無電解めっき法におけるセンシタイジング液の長寿命化 — 溶存酸素制御と安定化剤添加の効果 —

曾我倫明*, 内野智朗*, 山岸憲史**, 八重真治*, 松田 均*

Improvement in Lifetime of Sensitizer for Electroless Plating — Dissolved Oxygen Control and Effect of Stabilizer —

Tomoharu SOGA*, Tomoo UCHINO*, Kenji YAMAGISHI**, Shinji YAE* and Hitoshi MATSUDA*

Key Words Electroless Plating, Sensitizer, Catalyzation, Nucleation, Glass

1. 緒 言

ガラスなどの平滑性の高い基板上に無電解めっきにより Co 系磁性薄膜などの金属薄膜を析出させるためには、センシタイジング—アクトベータティング法(二液法)などの触媒活性化前処理が必要である^{1),2)}。この前処理により基板表面に触媒核が形成される。この触媒核の分布状態が薄膜の微細構造を決定づけ、磁性薄膜においては磁気特性に大きな影響を及ぼす^{3),4)}。このため、前処理の再現性や用いる溶液の安定性の向上が求められている。

本研究では、二液法の中でもセンシタイジング液に注目し、無電解 Co-P 磁性めっきに対するセンシタイジング液中の溶存酸素の制御および安定化剤添加の効果について検討した。

2. 実験方法

試験片にはスライドガラス(76×26×1 mm)を用いた。これを洗浄した後、 $2.4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl を含む $0.89 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ SnCl_2 水溶液に 318 K で 120 秒間浸漬してセンシタイジング処理した。アクトベータティング処理は、 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl を含む $0.56 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ PdCl_2 水溶液に室温で 60 秒間浸漬することにより行った。無電解 Co-P 磁性めっき浴には酒石酸を錯化剤としたアンモニアルカリ性浴(pH: 10, 浴温 343 K)を用いた⁵⁾。

センシタイジング処理によるガラス表面への Sn 吸着量の測定は、試験片を 20% HCl—5% HNO_3 水溶液に浸漬して得られた溶液を ICP 発光分光分析(セイコーインスツルメンツ(株): SPS 4000)することにより行った。溶存酸素濃度は、溶存酸素計(東亜電波工業(株): DO-20

A)を用いて測定した。センシタイジング液の安定化剤として、 Na_2SO_3 、 NaH_2PO_2 、ジメチルアミンボラン(DMAB)、L—アスコルビン酸を用いた。

3. 実験結果および考察

センシタイジング液の浴温 318 K での溶存酸素濃度は、大気中に放置した場合には 4~6 ppm, Ar バブリングを行った場合には 0.4 ppm であった。同じく O_2 バブリングを行うと、溶存酸素濃度は測定限界(20 ppm)を超えた。この場合には、溶液に酸素が飽和(318 K の純水の場合、25.7 ppm)していたと考えられる。センシタイジング液を浴温 318 K に保った時間とセンシタイジング処理による基板への Sn 吸着量との関係を図 1 に示す。太線は、Co-P めっきが始動した範囲を示す。大気中に放置した場合(図 1-△, 点線)には、Sn 吸着量は時間とともに徐々に増大し、約 15 ks で極大を示したのち、急激に減少している。Sn 吸着量が極大に達した後は、めっきが始動しなくなっている。 O_2 バブリングした場合(図 1-■, 破線)には、Sn 吸着量は少なくなり、めっきははじめから始動しない。Ar バブリングした場合(図 1-●, 実線)には、Sn 吸着量が時間とともに大きく増大して極大値が大気中に放置した場合の約 2 倍に達し、めっきが始動する時間範囲も約 5 ks 長くなっている。以上の結果から、センシタイジング液中の溶存酸素濃度を低くすると、ガラス基板への Sn 吸着量が増大するとともに、溶液の寿命が長くなることが分かった。

センシタイジング液を大気中室温で保存した場合、平均 72 時間で白い沈殿が生じ、めっきが始動しなかった。センシタイジング液に Na_2SO_3 を $0.42 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、あるいは、DMAB を $1.47 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 添加すると、ただちに沈殿が生じ、めっきは始動しなかった。 NaH_2PO_2 を $94.4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 添加した場合には、6 日間保存した液を用いてもめっきが始動したが、7 日目には沈殿が生じるとともにめっきは始動しなくなった。L—アスコルビン酸を $56.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 添加した場合は、40 日間保存した

* 姫路工業大学 工学部(〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167) Fac of Eng, Himeji Inst. of Technology (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201)

** 兵庫県立工業技術センター 機械金属工業指導所 (〒673-0405 兵庫県三木市平田字フケ 240-1) Technical Center for Machinery and Metals, Hyogo Prefectural Inst of Industrial Research (240-1, Hirata Aza Fuke, Miki-shi, Hyogo 673-0405)

Fig. 1 Amount of Sn adsorbed by sensitizing as a function of aging time. Succeeding electroless deposition was observed at the region of thick line in each lines.

Fig. 2 Same as for Fig. 1 except that the sensitizers included L-ascorbic acid.

溶液を用いた場合にもめっきが始動し、沈殿は生じなかった。このことから、L-アスコルビン酸がセンシタイジング液の安定化剤として有効であることが分かった。

L-アスコルビン酸を添加したセンシタイジング液の溶存酸素濃度を0.4 ppmに、液温を318 Kに保持した時間とセンシタイジング処理によるSn吸着量の関係を図2に示す。L-アスコルビン酸添加量が増加するにつれてSn吸着量は減少し、センシタイジング液の寿命が長くなっている。Sn吸着量は、いずれの場合にも時間の経過とともに増大し、極大を示したのちに減少している。Sn吸着量が極大に達したのちにめっきが始動しなくなっている。このことから、Sn吸着量が少ない場合でもその値が極大を示すまではめっきは始動し、反対にSn吸着量が多い場合でも極大に達した後はめっきが始動しないことが分かる。

この結果は、センシタイジング液にガラス基板を浸すと、めっきの始動に対して活性なSn種(活性Sn)と不活性なSn種(不活性Sn)の二種類のSn種が基板に吸着すると考えると説明できる。図3にSn吸着量の経時変化のモデルを示す。実線はSnの全吸着量を示し、太線

Fig. 3 Schematic illustration of the amount of Sn adsorbed as a function of aging time of sensitizer.

はめっきが始動する範囲を示す。破線は活性Snの部分吸着量を、点線は不活性Snの部分吸着量を示している。活性Snはセンシタイジング液を318 Kに加熱するとめっき始動に十分少量だけ吸着し、めっきが始動しなくなる時点で吸着量が急に減少するものと考えられる。一方、不活性Snは時間とともにその吸着量を増し、極大を示した後に減少すると考えられる。L-アスコルビン酸を添加することによってこの不活性Snの生成が抑制され、長時間にわたって活性Snが吸着可能な状態に保たれるようになると考えられる。

センシタイジング液の溶存酸素濃度が高い場合にはSnが吸着しにくく、酸素濃度を低くするとSn吸着量は増大したがL-アスコルビン酸を添加した場合ほどは長寿命化しなかった。これは、溶存酸素濃度が低い場合には、吸着可能なSn種の濃度は高く保たれるものの、不活性Snの生成が抑制されないためであると考えられる。

4. 結 論

センシタイジング液の溶存酸素濃度を低くするとガラス基板上へのSn吸着量が増大し、センシタイジング液の寿命が長くなる。L-アスコルビン酸をセンシタイジング液に添加すると、溶液を常温で40日間保存した後も、また、加熱下(318 K)で50 ks経過後でもめっき始動が可能となり、L-アスコルビン酸がセンシタイジング液の長寿命化に有効であることが明らかとなった。ガラス基板に吸着しているSnには、めっき始動に活性なものと不活性なものがあることが示唆された。

(Received December 4, 1998; Accepted December 28, 1998)

文 献

- 1) R. Sard; *J. Electrochem. Soc.*, 117, 864 (1970)
- 2) D. McBride and G. P. Vlasak; *J. Electrochem. Soc.*, 118, 2055 (1971)
- 3) 松田 均, 鷹野 修; 電子情報通信学会論文誌 C-II, J 73-C-II, 284 (1990)
- 4) H. Matsuda, O. Takano, H. Gohoku and P. J. Grundy; *J. Magn., Magn. Mater.*, 110, 227 (1992)
- 5) 鷹野 修, 石橋 知; 金属表面技術, 19, 236 (1968)