研究論文

金めっきにおけるヒダントイン系錯化剤の検討

大谷 豊^{*,***}, 菅原健之^{*}, 根本健司^{*}, 塩澤麻子^{*}, 山口有朋^{*}, 小柳津研一^{**}, 湯浅 真^{*,**}

^{*}東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^{**}東京理科大学 界面科学研究所 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

^{***}田中貴金属工業(株) (〒254-0076 神奈川県平塚市新町 2-73)

Investigation of Hydantoin Derivatives as Complexing Agent for Gold Plating

Yutaka OHTANI^{*,***}, Kenji SUGAWARA^{*}, Kenji NEMOTO^{*}, Asako SHIOZAWA^{*},
Aritomo YAMAGUCHI^{*}, Kenichi OYAIZU^{**} and Makoto YUASA^{*,**}

^{*}Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^{**}Institute of Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601)

^{***}Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K. (2-73, Shinmachi, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0076)

Hydantoin derivatives were investigated as the complexing agents for gold plating. 1-Methylhydantoin (MH), 5,5-dimethylhydantoin (DMH) and 1,5,5-trimethylhydantoin (TMH) were tested. HAuCl₄ was used as the gold source and phosphate salt was contained as the pH buffer. Thallium ion was added to refine the deposited grains. These complexing agents shifted the deposition potential to a less noble side, which suggested that these agents had a function of stabilizing the gold complex. The process with DMH and TMH deposits a uniform and dense film. The deposition efficiency of the bath containing DMH and TMH was approximately 40.8 mg/A·min, which is 100% of the current efficiency for the trivalent state of gold, while that for the bath with MH was even larger. From the result of measuring the limiting current using a rotating disc electrode, the number of electrons transferred for the plating in the MH bath was conspicuously smaller than that of the DMH bath. Therefore, it was suggested that a monovalent gold complex was formed in the MH bath.

Key Words: Gold Plating, Complex, Hydantoin, Non-cyanide Gold Plating

1. 緒 言

金めっきにより形成された膜は化学的安定性や電気伝導性に優れ、かつ機械的硬度が低いことからディスプレイ用ドライバICのバンプ電極形成やワイヤボンディング、はんだボールボンディングパッドの表面処理に应用されている。この工程ではパターンングフォトレジストへのダメージや人体・環境への影響を考慮したノンシアンめっき液が望まれている。現在主流とされているノンシアン浴は亜硫酸または亜硫酸-チオ硫酸の混合系である。しかし亜硫酸は空気中の酸素の巻き込みから亜硫酸が硫酸へと酸化され、浴の分解を引き起こす。またチオ硫酸の使用による硫黄の混入が原因で、硬度の上昇を招くなどの課題もある^{1),2)}。

ヒダントイン誘導体は、各種金属と安定な錯体を形成することが知られ、銀や銅、Sn-Ag合金めっきへの応用例もある³⁾⁻⁵⁾。以上のことから、本研究では各種ヒダントイン誘導体を配位子とした金錯体を合成し、これを用いためっき浴について表面状態、反応機構などの観点から評価し、最適な錯化剤を調査した。

2. 実験方法

2. 1 めっき浴組成とめっき条件

めっき浴の建浴に先立ち、めっき錯体の合成を行った。使

用した錯化剤は1-メチルヒダントイン(以下MH)、5,5-ジメチルヒダントイン(DMH)、1,5,5-トリメチルヒダントイン(TMH)を用い、参照物質として5,5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン(DMOD)を使用した。これら錯化剤の構造式を図1に示した。合成手順としては、ヒダントイン誘導体120mmolを120cm³のイオン交換水に溶解させ、30%水酸化ナトリウムを加えることによりpHを11.7~12.0に調整後、塩化金酸四水和物を20mmol溶解させ、60°Cで60分間

Fig. 1 Structures of complexing agents.

Table 1 Composition and conditions of plating bath.

Basic bath composition	
Na ₃ PO ₄	0.17 mol/dm ³
HAuCl ₄	0.04 mol/dm ³
Complexing agent	0.24 mol/dm ³
HCOOTl	4.9×10 ⁻⁵ mol/dm ³
NaH ₂ PO ₄	Amount to adjust pH depending on complexing agent
Temperature : 60°C	
pH : 8	
Current density : 0.5, 1.0, 1.5 A/dm ²	

かく拌して錯体を得た。

基本的なめっき液の組成と条件を表 1 に示した。緩衝剤としてリン酸三ナトリウムーリン酸二水素ナトリウム、結晶調整剤としてギ酸ナトリウムを添加した。

2. 2 分極測定

各種ヒダントイン系金錯体めっき浴、および錯化剤を含まないめっき浴について、分極測定を行った。測定装置はポテンシostat/ガルバノスタット/ファンクションジェネレータ(北斗電工製, HAB-151)を使用し、走査速度 1 mV/s で測定した。作用極には金電極(電極面積 0.02 cm²)、対極には白金線(電極面積約 0.3 cm²)、参照極には Ag/AgCl 電極を使用し、3 電極式電気化学的測定用セルで測定した。電解液には、めっき液 20 cm³ を使用し、恒温水槽により 60°C に保った。なお、測定前に 20 分間アルゴンガスによる脱気を行った。

2. 3 表面結晶状態と析出効率の評価

試験片には 2 × 4 cm² の銅板に光沢電解ニッケルめっき、金ストライクめっきを施したものを使用した。前処理は電解脱脂、酸活性を行った後、定電流電解により電流密度 0.5, 1.0, 1.5 A/dm² でめっきを行った。この際、マグネチックスターラーを用いて液をかく拌しながらめっきした。

めっきした膜に対して目視による外観評価、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子製, ISM-6300 F)によるめっき膜の表面形態の観察を行い、レーザー顕微鏡(キーエンス, VK-8510 製)により、表面あらさを二乗平均あらさ(RMS)から評価した。析出効率は、めっき前後の重量差を測定して算出した。

2. 4 回転ディスク電極測定

回転ディスク電極(RDE)測定を行い、この電流-電位曲線の限界拡散電流値から、反応電子数を Levich 式を用いて算出した。測定にはデュアルポテンシostat、ファンクションジェネレータを使用し、走査速度 0.5 mV/s で、回転制御装置により電極回転数を制御しながら行った。作用極にはエッジ面パイロリティックグラファイト電極(電極面積 0.28 cm²)、対極には白金線、参照極には Ag/AgCl 電極を使用した。電解液には、液温 60°C のめっき液を使用した。なお、測定前に 20 分間アルゴンガスによる脱気を行った。

2. 5 安定性試験

めっき液の安定性を確認するため、空気かく拌試験を行った。DMH 浴、TMH 浴および亜硫酸金ナトリウムめっき液(Na₃Au(SO₃)₂ 0.04 mol/L, Na₂SO₃ 0.4 mol/L,

HCOOTl 4.9×10⁻⁵ mol/L)それぞれ 500 mL を、ウォーターバスで温度を 90°C に保ち、ボールフィルターを通じて空気を 1 分あたり 1 L で 4 時間吹き込んだ。液の分解、金の沈殿生成の有無を目視により観察した。

3. 結果および考察

3. 1 分極測定

各種ヒダントイン誘導体を錯化剤として用いた浴と、錯化剤を含まない塩化金酸を金塩とした浴について分極測定を行った結果を図 2 に示した。ヒダントイン誘導体を錯化剤とすることにより、析出電位は卑にシフトし、卑な順から TMH>DMH>DMOD>MH であった。これは金イオンがヒダントイン誘導体と配位することにより安定化しているためと考えられる。

3. 2 表面結晶

各種ヒダントイン系金錯体を用いためっき浴から得られた析出物の表面形態を比較評価するため、SEM 像とレーザー顕微鏡により測定した表面あらさを図 3 に示した。MH を錯化剤とするとめっき膜の表面は、0.5 A/dm² では不均一な、1.0 A/dm² では密度の低い、1.5 A/dm² ではデンドライト状の表面形態を呈しており、良好な膜が得られなかった。一方 DMH, TMH および DMOD を錯化剤とした浴からはち密で良好な外観のめっき膜が電流密度 0.5~1.5 A/dm² の範囲で得られた。中でも DMH 浴からは最も明るい色調のレモンイエローを呈した外観であった。これら良好な条件では、一般に用いられているシアン系、亜硫酸系と同等の外観

Fig. 2 Effects of complexing agents on cathodic polarization curves.

であった。粗悪な表面を与える MH 浴では RMS 値も高くなった。

3. 3 析出効率

各種ヒダントイン誘導体を錯化剤としためっき浴において、電流密度を変化させて析出効率を算出した結果を図 4 に示した。Ⅲ価金イオンが 100 % の電流効率で還元析出した場合は 40.8mg/A・min を示す。DMH, TMH 浴においては、2.5 A/dm² 以下でその値付近で電解析出しており、カソードからの水素ガス発生などは認められなかったため、ほぼ安定して 100 % に近い電流効率で金が析出していると考えられる。DMOD では高電流密度領域で、析出効率の低下が見られた。一方、MH 浴では 1.0 A/dm² 以下において 40.8mg/A・min を大きく上回って金が析出していた。

MH は金と 1 価の錯体を形成することが知られている⁶⁾。これらのことから、MH 浴では 1 価 Au イオンの還元反応が関与しているものと考えられる。

3. 4 回転ディスク電極測定

MH 浴と DMH 浴における Au イオンの還元反応の反応電子数を得るため、両者について回転ディスク電極法により得られた電流－電位曲線から、各電極回転数における限界電流値を求めた。その結果を図 5 に示した。

拡散電流密度と電極回転数との関係は Levich の式より

$$i_L = 0.620 n F A c D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

A : 電極面積
n : 反応電子数 (－)
c : 反応物のバルク濃度 (mol/cm³)
D : 反応物の拡散係数 (cm²/s)
 ν : 溶液の動粘度 (cm²/s)
 ω : 回転速度 (rad/s)

Fig. 4 Deposition efficiency of the plating baths containing the various complexes.

Fig. 5 Levich plot from DMH and MH bath.

Current density	MH	DMH	TMH	DMOD
0.5 A/dm ²	0.25 μ m	0.12 μ m	0.23 μ m	0.17 μ m
1.0 A/dm ²	0.31 μ m	0.16 μ m	0.21 μ m	0.19 μ m
1.5 A/dm ²	6.88 μ m	0.17 μ m	0.24 μ m	0.20 μ m

5 μ m

Fig. 3 Scanning electron micrographs and RMS by laser microscope of deposited gold films from the plating baths containing various complexing agents and current density.

となる。c, ν , Dが等しい系であれば、プロットされた直線の傾きは反応電子数に比例する。DMH浴におけるプロットの傾きが3電子に相当すると仮定すると、MH浴のプロットは1.8となった。これによりMH浴ではI価のAuイオンとIII価のAuイオンが混在している系であると考えられる。

3. 5 安定性の評価

4時間の空気かく拌と加熱後、各めっき液を観察したところ、亜硫酸金めっき浴では金の粒子が液中にみられたが、DMH浴、TMH浴では観察されなかった。亜硫酸金めっき浴では、空気かく拌による酸素の影響で $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ なる反応により亜硫酸イオン濃度が減少し、液の安定性が低下する。DMH浴、TMH浴では酸素による影響が少ないため、安定性が保たれるものと考えられる。

3. 6 錯体のめっき析出への効果

ヒダントイン誘導体と金属の錯形成はプロトン解離した3位窒素が供与体原子となって生起する³⁾。5-位炭素にメチル基が結合すると、3-位窒素原子の塩基性が高くなり、より安定な錯体を形成すると考えられる。これはメチル基が最も多く置換したTMHにおいて析出電位が最も卑になることから明らかである。

4. 結 言

ヒダントイン誘導体を錯化剤とすることにより、自然分解しない安定な金めっき浴を建浴することができた。ヒダントイン誘導体の種類により、金錯体の価数は異なり、MHを使用した場合、1価の金錯体が混在することがわかった。DMH、TMHを錯化剤とすると析出電位が卑に移行し、析出膜の表面結晶も均一で密なものとなり、外観も良好であった。以上より最適な錯化剤はDMHおよびTMHであることがわかった。

(Received July 6, 2004; Accepted November 24, 2004)

文 献

- 1) T. Osaka, M. Kato, J. Sato, K. Yoshizawa, T. Homma, Y. Okinaka and O. Yoshioka; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 659 (2001)
- 2) Y. Okinaka; *Gold Bull.*, **31**, (1), 3 (1998)
- 3) G. Z. Pavlovich and R. G. Luthy; *Wat. Res.*, **22**, 327 (1988)
- 4) 朝川隆信, 鎗田聡明; 表面技術, **50**, 68 (1999)
- 5) 伊勢立彦, 湯浅 真, 関根 功, 進藤義朗; 表面技術, **49**, 1310 (1998)
- 6) N. A. Malik and P. J. Sadler; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 711 (1978)