ギ酸を還元剤とする無電解パラジウムめっきの析出機構

内田 衛*, 岡田 隆*, 縄舟秀美**, 中尾誠一郎**, 水本省三**

Deposition Mechanism of Electroless Pd Plating Using Formic Acid as a Reducing Agent

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

Key Words : Electroless Pd Plating, Formic Acid, Mass Balance, Deposition Mechanism

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の優れた金めっきが使用されてきた。しかし、金と下地金属材料との相互拡散（ビ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。

無電解パラジウム合金めっきの還元剤として、次亜リン酸塩¹⁾および亜リン酸塩²⁾を用いると、リンを共析した皮膜が析出し、リンの共析量の増大に伴い皮膜硬さおよび電気抵抗の増大、およびはんだ付け性の劣化が生じるため、純パラジウム皮膜の得られる無電解めっき浴の開発が要望されるようになってきた。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する³⁾。

本研究では、ギ酸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における、パラジウムの析出量およびギ酸の消費量を測定することにより、析出機構を検討した。

2. 実験方法

基本めっき浴組成は、0.01 mol/L PdCl₂, 0.08 mol/L en, 0.2 mol/L HCOOH であり、pH 6, 浴温 60°C を

基本めっき条件とした。析出速度は、ニッケルめっきを施した銅板を素地として、めっき前後の重量変化から算出した。ギ酸の消費量は、表面積 250 cm² の電気ニッケルめっきを施した銅板を素地とし、ギ酸の消費量を大きくするため、3 時間ごとにパラジウム塩を 0.1 mol/L PdCl₂, 0.3 mol/L en の溶液を補給しながらめっきを行い、めっき後の溶液を超純水で 50 倍に希釈し、イオンクロマトグラフ法によりギ酸を定量した。溶離液には、1.8 mmol/L Na₂CO₃, 1.7 mmol/L NaHCO₃ を用いた。このように求めたギ酸の消費量と、パラジウムの析出量とから還元剤の利用効率を求め、析出機構を検討した。

3. 実験結果および考察

基本めっき浴組成およびめっき条件下において、各種因子を個々に変化させた場合の析出速度を図 1 に示す。析出速度に大きく影響する因子は、塩化パラジウム濃度と浴温であり、析出速度は塩化パラジウム濃度の増大に伴い増大し、浴温の上昇に伴い直線的に増大した。エチレンジアミン濃度およびギ酸濃度の析出速度に及ぼす影響は小さく、広い pH 領域において析出速度は約 1.5 mg/cm²・h の値を示した。また、この浴ではめっき反応の進行に伴い炭酸塩が副成するが、炭酸水素イオンが蓄積した場合においても、析出速度に及ぼす影響は小さい。Pd-P¹⁾, Pd-B⁴⁾ 合金めっきでは安定剤としてチオジグリコール酸を添加することにより平滑で緻密な皮膜が得られ、浴の安定性も改善されているが、本浴ではチオジグリコール酸無添加において、平滑で緻密な皮膜が得られ、浴の安定性も優れていた。

図 2 にめっき浴のイオンクロマトグラムを示す。保持時間 1.06 min にギ酸のピーク、1.76 min に塩化物イオンのピークが認められた。このことからめっき後の溶液をイオンクロマトグラフ法により測定することで、ギ酸の消費量を定量できるものと考えられる。ギ酸濃度を変化させた基本めっき浴のクロマトグラムの、ギ酸のピー

* 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, Nishiyana-gihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

** 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)

Fig. 1 Effects of bath components and plating conditions on deposition rate.

Fig. 2 Chromatogram of plating solution.

Fig. 3 Consumption of HCOOH with Pd deposition and utilization factor of reducing agent.

ク面積とギ酸濃度との間には良好な直線関係が得られたことから、これを検量線として用いた。

めっき後(めっき時間 12 時間, 21 時間, 27 時間)の溶液のイオンクロマトグラムのピーク面積から求めたギ酸濃度からギ酸の消費量を算出し、パラジウムの析出量とギ酸の消費量および還元剤の利用効率の関係を求めた結果を図 3 に示す。ここで還元剤の利用効率は、ギ酸の消費量に対するパラジウムの析出量の比を百分率で表したものである。パラジウムの析出量の増大に伴いギ酸の消費量は直線的に増大し、パラジウム析出に対する還元剤の利用効率はほぼ 100%を示した。このことから、次亜リン酸塩や亜リン酸塩を還元剤とした場合に見られるような局部アノード反応における水素発生はないものと考えられ、めっき反応の進行に伴う、若干の気泡の発生は、ギ酸の酸化生成物である炭酸ガスであると考えられる。以上の結果より、ギ酸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の析出機構は、

局部アノード反応

局部カソード反応

であると考えられる。

4. 結 言

ギ酸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、中性および比較的低温度でめっきが可能であり、浴の安定性にも優れ、平滑で密なパラジウム皮膜が自己触媒的に析出した。

パラジウム析出に対する還元剤の利用効率はほぼ 100%であり、パラジウムの析出に、ほぼ等 mol のギ酸が消費されることが確認された。このことから、ギ酸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では、ギ酸の酸化反応により生じた電子のすべてがパラジウムイオンの還元利用され、次亜リン酸塩や亜リン酸塩を還元剤とした場合に見られるような局部アノード反応における水素発生はないものと考えられる。

(Received March 4, 1999; Accepted April 7, 1999)

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) 芳賀正記, 内田 衛, 水本省三, 縄舟秀美; 表面技術, 42, 90 (1991)
- 3) 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)
- 4) 縄舟秀美, 上浦有紀, 水本省三, 芳賀正記, 内田 衛; 回路実装学会誌, 11, 262 (1996)