

電子部品材料への機能めっき技術の向上 (第3報)

—XPSによる無電解Ni-Pめっき剥離界面の解析—

有泉 直子・萩原 義人・原川 守

Study on Techniques of Electroless Plating to Electronic Devices (3rd report)

—Fracture Surface Analyses of the Electroless NiP Films with XPS—

Naoko ARIIZUMI, Yoshihito HAGIHARA and Mamoru HARAKAWA

要 約

めっき膜の密着メカニズムを明らかにすることを目的として、サファイア基板上に直接めっきしたものと、チタン化合物を形成したサファイア基板上にめっきしたものについて、XPSによる剥離界面の解析を行った。剥離は、主に金属と金属酸化物あるいは水酸化物の界面で起きることが分かった。

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⁾では、アルミナ基板及びサファイア基板の無電解めっきについて、密着性に及ぼす加熱処理の効果を明らかにした。本報は、さらに密着性の向上を目的として、セラミックスとの親和性が高いチタンを含む層（以後チタン化合物層と称す）をサファイア基板上に形成した後めっきを行い、密着強度に及ぼす影響を検討した。また、めっき膜の密着メカニズムを明らかにするために、サファイア基板上に直接めっきしたものと、チタン化合物層を形成したサファイア基板上にめっきしたものについて、そのめっき剥離界面をXPSにより分析した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

セラミックス基板は、99.99%サファイア基板（ $\phi 30 \times 0.5\text{mm}$, $Ra=0.001\mu\text{m}$ ）およびサファイア基板にチタン化合物層を形成したものをを用いた。チタン化合物層の形成には、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ チタンテトライソプロポキシド溶液を用い、ディップコーティング後、乾燥（ 80°C , 30分）、加熱（ 500°C , 30分）を行った。無電解Ni-Pめっき浴組成、めっき条件及びめっき前処理法は前報¹⁾と同様にした。但し、前述したチタン化合物層はアルカリに溶解するため、この層を形成した基板についてはエッチング処理（ $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化

ナトリウム、 60°C , 10min）を省いた。

2-2 密着強度試験およびXPS分析

密着強度は垂直引っ張り試験により測定した。エポキシ接着剤付きアルミニウムピン（ $\phi 7.1\text{mm}$, Quad Group社製）とめっき膜を 150°C , 1時間の加熱により接合し、引っ張り試験機（株オリエンテック製, UCT-30T）を用いて、引っ張り速度 $1\text{mm}/\text{min}$ にて測定した。

XPS分析は、表面分析装置（株島津製作所製, XSAM800pci）を使用し、分析はすべてAIK α 線（ 15kV , 10mA ）により行った。

3. 結果及び考察

3-1 めっき膜剥離界面に存在する元素の割合

サファイア基板上にチタン化合物層を形成することで、めっき膜の密着強度を向上させることを試みたが、密着強度はかえって低下する（強度測定不可能）ことが分かった。

この原因について検討するため、チタン化合物層を形成したサファイア基板上にめっきしたもの（試料A）及びサファイア基板上に直接めっきしたもの（試料B）について、密着強度試験後のめっき剥離界面の解析を行った。始めに目視観察を行ったところ、試料A、Bともに、剥離しためっき膜上において、これに対応する基板成分の残存は認められず、一方、基板上においても、これに対応するめっき膜の残存は認められなかった。

そこで、さらに詳細な解析をXPSにより行った。試料A及びBについて、剥離しためっき膜及びこれに対応する基板の各々の表面で検出された元素の存在割合を表1に示す。試料Aの基板側ではチタンと酸素が検出され、めっき膜側では、ニッケル、リン、スズ及び酸素が検出された。基板側でアルミニウムが検出されないことから、チタン化合物層はサ

ファイア基板上から剥離していないことが分かった。また、めっき膜側でチタンが検出されないことから、チタン化合物層の内部での破断は起きていないことが分かった。さらに、基板側でニッケル及びスズが検出されないことから、試料Aの剥離は主として、めっき膜とチタン化合物層の界面、及びスズとチタン化合物層の界面で起こるものと推測される。なお、本試料においてパラジウムの存在は当然予想されたが、基板とめっき膜のいずれの面においてもパラジウムは検出されなかった。このため、試料Aの剥離界面に存在するパラジウムは、後述する試料Bのそれと比べ少ないことが分かった。

次に、試料Bについては、基板側でアルミニウム、酸素、スズ、パラジウム及びニッケルが検出され、めっき膜側ではニッケル、リン、スズ、パラジウム及び酸素が検出された。これらの結果から、試料Bの剥離は主としてめっき膜とサファイア基板の界面、スズを含むパラジウム層内部、及びめっき膜の内部で起こるものと推測される。

表1 めっき剥離界面に存在する元素の割合

試料		存在割合 (atom%)						
		Al2p	O1s	Ti2p	Sn3d	Pd3d	Ni2p3/2	P2p
A	基板	—	57.9	42.1	—	—	—	—
	膜	—	76.5	—	1.0	—	0.2	22.2
B	基板	27.3	71.2	—	0.9	0.2	0.5	—
	膜	—	60.4	—	4.6	1.2	20.7	13.1

3-2 界面に存在する元素の化学組成

めっき剥離界面で検出された元素における光電子ピークの結合エネルギーとこれから予想される化学組成を表2に示す。試料Aについては、基板上に形成したチタン化合物層はTiO₂であり、0価のTiは混在しないことが分かった。膜側に存在するニッケルはNiあるいはNiPであり、これと共存するリンは、NiP以外に酸化物としても存在することが分かった。また、膜側に存在するスズは酸化物であることが分かった。

試料Bについては、膜側に存在するパラジウムは0価のPdであるが、基板側のそれは酸化物であり、膜側に存在するニッケルはNiあるいはNiPであるが、基板側のそれはNi(OH)₂であることが分かった。リンは試料Aと同様、NiP以外に酸化物としても存在するが、その酸化物の割合は試料Bの方が大きく、また、スズは基板と膜のいずれの面においても酸化物として存在することが分かった。

以上の結果から、試料Aの剥離は主としてNi (NiPとPO_xが共存) とTiO₂の界面、およびSnO_xとTiO₂の界面で起こることが予想される。一方、試料Bの剥離はNi (NiPとPO_xが共存)

とAl₂O₃の界面、およびSnO_xを含むパラジウム層内部のPdとPdO_xの界面、およびNi (NiPとPO_xが共存) とNi(OH)₂の界面において起こるものと推測される。試料A、Bともに、剥離に関与する界面は、主に金属と金属酸化物あるいは水酸化物の界面であることから、めっき膜の密着性を向上させるためには、この界面の組成のコントロールが必要と考えられる。ところで、試料Bは、試料Aと比べ、触媒及びめっき膜由来の元素が基板側に多く存在している。Severinら^{21, 31)}は、無電解ニッケルめっき皮膜とアルミナ基板との間に、触媒やめっき浴成分を含む界面層の存在を指摘しており、この層の凝集力が密着強度に影響すると考察している。本実験でも、試料Bについては、このような界面層が存在する可能性が高く、試料Aと比べて密着強度が高くなることに何らかの影響を及ぼすものと考えられる。

表2 めっき剥離界面における元素の光電子ピークの結合エネルギーと予想される化学組成

試料		光電子	結合エネルギー (eV)	存在割合 (%)	化学組織	
A	基板	Ti2p	459.2	100	TiO ₂	
		膜	Sn3d	486.5	100	SnO _x
		Ni2p3/2	852.0	100	Ni, NiP	
		P2p	129.7	75	Nip	
			132.9	25	PO _x	
B	基板	Al2p	74.5	100	Al ₂ O ₃	
			Sn3d	486.8	100	SnO _x
			Pd3d5/2	336.8	100	PdO _x
			Ni2p3/2	856.0	100	Ni(OH) ₂
	膜	Sn3d	486.3	100	SnO _x	
		Pd3d5/2	335.8	100	Pd	
		Ni2p3/2	851.8	100	Ni, NiP	
		P2p	129.7	67	Nip	
			133.2	33	PO _x	

4. 結 言

サファイア基板上の無電解Ni-Pめっきについて、XPSによるめっき剥離界面の解析を行った。その結果、剥離は、主に金属と金属酸化物あるいは水酸化物の界面で起きることが分かった。チタン化合物層を形成した基板上におけるめっき膜の密着強度の低下は、TiO₂とめっき膜との結合力の低下によるものと考えられる。

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) J.W. Severin, R. Hokke, H. van der Wel, and G. de With, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 682 (1993)
- 3) J.W. Severin, R. Hokke, H. van der Wel, and G. de With, *ibid.*, 141, 816 (1994)