無電解銅めっきによる 多層プリント配線板用 内層銅箔処理

中祖 昭士*, 金子 陽一**, 岡村 寿郎*

Surface Treatment of Copper Innerlayer of Multilayer Boards
by Electroless Copper Plating Technique.

Akishi NAKASO*, Youichi KANEKO** and Toshiroh OKAMURA*

* 日立化成工業株式会社下館研究所第二部 (〒308 茨城県下館市大字小川1500)

** 日立化成工業株式会社下館工場電子基材開発部 (〒308 茨城県下館市大字小川1500)

* Second Dept., Shimodate Research Laboratory, Hitachi chemical Co., Ltd. (1500 Ogawa, Shimodate-shi, Ibaragi 308)

** Industrial Laminates Development Dept., Shimodate works, Hitachi Chemical Co., Ltd. (1500 Ogawa, Shimodate-shi, Ibaragi 308)

概要 半導体素子の高集積化, 電子機器の高性能化・小型化に伴い, 多層プリント配線板の高密度化・高密度化の要求がますます強くなってきた。このような状況の中で, プリブレグ樹脂と内層銅箔との接着力を向上させるために, 従来から行われている内層銅箔表面に酸化銅を形成する方法は, スルーホールめっき工程でのピンクリングの発生(酸化銅の溶解または還元)を抑制できず, 高密度化の隘路となっている。

そこで, 新しい内層銅箔処理液として, 窒素含有有機化合物系めっき液添加剤を含み, 微粒子状の析出を特徴とする無電解銅めっき液を開発した。このめっき表面にシランカップリング剤処理を併用した場合, エポキシや変性ポリイミドプリブレグの内層銅箔ピール強度は, それぞれ1.8, 1.0 kgf/cmであり, また18%塩酸水溶液に4時間浸漬しても, ピンクリングの発生がないことを確認した。

1. 緒 言

多層プリント配線板は, 一般的に内層用配線板と絶縁層となるプリブレグを交互に重ね合わせ, 加圧・加熱して製造される。このとき, 内層銅配線とプリブレグとの十分な接着力を得るために, 次亜リン酸ナトリウム-アルカリ水溶液などの化成処理液で, 内層銅表面に酸化銅を形成する方法が一般的に行われている^{1), 2), 3), 4)}。しかし, このような内層銅表面処理を行った多層プリント配線板は, スルーホールめっき工程でピンクリングが発生しやすいという難点をもっている。ピンクリングとはスルーホールめっき工程で使用する酸性処理液がスルーホール壁から侵入し, 内層銅表面の酸化銅層をリング状に溶解

する現象を言う。また, 約70℃と高温の厚付け用無電解銅めっき液に長時間浸漬した場合にも類似の現象が発生する。図1はピンクリングの発生状態をモデル的に示す。ピンクリングの発生は, プリント配線板製造工程で使用する各種処理液のしみこみの原

図1. ピンクリングの発生状態をモデル的に示した多層プリント配線板断面

因となり、内層銅配線の腐食や絶縁特性の低下をもたらす。また、内層銅配線と絶縁樹脂との接着力が低下する。

本稿では、ピンクリングの抑制のために開発した無電解銅めっきによる内層銅箔処理について述べる。

2. ピンクリングの発生原因と抑制方法

ピンクリングの発生は、上述のように酸化銅の耐酸性が低いことに起因している。また、高温の厚付け用無電解銅めっき液に長時間浸漬した場合に発生する類似の現象は、カソードデラミネーション⁵⁾と称される現象と考えられる。すなわち、無電解銅めっき液と接触している銅は、無電解銅めっきの析出電位である約-700 mV (vs Ag/AgCl) を示し、したがって、スルーホール壁面で無電解銅めっき液と接触する内層銅はカソード (約-700 mV) 分極される。カソード分極された酸化銅は不安定になり、内層銅配線と樹脂の接着力が低下する。

このようなピンクリングおよびその類似現象を抑制するには、スルーホールめっき工程で用いる処理液に安定な物質によって、内層銅の接着力向上のための表面処理を行う必要がある。このような方法には、銅箔メーカーであらかじめ表面処理を行った両面粗化箔の使用、従来の酸化銅処理の後、酸化銅処理で得られた微細凹凸形状が維持できるように金属銅に還元する方法^{6), 7)}、および、内層配線形成後、無電解めっきを行い、プリプレグ樹脂との十分な接着力が得られる微細凹凸形状のめっきを内層配線上行う方法がある。本稿では第3番目の無電解銅め

っきによる方法について、以下に報告する。

3. 内層銅箔処理用無電解銅めっき液の開発

3.1 めっき液添加剤の選定

めっき析出形状は、めっきの成長形態である。めっきで成長している部分は、無電解めっき液との界面である被めっき物表面である。したがって、析出形状は、被めっき物表面に吸着しうる種々のめっき液添加剤によって制御できるはずである。

本検討では、表1に示すような種々の窒素含有有機化合物を検討した。添加剤の種類によって、さまざまな析出形状が得られた。得られためっき表面の接着力を評価した。この結果、窒素含有有機化合物添加剤の分子構造と接着力に相関はなかった。しかし、図2に示すように、析出速度と接着力の間には、ほぼ相関が認められ、析出速度の高いものの中に、高い接着力を与えるめっき表面があった。これらの中から代表的なめっき析出表面を選び、そのSEM写真を図3に示した。添加剤の作用によって、ミクロンからサブミクロンオーダーの微細凹凸形状をもつ種々の析出形状の得られることがわかる。図3(C)を用いた場合の内層銅箔ピール強度が最も高かった。そこで図中の添加剤(iii)を添加した無電解銅めっき液 (以下、K-6めっき液と呼称) について詳細な検討を行った。

※ 粘着テープ (マイラー：日東電工(株)製) を引き剥がした後の粘着剤移行率 (%)

図2. 析出速度と接着力の関係

表1. 検討しためっき液添加剤

分類	種類 (吸着原子, 極性基)
窒素含有化合物	複素環式化合物
	- N = のみもつ
	- N =, - OH をもつ
	- N =, - NH ₂ , (- NH) をもつ
	- N =, - NH ₂ , - OH をもつ
	その他の - N = をもつ
	- N = の隣に - CH ₃ をもつ
	その他の窒素をもつ
	非複素環式化合物

3.2 めっき前処理条件と K-6 めっき表面形状

めっき前処理工程を表2に示す。この工程は、従来の酸化銅処理の前処理工程とはほぼ同じである。この前処理工程で、内層銅表面をソフトエッチングして、数ミクロンオーダの粗面を形成する。この粗面

上に、無電解めっきを行って、サブミクロンの微細凹凸形状を付与する。内層銅とプリプレグ樹脂の接着力を向上させるには、この数ミクロンオーダの粗面とサブミクロンの微細凹凸形状の組み合わせが重要である。図4に2種類のソフトエッチングによる

表2. めっき前処理工程

工 程	内 容
1	10%塩酸水溶液：R. T. 1 分間
2	水洗
3	ソフトエッチング
4	水洗
5	10%塩酸水溶液：R. T. 1 分間
6	水洗
7	K-6 めっき

(a) 添加剤 (i) を含むめっき液から得られためっき表面

(b) 添加剤 (ii) を含むめっき液から得られためっき表面

(c) 添加剤 (iii) を含むめっき液から得られためっき表面

5μm

(a) ペルオキシ硫酸アンモニウムでソフトエッチングした後
K-6 めっきした表面

(b) 塩化銅/塩酸でソフトエッチングした後
K-6 めっきした表面

5μm

図4. ソフトエッチングの違いによる
K-6 めっき表面形状の差

図3. 代表的なめっき表面

K-6めっき析出表面形状の違いを示す。塩化銅/塩酸系エッチング液を使用した方が、ペルオキ硫酸アンモニウムエッチング液の場合よりも、粗な表面形状になる。

3.3 K-6めっき液の特性

3.3.1 K-6めっき時間と

内層銅箔ピール強度の関係

図5に、日立化成工業製ガラスエポキシプリプレグ(E-67)を使用した場合のめっき時間と内層銅箔ピール強度の関係を示す。3~5分間の短時間のめっきで約1.5 kgf/cmのピール強度が得られた。ソフトエッチングにペルオキ硫酸アンモニウムエッチング液を使用した場合は、めっき時間が10分以上になると、ピール強度が低下した。この理由は、ソフトエッチングで形成したミクロンオーダの粗面が、K-6めっきの析出量の増加によって平坦化してくるためと考えられる。

3.3.2 カップリング剤処理による

ピール強度の向上

ピール強度をさらに向上させる手段として、K-6めっき表面にシランカップリング剤を塗布することを検討した。図6に、(a)上記のガラスエポキシプリプレグと(b)日立化成工業製変性ポリイミドプリプレグ(I-67)を使用した場合について、カップリング剤水溶液の濃度とピール強度の関係を示す。いずれのプリプレグの場合でも、カップリング剤の濃度が1~2 g/l以上になると、ピール強度向上の効

果が顕著に現れた。しかし、4 g/lを越える濃度では塗布ムラが生じるので実用的ではなかった。カップリング剤が適当な濃度範囲で、プリプレグがガラスエポキシの場合のピール強度は約1.8 kgf/cmであり、また変性ポリイミドの場合は1.0 kgf/cmであった。

3.3.3 K-6めっきの外観

無電解銅めっきによる内層銅表面処理で、ピール強度が高かったものは、すべて外観が茶褐色である。この理由は、図4のSEM写真に示したように、析出形状がサブミクロンオーダの微細さであるために、波長がサブミクロンである可視光の反射率が低くなるためであると考えられる。図7に、光沢のある厚付け用無電解銅めっきとK-6めっき表面の反射率を示す。内層銅表面処理用無電解銅めっきであるK-6めっき表面の反射率は著しく低いことがわかる。このことから析出形状のサブミクロンオーダの微細凹凸は、反射濃度を測定することによって定量化で

図5. めっき時間とピール強度の関係

(a) ガラスエポキシプリプレグを使用した場合

(b) 変性ポリイミドプリプレグを使用した場合

図6. シランカップリング剤処理によるピール強度の向上

きるはずである。図8にK-6めっき表面の反射濃度とピール強度の関係を示す。種々の反射濃度をもつK-6めっき表面は、めっき運転条件を変えることによって得た。図から、反射濃度とピール強度に相関のあること、反射濃度が0.8以上にればピール強度が1.5 kgf/cmに飽和することがわかった。この結果から、めっき表面の反射濃度を測定すれば、ピール強度が推定できること、すなわち、反射濃度がK-6めっきの品質管理に使用できることがわかった。

3.3.4 耐ピンクリング性

図9に、K-6めっき時間と耐ピンクリング性の関係を示す。耐ピンクリング性は、18%塩酸水溶液に試験板を浸漬し、ピンクリングが発生するまでの時間で表した。K-6めっき時間が5分以上の場合には、耐ピンクリング性は240分以上である。

図7. めっき表面の反射率

図8. 反射濃度とピール強度の関係

た、70℃の厚付け用無電解銅めっき液に対しては、30時間浸漬後も異常のないことがわかった。従来の酸化銅処理の場合は、18%塩酸水溶液に浸漬すると、10分間以内にピンクリングが発生した。また、70℃の厚付け用無電解銅めっき液に30時間浸漬した後のピール強度は、初期値の約60%に下ることがわかった。

3.4 K-6めっき液の使用条件

K-6めっき液の使用条件を表3に示す。添加剤以外のめっき液成分や浴温度は、従来の厚付け用無電解銅めっき液の場合とほぼ同一である。エアレーションは、めっき液の安定な運転のために必要である。最適めっき時間は、諸特性を満足する最少時間ということから5分間と決めた。

4. 結 言

従来の内層銅表面処理方法である酸化銅処理の間

図9. 18%塩酸水溶液中での耐ピンクリング性

表3. K-6めっき液の運転条件

項 目	条 件
CuSO ₄ ・5H ₂ O	6 g / l
EDTA・4Na	50 g / l
pH	12.5
36% HCHO	4ml / l
K-6添加剤	少 量
浴温度	70 ℃
エアレーション	連 続
めっき時間	5 分 間

題点—ピンクリングの発生—を抑制するために、内層銅表面処理用無電解銅めっき液を開発した。このめっき表面に、シランカップリング剤を塗布した場合、エポキシプリプレグに対する内層銅箔ピール強度が約 1.8 kgf/cm、変性ポリイミドプリプレグに対する内層銅箔ピール強度は約 1.0 kgf/cm であった。また、18%塩酸水溶液に 4 時間浸漬しても、ピンクリングの発生がないことがわかった。

(1987. 12. 12—受理)

文 献

- 1) W. S. DeForest and H. V. Connelly: Insulation / Circuit, pp. 53-55 (Feb., 1979)
- 2) Leo J. Slominski and Adela Landau: PLATING AND SURFACE FINISHING, pp. 96-99 (June, 1982)
- 3) Dr. Allan H. Reed: ELECTRI-ONICS, pp. 29-31 (Nov., 1983)
- 4) P. E. Bell and A. A. Miller: PC FAB., pp. 98-103 (Aug., 1984)
- 5) J. M. Atkinson, R. D. Granata, H. Leidheiser, and D. G. McBride: IBM J. RES. DEVELOP **29**, pp. 27-36 (Jan., 1985)
- 6) 特開昭 56-153797
- 7) 特開昭 61-176192