磁場・重力場の影響を考慮した析出機構

青 柿 良 一*

Mechanisms of Electrochemical Plating under Magnetic and Gravitational Fields

Ryoichi AOGAKI*

Key Words : Plating, Gravity, Magnetic Field

めっき析出過程に、外部場として代表的な、磁場と重力場がどのような影響をあたえるかという問題を、10 Tまでの磁場と、145 gまでの重力加速度のもとでの、さまざまなめっき過程を例にして論じる。

1. はじめに

近年、表面処理の基本技術として、めっき技術への要求がきびしくなるにつれて、この技術の新しい応用の可能性を探るとともに、より多様な技術開発へ向けての期待が、一段と高まってきている。

めっき技術は、従来から使用目的に応じて、めっき液の組成、添加剤の改良といった化学的な面からの検討に多くの努力が注がれてきた。このような化学的なめっき制御法のほかに、レーザーや超音波のような物理的な手段を用いて、めっきを制御しようという試みがおこなわれるようになってきた^{1),2)}。なかでも、磁場や重力といった外部場によって、めっき反応そのものを制御しようとする試みは、様々な可能性が秘められていることが、次第に明らかになってきている。この「磁気めっき」^{3)~6)}や「重力めっき」^{7),8)}はこれからの発展が期待される、いわば揺籃期にあるといえるのだが、筆者らの最近の研究で明らかになってきた点を簡単に説明することで、これらのめっき技術のさらなる可能性について論じてみたい。

2. 磁場の効果

磁場中において、一定の電圧で電気化学反応をおこなわせると、しばしば電流値が増大し、反応速度が加速される現象がみられる。これは電気化学反応の際にカソ-

ド(陰極)とアノード(陽極)の間に電解電流が流れることから、磁場とこの電流の相互作用によって、ローレンツ力が生じ、このローレンツ力によって電解液が流動することから説明されている。つまり、溶液のかくはん効果で反応種の移動速度が上がり、電解電流が増加するのである。この現象はおよそ30年前に、青柿らによってはじめて定式化され^{9)~11)}、現在「MHD効果」(magneto-hydrodynamic effect)として知られている。それによると、電流値は加えられた磁束密度の1/3乗に比例して増加する。MHD効果は溶液の中に、磁場によって「MHD流れ」とよばれる特別な運動が引き起こされることに本質があるが、当然のことながら、通常の電気めっきは電気化学反応を利用している関係上、MHD効果の影響をものに受けることになる。しかしながら、その現れ方は、今までのべたことの逆で、むしろ反応速度は減少し、電流値は磁場のない場合の何分の一かになってしまう。図1にあるのは、磁場中で硫酸銅を含む硫酸酸性溶液から銅めっきをしたときのめっき速度を示したものである¹²⁾。図からわかるように、磁場のある場合は、ない場合に比べて、めっき速度が最大で1/3も減少している。このことは、磁場中でめっき反応が、なんらかの強い抑制効果を受けることを示している¹³⁾。

このような現象が生じる原因は、めっき過程の基本である結晶核の成長において、一種の正帰還サイクルが働いて、成長速度に大きなかさ上げ現象が存在するためである。この点はめっき一般にかかわることなので、少し詳しく説明することにする。この現象を考える上で重要な概念として「非平衡ゆらぎ」を挙げることができる。これはめっき反応が進行するにつれて、溶液中で濃度や

* 科学技術振興事業団 埼玉研究室 (〒333-0848 埼玉県川口市芝下1-1-56)

Japan Science & Technology Corp. (1-1-56 Shibashita, Kawaguchi-shi, Saitama 333-0848)

図1 銅めっきにおける交換電流密度と硫酸銅濃度の関係¹³⁾
 ●：磁場なしでの値(定電流法)，▲：低磁場での値，
 ■：高磁場での値，◆：磁場なしでの値(回転円盤電極)

図2 めっき過程にともなう非平衡濃度ゆらぎの成長

電流密度といった物理量が変化してゆく際に、その変化部分だけを取り出して特別に非平衡ゆらぎと呼ぶものである。めっき反応の基本となる電気化学的な結晶核成長反応では、現在までのところ、二種類の非平衡ゆらぎが知られている^{14)~20)}。そのうち直接に全体の反応速度に関与するものは、めっき面で形成される電気二重層の中で、電気的な釣り合いが破れるために起こるもので、このとき局所的に結晶核が形成されるために、核のまわりに濃度の局所的な変化が生じる。それがこの場合の非平衡濃度ゆらぎと呼ばれる。大切なことは、めっき反応によって、このようなゆらぎが生まれるだけでなく、逆にこのようなゆらぎによって、反応が生み出されてゆくという対等な関係が存在することである。このような関係は、図2に示されるような反応とゆらぎの間に存在する、正帰還サイクルとして表すことができる²¹⁾。

従って、めっきにおける反応の抑制は、このサイクルのどこかが断ち切られることから生じると考えられる。そのことを示したのが、図3である²¹⁾。つまり、めっき

図3 MHD 流れによる非平衡濃度ゆらぎの抑制

図4 高磁場中での銅めっきにおける特異な結晶成長
 $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液使用

面に形成される濃度ゆらぎが、MHD 流れにより吹き飛ばされてしまうために、反応の活性が著しく低下する。その結果、めっき面はあたかも平滑剤を添加したかのように平らになる。

しかしながら、高磁場中で形成されるめっき面には、時として図4のような不思議な形をした析出物がみられることがある²¹⁾。このような特異な形をした結晶が形成されることは、今までの話以外にも、考えなければならぬことがあることを示している。事実、めっき表面では、肉眼でもはっきりわかるようなMHDの流れのほかに、きわめて小さな寸法をもつ、別種のMHD流れが存在することがわかってきた。このことは、高磁場中での希硝酸による銅の化学溶解をみてみればわかる²²⁾。図5に示されるように、高磁場中では著しい溶解の抑制がおこる。この場合は電気めっきと異なり、どこにも電流は流れていないように見える。ところが、少し細かく見てゆくと、この場合にも電解電流は流れている。よく知られているように、金属の酸溶解は表面に形成される

図5 硝酸中での銅の化学溶解に対する磁場の抑制効果²²⁾
寸法2.5×2.5×0.01 cm, 11°Cで20分浸せき

図6 循環電流とマイクロMHD流れ²²⁾

図7 銅表面への銀の置換めっきでのめっき速度と磁場の関係²³⁾

酸化反応部分と還元反応部分が組合さって、あたかも小さな電池ができたようになって進行する。この小さな電池は局部電池と呼ばれる。そのため金属表面には、図6に示すような循環電流が流れるために、十分強い磁場中では小さなMHD流れがたくさん生じる。この流れの寸法は数十 μm 程度と考えられ、そのため、このような流れを「マイクロMHD流れ」、そこから生じる現象を「マイクロMHD効果」と呼んで、通常のMHD効果と区別している。つまり、図4のような析出物は、通常のMHD効果にマイクロMHD効果が重畳してできたものなのである。

0 T

5 T

図8 銅の無電解めっきにおける磁場効果²⁴⁾

もう一度めっきに目を転じると、化学溶解の例からわかるように、無電解めっきがこのマイクロMHD効果の影響を直接的に受けることになる。図7には無電解めっきの一種である銅板上への銀の置換めっきをおこなった時の、磁場とめっき速度の関係を示してある²³⁾。この場合では、反応の抑制は低磁場でだけ起こり、高磁場側では、むしろ反応の促進が起こるという興味深い事例がみられる。また、図8には、銅の無電解めっきの例を挙げるが、磁場による平滑化がはっきりとあらわれている²⁴⁾。

3. 重力の効果

それでは、重力場の効果のほうはどんなものであろうか。重力場を自由に制御するための有力な方法としては、

図9 銀の樹枝状析出における重力効果
a) 自然重力(1 g)の場合, b) 135 g の場合。

遠心力を利用するのがもっとも手っ取り早い。そこで、回転するローターの回りに電極セルを取り付けた「重力電極」と呼ばれる新しい装置が開発された^{8),9)}。この電極は外部の定電位装置に接続されているので、外部から反応を自由に制御できるようになっている。また、電極系に加わる重力はローターの回転数を変化させることで、通常重力の数百倍まで、簡単に重力加速度を変えることができる。

それでは重力の効果が、めっきにどのように現れてくるかをみてみよう。図9に銀めっきにしばしば現れる樹枝状析出(デンドライト)の様子を示した⁷⁾。通常の重力では典型的な樹枝状の析出がみられるが、重力を増してゆくと、樹枝部分が消滅してしまう。当然のことながら、枝の部分はなくなったのだらうという疑問がわく。ふつうに考えれば、枝の部分は重力場のおよぼす重みに耐えかねて、折れて落下したのではないかと考えるところであるが、事実は全く異なる。紙面が残り少ないので細かい点は省略するが、要は、磁場の場合同様に、重力場によって生じる溶液の流動、つまり重力対流が樹枝の成長を阻害したのである。

4. おわりに

以上、代表的な二つの外部場のもとでの、めっき過程

をみてきた。いずれも、めっき反応に伴って、外部場との相互作用によって生じた溶液の流動が、再度めっき過程にフィードバックされて、複雑な効果を及ぼしていることが明らかとなった。いずれも、めっき面における反応過程を密接に反映して、特別な運動が生じる点と、これら外部場はほとんどいかなる遮へいもうけることなく、材料内部に浸透して作用をおよぼす点から、今後様々な応用が期待される。

(1999-2-24 受理)

文 献

- 1) 前田重義; 表面技術, 40, 880 (1989)
- 2) 千葉 淳, 倉光秀和, 呉 文昌, 小林勝義; 表面技術, 46, 1125 (1995)
- 3) 青柿良一; *Electrochemistry*, 67, 175 (1999)
- 4) O. Devos, O. Aaboubi, J. P. Chopart, E. Merienne and A. R. Olivier; *Electrochemistry*, 67, 180 (1999)
- 5) 茂木 巖; *Electrochemistry*, 67, 187 (1999)
- 6) 伊藤栄子, 盛岡弘幸, 木村恒久; *Electrochemistry*, 67, 192 (1999)
- 7) M. Sato and R. Aogaki; Meeting Abstract of The 1997 Joint International Meeting of ECS and ISE, 97-2, 582 (1997)
- 8) M. Sato and R. Aogaki; *Materials Science Forum*, 289-292, 459 (1998)
- 9) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo; *Denki Kagaku*, 43, 504 (1975)
- 10) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo; *Denki Kagaku*, 43, 509 (1975)
- 11) R. Aogaki, K. Fueki and T. Mukaibo; *Denki Kagaku*, 44, 89 (1976)
- 12) S. Yamanaka, R. Aogaki, M. Yamato, E. Ito and I. Mogi; *Sci. Rep. RITU a-vol. 1*, 38, 399 (1993)
- 13) R. Aogaki, T. Negishi, M. Yamato, E. Ito and I. Mogi; *Physica B* 201, 611 (1994)
- 14) 青柿良一; 電気化学, 66, 240 (1998)
- 15) R. Aogaki; *J. Chem. Phys.*, 103, 8602 (1995)
- 16) R. Aogaki, A. Yamada and A. Tadano; *J. Chem. Phys.*, 103, 8616 (1995)
- 17) A. Tadano and Aogaki; *J. Chem. Phys.*, 106, 6126 (1997)
- 18) A. Tadano and R. Aogaki; *J. Chem. Phys.*, 106, 6138 (1997)
- 19) A. Tadano and R. Aogaki; *J. Chem. Phys.*, 106, 6146 (1997)
- 20) 非平衡ゆらぎ全般の解説は *Modern Aspects of Electrochemistry* NO. 33, (Plenum, 1999) として刊行予定
- 21) 青柿良一; 第一回新磁気科学シンポジウムプロシーディング, p. 87 (科学技術振興事業団, 1998)
- 22) K. Shinohara and R. Aogaki; *Electrochemistry*, 67, 175 (1999)
- 23) 米持真一, 岩坂孝倫, 青柿良一; 第二回新磁気科学シンポジウムプロシーディング, 印刷中
- 24) 走出 真, 鈴木康之, 青柿良一; 第二回新磁気科学シンポジウムプロシーディング, 印刷中