

無害な銀めっきプロセスの開発に成功

～有害なシアンを使わない銀めっきが可能に～

【発表のポイント】

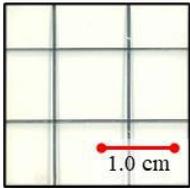
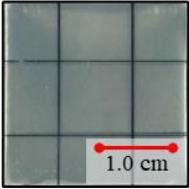
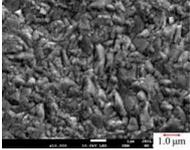
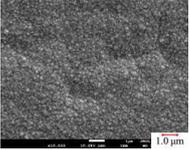
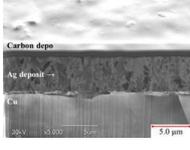
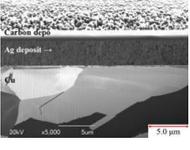
- ・宇都宮大学大学院工学研究科システム創成工学専攻博士後期課程 Atiqah Binti Jasni と工学部吉原佐知雄准教授らは、2,4-ピリミジンジオン（ウラシル）または5-メチルウラシル（チミン）を5,5-ジメチルヒダントイン（DMH）ベースの錯体をシアン化物を含まない銀電気めっき溶液に添加すると、銅基板上に半光沢銀膜をめっきすることができ、高い電流効率値を実現することに成功しました。
- ・ウラシルベースまたはチミンベースの溶液と比較して、EISで銀めっき溶液の溶液抵抗である R_{sol} の値が大きいことを見出し、陰極電位掃引中の水素発生電位までの銀析出量がDMHベースの溶液からより少ないことを発見しました。
- ・この研究では、電気化学的水晶微量天秤（EQCM）と電気化学的インピーダンス分光法（EIS）を使用し、ピリミジン誘導体（2,4-ピリミジンジオン（ウラシル）および5-メチルウラシル（チミン））およびヒダントイン誘導体（5,5-ジメチルヒダントイン（DMH））をキレート剤とし、添加剤としてポリエチレンジアミンを用いたシアン化物を含まない銀電気めっき溶液の開発に成功しました。

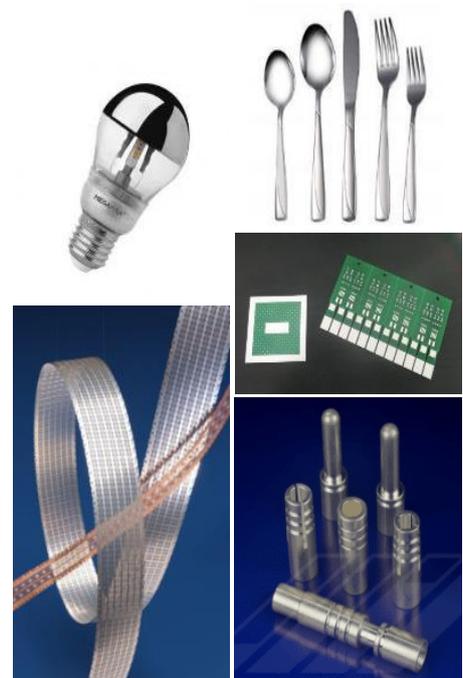
■研究概要

シアンフリー銀めっきプロセスの開発としてシアン銀めっき溶液と同等な性能を得るために、シアンフリーの水溶液に錯化剤や添加剤が与える影響に関して検討を行っている。シアンフリー銀めっき溶液中の銀イオンを水溶液中で安定化させるために錯化剤としてチミンを用いた時にめっき反応に与える影響とそのメカニズムを明らかにすることを本研究の目的とし、研究を進めている。シアンフリー銀めっき溶液の錯化剤としてチミンを用いた際に、すでに報告のあるシアン、ウラシルや5,5-ジメチルヒダントイン（DMH）と比較して、その析出した銀めっき皮膜の特性および析出過程に与える効果を明らかにしている。錯化剤による銀めっきに及ぼす影響を検討した結果、特にチミンの場合、シアン銀めっきの無光沢皮膜と比べて、より微細な結晶構造を持つ半光沢銀めっき皮膜が得られることが特徴である。皮膜の硬さについても、錯化剤としてチミンを用いた場合はDMHも同様に、シアン銀めっき皮膜と同等な皮膜硬度の値が得られたことを見いだしている。

さらに、各シアンフリー銀めっき溶液の添加剤としてポリエチレンジアミンを用いた時に析出した皮膜の特性およびその析出過程に与える影響を明らかにしている。シアンフリー銀めっき溶液に平均分子量1,800のポリエチレンジアミンを添加すると、チミン及びウラシル浴の場合、光沢皮膜が得られることを見いだしている。

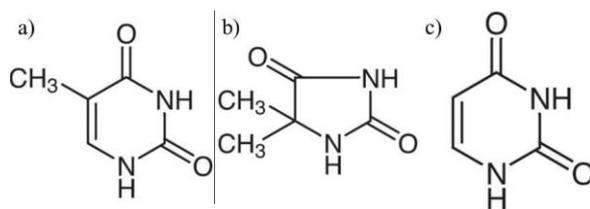
本研究成果は、2023年9月19日、学術誌「*Journal of The Electrochemical Society*」に掲載されました（オンライン版で公開されました）。

Bath type	Cyanide-type	Thymine
Plating appearance		
SEM image		
FIB image		



展開が期待されるいろいろな銀めっき製品

有害なシアンを用いない銀めっきに成功



用いた錯体

■研究の背景

銀めっき皮膜は、その優れた電気伝導性・熱伝導性や優れた反射性を持つため LED 照明の反射板などの電子工業部品やリードフレームなどの半導体工業用部品などのエンジニアリング分野に広く使用されてきた。従来から使用されている銀めっき溶液はシアン化銀とシアン化カリウムを主成分とするアルカリ性シアン溶液が用いられている。しかしながら、シアン銀めっき溶液中のシアン化合物は最も毒性の強い化学物質の一種であり、高温でシアン銀めっきを操作するとめっき作業者の健康や環境に高いリスクをもたらす。そのため、安全な作業環境の確保、厳密な薬品の管理やシアン排水処理に多大なコストがかかる。近年、企業や大学をはじめ、多くの組織により、めっき作業者の健康面を確保するために、シアン化合物以外の錯化剤を用いる、いわゆるシアンフリー銀めっき溶液の開発が進められている。

■研究方法

本研究にはハルセル試験、ストリップ式電着応力試験、電気化学測定法、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 法、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法、走査電子顕微鏡 (SEM)、集束イオンビーム (FIB) 法等を用いた。シアンフリー銀めっき溶液の錯化剤としてチミンを用いた場合と、シアン、5,5-ジメチルヒダントイン (DMH)、ウラシルを用いた時に析出した銀めっき皮膜の特性および析出過程に与える効果を比較した。錯化剤による銀めっきに及ぼす影響を検討した結果、特にチミンの場合は、シアン銀めっきの無光沢皮膜と比べて微細な結晶構造を持つ半光沢銀めっき皮膜が得られた。皮膜の硬さについては、

錯化剤としてチミンを用いた場合は DMH も同様に、シアン銀めっき皮膜と同等な皮膜硬度の値が得られた。カソード電流効率に関しては、どのシアンフリー銀めっき溶液の場合も、シアン銀めっき溶液のように高い電流効率が得られなかった。また、電気化学測定法を用いて銀めっき溶液中の電気化学的挙動に対する錯化剤の影響を調査した結果、チミンと銀の錯体はウラシルと銀の錯体より、析出電位がより卑側の方向へ移動し、析出過電圧が大きく、当該カソード電位掃引時における水素発生電位までの銀析出量は小さいことがわかった。これは、チミン環 5 位炭素に電子供与性基であるメチル基が存在するため、ピリミジン環の電子濃度が変化しチミンと銀イオンとの結合エネルギーが大きくなっているため、チミン溶液の方は析出過電圧が大きいと考察している。このことから、銀イオンと当該錯化剤の結合エネルギーおよび錯体安定度定数は析出過電圧に影響を与えることを明らかにした。さらに、めっき時間および拡散によるめっき反応に及ぼす影響について検討した。その結果、チミンやウラシルの場合は、めっき時間が増加するとともに、半光沢皮膜が析出した。そして、DMH の場合は、めっき時間が増加するとともに、無光沢皮膜が析出した。一方、拡散によるめっき反応に及ぼす影響について検討を行い、交流インピーダンス測定結果より、チミンは DMH と同様に、無攪拌の場合は、攪拌した場合よりナイキストプロットにおける容量性半円が大きいことを確認している。これは拡散過程が電荷移動過程に影響することを示している。また、各シアンフリー銀めっき溶液の添加剤としてポリエチレンイミンを用いた時に析出した皮膜の特性およびその析出過程に与える影響を明らかにした。シアンフリー銀めっき溶液に平均分子量 1,800 のポリエチレンイミンを添加すると、チミン及びウラシル浴の場合、光沢皮膜が得られた。また、ポリエチレンイミンの添加量が多ければ、皮膜中に取り込まれたポリエチレンイミンが多くなることにより、析出されためっき皮膜の内部応力に影響を与え、表面に無秩序、無方向の割れが生じた。交流インピーダンス (EIS) 測定結果より、各シアンフリー銀めっき溶液にポリエチレンイミンを添加するとナイキストプロットにおいて異なる半円が形成されたため、ポリエチレンイミンの添加による電気化学的析出メカニズムに与える影響が無添加の場合と異なると考察した。

■研究成果

ピリミジン誘導体、例えば、2,4-ピリミジンジオン(ウラシル)、1-メチルウラシルおよび5-メチルウラシル(チミン)は、アルカリ溶液中の金属イオンと配位結合することができる。電気めっき液中の錯化剤としての 5-メチルウラシル(チミン)は、水への溶解度が低いため研究例が少なかった。この研究の目的は、シアン化物を含まない銀電気めっき溶液の錯化剤としての 5-メチルウラシル(チミン)の可能性を探求することである。錯化剤とポリエチレンイミンが銀電着反応に及ぼす影響を調べた。電気化学的水晶マイクロバランス (EQCM) および電気化学インピーダンス分光法 (EIS) などが、シアン化物を含まない銀電気めっき溶液の電気化学的挙動を研究するために使用された。各シアン化物を含まない銀電気めっき溶液から得られた銀めっき皮膜の表面形態と光沢度を評価した。チミンとウラシル錯化銀溶液から半光沢めっき皮膜が得られ、5,5-ジメチルヒダントイン錯化銀溶液からマット皮膜が得られた。ポリエチレンイミンの存在下で光沢めっき皮膜を得ることができた。還元電流値は、銀電着反応の阻害効果により、ポリエチレンイミンの添加量が多くなるほど低下した。電気化学水晶振動子微量天秤測定の結果、チミン錯化銀溶液にポリエチレンイミンを添加しても、共振周波数の変化に大きな影響を及ぼさないことが示された。

■今後の展望 (研究のインパクトや波及効果など)

これらの検討によって、新規のシアンフリー銀めっきプロセスの開発・製造方法を確立することが可能になる。また、今回検討した手法を用いることによって、従来は最も毒性の強い化学物質の一種であるシアン化物を用いないノーシアン系でプロセスを容易に取り

扱える可能性が広がり、適用範囲の拡大が期待される。

シアン（青酸）は、毒薬として映画や2時間ドラマでも出てくるが、このような危ない薬を用いなくとも高性能な銀めっきをすることができ、このような銀めっきを施された電子部品はますます我々の周りに登場すると思われる。

■論文情報

論文名： Electrodeposition of Silver in Cyanide-Free Solution Containing Pyrimidine Derivative as a Complexing Agent

雑誌名： *Journal of The Electrochemical Society*

著者： Atiqah Binti Jasni and Sachio Yoshihara

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/acf6e3>

■用語説明

注1 銀めっき皮膜：その優れた電気伝導性・熱伝導性や優れた反射性を持つためLED照明の反射板などの電子工業部品やリードフレームなどの半導体工業用部品などのエンジニアリング分野に広く使用されてきた。

注2 シアン：最も毒性の強い化学物質の一種であり、高温でシアン銀めっきを操作するとめっき作業者の健康や環境に高いリスクをもたらす。

注3 錯体：金属イオンとそれに結合した配位子の複合体

注4 2,4-ピリミジンジオン（ウラシル）、5-メチルウラシル（チミン）：ピリミジン(有機化合物の一種で、ベンゼンの炭素の一部が窒素で置換されたもの)の一種で銀イオンと配位結合する。

注5 5,5-ジメチルヒダントイン（DMH）：有機化合物の一種で、5つの環状炭素の一部が窒素で置換されたもの一種で銀イオンと配位結合する。

注6 ポリエチレンイミン：アミンと脂肪族スペーサー(CH₂CH₂)の繰り返し単位からなるポリマーで、めっきの添加剤として利用される。

■英文概要

Pyrimidine derivatives, for example, 2,4-pyrimidinedione (uracil), 1-methyluracil and 5-methyluracil (thymine) can bind with metal ions in alkaline solution. 5-methyluracil (thymine) as complexing agent in electroplating solution has not been investigated due to low solubility in water. The aims of this study were to determine the potential of 5-methyluracil (thymine) as complexing agent for cyanide-free silver electroplating solution. The influence of complexing agent and polyethyleneimine on the silver electrodeposition reaction were studied. Several methods which are electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) have been used to study the electrochemical behavior of cyanide-free silver electroplating solution. The surface morphology and brightness of silver deposits obtained from each cyanide-free silver electroplating solution were evaluated. A semi-bright deposit was obtained from thymine and uracil-complexing silver solution while matte deposit from 5,5-dimethylhydantoin-complexing silver solution. A bright silver deposit could be obtained in the presence of polyethyleneimine. The reduction current value decreases as the amount of polyethyleneimine added increases due to inhibition effect on the silver electrodeposition reaction. The results of electrochemical quartz crystal microbalance measurement showed that the addition of polyethyleneimine in thymine-

complexing silver solution does not significantly affect the resonance frequency change.

本件に関する問い合わせ

(研究内容について)

国立大学法人 宇都宮大学 学術院 准教授 吉原佐知雄

TEL : 028-689-6150 FAX : 028-689-6150 E-mail : sachioy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

(報道対応)

国立大学法人 宇都宮大学 広報室 (広報係)

TEL : 028-649-5201 FAX : 028-649-5026 E-mail : kkouhou@miya.jm.utsunomiya-u.ac.jp