

めっき液の分極測定から見積もられる銀めっきの光沢性指標

安達 謙^{a,b,*}, 北田 敦^a, 深見 一弘^a, 邑瀬 邦明^a

^a 京都大学 大学院工学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

^b [現所属] 東北大学 多元物質科学研究所 (〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

Brightness Grade of Silver Electroplating Estimated by Polarization Measurements of Baths

Ken ADACHI^{a,b,*}, Atushi KITADA^a, Kazuhiro FUKAMI^a and Kuniaki MURASE^a

^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (36-1, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

^b Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University (2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577)

Keywords : Silver Plating, Brightness, Polarization Measurement, Exchange Current Density

1. 緒 言

銀(Ag)めっきは、その高い電気伝導性や美しい外観から、電子部品用途や装飾用途で用いられる重要なプロセスである¹⁾。Agめっきは Ag^+/Ag^0 の酸化還元反応の交換電流密度が高いため dendritic 状の析出が発生しやすく²⁾、そのために平滑なAgめっき皮膜を得るためにシアンをはじめとする錯形成剤の添加が不可欠である。環境調和性の高いノンシアン浴の開発についてもこれまでに多くの取り組みがある^{3)~6)}。新たなAgめっき浴の開発において、最適なめっき外観を得るための錯形成剤の種類や濃度の選定はしらみつぶしのような作業を要する。

Agめっき皮膜の外観は特性値として評価することが難しい。工業規格(JIS H8621 や H8623, ASTM B-700-08 など)においても、外観評価は目視による判断や業者間の協定に委ねられており、グレードとして光沢、半光沢、無光沢と分類されるに留まる。また、下地となる基板やめっき操作手法も外観へ大いに影響する。もし、めっき液の何らかの特性値を評価することで、得られる皮膜の外観を予想することができれば、評価者に依らない方法で効率良く錯形成剤などの条件を

選り出すことが可能になると考えられる。

以上の観点から、本研究では市販のAgめっき液製品を用いて、皮膜光沢のグレードごとにAgめっき反応における電気化学特性を検討し、両者の相関を整理した。

2. 方 法

Agめっき液製品として大和化成株式会社製ダインシルバー GPE-PL (無光沢)、ダインシルバー GPE-SB (半光沢)、ダインシルバークラウド PL-50 (光沢)およびダインシルバークラウド AG-PL30 (無光沢から半光沢)を用いた。これらはいずれもシアンを含まない電気めっき用途のAgめっき液製品であり、それぞれの得られるめっき皮膜の光沢グレードおよびAg(I)濃度のカタログスペックを表1にまとめる。比較に用いるため、著者らが報告した濃厚塩化物浴(無光沢)および硝酸銀水溶液(粗雑な析出物)の組成³⁾も合わせて示した。

電気化学測定としてポテンシオスタット/ガルバノスタット(Bio-Logic, sp-50)を用いたサイクリックボルタメトリー(CV)を行った。作用極としてPt, 対極としてグラッシーカーボン(東洋炭素社製)、参照極としてKCl 寒天塩橋を介したKCl 水溶液(3.33M)に浸漬した銀-塩化銀電極(HORIBA,

Table 1 Samples of Ag plating baths used in this study and the reported luster properties and Ag(I) concentrations.

	Samples of Ag plating	Appearance of Ag plating	Ag concentration (mmol dm ⁻³)	Data
(a)	DAIN Silver GPE-PL	Non-bright	278	This work
(b)	DAIN Silver GPE-SB	Semi-bright	278	This work
(c)	DAIN Silver Bright PL-50	Bright	463	This work
(d)	DAIN Silver AG-PL 30	Non/semi-bright	278	This work
(e)	Chloride bath (CaCl ₂ = 9.3 mol kg ⁻¹)	Non-bright	4.4	Ref. ³⁾
(f)	AgNO ₃ solution	(Rough deposit)	4.4	Ref. ³⁾

* E-mail : ken.adachi.c5@tohoku.ac.jp

2565A, +206 mV vs. SHE)を用いた。電位掃引速度は比較的ゆっくりの 3 mV s^{-1} とし、測定は常温・大気下で行った。試験前に 10 分間の N_2 ガスバブリングによる脱気を行った。

3. 結果と考察

図 1 (a)～(d)にそれぞれの製品 Ag めっき液を用いた Ag の析出・溶解に関する CV の結果(析出溶解挙動が定常に達した 5 回目の掃引のもの)を示す。アノード方向への掃引中にカソード電流からアノード電流へと切り替わり、電流値が 0 になる電位を平衡電位(E_{eq})とみなし、図中に示した。各めっき液における E_{eq} から平衡状態における主な電極反応種に関する情報が得られる。(a)および(b)では E_{eq} が式(1)で示される錯体形成剤を含まない場合の Ag の溶解・析出の標準電極電位⁷⁾に比べていくぶん(100 mV 以内)卑な程度である。



この卑な方向へのずれは、 Ag^+ イオンの濃度が 0.2 mol dm^{-3} 程度であることを反映しており、いずれにしても Ag (I) は主に水和イオンとして存在していることが示唆される。一方で(c)および(d)では E_{eq} が Ag (I) 濃度の違いによる電位シフトのみでは説明できないほど卑な値となることから、何らかの配位子により Ag (I) 錯体が形成され、電位決定反応に関与していると考えられる。

各めっき液における Ag の析出・溶解における交換電流密度(i_0)を見積もるため、ボルタモグラムにおける平衡電位付近を抜粋し、過電圧(η)と電流密度の関係を図 1 中にそれぞれに示した。 η が -5 mV から $+5 \text{ mV}$ の範囲において以下の Butler-Volmer 式の低過電圧近似⁸⁾を用いて i_0 を算出した。

$$i = -\frac{i_0 n F}{RT} \eta \cdots \cdots (2)$$

i は電流密度、 n は律速過程における反応電子数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度を表し、 $n=1$ として計算した。一般に Ag めっき液は用途によって Ag(I) 濃度が異なるが、 i_0 は反応物の濃度に比例するために Ag(I) 濃度が異なる場合は単純に比較できない。ここでは反応物濃度の異なる系に関して考察するため、各系における Ag(I) 濃度($C_{\text{Ag(I)}}$)で除した値($i_0/C_{\text{Ag(I)}}$)を用いることで、半定量的な比較を試みた。図 2 に各溶液における $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値を縦軸に、カタログスペックの光沢グレードを横軸として示した。横軸は 4 つに分類した光沢グレードを順に並べているが、数値軸としての定量的な意味はないことに注意されたい。(d)については、無光沢から半光沢のめっき外観が得られるため、両分類の中間

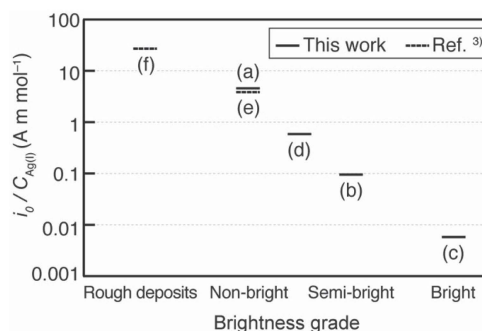


Fig. 2 Exchange current densities divided by Ag(I) concentrations ($i_0/C_{\text{Ag(I)}}$) for the commercial Ag plating baths and the reported Ag plating baths³⁾ shown by logarithmic scale.

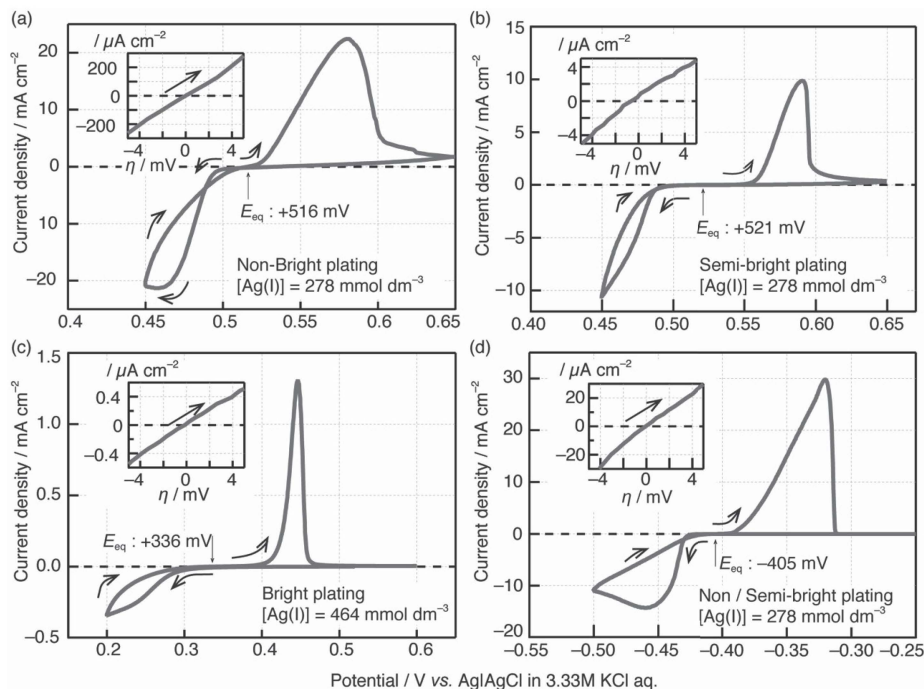


Fig. 1 Cyclic voltammograms (5th cycle) at RT for (a) non-bright Ag plating bath, (b) semi-bright Ag plating bath, (c) bright Ag plating bath, and (d) non-bright/semi-bright Ag plating bath at a scan rate of 3 mV s^{-1} . Inset shows magnification of the positive-directed voltammograms near the intercept of the bottom axis.

にプロットした。各溶液における $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値と得られるめっき皮膜の光沢グレードには相関がみられ、無光沢皮膜が得られる(a)における $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値に比べて、半光沢皮膜の得られる(b)および(d)は1桁から2桁、光沢皮膜が得られる(c)は3桁程度小さい値を持つ。Butler-Volmer 式の定義に従えば、 i_0 (および $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$) は反応過程の活性化エネルギーの関数である。(c)および(d)における $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値の大きな違いは Ag(I) 錯体による反応過程の違いを反映したものであると考えられる。また、前述の通り(b)は(a)と優勢な電位決定反応は同じであると考えられるため、(b)における $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値の低下は Ag(I) 還元の際の素過程に關与する添加剤の働きにより活性化エネルギーが大きくなったためと考えられる。

既報の濃厚塩化物 Ag めっき浴(図2e)および硝酸銀水溶液(図2f)における結果も併せて示した³⁾。これらは置換めっきにより得られるめっき外観を示したものである。電気めっきにより得られるめっき外観はこれらのものとは異なる可能性があるものの、置換めっきも局部電池により駆動される電析反応であるという観点から参考値とした。これらを比較すると、同じオーダースケールの $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値を持つ Ag めっき液では同等グレードの光沢を有する Ag めっきが得られることがわかる。皮膜の光沢グレードは電気化学測定で見積もった $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ 値と定量的な相関があり、逆に電気化学測定の結果から皮膜の光沢性の推定が可能であることが示唆される。Winand⁹⁾は金属の電析形態を詳細に研究し、電解条件(電流密度と金属イオン濃度)ならびに添加剤による析出抑制効果の強さが電析形態を決定するとして、それらの関係を整理した。添加剤による析出抑制のメカニズムは複雑であり、その効果の強度を定量的に扱うことは一般に困難とされているが、本研究で扱った $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ はその一部を反映する特性値であると考えられ、適切な電流密度で成膜した際に得られる光沢グレードの見積もりに活用できると期待される。様々な Ag(I) 濃度が用いられる Ag めっきにおいても、画一的な方法でよい皮膜外観を得るための指標となり得るが、そのためにはさらにデータ数を重ねる必要があり、また置換めっきや化学選

元めっきなど無電解めっきへの適用可能性を検討することは今後の課題である。

4. 結 言

Ag めっき液における適切な皮膜外観を得るための添加剤の探索方針を得るため、市販めっき液を用いて電気化学特性を比較し、得られる皮膜の光沢グレードと交換電流密度の関係を整理した。異なる Ag(I) 濃度のめっき液同士を比較する場合でも、交換電流密度を Ag(I) 濃度で除した値 $i_0/C_{\text{Ag(I)}}$ により比較することで、光沢グレードとの間に相関を見出すことができた。単一のめっき液を連続使用する際には添加剤の枯渇などに起因する不調が発生するが、この特性値を添加剤の効果の強度をモニターする指標として用いて、例えばめっき外観の不良が生じたときに、浴の問題なのか基板の前処理の問題なのかを見分けるといった浴管理に適用されう。

謝 辞

本研究の一部は JFE21 世紀財団技術研究助成を利用して行われました。

(Received July 7, 2020 ; Accepted August 21, 2020)

文 献

- 1) M. Schlesinger ; *Modern Electroplating*, p. 131 (John Wiley & Sons, 2011).
- 2) N. A. Shumilova and G. V. Zhutava ; *Encyclopedia of electrochemistry of the elements Vol. VIII*, p. 1 (Marcel Dekker, 1978).
- 3) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase ; *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D409 (2019).
- 4) 北田 敦, 安達 謙, 邑瀬邦明 ; 特開2019-123927 (2019).
- 5) R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9485 (2007).
- 6) T. Hata ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **70**, 441 (2019).
- 7) 電気化学会編 ; 電気化学便覧, p. 92 (丸善, 2013).
- 8) A. J. Bard, L. R. Faulkner ; *Electrochemical methods : fundamentals and applications* 2nd ed., p. 102 (John Wiley & Sons, 2000).
- 9) R. Winand ; *Hydrometallurgy*, **29**, 567 (1992).