光ファイバ上への無電解めっき

小林 健*, 阿部 慎二*, 石橋 純一*, 本間 英夫**

Electroless Plating on Optical Fiber

Takeshi KOBAYASHI*, Shinji ABE*, Jyunichi ISHIBASHI* and Hideo HONMA**

*関東学院大学大学院（〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

**関東学院大学工学部（〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

*Graduate School, Kanto Gakuin Univ. (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

**Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

概要 近年の高速・大容量通信システム化に伴い、光ファイバネットワークの構築が進められている。光ファイバの表面処理に関連する重要技術に、ファイバ表面の金属化があげられる。通常、光ファイバは樹脂系接着剤により接合されているため、高湿雰囲気では気密性が徐々に損なわれる。それゆえ、光ファイバ光部品間の接合としてはんだ接合技術も提案されている。はんだ接合を適用する場合、スパッタリング等により光ファイバ上に金属を成膜しなければならない。しかも、気密性を改善するために、金属皮膜表面には平滑性が要求される。本報では、はんだ接合の素地金属として光ファイバ上への無電解ニッケル/金めっきの適用について検討した。その結果、無機あるいは有機残留物や微粒子をファイバ表面から除去することにより、異常析出のない平滑なニッケル/金皮膜が成膜可能であった。また、精密ろ過による各処理溶液中の微粒子の除去も、平滑な析出皮膜の形成に効果的であり、この場合、はんだ固定強度が優れていることを確認した。

Abstract

Recently, optical fiber network have been constructed for the high-speed and large-capacity communication system. One of the important technology related to the surface finishing is a metallization of the optical fibers. Since the optical fibers are usually connected using a resin-based sealing materials, a sealing strength is gradually damaged under the high humidity atmosphere. Therefore, a soldering technology is also proposed as the connection between the optical fibers and other optical components. If the soldering is applied, metal has to be coated on the fibers by the sputtering or other techniques. In addition, the smoothness of the coated metal surface is necessary for the improvement of the property of hermetic sealing. In this paper, we evaluated the applicability of the electroless Ni and Au on the optical fibers as the soldering base. As a result, the smooth Ni and Au films without extraneous deposition can be obtained using the fibers, which are free from organic or inorganic stain or particles on the fiber surface. The removal of particles existed in each treatment solution by the precision filtration is also effective to obtain the smooth deposited films. It is also confirmed that the solder fixed strength is excellent in the case of the smooth deposited films.

Key Words: Optical Fiber, Soldering Connection, Precision Filtration, Extraneous Deposition, Electroless Plating

1. 緒 言

社会の高度情報化に伴う本格的なマルチメディア時代の到来を迎え、大量情報通信のネットワークを担う光ファイバ通信技術の本格的導入の動きが活発化している。光ファイバ通信の導入に際しては、光部品の組立・接合技術がキーテクノロジーとなる。光ファイバと光部品との接合に用いられる光学接着剤は、大きく熱硬化型と光硬化型に分類され、エポキシ樹脂およびその変性物が主成分であり、その特性や信頼性に関する各種研究が行われている¹⁾。

一方、光学接着剤を用いない方法として、はんだ接合法

が提案されている。はんだ接合では、接合母材のはんだ濡れ性が接合部の固定強度や長期耐久性等に大きく影響するが、光ファイバのクラッド層およびプラスチックコーティング層ははんだ濡れ性に劣るため、特性改善を目的とする各種表面処理が必要となる。

代表的な表面処理法として金属成膜があげられる。これまでに、クラッド層上のスパッタリングやプラスチックコーティング上の無電解ニッケルめっき等が検討されてきた^{2)~5)}。本報では無電解めっきにより光ファイバのクラッド層上にニッケル/金層を成膜し、析出皮膜の均一性およびはんだ固定強度について検討した。

2. 実験方法

直径125 μm の光ファイバ上の保護プラスチックコーティング層を端部から約30mm除去し、露出したクラッド層上に、表1に示す工程により無電解ニッケルめっきを約1 μm 、無電解金めっきを約0.5 μm 成膜した。前処理工程はガラス上の無電解めっきに関する既報⁹⁾に準じた。表2に無電解ニッケルめっき浴組成を、表3に無電解金めっき浴組成を示す。

析出皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。はんだ固定強度測定時のサンプルには、蒸着金基板に共晶はんだにより垂直にはんだ付けしためっきファイバを使用した。測定は引張試験機を使用し、30mm/min.の速度で基板と垂直方向に引っ張り、固定強度を測定した。

表1. 無電解めっき工程

10M-NaOH (室温, 3分)
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
6N-HNO ₃ (室温, 1分)
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
10%-HF (室温, 1分)
↓
CH ₃ OH : CH ₃ ONa=9 : 1 (室温, 3分)
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
0.1g/L-SnCl ₂ (室温, 3分)
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
0.05g/L-PdCl ₂ (室温, 3分)
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
無電解ニッケルめっき
↓
水洗 (室温, 1分)
↓
無電解金めっき

表2. 無電解ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	0.10M
酢酸アンモニウム	0.40M
次亜リン酸ナトリウム	0.20M
温度	50℃
pH	5.0

表3. 無電解金めっき浴組成

亜硫酸金ナトリウム	0.006M
亜硫酸ナトリウム	0.10M
チオ硫酸ナトリウム	0.10M
ニトリロトリ酢酸	0.10M
塩化アンモニウム	0.05M
L-アスコルビン酸ナトリウム	0.25M
安定剤	10~100ppm
温度	60℃
pH	6.0

3. 実験結果

3.1 異常析出に及ぼす表面清浄化の影響

上述のように、本研究では光ファイバのクラッド層上に直接無電解めっきを成膜するため、まずプラスチックコーティング除去工程が必要となる。プラスチックコーティングを除去した後に露出するクラッド層表面は、シランカップリング剤やプラスチックの残留物、または大気中のハウスタストの吸着により汚染されており、後続の無電解めっきの成膜に影響を及ぼすことが推測される。

図1(a)に、露出したクラッド層の洗浄処理を行わずに無電解ニッケルめっきを成膜した場合の表面形態を示す。その結果、クラッド層上の残存物に起因する多数の異常析出が発生し、平滑な析出皮膜は形成されなかった。このような異常析出現象は、はんだ接合時のはんだ濡れ性やはんだ固定強度に悪影響を及ぼすため、ガラス表面の清浄化がきわめて重要となる。

そこで、クラッド層表面の清浄化処理法について検討した。主要な残存物は、シランカップリング剤やプラスチック残留物等の有機物で構成されていると考えられるため、各種有機溶剤への浸漬処理による清浄化を検討した。有機溶剤としてアセトン、各種アルコール溶液を選定し、25℃、30分間の浸漬処理を行った後めっきを施したが、いずれも洗浄処理を行わない場合と同様の析出皮膜となり、均一かつ平滑な皮膜は形成されなかった。また、これらの有機溶剤処理による清浄化に対して、物理的作用による相乗効果を期待し、45kHz帯を中心とする超音波を併用した。しかしながら、光ファイバ自身がきわめて細いガラスであるため、キャビテーション現象による破損現象が発生した。

それゆえ、有機溶剤による化学的洗浄処理を断念し、エタノールを含有させた布による物理的洗浄を試みた。その結果、図1(b)に示すように、クラッド層上の残存物は除去され、ニッケル成膜後の異常析出は大幅に減少すること

図1. 析出形態に及ぼす清浄化処理の効果

を確認した。

本研究では、あらかじめプラスチックコーティングされた光ファイバを使用したため、以上のような前処理が必要であるが、コーティング材を有しない場合でも微細領域への成膜では被成膜面の清浄度はきわめて重要であると考えられる。したがって、以降の実験では表面清浄化の目的で上述の清浄化処理を行ったサンプルを使用することとした。

3.2 めっき浴中の溶存酸素の影響

無電解めっきによる微小部への金属成膜では、めっき浴中の溶存酸素(DO)濃度が析出性に大きな影響を与えることが報告されている⁷⁾。そこで析出皮膜の均一析出性と溶存酸素濃度の関係について検討した。溶存酸素濃度はめっき液に空気と窒素を通気することにより制御し、0.1~5.6ppmに変化させて無電解ニッケルめっきを行った。

その結果、図2に示すように、めっき液に空気を通気し

図2. 析出形態に及ぼす溶存酸素濃度 (DO) の影響

DO=5.6ppmに制御するとニッケルは成膜されなかった。また、めっき前に空気を通気し、めっき中は通気を行わない状態ではDO=3.1ppmになる。この場合ニッケルは析出するが、均一性が乏しく未析出部分の多い不連続膜となった。

一方、めっき前に窒素通気によりDO=0.7ppmに制御、またはめっき中も窒素を通気し続けることによりDO=0.1ppmに制御した場合、いずれも均一性に優れた皮膜形成が可能であった。

無電解めっき浴中の溶存酸素濃度と微小部への成膜性に関して、混成電位論^{8)~10)}を用いて説明することができる。

一般的な無電解めっきで大面積領域へ成膜する場合の金属のカソード分極曲線と還元剤のアノード分極曲線を、図3に示す。無電解めっきは金属の局部カソード電流と、還元剤の局部アノード電流が等しくなる電位、すなわち混成電位 E_M で反応が連続的に進行する。この場合、めっき液中の溶存酸素は被めっき物の反応界面へ線形拡散するため、相対的に反応に関与する酸素濃度はきわめて低く、ほとんど無視できる。

しかしながら、光ファイバのような微細領域への成膜の場合、めっき液中の溶存酸素は非線形拡散により微小反応サイトへ過剰供給されるため、酸素の還元電流が増大し、著しく貴な電位で混成電位 E_M' が成立する。そのため、微小領域への金属イオンの析出反応が著しく抑制される⁷⁾。

すなわち、光ファイバへの成膜の場合、溶存酸素を1.0ppm以下まで低下させることで非線形拡散による酸素の過剰供給を抑制できるので、ニッケルの還元反応が生起し、未析出部分のない均一皮膜の成膜が可能であったと考える。

そこで以降の実験では、めっき開始前に窒素を通気することにより初期の溶存酸素濃度を1.0ppm以下まで低下させた後、無電解ニッケルめっきを行うこととした。

3.3 めっき液中の不純物の影響

プラスチックコーティング除去工程後にクラッド層表面

図3. 混成電位に及ぼす溶存酸素とめっきエリアの影響

図4. 析出形態に及ぼす処理水の影響

を清浄化した場合でも、無電解ニッケルめっき後に微細な異常析出がしばしば確認されることがある。上述したように、異常析出現象は光ファイバ接合時のはんだ固定強度や気密性等に大きな悪影響を及ぼすため、異常析出の抑制は必要不可欠である。

これまでの無電解めっきの異常析出現象に関する報告^{11)~14)}から、各工程で使用する溶液に含まれる微粒子の影響に着目し、前処理溶液およびめっき液建浴時の水を水道水、イオン交換水、超純水の3種類を使用して成膜状態を比較した。その結果、図4に示すように、水道水およびイオン交換水の場合、析出皮膜に大量の異常析出が観察されたが、超純水では異常析出が皆無で均一かつ平滑な析出皮膜を成膜可能であった。

そこで、上記3種類の水に含まれる微粒子数を計測した。測定装置としてパーティクルカウンタ(RION, KL-01)、パーティクルセンサ(RION, KS-58)を使用し、測定時間1 min.、測定流量10mL/min.の測定条件で、ボトルサンプリング法により計測した。その結果、表4に示すように、均一性に優れた析出皮膜が得られる超純水では1 μm 以上の微粒子が167個/10mLであるのに対し、異常析出が観察されるイオン交換水や水道水の場合は1000個/10mL以上であることを確認した。

このように、析出皮膜の異常析出現象は、めっき液中の微粒子の析出皮膜への吸着や共析に基づくと考えられるので、超純水で建浴しためっき液に試験用ハウスダストを添加することにより、微粒子の影響を調べた。試験用ハウスダストは主成分が SiO_2 、粒径が5 μm 、JIS 8種相当の製品を使用した。その結果を図5に示す。ハウスダスト1.0g/L

添加浴で成膜した場合、析出皮膜表面に大量の異常析出が観察された。すなわち、めっき液中に存在する微粒子が、ニッケル皮膜の成長段階において皮膜中に取り込まれることにより新たな成長核となり、その結果、異常析出が形成されたと考えられる。

なお、このハウスダスト入りめっき液をポアサイズ0.2 μm のメンブランフィルタでろ過した後、光ファイバにニッケルを成膜したところ、ハウスダスト無添加浴で成膜した場合と同様、異常析出のない均一なニッケル皮膜の成膜が可能であった。

したがって、均一性および平滑性に優れた皮膜を成膜するためには、光ファイバ自身の清浄化だけでなく、前処理溶液やめっき液中に存在する微粒子の除去も重要であることを確認した。

3.4 光ファイバ上への無電解金めっき

はんだ接合の場合、はんだ濡れ性に優れた金を成膜するのが一般的である。そこで、ニッケル上に無電解金めっきを施し、その成膜状態を観察した。

図6(a)に、全工程で上述の異常析出を抑制する対策をとらないで成膜したニッケル/金皮膜を示す。その場合、多量の異常析出が存在する凹凸の多い皮膜となり、異常析出部分の断面観察から当該部には異物が存在し、それが異常析出の成長核であることが判別できる。

一方、無電解金めっきまでの一連の工程ですべて超純水を使用して成膜した場合のSEM像を図6(b)に示す。その結果、金皮膜表面は異常析出がなく平滑で、各層の膜厚はニッケル：1.0 μm 、金：0.5 μm であった。

図5. めっき浴中微粒子およびろ過の影響

表4. 水中に存在する微粒子数

粒径 (μm)	粒子数 (個/10mL)			
	超純水	蒸留水	イオン交換水	水道水
0.3~0.4	≥ 20000	≥ 20000	-	-
0.4~0.5	11547	≥ 20000	-	-
0.5~0.6	3621	≥ 20000	-	-
0.6~0.8	2480	≥ 20000	-	-
0.8~1.0	388	6011	19577	1377
1.0~2.0	167	1617	573	1059
2.0~3.0	-	109	157	120
3.0~5.0	-	38	40	58
5.0~10.0	-	13	3	12
10.0~	-	1	0	2

図6. 無電解金めっき後のファイバ観察像

3.5 はんだ固定強度

本プロセスにより金皮膜を成膜した後の光ファイバをサンプルとして、はんだ接合法において最も重要なはんだ固定強度を測定した。

図6 (a)に示すように金めっき後に異常析出が観察される皮膜の場合、はんだ固定強度は平均0.54kgf、標準偏差0.16kgf (サンプル数: 10) を示した。この値は実用には問題のない数値であるが、異常析出部位が起点となり皮膜が破断することから、異常析出がはんだ固定強度の低下の一因であることが推測できる。

一方、図6 (b)のように金めっき後の表面状態が平滑かつ均一な光ファイバでは、はんだ固定強度は平均0.65kgf、標準偏差0.18kgf (サンプル数: 10) を示し、破断はガラス-ニッケル皮膜界面で起きることを確認した。

4. 結 論

光ファイバ上への無電解めっきの適用について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) めっき液中の溶存酸素を1.0ppm以下に低下させることにより、微小部分への酸素の過剰供給を防ぎ、ニッケルを均一に成膜することが可能であった。
- (2) ニッケル皮膜の異常析出は処理液中の微粒子に起因することが推測され、微粒子除去が異常析出のない析出皮膜の均一成膜に効果的であった。

- (3) 均一かつ平滑な析出皮膜が、はんだ固定強度の向上に有効であった。

(1997.6.4-受理 1997.9.22-再受理)

文 献

- 1) 中村孔三郎: “光学接着技術”, 回路実装学会誌, Vol.10, No.5, p.298, 1995
- 2) B. Chatterjee: “Electroless Copper Plating of Resin-Coated Optical Fibres”, Surf. Technol., Vol.23, p.333, 1984
- 3) Ephraim Suhir: “Thermally Induced Stresses in an Optical Glass Fiber Soldered into a Ferrule”, J. Lightwave Technol., Vol.12, No.10, p.1766, 1994
- 4) Leslie A. Reith, Ivan Ladany, Thomas C. Banwell and C. E. Zah: “Utilization of Electroplating to Lock Fibers for Use in Optical Device Packaging”, J. Lightwave Technol., Vol.10, No.7, p.918, 1992
- 5) Gerard Orcel: “Tensile Strength of Plated Glass Optical Fibers”, Plat. Surf. Fin., Vol.79, No.10, p.70, 1992
- 6) 堀田慎一, 鈴木佳司, 渡辺幹男, 本間英夫: “ガラスと無電解ニッケルめっきの密着性”, 表面技術, Vol.44, No.10, p.831, 1993
- 7) Jan W. M. Jacobs and Jan M. G. Rikken: “Oxygen-Diffusion-Size Effect in Electroless Metal Deposition”, J. Electrochem. Soc., Vol.135, No.11, p.2822, 1988
- 8) 斉藤 圃: “化学銅めっきの電気化学的研究”, 金属表面技術, Vol.16, p.300, 1965
- 9) 広幡兵伍: “無電解銅めっきに関する研究”, 金属表面技術, Vol.21, p.20, 1970
- 10) M. Paunovic: “Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metals”, Plating, Vol.55, p.1161, 1968
- 11) 本間英夫, 渋谷智徳: “無電解銅めっきの物性”, サーキットテクノロジー, Vol.1, No.2, p.44, 1986
- 12) 本間英夫, 水島信也: “プリント基板への高延性無電解銅めっきの応用”, 金属表面技術, Vol.34, No.6, p.290, 1983
- 13) 本間英夫, 藤波知之: “無電解銅めっきの異常析出現象の解析”, サーキットテクノロジー, Vol.6, No.5, p.259, 1991
- 14) 小林 健, 本間英夫: “無電解銅めっきの精密ろ過効果”, 表面技術, Vol.44, No.10, p.826, 1993