

# 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

## —セラミックス上のめっき初期析出と密着性評価—

有泉 直子・三井由香里・上條 幹人

### Study on Adhesion of Electroless Plating on Ceramics for Electronic Devices

#### —Initial Deposition and Adhesion of Electroless Ni-P film on Ceramics—

Naoko ARIIZUMI, Yukari MITSUI and Mikito KAMIJO

#### 要 約

触媒の析出状態が、無電解Ni-Pめっき膜とサファイア研磨基板との間の密着性に及ぼす影響について、AFM、XPS及びSEMを用いて検討した。密着強度の測定は垂直引っ張り試験により行った。密着強度は触媒の分散状態に影響され、触媒がより高分散であるほど密着強度はより強くなった。密着強度の差について説明するため、試料の剥離界面をXPSで分析したところ、Snがサファイア側の剥離界面とNiP側の剥離界面の両方に存在することが分かった。従って、剥離はSn層で起きたと考えられる。触媒の析出状態は無電解Ni-Pめっき膜とサファイア研磨基板との間の密着強度を改善する最も重要な因子の一つであることが結論づけられた。

#### Abstract

The effects of the catalyst deposition on the adhesion between electroless Ni-P film and polished sapphire substrate were investigated with AFM, XPS and SEM. The adhesion strength was measured with the direct pull-off test. It was found that the adhesion strength was affected by the dispersed state of catalyst. The higher the dispersed state of catalyst, the stronger the adhesion achieved. In order to explain the difference in adhesion strength, the fracture surfaces of samples were analyzed with XPS. This analysis showed that Sn was present on both sapphire fracture surface and NiP fracture surface. Therefore, it was considered that fracture took place through Sn layer. It was concluded that the catalyst deposition condition was one of the most important factors in improving the adhesion strength between electroless Ni-P films and polished sapphire substrates.

#### 1. 緒 言

電子機器の小型化、高性能化の要求に伴い、エレクトロニクス産業におけるセラミックスへの無電解めっきの需要は増加しつつある。しかし、従来から用いられているペースト法に比べると、一般に無電解めっき膜とセラミックスとの密着性は低い。このため、めっき膜の密着強度を向上させるための手法や密着メカニズムに関する研究がすでに多数報告されている<sup>1)2)</sup>。これらの研究の多くは密着強度に最も影響する条件として、セラミックス表面あるいはこの表面に形成した中間層のエッチングをあげており、そのメカニズムをメカニカルなアンカー効果によるものとしている。

しかしながら、今後は回路の細線化に伴い、より平滑な材料表面へのめっきの要求が予想され、その場合にはエッチングによる密着性の向上は望めない。また、一般にエッチング液の毒性は高く、特に本県では、フッ素の規制が他

県に比べて大変厳しい。今後も、PRTR法等による環境意識の高まりとともに、有害物質の使用はますます困難となることが予想される。さらに、過剰なエッチングは電子部品の表面特性の低下を招く。このため、エッチングを行わなくても密着性が得られ、且つ、低コストな技術が望まれる。

前報<sup>3)</sup>ではパラジウム触媒の析出状態が明らかにされている金電極<sup>4)</sup>を被めっき基板として用い、パラジウムの析出状態が無電解Ni-Pめっきの初期析出挙動に及ぼす影響について基礎的な知見を得た。

本報は、平滑性の高いセラミックス基板（サファイア研磨基板）について、基板表面の触媒析出形態を変化させることで、基板のエッチングを行わずに、無電解Ni-Pめっき膜の密着性を向上させることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の作製

セラミックス基板には研磨したサファイア板 (99.99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\phi 30 \times 1 \text{ mm}$ , 機信光社製) を  $10 \text{ mol/L NaOH}$  中、 $60^\circ\text{C}$  にて10分浸せき後、純水中で超音波洗浄したものを使用した。このとき基板の表面粗さは、後述するAFMにて  $500 \times 500 \text{ nm}$  領域で測定した結果、最大高低差 (P-V) は  $1.2 \text{ nm}$ 、二乗平均面粗さ (RMS) は  $0.13 \text{ nm}$  であった。

基板の触媒化には、センタイジング・アクチベーション法 (二液法) を用い、濃度や処理回数を変化させた4種類の条件 (a~d) により、触媒の析出形態の異なる基板 (以下試料 a~d と称す) を作製した。処理条件は  $\text{SnCl}_2$  溶液中浸せき ( $25^\circ\text{C}$ , 2分間)  $\rightarrow$  水洗 (5秒間)  $\rightarrow$   $\text{PdCl}_2$  溶液中浸せき ( $25^\circ\text{C}$ , 2分間)  $\rightarrow$  水洗 (5秒間) とした。条件 b, c, d についてはこの処理を2回繰り返した。各条件における  $\text{SnCl}_2$  濃度及び  $\text{PdCl}_2$  濃度を表1に示す。次に各試料について直ちに無電解Ni-Pめっきを行った (以下試料 A~D と称す)。

めっき浴は  $0.1 \text{ mol/L NiSO}_4$ ,  $0.2 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $0.4 \text{ mol/L}$  グリシン水溶液を  $20\% \text{ NaOH}$  にて  $\text{pH} 5.0$  に調整した。浴温は  $70^\circ\text{C}$  とし、かくはんはマグネチックスターラーにより行った。めっき膜厚についてはあらかじめ膜厚  $0.25, 0.5, 1, 2, 4 \mu\text{m}$  の試料について密着性を検討した上で、最も密着強度の高かった膜厚  $0.5 \mu\text{m}$  に統一した。膜厚測定は蛍光X線膜厚計 (SFT7200, セイコー電子工業 (株)) により行った。

めっき試料の加熱は真空熱処理炉 (ネムス社) を使用した。加熱温度はあらかじめ  $150, 300, 400, 500, 700^\circ\text{C}$  の条件について検討した上で、最も密着強度の高かった  $300^\circ\text{C}$  に統一した。加熱処理はアルゴン雰囲気中で1時間行った。昇温・冷却速度は約  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  とした。

表1 触媒化溶液の濃度

	Concentration (mol/L)	
	$\text{SnCl}_2$	$\text{PdCl}_2$
a	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
b	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-3}$
c	$10^{-3}$	$10^{-3}$
d	$10^{-3}$	$10^{-2}$

### 2-2 触媒吸着量の分析及び密着強度試験

触媒化後のサファイア基板を硝酸 (1+1)  $4 \text{ mL}$  中、室温にて30分間浸せきし、 $\text{Sn}$  と  $\text{Pd}$  を完全に溶解した。この溶解液に純水を加えて  $100 \text{ mL}$  とした後、ICP-MS (SPQ8000A, セイコー電子工業 (株)) を用いて  $\text{Sn}$  と  $\text{Pd}$  を定量した。

密着強度試験は予めめっき試料に銅製スタッドピン ( $\phi 1.8 \text{ mm}$ , Quad Group社) をはんだづけしてから行った。はんだづけには一定量のはんだペレット ( $\text{Sn-Pb}$ ,  $\phi 1.8 \times 0.05 \text{ mm}$ , 田中電子工業 (株)) とロジン系フラックス (ソルボンドSM4592, 日本アルファメタルズ (株))  $0.5 \mu\text{L}$  を使用し、治具を用いて銅製スタッドピンをめっき膜面に垂直に固定した後、ホットプレート上で  $240^\circ\text{C}$ ,  $1.5$  分間加熱して接合した。測定には薄膜密着強度テスタ (セバスチャンV-A型, Quad Group社) を用い、垂直引っ張り強度を密着強度として評価した。1試料につき5回測定し、最大値と最小値を除いた後の平均値をデータとして用いた。

### 2-3 触媒の析出形態のAFM観察

サファイア基板における触媒の析出形態のAFM観察は走査プローブ顕微鏡 (SPI3800, セイコーインスツルメンツ (株) 製) により行った。このときの探針の走査は、探針を振動させることによって試料への衝撃を軽減するダイナミックフォースモード (DFM) で行った。走査領域は  $500 \times 500 \text{ nm}$  とし、試料の異なる領域を複数観察した上で代表的な像を図示した。

### 2-4 めっき剥離界面のXPS分析及びSEM観察

密着強度試験後のめっき剥離界面のXPS分析は、表面分析装置 (XSAM800pci, (株) 島津製作所製) を使用し、 $\text{MgK}\alpha$  線 ( $15 \text{ kV}$ ,  $15 \text{ mA}$ ) により行った。

めっき剥離界面の観察はSEM (JXA-840A, JEOL製) を使用し、付属のEPMAにより面分析 ( $15 \text{ kV}$ ,  $0.01 \mu\text{A}$ ) を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 触媒析出形態

4種類の触媒化条件で調整した試料 a~d における  $\text{Sn}$  及び  $\text{Pd}$  吸着量を表2に示す。触媒化溶液の濃度が高いほど、また、処理回数が多いほど  $\text{Sn}$  と  $\text{Pd}$  の吸着量は増加することがわかった。

触媒化前のサファイア基板と触媒化後の試料 a~d の代表的なAFM像をそれぞれ図1に示す。触媒化後の試料には触媒化前の基板にはみられない突起が認められた。よって、この突起は基板上に形成された触媒と推測される。そこで、触媒化条件の違いによる触媒の析出形態について検

討するため、この突起の分布形態を試料間で比較した。

試料aと試料bを比較すると、両試料ともに比較的径の大きい突起(約50nm以上)と径の小さい突起(30nm前後)が混在するが、試料bでは試料aに比べて径の小さい突起が全面に増加していることがわかった。2-1で述べたように試料bでは試料aと異なり、触媒化処理を2回行っている。1回目の処理と2回目の処理の間には水洗工程が入るため触媒析出は一度中断される。触媒析出が連続して起こる場合は、すでに存在する触媒核上に優先的に触媒析出が起こるものと予想される。しかし、試料bでは触媒析出が一度中断されることにより、2回目の処理の際は1回目の処理により発生した触媒核上だけでなく、触媒核が発生しなかった場所にも新たに触媒核が発生したものと考えられる。

次に、試料b, c, dを比較すると、試料b<試料c<試料dの順で突起の数が増加する傾向が認められた。試料cでは突起がほぼ全面に存在し、さらに試料dでは突起が凝集していることがわかった。触媒化溶液の濃度の増加に伴い、触媒析出量が増加することに対応するものと考えられる。これらの結果から今回検討した4種類の試料のうち、試料bにおける触媒の析出がもっとも分散していることがわかった。

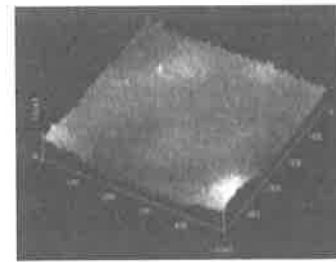
表2 触媒化後の基板表面における触媒吸着量

	Amount of Sn and Pd (10 <sup>14</sup> atoms cm <sup>-2</sup> )	
	Sn	Pd
a	1.4	0.13
b	3.1	0.26
c	9.5	1.3
d	28	8.5

なお、最近、二液法で触媒化したマイカ表面の触媒核が数nm及び数十nmの粒子としてAFM観察された<sup>10)</sup>。従って、本報で認められた突起はさらに微小な粒子から構成されている可能性が推測されるが、この点についての詳細な検討は現時点では行っていない。

### 3-2 密着強度

3-1で得られた触媒析出形態の異なる4種類の試料a~dについてめっきを行ったもの(試料A~D)の密着強度を図2に示す。この結果から、試料Bの密着強度が最大となることがわかった。また、試料Aと試料Bの結果から試料bで見られるような径の小さい突起の存在がめっき膜の密着強度を向上させていることがわかった。一方、試料



サファイア研磨基板

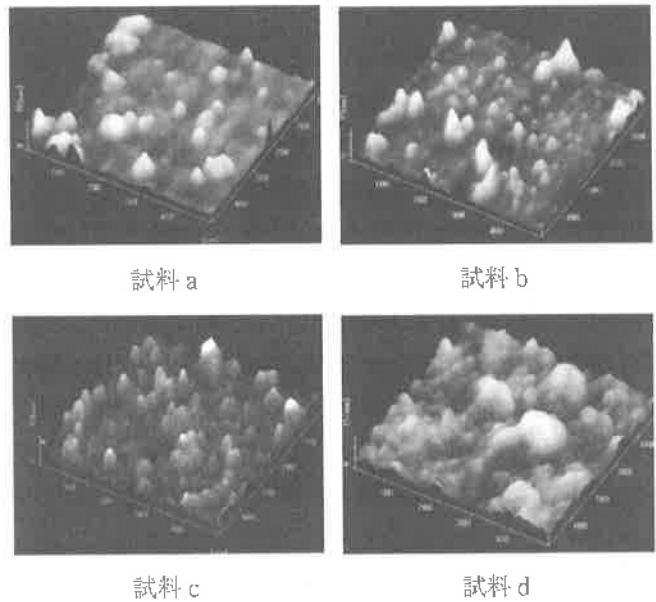


図1 触媒析出形態

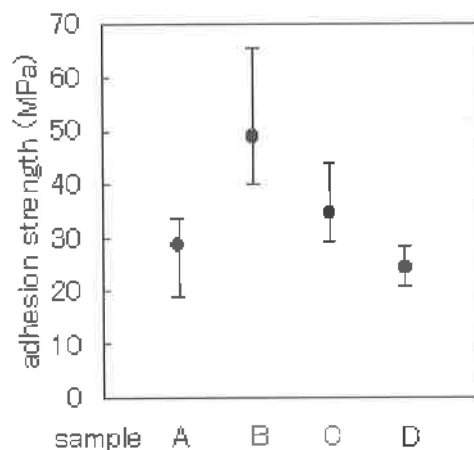


図2 密着強度

B, 試料C, 試料Dの結果から、試料cで見られるように径の小さい突起がほぼ全面に存在するとかえって密着強度は低下し、さらに、試料dで見られるように全面に凝集して存在する場合は、径の小さい突起がわずかに存在しない試料Aと同様低い密着強度しか得られないことがわかった。従って、めっき膜の密着強度は基板上の触媒の析出形態に依存し、より分散した析出形態を持つ試料ほど密着強

度が増加することがわかった。

### 3-3 めっき剥離界面のXPS分析

3-2 で述べたような密着強度の差が生じる原因について検討するため、密着強度が最大となった試料Bと最小となった試料Dについて密着強度試験後の剥離界面のめっき膜側と基板側に存在する元素をXPSにより分析した。この結果を表3に示す。両試料ともにめっき膜側では基板に由来するAlは存在せず、また、基板側ではめっき膜に由来するNi, Pは存在しなかった。よって、両試料ともに剥離は基板内部及びめっき膜内部では起きていないものと考えられる。

次に、触媒に由来するSn及びPdについては、試料Bではめっき膜側、基板側ともに存在が認められなかった。一方、試料Dではめっき膜側にSnとPdが存在し、基板側にはSnのみが存在することがわかった。試料Bの剥離界面でSnとPdの存在が認められなかった理由としては①単に存在量が少ないため検出されない、あるいは②めっき膜または基板への拡散が起きた可能性が考えられるが、現時点では不明である。しかしながら、試料Dの結果から密着強度の低下にはSn層内部での剥離が影響している可能性が明らかとなった。また、この結果と3-2で述べた試料B, C, Dの密着強度の結果から、触媒の析出に由来する突起が全面に増加し、さらに凝集した状態では、突起内部での剥離が起りやすくなることが予想され、これが密着強度低下の一因となることが推測される。

さらに、試料Bと試料Dの剥離界面のめっき膜側で検出されたNi2p3/2のピークとP2pのピークについて比較したところ、Ni2p3/2のピークについてはNi, NiPに由来するピーク以外に高結合エネルギー側にシフトしたピークが存在し、また、P2pのピークについてもNiPに由来するピーク以外に高結合エネルギー側にシフトしたピークが存在することがわかった。また表3より、これらのシフトしたピークの割合は密着強度の低い試料Dの方が高いことがわかった。このシフトしたピークの存在は、アルミナ上の無電解NiPめっき膜についてすでに報告されており、Ni2p3/2のピークについてはNi(OH)<sub>2</sub>, NiPO<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に由来し、P2pのピークについてはPO<sub>4</sub>に由来するとされている<sup>14</sup>。本結果から、触媒の析出形態の違いによりこれらの物質の存在割合が変化すること、また、これらの物質の存在割合が高いとめっき膜の密着性が低下することが明らかとなった。

表3 めっき剥離界面のXPS分析結果

Element	Peak position (eV)		Relative amount (%)	
	sample B	sample D	sample B	sample D
<b>Ni-P surface</b>				
C	285.1	285.1	100	100
O	531.5	531.6	100	100
Sn	-	486.7	-	100
Pd	-	336.4	-	100
Ni	852.5	852.6	83	69
	855.8	856	17	31
P	129.8	129.8	79	64
	133.0	133.3	21	36
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface</b>				
C	285.1	285.1	100	100
O	533.1	532.8	100	100
Al	76.6	76.3	100	100
Sn	-	488.8	-	100

### 3-4 めっき剥離界面のSEM観察

試料Bと試料Dの剥離界面のめっき膜側におけるSEM像を図3に示す。比較のため、試料Dの膜厚0.25 $\mu$ m及び膜厚2 $\mu$ mのそれも併せて示す。この結果から、密着強度が最大となる試料Bでは密着強度の低い試料にみられるような明確な穴やクラックが存在しないことがわかった。本結果からサファイア基板のような平滑な基板上のめっき膜の密着性を向上させるためには、界面に穴やクラック等の欠陥がないめっき膜を形成させることが必要であり、そのためには触媒の析出状態をより分散させることが有効な手段の一つとなることが明らかとなった。今後は3-3で示した密着性を低下させる因子と上述の界面の欠陥との関連について検討が必要と考えられる。

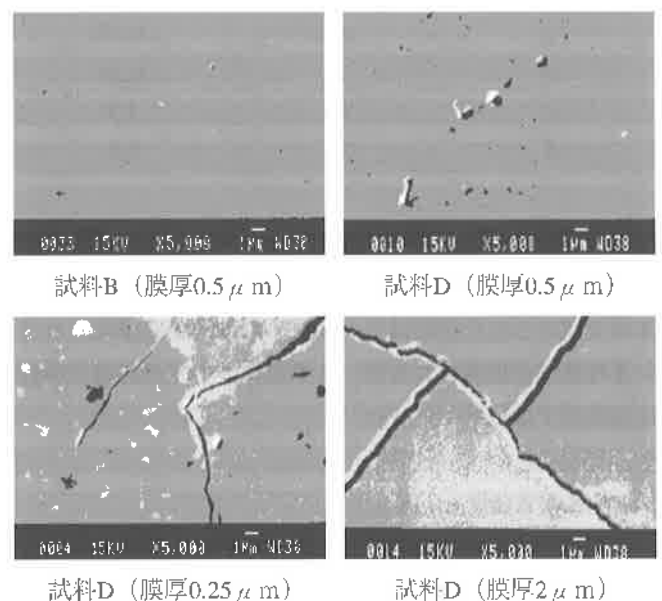


図3 めっき剥離界面のSEM観察

## 4. 結 言

サファイア基板上の触媒析出形態を変化させ、無電解Ni-Pめっき膜の密着性に及ぼす影響について検討した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 触媒化後の基板のAFM観察により、触媒の析出形態を突起の分布形態として評価できることがわかった。触媒化条件により突起の分布形態は変化し、触媒化処理の回数の増加により突起がより分散すること、また、触媒化溶液の濃度の増加により突起の数が増大し、さらに凝集することがわかった。
- (2) めっき膜の密着強度は基板上の触媒の析出形態に依存し、触媒が分散して析出するほどめっき膜の密着強度は増加することがわかった。
- (3) 密着強度試験後の剥離界面のXPS分析結果から、密着強度の最も低い試料では、Sn層の内部で剥離が起きていることがわかった。触媒が凝集析出するほどめっき膜の密着強度が低下する要因の一つと推測される。
- (4) 密着強度の最も高い試料と最も低い試料について、剥離界面のめっき膜側で検出されたNi2p3/2のピークとP2pのピークについて比較した。密着強度の低い試料では高い試料に比べてNi(OH)<sub>2</sub>、NiPO<sub>4</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びPO<sub>4</sub>の存在割合が高いことがわかった。これらの物質はめっき膜の密着強度が低下する要因の一つと推測される。
- (5) めっき剥離界面のSEM観察から、密着強度の最も高い試料では密着強度の低い試料にみられるような穴やクラックが存在しないことがわかった。サファイア基板のような平滑な基板上的めっき膜の密着性を向上させるためには、界面に穴やクラック等の欠陥がないめっき膜を形成させることが必要であり、そのためには触媒の析出状態をより分散させることが有効な手段の一つとなると考えられる。

本研究を遂行するにあた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) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, 33, 380 (1982)
- 2) H.Honma, K.Kanemitsu; Plating and Surface Finishing, 74, 62 (1987)
- 3) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎; 表面技術, 40, 573 (1989)
- 4) 逢坂哲彌, 田宮幸広, 内藤和久, 阪口香; 表面技術, 40, 835 (1989)
- 5) 渡辺 徹; 表面技術, 41, 349 (1990)
- 6) 吉識 肇, 橋本和仁, 藤嶋 昭; 表面技術, 45, 498 (1994)
- 7) 瀬田 保; 東京都地域研究者養成事業研究型養成研究成果論文集, 99 (1991)
- 8) 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, 13, 89 (1998)
- 9) 有泉直子, 上條幹人; 山梨県工業技術センター研究報告, 14, 12 (2000)
- 10) 山岸憲史, 内野智朗, 関根雄介, 西羅正芳, 八重真治, 松田均; 表面技術協会第100回講演大会要旨集, 16 (1999)
- 11) J.W.Severin, R.Hokke, H.van der Wel, G.de With; J.Electrochem.Soc., 141, 816 (1994)