3 価のチタンを還元剤とするスズの無電解めっき

小幡 恵吾*, 園田 司*, 土肥 信康*

Electroless Deposition of Tin Using Ti^{3+} as Reducing Agent

Keigo OBATA*, Tsukasa SONODA*, Nobuyasu DOHI*

The electroless tin plating bath containing Ti^{3+} as a reducing agent which has been newly developed by M.E. Warwick et al. does not have desirable stability. We found the addition of NTA to the bath can eliminate the deposition in a suspended form and we determined the optimum compositions of NTA containing bath. The role of three chelating agents added to the bath, namely, citrate, EDTA and NTA was discussed on the basis of absorption spectra data of the bath.

1. 緒 言

スズめっきはハンダ付け性皮膜として、弱電・電子部品に広く利用されており、主として電気めっき法が利用されている。スズはまた銅素地上に置換めっき法によっても析出させることが可能であり、電気めっきによっては均一な厚さの皮膜が得られにくい形状の品物などに利用されている。置換めっきには浴の安定化のために還元剤が併用されることがあり、しばしば無電解めっきと誤称されている。スズは水素過電圧が高く、触媒活性が低いので、銅やニッケルの無電解めっきに利用されているホルマリン、次亜リン酸塩、ホウ水素化合物等の還元剤を用いた際には継続的な自己触媒析出が困難で、ニッケル等との合金めっきとしてのみ無電解めっきが可能とされてきた。これに対して、M.E. Warwick ら¹⁾は 3 価のチタンイオンを還元剤として利用することによって、スズ単独の自己触媒析出を可能ならしめた。しかし、彼らの浴は懸濁状の析出が生じやすく不安定であった。NTA（ニトリロ三酢酸）の添加が浴の安定に効果を示すことがわかったので、適切な浴の組成を選定するとともに、浴中における各キレート剤の役割を検討した。

2. 実験方法

2-1 浴の調製とめっき方法

表 1-A に Warwick らの浴を、表 1-B に検討の結果適切と考えられた浴の組成を示した。錯化剤を建浴量の約 7 割の水に加熱溶解後、塩化第一スズを溶解させた。25°C に保って所定量の三塩化チタン（塩酸酸性溶液、約 20%）を添加し、50% アンモニア水（微調整用には約 5%）を用いて pH を調整しながら所定の液量とし

た。200ml のトルビーカーに 100ml の液を入れ、シリコンゴム栓をして電熱器上で 80°C まで加熱してから、80°C のオイルバス中にセットし、試料を浸せきした。試料片には保持用に $\phi 2\text{mm}$ の穴をあけた $2 \times 2\text{cm}$ の銅板を用いた。前処理として、バフ研磨、ベンジン脱脂、電解脱脂の後、10% 硝酸に 2 分間浸せきして迅速に水洗し、直ちにめっきに供した。

2-2 使用試薬

塩化第一スズと三塩化チタンは試薬一級、錯化剤は試薬特級あるいは定量分析用のものを用いた。チタンの溶液は力価が低下するので、クエン酸ナトリウムと EDTA を添加して加水分解を防いだ希釈溶液をデンプンを指示薬としてヨードメトリーで使用の都度標定した。

2-3 析出量の測定

試料を 2～3 滴の過酸化水素水を添加した 100ml の 1 : 4 塩酸に溶解し、島津製作所製高周波プラズマ分析装置 GVM-100P を用いてスズを定量し、析出量を算出した。

Table 1 Basic compositions of electroless tin plating baths.

component	concentration	
	A	B
$\text{Na}_3 \text{ citrate} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.34 mol/l	0.34 mol/l
$\text{Na}_2 \text{ EDTA}$	0.04 mol/l	0.08 mol/l
$\text{Na}_3 \text{ NTA}$	—	0.20 mol/l
SnCl_2	0.04 mol/l	0.08 mol/l
$\text{TiCl}_3 (\text{HCl sol.})$	0.029 mol/l	0.04 mol/l
Na acetate	0.12 mol/l	—
Benzenesulfonic acid	0.32 g/l	—
pH	8—9	9
Temperature	70—90°C	80°C

* 兵庫県立工業試験場（〒654 神戸市須磨区行平町 3-1-12）
Industrial Research Institute of Hyogo Pref.
(1-12, Yukihiro-cho-3chome, Suma-ku, Kobe 654)

2-4 析出物外観の観察

日立-明石製小型走査電子顕微鏡 MSM-4 を用いた。

2-5 可視吸収スペクトルの測定

日立製 124 型及び島津製 UV-368 型分光光度計で光路長 10mm セルを用いて測定した。溶液の濃度は図中に示した。

3. 結果と考察

3-1 トレース実験とスズの自己触媒析出の確認

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of autocatalytically deposited tin.

Fig. 2 Variation of deposition rate with changes in concentrations of each component and pH.
○ △ □; stable, ● ▲ ■; unstable,
① ▲ ■; Deposition in suspended form occurred slightly.

ポリプロピレン板を試料として市販のニッケル無電解めっき用活性化剤で前処理を行い、表 1 の Warwick らの浴から無電解めっきを行なった。1 時間毎に液を更新し、5 時間めっきを施した結果、厚さに換算して約 $5\mu\text{m}$ のスズめっきが得られた。この試料の X 線回折の結果は、図 1 に示した通りであり、ほとんど配向性をもたないスズが析出していることが確認された。2-1 に述べた前処理を施した銅上にもスズが析出するが、 Ti^{3+} を添加しない浴からの析出は認められず、非金属であるポリプロピレン上で継続した析出が認められたこととあわせて、置換析出ではなく、自己触媒的に析出が生じていることが確認された。NTA 添加浴についても同様のことが確認された。

Warwick らは表 1 に示した組成の浴は安定であると報告しているが、めっき期間中に試料表面上ばかりでなくピーカー器壁への析出や液中での懸濁状の析出（以下、分解と略称する）が生じ、工業的な利用が困難と考えられるばかりでなく、析出速度等の実験室的な測定においても再現性を得ることがむずかしかった。

3-2 NTA 添加浴からの無電解スズめっき

次亜リン酸塩やホルマリン、ホウ水素化物などを還元剤とする浴では、錯化剤は析出されるべき金属のイオンのみを浴中に安定に保てばよいが、3 価のチタンを還元剤とする浴では、析出させるべき金属である Sn^{2+} 、還元剤である Ti^{3+} 、生成する Ti^{4+} (TiO^{2+} の形で存在すると考えられる) の三者を浴中に保持する必要がある。しかも、浴の安定性を高く、かつ析出速度をできるだけ速くしたいという相反する条件を満足する錯化剤を選ばなければならない。Warwick らはクエン酸塩、EDTA さらに補助的に酢酸塩を添加して無電解スズめっきを可能にしたが、前述したように十分に満足できる条件ではなかった。

浴組成がかなり複雑なものになったことは否めないが、著者らは酢酸塩のかわりに NTA を添加することによって浴の安定化が図られることを見出した。EDTA、NTA とともに単独では、多量に添加しておく Sn^{2+} 、 Ti^{3+} の加水分解を防ぐけれども、透明な溶液が容易に得られるような条件では無電解析出がほとんど生じなくなってしまう。以下に説明するように、EDTA を Sn^{2+} の主錯化剤、NTA を Ti^{3+} の主錯化剤とし、さらにクエン酸を両者の補助的な錯化剤として用いるときに初めて良好な結果を得た。

図 2 に、浴の各成分の濃度を変化させて析出量を測定した結果を示した。図中白ぬきのプロットは 30~60 分のめっき時間中に分解（懸濁状の析出）が全く生じなかった場合であり、黒くぬりつぶしたものは分解が著しかったもの、半分ぬりつぶしたものはわずかに分解が生じたものである。

図2-Aは、クエン酸、EDTA、 Sn^{2+} 、pHを表1-Bの通り一定に保って、NTA及び Ti^{3+} の濃度を变化させたときの析出量(1時間)の変化を示している。NTA濃度が一定であるときには析出量は Ti^{3+} 濃度に対して直線的に増大する。 Ti^{3+} 濃度が一定のときにはNTA濃度が低いほど析出量が多い。NTA濃度を変えたときの Ti^{3+} に対するプロットはほぼ平行であり、横軸に $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA}$ 比をとると(図3)、プロットは1本の直線となり、析出速度及び浴の安定性が $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA}$ に依存していることがわかる。 $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA} < 0.2$ 、即ち、NTAが Ti^{3+} に対して5倍以上添加されているときには浴は安定であり、 $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA} \approx 0.25$ 、即ち、NTAが4倍の付近で分解が生じはじめる。 $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA} = 0.3$ で析出量が低下するのは、懸濁状の析出に還元剤が使用されてしまうためである。析出速度は浴の安定性と逆に、 $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA}$ 比が小さくなると低下するので、NTAの添加適量は、 Ti^{3+} の約5倍量とするのがよい。

図2-BにはpHの変化の影響を示した。pHの上昇とともに析出量は増大する傾向を示すが、NTA添加量が不足している場合には中性付近においても分解が生じた。分解が生じることなく反応が進行するのは、 $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA} = 0.2$ の場合、pH9.0以下であった。

EDTA濃度に関しては、 $\text{Sn}^{2+}/\text{EDTA} > 1$ では分解が生じ、EDTA濃度が高くなれば析出速度が急激に低下するので、 $\text{Sn}^{2+}/\text{EDTA} = 1$ の条件を保って、 Sn^{2+} の濃度変化を調べた(図2-C)。 Sn^{2+} 濃度の増大とともに析出量は増大する傾向を示すが、 Ti^{3+} やpHのように大きい変化は認められなかった。浴の安定性もかなり濃度が高くなっても良好であった。

図2-Dはクエン酸濃度変化についての結果である。Warwickらの浴に比べてNTAが多量に添加されているので、クエン酸濃度を減らすこと

ができると期待したが、浴の安定性が低下し、 0.34mol/l の添加が必要であった。

以上の結果から、自己触媒析出が良好に進行する浴の条件として、 $\text{EDTA}/\text{Sn}^{2+} \approx 1$ 、 $\text{NTA}/\text{Ti}^{3+} \approx 5$ 、クエン酸 $\approx 0.34\text{mol/l}$ 、pH ≈ 9 が適当であることがわかった。

適切と考えられる組成の浴を用いて析出量の経時変化を求めた結果を図4に示した。所定の時間まで液を更新せずに析出を行なった場合(図中実線)、約1時間で析出はほぼ停止した。 Ti^{3+} による浴の着色が減少していることから還元剤としての Ti^{3+} 濃度が低下したことによると

Fig. 4 Deposition rate of electroless tin plating.

Fig. 3 Relation between deposition rate and $\text{Ti}^{3+}/\text{NTA}$ ratio.

Fig. 5 Appearance of autocatalytically deposited tin. Citrate: 0.34M , EDTA: 0.08M , Sn^{2+} : 0.08M , NTA: 0.20M , pH 9.0 , Temp. 80°C Deposition time 60min. , Ti^{3+} : (A) 0.03M , (B) 0.04M , (C) 0.05M , (D) 0.06M .

考えられる。検討した条件では液量に対する試料の面積が小さいこともあり、還元剤の利用効率は2%程度でしかなかった。30分毎に浴を更新して同一試料にめっきを施すと(図中破線)、継続的に析出が生じ、析出量はほぼ直線的に増大した。

図5には析出物表面の外観観察結果の一例として、 Ti^{3+} 濃度を变化させた際の外観の変化を示した。図2で示した浴条件の变化全般にわたって、特に顕著な外観上の变化は認められず、ほとんど析出量のみ依存するものと思われた。図5-Aは析出量が少ない場合であるが、析出金属で覆われていない素地が残っている。生長は層状ではなく、比較的大きい粒子を形成する形で起こっている。析出量が多くなると、図5-B, C, Dに見られるように素地は隠されていくが、粒子間に空隙があるようにみられる。膜厚に換算して平均の析出量が $1\mu m$ にも達しないような場合でも、粒子径が数 μm に達しており、かなりの凹凸のある析出状態を呈している。

3-3 浴中における各錯化剤の役割

Fig. 6 Absorbance spectra of NTA free baths
C; Citrate 0.68M, Ti^{3+} 0.058M,
E; EDTA 0.08M, pH 8.0, 10mm-cell.
S; Sn^{2+} 0.08M,

Fig. 7 Relation between absorbance at 550 nm and Ti^{3+} and Sn^{2+} concentrations.

還元剤である Ti^{3+} が水溶液中で可視部に吸収を示すことから、可視吸収スペクトルを測定することによって、浴中における各錯化剤の役割を検討した。

まず、NTAを添加していない浴中における金属と錯化剤の組合せによる吸収スペクトルの変化を調べた結果を図6に示した。めっき浴、即ち、クエン酸-EDTA- Sn^{2+} - Ti^{3+} の系は茶褐色に着色している(図6-②)が、この系から Sn^{2+} を除いた溶液は紫色を呈している(図6-③)。Warwickらは、この変化を「スズを含む化学種の関与によってチタンのまわりのリガンドの場が変化する。」と述べ、チタンとスズとのかなり強い相互作用を想定していると思われる。しかし、クエン酸-EDTA- Sn^{2+} - Ti^{3+} 系の吸収スペクトルとクエン酸- Ti^{3+} 系の吸収スペクトル(図6-①)がほぼ同じであり、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系(図6-③)のスペクトルがEDTA- Ti^{3+} 系(図6-④)と類似していること、ならびに適正な浴組条件として $Sn^{2+}/EDTA \approx 1$ であったことから、この吸収スペクトルの変化は以下のように考えるのが妥当と思われる。即ち、 Ti^{3+} はEDTA、クエン酸の両者と錯化するが、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系あるいはEDTA- Ti^{3+} 系ではEDTAと錯化している。ところが、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系に Sn^{2+} が添加されると、EDTAは Sn^{2+} の錯化に消費されてしまい、 Ti^{3+} はクエン酸と錯化することになる。したがって、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} の系にEDTAと等量(もしくはそれ以上)の Sn^{2+} を添加した系の吸収スペクトルは、クエン酸- Ti^{3+} 系のそれと同じになる。

このことを確認するために、クエン酸単独系およびクエン酸-EDTA系に Ti^{3+} の濃度を变えて添加していった際の吸収スペクトルの変化(図7-A)ならびにクエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系に Sn^{2+} の濃度を变えて添加した際の変化(図7-B)を測定して、EDTA- Ti^{3+} 錯体によると考えられる吸収のピーク位置(550nm)の吸光度をプロットした。クエン酸- Ti^{3+} の系は短波長側に強い吸収があり、その裾の部分にあたるので550nm付近での吸収ピークの有無は明瞭ではないが、 Ti^{3+} 濃度に対する吸光度

のプロットは良好な直線性を示した。クエン酸-EDTA系に Ti^{3+} を添加した場合には、 $[Ti^{3+}] < [EDTA]$ の領域では、クエン酸- Ti^{3+} 系よりも傾きのゆるやかな直線となり、 $[Ti^{3+}] > [EDTA]$ ではクエン酸単独系に Ti^{3+} を加えた場合と同じ傾きの直線となった。一方、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} の系に Sn^{2+} を添加していくと、 $[Sn^{2+}] + [Ti^{3+}] \leq [EDTA]$ の範囲では、 $[Sn^{2+}]$ が変化しても吸光度は変化せず、 $[EDTA] - [Ti^{3+}] < [Sn^{2+}] < [EDTA]$ の範囲で直線的に増大し、 $[EDTA] \leq [Sn^{2+}]$ で再び一定となった。図6-Aの直線の2つの傾きをEDTA- Ti^{3+} 錯体ならびにクエン酸-

Ti^{3+} 錯体の生成と考え、それらの直線の傾きから求めた吸光係数をそれぞれ K_E, K_C とすれば、クエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系に Sn^{2+} を添加していったときの吸光度(回)の変化は、

$[Sn^{2+}] < [EDTA] - [Ti^{3+}]$ の時、

$$E = K_E[EDTA - Ti^{3+}] = \text{const.}$$

$[EDTA] - [Ti^{3+}] < [Sn^{2+}] < [EDTA]$ の時、

$$E = K_E[EDTA - Ti^{3+}] + K_C[\text{Citrate} - Ti^{3+}]$$

$[Sn^{2+}] > [EDTA]$ の時、

$$E = K_C[\text{Citrate} - Ti^{3+}] = \text{const.}$$

の筈である。図7-Bの破線はこの計算値であり、実測値とはほぼ対応していることから、上述した考えは妥当なものであると考えられる。

次いで、NTA添加浴の金属と錯化剤の組合せの変化による吸収スペクトルの変化を図8に示した。NTA- Ti^{3+} 系(図8-①)は720nmの付近に吸収ピークを有し、溶液は緑色を呈している。これにクエン酸を添加してもほとんど変化せず(図8-②)、かつ、クエン酸- Ti^{3+} の系(図8-⑤)とは全く異なることから、NTAを添加した系ではクエン酸- Ti^{3+} 錯体はほとんど生成されていないことがわかる。クエン酸-NTA-EDTA- Ti^{3+} 系(図8-④)では、EDTA- Ti^{3+} 錯体による550nmのピークとNTA- Ti^{3+} 錯体による720nmの両ピークが共に認められ、両錯体が共存することがわかるが、クエン酸-NTA-EDTA- Ti^{3+} 系にEDTAと等モルの Sn^{2+} が添加される(図8-③)と、NTA- Ti^{3+} 系やクエン酸-NTA- Ti^{3+} 系(図8-①、②)と同じく、NTA- Ti^{3+} 錯体によるピークのみが認められるようになった。これらのことから、NTA浴においてもEDTAが Sn^{2+} の錯化に優先的に消費され、 Ti^{3+} は Sn^{2+} と錯化した残りのEDTAならびに大部分はNTAと錯化していることがわかる。これらのことは、 Sn^{2+} とEDTAの比率および Ti^{3+} とNTAの比率が浴の安定性ならびに析出速度に大きく寄与しているという前述の結果とよく対応している。

4. 結 論

3 価のチタンを還元剤として用いるスズの無電解めっき浴について検討し、以下の結論を得た。

(1) Warwickらの浴ならびにNTA添加浴ともに、非金属であるポリプロピレン上にもスズが析出し、 Ti^{3+} を

Fig. 8 Changes in absorbance spectra with the combination of components of the bath.

N: NTA 0.30M, S: Sn^{2+} 0.10M,
C: citrate 0.34M, Cl: NH_4Cl 100g/l,
E: EDTA 0.10M.

除いた浴からは銅素地上にも析出は生じないので、スズは置換析出ではなく、自己触媒的に析出している。

(2) クエン酸-EDTAを錯化剤とするWarwickらの浴にNTAを添加することによって、懸濁状の析出が抑制され、浴が安定化する。浴の適正な条件は、EDTA/ $Sn^{2+} \approx 1$, NTA/ $Ti^{3+} \approx 5$, クエン酸 $\approx 100g/l$ (0.34 mol/l), pH=9.0, 80°Cであった。析出速度はおよそ0.6mg/cm²・hである。

(3) 吸収スペクトルの測定の結果、浴中で Ti^{3+} はクエン酸、EDTA、NTAのいずれとも錯化し得るが、 Sn^{2+} が優先的にEDTAと錯化するので、 Ti^{3+} は残余分のEDTAならびにNTAと錯化している。NTA無添加浴ではNTAのかわりにクエン酸がその役目を果たしている。したがって浴の安定性ならびに析出速度は、EDTA/ Sn^{2+} 比ならびにNTA/ Ti^{3+} 比に大きく依存する。

(1982—3—8 受理)

(本協会第63回(1981年3月21日)及び第64回(1981年11月4日)学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) M.E. Warwick and B. Shirley; The Autocatalytic Deposition of Tin, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 58, 9 (1980)