DIBAH と BiCl_3 を含む AlCl_3 -EMIC 室温イオン液体を用いた無電解 Al めっき

四反田功^{a,*}, 佐藤 淳^a, 渡辺邦洋^a, 板垣昌幸^a, 小浦延幸^a

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

Electroless Plating of Aluminum in Room-Temperature Ionic liquid containing Diisobutyl Aluminum Hydride and Bismuth Chloride

Isao SHITANDA^{a,*}, Atsushi SATO^a, Kunihiro WATANABE^a,
Masayuki ITAGAKI^a and Nobuyuki KOURA^a

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

We investigated electroless aluminum plating using AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (AlCl_3 -EMIC) ionic liquid containing diisobutyl aluminum hydride (DIBAH) and BiCl_3 . The plating film was analyzed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The aluminum films prepared with BiCl_3 were smoother than those prepared without BiCl_3 . Furthermore, the plating bath stability was improved by addition of BiCl_3 .

Keywords : Electroless Plating, Aluminum, BiCl_3 , Diisobutyl Aluminum Hydride, Ionic Liquid

1. 緒 言

アルミニウム(以下, すべて Al と表記する)箔は, 優れた耐食性, 熱伝導性, 電気伝導性を有しているため, 半導体デバイス, メモリー材料, 電池の集電体やキャパシタなどに用いられている^{1),2)}。現在, Al 箔は真空蒸着法や圧延法によって製造されているが, 大型の装置が必要であるという欠点を有する。

無電解めっき法は, 低コストで Al 箔が製造可能な方法として注目されている。また, 無電解 Al めっき法が確立すれば, 複雑な形状の材料の上に Al を均一に製膜できる可能性がある。

Al は卑な金属であるため, Al 塩を含む水溶液を用いてめっきすることはできない。このため, イオン液体を用いた Al めっき法^{3)~6)}が開発されてきた。最近, 著者らは AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) イオン液体と, 固体還元剤である水素化リチウム(LiH)⁷⁾もしくは液体還元剤である Diisobutyl aluminum hydride (DIBAH)⁸⁾を用いた無電解 Al めっき法を開発した。ガラス板もしくは銅板上に不純物層がない Al 膜を均一にめっき可能であることを報告した^{7),8)}。また, DIBAH を用いると, LiH を用いたときよりもめっき膜の平滑性が向上することを見出した⁸⁾。一方, めっき浴の長期安定性に課題があり, 実用化のためには浴の自己分解反応の抑制が必要であることがわかってきた。

そこで本研究では, 安定剤として BiCl_3 を添加した浴から

の無電解 Al めっきについて検討した。無電解めっき浴には, 被めっき物以外での還元反応(たとえばバルク溶液中での金属の析出反応)や, 自己分解反応を抑制するために安定剤が添加されることが多い。たとえば, 無電解ニッケルめっき浴では, 触媒毒の効果を持つ鉛, ビスマスなどの重金属化合物が安定剤として添加されている^{9),10)}。従来, 鉛化合物を用いることが一般的である。しかし, 安定剤を用いると, 析出するめっき膜中には微量の安定剤が共析する。このため, 近年では環境負荷が大きい鉛化合物の使用量の削減および鉛フリー化が検討されてきている。ビスマス化合物は, 鉛化合物に替わる安定剤として有望視されている⁹⁾。そこで, 著者らはビスマス化合物の1つである BiCl_3 を安定剤として選定し, その作用について検討した。 AlCl_3 -EMIC イオン液体に還元剤として DIBAH を, 安定剤として BiCl_3 を添加した浴を調製し, 無電解 Al めっきを行った。 BiCl_3 が, めっき膜の表面形態, めっき量, めっき寿命に及ぼす影響について議論した。

2. 実験方法

実験はすべて乾燥窒素ガスを充填させたグローブボックス内で行った。

2. 1 めっき浴の調製

EMIC は, 以下の手順で合成したものを用いた。 230 cm^3 の 1-methylimidazole (東ソー製, 純度 98.7%) と 270 cm^3 の Chloroethane (大東興業製, 純度 99.5%) を 250 cm^3 の Cyclohexane (和光純薬工業製, 特級) と混合し, 90°C で 13 時間攪拌した。その後, エバポレーターで Cyclohexane を分離し, 常温で固化させることで EMIC を得た。

*E-mail:shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

AlCl_3 -EMIC イオン液体は、合成した EMIC と無水 AlCl_3 (関東化学製, 純度 99.9%) を 60°C で混合攪拌することにより調製した。本研究では、既報⁸⁾においてめっき初期の析出速度が最も早く、さらにめっきを 6 時間施したときに Al の析出量が最も多かった 66.7 mol% AlCl_3 -33.7 mol% EMIC イオン液体 (モル濃度換算: 5.36 mol dm^{-3} AlCl_3 - 2.68 mol dm^{-3} EMIC) を用いた。調製したイオン液体に、Al 線 (ニラコ製, 99.99% $\phi: 1 \text{ mm}$) を室温で 1 週間以上浸漬させることで、イオン液体中に含まれる微量の水分を取りのぞいた⁸⁾。

さらに、精製した AlCl_3 -EMIC イオン液体に、DIBAH を溶解させたトルエン溶液を容量比で 80:20 となるように添加した。なお、めっき浴中の DIBAH およびトルエンの濃度はそれぞれ 0.2 mol dm^{-3} 、 1.9 mol dm^{-3} となるように調製した。以下、特記しない限り、上記の溶液に任意の濃度の BiCl_3 を添加したものをめっき浴として用いた。

2. 2 めっき試料の作製

基板には、スライドガラス (松浪硝子工業社製, S1226) を用いた。ガラス表面は、SiC 耐水研磨紙 (320 番) を用いて研磨した後、メタノールとアセトンを用いて脱脂した。次に、酸性 SnCl_2 溶液 ($0.127 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 0.74, 25°C) に 5 分間浸漬させてセンシタイジングを行い、続いて酸性 PdCl_2 溶液 ($1.70 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 0.74, 25°C) に 5 分間浸漬させてアクティベーションを行った。 SnCl_2 および PdCl_2 溶液の pH 調整には塩酸を用いた。基板はアクティベーションを行った後、冷風乾燥させた。上記 2.1 で調製しためっき浴に、前処理を施した基板を浸漬させて、めっきを行った。めっき浴はマグネティックスターラーを用いて穏やかに攪拌した。めっき浴の温度はサーモスタットを用いて 55°C に保持した。

めっき膜の表面および断面は、走査型電子顕微鏡 (SEM, TOPCON 社製, SM-200) を用いて観察した。めっき膜の結晶構造解析には、X 線回折装置 (XRD, フィリップス社製, X' Pert Pro, $\text{CuK}\alpha$) を用いた。めっき膜中のビスマスイオンの検出には、ICP 発光分光分析装置 (島津製作所社製, ICPS-7500) を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 めっき膜の表面および断面観察

めっき時間を 1, 2, 4 および 6 時間としたときの、めっき表面の SEM 観察像を図 1 (a) - (d) に示す。めっき浴中の BiCl_3 濃度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。図よりガラス基板表面が、アルミニウムで均一に覆われていることが観察された。また、図 1 (e) に BiCl_3 無添加浴を用いて作製しためっき膜の表面 SEM 像を示す。

BiCl_3 無添加浴に比べて、 BiCl_3 を添加した浴を用いた場合には結晶粒径が小さくなることがわかった。図 2 (a) に、めっき時間を 6 時間としたときの、めっき膜の断面 SEM 像を示す。また、図 2 (b) に BiCl_3 無添加浴を用いて作製しためっき膜の断面 SEM 像を示す。図 1 および図 2 より、 BiCl_3 を添加することでめっき膜表面の平滑性が向上することがわかった。これはビスマスイオンが、平滑剤としての作用を示すためであると考えられる。なお、ビスマスイオン濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のときにおいても、同様の結果が得られた。

一般に、金属微粒子には、ビスマスや鉛などの重金属イオンが吸着しやすいことが知られている。 BiCl_3 添加浴を用いた場合、浴中のビスマスイオンがめっき基板上に析出した Al 結晶粒子上に吸着し、結晶成長反応を抑制することで、

Fig. 1 SEM images of the surface of aluminum plating film. The composition of plating bath: the mixture of 66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC ionic liquid and toluene (volume ratio: 80:20) containing 0.2 mol dm^{-3} DIBAH and (a)-(d) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, (e) no BiCl_3 . Plating time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d), (e) 6 h. Substrate: glass plate. Plating bath temperature: 55°C .

結晶が微細化し平滑性が向上したと推察される。

図1(c)のめっき膜に対するXRD測定の結果を図3に示す。Al(JCPDS card:4-787)に帰属される回折ピークが検出された。XRD測定ではビスマスに帰属される回折ピークは検出されなかった。

次にめっき時間を6時間としたときの、めっき膜中のビスマス含有量をICPによって評価した。めっき浴中のビスマスイオン濃度は 1×10^{-4} もしくは $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。めっき膜中のビスマス濃度はそれぞれ約 $3.9 \times 10^{-2} \text{ wt} \%$, $4.3 \times 10^{-2} \text{ wt} \%$ となった。これより、微量のビスマスがめっき膜中に取り込まれることがわかった。

3. 2 めっき浴の安定性

めっき時間を1, 2, 3, 4, 6時間として作製したサンプルを用いて、ビスマス濃度とめっき量の関係について検討した。図4に、ビスマスイオン濃度を0, 1×10^{-4} もしくは $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ としたときの、めっき時間とめっき量との関係をプロットしたものを示す。めっき時間が1時間の場合、ビスマスイオン濃度に関係なくめっき量は約 0.2 mg cm^{-2} となった。しかし、めっき時間が増加するにつれて、ビスマスイオン濃度が高くなるほどめっき量は多くなった。また、

Fig. 2 Cross-sectional view of the aluminum plating films. The composition of plating bath: the mixture of 66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC ionic liquid and toluene (volume ratio: 80:20) containing 0.2 mol dm^{-3} DIBAH and (a) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, (b) no BiCl_3 . Substrate: glass plate. Plating bath temperature: 55°C . Plating time: 6 h.

BiCl_3 無添加の浴を用いて作製しためっきは、めっき時間が3時間を超えるとめっき量が増加しなかった。一方、 BiCl_3 添加浴では、めっき時間の増加とともにめっき量は増え続けた。上記の結果より、 BiCl_3 が安定剤として作用することが示された。 BiCl_3 の安定剤としての作用機構について以下で考察する。

本実験で用いた無電解 Al めっき浴の浴寿命低下は以下のプロセスが関係していると考えられる^{9), 10)}。

- (1) 被めっき物(ガラス基板)以外での還元反応によって、バルク溶液中やめっき容器壁面での Al 微粒子の生成反応が起こる。
- (2) 生成した Al 微粒子上で DIBAH の反応が進行することで、めっき液の自己分解反応が起こり、浴中の DIBAH 濃度が低下する。

BaCl_3 の添加によってめっき量が増加したのは、ビスマスイオンが Al 微粒子上に吸着することで、Al 微粒子上での DIBAH の酸化反応が阻害されて、浴中の DIBAH 濃度の低

Fig. 3 XRD measurement result for electroless plating of aluminum. The composition of plating bath: the mixture of 66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC ionic liquid and toluene (volume ratio: 80:20) containing 0.2 mol dm^{-3} DIBAH and $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ BiCl_3 . Substrate: glass plate, temperature: 55°C , plating time: 4 h.

Fig. 4 Dependence of plating time on the amount of the deposit of aluminum plating. The composition of plating bath: the mixture of 66.7 mol% AlCl_3 -33.3 mol% EMIC ionic liquid and toluene (volume ratio: 80:20) containing 0.2 mol dm^{-3} DIBAH and (■) 1.0×10^{-4} , (▲) 1.0×10^{-5} , (●) no BiCl_3 . Substrate: glass plate, temperature: 55°C .

下が抑制されたためであると推察される。ビスマスイオンの安定剤としての効果が、平滑剤効果よりも大きいため、ビスマスイオン濃度の増加にともない、めっき量が増加したと考えられる。ただし、めっき浴寿命は未だ十分ではなく、実用化に向けては今後さらなる検討が必要である。

4. 結 言

DIBAH を還元剤とする AlCl_3 -EMIC 室温イオン液体を用いた無電解 Al めっきにおける BiCl_3 の作用について検討した。 BiCl_3 を添加することで、Al めっき膜の結晶粒径が小さくなることがわかった。また、めっき浴の安定性が向上した。本報で検討しためっき浴をさらに改良することで、無電解 Al めっきの実用化が可能になると期待される。

(Received May 20, 2009 ; Accepted August 25, 2009)

文 献

1) W.E. Frank ; *Microelectron. Eng.*, **33**, 85 (1997).

- 2) M. Ronay ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 494 (2001).
- 3) R.T. Carlin, W. Crawford and M. Bersch ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2720 (1992).
- 4) S. Takahashi, K. Akimoto and I. Saeki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40**, 548 (1989).
- 5) P. K. Lai and M. Skyllas-Kazacos ; *Electrochim. Acta*, **32**, 1443 (1987).
- 6) P. K. Lai and M. Skyllas-Kazacos ; *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 431 (1998).
- 7) N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui and C.K. Loong ; *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D155 (2008).
- 8) I. Shitanda, A. Sato, M. Itagaki, K. Watanabe and N. Koura ; *Electrochim. Acta*, **54**, 5889 (2009).
- 9) K. Hashizume, K. Naito, H. Oka and H. Okumura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 87 (2007).
- 10) H. Watanabe and H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 946 (1995).