

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6548960号
(P6548960)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 D 17/00 (2006.01)	C 2 5 D 17/00 H
C 2 5 D 21/00 (2006.01)	C 2 5 D 21/00 J
C 2 5 D 21/14 (2006.01)	C 2 5 D 21/14 A

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-112531 (P2015-112531)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成27年6月2日(2015.6.2)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2016-222991 (P2016-222991A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	平成28年12月28日(2016.12.28)	(73) 特許権者	000003207
審査請求日	平成30年1月24日(2018.1.24)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100110227
			弁理士 島山 文夫
		(72) 発明者	三浦 房美
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	村瀬 篤
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気めっきセル、及び金属皮膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の構成を備えた電気めっきセル。

(1) 前記電気めっきセルは、

陽極室液を保持するための陽極室と、
前記陽極室と陰極とを隔離するための隔膜と、
前記陽極室液に電流を流すための陽極と、
前記陽極 - 前記陰極間に電圧を印加するための電源と

を備え、

前記隔膜は、基材と有機ニトリル化合物とを含み、前記陽極室液に含まれる金属イオン
を選択的に透過させることが可能なものからなり、

前記隔膜に含まれる前記ニトリル化合物の含有量は、前記隔膜の総乾燥重量に対して0
.1wt%以上20wt%以下である。

(2) 前記基材は、カチオン交換膜である。

【請求項2】

陰極室液を保持するための陰極室をさらに備え、

前記隔膜は、前記陽極室と前記陰極室との境界に設けられている

請求項1に記載の電気めっきセル。

【請求項3】

陰極室液を保持するための陰極室を備えておらず、

10

20

前記隔膜と前記陰極とを密着させた状態で電析が行われる請求項 1 に記載の電気めっきセル。

【請求項 4】

前記基材は、パーフルオロ系電解質膜である請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

【請求項 5】

前記隔膜は、さらに膜補強構造体を含む請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

【請求項 6】

前記有機ニトリル化合物は、チオニトリル化合物、アミノニトリル、アミノベンゾニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、ジシアンジアミド、アセトアルデヒドシアノヒドリン、アセトニトリル、アジポニトリル、マンデロニトリル、アミノフェニルアセトニトリル、アセトンシアノヒドリン、フタロニトリル、テレフタロニトリル、イソフタロニトリル、ナフトニトリル、シアノアセトアミド、シアノピナコリン、ヒドロキシフェニルアセトニトリル、イミノジアセトニトリル、フェニルシアナミド、トリシアノトリメチルアミン、メサドン中間体、アミノニトリル第 4 級アンモニウム化合物、及び、ニトリル官能基を持つ高分子化合物、並びに、これらの誘導体からなる群から選ばれるいずれか 1 以上である請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

10

【請求項 7】

前記有機ニトリル化合物は、分子量 300 以上の高分子化合物である請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

20

【請求項 8】

前記有機ニトリル化合物は、
 (a) ポリアクリロニトリル、ポリエーテルニトリル、
 (b) ポリアクリロニトリルの誘導体、ポリエーテルニトリルの誘導体、並びに、
 (c) ポリアクリロニトリル及びポリエーテルニトリルの共重合体
 からなる群から選ばれるいずれか 1 以上である請求項 7 に記載の電気めっきセル。

【請求項 9】

銅イオンを含む前記陽極室液を用いて、銅めっきするために用いられる請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

30

【請求項 10】

前記隔膜は、さらにめっき用有機添加剤を含む請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセル。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の電気めっきセルを用いて、前記陰極の表面に前記金属イオンを電析させ、金属皮膜を形成する金属皮膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気めっきセル、及び金属皮膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、陰極（被めっき物）表面に簡便に金属皮膜を形成することが可能な電気めっきセル、及び、これを用いた金属皮膜の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

導電性基体上に簡便な方法で金属皮膜からなるパターン（以下、「金属パターン」ともいう）を形成する技術が求められている。従来は、金属パターン以外の部分をマスクして湿式電気めっきを行うことが最も一般的であった。ただし、マスク形成工程及びマスク除去工程が必要であり、めっき液の管理や廃液処理コストが高いという課題がある。

近年ではこのような課題の無い物理蒸着、スパッタリング等の「物理的方法」で金属皮膜を形成した後にマスクング部を除去する方法が採られつつある。ただし、これらの物理

50

的金属皮膜形成方法は、一般に成膜スピードが遅く、真空系が必要であり、経済的な高速生産システムとは言い難い。

【0003】

一方、マスキングが不要な別な方法として、導電性微粉とバインダーとを混合したインクをスクリーン印刷、インクジェット印刷等の「印刷法」で塗布した後、バインダーを焼成除去する方法も行われている。しかしながら、これらの「印刷法」で体積比抵抗の小さな回路を形成することは、たとえ揮発性又は昇華性のバインダーを採用したとしても困難である。

【0004】

ところで近年、電気めっきにおいては、所望部以外の電析を阻止し、マスキング不要な回路形成をなす試みとして、ゲル状電解質（特許文献1）やカチオン交換膜（特許文献2、3）を利用する試みがなされている。

また、イオン交換膜を金属イオン（例えば、 Cu^{2+} イオンや Ni^{2+} イオン）の補給に利用した例も知られている（特許文献4）。但し、ここでも高電流密度での操業は、イオン交換膜の目詰まりにより運転が不可能になるという問題点を有していた。

【0005】

これらの隔膜を用いた場合、例えば水溶液からの電析が比較的容易なCuめっきにおいては、室温で 10 mA/cm^2 程度の電流密度が得られる。しかし、更なる高速成膜（高電流密度電析）は、隔膜が物質輸送の障害となり、通常の方法では不可能であった。

【0006】

その理由の詳細は不明であるが、次の(1)～(3)に示す理由によるものと思われる。

- (1) 電析界面でのpHが不適切となり、異常成長（焼け）を起こす。
- (2) 隔膜内部で Cu^+ の濃縮が起き、金属水酸化物が生成し、金属イオンの輸送が妨げられる。
- (3) 隔膜内部で金属イオンの安定化が不足して微粉状あるいは塊状に電析し、隔膜と電析物とが噛み込む。

【0007】

不溶性陽極と隔膜とを用いて電析した場合、陽極室液で生成したプロトンが隔膜を通過し、陰極界面でpHを低下させやすい。そのため、上記課題が特に顕著となる。特に、隔膜と陰極とが密着している電気めっきセル（陰極室液なし）、あるいは陰極室液量がごく少量の電気めっきセルでは、pHの変動が大きく、上記(1)、(2)の影響により正常な電析が困難であった。

一方、溶解性陽極を使用した電析や金属イオンの補給においても、めっき液や補給液のpHが弱酸性～アルカリ性の場合、前記と同様の問題を抱えていた。そのため、極微量の水素発生しかしていないはずの貴金属イオンからの電析や液補給（例えば、Cuの電析）でも、その限界電流密度（成膜速度）は、陰極室液を有する通常の電気めっきセルに比べて格段に低いことが問題視されていた。

【0008】

上記のように隔膜を用いた際に電析及び金属イオンの補給が困難な根本的な原因としては、膜内のイオン及び同伴する水の移動性が十分でないこと、即ちイオン導電パスの発達が不十分となり、膜が目詰まりすることが考えられる。特に、銅の電析においては、以下の(a)式のようにCu陽極表面で二価まで酸化されない一価の Cu^+ イオンの生成と、以下の(b)式のように陰極界面で金属銅まで還元されずに生成した一価の Cu^+ イオンの存在とが成膜速度を著しく減じているものと考えられている。

【0009】

それらの一価の Cu^+ イオンは、二価の Cu^{2+} イオンよりも桁違いに水酸化物イオンとの溶解度積が小さい。そのため、不安定な $CuOH$ が生成すると、脱水して膜内、及び膜/電析面界面で Cu_2O 微粒子として沈殿するものと考えられる。また、隔膜内部に Cu^+ イオンが高濃度で存在すると、以下の(c)式に示す不均化反応が起こり、金属Cu微粒

10

20

30

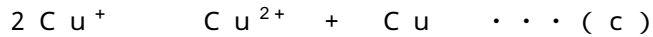
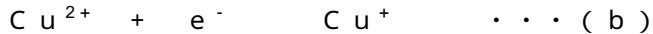
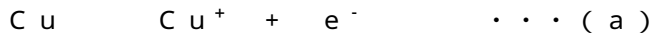
40

50

子が生成しやすいことも、目詰まりの原因と考えられている。

それゆえ、 Cu^{2+} イオンを含む通常の電析では、一般的には空気吹き込みにより、以下の(d)式のように、酸化により1価の Cu^+ イオンを再び二価の Cu^{2+} イオンに戻し、両極での Cu_2O 及び Cu 微粒子の生成を抑えている。

【0010】



【0011】

しかしながら、隔膜の存在は、酸素溶解の障害となりやすい。特に、隔膜と陰極基材とを密着させて行う電析には、めっき浴への空気吹き込み法は効果が乏しい。一方、 Cu_2O 沈殿防止のため、例えばチオ尿素、SPS(ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド)、ポリエチレンジアミンのような微量安定化剤や、アセトニトリル(特許文献5)、アンモニア、エチレンジアミン等の錯化剤を大量に含む浴が検討されている。しかし、これらの添加剤の浴管理は、厳密に行う必要があり、簡単なものではない。

【0012】

また、アンモニア、エチレンジアミン等の錯化剤を含む一価の銅イオンめっき浴、あるいは、イミド及びイミド誘導体、並びにヒダントイン及びダントイン誘導体と亜硫酸ナトリウム等の還元剤を含む中性～弱アルカリ性の一価の銅イオンめっき浴(特許文献6)は、Alやんだ材料の溶解が抑えられ、基材の自由度が増すとともに、二価の銅イオン浴の2倍速度(クーロン効率)で電析されるため、エネルギーコスト的に有利である。しかし、一価の銅イオンめっき浴は、隔膜内部で一価の銅イオンの安定性を十分に保つことが難しく、隔膜を利用した電析を困難にさせていた。

【0013】

即ち、隔膜を利用した電析においては、溶液中だけでなく隔膜内部においても電析金属イオン及びその中間体のイオンを双方ともに十分に安定化することが求められている。

例えば、めっき液中に一価の銅イオンを安定化する作用を有する溶解度の高い有機ニトリル化合物を1vol%以上の高濃度で大量に添加しても(特許文献5)、隔膜内へ適量の有機ニトリル化合物を均一に拡散させることは極めて困難である。特に、膜厚が数10 μm を超える厚い隔膜に拡散させるには、めっき液を高温に加熱して長時間エージングする必要があり、現実的ではない。また、その効果も限定的であり、環境負荷の大きい有機ニトリル化合物を含むめっき浴の廃水処理問題、液の再生等に課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2005-248319号公報

【特許文献2】特開2012-219362号公報

【特許文献3】国際公開WO2013/125643号

【特許文献4】特開2012-237050号公報

【特許文献5】特開2008-056968号公報

【特許文献6】特開2012-237060号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明が解決しようとする課題は、簡便に金属皮膜を形成することが可能な電気めっきセル、及びこれを用いた金属皮膜の製造方法を提供することにある。

本発明が解決しようとする他の課題は、沈殿しやすい金属イオンを含むめっき液を用いて、マスクレスでパターン電析することが可能な電気めっきセル、及びこれを用いた金属被膜の製造方法を提供することにある。

10

20

30

40

50

さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、隔膜を用いて金属イオンの補給を行う場合において、隔膜の目詰まりを抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために、本発明に係る電気めっきセルは、陽極室液を保持するための陽極室と、前記陽極室と陰極とを隔離するための隔膜と、前記陽極室液に電流を流すための陽極と、前記陽極 - 前記陰極間に電圧を印加するための電源とを備え、

10

前記隔膜は、基材と有機ニトリル化合物とを含み、前記陽極室液に含まれる金属イオンを選択的に透過させることが可能なものからなり、

前記隔膜に含まれる前記ニトリル化合物の含有量は、前記隔膜の総乾燥重量に対して0.1wt%以上20wt%以下であることを要旨とする。

【0017】

本発明に係る金属皮膜の製造方法は、本発明に係る電気めっきセルを用いて、前記陰極の表面に前記金属イオンを電析させ、金属皮膜を形成することを要旨とする。

20

【発明の効果】

【0018】

有機ニトリル化合物は、金属イオン（特に、一価の銅イオン）を安定化させる作用が大きい。このような有機ニトリル化合物を隔膜に添加すると、少量の添加であっても隔膜内における金属、金属水酸化物あるいは金属酸化物の生成が抑制される。その結果、従来では高速成膜が困難であった銅等の金属被膜を陰極上に簡便にパターン形成することができる。また、めっき浴に有機ニトリル化合物を添加する場合に比べて、少量の添加で高い効果が得られるため、めっき浴の管理も容易化する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る電気めっきセルの概略図である。

30

【図2】本発明の第2の実施の形態に係る電気めっきセルの概略図である。

【図3】実施例3及び比較例2で得られた隔膜のFT-IR(ATR)スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1. 電気めっきセル(1)]

図1に、本発明の第1の実施の形態に係る電気めっきセルの概略図を示す。

図1において、電気めっきセル10は、陽極室12と、陰極室14と、隔膜16とを備えている。陽極室12には、陽極室液20が充填され、陽極室液20中には、陽極22が浸漬されている。さらに、陽極22は、電源30のプラス極に接続されている。

40

陰極室14には、陰極室液24が充填され、陰極室液24中には、陰極26が浸漬されている。さらに、陰極26は、電源30のマイナス極に接続されている。この電気めっきセル10を用いてめっきを行うと、陰極26の表面に金属皮膜28が析出する。

【0021】

[1.1. 陽極室]

陽極室12は、陽極室液20を保持するためのものである。陽極室12の大きさや形状、陽極室12を構成する材料等は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適なものを選択することができる。

【0022】

50

[1 . 2 . 陽極室液]

陽極室 1 2 には、所定の組成を有する陽極室液 2 0 が充填される。なお、陽極室液 2 0 の詳細については、後述する。

陽極室 1 2 に充填される陽極室液 2 0 の量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な量を選択することができる。

【 0 0 2 3 】

[1 . 3 . 陽極]

陽極 2 2 は、陽極室液 2 0 に電流を流すためのものであり、陽極室液 2 0 中に浸漬される。陽極 2 2 は、少なくともその表面が導電性を有する材料からなるものであれば良い。陽極 2 2 は、全体が導電性を有する材料からなるものでも良く、あるいは、表面のみが導電性を有する材料からなるものでも良い。さらに、陽極 2 2 は、不溶性電極でも良く、あるいは、可溶性電極でも良い。

【 0 0 2 4 】

陽極 2 2 を構成する導電性材料としては、例えば、

(1) 酸化インジウムスズ (I T O)、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化オスミウム、フェライト、酸化ルテニウム、酸化鉛、酸化白金などの金属酸化物、

(2) 黒鉛、ドーパシリコンなどの非酸化物、

(3) 銅、鉄、ニッケル、ベリリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、銀、金、白金、スズ、ジルコニウム、タンタル、チタン、鉛、マグネシウム、マンガンなどの金属、

(4) ステンレス鋼などの 2 種以上の金属を含む合金、
などがある。

【 0 0 2 5 】

陽極 2 2 又はその表面を構成する導電性材料は、耐酸化性の観点から、白金、金、酸化イリジウム、D S A (ペルメレック電極 (株) 製、登録商標 ; Dimension Stable Anode: 寸法安定性陽極)、フェライト電極、又は黒鉛電極が好ましい。陽極 2 2 又は導電性材料は、特に、白金、又は酸化イリジウムが好ましい。

【 0 0 2 6 】

陽極 2 2 が基材の表面に導電性薄膜が形成されたものからなる場合、導電性薄膜の厚さは、その材料に応じて最適な厚さを選択するのが好ましい。

例えば、導電性薄膜が金属酸化物からなる場合、その厚さは、0 . 1 ~ 5 μ m が好ましく、さらに好ましくは、0 . 5 ~ 1 μ m である。

また、導電性薄膜が金属又は合金からなる場合、その厚さは、5 ~ 1 0 0 0 μ m が好ましく、さらに好ましくは、1 0 ~ 1 0 0 μ m である。

【 0 0 2 7 】

陽極 2 2 の大きさや形状は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適なものを選択することができる。陽極 2 2 は、緻密質でも良く、あるいは、多孔質でも良い。

なお、後述するように、本発明に係る電気めっきセル 1 0 は、実質的に陰極室液 2 4 が無い状態、すなわち、隔膜 1 6 と陰極 2 6 とを密着させた状態でも使用することができる。この場合、陽極 2 2 として、所定のパターン形状を有するものを使用し、かつ、陽極 2 2 を隔膜 1 6 に密着させた状態で電析を行うと、陰極 2 6 上に陽極 2 2 の形状を転写することができる。本発明により形成することが可能な金属パターンは、電流が流れる形状であれば特に限定されない。金属パターンとしては、例えば、メッシュ、矩形、楕形、各種電気回路パターンなどがある。

【 0 0 2 8 】

[1 . 4 . 陰極室]

陰極室 1 4 は、陰極室液 2 4 を保持するためのものである。陰極室 1 4 の大きさや形状、陰極室 1 4 を構成する材料等は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適なものを選択することができる。なお、陰極室 1 4 及び陰極室液 2 4 は、必ずしも必要ではな

10

20

30

40

50

く、省略することもできる。

【0029】

[1.5. 陰極室液]

陰極室14には、所定の組成を有する陰極室液24が充填される。なお、陰極室液24の詳細については、後述する。

陰極室14に充填される陰極室液24の量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な量を選択することができる。

【0030】

[1.6. 陰極]

陰極26は、表面に金属被膜を析出させるためのもの(被めっき物)である。陰極26は、少なくともその表面が導電性を有する材料からなるものであれば良い。陰極26は、全体が導電性を有する材料からなるものでも良く、あるいは、表面のみが導電性を有する材料からなるものでも良い。

【0031】

陰極26を構成する導電性材料の具体例は、陽極22と同様であるので、説明を省略する。また、陰極26が基材の表面に導電性薄膜が形成されたものからなる場合において、好適な導電性薄膜の厚さについても、陽極22と同様であるので、説明を省略する。

陰極26又はその表面を構成する導電性材料は、材料コストの観点から、ITO、酸化スズ、銅、又はアルミニウムが好ましく、特に、ITO、酸化スズ、又は銅が好ましい。

【0032】

[1.7. 隔膜]

隔膜16は、陰極26(被めっき物)を陽極室12から隔離するためのものである。陰極室14を備えた電気めっきセル10の場合、隔膜16は、陽極室12と陰極室14の境界に設けられる。一方、陰極室14が無い場合、隔膜16は、陰極26の表面に接するように設けられる。

【0033】

本発明において、隔膜26は、基材と有機ニトリル化合物とを含むものからなる。また、隔膜26は、陽極室液20に含まれる金属イオンを選択的に透過させることが可能なものからなる。この点が、従来とは異なる。

ここで、「金属イオンを選択的に透過可能」とは、電場をかけた場合に、隔膜16内に金属イオンが陽極室12から陰極室14方向に移動し、対として存在するイオンが移動できない状態であることをいう。

隔膜16は、有機ニトリル化合物に加えて、めっき用有機添加剤、膜補強構造体、あるいは、金属皮膜28を構成する金属のイオンをさらに含んでも良い。

【0034】

[1.7.1. 隔膜の基材]

隔膜16又はその基材が備える必要条件として、以下の(1)~(4)が挙げられる。(1)陽極室液20中の金属イオンに電圧を加えた場合に、金属イオンを陽極室12から陰極室14(又は、陰極26の表面)に移動させることができる。

(2)非電子導電性である(隔膜16上に、金属皮膜が析出しない)。

(3)めっき浴中で安定である(陽極室液20又は陰極室液24に溶解せず、十分な機械的強度を保持する)。

(4)陽極22として可溶性陽極を用いた場合、可溶性陽極で生成した微粒子(陽極スラッジ)の陰極室14への拡散を防止できる(アノードバックとして働く)。

【0035】

これらの条件を満たす隔膜16の基材としては、具体的には、

(1)金属イオンを選択的に透過させることが可能な大きさの連通孔(平均孔径100μm以下)を有する微多孔膜、

(2)イオン透過性の固体電解質膜、

などがある。

10

20

30

40

50

隔膜16の基材は、中性の隔膜でも良いが、目的の電析イオン透過性を有する固体電解質膜が好ましい。隔膜16の基材として固体電解質膜を用いると、高速成膜が可能となる。隔膜16の基材は、カチオン交換膜が好ましく、特にパーフルオロ系電解質膜が好ましい。上記条件を満たす限りにおいて、隔膜16の基材は、有機材料でも良く、あるいは、無機材料でも良い。

【0036】

[A. 微多孔膜の具体例]

有機材料からなる微多孔膜としては、例えば、

(1) セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリテルペン、ポリエポキシ、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニリデン等の有機系ポリマーからなる微多孔膜、

10

(2) アクリル系樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有ポリアミド系樹脂、ポリアミド酸系樹脂(ポリアミック酸系樹脂)、ポリエーテルスルホン酸樹脂、ポリスチレンスルホン酸樹脂等の固体高分子電解質からなる微多孔膜、などがある。

【0037】

有機系の微多孔膜は、1種類の有機材料からなるものでも良く、あるいは、2種以上の有機材料からなるものでも良い。

また、2種以上の有機材料を含む微多孔膜は、2種以上の樹脂膜を接合した積層膜でも良く、あるいは、2種以上の樹脂をポリマーアロイ化した複合膜でも良い。

20

【0038】

無機材料を含む微多孔膜としては、例えば、

(1) アルミナ、ジルコニア、シリカ等の無機系セラミックスフィルター、

(2) 多孔質ガラス、

(3) ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン製多孔膜に、アルミナ、シリカ等を分散させた有機/無機ハイブリッド膜、

などがある。

【0039】

微多孔膜の孔径は、金属イオンを選択的に透過させることが可能な大きさである必要がある。金属イオンの選択透過に適した微多孔膜としては、例えば、

30

(1) 孔径が0.001 μ m~0.01 μ mの限外ろ過膜UF、

(2) 孔径が0.05 μ m~10 μ mの精密ろ過膜MF

などがある。

なお、孔径が0.002 μ m以下の逆浸透膜ROは、イオン透過阻止率が高すぎるため、隔膜16には適さない。

【0040】

微多孔膜は、不織布、又は織布のどちらでも良く、電界紡糸(エレクトロスピンニング)法で作製したナノファイバーからなるものでも良い。

また、微多孔膜は、

40

(1) 有機ポリマーを溶融した後に、押し出し及び延伸成型した膜、あるいは、

(2) 有機ポリマーを溶剤に溶かした後に、溶液をPET基材等に塗布し、塗膜から溶剤を揮発させる「キャスト法」で得た膜、

でも良い。

さらに、微多孔膜は、無機系多孔質セラミックスでも良い。

【0041】

これらの微多孔膜は、必要に応じて、

(1) ゴム状弾性体を接合して機械的強度を補強すること、

(2) 網状多孔体を芯材として機械的強度を補強すること、又は、

(3) イオン導電部の表面の一部を絶縁被覆体で被覆することによって、イオン導電部を

50

パターン成形すること、
が可能である。

【 0 0 4 2 】

[B . 固体電解質膜の具体例]

隔膜 1 6 の基材は、固体電解質膜でも良い。

電析するべきイオンが金属イオンなどのカチオンである場合において、隔膜 1 6 の基材として固体電解質膜を用いる時には、隔膜 1 6 の基材は、陽イオン交換基（カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基など）を有するカチオン交換膜が好ましい。

一方、電析するべきイオンがアニオン（例えば、亜鉛酸イオン、スズ酸イオン等の酸素酸アニオン、シアニオン錯体など）である場合において、隔膜 1 6 の基材として固体電解質膜を用いる時には、隔膜 1 6 の基材は、陰イオン交換基（例えば、四級アンモニウム基）を有するアニオン交換膜が好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

カチオン交換樹脂としては、例えば、

(1) カルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有ポリアミド系樹脂、ポリアミド酸系樹脂（ポリアミック酸系樹脂）などのカルボキシル基含有樹脂、

(2) パーフルオロスルホン酸樹脂などのスルホン酸基含有樹脂、

(3) ホスホン酸基含有樹脂、

などがある。

20

【 0 0 4 4 】

耐熱性、耐薬品性、及び機械的強度が大きい観点から、カチオン交換膜は、フッ素系カチオン交換膜が好ましく、特にパーフルオロスルホン酸樹脂膜が好ましい。

また、上述したカチオン交換樹脂は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。あるいは、ポリマーアロイ化、積層又は複合化した微多孔膜を用いても良い。さらに、アルミナ、シリカ等を固体高分子電解質内部に分散させた有機/無機ハイブリッドでも良い。

【 0 0 4 5 】

[C . 固体電解質膜の利点]

以下に、隔膜 1 6 の基材として、特に固体電解質膜が好ましい理由を記す。これは、原理的に固体電解質膜を利用すると、中性隔膜（微多孔膜）を用いた場合に比べ、高速めっきが可能となるためである。

30

【 0 0 4 6 】

限界電流密度 I_L （最大電析速度）は、金属イオンの拡散定数 D 、価数 z 、電析イオン濃度 C 、電析面での拡散厚さ、電析イオンの輸率 とにより (1) 式で表される（「ニッケルめっきの限界電流密度について」、星野重夫他、金属表面技術 1、vol.23、No.5、1972、p263）。

$$I_L = D z F C / ((1 -)) \cdot \cdot \cdot (1)$$

【 0 0 4 7 】

(1) 式より、めっきの高速化には、電析イオンの輸率 をできるだけ大きくすることが有効であることがわかる。

40

中性の隔膜（微多孔膜）を用いた電気めっきでは、隔膜中の金属イオンの輸率は、 ≈ 0.5 前後である。一方、固体電解質膜はイオンの輸率が大きく、カチオン交換膜では 1 に近いものが存在する。そのため、(1) 式より、大きな限界電流密度 I_L が得られることが理解される。

【 0 0 4 8 】

ところで、固体電解質にあっては、 ≈ 0.5 の値が 1 よりかなり小さいものが存在する。この場合、対イオンとして本来動かないはずのイオンが膜を透過し、漏洩する。例えば、カチオン交換膜を隔膜として中間に置き、純水と陽極室液とを隔てた場合、外部電場がない場合でも次第にアニオンが陽極室液から純水側に漏洩してくる。特に、アニオンの中でも水

50

酸化物イオン OH^- は、拡散速度が他のアニオンに比べて著しく大きく、漏洩しやすい。

また、この OH^- の漏洩量は、陽極室液の pH が高く、高温で長時間放置する場合に多くなる。これは、pH が高い高温の陽極室液で長時間電析した場合、陰極や膜内で金属水酸化物が沈殿しやすくなることを示唆している。

【0049】

なお、上記のように < 1 の場合、電気的中性を保つために、カチオンもアニオンと対になり、電析面に漏洩してくる。例えば、緩衝剤成分又は不純物成分として陽極室液中に一般的に含まれている Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオンは、水和イオン半径が小さく、膜中の拡散速度が大きいため、 OH^- と対になって漏洩しやすい。即ち、陽極室液及び隔膜中にアルカリ金属イオン成分を含んだ状態において、隔膜の金属イオンの輸率が小さく
10
なると、電析界面にアルカリ (NaOH 、 KOH 等) が透過し、金属水酸化物が沈殿しやすくなることが理解される。

【0050】

これらの理由で、目的イオンの輸率 (電析イオンがカチオンの場合はカチオンの輸率、電析イオンがアニオンの場合はアニオンの輸率) が、できるだけ 1 に近い隔膜を用いるのが好ましい。以下、本発明の取り組みについて、さらに詳しく述べる。

【0051】

[1.7.2. 有機ニトリル化合物]

本発明において、隔膜 16 は、有機ニトリル化合物を含む。この点が従来とは異なる。

有機ニトリル化合物は、金属イオン (特に、 Cu^+ イオン) を錯安定化する作用が大きいことが知られている。例えば、 CuCl 、 CuBr 、 CuI 等のハロゲン化第 1 銅化合物を触媒として高分子化合物を合成する際の有機溶媒として、アセトニトリルが用いられている。
20

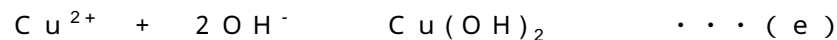
【0052】

[A. 有機ニトリル化合物の作用]

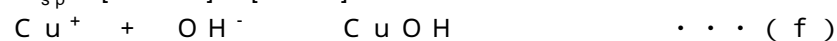
本発明における隔膜 16 は、有機ニトリル化合物を含んでいるため、金属イオンの金属水酸化物生成を抑制する作用を持つ。

例えば、電析物として Cu を、金属水酸化物として CuOH 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を考えると、その沈殿生成反応は、以下の (e) 式 ~ (g) 式の平衡が成立していると理解される。

【0053】



$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5.47 \times 10^{-16}$$



$$K_{sp} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{OH}^-] < 1 \times 10^{-20}$$



$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

【0054】

すなわち、銅水酸化物の溶解度積 K_{sp} と水のイオン積 K_w とから、銅イオンを水酸化物として沈殿させない銅イオンと pH とが計算される。(e) 式及び (f) 式から明らかなように、水酸化物を生成させないためには、電析面での銅イオン、特に K_{sp} の値が小さく
40
、沈殿しやすい一価 Cu^+ イオン濃度をできるだけ減らして、かつ、 OH^- 濃度を減らす (H^+ 濃度を増やす) ことが必要である。

【0055】

本発明で用いる隔膜 16 は、 Cu^+ イオンを透過させる親水構造が発達している。また、遊離の Cu^+ イオン濃度 (活量) を減らし、上記 (f) 式の平衡を左に偏らせることにより、 Cu^+ イオンを安定化することができる。そのため、 CuOH 又は Cu_2O の沈殿が抑制される。

なお、上記は極めて沈殿しやすい一価 Cu^+ イオンについて記したが、 Cu^+ イオンと同様に、 Cu^{2+} イオン等の金属イオンの安定化も可能である。

【0056】

10

20

30

40

50

[B . 有機ニトリル化合物の具体例]

有機ニトリル化合物としては、

前記有機ニトリル化合物は、チオニトリル化合物、アミノニトリル、アミノベンゾニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、ジシアンジアミド、アセトアルデヒドシアノヒドリン、アセトニトリル、アジポニトリル、マンデロニトリル、アミノフェニルアセトニトリル、アセトンシアノヒドリン、フタロニトリル、テレフタロニトリル、イソフタロニトリル、ナフトニトリル、シアノアセトアミド、シアノピナコリン、ヒドロキシフェニルアセトニトリル、イミノジアセトニトリル、フェニルシアナミド、トリシアノトリメチルアミン、メサドン中間体、アミノニトリル第4級アンモニウム化合物、及び、ニトリル官能基を持つ高分子化合物、並びに、これらの誘導体などがある。

10

これらは、いずれか1種を用いても良く、あるいは、2種以上を用いても良い。

【 0 0 5 7 】

ニトリル官能基を持つ高分子化合物としては、

- (a) ポリアクリロニトリル、ポリエーテルニトリル、
 - (b) ポリアクリロニトリルの誘導体、ポリエーテルニトリルの誘導体、
 - (c) ポリアクリロニトリル及びポリエーテルニトリルの共重合体
- などがある。

【 0 0 5 8 】

ポリアクリロニトリルやポリエーテルニトリルを共重合成分として持つ共重合体又は誘導体としては、例えば、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)が挙げられる。また、隔膜16に添加される化合物は、これらのニトリル基を持つ高分子化合物と他の高分子化合物とのポリマーアロイでも良い。

20

なお、有機ニトリル化合物は、徐々に加水分解してカルボン酸となることがある。カルボン酸は、有機ニトリル化合物よりは劣るものの、金属イオンを錯安定化する作用がある。それゆえ、隔膜16に添加される化合物は、有機ニトリル化合物の一部がカルボン酸になった有機ニトリル化合物とカルボン酸との混合組成物であっても良い。

【 0 0 5 9 】

[C . 有機ニトリル化合物の分子量]

有機ニトリル化合物の分子量は、特に限定されないが、有機ニトリル化合物は、隔膜16内に固定されるため、水に難溶性のものが好ましい。隔膜16内に有機ニトリル化合物を強固に固定するためには、有機ニトリル化合物は、分子量300以上の高分子化合物が好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

[D . 有機ニトリル化合物の含有量]

有機ニトリル化合物の含有量は、金属被膜28の成膜速度に影響を与える。有機ニトリル化合物の含有量が少ないと、隔膜16内の金属イオンの輸送をスムーズにする効果が見られない。従って、隔膜16に含まれる有機ニトリル化合物の含有量は、隔膜16の総乾燥重量に対して0.1wt%以上が好ましい。有機ニトリル化合物の含有量は、さらに好ましくは、0.2wt%以上、さらに好ましくは、0.5wt%以上である。

なお、例えば、特許文献5に示すように、アセトニトリルを1vol%含む銅めっき浴にカチオン交換膜を浸漬した場合、アセトニトリルのカチオン交換膜内部への含浸量は、0.1wt%未満である。

40

【 0 0 6 1 】

一方、有機ニトリル化合物の含有量が過剰になると、隔膜16の金属イオン導電性が阻害され、浴電圧を増加させやすい。また、めっき浴へ溶出した有機ニトリル化合物が電析を妨害する場合がある。従って、隔膜16に含まれる有機ニトリル化合物の含有量は、隔膜16の総乾燥重量に対して20wt%以下が好ましい。有機ニトリル化合物の含有量は、さらに好ましくは、5wt%以下、さらに好ましくは、2wt%以下である。

【 0 0 6 2 】

有機ニトリル化合物の濃度管理、及び有機ニトリル化合物に由来する老廃物の除去は、

50

通常の電気めっきでも大きな課題である。本発明によれば、極めて少量の有機ニトリル化合物を隔膜16に添加するだけで良いので、めっき液の濃度管理無しでの電析が可能である。また、添加剤の酸化・還元由来する老廃物の除去を実質的に不要にすることができ、隔膜16は繰り返し使用できる。更に、隔膜16内の有機ニトリル化合物の消耗が激しい場合には、通電電流量を考慮して隔膜16への添加量を調整し、定期的に隔膜16に再添加すれば良い。

【0063】

[E . 有機ニトリル化合物の固定方法]

有機ニトリル化合物を隔膜16内に固定する方法としては、

(a) 隔膜16の基材を成膜した後、基材内に有機ニトリル化合物を固定する方法、

(b) 隔膜16の成膜過程で、基材に有機ニトリル化合物を添加する方法、

などがある。

これらの方法は、いずれも、後述するめっき用有機添加剤の固定方法としても用いることができる。

【0064】

[E . 1 . 後工程で有機ニトリル化合物を固定する方法]

[E . 1 . 1 . 第1の方法(有機溶剤含浸法)]

後工程で有機ニトリル化合物を固定する第1の方法は、成膜した基材に液体の有機ニトリル化合物、又は、有機ニトリル化合物の溶液を接触(浸漬、スプレー等)させることにより、基材を有機ニトリル化合物又はその溶液で膨潤含浸させる方法(有機溶剤含浸法)である。膨潤含浸後、基材から余剰の有機ニトリル化合物を除去する。

【0065】

余剰の有機ニトリル化合物を除去する方法としては、例えば、

(a) 膨潤含浸後の基材を乾燥させ、余剰の有機ニトリル化合物を蒸発させる方法、

(b) 膨潤含浸後の基材を、有機ニトリル化合物と相溶する溶媒(例えば、水と相溶する有機ニトリル化合物の場合は、水)中に浸漬し、余剰の有機ニトリル化合物を溶媒で置換し、有機ニトリル化合物を追い出す方法、

などがある。

【0066】

液体の有機ニトリル化合物は、そのままでは隔膜16の基材を膨潤させる作用が小さく、基材の内部へ拡散し難いことが多い。このような場合、液体の有機ニトリル化合物のみを用いて基材を膨潤させるのではなく、基材を膨潤させやすい他の有機溶媒(例えば、エタノール、ブチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール溶媒)に有機ニトリル化合物を適度な割合で混合した混合液を用いて膨潤させるのが好ましい。このような混合液を用いると、有機ニトリル化合物の固定量を増やすことができる。

固体の有機ニトリル化合物を隔膜16の基材に固定する場合、固体の有機ニトリル化合物を溶解させることができる有機溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)など)を用いて、上記と同様の処理を行えばよい。

【0067】

水に難溶性の有機ニトリル化合物を隔膜16に固定するには、有機ニトリル化合物を有機溶媒に溶かし、隔膜16の基材と接触させれば良い。この場合、隔膜16内に導入された有機ニトリル化合物は、水に難溶性であるため、電析中に有機ニトリル化合物がめっき液中に溶け出しにくい。そのため、有機ニトリル化合物がめっき液中に過剰に存在することによる悪影響(例えば、電析効率の低下や共析によるめっき被膜の物性低下など)を少なくすることができる。また、有機溶媒として、隔膜16の基材を適度に膨潤させられる溶媒を用いれば、十分量の有機ニトリル化合物を隔膜16内に含浸させることができる。

【0068】

後述するイオン交換法は、有機ニトリル化合物のカチオン部分のみがカチオン交換膜の酸基と結合して固定され、アニオンが固定され難いという難点がある。これに対し、有機溶剤含浸法は、カチオン部分だけでなく、アニオンも隔膜16内に固定できる。

例えば、ポリアクリロニトリルを例にとると、ポリアクリロニトリルを溶解する有機溶媒（例えば、DMF）にポリアクリロニトリルを適量溶かし、この溶液と隔膜16の基材とを接触させ、基材中に溶液を含浸させる。含浸後、乾燥させて有機溶剤を蒸発させるか、あるいは、有機溶媒を水で置換して追い出すと、ポリアクリロニトリルを隔膜16内に固定することができる。

【0069】

[E.1.2. 第2の方法（イオン交換法）]

後工程で有機ニトリル化合物を固定する第2の方法は、基材がカチオン交換膜からなる場合において、官能基としてカチオン部分を持つ有機ニトリル化合物又はその溶液を用いて、イオン交換法により基材に固定する方法（イオン交換法）である。カチオン部分を持つ有機ニトリル化合物としては、例えば、単官能アンモニウムニトリル、二官能アンモニウムニトリルなどがある。

10

【0070】

隔膜16の基材にカチオン交換膜を用いた場合において、イオン交換法により基材と有機ニトリル化合物とを接触させると、膜のイオン交換基（アニオン）と添加剤のカチオン部分 N^+ とが強固に結びつき、固定される。

例えば、スルホン酸基 RSO_3^- を持つ基材においては、次の（h）式のように、Nを含む有機化合物のカチオン部分 $R'N^+$ がスルホン酸基 RSO_3^- に強固に結合する。例えば、四級アンモニウムを官能基として持つ有機ニトリル化合物（アミノニトリル第4級アンモニウム化合物）は、この処理によりカチオン交換膜に固定することができる。

20



【0071】

この場合、有機ニトリル化合物によるカチオン交換膜の酸基喪失が50%を超えないように、有機ニトリル化合物を溶解させた溶液とカチオン交換膜とを接触させるのが好ましい。また、両者を室温で接触させるよりも、加温して接触させる（例えば、40℃で10分以上）のが好ましい。イオン交換処理後、膜を水洗して余剰のアニオンを除去する。

【0072】

一般に、イオン交換膜を用いる電気めっき浴に両性又はカチオン性の添加剤を添加することは、隔膜16を汚染して導電性を低下させるため、好ましくないとされている。しかしながら、本発明においては、隔膜16への添加剤の吸着量は、浴電圧が増加しない程度のごく少量であるため、膜汚染の問題や電析効率が大きく低下する問題がない。それゆえ、たとえ生物分解性の低い添加剤を使用した場合でも、廃水処理のコストを低減できる。

30

【0073】

[E.2. 成膜過程で有機ニトリル化合物を固定する方法]

成膜過程で有機ニトリル化合物を固定する方法としては、

- (a) キャスト成膜法、
 - (b) 溶融押し出し成型法
- などがある。

【0074】

[E.2.1. 第1の方法（キャスト成膜法）]

40

成膜過程で有機ニトリル化合物を固定する第1の方法は、隔膜16の基材の構成材料を溶解させた溶液に、有機ニトリル化合物を溶解又は分散させ、基板上にキャストする方法（キャスト成膜法）である。キャスト成膜後、溶媒を除去する。

【0075】

基板の材料は、特に限定されない。基板としては、

- (a) ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子フィルム、
 - (b) ガラス、
 - (c) Al板等の金属板、
- などがある。

50

【 0 0 7 6 】

キャスト成膜用の溶媒は、特に限定されるものではなく、基材の構成材料や有機ニトリル化合物の種類に応じて最適な溶媒を選択する。

キャスト成膜用の溶媒には、一般に、水 - 親水性有機溶媒の混合溶媒が用いられる。ここでの有機溶媒は、完全相溶タイプの溶媒が好ましい。親水性有機溶媒としては、アセトニトリル、アルコール、グリコール、セロソルブ（グリコールエーテル）などがある。親水部を発達させるためには、水 / セロソルブ系、又は、水 / t - ブチルアルコール系の混合溶媒が特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

キャスト成型後、膜を乾燥させる。乾燥温度は、基材の構成材料や有機ニトリル化合物の種類に応じて最適な温度を選択する。

例えば、基材が固体高分子電解質からなる場合において、乾燥温度が低すぎると、焼成不足となり、含水状態での膜強度の低下が甚だしい。従って、乾燥温度は、120 以上が好ましい。乾燥温度は、さらに好ましくは、130 以上である。

一方、乾燥温度が高すぎると、酸基の脱離が始まり、膜のイオン伝導性が低下する。従って、乾燥温度は、180 以下が好ましい。乾燥温度は、さらに好ましくは、150 以下である。

【 0 0 7 8 】

[E . 2 . 2 . 第 2 の方法（溶融押し出し法）]

成膜過程で有機ニトリル化合物を固定する第 2 の方法は、隔膜 16 の基材の構成材料に有機ニトリル化合物を加えて加熱混練し、押し出し成型してフィルム化する方法（溶融押し出し法）である。フィルム化後に、水溶性の不要成分を除くため、及び、含水率調整のために、加水分解（含水）処理を行っても良い。有機ニトリル化合物の添加量は、有機溶剤含浸法と同様に、膜重量の 0 . 1 ~ 20 wt % とするのが好ましい。また、不要な可溶成分は、温水洗浄で洗浄除去するのがこのましい。

【 0 0 7 9 】

[1 . 7 . 3 . 膜補強構造体]

隔膜 16 は、基材及び有機ニトリル化合物に加えて、さらに膜補強構造体を含んでも良い。隔膜 16 が膜補強構造体を含む場合、隔膜 16 の強度や含水時の寸法変化率を抑えることができる。

膜補強構造体の材料や形状は、特に限定されない。膜補強構造体としては、
 (a) ポリアミド (P A)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレン (P E) 等からなる不織布、織布、若しくは、メッシュ、
 (b) 延伸多孔化した多孔膜
 などがある。

寸法変化を抑えられ、電解質との濡れ性が良好である観点から、P T F E 多孔膜が特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

また、有機ニトリル化合物の内、ある種の材料は、膜補強構造体としても機能する。

例えば、セルロース製不織布等の化学修飾可能な材料の表面官能基（例えば、OH 基）を利用して、公知の方法でニトリル化（シアノ化）したものを膜補強構造体として用いても良い。シアノ化のための試薬としては、例えば、2 - シアノエチルトリメトキシシラン (C E S ; (O C H ₃)₃ - S i - C H ₂ C H ₂ - C N)、3 - シアノプロピルトリメトキシシラン [C P S ; (O C H ₃)₃ - S i - C H ₂ C H ₂ C H ₂ - C N) 等のシアノシラン系カップリング剤などがある。

あるいは、ポリエーテルニトリル、ポリアクリロニトリル等のニトリル官能基を持つポリマーの不織布、パンチングシート、メッシュシート等を、ニトリル官能基を持つ膜補強構造体として用いても良い。

【 0 0 8 1 】

[1 . 7 . 4 . めっき用有機添加剤]

10

20

30

40

50

隔膜16は、基材及び有機ニトリル化合物に加えて、さらにめっき用有機添加剤を含んでいても良い。

【0082】

[A. めっき用有機添加剤の概要]

本発明において、「めっき用有機添加剤」とは、析出皮膜の平滑性（光沢）向上や、ピット（マクロな欠陥）生成防止機能を持つ有機化合物であって、有機ニトリル化合物以外の化合物をいう。

めっき用有機添加剤は、イオン性化合物でも良く、あるいは、非イオン性化合物でも良い。また、めっき用有機添加剤は、水溶性の化合物でも良く、あるいは、水に対して難溶性の化合物でも良い。

ここで、「イオン性化合物」とは、酸、塩基、及び、これらの塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）のようなイオン結合性の化合物をいう。

「非イオン性化合物」とは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのように電荷を持たない共有結合性の化合物をいう。

「水溶性」とは、室温での水への溶解度が1g/Lを超えることをいう。

「水に対して難溶性」とは、室温での水への溶解度が1g/L以下であることをいう。

【0083】

例えば、ニッケルめっきの場合、めっき用有機添加剤としては、具体的には、

(1) めっき皮膜の結晶を微細化し、光沢を付与する一次光沢剤（例えば、ベンゼンスルホン酸、サッカリンなど）、

(2) めっき皮膜の平滑化機能を持つ二次光沢剤（例えば、ホルムアルデヒド、ブチンジオールなど）、

(3) めっき浴の表面張力を下げて濡れ性を改善し、ピットを防止する界面活性剤（例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなど）、

(4) 析出金属イオンに強く配位して水酸化物の沈殿生成を防止する錯化剤（例えば、有機酸、アミノカルボン酸など）、

が挙げられる。

【0084】

その他の添加剤としては、チオ尿素、ベンゾチアゾール、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ポロン酸、プロパギルアルコール、クマリン等がある。これらは、いずれも平滑性を付与する有機添加剤（二次光沢剤）である。

ニッケルめっき以外のめっきにおいても、通常用いられる有機添加剤を隔膜16に添加して用いることができる。

【0085】

めっき用有機添加剤は、通常の電気めっきにおいては、めっき浴に適量添加され、その消費量を管理する必要がある。しかし、添加剤の消費量の管理は、一般に煩雑なものである。

本発明においては、必要最小限量の添加剤が隔膜16に添加される。そのため、陰極室液24がある場合には、隔膜16から添加剤が徐々に溶出するため、効果を長期間発揮できる。また、陰極室液24が無い場合でも、隔膜16に固定された添加剤は、析出金属表面と強力な相互作用を発揮し、析出金属の物性及び平滑性を改善することができる。

【0086】

すなわち、有機添加剤が対極（陽極22）で酸化分解したり、被めっき物（陰極26）で還元されて消費する速度を極めて小さくすることができる。従って、有機添加剤の濃度管理は不要である。また、有機添加剤をめっき浴へ過剰に添加した場合に起きる電析効率の低下や、電極で分解した生成物がめっき浴中に濃縮したことにより起きる皮膜の柔軟性の低下やはんだ付け性の低下が起きることがない。

【0087】

めっき用有機添加剤は、電気めっきにおいて通常一般的に用いられている水溶性の化合物が好ましいが、水に難溶性の化合物でも良い。例えば、サッカリンは、比較的水に難溶

10

20

30

40

50

性であるが、有機溶媒には良く溶ける。そこで、サッカリンを有機溶媒に溶かして隔膜 16 に含浸させ添加すれば、そこから添加剤が陰極室液 24 に徐々に溶け出す。その結果、光沢作用を長期間発揮できる。これは、水に易溶のサッカリンナトリウム (Na 塩) を浴に添加した場合には、成し得ない利点である。

特にニッケルめっきにおいては、添加剤は、サッカリンのような N 又は P を含む有機化合物が好ましい。これは、このような有機化合物は、皮膜の平滑性及び物性を向上させる作用が大きいためである。

なお、このめっき用有機添加剤の隔膜 16 への添加処理は、別個に行うこともできるが、上述した有機ニトリル化合物の添加処理と同時にすることも可能である。

【0088】

[B. めっき用有機添加剤の具体例]

ニッケルめっき用の添加剤であって、N を含む有機化合物としては、アミン、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、アミド、アミノカルボン酸、ベタイン、これらの塩 (化合物) が挙げられる。アンモニウムは、特に、カチオン部として四級アンモニウムを持つ化合物が好ましい。これは、四級アンモニウム化合物は、皮膜の平滑性を上げる作用が大きいためである。

【0089】

Cu めっき用の添加剤としては、例えば、

- (a) 塩化物イオン、硝酸イオン、
 - (b) ポリオキシエチレン系又はポリオキシプロピレン系の非イオン系界面活性剤 (例えば、PEG、PPG など) やゼラチン、
 - (c) SPS (ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド)、メルカプトベンゾチアゾールプロパンスルホン酸、チオ尿素、ジメルカプトチアゾール (DMTD) モノマー及びダイマーなどの硫黄系有機化合物、
 - (d) ヤヌスグリーン等のフェナジン系染料、アミン、アンモニア、ポリエチレンジアミン、ポリアミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピロリドン等の含 N 化合物、
- などがある。

【0090】

これらの添加剤は、単独で用いても良く、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いても良い。また、添加剤は、めっき液の表面張力を下げて、

- (1) 陰極 26 から発生する水素ガス、又は、
 - (2) 不溶性電極 (陽極 22) から発生する酸素ガス
- の脱泡を促す作用が大きい物質 (いわゆる「界面活性剤」) でも良い。

隔膜 16 としてカチオン交換膜を用いた場合において、添加剤として界面活性剤を用いる時には、界面活性剤は、カチオン界面活性剤又は両面界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤は、カチオン交換膜の酸基との静電的相互作用があるため、カチオン交換膜に固定されやすい。

一方、隔膜 16 としてアニオン交換膜を用いる場合において、添加剤として界面活性剤を用いる時には、界面活性剤は、アニオン界面活性剤又は両性界面活性剤が好ましい。

特に、隔膜 16 としてカチオン交換膜を用い、添加剤としてカチオン界面活性剤又は両性界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0091】

カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩 (例えば、花王 (株) 製: アセタミン 24、アセタミン 86)、第四級アンモニウム塩 (例えば、花王 (株) 製: コータミン 24P、コータミン 86P、コンク、コータミン 60W、コータミン 86W、コータミン D86P、サニゾール C、サニゾール CB-50、三洋化成工業 (株) 製: オスモリン DA-50、カチオン DDC-50、カチオン DDC-80、日油 (株) 製: ニッサンカチオンシリーズ) が挙げられる。

フッ素系カチオン界面活性剤としては、AGC セイメケミカル (株) 製: サーフロン S-221、S-121、3M 社製: フロラー FC-134、大日本インキ工業 (株) 製:

10

20

30

40

50

メガファック F - 150 が挙げられる。

【0092】

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン（例えば、花王（株）製：アンヒトール 20BS、アンヒトール 24B、アンヒトール 86B、アンヒトール 20Y - B）、アルキルアミノオキサイド（例えば、花王（株）製：アンヒトール 20N）が挙げられる。

また、両性界面活性剤として、三洋化成工業（株）製：レボン 15、レボン LAG - 40、レボン 50、レボン S、レボン T - 2、日油（株）製：ニッサンアノンシリーズが挙げられる。

フッ素系両性界面活性剤としては、AGC セイメイケミカル（株）製：サーフロン S - 231、S - 232、S - 233、3M 社製：フロラー FX - 172、大日本インキ工業（株）製：メガファック F - 120 が挙げられる。

10

【0093】

[C. めっき用有機添加剤の添加量]

通常の電気めっきで使用されるめっき用有機添加剤の量は、数 100 ppm ~ 数 1000 ppm である。

これに対し、添加剤をめっき浴に添加して隔膜 16 に含浸吸着させる場合（後述の「直接法」）、良好な金属皮膜 28 を得るために必要な添加剤の量は、通常の電気めっき法に比べて大幅に少ない。この点は、隔膜 16 に予め添加剤を添加する場合も同様である。

【0094】

一般に、添加剤の量が多くなるほど、良好な金属皮膜 28 が得られる。

20

一方、隔膜 16 の基材が金属イオンを選択的に透過可能な材料からなる場合であっても、添加剤の量が多くなるほど、金属イオンは、隔膜 16 を透過しにくくなる。また、添加剤の量が過剰になると、隔膜 16 の金属イオン透過性（イオン伝導性）が著しく低下する。その結果、浴電圧が増加し、金属皮膜 28 を析出させるのが困難となる。

【0095】

浴電圧を増加させることなく良好なめっき膜を得るためには、有機ニトリル化合物及びめっき用有機添加剤の総含有量は、隔膜 16 の総乾燥重量に対して 0.1 ~ 20 wt % が好ましい。

また、隔膜 16 が固体電解質膜であり、かつ、有機ニトリル化合物及びめっき用有機添加剤がイオン性化合物である場合、有機ニトリル化合物及びめっき用有機添加剤の総含有量は、固体電解質膜のイオン交換容量の 0.1 ~ 50 % に相当する量が好ましい。

30

【0096】

例えば、膜厚：25 μm、大きさ：30 mm × 30 mm、イオン交換容量：1 meq / g であるイオン交換膜と、70 g のめっき浴とが接する場合を考える。分子量：300 程度の有機添加剤が膜イオン交換基と 1 : 1 にイオン結合する場合、膜イオン交換容量の 0.1 ~ 50 % と結合（イオン交換）する添加剤の量は、

(1) 70 g のめっき浴重量に対して重量割合で 0.2 ppm ~ 90 ppm に、また、

(2) 膜重量に対して 0.004 wt % ~ 2 wt % に、

それぞれ相当する。

【0097】

40

有機添加剤を添加した隔膜 16 を使用すると、従来法に比べて有機添加剤の使用量を低減することができる。これは、以下の理由による。

(1) 隔膜 16 を用いて電析すれば、添加材が陽極室 12 に移動し、酸化分解により消耗することを防げる。

(2) 隔膜 16 に添加材を固定すれば、そこから電析中に徐々に添加材が陰極室 14 に移行し、必要量が補充される。

(3) 隔膜 16 を用いて電析すれば、陰極室液 24 の量をゼロか、極めて少なくすることができる。析出金属表面での添加剤濃度を高められるので、添加剤の必要量は、極めて少量で良い。

【0098】

50

[D . めっき用有機添加剤の添加方法]

めっき溶融機添加剤の添加方法について、Nを含む有機化合物を例に説明する。

[D . 1 . 第1の方法(直接法)]

第1の方法は、隔膜16に直接添加するのではなく、間接的にめっき浴に必要量を溶解させ、隔膜16と接触させ、含浸吸着させる方法(直接法)である。

特に、隔膜16として、カチオン交換膜を用いた場合には、膜のイオン交換容量(アニオン)と添加剤のカチオン部分 N^+ とが強固に結びつき、固定される。

【 0 0 9 9 】

なお、この「直接法」は、後述する「イオン交換処理法」よりも簡便であるが、添加剤の対イオンがめっき浴に残存してしまう欠点と、必ずしもめっき浴に添加した添加剤の100%が隔膜16に吸着(含浸固定)しない欠点とがある。この観点から、上記「直接法」よりも、後述する膜に予め添加する方法が好ましく、その中でも特に「イオン交換処理法」が好ましい。

10

【 0 1 0 0 】

[D . 2 . 第2の方法(隔膜に予め添加する方法)]

第2の方法は、予め隔膜に添加剤を添加する方法である。これには、大きく分けて、以下の4つの方法がある。

- (1) イオン交換処理法。
- (2) 有機溶剤含浸法。
- (3) キャスト成膜法。
- (4) 溶融押し出し法。

20

これらの方法の詳細については、上述した通りであるので、説明を省略する。

【 0 1 0 1 】

これらの方法を用いてめっき用有機添加剤を隔膜16に添加する場合、めっき用有機添加剤は、上述した有機ニトリル化合物とは別個に添加しても良く、あるいは、有機ニトリル化合物と同時に添加しても良い。

【 0 1 0 2 】

[1 . 7 . 5 . 金属イオン]

[A . 皮膜を構成する金属イオン]

隔膜16は、有機ニトリル化合物に加えて、金属皮膜28を構成する金属のイオンをさらに含んでいても良い。隔膜16に金属イオンを添加する方法としては、

- (1) 隔膜16を作製した後、隔膜16に金属イオンを含有する溶液を含浸させる方法、
 - (2) 隔膜16の基材と金属イオンを含有する化合物とを溶媒に溶解又は分散させ、この溶液を適当な基板の表面に塗布し、溶媒を除去する方法、
- などがある。

30

隔膜16に金属イオンを添加するための化合物は、水溶性金属化合物が好ましい。また、隔膜16に金属イオンを添加するための溶液は、陽極室液と同様の組成を有する溶液が好ましい。水溶性金属化合物及び陽極室液の詳細については、後述する。

【 0 1 0 3 】

[B . その他の金属イオン]

後述する陽極室液での Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ イオンの制限と同様の考え方から、隔膜16内での Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ イオンの重量含有率は、1%以下(酸基交換率50%以下)が好ましい。一般に、カチオン交換膜としては、酸基の100%が Na^+ 等のアルカリイオンで交換されたもの(Na体)が市販されている。しかしながら、このような隔膜16を用いて電析すると、アルカリ金属イオンは、電析面へ漏洩し易いため、金属水酸化物の生成を助長し、好ましくない。

40

【 0 1 0 4 】

従って、 Na^+ で交換されていないカチオン交換膜(H体)、又は酸基の50%以下がアルカリイオンで交換されているカチオン交換膜を用いるのが好ましい。また、カチオン交換膜は、電析の前に、膜を硫酸、硝酸、塩酸等の強酸で予め酸洗浄しておくことが、金

50

属水酸化物の生成を抑制するために更に好ましい。

【 0 1 0 5 】

[1 . 7 . 6 . 隔膜の膨潤処理]

[A . 概要]

隔膜 1 6 は、親水性有機溶媒による膨潤処理が施されたものが好ましい。膨潤処理を行うことで、隔膜 1 6 の親水部パスが発達し、隔膜 1 6 内での金属水酸化物の生成を抑制できる。この場合、結果的に電析イオンの輸率が向上するので、電析界面（隔膜 1 6 / 陰極 2 6）の連続性が良好となり、十分な電気浸透水によって隔膜 1 6 が含水する。そのため、陰極 2 6 上で水素が副生成した場合であっても、界面空隙が生じにくくなり、膜渇きによる電析不良を防ぐことができる。

10

ここで、「膨潤処理」とは、隔膜 1 6 の基材を親水性有機溶媒又は水と親水性有機溶媒との混合溶媒に浸漬する処理をいう。膨潤処理用の溶媒には、有機ニトリル化合物やめっき用有機添加剤が含まれていても良い。すなわち、膨潤処理は、添加剤の添加とは別個に行っても良く、あるいは、添加剤の添加と同時に行っても良い。

【 0 1 0 6 】

有機溶媒で膨潤処理を行った後、膜内に有機溶媒が多量に残留していると、イオン伝導性を阻害する。そのため、膨潤処理に用いる有機溶媒は、水への溶解度が大きいもの（すなわち、親水性有機溶媒）が好ましい。有機溶媒は、特に、水と完全相溶するものが好ましい。親水性有機溶媒は、膨潤処理後の水置換が容易であるので、膨潤処理用の有機溶媒として好適である。

20

【 0 1 0 7 】

[B . 親水性有機溶媒の具体例]

親水性有機溶媒としては、例えば、低分子量のアルコール、グリコール、ケトン、エーテル、グリコールエーテル、ニトリル、アミド、スルホキシド、含 N 有機溶媒、含 S 有機溶媒、有機酸等が挙げられる。これらの親水性有機溶媒は、いずれか 1 種を用いても良く、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 1 0 8 】

親水性有機溶媒の中でも、水と任意の割合で混じり合う（相溶する）ものとしては、
 (a) メタノール、エタノール、n - プロパノール、i s o - プロパノール、t - ブチルアルコール等の低級アルコール、
 (b) エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子量グリコール、
 などが挙げられる。

30

【 0 1 0 9 】

ケトンとしては、アセトンが挙げられる。

エーテルとしては、T H F、1, 2 - ジメトキシエタン（モノグリム、ジメチルセロソルブ）、1, 4 - ジオキサンが挙げられる。

グリコールエーテルとしては、メチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル）、エチルセロソルブ（エチレングリコールモノエチルエーテル）、ブチルセロソルブ（2 - ブトキシエタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル）が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

含 N 有機溶媒としては、アセトニトリル、D M F（ジメチルフォルムアミド）、D M A（ジメチルアセトアミド）が挙げられる。

含 S 有機溶媒としては、D M S O（ジメチルスルホキシド）が挙げられる。

有機酸としては、ギ酸、酢酸が挙げられる。

40

【 0 1 1 1 】

上記溶媒の中でも、前記親水性有機溶媒は、ブチルセロソルブ、t - ブチルアルコール、エタノールからなる群から選ばれるいずれか 1 以上が好ましい。その中でも、ブチルセロソルブは、膨潤作用が大きいいため、特に好ましい。

【 0 1 1 2 】

[C . 処理条件]

50

膨潤処理は、室温で行っても良く、あるいは、加温下で行っても良い。一般に、膨潤処理の温度が高くなるほど、イオン導電パスが発達しやすくなる。膨潤処理時間を短縮するためには、膨潤処理の温度は、40 以上が好ましい。

一方、膨潤処理温度が高すぎると、過度に膨潤が進行し、膜強度の低下を引き起こす。また、隔膜中のイオン交換基が脱落するおそれもある。従って、膨潤処理温度は、180 以下が好ましい。

【0113】

膨潤処理の時間は、膨潤処理温度に応じて、最適な時間を選択する。一般に、膨潤処理温度が高くなるほど、短時間で目的とするイオン導電パスを発達させることができる。

さらに、膨潤処理は、常圧下で行っても良く、あるいは、加圧容器中において加圧下で行っても良い。

【0114】

[1.7.7. 隔膜の含水処理]

[A. 概要]

隔膜16は、上記親水性有機溶媒による膨潤処理に加えて、含水処理が施されたものでも良い。

ここで、「含水処理」とは、膨潤処理後の膜を水又は水蒸気と接触させる処理をいう。含水処理は、具体的には、膨潤処理後の膜を水に浸漬し、又は、膨潤処理後の膜を水蒸気に曝すことにより行う。含水処理用の水には、上述した有機ニトリル化合物やめっき用添加剤が含まれていても良い。

【0115】

[B. 処理条件]

含水処理は、室温で行っても良く、あるいは、加温下で行っても良い。一般に、含水処理の温度が高くなるほど、イオン導電パスが発達しやすくなる。含水処理時間を短縮するためには、含水処理の温度は、40 以上が好ましい。含水処理の温度は、さらに好ましくは100 以上である。すなわち、含水処理は、膜を沸騰水中に浸漬し、あるいは、膜を水蒸気に曝すことにより行うのが好ましい。

一方、含水処理温度が高すぎると、過度に膨潤が進行し、膜強度の低下を引き起こす。また、隔膜中のイオン交換基が脱落するおそれもある。従って、含水処理温度は、180 以下が好ましい。

【0116】

含水処理の時間は、含水処理温度に応じて、最適な時間を選択する。一般に、含水処理温度が高くなるほど、短時間で目的とするイオン導電パスを発達させることができる。

また、膨潤処理後に含水処理を行う場合、含水処理温度が高くなるほど、短時間で有機溶媒を水で置換することができる。また、水を用いて含水処理をする場合、含水処理時に超音波を照射すると、溶媒脱離時間を短縮することができる。

【0117】

含水処理は、膨潤処理を省いて行っても良いが、膨潤処理を事前に行うことにより、さらに親水部を発達させることができる。そのため、膨潤処理と含水処理とを組み合わせる行うことが好ましい。これらの工程で過度に温度を上げると、酸基が脱離しやすくなる。例えば、乾燥温度は180 以下とすべきである。好ましくは、膨潤処理後に乾燥せずに、含水処理を行うのが好ましい。

また、過度に膨潤して親水部構造が小さくなりすぎないように、親水性有機溶媒100 %ではなく、水と有機溶媒の混合溶媒を用いて膨潤処理を行い、膨潤度合いを調節した後に含水処理を行うのが好ましい。

【0118】

[1.7.8. 隔膜の膜厚]

隔膜16の厚みは、特に限定されない。隔膜16の厚みは、好ましくは、0.01~200 μm 、さらに好ましくは、10~100 μm である。

【0119】

[1 . 8 . 電源]

電源 30 は、特に限定されるものではなく、陽極 22 - 陰極 26 間に所定の電圧を印加できるものであればよい。

【 0 1 2 0 】

[2 . 電気めっきセル (1) を用いた金属皮膜の製造方法]

[2 . 1 . 陽極室液の調製]

まず、陰極 (被めっき物) 26 上に析出させる金属のイオンを含む陽極室液 20 を調製する。陽極室液 20 は、析出させる金属元素を含む水溶性金属化合物を水に溶解させたものからなる。陽極室液 20 は、さらに必要に応じて、

- (1) 水溶性有機溶媒 (アルコール類等)、
- (2) pH 調整剤 (塩基、例えばエチレンジアミン等のアミン類 ; 酸、例えば塩酸等)、
- (3) 緩衝剤 (例えば、有機酸など)

などが含まれていても良い。

【 0 1 2 1 】

[2 . 1 . 1 . 水溶性金属化合物]

本発明において、析出させる金属は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適なものを選択することができる。析出させる金属としては、例えば、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、すず、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル等が挙げられる。

【 0 1 2 2 】

これらの中でも、析出させる金属は、銀、銅、金、ニッケル、すず、白金、パラジウムが好ましい。これらの金属は、いずれも水溶液からの電析が可能で、かつ、金属皮膜の比抵抗も小さいためである。

特に、銅は、隔膜 16 を用いて高速成膜する際に、金属水酸化物を生成しやすい。しかしながら、銅めっきに対して本発明を適用すると、高速成膜時における金属水酸化物の生成を抑制することができる。

【 0 1 2 3 】

水溶性金属化合物としては、例えば、

- (1) 塩化物などのハロゲン化物、
- (2) 硫酸塩 (例えば、硫酸銅、硫酸ニッケルなど)、硝酸塩 (例えば、硝酸銀など) などの無機酸塩、
- (3) 酢酸塩などの有機酸塩、

などがある。材料コストの点から、無機酸塩が好ましい。

陽極室液 20 には、これらのいずれか 1 種の水溶性金属化合物が含まれていても良く、あるいは、2 種以上が含まれていても良い。

【 0 1 2 4 】

陽極室液 20 に含まれる水溶性金属化合物の濃度は、特に限定されるものではなく、水溶性金属化合物の種類などに応じて最適な値を選択する。陽極室液 20 中の金属イオン濃度は、0 . 001 M / L ~ 2 M / L、好ましくは、0 . 05 M / L ~ 1 M / L である。

【 0 1 2 5 】

陽極室液 20 は、塩基性が大で、水和イオン半径の小さな隔膜 16 を透過しやすいイオン (例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) を実質的に含まないのが好ましい。我々が確認したところでは、陽極室液 20 の成分としてこれらのイオンを 0 . 1 M / L を超えて含むと、隔膜 16 界面で金属水酸化物の生成が起きやすいことが判明した。すなわち、陽極室液 20 中に含まれる電析イオン以外のイオン (特に、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) の濃度は、0 . 1 M / L 以下に制限することが望ましい。

一方、アルカリ金属イオンの中でも、 Li^+ イオンは、水和イオン半径が比較的大きく、隔膜 16 を透過し難い。そのため、陽極室液 20 の成分として、0 . 1 M / L を超えて

10

20

30

40

50

含んでいても良い。

【0126】

[2.1.2. pH調整剤]

陽極室液20には、必要に応じてpH調整剤が添加される。陽極室液20のpHは、特に限定されるものではなく、水溶性金属化合物の種類などに応じて最適な値を選択する。

pHが小さくなりすぎると、陰極26上での還元反応は、水素発生反応が主体となる。そのため、電析効率が大幅に低下し、経済的ではない。従って、pHは、1以上が好ましい。

一方、pHが大きくなりすぎると、電析面では金属水酸化物を巻き込みやすくなり、平滑性が低下する。従って、pHは、6以下が好ましい。

10

【0127】

[2.1.3. 緩衝剤]

pH緩衝作用、浴電圧低下のための導電性向上、つき周り性の改善などを目的として、電析に必要な金属イオン以外のカチオン成分を陽極室液20中に添加する場合がある。その場合には、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ イオンを含む化合物の代わりに、水和イオン半径が大きく、隔膜を透過し難い Li^+ イオンや、塩基性の弱い Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} イオンを含む無機化合物を陽極室液20中に添加すると、金属水酸化物の抑制に効果的である。

また、金属水酸化物生成能の弱いアンモニウム、アミン、イミン、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、モルホリニウム等の弱塩基性イオンを含む有機化合物の添加も有効である。

20

【0128】

但し、陽極室液20中の電析金属イオン濃度と、隔膜16中の金属イオン濃度とは、平衡関係にある。従って、隔膜16中の金属イオン濃度の輸率が大幅に低下しないように、これらの化合物の濃度は、できる限り低濃度が好ましい。具体的には、これらの化合物の濃度は、好ましくは0.1M/L以下とし、隔膜16中(特に、カチオン交換膜中)のこれらのカチオンの占有率(酸基交換率)が50%以下となるようにするのが好ましい。例えば、1meq/g(EW=100)の酸基を持つカチオン交換膜では、 Na^+ イオンの交換率50%は、膜重量含有率として約1.2%に相当する。

【0129】

[2.1.4. 陽極室液の量]

陽極室液20の量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な量を選択することができる。

30

【0130】

[2.2. 陰極室液の調製]

[2.2.1. 陰極室液の組成]

次に、陰極室液24を調製する。陰極室液24の組成については、陽極室液20と同様であるので説明を省略する。

【0131】

[2.2.2. 陰極室液の量]

陰極室液24の量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な量を選択することができる。

40

なお、本発明において、陰極室液24の量は、少量でも良い。具体的には、陰極室液24の量は、陰極26の単位面積当たり $100\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 以下でも良い。また、陰極室14及び陰極室液24を省略すること、すなわち、隔膜16と陰極26とを密着させることもできる。

【0132】

実質的に陰極室液24が無い状態でも、電気浸透現象により隔膜16から電析面(陰極26の表面)に極微量の水が輸送される。そのため、隔膜16-陰極26間に連続的界面が形成され、電気化学反応(電析)を行うことができる。隔膜16と陰極26の表面との

50

密着性を改善するため、必要に応じて加圧機構を用いて両者を加圧した状態で電析を行うのが好ましい。

【0133】

[2.3. 電析]

所定量の陽極室液20及び陰極室液24を、それぞれ、陽極室12及び陰極室14に入れる。次いで、電源30を用いて、隔膜16を挟んで配置された陽極22 - 陰極26間に電圧を印加する。これにより、陰極室液24内の金属イオンが還元され、陰極26上に金属皮膜28が析出する。

金属皮膜28の析出が進行すると、陰極室液24の金属イオン濃度が低下する。その結果、陰極室液24と陽極室液20との間で金属イオンの濃度勾配が発生する。この濃度勾配を駆動力として、陽極室液20内の金属イオンが隔膜16を通過して陰極室液24に拡散する。電極間に与える電圧、電析時のめっき浴の温度、及び電析時間は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な値を選択することができる。

10

【0134】

[3. 電気めっきセル(2)]

本発明の第2の実施の形態に係る電気めっきセルは、陽極室液を保持するための陽極室と、前記陽極室と陰極とを隔離するための隔膜とを備えている。また、前記隔膜は、基材に有機ニトリル化合物が添加されたものであって、前記陽極室液に含まれる金属イオンを選択的に透過させることが可能なものからなる。

すなわち、本実施の形態に係る電気めっきセルは、陰極室液を保持するための陰極室を備えていない。この点が、第1の実施の形態とは異なる。

20

【0135】

図2に、本発明の第2の実施の形態に係る電気めっきセルの概略図を示す。

図2において、電気めっきセル40は、陽極室12と、隔膜16と、陽極22と、陰極26と、電源30と、加圧装置42とを備えている。

【0136】

陽極室12は、陽極室液20を保持するためのものである。陽極室12の上部には、陽極室液タンク(図示せず)から陽極室12内に陽極室液20を供給するための供給孔12aが設けられている。また、陽極室12の側面には、陽極室12から廃液タンク(図示せず)に陽極室液20を排出するための排出口12bが設けられている。

30

陽極室12の下端の開口部には、陽極22が勘合されている。さらに、陽極22の下面には、隔膜16が接合されている。

陽極室12の上面には、加圧装置42が設けられている。加圧装置42は、陽極室12、陽極22、及び隔膜16を鉛直方向に移動させるためのものである。

【0137】

陽極室12の下方には、基台46が配置されている。基台46の上面には、陰極(被めっき物)26が配置されている。陰極26の上面の外周には、通電部48が設けられている。通電部48は、陰極26に電圧を印加するためのものであり、陰極26の表面の成膜領域を囲うように設けられている。図2に示す例において、通電部48は、リング状になっており、そのリング内に隔膜16の先端部分を挿入できるようになっている。さらに、陽極22及び通電部48(すなわち、陰極26)は、電源30に接続されている。

40

【0138】

本実施の形態において、陽極22には、陽極室液20を隔膜16の表面に供給可能な電極が用いられる。陽極22としては、具体的には、陽極室液20を透過させることが可能な孔径を有する多孔質電極、所定の形状パターンを有するパターン電極などがある。

なお、連続的な金属皮膜28の成膜を行わない場合、陽極22内部に存在する空隙を陽極室として用いること、すなわち、陽極22に必要な量の陽極室液を含浸させ、実質的に陽極室12を省略することもできる。

陽極室12、隔膜16、陽極22、陰極26、及び電源30に関するその他の点については、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。

50

【 0 1 3 9 】

[4 . 電気めっきセル (2) を用いた金属皮膜の製造方法]

まず、図 2 (a) に示すように、基台 4 6 と隔膜 1 6 とを離間させた状態で、基台 4 6 上に陰極 2 6 を配置し、陰極 2 6 の周囲に通電部 4 8 を配置する。また、供給孔 1 2 a を介して、陽極室 1 2 内に陽極室液 2 0 を供給する。陽極室液 2 0 は、陽極 2 2 内の空隙 (図示せず) を通って隔膜 1 6 の表面まで供給される。

次に、図 2 (b) に示すように、加圧装置 4 2 を用いて陽極室 1 2 を下方に移動させ、隔膜 1 6 の下面と陰極 2 6 の上面とを接触させる。この時、加圧装置 4 2 の押圧力を調整し、隔膜 1 6 と陰極 2 6 との界面に適度な圧力を付与する。

【 0 1 4 0 】

この状態で電源 3 0 を用いて陽極 2 2 及び通電部 4 8 (すなわち、陰極 2 6) に所定の電圧を印加すると、隔膜 1 6 と陰極 2 6 の界面に金属皮膜 2 8 が析出する。この時、必要に応じて、消耗した陽極室液 2 0 を排出口 1 2 b から排出しながら、供給孔 1 2 a を介して新たな陽極室液 2 0 を陽極室 1 2 内に補給すると、連続的にめっきを行うことができる。所定時間経過後、加圧装置 4 2 を用いて陽極室 1 2 を上昇させ、隔膜 1 6 と陰極 2 6 とを離間させる。

【 0 1 4 1 】

[5 . 作用]

有機ニトリル化合物は、金属イオン (特に、一価の銅イオン) を安定化させる作用が大きい。このような有機ニトリル化合物を隔膜 1 6 に添加すると、少量の添加であっても隔膜 1 6 内における金属、金属水酸化物あるいは金属酸化物の生成が抑制される。その結果、従来では高速成膜が困難であった銅等の金属被膜 2 8 を陰極 2 6 上に簡便にパターン形成することができる。また、めっき浴に有機ニトリル化合物を添加する場合に比べて、少量の添加で高い効果が得られるため、めっき浴の管理も容易化する。

【 実施例 】

【 0 1 4 2 】

(実施例 1 ~ 2、比較例 1)

[1 . 隔膜の処理]

隔膜には、パーフルオロスルホン酸系のカチオン交換膜 (厚さ 5 0 μm 、大きさ 3 0 m m \times 3 0 m m) を用いた。この未処理の隔膜に対し、室温の純水中に一晩浸漬する含水処理を行った (比較例 1)。

また、未処理の隔膜に対し、室温のアセトニトリル 1 0 0 % 中に 1 0 分間浸漬する処理 (アセトニトリルの添加処理) を行った。次いで、そのまま乾かすことなく、室温の純水中に 2 時間浸漬する含水処理 (水置換処理) を行った (実施例 1)。

さらに、未処理の隔膜に対し、アセトニトリルとブチルセロソルブとを重量比で 2 : 1 で混合した溶液 : 2 0 g 中に 8 0 で 2 時間浸漬する処理 (アセトニトリルの添加処理) を行った。次いで、溶液から引き上げ、そのまま乾かすことなく、8 0 の純水中に 2 時間浸漬する含水処理 (水置換処理) を行った (実施例 2)。

【 0 1 4 3 】

[2 . 試験方法]

[2 . 1 . めっき試験]

図 1 に示す電気めっきセルを用いて、Cu めっきを行った。開口部の膜面積が 2 0 m m \times 2 0 m m である塩化ビニル製の 2 室セルに、処理後の隔膜 1 6 を挟み、室温で 2 0 0 m A / c m²、1 0 分間の定電流電析を行った。電源 3 0 には、上限電圧 7 0 V の直流定電流電源を用いた。電析は、両室とも無攪拌で行った。

陽極 2 2 及び陰極 2 6 には、それぞれ、大きさ : 2 c m \times 2 c m、厚さ : 3 0 0 μm の Pt 板を用いた。めっき液 (陽極室液 2 0 及び陰極室液 2 4) には、1 M / L の C u S O₄ を用いた。陽極室液 2 0 の量を 1 7 . 5 g、陰極室液 2 4 の量を 1 7 . 5 g とし、計 3 5 g のめっき浴とした。

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

50

電析後の陰極 2 6 の重量増加と理論電気量とから、電析効率を求めた。また、陽極室液 2 0 と陰極室液 2 4 の Cu^{2+} 濃度を測定した。測定には、共立理化学製の簡易吸光光度分析装置：デジタルバックテスト（登録商標）（DPM - NiD）を用いた。その濃度比 C（陰極室液 2 4 の Cu^{2+} 濃度 / 陽極室液 2 0 の Cu^{2+} 濃度）を算出して、電析効率を補正し、 Cu^{2+} 輸率 を計算した。C 値が大きいことは、隔膜 1 6 内の Cu^{2+} 輸率が高く、めっき速度の高速化に有利であることを意味している。

【 0 1 4 5 】

[2 . 2 . アセトニトリルの含有量]

隔膜 1 6 内のアセトニトリルの定量は、隔膜 1 6 に一定量のアセトニトリルを添加して含浸させた試料のニトリル基の IR 吸収ピーク（ $2020 \sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ ）強度を検量線として求めた。

【 0 1 4 6 】

[3 . 結果]

表 1 に結果を示す。実施例 1、2 は、比較例 1 に比べて、 Cu^{2+} の輸率 の値が大きい。これは、陽極室 1 2 から陰極室 1 4 に向かって隔膜 1 6 を通過する Cu^{2+} の輸送がスムーズに行われていることを示している。

【 0 1 4 7 】

【表 1】

	溶媒組成(重量比)		アセトニトリル含有量	$\alpha(Cu^{2+})$
	アセトニトリル	ブチルセロソルブ	(%)	
実施例1	1	0	1.2	0.96
実施例2	2	1	0.4	1.00
比較例1	溶媒処理無し、80°Cの含水処理のみ		0	0.78

【 0 1 4 8 】

(実施例 3 ~ 4、比較例 2)

[1 . 隔膜の処理]

実施例 1 と同じ隔膜を用意し、ポリアクリロニトリルの添加処理を行った。処理溶液には、Aldirch製ポリアクリロニトリル PAN（No. 181315 - Mw = 150,000）を DMF に重量比で 1%（実施例 3）、又は、2%（実施例 4）を溶解させたものを用いた。隔膜を室温の処理溶液：5 g に 10 分間浸漬した。次いで、処理溶液から隔膜を引き上げ、余剰の溶液をティッシュペーパーで拭いた。さらに、PAN の添加処理を行った隔膜に対し、純水中において $80 \times 2 \text{ hr}$ の含水処理を施した。

また、未処理の隔膜に対し、PAN 未添加の DMF 溶液に室温で 10 分間浸漬する処理のみを行った（比較例 2）。

【 0 1 4 9 】

[2 . 試験方法]

[2 . 1 . PAN の含有量]

PAN を含む処理溶液で処理した後の隔膜をろ紙にはさみ、 $140 \times 2 \text{ hr}$ の真空乾燥処理により溶媒を揮発させた。処理前後の膜重量増加から、PAN の添加量を求めた。

[2 . 2 . めっき試験]

含水処理後の膜を用いて、実施例 1 と同様にして Cu の電析を行い、 Cu^{2+} の輸率を調べた。但し、電析条件は、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2 \times 10 \text{ 分}$ とした。

[2 . 3 . 赤外 FTIR 分光スペクトル (ATR)]

実施例 3 及び比較例 2 で得られた膜を真空乾燥した。次いで、これらの膜の赤外 FTI

10

20

30

40

50

R (フーリエ変換型減衰全反射)分光スペクトル(ATR)を測定した。

【0150】

[3. 結果]

[3.1. PANの含有量及びめっき試験]

表2に結果を示す。実施例3、4では、正常なCu電析が可能であった。一方、比較例2では、隔膜内部にCuが析出し、正常な電析が不可能であった。

【0151】

【表2】

	PAN添加溶媒組成(重量比)		PAN含有量	$\alpha(\text{Cu}^{2+})$	膜内析出
	PAN	DMF	(%)		
実施例3	1	100	3.8	0.82	○
実施例4	2	100	4.5	0.90	○
比較例2	0	100	0	0.80	×

10

【0152】

[3.2. 赤外FTIR分光スペクトル(ATR)]

図3に、実施例3及び比較例2で得られた隔膜のFT-IR(ATR)スペクトルを示す。実施例3では、ニトリル基C-Nに特徴的な 2243 cm^{-1} の伸縮振動ピークが見られた。

20

【0153】

(実施例5、比較例3)

[1. 隔膜の処理]

電解質がパーフルオロスルホン酸系ポリマー、補強材がPTFE繊維からなる厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の補強膜を用意した。この補強膜に対し、実施例3と同様の処理を施した(実施例5)。また、未処理の補強膜に対し、 $80\text{ }\times\text{ 2 hr}$ の含水処理のみを施した(比較例3)。

30

【0154】

[2. 試験方法及び結果]

実施例1と同様にして(但し、電析条件： $200\text{ mA/cm}^2\text{ }\times\text{ 30分}$)でCuの電析を行い、 Cu^{2+} の輸率を求めた。表3に結果を示す。実施例5の膜は、 Cu^{2+} の輸率、電析効率及び含水率が大きく、膜内に析出物が無かった。一方、比較例3の膜は、 Cu^{2+} の輸率、電析効率及び含水率が小さく、膜内にCuと Cu_2O からなる塊状物が多量に析出した。

【0155】

【表3】

	PAN添加溶媒組成(重量比)		PAN含有量	$\alpha(\text{Cu}^{2+})$	η	含水率	膜内析出
	PAN	DMF	(%)		(%)	(%)	有×、無○
実施例5	1	100	0.2	0.71	98.6	53	○
比較例3	-	-	0	0.34	48.3	23	×

40

【0156】

(比較例4)

50

[1 . 隔膜の処理]

実施例 1 と同じ隔膜を用意し、100%のアセトニトリル中に室温で10分間浸漬する処理（アセトニトリルの添加処理）を行った。次いで、そのまま乾かすことなく、80 × 2 hr の含水処理（水置換処理）を行った。

【 0 1 5 7 】

[2 . 試験方法及び結果]

実施例 5 と同一条件下（200 mA / cm² × 30 分）で Cu の電析を行い、Cu²⁺ の輸率を求めた。その結果、(Cu²⁺) = 0.52 であり、膜内に Cu と Cu₂O とからなる塊状物が多量に析出した。

比較例 4 において膜内に含浸させたアセトニトリル（分子量：41.05）は、低分子量である。そのため、高温（80）の含水処理中に、アセトニトリルが膜から散逸したものである。

10

【 0 1 5 8 】

一方、同様の含水処理を行った PAN 添加膜（実施例 5）では、表 3 に示すように、(Cu²⁺) = 0.71 であり、膜内に析出が見られなかった。これは、PAN が高分子（Mw = 150,000）であるため、膜に強固に保持されているものと考えられ、高温のめっき浴中でも長時間使用できることを伺わせた。

【 0 1 5 9 】

(比較例 5)

[1 . 試験方法]

比較例 1 の隔膜（80 × 2 hr の含水処理のみ）を用いて、Ni めっき試験を行った。めっき液は、1 M / L の NiSO₄ と、0.5 M / L の CH₃COOH とからなる液とし、20 wt % NaOH 水溶液で pH を 2.0 に調整した。NaOH の濃度は、0.08 M / L であった。陽極室液 20 の量を 17.5 g、陰極室液 24 の量を 17.5 g とし、計 35 g のめっき浴とした。以下、実施例 1 と同様（但し、電析条件：200 mA / cm² × 30 min）にして、Ni めっき試験を行った。

20

【 0 1 6 0 】

[2 . 結果]

陰極 26（Pt 板）上には、電析効率 = 82.4% で平滑な Ni が析出した。また、(Ni²⁺) = 0.70 であり、膜内に Ni 及びニッケル水酸化物の析出は見られなかった。比較例 1 の隔膜は、Ni 電析には適しているが、Cu 電析には不適當であることがわかった。

30

【 0 1 6 1 】

(比較例 6)

[1 . 隔膜の処理]

PAN / DMF の重量比を 10 : 100 とした以外は、実施例 3 と同様にして隔膜の処理を行った。PAN 含有量は、28.5% であった。

[2 . 試験方法及び結果]

実施例 3 と同様（但し、電析条件：100 mA / cm² × 10 min）にして、Cu の電析を行った。しかし、隔膜の導電性が短時間で低下し、70 V の装置電圧上限に達したため、10 分間の電析は不可能であった。

40

【 0 1 6 2 】

(実施例 6、比較例 7)

[1 . 試験方法]

大きさ 30 mm × 30 mm であり、かつ、実施例 5 と同一素材からなり、かつ同一処理を施した隔膜を用意した（実施例 6）。この隔膜を純水中に保管した。また、比較例 3 と同一素材からなり、かつ同一処理を施した隔膜を用意した（比較例 7）。

【 0 1 6 3 】

[2 . めっき試験]

図 2 に示す電気めっきセルを用いて、Cu めっきを行った。陽極室液 20 には、濃度 1

50

M/LのCuSO₄水溶液を用いた。陽極22には、Pt-Ti多孔体を用いた。陰極26には、板厚：128μm、表面抵抗：60 / のITO基板（SIGMA-ALDRICH製）を用いた。陽極22 / 隔膜16 / 陰極26と積層し、0.5MPaで加圧した。この電気めっきセルで定電流電析を20mA/cm²×5分で行い、浴電圧を記録した。なお、隔膜16は、紙ウェスで余剰の水分をぬぐい、隔膜16と陰極26とが密着した状態（陰極室液が無い状態）で電析を行った。

【0164】

[3. 結果]

実施例6では、平滑なCu電析が可能だった。また、電析時の浴電圧の値は、3.5V（電析直後）～3.8V（電析終了時）とほぼ一定だった。

10

一方、比較例7では、電析終了後に電析面の大半が隔膜と噛み込み、密着していた。また、浴電圧の値は、4.1V（電析直後）～5.5V（電析終了時）であり、実施例7に比べて高くかつ不安定だった。

【0165】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0166】

本発明に係る電気めっきセルは、各種金属皮膜の形成に用いることができる。

【符号の説明】

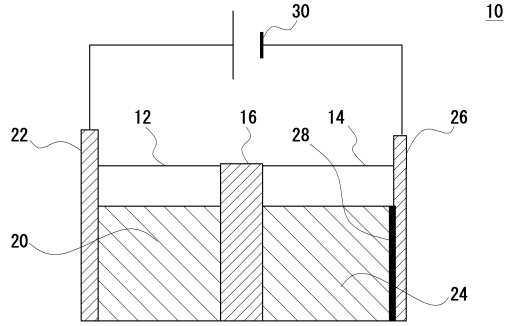
20

【0167】

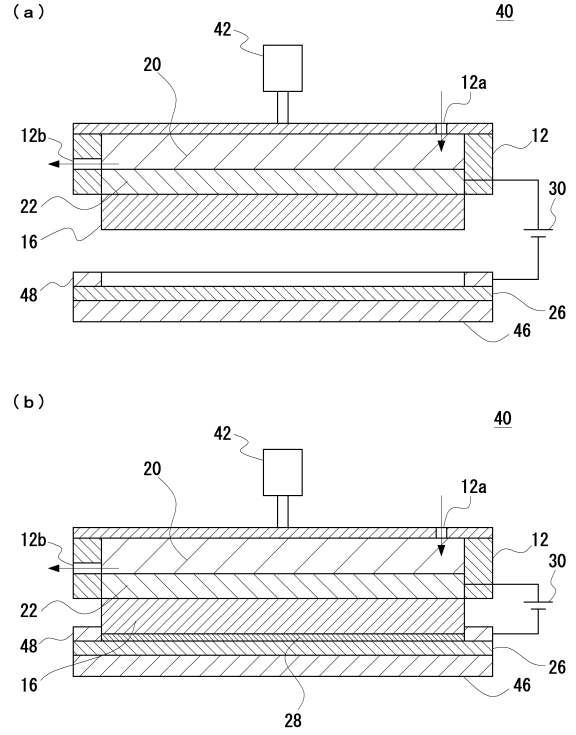
- 10 電気めっきセル
- 12 陽極室
- 14 陰極室
- 16 隔膜
- 20 陽極室液
- 22 陽極
- 24 陰極室液
- 26 陰極
- 28 金属皮膜

30

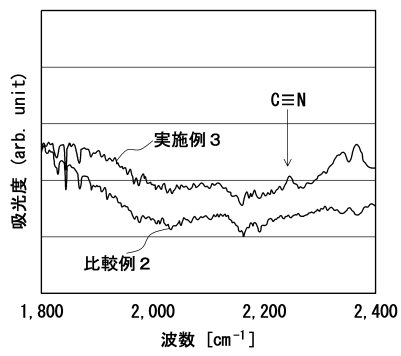
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 長谷川 直樹
愛知県長久手市横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 平岡 基記
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 佐藤 祐規
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 辻 弘輔

- (56)参考文献 特開昭63-270505(JP,A)
特開昭64-038440(JP,A)
特開平01-315951(JP,A)
特開平09-157412(JP,A)
特開2005-179736(JP,A)
特開2006-008993(JP,A)
特開2014-185371(JP,A)
特開2015-096652(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D	5/00	-	9/12
C25D	13/00	-	21/22
C08J	5/00	-	5/02
C08J	5/12	-	5/22
B01J	39/00	-	49/90