最近の金めっき技術の課題と特許動向

松澤繁光*

*エヌ・イー ケムキャット(株) (〒105-6124 東京都港区浜松町 2-4-1)

Recent Problem of Gold Plating and Its Patent Search

Shigemitsu MATSUZAWA*

*N. E. Chemcat Corporation (2-4-1, Hamamatsu-cho, Minato-ku, Tokyo 105-6124)

Key Words : Gold Plating, Electroless Plating, Semiconductor Package, Patent

1. 特許出願からみた最近の金めっきについて

最近の金めっきに関する技術動向を知るために 2001 年から 2004 年までに出版された特許出願について「金めっき」をキーワードとして特許検索を行った結果、約 140 件が検索された。

これら出願のうち、直接金めっきに関する特許出願は約 20 件、その中で電解金めっきに関する出願が 3 件程度で残りは無電解金めっきに関する特許出願であった。検索結果より、近年、無電解金めっきに関する技術開発が活発に行われているのが認められる。

以下に、これら金めっき技術について紹介するとともに、特許出願がされた背景について最近の実装技術の工程で、金めっきに関する問題点を文献をもとに調査した。

1. 1 無電解金めっき

1. 1. 1 還元型金めっき

めっき速度の向上を目指した試みが提案されており、非シアン系の金塩に還元剤としてフェニル基に水酸基、アミノ基、

アルキル基を配位させた化合物を用い、浴温 60～80℃、pH = 6 ～ 8 で最大 1 μm/h の析出速度が得られる¹⁾。本技術に改良を加えた結果、硫黄系化合物を含有させることにより 1.7 μm/h の高速金めっきを可能とした。めっき液の構成について表 1 に示した²⁾。同様に非シアン系金めっき液として 2-アミノエタンチオールを還元剤とし、メルカプトこはく酸を錯化剤に用い、80℃、pH = 7 で比較的安定に 0.8 μm/h の析出速度も得られている³⁾。還元剤に関しては従来から広く使用されているヒドラジンの人体への影響を考え、加えて金析出速度の向上を目指し、エリソルビン酸などが提案されており、本法では下地置換金めっきが不要で直接厚付け金めっきが可能である。さらに、金めっきの前工程が原因となる Ni²⁺ および Cu²⁺ のめっき液中への混入により、めっき速度が低下する。本防止策として従来と同様に、EDTA の錯形成反応により両不純物の金めっき速度に与える影響を低減できる⁴⁾。

めっき液添加剤には、還元促進剤としてフェニル化合物、金属イオン隠蔽剤にベンゾトリアゾール系化合物、さらに

表 1 無電解金めっき液の高速化

めっき液組成：g/L		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
金塩	亜硫酸金ナトリウム	金として 2.5 g/L			
錯化剤	亜硫酸ナトリウム(無水)	32	32	32	32
	チオ硫酸ナトリウム・五水和物	26	26	26	26
pH 緩衝剤	四ホウ酸ナトリウム四水和物	25	25	25	25
金属イオン隠蔽剤	ベンゾトリアゾール	2.5	2.5	2.5	2.5
還元剤	ヒドロキノン	5	5	5	5
重金属塩	硝酸タリウム (Tl：ppm)	1	1	1	1
硫黄系化合物 (ppm)	2-メルカプトベンゾオキサゾール	1	—	—	—
	2-メルカプトベンゾチアゾール	—	1	—	—
	(2-ベンゾチアゾリルチオ)酢酸	—	—	1	—
	3-(2-ベンゾチアゾリルチオ)プロピオン酸	—	—	—	1
pH		9	9	9	9
めっき負荷 (dm ² /L)		0.36	0.36	0.36	0.36
めっき液温度：℃		65	65	65	65
析出速度 (μm/h)		1.79	1.64	1.77	1.76

表 2 金めっき液中の遊離シアンの低減

金濃度 (g/L)	ホルムアルデヒド 添加			ホルムアルデヒド 無添加		
	遊離シアン濃度 (g/L)	金の析出速度 ($\mu\text{m}/10\text{分}$)	無めっき部	遊離シアン濃度 (g/L)	金の析出速度 ($\mu\text{m}/10\text{分}$)	無めっき部
建浴時 2.8 g/L	0	0.085	無し	0	0.085	無し
処理時 2.3 g/L	0.01	0.085	無し	0.12	0.081	無し
処理時 1.8 g/L	0.02	0.084	無し	0.24	0.072	有し
金を補給 2.8 g/L	0.02	0.086	無し	0.24	0.066	有し
処理時 2.3 g/L	0.02	0.084	無し	0.36	0.050	有し
処理時 1.8 g/L	0.02	0.086	無し	0.48	0.043	有し

めっき槽への金析出防止のためにメルカプタン系化合物を加えた。特に亜硫酸ナトリウムを用いた金めっき浴にはメルカプタン系化合物の添加効果は有効であり、ポリプロピレン製めっき槽への金析出もなく安定した金めっきが可能となった⁵⁾。

一方、従来からのシアン化金－ヒドラジン系についてもめっき液の安定性やめっき皮膜の均一性が改良されている⁶⁾。

また、金めっきの前処理技術に関する特許出願もされている。たとえば、従来は基板への銅パターン形成後にニッケル－リンめっきを行っていたが、はんだバンプ形成時のクラック防止のため、銅パターン上に直接金めっき層を形成する工程が採用されてきた。本前処理法として、過酸化水素と硫酸を主成分とするエッチング液を用いて銅表面をエッチングし、直接金めっきすることにより、めっき面が平滑で光沢を有し、その後の工程短縮に寄与できた。これは本エッチング液が銅パターンの厚さ方向より、むしろ層方向へエッチングが進む性質を利用したものである⁷⁾。

1. 1. 2 置換型金めっき

本法に関する出願はめっき液の改良など、直接めっき液に関する出願はほとんど見受けられず、すべて、めっき方法に関する出願であり、いくつかを紹介する。金めっき後に直接ワイヤボンディングする際に、接合強度などの向上に寄与するめっき前処理が提案されている。ニッケルめっき後の基板を錯化剤やカルコゲン化合物など数種の化合物を含む液に被めっき基板を接触させる。これらは酸化防止、腐食抑制、密着性向上に寄与するとされている⁸⁾。

めっき方法の改善として、無電解ニッケルめっき後の金めっきを水洗を挟んで2回に分けてめっきすることにより無電解ニッケルめっきの局部腐食を抑制できる⁹⁾。さらに、同様な技術的提案が時を同じくして出願されている。すなわち、無電解ニッケルめっき中に発生するガスピット防止やニッケル微粒子のめっき表面付着を除去するために同めっき中に水洗工程を導入することにより、ポリイミド基板上に形成された導体回路へのニッケルめっきが均一に形成され、金めっき工程に反映される¹⁰⁾。

一方、金めっき後の皮膜ピンホールを修復する手段として銀の高い酸化還元電位を利用して酸化還元電位が銀より低い金属が金めっきの下地金属の場合に、銀の無電解置換めっきを施すことが提案されている。本法により、金めっき皮膜のピンホールのみが銀の析出で封孔されることになり、はんだ付け性、ワイヤボンディング性に関しては金皮膜のみと実質

的に同一であり、下地金属の酸化などの影響を防止できる¹¹⁾。金めっき後のはんだ付け性能の改善に関し、金めっきの前処理として銅系素材をカルボキシル基を複数含む多塩基酸水溶液に浸漬後、水洗せずにそのまま金めっき工程に移行させ、はんだボールシェアー強度を向上させることができた¹²⁾。一方、シアン系金めっきにおいては金めっきの進行にともない、遊離シアンが増加し金析出速度が低下する。防止策として、めっき液にオゾンの吹き込みなどを行い、遊離シアンを分解することにより、金析出速度を安定化させる試みも提案されている¹³⁾。ホルムアルデヒドの添加による遊離シアン濃度の低下について表2に示した。唯一、めっき液組成の改良特許出願としては、下地金属との密着性が良く、強いはんだ付け強度が得られるめっき浴組成としてニッケルやコバルトの錯化剤、ポリエチレンイミンなどを含む金めっき液が提案されている¹⁴⁾。

本めっき液は、局所的なエッチングを抑制する機能を有した添加剤を加えためっき液の構成としているのが特徴である。つまり、置換金めっきの密着性の悪化要因は下地金属と金が置換する際にエッチング(侵食)が特に下地金属の粒界に沿ってクレバス状のエッチングが進行するためである。

1. 2 電解金めっき液

前記のとおり数少ない電解金めっきに関する出願中2件はシアン系めっき液に関する出願である。

コネクターやスイッチなどの接点部材に利用されているシアン系硬質金めっきはコバルトやニッケルを共析させ、硬度を向上させている。ところが一般には、めっき後のリフロー工程で200℃程度の処理がされ、接触抵抗値が一時的に急上昇する傾向にある。本接触抵抗の上昇防止を目的として、脂肪族アルコールをめっき液中に添加することにより、リフロー後の接触抵抗の上昇が抑えられ、同時にめっき時の電流密度範囲が広がった¹⁵⁾。シアン系電解金めっきを、たとえば銅上に直接行う方法がフレキシブル基板などに利用されているがこの際、メルカプト基化合物を添加することにより、下地銅の溶出を抑制し、長期にわたり安定に厚付け金めっきが可能となる¹⁶⁾。

唯一のノンシアン電解金めっきに関する出願は、亜硫酸金や塩化金酸塩を用い、錯形成剤に2－シアノエタンチオールなどを添加することにより、金の析出電位を－0.4～－0.8V(vs. SCE)とでき、安定な電解めっきが可能となる発明である。なお、本電位において金めっきする適切な電流密度は0.5 A/dm²程度である¹⁷⁾。

以上に、最近の金めっきに関する特許出願について、その発明内容の概要を述べた。これら発明は特許出願人が自己の権利として取得予定されている内容であり、言い換えると、何らかの技術的課題を解決するために利用可能な技術的手段である。

前章冒頭に記述したとおり、近年の金めっきに関する出願のほとんどは無電解金めっき技術に関する出願であった。還元型無電解金めっきに関する発明が、めっき速度や、めっき皮膜の均一性向上を目的とするのに対し、置換型無電解金めっきに関する発明は、その多くがはんだや、ワイヤボンディングの接合強度の向上を目的としており、金めっき後の実装工程の課題を解決するための発明と言える。そこで、実装技術における置換金めっき工程後の接合について最近の課題を調査した。

2. 実装技術における金めっきの課題

2.1 はんだ接合に関する問題

珍田らは、はんだボール接合強度を調べるために TAB テープ材でめっき試験を行った。実験には次亜リン酸を還元剤とする中リンタイプの無電解ニッケルを $5\mu\text{m}$ めっき後、無電解金めっき、あるいは電解金めっきにより金めっき皮膜を 0.2 ないし $0.4\mu\text{m}$ めっきした。その後、はんだボールをリフロー接合させ、加熱エージングによるボール接合強度の変化を比較している¹⁸⁾(図1)。

評価は上記試験後にサンプルの断面を SEM 観察するとともに元素分析を行い、各試験結果に考察を加えている。それによると、ボール接合強度の低下要因の一つに無電解ニッケルめっき中にニッケル皮膜に取り込まれたリン元素の指摘がされている。

本報によれば、加熱エージング時にニッケルのスズとの相互拡散速度に比べて、リンの拡散速度は遅く、ニッケルめっき層の上限に蓄積し、リンの濃縮層が形成され、ボール接合強度の低下を引き起こす要因となっていると説明されている。この現象は、金めっきを厚さ $0.4\mu\text{m}$ 以下で行うことにより、

図1 各種無電解金めっき膜のはんだボール接合強度

はんだボールリフロー接合時におけるニッケルの拡散を抑制することができ、リン濃縮層の形成に至らずボール接合強度は保たれる。

さらに、渡辺らはニッケル皮膜中のリンの濃度影響について、はんだプル強度を調べ報告している¹⁹⁾。ニッケル皮膜中のリン含有濃度を 5, 7, 10% と変化させた時のはんだプル強度は 5, 7% 時は 15~25 N であったが 10% では 5~20 N 程度まで低下し、はんだリフロー時にスズ・ニッケル・リンの三相合金層が表層ニッケル・スズ層と下層ニッケル・リン皮膜の間に形成され、同三相合金層が厚いほど接合強度は低下すると報告している。加えて、置換金めっきはニッケル表面を侵食し、ニッケル酸化物を形成し、はんだ接合に影響を与えること、および、金めっき浴の劣化によりはんだ接合強度の低下をもたらすことを指摘している。

2.2 はんだ接合に関するめっき皮膜の解析

めっき薬品メーカーの報告からもニッケル・リンめっきに関する同様な指摘がされている²⁰⁾。本例では、 $\phi 0.5\text{mm}$ の銅電極を有した BGA 基板上に無電解ニッケル・リンめっき(中リンタイプ)を行い、続いて置換金めっきを施した基板について、はんだボール固定強度を調べた。接合強度の良否と、

良品

不良品

図2 置換金めっきによるリン濃縮層形成

めっき皮膜の分析結果を図2に示す。オージェ分光法により金めっき皮膜表面から深さ方向へ分析すると、置換金めっき皮膜と無電解ニッケルめっき皮膜の界面近傍にリン濃度がニッケル濃度を上回るリン濃縮層が形成されており、はんだボール固定強度は不良結果となっている。

一方、アルミナセラミックス基板に用いられているニッケル・ホウ素無電解めっき上への置換金めっき皮膜については、前記ニッケル・リン無電解めっきに比べてニッケル-金皮膜界面の良好な密着性を得ることが困難とされている。本原因の一つとして、ニッケルめっき皮膜の酸化が考えられ、密着性不良箇所を分析すると、ニッケル-金皮膜界面に酸素濃縮層の存在が確認されている。

ニッケルめっき皮膜の酸化は、無電解ニッケルめっき後の水洗処理または置換金めっき時に形成されると考えられている。前記特許出願¹⁰⁾に従えば、置換金めっきを水洗を挟んで2回に分けてめっきすることにより、無電解ニッケルめっきの局部腐食を抑制できる。本実験例に従えば、ニッケルめっき皮膜の酸化は、置換金めっき時に生じると考えるのが妥当である。

一方、チップ部品の実装工程回数の増加にともなったはんだ付け性にも問題が指摘されている²¹⁾。本要因は、置換金めっきが主にチップ部品のはんだ付け性向上にのみ用いられている場合は、その膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、そのため、金めっき膜のピンホールを介して熱履歴にともなったニッケル酸化物や水酸化物が生成し、金めっき膜表面に出現しているためと考えられている。鉛フリー化にともなった Sn-Au-Cu はんだボールを対象に BGA 対応の試験を行った報告もされている²²⁾。無電解 Ni-P めっきに異なった厚さの金めっきを施した基板を用いてリフロー後の接合強度測定を行い、

合わせて接合部などの分析を行った。

Sn-Ag-Cu はんだの場合には前記^{19)~21)}と同様に金めっき層が $0.5\mu\text{m}$ の試料ではニッケル-金めっき皮膜界面に薄いリンの濃縮層が確認され、界面強度の低下について懸念材料となる。Sn-Ag-Cu はんだを用いた場合のリン濃度層の形成は、リフロー時に生じることの特定も行われている。

一方、Sn-Ag はんだを用いた試験では金めっきの有無にかかわらず、界面に明瞭なリン濃縮層の形成が確認されていた。さらに、Sn-Ag はんだを用いた場合には、金めっき無しと金めっき $0.5\mu\text{m}$ 厚の試料では強度に差はなかったが、金めっき皮膜をさらに成長させると、はんだ強度は低下していく傾向となった。Sn-Ag はんだと Sn-Ag-Cu はんだを比較すると、リフロー後も Sn-Ag はんだが低いはんだ強度を示した。これはリン濃縮層の形成が Sn-Ag はんだでは厚く成長するためと結論されている。

分析的見地からも、金めっき皮膜に、はんだ付けやワイヤボンディングを行った際の、密着強度について指摘がされている^{23),24)}。その原因として、ニッケル下地に金めっきを施す場合に自己触媒型、下地触媒型にかかわらず、置換反応が金皮膜形成の初期に生ずる場合には、ニッケル表面に酸化膜が生成するためとされている。

2.3 金めっきに関するその他の課題

弊社の開発においても、無電解ニッケルめっき液 (SN 100) および還元型無電解金めっき液 (SM #850) の使い込みにより、はんだボールシェア強度およびワイヤボンディング接合強度に影響を及ぼす結果となった。図3に一例を示す。金濃度 4 g/L でめっき開始し、金量を補充しながら使い込み試験を行った結果では、ワイヤボンディング接合強度に比べて、はんだ接合強度は、わずかながら金めっき液の使い込みにしたがって確実に低下する傾向を示している。

図3 金めっき液の使い込みによる接合強度変化

図4 置換金めっきに及ぼす Cu, Ni 不純物の影響

一方、置換型無電解金めっき (Au=2 g/L)における不純物の影響について一定時間後のめっき厚を測定すると、図4に示すとおり、銅不純物はニッケル不純物に比べ、金めっき速度に及ぼす影響は著しく大きいことが示された。銅不純物量が100 ppm以上蓄積すると、金めっき皮膜のSEM像は金粒子成長にともない、表面の平滑化が生じる。他方、ニッケル不純物量が2000 ppm以上に蓄積すると金めっき皮膜の小粒子化が生じる様子が観察された。

以上に記載したとおり、金めっき皮膜上のはんだ接合強度や、ワイヤボンディング接合強度の実装技術上の不具合原因が種々報告されている。一方、特許出願ではこれら課題の解決策が金めっき技術の改良として提案されていることがうかがえた。

3. 金属ナノ粒子を用いた微細パターン形成技術

近年3ヵ年内で金めっき技術に関連して紹介されていた技術が、金属ナノ粒子を用いた導電ペーストによる実装パターンの形成である^{25),26)}。将来の実装技術の候補として一貫したドライプロセスを目指すうえで、金めっき技術の代替として有効である。利点は上記ドライプロセスであることと、焼結温度の低下(200°C以下)である。物理的、化学的手段で作製された粒子サイズ3~7 μm程度の金粒子をペースト化しスクリーン印刷やインクジェット印刷により導電パターンを形成する方法である。金、銀、パラジウム、銅のナノ粒子はすでに製品化済である。現状レベルではめっきや、はんだの伝導性、密着性、微細パターン性には達していないのが実情であるが、上記報文には試作例も紹介されている。

4. おわりに

最近出願された金めっきに関する特許出願を調査した結果と、それにもなう半導体実装技術の課題を紹介した。特許

出願された金めっきに関する技術的提案が、現在の半導体実装工程で問題とされている課題と対応している様子が御理解頂けたらと思う。

(2004-9-24 受理)

文 献

- 1) 高橋昭男, 山本 弘; 特開 2003-268559
- 2) 高橋昭男, 山本 弘; 特開 2004-10964
- 3) 田中一明, 木村聡美; 特開 2003-342742
- 4) 倉科 匡, 平塚昌子; 特開 2003-129252
- 5) 山本 弘, 高橋昭男, 村上敢次; 特開 2004-169058
- 6) 内藤 薫, 岩松克茂; 特開 2003-277942
- 7) 松浦友紀, 川口健蔵, 佐藤和久; 特開 2004-124110
- 8) 内藤 薫, 岩松克茂; 特開 2003-293145
- 9) 内藤 薫, 岩松克茂; 特開 2003-301270
- 10) 野上高政, 富山浩二; 特開 2004-124194
- 11) 大塚邦顕, 岩崎 誠; 特開 2003-293147
- 12) 竹内さと子, 中川雅美; 特開 2002-220676
- 13) 植杉雅美, 村田俊也; 特開 2002-12979
- 14) 須田和幸, 太田康夫; 特開 2003-13248
- 15) 山口博之; 特開 2004-76026
- 16) 川井竜弥; 特開 2003-268586
- 17) 阿部美和, 今藤 桂; 特開 2004-176171
- 18) 珍田 聡, 宮本宣明, 吉岡 修; エレクトロニクス実装学会誌, 3, 308 (2000)
- 19) 渡辺泰裕; 表面技術, 52, 15 (2001)
- 20) 渡辺秀人; 表面技術, 53, 22 (2002)
- 21) 西山浩二, 渡辺秀人; 表面技術, 48, 21 (1997)
- 22) 平森智幸, 伊藤元剛, 吉川正雄, 廣瀬明夫, 小林紘二郎; エレクトロニクス実装学会誌, 6, 503 (2003)
- 23) 若林信一; 溶接学会誌, 72, 18 (2003)
- 24) 若林信一; 分析化学, 50, 785 (2001)
- 25) 小田正明; エレクトロニクス実装学会誌, 5, 523 (2002)
- 26) 松葉頼重; エレクトロニクス実装学会誌, 6, 130 (2003)