無電解めっきによる鉛皮膜の形成

千田厚生*, 中川卓二*, 高野良比古*, 笠次 徹*

Formation of Lead Film by Electroless Plating

Atsuo SENDA*, Takuji NAKAGAWA*, Yoshihiko TAKANO* and Tohru KASANAMI*

The autocatalytic chemical deposition of lead has been achieved using titanium trichloride as the reducing agent. Lead film was deposited onto the non-conductive substrate to the intended thickness at a rate of 520 Å/min. The optimum bath composition was ; lead chloride 0.04M, trisodium citrate 0.20~0.40M, disodium EDTA 0.08~0.16M, NTA 0.20M, and titanium trichloride 0.03~0.05M. The pH was 9.0 (adjusted with ammonia) and the temperature 60°C. Measurements of UV and visible absorption spectra revealed that NTA, EDTA and citric acid mainly formed complex salts with Ti^{3+} , Pb^{2+} and Ti^{4+} respectively. X-ray diffraction analysis showed that the crystal structure of the deposited film was not affected by bath composition and plating condition.

Key Words : Electroless Plating, Lead Film, $TiCl_3$

1. 緒 言

近年、無電解めっき技術の発展はめざましく、ニッケル、銅をはじめ、多くの金属のめっき析出が可能となり、自動車産業、電子部品産業など幅広い分野で活発に利用されている。

しかし、鉛は多岐にわたる用途展開が期待されているにもかかわらず、無電解めっきによる還元析出が困難な金属であるため、未だ、不導体表面に鉛薄膜を直接形成する技術は確立されていない¹⁾。

鉛薄膜はイオン置換法によって銅などの金属表面には形成可能であるため、鉛薄膜の形成は、不導体基板表面に銅などの金属を、まず、無電解めっき析出させ、その後、鉛薄膜を置換析出させる手法により行われている²⁾。

無電解めっき法により、鉛薄膜を不導体表面に直接形成する方法について多くの試みも行われている。例えば、ホルマリンおよびクエン酸をそれぞれ還元剤および錯化剤として使用するとき、鉛薄膜の無電解めっきが実現できるという報告³⁾があるが、この場合、痕跡の鉛薄膜の析出が観察されるにすぎない。

しかし、鉛はその標準電極電位がニッケルよりも貴であるため、適当な還元剤と錯化剤を選択すれば化学還元析出が可能となることが予想される。筆者らは、古くに Warwick⁴⁾および小幡ら⁵⁾が無電解スズめっきにおいて還元剤および錯化剤として使用した三塩化チタン、およびEDTA、クエン酸、ニトリロ三酢酸に着目して、無電解鉛めっきへの適用を試みた。そして、塩化スズおよび塩化パラジウムによって感受性化および活性化を行っ

たアルミナやポリイミドなどの不導体基板上に 500 Å/min 以上の速度で鉛薄膜が析出することを見出した⁶⁾。また、無電解鉛めっきの好適浴組成およびめっき条件も明確にした。

以下に、三塩化チタンを還元剤とし、EDTA、クエン酸、およびニトリロ三酢酸を錯化剤として用いる無電解鉛めっきに関する検討結果を報告する。

2. 実験方法

表1に無電解鉛めっきの基本浴組成およびめっき条件を示した。めっき試薬はすべて試薬特級（ナカライテスク株）を使用した。まず、EDTA（2 Na塩）、クエン酸（3 Na塩）、およびニトリロ三酢酸（NTA）の各錯化剤を、60°Cに加熱した純水に溶解し、28%アンモニア水にてpH 7.0に調整したのち、塩化鉛を添加した。

塩化鉛が完全に溶解したのち、三塩化チタン溶液（20%塩酸溶液）を添加し、めっき温度に加温しつつ再びアンモニア水により所定のpH値に調整してめっき浴とした。

Table 1 Basic bath composition and operating condition for electroless Pb plating.

Composition	Concentration (M)
$PbCl_2$	0.04
$Na_2-EDTA \cdot 2 H_2O$	0.08
$Na_3-Citrate \cdot 2 H_2O$	0.35
$N(CH_2COOH)_3$	0.20
$TiCl_3$ (25% soln.)	0.03
pH	9.0 (adjusted with 28% NH_4OH)
Bath temperature	60°C

* ㈱村田製作所（〒617 京都府長岡京市天神 2-26-10）
Murata Manufacturing Co., Ltd. (26-10, Tenjin 2-chome, Nagaokakyo-shi, Kyoto 617)

めっき素地として、96%アルミナ基板(㈱村田製作所製, $50 \times 50 \times 0.35 \text{ mm}$)およびポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製, $50 \times 50 \times 0.05 \text{ mm}$)を使用し、脱脂洗浄後、二液型(SnCl_2 感受性化と PdCl_2 活性化)処理による活性化を3回繰り返したのちめっき液に浸せきした。

薄膜析出量は、30分間めっきを行った際のアルミナ基板の重量変化から求めた。重量測定には精密天秤(A240型, Mettler 社製)を用い、析出膜厚は鉛の密度を 11.34 g/cm^3 として算出した。

めっき皮膜の構造解析はポリイミドフィルム上の析出皮膜について、X線回折装置(XD-610型, ㈱島津製作所製)を用いて行い、また、皮膜表面観察を同一めっき皮膜について走査型電子顕微鏡(CLE-130型, 明石ビームテクノロジー(株)製)により行った。

めっき液の可視および紫外吸収スペクトルの測定は、分光光度計(MPS-200型, ㈱島津製作所製)を用いて行い、光路長10mmセルによる吸収スペクトルから錯体状態を推定した。

3. 実験結果と考察

3.1 無電解鉛めっきの可能性の確認

図1に、めっき基本浴条件下での60分間のめっきにより析出した薄膜(膜厚 $2 \mu\text{m}$)のX線回折結果を示した。

析出薄膜のX線回折パターンはJCPDS cardの鉛のそれと完全に一致し、無電解めっきによる鉛薄膜の析出の可能性を示した。なお、このとき、めっき温度およびpHを変化させてめっきを行ったところ、析出薄膜のX線回折パターンはすべて図1と同じであり、めっき温度およびpHは析出鉛薄膜の結晶配向性に関与しないことが認められた。

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of electroless Pb deposit.

Fig. 2 Changes in thickness of Pb deposit with time.

3.2 めっき時間と膜厚

膜厚のめっき時間依存性を知ることが目的として、基本浴条件下で120分間めっきを行い、析出膜厚を追跡した。結果は図2に示した(図中実線)。鉛薄膜は析出開始直後は極めて早い速度で析出し、 750 Å/min の値を示した。そして、めっき膜厚は時間の経過とともに増加して60分後に最大膜厚に達し、その後減少する傾向を示した。

めっき膜厚の減少は、めっき液の色調の変化から、析出した鉛薄膜のめっき液への再溶解によるものであると考えられた。

しかし、60分後にめっき浴を更新して更に60分間めっきを続けると、引き続きめっき析出は進行し、膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の薄膜が生成した(図中破線)。

なお、再めっきを行う際、析出薄膜を純水洗浄するとめっき反応が停止するが、洗浄を行わない場合は、めっき析出が継続した。

図3に薄膜表面および破断面のSEM写真を示した。薄膜成長は鉛結晶のネッキングによるものであり、また、めっき浴の更新は薄膜構造に影響を及ぼさないことが観察される。

以上の結果は鉛の厚めっきの可能性を示すとともに、析出直後の鉛薄膜表面がめっき成長に関与していることを示唆している。

しかし、析出薄膜の表面活性は、再めっきが純水洗浄によって不可能となることから想定して、極めて微弱なものであると推察される。

3.3 めっき条件と析出速度

基本浴条件のうち、めっき温度およびpHを変化させて30分間めっきを行い、析出速度を測定した結果を図4に示した。

めっき温度 25°C ではpH 9.0以上、 45°C ではpH 8.0以

Fig. 3 Scanning electron micrographs (SEM) of surface and cross section of electroless Pb deposit.

Fig. 4 Effect of bath pH and operating temperature on the deposition rate.

上、そして60℃ではpH 7.5以上でめっきが進行し、いずれの場合においてもめっきむらのない薄膜が析出した。

析出速度はめっき温度が高いほど早く、またpHの上昇につれて早くなった。しかし、所定のpH値以上では析出速度は低下することが観察される。

めっき速度は、めっき温度60℃、pH 9.0のときに最も早く、520 Å/minであった。なお、めっき条件は析出薄膜の色調にも影響を及ぼし、めっき温度およびpHが高いとき金属色の薄膜が析出した。

3. 4 析出速度に及ぼす浴成分濃度の影響

3. 4. 1 錯化剤濃度

基本浴中のクエン酸、EDTA、およびNTAの錯化剤の濃度をそれぞれ変化させて30分間めっきした場合の

Fig. 5 Effect of concentration of chelating agents on the deposition rate.

析出速度に及ぼす各錯化剤の濃度の効果を図5に示した。このとき、各錯化剤の濃度はめっき浴の安定性および溶解状態を観察して決定した。EDTA濃度が0.03M以下ではめっき浴の建浴は不可能で黒色の沈殿が生成し、0.24M以上ではめっき浴が白濁した。従って、建浴可能なEDTA濃度の範囲は0.03～0.24Mであった。析出速度に及ぼすEDTA濃度の影響は小さく、0.08～0.24Mの広い濃度範囲ではほぼ一定値を示した。

一方、クエン酸濃度に関しては、クエン酸無添加浴ではめっきの進行とともに白濁して分解したが、0.10M以上添加することにより浴分解のない安定浴となった。しかし、クエン酸濃度を0.50M以上にすると、EDTAの場合と同様、めっき浴は白濁した。析出速度はクエン酸濃度の増加とともに上昇するが、0.20M以上では一定速度 (500 Å/min) となった。

NTAの場合は、これをめっき浴に添加しなくてもめっき浴は安定であるが、0.40M以上の濃度では白濁した。析出速度はNTA無添加浴では遅く、NTAの濃度の増加につれて著しく速くなり、0.20Mのとき最大析出速度を示した。しかし、0.20M以上の高濃度条件下では、速度は低下した。このことから、三塩化チタンを還元剤とする無電解鉛めっき浴において、NTA濃度が鉛薄膜の析出速度に大きく関与していることが分かる。

3. 4. 2 塩化鉛濃度

基本浴で、塩化鉛 : EDTA = 1 : 2 (モル比) を一定とし、めっき浴中のEDTA-Pb 錯体濃度のみを変化させてめっきを行った際の析出速度を図6に示した。

EDTAの溶解濃度は0.24Mが限度であるため、塩化鉛濃度は0.12Mを上限とした。

塩化鉛濃度の増加とともに薄膜析出速度は早くなり、

Fig. 6 Relation between deposition rate and PbCl_2 concentration.

Fig. 7 Relation between deposition rate and TiCl_3 concentration.

塩化鉛濃度が0.12Mのときに、めっき速度は最大値 670 Å/minを示した。

3. 4. 3 三塩化チタン濃度

図7に、基本浴条件のうち、三塩化チタン濃度を変化させた場合のめっき速度の変化を示した。このとき、NTAの濃度も同時に変化させてめっきを行い、NTAの種々濃度条件下における三塩化チタンの最適濃度を検討した。三塩化チタンを添加しないと薄膜析出はなく、0.01M以上でめっき反応が進行した。そして三塩化チタン濃度の増加につれて、析出速度は速くなり、NTA濃度0.20Mおよび0.40Mのめっき浴はそれぞれ三塩化チタン濃度0.03および0.05Mで最大値を示した。なお、NTA濃度が0.10M以下のめっき浴では、三塩化チタン濃度を0.03M以上にしたときに浴分解が進行した。

3. 5 めっき液の可視および紫外吸収スペクトル

錯化剤のめっき浴中での役割を明らかにするため、金属イオン (Ti^{3+} , Pb^{2+} , Ti^{4+}) と錯化剤 (クエン酸, EDTA, NTA) の組合せにより形成される錯体の可視および紫外吸収スペクトルを測定した。各種金属錯塩溶液を調製して測定試料とし、基本浴と同一濃度に調節して可視吸収スペクトルを、そして基本浴の 10^{-3} 濃度に希釈して紫外吸収スペクトルをそれぞれ測定した。測定時の pH は 9.0 (アンモニアアルカリ性)、液温 60°C であった。図8、図9、および図10に、それぞれ Ti^{3+} , Pb^{2+} , および Ti^{4+} の錯体の吸収スペクトルを示した。

まず、 Ti^{3+} の場合、クエン酸- Ti^{3+} 系は 600nm および 370nm にそれぞれ弱い吸収ピーク (曲線①) を有する可視および紫外吸収スペクトルを示し、溶液は茶褐色であった。EDTA- Ti^{3+} 系のスペクトルは 560nm および 365nm に吸収ピーク (曲線②) を示し、溶液は紫色を呈した。そして、NTA- Ti^{3+} 系では 720nm および 340nm に吸収ピークのあるスペクトルが観察され (曲線③)、溶液は緑色であった。また、クエン酸- Ti^{3+} 溶液にEDTAを添加してクエン酸-EDTA- Ti^{3+} 系にすると、可視および紫外吸収スペクトルは、EDTA- Ti^{3+} 系と同じスペクトルを示し、それぞれ 560nm および 365nm に吸収ピークが観察された (曲線④)。このとき、溶液の色調もEDTA- Ti^{3+} 系と同じ紫色を呈した。更に、NTAを添加してクエン酸-EDTA-NTA- Ti^{3+} 系としたとき、スペクトルはNTA- Ti^{3+} 系と同じスペクトルを示し、720nm および 340nm に吸収ピークが観察された (曲線⑤)。溶液の色調もNTA- Ti^{3+} 系と同じ緑色であった。本結果は、クエン酸-EDTA-NTA系の本めっき液においては、 Ti^{3+} は主としてNTAと錯形成することを意味している。

一方、 Pb^{2+} の場合、クエン酸- Pb^{2+} 系は 238nm, EDTA- Pb^{2+} 系は 240nm, また、NTA- Pb^{2+} 系は 232nm にそれぞれ固有のピークのある紫外吸収スペクトルを示した (曲線①, ②, ③)。そして、クエン酸- Pb^{2+} 溶液にNTAを添加してクエン酸-NTA- Pb^{2+} 系にすると、NTA- Pb^{2+} と同じ 232nm に吸収を示すスペクトルとなり (曲線④)、さらにEDTAを添加してクエン酸-NTA-EDTA- Pb^{2+} 系にすると、EDTA- Pb^{2+} 固有の 240nm に吸収を示すスペクトルに変化した (曲線⑤)。このスペクトルの変化はクエン酸-EDTA-NTA系の本めっき液中では、 Pb^{2+} は主としてEDTAと錯形成することを意味している。

また、めっき反応によって生成すると考えられる Ti^{4+} の場合は、 Ti^{4+} はクエン酸と安定な錯塩を形成して、250nm に吸収ピークを有する紫外吸収スペクトルを示した。しかし、NTA- Ti^{4+} は不安定で時間の経過とともに分解して白色の沈殿を生じた。また、EDTA- Ti^{4+}

Fig. 8 Ultraviolet and visible absorption spectra of various complexes of Ti^{3+} .
C ; Citrate, E ; EDTA, N ; NTA

Fig. 9 Ultraviolet absorption spectra of various complexes of Pb^{2+} .
C ; Citrate, E ; EDTA, N ; NTA

Fig. 10 Ultraviolet absorption spectrum of Ti^{4+} -Citrate complex.

Fig. 11 Spectral changes during plating.

は錯塩形成後直ちに分解し、吸収スペクトルの測定は不可能であった。これらのことから、クエン酸は Ti^{4+} の錯化剤として作用し、めっき浴の安定化に寄与すると考えられる。

上述の吸収スペクトルに関する知見に基づき、クエン酸-EDTA-NTA-Ti-Pb系のめっき液を用いて、めっき前後における吸収スペクトルの変化を測定した。図11に示すように、めっき後においてはNTA- Ti^{3+} 固有の720nmにピークを示す可視吸収スペクトルと340nmにピークのある紫外吸収スペクトルは消失し、めっき反応によって Ti^{3+} が消費されることが観察された。

また、240nmに吸収ピークを示すEDTA- Pb^{2+} の紫外吸収スペクトルにも変化が認められ、めっき析出によるめっき液中のPbの濃度低下を観察することができた。

なお、めっき液について、クエン酸- Ti^{4+} の吸収スペクトルを観察することは不可能であった。

本実験から、無電解鉛めっきにおける錯化剤の役割の概略が明らかとなり、三塩化チタンを還元剤とする無電解めっきの展開の足がかりを得ることができた。

4. 結 論

- 鉛の無電解めっきについて検討し、下記の知見を得た。
- (1) 三塩化チタンを還元剤とし、EDTA、クエン酸およびNTAを錯化剤とする無電解鉛めっき浴によって、今まで不可能とされていた不導体上表面に鉛薄膜を直接析出させることが可能となった。
 - (2) 鉛薄膜のめっき成長にはその析出直後の薄膜表面の活性状態が関与しており、純水洗浄によって消滅する極めて微弱なものであるが、自己触媒的な働きを

しているものと考えられる。

- (3) 好適めっき浴組成は、塩化鉛：0.04M、クエン酸・3Na：0.20~0.40M、EDTA・2Na：0.08~0.16M、NTA：0.20M、三塩化チタン：0.03~0.05Mであり、めっき温度60℃、pH9.0のとき、薄膜の析出速度は520Å/minであった。
- (4) めっき液中において、NTAは Ti^{3+} と、EDTAは Pb^{2+} と、そして、クエン酸はめっき反応によって生成する Ti^{4+} と、それぞれ錯塩を形成してめっき液の安定化に寄与していると考えられる。

(1991-10-31 受理)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
モル濃度 長 さ	M	$1\text{ M} = 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
	nm	$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$
	μm	$1\text{ }\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\text{ m}$
析出速度	$\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$	$1\text{ }\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}$ $= 1.7 \times 10^{-12}\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

文 献

1) 逢坂哲彌; 日経ハイテク情報, p.244 (日経産業研究所, 1986)
2) Bubnov, K. I, Kostenich, I. F, Popou, G. P; USSR Pat., 452,631 (1974)
3) France Pat., 1,517,439 (1968)
4) M. E. Warwick, B. Shirley; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 58, 9 (1980)
5) 小幡恵吾, 園田 司, 土肥信康; 金属表面技術, 33, 375 (1982)
6) 千田厚生, 中川卓二, 高野良比古; 特開平 3-191070 (1991)