微細回路の信頼性向上を目的としたパラジウム触媒残渣除去プロセス

西 城 信 吾^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)

Palladium Catalyst Residue Removal Process for the Purpose of Improving the Reliability of the Microcircuit

Shingo NISHIKI^a

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

Keywords : Electroless Copper Plating, Palladium Catalyst Residue Remove

1. はじめに

半導体部品の高密度化、高速化によって電子機器の高機能化、高性能化、小型化、薄型化などが達成される。そして、その実現には部品が実装されるプリント配線板の微細配線化や高密度化が欠かせないことはいまでもない。中でもCPU/GPU サブストレートなどに用いられるパッケージ基板は大変ハイレベルな微細配線形成がなされている。

微細配線、高密度実装が要求されるプリント基板にはビルドアップ工法が採用されており、特にパッケージ基板では微細配線形成に最も有利なセミアディティブ法を用いたビルドアップ配線板が多用される。そのセミアディティブ法は絶縁層上に直接無電解銅めっきを施すために、回路形成後に樹脂上へパラジウム触媒が残渣として残りやすい。すなわち、パラジウム触媒が回路間に残留することになり、後工程の無電解銅めっき、微細配線の絶縁特性への悪影響が懸念される(詳細は次章で述べる)。

そこで、セミアディティブ法ではパラジウム触媒残渣を除去する工程が組み込まれているケースが多く、一般的にはアルカリシアン洗浄、もしくは、回路形成後にデスミア工程に再投入し、下地である樹脂をエッチングしてパラジウム残渣を除去するなどの方法が用いられている。

しかし、アルカリシアン洗浄については、もちろん、毒物を扱うことになり、工場の立地条件や企業のポリシーによっては採用することができない。採用できても、やはり、作業環境面の観点から好ましくないことは明らかである。また、アルカリシアン洗浄は後工程の無電解ニッケル/(パラジウム)/金めっきの前処理として実施されることも多く、さらに昇温して用いられることから、アルカリ現像タイプであるソルダーレジストへの悪影響も懸念される。

また、クイックエッチング後にデスミア工程へ再投入する方法は、アルカリシアン洗浄のような作業環境面のリスクは少ないが、樹脂をエッチングするために、微細配線部の密着性に悪影響があり、配線幅によっては剥離の懸念がある。

そこで、シアンフリーで基材への影響が少ないパラジウム触媒残渣除去剤の要求があり、ケミカルサプライヤー数社から製品が上市されている。我々もその例に漏れず製品開発に取り組み、製品を市場に投入している。

本稿ではパッケージ基板の微細配線部の絶縁特性などの信頼性向上に重要な無電解銅めっきの前処理であるパラジウム触媒のエッチング後残渣除去プロセスについて述べる。

2. プリント配線板製造工程とパラジウム触媒残渣

プリント配線板の製造工程を図1、図2に示す。図1はサブトラクティブ法を示し、左はテンティング法、右はメタルレジスト法(パターンめっき法)である。図2はセミアディティブ法を示し、左は従来からのセミアディティブ(SAP法)法、右にはモディファイドセミアディティブ法(MSAP法)を示した。

テンティング法は工程が短く、現在のプリント配線板製造で最も多用されている工法である。メタルレジスト法はエッチング量が少なくなるために細線形成に有利であることから過去には多用された工法であるが、現在では工程が長いために、一部、パターンめっき法でなければ形成が困難であるランドレススルーホールの導入など、特に目的がある場合以外はほとんど用いられなくなった。このサブトラクティブ法ではテンティング法、メタルレジスト法ともに絶縁樹脂上に圧着された銅箔を下地とし、ドリルやレーザーで穴明けされるスルーホール、ブラインドビアホールに電解銅めっきを施すための一次めっき皮膜として無電解銅めっきが施される。無電解銅めっきは銅箔上にももちろん析出するが、後のパターンエッチングの際に回路部以外の無電解銅めっき皮膜は下地の銅箔ごとエッチングされる。そのため、無電解銅めっきの前処理で付与されるパラジウム触媒もパターンエッチングで除去され回路外にパラジウム触媒は残らない。

一方、図2左のセミアディティブ法では全面樹脂材料をベースとする。無電解銅めっきはブラインドビアホールのみならず回路部となるパターンめっきの一次めっき皮膜として

図1 サブトラクティブ法

図2 セミアディティブ法

施される。パターンめっき後はドライフィルムレジスト (DFR) 剥離後に、パターンめっき (電解銅めっき) 膜と無電解銅めっき膜の膜厚差を利用する形でエッチングレジストを用いずに全体をエッチングして回路形成する。1 μm 前後程度の無電解銅めっき皮膜のみをエッチングすることから微細配線形成に大変有利であるため、CPU/GPU サブストレートなどを用途としたパッケージ基板のビルドアップ層形成の製造工法として採用されている。しかしながら、サブトラクティブ法とは異なり、無電解銅めっき皮膜の下層に銅箔はない。パラジウム触媒はエッチング液の溶解力で除去されることが望ましいが、エッチング液には過硫酸塩溶液もしくは硫酸-過酸化水素水溶液といった、いわゆるソフトエッチング液系が用いられるために、パラジウム触媒の溶解力には乏しく、残渣となりやすい。

図2右は2～4 μm 程度の極薄銅箔を下地とする以外はセミアディティブ法と同様であり、その名の通り、セミアディ

ティブ法をモディファイした工程となる。無電解銅めっき皮膜+極薄銅箔をエッチングするため、微細配線形成にはセミアディティブ法より不利だが、サブトラクティブ法では困難な細線の形成に向いており、CPU サブストレートなどより安価な CSP などのパッケージ基板製造に利用されている。このモディファイドセミアディティブ法は無電解銅めっき皮膜の下地に銅箔があるため、パラジウム触媒はクイックエッチング時に除去される。

以上のように、最も微細配線形成に有利でパッケージ基板製造で多用されるセミアディティブ法は、回路形成後にパラジウム触媒が残渣としてパターン間に残りやすい。昨今の最先端パッケージ基板の回路幅は Line/Space = 10/10 μm を下回るとのことであり、パラジウム残渣は後工程の無電解ニッケル/(パラジウム)/金めっきのパターン外析出に悪影響があることはもちろんであるが、無電解ニッケルめっきを施さないソルダーレジストで保護された微細配線部の絶縁信頼性を損ねることも容易に予想できる。

3. パラジウム触媒残渣除去プロセスの概要

我々のパラジウム触媒残渣除去プロセスを表1に示す。

3.1 脱脂

表1の通り、我々のプロセスは酸性脱脂→パラジウム残渣除去→アルカリ洗浄の三工程で構成されているが、パターンめっき→DFR剥離→クイックエッチング後に直接このプロセスに投入する場合、脱脂工程は省略できる。パッケージ基板は回路の密着性確保のためにデスマー工程で樹脂面が微細

表1 パラジウム触媒残渣除去プロセス

工程	使用条件
酸性脱脂	建浴液: 100 cm^3/dm^3 浴温: 40～50 $^{\circ}\text{C}$, 処理時間: 2～5 分
パラジウム触媒残渣除去	建浴液: 200 cm^3/dm^3 過硫酸ナトリウム: 0.5 g/dm^3 pH: 10, 浴温: 25～45 $^{\circ}\text{C}$, 処理時間 2～10 分
アルカリ洗浄	建浴液: 100 cm^3/dm^3 浴温: 室温 (25 $^{\circ}\text{C}$), 処理時間: 1～3 分

に粗化されており、微細な凹部への薬液の浸透性を確保するために、回路形成後に乾燥された基板を投入する場合に脱脂工程を行う方が好ましい。

3. 2 パラジウム触媒残渣除去

我々が開発したパラジウム触媒残渣除去液はヨウ素の酸化力を利用する。建浴液中にはヨウ化カリウムとキレート剤を含んでおり、建浴の際に別途、過硫酸ナトリウムを添加して、ヨウ化物イオンを酸化、ヨウ素を遊離させて用いる。この遊離したヨウ素がパラジウムを酸化溶解せしめる。このパラジウム除去液はpH10程度の弱アルカリ性であり、ヨウ素によって酸化されたパラジウムは、ヨウ化物イオンが多く存在することもあり、ヨウ化パラジウムを生成することなく、キレート剤によってキレートされた状態で液中に存在し、回路部の銅と置換反応は起こさない。

建浴時に添加する過硫酸ナトリウムは銅のソフトエッチング剤として、無電解銅めっきや無電解ニッケル／(パラジウム)／金めっきの前処理などに用いられる。よって、パラジウム触媒残渣除去剤として用いる場合、回路部の銅への酸化アタックが懸念されるが、除去液中にヨウ化物イオンが多く含まれていることから、難溶性のヨウ化銅(I)形成が起こるためか、銅のエッチング量は極めて低くなる。図3に過硫酸ナトリウム添加量と銅エッチング量の関係を示す。過硫酸ナトリウム濃度アップに伴って銅エッチング量はわずかに増加

図3 銅エッチング量に及ぼすパラジウム触媒残渣除去液中の過硫酸ナトリウム濃度の影響

図4 銅エッチング量に及ぼすパラジウム触媒残渣除去建浴液濃度の影響

表2 パラジウム触媒残渣除去処理後のアルカリ洗浄の効果
(基板表面のXPS分析結果；単位：at%)

検出元素	Cu	C	O	Cl	N	I	Na
パラジウム触媒残渣除去処理なし	64.5	9.0	17.5	7.0	2.0	<0.1	0.03
パラジウム触媒残渣除去処理後のアルカリ洗浄	なし	55.3	17.3	21.3	0.5	1.6	0.9
	あり	49.9	29.7	16.9	1.8	1.5	<0.1

傾向にあるが、そのエッチング量は極めて低い。さらに、図4に本残渣除去建浴液の濃度と銅エッチング量の関係を示したが、濃度上昇とともに銅エッチング量が低下しており、開発液に含有するヨウ化物イオンの濃度上昇に伴って、上述したヨウ化銅(I)形成によると思われる銅エッチング抑制効果が強くなっていることが示唆される。

図5にパラジウム触媒残渣除去液温度変化と銅エッチング量の関係を示す。図5の通り、銅エッチング量は液温の影響もほとんど受けない。

3. 3 アルカリ洗浄

前項の通り、パラジウム触媒残渣除去液にはヨウ化物イオンが含まれており、ヨウ素の吸着やヨウ化銅(I)、水洗時のヨウ化パラジウムの生成が考えられ、回路上、樹脂上に残留する可能性がある。ヨウ化物が基板上に残留すると後の無電解ニッケルめっきの析出性への悪影響が懸念される。

そこで、本プロセスではアルカリ洗浄を推奨している。この洗浄液にはアミン系キレート剤を含有しており、ヨウ化物、ヨウ素の洗浄効果を高めている。表2にアルカリ洗浄後の基板表面のXPS分析結果を示す。パラジウム触媒残渣除去液のみの処理の場合は基板上からヨウ素が検出されるが、本アルカリ洗浄処理を実施するとヨウ素は検出されなくなる。

4. パラジウム触媒残渣除去プロセスの性能

4. 1 パラジウム触媒残渣除去プロセスの処理効果

我々のパラジウム触媒残渣除去プロセスの処理効果を図6、図7に示す。図6には触媒付与液のタイプ別のパラジウム触媒残渣量を、図7には無電解ニッケル／金めっき後の細線部のSEM写真を示した。図6よりセミアディティブ法で多く用いられるアルカリイオンキャタリスト法でのパラジウム残渣はサブトラクティブ法で多用される酸性 Sn-Pd コロイドタ

図5 銅エッチング量に及ぼすパラジウム触媒残渣除去液温度の影響

図6 触媒付与液タイプ別パラジウム触媒残渣除去性

図8 パラジウム触媒残渣除去プロセスの連続使用におけるパラジウム除去性能と銅エッチング量の推移

図7 パラジウム触媒残渣除去プロセスの処理効果(無電解ニッケル/金めっき後のSEM観察)

イブよりかなり少ないことがわかる。パラジウム触媒残渣が少量アルカリイオンキャタリストを用いているにも関わらず、図7の通り、無電解めっきのパターン外析出が顕著でありパラジウム残渣除去の重要性がよくわかる。図6の通り、本触媒残渣除去プロセスはアルカリタイプ、酸性タイプの触媒付与プロセスを問わず、触媒残渣の除去性に優れることがわかる。そして、図7の通り本触媒残渣除去プロセスを施した場合、無電解ニッケル/金めっきのパターン外析出は一切認められない。

4.2 パラジウム触媒残渣除去液の連続使用安定性

なお、実際の生産ラインにて使用するためには、初期性能だけで済まされるはずもなく、連続使用による性能安定性が求められる。図8に本触媒残渣除去プロセスの連続使用におけるパラジウム触媒残渣除去性能と銅エッチング量の推移を示した。本触媒残渣除去液は建浴液に含まれるヨウ化カリウムと別添加する過硫酸ナトリウムの濃度、およびpHを管理することで性能を維持することができる。ヨウ化カリウム濃度は滴定、過硫酸ナトリウムは分光光度計にて間接的に定量する。pHは硫酸もしくは水酸化ナトリウムで調整する。

図8は分析管理し、適宜、成分補給しながら連続処理を実施した結果である。本触媒残渣除去液は生産ラインでの連続使用に充分耐えうる安定性を有している。

5. おわりに

近年、セミアディティブ法にて製造されるパッケージ基板の配線は昔の半導体回路のレベルにまで微細化している。従来の配線幅であれば、問題にならなかった回路間のパラジウム触媒残渣も絶縁特性に悪影響が懸念されるまでになった。現時点ではそのパラジウム触媒残渣の除去が重要視されており、今回紹介した我々のプロセスもパッケージ基板の信頼性向上に役立つものと考えている。

しかしながら、工程短縮などコスト面を考慮した場合、除去プロセスではなく、本来は回路形成時のクイックエッチングで触媒をも溶解除去できることが望ましい。そのためには、パラジウム触媒残渣を溶解せしめることのできるクイックエッチング液の開発が望まれる。もしくは、従来からの過硫酸塩溶液や硫酸-過酸化水素水溶液でエッチングできるように、銀¹⁾²⁾、銅^{3)~6)}などのパラジウムを使用しない触媒液が望まれる。

いずれにせよ、我々、ケミカルサプライヤーの役割が重要であることはいうまでもなくその責任は重い。

(Received June 30, 2014)

文 献

- 1) 下地輝明, 大塚邦顕, 青木拓行, 山岸 歩; エレクトロニクス実装学会誌, 2, 209 (1999).
- 2) 北見 治, 大塚邦顕, 岩松克茂, 片山順一, 懸橋理枝, 藤原 裕; 表面技術協会第107回講演大会講演要旨集, p.53 (2003).
- 3) 井上浩徳, 馬場邦人, 杉山武晴, 渡辺充広, 本間英夫; 表面技術, 59, 610 (2008).
- 4) 加藤友人, 馬場邦人, 渡辺充広, 本間英夫; 第24回エレクトロニクス実装学会論文集, p.84 (2010).
- 5) 堀内義夫, 馬場邦人, 本間英夫, 山下嗣人; 表面技術協会第123回講演大会講演要旨集, p.85 (2011).
- 6) 堀内義夫, 馬場邦人, 本間英夫, 山下嗣人; 表面技術協会第125回講演大会講演要旨集, p.22 (2012).