研 究

シアン化銀メッキ浴中金属不純物 (ニッケル, 亜鉛, カドミウム) の電着におよぼす影響†

久保田 昇*・今井雄一**

Effects of Impurities (Nickel, Zinc, and Cadmium) in Cyanide Baths for Silver Plating

Studies of Silver Plating Obtained from Cyanide Baths (Part 3)

Noboru KUBOTA and Yuichi IMAI

Studies were made of the effects of nickel, zinc, and cadmium as impurities contained in cyanide baths on silver plating.

Measurements of cathodic polarization curves, absorption spectra, and electric conductivity revealed that all kinds of the three metals produced complex cyanides. The polarization of the bath containing nickel was less noble and that of zinc or cadmium was nobler than that of the original bath.

The results of studies on electrodeposited silver by appearance, X-ray diffractometry, and electron microscopy showed uneven brightness at lower than 0.5 g/l of nickel concentration. very rough surfaces were observed by preventing the 3-dimensional nuclear growth over the whole range of nickel concentrations.

Zinc or cadmium produced more uneven brightness with the increase of its concentration at higher than 0.5 g/l, when coarse crystal grains were observed.

Orientation of crystals was not observed in any of these silver platings.

1. 緒 言

精密電子部品関係においては、シアン化銀メッキ浴の用途は広い。比較的高価でかつ精密さを要求されるこれら銀メッキでは、浴管理は重要な課題の一つと言える。

前報において、シアン化銀メッキ浴中に共存する金属不純物として、銅ならびに鉄につき、浴中の挙動、銀電着におよぼす影響などを検討した。

本研究においては、前報に引き続いてニッケル、亜鉛およびカドミウム共存浴について、吸収スペクトル、浴導電率、陰極分極曲線ならびに電着銀の電子顕微鏡観察により検討を行なった。

2. 実験方法

不純物として、ニッケルおよびカドミウムは金属ニッケル (純度99.9%), 金属カドミウム (純度99.99%) を少量の硝酸に溶解し水酸化ナトリウム溶液で中和した後、シアン化カリウムを添加して金属 1.0 g/l—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液を作成し、これらの溶液を標準液として所要量を添加した。亜鉛は硫酸亜鉛を水に溶解して、ニッケルおよびカドミウムの場合と同様に、標準溶液を作成し所要量を添加した。

ニッケル、亜鉛およびカドミウムのアコイオンは水酸化ナトリウム溶液で中和すると大部分水酸化物として沈殿したが、シアン化カリウム添加によりこれら金属の水酸化物はすみやかに溶解し、ニッケルはオレンジ色、亜鉛およびカドミウムは無色透明の溶液が得られた。

基本浴組成ならびに調製法、その他の条件は前報と同じである。

3. 実験結果

3-1 陰極分極曲線

シアン化銀メッキ浴にニッケル、亜鉛およびカドミウ

† シアン化銀メッキの研究(第3報), 前報(第2報): 金属表面技術, **22**, 468 (1971)

* (株)野毛電気工業

(神奈川県横浜市神奈川区三枚町198)

NOGE Electric Industries, LTD.

** 神奈川県工業試験所 (神奈川県横浜市金沢区昭和町3172)

Ind. Res. Inst. Kanagawa Pref.

第1図 陰極分極におよぼすニッケル濃度の影響

ムのシアン化物を共存させた浴について得られた陰極分極曲線を、第1, 2, 3図に示す。第1図では基本浴に比べて、ニッケル共存浴では銀の析出電位をわずかに卑にしている。亜鉛およびカドミウム共存浴においては、基本浴の曲線に比べて貴に移動していることがわかる(第2, 3図)。

3-2 不純物共存浴の吸収スペクトルならびに導電率

ニッケル 1 mg/l (0.1 N HCl) 溶液, ニッケル 0.05 g—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液, 基本浴, 基本浴にニッケルを, それぞれ 0.1, 0.2, 0.5, 0.7 g/l 共存させたときの吸収スペクトルを第4図に示す。ニッケル 1 mg/l 溶液では 300 mμ に吸収の極大値を示し, ニッケル 0.05 g—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液ならびに基本浴にニッケルを共存させた浴では, 270 mμ, 310 mμ に吸収の極大値が表われ, これらの極大値はニッケル濃度増加にしたがって大きくなっている。

また, ニッケル共存浴において, ニッケル濃度 0.5 g/l 以上になると, 浴中にカッ色のコロイドが観察され, このコロイドは静置すると沈殿した。

導電率測定の結果はニッケル 1 mg/l で 53.85 mμ/cm, ニッケル 0.05 g—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液が 82.65 mμ/cm, 基本浴にニッケルを共存させた浴においてニッケル濃度 0.1, 0.2, 0.5, 0.7 g/l がそれぞれ 93.45, 92.70, 91.20, 91.40 mμ/cm であり, 基本浴の 99.97 mμ/cm より小さい値が得られた。

これらのことから, ニッケルはシアン化銀メッキ浴中で, シアン錯イオンとして共存していることがわかった。

ニッケルの場合と同様に, 亜鉛ならびにカドミウムに

第2図 陰極分極におよぼす亜鉛濃度の影響

第3図 陰極分極におよぼすカドミウム濃度の影響

ついて測定した吸収スペクトルの結果を, 第5, 6図に示す。亜鉛 1 mg/l (0.1 N HCl), カドミウム 1 mg/l (1 N HCl) 溶液においては吸収を示さなかったが, 亜鉛 0.5 g—シアン化カリウム 60 g/l 溶液およびカドミウム 0.5 g—シアン化カリウム 60 g/l 溶液では, 295 mμ と 300 mμ に吸収の極大値が認められた。また, 基本浴に亜鉛およびカドミウムを共存させた浴は, いずれの濃度においても 225 mμ 付近から 250 mμ にかけて急激

第4図 ニッケル共存浴の吸収スペクトル

第5図 亜鉛共存浴の吸収スペクトル

に曲線が変わり、基本浴との差はほとんど認められなかった。

導電率は亜鉛 1 mg/l (0.1 N HCl) で 16.70 mΩ/cm, 亜鉛 0.5 g—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液で 81.00 mΩ/cm, カドミウム 1 mg/l (1 N HCl) で 33.05 mΩ/cm, カドミウム 0.5 g—シアン化カリウム 60 g/l 配合溶液で 92.35 mΩ/cm であった。また、基本浴に亜鉛ならびにカドミウムを共存させた浴では、それぞれの濃度で 99.95~100.0 mΩ/cm と一定範囲の値が得られ、基本浴の曲線に比べて、変化は認められなかった。

3-3 X線回折ならびに外観

基本浴に不純物としてニッケル、亜鉛およびカドミウムを共存させた各浴から得られた銀メッキ試料を、X線回折により調べ、結晶の配向性ならびに外観などについて検討を行なった。

前報の基本浴から得られた銀メッキ試料のX線回折図形と比較して、上記、各浴から得られた銀メッキ面は、いずれの試料においても、結晶の配向性はとくに認められなかった。しかし、外観についてはつぎのような変化が認められた。

まず、ニッケル共存浴において、ニッケル濃度 0.1~0.2 g/l の範囲で光沢ムラが観察された。この光沢ムラは 0.5 g/l における半光沢面まで受けつがれ、0.7 g/l に至って消失し、得られた面は 0.5 g/l とほぼ同じ半光沢面であった。

亜鉛共存浴においては、亜鉛濃度が 0.02~0.5 g/l の範囲で無光沢面であったが、1.0 g/l でムラ状の光沢面を呈した。

カドミウム共存浴においては、カドミウム濃度 0.1 g/l で光沢、0.3 g/l で半光沢、0.7 g/l で無光沢であったが、1.0 g/l になるとムラ状の半光沢面を呈した。

a. ニッケル濃度 0.1 g/l

b. ニッケル濃度 0.2 g/l

c. ニッケル濃度 0.5 g/l

d. ニッケル濃度 0.7 g/l

写真1 ニッケル共存浴による銀メッキ面の電顕像
1 A/dm², 厚さ 40 μ (2段レプリカ法)

第6図 カドミウム共存浴の吸収スペクトル

3-4 電着面の電子顕微鏡観察

試料はX線回折に用いたものと同一で、 1 A/dm^2 で電着させ、メッキ厚さは素地の影響を考慮して 40μ とした。

基本浴に各種濃度のニッケル, 亜鉛およびカドミウムを共存させた浴より、電着した銀メッキ面の電子顕微鏡写真を写真1, 2, 3に示す。

写真1は前報の基本浴からの電着面におけるブロック状層を受けつぎ、結晶が生長していることが認められるが、ステップの乱れを生じ、塊状に生長した結晶に比較的多くの核の発生が認められた(写真1-b)。ニッケル濃度 0.7 g/l に至っては、ブロック状層の少し丸みをおびたステップの頂点より、核の発生が認められた(写真1-d)。

写真2の亜鉛共存浴からの電着面は、亜鉛濃度増加にしたがって、ブロック状層が消失し、平滑度の変化が見られた。 0.02 g/l 共存浴からの電着面はブロック状層の乱れを生じ(写真2-a)、 0.1 g/l になるとブロック状層のステップから粗大結晶粒群が生長する過程が認められた(写真2-b)。 0.5 g/l では、粗大結晶粒群はブロック状層の全面をおおい、核の発生も顕著に見られた(写真2-c)。さらに、 1.0 g/l になると凹凸のはげしい面が観察された(写真2-d)。

カドミウム共存浴からの電着面は、カドミウム濃度 0.1 g/l で、基本浴からの電着面と比べてほとんど変化は認められなかつ

たが、 0.3 g/l になると塊状粒子群がブロック状層の全面を包み込むように生長し、ビットが観察された(写真3-b)。さらにカドミウム濃度 0.7 g/l になると凹凸の多い面となり、核の発生が顕著であった(写真3-c)。カドミウム濃度 1.0 g/l に至っては、写真3-cの凹凸面を塊状粒子群がおおう形で、生長している状態が観察された。

4. 考 察

4-1 金属不純物共存浴の性質ならびに陰極分極現象

ニッケル共存浴について得られた分極曲線(第1図)では、基本浴の分極曲線に比べて、全体的にわずかではあるが分極の増大が見られた。また、亜鉛およびカドミウム共存浴においては基本浴の曲線に比べて、ニッケル共存浴とは逆に分極が減少していることがわかった(第2, 3図)。

ニッケル共存浴における吸収スペクトルならびに導電率測定の結果より、ニッケルはシアン化カリウムと反応して $270 \text{ m}\mu$ と $310 \text{ m}\mu$ に吸収の山を有する、錯イオン種の生成が確認できた(第4図)。

ポーラログラフの研究^{1)~3)}により、 Ni^{2+} イオンは CN^- イオンとすみやかに反応して錯イオン $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ を生成し、これが $\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$ イオンに還元され、水で非還元性の $\text{Ni}_2(\text{CN})_6^{4-}$ イオンに酸化されることが報告

a. 亜鉛濃度 0.02 g/l

b. 亜鉛濃度 0.1 g/l

c. 亜鉛濃度 0.5 g/l

d. 亜鉛濃度 1.0 g/l

写真2 亜鉛共存浴による銀メッキ面の電顕像

1 A/dm^2 , 厚サ 40μ (2段レプリカ法)

されている。このことから、シアン化銀メッキ浴中に共存する $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンは、その電極反応過程において Ni-CN の結合は破れないで錯イオンのまま電子を受容し、さらに生じた $\text{Ni}_2(\text{CN})_6^{4-}$ イオンは低酸化状態で化学反応によって分解し、その結果、水酸化物などの生成によりカッ色の沈殿が生じたものと考えられる。

亜鉛およびカドミウム共存浴においては、吸収スペクトルならびに導電率測定の結果、亜鉛およびカドミウムはシアン化カリウムと錯イオン種を生成することが認められた(第5, 6図)。

Gerisher⁴⁾ は亜鉛およびカドミウムと CN^- の錯イオンとして、 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンおよび $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンを確認し、これらの金属錯イオンは直接放電により、電極反応に関与する錯イオン形として決定している。

このことから、第5, 6図に認められた吸収の山は、亜鉛およびカドミウムとシアンの錯イオン種 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ であろうと考えられる。

基本浴に亜鉛およびカドミウムを共存させたときの吸収スペクトル曲線は、短波長側にずれ、295 m μ および 300 m μ の吸収の山が消失して、基本浴との差がほとんど認められなかった。しかし、これらの浴から得られた分極曲線は、基本浴の曲線と比べて、わずかながら分極の減少が認められた(第2, 3図)。

銀⁵⁾、ニッケル⁶⁾、亜鉛⁷⁾、カドミウム⁸⁾ のシアン錯塩

の解離定数はつぎの値が得られている。

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	8.0×10^{-23}
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{-22}
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	1.3×10^{-17}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	1.4×10^{-19}

このような錯イオン種が不純物としてシアン化銀メッキ浴中に共存した場合、その陰極分極現象におよぼす影響について、つぎのように考えた。

一般に、電極表面は非常に短い電解時間でも、電流が通過するときには連続的变化をすることが知られている。このような状態の陰極へ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンは吸着されて、陰極へ到達しようとする Ag^+ イオンの障壁となり、その結果、分極の増大をもたらしたのと考えられる。このような電極反応過程において、前にも述べたように $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンの Ni-CN 結合は破れないで、錯イオンのまま電子を受容していると考えられる。したがって、このような陰イオンから、ニッケルが陰極に共析することは考えられず、このことはあとで述べる銀メッキ面の電子顕微鏡像からも明白に観察される。

$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ならびに $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンについては、陰極界面において還元前に金属-配位子の結合が破れて、 Zn^{2+} および Cd^{2+} イオンとなり、この Zn^{2+} および Cd^{2+} イオンは陰極皮膜内へ吸着されて、銀電着の電極反応を促進すると考えられる。このことは、電着物の分析結果からも推定できている。したがって、その結果分極の減少をもたらしたのと考えられる(第2, 3図)。また、このことは解離定数が $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンに比べて大きいことから説明できるが、あとで述べる銀メッキ面の電子顕微鏡像からも明らかである。

4-2 電着銀について

ニッケル共存浴から得られた銀メッキ面では、ニッケル濃度 0.5 g/l 以下で光沢ムラを生じた。この光沢ムラは亜鉛、カドミウム共存浴では、その濃度が 1.0 g/l で生じ、0.7 g/l ニッケル共存浴で消失するのと逆の結果であった。このような面においては、いずれも結晶の配向性は認められなかったが、電子顕微鏡観察の結果、ニッケル共存浴からの電着面では、その濃度増加にしたがってブロック状層のステップの乱れが認められた。

このように、ニッケル共存浴から得られた電着面が光沢ムラを生じたことは、陰極皮膜内におけるニッケルのシアン化物が陰極の活性点へ吸着し、銀の結晶成長を妨害

a. カドミウム濃度 0.1 g/l

b. カドミウム濃度 0.3 g/l

c. カドミウム濃度 0.7 g/l

d. カドミウム濃度 1.0 g/l

写真3 カドミウム共存浴による銀メッキ面の電顕像
1A/dm², 厚さ 40 μ (2段レプリカ法)

したためと考えられる。この銀結晶成長の妨害は三次元核の生成を抑制するものと考えられ、したがって、その結果、二次元核が生長し写真1に見られるように、ステップの乱れとともに、核の発生が観察されたものと考えられる。

亜鉛およびカドミウム共存浴から得られた電着面の光沢ムラについては、浴中に共存している $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ および $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンが、陰極界面で Zn^{2+} および Cd^{2+} イオンに解離し、この Zn^{2+} および Cd^{2+} イオンが陰極皮膜内の活性点へ吸着されることによって、分極を小さくし(第2, 3図)、銀析出を容易にしたためと考えられる。

外観はすでに述べたように、ニッケル 0.7 g/l, 亜鉛 0.5 g/l 以下で無光沢、カドミウムは 0.1~0.7 g/l の濃度範囲で光沢から無光沢に変化したが、電子顕微鏡観察の結果ニッケル共存浴からの電着面は、ブロック状層のステップが丸みをおび、その頂点付近に核の発生が見られた(写真1-d)。亜鉛共存浴からの電着面は亜鉛濃度増加に応じて、ブロック状組織から粗大結晶粒群へと結晶が生長していることがわかる(写真2)。カドミウム共存浴からの電着面は、カドミウム 0.1 g/l で基本浴からの結晶組織を引きついでいるが、0.3 g/l では塊状粒子がブロック状層をおおう形で生長している過程がわかり、0.7 g/l 以上になると塊状粒子は全面に生長して、凹凸のはげしい面となった(写真3)。

前報で述べたように、基本浴からの電着面は無光沢で結晶は面に垂直方向へ生長し、ブロック状層を呈した。

シアン化銀メッキ浴中に共存する微量不純物としてのニッケルは、ニッケル濃度増加にしたがって結晶組織に変化は認められたが、比較的基本浴からの電着面の結晶組織を受けついでいることがわかった。これに対して、亜鉛およびカドミウム共存浴からの電着面は、その濃度依存性が顕著に認められた。このことは前にも述べたように、電極界面で還元前に解離した Zn^{2+} イオンおよび Cd^{2+} イオンが陰極の活性点へ吸着し、そのため、これらが一種の核となって粒大結晶粒子を部分的に生じ、面の平滑度を小さくし、その濃度増加にしたがって無光沢面として観察されたものと考えられる。

5. 結 論

シアン化銀メッキ浴中に共存する金属不純物として、ニッケル、亜鉛およびカドミウムの挙動につき、溶液の

吸収スペクトル、導電率、陰極分極線ならびに電着銀の電子顕微鏡観察を行ない検討した結果、つぎのようなことが明らかにされた。

1) ニッケルは浴中で $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンとして共存し、 Ni-CN 結合の状態で陰極皮膜へ吸着して、銀の析出電位を卑にした。このような陰イオンよりニッケルが共析するとは考えられず、吸着により銀結晶の三次元核の生成を抑制しているものと思われる。また、共存するニッケル濃度が 0.5 g/l 以下の場合、光沢ムラが観察された。

2) 亜鉛およびカドミウムについても、シアン錯イオン種 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ イオン、 $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンとして共存しているものと思われ、その電極反応においては解離した Zn^{2+} および Cd^{2+} イオンが陰極皮膜内へ吸着して銀の析出を容易にし、その結果、分極が減少した。電着面は亜鉛およびカドミウム濃度増加にしたがって、粗大結晶粒子へ生長し、マクロ的には光沢ムラとして観察された。

3) 不純物共存浴から得られた光沢ムラを呈した面は、基本浴からの銀メッキ面に比べて、結晶の配向性はとくに認められなかった。

終わりに、いろいろご指摘いただいた東京工業大学工学部・向正夫教授、御検討いただいた同・大野渥氏に感謝致します。また、実験の便宜を与えられた神奈川県工業試験所・佐藤栄一氏、同所・村野正躬氏ならびに発表を許可された、株式会社野毛電気工業・佐藤日英雄社長に感謝します。(1971—8—8 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) D. N. Hume, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem., 4423 (1950)
- 2) A. A. Vlcek, Nature, 177, 1043 (1956)
- 3) A. A. Vlcek, Z. Elektrochem., 61, 1014 (1957)
- 4) H. Gerisher, Angew. Chem., 68, 20 (1956)
- 5) S. R. Natarajan, R. Krishnan, Metal Finishing, 69, 2, 51 (1971)
- 6) W. M. Latimer, Oxidation Potential. II ed, p. 200 (1964, Prentice Hall)
- 7) W. M. Latimer, ibid, p. 170
- 8) W. M. Latimer, ibid, p. 174