

電子基板実装技術に対応した磁気めっき法の開発

森本良一* 斎藤 誠** 杉山敦史***¹ 青柿良一***²

Study on the electroplating by magnetic field for electronics packaging technology

MORIMOTO Ryoichi* , SAITOU Makoto** , SUGIYAMA Atsushi***¹ , AOGAKI Ryoichi***²

抄録

電気銅めっきに磁気を用いためっき法の開発を目的として、硫酸銅溶液からの銅めっきを行った。まず、定電位条件での磁気の有無による析出形態測定を行った結果、銅の析出に対する磁気の影響を解明した。磁気により引き起こされる2つの効果が、銅の析出に対し相互作用することが示された。また、定電流条件から磁気の有無による銅めっきを行った結果、磁気が作用した場合、膜厚によらず緻密な析出がなされ、皮膜の物性も良好であることが示された。

キーワード：電気めっき，銅，磁気めっき，電子基板

1 はじめに

電子機器の高性能化・小型化に対応した電子基板の高密度化の進行にともない、銅めっきによって行われている配線の形成にもより一層の精度や品質が求められてきている。銅めっき膜の性能向上のためにめっき液の開発やめっき方法の検討が行われているが、筆者らはこれまで、電気銅めっきに磁気を作用させることにより皮膜性能の向上を図ることを目指して、電気銅めっきへの磁気の影響^{1)~3)}について報告してきた。前報⁴⁾では、溶液濃度によらず磁気の影響が及ぶこと、定電流条件で膜厚を同じにした場合に緻密な膜が生成されることを報告した。本報告では、電気銅めっきへの磁気が作用する機構の解明とその効果についてより詳細に検討した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 磁気的作用する機構

磁気が銅の析出に作用する機構を明らかにするために、磁気の影響が強調されるように、前報⁴⁾より硫酸銅濃度を高くして、その析出形態を測定した。300mol/m³ (約 75g/L)の硫酸銅五水和物と500mol/m³ (約 50g/L)の硫酸からなる硫酸酸性硫酸銅溶液から定電位条件 -0.2V で、電極面に平行に 1T(テスラ)の強さの磁気を作用させ、磁気のない場合(0T)との比較を行った。電極には、磁気の影響を適切に検出することのできる、銅板で構成される MHD 電極⁵⁾を使用した(MHD = Magnetohydrodynamic : 磁気対流)。前処理として、# 8,000 の研磨紙まで研磨したのち、20 分間析出を行った。析出面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope = SEM : (株)日立製作所, S-2150)で観察し、表面形状については、走査型レーザー顕微鏡(Laser Scanning Microscope = LSM : Carl Zeiss Jena GmbH, LSM PASCAL5)で測定した。

* 材料技術部

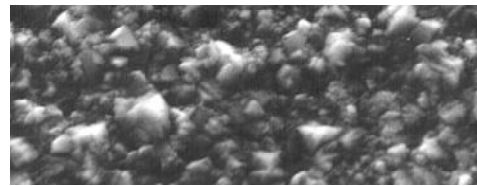
** 吉野電化工業(株)

***¹ 早稲田大学大学院

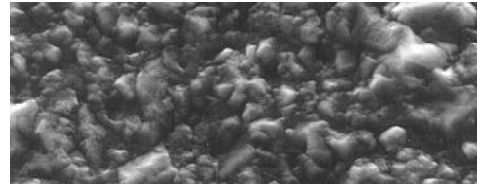
***² 職業能力開発総合大学校

2.2 磁気による皮膜物性の変化

前項と同じ濃度の硫酸銅溶液を用いて、定電流条件 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ で、膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ まで製膜した場合の磁気の有無による変化を測定した。使用した電極と磁気の強さも前項と同じである。析出面に対しては、SEM による観察と X 線回折装置 (X-ray Diffractometer = XRD : 理学電機 (株), RINT-2200V) による測定を行い、断面については、SEM 観察と微小表面材料特性評価システム (Micro Zone Tester = MZT : (株) アカシ, MZT-4) で皮膜の硬さを測定した。



磁気なし (0T)



磁気あり (1T)

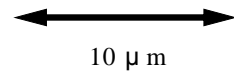
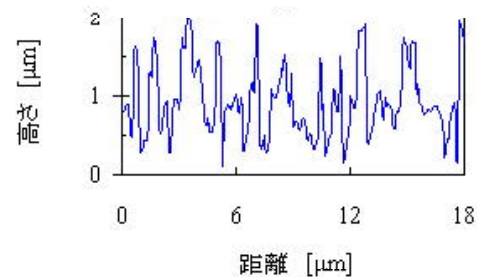


図1 走査型電子顕微鏡観察結果

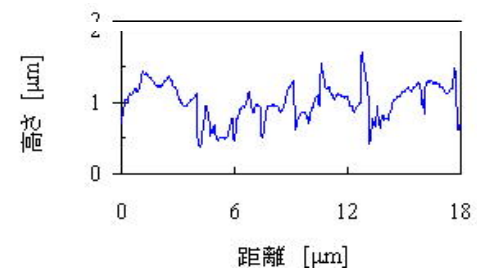
3 結果及び考察

3.1 磁気的作用する機構

図1に析出面の SEM 観察結果、図2に析出面の LSM 測定結果を示す。前報⁴⁾のとおりであるが、定電位条件で析出させると、磁気が作用した場合の全体の反応は促進されるため、銅の析出量は増加する。図1から、磁気のある場合は、磁気のない場合に比べ微細な析出を含みながらやや大きく析出していることがわかる。また図2から、表面形状測定を行うと、磁気のある場合は、磁気のない場合に比べ表面凹凸の谷間を埋めるかのような断面形状を示している。つまり、銅の析出において、磁気の効果により1マイクロメートルスケールでは微細な析出をしていることを示している。一方で、数マイクロメートルからそれ以上のスケールでは、これらの微細な析出が寄り集まるようにして大きな結晶粒を形成していることを示している。



磁気なし (0T)



磁気あり (1T)

図2 表面形状測定結果

これは、図3に示す磁気の効果により説明される。電解めっきに磁気を作用させると、電流と磁気との相互作用により力 (ローレンツ力) が発生し、この力が溶液を流動させる。これは MHD 流れと呼ばれる。このとき析出反応面近傍では MHD 流れのほかにマイクロ MHD 流れと呼ぶ小さな対流が発生する。ここで、MHD 流れは、溶液中の銅イオンの溶液中での拡散を促進するので反応を促進させる。また、マイクロ MHD 流れは、

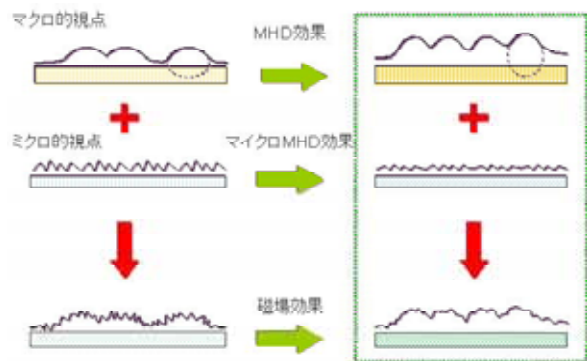


図3 磁気的作用による析出機構

析出時における電極表面での結晶核の成長を制御するため結晶成長を抑制する働きをする⁶⁾。図3に示すように、磁気が作用する場合の析出は、これらの働きが相互作用することにより析出がなされることが明らかになった。

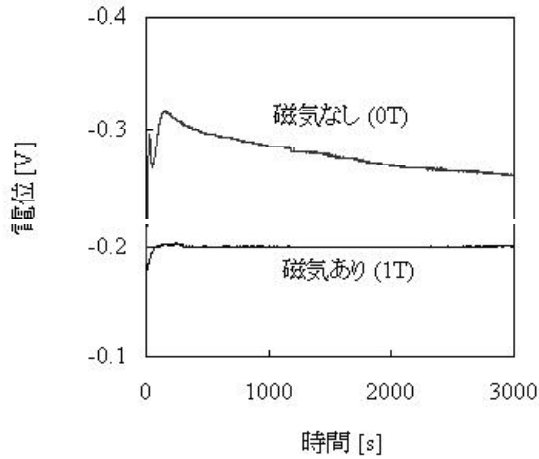


図4 電位の時間変化

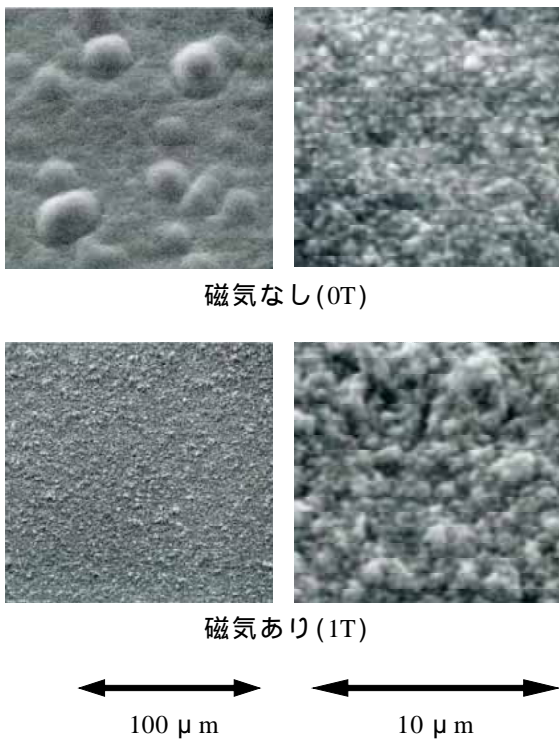


図5 走査型電子顕微鏡観察結果

右の写真は、左の写真を拡大したものである。

3.2 磁気による皮膜物性の変化

定電流で析出を行った結果について、図4に析出中の電位の時間変化、図5に表面形状、図6にX線回折測定結果、図7に断面形状、図8に硬さ測定結果を示す。図4に示すように、磁気が作用すると、定電流条件では析出中の電位が低くなる。これは、磁気により効率良く析出していることを示している。また、図5の左側の写真に示すとおり、マクロの領域で見ると、磁気のある場合には、磁気のない場合の凹凸のある表面に比べ安定した表面状態を示している。また、右側の拡大した表面を見ると、磁気のある場合には、1 μm程度の粒子が析出しているのに対し、磁気のない場合には微細な析出をとっている。次に、図6に示すXRD測定結果から、磁気が作用することにより下地の銅板の影響を受けた析出をしていることが考えられる。そのため、図7のように断面について観察すると、磁気がある場合の析出は、緻密な析出であるが、磁気がない場合は、析出の初期(めっき膜の下部)と中期以降で析出の形態が異なっている。これは、高電流密度の条件であるため磁気がない場合には析出が急速に進んでしまう⁷⁾が、磁気がある場合には、マイクロMHD流れにより析出時の反応が抑制されることで、析出が安定して行われたためであると考えられる。

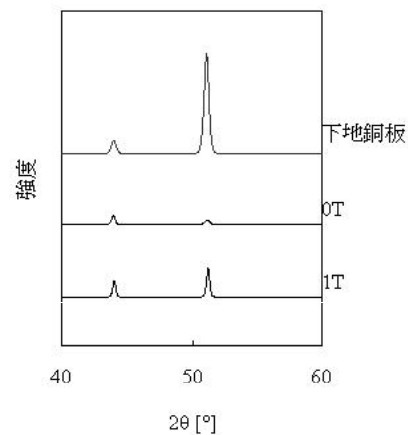


図6 X線回折測定結果

また、図8に示すように、皮膜について硬さを測定した結果、磁気が作用することにより硬さが下地の銅板に近づいた値となっている。これは、析出時に発生する水素が、磁気が作用する場合には、磁気がない場合に比べ皮膜内に取り込まれないためであると考えられる。

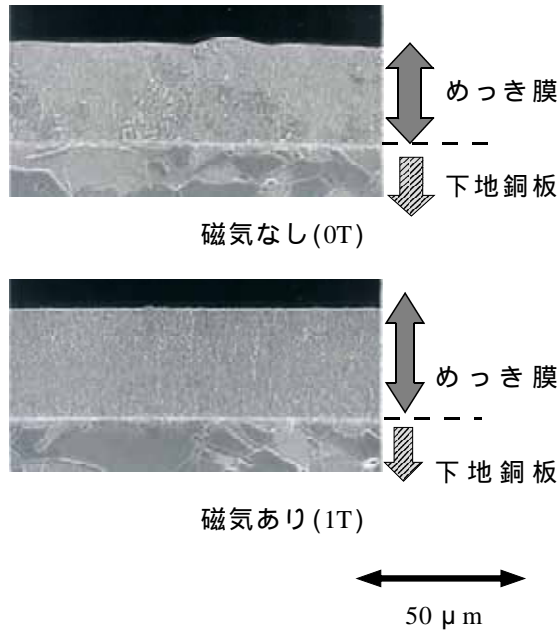


図7 断面の走査型電子顕微鏡観察

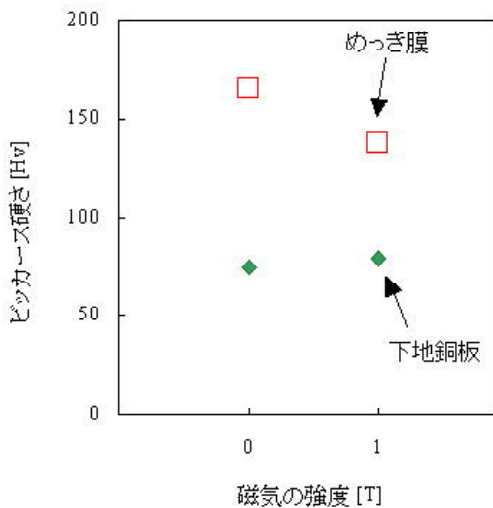


図8 硬さ測定結果

4 まとめ

電気銅めっきに磁気を作用させたときのめっき膜の表面・断面観察により以下のことが判明した。

- (1)磁気が作用する場合は、MHD 流れとマイクロ MHD 流れの相互作用により析出がなされる。
- (2)磁気が作用した場合の銅の析出では、整然とした析出がなされる。
- (3)定電流条件下では、析出の段階にかかわらず、磁気により緻密で良好なめっき膜が生成される。

参考文献

- 1) 森本良一, 走出 真, 永井 寛, 青柿良一: 銅めっきに対する磁場効果の空間パワースペクトルによる検討, 表面技術, **53**, 7(2002)453
- 2) 森本良一, 走出 真, 永井 寛, 杉山敦史, 青柿良一: 高磁場応用プロセスの実用化技術開発 - 磁気を用いたナノスケール表面加工法の開発 -, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **1**, (2003)167
- 3) R. Morimoto, A. Sugiyama, R. Aogaki: Nano scale Crystal Formation in Copper Magneto electrodeposition under Parallel Magnetic Fields, Electrochemistry, **72**, 6(2004)421
- 4) 森本良一: 磁気を用いた電子配線基板の高性能化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **2**, (2004)188
- 5) S. Yamanaka, R. Aogaki, M. Yamato, E. Ito and I. Mogi: Magnetic Field Effect on Electron Transfer Process in Electrochemical Reaction, Sci. Rep. RITU A-Vol., **38**, 2(1993)399
- 6) R. Aogaki: Magnetic field effects in electro-chemistry, Magnetohydrodynamics, **37**, 1(2001)143
- 7) 渡辺 徹: ナノ・プレーティング -高精細めっき技術-, 日刊工業新聞社, (2004)48