反応に伴い供給される電子により金属薄膜を形成する無電解めっき法。

の2種類がある。

電子機器において人体の血管・神経回路に相当するプリント配線板の製造では、非抵抗の小さい銅配線回路の形成に、電気銅めっきと無電解銅めっきが使用されている。ここでは、銅めっきを例にして、電気めっきおよび無電解めっきの特徴を述べる。

(1) 電気めっきの原理

電気銅めっきでは、図 1.1.1 (a) に示すように、硫酸銅と硫酸の水溶液中に銅アノードと被めっき物であるカソードを浸し、外部直流電源から直流を印加する。

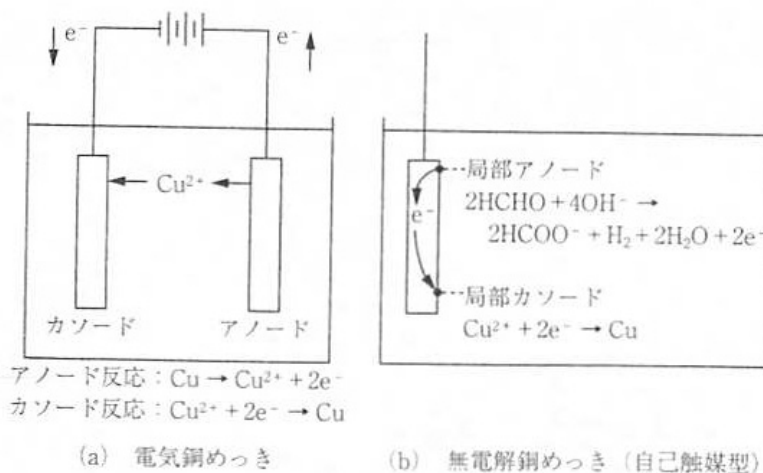


図 1.1.1 電気銅めっき (a) と無電解銅めっき (b) の原理図

溶液中で硫酸銅と硫酸はそれぞれ解離して、 Cu^{2+} 、 H^+ 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} イオンとして存在している。電子は溶液の中に入り込めないので、溶液中において電流はこれらのイオンの移動により運ばれる。

被めっき物であるカソードに外部回路を通し電子が運ばれて、電極界面の溶液中の Cu^{2+} イオンを還元して金属銅が析出し銅皮膜が形成される。これが、カソード反応 ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) である。

一方、銅アノードでは逆の反応の現象が起こる。すなわち、銅アノードと溶液の界面でイオン化反応が起こり、銅は電子を放出して Cu^{2+} イオンとして溶液中に溶け出す。これが、アノード反応 ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$) であり、放出された電子はアノードと導線を経て直流電源の端子に入り、導線を経てカソードに供給される。

このように電気めっきでは、外部直流電源が必要であり、被めっき物は導電体に限定される。また、電流は電極表面の等電位面に垂直に流れることから、限られた番を除いて電極面上での電流分布は不均一であり、例えば短形の平板に電気めっきすると「角や辺」では皮膜が厚くなる。凹凸がある複雑形状の被めっき物では電流分布がさらに不均一になり、電流密度の高い凸部では皮膜が厚くなり、凹部では皮膜が薄くなる。電気めっきにより均一な厚さの皮膜を形成することは難しい。一般に電気めっき浴の構成は比較的単純であり、カソードでの銅析出により消費される Cu^{2+} イオンは銅アノードの溶解により供給されるため、長時間の電解を行った場合においても、浴の基本組成はほとんど変化することがない。

* アノード：+極

* カソード：-極

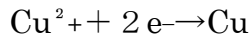
(2) 無電解めっきの原理

電気めっきでは、外部直流電源から供給された電子によって電極界面の金属イオンが還元されて金属として析出する。これに対して、無電解銅めっきでは、図 1.1.1 (b) に示すように、ホルムアルデヒドなどの還元剤が触媒表面で酸化するとき放出される電子によって Cu^{2+} イオンが還元析出され、銅皮膜が形成される。例えば、プリント配線板の製造において使用される無電解銅めっきでは、パラジウムや銅などの触媒活性を有する金属上でホルムアルデヒド (HCHO) が酸化されて、ギ酸イオン (HCOO^-) になりこのときに放出される電子によって Cu^{2+} イオンが還元され、銅皮膜が形成される。

部分アノード反応



部分カソード反応



無電解ニッケルめっきでは、同じ電極表面上で上記の2つの部分反応が起こる。この様子を図 1.1.2 に電流-電位曲線を用いて示す。

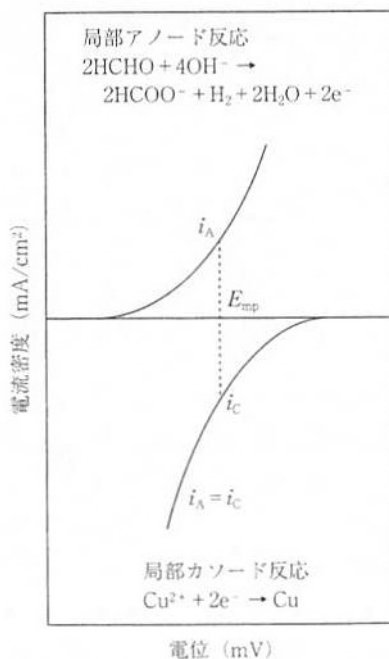


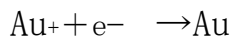
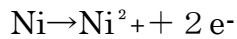
図 1.1.2 無電解銅めっきの局部反応と混成電位 E_{mp}

無電解めっきが進行している電極上では、カソード反応とアノード反応の大きさが相等しく、この条件に適合する電極電位を示す。これを「混成電位」と呼ぶ。めっき速度は、混成電位におけるカソード反応速度 (=アノード反応速度) に依存することから、これらの反応がめっき浴組成、浴条件によってどのように変化するかをあらかじめ知っておくことが、めっき速度管理において重要である。

無電解めっきでは、電気めっきと違って浴中を電流が流れない。そのため、導電体のみならず、プラスチックやセラミックスのような非導電体にも、還元剤の酸化反応を促す触媒を付与することにより、めっきが可能となる。また、めっき厚さの分布が品物の形状によって影響を受けず、均一な厚さの皮膜を形

成することが出来る。ただし、めっき反応の進行に伴い、金属イオンや還元剤が消耗するため、逐次補給する必要があり浴管理が難しい。

ここに述べた無電解めっきは、自己触媒めっき（化学めっき）とも呼ばれる。この他に置換反応や不均化反応を利用した無電解めっきもある。例えば、金イオンを含む溶液にニッケルめっきした部品を浸すと、標準電極電位の卑なニッケルが溶出し、貴な金の薄膜が置換析出する。



無電解めっきにおいても、後述する標準電極電位は重要である。標準電極電位の貴な金属イオンほど還元は容易であり、例えば、金、白金、銅などのイオンは比較的還元力の弱い還元剤によって金属にまで還元される。一方、ニッケルやコバルトなどの無電解めっきでは、標準電極電位が卑であるため、還元力の強い還元剤を必要とする。一般に、金属イオンと還元剤の標準電極電位の差が大きいほど反応は起こりやすく、反応速度も速い。また、還元剤が析出した金属上で酸化反応を起こす自己触媒性が重要である。

（参考文献）現代めっき教本：電気鍍金研究会