大和 茂*

Electrolytic Copper Plating for Printed Circuit Boards.

Shigeru Yamato *

* 奥野製薬工業株式会社表面技術部 (〒538 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

* Metal Finishing Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., LTD. (1-10-25, Hanaten - Higashi, Tsurumi - ku, Osaka - shi, Osaka 538)

1. はじめに

電気銅めっきは、プリント配線板製造の主流技術であるサブトラクティブ法において、スルーホール内導通を確保するための重要な工程であり、その皮膜性能が配線板の信頼性に大きく影響する。

電気銅めっきは、パネルめっきあるいはパターンめっきとして用いられ、優れた均一電着性と皮膜物性が特に要求されるが、ファインパターン化、小径ホール化の傾向から、ますます要求度は高くなっている。

ここでは、現在、プリント配線板の電気銅めっきとして用いられているピロリン酸銅浴と硫酸銅浴について述べる。

2. 電気銅めっきに要求される性能

電気銅めっきは、電流容量と信頼性の関係から、一般に $25\mu\text{m}$ の皮膜厚が求められる。サブトラクティブ法におけるめっき工法は、図1のように3種類に分類でき、パネルめっきのみで $25\mu\text{m}$ を得る方法と、パネルめっきにて $10\sim 15\mu\text{m}$ を得たのち、パターンめっきにて Total $25\mu\text{m}$ を得る方法、そしてパターンめっきのみで $25\mu\text{m}$ を得る方法とがある。

第3の工法が、パターン形成時のエッチング膜厚が少なく、ファインパターンに適するが、いずれも基本的に電気銅めっきに求められる性能は同

様である。

2.1 均一電着性

均一電着性は、基板表面のめっき膜厚差を少なくし、スルーホール内に均一な膜厚を得るために必要な性能である。

パネルめっきにおける基板表面の膜厚のばらつきは、パターン形成時のエッチング性に影響し、不均一であるほどエッチングロスが多く、サイドエッチングが増える。特に、ファインパターンの基板ではサイドエッチングの増加は回路パターンの欠損につながることから、できるだけ膜厚差を少なくする必要がある。基板表面の膜厚分布は、単にめっき浴に

図1. サブトラクティブ法における電気銅めっき工程

よる影響だけでなく、陽極配置、極間距離、治具、遮へい板、かくはんなどの設備的な影響が大きいことから、これらを適正にし、基板表面の電流分布を均一化することで改善される。パターンめっきにおいては、パターン形状が均一性に大きな影響を及ぼすことから、回路設計段階での配慮が必要である。

スルーホール内へのつきまわり性 (H/S) は、基板表面膜厚 (S) とスルーホール中心部の膜厚 (H) の比で表され、1に近いのが理想であるが、小径比、多層化によりアスペクト比 (基板の厚さ/スルーホール径) が増大するにつれ、低下する傾向にある。アスペクト比と H/S の関係を図2に示した。 H/S の低下は、スルーホール中心部に必要な膜厚を得るために全体的に膜厚を増やさなければならないこと、また H/S の著しい低下は、スルーホール中心部の膜厚不足となり、バレルクラックの原因ともなることから、一般に、 H/S は0.7以上が望まれる。

2.2 皮膜物性

皮膜物性は、はんだ付け時の熱膨張に耐えうる強度と柔軟性が要求される。はんだ付け時には260℃に近い熱が基板に伝わるが、基材とめっき皮膜の膨張係数の差から、めっき皮膜に大きなストレスが加わる。このとき物性が悪いと、ストレスに耐えきれず、図3のようなコーナクラック、バレルクラックを

コーナクラック

バレルクラック

図3. スルーホール電気銅めっきの皮膜欠陥

生じ、導通不良の原因となる。

表1にピロリン酸銅めっきと硫酸銅めっきの皮膜物性を示した。抗張力と伸びが大きいほど物性は良いといえるが、一般に、抗張力の大きい皮膜では伸びが小さく、抗張力の小さい皮膜では伸び率が大きくなる傾向がある。スルーホールめっきにおいては皮膜の伸びが最も重要と考えられている。

物性を評価するには、ステンレス板にめっきして得られた銅はくの抗張力と伸び率を引っ張り試験により測定する方法や、実際のスルーホールめっき配線板を用いて、表2¹⁾に示すような熱的ストレスをくり返すことで、回路が破断するまでのサイクル数を調べるという方法が行われている。

表1. 電気銅めっきの皮膜物性

	ピロリン酸銅	硫酸銅
抗張力(kg/mm ²)	50~60	30~35
延性(%)	5~8	17~20
硬度(Hv)	170~200	110~130
結晶構造 (添加剤なし)	微小結晶 (層状)	微小結晶 (柱状)

3.2mm基板
CuSO₄・5H₂O 80g/ℓ Cl⁻ 50mg/ℓ
H₂SO₄ 180g/ℓ 25℃ 3A/dm²

図2. スルーホール内つきまわり性 (H/S) に及ぼすアスペクト比の影響

表 2. 代表的な耐熱性加速試験

加速試験項目	試 験 条 件		規 格
1. 温度サイクル			
・ JIS-C-5012	条件	低 温 (30分) 高 温 (30分)	条件
	X	$-65 \pm 3^{\circ}\text{C}$ $\xleftarrow{10\sim15\text{分}}$ $125 \pm 3^{\circ}\text{C}$	X ; 100サイクル
	Y	$-65 \pm 3^{\circ}\text{C}$ $\longleftrightarrow$ $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$	Y ; 30 //
	Z	$-55 \pm 3^{\circ}\text{C}$ $\longleftrightarrow$ $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$	Z ; 10 //
			でスルーホール抵抗変化が20%以下のこと
・ MIL-P-55110D	基材	低 温 (15分) 高 温 (15分)	
	PX	$-65 \pm \frac{0}{5}^{\circ}\text{C}$ $\xleftarrow{2\text{分以内}}$ $105 \pm \frac{5}{0}^{\circ}\text{C}$	100サイクルで抵抗変化が10%以下のこと
	GE	$-65 \pm \frac{0}{5}^{\circ}\text{C}$ $\longleftrightarrow$ $125 \pm \frac{5}{0}^{\circ}\text{C}$	
2. 熱衝撃試験			
・ ホットオイル	ホットオイル (5秒)	1.1.1 トリクロロエタン (20秒)	5 サイクルで抵抗変化が20%以下のこと
JIS-C-5012	$260 \pm 5^{\circ}\text{C}$	$\xleftarrow[20\pm15^{\circ}\text{C}]{15\text{秒以内}}$ $20 \pm 15^{\circ}\text{C}$	
・ 熱ストレス	ベーキング (6時間)	はんだフロート (10秒)	
MIL-P-55110D	$121 \sim 149^{\circ}\text{C}$	$\longleftrightarrow$ $287 \pm 6^{\circ}\text{C}$	めっき欠陥および基材欠陥のないこと

2.3 レベリング性

レベリング性は、穴あけ加工やエッチバック処理により生じた穴内壁の凹凸を平滑化するために必要な性能である。

レベリングの不足は、凹部の膜厚低下につながり、はんだ付け工程でのバレルクラックや、ブローホールの原因となる。小径ホール配線板や多層配線板では、穴内壁がより粗雑に、また複雑になりやすいため、特にレベリングを必要とする。ただし、過度のレベリングは、スルーホールコーナ部分の膜厚低下を引き起こし、コーナクラックの原因となるので注意を要する。

以上がスルーホール電気銅めっきに求められる主な性能であるが、これらの要求を満たすためには、めっき浴の管理がきわめて重要である。

3. ピロリン酸銅めっき

ピロリン酸銅浴は、優れた均一電着性と皮膜物性を有することから、スルーホール電気銅めっきとして古くから用いられてきた。適切な管理下での皮膜物性は、硫酸銅浴よりも優れるとして根強く用いられてはいるが、リン含有のキレート浴であるための廃水処理の困難さや、アルカリ可溶性レジストが使用できないこと、また浴管理が複雑で、ピロリ

ン酸の加水分解によって生成するオルソリン酸の蓄積により浴の廃棄が避けられないなどの理由から、硫酸銅浴への転換が進んでいる。

3.1 浴組成および作業条件

表 3 に一般的なピロリン酸銅浴の組成と作業条件を示した。

主成分はピロリン酸銅とピロリン酸カリウムであるが、ピロリン酸銅は水に不溶性であることから、ピロリン酸カリウムと反応させ錯塩を形成することで可溶化している。

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3 \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \longrightarrow 2 \text{K}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

ピロリン酸カリウムは、ピロリン酸銅を溶解する

表 3. ピロリン酸銅めっきの浴組成と作業条件

	標 準	範 囲
ピロリン酸銅 (g / ℓ)	90	80 ~ 100
ピロリン酸カリウム (g / ℓ)	375	300 ~ 400
アンモニア水 (28%) (ml / ℓ)	3.0	2.0 ~ 5.0
添 加 剤	適 量	—
P 比 (P ₂ O ₇ /Cu)	7.5	7.0 ~ 8.0
pH	8.8	8.4 ~ 9.0
陰極電流密度 (A/dm ²)	2.5	1.5 ~ 3.5
陽極電流密度 (A/dm ²)	1.5	1 ~ 3
陽 極	無酸素銅 (OFHC)	
温 度 (°C)	55	50 ~ 60
かくはん	空気かくはんと揺動	

ためだけでなく、液電導度を高め、陽極の溶解を促進するため過剰に加えられる。この他、少量のアンモニアが陽極の溶解を助け、めっき皮膜の光沢範囲を広げる目的で添加される。さらに、硝酸塩を添加する場合があるが、硝酸塩は高電流密度域の水素還元を抑制し、高電流密度での作業を可能にする。

ピロリン酸銅浴からの電析反応は次式で示され、 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ イオンを経由する反応と $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)^{2-}$ イオンを経由する反応との並列反応であると考えられている²⁾。

3.2 均一電着性

ピロリン酸銅浴はキレートされた銅イオンから電析が起こるため、分極が大きく均一電着性が高い。

ピロリン酸銅浴における均一電着性は、P比($\text{P}_2\text{O}_7/\text{Cu}$)、アンモニア濃度、pHにより影響を受けるが、P比に依存するところが大きい。P比の低下は均一電着性の低下につながることから、P比を一定値に保つことが重要である。高アスペクト比の基板の場合には、P比を通常よりもやや高く(約7.8)することでスルーホール内つきまわり性を改善している。

3.3 皮膜物性

ピロリン酸銅浴から得られる皮膜の物性は、硫酸銅浴に比べ抗張力が大きく、伸び率が小さいが、熱処理(120℃, 1時間程度)により抗張力が低下し、伸び率が増加し、硫酸銅皮膜とほぼ同等となる。したがって、実装後の状態ではピロリン酸銅も硫酸銅も、ほとんど物性に差がないと考えられる。

皮膜物性を支配する因子は、主として添加剤濃度であるが、ピロリン酸が加水分解して生成するオルソリン酸は、皮膜の伸び率を低下させることから、オルソリン酸濃度増加には十分な注意を要する。

3.4 レベリング性

ピロリン酸銅浴のレベリング性は硫酸銅浴よりもやや劣り、レベリング不足による析出異常が生じやすい。レベリングの低下は主として添加剤不足の場合に起こるが、スルーホール内にコブ状析出が生じ

たり、フォールドオーバーと呼ばれる局所的な膜厚低下を生ずることがある。また、P比、アンモニア濃度、浴pHもレベリングを低下させる要因となるので、適正範囲を維持する必要がある。

3.5 浴管理

3.5.1 P比

前述したように、P比は均一電着性への影響が大きく重要な管理項目である。

P比が低い場合、光沢範囲が高電流密度域に移行し、均一電着性が低下する。

P比が高い場合には、光沢範囲は低電流密度域に移行し、均一電着性は向上するが、高電流密度域がこげやすく、またオルソリン酸の生成を促進する。

定期的な分析により、適正範囲内に維持する必要がある。

3.5.2 アンモニア

アンモニアは、陽極の溶解を促進し、添加剤と同様析出粒子を緻密にする作用をもつ。

アンモニアの不足は、光沢範囲を狭くし陽極を不動体化する。過剰になると、低電流密度域が粗雑となり均一電着性が低下する。

アンモニアは蒸発により消耗するため、日常的な補給が必要である。また、分析管理が望ましい。

3.5.3 pH

ピロリン酸銅浴には緩衝作用がありpHの変動は起こりにくいですが、陰極と陽極に効率差がある場合には変化する。

pHの低下は均一電着性を改善するが、ピロリン酸の加水分解が促進され、オルソリン酸が増加する。また、アンモニアが過剰になりやすい。

pHの上昇は均一電着性と伸び率を低下させ、光沢範囲も狭くする。また、アンモニアの消耗を増加させる。したがって、適正範囲内を維持する必要があるが、pHを上げる場合には水酸化カリウム溶液、下げる場合にはポリリン酸を用いる。

3.5.4 オルソリン酸

ピロリン酸の加水分解によって生じるオルソリン酸は、浴の老化に伴い、徐々に増加するが、オルソリン酸の増加は、皮膜物性や電流効率の低下につながり³⁾、定期的なめっき液更新を行う要因となっている。一般に、オルソリン酸の許容量は90 g/l以下

とされている。

3.5.5 添加剤

添加剤は析出粒子を緻密にし、めっき皮膜に光沢とレベリングを与え、さらに皮膜物性を改善する作用をもつ。

添加剤が不足すると、光沢とレベリングが低下する。過剰の場合には、光沢とレベリングは良くなるが、低電流密度域にスキップ現象と呼ばれる膜厚低下を生じることがある。また、添加剤の過不足は皮膜物性を低下させるため、適正範囲内に管理する必要がある。添加剤の管理は、定性的なハルセル試験法に頼っていたが、CVS法（Cyclic Voltammetric Stripping Analysis）により添加剤濃度の定量管理および汚染物質の管理が可能となりつつある^{4)~6)}。

4. 硫酸銅めつき

硫酸銅浴は、銅濃度を低くし硫酸濃度を高くしたハイスロー浴の開発により、ピロリン酸銅浴に匹敵する均一電着性が得られるようになり、また、添加剤の開発により高信頼性の皮膜物性が得られるようになったことから、スルーホールめつきとして利用されるようになった。当初は、アルカリ可溶型レジストが使用できるため、主としてパターンめつきに用いられていたが、浴管理と廃水処理の容易さや、活性炭処理によりめつき液が半永久的に使用できるなどの利点から、パネルめつきとしても急速に普及し、最近では、スルーホール電気銅めつきの主流となっている。

4.1 浴組成および作業条件

硫酸銅めつきの代表的な浴組成と作業条件を表4

に示した。

めつき浴の主成分は硫酸銅と硫酸であるが、作業条件により若干組成を変える。高速化を目的とする場合には、限界電流密度を上げるため硫酸銅濃度をやや高くし、均一電着性を重視する場合には硫酸銅濃度を低く硫酸濃度を高くしている。このほかに微量の塩素イオン（HClまたはNaClとして）が加えられるが、塩素イオンは添加剤との相互作用があり、光沢皮膜を得るために不可欠の成分である。

硫酸銅浴からの電析反応は次のように進む。

陽極には含リン銅を用いるが、これは不均化反応によるスライム生成を抑えるためと、陽極表面に安定なアノードフィルムを形成させるためである。

硫酸銅浴において留意すべきことは、ピロリン酸浴に比べ、下地の状態による影響を受けやすく、無電解銅めつきをカゴ付け方式で行うような場合には、電気銅めつきのラッキング時における汚染（指紋の付着など）や乾燥により、析出むらが生じやすいということである。

4.2 均一電着性

硫酸銅浴における均一電着性は、銅濃度と硫酸濃度による依存性が大きい。硫酸銅浴はピロリン酸銅浴に比べ分極が小さいことから、硫酸濃度を上げて液電導度を高めることで均一電着性を改善している。

図4～6に高アスペクト比基板（アスペクト比7.1）のスルーホール内つきまわり性に及ぼす硫酸銅濃度、陰極電流密度、硫酸濃度、カソードロッキングの影響を示した。高アスペクト比基板において十分なス

表4. 硫酸銅めつきの浴組成と作業条件

	高アスペクト比用浴	標準浴	高速浴
硫酸銅(g/ℓ)	50(40～60)	80(60～100)	110(100～120)
硫酸(g/ℓ)	200(180～220)	180(160～200)	180(160～200)
塩素イオン(mg/ℓ)	50(30～70)	50(30～70)	50(30～70)
添加剤	適量	適量	適量
陰極電流密度(A/dm ²)	1(0.5～1.5)	3(1～5)	7(5～10)
陽極電流密度(A/dm ²)	3以下	3以下	3以下
陽極	含リン銅	含リン銅	含リン銅
温度(℃)	20(16～25)	23(17～30)	35(30～40)
かくはん	空気かくはんと揺動	空気かくはんと揺動	空気かくはんと揺動または噴流

ルーホール内つきまわり性を確保するためには、硫酸銅濃度と陰極電流密度を下げることで、硫酸濃度を上げることが重要であるが、カソードロッキングも無視できない因子であることがわかる。

4.3 皮膜物性

硫酸銅浴から得られるめっき皮膜の物性は、ピロリン酸銅浴と比較して抗張力が小さく、伸び率が大きい。めっき直後の皮膜は図7に示すように抗張力が大きく伸び率が小さいが、経時変化により抗張力

が低下し伸び率が増加してゆく。経時変化はめっき後約2日でほぼ安定な状態となる。めっき直後の皮膜は、120℃、1時間のアニールで安定状態となる(図8)ことから、めっき直後に物性を評価する場合には、アニール後に試験を行うべきである。

皮膜物性は添加剤濃度による依存性が大きいので、添加剤濃度の管理が重要である。また、物性は、添加剤の分解生成物の蓄積、前処理工程からの不純物の持ち込み、めっきレジストからの溶出物などにより、徐々に低下する傾向にあることから、定期的な活性炭処理を行う必要がある。

図4. スルーホール内つきまわり性(H/S)に及ぼす硫酸銅濃度と陰極電流密度の影響

図5. スルーホール内つきまわり性(H/S)に及ぼす硫酸濃度の影響

図6. スルーホール内つきまわり性(H/S)に及ぼすカソードロッキングの影響

図7. 硫酸銅めっき皮膜の経時による物性変化

4.4 レベリング性

硫酸銅めっき皮膜のレベリング性は、ピロリン酸銅浴よりも良好でスルーホール内の凹凸による影響を受けにくい、添加剤濃度が過不足であったり、浴温が高すぎる場合にはレベリング低下が起こる。レベリング低下は低電流密度域で生じやすいことから、低電流密度で作業を行う場合には、特に、添加剤濃度や浴温に注意を要する。

4.5 浴管理

4.5.1 硫酸銅

硫酸銅濃度が低いと、高電流密度域にこげが生じやすくなる。硫酸銅濃度を高くするとこげは減少するが、均一電着性が低下する。

硫酸銅濃度は、陽極面積が小さいと減少し、陽極面積が大きいと増加する傾向にある。

定期的な分析により管理する。

4.5.2 硫酸

硫酸はめっき液の電導性を高め、均一電着性を改善する。硫酸濃度が低いと、浴抵抗が大きくなり均一電着性が低下する。硫酸濃度が高いと、高電流密度域がこげやすくなる。

定期的な分析により管理する。

4.5.3 塩素イオン

塩素イオンは、電解によってほとんど消耗しないことから、急激な濃度変化は起こりにくい、使用水質や作業条件により徐々に濃度変化する。一般には、塩素イオン濃度は減少する傾向にある。

塩素イオンの不足は、特に高電流密度域の析出性に影響し、こげの増加や、段差のある皮膜となり、正常な皮膜が得られなくなる。過剰になると、陽極

を不動体化し通電性を阻害する。

塩素イオンは添加剤の作用に影響し、硫酸銅浴においては不可欠の成分である。

定期的な分析管理が必要である。

4.5.4 添加剤

添加剤は、めっき皮膜に光沢とレベリングを与えると同時に柔軟性を与え、物性を改善する。

添加剤の過不足は、めっき外観や物性の低下につながることから、濃度管理がきわめて重要であるが、硫酸銅浴においてもピロリン酸銅浴と同様、その管理はハルセル試験法に頼っていた。しかし、CVS法により定量管理が可能となってきた^{7)~9)}。

CVS法では、添加剤が電析速度に及ぼす影響から、その濃度を求めることができる。図9に、CVS法による硫酸銅浴のサイクリックボルタモグラムを示した。CVS法では、試料浴に浸漬した白金回転電極の電位を一定周期で変化させることにより、電極表面に析出した銅が溶解する際の電気量 Ar (ミリクーロン) を測定する。 Ar は電析速度と比例関係にあり、添加剤濃度と相関性がある。図10に、添加剤濃度と Ar の関係を示した。 Ar は、添加剤の微量添加で急激に低下するが、その後は、添加剤濃度の増加に伴いほぼ直線的に増加している。したがって、この関係を利用して添加剤濃度を求めることができる。

添加剤管理法としては、この他、CVS法を改良したCPVS法^{10),11)} (パルスCVS法) や、HPLC (高速液体クロマトグラフィー) による方法¹²⁾ などが検討されている。

5. おすび

電気銅めっきは、数年前には高速化の傾向にあったが、小径化、多層化によるアスペクト比の増大に伴い、均一電着性の問題から、最近では低速化の傾向にある。高付加価値の基板といえども、低速化による生産性の低下は、コストアップにつながる。

今後さらに高アスペクト比化は進むとみられるが、電気めっきの均一電着性の限界はあるにせよ、いかに生産性を低下させず、高アスペクト比化に対応していくかが、電気銅めっきの技術課題といえる。

(1989.9.21-受理)

図8. 硫酸銅めっき皮膜の熱処理による物性変化

図9. CVS法による硫酸銅浴の
サイクリックボルタモグラム

図10. 添加剤濃度と Ar の関係

文 献

- 1) (株)日本プリント回路工業会編：“プリント回路技術便覧”，日刊工業新聞社，p.80，1987
- 2) 金野英隆，永山政一：“アンモニア添加ピロリン酸銅溶液からの銅の電析機構”，金属表面技術，Vol. 27, p.135, 1976
- 3) B.F. Rothschild,：“The Effect of Orthophosphate in Copper Pyrophosphate Plating Solutions and Deposits”，Metal Finishing, Vol.76, No. 1, p. 49, 1978
- 4) D. Tench and C. Ogden：“A New Voltammetric Stripping Method Applied to the Determination of the Brightener Concentration in Copper Pyrophosphate Plating Baths”，J. Electrochemical Society, Vol. 125, p. 194, 1978
- 5) C. Ogden and D. Tench：“Control of Contaminants in Copper Pyrophosphate Circuit Board Production Baths”，Plating and Surface Finishing, Vol. 66, No. 12, p. 45, 1979
- 6) Bonnie Lowry, C. Ogden, D. Tench and R. Young：“Production Implementation of Controls for Copper Pyrophosphate Circuit Board Plating Bath”，Plating and Surface Finishing, Vol. 70, No. 9, p. 70, 1983
- 7) R. Haak, C. Ogden and D. Tench：“Cyclic Voltammetric Stripping Analysis of Acid Copper Sulfate Plating Baths, Part 2”，Plating and Surface Finishing, Vol. 69, No. 3, p. 62, 1982
- 8) W. O. Freitag, C. Ogden, D. Tench and J. White：“Determination of the Individual Additive Components in Acid Copper Plating Baths”，Plating and Surface Finishing, Vol. 70, No. 10, p. 55, 1983
- 9) 大和 茂，只腰光章：“CVS法によるスルーホール硫酸銅浴の添加剤管理”，サーキットテクノロジー，Vol. 3, No. 1, p. 33, 1988
- 10) D. Tench and J. White：“Cyclic Pulse Voltammetric Stripping Analysis of Acid Copper Plating Baths”，J. Electrochemical Society, Vol. 132, p. 831, 1985
- 11) G. L. Fisher and P. J. Pellegrino：“The Use of Cyclic Pulse Voltammetric Stripping for Acid Copper Plating Bath Analysis”，Plating and Surface Finishing, Vol. 75, No. 6, p. 88, 1988
- 12) J. D. Reid：“HPLC Monitoring of an Acid Copper Brightener”，Plating and Surface Finishing, Vol. 75, No. 5, p. 108, 1988