金の電析におよぼす微量金属イオンの影響

千田 伸*, 久保田 昇**, 佐藤 栄***

Effects of Minute Amounts of Metal Ions on the Electrodeposition of Gold

Shin CHIDA*, Noboru KUBOTA** and Eiichi SATO***

The electrochemical and morphological effects of minute amount of lead, thallium, arsenic, cobalt, indium or nickel ions on the electrodeposition of gold from acidic gold plating baths have been systematically investigated. Heavy metal ions, Pb^{2+} or Tl^{+} , increased the current efficiency of gold electrodeposition, especially at low current density, and changed the morphology of the electrodeposit. On the other hand, Co^{2+} , In^{3+} and Ni^{2+} , which easily form alloys with gold in electrodeposition, decreased current efficiency and reduced grain size, so that a bright, smooth deposit was obtained. However, AsO_2^- ion, which acts as a brightener in gold sulphite plating baths, had unsatisfactory brightening effect in acidic gold plating baths.

1. 緒 言

電子産業を中心に、金の電析皮膜の改質に関する研究が実施されている。改質の一方法として異種微量金属イオンのめっき浴への添加が行われている^{1)~3)}。コバルト、ニッケル等のめっき浴への添加による皮膜の硬さ、耐摩耗性の向上^{4),5)}、銀、銅、ニッケル等の添加による皮膜の色調の改良⁵⁾が実際に行われており、めっき浴中の異種微量金属イオンは電析皮膜の形態や特性に大きな影響をおよぼしている。また、金の電析時における鉛、タリウム等の重金属イオンによる復極作用も報告されている⁶⁾。しかし、金の電析に対する異種微量金属イオンの

影響に関する従来の研究^{6)~9)}は、一種類あるいは類似した働きを示す金属イオンの影響に関しての研究が多く、また、めっき浴の基本組成や電析条件も多種多様であり、同一条件での系統的な研究は行われていない^{6)~9)}。

本研究では基本となる金めっき浴にクエン酸浴を用い、これに復極作用を示す⁶⁾鉛とタリウム、亜硫酸金めっき浴で光沢剤として作用する¹⁰⁾ヒ素、および電析の際に金との合金を形成するコバルト、インジウムやニッケルを微量添加した場合に観察された、電気化学的特性や表面形態の変化について、できるだけ系統的に検討したので報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 電解液の調整

電解液は0.340 mol/L クエン酸ナトリウム、0.381 mol/L クエン酸水溶液を支持電解液とし、これに $K[Au(CN)_2]$ 0.02 mol/L を溶解して調整した。この基本浴(a)に鉛、タリウム、コバルト、インジウム、ニッケルは硫酸塩として、ヒ素は亜ヒ酸ナトリウム ($NaAsO_2$) として添加し、表1に示した組成に各溶液を調整した。

Table 1 Solution composition and operating conditions

Solution No.	a	b	c	d	e	f	g
$Na_3C_6H_5O_7$			0.340				
$C_6H_8O_7$			0.381				
$K[Au(CN)_2]$			0.020				
$PbSO_4$	—	5.0×10^{-5}	—	—	—	—	—
Tl_2SO_4	—	—	2.5×10^{-5}	—	—	—	—
$NaAsO_2$	—	—	—	5.0×10^{-5}	—	—	—
$CoSO_4$	—	—	—	—	5.0×10^{-3}	—	—
$In_2(SO_4)_3$	—	—	—	—	—	2.5×10^{-3}	—
$NiSO_4$	—	—	—	—	—	—	$5.0 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$

Conditions ; pH=4.0, Temperature 25°C, Current density 2~50 mA·cm⁻²

2-2 金の電析と電気化学的測定

金めっきの下地基板には無酸素銅 (99.99%) 板を用いた。基板には前処理としてバフ研磨, アセトン脱脂, 化学研磨, 酸浸せきを施した後, 蒸留水でよく洗浄して試料に供した。

金めっきは表 1 の組成の電解液 250 cm³ を用い, 白金被覆チタン電極を対極として, 溶液をスターラーでかくはんしながら定電流電解法により行った。

カソード分極曲線の測定は, 容量 250 cm³ の電解槽を用い, アノードに白金線, 試料極には面積 1.05 cm² の無酸素銅板あるいは金ストライクめっきを施した銅板を用い, 静止溶液中で飽和甘コウ電極 (SCE) を参照電極として電位走査法 (走査速度: 1 mV/s) により行った。電解液は約 1 時間窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去し, 測定は窒素ガス雰囲気中で行った。

また, 金電析における電流効率, は, 基板より離した皮膜を王水で溶解し, 蒸留水で希釈して原子吸光光度計を用いて分析し, 決定した。

2-3 表面観察および結晶構造

電析皮膜の表面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) により行った。また, 結晶構造は X 線回折 (Cu-K α 線使用, 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) により同定し, 結晶粒径は Scherer の式¹¹⁾ により求めた。半値幅の測定には回折線の強度が大きく, 読み取りの誤差の小さい (111) 面の回折線を用いた。結晶の配向性は回折線の強度を読み取り, Willson の方法により求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 カソード分極曲線

Fig. 1 Effects of Pb²⁺, Tl⁺ and AsO₂⁻ on cathodic current-potential curves in [Au(CN)₂]⁻ solutions on Cu electrode
solutions;
—: solution a ([Au(CN)₂]⁻)
- - - : solution b ([Au(CN)₂]⁻-Pb²⁺)
- · - · : solution c ([Au(CN)₂]⁻-Tl⁺)
····· : solution d ([Au(CN)₂]⁻-AsO₂⁻)

名種微量金属イオンを添加した金めっき溶液から, 銅および金電極におけるカソード電流-電位曲線を求めた。

図 1 に基本浴 (a), および (a) に Pb²⁺ (b), Tl⁺ (c), AsO₂⁻ (d) を各々添加した溶液の, 銅電極におけるカソード分極曲線を, 図 2 に基本浴 (a), および (a) に Co²⁺ (e), In³⁺ (f), Ni²⁺ (g) を各々添加した溶液の, 銅電極におけるカソード分極曲線を示した。

各溶液からの金析出のピークは約 -0.4 V (SCE) で, 各種金属イオンによる影響はほとんどなかったが, これより卑な電位では添加した金属イオンの影響が明確に観察された。重金属イオンである Pb²⁺, Tl⁺ の添加は電流密度を増大させたが, 電析の際に金との合金を形成する Co²⁺, In³⁺, Ni²⁺, および AsO₂⁻ の添加は, 逆に電流密度を減少させた。また, Tl⁺ の添加は水素発生電流-電位曲線を卑に, AsO₂⁻ の添加は逆に, 貴に移行した。

図 3 および図 4 には各種微量金属イオンを添加した溶液の, 金電極におけるカソード分極曲線を示した。銅電極において約 -0.4 V (SCE) に存在した金析出のピークは基本浴 (a) では消滅したが, (a) に Pb²⁺, Tl⁺, In³⁺ を添加すると, 図 3, 4 のように再び約 -0.4 V (SCE) にピークが現れた。また, -0.4 V (SCE) より卑な電位域では, Pb²⁺, Tl⁺, AsO₂⁻ の添加は電流密度を増大させ, 特に AsO₂⁻ の添加により -0.4 V (SCE) よりも貴な電位域においても電流密度が増大したが, Co²⁺, In³⁺, Ni²⁺ の添加は逆に電流密度を減少させた。

以上の結果から, McIntyre ら⁹⁾ が報告しているように, Pb²⁺, Tl⁺ は平衡電位よりも貴な電位で電極表面に析出 (underpotential deposition) し, 金の電析を活性化させるが, Co²⁺, In³⁺, Ni²⁺ は電極表面での金の電析

Fig. 2 Effects of Co²⁺, In³⁺ and Ni²⁺ on cathodic current-potential curves in [Au(CN)₂]⁻ solutions on Cu electrode
solutions;
—: solution a ([Au(CN)₂]⁻)
- - - : solution e ([Au(CN)₂]⁻-Co²⁺)
- · - · : solution f ([Au(CN)₂]⁻-In³⁺)
····· : solution g ([Au(CN)₂]⁻-Ni²⁺)

Fig. 3 Effects of Pb^{2+} , Tl^{+} and AsO_2^{-} on cathodic current-potential curves in $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ solutions on Au electrode

solutions:

- : solution a ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$)
- - - -: solution b ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Pb}^{2+}$)
- · - · -: solution c ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Tl}^{+}$)
- : solution d ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-AsO}_2^{-}$)

Fig. 4 Effects of Co^{2+} , In^{3+} and Ni^{2+} on cathodic current-potential curves in $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ solutions on Au electrode

solutions:

- : solution a ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$)
- - - -: solution e ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Co}^{2+}$)
- · - · -: solution f ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-In}^{3+}$)
- : solution g ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Ni}^{2+}$)

を抑制すると考えられる。また、 AsO_2^{-} は平衡電位が -0.4 V (SCE) よりも貴にあり、特に金電極において金よりも貴な電位で析出するが、銅電極においては金電析の電流密度を増大させないことから、金の電析を促進させる効果を持たないと考える。表 2 に金および各種微量金属イオン濃度から計算した^{12)~14)} 平衡電位を示した。

3-2 電流効率の変化

各種微量金属イオンを添加した金めっき浴からの電析皮膜の電流効率を図 5 に示した。電流密度の減少とともに

Table 2 Thermodynamic reversible potentials at 25°C and $\text{pH}=4.0$

Couple	Solution concentration (mol/L)	E° (V vs. SCE)	E_r (V vs. SCE)
$\text{Au}^{+}/\text{Au}^{1)}$	0.02	-0.841	$+0.620$
Pb^{2+}/Pb	5.0×10^{-6}	-0.367	-0.494
Tl^{+}/Tl	5.0×10^{-6}	-0.577	-0.832
$\text{AsO}_2^{-}/\text{As}^{2)}$	5.0×10^{-6}	-0.921	-0.218
Co^{2+}/Co	5.0×10^{-3}	-0.518	-0.586
In^{3+}/In	5.0×10^{-3}	-0.583	-0.629
Ni^{2+}/Ni	5.0×10^{-3}	-0.491	-0.559

1) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{CN}^{-}$

2) $\text{AsO}_2^{-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{As} + 4 \text{OH}^{-}$

Fig. 5 Effects of additive ions on current efficiency solutions;

- (A) —○—: solution a ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$)
 —△—: solution b ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Pb}^{2+}$)
 —●—: solution c ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Tl}^{+}$)
 —▲—: solution d ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-AsO}_2^{-}$)
 (B) —○—: solution a ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$)
 —△—: solution e ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Co}^{2+}$)
 —●—: solution f ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-In}^{3+}$)
 —▲—: solution g ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}\text{-Ni}^{2+}$)

に電流効率は増加しているが、図 5 (A) に示したように Pb^{2+} , Tl^{+} の添加は特に低電流密度において電流効率を増大させた。一方、 AsO_2^{-} , Co^{2+} , Ni^{2+} の添加は電流効率を減少させた (図 5 (B))。この結果は、先のカソード分極曲線より得られた結果と同じ傾向を示している。

3-3 金皮膜の表面形状と結晶構造

各種微量金属イオンを添加した金めっき浴から $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で電析させた皮膜の SEM 像を図 6 に示した。各種金属イオンの添加により、電析物の形状や大きさに変化を生ずることが観察された。

電析物の形状に対して影響をおよぼした添加金属イオンは Pb^{2+} , Ti^+ , In^{3+} であった。基本浴より得られた電析物 (a) は電極表面に対してほぼ垂直に成長した平板状の構造を示したが、 Pb^{2+} , Ti^+ を添加すると電析物は凹凸のはっきりした塊状の構造に変化した ((b), (c))。この変化は、 Pb^{2+} , Ti^+ が電析物表面に析出して、平板の広がる方向の成長よりも電析物の厚さの増大する方向の成長を活性化させたことが原因と考えた。また In^{3+} の添加により凹凸の小さな塊状の電析物が形成された (f)。

一方、電析の際に金との合金を容易に形成する Co^{2+} や Ni^{2+} の添加は電析物の粒径を極度に小さくした ((e), (g))。この変化は、Rao ら¹⁰⁾ が見出した亜硫酸金めっき浴に対する光沢剤としてのヒ素イオンの影響と同様に、金属イオンがカソード表面に析出して電析物の成長を阻害すると同時に、核発生速度を増大させたためと推考した。しかし、 AsO_2^- はクエン酸浴においては電析物の粒径をわずかに小さくするだけであり、光沢剤としての効果を十分に示さなかった。

図 7 は各種微量金属イオンを添加した金めっき浴から $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で電析させた皮膜の SEM 像を示している。図 6 と図 7 の比較により、電流密度の増加とともに電極表面上の電析物は小さくなるが、 Co^{2+} , Ni^{2+} を添加した場合には、逆に電析物が大きくなることを見出した ((e), (g))。また、基本浴から得られた電析物 (a) が平滑表面を示すのに対し、 Pb^{2+} , Ti^+ , In^{3+} の添加は、先に $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で得られた電析物と同様に塊状の構造を形成した ((b), (c), (f))。

皮膜の結晶構造および結晶粒径は X 線回折法により分析した。めっき浴に微量の金属イオンとして添加した各種金属は、皮膜からは検出されなかったが、結晶構造や

結晶粒径に影響をおよぼした。

図 8 に基本浴 (a) および (a) に Pb^{2+} (b), Ti^+ (c), AsO_2^- (d) を添加した金めっき浴からの電析物の結晶配向性を、図 9 に基本浴 (a) および (a) に Co^{2+} (e), In^{3+} (f), Ni^{2+} (g) を添加した金めっき浴からの電析物の結晶配向性をそれぞれ示した。金は (111) 面に優先配向を示すが、図 8 のように Pb^{2+} , Ti^+ を添加すると、特に低電流密度で得られた電析物では (200) 面と (220) 面に強い配向性を示した。Spangenberg ら¹⁵⁾ によれば、成長している結晶に現れる面は厚さの増加する速度が最も小さい面で、その面の拡大する速度は大きい、と報告している。このことより、 Pb^{2+} , Ti^+ の添加は (111) 面の拡大する方向の成長よりも (200) 面、(220) 面の拡大する方向の成長を助長すると考える。

一方、 AsO_2^- , Co^{2+} , In^{3+} , Ni^{2+} を添加した場合には、図 8 と図 9 のように (111) 面に優先配向を示し、金属イオンの添加による顕著な優先配向の変化は示さなかった。これらの金属イオンは、特定面を成長させる作用を持た

Fig. 6 SEM photographs gold deposits from each gold plating solutions at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ solutions;

(a): solution a, (d): solution d, (g): solution g
(b): solution b, (e): solution e,
(c): solution c, (f): solution f,

Fig. 7 SEM photographs of gold deposits from each gold plating solutions at $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ solutions;

(a): solution a, (d): solution d, (g): solution g
(b): solution b, (e): solution e,
(c): solution c, (f): solution f,

Fig. 8 Effects of Pb²⁺, Tl⁺ and AsO₂⁻ on orientation index of gold deposits

solutions ;
—○— : solution a ([Au(CN)₂]⁻)
—△— : solution b ([Au(CN)₂]⁻-Pb²⁺)
—●— : solution c ([Au(CN)₂]⁻-Tl⁺)
—▲— : solution d ([Au(CN)₂]⁻-AsO₂⁻)

Fig. 9 Effects of Co²⁺, In³⁺ and Ni²⁺ on orientation index of gold deposits

solutions ;
—○— : solution a ([Au(CN)₂]⁻)
—△— : solution e ([Au(CN)₂]⁻-Co²⁺)
—●— : solution f ([Au(CN)₂]⁻-In³⁺)
—▲— : solution g ([Au(CN)₂]⁻-Ni²⁺)

Table 3 Crystal size and appearance

Solution No.	Current density (mA·cm ⁻²)	Crystal size (Å)	Appearance
a	50	597	Bright
	10	646	Matted
b	50	579	Matted
	10	715	Matted
c	50	509	Semi-bright
	10	672	Matted
d	50	599	Bright
	10	715	Matted
e	50	235	Semi-bright
	10	237	Bright
f	50	436	Semi-bright
	10	487	Semi-bright
g	50	467	Semi-bright
	10	361	Semi-bright

ないものと考えた。

表3に各種微量金属イオンを添加した場合の電析物の結晶粒径の変化と、電析皮膜の表面状態を示した。結晶粒径はCo²⁺, In³⁺, Ni²⁺の添加により小さくなるが、Pb²⁺, Tl⁺, AsO₂⁻の添加は結晶粒径を小さくせず、むしろわずかに大きくする傾向を示した。このことは、図6のSEM像により見いだされた結果と同様、Co²⁺やNi²⁺の添加が電析物の成長点に析出して結晶の成長を阻害すると同時に結晶核発生速度を増加させて、電析物の微細化を促進させると考える。また、電析物の表面状態より、光沢あるいは半光沢を持つ電析皮膜はCo²⁺, In³⁺, Ni²⁺のような、結晶を微細化する金属イオンの添加により得られることを示している。

しかし、図6, 7のSEM像で観察された電析物の大きさは、X線回折法により計算された電析物の結晶粒径の10倍以上であり、SEM像で観察された電析物は多結晶構造を持っているものと思われる。そのため、SEM像の観察により得られた結果は、多結晶体として電析物の構造に対する添加金属イオンの影響であると考えられる。この結果はX線回折法により得た結果と一致している。

用語「まもう」(wear)の表記について

昭和56年に国語審議会が発表した常用漢字表に当用漢字には制限されていた「磨」が復活されました。従って本協会では直ちに用語「研磨」を「研磨」に、「摩耗」を「磨耗」に復活採用して参りました¹⁾。

ところが最近常用漢字をとり入れた「文部省学術用語集・機械工学編」が発行され²⁾、そのなかで「まもう」は『摩耗』と表記されております。従って本協会もこの方式に従うべく本月号より「摩耗」と表記することにいたしました。

なお、underpotential deposition については、今後の課題として研究を進めるつもりである。

4. 結 論

クエン酸浴に添加した微量のPb²⁺, Tl⁺, AsO₂⁻, Co²⁺, In³⁺やNi²⁺の影響として、以下のような知見を得た。

重金属イオンであるPb²⁺, Tl⁺は電極表面での金の電析を活性化して電流効率を向上させた。電析物の結晶構造にも影響を与え、高指数面の拡大する方向の成長を助長して電析物の構造を平板状から塊状に変化させた。

亜硫酸金めっき浴において、光沢剤として電析物を微細化するAsO₂⁻は、クエン酸浴においては電析物をほとんど微細化せず、光沢剤としての効果を示さない。

電析の際に金との合金を形成するCo²⁺, In³⁺, Ni²⁺は金の電析を抑制するが、電析物を微細化して光沢をもたらしした。

本研究は文部省科学研究費(課題番号60550503)によった。記して感謝の意を表する。(1985-10-7 受理)

文 献

- 1) R.T. Hill; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **59**, 135 (1981)
- 2) J.T. Stevenson; *ibid.*, **59**, 113 (1981)
- 3) Metal Finishing Editor; *Met. Fin.*, **64**, 72 (1966)
- 4) 沖中 裕; 金表誌, **32**, 500 (1981)
- 5) 逸見英一; 電気化学, **34**, 519 (1966)
- 6) J.D.E. McIntyre, W.F. Peck, Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976)
- 7) D.J. Arrowsmith, G. Brown; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **61**, 1 (1983)
- 8) Y. Okinaka, C. Wolowodiuk; *Plating*, **66**, 50 (1979)
- 9) H. Angerer, N. Ibl; *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 219 (1979)
- 10) S.T. Rao, R. Weil; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **57**, 97 (1979)
- 11) B.D. Cullity 著, 松村源太郎訳; X線回折要論, p. 101 (1969, アグネ)
- 12) W.M. Latimer; *Oxidation Potential*, prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J, 2nd ed., Chap. 11 (1952)
- 13) P. Wilkinson; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **59**, 57 (1981)
- 14) L.G. Sillen, A.E. Martell; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication, No. 17, The Chemical Society, London, p.111 (1964)
- 15) C.W. Bunn 著, 笹田義夫訳; 化学結晶学, p. 19 (1970, 培風館)

ご意見をお寄せいただきました方々には深く感謝申しあげるとともに、ここにご報告申しあげます。

- 1) 辞書には「摩」……とする, 「磨」……する, みがくとあり, また「磨」は「摩」に通ずともある。この両者は当用漢字制定以前から並用されていた。本協会の創刊号(1950年1月)には「各種クロム鍍金の潤滑磨耗の特性」という論文の実績もあり, 編集委員会では常用漢字表の発表と同時に「磨耗」を復活採用してきた。
- 2) 昭和60年12月5日初版, 日本機械学発行(〒151 東京都渋谷区代々木2-4-9 三信北星ビル)定価 3,000円