

# ガラス基板上への直接金めっきのための前処理技術の検討 (I)

中村知彦\*<sup>1</sup>

中嶋保正\*<sup>2</sup>

## [要 旨]

ガラス基板上に直接無電解金めっきを行うために、溶液中に塩化金酸または金ナノ粒子分散溶液を添加し、液相析出法による二酸化ケイ素膜を生成させ、触媒活性を持つ金を含有させた二酸化ケイ素膜をホウ酸濃度、塩化金酸濃度、浴温度などの条件を変えて作製した。生成した二酸化ケイ素膜表面の金は0.01~0.19at%であったが、金固定化二酸化ケイ素表面に無電解金めっき膜は生成しなかった。

## 1 はじめに

ガラス基板上に金めっきを行う際、通常無電解ニッケルめっき<sup>1)</sup>を行った後に金めっきを行う。しかし医療用材料等では金めっき中のピンホールから下地のニッケルが溶出し、細胞等が被毒することから金以外の金属成分を嫌うため、ガラス表面に中間層の金属を挟まず直接金めっきを行うニーズがある。スパッタリングなどのドライプロセスにより金を直接製膜する方法では平面形状に限られるなど形状に制約があること、続く水溶液プロセスである金めっきと工程上連続しないなどの課題がある。このため、ガラスと密着性が良いと考えられる二酸化ケイ素膜を水溶液プロセスで作製し、その表面に無電解金めっきに触媒活性を有する金微粒子を二酸化ケイ素膜表面に固定化できれば上記の課題を解決し、金めっきを行うことが可能となる。

水溶液プロセスによる二酸化ケイ素膜は極めて簡易なプロセスである液相析出法により製膜可能であることがNagayamaらにより報告されてい

る<sup>2)</sup>。またDekiらは液相析出法により金を分散させた酸化チタン膜の生成を報告している<sup>3)</sup>。

そこで今回、無電解金めっきに触媒活性を有する金微粒子を膜表面に分散させた二酸化ケイ素を液相析出法により作製し、その上への無電解金めっき生成について検討を行った。

## 2 実験方法

ポリプロピレン製の容器中に塩化金酸を秤量し、2mMのSiO<sub>2</sub>飽和フッ化ケイ素酸溶液と0.025mMのホウ酸水溶液を所定量混合、攪拌し表1に示した溶液を作製した。

表1 金分散二酸化ケイ素膜の製膜条件

H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2.0mM
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25mM
HAuCl <sub>4</sub>	0.1mM~50mM
浴 温	30~70°C
浴容量	50mL
基 板	ソーダガラス (15mm□)
攪 拌	なし
製膜時間	5 時間

液中にガラス板を浸漬させ、容器を加熱し製膜した。また条件によっては塩化金酸の代わりに金ナノ粒子分散溶液を添加した。生成した二酸化ケ

\* 1 応用技術課 主任研究員

\* 2 中嶋金属株式会社

イ素膜は水洗後、供試した。

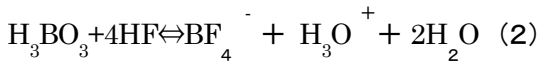
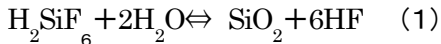
膜表面の金組成はX線光電子分析により測定した。また膜をガラス基板ごと破断し、断面観察により膜厚を求め、製膜速度を算出した。

無電解金めっきは自己触媒型のめっき液を用い、浴温 60℃で 10 分間製膜した。ガラス板のめっき前後で黄銅板上に無電解金めっき生成を確認した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 ホウ酸濃度の検討

液相析出法による二酸化ケイ素膜の反応機構は次式で表される<sup>2)</sup>。



式(1)のケイフッ化水素酸の加水分解平衡反応の右辺に生成するフッ素イオンが(2)式のとおりホウ酸共存下でより安定なホウフッ化物イオンを形成する反応であるため、ホウ酸濃度が高いほど

(2)式の反応が促進され、(1)式の平衡が右にずれ、二酸化ケイ素膜の製膜速度が高くなると考えられる。このことは二酸化チタン系で確認されている<sup>4)</sup>。そこで浴温 30℃でホウ酸濃度を変えた場合の製膜速度を調べた。

図1にホウ酸濃度と成膜速度との関係を示す。

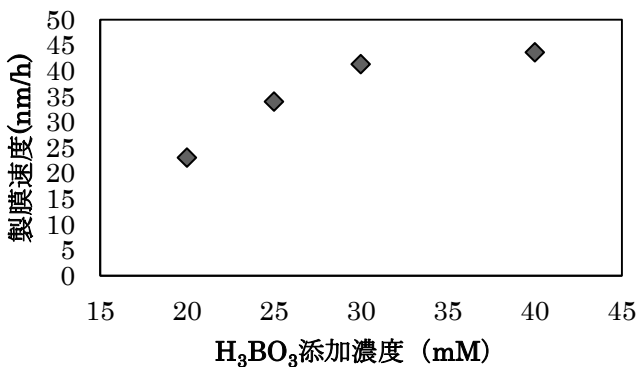


図1 ホウ酸添加濃度と成膜速度との関係

製膜速度はホウ酸濃度が 30mM までは濃度の増加とともに直線的に増加するが、40mM ではほぼ一定となった。しかし断面観察の結果、30mM 以上では表面に突起が多数形成されるため、表面が平滑で製膜速度が最も高いホウ酸 25mM を標準添加濃度とした。

#### 3.2 塩化金酸添加濃度と浴温度の検討

二酸化ケイ素膜の製膜では浴温度により平衡がずれる可能性があり、液相析出法による酸化チタン膜の生成反応では温度により製膜速度の増加が確認されている<sup>5)</sup>。二酸化ケイ素膜の成膜速度の増加は膜中の金組成にも影響を与えらる。また浴中の塩化金酸濃度が高いほど、膜中に共析する金組成も増加すると考えられるため、ホウ酸濃度は標準の 25mM とし、製膜温度と塩化金酸濃度を変えて二酸化ケイ素膜の製膜を行い、表面金組成との関係を検討した。

表2に製膜温度による塩化金酸添加濃度と表面金組成の関係を示す。

表2 製膜温度による塩化金酸添加濃度と表面金組成との関係 (at%)

HAuCl <sub>4</sub>	30℃	50℃	70℃
0.1mM	0.01	0.01	0.01
1mM	0.01	0.01	0.02
10mM	0.02	0.02	0.05
50mM	—	0.19	分解

塩化金酸を溶液に添加することにより、生成した二酸化ケイ素膜表面に金が析出することが確認された。また表面金組成は塩化金酸の添加濃度を増加させると、浴温度によらず高くなる傾向を示した。しかし 70℃では塩化金酸を 50mM 添加すると浴中に黄色の浮遊物が生成し、浴が分解した。また浴温度による表面金組成の変化は少なかった。

### 3. 3 塩化金酸添加濃度と浴温度の検討

液相析出法による二酸化ケイ素膜中添加する塩化金酸の代替として、金ナノ粒子含有溶液を添加したホウ酸水溶液を作製し、この溶液を使用して2Mのフッ化ケイ素酸と混合させて二酸化ケイ素膜を作製した。浴温度50℃、製膜時間5時間で作製した二酸化ケイ素膜表面金濃度を測定した結果を表3に結果を示す。

**表3 金ナノ粒子添加により作製した二酸化ケイ素膜表面の表面金組成**

H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	ホウ酸	金ナノ粒子溶液添加量	表面金組成 (at%)
2M	25mM	10mL	0.03
	40mM		0.02

金ナノ粒子を添加したホウ酸水溶液を用いて液相析出法により製膜した二酸化ケイ素表面にも金の析出が確認された。また表面金組成の添加したホウ酸濃度による差異は少なかった。

### 3. 4 金析出二酸化ケイ素膜上への無電解金めっき

これまで検討してきた金析出に酸化ケイ素膜上に無電解金めっきを行った結果を表4に示す。

**表4 金ナノ粒子析出二酸化ケイ素膜上への無電解金めっき結果**

ホウ酸	HAuCl <sub>4</sub>	浴温度	Au (at%)	無電解金
25mM	1mM	70℃	0.02	×
	10mM	70℃	0.05	×
	50mM	50℃	0.19	×
	金ナノ粒子	50℃	0.02	×
40mM	金ナノ粒子	50℃	0.03	×

表面金組成が0.02~0.19at%の金析出膜上には、いずれも無電解金めっきは析出しなかった。EQCM

の金蒸着水晶振動子電極に吸着させたスズイオンに置換したパラジウムを触媒核として無電解ニッケルめっき可能なパラジウムの被覆率は0.01以上と報告されている<sup>5)</sup>。今回の実験で金の最大析出量は0.19at%であり、触媒核として機能させるためには過少であったと推定される。

### 4. まとめ

塩化金酸または金ナノ粒を添加したフッ化ケイ素酸/ホウ酸混合溶液から液相析出法により製膜した二酸化ケイ素膜表面には金が析出した。表面金組成が0.02~0.19at%の範囲では無電解金めっきは析出しなかった。

#### (参考文献)

- 1) 山岸憲史他；表面技術、51, 215 (2000)
- 2) Hirotsugu Nagayama, Hisao Honda, and Hideo Kawahara, J. Electrochem. Soc., 135, 2013 (1988)
- 3) S. Deki, Y. Aoi, H. Yanagimoyo, K. Ishii, K. Akamatsu, M. Mizuhata, and A. Kajinami, J. mater. Chem, 6, 1879 (1996)
- 4) 中村知彦、松田 実；表面技術協会第104回講演大会予稿集, 26 (2001)
- 5) Naoko Ariizumi, Masami Shibata, and Nagakazu Furuya, Electrochemistry, 67, 445 (1999)