ジメチルアミンボランを第2還元剤とした無電解ニッケルめっき

渡辺 秀人*, 五十嵐 靖*, 本間 英夫**

Electroless Nickel Plating Using DMAB as 2nd Reducing Agent

Hideto WATANABE*, Yasushi IGARASHI* and Hideo HONMA**

*関東学院大学大学院（〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

**関東学院大学工学部（〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

*Graduate School, Kanto Gakuin University (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

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

概要 電子部品の小型化に伴い、高密度な配線を有するプリント配線板が必要となってきた。一般に、配線パターンメタライジングには、電気めっきが適用されている。しかし、配線の高密度化に伴い、電気めっきによるメタライジングが困難となってきた。そこで、電気めっきに代わり、無電解めっきによる微細パターンメタライジング技術が注目されている。従来、配線材料として銅が使用され、銅配線にニッケルめっきを施し、続いてプリント配線板と電子部品とを接続するために金めっきが行われている。銅基板上へ無電解ニッケルめっきを行う場合、銅が次亜リン酸の酸化反応に対して触媒性を持たないためにパラジウム触媒処理が施されている。もし、パラジウム触媒処理を施さず、銅基板上に無電解ニッケルめっきが可能であれば、無電解ニッケルの異常析出を抑制できる。そこで、パラジウム触媒処理を施すことなく、銅上に無電解ニッケルめっきする方法について検討した。還元剤として次亜リン酸およびジメチルアミンボランを使用することで、銅上に無電解ニッケルめっきが可能であった。還元剤の酸化反応を制御することで、選択性に優れた無電解ニッケル皮膜を得ることが可能であった。

Abstract

High density printed circuit boards become indispensable with the miniaturization of electronic components. Conventionally, electroplating has been applied to the metallization of circuit patterns. However, the metallization by this method is not applicable for the isolated fine and concentrated patterns. Therefore, metallization technology by electroless plating is required in place of electroplating. Generally, copper as a circuit pattern is prepared by the pretreatment process and nickel is deposited on the copper pattern and followed by the deposition of gold for connection between printed circuit boards and electronic components. A palladium catalyst process is employed for initiation of electroless nickel plating on the copper substrate because copper is not catalytic for the oxidation of hypophosphite. In this case, palladium ions tend to be adsorbed on resist and resin surfaces. Therefore extraneous deposition is often observed on these surfaces. This phenomenon can be eliminated if electroless nickel deposition is initiated without palladium catalyzation treatment. Electroless nickel films without extraneous deposition can be obtained with hypophosphite and dimethylamineborane (DMAB) as the reducing agents. Selectivity of the nickel deposits on the copper patterns is improved by controlling the DO level and the addition of boric acid in the electroless nickel solution.

Key Words: DMAB, 2nd Reducing Agent, Electroless Nickel Plating, Fine-Pitch Pattern

1. 緒言

エレクトロニクス技術の飛躍的進歩に伴い、電子機器の多機能化、高速処理化が求められ、これらの技術を確立するために、マルチチップモジュール（MCM）が注目されている^{1,2)}。また、最近では、最小パッケージ技術としてチップサイズパッケージ（CSP）³⁾が発表され、さらに高密度回路板が必要となってきた。回路板の配線材料としては一般に銅が使用され、銅パターン上にニッケルを施した後、外部回路との接続信頼性を向上させるために金めっきが施されている⁴⁾。従来は、銅パターン上へ電気めっき法によ

りニッケル、金が成膜されていた。しかし、電子部品の高集積化が進み、微細電極、狭ピッチパターン、独立回路などが増加し、電気めっきによるメタライジングが困難になり、無電解めっき法によるメタライジング技術が必要不可欠となってきた。

一般に、銅上へ無電解ニッケルめっきを行う場合、銅自身が次亜リン酸の酸化反応に対して触媒性を持たないために⁵⁾、めっき前処理としてパラジウム触媒付与処理が施されている。しかしながら、銅回路以外のレジストや素材上にパラジウムイオンが残留し、しばしば回路以外にも析出が進行する。もし、パラジウム触媒付与処理を施すことな

く、銅に直接無電解ニッケルめっきが可能であるならば、回路以外への析出が抑制され、しかも前処理時間の短縮化が可能となる。前報でパラジウム触媒付与処理に代えて、DMABで活性化した後に無電解ニッケルめっきを施すことによって、銅パターン上に選択析出性に優れたニッケルの成膜が可能であることを見い出した⁹⁾。本報では、さらにDMABによる活性化処理を省略し、次亜リン酸を還元剤とした無電解ニッケルめっき浴にDMABを第2還元剤として添加しためっき浴を用いて直接銅上へ無電解ニッケルめっきが可能か調べた。

2. 実験方法

本研究では、試験基板としてピン数500ピン、100 μ mピッチの銅パターンを有するPGA基板を使用し、表1に示した工程でPGA基板をアルカリ脱脂および酸処理した後、パラジウム触媒溶液による活性化処理を施さず、表2に示した無電解ニッケルめっき浴により、銅パターン上へニッケルめっきを行った。銅パターンおよびエポキシ樹脂上に析出した無電解ニッケルめっき皮膜は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。析出皮膜の元素分析には、エネルギー分散型X線(EDX)を使用し、無電解ニッケル皮膜中のリン含有量を電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)により測定した。無電解ニッケルめっきの析出速度は、ハルセル銅板上に1時間無電解ニッケルめっきを行い、重量法により求めた。また、無電解ニッケルめっき反応の初期挙動を調べるために、ニッケルめっきの進行に

Table 1. Electroless nickel plating process

Table 2. Basic plating bath composition and operating conditions

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.05M
H ₂ NCH ₂ COOH	0.15M
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.30M
(CH ₃) ₂ NH · BH ₃	0.025M

Temp.	55°C
pH	9.0
Time	30min
Agitation	Air

Fig.1 Schematic diagram of in-situ monitoring apparatus

に伴う析出変化過程を図1に示したin-situモニタリング装置により観察した。めっき初期析出反応は、ソーダガラスをパラジウムに触媒付与、活性化処理後、無電解ニッケルめっき浴中に浸せきし、ニッケル錯体に基づく吸収のほとんど認められない波長470nmのLED(audio-technica社製)を用い光ファイバを介してめっき反応面に照射し、析出に伴う反応界面近傍の減衰光度を経時的に測定した。反応前の電圧値は約6.7Vであり、析出に伴って電圧は低下する。本装置では、光が透過しなくなった時点での電圧は約3.5Vであり、膜厚は約500Åであった。したがって、反応開始直後の電圧(曲線の立ち上がり)までの時間を反応誘導時間(インダクションタイム)とし、還元剤の組み合わせとインダクションタイムの関係を調べた。また、無電解ニッケルめっき浴のニッケル錯体の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計で測定した。

3. 実験結果

3.1 無触媒プロセスによる銅上への無電解ニッケルめっき

パラジウム触媒付与処理やDMABによる活性化処理を省略し、表2に示した無電解ニッケルめっき法を用いて直接銅パターン上に成膜が可能か調べた。その結果、パラジウム触媒付与処理を施すことなく、銅パターン上に無電解ニッケルめっきの成膜ができた。EDXにより析出した無電解ニッケル皮膜の元素分析を行った結果、図2に示したように、析出皮膜がニッケル-リン合金皮膜であり、また、EPMAによりリン含有量を測定した結果、析出皮膜中にリンが約10%含有していることを確認した。

3.2 選択析出性に及ぼす還元剤濃度の影響

触媒付与や活性化処理を施すことなく、銅パターン上に無電解ニッケルめっきが生起することを確認したが、析出した無電解ニッケル皮膜は選択析出性に乏しかった。そこで、析出皮膜の選択析出性を改善することを目的として、めっき浴組成および操作条件の影響について検討を行った。本研究で適用した無電解ニッケルめっき浴は、次亜リ

Fig.2 Appearance of PGA substrate after electroless nickel plating and EDX analysis of deposited nickel films

ン酸およびDMABの2種の還元剤を使用している。したがって、選択析出性に優れた無電解ニッケル皮膜を得るためには、次式のような還元剤の酸化反応⁵⁾を制御することがきわめて重要である。

そこで、次亜リン酸濃度を0.00mol/L～0.30mol/L、DMAB濃度を0.01mol/L～0.10mol/Lと変化し、還元剤濃度と選択析出性との関係について調べた。表3に示したように、還元剤としてDMABのみを使用した場合、すべての濃度においてパターン間の樹脂上にニッケルの析出が生じ、DMAB濃度の増加とともに樹脂上の析出が増大する傾向を示した。一方、還元剤として次亜リン酸およびDMABを使用した場合、次亜リン酸濃度の増加とともに樹脂上の析出が抑制されることを確認した。特に、次亜リン酸濃度を0.15mol/L～0.30mol/L、DMAB濃度を0.025mol/Lとした場合、選択析出性に優れた無電解ニッケルめっきが可能であった。一方、DMAB濃度が0.01mol/L以下の場合、しばしば銅パターン上で未析出部分が観察された。

そこで、in-situでめっき反応をモニタリングする測定装置を用いて、めっき初期挙動について調べた。図3に示したように、還元剤として次亜リン酸とDMABとの混合浴および次亜リン酸単独浴を使用した場合、DMAB浴の場合と比較して、無電解ニッケルめっき反応が緩慢に進行する傾向を示した。また、めっきのインダクションタイムは、DMAB浴 (6sec) < 次亜リン酸+DMAB浴 (9sec) < 次亜リン酸浴 (20sec) の順に長くなった。

Table 3. Effects of reducing agent concentration on selective nickel deposition

② \ ①	0.00M	0.15M	0.30M
0.010M	C	B	B
0.025M	C	A	A
0.050M	C	C	C
0.10M	C	C	C

(①: NaH_2PO_2 concentration, ②: DMAB concentration)

A: Selective electroless nickel films can be obtained.

B: Non deposited copper patterns was observed.

C: Extraneous deposition was observed on a copper substrate.

Fig.3 Initial deposition stages of electroless nickel plating by using various reducing agents

次に、還元剤濃度と析出速度との関係について調べた。次亜リン酸濃度を0.00mol/L～0.30mol/L、DMAB濃度を0.01mol/L～0.10mol/Lと変化し、純銅板(25mm×25mm)上に無電解ニッケルめっきを1時間行った。無電解ニッケルめっき後のニッケル膜厚は重量法により求め、その結果を図4に示した。還元剤としてDMABのみを使用した場合、DMAB濃度の増加とともに析出速度も増加した。一方、還元剤として次亜リン酸およびDMABを使用した場合、無電解ニッケル皮膜の膜厚は、DMAB濃度よりむしろ次亜リン酸濃度に依存し、次亜リン酸濃度の増加とともにニッケル析出速度が増加した。

以上の結果から、図5に示したように、銅上ではDMABの酸化反応が進行し、その際放出された電子により無電解ニッケル皮膜が形成され、続いて、無電解ニッケルめっき極初期に形成されたニッケル皮膜上では、次亜リン酸の酸化反応が優先的に進行しているのではないかと推測される。したがって、パラジウム触媒付与やDMABによる活性化プロセスを省略しても無触媒プロセスで、銅パターン上に選択析出性に優れた無電解ニッケル-リン合金皮膜が析出したと考えられる。

○: Hypophosphite 0.00mol/L ●: 0.05mol/L ▲: 0.15mol/L ■: 0.30mol/L

Fig.4 Relationship between reducing agents concentration and nickel deposition rate

Fig.5 Mechanism of direct electroless nickel plating on copper substrate

3.3 選択析出性に及ぼすpHの影響

還元剤濃度および初期の無電解ニッケルめっき反応を制御することにより、選択析出性に優れた無電解ニッケルめっきが可能であることを確認した。一般に、還元剤の酸化反応はpHに依存する。そこで、pHと無電解ニッケルめっき皮膜の選択析出性との関係について検討した。めっき浴のpHを6~12の範囲で変化し、銅パターン上に無電解ニッケルめっきを行い、めっき皮膜の選択析出性をSEMで観察した。図6に示したようにめっき浴のpHが7以下の場合、銅上で無電解ニッケルめっき反応は生起しなかった。これは、成膜初期にDMABの酸化反応が起こらないために、ニッケル反応核が形成されなかったためであろうと考えられる。pHが8~10の場合、選択析出性のある無電解ニッケル皮膜が得られた。特に、めっき浴pHが9~10の範囲では、選択析出性に優れた無電解ニッケル皮膜が得られた。しかし、pHが10以上になると異常析出が認められ、pHが12以上になるとその傾向が強くなった。これは、次亜リン酸の酸化反応が次式のように進行した場合、還元電位が $-1.57-0.09\text{V}(14-\text{pH})$ となり⁷⁾、pHの増加とともに次亜リン酸の還元力が強くなる。したがって、樹脂上への異常析出頻度が高くなると考えられる。

選択性に優れた無電解ニッケル皮膜が得られるpH8~pH10

Fig.6 Effects of bath pH on selectivity of deposited nickel

Fig.7 Absorption spectra of electroless nickel plating solution on various pH

の中でも特にpH9~pH10で選択性は向上したが、これはニッケルグリシン錯体の安定性に依存していると考えられる。そこで、分光光度計を用いて、ニッケルグリシン錯体の安定性について調べた。その結果、図7に示したようにpHが高くなるほど、ニッケルグリシン錯体の吸光度が増加し、錯体の吸収ピークが若干ブルーシフトしていることから、最適pH8~pH10の中でも、pHの増加とともにニッケルグリシン錯体の安定性が向上し、遊離ニッケルイオンが極端に減少し⁸⁾、錯体からの放電が支配的となり、選択析出性に優れた無電解ニッケルめっきが得られたと考えられる。

3.4 選択析出性に及ぼす溶存酸素濃度およびホウ酸の添加効果

以上のようにパラジウムによる触媒付与や還元剤による活性化処理を施さなくても、直接銅パターン上に選択析出性に優れた無電解ニッケルめっきの成膜が可能であった。しかし、しばしばパターンのエッジ部分付近に無電解ニッケルの析出が確認された。このような析出状態で、後続の金めっきを行った場合、めっき皮膜の異常析出を引き起こす原因となる。したがって、パターンのエッジ部分の無電解ニッケルの析出を抑制する必要がある。筆者らは、無電解銅めっきについて溶存酸素量をコントロールしたり、ホウ酸を添加することにより異常析出が抑制されることを見出している^{9),10)}。そこで、さらに選択性に優れた無電解ニッケルめっきを得るために、 N_2 ガスを通気し溶存酸素量を0.6ppmとした浴、空気かくはんにより4ppm、8ppmに制御した浴を作成し、各々の浴について樹脂上への異常析出の有無を調べた。図8に示したように、 N_2 を通気した浴では基板全面にニッケルの異常析出が確認され、一方、溶存酸素量の増加につれて樹脂上の析出は大きく抑制された。これは、溶存酸素濃度が増加すると、酸素の還元電流が増加し、次亜リン酸の酸化反応により放出された電子は次式のような溶存酸素の還元反応により消費されるためではないかと推測される¹¹⁾。

Fig.8 Effects of dissolved oxygen concentration on selectivity of deposited nickel

Fig.9 Addition effects of boric acid on inhibition of nickel extraneous deposition

次いで、溶存酸素量を8ppmにコントロールし、さらに、ホウ酸の添加効果について調べた。その結果を図9に示す。めっき浴にホウ酸を添加しない場合、銅パターンのエッジ部に多数の無電解ニッケルの析出が観察された。一方、ホウ酸を添加することでエッジ部分の無電解ニッケルの析出が抑制されることを確認した。これは、めっき反応の進行に伴い、析出反応面のpHは低下し異常析出を起こしやすい状態になるが、ホウ酸を添加することにより、弱酸性と強アルカリから形成されるホウ酸ナトリウムのpH緩衝性が高まり、異常析出が抑制されたと考えられる。

4. 結 論

パラジウム触媒付与処理や還元剤による活性化処理工程を施すことなく、直接銅上に無電解ニッケルめっきを施す方法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケルめっき浴に、さらに第2還元剤としてDMABを使用することにより、直接銅パターン上に無電解ニッケルめっきが可能であり、ニッケル-リン皮膜（リン含有率：約10%）が得られた。

(2) 次亜リン酸およびDMABの酸化反応を制御することで、微細銅パターン上へ選択的に無電解ニッケルめっきの成膜が可能であった。次亜リン酸濃度を0.15mol/L～0.30mol/L、DMAB濃度を0.025mol/L、めっき浴pHを9～10に制御した場合、さらに、選択析出性に優れた無電解ニッケルめっきが可能であった。

(3) めっき浴中の溶存酸素量を8ppm以上とすること、およびホウ酸をめっき浴に添加することによって、銅配線ピッチ間の樹脂上の異常析出が大きく抑制されることを確認した。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費助成金（一般研究(C)-

08650855）の援助を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。

(1996.12.18-受理 1997.3.10-再受理)

文 献

- 1) 塚田 裕：“実用化段階に入ったMCM”，回路実装学会誌，Vol.11，No.5，306 (1996)
- 2) 高木 清：“近年のMCM実装基板技術の動向”，回路実装学会誌，Vol.11，No.5，311 (1996)
- 3) 本多 進：“総論-CSP開発の現状と課題”，回路実装学会誌，Vol.11，No.2，77 (1996)
- 4) 加藤 勝，新倉恵子，星野重孝，大野 淳：“アスコルビン酸を還元剤とする無電解金めっき浴の電気化学的挙動”，表面技術，Vol.42，No.7，729 (1991)
- 5) I.Ohno, O.Wakabayashi and S.Haruyama：“Anodic Oxidation of Reductants in Electroless Plating”，J.Electrochem. Soc., Vol.132，No.10，2323 (1985)
- 6) 渡辺秀人，五十嵐 靖，本間英夫：“DMAB溶液による銅パターンの選択的活性化法”，回路実装学会誌，Vol.12，No.1，29 (1997)
- 7) 金属表面技術協会編：“金属表面技術講座 9 無電解メッキ”，p.6 (1968)
- 8) 中川宣雄，岡 斉，藤澤雅子：“化学ニッケルめっき液及びその使用法”，特開平1-201484 (1989)
- 9) 藤波知之，本間英夫：“無電解銅めっきの均一析出性”，表面技術，Vol.42，No.7，736 (1991)
- 10) 藤波知之，本間英夫，横井池加子：“無電解銅めっきによる針状結晶形成に及ぼす素材および下地処理の影響”，回路実装学会誌，Vol.10，No.4，244 (1995)
- 11) Jan W.M.Jacobs and Jan M.G.Rikken：“Oxygen-Diffusion-Size Effect in Electroless Metal Deposition”，J.Electrochem.Soc., Vol.135，No.11，2822 (1988)