ギ酸を還元剤とするモノアミノジカルボン酸錯体浴からの 無電解パラジウムめっき

縄舟秀美*, 中尾誠一郎*, 水本省三*, 内田 衛**, 岡田 隆**

Electroless Palladium Plating from Monoaminodicarboxylic Acid Complex Bath Using Formic Acid as a Reducing Agent

Hidemi NAWAFUNE*, Seiichiro NAKAO*, Shozo MIZUMOTO*,
Ei UCHIDA** and Takashi OKADA**

An electroless Palladium plating aiming "no emission" were investigated using formic acid as the reducing agent, and monoaminodicarboxylic acid as the complexing agent. Stability constants of Pd^{2+} complexes are $\log K_1=15$, $\log K_2=6$ for L-glutamic acid (Glu), and $\log K_1=15$, $\log K_2=7$ for L-aspartic acid (Asp). The potential-pH equilibrium diagram for Pd^{2+} -Glu(or Asp) and HCOO^- - HCO_3^- systems indicates that electroless palladium plating is thermodynamically possible when formic acid is used as the reducing agent. These complex baths exhibited good storage stability, and pure palladium films were deposited autocatalytically. Results of testing for solderability and for electrical contact resistance indicated that electroless pure palladium plating is suitable as an alternative to electrolytic and electroless gold plating of electronic parts.

Key Words: Electroless Palladium Plating, Zero Emission, Monoaminodicarboxylic Acid Complex, Hardness, Solderability

1. 緒 言

電子部品の接触部および接合部の表面処理では、耐食性、接触抵抗およびはんだ付け性などの特性に優れた金めっきが使用されてきた。しかし、部材コストの他に、金と下地金属材料との相互拡散（ピットなどを通しての下地金属の表面拡散速度は極めて大きい）、および金-スズ金属間化合物の脆さに起因する接合強度の劣化などが問題視されるようになり、金めっきの代替として無電解パラジウムめっきの使用が検討されるようになってきた¹⁾。

既に報告したように、ギ酸を還元剤とするエチレンジアミン(en)錯体浴からの無電解パラジウムめっきは可能であり、平滑で緻密なパラジウム皮膜が自己触媒的に析出した²⁾。無電解Pd-P合金めっきの還元剤として、次亜リン酸塩³⁾および亜リン酸塩⁴⁾を用いると、還元剤の酸化生成物として亜リン酸、オルトリン酸イオンおよび Pd^{2+} の補給に伴うアニオン種が浴中に蓄積する。このため、ターン数の増大に伴いめっき液の粘度の増大、浴の安定性の低下などの不具合を生じ、数メートルターンオーバーを経過した浴は廃棄される。しかし、ギ酸を還

元剤とする浴では、(1)式に示すように還元剤の酸化生成物が炭酸塩であり、これは、浴のpHにより決まる炭酸塩の平衡濃度以上になると、炭酸ガスとして系外に放出される。さらに、 Pd^{2+} イオンの補給を酸化パラジウム(II)一水和物で行えば、従来の無電解めっき浴のような、めっき反応に伴う多量の副生物の蓄積が起こらないものと考えられる((1)~(3)式)。

しかし、ギ酸を還元剤とするen錯体浴では、酸化パラジウム(II)一水和物が補給時に還元され、Pd粒子が浴中に析出した。錯化剤として各種アミノ酸を検討した結果、モノアミノジカルボン酸であるL-グルタミン酸(Glu)やL-アスパラギン酸(Asp)を錯化剤とした場合には、酸化パラジウム(II)一水和物補給時にPd粒子の析出が起こらず、浴の安定性にも優れていることがわかった。上述の結果より、ギ酸を還元剤とするモノアミノジカルボン酸錯体浴からの無電解パラジウムめっきでは、 Pd^{2+} の補給に酸化パラジウム(II)一水和物を使用することにより、還元剤の酸化生成物および Pd^{2+} の補給に伴うアニオン種の蓄積がないことから、ゼロ・エミッションを指向した無電解めっき浴となり得る可能性がある。

本研究では、ギ酸を還元剤とするGluおよびAsp錯体浴からの無電解パラジウムめっきについて、化学種の

* 甲南大学 理学部 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1) Fac. of Sci., Konan Univ. (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

** 石原薬品㈱ (〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5-26) ISHIHARA Chemical Co., Ltd. (5-26, Nishiyaharacho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

化学平衡および電気化学平衡を調べた。また、めっき条件を確立するとともに、結晶構造、硬さおよびはんだ付け性などの皮膜特性について検討した。

2. ギ酸を還元剤とする Glu および Asp 錯体浴における化学種の化学平衡および電気化学平衡

ギ酸を還元剤とする Glu および Asp 錯体浴について、錯体の生成定数を測定し、電位—pH 図を作製した。 H_2CO_3 、 HCOOH の酸解離定数⁵⁾および Pd^{2+}/Pd 、 $\text{HCO}_2^-/\text{HCO}_2$ の標準電極電位⁶⁾は文献値を用いた。 Pd^{2+} -Glu 錯体および Pd^{2+} -Asp 錯体の生成定数は pH 滴定により測定した。 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0.01mol/L、Glu または Asp 0.03mol/L の水溶液 (pH 12、25℃) を硝酸で滴定することで滴定曲線を作製し、一方、 PdL 、 PdL_2^{2-} (L : Glu または Asp) の 2 種類の Pd 錯体を想定し、生成定数 K_1 、 K_2 を仮定して滴定曲線のシミュレーションを行い、実験値との合致を調べた。錯化剤の酸解離定数は文献値⁵⁾を使用し、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を加えない溶液の滴定曲線により確認した。その結果、 Pd^{2+} -Glu 錯体については、 $\log K_1=15$ 、 $\log K_2=6$ 、 Pd^{2+} -Asp 錯体については、 $\log K_1=15$ 、 $\log K_2=7$ の値が得られた。これらの関係は、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0.01mol/L、錯化剤濃度 0.025mol/L および 0.06mol/L の場合においても成立した。 Pd^{2+} -Glu および Pd^{2+} -Asp 錯体の生成定数は、モノアミノモノカルボン酸であるグリシン (Gly) 錯体の生成定数 ($\log K_1=5.47$ 、 $\log K_2=3.39$) に比べてかなり大きい⁵⁾。また、 Pd^{2+} -en 錯体の生成定数の文献値⁷⁾ $\log \beta_2=26.92$ に比べ小さい値を示した。このようにモノアミノジカルボン酸である Glu および Asp は Pd^{2+} とかなり安定な錯体を形成することがわかった。そこで、これらの値を使用して、 Pd^{2+} 錯体/Pd 系および $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{CO}_3$ 系の電位—pH 図を作製し図 1 を得た。図 1 から、ギ酸を還元剤とするモノアミノジカルボン酸錯体浴からの無電解パラジウムめっきが熱力学的に可能なことがわかる。また、図 1 において、 C_{Pd} 、 C_{HL} はそれぞれパラジウムイオンおよび錯化剤の全濃度を示す。

3. 実験方法

基本めっき浴の組成およびめっき条件を表 1 に示す。表面積 12.5cm² の圧延銅板をアルカリ電解脱脂後、電気ニッケルめっき (Watt 浴、添加剤 : サッカリンナトリウム 5g/L、4A/dm²) を 2μm 施したものを素地とし、1 時間のめっきを行い、重量変化から析出速度を算出した。皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡により観察した。皮膜の結晶構造は X 線回折法、皮膜硬さはビッカース微小硬度計 (測定荷重 25g) により測定した。はんだ付け性は、基本めっき条件において得られた厚

Fig. 1 Potential-pH equilibrium diagram for the systems Pd^{2+} -Glu/Asp and HCO_2^- - HCO_3^- .
Glu : L-Glutamic acid Asp : L-Aspartic acid

Table 1 Basic bath compositions and plating conditions.	
PdCl_2	0.01 mol/L
L-Glutamic Acid	0.1 mol/L
HCOOH	0.3 mol/L
TDG	20 mg/L
pH	7
Bath Temp.	60℃
PdCl_2	0.01 mol/L
L-Aspartic Acid	0.1 mol/L
HCOOH	0.3 mol/L
TDG	5 mg/L
pH	7
Bath Temp.	60℃

さ 0.1μm の皮膜に、WW ロジンフラックスのイソプロピルアルコール溶液を塗布後、直径 1 mm のはんだボール (Sn-Pb 共晶) を載せ、215℃ のホットプレート上で 30 秒加熱後のはんだ拡がり面積により評価した。また、皮膜の接触抵抗は、四端子法により測定した。四端子法の測定条件は、金プローブを使用、電流 10mA、接触圧力 100g である。

4. 結果と考察

4. 1 析出速度および皮膜外観
表 1 に示した基本めっき浴およびめっき条件下において、各種因子を個々に変化した場合の析出速度を図 2 に示す。析出速度に大きく影響する因子は、 Pd^{2+} 濃度と浴温であり、析出速度は Pd^{2+} 濃度増大に伴い増大し、

Fig. 2 Effects of bath components and plating conditions on deposition rate.

○ L-Glutamic acid ● L-Aspartic acid

浴温の上昇に伴い増大した。錯化剤濃度，ギ酸濃度，および pH の析出速度に及ぼす影響は小さく，錯化剤 0.03～0.2 mol/L，ギ酸 0.2～0.6 mol/L の濃度領域において，析出速度は $1.3 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ (約 $1.1 \mu\text{m/h}$) の値を示した。浴の安定性および皮膜外観を改善するチオジグリコール酸 (TDG) は，錯化剤の種類により析出速度への影響が異なり，Glu 錯体浴では 2～30 mg/L，Asp 錯体浴では 2～10 mg/L の添加によって，析出速度はほぼ一定の値を示した。また，これらの浴では，めっき反応の進行に伴い炭酸塩が副生するが，析出速度に及ぼす炭酸水素イオン濃度の影響は極めて小さい。Glu および Asp 錯体浴は en 錯体浴に比較して浴が不安定であるが，TDG の微量添加により浴の安定性および析出物の外観が改善された (図 3)。

4. 2 析出皮膜の硬さおよび結晶構造

基本めっき条件において得られた皮膜の，熱処理 (処理時間 1 h) に伴う硬さの変化を図 4 に示す。図 4 には比較のため，次亜リン酸塩³⁾ および亜リン酸塩⁴⁾ を還

Fig. 3 Effect of thiodiglycolic acid on surface morphology of Pd film.

Fig. 4 Changes in Vickers hardness with heat-treatment of Pd film.

○ HCOOH (L-Glutamic acid)
● HCOOH (L-Aspartic acid)
△ NaH_2PO_3 (P 16.4 mol%)
□ Na_2HPO_3 (P 0.27 mol%)

元剤とした en 錯体浴から得られた皮膜 (リン含有量 16.4 mol% および 0.27 mol%) の硬さを併記した。ギ酸および亜リン酸塩を還元剤とした浴から得られた皮膜は，次亜リン酸塩を還元剤とした浴から得られた皮膜に比較して柔らかく，めっき時において $200 \sim 250 \text{ kgf/mm}^2$ の値を示した。また，多量のリンを共析した皮膜に認めら

Fig. 5 Changes in X-ray diffraction patterns of Pd film with heat-treatment.

a) as plated b) 300°C 1h c) 400°C 1h
d) 500°C 1h

Fig. 6 Changes in solderability with humidity cabinet testing.

Humidity cabinet test : 60°C, RH 90%

○ HCOOH (L-Glutamic acid)

□ HCOOH (L-Aspartic acid)

△ NaH₂PO₂ (P 16.4 mol%)

▽ Na₂HPO₃ (P 0.27 mol%)

Solid symbols : + Au 5nm on Pd/Ni

れる、熱処理に伴うパラジウムのリン化合物の析出に起因する硬化も認められなかった。このことから、還元剤にギ酸および亜リン酸塩を用いた無電解パラジウムめっき皮膜は、ワイヤーボンディングへの適応性が示唆された。

基本めっき条件において得られた皮膜のX線回折パターンを図5に示す。いずれの錯化剤を使用した場合においても、めっきしたままの状態ではPd結晶の各指数面だけが観察され、熱処理に伴い若干の結晶成長が認められた。

4. 3 はんだ付け性および接触抵抗

図6に、ギ酸を還元剤とするGluおよびAsp錯体浴

Fig. 7 Changes in contact resistance with humidity cabinet testing.

Humidity cabinet test : 60°C, RH 90%

○ Electroless Pd film (L-Glutamic acid)

● Electroless Pd film (L-Aspartic acid)

△ Electroplated Au film

◆ Electroplated Ni film

からの無電解パラジウムめっき皮膜の湿度試験(60°C, 相対湿度90%)後のはんだ拡がり面積を示す。図6には比較のため次亜リン酸塩、亜リン酸塩を還元剤とした浴^{3), 4)}から得られた無電解パラジウム-リン合金めっき皮膜、および、これらに市販のクエン酸錯体浴からの置換金めっきを5nm施した試料のはんだ拡がり面積を併記した。錯化剤、還元剤の種類に関係なく、はんだ拡がり面積に及ぼす湿度試験の影響はあまり明確には認められなかった。ギ酸および亜リン酸塩を還元剤とした浴から得られた皮膜は、次亜リン酸塩を還元剤とした浴から得られた、多量のリンを含有する皮膜に比較して、はんだ拡がり面積が大きい。また、ギ酸および亜リン酸塩を還元剤とした浴から得られた皮膜に置換金めっきを施した場合には、はんだ拡がり面積は著しく増大し約9 mm²の値を示した。これらの結果より、はんだ拡がり性に関して、多量のリンの共析が悪影響を及ぼしていることが示唆された。表面実装においては、はんだ拡がり性は極めて重要な因子の一つであり、ギ酸および亜リン酸塩を還元剤とする無電解パラジウムめっき皮膜は、5 nm程度の極めて薄い置換金めっきを施すことにより、電気めっき(シアン化物浴, 厚さ0.5 μm, 下地ニッケルめっき2 μm)試料と同等のはんだ拡がり性が得られることがわかった。このことから、ギ酸および亜リン酸塩を還元剤とした無電解パラジウムめっきが、電気めっきの代替としての充分適用できるものと考えられる。

図7に湿度試験に伴う接触抵抗の変化を示した。皮膜の接触抵抗は、電気めっき皮膜とほぼ等しい値を示し、湿度試験の影響もほとんど認められず、0.5 mΩ以下の値を示した。ギ酸を還元剤とするGluおよびAsp錯体

浴から得られた、無電解パラジウムめっき皮膜の硬さは、電気金めっき皮膜よりかなり硬いが、接触抵抗値は、電気金めっき皮膜とほぼ等しく、湿度試験に伴う抵抗値の増大も認められなかったことから、動作系接触部品の表面処理材料として使用できるものと考えられる。

5. 結 言

ギ酸を還元剤とするモノアミノジカルボン酸錯体浴からの無電解パラジウムめっきについて、化学種の化学平衡および電気化学平衡を調べ、本法からのめっき条件を確立するとともに、析出皮膜の結晶構造、硬さおよびはんだ付け性などの皮膜特性について検討し、以下の結論を得た。

(1) Pd^{2+} -Glu 錯体および Pd^{2+} -Asp 錯体の生成定数を pH 滴定法により求めた結果、 Pd^{2+} -Glu 錯体の生成定数については $\log K_1 = 15$, $\log K_2 = 6$, Pd^{2+} -Asp 錯体の生成定数については $\log K_1 = 15$, $\log K_2 = 7$ の値を得た。これらの値は、 Pd^{2+} -en 錯体の生成定数の文献値⁷⁾ $\log \beta_2 = 26.92$ より小さいが、モノアミノモノカルボン酸である Gly と Pd^{2+} との錯体の生成定数 ($\log K_1 = 5.47$, $\log K_2 = 3.39$) に比べてかなり大きいことから、Glu および Asp は Pd^{2+} と安定な錯体を形成することがわかった。

(2) 本浴からの無電解パラジウムめっきは、中性および比較的低温度でめっきが可能であり、チオジグリコール酸の微量添加により浴の安定性が改善され、平滑で緻密なパラジウム皮膜が自己触媒的に析出した。さらに、錯化剤として Glu および Asp を用いることにより、めっき反応の進行に伴い消費される Pd^{2+} を酸化パラジウム (II) 一水和物で補給することが可能であり、還元剤であるギ酸の酸化生成物が炭酸塩であることから、ゼロ・エミッションを指向した無電解めっき浴となり得る可能

性がある。

(3) 析出皮膜の硬さは $200 \sim 250 \text{ kgf/mm}^2$ と比較的柔らかく、熱処理に伴う硬化も認められなかったことから、ワイヤーボンディングを目的とした表面処理材料への適応性が示唆された。

(4) 皮膜は優れたはんだ付け性を示し、湿度試験に伴う劣化も認められなかった。また、5 nm 程度の極めて薄い置換金めっきを施すことにより、シアン化物浴からの電気金めっき試料と同等のはんだ拡がり性が得られることがわかった。

(5) 皮膜の接触抵抗は、シアン化物浴からの電気金めっき皮膜とほぼ等しい値を示し、湿度試験の影響も認められなかった。皮膜の硬さは、電気金めっき皮膜よりかなり硬いが、接触抵抗値は、電気金めっき皮膜とほぼ等しく、湿度試験に伴う接触抵抗値の増大も認められなかったことから、動作系接触部品の表面処理材料への適応性が示唆された。

(Received June 29, 1998 ; Accepted September 8, 1998)

文 献

- 1) 縄舟秀美 ; 表面技術, **42**, 1093 (1991)
- 2) 縄舟秀美, 中尾誠一郎, 水本省三, 内田 衛, 岡田 隆 ; 表面技術, **48**, 474 (1997)
- 3) 水本省三, 縄舟秀美, 内田 衛, 芳賀正記 ; 表面技術, **40**, 477 (1989)
- 4) 芳賀正記, 内田 衛, 水本省三, 縄舟秀美 ; 表面技術, **42**, 90 (1991)
- 5) L. G. Sillen ; Stability Constants of Metal-Ion Complexes (1964), Supplement No.1 (The Chemical Society, London, 1971)
- 6) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (Pergamon Press, 1966)
- 7) D. P. Mellor, C. Maley ; *Nature*, **161**, 436 (1948)