

氏 名	くほたのぼる 久保田 昇
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和60年10月9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41年3月 関東学院大学工学部第二部工業化学科卒業
学位論文題目	貴金属および貴金属合金の電析に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 岡部泰二郎 東北大学教授 江島 辰彦

論 文 内 容 要 旨

近年の電子工業部品へのめっきは、高度な信頼性と接合性、耐摩耗性、接触抵抗の安定性、伝導性および熱的な安定性などの機能が要求されるため、これらに安定して対応できるものとして貴金属が多く用いられている。しかし、貴金属は国際情勢によって価格が変動するという経済的に不安定な要素を含み、さらに将来の安定した資源確保が憂慮されている。日本国内における電子工業製品の生産量は、ここ数年、急激な伸びを示しているため、貴金属めっきについては厚さを減少し同時にめっき面積を少なくするなどの努力がなされているが、貴金属の使用量は増加する傾向にあるため、貴金属めっきに関しては機能性の向上とともに使用量の節減と代替材料の開発が強く望まれている。

本論文は、貴金属および貴金属合金電析について電気化学的な基礎研究を行ない、それに基づいて貴金属めっき方法の改善とともに貴金属含量の少ない合金めっき方法を提案したものである。

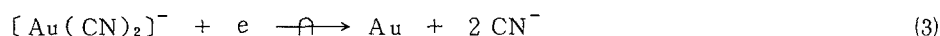
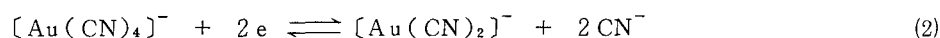
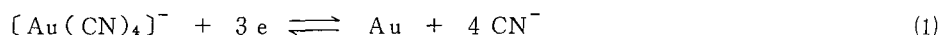
電子部品に用いられる貴金属めっきとしては、金、銀およびルテニウムに関する研究と、貴金属使用の節減のための代替材料として貴金属含量の少ない合金めっき法の開発に関する研究の両者を含む。本研究で提案した貴金属合金電解液は、金－スズ、金－パラジウム、金－パラジウム－銅、および銀－スズ合金に関するものである。

第1章 緒 論

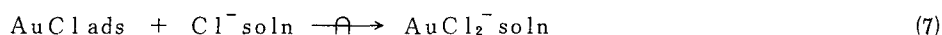
本章においては、貴金属資源の現況、貴金属および貴金属合金電析に関する研究のあらまし、電析理論の概要、電析合金の構造について述べている。さらにピロリン酸塩の化学およびピロリン酸塩含有めっき溶液の種類と特徴を紹介し、ついで本研究の目的、本論文の構成について述べている。

第2章 金の電析と電析層の特性および不純物の挙動

本章では、金の電析挙動、金のアノード溶解挙動に関する基礎的な検討および金電析における不純物の挙動について調べ、それに基づいて金電析の改善溶液としてピロリン酸溶液を提案し、この溶液から得た金電析層の特性について検討している。テトラシアノ金(Ⅲ)溶液からの金電析機構は、 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ が(1)式により二段階還元によって電析し、素反応は(2)式のように中間生成物として $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ を経由し、(3)式の反応が律速していると推察している。



塩化物イオンを含有するときの硫酸溶液中での金の溶解反応は(4)式のようになり、素反応は(5)、(6)、(7)式のように表わされる。その溶解反応は(7)式が律速していると推察している。



また、シアン化物金めっき溶液では銅などの金属不純物が電解液に混入すると、電析金中に銅が共析することを放射性同位元素 ^{64}Cu を用いたトレーサー実験により明らかにしている。銅共析の分布状態は電析面に均一であることを示し、この共析が金の結晶組織を粗大化して平滑度を低下することが明らかとなった。この点を改善する金電解液としてピロリン酸溶液を提案し、この溶液から得た電析金は、シアン化物溶液からの電析金に比べてはんだ付け機能が向上することを認めている。

第3章 金合金の電析と電析合金層の特性

金使用量の節減のための代替材料としては、前章で得たピロリン酸溶液の結果を用いて金-スズ合金電析について検討し、つづいて金-パラジウムおよび金-パラジウム-銅合金めっきの検討を行なっている。本研究では、金-スズ電析合金を得る電解液としてピロリン酸溶液を提案し、この溶液の化学的性質を明らかにした。また、この溶液における $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ イオンおよび $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ イオンの拡散係数を求め、その値がシアン化物およびクエン酸溶液について報告されている値に比べて大きいことがわかった。この溶液から得られる金-スズ電析合金は、金70.7対スズ29.3

の mol 比の共晶合金であり、この合金は融点が 280 °C であるため、低融点貴金属合金ろうとして利用できる。金-パラジウム電析合金は、中性 EDTA 溶液について検討し、金がパラジウムに対して電気化学的に貴な金属としての挙動を示して優先的に電析し、任意の金属比をもつ電析合金を得ている。金-パラジウム-銅の三元系合金電解液についても中性 EDTA 溶液を提案し、化学種としては $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2+}$ 、 $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ および $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ が存在し、電気化学的には金が最も貴な金属であり、ついで銅、パラジウムの順であった。金-パラジウム-銅電析合金は固溶体で、金 51.4 mol%、パラジウム 16.7 mol%、銅 31.9 mol% の組成の電析層を得ている。この三元合金は金-パラジウム合金に比べて結晶粒子が小さく、硬さおよび相対耐摩耗性が向上している。また、合金化により電着応力が減少するためクラックの発生がなく、さらに金使用量の節減が可能となっている。

第 4 章 銀の電析と電析層の特性および不純物の挙動

シアン化物溶液からの銀電析において、電解液中に不純物として共存する銅および亜鉛は、銀の結晶成長に影響して電析銀が粗大な結晶となり、平滑度を低下させることを明らかにした。これらの不純物に影響を受けない溶液として、遊離シアン化カリウムを含有しないピロリン酸カリウム電解液を検討し、その電解液の化学的な性質、銀電析反応のパラメーターを求めた。この溶液の伝導率の加成性および拡散係数値から、ピロリン酸カリウムは伝導塩として働き、さらに本実験溶液から得られる電析銀は良好な表面状態を示し、電流効率も良好であることから、この溶液は不純物の影響を受けない銀電解液として有効であることがわかった。

第 5 章 銀合金の電析と電析合金層の特性

銀使用量節減のための代替材料としては、ジシアノ銀 (I) 酸カリウムおよび塩化スズ (II) を含むピロリン酸カリウム溶液から銀-スズ電析合金を得るための電解条件の設定、および銀-スズ合金電析におけるカソード電流効率、均一電着率、合金組成と硬さとの関係ならびに電析合金の結晶構造の電解条件との対応について系統的に検討を行なった。この溶液から得られる銀-スズ合金電析物は、銀対スズの比が 90.8 対 9.2 (mol 比) の組成であり、均一電着率が良好であった。銀-スズ電析合金は、合金比によって結晶が微細化して硬さを大きくしている。また、銀の熱伝導性および機械的特性を犠牲にしないで硬さおよび相対耐摩耗性を向上していることから、電気接点部分への銀の代替材料として有効であり、さらに銀使用量の節減ができることを示している。

第 6 章 ルテニウムの電析と電析層の特性

本章では、金の代替材料として耐摩耗性に優れ、経済的にも有利なルテニウムの電解液を提案し、電解液成分がルテニウム電析の改善にはたす役割を電気化学的な方法と走査型電子顕微鏡観察により検討している。ピロリン酸二水素カリウムを溶液成分として用いた場合は、 H^+ 還元限界電流密度が高くなり電極表面の pH の変動をおさえる緩衝効果が認められた。ホウ酸は電析ルテニウムの密着性と電着応力の改善に効果を示した。酢酸ナトリウムを含有した場合は、緻密なルテニウム

結晶面が得られた。これらの三成分を混合して用いた場合は、従来のルテニウム電析法に比べて電着応力の改善，密着性および平滑化に顕著な効果を示して厚付けが可能なおことを見いだしている。

第7章 総 括

本章では，第1章から第6章までの研究結果を総括している。

以上，金，銀およびルテニウムの電析挙動や電析層の特性について検討した結果，金および銀電解液としてはピロリン酸溶液が有効に用いられることを明らかにした。ルテニウム電解液は硫酸溶液で電着応力が小さく，密着性の良好な平滑な面の電析層が得られることを示した。特に，金および銀については需要量が多く，また国際情勢によって価格が大きく変動するため，その節減や代替材料の開発が急務と考えられる。そこで，合金電析においては，貴金属含量の少ない合金の開発を試みた結果，金－スズ，金－パラジウム，金－パラジウム－銅および銀－スズ電析合金について電子工業材料用として十分機能を発揮できることを見いだした。このような電析貴金属および貴金属電析合金については，電子工業部品として用いられるが，さらに機能性の向上を計るうえでも今後広い分野にわたって利用されるものと考えられる。

審査結果の要旨

電子工業部品への電気めっき層には、高度の信頼性と共に接合性、耐摩耗性、接触抵抗の安定性などの複合した機能が要求されるため、貴金属が多用されている。しかし、貴金属は価格変動の大きな不安定資源であり、且つ、その使用量は増加する傾向にあるため、業界では使用量の節減と代替材料の開発が望まれている。ここに、貴金属本来の特性を損なうことなく使用量節減をはかり得る貴金属合金めっき法開発の意義がある。本論文は、貴金属および貴金属合金電析について電気化学的な基礎研究をおこない、それに基づいて、従来めっき法の改善と特性のすぐれた貴金属合金層を電析させる新しいめっき方法を提案したもので、全編7章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、金の電析と溶解反応について、溶液側諸因子の影響と電析時に混入する不純物の共析効果とを検討し、シアン系めっき浴に代る金めっき改善液としてピロリン酸浴を提案している。ここで得られる電析金については、はんだ付け特性が向上することを明らかにしており、これは実用上重要な知見である。

第3章では、金-錫、金-パラジウム、金-パラジウム-銅の3種の合金めっき方法をピロリン酸浴を用いて検討し、電析合金組成とめっき浴組成および電解条件との相関を明らかにしている。本法で得られる金-錫合金層は、融点280℃の共晶合金であり、低融点貴金属合金ろうとして利用できる。また、耐摩耗性のよい金-パラジウム合金では、めっき条件の選択により任意の組成比をもつ合金層を形成できるなど、金使用量の節減をはかりながら、新しい機能を付与するめっき技術の開発に成功している。

第4章および第5章では、金合金めっき法開発の手法と原理を銀合金めっきの開発にも拡張している。すなわち、シアン浴に代るピロリン酸浴の優位性を示し、銀-錫合金めっき浴を提案し、さらに、めっき条件に対する合金組成および電析物の形態と物性値との相関を明らかにしている。銀-錫電析合金は、銀の熱伝導性を損なうことなく硬さおよび耐摩耗性が改善され、電気接点部分への代替材料として有効であることを示している。

第6章では、金の代替材料として利用可能なルテニウムの厚付けめっき浴を新たに提案している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、貴金属および貴金属合金電析について、新しい電解浴を提案し、電解条件に対する電析層の形態、金属学的組成および二、三の材料特性を明らかにし、貴金属および貴金属合金めっきの電子工業材料への実用化の道を切り開いたもので、応用化学および電気化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。