平成 21 年度補正予算事業

戦略的基盤技術高度化支援事業業

「ナノ金属粒子を用いためっき難素材へのめっき技術開発」

成果報告書概要版

平成 22 年 6 月

委託者 東北経済産業局

委託先 ㈱インテリジェント・コスモス研究機構

目

次

第1章 研究開発の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1.1.1 研究概要 ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	1
1.1.2 実施内容	2
事業全体の目標	
1.2 成果概要	3
1.2.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発	3
(1) 金属ナノ粒子の選択及び粒子サイズ	
(2) 金属ナノ粒子溶媒の調整	
(3) 平滑基板と金属ナノ粒子の結合状態の解析	
1.2.2 金属ナノ粒子吸着後の表面改質技術 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
(1) 照射エネルギーによる吸着皮膜の基板との結合及び	
皮膜表面の解析	
1.2.3 表面改質後のめっき処理技術 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
(1) 無電解 Ni,無電解 Cu めっき浴種類によるめっき析出性	
及び密着確認性試験	
(2) 2層目めっき処理によるめっき密着性評価試験	
1.3 研究体制	5
1.3.1 研究体制	5
1.3.2 管理体制 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
1.3.3 研究者等氏名	6
1.3.4 他からの指導・協力者及び指導・協力事項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
1.4 研究実施場所 ······	7
1.5 知的財産権等の取組状況 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
1.6 対外発表等の状況 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
1.7 当該プロジェクト連絡窓口	7
第2章本論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
2.1 ガラス基板へのめっき処理 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
2.1.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
2.1.2 金属ナノ粒子吸着後の表面改質技術 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
2.1.3 表面改質後のめっき処理技術 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	13
2.2 セラミックス(マコール材)基板へのめっき処理技術・・・・・・・・・・・・	16
2.2.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	16
2.2.2 表面改質後のめっき処理技術 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	19

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1.1.1研究概要

近年の電子回路技術の微細化に伴い、表面粗さの小さい電子回路基板 へのめっき処理技術が求められている。何故なら、表面粗さを小さくす る事で、基板表面へのパターン形成を微細化する事が可能となる。更に パターンと基板表面に流れる電流の抵抗値をさげることが可能となる。 これらの特性を最大限生かすためには、基板表面の平滑性・平面性を兼 ね備えたガラス基板・セラミックス基板へのめっき処理が求められてい る。しかし、スパッタ膜による回路形成では、膜厚が 1.0 μ m MAX (㈱ケ ディカ実績) でこれ以上では基板とスパッタ界面で剥れが発生してしま う。回路基板が平滑で、スパッタ膜の密着膜が、アンカー効果による密 着性を確保出来ないためである。

そこで、平滑な基板(ガラス基板・セラミック基板)にめっき密着 性強度が高く、めっき厚については市場ニーズから 10µm以上とする めっき処理技術を、金属ナノ粒子を用いた技術を用いることによって確 立する(目標値:15µmとすることにより安定的な基板製造が可能と なる)。これにより平滑な基板へ回路形成が可能となり、電子回路技術 の微細化に対応することが可能になる。

また本めっき技術を、めっき難素材であるモリブデン・チタン・タン グステン等へのめっき処理に使用することによって医療機器用の要求 にも対応可能となる。

ガラス基板・セラミックスへのめっき処理技術の研究を、以下3つ の工程に分けて実施する。これにより生産工程に近い処理で研究を進 めることが出来、量産への対応した研究となる。以下に研究課題に分 けて概要を説明する。

金属ナノ粒子の吸着技術開発

平滑な基板表面に金属ナノ粒子を原子結合、金属ナノ粒子を高分子ポ リマーで結合させポリマーと平滑に分子結合させる方法を開発する。

- 1 金属ナノ粒子の選択及び粒子サイズ 金属の種類と粒子サイズによる吸着性
- 2 金属ナノ粒子溶媒の調整 溶媒の安定性と長寿命化
- 3 平滑基板と金属ナノ粒子の結合状態の解析

金属ナノ粒子吸着後の表面改質技術

金属ナノ粒子の平滑面への密着強度を向上させるため、表面に紫外 線・放電エネルギーを放射させる。放射エネルギーによって吸着物質と基 板面との結合を分子レベルで向上させる。

- 1 照射エネルギーによる吸着皮膜の基板との結合及び皮膜表 面の解析。 照射時間・強さによる変化を確認する。

表面改質後のめっき処理技術

- 1 無電解 Ni,無電解 Cu めっき浴種類によるめっき析出性及び密 着性確認試験
- 2 2 層目めっき処理によるめっき密着性評価試験 電気めっき処理による厚付けめっき処理
- 1.1.2 実施内容

事業全体の目標

目標 密着強度 1.5KN/m (150Kgf/cm2) めっき膜厚 15µm以上 以上の目標を、達成することで、回路基板へのめっき処理によって、 十分実用化に耐えうるものとなる。現行処理のスパッタ膜を用いてめっ き処理を施した基板よりも、めっき膜厚・めっき密着強度が格段に向上 する。

プリント基板の銅箔の基板に対する密着強度は、プリント基板規格で 1.5 KN/m と単位長さ当たりの密着強度として規定されている。本事業 で、 めっき密着強度評価を実施していく中で、めっき皮膜の密着強度 が強く、めっき皮膜を引き剥がして評価することができなかった。めっ き皮膜の密着強度測定方法を単位長さ当たりの強度から単位面積当た りの引張り強度に変更した。単位面積当りのめっき密着強度とすること で容易に測定することが可能となる。以下に近似値として単位換算した。 密着強度 1.5KN/m 150kgf/cm2

1.2 成果概要

ガラス基板、セラミックス基板毎のサブテーマを持って研究開発進め てきたが、サブテーマ毎の効果の総合結果として、以下に目標値に対す る実績値を報告する。

めっき密着強度 目標値:150kgf/cm2

*ガラス基板	4 3 ~ 8 3 kgf/cm2	材料破断
* セラミック基板	6 0 kgf/cm2	材料破断

(第1層皮膜での評価)

目標数値は、150kgf/cm2と高い値であるが、実測した場合、素材の破断強度の方が低いため 目標値以下で材料破断する結果となった。 よって材料破断強度以上のめっき密着強度のため、十分な強度を確保し 実用上十分なめっき密着強度を、得ることが出来た。目標値は、十分達成している。

- めっき厚 目標値:15µm以上
 - *ガラス基板 6µm *セラミック基板 20µm

ガラス基板でのめっき密着強度試験では、6µm以上(2層めっき) になり、ガラス基板とめっき皮膜面界面からの剥れが確認される。1層 でのめっき密着強度が、確保されるのは最大で6µmまでである。

セラミック基板においては、2層目めっき(銅めっき)処理を実施し 20µmのめっき厚でも、めっき密着性試験で剥れは、確認されず目標 値を達成することが出来た。

1.2.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発

平滑な基板表面に金属ナノ粒子を原子結合、金属ナノ粒子を高分子ポ リマーと平滑に分子結合させる方法を開発した。

(1) 金属ナノ粒子の選択及び粒子サイズ

光触媒化可能な金属として金属ナノ粒子を選択し、約6nmサイズの金属ナノ粒子を高分子ポリマーで分散させてある数種類の市販の溶液を、 アルコールで希釈して金属ナノ粒子含有溶液を調整して選択した。選択 した金属ナノ粒子含有溶液にガラス基板を浸漬させた後、大気下でガラ ス基板を乾燥させることで、ガラス基板へ金属ナノ粒子を吸着させるこ とができた。吸着性・吸着量評価として FE-SEM にて実施した。 (2) 金属ナノ粒子溶媒の調整

金属ナノ粒子溶媒の安定性・長寿命化としてケイ素化合物ポリマーを 添加し評価実施した。また金属ナノ粒子濃度及びその還元度合いを分光 光度計にて最適濃度を測定・管理する範囲を確認することが出来た。

(3) 平滑基板と金属ナノ粒子の結合状態の解析

X線光電子分光法(XPS)及び和周波発生分光法(SFG)にて表面状態の元素分析・構造解析を行なった。表面改質(UV 照射・コロナ放電)前後での構造変化に差が発生することがわかった。

1.2.2 金属ナノ粒子吸着後の表面改質技術

金属ナノ粒子の平滑面への密着強度を向上させるため、表面に紫外 線・放電エネルギーを放出させる。放出エネルギーによって吸着物質と 基板面との結合を分子レベルでの表面改質技術の検討対策をおこなっ た。

- (1)照射エネルギーによる吸着皮膜の基板との結合及び皮膜表面の解析 UV 照射機、コロナ放電装置を用いて照射エネルギーの差による基板 との結合性評価試験を行った。UV 照射では、構造変化は確認されなかっ た。コロナ放電エネルギーでは、分子構造の変化が確認され、コロナ放 電エネルギーによる表面改質の効果を確認することが出来た。
- 1.2.3 表面改質後のめっき処理技術
 - (1)無電解 Ni,無電解 Cu めっき浴種類によるめっき析出性及び

密着性確認試験

市販浴での無電解めっき浴を選択した結果、無電解 Ni めっき浴 A を 選択した。しかし無電解 Cu めっき液は、選択できるめっき液は、無か った。めっき液の pH による影響で、金属ナノ粒子の吸着が脆くなった ものである。

(2)2層目めっき処理によるめっき密着性評価試験

2 層目銅めっきの内部応力の比較で銅めっき浴種を選定した。最適な めっき浴として硫酸銅めっき浴を選定し、光沢剤・液安定性を確保する ために CVS 分析装置にて管理した。安定しためっき条件の下で、2 層目 めっき処理を実施した。セラミック基板では、20µmめっき厚でも密 着性に問題の無いことを評価できた。しかしガラス基板の場合は、2 層 目めっきでは、材料破断以上の密着強度又は密着強度目標値に達するま でには至らなかった。今後の対応として、金属ナノ粒子含有溶液塗布方 法、熱処理方法、めっき液の検討を実施する。 1.3 研究体制

1.3.1研究体制

本研究の組織は図の通りである。株式会社インテリジェント・コスモ ス研究機構を事業管理者とし、再委託先として株式会社ケディカが研究 を実施する。

株式会社インテリジェント・	再委託	性犬会社ケゴノカ
コスモス研究機構		林 式 云 社 グ ナ イ カ

総括研究代表者(PL) 株式会社ケディカ 取締役技術本部長 清水 義博

副総括研究代表者(SL) 株式会社ケディカ 技術開発室コニットリーダー 宇佐美 應信

研究開発推進委員会

1.3.2管理体制

各組織の管理体制は以下の通りである。

【管理法人】

株式会社インテリジェント・コスモス研究機構



1.3.3研究者等氏名

氏	名	所属・役職
清水	義博	取締役技術本部長
宇佐美	應信	技術開発室 ユニットリーダー
成澤	博文	技術開発室
本堂	里美	技術開発室
レイハンク゛ル	・アフ゛リス゛	技術開発室
相馬	亜紀	技術開発室

1.3.4 他からの指導・協力者及び指導・協力事項

本研究・開発の推進にあたり、学識経験者および川下ユーザーからの 助言、指導あるいは協力者としてアドバイス、指導を頂くために、アド バイザーとして依頼した。

氏名	所属・役職
今野 政憲	宮城県産業技術総合センター 食品バイオ技術部
	上席主任研究院
宮本 達也	宮城県産業技術総合センター 材料・分析技術部
	機能材料開発班 研究員
千代窪 毅	宮城県産業技術総合センター 材料・分析技術部
	技師
早坂 浩	株式会社日本海メディカル
	営業開発

1.4 研究実施場所

株式会社 ケディカ (最寄駅:東北新幹線 仙台駅) 〒981-3206 宮城県仙公士宮区昭達二丁ロ2.0 至

宫城県仙台市泉区明通三丁目20番

1.5 知的財産権等の取組状況

知的財権に関する検討を行い、申請の要否を判断します。

1.6 対外発表等の状況

知的財産権申請の要否を判断した上で、公開します。 株式会社 ケディカ ホームページにて公開、反響を見て、展示会に サンプル展示予定しております。

1.7 当該プロジェクト連絡窓口

株式会社 インテリジェント・コスモス研究機構 産学官連携・インキュベーション事業部 インキュベーションマネージャー 澁谷 俊昌 〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3 TEL:022-279-8811 FAX:022-279-8880 本テーマとして、図 2-1 に示す。従来のガラス基板へのめっきとして は、乾式にてスパッタ膜を形成してその後、Pd 触媒付与としてめっき処 理されているが、加工工数・コストが非常に高い。

今回の開発として、湿式処理法にて、ガラス基板にめっきするもので ある。平滑なガラス基板表面に金属ナノ粒子(3~6ナノメータ程度) 含有溶液に浸漬させ基板表面に吸着させる。吸着した金属ナノ粒子を、 材料表面により強固に接合及びめっき処理するための触媒付与時の吸 着性を向上させるために UV(紫外線)又はコロナ放電にて表面を改質さ せる。表面改質後は、従来のめっき処理法と同様に処理が可能である。 本テーマは、金属ナノ粒子を、均一に吸着させる技術、吸着させた後の 表面改質による密着強度の向上およびメカニズムの解明及び表面改質 面へのめっき技術の開発を行なうものである。



- 2.1 ガラス基板へのめっき処理
- 2.1.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発 平滑なガラス基板表面への金属ナノ粒子の吸着技術の開発として以 下の検討を行った。
- (1) 金属ナノ粒子含有溶液の調整

ケイ素化合物ポリマー

金属ナノ粒子を選定した。金属ナノ粒子含有溶液は表 2.1.1-1 に示す 組成で調整を行った。

 成分
 含有量

 金属ナノ粒子
 0.1wt%

 アルコール
 82wt%

 高分子化合物
 3wt%

表 2.1.1-1 金属ナノ粒子含有溶液組成

この調整した金属ナノ粒子含有溶液にガラス基板を浸漬後、自然乾燥 させ、ガラス基板表面の金属ナノ粒子吸着状況を電界放射型走査型電子 顕微鏡(以下 FE-SEM)にて観察した。観察結果を図 2.1.1-1 に示す。

14.9wt%



図 2.1.1-1 金属ナノ粒子吸着後のガラス基板表面 FE-SEM 写真

図 2.1.1-1 より、ガラス基板表面上に金属ナノ粒子が吸着していることが分かった。

2.1.2 金属ナノ粒子吸着後の表面改質技術

前項でガラス基板表面への金属ナノ粒子の吸着が確認できた。本項で は、光照射による金属ナノ粒子が吸着したガラス基板表面の表面改質方 法の検討を行った。

UV 照射装置として、図 2.1.2-1 に示す紫外線硬化用電源装置を用いてガラス基板に UV 照射を行った。また、UV 照射の様子を図 2.1.2-2 に示す。



図 2.1.2-1 紫外線硬化用電源装置写真



図 2.1.2-2 UV 照射写真

コロナ放電法によるプラズマ照射装置として図 2.1.2-3 に示すテーブ ル式コロナ表面処理装置を用いてプラズマ照射を行った。また、プラズ マ照射の様子を図 2.1.2-4 に示す。



図 2.1.2-3 テーブル式コロナ表面処理装置



図 2.1.2-4 プラズマ照射写真

光照射の目的として、金属ナノ粒子が吸着したガラス基板表面の表面 改質と、金属ナノ粒子とガラス基板表面との結合が挙げられる。

(1) 光照射方法の検討

ガラスへの光照射方法の検討として、表 2.1.2-1 に示す条件で光照射 を行い、その後無電解 Ni めっき処理を施し、図 2.1.2-5 に示す碁盤目 試験により定性的な密着性の評価を行い、密着性の良かったものを光照 射による表面改質効果と Ti 粒子の固定効果があるものと判断した。

光照射条件		
光照射方法	条件	
UV 照射	照射距離 A、搬送速度 D	
UV 照射	照射距離 B、搬送速度 E	
UV 照射	照射距離 C、搬送速度 F	
コロナ放電	搬送速度 G、1回照射	
コロナ放電	搬送速度 G、3回照射	
コロナ放電	搬送速度 G、5回照射	

表 2.1.2-1 光照射条件





皮膜の剥離が確認されなければ合格

			 1
	-	-	
			-
			t
			t
++	-	-	 -
	 -		

皮膜の剥離が確認されれば不合格

図 2.1.2-5 碁盤目試験方法

結果を表 2.1.2-2 に示す。

光照射条件	試験結果
	一部剥離
	剥離無し

表 2.1.2-2 碁盤目試験結果

上記の結果より、 ~ の条件での皮膜の剥離は見られなかった。

(2) 光照射後のガラス基板表面の解析

UV 照射およびコロナ放電法によるプラズマ照射を行うことで、無電 解 Ni めっきの密着が確認された。そこで、独立行政法人産業技術総合 研究所にて X 線光電子分光法(以下 XPS)及び和周波発生分光法(以 下 SFG)による光照射後のガラス基板の分析を依頼し、表面状態の確 認を行った。XPS 分析結果を図 2.1.2-6、SFG 分析結果を図 2.1.2-7 に 示す。



XPS 分析結果より、プラズマ照射により、表面の炭素成分の減少と酸素の顕著な増加が観察された。増加した酸素は主に炭素と結合しており、 C-O もしくは C=O の化学構造を有していることが示唆される。UV 照 射した表面ではプラズマ照射に見られたような大きな変化は観察され なかった。



図 2.1.2-7 SFG 測定結果

SFG 測定結果より、光未照射のガラス基板表面(図 2.1.2-7 下)では CH などの官能基に由来するピークが観測されている。プラズマ照射後 のガラス基板表面(図 2.1.2-7 中央)では SFG のスペクトル強度が全体 的に弱くなっている。UV 照射後のガラス基板表面(図 2.1.2-7 上)では SFG の信号強度は光未照射のガラス表面の分析結果と殆ど変わっていない。

XPS、SFG分析結果より、UV 照射を行ったガラス基板表面は光未照 射のガラス基板表面の状態と殆ど違いが無いことが分かったのに対し て、コロナ放電法によるプラズマ照射を行ったガラス基板表面は明らか に光未照射のガラス表面と違う状態であることが分かった。

以上の結果から、光照射方法として、コロナ放電法によるプラズマ照 射がより強い改質効果があることが分かった。

2.1.3 表面改質後のめっき処理技術

光照射による表面改質後のガラス基板へのめっき処理技術として以 下の検討を行った。

(1) 第1層めっき浴の選定

第1層めっきとして無電解めっきの検討を行った。検討しためっき液 は表 2.1.3-1 に示す。前処理を行ったガラス基板に無電解 Ni めっき処 理後、碁盤目試験にて密着性の定性的な評価を行い、剥離が見られなか ったものを第1層めっきとして選定した。結果を表 2.1.3-2 に示す。

めっき浴種	
無電解 Ni めっき液 A	
無電解 Ni めっき液 B	
無電解 Cu めっき液 C	

表 2.1.3-1 めっき浴種

表 2.1.3-2 結果

碁盤目試験結果
剥離無し
一部剥離
-

無電解 Ni めっき A に関しては碁盤目試験に於いて皮膜の剥離は見られなかった。無電解 Ni めっき B に関しては碁盤目試験で一部皮膜の剥離が確認された。無電解 Cu めっき液に関しては、触媒との初期反応は 起こるが、その後めっき液中で皮膜が脱落した為、碁盤目試験での評価 は不可能であった。この結果から、無電解 Cu めっきは Ti 粒子を吸着 させたガラス基板への適合性は無いことが分かる。以上の結果から、無 電解 Ni めっき液 A を使用して第 1 層皮膜を形成することにした。また、 無電解 Ni めっき液 A を用いた場合の皮膜の密着強度を図 2.1.3-1 に示 す方法で測定した結果、16.0kgf/cm2 であった。



図 2.1.3-1 密着試験評価方法

(2)第2層めっきの検討

第2層めっきとして、主に、基板回路形成の際に使用される硫酸系銅 めっきを選定し、以下の検討を行った。

銅めっき液組成の管理は図 2.1.3-2 に示す CVS 分析装置を用いて添加 剤の分析と評価を行った。



図 2.1.3-2 CVS 分析装置

2層目めっきの検討

無電解 Ni めっき処理を行い、連続して銅めっき処理(10µm)を行った。銅めっき処理後、定性的な密着性を碁盤目試験にて評価した。評価結果を表 2.1.3-3 に示す。

表 2.1.3-3 銅めっき処理後の碁盤目試験結果

めっき液	碁盤目試験結果
硫酸系銅めっき液	全剥離

硫酸系銅めっき液を用いた場合、碁盤目試験で全剥離が確認された。 次に、剥がれた皮膜がどの界面で発生しているのかを確認する為、剥 離が発生したガラス基板を宮城県産業技術総合センターに XPS 分析依 頼し、剥離面の組成を確認した。XPS のスペクトル結果を図 2.1.3-3 に 示す。



図 2.1.3-3 未処理のガラス、ガラス剥離面、皮膜剥離面の XPS スペクトル

上記の結果より、ガラス剥離面からは Ti 粒子が検出されず、皮膜剥離面から Ti が検出された。このことから、図 2.1.3-4 に示す様に、金属ナノ粒子とガラスとの密着が不十分で厚付け銅めっき後の碁盤目試験結果で剥離が発生したことが考えられる。



図 2.1.3-4 剥離発生状況模式図

これらの結果から、金属ナノ粒子溶液のみ塗布しただけでは、十分な 密着性が得られない為、ガラスのケイ素分と結合性の良いケイ素化合物 ポリマーを金属ナノ粒子含有溶液に添加し、無電解 Ni めっき(6µm) 処理を行い、密着性の確認を碁盤目試験にて行った。

碁盤目試験の結果、ケイ素化合物ポリマーを添加した金属ナノ粒子含 有溶液を使用した場合、碁盤目試験結果で剥離しない程度の密着強度が 得られた。そこで、無電解 Ni めっき皮膜の密着強度を測定した結果、 23.3kgf/cm2 であり、金属ナノ粒子含有溶液のみの場合よりも密着強度 が上昇した。そこで、硫酸系銅めっき液にて、厚付け銅めっき処理を 10µm 施し、碁盤目試験にて密着性の評価を行った結果、ガラス - Ni 皮膜間で全剥離であった。そこで、ガラス - Ni 皮膜間の密着性を向上 させる為、ケイ素化合物ポリマーを添加した金属ナノ粒子含有溶液を使 用して無電解 Ni めっきを 6µm 処理した後、30分間熱処理を行った後、 碁盤目試験を行い、定性的に密着性の評価を行った。結果、皮膜の剥離 は確認されなかった。そこで、密着強度の測定を行ったところ、密着強 度は 43.3kg/cm2 であり、ガラスの材料破断が起こった。材料破断した 箇所の写真を図 2.1.3-5 に示す。



図 2.1.3-5 材料破断写真

そこで、さらに硫酸系銅めっき液にて10µm厚付け銅めっきを行い、 碁盤目試験にて定性的に密着性の評価を行った。碁盤目試験の結果、ガ ラス - Ni皮膜間で全剥離であった。

以上の 2.1.1、2.1.2、2.1.3 の検討結果から、金属ナノ粒子含有溶液 にケイ素化合物ポリマーを添加した溶液を塗布したガラス基板に無電 解Niめっきを 6µm施した際、材料破断する程の密着性が確保された。 今後、2層目めっきである銅めっきの密着性確保する為、さらに金属ナ ノ粒子含有溶液塗布方法、熱処理方法、めっき液の検討を実施する予定 である。

- 2.2 セラミックス(マコール材)基板へのめっき処理技術
- 2.2.1 金属ナノ粒子の吸着技術の開発

本検討に供する各工程処理液は独立行政法人産業技術総合研究に て開発された樹脂めっきプロセスに利用されるものである。

その基本工程を 表 2.2.1-1 に示す。このプロセスでは樹脂をガラス 転移点付近まで加熱し、金属ナノ粒子を樹脂表面に含侵させ、その投 錨効果で密着を確保するものである、使用温度が 1000 とセラミッ クス中では比較的低いマコール材であってもこの密着機構でのめっ き密着の付与は困難であると考えられた。そこで本検討では以下の様 な金属ナノ粒子の固定化を検証した。

表 2.2.1-1 に示す通り、先ず基板の表面に+基を付与する疎水化工程 に入り、その主成分である界面活性材の吸着量が次工程の金属ナノ粒 子吸着に大きく寄与するものと考えられている。

この金属ナノ粒子は粒子径が約 3nm であり、その周囲をポリマーで 被覆する事により、溶液中での凝集や沈降を抑制している。

今回の検討により、疎水化、金属ナノ粒子分散液への浸漬回数を増す 事で従来よりも均一に金属ナノ粒子を吸着させる事が可能である事 が判り、更に疎水化液の主剤となる界面活性剤の濃度を調整する事で より吸着量が増す事を確認している。これらをコントロールすること でめっき析出の核となる金属ナノ粒子をセラミックス基板表面に効 率的に吸着させる事が可能となる。

尚、マコールセラミックス材(以下マコール材)の組成他を表 2.2.1-2 に、マコール材の外観を図 2.2.1-1 に示す。

工程の名称	主たる効果
洗浄	基板表面の洗浄
疎水化	極性基(+基)の吸着
金属ナノ粒子分散液	ナノ粒子の吸着
金めっき処理	金めっき付与
熱処理	密着性の確保

表 2.2.1-1 本プロセスの工程概略

表 2.2.1-2 マコールセラミックス組成

	マコールセラミックス		
使用温度	1000		
主な成分	SiO	2	46%
	MgO Al ₂ O ₃ K ₂ O		17%
			16%
			10%



図 2.2.1-1 マコール材外観

(1) 金属ナノ粒子の還元状態の把握

金属ナノ粒子を使用するにあたり、効率的に基板表面に金属ナノ粒子 を吸着させるには前述の分散液への浸漬回数もさる事ながら、金属ナノ 粒子の還元状態の把握が必要となる。図 2.2.1-2 に示す様に金属ナノ粒 子分散液は金属塩溶液と還元剤とを反応させ調製する、本金属ナノ粒子 分散液はある一定量の金属濃度になる様調整されており、還元が不完全 な場合、浸漬回数に関わらず金めっき皮膜に於ける密着性が得られない 事が判っている、そこで還元度合いの指標を設けるべく検討した結果、 吸光光度法による管理を採用し、その還元度合い(金属ナノ粒子濃度) と吸光度との検量線を作成し管理する事とした。結果的に金属ナノ粒子 分散液濃度と吸着量との間には相関が在ると考えられる。



図 2.2.1-2 金属ナノ粒子の還元反応状況

以上の様に金属ナノ粒子を最適化した上で浸漬回数を1回及び3回と したものを図 2.2.1-3 に示す。この図から判る用に、1回浸漬では一箇 所の付着面積が大きく疎らに付着しているが、3回浸漬時には各箇所の 付着面積が小さく均一に存在していることが判る。





浸漬回数1回浸漬回数3回図2.2.1-3 金属ナノ粒子分散溶液の浸漬回数とその吸着状態

(2) 疎水化工程濃度の最適化

次に疎水化液についてであるが、樹脂には従来 0.数% ~ 数%の主剤と なる界面活性剤濃度で使用されるが、マコール材料に関しては 0.0 数% ~0.数%が適している事が判る。これは金属ナノ粒子への浸漬後のマコ ール外観を観察した結果、その色の変化(金属ナノ粒子の吸着が多い程、 茶色を強く呈すると考えられる)及び、金めっき処理後の密着の状況か ら判断する事が出来る。

(3) 金属ナノ粒子の熱処理による固定化

しかし上述の工程で処理を行うだけでは、まだ確実な密着性(金属ナ ノ粒子の固定)が確保出来ない為、次に熱処理工程の追加検討を実施し た。疎水化液と金属ナノ粒子分散液への浸漬を3回繰り返した後に適切 な温度をマコール基板にかける事により、めっき後の密着性が向上する 事が判る。マコール材基板と金属ナノ粒子がある一定の温度範囲の熱処 理で密着力が高まる密着メカニズムのイメージを図 2.2.1-4 に示した。 この図から判る様に、金属ナノ粒子がマコール基板表面に吸着した後も 表面にポリマー皮膜が介在しており、このポリマー皮膜の溶解度合いに よって密着性が左右されるものと考えられる。図左側の最適温度未満で はポリマーの溶解が起こらず、未処理の状態と同じである、対して最適 温度より高温側ではポリマーが過度に溶解し基板表面上を流れるよう な挙動をとると考えられる、最適温度範囲内での熱処理ではポリマーが 金属ナノ粒子の周りで裾野を築く様に溶解し、そのマコール基板との接 触面積の増加から密着性が向上するものと考えられる。



図 2.2.1-4 金属ナノ粒子の熱処理によるマコール材への密着機

2.2.2 表面改質後のめっき処理技術

2.2.1 に報告の通り、疎水化工程、金属ナノ粒子分散液工程、熱処理 工程を経て、めっき処理工程に入る。このめっき液は一般的に無電解め っき浴と呼ばれる部類に属する金めっき浴である。その主な組成は金イ オンの供給源となる金塩類とそれを還元析出させる為の還元剤である。 この金めっき液に金属ナノ粒子を吸着させたマコール材を浸漬させる 事で、金属ナノ粒子が触媒となりマコール表面で金めっき皮膜の析出反 応が開始する。析出する金めっき皮膜は約 0.2 µ m であり、マコール材 表面に直接の金めっきが可能となる。図 2.2.2-1 に金めっきの反応中の 状況、及び金めっき後のマコール材の外観を示す。





図 2.2.2-1 金めっき反応状況、金めっき後マコール外観

(1) 金めっきの処理性に関する検討

本金めっき浴は前述の様に金属塩と還元剤とが主な浴組成であり、そ の反応制御、浴管理が困難である。しかし還元剤の活性度や浴温度を適 切に管理する事である程度の反応制御が可能である事が判る。この最適 条件下での金めっき 1L あたりの処理可能面積を算出した結果 37.5dm2 のマコール材基板を処理可能である事が判る。又、実験時のマコール材 上金めっき皮膜が処理量を増す(処理負荷を増す)に連れてどの様に変 化するのかを観察した結果を図 2.2.2-2 に示す。



図 2.2.2-2 処理負荷と金めっき外観

図 2.2.2-2 に示す通り、処理負荷が増すに連れて金めっき皮膜の析出 は安定すると考えられ時間操作による析出量の制御も今後可能になる と考えられる。 矢印以下は金塩不足によるものであり理論値に合致す る。

(2) 金めっき皮膜の密着性評価

以上の検討で最適と思われる各々の工程で処理されたマコール材上 の金めっき皮膜がどの程度の密着力を示すのかを評価する為、引張試験 機による、めっき皮膜の密着強度測定を実施した。尚、JIS に規定され る半田付けによる引張試験方法は半田と金皮膜との共晶の恐れがある 事から接着材を用いた方法を採用した。図 2.2.2-3 に引張試験時の状況



接着した引張用治具 材料破断したマコール材 図 2.2.2-3 マコール材引張試験状況

表 2.2.2-1 マコール材上金めっき皮膜の引張強度

測定試料	測定結果	
現行処理品(ニッケル/金)	62kgf/cm2(材料破断)	
本検討金めっき処理品	63kgf/cm2(材料破断)	

以上に示す通り、現行処理されるニッケル下地金めっきと同様、マコ ール材の破断強度以上の金めっき密着力が確認される。今回の目標値で ある 150kgf/cm2 まで達しているかの確認は現段階では難しいが、実使 用上は破断強度以上である事から密着に関係する問題は無いものと考え ている。以上の検討結果をまとめたマコール材に対する処理工程を図 2.2.2-4 に示す。



図 2.2.2-4 マコール材の金属ナノ粒子による金めっき処理工程

(3) 金めっき皮膜上へのめっき処理性と厚付けの検討

これまで報告の通り、マコールセラミックスに対し金属ナノ粒子の効 果により密着性の良い金めっき皮膜を付与できる事が判るが、更に他種 のめっき被膜での厚付けが可能であるかどうかの検討を実施した。

今回は比較的析出速度の速い硫酸銅めっき浴を用い、簡易的にテープに よるピール試験にてその密着性を観察し、めっき膜厚はデジタルダイヤ ルゲージにより観察した。尚、金めっき皮膜と銅めっき皮膜は拡散が懸 念される為、密着評価は処理乾燥後速やかに実施している。

5µm刻みに20µmまでのめっき処理を実施し各段階でテープピール 試験を実施したが剥離は確認されなかった。図 2.2.2-5 に銅めっき膜厚 20µmを付与したマコール材外観を示す。



図 2.2.2-5 銅めっき 20µm 処理マコール材

以上に示した様に、マコールセラミックス材料への直接の金めっき処 理、更にはその皮膜上への厚付けめっきについての検討を実施し、その 処理の有効性を確認する事が出来た。今後実製品サイズでの金めっき処 理を実施し特性評価等の実用面を踏まえた検討を行う予定である。