交流界面インピーダンス法によるワット浴からの ニッケルめっきに及ぼすかく拌と添加剤の影響に関する研究

周 延伶*, 市野良一**, 興戸正純**, 沖 猛雄**

Study on the Effects of Agitation and Additives on Nickel Electrodeposition from Watt's Bath by Interfacial AC Impedance Technique

Yan-ling ZHOU*, Ryoichi ICHINO**, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

The effects of agitation and additives on nickel electrodeposition from Watt's bath were investigated by interfacial AC impedance technique. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were also used to investigate the crystal orientation and the morphology. Without agitation, there was a single capacitive loop on the high-frequency side, and a single inductive loop and a single capacitive loop on the low-frequency side of the Cole-Cole plot. The low-frequency capacitive loop became larger relative to the other loops at higher current densities, but disappeared with agitation. This is attributed to the adsorption-desorption reaction of molecular hydrogen. When saccharin and 2-butyne-1, 4-diol were added together to the solution, finer crystals were obtained. The crystals had a (111) preferred orientation, which became even higher when the bath was agitated. The nickel deposits had a layered structure due to the adsorption-desorption of hydrogen. The thickness of layer spacings decreased at higher current densities, but increased with agitation.

Key Words: Interfacial AC Impedance, Morphology, Additives, Nickel Electrodeposition, Agitation, Preferred Orientation

1. 緒 言

電析物の構造と表面形態は電析物の特性を左右するものであるため、学術的にも、また工業的にも大きな関心を集めている。電解析出物のモルフォロジーに及ぼす影響としてはいろいろな因子が考えられる。すなわち、電流密度、各主要成分の濃度、かく拌、浴温、pH、錯形成反応、他のカチオンおよびアニオン、インヒビター、素地など¹⁾である。その中で特に重要なものはかく拌とインヒビターなどの要素である。

優先配向性の面から見ると、エピタキシャル的な電析物の配向性は極低電流密度で電析する場合などにのみ見られるが、一般に用いられる高い電流密度の場合など析出速度の速い場合はエピタキシーが失われ、素地表面の構造とは無関係に結晶化し、その時の電解条件に特有な結晶配向性を持つことになる^{2)~4)}。

ニッケルめっきは工業上での意味がますます重要になっている。その中でもっとも使用されているのはワット浴であり、浴中に光沢剤などを添加すると、光沢めっきが得られると同時に高いレベリング効果も得られる⁵⁾。また、工業生産には主に空気かく拌が使用されている。か

く拌による電析物の構造への影響は大きい。

ニッケルめっきへのインピーダンス法の応用は Epelboinら⁶⁾によって行われた。その結果、ワット浴からのニッケルめっきには、コール・コール図では、高周波数側の一つの容量性ループのほかに、低周波数側に一つの誘導性ループが見られる。この誘導性ループがNiOHなどの中間生成物の脱吸着に起因するとされている。

そこで、ワット浴からのニッケルめっきを行いながら、交流界面インピーダンス測定を行い、添加剤、かく拌の影響について調べた。電析物のモルフォロジー、断面構造および配向性に及ぼす添加剤、かく拌の影響についても調べた。

2. 実験方法

本実験に使用しためっき浴は以下の組成である。標準ワット浴 (NiSO₄ · 6H₂O : 240g/L, NiCl₂ · 6H₂O : 45g/L, pH緩衝剤としてホウ酸 30g/L, 添加剤としてサッカリン 2g/L, 2-ブチン-1, 4 ジオール 0.2g/L, pH 3.7, 以下浴1) ともう一つの基本浴 (NiSO₄ · 6H₂O : 170g/L, NiCl₂ · 6H₂O : 125g/L, pH緩衝剤としてホウ酸 30g/L, pH 3.8, 以下浴2) を使用した。浴2に金属化学研究所のユニコート Na 1 を添加した浴も使い、同じ実験条件で実験した。

交流界面インピーダンスの測定は周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyzer) を用いた。測定

* 名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

周波数範囲は10mHz~100kHz(5 points/decade)とした。めっきは定電流電解を行い、ガルバノスタット(Galvanostat)により600, 800, 1000, 1200A・m⁻²の電流密度下でめっきしながら、インピーダンスの測定をした。実験電極は多結晶銅(活性面積1.77cm²)を使用し、対極は白金線、参照電極はHg/Hg₂SO₄(sat. K₂SO₄)(SSE)を用いた。かく拌(500rpm)にはスターラーを使用し、かく拌および無かく拌の二つの条件下で実験を行った。実験する前に実験電極を2000番エメリー紙まで湿式研磨し、よく洗浄した後、実験に供した。得られたインピーダンス測定の結果は、複素平面上にプロットし、電荷移動抵抗 R_p を求めた。めっきした試料をX線分析とSEM観察に供した。

3. 実験結果

3. 1 析出物のインピーダンス特性

電荷移動抵抗 R_p はコール・コール図の高周波数側のループから求めた⁷⁾。各浴の R_p の値と電流密度およびかく拌の影響を図1に示す。この図から分かるように、浴に添加剤のある場合には、かく拌により R_p の増加が見られる。電流密度が増加すると、 R_p の値が減少し、浴2の場合は添加剤により R_p の増加が認められる。図2は浴2のインピーダンス軌跡の例を示す。かく拌した場合、高周波数側の容量性ループと低周波数側の誘導性ループが見られる。かく拌しない場合、低周波数側にはもう一つの容量性ループが見られる。添加剤の入っていない

Fig. 1 Relation of R_p values vs current densities in conditions of with and without agitation.
a) Bath 1: b) Bath 2, without additive;
c) Bath 2, with additive.

Fig. 2 The Cole-Cole plots under Ni electrodeposition with various conditions in Bath 2.
a) 600A・m⁻², with agitation, b) 800A・m⁻², with agitation,
c) 600A・m⁻², without agitation, d) 800A・m⁻², without agitation

Fig. 3 The Cole-Cole plots under Ni electrodeposition at various current densities without agitation from Bath 1. a) $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, b) $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, c) $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; d) $1200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

る浴からも同じ傾向がみられた。また、浴1からも同様な結果が得られた。すなわち、かく拌することにより、低周波数側の容量性ループが消えることになる。この低周波数側の容量性ループと電流密度との関係を図3に示す。電流密度の増加とともに高周波数側の容量性ループが減少するのに対し、低周波数側の容量性ループが増大していることがわかる。この低周波数側の容量性ループが電流密度の影響を受けるものと考えられる。

3. 2 電解析出結晶の配向性とモルフォロジー

浴1、浴2および添加剤を含む浴2から得られた電析物のX線回折の結果を図4～図6に示す。浴1の場合(図4)は主に(111)面のピークが大きく、かく拌により一層大きくなっている。浴2の無添加浴の場合(図5), かく拌しない場合は(200)面のピークが大きいが、かく拌すると(111)のピークが大きくなっている。浴2の添加剤添加の場合(図6)は、かく拌しないと、(200)面の優先配向がみられ、かく拌すると、(200)面の優先配向が一層大きくなることが観察された。

浴1からの電析物にはいずれの電流密度の場合にも、かく拌に関係なく、細かい結晶が見られた。浴2の添加剤添加浴からのめっきの表面状態を図7に示す。この図からわかるように、かく拌すると、結晶粒が粗大化しており、特に電流密度が高くなると、その粗大化現象が顕著になっている。したがって、電析物の表面状態はかく拌に大きく影響されている。

図8に浴1から得られた電析物の断面写真を示す。(a), (b), (c) いずれの場合も層状構造ではあるが、電流密度

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ni electrodeposits at $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from Bath 1.

とかく拌の有無により、一つの層の厚さが変化していることがわかる。電流密度が高くなると、一つの層の厚さが薄くなっている。またかく拌すると、一つの層の厚さ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Ni electrodeposits at $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from Bath 2.

Fig. 7 SEM photographs of Ni surface electrodeposited in Bath 2 with additive at various conditions.

- a) $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, without agitation
- b) $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, with agitation
- c) $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, without agitation
- d) $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, with agitation.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Ni electrodeposits at $800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from Bath 2 with additive.

Fig. 8 SEM photographs of Ni cross-section deposited in Bath 1 at various conditions.

- a) $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, without agitation
- b) $1200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, without agitation
- c) $1200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, with agitation

が厚くなっていることがわかる。

4. 考察

4.1 インピーダンスパラメータについて

電荷移動抵抗 R_p の変化を考えると、 R_p の値はいずれの場合もかく拌によって大きくなっている。これは吸

着のことから説明できる。有機添加剤の入っている浴の中では当然その有機添加剤の電極表面上への吸着現象がおこるが、添加剤の入っていない浴の中には、水分子、イオンなどの吸着種または吸着物質が存在する。かく拌の影響によりこれらの吸着物質の電極表面への拡散が速くなり、より多量の添加剤などの吸着物質が電極表面に到達する。その結果より多量の添加剤などの吸着物質が電極表面に吸着し、電極での反応をより抑制する。そのため、 R_p の値が大きくなると推察される。

次に、低周波数側の容量性ループについて考える。このループは低電流密度の場合には見られなかった⁹⁾。したがって、電流密度とかく拌に依存することがわかる。電流密度が高くなると、ニッケルイオンの還元以外に水素イオンの還元反応が起こりやすくなり、ニッケル析出の電流効率が減少する^{9)~11)}。そして、水素ガスの発生が増加すると、水素分子の電極表面での被覆率も高くなり、有効反応面積が減少し、低周波数側の容量性ループが大きくなる原因となる。また、かく拌すると水素分子の電極表面からの脱離が速くなり、低周波数側の容量性ループがなくなるものと考えられる。

4. 2 結晶の配向性とモルフォロジーについて

浴2の添加剤無添加の場合には、かく拌を行わない場合、電解液中の電解質の成分、水分子などの(200)面へ吸着によって、(200)面の成長が抑制され、(200)面の成長速度が他の面より遅くなり、電析結晶面のX線回折結果には表面自由エネルギーの高い(200)面のピークが大きくなると考えられる。また、水分子などの吸着は弱いいため、かく拌すると、ASTMカードの高いピークの(111)面が面積率が高いため、(111)面への吸着が主となり、結晶面のX線回折では、一番ピークの高い面が(111)面に変わる。

添加剤の入っている浴では、かく拌を行わない場合、添加剤の(200)面への吸着が添加剤の入っていない場合のものより強いいため、(200)面の成長がより抑制され、(200)面のX線回折ピークがより大きくなっている。また、かく拌すると、添加剤の電極表面への拡散が速くなり、多く吸着することにより、そこでの成長が一層抑制される。その結果、かく拌によりもとの配向の強い(200)面の配向が一層強くなっている。かく拌による表面構造の変化には粗大化効果が見られる。これは添加剤がある特定の面へ強く吸着するためによるものと考えられる。特に電流密度が高いと、かく拌しない場合には小さい結晶粒であるが、かく拌した場合には、明らかに粗大化していることが観察された。浴1の添加剤濃度を1/100にした場合も同じくかく拌するとかく拌しない場合より粗大化している結晶が見られる。添加剤の量を少なくすると、電極表面上への吸着が少なくなり、部分吸着とも言える。かく拌により添加剤の電極への拡散が大きくなり、

電極表面上への吸着が多くなり、同じ場所に吸着し、その場での成長が抑制され、他の場所の成長に伴って、粗大化した大きな結晶が得られると考えられる。図には示されていないが、添加剤の入っていない浴2から得られた電析物の表面は、吸着力の弱い水和物や水素などの吸着がかく拌により容易に取り除かれる(弱める)ため、かく拌することにより大きい結晶粒が得られた。

浴1の析出物の配向性は(111)面であるが、かく拌しない場合に比べ、かく拌した場合はその配向が強くなった。この場合の表面形態は、光沢のある細かい結晶であった。これは添加剤の強い抑制効果であることがわかる。この場合には添加剤がすべての面に吸着して、最初からASTMカードの強いピークの(111)面(本実験に使用された基板も(111)面のピークが高かった)がより吸着され、X線回折パターンでは、(111)面のピークが高く出ている。また、同じくかく拌すると、添加剤がより多く吸着するため(111)面のピークが一層大きくなっている。

断面の構造を見ると、層状構造が見られる。その層状構造の形成については渡辺¹²⁾がこう考えている。ニッケルの電析においては、発生する水素ガスの気泡が電極表面上を上昇するたびに電極表面に形成されている拡散層を破壊し、そのつど析出反応の機構が変化し、そして析出膜の組成が変化し、そのためにめっき膜が層状構造を形成する。これに基づいて、電流密度が増加すると、ニッケル析出の電流効率が減少し、水素発生量が増加することになる。同じニッケルの析出ではより多くの水素が発生し、電極表面に一定量吸着するごとに新しいニッケルめっきの層ができて上がると考えると、高い電流密度の場合のめっき層の一つの層厚は薄く、逆に低い電流密度の場合は厚い層となることが理解できる。かく拌を行った場合、水素気泡が一定の大きさになるまでに排除されることがあるため、一定の大きさになるまでに時間がかかる。そのため、ニッケルの析出量が増し一つの層が厚くなるものと考えられる。

層状の形成と成長の停止の関係を検討するため、一般には層状析出を形成しない硫酸銅浴からの銅めっきを試みた。浴成分は1 M-CuSO₄+0.5 M-H₂SO₄+0.1 g/L-Gelatinとした。実験の方法としては、めっきの途中で一旦電源を切ることにより、めっき成長を止め、2分後、再びめっきを行う。このような操作を繰り返しながら膜を成長させた。同時にインピーダンスを測定した。その断面写真を図9に示す。この図からわかるように、めっきを停止させた前後において別々のめっき層として成長している。インピーダンス測定の結果は一個の容量性ループであり、成長している間のループは小さく、停止させている場合のループは大きくなっている。すなわち、成長が停止している間は電極表面では銅の交換反応および硫酸イオン、水分子の吸着が起こり、次の成長はめっき

Fig. 9 SEM photographs of Cu cross-section deposited with pulse stop process in 1 M CuSO_4 + 0.5M H_2SO_4 + 0.1 g/L gelatin at a) $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ and b) $1500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

中の表面性状とは異なった表面から新しく成長しなければならぬため、別の層の成長ができて上がるものと考えられる。このように、一般には層状析出をしない浴においても、実験条件を調整することによって、表面状態を変化させ、それによって、層状の析出物を得ることができる。従って、添加剤の有無のみではなく、析出の途中で表面状態が異なるような現象が起こることによっても、そのモルフォロジーは変化し、本実験のようにニッケル浴の場合、水素分子の吸脱着によっても、モルフォロジーの変化が生じる。

5. 結 言

交流界面インピーダンス法によりワット浴からのニッケルめっきに及ぼす添加剤とかく拌の影響について検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) ニッケルめっきの層状構造は、水素気泡の生成と成長により形成され、電流密度の増加により一つの層の

厚さは薄くなり、かく拌により一つの層の厚さは厚くなる。

- 2) インピーダンスのコール・コール図ではかく拌すると高周波数側に一つの容量性ループと低周波数側に一つの誘導性ループが見られる。かく拌しない場合は低周波数側にはもう一つの容量性ループが現れ、この容量性ループが電流密度の増加とともに大きくなる。低周波数側の容量性ループが水素分子の脱離などに関わりがあると推測される。

- 3) サッカリンと2-ブチン-1, 4 ジオールを同時添加する場合、強い抑制効果があるため、無配向な結晶で、細かい結晶が得られる。吸着力の弱いインヒビター、または少量添加の場合はかく拌により結晶が大きくなる。

(1992-1-6 受理)

文 献

- 1) R. Winand ; Application of Polarization Measurements Control of Metal Deposition, p.47 (Elsevier, New York, 1984)
- 2) 清山哲朗 ; 電気化学, **38**, 707 (1970)
- 3) 沖 猛雄 ; 金属電気化学, p.77 (共立出版, 1987)
- 4) M. Fleischmann, H. R. Thirsk ; 電気化学, **28**, 543 (1960)
- 5) 友野理平 ; 実用めっきマニュアル, p.170 (オーム社, 1971)
- 6) I. Epelboin and R. Wiart ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971)
- 7) 周 延伶, 興戸正純, 沖 猛雄 ; 資源・素材学会誌, **107**, 537 (1991)
- 8) 周 延伶, 市野良一, 興戸正純, 沖 猛雄 ; 表面技術, **42**, 1245 (1991)
- 9) A. K. N. Reddy and S. R. Rajagopalan ; *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 141 (1963)
- 10) A. K. N. Reddy and S. R. Rajagopalan ; *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 153 (1963)
- 11) A. K. N. Reddy and S. R. Rajagopalan ; *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 159 (1963)
- 12) 渡辺 徹 ; 金属, **60**, (6), 2 (1990)