光沢非シアン化銀めっきに及ぼすpHおよび温度の影響

稽永康*, 冲猛雄*

Effect of pH and Temperature on Bright Silver Electroplating
by Non-Cyanide Silver Electrolyte

Yong Kang JI* and Takeo OKI*

At low pH in the electroplating of silver using a sulfite salts system, the polarization decreased at higher temperatures. Cathodic current efficiency was reduced, and the deposited crystals were larger. At low pH and low temperature, a bright deposited film was obtained. At higher pH and higher temperature, the polarization was reduced slightly, and the change in cathodic current efficiency was reduced slightly. Even at high pH and high temperature, crystals were microcrystallized and films of high brightness were obtained. At all values of pH, the preferred orientation of all the electroplated crystals tended toward (220) with changes in temperature, and this tendency became stronger the higher the pH and temperature.

Key Words : High Brightness Silver Electroplate, Non-Cyanide Bath, pH, Temperature

1. 緒 言

金属の電析において、そのめっき浴の分極曲線、皮膜の表面形態および結晶構造は、添加剤および電流密度の他に、pH値、温度にも著しく依存することが知られている^{1), 2)}。しかし、高光沢非シアン化銀めっきにおける錯化剤と添加剤を含むめっき浴の分極曲線、皮膜の表面形態および結晶構造に及ぼすpH値および温度の影響に関する研究報告は、非常に少ないと言える^{3)~5)}。

前報⁶⁾において、新しく調整した高光沢非シアン化銀めっきの分極曲線、めっき皮膜の形態、結晶構造および結晶の配向性は、添加する有機高分子アミン化合物の種類によって著しく異なることを見出した。これらの添加剤がpH値および温度の変化につれて銀電極への吸着や銀の結晶成長に影響し、めっきの分極電位を変化させることを報告した。

そこで、本研究では、めっき浴のpH値および温度を変化させて非シアン化銀めっきへの影響を検討した。

2. 実験方法

実験方法は前報⁴⁾と同様に、めっき素地にはめっき実験用黄銅板を使用し、その前処理として、脱脂、水洗、酸洗、水洗を施した。実験槽には100mLのビーカーを用い、ビーカーの側壁に2枚の市販の純銀板（純度99.98%）を陽極として配置した。pH=6~13、電流密度100~200A/m²、浴温度20~40℃を基本操作条件とし、Na₂SO₃ 1.35mol/L、KNO₃ 0.2mol/L、

Table 1 Solution composition and operating condition.

bath composition : A		B ₁	B ₂
AgNO ₃	0.24mol/L	0.075mol/L	0.006mol/L
Na ₂ SO ₃	1.35mol/L		
KNO ₃	0.2mol/L		
Triethylenetetramine			
Polyethyleneimine			
pH : 7, 10 ; D _k : 100A/m ² ~200A/m ² ; Temp. : 20~40℃			

AgNO₃ 0.24mol/Lの基本浴に添加剤（トリエチレンテトラアミン、以降B₁と呼ぶ、ポリエチレンジアミン、以降B₂と呼ぶ）を組み合わせる添加し、建浴後直ちにめっきを行った。実験に供しためっき浴の組成を表1に示す。浴のpH調整はKOHを用いて行った。AgNO₃とNa₂SO₃はあらかじめ、それぞれ純水に溶解したものをを用いた。かく拌は陰極揺動を行った。電流密度は、浴pH=6~9の場合には電流密度を100A/m²、pH=10~13の場合には200A/m²とし、pH値および温度の影響を検討した。カソード分極曲線の測定においては、表面積を10⁻⁴m²とした純銀板（99.98%）をエメリー研磨し、水洗した後陰極として用い、陽極には白金線を使用した。参照電極は飽和カロメル電極（SCE）を、塩橋には13%KNO₃寒天橋を用いた。測定は無かく拌で行った。電流効率はカソード上の銀の析出量から重量法によって求めた。めっき浴から電析しためっき皮膜はX線回折と走査型電子顕微鏡により、そのキャラクタリゼーションを行った。

*名古屋大学 工学部 (〒464-01 愛知県名古屋千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

3. 実験結果および考察

3. 1 カソード分極曲線に及ぼすpHおよび温度の影響

図1は、カソード分極曲線に及ぼすpH値の影響を示したものである。pH値の上昇とともに分極が大きくなる。いずれの曲線も類似しており電位が低下するにつれて電流が大きくなる傾向を示している。

高光沢めっき皮膜成長の過程におけるpH値の上昇は、添加剤の電極上での吸着による錯化合物あるいは界面錯化合物の形成を助長しカソードへの銀イオンの吸着補給が起これにくく、銀の析出を阻害するためと思われる⁶⁾。

一方、これらの添加剤は電極上に強い点状吸着力を持っているため、カソード表面で実際の放電反応の面積が減少し電流密度が増大して分極を大きくする⁷⁾。このため、めっき皮膜に高光沢をもたらすことが考えられる。

図2は銀めっき浴の温度を変化させた時のカソード分極曲線である。

Fig. 1 Effect of pH on cathodic polarization curves at temp. : 20°C.
a : pH= 6, b : pH= 7, c : pH= 8,
d : pH= 9, e : pH=10, f : pH=11,
g : pH=12, h : pH=13

Fig. 2 Effect of temperature on cathodic polarization curves in non-cyanide bath.
pH= 7 : A. no addition, Na₂SO₃+KNO₃, a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C,
B. addition agents B₁, B₂+Na₂SO₃+KNO₃, a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C
pH=10 : C. no addition, Na₂SO₃+KNO₃, a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C,
D. addition agents B₁, B₂+Na₂SO₃+KNO₃, a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C

A は pH = 7, 添加剤を含まないめっき液での分極曲線である。分極曲線にはおよそ -0.05V 付近で生じる電解電流の屈曲点があり, 電流は -0.4V 付近より急激に立ち上がる。 -0.05V 付近では温度が 20°C , 25°C , 30°C , 35°C , 40°C と上昇するにつれてカソード電流密度が 135A/m^2 , 140A/m^2 , 170A/m^2 , 175A/m^2 と増大し, 分極が小さくなる傾向を示している。

C は pH = 10 の場合, 添加剤を加えないものの分極曲線である。浴温度の上昇によって低 pH 値の場合よりも限界電流に対する電位が早に移行し分極の増大が認められる。

B, D は添加剤を加えた時の分極曲線である。無添加の場合に比べて添加浴の場合, 分極は大きくなる。浴温度の上昇につれていずれの場合も分極が小さくなる。pH の増加とともに限界電流が低下して限界電位が早に移行し, 限界電位の範囲が拡大していく。また限界電流は浴温度が高いほど大きくなっている。

添加剤 B_1 および B_2 の浴においては低 pH の場合, 浴温度の上昇につれて光沢めっき皮膜が電析しにくく, 温度が高いほど銀の表面が大きく活性化して全電極反応の過電圧が低下し, カソード分極を顕著に減少させ, 銀の電析を助長させると考えられる。高 pH 値の場合, 浴温度が高くなるにつれて電流値の上昇とともに分極が小さくなるが, 添加剤の電極面上への吸着はカソード分極電位を低 pH 値の場合より早にする。この時, 高光沢めっき皮膜が得られた^{8)~13)}。

3. 2 カソード電流効率に及ぼす温度の影響

図 3 は浴温度を変化させた時のカソード電流効率である。図から明らかなように, pH = 7 の場合, 浴温度 20°C においてカソード電流効率は 73% を示し, 25°C においてカソード電流効率は 91.5% を示している。しかし,

Fig. 3 Effect of temperature on cathodic current efficiency of silver deposits in non-cyanide bath of addition agents B_1 , $B_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KNO}_3$ at Temp.: $20\sim 40^\circ\text{C}$.
a : pH = 7
b : pH = 10

$30\sim 40^\circ\text{C}$ においては電流効率が 87%, 78%, 58% のように急激に低下していく, 同じように, pH = 10 の場合, 浴温度 20°C において, カソード電流効率は 88% を示し, 高光沢銀めっき皮膜が得られる。浴温度 25°C においても, カソード電流効率は 88% を示し, 同様な高光沢銀めっき皮膜が得られる。浴温度 30°C では, カソード電流効率はわずかに増大して 95% になるが, さらに温度が 35°C , 40°C と高くなると, 88%, 83% のように徐々に低下していく。しかし, めっき皮膜の高光沢はほとんど変化しない。

一般に, 電解温度の上昇につれてめっき浴の拡散層の金属イオン濃度が増加し, カソード電流効率が増大する。添加剤 B_1 および B_2 の浴においては電流効率は低下するが, 温度が高くなるにつれて拡散層内の添加剤濃度が増加して電極表面への添加剤の被覆率が増大し, 銀析出反応を妨害する効果が現れ始めるものと考えられる¹⁴⁾。

3. 3 めっき皮膜の表面形態および外観に及ぼす pH 値および温度の影響

添加剤 B_1 および B_2 を含むめっき浴の電析物の表面形態に及ぼす pH 値の影響を図 4 に示す。pH = 6 ~ 9 浴の場合, 100A/m^2 の電流密度で光沢めっき皮膜が得られる。pH 値の上昇に伴い結晶粒子が小さくなってより密な表面形態を示している。さらに pH 値を上げると電流密度が大きくなるため高光沢めっき皮膜が得られる。pH = 10 ~ 13 では, 電流密度が 200A/m^2 になると結晶は微細化し, かなり平滑度の良い面となっている。結晶子の大きさは pH 値の上昇によっても著しく微細になる。pH 値はめっき皮膜の形態に影響を及ぼす重要な因子と認められる。

皮膜の外観が pH に依存し, 高 pH 値範囲で高光沢めっきが得られることが認められる。すなわち, pH = 6 ~ 8 の場合, 約 100A/m^2 以下の電流密度では, 黒色の光沢のあるめっき皮膜が生じ 100A/m^2 以上の電流密度で黒色の半光沢な皮膜が得られる。さらに高くなると 200A/m^2 付近で皮膜の表面は濃い黒色を呈して気泡が発生し, 焼けを生じる。pH = 9 の場合, 100A/m^2 前後の電流密度では, 銀白色の皮膜が見られる。pH = 9 以上では, $25\sim 200\text{A/m}^2$ の範囲で鏡面のような高光沢めっき皮膜が得られる。本実験では, pH 値の上昇に伴い, 結晶が微細化してめっき皮膜の光沢を増やすとともに高分子量添加剤 B_1 および B_2 の吸着により水素を発生させるようになる⁹⁾。図 4 (i) の写真の黒点から膜中の孔をはっきりと見ることができる。この孔はめっき皮膜中に存在した水素に起因するものと考えられる。pH 値が 13 を越えると pH 値の上昇に伴い, 水素発生の影響が顕著になり高光沢めっき皮膜上に孔が多数形成され, 大きな孔になりめっき皮膜の光沢が悪くなる。これらのことは, 光沢めっきにおいて pH 値の上昇に伴い, 発生する水素も,

銀めっき皮膜の光沢に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

図5に電析皮膜表面形態に及ぼす温度の影響を示す。

pH=7において、析出物の表面結晶は浴温度20~25℃から30℃になるにつれて図5に見られるように部分的に粒状化が生じる。35~40℃となると、無光沢めっき皮膜が得られ電析結晶はほぼ無添加浴の粒状粗大結晶と同様の形態を示し、平滑度も悪かった。このように添加剤を添加しても低pH値では光沢の出る温度範囲は小さく、添加剤とpH値のみならず温度にも著しく依存し析出形態が大幅に変化することが明らかになった。

pH=10において、電析結晶形態は温度の変化の影響

をあまり受けない。結晶粒子が極めて微細になり、結晶子の大きさが20~25℃の場合より若干大きくなっている以外は、浴温度の変化による形態の差異があまり顕著でないことを示している。また光沢めっきにおいていずれも電流密度200A/m²で鏡面光沢が得られる。

以上のことから、電析形態は浴温度が変化することにより低pHの場合、温度が高くなるにつれて添加剤が電極上での成長活性点に吸着することが少なくなり、結晶成長に対する抑制効果が低下すると考えられる。高pHにおいては浴温度の上昇に伴って、拡散がよく起こり添加剤の濃度の増加とともに界面の銀イオン濃度が向上し、結晶核の発生が促進されて結晶粒子は小さくなると思わ

Fig. 4 Effect of pH on the surfaces of silver deposits at temperature 20°C.

a : pH=6, $D_k=100\text{A/m}^2$, b : pH=7, $D_k=100\text{A/m}^2$, c : pH=8, $D_k=100\text{A/m}^2$,
 d : pH=9, $D_k=100\text{A/m}^2$, e : pH=10, $D_k=200\text{A/m}^2$, f : pH=11, $D_k=200\text{A/m}^2$,
 g : pH=12, $D_k=200\text{A/m}^2$, h : pH=13, $D_k=200\text{A/m}^2$, i : pH>13, $D_k=200\text{A/m}^2$

Fig. 5 Effect of temperature on the surfaces of silver deposits.
pH = 7, $D_A=100\text{A/m}^2$ a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C
pH = 10, $D_A=200\text{A/m}^2$ a : 20°C, b : 25°C, c : 30°C, d : 35°C, e : 40°C

Fig. 6 Effect of pH on the X-ray diffraction patterns of silver deposits, at temp. 20°C.

a : pH= 6, $D_k=100A/m^2$, b : pH= 7, $D_k=100A/m^2$, c : pH= 8, $D_k=100A/m^2$, d : pH= 9, $D_k=200A/m^2$, e : pH=10, $D_k=200A/m^2$, f : pH=11, $D_k=200A/m^2$, g : pH=12, $D_k=200A/m^2$, h : pH=13, $D_k=200A/m^2$

れる。このように高 pH の場合、浴温度を上昇させても結晶成長形態の変化はあまり顕著でないことが分かった。

3. 4 めっき皮膜の結晶配向性に及ぼす pH および温度の影響

pH 値と (220) 面の配向指数の関係を図 6 に示す。図から、浴の pH 値の上昇に伴い、(111)、(200) 面の配向性は低下するが、(220) 面の配向性が上昇する。すなわち、得られるめっき皮膜の結晶は高指数の (220) 面を形成しやすい。pH 値がめっき皮膜結晶の形態と大きさを変化させるのみならず、結晶を (220) 面に優先配向させる。したがって、めっき皮膜がめっき素地の上で結晶 (220) 面として残るため、pH 値をさらに高くすることにより (220) 面の配向性を増大できると考えられる。また銀が電析する場合、電極付近で解離銀原子あるいは銀イオンは pH 値によって結晶の成長形態および大きさが著しく影響を受け、ともに pH 値が高くなるにつれて添加剤がよく働く。このように、高 pH 値が添加剤の優先的な (220) 面への吸着を促進すると考えられる。

図 7 は亜硫酸系銀塩浴で温度変化に伴う銀めっき皮膜の X 線回折変化結果である。

図から pH=7 の場合、浴温度が 20~25℃ の時に (111)、(200) 面のピーク強度が減少し、30℃ の際 (220) 面の配向性が急激に上昇していくが、35~40℃ の時に、(111)、(200) 面のピークが強くなるとともに (220) 面のピークが弱くなり、結晶の配向性は悪くなる。pH=10 の場合、(111)、(200) 面の配向性は小さくなり、(220) 面の配向性はいずれも著しく強くなることを示している。低 pH 値の時に比べて (111)、(200) 面よりも (220) 面への配向が著しく強くなるという顕著な差が見られた。さ

Fig. 7 Effect of temperature on the X-ray diffraction patterns of silver deposits, at pH= 7, $D_k=100A/m^2$, pH=10, $D_k=200A/m^2$

a : pH= 7
a : 20°C
b : 25°C
c : 30°C
d : 35°C
e : 40°C

b : pH=10
a : 20°C
b : 25°C
c : 30°C
d : 35°C
e : 40°C

らに pH および温度は結晶核の形成過程および結晶成長過程が結晶の配向の影響を与える^{15), 16)}。すなわち pH および温度は (220) 面の成長を強く助長させ (220) 面の配向性が強くなる。これらのことから、高光沢非シアン化銀めっき皮膜を得るには、添加剤 B₁ および B₂ がともに (220) 面上に選択的に吸着することにより (220) 面を除く他の面に対しては、銀イオンが補給されやすく、結晶の成長が助長される。本来の優先的な面の成長が抑制され、結晶表面に (220) 面が現れる率が高くなることが考えられる。本研究では高光沢シアン化銀めっきを得る場合に、めっき皮膜の (220) 面を増加させるには pH、温度が重要であることが認められる。

以上の検討によりめっき浴の pH、温度の上昇につれて添加剤がめっき浴の分極、電流効率、めっき皮膜にお

ける結晶の形態、大きさおよび皮膜の光沢のみならず、めっき皮膜の(220)面の配向指数の割合にも大きい影響を及ぼすことが認められる。

4. 結 論

亜硫酸系銀塩とアミン系有機添加剤の浴から pH 値および温度を変えて得られた高光沢めっきについて、浴の分極、表面形態および結晶の構造と pH 値および温度の関係を、分極曲線、電子顕微鏡観察および X 線回折分析により検討した。亜硫酸銀錯塩浴によるめっき過程においては、pH 値および温度が銀析出反応に次に述べるような影響を与えていることが認められた。

(1) 光沢亜硫酸系銀塩めっきでは pH 値の増大に伴って光沢が生じる電流密度が増加し分極がより大きくなった。低 pH 値の場合、浴温度の上昇にともなって、分極が小さくなりカソード電流効率が減少し、電析結晶が大きくなり、光沢めっき皮膜が得られにくくなることを示している。高 pH 値の場合、浴温度の上昇にともなって分極が若干小さくなり、カソード電流効率がやや変化するが、電析結晶があまり変化しないことを示している。この時、鏡面を示す高光沢めっき皮膜が得られた。高 pH 値では、広い温度範囲が高光沢めっき電解に適用できることが認められた。

(2) 各種 pH 値および温度によるめっき皮膜の表面形態の観察から、低 pH 値および低温度では低電流密度で、ち密で規則的な表面形態を示し、光沢めっき皮膜が得られるのに対し、高 pH 値および高温では結晶の微細化がおこり、鏡面のような高光沢皮膜が得られた。

(3) X 線回折の結果、低 pH 値と高 pH 値から得られるめっき結晶は、浴温度の変化にともなっていずれも(220)面へ優先的な配向をする。浴温度 40℃を除き、高 pH 値および高温ほど(220)面への配向性が強くなることが認められた。

(Received January 28, 1994 ; Accepted July 20, 1994)

文 献

- 1) 久保田昇, 堀越 徹, 佐藤栄一; 金属表面技術, **34**, 221 (1983)
- 2) 久保田昇, 大沢宏一, 佐藤栄一; 金属表面技術, **39**, 267 (1988)
- 3) 山川宏二, 井上博之, 正木征史, 近藤哲也; 表面技術協会第85回講演大会講演要旨集, p.326 (1992)
- 4) 右田泰治, 中村 浩, 斎藤明夫; 表面技術, **43**, 41 (1992)
- 5) 鈴木芳博, 浅井 治, 蒲 満; 電気化学, **50**, 479 (1982)
- 6) 稽 永康, 沖 猛雄; 表面技術, **45**, 416 (1994)
- 7) 周 紹民; 金属電沈積—原理与研究方法, p.180 (上海科学技术出版社, 1987)
- 8) 林 忠夫, 石田武男; 金属表面技術, **12**, 93 (1961)
- 9) 井川 進; 金属表面技術, **23**, 81 (1972)
- 10) G. J. Sargent, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **37**, 479 (1920)
- 11) J. P. Branciarol, P. G.; *Statzman Plating*, **56**, 37 (1969)
- 12) Raub, Muller; *Fundamentals of Metal Deposition*, p.82 (Elsevier, 1967)
- 13) G. I. Finch, D. N. Layton; *The Crystal Structure of Metallic Electrodeposits*, *J. Electrodepos. Tech. Soc.*, **27**, 215 (1951)
- 14) 右田泰治, 斎藤明夫; 金属表面技術, **39**, 795 (1988)
- 15) Korai, Y.; *Surf. Tech.*, **7**, 331 (1978)
- 16) Reddy, A. K. N.; *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 141 (1963)