二液相界面における金薄膜の製造

三 井 俊 明*, 金 児 絃 征*

Preparation of Gold Films by Electrodeposition at the Interface between Two Liquid Phases

Toshiaki MITSUI* and Hiroyuki KANEKO*

Key Words : Electrodeposition, Interfacial Phenomena, Metallic Films, Gold

1. 緒 言

ある特殊な組み合わせの電解質水溶液／有機液体を選んで、その界面に微動装置を用いてカソードを固定してカソード還元させると、金属が界面に沿って花びらのような形態になって成長することがある¹⁾。実験条件によっては薄膜生成物が得られることがあり、これまでに $\text{Zn}^{2)}$, $\text{Co}^{4)}$ および $\text{Cu}^{5)}$ などの金属薄膜を得た。本研究では、この方法による金薄膜の製造について検討した。

2. 実験方法

用いた電解槽を図1に示す。温度を一定に保持するため、二重槽の電解槽を用いて外側に恒温水を流した。水溶液としては所定の濃度の塩化金(Ⅲ)酸ナトリウム、有機液体としては酢酸ヘキシルを用い、その二液相界面に微動装置を用いてカソードを接して電析させた。アノードとして電解槽の内径とほぼ等しい35mm径の円筒状金板、カソードとして0.5mm径の白金線を用いた。電位・電流印加にはポテンショ／ガルバノスタットを用いた。再現性のよい結果を得るために、水溶液量、有機液体量、またアノード、カソードの配置をできるだけ同一にするように留意した。

3. 実験結果および考察

水溶液／有機液体の組み合わせで得られる金薄膜の形態は異なる。有機液体として酢酸アミルを用いると茶色の金膜となり、ヘプタノールでは黒色の金膜となった。酢酸ヘキシルを用いたときに再現性がよく等方的に金色の金膜が成長したため、以後酢酸ヘキシルを用いた。また、電極が汚れていると水素発生しやすくなり金膜の成長が阻害されるため、電極を実験のたびに耐水エメリー紙で研磨し洗浄した。

Fig. 1 Electrolytic cell.

濃厚溶液では電極先端に褐色の凝集物が析出し、膜成長しなかった。また印加電圧が高いと水素発生したが、発生した水素のまわりに電析物が成長しその先端から次々水素が発生するため、ラッパ状に電析物が成長した。温度は高いほど膜成長しやすかった。実験に用いた溶液のpHは2.5であったが、同一溶液で電析を繰り返すとpH値が徐々に低下した。また、HClを添加して酸性にすると水素発生しやすくなり、金膜は成長しにくかった。NaOHを添加して弱酸性にすると電流が流れやすくなり、電析しやすくなる傾向があった。通電直後に電流がほとんど流れない場合があり、そのときは電極を洗浄し直さない限り、金膜は成長しなかった。これらのことを考慮して実験条件を選んで金膜を作製した。

図2に0.02mol/dm³ Na(AuCl₄), 50℃, 1.5V印加において得られた金膜を示す。通電後、電流は時間とともに直線的に増加し、光沢のない金膜が中心から外側へと等方的に花びら模様となって成長した(図2に示す膜の内側部分)。数分後には3mA程度に達した後、急激に電流が低下し、今度は明るい金属光沢を持つ金色の膜

* 秋田大学 鉱山学部 (〒010 秋田県秋田市手形学園町1-1)
Mining College, Akita Univ. (1-1, Tegata Gakuen-cho,
Akita-shi, Akita 010)

が年輪模様となって成長した(図2に示す膜の外縁部分)。さらに数分後に成長は止まったが、一旦通電を止めて再通電すると電流が流れ、再び光沢のある金色の膜が成長した。得られた金膜の有機液体側は内側が光沢がなく外側が金色光沢を呈していたが、水溶液側は赤褐色であった。これらの部分についての走査電顕観察結果を、成長方向を上向きとして図3に示す。光沢がない内側部分では、金が成長方向に平行に $1\mu\text{m}$ 径程度の針状成長しその間が空いているが、光沢がある外縁部分では、金はほぼ膜状に成長していた。また、有機液体側は平滑であったが、水溶液側には金の細粒が付着していた。光沢のある部分の膜厚は $1\mu\text{m}$ 程度できわめて薄く、X線回折の結果、特に配向性はみられなかった。電析の途中で急に

電流が低下し電析物の形態が変化したのは、濃度分極のためと考えられるが、かえって電流が低下したときに薄膜成長した。これは、同様の方法によるZn電析物の成長過程において、電流密度が高いときに針状成長し、低いときに薄膜成長しやすくなるのと同様の現象であると思われる²⁾。

この方法では、金の薄膜が容易に得られ、基板からはぎとる操作が不要なため、今後新しい薄膜製造法として発展する可能性がある。

4. 結 言

塩化金(Ⅲ)酸ナトリウム水溶液/酢酸ヘキシル界面に点電極を接してカソード還元を行うと、金膜が界面に沿って等方的に成長した。得られた金膜は厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の薄膜であった。この方法では固体基板不用で薄膜が得られ、しかも非常に簡便であるため、新しい薄膜製造法として期待できる。

(Received September 1, 1994 ; Accepted September 29, 1994)

文 献

- 1) R. Tamamushi and H. Kaneko ; *Electrochim. Acta*, **25**, 391 (1980)
- 2) 阪原 久, 金児絃征, 泰松 斉 ; 表面技術, **43**, 1059 (1992)
- 3) H. Kaneko, H. Taimatsu and H. Sakahara ; *Materials Transactions, JIM*, **34**, 732 (1993)
- 4) H. Kaneko, H. Taimatsu and T. Takahashi ; *Denki Kagaku*, **61**, 838 (1993)
- 5) 金児絃征, 泰松 斉, 大月栄治 ; 伸銅技術研究会誌, **33**, 175 (1994)

Fig. 2 Morphology of a gold film (organic liquid side).
[Na(AuCl₄)] = 0.02 mol/dm³ ; $t = 50^\circ\text{C}$; $U = 1.5\text{V}$

Fig. 3 SEM micrographs of the gold film shown in Fig. 2.

- (a) inner part of the organic liquid side, (b) outer part of the organic liquid side
(c) inner part of the aqueous solution side, (d) outer part of the aqueous solution side