導電性ペーストによる微細回路パターンへの選択的無電解銅めっき

産 一 盛 裕^a

^a奥野製薬工業(株) 総合技術研究所 (〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

Selective Electroless Copper Plating on Minute Circuit Pattern using of Conductive Paste

Shigehiro SANICHI^a

^aR&D Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)

Keywords : Electroless Copper, Isolated Circuit, Printed Electronics, Selective Plating Capacity

1. はじめに

この数年、新規エレクトロニクス技術としてプリントエレクトロニクスが注目を集めている。プリントエレクトロニクスは、導電性のインクとスクリーン、インクジェットなどを用いて、印刷によって電子回路を形成する技術である。古くは厚膜印刷技術と呼ばれ、メンブレンスイッチ、ハイブリッド IC、LTCC 基板などで実用化されたものの、適用範囲が限定されていた¹⁾。しかし、新しい材料、多様かつ高度な印刷技術の開発により目覚ましい進歩を遂げ、フォトリソエッチング技術が培ってきたデバイス製造の領域まで拡大しつつある。

プリントエレクトロニクスは、フィルム材などへの回路形成において、スパッタリング・フォトリソエッチング法と比較して製造プロセスが単純で格段に短い上に、材料の無駄が少ないため、環境負荷低減技術であるとともに大幅な低コスト化が可能となる。加えて、薄い・軽い・曲がる・大面積といった利点を生かして、電子ペーパー、有機(色素増感)太陽電池への適用や、従来技術では実現できない機能を追求した機器開発への応用が期待されている。

プリントエレクトロニクスにおける回路形成材料としては、銀などの金属ナノ粒子からなる導電性ペーストが多く用いられているが、用途や印刷方法によっては電気伝導性の不足、マイグレーションが問題となることが考えられる。これらの対策として、導電性ペーストにより形成した回路に対してめっき処理を行うことが有効であり、独立回路への適用および電気伝導性、コストの面から無電解銅めっきが最適である。このとき無電解銅めっきに対しては、回路間の絶縁性低下の原因となるパターン外析出のない高い選択析出性および生産性向上のための高い析出速度が要求される。ここで高い選択析出性とは、回路パターン周囲へめっきが拡がらず、また回路パターン間へのめっき析出がないことを示す。

無電解銅めっきは、プリント配線板の製造において非常に重要な技術であるが、主な目的が次工程の硫酸銅めっきを行うための下地導電化処理である。また、アディティブ法によ

り回路形成を行う場合でも、レジストパターンを形成するのが一般的であった。そのため、選択析出性を要求されることはなく、無電解銅めっき浴組成が選択析出性に与える影響に関する報告は意外と少ない。

本稿では、ナノペーストで印刷した微細なパターンの電気伝導性を向上する目的でナノペーストパターン上に施す新規無電解銅めっき液の開発内容を紹介する。さらに銀ペーストを印刷・焼成した回路パターンへの適用例についても紹介する。

2. 無電解銅めっきによる回路形成技術

フィルム材に関しては、表面平滑性を損なうことなく、良好な密着性を得るための前処理の検討が盛んに行われている。最近では、レジストレスおよびプリントエレクトロニクスとのコラボレーションによる直接回路形成を目的とした無電解めっき技術も提案されている。

フォトリソを介してシクロオレフィンポリマーに UV 光を照射し、触媒付与後無電解銅めっき液に浸漬することで直接配線形成する方法が報告されている。無電解銅めっき浴中に抑制剤として 2-メルカプトベンゾチアゾールを添加することで横方向への拡がりのない異方性析出が得られ、促進剤としてテトラエチレンペンタミンを添加することで厚膜化が可能である²⁾。

ポリイミド表面にインクジェットプリンターを用いて KOH 水溶液を描画した後、硫酸銅水溶液に浸漬して銅イオンを吸着させ、水素化ホウ素ナトリウム水溶液に浸漬して銅ナノ粒子に還元し、さらに中性無電解銅めっきで増膜することにより、選択的に銅回路を形成できることが報告されている³⁾。

また、樹脂基板上にアクリルモノマー、金属塩、光ラジカル発生剤、コロイダルシリカの溶液を塗布し、フォトリソを介して UV 光を照射、現像することで金属ナノ粒子(めっき触媒)とナノシリカ粒子(ナノアンカー)を含有するハイブリッド薄膜パターンを形成し、これに無電解銅めっきを行う方法が報告されている。ハイブリッド薄膜パターンを印刷で形成することも期待できるとしている⁴⁾。

さらに、ポリピロール塗料を基材にパターン印刷した後、化学的結合によりパラジウム触媒を付与し、無電解銅めっきを行う方法が報告されている⁵⁾。

いずれの場合においても、信頼性の高い回路を歩留まり良く製造するためには、選択析出性に優れた無電解銅めっきが不可欠となる。

3. 無電解銅めっき

3. 1 基本組成および反応機構

無電解銅めっき浴の基本組成は、金属塩、錯化剤、還元剤、pH 調整剤からなり、必要に応じて安定剤や物性改良剤などの微量の添加剤が加えられている。工業的に使用されている無電解銅めっき浴は、ホルムアルデヒドが還元剤として用いられ、錯化剤としてロッセル塩(L-酒石酸カリウムナトリウム4水和物)を使用し低温で銅を析出させる薄付けタイプと、EDTA(エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム)を使用し高温で銅を析出させる厚付けタイプに大別される。無電解銅めっきは、電子部品ではとくにプリント配線板に多く使用されており、薄付けタイプは、スルーホールめっきなどにおける電気銅めっきの地下導電化処理に利用され、厚付けタイプは、配線回路の形成を行うアディティブ法に利用されている⁶⁾。

ホルムアルデヒドを還元剤に使用した無電解銅めっきの析出反応は非常に複雑であり、(1)の主反応と(2)(3)(4)(5)の副反応が同時に進行する⁷⁾。

副反応(2)(3)(4)は、亜酸化銅(I)およびギ酸イオンなどの副生成物の蓄積によってめっき浴の安定性を低下させ、浴分解を促進する反応である。副反応(5)は、亜酸化銅(I)の酸化により浴分解を抑制する反応であり、空気攪拌による溶存酸素の供給により促進される。また、作用機構は異なるものの、適切な添加剤を用いることでも浴分解を抑制する効果が得られる。

ホルムアルデヒドに代わる還元剤として、グリオキシル酸、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムなどが検討されているが、価格や浴安定性に課題があるためほとんど普及していないのが現状である。なお、還元剤にコバルト(II)を用いた新しい概念に基づく無電解銅めっきも検討されている⁸⁾。

ここでは、錯化剤にEDTA、還元剤にホルムアルデヒドを使用した厚付けタイプの無電解銅めっきに関して紹介する。

3. 2 添加剤の種類

無電解銅めっき浴の添加剤は、めっき浴の安定化を目的とした安定剤と皮膜物性を改善するための物性改良剤に分類される。

安定剤は、生成したCu⁺の錯体形成(錯化剤)および金属銅表面への吸着・共析(触媒毒)により、めっき浴の安定性を向

上させる。錯化剤としては、シアン化合物やピリジル誘導体が特に有効である。触媒毒としては、硫黄化合物や無機金属(Pb, Bi, Be, Se など)塩が特に有効である⁹⁾。

物性改良剤は、安定剤を用いた上で皮膜の析出状態などを制御する目的で添加される。例えば、ポリエチレングリコールなどのノニオン界面活性剤の添加は、皮膜の外観を向上するとともに、反応ガスの付着によるピットの発生を抑制する。

4. 添加剤の影響

前述のように、選択析出性は無電解銅めっきを回路形成に適用する場合、極めて重要な特性である。しかし、無電解銅めっきの浴組成が選択析出性に与える影響に関する報告が少ないことから、筆者らが検討した結果を中心に報告する。

4. 1 析出速度

無電解銅めっきの浴組成およびめっき条件を表1に、使用した添加剤を表2に示す。2,2'ピピリジルは、Cu⁺の錯化剤として代表的な安定剤である。ポリエチレングリコールは、めっき浴の浸透性を高め、めっき反応によって発生するH₂ガスの離泡性を向上させる。重金属イオンのBiおよび硫黄系化合物のチオ尿素は、触媒毒系の安定剤である。

圧延銅板(50 mm × 50 mm × 0.15 mm¹)に一般的な酸性イオンキャタリストを用いた工程によりPd触媒を付与し、ポストディップ処理後、無電解銅めっきを20分間行った。めっき前後の重量変化、銅の密度8.92 g/cm²から析出速度を算出した。添加剤が析出速度に与える影響を確認した結果を図1、図2に示す。

表1 無電解めっき浴組成およびめっき条件

CuCl ₂ ・2H ₂ O	39.3 mmol/L
EDTA・2Na・2H ₂ O	78.6 mmol/L
HCHO	156 mmol/L
添加剤	(表2参照)
pH(25℃)	12.5
エア又はN ₂ ガス攪拌	400 mL/L・min
温度	45℃

表2 使用添加剤および添加量

① 2,2'ピピリジル	0 ~ 10 mg/L
② ポリエチレングリコール (平均分子量 1000)	0 ~ 10 mg/L
③ Bi (Bi(NO ₃)・5H ₂ Oとして)	0 ~ 10 mg/L (0 ~ 12.92 mg/L)
④ チオ尿素	0 ~ 10 mg/L

図1 析出速度に与える添加剤添加量の影響

図 1 より、添加剤濃度の増加とともに析出速度が低下することがわかる。析出速度の低下はポリエチレングリコールが最も小さく、Bi, 2,2' ビビリジルの順に増大した。特に、チオ尿素は極微量の添加で大幅に低下し、3 mg/L 以上でめっき反応が停止したため、以降の評価を行うことができなかった。

4. 2 めっき皮膜の表面状態

析出速度の測定に用いためっき皮膜の表面状態を FE-SEM (30,000 倍) により確認した結果を図 2 に示す。無添加浴に対して Bi 添加浴は結晶サイズが大きく、表面が平滑になり、2,2' ビビリジルではさらに平滑となった。ポリエチレングリコールでは針状となり、添加剤の種類によりめっき皮膜の結晶構造が変化することがわかる。

4. 3 めっき浴の安定性

無電解銅めっき浴に亜酸化銅粉末(平均粒径約 2 μm)および銅粉末(平均粒径約 15 μm)を攪拌しながら添加した場合の浴分解までの時間を表 3 に示す。浴分解は、めっき反応にともなう H₂ ガスの発生が浴全体に確認された時とした。試験条件は、浴量 500 mL、浴温 45 ℃、粉末添加量 50 mg、攪拌条件 30 mm スターラーピース使用で 500 rpm とした。

亜酸化銅粉末を添加した場合、添加剤を無添加およびポリエリレングリコール添加浴は最も短い 20 分後に分解した。2,2' ビビリジル添加浴は分解まで 40 分、Bi 添加浴では最も長い 80 分を要した。一方、銅粉末を添加した場合は添加剤

の種類に係らず、5 分経過時にめっき浴が分解した。
この結果は、Bi および 2,2' ビビリジルの添加は、銅上へのめっき析出性を確保しながら、浴安定性の向上が可能であることを示している。また、亜酸化銅粉末を添加した場合の分解が抑制されたことから、基板に付着した異物に対するめっき析出の抑制が期待できる。

4. 4 選択析出性

添加剤が選択析出性に与える影響を確認した結果を図 3 に示す。L/S = 200/100 μm パターン(銅箔 50 μm 厚)をエッチングにより形成した両面エポキシ基板(40 mm × 35 mm × 1.2 mm¹)を 4.1 節と同様の工程で処理した後、パターンエッジ部からのめっきの拡がりおよびパターン間へのめっき析出状態を FE-SEM により観察した。めっき膜厚は、各めっき浴の析出速度を基に 5 μm となるよう、浸漬時間を調整した。

回路パターンに対して無電解銅めっきを実施する際にエア攪拌が不足した場合、選択析出性が低下することがわかっている。めっき反応が進行している回路パターンとその周辺部分の基板表面は、H₂ ガスの発生や液の入れ替わりが不十分であることにより溶存酸素濃度が局所的に低下することが推

図 2 添加剤による表面状態の変化(30,000 倍)

表 3 浴安定性に対する添加剤の影響

添 加 剤	浴中 H ₂ ガス発生までの経過時間(分)	
	亜酸化銅粉末添加時	銅粉末添加時
無添加浴	20	5
2,2' ビビリジル添加浴	40	5
ポリエチレングリコール添加浴	20	5
Bi 添加浴	80	5

図 3 選択析出性確認結果(観察倍率 1,000 倍)

察される。溶存酸素の不足は、3.1 節で述べた通り、 Cu^+ を酸化する作用が低下することによってめっき浴の安定性が低下し、めっき浴中および触媒活性の低い部分に対しても銅が析出し易い状態となる。

今回、選択析出性に与える添加剤の影響を明確にする目的で、 N_2 ガス攪拌によりめっき浴中の溶存酸素濃度を低下させた条件についても検討した。図4は、添加剤濃度3～5 mg/L おいてエアおよび N_2 ガス攪拌を行った場合の析出速度を示している。

図3、図4から、 N_2 ガス攪拌(溶存酸素の不足)により選択析出性は低下し、析出速度は上昇することがわかる。

無添加浴およびポリエチレングリコール添加浴は、パターンエッジ部からの拡がりに加え、パターン間に球状の銅の析出が確認された。2,2' ビピリジル添加浴は、無添加浴と比較して選択析出性が向上し、エア攪拌条件ではめっきの拡がり が全く発生しなかった。ただし、 N_2 ガス攪拌時にはわずかな拡がり がみられ、析出速度の低下も顕著であった。Bi 添加浴は、 N_2 ガス攪拌時においても良好な選択析出性を示し、析出速度の低下もわずかであった。

無電解銅めっきの選択析出性は、Bi および2,2' ビピリジル など安定剤成分の添加により向上し、めっき浴の安定性と

の相関を示唆する結果が得られている。どちらの場合も、めっきの析出に支障のない範囲で反応性が抑制されたためであるが、Bi と2,2' ビピリジルの作用機構は異なる。

選択析出性の低下、つまりパターン外へのめっき析出は以下に示した3つの原因によると考えられる。1つ目は、 Cu^+ の不均化反応により発生した銅粒子がパターン外の基板表面に付着することによる。めっき反応により H_2 が発生するパターン境界部分で顕著となる。2つ目は、めっき浴中の溶存酸素および攪拌の不足によるパターンおよびその周辺部における局部的なめっき反応性の向上である。3つ目は基板表面への触媒活性を有する異物の付着である。

2,2' ビピリジルは、 Cu^+ にキレート剤として作用し不均化反応に起因する銅粒子発生を抑制することにより、めっき浴自体の反応性を低下させて触媒作用のない樹脂表面上や亜酸化銅上における析出を抑制したと考えられる。これに対して、Bi は Cu^+ に対するキレート作用を有していないものの、触媒作用を有する活性点に吸着してめっき反応性を低下させることにより、パターン外への銅の析出を抑制したと推察される。パターン外に付着した異物などの活性点にも直接有効であることから、最も良好な選択析出性が得られたと考えられる。

この観点から考えると、今回の検討ではめっきが析出しなかったものの、Bi と同じ触媒毒系安定剤である硫黄系化合物も有効であると推察される。チオ尿素より吸着性の低い化合物を選定し、最適量を添加することにより、良好な選択析出性が得られる可能性が高いと考える。

5. 銀ペーストへの適用例

前記の検討結果に基づき、選択析出性が良好かつ高析出速度を有する無電解銅めっきを開発した(製品名 OIC カップー)。開発浴および従来浴について、ガラス基板上に銀ペーストを印刷・焼成した回路パターンへの適用結果を図5に示す。

開発浴は、パターンの拡がり がめっき膜厚と同程度に抑制されており、パターン間への析出も全くみられなかった。従来浴は、めっき拡がり が開発浴の約3倍となり、パターン間への析出も確認された。従来浴と比較して、選択析出性が明らかに優れていることがわかる。

6. ま と め

無電解銅めっきの選択析出性について添加剤の影響を中心に検討した結果、安定剤の種類および添加量を最適化することにより良好な選択析出性が得られ、ナノペーストによる微細な回路パターンに対して選択的に無電解銅めっき皮膜を形成できることが確認された。

プリントエレクトロニクスとのコラボレーションを考えた場合、従来法から材料を置き換えるのではなく、新しいデバイスの開発に用いられることが多くなると予想される。様々な材料に対応できる無電解めっきプロセスを構築することにより、従来技術では実現できない機能を有するデバイスの開発、実用化に貢献できることを期待したい。

(Received June 3, 2011)

図4 析出速度に与える N_2 攪拌の影響

図5 Ag ペースト上への無電解銅めっき

文 献

- 1) 沼倉研史; JPCA NEWS May・June, p.21 (2009).
- 2) 新城沙耶加, 馬場邦人, 田代雄彦, 渡辺充広, 本間英夫; 第123回講演大会講演要旨集, p.165 (表面技術協会, 2011).
- 3) 赤松謙祐, 池田慎吾, 縄舟秀美, 柳本 博; 第109回講演大会講演要旨集, p.129 (表面技術協会, 2004).
- 4) 玉井聡行, 渡辺 充, 渡瀬星児, 松川公洋; 第20回マイクロエレクトロニクスシンポジウム要旨集, p.107 (2010).
- 5) 中山直樹; 電気鍍金研究会技術講演資料, No.10 (2010).
- 6) 榎本英彦, 中村 恒; 電子部品のめっき技術, p.140 (日刊工業新聞社, 2002).
- 7) 電気鍍金研究会; 次世代めっき技術, p.39 (日刊工業新聞社, 2004).
- 8) 電気鍍金研究会; 次世代めっき技術, p.179 (日刊工業新聞社, 2004).
- 9) 藤波知之; 表面技術, **50**, 129 (1999).

~~~~~