

電子材料セラミックス上の無電解めっき皮膜の密着性に関する研究

—金電極上に析出したパラジウムの電気化学的挙動—

有泉 直子・萩原 義人・原川 守

Study on Adhesion of Electroless Plating on Ceramics for Electronic Devices

—Electrochemical behavior of dispersed Pd atoms on Au Electrodes—

Naoko ARIIZUMI, Yoshihito HAGIHARA and Mamoru HARAKAWA

要 約

金電極上に析出させたパラジウムの酸化挙動についてサイクリックボルタンメトリー (CV) と電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用いて検討した。パラジウムは被覆率0.6以下では分散析出し、被覆率0.6を越えると島状析出となった。分散析出したパラジウムにおけるPdOHの形成は、島状析出したパラジウムにおけるそれと比べ、よりアノード的な電位で起こることが分かった。これは下地の金電極のアニオン吸着特性の影響によるものと考えられる。

Abstract

The adsorption of oxygen species on Pd atoms at Au electrodes has been investigated using cyclic voltammetry and the EQCM technique. The Pd atoms are dispersed on Au electrodes at $q_{\text{Pd}} \leq 0.6$, while the Pd atoms are deposited in a form of islands at $q_{\text{Pd}} > 0.6$. In the initial stage of oxidation, PdOH is formed on the dispersed Pd atoms at higher anodic potential than on the Pd atoms in a form of islands. This result indicates that the dispersed Pd atoms are largely affected by the underlying Au electrode in the anion adsorption property.

1. 緒 言

近年、電子部品の小型化、高精度化が要求される中で、種々の機能性セラミックスが、表面に複雑な回路を形成した電子部品として多く用いられている。

セラミックスの表面に回路を形成する方法の一つに、無電解めっきがある。この方法は量産性、低コスト化の面で優れているが、回路の集積化に伴い、めっき皮膜の密着強度の向上が望まれている。前報¹⁾²⁾では、加熱処理や中間層が皮膜の密着性に及ぼす影響について検討した。

本報は、皮膜の密着性について、無電解Ni-Pめっきの触媒となるパラジウムの析出状態に着目した。通常、パラジウムを析出させるためには、被めっき体を塩化スズ水溶液に浸せきしてセンシタイジングし、次に塩化パラジウム水溶液に浸せきしてアクチベータリングする方法³⁾⁴⁾あるいは混合触媒溶液を用いる方法⁵⁾⁶⁾が用いられる。このときパラジウムは基板表面に島状析出している³⁾⁵⁾。

一方、単原子層の白金原子を析出させた金電極は、簡単な化合物の電解酸化に対して、白金電極と同等の活性を示すことが見いだされている⁶⁾⁷⁾。また、被覆率0.5の白金原子で修飾した金電極では、その酸化活性は白金電極よりも

高いことが明らかにされている⁷⁾。これらの結果は活性な触媒が表面に原子レベルで分散析出すれば、島状析出した触媒と同等以上の活性となることを示唆している。

そこで、本報では金電極をモデル基板に用い、この表面にパラジウムを分散析出させ、その電気化学的挙動について基礎的な知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 電極、セル及びEQCM測定装置

テフロン製のセンサプローブ (Maxtek Inc.製, TPS-550) に金電極 (Maxtek Inc.製, 金蒸着水晶振動子, 電極面積: 1.37cm², 5MHz, ATカット) を装着し、これにパイレックスガラス管をつなぎ、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 測定用セルとした⁸⁾。参照電極には可逆水素電極 (RHE)、対極には白金黒付き白金網を使用した。センサプローブと結線しためっき膜厚計 (Maxtek Inc.製, 改良型PM-710) 及びポテンショスタット (北斗電工(株)製, HA-510) をコンピュータで制御し、周波数変化とサイクリックボルタモグラム (CV) を同時に測定した。得られた周波数変化はSauerbreyの式⁹⁾を用いて質量変化 (Δm)

に換算した。

2-2 パラジウムの析出

基礎電解液として 0.1mol dm^{-3} 硫酸水溶液を用い、 $4 \times 10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$ となるように硫酸パラジウム水溶液をセル内に注入した。なお、硫酸水溶液、硫酸パラジウム水溶液共にアルゴンガスで十分置換してから、パラジウムの析出及び測定に供した。電位 0.35V で金電極上にパラジウムを析出させた。

2-3 パラジウムの被覆率及び析出率

パラジウムの析出によって金表面原子が被覆される割合を示すパラジウム被覆率 ($\theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}}$) は、金電極の酸素吸着電気量に対する析出パラジウムの酸素吸着電気量の分率で表した^{10) 11)}。

金表面原子数に対する析出パラジウム原子数の割合を示すパラジウム析出率 ($N_{\text{Pd}}/N^{\text{Au}}$) は次式により算出した。

$$N_{\text{Pd}}/N^{\text{Au}} = m n a^2 / 2 M A \quad (1)$$

ここで m はICP-MSにより分析したパラジウムの析出量、 N はAvogadro数、 a はパラジウムの格子定数、 M はパラジウムの原子量、 A は金電極の実表面積である。

3. 結果及び考察

3-1 金電極上のパラジウムの析出状態

図1はパラジウム被覆率 ($\theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}}$) と析出時間との関係を示す。析出初期におけるパラジウム被覆率は析出時間に比例して増加し、5分で被覆率0.6となった。しかしこれ以降、被覆率の増加は緩やかになった。

図2はパラジウム被覆率と析出率の関係を示す。なお、実線は分散の良い析出状態 ($(N_{\text{Pd}}/N^{\text{Au}}) / \theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}} = 1$) を示す。図2よりパラジウムは被覆率0.6以下では比較的分散のよい析出状態 ($(N_{\text{Pd}}/N^{\text{Au}}) / \theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}} = 0.9 \sim 1.2$) を示すが、被覆率0.6を越えると島状析出 ($(N_{\text{Pd}}/N^{\text{Au}}) / \theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}} = 1.6 \sim 4.8$) となることが分かった。

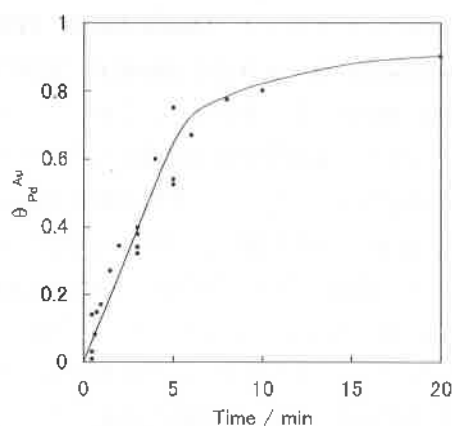


図1 Pd被覆率と析出時間の関係

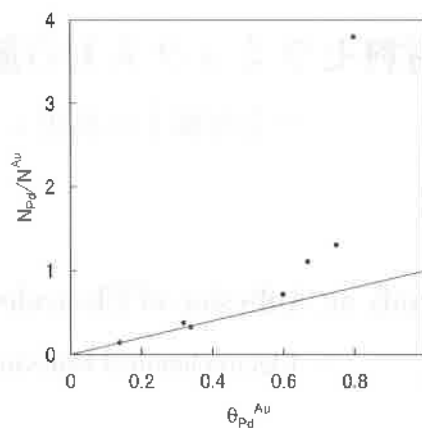
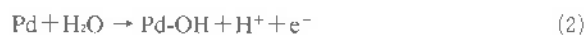


図2 Pd被覆率と析出率の関係

3-2 パラジウムを析出させた金電極のボルタモグラム

種々の被覆率にてパラジウムを析出させた金電極のボルタモグラム (スイープ速度 100mV/s , $0.35 \sim 1.3\text{V}$) について検討した。典型的なボルタモグラムを図3に示す。この電位範囲では酸素は金電極上に吸着しない。これに対してパラジウムを析出させた金電極では $0.7 \sim 1.3\text{V}$ においてアノード酸化ピークが観察された。被覆率0.6以下では 1.0V 付近にピーク (I) が認められた。一方、被覆率0.6を越えると二つのピーク (II, III) がそれぞれ 0.85V 及び 1.1V 付近に認められた。パラジウムの酸化は次式のように段階的に起こる¹²⁾。



一方、パラジウムの析出量と酸素吸着電気量の測定から、アノード掃引時にPdOが形成されることは確認済みであ

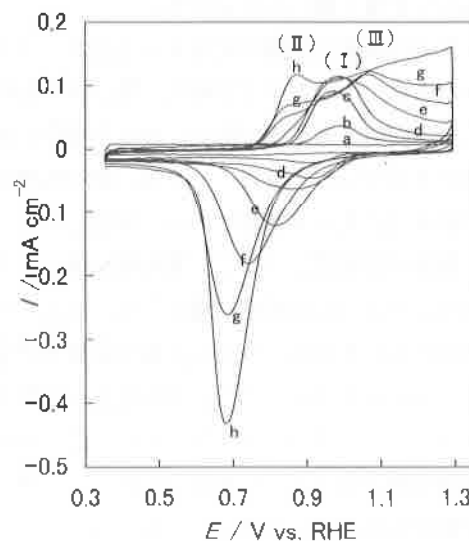


図3 種々の被覆率でPdを析出させた金電極のサイクリックボルタモグラム

(a: $\theta_{\text{Pd}}^{\text{Au}} = 0$, b: 0.08, c: 0.27, d: 0.38, e: 0.54, f: 0.67, g: 0.8, h: 0.94)

る。従って、図3よりピークⅡ及びピークⅢはそれぞれ(2)式及び(3)式に由来するものと考えられる。また、ピークⅠは(2)式と(3)式の両方に由来するものと考えられる。

3-3 パラジウム原子の初期酸化

図4にパラジウム被覆率とパラジウムの酸化開始電位との関係を示す。酸化開始電位は被覆率の増加に伴いカソードイックな電位にシフトし、被覆率0.6を越えるとほぼ一定の値を示した。この結果から分散析出したパラジウムにおけるPdOHの形成は、島状析出したパラジウムにおけるそれと比べ、よりアノードイックな電位で起こることが分かった。

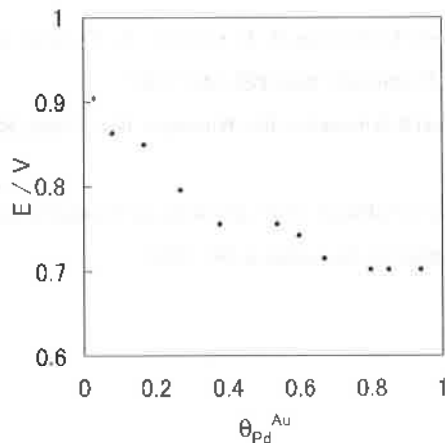


図4 Pd被覆率と酸化開始電位の関係

図3の結果からOHは電気二重層領域より十分アノードイックな電位で吸着する。よって、OHの吸着は、電極表面にすでに吸着しているアニオン等の間で、あるいはこれと置き換わることで始めて起こる。そこで次に電極表面におけるこれらの吸着種について検討した。

電極上の吸着種は酸化電気量(DQ)と質量変化(Dm)を測定することで、次式から決定できる。

$$M/n = \Delta m \cdot F / \Delta Q \quad (4)$$

ここでFとMはそれぞれファラデー定数及び吸着種のモル分子量を示し、nはこの吸着に関与して移動する電子の数を示す。従って、このM/n値は電極上の吸着種に固有な値となる。例えば、OH、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- の吸着はそれぞれ $M/n=17 \text{ g mol}^{-1}$ 、 48 g mol^{-1} 、 97 g mol^{-1} となる。

図5はパラジウム被覆率とM/n値の電位(E)依存性を示す。個々のM/n値はE-0.05V~E+0.05Vにて算出した。図5より金電極($\theta_{PdAu}=1$)では0.55V~0.95Vにて $M/n=80\sim120 \text{ g mol}^{-1}$ となった。この結果は SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- の吸着を示す¹³⁾¹⁴⁾。パラジウムを析出させた金電極($\theta_{PdAu}=0.17, 0.67, 1$)では0.55Vのとき $M/n=80\sim100 \text{ g}$

mol^{-1} となった。この実験値は、OHの吸着を示す $M/n=17 \text{ g mol}^{-1}$ より十分大きい値であることから、この電位ではOHの吸着は起こらないことが分かった。従って、0.55Vのときパラジウム原子上では金原子と同様に SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- の吸着が起こり、この吸着はパラジウム被覆率にほとんど影響しないものと考えられる。

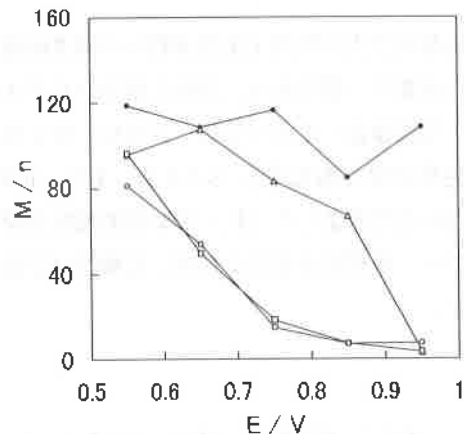


図5 M/n値の電位依存性とPd被覆率との関係
(●: $\theta_{PdAu}=0$, △: 0.17, □: 0.67, ○: 1)

一方0.65~0.95Vでは、パラジウムを析出させた金電極($\theta_{PdAu}=0.17, 0.67, 1$)のM/n値は電位の増加に伴い減少する。しかし、 $\theta_{PdAu}=0.17$ における減少は $\theta_{PdAu}=0.67$ 及び $\theta_{PdAu}=1$ におけるそれとは異なることが分かった。 $\theta_{PdAu}=0.17$ のM/n値は、0.85Vのとき 70 g mol^{-1} であるが、0.95Vのとき 20 g mol^{-1} 以下に減少した。前者は SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- の吸着、後者はOHの吸着によるものと考えられる。これに対して、 $\theta_{PdAu}=0.67$ 及び $\theta_{PdAu}=1$ におけるM/n値は、0.75Vで 20 g mol^{-1} 以下に減少した。これらの結果から、分散析出したパラジウム原子上($\theta_{PdAu}=0.17$)でのOHの吸着は、島状析出したパラジウム原子上($\theta_{PdAu}=0.67, 1$)でのそれと比べ、よりアノードイックな電位で起こることが分かった。言い換えれば、分散析出したパラジウム原子上のOHの吸着は、島状析出したパラジウム原子上でのそれと比べ、 SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- の影響を受けやすいといえる。一方、金原子の酸化は $10^{-8}\sim10^{-7} \text{ mol dm}^{-2}$ の SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- の影響を受けることがすでに報告されている¹⁵⁾。分散析出したパラジウム原子は金原子によって囲まれていることから、島状析出したパラジウムと比べて金原子との相互作用が起こりやすいものと予想される。従って分散析出したパラジウム原子は、金原子とも島状析出したパラジウム原子とも異なる、両者の中間的な吸着特性を持つ可能性が考えられた。

4. 結 言

金電極上に析出したパラジウム原子の酸化反応は、その析出状態に強く依存することが分かった。これはパラジウム原子と下地の金電極との相互作用を反映するものと推測され、分散析出したパラジウムにおいては、島状析出したパラジウムに比べこの相互作用が大きいものと考えられる。

本研究は山梨大学大学院博士後期課程への派遣研修において得られた成果の一部であり、終始ご指導いただきました山梨大学工学部物質・生命工学科 古屋長一先生ならびに柴田正実先生に厚く御礼申し上げます。また、ICP-MS分析にご協力いただきました(社)山梨県薬剤師会環境衛生検査センター 雨宮由美子氏ならびに青柳けい子氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 有泉直子, 上條幹人, 萩原義人: 山梨県工業技術センター研究報告, **11**, 93 (1997)
- 2) 有泉直子, 萩原義人, 原川 守: 山梨県工業技術センター研究報告, **12**, 89 (1998)
- 3) T. Homma, K. Naito, M. Takai, T. Osaka, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1269 (1991)
- 4) T. Osaka, H. Takematsu, and K. Nihei, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021 (1980)
- 5) J. W. Severin, R. Hokke, H. van der Wel, and G. de With, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 682 (1993)
- 6) S. Motoo, M. Shibata, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **110**, 103 (1980)
- 7) S. Motoo and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **98**, 203 (1979)
- 8) M. Shibata, T. Kobayashi, and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **436**, 103 (1997)
- 9) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959)
- 10) 古屋長一, 本尾 哲: 電気化学, **41**, 364 (1973)
- 11) 有泉直子, 柴田正実, 古屋長一: 表面技術, **48**, 1134 (1997)
- 12) T. Chierchie, C. Mayer, and W. J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 211 (1982)
- 13) H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, and L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 429 (1987)
- 14) W. Stockel and R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 600 (1989)
- 15) B. E. Conway in S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides Part B*, Elsevier, Amsterdam, p.449 (1981)