高速銀めっき液中のクエン酸塩の分析

若 林 信 一*, 若 林 静 子*

Chemical Analysis of Citrate in High Speed Silver Plating Solution

Shinichi WAKABAYASHI* and Shizuko WAKABAYASHI*

A method of chemical analysis of citrate in high speed silver plating solution was developed. It consists in complexing citrate with excess copper ions and back titration of the copper ions with a standard EDTA solution. In this case, it was necessary to decompose free cyanide in solution with ammonium persulfate since it was revealed to interference the titration.

Potentiometric titration curves measured with platinum indicator electrode were helpful in determining the proper titration condition.

1. 緒 言

近年、半導体用リードフレームへの部分めっき技術を中心に、メカニカルマスク法による高速ジェットめっき法¹⁾の著しい進歩がみられた。この場合、主として金または銀めっきが行われるが、この目的で使用するめっき液²⁾は、従来のめっき液にくらべ著しい高速性が求められることになった。この目的で開発された金、銀めっき液は、主としてリン酸塩、クエン酸塩からなる緩衝系にシアン化金カリウムまたはシアン化銀カリウムが添加されて構成される低シアン浴である場合が多い³⁾。しかし、これらの浴はその性能上の要求からも、工業的には市販品が使用される場合が多い。従って、実ラインにおいては、組成が不明なことから分析による組成管理は行われず、液比重による間接的な管理であることが多い。しかし、液組成変動の大きいリール ツウ リールタイプのめっき装置を使用する場合には、組成管理上、適切な分析法による分析及び補充が重要である。

めっき液中のリン酸塩及びクエン酸塩の分析法としては、銅^{3),4)}及び金^{5),6)}めっき液中での例が報告されている。このうちクエン酸塩は、金めっき液において銅-クエン酸の錯形成反応を利用し、過剰に添加した銅をクエン酸塩により逆滴定する方法⁶⁾が報告されている。そこで、この方法による、高速低シアン銀めっき液中のクエン酸塩の分析を試みたところ、若干の妨害要因があり、そのままでは精度の高い分析値が得られないことがわかった。そこで、適切な分析条件を求める補助的な手段として、白金電極を指示電極とする電位差滴定⁷⁾曲線を

求め、この曲線から金属指示薬による適切な分析条件を検討したところ、充分実用的な分析法を見出したので報告する。

2. 実 験

2.1 装 置

滴定装置には CORNING 社製 pH meter model 7 を使用し、指示電極には 7 mm 角の白金板の一角部をガラス管に封入したもの、また参照電極には東亜電波工業 糊製飽和カロメル電極を使用した。

2.2 試 薬

硫酸銅標準溶液 (0.02M) : 試薬特級の硫酸銅 (和光純薬工業 糊製) 4.9936 g を取り、1000 mL の水に溶解した。

EDTA 溶液 (0.02M) : 試薬特級のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (同仁化学研究所製) 7.4448 g を取り、1000 mL の水に溶解した。その他、クエン酸三カリウム、リン酸二カリウム、塩化アンモニウム、過硫酸アンモニウムは試薬特級を、アンモニア水は試薬一級 (和光純薬工業 糊製) をそれぞれ使用した。またムレキシド等の指示薬は同仁化学研究所製を使用した。なお、分析用の銀めっき液としては、シアン化銀カリウム (同和ケミカル 糊製 99~99.9%) 100 g/L 及び上記クエン酸三カリウム 100 g/L の液を使用した。

また、イオン交換樹脂としては、DIAION SA10A (三菱化成工業 糊製) を使用した。

2.3 実験操作

銀めっき液 10 mL を 10 倍に希釈し、この 5 mL を 200 mL のコニカルビーカーに取る。これに硫酸銅標準溶液 20 mL を添加し、水により約 75 mL とした後、塩化アンモニウム約 2 g を添加し、アンモニア水により pH

* 新光電気工業 株式会社 (〒380 長野県長野市栗田711)
Shinko Electric Industries Co., Ltd. (711, Kurita, Nagano-shi, Nagano 380)

6.4~6.7に調整する。これにムレキシッド指示薬約0.2gを加え、クエン酸三ナトリウム溶液により滴定する。このNATARAJAN等の方法⁹⁾を基本とし、銀めっき液及びその個々の成分の分析に及ぼす影響を滴定曲線を求めながら吟味し、適切な分析条件を検討した。

3. 結果及び考察

3.1 分析条件

3.1.1 滴定剤の選定

金めっき液中のクエン酸塩を上記の分析方法で分析した場合、滴定終点が必ずしも鮮明でなかったこと、また銀めっき液の場合には正確な分析値が得られなかったことから、銅の滴定試薬として通常使用されるEDTA⁸⁾について検討した。図1に硫酸銅溶液及びクエン酸三ナトリウムが共存する溶液をクエン酸三ナトリウム及びEDTA溶液により滴定した場合の滴定曲線を示す。これよりEDTAを使用した場合の方が変曲点が明瞭なこと及びムレキシッド指示薬の変色が鮮明であったことから、EDTAの方が適切な滴定剤であることがわかった。クエン酸塩をEDTAで逆滴定する場合、銅-クエン酸錯体からEDTAが銅を引きぬく反応が進行し、クエン酸塩濃度を過少に評価してしまうこと、及びこの反応がゆっくり進行し、終点が不明瞭になることが考えられたが、このような現象は見られなかった。これは銅-クエン酸、銅-EDTA錯体の安定度定数(logK)がそれぞれ

18.0, 18.8⁹⁾と比較的近似していたためと考えられる。

3.1.2 銀めっき液中のクエン酸塩の分析

銀めっき液について、EDTA溶液を滴定液としてクエン酸塩濃度を分析した。この場合の滴定曲線を図2に示す。これより、明瞭な変曲点がみられるものの当量点と一致せず、また指示薬の変色点も異なることがわかったため、シアン化銀カリウムが妨害的に影響を与えたものと考えて、硫酸銅標準溶液にシアン化銀カリウムを添加した溶液について検討した。この滴定曲線を図3aに、分析値を図3bに示す。これよりシアン化銀カリウムが1.3 g/L添加された場合には変曲点が移行し、分析が不能となることがわかった。従って、クエン酸塩を分析する場合には、シアン化銀カリウムを分離する必要があると考えて、酸による沈殿分離法及びイオン交換分離法について検討した。

まず、酸による方法としては、ドラフト内においてめっき液10 mLに濃硫酸2 mLを加え、シアン化銀(AgCN)の沈殿を生成させた後、ろ過分離し、ろ液を100 mLに調整後分析に使用した。また、イオン交換樹脂を使用する場合は、直径1.5 cmのカラムに約20 mLのイオン交換樹脂をつめ、これにめっき液10 mLを透過させた後、樹脂中の残留分を水により充分流出させ、100 mLに調整後分析に使用した。この場合の滴定曲線を図4に示す。これらは当量点に変曲点を示したが、指示薬の変色点はイオン交換処理を行ったもののみが一致し、この場合、充分良好な分析結果を与えることがわか

Fig. 1 Potentiometric titration curves for CuSO₄ and CuSO₄-citrate solution titrated with EDTA (a) and sodium citrate (b)

Fig. 2 Potentiometric titration curve of silver plating solution titrated with EDTA

Fig. 3-a Effect of KAg(CN)₂ on titration curve of CuSO₄ solution

Fig. 3-b Effect of KAg(CN)₂ on titrated values of citrate concentration

Fig. 4 Potentiometric titration curves of silver plating solution titrated with EDTA

った。しかし、硫酸で処理した試料では、図 3 a のシアン化銀カリウムが多量に存在する場合のような変曲点と当量点との差異がみられないにもかかわらず、指示薬の変色点が異なることから、指示薬が不適切であること及び指示薬の変色に影響を与える要素が残存したことが考

えられた。そこで、銅の錯滴定に多用される指示薬ピロカテコールバイオレット (PV)、ピリジリアゾナフトール (PAN) を指示薬とした場合¹⁰⁾、及び硫酸を添加したことの影響についても検討したが、指示薬をかえても良好な結果は得られず、硫酸の直接的な影響も認められなかった。次に、これらの試料について溶液中の残留銀及びシアン量を分析したところ、硫酸処理溶液ではそれぞれ 1.4 ppm, 450 ppm であり、イオン交換処理溶液では 24.3 ppm, 27 ppm であった。従って、分析の主たる妨害要因はシアンイオンと考えられたため、硫酸銅とクエン酸塩を含む溶液にシアン化カリウムを添加した溶液について、滴定曲線及び分析値を求めた。この結果を図 5 a, b に示す。これより、シアン化銀カリウムから遊離したシアンイオンが主たる分析の妨害要因であることが確認できたため、この除去法について検討した。

3.1.3 シアンの除去

上記のように、シアンイオンはイオン交換樹脂によっても除去できるが、操作が煩雑となるため、酸化分解法が適当と考えて、過硫酸アンモニウムによる分解法¹¹⁾を検討した。この場合、まず 10 倍に希釈しためっき液 5 mL を取りこれに濃硫酸 0.5 mL を加え、シアン化銀を沈殿させた後、過硫酸アンモニウムを 2 g 加えシアンを分解する。この溶液に硫酸銅標準溶液を 20 mL 加え、pH を調整した後、EDTA 溶液により滴定する。この方法により求めた結果を表 1 に示す。この結果より、通常の銀めっき液では変動係数が 1 % 以内でクエン酸塩の分析が可能であることがわかった。この方法では、操作を

簡便化する目的でシアン化銀沈殿を別していないが、滴定終点の判別上全く影響は認められなかった。

一方、金めっき液の場合は、図3 a と異なりシアン化金カリウムは変曲点にほとんど影響を与えず、EDTA

Fig. 5・a Effect of KCN on titration curve of CuSO_4 -citrate solution

Fig. 5・b Effect of KCN on titrated values of citrate concentration

溶液により容易に滴定が可能であった。これは、シアン化金カリウム及びシアン化銀カリウム溶液の pH を徐々に低下させた場合、シアン化金及びシアン化銀がそれぞれ約 pH 3 及び 6.8 で生成してくることを考え合わせると、金の場合の方がシアンと安定に結合しており、いわゆるフリーシアンまたはソフトに金属イオンと結合力が働いている状態のシアンイオンを生成しにくいと説明することができる。図2の変色点から求めたクエン酸量を図5 bを用いて比較すると、銀めっき液中では 3.0 g/L 程度のシアンイオンが発生し、分析を妨害しているものと考えられる。

3.2 pHの影響

錯滴定においては pH の影響が大きいため、滴定曲線

Table 1 Reproducibility of titration values of citrate in silver plating solution

Citrate concentration	NO.1	NO.2	NO.3
MAX(g/L)	51.9	98.6	149.3
MIN(g/L)	49.3	97.4	145.4
Average $\bar{X}$ (g/L)	50.3	97.9	146.8
Coefficient of variation C.V.(%)	1.63	0.61	0.88
Sample number N	10	10	10

NO.1 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 100g/L + $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50g/L

NO.2 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 100g/L + $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100g/L

NO.3 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 100g/L + $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 150g/L

Fig. 6・a Effect of pH on titration curve of CuSO_4 -citrate solution

及び滴定値を求めてその影響を検討した。その結果を図 6 に示す。図 6 a より pH 6.5 が明瞭な変曲点を示すこと、また図 6 b からは pH 6.3~6.8 が良好な分析値を与える範囲であることがわかる。

3.3 硫酸添加の影響

硫酸添加量を 0.3~2.0 mL まで変化させ、分析値に与える影響を調査した。この結果、硫酸添加量は 0.5~0.7 mL が適当で、2 mL 添加した場合には pH 調整が困難であるばかりでなく、指示薬の変色が起こらず、分析が不能となることがわかった。また、硫酸添加量が適切であっても、添加後 30 分以上放置すると pH 調整後の溶液は青色とならず、滴定で指示薬の変色が起こらない場合があるため、硫酸添加後は速やかに次の操作に移る必要がある。

3.4 共存伝導度塩の影響

低シアン金、銀めっき液では、クエン酸塩はリン酸塩と共に使用される場合が多い¹¹⁾。そこで、銀めっき液にリン酸塩が含まれる場合の分析値に及ぼす影響を検討した。まず、硫酸銅標準溶液にクエン酸塩を添加した溶液にリン酸塩を添加して滴定曲線を求めた。この結果を図 7 に示す。これより滴定曲線にほとんど影響がないことがわかった。また、リン酸二カリウムを 200 g/L 含有する銀めっき液でも、分析値に全く影響はみられなかった。しかしピロリン酸塩が添加された場合は、1 g/L 以下の濃度でも分析は妨害された。

4. 結 論

低シアン銀めっき液中のクエン酸塩は次の方法により変動係数 1% 以内で分析が可能である。

① 10 倍に希釈した銀めっき液 5 mL に濃硫酸 0.5 mL を加える。② これに過硫酸アンモニウムを 2 g 加え、シ

Fig. 7 Effect of K_2HPO_4 on titration curve of CuSO_4 -citrate solution

アンを分解する。③硫酸銅標準溶液 20 mL を加え、水で液量を約 75 mL とする。④アンモニア水により pH を 6.5 に調整する。⑤ムレキシンド指示薬 0.2 g を加え、EDTA 溶液により液の黄色が赤紫色に変わるまで滴定する。

また、適正な分析条件を求める上で、白金電極による滴定曲線は充分有効であり、リン酸塩の存在は妨害要因とならないことが確認された。

なお、最後に本研究においてご助力をいただいた当社中村純一、内田杉雄両部長に感謝いたします。

(1986-6-10 受理)

Fig. 6b Effect of pH on titrated values of citrate concentration in silver plating solution

文 献

- 1) F.J. Johnson, N.L. Walker, and J.P. Cupertino ; U.S. Pat. 3,723,283
- 2) A. Blair and D. Becker ; Proc., AES 10th Symposium on plating in the electronics industry (1983)
- 3) 小西三郎 ; 金属表面技術, **15**, 433 (1964)
- 4) 金野英隆, 井上 清, 後藤克己, 永山政一 ; 金属表面技術, **23**, 728 (1972)
- 5) L. Silverman, V. Zentner, F. Pettinger, R.F. Civitate ; *Metal Finishing*, **67**, (9), 66 (1969)
- 6) S.R. Natarajan and K.S. Lalitha ; *Metal Finishing*, **67**, (10), 79 (1969)
- 7) 日本化学会編 ; 実験化学講座 15, p. 424 (1972, 丸善)
- 8) P.W. Wild ; *Modern Analysis for Electroplating*, p. A8 (1974, Finishing Publication LTD.)
- 9) 日本分析化学会編 ; 分析化学データブック, p. 5 (1978, 丸善)
- 10) 日本化学会編 ; 実験化学講座 15, p. 14 (1972, 丸善)
- 11) 例えば, S. E. Craig Jr., R. E. Harr, J. Henry, and P. Turner ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, (11), 1450 (1970)