

亜硫酸金錯体からの無電解金めっきのワイヤーボンディング性

阿部真二*, 西脇泰二**, 渡辺秀人*, 本間英夫**

Gold Wire Bondability of Electroless Gold Plating Using Disulfiteaurate Complex

Shinji ABE*, Taiji NISHIWAKI**, Hideto WATANABE* and Hideo HONMA**

Gold wire bondability of non-cyanide electroless gold plating using disulfiteaurate complex was investigated. Generally, printed wiring board is fabricated by subtractive or additive process. After fabricate the circuits, contact or terminal areas were usually coated with nickel and gold for maintaining reliability between printed circuit and another electrical functional parts. Usually, diluted palladium solution is adopted to initiate electroless nickel plating on a copper circuits. However, selectivity of nickel deposition on a resin based copper circuits is not good enough by treatment diluted palladium solution as an activator. Selectivity was greatly improved by treatment with strong reducing agents such as SBH, DMAB or TMAB. Bondability was greatly influenced by the contents of phosphorus in the deposited nickel. Gold crystal orientation was also affected by the gold wire bonding, and high bonding strength was obtained with (220), and (311) preferred oriented electroless gold films.

Key Words: Electroless Gold Plating, Non-cyanide Bath, Gold Wire Bondability

1. 緒 言

近年、エレクトロニクス機器の小型化、多機能化、高性能化が進み、それに伴い回路基板の微細化、狭ピッチ化が進んでいる。導電性、耐食性の向上を目的とした表面処理法として、各種金属の電気めっき、特に電気金めっきが配線や接続領域の成膜に多用されているが、狭ピッチ、微細化に伴い電気めっきの適応が困難となり無電解金めっきの開発が望まれている。

従来、無電解金めっきとしてはシアンをベースとした浴が用いられてきた^{1), 2)}。しかしながら、シアンを含有するめっき液は有機レジストへのしみ込み現象およびシアンの劇毒性から、最近、金属塩としてチオ硫酸金や亜硫酸金錯体を用いたノンシアン型の無電解金めっきの研究がなされるようになってきている^{3)~11)}。本報では亜硫酸金錯体をベースとし、還元剤としてアスコルビン酸を用いた無電解金めっきのワイヤーボンディングへの適用を目的として、下地の銅回路路上への無電解ニッケルめっきの活性化浴およびリン含有量と無電解金めっきのボンディング強度について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験工程

銅基板上に無電解ニッケルめっきおよび無電解金め

Table 1 Pretreatment process.

Alkaline degreasing (40°C, 5 min.)
↓
Rinsing (40°C, 3 min.)
↓
Rinsing (R. T., 1 min.)
↓
10% - H ₂ SO ₄ (40°C, 5 min.)
↓
Rinsing (R. T., 1 min.)
↓
0.05M - DMAB (R. T., 30~40s.)
↓
Electroless Ni plating
↓
Rinsing (40°C, N ₂ agitation, 1 min.)
↓
Electroless Au plating (60°C, Air agitation)

きを施すため表1に示したような前処理を行った後、下地として次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケルめっきを施し、その上に金めっきをした。一般に銅素材上に次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケルめっきを施す場合、希薄なパラジウム活性化液で処理されるが、ここでは還元力の強いDMAB溶液で銅素材を活性化する方法を採用した。

2.2 浴組成

金の下地皮膜としてニッケル-リン合金めっきとしては表2に示した高リン、中リン、低リンタイプのめっき液を用いて成膜し無電解金めっき後、ワイヤーボンディング性について比較検討を行った。また、無電解金めっきとしては表3の浴組成、浴条件とした。

* 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, Matsuura-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, Matsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Table 2 Plating bath compositions and operating conditions of electroless nickel plating.

High contents of phosphorus type bath. (P=10.1wt%)

NiSO ₄ · 6 H ₂ O	0.05M
Lactic acid	0.15M
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.15M
pH	4.50
Temp.	90°C

Middle contents of phosphorus type bath (P=8.7wt%)

NiSO ₄ · 6 H ₂ O	0.05M
DL-Malic acid	0.15M
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.03M
Na ₂ S ₂ O ₃	1 ppm
pH	4.50
Temp.	90°C

Low contents of phosphorus type bath. (P=3.4wt%)

NiSO ₄ · H ₂ O	0.05M
Propionic acid	0.25M
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.15M
pH	6.00
Temp.	50°C

Table 3 Bath compositions and operating conditions of electroless gold plating.

Na ₃ Au(SO ₃) ₂	0.006M
Na ₂ SO ₃	0.10M
Na ₂ S ₂ O ₃	0.10M
NTA	0.10M
NH ₄ Cl	0.05M
Sodium L-ascorbate	0.25M
Stabilizer	10~100ppm
Agitation	Air
pH	6
Temp.	60°C

2. 3 評価方法

金の膜厚は、蛍光X線 (SFT 7300 XRF S II 製) で測定した。

リンの含有率は高周波プラズマ発光分析装置 (セイコー電子工業製 SPS 1200VR) を使用した。無電解ニッケル皮膜中のリンの分析としては、純アルミニウム板 (25×25mm) 上にニッケルめっきを約 20 μm 成膜し、50%-HNO₃ により溶解し、その希釈溶液を分析した。

ボンディング測定は田中貴金属製 FA (ループ用) 25 μm の金ワイヤー (金純度 99.99%) をボンディング装置により、First 側を熱と超音波で圧着し、Second 側を融着する方法をとった。ボンディング装置には九州松下 HW 22U を使用し表 4 の条件によりワイヤーボンディングした。

3. 結果および考察

3. 1 ニッケルめっきの活性化浴の検討

銅基板上に無電解ニッケルめっきを施す場合、従来は

Table 4 Operating conditions of wire bonding.

	First	Second
Ultra Sonic Power	75mW	301mW
Bonding Force	55g	90g
Heat	120°C	120°C
Printed Wire Board Temperature	100°C	100°C

活性化の段階で希薄パラジウム溶液が使用されていた。しかしながら狭ピッチの基板に使用した場合、レジストやピッチ間の樹脂面にパラジウムが微量残留すると、ピッチ間にも析出が起きてしまう。従ってこの種の異常析出をなくし、銅パターンにのみ選択的に析出させる方法として、強力な還元剤で処理することによって、金属表面のみに触媒活性を保持させ、選択性を高めることが可能であることが考えられる。そこで、実際に PGA 基板を用いて 5×10^{-4} M パラジウムで活性化した場合と、0.05 M-DMAB を用いて活性化した場合について、ニッケル皮膜を成膜した際の SEM 写真を図 1 に示した。パラジウムで活性化処理した場合はエッチングにより銅パターンを形成した際のエポキシ層への析出が起りやすく無電解ニッケルめっき浴に浸せき 3 分後で、すでにエポキシ層全面に微粒子状にニッケルの析出が進行しており、更に 15 分後ではエポキシ層が完全に被覆されてしまった (図 1 (A))。一方、0.05M-DMAB で活性化した場合は、15 分浸せき後エポキシ層へは、全く析出が起らず完全に反応が抑制された (図 1 (B))。なお、DMAB 濃度の依存性について 0.01M~0.1M の濃度範囲で検討したがすべて銅パターンにニッケルめっきが生じた。銅とニッケルの密着性について、希薄パラジウムで活性化処理し、ニッケルめっきしたものと比較した結果、いずれもテープ試験で銅-ニッケル間ではく離は全く認められなかった。

3. 2 活性化浴としてのその他の還元剤の検討

以上のように、DMAB を活性化浴に使用することにより銅素地の上にニッケル皮膜の成膜が可能であった。そこでその他の還元剤の効果について水素化ホウ素ナトリウム (SBH)、トリメチルアミンボラン (TMAB)、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、ホルムアルデヒドについて各々 0.01M~0.1M の濃度で検討を行った。

SBH については全濃度範囲で銅表面に対して無電解ニッケルめっき反応が生じた。また TMAB では 0.05 M 以下で反応が生起せず、また 0.05M 以上でも反応が遅く未析出部分の多い皮膜となった。一方ホルムアルデヒド、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンでは全く反応が進行しなかった。

3. 3 還元剤による活性化の反応機構

これらの水素化ホウ素化合物により銅上で無電解ニッ

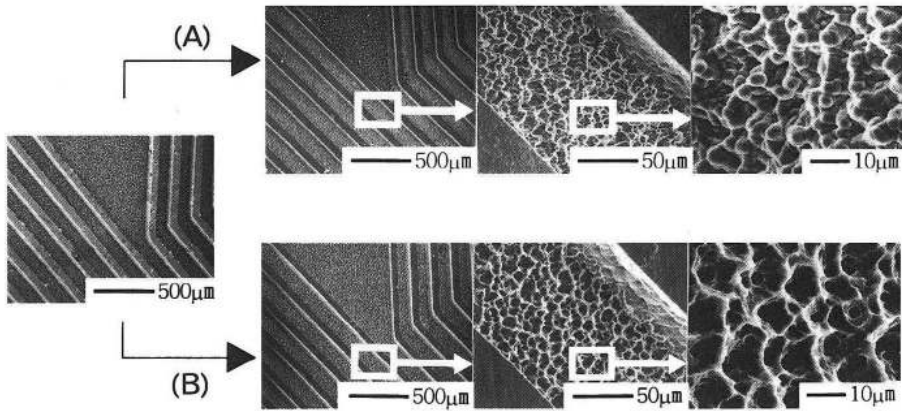
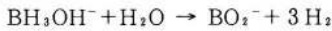
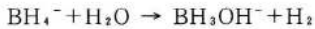


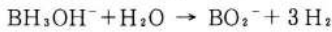
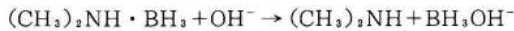
Fig. 1 Appearances of electroless nickel deposition on copper micro circuit initiated by palladium or DMAB activator. (A) : Activated by diluted palladium solution, (B) : Activated by DMAB solution

ケルめつき反応が生起することが確認されたが、活性が付与される反応機構は次のように考えられる^{12), 13)}。

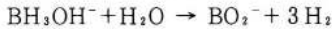
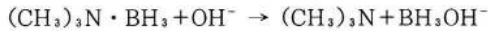
SBH



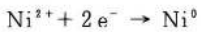
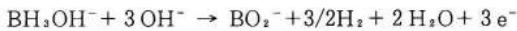
DMAB



TMAB



これら三種の還元剤はいずれも BH_3OH^- を生じ、これが銅表面で次式に示したようにアノード反応により電子が放出され、次いでカソード反応により Ni^0 が析出する。



銅上にニッケルが析出した後は、ニッケルが次亜リン酸の酸化触媒性を示し、したがって次亜リン酸を還元剤とする無電解ニッケルめっきが進行する。

DMABの活性化能はpHに依存し、pHが塩基性側ではその活性化作用も増大する傾向を示す。反応式に示したようにpHが上昇するにつれ、 BH_3OH^- も多量に生成する。このことから活性化能も増大すると考えられる。

SBHについては、その活性化浴は数時間で加水分解を起こし、水素を発生しながら分解した。また、SBHは強力な還元力のため、0.05M以上の濃度で活性化処理をした後、ニッケルめっきを施すとニッケルめっき浴の自己分解反応が進行した。一方、活性化浴の濃度が0.01~0.02Mではニッケルめっき液の分解は認められなかった。以上の実験結果に基づいて、希薄パラジウム溶液お

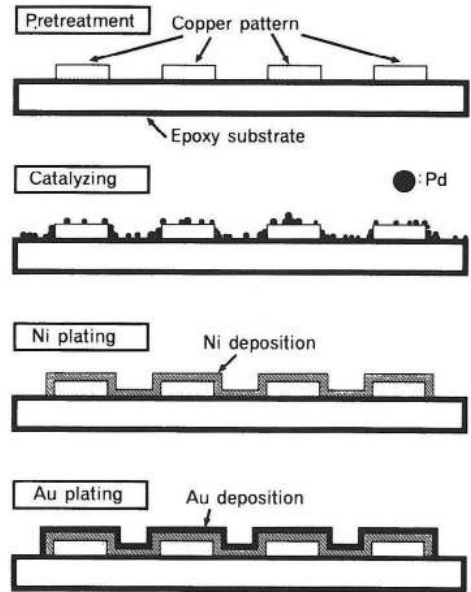


Fig. 2 Schematic representation of micro circuit activated by diluted palladium solution.

よび DMABを用いて活性化した際の銅回路上のニッケルの選択析出性をモデル図で示すと図2および図3のようになる。以上の結果から以降の実験ではすべて0.05M-DMABを用いて活性化する方法を採用した。

3.4 活性化浴の条件

活性化浴の温度と活性化能について検討を行った。DMABの温度が常温25℃から上昇するとともに、活性化能が低下し、60℃以上では全面にめっきが析出せず未析出部分が多くなっている傾向を示した。これはDMAB

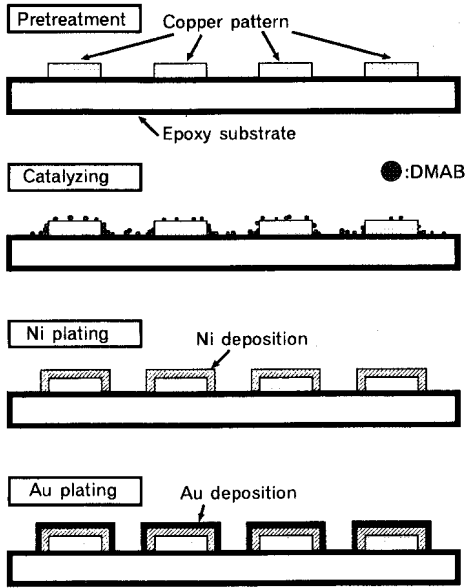


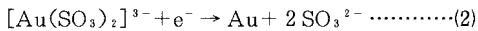
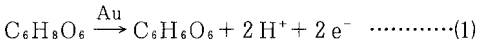
Fig. 3 Schematic representation of micro circuit activated by DMAB solution.

が熱により分解してしまうためと考えられる。よって以後、活性化浴は室温で使用することとした。

次に、DMAB浴の活性化能の pH の影響について検討した。通常、建浴時の 0.05M-DMAB浴は pH=9.2~9.5程度である。しかしながら、DMABには緩衝作用がないため、反応に伴い pHは低下し、活性化能が低下する。そこで、以後の実験ではほう酸 (H₃BO₃) を 0.06 M 添加し、pH 10 で室温で活性化処理をすることにした。また、活性化浴の溶存酸素量を低下させることにより、活性化能が増大する傾向を示した。

3. 5 金めっき皮膜とボンディング性について

ニッケル上の自己触媒型無電解金めっきは反応の初期にニッケルと金との置換反応が起き、その後金がアスコルビン酸の酸化触媒となり、次式に示すように自己触媒的に反応が進行する³⁾。



金めっき皮膜の膜厚が非常に薄い場合、金皮膜の物性は下地ニッケル皮膜の成膜性に依存するものと考えられるので、ボンディング性に関与する因子として、1. 下地の無電解ニッケルめっき皮膜中のリン含有量、2. 金めっき浴の添加剤の効果、3. 金皮膜の結晶配向性について検討した。

3. 5. 1 下地ニッケルめっきとボンディング性について

前報¹⁾において、無電解金めっきのボンディング性は、

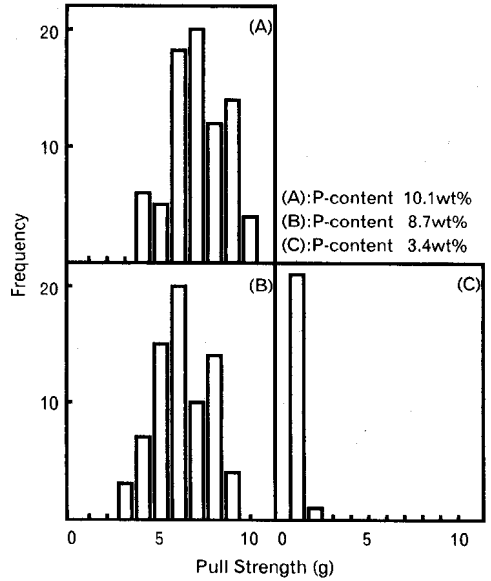


Fig. 4 Adhesion strength of gold wire bonding.
 (A): P-content 10.1wt%
 (B): P-content 8.7wt%
 (C): P-content 3.4wt%

下地ニッケル皮膜として中リンタイプのものを使用し検討した。その結果、良好なボンディング強度が得られたので更に本研究では、表 2 に示した高リン、中リン、低リンタイプのめっき浴を用いてボンディング強度を比較した。無電解金めっきは、表 3 に示した安定剤無添加の浴を用いて約 0.5 μm 成膜した後、配線基板の約 100 箇所にて 2, 3 の評価方法に示した方法に従って金ワイヤーをボンディングした。結果を図 4 に示した。低リンタイプでは金ワイヤーが First 側での圧着ボンディングが不可能であったりまた、Second 側で融着しない個所が多く、しかも平均強度は 0.2g であった。また中リンタイプでは 3g 以上のボンディング強度で平均強度は 6.4g であった。更に高リンタイプではすべて 4g 以上のボンディング強度で平均強度 7.9g を示し、優れたボンディング強度を示した。

3. 5. 2 金めっき浴の添加剤とボンディング性

安定剤無添加の無電解金めっき浴は安定性に乏しく数時間で自己分解反応が生起する。そこで前報¹⁾で無電解金めっき浴の安定性の向上に効果のあった添加剤としてフェロシアン化カリウム、クペロンおよびシアン化ニッケルカリウムを各々 10ppm、2,2'-ピピリジンを 100ppm を添加した 4 種類の無電解金めっきを用いて得られた皮膜のボンディング性を評価した。その結果を図 5 に示した。下地ニッケルとして中リンタイプを用いると安定剤としてフェロシアン化カリウムを用いた場合は著しくボンディング強度が低下した。またその他の安定剤を添加

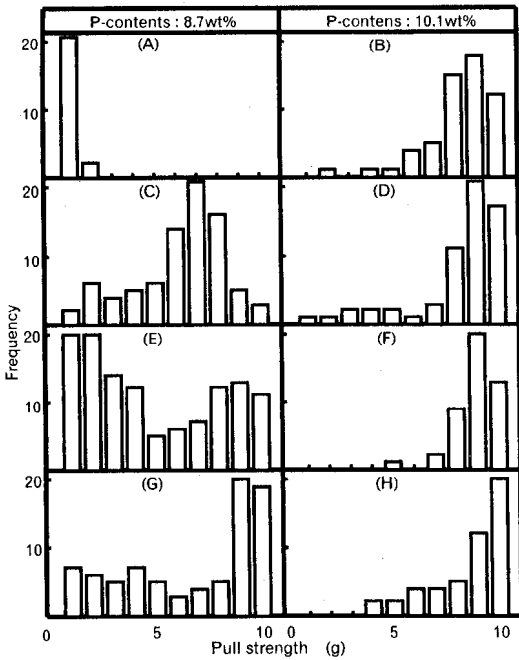


Fig. 5 Adhesion strength of gold wire bonding.
 (A), (B) : $K_4[Fe(CN)_6]$ 10ppm
 (C), (D) : 2,2'-Bipyridine 100ppm
 (E), (F) : Cupferron 10ppm
 (G), (H) : $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$ 10ppm

した浴から得られた皮膜も 4g 以下のボンディング強度を示し実用性には問題があった。一方、高リンタイプのニッケルを下地にした場合、いずれの安定剤添加浴も平均値は 8g 以上もの高いボンディング強度を示した。しかし、2,2'-ビピリジン安定剤とした場合は、何箇所か低いボンディング強度を示した。

3. 5. 3 金皮膜の結晶配向性とボンディング性

ボンディング試験を行った基板についてX線回折分析を行った。下地ニッケル皮膜として高リン、中リン、低リンタイプの基板の分析結果を図6に示した。その結果優れたボンディング性を示した高リンタイプのは Au(220), Au(311) に強い配向性を示した。更に金めっき浴に各種安定剤を添加した浴で成膜した金皮膜のX線回折分析を行った結果を図7に示した。その結果、2,2'-ビピリジン添加の場合には、Au(220)の配向性が著しく低下したが、他の添加剤については Au(220), Au(311) に強い配向性を示した。

4. 結論

以上、銅素地上への選択析出性および亜硫酸金錯体からの無電解金めっきのボンディング性に関する事項を検討した結果、次の結論を得た。

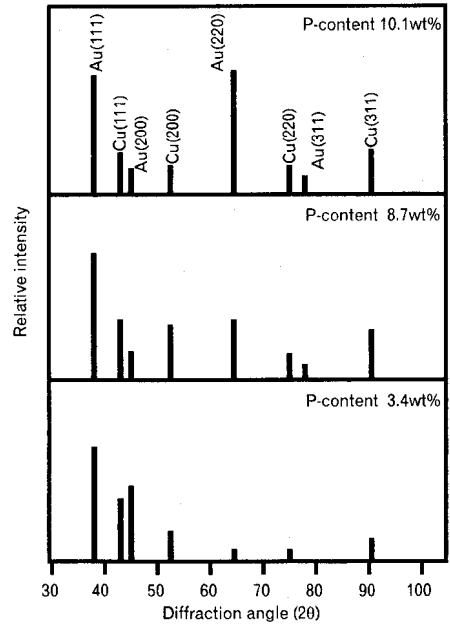


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of electroless Au deposits.

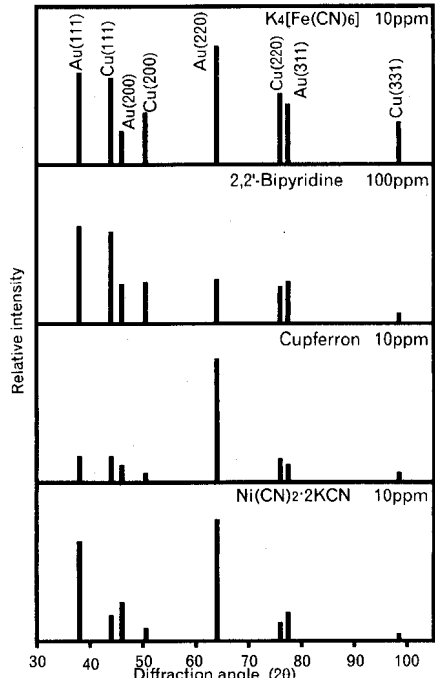


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of electroless Au deposits.
 (P-content in the deposited nickel films : 10.1wt%)

(1) 銅基板上に選択的にニッケルを析出させる方法として従来パラジウム希薄溶液が用いられてきたが、SBH, DMAB, TMABなどの希薄溶液を活性化浴として用い

た方が選択析出性に優れていた。その中でも特に、0.05 M-DMABを活性化浴として用いたとき、銅上だけに選択的に無電解ニッケル皮膜を成膜することが可能であった。

(2) 下地ニッケル皮膜のリン含有率が高くなるにつれて(10~12%程度)、良好なボンディング性を示した。

(3) 無電解金めっきの安定性の向上に効果を示す添加剤は、ボンディング特性に影響を及ぼすが、クペロンとシアン化ニッケルカリウムを添加した浴は高いボンディング性を示した。

(4) 優れたボンディング性を示した金皮膜は Au(220), Au(311) に強い配向性を示した。

(Received June 15, 1995; Accepted November 22, 1995)

文 献

- 1) Y. Okinaka; *Plating and Surface Finish.*, **57**, 914 (1970)
- 2) M. F. EL-Shazy and K. D. Baker; U. S. Patent 4337091 (1982)

- 3) M. Kato, K. Niikura, S. Hoshino and I. Ohno; *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **42**, 729 (1991)
- 4) A. R. Burke, W. V. Hough and G. T. Hefferan; U. S. Patent 4142902 (1979)
- 5) A. R. Burke and W. V. Hough; U. S. Patent 4080381 (1978)
- 6) J. L. Little; *Gold Patent Digest*, **1**, 4, 15 (1983)
- 7) F. Richter, R. Gesemann, L. Gierth and E. Hoyer; German (East) Patent 150762 (1981)
- 8) R. Gesemann, F. Richter, L. Gierth, U. Bechtloff and E. Hoyer; German (East) Patent 160283 (1983)
- 9) R. Gesemann, F. Richter, L. Gierth, E. Hoyer and J. Hartung; German (East) Patent 160284 (1983)
- 10) I. Ohno, O. Wakabayashi and S. Haruyama; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2323 (1985)
- 11) H. Honma, A. Hasegawa, S. Hotta and K. Hagiwara; *Plating and Surface Finish.*, **82**, 89, (4), (1995)
- 12) Y. Okinaka, C. Wolowodiuk; *Plating*, **58**, 1080 (1971)
- 13) J. A. Gardiner, J. W. Collat; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3165 (1964); *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1692 (1965); *Inorg. Chem.*, **4**, 1208 (1965)