厚付け無電解金めっきについて

松岡 政夫*, 今西 伸一*, 佐原三枝子*, 林 忠夫*

Study on Heavy Deposition of Electroless Gold

Masao MATSUOKA*, Shinji IMANISHI*, Mieko SAHARA* and Tadao HAYASHI*

A new type of electroless gold plating bath has been developed using tetracyanoaurate (III). The trivalent gold bath showed excellent stability even in the absence of KCN because the tetracyanoaurate (III) was reduced to monovalence by BH_4^- liberating the cyanide ions. The deposition rate of gold was increased by a factor of 8 to 9 with the addition of trace amounts of PbCl_2 or TiCl . This enhancement of electroless gold deposition can be explained by a model for the catalytic action of adsorbed heavy metal atoms proposed by McIntyre. The adsorbed foreign atoms seemed to influence the crystallographic orientation of the gold deposits. In the initial stage of the deposition of gold on the base metal, displacement and autocatalytic reactions may occur in parallel, but the displacement reaction diminished and the deposition rate decreased significantly when the substrate was completely covered with gold film. The autocatalytic deposition of gold is enhanced by the forced convection of the plating solution, so that the rate of deposition of gold was increased markedly by stirring the solution. The stirring also enhanced the incorporation of oxygen into the solution, and this improved the stability of the electroless gold plating bath. In contrast, it was confirmed that excessive agitation of air inhibited the deposition of gold. The stability of the electroless gold plating bath was markedly reduced by introducing a trace amount of nickel ion. It is, therefore, essential in the heavy deposition of electroless gold for nickel substrates to be pretreated by displacement gold plating.

Key Words: Bath stability, Dissolved oxygen, Mass transfer, Electroless gold plating

1. はじめに

無電解金めっきはその優れた機能特性のために電子工業におけるプリント基板の端子めっきおよび半導体デバイスのボンディングなどでかなりの需要が見込まれており、特に電氣的に孤立した複雑な部分への無電解金めっきの適用は作業性並びに経済性を飛躍的に向上させる。無電解金めっきについては今までに多数の報告^{1)~3)}が行われているが、特にニッケルによる汚染に敏感で、めっき速度が遅いなどの理由から電子工業におけるプロセスとしてはその用途がかなり制限されたものになっている。しかし、エレクトロニクス発展に伴って製品は小型化、高密度化の傾向を示し、回路設計も複雑化している電子部品の表面処理には無電解金めっきが不可欠で、無電解金めっき浴の安定性の向上並びに高速化が強く求められている。本研究では、ホウ水素化カリウムを還元剤とする無電解金めっき浴において、 PbCl_2 の添加並びに物質移動の促進が金の析出速度を著しく増加し、また、機械的あるいは空気かくはんによってめっき浴の安定性

が向上することを見いだしたので、その詳細について報告する。

2. 実験方法

表1に示したような基本浴を使用して無電解金めっきを行い、析出速度は通常、銅素地あるいは金素地を一定時間めっき浴に浸せき後の重量変化から評価した。重量法から求めた膜厚は銅素地では置換めっきの影響で蛍光X線微小部膜厚計による測定値よりも小さくなる傾向を示すが、膜厚が増加するにしたがって両者の測定値には良い一致が認められるようになった。テトラシアノ金(III)酸カリウム(日本鉱業株)の金含有率は57.61%で、その他は市販の特級試薬を使用した。めっき素地としては主にキリンス処理あるいは無電解銅および金めっきを施した銅電極を使用し、電析ニッケルおよび無電解ニッケル素地についても一部検討を行った。金皮膜中に共析

Table 1 Bath composition for electroless gold plating

$\text{KAu}(\text{CN})_4$	3 g/L
KBH_4	3 g/L
PbCl_2	0.5 mg/L
KOH	11.2 g/L
Temp.	70°C

* 大阪府立大学工学部(〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture (4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka 591)

した Pb の定量には原子吸光法を使用し、ポロシティーはめっき試料を20%硝酸中で超音波照射を行ったときの素地の溶出量から評価した²⁾。また、結晶構造の解析にはX線回折装置を使用し、更に、金の析出機構を検討するために、電位走査法による分極曲線の測定を行った。

3. 実験結果

3.1 めっき浴中における金イオンの酸化状態

従来、金属塩には主として1価の金塩 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ が使用され、自然分解を防止するために通常、0.1-0.2M の KCN が添加されているが、ここでは表1に示したような3価の金塩 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を使用する無電解金めっき浴について検討した結果、金塩として $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を使用することによって、特に KCN を添加しなくても比較的安定性の優れた無電解金めっき浴が作製できることが明らかとなった。無電解金めっき液における $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ イオンの挙動をポーログラフ法によって調べた結果、 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ は BH_4^- によって $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ にまで還元されるが、その際に CN^- が遊離するために浴の安定性が向上することが確かめられた。図1に示したように、建浴直後のポーログラム(曲線1)では、 $\text{Au}(\text{III})$ から $\text{Au}(\text{I})$ への還元に相当する第一波と、 $\text{Au}(\text{I})$ から Au への還元に相当する第二波が認められ、この二段波は沖中⁹⁾によって報告されているデータともよく一致している。しかし、70℃で15分間エージングを行った場合(曲線2)には第一波は消失し、第二波のみが認められることから、浴中の還元剤によって $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ は $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ に還元され CN^- を遊離すると考えられる。したがって、KCN を添加しない条件で無電解金めっき浴の安定性を比較すると、 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を用いた方が $\text{KAu}(\text{CN})_2$ を使用したときよりもはるかに安定性は優れているが、70℃の浴条件では、 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ が $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ にまで還元されるので、このめっき浴の挙動は遊離シアンを含む1価の無電解金めっき浴と本質的に同じで、金の析出反応は沖中¹⁾によって提案されているように、次式で表される。

Fig. 1 Polarograms of fresh and aged electroless gold baths shown in Table 1 (25℃; (1) Fresh, (2) Aged)

Fig. 2 Effect of additives on the weight gain ratio of copper substrate
(1) TiCl_3 , (2) PbCl_2

3.2 重金属塩の効果

表1に示した基本浴において PbCl_2 濃度を变化させた各種条件で銅素地にめっきを行った場合、素地の重量増加は図2に示すように著しく变化する。図2には添加剤を使用しないときの重量変化を基準として、規格化したデータを示したが、金のみかけの析出速度は1.5 mg/L の PbCl_2 を添加した場合に極大となり、 PbCl_2 を使用しない場合に比較して約8倍の値が得られるが、更に、 PbCl_2 濃度が増加するとめっき速度は徐々に減少する。 PbCl_2 添加による著しいめっき速度の増加は、電析金めっきの際に McIntyre¹⁰⁾によって報告されているように、Underpotential 析出で生成する吸着 Pb 原子の触媒作用によって次式のような機構で核発生が促進されるためと考えられる。

すなわち、銅あるいは金素地と鉛イオンでは仕事関数の差が大きいために熱力学的に求めた酸化還元電位よりも貴な電位で鉛が還元析出し、単原子層を形成する。この吸着 Pb 原子は、(2)、(3)式で示したような触媒的な反応によって $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ の還元反応を容易にし、金の析出反応を著しく促進する。鉛イオンを含む無電解金めっき浴の特徴は金塩濃度に比例して析出速度が増加することで、沖中らによって報告されている従来の無電解金めっき浴とは、その挙動が本質的に異なっている。沖中らは $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 濃度の増加によって BH_3OH^- の競争吸着が抑制されるために、金塩濃度の増加によってめっき速度が低下することを指摘しているが、 PbCl_2 の添加はこ

Fig. 3 Changes in thickness of gold deposits with plating time

(1) Au (I), Still, (2) Au (III), Still, (3) Stirred, (4) Replenishment, (5) Renewal

のような吸着過程に大きな変化をもたらすと考えられる。核生成に対して同じような触媒作用が報告されている TlCl を、無電解金めっき浴に添加することによっても PbCl_2 の場合と同様、図2の曲線(1)に示すように、めっき速度が著しく向上することが確かめられた。

3.3 めっき速度の経時変化

図3には、各種浴条件で無電解金めっきを行った場合の膜厚の経時変化を示した。曲線(1)と(2)はそれぞれ、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ と $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を使用する無電解金めっき浴から静止状態で銅素地上に析出した金めっきの膜厚変化で、Au (I) と Au (III) では本質的に類似の挙動が認められ、めっき時間が1時間以上では析出速度が著しく減少する。この場合、めっき液の更新あるいは浴成分の補給を行っても、金の析出速度には何ら変化が認められなかった。したがって、めっき時間の経過に伴う析出速度の低下は、浴成分の変動によるものではなく、めっき素地の無電解金めっきの析出反応に対する触媒活性が低下することに起因すると考えられる。しかし、マグネチックスターラーでめっき液をかくはんした場合には、曲線(3)に示したように析出速度は著しく増加し、2時間付近までは膜厚がほぼ直線的に増加する。しかし、2時間以上経過するとめっき速度が著しく低下するが、曲線(4)と(5)に示したように、めっき液の更新あるいは金塩の補給によってめっき速度が向上することが確かめられた。この場合、曲線(5)では還元剤および金塩が一定濃度に維持されるのに対して曲線(4)では、金塩のみを補給したために析出速度がわずかに小さくなる傾向が認められた。したがって、めっき浴のかくはん条件下で認められる析出速度の低下は、浴成分の消耗に起因すると考えられる。

Fig. 4 Changes in dissolved copper with plating time

3.4 置換めっき及び自己触媒反応

前節で述べたように、めっき浴のかくはんの有無によって金の析出速度が著しく異なる原因を明らかにするために、銅素地を使用したときにガルバニックに起こる置換めっきの影響、及び金素地を用いた場合のめっき速度の経時変化について検討を行った。置換めっきによって金が析出すると、それに対応して銅の溶解が起こるので、めっき浴中へ溶出する銅イオン濃度を原子吸光法で分析した結果、図4に示すように、銅イオン濃度は約1時間まではほぼ直線的に増加するが、それ以上のめっき時間では一定濃度となる。このことは、銅素地を用いてめっきを行った場合に、初期の析出過程においては置換めっきの影響が大きく、このような条件では金の析出速度は大きい、電極表面が金によって覆われて銅素地の影響がなくなると、自己触媒的な金の析出反応のみが起こるようになり、析出速度が著しく低下する。また、かくはん条件下では銅の溶出量が減少することから、かくはんした場合には比較的短時間で銅表面が緻密な金皮膜で覆われるために、置換めっきがかなり抑制されと考えられる。金素地の回転シリンダー電極を使用した場合の膜厚の経時変化を図5に示した。このような金電極上では自己触媒的な金の析出反応のみが起こるが、静止浴では曲線(1)に示すようにめっき速度は、銅素地を用いた場合に比較して著しく小さくなり、4時間で約 $1 \mu\text{m}$ の金が析出するのみである。しかし、電極を15および 26.7 Hz で回転させたときには $5.5\text{--}6.5 \mu\text{m}$ の金が析出し、めっき速度は著しく増加する。このような条件では沖中によって報告されている無電解金めっき浴の析出速度に匹敵する値が比較的、低い浴温並びに還元剤濃度において得られるので、安定性および作業性が優れている。銅素地を用いた場合に金めっきの初期析出過程においては

Fig. 5 Changes in thickness of gold deposits with plating time

(1) 0 Hz, (2) 15.0 Hz, (3) 26.7 Hz

ガルバニックな置換めっきと自己触媒による金の析出が並行して起こるが、1時間以上経過すると自己触媒反応が支配的になる。そのためにめっき速度は著しく低下するが、この自己触媒的な金の析出反応は物質移動の影響が大きく、めっき浴をかくはんした場合には、浴成分の消耗によって金の析出反応が抑制されない限り高いめっき速度が維持される。沖中¹¹⁾によると無電解金めっきの析出反応においては $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ の物質移動過程が律速段階になることが示唆されている。

3.5 無電解金めっきの析出反応

図6には表1に示した無電解金めっき浴から金塩あるいは還元剤を除いた電解液について回転金シリンダー電極を用いて測定した局部アノードおよび局部カソード分

Fig. 6 Effect of rotation speed on anodic and cathodic polarization curves (Broken line: 0.5 mg/L PbCl_2)

(1) 6.7 Hz, (2) 15.0 Hz, (3) 26.7 Hz, (4) 41.7 Hz

極曲線を示した。ただし、金塩としては $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ を使用した。回転数を 6.7–41.7 Hz の範囲で変化させたとき、 Pb^{2+} イオンを含まない場合にはカソード分極曲線では金の析出反応に対して大きな過電圧が認められ、 -1.2V まで分極しないと $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ の Au への還元反応に対する拡散限界電流は認められないが、0.5 mg/L の PbCl_2 を添加すると -0.9V 付近で限界電流を生じ、分極曲線は大きく貴な方向へシフトするとともに可逆性が著しく向上する。このように Pb^{2+} イオンの有無によって分極曲線の形状が大きく変化するが、各回転数における限界電流の値は Pb^{2+} イオンの有無にかかわらずほぼ同じになり、(4) 式から予想されるように回転数の 0.7 乗に比例して、 i_d の値は直線的に増加する¹¹⁾。

$$i_d = 0.79 \text{ nFCD}^{0.644} \nu^{-0.344} \omega^{0.4} \omega^{0.7} \dots \dots \dots (4)$$

この直線の勾配から求めた $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ イオンの拡散係数は $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。 Pb^{2+} の添加によって金の析出反応に対する過電圧が著しく減少するのは、McIntyre によって報告されているような吸着 Pb 原子の触媒作用に起因しており、 PbCl_2 を添加した場合に、無電解金めっきの析出速度が著しく向上することに対応している。一方、局部アノード分極曲線では -1.1V より貴な電位領域で BH_4^- の酸化に起因するアノード電流が認められるが、回転数に対する依存性は局部カソード反応の場合に比較して小さい。したがって、混成電位の理論¹²⁾から、無電解金めっきの析出速度が浴のかくはんによって著しく増加するのは主として局部カソード反応が促進されるためと考えられる。

3.6 浴の安定性に及ぼすかくはんの効果

70℃の無電解金めっき浴に窒素ガスを通した場合には 7–8 分で自然分解が開始し、金微粒子の沈殿を生成するが、空気かくはんあるいは機械的にかくはんを行うことによって、浴の安定性が著しく向上する傾向が認められた。また、空気かくはんした場合には無電解金めっき浴中に析出した Au 微粒子は再溶解することが実験的に確かめられた。このことから、 CN^- の存在下では溶存酸素の作用によって金が溶解するために浴の安定性が向上すると考えられる¹³⁾。

..... (5)

このように、溶存酸素は無電解金めっきの安定化において重要な役割を果たすが、強い空気かくはんを行うとめっき皮膜自体も(5)式による溶解あるいは酸化によって触媒活性が低下するために、金めっきの析出反応が著しく抑制されることが確かめられた。したがって、浴の安定性及び高速化を計るうえでは物質移動の促進効果と溶存酸素による析出反応に対する抑制効果を十分把握しておかなければならない。本研究では空気かくはんよりも機械的にかくはんのほうが無電解金めっきの高速化のた

めに有効で、ち密で平滑な金めっきが得られることが走査顕微鏡による観察から確かめられた。

3.7 析出速度に及ぼす不純物の影響

無電解金めっきは卑な金属素地に対して適用されるので、通常、置換めっきによって素地金属の溶出が起こる。したがって、このような不純物金属イオンが金の析出反応に対してどのような影響を及ぼすかを知ることは、実用的な見地から興味深い。ここでは、ニッケル、銅および鉄イオンの影響について検討した結果、銅イオン濃度は 10^{-4}M まではめっき速度および浴の安定性にはほとんど影響がないが、 10^{-8}M になると金の析出反応がわずかに抑制される傾向が認められた。鉄イオンの場合には 10^{-6}M が許容濃度で、 10^{-5}M 以上になるとめっき速度が減少する。しかし、ニッケルイオンの場合には浴の安定性が著しく悪くなり、 10^{-6}M の濃度では30分以内に浴の自然分解が生ずる。電析ニッケルあるいは無電解ニッケルを素地として、表1に示したような浴条件で無電解金めっきを行った場合には、7-8分程度で自然分解が起こることが確かめられた。一般に、金めっきはニッケル素地上に行われることが多いので、厚付け金めっきを行う際には、あらかじめ置換めっきによる前処理が不可欠である。

3.8 皮膜組成並びに特性

半導体用の電析金めっきでは、結晶調整剤として微量のPbやTlが使用されるが、これらの添加剤が皮膜中に共析し、ボンディング性を劣化させることが指摘されている。表1に示した無電解金めっき浴において、 PbCl_2 濃度を0.5-10 mg/Lの範囲で変化させたときのPb含有率を原子吸光法によって定量した結果、 PbCl_2 濃度の増加に伴って17-75 ppmのPbがめっき皮膜中に共析することが明らかとなった。Wakabayashi¹⁴⁾らは、ボンディング不良を防止するためには、金皮膜中のPb含有率を50 ppm以下にしなければならないことを指摘している。無電解金めっき浴中の PbCl_2 濃度が0.5および1.5 mg/Lでは、Pbの共析量が17および34 ppmとなり、Wakabayashiらが示している許容範囲が満足されるが、特に優れたボンディング性を得るためには、 PbCl_2 の添加量を0.5 mg/L程度で使用するのが適当と考えられる。ポロシティは無電解金めっきの機能性を支配する重要な因子で、ポーアがなくなる膜厚を知ることが実用的な観点から重要である。ポロシティを定量的に評価するのは難しいが、ここでは銅素地上に金めっきした試料について、超音波照射下で20% HNO_3 に溶出する銅の量からポロシティを評価した結果を、図7に示した。銅素地の溶解量は膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上になると著しく減少し、ポロシティが著しく減少することが明らかとなった。このことは図4に示した金の析出反応において置換めっきによる銅素地の溶解が1時間以上では

ぼ停止することに対応している。したがって、金の膜厚が、約 $1\mu\text{m}$ 以上ではポロシティが著しく減少するために置換めっきが抑制され、自己触媒的な金の析出反応が支配的となる。金の電析においては鉛あるいはタリウムの添加によって金の結晶粒径が大きくなり、(311)面の配向性が強い金めっきが得られることが報告されて

Fig. 7 Porosity of electroless gold deposit

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of electroless gold deposits

いるが、無電解金めっきでも図8に示すように結晶の配向性が PbCl_2 の添加量によって大きく変化することが確かめられた。 PbCl_2 濃度を0-3 mg/Lの範囲で変化させた無電解金めっき浴から得られる析出物では PbCl_2 濃度が増加するにしたがって、(111)面の回折強度が減少するとともに、(200)および(220)面の回折強度が増加し、電析金めっきの場合とは異なる傾向が認められる。吸着Pb原子の触媒作用で析出速度が最大となる条件では、特に(200)の配向性が強くなり吸着Pb原子は析出速度のみならず結晶構造に対しても大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

4. ま と め

- 1) $\text{KAu}(\text{CN})_4$ を用いる無電解金めっきでは、 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ が $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ にまで還元されて CN^- を遊離するために、KCNを添加しなくても安定性の優れた金めっき浴が作製できる。
- 2) 微量の鉛あるいはタリウム塩を添加することによって吸着PbあるいはTl原子の触媒作用で核発生が促進される結果、1.5 mg/Lの PbCl_2 を添加した場合には金の析出速度は約8倍に増加する。このような微量吸着原子はめっき速度を向上させる他、析出物の結晶の配向性にも強く影響する。
- 3) 金めっきの初期析出過程においては置換反応が並行して起こり、このときにはめっき速度がかなり大きい。膜厚が1 μm 以上になるとポロシティが減少し、自己触媒的な金の析出反応が支配的となるため、めっき速度が著しく減少する。
- 4) 自己触媒的な析出反応は物質移動の影響が大きく、めっき浴の機械的なかくはんによってめっき速度が著し

く増加する。分極曲線の解析から、 PbCl_2 の添加およびめっき液のかくはんによって局部カソード反応が促進されるために無電解金めっきの析出速度が向上することが確かめられた。

- 5) 機械的なかくはんによって物質移動が促進されると同時に、適量の酸素がめっき液に供給されるため、浴の安定性が向上するとともにめっき速度が著しく増加するが、強い空気かくはんでは酸素の供給が過剰となるため、金の析出反応が抑制されることが明らかとなった。

(1986-8-15 受理)

文 献

- 1) Y. Okinaka; *Plating*, **57**, 914 (1970)
- 2) R. Sard, Y. Okinaka, J.R. Rushton; *Plating*, **58**, 893 (1971)
- 3) Y. Okinaka, C. Wolowodiuk; *Plating*, **58**, 1080 (1970)
- 4) R. Sard, B.C. Wosiewicz; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1604 (1976)
- 5) L.A.D' Asar, S. Nakahara, Y. Okinaka; *J. Electrochem. Soc.*, 1935 (1980)
- 6) Y. Takakura; Proc. of 10 th World Congress on Metal Finishing, p.138 (1980)
- 7) 高倉義憲; 実務表面技術, **27**, 31 (1980)
- 8) H.O.A. Christie; *Circuit World*, **11**, (4), 10 (1985)
- 9) 沖中 裕; 金属表面技術, **32**, 500 (1981)
- 10) J.D.E. McIntyre, W.F. Peck, Jr; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1800 (1976)
- 11) D.R. Gabe; *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 91 (1974)
- 12) M. Paunovic; *Plating*, **55**, 1161 (1968)
- 13) 理化学辞典, p.520 (岩波書店, 1979)
- 14) S. Wakabayashi; *Plating and Surface Finishing*, **69**, (8), 63 (1982)