セラミックス上の無電解ニッケルめっき

本 間 英 夫*, 水 島 信 也**

Electroless Nickel Plating on Ceramics

Hideo HONMA*, Shinya MIZUSHIMA**

An electroless nickel plating on ceramics have been studied using α - Al_2O_3 and piezo-electric ceramics. Etching and catalizing steps indicated important role to obtain good adhesion. Etching with hot HCl followed by sensitising with SnF_2 showed highest adhesion ($>120\text{kg/cm}$) on the piezo-electric ceramics. Ion micro analysis and SEM photomicrographs revealed that SnF_2 solution may contribute to etching and sensitising the ceramics. Conventional etching treatments had no measurable effect on adhesion of α - Al_2O_3 ceramics. However, sensitising with SnF_2 followed by two successive activation showed good adhesion. Furthermore, adhesion was increased after heat treatment. This metallization also provided reliable electric properties.

1. ま え が き

セラミックス電子部品への応用として IC, LSI, VLSI 用パッケージ, セラミックス基板, コンデンサ点抵抗体, センサ等広い用途がある。これらの用途の多くは, 電極や, パターン形成が必要である。セラミックス上の電極およびパターン形成方法は Ag, Ag-Pd, Cu, Ni などの電導体ペーストや Ru_2O に代表される抵抗体ペーストをセラミックス上に印刷塗布し, 700°C 前後で焼付けける方法が一般的である^{1),2)}。大野らは, セラミックスへの無電解ニッケルめっきについて, ニッケル膜形成前に中間層として貴金属の薄膜を形成させ均一な無電解ニッケルめっきを得る方法について報告している³⁾。また先に筆者らはガラス上の無電解ニッケルによる微細パターン形成について報告⁴⁾したが, 本報では, セラミックス上への無電解ニッケルめっきの密着性, およびパターン形成について検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 セラミックス試験基板

本実験に用いたセラミックスは圧電セラミックスとして代表的な PZT 系セラミックスと電子用セラミックスで厚膜材料として用いられるアルミナ系セラミックスを用いた。PZT セラミックスの組成は PbZrO_3 -53%, PbTiO_3 -47%であり直径 17.5mm の円柱状に焼結したものをファインカッターにより厚さ 2.7mm のディスクとし

て切り出し両面を研磨し厚さ 2.5mm に平滑成形したものを試料とした。アルミナ系セラミックスとしては純度 96% の Al_2O_3 で $20 \times 50 \times 2\text{mm}$ の試験片を用いた。

2-2 無電解めっき工程および密着強度試験方法

セラミックス試験片の表面調整方法および無電解めっき法は前報の方法に準じ, エッチング, 増感, 活性化の一連の前処理条件を変え無電解めっきを施したのち, 同じく前報と同一の引張り試験機を用いて密着強度を測定した。

2-3 表面形態観察および表面分析

前処理によるセラミックス表面の状態変化は, 走査型電子顕微鏡 (JEOL-JSM25S) で観察した。またセラミックス上の吸着金属イオンの状態分析はイオンマイクロアナライザー (日立 IMA-2AS) により解析した。

2-4 電気的特性

セラミックス上に無電解ニッケルめっきを施したのち LCR メータ (YHP-4262A) を用いて静電容量および圧電損失を, デジタルマルチメータ (YHP-3465B) で電気抵抗値を測定した。また温度特性については, 電気炉中に試料固定用石英棒に引出し電極を設けた測定装置 (応理化製) を用い温度サイクル試験を行なった。

2-5 パターニング

セラミックス上の無電解めっきを施したのち, 前報と同様の方法によりパターニングを行なった。

3. 実 験 結 果

3-1 PZT 系セラミックスの前処理と密着性

PZT に対して エッチング作用が期待される代表的なエッチング液によって処理した後の表面状態を観察した結果を図 1 に示した。熱塩酸で 30 秒以上処理すると $2 \sim 5\mu\text{m}$ 程度のポーラスなエッチング痕が生じ, 2 分間のエッチングが進行している。フッ化水素酸のエッチング

* 関東学院大学工学部 (〒236 横浜市金沢区六浦町 4834)

Fac. of Engr., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama 236)

**防衛大学校機械教室 (〒239 横須賀市走水 1-10-20) National Defense Academy, (10-20, Hashirimizu 1-chome, Yokosuka 239)

Fig. 1 Surface morphology of piezo electric ceramic after etching.

Table 1 Adhesion strength of piezo electric ceramic.

Treatment process Sample	CrO ₃ - H ₂ SO ₄	HF	NaOH	SnCl ₂	SnF ₂	AgNO ₃	PdCl ₂	Adhesion strength [kg/cm ²]
No. 1	30min.	—————→			2min.	—————→		78
No. 2	30min.	—————→			2min.	————→	2min.	82
No. 3	30min.	—————→				2min.	2min.	80
No. 4	30min.	————→	10min.	————→	2min.	2min.	2min.	108
No. 5	————→	30min.	—————→			2min.	2min.	82
No. 6	————→	30min.	10min.	————→	2min.	2min.	2min.	98
No. 7	—————→				30min.	————→	2min.	110
No. 8	—————→				30min.	2min.	2min.	134

もほぼ類似の結果を示している。また、フッ化スズを用いてエッチングするとエッチング速度はかなり遅くなるが、同じ様にエッチングが進行した。一方、クロム酸によるエッチングでは、0.1μm 程度の微細なエッチング痕が特にセラミックスの結晶粒界に沿って生じており塩酸やフッ化水素酸とは異なる成分がエッチングされているものと考えられる。フッ化スズ(Ⅱ)で処理した試料はすでにスズ(Ⅱ)が吸着していると考えられるので、次いで塩化パラジウムで活性化する（一段活性化）または、硝酸銀処理後塩化パラジウムで活性化する方法（二段活性化）を採用し、それ以外は、エッチング後塩化スズ(Ⅱ)または、フッ化スズ(Ⅱ)で増感し一段活性化または二段活性化処理を行い無電解ニッケルめっきの析出状態を観察した。

クロム酸でエッチングした場合は、いずれの増感、活性化法とも全く無電解めっき反応が進行しなかった。またフッ化水素酸および熱塩酸でエッチング後塩化スズ(Ⅱ)で増感した場合は、一段活性化では初期の無電解析出反応は遅いが、全面に析出が進行した二段活性化では

初期から均一にニッケルの析出反応が進行した。またフッ化スズ(Ⅱ)で増感した場合、いずれも無電解ニッケル析出反応が完全に進行した。以上の結果より、クロム酸によるエッチング処理では微細なエッチング痕中にクロム酸が残留し、Sn(Ⅱ)の増感が消失し、めっき反応を停止させたと考えられる。

そこで、クロム酸によるエッチング以外の一連の前処理法で処理し、得られた無電解ニッケル析出皮膜の密着強度測定結果を表 1 に示した。エッチングと増感処理を単一工程化し、フッ化スズ(Ⅱ)によって30分以上処理すると密着強度が著しく増加し十分なエッチングおよび増感効果が認められた。

Fig. 2 Surface morphology of α - Al_2O_3 ceramic after etching.

Table 2 Adhesion strength of α - Al_2O_3 ceramic.

Etching	Sensitizing	Activation	Adhesion strength [kg/cm ²]
HCl 120 sec.	SnCl ₂ 2min.	PdCl ₂ 2min.	60
HCl 120 sec.	SnCl ₂ 2min.	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	72
HCl 120 sec.	SnCl ₂ 2min.	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	115
HF 120 sec.	SnF ₂ 2min.	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	108
—	SnF ₂ 5min.	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	82
—	SnF ₂ 30min.	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	118
CrO ₃ H ₂ SO ₄ 30min.	SnCl ₂	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	—
CrO ₃ -H ₂ SO ₄ 30min.	SnF ₂	AgNO ₃ →PdCl ₂ 2min.	—

Fig. 3 Effect of baking on adhesion strength.

3-2 アルミナ系セラミックスの前処理と密着性

一般に厚膜電子材料用に使用されている α - Al_2O_3 系セラミックスは図 2 a に示すように α - Al_2O_3 の微細結晶粒を焼結成形したものであり 3~5 μm の表面粗さである。前報まで検討した各種エッチング処理を施し表面状態を観察した結果を図 2 に示した。フッ酸およびクロム酸によってセラミックス表面が若干均一溶解しているだけであり、いずれもエッチング処理前の表面の凹凸をさらに微細化する作用は認められなかった。次いで各々の前処理を施し無電解ニッケルめっき後の密着強度の測定結果を表 2 に示した。PZT 系セラミックスで得られた場合と同様、フッ化スズ(II)処理後二段活性化を施したものの密着力が最大値を示している。さらに前報で得られた知見に基づいてベーキングの効果について検討した結果を図 3 に示した。この結果からガラスの場合と同様 250°C 60min 以上のベーキングにより密着強度が著しく増加した。

3-3 表面分析結果

増感および活性化工程後のセラミックス基板上への吸着イオン種についてイオンマイクロアナライザーにより分析した結果を図 4 に示した。これは深さ方向に対する各イオンの吸着状態を分析した結果で、この結果から塩化スズ(II)よりフッ化スズ(III)で増感処理を施した方が量的にも深さ方向に対しても各々の吸着イオンが高い値を示している。図 5 では増感、活性化の違いによる吸着イオンの差を測定したもので、従来の塩化スズ(II)→塩化パラジウム(II)処理ではスズ、パラジウムともに吸着量が極めて少ない。この従来法の活性化過程に硝酸銀処理を加えた二段活性化ではスズ、パラジウムとも吸着量が増加している。これは前後の二段活性化による触媒核密度の増大の結果と一致している。一方フッ化スズ(II)で増感処理をすると一段活性化処理でも塩化スズ(II)を用いた二段活性化後のスズおよびパラジウム吸着量よりさらに多く吸着している。さらに二段活性化では、パラジウムの吸着量が著しく増加することが確認された。これらの結果と 3-1、3-2 の結果、特にアルミナ系セラミックスにおいては、いずれのエッチングによっても表面形態変化が認められないにもかかわらず、フッ化スズ(II)により増感処理を施すと塩化スズ(II)処理より密着性が増大することから、セラミックス表面上の吸着触媒密度

の増大が無電解析出皮膜とセラミックス間の密着力向上に寄与していることは明らかである。

3-4 電気的特性

無電解ニッケルめっきを施したセラミックスについてニッケル析出皮膜厚さを変え静電容量と圧電損失を測定した結果を図6に示した。析出膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以上に達しないと各々の値の測定が不可能であり、 $1.0\mu\text{m}$ 程度の膜厚からはば容量、損失とも安定した値を示した。また $5\mu\text{m}$ 以上になると析出膜厚の増加とともに静電容量が若干減少する傾向が認められた。したがって、セラミックス上に無電解ニッケルによる電極を形成する際、析出膜厚は $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ とすれば十分電極としての機能を果たすと考えられる。図7は従来の銀ペーストを用いて作成した銀電極と無電解ニッケルによって作成した電極の静電容量と圧電損失の温度依存性を比較したものであるが、静電容量および同一測定点上で計測した圧電損失とも銀電極に対してニッケル電極が約1%の差で追従していることが確認された。

3-5 パターニング

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックス上に無電解ニッケルめっきを施し、前報と同一方法に従ってパターニングを行なって得られたパターンの全体像と拡大像を図8に示した。この様に簡単にパターニングができ、しかもセラミックスとの密着性も高いので、電極としてまたはセラミックスプリント回路としての応用が確認できた。

4. 結 論

圧電素子としてのPZT系セラミックスと電子用厚

膜材料として多用されている $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ セラミックスを用い無電解めっきを行い、次の結論を得た。

1. PZT系セラミックスのエッチング液として熱塩酸およびフッ化水素が適していた。またフッ化スズ(II)はエッチング作用が認められた。一方クロム酸でエッチングすると微細な凹凸を生ずるが、無電解めっき反応が進行しなかった。

2. PZT系、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の両セラミックスともフッ化スズ(II)の増感処理により触媒吸着量が増加し、特にPZTに対しては、フッ化スズ(II)はエッチング作用とスズ(II)の吸着増進作用が認められた。

3. 両セラミックスともフッ化スズ(II)の増感処理を導入し、無

Fig. 4 Ion micro analysis.

Fig. 5 Ion micro analysis of adsorbed catalytic species.

Fig. 6 Effect of thickness on capacity and piezo electric loss.

Fig. 7 Temperature dependence of piezo electric loss and capacity.

Fig. 8 Electroless nickel pattern on α - Al_2O_3 ceramic.

電解めっきを施すと密着性は通常の塩化スズ(II)による増感処理よりも向上した。また α - Al_2O_3 系セラミックス上の無電解ニッケルの密着性はベーキングによりさらに増加した。

4. セラミックス上の無電解ニッケル皮膜の電気特性は従来の銀ペーストによって形成された電極とほぼ同一であった。またガラスの場合と同様、パターンニングが可能であり無電解めっき法によるセラミックス配線板としての適用性が見出された。

(1982-3-23受理)

文 献

- 1) A.W. Treptow, and Lucille A Finneran; A Paste for Screen Printing and Firing Copper on Ceramic Bases, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **39**, 15 (1960)
- 2) K. Kurzweil, F. Franconville; Copper: A Superior Solution for Thick Film Multilayers?: Proc. Intl. Soc. For. Hybrid Microelectronics Symposium, p. 264 (1975)
- 3) 大野 淳, 石井友二, 向正夫; セラミックスへのニッケル無電解メッキ, 本誌, **26**, 118 (1975)
- 4) 本間英夫, 水島信也; 無電解ニッケルめっきによる微細パターン加工, 本誌, **31**, 91 (1980)