慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

| | |
|---|---|
| Title | ガラスへの無電解二ッケルめっき実験の注意点 |
| Sub Title | Caution in an experiment of electroless nickel plating on glass |
| Author | 向井, 知大(Mukai, Tomohiro)<br>小畠, りか(Obata, Rika)<br>大場, 茂(Oba, Shigeru) |
| Publisher | 慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会 |
| Publication year | 2018 |
| Jtitle | 慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.63 (2018. 3) ,p.15- 25 |
| JaLC DOI | |
| Abstract | 慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして, 無電解めっきとフォトレジスト(鏡の作成)の実験を2012年から行なっている。この実験では, 大型スライドガラスにセンシ・アクチ法によってパラジウムの微粒子を付着させ, それを触媒として還元剤により二ッケルを析出させてめっきする。しかし, 溶液の調製の仕方や当日の実験条件により, うまくめっきできないことがあった。とくに, めっき液のpHが約3と比較的強い酸性のときに, めっきの速度が非常に遅くなる。また, めっき浴の温度が高すぎると, こんどは二ッケルが急速に析出して, めっきがガラス板から剥離してしまう。そのようなトラブルの事例をまとめて原因を考察した。また, 図柄の転写に使用するフォトレジストについて, 環境の面から試薬の再検討を行なった。 |
| Notes | 研究ノート |
| Genre | Departmental Bulletin Paper |
| URL | https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20180331-0015 |

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 63, 15–25（2018）

# ガラスへの無電解ニッケルめっき実験の注意点

向井知大*・小畠りか**・大場　茂**

Caution in an Experiment of Electroless Nickel Plating on Glass

Tomohiro Mukai, Rika Obata and Shigeru Ohba

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つとして，無電解めっきとフォトレジスト（鏡の作成）の実験を2012年から行なっている。この実験では，大型スライドガラスにセンシ・アクチ法によってパラジウムの微粒子を付着させ，それを触媒として還元剤によりニッケルを析出させてめっきする。しかし，溶液の調製の仕方や当日の実験条件により，うまくめっきできないことがあった。とくに，めっき液のpHが約3と比較的強い酸性のときに，めっきの速度が非常に遅くなる。また，めっき浴の温度が高すぎると，こんどはニッケルが急速に析出して，めっきがガラス板から剥離してしまう。そのようなトラブルの事例をまとめて原因を考察した。また，図柄の転写に使用するフォトレジストについて，環境の面から試薬の再検討を行なった。

## 1. はじめに

無電解ニッケルめっきは，その対象が金属だけでなくセラミックスなどの絶縁物にも適用でき，また粒子や繊維などの形状にも制約されず防食性や耐久性にも優れているため，工業的に重要な技術となっている[1)]。私たちはこの方法をスライドガラスに適用してめっきし，フォトレジストを用いてデザインを入れた鏡を作成する実験テーマを開発した[2)]。酸化還元に関する化学実験テーマのうち，この鏡を作成する実験は身近なものをつくるという点で学生が興味をもちやすい。

めっきする際に使用する溶液ならびに操作手順を表1に示した。酸性のめっき液を使用し，

* 法政大学自然科学センター（〒102–8160　千代田区富士見2–17–1）：Science Research Center, Hosei University, Fujimi 2–17–1, Chiyoda-ku, Tokyo 102–8160, Japan.
** 慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒223–8521　横浜市港北区日吉4–1–1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4–1–1, Kohoku-ku, Yokohama 223–8521, Japan. [Received Sep. 29, 2017]

表 1. センシ・アクチ法およびめっき浴の条件

(1) 溶液の調製

| 溶液 | 調製法 |
|---|---|
| センシ液 | 塩酸ヒドラジン 0.5 g および塩化第一スズ 1 g の 1 L 水溶液 |
| アクチ液 | 塩化パラジウム（II）0.1 g/L 希塩酸（3 〜 30 mM）水溶液 |
| めっき液 | 硫酸ニッケル 6 水和物 25 g, 次亜リン酸ナトリウム 1 水和物 20 g, 酢酸ナトリウム 10 g の 1 L 水溶液を硫酸で pH 4.5 〜 5.0 に調整したもの |

(2) 操作手順

| 過程 | 内容 |
|---|---|
| 洗浄 | ガラス板を洗剤とブラシで洗浄する |
| センシ・アクチ | センシ液に 1 分間浸し，水洗いしてからアクチ液に 1 分間浸し，水洗いする。これを 3 サイクル行なう |
| めっき | ガラス板を（60℃以上の）めっき浴に入れ，裏側にたまる水素を逃がすために液中でときどきあおる。めっきに要する時間は 1 〜 2 分程度 |
| ベーキング | 200℃，5 分間 |

表 2. めっき浴が不調のときの例

| 事例 | 状況 | 原因 |
|---|---|---|
| 1 | めっき浴にガラス板を入れて 5 分たっても，まったく変化がない | 保存していたセンシ液の活性が失われていた |
| | センシ液をつくり直してやり直したら，めっきができた | |
| 2 | めっき浴にガラス板を入れても徐々に黒くなる程度であり，全体的に黒くなるのに 20 〜 30 分かかった | 最初につくっためっき液の pH が約 2 〜 3 と低かった |
| | めっき液をつくり直してやり直したら，1 分とたたずに均一なめっきができた | |
| 3 | 1 分もたたないうちにめっきが急速に成長して剥がれ，ガラス面にはほとんど残らなかった。めっき液の温度は 65℃を越えていた。なお，めっき液が比較的短時間のうちに緑色から黒色へ変化する例も多くみられた | めっき浴が高温（65℃以上）のため，不安定となった |

錯化剤としては酢酸ナトリウムだけを添加している。センシ・アクチ処理を行なったのち，ガラス板をめっき液に浸すと，通常は 1 〜 2 分でめっきされ，金属光沢が生じる。しかし，予期せぬことで実験当日にめっきがうまく生成しないことがあった。めっき浴に 20 分間浸してもガラスが黒ずむばかりである，あるいは逆に，めっきが急激に成長して剥離することもあった。これら実験不調の事例を表 2 にまとめた。無電解めっきの反応の概略を次に説明してから，これら不調の原因を考察する。

## 2. 無電解めっきの反応

センシ・アクチ法ならびにニッケルの析出機構は前報で紹介したので[2]，ここではその基本的な部分を示し，また説明を補足する。まず，大型スライドガラス（ソーダ石灰ガラス，76 × 52 × 1.3 mm）を洗剤で洗ったのち，センシ液（主成分が塩化第一スズ）に 1 分間浸してから，アクチ液（塩化パラジウム（Ⅱ）の希塩酸溶液）に 1 分間浸し，それを 3 サイクルくり返す。これにより，ガラスの表面にパラジウムが付着する。

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd^{0} \quad (1)$$

硫酸ニッケルおよび還元剤として次亜リン酸ナトリウムを含むめっき液にそれを浸すと，パラジウムを触媒としてニッケルイオンが還元され，ガラスの表面がめっきされる。ただし，析出するのは純粋なニッケルではなく，ニッケルとリンの合金（今回の条件でリンは 10 wt% 程度）である。これは，次亜リン酸の一部が還元されるためである。

$$2Ni^{2+} + H_3PO_2 + H^+ + 5e^- \rightarrow Ni_2P + 2H_2O \quad (2)$$

次亜リン酸イオンは直接ニッケルイオンを還元しないが，パラジウムが存在すると還元される。その反応機構として，触媒により次亜リン酸イオンの P–H 結合がラジカル解離して原子状水素が生じ，それがニッケルイオンを還元すると推定される[3]。この反応の触媒となる金属は，Pd のほかに Co と Ni が知られている[3]。つまり，いったんニッケルが析出しはじめると，それ自身が触媒となってニッケルイオンの還元反応が進む。そのため，自己触媒型の反応とよばれる。

無電解ニッケルめっきの初期過程について，水晶発振子を用いた微量天秤による重量変化の測定，ならびに透過型電子顕微鏡による観察を組み合わせた研究例がある。それによると，短い誘導時間ののち，基板上に点在した小さい島が生じ，それが急速に成長して半球状の塊となり，それらがすき間なく重なることで連続しためっき面となり，その後，徐々に膜厚が増えていく[4]。

めっき溶液は，$Ni^{2+}$イオンを含むので緑色をしている。しかし，めっき浴を使用している途中，あるいは使用後に加熱を続けると，黒色に変化する。これは，触媒であるパラジウムあるいは還元されて生じたニッケルの微粒子がめっき浴の中に浮遊すると，それへニッケルが析出して一気に $Ni^{2+}$イオンの還元が進み，Ni の粉末が生じるためである。これをめっき浴の分解とよぶ[5]。めっき時間が長くなるほど，また液温が高くなるほど，めっき浴がより不安定となることが，モデル計算をもとに理論的に解析されている[3]。なお，アクチ液に含まれる $Pd^{2+}$イオンは，次亜リン酸イオンによってすぐ還元されうる[3]。このため，ガラス板をアクチ液に浸したあとによくゆすがないでめっき液に入れると，めっき浴の分解を早めてしまうことになる。

## 3. めっきがうまくいかない原因

### 3–1　めっきが進まない場合

センシ液は数日程度であれば再利用しても問題はない。しかし，水溶液中の $Sn^{2+}$ イオンは空気によって酸化されやすいため，保存する場合は容器に調製日を付記しておく必要がある。センシ液が不活性の場合，センシ・アクチ処理したガラス板をめっき浴に入れてもまったくめっきが生じない（表 2 の事例 1)。このようなトラブルを避けるために，センシ液は実験の前日あるいは当日に調製するのが望ましい。調製直後のセンシ液は無色透明であるが，ガラスびんに入れて冷蔵庫に保管して 1 週間程度たつと白い沈殿が生じてくる。なお，アクチ液もくり返し利用ができ，また数カ月の保存が可能である。

無電解ニッケルめっき用溶液の調製の際，最後に硫酸で pH を 4.5 〜 5.0 に調整する必要がある（表 1)。これで，めっき浴（液温 60℃以上）に浸してから数分でガラスの両面が金属光沢で覆われるはずである。しかし，めっき液の pH の調整を誤って 2 〜 3 にしてしまうと，めっき液に 10 分浸してもガラスの表面が黒くなる程度で，金属光沢が出るのに 30 分もかかる（表 2 の事例 2)。酸性浴については pH が 7 から下がるほど，めっき速度が徐々に下がるが，pH が 4 を過ぎると急激に低下し，3 では非常に遅くなる [1)]。この理由については後に述べる。

センシとアクチを 3 回くり返す方式をとっているため，うっかりした学生がアクチから始めてセンシでサイクルを止め，めっき浴に入れる場合がある。このとき，数分たってもニッケルがまったく析出してこない。ガラスに多少ともパラジウムが付着しているとしても，おそらくその表面に $Sn^{2+}$ イオンが吸着しているため，触媒として機能しないものと推定される。

### 3–2　めっきが進みすぎる場合

ウォーターバスを用いて，プラスチック皿に入れためっき液を加温する（図 1)。めっき液の適温は 63 〜 64℃であり，60℃を下まわるとめっきの速度が遅くなる。ただし，液温が 65℃を超えるとニッケルの析出が急速に起こり，剥離しやすくなる（表 2 の事例 3)。ウォーターバスの温度設定を 74℃にしているが，めっき浴の実際の温度は当日の気温および実験室の空調使用の有無によってもちがってくる。その日の最高気温が 26℃を越えるような暑い日の午後は，とくに要注意である。

しかし，同じ条件で同時に実験をしていても，剥離せずにめっきできているグループもあることから，ウォーターバスによる差異の可能性を調べた。ウォーターバススターラー（アズワン株式会社製，WBS-80 A）は全部で 30 台保有しており，（特注してつくった）アルミ製のすのこの高さはすべて同じで，底から下の面までが 45 mm（板の厚さ 1 mm）であった。それに対して，ウォーターバスのヒーターの上端の高さは 26 台が 40 mm で，残り 4 台が 41 〜 42 mm であった（湯浴の内径は 21 mm で，深さは 120 mm)。いずれにしても，ヒーターがすのこに非常に接近している。また，この実験ではすのこの面から 15 mm くらいの高さまで

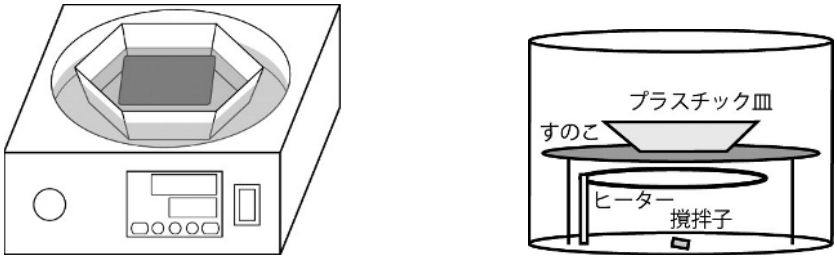


図 1．めっき浴。(a) ウォーターバスによる加熱の様子と，(b) 湯槽内部の配置。

しか水を入れていない。それは，めっき液を入れたプラスチック皿が湯浴中でひっくり返るのを防止するためである。しかしその一方で，高温のため水の蒸発が速く，プラスチック皿がすのこに接触して熱が直接伝わってしまう危険性がある。

無電解ニッケルめっきの析出は，めっき液の温度が高いほど速くなる [1]。また，ガラスへのめっきの密着強度は温度が高くなるほど下がる [6]。これは，析出が速くなると，ガラス表面の細かい凹凸が十分に埋まらないうちに膜で覆われてしまうからと推定される。そして，実際にある温度（今回の実験条件では液温 65℃）を越えると，ニッケルの析出が異常に速くなり，ガラスからめっきの皮膜が剥がれながら成長する状態となる。また，めっき液も不安定となり，分解して黒くなりやすい。

## 4. フォトレジストの再検討

### 4–1　修正前の操作手順

スライドガラスの両面にニッケルめっきしたのち，フォトレジストを利用して部分的にエッチングすることで，デザイン入りの鏡ができる。その際にこれまで使用してきた溶液ならびに操作手順を表 3 に示す。フォトレジストは，感光剤としてジアゾナフトキノン（DNQ）誘導体を用いたポジ型レジストである [2]。ただし，その溶媒はエチレングリコールモノメチルエーテル $CH_3OCH_2CH_2OH$ である。これはヒトならびに環境に対して悪影響が懸念される物質であり，使用が抑制されている。独特の異臭があり，実験室の換気に注意しながら使用してきたが，今回このレジストの代替品を検討することにした。

なお，これまでの実験実施の経験から，現像後に 110℃（2 分間）でなく誤って 200℃でベーキングした場合，エッチングの際にめっきが全部溶けてしまうことがわかった。これはフォトレジストが熱により変質あるいは変形してしまい，保護膜としての機能が失われるためと推定される。また，現像後にガラス板を水洗いしてから，「紙をやさしく押しあてて」水分を除去すべきところ，紙でレジスト膜をこすってしまうと，エッチングの際の保護膜としての役割が不完全となる。理想的には，紙ではなくてドライヤーで乾燥させるべきところであるが，こ

表 3. フォトレジストおよびエッチングの条件（修正前）

(1) 溶液の調製

| 溶液 | 調製法 |
|---|---|
| フォトレジスト液 | 富士薬品工業株式会社 FPPR-200 |
| 現像液 | 富士薬品工業株式会社 FPPR-D を蒸留水で 5 〜 6 倍に希釈 |
| エッチング液 | 塩化第二鉄水溶液（40 %）：硝酸水溶液（60 %）：蒸留水＝ 9：2：5（重量比），あるいは硝酸第二鉄水溶液（40 %）。45℃で使用 |

(2) 操作手順

| 過程 | 内容 |
|---|---|
| スピンコート | めっきしたガラス板を高速回転させながらレジスト液を滴下することで，レジスト液を（片面に）薄く塗る |
| ベーキング | 110℃，2 分間 |
| 紫外線照射 | デザイン入りの透明シートをレジスト膜の上にかぶせ，ブラックライト（ピーク波長 369 nm）を 2 分間照射する |
| 現像 | 現像液にガラス板を入れ，デザインが浮き出たら，現像を止めて水洗いする |
| ベーキング | 110℃，2 分間 |
| エッチング | ウォーターバス（設定 50℃）で加温中のエッチング液に入れ，片面のめっきが完全に溶けてデザインが見えてきたら，エッチングを止めて水洗いする。所要時間は 15 秒から 1 分程度 |

の実験ではホットプレートやウォーターバスなど電力を使う機器を同時に多数使用しており，電流の許容限界を越えてしまう危険性があるために使わないことにしている。

エッチング液の最適な重量混合比は，水：塩化第二鉄：硝酸＝ 9：3：1 である [2]。この濃度であれば，10 〜 15 秒でめっきが溶ける。エッチング液に必要以上に長く浸しすぎると，レジスト膜で保護している部分のめっきも溶けてしまう。エッチング液の濃度が低いと，逆にエッチングが不完全でめっきが黒く残ってしまうこともある。この黒い色の原因は，酸によってめっきの表面に細かい凹凸ができること，また，NiO や $Ni_2O_3$，そしてリン酸ニッケルが生じるからである [7]。

### 4–2　ドライフィルムレジストの試行

ドライフィルムフォトレジスト（DFR）は，Amazon.com を介して深圳市环金科技有限公司から入手できる。これは 1968 年に DuPont 社が発表したプリント配線基板製造用のネガ型フィルム状レジストである。フィルム状のフォトレジストが 2 枚の保護フィルムに挟まれた状態で販売されており，キャスト溶媒は用いられていない。レジスト層の基本構成は DuPont 社の特許で公開されており [8]，フィルム形成のためのバインダーポリマーとして，アクリル系と

表 4. ドライフィルムフォトレジストおよびエッチングの条件

(1) 溶液の調製

| 溶液 | 調製法 |
|---|---|
| 現像液 | 炭酸ナトリウム水溶液（1 %） |
| エッチング液 | （表 3 と同じ） |

(2) 操作手順

| 過程 | 内容 |
|---|---|
| ラミネート | めっきしたガラス板の片面にドライフォトレジストをかぶせて，ラミネーター（100℃）に 3 回通す |
| 紫外線照射 | デザイン入りの透明シートをレジスト膜の上にかぶせ，UV ランプ（波長 365 nm）で 6 分間照射する |
| 現像 | 現像液にガラス板を入れ，3 〜 4 分してデザインが浮き出たら，現像を止めて水洗いする |
| エッチング | （表 3 と同じ） |

スチレン系モノマーの共重合体，光硬化剤としてアクリロイル基を複数有するモノマーと光重合開始剤が含まれている [9]。露光部分は，紫外線によるラジカル重合で三次元架橋構造が形成されて硬化し，弱アルカリ性水溶液の現像液に不溶となる。未露光部分は，バインダーポリマーのカルボキシ基によって現像液に可溶であるため，結果としてネガ像が得られる。

実験手順を表 4 に示す。はじめに，無電解ニッケルめっきを施したガラス板をメラミンスポンジで軽く磨いて表面を平滑化し，紙で水分をふき取る。DFR をガラス板よりも大きめにカットし，1 つの角の両面にセロテープを貼り付ける。片方のセロテープを持って，もう片方のセロテープをゆっくりとはがすと，その面の透明フィルムも一緒に剥がれる。これでむき出しになったレジスト層の面をガラス板上に乗せ，余分な部分をはさみで切り落とす。

次に，ラミネーターを通してフィルムをガラス板に密着させるが，ラミネーターに通す前の段階では，フィルムをガラス板に乗せておくだけでよい。これは，ガラス板とフィルムの間に空気を入れずに密着させるためである。100℃に設定したラミネーターに 3 回通すと，DFR は十分にガラス板に密着する。ラミネーターは，フジプラ社製の LPD 2313 Compact C を用いた。

次に，クランプを用いて DFR の上にフォトマスクを密着させ，5 cm 上方から UV ランプで 365 nm の紫外線を 6 分間照射した。DFR をカバーしているもう 1 枚の透明フィルムをゆっくりはがして，1 wt% 炭酸ナトリウム水溶液に 3 〜 4 分間浸漬して現像した。流水で洗浄し，紙で水分を除去したのち，エッチングを行なった。エッチング液は 40 wt% の硝酸第二鉄水溶液 (45 °C) を用いて 1 分間浸漬した。その結果，鏡の出来は良好であり，DFR は本実験で用いるために十分な解像度と耐薬品性をもっていることがわかった。

DFR を用いる場合，有機溶剤は不要であり，スピンコートやベーキングの手間も省けるこ

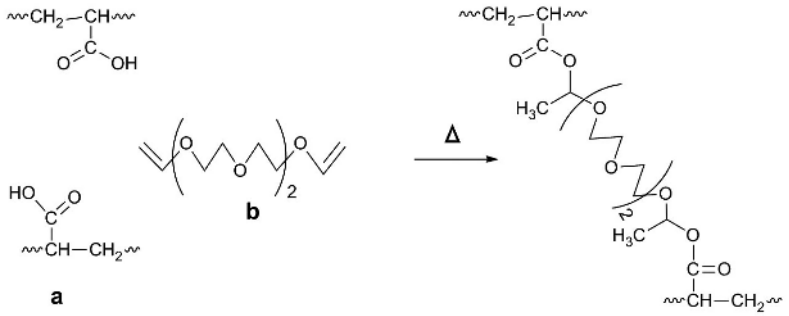


図 2. ベーキングにおけるポリアクリル酸 **a** の架橋。テトラエチレングリコールジビニルエーテル **b** との付加反応による。

とが利点である。ただし，ラミネーターを新たに用意することと，DNQ 系ポジ型レジストに比べて露光と現像時間を若干長めにする必要がある。

### 4–3　水溶性レジストの検討

環境への配慮を目的に，キャスト溶媒や現像液として環境負荷の低い有機溶剤や水を用いるレジストがいくつか報告されている[10]。その中で今回は，キャスト溶媒としてメタノール，現像液として水を用いるポジ型フォトレジストの使用を試みた。レジスト液の構成は，20 wt% ポリアクリル酸（平均分子量 25000，図 2 の **a**），モノマー単位に対して 40 mol% のテトラエチレングリコールジビニルエーテル（図 2 の **b**），5 mol% のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート（図 3 の **c**）であり，溶媒はメタノールである。なお，文献 11 では光酸発生剤としてジメチル–2,4–ジヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートが用いられているが，入手のしやすさから **c** を選んだ。このレジストは，ベーキングによって **a** と **b** の付加反応が起こって架橋し（図 2），レジスト膜が硬化して現像液に不溶となる。露光部分は光酸発生剤 **c** によって酸 $CF_3SO_3H$ が発生し（図 3），現像液（水）でポリマーの架橋部が加水分解を起こして水に溶解するため（図 4），ポジ像が得られるという仕組みである。

水溶性レジストは製品としては市販されていないため，自分で調合する必要がある。そのレジスト液を，ニッケルめっきガラス板にスピンコートし，ベーキングを 110℃で 3 分間行なった。次に，フォトマスクをかぶせて UV ランプで紫外線（254 nm）を 2 分間照射してから，水を用いて現像を行なった。しかし，まったく画像が浮き出てこなかった。クランプのガラス板を通さずに露光を 20 分にしても，あるいは長波長の紫外線（365 nm）を用いても，現像がうまくいかなかった。文献[11]では高圧水銀灯を用いていることから，おそらく光源のちがいが原因と推定される。

また，エッチング液（表 3）に対する耐性を調べてみたところ，レジスト膜で覆ったにもかかわらずニッケルめっきが溶けてしまい，耐酸性が弱いことが判明した。今回の水溶性レジス

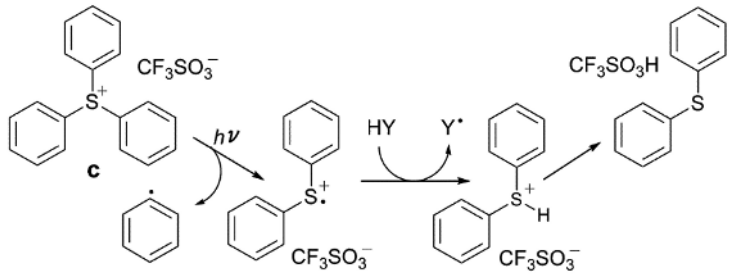


図 3. 光酸発生剤 c の光分解反応。HY は光酸発生剤あるいはそれから生じた分子などを表わす。

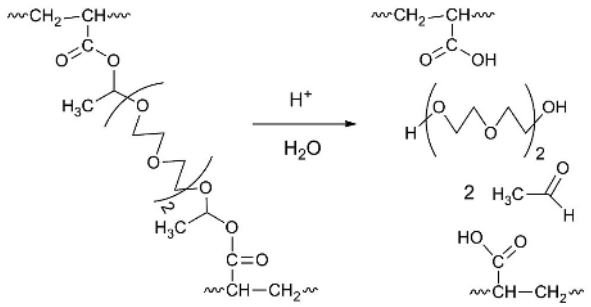


図 4. 酸によるポリマー架橋部の加水分解

ト液は粘度が高く，スピンコーティング（1000 rpm 程度）ではうまく広がらず，ニッケル薄膜上で均一な膜になりにくい。結論として，水溶性レジストをこの学生実験に適用するには課題が多いことがわかった。

## 5. 考察

### 5-1　めっき浴の pH とめっき速度の関係

めっき液の pH が 2 〜 3 と低すぎると，ニッケルの析出速度が非常に遅くなる（表 2 の事例 2)。それは，次のようなことで理解できる。無電解めっきにおける局部カソード反応は，ニッケルイオンの還元である。

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni \quad (-0.25\ V) \tag{3}$$

それに対して，局部アノード反応はジ亜リン酸イオンの酸化であり，酸性条件下では次式で表わされる [2)]。

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightleftarrows H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad \{-0.5 - 0.06\times pH\ (V)\} \tag{4}$$

無電解めっき反応は，この局部アノード反応とカソード反応の電位差が反応の駆動力となる。

式（4）の電位は pH が 5.0 と 3.0 のとき，それぞれ－ 0.80 V と－ 0.68 V である。これが式（3）の電位よりもより低いほど反応が進みやすい。よって，pH が小さいと電位差がより小さくなって反応しにくくなる。これは，水素イオン濃度が高くなるほど，式（4）の右側への反応が起こりにくくなるからである。

ただし，添加剤として $MnSO_4$ を加えているときは，例外的に pH が（3.5 ～ 4.5 の範囲で）高いほど，めっき速度が遅くなることが報告されている[5]。その理由として，析出した Ni の表面に $MnOH^+$ イオンが吸着して亜リン酸イオンとの接触を妨げるためと推定される。それは，下記のような化学平衡により，水素イオン濃度が低いほど，$MnOH^+$ イオンの濃度が増えることで説明される。

$$Mn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MnOH^+ + H^+ \qquad (5)$$

## 6. 学生実験への対応

### 6-1　実験準備上の注意

めっき液の pH 調整は，めっき速度に敏感に反映するので，注意深く行なう必要がある（pH を 4.5 よりも小さくしてはならない）。そのために，pH 試験紙は pH の 3 と 5 で色がまったく異なるものを使うべきである。たとえば，ある万能試験紙（pH 1 ～ 14）では pH が 3 から 6 までがすべてオレンジ色で，その濃淡が変わるだけなのでわかりにくい。また，めっき浴に使うウォーターバス内の水が十分に入っていて，すのこから直接熱が伝わらないことが重要である。

レジスト液を用いる場合，スピンコーティングするのに使用する机の面を広めにラップしてカバーしておくと，実験後のふき取り掃除の手間が省ける。スピンコートに用いるスターラーにもラップをかけておく。スピンコート用の円環の防護柵は事前に作成しておく（高さ 5.5 cm ×長さ 50 cm の段ボール紙を巻いてガムテープで止める）。エッチング用のウォーターバスには，（こぼれたエッチング液がお湯に入らないようにするために）二重に耐熱性のラップをしておくとよい。

### 6-2　実験指導上の注意

ウォーターバスを使う前に，まず中に水が入っていることを確認してから電源を入れ，スターラーを回転させる。その後に温度を設定してヒーターを稼働させる。めっき液の皿は使う直前にウォーターバスに入れ，液温が 60℃ぐらいになったことを確認してから使う。少なくともプラスチック皿がお湯の上に浮いた状態でないといけない（皿の底がすのこに接していてはならない）。めっき液は本来，緑色であるが，分解して黒くなったものはもう使えない。めっきが急速に起こって剥離する場合は，めっき浴の温度が高すぎる。その原因として，スターラーが回転していない，あるいは水の量が少ないためにめっき浴の皿がすのこに接触しているな

どの可能性が考えられる。この実験におけるめっき液の適温は 60 〜 64℃と比較的狭いので，前述の注意事項を踏まえてもめっきが剥離したり，めっき液の分解が速い場合にはウォーターバスの設定温度を 2 〜 3℃下げる必要がある。

フォトレジスト液のスピンコート（もれなく均一に薄く塗る），あるいはドライフィルムレジストのラミネート（ガラス板の間に空気を入れずに貼り付ける）は，初めて実験に臨む学生には難しいため，その場で適切に指導する必要がある。

## 参考文献


1） Sudagar, J., Lian, J. & Sha, W. (2013)” Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review,” *J. Alloy. Compd.* **571**, 183–204

2） 向井知大，小畠りか，大場　茂,「無電解めっきとフォトレジストを用いた鏡の作成」慶應義塾大学日吉紀要，自然科学 No. 52，19–35（2012 年）

3） Yin, X., Hong, L., Chen, B.-H. & Ko, T.-M. (2003) “Modeling the stability of electroless plating bath－diffusion of nickel colloidal particles from the plating frontier,” *J. Colloid Interface Sci.* **262**, 89–96

4） Matsubara, H., Yonekawa, T., Ishino, Y, Nishiyama, H., Saito, N. & Inoue, Y. (2002) “Observation of initial deposition process of electroless nickel plating,” *Electrochim. Acta* **47**, 4011–4018

5） Zhou, G., Chen, C.-Y., Li, L., Tao, Z., He, W. & Wong, C. P. (2014) “Effect of $MnSO_4$ on the deposition of electroless nickel phosphorus and its mechanism,” *Electrochim. Acta* **127**, 276–282

6） 堀田慎一，鈴木佳司，渡辺幹男，本間英夫,「ガラスと無電解ニッケルめっきの密着性」表面技術，44 巻，831–835（1993 年）

7） Rani, R. U., Sharma, A. K., Minu, C., Poornima, G. & Tejaswi, S. (2010) “Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications,” *J. Appl. Electrochem.* **40**, 333–339

8） 特公昭 45–25231

9） 佐藤次郎,「ドライフィルムフォトレジストの最近の動向」熱硬化性樹脂，14 巻，92–103（1993 年）

10） Ito, H. (2005) “Chemical amplification resists for microlithography” *Adv. Polym. Sci.* **172**, 37–245

11） Havard, J. M., Fréchet, J. M. J., Pasini, D, Mar, B., Yamada, S., Medeiros, D. & Willson, C. G. (1997) “Design of a positive-tone water-soluble resist” *Proceedings of SPIE－the International Society for Optical Engineering－*, **3049**, 437–447