ホウ水素化ナトリウムを用いる無電解インジウムめっきの研究

西川 治良*, 南 晋一*

Studies on Electroless Indium Plating with NaBH_4 as A Reducing Agent

Haruyoshi NISHIKAWA*, Shinichi MINAMI*

Electroless indium plating with NaBH_4 as a reducing agent has been studied by measuring deposition rates, infrared spectra, thermal analysis curves and cathodic polarization curves. It was found that a metallic grey deposit can be obtained with EDTA as a complexing agent in the pH range of 9.5–10.0. The addition of tri-ethanolamine to the EDTA plating bath was effective in increasing the deposition rate. IR, TG, DTG and DTA data suggested that EDTA complexes indium ions strongly in the bath solution and TEA participates in the stabilization of the complex. The cathodic polarization curves of Pt electrode showed hydrogen evolution peak. The peak height decreases with increasing pH, $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]/[\text{EDTA}]$ ratio and $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration, corresponding to decreases in the deposition rate observed for the electroless plating. The deposited film grew up to $0.1\mu\text{m}$ thickness during one processing and X-ray diffraction indicated the presence of Cu_3In .

1. 緒 言

インジウムめっきは装飾用および軸受用皮膜として利用されてきたが、最近では電気、電子工業分野における利用が著しく増加している¹⁾。電気めっき浴として数種類の商業浴が確立されているが²⁾、無電解めっき法によるめっき浴の報告はない。 $\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3\text{e}$ の標準電極電位は $-0.342\text{V}(\text{vs. NHE})$ であり³⁾、pHが3.4以上になると水酸化物として沈殿を生成する。一般に無電解めっきに使用される還元剤の駆動力は酸性では小さく、pHが高くなるにつれて大きくなることが知られている。インジウムについては、酸性溶液からの無電解めっきは還元剤の駆動力が十分でないため困難である。一方、インジウムは種々の有機リガンドと錯体を形成し、アルカリ性でも安定な錯イオンとして存在することが知られている⁴⁾。著者らはインジウムの無電解めっき皮膜を得るため、種々検討を行なった結果、錯化剤として $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 塩、還元剤としてホウ水素化ナトリウムを用いた場合、薄いがメタリックな皮膜が得られることを見いだした。本研究では $\text{In-EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 浴について重量法、赤外吸収スペクトル、熱分析および電位走査法により基本的なめっき析出条件や反応について検討を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 無電解インジウムめっき浴の調製

インジウム塩としては特級硫酸インジウム9水塩をそのまま使用した。錯化剤として $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 塩を加え、 90°C 1時間加熱熟成を行なった。pHの調製には NaOH と H_2SO_4 を用いた。

2-2 めっき速度

約 30cm^2 の表面積をもつ厚さ 0.2mm の銅板を脱脂ならびに塩化パラジウムで活性化処理を施した後、めっき液に30分間浸せきし、めっき前後の重量変化の測定から析出速度を求めた。

2-3 赤外吸収スペクトルおよび熱分析

めっき液中のインジウムイオンの化学種を推定するために、めっき液に過剰の NaOH を加え、ナトリウム塩として析出させたのち、遠心分離法により分離し、十分洗浄したのち、 KBr 錠剤法にて赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には島津IR-430型を使用した。上述と同様に調製した試料約 40mg を採取し、長-TRDA₃-L型熱天秤にて、TG, DTGおよびDTA曲線の測定を行なった。

2-4 分極曲線

ポテンシオスタット(日亜計器, NP-1A)および電位自動加減装置(日亜計器 K-3T)を用い、電位走査法によって局部カソード分極曲線の測定を行なった。走査速度は $0.25\text{V}/\text{min}$ である。試料極としては表面積 0.2cm^2

* 大阪工業大学 (〒535 大阪市旭区大宮5-16-1)
Osaka Institute of Technology (16-1, Omiya-
5chome, Asahi-ku, Osaka 535)

の白金線およびこれにインジウムめっきしたものを用い¹⁾、対極にはカソードの約30倍の面積の白金板を使用した。参照電極には飽和カロメル電極を用い、窒素ガスにより溶存酸素を除去したのち、30°Cで測定を行なった。

2-5 めっき皮膜の同定

めっき皮膜の組成や構造については理学電気製X線回折装置2035型およびガイガーフレックス3134型ケイ光X線装置を使用して決定した。

3. 結果および考察

3-1 めっき速度

種々の還元剤および錯化剤について、めっきの可否を検討した結果、ホウ水素化ナトリウムを還元剤とする無電解インジウムめっきにおいて、EDTA・2Na塩が錯化剤として有効であることがわかった。無電解In-EDTA・2Naめっき浴における最適条件を求めるためにEDTA・2Na、トリエタノールアミン (TEA) およびホウ水素化ナトリウムなどの濃度によるめっき速度の変化について検討を行なった。

図1にEDTA・2Na塩濃度に対するめっき速度の変化を示す。EDTA・2Na塩とインジウムイオンのモル比が1.0前後では一部水酸化インジウムが浴に沈殿するため速度は低く、モル比が約2で速度は最大となり、以後徐々に低下し、EDTA・2Na塩が過剰に存在するとむしろ析出が停止する結果を示した。EDTA・2Na塩とインジウムイオンのモル比が2.3の浴にTEAを添加すると0.02 mol/lでめっき速度が最大となり、これ以上添加すると

低下してゆき、無添加浴と同程度になることが認められた(図2)。 $[\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}]/[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 2.3$ 、 $[\text{TEA}]/[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 3.0$ 、 $[\text{NaBH}_4]/[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 7.0$ にそれぞれ保持し、インジウムイオンの濃度を変化させた場合、析出速度はインジウムイオンの濃度にはほぼ比例することがわかった。ただし、インジウムイオンの濃度が高くなると、めっき浴が不安定でかつ析出表面も不均一となるため、以下の実験では低濃度のめっき浴を用いた。 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の濃度を0.007 mol/l

Fig. 1 Effect of concentration of EDTA : 2Na on the deposition rate of In.

Bath composition : 0.007M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.02M TEA, 0.05M NaBH_4 , EDTA·2Na : variable. Temp.=80°C, pH=9.50

Fig. 2 Effect of concentration of TEA on the deposition rate of In.

Bath composition : 0.007M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.019M EDTA·2Na, 0.05M NaBH_4 , TEA : variable, Temp.=80°C, pH=9.50.

Fig. 3 Effect of pH on the deposition rate of In. Bath composition : 0.007M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.019M EDTA·2Na, 0.02M TEA, 0.05M NaBH_4 , Temp. ○ 70°C, ● 80°C, ▲ 90°C.

注1) 硫酸浴より電気めっきを行なった¹⁾。

の浴を使用した場合、 NaBH_4 の濃度がインジウムイオンの10倍以上になると浴の分解が起こった。めっき速度におよぼす pH と温度の影響を図 3 に示す。温度の上昇に伴い速度は高くなるが、 90°C では pH の高い領域で浴の分解が著しくなるため速度は減少する。 80°C の場合も、pH が10以上になると浴の分解が始まっているので、温度範囲が $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ では pH は9.50 $\sim$ 9.75の範囲でめっきを行うのが最適であると考えられる。以上の結果を表 1 に示す。

上述の低濃度浴でめっきを行なった場合、約 $0.1\mu\text{m}$ の膜厚^{注2)} で析出反応が停止することがわかった。この

Table 1 Bath composition for electroless indium plating.

Chemicals	concentration(M)
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.007
$\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$	0.019
TEA	0.02—0.03
NaBH_4	0.05
Bath Temp.	$80(^\circ\text{C})$
pH(with NaOH)	9.5—9.75

Fig. 4 IR spectra.

(1) EDTA, (2) EDTA·2Na, (3) In-EDTA·2Na, (4) TEA, (5) In-EDTA·2Na-TEA.

注 2) 膜厚は、析出重量を In の密度、 $7.28(\text{g}/\text{cm}^3)$ で割ることによって求めた。

原因を究明するため析出物とめっき浴についてそれぞれ、連続めっきの試験を行なった。即ち、一度反応が停止した厚さ約 $0.1\mu\text{m}$ のめっき皮膜上を再び活性化処理し、再度新しく調製した浴でめっきを行うと第 1 回目と同程度の皮膜が析出した。次に、一度反応が停止した浴に再度活性化処理を行なった試料を入れ、めっきを行うと、同様の厚さの皮膜が析出した。以上の結果より、上述インジウムめっき浴ではある程度の膜厚まで皮膜が成長すると何らかの原因で皮膜の活性が低下し反応が停止すると考えられる。

3-2 めっき液中のインジウム化学種の検討

3 価のインジウムイオンは無色であり、通常種々の有機リガンドと錯体を形成する。EDTA とは非常に安定な錯体を形成することが知られており、 $\log k$ は 24.95 と報告されている⁴⁾。 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ を加え 90°C 1 時間加熱熟成処理した液に水酸化ナトリウムを加え、ナトリウム塩として析出させた試料および同様にして TEA を加えたものの赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。これらのスペクトルは EDTA, EDTA·2Na に比べ全体的にブロードになっており、かつ 1700cm^{-1} 付近のカルボニル基のピークが長波長側にシフトしてい

Fig. 5 TG, DTG and DTA curves.

(1) In-EDTA·2Na-TEA, (2) In-EDTA·2Na, (3) EDTA·2Na.

る⁵⁾。In-EDTA・2Na-TEA のスペクトルは In-EDTA・2Na のそれと類似しているが、 1100cm^{-1} に TEA のアルコールの C-O 結合によるピークが表われている。以上の結果は EDTA・2Na はインジウムに配位していることを示しており、これに TEA を添加すると In-EDTA・2Na に作用することが考えられる。

赤外吸収スペクトル用と同様に作成した試料の TG, DTG および DTA 曲線を 図 5 に示す。EDTA・2Na の TG 曲線は温度を 1000°C まで上昇させると、その中の有機成分がほとんど分解することを示しているが、In-EDTA・2Na および In-EDTA・2Na-TEA のそれらは約 30% 減少するにすぎない。DTA, DTG 曲線についても、EDTA・2Na と In-EDTA・2Na および In-EDTA・2Na-TEA のそれらの間に著しい相違が認められる。一方、In-EDTA・2Na と In-EDTA・2Na-TEA の間には、 340°C 付近に DTG の重量減少および DTA の発熱ピークに差が認められるが、全体的に類似した曲線を示している。以上の熱分析の結果は In-EDTA・2Na は安定度の高い錯体を形成しており、TEA はこの錯体に何らかの形で作用しているものと推定される。

3-3 局部カソード分極曲線

試料電極として In を用いた場合、In-EDTA・2Na 浴の局部カソード分極曲線は、電位が卑になるにつれて電流が単調に増加する様相を示した。一方、電極として平滑白金線を使用した場合、 $-1.2\text{V}(\text{vs. SCE})$ 付近に電流のピークが現われ、 $-1.5\text{V}(\text{vs. SCE})$ より再度電流は増加し、これより卑側では In 電極のそれに等しくなるこ

とがわかった(図 6～8)。

一般的に局部カソード反応としては In-EDTA・2Na 錯体からの In の析出反応と水の分解に伴う水素発生反応が考えられる。In 電極では、In の析出反応と水素発生反応が起こるが、In の水素過電圧が大きいため⁶⁾、水素発生反応は比較的卑な電位で起こるものと思われる。一方、Pt は In に比べ水素過電圧は小さく、先ず水素発

Fig. 6 Variation of cathodic polarization curves with pH.

Bath composition : 0.016M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.042M EDTA・2Na, 0.05M TEM, 2M Na_2SO_4 . Temp. = 30°C , pH : (1) 8.5, (2) 9.5, (3) 10.5

Fig. 8 Variation of cathodic polarization curves with concentration of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Bath composition : $[\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}] / [\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 2.60$ 2M Na_2SO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (1) 0.002M, (2) 0.004M, (3) 0.008M, (4) 0.032M Temp. = 30°C . pH = 9.50

Fig. 7 Variation of cathodic polarization curves with concentration of EDTA・2Na.

Bath composition : 0.007M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.02M TEA, 2M Na_2SO_4 , $[\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}] / [\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$; (1) 10.0, (2) 3.5, (3) 2.3 Temp. = 30°C , pH = 9.50

生反応が優先的に起こり、続いて In の析出反応が始まる。電極が In で被覆されると水素発生反応が減少し、このために、 $-1.2\text{V}(\text{vs. SCE})$ 付近にピークを生じ $-1.5\text{V}(\text{vs. SCE})$ より卑の部分では In 電極のそれに等しくなるのであろう。それゆえ、白金電極に現われる $-1.2\text{V}(\text{vs. SCE})$ 付近のピーク電流は In による電極の被覆速度に反比例することが予想される。この In の析出に伴って減少する電流のピークは pH が高くなり (図 6), $[\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}]/[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ のモル比が小さくなり (図 7), そして $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の濃度が高くなるにつれて減少することが認められた (図 8)。これらの結果は 3-1 章で述べためっき速度の増大と対応している。

In-EDTA $\cdot 2\text{Na}$ と In-EDTA $\cdot 2\text{Na}$ -TEA の赤外吸収スペクトルおよび熱分析の結果には差異が認められたが、局部カソード分極曲線には顕著な変化は認められなかった。In-EDTA $\cdot 2\text{Na}$ の安定度定数はきわめて大きいことと TEA の添加はめっき速度を最大 2 倍程度高めるだけであることなどから、TEA の作用は In に直接配位し、いわゆる混合配位子錯体を生成することによって反応を促進させるような機構によるものではないと思われる。

3-4 無電解めっき析出物の同定

表 1 の浴より得られためっき皮膜について、ケイ光 X 線分析によりフッ素より原子番号の大きい重元素を検査した結果、In 以外の元素は確認できなかった。ホウ素については、めっき皮膜を硫酸で溶解したのち、メタノールを加え、炎色反応による検査を行なった⁷⁾。いずれの条件で得られた皮膜についてもホウ素の含有は認められなかった。

銅基地上の厚さ約 $0.3\mu\text{m}$ の無電解めっき皮膜の X 線回折図は Cu_4In に帰属すると思われる弱いピークを示した。この試料を He 中で 150°C で 2 時間熱処理を行うと、上述のピークは低下することがわかった。In の融点が 156°C ときわめて低いため、銅素地上でめっきを行うと結晶性のよくない合金が生成し、熱処理すると In が銅素地中に拡散してゆくものと考えられる。

4. 結 言

ホウ水素化ナトリウムを還元剤とし、EDTA $\cdot 2\text{Na}$ を錯化剤とする無電解インジウムめっきにおいて、析出速度、溶液中の化学種、局部カソード分極曲線および析出物組成について検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) 上述めっき浴に TEA を添加した場合、温度 80°C pH=9.50~9.75 の条件で $0.1\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ のめっき速度で析出が起こる。

2) 赤外吸収スペクトルおよび熱分析により浴中では In-EDTA $\cdot 2\text{Na}$ が錯体を生成しており、TEA はこれに作用していると思われる。

3) Pt 電極を使用した場合、局部カソード分極曲線は水素発生反応の減少によるピークを示す。このピーク電流とめっき速度が関連性を示した。

4) 析出物の厚みは 1 回のめっきで約 $0.1\mu\text{m}$ であり、ホウ素を含有していない。In は基地の銅板と合金化していると思われる。(昭和 55 年 10 月第 11 回中部化学関係学協会支部連合協議会で発表)

(1981—8—3 受理)

文 献

- 1) J.B. Mohler ; Metal Finishing Guide Book and Directory p. 258 (1978)
- 2) F.C. Walsh and D.R. Gabe ; The Electrodeposition of Indium, *Surface Technology*, **8**, 87 (1979)
- 3) M. Pourbaix ; Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, p. 438 (1966, Pergamon Press)
- 4) 藤原鎮男編 ; 無機化学全書 X-1-2, p. 164 (1966, 丸善)
- 5) 堀口 博 ; 赤外吸光図説総覧, p. 130, 267 (1979, 三共出版)
- 6) 電気化学協会編 ; 電気化学便覧, p. 237 (1964, 丸善)
- 7) 日本分析化学会編 ; 分析化学便覧, p. 152 (1971, 丸善)