

電子部品材料への機能めっき技術の向上 (第2報)

—密着性に及ぼす加熱処理の影響—

有泉直子・上條幹人・萩原義人

Study on Techniques of Electroless Plating to Electronic Devices(2nd Report)

—Effects of Annealing on the Adhesion of Plating Films—

Naoko ARIIZUMI, Mikito KAMIJO and Yoshihito HAGIHARA

要 約

セラミックス上の無電解めっき皮膜の密着性に及ぼす加熱処理の影響について検討した。密着強度は垂直引っ張り試験により測定、無電解めっき皮膜の破断面は走査型電子顕微鏡により観察、無電解めっき皮膜の結晶構造はX線回折法により解析した。加熱処理(300℃, 1時間)後のアルミナ基板上の無電解ニッケルめっき皮膜の密着強度は、処理前(6MPa)と比べ4倍に増加した。この加熱処理(300℃)の効果はアンカー効果が期待できないホワイトサファイア基板においても観察された。密着メカニズムにはメカニカルなアンカー効果以外に化学的な相互作用も関与するものと推測された。

Abstract

The effect of annealing on the adhesion of electroless Ni or Cu films on ceramics was studied. The adhesion was measured with the direct pull-off test. The fractured faces of films were observed with scanning electron microscopy. The crystallization of films was analysed with x-ray diffraction. The adhesion strength of the electroless Ni film on alumina after annealing for 1h at 300°C was 4 times greater than the as-deposited value(6MPa). This effect of annealing(at 300°C) was also observed on white sapphire, for which evidence for mechanical interlocking was not obtained at all. From the above observations on annealing, it suggested that mechanical interlocking is not the only adhesion mechanism and that additional, chemical interactions play a role.

1. 緒 言

近年、電子機器の小型化、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、回路の集積化にともない、めっき皮膜の密着強度の向上が望まれている。

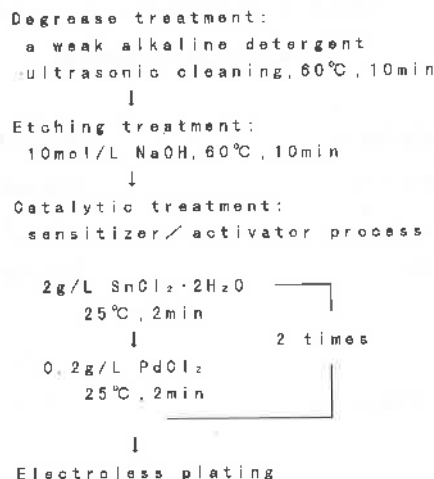
前報¹⁾で、アルミナ基板上の無電解めっきについて検討した結果、均一なめっき皮膜を得るためには、基板上のパラジウム吸着量のコントロールが重要となること及び薄い銅めっき皮膜をニッケルめっき皮膜の下地層として用いることにより、ニッケルめっき単独の場合と比べ、より高い密着強度が得られることを明らかにした。

本報は、無電解めっき皮膜の密着性をさらに向上させるべく加熱処理の影響について検討した。

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(25×25×0.5mm, Ra=0.3μm)と99.99%ホワイトサファイア基板(φ30×0.5mm, Ra=0.001μm)を用い、Fig.1に示す手順でめっき前処理を行った。すなわち、弱アルカリ系洗浄液中で



超音波洗浄による脱脂を行い、水酸化ナトリウム(10mol/L, 60°C, 10min)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-アクチベータリング法を用いて触媒化を行った。

次に、触媒化後のアルミナ基板及びホワイトサファイア基板上に、無電解ニッケルめっき皮膜だけを2 μ m形成した試料(以下、試料A及び試料aと称す)と、触媒化後のアルミナ基板上に下地層として無電解銅めっき皮膜を0.2 μ m形成した後、無電解ニッケルめっきを1.8 μ m形成し、膜厚を2 μ mとした試料(以下、試料Bと称す)を作製した。なお、触媒化後のホワイトサファイア基板上に無電解銅めっきを試みたところ、銅めっき皮膜の形成は認められたが、めっき操作中に皮膜の剥離が起り、基板上に均一な皮膜を形成することができなかったため、この試料は実験から除外した。

2-2 めっき浴組成及びめっき条件

Table1及び2に、無電解ニッケルめっき及び無電解銅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。一回のめっき操作に使用する試料は2枚とし、予め穴(ϕ 1mm)をあけてナイロン糸で結び、めっき浴中にほぼ同時に投入した。めっき浴の攪拌はマグネチックスターラーで行った。

Table 1 Bath composition and condition for electroless Ni plating.

NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.1mol/L
glycine	0.4mol/L
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.2mol/L

pH	5
Bath temperature	70°C

Table 2 Bath composition and condition for electroless Cu plating.

CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.04mol/L
EDTA·4Na	0.08mol/L
(C ₂ H ₅ N) ₂	20mg/L
HCHO	0.05mol/L

pH	12.5
Bath temperature	60°C

2-3 基板上のめっき皮膜の加熱処理

基板上のめっき皮膜の加熱は、真空熱処理炉(ネムス製)を用い、アルゴン雰囲気中にて300°C及び600°Cで1時間行った。

2-4 密着強度試験²⁾

密着強度は試料のめっき皮膜に、密着強度試験用の2×2mmのパッドをスクリーン印刷により9個作成し、これらに銅線(ϕ 0.8mm)をはんだ付けして、引張試験機(東洋ポールドウイン製、テンシロンUTM250)を用いて引張速度5mm/minで測定した。

2-5 めっき皮膜の破断面観察及び結晶構造解析

めっき皮膜の破断面の観察は走査型電子顕微鏡(JEOL製、JXA-840A)で行った。めっき皮膜の結晶構造解析は薄膜X線回折装置(リガク製、RINT2400V)を用い、CuK α 線(40kV, 200mA)で行った。

3. 実験結果

3-1 無電解めっき皮膜の密着強度に及ぼす加熱処理の影響

Fig. 2に、試料Aと試料Bの加熱処理前後の密着強度及び試料aの300°C処理後の密着強度を示す。なお、試料aの加熱処理前及び600°C処理後については、測定用試料作製時のはんだづけの際、めっき膜の剥離が起きたため、測定から除外した。

試料Aの密着強度は、300°C処理により、処理前(6MPa)と比べ約4倍に増加(24MPa)した。また、600°C処理後の密着強度は、300°Cのそれと比べ減少するものの、処理前の3倍の値(18MPa)を示した。

試料Bの密着強度は、処理前(16MPa)と比べ300°C処理では変化せず、600°C処理によりわずかに(約1.3倍)増加(21MPa)した。

試料aの加熱処理前及び600°C処理後については、測定が不可能なほど密着強度が減少したが、300°C処理により密着強度は12MPaまで増加した。

3-2 加熱処理前後のめっき皮膜のSEM観察

Fig. 3に、試料Aと試料Bの加熱処理前後の破断面を観察した結果を示す。両試料ともに加熱処理前のめっき皮膜は柱状晶の析出形態を示した。これに対して加熱処理を行うと300°C処理後は変化がみられないが、600°C処理後は柱状晶から微細結晶の形態に変化することが認められた。なお、めっき皮膜と基板の界面の形態については、試料間及び加熱処理の有無による明確な差は認められなかった。

3-3 無電解めっき皮膜の結晶構造に及ぼす加熱処理の影響

Fig. 4に、試料Aと試料Bの加熱処理前後のX線回折ビー

クプロファイルを示す。

両試料ともに、加熱処理前ではアルミナ基板のピークしか認められないが、300℃処理後は新たにNi₃P及びNiのピークが認められた。さらに600℃処理後は回折ピークがシャープになった。

この結果から、無電解銅めっき皮膜の有無にかかわらず、加熱処理前の無電解ニッケルめっき皮膜は非晶質であり、300℃以上の加熱処理によりNi₃Pの生成と非晶質Niの結晶化が進むことが確認³⁾できた。

なお、試料Bの600℃処理後のNiのピークは、試料Aのそれ

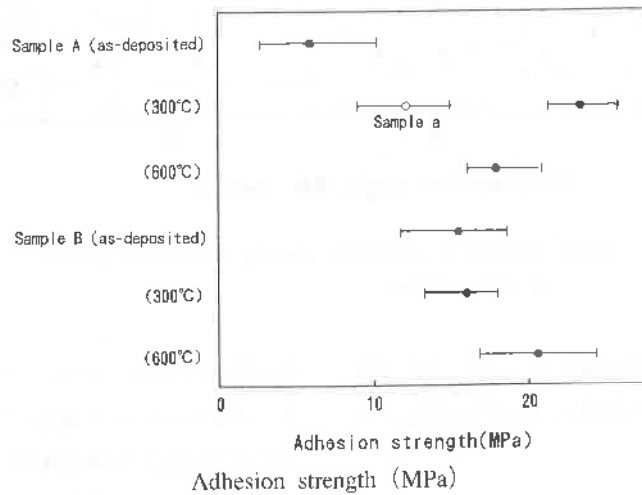


Fig. 2 Effects of annealing on the adhesion strength of electroless plated films on alumina (●) and white sapphire (○)

{ Sample A : Ni film (2 μm) on alumina
 Sample a : Ni film (2 μm) on white sapphire
 Sample B : Cu under layer film (0.2 μm)
 + Ni film (1.8 μm) on alumina }

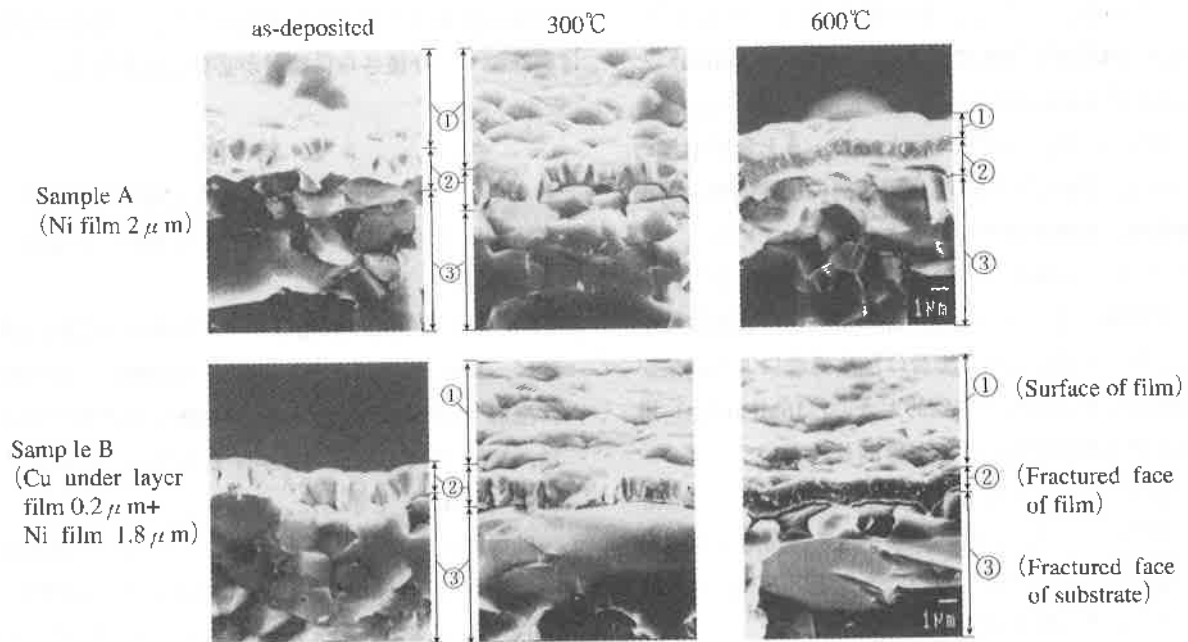


Fig. 3 SEM observations of fractured faces of films on alumina substrate

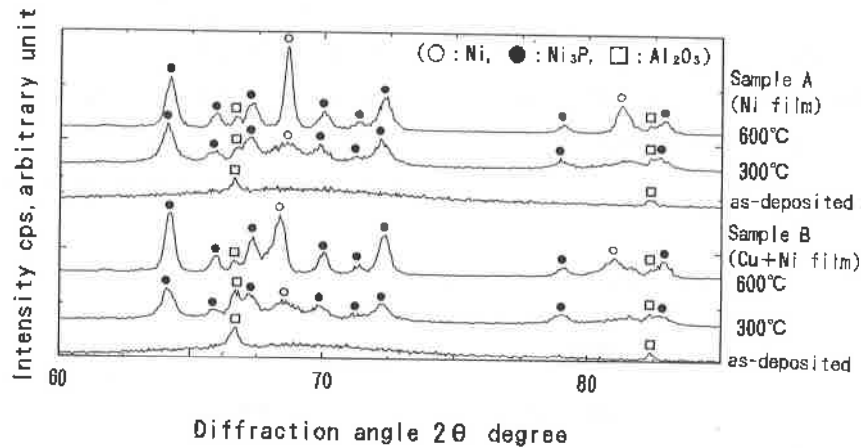


Fig.4 Effects of annealing on x-ray diffraction profiles of plated films

と比べて、低角度側へのシフトが認められるが、これは無電解ニッケルめっき皮膜と無電解銅めっき皮膜の拡散による影響と推測される。

4. 考察

一般に、酸化物上の金属層の密着強度は、加熱処理温度の上昇と共に増加¹⁴⁾する。よって、アルミナ基板上の無電解めっき皮膜の加熱処理は、密着性を改善するための方法といえる。しかし、この加熱処理の効果については、以下のように必ずしも統一的な結論が出されていない。

本間ら¹⁴⁾は、無電解ニッケルめっきについて、250°C、1時間の加熱処理により、処理前(2.5MPa)と比べ、密着強度が約4倍に増加することを示し、加熱処理の著しい効果を論じている。しかし、その後の報告¹⁵⁾によると、250°C、0.5~24時間の加熱処理では、処理前(23MPa)と比べ、最大で約1.3倍の密着強度の増加しか認められない。

また、逢坂ら¹⁶⁾は、無電解ニッケルめっきと無電解銅めっきについて、300°C及び500°C、1時間の加熱処理の前後で、密着強度に明確な差がないことを報告している。

本研究の3-1の結果を上述の文献と併せて考えると、無電解ニッケルめっきについては、加熱処理前の密着強度が比較的小さい(6MPa以下)場合は加熱処理による効果が高く、処理前の密着強度が比較的大さい(16MPa以上)場合は加熱処理の効果が低いことが推測される。

次に、加熱処理により密着強度が増加するメカニズムであるが、本間ら¹⁴⁾は、皮膜中に取り込まれた水分や水素の脱離、及び基板上的凹部へのめっき金属の入り込み等によるアンカー効果の増大を挙げている。

しかし、この効果は、いずれの無電解めっき皮膜でも生じることが予想されるため、前述したように、加熱処理前の密着強度が大さいめっき皮膜で、加熱処理の効果が低い

点に疑問が残る。また、本研究の3-1の結果から、アンカー効果がほとんど期待できないと考えられるホワイトサファイア基板上の無電解ニッケルめっきについて、アルミナ基板と同様、加熱処理(300°C)による密着強度の増加が認められた。従って、加熱処理による密着強度の増加は、アンカー効果のようなメカニカルな結合以外の因子に由来する可能性が考えられる。

Severinら¹⁷⁾は、TEM等を用いて加熱処理以前に無電解ニッケルめっき皮膜とアルミナ基板との間に、界面層が存在することを観察しており、加熱処理による密着強度の増加は、この界面層の凝集力の向上によるものと考察している。本研究の3-2と3-3の結果からは、このような界面層の存在を明らかにすることはできなかったが、加熱処理前後の密着メカニズムを考える上で、この界面層の存在は興味深く、今後さらに検討が必要と思われる。

5. 結言

セラミックス基板に形成した無電解めっき皮膜の密着強度に及ぼす加熱処理の影響について検討した結果、以下のことが認められた。

1) アルミナ基板上的無電解ニッケルめっき皮膜の密着強度は、300°C処理により、処理前(6MPa)と比べ約4倍に増加(24MPa)した。また、600°C処理後の密着強度は、300°Cのそれと比べ減少するものの、処理前の3倍の値(18MPa)を示した。

無電解銅めっき皮膜を下地層としたときの密着強度は、処理前(16MPa)と比べ300°C処理では変化せず、600°C処理により、わずかに(約1.3倍)増加(21MPa)した。

2) ホワイトサファイア基板上的無電解ニッケルめっき皮膜の密着強度は、加熱処理前及び600°C処理後について

は、測定が不可能なほど密着強度が減少したが、300℃処理では密着強度は12MPaまで増加した。

- 3) 加熱処理前の無電解ニッケルめっき皮膜の析出形態は、下地層の有無にかかわらず、柱状晶を示した。これに対して加熱処理を行うと、300℃処理後は変化がみられないが、600℃処理後は柱状晶から微細結晶の析出形態に変化した。
- 4) 加熱処理前の無電解ニッケルめっき皮膜の結晶構造は、下地層の有無にかかわらず非晶質であるが、300℃以上の加熱処理により、Ni₃Pの生成と非晶質Niの結晶化が進むことが確認できた。

参考文献

- 1) 有泉直子, 上條幹人, 萩原義人, 河野 裕: 山梨県工業技術センター研究報告, 10, 105(1997)
- 2) 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)
- 3) 岡村寿郎, 川岸重光, 神戸徳蔵, 鷹野 修: 無電解めっきの応用, 槇書店 p.171(1991)
- 4) H.F.Fischmeister, G.Elsner, B.Gibbesch, and W.Mad-er, Materials Research Society International Meeting on Advanced Material, Vol.8, p.227, MRS(1989)
- 5) T.S.Oh, R.M.Cannon, and R.O.Ritchie, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 130, 219(1989)
- 6) 本間英夫, 水島信也: 金属表面技術, 33, 380(1982)
- 7) H.Honma and K.Kanemitsu, Plat. Surf. Finish., 74, 62 (1987)
- 8) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎: 表面技術, 40, 573(1989)
- 9) 本間英夫, 水島信也: 金属表面技術, 31, 91(1980)
- 10) 堀田慎一, 鈴木佳司, 渡辺幹男, 本間英夫: 表面技術, 44, 831(1993)
- 11) J.W.Severin, R.Hokke, H.van der Wel, and G.de With, J.Electrochem.Soc., 140, 682(1993)
- 12) J.W.Severin, R.Hokke, H.van der Wel, and G.de With, ibid., 141, 816(1994)