置換金めっき過程への 水晶振動子マイクロバランス法の適用

小林美紀*, 千葉和則**, 中澤育子**, 吉村俊一**,
吉原佐知雄**, 佐藤栄一**, 陶村 貴***

Application of Quartz Crystal Microbalance Method to Displacement Gold Plating Process

Miki KOBAYASHI*, Kazunori CHIBA**, Ikuko NAKAZAWA**, Shun-ichi YOSHIMURA**,
Sachio YOSHIHARA**, Eiichi SATO** and Takashi SUEMURA***

Key Words : Quartz Crystal Microbalance, Displacement Plating, Gold

1. 緒 言

エレクトロニクス関連分野において、金めっきは広く用いられており、安全性といった観点から、その中でも特に非シアン浴からの金めっきが望ましい。

また近年、水晶の圧電効果を利用する水晶振動子マイクロバランス法 (Quartz Crystal Microbalance) は、微量な質量変化を *in situ* 観測できる手法として、気相系だけでなく液相系についても適用されている¹⁾。しかし置換めっきについて適用した例はほとんどみられない。

ここでは、銅と非シアン浴からの金の置換反応について QCM 法の適用を試みた。

2. 実験方法

作用極である QCM 電極は、共振周波数 5 MHz の AT カット水晶 (サイズ 25.3mm ϕ) に金を真空蒸着 (ボンパード) したもの (Maxtek, Inc. SC 501) を用い、メタノール脱脂、水洗した後、試料として供した。

図 1 に実験装置の概略図を示す。はじめに作用電極上にガルバノスタット (Hokuto Denko Ltd., HA-301) 及び、クーロメーター (Hokuto Denko Ltd., HF-201) を組み合わせ定電流電解法で銅めっきを施した。めっき浴組成は 180g/dm³ CuSO₄ · 5H₂O, 60g/dm³ H₂SO₄ とし、室温で羽かく拌しながらめっきを行った。対極には白金被覆チタンネット電極を用い、電析電流密度 70mA/cm², 電気量 20C とした。電解銅めっき後キ

Fig. 1 Schematic illustration of the QCM method.
(a) quartz crystal microbalance electrode
(b) counter electrode (c) stirring screw
(d) solvent (H₂O)

リンス (濃硫酸 142mL, 濃硝酸 72mL, 濃塩酸 2mL, 蒸留水 285mL) でエッチングを施し水洗し、ただちに置換金めっきを行った²⁾。その際の共振周波数変化を周波数カウンターで測定した。置換金めっき浴は、HAuCl₄ のみで濃度を可変にし、めっき時間は 5 分、浴温は室温とした。置換めっきは、かく拌しながらセル中の溶媒 (H₂O) に HAuCl₄ 濃縮液を注射器により注入することによって開始した。

また、銅板 (99.99%無酸素銅板, 厚さ 0.5mm) 上に同様の条件で電解銅めっきおよび置換金めっきを行い、SEM (徠明石製作所, SIGMA-1) で観察した。

* 宇都宮大学 大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 宇都宮大学 工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

*** ㈱黒板鍍金工業所 (〒323 栃木県小山市大字外城 110-10)
Kurosaka Plating Co., Ltd. (110-10, Oaza, Tojou,
Oyama-shi, Tochigi 323)

Fig. 2 Time variation of resonant frequency (a) and mass (b) at different concentration of HAuCl_4 aq.

— $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 - - - $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
 - · - $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

3. 実験結果及び考察

図2に、得られた共鳴周波数の変化、及び(1)式¹⁾に代入して求めた単位面積あたりの質量変化の時間依存性を示す。

$$m/A = N_q \cdot \rho_q \cdot (f_{\text{eq}} - f) \times 10^6 / f^2 \quad \cdots \cdots (1)$$

なお、 m/A ；単位面積あたりの質量変化 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]， N_q ；定数 $1.668 \times 10^5 [\text{cm} \cdot \text{Hz}]$ ， ρ_q ；水晶の密度 $2.648 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ， f_{eq} ；銅めっきを施した水晶振動子電極の共振周波数 [Hz]， f ；置換金めっきを行った水晶振動子電極の共振周波数 [Hz] である。

図2には同じく、置換金めっき浴の濃度を变化させた時の測定結果も示した。これは、(析出した金の総量)－(溶解した銅の総量)の質量変化を表している。これよりいずれの濃度においても、単位面積あたりの質量変化は浸せき時間にほぼ比例していることが分かる。また置換金めっき浴中の HAuCl_4 の濃度が高いほど、質量変化速度が大きいことが分かる。しかし、反応機構の詳細についてはまだ不明であり、さらなる検討が必要である

Fig. 3 SEM photographs of the displacement plating films.
 (a) after etching, (b) $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 5 min,
 (c) $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 5 min
 (d) $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 5 min

と思われる。

図3に電解銅めっきを行いエッチングを施した表面、およびそれぞれの濃度で置換金めっきを5分間行った表面のSEM写真を示す。置換金めっき浴の HAuCl_4 の濃度が $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ の際の表面は、エッチングのみの表面と同様であり金の析出はほとんど見られない。めっき浴の濃度が濃くなるにつれ、より多量の金により粒径の大きな粒子として球状に析出していることが分かる。これらのSEM写真はQCM法で得られた質量変化に対応しているといえる。

4. 結 論

QCM法を置換金めっき過程に適用でき、その質量変化を *in situ* に評価できることが分かった。

(1993-9-9 受理)

文 献

- 1) 直井勝彦；表面技術，43，339 (1992)
- 2) 神戸徳蔵；無電解めっき，p.114 (横書店，1985)