

# 電子部品材料への機能めっき技術の向上 (第1報)

## —エッチング処理による高品質皮膜の検討—

有泉 直子・上條 幹人・萩原 義人・河野 裕

## Study on Techniques of Electroless Plating to Electronic Devices (1st report)

### —Effect of Etching on Adhesion of Plating Films—

Naoko ARIIZUMI, Mikito KAMIJO, Yoshihito HAGIHARA and Hiroshi KOHNO

#### 要 約

本研究は、電子機器の小型化、高精度化に必要な機能性セラミックスの表面に回路を形成するための無電解めっき法に関して、その皮膜の密着性を高めることを目的としてめっきの諸条件について検討した。その結果、無電解銅めっき皮膜を均一に析出させるアルミナ基板上に必要なパラジウム吸着量は $0.38\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であり、無電解ニッケルめっきのそれは、無電解銅めっきに比べ少なかった ( $0.01\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満)。下地層に無電解銅めっき皮膜 ( $0.1\mu\text{m}$ 程度) を用いることで、無電解ニッケルめっき皮膜の密着強度が向上した。

#### Summary

Several factors associated with the uniformity of electroless Cu plating on the surface of alumina have been investigated. It was found that the amount of Pd required for the uniform Cu plated film was more than  $0.38\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . The amount of Pd required for the uniform Ni plated film was less than when being required for the uniform Cu plated film. The adhesion strength of the Ni film with the thin ( $0.1\mu\text{m}$ ) Cu film as under layer was 17MPa.

#### 1. 緒 言

近年、電子機器の小型化、高精度化が進むなかで、これらの要求に応えるため、電子部品に種々の機能性セラミックスが使用されてきている。これらのセラミックス材料は、主に、表面に複雑な回路を形成させた導電性部品として用いられている。

セラミックスの表面に回路を形成させる方法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ことから、多く工業化されているが<sup>1)</sup>、回路の集積化による細線化にともないめっき皮膜の密着強度の向上が望まれている。

一方、密着強度を高めるには、無電解めっき皮膜の形成時において初期の析出形態を均一に保つことが必要であると指摘されているが<sup>2)</sup>、皮膜に関する密着のメカニズムについては、未だに十分な解明には至っていない。

本研究は、セラミックス表面への無電解めっき皮膜の密着メカニズムを解明するための評価技術と密着強度を高めるための手法について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試料の作製

セラミックス基板は、96%アルミナ基板 ( $25\times 25\times 0.5\text{mm}$ ) を用い、図1に示す種々の試料を作製した。すなわち、脱脂を行い水酸化ナトリウム ( $10\text{mol}/\text{L}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $10\text{min}$ ) によるエッチングの後、一般的な触媒化方法であるセンシタイジング—アクチベ—ティング法を用い、図2に示す条件 ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液及び $\text{PdCl}_2$ 溶液の濃度と基板の浸漬時間) を変化させて触媒化したアルミナ基板 (以下、試料Sa, Sb, Scと称す) を作製した。

なお、図2に示す、3種類の触媒化条件のうち、一般的に用いられているのは、試料Saに用いた条件<sup>3)</sup>である。これに対して、 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液及び $\text{PdCl}_2$ 溶液の濃度を、1/10に低下させた場合 (試料Sb) 及び、上述の溶液濃度を1/100まで低下させ、さらに、基板の浸漬時間を短くした場合 (試料Sc) についても検討した。

また、アルミナ基板のエッチングには、フッ化物を用いるのが一般的であるが<sup>4)</sup>、毒性が強いことから水酸化ナトリウムを使用した。

ところで、センシタイジング—アクチベ—ティング法は、

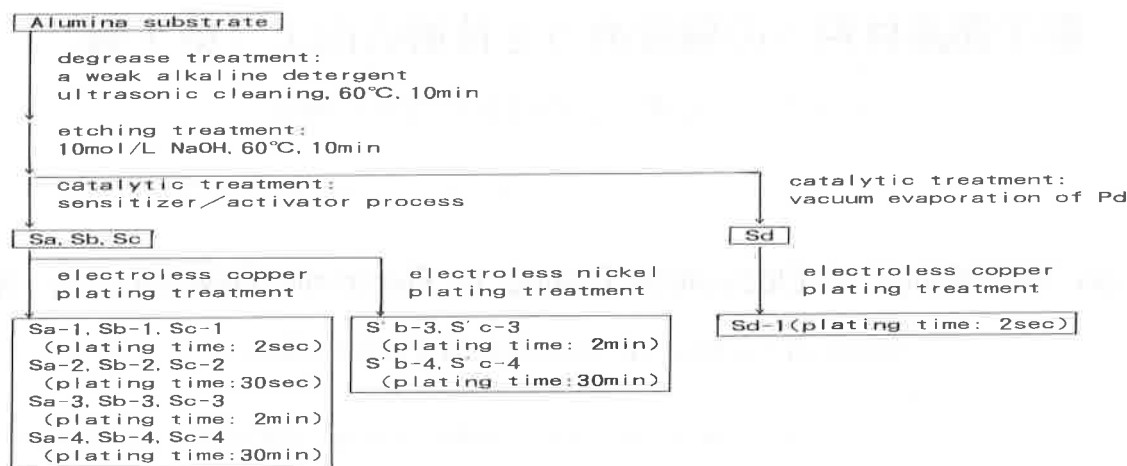


Fig. 1 Formation process of various samples  
(Sa, Sb, Sc, ..... : samples obtained by each treatment)

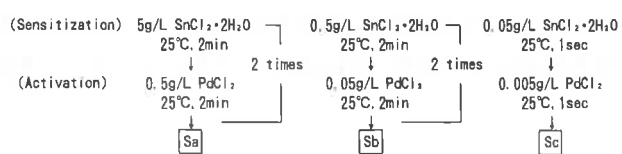


Fig. 2 sensitizer/activator process  
(Sa, Sb, Sc : samples obtained by each process)

$\text{Sn}^{2+}$ の還元力を利用して、 $\text{PdCl}_2$ 溶液中の $\text{Pd}^{2+}$ を還元し、触媒作用を示す $\text{Pd}^0$ をアルミナ基板上に析出させる方法であるが、 $\text{Pd}^{2+}$ が還元されずに、基板上に吸着する可能性も否定できない。そこで、高周波イオンプレATING装置（日本真空技術(株)製DRP-6D）を用い、パラジウムを真空蒸着することによって触媒化したアルミナ基板（以下、試料Sdと称す）を作製し、比較検討した。このときの蒸着条件を表1に示す。

次に、試料Sa, Sb及びScに無電解銅めっきを2秒間行った試料（以下、試料Sa-1, Sb-1及びSc-1と称す）、30秒間行った試料（以下、試料Sa-2, Sb-2及びSc-2と称す）、2分間行った試料（以下試料Sa-3, Sb-3及びSc-3と称す）及び30分間行った試料（以下試料Sa-4, Sb-4及びSc-4と称す）を作製した。また、試料Sdに無電解銅めっきを2秒間行った試料（以下、試料Sd-1と称す）も作製した。

さらに、無電解銅めっきと無電解ニッケルめっきとの、めっき皮膜の析出状態を比較するために試料Sb及びScに無電解ニッケルめっきを2分間行った試料（以下、試料S'b-3及びS'c-3と称す）及び30分間行った試料（以下、S'b-4及びS'c-4と称す）も作製した。

## 2-2 めっき浴組成及びめっき条件

表2及び表3に、無電解銅めっき及び無電解ニッケルめ

っきの浴組成とめっき条件を示す。めっき浴量は500mLとし、使用の都度更新した。試料は1枚とし、予め穴( $\phi$  1mm)を開けてナイロン糸で結び、浴中にはほぼ垂直に吊した。なお、めっき操作は、マグネチックスターラーで攪拌した浴（以下、攪拌浴と称す）と、全く攪拌を行わない浴（以下、静止浴と称す）で行った。

Table 1 Evaporation condition of Pd

Evaporation source	99.9% Pd
Initial gas pressure	$9 \times 10^{-3}$ Pa
Ar gas pressure	$8 \times 10^{-3}$ Pa
Substrate temperature	250°C
RF power	0W
Bias voltage	0V
Electron beam current	20mA
Deposition time	30sec

Table 2 Bath composition and condition for electroless Cu plating

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.04mol/L
EDTA·4Na	0.08mol/L
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2$	20mg/L
HCHO	0.05mol/L
pH	12.5
Bath temperature	60°C

Table 3 Bath composition and condition for electroless Ni plating

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1mol/L
glycine	0.4mol/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.2mol/L
pH	5
Bath temperature	70°C

### 2-3 めっき皮膜の析出状態の観察と試料表面のパラジウムの吸着量及び化学結合状態の分析

めっき皮膜の析出状態は、目視観察により判定した。すなわち、試料全面に銅あるいはニッケルの析出が認められる場合を均一析出とし、部分的にしか析出が認められない場合を不均一析出とした。また、試料全面に析出が全く認められない場合を無析出とした。

試料表面のパラジウム吸着量は、パラジウムを王水で溶解した溶液を、高周波プラズマ発光分析装置（株島津製作所製、ICPS-1000Ⅱ，以下、ICPと称す）により分析した。

試料表面のパラジウムの化学結合状態は、表面分析装置（株島津製作所製、XSAM800pci，以下、XPSと称す）を用いて分析した。なお、分析はすべてAIK  $\alpha$  線（12kV，10mA）により行った。

### 2-4 密着強度試験<sup>5)</sup>

密着強度は、試料のめっき皮膜に、密着強度試験用の  $2 \times 2$  mmのパッドをスクリーン印刷により9個作成し、これらに $\phi 0.8$ mmの銅線をはんだ付けして、引張試験機（東洋ボールドウィン製，テンシロンUTM250）を用いて引張速度20mm/minで測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 無電解めっき皮膜の析出状態に及ぼすパラジウム吸着量の影響

表4は、各試料に無電解銅めっき及び無電解ニッケルめっきを攪拌浴及び静置浴にて行ったときのめっき皮膜の析出状態を示す。また、表5は、ICPにより分析した、各試料表面のPd吸着量を示す。

表4から、無電解銅めっきを行った試料のうち、めっき浴の攪拌の有無に関係なく、均一析出となったのは、試料Sa-3であった。これに対して、試料Sb-4は、めっき浴を攪拌すると、30分間めっきを行っても不均一析出となりさらに、試料Sc-4は、攪拌浴及び静置浴ともに、30分間めっきを行っても無析出となることが認められた。

一方、無電解ニッケルめっきを行った試料では、試料S'a-3とS'b-3がともに均一析出となった。また、2分間めっきを行った試料S'c-3は、不均一析出となったが、30分間めっきを行った試料S'c-4は、均一析出となることが認められた。

次に、表5から、触媒化後の試料Sa, Sb及びScの表面のパラジウム吸着量は、それぞれ、 $0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満となり、触媒化工程で用いた $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液及び $\text{PdCl}_2$ 溶液の濃度が低いほど、試料表面へのPd吸着量は少ないことが認められた。

これに対して、攪拌浴における無電解銅めっき後の試料

Sa-2及びSb-2の表面のパラジウム吸着量は、それぞれ $0.25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。このことから、触媒化工程により試料表面に吸着したパラジウムの一部は、めっきを行う際、めっき浴中へ脱離することが確認された。また、その脱離量は、試料Saにおいて $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であるのに対して、試料Sbでは $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり、後者の方が少ないことが認められた。

また、無電解銅めっき後の、試料Sb-2の表面のパラジウム吸着量は、攪拌浴と静置浴とでは、差が認められなかった。

Table 4 Appearances of Cu and Ni plated films of various samples

Sample	Appearance of Cu film		Sample	Appearance of Ni film	
	Stirred bath	No Stirred bath		Stirred bath	No Stirred bath
Sa-3	○	○	S'a-3	○	○
Sb-4	△	○	S'b-3	○	○
Sc-4	×	×	S'c-3	△	△
			S'c-4	○	○

○ : Uniform deposit. △ : Spotty deposit. × : No deposit

Table 5 The amount of adsorped Pd on the surface of various samples

Sample	amount of adsorped Pd ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Sample	amount of adsorped Pd ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
			Stirred bath	No stirred bath
Sa	0.38	Sa-2	0.25	
Sb	0.07	Sb-2	0.05	0.05
Sc	<0.01	Sc-2	<0.01	

以上の結果から、無電解銅めっき皮膜を、攪拌浴で均一に析出させるには、基板上的パラジウム吸着量が、 $0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上必要である。しかし、試料Saの触媒化条件では、めっき浴中へのパラジウムの脱離量が多いことから、めっき浴の劣化が考えられる。

これに対して、試料Sbの触媒化条件では、めっき浴中へのパラジウムの脱離量は少ないが、静置浴を使用しないと、均一なめっき皮膜が得られない。しかし、現実には、めっき浴の液温や濃度を均一にするための攪拌は不可欠である。

従って、今後は、めっき浴中へのパラジウムの脱離の起こりにくい触媒化方法、及びめっき皮膜の析出を均一にするめっき浴の攪拌方法についての検討が必要である。

一方、無電解ニッケルめっき皮膜は、試料Scの触媒化条件において、パラジウム吸着量が $0.01\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満でも、均一な析出が得られた。一方、同条件において無電解銅めっきは、無析出であった。従って、無電解ニッケルめっき皮膜を均一に析出させるに必要なパラジウム吸着量は、無電解銅めっきのそれに比べ少ないことがわかった。

この理由としては、①ニッケルは銅に比べて自己触媒活性が高いこと<sup>6)</sup>②パラジウムの触媒活性は銅めっき浴とニッケルめっき浴とで異なることが考えられる。これらの確認には、浴組成やめっき条件の異なる、複数のめっき浴での検討がさらに必要である。

### 3-2 XPSによる試料表面のパラジウムの分析

表6は、各試料におけるPd3d5/2のピーク位置及び純パラジウムのピーク位置(335.6eV)を基準としたときの、各試料におけるPd3d5/2のピークシフト量を示す。また、比較のため、PdCl<sub>2</sub>におけるシフト量の文献値<sup>7)</sup>を併せて示す。

試料Sb及びSdは、高エネルギー側に1.1~0.7eVのシフト量を示したが、PdCl<sub>2</sub>のそれに比べて小さい値を示した。従って、PdCl<sub>2</sub>溶液に由来するPd<sup>2+</sup>が、還元されずに試料Sbの表面に吸着する可能性は否定できないが、その吸着量は少ないと推測される。

また、めっき後の試料Sb-1及びSd-1のシフト量は、-0.2~0.2eVと小さいことから、触媒化により基板に吸着したパラジウムは、めっき浴中で完全に還元されるものと考えられる。なお、めっき浴の攪拌の有無、及び触媒化条件の違いによるシフト量の差は、明確には認められなかった。

表7は、攪拌浴及び静止浴により作製した試料Sb-1表面のパラジウム濃度を原子%で示す。この結果から、攪拌浴により作製した試料Sb-1の表面のパラジウム濃度

Table 6 The peak position of Pd3d5/2 of samples and pure Pd

Sample		Pd3d5/2	
		BE(eV)	ΔBE
Sb		336.7	1.1
Sd		336.3	0.7
Sb-1	Stirred bath	335.7	0.1
	No Stirred bath	335.8	0.2
Sd-1	Stirred bath	335.4	-0.2
	No Stirred bath	335.6	0
pure Pd		335.6	0
PdCl <sub>2</sub> <sup>7)</sup>			2.8

Table 7 The atomic percent of Pd on the surface of samples

Sample		Pd(atomic%)
Sb-1	Stirred bath	0.2
	No stirred bath	0.8

は、静止浴のそれと比べ、1/4に減少することが認められた。

従って、表4より、試料Sb-4が、攪拌浴においてだけ、不均一析出となる理由は、めっき浴中へのパラジウムの脱離が攪拌により促進され、均一析出に必要なパラジウム量が不足した結果と推測される。

### 3-3 めっき皮膜の密着強度

無電解銅めっき及び無電解ニッケルめっき皮膜の試料Sbに対する密着性について検討した。なお、両めっき操作は、均一析出を得るために、静止浴で行った。

密着強度試験に用いた試料は、試料Sbに、無電解銅めっき皮膜を $0.1\mu\text{m}$ 形成した後、さらに無電解ニッケルめっき皮膜を $1.5\mu\text{m}$ 形成し、合計の膜厚を $1.6\mu\text{m}$ としたもの(以下、試料S1と称す)、無電解ニッケルめっき皮膜を $1.6\mu\text{m}$ 形成したもの(以下、試料S2と称す)、無電解銅めっき皮膜を $1.9\mu\text{m}$ 形成した後、さらに無電解ニッケルめっき皮膜を $1.5\mu\text{m}$ 形成し、合計の膜厚を $3.4\mu\text{m}$ としたもの(以下、試料S3と称す)、及び無電解ニッケルめっき皮膜を単独に $3.4\mu\text{m}$ 形成したもの(以下、試料S4と称す)の計4種類とした。この結果を表8に示す。

なお、試料Sbに無電解銅めっき皮膜を単独に形成したものについては、測定用試料を作製する際、はんだとの合金化が認められたため、測定から除外した。

表8より、試料S1と試料S2を比較したところ、無電解銅めっき皮膜の存在する試料S1の密着強度は、無電解ニッケルめっき皮膜単独の試料S2のそれに比べ、高い値を示した。これに対して、試料S3と試料S4においては、密着強度の値に明確な差は認められなかった。

これらの結果から、 $0.1\mu\text{m}$ の無電解銅めっき皮膜の存在は、単独の無電解ニッケルめっき皮膜に比べ密着強度を高めること、また、無電解銅めっき膜厚が $1.9\mu\text{m}$ まで増加すると、単独の無電解ニッケルめっき皮膜と同等の密着強度しか得られないことが明らかとなった。

$0.1\mu\text{m}$ の無電解銅めっき皮膜が、無電解ニッケルめっき皮膜の密着強度を向上させるメカニズムは興味深く、今後さらに検討したい。

Table 8 Adhesion strength of plated films

Sample	Adhesion strength (MPa)
S1	17
S2	11
S3	9
S4	10

S1: Cu under layer film 0.1 $\mu$ m  
+Ni film 1.5 $\mu$ m

S2: Ni film 1.6 $\mu$ m

S3: Cu under layer film 1.9 $\mu$ m  
+Ni film 1.5 $\mu$ m

S4: Ni film 3.4 $\mu$ m

#### 4. 結 言

アルミナ基板上への無電解銅めっき皮膜の析出について検討した結果、以下のことが認められた。

- 1) 無電解銅めっき皮膜を攪拌浴で均一に析出させる基板上に必要なパラジウム吸着量は0.38 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以上であった。
- 2) 無電解ニッケルめっき皮膜を均一に析出させる基板上に必要なパラジウム吸着量は、無電解銅めっきのそれに

比べ少なかった(0.01 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>未満)。

- 3) 基板上に吸着したパラジウムは、めっき浴の攪拌の影響を受けて脱離することがXPS分析結果から明らかとなった。
- 4) 無電解銅めっき皮膜(0.1 $\mu$ m程度)を無電解ニッケルめっき皮膜の下地層として用いることで、17MPaの密着強度が得られた。

#### 参考文献

- 1) 岡村寿郎, 川岸重光, 神戸徳蔵, 鷹野 修: 「無電解めっきの応用」 p.39 (1991), 槇書店
- 2) 逢坂哲彌, 田宮幸広, 内藤和久, 阪口 香: 表面技術, 40 (7), 835 (1989)
- 3) 電気鍍金研究会編: 「無電解めっき—基礎と応用—」, p.152 (1994), 日刊工業新聞社
- 4) 岡村寿郎, 川岸重光, 神戸徳蔵, 鷹野 修: 「無電解めっきの応用」 p.52 (1991), 槇書店
- 5) 上條幹人, 鮎沢信家: 山梨県工業技術センター研究報告, 1, 87 (1987)
- 6) 呂戊辰: プラスチックスのメッキ, p110 (1967), 日刊工業新聞社
- 7) SHIMADZU :ESCA ENERGY SHIFT表