アルミナセラミックスの無電解めっきによる メタライゼーション

逢坂 哲彌*, 内藤 和久*,
田宮 幸広*, 阪口 香*

Metallization of Alumina Ceramics by Electroless-plating.

Tetsuya OSAKA*, Kazuhisa NAITO*,
Yukihiro TAMIYA* and Kaori SAKAGUCHI*

*早稲田大学理工学部応用化学科 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1)

*Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

概要 アルミナ基板と無電解めっき皮膜の密着機構を解明するため、触媒活性化に SnCl_2 と PdCl_2 , Pdアルカリイオン, Pdコロイド, Cuコロイドを用いて、密着強度の検討を行った。その結果、触媒活性化は密着強度にほとんど影響を与えず、無電解CuとNi-P皮膜の密着強度は、基板の表面粗度が $0.24\mu\text{m}$ のとき、それぞれ 1.5kg mm^{-2} , 2.5kg mm^{-2} であった。これらの皮膜の密着強度は、それぞれの皮膜の初期析出形態に影響をうけることがわかった。触媒活性化の種類にかかわらず、無電解Cuめっきの初期析出形態は粗く、粒子状の析出物となるが、無電解Ni-Pめっきは均一で緻密な皮膜が析出した。それにより、基板と皮膜の界面におけるCu皮膜強度はNi-P皮膜のそれに劣っており、Cu皮膜の密着強度がたえず低い値を示したと考えられる。したがって、初期析出形態は皮膜とアルミナ基板の密着強度をコントロールする最も重要な因子の一つと結論できる。

Abstract

To clarify the adhesion mechanism between alumina substrates and electroless-plated films, the adhesion strength was examined using SnCl_2 and PdCl_2 , Pd alkali ions, Pd colloid, and Cu colloid for catalytic activation. The result showed that the adhesion strength was little influenced by catalytic activation, and that the adhesion strength of the electroless-plated Cu and the Ni-P film on a substrate with a surface roughness of $0.24\mu\text{m}$ was 1.5kg mm^{-2} and 2.5kg mm^{-2} , respectively. The adhesion strength of these films was found to be influenced by morphology conditions on the initial deposition of each film. Regardless of the type of catalytic activation, the morphology of the initial deposition of electroless-plated Cu was rough, and granules were deposited on the surface of the alumina substrate, while electroless-plated Ni-P produced a uniform dense film. Therefore, it seemed that the interface region between the substrate and the Cu film is brittler than that between the substrate and the Ni-P film, causing the adhesion strength of the Cu film to always be lower. It was concluded that the initial deposition condition is one of the most important factors in controlling the adhesion strength between the film and the alumina substrate.

1. はじめに

近年、電子機器の小型化、多層化、軽量化の傾向が強く、素子の高集積化が要求されている。しかしそれに伴い素子からの発熱による誤動作などの大きな問題が発生する。そのため、効果的に放熱できるAl₂O₃セラミックスが熱伝導性の良好な電気絶縁性基板として使用され始めている。

セラミックス基板は表面に回路形成のためのメタライゼーションを必要とするが、とくに真空や高温条件を必要とせず、直接導電化できる無電解めっき法がメタライゼーション法の一つとして、実用化されつつある¹⁾。我々はすでに熱伝導率が高いAlNセラミックスにこの方法が利用可能なことを示した^{2)~4)}。一方、Al₂O₃セラミックスの場合は、エッチングされにくいために十分な密着強度をもつ無電解めっき法によるメタライゼーションの工夫が必要で、その目的にそった研究がなされている^{5)~7)}。無電解めっき法をAl₂O₃セラミックス基板に適用するためには、より基本的なめっき皮膜の密着機構、析出現象などについて検討を加える必要があり、めっき皮膜とセラミックス基板の高密着強度を得る指針を明確にすることが重要であろう。

Table 1 Bath composition and operating conditions for electroless Cu plating bath.

Chemicals	Concentration
HCHO	0.05 mol dm ⁻³
EDTA 4Na	0.08 mol dm ⁻³
CuSO ₄ 5H ₂ O	0.04 mol dm ⁻³
(C ₅ H ₄ N) ₂	20 mg dm ⁻³
K ₄ (Fe(CN) ₆)3H ₂ O	50 mg dm ⁻³

pH=12.5 adjusted with NaOH, Temp. 60°C and air bubbling.

Table 2 Bath composition and operating conditions for electroless Ni-P plating bath.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	0.15 mol dm ⁻³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50 mol dm ⁻³
C ₆ H ₄ (OH)(COONa) ₃ 2H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
NiSO ₄ 6H ₂ O	0.10 mol dm ⁻³

pH=9.0 adjusted with NaOH and Temp. 90°C.

本報では、無電解めっき皮膜のセラミックス表面への密着機構を調べるため、前報^{8), 9)}に引きつづき、Al₂O₃セラミックス基板上へ、無電解Cuめっきおよび無電解Ni-Pめっき法により皮膜を形成し、めっきの触媒化プロセスとCuおよびNi-P皮膜の初期析出機構に注目して考察した。

2. 実験方法

無電解Cuめっき浴組成およびめっき条件、無電解Ni-Pめっき浴組成およびめっき条件は前報^{8), 9)}と同様のものを用いた。それぞれを表1、表2に示す。また、Al₂O₃基板のめっき処理工程を表3に示す。触媒活性化には表4に示す塩化第一スズと塩化パラジウム、パラジウムアルカリイオン（シェーリング社製、ネオガント）、パラジウムコロイド（シプレイ社製、キャタポジット）、銅コロイド（リーロナール社製、ロナキャット）の4タイプを用いた。基板は2.5cm角、厚さ0.06cm、表面粗度Ra=0.24μmの96%α-Al₂O₃基板（日本特殊陶業製）を用いた。必要に応じて、10%HF水溶液にてエッチングを行った。また、

Table 3 Electroless-plating procedure for alumina ceramics.

Process	Chemicals	Conditions
1. Degrease	C ₂ H ₅ OH	2min. (ultrasonic agitation)
2. Etching	10% HF	25°C
3. Activate		
4. Electroless-plating		

Table 4 Bath compositions and conditions for activation.

Activation	Chemicals	Conditions
a. Sensitize	SnCl ₂ (1.0 g dm ⁻³) HCl (1.2 g dm ⁻³)	25°C, 1 min
Catalyze	PdCl ₂ (0.1 g dm ⁻³) HCl (0.12 g dm ⁻³)	25°C, 1 min
b. Pd alkali ion	Neogant 834 (Schering) Neogant WA (Schering)	40°C, 8 min. 25°C, 4 min.
c. Pd colloid	Cataposit 44 (Shipley) Accelerator 240 (Shipley)	40°C, 4 min. 40°C, 4 min.
d. Cu colloid	Ronacat catalyst M(LeaRonald) Ronacat stripper (LeaRonald)	25°C, 8 min. 25°C, 1 min.

基板を構成する Al_2O_3 粒子単体での析出状態を観察するため、純アルミナ粉末（メラー社製）を用い、基板と同様の処理を行い皮膜を形成した。基板の表面粗度は表面粗さ計（Kosaka SE-3C）により走査速度 0.1mm s^{-1} で測定した。皮膜の密着強度測定は Al_2O_3 基板表面にそれぞれ $2\mu\text{m}$ の膜厚まで無電解めっきを行った後、フォトリソグラフによって $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ にパターンニングし、これにFe-Ni製リード線をはんだ付けした後、引っ張り試験機（アイコーエンジニアリング社製、デジタルプルブッシュゲージ7020）により垂直方向への引っ張りにより行った。

Al_2O_3 基板および無電解めっき皮膜の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡SEM（日本電子JSM-T20）を用い加速電圧 19kV で行った。

3. 結果および考察

3.1 触媒活性化の密着強度に及ぼす影響

前報⁸⁾に従い、今回のアルミナ基板についてHF溶液によるエッチング処理を行ったところ基板表面はほとんど変化せず、 Al_2O_3 粒子間¹⁰⁾が選択的にエッ

チングされるという結果を得た。この基板を用いて今回、無電解めっき皮膜の密着強度はめっき皮膜と基板の界面状態に依存すると考え、その界面にあたる触媒吸着層に着目した。

そこで触媒活性化液の検討を行い、その種類による密着強度に及ぼす影響を求めた。触媒活性化液には塩化第一スズと塩化パラジウム、パラジウムアルカリイオン、パラジウムコロイド、銅コロイドの4タイプをそれぞれ用いて、無電解Cu皮膜および無電解Ni-P皮膜を形成し、密着強度と基板のエッチング量との関係を比較した（図1）。それぞれの触媒活性化液で得られた皮膜の密着強度を図1 a)~d)に示すが、無電解Cu皮膜と無電解Ni-P皮膜の最大値はそれぞれ 1.5kg mm^{-2} 、 2.5kg mm^{-2} であり、またNi-P皮膜の方がCu皮膜より常に高い値を示すという前報⁸⁾と同様の傾向が得られた。それぞれ触媒活性化処理により基板表面への触媒核の吸着状態は異なり、したがって初期のめっき皮膜の析出状態も変化すると考えられるが、密着強度には大きな影響を及ぼさないことが認められた。

このことより、密着強度は触媒核の状態を変えた際の皮膜形態よりは皮膜自体の初期析出状態の膜成長形態に依存すると考えられる。なお、今回得られた結果は前報⁸⁾のCu皮膜およびNi-P皮膜の密着強度の傾向と多少異なっているが、これは今回使用した基板の表面粗度(Ra)が前回の1/2になっていることから、皮膜の密着強度に影響を及ぼしたと考えられる。この結果に基づき、次節以降の評価は触媒活性化に SnCl_2 と PdCl_2 を用いて析出させた皮膜で行った。

3.2 無電解めっき皮膜の析出特性

3.2.1 基板における無電解めっき皮膜の析出特性

基板上的無電解めっき皮膜の析出特性を調べるために、無電解Cu皮膜および無電解Ni-P皮膜の初期析出形態のSEM観察を行った。

HF溶液によるエッチング処理を行わない基板とエッチング処理を行った基板を用いて得られた皮膜の表面状態を図2に示す。エッチング処理を行わない基板上の図2 a)Cu皮膜とc)Ni-P皮膜の析出状態を比較すると、Cu皮膜はNi-P皮膜より表面が粗になっていることがわかる。これは基板表面でそれぞれの皮膜の成長形態が異なっていることを意味する。また、

- a) activated with SnCl_2 and PdCl_2
- b) activated with Pd alkali ion
- c) activated with Pd colloid
- e) activated with Cu colloid

Fig. 1 Effect of etching amount on adhesion strength of electroless-plated films on alumina substrate.

a) Cu film on no etched substrate

c) Ni-P film on no etched substrate

b) Cu film on 0.1 mg cm⁻² etched substrate

d) Ni-P film on 0.1 mg cm⁻² etched substrate

5 μm

Fig.2 SEMs of electroless-plated films (0.2 μm thickness) surface on alumina substrate.

エッチング処理を行った基板上の図2 b)Cu皮膜とd)Ni-P皮膜をそれぞれ図2 a), c)と比較すると、Ni-P皮膜では析出状態の変化はほとんど認められないが、Cu皮膜ではエッチング処理によりさらに粗になり、皮膜は粒子状の成長をしていることが観察される。それぞれのめっきの際、皮膜の形成状態の差が生じたのはこのように皮膜の初期成長状態が大きく異なることが原因と考えられる。

3. 2. 2 アルミナ粒子における無電解めっき皮膜の析出特性

基板をエッチング処理して得られたアンカー内部の皮膜状態を観察するため、破断面をSEM観察したが満足した像は得られなかった。そこで基板を構成するアルミナ粒子の単体にめっきを行い、その析出状態の観察からアンカー内部の皮膜状態を推定した。HF溶液によるエッチング処理を行わない試料とエッチング処理を行った試料を用い、無電解Cu皮膜およ

び無電解Ni-P皮膜をそれぞれ析出させ、皮膜の形成状態を観察した。その結果を図3に示す。

エッチングを行わない試料上の図3 a)Cu皮膜とc)Ni-P皮膜の析出状態では、基板と同様にNi-P皮膜に比べCu皮膜は表面が粗であり、明らかに皮膜の析出状態が異なっていることがわかる。また、エッチングを行った試料上の図3 b)Cu皮膜、d)Ni-P皮膜の析出状態をそれぞれ図3 a), c)と比較すると、Cu皮膜では皮膜の成長が大きく抑制されているのに対し、Ni-P皮膜ではほとんど変化が認められない。とくに無電解Cu皮膜の析出状態が大きく変化したのは、HF溶液によるエッチング処理を行うと、アルミナ粒子表面の微細構造変化や触媒の吸着状態変化による活性度の低下などの影響によるためと考えられる。

この結果より、同様の析出状態が基板でも起こっていると仮定すると、基板のエッチング処理によって得られたアンカー内部においてCu皮膜とNi-P皮膜

a) Cu film on no etched piece

c) Ni-P film on no etched piece

b) Cu film on etched piece

d) Ni-P film on etched piece

Fig. 3 SEMs of electroless-plated films surface on alumina powder.

の析出状態が大きく異なり、Cu皮膜はほとんど均一な皮膜を形成していないと考えられる。

3.3 皮膜の析出形態と密着強度

アルミナ基板上の無電解Cu皮膜および無電解Ni-P皮膜の密着強度の差が、それぞれの皮膜自体の抗張力、伸び、硬度などという機械的性質に起因しないことを前報⁸⁾に示した。そこで密着強度が無電解Cu皮膜および無電解Ni-P皮膜の形成状態に大きな影響を受けると考え、その関係を図4のモデルによって検討した。

前処理を行わない基板を図4 a)に示す。これにHF溶液によるエッチング処理を行うと図4 b)に示すような粒界のガラス層が溶解する。これらの基板に無電解Cuめっきを行うと初期析出段階で図4 c), g)に示すような球状の析出、とくにエッチング処理をした基板の皮膜は表面およびアンカー内部で前にも述べた大きな粒子状の析出が生じ (図4 g)), これらが互

Fig. 4 Schematic model of electroless-plated films on alumina substrate.

いに接触し皮膜が形成される (図4 d), h))。このとき基板と皮膜の界面層には多くの細孔が存在すると考えられる。しかし、無電解Ni-Pめっきでは、初期

析出段階ですでに均一で緻密な皮膜が形成され (図 4 e), i)), またエッチング処理による影響はほとんど認められず, 皮膜の成長は図 4 f), j) に示されるように基板表面の形状に従って起こる。密着強度測定において引っ張りにより金属皮膜がはく離する部分は基板と皮膜の界面層にあたる。この界面層が Ni-P 皮膜に対し比べ Cu 皮膜は十分な連続膜に至っていないため, この層の強度が低下し, 無電解 Cu 皮膜の密着強度が無電解 Ni-P 皮膜に比べ低くなったと推論される。この考察によると無電解 Ni-P 皮膜を下地層皮膜として用いた場合⁹⁾, その皮膜上における無電解 Cu 皮膜の析出形態が変化し, 均一で緻密な Cu 皮膜成長が生じたため, 密着強度が向上したことが理解できる。

4. 結 論

Al₂O₃ 基板 (表面粗度 Ra=0.24 μm) の無電解めっき法の処理において, 触媒活性化に SnCl₂ と PdCl₂, パラジウムアルカリイオン, パラジウムコロイド, 銅コロイドの 4 タイプを用い皮膜を形成し, それぞれの密着強度の比較を行った。その結果, 触媒活性化による密着強度の変化はほとんど認められず, 無電解 Cu 皮膜では 1.5 kgmm⁻², 無電解 Ni-P 皮膜では 2.5 kg mm⁻² という値が得られた。

この原因について検討したところ, それぞれの皮膜の析出特性に起因することが明らかとなった。すなわち, 触媒活性化の種類にかかわらず, めっきの初期段階において Ni-P 皮膜は緻密に析出するのに対し, Cu 皮膜は粒子状の析出が生じ, 基板の表面およびアンカー部で十分な連続膜が形成されていないことがわかった。

この結果より, アルミナ基板と無電解めっき皮膜の密着強度はめっきの初期段階での皮膜の析出状態

に大きな影響をうけると考えられる。

(1989. 6. 3 - 受理)

文 献

- 1) 池田正義, 沖島哲哉, 岡村寿郎: “メタルアディティブセラミック配線板 (HMAC)”, 電子材料, 24, (5) 60 (1985)
- 2) 逢坂哲彌: “窒化アルミニウム基板の無電解めっき金属膜による直接メタライゼーション”, エレクトロニックセラミックス, 19, (11) 38 (1988)
- 3) T. Osaka, H. Nagata, I. Koiwa, K. Utsumi: “Metallization of AlN Ceramics by Electroless Ni-P Plating”, J. Electrochem. Soc., 133, 2345 (1986)
- 4) T. Osaka, T. Asada, E. Nakajima, I. Koiwa: “Chemical Etching Properties of Highly Thermal Conductive AlN Ceramics for Electroless Ni-P Metallization”, J. Electrochem. Soc., 135, 2578 (1988)
- 5) 本間英夫, 水島信也: “セラミックス上の無電解ニッケルめっき”, 金属表面技術, 33, 381 (1982)
- 6) 水島信也, 木村康之: “セラミックス上への無電解めっき”, 防衛大学校理工学研究報告, 22, 349 (1984)
- 7) H. Honma, K. Kanemitsu: “Electroless Nickel Plating On Alumina Ceramics”, Plating and Surface Finishing, 74, 62 (1987)
- 8) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎: “アルミナセラミックス基板の無電解めっき皮膜によるメタライゼーション”, 表面技術, 40, 573 (1989)
- 9) 逢坂哲彌, 田宮幸広, 内藤和久, 阪口香: “アルミナセラミックス基板の無電解めっき皮膜によるメタライゼーション”, 表面技術, 40 (1989) 印刷中
- 10) 高宮陽一: “セラミックスの微構造と分析”, 工業材料, 35, (4) 16 (1987)