アディティブプロセス用高速無電解銅めっき液

菊地 哲郎*, 河村 一三*, 荒川 義昭*

High-Speed Electroless Copper Plating Bath for Additive Processes

Tetsuro KIKUCHI*, Kazumi KAWAMURA* and Yoshiaki ARAKAWA

*株式会社ジャパンエナジー磯原工場新素材開発センター (〒319-15 茨城県北茨城市華川町白場187-4)

*Innovative Materials Development Center, Japan Energy Corporation (187-4, Usuba, Hanakawa-cho, Kita-Ibaraki-shi, Ibaraki 319-15)

概要 高速かつ高信頼性のアディティブプロセス用無電解銅めっき液 (KC-500) を開発した。析出速度は5～6 $\mu\text{m/hr}$ 、スルーホール信頼性は260℃および288℃、10秒、10回のはんだフロートで貫通クラックの発生はなし、膜厚のばらつき $\pm 0.7 \mu\text{m}$ 以下であった。分極測定を行い、その曲線から析出電流を求めたところ、従来のめっき液 (KC-100、析出速度2 $\mu\text{m/hr}$) とほぼ同じであり、高速になるのはSEM像より表面積が大きくなるためと考えられた。このめっき液を用いて、フルアディティブプロセス法によりライン/スペース=50 $\mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ のファインラインの形成が可能であった。また板厚7mm、スルーホール径0.3mmのハイアスペクト比基板へめっきしたところ、スローイングパワー85%が得られ、従来液 (析出速度2 $\mu\text{m/hr}$) とほとんど変わらなかった。このめっき液は、これからの高多層板、高密度板への適用が可能である。

1. 緒言

プリント配線板は、ラインのファイン化、高多層化、スルーホールのハイアスペクト比化が進んでいる。この状況の中で、スルーホールの付き回りがよく、めっき膜厚のばらつきが小さいという特徴を生かした厚付け無電解銅めっき技術を中心とするアディティブプロセスが注目されている。しかし従来の厚付け無電解銅めっき (KC-100) は、電気銅めっきに比べ析出速度が遅いという欠点があった。

そこで、この欠点を改善するため、析出速度5 $\mu\text{m/hr}$ 以上の高速厚付け無電解銅めっき液 (KC-500) を開発した。本報では、このめっき液から得られる皮膜の物性、析出速度に関する考察について述べるとともに、このめっき液が配線の高密度化、基板の高多層化に適したものであることを確認したので以下報告する。

2. 実験方法

2.1 めっき液とめっき装置

表1に、今回使用しためっき液の組成とめっき条件を示した。めっき速度を早めるために、添加剤がポイントとなる。添加剤は、蒸発・変性等がなく安定で、基板引き上げ等の液持ち出し時以外減少することはない。

表1. 高速無電解銅めっき液の浴組成とめっき条件

Cu ²⁺	0.04mol/ℓ
EDTA	0.09mol/ℓ
HCHO	0.03mol/ℓ
pH (NaOHで調整)	12.5
添加剤	適量
液温	72℃
かくはん	Air
浴負荷	1.5dm ² /ℓ
めっき膜厚	30 μm /ターン

図1には試験に使用した400ℓめっき装置を示した。めっき中消費される銅イオン、水酸化イオン、還元剤は、それぞれ硫酸銅、水酸化ナトリウム、ホルマリンで補給した。図2には、実際にめっきしている様子を示す。

2.2 評価内容と方法

めっき析出速度は、前処理したSUS板にめっきし、重量法にて測定した。

混成電流は、めっき液の成分からホルマリン、銅イオンを除いたもので、それぞれカソード分極曲線、アノード分極曲線を測定し、混成電流を求めた。掃引速度5mV/sec、回転数1500rpm、対極は白金、作用極は銅、参照極は

図1. めっき装置 (400ℓ)

図2. めっき槽

Ag/AgClを使用し測定した。

皮膜の表面観察は、前処理したSUS板にめっきし、その皮膜を走査型電子顕微鏡（SEM）にて行った。

X線回折は、前処理したSUS板上にめっきし、その皮膜をX線回折計にて測定した。

スルーホール信頼性は、板厚1.6mm、孔径0.8mmのFR-4基板にめっきし、はんだフロート後、金属顕微鏡にて10穴40コーナー断面観察によりコーナークラックの有無を確認した。はんだフロートの条件は、260℃×10秒×10回、288℃×10秒×10回である。

伸び率は、前処理したSUS板上にめっきし、その皮膜を引張試験機にて測定した。めっき膜厚のばらつきは、50cm×50cmのFR-4基板にめっきし、膜厚測定を行った。測定は25ポイント、ダーメスDS-1型（電測）を使用した。

2.3 高速無電解銅めっき液の適用

無電解銅めっき液を用いたプリント配線板の製造法には、フルアディティブ法、パートリーアディティブ法、パネルアディティブ法と称されるいろいろな方法が提案されており、実際に基板の製造が行われている。今回は、フルアディティブ法、パネルアディティブ法を用いたハイアスペクト比基板へのめっきを検討した。各工程は図3に示した。

3. 結果と考察

3.1 析出速度

図4には、ターンごとのめっき析出速度の推移を示す。高速無電解銅めっきでは析出速度が5.0～5.5μm/hrで推移しているのに対し、従来の無電解銅めっき液では約2μm/hr

図3. 高速無電解銅めっき液の適用

図4. めっき析出速度

図5. スルーホール内30μm析出までの時間比較

図6. めっき液管理の一例

である。したがって、図5に示すように、高速無電解銅めっき液を用いると、めっき時間は約2.5分の1に短縮される。図6には、今回行っためっきのめっき液管理の1例を示す。銅イオン濃度、pH、ホルマリン濃度（37%HCHO）はほぼ一定であり、析出速度が速くなったことにより管理が難しくなることはない。まためっき液は、めっき中に分解することはない、めっき停止中も冷却し、ホルマリン濃度を所定以下（37%HCHOで1.0ml/l以下）にしておけば槽内析出もなく安定である。

3.2 混成電流測定

図7に、高速無電解銅めっき液の分極曲線を示す。また図8には、比較として測定した従来の無電解銅めっき液の分極曲線を示す。高速無電解銅めっき液の混成電位 $E_{mix} = -729\text{mV}$ 、混成電流 $I_{dep} = 1.7\text{mA/cm}^2$ であった。それに対して、従来の無電解銅めっき液の混成電位 $E_{mix} = -793\text{mV}$ 、混成電流 $I_{dep} = 1.6\text{mA/cm}^2$ であった。両めっき

図7. 高速めっき液の分極曲線 (KC-500)

図8. 従来のめっき液の分極曲線 (KC-100)

液の混成電流はほぼ同じであり、高速無電解銅めっきの析出速度が2.5倍速いことと一致していない。この理由については3. 3で述べる。

3.3 皮膜表面の観察

図9にめっき皮膜のSEM観察写真を示す。高速無電解銅めっき液から得られる皮膜は、従来のめっき液から得られる皮膜と比較して表面積が大きい。3. 2の混成電流の測定のとこで両めっき液の析出速度が異なるにもかかわらず、混成電流値がほぼ同程度という矛盾が見られた。これは、図10に示すモデルで説明できる。すなわち高速無電解銅めっき液の場合、反応が進むにしたがって実表面積が増えてくる。したがって実表面積当たりの析出量は従来のめっき液と同じであるが、見かけ面積当たりの析出量は増えるため、析出速度が速くなると推測できる。

3.4 X線回折

図11にめっき皮膜のXRDを示す。高速無電解銅めっき液から得られる皮膜は、従来のめっき液と比較して、

高速めっき液 (KC-500)

従来のめっき液 (KC-100)

図9. めっき皮膜のSEM観察結果

図10. めっき析出速度のモデル

図11. めっき皮膜のXRD

(111) 面の回折が大きい。

3.5 スルーホール信頼性

図12にスルーホール信頼性の結果を示す。貫通クラックの発生は1～6ターンまでまったくなく、高スルーホール信頼性のめっき液である。

3.6 皮膜物性

図13にめっき皮膜の伸び率の推移を示した。高速無電解銅めっき液から得られる皮膜の値は従来のものに比べて低めであるが、問題となる値ではない。

3.7 めっき膜厚のばらつき

表2にめっき膜厚ばらつきの測定結果を示す。高速無電解銅めっき液は析出速度が速いにもかかわらず皮膜の面内ばらつきは $\pm 0.7 \mu\text{m}$ で、従来の無電解銅めっき液から得られる皮膜の面内ばらつき $\pm 0.6 \mu\text{m}$ と比較しても差はない。つまり、膜厚のばらつきが小さいという無電解銅めっきの特徴はそのままである。また電気めっきの面内ばらつき $\pm 2.5 \mu\text{m}$ に比較すれば、かなり小さい。

図12. スルーホール信頼性
(10穴40コーナー観察)

図13. めっき皮膜の伸び率

表2. めっき膜厚のばらつき
(平均膜厚32.1 μm)

	同一面内
高速めっき液	$\pm 0.7 \mu\text{m}$
従来めっき液	$\pm 0.6 \mu\text{m}$
電気めっき液	$\pm 2.5 \mu\text{m}$

3.8 高速無電解銅めっき液の適用例

① フルアディティブ法

図14にフルアディティブ法で作製した基板の拡大写真を示す。黒い部分がめっきレジスト、白い部分が銅のパターンである。ライン/スペース=50 μm /50 μm のパターンが形成されている。

② ハイアスペクト比基板へのめっき

図15にハイアスペクト比基板のスルーホール断面を示す。板厚7mm、穴径0.3mmの基板に30 μm めっきしてスローイングパワーは85%であり、従来の無電解銅めっき液の場合とほとんど変わらず、高多層基板への適用が可能である。

4. まとめ

高速無電解銅めっき液 (KC-500) は、

① 析出速度5 $\mu\text{m/hr}$ (従来液2 $\mu\text{m/hr}$) 以上が得られる。
30 μm めっきするのに要する時間は6時間 (従来液15時間) である。

② 皮膜特性は良好である。スルーホール信頼性は、はんだフロート288°C×10秒×10回で貫通クラックはなし、伸び率は5%以上である。

図14. フルアディティブ法で作成した基板
(ライン/スペース=50 μm /50 μm)

図15. ハイアスペクト比基板のスルーホール断面
(板厚7mm, 穴径0.3mm)

③ めっき膜厚のばらつきは $\pm 0.7 \mu\text{m}$ と小さい。

④ フルアディティブ法によりライン/スペース=50 μm /50 μm のファインラインの形成が可能である。

⑤ ハイアスペクト比基板への対応が可能である。

(1994. 9. 22—受理 1994. 11. 11—再受理)

文 献

- 1) 大久保利一: “小径スルホールめっき技術の動向”, エレクトロニクス実装技術, Vol.9, No.8, p.48, 1993