スズのゾルを前処理剤として用いた無電解めっきと部分めっき

永谷 聡^a, 水寄 英明^a, 高根 直人^a, 斉藤 憲洋^a

^a 長野県工業技術総合センター 精密・電子技術部門 (〒394-0084 長野県岡谷市長地片間町 1-3-1)

Study of Pretreatment Process Using Tin Oxide Sol for Electroless Plating and Application to Selective Plating

Satoshi NAGAYA^a, Hideaki MIZUSAKI^a, Naoto TAKANE^a and Norihiro SAITO^a

^a Nagano Prefecture General Industrial Technology Center(1-3-1, Osachi-katama-cho, Okaya-shi, Nagano 394-0084)

Keywords : Tin Oxide, Sol-Gel, Electroless Plating, Selective Plating

1. はじめに

無電解めっきの特徴の一つとして、不導体へのめっき処理が可能という点が挙げられる。これは電気めっきと比べて大きく異なる特徴であるため、無電解めっきは生産コストが割高であるという欠点があるにも関わらず、近年プラスチックやセラミックスへの導電化処理の一つとして工業的に重要な役割を占めるようになってきた¹⁾。これらは自動車部品や電子製品などに利用されており、今後自動車の軽量化や電子部品の小型化の需要が増加するにつれ、さらなる市場規模の拡大が見込まれる。

不導体への無電解めっき処理には、めっき前処理として、めっき開始触媒である金属パラジウムをあらかじめ母材表面に付与する必要がある。一般的にはキャタリストと呼ばれる、塩化第一スズと塩化パラジウムの混合コロイドを用いた混合液が前処理剤として使用されている²⁾。この混合液を安定化させるため溶媒には塩酸が使用されている。めっき開始触媒を付与する方法には、塩化第一スズと塩化パラジウムを別々の溶液として使用する方法³⁾もあるが、こちらも溶媒として塩酸が使用される。塩酸は腐食性の強い液であるため、製造設備へ与えるダメージや生産現場への環境負荷が高く、耐酸性の弱い素材には適用が難しいという問題がある。

我々は、耐酸性の弱い素材にも適用可能な前処理剤として塩化第二スズを用いたゾルを開発しその応用研究を行っている^{4),5)}。開発ゾルはスズ化合物が水に分散した液であり、長期間にわたって安定した液である。母材をこのゾルに浸漬して母材表面にスズ化合物のゲル薄膜を形成させ、その後の活性化処理工程を経て無電解めっきすることで、密着性の高いめっき皮膜を作製することができる。開発ゾルは中性の水溶液であるため様々な材料へ適用可能であり、これを用いて従来処理法の代替や、新たな材料への応用展開が期待される。本報ではこのゾルを用いた無電解めっき処理工程と、その応用展開としてエポキシ樹脂への装飾めっき、パラジウム触媒の代替および部分めっきについて検討したので述べる。

2. ゾルと無電解めっき工程

通常、キャタリストの原料で使用するのは塩化第一スズ(SnCl_2)であるが、開発したゾルは塩化第二スズ(SnCl_4)を原料に用いている。開発ゾルは塩化第二スズ水溶液から作製した沈殿物を洗浄し、再度水に分散することで作製した液であり、中性領域で使用が可能である。開発ゾルの写真を図1に示す。無色透明で、密封状態において数か月にわたり沈殿物など生じない安定な液である。アルコールなどを添加することで、母材への濡れ性や密着性を向上させることができる。このゾルは酸化スズもしくは水酸化スズが分散している液であり、母材を浸漬することで、母材表面にスズ化合物のゲル薄膜が形成される。ガラスをこのゾルに浸漬し、作製したゲル薄膜のAFM像を図2に示す。母材に用いたガラス表面と比べ、ゲル薄膜表面の凹凸が大きくなっていることが確認された。このことは、ゲル薄膜を形成することで比表面積が増加していることを示す。作製したゲル薄膜のXPS測定結果および酸化スズのXPSスペクトル⁶⁾を図3に示す。ワイドスキャン分析(a)より、ゲル薄膜表面ではスズ、酸素、炭素が主成分として構成されており、ナロースキャン分析(b)と

図1 開発したゾル

図2 ガラス上に作製したゲル薄膜のAFM像
(挿入図はガラス表面)

図3 ゲル薄膜(a), (b)および酸化スズ標準試料(c)のXPSスペクトル
(a)ワイドスキャン
(b)ナロースキャン(価電子帯)
(c)酸化スズ標準試料の価電子帯のXPSスペクトル

図4 開発したゾルを用いた無電解めっき工程と被処理表面の模式図

酸化スズ標準試料のデータ(c)との比較より、スズは4価の状態で存在していることが確認された。炭素についてはゾルの粘度調整のために混合した添加剤によるものである。以上の結果より、ガラス表面には SnO_2 を主体としたスズ化合物、例えば $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ といったスズ酸から形成されるゲル薄膜⁷⁾が全面に吸着されていると考えられる。またワイドスキャン分析(a)より、下地のガラス基板由来のケイ素が検出されている。XPSの分析深さを考慮すると、1回の浸漬処理で形成される膜の厚さは平均で数ナノメートル程度であることがわかる。開発ゾルを用いためっき工程で、活性化処理液に塩化パラジウム水溶液を用いる無電解めっき処理工程を図4に示す。開発ゾルに浸漬して形成されたスズ酸からなるゲル薄膜は吸着能力が高いため、活性化処理液に浸漬することでパラジウムイオンがゲル薄膜中や表面に吸着される。吸着されたパラジウムイオンは、還元剤を用いた還元処理工程で金属パラジウムに還元され無電解めっきが可能になる。なお、めっき液中にパラジウムイオンの還元剤が含まれていれば、パラジウムイオンの還元と無電解めっき反応を1段階で行うことができるため、還元処理工程は省略することができる。活性化処理液を開発ゾルにあらかじめ混合しておくことで、活性化処理工程を省略することもできる⁵⁾。ゲル薄膜とガラス基板の密着性を粘着テープによる密着性試験で評価した結果、剥離は認められなかった。また、ゲル薄膜は塩酸などの酸やアセトンといった有機溶剤に対して耐性を示した。

次章より、開発ゾルを用いた無電解めっきの応用展開について紹介する。

3. ゾルを用いた無電解めっき品への応用

3.1 3Dプリンタで作製したエポキシ樹脂光造形品への装飾めっき

エポキシ樹脂への装飾めっき法は一般的には確立されてい

図5 エポキシ樹脂への装飾めっき応用例

ない。エポキシ樹脂は化学的に安定なため、表面粗化やその後の触媒付与が難しいことが要因であると考えられる。しかしながら、エポキシ樹脂は様々な材料に利用されている熱硬化性樹脂であり、さらに、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の母材として使用されている樹脂の一つでもある⁸⁾。CFRPは主にスポーツ用品に利用されていたが、近年ではその強度特性と軽量化に注目して自動車や航空機などでも採用されている⁹⁾。産業用途の広がりとともにこの樹脂の市場規模はさらに拡大していくことが予想され、エポキシ樹脂への装飾めっきに対する要求も今後高まっていくと考えられる。本節では、開発したゾルを用いたエポキシ樹脂への装飾めっきについて検討したので述べる。

エポキシ樹脂へのコートが可能になるように開発ゾルの濡れ性を改良した。母材には、3Dプリンタ(立体造形)で作製したエポキシ樹脂光造形品¹⁰⁾を用いた。なお、エポキシ樹脂はガラス繊維や炭素繊維が含まれていないものを使用した。物理的に表面粗化した造形品をこのゾルに浸漬し、ゲル薄膜を形成させた。塩化パラジウム水溶液を用いた活性化処理後、約0.5 μm の膜厚の無電解ニッケル—リンめっきを行った。造形品は表面全体にめっきされており、粘着テープを用いた密着性試験で剥離などは認められなかった。その後、銅、ニッケル、クロムの電気めっきを順次行い、装飾めっき品として仕上げた。図5に光造形後、銅めっき後、クロムめっき後のサンプルの写真を示す。クロムめっき後のサンプルは全面にわたって剥離など確認されず、さらに鏡面をもつきれいなめっき処理を施すことができ、このゾルを用いたエポキシ樹脂の装飾めっきの有効性について確認できた。現在、長期保管によるふくれ、剥離の発生の確認を行っている。今後は、炭素繊維やガラス繊維などフィラーの添加されている樹脂材料への展開も図っていく。

3.2 代替パラジウムとして銀触媒の利用

めっき触媒として一般的に使用されるパラジウムはレアメタルであり、供給が不安定な上、材料コストも高い。そのため代替パラジウム触媒の開発が以前から求められており、その一つとして銀系の触媒を利用する検討がされている。銀はホルムアルデヒドの還元反応に対して触媒作用をもつことが報告されている¹¹⁾。ホルムアルデヒドは無電解銅めっきの還元剤として利用されているため、無電解銅めっき用の触媒として銀は有効である。銀ナノ粒子を無電解銅めっきの触媒として利用する研究もされている¹²⁾。

開発ゾルを用いためっき前処理工程において、形成されたゲル薄膜は高い吸着能力があるため、パラジウムイオンだけでなく銀イオンも吸着される可能性がある。我々は、パラジウムの代替として銀触媒を用いた無電解銅めっきについて検討を行った。

クロム酸エッチング後のABS樹脂を開発ゾルに浸漬させ、ゲル薄膜を形成させた。その後硝酸銀を原料とした銀系水溶液に浸漬し、銀イオンを吸着させた。ジメチルアミンボラン(DMAB)水溶液で還元処理を行い、吸着された銀イオンを還元させ、無電解銅めっきを行った。また比較サンプルとして、ゲル薄膜を形成させた同様のABS樹脂に、パラジウム触媒を用いた無電解ニッケル—リンめっき品を作製した。それぞれの無電解めっき後、電気銅めっきを約15 μm 成膜し、90°剥離試験によって密着性を評価した結果、パラジウム触媒—無電解ニッケル—リンめっき品は25 N/cm、銀触媒—無電解銅めっき品は15 N/cmであった。銀触媒品はパラジウム触媒品よりやや密着性能に劣るものの、JIS¹³⁾で定められている密着強度よりも強いことから、十分な密着性を確保できたと考えられる。開発ゾルを用いた銀触媒の有効性について確認できた。

4. 部分めっきへの応用

スマートフォンに代表される携帯型情報処理端末は高性能が進んでおり、将来的にはさらなる高付加価値機能、例えば小型プロジェクタや投影型プロジェクションキーボード¹⁴⁾機能などを搭載することで、パーソナルコンピュータと比べても遜色のない小型処理端末が登場してくる可能性も考えられる。これらを構成する電子部品に要求される水準はさらに厳しくなり、部品の高密度化に伴う配線の微細化や低コスト化などが予想される。そのような背景において、めっき法による回路形成技術は重要な処理法の一つとして期待される。

めっき法を用いた回路形成では様々な手法が提案されており、特にプリントエレクトロニクス技術を用いた部分めっきによる配線形成が数多く報告されている¹⁵⁾。本章では、開発したゾルを用いた部分めっき法について紹介する。

4.1 インクジェット法を用いた部分めっきへの応用

インクジェット法を用いた部分めっきは、プリントエレクトロニクス技術の一つとして注目されており、これを用いた微細配線のダイレクトパターンニングの研究が盛んに行われている。インクジェット法により銀や銅などの金属ナノコロイドの配線パターンをプリントし、熱処理することで配線を形成する手法¹⁶⁾などが報告されており、微細なものでは1 μm 幅の配線が達成されている。インクジェット法は配線描画の自由度が比較的高く、原版を必要としない。また、スクリーン印刷などと比較して微細なパターンニングが可能である。一方、インクとして用いる金属ナノコロイドは高価で粘性も高いため、プリントの際に生じる廃インクの再利用法の確立や、ノズルの詰まりの問題、高粘性対応ヘッドの開発などが今後の課題と考えられる。我々は、開発ゾルをインクとして用いたインクジェット法での部分めっき処理法を検討した。開発ゾルに硝酸銀水溶液を混合したスズ—銀混合ゾルを

図6 インクジェット法で作製したポリイミド樹脂への部分無電解銅めっき

作製し、インクジェット用インクとして改良した。プラズマエッチングしたポリイミド基板を用いて、作製したスズ-銀混合ゾルをインクジェット吐出装置でプリントし、還元処理後無電解銅めっきを行った。図6に無電解銅めっき品の写真を示す。配線の幅は1mmと比較的大きいが、混合ゾルをプリントした部分のみ無電解銅めっきされており、インクジェット用インクとして利用可能であることが確認された。その後電気銅めっきを行い、90°剥離試験で密着性を評価したところ5N/cmであった。なお、同様の混合ゾルおよび無電解銅めっき工程でポリイミド基板に全面めっきを行ったサンプルの比抵抗は $26\ \mu\Omega\text{ cm}$ であり、純銅($1.68\ \mu\Omega\text{ cm}$)と比べ高い値であった。インクジェットノズルの径や吐出パターンを最適化することで、さらなる微細化が期待される。混合ゾルは中性の水溶液のため、様々な吐出方式のインクジェットノズル¹⁷⁾に対応可能である。この配線の作製法ではプリント後の熱処理が不要なため、ポリイミドだけでなく、より耐熱性の低い材料への適用も期待される。

4.2 フォトリソグラフィによる無電解銅めっきダイレクトパターンニング

部分めっきについても一例紹介する。開発したゾルを用いた部分めっきについて、従来技術のフォトリソグラフィと

組み合わせた無電解銅めっきのダイレクトパターンニングについて検討した。

図7に部分めっき作製工程を示す。ポリイミド基板にレジストパターンを作製した後、基板を開発ゾルに浸漬し全面にゲル薄膜を形成させた。その後、アセトン、2-プロパノールに順次浸漬し、レジストおよびレジスト上のゲル薄膜を除去することで、ゲル薄膜パターンの形成された基板を作製した。基板を銀系水溶液に浸漬しゲル薄膜上に銀イオンを吸着させた。還元処理後、無電解銅めっきを約 $0.2\ \mu\text{m}$ 行った。

図8に無電解銅めっき後のサンプルの外観およびSEM像を示す。元素分析の結果、ゲル薄膜パターン部のみから銅が検出され、無電解銅めっきによる部分めっきが確認された。SEM像において、部分めっきにより書かれた数字はそれぞれの線幅を表しており、本工程により、幅 $3\ \mu\text{m}$ までの微細な無電解銅配線が形成されていることが分かる。無電解銅めっき品について粘着テープによる密着性試験を行ったところ、剥離等は確認されなかった。なお、無電解銅めっきの膜厚を増加させると、銅めっきが横方向へ広がってしまった。配線厚さの増加にはさらなる検討が必要である。

今回作製した無電解銅めっきパターンは非常に薄いため、このままでは配線抵抗が高く電子回路としての利用は期待できない。今後は、選択析出性の高い無電解銅めっき¹⁸⁾を使用することで膜を厚くする検討や、非真空プロセスで微細なパターンを形成できる利点を生かし、導電性シートやセンサーなど薄膜材料としての応用展開を検討していく。

5. おわりに

無電解めっきの前処理剤として、4価のスズ化合物からなるゾルを開発し、このゾルを使用した無電解めっき工程とその応用展開について紹介した。開発したゾルは中性領域で使用可能なため、耐酸性が弱い様々な素材への応用が可能である。本稿では、エポキシ樹脂への装飾めっき、銀触媒の利用および部分めっきについて紹介したが、それ以外の活用として、例えば3次元立体配線(MID)への応用なども期待される。今後さらなる応用展開について検討していく予定である。

図7 開発したゾルとフォトリソグラフィによる部分めっき工程

図8 開発したゾルとフォトリソグラフィによってパターンニング(数字及び線)した無電解銅めっき品

謝 辞

本研究の一部については、長野県ものづくり産業振興戦略プランに基づく研究開発型企業育成事業の中で行われた成果である。ご協力いただいた関係各位に対し、ここに感謝の意を表する。

(Received January 29, 2016)

文 献

- 1) 榎本英彦, 村田俊也; 表面技術, **59**, 282 (2008).
- 2) 鈴木祥一郎, 尾形幸生; 表面技術, **64**, 407 (2013).
- 3) 石原祥江, 加瀬敬年, 齋藤いほえ, 鈴木昭一, 矢部 賢; めっきの基礎, p.187 (横書店, 1999).
- 4) 永谷 聡; 第127回講演大会要旨集, p.32 (表面技術協会, 2013).
- 5) 永谷 聡, 水寄英明, 成田 博, 錦織広昌; 表面技術, **66**, 14 (2015).
- 6) Thermo scientific; <http://xpssimplified.com/elements/tin.php>
- 7) W. Lu, H. Schmidt; *Adv. Powder Technol.*, **19**, 1 (2008).
- 8) 平松 徹; トコトンやさしい炭素繊維の本, p.42 (日刊工業新聞社, 2012).
- 9) 注目のスパーマテリアル, p.46 (ニュートンプレス, 2014).
- 10) 佐野義幸, 柳生浄勲, 結石友宏, 河島 徹; トコトンやさしい3Dプリンタの本, p.96 (日刊工業新聞社, 2014).
- 11) A. Vaskelis, A. Jagminiene, L. Tamasauskaite Tamasiunaite, R. Juskenas; *Electrochim. Acta*, **50**, 4586 (2005).
- 12) 藤原 裕, 小林靖之, 池田慎吾; 表面技術, **64**, 669 (2013).
- 13) JIS H 8630; プラスチック上への装飾用電気めっき, p.5 (2006).
- 14) ELECOM; <http://www2.elecom.co.jp/peripheral/full-keyboard/tk-pbl042/>
- 15) 牛島洋史; 表面技術, **64**, 572 (2013).
- 16) 村田和広; 表面技術, **61**, 801 (2010).
- 17) 山口修一, 山路達也; インクジェット時代が来た!, p.34 (光文社, 2012).
- 18) 彦一盛裕; 表面技術, **62**, 377 (2011).