無電解銅めっきの均一析出性

本 間 英 夫*, 藤 波 知 之**

Uniformity of Electroless Copper Deposition

Hideo HONMA* and Tomoyuki FUJINAMI**

Several factors associated with the uniformity of electroless copper has been investigated. It was confirmed that the higher the aspect ratio, the lower the uniformity of the deposition. It is because as hole diameter decreases and aspect ratio increases the amounts of hydrogen gas trapped in through-holes in the board increases. Inclining or vibrating the board is an effective way of reducing the amount of trapped gas and improving deposition uniformity. Deposition uniformity was also increased by decreasing the concentration of the dissolved oxygen in the bath. This is related to the surface activation of deposited copper by the dissolved oxygen. The EDTA concentrations in the plating bath also influenced deposition uniformity. Uniform copper obtained when EDTA concentrations were increased.

Key Words : Electroless Copper Plating, Deposition Uniformity, Aspect Ratio, Dissolved Oxygen

1. 緒 言

プリント配線板は、スルホールの小径化、回路の細線化、さらに多層による厚板化の方向に進んでいる。このような基板に銅めっきする場合、均一析出性に有利な無電解法が注目されている^{1)~4)}。しかし無電解銅めっきを適用しても、析出反応時に発生する水素ガスの吸着やめっき液流動の減少および停滞によって触媒活性度が低下する⁵⁾。特に微小径ではめっき皮膜の均一析出性が大きく低下し、穴の入口の部分は表面層と同じ膜厚であるが、穴の内部ではめっき厚が薄くなり、場合によっては全く析出が生じない時もある。したがって、このような現象により層間の接続信頼性が低下する。

本報では、均一析出性を向上させることを目的として、各種の物理的および化学的因子について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 めっき浴の調整

基本組成は、CuO 0.031M, EDTA・4H 0.252M, p-HCHO 0.2M, 2,2'-bipyridyl 10mg/L, PEG-1000 100mg/Lとし、NaOHによりpHを12.5に調整した。

めっき浴への成分補給は、CuO, p-HCHO, NaOHについて、30分毎に濃度分析し、その消耗分を添加した。

めっき浴は、容量2Lを60℃で恒温にし、また浴負荷量は常に1.5dm²/Lとした。さらに溶存酸素濃度は、溶存酸素計（セントラル科学(株)製 ULTRA DO-METER）を用いて空気かく拌によって調整した。

2.2 均一析出性の測定

試料は、5×10cmのG-10基板に穴径0.3mmと0.4mmのスルホールを形成したものをを用いた。板厚は、1.6mmと3.2mmの2種類を用いた。この中で評価の中心は、穴径0.3mm、板厚3.2mmのアスペクト比が11のスルホールである。

この試料を慣用の前処理液により触媒付与した後、10時間あるいは20時間めっきした。均一析出性は、光学顕微鏡（オリンパス製 BH2-UMA）を用いて、図1に示したように表面の析出膜厚とスルホール内の中心部の析出膜厚の比で表した。

2.3 混成電位の測定

混成電位は、塩橋を介した銀・塩化銀電極（飽和KCl）を参照電極として、試料極として直径1mmの銅線を用いてエレクトロメーター（日厚計測(株)製 NE-1）で測定した。

Fig. 1 Measurement of deposition uniformity.

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

** 関東学院大学大学院 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

Graduate School, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Fig. 2 Relation between board slope and deposition uniformity.

(Board thickness : 3.2mm, Hole diameter : 0.4mm)

3. 結果

3.1 水素ガスによる影響

無電解銅めっきは、主反応(1)で水素ガスの発生を伴うため、スルホール内の析出に対して発生水素が、液の接触に影響を及ぼすものと推定される。

そこで、孔径0.4mmのスルホール内のめっき析出状態を、光学顕微鏡で観察した結果を図2に示した。その結果、基板を垂直に設置したものは均一析出性が15%であったのに対して、斜め45°に設置したものは70%、水平に設置したものは100%近い値となった。このように孔径が0.4mmのものについては、基板を水平にするだけで、均一析出性が100%に近い値を示した。

次に、孔径0.3mmのスルホール内のめっき析出状態を光学顕微鏡で観察した結果を図3に示した。孔径0.4mmのものに比較してスルホール内の膜厚が薄く、基板の傾斜を垂直に設置したものでは、穴の入口付近により多くの銅が析出していることがわかる。均一析出性は、基板を垂直に設置したものは5%であったのに対して、斜め45°に設置したものは17%、水平に設置したものは60%であった。このように孔径が0.3mmのものについては、基板を水平にしても、均一析出性が60%程度にしかならなかった。

図4に、アスペクト比(板厚/孔径)および基板の傾斜とめっき皮膜の均一析出性の関係を示した。めっき皮膜の均一析出性は、アスペクト比が高いほど、さらに基板の傾斜が小さいほど低下した。これは、アスペクト比

Fig. 3 Relation between board slope and deposition uniformity.

(Board thickness : 3.2mm, Hole diameter : 0.3mm)

Fig. 4 Relation between board slope and deposition uniformity.

および基板の傾斜が水素ガスの脱離に関与するものであり、脱離し易い条件ではめっき皮膜の均一析出性が大きく改善されることを示している。したがって高密度プリント配線板への無電解銅めっきは、かく拌や基板の設置方法の工夫はもちろんのこと、振動や超音波などによる水素ガスの脱泡が重要であることが示唆される。

3.2 触媒活性度の影響

無電解銅めっき浴の飽和溶存酸素濃度を決定する因子としては、析出速度・浴負荷量・浴温度・塩濃度・かく拌効率・さらに空気を始めとするガスの吹き込み量などが考えられる^{6), 7)}。そこで基板を水平に設置し、浴負荷量を0.17dm³/Lと1.70dm³/Lにした時のスルホール内

Fig. 5 Effect of load factor on deposition uniformity.
(Board thickness : 3.2mm, Hole diameter : 0.4mm)

Fig. 6 Effect of load factor on deposition uniformity.
(Board thickness : 3.2mm, Hole diameter : 0.3mm)

のめっき析出状態を図5と図6に示した。このように浴負荷量が高くなるにつれて、スルホール内の均一析出性が向上することが確認された。浴負荷量 $0.17\text{dm}^2/\text{L}$ での均一析出性は、穴径 0.4mm が55%，穴径 0.3mm が0%であった。これに対して浴負荷量 $1.70\text{dm}^2/\text{L}$ における均一析出性は、穴径 0.4mm が100%，穴径 0.3mm が44%であった。

そこで浴負荷量の違うめっき浴について、溶存酸素濃度をめっき開始から20分間モニタリングした結果を図7に示した。ここでのかく拌は、溶存酸素濃度への影響が大きいガスの吹き込みは一切せず、マグネチックスターラーにより穏やかにかく拌した。その結果、無負荷状態すなわちめっきをしない場合は、飽和溶存酸素濃度が 2.8mg/L で一定であるのに対して、浴負荷量を増やするとともに溶存酸素濃度が速やかに 0mg/L に近づくことが判明した。これは、浴負荷量が大きくなるほど水素ガスの発生量が多く、短時間で溶存酸素濃度が低下するためである。以上の結果から、浴負荷量が大きくなるほど溶存酸素濃度が低下し、スルホール内のめっき反応界面が還元雰囲気となり、したがって均一析出性が向上するものと考えられる。

このようにめっき浴の溶存酸素濃度が、皮膜の均一析出性を左右することが確認されたので、溶存酸素濃度レベルを変化させためっき浴を用いて、均一析出性を調べた。図8に、めっき浴の溶存酸素濃度をそれぞれ 3mg/L と 5mg/L に一定に保持し、穴径 0.3mm 、板厚 3.2mm （アスペクト比：10.7）のスルホールを有する基板を水平に設置し、10時間めっきを施した時のめっき析出状態を比較した。その結果、めっき浴の溶存酸素濃度を

Fig. 7 Effect of load factor on DO concentration in a bath.

Fig. 8 Effect of DO concentration on deposition uniformity.
(Board thickness : 3.2mm, Hole diameter : 0.3mm)

3mg/L に調整したものは、均一析出性が60%であったのに対して、めっき浴の溶存酸素濃度を 5mg/L に調整したものは、スルホール中央部の析出が極めて少なく、均一析出性は0%に近い値を示した。これは、浴負荷量の結果でも述べたように、触媒金属表面は溶存酸素濃度レベルによって酸化および還元雰囲気とのどちらかが高まり、めっき皮膜の均一析出性に影響を与えることを示している。また、無電解銅めっき浴中の溶存酸素濃度については、これまでの実験で 1mg/L 以下では異常析出が発生することを確認している⁸⁾。したがって高密度プリント配線板へ無電解銅めっきを適用する場合は、均一析出性を向上させるために溶存酸素濃度を適正なレベルに維持する必要がある。

以上、基板の傾斜、浴負荷、溶存酸素、かく拌などの均一析出性に及ぼす影響を検討したが、次に浴組成中で均一析出性に影響を及ぼすEDTA濃度について検討した。その結果を図9に示した。ここでのEDTA濃度は、銅イオンのモル濃度に対するEDTAのモル濃度の比（ R と記す）で表わした。均一析出性は、いずれの条件においてもEDTA濃度の高い方が良好であった。

Fig. 9 Effect of EDTA concentration on deposition uniformity.

EDTAは、銅イオンと錯体を形成し、水酸化銅の生成を防ぐために用いられているが、EDTA濃度の高いものほど、高い緩衝作用と安定な拡散層が形成される。

そこで、めっき浴のEDTA濃度と析出電位の関係を調べた結果を図10に示した。遊離EDTA濃度が高い方が、飽和溶存酸素量の低下や固液界面のpHの低下の抑制などにより、析出電位が卑方向にシフトし、均一析出性の結果と同様にCu₂Oが生成し易くなって触媒活性度が高くなることが明らかとなった。基本組成浴のようにEDTA濃度が高くなると、銅イオンはほとんどEDTA錯体となり、しかも反応触媒面の活性度が高くなるため、均一析出性が向上したものと考えられる。

4. 結 言

無電解銅めっきの均一析出し性について検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) アスペクト比が高くなるにつれて、基板の傾斜は均一析出し性に大きく影響した。また、生成水素ガスの脱離にも基板の傾斜が重要であり、脱離しやすい条件では

Fig. 10 Effect of EDTA concentration on mixed potential.

めっき皮膜の均一析出し性が高くなることを確認した。

- 2) めっき浴の溶存酸素濃度が高いとめっき皮膜の均一析出し性が低下した。これは、スルホール内の触媒金属表面が溶存酸素によって酸化されるためであると考えられた。

- 3) めっき浴のEDTA濃度が高いと析出電位が卑方向にシフトし、めっき皮膜の均一析出し性が向上した。

(1991-1-31 受理)

文 献

- 1) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, **34**, 290 (1983)
- 2) 岡村寿郎; 第4回プリント回路学会セミナーテキスト, 19 (1988)
- 3) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 金属表面技術, **36**, 230 (1985)
- 4) 水本省三, 縄舟秀美, 松本邦勝, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木 建; 金属表面技術, **41**, 912 (1990)
- 5) E. K. Yung, L. T. Romankiw, R. C. Alkire; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 206 (1989)
- 6) T. F. Schaaf, K. L. Morton, B. S. Madsen; AES Electroless Plating Symposium, Technical Paper (1982)
- 7) 松岡政夫, 林 忠夫; 金属表面技術, **33**, 385 (1982)
- 8) 本間英夫, 藤波知之; プリント回路学会第4回講演大会要旨集, p.109 (1989)