

無電解ニッケルめっきによる異方性導電微粒子の作製

望月 勇*, 伊澤和彦**, 渡辺城司*, 本間英夫**

Preparation of Anisotropic Conductive Particles by Electroless Nickel Plating

Isamu MOCHIZUKI*, Kazuhiko IZAWA**, Jyoji WATANABE* and Hideo HONMA**

Demand for mechanical solderless chip connection methods using anisotropic conductive particles has increased in the field of electronic devices. In this study, the preparation of conductive resin particles (5 to 10 μm in diameter) by electroless nickel plating and the surface morphology of nickel film were investigated. Since the surface area of particles are much larger than in a bulk substrate, a batch-type electroless plating bath is unstable. Therefore, we applied the continuous dropping method to improve the stability of the Electroless nickel plating. The surface morphology of the deposited nickel was greatly influenced by the complexing agent used, the bath temperature and solution pH. Uniform deposits on the particles were obtained at pH 5 by using ammonium acetate as the complexing agent. In contrast, extraneous deposits were recognized at pH 5 when using sodium tartrate as the complexing agent and in baths at pH 6. This extraneous deposition could be decreased by lowering the bath temperature.

Key Words: Electroless Nickel Plating, Continuous Dropping Method, Anisotropic Conductive Particles

1. 緒 言

はんだは接続のみならずリペアも容易であることから、電子部品の実装技術として幅広く用いられている。しかしガラス基板上ではんだを使用すると、熱膨張係数の差により基板にクラックが発生することや、ファインパターン上の接続では溶ダブリッジによるショートの原因となるなどの問題点がある。また実装に伴うPbやVOCの規制などの環境問題が浮上してきており、溶ダリング接続の限界が問われ始めている。従って、鉛を使わずにこれらの規制に対応するための接続方法、つまり次世代のマイクロ接続の主流として、各種溶ダレス接続法の検討が行われている。

異方性導電膜による接合法は、溶ダレス接続法の中で比較的安価でリペアも容易であることから、現在、携帯電話などを初めとして多くの電子部品の実装法として使用されている。この異方性導電膜による電極の相互接続図を図1に示す。導電膜中に分散している導電微粒子には金属粒子や金属被覆したカーボン粒子、アルミナ粒子、樹脂粒子などが用いられている^{1)~4)}。この中で無電解めっきを適用することにより作製した導電微粒子は、高分子系の樹脂微粒子上に金属を成膜しているために、

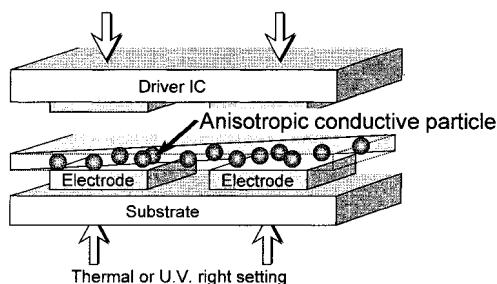


Fig. 1 The model of electrode connecting method from anisotropic conductive particles.

熱膨張や圧着接合時の寸法変化に対して弾性変形範囲が広く、接続部材として適している。

本報では素材としてスチレン系の樹脂微粒子を用い、無電解ニッケルめっきによりニッケル導電膜を形成させ、その成膜状態や皮膜特性、また圧縮変形時の皮膜の柔軟性について評価した。

2. 実験方法

2.1 前処理

素材として、粒径が5~10 μm のポリスチレン系樹脂微粒子(密度: 1.02g/cm³) 10gを使用した。この樹脂微粒子をノニオン系界面活性剤であるポリエチレングリコール(分子量: 1000)を100ppm添加した溶液で親水化し、次いでスズ-パラジウム二段法(SnCl₂ 0.1g/L, PdCl₂ 0.05g/L)による触媒付与後、還元剤溶液(DMAB 0.005M)による活性化促進処理を行った。

* 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)

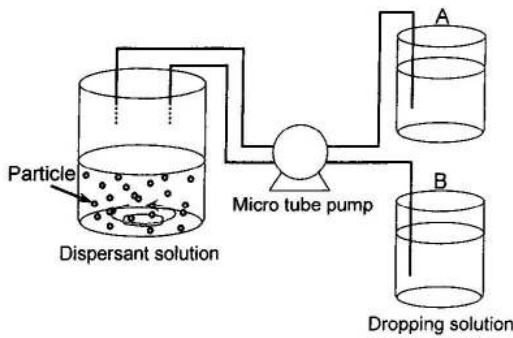


Fig. 2 Experimental apparatus for nickel deposition.

2.2 めっき浴組成および浴条件

微粒子に無電解めっきを行う場合、微粒子 1g 当たりの比表面積が 16m^2 と異常に大きいため、従来用いられているパッチ法では初期のめっき反応が非常に速く、めっき直後に浴分解を引き起こしてしまう。まためっき反応の制御が困難なため、粗雑で密着性の悪い皮膜になりやすい。そこで本研究では滴下法^{5)・6)}により樹脂微粒子上にニッケルを成膜した。めっき装置図を図2に、浴組成および操作条件を表1に示す。この滴下法は、あらかじめ金属塩溶液と還元剤溶液を別々に調製しておき、微粒子の分散液中に調製溶液を連続的に滴下することで無電解めっきを行う方法である。金属塩と還元剤の滴下速度を制御することでめっき反応を緩慢に進行させ、浴分解を抑制することができる。また滴下量を定量ポンプにより容易に調節できるため、析出させる金属の膜厚調節を正確に行うことができ、コスト面でもパッチ法に比べて安価である。

2.3 めっき浴の pH、錯化剤、温度の影響

基本浴組成でめっきを行った場合、めっき浴の pH が 6 以上では水酸化ニッケルが生じ易く、また pH 4 以下ではめっき反応が生起せずニッケルの成膜が困難であった。これにより、めっき浴の pH は 4~6 の弱酸性領域で使用した。浴温は 25~70°C、錯化剤にはグリシン、酒石酸ナトリウム、酢酸アンモニウムを使用し、析出したニッケルの表面観察を行った。ニッケルめっき後の導電微粒子は、表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、めっき膜厚はプラズマ発光分光分析 (ICP) によるニッケル定量値から算出した。

2.4 ニッケルの結晶構造およびリン含有率の測定

比表面積が異常に大きく、また反応性が強い微粒子上に析出した無電解ニッケルめっき皮膜の結晶構造を、X線回折装置 (XRD) により解析した。またニッケル皮膜中のリン含有率を電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により測定した。

Table 1 Electroless nickel bath composition and operating conditions.

Dropping solution	
A : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.85M
Complexing agent	0.85M

B : $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.0M
NaOH	1.0~2.0M

Dispersant solution	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.2M

pH	4~6
Temp.	25~70°C
Dropping speed	3 ml/min.
Plating time	0.5~1 h
Volum	100~280ml

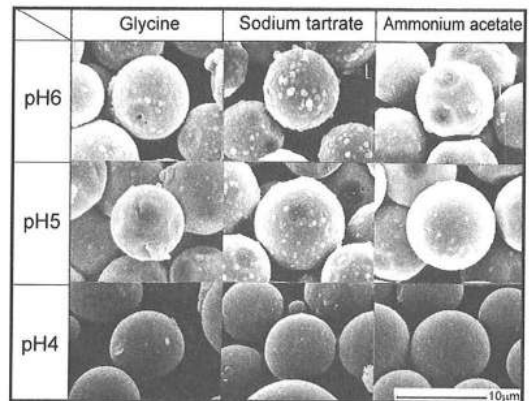


Fig. 3 SEM photographs of resin particles with nickel metallization at pH 4 to 6.

2.5 皮膜形態と柔軟性

異方性導電微粒子は、相互接続で使用される際に電極間で熱または紫外線により圧着されるため、微粒子自身に柔軟性が必要となる。素材の樹脂には柔軟性があるため、その上に成膜するニッケル皮膜に柔軟性が必要とされる。そこで皮膜形態の異なるニッケル皮膜について、粉体用微小圧縮試験器⁹⁾により皮膜の柔軟性を測定した。この圧縮試験器は導電微粒子に負荷をかけ、皮膜が破断したときの負荷量を測定する装置である。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき浴組成の検討

3.1.1 均一析出性におよぼす錯化剤、pHの影響

錯化剤としてグリシン、酒石酸ナトリウム、酢酸アンモニウムを用いためっき浴を使用し、pHを4~6の範囲で変化させニッケルめっきを行った。また浴温は70°Cとし、めっき膜厚はめっき時間を変化させて0.2µmに統一した。めっき後の微粒子のSEM像を図3に示す。pH6のめっき浴では、ニッケルの皮膜形態はいずれの

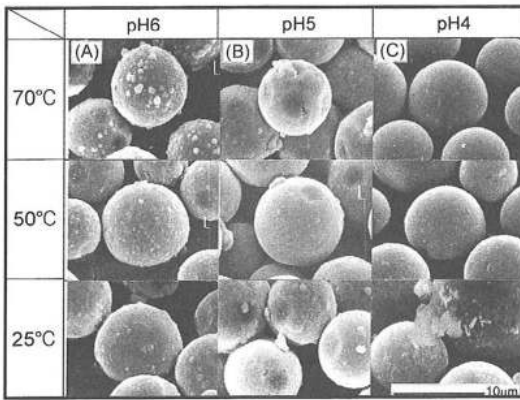


Fig. 4 SEM photographs of resin particles with nickel metallization at 25 to 70°C.
(A) Sodium tartrate bath, (B) Glycine bath,
(C) Ammonium acetate bath

錯化剤を用いてもニッケルの初期析出が急激に起こるため、こぶ状析出となった⁷⁾。pH 5の場合、こぶ状析出はかなり抑制され、粒子の凝集に基づくディンプル状のニッケル未析出部分が確認された。このようなディンプル状析出は、素材粒子が5~10µmと非常に微小であるため、めっき中に凝集した状態でニッケルめっきされたことが原因であると考えられる。またpH 5の酢酸アンモニウム浴からは、均一性に優れたニッケル皮膜が得られた。同様にpH 4のめっき浴では、いずれの錯化剤を用いてもディンプル析出が抑制され、均一析出性に優れた皮膜が得られた。またニッケルめっき後の微粒子の凝集もほとんどなく、良好に分散していることが確認された。

3. 1. 2 浴温の影響

以上の実験から、浴温70°Cのめっき浴で得られるこぶ状、ディンプル状、および均一の皮膜形態を形成する代表的なめっき条件を選定し、さらに浴温の影響について検討を進めた。その結果を図4に示す。pH 6の酒石酸ナトリウム浴は、70°Cのめっき浴で著しい微粒子の凝集とこぶ状析出が認められるが、浴温が50°C、25°Cと低下するに従いこぶ状析出が抑制されることが確認された。pH 5のグリシン浴からは、70°Cのめっき浴で得られたディンプル状析出は、浴温を50°Cに低下させることにより均一性に優れた皮膜となったが、さらに25°Cまで低下させると粗雑な皮膜に変化した。一方、pH 4の酒石酸ナトリウム浴からは、浴温70°C~50°Cまで均一性に優れたニッケル皮膜が得られたが、浴温を25°Cまで低下させるとニッケル皮膜のはく離が確認された。すなわち浴温を25°Cまで低下させると次亜リン酸ナトリウムの還元力が弱くなり、微粒子表面の活性部位のみに優先的に析出反応が進行するため、粗雑な皮膜や皮膜

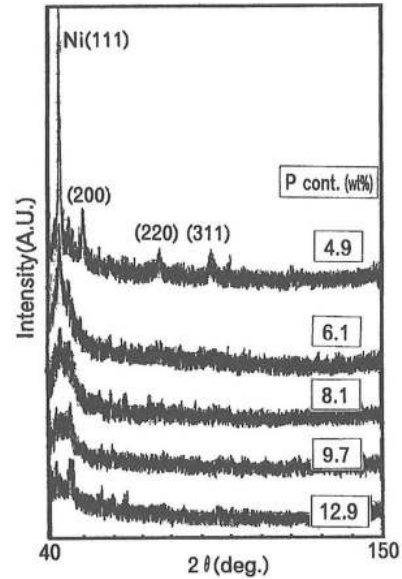


Fig. 5 X-ray diffractograms of various phosphorus contents of Ni-P alloy films.

のはく離の原因になったと考えられる。

3. 2 X線回折による皮膜の結晶構造の解析

滴下法によるめっき反応時のめっき浴中のニッケルイオン濃度は、ニッケルイオンとして50g/Lの濃厚な金属塩溶液を滴下しているにもかかわらず、約200~500 ppmに減少し、ほとんどの金属塩が滴下と同時に激しく消耗していることが確認されている⁷⁾。このような激しい反応系で得られた皮膜が、一般の無電解ニッケルめっきで得られた皮膜と同様な結晶特性を示すかどうかについて検討した。まずニッケル皮膜中のリン含有率をEPMAを用いて測定し、その結果からリン含有率の異なる5種類の皮膜の結晶構造をX線回折により解析した。結果を図5に示す。pH 6のグリシン浴で得られたニッケル皮膜中のリン含有率は4.9wt%であり、Ni (111), (200), (220), (311)面に相当する回折ピークが確認された。これに対してpH 6の酒石酸ナトリウム浴からは、リン含有率が6.1wt%、また酢酸アンモニウム浴からは8.1wt%の中リン皮膜が得られ、Ni (111)面の回折ピークは低下し、他の指数面は完全にブロードになった。さらに酢酸アンモニウム浴のpHが5で9.7wt%、pH 4では12.9wt%となり、Ni (111)面の回折ピークも完全にブロードとなった。また均一性に優れた皮膜は、すべて皮膜中のリン含有率が10wt%以上であることが確認された。以上の結果から、比表面積の大きい微粒子上で得られたニッケル-リン皮膜の結晶構造が一般のめっき皮膜と同じ結晶性を示すことが確認された。

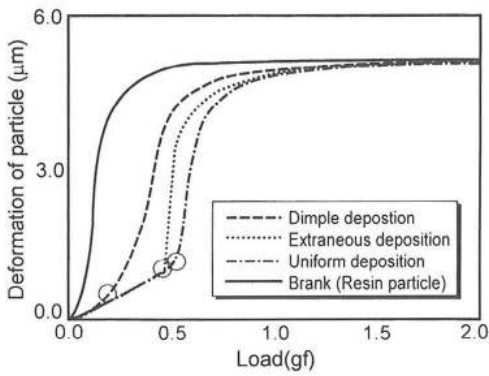


Fig. 6 Relationship between load and deformation of particle on anisotropic conductive particles.
(○: Crack point)

3.3 皮膜の柔軟性

LCDとTCP, PCBとTCP, LCDとICなどの接続に用いられる異方性導電微粒子は、電極間で熱または紫外線圧着されるために変形し、皮膜に応力が加わる。その際に皮膜にクラックが発生すると接続信頼性の低下の原因となるため、樹脂上に成膜する金属膜に柔軟性が必要になる。そこでpH5で得られた中リン皮膜(7~10wt%)で皮膜形態の異なる導電微粒子を用い、粉体用微小圧縮試験器⁹⁾により皮膜の柔軟性を測定した。結果を図6に示す。測定には均一皮膜、こぶ状皮膜、ディンプル状皮膜の3種類の導電微粒子を使用した。針状のプロブで微粒子を徐々に圧縮したところ、ディンプルの多い皮膜は0.20gf、こぶ状皮膜では0.45gf以上、また均一な皮膜では0.55gf以上の荷重で皮膜にクラックを生じた。こぶ状皮膜に関しては他の皮膜とは異なり、クラックが一定荷重で急激に生じている。このこぶ状皮膜は反応速度の速いめっき浴から得られる傾向が高い。従って析出皮膜中への水素の取り込みも皮膜の脆弱さに関係していると考えられる。均一な皮膜は、こぶ状皮膜やディンプル状皮膜と比較してより大きな負荷をかけることができ、この3種類の皮膜中では最も弾性変形範囲が広いことが確認された。

以上の検討から、pH4、70℃の酢酸アンモニウム浴から得られた最も均一な皮膜を下地として、この上に置換めっきにより金を成膜したところ、図7に示すように均一な金属膜をもつ良好な導電微粒子(体積固有抵抗値:1.4mΩ・cm)の作製が可能であることが確認された。

4. 結論

滴下法により、粒径が5~10μmのスチレン系樹脂微粒子上に無電解ニッケルめっきを行った結果、以下の結論を得た。

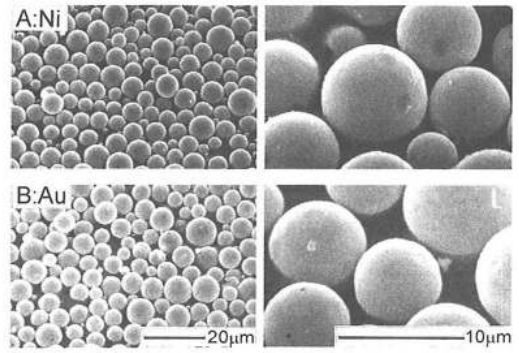


Fig. 7 SEM photographs of nickel and gold deposition on optimum condition.

- (1) めっき浴のpHを4に調整することにより、均一で緻密なニッケル連続膜の形成が可能であった。
- (2) 使用する錯化剤によりニッケルの析出形態は異なり、錯化剤として酢酸アンモニウムを用いためっき浴から均一なニッケル皮膜が得られた。
- (3) ニッケルのこぶ状析出は、浴温を50℃で操作することにより抑制することが可能であった。
- (4) pH4、浴温70℃のめっき浴は、いずれの錯化剤を用いても均一な皮膜を得ることが可能であった。しかし、浴温を25℃まで低下させると皮膜のはく離が確認された。
- (5) 微粒子は反応面積が異常に大きく、低濃度で連続的に激しく反応するが、皮膜の結晶構造は一般のめっき皮膜と同じであった。また錯化剤により多少の差はあるが、10wt%以上のリンを含むニッケル皮膜は均一性に優れていることが確認された。
- (6) 析出したニッケルが均一、ディンプル状、またはこぶ状の3種類の導電微粒子について皮膜の柔軟性を測定した結果、均一なニッケル皮膜をもつ導電微粒子は、負荷荷重が最も高い0.55gfまで皮膜にクラックが発生することなく、微粒子が緩やかに変位していることから、弾性変形範囲が最も広いことが確認された。

(Received October 29, 1996; Accepted February 17, 1997)

文献

- 1) 竹島鋭機, 坂倉 昭; 表面技術, 41, 284 (1990)
- 2) 竹島鋭機; 表面技術, 41, 145 (1990)
- 3) 竹島鋭機, 高津 清; 表面技術, 41, 151 (1990)
- 4) 竹島鋭機, 藤井孝浩, 高津 清, 坂倉 昭; 表面技術, 41, 278 (1990)
- 5) 川上 浩, 竹下淳一; 特公平6-96771 (1994)
- 6) C. D. Lacovangelo; *Plating & Surface Finishing*, 77, Sep. (1995)
- 7) 本間英夫, 萩原 謙, 佐藤直樹; 回路実装, 10, 148 (1995)
- 8) 竹下淳一; 表面実装, 47, 896 (1996)