プリント配線板とめっき加工 最終回

金めっき

脇 文雄*

Gold Plating.

Fumio WAKI*

*日本エレクトロプレATINGエンジニアーズ株式会社セルレックス技術セクション (〒254 神奈川県平塚市新町5-50)

* Sel - Rex Div., Technical Section, Electroplating Engineers of Japan Ltd. (5-50 Shinmachi, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken 254)

1.はじめに

金は高価で外観が美しく、化学的に安定な金属であるために従来から装飾用めっきとして広く用いられてきた。金めっきの特徴は①長期間変色されない、②電導度が良い、③接触抵抗が小さい、④耐食性にすぐれている、⑤はんだ付け性が良い、などがあげられる。これらの特徴を生かし、装飾用、工業用として広範囲の分野で利用されている。

1960年代エレクトロニクス産業の発展とともに電子半導体部品を中心に、それぞれの特性を生かした機能めっきとして利用されてきた。そして近年では、その用途はさらに拡大している。また省貴金属の考えより必要最低膜厚を必要な部分のみにめっきする様な手法がとられている。しかしながら特性面ではさらに高性能、高信頼性が要求される様になっている。

ここでは、金めっき全般の概要から、プリント配線板分野に応用される金めっきの各論を述べる。

2.金めっきの目的と種類

2.1 金めっきの目的

金めっきを行う場合の要求特性は分野によって異なる。時計、アクセサリ、眼鏡などの装飾用として行うものは、外観の美しい光沢、色調などが求められる。また、半導体部品や電子部品関係のICリー

ドフレーム、セラミックパッケージ、トランジスタ、チップオンボードなどでは、ボンディング性、表面酸化防止、電導性などが求められる。コネクタ、接点、プリント配線板部品などの分野では、耐磨耗性、硬度、はんだ付け性向上、接触抵抗の減少、耐食性などが求められる。これら目的に応じての液種選択が必要となるが、液種の詳細は次節で述べる。

2.2 金めっきの種類

金めっきの種類は、電解金めっきと無電解金めっきに分けられる。そして電解金めっきは、アルカリシアン性金めっき、酸性・中性シアン金めっき、ノンシアン金めっきに大別される。これらそれぞれの液の特徴を述べる。

2.2.1 酸性・中性シアン金めっき浴

低 pH 領域でシアン化金錯塩が安定であることが発見されてから、この浴は工業用として最も広く使用されている。遊離シアンをまったくあるいはほとんど含まないシアン化金錯塩をベースとしたものである。中性浴では、緩衝溶液としてリン酸やキレート剤の塩が用いられ、酸性浴では、有機酸などの錯塩が用いられている。これらの利点をあげると毒性が低くめっき処理が簡単であること、つきまわり性が良好であること、浴の管理が容易、高電流密度まで使用ができること、シアン化合物分解による炭酸塩の発生がなく液が半永久的に使用できること、不溶解性陽極の使用可能なことなどがあげられる。これらの金めっき浴は、金の皮膜の性質より大きく軟質

金と硬質金とに分けられる。表1にめっきの比較を、図1に結晶状態を示す。

軟質金は、液中に硬化剤は含まず、めっき操作におけるpH範囲領域が広く、高電流密度の使用が可能で、耐熱性などにもすぐれている。結晶は、柱状結晶をしており、純度が非常に高い。これらの結晶状態が、ボンディング性に適し、半導体・IC薄膜回路などの製造に使用されている。この液は金の皮膜の純度維持のため、鉄、ニッケル、銅、鉛などの不純金属混入は極力おさえるようにしなければならない。

表1. 軟質金と硬質金の比較

	軟 質 金	硬 質 金
浴 組 成	シアン化金カリウム リン酸、有機酸塩 キレート剤	シアン化金カリウム 有機酸塩 コバルト、ニッケル塩
p H	6～7	3～5
操作温度	50～70℃	20～40℃
析出効率	90%以上	20～50%
電流密度	0.2～1A/dm ²	0.2～1.5A/dm ²
金 皮 膜 外 観	無光沢	光 沢
硬 さ (ヌーブ硬度)	50～80	130～240
純 度	99.9%以上	99%
析出重量	1.92～1.93mg/μm ² ・cm ²	1.7～1.8mg/μm ² ・cm ²
接触抵抗	0.3mΩ	0.6mΩ
耐磨耗性	不 可	良 好

硬質金は金皮膜の硬度を高めるために、金属の添加剤を加える。これらの金属は、コバルト塩、ニッケル塩などが用いられる。添加剤は金の析出を抑制し、結晶の成長を妨げ、微細な結晶状態にする。これらの結晶状態は層状結晶で結晶サイズが小さくなっている。結晶サイズと硬度の関係は、結晶サイズが小さくなると硬度が高くなることが知られている^{1),2)}。硬質金の結晶状態も粒径が小さくなることから硬度が増加している。この金めっきは18カラットや、14カラット合金などの卑金属との合金めっきよりも酸化皮膜ができにくく、磨耗性も向上することから、コネクタ、接点などの工業分野で使用されている。

2.2.2 アルカリシアン金めっき浴

アルカリシアン浴は、シアン化金錯体と多量のフリーシアンをベースとしたものである。これは純金無光沢めっき浴、有機・無機化合物を光沢剤とした光沢めっき浴がある。この浴は、シアン化物イオンが多く、不純金属イオンと安定な錯化合物を作るので、他の金属が不純物として共析しにくく、純金めっきの皮膜が得られる。また均一電着性が良くカソード効率も100%近い。シアン化合物は分解して炭酸塩となり、これらが多く蓄積されると浴の老化につながり光沢に影響が現れる。析出物は球状結晶であるためにピンホールがおきやすい欠点がある。また銅、銀などとの合金めっきにも用いられ、装飾用として

図1. 軟質金と硬質金の結晶状態

使用されている。工業用として電子部品関係にも使用されているが、公害・毒性の問題より多量に使用されることはむずかしい。

2.2.3 ノンシアン金めっき浴

この浴はシアン化合物を含まない液で、ベースとなる金は亜硫酸金が主である。表2に亜硫酸金ベース浴とシアン化金ベース浴の比較を示す。この浴は、公害で規制されているシアンをまったく含んでいないのが大きな利点である。他に均一電着性にすぐれ、ピンホール、クラックがほとんどなく、耐レジスト性にもすぐれている。亜硫酸金浴の中でも純金めっき浴は、半導体シリコンウエハの回路形成のためのバンプめっきとして現在最も多く使用されている。ノンシアン浴は、光沢厚付けができる。欠点としては、金錯体がシアン化金塩と比べ安定性がないことである。将来的には金塩の安定化がすめば、金めっき液として広範囲に使用されるであろう。

2.2.4 無電解金めっき浴

無電解金めっきは、電解金めっきと比較して、アイソレートされた回路上でもめっきができるのが大きな利点である。また電流分布の影響がまったくないために均一な厚さにめっきができ、ピンホールが少ない皮膜が得られる。これらを利用して回路設計上電氣的に連続パターンが不可能なものにめっきができることや、純度の高い析出物が得られる。よってボンディング用配線板、プリント配線板など広範囲の分野で利用されている。

この液は大きく分けて、置換型めっき液と還元型めっき液がある。置換めっきは素地金属が溶液中の金属と入れ替わることによってめっきが行われ、電氣的に卑な電位の素地が溶けて貴な電位の金属が析

出する。この反応は貴な金属で表面すべてが覆われると反応が止まり、それ以上の厚みはつかなくなる。通常0.2～0.3μm程度の厚さが限界である。用途的にはプリント配線板などのはんだ付けまでの素材表面の酸化防止、はんだのぬれ性を向上、厚付け金めっきの下地めっきとして使用される。還元型は浴中に還元剤を含み、還元剤の電子供与により金を析出させる。これらは数10μmのめっきも可能である。還元剤としては、アミンボラン、ホウ水素化物などが用いられている。欠点としては、めっき液の安定性、不純金属による汚染、前処理工程が複雑などである。

まだ無電解金は改善する余地は十分にあり、いくつかの問題点を改善するような安定な液ができれば、将来の展望も開けるだろう。

2.2.5 その他の金めっき浴

その他の金めっき浴としては、第2シアン化金カリウムを金塩とした液で、塩酸、硫酸をベースにした強酸性浴である。これらの浴は、ステンレス上に直接めっきを行うことができるのが特徴である。

3. プリント配線板分野における金めっき

プリント配線板の金めっきは、チップオンボードへのめっき、キーボード用配線板、摺動用配線板へのめっき端子部にめっきする端子めっきなどがある。

チップオンボードなどボンディング性を要求される個所に金めっきが施されるものや、端子部やキーボード接点など硬度が高く磨耗性にすぐれ、かつ接触抵抗を低くすることを目的として金めっきが施されるものがある。このようにそれぞれの用途、目的によって適用されるめっきの種類が異なり、それぞれの使い分けが重要になる。

3.1 チップオンボード金めっき

チップオンボードには、電卓、時計、ゲームソフトなどの配線板がある。これらの配線板にめっきする場合、配線板表面の酸化を防ぎ、ボンディング性を良くすることが目的である。

通常仕様により異なるが、0.3～1.0μm程度の厚さをめっきする。ボンディングはシリコンチップをめっきエリアに接着させるダイボンディングと、回路部と素子部を結ぶワイヤボンディングに分けられる。

表2. シアン化金と亜硫酸金との比較

		シアン化金ベース	亜硫酸金ベース
金 塩	構造式 形状 製造工程	KAu(CN) ₂ 白色粉末 簡単	K ₃ Au(SO ₃) ₂ 無色透明水溶液 複雑
	安定性 レジストブレイク性 金属汚染度 コスト 公害性	良 可 強い 安い 有	悪い 良 弱い 高い 無

このワイヤボンディングには、金線かアルミ線が用いられている。

これら金めっきの特性はまず硬度がある程度軟かいことである。ヌーブ硬度で100以下が望ましい。硬度が高すぎるとワイヤボンディングの際ワイヤがうまく装着しない。ある程度金表面にワイヤがくいこむような状態にならなくてはいけない。またこれらの硬度に左右されるのが金の純度である。少しでも不純物が混入することにより、表面が硬くなり特性に合わなくなる。通常純度は、99.99%以上が必要であり、不純物の混入には十分注意を払うべきである。鉄、ニッケル、銅などの不純金属の混入による純度変化を図2に示す。これら不純金属の共析によって純度が下がる。この結晶状態は図3に示す。結晶状態はつるつるな表面であると、ダイボンディングの際チップがすべりやすくなり、うまくのらないという問題点が起こる。また無光沢で結晶の凹凸がありすぎると、接着剤が金表面にしみこむような毛細管現象が起こる。つまりある程度の粗い均一結晶が必要になる。

以上のようなことから金めっき皮膜特性は①99.99%以上の純度、②硬度50～80ヌーブ、③均一結晶、などである。これらの金めっき液は、現在中性で有機酸ベースのものが広く使用されている。

3.2 キーボード、摺動用配線板、
端子金めっき

プリント配線板の端子部はコネクタと結合する個所であり、耐磨耗性、接触抵抗、耐食性にすぐれている金めっきが施される。硬度は130～240ヌーブ硬度が要求されている。このような硬質金は通常0.5～

1μm程度行うものが多いが、安価な配線板などはもっと薄いものもある。金めっき液としては金、コバルト系でコバルトを0.5～1%程度含む酸性有機酸浴が最も多く広範囲で用いられている。キーボード用配線板は、ワープロ、コンピュータ、電卓などのキー接点で接触させ、導通させるもので、金属通しの縦方向の耐磨耗性、電導度、表面の耐食性などにすぐれていることが要求される。また摺動用配線板は、チューナーや電気の変調として使用されるが、これらも接触抵抗が低くかつ耐磨耗性が重要な目的となる。その他はんだ付け性向上、表面の酸化防止の目的として回路パターンに全面めっきすることもある。これら硬質金の特徴は、コバルト、ニッケルなどの金属添加剤によって金の析出を抑制し、表面を硬くすることである。

ここでは、これらの分野で最も使用されている金-コバルト系のめっき液についての特徴を述べる。各種めっき条件によってのコバルト共析変化を図4に示す。これよりコバルトの共析率の変化に一番変化を及ぼすのがpHであり、次いで浴温と液中のコバルト量であり、電流密度ではほとんど差がみられていないのがわかる。硬度はこれら操作条件とコバルトの共析率により変化するので、pH、コバルト量、温度の管理は十分に行うべきである。

次にコバルト共析率と硬度変化を図5に示す³⁾。コバルトが0.2%以上共析することにより硬度が160 Hvに増加し、耐磨耗性を著しく向上させる。しかしコバルト共析率を0.7%以上にさせると内部応力の増加

図2. 不純金属混入による金の純度変化

図3. チップオンボード用金めっきの結晶状態

図4. 各種めっき条件によるコバルトの共析変化

図5. 硬度とコバルト共析率

でクラックが多く入り、最終的には、皮膜がポロポロになってしまう。

3.3 金めっきの代替めっき

近年金価格の高騰に伴い、金に代わる代替金属の検討も進み、一部のコネクタの分野ではすでにパラジウムめっきの実用化が進んでいる。パラジウムのメリットとしては硬度が高いことである。金めっきの場合コバルトとの合金化で200～240ヌーブ程度であるが、パラジウムめっきは、純パラジウムでも光沢性のものは200ヌーブ以上ある。さらにニッケルとの合金で300～400ヌーブ以上になる⁴⁾。硬度の上昇に伴い、耐磨耗性が向上し、接点として用いた時の特性の向上が望める。またコスト面でも削減でき、将来が有望視されている。技術的には十分に金の代替

図6. 金めっき工程

となることも実証されているので、メーカーの意志しだいで従来の金めっきに代わることもできると思われる。

4. 金めっきの工程

4.1 前処理工程

銅表面とめっき皮膜との確実な密着性を得るために、金めっきの前処理工程が重要になる。標準的には図6のような工程で行うのが通常である。

脱脂処理は表面に付着した油膜や有機物を洗浄するのが目的である。この溶液は活性剤などでぬれ性を良くして、素材の微小部分まで浸漬できるようにする。レジスト塗布された配線板は陰極電解脱脂を行うとレジストがはがれる可能性があるので、弱電圧で行うことが望ましい。アルカリ性に耐えられないレジストは、酸性系の処理剤で洗浄する⁵⁾。

ソフトエッチング工程は表面の酸化物をエッチングし、金属表面を活性化した状態にするのを目的とする。銅をエッチングするには、過硫酸溶液や硫酸・過酸化水素をベースにしたものがあり、表面のエッチング状態によって、それに適した薬品を選定しなければならない。

酸処理は、これらソフトエッチングされた表面状

態を活性化するほか、前工程のソフトエッチングで発生した酸化物の除去処理に用いられる。酸としては、塩酸よりも硫酸の方がソフトであり、プリント配線板上の処理には硫酸を用いることが多い。

4.2 電解ニッケルめっき工程

金めっきの密着性向上、耐磨耗性の強化、耐食性向上、金と銅の拡散防止のために電解ニッケルめっきを行う。電解ニッケルめっきの種類は、ワット浴とスルファミン酸をベースにした無光沢、半光沢めっきとこれに有機光沢剤を加えた光沢めっきがある。無光沢めっきは、チップオンボードなどの硬度が比較的軟かいものに使用される。また端子めっきなどの耐磨耗性を要求される個所には、光沢めっきが行われる。これらニッケル浴は、有機・無機汚染により、無光沢のものに光沢性が増したり、光沢性のものに応力が生じたりする。またピンホールなどの原因にもなるので注意する必要がある。これらの対策として、ダミー電解を行い不純物を析出させるか、有機汚染の場合は、活性炭処理が必要になる。

ここで結晶状態において興味ある内容があるので記述する。X線回折による分析データを図7に示す。ワット浴をベースとして光沢剤を添加していくことにより、無光沢、半光沢、光沢の表面状態を形成させる。そしてその上に金めっきを同厚み析出させることにより、結晶状態がどう変化するかを示したものである。無光沢、半光沢ニッケルの配向性はほとんど変わらないが、光沢ニッケルは明らかに結晶状態が変化しているといえる。さらにこれらの下地結晶に金めっきをした場合に、ニッケルの下地の結晶状態の違いにより金の配向性も明らかに違ってくる。同じ金の皮膜を電着させる場合でも、下地のニッケルの結晶状態は無視できない。

例えばチップオンボードなどへの金めっきなどでは、結晶状態によってボンディング性が左右される。そして有機汚染などによってニッケルの析出物に光沢ができた場合に、ニッケルの結晶のみならず金の結晶状態も変えてしまうので、ニッケルの表面状態にも十分な配慮が必要になる。また光沢金めっきを行う場合に、下地ニッケルが無光沢であれば光沢にはなりえず、磨耗性も低下するだろう。このようにニッケルの結晶状態は、金めっき同様重要である。

4.3 電解金めっき工程

金めっき工程に進む最終段階に金ストライク工程がある。これらは下地金属に対する密着性の向上、金めっき液への汚染物のもちこみ防止、置換防止などがあげられる。操作電圧を4～6 V程度にし、陰極からの水素ガス発生とともに、ニッケル表面にすきまなく確実に金を析出させる。

金めっきの工程は、前述したようにそれぞれの用途、配線板の種類によって違ってくるが、現在プリント配線板の分野では、有機酸ベースにした弱酸性合金めっき、中性純金めっきが主である。これらの金めっき液の管理について述べる。

管理項目として、水素イオン濃度、無機・有機汚染、金濃度、比重、温度などがあげられる。水素イオン濃度においては、操作 pH 条件外だと析出効率が下がっ

図7. 無光沢、半光沢、光沢ニッケル上の金めっきのX線回折

たり、純度が下がったりする。無機不純金属の汚染は、共析による色調変化や、ヤケが生じる。そのため使用する金めっきの限界許容量を知っておかなければならない。有機の汚染は、めっき外觀にムラを生じ、つきまわりが悪くなる。光沢性めっきでは、曇りを生じ、硬度の低下につながる。金の濃度は低下するとヤケを生じ、高い場合にはドラックアウトによるもち出しが多くなりむだである。比重は通常ボーメ度比重測定で行っている。比重が低くなると電導塩が少なくなっているため、つきまわりが悪くなり、ヤケも起きやすくなる。温度は高温操作を行うと液が不安定になり、光沢性めっきでは、曇りを生じたりする。低温操作を行うと析出効率が下がり、ヤケが生じる。

以上のようなことをまとめて、めっき不良とその原因と対策を表3に示す。

金めっき液は、外部からの混入物に敏感であり、めっきを行う環境が大切である。そして前工程までのもち出し液が、被めっき物についていたり被めっき物が汚れていたりした場合、液にそれらが混入する可能性がある。金めっきをする前段階では、十分

な洗浄が必要である。

4.4 後処理工程

金めっきされた配線板は後処理へと進むわけだが、金は高価なために、回収が必要となる。配線板に残った液を十分に洗浄し、異物などを残さないようにする。これらドラックアウト液の回収方法としては、イオン交換樹脂による方法、電解による方法、回収液として業者に依頼する方法等がとられているが、いずれも一長一短があり、回収費用は決して安いものではない。またドラックアウト液を濃縮して、再度金めっき液として用いることもあるが、めっき液への不純金属の蓄積、液の比重上昇等の問題をひき起こし、金めっきの析出物の信頼性に大きな影響を与える要因となる。ここでは、これらの問題点を解決すべく新しく開発された金回収システムについて述べる。図8にシステムの概要を示す⁶⁾。

ドラックアウト液中にはシアン化金塩のほかにめっき液中の成分である伝導塩や混入した重金属イオンが含まれる。これら回収槽から第1処理にて不純金属を除去し、第2処理にてシアン化金カリウムの濃縮を行う。一定時間処理後、中間槽および回収槽の

表3．金めっき液の不良と原因，対策

めっき不良現象	問 題 点	対 策
析出効率の低下	金濃度の低下 不純有機物混入 酸化剤，前処理薬品混入 比重の低下 不純金属の混入	金塩の添加 活性炭処理 活性炭処理，液の更新 電導塩の添加 不純金属のみの沈殿，ろ過処理
め っ きの ヤ ケ	金濃度の低下 比重の上昇 不純金属の混入 過剰電流密度 不純有機物混入 低温操作 液かくはんが弱い	金塩の添加 液の更新 不純金属のみの沈殿，ろ過処理 適正電流密度調整 活性炭処理 適正温度調整 ポンプ容量をアップ
密 着 不 良	前処理および金ストライク不良 通電不良	前処理および金ストライクの成分チェック 通電具合のチェック
ム ラ 発 生	前後処理不良 水洗，湯洗浄不足	前処理，後処理を十分に行う 水洗，湯洗を十分に行う
ボンディング不良 (無光沢めっきの場合)	不純金属汚染 比重の上昇 不純有機物混入	不純金属のみの沈殿，ろ過処理 液の更新 活性炭処理
硬 度 の 低 下 (光沢めっきの場合)	pHの上昇 添加剤，硬化剤の不足 不純有機物混入	適薬品でpHを下げる 添加剤の調整 活性炭処理
め っ きの 曇 り (光沢めっきの場合)	pHの上昇 添加剤，硬化剤の不足 不純有機物混入 高温操作	適薬品でpHを下げる 添加剤の調整 活性炭処理 適正温度調整

図 8 . 金回収システム

表 4 . 金の回収率，不純金属の除去率

	液量 (ℓ)	Au (g/ℓ)	Co (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)
原 液	100	0.20	30.6	5.7	23.3
最終濃厚液 (300分後)	3.5	5.70	0.05	0.20	0.36
不純金属除去率 (%)		99.75 (収率)	99.99	99.87	99.94

金濃度はほぼ 0 になるが，安全のため陰イオン交換樹脂筒を通過後排水をする。

100 ℓ の回収液を最終的に 3.5 ℓ に濃縮して，処理前後の金の回収率と不純金属の除去率を表 4 に示す。金の回収率は 99% 以上であり，不純金属の除去率も 99.9% 以上を示している。またこれらの溶液を用いて，金めっき液を建浴し，めっきの評価を行った結果，めっき外観，析出効率，結晶状態，耐熱性においても本来の金めっき液と差異は認められなかった。これらシステムより得られた処理液は，その前工程で使用する金めっき液に対しての補給用として使用が可能であるといえる。

これらシステムの特徴をまとめると，①自社内ですべて処理ができるため液の輸送用容器，費用等が省け，また毒物および貴金属輸送の危険がなくなる，②最終的にシアン化金カリウム濃縮液として得られるため，添加剤のみを加えることにより，直接金めっき槽への補給が可能である。すなわち廃液から金への回収精製費，シアン化金カリウムへの加工する費用も省ける，③全自動運転のため人手をまったく必

要とせず，人件費等低減できる。④装置はコンパクトで場所をとらず，また維持費も安く，インライン化も可能，⑤ 1 日で回収液からシアン化金カリウムへの再生をするため金地金としての金利が省ける，などである。

5. おわりに

金の省金化に伴い，膜厚を薄くし，かつ耐食性，耐熱性について良好な結果が得られなければならなくなってきた。めっき厚が薄くともいかにピンホールを少なくし，つきまわりのよいめっき液を開発するかが重要になる。

また近年プリント配線板の配線パターンも微細化し，電解金めっきでは通電されにくい面もでてきている。そして回路設計上連続パターンであるものが不可能なものも増加している。これらに伴い，無電解金めっき液の需要が増加するものと思われる。①液の安定性，②安定に厚付け可，③レジストにも対応できる液，④前処理工程の簡易な物，⑤不純金属に強い液，などの条件がそろった液が開発できればコストダウンにもつながり，大いに期待されるだろう。

(1990.1.26—受理)

文 献

- 1) 沖中裕：“金めっきに関する最近の話題”，金属表面技術，32，No. 10，pp. 500～508，(1981)
- 2) C. C. Lo, J. A. Augis, M. R. Pinnel：J. Appl. Phys., 50, 6887 (1979)
- 3) 日刊工業技術センター：“コネクタ設計・製造技術の要点”，エレクトロニクス・エッセンシャル，No. 12，(1985)
- 4) 樋口和宏，舟見信治，鎗田聡明：“パラジウム析出物中のニッケル共析量による析出物特性の変化”，電子情報通信学会機構部品研究会 EMC89-4，(1989.4)
- 5) “めっき陽極酸化編”，表面技術総覧，広信社，(1983)
- 6) 曾根孝之：“リードフレームの表面処理技術とその高信頼化”，講演会資料集，(1987.9)