

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（Ⅱ）

中 村 知 彦*¹

中 嶋 保 正*²

【要 旨】

ガラス基板上に無電解金めっきに連続して電解金めっきを行うために、無電解金めっきの触媒付与工程を検討した。シランカップリング処理による触媒である金微粒子固定化を行った結果、無電解金めっき膜が生成した。しかし被覆は不均一で密着性に乏しく、連続した電気金めっきを行うことができなかった。また塩化スズ水溶液浸漬後、塩化金水溶液に浸漬することによりイオン交換した金の析出が確認されたが、その組成は非常に小であり、無電解めっきは析出しなかった。

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を行った後に金めっきを行う¹⁾。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。ガラス上への金属微粒子の固定についてはシランカップリング処理により金と相互作用する官能基を持つ化合物を表面に被覆し、金属微粒子を吸着させる研究が行われている²⁾。固定化された金を触媒核として無電解金めっきが成長することができれば、中間層に金を用いたガラス上への電気金めっきが行える。一方、前述のように Sn-Pd 系触媒付与に替わり Sn-Au 系触媒付与が可能であれば、この触媒系を付与したガラス

上への無電解金めっきが可能であると思われる。そこでシランカップリング処理による金固定化と引き続き無電解金めっきを行うために、シランカップリング剤の種類や溶液濃度、金溶液濃度等の処理条件の検討を行った。また Sn-Au 系触媒付与について溶液濃度の検討を行い、それぞれの方法で処理したガラス表面に無電解金めっきを行い、生成した金めっき膜の状態を検討した結果について報告する。

2 実験方法

2. 1 シランカップリング処理

シランカップリング剤としては金微粒子が吸着するサイトとなるメルカプト基を有する信越化学(株)KBM802・ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$ 、KBM803・ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{SH}$ を用いた。エチルアルコールを攪拌しながらシランカップリング剤を濃度 1~50vol%、液容量が 20mL になるように添加し、30 分間攪拌した。80°C の KOH 5M 溶液に 5 分間浸漬、乾燥し 20mm×20mm×0.5mm のソーダガラスをシャーレに注入したエタノール溶液中にガラス板を 0.5 時間浸漬した。ガラス板を引き上げ 80°C で 30 分間加熱し、金微粒子分散溶

* 1 応用技術課 主任研究員

* 2 中嶋金属株式会社

液中で1時間浸漬し、金微粒子を固定化させた後、水洗、乾燥した。金微粒子分散溶液は濃度1~4mMに調整したHAuCl₄水溶液に4mMのクエン酸三ナトリウム水溶液を添加し1時間還流させて作製した。

2. 2 スズ-金置換析出

SnCl₂・2H₂O 0.89mMの水溶液に濃度が2.4mMとなるようHClを添加して塩化スズ溶液1Lを作製した。またAuCl₃ 0.56mMの水溶液に濃度が2.4mMとなるようHClを添加して塩化金水溶液1Lを作製した。前節の通りに前処理したガラス板を室温で塩化スズ溶液中の浸漬時間を標準2分間、塩化金酸溶液の浸漬時間を標準60秒とし、塩化スズ溶液の浸漬後に水洗し、塩化金溶液中に浸漬後、水洗、乾燥した。

2. 3 無電解金めっき

KAu(CN)₄を濃度1g/Lになるよう添加し、添加剤として上村工業(株)コーバルTKA-2Mを用いた容量200mLの自己触媒型無電解金めっき液を作製した。めっき液の液温度を60℃とし、前々節の通りに前処理したガラス板を10分間浸漬し、水洗、乾燥した。

2. 3 ガラス上金濃度の測定

前処理により固定化したガラス上の金濃度測定はX線光電子分析により次のように行った。ガラス面を4等分し、各区分の中心部分の200μm²を分析し、金の原子濃度の平均値を算出した。

3 結果及び考察

3. 1 シランカップリング処理

3. 1. 1 シランカップリング剤添加濃度

シランカップリング剤はエタノール溶液中で縮重合し、さらに水酸基とガラス表面の水酸基間

で縮合し、エーテル結合を形成、固定化される。そこで溶液中のシランカップリング濃度が固定化されるシランカップリング剤量に影響を与えると考えられる。そこでシランカップリング濃度を1mMから50mMまで変え、ガラス板の浸漬時間を0.5時間としてガラス板へシランカップリング剤を固定化し、その後塩化金酸濃度1mMで調製した金微粒子分散溶液中で金を固定化させた。

表1に無電解金めっきの析出状態を示す。

表1 シランカップリング剤溶液濃度と無電解金めっきの析出状態(塩化金酸濃度1mM)

添加濃度(vol%)	KBM802	KBM803
1	×	×
5	×	×
10	×	×
20	△	△
30	×	×
50	△	△

シランカップリング剤濃度が10vol%までは無電解金めっきは析出しなかった。一方20vol%、50vol%ではめっき析出が認められた。従って無電解金めっき析出にはシランカップリング濃度が概

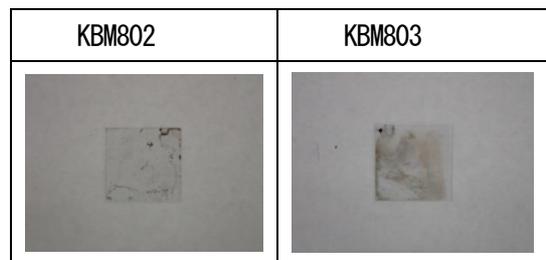


図1 無電解めっきの外観写真(シランカップリング濃度50vol%)

ね20vol%以上である必要があった。

しかし図1に示すように50vol%の場合も同様にはめっきが析出しなかった。

3. 1. 2 塩化金酸濃度

シランカップリング剤が固定化されたガラス表面に固定化される金微粒子の密度や粒径は無電解金めっきの生成、成長に影響を与えらる。金微粒子の密度・粒径は金微粒子分散溶液作製時の塩化金酸濃度で変化すると考えられる。そこで塩化金酸濃度を 1mM、2mM、4mM と変えて金微粒子分散溶液を作製し、シランカップリング濃度 20vol%、浸漬時間 0.5 時間でシランカップリング処理したガラスを浸漬し無電解金めっきの析出を行った。図 2 に無電解金めっきの外観写真を示す。

図 2 塩化金酸濃度による無電解めっきの外観写真 (シランカップリング濃度 20vol%)

塩化金酸濃度	KBM802	KBM803
1mM		
2mM		
4mM		

シランカップリング剤 KBM802 を使用した場合、塩化金酸濃度 1mM では金めっきの析出はガラス板上のごく一部であったが、2mM、4mM と塩化金酸濃度増加に伴い無電解金めっきの被覆面積は増大した。またシランカップリング剤 KBM803 を使用した場合、塩化金酸濃度 1mM では金めっきはガラス板上のごく一部で析出したが、2mM では析出認められず、4mM で一定の析出が認められた。以上のようにシランカップリング剤の種類により差異はあるものの、塩化金酸濃度の増大により無電解金めっきの被覆状態は向上する傾向を示した。

3. 2 スズ-金置換析出

塩化スズ溶液中の浸漬時間 0.5 分～5 分間と変化させた後、塩化金溶液中にそれぞれ標準時間 1 分浸漬させた。また塩化スズ溶液の浸漬時間を標準時間 2 分とし、塩化金酸溶液中の浸漬時間をそれぞれ 0.5 分～5 分と変化させ試料を作製した。しかしいずれの浸漬条件においても無電解金めっきの析出は認められなかった。

3. 3 前処理後の表面固定化金濃度と密着性

図 3 にシランカップリング剤溶液濃度との X 線光電子分析により計測した金の原子濃度との関係を示す。

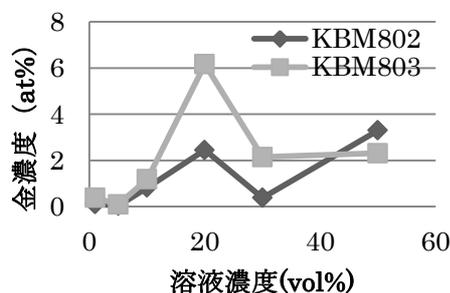


図 3 シランカップリング剤濃度と表面固定化金濃度との関係

シランカップリング剤の種類によらず、濃度 20vol%で極大値を取っているが、20vol%以上の濃度では固定化された金濃度は大きくは増加せず、一定となる傾向を示している。また KBM803 の方が KBM802 に比べ固定化金濃度が高い傾向を示した。一方無電解金の析出は 20vol%、50vol%の溶液濃度で認められていたが、いずれも表面固定金濃度が 2at%以上の場合であった。一方で溶液濃度 30vol%の KBM803 の場合は金濃度が 2.14at%であるにもかかわらず、金の析出が見られておらず、表面固定化金濃度が相対的に大である KBM803 と KBM802 との間で金の析出状態の差異は少ない。

図 4 に金微粒子分散溶液作製時の塩化金酸濃

度とガラス表面に固定化された金濃度との関係を示す。

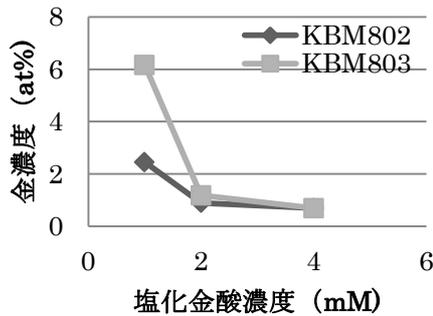


図4 塩化金酸濃度と表面固定化金濃度との関係

ガラス表面の金濃度は、塩化金酸濃度が1 mMから2mMに増加すると大きく減少し、さらに4mMに塩化金酸濃度が増加すると漸減していた。またKBM803の方がKBM802に比べ固定化金濃度が高い傾向を示した。一方無電解金めっきは塩化金酸濃度1mMでシランカップリング剤の種類によらず析出するとともにガラス表面に固定化された金濃度が析出の見られなかった塩化金酸濃度2mMよりもさらに低いKBM802、KBM803共に0.69at%の場合

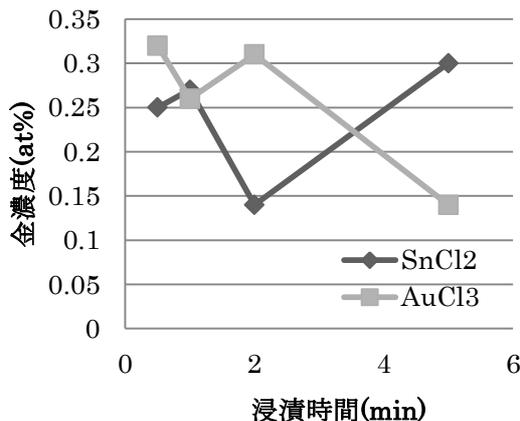


図5 塩化金酸濃度と表面固定化金濃度との関係

合でも金析出が確認されていた。また表面固定化金濃度が相対的に大であるKBM803よりむしろKBM802の方が金の被覆量は大きであった。

図5にはSn-Au系触媒付与での塩化スズ、塩

化金酸溶液への浸漬時間とガラス表面の金濃度との関係を示す。

いずれの条件でも表面に金は認められていることから塩化スズ溶液浸漬により吸着したスズイオンと塩化金酸溶液中の金イオンとの間でイオン交換により金が置換析出していることが確認された。しかしその濃度はいずれの条件でも0.32at%以下の比較的低い濃度であり、浸漬時間との明確な相関は認められなかった。

以上のように無電解金めっきの析出は表面の金濃度が0.69at%以上で認められた。またKBM803の方がKBM802と比較して金の固定化量が大きい傾向を示した。一方これ以上の金濃度であっても金析出が確認されない場合もあり、金固定化量で差異のあったシランカップリング剤の種類と金の析出状態に大きな差異は認められなかったことから無電解金めっきの析出には表面の触媒核として一定濃度以上の金の存在は必要であるが、固定化金の分布状態など固定化金濃度以外の要因があると考えられる。

析出した無電解金めっきの密着性をテープはく離試験により行った。その結果、無電解めっき膜は容易にはく離し、密着性は乏しかった。

4 まとめ

ガラス基板上に直接無電解金めっきを行うために無電解金めっきの触媒付与工程を検討した。

メルカプト基を有するシランカップリング処理を行い金ナノ粒子分散溶液中に浸漬することにより金ナノ粒子が固定化され、無電解金めっきが析出したが、金めっき膜は不均一であり密着性に乏しく、この上への電気金めっきを行うには至らなかった。

塩化スズ溶液に浸漬後、連続して塩化金酸溶液に浸漬することによりイオン交換した金の置換析出が確認されたが、その組成は小さく無電解金

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) 濱口裕昭他；あいち産業科学技術総合センター 研究報告 2014, 30