ガラスと無電解ニッケルめっきの密着性

堀田慎一*, 鈴木佳司**, 渡辺幹男**, 本間英夫**

Adhesion of Electroless Nickel Plating on Glass

Shinichi HOTTA*, Keiji SUZUKI**, Mikio WATANABE** and Hideo HONMA**

Various factors influencing the adhesion between glass and electroless nickel plated films were investigated. In terms of the film, it was found that the use of glycine as a complexing agent resulted in films that exhibited good adhesion. Adhesive strength also increased at lower pH and lower plating bath temperature. In terms of pre-treatment, etching was important to improving adhesion. Adhesive strength was greatest when the glass was first etched with sodium hydroxide, next etched with hydrofluoric acid and then treated with methyle. Adhesion was also increased by decreasing the level of dissolved oxygen in the catalyzing treatment solution and plating bath.

Key Words: Glass, Electroless Nickel Plating, Adhesion Etching Process, Initial Film Formation

1. 緒 言

近年、マイクロエレクトロニクスの進展とともにガラスの特性である電気絶縁性、光学的透明性、化学的耐久性、耐熱性、機械研磨によるミクロな平坦性などを生かして、各種のデバイスやプロセス用の材料としてガラスが用いられている¹⁾。しかしながら、ガラス表面に微細なパターンを形成する方法としては、従来、金属クロムをドライプロセスで皮膜形成しているが、これらに使用される真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法などでは、皮膜の蒸発源に起因する膜厚の不均一、真空容器中の微細な塵や蒸発源からの微粒子の飛散などによるピンホール、皮膜の残留応力による基板との密着強度の低下などの多くの問題をかかえている^{2)~4)}。一方、無電解めっき法では、プラスチックおよびセラミックスのような非伝導体にも活性化によりめっきが可能であり、さらに微細なパターンへ均一な成膜が可能である^{5), 6)}。本報ではガラス上への無電解ニッケルめっきを行う際、特に問題となる密着性に関わる因子について、前処理およびめっき条件について検討した。

2. 実験方法

2. 1 前処理

めっき素地にはソーダガラス (25×25×2 mm) を使用した。前処理工程は表1に示したように3段階のエツ

Table 1 Pre-treatment process.

Ultrasonic cleaning	R. T., 5 min
↓	
10mol/L-NaOH,	60°C, 10min
↓	rinse
6 N-HNO ₃ ,	R. T., 1 min
↓	rinse
Ultrasonic cleaning	R. T., 5 min
↓	
10%-HF,	R. T., 1 min
↓	
10%-CH ₃ ONa+90%-CH ₃ OH,	R. T., 5 min
↓	rinse
Ultrasonic cleaning	R. T., 5 min
↓	
0.05g/L-SnCl ₂ ,	R. T., 2 min
↓	rinse
0.05g/L-PdCl ₂ ,	R. T., 2 min
↓	
plating	

Table 2 Bath compositions and plating conditions.

Nickel sulfate	0.1mol/L
Complexing agent	0.4mol/L
Sodium hypophosphite	0.2mol/L
Volume	100mL
pH	4.0~10.0
Bath temperature	40~90°C
Agitation	Ar, Air

ツングを行い、次いで、感受性化、活性化の工程を2回繰り返して触媒付与を行った。

2. 2 めっき浴組成および浴条件

めっき浴組成およびめっき浴条件を表2に示した。めっき浴の基本浴成分としては、金属塩として硫酸ニッケル、還元剤として次亜リン酸ナトリウムを用いた。また、錯化剤が密着性に大きく関与すると考え、各種錯化剤について検討した。さらに、めっき浴条件については、浴温と pH およびめっき浴中の溶存酸素と密着性の関係につ

* 関東学院大学大学院 (〒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)

** 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

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

Table 3 Adhesion test results by tape strip test.

Complexing agent	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
Glycolic acid	○	○	×	×
Sodium acetate trihydrate	○	○	×	×
Sodium tartrate dihydrate	×	○	×	×
Rochelle acid	×	○	×	×
Malic acid	×	○	×	×
Glycine	△	◎	○	×

◎ : Without delamination of deposited nickel after tape strip test.
○ : Delamination between nickel and glass was observed after tape strip test.
△ : Delamination was observed during rinsing after tape strip test.
× : Delamination was occurred during plating or plating reaction did not initiated.

Fig. 1 Surface appearance of electroless Ni-P film after tape strip test.

- (A) : Glycolic acid
- (B) : Sodium acetate trihydrate
- (C) : Sodium tartrate dihydrate
- (D) : Rochelle acid
- (E) : Malic acid
- (F) : Glycine

いて検討した。

2. 3 密着強度の測定

ソーダガラスに成膜した厚さ 0.5 μm のめっき膜を銅製のリベット（表面積 50mm²）にピアノ線をはんだ付けしたものをエポキシ樹脂接着剤を用いて垂直に接着し、インストロンテスター（丸菱科学機械製作所）で密着強度を測定した。また、めっき膜厚は重量法により算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1 錯化剤の選択

ガラスヘニッケルを成膜するために、pH 4～10、浴温を 60℃ に固定して各種錯化剤を用いたときの成膜状態を調べた。その結果、ガラス表面に成膜が可能であった錯化剤を表 3 に示した。これら 6 種の錯化剤の中で、グリシンを使用したときに他の錯化剤に比べて、テープ

Fig. 2 Relation between annealing time and adhesion strength.

- : Glycolic acid
- : Sodium acetate trihydrate
- : Sodium tartrate dihydrate
- ▲ : Rochelle acid
- : Malic acid
- △ : Glycine

はく離試験で皮膜のはく離が見られず、光沢のある密着性の良好な皮膜が得られた。このときの成膜状態を図 1 に示した。さらに、これら 6 種の錯化剤は、めっき後に熱処理を施すと、いずれもテープはく離試験ではく離は見られなかった。また、密着強度測定結果を図 2 に示したが、グリシンを用いた場合は他の錯化剤を用いた場合と比べて、熱処理前の密着強度が高いだけでなく、熱処理により密着性が著しく増加した。これより、以後、本研究では錯化剤にグリシンを用いた。

3. 2 めっき浴条件の決定

グリシンを錯化剤として用いためっき浴の pH と密着強度および析出速度の関係を図 3 に示した。なお、pH 5 以下では析出反応が遅く、ガラス上への均一な成膜が困難であり、一方、pH 9 以上では析出反応時にガラスからニッケル皮膜のはく離した。このため、密着強度の測定可能範囲は pH 5.0～pH 9.0 であった。密着強度は、

Fig. 3 Dependence of the deposition rate and adhesion strength on pH.

Fig. 4 Relation between temperature and adhesion strength.

析出速度の遅い pH 5.0 で最高値を示し、pH が高くなるにつれて低下した。そこで、めっき浴の pH を密着強度の一番高かった pH 5 に固定して浴温と密着強度の関係を調べた。その結果、図 4 に示したように浴温が高くなるにつれて密着強度は低くなった。このことは、浴温が高くなるにつれて初期析出のニッケル粒子がガラスの細かな凹部を埋めないうちに表面を被覆してしまうためであると考えた。以上の結果を考慮して、以後のめっき浴条件は pH 5、浴温 60°C とした。

3.3 エッチングの影響

水酸化ナトリウム、フッ酸およびメタノール、エタノールまたはメチラート処理からなる各種エッチング処理と密着強度の関係を図 5 に示した。図中のエッチング ⑤ が最も良好な密着強度を示し、水酸化ナトリウムのみのエッチング ① が最も低い値を示した。エッチング ②、③、④ の密着強度の差はほとんどなかった。以上の結果から、エッチング ⑤ と密着強度の関係を以下のように推定した。NaOH がガラスの網目構造を順次に崩壊させ、次いで HF がガラスを構成するケイ酸 (SiO_2) と反応し、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合を切断し、フッ化ケイ素酸

Fig. 5 Effect of various etching processes on adhesion strength.

Fig. 6 Effect of various etching processes on the Pd activation.

(Na_2SiF_6) を生成する。この反応が順次進行し、ガラス表面のエッチングが進行する。そして、さらに CH_3ONa に浸せきすることによりガラスの表面が Si-ONa の形になり、親水性が増加し、触媒化工程で無電解ニッケルめっき反応を生起させる Pd がガラス表面にイオン交換し、均一な単原子層が形成され、ニッケルの初期析出が起こり、密着強度が向上するものと推定した。

3.4 パラジウム吸着量の影響

そこでこれらの前処理工程と Pd の吸着量の関係を ICP 発光分析により測定した。その結果、図 6 に示したように水酸化ナトリウム、フッ酸でエッチング後、さらにメチラートで処理した場合の Pd の吸着量が一番低い値を示した。しかし、各前処理工程とめっきの反応性を Ni の析出量について ICP 発光分析により測定した結果、図 7 に示したように Ni の析出量には差異がないことが確認された。したがって、メチラート処理を施した場合は、ガラス表面に Pd が均一な単原子層で吸着し、それ以外の処理の場合は吸着量が多いため密着性を低下させたと考える。

Fig. 7 Effect of various etching processes on the deposition rate.

3. 5 溶存酸素の影響

溶液中の溶存酸素 (DO) や空気中の酸素が Pd の活性度を低下させ、ガラスとの密着性が低下する原因となる可能性がある。そこで、触媒化工程における洗浄工程の DO およびめっき中の DO と密着強度の関係を検討した。洗浄水の DO は高純度 Ar で脱気した場合は 0.1ppm, 無かく拌では 2 ppm, 空気飽和させた場合は約 6 ppm であった。洗浄工程での DO と密着強度の関係を図 8 に示したが、Ar 脱気、無かく拌、空気飽和条件の順に DO の増加に伴い密着強度は低下した。

さらに、めっきを行う際、めっき浴に Ar かく拌、無かく拌、空気かく拌の 3 つの条件で DO を制御して密着強度を測定した結果を図 9 に示した。Ar かく拌と無かく拌でめっきを行った場合はめっき後、ガラスに均一に成膜できたが、空気かく拌した場合は初期成膜が不均一であったり、めっき後皮膜のはく離やガラスとニッケル皮膜との間に膨れなどが見られ、密着強度の測定は不可能であった。Ar かく拌と無かく拌を比べると、密着強度は Ar かく拌の方が良好であった。また、洗浄工程を無かく拌とめっき中に Ar かく拌を行った場合の密着強度は、両者ともに約 10 kg/50mm² であり、一方、洗浄工程で Ar かく拌を行った場合は、約 13 kg/50mm² と幾分高い値を示した。したがって、これらの結果および前報^{7), 8)}における初期析出過程に及ぼす DO と Pd の活性度の結果から反応誘導期を含む初期成膜過程が密着性に大きく関与していると言える。

3. 6 熱処理の影響

めっき後の熱処理と密着強度の関係を図 10 に示した。熱処理温度は 100℃~250℃と変化させ、加熱時間を変えて検討した。その結果、熱処理の加熱温度が高く、長時間加熱したものが良好な密着強度を示した。これらの結果および前報⁹⁾から皮膜中に取り込まれた水分や水素が熱処理により逸散し、また、エッチングされた細かな凹部にニッケルの粒子が入り込んでアンカー効果が増大

Fig. 8 Effect of dissolved oxygen in the pre-treatment on adhesion strength.
Dissolved oxygen was controlled by argon agitation, air agitation and no agitation during the rinsing step.

Fig. 9 Effect of dissolved oxygen in the plating solution on adhesion strength.
Dissolved oxygen was controlled by argon agitation, air agitation and no agitation during the plating.

Fig. 10 Relation between annealing conditions and adhesion strength.
● : 100℃, ○ : 150℃, ■ : 200℃, □ : 250℃

することなどが密着性の向上に相関している可能性を示唆している。

4. 結 論

以上ガラスと無電解ニッケルめっき皮膜の密着性に関する因子について検討した結果、次の結論を得た。

- ① ガラスへ無電解ニッケルめっきを行うとき、めっき浴の錯化剤にグリシンを使用することによって光沢のある密着性の良好な皮膜が得られた。
- ② めっき浴の pH および温度が低く、析出反応が遅くなるほど密着強度が増加した。
- ③ 前処理工程におけるエッチング処理は水酸化ナトリウム、フッ酸でエッチング後、さらにメチラートで処理したものが最も良好な密着強度を得た。
- ④ 溶存酸素の低減によりパラジウム触媒の活性度が向

上し、密着強度が増加した。

- ⑤ めっき後に熱処理を施すことにより、加熱時間とともに密着強度は上昇した。

(1993-6-11 受理)

文 献

- 1) 江藤哲夫, 岡村恒夫, 由水常雄, 吉武素水; 技術シリーズ ガラス, p. 7 (朝倉書店, 1982)
- 2) 坂田浩伸; 実務表面技術, **32**, 444 (1985)
- 3) 五味哲次; 実務表面技術, **32**, 450 (1985)
- 4) 川原秀夫; 表面技術, **44**, 186 (1993)
- 5) 齊藤 玲, 尾崎吉方; 金属表面技術, **11**, 15 (1958)
- 6) 本間英夫; 表面技術, **31**, 91 (1980)
- 7) H. Honma, K. Kanemitsu; *Plating & Surface Finishing*, **74**, 62 (1987)
- 8) 本間英夫, 野口雅司; 表面技術, **41**, 164 (1990)
- 9) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, **31**, 91 (1980)