無電解銅めっきの精密ろ過効果

小林 健*, 本間 英夫**

Effects of Continuous Precision Filtration for Electroless Copper Plating

Takeshi KOBAYASHI* and Hideo HONMA**

Investigation of the effects of continuous precision filtration on electroless copper plating has confirmed that the extraneous deposition phenomena occurring during long-term plating are caused by insoluble particles that accumulate in the plating bath. Simulation of 5 turnovers of an aging bath indicated the presence of more than two millions particles larger than 1 μm diameter per liter of bath, and that they were mainly composed of Al, Si, Fe and Na.

The properties of the copper film deposited were greatly influenced by this extraneous deposition, which decreased with batch type filtration, but tend to increase with the passage of plating time. Continuous precision filtration during plating, however, drastically suppressed extraneous deposition and increased the elongation of the deposited copper film about twofold.

Key Words : Electroless Copper Plating, Continuous Precision Filtration, Extraneous Deposition, Elongation

1. 緒 言

現在のプリント配線板の製造プロセスを大別すると、銅箔のエッチング工程を含むサブトラクティブ法とエッチング工程のないアディティブ法とに分類できる。産業界において幅広く利用されている技術はサブトラクティブ法であるが、昨今のプリント配線板の高密度実装化に伴い、回路形成をすべて無電解銅めっきで行うフルアディティブ法が注目されている^{1), 2)}。しかしながら、一般にアディティブ法ではめっき浴の安定性の低下や異常析出が起こり易い。

このような異常析出発生の原因として、次のような諸因子について既に報告してきた。

- (1) めっき反応で生成する蓄積イオンによるめっき浴の比重や粘度の増加^{3), 4)}
- (2) それに伴うめっき浴中の溶存酸素濃度の減少⁵⁾
- (3) めっき反応に伴う発生期の水素の影響⁵⁾

更に、プリント配線板へのアディティブ法の適用を考慮すると、めっきの長期化によりめっき浴中に反応生成物や不純物の微粒子が蓄積し、析出皮膜に悪影響を及ぼすことは当然起こり得る現象である。

そこで、今回筆者らはめっき浴中に蓄積する微粒子に注目した。めっき浴に蓄積する微粒子の除去は、高密度磁気ディスクの製造プロセスで特に重要な役割を担って

いる。本報では、無電解銅めっきに精密ろ過を適用した場合の異常析出の抑制効果、並びに析出皮膜の物性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 めっき浴の調製

本研究で使用した無電解銅めっき浴の基本浴組成とめっき条件を表1に示す。異常析出の観察を目的とした研究であるため、金属塩、錯化剤、還元剤、安定剤、界面活性剤の他に、主反応及び副反応で生成するギ酸イオンをギ酸ナトリウムとして、また、金属塩補給時に蓄積する硫酸イオンを硫酸ナトリウムとしてめっき浴に添加し、5ターン後相当の模擬老化浴とした。なお、5ターン後以外の模擬老化浴を建浴する場合は、1ターン毎にギ酸ナトリウム0.26M、硫酸ナトリウム0.034Mを添加し、めっき浴とした。

Table 1 Basic bath composition and plating conditions.

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0.03M
EDTA · 4 H	0.24M
HCHO	0.20M
2,2'-bipyridine	10ppm
PEG-1000	100ppm
* {HCOONa	1.3M (90g/L)
{Na ₂ SO ₄	0.17M (25g/L)
Volume	1 L
Temperature	60°C
pH	12.5
Load factor	1.0 dm ² /L
Agitation	Air

* HCOONa 0.26M, Na₂SO₄ 0.034M were added every 1 turnover.

Studies were mainly performed at around 5 turnover.

* 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)

** 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)

2. 2 ろ過条件

本研究では、直径47mmのポリプロピレン製メンブランフィルター（日本ボール社製）を使用して各ろ過操作を行った。循環ろ過の場合、めっき液は送液定量ポンプ（PA-26B、コールパーマ社製）と内径6mmのバイトンチューブを使用し、PTFE製のディスクホルダーにメンブランフィルターをセットし、ろ過流量100mL/minでろ過を行った。

2. 3 析出状態の観察

テストピースとして、ピン間3本相当（回路幅130 μ m、回路間隙187.5 μ m）のパターニングを施したガラスエポキシ基板を使用した。基板は脱脂と活性化を行い、10時間めっき後、光学顕微鏡によって異常析出の発生状況を観察した。同時にフィルター面にトラップされた微粒子の観察も行った。

2. 4 微粒子の計測・同定

めっき浴中に存在する微粒子数を、0.45 μ mの分析用メンブランフィルターを用いて1 μ m以上の粒径範囲で計測した。更に、EPMAにより微粒子構成元素の同定を行った。

2. 5 析出皮膜の物性

ろ過条件を変化させ、異常析出の発生状況の異なる試験片を作製し、各々の析出皮膜の物性を精密力量測定機（SV-950、(株)丸菱科学機械製作所製）により測定し、表面形態をSEMにより観察した。物性評価用の銅箔の作製法としては、ノリル樹脂（変性PPO）に慣用の前処理を施した後、各ろ過条件で30 μ mの無電解銅めっきを行い、この銅箔をはく離後、1 $\times$ 10cmに切断し試験に供した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 分別ろ過の効果

一般にめっき浴中に存在する微粒子は、(1)空気中のほこり、(2)使用薬品中の不溶性不純物、(3)めっき浴の建浴または補給時の水中に含有する微量不純金属塩などである。それ故、大気下での建浴直後のめっき浴中には多数の微粒子が存在し、析出皮膜に悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、0.2 μ mのメンブランフィルターを用いて建浴直後のめっき浴に精密ろ過を施した場合のろ過効果について検討した。

その結果、ろ過を施さないめっき浴の析出皮膜は反応界面への微粒子の吸着に基づく異常析出が多数観察されたが、ろ過を施した場合、異常析出はほとんど観察されなかった。しかしながら、めっき時間の経過とともに異常析出が増大する傾向があることから、めっき中に蓄積する微粒子の影響も大きいことは明白である。

3. 2 循環ろ過の効果

大気下におけるめっきでは、空気中に存在する微粒子

がめっき浴に蓄積する傾向がある。そこで、めっき浴に蓄積する微粒子を除去するために、めっき中の循環ろ過の効果を検討した。ろ過による微粒子の除去効率は、使用するメンブランフィルターのポアサイズ（孔径）と単位時間当たりのろ過流量に依存するが、本研究ではポアサイズの変化が異常析出の発生状況に及ぼす効果について検討した。

ろ過流量を100mL/minとして、フィルターのポアサイズを変化させて異常析出の発生状況を観察した。図1に示すように、ろ過を施さない場合、パターン上の異常析出のみならず、レジスト上への金属銅の析出も多数観察された。これに対して循環ろ過を施した場合、比較的大きなポアサイズ（70 μ m）のフィルターを使用した時点でさ顕著な異常析出の抑制効果が観察され、異常析出の発生頻度はポアサイズの微細化とともに減少した。

そこで、めっき終了後の各メンブランフィルターを観察した。その結果、図2に示すようにフィルターのポアサイズが微細化するとともに、フィルター面に存在する微粒子数は増加していることが確認された。これらの結果より、めっき浴中の微粒子数と異常析出の発生頻度の

Fig. 1 Optical micrographs of electroless copper deposition from the bath with a continuous precision filtration.

Fig. 2 Optical micrographs of filter surface from the bath with a continuous precision filtration.

Table 2 Particle numbers in plating bath.

Particle size (μm)	Particle numbers (/100mL)			
	No filtration		Filtration	
	before plating	after 2h plating	before plating	after 2h plating
1~ 5	248450	324430	4000	21250
5~ 15	8620	7880	500	1470
15~ 25	470	450	140	210
25~ 50	520	400	220	210
50~100	200	150	150	90
100~	92	110	130	34
Total	258352	333420	5140	23264

Bath conditions : Aging bath (5 turn)

$\{\text{HCOONa} : 90\text{g/L}\}$
 $\{\text{Na}_2\text{SO}_4 : 25\text{g/L}\}$

Pore size : $0.2\mu\text{m}$

間には相関性があることが示唆される。

3. 3 微粒子数の計測・同定

以上のようにろ過の効果が顕著に現れたことから、実際のめっき浴中に存在する微粒子数はかなり多いことが予測される。そこで、本研究で使用した5ターン後相当の模擬老化浴中に存在する微粒子数を $1\mu\text{m}$ 以上の粒径範囲で計測した。表2に示すように、ろ過を施さない場合、めっき浴100mL中に20万個以上存在する微粒子を、 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターによる循環ろ過をすることにより数千個のレベルまで大幅に減少させられることを確認した。しかしながら、循環ろ過を施した場合でさえ、めっき浴中に存在する微粒子数はめっき時間の経過とともに増大する傾向があることから、めっきが長時間に及ぶ場合には最適ろ過条件（フィルターのポアサイズとろ過流量）を決定することが重要である。

更に、EPMAによりめっき後のフィルター表面の面分析を行い、フィルター面に存在する微粒子の構成元素の同定を行った。面分析の分析結果を表3にまとめた。その結果、微粒子の主要構成元素として、Si, Alが、その他にNaやFeなどが検出された。

これらめっき浴中に存在する微粒子が異常析出発生の大きな原因になっていると考えられる。すなわち、AlやFeなどから構成されている微粒子はまず水酸化物や水和物を形成し、Siなどから構成されている微粒子も界面活性剤や余剰錯化剤の吸着などにより帯電する。これらの微粒子は反応界面に吸着し易くなり、実際に吸着した微粒子はめっき皮膜に取り込まれ、ピンホールや異常析出などの欠陥の原因になると考えられる。

3. 4 析出皮膜の物性

表2に示したように、5ターン後相当の模擬老化浴中に存在する $1\mu\text{m}$ 以上の微粒子数は100mLあたり20万

Table 3 Composed elements of particles.

Bath conditions	Plating conditions	Composed elements
3 turnover	No filtration After 2h plating	Al
	Filtration After 2h plating	Al, Si, Ca
5 turnover	No filtration Before plating	Si, Na, Al, Fe
	No filtration After 2h plating	Si, Al, Fe, K
	Filtration Before plating	Al, Si, Na
	Filtration After 2h plating	Al, Si, Na

Fig. 3 Relation between film properties and aging level of plating bath.

個以上であり、この多量の微粒子が析出皮膜に及ぼす影響はかなりのものと思われる。

そこで、図3にめっき浴のターン数を変化させた時の皮膜物性と表面形態を示す。1ターン後では発生頻度は極めて少ないが、凝集した異常析出も観察された。更にターン数が3~5ターンと増加するにつれて、凝集した異常析出はもちろんのこと、微細な凹凸も増加する傾向が認められた。これに対して、析出皮膜の延性は新浴の5%から1ターン浴では13%まで増大した後、急激に減少している。

この1ターン浴における延性の向上は次のような理由

Fig. 4 Effect of formate ion on surface morphology.
(a) Fresh bath
(b) Simulated aging bath after 1 turnover

によると考えられる。すなわち、カルボキシル基を持つギ酸イオンは反応界面に吸着し易いため、めっき浴中のギ酸イオン濃度が低い場合、これが反応面の活性点に吸着することによって析出皮膜の平滑化などを引き起こし、物性も向上する^{6), 7)}。低濃度のギ酸イオンが析出皮膜の物性に影響を与える例を図4に示す。(a)は新浴から析出させた銅皮膜で、(b)は新浴にギ酸ナトリウムを0.26 M添加した1ターン後相当の模擬老化浴のSEM像である。(a)では析出銅の粒子クラスターは1 μm前後であるのに対し、(b)では各々のクラスターが約3 μmまで成長している。この表面形態の変化に伴い析出皮膜の物性値も向上する傾向を確認した。

一方、ターン数の増加に伴いめっき浴中にはギ酸イオンだけでなく硫酸イオンや種々の不溶性微粒子も蓄積するため、3ターン以後では異常析出の発生頻度は増加し、SEM像からも明らかなように、析出皮膜中に埋め込まれた形態の異常析出が増大するため、皮膜の延性が急激に減少するものと思われる。更に図5に示すように、高濃度のギ酸イオンはめっき浴中の溶存酸素(DO)濃度を急激に低下させる。このDO濃度の低下、及び還元剤の酸化反応時の発生期の水素も異常析出の進行に関与すると考えられる⁵⁾。

そこで、異常析出が最も多く観察される5ターン後相当の模擬老化浴に、ポアサイズの異なるメンブランフィルターを用いて循環ろ過を施した場合の皮膜物性と表面形態を図6に示す。その結果、ろ過を施さない場合に6%程度であった延性がフィルターのポアサイズの微細化とともに向上し、20 μm以下のろ過を施した場合には12%を示した。また、この時の析出皮膜の表面形態を観察したところ、ろ過を施さない場合に析出皮膜全体に観察された異常析出が循環ろ過を施すことによって減少し、20 μm以下のポアサイズのフィルターによる循環ろ過を施した場合には、ほとんど欠陥の無い析出皮膜となった。

すなわち、循環ろ過を施すことによりめっき浴中に存在する微粒子が除去され、それと同時に微粒子に起因する皮膜中の欠陥が減少し、析出銅皮膜本来の物性値が得

Fig. 5 Relation between dissolved oxygen and formate ion concentration in plating bath.

Fig. 6 Relation between film properties and pore size.

られるものと思われる。

4. 結 論

無電解銅めっきの異常析出現象に及ぼす精密ろ過の効果について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 精密ろ過の1手段として、めっき浴建浴直後にのみろ過を施した場合も、析出皮膜の異常析出は減少した。しかしながら、これはめっき時間の経過とともに増加する傾向を示した。
- (2) 使用フィルターのポアサイズを変化させて精密循環ろ過を施したところ、ポアサイズの微細化とともに異常析出は減少した。
- (3) 5ターン後相当の模擬老化浴中に存在する1 μm 以上の微粒子数は、1Lあたり200万個以上であり、EPMAによる分析の結果、これらの微粒子は主にAlやSi, Fe, Naで構成されていることを確認した。

- (4) 精密循環ろ過を施すことで異常析出などの皮膜の欠陥が減少し、銅皮膜本来の物性値が得られた。

(1993-6-2 受理)

文 献

- 1) 岡村寿郎; 電子技術, **23**, 108 (1981)
- 2) 和嶋元世, 村上敢次, 森下泰定, 吉村豊房; 電子技術, **24**, 92 (1982)
- 3) 本間英夫, 渋谷智徳; サーキットテクノロジー, **1**, 44 (1986)
- 4) 本間英夫, 水島信也; 金属表面技術, **34**, 290 (1983)
- 5) 本間英夫, 藤波知之; サーキットテクノロジー, **6**, 259 (1991)
- 6) K. G. Sheppard and S. Nakahara; Processing of Advanced Materials, **1**, 27 (1991)
- 7) P. Garik, D. Barkey, E. Ben-Jacob, E. Bochner, N. Broxholm, B. Miller, B. Orr and R. Zamir; Phys. Rev. Lett., **62**, 2703 (1989)