アルミナセラミックス上への 直接無電解銅めっき

本間 英夫*, 河内 康徳*, 安田 伸一朗*

Direct Electroless Copper Plating
on Alumina Ceramics.

Hideo HONMA*, Yasunori KOUCHI*
and Shinichiro YASUDA*

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

* Faculty of Engineering, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

概要 α -アルミナセラミックス上の直接銅めっきの密着性について検討した。その結果、微小なエッチング孔が濃厚水酸化ナトリウム溶液に浸漬し加熱処理をすることにより形成された。これらの穴は、 α -アルミナセラミックスに対する無電解銅めっきの機械的結合強度を増進する。無電解銅の密着強度は、アルキルアミン、硫酸ベリリウム、二酸化セレン、五酸化バナジウム等の添加によっても増加した。これらの添加剤は、銅の微結晶化を形成し、銅とセラミックス間の投錨効果を増加させた。

Abstract

Direct Electroless Copper Plating on α -Alumina Ceramics was investigated to obtain good adhesion. It was found that complicated etched micro pores created by immersion to high concentrated sodium hydroxide solution followed by heat treatment. These pores improved the mechanical bonding strength of the electroless copper to the α -Alumina Ceramics. Adhesion strength of copper deposit was also increased by addition of alkyl amines, beryllium sulfate, selenium dioxide or vanadium pentoxide. These additives promoted the microcrystallization of copper and improved anchoring effect between copper and ceramics.

1. まえがき

一般的に IC, LSI などの半導体素子や電子部品を搭載し、また回路システムを構成する上で、最近セラミックス基板が広く利用されているようになってきた。セラミックスを導電化させる方法としては、現在塗布法やスパッタ法が主流であるが、これまで、無電解めっきを用いた湿式法で導電化を行う方法について検討してきた。湿式法による導電化ではセラミックスと析出皮膜との密着性が重要であり、密着性に関与する因子として、エッチング、触媒化、めっき浴組成等について検討し、密着性に優れた成

膜を得ることが可能となった^{1)~3)}。本報では、特にエッチング工程およびめっき液の改良により、直接無電解銅めっき法で、さらに密着性に優れた皮膜を形成することができたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 無電解銅めっき工程

実験には 96% α -アルミナセラミックスを用いた。無電解銅めっき工程の概要は表 1 に示した様に、超音波洗浄、エッチング、触媒化を行った後、無電解銅めっきを行った。またエッチング工程と触媒化処

Table 1 Electroless Cu plating process on α -Al₂O₃.

1. Ultrasonic rinse (R.T., 5 min)
2. Etching (Table 2)
3. 18N-H ₂ SO ₄ dip (R.T.)
4. Catalyzing (Table 2)
5. Strike plating (Table 3)
6. Plating (Table 3)
7. Patterning
8. Heat treatment (200 °C , 60 min)
9. Measurement of adhesion strength

Table 2 Etching process and catalyzing process.

Etching process	Catalyzing process
1. 109 g/100 ml-NaOH (R.T., 10 min.)	1. SnCl ₂ · 2H ₂ O (40 °C, 5 min.)
2. Heat treatment (450 °C, 15 min.)	2. Rinse
3. Wash	3. PdCl ₂ (40 °C, 5 min.)
	4. Rinse
	5. SnCl ₂ · 2H ₂ O (40 °C, 2 min.)
	6. Rinse
	7. PdCl ₂ (40 °C, 2 min.)
	8. Rinse

理工程を表2、無電解銅めっき浴組成とめっき条件を表3に示した。無電解銅めっきは、低銅濃度のストライクめっき浴で0.4 μ m析出させた後、一般に使用されているタイプの浴を用いて3 μ mまで析出させる2段階の方法で行った。これは、一般に使用されている濃度の無電解銅めっきを初期成膜から使用すると、エッチングによって形成された複雑な凹凸の内部にまで析出させることが困難となる。したがってまず、低濃度のストライク浴で析出させ、ついで一般に使用されている濃度の浴を用いて一定膜厚まで析出させる方法を採用した。しかしながら、ストライクめっきでは低濃度のため、析出が斑になったり、析出しなかったりする可能性があるため、溶存酸素を低下させ、浴の活性化を上げる前報²⁾と同様の方法として、アルゴン攪拌を行った。膜厚の測定は、2 cm角の銅はくをセラミックスと同時にめっき浴に浸漬し、この銅はくの重量を測定し、めっき前後の重量差より求めた。

2.2 密着強度の測定

一定の膜厚(3 μ m程度)までめっきした後、スクリーン印刷により、2 mm角のパターンを形成し、前報³⁾と同様にスズめっき銅線を垂直状およびL字状にはんだ付けした後、インストロンテスタにより、

Table 3 Basic bath composition and operating condition.

	Strike plating	Plating
CuO	0.0047 mol/l	0.016 mol/l
EDTA · 4 H	0.0094 mol/l	0.032 mol/l
p-CH ₂ O	0.20 mol/l	0.20 mol/l
2,2'-bipyridine	0.010 g/l	0.010 g/l
Surfactant	0.10 g/l	0.10 g/l
BeSO ₄ · 4H ₂ O	0.020 g/l	
Condition	pH 12.3, 65 °C Ar agitation	pH 12.3, 65 °C Air agitation
Thickness	0.4 μ m	3.0 μ m

クロスヘッドスピード毎分5 mmで密着強度を測定した。本実験では、基本的には垂直引っ張り強度で評価したが、密着が良くセラミックスからはく離し正確な密着強度が測定できない様な場合は、L字状ではんだ付けしたものについてはく離強度で評価した。

3. 実験結果および考察

無電解銅めっき皮膜は結晶性が高く、一般的には(220)面に配向し、結晶が横方向に成長することが知られている⁴⁾。したがって、これまでニッケルめっきで高い密着強度を得たフッ化アンモニウム系のエッチングでは、極微細な凹凸が得られるだけであるため、銅めっきでは銅皮膜は単にアルミナ表面層を被覆するだけであり、フッ化アンモニウム系のエッチング液で形成された個々の凹凸に投锚せず、まったく良好な密着は得られなかった。フッ化アンモニウム系およびフッ酸-硝酸系の溶液でエッチングしたセラミックス表面のエッチング痕は微細であり、バインダであるガラス層がエッチングされ、ガラス層上に極めて小さい凹凸が形成されていることを確認している³⁾。ニッケルめっきは、アモルファスであるため、これらの小さな凹凸に投锚し、高い密着強度を示すが、無電解銅めっきでは、このような小さな凹凸には、完全には投锚せずに表面層を被覆するだけであるため、十分に高い密着強度は得られない。

したがって、密着強度を向上させる条件としては、エッチングによりセラミックスに凹凸を付与するか、または析出銅を微結晶化するかのいずれかの方法が

考えられる。結晶粒径の制御に関与する因子として、金属イオン濃度、添加剤、析出速度、温度、攪拌等が考えられる。析出速度の大小はめっきにおける還元力で変化するので、それゆえ、無電解めっきにおいては、還元剤濃度に依存する。これらの因子と結晶粒径の関係は、金属イオン濃度の増加、温度の上昇に伴い、結晶は大きくなり、また攪拌によっても結晶は大きくなる。一方、添加剤の添加、析出速度の増加、つまり還元力の増大および分極を大きくする（錯化力の増大）ことによって、結晶は小さく制御することが可能である。これらの条件をまとめると、析出皮膜を微結晶化するためには、金属イオン濃度の低濃度化、錯化剤の種類や添加量、添加剤の添加、還元力の増大、および温度の低下、さらに攪拌などが考えられる。

これまで、銅を微結晶化する因子として、特に金属イオン濃度、添加剤等について検討した。その結果金属イオン濃度を低濃度化することで析出銅は微結晶化できたが、金属イオンの低下により無電解析出反応が緩慢になり、最終的には析出反応の停止に至る。そこで、溶存酸素を低下させることによって活性度を上げることにより均一な微結晶析出を得ることができ、したがって、高い密着強度が得られることを報告した^{2), 3)}。

また、種々の添加剤を用いて微結晶化を試みた結果、硫酸ベリリウム等の添加により、析出銅は微結晶化し、したがって密着強度が向上することが推定される。

アルミナセラミックス上への直接無電解銅めっきで密着性を向上させる方法として、めっき条件について以上検討したが、密着強度をさらに向上させることを目的とし、アルカリ金属の熔融塩によるエッチングと密着性の関係について以下検討した。

3.1 アルカリ熔融塩によるエッチング

図1はセラミックスの断面のモデルである。アルミナセラミックスはアルミナ粒子とバインダであるガラス層から構成されている。これまでに報告されているフッ化アンモニウム系、フッ酸-硝酸系のエッチングでは、バインダであるガラス層がエッチングされるだけであり、アルミナ粒子はエッチングされないため、アルミナ粒子上にエッチング痕は形成

されない。また、さらに浸漬時間が長いと、これらのエッチング液はセラミックスの内部まで浸透し、セラミックスが脆くなってしまう可能性がある。一方、アルカリ金属熔融塩を用いてエッチングする方法について報告⁵⁾されており、この方法ではガラス層のみならず、アルミナ粒子までもエッチングされ、しかもこれらの熔融塩はきわめて粘度が高いため、フッ化物系のエッチング液とは異なり、最外層のアルミナ粒子だけがエッチングされるだけであり、しかも比較的大きな凹凸が形成すると考えられる。したがって銅めっきにおいても高い密着強度が得られると期待できる。

本研究では、安全性、その他の点から、アルカリ金属熔融塩を直接使用せず、アルカリ金属の水酸化物の水溶液にセラミックスを浸漬し、その後に熱処理を行う方法を採用した。この場合、熱処理により水分は蒸発し、残留したアルカリ金属の水酸化物が溶融するため、ほとんど熔融塩と同様な効果が得られると期待される。

3.2 エッチング溶液の選択

それぞれのアルカリ金属およびそれらの混合物でエッチングを行い、密着強度の測定をした。その結果を図2に示した。水酸化ナトリウムが最も高い密着強度を示し、ついで水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを用いた場合が高い値を示した。また水酸化カリウムを用いた場合と水酸化ナトリウムと水酸化

Fig. 1 Model of etched ceramics.

Fig. 2 Effect of etchants on the adhesion strength.

Fig. 4 Effect of soaking time on the adhesion strength.

Fig. 3 SEM of etched surface.

カリウムの混合液でエッチングを行った場合が特に低い値を示した。そこで、これらのエッチング方法でエッチングしたセラミックス表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。その結果を図3に示した。

最も高い密着強度を示した水酸化ナトリウムでは、セラミックス粒子の表面に数多くのエッチング痕が形成されているが、水酸化カリウムでエッチングしたセラミックス粒子は表面の大部分が均一に溶解し、選択的エッチピットが生じていないため、十分な投錨効果が得られず、密着強度が低かったと考えられる。また水酸化ナトリウムの次に密着の良かった水酸化リチウムと水酸化ナトリウムの混合液では、アルミナセラミックス粒子表面に微細なエッチング痕

が形成されているため、比較的高い密着強度を示したと考えられる。しかし銅の場合は、微細なエッチング痕では、十分な投錨効果が得られないため、水酸化ナトリウムに比べ、密着強度は低かったと考えられる。最も密着強度の低かった水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合液の場合では、かなりアルミナ粒子がエッチングされ、未処理や水酸化ナトリウムのものと比較し、エッチングオーバーとなるため、密着強度が低かったと考えられる。したがって、以後の実験には水酸化ナトリウムを用いて実験を行った。

3.3 浸漬時間の検討

最も高い密着強度を示した水酸化ナトリウムによるエッチングについて、水酸化ナトリウム溶液の浸漬時間と密着強度の関係を検討した。その結果を図4に示したが、10分間浸漬したときに最大の密着強度が得られた。

そこで、水酸化ナトリウムの浸漬時間とセラミックス表面のエッチング状態をSEMにより観察した。

結果を図5に示した。水酸化ナトリウム溶液に60秒間浸漬させ、熱処理を施した場合は、まだアルミナ粒子上にエッチング痕はほとんど認められず、60秒程度の浸漬時間では、アルミナ粒子はエッチングされないことがわかる。10分間浸漬した後熱処理を施すと、未処理のセラミックスと比較し、セラミックス粒界部の凹凸だけでなくアルミナ成分と反応し、アルミナ粒子全体にわたり、均一に多くの複雑なエッチング痕を形成している。さらに30分間浸漬後、熱処理を施すとアルミナ粒子の溶解が進行し、10分

Fig. 5 Effect of soaking time on the adhesion strength. (SEM)

間浸漬したものよりもエッチングがさらに進行し、オーバーエッチの状態が観察される。したがって水酸化ナトリウム溶液のエッチングでは、これらの表面形態の観察結果からも、10分間程度の浸漬が最も適しており、10分間浸漬後、熱処理を施すことにより複雑なエッチング痕が形成され、皮膜とのアンカー効果が増大し密着強度が向上した。

3.4 熱処理温度の検討

水酸化ナトリウム溶液に浸漬後の熱処理温度と密着強度の関係を図6に示した。その結果、密着強度は温度の上昇と共に高くなり、450℃で最大値を示し、その後低下する傾向を示した。これは、温度が低いとエッチングが不十分であり、温度の上昇にともないエッチングが進行し、ある最適エッチング温度(450℃)を示した後、エッチングオーバーとなり、密着強度が低下していく傾向を示している。

そこで、エッチング後のセラミックス表面をSEMにより観察した結果を図7に示した。200℃で熱処理した場合のアルミナ粒子上のエッチング痕はあまり形成されていない。したがって、エッチングが不十分であるため密着強度が低かったことが確認できる。最適エッチング温度では複雑で無数の凹凸を生じている。一方、800℃で熱処理した場合のセラミックス表面では、アルミナ粒子の溶解がかなり進行し、エッチングオーバーとなり、したがって密着強度は低下する。

Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on the adhesion strength.

Fig. 7 Effect of heat treatment temperature on the adhesion strength. (SEM)

3.5 添加剤の検討

密着強度を向上させる因子としては、前述のようにエッチング以外に、析出銅の微結晶化も効果があることがわかっている。そこで、最適なエッチング条件でエッチングした後、無電解銅めっき浴に各種の添加剤を加え、析出銅を微結晶化し、密着強度を向上させる検討を行った。添加剤の添加量はすべて20 ppmとし、はく離強度で評価した。その結果を表4に示した。前報で効果の認められた硫酸ベリリ

Table 4 Effect of additives on the adhesion strength.

Additives	Adhesion strength*
Standard bath	1. 62
BeSO ₄ • 4H ₂ O	1. 90
SeO ₂	1. 90
V ₂ O ₅	1. 68
Alkyl amine	2. 12
K ₂ Ni (CN) ₄	1. 58

* : kg/4mm²

Fig. 8 Effect of additives.(SEM)

ウムのほかに、表4に示したように二酸化セレン、五酸化バナジウム、アルキルアミン等が密着性の向上に大きく寄与することが認められた。

そこで、これらの添加剤を添加しためっき浴から析出した銅皮膜を、SEMにより観察した。その結果を図8に示した。エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアルキルアミン、および五酸化バナジウム等を添加した場合の銅皮膜は、粒子が微結晶化していることが観察され、析出銅を微結晶化することが密着性の向上に効果があることを再確認した。

また、アルキルアミンを添加した皮膜の場合、エチレンジアミンとジエチレントリアミンを比較すると、図9に示したようにエチレンジアミンに比べジエチレントリアミンの方がさらに微結晶化しており、

Fig. 9 Effect of additives.(Alkyl amine)

アミノ基の数が多い方が結晶がさらに小さくなり、密着強度が高くなることがわかる。

3.6 ナトリウムの除去

以上検討した熔融塩処理によるエッチングでは、水酸化ナトリウムを使用するため、エッチング後にセラミックス表面にナトリウムイオンが残留する恐れがある。したがって、電子回路等に使用した場合に、ナトリウムによる悪影響が考えられ、ナトリウムの除去が重要である。そこで、ナトリウムを除去する方法として、今回、一般的な酸である、塩酸、硫酸、硝酸による処理について検討した。図10はエッチング後のセラミックスを塩酸、硫酸、硝酸に1分間浸漬し、X線マイクロアナライザ(XMA)によりナトリウムの残留について定性的に調べた結果である。エッチングした後に、酸による洗浄を行っていないセラミックスの表面では、ナトリウムがかなり残留した。一方、塩酸、硫酸、硝酸によって処理した場合は、ナトリウムの残留量がほとんど確認されないことがわかる。また、酸に浸漬する際、超音波を併用すると、さらにナトリウムの除去に効果があった。

3.7 アルカリ熔融塩によるエッチングモデル

アルカリ熔融塩で処理したアルミナセラミックスの断面のモデルを図11に示した。水酸化リチウムで

Fig. 10 Effect of acid cleaning.(XMA)

は、小さなエッチング痕が形成されるだけであるが、水酸化ナトリウムの場合、比較的大きい凹凸が形成され、したがって大きな投錨効果が得られ、高い密着強度が得られた。また、水酸化カリウムでは、アルミナ粒子表面が均一に溶解し、選択的なエッチピットが生じないため、密着強度が低いことがわかった。これらは、イオン半径等の差によると考えられる。したがって、アルカリ熔融塩のエッチングでは、水酸化ナトリウムを用いることが最適であった。

4. 結 論

アルカリ熔融塩のエッチングでは、エッチング液としては水酸化ナトリウムが最適であり、浸漬時間は10分、その後の熱処理温度は450℃が最適であることがわかった。また添加剤についても検討したと

Fig. 11 Model of etched ceramics.

ころ、五酸化バナジウム、アルキルアミン、二酸化セレン等を添加することも、密着強度の向上に効果があることがわかった。さらにエッチング後のセラミックスを無機酸に浸漬することで、セラミックス表面に残留しているナトリウムを除去することが可能になった。
(1989. 1. 26 - 受理)

文 献

- 1) 本間英夫, 水島信也: セラミック上のニッケルめっき, 金属表面技術, **33**, 381 (1982)
- 2) H. Honma and K. Kanemitsu, : "Electroless Nickel Plating on Alumina Ceramics", Plat. and Surf. Fin., **74**, No 9, 62 (1987)
- 3) 本間英夫, 小松澤正: アルミナセラミックス上の無電解めっきの密着性, サーキットテクノロジー, **3**, 204 (1988)
- 4) 渋谷智徳, 本間英夫: 無電解銅めっきの物性, サーキットテクノロジー, **2**, 44 (1986)
- 5) G.V. Elmore and R. F. Hershberger: "Molten Alkali Treatment of Alumina Surfaces for Bonding to Electroless Copper", J. Electrochem. Soc., **121**, 107 (1974)