Ni-P 無電解めっきにおける Pd に代わる 活性化剤としての蒸着亜鉛の応用

津留 豊*, 持永光爾*, 久米道之**, 大八木八七***

*九州工業大学 工学部 (〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

**名古屋市工業研究所 (〒456-0058 愛知県名古屋市熱田区 3-4-41)

***石川金属工業㈱ (〒802-8512 福岡県北九州市小倉北区赤坂海岸 2-1)

Application of Vapor-plated Zinc as a Substitute for Palladium Catalyst in the Nickel-Phosphorus Electroless Plating

Yutaka TSURU*, Kouji MOCHINAGA*, Michiyuki KUME** and Yashichi OYAGI***

*Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology (1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyusyu-shi, Fukuoka 804-8550)

**Nagoya Municipal Industrial Research Institute (3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456-0058)

***Ishikawa Metal Industry Co., Ltd. (2-1, Akasaka-kaigan, Kokurakita-ku, Kitakyusyu-shi, Fukuoka 802-8512)

Colloidal mixing hydroxide, which consists of nickel ions and copper ions, was allowed to adsorb onto an ABS resin. After making these colloids dry up, carbon and then zinc were deposited on it using the physical vapor deposition technique. Articles containing the colloids, carbon and zinc were used as substitutes for palladium catalyst in the electroless nickel plating.

In the 90° peeling strength test, all of these electroless plated nickel films showed about 200 kg/m compared with the peeling strength obtained by the conventional method which couples tin (2+) as a sensitizer with palladium (2+) as an activator. The strong adhesion resulted in a cohesive fracture of the ABS resin during the peeling test. Such a result shows the following: (1) the colloids invaded and adsorbed into the etching holes which occurred in the etching of the ABS resin by the chromic acid, (2) the colloids were reduced to nickel and copper by the electrons produced by dissolution of the zinc in the plating solution, and then the nickel and copper worked as an anchor for the plated nickel films. Also the nickel naturally worked as a self-catalyst for continuing the electroless nickel plating.

Key Words: Electroless Plating, Colloidal Solution, Vapor Deposition, Peeling Strength, ABS Resin

1. 緒 言

プラスチックおよびセラミックスのような絶縁物への無電解めっきでは、反応を開始させるために触媒核が必要であり、一般にスズ-パラジウムの組み合わせによる触媒核形成反応が利用されている^{1),2)}。しかし、パラジウムは各種化学反応の水素化あるいは還元触媒としても優れた素材であり、近年供給不足のため価格高騰の傾向にある。このため、パラジウムに代わる安価な無電解めっき用触媒が求められている。

ところで、無電解めっきにおいて、ニッケルめっきではニッケルが、銅めっきでは銅がめっき持続のための触媒として機能する。このことは、素材上にこれら金属核を前もって付与しておけば、パラジウム触媒を用いなくてもそれぞれの無電解めっきが可能になることを意味する。

本研究では、ABS 樹脂板にニッケルおよび銅イオンからなる混合水酸化物コロイド³⁾を吸着させ、その上へ物理的にカーボンおよび亜鉛を均一に蒸着、その後これら吸着コロイドを蒸着亜鉛を犠牲陽極に用いて金属にまで還元⁴⁾し、無電

解ニッケルめっきのための自己触媒とともに、めっき膜の密着力を高めるアンカーとして機能させることを試みた。

2. 実験方法

図1は、ABS 樹脂板の前処理からニッケルめっき後の90°ピーリング強度試験までの一連の工程(脱脂→クロム酸エッチング→コロイド吸着→カーボン蒸着→亜鉛蒸着→無電解ニッケルめっき→銅めっき→ピーリング試験)とその操作条件を示す。ここで蒸着カーボンは、①蒸着亜鉛の均一な付着の促進、および②亜鉛の溶解に際して生じる電子を下層の吸着コロイドへ効果的に移動させるために用いた。一方、このようなカーボン蒸着法は、その良導電性および表面形態追従性を生かして、走査型電子顕微鏡(SEM)による絶縁物表面の高倍率観察のため広く利用されている。また、実験は比較のため、図1の工程からコロイド吸着処理を除いた場合、および表1の溶液と操作条件を用いた従来のスズ-パラジウム法による活性化処理をも実施した。

基材のプラスチックには、厚み3mmの市販ABS樹脂

板(新神戸電気(株)製 ナチュラル)を100×10×3 mm に加工して用いた。また、コロイド溶液には表2 に示すコロイド A(硫酸ニッケル-硫酸銅-酒石酸, pH 7.8)³⁾ およびコロイド B(硫酸ニッケル-硫酸銅-スクロース, pH 12)⁵⁾ の2種類を利用した。ABS 樹脂板に吸着させたコロイド上へのカーボンおよび亜鉛の蒸着は、真空蒸着法(PVD)で行い、それぞれの蒸着厚みはカーボンが10 nm 程度、亜鉛が20 nm 程度とした。また、無電解ニッケルめっき浴¹⁾には、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする pH が5.4 と6.0 の2種類の溶液を用いた。

めっき膜の90°ピーリング強度は、引張試験機(TOYO BALDWIN 製 STM-T-100 BP)を用いて測定した⁶⁾。このピーリング強度試験では、ニッケルめっき膜の補強のため、その上へさらに50 μm の電気銅めっきを行った。ピーリング試験後のABS樹脂板表面およびこれと対をなすはく離ニッケルめっき膜裏面の形態は、走査型電子顕微鏡(JEOL 製 TCXA-733)を用いて観察した。

3. 結果および考察

3. 1 コロイド吸着の効果

表3 は、図1 の工程と条件で得られためっき膜の90°ピー

Fig. 1 Flowchart of the electroless plating of Ni-P alloy and the 90 °peeling strength test.

Table 1 Bath composition of a sensitizer and an activator.

Bath	Composition	Condition
Sensitizer	SnCl ₂ 24 g/dm ³	25°C
	HCl 12 dm ³ /m ³	2 min
Activator	PdCl ₂ 0.2 g/dm ³	25°C
	HCl 2 dm ³ /m ³	2 min

リング強度測定結果を示す。無電解めっき反応は、いずれの場合も速やかに進行し、ピーリング強度が、コロイドの種類およびめっき浴の pH に依存することなく 200 kg/m 程度であった。このような結果は、蒸着亜鉛がめっき浴から亜鉛上に吸着したニッケルイオンを金属ニッケルにまで還元(置換析出)し、これらニッケルがめっき持続のための自己触媒として機能したことを示している。

ところで、同じ ABS 樹脂板を用い、図1 の脱脂、クロム酸エッチングの後、表1 の感受性化-活性化のスズ-パラジウム法で作製したニッケルめっき膜のピーリング強度は、220±20 kg/m であった^{7),8)}。以上の結果は、水酸化物コロイド吸着、カーボン蒸着そして亜鉛蒸着の組み合わせによる活性化法が、従来の塩化スズ-塩化パラジウム法と同程度のピーリング強度を達成できる活性化法であることを示している。

一方、図1 の工程からコロイド吸着処理を除いて得られためっき膜のピーリング強度は、表4 のようにその平均値が105 kg/m と、コロイドを吸着させた前者に比べ1/2 程度であった。このことは、ABS 樹脂板へのコロイド吸着が、ABS 樹脂とニッケルめっき膜間の密着力向上に、大きな効果をもたらしたことを示唆する。

亜鉛蒸着およびニッケルめっき後の外観は、ABS 樹脂板にコロイドを吸着させた後カーボンおよび亜鉛を蒸着したものでは、蒸着亜鉛およびニッケルめっき膜ともに付きまわりが良好で、かつ金属光沢であった。一方、コロイド吸着処理を除いたものでは、蒸着カーボンおよび蒸着亜鉛の付きまわ

Table 2 Bath composition of colloid A and colloid B.

Colloid	Bath composition	Condition
Colloid A	NiSO ₄ ·6H ₂ O 26.3 g/dm ³	pH 7.8 (by 5 M NaOH)
	CuSO ₄ ·5H ₂ O 2.5 g/dm ³	
	C ₄ H ₆ O ₆ 3.0 g/dm ³	
Colloid B	NiSO ₄ ·6H ₂ O 2.0 g/dm ³	pH 12 (by 5 M NaOH)
	CuSO ₄ ·5H ₂ O 10.0 g/dm ³	
	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 20.0 g/dm ³	

Table 3 Relationships between the peeling strength of plating films and the bath conditions in Figure 1.

Bath conditions	90° peeling strength (kg/m)				
	exp. 1	exp. 2	exp. 3	exp. 4	ave.
Colloid A and plating bath pH 5.4	183	190	207	217	199
Colloid A and plating bath pH 6.0	187	197	200	197	195
Colloid B and plating bath pH 6.0	190	197	207	200	199

Table 4 The peeling strength of plating films obtained without adsorption of the colloids on the ABS resin in Figure 1.

Bath condition	90° peeling strength (kg/m)				
	exp. 1	exp. 2	exp. 3	exp. 4	ave.
Plating bath pH 6.0	97	103	113	105	105

Fig. 2 SEM photographs of the surface of an ABS resin and of Ni-P film facing the ABS resin.

The left side are a pair of the ABS resin (A) and Ni-P film (a) having the peeling strength of 97 kg/m. The right side are a pair of the ABS resin (B) and Ni-P film (b) having the peeling strength of 207 kg/m.

りが不十分で、ニッケルめっき不良がABS樹脂板の両端部に生じた。

このようにABS樹脂に吸着させた水酸化コロイドが、蒸着カーボンおよび蒸着亜鉛の付きまわりを促進させ、ニッケルめっき膜の密着力を高める効果は、乾式処理における付きまわり改善のための一つの方法と考えられるが、その理由は明らかでなく今後の検討を要する。

3. 2 めっき膜はく離面の形態

図2は、ピーリング強度試験後のABS樹脂表面と、これと対をなすはく離ニッケル面の写真を示している。写真は、(1)右の列が、ABS樹脂板にコロイドBを吸着させ、カーボンおよび亜鉛蒸着の後、ニッケルめっきして得られたピーリング強度が207 kg/mの試料、および(2)左の列が、他の条件は同じであるがコロイド吸着なしで得られたピーリング強度97 kg/mの試料についてのものである。ただし、無電解ニッケルめっき浴のpHはいずれの場合も6.0とした。

写真で、ピーリング強度の弱い後者に比べピーリング強度の強い前者では、ABS樹脂表面に大きな凹凸が現れ、はく離ニッケル面には素地ABS樹脂の凝集破壊に基づくABS樹脂片の移動が観察された。

以上の結果は以下のことを示唆している。(1)ニッケルおよび銅イオンからなる混合水酸化コロイドが、クロム酸によるABS樹脂のエッチングで生じたエッチング痕にまで侵入そして吸着した。(2)これらコロイドは、蒸着亜鉛の溶解時に生じた電子によって金属ニッケルおよび銅にまで還元され、ニッケルめっき膜のアンカーとして機能した。さらに、(3)表2において、コロイドの種類およびめっき浴のpHに依存することなく、ピーリング強度がいずれの場合も200 kg/m前後となった原因は、ABS樹脂とニッケルめっき膜間の密着強さが、ABS樹脂板の凝集破壊強度を越えたためである。

4. 結 論

ABS樹脂の無電解ニッケルめっきにおいて、パラジウム触媒を使用しない活性化法が、ニッケルおよび銅イオンからなる混合水酸化コロイドを吸着させ、乾燥後さらにその上へカーボンおよび亜鉛を蒸着することで可能となった。

得られたニッケルめっき膜の90°ピーリング強度は、従来のスズーパラジウム活性化法と同程度で、素地ABS樹脂に凝集破壊をもたらすような200 kg/mを達成した。また、吸着コロイドは亜鉛によって還元され、ABS樹脂とニッケルめっき膜間の密着力を高めるアンカーとして作用した。

謝 辞

本研究の実施にあたり、平成12年の中小企業創造基盤技術研究事業(プロジェクトNo.11-34)の費用の一部を使用した。また、EPMA測定およびカーボンと亜鉛蒸着に際して、九州工業大学・機器分析センターの白石勝治技官の協力を得た。ここに記して謝意を表する。

(Received May 30, 2001; Accepted October 24, 2001)

文 献

- 1) たとえば、金属表面技術協会; 金属表面技術便覧, p. 476 (日刊工業新聞社, 1976)
- 2) たとえば, M. Paunovic, M. Schlesinger; Fundamentals of Electrochemical Deposition, p. 133 (John Wiley & Sons, 1998)
- 3) 岩井正雄, 真嶋 宏, 栗倉泰弘; 金属表面技術, **38**, 234 (1987)
- 4) たとえば, 玉虫伶太; 電気化学, p. 299 (東京化学同人, 1967)
- 5) A. Б. ЗИЛЬБЕРМАН, Б. С. ФРИДМАН, М. С. ГУСЕВА, М. А. ЕФИМОВ, В. Е. АРХИРЕЕВ; Пласт. массы, (2) 52-56 (1989)
- 6) 石橋純一, 小林 健, 市川卓美, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, **1**, 483 (1998)
- 7) 津留 豊, 藤田由香里, 久米道之, 大八木八七; 表面技術協会第102回講演大会要旨集, p. 32 (2000)
- 8) 津留 豊, 藤田由香里, 久米道之, 大八木八七; 表面技術, **52**, 576 (2001)