プリント配線板におけるビア底部の再結晶化に及ぼす 無電解銅めっき皮膜中のニッケル含有率の影響

Effect of Ni Content in the Electroless Copper Plating Film on Recrystallization at the Bottom of via in Printed Circuit Board

本間 秀和*・北原 悠平*・姜 俊行*

Hidekazu HONMA, Yuuhei KITAHARA and Joonhaeng KANG

(Received 15 May 2020, Accepted 19 July 2020)

Electroless copper plating is an important process to improve the electrical reliability at the bottom of the via. In this study, the effects of nickel ions added to the electroless copper plating bath on throwing power, electrical conductivity, and the recrystallization of electroless copper plating films were investigated. When the electroless copper plating film to be the seed layer had high purity and low film thickness, the crystal grains of the inner layer copper and the electroless copper plating showed continuity with the recrystallization at room temperature. The co-deposition of nickel in the electroless copper plating film increased the sheet resistance and hindered the continuity with the crystal grains of the inner layer copper. When continuity with the crystal grains of the inner layer copper occurred, the solder heat resistance test showed high electrical reliability.

Key Words: Electrical Reliability, The Sheet Resistance, Electroless Copper Plating, Recrystallization

1. 緒言

プリント配線板では層間接続のためにビアやスルーホールが形成され、実装時や製品使用時のストレスに耐えうべく、これらの接続信頼性を十分に確保することが求められてきた。近年では電子機器等の小型・高性能化は加速度的に進み、半導体パッケージでも 2.1D 実装や PLP (Panel Level Package) などの高密度化への取り組みが活発化している。また、層間を接続するマイクロビアではビア径が 10 μm 以下になることが報告されている¹⁻³⁾。ビアの微小化により、内層銅とめっき層との接合面積も減少するため、ビア底部における接続信頼性の確保が課題となる。

一般に無電解銅めっき処理工程においては、ビア底部における接続信頼性を確保するために、コンディショナー処理後にソフトエッチングを行い、ビア底部の内層銅上に付着したコンディショナー成分の除去やアンカー効果を得る。しかしながら、半導体パッケージの高密度化により内層銅の極薄化も進むため、エッチング量の大幅な低減が求められる。エッチング量を減少させると内層銅上のコンディショナー成分などが残存する可能性が高まり、接続信頼性の低下が懸念される。

ビア底部は内層銅上にシード形成のための無電解銅めっき、導体形成のための電気銅めっきの順で銅皮膜が積層さ

れる。従来のプロセスでは内層銅と無電解銅めっき皮膜の境界で結晶方位に差が生じ、この境界部分を起点に耐熱試験などで剥離が起こり、接続信頼性の低下原因となることが報告されている⁴⁾。従って、ビア底部の内層銅と銅めっき皮膜の結晶方位を揃えることで接続信頼性の向上が期待できる。(以後、「結晶の連続性」と記載)

従来の無電解銅めっき浴では、膜厚増加に伴い無電解銅めっき皮膜自体が持つ成長方向が優先され、エピタキシャルな方位関係は消失することが報告されている^{5), 6)}。そのため、内層銅に対するエピタキシャルな方位関係は膜厚が極めて薄い場合においてのみ得られる。ただし、単純に無電解銅めっきを薄膜化すると、つきまわり性の低下や膜抵抗の上昇による電気銅めっき時の不具合が発生する。

半導体パッケージ基板に用いられる層間絶縁樹脂は、微細な配線を形成するため、表面の平滑性が求められる。従来の無電解銅めっき浴は平滑樹脂への密着性を確保するため、皮膜の応力を弱い引っ張り方向に調整する必要がある。そのため、応力調整剤として浴中にニッケルイオンを添加する。しかしながら、皮膜中にはニッケルが共析することになり⁷⁾、薄膜時の膜抵抗が上昇する。このような背景から最先端パッケージにおいては、無電解銅めっきの薄膜化とニッケルフリー化が必要となる。

* 奥野製薬工業株式会社 (〒538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号)
Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0044, Japan)

本研究では、最先端パッケージに求められる薄膜化の課題である、めっきつきまわり性、膜抵抗、接続信頼性に対する無電解銅めっき皮膜中のニッケル含有率の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 評価用基板

本研究では、樹脂厚 40 μm の ABF GL102 (味の素ファインテクノ(株)製) にビア径 80 μm のパターンを形成した基板を使用した。

2.2 めっき工程

本研究では一般的なアルカリイオンキャタリストプロセスを用いた。処理工程を Table 1 に示す。表面の粗化及びビア底のスミア除去を目的にデスマ処理を行った。その後、コンディショナーにより基材表面をカチオン性に電荷調整、ソフトエッチングにより内層銅表面を粗化及び洗浄した。エッチング量は従来の約 1/20 である 0.05 μm とした。その後、プリディップ処理によりアニオン性に電荷調整し、アルカリイオンキャタリストを用いてパラジウムイオンを吸着させ、還元処理した後に無電解銅めっきを施した。

2.3 表面粗さ

デスマ処理後における ABF GL102 樹脂基板の表面粗さ (Ra) を原子間力顕微鏡 (AFM: SPM-9700、(株)島津製作所社製) により測定した。

Table 1 Pretreatment process for plating.

Step	Bath Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)
Desmear Process		
Sweller	65	5
Micro etching	80	10
Neutralizer	45	5
Electroless copper plating process		
Conditioner	50	5
Soft etching	25	0.5
Predip	25	2
Ion catalyst	40	5
Reducer	25	5
Electroless copper	27	10

Table 2 Composition of electroless copper plating bath.

Bath	A	B	C
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		0.035 mol/dm ³	
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		0.071 mol/dm ³	
HCHO		0.067 mol/dm ³	
pH		12.5	
Surfactant / mg/L		500	
Ni / mg/L	-	150	300
Ni content / wt. %	-	0.24	0.51

2.4 無電解銅めっき浴組成

Table 2 に本研究で用いた無電解銅めっきの浴組成を示す。ロッシェル塩を錯化剤、ホルムアルデヒドを還元剤としためっき浴を用いた。A 浴はニッケルイオンを含まない。B 浴は 150 mg/L のニッケルイオンを含有し、皮膜中のニッケル含有率は 0.24 wt. % を示した。C 浴は 300 mg/L のニッケルイオンを含有し、皮膜中のニッケル含有率は 0.51 wt. % を示した。いずれの浴も皮膜の応力調整剤として 500 mg/L の界面活性剤を含有し、平滑樹脂へのめっき密着性を確保した。

2.5 ビア底部のつきまわり性評価

評価に用いたビアホール断面の模式図を Fig. 1 に示す。ビア開口部周辺の樹脂を表層部 (Surface)、ビア底部の内層銅界面付近の樹脂をエッジ部 (Edge) と表記した。ビアのつきまわり性は表面部とエッジ部断面を電界放射型走査型電子顕微鏡 (JSM-7900F、日本電子(株)社製) を用いた反射電子線像 (BEI) から無電解銅めっき膜厚を測定することで評価した。

2.6 皮膜中のニッケル含有率

無電解銅めっき皮膜中のニッケル含有率は、めっき皮膜を 30% の硝酸水溶液に完全溶解させた後、ICP 発光分光分析装置 (PS3500DD II、(株)日立ハイテクサイエンス社製) の測定結果から算出した。

2.7 無電解銅めっき皮膜のシート抵抗値

無電解銅めっき皮膜のシート抵抗値は簡易型抵抗率計 (ロレスタ AX MCP-T370、三菱化学アナテリック(株)社製) を用いた四探針法により測定した。

2.8 結晶の連続性評価

浴組成の異なるめっき浴を用いて無電解銅めっき皮膜をシード層として形成した後、硫酸銅めっき浴であるトップルチナ GAP (奥野製薬工業(株)社製) を用いてビアフィリングめっきを施した。結晶の連続性は、電気銅めっき後にビア底部の BEI 観察において、無電解銅めっき皮膜を境界としてコントラスト差が観察されるかにより判断した。反射電子の放出は結晶方位に対する電子の入射角によって大きく影響を受ける。そのため、電気銅めっき皮膜のような多結晶体では各結晶の傾きが異なり、結晶毎に異なったコン

Fig. 1 Schematic view of the via hole.

トラストが得られるためである。

2.9 はんだ耐熱性試験

トップルチナ GAP によりビアフィリングめっきを実施した試験片を、293℃に保持したはんだ槽（千代金属工業㈱製 Sn：Cu = 99.25：0.75 wt. %）に 10 秒間浸漬した後、室温で 10 秒間放冷する操作を 10 回繰り返して、ビア底部で界面剥離が生じた数により評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 表面粗さ

Fig. 2 に ABF GL102 樹脂基板のデスマア処理後の AFM 像を示す。測定領域は $10 \times 10 \mu\text{m}$ 、z 軸は 400 nm である。AFM 像から求めた算術平均粗さ (Ra) は 10.6 nm であり、表面の平滑性を維持していた。

3.2 ビア底エッジ部のつきまわり性

表層部のめっき膜厚が $0.06 \mu\text{m}$ となるようにめっき時間を調節することで、膜厚が薄い状態におけるビア底部分のつきまわり性を評価した。

無電解銅めっき後のビア底エッジ部の断面 BEI を Fig. 3 に示す。ビア内のスローイングパワーは表層膜厚に対するビア底エッジ部のめっき膜厚の比率で示した。浴中にニッケルを含まない A 浴の場合、ビア底エッジ部の膜厚は表層膜厚と同じ $0.06 \mu\text{m}$ となり、スローイングパワーは 100% を示した。

一方、ニッケルを 150 mg/L 含有する B 浴のビア底エッジ部の膜厚は $0.03 \mu\text{m}$ と薄く、スローイングパワーは 50% 程度であった。さらに、ニッケルを 300 mg/L 含有する C 浴のビア底エッジ部の膜厚は $0.02 \mu\text{m}$ と薄く、表層膜厚に対するスローイングパワーは 33% 程度となった。いずれの浴も内層銅上における無電解銅めっきの膜厚は $0.03 \mu\text{m}$ であった。

一般に無電解銅めっき浴はめっき時間に応じて直線的に膜厚が増加する。これは、パラジウム触媒が銅めっき皮膜に被覆された後でも還元剤であるホルムアルデヒド

(HCHO) が銅に対する触媒活性を有することで、めっき反応が継続的に進むためである⁸⁾。A 浴は銅に対する触媒活性が低く、パラジウム触媒が無電解銅めっきで被覆されることで成膜速度は低下する。このため、めっき反応が進行し易い表層部における膜厚の増加が抑制され、ビア底エッジ部に十分なめっき膜厚が得られた。

一方、B 及び C 浴は銅に対する触媒活性が高く、無電解

Bath A

Bath B: Ni 150 mg/L

Bath C: Ni 300 mg/L

Fig. 2 AFM image of resin surface after desmear treatment.

Fig. 3 Cross sectional backscattered electron images of via bottom.

銅めっきが析出した後も膜厚が直線的に増加するために、めっき反応が進行し易い表層部と成長し難いビア底エッジ部で膜厚差が生じた。

3.3 無電解銅めっき皮膜のシート抵抗値

Fig. 4 にニッケル含有率が異なる無電解銅めっき皮膜の膜厚とシート抵抗値の関係を示す。

無電解銅めっき皮膜にニッケルを含有することで膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ 以下において大幅なシート抵抗値の上昇が確認された。

Fig. 4 Relationship between sheet resistance and thickness of electroless copper plating films.

一方、めっき皮膜中にニッケルを含まない A 浴から得られた皮膜は、膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ 以下でもシート抵抗値は $0.5 \Omega/\text{sq.}$ 以下を示し、薄膜時における電気伝導性に優れることを確認した。

3.4 電気銅めっきの再結晶化過程と結晶の連続性

一般にピアフィリングめっきに用いられる電気銅めっき皮膜の結晶粒は、めっき直後は添加剤の効果により微細であるが、室温において時間経過に伴い再結晶が起こり、結晶粒子径が大きくなることが知られている⁹⁻¹⁰。再結晶化が内層銅との結晶の連続性に及ぼす影響を明らかにするため、時間経過に伴う断面の BEI 観察を行った。ここでは、内層銅を模した試験片として、銅張基板上にトップルチナ GAP により電気銅めっき皮膜を形成したものを用いた。

Fig. 5 はニッケルを含有しない A 浴を用いて無電解銅めっきを $0.03 \mu\text{m}$ 製膜後、電気銅めっき処理を行った場合の室温環境下での各放置時間における断面 BEI を示す。比較として、皮膜中のニッケル含有率が $1.2 \text{ wt. \%}$ と高い値を示す従来の無電解銅めっき浴を用いて $0.30 \mu\text{m}$ 製膜後、電気銅めっきを行い 24 時間放置した断面 BEI を (d) に示した。めっき直後の断面 (a) では白枠矢印で示すように、電気銅めっき皮膜の結晶粒は微細であり、無電解銅めっき皮膜を境界に BEI にはコントラストが見られており、内層銅

Fig. 5 Backscattered electron images of the recrystallization process near the inner copper layer.

との結晶方位は不連続である。しかしながら室温で1時間が経過した(b)では、黒枠矢印で示すように再結晶が進むことで結晶粒子径の粗大化が観察されており、BEIにおいて部分的にはコントラスト差が観察されず内層銅と結晶方位が揃っていた。室温で24時間が経過した(c)では、さらに再結晶が進むことにより、電気銅めっき層と下地である内層銅間において結晶方位が異なる箇所は完全に消失した。これに対して、皮膜中のニッケル含有率が高い従来の無電解銅めっき浴を用いて0.30 μm 製膜した(d)では、時間経過による電気銅めっき皮膜の再結晶化は確認されたものの、無電解銅めっき皮膜を境界としてBEI観察でコントラストには差が見られる。このように内層銅との結晶の連続性は、電気銅めっき皮膜の再結晶化過程において、無電解銅めっき皮膜の膜厚が薄い場合に内層銅に対してエピタキシャルな方位関係が発現すると考えられる。

以後の皮膜中ニッケル含有率の違いによる結晶の連続性評価は、ビアフィリングめっき後に室温下で24時間放置後に行った。

3.5 皮膜中のニッケル含有率と結晶の連続性

Fig. 6 にニッケル含有率の異なる無電解銅めっき皮膜について、ビアフィリングめっき後のビア底部における断面BEIを示す。内層銅上の無電解銅めっきの膜厚は0.03 μm である。皮膜中にニッケルを含まないA浴ではBEIにおいてコントラストに変化は見られず結晶の連続性を示した。また、皮膜中ニッケル含有率として0.24 wt. %を示したB浴もA浴の場合と同様に、結晶の連続性を示した。

一方、皮膜中ニッケル含有率が0.51 wt. %と高いC浴では、(ii)の矢印部分で示されるように、無電解銅めっき膜を境界としてコントラストには差が見られ結晶方位に乱れが生じた。無電解銅めっき皮膜は異種金属などの不純物を取り込むことで結晶格子に歪みを生じることが報告されている^{(11), (12)}。このため、無電解銅めっき皮膜のニッケル含有率の増加に伴い結晶格子の歪みが増大し、ビア底部とのエピタキシャルな方位関係を阻害したものと考えられる。

結晶の連続性を示した浴について、無電解銅めっき膜厚を増加させビア底部の結晶の連続性を評価した。膜厚の変化はめっき時間により調整した。めっき皮膜中にニッケルを含まないA浴では、無電解銅めっき膜厚を2倍の0.06 μm とした場合においても、BEI観察から結晶の連続性が確認された。しかしながら、内層銅上の無電解銅めっき膜厚が0.10 μm に達した場合、再結晶後においてもビア底部との結晶の連続性は見られない。

一方、皮膜中ニッケル含有率が0.24 wt. %であるB浴では、内層銅上の無電解銅めっき膜厚を0.06 μm とした場合にビア底部との結晶の連続性が失われた。内層銅に対する結晶の連続性を示す膜厚は無電解銅めっき皮膜のニッケル含有率の増加に伴い減少した。3.4項でも述べたように、内層銅との結晶の連続性を得るためには、内層銅に対する無電解

Fig. 6 Effect of Ni content in electroless copper plating film on crystal continuity.

Table 3 Electrical reliability test by solder heat resistance.

Bath	Ni / wt. %	Ratio of interface peeling.
A	0	0/100
B	0.24	0/100
C	0.51	4/100

めっき皮膜のエピタキシャルな方位関係は不可欠である。

本研究により、この内層銅に対するエピタキシャルな方位関係は、シード層である無電解銅めっきの膜厚の増加だけでなく、皮膜中のニッケル含有率が増加することによっても消失することが明らかになった。

3.6 はんだ耐熱試験

Table 3 にトッブルチナ GAP によりビアフィリングめっき後のはんだ耐熱性試験の結果を示す。内層銅上の無電解銅めっきの膜厚は0.03 μm として評価を行った。皮膜中のニッケル含有率が0.51 wt. %であるC浴では293℃の耐熱試験により内層銅と電気銅めっき皮膜間での界面剥離が認められた。一方、めっき皮膜中にニッケルを含まないA浴及びニッケル含有率が0.24 wt. %であるB浴では耐熱試験後においても内層銅と電気銅めっき皮膜間での界面剥離が

認められなかった。

これらの結果から、ビア底部において結晶の連続性が得られた A、B 浴では高い接続信頼性が確認された。

4. 結論

最先端パッケージに要求される薄膜化の課題であるめっきつきまわり性、膜抵抗および接続信頼性に対する無電解銅めっき皮膜中のニッケル含有率の影響を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 無電解銅めっき浴において銅に対する触媒活性を抑制することで、表層部の膜厚が $0.06\ \mu\text{m}$ の場合においてもビア底部のエッジ部分へ 100% のスローイングパワーが得られた。
- (2) ニッケルイオンを含まない無電解銅めっき浴を使用した場合、膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜時においてもシート抵抗値 $0.5\ \Omega/\text{sq.}$ 以下の良好な電気伝導性を示した。
- (3) ビア底部における結晶の連続性は、電気銅めっき皮膜の再結晶化過程において発現した。
- (4) 内層銅に対するエピタキシャルな方位関係は、無電解銅めっき皮膜の膜厚増加だけでなく、皮膜中ニッケル含有率が増加することでも消失した。
- (5) ビア底部における結晶の連続性を改善することにより、接続信頼性の向上を達成した。

参考文献

- 1) 宇都宮久修：“2.1D, 2.5D DIC 集積の最新技術動向”，エレクトロニクス実装学会誌，**18-3** (2015), 137-142.
- 2) 西尾俊彦：“5G 時代にむけてのパッケージトレンド”，第

30 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 講演論文集，(2016), 253.

- 3) 種子田浩志，三木翔太，大井淳，永井鉦治，小山利徳：“2.5D タイプ高密度有機パッケージ基板の開発”，MES2018 講演論文集，(2018), 293-296.
- 4) S. Nakahara, C.Y. Mak, Y. Okinaka: “Effect of the Type of Substrates on the Ductility and Microstructure of Electroless Copper Deposits”, J.Electrochem.Soc., **140-2** (1993), 533-538.
- 5) 中原昌平：“めっき被膜への不純物共析”，表面技術，**63-4** (2012), 200-207.
- 6) 近藤和夫：“電析金属の結晶成長と表面形態”，表面技術，**60-12** (2009), 754-760.
- 7) 青木弘行，坂田康浩，奥野栄津子，大和茂：“ポリイミド素材に適応する無電解銅めっき液”，第 18 回エレクトロニクス実装学術講演大会 講演論文集，(2004), 171-172.
- 8) 縄舟秀美，松岡正夫：“現代無電解めっき”，日刊工業新聞社，(2014), 2.
- 9) 上野知良：“銅微細配線技術の現状と課題”，表面技術協会 101 回講演大会要旨集，(2000), 306-309.
- 10) M. Moriyama, K. Matsunaga, T. Morita, S. Tsukimoto and M. Murakami: “The Effect of Strain Distribution on Abnormal Grain Growth in Cu Thin Films”, Materials Transactions, **45-10** (2004), 3033-3038.
- 11) 本間英夫，萩原謙，小林健：“無電解銅めっきの物性に影響する因子”，(社) プリント回路学会誌「サーキットテクノロジー」，**9-1** (1994), 31-36.
- 12) 電気鍍金研究会：“現代めっき教本”，日刊工業新聞社，(2011), 50.

代表者メールアドレス

本間秀和 h-honma01@okuno.co.jp