無電解銅めっき用銀ナノ粒子触媒の特性

藤 原 裕 ^{a,b}

^a (地独)大阪市立工業研究所 (〒 536-8553 大阪府大阪市城東区森之宮 1-6-50)

^b 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 (〒 630-0192 奈良県生駒市高山町 8916-5)

Properties of Ag Nanoparticle Catalyst for Electroless Cu Plating

Yutaka FUJIWARA ^{a,b}

^a Osaka Municipal Technical Research Institute(1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553)

^b Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology(8916-5, Takayama-cho, Ikoma-shi, Nara 630-0192)

Keywords : Ag Nanoparticle, Catalyst, Adsorption, Electroless Cu plating, Semi-additive Process

1. はじめに

エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの高分子基板への無電解銅めっきは半導体実装基板などの微細高密度配線形成に不可欠な技術である^{1),2)}。配線形成を目的として高分子基板に無電解銅めっきを施すには、デスミアまたはエッチング、基板コンディショニング、触媒化、吸着触媒の促進化(活性化)などの多段階の基板前処理工程が必要である^{3),4)}。中でも、触媒化は高分子基板上で無電解銅めっきを開始させるために必須の工程である⁵⁾。高分子基板への無電解銅めっきにはパラジウム／スズ混合コロイド触媒が広く用いられている^{5),6)}。しかし、パラジウムのコストおよび基板表面への触媒の残留の危惧の観点から⁷⁾、代替触媒の開発が要望されている⁸⁾。

本稿では、まずパラジウム／スズ混合コロイド触媒を用いた高分子基板の触媒化工程とその基礎となる研究の流れを概観する。次いで、パラジウムを用いない無電解銅めっき触媒としての銀ナノ粒子触媒について、筆者らの研究結果を中心に解説する。

2. 高分子基板の触媒化工程

無電解銅めっき触媒としては、塩化パラジウム、塩化スズ、塩酸を混合して得られるパラジウム／スズ混合コロイド触媒が広く用いられている。基板を触媒液に浸漬することによって、触媒ナノ粒子が素地表面に均一・高密度に吸着する⁵⁾。基板に吸着した触媒の組成・形態は無電解銅めっきの初期析出過程に、ひいてはめっき皮膜の特性に影響を及ぼすので、吸着触媒と無電解銅めっき初期析出物の形態に関する多くの研究が行われてきた。Sard⁹⁾およびFeldsteinら¹⁰⁾は、パラジウム系触媒の吸着形態と無電解銅めっきの結晶核生成・初期析出形態との関係について先駆的な研究を行った。触媒の構造に関しては、かつては諸説提案されたが、直径数nmのパラジウム－スズ合金コアが1原子程度のスズで覆われたコア／シェル型ナノ粒子であることが明らかになっている^{11),12)}。

ナノ粒子の表面にはさらに Sn^{2+} －塩化物錯体が吸着して保護剤となり、コロイド溶液を安定化している^{11),12)}。最近、鈴木ら¹³⁾はパラジウム／スズ混合触媒液の凝集挙動と吸着形態の関係について塩化物イオンの役割に着目した検討を行っている。

パラジウム／スズ混合コロイド触媒粒子の表面にはスズ－塩化物錯イオンが存在するため、粒子を基板に吸着させただけでは無電解銅めっき反応を開始させることはできない。そこで、活性化処理が行われる。この工程では基板を希硫酸に浸漬し、吸着した触媒粒子表面の過剰のスズを溶出させる。こうして吸着触媒がパラジウムリッチになってその活性が向上し、高分子基板上で無電解銅めっきを開始させることができる。Horkansら¹⁴⁾は無電解銅めっきの初期析出形態に及ぼす活性化処理の影響を明らかにしている。

以上の手法はキャタリスト／アクセラレータ法と呼ばれる。

一方、ガラスおよびセラミックス上へのめっきには、センシタイジング／アクチベーション法と呼ばれる手法で触媒を強固に吸着させることが有効である。この手法では、まず塩化スズ－塩酸溶液に基板を浸漬するセンシタイジング処理によって Sn^{2+} を吸着させた後、塩化パラジウム－塩酸溶液に浸漬するアクチベーション処理を行い、置換反応によってPd触媒核を吸着させる。触媒化工程でのスズの役割について、センシタイジング／アクチベーション法に焦点を当ててRoperら¹⁵⁾がまとめている。

3. パラジウムに代わる銀ナノ粒子触媒

無電解銅めっきにはパラジウム以外に銀系の触媒を使用できることが知られていた¹⁶⁾。Ohnoらは、無電解銅めっきの還元剤であるホルムアルデヒドの酸化反応に対して、銀がパラジウムより高い触媒活性を持つことを明らかにした¹⁷⁾。そしてVaskelisら¹⁸⁾、および筆者ら¹⁹⁾は、銀ナノ粒子が無電解銅めっき触媒として有効であることを示した。筆者らは、 Sn^{2+} －錯イオンと Ag^+ との酸化還元反応によって安定な銀ナ

ノ粒子コロイド溶液がきわめて簡便に得られることを明らかにするとともに^{19)~21)}、銀ナノ粒子の無電解めっき触媒への適用についての検討を行ってきた^{19), 22)~29)}。以下、銀ナノ粒子コロイド溶液の調製とナノ粒子の組成・構造を示した後、銀ナノ粒子の吸着のための基板コンディショニングと吸着機構、吸着ナノ粒子の触媒活性と促進化処理の役割、および微細配線形成への応用について解説する。

3. 1 銀ナノ粒子コロイド溶液の調製とナノ粒子の構造

銀ナノ粒子コロイド溶液は、クエン酸スズ(II)錯イオン溶液と硝酸銀溶液を混合することによって得られる¹⁹⁾。両者の混合によって瞬時に得られる黒褐色の液は、沈殿物を生じることなく1ヶ月以上安定に存在し、紫外可視吸収スペクトル

には銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収を示す420 nmに強い吸収ピークが見られる。乾燥試料のTEM像には粒径数nmの角の丸い多角形のナノ粒子が見られ、電子線回折パターンには、金属銀およびSnO₂に帰属される回折リングが見られる(図1)。

このコロイド溶液の小角X線散乱およびゼータ電位測定により、コロイド溶液中のナノ粒子は、(i)直径が約9 nmであり、(ii)直径が約6 nmの金属銀コアを有するコアシェル構造を示し、(iii)負の表面電荷を持つことが明らかにされている²¹⁾。Ag⁺とSn²⁺との酸化還元反応によってAgとともに生成したSnO₂がナノ粒子のシェルを構成し、クエン酸解離による負の表面電荷のために水溶液中でも安定に存在する。

3. 2 銀ナノ粒子のエポキシ樹脂基板への吸着 基板コンディショニング

銀ナノ粒子を無電解銅めっき触媒として機能させるためには、パラジウム/スズ混合触媒の場合と同様、コロイド溶液にエポキシ樹脂基板を浸漬する触媒化を行う。しかしこの工程で銀ナノ粒子を吸着させるためには、あらかじめコンディショニングによって基板表面に正電荷を導入し、銀ナノ粒子の静電吸着を可能にしておくことが必要である。

コンディショニング工程では、基板をカチオン界面活性剤やカチオン性ポリマーの溶液に浸漬する。ここでは、分子内に4級アンモニウムイオンを持つカチオン界面活性剤(ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(STAC, アルキル鎖長C18)¹⁹⁾とカチオン性ポリマー(ポリジアリルジメチル

図1 銀ナノ粒子のTEM像と電子線回折パターン

(A) コンディショニング剤溶液中のエポキシ樹脂基板表面 (正のゼータ電位)

(B) コンディショニング・水洗後の銀ナノ粒子吸着状態

図2 銀ナノ粒子のエポキシ基板への吸着状態の模式図

アンモニウムクロライド(PDDA)^{25),30)}によるコンディショニングの効果を紹介する。

臨界ミセル濃度に近い $0.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ の STAC を用いてコンディショニングを行うことによって銀ナノ粒子の吸着量が増大し、無電解銅めっきが開始するようになる。一方、この界面活性剤溶液と同濃度の 4 級アンモニウムイオンを含む低濃度 PDDA 溶液でコンディショニングを行った場合には、無電解銅めっきの開始に必要な量の銀ナノ粒子は吸着しない。しかし、高濃度 PDDA 溶液 ($0.1 \text{ molL}^{-1} \text{ NR}_4^+$) を用いると、最も多量の銀ナノ粒子が吸着し、無電解銅めっきの析出が可能になる^{19),25)}。

Siau ら³¹⁾によると、膨潤・粗化工程を経たエポキシ樹脂基板の表面には、負の電荷を有する極性基が集合した親水部 (Polar Patch) が不均一に形成される。図 2 に、不均一なエポキシ樹脂表面へのコンディショニング剤および銀ナノ粒子の吸着機構を模式的に示す²⁷⁾。STAC は基板全面に吸着するが、親水部に強く静電吸着した分子が水洗によって脱離しても、疎水部に残存した分子との静電相互作用により銀ナノ粒子が吸着する。一方、PDDA は基板親水部に静電吸着すると考えられる。低濃度溶液では PDDA 分子は比較的伸長した分子形態を示すため³²⁾、吸着後も基板親水部は負の表面電荷を保つ。その結果、銀ナノ粒子の吸着量は小さい。それに対して、高濃度溶液中の PDDA は密に巻き付いたコイル状の形態を取るため、吸着部分に過剰の正電荷を与える。その結果、多量の銀ナノ粒子が静電吸着する²³⁾。

3. 3 吸着銀ナノ粒子の触媒活性 促進化処理の役割

パラジウム/スズ混合コロイド触媒を用いて無電解銅めっきを開始するためには、触媒が吸着した基板を酸性溶液に浸漬する促進化処理を行い、パラジウムに対して大過剰に吸着しているスズを除去することが必要である^{5),6)}。銀ナノ粒子触媒を用いた場合には、クエン酸 3 ナトリウムを用いた促進化処理(クエン酸促進化処理)によって吸着銀ナノ粒子の触媒活性が向上する²⁶⁾。

無電解銅めっきの初期析出速度に及ぼすクエン酸促進化処理の効果について、QCM を用いて検討した例を図 3 に示す。QCM マスセンサにはエポキシ樹脂をスピンコートした後、PDDA をコンディショニング剤として銀ナノ粒子を吸着させている。めっき析出速度はめっき時間約 15 秒で極大に達した後減少し、約 45 秒後に一定値に達する。析出速度極大前後のめっき初期の析出速度はクエン酸促進化処理によって上昇している。無電解銅めっき析出物の形態は、図 4 (B) に示すようにめっき初期には島状であり、速度が一定になった 40 秒以後には連続皮膜になる。すなわち、クエン酸促進化処理は、島状の析出形態をとるめっき初期の速度を上昇させる。

クエン酸促進化処理による銀ナノ粒子の触媒活性の向上は、その吸着量・構造・形態の変化に対応している。ガラス上へのスピンコートによって得た平滑エポキシ基板に PDDA コンディショニングを経て吸着させた銀ナノ粒子の形態を図 4 (A) に示す。銀ナノ粒子は均一に高密度吸着し、大きな隙間や広い未吸着部分は認められない。クエン酸促進化処理を行うと粒子径はわずかに増大し、吸着粒子間には隙間が見られ

図 3 銀ナノ粒子吸着基板への無電解銅めっきの析出量(A)と析出速度(B)

図 4 平滑エポキシ樹脂基板への銀ナノ粒子の吸着形態(A)、無電解銅めっきの初期析出形態(B) クエン酸促進化処理の影響

るようになる。

SEM 像(図 4 (A))から求めた吸着銀ナノ粒子の水平方向の直径は 17~28 nm であり、コロイド溶液中の粒子径よりかな

り大きい。これは、銀ナノ粒子が二次元凝集したドメインを形成して吸着していることを示唆する。吸着銀ナノ粒子の粒子径は、クエン酸促進化処理によってわずかに大きくなるが、吸着数密度はほぼ半減する。これは、促進化処理による SnO_2 シェルの溶出に伴ってナノ粒子の二次元凝集が進むことを示している。パラジウム／スズ混合コロイド触媒においても、促進化処理によって吸着触媒粒子の凝集が進むことが報告されている¹⁴⁾。図5 (A, B)に、クエン酸促進化処理による銀ナノ粒子の吸着形態の変化の模式図を示す。

一方、図6に示すように、銀の吸着量はクエン酸促進化処理によって約35%減少し、スズの吸着量は80%以上減少する。クエン酸促進化処理によって吸着銀ナノ粒子の凝集が進むにもかかわらず触媒活性が向上する原因の一つは、銀リッチな組成に変化するためである。なお図6には、3.1節に示した構造の銀ナノ粒子が最密充填で1層吸着した場合の銀およびスズの吸着量をあわせて示している。銀の吸着量はナノ粒子がほぼ1層最密に吸着した量に相当する。一方、スズの吸着量は最密吸着の計算値よりかなり小さいが、これはナノ粒子のシェル中のスズが部分的にクエン酸錯体の形で存在し、さらにその一部は水洗過程で溶出したためであると考えられる。

3. 4 銀ナノ粒子吸着基板への無電解銅めっきの初期析出形態

前節に示したように、クエン酸促進化処理は、吸着銀ナノ粒子の組成を銀リッチにするとともに形態も変化させる。その結果、無電解銅めっきの初期析出形態もクエン酸促進化処理の影響を受ける。SEM像(図4 (B))の画像解析によって求

めた無電解銅めっき析出粒子の数密度と粒径を図7に示す²⁹⁾。クエン酸促進化処理なしの場合、めっき初期の島状析出の段階では、析出銅粒子の数密度は一定であるが、粒子径は徐々に大きくなる。これは、めっき初期には銅結晶核が逐次生成せず、析出最初期に生成した結晶核の成長によって無電解銅めっきが進行することを示唆している。吸着銀ナノ粒子はアルカリ性の無電解銅めっき液中に脱離するため²⁶⁾、最初期に銅結晶核で覆われたナノ粒子のみがめっき成長サイトとして働く(図5 (C))。

図6 銀ナノ粒子の吸着量に及ぼすクエン酸促進化処理の影響
破線・一点鎖線：一層最密吸着の Ag, Sn 吸着量

(A) 銀ナノ粒子の吸着形態

(B) クエン酸促進化処理後の吸着形態

(C) 無電解銅めっき初期析出過程
(クエン酸促進化処理なし)

(D) 無電解銅めっき初期析出過程
(クエン酸促進化処理あり)

図5 PDPA でコンディショニングしたエポキシ樹脂基板への銀ナノ粒子の吸着形態と無電解銅めっき初期析出形態の模式図

(A) 析出銅粒子の数密度

(B) 析出銅粒子の粒子径

図7 無電解銅めっきの析出粒子数密度(A)および粒子径(B)

クエン酸促進化処理を行った場合には、めっき析出初期から銅粒子の数密度は比較的大きく、粒子径は小さい一定値を示している。これは、無電解銅めっき最初期における結晶核生成頻度が大きいことを示唆する(図5(D))。クエン酸促進化処理によって吸着銀ナノ粒子が銀リッチになって触媒活性が向上したこと、および基板から脱離しにくくなったこと、が結晶核生成頻度の上昇をもたらし、ひいては無電解銅めっきの初期析出速度の上昇をもたらしたものと考えられる。クエン酸促進化処理によって吸着銀ナノ粒子が脱離しにくくなるのは、ナノ粒子の SnO_2 シェルの溶出に伴って吸着PDDAの4級アンモニウムイオンが銀ナノ粒子表面と配位結合を形成することによるとと思われる。

4. セミアディティブ法による微細配線形成

半導体実装基板などの微細・高密度・多層配線の形成にはめっき配線層と絶縁層を交互に積層するビルドアッププロセスが用いられ、そこでのめっき配線は一般にセミアディティブ法によって形成される¹⁾。セミアディティブ法では、まず高分子基板全面を無電解銅めっきでメタライズし、次いでレジストパターンを形成して電気銅めっきにより回路パターンを作製する。配線パターン間の無電解めっき薄層はレジスト

はく離後にエッチング除去されるが、無電解銅めっきにパラジウム/スズ混合コロイド触媒を用いた場合、エッチング後の基板表面へのパラジウムの残留に伴う絶縁特性低下が危惧される⁷⁾。実際、硫酸-過酸化水素-硫酸銅系のエッチング液を用いて無電解銅めっき層を除去した基板表面への触媒残存率を比較すると、パラジウム/スズ混合コロイド触媒のパラジウムは50%以上であったのに対して、銀ナノ粒子触媒を用いた場合の銀の残存率は6%まで低下した²²⁾。

銀ナノ粒子触媒は基板表面から除去しやすいため、配線間の絶縁抵抗の低下が起こりにくい。配線間隔5~15 μm の楕形電極をセミアディティブ法によって作製し、線間絶縁抵抗を測定した結果を図8に示す²³⁾。パラジウム/スズ混合コロイド触媒を用いた場合、基板表面へのパラジウムの残存に起因して線間の絶縁抵抗は小さく、線間隔12 μm の配線間の絶縁を保てなくなっている。一方、銀ナノ粒子触媒を用

(A) パラジウム/スズ混合触媒で無電解めっき

(B) 銀ナノ粒子触媒で無電解めっき

図8 エポキシ樹脂基板にセミアディティブ法で作製した楕形電極の線間絶縁抵抗

下地無電解銅めっき用触媒: (A) パラジウム/スズ混合コロイド触媒, (B) 銀ナノ粒子触媒

いた場合には、線間隔 7 μm までの微細配線で良好な絶縁抵抗を保つことができています。

5. おわりに

パラジウム／スズ混合コロイド触媒に代わる無電解銅めっき触媒としての銀ナノ粒子について、ナノレベルのキャラクターゼーションに基づいた基板への吸着過程および促進化処理の触媒活性向上効果に関する検討結果を示した。また、銀ナノ粒子触媒が微細配線の線間絶縁特性の点で有効であることを示した。

エレクトロニクス実装技術のますますの進歩に対応して、半導体実装基板の材料・工法・仕様は今後も変貌を続けるものと思われる。材料面での変貌の先の新しいエレクトロニクス実装の技術体系の中で、本稿に示した方向が選択肢の一つとなれば幸いである。

(Received December 19, 2014)

文 献

- 1) エレクトロニクス実装学会編；プリント回路技術便覧，第3版，p. 275 (日刊工業新聞社，2006)。
- 2) 清水 悟；表面技術，**58**, 81 (2007)。
- 3) 奥野和義；表面技術，**44**, 578 (1993)。
- 4) C. Deckert；ASM Handbook, vol. 5, Surface Engineering, p. 311 (ASM International, 1994)。
- 5) 藤原 裕；現代めっき教本，電気鍍金研究会編，p. 173, p. 389 (日刊工業新聞社，2011)。
- 6) M. Schlesinger；Modern Electroplating, 5th edition, M. Schlesinger and M. Paunovic, eds., p. 413 (John Wiley and Sons, 2010)。
- 7) A. P. Angelopoulos, J. B. Benziger, S. P. Wesson；*J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 147 (1997)。
- 8) 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)。
- 9) R. Sard；*J. Electrochem. Soc.*, **117**, 864 (1970)。
- 10) N. Feldstein, M. Schlesinger, N. E. Hedgcock, S. L. Chow；*J. Electrochem. Soc.*, **121**, 738 (1974)。
- 11) R. L. Cohen, K. W. West；*J. Electrochem. Soc.*, **120**, 502 (1973)。
- 12) O. Holderer, T. Epicier, C. Esnouf, G. Fuchs；*J. Phys. Chem. B*, **107**, 1723 (2003)。
- 13) 鈴木祥一郎，尾形幸生；表面技術，**64**, 407 (2013)。
- 14) J. Horkans, J. Kim, C. McGrath, L. T. Romankiw；*J. Electrochem. Soc.*, **134**, 300 (1987)。
- 15) X. Wei, D. K. Roper；*J. Electrochem. Soc.*, **161**, D235 (2014)。
- 16) J. Dumecic, J. A. Koutsky, T. W. Chapman；*J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1405 (1974)。
- 17) I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama；*J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2323 (1985)。
- 18) A. Vaskelis, A. Jagminiene, L. Tamasauskaite-Tmasiunaite, R. Juskenas；*Electrochim. Acta*, **50**, 4586 (2005)。
- 19) Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, K. Kita, R. Kakehashi, M. Noro, J. Katayama, K. Otsuka；*J. Electrochem. Soc.*, **155**, D377 (2008)。
- 20) Y. Fujiwara, H. Enomoto, T. Nagao, H. Hoshika；*Surf. Coat. Technol.*, **169**, 100 (2003)。
- 21) 小林靖之，藤原 裕；科学と工業，**82**, 461 (2008)。
- 22) 北 晃治，大塚邦顕，岩松克茂，片山順一，藤原 裕；第13回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集，280 (2003)。
- 23) 北 晃治，片山順一，大塚邦顕，藤原 裕；第19回エレクトロニクス実装学術講演大会要旨集(2005)。
- 24) 藤原 裕，小林靖之；Proc. Mate 2010, p. 105 (2010)。
- 25) Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, T. Sugaya, A. Koishikawa, Y. Hoshiyama, H. Miyake；*J. Electrochem. Soc.*, **157**, D211 (2010)。
- 26) T. Sugaya, Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, A. Koishikawa, Y. Hoshiyama, H. Miyake；*J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 713 (2010)。
- 27) Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, S. Ikeda；Proc. ICEP 2013, p. 629 (2013)。
- 28) 藤原 裕，小林靖之，池田慎吾；表面技術，**64**, 669 (2013)。
- 29) Y. Fujiwara, A. Koishikawa, Y. Kobayashi, S. Ikeda, T. Sugaya, Y. Hoshiyama, H. Miyake；*J. Electrochem. Soc.*, **161**, D546 (2014)。
- 30) 高橋久弥，小林靖之，古宇田光，藤原 裕，吉原佐知雄；表面技術，**58**, 841 (2007)。
- 31) S. Siau, A. Vervaet, S. Nalines, E. Schacht, A. V. Calster；*J. Electrochem. Soc.*, **151**, C816 (2004)。
- 32) Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk；*Nature Mater.*, **2**, 413 (2003)。