銀めっきの形態に及ぼすパルス電解の影響

福本 幸男*, 北西 弘幸*, 林 忠夫*

Effects of Pulsed Current Electrolysis on the Morphology of Silver Deposits

Yukio FUKUMOTO*, Hiroyuki KITANISHI*, Tadao HAYASHI*

Changes in the cathodic overpotential, differential capacity, and morphology of the silver deposits were examined as a function of the current modulation in the pulsed current electrolysis in silver cyanide and silver-ammonia complex baths. Finer grained silver deposits were obtained by increasing pulse current density and pulse on-time or by decreasing off-time. Under these conditions that give finer deposits, cathodic overpotential significantly increased independent of the plating bath, but the changes in the differential capacity and the orientation of the silver deposits differed in trends depending on the individual system. The factors affecting the surface morphology of the silver deposits in the pulsed current electrolysis were discussed in relation to the nucleation energy, concentration of the adions on the electrode surface, and adsorption of the species in the electrolyte.

1. 緒 言

電析金属の形態や構造は電流波形の影響を強く受け、パルス電流によって電析した金属が微細な結晶になる傾向があることはよく知られている¹⁾。その原因についてはいくつかの考え方があるが、電流波形に応じて電析の過電圧が変化し、高いパルス電流では過電圧が高くなり、結晶核の生成が速やかになるという核生成理論²⁾による説明がもっともひろく受け入れられている。

また、電流の off-time 中に、たとえばアニオンの吸着が起こり、活性の高い結晶成長点が覆われるので次の on-time のパルス電流で再び核生成が引き起こされ、微細な結晶になるという考え方³⁾もある。

そのほか、長い on-time では安定な大きさの結晶核生成に必要な電気量が供給されるので、核生成がすみ微細な結晶が得られるとする考え方⁴⁾や、高いパルス電流に伴う配向性の変化が結晶の微細化をもたらすとする見方⁵⁾もある。

本報では、銀錯体浴からの定電流パルス電解による電析物の形態や配向性と電解パラメーターとの関係を求めるとともに、カソード電位と微分容量の変化から電析に伴う過電圧と吸着種の挙動を調べ、銀のパルス電解において結晶の微細化に寄与する因子を検討した。

2. 実 験

電解液は前報⁶⁾と同じく 0.3M AgNO₃-0.75M NH₄OH-

1M NH₄NO₃, pH9.5 のアンモニア銀錯体浴と、0.3M AgCN-0.9M KCN-0.3M K₂CO₃, pH11 のシアン化銀浴である。電解槽、電極なども前報のとおりとした。

パルス電解では、(1)平均電流密度(i_a)を 1~2.5 Adm⁻², on-time(t_{on})を 0.1~10ms の範囲で一定とし、パルス電流密度(i_p)の影響、(2) i_a を 1~2.5 Adm⁻², i_p を 20~100 Adm⁻² の範囲内で一定とし、 t_{on} の影響、(3) i_p を 30~90 Adm⁻², t_{on} を 0.1~1ms の範囲で一定とし、off-time(t_{off})の影響を検討した。

試料極の電位変化は浴中の銀電極を照合極とし、オシロスコープで記録した。 t_{on} 中の電位-時間曲線が定常に達したときの分極の最大値を過電圧として読みとり、 t_{off} の電位減衰曲線あるいは t_{on} の充電曲線の初期勾配から微分容量を求めた。以下特に断わらない限り t_{off} の減衰曲線から求めた値を微分容量として示した。

電析物の形態は光学顕微鏡観察により、配向性の判定は前報と同じく Willson の方法⁷⁾によった。

3. 結果ならびに考察

3-1 パルス電流密度の効果

平均電流密度、 i_a と on-time、 t_{on} を一定とし、パルス電流密度、 i_p を変えて銀を電析した場合の電析物の顕微鏡写真を図1に示した。アンモニア銀錯体浴およびシアン化銀浴からの電析物はともに i_p の増加に伴って微細になる傾向が認められた。

アンモニア銀錯体浴における i_p と過電圧、微分容量、電析物の配向性および形態の関係を図2にまとめて示した。 t_{on} を 0.1ms とした場合、 i_p を増加しても電析結晶の微細化はほとんど認められなかったが、結晶の配向性は(111)から(110)へ変化した。 t_{on} が 1ms 以上の場合

* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804) College of Engineering, University of Osaka Prefecture (804, Mozu-Umemachi 4chome, Sakai, Osaka 591)

には、図1のように i_p の増加により結晶は微細になったが、X線回折では低い i_p の範囲で(110)の配向性が認められ、結晶の微細化と配向性の変化が必ずしも対応しないことがわかった。

一方、過電圧は i_p の増加に伴って増大し、特に結晶の微細化が起こる条件で著しく増加することが認められた。また i_p の変化に伴う微分容量の変化は小さいが、過電圧の急増を生ずる i_p で極小となり、電極のroughnessの減少あるいは電極表面上のなんらかの吸着種の存在が推測できる。

シアン化銀浴からのパルス電解では、 i_a が低い場合は直流電解で見られる凹凸の多い微細な(111)配向の結晶が得られ、パルス電解と直流電解との差異は小さい。平滑で微細な結晶の析出物は i_a 、 i_p が高いとき得られたが、このときの配向性は(111)のまま変化しなかった。

また、過電圧は i_p の増加によって増し、結晶の微細化が起こる範囲で特に著しく増加したが、このとき微分容量は極大になり電極のroughnessの増大または表面の吸着種の減少が推測される。シアン化物浴からの銀電析について i_p によるこれらの変化を示したのが図3である。

図2および図3の結果から明らかなように、アンモニア錯体浴とシアン化物浴からの電析物は高い i_p の領域で結晶が微細化するが、この領域で両浴からの析出物の配向性は一様に変化しない。また、微分容量の変化は両浴について逆の傾向を示した。微細化に伴って電析物のroughnessは一般に低下すると考えられるから、浴によって逆の傾向になる微分容量の変化は吸着種の被覆率の変化を表わすものと思われる。両浴からの析出で同じ傾向の変化を見せたのは過電圧のみであった。

3-2 on-timeの影響

Fig. 2 Effect of i_p on the overpotential and differential capacity in the pulsed current electrolysis from silver-ammonia complex bath at i_a of 2Adm^{-2} .

i_a と i_p を一定とし、on-time, t_{on} を変えて電析した場合の銀電析物の形態を図4に示した。二つの浴からの電析物とはともに t_{on} が長くなるにつれて微細化する傾向が認められた。

Ammonia complex bath : average current density, $i_a = 2\text{Adm}^{-2}$

(A) $i_p = 20\text{Adm}^{-2}$, (B) $i_p = 60\text{Adm}^{-2}$, (C) $i_p = 100\text{Adm}^{-2}$. Cyanide bath : $i_a = 1\text{Adm}^{-2}$ (D) $i_p = 10\text{Adm}^{-2}$, (E) $i_p = 30\text{Adm}^{-2}$, (F) $i_p = 50\text{Adm}^{-2}$.

Fig. 1 Effect of pulse current density, i_p on the surface appearance of silver deposits with on time, t_{on} of 1ms.

Fig. 3 Effect of i_p on the overpotential and differential capacity in the pulsed current electrolysis from silver cyanide bath at i_a of 1Adm^{-2} .

図5には二つの浴からのパルス電解における t_{on} による過電圧、微分容量、電析物の配向性および形態の変化を示した。アンモニア錯体浴からの電析では、 t_{on} の増

Ammonia complex bath : $i_p = 60 \text{Adm}^{-2}$, $i_a = 2 \text{Adm}^{-2}$

(A) $t_{on} = 0.3 \text{ms}$, (B) $t_{on} = 2 \text{ms}$, (C) $t_{on} = 9 \text{ms}$.

Cyanide bath : $i_p = 45 \text{Adm}^{-2}$, $i_a = 1.5 \text{Adm}^{-2}$ (D) $t_{on} = 0.1 \text{ms}$, (E) $t_{on} = 0.2 \text{ms}$, (F) $t_{on} = 9 \text{ms}$.

Fig. 4 Effect of t_{on} on the surface appearance of silver deposits.

Ammonia complex bath : $i_p = 60 \text{Adm}^{-2}$, $i_a = 2 \text{Adm}^{-2}$.
Cyanide bath : $i_p = 45 \text{Adm}^{-2}$, $i_a = 1.5 \text{Adm}^{-2}$.

Fig. 5 Effect of t_{on} on the overpotential and differential capacity in the pulsed current electrolysis.

大に伴って結晶は微細になったのち粒状析出物が微細結晶の中に点在する状態に変化し、 i_a が低い条件では配向性は(111)から(110)へ変化した、 i_a が 1.5Adm^{-2} 以上では短い t_{on} の範囲から(110)の配向性をもつことがわかった。

過電圧は t_{on} とともに増し、微細結晶に粒状析出が混在し始める長い t_{on} の条件で急激に増加した。微分容量は、短い t_{on} のときと粒状析出が現われ始めるときやや低下したが、 t_{on} に応じて増加する傾向が見られた。

シアン化物浴からの電析物は t_{on} にかかわらず(111)の配向性を持ち、 i_a が 1.5Adm^{-2} 以上のときは微細、平滑で、過電圧と微分容量は短い t_{on} の場合を除き t_{on} に伴って増大した。

両浴からの銀の電析において、 t_{on} を長くしたとき析出物は微細になったが、このとき配向性には変化がなく、過電圧と微分容量の増加の傾向は両浴について類似していた。

3-3 off-time の影響

i_p と t_{on} を一定とし、off-time, t_{off} を変える条件で電解した場合は、図6のように両浴の銀電析物はともに t_{off} が長くなるにしたがって粗大になった。

アンモニア銀錯体浴からの電析について t_{off} と過電圧、微分容量、電析物の配向性と形態の関係を図7に示した。 t_{off} が長く粒子が粗大になる範囲でも i_p が高いときは配向性は(110)のまま変化しないが、 i_p が低い場合は(110)の配向が(111)に変わった。 t_{off} の増加による粒子の粗大化に対応して過電圧は低下したが、微分容量は増大し、 t_{off} が長いときは吸着種が脱離する傾向があると考えられる。

Ammonia complex bath : $i_p = 50 \text{Adm}^{-2}$ (A) $t_{off} = 24 \text{ms}$, (B) $t_{off} = 249 \text{ms}$.

Cyanide bath : $i_p = 30 \text{Adm}^{-2}$ (C) $t_{off} = 29 \text{ms}$, (D) $t_{off} = 149 \text{ms}$.

Fig. 6 Effect of off-time, t_{off} on the surface appearance of silver deposits with t_{on} of 1 ms.

シアン化銀浴からのパルス電解でも t_{off} が長い場合は析出物は粗大になったが、そのときの過電圧、微分容量、結晶の配向性の変化を図8に示した。配向性は析出物が粗大になる条件でも(111)のまま変化しないが、過電圧は t_{off} とともに低下し、微分容量はアンモニア錯体浴の場合とは逆に減少し、 t_{off} 中に吸着が増すことがわかった。

すなわち、長い t_{off} の条件で二つの浴からの電析物は粗大になったが、このとき析出物の配向性は変化しないことが多く、微分容量の変化は両浴について逆の傾向を示し、両浴からの析出で同じ傾向の変化をしたのは過電圧だけであった。

3-4 結晶の微細化をもたらす因子

これらの結果をまとめると、銀のパルス電解では i_p , t_{on} が増すと結晶は微細になり、 t_{off} は短い方が結晶の微細化に適している。

結晶が微細になるような析出条件で過電圧は常に増加した。一方、微分容量は結晶の微細化に対し必ずしも一定の変化を示さなかった。いま、微分容量がもっとも顕著な変化を見せた t_{off} の効果について検討する。

t_{off} による微分容量の変化を検討するためには t_{off} 終期の値を測定することも必要である。3-3で述べた過電圧の減衰曲線から求めた微分容量は t_{on} 終期の電極表面の情報を与えると考えられるので、 t_{off} 終期の情報を得るために t_{on} の充電曲線の初期勾配から微分容量を求めた結果、この場合も t_{off} によって、微分容量は変化することがわかった。たとえば図7の $t_{on}=1\text{ms}$, $i_p=50\text{Adm}^{-2}$ に対応して t_{off} を24から249msまで変えると t_{off} 終期の微分容量は310から555 μFcm^{-2} に増加した。これは図7の t_{on} 終期の値の約2倍にあたり、アンモニア銀錯体浴のパルス電解では t_{on} 中に吸着した吸着種が t_{off} 中に脱離すること、また t_{off} が長いほどその脱離が多いことを示すものと思われる。

また、図8の $t_{on}=1\text{ms}$, $i_p=30\text{Adm}^{-2}$ に対応して t_{off} を14から149msまで変えて t_{off} 終期の微分容量を求めたところ、67~73 μFcm^{-2} の間で変動して t_{off} による一定の変化は認められなかった。この微分容量の値は図8の t_{on} 終期の値の約1/4にあたり、シアン化銀浴からのパルス法による電析では、 t_{off} 中に強い吸着が起こること、また、その吸着は比較的速く、 t_{off} にかかわらずほぼ一定の吸着量に達することがわかる。

このようにパルス条件による微分容量の変化は結晶が微細化する範囲で一定の傾向を示さず、結晶の微細化に対する吸着種の役割は比較的小さいものと考えられる。本実験で吸着種として考えられるのは浴中の NH_3 あるいは CN^- である。一般に電析反応では吸着種は活性点を覆うので微分容量は減少し⁸⁾、結晶の成長を抑制して微細な析出物を与えることが予想されるが、シアン化銀

浴の電析で t_{off} の増加に伴って結晶が粗大になるにもかかわらず容量が減少することや、両浴からの電析で t_{on} の増加により結晶が微細化するにもかかわらず容量が増すことは吸着説⁹⁾では説明しにくい。本実験の結果からは、電析結晶の微細化に対して NH_3 や CN^- の吸着が支配的な影響を及ぼすとは考えにくい。

また、析出する銀の結晶が微細化する条件で優先配向が(111)から(110)へ変化することがしばしば観察された。結晶の配向性は過電圧によって変化することがよく知られており、銀のような面心立方格子の場合は配向性は過電圧の増大に伴い(111)→(100)→(110)→(311)のように変わり、(111)や(100)の配向は低過電圧すなわち低い過飽和度で現われることが明らかにされている⁹⁾。このように結晶の配向性と析出物の微細化とのつながりは間接的で、配向性が微細化をもたらす直接の因子にはな

Fig. 7 Effect of t_{off} on the overpotential and differential capacity in the pulsed current electrolysis from silver-ammonia complex bath with t_{on} of 1ms.

Fig. 8 Effect of t_{off} on the overpotential and differential capacity in the pulsed current electrolysis from silver cyanide bath with t_{on} of 1ms.

り得ないと思われる。

このような結果から電析において結晶の微細化をもたらす因子のうちで最も重要なものは過電圧であると考えられる。銀の析出過程を考えると、銀錯イオンは二重層を通過して一部の配位子と負電荷とを放出し、カソード表面に到達して adion になる。adion は時間とともに増加し、過飽和状態に達してクラスターをつくり始める。adion からクラスターをつくる自由エネルギーは、クラスターの半径がある大きさ（臨界半径）以上になると負になり、クラスターは結晶核として安定化すると考えられている。したがって、核生成速度は adion 濃度と臨界半径および臨界核生成の自由エネルギー変化の値によって決まり、いずれも電位依存性を示すので、核生成速度は過電圧に強く依存する²⁾。いま i_a が一定のとき adion の平均濃度は一定であるが、瞬間濃度は i_p および t_{on} が大きいとき著しく大きくなる。またこの条件では過電圧は高くなり、核生成速度と核の安定度が増加して微細化が起こる。一方、 t_{off} が長いときは i_a が小さくなるとともに過電圧も低下し、結晶成長が優先し結晶の粗大化をもたらすものと考えられる。

4. 結 論

矩形波電流パルスによりアンモニア銀錯体およびシアニ化銀浴から電析した銀の形態を検討した結果、次の結論が得られた。

1) 銀のパルス電解において i_p, t_{on} の増大につれて結晶が微細化した。 i_p, t_{on} が大きいときは過電圧の増加と高濃度の adion を生じ、これが結晶核の生成速度の上昇と核の安定化をもたらす、結晶の微細化につながる。一方、 t_{off} が長いときは過電圧と adion 濃度が低く、結晶は粗大になった。結晶の微細化をもたらす原因は高過電圧にあると考えられる。

2) 析出銀の配向性は結晶が微細化する条件でしばしば変化した。これは過電圧の変化によりひき起こされるもので、微細化をもたらす原因とは考えにくい。

3) 電析反応に伴う微分容量の変化と結晶の微細化とは一定の相関性は得られず、微分容量を決定する吸着が結晶の微細化に対して支配的影響をもつとは結論できない。

4) i_a を一定とし、 i_p, t_{on} の影響を調べる方法と、 i_p, t_{on} を一定として t_{off} を変える方法によりパルス電解法の効果を判定することができる。銀のように t_{off} が長く

なると結晶が粗大になる系では、 i_p, t_{on} の増大による微細化の効果が t_{off} の影響に相殺され、パルス法による結晶の微細化の効果は現われにくい。しかし、不純物の含有量は t_{off} 中の不純物の吸着に依存するので、パルス法による不純物の共析抑制の効果を判定するには、 t_{off} 中の吸着挙動を調べることが必要である。

(1981—6—30 受理)

(昭和56年3月、本協会第63回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) C.C. Wan, H.Y. Cheh, H.B. Linford ; The Application of Pulsed Plating Techniques to Metal Deposition I. A Critical Review of the Literature, *Plating*, **61**, 559(1974) ; Proceedings of AES International Pulse Plating Symposium(1979, American Electroplaters' Society)
- 2) J.O' M. Bockris, A. Damjanovic ; Modern Aspects of Electrochemistry, No. 3, p. 224 (1964, Butterworths)
- 3) J.C.I. Puippe, N. Ibl ; The Morphology of Pulse-Plated Deposits, *Plating and Surface Finishing*, **67**, [6], 68 (1980)
- 4) Tai-Pin Sun, C.C. Wan, Y.M. Shy ; Plating with Pulsed and Periodic Reverse Current, *Metal Finishing*, **77**, [5], 33 (1979)
- 5) D.L. Rehrig, H. Leidheiser Jr., M.R. Notis ; The Influence of the Current Waveform on the Morphology of Pulse Electrodeposited Gold, *Plating and Surface Finishing*, **64**, [12], 40 (1977)
- 6) 福本幸男, 北西弘幸, 林忠夫 ; パルス電解法による銀の電析反応, 本誌, **32**, 302 (1981)
- 7) K.S. Willson, J.A. Rogers ; Orientation, Crystal Structure and Appearance of Nickel Deposits from a Watts Bath Containing Coumarin, *Tech. Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, **51**, 92 (1964)
- 8) H. Fischer ; Wirkungen der Inhibitoren bei der Elektrokristallisation, *Electrochim. Acta*, **2**, 50 (1960)
- 9) N.A. Pangarov ; The Crystal Orientation of Electrodeposited Metals, *ibid.*, **7**, 139(1962) ; Preferred Orientations in Electrodeposited Metals, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 70 (1965)