

新しい金めっき技術

Recent Technologies about Gold Plating

関東化学株式会社 中央研究所 岩井 良太
Ryota Iwai

千田 一敬
Kazutaka Senda

Central Research Laboratory, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

金は、高い延展性、耐食性を有するだけでなく、銀、銅に次ぐ高い電気導電率を持つなど、優れた物理的・機械的性質を備えていることから、電子工業分野において配線材料、接点材料として着目されてきた。また、めっきは、均一な表面処理を大量に行うのに適していることから、金めっき技術は、接続端子等の最終表面処理法として広く実用化されてきた。

筆者らも、早くから金めっき技術の有用性に注目し、電子工業分野のほか、種々の用途に向けて金めっき液の開発に取り組んできており、その一部については本誌でも紹介している^{1,2)}。

金めっきは、図1に示すように、方法または材料の視点から、「電解」、「無電解」あるいは「軟質」、「硬質」等の分類がなされ、良好な耐摩耗性が要求されるコネクタ、小型リレー、プリント配線板などの高信頼性接点材料には硬質金皮膜が広く使用されている。

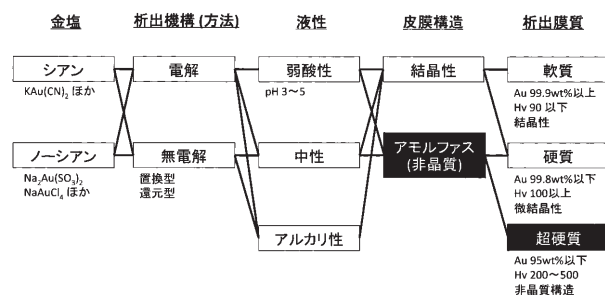


図1 金めっきの分類

ここでは、めっきによる硬質金皮膜形成のための3つのアプローチについて紹介する。また、多機能かつ高性能

な小型電子機器の普及に伴う実装の技術要求の高度化に 대응するものとして検討を行った $\phi 10\mu\text{m}$ (マイクロメートル)以下の金マイクロバンプ形成に関する研究内容についてもピックアップして紹介する。

2. 硬質金めっき

硬質金皮膜が得られるめっき液としては、コバルト、ニッケルなどの添加剤を含んだシアン系電解めっき液が知られている。しかし、電解めっきは、リード線を必要とするため、独立したパターンにはめっきできず、配線の微細化や高密度化への対応が困難である。これに対して、無電解金めっきは、リード線を必要としないため、微細な独立回路など、高精度な加工に対応できることから、筆者らは「無電解硬質金めっき」の開発を行ってきた。

シアン系めっき液は、毒性や保管上の問題、廃棄による環境への影響に関する問題のみならず、めっき素材の物性によっては、金属との強い錯体形成作用に起因する素材への攻撃性が問題となりやすい^{3,4)}。そこで、筆者らは毒性、攻撃性を解消し、含シアンと比べて遜色のない高硬度膜が得られる「ノーシアン金合金めっき」の開発にも取り組んだ³⁵⁾。

最近では、電子部品の小型化の要求に伴い、電気接点の大きさも微小化しつつある。硬質金めっき膜の高い硬度は20~30nm (ナノメートル)の微細な金の結晶が大量に結合することによって得られるが、従来の結晶性の金めっき膜では、微細な接点の金めっき膜を構成する結晶粒の全数の減少により硬度の低下が起こり得る。この問題を解決できるものとして、アモルファス(非晶質)構造に着目し、筆者らは高性能皮膜の追及として、電解法による「アモルファス

ス合金めっき」についても検討してきた。以下に詳細を示す。尚、将来的には、無電解、ノーシアン、アモルファスめっきの複合化を目標に研究に励んでいる。

2.1 無電解硬質金めっき

これまで、「軟質金」の分野では無電解化事例があるのに対し^{6~10)}、「硬質金」では報告例は見あたらない。これは、「軟質金」は純度ほぼ100%の純金であり、無電解化において制御すべき基礎反応は一つなのに対し、「硬質金」は硬化剤成分として微量の不純物を必要とするため、無電解化にあたっては金と硬化剤成分の複数の析出反応を同時に制御しなければならず、この実現が困難だからである^{2, 11, 12)}。また、含シアン無電解軟質金めっきは、高アルカリ性のものが多く、素材への攻撃性から使用できないことが多かった。そこで、酸性～中性領域で使用可能な「無電解硬質金めっき浴」について検討し、アスコルビン酸といくつかの促進剤の併用により自己触媒的な成膜が可能であることがわかった⁵⁾。

代表的な組成を表1に、この浴より得た皮膜の性質を表2に示す。ヌープ硬度(Hk)は130~150で、硬質金膜としてはやや低めであるものの、高精度な加工に対応できるなどのこれまでにない「無電解」ならではの特性が新たに得られた。

表1 無電解硬質金めっき浴

KAu(CN) ₂	
KCN	
L-Ascorbic acid	
Ligand	
Accelerator	
etc.	
pH	4.5
Bath temp.	70 °C

表2 無電解硬質金めっき膜 物性

		Electroless
Deposition Rate	μ m/hr.	0.15
Color		Semi Blight Yellow
XRD		Crystal
EDXRF	Au (wt%)	100
Hardness	Hk	130~150
Resistivity	μ Ω · cm	~10

めっき時間経過による析出膜厚の推移を図2に示す。この浴では、金素地上で、時間に対しほぼ直線的に膜厚

が増加しており、これは自己触媒反応による析出が進んでいることを示している。この浴で得られる皮膜そのものに目新しさはないが、「無電解」という特性は、回路設計段階での自由度を向上させ、既存品への応用というよりは、新しい電子部品の作製に貢献できる。

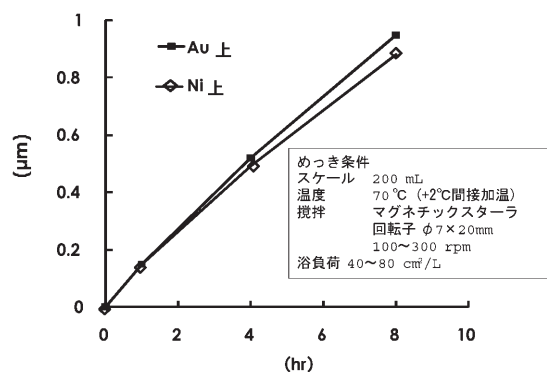


図2 無電解硬質金めっきの析出速度、等速性

2.2 ノーシアン硬質金合金めっき

ノーシアンにするために、含シアン電解硬質金めっき液に使用されているKAu(CN)₂をNa₃Au(SO₃)₂に置き換えることを考えたが、錯安定度と亜硫酸の反応性の関係から、金は錯体として液中に安定に存在し難くなるため容易ではなかった。検討を重ねた結果、亜硫酸、チオ硫酸、チオシアン酸といった錯化剤を添加して安定化させることが重要な要素であることがわかった。また、表3の析出電位(酸化還元電位)より明らかなように、金はKAu(CN)₂よりも他の金錯体からの方が析出しやすく、硬化剤成分の析出量を改めて制御する必要があった⁵⁾。そこで、ニッケルの錯化剤についても検討し、くえん酸、こはく酸、りんご酸、グリシン、エチレンジアミン四酢酸といった錯化剤の種類と濃度によりニッケルの析出量は変化し、その析出量は錯体の安定度と相関する事が明らかとなった⁵⁾。

表3 各種金錯体の錯安定度Kと酸化還元電位Eの推定値

Half Reaction	log K	E (V vs SHE)
2H ⁺ +2e ⁻ ⇌H ₂ (pH11)		-0.66
Au(CN) ₂ ⁻ +e ⁻ ⇌Au+2CN ⁻	38.3	-0.60 ※
2H ⁺ +2e ⁻ ⇌H ₂ (pH8)		-0.47
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₂ ⁵⁻ +e ⁻ ⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻ +2SO ₃ ²⁻	30.8	-0.16
Au(S ₂ O ₃)(SO ₃) ₃ ³⁻ +e ⁻ ⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻ +SO ₃ ²⁻	27.1	0.06
Au(SO ₃) ₂ ³⁻ +e ⁻ ⇌Au+2SO ₃ ²⁻	26.8	0.08
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ +e ⁻ ⇌Au+2S ₂ O ₃ ²⁻	26.1	0.12
AuSO ₃ ⁻ +e ⁻ ⇌Au+SO ₃ ²⁻	12.3	0.94
AuS ₂ O ₃ ⁻ +e ⁻ ⇌Au+S ₂ O ₃ ²⁻	10.4	1.05
Au ⁺ +e ⁻ ⇌Au		1.695 ※

※印は、下記参考文献の文献値を記載した。その他の酸化還元電位Eは下記参考文献から引用した標準酸化還元電位、錯安定度定数KおよびNernstの式より換算した(温度25 °C、未定の活量は全て1として換算した)。

参照 LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY 13th EDITION
Journal of The Electrochemical Society, 153(3) C157-C163 (2006)

ノーシアン硬質金合金めっき(以下、C.F.)の皮膜は、温度と電流密度を制御することにより、既存の含シアン硬質金合金めっきと同等の結晶性、硬度、比抵抗を示した。代表的な組成を表4に、この浴を用いて得た皮膜の物性を表5に示す。また、電流効率(C.C.E.)は大幅に向上した。これは、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ の析出電位が水素発生電位に近く、金析出時に水素発生をともない電流効率が低下するのに対し、亜硫酸やチオ硫酸との錯体では、水素発生電位よりも貴であるため、水素発生をともなわずに金合金膜を形成できるからである。

表4 ノーシアン硬質金合金めっき(C.F.)浴

	$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ aq
	K_2SO_3
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Ligand
	etc.
pH	8
Bath temp.	30 °C
Current Density	5 mA/cm^2
Counter Electrode	Ti/Pt

表5 ノーシアン硬質金合金めっき膜の物性

		C.F.	Ex. Hard Gold※
Current Density	mA/cm^2	5	—
C.C.E.	%	90~	20~60
Color		Semi Blight~Blight Yellow	Blight Yellow
XRD		Crystal	Crystal
EDXRF	Au/Ni (wt)	98.5/1.5	99~100/1~0
Hardness	Hk	200~260	130~240
Resistivity	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	10~30	≈ 20

C.C.E. = Current Cathode Efficiency
 XRD = X-Ray Diffraction
 EDXRF = Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
 Hk = Hardness Knoop (断面測定、5gf 30sec.印加)

※参照 1) 最新表面処理技術便覧、(株)産業技術サービスセンター発行。
 2) Plating and surface finishing, 1976, No.1, 35-40

一方、亜硫酸-チオ硫酸混合電解金めっきでは、含シアン組成浴と比べて析出膜に硫黄が混入しやすい¹³⁾。しかし、塩水中での腐食電位を調べた結果、図3¹⁴⁾より明らかのように、C.F.浴から得た皮膜は純度99.99%の純金と同等の良好な耐食性を示し、一般環境における耐食性は問題ないと考えられる。このように、C.F.浴は、シアンを含まないにもかかわらず、既存の硬質金に類似した物性の金合金を得ることができる「新しいめっき液」であると位置付けられる。既存の含シアン金合金めっき液と比べると過酷な使用条件での安定性にはやや劣るところもあるが、含シアンでのめっきが難しい基板に対しては効果を発揮する。また、人体に対する毒性の面では、含シアンよりもC.F.

浴の方が低く、環境的な意味での作業性は向上する。さらに、先に述べた電流効率の高さから、昨今におけるエネルギー問題の解消に貢献できる可能性を含んでいる。

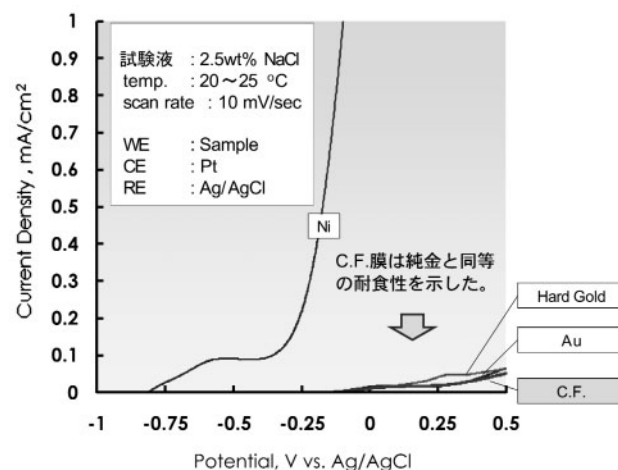
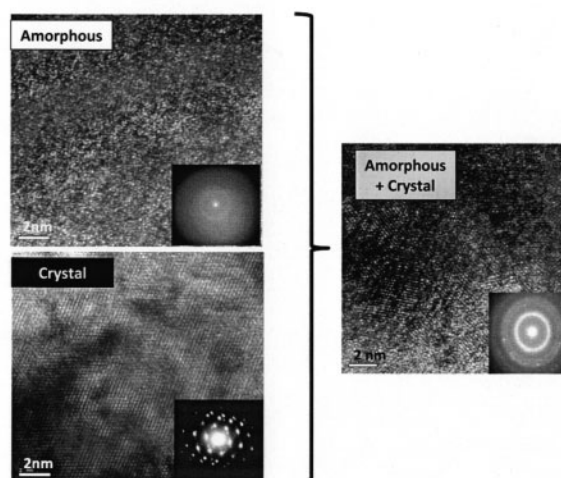


図3 ノーシアン硬質金合金めっき膜の耐食性

2.3 アモルファス金合金めっき

筆者らは早稲田大学と共同で研究を重ね、めっきにより析出する金合金としては初めての非晶質化事例として、アモルファス金合金を電解めっきで成膜するに至った^{2,15~21)}。図4に透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果、図5にX線回折(XRD)による測定結果を示す。結晶質の硬質金が規則的な結晶配列(図4左下)であるのに対し、アモルファス金合金(図4左上)が、不規則なアモルファス特有の構造であることを示している。



左上: アモルファス金合金、左下: 結晶性硬質金合金、
 右上: アモルファス+結晶質 混在

図4 TEMによる観察結果

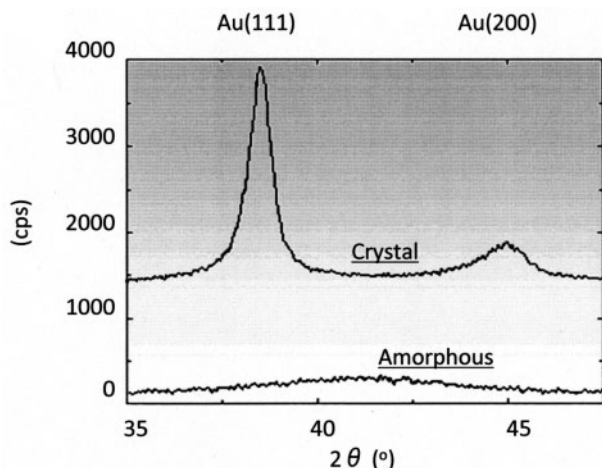


図5 XRDによる測定結果(上:結晶性硬質金合金、下:アモルファス金合金)

アモルファス金合金めっきと従来の硬質金との相違点の一つに「薄膜化限界」がある。図6に示すように、結晶性の硬質金による被覆では結晶粒径に依存する数十nm(1ナノメートル=10⁻⁹メートル)の薄膜化限界があるのに対し、アモルファス金合金では、理論上、原子径を基準に、数百pm(1ピコメートル=10⁻¹²メートル)までの薄膜化が可能となる。また、表6に示すように、ヌープ硬度も350~500と著しく高く、これまでの硬質金にはない特性を示している。従って、新規材料として、高信頼性能が求められる宇宙、航空機器からUSBコネクタのような民生品まで、様々な応用が期待できる。

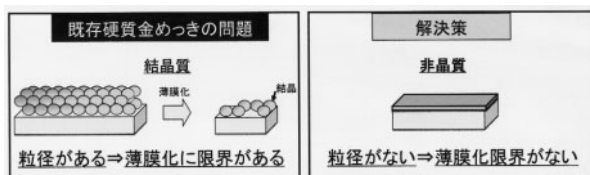


図6 既存硬質金の問題、解決策

表6 電解めっきにより作製したアモルファス金合金の性質

	開発品 非晶質AuNi合金膜	既存硬質金
結晶性 (XRD)	Amorphous	Crystal
Au : Ni (or Co) 重量比	60~80 : 40~20	99以上 : 1以下
ヌープ硬度 Hk	350~500	150~200
接触抵抗	2~20 mΩ	約2 mΩ

当初のアモルファス金合金²⁾は、アモルファス構造を有する既存二元系合金(例えば、ニッケル-タングステン系)の

一部を金原子で置き換えるとの考えに基づき検討を進め、金、ニッケル、タングステン、3つの金属元素系として得られたが、その後金塩、ニッケル塩及び錯化剤の割合や電流密度などの条件の最適化により金、ニッケルの2元素系でも実現している。現在は、めっき対象に応じて、より適性な電気抵抗及び硬度を有する金合金膜が得られるよう、アモルファス化だけでなく結晶性の制御に比重を置いた研究を進めており、これらが混在した金合金膜の作製にも成功している(図4左)²²⁾。

3. 無電解めっきによる金マイクロバンプ形成

バンプとは、Flip-Chip方式の接続で用いられる金属製の端子で、回路板とチップ、あるいはチップとチップを電気的に接続する役割を持っている^{23,24)}。ここで言うチップとは、IC、LSIといった集積回路であり、電気製品中において様々な機能を担うパーツである。たとえば、携帯電話には通話のほかに、メール、カメラ、テレビといった機能があり、これらはチップにより制御される。多機能かつ高機能な小型電子機器の普及にともない、多数のチップを高密度に組み込む技術が必要になっており、その一つはそれらをいかにデバイスに組み込むかという実装技術である。

筆者らは一般的なWire Bonding方式と比べて高密度化に有利なFlip-Chip方式、さらに、これを応用した高密度実装技術に着目した(図7、図8)^{23~26)}。また、これまでのはんだによる溶融接続では、バンプサイズの微細化により、溶融時の広がりやウイスキアーの問題で、接続信頼性に不具合が発生しやすくなる。そこで、軟質金バンプによる固相接続に着目し、独立行政法人産業技術総合研究所と共同でφ10μm以下の金マイクロバンプ形成に取り組んだ²⁷⁾。

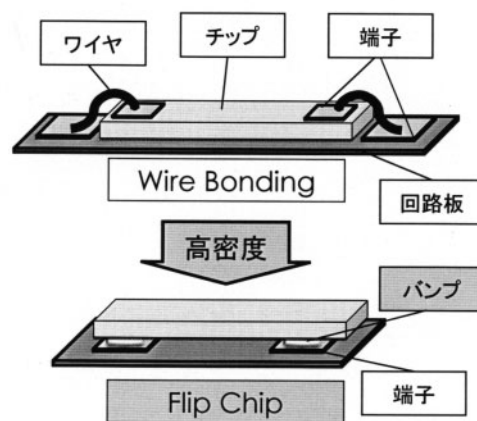


図7 “Wire Bonding”と“Flip Chip”

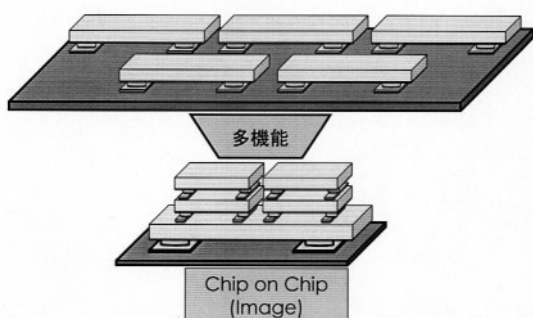
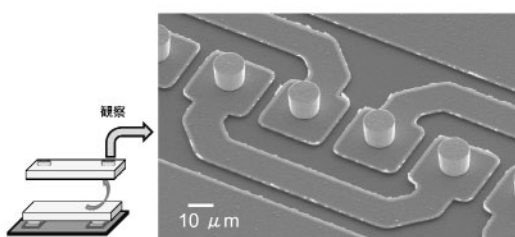


図8 マイクロバンプによる高密度実装 (イメージ)

現在のバンプは電解めっきにより形成されることが多いが、リード線を必要とするのに加え、電流密度分布のばらつきにより析出したバンプの高さが変動しやすいため、微小なパーツの設計には障害となる^{28,29)}。

一方、無電解めっきは、溶液系内の還元剤を電子供給源とするため、リード線が不要で、しかも均一な析出が容易である。既存のバンプ径は、小さくとも20~50 μm で、あるのに対し、径5~10 μm の、これまでに事例のないほど微細なバンプを目標として検討を行った。

検討初期にはバンプ形成速度が小さく、電解めっきと比べて10倍程度の処理時間を要したが、現在はこれを大幅に短縮しており、実用可能なレベルに達しつつある。作製事例を図9に示すが、バンプとしての特性、物性については独立行政法人産業技術総合研究所の発表を参照いただきたい^{27,29)}。



独立行政法人産業技術総合研究所作製、観察
(第18回 マイクロエレクトロニクスシンポジウム発表データ²⁷⁾より抜粋)

図9 配線上の微細な金バンプ

4. まとめ

今回は、筆者らが開発した「無電解硬質金めっき」、「ノーシアン硬質金めっき」、「アモルファス金めっき」及び「無電解めっきによる金マイクロバンプ形成」について紹介した。それぞれの新規性を表7にまとめた。

表7 各種金めっきの新規性

題目	新規事項	
アモルファス金合金めっき	膜の構造	アモルファス(非晶質構造の)金合金
ノーシアン硬質金合金めっき	液の組成	“非シアン”硬質金合金めっき液 = 毒性、攻撃性の低い硬質金めっき液
無電解硬質金めっき	成膜方法	“無電解”硬質金めっき液 (これまでの硬質金は電解のみ)
無電解めっきによる金マイクロバンプ形成	微細構造物形成方法	マイクロバンプを無電解金めっきで形成

尚、本報は、平成20年9月に行われた社団法人表面技術協会主催の展示会Surtech2008のポスターセッションで「産業部門Surtech賞」を受賞した内容を中心にまとめた。

引用文献

- 1) M.Kato: *The Chemical Times*, **189**, 10 (2003)
- 2) K.Senda, M.Kato: *The Chemical Times*, **205**, 7 (2007)
- 3) 浅富士夫: 表面技術, **46**(9), 815 (1995)
- 4) 渡辺秀人: 表面技術, **58**(2), 92 (2007)
- 5) 岩井良太, 千田一敬, 徳久智明, 加藤勝: 表面技術協会第118回講演大会講演要旨集1A-24, 24 (2008)
- 6) 西山浩二, 渡辺秀人, 表面技術, **48**(4), 393 (1997)
- 7) Y.Okinaka: *Plating*, **57**, 914 (1970)
- 8) R.Sard, Y.Okinaka, J.R.Rushton: *Plating*, **58**, 893 (1971)
- 9) 加藤勝, 新倉恵子, 星野重孝, 大野涼: 表面技術, **42**(7), 729 (1991)
- 10) 井上隆史, 安藤節夫, 牛尾二郎, 奥平弘明, 竹原裕子, 太田敏彦, 山本弘, 横野中: 表面技術, **49**(12), 1298 (1998)
- 11) 沖中裕: 金属表面技術, **32**(10), 500 (1981)
- 12) Y.Okinaka, M.Hoshino: *Gold Bulletin*, **31**(1), 3 (1998)
- 13) T.Osaka, M.Kato, J.Sato, K.Yoshizawa, T.Homma, Y.Okinaka, O.Yoshioka: *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (10), C659 (2001)
- 14) T.Osaka, T.Yokoshima: *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **39**(1), 121 (2004)
- 15) 増本健: 金属表面技術, **32**(12), 649 (1981)
- 16) 井上明久, 増本健: 表面技術, **40**(3), 361 (1989)
- 17) 増本健 “アモルファス金属の基礎” オーム社 (1982)
- 18) N.Togasaki, Y.Okinaka, T.Homma and T.Osaka: *Electrochim. Acta*, **51**, 884, (2005)
- 19) M.Kato, K.Senda, Y.Musha, J.Sasano, Y.Okinaka, T.Osaka: *Electrochim. Acta*, **53**, 11 (2007)

※21ページへ続く