無電解めっきによるビスマス皮膜の形成

千田 厚生*, 高野良比古*, 中川 卓二*

Formation of Bismuth Films by Electroless Plating

Atsuo SENDA*, Yoshihiko TAKANO* and Takuji NAKAGAWA*

Electroless deposition of bismuth has been achieved, probably for the first time, using stannous chloride as a reducing agent. Bismuth films were autocatalytically deposited on aluminum substrate activated with palladium at a rate of $1.84 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Optimum bath composition were 0.08M, 0.34M, 0.20M, 0.08M and 0.04M for bismuth trichloride, trisodium citrate, NTA, disodium EDTA and stannous chloride, respectively. Rapid film deposition was obtained at pH8.8 and 60°C.

The films were grown to the desired thickness by renewing the plating bath every 30 minutes.

It was observed from X-ray analysis and X-ray fluorescence spectrometry that the crystal structure of deposited film was not affected by the plating conditions, and that it contained no trace of tin.

UV absorption spectra of the plating bath showed that the EDTA formed complex salts with Bi^{3+} , Sn^{2+} , and Sn^{4+} , while the citric acid and NTA served as solvents for the insoluble complex salts formed by EDTA with Sn^{2+} and Sn^{4+} .

Key Words: Electroless Plating, Bismuth, Stannous Chloride

1. 緒 言

機能性薄膜材料として有用なⅡB-VIB族金属の無電解めっきを可能にすることは無電解めっきの重要な技術的課題の1つであり、多くの分野でその実現が待たれている。

筆者らは先に、還元剤として三塩化チタンを用いる無電解めっきを検討し、三塩化チタンがⅡB-VIB族金属の無電解めっきに好適の還元剤で、従来技術では困難であった鉛、アンチモン、インジウム、カドミウムなどの金属の無電解めっきを可能にすることを明らかにした^{1)~4)}。しかし、ⅡB-VIB族のすべての金属の無電解析出は不可能で、エレクトロニクスの機能性材料として重要なビスマス^{5), 6)}の無電解めっきは困難であった。

本研究では、無電解ビスマスめっきの実現を目的として、三塩化チタンと同様、酸化還元滴定⁷⁾の際に還元剤として用いられる塩化スズ(Ⅱ)に着目し、ビスマスの無電解めっきを検討した。塩化スズ(Ⅱ)は、無電解めっきの際の被めっき基体の活性化処理にも使用され、塩化パラジウム/塩化スズ(Ⅱ)溶液による二液型処理を行うと、

の反応により金属パラジウムが被めっき基体表面に付与されると言われている⁸⁾。

本反応をビスマスの還元析出に適用すると、

で示される反応により、ビスマスの無電解析出が可能になると予想される。また、本研究の可能性は Bi^{3+} および Sn^{2+} の標準電極電位⁹⁾からも支持され、適当な錯化剤を選択すれば、無電解ビスマスめっきが実現できると考えられる。

本研究では、還元剤として塩化スズ(Ⅱ)、錯化剤として、クエン酸、ニトリロ三酢酸、およびEDTAを用いる無電解ビスマスめっきを検討した。そして、塩化スズ(Ⅱ)が無電解めっきの還元剤として適用可能で、今まで無電解めっきの研究対象にすらならなかったビスマスが $1.84 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度でアルミナ基板表面に無電解析出することを明らかにした。

以下に、還元剤として塩化スズ(Ⅱ)を用いる無電解ビスマスめっきについて報告する。

2. 実験方法

表1に、基本浴組成および基本めっき条件を示した。

浴組成は、筆者らが先に報告した三塩化チタンを還元剤とする無電解鉛めっき浴¹⁾を参考にして決定し、還元剤として塩化スズ(Ⅱ)($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)、金属塩として塩化ビスマス(BiCl_3) (いずれも試薬特級、ナカライテスク(株))を使用した。

被めっき基体には96%アルミナ基板(㈱村田製作所製、 $50 \times 50 \times 0.35 \text{ mm}$)を使用し、脱脂洗浄後、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および活性化処理を2度繰り返したのちめっき液に浸せきした。

* ㈱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 conditions for electroless Bi plating

Composition	Concentration (M)
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ · 2 H ₂ O	0.34
C ₁₀ H ₁₄ Na ₂ O ₈ · 2 H ₂ O	0.08
N(CH ₂ COOH) ₃	0.20
BiCl ₃	0.08
SnCl ₂ · 2 H ₂ O	0.04
pH(adjusted with 28%NH ₄ OH)	8.8
Temperature	60°C

ガラス製ピーカーをめっき槽とし、窒素ガスを吹き込みつつめっきを行った。また、28%アンモニア水を滴下してめっき液のpHを制御した。

析出薄膜の分析は蛍光X線分析装置（3270型、（株）理化学電機工業製）を用いて行い、ビスマスとの共析金属を調べた。

めっき浴の調製、析出速度の測定、析出薄膜のX線回折、表面観察、およびめっき液の紫外線吸収スペクトルの測定方法は無電解鉛めっき¹⁾の場合とまったく同じであった。

3. 結果と考察

3. 1 無電解ビスマスめっきの可能性の確認

無電解ビスマスめっきは活性化処理を行ったアルミナ基板表面でのみ進行し、また、均一にめっき成長することが観察された。

図1に、基本めっき条件下で、30分間のめっきによりアルミナ基板表面に析出した薄膜のX線回折パターンを示した。析出薄膜のX線回折パターンはJCPDSカードのビスマスのそれと一致し、塩化スズ(Ⅱ)を還元剤とする無電解めっきによりビスマス薄膜の析出することが確認された。このとき、めっき温度およびpHを変化させても、析出薄膜はすべて図1と同じX線回折パターンを示し、めっき温度およびpHはビスマス薄膜の結晶配向性に関与しないことが観察された。また、蛍光X線分析による元素分析では、析出薄膜中にはビスマス以外の金属は検出されなかった。

本結果は、塩化スズ(Ⅱ)はビスマスの還元剤としてのみ作用し、Sn²⁺は不均化反応やビスマスとの共析によってめっき析出しないことを示すものであった。

3. 2 析出速度に及ぼす浴成分濃度の影響

3. 2. 1 錯化剤濃度

図2に、基本浴中のクエン酸およびニトリロ三酢酸(NTA)の各錯化剤の濃度をそれぞれ変化させてめっきを行った場合の析出速度の変化を示した。なお、EDTAはめっき可能な濃度範囲が狭く、0.06Mより低濃度ではめっき浴が分解し、一方、0.10Mより高濃度ではめっき

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

Fig. 2 Effect of concentration of complexing agents on the deposition rate.

析出が不可能となった。このため、EDTA濃度についての検討余地は無く、基本浴の0.08MがEDTAの好適濃度と考えられた。

クエン酸濃度については、0.20M以下の濃度では析出薄膜にめっきむらが生じ、一方、0.50M以上の濃度では浴分解の兆候を示し、ビスマスの微粉末が生成した。そして、クエン酸濃度0.20~0.50Mでは良好なビスマス薄膜が析出し、析出速度は0.34Mのとき最大となった。NTA濃度に関しては、未添加浴は薄い白色の懸濁状を呈し、めっき析出はほとんど認められなかった。NTA濃度0.03Mからめっき析出が可能となり、濃度の増加につれて析出速度も速くなった。しかし、0.20M以上では析出速度は急激に低下し、0.30M以上の濃度ではめっき析出がほとんど不可能となった。

Fig. 3 Effect of concentration of SnCl₂ on the deposition rate.

Fig. 4 Effect of bath concentration on the deposition rate.

Fig. 5 Effect of pH on the deposition rate.

上記の結果から、クエン酸およびNTAの最適濃度は、それぞれ、析出速度が最大となる0.34Mおよび0.20Mであると考えられた。

3. 2. 2 還元剤濃度

図3に、基本浴組成のうち、塩化スズ(Ⅱ)濃度のみを変化させた場合のめっき析出速度の変化を示した。塩化スズ(Ⅱ)濃度が0.03M以下では、めっきむらのある薄膜が生成するが、濃度の増加とともに均一な薄膜の析出が可能となり、また、析出速度も速くなった。しかし、基本浴濃度の2倍の0.08Mでは浴分解が進行して、ビスマスの微粉末が生成した。

3. 2. 3 めっき浴の濃度

浴濃度を変化させためっき浴を用いて30分めっきを行い、析出速度に及ぼす浴濃度の影響を調べた。図4に、基本浴に対する濃度比と析出速度の関係を示した。析出速度は低濃度のめっき浴では遅く、濃度の増加につれて速くなり、基本浴の1.2倍の濃度のとき最大析出速度を示した。しかし、それ以上の濃度では浴分解し、析出速度は低下した。

3. 3 析出速度に及ぼすめっき条件の影響

基本浴について、めっき温度およびpHをそれぞれ変化させてめっきを行った場合の析出速度の変化を図5および図6に示した。ビスマス薄膜はpH8.4以上で析出し、pHの上昇につれて析出速度は急激に速くなった。しかし、pH9.0以上では浴分解が進行し、ビスマス微粉末が生成した。また、浴温度については、40℃以上でめっき析出が可能となり、温度の上昇とともに析出速度は速くなった。しかし、70℃以上の温度では不安定なめっき浴となった。本結果から、好適めっき条件は、めっき浴が安定で、そして速い析出速度を示すpH8.8、めっき温度60℃であると推察された。

Fig. 6 Effect of bath temperature on the deposition rate.

Fig. 7 Effect of plating time on the amount of deposit.

3. 4 めっき時間と析出量

図7に薄膜析出量のめっき時間依存性を示した。基本浴条件下で、120分間めっきを続行すると、析出量は30分後に $0.92 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ に達し、その後、めっき析出はほとんど停止した（図中実線）。一方、30分ごとにめっき浴を更新してめっきを続けると、析出量はめっき時間の経過とともに増加した（図中破線）。このとき、三塩化チタンを還元剤とする無電解めっき^{1)~4)}の場合と同様、析出薄膜の純水洗浄を行わない場合にはめっき析出が継続するが、洗浄を行うとめっき反応は停止した。触媒毒性金属のビスマスも、めっき析出直後には、水洗によって消滅する微弱なものではあるが、触媒活性を有していることは明らかであり、また、めっき浴の更新による析出速度の変化が認められないことから、同じ触媒活性のビスマスが繰り返し析出していることが分かる。

3. 5 触媒活性金属

本無電解ビスマスめっきにおいて触媒活性を示す金属を明らかにするため、あらかじめ、三塩化チタン、ホルマリン、および次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解めっきにより、それぞれ、鉛¹⁾、アンチモン²⁾、インジウム³⁾、カドミウム⁴⁾、銅⁹⁾、およびニッケルーリン¹⁰⁾を厚さ $2 \mu\text{m}$ に下地めっきしたアルミナ基板について基本浴条件下で30分間ビスマスめっきを行った。

また、このとき、それぞれの下地めっき膜に関して、下地めっきの直後に純水洗浄を行った場合、および純水洗浄することなく直ちにビスマスめっき浴に浸せきした場合についてビスマスの析出状態を比較した。

鉛、アンチモン、インジウム、およびカドミウムの下地めっき膜表面には、下地めっき直後の純水洗浄に関係なくビスマスの無電解析出が進行し、塩化スズ(II)/塩化パラジウム溶液による活性化処理の場合と同様、均一にめっき成長することが観察された。

一方、銅およびニッケルーリン下地めっき膜表面では、めっき直後の純水洗浄を行わない場合には、めっきむらのあるビスマス薄膜が僅かに析出するが、純水洗浄するとビスマスのめっき析出が不可能となることが認められた。塩化スズ(II)を還元剤とする本無電解ビスマスめっきでは、触媒毒性金属とされている鉛、アンチモン、インジウム、およびカドミウムが強い触媒活性を示し、一方、触媒活性金属とされている銅およびニッケルーリンは触媒活性が極めて微弱で、ビスマスのめっき析出にほとんど関与しないことが明らかとなった。

これらの知見は、本無電解ビスマスめっきの機構解明の際に、有効な手がかりになるものと考えられた。

3. 6 薄膜表面および破断面のSEM観察

基本浴条件下でめっき浴の更新を30分ごとに行ってアルミナ基板表面に析出させたビスマス薄膜の表面、および破断面の観察を行った。

図8に30および90分めっきにより析出した薄膜の表面および破断面のSEM写真を示した。

めっき時間の経過とともに、めっき膜厚および結晶粒の成長する様子が観察される。

めっき膜厚は30および90分のめっき後では、それぞれ約 1.5 および $4.5 \mu\text{m}$ であり、ビスマス薄膜の成長はめっき時間に正比例することが分かる。

Fig. 8 SEM photographs of the surface and cross section of electroless bismuth deposits.

a) : plating time 30min., b) : plating time 90min.

Fig. 9 UV absorption spectra of complex salts of Sn^{2+} .
C: Citrate, N: NTA, E: EDTA

Fig. 10 UV absorption spectra of complex salts of Bi^{3+} .
C: Citrate, N: NTA, E: EDTA

また、析出薄膜の破断面の形態に、めっき浴の更新に伴う変化が認められないことから、めっき浴の更新は結晶粒の成長に影響を及ぼさないことが明らかであった。

3. 7 めっき液の紫外吸収スペクトル

錯化剤のめっき液中での役割を明らかにするため、金属イオン (Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+}) と錯化剤 (クエン酸, NTA, EDTA) の組み合わせにより形成される種々金属錯塩の紫外吸収スペクトルを測定した。

基本浴の 5×10^{-3} 濃度の種々の金属錯塩溶液を調製して測定試料とし、pH 8.8 (アンモニアアルカリ性)、液温 60°C で紫外吸収スペクトルを測定した。図 9, 図 10, および図 11 に、それぞれ Sn^{2+} , Bi^{3+} , および Sn^{4+} の錯塩溶液の吸収スペクトルを示した。

まず、 Sn^{2+} の場合、クエン酸- Sn^{2+} 系は 204nm に (曲線 ①), NTA- Sn^{2+} 系は 215nm に (曲線 ②), また、EDTA- Sn^{2+} 系は 224nm に (曲線 ③), それぞれ固有の吸収ピークを有する紫外吸収スペクトルを示した。

そして、クエン酸- Sn^{2+} 溶液に NTA を添加してクエン酸-NTA- Sn^{2+} 系にすると、NTA- Sn^{2+} 系と同じ 215nm に吸収ピークのあるスペクトル (曲線 ④) となり、さらに EDTA を添加してクエン酸-NTA-EDTA- Sn^{2+} 系にすると、EDTA- Sn^{2+} 固有の 224nm に吸収を示すスペクトル (曲線 ⑤) に変化した。

このとき、クエン酸- Sn^{2+} , NTA- Sn^{2+} , および EDTA- Sn^{2+} の各系はいずれも僅かに白濁し、一方、すべての錯化剤を添加したクエン酸-NTA-EDTA- Sn^{2+} 系は無色透明であった。これらの結果は、クエン酸-NTA-EDTA 系の本めっき液においては、 Sn^{2+} は EDTA と錯形成し、そして、クエン酸および NTA は難溶性の EDTA- Sn^{2+} 錯塩の溶剤として作用することを

Fig. 11 UV absorption spectra of complex salts of Sn^{4+} .
C: Citrate, N: NTA, E: EDTA

意味するものであった。

一方、 Bi^{3+} はクエン酸とは錯形成が不可能で、クエン酸- Bi^{3+} 系では水酸化ビスマスの白色沈殿が生成した。

しかし、NTA および EDTA とは錯形成して無色透明な水溶液となり、NTA- Bi^{3+} 系は 271nm に (曲線 ②), また、EDTA- Bi^{3+} 系は 263nm に (曲線 ③) 吸収ピークを有するそれぞれの紫外吸収スペクトルを示した。

そして、クエン酸- Bi^{3+} の白色懸濁液に NTA を添加してクエン酸-NTA- Bi^{3+} 系にすると、無色透明な水溶液となり、NTA- Bi^{3+} 系と同じ 271nm に吸収ピークのあるスペクトル (曲線 ④) を示した。また、さらに

EDTAを添加してクエン酸-NTA-EDTA-Bi³⁺系にすると、EDTA-Bi³⁺263nmに吸収ピークのあるスペクトル(曲線⑤)を示した。

これらは、クエン酸-NTA-EDTA系の本めっき液においては、Bi³⁺はEDTAと錯形成し、そして、NTAは難溶液のEDTA-Bi³⁺錯塩の溶剤として作用することを示唆するものであった。

最後に、めっき反応によって生成すると考えられるSn⁴⁺はクエン酸、NTAおよびEDTAのすべてと錯塩を形成して、それぞれ、204nm、202nm、および208nmに固有のピークを有する紫外吸収スペクトル(曲線①、②、③)を示した。

また、クエン酸-NTA-Sn⁴⁺系はクエン酸-Sn⁴⁺系と同じ204nmに吸収ピークのあるスペクトル(曲線④)を、そして、クエン酸-NTA-EDTA-Sn⁴⁺系はEDTA-Sn⁴⁺系と同じ208nmに吸収ピークのあるスペクトル(曲線⑤)を示した。

このとき、クエン酸-Sn⁴⁺系は無色透明、NTA-Sn⁴⁺系およびEDTA-Sn⁴⁺系は僅かに白濁し、そして、EDTA-Sn⁴⁺系にクエン酸あるいはNTAのいずれかを添加した系は無色透明であることが観察された。

これらは、Sn⁴⁺はEDTAと難溶性の錯塩を形成し、クエン酸およびNTAはEDTH-Sn⁴⁺錯塩の溶剤として作用することを意味している。

以上の観察結果から、本無電解めっき浴に用いた各々の錯化剤の作用機構が明確になり、通常は無電解めっき浴では、添加される錯化剤はすべて金属錯塩の形成に関与するのに対して、本ビスマスめっき浴では、錯塩の形成に関与するのはEDTAのみで、他の錯化剤は難溶性のEDTA錯塩の溶剤として作用して、めっき浴の安定化に寄与することが分かった。

4. 結 論

塩化スズ(Ⅱ)を還元剤とするビスマスの無電解めっきについて検討し、下記の知見を得た。

- (1) 酸化還元滴定の際に還元剤として用いる塩化スズ(Ⅱ)を還元剤に、そして、EDTA、クエン酸、およびNTAを錯化剤に用いることにより、従来技術では不可能であった無電解ビスマスめっきが可能となった。これは、ビスマス薄膜が真空蒸着やスパッタなどの乾式技術以外の方法で形成可能となったことを意味するものであった。
- (2) めっき浴の更新を繰り返してめっきを続けると、めっき反応は継続して進行し、ビスマスの厚めっきが可能で

あった。

- (3) 好適めっき浴組成は、三塩化ビスマス：0.08M、クエン酸・3Na：0.34M、NTA：0.20M、EDTA・2Na：0.08M、塩化スズ(Ⅱ)：0.04Mであり、好適めっき条件は、めっき温度60℃、pH8.8であった。
- (4) 析出薄膜はビスマスのみによって構成され、Sn²⁺自身は不均化反応やビスマスとの共析によってめっき析出しないことが観察された。
- (5) めっき液中において、EDTAはSn²⁺、Bi³⁺、およびめっき反応によって生成するSn⁴⁺と錯形成し、一方、クエン酸およびNTAは難溶性のEDTH-Sn²⁺およびEDTA-Sn⁴⁺錯塩の溶解に関与しめっき液の安定化に寄与していると考えられた。
- (6) 本無電解ビスマスめっきはBi³⁺とSn²⁺の酸化還元反応を利用するものであった。このような反応は無電解めっきに応用すれば新しい無電解めっきが可能になり、ひいては、広範な技術分野への無電解めっきの適用が可能になると考えられた。

(1992-7-22 受理)

本論文中的非 SI 単位 of 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	M	1 M = 10 ⁻³ mol · m ⁻³
長 さ	nm	1 nm = 1 × 10 ⁻⁹ m
	μm	1 μm = 1 × 10 ⁻⁶ m
析出速度	mg · cm ⁻² · h ⁻¹	1 mg · cm ⁻² · h ⁻¹ = 10 ⁻² kg · m ⁻² · h ⁻¹
析 出 量	mg · cm ⁻²	1 mg · cm ⁻² = 10 ⁻² kg · m ⁻²

文 献

- 1) 千田厚生, 中川卓二, 高野良比古, 笠次 徹; 表面技術, **43**, 324 (1992)
- 2) 千田厚生, 高野良比古, 中川卓二; 表面技術, **43**, 589 (1992)
- 3) 千田厚生, 高野良比古, 中川卓二; 表面技術, **43**, 694 (1992)
- 4) 千田厚生, 高野良比古, 中川卓二; 表面技術, **43**, 967 (1992)
- 5) Y. Suzuoka, A. Ohki, T. Mizutani and M. Ieda; *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **20**, 511 (1987)
- 6) L. F. Lou; *J. Appl. Phys.*, **50**, 555 (1979)
- 7) 江見浩一, 原 正, 川手昭平; 基礎分析化学, p.66 (広川書店, 1984)
- 8) 馬場宣良, 本間英夫, 逢坂哲彌, 小山 昇; 現代電子材料, p.156 (講談社, 1986)
- 9) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦; 金属表面技術, **21**, 142 (1970)
- 10) 石橋 知, 鷹野 修, 清水 泰; 金属表面技術, **16**, 236 (1965)