サファイア研磨基板上の無電解 Ni-P めっき膜の 密着性に及ぼす触媒析出形態の影響

有泉 直子*, 柴田 正実**, 古屋 長一**

Effects of Catalyst Deposition on Adhesion Between Electroless Ni-P Films and Polished Sapphire Substrate

Naoko ARIIZUMI*, Masami SHIBATA** and Nagakazu FURUYA*

The effects of the catalyst deposition on the adhesion between electroless Ni-P film and polished sapphire substrate were investigated with AFM, XPS and SEM. The adhesion strength was measured with the direct pull-off test. It was found that the adhesion strength was affected by the dispersed state of catalyst. The higher the dispersed state of the catalyst, the stronger the adhesion achieved. In order to explain the difference in adhesion strength, the fracture surfaces of samples were analyzed with XPS. This analysis showed that Sn was present on both sapphire fracture surface and NiP fracture surface. Therefore, it was considered that fracture took place through the Sn layer. It was concluded that the catalyst deposition condition was one of the most important factors in improving the adhesion strength between electroless Ni-P films and polished sapphire substrates.

Key Words : Adhesion, Catalyst, Electroless Ni-P Film, Sapphire

1. 緒 言

電子機器の小型化, 高性能化の要求にともない, エレクトロニクス産業におけるセラミックスへの無電解めっきの需要は増加しつつある。一般的に無電解めっき膜とセラミックスとの密着性は低い。このため, めっき膜の密着強度を向上させるための手法や密着メカニズムに関する研究がすでに多数報告されている^{1)~7)}。これらの研究の多くは密着強度に最も影響する条件として, セラミックス表面あるいはこの表面に形成した中間層のエッチングを挙げており, そのメカニズムをメカニカルなアンカー効果によるものとしている。その一方で, アンカー効果だけでは説明できないとする指摘もある⁸⁾。密着メカニズムは未だ十分解明されているとは言い難い。さらに, 今後はより平滑な材料表面へのめっきの要求が予想され, その場合にはエッチングによる密着性の向上は望めない。アンカー効果以外の因子が密着強度を議論する上で重要となる。しかしながら, ナノメートルオーダーの平滑面に直接無電解めっきを行い, エッチング以外の条件の密着性への影響を検討した例は少ない。そこ

で本研究では, 触媒析出形態に注目し, 平滑なサファイア基板上の無電解 Ni-P めっき膜の密着性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。このため, 基板への過剰なエッチングや中間層の挿入などを行わずに直接無電解 Ni-P めっきを行った。しかしながら, このような条件下では, 従来の報告に比べて密着強度が低くなり, 定量的な議論が困難となることが予想された。そこで, 十分な密着強度を得るために, めっき膜厚および熱処理温度の条件をあらかじめ最適化した上で触媒析出形態の影響を検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料の作製

セラミックス基板には研磨したサファイア板(99.99% Al_2O_3 , $\phi 30 \times 1$ mm, (株)信光社製)を 10 mol/L NaOH 中, 60°C にて 10 分浸漬後, 純水中で超音波洗浄したものを使用した。このとき基板の表面粗さは, 後述する AFM にて 500×500 nm 領域で測定した結果, 最大高低差(P-V)は 1.2 nm, 二乗平均面粗さ(RMS)は 0.13 nm であった。

基板の触媒化には, センシタイジングーアクチベiting法(二液法)を用い, 濃度や処理回数を変化させた 4 種類の条件(a~d)により, 触媒の析出形態の異なる基板(以下試料 a~d と称す)を作製した。処理条件は SnCl_2 溶液中浸漬(25°C , 2 分間)→水洗(5 秒間)→ PdCl_2 溶液中浸漬(25°C , 2 分間)→水洗(5 秒間)とした。条件 b, c, d についてはこの処理を 2 回繰り返した。各

* 山梨大学 大学院 [現: 山梨県工業技術センター (〒400-0055 山梨県甲府市大津町 2094)] (〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

Graduate School, Yamanashi Univ. [Present: Yamanashi Industrial Technology Center (2094, Otsucho, Kofu-shi, Yamanashi 400-0055)]

** 山梨大学 工学部 (〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11) Fac. of Eng., Yamanashi Univ. (4-3-1 Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511)

Table 1 Concentration of SnCl₂ solution and PdCl₂ solution.

	Concentration(mol/L)	
	SnCl ₂	PdCl ₂
a	5×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁴
b	5×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁴
C	10 ⁻³	10 ⁻³
d	10 ⁻²	10 ⁻³

条件における SnCl₂ 濃度および PdCl₂ 濃度を表 1 に示す。次に各試料について直ちに無電解 Ni-P めっきを行った(以下試料 A~D と称す)。

めっき浴は 0.1mol/L NiSO₄, 0.2mol/L NaH₂PO₂, 0.4mol/L グリシン水溶液を 20% NaOH にて pH 5.0 に調整した。浴温は 70℃ とし, かく拌はマグネチックスターラーにより行った。めっき膜厚についてはあらかじめ膜厚 0.25, 0.5, 1, 2, 4 μm の試料について密着性を検討した上で, 最も密着強度の高かった膜厚 0.5 μm に統一した。膜厚測定は蛍光 X 線膜厚計(SFT 7200, セイコー電子工業(株))により行った。

めっき試料の加熱は真空熱処理炉(ネムス社)を使用した。加熱温度はあらかじめ 150, 300, 400, 500, 700℃ の条件について検討した上で, 最も密着強度の高かった 300℃ に統一した。加熱処理はアルゴン雰囲気中で 1 時間行った。昇温・冷却速度は約 5℃/分とした。

2. 2 触媒吸着量の分析および密着強度試験

触媒化後のサファイア基板を硝酸(1+1) 4 mL 中, 室温にて 30 分間浸漬し, Sn と Pd を完全に溶解した。この溶解液に純水を加えて 100 mL とした後, ICP-MS (SPQ 8000 A, セイコー電子工業(株))を用いて Sn と Pd を定量した。

密着強度試験はあらかじめめっき試料に銅製スタッドピン(φ 1.8mm, Quad Group 社)をはんだづけしてから行った。はんだづけには一定量のはんだペレット(Sn-Pb, φ 1.8×0.05mm, 田中電子工業(株))とロジン系フラックス(ソルボンド SM 4592, 日本アルファメタルズ(株))0.5 μL を使用し, 治具を用いて銅製スタッドピンをめっき膜面に垂直に固定した後, ホットプレート上で 240℃, 1.5 分間加熱して接合した。測定には薄膜密着強度テスト(セバスチャン V-A 型, Quad Group 社)を用い, 垂直引っ張り強度を密着強度として評価した。1 試料につき 5 回測定し, 最大値と最小値を除いた後の平均値をデータとして用いた。

2. 3 触媒の析出形態の AFM 観察

サファイア基板における触媒の析出形態の AFM 観察は走査プローブ顕微鏡(SPI 3800, セイコーインスツルメンツ(株製))により行った。このときの探針の走査は, 探針を振動させることによって試料への衝撃を軽減する

ダイナミックフォースモード(DFM)で行った。走査領域は 500×500 nm とし, 試料の異なる領域を複数観察した上で代表的な像を図示した。

2. 4 めっきはく離界面の XPS 分析および SEM 観察

密着強度試験後のめっきはく離界面の XPS 分析は, 表面分析装置(XSAM 800 pci, (株)島津製作所製)を使用し, MgKα 線(15 kV, 15 mA)により行った。

めっきはく離界面の観察は SEM(JXA-840 A, JEOL 製)を使用し, 付属の EPMA により面分析(15 kV, 0.01 μA)を行った。

3. 結果および考察

3. 1 触媒析出形態

4 種類の触媒化条件で調整した試料 a~d における Sn および Pd 吸着量を表 2 に示す。触媒化溶液の濃度が高いほど, また, 処理回数が多いほど Sn と Pd の吸着量は増加することがわかった。

触媒化前のサファイア基板と触媒化後の試料 a~d の代表的な AFM 像をそれぞれ図 1 に示す。触媒化後の試料には触媒化前の基板にはみられない突起が認められた。よって, この突起は基板上に形成された触媒と推測される。そこで, 触媒化条件の違いによる触媒の析出形態について検討するため, この突起の分布形態を試料間で比較した。

試料 a と試料 b を比較すると, 両試料ともに比較的大きい突起(約 50 nm 以上)と径の小さい突起(30 nm 前後)が混在するが, 試料 b では試料 a に比べて径の小さい突起が全面に増加していることがわかった。2.1 で述べたように試料 b では試料 a と異なり, 触媒化処理を 2 回行っている。1 回目の処理と 2 回目の処理の間には水洗工程が入るため触媒析出は一度中断される。触媒析出が連続して起こる場合は, すでに存在する触媒核上に優先的に触媒析出が起こるものと予想される。しかし, 試料 b では触媒析出が一度中断されることにより, 2 回目の処理の際は 1 回目の処理により発生した触媒核上だけでなく, 触媒核が発生しなかった場所にも新たに触媒核が発生したものと考えられる。

次に, 試料 b, c, d を比較すると, 試料 b<試料 c<

Table 2 Amount of catalyst of catalyzed substrate.

	Amount of Sn and Pd (10 ¹⁴ atoms cm ⁻²)	
	Sn	Pd
a	1.4	0.13
b	3.1	0.26
c	9.5	1.3
d	28	8.5

Fig. 1 AFM observations of sapphire substrate (1) and catalyzed substrates ((2)-(5)).
(2) : sample a, (3) : sample b, (4) : sample c, (5) : sample d

試料 d の順で突起の数が増加する傾向が認められた。試料 c では突起がほぼ全面に存在し、さらに試料 d では突起が凝集していることがわかった。触媒化溶液の濃度の増加にともない、触媒析出量が増加することに対応するものと考えられる。これらの結果から今回検討した 4 種類の試料のうち、試料 b における触媒の析出がもっとも分散していることがわかった。

なお、最近、二液法で触媒化したマイカ表面の触媒核が数 nm および数十 nm の粒子として AFM 観察された⁹⁾。したがって、本報で認められた突起はさらに微小な粒子から構成されている可能性が推測されるが、この点についての詳細な検討は現時点では行っていない。

3. 2 密着強度

3.1 で得られた触媒析出形態の異なる 4 種類の試料 a ~ d についてめっきを行ったもの(試料 A ~ D)の密着強度を図 2 に示す。この結果から、試料 B の密着強度が最大となることがわかった。また、試料 A と試料 B の結果から試料 b で見られるような径の小さい突起の存在がめっき膜の密着強度を向上させていることがわかった。一方、試料 B、試料 C、試料 D の結果から、試料 c で見られるように径の小さい突起がほぼ全面に存在するとかえって密着強度は低下し、さらに、試料 d で見られるように全面に凝集して存在する場合は、径の小さい突起がわずかしかな存在しない試料 A と同様低い密着強

Fig. 2 Relation between the catalyst and the adhesion strength.

度しか得られないことがわかった。したがって、めっき膜の密着強度は基板上的触媒の析出形態に依存し、より分散した析出形態を持つ試料ほど密着強度が増加することがわかった。

3. 3 めっきはく離界面の XPS 分析

3.2 で述べたような密着強度の差が生じる原因について検討するため、密着強度が最大となった試料 B と最小となった試料 D について密着強度試験後のはく離界面のめっき膜側と基板側に存在する元素を XPS により分析した。この結果を表 3 に示す。両試料ともにめっき膜側では基板に由来する Al は存在せず、また、基板側ではめっき膜に由来する Ni, P は存在しなかった。よって、両試料ともにはく離は基板内部およびめっき膜内部では起きていないものと考えられる。

次に、触媒に由来する Sn および Pd については、試料 B ではめっき膜側、基板側ともに存在が認められなかった。一方、試料 D ではめっき膜側に Sn と Pd が存在し、基板側には Sn のみが存在することがわかった。試料 B のはく離界面で Sn と Pd の存在が認められなかった理由としては①単に存在量が少ないため検出されない、あるいは②めっき膜または基板への拡散が起きた可能性が考えられるが、現時点では不明である。しかしながら、試料 D の結果から密着強度の低下には Sn 層内部ではなく離が影響している可能性が明らかとなった。また、この結果と 3.2 で述べた試料 B, C, D の密着強度の結果から、触媒の析出に由来する突起が全面に増加し、さらに凝集した状態では、突起内部ではなく離が起りやすくなることが予想され、これが密着強度低下の一因となることが推測される。

次に、試料 B と試料 D のはく離界面のめっき膜側で検出された Ni 2p_{3/2} のピークと P 2p のピークについての結果を図 3 に示す。Ni 2p_{3/2} のピークについては

Table 3 XPS analysis of the NiP and the Al₂O₃ fracture surface of samples.

Element	Peak position (eV)		Relative amount(%)	
	sample B	sample D	sample B	sample D
Ni-P surface				
C	285.1	285.1	100	100
O	531.5	531.6	100	100
Sn	—	486.7	—	100
Pd	—	336.4	—	100
Ni	852.5	852.6	83	69
	855.8	856	17	31
P	129.8	129.8	79	64
	133.0	133.3	21	36
Al ₂ O ₃ surface				
C	285.1	285.1	100	100
O	533.1	532.8	100	100
Al	76.6	76.3	100	100
Sn	—	488.8	—	100

Fig. 3 XPS analysis of the NiP fracture surface of samples.

Ni, NiP に由来するピーク以外に高結合エネルギー側にシフトしたピークが存在し、また、P 2p のピークについても NiP に由来するピーク以外に高結合エネルギー側にシフトしたピークが存在することがわかった。また表 3 より、これらのシフトしたピークの割合は密着強度の低い試料 D の方が高いことがわかった。このシフトしたピークの存在は、アルミナ上の無電解 NiP めっき膜についてすでに報告されており、Ni 2p 3/2 のピークについては Ni(OH)₂、NiPO₄、Ni₂O₃ に由来し、P 2p のピークについては -PO₄ に由来するとされている¹⁰⁾。本結果から、触媒の析出形態の違いによりこれらの物質の存在割合が変化すること、また、これらの物質の存在割合が高いためめっき膜の密着性が低下することが明らかとなった。

Fig. 4 SEM observations of the NiP fracture surface of sample B (1) and sample D (2-4).

Film thickness (1), (2) : 0.5μm, (3) : 0.25μm, (4) : 2μm.

3. 4 めっきはく離界面のSEM観察

試料 B と試料 D のはく離界面のめっき膜側における SEM 像を図 4 に示す。比較のため、試料 D の膜厚 0.25μm および膜厚 2 μm のそれも併せて示す。この結果から、密着強度が最大となる試料 B では密着強度の低い試料にみられるような明確な穴やクラックが存在しないことがわかった。本結果からサファイア基板のような平滑な基板上的めっき膜の密着性を向上させるためには、界面に穴やクラック等の欠陥がないめっき膜を形成させることが必要であり、そのためには触媒の析出状態をより分散させることが有効な手段の一つとなることが明らかとなった。今後は 3.3 で示した密着性を低下させ

る因子と上述の界面の欠陥との関連について検討が必要と考えられる。

4. 結 言

サファイア基板上の触媒析出形態を変化させ、無電解Ni-Pめっき膜の密着性に及ぼす影響について検討した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 触媒化後の基板のAFM観察により、触媒の析出形態を突起の分布形態として評価できることがわかった。触媒化条件により突起の分布形態は変化し、触媒化処理の回数の増加により突起がより分散すること、また、触媒化溶液の濃度の増加により突起の数が増大し、さらに凝集することがわかった。
- (2) めっき膜の密着強度は基板上の触媒の析出形態に依存し、触媒が分散して析出するほどめっき膜の密着強度は増加することがわかった。
- (3) 密着強度試験後の離界面のXPS分析結果から、密着強度の最も低い試料では、Sn層の内部ではなく離が起きていることがわかった。触媒が凝集析出するほどめっき膜の密着強度が低下する要因の一つと推測される。
- (4) 密着強度の最も高い試料と最も低い試料について、はく離界面のめっき膜側で検出されたNi 2p_{3/2}のピークとP 2pのピークについて比較した。密着強度の低い試料では高い試料に比べてNi(OH)₂、NiPO₄、Ni₂O₃および-PO₄の存在割合が高いことがわかった。これらの物質はめっき膜の密着強度が低下する要因の一つと

推測される。

- (5) めっきはく離界面のSEM観察から、密着強度の最も高い試料では密着強度の低い試料にみられるような穴やクラックが存在しないことがわかった。サファイア基板のような平滑な基板上のめっき膜の密着性を向上させるためには、界面に穴やクラックなどの欠陥がないめっき膜を形成させることが必要であり、そのためには触媒の析出状態をより分散させることが有効な手段の一つとなると考えられる。

(Received November 19, 1999; Accepted July 19, 2000)

文 献

- 1) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, **33**, 380 (1982)
- 2) H. Honma, K. Kanemitsu; *Plating and Surface Finishing*, **74**, 62 (1987)
- 3) 逢坂哲彌, 中島英治, 田宮幸広, 小岩一郎; 表面技術, **40**, 573 (1989)
- 4) 逢坂哲彌, 田宮幸広, 内藤和久, 阪口 香; 表面技術, **40**, 835 (1989)
- 5) 渡辺 徹; 表面技術, **41**, 349 (1990)
- 6) 吉識 肇, 橋本和仁, 藤嶋 昭; 表面技術, **45**, 498 (1994)
- 7) 瀬田 保; 東京都地域研究者養成事業研究型養成研究成果論文集, 99 (1991)
- 8) J. W. Severin, G. de With; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 115 (1993)
- 9) 山岸憲史, 内野智朗, 関根雄介, 西羅正芳, 八重真治, 松田均; 表面技術協会第100回講演大会要旨集, 16 (1999)
- 10) J. W. Severin, R. Hokke, H. van der Wel, G. de With; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 816 (1994)