HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	無電解めっきと電気めっきによるセラミックス上への白金厚膜析出
Author(s)	菊地, 竜也; 渡辺, 健; 坂入, 正敏; 高橋, 英明; 丸子, 智弘
Citation	表面技術, 59(1), 51-56
Issue Date	2008-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/34637
Type	article (author version)
File Information	kikuchi1.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

【論文題目】

無電解めっきと電気めっきによるセラミックス上への白金厚膜析出

（Thick Platinum Layer Deposition on Ceramics by Electroless- and Electro-plating）

【著者名】

菊地竜也※、渡辺健※、坂入正敏※、高橋英明※、丸子智弘※※

（Tatsuya KIKUCHI※, Takeshi WATANABE※, Masatoshi SAKAIRI※, Hideaki TAKAHASHI※, and Tomohiro MARUKO※※）

【研究機関名】

※北海道大学大学院工学研究科　〒060-8628　北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

（Graduate School of Eng., Hokkaido Univ., N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628）

※※（株）フルヤ金属　研究開発部　〒308-0861　茨城県筑西市森添島 1915　下館第一工業団地

（Furuya Metal Co. Ltd., R&D Group, Shimodate Daiichi Kogyodanchi 1915, Morisoejima, Chikusei, Ibaraki, 308-0861）

Abstract

Thick platinum metal layer was deposited on ceramics using electroless- and electro-plating. The ceramics, which consist of ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, and other oxides, were etched in HF solution, and then immersed in a platinum electroless plating solution containing $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ and N_2H_4 as a reducting regent. The mass of the ceramics specimen slightly decreased with the electroless plating time and then increased at a rate depending on temperature, but independent of Pt^{2+} concentration. Two μm thick platinum layer could be deposited uniformly on ceramics by electroless plating for 14.4 ks at 323 K. Electroplating of platinum in $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ solution after electroless plating caused the formation of several tens μm thick platinum layer, and many cracks were formed on the platinum layer after long period of electroplating.

要旨

無電解めっきと電気めっきにより厚い白金金属層をセラミックス上に析出させた。ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、および他の酸化物からなるセラミックスを HF 水溶液中でエッチングしたのち、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$および還元剤としてN_2H_4を含む白金無電解めっき溶液中に浸漬した。セラミックス試料の質量は、無電解めっき時間とともに若干減少したのち、温度に依存して一定速度で増加したが、Pt^{2+}濃度には依存しなかった。323 K、14.4 ks の無電解めっきにより、2 μm の厚さを有する白金層をセラミックス上に析出できた。無電解めっきののち、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$溶液中での白金電気めっきにより、厚さ数 10 μm の白金層を形成できたが、めっき時間が長くなると白金層に多くのクラックが生成した。

キーワード

Platinum, Electroless Plating, Electroplating.

１．緒言

液晶用の高純度ガラス基板を作製するためには、ガラスを高温で溶融し、撹拌する工程が必要である[1)]。それらの工程におけるガラスの温度は1600K以上であり、溶融ガラスの粘度が極めて大きいことから、ガラス溶解槽および撹拌槽の材料として、耐高温特性、化学的安定性、および機械的強度に優れた白金を用いるのが一般的である。この白金槽は、耐熱セラミックス上に白金板を貼り合わせた構造を有しているが、耐熱セラミックスの形状に合わせて白金板を加工する必要があり、その製造には長い時間と労力を必要とする。また、近年の白金地金価格の高騰により、白金使用量を極力少なくすることでコストの削減が期待できるため、セラミックス上に均一な厚さの白金層を容易に形成する技術の開発が求められている。

セラミックス上に薄膜白金層を形成する方法として、スパッタリング、溶射、および無電解めっきなどがあげられるが、三次元形状を有するセラミックス槽に白金をコーティングする手法として最も簡便なものは、無電解めっきであると考えられる。しかしながら、一般的に無電解めっきにより得られる電析層の厚さは極めて薄いため、これに電気めっきを組み

合わせて数 10～数 100 μm の厚さを有する白金層を形成する必要がある。

白金無電解めっきに関する研究報告は極めて少ないが、塩化白金酸（H_2PtCl_6）、塩化白金酸カリウム（K_2PtCl_6）、ジニトロジアンミン白金（$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$）、テトラニトロ白金酸カリウム（$K_2Pt(NO_2)_4$）、およびヘキサヒドロキソ白金酸ナトリウム（$Na_2Pt(OH)_6$）などを用いた無電解めっき溶液が提案されており[2)～8)]、多くの場合、還元剤としてヒドラジン（N_2H_4）が用いられている。それぞれのめっき溶液により、得られる白金析出層の特徴は異なるが、この中でも $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を用いためっき溶液は、光沢のある析出層が得られ、白金塩の利用効率が高い特徴を持つ[9)]。

一方、白金電気めっきに関しては比較的多くの研究報告があり、用いる白金塩のほとんどが無電解めっきのものと共通である。代表的なめっき溶液の白金塩としては、塩化白金酸系（H_2PtCl_6、K_2PtCl_6）[10)～12)]およびアンミン錯体系（$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$）[6)、13)]があげられるが、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を用いためっき溶液は、良好な光沢を持つ厚い白金電析層を形成することが可能である[14)]。しかしながら、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を用いた無電解めっきおよび電気めっきにおける白金濃度、溶液温度、およびめっき時間と白金析出挙動との関係を詳細

に報告した文献はほとんど見られない。

本研究においては、白金無電解めっきおよび白金電気めっきの白金塩として $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を用い、白金無電解めっきにおける白金析出量とめっき時間、溶液温度および溶液組成との関係を詳細に検討するとともに、セラミックス試料に白金無電解めっき／電気めっきの連続プロセスを行うことにより、厚い白金析出層の形成を試みた。

２．実験方法

２．１　試料の前処理

白金めっきに用いた基板は、ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2、Na_2O およびそれらの複合酸化物からなる焼結セラミックス（厚さ5.5mm）である。セラミックス試料を耐水研磨紙により研磨したのち、C_2H_5OH 中で超音波洗浄を 600 s 行った。その後、一部の試料を 11.5%HF 水溶液（室温）中に 600 s 浸漬し、試料表面をエッチングした。

エッチング試料を 0.13 $kmolm^{-3}$ $SnCl_2$ / 0.12 $kmolm^{-3}$ HCl 混合溶液（303 K）中に 180 s 浸漬し、試料表面に Sn^{2+}を吸着させた（感応化処理）のち、ただちに試料を 0.028 $kmolm^{-3}$ $PdCl_2$ / 0.036 $kmolm^{-3}$ HCl 混合溶液（303 K）中に 180 s 浸漬し、試料表面に白金無電解めっきの析出核となる Pd 微粒子を還元析出させた（活性化処理）。試料の表面を共焦点走査型レーザー顕微鏡（CSLM：1SA21、LASERTEC）により観察した。

２．２　白金無電解めっき

Pd 析出試料を、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ および N_2H_4 を含む白金無電解めっき溶液中（表１）に浸漬し、試料表面に白金を析出させた。めっき溶液の温度（T = 313～333 K）および

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$濃度（C_{Pt} = 0.0039～0.019 $kmolm^{-3}$）を種々変化させたさいの、試料質量（ΔW_1）の時間変化を追跡するとともに、試料の表面および断面をCSLMにより観察した。また、X線回折装置（XRD：JDX-3500、JEOL）を用いて試料の回折パターンを測定した。

２．３　白金電気めっき

白金無電解めっき試料を、表2に示した白金電気めっき溶液（353K）中に浸漬したのち、電流密度 i = 100 Am^{-2}の条件で定電流カソード分極を 32.4 ks まで行った。白金電気めっきにおける試料の質量変化を追跡するとともに、表面および断面をCSLMにより観察した。

３．実験結果および考察

３．１　無電解めっきにおける白金の析出挙動

図１は、セラッミクス試料を表１に示した白金無電解めっき溶液（$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$濃度 C_{Pt} = 0.0039 $kmolm^{-3}$、温度 T = 323 K）中に浸漬し、めっき時間 t = 14.4 ks まで無電解めっきを行ったさいの、セラミックス試料のみかけ単位面積当たりの質量変化（ΔW_1）を示している。図中、a）の曲線はセラミックス試料に HF エッチングを施していない試料、b）の曲線はエッチングを施した試料のものであり、それぞれの試料を感応化処理および活性化処理したのち、無電解めっきを行っている。エッチングを行っていない試料においては、ΔW_1 はほとんど変化していないことがわかる。これに対して、エッチング試料の場合には、ΔW_1 は初期に若干減少したのち、t_1 とともに増大し、t_1 = 14.4 ks において ΔW_1 = 55 gm^{-2} の値を示す。また、ΔW_1 の増加速度は、t_1 の値が 2 ks をこえると、めっき時間とともに増大していることがわかる。エッチング試料の無電解めっきにおいては、試料表面から多量のガス発生が観察された。

図２は、無電解めっき前後（t_1 = 0, 14.4 ks）における a）エッチングを施していない試料および b）エッチング試料の

表面を、CSLMにより観察したものである。a）において、無電解めっき前の表面は、試料が種々の酸化物からなるセラミックスであるために反射率が異なった複雑な模様を有している。この試料に無電解めっきを施しても、表面の外観にほとんど変化は見られない。一方、b)エッチング試料においては、HF エッチングにより形成された黒い溝が観察されるとともに、無電解めっきにより金属光沢を有する析出層が形成されていることが明らかである。XRD測定より、この析出層は純白金であることがわかった。

図１においてエッチング未処理試料を無電解めっき溶液中に浸漬しても白金が析出しないのは、感応化処理および活性化処理により Pd 触媒核がほとんど生成しないためと考えられる。HFエッチング前後のセラミックス試料表面の化学組成をEPMAにより測定したところ、HFエッチングによりNaおよびSiの溶出が認められた。また、図２および後述する図６に示すとおり、セラミックス試料表面は HF 浸漬により大きくエッチングされていることが明らかである。したがって、上述のエッチング未処理試料に白金がほとんど析出しない理由は、（１)セラミックス試料表面の微細な凹凸の有無、（２）セラミックス試料表面の化学組成の変化が考えられる。そのいずれかの理由によって、HFエッチングによるセラミックス

試料上への Sn^{2+}吸着量および Pd 触媒核析出量が大きく増大したためと予想される[15]。一方、エッチング試料においてめっき初期に ΔW_1 が減少する理由は、種々の酸化物からなるセラミックス試料の一部、例えば Al_2O_3 がめっき溶液中（pH=10.2）に溶解したためと考えられる。エッチング試料の表面積は未処理のものに比べて表面積が極めて大きいため、上述のセラミックスの溶解により ΔW_1 が大きく減少すると考えられる。このような溶解期間は、セラミックス試料表面を白金析出層が完全に覆うまで続くものと考えられる。本研究において用いた白金無電解めっき溶液の白金析出反応は、以下のように表される。

$$2Pt^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- = 2Pt + 4H_2O + N_2 \quad （1）$$

エッチング試料をめっき溶液中に浸漬すると、N_2 ガス発生を伴いながら Pd 触媒核上で白金の析出が生じる。無電解めっき時間の増大とともに、セラミックス基板の溶解量は減少し、ΔW_1 が増加するとともに、その増加速度も大きくなる。最終的に、白金析出層がセラミックス基板上を完全に覆うと、ΔW_1 の増加速度は定常値を示すと考えられる。

図３は、$C_{Pt} = 0.0039\ kmolm^{-3}$ の条件で溶液温度を種々変化させて（T = 313～333 K）白金無電解めっきを $t_1 = 14.4$ ks まで行ったさいの、ΔW_1 の時間変化を示したものである。いず

れの温度においても、ΔW_1は無電解めっき初期に減少したのち、めっき時間とともに増大することがわかる。また、ΔW_1の増加速度は温度とともに高くなることが明らかである。T = 333 K において、めっき時間が 6 ks を過ぎると ΔW_1 の増加速度が急激に減少するのは、白金無電解めっきの進行により、溶液中の白金塩濃度が大きく減少するためと考えられる。それぞれのめっき温度において t_1 = 14.4 ks まで無電解めっきを行ったさいの、試料の表面 CSLM 写真およびその断面模式図が図 4 である。a）T = 313 K においては、試料表面の一部に直径 10～20 μm 程度の大きさを有する白金粒子の析出が観察されるが、セラミックス試料を完全には覆っていないことがわかる。すなわち、白金無電解めっきの速度は極めて遅いことが明らかである。b）T = 323 K になると、若干の凹凸を有する緻密な白金析出層がセラミックス試料全面に析出している。c）T = 333 K においては、直径数 μm の微細な白金粒子からなるめっき層が析出しており、金属光沢はほとんど無いことがわかる。これは、無電解めっき溶液の温度が高温であるために、白金無電解めっき析出核が数多く生じたためと考えられる。

図 5 は、無電解めっき溶液の温度を T = 323 K とし、C_{Pt} = 0.0039～0.019 $kmolm^{-3}$ の条件で白金無電解めっきを t_1= 14.4

ksまで行ったさいの、ΔW_1の時間変化を示したものである。C_{Pt}の増大とともに、ΔW_1が定常的な速度で増大し始める時間が長くなっていることがわかる。また、その後のΔW_1の増大速度はC_{Pt}に依存せず、いずれのC_{Pt}においても7.1×10^{-3} $gm^{-2}s^{-1}$である。このような白金の析出挙動は以下のように説明できる。めっき溶液中のPt^{2+}は、セラミックス試料表面のPd微粒子に吸着し、N_2H_4との反応式（１）により白金に還元される。このさい、めっき溶液中のPt^{2+}量が多いほど、Pd微粒子表面に吸着するPt^{2+}の量が増大し、白金析出速度は高くなる。そのため、白金析出層がセラミックス試料を完全に覆うまでの時間がC_{Pt}の増大とともに減少し、ΔW_1が定常的に増大するまでの時間が短くなるものと考えられる。一方、（１）式に示した通り、無電解めっきはN_2ガス発生を伴いながら進行するため、白金めっきの進行とともに、試料表面における窒素の吸着量が増大するものと予想される。これにより、試料表面へのPt^{2+}の吸着が困難となるため、白金の析出速度はC_{Pt}に依存しなくなると考えられる。

図６は、エッチングしたセラミックス試料をC_{Pt} = $0.012kmolm^{-3}$の白金無電解めっき溶液中に浸漬したのち、T = 323 Kおよびt_1 = 14.4 ksの条件で白金めっきを行った試料の断面CSLM写真を示している。図中、上部の黒い部分がエポ

キシ樹脂、下部の複雑な模様を有する黒い部分がセラミックス基板、および白い部分が白金析出層である。セラミックス基板は HF エッチングにより大きな凹凸を有しており、その表面に 2 μm 程度の均一な厚さを有する白金析出層が観察される。白金は、エッチングされたセラミックス基板の深部にも析出していることが明らかである。白金とセラミックス基板との密着性は極めて優れていた。

３．２　電気めっきによる厚膜白金析出層の形成

図７は、図６の試料を表２に示した白金電気めっき溶液中に浸漬したのち、温度 T = 353 K および電流密度 i = 100Am^{-2} の条件でカソード分極を行ったさいの、めっき時間（t_2）と試料の質量変化（ΔW_2）との関係を示している。ΔW_2 はめっき時間とともにほぼ直線的に増大しており、その増加速度は 0.034 gm^{-2}s^{-1} である。この値は、無電解めっきのそれと比べておよそ５倍程度大きい。白金電気めっきにおいては、試料表面から若干のガス発生が観察された。本研究において用いた白金電気めっき溶液の白金析出機構は不明な部分が多いが、水溶液中の白金錯体の配位子が水と置換することにより $Pt(H_2O)_4^{2+}$ が生成し、以下の反応により白金が析出するものと考えられている[2)、16)、17)]。

$$Pt(H_2O)_4^{2+} + 2e^- = Pt + 4H_2O \quad (2)$$

図８は、白金電気めっきを a）t_2= 10.8 ks および b）32.4 ks 行ったセラミックス試料の断面 CLSM 写真を示している。いずれの写真においても、上部の黒い部分がエポキシ樹脂、中央の白い部分が白金析出層、および下部の黒い部分がセラミックス基板であり、a）の場合には厚さ 20 μm、b）の場合には厚さ 70 μm の白金電析層が形成されていることがわかる。白金は、エッチングされたセラミックス基板の深部にも析出しており、セラミックス基板と白金析出層との間に、アンカー効果による良好な密着性が期待できる。しかしながら、b) の写真に見られるように、白金析出層の内部には若干のボイドが観察される。このようなボイドは、エッチングを施したセラミックス基板の表面が凹凸を有しているために形成されたと考えられる。これらの写真から、この白金電気めっきにおける白金の析出速度はおよそ 7 μms^{-1} であった。

図９は、図８b）の試料の表面を CSLM により観察したものである。写真中央を上下にわたってクラックが生じていることが明らかである。このような白金析出層のクラックは、電気めっき時間が 10 ks を越えると生じた。電気めっき時間の増大とともにクラックの数が多くなり、その幅も太くなることがわかった。この白金電気めっきにおける白金電析層は

大きな内部応力を有しており、めっき層が厚くなるとともに内部応力によってクラックが生じるものと考えられる。内部応力が生じる原因は、電気めっきにおける水素ガス発生および水素の取り込みによるものであると思われるが、今後は白金電気めっきにおけるめっき条件と内部応力との関係を検討することが重要である。

４．結論

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を白金塩とする白金無電解めっきおよび白金電気めっきを用い、セラミックス基板に厚い白金析出層の形成を試みた結果、以下のことが明らかとなった。

（１）セラミックス試料を HF 水溶液によりエッチングしたのち、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を白金塩、N_2H_4 を還元剤とする白金無電解めっき溶液中に浸漬することにより、均一な厚さを有する白金析出層を形成することができる。白金の析出速度は溶液温度とともに増大するが、白金塩の濃度には依存しない。

（２）セラミックス試料を白金無電解めっきしたのち、$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ を白金塩とする電気めっき溶液中に浸漬し、電気めっきを行うことにより、厚さ 70 μm の白金析出層を形成することができる。電気めっきの時間が 10 ks（20 μm）を越えると、白金表面にクラックが発生する。

文献

1）多賀康訓、塚田俊久、平尾孝編；薄膜作製応用ハンドブック, p. 273 (1997)

2）C. R. K. Rao and M. Pushpavanam ; Mater. Chem. Phys., 68, 62(2001)

3）Z. Rao, E. K. Chong, N. L. Anderson, M. G. Stevens, R. Driver, and K. V. Paulose ; J. Mater. Sci. Lett., 17, 303(1998)

4）M. H. Pournaghi-Azar and B. Habibi-A ; J. Electroanal. Chem., 580, 23(2005)

5）D. J. Diaz, T. L. Williamson, X. Gao, A. Sood, and P. W. Bohn ; Thin Solid Films, 514, 120(2006)

6）C. R. K. Rao and D. C. Trivedi ; Coord. Chem. Rev., 249, 613(2005)

7）K. Takahashi ; Hyomen Gijutsu, 42, 1100(1991) (in Japanese)

8）S. Yarita ; J. Surface Finish. Soc. Jpn., 55, 646(2004) (in Japanese)

9）表面技術協会編；表面技術便覧, p. 376 (1998)

10）L. M. Plyasova, I. Y. Molina, A. N. Gavrilov, S. V. Cherepanova, O. V. Cherstiouk, N. A. Rudina, E. R. Savinova, and G. A. Tsirlina ; Electrochim. Acta, 51, 4477(2006)

11) S. A. G. Evans, J. G. Terry, N. O. V. Plank, A. J. Walton, L. M. Keane, C. J. Campbell, P. Ghazal, J. S. Beattie, T-Ju Su, J. Crain, and A. R. Mount ; Electochem. Commun., 7, 125(2005)

12) D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, and A. Milchev ; Mater. Chem. Phys., 72, 360(2001)

13) N. Kubota and E. Sato ; Kinzoku Hyomen Gijutsu, 39, 185(1988) (in Japanese)

14) 表面技術協会編 ; 表面技術便覧, p. 273 (1998)

15) 表面技術協会編 ; 表面技術便覧, p. 328 (1998)

16) A. J. Gregory, W. Levason, R. E. Noftle, R. L. Penven, and D. Pletcher ; J. Electroanal. Chem., 399, 105(1995)

17) W. Levason, D. Pletcher, A. M. Smith, and A. R. Berzins ; J. Appl. Electrochem., 28, 18(1998)

図のキャプション（英文）

Table 1　The composition of Pt electroless plating solution and operating conditions.

Table 2　The composition of Pt electroplating solution and operating conditions.

Fig. 1 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, at 323 K; a) after and b) before chemical etching in HF solution.

Fig. 2 CSLM images of the surface of a) non-etched and b) etched specimens before / after Pt electroless plating.

Fig. 3 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, in C_{pt} = 0.0039 $kmolm^{-3}$ solution at different temperatures, T.

Fig. 4 CSLM images and schematic models of the specimen after Pt electroless plating at a) T = 313 K, b) 323 K, and c) 333 K.

Fig. 5 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, at 323 K and different C_{pt}s.

Fig. 6 CSLM image of the vertical cross-section of the specimen after Pt electroless plating at 323 K for 14.4 ks.

Fig. 7 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_2, and the electroplating time, t_2, with 100 Am^{-2} at 353 K. The electroplating was carried out after electroless plating for 14.4 ks at 323 K.

Fig. 8 CSLM images of the vertical cross-section of the specimen after Pt electroplating at 323 K for a) t_2 = 10.8 ks and b) 32.4 ks.

Fig. 9 CSLM image of the surface of the specimen after Pt electroplating at 323 K for 32.4 ks.

図のキャプション（日本文）

表１　白金無電解めっき溶液の組成とめっき条件

表２　白金電気めっき溶液の組成とめっき条件

図１　HF 溶液中での化学エッチングの有無による試料の質量変化（ΔW_1）と無電解めっき時間（t_1）との関係

図２　白金無電解めっき前後の a）非エッチング試料および b）エッチング試料表面の CSLM 写真

図３　C_{pt} = 0.0039 $kmolm^{-3}$ 溶液中、異なった温度（T）における試料の質量変化（ΔW_1）と無電解めっき時間（t_1）との関係

図４　a）T = 313 K、b）323 K、および c）333 K の白金無電解めっき試料の CSLM 写真および模式図

図５　323 K および異なった C_{pt} における試料の質量変化（ΔW_1）と無電解めっき時間（t_1）との関係

図６　323 K、14.4 ks の白金無電解めっき後の試料の断面 CSLM 写真

図７　100 Am^{-2}、353 K の条件における試料の質量変化（ΔW_2）と電気めっき時間（t_2）との関係。電気めっきは 14.4 ks および 323 K の無電解めっきののちに行われた

図８　a）10.8 ks および b）32.4 ks の白金電気めっき（323 K）後の試料の縦断面 CSLM 写真

図 9　323 K および 32.4 ks の白金電気めっき後の試料の表面 CSLM 写真

Table 1　The composition of Pt electroless plating solution and operating conditions.

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	0.0039 – 0.019 $kmolm^{-3}$
NH_4OH	1.9 $kmolm^{-3}$
$(NH_3OH)Cl$	1.8 $kmolm^{-3}$
$N_2H_4\ H_2O$	0.25 $kmolm^{-3}$
Temperature, T	313 – 333 K
Plating time, t	1.8 – 14.4 ks
pH	10.2

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

Table 2 The composition of Pt electroplating solution and operating conditions.

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	0.051 $kmolm^{-3}$
CH_3COONa	0.85 $kmolm^{-3}$
Na_2CO_3	0.94 $kmolm^{-3}$
Temperature, T	353 K
Plating time, t	10.8 – 32.4 ks
Current density, i	100 Am^{-2}
pH	11.6

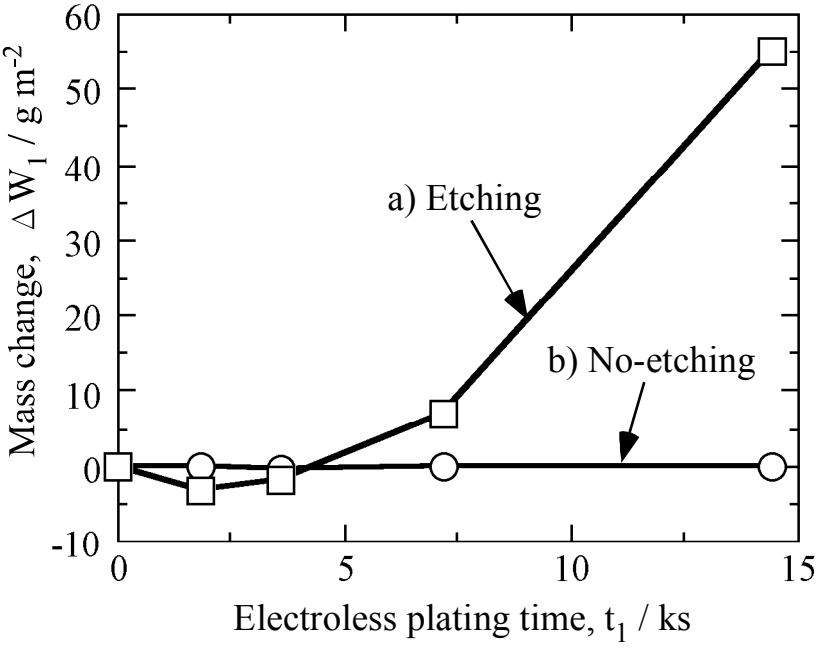

Fig. 1 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, at 323 K; a) after and b) before chemical etching in HF solution.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

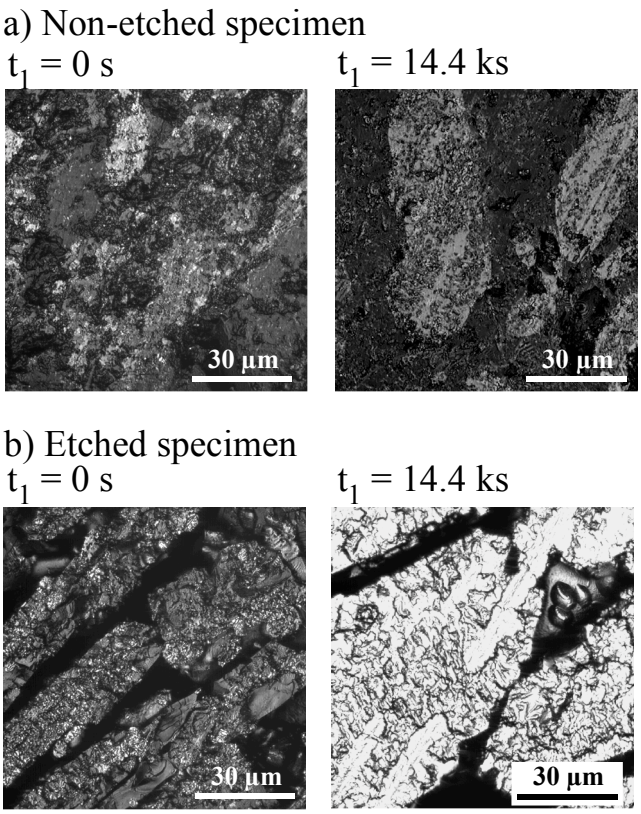

Fig. 2 CSLM images of the surface of a) non-etched and b) etched specimens before / after Pt electroless plating.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

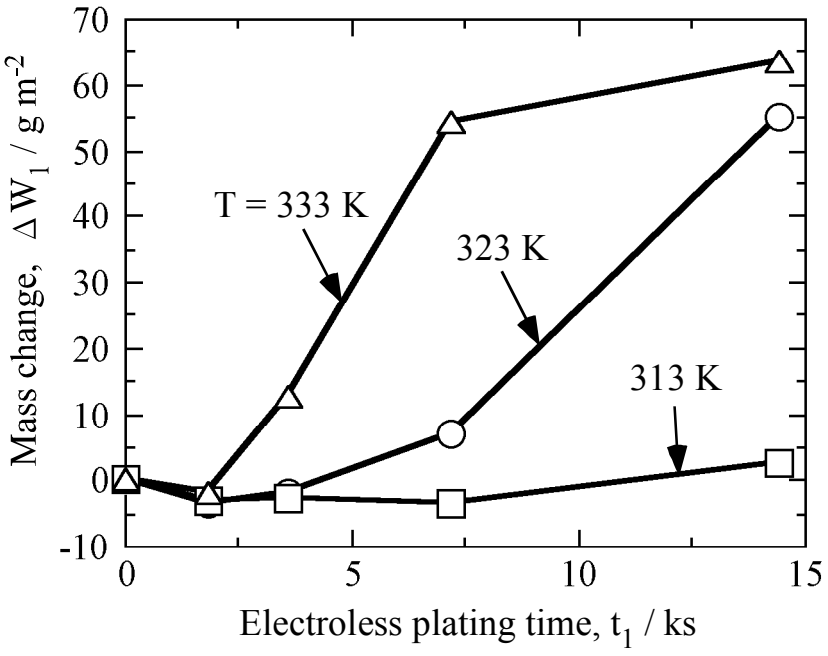

Fig. 3 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, in C_{pt} = 0.0039 kmolm^{-3} solution at different temperatures, T.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

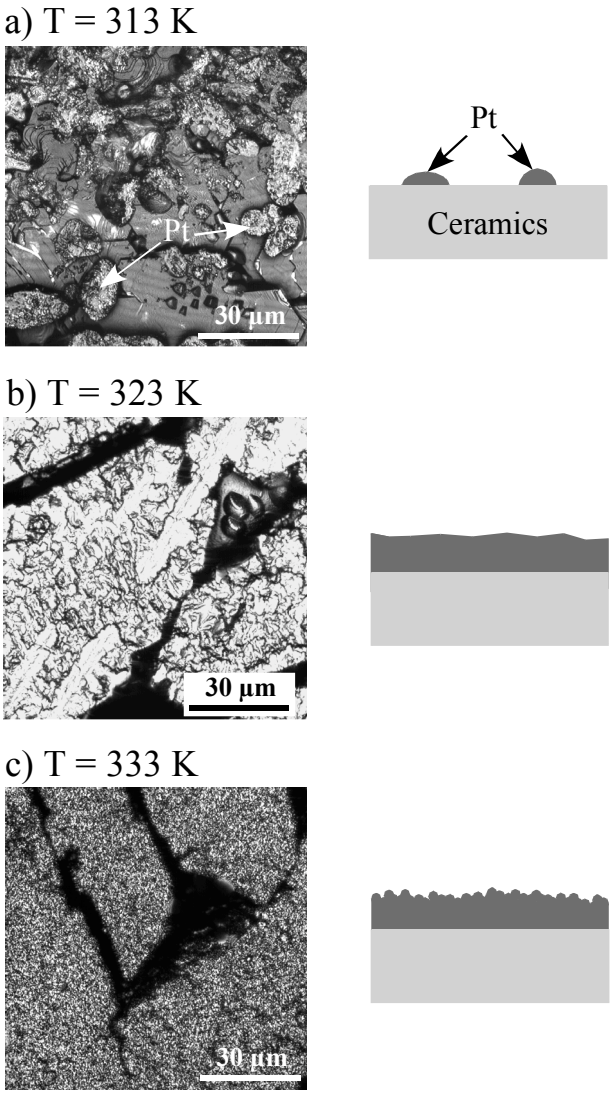

Fig. 4 CSLM images and schematic models of the specimen after Pt electroless plating at a) T = 313 K, b) 323 K, and c) 333 K.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

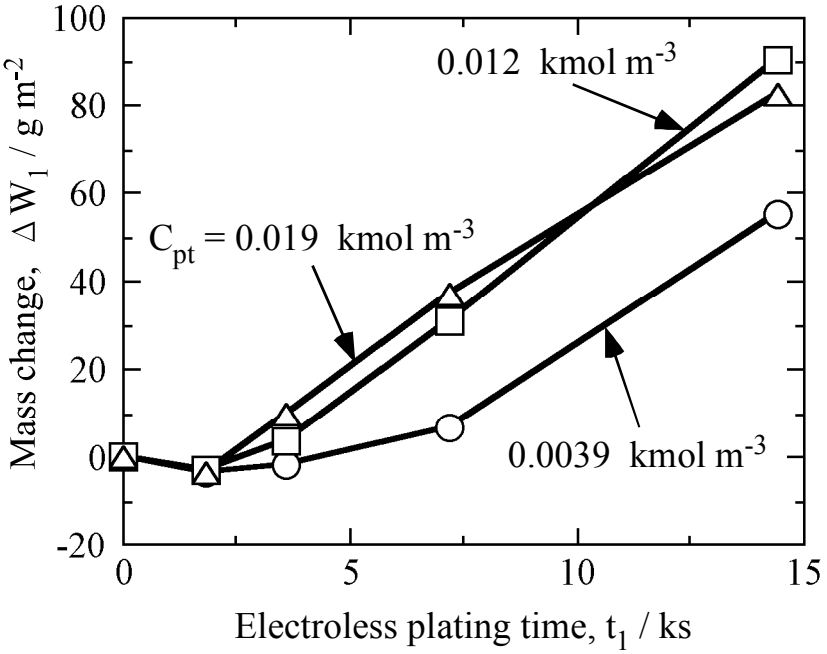

Fig. 5 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_1, and the electroless plating time, t_1, at 323 K and different C_{pt}s.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

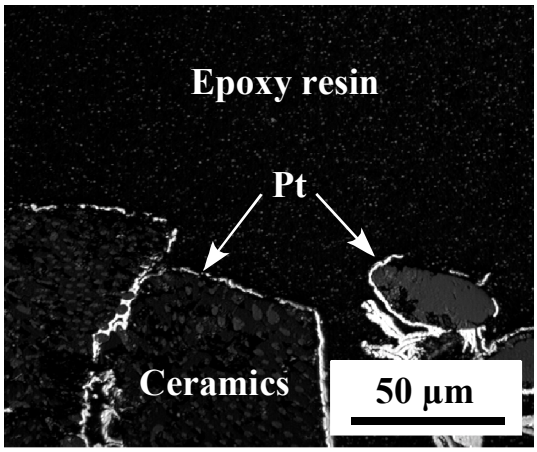

Fig. 6 CSLM image of the vertical cross-section of the specimen after Pt electroless plating at 323 K for 14.4 ks.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

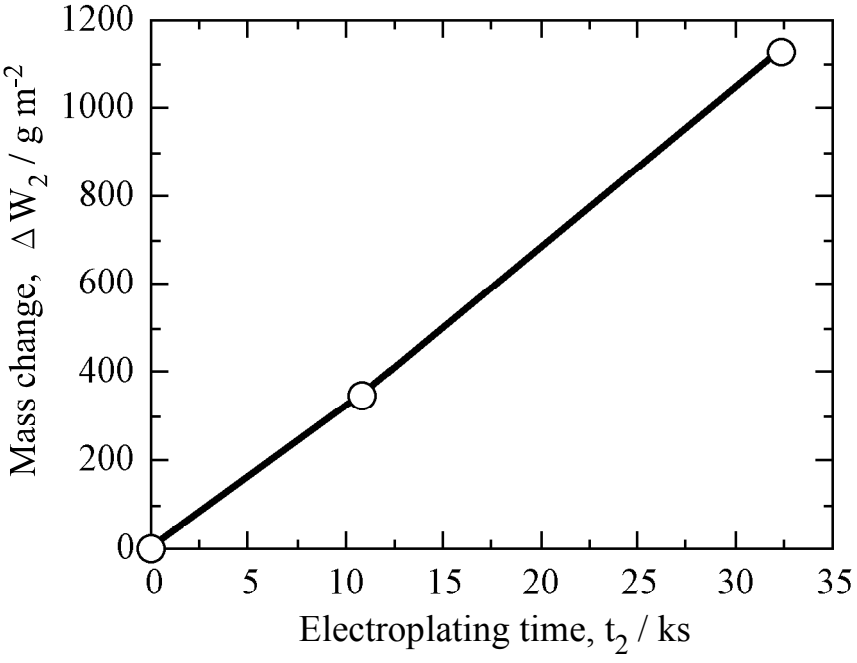

Fig. 7 Relationship between the mass change of the specimen, ΔW_2, and the electroplating time, t_2, with 100 Am^{-2} at 353 K. The electroplating was carried out after electroless plating for 14.4 ks at 323 K.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘

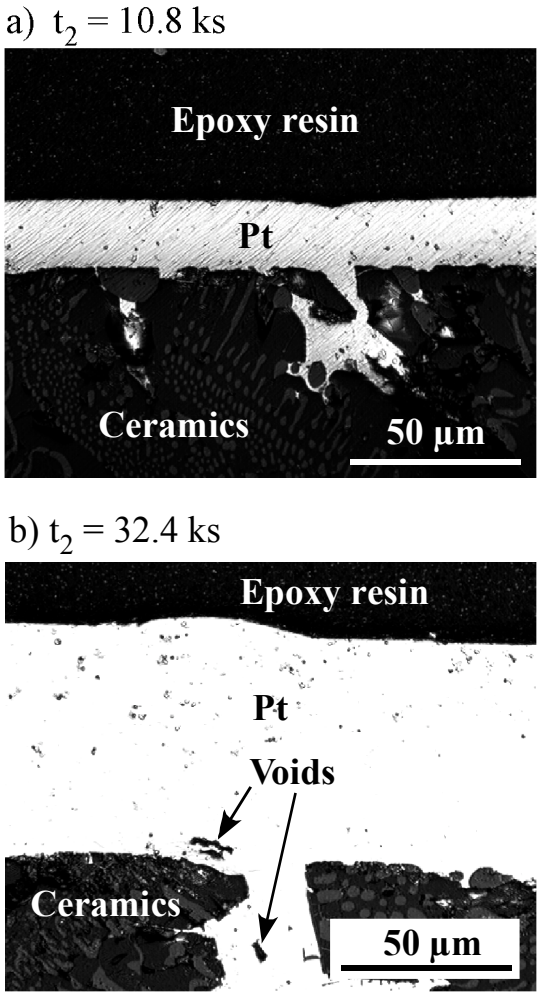

Fig. 8 CSLM images of the vertical cross-section of the specimen after Pt electroplating at 323 K for a) t_2 = 10.8 ks and b) 32.4 ks.

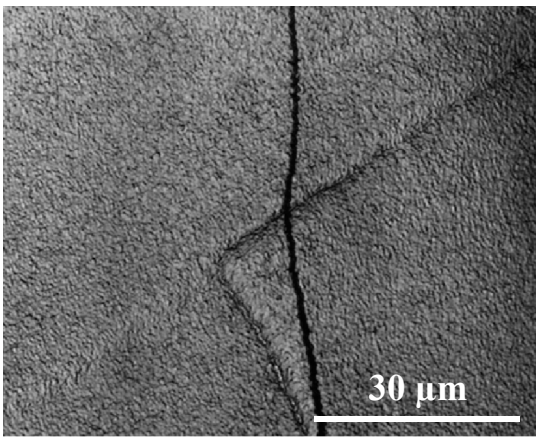

Fig. 9 CSLM image of the surface of the specimen after Pt electroplating at 323 K for 32.4 ks.

菊地竜也、渡辺健、坂入正敏、高橋英明、丸子智弘