

【無電解めっきの析出機構】

無電解めっきは広い意味では外部電源を用いずに金属めっき膜を成膜する技術と定義される。大別すると、

- ① 素地金属の溶解に伴って遊離する電子によって溶液中の金属イオンが還元されて電極上に析出する置換めっき。
- ② 不均化反応に基づく金属析出。
- ③ 溶液に含まれる還元剤が電極上で酸化される際に遊離する電子によって溶液中の金属イオンが金属皮膜として析出する自己触媒的な無電解めっきがある。

置換めっきの場合には素地金属が溶液中から析出した金属によって表面が完全に被覆されると反応が停止し、膜厚が制限される。一方、自己触媒めっきの場合には析出した金属が還元剤の酸化反応に対して触媒活性があれば金属析出反応は継続し、めっき時間に応じて任意厚さのめっき皮膜が得られる。無電解めっきと言えば自己触媒に起こるめっきを意味することが多いが、貴金属めっきでは置換めっきが起りやすく、工業的に実用化されている例も多い。しかし、自己触媒的に起こる無電解めっきは析出しためっき皮膜の膜厚や皮膜特性の点では置換めっきよりも優れている。

自己触媒的な無電解めっきで得られる金属には Cu、Ni、Co、Au、Ag、Pd、Rh、Pt、In、Sn などが知られており、これらの金属と共析する元素としては、P、S、V、Cr、Mn、Fe、Zn、Mo、Cd、W、Re、Tl などがあり、単体の金属および合金を合わせると自己触媒的に得られるめっき皮膜の種類は極めて多い。無電解めっきはガラス、セラミックスなどの不導体にも触媒核（一般にはパラジウムコロイド）を付与することによってめっきが可能であり、複雑な形状の部品に対しても均質なめっきができるので広い分野で応用されている。

【無電解めっきの分類】

(1) 置換めっき

図 2.4.1 に代表的な置換めっきの幾つかの例を示す。貴な電極電位を持つ（イオン化傾向の小さい）金属イオンを含むめっき液に卑な（イオン化傾向の大きい）金属を浸漬すると金属素地が溶解し、その際に放出される電子によって溶

液中の金属イオンが還元されてめっき皮膜として析出する。

(イオン化傾向)

K. Ca. Na. Mg. Al. Mn. Zn. Fe. Ni. Cd. Sn. Pb. Cu. Hg. Ag. Pt. Au

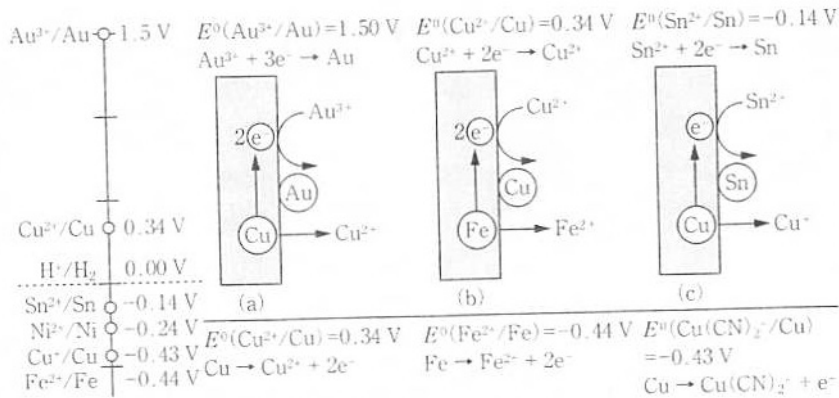


図 2.4.1 置換めっきの反応 (a) 置換金 (b) 置換銅 (c) 置換スズ

置換めっきでは、2つの酸化還元系の電位差が反応の駆動力となる。図 2.4.1(a)に示す置換金めっきの場合、卑な金属である銅が溶解し、そのときに放出される電子によって溶液中の Au^{3+} ($E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1.50 \text{ V vs. NHE}$) が還元されて金皮膜が析出する。置換銅めっきでは、図 2.4.1(b)に示すように卑な金属である鉄素地 ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V vs. NHE}$) が溶解し、溶液中の Cu^{2+} が還元される。

このように銅の酸化還元系は、 Cu^{2+}/Cu であるが、組み合わせる酸化還元系によって Cu 還元剤になったり、 Cu^{2+} イオンが酸化剤になったりする。しかし、図 2.4.1(c)に示す置換スズめっきでは ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V vs. NHE}$) の酸化還元系では銅によって Sn^{2+} イオン ($E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V vs. NHE}$) を還元することはできないので、銅酸化還元系が ($E^0([\text{Cu}(\text{CN})_2]^-/\text{Cu}) = -0.43 \text{ vs NHE}$) となるようにめっき液中にシアン化物イオンやチオ尿酸を添加しためっき液が使用される。

置換めっきでは素地金属が還元剤となり、溶液中へ溶解し、溶液中の金属イオンが素地上の還元析出するため、膜厚はサブミクロン程度であり、一般に密着性が悪く、多孔質となる。置換めっきの実用化に際しては浴組成の調整により上記の点にいかにして克服するかがキーポイントである。

(2) 自己触媒型無電解めっき

自己触媒的な無電解めっきでは溶液中の金属イオンが還元剤の酸化反応で放出される電子によって還元され、金属膜が析出する。図 2.4.2 にクエン酸イオンを含む場合と含まない時のニッケルイオンとホスフィン酸イオンの pH-電位図を示す。この場合、無電解めっきは斜線を付けた領域で起こり、金属イオンと還元剤の電極電位の差（反応の駆動力）は pH が高くなるほど大きくなる。図 2.4.2 (b) はクエン酸イオンを含む系で、図 2.4.2 (a) の含まない場合に比較して無電解めっきの可能な領域が広がる。

熱学的には、金属の電極電位よりも卑な電極電位を持つ還元剤を組み合わせると無電解めっきが可能であるが、実際の反応速度がどうなるかについては速度論的な検討が必要である。

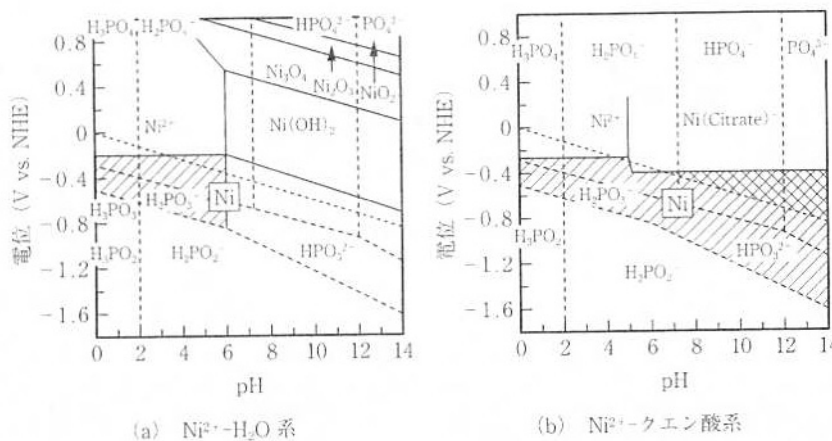


図 2.4.2 無電解めっき系の電位-pH 図

図 2.4.2 (a) に示すクエン酸を含まない系での電位-pH 図は Nernst 式を使って作成出来る。

水酸化物が生成するまでは電極電位は pH 依存性を示さないが、水酸化物が形成され始めると Ni^{2+} イオン濃度が減少するため 60mV/pH の割合で電位は卑は方向にシフトする。一方、還元剤は酸性およびアルカリ性である。

一方、クエン酸イオンを含む系では、アルカリ性領域でも水酸化物は形成されずに、ニッケル錯体として溶解する。例えば、 0.1mol/L Ni^{2+} と 0.2mol/L クエン酸イオンを含む系において錯平衡を考慮してイオン種の割合を計算すると図 2.4.3 (a) に示すように pH の増加に従って Ni^{2+} イオンが減少し、pH4 付近で NiHL 錯体が極大となり、さらに pH が高くなると NiHL 錯体が減少し、NiL

錯体が増加する。

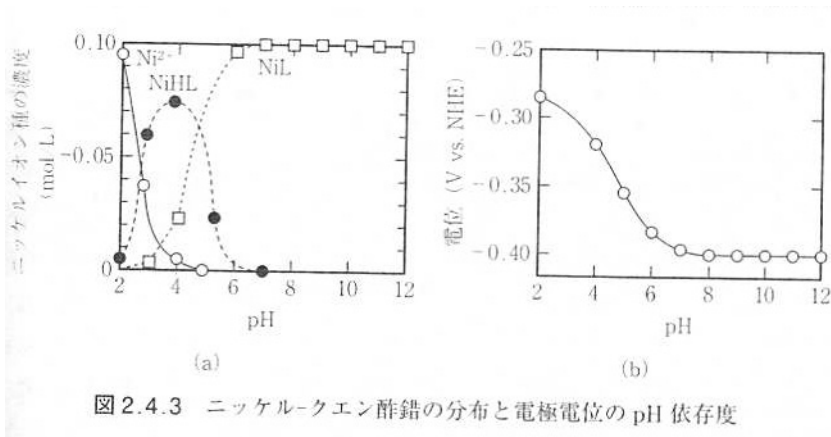


図 2.4.3 ニッケル-クエン酸錯の分布と電極電位の pH 依存度

このように溶液内でニッケル種が変化するが、電位の計算には Ni^{2+} イオンの濃度を数値的によって求めると式から電極電位が得られる。その結果を図 2.4.3 (b) に示す。還元剤とクエン酸イオンとの相互作用はないので式と式から還元剤の電極電位が得られる。これらをまとめたものが図 2.4.2 (b) に示すクエン酸イオンが存在する場合の電位-pH 図である。

(3) 無電解めっきの駆動力と浴組成

自己触媒型無電解めっきでは電子を供給する還元剤とめっきされる金属イオン源が溶液中に含まれることが必要条件である。銅めっきにおいては還元剤としてホルムアルデヒド、ニッケルめっきではホスフィン酸塩、テトラヒドロホウ酸塩、ヒドラジン、金めっきではテトラヒドロホウ酸塩、アスコルビン酸、チオ尿素などが使用されている。しかし、金属塩と還元剤のみでは優れた特性を示す皮膜を長時間にわたって一定速度で得ることは困難なため、上記成分の他に緩衝剤、錯化剤および安定剤が使用される。

例えば図 2.4.4 に示すように、無電解 Ni-p めっきにおいて酢酸を緩衝剤として使用した場合と無添加の場合では界面と母液の pH が異なり、析出速度および皮膜中のリン酸含有が著しく変化する。酸性領域でのホスフィン酸の酸化反応ではプロトンが生成するために界面の pH が低下し、緩衝剤を含まない条件では図 2.4.4 (a) に示すように界面の pH が酢酸を添加した場合よりも著しく低下する。pH の低い条件では先に述べた pH-電位図から明らかなようにニッケルの析出反応に対する駆動力が小さくなるため図 2.4.4 (b) に示すように緩衝剤を含まない場合には析出速度 (DR) が小さく、その結果、リン含量が高い析出物

が得られる。このように緩衝剤はめっき速度および析出物の特性に大きく影響する。緩衝剤としてはモノカルボン酸、ジカルボン酸およびオキシカルボン酸がよく使用される。

第2章 めっきプロセスの理解と深化

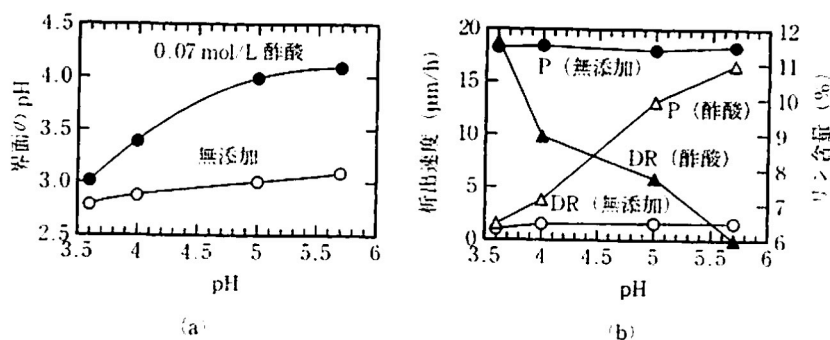


図 2.4.4 界面 pH、析出速度およびリン含量に及ぼす緩衝剤の影響

現在、工業化されている無電解銅めっきは pH12 以上のアルカリ性の条件で操作されるため、銅イオンが水酸化物として沈殿するのを防止するために酒石酸や EDTA などの錯化剤が使用されている。pH の調整にアンモニアを使用するとヘキサメチレントラミンが生成し、銅の析出が妨害されるのでカセイアルカリが使用される。

無電解ニッケルめっきでは、アンモニアおよびカセイアルカリによって pH 調整が行われ、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、ピロリン酸などが錯化剤として使用されるが、EDTA はニッケルイオンと極めて安定な錯化を生成するのでニッケルの析出反応が妨害される。ホスフィン酸塩を還元剤とした場合、カセイアルカリに比較してアンモニアアルカリ性では析出速度が大きく、リン酸含有が少なくなる傾向が認められている。また、めっき浴中で生成するニッケル錯化の安定性が高いほどめっき速度は小さくなり、リン含有が増大する。このような錯化剤はニッケルイオン濃度を低下させるので電流電位は式から明らかのように卑な方向へシフトし、めっき反応の駆動力を減少させる。

置換めっきではその駆動力は素地金属とめっきされる金属の電極電位の差（イオン化傾向の差）である。また、自己触媒的に起こる無電解めっきでは還元剤の酸化反応と溶液中に含まれる金属イオンの還元反応が同時に進行することによって成膜が行われ、その駆動力は還元剤とめっきされる金属の酸化還元電位の差で与えられ、それぞれの系の pH-電位図を重ね合わせることによって

推定されることを明らかにした。熱力学的には反応の駆動力がゼロであれば反応は進行せず、駆動力が大きいと反応速度が速く、浴は不安定になると考えられる。しかし、実際に無電解めっきの速度がどうなるかについては速度論的な考察が必要である。

参考文献：現代めっき教本（電気鍍金研究会）