無電解 Pd - P 合金めっきと析出皮膜の特性

本間 英夫*, 進藤 義朗**, 高木 道則*

Electroless Pd - P Alloy Plating and Properties of the Deposited Film

Hideo HONMA *, Yoshio SHINDO ** and Michinori TAKAGI *

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

** 関東学院大学大学院 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

* Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

** Graduate school, Kanto Gakuin Univ. (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

概要 次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解 Pd - P 合金めっきについて検討した。基本的な実験により、パラジウムイオンに対する錯化剤は、トリエチレンテトラミンが有効であった。また、めっき浴にタリウムイオンを添加することにより、めっき浴の安定性は向上した。析出速度は、パラジウムイオン濃度が増加するにしたがって増加した。しかし、めっき浴の pH、タリウムイオンやトリエチレンテトラミンの濃度は、析出速度には大きな影響は与えなかった。析出皮膜のリン含有量はめっき浴の pH が増加すると共に減少した。析出した皮膜はめっき直後は、非晶質構造であるが、300℃、2 時間の熱処理を施すことにより、Pd と Pd₈P の結晶化が起こった。はんだ濡れ性、接触抵抗、摺動性、硬度、応力および耐食性などの皮膜物性は、めっき浴にマレイン酸を添加することにより、大いに改善された。

Abstract

Electroless Pd - P plating using sodium hypophosphite as a reducing agent has been investigated. From fundamental experiments, triethylenetetramine (trien) was found to be much preferable complexing agent to the palladium ions. High bath stability can be achieved by an addition of thallium (I) sulfate to the bath. Plating rate is increased with increasing palladium ion concentration, but the other parameters such as pH value, thallium ion and trien concentration do not have great influence on the plating rate. It was confirmed that phosphorus content of the deposited film decreases with increasing pH value of the bath. Deposited film has amorphous structure under the as-plated condition and it is transformed into the crystals consisting of Pd and Pd₈P by heating at 300 °C for 2h. Physical properties such as solderability, contact resistance, sliding friction, hardness, stress and corrosion resistance were greatly improved by an addition of maleic acid to the bath.

1. 緒言

パラジウムは、金と同様高い耐食性を保持し、耐磨耗性に優れているという性質から、リードフレームやコネクタへの金の代替めっきとして、近年その要望が高まってきている。

リードフレームへは銀めっきを施す場合が多いが、ピンピッチが狭くなると、マイグレーションによる事故が発生しやすくなる。そのため最近、パラジウ

ムめっきが、マイグレーション防止に適用されたり、はんだの下地めっきとしても注目されている¹⁾。さらに、パラジウムの水素吸蔵性を利用し、選択的に水素を透過させる、水素精製膜などの研究が行われている²⁾。これらの目的に対して、従来は電気めっきに関する研究が主であったが、不導体材料をはじめ金属材料に対して、微細で複雑な形状の部品へ均一性に優れた成膜をするため、無電解めっきの要求が高まってきている。無電解めっき法によるパラジウム

めっきについては、すでに縄舟らによる、エチレンジアミンを錯化剤とした浴について一連の報告がなされている^{3)~5)}。

本報では、無電解パラジウムーリン合金めっきの基礎的条件を確立し、不導体材料としてアルミナセラミックスを、また金属材料としては銅板をめっき素地とし、これらの材料への成膜条件について検討するとともに、析出皮膜の特性としてはんだ濡れ性、接触抵抗、摺動接触抵抗、硬度、応力および耐食性試験について評価した。

2. 実験方法

本実験では、無電解パラジウムーリン合金めっきの基礎条件を確立すると共に、その析出皮膜の工業的適応性を検討するために、以下の項目について実験を行った。

- 1) 錯化剤の選定
- 2) 安定剤の選定
- 3) 析出速度およびリン含有量の変化と析出皮膜の形態
- 4) 析出皮膜の熱処理に伴う結晶構造の変化
- 5) 析出皮膜の物性
 - I) はんだ濡れ性
 - II) 接触抵抗
 - III) 摺動接触抵抗
 - IV) 硬度
 - V) 応力
 - VI) 耐食性

無電解パラジウムーリン合金めっきの基本浴組成およびめっき条件を表1に示す。

2.1 錯化剤および安定剤の選定

表1のめっき浴組成で、パラジウムと錯体を形成すると考えられる錯化剤を用いてめっきを行い、浴の安定性を評価した。つぎに、安定剤の濃度を20 ppmに統一し、2時間めっき後の浴の状態と析出皮膜の外観から安定剤を選定した。

Table 1 Bath composition and plating conditions.

PdCl ₂	0.01mol/ℓ
NaH ₂ PO ₂	0.06mol/ℓ
Stabilizer	10~20ppm
Complexing agent	0.10~0.40mol/ℓ
pH	5~8
Temperature	60℃
Plating time	1~2h
Without agitation	

めっき素地としては無酸素圧延銅箔を用い、40℃の過硫酸アンモニウム (100 g / L) + 硫酸 (300 ml / L) 混合溶液に30秒浸漬させ、水洗した後めっきを施した。

2.2 皮膜の物性測定と表面観察

析出速度は重量法により算出し、析出物中のリンの含有量は析出物を濃硝酸で溶解後、高周波プラズマ発光分析 (ICP) で測定した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて皮膜の外観の観察も同時に行った。

この実験では、96%α-アルミナセラミックスをめっき素地として用い、セラミックスの前処理工程として、100 g / L - NaOH 溶液 (40℃) で5分間処理し、十分に水洗した後、5分間超音波洗浄を行った。ついで、表2に示した方法でセラミックス表面を触媒化した^{6),7)}。

2.3 析出物の熱処理に伴う結晶構造の変化

めっき浴組成およびめっき条件を表3のように設定し、析出した無電解パラジウムーリン合金皮膜の熱処理に伴う結晶構造の変化を、X線回折により測定した。

2.4 析出皮膜の物性

上述のような、基礎的実験結果によって得られた析出皮膜物性の工業的適応性について、はんだ濡れ

Table 2 Catalyzing process for ceramics.

1)	PEG-1000	100ppm	40℃	5min.
2)	Rinse			
3)	0.05g/L-SnCl ₂		40℃	5min.
4)	Rinse			
5)	0.1g/L-PdCl ₂		40℃	5min.
6)	Rinse			
7)	0.05g/L-SnCl ₂		40℃	2min.
8)	Rinse			
9)	0.1g/L-PdCl ₂		40℃	2min.
10)	Rinse			

Table 3 Bath composition and plating conditions.

PdCl ₂	0.005mol/ℓ
NaH ₂ PO ₂	0.060mol/ℓ
triethanolamine	0.050mol/ℓ
Tl ₂ SO ₄ (as Tl ⁺)	10ppm
pH	5
Temperature	60℃
Plating time	1h
Without agitation	

性試験，接触抵抗測定，摺動接触抵抗測定，硬度測定，応力測定および耐食性試験を行った。

はんだ濡れ性はメニスコグラフ法を用いて評価し，接触抵抗の測定は4端子法で行い，摺動接触抵抗は，摺動ごと5000回後に接触抵抗を計測した。さらに，摺動接触抵抗試験後の試験片側とプローブ側の両サンプルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し，摺動性について検討した。

パラジウムーリン合金めっきの膜厚は，はんだ下地めっきを想定しためっき厚さ0.1μmと，接触部品への適用を想定しためっき厚さ1.0μmで検討を行った。

析出皮膜の硬度測定は，ニッケル素地上に，無電解パラジウムーリン合金めっきを約3μm施し，軽荷重微小硬度計により，析出皮膜の熱処理に伴う硬度の変化を測定した。熱処理温度の変化に伴う，パラジウムーリン合金皮膜の表面形態はSEMにより観察した。

さらに，応力測定はストリップ電着応力測定器（エレクトロケミカル社製）で測定した。

耐食性試験は，塩水噴霧試験，SO₂ガス試験および混合（SO₂+H₂S）ガス試験の3種類の方法で評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき浴の安定性に及ぼす各種パラメータの影響

錯化剤選定の実験の結果，表4に示すようにトリエチレンテトラミンが最良であった。したがって，トリエチレンテトラミンを錯化剤として選定し，以

Table 4 Stability of bath with various complexing agents.

	R			
	10	20	30	40
Ethylenediamine	△	△	△	△
Diethylenetriamine	×	×	×	×
Triethylenetetramine	○	○	○	○
Tetraethylenepentamine	×	×	×	×
Ammonium Chloride	×	×	×	×
Glycine	×	×	×	×

R:Complexing agent concentration/PdCl₂ concentration
O:Good, △:Fair, ×:Bad

下の実験を行った。

ついで，安定剤の選定を行った結果，表5のように有効な安定性を示したものはTl₂SO₄，Bi₂O₃，SeO₂，V₂O₅であった。

これらの安定剤の中で，SeO₂を添加すると皮膜が黒色となり，V₂O₅では密着不良が発生し，Bi₂O₃では析出速度が一定せず再現性に問題があったので，本研究においてはTl₂SO₄を安定剤として選定した。Tl₂SO₄が安定剤として効果のあった理由は，無電解金めっきへのタリウム添加効果⁸⁾と同様，パラジウム触媒面にタリウムが吸着し，パラジウムの触媒性を抑制するためであると考えられる。

3.2 皮膜の物性と表面状態

図1-aに示すように，パラジウムイオン濃度の増加に伴い1.5~3.8μm/hに析出速度は増大した。一方，析出皮膜中のリンの含有量はパラジウムイオン濃度の増加と共に4.5~3.5wt%に低下した。

析出速度に及ぼすpHの影響は，pH5~8の範囲では，ほとんど認められなかった。また，リンの含有量はpHが低いほど高い値を示した。しかし，pHが4以下になるとめっき浴が不安定になり，浴分解を引き起こして成膜が不可能となった。以上の結果から，pH5~6付近が浴安定性に優れていることが確認できた（図1-c）。

Table 5 Stability of bath with various addition agents.

	R			
	2	10	20	30
Tl ₂ SO ₄	×	○	○	○
SeO ₂	○	○	×	×
PbCl ₂	×	○	×	×
V ₂ O ₅	○	○	○	○
Bi ₂ O ₃	×	○	○	○
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	×	×	×	×
FeCl ₃	×	×	×	×
SeO ₂ +Bi ₂ O ₃	×	×	○	○
2-Aminopyridine	×	×	×	×
2,2'-Dipyridyl	×	×	×	×
PEG-1000	×	×	×	×
Sucrose	×	×	×	×
Thiourea	×	×	×	×

R:Complexing agent concentration/PdCl₂ concentration
○:Good, ×:Bad

Fig.1 Effects of bath composition and plating condition on deposition rate and P content.

また、皮膜の表面形態の観察結果を図2に示すが、pHが高く、リンの含有量が低いほどクラックの発生が著しかった。このように、クラックの発生は析出皮膜のリンの含有量に依存し、リン含有量が低下すると共に、パラジウムの水素吸蔵性が増大し、クラックが発生しやすくなると考えられる。

還元剤である次亜リン酸ナトリウム濃度の増加は、析出速度およびリンの含有量を増大させるが、次亜リン酸ナトリウム濃度が0.09 mol/L以下になると、浴の安定性が低下し、被めっき面以外での析出が起りやすくなった(図1-b)。

また、浴温の上昇に伴い析出速度とリンの含有量がともに増大する傾向を示し(図1-d)、安定剤である Ti_2SO_4 濃度の増加は、析出速度にあまり影響しないが、析出皮膜中のリン含有量を減少させた(図1-e)。また、錯化剤であるトリエチレンテトラミンの濃度が0.02~0.10 mol/Lの範囲では、析出速度

Fig.2 Effect of pH on surface morphology of electroless Pd-P films.

とリンの含有量はともにほぼ一定値を示した(図1-f)。

3.3 析出物の熱処理に伴う結晶構造の変化

以上の実験結果から、めっき浴組成およびめっき条件を表3のように設定し、このめっき浴から析出した無電解パラジウム-リン合金皮膜の熱処理に伴う結晶構造の変化をX線回折により測定し、その結果を図3に示す。

熱処理前の無電解パラジウム-リンの合金皮膜は、非晶質であり、Pd (111) 面のブロードな回折線の

Fig.3 X-ray diffraction patterns of as-plated and heat treated electroless Pd-P films.

みがめつき直後の皮膜で観察された。一方、200℃の熱処理を行った皮膜では、Pd (111) 面の結晶化が進行するため、小さなピークが観察され、300℃の熱処理を行った皮膜では、パラジウムの (111) 面、(200) 面の回折線の他に、Pd₈P の回折線⁹⁾を確認することができた。

3.4 析出皮膜の物性

金属パラジウムは金属格子内に多量の水素を吸蔵し、水素脆化を起こして脆くなる。無電解めっきで析出したパラジウムもまた、還元剤である次亜リン酸ナトリウムの酸化反応時に発生する水素を析出パラジウム皮膜中にとりこむと考えられる。しかし、パラジウム皮膜は数 wt % のリンを含んだパラジウムーリン合金であるため、金属パラジウムに比較すると、水素の吸蔵性は低いであろう。しかし、銅やニッケルなどの無電解めっき皮膜に比べると水素の吸蔵性は、はるかに高いと考えられる。したがって、この還元剤の酸化反応時に生成する、水素を除去できれば、パラジウム皮膜の物性が改善される可能性がある。

不飽和脂肪族のアルケン類のように、分子内に二重結合を持つ化合物は、容易に水素付加反応を起こすことが知られている¹⁰⁾。したがって、めっき溶液

中に、この種のアルケン類を添加することによって、めっき皮膜の触媒活性面で発生する水素の、皮膜中へのとりこみを水素付加反応により抑制することができると考えられる。

そこで、不飽和脂肪族のアルケン類の代表としてマレイン酸を選び、添加濃度を0.00~0.12 mol / L まで変化させ検討した結果、成膜性にはあまり影響がなかったので、めっき浴への添加量を0.09 mol / L に設定し、その添加効果についてはんだ濡れ性試験、接触抵抗測定、摺動接触抵抗測定、硬度測定、応力測定および耐食性試験を行い、析出皮膜の工業的適応性を評価した。

3.4.1 はんだ濡れ性

はんだ濡れ性の評価を行った結果を図4に示す。めっき直後の無電解パラジウムーリン合金皮膜は、金のはんだ濡れ性に比べると、多少劣るものの良好なはんだ濡れ性を示した。また、5日後のはんだ濡れ性試験において、マレイン酸添加浴から得られた皮膜は、マレイン酸無添加浴から得られた皮膜に比べて、良好なはんだ濡れ性を示した。そして、その傾向は析出皮膜の膜厚が厚いほど顕著であった。

3.4.2 接触抵抗

接触抵抗の測定を行った結果を図5に示す。パラ

Fig.4 Time dependence of solderability.

Fig.5 Changes in contact resistance of various films.

パラジウムーリン合金めっきの膜厚が $0.1\mu\text{m}$ の場合、接触抵抗値はマレイン酸添加の有無に関係なく、金に類似した値を示し、経時変化も小さかった。しかし、めっき膜厚が $1.0\mu\text{m}$ の場合は、マレイン酸添加の効果は顕著であり、比較的低い接触抵抗値が維持され、経時変化も小さくなる傾向を示した。

3.4.3 摺動接触抵抗

摺動後の接触抵抗は図6より、マレイン酸無添加浴から得られた皮膜よりも、マレイン酸添加浴から得られた皮膜の方が低い値を示した。

Fig.6 Relation between sliding damage and contact resistance.

Fig.7 SEM photographs of Pd-P film and probe after sliding damage test.

また、摺動後の試験片とプローブの両方の SEM 写真より (図7), マレイン酸を添加しなかったパラジウムーリン合金皮膜の摺動痕は脆く、多数のはく離個所が認められた。これは、析出皮膜が水素を吸蔵し、脆くなるためと考えられる。一方、マレイン酸を添加した浴から得られた皮膜は、摺動痕が平滑であり、パラジウムーリン合金皮膜に柔軟性があることが推定される。

3.4.4 硬度測定

マレイン酸添加浴および無添加浴から析出したパラジウムーリン合金皮膜の硬度を測定し、比較した結果を図8に示す。マレイン酸添加浴から得られた皮膜と、マレイン酸無添加浴から得られた皮膜の硬度は、めっき直後ではほぼ同じ値を示した。また、熱処理に伴う析出皮膜の硬度の変化について検討した結果、マレイン酸無添加浴からのパラジウムーリン合金めっき皮膜の硬度は、 300°C 付近で最大値を示し、それ以上の温度で熱処理を施すと減少した。これは、 300°C 付近でパラジウムーリン合金が結晶化を起こし、硬度が増加することに基づいている³⁾。また、電析パラジウムめっき皮膜も 300°C 付近で硬度が最大となり、それ以上の温度では減少する傾向を示したが、この熱処理による硬度の変化について、Raubらは、熱処理によって皮膜内にとりこまれた水素が急速に除去され、いったん、引張応力と硬度が増加す

Fig.8 Changes in Vickers hardness with heat treatment of Pd film.

るが、さらに熱処理温度が上昇すると、結晶格子の乱れが回復し、硬度が減少するとしている¹¹⁾。一方、マレイン酸添加浴から得られた析出皮膜の硬度が、熱処理によってあまり変化しないのは、水素のとりこみや、リンの共析が少ないことに基づくと考えられる。

熱処理温度の変化に伴う、パラジウムーリン合金皮膜の表面形態観察を行った結果を図9に示す。熱処理前のマレイン酸無添加浴から得られた析出皮膜は、多数の凝集粒子が観察された。マレイン酸添加浴から得られた皮膜は、析出粒子が微結晶化し、電析パラジウムめっき皮膜と類似した形態が観察された。また、300℃の熱処理を2時間施した後の析出形態は、マレイン酸無添加浴から得られた皮膜では結晶化に伴って粒子が微細化した。一方、マレイン酸添加浴から得られた析出皮膜は、電気めっきで得られた皮膜と同様、熱処理による結晶形態の変化はあまり見られなかった。

3.4.5 応力測定

析出皮膜の応力について測定した結果、電析パラジウム皮膜の応力は72.7kg/mm²、マレイン酸無添加

浴からの析出皮膜は5.8kg/mm²、また、マレイン酸添加浴からの皮膜では3.6kg/mm²を示した。このように、析出皮膜の応力は電析めっき皮膜よりも、無電解めっき皮膜の方がはるかに低い値を示したが、これは、電気めっき皮膜と比較して水素の吸蔵性が低いこと、および析出皮膜が非晶質であることに基づいていると考えられる。また、マレイン酸添加浴から得られた皮膜は、マレイン酸無添加浴から得られた皮膜よりもさらに低い応力を示した。

3.4.6 耐食性試験

耐食性試験は塩水噴霧試験、SO₂ガス試験および混合（SO₂+H₂S）ガス試験の3種類の方法で評価し、その結果を図10に示す。

図10より、パラジウムーリン合金皮膜が1.0μmでは、3種類いずれの耐食性試験においても、マレイン酸添加浴から得られた皮膜はマレイン酸無添加浴から得られた皮膜よりも、良好な耐食性を示した。

パラジウムーリン合金皮膜の物性について、以上の方法に基づいて評価したが、いずれの評価結果からもマレイン酸を添加した浴から析出したパラジウムーリン合金皮膜は、はんだ濡れ性、接触抵抗、摺

Fig.9 Surface morphology of Pd films from various plating baths.

動性，硬度，応力，耐食性を向上させた。

4. 結 論

次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解パラジウムーリン合金めっきについて基礎的な研究を行った結果，錯化剤としては，トリエチレンテトラミンが，また，安定剤としては， Tl_2SO_4 が有効であった。

パラジウムーリン合金めっきの析出速度並びにリンの含有量は，めっき浴中のパラジウムイオン濃度と pH により大きく変化した。

析出した無電解パラジウムーリン合金皮膜は X 線回折の結果，非晶質であり Pd (111) 面のブロード

な回折線がめっき時の皮膜から観察された。一方， $200^{\circ}C$ の熱処理を行うことにより，Pd (111) 面の結晶化が進行し，小さなピークが観察された。さらに， $300^{\circ}C$ の熱処理を行った皮膜では，パラジウムの (111) 面，(200) 面の回折線の他に， Pd_8P の回折線を確認することができた。

析出皮膜の物性をはんだ濡れ性，接触抵抗，摺動接触抵抗，硬度測定，応力測定，耐食性試験の 6 項目の実験を行った結果，マレイン酸（アルケン類の代表として）添加浴から得られた無電解パラジウムーリン合金めっき皮膜は，マレイン酸無添加浴から得られた皮膜と比較して，いずれの項目についても物

Fig.10 Microphotographs for the electroless plated Pd-P films after corrosion test.

性の向上が確認された。

以上、無電解パラジウムーリン合金めっきについて基礎的な検討を行ったが、パラジウムはその性質上、電子部品への応用が大いに期待される。

(1991.12.19-受理)

文 献

- 1) 縄舟秀美: “無電解パラジウムめっきの現状と将来”, 表面技術, **42**, 37 (1991)
- 2) S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi: “APalladium /Porous-Glass Composite Membrane for Hydrogen Separation”, Chem. Lett., 1687 (1988)
- 3) 水本省三, 縄舟秀美, 内田衛, 芳賀正記: “エチレンジアミン錯体浴からの無電解Pd-P合金めっき”, 表面技術, **40**, 477 (1989)
- 4) 水本省三, 縄舟秀美, 内田衛, 芳賀正記: “無電解Pd-Ni-P合金めっきとその皮膜特性”, 表面技術, **40**, 688 (1989)
- 5) 芳賀正記, 内田衛, 水本省三, 縄舟秀美: “無電解Pd-P合金めっき皮膜のはんだ付け性および接触抵抗”, 表面技術, **42**, 262 (1989)
- 6) H. Honma, K. Kanemitsu: “Electroless Nickel Plating on Alumina Ceramics”, Plating and Surf. Fin., **74**, 62 (1987)
- 7) H. Honma, Y. Kouchi: “Direct Electroless Copper Plating on Alumina Ceramics”, Plating and Surf. Fin., **76**, 58 (1989)
- 8) M. Matsuoka, S. Imanishi, M. Sahara, T. Hayashi: “Heavy Deposition of Electroless Gold”, Plating and Surf. Fin., **75**, 102 (1988)
- 9) Powder Diffraction File 19-888 (1979), JCPDS International Center
- 10) G. Linka, W. Ridel: “Korrosionsbeständigkeit von chemisch-rduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierungsüberzügen als Funktion des Badalters”, Galvanotechnik., **77**, 568 (1987)
- 11) D. H. Hedrich, J. Ch. Raub: “Untersuchungen zur galvanischen Palladium-abscheidung auszusatzfreien, ammoniakalischen Elektrolyten”, Surf. Technol, **8**, 347 (1979)