無電解銅めっきの動向

本間 英夫*

Recent Trend of Electroless Copper Plating.

Hideo HONMA *

*関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

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

1. まえがき

無電解めっきは、金属はもちろん、プラスチック、ガラス、セラミックスなどの不導体にも成膜が可能であるため、各種エレクトロニクス部品、自動車部品、精密光学用部品、家庭電化製品、航空機およびその他多くの工業用部品に適用されている。しかも従来の装飾および防食的な目的から、最近では、機能的な用途が圧倒的に多くなってきた。現在、無電解めっきとして銅、ニッケルはプラスチックめっき、プリント配線板のスルーホールめっき、磁気ディスク下地めっき、電磁波シールド等に、コバルトおよびニッケルコバルト合金は磁性薄膜に、金、パラジウム、スズ、はんだめっき等は電子部品に適用されている。

2. 無電解めっきの基礎

無電解めっきは、外部電源を用いずに電気化学的な酸化還元反応に基づいて金属を還元析出させるものであり、異種金属の電位差を利用する置換めっきと、金属イオンと還元剤を含んだ溶液中で化学的還元作用によって析出させる化学めっきとがある。一般には無電解めっきとは後者の化学めっきをさしている。

一般に無電解めっき液は、基本成分として金属イオンと還元剤のほかに、キレート剤、緩衝剤、安定剤などを含んでいる。還元剤には、ホルムアルデヒ

ド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などが用いられている。

無電解めっき反応が連続的に進行するための条件として析出金属は、還元剤の酸化反応に対して常に活性な触媒面として作用するいわゆる自己触媒作用を保持していなければならない。自己触媒作用をもつ金属としては、Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cu, Ag, Auなどのd-遷移金属で、d軌道に電子空位があり、還元剤がこれらの金属表面に化学吸着し、軌道空位に電子を与え、金属の伝導帯で自由電子となり金属イオンを還元する。したがって、無電解めっきの可能な金属と還元剤の組み合わせはかなり限定される。

以下に無電解めっき技術の話題と動向について、プリント配線板製造プロセス上キーテクノロジーになっている銅めっきに限定して解説する。

3. 無電解銅めっきの歴史

無電解銅めっきは、プラスチックなどの不導体の金属化の方法として、1960年頃から本格的な研究が始まった^{1)~3)}。初期の無電解銅めっき法は、フェーリング液にホルムアルデヒドを添加したもので、安定性に乏しく、長期使用に耐えないものであった。1970年頃から、プリント配線板のスルーホールめっきを目的として検討された^{4)~7)}。しかし、もっぱら安定性に主眼がおかれ、析出速度は1時間当たり1μm以下のいわゆる薄付け無電解銅めっきであった。こ

の種の研究は、1975年頃まで続けられたが、1980年代からは無電解銅めっきの均一析出性の特徴を生かし、電気銅めっきに代わって高速厚付け無電解銅めっきの研究が進められてきた^{8)~10)}。これは従来のプリント配線板の製造方法であるサブトラクティブ法からパートリーアディティブ法やフルアディティブ法による製造方法には必要不可欠な方法であり、研究の主題は高速化、物性の向上¹¹⁾、さらには環境や作業環境の問題からホルマリンを用いない無電解銅めっきの研究^{12,13)}へと移り変わってきている。また最近では、多層プリント配線板の内層銅箔処理にも無電解銅めっきが応用されている¹⁴⁾。

4. 無電解銅めっき浴

4.1 浴組成

無電解銅めっきでは第2銅イオンを還元させるために還元剤の酸化反応を利用しているので、析出反応の制御は浴組成や条件に依存しており、これらのコントロールが非常に重要である。無電解銅めっき浴は銅塩、錯化剤、還元剤、pH調整剤、安定剤、界面活性剤から構成されている。

まず銅塩としては安価で取り扱いの容易な硫酸銅が使用される。また塩化銅は溶解度が高い特性から一部で使用されている。さらに、硫酸塩や塩素根の蓄積を防ぐために、酸化銅^{15),16)}および金属銅¹⁷⁾をEDTAで溶解したEDTA銅も使用されている。

錯化剤は、第2銅イオンをアルカリ性のめっき液に安定に溶解させるために必要である。下地めっき用の薄付け用ではロッセル塩、導体形成の厚付け用ではEDTAが多く用いられている。ロッセル塩浴は低温での作業性が良く、また寿命が長く価格的に安価となる。EDTA浴は高温で高延性の皮膜が得られ、EDTAの回収も容易であり、リサイクルが可能である。錯化剤の選択にあたっては、銅イオンとの錯化力¹⁸⁾や第1銅イオンの生成¹⁹⁾などを考慮する必要がある。

従来、還元剤としては、ホルマリンを用いるのが最も一般的であったが、ホルマリン以外の還元剤としてグリオキシル酸²⁰⁾や次亜リン酸塩²¹⁾、DMAB²²⁾などが用いられるようになってきている。

次に還元剤の酸化反応に必要な水酸イオンを供給

するために、水酸化ナトリウムを始めとするカ性アルカリが用いられる。カ性アルカリは、カニッツァロ反応（ $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ ）²³⁾や機械的特性（ $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ ）²⁴⁾などに大きく影響する。

以上の各成分から構成された浴では安定性が乏しく、したがって浴の安定化は2,2-ビピリジンなどの窒素化合物、2-MBTなどの硫黄化合物などが使用されている²⁵⁾。

また、無電解銅めっきの反応は水素ガスの発生を伴うため、析出皮膜中には水素気泡が吸蔵し、水素脆性による膜物性の低下が起こる²⁶⁾。そこで浴中に界面活性剤を添加し、液の界面張力を下げ、析出物表面の水素気泡の脱離を容易にし膜物性を改善している。この目的には非イオン界面活性剤が有効であり、特に発泡性の少ないPEG-1000が適当である²⁷⁾。

4.2 無電解銅めっきの析出反応モデル

無電解銅めっき反応を電気化学的に解釈すれば、金属の腐食反応系と同様局部電池モデルが適用できる。このモデルを用いて無電解銅めっきを説明すると、めっき反応が進行している表面では次式のようにそれぞれ局部的なアノード反応とカソード反応がランダムに起こっており、ホルムアルデヒドの酸化反応で生じた電子が銅を還元する。

・局部アノード反応

・局部カソード反応

したがって、反応表面でまずホルムアルデヒドの酸化反応が起こらない限りは、銅の析出反応は進行しない。それゆえ、反応表面はホルムアルデヒドの酸化反応に対して触媒活性でなければならず、不導体表面や触媒活性のない金属の場合は一般にパラジウムを基本にした触媒を付与しなければならない。いったん(1)式のアノード酸化反応が起これば、放出された電子が(2)式のカソード還元反応に従って銅を還元し、この析出銅自体が自己触媒性をもっているため、連続的に(1)および(2)式の反応が混在して起こっていることになる。

例えば適当に前処理したPt線を無電解銅めっき液中に入れるとしばらくして反応が始まり、Pt表面は銅めっきされる。反応が定常状態に達したとき、す

電位 (V vs. SCE)
a : 局部アノード分極曲線, c : 局部カソード曲線,
m : 外部分極曲線

局部アノードとカソード
とが混在する金属面

図 1. 無電解めっきの局部電池モデル

なわち(1)と(2)式が同時に混在して起これば銅めっき表面は図 1 に示したように E_M の混成電位を示す。この電位では酸化反応と還元反応がつり合っているから、もちろん外部電流はゼロである。したがってこの溶液中对極を入れて、被めっき体との間に外部から電流を与えれば、曲線 m で示されたような外部分極曲線が得られる。またこの無電解銅めっき液の中から銅イオンをぬいてしまった溶液について E-i 曲線を描くと a のような曲線が得られ、これは(1)式の局部アノード分極曲線を示す。また無電解銅めっき液から還元剤であるホルムアルデヒドを除いて E-i 曲線をとると、c のような曲線が得られ、これは(2)式の局部カソード分極曲線を示している。したがって、無電解銅めっきについて得られた曲線の中で外部に電流が流れない状態の電位、すなわち混成電位 E_M で無電解銅めっき反応が連続的に進行することになる。したがって局部アノード電流 i_a と局部カソード電流 i_c との間には、

$$i_a + i_c = 0 \quad |i_a| = |i_c| = i_0$$

が成立する。 i_0 は交換電流といわれ無電解銅めっきの析出速度はこの i_0 によって決定される。すなわち、Cu (II) の電気化学当量を X ($\text{g} \cdot \text{Ah}^{-1}$) とすれば、析出速度 (W) と交換電流密度 (i_0) との間には、

$$W = Xi_0 = 1.185 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$$

が成立する。すなわち i_0 を求めれば析出速度が推定される。

4.3 無電解銅めっきの主反応および副反応

無電解銅めっきは、前述のように析出した金属銅自体が触媒となり連続的に反応する、いわゆる自己触媒反応によって次式のように進行する。

(触媒: $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}, \text{Co}$)²⁸⁾

しかしながら、無電解銅めっき浴は、高温で高アルカリになるほど主反応の数倍の速度で、副反応としてカニッツァロ反応が進行する。

カニッツァロ反応は、単にホルムアルデヒドや水酸化イオンを消耗させるだけでなく、ギ酸イオンなどの副生成物をめっき浴に蓄積させ、浴の安定性や膜物性を低下させる。そのため水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを用いたり、グリシンなどの α -アミノ酸を添加してホルマリンと縮合物を形成させたり²⁹⁾、ホルマリン濃度や pH、浴温を下げるなどによってカニッツァロ反応を抑制している。

4.3.1 めっき浴の安定化

めっき浴中の第 2 銅イオンは次式により亜酸化銅 (Cu_2O) を生成した後、さらに、不均化反応により金属銅粒子を生成して、浴分解を引き起こす。これが最大の浴の不安定要因である。

亜酸化銅の生成は、使用する錯化剤によっても異なり³⁰⁾、EDTAなどを用いた浴は亜酸化銅の生成の少ない浴として頻繁に利用される。

4.3.2 亜酸化銅の酸化

亜酸化銅の不均化反応は浴を不安定化するの、次式のように浴中に空気を吹き込み、溶存酸素によって亜酸化銅を酸化する方法が一般に利用されている。しかし過剰の溶存酸素は析出銅表面を不導体化し、めっき反応を停止させてしまう³¹⁾。したがって、溶存酸素は一定濃度（2-4 ppm）に制御することが望ましい^{32),33)}。

無電解銅めっき液中に添加されている安定剤の大半は、第1銅イオンの錯化剤や触媒の被毒作用を有する化合物であり、表1に示した各種安定剤²⁵⁾が添加されている。

4.4 無電解銅めっき皮膜

・異常析出

無電解銅めっき浴を長期にわたって使用すると、(1)めっきレジスト上への析出、(2)突起物の生成、(3)コブ状の析出などが発生し、回路の短絡や膜物性の低下を引き起こす³⁴⁾。この異常析出は、主反応や副

表1. 安定剤の種類と特徴

化 合 物 名	特 徴
1,10-フェナントロニウムクロ ライド 2,2'-ビピリジン, ネオクプロ イン 2,2'-ビキノリン バソクプロインジスルホン酸 -DNS ベンゾキノリン	これらの化合物は浴中で生成したCu ⁺ と安定なキレート化合物を形成することによって良好な安定剤として機能する。1ppm以下の少量で優れた安定性が得られる。濃度が高くなると部分的に曇りのある析出物が生成する。2, 2'-ビピリジンは安定剤の中で最も効果的である。
(アゾ染料) ジチゾン ジフェニカルバジド メチルオレンジ	直線的なN=N二重結合が優れた浴の安定性をもたらすが、この場合にも5ppm以上の高い濃度では析出物に曇りが生じる。
(複素五員環) ピロール, ピラゾール, イミダ ゾール 1, 2, 4-トリアゾール 1, 2, 4-ベンゾトリア ゾール	アゾールはすべて優れた安定化を示すが、析出した皮膜は1ppmのわずかな量でも曇りが出る。
(複素六員環) ピリジン, トリアジン, ニコチ ン酸	アジン基はアゾールに比較して安定化作用は小さいが、その代わり皮膜を曇らせる傾向も小さい。ニコチン酸を使用すると実用的な安定性, 明るい結晶性の皮膜が得られる。
(チオ尿素類) チオ尿素, ルベアン酸 テトラメチルチオ尿素	この化合物は、NH ₂ 基によって生成する黒色の厚い皮膜が表面を被覆し、安定化作用が少ない。 この化合物は浴を安定化し、微細結晶の皮膜を生成する。
チオフェン 2-メルカプトベンゾチアゾー ル (2-MBT) チアゾール チオナリッド	2-MBTは、高濃度で初めて良好な安定剤として作用する。その際、析出速度は著しく抑制され10ppm以上ではもはや析出が起こらなくなる。5ppm以上では皮膜は褐色となり、斑点ができる。低濃度では促進効果も示す。
シアン化ナトリウム	シアン化物はCu ⁺ と安定な錯体を形成し、そのために無電解銅めっき浴で優れた安定剤として機能する。析出した皮膜は明るい色調を示す。析出速度は1ppmの低濃度ですでに著しく減少する。
ライネッケ塩, クブロン, クベ ロン	この塩はCu ⁺ イオンと反応し、無電解銅めっき浴において1ppm以上で安定剤として作用する。10ppmで皮膜は微細結晶となり、赤味のある色調を示し、析出速度が減少する。

反応で生成する蓄積イオンによって溶存酸素濃度の低下および溶液の粘性が増加したとき、著しく促進される。これを改善する方法は、めっき浴中の溶存酸素濃度を高レベルに維持したり、また副生成物の蓄積を遅らせるなどが考えられる³³⁾。したがって連続的な空気かくはんやろ過は必要不可欠であり、反応種（第2銅イオン、ホルマリン、水酸化ナトリウム）や微量成分のコントロールが非常に重要である。

・均一析出性

無電解銅めっきは、原理的に考えると均一析出性に優れるところが注目される³⁵⁾。しかし、無電解銅めっきを用いても特に微小径内では、析出反応時に発生する水素ガスの吸着やめっき液流動の減少による触媒活性度の低下により、めっき皮膜の均一析出性は大きく低下する。したがって均一析出性に関しては、基板の傾斜や振動³⁶⁾、さらにめっき浴の表面張力を下げるなどによって発生水素ガスの脱離を改善したり³⁷⁾、また電解併用³⁸⁾やめっき浴の溶存酸素濃度、浴負荷量をコントロールしたり³⁵⁾、さらに前処理工程を改善することによって触媒活性度の低下を制御する方法がとられている。

・高速化

無電解銅めっきの析出速度は、その反応機構上電気銅めっきに比較して著しく遅く、特に機械的特性に優れた皮膜を得るため、各種添加剤を加えるとさらに析出速度は低下する傾向がある。そこで促進剤の添加³⁹⁾や電解の併用^{38),40)}、さらにジピリジルに代わる反応抑制効果の低い無機系の物性改良剤⁴¹⁾を用いた無電解銅めっき浴が検討されている。

・機械的性質

高延性の皮膜は、無電解銅めっき浴中に第1銅イオンの錯化剤や界面活性剤、異種金属イオン、硫黄化合物などを添加したり、浴温を高めることによって得られる。この皮膜は硫酸銅めっきに近く、平滑な岩盤状結晶となる。また高抗張力の皮膜は、第1銅イオンの錯化剤とエチレンジアミンなどを添加することによって得られピロリン酸銅電気めっきに近い微細結晶となる。

無電解銅めっきは主反応で水素ガスの発生を伴うので、電気銅めっき皮膜よりも多量に水素が吸蔵され、膜物性は比較的脆弱となる。しかし、熱処理に

よって抗張力、伸びともに著しく向上する³⁴⁾。

・ホルマリンの代替材料

無電解銅めっきの還元剤はもっぱらホルマリンが使用されてきた。ホルマリンは、低価格で取り扱いが容易な反面、臭気が強く、発ガン性、視覚狭窄等、人体に対して悪影響があり、代替材料が求められている。

・グリオキシル酸浴

ホルマリンの誘導体である、グリオキシル酸（CHOCOOH：MW = 74）は無臭であり、しかもホルマリン浴と析出電位（+1.01 V）がほぼ同等で、析出挙動がよく類似しており、析出物性、および、均一析出性に優れ、スルーホールめっきへの適応が期待される^{42),43)}。

・次亜リン酸塩浴

次亜リン酸塩のアノード酸化反応に対する金属の触媒活性は、Au > Ni > Co > Pt > Cuの順で減少する⁴⁴⁾。したがって、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解銅めっきは銅塩のみでは反応は生起せず、少量のニッケル塩などの促進剤を含有させることで達成させる。この無電解銅めっきの析出挙動は無電解ニッケルめっきと非常に類似し、浴中のニッケル塩の増加に伴って析出皮膜にはニッケルとリンの共析量が高まり、結果的に皮膜の電気抵抗が上昇する⁴⁵⁾。また錯化剤にクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などを使用すると7モルの錯化剤に対して2モルの第2銅イオンを含む二量体構造が形成され、この浴からは高速の無電解銅めっきが可能となる⁴⁶⁾。さらに、電解の併用なども期待される⁴⁷⁾。

5. プリント配線板製造と無電解銅めっき

電子産業の飛躍的発展に伴いプリント配線板も、ますます高密度、高機能化が進んでおり、無電解銅めっきはきわめて重要な技術となってきた。

5.1 プリント配線板の製造方法

5.1.1 サブトラクティブ法

現在プリント配線板の製造プロセスでは、サブトラクティブ法が標準的な方法であり、その製造工程を次に示す。

- 1) 穴あけ：基板材料として例えばガラスエポキシ積層板の両面に一般に18μmまたは35μmの銅は

くを接着したもので、これに高速ドリルで0.2～6 mmφの穴をあける。

- 2) 整面：銅はく表面のバリや防錆膜を機械的に除去する。
- 3) 脱脂
- 4) 酸浸漬
- 5) 触媒化
- 6) 活性化
- 7) 無電解銅めっき：（スルーホールめっき）穴壁表面は樹脂面であるから、無電解銅めっきにより金属銅を析出させ、導通させる。この際表面の銅はく面にも無電解銅が析出する。次に電気銅めっき法で一次銅めっきを行うが、この場合は無電解銅めっきの厚さは、0.3～1μm程度でよい。一次銅めっきまで無電解銅めっきを行うときは、約3 μmの厚さまで無電解でめっきをする。
- 8) 一次銅めっき：スルーホール面の銅めっき厚さを電気めっきで3～5 μmとする。
- 9) レジスト印刷：印刷インク、液体レジストまたはドライフィルムを用いてパターン形成する。
- 10) 二次銅めっき：スルーホール内壁の銅めっき厚さが規定の20～30μmに達するまで電気銅めっきを行う。
- 11) はんだめっき：このめっきの目的は次のエッチング工程でエッチングレジストの働きをさせ、パターンとスルーホール部だけ残るようにする。場合によっては金めっきも使用される。
- 12) レジストはく離：めっきレジストとして用いた印刷インク、フォトリソ膜を除去する。
- 13) エッチング：銅のエッチング液（塩化第二鉄、塩化第二銅、硫酸一過酸化水素、アンモニア塩化第二銅の溶液）をプリント配線板の両面からスプレーで吹き付け、エッチングにより回路パターンを形成する。
- 14) 端子めっき：プリント配線板の接続端子へ金、パラジウムまたはロジウム等のめっきを施す。
- 15) 最終仕上げ：ソルダレジスト印刷、文字印刷、外形加工などを行う。
- 16) 完成

以上のプリント配線板の製造工程で明らかなように、一次銅めっきを電気めっきで行う場合は、無電

解銅めっきの膜厚は1 μm以下でよい。したがって、大部分は電気めっきで成膜するので、無電解銅めっきの物性が、品質を左右することはない。しかしながら、一次銅めっきまで無電解銅めっきを施す場合にこの浴の使用は避けねばならない。それゆえ、析出皮膜の機械的性質に優れた厚づけ浴が開発され、使用されるようになってきた。

典型的なプリント配線板の製造工程は以上の工程でわかるように、銅張り積層板から始まり、エッチング工程で回路パターン以外の金属銅を溶解している。それゆえ、この方法では回路密度にもよるが、場合によっては80%以上も銅をエッチングによって溶解するので、まさに省資源時代に逆行する方法といえよう。またこのサブトラクティブ法では、回路精度も高くなく、いわゆるオーバハングがその典型例である。これらの欠点を克服する試みは、かなり以前から行われ、サブトラクティブ法に対してアディティブ法と呼ばれている。これらの工程の概略を図2に示した。

5.1.2 セミアディティブ法

積層板に穴あけをした後に、触媒化し、基板全面に無電解銅めっきで約3 μm成膜したのち、パターンニングし、電気めっき、はんだめっきを施し、その後エッチングするので、エッチングによる銅の溶解量は少ない。またファインパターンが作りやすく、エッチング層が薄いので銅めっき材料費は減少するなどのメリットがある。

5.1.3 パートリーアディティブ法

この方法は銅張り板を用いる点では従来通りであるが、この方法の利点は、パターン幅が狭くなっても電気めっきを施さないで、均一なエッチングができ、シャープなパターンを得ることができる。

この方法は2つに大別できる。1つは、パターン部、ランド部とスルーホール部に厚づけ無電解めっきをつける方法である。もう一方は、ランド部とスルーホール部のみをめっきする方法である。工程的には、穴あけ直後に触媒化し、次いでスルーホール部を保護し、エッチングでパターン形成した後、ソルダレジストを印刷したのちに、ランド部とスルーホール部のみを厚づけ無電解銅めっきをする方法である。このいずれの場合も、電気めっきを用いない

図 2. プリント配線板の製造工程

こと、したがってエッチング層が均一で薄いことによりファインパターンが可能である。

5.1.4 フルアディティブ法

フルアディティブ法は、積層板に直接配線部分だけ無電解銅めっきを析出させて回路を形成する方法である。したがって5.1.3のパートリーアディティブと同様、またはそれ以上に物性の優れた銅めっきが要求される。しかもパターン部、ランド部の析出銅の密着性が良好でなければならない。

この方法の場合は、使用材料が節約でき、穴あけ、印刷または写真的手法による触媒形成後、無電解銅めっきを施すだけでほぼ完成となり、最も経済的な方法であると共に、アスペクト比の高い高密度の配線板の製造方法としては、きわめて有効な方法である。技術的には接着剤層の接着性、長時間高アルカリで高温の無電解銅めっき液にさらされるので、これに耐えるレジストおよび物性に優れた無電解銅めっき液の開発が重要である。

このようにアディティブ法は、サブトラクティブ法と比較して工程が簡略化されるので歩留まりも向上すると考えられる。しかもめっき厚が均一でんだ付け性も良い。またパターン精度はサブトラクティブ法ではめっきとエッチングに影響されるが、アディティブ法ではめっきのみあるいは、わずかの

エッチングにしか影響されないため高精度である。今後ファインパターン高アスペクト比の多層基板の製造には、欠かせない製造法の1つとなると考えられる。

5.2 無電解銅めっき用触媒

プリント配線板の導電膜形成上重要な工程として、触媒工程がある。現在は、C. R. Shipley⁴⁸⁾により開発された混合 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ 触媒液が広く用いられている。この混合触媒の触媒活性に関しては、緑色を呈する第1中間体 $[\text{Pd}(\text{II})-\text{Sn}(\text{II})_m\text{Cl}]^{n-}$ ($m=2$ または 6) の錯体が $\text{Pd}(\text{II})$ と $\text{Sn}(\text{II})$ の分子内反応で $\text{Pd}(\text{O})$ と $\text{Sn}(\text{IV})$ となり $\text{Pd}(\text{O})$ が茶褐色のコロイド粒子となり、第2中間体を形成する⁴⁹⁾。

この第2中間体のコロイド粒子が触媒活性を呈することを紫外・可視スペクトルから解析した研究、またメスバウアースペクトルからもこのコロイド粒子が活性核であると報告されている^{50),51)}。逢坂ら^{52)~55)}は各種の混合触媒について検討し、触媒工程でのコロイド粒子が被めっき表面に吸着し、次いで活性化工程でこのコロイド粒子の表面層がとり去られ活性中心が生ずると報告している。また被触媒化表面上に吸着した触媒について、電子線回折法で検討した結果、活性化処理後の触媒活性種は面心立方の $\text{Pd}-\text{Sn}$ 合金核であることも確認されている。

この種の塩酸酸性タイプの混合触媒⁵⁶⁾はプリント配線板の導電化プロセスの前処理として多用されてきたが、塩酸を含有しているため、スルーホール内壁に露出した樹脂、ガラス、紙等から内層に触媒液が浸透し、スルーホールめっきと穴壁の密着不良やピンクリング等の問題を起こしやすい。この塩酸タイプの混合触媒に代わって食塩タイプのキャタリストや、スズを含まないパラジウムのみアルカリキャタリストでは、高濃度の塩酸による上記のような問題が解決されるとともに、触媒核密度が高く、粒径も小さいので、多層配線板に適用されるようになってきている。その他第1銅イオンの不均化反応を応用した触媒もあるが、使用実績は少ない。

5.3 内層銅箔処理

多層プリント配線板は一般的に内層用配線板と絶縁層からなるプリプ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、内層銅配線とプリプレグとの十分な接着力を得るために、一般的には亜塩素酸ナトリウム-アルカリ水溶液で、内層銅表面に酸化銅を形成する、いわゆるブラックオキシaid処理が行われている⁵⁷⁾。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^{58),59)}が発生しやすいという難点をもっている。ピンクリングの発生は、内層銅配線の腐食や絶縁特性の低下などをもたらしたり、内層銅配線と絶縁樹脂との接着を低下させる。最近、このピンクリングを抑制する方法として、無電解銅めっきによる内層銅箔処理^{60),61)}が検討されている。

1つは、通常ホルマリン系の無電解銅めっき液に特殊な有機窒素化合物を添加し、析出皮膜を微細凹凸形状とし、さらにこの皮膜上にシランカップリング剤を塗布する方法である。この皮膜を介して積層したエポキシ基板のピール強度は約 $1.8 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}$ (5 min)、変性ポリイミドは約 $1.0 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}$ (5 min)に達し、さらにピンクリングは発生しない。

また、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解銅めっきを用いて、コブ状から樹枝状の析出を得る方法⁶¹⁾がある。この場合は粗面の形成が容易で、しかも析出マトリックス中には数パーセントのニッケルとリンを共析する。この皮膜を介して積層したエポキシ

基板のピールの強度は約 $1.6 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}$ (10 min)、ポリイミド基板は約 $1.3 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}$ (60 min)に達し、ピンクリングは発生せず、しかも耐食性は純銅で形成された皮膜よりはるかに高くなる。

5.4 めっき浴のリサイクル

無電解銅めっき液は浴の構成成分を補給しながら長期にわたって使用されるので、浴中には金属塩として用いられている硫酸イオン、ホルムアルデヒドの酸化反応やカニッツァロ反応によるギ酸イオンが蓄積する。これらの副生成物や不純物が蓄積すると析出銅の皮膜物性が低下し、しかもスルーホール内やレジスト上への異常析出を起こしやすくなる。したがってこれらの蓄積イオンの除去方法として、隔膜電解、逆浸透膜法を用いたり、銅イオンを硫酸塩のような形で供給するかわりに、酸化銅を用いたり金属銅をアノード溶解し、銅錯イオンを製造し供給する方法が実用化されている^{15)~17)}。また厚づけ浴の錯化剤として、EDTAが一般的に用いられているが、これはpHを1.5~2に低下させることにより、遊離酸として沈殿するので容易に回収再利用が可能である。しかもこのようにして回収されたEDTAは純度が高く、浴の安定性、析出速度、析出皮膜物性にはまったく影響しない^{17),62)}。

5.5 めっき浴の自動分析および管理

下地めっき用の常温浴は析出速度が遅く、副反応の進行も緩慢なので液組成の変動が小さい。したがって一日数回、反応種の分析を行い補給すればよい。しかし厚づけ用の高温高速浴は析出速度が速く、副反応速度も速いので、液組成の変動が著しく、得られた皮膜の性能も悪化する傾向を示す。

析出皮膜の性能はプリント配線板の電気的性能や接続信頼性に大きく影響するので、今後ますます高精度な分析、自動補給が必要である。

6. おわりに

プリント配線板の高密度化に伴い、微小径スルーホールや細線回路への成膜、また内層銅箔処理などにますます無電解銅めっきの要求が高まっている。また、無電解銅めっきはアディティブ法プリント配線板用として、ISO (国際規格) や JIS (日本工業規格) の制定が進められている⁶³⁾。したがって、こ

れまでまちまちであった品質および信頼性のデータの標準化も達成されそうである。今後とも“無電解銅めっき”の必要性は、一層高まるものと考えられる。

(1992.1.16-受理)

文 献

- 1) R. M. Lukes : Plat., **51**, 1066 (1964)
- 2) 斎藤 囲 : 金属表面技術, **16**, 300 (1965)
- 3) M. Paunovic : Plat., **55**, 1161 (1968)
- 4) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦 : 金属表面技術, **21**, 20 (1970)
- 5) E. B. Saubestre : Plat., **59**, 563 (1972)
- 6) 斎藤 囲, 本間英夫 : 金属表面技術, **29**, 88 (1978)
- 7) C. I. Courduvelis, G. Sutcliffe : Plat. Surf. Finish., **67**, (9), 71 (1980)
- 8) F. J. Nuzzi : Plat. Surf. Finish., **70**, 51 (1983)
- 9) K. F. Blurton : Plat. Surf. Finish., **73**, 52 (1986)
- 10) 水本省三, 縄舟秀美, 園田 司, 荒木 建 : 表面技術, **41**, 169 (1990)
- 11) J. J. D'Ambrisi, D. Ferrier, P. E. Kukanskis, R. A. Letize : Prin. C. Fab., 8 (1989)
- 12) ラチェル・バスカー, ピーター・ナー・クカンスキス, ジョン・ジェイ・グルンクルド : 特公昭63-44822
- 13) ジェフリー・ダーケン : 特公平2-24910
- 14) 中祖昭士, 金子陽一, 岡村寿郎, 山野井 清 : 特開昭61-15980
- 15) 本間英夫, 金 栄幸, 相本文男 : 金属表面技術協会第71回講演大会要旨集, 118 (1985)
- 16) 鈴木賀紀, 関谷裕子, 加藤忠士, 河野哲郎, 山崎豊樹, 本間英夫, 金 栄幸, 渋谷智徳 : 特開昭61-217581
- 17) 本間英夫, 水島信也 : 金属表面技術, **34**, 290 (1983)
- 18) アンデルス・リングボム : “錯形成反応”, p. 332 (産業図書, 1965)
- 19) 斎藤 囲, 本間英夫 : 金属表面技術, **29**, 88 (1978)
- 20) 藤波知之, 小松素明, 加藤 進, 本間英夫 : 表面技術協会第83回講演大会要旨集, 192 (1991)
- 21) ピーター・イー・クカンスキス, ジョン・ジェイ・グルンワルド, ドナルド・アール・ファーリア, デビット・エイ・サウオスカ : 特公平2-9110
- 22) F. Pearlstein, R. F. Weightman : Plat., **60**, 474 (1973)
- 23) 本間英夫, 鎌田信一, 市川明宏, 渋谷智徳 : 金属表面技術協会第74回講演大会要旨集, 68 (1987)
- 24) 松岡政夫, 村井淳一, 岩倉千秋 : 表面技術協会第83回講演大会要旨集, 74 (1991)
- 25) U. Gehringer, M. U. Kittel, Ch. J. Raub : Galvanotechnik, **80**, 406 (1989)
- 26) Y. Okinaka, S. Nakahara : J. Electrochem. Soc., **123**, 475 (1976)
- 27) 斎藤 囲, 本間英夫 : 金属表面技術, **29**, 190 (1978)
- 28) 大野 淳, 若林 理, 春山志郎 : 電気化学, **53**, 190 (1985)
- 29) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木建 : 金属表面技術, **36**, 64 (1985)
- 30) 松岡政夫, 林 忠夫 : 実務表面技術, **31**, 362 (1984)
- 31) T. F. Schaaf, K. L. Morton, B. S. Madsen : AES Electroless Plating Symposium, Technical Paper (1982)
- 32) ウォーレン・エイ・アルボウ, セオドア・ディ・ツッコニ : 特公昭56-45991
- 33) 渋谷智徳, 本間英夫 : サーキットテクノロジー, **2**, 44 (1986)
- 34) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄 : 金属表面技術, **39**, 301 (1988)
- 35) 本間英夫, 藤波知之 : 表面技術, **42**, 736 (1991)
- 36) 湯川俊樹, 内藤 薫, 大塚邦顕, 川岸重光 : サーキットテクノロジー, **4**, 187 (1989)
- 37) 岡村寿郎 : プリント回路学会セミナー4, 19 (1988)
- 38) 本間英夫, 藤波知之, 高木啓明 : 表面技術, **41**, 777 (1990)
- 39) F. J. Nuzzi : Plat. Surf. Finish. **70**, 51 (1983)
- 40) 坂田隆博, 本間英夫 : 表面技術, **40**, 488 (1989)
- 41) 川本峰雄, 赤星晴夫, 吉村豊房, 山崎 宏, 石丸敏明 : サーキットテクノロジー, **6**, 78 (1991)
- 42) J. Darken : Printed Circuit Convention 5 Glasgow (1990) B6/2 Technical Paper
- 43) 本間英夫, 小松素明, 藤波知之 : 表面技術, **42**, 913 (1991)
- 44) 大野 淳, 若林 理, 春山志郎 : 金属表面技術, **34**, 594 (1983)

- 45) A. Hung, P. C. Hung, I. Ohno : Plat. Surf. Finish. **76**, 60 (1989)
- 46) A. Hung, K. M. Chen : J. Electrochem. Soc., **136**, 72 (1989)
- 47) クانسスキス・ピーター・イー : 特公平2-50196
- 48) C. R. Shipley fr., U. S. Patent 3, 011, 920 (1961).
- 49) 塚原正康, 岸 富也, 山本博信, 永井 隆, 金属表面技術**23**, 83 (1972) : 古瀬 岬, 岸 富也, 山本博信, 永井 隆, 金属表面技術**24**, 203 (1973).
- 50) E. Matijevic, A. M. Poskanzer, and P. Zuman, Plating **62**, 958 (1975).
- 51) (a) R. L. Cohen and K. W. West, J. Electrochem. Soc. **120**, 502 (1973) : Chem. Phys. Lett. **16**, 128 (1972) : R. L. Cohen, J. F. D'Amico, and K. W. West, J. Electrochem. Soc. **118**, 2042 (1971). (b) R. Meek, J. Electrochem. Soc. **122**, 1177 (1975).
- 52) T. Osaka, H. Takematsu, and K. Nihei, J. Electrochem. Soc. **127**, 1021 (1980).
- 53) T. Osaka, J. Electrochem. Soc. **127**, 2652 (1980).
- 54) T. Osaka, H. Nagasaka, and F. Goto, J. Electrochem. Soc. **127**, 2343 (1980)
- 55) T. Osaka, H. Nagasaka, and F. Goto, J. Electrochem. Soc. **128**, 1686 (1981).
- 56) US patent 948, 238 (1979) and 1,078,572 (1981).
- 57) T. M. Tam, R. D. Robinson : Plat. Surf. Finish. **73**, 74 (1986)
- 58) M. W. Gray : Trans. I. M. F., **67**, 116 (1989)
- 59) S. Graham, A. Hanson, M. Hattam, L. Jennison, M. Jordan, G. Klein, I. Lang, C. Lea, C. Moffat, M. Newlans, P. Streets, D. Tilbrook, D. Wallace, M. Wisnosky, I. Wylie : Circuit World, **16**, 4 (1990)
- 60) 中祖昭士, 金子陽一, 岡村寿郎 : サーキットテクノロジー, **3**, 164 (1990)
- 61) 本間英夫, 藤波知之 : サーキットテクノロジー, **6**, 209 (1991)
- 62) 本間英夫, 三井秀雄, 小原秀克 : 金属表面技術, **27**, 195 (1976)
- 63) 豊永 実 : 表面技術, **42**, 531 (1991)

本間 英夫

昭和17年生まれ。昭和43年関東学院大学大学院工学研究科電気化学専攻修了。現在、関東学院大学工学部工業化学科において、湿式法による機能性薄膜形成の研究に従事。教授・工学博士。