

銅めっき不良

— めっき条件変更によるめっき不良再現実験 —

株式会社 クオルテック

2009年3月3日

スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 試験基板① スルホール加工

今回の試験には、右図の構成で作製した6層基板を用いました。

(図は、3層の構成を示しております。)

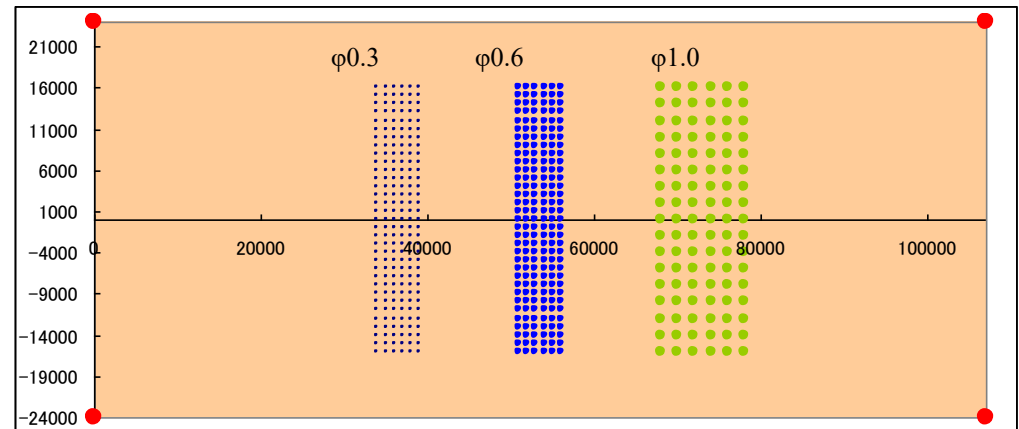
FR-4(ES3306):60um
(銅はく厚:18um)

FR-4(ES3305):100um
(銅はく厚:18um)
25um銅めっき

コア:1.0mm
(銅はく厚:35um)
FR-4 CS3357

スルホールは、右図の配置で、
 $\phi 1.0\text{mm}$, 0.6mm , 0.3mm の3種類の
ドリルを使用し、加工を行いました。

その際のドリル加工条件は、
 $20\mu\text{m/REV}$ を通常条件としました。



スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 めっき方法① スルホール加工 デスミア処理

今回のめっき試験は、ロームアンドハース製のめっき液を使用し、実験を行いました。

めっき工程は、大きく分けて、デスミア(過マンガン酸処理)工程、無電解銅めっき工程、電気銅めっき工程に分類することができます。

以下にデスミア工程(過マンガン酸処理)の通常処理方法を示しました。

膨潤工程にて樹脂の分子間の結合を弱め、次工程の過マンガン酸による樹脂除去能力を高めます。

さらに粗化工程にて、過マンガン酸エッチングにより穴加工時のドリルとの摩擦により溶融した樹脂及び加工時の切粉(スミア)を除去を行います。

最終の中和工程は、過マンガン酸エッチングで基板に付着したマンガン酸及び二酸化マンガンを除去するために行います。

【デスミア工程】

工程	薬品	濃度	温度(℃)	時間(分)
膨潤	MLB211	20%	80	5
	CupZ	10%		
湯洗				
粗化	MLB213A	10%	80	10
	MLB213B	15%		
湯洗				
中和	MLB216-2	20%	45	5
水洗				

スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 めっき方法② スルホール加工 化学銅めっき

無電解銅めっきは、以下の手順で行いました。

【無電解銅めっき工程】

工程	薬品	濃度	温度(℃)	時間(分)
クリーナーコンディショナー	C/N231	10%	45	5
水洗				
ソフトエッチング	過硫酸ナトリウム	100g/L	室温	1
	硫酸	1%		
プレディップ	PD404	270g/L	室温	1
キャタリスト	PD404	270g/L	45	5
	Cata44	3%		
水洗				
アクセレレーター	Acc 19E	5%	室温	6
水洗				
化学銅	CM328A	12.5%	室温	20
	CM328L	12.5%		
	CM328C	0.5%		
水洗				

各工程については、次頁にて説明いたします。

スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 めっき方法③ スルホール加工 化学銅めっき

無電解銅めっき工程の処理方法を下記に示します。

クリーナーコンディショナーは、表面のぬれ性を良くするための脱脂、銅の酸化皮膜を除去するクリーニング、ガラスクロス部および樹脂部への触媒の吸着を促進するための表面調整を行うコンディショニングの効力を有しています。

ソフトエッチングは、銅めっきの密着を向上するため、銅はく表面の酸化皮膜を溶解除去、さらに銅表面を粗化する目的で行います。

プリディップは、水洗水のキャタリスト液の持込み防止のために行います。

キャタリストは、コンディショニングされた樹脂及びガラスクロスの表面にPd-Sn合金を核にしたコロイドが吸着されます。

アクセレレーターは、キャタリスト処理で吸着されたコロイドの外側の Sn^{2+} を多く含む安定化層の除去を行います。

化学銅は、樹脂に吸着したPd成分を触媒として、銅の還元析出を行います。

スルホール銅めっき 不良再現実験

カタリスト工程～無電解銅めっき工程までの想定されるメカニズム

カタリスト工程

Pd-Snのコロイドが、基板樹脂、ガラスクロス部に吸着



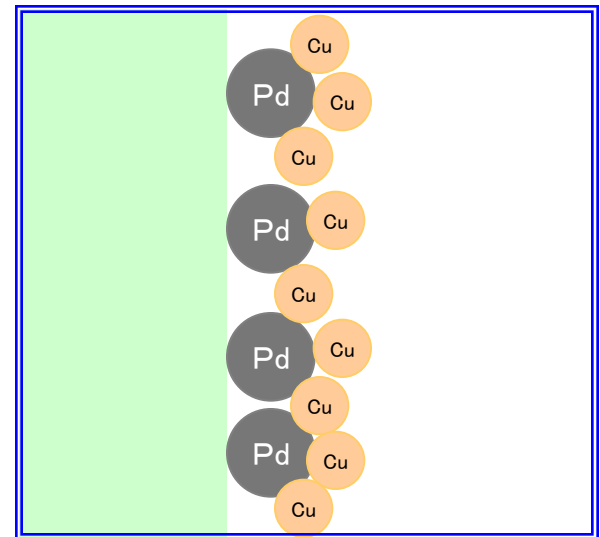
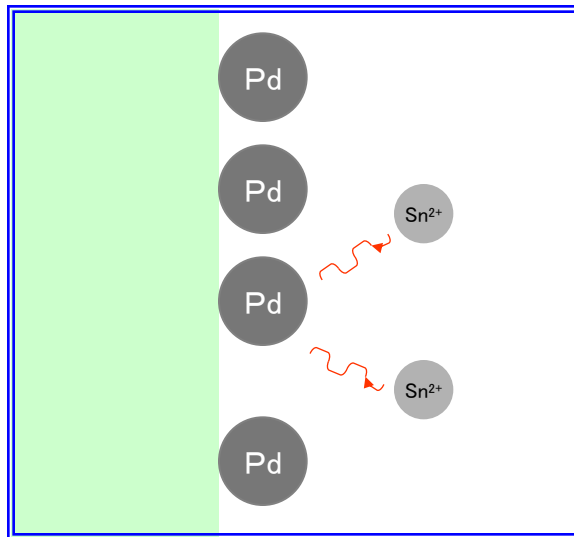
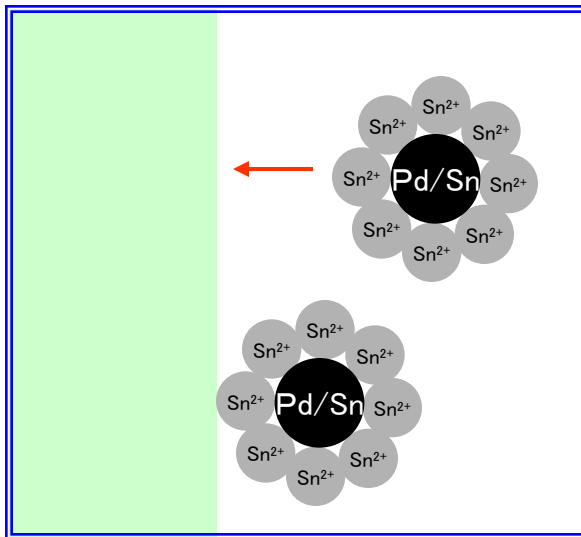
アクセレータ工程

Sn²⁺成分の除去
Pdの金属化



無電解銅めっき工程

Pdを触媒として、Cuが析出、
その後、Cuを自己触媒とし、
Cuが析出



スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 めっき方法④ スルホール加工 電解銅めっき

電解銅めっきは、以下の濃度に調整しためっき液を使用しました。

陽極は、含リン銅板を用い、サンプルを陰極とし、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ (VIAホール時は、 $1\text{A}/\text{dm}^2$) の電流密度になるように電流を調整し電解銅めっき行いました。

脱脂(酸性クリーナー)は、酸化皮膜の除去と液中の界面活性剤の効果によるスルホール(VIAホール)内部への濡れ性の向上のために行います。(後者が主な役割)

酸活性は、表面の酸化膜の除去を主な目的として行います。

(脱脂、酸活性は、無電解銅めっきから電気銅めっきまでを連続で行っている工程では行いません。)

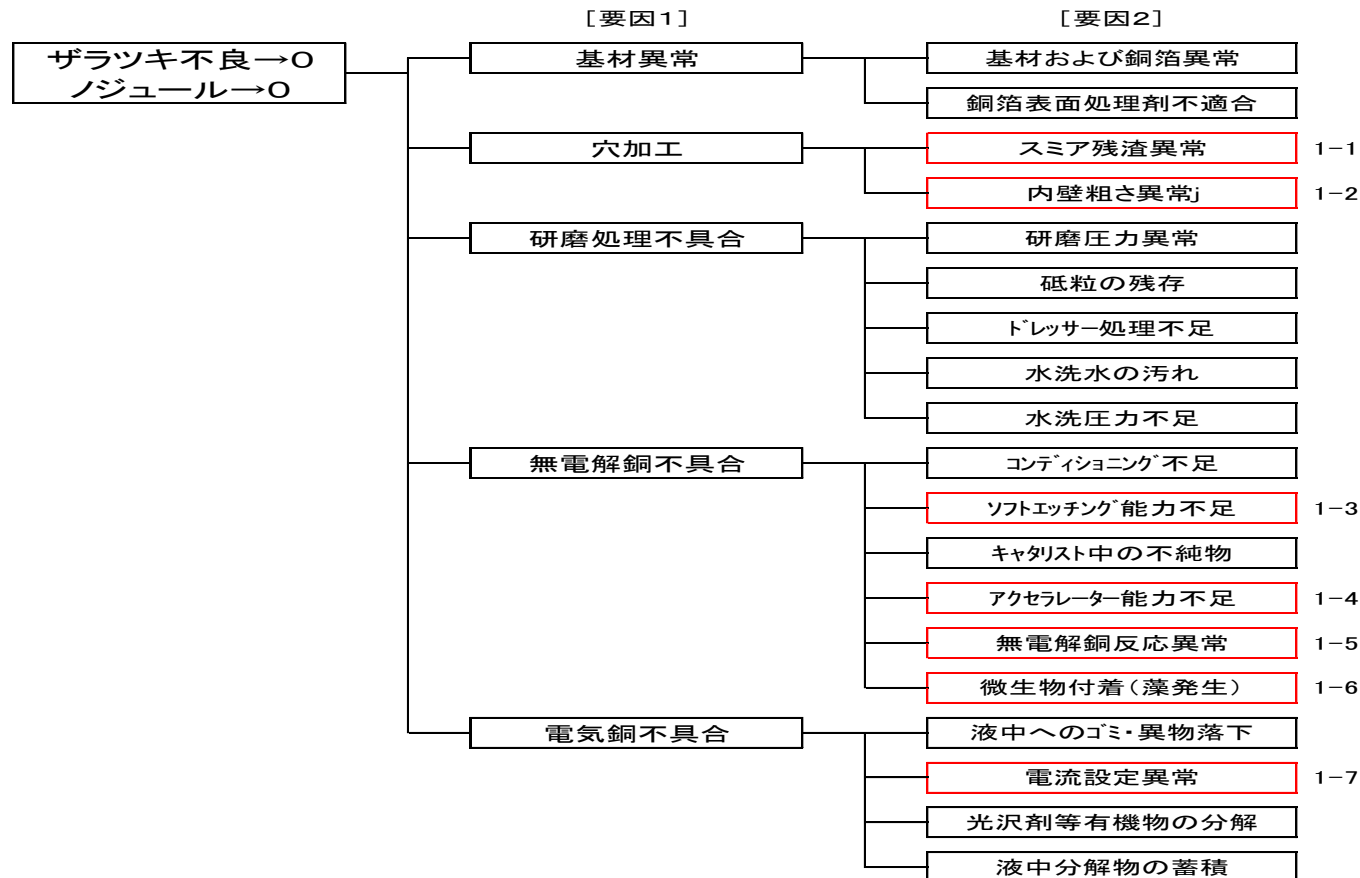
電解銅めっき液中には、結晶粒子の微細化、光沢付与、レベリング性付与、膜厚の均一化などの目的で添加剤が使用されております。

【電解銅めっき工程】

工程	薬品	濃度	温度(℃)	時間(分)
脱脂(酸性)	メルプレート PC-316	100ml/L	45	3
水洗				
酸活性	98% H_2SO_4	100ml/L	室温	1
水洗				
電解銅めっき	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100g/L	室温	50 (2 A/dm ²) 20 μ m狙い
	98% H_2SO_4	190g/L		
	NaCl	50mg/L		
	カパーグリーンムST-901C	5ml/L		
	(補充)ST-901M	15ml/100Ah		
水洗				

スルホール銅めっき 不良再現実験

要因解析表



1) 今回の要因図のザラツキは、凹凸の発生によるザラツキと、ノジュールの発生によるザラツキの2点を考慮し、作成してあります。

2) コンディショナ不足の異常は、ボイドの発生によるスルホール内壁に凹凸ができる異常であり、詳細は、次項目のボイド異常に記載してあります。

スルホール銅めっき 不良再現実験

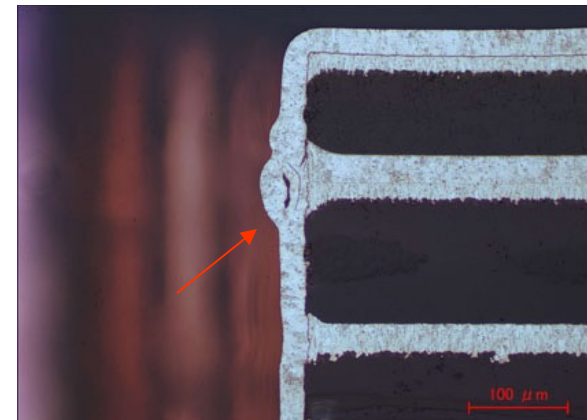
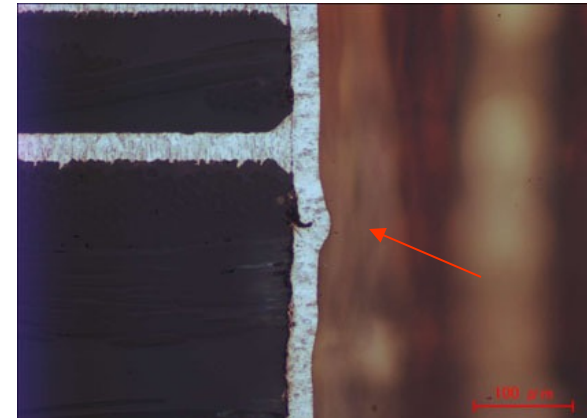
スミア残渣を核とするザラツキの発生

ドリル加工条件が悪く、スミアの発生が多い状態で、デスミア処理が不十分な場合、スルホール内内層近辺にこぶ状のめっき異常が発生する。

※こぶ状めっき部にスミアの核が確認される

【めっき試験条件】

- ・ドリル加工条件(送り速度): 低速
- ・デスミア処理: なし



スルホール銅めっき 不良再現実験

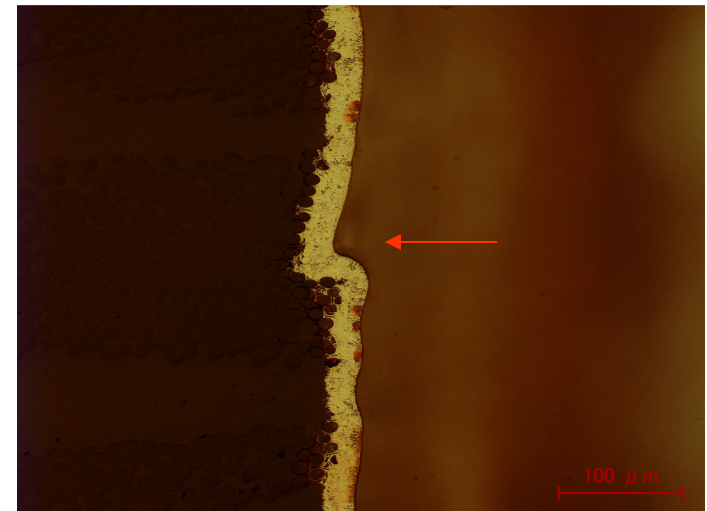
ドリル加工条件により内壁が粗い場合のザラツキ発生

ドリル加工条件の送り速度が速く、内壁が粗いため、スルホール内壁にザラツキ発生。

【ドリル加工条件】

ドリル送り速度: $40 \mu\text{m}/\text{rev}$

(通常 $20 \mu\text{m}/\text{rev}$)



スルホール銅めっき 不良再現実験

銅表面の汚染とソフトエッチング不足による密着異常とザラツキの発生

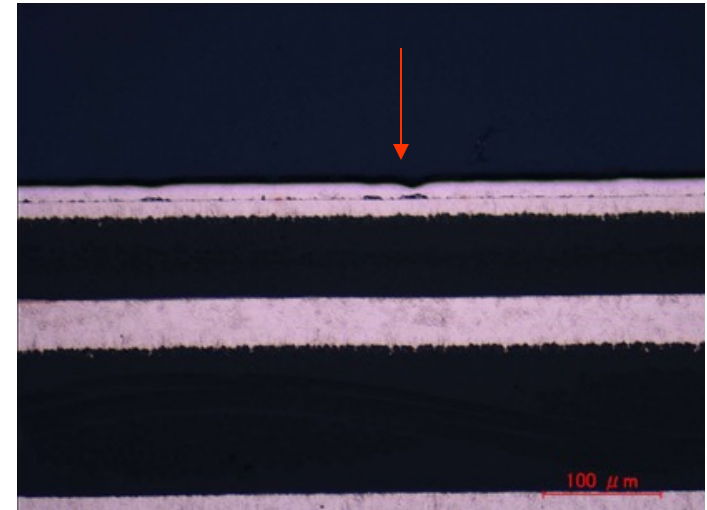
ソフトエッチングが不足した場合、めっき表面にザラツキが発生。

※銅はく～銅めっき間の密着力が低下、部分的にめっき剥離が発生しました。

剥離部では、突起になり、その箇所がザラツキとして観察されました。

【めっき試験条件】

・ソフトエッチング処理: 0min (通常1min)



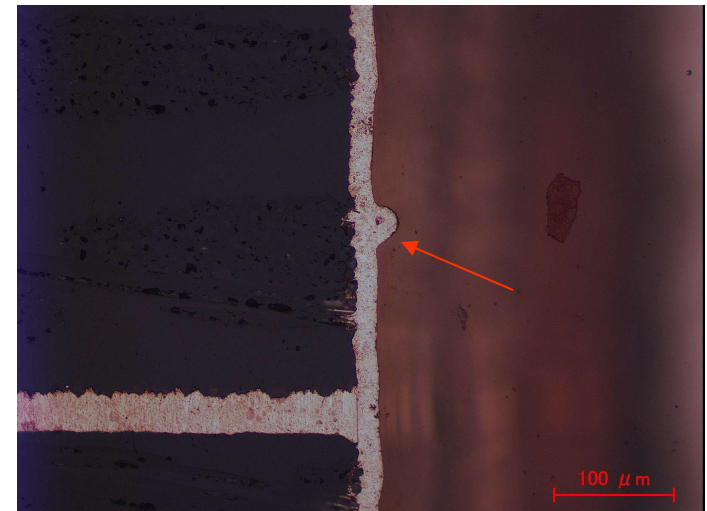
スルホール銅めっき 不良再現実験

キャタリスト, アクセレータ異常による スルホール内壁でのザラツキの発生

無電解銅めっき処理中のキャタリスト過剰及びアクセレータの不足により、Snの除去が不十分となるため、内壁のところどころに突起が現れる。

【めっき処理条件】

- ・キャタリスト処理 : 30min (通常5min)
- ・アクセレータ処理 : 0min (通常6min)

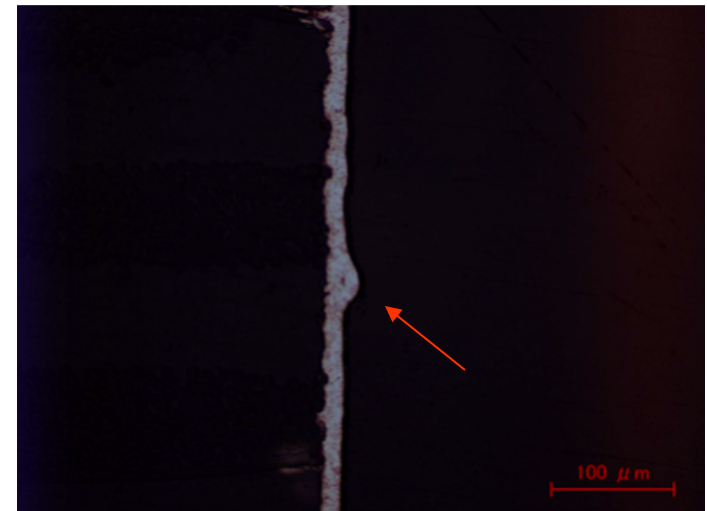


無電解銅めっき液異常によるザラツキの発生

無電解銅めっき液の管理条件により、液の反応が激しくなったため、過剰に反応した銅めっき液の析出銅の付着や、部分的な異常析出が発生し、ザラツキが発生。

【めっき試験条件】

- ・無電解銅めっき液pH: 13.3 (通常12.8)



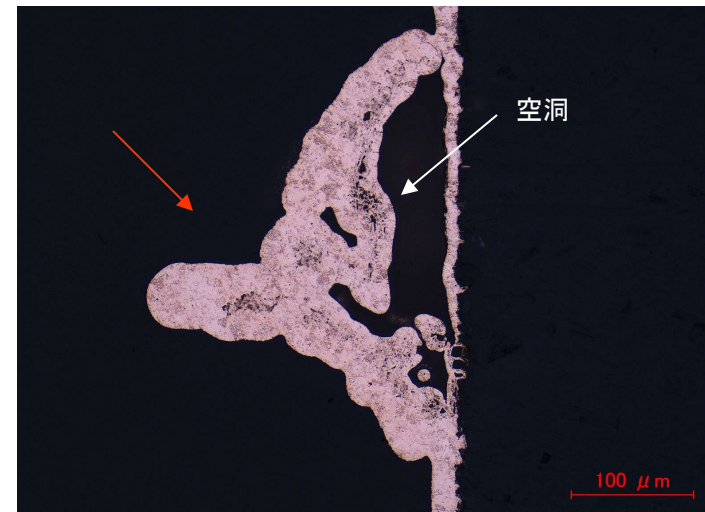
スルホール銅めっき 不良再現実験

電気めっき液の汚れによると思われるザラツキの発生 (参考データ)

無電解銅めっき、電気めっき工程中に異物があり、それを核として突起が析出し、ザラツキになったもの

突起部に核らしき成分が確認できない場合、電気めっき液中の光沢剤成分の分解物や、イオン交換水のバクテリア発生などが考えられる。

※(不良解析品からの参考写真)



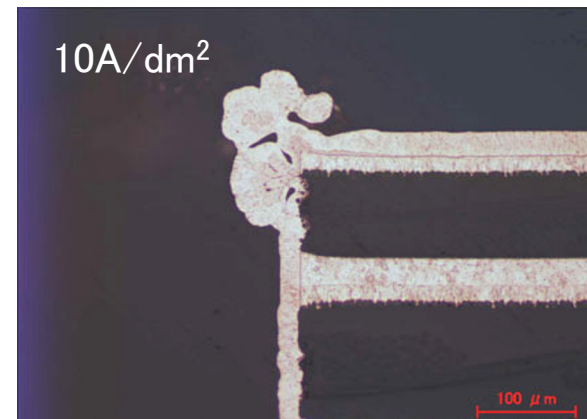
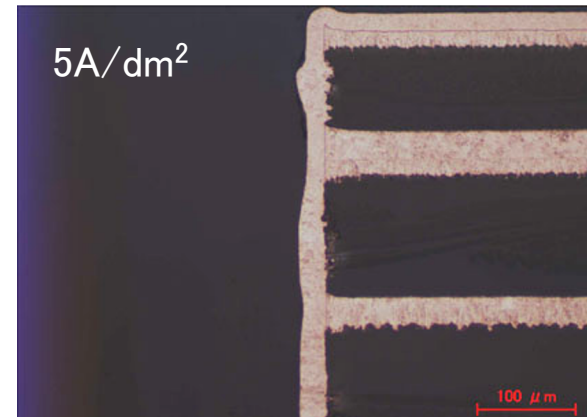
スルホール銅めっき 不良再現実験

電気めっき時の電流密度過剰によるザラツキの発生

電気めっき時の電流設定に間違いがあり、高電流密度で行ったため、電流密度の高くなる箇所でのみめっき膜厚が厚くなり、ザラツキを生じる。

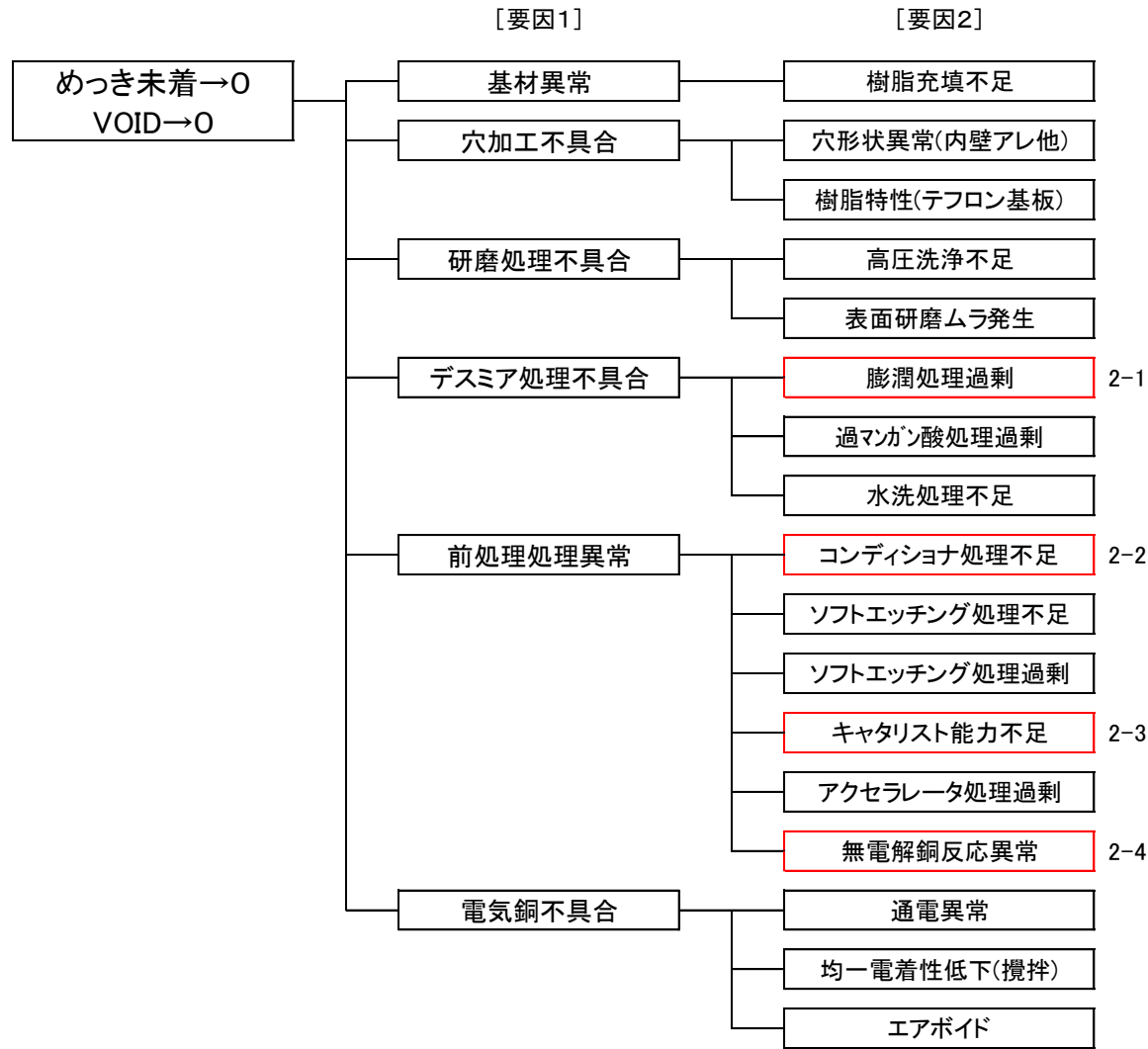
【めっき試験条件】

- ・電流密度： $5\text{A}/\text{dm}^2$ (通常 $2\text{A}/\text{dm}^2$)
 : $10\text{A}/\text{dm}^2$ (通常 $2\text{A}/\text{dm}^2$)



スルホール銅めっき 不良再現実験

要因解析表

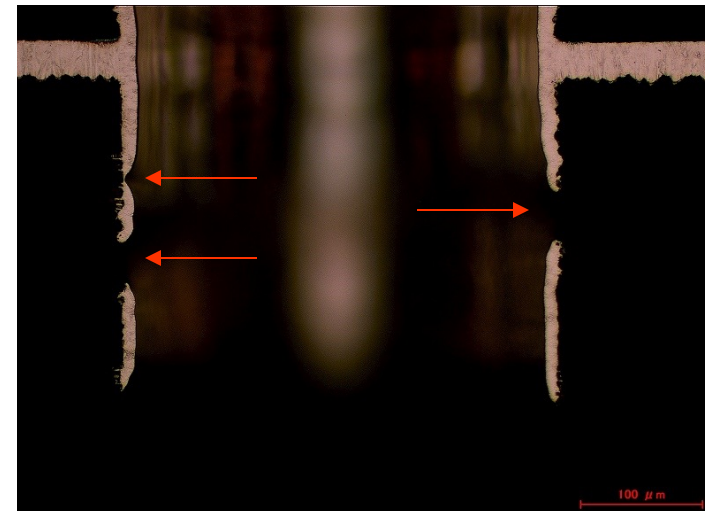


膨潤過剰によるボイドの発生

膨潤過剰により、ガラスクロス部の突出が大きくなり、ガラスクロス部へのPdの吸着量が低下し、めっきボイドが発生。

【めっき試験条件】

- ・膨潤15min(通常5min)

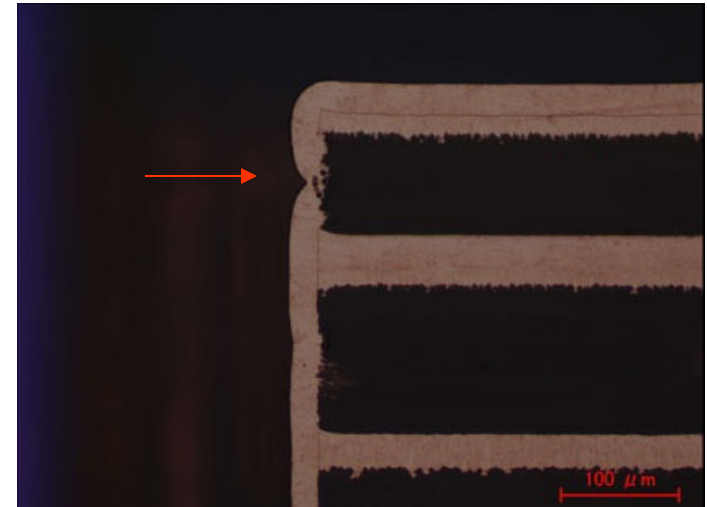


クリーナーコンディショナー処理不足によるボイドの発生

クリーナーコンディショナーの処理不足により、ガラスクロス部の濡れ性が低下、後工程でのPd吸着量が低下、それにより無電解銅めっきの未着が発生するため、めっきボイドが発生。

【めっき試験条件】

- ・クリーナーコンディショナー: 0min
(通常5min)

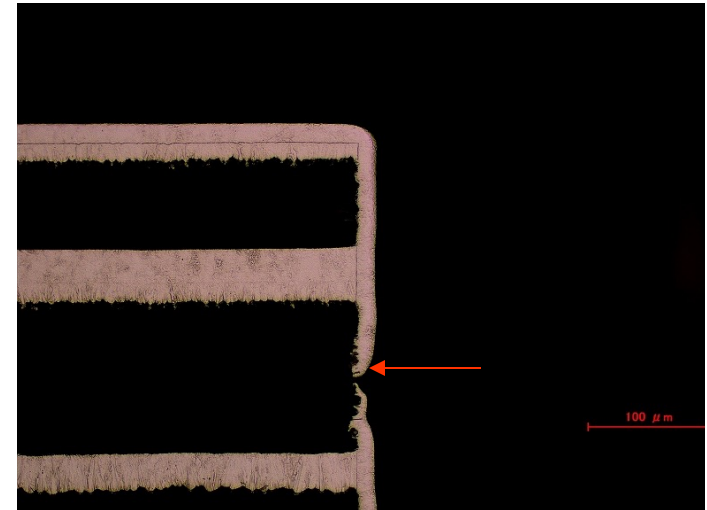


キャタリスト吸着不足によるボイドの発生

キャタリスト処理時間の不足により、Pd吸着量が低下、無電解銅めっきが析出せず銅めっきにてボイドが発生した。

【めっき試験条件】

- ・キャタリスト: 5sec (通常4min)

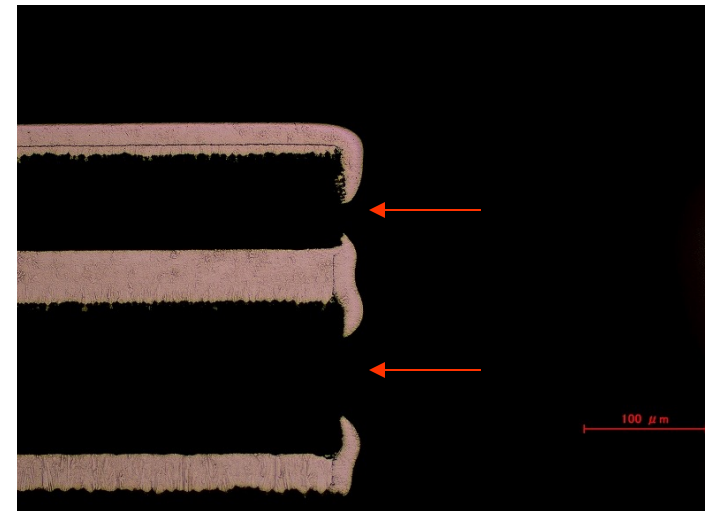


無電解銅めっき反応不足によるボイドの発生

無電解銅めっき液の濃度低下、温度低下、pH低下により、無電解銅めっきの反応が低下、一部に未着が発生したため銅めっきボイドが発生。

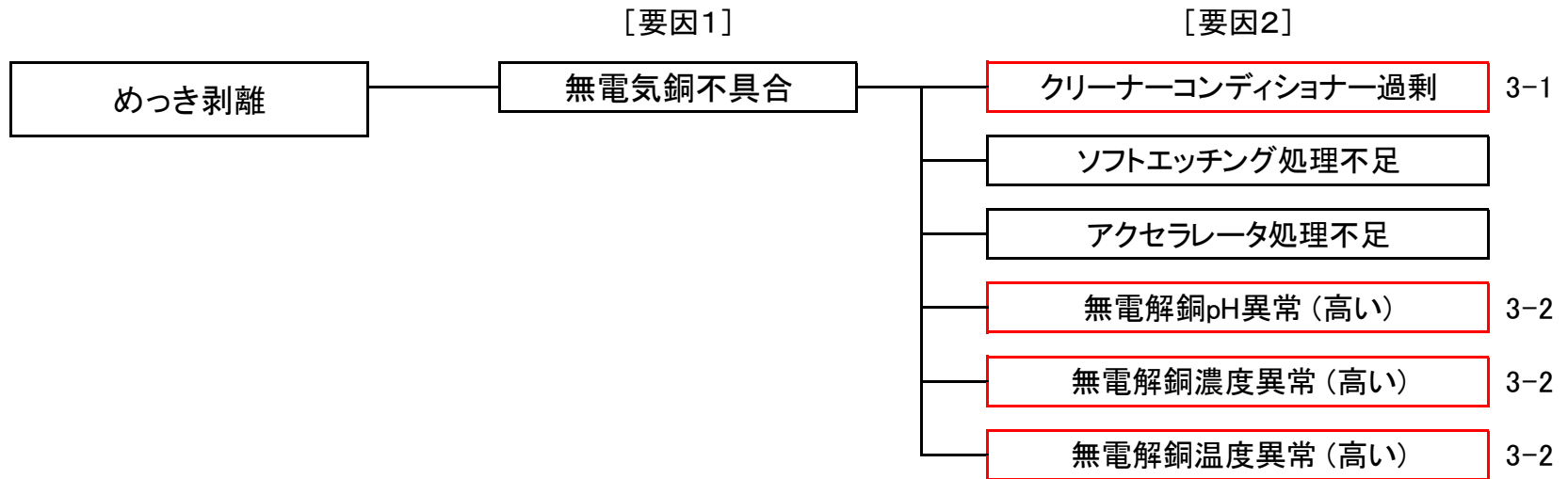
【めっき試験条件】

- ・無電解銅めっき液濃度: 50%(通常の半分)
- ・無電解銅めっき液温度: 10°C(通常: 室温)
- ・無電解銅めっき液pH: 9.0(通常: 12.8)



スルホール銅めっき 不良再現実験

要因解析表



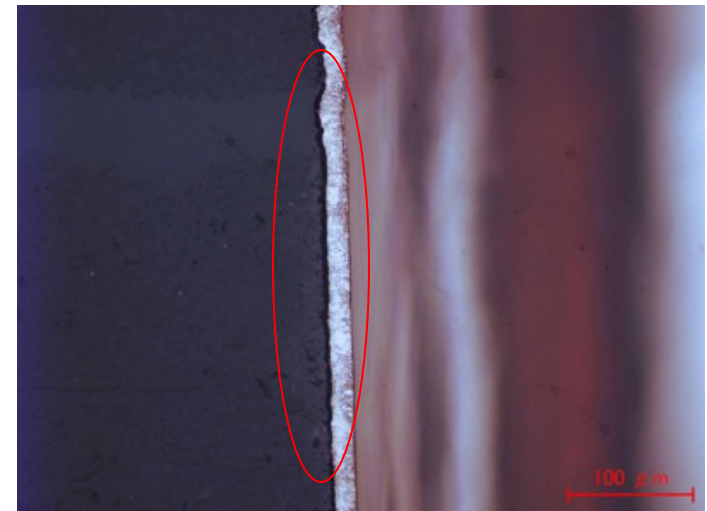
スルホール銅めっき 不良再現実験

クリーナーコンディショナー過剰による剥離の発生

コンディショナーが過剰になるとPdの吸着量が過剰になり、めっきの剥離の原因となる。

【めっき試験条件】

- ・クリーナーコンディショナー：15sec(通常5min)

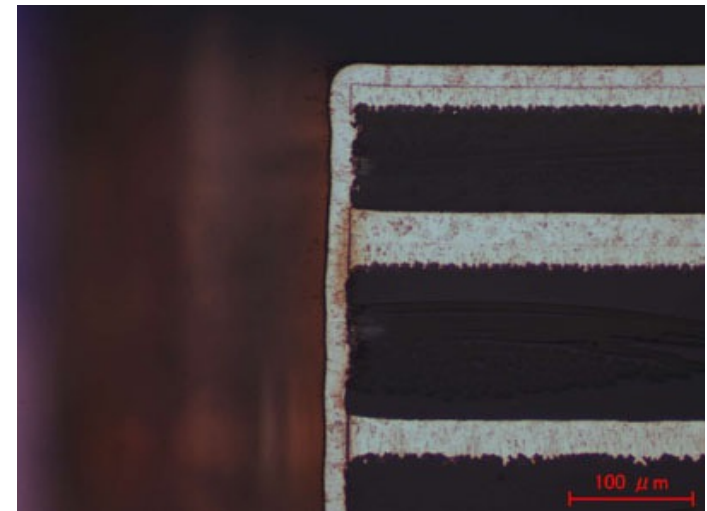


無電解銅めっき反応過剰による剥離の発生

無電解銅めっき液の濃度上昇、温度上昇、pH上昇により、無電解銅めっき反応が激しくなり、液の分解を生じるとともに銅はく表面や基材表面が不活性化し、めっきの剥離の原因となる。

【めっき試験条件】

- ・無電解銅めっき濃度: 2倍
- ・無電解銅めっき温度: 50°C (通常: 室温)
- ・無電解銅めっきpH: 13.3 (通常: 12.8)



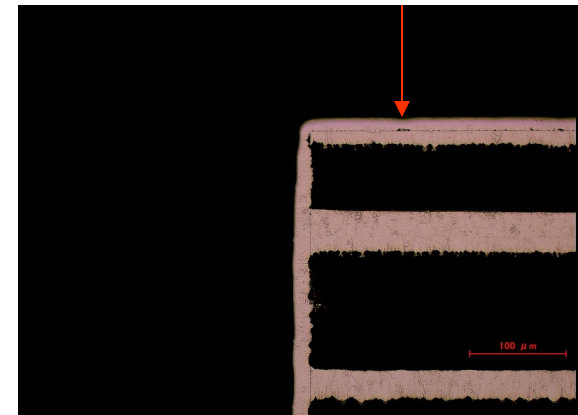
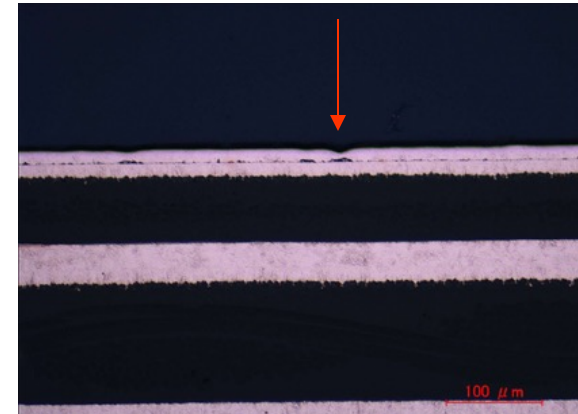
スルホール銅めっき 不良再現実験

銅表面の汚染とソフトエッチング不足による密着異常による剥離の発生

ソフトエッチングが不足し、銅はく表面の酸化皮膜が完全には、除去されない状況でめっきを行ったため、銅はくとめっき間に酸化皮膜が残り、密着強度が低下し、剥離が発生。

【めっき試験条件】

・ソフトエッチング処理: 0min (通常1min)



スルホール銅めっき 不良再現実験

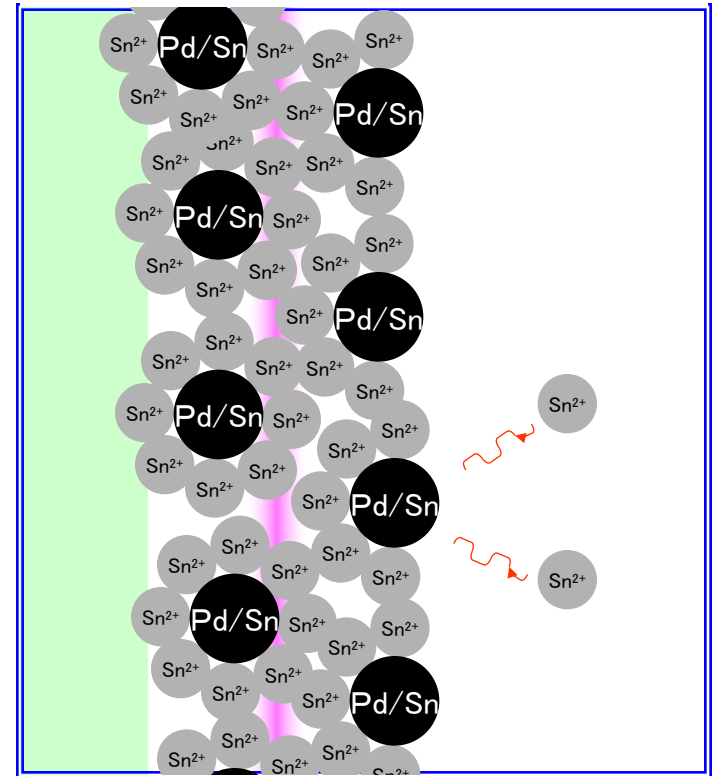
カタリスト過剰による剥離発生のメカニズム

カタリストが過剰になると右図のようにPd-Snコロイドの層が厚くなり、コロイド同士の吸着による接合層が厚くなります。

この層は、吸着による層であり、密着力は、それ程、強くないことが想定され、この厚みがふえることにより、密着の弱い層が増え、剥離が発生しやすくなることが考えられます。

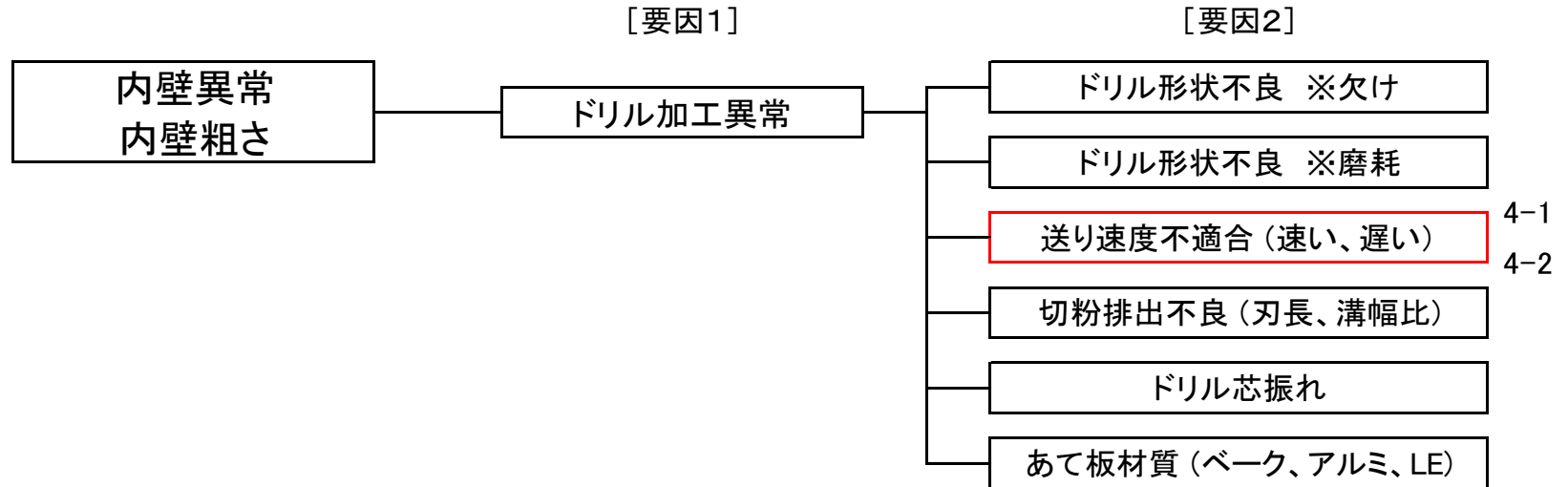
また、この層が増えたことで、コロイドーコロイド間に存在するSn成分が、アクセレレータ処理で十分に脱離できないで残渣すると、無電解銅めっき処理時に浴中に溶解し、浴中でCuとの間に金属間化合物を生成し、再析出する。再析出した成分がノジュールの要因になる。また、Cuを消費することでめっき液の分解を発生し、密着強度の低下の要因となる可能性があります。

無電解銅めっき液の反応が過剰になると銅めっき液中の有効成分が分解(タンク壁面などに析出)し、液中のアルカリ度だけが残留するため、サンプルに不活性な酸化膜層が生じ、その不活性層上にめっきが析出するために剥離不良が発生する可能性があります。



スルホール銅めっき 不良再現実験

要因解析表

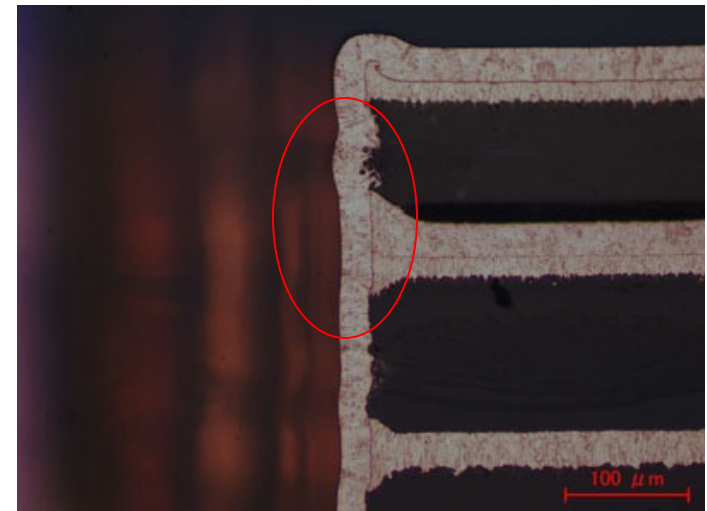


ドリル送り速度の影響(ネイルヘッドの発生)

ドリル加工時の基板の送り速度が遅い場合、銅はくが引き伸ばされ、ネイルヘッド現象が大きくなる。

【ドリル加工条件】

- ・送り速度: $10 \mu\text{m}/\text{rev}$
(通常: $20 \mu\text{m}/\text{rev}$)

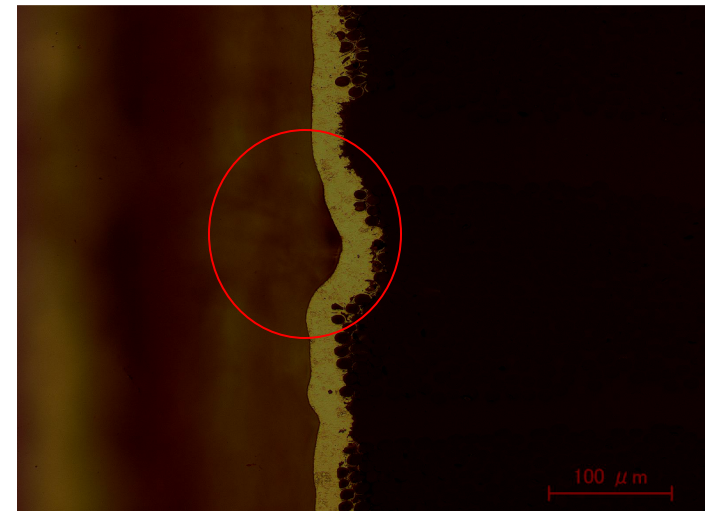


ドリル送り速度の影響(内壁粗さ異常の発生)

ドリル加工時の送り速度が速い場合、加工時の基材へのストレスが大きくなり、内壁が粗くなる。

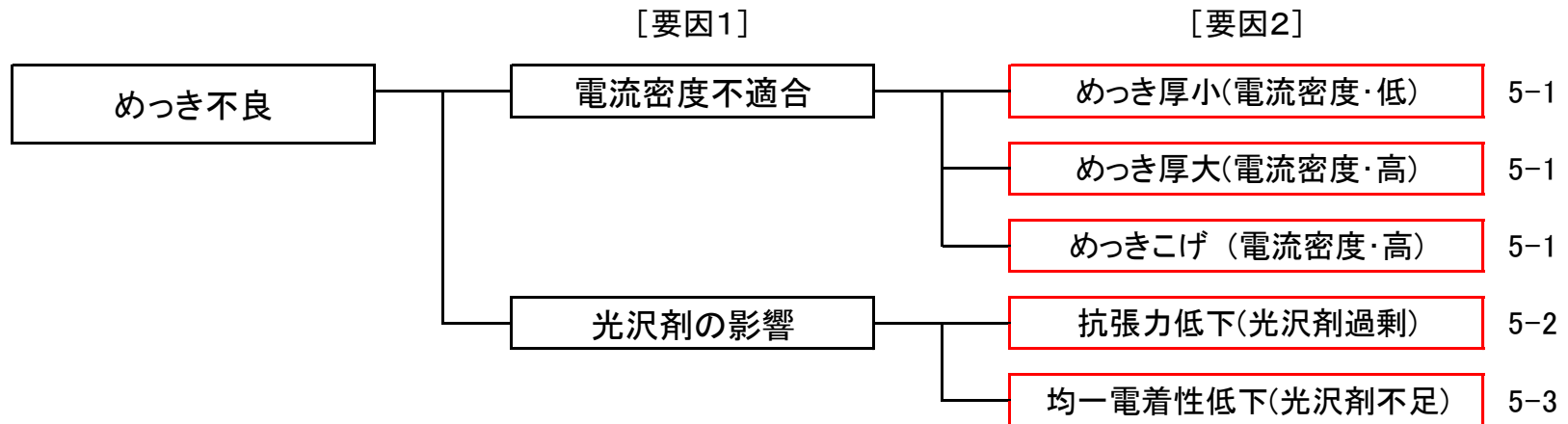
【ドリル加工条件】

- ・送り速度: $40 \mu\text{m}/\text{rev}$
(通常: $20 \mu\text{m}/\text{rev}$)



スルホール銅めっき 不良再現実験

要 因 解 析 表



スルホール銅めっき 不良再現実験

電流密度の影響

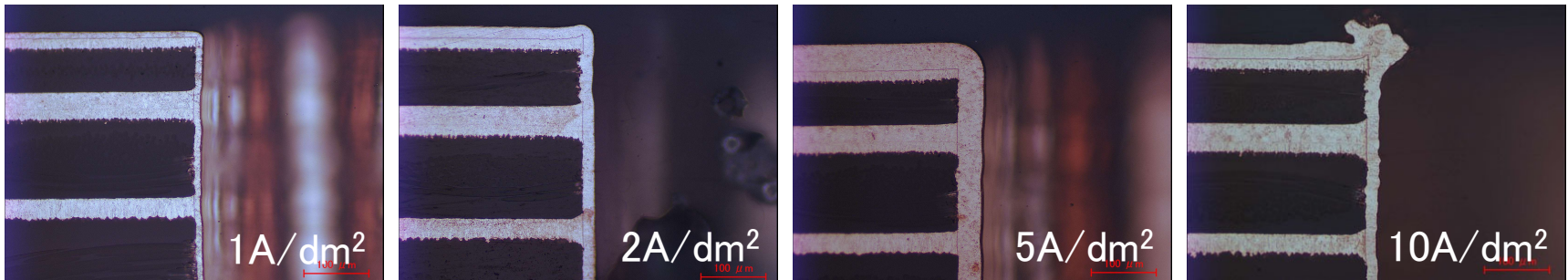
陰極での電流密度が小さいと、めっきスピードは低下するが、スルホール内での均一電着性は良くなる。

逆に陰極での電流密度が大きくなると、めっきスピードは増加するが、均一電着性は悪くなる。

（大きすぎるとスルホールコーナーで花が咲いたような形状になる。）

【めっき条件】

・ $1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ （同めっき時間）



光沢剤過剰による物性への影響

電気めっき液中の光沢剤成分により、めっき被膜の物性が変化します。

添加剤やその劣化成分が過剰になると有機成分の共析により、伸びなど銅の物性を低下させます。

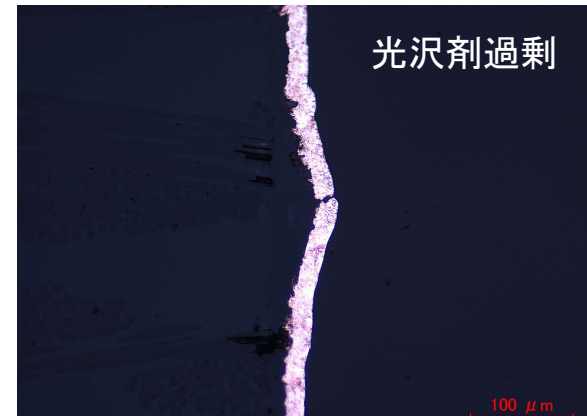
(観察は、ホットオイル試験を行ったサンプルで行った。)

【めっき試験条件】

・光沢剤: 50ml/L (通常5ml/L)

【ホットオイル試験条件】

260°C/5sec ⇄ 20°C/20sec 100サイクル



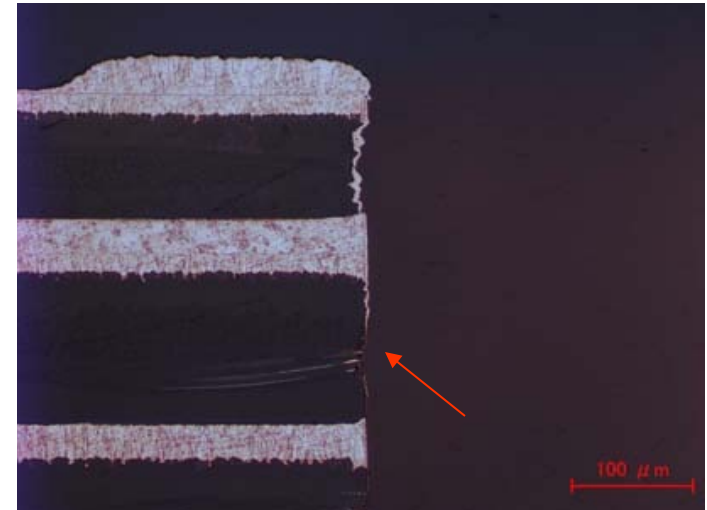
スルホール銅めっき 不良再現実験

電気めっき液中の光沢剤不足によるザラツキの発生

電気めっき液中の光沢剤が不足するとレベリング能力が低下し、均一にめっきが析出せずザラツキおよびめっき未着が発生。

【めっき試験条件】

- ・光沢剤: なし(通常5ml/L)



スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 VIAホールめっき(1) レーザ加工前処理

レーザ加工の前処理として、スエップ処理（表面銅はくのはーフエッチング）及び、黒化処理を行いました。

その処理条件を右図に示します。

【スエップ処理】

表面銅はくのはの膜厚をエッチングにより薄くすることでレーザの加工性をあげます。

【黒化処理】

レーザ加工時の加工性（光の吸収）を高めるために行います。

（通常は、内層銅箔とエポキシ樹脂間の密着性を向上させるため、銅箔表面に溶液処理による凹凸を形成し、アンカー効果により密着性を向上させる処理方法です）

処理条件は、右表に示しました。

スエップ処理工程表

No.	工程		濃度	液温	時間	備 考
1	エブロン					
2	液切					
3	ソフトエッチング SE07、CPS	(H2O2) (H2SO4) (Cu)	2.66 w/v% 4.06 w/v% 55 g/L	35 ℃	1.5 min	※コンベアスピード(標準):1.0m/min
4	液切					
5	水洗1					
6	水洗2					
7	水洗3					
8	エアナイフ					
9	乾燥					
10	銅はく厚測定					※膜厚測定器:ERCUN(フィッシャー製)
			※1パス=約2um (所定銅はく厚になるよう上記工程を繰り返し行う)			

黒化処理工程表

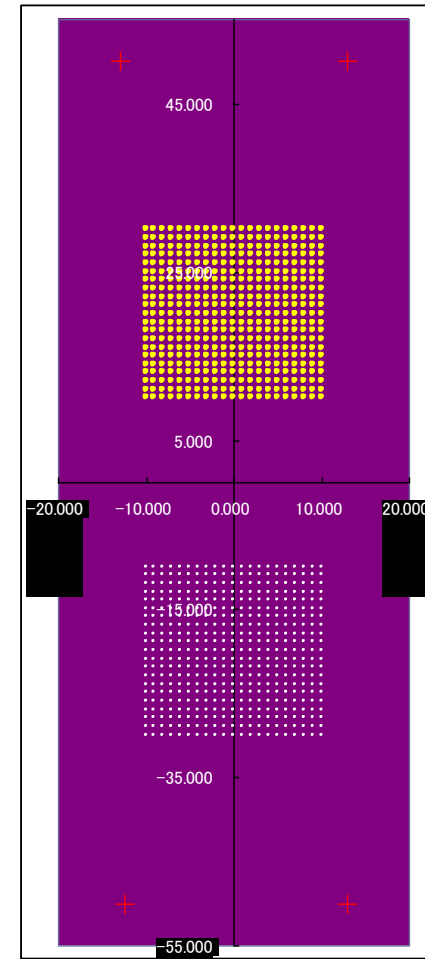
No.	工程		濃度	液温	時間	備 考
1	脱脂	AL-CHELATE	8.5 %	65 ℃	4 min	
2	湯洗			60 ℃	2 min	
3	水洗					
4	水洗					
5	ソフトエッチング	PE748 50%硫酸	50 g/L 2.5 %	30 ℃	2 min	
6	水洗					
7	水洗					
8	プレディップ	PB80A	10 %		40 sec	
9	黒化処理	PB80A PB80B	42.5 % 30 %	70 ℃	6 min	
10	水洗					
11	水洗					
12	還元処理	OC60 CupZ	6 % 1.5 %	35 ℃	3 min	
13	水洗					
14	水洗					
15	温純水洗			60 ℃	3 min	
16	乾燥			100 ℃	5 min	※工程内:熱風循環式
17	本乾燥	乾燥BOX		80 ℃	30 min	

スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 VIAホールめっき(2)レーザ加工

VIAホールは、右図の配置で、 $\phi 100 \mu\text{m}$, 160mmの2種類の径で加工を行いました。

※当初の予定では、 $60 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ で計画をしていましたが、基板の樹脂膜厚の関係で、穴内にめっきが析出しなかったため、穴径を変更し、実験を行いました。



スルホール銅めっき 不良再現実験

試験方法 VIAホールめっき(3)めっき前処理

VIAホールのめっき試験については、デスミア処理前に、表面の黒化処理層の除去の目的で以下の工程を行いました。

表面研磨は、黒化処理を物理的に除去することと、レーザ加工時にできた表面のバリを除去するために実施しました。

ソフトエッチングは、研磨で除去できなかった黒化処理層を除去する目的で行いました。

スマット処理は、前工程のソフトエッチング液に過硫酸ソーダ系の溶剤を用いており、過硫酸処理により表面に水酸化物が残渣する可能性があり、その成分を除去する目的で行いました。

デスミア～無電解銅めっきまでは、スルホールめっきと同じ処理を行いました。

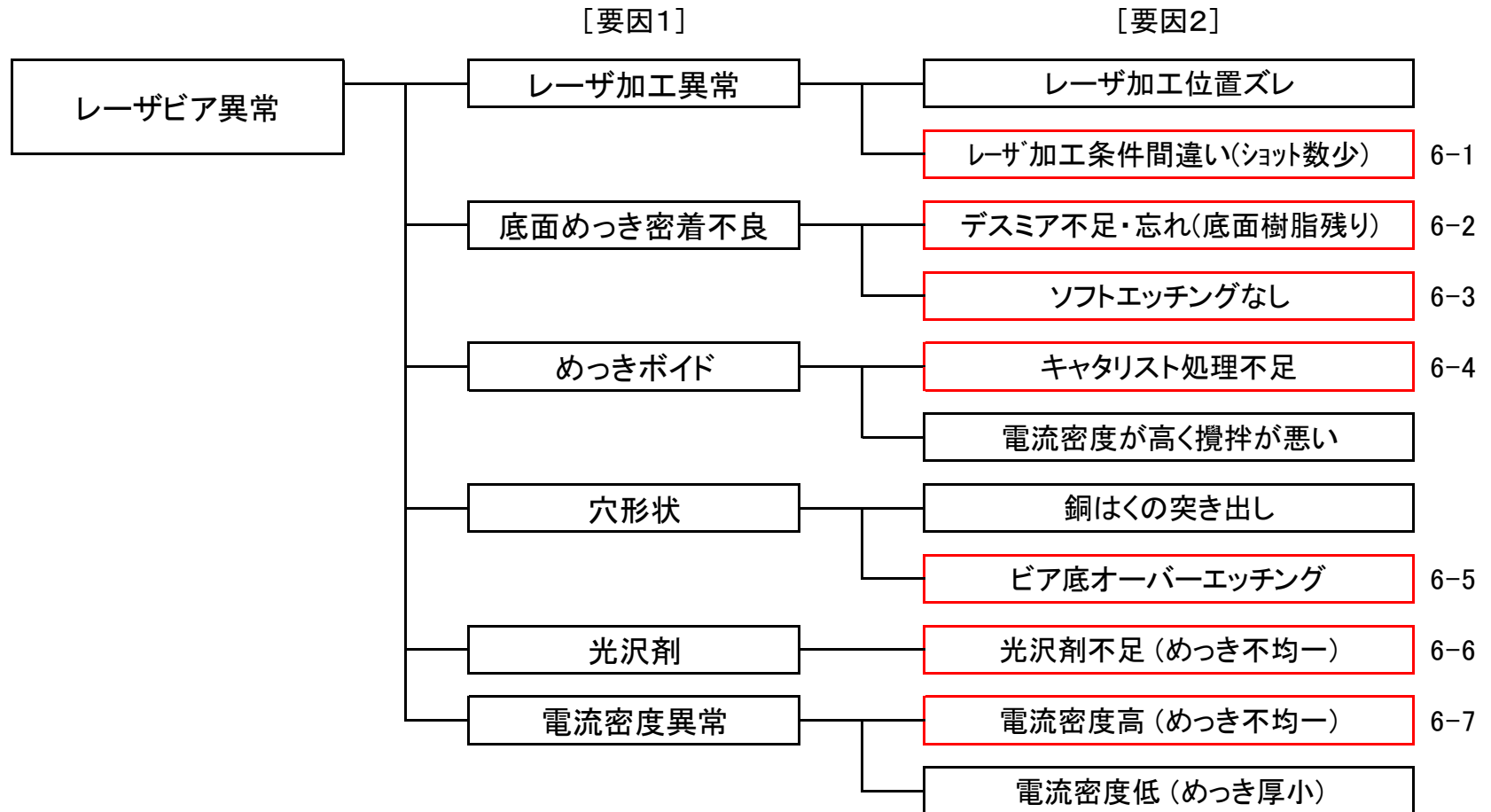
電解銅めっきは、VIA内での均一電着性を向上するために1A/dm² 100minで行いました。

【前処理工程】

工 程	組 成	濃 度	温度(°C)	時間(min)
表面研磨				
水洗				
超音波水洗				1
水洗				
ソフトエッチング	過硫酸ナトリウム 98% H_2SO_4	100g/L 10ml/L	室温	2
水洗				
スマット処理	98% H_2SO_4	10%	室温	1
水洗				
乾燥	ドライヤー			

スルホール銅めっき 不良再現実験

要因解析表

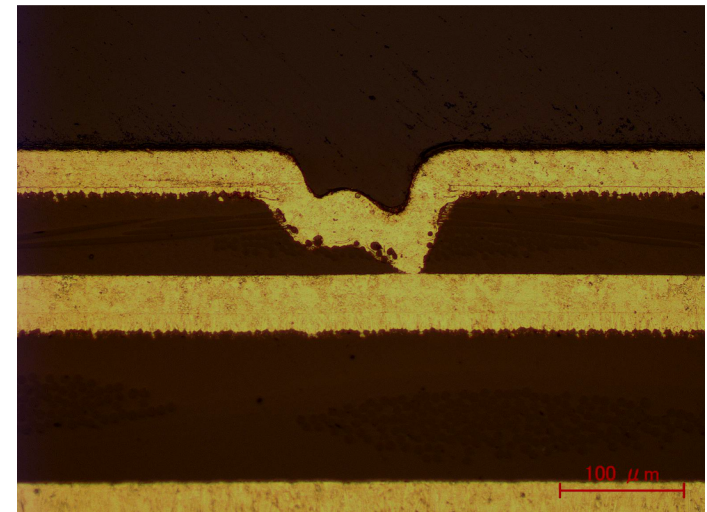


VIAホールでのめっき異常 形状異常

レーザ加工条件が弱いため、穴底まで正常にVIA加工が行われておらず、形状の異常が発生。

【レーザ加工条件】

・ショット数 2ショット(通常4ショット)



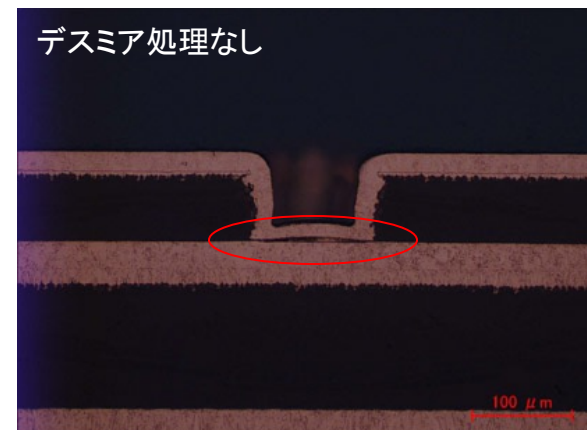
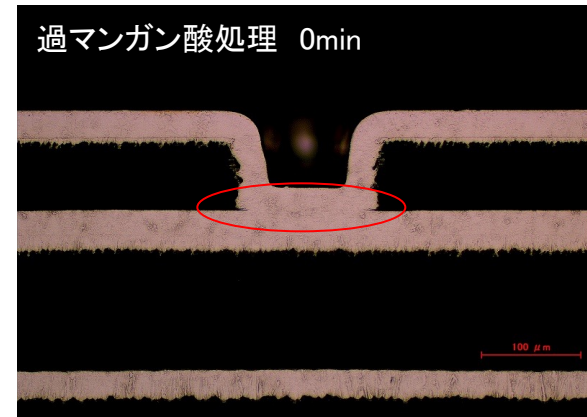
スルホール銅めっき 不良再現実験

VIAホールでのめっき異常 スミア残り

デスミア条件が弱く、VIA底でのスミア除去が不完全になる。

【めっき試験条件】

- ・過マンガン酸処理 0min(通常10min)
- ・デスミア処理なし



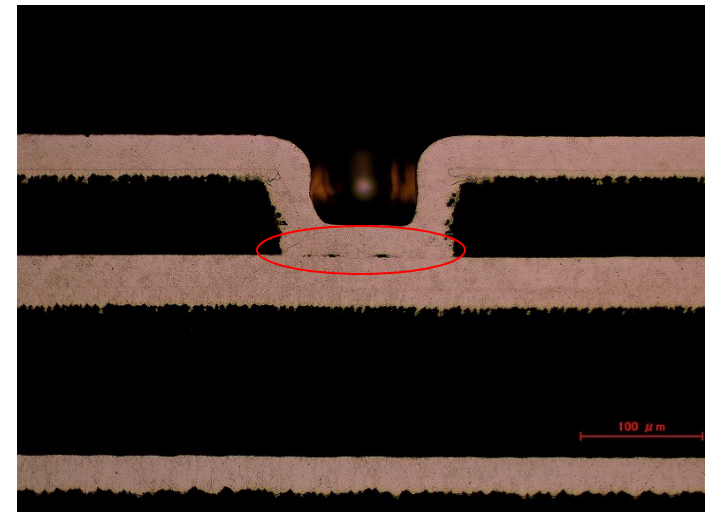
スルホール銅めっき 不良再現実験

VIAホールでのめっき異常 穴底残渣物あり

ソフトエッチング処理が不足し、内層銅はく上の酸化膜が完全に除去できずVIA底に残渣物が残り、めっきの剥離が発生。

【めっき試験条件】

・ソフトエッチング：0min(通常1min)



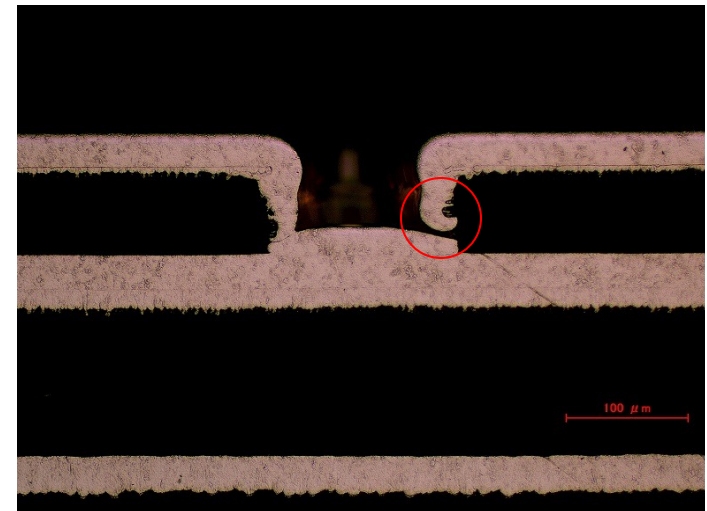
スルホール銅めっき 不良再現実験

VIAホールでのめっき異常 めっきボイド

キャタリスト処理が不足し、VIA底コーナー部でのPdの吸着が不十分となり、コーナー部でめっき未着が発生し、めっきボイドが発生。

【めっき試験条件】

・キャタリスト：25sec(通常4min)

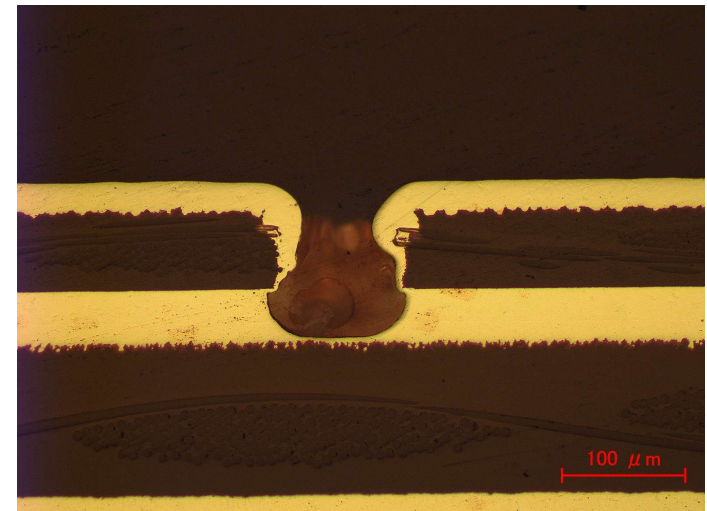


スルホール銅めっき 不良再現実験

VIAホールでのめっき異常 オーバーエッチング

ソフトエッチング処理が過剰になり、内層の銅箔がエッチング液により溶解した。

【参考写真】



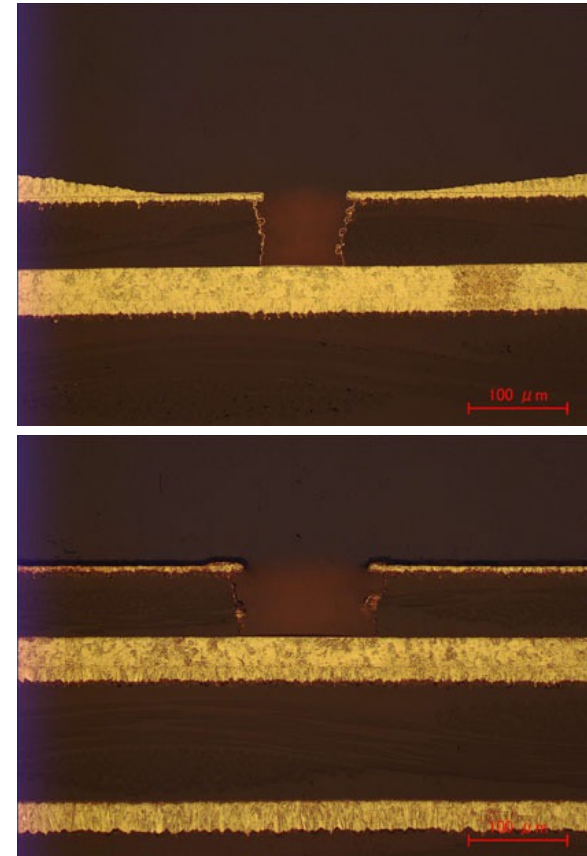
スルホール銅めっき 不良再現実験

VIAホールでのめっき異常 光沢剤なしによるめっき不均一

スルホールめっき時と同様に電気めっき液中の光沢剤が不足するとレベリング能力が低下し、均一にめっきが析出しない、特にVIAホール内では、その影響が大きく、VIAホール内およびその周囲でのめっき膜厚は薄くなる。

【めっき試験条件】

- ・光沢剤:なし(通常5ml/L)



スルホール銅めっき 不良再現実験

電流密度の影響

スルホールめっき時と同様に陰極での電流密度が小さいと、めっきスピードは低下するが、VIA内での均一電着性は良くなる。

逆に陰極での電流密度が大きくなると、めっきスピードは増加するが、均一電着性は悪くなり、VIA内では、ほとんどめっきが析出せず、表面でのめっき膜厚が厚くなる。

【めっき条件】

・0.5A/dm²～10A/dm²（同めっき時間）

