FTIR ATR法による無電解パラジウムーリン合金めっき浴中の 浴成分のモニタリング

縄舟秀美*, 水本省三*, 小橋康人*, 杉本直己*, 芳賀正記**

Monitoring of the Composition of Electroless Palladium-Phosphorus Alloy Plating Baths by FTIR ATR Spectrometry

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO*, Yasuhito KOHASHI*,
Naoki SUGIMOTO* and Masaki HAGA**

Monitoring of electroless palladium plating baths using hypophosphite as a reducing agent and ethylenediamine (en) as a complexing agent was investigated by FTIR ATR spectrometry.

Linear relationships were obtained between the absorbance of the characteristic absorption bands and the concentrations of Pden_2^{2+} complex, en, hypophosphite and phosphite. In continuously used baths with large accumulations of phosphite, the ATR spectra of phosphite, Pden_2^{2+} complex and hypophosphite overlapped, but even in these cases compositions could be determined by curve fitting.

Key Words: FTIR ATR Spectrometry, Electroless Plating Bath, Pd-P Plating, Monitoring of Bath

1. 緒 言

電子部品の表面処理には、耐食性、電気伝導性、接触抵抗およびはんだ付け性などの特性の優れた金の電気めっきが使用されてきた。しかし、部品コストの軽減および微細で複雑な形状の部品や、電気的に孤立した部位に均一な厚さの表面処理が要求されるようになり、無電解金めっきおよび無電解パラジウムめっきが注目されるようになってきた^{1), 2)}。

無電解めっきでは、アノードからの金属イオンの補給がないため、反応の進行に伴い浴中の金属イオン濃度が減少し、これと同時に還元剤の消耗やpHの低下などが起こる。次亜リン酸塩および亜リン酸塩を還元剤とする無電解パラジウムーリン合金めっきでは、析出速度が金属イオン濃度に、皮膜中のリン含有量が還元剤濃度に大きく影響されるため^{3), 4)}、これらを常時補給し一定値に管理する必要がある。高度な品質管理が要求される電子部品の製造において、めっき浴の自動管理は必要不可欠であるが、無電解パラジウムめっき浴については有効な浴管理の方法がなかった。

本研究では、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解パラジウムめっき浴中の浴成分を、FTIR ATR（フーリエ変換赤外全反射）法によりモニタリングする方法について検討した。

て検討した。

2. 実験方法

赤外吸収スペクトルの測定条件は前報⁵⁾と同様である。ただし、試料室内の水蒸気を除去するために、乾燥空気を通気した。ATRスペクトルの測定に使用した無電解パラジウムめっき浴は、 PdCl_2 0.01mol/L、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ （以下 en と略）0.08mol/L、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.06mol/L、 $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.06mol/Lを基本浴組成とし、塩酸0.25mol/Lを加えた後、水酸化ナトリウムでpH 7.0に調整したものを使用した。また、この基本浴から亜リン酸塩を除いた浴を使用し、消耗浴成分を連続補給しながらめっきを行った場合を想定し、1～4ターン経過した後の浴に相当する組成の溶液を調製し同様にATRスペクトルを測定した。この場合の還元剤の利用効率（還元剤の酸化量 [mol] に対する合金析出量 [mol] の百分率）は20%とした⁴⁾。

3. 結果と考察

3. 1 基本浴の ATR スペクトルの同定

基本浴の構成成分の組み合わせを変えた3種類の溶液 a, b, c についてATRスペクトルを測定した結果を図1に示す。aのATRスペクトルの1060 cm^{-1} の弱い吸収は、 Pden_2^{2+} 錯体由来する。還元剤である次亜リン酸塩およびその酸化生成物である亜リン酸塩のP=O特性吸収帯は1200～900 cm^{-1} にある。bとcのATRスペクトルより1157, 1086, 1042 cm^{-1} の吸収ピークが PH_2O_2^- に、1074, 983 cm^{-1} の吸収ピークが PHO_3^{2-}

* 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㈱ (〒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)

Fig. 1 FTIR ATR spectra of solution a, b and c.
 a. PdCl_2 0.01mol/L+en 0.08mol/L (pH 7)
 b. a+ NaH_2PO_3 0.06mol/L (pH 7)
 c. b+ Na_2HPO_3 0.06mol/L (pH 7)
 1. 1060 Pden_2^{2+} 4. 1042 $\text{P=O} (\text{PH}_2\text{O}_2^-)$
 2. 1157 $\text{P=O} (\text{PH}_2\text{O}_3^-)$ 5. 1074 $\text{P=O} (\text{PHO}_3^{2-})$
 3. 1086 $\text{P=O} (\text{PH}_2\text{O}_3^-)$ 6. 983 $\text{P=O} (\text{PHO}_3^{2-})$

Fig. 2 Relation between absorbance of characteristic absorption bands and concentration of hypophosphite, phosphite, en and Pden_2^{2+} .
 ○ PH_2O_2^- (1157 cm^{-1})
 △ PHO_3^{2-} (983 cm^{-1})
 □ en (1060 cm^{-1})
 ● Pden_2^{2+} (1060 cm^{-1})

Fig. 3 FTIR ATR spectra of bath at turn 1 and solution 2, 3 and 4.
 1. Bath at turn 1
 2. Na_2HPO_3 0.05mol/L
 3. NaH_2PO_3 0.06mol/L
 4. PdCl_2 0.01mol/L, en 0.08mol/L

に由来していることがわかる。

基本浴中の各成分濃度と吸光度との関係を図2に示す。吸光度は次亜リン酸塩、亜リン酸塩については1157, 983 cm^{-1} , en および Pden_2^{2+} については1060 cm^{-1} の吸収ピーク値を示した。各成分濃度と吸光度との間には、直線関係が成立することから、吸光度から各成分濃度を定量することができる。しかし、数ターン連続使用した浴では亜リン酸塩の吸収が大きくなり、パラジウム錯体と次亜リン酸塩の吸収が不明瞭になるため、図2の検量線から定量することが困難となる。

3. 2 連続使用浴の多成分分析 (ATRスペクトルの波形分離解析)

工業的な無電解めっきでは、浴の種類により異なるが数ターン連続して浴を使用している場合が多い。

1 ターン後の無電解パラジウムめっき浴の構成成分は、 PdCl_2 0.01mol/L, en 0.08mol/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.06mol/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05mol/Lである。図3に1ターン後の浴の1250~950 cm^{-1} 領域のATRスペクトルと、この浴に含まれる構成成分の単独溶液のATRスペクトルを示す。1ターン後の浴のスペクトル1は、構成成分の単独溶液2, 3, 4のスペクトルから合成したスペクトルと一致した。しかしながら、同一吸収帯に多成分のスペクトルが重なり合う。このような場合においても、スペクトルのカーブフィッティングを行うことにより各成分を分離定量することができる。表1にカーブフィッティングによる1~4ターン後の浴の定量結果を示す。ターン数が大きくなり各成分のスペクトルが重なり合う場合においても、 Pden_2^{2+} 錯体、次亜リン酸塩および亜リン酸塩濃度を精度よく定量することができた。en については、モル吸光係数が小さいため測定誤差が大きい。

亜リン酸塩を還元剤とする無電解パラジウムめっき浴

Table 1 Results obtained by curve fitting method and relative error.

	PdCl ₂ (mol/L)	en (mol/L)	NaH ₂ PO ₂ (mol/L)	Na ₂ HPO ₃ (mol/L)
Turn 1	0.010 (0 %)	0.096 (+20%)	0.060 (0 %)	0.049 (-2.0%)
Turn 2	0.093 (-7.0%)	0.088 (+10%)	0.060 (0 %)	0.099 (-1.0%)
Turn 3	0.010 (0 %)	0.093 (+16%)	0.060 (0 %)	0.148 (-1.3%)
Turn 4	0.010 (0 %)	0.105 (+31%)	0.059 (-1.7%)	0.197 (-1.5%)

についても、本法により亜リン酸塩およびその酸化生成物であるオルトリン酸塩を精度よく定量することができた。

4. 結 論

次亜リン酸塩を還元剤とする無電解パラジウムめっき浴中の、浴成分を FTIR ATR法によりモニタリングする方法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

基本浴中の Pden₂²⁺ 錯体、en、次亜リン酸塩および亜リン酸塩の濃度と、ATRスペクトルのそれぞれの特

性吸収帯の吸光度との間に直線関係が成立し、各成分を定量することがわかった。

数ターン連続使用された浴では、亜リン酸塩が蓄積するため1000cm⁻¹付近の吸収帯が大きくなり、Pden₂²⁺ 錯体、en の1060cm⁻¹の吸収、次亜リン酸塩の1042、1086、1157cm⁻¹の吸収が不明確になるため、上述の検量線から各成分を定量することが困難になる。このように、同一吸収帯に各成分のATRスペクトルが重なり合う場合においても、スペクトルのカーブフィッティングを行うことにより Pden₂²⁺ 錯体、次亜リン酸塩および亜リン酸塩濃度を精度よく定量することができた。en については、モル吸光係数が小さいため、大きい測定誤差を生じた。

(Received April 19, 1994 ; Accepted May 9, 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) 芳賀正記, 内田 衛, 水本省三, 縄舟秀美; 表面技術, **42**, 1146 (1991)
4) 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)
5) 水本省三, 縄舟秀美, 西川憲以, 小橋康人; 表面技術, **44**, 732 (1993)