アルミニウムとポリイミド混在基板への選択めっき

押切 絢貴^{***}, 梅田 泰^{****}, 田代 雄彦^{****}, 本間 英夫^{*}, 高井 治^{***}

Selective Plating for Mixed Aluminum and Polyimide Circuit Boards

Junki OSHIKIRI^{***}, Yasushi UMEDA^{****}, Katsuhiko TASHIRO^{****}, Hideo HONMA^{*}, and Osamu TAKAI^{***}

* 関東学院大学材料・表面工学研究所 (〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 1-1-1)

** 関東学院大学大学院工学研究科 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

*** 関東学院大学総合研究推進機構 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

*Materials & Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University (1-1-1 Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

**Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutuuraigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

***Research Advancement and Management Organization, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutuuraigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

概要 回路基板上に実装する方法として電極パッドと基板を電氣的に接続するワイヤボンディング法が利用されている。しかし近年の小型、軽量化を進める上でワイヤーのスペースが障害となっている。そこで新たな実装方法としてワイヤーを使わずに直接接続するフリップチップ法が注目されている。電極材料の多くはアルミニウムが使われており、一般的にアルミニウム上へのめっきにはジンケート法が用いられている。しかし、亜鉛置換浴は強アルカリ性、強酸性であるため、電極のエッチングロスやポリイミドへのダメージが懸念される。そこで、電極上へ無電解NiBめっきによりニッケルの微粒子を析出させ、続けて無電解NiPめっきで厚付けを行うことでジンケート処理を行わずにめっきを成膜した。その後、選択的なUV改質処理を行うことでポリイミド絶縁膜に対して配線を形成することが可能であった。

Abstract

The wire-bonding method for electrically connecting the substrate and the electrode pads is used for mounting semiconductor components on circuit boards. However, as wire pitch becomes narrower in advanced packaging, the flip chip method has drawn attention as a means of mounting the chip by direct connection to the circuit board. In general, circuits are formed by sputtering aluminum onto an organic insulating film, which is then plated using a double-zincate method. However, for aluminum electrodes on polyimide, the polyimide is attacked by the strong alkaline or acid zincate bath. In this article, a zincate-free process on aluminum and wiring pattern formation on polyimide proved the possibility of using a combined treatment of fine Ni particle formation with direct electroless NiB plating and thick electroless NiP plating.

Key Words: Electroless Ni plating, Polyimide, Aluminum, Zincate-less process, UV surface modification

1. 緒言

1990年代、マルチメディア時代に突入したことにより、パーソナルコンピューター、携帯電話などの情報通信機器の需要が高まり、より一層の電子機器の高性能化、小型軽量化が要求されるようになった。これらの技術を先導してきたのが半導体技術であり、半導体内部の配線のダウンサイジングはもとより、パッケージ技術が特に重要である。

従来、回路基板上に半導体を実装する方法には、電極パッド半導体チップと基板を電氣的に接続するワイヤボンディング法がある。しかし、近年の小型軽量化を推進する上でワイヤーのスペースが大きな障害となり、ワイヤーを使わずにダイレクトに実装するフリップチップ法が注目されている。

フリップチップ法では、チップ上のパッドと外部電極とを電氣的に接続するためにバンプを形成する必要がある。電極材料の多くはアルミニウムおよびアルミニウム合金が

使われており、バンプとアルミニウム電極はある程度密着が必要である為、バンプとアルミニウムとの間にバリヤメタルと呼ばれる多層金属膜を形成しなければならない。このバリヤメタルの第一層金属としてアルミニウム上にニッケルを成膜する場合、前処理としてジンケート法を用いるが、ジンケート処理浴は強アルカリ性あるいは強酸性であるため、アルミニウム電極（以後、電極）のエッチングロスやポリイミド絶縁膜（以後、絶縁膜）へのダメージが懸念される。そのため、チップ回路形成には電極および有機絶縁膜上にスパッタを用いたドライプロセスを用いるが、コスト面での課題が残る^{1)~7)}。

本研究では、さらなる軽薄短小とコスト低減を実現するため、電極に対し亜鉛置換法を用いず直接無電解ニッケルめっきを行い⁵⁾、絶縁膜にはUVを照射し、改質された部分のみに触媒を付与することでレジストを用いずに配線形成を行う。これらの手法を用いることで^{4),8)}、半導体チップのアルミニウム電極および絶縁材料における有機材料へス

パッタやレジストを使用せず、湿式法による回路形成を主とした機能性薄膜形成技術を検討した。

2. 実験方法

本実験では半導体ウェハの電極上および絶縁膜上のめっき膜の密着性および絶縁膜上に形成した配線の寸法精度に関する実験を行った。使用したサンプルは、各処理後のアルミニウム電極への影響および密着性について、実際の半導体チップでは評価できないため、アルミニウム板（材質 1050, 5052, 6061 寸法 12.5 mm × 12.5 mm × 0.8 mm）を使用した。絶縁膜上の密着性の評価には東レ・デュボン社製ポリイミドフィルム Kapton150EN-C（寸法 50 mm × 50 mm）を使用した。配線形成の寸法精度測定に、Fig. 1 に示す実際の電極にアルミニウム、最表面の絶縁膜にポリイミドを用いた半導体チップ（寸法 10 mm × 10 mm）を使用して評価を行った。半導体ウェハはシリコン基板とポリイミド絶縁膜の間に配線層を有しており、この配線層の影響で色の差異が見られるが、最表面は全面ポリイミドである。また、白い四角形の箇所がアルミニウム電極である。

3.1 で後述するが、まず電極と絶縁膜に同時にめっきを行ったところ Fig. 2 のように電極部分に異常析出が確認された。そこで、先ず電極にめっきを行い、引き続き、絶縁膜へ選択めっきを行う手法で検討を行った。

Table 1 に亜鉛置換法を用いず電極上に直接無電解ニッケルめっきを行うプロセス（以後、ジンケートレスプロセス）、各めっき浴組成を Table 2 に示す。電極にジメチルアミンボラン（以下、DMAB）を還元剤とした無電解 NiB 浴で 0.1 μm 成膜することでアルミニウム表面にニッケルの微粒子を析出させ、その微粒子を成長の核として、引き続

き、次亜リン酸ナトリウム一水和物を還元剤とした厚付け用無電解 NiP 浴で 2 μm 厚付けをする二段法でめっきを行った。電極へめっきを行う場合、表面の酸化膜除去が重要となる。そこで、前処理工程の酸処理液の浴温を 25～65℃と変化し、各還元処理の pH を DMAB 浴はアンモニア水およ

Table 1. Zincate-less process

Process	Temperature	Time
Neutral degreasing (P&G 製 Cascade COMPLETE 50 mL/L)	40°C	2 min
↓ Rinsing		
Acid dipping (Nitric acid 50 mL/L, Phosphoric acid 50 mL/L, PEG 100 mL/L)	25～65°C	1 min
↓ Rinsing		
Activation (Dimethylamine borane 2.5 g/L)	45°C	1 min
↓		
Electroless NiB strike plating	50°C	
↓ Rinsing		
Activation (NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 35 g/L)	45°C	1 min
↓		
Electroless NiP plating	80°C	
↓ Rinsing		
Drying		

Table 2. Bath composition and condition

Electroless NiB strike bath		Electroless NiP bath	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	26.2 g/L	NiSO ₄ ·6H ₂ O	26.2 g/L
H ₂ NCH ₂ COOH	10.0 g/L	C ₄ H ₆ O ₅	13.5 g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	26.6 g/L	C ₄ H ₆ O ₄	29.0 g/L
H ₃ BO ₃	10.0 g/L	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25.2 g/L
C ₄ H ₆ O ₄	19.6 g/L	Na ₂ S ₂ O ₃	0.1 mg/L
C ₂ H ₇ N·BH ₃	2.5 g/L		
Pb(NO ₃) ₂	1.0 mg/L		
Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 mg/L		
pH	9.0 ± 0.1	pH	5.5 ± 0.1

Fig. 1 Semiconductor wafer and a cross-sectional image that was used in the experiments

Fig. 2 Simultaneously plated polyimide film and aluminum electrode

び硫酸を用いて 5.0～9.0, 次亜リン酸ナトリウム浴は水酸化ナトリウムおよび硫酸を用いて 3.5～7.5 の範囲で変化させ、めっきの析出状態および重量法による電極のエッチング量を調査した。

ウェハ上に形成されている電極では密着の確認が難しいため、純アルミニウムである 1050, アルミニウム-マグネシウム系合金である 5052, アルミニウム-マグネシウム-シリコン系合金である 6061 の 3 種類のアルミニウム板に同様の工程でめっきを施し^{9),10)}, クロスカット試験および加熱処理 (150°C, 1 時間) 前後の基板に 90° 折曲げ試験を行い、めっき膜の剥離、浮きをレーザー顕微鏡で観察することで密着性を評価した。

めっき後の表面は 3D 測定レーザー顕微鏡 (OLYMPUS 製 LEXT OLS4000) および卓上 SEM (日立ハイテクノロジー製 TM3000) で観察を行った。表面粗さは AFM (セイコーインスツル製 SPI4000) により測定を行った。また、めっき厚はめっき前後の重量法により算出した。

続けて、Table 3 に示す工程で絶縁膜へ導電層の形成を行った。まず、高出力低圧水銀ランプを備えた小型紫外線表面処理装置 (江東電気製, KOL1-300S, 主波長: 253.7 nm, 副波長: 184.9 nm) を照射距離 30 mm とし、マスクを介してパターン照射することで選択的な改質を行った。UV 改質処理後のめっき工程は、アルカリ処理, イオンキャタリスト, 還元処理後に Table 4 に示すめっき浴で無電解 NiP めっきを 2 μm 施すことで導電層の形成を行った。イオンキャタリストについては、塩化パラジウム 5 g を塩酸 5 ml で溶解し、純水で 500 ml に調整することで 10 g/L の PdCl_2 水溶液を作製。作製した溶液から 0.3 g/L になるよう希釈

して使用した。めっき後の外観評価は、めっき膜厚および配線幅 50 μm マスクのめっき後のパターン幅をレーザー顕微鏡で観察した。また、密着強度はウェハでの評価が困難なため、東レ・デュポン社製ポリイミドフィルム (Kapton 150EN-C) に同条件でめっき後、20 μm 厚の銅めっきを行い、垂直引き剥がし試験機 (東洋精機株式会社製 ストログラフ E2-L5) により測定した。

3. 結果および考察

3.1 電極と絶縁膜への同時めっき

半導体ウェハのアルミニウム電極およびポリイミド絶縁膜に対して Table 3 に示す工程で同時にめっきを施したところ、Fig. 2 に示すように電極部分で異常析出が確認された。これは、塩化パラジウムによるアルミニウムの腐食や、アルミニウムとポリイミドの隙間に触媒が入り込み、めっき中にそれが漏れ出したことでこのような問題が発生したと考えた。そこで、まず電極にめっきを行い、引き続き、絶縁膜へ選択めっきを行う手法で検討を行った。

3.2 電極へのジンケートレスプロセスによる無電解めっき

3.2.1 表面形態観察

Fig. 3 に未処理 (Fig. 3-a), ストライク NiB めっき後 (Fig. 3-b) および厚付け NiP めっき後 (Fig. 3-c) の SEM による表面形態を示す。その結果、ストライクニッケルにより電極上に成長の核となるニッケルの微粒子が多数観察され、その後の厚付けめっきにより、電極上にニッケルが連続的に完全成膜することを確認した。

次に、表面粗さを確認するため、AFM による測定を行った。その結果、未処理、ストライク NiB めっき後、厚付け NiP めっきの表面粗さ (Ra) は、それぞれ 115 nm, 421 nm, 225 nm であった。

3.2.2 酸処理の浴温変化とめっき析出の関係

Table 1 中の酸処理の処理時間を 1 分に固定し、浴温を 25°C, 45°C, 65°C と 3 水準変化させ、めっきの析出性を調査した。そのめっき前後の外観を Fig. 4 に示す。また、処理時間による電極のエッチング量の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 4 中の白色に見える部分が電極であるが、浴温 25°C ではめっき析出が見られず、45°C で析出したが完全成膜には至らず、65°C で処理をした際にめっきの完全成膜を確認した。したがって、酸処理の浴温上昇に伴い、めっき成膜性が向上することを確認した。また、処理時間を 1 分, 2 分, 3 分の 3 水準変化させて電極のエッチング量も調査したところ、25°C では 3 分処理を行ってもエッチング量に変化はなく、45°C では 2 分, 3 分処理で約 0.15 μm のエッチング量が確認された。65°C で処理をした場合、1 分で 0.15 μm のエッチング量が確認され、処理時間の延長にともなって、エッチング量は増加することが確認された。このことから、酸処理工程で電極を 0.1 μm 以上エッチングすることで表面の酸化膜が除去され、めっき析出性が著しく向上し

Table 3. Process for selective plating on polyimide

Process	Temperature	Time
UV irradiation		1 min
↓		
Alkaline treatment (NaOH 1 g/L)	65°C	1 min
↓ Rinsing		
Catalyst (PdCl_2 0.3 g/L)	45°C	1 min
↓ Rinsing		
Activation ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 35 g/L)	45°C	1 min
↓ Rinsing		
Electroless nickel plating	45°C	
↓ Rinsing		
Drying		

Table 4. Bath composition used for selective plating on polyimide

Electroless nickel bath	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26.3 g/L
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	7.5 g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26.6 g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	19.2 g/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.2 g/L
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.0 mg/L
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2.0 mg/L
pH	8.0 $\pm$ 0.1

Fig. 3 SEM images of surface morphology after plating on Al pads

Fig. 4 Effects of acid step bath temperature on plating deposition

Fig. 5 Etching amount during the acid step

たとえられる。しかしながら、45°Cでは処理ムラが出る可能性があるため、安定して酸化膜除去を行うには65°Cで処理を行うこととする。したがって、めっき析出性とエッチング量の関係を考慮し、酸処理条件は浴温65°C、処理時間1 minを最適とした。

3.2.3 還元処理の浴 pH 変化に伴うめっき析出性

Table 1 中の各還元処理の浴 pH を変化させ、そのめっき析出性をレーザー顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 6 に示す。DMAB 還元処理浴の pH を 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 の 5 水準で変化させた結果、pH 5.0, pH 6.0, pH 7.0, pH 8.0 いずれも完全なめっきの成膜は確認されず、pH 9.0 において完全成膜を確認した。NaH₂PO₂・H₂O 還元処理に関しても pH を 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 の 5 水準変化させめっきを行った結果、pH 3.5, pH 4.5, pH 6.5, pH 7.5 のいずれも完全なめっきの成膜が確認されず、pH 5.5 においてのみ電極全面へのめっきが達成された。還元処理後は水洗をせず

DMAB activation bath		NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O activation bath	
Bath pH	Al pad	Bath pH	Al pad
Before Plating		Before Plating	
pH5.0		pH3.5	
pH6.0		pH4.5	
pH7.0		pH5.5	
pH8.0		pH6.5	
pH9.0		pH7.5	

Fig. 6 Effects of activation bath pH on plating deposition

にダイレクトにめっき浴に浸漬するため、還元処理の浴 pH を次処理のニッケルめっき浴と同等とすることで (Table 2), 初期の反応性が向上し、電極全面へのめっき成膜を達成したと考えられる。

(a) The results of adhesion evaluation by cross-cut test
 (b) The results of adhesion evaluation by bending test before thermal treatment
 (c) The results of adhesion evaluation by bending test after thermal treatment

Fig. 7 Comparison of cross-cut test and bending test results before and after thermal treatment of the nickel plating

3.2.4 ジンケートレスプロセスによる無電解めっきの密着性

本処理による各種アルミニウム材へめっきを施した試料のクロスカット試験および加熱前後の折り曲げ試験結果を Fig. 7 に示す。その結果、クロスカット試験 (Fig. 7-a) では剥離はまったく見られなかった。しかし、めっき後の基板を 90° に折り曲げ、レーザー顕微鏡でめっき剥離の有無を確認したところ、折り曲げ試験後 (Fig. 7-b) では 1050、6061 でめっきの剥離、5052 にめっき膜の浮きが観察された。しかしながら、150°C で 1 時間熱処理を行うことにより、90° 折り曲げ試験後 (Fig. 7-c)、剥離の全く無い良好な密着性を示すことを確認した。したがって、熱処理を行うことにより、めっき膜中の水素除去やニッケル元素の金属拡散によって密着性が改善されたと考えられる^{7),11)}。

3.3 絶縁膜への選択めっき

3.3.1 密着強度測定

実際に選択めっきを行う前に、まず PI 素材とめっき皮膜の密着強度の確認を行い、最適な UV 照射時間の検討を行った。Fig. 8 に UV 照射時間と密着強度の関係を示す。UV 照射を 0.5 min~4 min の 5 水準で処理を行った結果、UV 照射時間 1 min において 0.7 kN/m と最大の密着強度が得られ、照射時間の延長に伴って徐々に密着強度の低下が確認された。したがって、最適な UV 照射時間は 1 min であり、UV 照射を過剰に行うことで素材自体の機会的強度が低下し、密着強度は著しく低下したと考えられる^{8),12)}。

Fig. 8 Effects of UV irradiation time on the adhesion strength of the metal film on the PI by peeling test

3.3.2 半導体ウェハへの選択めっき

半導体ウェハに対して配線形成前後の電極 (a, b) および選択めっきのパターン外観を Fig. 9 に示す。その結果、3.2 項の工程で電極上にめっきを施した後、Table 3 の工程でめっきを行うことで、電極上の未析出や異常析出の発生なくめっきを施すことができ、絶縁膜に対し UV パターン照射による選択的な改質を行うことで、レジストを用いずに配線形成が可能であった。また、マスクパターン 50 μm 幅に対し、実際のめっき幅は 53~54 μm であった。本めっき浴は等方成長する特徴があり、めっき膜が 2 μm 成長すると横方向にも 2 μm ずつ成長するため、ほぼパターンを再現することができたと考えられる。

Fig. 9 Material comparison of quartz mask pattern and patterned plating

4. 結 言

アルミニウム電極へのジンケートレスめっきとその後のポリイミド絶縁膜への配線形成の検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 電極へジンケートレスめっきを行う場合、先ずストライク NiB 浴でニッケル核を析出させ、それを触媒核として厚付け NiP 浴でめっき成長させることで亜鉛置換法を用いず密着性の良好な皮膜が得られた。
- (2) 酸浸漬の条件変更によるめっき反応性の確認を行った結果、浴温および処理時間の増加に伴い酸化膜が除去され、めっき析出性の向上が確認された。
- (3) ポリイミド絶縁膜上へ UV 照射 1 min で 0.7 kN/m の密着強度が得られ、照射時間の延長にともなって PI 素材は劣化し、密着強度の減少を確認した。また、UV 光をパターン照射し、レジストレスで絶縁膜上へ 54 μm 幅のパターンを形成することが可能であった。

以上の結果、亜鉛置換法を使用せずに電極のエッチングおよび絶縁膜へのダメージを抑制することが可能となった。さらに、レジストを使用せず再配線を形成出来たことは、今後の半導体パッケージにおけるインフラコストおよびプロセスコストの削減に大きく貢献できると期待される。

謝 辞

本研究は、平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成事業の研究の一部として実施されたものである。
(2015.12.1- 受理)

文 献

- 1) H. Watanabe and H. Honma: "Fabrication of Nickel Microbump on Aluminum Using Electroless Nickel Plating," Journal of the Electrochemical Society, Vol. **144**, No. 2, p. 471, 1997
- 2) 渡辺秀人, 五十嵐 靖, 本間英夫: "ジメチルアミンボラン

を第 2 還元剤とした無電解ニッケルめっき," 回路実装学会誌, Vol. **12**, No. 4, pp. 231–235, 1997

- 3) 渡辺秀人: "関東学院大学大学院工学研究科 博士論文, エレクトロニクス実装への湿式成膜プロセスの応用," pp. 25–36, 1999
- 4) 渡辺充広, 杉本将治, 本間英夫: "各種基材への平滑回路のためのめっきプロセス," エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **13**, No. 5, pp. 383–387, 2010
- 5) 渡辺秀人, 本間英夫: "無電解めっきによるアルミニウム上へのマイクロバンプ形成," 表面技術, Vol. **46**, No. 10, pp. 74–78, 1995
- 6) 田代雄彦, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘, 本間英夫: "アルミニウム上への無電解ニッケルめっきの前処理と初期析出の関係," 表面技術, Vol. **45**, No. 7, pp. 54–59, 1994
- 7) 斎藤 囲, 本間英夫, 山下嗣人: "新めっき技術," pp. 194–204, 2011
- 8) K. Inoue, K. Matsui, M. Watanabe, and H. Honma: "Surface Modification of Polyimide Using UV Light and Formation of Circuit Patterns," Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol. **59**, pp. 47–50, 2008
- 9) 大倉一郎, 萩澤亘保, 花崎昌幸: "アルミニウム構造学入門," pp. 1–14, 2006
- 10) 藤井清隆: "アルミニウムの知識," pp. 226–230, 1961
- 11) 森河 務, 中出卓男, 横井昌幸: "めっき皮膜の密着性とその改善方法," 表面技術, Vol. **58**, No. 5, pp. 267–274, 2007
- 12) 馬場邦人, 西村宜幸, 渡辺充広, 本間英夫: "UV 改質を用いたシクロオレフィンポリマーフィルム上へのメタライジング," エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **13**, No. 6, pp. 447–452, 2010

著者紹介

押切絢貴 (おしきり じゅんき)
梅田 泰 (うめだ やすし)
田代雄彦 (たしろ かつひこ)
本間英夫 (ほんま ひでお)
高井 治 (たかい おさむ)