

セラミックス上への無電解ニッケルめっきに関する研究 (第2報) —密着性に及ぼす前処理方法の検討—

上: 條 幹 人・鮎 沢 信 家

Studies on the Electroless Ni Plating to Ceramics (2nd Report) —Effects of Adhesion on the Pretreatment Processes—

Mikito KAMIJO and Nobuie AYUZAWA

1. はじめに

新たな素材産業として発展してきているセラミックス、特にアルミナ系セラミックスは、電気、機械精密、通信、医療等への適応が他のセラミックスに比べ特に多く、中でも半導体を中心としたエレクトロニクス関連で絶縁性セラミックスとして使用が高い¹⁾。この高絶縁性の特性を利用して、セラミックス上へメタライズする回路形成が行われているが、コスト、作業性等から無電解めっきによる直接パターン形成が行われてきている²⁻⁴⁾。前報では⁵⁾、密着性に及ぼす影響についてテストロッドを用いた引張り試験により、主に超音波による効果について検討を行った。今回は、密着試験の迅速化を図ることを考慮してスクリーン印刷を応用し、密着性に及ぼす前処理方法について検討した。すなわちめっき部分を2mm角のパターンを露出させ、銅線をはんだ付けして引張り強度試験により密着性の判定を行った。この評価方法によって種々エッチング液の効果、塩化パラジウム中の塩酸の影響、感受性化、活性化処理後の水洗の影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 セラミックス試験片

前報⁵⁾と同組成の95%Al₂O₃で25mm×25mm×0.6mmの試験片を用いた。試験片の調整方法として超音波洗浄による50℃アルカリ脱脂(洗剤)液で行い、水洗後乾燥してデシケーター中(シリカゲル入り)に保存し、各実験に供した。

2-2 無電解ニッケルめっき皮膜の作成

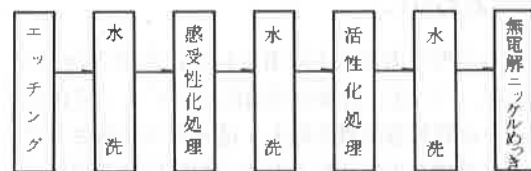


図1 めっきのフロー図

無電解ニッケルめっき皮膜の前処理方法のフロー図を図1に示した。エッチングには、硝酸、塩酸、リン酸、フッ化水素酸、硝酸と過酸化水素の混合液、硝酸とフッ化水素酸と酢酸の混合液を用いた。感受性化処理には塩化第1スズ、フッ化第1スズを用い又活性化処理には塩化パラジウム、硝酸銀・塩化パラジウム溶液を用いた。

めっき液の組成は表1のとおりであり、90℃、1℃の温度で電気的特性として十分使用可能な膜厚4μm³が得られるよう時間を調整した。めっき液量は1ℓで試験片を2枚同時に投入し、3回の使用で更新した。(3回の使用でもNi、Na₂H₂P₂O₇の減少量が少なく、膜厚のパラッキがほとんどなかった。)また使用した薬品はすべて市販の試薬特級である。

表1 無電解ニッケルめっき浴組成

成 分	濃 度
NiSO ₄ · 6 H ₂ O	15g/ℓ
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	24g/ℓ
HOCC(=O)CH ₂ COOH	5g/ℓ
C ₄ H ₁₀ O ₄ Na ₂ · 6 H ₂ O	5g/ℓ
CH ₃ COONa · 3 H ₂ O	7g/ℓ
Pb ²⁺ ((C ₂ H ₃ COO) ₂ Pb)	0.5mg/ℓ

2-3 密着強度試験

無電解ニッケルめっきをセラミックス上に析出させた後、密着試験用の $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のパッドを作成するため、レジストインク（セリコールレジストインク PC762）を使用してスクリーン印刷した。作成した試験片は 80°C で30分乾燥した後、印刷されない部分のニッケル皮膜をフッ化水素酸、硝酸、酢酸の混合液（エッチング液）で溶解した。続いてレジストインクが付着した部分は有機溶剤（トリクロールエチレン）で除去し、密着試験用パッドを作成した。このようにして作成した試験片を $35\text{mm} \times 35\text{mm} \times 1\text{mm}$ のステンレス板に接着剤で固定し、次に $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のニッケル皮膜部分を 0.8mm φの銅線をはんだ付けした。この試験片を東洋ボールドウィン製テンシロンUTM250を用いて引張り速度 $5\text{mm}/\text{min}$ で引張り試験を行い、この結果から密着強度を評価した。パッド形成の試料は写真1～4のとおりである。このように試験片1枚で9回の測定ができた。

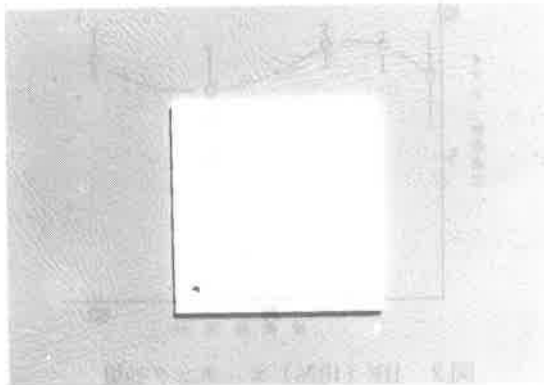


写真1 セラミックス試験片

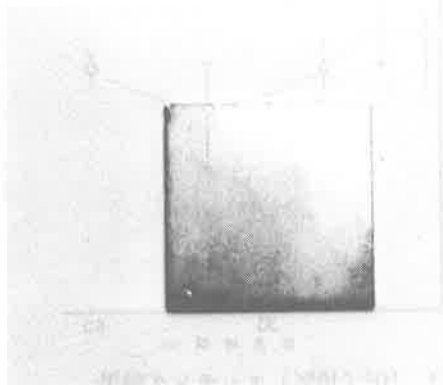


写真2 めっき付き

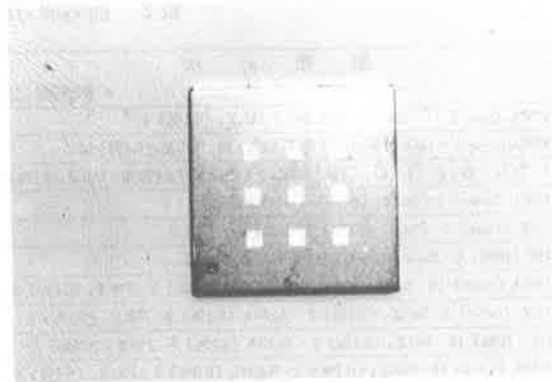


写真3 レジストインク印刷



写真4 パターン完成

写真1はセラミックス試験片、写真2は無電解ニッケルめっき皮膜を析出したもの、写真3はレジストインクを印刷乾燥したもの、写真4はエッチング液でニッケルを溶解し、有機溶剤でレジストインクを除去しパターン形成が完成した試験片である。

3. 結果と考察

3-1 前処理条件と密着強度

アルカリ脱脂液で超音波洗浄により洗浄し、デシケーター中に保存したセラミックス試験片を有効と思われる種々前処理条件で図1に従ってめっき付けを行ない前記2-3の実験を行なった。密着強度は試験片2枚から得られた18個の値の最大値及び最小値又平均値と標準偏差値を示した。その結果は表2に示したとおりである。

表2から明らかのように、いずれの感受性化処理、活性化処理を行った中でもフッ化水素酸を用

表2 前処理方法による密着強度

処 理 方 法	平均表面アラサ Ra (μm)	最大表面アラサ Rt (μm)	最大・最小引張り強度 ($\text{kg}/4\text{mm}^2$)	標準偏差 σ	平均引張強度 \bar{x} ($\text{kg}/4\text{mm}^2$)
HNO_3 (conc) 5 [*] - SnF_2 (1%) 10 [*] - PdCl_2 (0.1%) 10 [*]	0.23	1.75	8.2-3.5	1.85	5.1
HNO_3 (conc) \cdot H_2O_2 (10%) 10 - SnF_2 (1%) 10 - PdCl_2 (0.1%) 10	0.28	1.95	8.6-3.2	2.08	6.5
HNO_3 (1+1) + HF (1+1) + Cl_2COOH (1-4) 10 - SnF_2 (1%) 5 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.25	2.10	8.7-6.8	0.78	7.6
HNO_3 (conc) 5 - SnCl_2 (0.5%) 5 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.23	2.05	8.2-4.3	1.95	6.6
HCl (conc) 2 - SnCl_2 (0.5%) 2 - PdCl_2 (0.1%) 2	0.30	2.35	7.5-3.1	1.75	5.6
HF (10%) 5 - SnCl_2 (0.5%) 5 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.23	1.85	10.0-5.0	2.09	7.4
HNO_3 (conc) 10 - SnCl_2 (0.1%) 3 - AgNO_3 (0.1%) 3 - PdCl_2 (0.5%) 3	0.22	1.70	7.4-3.2	1.67	5.4
HCl (conc) 2 - SnCl_2 (0.1%) 2 - AgNO_3 (0.1%) 2 - PdCl_2 (0.5%) 2	0.24	1.80	6.7-5.0	0.69	5.8
HF (10%) 10 - SnCl_2 (0.1%) 2 - AgNO_3 (0.1%) 3 - PdCl_2 (0.5%) 3	0.23	2.15	9.3-7.9	0.57	8.6
HNO_3 (1+1) 15 - SnCl_2 (0.1%) 3 - AgNO_3 (0.9%) 5 - PdCl_2 (0.5%) 5	0.23	2.05	8.4-4.4	1.52	6.3
H_2PO_4 (conc) 17 - SnCl_2 (0.1%) 5 - AgNO_3 (1.5%) 5 - PdCl_2 (0.5%) 5	0.25	2.95	6.8-5.2	0.58	6.1
HNO_3 (conc) 5 - SnF_2 (1%) 10 - AgNO_3 (0.1%) 5 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.20	1.65	6.2-4.4	0.79	5.8
HCl (conc) 15 - SnF_2 (1%) 10 - AgNO_3 (0.1%) 5 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.24	2.25	7.7-4.0	1.46	5.6
HF (10%) 10 - SnF_2 (1%) 10 - AgNO_3 (0.1%) 7 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.23	2.30	8.3-7.1	0.58	7.7
HNO_3 (conc) 10 - SnF_2 (1%) 10 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.23	2.10	7.9-4.0	1.74	6.2
HCl (conc) 5 - SnF_2 (1%) 10 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.27	1.90	6.0-4.4	0.66	5.0
HF (10%) 10 - SnF_2 (1%) 10 - PdCl_2 (0.1%) 5	0.28	2.25	8.6-7.0	0.67	7.9

いたものが引張り試験の最大値、平均値とも高い値を示し、また標準偏差も小さく効果大きいことが判明した。ここで表面アラサは小坂研究所SE-3Fで測定した。セラミックスの素材の表面アラサはRa (平均表面アラサ) $0.30\mu\text{m}$ 、Rt (最大表面アラサ) $2.22\mu\text{m}$ であり、いずれも大きな変化はみられていない。このようにフッ化水素酸の効果が大いことが判明したので、以下の実験は全てエッチングにフッ化水素酸を使用することにした。

3-2 エッチング時間と密着強度

前述のように、アルミナ表面のエッチング処理において、フッ化水素酸の効果が大いことが判明したので、中でも平均値が高くバラツキも小さいHF-SnCl₂-AgNO₃-PdCl₂系とHF-SnF₂-PdCl₂系でフッ化水素酸浸漬時間と密着強度の関係を検討することにした。すなわちフッ化水素酸(10%)溶液の浸漬時間は2~60分間の範囲とし、種々の処理を行った後のめっき付け試料に対し、めっき皮膜の密着強度を求めた。その結果は、図2~3に示したとおりである。

この図から短時間浸漬での効果が認められており、20分以上長く浸漬しても効果がなく、むしろ低下していく傾向を示していることが明らかとなった。しかしながら、セラミックスは非常に安定な物質であり、今回の実験のエッチング処理では表面アラサ計や走査型電子顕微鏡からの観察では表

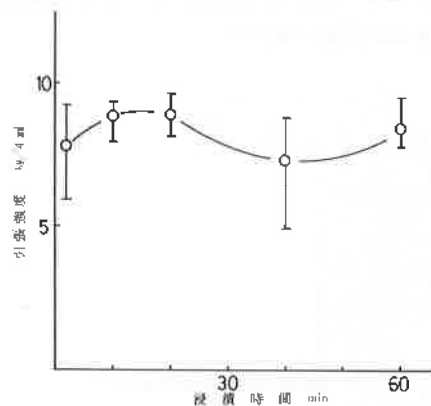


図2 HF (10%) エッチング効果 (HF-SnF₂-PdCl₂)

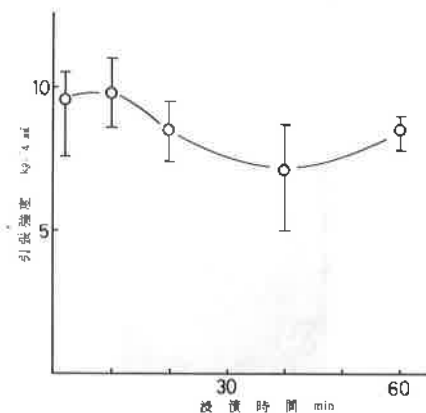
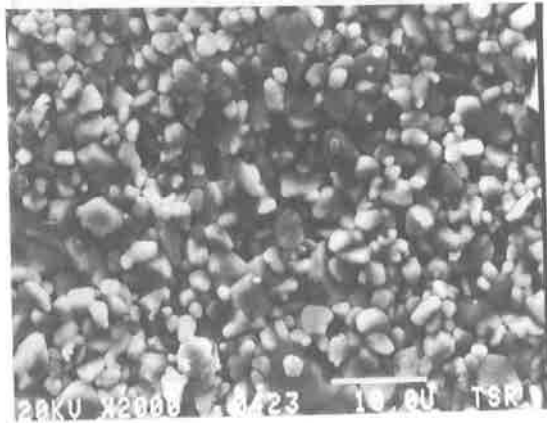


図3 HF (10%) エッチング効果 (HF-SnCl₂-AgNO₃-PdCl₂)

面の変化は認められなかった。すなわち写真5、6に素材表面とフッ化水素酸10%に60分間浸漬した走査型電子顕微鏡写真を示したが、両者の間に差がほとんど見られず、従ってフッ化水素酸溶液によるエッチング効果について今後さらに検討していきたい。



×2000

写真5 セラミックス試験片



×2000

写真6 HF (10%) 60分浸漬

3-3 パラジウム溶液中の塩酸濃度の影響

塩化パラジウムを水に溶解させる場合は塩酸を添加する。ところが塩酸濃度を高くすると溶解は早く作業性は向上するがめっきのつき回りが悪くなることが判明した。

このことから塩酸濃度による密着力への影響について検討することとした。すなわちセラミックス試験片へフッ化水素酸10%溶液に10分、フッ化スズ1%溶液に10分浸漬する感受性化処理の後、

塩化パラジウム0.1%を含む0.03~0.6M塩酸溶液に5分浸漬する活性化処理を行なった。その後めっき付けをして作成した試験片を前述の方法によって引張試験を行ない密着性を求めた。この結果は図4に示したとおりである。図から明らかなよう

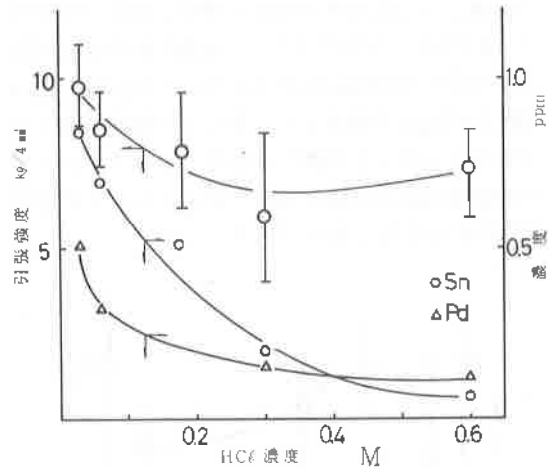


図4 PdCl₂溶液中のHCl濃度の影響
PdCl₂: 0.1%

に塩化パラジウム中の塩酸濃度が低い程密着力が向上していることが判明した。このことからスズ、パラジウム金属が塩酸濃度との間にどのような関係があって密着力を向上させるのかということが問題となる。そこで筆者らはまずセラミックス試験片上に残存するパラジウム、スズの量を検討することとした。すなわち種々塩酸濃度で活性化処理をさせた試験片を塩酸で加熱溶解し、水で希釈して50mlのメスフラスコに定容してICP(島津ICPS-1000II)でパラジウム、スズを分析した。この結果は図4に同時に示したが、図から明らかなように、塩酸濃度が低い場合スズ、パラジウムの残存量が多くなって、逆に塩酸濃度が高くなると残存量は低くなっていることが判る。これは塩酸濃度が高くなるにしたがい、セラミックス上のスズが溶解され、従ってスズによって析出するパラジウムの量も少なくなったためと考えることができる。このように密着力を向上させるためにはセラミックス上にスズ、パラジウムの金属分が効果を高めるために必要であることが判明した。

3-4 水洗の影響

3-3で述べたようにセラミックス上の金属分

量、塩酸濃度等の影響からまた水洗回数もめっき皮膜面に与える影響という点では重要である。

そこで水洗回数（ビーカー試験でビーカーへの浸漬回数）と密着強度との関係を検討することとした。

すなわちフッ化水素酸（10%）10分のエッチングの後、フッ化スズ（1%）10分、塩化パラジウム（0.1%）5分のそれぞれの浸漬後の水洗回数を1回から10回の範囲で行ない、この回数と密着強度との関係を検討した。またこの時検討条件下でセラミックス上に残存するスズ、パラジウムの金属分を前述と同様な方法で検討した。この結果は図5に示したとおりである。

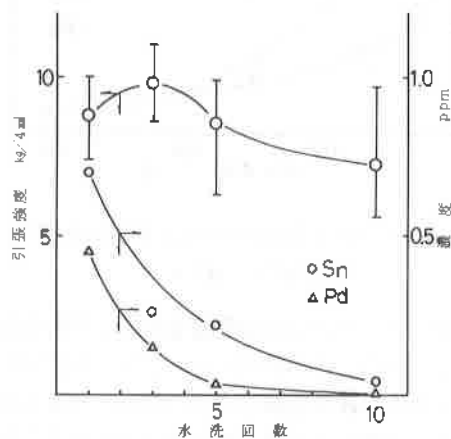


図5 引張強度に及ぼす水洗回数の影響

図から判るように水洗は回数が多い場合表面の金属分が低下し、密着強度も低下することが明らかである。しかしながら1回だけではセラミックス上に過大な Sn^{2+} が残存しているため、塩化パラジウム溶液中に浸漬した時パラジウムが析出し、金属パラジウムやスズが表面に沈澱し粗大化するため逆に密着力は低下している。このことからある一定の水洗回数ならびに水洗方法の選択により、密着性が大きく影響されることが判明した。

以上のような結果から総合的に効果的な前処理方法を決定した。

すなわちアルカリ脱脂（超音波洗浄）→フッ化水素酸（10%）10分浸漬→水洗→フッ化スズ（1%）10分浸漬（感受性化処理）→軽い水洗（3回の浸漬）→塩化パラジウム（0.1%、塩酸0.03M）5分浸漬（活性化処理）→軽い水洗（3回の浸漬）

→めっき付け

この方法により得た試験片での密着強度は約10 kg/4 mmであり高い値となった。さらにこれによって得ためっきはくり面を写真7に示した。

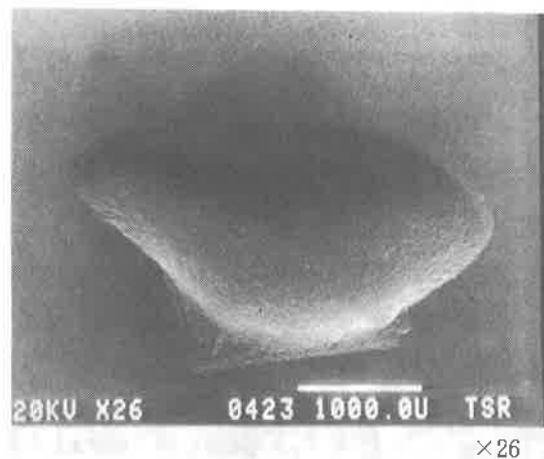


写真7 引張試験によるはくり面

このようにめっき面と、セラミックス面の接続部ではなく、素材部すなわちセラミックス部で破壊されていることが明らかであり、従ってめっき皮膜の密着力が大きいことが示唆される。

4. おわりに

以上セラミックスの無電解ニッケルめっきについて検討したがその結果次のように結論される。

1. 密着強度試験にスクリーン印刷による2 mm角での引張り測定は、テストロッドによる試験に比べ1枚の試験片で多くの測定結果が得られることなどから、時間的ならびに精度的にも有効であり、密着強度試験方法の1つの改善されたものとする事ができる。
2. エッチングとしてはフッ化水素酸の効果が大きく、またエッチング時間はむしろ短い方が良い結果が得られることが判明した。
3. 塩化パラジウム中の塩酸濃度は低い方が密着性が向上した。
4. 密着性は、感受性化及び活性化処理の後の水洗回数によって影響され、各品物により最適水洗方法があることが判った。

文 献

- 1) 斎藤肇：金属表面技術, 36, 420 (1985)
- 2) 渋谷智徳, 本間英夫：金属表面技術, 37, 563 (1986)
- 3) 岡村敏信, 佐々木千代子：実務表面技術, 33, (2), 38, (1986)
- 4) 上條幹人, 鮎沢信家：山梨県機械金属工業指導所, 業務並びに研究報告, 15, 52 (1985)
- 5) 本間英夫, 水島信也：金属表面技術, 33, (8), 22 (1982)
- 6) 塚原正康, 岸富也, 山本博信、永井隆：金属表面技術, 23, (2), 83 (1972)