アルミニウムのジンケート処理

川 島 敏^a

^a メルテックス(株)技術開発部(〒331-0811 埼玉県さいたま市北区吉野町 2-3-1)

Zincate Process of Aluminum

Satoshi KAWASHIMA^a

^a Technology Development Department, Meltex Inc. (Yoshino-Cho 2-3-1, Kita-ku, Saitama-shi, Saitama 331-0811)

Keywords : Aluminum, Aluminum Alloy, Zincate, Pre Treatment

1. はじめに

アルミニウムは、軽量で加工性がよく、適度な電気伝導性を持ち、自動車、機械、電子等々あらゆる分野で幅広く用いられている。一方、アルミニウムの柔らかく精密加工に向かないという特性を改善するために、電解、無電解を問わずさまざまなめっきが行われている¹⁾。その前処理で特異的かつ重要なのがダブルジンケート法と呼ばれる二段の亜鉛置換処理である。ジンケート処理はアルミニウムの電解めっき、無電解めっきの前処理として古くから用いられている処理であるがその詳細について解説された成書は極めて少ない。本稿を執筆するにあたり、数冊の表面処理に関する解説書を確認したが、ジンケート処理に関する記述はわずかであった。本稿では、ジンケート処理の歴史とその組成や反応、さらに近年の研究やプロセス改良についてまとめる。

2. ジンケート処理の歴史

アルミニウムは大気中、水中で容易に酸化膜を形成する性質を持つ。この酸化膜によって、アルミニウムは良好な耐食性を示すが、一方でこの酸化膜がめっき皮膜との間に存在すると、めっき膜の密着を阻害する要因となる。アルミニウムへのめっきにおいて、この酸化膜への対処法が課題であった。

アルミニウムの酸化膜を溶解し、置換反応で亜鉛皮膜を形成するジンケート処理の最も古い例は、Hewitson の 1927 年

の米国特許と考えられる^{2),3)}。この特許では、ジンケート処理液は水酸化ナトリウム、塩化亜鉛およびタンニン酸ナトリウムまたはでんぷんからなる組成で、処理は一回だけ行われており、十分な密着は得られなかったのではないかと推測される。1939 年には、Korpium がジンケート処理液に銅を添加し、第一亜鉛置換皮膜を硝酸で剥離し、二回目のジンケート処理を行うダブルジンケート法により密着の改善を試みている⁴⁾。さらに 1950 年代には、Zalley が密着と耐食性を改善するためにジンケート処理の組成を検討し、塩化鉄とロッセル塩を添加した組成を発表している⁵⁾(表 1)。

ジンケート処理による亜鉛置換量は、ジンケート処理液の組成、温度、処理時間、そしてアルミ合金種に依って大きく変化するため、その影響が検討されている⁶⁾。

ジンケート処理は電解めっきの前処理として開発されたが、無電解めっきの前処理としても用いられるようになってきた。Baudrand⁷⁾によると、1970 年代の終わりには、はんだ付け性と耐食性から熱交換器に、良好な離型性からろう用金型に、耐摩耗性から電鍍心棒に、潤滑性から小型のエンジンプロックに、等、幅広い分野の機械部品に用いられている。

1980 年代に、ハードディスクの磁気ディスク基板にアルミニウムが用いられるようになると、膜厚の均一性に優れていること、非磁性であること、硬度が十分に高いこと、非晶質で研磨性が良好であることから無電解ニッケルめっきが下地に用いられるようになり、ダブルジンケート処理もその前

表 1 ジンケート処理液の組成例

	Hewitson ³⁾	Kopium ⁴⁾	Zalley ⁵⁾	Yonemitsu ⁹⁾	Lashmore ¹³⁾	Morikawa ²⁰⁾	Tashiro ²³⁾
塩化亜鉛	50						
酸化亜鉛		80	100	50	100	20	25
水酸化ナトリウム	150	400	400	260	525	120	170
タンニン酸ナトリウム	20						
シアン化銅カリウム		5					
亜硫酸ジナトリウム		25					
塩化第二鉄 六水和物			1	2	1		2
酒石酸			5	50	10	10	
錯化剤							10

g/dm³

処理として用いられるようになった⁸⁾。ハードディスクの記録密度増加に伴い、より平滑で表面欠陥のない無電解めっき皮膜が求められるようになり、ジンケートを含めた前処理工程の影響が検討されている⁹⁾。

1990年代には半導体デバイスの高密度実装のために、半導体チップの能動素子面の電極にはんだバンプを形成し、チップサイズで基板に実装するフリップチップ実装が実用化された。はんだバンプを形成するための電極はアルミニウム合金で形成されており、はんだ接合するためにはアルミニウムのはんだ濡れ性は充分でない。このため、はんだ濡れ性の向上およびはんだバンプ構成成分の半導体チップへの拡散防止のためにバンプ下部に保護膜(Under Barrier Metallization-UBM)を形成する必要がある。UBMを半導体デバイスの内部配線と同様に真空製膜法で形成すると、ウエハ全面に金属多層膜の成膜後、パターン形成のためにフォトリソグラフィでレジストを形成し、エッチング処理が必要であり、プロセスが長く、かつ、高コストになる。このため、短工程、短時間でUBM形成が可能である無電解めっきによるUBM形成法が開発された¹⁰⁾。UBMを形成する電極は直径数十～数百 μm 、厚さ0.5～1 μm の微小薄膜電極で、既存のジンケート処理液では、電極の過剰なエッチング、電極材質や電極電位へ依存した特性変化、電極の局部腐食が発生するため、前処理プロセス全般の改良が検討されている¹¹⁾。

3. ジンケート処理の反応機構

ジンケート処理の反応機構については、無電解ニッケルめっき前処理に多用され始めた1980年代から数多くの検討がなされている^{12)～24)}。ジンケート処理の模式図を図1に示す。

処理前のアルミニウム表面には自然酸化膜が形成されている。安住らは5586系アルミニウムをジンケート液に浸漬した時の電位変化からこの酸化皮膜膜厚を0.5～5nm程度と¹⁷⁾、森河らはA1085系アルミニウムをXPSでの深さ分析から約7.7nmと²⁰⁾、それぞれ見積もっている。ジンケート液は強アルカリ性亜鉛溶液で、この処理液にアルミニウムを浸漬すると、

まず(1)の反応によりアルミニウムの酸化皮膜が溶解する。

ついで、亜鉛置換液中に露出したアルミニウム部分で、アルミニウムの溶解と亜鉛の析出が起こり、その結果として亜鉛粒子が成長する。

Lashmoreによると、反応(2)および(3)に従って反応が進行するのは水酸化ナトリウムと酸化亜鉛からなるジンケート液のみで、塩化鉄とロッシュェル塩を含むジンケート液では、アルミニウムの溶解原子数と亜鉛の析出原子数の比が上式に従わず、異なる析出反応が進行していると示唆している¹²⁾。安住らは、純度99.999%のアルミニウムでの鉄塩と錯化剤を含むジンケート処理液による亜鉛置換反応について、水酸化ナトリウムと酸化亜鉛からなる単純浴と比較して、詳細な検討を行っている¹⁸⁾。水酸化ナトリウムと酸化亜鉛から成るジンケート液では、第一亜鉛置換では六方晶を基本とする亜鉛粒子が析出し、30秒でほぼ表面を被覆、浸漬電位も亜鉛とほぼ等しい電位に収束する。一方、鉄塩と錯化剤を含むジンケート液では、亜鉛粒子に鉄が共析し、粒子サイズが小さく、六方晶型の結晶成長が阻害され、結晶型に乱れが見られる。浸漬電位も水酸化ナトリウムと酸化亜鉛からなる浴と比較して卑の方向にシフトし、亜鉛粒子への鉄の共析が電気化学的挙動を大きく変化させていることが明らかになった。

次工程の硝酸浸漬処理でこの亜鉛置換皮膜は溶解し、その後の水洗過程で、アルミニウムの表面には、表面形状に追従した厚さ0.3nmの均一で薄い酸化皮膜が形成される¹⁷⁾。この表面には亜鉛が残存することがXPS分析から求められている^{19),20)}。

二回目のジンケート処理ではこの薄く均一な酸化皮膜は短時間で溶解され、第一亜鉛置換よりも多くの核発生点で亜鉛置換反応が進行する。この結果として薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される。特に、鉄塩を含むジンケート液では層状の亜鉛成長が阻害され、微粒子状に析出する¹⁸⁾。

図1 ジンケート処理の模式図

亜鉛置換反応は、ジンケート液組成以外に、温度やアルミニウム合金種に依っても大きく変化する^{6),14),22)}。中田らはAl単結晶表面へジンケート処理および無電解ニッケルめっきを行い、結晶面の違いに起因する亜鉛粒子の成長過程を検討している²¹⁾。

ジンケート処理と無電解ニッケルめっきの関係についても、古くより多くの研究がなされている^{14),22)~24)}。田代らは無電解ニッケルめっきの初期析出を観察した結果から、無電解ニッケルめっき液中で、第二亜鉛置換皮膜上ではまず亜鉛とニッケルの置換反応が起こり、ついでこのニッケル皮膜上で無電解ニッケルめっき反応が進行すると推定した。また、ウルトラミクロトームを用いて作成した無電解ニッケルめっき皮膜のTEM観察より、無電解ニッケルめっき皮膜とアルミニウムの界面に、ジンケート処理により生成したアルミニウムの島状突起の上部に亜鉛が残留しており、残留亜鉛と無電解ニッケルめっき皮膜の境界に置換反応で生じたニッケルと考えられる層が存在することを見だしている²³⁾。

4. 微小薄膜へのジンケート処理

半導体デバイス内部の金属配線には、電気伝導率、耐熱性、コスト、化学的安定性、SiやSiO₂との反応性、接着性といった観点からアルミニウムが用いられてきた。アルミニウムはエレクトロマイグレーション現象によって、通電時に移動しやすい性質を持ち、その防止策として、チタン系材料を用いた積層構造を取る方法、および、アルミニウムに0.5~1.0%のSiやCuを添加する方法がとられている。半導体デバイス最外層の接合用電極もAl、Al-Si、Al-Cu、Al-Si-Cuといった真空製膜法で成膜された厚さ数 μm オーダーのアルミニウム合金である。既に述べたように、ジンケート処理はアルミニウムの局部溶解を含む反応であり、薄膜への適用が困難であると考えられていた。しかしながら、アルミニウムに選択的に処理が可能で、フォトリソグラフィーによるレジスト形成工程を使うことなく独立パターンにめっきができる無電解めっきは魅力的な工法である。半導体デバイスのアルミニウム合金電極へのジンケート処理、無電解めっき処理は1980年代より報告されており^{25),26)}、ジンケート液の成分が亜鉛置換皮膜に与える影響²⁷⁾や良好な形状のめっき皮膜を得るためのジンケート処理条件^{28),29)}等が報告されている。その結果として、微細な亜鉛置換膜程高い接合強度を示す傾向が求められている^{28),29)}。これらの結果は、半導体デバイスのアルミニウム合金電極では専用の亜鉛置換組成、処理条件が必要となることを示唆している。

半導体デバイスのアルミニウム合金電極へのめっきプロセスは基本的には図1に示したものと同様である。しかしながら、一般的なジンケートプロセスを用いた場合、図2に示すような薄膜特有の問題が生じる。

ジンケート処理中は亜鉛析出が局所的に進行するため、アルミニウムの溶解が進み、図2 a)に示すように電極が部分的に浸食され、極端な場合は電極がすべて溶解してしまうことがある。電極材質や電極電位に依って、亜鉛置換皮膜の形成が困難である場合がある。特に、Al-Si電極では、Al電極、Al-Cu電極、Al-Si-Cu電極と比較して、均一な亜鉛置換膜が

得られず、図2 b)に示すようにノジュールの多いめっきとなる傾向が見られる。めっき後の断面を観察すると(図2 c)、薄膜電極に無電解ニッケルめっきが入り込む「ニッケルスパイク」と呼ばれる現象が多発する。

これらの問題は、アルミニウム合金薄膜電極をダブルジンケート処理による無電解ニッケルめっきを導入された当初に問題となった。筆者らは既存のダブルジンケートプロセスを見直し、現在はこれらの問題は解消されている。以下にその概要を述べる。

4. 1 ジンケート液組成の検討

一回目のジンケート処理において、酸化膜が溶解しアルミニウムが露出した部分から亜鉛の析出が始まり、粒子成長が粒子発生よりも優先して進行するため、アルミニウムが露出した部分での溶解が進行し、図2 a)に示すような浸食生じる。ジンケート液組成を検討した結果、亜鉛の析出を抑制する成分を添加することで図3に示すような微細な粒径の亜鉛置換皮膜を形成することが可能となった。一般的なジンケート液で処理した電極表面では、直径0.3~1.0 μm の亜鉛粒子がまばらに分布する(図3 a))のに対して、薄膜用ジンケート液で処理した表面では直径約0.3 μm の均一な粒子が緻密に析出している(図3 b))。これらの亜鉛置換皮膜を硝酸で剥離したあとの表面を比較すると(図4)、一般的なジンケート液で処理した電極表面(図4 a))では、アルミニウムの突起部分と深く侵食された部分が認められる。これに対して、薄膜用ジンケート液で処理した電極表面(図4 b))では侵食が均一に進

図2 半導体電極での問題

a) 電極の浸食, b) Al-Si電極でのノジュールな析出, c) Niスパイク

行し、一般的なジンケート液で処理した電極表面で見られたような深く侵食された部分はほとんど認められない。

4. 2 前処理プロセスの再構築

Al-Si 電極の場合、図 5 a) に示すように第一ジンケート処理で亜鉛粒子が局所的に生成・成長しやすい傾向を示す。第二ジンケート処理においても局所的に亜鉛置換膜が生成しやすい傾向は同様で、これがノジュラスな無電解ニッケルめっき皮膜が析出する原因となる。第一ジンケート処理での亜鉛

置換反応を促進するために、アルミニウム表面に核生成を促進するようにプロセスを最適化すると、図 5 b) のような均質な亜鉛置換皮膜の生成と亜鉛置換粒子の微細化を達成することができている。

反応抑制だけではアルミニウムの浸食抑制は不十分で、第一亜鉛置換皮膜を剥離したあとの表面を観察すると孔食の生成が認められる(図 6 a))。小山らは、ハードディスク用アルミニウムディスクの前処理において、孔食とアルミニウム /

図 3 第一ジンケート処理後の Al-Si 電極表面 a) 一般用ジンケート処理, b) 薄膜用ジンケート処理

図 4 亜鉛剥離処理後の Al-Si 電極表面 a) 一般用ジンケート処理, b) 薄膜用ジンケート処理

図 5 第一ジンケート処理後の Al-Si 電極表面 a) 標準工程, b) 核生成促進工程

図 6 第一亜鉛置換皮膜剥離後の Al-Si 電極表面
第一ジンケート処理; a) 密着増強型ジンケート液, b) 孔食抑制型ジンケート液

図7 最適化したプロセスでめっきした半導体電極

無電解ニッケルめっき皮膜間の密着性の関係を評価した³⁰⁾。ジンケート液を第一ジンケート処理における孔食抑制重視の組成とし、ダブルジンケート処理を行ったところ、無電解ニッケルめっきの十分な密着が得られなかった。しかしながら、第一ジンケート処理に孔食抑制重視型、第二ジンケート処理に密着重視型の組成を組み合わせることで、孔食が少なくかつ良好な密着の無電解ニッケルめっきを施すことが可能となった。この概念を薄膜電極のプロセスに導入したところ、図6b)に示すように孔食をほぼ完全に抑制することが可能となった。この最適化したプロセスでAl-Si電極をめっきすると、アルミニウム合金のエッチング、孔食がほとんどなく、スパイクの発生がない、平滑な無電解ニッケルめっき皮膜が得られた。過去の事例では、200 nmのアルミニウム合金薄膜へも十分な信頼性が得られる無電解ニッケルめっき電極を形成することが可能となっている³¹⁾。

このように、素材に合わせてジンケートプロセスを最適化することで、従来では困難であったアルミニウム合金薄膜へ良好なめっきを行うことが可能となった(図7)。

5. おわりに

ジンケート処理は1920年代からめっき前処理として用いられている古典的な手法であり、先人たちの多くの研究成果が我々の礎となっている。しかしながら、永く使われていることはプロセスが成熟していることを必ずしも意味しない。筆者らは、アルミニウム合金薄膜において古典的なジンケート処理を再検討することで、ジンケート処理の欠点が大幅に改善できることを見出した。現在用いられている多様な素材、あるいは今後開発される素材に対して、ジンケート処理を始めとして、現在使われている表面処理プロセスを最適化することで、より高い性能が得られる可能性があり、今後の開発と発展を期待したい。

(Received September 30, 2013)

文 献

- 1) J. O. Mallory, J. Hajdu ; *Electroless plating* (American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990).
- 2) D. S. Lashmore ; *Plating & Surface Finishing*, **65**, (4), 44 (1978).
- 3) E. H. Hewitson ; U. S. Patent 1,627,900 (1927).
- 4) J. Korpium ; U. S. Patent 2,142,564 (1939).
- 5) W. G. ZELLEY ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, (7), 328 (1953)., U. S. Patent 2,650,866 (1953)., U. S. Patent 2,676,916 (1954).
- 6) F. Keller, W. G. ZELLEY ; *J. Electrochem. Soc.*, **97**, (4), 143 (1950).
- 7) D. W. Baudrand ; *Plating & Surface Finishing*, **66**, (12), 14 (1979).
- 8) Y. Hirayama ; *Kinzoku Hyoumen Gijyutsu*, **38**, (9), 378 (1987).
- 9) M. Yonemitsu, H. Ikeda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **42**, (3), 323 (1991).
- 10) G. Moutulla, P. Kasulke, K. Heinrich, A. Ostmann, E. Zakel, H. Reichl, G. Aszdasht, J. Klöser ; *Proc. IEEE/CMPT International Electronics Manufacturing Technology Symposium*, p. 174 (1997).
- 11) S. Kawashima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, (2), 103 (1991).
- 12) D. S. Lashmore ; *Plating & Surface Finishing*, **67**, (1), 37 (1980).
- 13) D. S. Lashmore ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, (3), 573 (1980).
- 14) G. O. Mallory ; *Plating & Surface Finishing*, **72**, (6), 86 (1985).
- 15) S. G. Robertson, I. M. Ritchie, D. M. Druskovich ; *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 659 (1995).
- 16) S. G. Robertson, I. M. Ritchie ; *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 799 (1997).
- 17) K. Azumi, M. Seo, L. Nanis ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**, (6), 529 (1996).
- 18) K. Azumi, Y. Fujishige, M. Seo, L. Nanis, H. Nakao, K. Tashiro ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**, (9), 802 (1996).
- 19) K. Azumi, Y. Fujishige, M. Seo, I. Saeki, L. Nanis, H. Nakao, K. Tashiro ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, (10), 1019 (1997).
- 20) T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, (4), 257 (2008).
- 21) T. Nakata, I. Wada, H. Imai, K. Ikeshima, K. Inoue, T. Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, (8), 820 (1994).
- 22) M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka, M. Hiramatsu, S. Nishiyama, K. Hosokawa, T. Kanadani ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, (8), 476 (2007).
- 23) K. Tashiro, K. Chiba, Y. Fukuda, H. Nakao, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45**, (7), 720 (1994).
- 24) S. W. Court, B. D. Baker, F. C. Walsh ; *Trans. IMF*, **78**, (4) 157 (2000).
- 25) L. Jones ; U. S. Patent 4, 205, 099 (1980).
- 26) K. Wong, K. Chi, A. Rangappan ; *Plating & Surface Finishing*, **75**, (7), 70 (1988).
- 27) G. Qi, X. Chen, Z. Shao ; *Thin solid films*, **406**, 204 (2002).
- 28) G. Qi, L. G. J. Fokkink, K. H. Chew ; *Thin solid films*, **406**, 219 (2002).
- 29) D. A. Hutt, C. Liu, P. P. Conway, D. C. Whalley, S. H. Mannan ; *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, **25**, 87 (2002).
- 30) Y. Koyama, K. Tashiro, K. Sekiyama, S. Kawashima ; *Abst. 101th Meet.*, p. 262 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 2000).
- 31) Private Communication