

氏 名	鈴木 芳博
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 4 年 2 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 45 年 3 月 山形大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	チオシアン酸浴電気銀めっき法の実用化および 銀めっき膜の高機能化
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 奥協 昭嗣

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は非シアン化銀めっき液として新しく開発したヨウ化物イオン添加チオシアン銀めっき液からえられる銀めっき膜および同液にアルミナ粒子を分散させた液から得られる銀-アルミナ粒子分散めっき膜の作成条件および膜特性について評価し、かつ銀めっき膜の実用化についてまとめたものであり、7章からなっている。以下、各章ごとにその内容を要約する。

### 第 1 章 研究の目的および開発方針

本章では、現在実用化されている銀めっき液はシアン化銀めっき液のみであり、シアン化銀めっき液は毒性が極めて強いという問題を有していることを指摘し、本研究の目的がシアン化銀めっき液に代る無毒性の非シアン化銀めっき液を開発することにあることを述べている。研究に先立ち、これまでに検討された種々の銀めっき液について調査し、その結果をもとに有望液として5種の非シアン化銀めっき液を選定した経緯について述べた。すなわち、1839年にシアン化銀めっき液が実用化されて以来、液の毒性が指摘され続け、各方面でシアン化銀めっき液代る無毒性銀めっき液の開発が進められてきた。これまでに検討された無毒性銀めっき液のうちでは実用段階に近い液としてヨウ化銀液、フェロシアン化銀液があり、これら以外にも有望な液としてチオシアン酸銀液、銀アンミン錯体液、チオ硫酸銀液があることが判明し、これらの液を検討液として選定した。さらに、本章ではシアン化銀めっき液から優れためっき膜が得られる理由およびめっき液中に添加されてい

る光沢剤の作用機構についても述べ、第2章において非シアン化銀めっき液を開発し、実用化するための指針とした。

また、本省では第2章で開発した非シアン化銀めっき液を基本液として第4章および第5章において銀めっき膜の特性を改良するために、粒子分散銀めっき法についても調査することとし、これまでに報告された分散めっき液から粒子の共折機構および膜特性についても調べ、その結果をまとめ、開発指針とした。

## 第2章 非シアン化銀めっき液の開発

第2章においては第1章において非シアン化銀めっき液として選定しためっき液について追試検討した。その結果、前記選定液からの銀めっき膜は光沢、伸び、引っ張り強さなどの膜特性の点で実用的には未だ多くの問題が残されていることが判明した。しかし、チオシアン酸銀液に新たに微量のヨウ化物イオンを添加すると、シアン化銀液からの膜と同程度の特性を有する銀めっき膜が得られることを明らかにした。

さらに、チオシアン酸液からの銀めっき膜の析出機構についても、銀めっき膜の表面形状、カソード分極特性および結晶構造を調べることにより検討した。その結果、銀めっき膜の表面形状はヨウ化物イオン無添加液からの場合、銀結晶が粒状であるが、 $200\ \mu\text{M}$  添加した液からの場合には結晶が微細でかつ平滑になり、 $10\text{mM}$  添加液からは粗大な結晶粒がえられることがわかった。また、銀めっき膜はヨウ化物イオン無添加の場合には(111)面の配向が強く、 $200\ \mu\text{M}$  添加の場合には無配向に近づき、 $10\text{mM}$  添加の場合には(220)面の配向が強くなることがわかった。さらに、液中における銀錯体の溶存状態について安定度定数をもとに調べ、主溶存種が  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$  であることを明らかにした。以上の結果より、チオシアン酸銀めっき液にヨウ化物イオンを添加した場合の銀の析出機構および光沢めっき膜が得られる理由として以下のように推定した。すなわち、めっきのさい、カソードへの銀イオンの補給単体は  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$  が主であり、カソード表面ではヨウ化物イオンの添加により、銀結晶の低指数面においても銀イオンの吸着および銀析出が容易になり、ヨウ化物イオンの添加量が  $200\ \mu\text{M}$  の時、特定の結晶面における優先配向が抑制され、光沢銀めっき膜が生成するものと推定した。

## 第3章 銀めっき膜の密着力の向上

第3章においてはヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀めっき液からえられるめっき膜の地下金属に対する密着力を高めるため、ストライクめっき法について検討した結果を述べた。シアン化銀めっき液を用いて銅上に直接、銀めっきすると、液中の銀イオンと銅との間で置換反応が生じ、密着力の弱い銀めっき膜が生成する。そのため、通常、シアン化銀液を用いてめっきする際、めっき膜の密着力を高めるために厚付けめっきの前に上記置換反応を抑制を目的としてシアン化銀液によるストライクめっき法が用いられている。本論文では非シアン化銀液法による銀めっきスループロセスの開発を目的としている。そのため、ストライクめっき法においてもシアン化銀液以外のストライクめっき液を用いる必要があり、新たにチオシアン酸銀液を用いるストライクめっき法について検

討した。その結果、ヨウ化物イオン添加チオシアン酸液からの銀めっき膜の密着力を確保するためにストライクめっき条件としてチオシアン酸銀液中の銀イオン濃度を極力低くし、かつカソード電流密度を極端に低くした条件で、めっきすることにより密着力の優れた銀めっき膜が得られることを明らかにした。また、チオシアン酸銀めっき液から置換反応により析出した銀めっき膜の密着力が弱い理由は、主として置換析出した銀めっき膜と下地銅との界面にCuSCNが共析するためであり、液中の銀イオン濃度が高いほど、CuSCN数の共析量が多いことが明らかにした。

#### 第4章 銀-アルミナ粒子分散めっき膜の作成

第4章においては銀、アルミナ粒子分散めっき膜中へのアルミナ粒子の共析条件について調べ、その結果をもとにめっき膜中へのアルミナ粒子の吸着-共析機構についても検討した。すなわち、アルミナ粒子の共析率は被めっき体の形状によって影響され、電流密度および粒子濃度はともに高い方が、粒径は小さい方が高くなることがわかった。カソード分極特性についても調べ、アルミナ粒子を添加した場合、過電圧が低いと、カソード反応を抑制する作用を示すが、過電圧が高いと、カソード反応を促進する作用があることも明らかにした。その理由として前者ではアルミナ粒子の電極への吸着作用が、また後者の場合にはアルミナ粒子の電極への機械的な衝突によるかくはん作用の影響が強く現れるためと推定した。さらに、液中のアルミナ粒子濃度と共析率に対する粒子濃度の比との関係についても調べた。その結果、過電圧が高いと、両者の間に直線関係が認められることから、Guglielmiの提唱した2段階吸着機構説に従って、アルミナ粒子が電極上に物理的に弱く吸着した後、電場依存性の高い、化学的に強い吸着に移行し、共析するものと推定した。しかし、過電圧が低い場合には、両者の間に直線関係が成立しなくなることから、この場合にはアルミナ粒子の共析により、電極の表面形状が著しく変化し、粒子の物理的な吸着サイトが影響を受け、Guglielmiの説から外れるものと推定した。さらに、膜表面へのアルミナ粒子の吸着安定性が分散めっき液中における粒子運動エネルギー、位置エネルギーによって支配されるとし、これらのエネルギーをもとに、粒子の吸着安定性についても調べた。その結果、粒子吸着安定性が低いほど、粒子の共析率が低下することと一致することも明らかにした。

#### 第5章 銀および銀-アルミナ粒子分散めっき膜の特性

第5章においては、ヨウ化物イオン添加チオシアン酸液からの銀めっき膜および同銀めっき液にアルミナ粒子を懸濁させた液からの銀-アルミナ粒子分散めっき膜の電気的および機械的特性について評価した。

電気的特性はめっき膜の接触抵抗を調べることにより評価した。ヨウ化物イオン添加チオシアン酸液からの銀めっき膜の接触抵抗は無添加液からのめっき膜にくらべ、接触抵抗が小さく、その値はシアン化銀液からの銀めっき膜と同程度であることを明らかにした。銀めっき膜中にアルミナを共析させると、めっき膜の接触抵抗が大きくなり、かつ荷重の増加とともに銀および銀-アルミナ分散めっき膜の接触抵抗の差が小さくなることも明らかにした。さらに、銀めっき膜を可動接点として用いる場合、銀-アルミナ分散めっき膜上に所定の厚さに銀めっき膜を形成することにより、

電氣的接觸性および耐摩耗性の両立する銀めっき膜を形成することができることも明らかにした。

機械的特性は耐熱性と併せて評価した。銀および銀-アルミナ粒子分散めっき膜は熱処理すると、降伏応力が低下し、熱処理の際、膜中に共析したアルミナ粒子は銀の再結晶化を抑制し、耐熱性を向上させる作用があることを明らかにした。焼鈍された分散めっき膜の降伏応力はアルミナ粒子間距離の逆数に比例することから、膜中のアルミナは均一に分散し、かつ銀結晶中の転位はOrowanの式に従って移動することを明らかにした。ただし、熱処理により銀が結晶成長した場合、共析したアルミナ粒子の一部が凝集し、Orowanの式から外れることも明らかにした。

## 第6章 ヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀めっき液の利用

第6章においてはチオシアン酸銀めっき液の実用例について述べた。現在実用化されているシアン化銀液を用いて銀めっき作業する場合、保護具の着用はもちろん必要であり、換気、廃液処理設備等の設置も義務付けられている。したがって、銀めっき作業が煩雑な場合、あるいは常設の作業場から離れた場所での非定常な銀めっき作業が求められるような場合、作業性が著しく損なわれる。このため、非シアン化銀めっき液を開発できればこれらの問題に対する解決が期待できる。

本研究で開発したヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀めっき液は無毒性であり、上記問題への対処が可能であり、これまでにダイオードの銀電極形成用、ブラシめっき用、水晶発振子の銀電極の膜厚補正用などの銀めっきに用いられている。

今後、めっきに対しては、作業の安全性の向上あるいは廃水に対する公害規制の強化が一段と求められていく傾向にある。したがって、上記開発銀めっき液の適用はいっそう拡大していくものと考えられる。また、銀めっきのもう一つの開発課題である高信頼性化、銀の省資源化を進める上でも可動接点への銀-アルミナ分散めっき膜の適用が図られていくものと期待される。

## 第7章 総 括

第1章から第6章において得られた結果を各章ごとにまとめ、その結論について述べた。すなわち、第1章では本研究を取上げた動機、目的および研究方針について、第2章ではヨウ化物イオン添加チオシアン酸液からの銀めっき膜の作成条件および析出機構について、第3章では下地銅に対する銀めっき膜の密着力向上法について、第4章では銀-アルミナ粒子分散めっき膜の析出条件および膜中への粒子の共析機構について、第5章では銀および銀-アルミナ粒子分散めっき膜の特性について、第6章ではヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀めっき液の実用例について、それぞれ各章ごとに結論を述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

貴金属めっきは装飾用品のみならず、可動接点などの電子回路部品に対しても不可欠の表面処理技術である。近年、電子回路部品用電気めっきへの需要は益々高まっており、様々な技術開発がなされてきたが、その中の1つが非シアン化浴の開発である。現行の電気銀めっき浴プロセスは、毒性の強いシアン化銀めっき液を使用しており、脱シアン化銀めっき液プロセスの開発が強く求められてきているが、従来、シアン浴めっきプロセスに匹敵する良好なめっき膜を与える新規代替浴の開発に成功していなかった。本論文は種々の代替浴の検討の結果、微量のヨウ化物イオンを添加したチオシアン酸銀めっき浴が、極めて良好な銀めっき膜を与えることを見だし、これを用いた無毒性の銀めっきスループロセスの開発と実用化、および当該銀めっき膜の高機能化をめざした銀-アルミナ粒子分散銀めっき法の開発を行った結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、非シアン化銀めっき液の探索結果をのべている。その結果銀めっき膜の光沢、伸び、引っ張り強度等の膜特性の観点から、ヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀溶液系ですくれためっき膜の得られることを明らかにしている。さらに、チオシアン酸液からの銀めっき膜の析出機構について、カソード分極特性、表面形状および結晶構造の検討を行い、200  $\mu\text{M}$  のヨウ化物イオンの添加により、最良のめっき膜が得られること、その作用機構は銀表面に吸着したヨウ化物イオンにより、本来成長しにくい面の結晶成長が促進され、全体として無配向の微結晶の集合となり平滑めっき膜が生じると考察している。これは重要な知見である。

第3章では、下地金属との密着力向上のための方策と、それに基づいた当該めっき浴の実用化のためのプロセスの開発についてのべている。下地金属に対する銀めっき膜の密着性を高めるために、厚付けめっき前にストライクめっきを行うが、このストライクメッキ液及びめっき条件の探索を行い、シアン化めっきプロセスにくらべて遜色のない良好な銀めっき膜を得るスループロセスの開発に成功している。これは工業的観点から特筆すべき成果である。

第4章では、当該プロセスにおいて得られるめっき膜の高機能化に注目したアルミナ粒子分散めっき膜の作成条件についてのべている。即ちアルミナ粒子の銀めっき膜中への共析率とめっき体形状、アルミナ粒子径、粒子濃度、流動条件、電流密度、過電圧等の相関関係を明らかにし、その最適条件と共析機構についてのべている。これらは実用的観点から重要な成果である。

第5章では、アルミナ共析銀めっき膜の熱的、機械的および電気的特性について評価している。これらは銀めっき膜の可動接点への応用上有用な知見である。

第6章では、当該チオシアン酸銀めっき浴の工業上の実施例についてのべている。本法のヨウ化物イオン添加チオシアン酸銀めっき液は無毒性であり、めっき作業上の保護具の着用、換気、廃液処理設備等の規制をゆるめることができ、本法の適用範囲が著しく拡がることを指摘している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、無公害の非シアン性銀めっき浴を新たに提案し、これを用いた実用的メッキプロセスの開発と応用、および当該めっき膜の高機能化をめざした銀-アルミナ粒子分散めっき

法の開発と実用化指針を示したもので、応用化学の発展に寄与するところが少なくない。  
よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。