研究論文

ヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき膜の平滑化とキャップメタルへの応用

田代雄彦*, 山本誠二*, 渡辺大樹**, 本間英夫**, 川島 敏***

*関東学院大学 大学院工学研究科 (〒236-0085 神奈川県横浜市金沢区東六浦 1-50-1)
**関東学院大学 工学部 (〒236-0085 神奈川県横浜市金沢区東六浦 1-50-1)
***メルテックス(株) 研究部 (〒330-0031 埼玉県さいたま市吉野町 2-3-1)

Smoothing of Hydrazine Reduced Electroless Nickel Plating and its Application for Capping Metal Formation

Katsuhiko TASHIRO*, Seiji YAMAMOTO*, Daiju WATANABE**,
Hideo HONMA** and Satoshi KAWASHIMA***

*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Higashi-mitsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0085)
**Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Higashi-mitsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0085)
***R & D Dept., Meltex Inc. (2-3-1, Yoshino-cho, Saitama-shi, Saitama 330-0031)

An electroless nickel plating bath was examined using hydrazine as a reducing agent to improve the bath stability. The plating films obtained from the basic bath are pure nickel, however, the plating films tend to show a dendrite structure of a black appearance. Therefore, the deposited films are not applicable to electronics fields. This report examines smoothing the plating films obtained from a basic bath using hydrazine as a reducing agent. Smoothing the plating films was accomplished by lowering the reducing power of hydrazine whilst the basic bath is left at a high temperature for several days. Sulphur compounds as additives and gluconic acid as a complexing agent were also effective in achieving bath stability and smoothness of deposits. Nickel can be directly deposited on copper substrate from a hydrazine reduced electroless nickel bath without a palladium activation step. Therefore, the applicability of the formation of capping metal on ULSI devices was also investigated. As a result, it was confirmed that selective capping metal deposition on the 250 nm copper pads can be accomplished by this bath without palladium catalyst treatment.

Key Words : Hydrazine, Smooth Surface, Pure Nickel, Electroless Plating, Capping Metal Formation

1. 緒 言

近年、電子機器の小型化・携帯化にともない、独立した狭スペースや微小領域部分への電気めっきが困難になり、無電解めっき法の用途が拡大してきた。特に、ニッケルは、電子部品などに広く使用されているため、無電解ニッケルめっきが注目されている。ヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき浴から得られるめっき膜は、純ニッケルであるため、NiPやNiBめっき膜と比較して、電気伝導性やはんだ濡れ性などに優れている。しかし、めっき浴の安定性が悪いため、工業的にほとんど実用化されていないのが現状である。そこで、前報では還元剤としてヒドラジン一水和物を使用し、単純なめっき浴組成およびめっき条件で、浴安定性に優れた無電解ニッケルめっき浴の開発を行った¹⁾。このめっき膜は反応開始初期には金属光沢を示すが、めっき時間にともなってデンドリク的な析出形態を示し、表面粗さの大きい黒色のめっき外観に変

化する。また、過去に報告されためっき浴から得られるめっき膜も同様に、黒色あるいは灰黒色の外観を示す^{2)~5)}。このようにして得られた純ニッケルめっき膜は、有機絶縁層との密着性に優れているので、導電膜としての応用、さらには黒色外観を利用したカメラの内装部品などへの応用が期待される。しかしながら、電気伝導性やはんだ濡れ性に優れていても、めっき膜の平滑性が低く適用領域が制限されていた。そこで、本報では、前報¹⁾と同等以上の浴安定性を備えたヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき膜の平滑化(光沢化)の検討を行った。また、ヒドラジンを還元剤としためっき浴は、銅上に直接めっき可能であることから^{1)~5)}、ULSI(Ultra Large Scale Integration)配線の半導体製造時におけるエレクトロマイグレーションを防止するキャップメタル形成へ応用することも検討したので報告する。

2. 実験方法

本実験で用いた基本浴組成を表1のNo.1浴に示す。pH調整剤には水酸化カリウムおよび塩酸を用い、浴温80℃、pH12.0で使用した。試験片には20mm×25mmのミニハルセル銅板(㈱山本めっき試験器製)を使用し、パラジウム触媒付与を含む慣用の前処理後にめっき浴へ1時間浸漬した。また、浴負荷量は1dm³あたり1.0dm²一定とし、めっき中のかく拌は5分毎に基板に振動を5秒間与えた。めっき浴槽には0.1dm³容量のガラスビーカーを使用し、ウォーターバスによる間接加熱を行った。析出速度は試験片のめっき前後の重量差より、皮膜密度を8.84g/cm³として算出した。また、めっき外観は目視および電界放射型走査型電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製S-4500)にて蒸着膜を施さず直接観察した。

2. 1 めっき膜の平滑化の検討

2. 1. 1 添加剤によるめっき膜の平滑化

表1のNo.1の基本浴に以下の添加剤を用いて、析出速度およびめっき膜の外観を評価した。さらに、目視で外観変化の認められためっき膜は、デジタル光沢計(㈱村上色彩技術研究所製GM-26D)で光沢度を任意に10点測定し(受光角20度)、その平均値を求めた。添加剤種として、硫黄系添加剤の中からサッカリンナトリウムを0, 0.5, 1.0, 2.0g/dm³, 2メルカプトベンゾチアゾール(以下, 2MBT)を0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5×10⁻³g/dm³, ビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド2ナトリウム(以下, SPS)を0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0×10⁻³g/dm³およびチオ硫酸ナトリウムを0, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0×10⁻³g/dm³選択した。また、界面活性剤としては、ポリエチレングリコール(以下, PEG)を0, 10, 100, 1000×10⁻³g/dm³, ポリビニルイミダゾール(以下, PVI)を0, 1, 10, 50, 100×10⁻³g/dm³およびアセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤(商品名サーフィノール485)を0, 1, 10, 100, 1000×10⁻³g/dm³添加した。さらに、硝酸カリウムを0, 1, 10, 100×10⁻³g/dm³およびヨウ素酸カリウムを0, 1, 10, 100×10⁻³g/dm³の添加効果についても検討した。

2. 1. 2 放置条件によるめっき膜の平滑化

純ニッケルとしての最大特徴を損なわない方法でめっき膜の平滑化を検討した。そこで、表1に示す基本浴および基本浴から各種成分を変化させたNo.2～No.7のめっき浴を各々建浴した。これらの中で、建浴可能であっためっき浴(No.1～4)について、5℃、25℃および45℃の放置温度で45日間維持管理し、錯体構造の経時的な変化を分光光度計

UV(島津製作所製UV-260)で測定した。また、還元剤を含むNo.1およびNo.2浴に関しては、経時的に析出速度を求めるとともに、めっき膜の光沢度を測定した。同時に、めっき浴中の各種成分の濃度変化をキャピラリー電気泳動CE(HEWLETT PACKARD製HP3D)を用い、間接吸光光度法で測定した。

2. 1. 3 錯化剤によるめっき膜の平滑化

前報¹⁾での錯化剤の検討では、表1の基本浴の中で、ヒドラジン濃度0.10mol/dm³とし、緩衝剤のホウ酸を無添加の浴組成で検討を行った。本報では、建浴およびめっき可能であったグリシン以外の錯化剤の乳酸、クエン酸およびグルコン酸とその濃度について再度検討を行った。さらに、この浴でヒドラジン濃度(0.20～0.80mol/dm³)などを種々変化させためっき浴を建浴し、2.1.2項と同様に、錯体構造の変化をUVで測定した。

2. 2 各種めっき膜の平滑性、デプスプロファイルおよび構造解析

基本浴、2.1.1項で検討して得られためっき浴、2.1.2項で得られためっき浴(放置温度45℃、放置時間約13日間)および2.1.3項のめっき浴を使用し、50mm×50mmの各銅基板にめっきを約1μm施した。非接触型三次元形状測定機(PHOTONICS製)を用い、めっき膜表面の平滑性を比較した。次に、めっき膜の深さ方向の組成について、共析元素の分布をグロー放電発光分光法(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, 以下GDOES)にて検討した。この手法は清水らによって、めっき深さ方向の組成分析に有効であることが報告されている²⁾。GDOES分析には固体プラズマ発光分析装置(Jobin Yvon 5000 RF)を用いた。試料をカソード位置に取り付け、真空排気した後、10⁻³Torr程度に減圧された高純度アルゴンガス(Ar; 99.9995%以上)を導入し、50W、13.56MHzの高周波を印加し、めっき膜をカソードスパッタリングした。スパッタされた原子からの発光は0.05sの時間間隔でモニターし、デプスプロファイルを得た。検出に用いた発光波長(nm)はNi; 341.477, Cu; 324.754, H; 121.567, C; 156.144, S; 180.734とした。さらに、めっき膜構造をX線回折装置XRD(㈱リガク製RINT 2000)により解析した。ターゲットにはCu-Kαを用い、管電圧30kV、管電流10mAで測定した。

2. 3 パラジウム触媒付与の代替処理としての適用性の検討(微小領域への適用)

我々は、第二還元剤としてDMABを用いた銅ファインパターン上の選択的無電解ニッケルめっきに関する検討を行ったが³⁾、銅上に直接析出するこの手法でもL/S25μm(Line/Space, 導体幅/導体間隙, ライン幅25μmでスペース幅25μmの意)のBGA(Ball Grids Alley)基板ではブリッジおよびオーバグロウスの発生を確認した。

そこで、ヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき浴を使用し、パラジウム触媒付与の代替処理としての適用性の検討を行った。試験片には、ULSI配線に電気銅めっき後CMP(Chemical Mechanical Polishing)を施したシリコンウエハーを用いた。この試験片は0.25～1.0μm幅のトレンチ部および直径0.35～1.0μmのビアホール部から構成されて

Table 1 Evaluated bath composition.

Bath No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Composition*	(sta.)						
NiCl ₂ ・6H ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
H ₂ NNH ₂ ・H ₂ O	0.40	0.40	—	—	0.40	0.90	—
Glycine	0.30	0.30	0.30	0.30	—	—	—
Boric acid	0.50	—	0.50	—	—	—	0.50

* Composition unit ; mol/dm³

Table 2 Pretreatment and plating process for capping mental formation.

Process*	Chemicals and conditions	
	Conventional process	New process
Cleaning	Alkaline cleaner	65°C, 1 min.
Acid rinse	5 % Sulfuric acid	25°C, 1 min.
Activation	0.3 g/dm ³ PdCl ₂ sole. 25°C, 1 min.	The hydrazine reduced EN 80°C, pH 12.0, 2 min.
Electroless NiP bath	Nickel sulfate	0.10 mol/dm ³
	Sodium hypophosphite	0.24 mol/dm ³
	Lactic acid	0.10 mol/dm ³
	Malic acid	1.14 mol/dm ³
	Pb ²⁺	0.5×10 ⁻³ g/dm ³
	Thiourea	1.0×10 ⁻³ g/dm ³
	pH adjustment	NH ₄ OH & H ₂ SO ₄
	Bath pH	4.60
	Bath temp.	85±1°C
	Plating time	1 min.

* D.I. Water rinse 25°C, 1 min. between each step.

いる。これらのめっき工程を表 2 に示す。また、NiP めっき後の成膜状態を FE-SEM にて直接観察した。

3. 実験結果および考察

3. 1 めっき膜の平滑化の検討

3. 1. 1 添加剤によるめっき膜の平滑化

始めに、基本浴に硫黄系添加剤としてサッカリンナトリウム (C₇H₄NNaO₃S・2H₂O) を添加した結果、0～1.0 g/dm³ 添加浴は析出速度が 2.5～2.0 μm/h と若干遅くなるが、めっき膜は黒色外観であった。一方、2.0 g/dm³ 添加浴ではめっき膜は光沢外観を示した。このサッカリンナトリウム添加によるめっき膜の光沢性の向上に関しては、すでに報告されており^{9),10)}、本基本浴でも同様な効果が現れた。また、2 MBT を基本浴に添加した結果、0～0.1×10⁻³g/dm³ 添加浴は析出速度が 2.51～2.53 μm/h とほとんど変化せず、めっき外観も変わらなかった。しかしながら、0.5×10⁻³g/dm³ 添加浴では光沢外観のめっき膜が得られた。次に、SPS を基本浴に添加した結果、0.1×10⁻³g/dm³ 添加浴で半光沢外観のめっき膜が得られ、0.5×10⁻³g/dm³ 添加浴ではめっき外観はニッケルの金属光沢を示したが、析出速度が 0.08 μm/h と極端に低下し、それ以上の濃度の添加浴では、めっき析出は停止した。次に、チオ硫酸ナトリウムを基本浴に添加した結果、0～0.5×10⁻³g/dm³ 添加浴から得られためっき膜の外観に変化は無かったが、1.0 および 2.0×10⁻³g/dm³ 添加浴からは光沢外観のめっき膜が得られた。

基本浴に界面活性剤として PEG を添加した結果、添加濃度 100×10⁻³g/dm³ で、平均分子量を 200, 1000, 6000 および 20000 と変化させたが、基本浴の析出速度およびめっき外観に変化は無かった。また、PEG 6000 を 0～1000×10⁻³g/dm³ 添加しても同様の結果であった。次に、PVI を基本浴に添加した結果、0～10×10⁻³g/dm³ 添加浴は添加濃度が増加すると、析出速度は徐々に低下する傾向を示すが、めっき膜の外観に変化は見られなかった。添加濃度 50 および 100×10⁻³g/dm³ 添加浴から得られるめっき膜はニッケルの

Table 3 Effect of additives for deposition rate and gloss of deposits.

Additives	conc.	Deposition rate	Gloss
basic	—	2.50 μm/h	0.1
2-MBT*	0.5×10 ⁻³ g/dm ³	1.06 μm/h	630.9
Saccharin Na	2.0 g/dm ³	0.87 μm/h	700.1
Na ₂ S ₂ O ₃ ・5 H ₂ O	1.0×10 ⁻³ g/dm ³	1.32 μm/h	678.7
Na ₂ S ₂ O ₃ ・5 H ₂ O	2.0×10 ⁻³ g/dm ³	1.26 μm/h	685.7
SPS**	0.1×10 ⁻³ g/dm ³	1.29 μm/h	437.2

* : 2-mercapto-benzo-thiazole
** : Bis (3-sulfopropyl) disulfidedisodium

金属光沢を示したが、析出速度は前者が 0.05 μm/h、後者が 0.01 μm/h と極端に低下した。また、浴安定性はすべてのめっき浴で、基本浴と同等あるいは、それ以上であった。その他、サーフィノール 485、硝酸カリウムおよびヨウ素酸カリウムを基本浴に添加しても、析出速度およびめっき外観にほとんど変化は見られなかった。

以上の結果に基づいて、めっき膜が光沢化し、しかも極端な析出速度の低下を示さなかっためっき浴の添加剤種、添加濃度、析出速度および光沢度の関係を表 3 に示す。めっき膜の光沢化に効果のあっためっき浴は、すべて基本浴から約 50% まで析出速度が低下しためっき浴であった。前報でも述べたように¹⁾、基本浴から得られるニッケルは、デンドリックで、光沢の無い黒色外観を示す。一方、各種の硫黄系添加剤をめっき浴に添加することにより、それらは触媒毒としての作用を示し、核成長を抑制し、核発生が優先され、めっき膜は比較的滑らかになり、めっき膜の光沢性が向上したと考えられる⁹⁾。

添加剤によるめっき膜の平滑化に関する以上の結果の中で、チオ硫酸ナトリウム 1.0×10⁻³g/dm³ 添加浴は、平滑性が高く、しかも良好な安定性を示し、比較的速い析出速度を示す最も有効なめっき浴であると考えられる。

3. 1. 2 放置条件によるめっき膜の平滑化

3.1.1 項の添加剤によるめっき膜の平滑化は、めっき膜中に硫黄などの不純物を取り込まれ、はんだ濡れ性や電気伝導性などの劣化を招く可能性が考えられる⁶⁾。そこで、純ニッケルとしての最大特徴を損なわない方法でめっき膜の平滑化を行った。表 1 に示す各めっき浴を建浴した結果、No. 1～4 は建浴可能であったが、No. 5～7 は建浴不可能であった。No. 5 浴はニッケル溶解後の pH は 5.23 であったが、ヒドラジン添加により pH は 9.64 まで上昇し、めっき浴は濃青色を示した。次に、KOH 添加によりめっき浴は薄水色になり、室温放置により pH は徐々に低下した。さらに、放置するとめっき浴は白濁した。また、ヒドラジン濃度を増加させた No. 6 浴は KOH 添加後、No. 5 浴よりも浴安定性は向上したが、室温で数時間放置後、黒色物が析出し、浴が分解した。また、No. 6 浴の還元剤を 10.0 mol/dm³ まで増加させても同様な傾向を示した。一方、ニッケル塩とホウ酸のみで浴調整した No. 7 浴では、白濁することを確認した。

以上の結果から、ホウ酸はニッケルと錯体化することはできないが、ヒドラジンは還元剤としての働きの他、若干であ

るがニッケルと錯形成することを確認した^{2),11)}。

次に、基本浴を建浴し、数日間実験室に放置した後、めっきを行った結果、めっき膜が光沢化した。そこで、No.1 および No.2 の浴を用いて、放置温度 5℃、25℃および 45℃での経時的な析出速度、めっき外観および光沢度を調査した。放置温度 45℃における結果を図 1 に示す。その結果、No.1 の浴は 13 日後から、また No.2 のホウ酸無添加浴は 10 日後に、めっき膜外観は黒色から金属光沢に変化した。めっき浴の pH は、いずれも放置により 0.2~0.4 低下していた。また、放置温度 5℃および 25℃の各めっき浴から得られためっき膜は、13 日後においても黒色外観であった。しかもこれらのめっき浴の pH は、ほとんど変化が無かった。25℃で放置した浴に関しては、徐々に光沢のある皮膜に変化し、27 日後に光沢度 535.8 を示した。また、放置温度 5℃では、45 日後に光沢度 621.1 を示すめっき膜が得られた。析出速度は建浴時の約 3 μm/h から、前者で 1.24 μm/h、後者で 1.07 μm/h に低下した。同様に、No.2 浴の放置温度 25℃では 16 日後に光沢度 541.1、放置温度 5℃は、45 日後に光沢度 628.4 を示し、析出速度は前者が 0.64 μm/h、後者が 0.57 μm/h と建浴時の約 50% まで低下していた。

さらに、表 1 の中で建浴可能であった No.1~No.4 のめっき浴の経時的な UV スペクトルを調べた。放置温度 45℃で 13 日放置後の結果を図 2 に示す。4 種のめっき浴は、13 日放置してもスペクトルは、建浴直後と全く変化が認められなかった。したがって、めっき膜が黒色から光沢外観に

変化するのは、錯体構造の変化に由来していないと考えられる。そこで、めっき浴のシェルフライフを考慮し、室温で 6 カ月放置した基本浴のホウ酸、グリシンおよびヒドラジン濃度を CE により測定した。その結果、ホウ酸およびグリシンの経時的な濃度変化は全く無いが、図 3 に示す様に、ヒドラジン濃度は建浴時の 100% から経時的に 85% まで低下し、同時にめっき浴の pH も低下していることを確認した。

このように放置により光沢化しためっき浴に、ヒドラジン一水和物を 0.1 mol/dm³ 添加すると(基本浴の 1/4)、析出速度は建浴時の速さに戻らないが、めっき膜外観は黒色に戻った。また、建浴直後の基本浴のヒドラジン濃度を 0.10 mol/dm³、浴 pH を 11.0 および浴温を 70℃まで各々低下させ、建浴時の析出速度を約 50% まで低下させても、めっき膜は光沢化せず黒色の外観を示した¹⁾。

したがって、基本浴は時間や温度などの放置条件により、ヒドラジン自体が自己酸化し、還元力が低下することによって、めっき膜が光沢化したと考えられる。

3. 1. 3 錯化剤によるめっき膜の平滑化

グリシン以外の錯化剤の乳酸、クエン酸およびグルコン酸とその濃度について、基本浴組成を用い pH 12.0、浴温 80℃で再度検討を行った結果、乳酸浴は高 pH では建浴不可能であった。一方、クエン酸およびグルコン酸浴では、めっき可能であり、析出速度は前者が 0.84 μm/h、後者が 0.45 μm/h であった。また、めっき外観は前者が黒色、後者は若干黒色を帯びた金属光沢であった。グルコン酸濃度 0.30 mol/dm³ では、めっき後に浴分解するが、添加濃度 0.50 mol/dm³ では良好な浴安定性を示した。したがって、基本浴の錯化剤であるグリシンをグルコン酸に、浴安定性向上のために錯化剤濃度を 0.30 mol/dm³ から 0.50 mol/dm³ に変更することにより、約 30 分間(約 0.2 μm)までは、めっき外観が金属光沢となる新浴を見出した。新浴のめっき浴組成を表 4 の④浴に示す。

次に、表 4 に示す錯化剤にグルコン酸を使用した新浴で、ヒドラジン濃度などを種々変化させためっき浴を建浴し、3.1.2 項と同様に、錯体構造の変化を UV で測定した。その

Fig. 1 Temporal dependence between deposition rate and gloss of deposits at 45℃.

Fig. 2 UV adsorption spectra of basic bath using glycine as a complexing agent stand for thirteen days.

Fig. 3 Electropherogram including hydrazine and potassium peaks by capillary electrophoresis.

(a) As make-up. (b) After six months.

Table 4 Evaluated bath compositions and operating conditions including newly developed bath using gluconic acid.

Bath No.	No.①	No.②	No.③	No.④ (sta.)	No.⑤
Composition*					
NiCl ₂ ·6 H ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
H ₂ NNH ₂ ·H ₂ O	—	—	0.20	0.40	0.80
Gluconic acid	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Boric acid	—	0.50	0.50	0.50	0.50

* Composition unit : mol/dm³

Fig. 4 UV adsorption spectra of newly developed bath with gluconic acid as make-up.

めっき直後の結果を図 4 に示す。③～⑤浴のヒドラジン添加浴は、①および②浴の無添加浴と吸収ピークが異なり、吸収スペクトルがブルーシフトし、浴安定性が向上することを確認した。また、建浴 18 日後には、③～⑤浴のヒドラジン添加浴の吸収ピークはさらに大きくなった。すなわち、前述のグリシンを使用した基本浴と異なり、ヒドラジンが錯形成に関与し、ニッケル-グルコン酸-ヒドラジン錯体が形成され、より良好な浴安定性を示すめっき浴へ変化したと考えられる。また、めっき浴中のヒドラジンが錯形成体として働くことにより、ヒドラジンの還元力が低下し、ニッケルの析出反応が緩やかになり、比較的滑らかなめっき膜が得られたと考えられる。しかしながら、グルコン酸およびヒドラジンがニッケルに対して、どの程度の比率で錯体を形成するかは、今後の検討が必要である。

3. 2 各種めっき膜の平滑性、デプスプロファイルおよび構造解析

基本浴、3.1.1 項のチオ硫酸ナトリウム $1.0 \times 10^{-3} \text{g/dm}^3$ 添加浴および 3.1.2 項の放置温度 45°C 、放置時間 13 日間のめっき浴(以下、放置浴)を使用し、各銅基板にめっきを約 $1 \mu\text{m}$ 施した。さらに、3.1.3 項の新浴も銅基板にめっきを約 $0.2 \mu\text{m}$ 施した。得られた 4 種のめっき膜を非接触型三次元形状測定機で測定した。図 5 (A) に基本浴、図 5 (B) にチオ硫酸ナトリウム添加浴、図 5 (C) に放置浴および図 5 (D) に新浴の結果を示す。図 5 (A) の基本浴から得られためっき膜は、表面粗さの大きいデンドリツクな表面形態を示した¹⁾。一方、良好な光沢性を示す図 5 (B)～(D) のめっき膜は、基本浴と比較して、下地の銅基板に基づく圧延状の傷が確認される他は、非常に滑らかな表面状態を示した。

次に、上記 4 種のめっき膜における深さ方向の組成につい

Fig. 5 Smoothness of plating films obtained from various plating conditions.

- (A) Basic bath.
- (B) Basic bath containing sodium thiosulfate.
- (C) Basic bath (Stand for several days).
- (D) Newly developed bath.

Fig. 6 GDOES depth profiles of several deposited films.

- (a) Basic bath.
- (b) Basic bath containing sodium thiosulfate.

て、GDOES 分析を行った。図 6 (a) は基本浴、図 6 (b) にはチオ硫酸ナトリウム $1.0 \times 10^{-3} \text{g/dm}^3$ 添加した基本浴のデプスプロファイルの結果を示す。図 6 (b) の S のシグナル強度は、めっき膜中でほぼ一定に保たれ、均一な組成のめっき膜であることが確認された。一方、図 6 (a) の基本浴および光沢外観の得られる他の 2 種浴はいずれも、S のシグナル強度はノイズレベルであり、ほぼ同等のデプスプロファイルを示

した。また、めっき最表面のSのシグナル強度は若干高い値を示すが、これはめっき後に付着した不純物の影響であると考えられる。図6 (a)および(b)のHおよびCのシグナル強度は、めっき最表面で著しい増加を示した。この原因として、めっき表面が大気中の炭化水素および水分の吸着により汚染されたものと考えられる⁷⁾。めっき膜中のCは錯化剤の有機酸¹²⁾、Hはめっきが析出する過程で発生した水素が、めっき膜中に取り込まれ、比較的高いシグナル強度を示したと考えられる。

さらに、XRDを用いて前述の4種めっき膜の構造解析を

行った。図7 (a)に基本浴、図7 (b)にチオ硫酸ナトリウム添加浴から得られためっき膜の回折図形の結果を示す。その結果、図7 (a)の基本浴の回折図形には、下地の銅に起因する▼印の回折ピークの他、Niの結晶に起因する $2\theta=45^\circ$ に(111)面、 52° に(200)面、 76° に(220)面に起因する回折ピークが確認され、他のニッケル化合物による回折線は認められず、このめっき膜は純ニッケルであることを確認した¹⁾。一方、図7 (b)のチオ硫酸ナトリウム添加浴の回折図形は、基本浴と同等であるが、唯一、 76° における(220)面の回折ピークが消失していた。また、他の硫黄系化合物添加浴、放置浴および新浴の光沢外観の得られためっき膜も、すべて(220)面の回折ピークが消失していることを確認した。

以上の結果、硫黄添加浴はめっき反応時に、添加剤がニッケルの核発生サイトに吸着し、核成長を抑制していると考えられる。したがって、ニッケルの核発生が優先し、めっき膜の平滑化が達成されたと考えられる。また、他の光沢外観の得られる放置浴および新浴は、黒色外観の基本浴と同等のデプスプロファイルを示すことから、めっき膜中の共析元素の種類および濃度が、めっき膜の平滑化に全く関与しないことを確認した。

3. 3 パラジウム触媒付与の代替処理としての適用性の検討(微小領域への適用)

表2のパラジウム触媒付与の代替処理としての適用性を検討するため、ヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき浴に3.1.3項の新浴を用いた工程と、従来のパラジウム処理を行った工程でNiPめっき後の成膜状態をFE-SEMで比較した結果を図8に示す。試験片の $0.25\sim1.0\mu\text{m}$ 幅のトレレンチ部にNiPめっきを施した結果を図8 (a)～(c)、直径 $0.35\sim1.0\mu\text{m}$ のビアホール部の結果を図8 (d)～(f)に示す。従来法のパラジウム触媒付与を行った図8 (a)および(d)には、図8 (c)および(f)のめっき未処理の基板と比較して、異常析出のオーバーグロウスの発生が確認できる。一方、パラ

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of deposited films.
(a) Basic bath.
(b) Basic bath containing sodium thiosulfate.

Fig. 8 FE-SEM images of deposited capping metal after electroless nickel-phosphorus plating.
(a) Deposited metal trenches with conventional pretreatment process.
(b) Deposited metal trenches with the alternative pretreatment process.
(c) Deposited metal trenches without pretreatment.
(d) Top view of via-holes with conventional pretreatment process.
(e) Top view of via-holes with the alternative pretreatment process.
(f) Top view of via-holes without pretreatment.

ジウム触媒付与の代替に新浴を用いた図 8 (b) および (e) ではオーバーグロウスの発生はすべての基板で抑制された。図 8 (b) および (e) の配線およびビアホール周辺は、めっき未処理の基板と比較して、矢印に示すような若干いびつなめっき析出が観察できる。これはめっき反応サイトがごく微小であるため、反応種のゆらぎ現象により発生したものと考えられる¹³⁾。この現象を回避する方法としては、機械かく拌を併用して、反応界面におけるめっき液の循環を大きくすることが考えられる。

以上の結果、新浴を適用することによって、250 nm の銅パッド上にパラジウム触媒処理無しで、選択的にキャップメタル形成が可能となることを確認した。また、L/S 100 μ m, 50 μ m および 25 μ m の BGA 基板を使用して、同様な検討を行った結果、従来法のパラジウム触媒付与処理では、ブリッジおよびオーバーグロウスの発生が確認され、新浴を用いた基板には、ブリッジの発生はすべての基板で抑制されることを確認した¹⁴⁾。

したがって、パラジウム触媒付与処理の代替プロセスとして本法は、ダウンサイジング化にともなう狭 L/S や微小領域へのめっき法としても、有効な手段であると考えられる。

4. 結 言

ヒドラジンを還元剤とする無電解ニッケルめっきの基本浴から得られるめっき膜の平滑化(光沢化)の検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 基本浴中に硫黄系化合物を添加することにより、めっき反応初期における針状の核成長点に、添加剤が優先的に吸着する。したがって、核成長を抑制し、核発生が優先され、めっき膜が横方向へ成長することによって、めっき膜が平滑化したと考えられる。また、得られためっき膜中には S を均等に含有することを確認した。
- (2) 基本浴を放置することにより、還元剤であるヒドラジン自体が経時的に自己酸化し、還元力が低下し、ニッケルの析出反応がより緩慢になり、めっき膜が平滑化することを確認

した。

- (3) 錯化剤をグルコン酸に変更した新浴は、グリシンを錯化剤とした基本浴と異なり、還元剤のヒドラジンも錯体形成に関与し、析出速度が大きく低下する。したがって、還元力が低下し、ニッケルの析出反応が緩やかになり、めっき膜が平滑化し易くなったと考えられる。

- (4) パラジウム触媒付与の代替処理として、ヒドラジンを還元剤とした無電解ニッケルめっき浴を適用することにより、従来法では NiP めっき後に異常析出の発生した微小領域に対しても、選択性の優れた成膜が可能であった。

(Received July 26, 2001 ; Accepted October 19, 2001)

文 献

- 1) 田代雄彦, 渡辺大樹, 稲葉裕之, 本間英夫; 表面技術, 51, 606 (2000)
- 2) レブランク; 特公平 9-2664231 (1997)
- 3) Haack; US Pat. 3915716 (1975)
- 4) D. J. Levy; *Electrochemical Technology*, 1, 38 (1963)
- 5) J. W. Dini; *Plating*, 4, 385 (1967)
- 6) Wolfgang Riedel; *Electroless Nickel Plating*, p. 106 (Finishing Publications Ltd., 1991)
- 7) 清水健一, 幅崎浩樹, P. Skeldon, G. E. Thompson; 表面技術, 51, 518 (2000)
- 8) 田代雄彦, 橋本幸雄, 本間英夫; 表面技術, 52, 289 (2001)
- 9) 八重真治, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均; 表面技術, 51, 99 (2000)
- 10) 八重真治, 中野久継, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均; 表面技術, 51, 1035 (2000)
- 11) 鷹野 修, 松田 均, 永原美行; 金属表面技術協会第 59 回学術講演大会要旨集, p. 80 (1979)
- 12) 初川拓郎, 逢坂哲彌, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘; 表面技術, 45, 543 (1994)
- 13) 妹尾 学, 岩本和敏, 沢田 潔, 河野純一; DENKI KAGAKU, 44, 589 (1976)
- 14) K. Tashiro, H. Inaba, Y. Hashimoto, H. Honma; *INTER-FINISH 2000 Meeting Abstracts*, p. 136 (2000)