無電解めっきによるアンチモン皮膜の形成

千田 厚生*, 高野良比古*, 中川 卓二*

Formation of Antimony Film by Electroless Plating

Atsuo SENDA*, Yoshihiko TAKANO* and Takuji NAKAGAWA*

Antimony films were formed by electroless plating from a bath containing titanium trichloride as the reducing agent. The films were autocatalytically deposited to the intended thickness on the surface of non-conductive substrates activated by palladium. The optimum conditions lay in the pH range of 6.5~8.5 at a temperature of 20°C, and the preferable bath composition was disodium EDTA 0.08M, trisodium citrate 0.32M, NTA 0.10M, antimony trichloride 0.08M and titanium trichloride 0.04M. It was observed from X-ray diffraction analysis that the crystal structure of the deposited films were greatly affected by plating conditions, especially pH, and films predominately oriented to the (006), (110) and (012) planes were formed at pH of 7.0~7.5, 8.0 and 8.5, respectively.

Key Words: Electroless Plating, Antimony Film, TiCl₃

1. 緒 言

無電解めっきは、エレクトロニクスの分野において抵抗薄膜^{1), 2)}、磁性薄膜^{3), 4)}、ハイブリッドIC基板などの導体薄膜^{5), 6)}の形成手段として広く利用され、エレクトロニクス産業の発展を支える重要なプロセス技術となっている。

また、新規薄膜材料の創出の可能性を秘めているため、魅力的な薄膜技術として多大の関心を集め、多岐分野で活発な研究が行われている。

しかし、現在の無電解めっき技術では、触媒毒性を有する金属および機能性薄膜材料として有用なⅢB~ⅥB族の金属の多くは無電解析出が不可能であるため、不導体基板表面への薄膜形成は真空蒸着法などによって行われている。

これらの金属薄膜を無電解めっきによって形成することを目的として、著者らは先に、Warwick⁷⁾および小幡⁸⁾の無電解スズめっきに着目し、無電解鉛めっきへの適用を試みた。そして、還元剤および錯化剤として、それぞれ三塩化チタン、およびEDTA、クエン酸、ニトリロ三酢酸を用いるとき、無電解鉛めっきが可能となることを報告した⁹⁾。

本研究では、さらに無電解アンチモンめっきへの展開を試み、化合物半導体材料として有用なアンチモン薄膜が、アルミナセラミックスやポリイミドフィルムなどの不導体基板表面に $1.70\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で無電解析出することを見出した¹⁰⁾。

また、無電解アンチモンめっきの好適浴組成およびめ

っき条件を明確にした。

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還元剤として用いる無電解アンチモンめっきに関する検討結果を報告する。

2. 実験方法

表1に基本浴組成およびめっき条件を示した。浴組成は前報の無電解鉛めっき浴⁹⁾を参考にして決定し、金属塩として三塩化アンチモン(試薬特級、ナカライテスク(株))を使用した。建浴は前報⁹⁾と同様の手順で行った。

また、前報⁹⁾と同様のアルミナおよびポリイミド基板を用い、通常の塩化スズおよび塩化パラジウム溶液による感受性化、活性化処理を2度繰り返したのち、めっき液に浸せきした。

めっきは窒素ガスを吹き込みつつ行い、浴温度は設定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ に制御した。また、28%アンモニア水を滴下してめっき浴のpHを制御し、設定pH値の ± 0.05 の範囲に調節した。

析出速度測定、X線回折、表面観察、および吸収スペクトルの測定方法については前報⁹⁾とまったく同じであった。

3. 結果と考察

3.1 錯化剤濃度と析出速度

図1に、基本浴中のクエン酸、EDTA、およびニトリロ三酢酸(NTA)の錯化剤の濃度をそれぞれ変化させて30分間めっきを行った場合の析出速度に及ぼす錯化剤濃度の影響を示した。クエン酸濃度が0~0.16Mでは白色沈殿を生成するが、0.16M以上では透明な溶液となり建浴が可能となった。そして、濃度の増加につれて析出速度は急激に速くなり、クエン酸濃度が0.32Mの

* ㈱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)

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

Composition	Concentration (M)
SbCl ₃	0.08
Na ₃ -Citrate · 2 H ₂ O	0.32
Na ₂ -EDTA · 2 H ₂ O	0.08
N (CH ₂ COOH) ₃	0.10
TiCl ₃ (HCl sol.)	0.04
pH	7.5 (adjusted with 28% NH ₄ OH)
Bath temperature	20°C

Fig. 1 Effect of concentration of chelating agents on the deposition rate.
○ : Citrate, □ : NTA, △ : EDTA

とき最大析出速度を示し、それ以上の濃度では遅くなった。一方、EDTAの場合は、未添加浴ではめっき析出は不可能であるが、添加するとめっき析出が可能となり、0.08~0.16Mで析出速度は最大となった。しかし、析出速度はEDTAの濃度変化に敏感でなく、0.04~0.24Mの広い範囲でplateau状態を示した。めっき液の色調は、EDTAを添加すると、うすい黄緑色から紫色に変化した。NTAに関しては、未添加浴は不安定で、めっきの進行につれてアンチモンの黒色の微粉末が生成するが、NTAを添加すると浴の安定性は向上した。そして、NTA濃度が0.10Mのとき、析出速度は最大値を示し、それ以上の濃度では析出速度は急激に低下した。

本実験から、錯化剤はめっき浴の安定化およびめっき析出に関与し、また、その濃度が析出速度に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

3. 2 還元剤濃度と析出速度

図2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析出速度の変化を示した。

三塩化チタン濃度の増加とともに析出速度は速くなるが、0.08Mのとき最大値を示したのち、それ以上の濃度では析出速度は低下した。

Fig. 2 Effect of concentration of TiCl₃ on the deposition rate.

Fig. 3 Effect of concentration of Sb-Citrate and Ti-EDTA complexes on the deposition rate.

めっき浴は、三塩化チタン濃度が0.08Mのとき、極めて安定であった。しかし、0.16M以上では浴分解が進行し、0.20M以上ではめっき析出が不可能となった。

3. 3 錯体濃度と析出速度

基本浴条件下で、クエン酸/Sb³⁺ (モル比) を4 (一定) とし、クエン酸およびSb³⁺の濃度を変化させてめっきを行った場合の析出速度の変化を調べ、結果を図3に示した。同様に、EDTA/Ti³⁺ (モル比) を2 (一定) として、EDTAおよびTi³⁺イオンの濃度を変化させたときの析出速度の変化を調べ、結果を図3に併載した。析出速度は錯体濃度の増加とともに速くなり、クエン酸: 0.32M, SbCl₃: 0.08M, および EDTA: 0.08M, TiCl₃: 0.04Mの濃度のとき、析出速度は最大となった。そして、それ以上の濃度では析出速度は低下し、めっき浴も分解

した。

3. 4 めっき条件と析出速度

薄膜の析出速度に及ぼすめっき浴の pH および温度の影響を明らかにすることを目的として、基本浴条件のうち pH を 4.0~10.0、めっき温度を 10~50℃ と変化させて 30 分間めっきを行い析出速度を測定した。結果は図 4 に示した。アンチモン薄膜の析出は pH 6.0 以下および 9.0 以上ではほとんど不可能であり、pH 6.5~8.5 の狭い範囲で可能であった。

析出速度は pH 7.5 で最大値 ($1.70 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) を示した。また、めっき液の色調は、めっき可能な pH 範囲では紫色および緑色を呈し、めっき析出が不可能な pH 9.0 以上では黄緑色であった。これは、めっき液の色調の調節によってめっき反応の制御が可能であることを示している。

一方、析出速度はめっき温度の上昇とともに速くなるが、30℃ 以上ではアンチモンの微粉末が生成し、めっき浴は不安定になった。しかし、25℃ 以下の温度ではめっき浴は安定であり、20℃ では金属色のアンチモン薄膜が析出した。

本結果から、無電解アンチモンめっきは限られた pH 範囲でのみ可能であり、また、低温度でのめっき析出が好ましいことが明らかとなった。そして最適めっき条件は pH 7.5、めっき浴温 20℃ であると考察された。

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+} , Sb^{3+}) と錯化剤 (EDTA, NTA, クエン酸) の組み合わ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。実験方法は前報⁹⁾と同じであった。

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

なお、めっき反応によって生成する Ti^{4+} の錯体の吸収スペクトルは前報⁹⁾にて明らかになっており、省略した。

基本条件下 (浴温 20℃, pH 7.5) での可視および紫外吸収スペクトルの測定結果を図 5 に示した。 Ti^{3+} は EDTA および NTA と錯形成し、EDTA- Ti^{3+} 系の可視吸収スペクトル (曲線 ①) は 550nm に吸収ピークを示し、溶液は紫色であった。

そして、NTA- Ti^{3+} 系では 720nm に吸収ピークのあるスペクトル (曲線 ②) が観察され、溶液は緑色であった。

また、EDTA- Ti^{3+} 溶液に NTA を添加して EDTA-NTA- Ti^{3+} 系にすると、可視吸収スペクトルは EDTA- Ti^{3+} と同じスペクトル (曲線 ①) を示し、 Ti^{3+} は EDTA と優先的に錯形成することが観察された。

更に、クエン酸を添加して EDTA-NTA-クエン酸- Ti^{3+} 系としたときは、550nm の大きい吸収ピークと 720nm の小さい吸収ピークを示すスペクトル (曲線 ③) に変化した。

Fig. 5 Ultraviolet and visible absorption spectra of complexes of Ti^{3+} , Sb^{3+} .
C : Citrate, E : EDTA, N : NTA,
S : Sb^{3+} , T : Ti^{3+}

これは、EDTA-NTA-クエン酸- Ti^{3+} 系の本めっき浴においては、 Ti^{3+} は主としてEDTAとの錯体を形成するが、一部、NTAとの錯体も生成することを意味している。

一方、 Sb^{3+} はEDTAおよびNTAとは錯形成が不可能であり、EDTA- Sb^{3+} 系およびNTA- Sb^{3+} 系では水酸化アンチモンの白色沈殿が生成した。

しかし、クエン酸とは錯形成が可能で無色透明な溶液となり、197nmに吸収ピークのある紫外吸収スペクトル(曲線④)を示した。そして、EDTAおよびNTAを添加して本めっき浴と同じクエン酸-EDTA-NTA- Sb^{3+} 系としたときも、紫外吸収スペクトル(曲線⑤)はクエン酸- Sb^{3+} 錯体の吸収ピークのみを示した。これは、本めっき浴において、 Sb^{3+} はクエン酸とのみ錯形成することを示すものであった。

また、基本浴のpHを変化させたときの可視吸収スペクトルの変化を調べ、結果を図6に示した。めっき浴の可視吸収スペクトルは、pHによって大きく変化した。pH 6.5ではスペクトルは550nmの大きい吸収ピークを示す(曲線⑥)が、pHが高くなるにつれて520nmおよび720nmの2つの吸収ピークを示すスペクトル(曲線⑦)へと変化し、pH 8.5では、720nmに大きい吸収ピークのあるスペクトル(曲線⑧)となることが認められる。このとき、溶液の色調は紫色から緑色を経て黄緑色に変化した。

本結果から、めっき浴のpHを6.5から8.5へ変化させると、 Ti^{3+} の錯形成が、EDTA支配型からNTA支配型へと変換することが明らかになった。

また、本結果および前述しためっき条件と析出速度に関する検討結果から、EDTA- Ti^{3+} あるいはNTA- Ti^{3+} のいずれかの錯体の生成が支配的となるpH条件下では、アンチモン薄膜の析出速度は遅く、一方、 Ti^{3+} がEDTAおよびNTAの両者と錯形成し、そして、EDTA-

Fig. 6 Effect of pH on the visible absorption spectra.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Sb films deposited at various pH.

Ti^{3+} およびNTA- Ti^{3+} の両錯体がある比率で共存するpH条件下では、析出速度は速くなることが判明した。

3. 6 析出皮膜の構造と表面性状

図7に、基本浴を用いて、pH 7.0, 7.5, 8.0, 8.5の条件下で30分間めっきを行った場合の析出薄膜の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カードのアンチモンのそれと一致し、アンチモン薄膜の析出が確認された。また、析出薄膜のX線回折パターンはめっき浴のpHによって変化することが認められ、析出アンチモン薄膜は、pH 7.0および7.5では(006)面に、pH 8.0では(110)面に、そしてpH 8.5では(012)面にそれぞれ優先配向することが明らかとなった。

また、同じ薄膜の表面観察を行い、図8にそのSEM写真を示した。

析出アンチモン薄膜の表面性状はめっき浴のpHによって変化した。pH 7.0および8.5では粒状、pH 7.5では針状、そしてpH 8.0ではリン片状の結晶の薄膜となることが観察される。本結果から、無電解アンチモンめっきでは、めっき浴のpHは析出薄膜の結晶配向性およびモルフォロジーに関与することが明らかとなり、析出薄膜の物性を制御する有効な手段となることが予想される。

3. 7 めっき時間と析出量

基本浴条件下で120分間めっきを続けたときの薄膜析出量の時間依存性を図9に示した。

アンチモン薄膜の析出量は、めっき時間の経過とともに

Fig. 8 Scanning electron micrographs (SEM) of surface of Sb deposited at various pH. pH ; (a) 7.0, (b) 7.5, (c) 8.0, (d) 8.5

に増加するが、60分後にはめっき析出が停止し、析出量は一定値を示した（図中実線）。

無電解鉛めっき⁹⁾の場合は、析出した鉛薄膜がめっき液に再溶解し、60分後から膜厚は減少した。しかし、本実験では膜厚減少は認められず、アンチモン薄膜はめっき液に再溶解しないことを知ることができる。

一方、めっき浴を30分ごとに更新してめっきを続行すると、めっき析出は継続し、初期析出速度（ $1.70\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ）を維持しつつ析出量は増加した（図中破線）。

なお、再めっきを行う際、析出薄膜の純水洗浄を行わない場合は、めっき成長の継続が可能であったが、洗浄を行うとめっき反応は停止した。

この挙動は無電解鉛めっき⁹⁾の場合と同じであり、析出直後のアンチモン薄膜の表面活性がめっき成長に関与していることを示している。基本めっき条件下で、30分ごとに浴更新を行ってめっき析出させた薄膜の性状を観察した。図10に10、30、および120分後の析出薄膜の断面および表面のSEM写真を示した。

断面SEM写真から、薄膜厚みはめっき時間の経過とともに増加し、120分後のめっき膜厚は約4 μmであることが分かる。めっき浴の更新は析出薄膜の破断面の形態に影響をおよぼさないことも明らかとなり、また、めっき成長は、結晶成長によるものであることを知ることができる。

一方、表面SEM写真から、めっき成長につれて表面形態が針状からリン片状へと変化することが認められる。

本結果は、浴更新による厚めっきの可能性を明確にし、また、めっき浴の更新は析出速度および結晶成長に変化をもたらさないことを示すものであると考えられる。

Fig. 9 Changes in amount of Sb deposit with time.

Fig. 10 Scanning electron micrographs (SEM) of surface and cross section of electroless Sb deposits. Plating time ; (a) 10min., (b) 30min., (c) 120min.

4. 結 言

無電解アンチモンめっきについて検討し、以下に示す知見を得た。

- (1) 三塩化チタンを還元剤とし、EDTA、クエン酸、およびNTAを還元剤とするめっき浴によって、今まで不可能であった無電解アンチモンめっきが可能となり、不導体基板表面に、アンチモン薄膜を直接析出させることができた。
- (2) 無電解鉛めっきの場合と同様、析出直後の薄膜表面の活性状態がめっき成長に関与していることが観察され、無電解アンチモンめっきは自己触媒反応によるものと考えられた。
- (3) 好適浴組成は、三塩化アンチモン：0.08M、EDTA・2Na：0.08M、クエン酸・3Na：0.32M、NTA：0.10M、三塩化チタン：0.04Mであった。
- (4) アンチモン薄膜が析出可能なpH範囲は狭く、pH 6.5～8.5でのみめっき析出が可能であり、また、25℃以下のめっき温度が好ましいと考えられた。
- (5) めっき液のpHは、析出薄膜の結晶配向性に影響を及ぼし、pH 7.0および7.5では(006)面に、pH 8.0では(110)面に、そしてpH 8.5では(012)面にそれぞれ優先配向するアンチモン薄膜が生成した。
- (6) めっき浴の可視および紫外吸収スペクトルの測定結果から、クエン酸は Sb^{3+} と、そして、EDTAおよびNTAは Ti^{3+} と錯体を形成し、EDTA- Ti^{3+} およびNTA- Ti^{3+} の両錯体がある割合で共存するとき、無電解アンチモンめっきが可能となることが明らかになった。

- (7) 無電解鉛めっきの場合と同様、めっき浴の更新はめっき成長を継続させる有効な手段であり、これを繰り返すことによりアンチモンの厚めっきが可能となった。

(1991-12-3 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
長 さ	nm	$1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$
	μm	$1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$
モル濃度	M	$1\text{ M} = 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
析出速度	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
		$= 10^{-2}\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$

文 献

1) 鷹野 修, 青木公二; 金属表面技術, **34**, 316 (1983)
2) 小岩一郎, 逢坂哲彌, 澤井秀夫; 金属表面技術, **34**, 600 (1983)
3) 松田 均, 鷹野 修; 金属表面技術, **37**, 753 (1986)
4) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 金属表面技術, **38**, 362 (1987)
5) 本間英夫; 金属表面技術, **36**, 649 (1985)
6) 高木 清; 金属表面技術, **38**, 124 (1987)
7) M. E. Warwick and B. Shirley; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **58**, 9 (1980)
8) 小幡恵吾, 園田 司, 土肥信康; 金属表面技術, **33**, 375 (1982)
9) 千田厚生, 中川卓二, 高野良比古, 笠次 徹; 表面技術, **43**, 324 (1992)
10) 千田厚生, 中川卓二, 高野良比古; 特開平3-191070 (1991)