無電解 Pd-P合金めっき浴における分極特性

縄舟秀美*, 水本省三*, 西川憲以*, 芳賀正記**

Polarization Characteristics in Electroless Palladium-Phosphorus Alloy Plating Baths

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO*,
Noriyuki NISHIKAWA* and Masaki HAGA**

Polarization characteristics were investigated in electroless palladium-phosphorous alloy plating baths consisting of palladium chloride, ethylenediamine, thiodiglycolic acid and hypophosphite.

Experimental results confirmed the mixed potential theory including local potential-current relationships for palladium deposition. A rise in pH brought about a substantial decrease in local current for both hypophosphite oxidation and palladium deposition. The thiodiglycolic acid had no effect on local anodic and cathodic current near mixed potential.

Key Words : Electroless Plating, Pd-P Alloy, Polarization, Mixed-Potential Theory

1. 緒 言

電子部品の表面処理には物理的、化学的特性に優れた金めっきが使用されてきたが、微細回路や電氣的に孤立した部位をもつ部品の表面処理方法として貴金属の無電解めっきが注目されるようになってきた。特にパラジウムは、金と比較してコストの軽減が可能であり、金に準ずる特性をもっている。

次亜リン酸塩を還元剤とするエチレンジアミン錯体浴からの無電解パラジウムめっきは可能であり、微量のリンを共析したパラジウム-リン合金皮膜が自己触媒的に析出する^{1), 2)}。無電解めっきの析出反応は、局部アノード反応（還元剤の酸化反応）と局部カソード反応（金属イオンの還元反応）よりなる電気化学反応であり、混成電位理論に基づく解釈が行われている。

本研究では、次亜リン酸塩を還元剤とするエチレンジアミン錯体浴からの無電解パラジウム-リン合金めっきについて、電位走査法および定電位電解法により局部アノード分極曲線および局部カソード分極曲線を測定し、浴中の各成分が局部アノード反応および局部カソード反応に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

基本めっき浴組成は、塩化パラジウム0.01mol/L、エチレンジアミン0.08mol/L、チオグリコール酸20mg/L、次亜リン酸ナトリウム0.06mol/Lであり、

pH 8、浴温50℃を基本めっき条件とした。

局部アノード分極曲線の測定については、基本めっき浴組成から塩化パラジウムを除いた溶液、局部カソード分極曲線の測定については、次亜リン酸ナトリウムを除いた溶液について検討した。なお、試料溶液は、あらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した。

2. 1 電位走査法による分極曲線

測定装置には、ポテンシostat（北斗電工(株) HA-501G）およびファンクションジェネレーター（北斗電工(株) HB-105）を用い、電位走査速度を10mV/sとした。作動極には、テフロンホルダーに埋め込んだ直径2mmの白金円板に測定の都度、塩化パラジウム0.01mol/L、エチレンジアミン0.08mol/L、pH 8の溶液から電流密度0.2A/dm²、マグネチックスターラーかく拌下、50℃で45min電気パラジウムめっきを行ったものを使用した。対極には、白金線を使用し、参照電極には、銀-塩化銀電極（KCl 3.3mol/L）を用いた。本論文における電極電位の値は、特にことわりのない限りこの電極を基準とした値である。また、添加剤としてチオグリコール酸の他に硫酸タリウム（I）、五酸化バナジウムおよび酢酸鉛について検討した。

2. 2 定電位電解法による分極曲線

測定装置には、ポテンシostat（北斗電工(株) HA-301）およびクーロンメーター（北斗電工(株) HF-201）を使用した。作動極には、直径2mm、長さ15mmの白金線を使用した。対極には、白金線を使用し、参照電極には、銀-塩化銀電極（KCl 3.3mol/L）を用いた。

局部アノード電流（ i ）は一定電位で電解後、電解に要した電気量（ q ）と電解時間（ t ）から $i=q/t$ より求めた。局部カソード電流（ $i_{\text{net}}=q_{\text{net}}/t$ ）も同様に求めた。電解後、析出物を濃硝酸に溶解し、高周波プラズマ発

* 甲南大学 理学部（〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1）
Fac. of Sci., Konan Univ. (9-1, Okamoto 8-chome, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

** 石原薬品(株)（〒652 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5-26）
ISHIHARA Chemical Co., Ltd. (5-26, Nishiyanaagihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652)

光分光分析装置（セイコー電子工業㈱ SPS-7000）によりパラジウムの析出量を求めた。分析結果からパラジウム析出に要した電気量(q_{Pd})を算出し、パラジウムの析出電流($i_{Pd}=q_{Pd}/t$)、副反応に消費される電流($i_{sub}=i_{net}-i_{Pd}$)およびパラジウム析出の電流効率($C.E.=q_{Pd}/q_{net}\times 100$)を求めた。

3. 実験結果および考察

3. 1 電位走査法による分極曲線

3. 1. 1 局部アノード分極曲線

局部アノード分極曲線は、次亜リン酸ナトリウムの酸化反応に関する部分のみを示した。図1～図4に示した電位よりも貴な電位では、酸素の析出電流が流れる。以下、単にアノード反応、アノード電流という場合、次亜リン酸ナトリウムのアノード酸化を主たる反応とする電位領域を対象とするものである。

基本浴の局部アノード分極曲線に及ぼす次亜リン酸ナトリウム濃度の影響を図1に示す。次亜リン酸ナトリウム濃度の増大に伴い、 $-0.27V$ 付近の電流ピークは大きくなる傾向が認められた。これは、次亜リン酸塩を還元

Fig. 1 Effect of NaH_2PO_2 concentration on anodic polarization of Pd electrode.
en 0.08mol/L, pH 8, 50°C

Fig. 2 Effect of pH on anodic polarization of Pd electrode.
 NaH_2PO_2 0.06mol/L, en 0.08mol/L, TDG 20mg/L, 50°C

剤とするエチレンジアミン錯体浴からの無電解パラジウムーリン合金めっきの物質収支³⁾の検討結果において、次亜リン酸ナトリウム濃度の増大に伴い、亜リン酸イオンの生成速度が増大したことに対応している。しかし、混成電位付近におけるアノード電流の増大はごくわずかであり、パラジウムーリン合金の析出速度が次亜リン酸ナトリウム濃度にほとんど影響を受けないことに対応している³⁾。

基本浴の局部アノード分極曲線に及ぼす pH の影響を図2に示す。pH の上昇に伴い、アノード反応は大きく抑制され、電流ピークが卑な電位にシフトする傾向が認められた。また、めっき反応の物質収支においても、pH の上昇に伴い局部アノード反応および局部カソード反応の抑制が認められたことから³⁾、これらの結果は、van den Meerakker⁴⁾が提唱した無電解めっきの反応機構において、反応の第一段階における次亜リン酸ナトリウムの酸化反応が、pH の上昇に伴う電極表面の触媒活性の低下により急激に抑制されているためであると考えられる。

基本浴の局部アノード分極曲線に及ぼすチオジグリコール酸 (TDG) 濃度の影響を図3に示す。チオジグリコール酸濃度の増大に伴い、アノード反応は広い電位領域にわたり促進された。チオジグリコール酸濃度 5mg/L 以下では、電流ピークは $-0.27V$ 付近のみに観察されたが、20mg/L 以上では $0.2V \sim 0.3V$ 付近にも別の電流ピークが認められるようになった。しかし、混成電位付近における影響は小さく、無電解パラジウムーリン合金めっきの析出速度に及ぼす影響がほとんど認められないことに対応している¹⁾。

基本浴の局部アノード分極曲線に及ぼす各種添加剤の影響を図4に示す。添加剤として、チオジグリコール酸の代わりに硫酸タリウム (I) を添加した場合、電流ピークが $-0.23V$ 付近にシフトした。混成電位付近の電位では、硫酸タリウム (I) の添加によりアノード反応が抑制され、かつ濃度が高いほどアノード電流は低下する傾

Fig. 3 Effect of TDG on anodic polarization of Pd electrode.
 NaH_2PO_2 0.06mol/L, en 0.08mol/L, pH 8, 50°C

Fig. 4 Effect of additives on anodic polarization of Pd electrode.

NaH_2PO_4 0.06mol/L, en 0.08mol/L, additives 20 mg/L, pH 8, 50°C

Fig. 6 Effect of pH on cathodic polarization of Pd electrode.

PdCl_2 0.01mol/L, en 0.08mol/L, TDG 20mg/L, 50°C

Fig. 5 Effect of PdCl_2 concentration on cathodic polarization of Pd electrode.

en 0.08mol/L, TDG 20mg/L, pH 8, 50°C

Fig. 7 Effect of TDG concentration on cathodic polarization of Pd electrode.

PdCl_2 0.01mol/L, en 0.08mol/L, pH 8, 50°C

向が認められた。五酸化バナジウムを添加剤とした場合には、アノード反応は広い電位領域で抑制され、50mg/L添加のとき、0V付近に別の小さな電流ピークが認められた。酢酸鉛を添加剤とした場合には、電流ピークは貴にシフトした。混成電位付近ではアノード反応が抑制され、酢酸鉛濃度の増大に伴いアノード電流は次第に減少した。したがって、これらの添加剤を使用した場合には、パラジウム-リン合金の析出が抑制されるものと考えられる。

3. 1. 2 局部カソード分極曲線

基本浴の局部カソード分極曲線に及ぼす塩化パラジウム濃度の影響を図5に示す。 -0.6V より貴な電位においては、塩化パラジウム濃度の変化による影響はほとんど認められなかった。しかし、それよりも卑な電位においては、塩化パラジウム濃度の増大に伴うカソード反応の促進が顕著に認められた。

基本浴の局部カソード分極曲線に及ぼすpHの影響を図6に示す。pHの上昇に伴い、カソード分極曲線は卑な電位にシフトし、特に電流密度が低い場合には、1pHにつき60mVのシフトが認められた。めっき反応

の物質収支の測定結果³⁾では、pHの上昇に伴う各部分反応の反応速度の低下が認められたが、水素ガスの析出速度および亜リン酸イオンの生成速度に比較して、パラジウムの析出速度は低下の度合いが小さかった。

基本浴の局部カソード分極曲線に及ぼすチオグリコール酸濃度の影響を図7に示す。カソード反応に及ぼすチオグリコール酸濃度の影響はほとんど認められず、20mg/Lのとき -0.62V 付近より卑な電位でカソード反応がやや促進され、50mg/Lのとき -0.74V 付近より卑な電位でカソード反応がわずかに抑制されたにすぎなかった。また、添加剤としてチオグリコール酸の代わりに硫酸ナトリウム(I)、五酸化バナジウムおよび酢酸鉛を添加した場合、硫酸ナトリウム(I)および酢酸鉛の添加は、 -0.55V までの電位でカソード反応の抑制が認められた。五酸化バナジウムを添加した場合の影響はこれらと異なり、パラジウム析出を抑制し、水素ガスの生成を促進する働きをもつのではないかと考えられる。硫酸ナトリウム(I)および酢酸鉛については、アノード反応、カソード反応の両方に影響を及ぼし、五酸化バナジウムは主にカソード反応のみに影響を及ぼすと考えられる。

Fig. 8 Enlarged figure of local polarization of Pd electrode.

cathodic polarization		anodic polarization	
PdCl ₂	0.01mol/L	NaH ₂ PO ₂	0.06mol/L
en	0.08mol/L	en	0.08mol/L
TDG	20mg/L	TDG	20mg/L
pH 8,	50℃	pH 8,	50℃

$I_a = |I_c| = 0.579\text{mA/cm}^2$
estimated deposition rate : $1.15\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$
observed deposition rate : $1.09\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$

3. 1. 3 無電解パラジウムーリン合金めっき反応の混成電位

無電解めっき反応が混成電位理論に基づいて起こるかぎり、還元剤の酸化電流とカソード電流が等しくなる電位すなわち混成電位でめっき反応が行われる。したがって、めっき速度は混成電位における電流により決定されることになる。

基本浴における局部アノード分極曲線と局部カソード分極曲線の混成電位付近を拡大した合成図を図8示す。図8から混成電位を求めると、 -0.473V となり、このとき流れた電流は 0.579mA/cm^2 である。これをパラジウムの析出速度に換算すると $1.15\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ となる。一方、同じ溶液で実際に測定された無電解パラジウムーリン合金めっきの析出速度は、 $1.09\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ であり、両者はほぼ等しい値を示した。基本浴において次亜リン酸ナトリウム濃度を 0.03mol/L および $\text{pH} 6$ とした溶液についても、混成電位における電流密度から換算した析出速度と実際に測定した析出速度は、ほぼ等しい値を示した。これらの結果は、無電解パラジウムーリン合金めっき浴においても混成電位理論が成立することを示唆している。

3. 2 定電位電解法による分極曲線の測定およびパラジウム析出の電流効率

3. 2. 1 分極曲線

基本浴の局部アノード分極曲線に及ぼす次亜リン酸ナトリウム濃度の影響を図9に示す。電位走査法による分極曲線と同様に、次亜リン酸ナトリウム濃度の増大に伴いアノード電流は増大し、アノード反応が促進されることわかった。電流ピークは、 0.1V に認められた。ま

Fig. 9 Effect of NaH_2PO_2 concentration on steady-state anodic polarization of Pd electrode.
en 0.08mol/L , TDG 20mg/L , $\text{pH} 8$, 50°C ,
 NaH_2PO_2 concentration (mol/L)
○ 0, △ 0.03, □ 0.06, ● 0.09

Fig. 10 Effect of PdCl_2 concentration on steady-state cathodic polarization of Pd electrode.
en 0.08mol/L , TDG 20mg/L , $\text{pH} 8$, 50°C

た、次亜リン酸ナトリウムを含まない溶液は、アノード電流がほとんど流れなかった。

基本浴の局部カソード分極曲線に及ぼす塩化パラジウム濃度の影響を図10に示す。塩化パラジウム濃度の増大に伴い i_{net} は増大した。パラジウムの析出電流を示す i_{Pd} は、濃度の増大に伴い増大した。塩化パラジウム濃度の低い場合には、パラジウムの析出以外のカソード副反応の影響が大きくなるものと考えられる。

3. 2. 2 パラジウム析出の電流効率

定電位電解法による局部カソード分極曲線の測定において得られた実験結果から、所定電位におけるパラジウム析出の電流効率を求めた。パラジウム析出の電流効率に及ぼす塩化パラジウム濃度の影響を図11に示す。塩化パラジウム濃度に関係なく電流効率の最大値を示した電位は、 $-0.6\text{V} \sim -0.7\text{V}$ であった。この電位よりさらに卑な電位領域において、電解後の電極が黒色となり電流効率の低下が認められた。これは、 -0.7V よりも卑な電位において、パラジウムの析出が限界電流密度に達して粉末状析出物となり、水素発生が盛んになることによるものと考えられる。また、基本浴では電流効率の最大値が約100%を示したが、塩化パラジウム濃度

Fig. 11 Effect of PdCl_2 concentration on current efficiency for Pd deposition.

en 0.08mol/L, TDG 20mg/L, pH 8, 50°C

PdCl_2 concentration (mol/L)

○ 0.0025, △ 0.005, □ 0.01, ● 0.02

0.02mol/Lでは約90%を示し、0.005mol/L以下では50%前後の値となり、塩化パラジウム濃度の低下に伴って、電流効率の低下が認められた。

4. 結 言

次亜リン酸塩を還元剤とするエチレンジアミン錯体浴からの無電解パラジウムーリン合金めっきについて、局部アノードおよび局部カソード分極曲線を測定し、浴成分の局部アノード反応および局部カソード反応に及ぼす影響を検討し、以下の結論を得た。

次亜リン酸ナトリウム濃度の増大に伴い、アノード反応が促進された。しかし、混成電位付近におけるアノード電流の増大はごくわずかであった。pHの上昇に伴い、

アノード反応は大きく抑制され、電流ピークが卑な電位にシフトする傾向が認められた。チオジグリコール酸濃度の増大に伴い、アノード反応は広い電位領域にわたり促進されたが、混成電位付近における影響は小さい。チオジグリコール酸の代わりに硫酸タリウム、五酸化バナジウムおよび酢酸鉛を添加した場合、混成電位付近におけるアノード反応が抑制された。したがって、これらの添加剤を使用した場合には、パラジウムーリン合金の析出が抑制されるものと考えられる。

塩化パラジウム濃度の増大に伴いカソード反応が促進され、パラジウム析出の電流効率も高い値を示した。pHの上昇に伴いカソード分極曲線は卑な電位にシフトし、特に電流密度が低い場合には、1 pHにつき60mVのシフトが認められた。カソード反応に及ぼすチオジグリコール酸濃度の影響はほとんど認められなかった。添加剤としてチオジグリコール酸の代わりに硫酸タリウム、五酸化バナジウムおよび酢酸鉛を添加した場合には、カソード反応の抑制が認められた。

局部アノード分極曲線と局部カソード分極曲線から混成電位における局部電流を求め、これから計算された析出速度と実際に測定された無電解パラジウムーリン合金めっきの析出速度とがほぼ等しい値を示したことから、無電解パラジウムーリン合金めっき浴における混成電位理論の成立が確認された。

(Received April 8, 1994 ; Accepted July 4, 1994)

文 献

- 1) 水本省三, 縄舟秀美, 内田 衛, 芳賀正記; 表面技術, 40, 477 (1989)
- 2) 縄舟秀美; 表面技術, 42, 1093 (1991)
- 3) 水本省三, 縄舟秀美, 西川憲以, 芳賀正記, 内田 衛; 表面技術, 44, 425 (1993)
- 4) J. E. A. M. van den Meerakker; *J. Appl. Electrochem.*, 11, 395 (1981)