パラジウムめっきの用途と技術動向

松岡 貴文^a, 水橋 正英^a

^a 松田産業(株) 貴金属材料事業部 (〒358-0033 埼玉県入間市狭山台 3-5-3)

Applications and Technology Trend of Palladium Electroplating

Takafumi MATSUOKA^a and Shoei MIZUHASHI^a

^a Precious Metal Material Division MATSUDA SANGYO CO., LTD. (3-5-3, Sayamadai, Iruma-shi, Saitama 358-0033)

Keywords : Palladium, Electroplating, Electronic Component, Lead Frame, Electroforming

1. はじめに

パラジウムは原子番号 46, 原子量 106.42, 白金族元素に含まれる貴金属である。白金に伴って産出されるために、パラジウムの相場価格は白金の需給バランスに大きな影響を受ける。ガソリン車を中心とした自動車排気ガス触媒として利用され、総需要の約 8 割を占めている。そのほか電子・化学工業、歯科用合金などの用途がある。自体積の 900 倍以上の水素を吸蔵するため、水素吸蔵材料としても注目されている。2017 年において世界供給は約 290 ton で、日本国内の需要は約 70 ton と見積もられている。主として南アフリカ、ロシアから産出されるが、リサイクルによって需要の一部がまかなわれている。

パラジウムめっきについては、1885 年に Pilet らが安息香酸を含む「白色パラジウムめっき」の特許を報告した。それ以降のパラジウムめっき技術の歩みについては、すでに本誌で詳しく解説されている¹⁾。本稿では、パラジウムめっきの最近の用途展開と技術動向を紹介したい。

2. 薄膜パラジウムおよび合金めっきの用途と技術動向

はじめに、数 μm 以下の膜厚で使用される薄膜パラジウムおよび合金めっきの用途と技術動向を紹介したい。薄膜パラジウムめっきの主用途として、IC リードフレームパッケージ向けの Palladium Pre Plated Frame (Pd-PPF) 工程が挙げられる。かつてリードフレームへのめっきは中央のワイヤーボンディング部には銀めっき、周辺のはんだ接合部にははんだめっきが施されていたが、環境保護の観点から脱鉛プロセスの機運が盛りあがった。1990 年代に、はんだめっき工程が不要となる全面 Ni/Pd/Au めっきの Pd-PPF 工程が確立され普及し、現在まで広く用いられている。Ni/Au 処理に比べて Ni/Pd/Au 処理のほうが、鉛フリーはんだとの接合で高信頼性を維持できることも明らかとなった。最近ではリードフレームのみならず、Ni/Au めっきプロセスが主流の LED 関連部品やセラミックデバイスなどにも Ni/Au の中間層としてパラジウムを導入し、耐熱性の向上や金の薄膜化を検討する

メーカーが増えている。

Pd-PPF 工程に適用するために要求される皮膜物性として、はんだ濡れ性およびワイヤーボンディング特性がある。はんだ濡れ性評価には、濡れ広がり試験法、グロビュール法、一端浸漬法、メニスコグラフ試験法など様々な評価手法が存在するが、リードフレームの評価においてはメニスコグラフ試験法が主として用いられる²⁾。メニスコグラフ試験法は、溶融はんだに試験片を浸漬したときにはんだが濡れ上がるまでの時間(ゼロクロスタイム, ZCT)を計測し、試験片とはんだの接合性を評価する手法である。一般的には ZCT が 1 s 以下であれば、その皮膜は良好なはんだ濡れ性を有すると判定される。ワイヤーボンディング評価は、めっきを施した試験片にワイヤーを超音波接合した後、ワイヤーを引っ張ったときの接合強度を測定する。接合の強弱により破断モードが変化し、十分な接合強度が得られていない場合は、めっき皮膜とワイヤーの界面から破断する。Pd-PPF 工程の評価では、はんだ濡れ性が良好なときには、ワイヤーボンディング特性も良好な場合が多い。はんだ濡れ性、ワイヤーボンディング特性のいずれもめっき皮膜最表層に存在する酸化物の影響を大きく受ける。Pd-PPF 工程において、熱拡散により最表層に拡散した下地金属の銅やニッケルは、容易に酸化物を形成するため、はんだ濡れ性やワイヤーボンディング特性を悪化させる。その点、パラジウムおよび金は貴金属であり、熱による酸化の影響を受けにくく、なおかつ下地金属の表面拡散を抑制するバリア層の役割を果たす。Pd-PPF 工程では、中間バリア層としてのパラジウムめっきの特性を余すことなく活用することで、はんだ濡れ性とワイヤーボンディング特性を両立する。はんだ接続部とワイヤー接続部を同じ表面処理でカバーできるため、リードフレーム全面を一括で処理できることを最大の特徴として発展してきた。

Pd-PPF 工程のめっき膜厚は 2000 年代前半までは Ni 1 μm /Pd 20 nm/Au 10 nm が主流であったが、コストダウンのためにさらなる薄膜化が求められている。とりわけパラジウムめっきへの薄膜化要求は強く、めっき液も種々の改良が進められている。めっき液改良のアプローチは大きく分けて 2 種

類あり、1つは有機系添加剤を加えることによりパラジウムの析出過電圧を制御し、結晶状態を最適化する手法で、もう一方はめっき液に微量の金属などを加えて皮膜に共析させることで結晶の改質や微量金属由来の耐酸化性を付与する手法である。

前者について、パラジウムの析出過電圧を卑な方向にシフトさせることで、結晶が微細化することは広く知られており、かつ結晶粒が小さいほどはんだ濡れ性が向上することを青木らが報告している³⁾。パラジウムの析出過電圧を卑な方向にシフトさせるためには、安定なパラジウム錯体を形成する配位子を選定する必要がある、キレート効果を有するエチレンジアミンなどの多座配位子や強固な配位結合を形成する硫黄系の配位子が候補となる。さらに、カソード表面に吸着する添加剤も析出電位を卑な方向にシフトさせることが知られている。一般に、芳香族などの π 電子系を有する物質やカチオン系添加剤などは電極表面に吸着しやすく析出電位を卑な方向にシフトさせる^{4),5)}。

後者について、渡邊らがパラジウムめっき液に微量金属としてゲルマニウムを添加することで、粒界からの下地金属拡散を抑制しためっき液を報告した⁶⁾。ゲルマニウムは酸化物の Gibbs 自由エネルギーが低く、かつ多酸化物を形成するために皮膜中で銅やニッケルよりも優先的に酸化する役割を果たすと考えられる。

有機系添加剤によりパラジウムめっき皮膜を改質した一例を紹介したい。Ni 1 μm /Pd 5 nm/Au 5 nm の皮膜構成で、400 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 30 s 加熱処理後に ZCT 1 s 未満を満足する皮膜断面の反射電子像を図 1 に示す(結晶の様子を確認しやすいように各層は厚い状態で観察)。ニッケルと金は結晶粒がはっきりと確認されるのに対し、パラジウムは結晶粒界がほとんど存在せず、アモルファスに近い非常に緻密な皮膜が形成されていることがわかる。

Pd-PPF 分野では、パラジウム以外にもニッケルや金の薄膜化の検討も進み、Ni/Pd/Au 全層を最適化する技術トレンドとなっている。ニッケルの薄膜化はリードタイムの削減に寄与し生産効率を向上させ、金の薄膜化は材料費の削減によりコスト低減に直結する。ニッケル薄膜化を検討した結果、Ni 50 nm/Pd 4 nm/Au 5 nm の皮膜構成で 400 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 30 s 加熱後においても良好なはんだ濡れ性を維持した例もある。ニッケ

図 1 はんだ濡れ性にすぐれる Ni/Pd/Au 皮膜断面の SEM 反射電子像

ルの薄膜化に伴い、加熱後の銅拡散の影響も無視できなくなるが、図 2 に示す X 線光電子分光(XPS)測定結果からも、最表面に銅およびニッケルはほとんど存在しておらず、下地金属の拡散を抑制していることがわかる。

パラジウムめっき液は、薄膜化以外にも現場に密着した改良が進められており、プロセスウインドウが広く、管理が容易なめっき液が開発され普及が進んでいる。従来のパラジウムめっきは、アンモニアアルカリタイプのめっき液が広く使用されており、アンモニア臭気による作業環境の悪化が問題となっていた。アンモニアアルカリタイプのめっき液では、金属塩として主にテトラアンミンパラジウム(II)ジクロライド($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$)が用いられ、過剰のアンモニアで pH 7.5 以上として錯体を安定化させることが、安定操作のために必要不可欠であった。しかし、最近では有機系添加剤を添加することで中性や弱酸性でも使用できるパラジウムめっき液も開発、市販されており、pH を中性以下にすることにより、アンモニアの揮散が抑えられ作業環境は大幅に改善されている。また、アンモニアをまったく含まないパラジウムめっき液も報告されはじめており、今後の展開が期待される。

パラジウムめっき液の不純物耐性を向上させる試みも行われている。一般に、パラジウムめっき液は、金めっき液に比べると不純物の混入に弱いことが知られ、液管理には細心の注意を払う必要がある。たとえば、銅が不純物として数 mg dm^{-3} 混入しただけで、はんだ濡れ性に悪影響を及ぼし、皮膜の外観不良が生じることもある。とくにシアン化合物の混入にも敏感であり、1 ~ 数 mg dm^{-3} 程度混入しただけでも皮膜性能が著しく低下することがある。シアン化物イオンとパラジウム(II)の錯生成定数は $\log \beta_4 = 51.6$ ⁷⁾ で非常に安定な錯体を形成し、金属の析出に影響を与えることで不良を引き起こすと考えられる。試算の一例として、パラジウム濃度 3 g dm^{-3} のめっき液に、シアン化物イオンが 10 mg dm^{-3} 混入した場合、ほとんどのシアン化物イオンは $[\text{Pd}(\text{CN})(\text{NH}_3)_3]^+$ としてパラジウムと錯形成して溶液中に存在する。このような錯体や遊離のシアン化物イオンが品物であるパラジウム表面(カソード)に吸着し、正常な電析を阻害していると考えられる。

図 2 Ni/Pd/Au めっき処理した銅フレームの加熱処理後の XPS 測定 (Ni 50 nm/Pd 4 nm/Au 5 nm, 400 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 30 s 加熱)

不純物混入への対策として、弱電解処理が行われてきたが、溶液中のパラジウムも消耗するために、濃度分析や補給が必要でめっき液の復旧に時間がかかっていた。そのような状況を改善すべく、樹脂による選択的な不純物金属除去やシアン耐性を高めためっき液⁸⁾が報告されている。図3にシアン耐性を有するパラジウムめっき液のハルセル外観を示す(シアン化物イオン 10 mg dm^{-3} 混入時について従来品と比較)。シアン耐性のない従来品は皮膜全体に外観不良が生じているのに対し、シアン耐性を有するめっき液は新液同様に皮膜全体が半光沢を呈している。電子吸引性部位を有する有機系添加剤が、パラジウム(II)とシアン化物イオンとの錯形成を阻害し、シアン耐性が発現するものと考えられる。

純パラジウムまたはそれに準ずるパラジウムめっきの適用例としてPd-PPF工程に用いられるパラジウムめっきの技術動向を紹介した。ひきつづいて、パラジウム合金めっきの例をいくつか紹介したい。パラジウム-ニッケル合金めっきは、純パラジウムめっきに比べると硬度がHv 450程度と高く、接点など硬質膜が要求される分野で使用される。皮膜中のニッケル比率が20 wt%程度の実用例が多く、この割合においては結晶が微細化し光沢性、展延性に優れた皮膜となる。耐食性が向上し水素脆性も起こりにくくなる。また、パラジウムめっき皮膜において、表面に吸着した有機物がポリマー化するブラウンパウダー現象により接触抵抗値が上昇することが広く知られているが、パラジウム-ニッケル合金めっきではこの現象が抑制されるといわれている。耐摩耗特性を向上させるため、フラッシュ金めっきで最終表面処理して用いられることが多い。パラジウムに限らず、電析によって合金皮膜を得るときには、陰極電流密度、液温、pHなどによって電析皮膜の合金比率が一定であることが重要である。近年、実用化されている中性のパラジウム-ニッケル合金めっき液のパラジウム析出比率を図4に示す。幅広い電流密度範囲で安定したパラジウム析出比率を維持し、シアン化合物が混入しても析出比率が変動しにくく皮膜性能を維持する設計となっている。この例では、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)を金属源として用いているが、アンモニアはパラジウム(II)のみならずニッケル(II)とも錯形成する。また、配位子であるアンモニア自身も水素イオンと酸解離するために、めっき液中の錯形成は複雑な平衡となる。パラジウム(II)はアンモニアと錯形成しやすいので($\log \beta_4 = 29.05$)⁷⁾、ほとんどすべてのイオンはアンミン錯体を形成しているが、ニッケル(II)はアンモニアとの錯形成定数がパラジウムほど大きく

ないこともあり(たとえば $\log \beta_4 = 7.47$)⁹⁾、pHに依存して複数種のアンミン錯体が共存する。めっき液にシアン混入耐性を付与するだけでなく、このような複雑な錯形成状態でも、合金電析比率を安定化させるために、補助錯形成剤の選定など設計段階から工夫を加えている。

パラジウム-コバルト合金めっきは、主として半導体検査機器のコンタクトプローブなどの微小部品の表面処理に適用される。従来、液寿命が短く、めっき液の管理も難しいとされてきたが、最近では改良が進み改善されつつある。純パラジウム、パラジウム-ニッケル同様に、中性でシアン混入耐性を有する合金めっき液が実用化されている。皮膜に求められる主たる機能は、低接触抵抗、高硬度などである。コバルトの共析比率を適切に管理することで、硬質金めっき処理よりも低接触抵抗の皮膜を得ることができる。パラジウム-ニッケル合金膜に比べて、より低いコバルト共析率でも高硬度となる特徴がある。また、プローブピンに用いた場合、硬質金めっき処理に比べて、使用にともなう接触抵抗の変化が少ないという特徴もある。パラジウム-ニッケル合金めっきの場合、下地がニッケルめっきであると蛍光X線膜厚計による膜厚管理が難しくなるという課題があるが、パラジウム-コバルト合金めっきでは、この課題を回避することができる。ただし、ニッケルにせよコバルトにせよ、アレルギー問題や使用規制などのリスクには十分注意する必要がある。

図4 パラジウム-ニッケル合金めっき液におけるパラジウム析出比率の電流密度依存性(pH 7, 40℃, シアン混入有無による比較)

(a) シアン耐性なし

(b) シアン耐性あり

図3 中性パラジウムめっき液のハルセル試験外観(1 A × 150 s, シアン化物イオン濃度 10 mg dm^{-3} 混入時); (a) 当社従来品(シアン耐性なし), (b) シアン耐性を有する当社パラジウムめっき液

パラジウムめっき全般にわたり、素地金属によっては多孔性、密着不良や耐食性低下の原因となる¹⁰⁾。高密着性が必要な場合には、適切なストライクめっき処理が必要となる。

3. 厚付けパラジウム合金めっきの用途と技術動向

前節の事例とは対照的に数 μm 以上の膜厚域で使用されるパラジウム合金めっきもあり、それを厚付けパラジウム合金めっきとして紹介したい。昨今、ニッケル電鍍製品にさらなる耐食性を付与することを目的としてパラジウム-ニッケル合金めっきによる電鍍のニーズが高まっている。これまで電鍍といえば、スルファミン酸ニッケルめっき液による厚付けめっきが広く普及し、光ディスクの原版やマイクロマシンの部品などに用いられてきた¹¹⁾。しかしながら、用途が拡大する中で酸性環境での耐食性などニッケルでは満たすことのできない皮膜物性が要求されることが増えてきた。そのような状況でより耐食性が高いパラジウム-ニッケルが注目された。パラジウムはニッケルよりも貴な金属であるため酸などの薬品による腐食に強く、かつニッケルと全率固溶体を形成するため、ニッケルとの合金電析の相性が良い。実際に、パラジウム-ニッケル合金皮膜を 70°C に加温した塩酸と硫酸の混酸溶液に 9h 浸漬した試験では、皮膜の重量変化がほとんど観測されず、耐食性の高さが確認されている。この耐食性試験に用いた皮膜の断面観察画像を図 5 に示す。皮膜欠陥もなく、非常に緻密な皮膜が形成されている。また、金属濃度比、pH や液温などの各種めっき条件を変更することにより、合金比率をある程度変更することが可能なため、耐食性や応力など要求物性に応じた皮膜作製が可能である。

しかしながら、厚付け電析では、内部応力の上昇に伴うクラックや密着不良など薄膜時にはない問題が生じる。内部応力上昇の要因として、パラジウム由来の水素吸蔵や電解に伴う副生成物発生の影響が考えられる。冒頭述べたように、パラジウムは自体積の 900 倍以上の水素を吸蔵するため、皮膜中へ容易に水素が取り込まれる¹²⁾。吸蔵した水素は脱離するときに、格子の収縮を引き起こすことが知られており、クラック発生の原因となる¹³⁾。水素吸蔵による応力上昇を抑制するべく、金属の析出効率を高め水素発生を極力抑制する試みが行われている。金属の析出効率を向上させる手法としては、金属の高濃度化や液温上昇などめっき条件の変更によ

るものがある。別の水素発生抑制アプローチとして、サッカリンなどの一次光沢剤を使用し、皮膜中に意図的に硫黄を共析させる手法がある。この皮膜中に共析した硫黄は、水素発生を負触媒として作用し、水素発生を疎外する効果がある。また、共析した硫黄は表面拡散を伴う結晶成長を阻害する効果もあり、高過電圧による速い核発生速度と相まって皮膜が非晶質化すると報告もある¹⁴⁾。非晶質化により格子歪み由来の応力が緩和され、低応力皮膜の形成が可能になると考えられる。

さらに金属の拡散律速状態から引き起こされる水素発生を緩和する手法として、パルスめっきによる応力緩和も報告されている¹⁵⁾。パルスめっきを用いることにより、OFF タイム中に電極近傍の金属イオンが補充され常に一定以上の金属イオンが供給される状態が維持される。結果として、拡散律速状態から電荷移動律速状態に移行し水素発生が抑制される。ただし、パルスめっきは、Duty 比(on-time と off-time の比)や波形を適切に設定しなければ応力が上昇することもあるため注意が必要である。

めっきや電鍍の品質維持のために隔膜を用いた電解手法^{16)~18)}が検討される点は、パラジウムも例外ではない。めっき液は電解が進むにつれ補給薬品由来のイオン成分の蓄積や電極近傍における副反応で生じる生成物の存在により応力が上昇することがある。アノードで発生する副生成物については隔膜を設置することにより影響を除外することが可能である。隔膜の設置に際して、応力上昇の原因となる物質の電荷に応じた陽イオン隔膜や陰イオン隔膜などの電荷選択性を有するイオン交換隔膜を適切に選択することにより、アノード近傍で発生する応力上昇物質の系外への流出を抑制し、応力上昇を抑制することができる。図 6 に示すパラジウム-ニッケル合金めっき液の隔膜有無での長時間電解時における応力比較では、応力上昇に顕著な差が生じており、隔膜が応力低減に効果的な手法であることが明らかである。

隔膜の運用に関する注意点として、隔膜の種類によっては pH 変動や酸化性物質および還元性物質による隔膜強度の劣

図 5 耐食性試験後のパラジウム-ニッケル合金皮膜の断面反射電子像

図 6 厚付けパラジウム-ニッケル合金めっき液の長時間ランニング試験時の内部応力(隔膜有無の比較)

化が生じることがあるため、使用環境に合わせた隔膜の選定と隔膜強度の定期的な確認が必要となる。隔膜の汚染を嫌う場合には、極性隔膜と中性隔膜を重ねて使用する方法などが提案されている¹⁹⁾。

4. 今後の展望

最近のパラジウムめっきの用途と技術動向を概説した。1980年代の金価格高騰を背景に、金めっきの薄膜化と代替金属の検討の中で、パラジウムめっきは発展、普及してきた。昨今、パラジウム価格が高騰していることもあり、薄膜化の要求はより強まると考えられる。パラジウムに限らず、貴金属を産業用途で使用する場合には、必ず代替技術の検討がなされるものであるが、本稿で紹介したように、パラジウムめっき膜は熱拡散防止の中間層として優れた特性を有し、その耐食性を実用に活かす用途も存在することから、当面、社会に必要な不可欠な存在であると考えられる。

新しいパラジウム錯体の検討などより広い視点で開発と改良を重ね、社会ニーズにより適合した製品を今後も提供していきたいと考えている。また、貴金属を使用するパラジウムめっきは、めっき液や廃材からパラジウムをリサイクルすることも必要不可欠である。本稿が、パラジウムめっきをお使いの読者だけでなく、今後、導入を検討される読者の参考になれば幸いである。

(Received July 2, 2019)

文 献

- 1) 安村勝志; 表面技術, **55**, 640 (2014).
- 2) 三瓶英之; 表面技術, **58**, 219 (2007).
- 3) 青木公二, 鷹野 修; 金属表面技術, **32**, 643 (1981).
- 4) 横井昌幸, 小西三郎; 実務表面技術, **29**, 258 (1982).
- 5) M. Jurkiewicz-Herbich, R. Słojkowska, M. Skompska; *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 191 (1995).
- 6) 渡邊新吾, 大西潤治, 和知 弘, 曾根孝之; エレクトロニクス実装学会誌, **10**, 484 (2007).
- 7) 日本分析化学会編; 改訂五版 分析化学便覧, (丸善, 2001).
- 8) 久保孝文, 松岡貴文, 鈴木岳彦; 特開2016-130338 (2016).
- 9) 市野良一, 興戸正純; *Journal of MMIJ*, **125**, 399 (2009).
- 10) 稲垣春雄; 金属表面技術, **15**, 62 (1964).
- 11) 川崎 実; 表面技術, **52**, 726 (2001).
- 12) 津留 豊, 内山博喜, 矢野正明; 表面技術, **63**, 646 (2012).
- 13) 丁 泳鑑, 末廣秀樹, 酒井 譲; *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **49**, 1242 (2000).
- 14) 春山四郎; 表面技術者のための電気化学 第2版, p. 164 (丸善, 2005).
- 15) 津留 豊; 表面技術, **51**, 360 (2000).
- 16) 田中爽三郎, 袖山経夫, 木名瀬隆; 特開昭50-142435 (1975).
- 17) 松原茂雄, 小見 崇; 表面技術, **42**, 253 (1991).
- 18) 吉武 優, 高橋宏美, 吉田直樹; 特開平10-130878 (1998).
- 19) 小淵康利, 出本 昇, 野仲 徹; 特開昭60-078603 (1985).