非シアン銀めっきの密着性に及ぼす 電極近傍 pH 変化の影響

正木征史*, 吉本雅一*, 田中恵美子*, 井上博之**, 本間英夫***

Influence of pH Changes near Electrode on Adhesion in Cyanide-Free Silver Deposition

Seishi MASAKI*, Masakazu YOSHIMOTO*, Emiko TANAKA*,
Hiroyuki INOUE** and Hideo HONMA***

I_2 concentration in a potassium iodide silver plating solution increases with time in the lower pH range. Which decreases cathode current efficiency in silver deposition, making it necessary to control pH between 4.5 and 5.0. Silver deposits become less adhesive with increasing pH. We studied the effects of pH near electrode surfaces on silver deposit adhesion.

We found the following :

- (1) The pH value near the cathode surface was much greater than that of bulk solution during electrodeposition without a buffer. The addition of KH_2PO_4 as a buffer markedly reduced the pH change near the electrode.
- (2) Silver deposit adhesion to undercoated nickel surfaces was improved by adding KH_2PO_4 .

Key Words : Silver Plating, Potassium Iodide, Adhesion

1. 緒 言

ヨウ化カリウムを用いた非シアン銀めっき浴^{1), 2)}において、低pH領域(1~2)では、操業を重ねるに従って電流効率が低下する。酸性ヨウ化物水溶液は、空気酸化によって I_2 を遊離する。電流効率の低下は、この I_2 が

の反応によって錯イオン I_3^- を形成し、銀電析と同時に

として還元されることによるためと推察される³⁾。通気下での I_2 の生成速度は溶液のpHに反比例する³⁾。したがって、浴の電流効率が経時的に劣化する現象を回避するために、浴のpHが低くなりすぎないように(実用的には4.5~5.0以上³⁾)管理しなければならない。しかしニッケルめっき上に銀めっきを施す場合には浴のpHが高いと、フクレなどによる密着不良が生じる。

電析の場合、陰極近傍のpHは沖合いpHよりも上昇している⁴⁾。ニッケルめっき浴にホウ酸を添加すると

Table 1 Bath composition and operating condition.

CH_3SO_3Ag	0.27 mol/L
KI	3.0 mol/L
HBPSA	2.06×10^{-2} mol/L
KH_2PO_4	$0 \sim 7.34 \times 10^{-1}$ mol/L
pH	3.0 ~ 5.5
Temperature	50°C

HBPSA : N-(3-hydroxy-1-butylden)-p-sulfanilic acid

の反応により、電極近傍のpHの上昇を緩衝することが知られている⁵⁾。本銀めっき浴の場合も、同様な緩衝剤を添加することによって、浴のpHを低く保ったまま密着性を改善できる可能性がある。適切な緩衝剤を探索した結果、リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)を添加することにより、ニッケル基板上への銀めっき皮膜の密着性が改善されることを見出した。

本報では、まず浴のpHならびに KH_2PO_4 濃度と銀めっき皮膜の密着性との相関を調べた。つぎに、ガラス電極に比べて作製が容易で応答速度も速く、再現性の良い微小アンチモン電極^{4), 6)}を用いて電析時における電極近傍のpHを実測し、同部における KH_2PO_4 の緩衝効果を検討した。得られた結果よりニッケル基板に対する銀めっき皮膜の密着性とpHの関係を考察した。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成

表1に、用いためっき浴の組成およびpH、浴温を示す。浴中の銀成分は、メタンスルホン酸銀¹⁾の形で供給し、pHはメタンスルホン酸ならびに水酸化カリウム

* ㈱大和化成研究所 (〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見 21-8)

Daiwa Fine Chemical Co., Ltd. (21-8, Minamifutami, Futami-cho, Akashi-shi, Hyogo 674-0093)

** 大阪府立大学 工学部 (〒599-8231 大阪府堺市学園町1-1) College of Eng., Osaka Pref. Univ. (1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8231)

*** 関東学院大学 工学部 (〒236-0032 神奈川県横浜市金沢区 六浦町4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0032)

Fig. 1 Cell configuration.

A : Sb electrode, B : Counter electrode,
C : Working electrode, D : Reference electrode,
E : Calipers, F : KCl salt bridge,
G : Magnetic stirrer, H : Electrometer

で調整した。またニッケルめっき浴にはワット浴（硫酸ニッケル240g/L, 塩化ニッケル45g/L, ホウ酸30g/L）を用いた。

2. 2 密着性試験

試料には、 $0.3 \times 20 \times 25$ mmの銅板を使用し、電解脱脂 → 酸洗をおこなってから、浴温 50°C 、電流密度 4 A/dm^2 の条件で、空気かく拌をおこないながらニッケルめっきを約 $8 \mu\text{m}$ 施した。水洗 → 乾燥後、表1に示したpHの異なる銀めっき浴を使用し、浴温 50°C 、電流密度 2 A/dm^2 とし、スターラーかく拌（200rpm）のもとで約 $5 \mu\text{m}$ の銀めっきを施した。この試料について、JIS H 8504に規定されたクロスカットによるテープはく離試験をおこない、密着性を評価した。

2. 3 微小Sb電極

十分に洗浄乾燥した外径6mmのバイレックスガラス管の一端を約3mmまで引き伸ばし、その中に99.99% Sb（粒状）を入れて熔融後、外径0.2mm、内径（Sbの径）約0.1mmに再び引き伸ばした。冷却後切断し、2000番までエメリー研磨してから純水で十分洗浄した。1N-NaOH溶液に10分間浸せきした後、再度純水で十分洗浄したあと、pHの異なる銀めっき浴でpH-電位の検量線を作製した（図2）。参照電極には銀/塩化銀電極を使用し、エレクトロメーター（北斗電工（株）製HE 104型）を用いて電位を測定した。

測定系を図1に示す。試料極は $1 \times 10 \times 50$ mmの圧延銅板を用い、バフ研磨して作用面積 2 cm^2 を残してセロテープでシールし、ベンジン脱脂 → 電解脱脂 → 酸洗をおこなってから、測定に用いた。対極には高純度銀板（99.99%、 $2 \times 20 \times 30$ mm）を使用し、試料面と微小Sb電極をそれぞれノギスの本体ならびにスライダー

Fig. 2 Relationship between Sb electrode potential and pH.

の測定面に固定して両極の間隔を水平方向に正確に調節できるようにした。またIRドロップによる測定誤差が生じないように試料極とSb電極の先端ならびにAg/AgCl参照電極のキャピラリー先端までの距離は同一となるよう調節した。浴温 50°C を一定とし、スターラーかく拌（200rpm.）をおこない、予め 3 A/dm^2 の定電流密度で5分間銀めっきを施してから測定を開始した。また検量線はSb電極と試料極の距離を約15mm程度離し、 2 A/dm^2 の定電流密度で電解しながら各pHにおける電位を求めて作製した。

3. 結果と考察

3. 1 密着性に及ぼす KH_2PO_4 の効果

銀めっき浴のpHをそれぞれ3.5, 4.0, 4.5, 5.0および5.5に調整したものを用いて、ニッケルめっき上の銀めっき皮膜の密着性を検討した。表2に、各pHにおける KH_2PO_4 の添加効果を示す。無添加の場合、pH4まではく離はなかったが、pH4.5からはく離が見られた。一方、 KH_2PO_4 を $3.67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 以上添加した場合、いずれのpHにおいても、はく離は認められなかった。

KH_2PO_4 は弱酸性域でpH緩衝剤としてよく知られている⁷⁾。表1のめっき浴に1N-NaOHを少量ずつ滴下した際のpH値をプロットした結果を図3に示す。 KH_2PO_4 が無添加の場合、1N-NaOH量が約1mLを越えたところでpHは急激に上昇するが、添加した場合は、約8mL付近から上昇しており、本めっき浴において、 KH_2PO_4 の緩衝効果が認められる。したがって、緩衝剤を添加していないめっき浴では、沖合いのpHよりも電極近傍のpHは相当高くなっていると予想される。表2の結果から、緩衝剤の添加によって密着性が改善されたのは電極近傍のpH上昇が抑制されたことによるためと推測される。

Table 2 Effects of KH_2PO_4 on adhesion of silver deposit film.

KH_2PO_4	pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
0 mol/L		○	○	△	×	×
3.67×10^{-2} mol/L		○	○	○	○	○
7.34×10^{-2} mol/L		○	○	○	○	○

○ : non-peeled, △ : partly peeled, × : largely peeled

Fig. 3 Titration curves by 1 N-NaOH.

1 : Ag^+ 0.27mol/L, KI 3.0mol/L,
HBPSA 0.02mol/L
2 : 1 + KH_2PO_4 , 7.34×10^{-2} mol/L

3. 2 電極近傍の pH 変化

上記の推測を確認するために、めっき開始10秒後の pH 変化を陰極からの距離を変えて測定した。結果を図 4 に示す。浴の pH はいずれも 3.0 とした。電流密度にかかわらず、電極近傍の pH は沖合いの pH よりも高い。高電流密度になるほどその傾向が顕著となっている。

つぎに、めっき浴の pH を 4.0 と 5.0 に選定し、それぞれ KH_2PO_4 を 7.34×10^{-2} mol/L 添加した場合と無添加について、電流密度 2 A/dm^2 でめっきを行い、図 4 と同様に pH を測定した結果を図 5 に示す。いずれの pH も、陰極に接近するほど pH は上昇し、沖合いの pH が 4.0 では、陰極からの距離が 0.1mm のところで約 5.3, pH が 5.0 では約 6.0 まで上昇している。一方、 KH_2PO_4 を添加した場合は、いずれの pH においても約 0.2 程度しか上昇していない。したがって、前節で推測したとおり、電極近傍の pH 上昇は KH_2PO_4 の添加によって著しく抑制されると結論される。

3. 3 pH と密着性の関係

これまでの結果から、電極近傍の pH 上昇を抑制することにより、めっき皮膜の密着性が改善されることが分かった。そこで、pH と密着性の関係を考察するために、ニッケルめっき素地への銀めっきに際して、その電極電

Fig. 4 Values of pH near the cathode in the bath of pH 3.0. **Fig. 5** Values of pH near the cathode at 2 A/dm^2 in the bath of pH 4.0 and 5.0.

(1) pH 5.0, without KH_2PO_4
(2) pH 5.0, with KH_2PO_4 7.34×10^{-2} mol/L
(3) pH 4.0, without KH_2PO_4
(4) pH 4.0, with KH_2PO_4 7.34×10^{-2} mol/L

位を測定した。図 6 は、pH 5 のめっき浴において、電解初期 (2 min) 後の電位 (vs. Ag/AgCl) を示す。緩衝剤を添加した場合と無添加の場合の電位には大きな違いが見られないことから、 KH_2PO_4 は銀の錯体には関与していないと考えられる。図 6 の結果から、いずれも初期の電位は水素基準電極に換算すると、およそ $-330 \sim -340 \text{ mV}$ (vs. NHE) となる。この電位は電極近傍の pH が 9 以上になっていると仮定すると、ニッケルの電位-pH 図⁹⁾では不動態領域に含まれる。一般に、不動態ならびに酸化皮膜上へ電析させためっき皮膜は密着性に乏しい。本実験において、電極近傍 pH の測定は 0.1mm の距離までしかおこなっていない。しかし、

Fig. 6 Relationship between potential and time, pH : 5.0

図5のpH 5.0における測定結果より、0.1mm以下を外挿すると、 KH_2PO_4 を添加していない場合には、電極表面のpHが9以上になっている可能性がある。つまりニッケルの不動態皮膜上への電析となるため、密着性が乏しかった(表2)と推定される。

4. 結 言

非シアン銀めっきの密着性に及ぼす電極近傍 pH 変化

の影響ならびにリン酸二水素カリウムの密着性改善効果について検討した。その結果、

1) 電析時における電極近傍の pH は、沖合いの pH よりもかなり上昇するが、緩衝剤であるリン酸二水素カリウムの添加によって電極近傍の pH 変化は著しく抑制された。

2) ニッケルめっき上への銀めっきの密着性はリン酸二水素カリウムの添加によって改善することができた。

(Received July 18, 1997 ; Accepted October 8, 1997)

文 献

- 1) 近藤哲也, 正木征史, 井上博之, 山川宏二; 表面技術, **42**, 241 (1991)
- 2) 井上博之, 山川宏二, 正木征史; 表面技術, **44**, 402 (1993)
- 3) 正木征史, 吉本雅一, 井上博之, 本間英夫; 表面技術, **49**, 84 (1998)
- 4) 吉沢四郎; 電気化学実験法, p. 325 (いずみ書房, 1964)
- 5) 金属表面技術便覧, 改訂新版, p. 277 (日刊工業新聞社, 1976)
- 6) 小浦延幸; DENKI KAGAKU, **47**, 738 (1979)
- 7) 化学便覧基礎編, 改訂2版, p. 1490 (丸善, 1975)
- 8) M. Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (2nd English edition), p. 334 (NACE, 1974)