

第1節 金属結晶構造と物性

山梨大学 柴田 正実

はじめに

無電解めっき皮膜は金属，半金属，合金である。ここでは金属の結晶構造と物性の基礎事項について述べる。

1. 金属の結晶構造

1.1 体心立方構造，面心立方構造，六方最密構造

多くの金属の結晶構造は体心立方構造(bcc)，面心立方構造(fcc)，最密六方構造(hcp)のいずれかに属している。図1に体心立方構造，面心立方構造，最密六方構造の単位胞を示す。

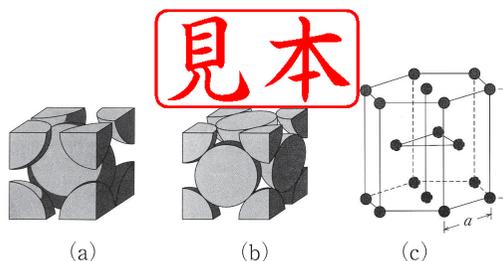


図1 体心立方構造(a)，面心立方構造(b)，六方最密充填構造(c)の単位胞モデル

体心立方構造では，立方晶で，単位胞のすべての角と中央部に1個の原子が存在している。単位胞の中央に位置する原子と角に位置する原子は，立方体の対角線上に互いに接している。体心立方構造の単位胞には， $1/8$ の占有となる8個の角に位置する原子と中央部の1個の原子，合わせて2個の原子が含まれる。体心立方構造では，8個の最近接原子数あるいは接触原子数をもっており，配位数は8である。また，原子充填率は0.68である。

面心立方構造の1つの単位胞には， $1/8$ の占有となる8個の角に位置する原子， $1/2$ の占有となる6個の面心原子，合わせて4個の原子が含まれる。その配位数は12であり，原子充填率は0.74である。

最密六方構造の結晶系は六方晶である。単位胞の上面と下面には正六角形を形作る6つの原子があり，それがその面内の中心にある1個の原子を取り囲む。上面と下面の間にもう1つの

第2節 基材のバルク・表面物性および金属皮膜との密着性

山梨大学 柴田 正実

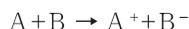
はじめに

電気めっきでは、通電の必要性から電気伝導性のある金属基材あるいは金属被膜を付与した基材を対象物としてめっきが行われる。これに対し、無電解めっきでは、通電が不要であることから、不導体基材を対象物とするめっきが多い。良好なめっきを行うためには、いろいろな基材のバルクの物性はもとより、最も注目しなければならない表面物性についての基礎知識が必要である。本節では、これらの基礎事項について取り扱うとともに、これらの基材と金属皮膜との密着性について紹介する。

1. 基材の結合の種類

1.1 イオン結合

イオン化エネルギーが小さい原子Aと電子親和力の大きな原子Bの組み合わせでは、



のように、それぞれが陽イオンと陰イオンとなる。陽イオンと陰イオンの間にはクーロン力が働き、化学結合が形成される。このような結合をイオン結合という。この結合はイオン間に働くクーロン力であるので、方向性がない。イオン結合性の固体中では、1個のイオンは周囲の他のイオンの作る電場の中で安定となる位置を占めており、さらに全体のエネルギーができるだけ低くなるように陰イオンと陽イオンの配置が決まる。

1.2 共有結合

2個の原子が1組あるいはそれ以上の電子を共有することによって安定な希ガス型の電子配置をとる結合を共有結合という。結合は方向性を持ち、かつ強固な σ 結合によって隣り合った原子どうしが互いに結ばれ巨大分子や3次元網目構造を形成する。

1.3 金属結合

イオン結合、共有結合とは異なり、金属中の結合電子は局在化せず、比較的自由に移動でき

第3節 無電解めっき皮膜構造・物性および残留応力と密着性

山梨大学 柴田 正実

はじめに

前節までに主として金属および種々の基材の物性および界面の密着性について概観してきた。本節では、無電解めっき皮膜構造と物性について、また残留応力と密着性について紹介する。

1. 無電解めっき皮膜構造

還元剤の酸化に対し触媒作用を有する素地金属上について、無電解めっきの初期過程をTEMにより詳細に観察した結果について報告されている¹⁰⁾。電析膜の成長過程とは異なり、核生成成長過程をとらないことを明らかにしている。素地金属表面上を2次元的に拡張成長する。このメカニズムとして、めっき反応が開始した周辺や特に上部では金属イオンや還元剤の濃度が低下し、めっき膜上への2層目のめっきが進行しにくいことにより、3次元方向への成長よりも、十分に金属イオンや還元剤が存在するめっき膜の先端部のみめっきが進行し、舌状に2次元的に成長すると説明している。

また、還元剤の酸化に対し活性な触媒を不活性な基板上に担持した場合には、触媒を核とし、その上にめっきが成長する。触媒担持密度のやや高い部分では、より早く2次元的な沿面成長が始まり、上述の析出メカニズムと同様にめっき膜が成長するものと考えられる。

ニッケル、コバルト、パラジウムでは次亜リン酸ナトリウム、水素かホウ素ナトリウムやジメチルアミンボランを用いるとめっき膜にリンおよびホウ素が混入される。これらの混入によって、結晶粒は微細化する。混入量が多いと非晶質のめっき膜となり、逆に少ないと微結晶の集合体としての結晶質のめっき膜となる^{10,11)}。銅、銀、金、白金などでは、リンやホウ素のめっき膜中への混入はほとんど見られない。

非晶質な無電解めっき膜の特徴として、断面構造の均一性が上げられる。厚さ方向には、組成変化も構造変化も観察されない¹⁰⁾。

第4節 無電解めっきの溶液化学

山梨大学 柴田 正実

はじめに

無電解めっきは化学めっきの1種であり、溶液中における還元剤の酸化反応と金属イオンの還元反応の組み合わせでめっき反応が進行する。無電解めっきに用いられる還元剤は種々あるが、これらの酸化反応においては、水素イオンあるいは水酸化物イオンが反応に大きく関与している。したがって、pHの大小によってこれらの反応は大きく影響される。後述するように、還元剤としての還元力もpHによって大きく変化する。一方、めっきに用いられる金属イオンの多くは、溶液のpHによってその安定な状態が大きく変わる。酸性溶液中では金属イオンとして存在する場合でも、中性・アルカリ性溶液中では水酸化物として沈殿し、さらに強アルカリ性ではふたたび溶解する場合もある。

一方、金属イオンはめっき液中で単純イオンとして存在し、電気化学的反応に関与する場合もあるが、錯形成により錯イオンとして電気化学的反応に関与する場合もある。金属イオンが水酸化物として沈殿してしまうようなpH領域においては、錯イオンの助けを借りなければならない。この錯形成反応は、錯化剤の種類やpHによっても影響を受ける複雑な反応である。

本節では、めっき建浴において重要な緩衝剤の緩衝作用の原理、また、めっき皮膜の物性にも大きく影響を与える錯化剤の錯形成反応の原理と錯イオンの濃度制御の基礎について記述する。

1. めっきに用いる緩衝液の基礎

水溶液中の化学反応はpH変化の影響を受けることが多い。このような影響を抑えるためには、反応の過程でpHの変化を少なくする必要がある。系外からの酸・塩基の添加や、系内の反応によって酸・塩基が生成したとしても、pHが大きく変化しない溶液を緩衝液という。緩衝液は弱酸とその強塩基との塩の混合水溶液(もしくは弱酸を強塩基で部分的に中和した溶液)、あるいは弱塩基とその強酸との塩の混合水溶液(もしくは弱塩基を強酸で部分的に中和した溶液)であり、希釈や少量の酸や塩基の添加によるpHの変化を抑える作用がある。

単に緩衝液という場合は、通常、酸塩基緩衝液を指す。酸塩基以外に、金属イオンの濃度の変化を抑えるための金属緩衝液がよく用いられる。

第5節 無電解めっきの電気化学

山梨大学 柴田 正実

はじめに

ここでは、無電解めっきを理解するために必要な電気化学の基礎知識とその応用について紹介する。

1. 電極電位

電極反応は電極相と溶液相との間で起こる。通常、電極相が溶液相に対してもつ内部電位を電極電位と定義している。

単一の電極反応が成り立ち、その電極と溶液界面を通過する正味の電流値がゼロに等しいとき、すなわちそれが電気化学的に平衡にあるとき、その電極電位をその電極反応に対応する平衡電位または可逆電位という。一方、注目する電極系において複数の電極反応が生じている場合には、電極と溶液界面を通過する正味の電流値がゼロであっても、特定の電極反応の平衡状態にあるとはいえず、その電極面で起きている複数の電極反応に対応する電流の総和がゼロとなっているに過ぎない。このときの電極電位は後述する混成電位と呼ばれるものである。これは平衡電位または可逆電位とは本質的に異なるものである。

化学組成の異なる異相間の内部電位差は直接測定することができないので、電極電位を測定するためには、注目する電極系と特定の補助電極系とを組み合わせたガルバニ電池を構成し、電気化学的に平衡にある電池の電極端子間の電圧を測定する。特定の補助電極を基準電極とし、これに対する相対的な電位として用いる。

基準電極としては、標準水素電極があり、標準状態の電極電位の基準としている。しかしながら、水素電極は使いやすい電極とはいえない。簡便な基準電極として、一般的に銀・塩化銀電極などが用いられている。

1.1 標準電極電位

金属イオン M^{n+} と金属 M の酸化還元反応を次式で表すと、



第3節 無電解金(Au)めっき技術 I

関東化学(株) 岩井 良太

はじめに

めっきは、メソポタミア文明の時代から行われているとも言われており、その歴史は非常に長い。日本における金めっきに関しては、奈良、東大寺の大仏を金で被覆した事例が、有名である^{*}。ただし、これら過去の事例は、大半が装飾を目的としている。金の持つ、高い耐食性や低抵抗といった機能を、積極的に利用する目的でのめっきは、産業革命、18世紀以降の話であり、長い歴史の中では、最近のことである。近代では、沖中らの発表^{1,2)}が有名である。特に、電子材料向けの無電解金めっきの話題は、ここ半世紀の間に集中する。この章では、電気化学的な反応を利用した、無電解金めっきを取り上げる。特に、過去の参考書ではあまり語られていない、「ノーシアン無電解金めっき」に重点を置く。

※東大寺の大仏はアマルガム法により金で被覆された。アマルガム法は、冶金学に分類され、電気化学よりは金属工学的な要素が多い。「無電解金めっき」とは区別し、本章では取り扱わない。

見本

1 分類

1.1 硬度による析出膜の分類

金めっき膜は、硬度を基準に、「軟質」、「硬質」に分類される³⁾。軟質金は、ビッカース硬度 Hv 80程度の柔らかい膜で、加工が必要な面に使用される。これまでの無電解金めっき膜は、ほとんどが、この軟質金に該当する。電子材料分野では、プリント配線板のワイヤボンディング用の端子や、フリップチップ接続用の金バンプといった部分に使用されている。電解金めっきと比べて、リードレスという長所があるのに加え、等方性の析出物が得やすいため、電解金めっきでは加工しきれないような、微細な部分での適用が進んでいる。

硬質金は、Hv 100以上の、金としては固い膜で、ON、OFFを繰り返すような接点材料として利用されている。たとえば、充電用の端子や、リレースイッチである。膜の高硬度化は、結晶粒径の微細化により発現する。また、結晶の微細化には、ニッケル(Ni)やコバルト(Co)といった、金以外の成分が必要である。しかし、無電解めっき法では、多成分の析出性の制御が難点となり、電解めっき法と比べて、実用化は難しい。研究レベルでは、「無電解硬質金めっ

第3節 無電解ニッケル(Ni)めっき技術

日本カニゼン(株) 渡辺 純貴

はじめに

無電解Niめっきの発見ははるか戦中にさかのぼる。1944年A. BrennerやG. Riddel氏が金属パイプの内面にNi-W合金の電気めっきを施す研究を行っている中、陽極の酸化防止の目的で次亜リン酸を加えた際、パイプ内面だけでなく外面にも析出すると共に、電流効率が120%にもなることが見出されたのが無電解めっき発明のきっかけとなっている。その後の研究で次亜リン酸の還元作用によりニッケルが還元されることによりこのような現象が生じていることが明らかとなり、無電解めっきの可能性が見出された。しかしながら、①成膜速度、②不安定性、③薬品コストから工業化には至らなかった。

その後、鉄道輸送機器リース会社のGeneral America Transportation Co.社(GATX社)の技術者G. Gutzeitらにより苛性ソーダ輸送用列車のタンクの内面にNiめっきができたならば鉄の溶出による苛性ソーダの汚染を防ぐことができるのではないかという着想で1947年頃より工業化の検討が行われた。研究の結果1952年シカゴにて工業化され、良好な結果が得られた。GATX社では工業化したこの無電解めっき技術をCAtalytic NiCkel GENeration(触媒的ニッケル生成)からKanigen(カニゼン)と名づけた。

わが国では日本カニゼン社がライセンス供与を受け、1957年に東京都枝川にて工業生産が開始され、現在では全国的に広まっている。その後の研究により、合金めっきや複合めっき等様々なバリエーションが開発されており、今後ますます広がっていくと思われる。

本稿では、無電解Niめっき技術においてキーテクノロジーが集約されている浴構成を説明した後に、後半部分で皮膜物性、応用例について説明する。

1. 無電解Niプロセス

1.1 無電解Niめっき液の構成

無電解Niめっき液は、基本的にNi塩、還元剤、pH調整剤、錯化剤・緩衝剤および安定剤から構成される。これら必須成分とは別に、要求品質により促進剤や改良剤等の添加剤を添加することもある。無電解めっき技術の中心課題は触媒性の制御であり、無電解めっき液のサブライヤーのノウハウは触媒性の制御に重要な錯化剤、安定剤の種類や配合に集約されている。

第6節 プラスチックへの無電解めっき技術

奥野製薬工業(株) 北 晃治

はじめに

現在では当たり前のようにプラスチック素材にめっきを施した部品が様々なところで使用されている。金属部品のように見えて実はめっき品であったということは良くあることである。用途は、装飾用に始まり、電磁波の遮蔽、回路形成と大きく広がっている。

そもそもプラスチックへのめっきはABS樹脂が登場したことから始まる。現在でも装飾用にめっきが施されるプラスチックの約90%がABS樹脂であるとされる。ABS樹脂は、1950年代にアメリカで開発され、日本でも1963年に初めて生産が開始された。1964年には米国マーボンケミカル社がめっき密着性の良好なめっきグレード用ABS樹脂を発表したことでめっきが可能となった。自動車の室内灯の筐体に使用されたのが最初といわれる。当初は、亜鉛ダイキャストの代替品として採用され、1970年代には日本でも家電部品から自動車部品まで広く使用されることとなった。

プラスチック上には、装飾用として電気めっきによる銅、ニッケル、クロムの多層めっき皮膜が主に施される。ただしプラスチックは非導電性のため、電気めっきを施すためには、導体となる金属皮膜を第一層目に形成する必要がある。樹脂表面に金属皮膜を形成する方法は大きく分けてふたつあり、ひとつは、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタ、CVD、PVDなどの蒸着技術を用いる乾式法である。乾式法では大型や複雑な形状の素材の処理に適しておらず、また生産性が悪くコスト高という欠点がある。もうひとつが湿式法であり、水溶液中の金属イオンを樹脂表面で化学的に還元させて金属皮膜を得る無電解めっき法である。排水処理の必要があるが、大量生産に適しており広く普及することとなった。

プラスチックへの無電解めっき技術では、無電解めっき液に素材が浸漬されるまでに前処理として様々な工程が必要である¹⁻³⁾。本節ではABS樹脂での工程を中心にその他の樹脂についてのめっき方法についても述べることとする。

1. プラスチックめっきの特徴

軽量かつ複雑な形状に成形可能なプラスチックは我々の生活のあらゆる分野で利用されている。しかし樹脂表面は傷がつきやすいこと、耐候性、耐熱性、機械的強度が金属より劣るとい

第 4 章

無電解めっき膜の分析・信頼性評価

見本

はじめに

材料表面に新しい機能や特性を付与する表面処理技術が材料開発の一つの手法として、さまざまな産業分野において適用され、今日、重要なキーテクノロジーとなっている。その中でも“めっき”は、既に紀元前2000年頃にはメソポタミア地方で鉄器にSnめっきが行われるなど古くから用いられてきた。

めっきは、水溶液中の金属イオンを外部電源により、金属などの導電性素材(陰極)上に金属あるいはそれらの合金として還元析出させる電気めっき法、金属などの導電性素材はもとより、樹脂やセラミックスなどの非導電性素材にも還元剤を用いて水溶液中の金属イオンを金属や合金として析出させる無電解めっき法、およびイオン化傾向の差を利用した置換めっき法がある¹⁾。これらのめっき法の中で、無電解めっきは、溶液中の還元剤から供給される電子を受け取り、皮膜を形成するため、任意の膜厚で、しかも緻密な皮膜を得ることができる。図1には、アルミニウム合金への無電解Ni-Pめっきの析出状態を示したが、30 μ mの皮膜が均一にめっきされている。このように無電解めっきは、複雑形状部品に対しても均一な皮膜が得られることから、現在、多くの産業で適用されている。

一方、外面の飾りがとれて悪い中身が暴露することを“めっきが剥げる”と喩えられるように、めっきによって素材に新たな機能を付与しても皮膜が剥離してしまうと、たちまちその機能が失われることになる。そのため、めっきの信頼性にとって皮膜と基材間との密着性は極めて重要な問題である。その他、実際のめっきでは、外観不良や異常めっきなど様々なめっき不良が発生する。めっき膜の信頼性を向上させるためには、これらのめっき不良の要因を明らかにすることが重要である。

ここでは、無電解めっき膜の評価に適用される分析法を示すとともに、無電解めっきを中心に実際に発生する不良事例と分析方法を取り混ぜながら紹介し、無電解めっき膜の信頼性向上の指針を述べるとともに、めっきにとって最も重要なプロセスの一つである各種素材に対する前処理技術を示す。

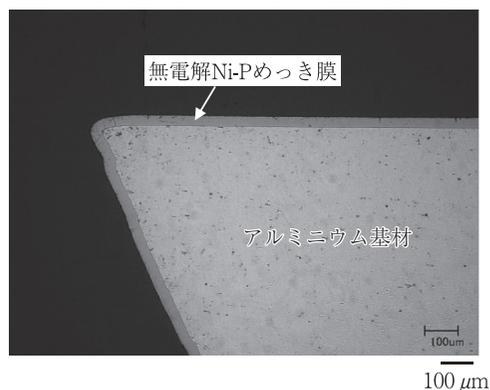


図1 アルミニウム合金への無電解Ni-Pめっき