インジウムめっきの可能性

田 中 貴 大

^a 石原ケミカル(株) (〒 652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)

Potential of Indium Plating Chemistry

Takahiro TANAKA^a

^a Ishihara Chemical Co., LTD. (5-26, Nishi-yanagiwara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

Keywords : Indium, Low Melting Point, Plating, Pb-Free, Flip-Chip

1. はじめに

インジウムは19世紀後半から装飾用途および軸受用途として利用されてきたが、近年では化合物半導体、電極、液晶セル、はんだ、低融点合金など、電気・電子工業分野における利用が増加している。その中でも透明電極用ITO (Indium Tin Oxide, 酸化インジウムスズ)用途がインジウム需要の約85%を占めている。

めっき浴としては、電解めっきおよび無電解めっきに大別される。古くからインジウムおよびインジウム合金の様々な浴種の提案がされているが、近年では新規めっき浴の提案よりも、現行浴を用い、熱拡散や低融点を利用した検討が多い。今回、本稿ではインジウムの特性、用途、各種めっき液を簡単に紹介するとともに著者らが最近開発した技術についても紹介する。

2. インジウムの特性

インジウムはセレンやアンチモンと同程度のクラーク数 1.0×10^{-5} で、非常に地表における存在率の低い金属である。インジウムを高濃度に含有する鉱石は未だ見つかっていない。インジウムは閃亜鉛鉱中に亜鉛の一部を置換した固溶成分として含有されており、これが亜鉛の精錬の際、副産物として回収され、それが資源として使用されている。つまり、亜鉛精錬が止まれば、インジウムは生産されないの、インジウムの生産量やコストは亜鉛の生産量に支配されていると言える。また、近年の貴金属類の価格の高騰の影響を受け、2003年ごろからインジウム価格も急騰している。ここ5年は、USD 500 ~ 900/kg と変動幅が広く、市場動向の影響を受けやすい金属であると言える。このような金属であるため、リサイクル技術の研究開発も盛んに行われている。

インジウムは、色調はわず皮膜のような銀白色をしており、非常に柔らかい金属で、ナイフでも切れるほどである。融点は156.7℃と一般的なはんだ材料であるすず(融点231.9℃)と比べて非常に低い。またインジウム合金は、組成比を変更することにより大きく融点を変化させることが可能である。

例を挙げると、52 wt% インジウム - 48 wt% すずの融点は117℃であり、40 wt% インジウム - 60 wt% ビスマスのそれは100℃前後となる。このような低融点化はフリップチップ実装時における半導体デバイスに与えるストレスを小さくすることができるなど優位な点がある。バイオ、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、液晶、光デバイスなどの分野において、パッケージ実装用材料の低融点化は、応力を低下させることにも繋がる重要な技術である。また、インジウムは無機酸には溶解するが、耐アルカリ性や耐腐食性ガス(硫黄含有ガスなど)、潤滑油に対する耐食性、耐摩耗性は良好である。そのため、航空機用スリーブベアリング等の各種ベアリング用途、銀めっき上の硫化防止保護膜として利用されている。ベアリング用途としては古くから利用されており、鉛-すず-インジウム、鉛-すず-銅-インジウムなどの合金が使われている。インジウムは、金属だけでなく、セラミックスやガラス等にも拡散しやすいため、それらの材料との密着性が良いことが知られている。インジウムおよび比較としてすずの物性を表1にまとめる。

2. 1 インジウムめっきの特徴

冒頭にも記載したようにインジウムめっき浴は電解、無電解どちらも利用が可能である。電解めっきでは、酸性浴およびアルカリ性浴が報告されている。酸性浴では、古くから利用されてきた硫酸浴をはじめ、スルファミン酸浴、フルオロ

表1 インジウム、すずの特性まとめ

	インジウム	すず
原子量	114.8	118.7
比重	7.31 g/cm ³	β すず: 7.365 g/cm ³ α すず: 5.769 g/cm ³
融点	156.7℃	231.9℃
電気抵抗率	0.0837 $\mu\Omega \cdot m$	0.115 $\mu\Omega \cdot m$
熱抵抗率	81.8 W/mK	66.8 W/mK
硬さ	非常に柔らかい	柔らかい
色	銀白色	銀白色
標準電極電位	- 0.338 V	- 0.136 V
クラーク数	1.0×10^{-5} wt%	4.0×10^{-3} wt%

表2 各種めっき浴の比較¹⁾

	シアン浴	硫酸浴	スルファミン酸浴
均一電着性	優	悪	優
めっき皮膜の質	優	可	優
浴分析の簡易さ	比較的容易	容易	容易
浴温の限界温度	なし	不明	なし
浴の色	透明	透明	透明
はんだ濡れ性	良	悪	優
陽極	不溶性陽極	インジウム	インジウム
陰極電流効率	40 - 50%	30 - 70%	90%
ピットの有無	なし	あり	なし
浴管理項目	シアンおよび金属	金属および pH	金属および pH

表3 代表的な硫酸浴¹⁾

	Fink-Lester 浴	Linford 浴
組成	インジウムイオン (硫酸インジウム使用) 26 g/dm ³ 硫酸 30 g/dm ³ 硫酸アルミニウム 5.7 g/dm ³ ゼラチン 0.01 g/dm ³	インジウムイオン (硫酸インジウム使用) 10 - 25 g/dm ³ 硫酸ナトリウム 0 - 10 g/dm ³ pH 2.0 - 2.7
電流密度	3.3 A/dm ²	2 - 4 A/dm ²
作業温度	25 ℃	25 ℃
陰極電流効率	50 - 80%	60 - 70%
陽極	白金	インジウムあるいは白金

酸浴、塩化物浴および過塩素酸浴などがある。アルカリ性浴では、インジウムイオンが加水分解し、水酸化インジウムへと変化するのを妨げるために、安定化剤を必要とする。安定化剤をベースとした浴として、シアン浴、酒石酸浴およびエチレンジアミン浴などがある。酸性浴は安定で、簡単に調整でき、高い陰極電流効率を発揮する。一方、アルカリ浴は均一電着性に優れている。表2に代表的な浴種の比較を示した。

2. 1. 1 シアン浴

シアン浴は優れた均一電着性を示す浴種であるが、シアン化合物を含有するため、安全な作業環境の確保や排水処理に多大なコストを必要とする。また、可溶性陽極は、その表面に酸化インジウム(Ⅲ)膜が形成されて、不動態化を起こすので、使用することができず、不溶性陽極を使用しなければならない。そのため、金属塩の補給が必須で、ランニングコストが高い。

この浴は開発された当初から、安定性に問題があり、調整後、短期間でインジウム水酸化物が形成される。安定化のために、サッカリン添加などが検討されたが、部分的な改善しなく、浴の調整には十分に注意をする必要がある。近年これらの欠点はグルコースやグリシンなどの非常に弱い酸を添加することで改善されている。

2. 1. 2 シアンフリー浴

前述の通り、他金属のシアン浴同様、シアンは取り扱いに注意を要し、コストがかかる。そのため、クエン酸や酒石酸のような有機 α ヒドロキシ酸またはエチレンジアミンやニトリロ三酢酸のようなアミノポリ酢酸を安定化剤として含むシアンフリー浴が検討されている。

三座配位子であるニトリロ三酢酸を用いた浴では、特定の pH 領域で適切なインジウムイオンとニトリロ三酢酸量を管

理することで浴の安定化が可能である。またアルカリ浴にも関わらず、陰極電流効率は70～100%と非常に優れている。電流効率を100%にするためには、pHを11にし、二次錯化剤としてグルコン δ ラク톤を添加する必要がある。この浴では、きめ細かい皮膜が得られ、商業的な利用実績があるとされている。

2. 1. 3 硫酸浴

硫酸浴はシアン浴に比べ、均一電着性に劣るものの、最も研究されており、幅広く商業的に利用されている。代表的な硫酸浴として、Fink-Lester 浴および Linford 浴がある。表3にそれぞれの浴の特徴を示す。硫酸アルミニウムおよびゼラチンはレベリング作用があるが、ゼラチンの添加は同時に陰極電流効率が低下すると言われている。

2. 1. 4 スルファミン酸浴

スルファミン酸浴は他の浴種に比べ、比較的研究がなされていない浴種であるが、陰極電流効率が高く、浴の分析管理が容易で、添加剤を必要としない、といった利点がある。トリエタノールアミンやブドウ糖の添加により、より良好な均一電着性が得られると言われている。インジウムめっきは析出電位が卑なことから、水素発生を伴いやすいために、高電流密度での使用は不向きとされている。しかし、スルファミン酸浴では、400 kHz 以下の超音波処理することによって、最大 10 A/dm² まで良好な析出皮膜が得られるとの報告²⁾がある。

2. 1. 5 無電解浴

導電性の被めっき物には、上記のような電解めっきが用いられる一方で、非導電性の被めっき物には無電解めっきが必要となる。従来から、金属溶射法、真空蒸着法、低温スパッタリング法などのドライプロセスが利用されている。基本的

図1 新規インジウムめっき浴を用いて、シリコンウエハー上に形成したバンプのめっき直後(左)およびリフロー後(右)のSEM画像

図2 インジウム－48 wt% ず合金バンプの断面のSEM画像(上)および元素マッピング像(下)

に、ドライプロセスはウェットプロセスに比べ、高コスト・低生産性であるため、ウェットプロセスである無電解めっき法は有用な代替手段である。しかし、無電解めっきは自己触媒作用を利用した金属の析出法であるため、強い触媒毒性を示すインジウムは困難であり、それほど多くの研究がなされていない。榎本³⁾は、錯化剤としてニトリロ三酢酸もしくはその塩を錯化剤とし、水素化ホウ素化合物を還元剤として用いることにより自己触媒能を有した無電解インジウム浴が得られるとし、特許を取得している。

2.2 新規インジウムめっき浴およびその応用例

著者らは有機酸をベースとし、インジウムイオン、添加剤を含有している電解タイプの新規インジウムめっき浴を開発した。酸性浴のため、安定性に優れており、浴分析は比較的容易である。浴温 30℃、3 A/dm²、インジウム陽極を使用し、パターン付きシリコンウエハーにめっきを行いバンプを形成した。その外観およびリフロー処理後の SEM 画像を図1に

図3 インジウム－48 wt% ず皮膜の TG-DTA 分析結果

示す。リフロー処理は 160℃で行った。めっき外観は無光沢であるが、すずめっきに見られるような凹凸は少なく、滑らかな皮膜を形成することができた。さらにリフロー処理によって良好な形状のバンプを得ることができた。

また、インジウム－すず合金皮膜を得るための検討も行った。インジウムとすずを交互に複数回めっきを行い、その後 150℃でリフロー処理を行うことによって、インジウム－すず合金バンプを形成した。その際、合金組成がインジウム－48 wt% ずとなるようにインジウムとすずの析出量を調整した。形成されたバンプは、断面の SEM 像および EDX による元素マッピング像により、均一な合金が形成されていることが確認された(図2)。また、図3に示したようにこの皮膜を TG-DTA 解析を実施したところ、融点が 115.1℃だったことから狙い通りの組成になっていることが分かる。

3. おわりに

インジウムの特性、用途、各めっき浴の簡単な紹介および著者らが開発した新規のインジウムめっき浴に関して紹介してきた。先にも述べたようにインジウムは貴金属であるため、コスト面では不利であるが、その金属の性質は他の金属にない特徴的なものが多い。その特徴を活かし、電解めっき、無電解めっき共に今後の電気・電子部品等の性能向上に対して、活躍する場が期待できる技術ではないかと考えられる。

(Received December 15, 2017)

文 献

- 1) F.C. Walsh, D.R. Gabe; *Surface Technology*, 8, 87 (1979).
- 2) 伊藤久雄; 特許出願公告 昭47-1521
- 3) 榎本英彦; 特許出願公告 昭62-1474