

無電解めっきの導体間ブリッジ析出を応用した
フリップチップ接続法に関する研究

**Chemical flip-chip bonding method
using bridge phenomenon between facing electrodes
during electroless plating**

2009年3月

埼玉大学大学院理工学研究科 （博士後期課程）

理工学専攻（主指導教員 青柳 昌宏）

山 地 泰 弘

目 次

第1章 序 論	1
1.1 半導体チップー基板における微細接続の問題点	2
1.2 各種低温接続技術の現状	5
1.3 新しい低温接続技術の必要性	8
第2章 無電解めっき法による新微細接続法	9
2.1 基本コンセプト	10
2.2 無電解めっき法による接続プロセス	12
2.3 新接続法の特徴	12
第3章 平面配置対向電極による接続性評価	15
3.1 評価テストチップの概要	16
3.2 プロセス条件の最適化	16
3.3 2D-TEG による接続基礎実験－評価方法	27
3.4 接続膜の基本構造分析	27
3.5 電極間の空間的配置と接続挙動	32
3.6 Ni-B 膜の析出挙動に関する追加実験	37
3.7 Ni-B 膜の析出挙動に関する考察	60
第4章 フリップチップ接続への適用性検証	75
4.1 評価用テストチップの設計	76
4.2 プロセスフローと評価方法	76
4.3 Flip-chip 接続後の SEM 観察	78
4.4 ブリッジ接続部の電気抵抗測定	81
4.5 電極間の空間的配置と接続挙動	81
4.6 Flip-chip 接続における析出挙動に関する考察	89

第5章 実用化に向けたアプローチ	101
5.1 微細化に向けた改良型プロセス	102
5.2 Ni-B 接続膜の低抵抗化	109
5.3 今後の課題	111
 第6章 結 論	 112
 謝 辞	 115
 参考文献	 117
 本研究に関連する発表・特許	 120

Abstract

Along with downsizing of metal bumps for flip-chip bonding between chips and substrates, maintaining the interconnection reliability after bonding has been becoming more and more serious especially in case of less than 10 μm -size bumps in recent years. This reliability issue due to the ultra fine pitch bumps is mainly caused by the mechanical process where bumps are deformed by loading under higher temperature ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$). In addition controlling the mechanical factors such as alignment accuracy, or micro-deformation of bumps, or stress concentration in individual bumps by thermal mismatch has been approaching the fundamental limits. Reductions of bonding temperature and pressure are essential for higher interconnection-density packages. As a candidate of a non-mechanical face-down bonding method under lower temperature, a chemical flip-chip bonding method by electroless plating process has been studied. This method positively utilizes so-called "bridge" phenomenon between facing metal pads during electroless Ni-B plating, and enables bump-less interconnect without loading and/or heating at lower temperature (60°C). The interconnect behavior was examined using test chips and substrates with various pad-to-pad configurations. The result confirmed that effective pad width and a ratio of pad pitch to pad width determine the completeness of the interconnection under the condition that distance between facing pads are sufficiently close. The relation between pad-to-pad configurations and interconnect behavior by bridge deposition was also discussed on the basis of the result of the diffusion analysis of the reaction products by finite element method (FEM). A significant potential for finer pitch flip-chip interconnect was experimentally demonstrated using the original test chips and substrates with a minimum pad-pitch of 10 μm .

第 1 章

序 論

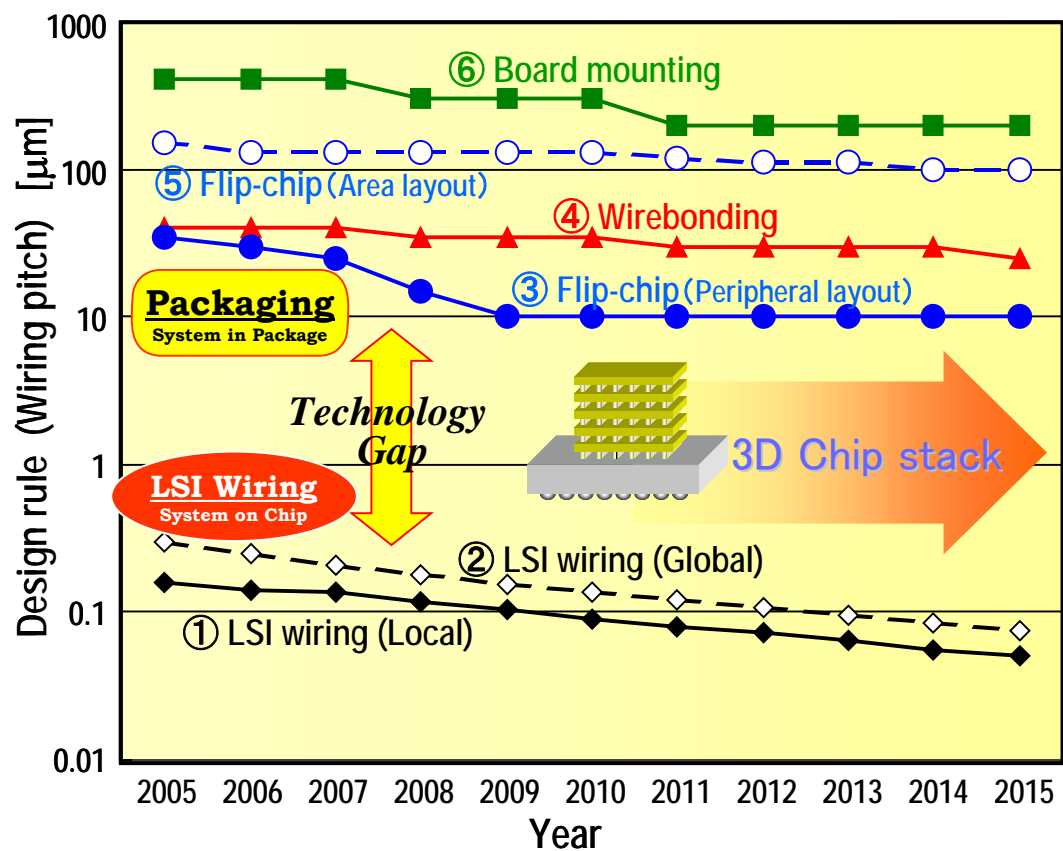
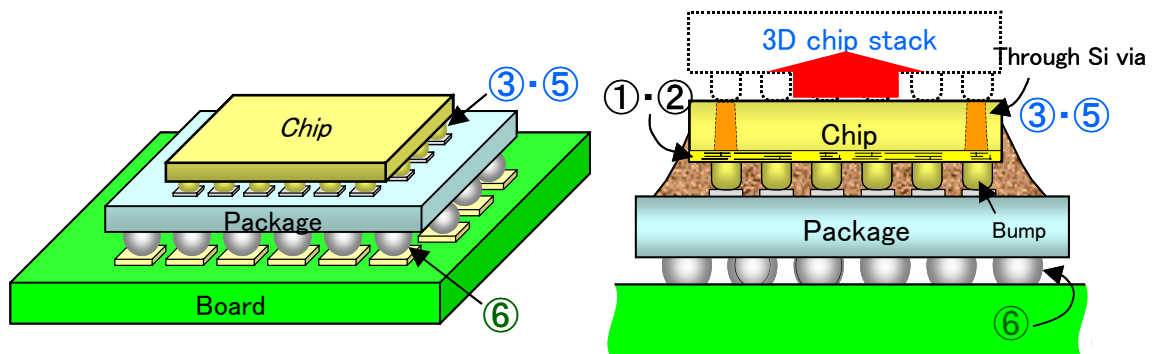
第1章 序 論

1.1 半導体チップー基板における微細接続の問題点

近年の半導体素子の高集積化・高機能化に伴い、回路素子を有する“LSI チップ”から、それら複数の LSI チップと他の回路部品でシステムを構成する、“基板実装”ユニットにいたる実装における各階層 [1] (LSI チップ→ パッケージ→ 実装基板 (ドーター基板/マザー基板)) 間を電氣的に結ぶ接続技術が、性能を左右するボトルネックとなっている。図 1.1 に示すように、各階層における接続技術は、年々微細化が進んでおり、特に近年、LSI 配線におけるデザインルールとそれを搭載するパッケージ基板配線におけるデザインルールとの乖離が問題となっており[2]、LSI チップとパッケージ間を電氣的・機械的に接続するの 1~10 ミクロンレベルの接続技術の重要性が認識されつつある。既に接続に用いられるバンプ接続では、10 ミクロン以下の超微小サイズのバンプ形成[3]あるいはフリップチップ (Flip-chip) 接続事例[4-7]も報告されるようになっており、微細バンプ接続に関して様々な問題が顕在化しつつある。このような微小なバンプに対し従来の「高温で機械的荷重を与え接触面の金属を変形させて接続する」方法を用いた場合、次の問題が顕在化してくる。

- (1) 1 バンプ当たりの接合強度、バンプ内熱応力
- (2) 対向バンプ間のアライメント精度
- (3) 荷重による接続過程における位置ずれ

(1)では、例えばバンプサイズが $1/2$ になった場合、接続部の接合面積は $1/4$ になり、1 バンプ当たりの接合強度は $1/4$ に低下する。一方、チップー基板間の熱膨張係数の差に起因し高温接続による温度降下に伴い発生するミスフィットひずみにより、個々のバンプに加わる剪断応力は、バンプピッチを同一とした場合、単純計算で 4 倍になるため、接続プロセス直後の接合部破断の原因となり得る。その傾向を把握するため、有機基板(FR4)と Si チップの熱膨張係数差に起因する熱収縮差が直接バンプに加わると仮定して、微細化に伴う剪断応力値の変化を塑性変形等を考慮せずに単純計算すると図 1.2 のようになる。



* The values plotted on the graph are extracted from 2007 ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors).

図 1.1 実装の階層別配線デザインルールの変遷

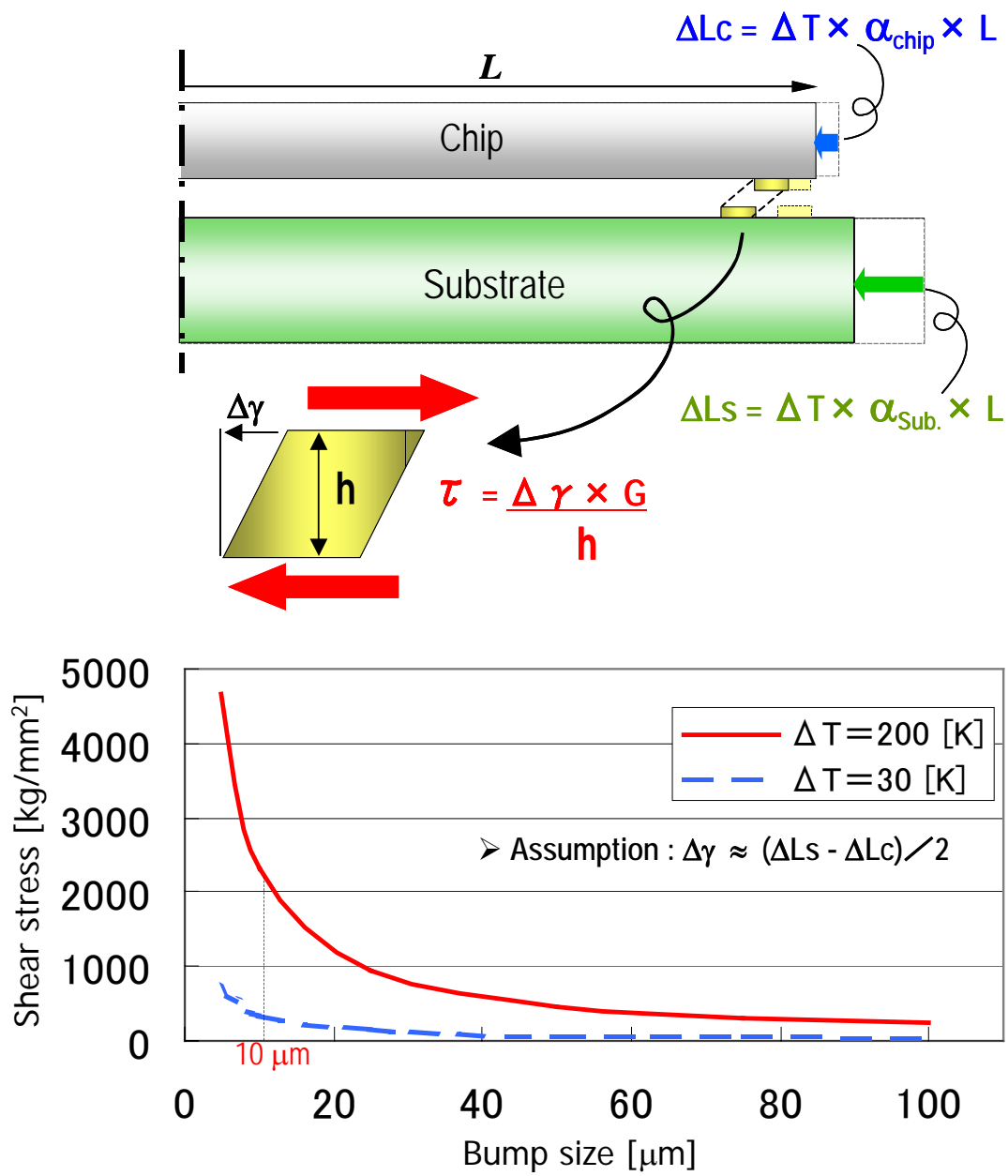


図 1.2 バンプの微細化に伴う剪断応力値の変化

剪断応力は面積に依存するため、 $10\mu\text{m}$ 以下の微小バンプでは従来に比較して著しく大きな値となり、チップと基板を接続した後、バンプ破断などの接続不良が生じる可能性が高くなると言える。また(2)と(3)は、接続後の実装精度（位置合せ精度）に関するもので、この実装精度は、Flip-chip 接続前のバンプ同士のアライメント精度（位置合わせ精度）に加え、さらに加圧接続過程における横ずれ（ヘッド部の横ぶれ等により発生するチップー基盤間のずれ）の影響が加わるため、 $2\sim 3\mu\text{m}$ 未満に抑えることは一般に難しいとされている。例えば $5\mu\text{m}$ 角のバンプで、 $2.5\mu\text{m}$ ずれたまま接続された場合、接合面積は $1/2$ となり、接続信頼性の確保が難しくなる。そのほか、 $10\mu\text{m}$ 角未満の超微細バンプでは、接続電極としての要求スペック（高さばらつき等）を満足する「バンプ形成プロセス」そのものが難しいという問題もある。

現状、チップー基板間の微細接続の主流となっている Flip-chip 接続では、図 1.3 に示すように様々な方式がある。熱ストレス、狭ピッチ対応、プロセス難易度などの観点から、それぞれの方式における長所と短所のうち主なものを図にまとめた。これより、現状の Flip-chip 接続技術では、熱ストレス的に問題のない低温微細接続を実現するためには、高真空下での接合など、特殊な環境が要求されることがわかる。

1.2 各種低温微細接続技術の現状

現在、低温化を目的とする代表的な手法として、次のような接続法が挙げられる。

- ① 表面活性化手法による常温接続法 [5,6]
- ② 貫通電極へのかしめ効果を利用した常温接続 [7]
- ③ 外力に対して柔軟なコンプライアント・バンプによる接続法 [8]

①の表面活性化手法による常温接続法（SAB ; Surface Activated Bonding）は Ar ガス等によるプラズマ処理により、接合界面の表面層を取り除くことによって表面を活性化し、常温の高真空化で活性化された界面同士を接触させること

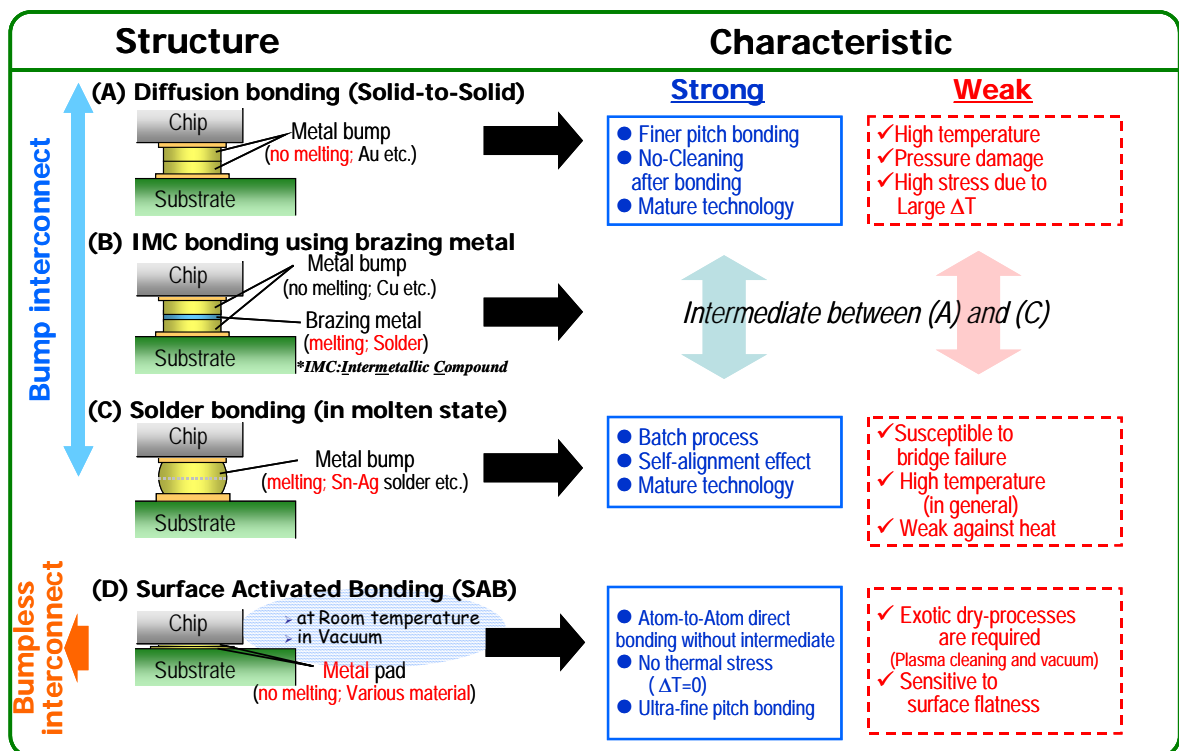


図 1.3 金属－金属接合メカニズムによる主な Flip-chip 接続方式とその特徴

によって、直接、双方の表面の原子同士を結合させるものである。はんだや樹脂等の接着層を間に挟んだり、あるいは拡散層を形成させることなく、接続が進行することが特徴となる。金属－セラミック間というような異種材料の接続も材料の接続も可能であることも特筆すべきである。電極ピッチとしては現在 $6\ \mu\text{m}$ ピッチレベルの接続も実証されている。特殊な条件下（表面の活性状態が維持される環境、界面間の原子レベルでの結合がマクロレベルまで進行する平坦性）における接続という前提が許容できるインフラが整えば、次世代の微細接続技術として最も有望な技術といえる。

②は、塑性変形しやすい金をシリコン（Si）チップに形成されたシリコン貫通孔に常温で加圧力で強制的に押し込み、貫通孔の凹型形状に沿った金バンプの機械的変形による“かしめ効果”により、電氣的接続を行なうものである。加温しないため、通常の接続のような界面における化学的結合層は存在せず、機械的な接触による接続となるが、温度変化による電気抵抗の劣化等の問題もないとされる。貫通ビアの充填と接続を同時に行なうようなプロセスとなっており、貫通ビアの形成が必須となる 3 次元積層 LSI における接続技術として今後の展開が期待出来る。

③は、高温での柔軟な変形を低温でも実現させるため、外力に対して容易に変形する円錐形状もしくは、底面に対して先端に近づくほど細くなる形状の柔軟なバンプ（コンプライアント・バンプ）を用いて接続を行なうものである。通常の熱圧着接続よりも低荷重で変形しやすい形状であること、圧縮変形後に通常のバンプのような横への拡がりが無いことから、低温、低荷重による狭ピッチ微細接続が可能になるというものである。 $20\ \mu\text{m}$ ピッチレベルでチップ当たり 30 万バンプ接続の可能性も実証されている。コンプライアントを実現するために材料の制限は有ると見られるが、めっき等による先鋭形状のバンプ形成プロセスのインフラが整えば、接続技術としては従来の延長線上にある技術であり、比較的容易に実現可能な方法と言える。

1.3 新しい低温接続技術の必要性

以上のように、これまでの微細接続を目的とした低温接続法においては、常温接続法（SAB）を除いては、金属バンプを接合界面で機械的に変形させて相手側の接合界面との接合を容易にする方法である。しかしながら、荷重による機械的変形を伴う接続方法では、今後のさらなる微細化に伴い、個々の微細バンプの変形を左右する、上下電極の位置合せ精度問題あるいは個々のバンプの荷重の制御が難しくなる可能性が高い。また、SAB 法に関しては、変形を必要としない一方で、原子レベルでの結合を進行させるため、対向するそれぞれの面の電極群の面内平坦度（コープラナリティ）が重要となるため、LSI チップ面積の増大に伴い、接続歩留りを維持することが難しくなることが予想される。

将来に向けたバンプ微細化に伴う Flip-chip 接続問題を克服する一つの解決策としては、接続に伴う機械的要因を出来るだけ排除することが重要であり、「常温に近い低温」で、「機械的変形を伴わない」接続手法が有効と考えた。機械的変形を与えずに接続を達成する最も単純な方法は、「バンプ形成」と「接続部形成」の両方のプロセスを同時に行なうことである。そこで、化学的反応、特に無電解めっきによる金属の析出反応を利用する方法に着目した。今回、機械的荷重を伴わない低温接続法として考案した「無電解めっきにおける導体間ブリッジ現象（異常析出）を応用した Flip-chip 接続法」について、いくつかの基礎的な評価を行ない、次世代の微細接続法として優れた特徴の一部が確認されたのでこれを報告する。

第 2 章

無電解めっき法による新微細接続法

第2章 無電解めっき法による新微細接続法

2.1 基本コンセプト

めっきを利用した電極接続法に関しては、特許、あるいは研究論文等でいくつか報告例[9-11]があり、それ自体は全く新しいコンセプトというわけではない。しかしながら、従来の方法の多くは、向かい合う電極表面でめっき膜を等方的に成長させ先端を接触させるタイプのものであり、狭ピッチ化が難しい、あるいは接合後の界面に微小な隙間が残留するなどの難点があった。

そこで本研究では、まず、離れた電極間にめっきで連続膜を形成することを考えた。微細ピッチを想定した場合、引き出し線等が不要な「無電解めっき」が当然第一候補となるが、ここで「離れた電極の間に、無電解めっきの金属析出に必要なシード層をどうやって形成するか？」ということが問題になる。この難題に対しては、無電解めっきで離れた導体パターン間に（シード層無しで）発生する“ブリッジ”という現象がひとつのヒントとなった。ここで“ブリッジ”とは、図 2.1 に示すように本来は析出しないはずのレジスト等導体以外の絶縁物表面（非活性面）に発生する金属析出のことである。ブリッジは、一般に“異常析出”と呼ばれるめっき不良のひとつであり、これを抑制する様々な対策が講じられている。しかしながら、ブリッジによる析出膜は、電極間に形成された連続膜の一種であり、これをコントロールできれば、電極間接続に応用できるポテンシャルを有するはずである。そこで、無電解めっきによるマイクロパターンニングにおいて特にブリッジを発生しやすい[12-15]とされる、ジメチルアミンボラン（DMAB）を還元剤とする無電解ニッケルボロン（Ni-B）めっき浴を用い、離れた電極間の電氣的接続行なう検討を行なった。

今回用いる無電解 Ni-B めっきは、電子工業分野における（広義の）無電解ニッケルめっき全体の中では極めて少数派に属するものである。無電解 Ni-B めっきは主流のニッケルリン（Ni-P）めっきと比較して、めっき浴の安定性及びパターン選択性に劣るという短所がある一方で、めっきが低温(50～70℃)で行なえること、弱酸性～弱アルカリ性の（マイルドな）環境下でめっきが可能なこと、

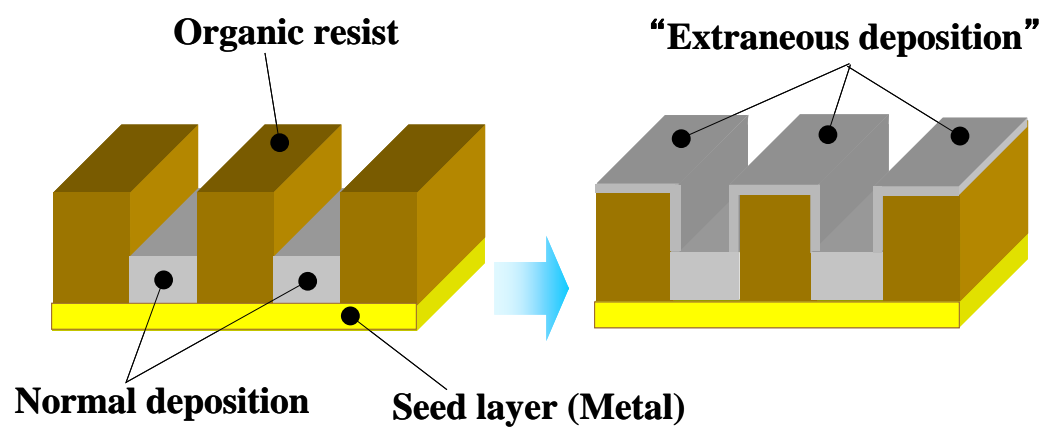


図 2.1 めっきにおいて発生する異常析出(ブリッジ)現象

はんだ付け性・ボンディング性に優れ（B 含有率 1 %以下）こと、硬さ・耐摩耗性に優れる（B 含有率 3～6 %）こと、等々の特徴から、主に特殊な用途の自動車用部品、電子部品などに用いられている。

無電解 Ni-B を用いた今回の接続法の主な構成要素をまとめると下記となる。

- (a) ある間隔をおいて存在する対向電極
- (b) めっきのベース材として対向電極間を橋渡しする絶縁樹脂
- (c) DMAB を還元剤とする無電解 Ni-B めっき浴
- (d) ブリッジが起こりやすいめっき条件（前処理，温度，pH 等）

なお、ここで得られる Ni-B 析出膜は、バルクめっきのためのシード層としての役割を想定しており、最終的にはこの後 Au、Cu などのめっき膜を形成し接続を完成する。これ以降、対向電極間にブリッジを形成する方向にめっき膜が析出する現象を架橋前の段階も含め、「ブリッジ析出」と呼ぶことにする。

2.2 無電解めっき法による接続プロセス

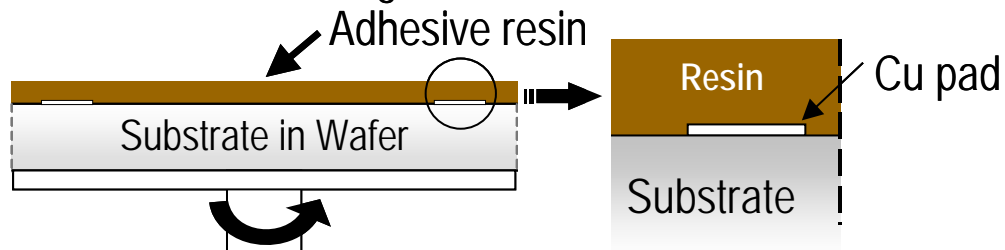
本手法を Flip-chip 接続に適用した場合のプロセス概要を図 2.2 に示す。最初に半導体チップを搭載する基板として用いるシリコン(Si)Wafer 上に均一な接着樹脂層を塗布し(1)、フォトリソグラフィ技術等によりチップ側と Wafer 基板側の対向する金属電極面の一部が露出するようにダイボンド・パターンを形成する(2)。次に Wafer 基板にチップをマウントする(3)。最後に無電解 Ni-B 浴（浴温：60 °C）に Wafer を浸漬し、ブリッジ現象により上下の対向電極間に Ni-B 膜を析出させる(4)。

Ni-B 膜は電極間の接着層の側壁表面に沿う形で析出し、継ぎ目のない金属接続が完成する。このあとさらに本 Ni-B 膜をシード層とするバルクめっきを行ない、最終接続形態となる。

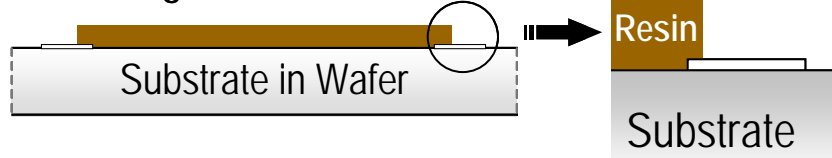
2.3 新接続法の特徴

本研究における新接続法は、無電解めっきという化学的析出現象を用いたことにより、従来の Flip-chip 接続法と比較して下記のような特徴がある。

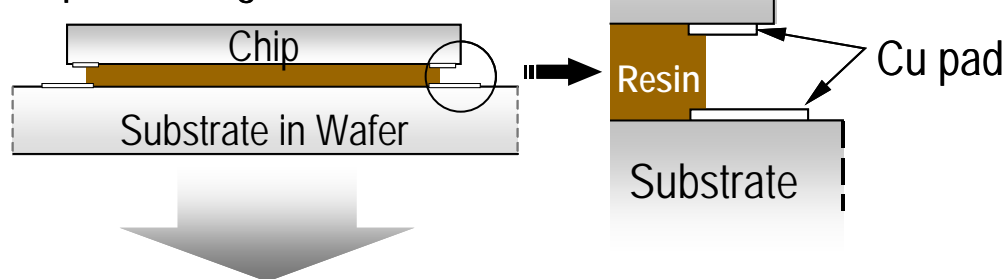
(1) Die-bond resin coating



(2) Patterning



(3) Chip mounting



(4) Electroless Ni-B plating

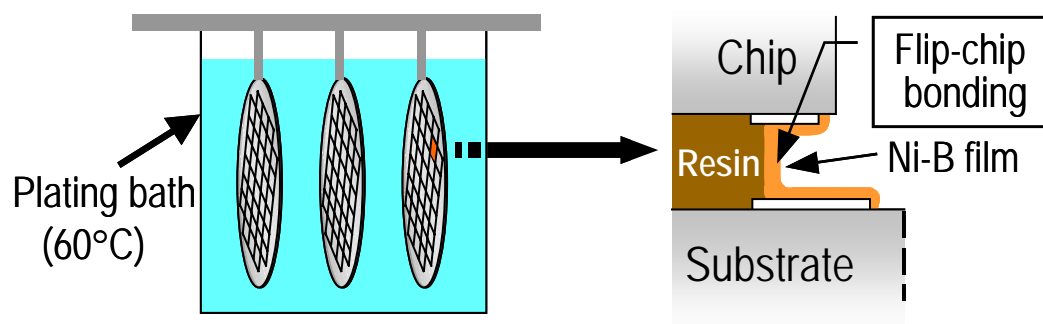


図 2.2 無電解 Ni-B めっきを用いた Flip-chip プロセス概要

- (1) 大気中での低温 (<100℃) での金属間接続
- (2) バンプ形成が不要なバンプレス接続
- (3) 接続部を溶融させない非溶融型接続
- (4) ダメージの少ない無加圧条件での接続
- (5) Wafer レベルでの一括 Flip-chip 接続

ここで、本研究の目的である低温微細接続に関連する特に重要なポイントは(1)～(3)である。(1)は、材料間の熱膨張係数の差に起因する熱応力を低減するものであり、(2)は、バンプ形成と接続を同時に行ないプロセス簡略化に寄与するだけでなく、微細接続部界面に接合欠陥の無い均質な接続構造を実現するものである。また、(3)は、溶融させないことで近接バンプとの干渉のない狭ピッチ接続を実現するものである。

以上のように、ここで提案する新接続技術は、本来“不良”であり低減すべきブリッジ析出現象を積極的に利用して電極間接続に転用するという新しいコンセプトの接続技術である。応用という視点では過去に研究データがほとんど無いブリッジ析出現象に対して、まずはその析出挙動に関する基礎データの取得に重点をおいた。以降、次の手順にしたがい LSI チップー基板間の新しい微細接続法としての可能性を検証する。

- A) ブリッジ析出の制御 … 第3章
- B) 平面配置電極におけるブリッジ析出挙動 … 第3章
- C) 垂直配置電極におけるブリッジ析出挙動 … 第4章
- D) 狭ピッチ化／低抵抗化に向けた改善策 … 第5章

第 3 章

平面配置対向電極による接続性評価

第3章 平面配置対向電極による接続性評価法

3.1 評価用テストチップ（TEG）の概要と作製プロセス

本手法による接続挙動をより正確に捉えるためには、接続前の電極周りの状態（ダイボンド樹脂厚、上下電極の対向関係など）をできるだけ一定にする必要がある。Flip-chip 実装を用いた場合のプロセス起因による寸法ばらつきの影響を排除するため、電極周りの寸法制御が容易な、「対向電極を平面内に配置した」テストチップ(以下 TEG ; Test Element Group) (図 3.1) を用い、接続評価試験を行なった。以下、本論文では、対向電極が二次元平面内に配置されている構造の TEG を総称して「2D-TEG」(two dimensional-test element group) 呼ぶ。

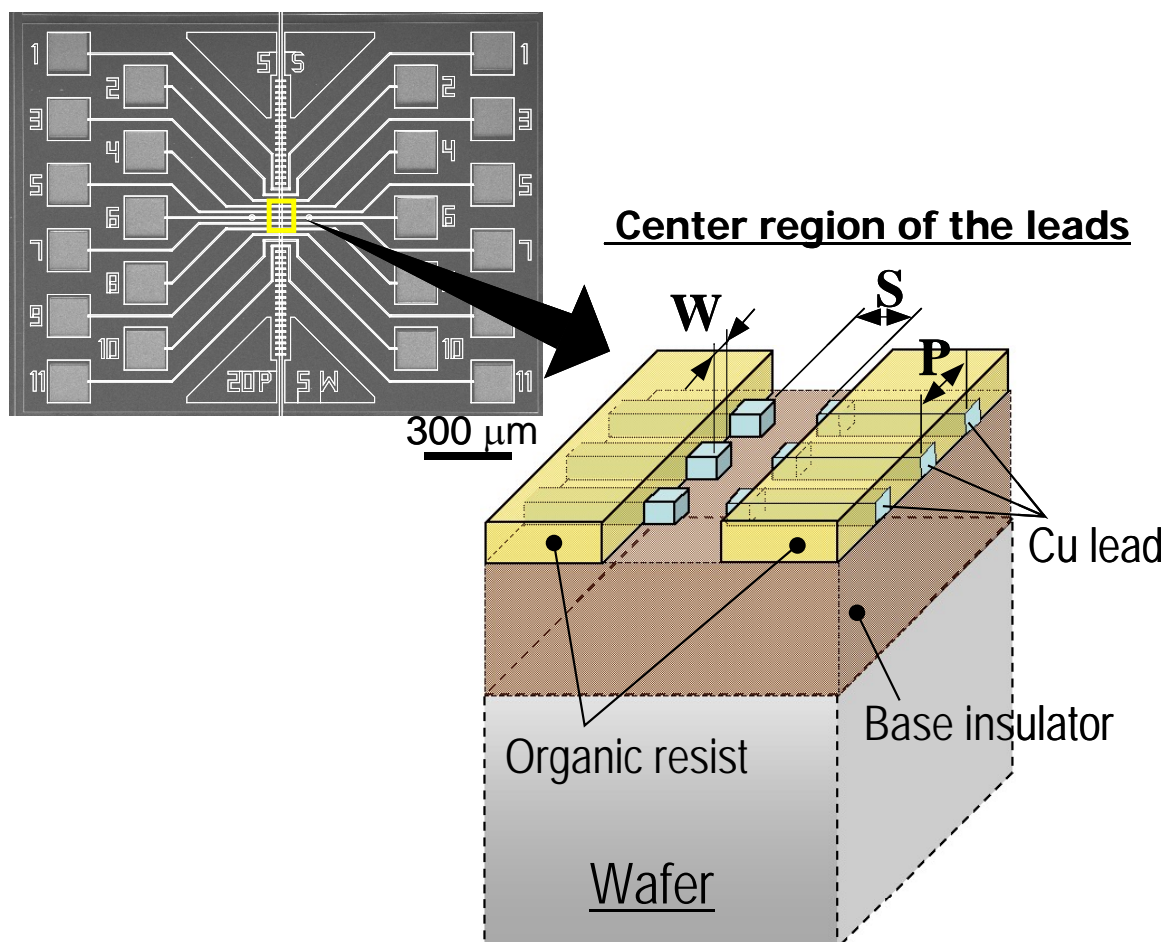
まず最初に 2D-TEG-I では、図 2.2 に示したプロセスと同様に、ブリッジ析出のベースとなる絶縁樹脂（厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、エポキシ系永久レジスト：東京応化製 TMMR S2000）を 3 インチ ϕ Wafer 上に塗布した。同樹脂は、リフトオフ（パターンニング）工程における有機溶媒（アルコール等）耐性，及び Photolithography 工程におけるアルカリ（レジスト現像液）耐性，の 2 つの観点から選定した。同 Wafer 上に、図 3.1 に示すように、先端幅 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 、ピッチ $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 、先端の対向電極間距離 $5\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ の銅(Cu)配線パターンを作製、対向部先端のみ金属表面が露出するようにめっき用レジスト（金バンプ形成用ノボラック系ポジ型レジスト：東京応化製 PMER P-LA900PM）を塗布した。同レジストに関しては、無電解めっき時のアルカリ耐性，及びダイボンド樹脂（接着層）としての流用を考慮して選定した。ここで、本 TEG の構造（図 3.1）は実際の Flip-chip 接続を 90 度回転させて模擬した構造であり、電極先端がチップ／基板各々の表面同士の対向電極、また絶縁樹脂表面がダイボンド樹脂側面にそれぞれ対応する。

3.2 プロセス条件の最適化

3.2.1 めっき浴条件

本来突発的に発生するブリッジ現象を制御するために、まずは無電解めっき

Outline of 2D-TEG-I



Parameter	Value		
S	(a) 5 μm	(b) 10 μm	
W	(a) 5 μm	(b) 10 μm	
P	(a) 10 μm	(b) 15 μm	(c) 20 μm
	(d) 25 μm	(e) 30 μm	(f) 50 μm

図 3.1 対向電極を平面内に配置した TEG (2D-TEG-I)

の析出モードを把握しておく必要がある。図 3.2 に示すように、今回の TEG に対する無電解めっきでは、析出場所によって次の 3 つのモードがある。

モード A : Cu 電極上の析出 … 通常の析出

モード B : 絶縁レジスト上の析出 … 対向電極方向以外の電極まわり

モード C : ベース絶縁膜上の析出 … 対向電極間のブリッジ析出

このうち、モード A 以外は、いずれも一般に“異常析出”と呼ばれるものであり、本研究で利用したいのはこのうちモード-C の析出モードである。モード B またはモード C 単独の析出は起こりえないことから、モード B・C はモード A の析出に付随して生じると考えるべきである。従って、モード A の正常析出を左右する条件で、モード C の「ブリッジ析出」を制御できる可能性が高い。そのために無電解めっき浴の基本構成要素を把握しておく必要がある。

無電解めっきは電気めっきと異なり外部からは還元に必要な電流供給は行なわれないため、めっき浴中に添加された還元剤の酸化反応で放出される電子が錯イオンの形で存在する金属イオンを還元して金属被膜として析出させるものである。従って、還元剤と酸化剤が共存する環境となり、熱力学的には極めて不安定な系のめっき浴となる。析出の安定化のため、無電解めっき浴は次のような基本要素から構成されている。

(a) 金属塩 … ソースとなる金属塩

(b) 還元剤 … 電子を放出して金属イオンを還元する

(c) 錯化剤 … 金属イオンとの錯体を形成しの過剰な析出を抑制し、触媒活性な表面のみに選択的な被膜形成が可能なよう安定化させる

(d) 添加剤 … ・自然析出反応を防止する安定化剤

・ pH の変動を抑制する pH 緩衝剤

・ 被析出面に対して均一な膜を形成するために添加される、析出促進剤、析出抑制剤 など

このほか、一般に任意の厚さの製膜に用いる無電解めっきでは、イオン化傾向の差を駆動力とする置換めっきと異なり、表面が析出金属で覆われた後も析出反応が連続的に行なわれるために、析出金属自体が自己触媒性（還元剤に

Deposition modes

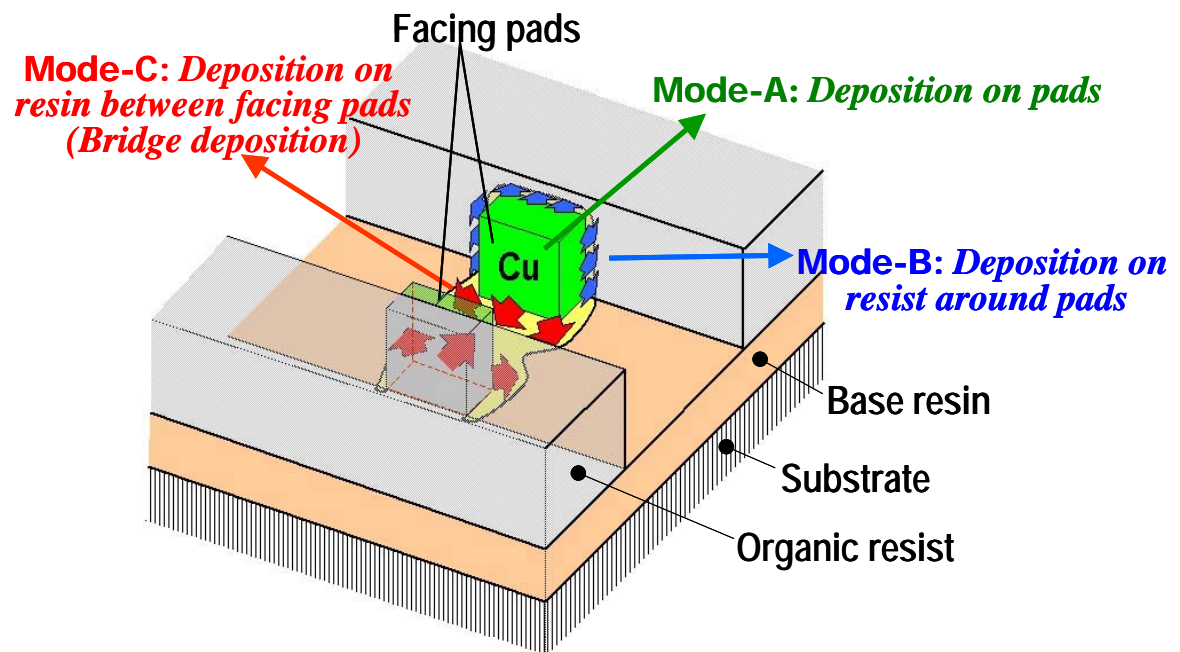


図 3.2 対向電極における無電解めっきの 3 種類の析出モード

より電子の授受を終え、析出安定化した金属がさらに溶液中の近傍の金属イオンの電子の授受を活性化して同金属表面上への析出を継続させる性質）を有していなければならない。このため析出金属と還元剤の組合せは限られたものとなり、本研究で用いる DMAB と Ni の組合せもその限られた組合せのひとつである。

本研究では、できるだけ基礎的な析出現象の評価を行なうため、析出に対して複雑な影響を与える (d)添加剤等は一切用いず、無電解めっき現象を生じるための最小基本構成要素である(a)～(c)からなるめっき浴を用いた。無電解 Ni-B めっきによる微細パターンニングに関する研究[14,15]における浴組成を基に、表 3.1 に示す浴組成の Ni-B めっき浴を作製、実験に用いた。

溶液中の還元剤が触媒活性な金属の表面で酸化される時に放出される電子によって、金属イオンが還元され金属析出現象が進行する「自己触媒型の無電解めっき」では、めっき時の溶液内の pH（ペーハー；水素イオン濃度指数）温度によって、析出の状態が大きく変化する。例えば、pH 値の上昇に伴い、①還元剤による還元作用（電子を放出し析出促進）、②錯化剤による金属イオン安定化作用（析出抑制）はともに増大し、両者のトレードオフにより、被析出面（前処理による活性化表面）への析出挙動が決まる。一方、温度は、析出速度とパターンニング用レジストの溶解（損傷）の両方に作用する。従って、ある pH と温度の組合せ条件下での析出状況を調べることで、適切なプロセスウインドウを知ることができる。本研究では、通常の導体パターン上の析出最適条件ではなく、ブリッジ（異常析出）を誘発する最適条件を求める必要がある。

上記、めっき浴における pH・温度の影響を調べるため、まずは、図 3.1 に示す銅配線パターンを有する Si 基板を用意し、表 3.1 の浴組成の無電解めっきにおいて、様々な pH と温度条件における導体パターン以外の析出状況を金属顕微鏡により観察した。一般に攪拌はパターン以外への異常析出を抑制する[18]とされるため、また攪拌でサンプル面内のパターン位置により溶液の当たり方が異なる影響を可能な限り排除するため、攪拌は行なわないものとした。また、めっき時間については、予備実験の結果、ばらつきが少なく安定した析出結果

表 3.1 めっき条件の最適化に関する先行実験で用いた浴組成と実験パラメータ

	Condition
DMAB (<i>Reducing agent</i>)	0.025 mol·dm ⁻³
NiSO ₄ ·6H ₂ O (<i>Ni-source</i>)	0.1 mol·dm ⁻³
Na-citrate (<i>Complexing agent</i>)	0.1 mol·dm ⁻³
Immersion time	3 min.
Bath temperature	60 ~ 70 °C (<i>parameter</i>)
pH	6 ~ 9 (<i>parameter</i>)

が得られた時間として 3 分に固定した。

本観察結果を「pH－温度」軸上に記号でマッピングすると図 3.3 のようになる。本マップから、レジストの変色が少なくかつパターン間にブリッジ析出が適度に生じる（樹脂上への析出が導体近傍の限られた領域に生じる）条件として、pH : 8.0 温度 : 60℃をめっき浴に関する実験条件として採用した。

3.2.2 めっき前処理条件

めっき時の浴環境のほか、無電解めっきでは、被めっき面の表面状態を左右する前処理条件によっても析出現象が変化する。ここでは、一般に用いられる一連のめっき前処理、すなわち、「アルカリ脱脂 ⇒ 酸化膜除去 ⇒ 触媒活性化処理」において、特に樹脂上へのめっき析出現象の初期段階において、最も大きく影響を与えるとされる金属表面の触媒活性化処理の影響を調べた。本研究で要求される析出現象の特徴は、自動車ボディ等で一般に行なわれている非導電性部材表面へのめっき被膜形成とは異なり、対向電極間以外の樹脂上へはめっき析出が起こらないようにするということである。そのため樹脂全体に一樣にめっき被膜を形成する場合に用いられ、樹脂表面への強いアンカー効果により析出特性を有するSnイオンを含む塩化スズ (SnCl_2) 溶液は用いず、金属表面に対する置換反応により触媒活性化作用のあるPdイオンを含む塩化パラジウム (PdCl_2) 溶液を触媒活性化処理に用いた。ここで、Pdによる触媒活性化処理は一般に析出初期段階での金属パッド (Cu) 表面へ自己触媒性を有するPdがまず析出して、析出したPdがめっき金属 (Ni-B) と還元剤との酸化還元反応（電子の授受）を促進活性化するものだが、本研究のような絶縁樹脂表面へのブリッジ析出への影響に関しては研究された例が無く、全くの未知数である。

図 3.4(A)に示すジメチルアミンボラン (DMAB) を還元剤とする Ni-B めっき浴において濃度の異なる (5ppm/10ppm/50ppm) 塩化パラジウム溶液を用い、図 3.4(B)のプロセスフローに従い、同 2D-TEG に対してめっき前処理を行なった後、無電解 Ni-B めっき浴（浴温 : 60 °C、pH : 8）に 3 分間浸漬、対向する

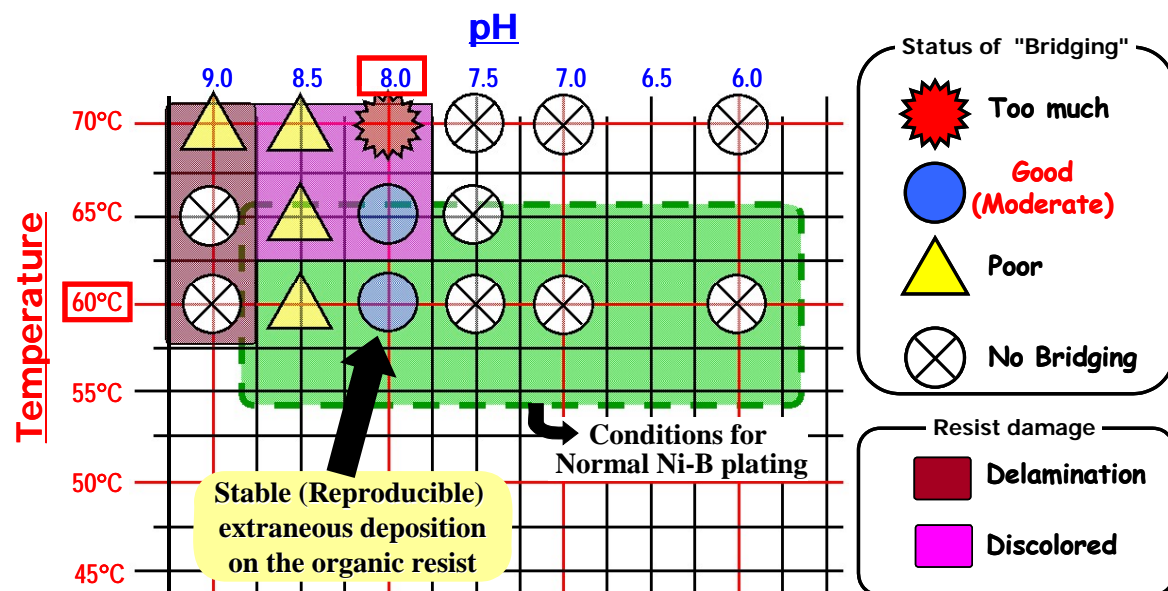


図 3.3 無電解 Ni-B めっきにおける pH-温度とブリッジ析出(異常析出)の関係

(A) Bath composition and operating conditions for electroless Ni-B plating

<u>Bath composition</u>		<u>Operating condition</u>	
Dimethylamineborane (DMAB)	0.025 mol dm ⁻³	pH	8.0
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.1 mol dm ⁻³	Bath temperature	60 °C
Na-citrate	0.1 mol dm ⁻³	Agitation	No agitation
		Immersion time	3 min.

(B) Process flow of electroless Ni-B plating

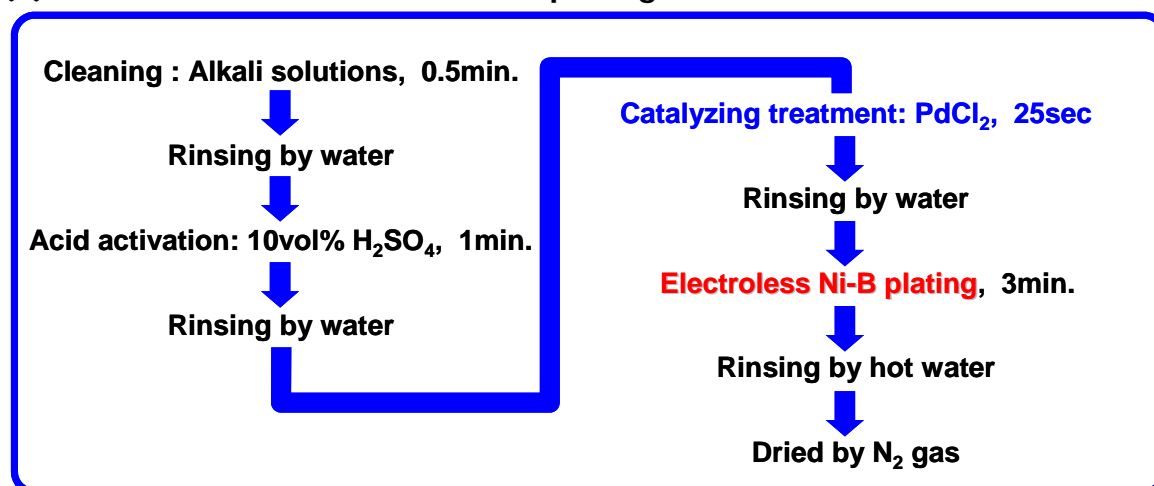


図 3.4 無電解 Ni-B めっきにおける浴条件とプロセスフロー

Cu 電極間に析出する Ni-B 膜を光学顕微鏡（金属顕微鏡）で観察した。結果を図 3.5 に示す。

図 3.5(a)に示したように、Pd 濃度 5ppm レベルでは、対向電極間における Ni-B 析出膜の形成は電極表面近傍のごく僅かであり、両電極を結ぶ接続膜形成は見られない。一方、図(c)に示すように Pd 濃度 50ppm まで増加させると、ベース樹脂表面への析出が、対向電極間だけでなく、それと垂直方向の隣接リード間にもほぼ等方的に生じており、ブリッジ析出膜形成方向に指向性の無いことが分かる。両者の中間の Pd 濃度 20ppm の図(b)では、対向電極間の中央部で析出膜による接続が観察され、本濃度では、析出膜の成長において、「対向電極方向に選択的に成長する挙動」（以下、選択的指向性）が見られることがわかる。

前述のように本来 Pd による触媒化処理は、本実験の場合、Pd に対してイオン化傾向の高い Cu が Cu^{++} イオンとなり溶液中に溶解し、 Pd^{++} イオンが金属としてその表面に析出（置換反応）、Pd の自己触媒性により錯イオンとして溶液中に存在する Ni-B を自身（Pd）の表面上で還元析出させるものである。つまり、Cu 電極表面上への Ni-B 析出反応のみに影響を与える性質のものである。従って、今回のように Pd の析出が見込めない絶縁樹脂表面への Ni-B の析出に影響を与えるという現象に関しては、通常の析出モデルでは説明できないものである。本現象に関しては、現段階では不明な点が多いが、Pd 濃度により樹脂上への析出状態が異なることから、Pd 処理が対向する電極パッド表面だけでなく、両電極パッド間に存在する樹脂表面も活性化している可能性がある。つまり、何らかの反応・要因により、めっき前の樹脂表面に Pd が残留・析出し、これが Ni-B 析出を誘引している可能性が高い。しかしながら、Pd 触媒活性化の単一処理による絶縁樹脂表面への影響に関しては、過去の研究例も殆ど無く、現状では不明な点が多い。本現象に関しては、別の実験と絡めて再度考察する。一般に無電解めっきでは様々な前処理条件が析出挙動に複雑に影響する。本結果のみから最適条件とするには無理があるが、統一条件で析出挙動の比較を行なう必要性から、無電解 Ni-B めっき前の触媒化処理用溶液の Pd 濃度条件を 20ppm に固定して以降の実験を行なう。

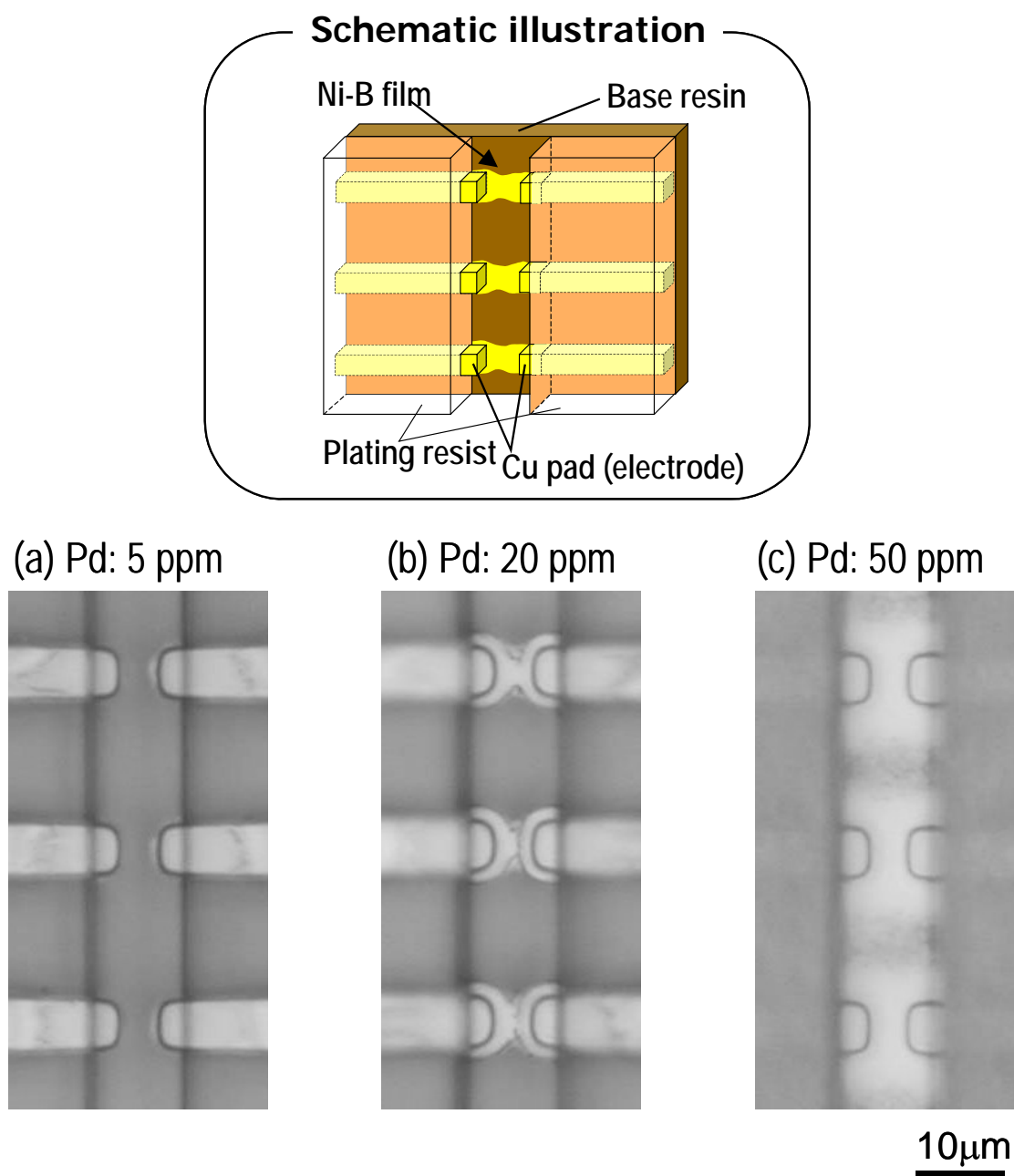


図 3.5 Pd 触媒活性化処理における Pd 濃度とブリッジ析出挙動

3.3 2D-TEG による接続基礎実験—評価方法

接続実験に用いた無電解 Ni-B めっきに関するプロセスフローは図 3.4(B)に従った。ここで、めっき浴への浸漬時間に関しては、予備実験により活性化金属面以外の樹脂表面へのブリッジ析出が同一試料で安定して確認された結果を受け、3 分とした。なお 3 分以下のめっき時間では同一デザインの試料でもブリッジ析出量にばらつきが確認された。

図 3.4(A)に示しためっき浴に 3 分間浸漬し、対向電極間に Ni-B 膜を析出させた後、金属顕微鏡を用いて対向電極間にブリッジ析出した Ni-B 膜を観察し、マクロな外観レベルでの接続状態の有無をチェックした。外観観察で良好な電極間接続膜が確認された各電極に対して、導通試験を行ない、電気的な導通の有無をチェックした。Ni-B 膜の析出状態をさらに詳しく観察するため、形成された Ni-B 膜の SEM（走査型電子顕微鏡）観察を行なった。

一方、Ni-B 膜の組成・構造を調べるため、上記と同じ条件で Si ウエハ基板上に Ni-B 膜（ベタ膜）を形成し、ICP-AES (ICP 発光分光分析)法による組成分析、XRD(X 線回折)法による構造解析を行なった。

3.4 接続膜の基本構造分析

無電解 Ni-B めっき浴に 3 分間浸漬し、対向電極間に Ni-B 膜を析出させた後の接続部の代表的な SEM 観察像を図 3.6 に示す。

図 3.6 は、幅 $5\mu\text{m}$ —ピッチ $20\mu\text{m}$ —電極間距離 $5\mu\text{m}$ のパターンで得られた SEM 観察像である。電極間にある中央部がややくびれた“砂時計”形状の薄膜がブリッジ析出により絶縁膜上に析出した Ni-B 膜である。離れた対向電極方向への選択的指向性（成長方向の選択性）を有しながら、接合界面に継ぎ目の無い金属膜が形成されていることがわかる。この砂時計形状は、対向電極の双方から析出膜が成長して行き、中央付近で両者の先端が重なり架橋された接続過程を示唆する。

Schematic illustration

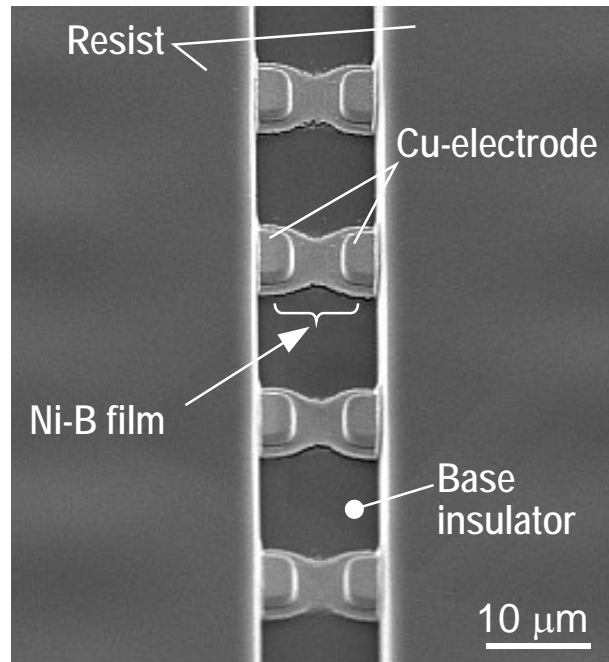
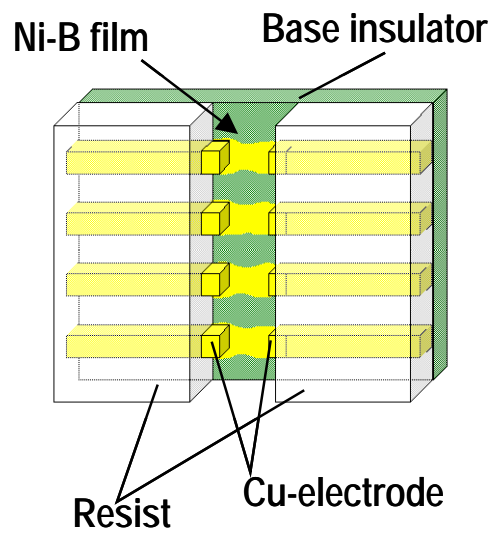


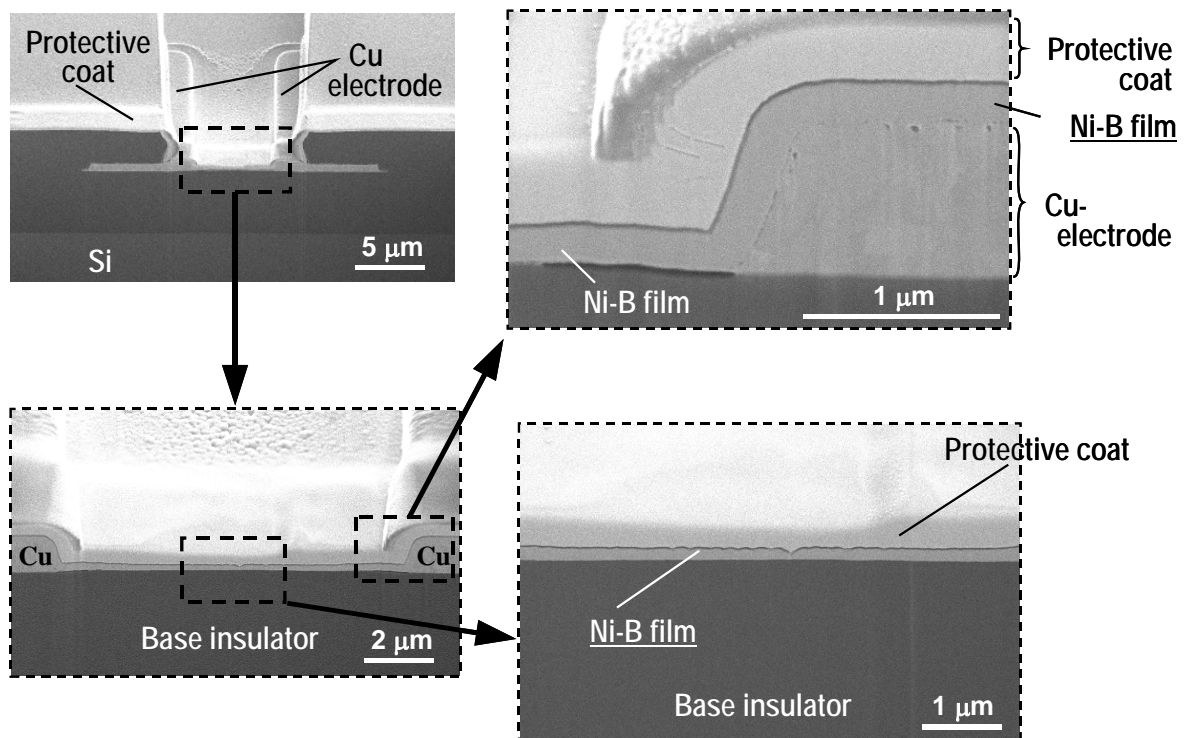
図 3.6 2D-TEG-I における SEM 観察像(幅: $5\ \mu\text{m}$ —ピッチ: $20\ \mu\text{m}$ —間隔: $5\ \mu\text{m}$)

さらに接続膜の断面構造を調べるため、対向する Cu 電極と Ni-B 接続膜の中央を通る線に沿って切断した。得られた断面 SEM 観察像（45 度上方からの観察像）を図 3.7 に示す。図 3.7 において、最上層に白く見える薄膜層は FIB 加工用の保護膜であり、その下の層が Ni-B 析出膜である。本 SEM 観察像から、対向電極間のベース絶縁樹脂上に（シード層無しで）Ni-B 析出膜が形成されていることが観察できる。Ni-B による接続膜は、露出している Cu 電極表面全体と電極間のベース樹脂層をほぼ均一な厚さ（約 $0.2\ \mu\text{m}$ ）で覆うように形成されており、中央部に継ぎ目（接続界面）が見られない連続膜が形成されているといえる。中央部に接続界面が見られないということは、「対向電極表面からスタートした析出膜が、 $0.2\ \mu$ の厚さを維持した状態で電極に向かって水平方向に成長し、先端部が出会う形で架橋される」という単純なプロセスでは無い可能性を示唆しており、それとは異なるプロセスで架橋が行なわれた可能性が高い。例えば、「最初に厚さを確認できないレベルの薄膜状態での接続を完成させた後、膜厚方向に成長した」可能性が考えられ、析出挙動の一端を示唆するものとして興味深い。本現象に関しては、別の実験結果を基に再度考察する。

導通試験の結果、光学顕微鏡（数百倍）レベルで Ni-B による接続膜が確認された部位においては、電氣的導通も確認され、電気接続としても問題のない連続膜であることが確認された。

同一のめっき条件で得られた Ni-B 析出膜の分析結果を表 3.2 に示す。ICP-AES による組成分析の結果、Ni-B 膜の組成は Ni 97 wt%—B 3 wt%であった。一般に DMAB を還元剤とする無電解 Ni-B めっき膜では、B 含有量が 0.2~1 wt%の低ホウ素タイプが多いため、本析出膜はこれと比較して高ホウ素タイプのものである。Ni-B の析出組成は、DMAB 濃度や錯化剤の種類などによって変化する[13] ため、本結果は、図 3.4 のめっき浴条件下で形成された析出膜の物性値であるといえる。

XRD による構造解析から、X 線回折ピークは析出膜は面心立方（fcc）構造の Ni 以外には大きなピークは見られず、主にアモルファス構造の Ni-B からなるものと推定された。Ni-B 合金は、B 含有量が 2 wt%以下では結晶性の高い被膜が



** All SEM images show the side views from a 45-degree angle against the cross-section surface*

図 3.7 2D-TEG-I における接続部の断面 SEM 観察像

表 3.2 Ni-B 析出膜の組成／結晶構造／電気抵抗

Analysis	Results	Remarks
Composition	Ni 97 wt % — B 3 wt %	<i>ICP-AES</i>
Crystal structure	fcc Ni + amorphous* Ni-B	<i>XRD</i>
Electric resistance	2 Ω (Line width:30 μ m / Length:7.5 μ m)	<i>4-terminal resistance measurement</i>

** Deduced from the XRD chart*

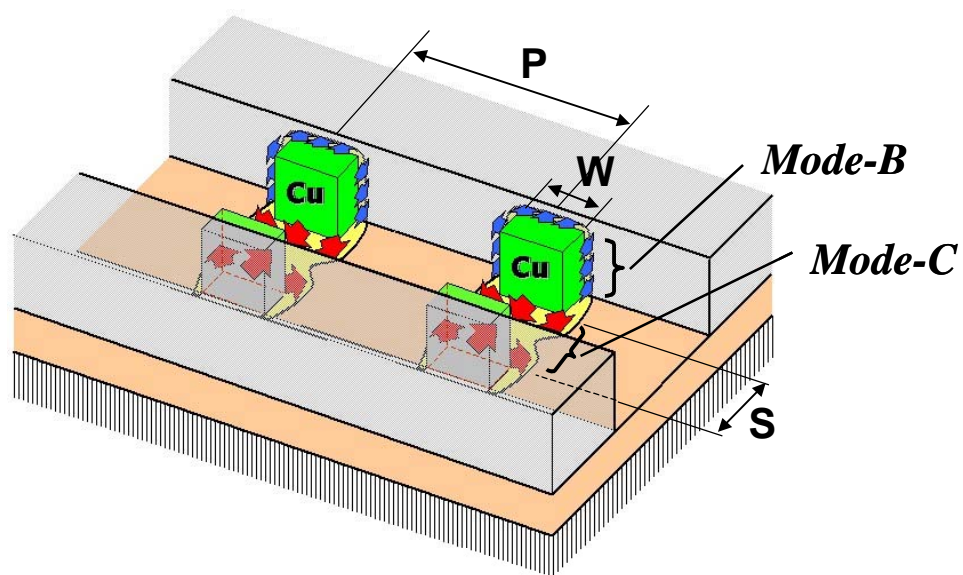
得られるが約 3 wt%以上になると非晶質になる[16]とされており、XRD の結果は上記 ICP-AES の組成分析結果とも符合するといえる。

電気的特性に関しては、四端子測定の結果、幅 $30\ \mu\text{m}$ —電極間距離 $10\ \mu\text{m}$ のパターンで約 $2\ \Omega$ という値が得られた。この値は Ni-B の抵抗率 ($\sim 100\ [\mu\ \Omega\ \text{cm}]$) から予測される抵抗値とほぼ一致し、電極間に電氣的に安定な連続膜が形成されていることがいえる。Ni-B 析出膜の抵抗値は、Cu の 60 倍以上、無電解 Ni-P めっき膜の約 2 倍という大きな値であるが、Ni-B 析出膜は基本的にシード層の位置づけであり、最終形態ではこの上層にバルクめっき層が形成されることを想定しており、抵抗値の大小に関しては特に議論しない。

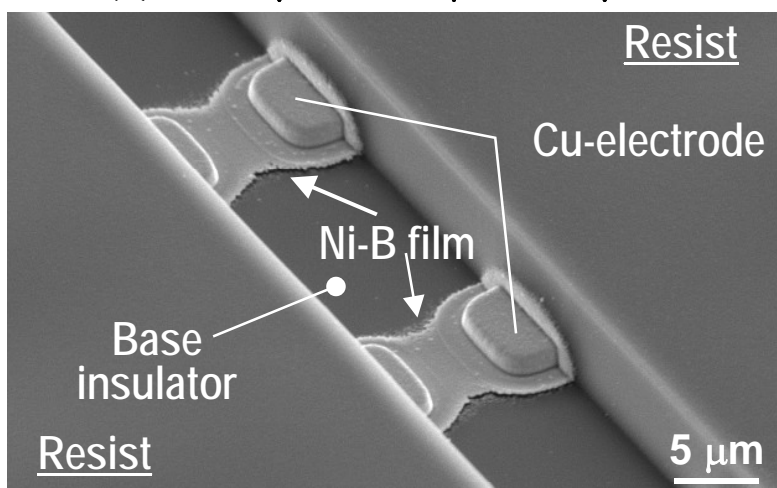
3.5 電極間の空間的配置と接続挙動

図 3.8 は、2D-TEG で得られた Ni-B 膜の代表的な析出例である。図(a)が Ni-B 析出量が接続上適切な接続例で、これに対し図(b)は析出量が足りず未接続の例、一方図(c)は析出量が過剰で横の電極とのショート不良が発生している例を示す。前述のモード B (図 3.2) の析出が電極と接するレジスト壁面上に、またモード C の析出が対向電極間のベース樹脂上に生じているのが観察できる。図(a)でモード B の析出は電極端面からほぼ等方的に生じているが、隣接電極との間隔が小さく対向電極だけでなく隣接電極とのブリッジ析出を生じている図(c)をみると、モード B の析出のうち近傍に電極の存在しない方向 (図(c)で紙面に対して垂直方向) への析出はごく近傍で終息し、析出量の大小にかかわらず析出領域の拡大が殆ど見られない。一方、モード C の析出では、図(a)~(c)を比較すれば分かるように、析出量の大小、あるいはそれを左右していると思われる近傍の Cu 電極との空間的位置関係に呼応して、析出部の末端形状を変化させていることが観察できる。析出の方向は、無電解めっき時のサンプルの浸漬方向に依存しないことが確認されており、本析出が Cu 電極の存在方向に指向性のある選択的な析出現象であることがわかる。この特異的な析出現象は、一部のみが対向するようにオフセットさせた電極間の接続時に一層顕在化する。

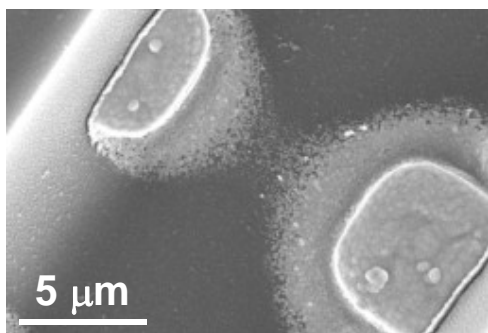
図 3.9 は電極の並ぶ横方向に $4\ \mu\text{m}$ だけオフセットを与えたデザインの TEG



(a) $W:7.5\mu\text{m}-P:20\mu\text{m}-S:5\mu\text{m}$



(b) $W:5\mu\text{m}-P:25\mu\text{m}-S:10\mu\text{m}$



(c) $W:5\mu\text{m}-P:10\mu\text{m}-S:5\mu\text{m}$

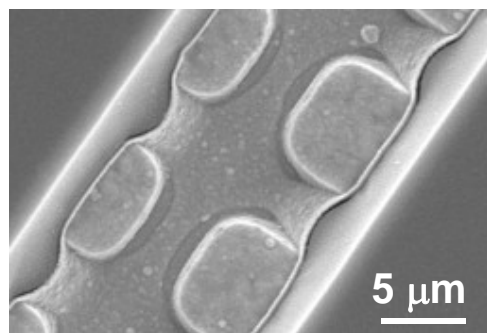


図 3.8 異なるデザインの対向電極における代表的なブリッジ析出例

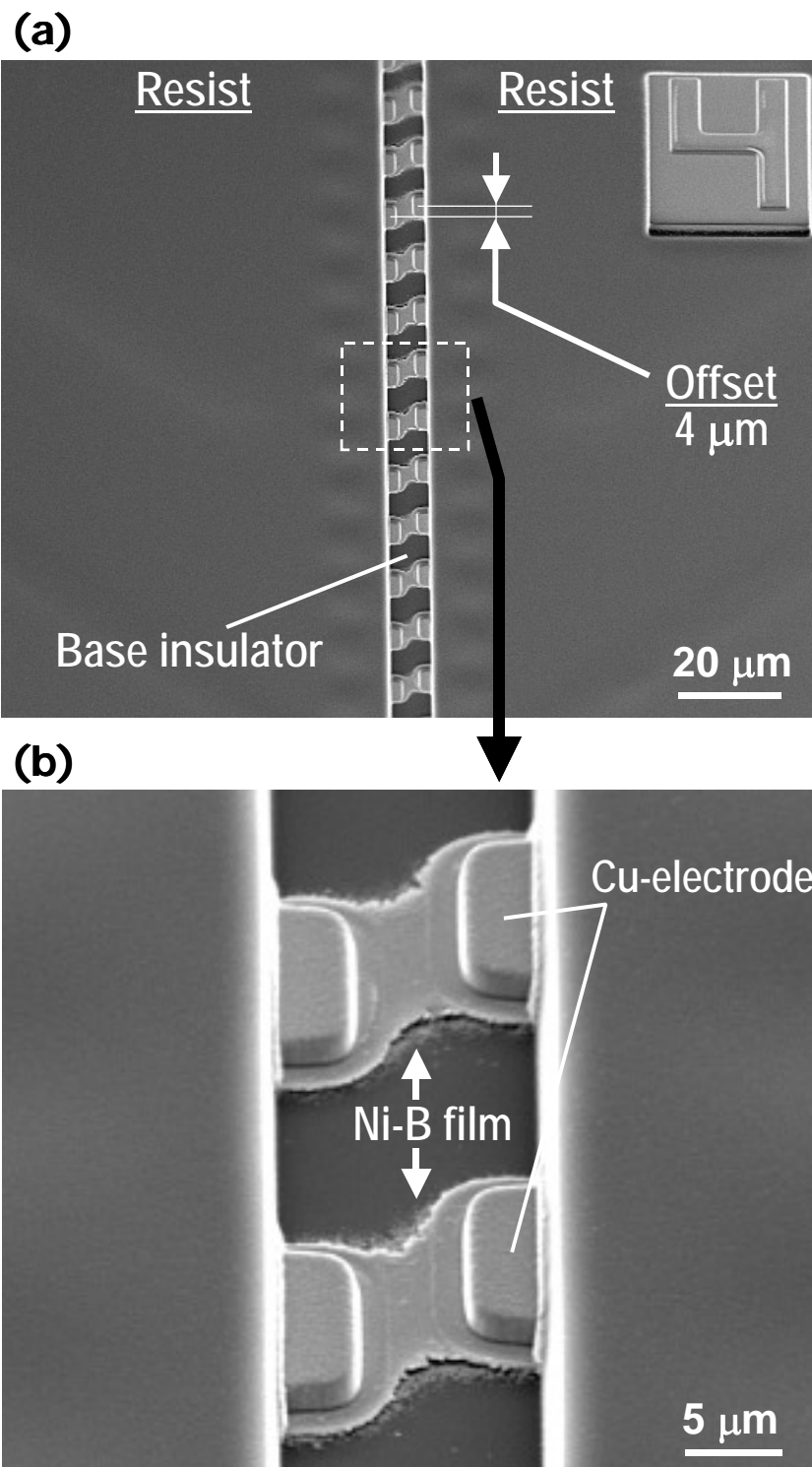


図 3.9 電極の対向関係を $4\ \mu\text{m}$ だけオフセットさせた場合の Ni-B 析出膜
(W: $7.5\ \mu\text{m}$ —P: $20\ \mu\text{m}$ —S: $5\ \mu\text{m}$)

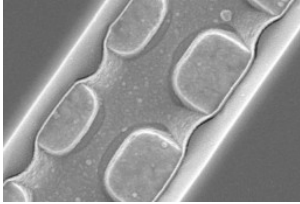
における Ni-B 析出後の接続例である。析出膜は位置ずれ方向に歪んだ砂時計形状を形成しており、対向電極方向に選択的指向性を有する析出挙動を示していることがわかる。つまり、電極間の位置ずれに追従するように電極のある斜め方向に選択的に析出していることになり、本接続法は「アライメント精度等による位置ずれを析出方向の変化によって吸収する」特異な接続特性を有するといえる。

図 3.10 は、電極幅 ($5/10\ \mu\text{m}$) / ピッチ ($10\sim 50\ \mu\text{m}$) / 対向電極間隔 ($5/10\ \mu\text{m}$) の様々な組合せパターンを有する TEG において得られた接続状況を、各 TEG ごとに 4 種類の接続モード (ブリッジ不良(Bridge failure)/良好な接続(Perfect connection)/部分的に接続(Imperfect connection)/未接続(No connection)) に分類して発生割合をリードピッチに対して、チャート図にまとめたものである。ここで、部分的接続(Imperfect connection)は、良好な接続(Perfect connection)と未接続(No connection)が混在している場合を示す。

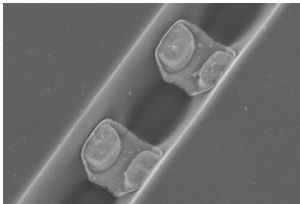
図 3.10 において、まず図(a)～(d)のそれぞれのチャートに着目すると、横並びの電極ピッチの減少に伴い、黒塗りの「ブリッジ不良」(隣接電極同士のショート不良)が増加がしていることがわかる。これは横並びの隣接リード同士の接近によりブリッジ析出が増加するためであり、当然の傾向である。一方で、図(a), (c), (d)から、電極ピッチの増加に伴い、「未接続」や「部分的接続」等の不完全な析出が増加する傾向があることが分かる。特に(a)では、 $20\ \mu\text{m}$ ピッチで 100% 良好な接続を示したのに対し、隣接電極との間隔に余裕のある $50\ \mu\text{m}$ ピッチでは、不完全な析出が 50%以上を占める。このことは、ブリッジ現象による析出膜の成長が単に対向する電極間の配置に依存するだけでなく、横方向に整列する電極との空間的配置によっても影響を受けることを意味する。

次に、同じ電極幅を有する(a)と(c)、(b)と(d)を比較すると、対向する電極間隔(space)の増大 ($5\ \mu\text{m}\Rightarrow 10\ \mu\text{m}$) により「未接続」の割合が増加し、接続性が顕著に低下していることがわかる。析出膜の成長に時間依存性があり、時間の増加に伴い析出距離が増加するとすれば、これは予測される結果である。また、隣接電極間にブリッジを生じない十分な間隔を有するピッチ (ピッチ $\geq 25\ \mu$)

■ **Bridge failure (short circuit)**



▨ **Perfect connection**



▨ **Imperfect connection**



□ **No connection**

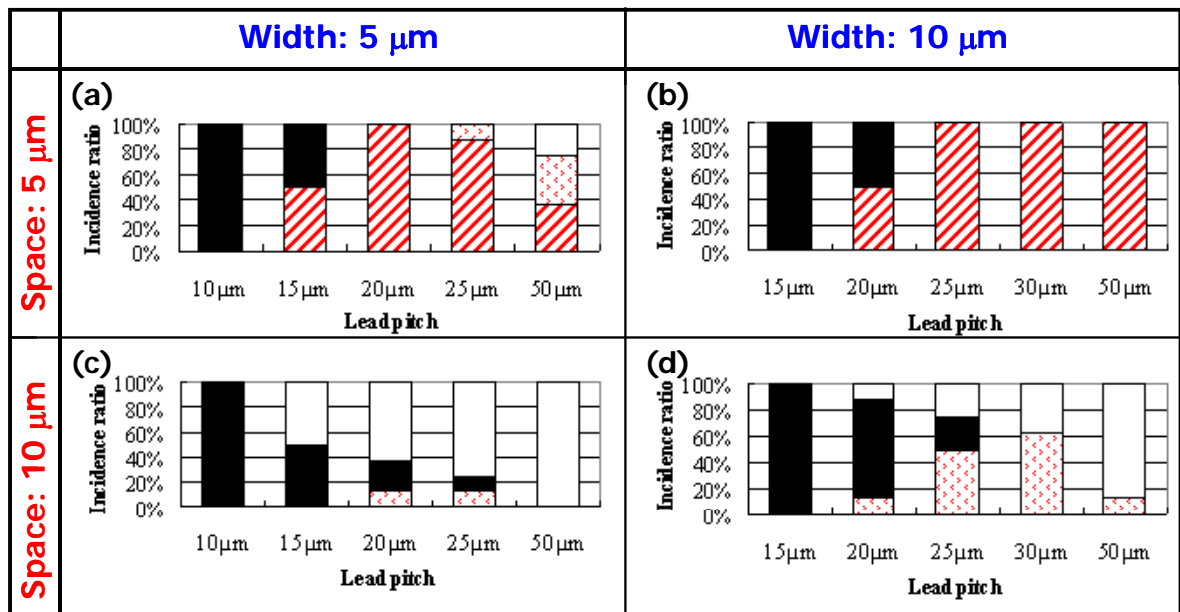
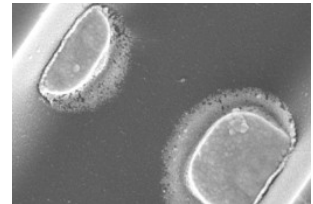


図 3.10 幅 5~10 μm ／パッド間隔 5~10 μm の対向電極におけるブリッジ析出状況

に対して、電極間隔が同じ(a)と(b)、(c)と(d)の組合せでそれぞれ比較すると、電極の幅広化がブリッジ析出による接続性を向上させる効果があることがわかる。つまり、対向電極において、電極間隔を小さくし、電極を幅広化することが接続性の向上につながるということができる。

2D-TEG-I による実験結果から得られた知見をまとめると次のようになる。

- 1) 電極幅（接続幅）に対する電極間隔（接続間隔）の比（＝電極間隔／電極幅）を小さくすると、ブリッジ析出による接続性（接続歩留り）が向上する。
- 2) 対向する電極間の配置だけでなく、横方向に整列する電極との位置関係により接続性が変化する。電極ピッチが小さすぎる場合は隣接電極とのショート不良を生じ、一方、大きすぎる場合は接続性が低下する傾向がある。

3.6 Ni-B 膜の析出挙動に関する追加実験

3.6.1 実験内容

対向電極パターンにおける電極間隔による析出挙動の違いをさらに詳しく調べるため、限られた面積内に間隔の異なるパターンを配置した平面配置対向電極を有する新しい TEG（以降 2D-TEG-II と略す）を作製した。本 TEG のデザインの概要を図 3.11 に示す。

2D-TEG-IIでは、対向電極間の析出挙動の把握に焦点を絞るため、電極幅に関しては最大間隔（ $10\ \mu\text{m}$ ）の 2 倍以上となる $25\ \mu\text{m}$ に統一し、電極間隔のみを $2.5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ まで変化させた。また隣接リードとのブリッジ析出（ショート）を抑制するため、スペースを電極間隔の 3 倍以上有する構造とした。また断面図に示したように、Cu電極は、エポキシ系樹脂（東京応化工業製TMMR S2000）とSiO₂系の2種類のベース材の上に、2種類の厚さ；① $0.5\ \mu\text{m}$ ／② $1\ \mu\text{m}$ ）で形成された。同じ電極間隔に対して2電極ずつ、 $2.5\ \mu\text{m}$ ずつ増加するように配したデザインとした。また、対向電極につながる導通測定用のパッド部は、開口したものと開口しないもの（レジスト膜有り）の2種類を交互に配した。一般に一つの導体内の一部で無電解めっきによる析出反応が進行すると、それと導通する別の部分のめっき析出反応が加速される傾向があり、その影響も

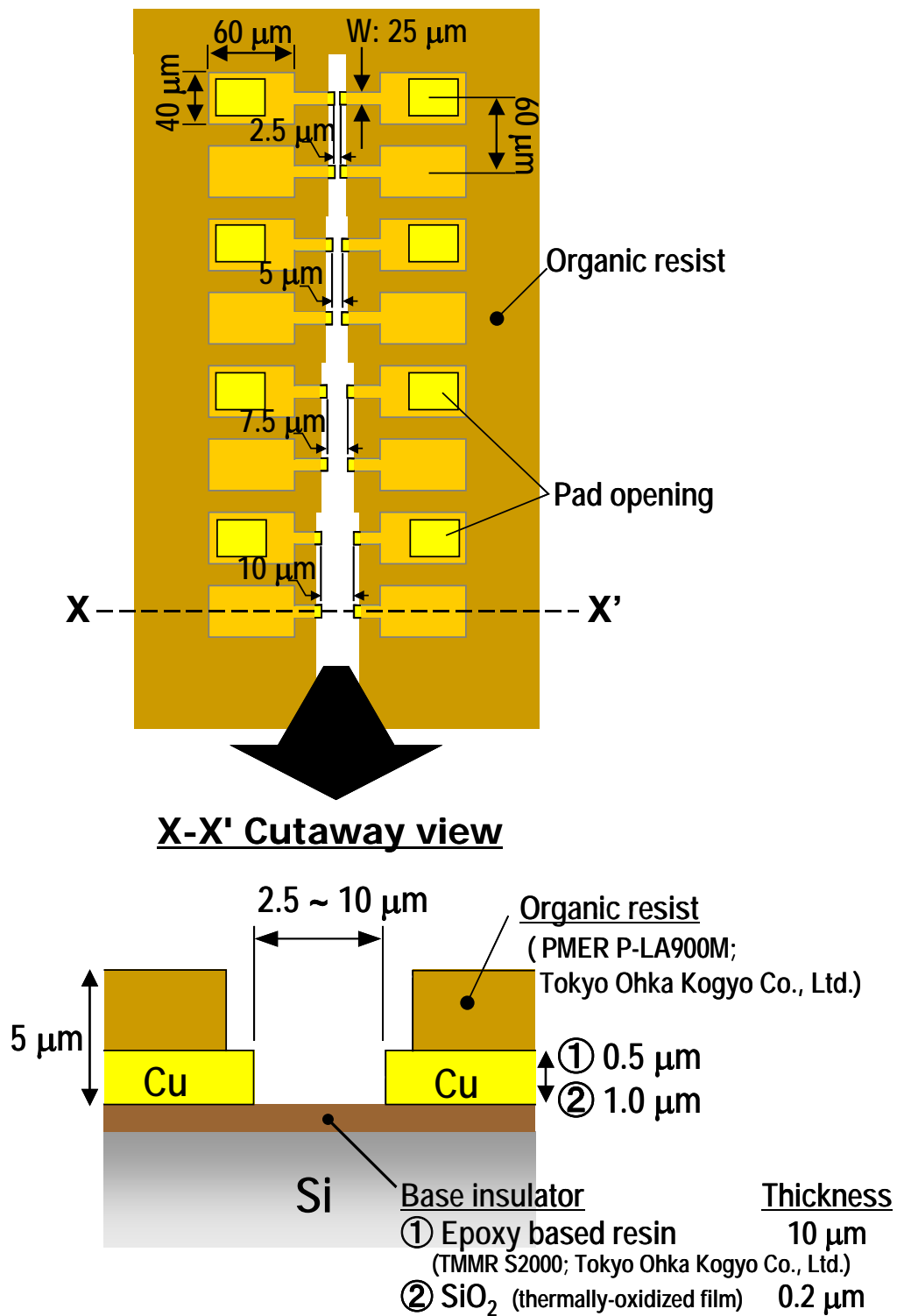


図 3.11 2D-TEG-II のデザイン概要

把握するためである。本 TEG では、約 0.4mm という限定された領域に対向電極を全て配置したことで、サンプル内の場所の違いによる析出ばらつきの影響を受けない、より正確な現象を捉えることができる。無電解めっきにおける析出挙動は、幅・間隔以外の多くのパラメータ（前処理条件、攪拌 etc.）により影響を受けると予測されるが、ここでは、基本的な析出挙動を捉えることに重点をおき、めっき条件は前述の 2D-TEG-I と同じ条件とし、電極間隔以外の寸法パラメータは導体厚、めっき時間のみとした。本実験により、明らかにすべき項目は以下の通りである。

- (a) 時間に伴う Ni-B 膜の析出挙動
- (b) 電極の導体厚さによる析出挙動の違い … 厚さ：0.5 μm / 1 μm
- (c) ベース材料の種類 … 一般に異常析出が起こりにくいといわれる SiO₂ 膜（熱酸化膜）と有機樹脂膜（エポキシ系樹脂）との差

3.6.2 時間に伴う Ni-B 膜の析出挙動

(A) ブリッジ析出における析出形態

2D-TEG-II（図 3.12；SEM 観察像）において、無電解 Ni-B めっき時間 3 分での 2.5 μm ～10 μm の電極間隔を有する電極ペアでベース樹脂（有機レジスト）上に形成された析出膜の SEM 観察像を図 3.13(a)～(d)に示す。比較のため、同じ TEG 内にある単独パッドにおける析出画像を図(e)に示す。

図 3.13 は、いずれも対向電極を真上方向から見た SEM 観察像である。電極間隔が大きい図(a)，(b)を単独パッドの図(e)と比較すると、同じ浸漬時間にもかかわらず、図(e)ではベース樹脂上への析出が著しく少ない（0.2 μm 以下）ことがわかる。さらに単独電極の図(e)が電極パッドの周囲に一様に析出しているのに対し、対向電極の図(a)，(b)では、ベース材上への Ni-B 膜の析出（成長）方向が電極周囲に対して一様ではなく、対向電極の存在する方向へ優先的に析出していることがわかる。このことは、ブリッジ析出という現象が活性化金属面への通常析出に付随して発生する「電極周囲への異常析出」とは異なるメカニズム、

2D-TEG-II (Top view by SEM before Ni-B plating)

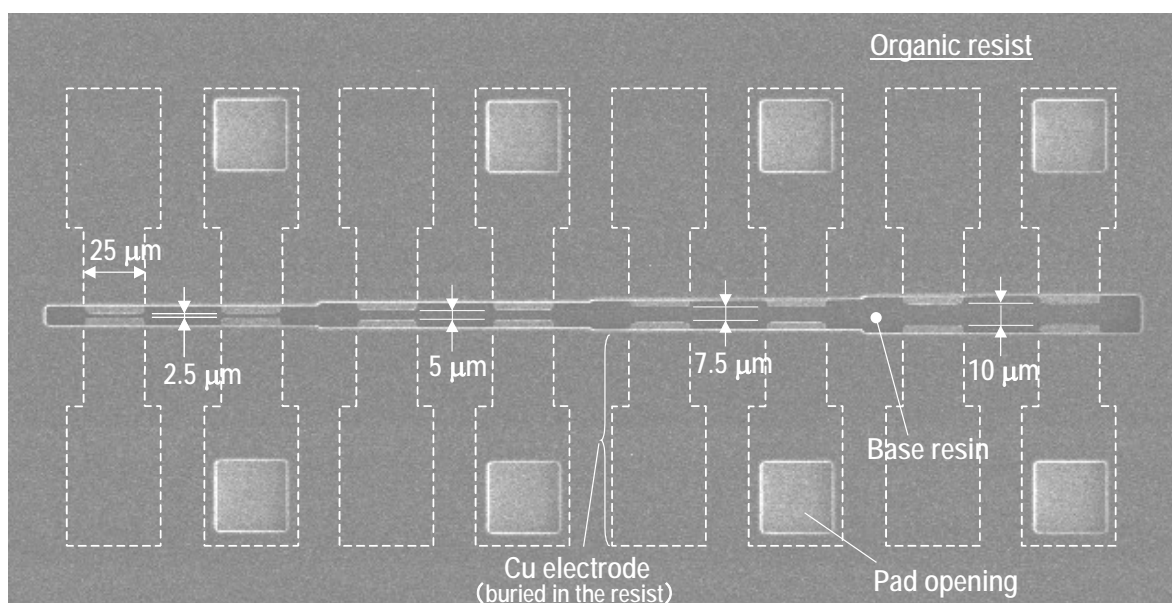


図 3.12 2D-TEG-II の Ni-B めっき前の SEM 観察像

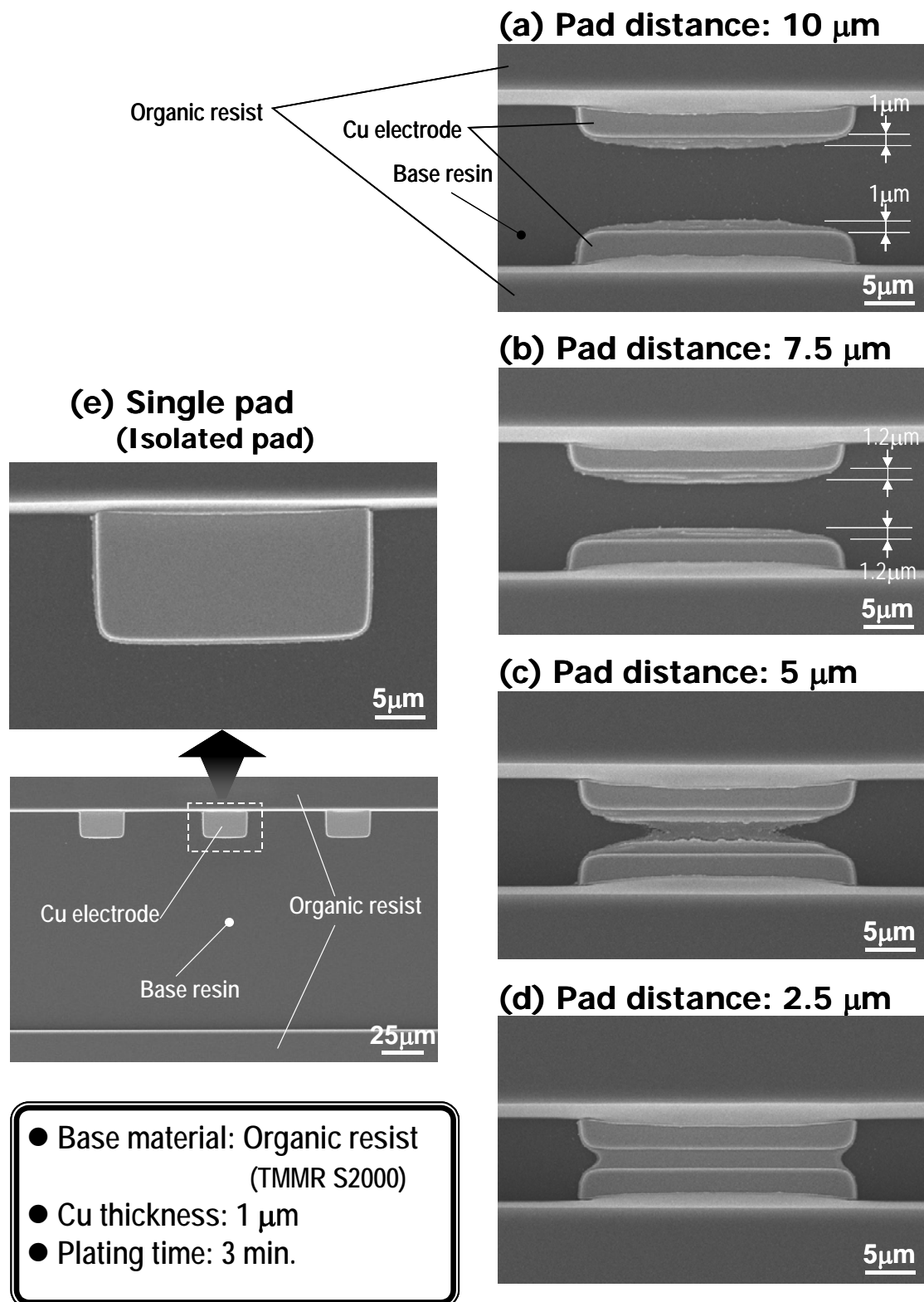


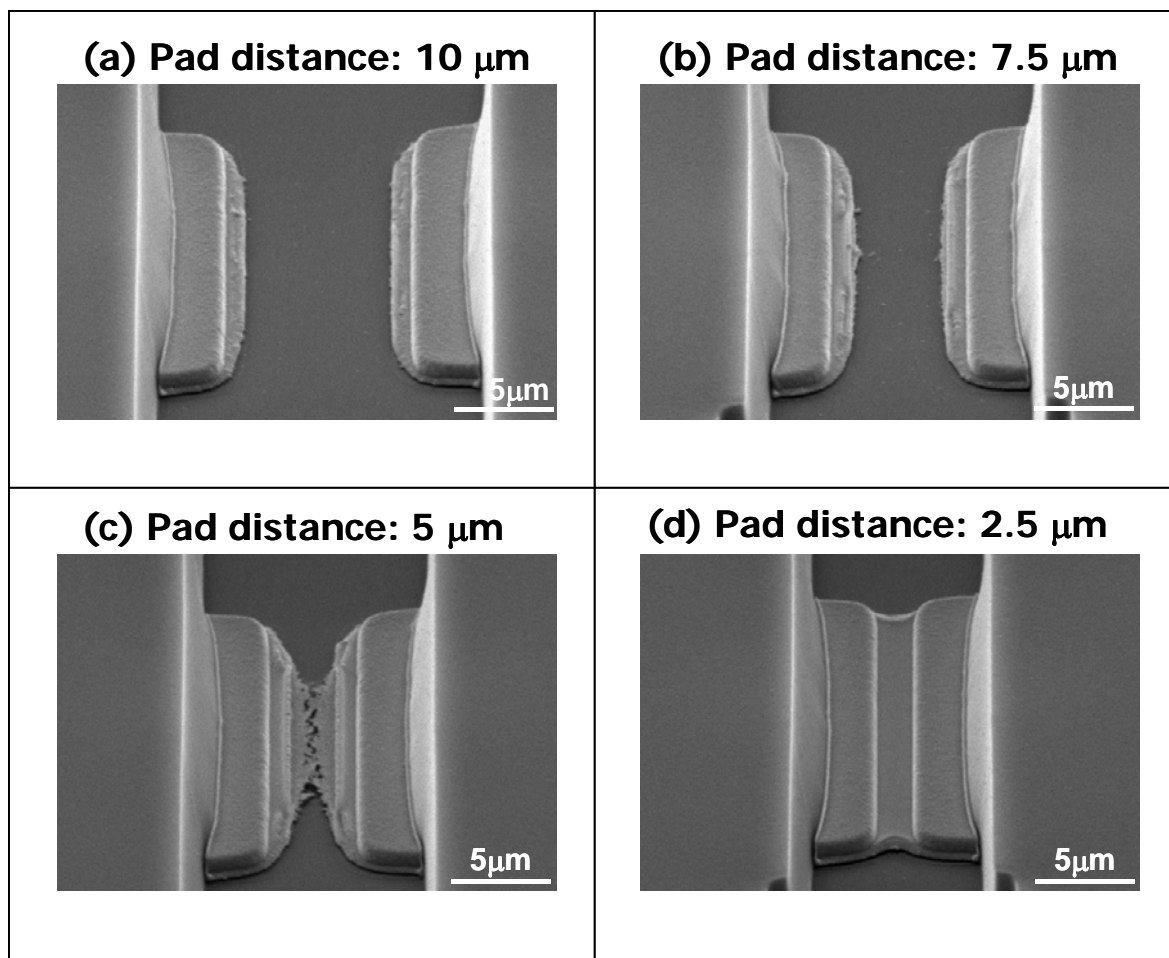
図 3.13 無電解 Ni-B めっき 3 分後におけるパッド間距離に伴う析出挙動(1)
 (SEM 観察像)

つまり「対向電極の存在」に起因するメカニズムで析出が進行していることを裏付けるものである。

次にブリッジ接続を達成している図 3.13(c), (d)の析出膜に着目すると、電極間隔の小さい(d)の析出膜が（段差の無い）一様な厚さと見られるに対して、(c)の 2 倍の電極間隔を有する(c)の析出膜では、電極近傍と接続中央部で析出膜の厚さが異なるために形成されたものと見られる境界（段差）が観察される。厚さの違いをもう少し見やすくするため、同一 Ni-B めっき条件のサンプルで、観察角度を変えて得られた SEM 観察像を図 3.14 に示す。図 3.14(c)から、ブリッジ析出膜は、電極近傍におけるやや厚さの厚い膜と中央部接続界面近傍における薄い膜から成ることがわかる。前者（厚膜）は図(a), (b)で観察される析出膜と構造が類似していることから、ブリッジ析出の初期段階で形成される膜であるといえる。一方、間隔の小さい図(d)の析出膜は段差の無い一様な厚さの膜で構成されており、図(c)のような段差は観察されない。この違いの原因を調べるため、めっき時間を増加させたサンプルに関する SEM 観察を行なった。

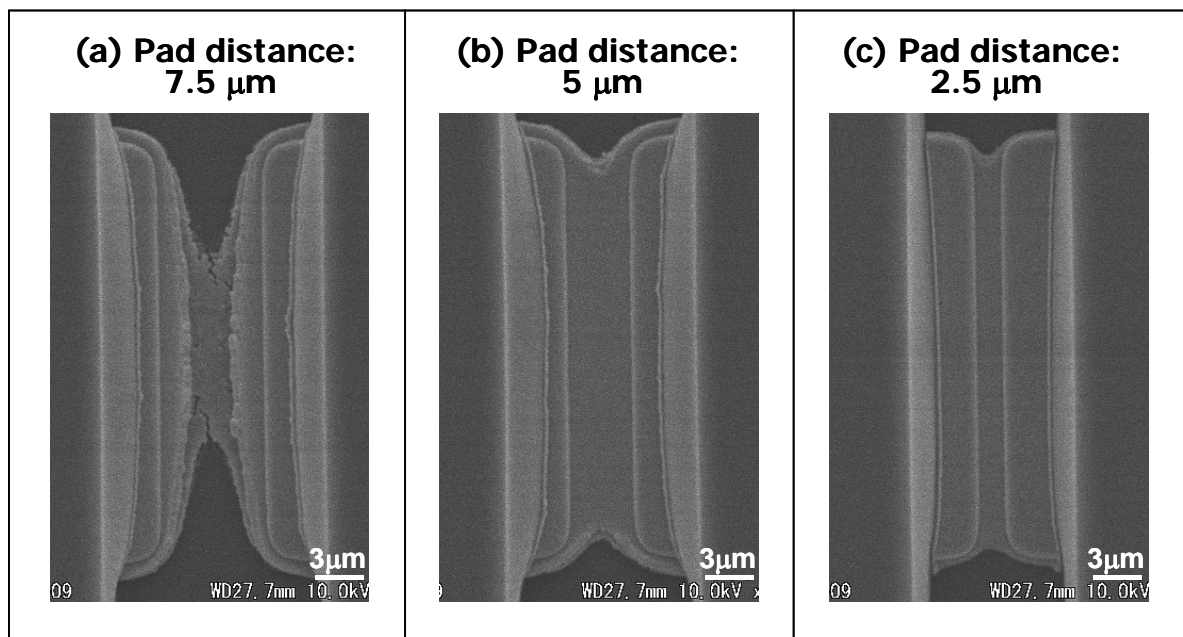
図 3.15 は、めっき時間を 5 分とした場合の各間隔の対向電極における SEM 観察像である。図(b)が、図 3.14 で段差が観察された電極間隔 $5\ \mu\text{m}$ （図 3.14(c)）に対応するものであるが、電極間の膜に段差が見られず一様な厚さの析出膜が形成されていることがわかる。一方、さらに間隔が大きい間隔 $7.5\ \mu\text{m}$ の対向電極（図(a)）においては、図 3.14(c)と同様に「電極近傍の厚膜」と「接続界面近傍の薄膜」の 2 つの膜による段差が観察される。このことから、めっき時間 5 分の段階において、電極間隔 $7.5\ \mu\text{m}$ では一様な厚さの膜形成に至る前の過渡的な段階にあり、電極間隔 $5\ \mu\text{m}$ 以下では、薄膜によるブリッジ膜形成後十分な時間を経て、この過渡的な薄膜状態から膜厚を増加させて一様な厚さの析出膜形成に至ったと推定できる。薄膜が厚さを増加させ段差が無くなった後では膜厚が一様な厚さを維持する（図(c)）理由に関しては、本観察結果だけでは考察は困難であり、この後更なるデータの蓄積が必要である。

以上の SEM 観察結果から、無電解 Ni-B めっきにおけるブリッジ析出挙動に関して得られた知見をまとめると、次のようになる。



- Base material: Organic resist (TMMR S2000)
- Cu thickness: 1 μm
- Plating time: 3 min.

図 3.14 無電解 Ni-B めっき 3 分後におけるパッド間距離に伴う析出挙動(2)
(SEM 観察像)



- Base material: Organic resist
(TMMR S2000)
- Cu thickness: 1 μm
- Plating time: 5 min.

図 3.15 めっき時間 5 分におけるブリッジ析出膜

- ① **ブリッジ接続前**：電極幅の中央を頂点とする円弧状の析出膜が、ベース樹脂上を対向電極方向に優先成長する。
- ② **ブリッジ接続直前直後**：それぞれの対向電極から伸びる①の円弧上の析出膜に対して段差を形成するほどの厚さの薄い析出膜が対向電極方向にそれぞれ形成され、中央部付近で重なり、上方から見て砂時計形状の中央部がくびれた接続膜となる。
- ③ **ブリッジ接続後（時間経過後）**：②で見られた薄膜が見られなくなり、対向電極間に砂時計状の様な厚さの析出膜が形成される。

以降、ブリッジ接続の判定においては、②の段階、つまり薄膜レベルでの電極間接続膜が形成された段階で、ブリッジ接続が達成されたものとして扱う。

(B) ブリッジ析出による接続可能距離

無電解 Ni-B めっきにおけるブリッジ析出現象に関して、時間増加に伴う接続可能距離の変化を有機レジストをベース材とする 2D-TEG-II を用いて調べた。ここでは、無電解めっき浴への浸漬時間を 1 分～10 分まで変化させて、対向電極に向かって成長した析出膜が、少なくとも薄膜レベルで連続膜を形成した対向電極の中で最大電極間隔を金属顕微鏡及び SEM 観察で確認し、時間に対してプロットした。結果を図 3.16 に示す。

グラフ上の個々の点は、個々のパターンにおける結果に対応し、黒丸（●）は導通測定用のパッドに開口部が無い場合、一方白丸（○）は開口部が有る場合を示す。本プロット図から、多少ばらつきはあるものの、Ni-B 膜のブリッジ析出による接続可能距離が、時間に伴い増加する時間依存性を有することが分かる。また、パッド開口の有無に関しては、今回の結果では有意差は特に見られない。

本プロット図では、接続可能距離のばらつき（発生確率）の情報が示されないため、パッド開口の有無の両方の結果を統合し、各時間毎、各電極間隔毎の接続歩留りを調べ、棒グラフにプロットしたものが図 3.17 である。

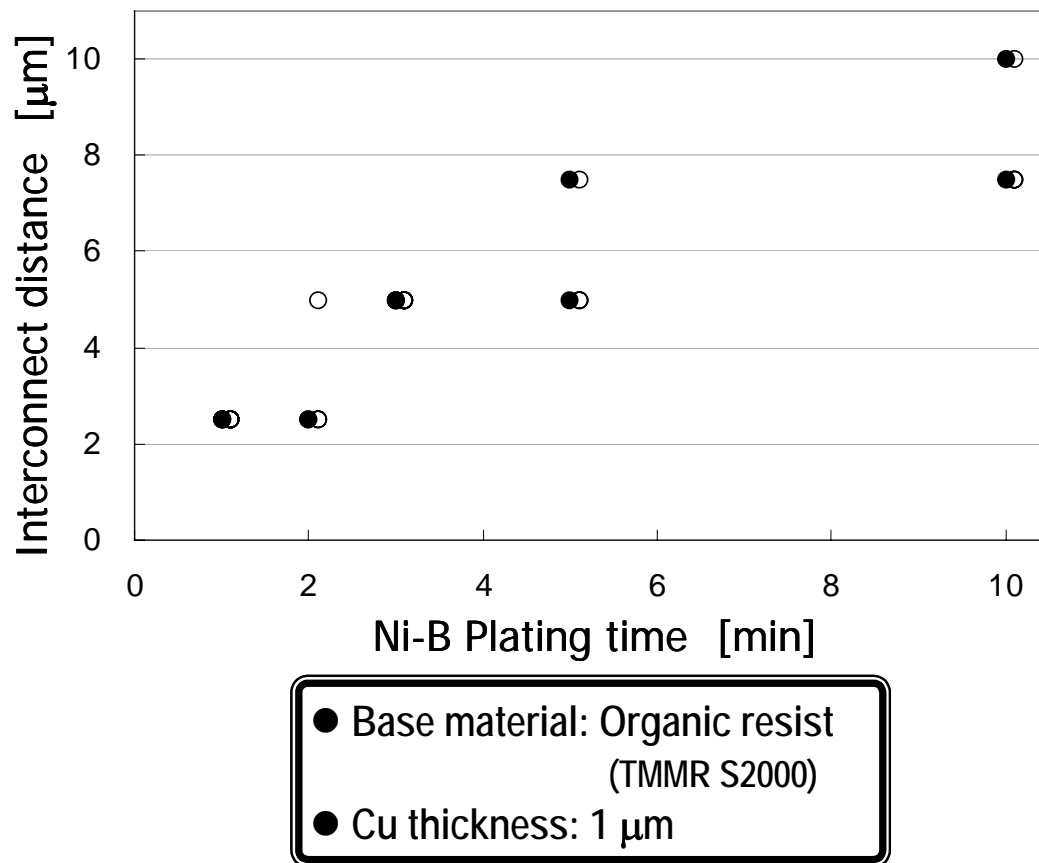
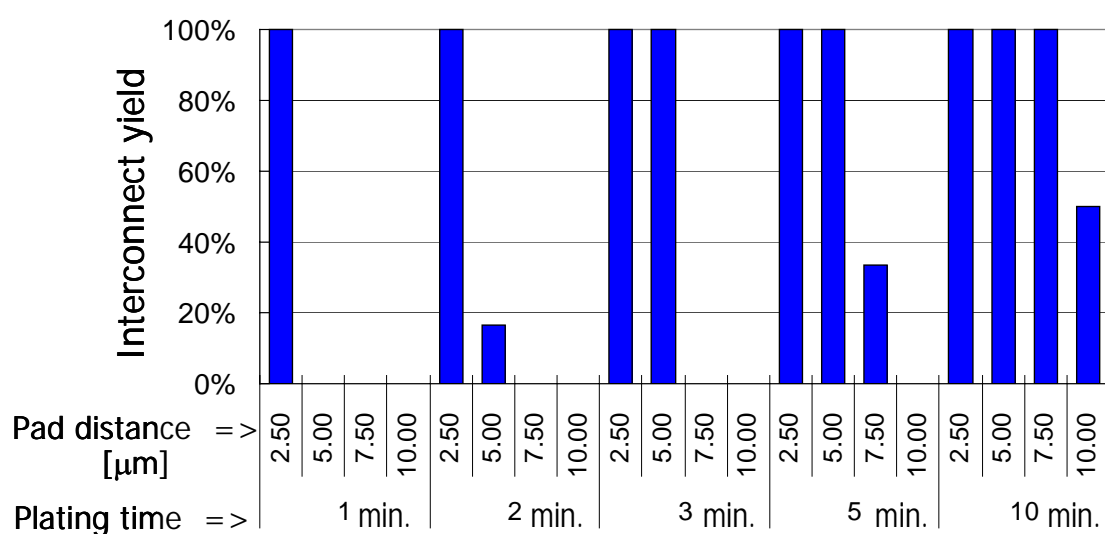


図 3.16 時間に伴うブリッジ析出による接続距離の変化



- Base material: Organic resist (TMMR S2000)
- Cu thickness: 1 μm

図 3.17 各時間、各電極間隔におけるブリッジ接続歩留り

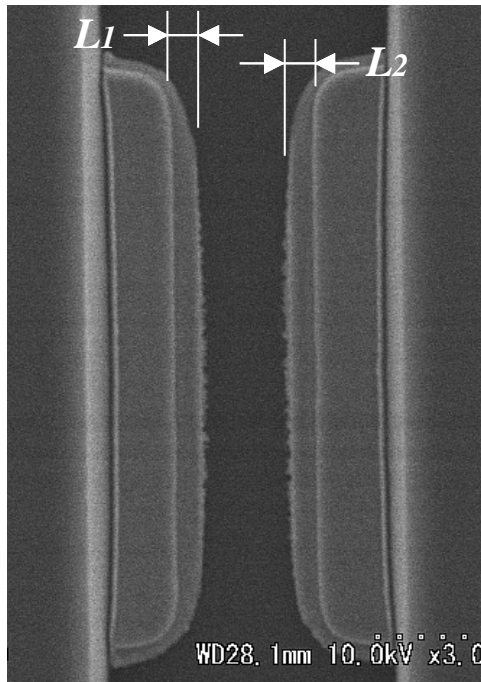
図上の棒グラフの高さがそれぞれの接続距離（電極間隔）の接続歩留りを示し、各時間に対して、確実に接続できる距離と、接続できるか否かの境界領域にある距離とが混在していることがわかる。例えば、5 分では、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の間隔に対しては安定したブリッジ接続が可能であるが、 $7.5\ \mu\text{m}$ 間隔に対しては境界領域にあるといえる。これより、図 3.16 において見られた接続可能距離のばらつきは、時間に伴い進行するブリッジ析出の過程において、対応する電極間隔が境界領域にある距離であったためと理解することができる。

以上の結果から、ブリッジ析出は突発的に様々な電極間隔で生じるものではなく、その析出距離は、時間に対して単調に増加する傾向があることが実験データにより裏付けられた。

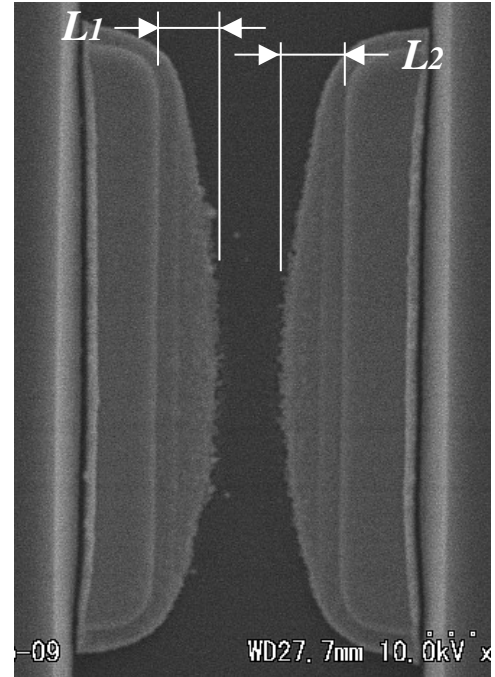
(C) ブリッジ接続までの析出長さの変化

(A)で記述したように、対向電極間の接続達成前のブリッジ析出膜の形成過程において、「電極近傍における厚膜状態での析出膜」と「接続界面近傍の薄膜状態での析出膜」の異なる形態の析出膜が観察された。両者の時間的变化をさらに詳しく分析するため、前述の(B)で用いた同一サンプルの各対向電極に対して、SEM観察により析出膜の析出長さを測定した。ここで析出長さとは、図 3.18(a)及び(b)に示すように、(a)厚膜析出のみの場合、図(b)のように厚膜と薄膜が混在する場合、いずれの場合も、2つの「電極端から析出膜の先端までの長さ」の和 (L_1+L_2) として定義した。なお、図 3.19 に示すように電極表面へのNi-Bの通常析出もブリッジ析出と並行して進行するため、析出長さの上記基準点はそれに伴い移動（平均で約 $0.05\ \mu\text{m}/\text{min.}$ ）していることになるが、ここではそれを無視し、その時点での外観上の電極界面を基準とする「析出長さ」を測定した。また、 $2.5\ \mu\text{m}$ 間隔の対向電極に関しては、短時間でブリッジ接続が行われ時間的变化を追えないため、評価から除外した。厚膜状態での初期の析出からブリッジに至るまでの「析出長さ」の時間変化を3種類の電極間隔 ($5\ \mu\text{m}$, $7.5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$) それぞれについてプロットした結果を図 3.20 に示す。

(a) Type-1



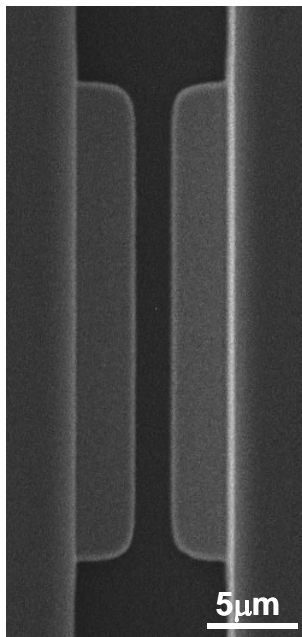
(b) Type-2



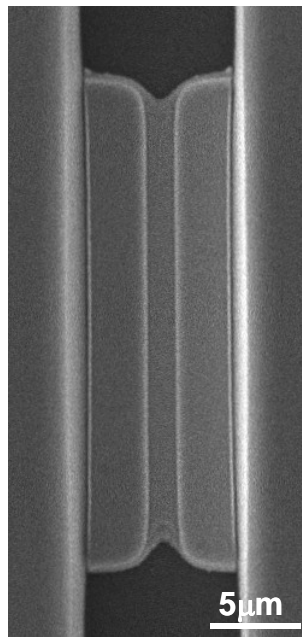
$$\text{Deposition length} = L1 + L2$$

図 3.18 対向電極における析出長さの測定

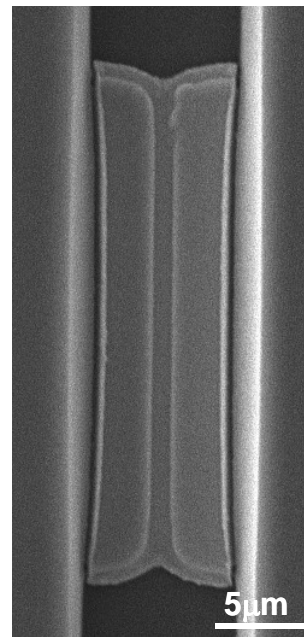
(a) 0 min.



(b) 5 min.



(c) 10 min.



*Estimated deposition rate for normal deposition
on the electrodes $\approx 0.05 \mu\text{m}/\text{min}.$*

- Base material: Organic resist
(TMMR S2000)
- Cu thickness: $1 \mu\text{m}$

図 3.19 Ni-B の電極面への通常析出による対向電極間隔の変化

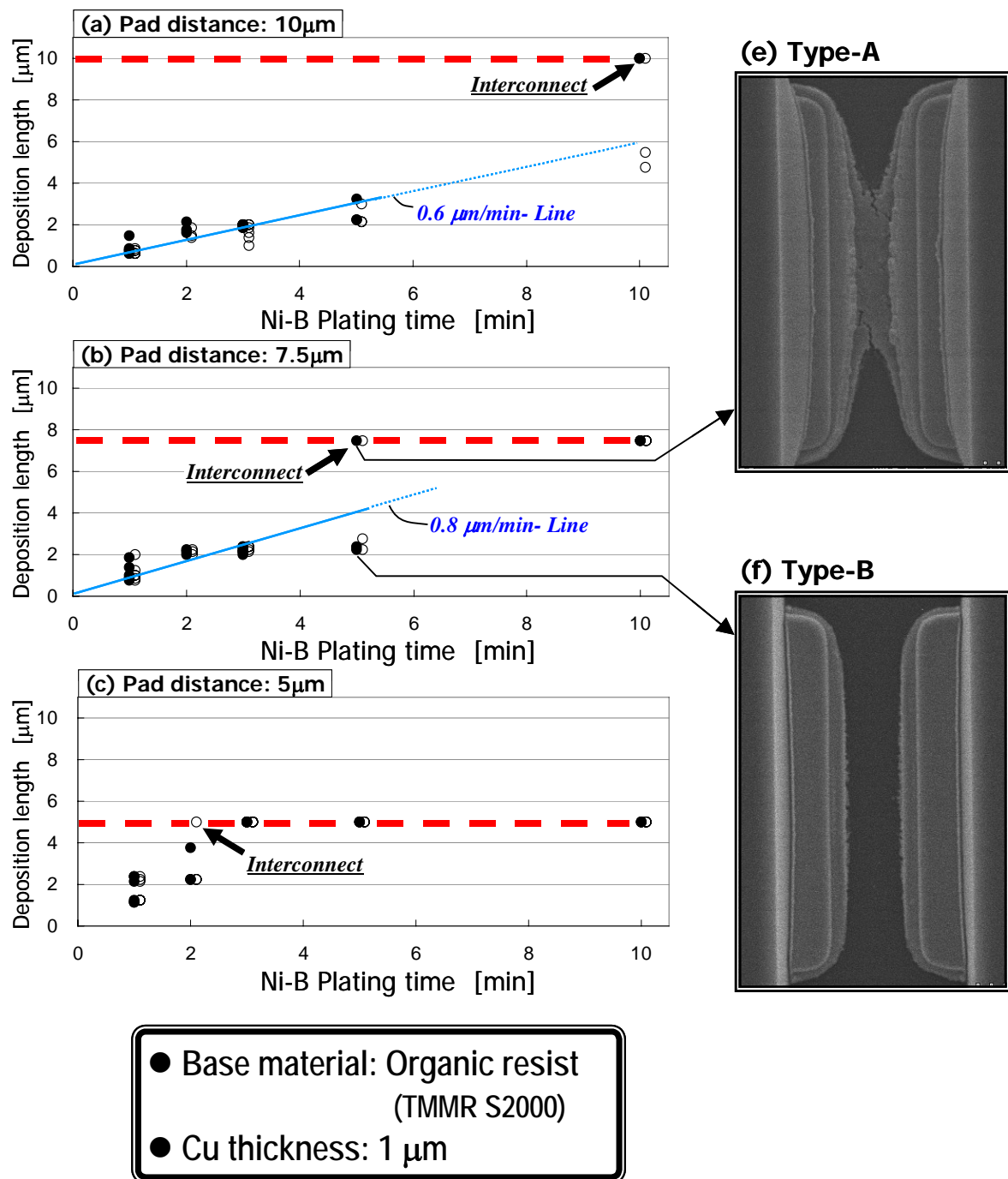


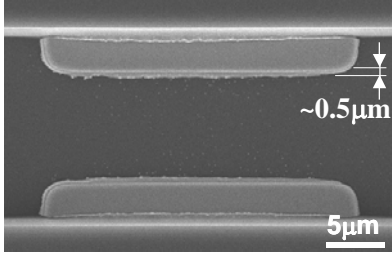
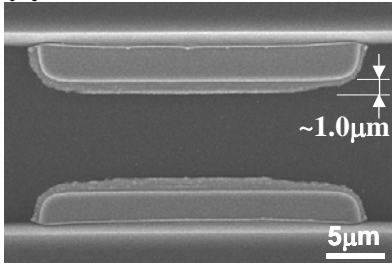
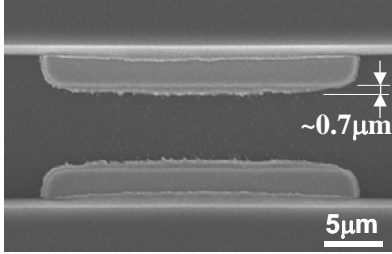
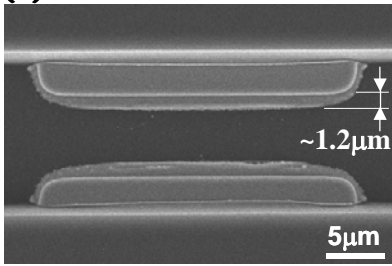
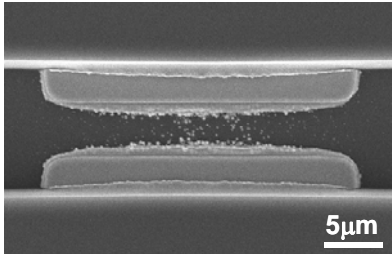
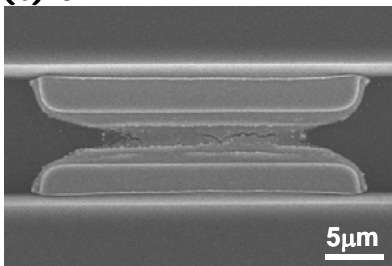
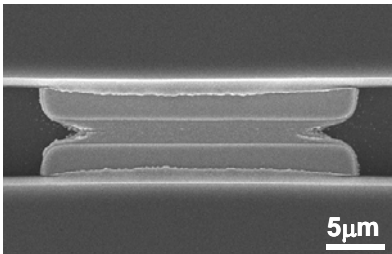
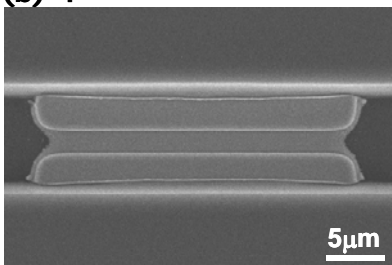
図 3.20 ブリッジ接続に至るまでの「析出長さ」の時間変化

グラフ上に示した直線は、接続達成前の時間における「厚膜の析出速度： $(L_1+L_2)/\text{min.}$ の平均値」によるプロット値を示す。早期（2分）にブリッジ接続を達成する電極間隔 $5\mu\text{m}$ （図(c)）については本平均値プロットから除外した。電極間隔が $7.5\mu\text{m}$ （図(b)）， $10\mu\text{m}$ （図(a)）いずれの場合も、初期の析出スピードから予測される「析出長さ」を越える大きな電極間隔のブリッジ接続を形成していることが分かる。このブリッジ接続前後の過渡的な状況における析出現象を視覚的に理解するため、図(b)の電極間隔 $7.5\mu\text{m}-5\text{min.}$ の場合に関して、プロット点に対応するSEM観察像を図(e)，(f)に示す。

ブリッジ接続達成後の Type-A と接続前の Type-B の SEM 観察像を比較すると、Type-A では、Type-B には見られない「析出膜上の段差」が見られ、ブリッジ接続直前においては薄膜が優先的に成長してブリッジ接続を完成した痕跡が確認できる。以上のことから、初期の析出スピードから計算される析出距離を超えるブリッジ接続が生じる現象は、接続前のある時点で析出スピードの速い薄膜の優先析出が生じた可能性が高いと結論できる。なお、今回の実験において薄膜のみの析出速度を分離して捉えることはできなかった。このことは、薄膜の成長スピードが通常の析出スピードに対して過渡的に大きくなり、そのタイミングを観察することが難しいことも関係しているといえる。

3.6.3 導体膜厚の違いによる析出挙動

図 3.21 は、有機レジストをベース基材とする 2D-TEG-II で、無電解 Ni-B めっき 3 分後に、Cu 導体厚が(a) $0.5\mu\text{m}$ ，(b) $1.0\mu\text{m}$ のサンプルにおいて得られた代表的な SEM 観察像である。両者を比較すると導体厚の薄い(a)では $2.5\mu\text{m}$ 間隔以上のブリッジ接続が見られないのに対して、導体厚が 2 倍の(b)では、 $5\mu\text{m}$ 間隔までのブリッジ接続が生じていることがわかる。また、ブリッジ接続前の $5\mu\text{m}$ 間隔以上の対向電極に対して、図(a)-1 と(b)-1，(a)-2 と(b)-2 をそれぞれ比較すると、電極先端から対向電極方向へ伸びる析出長さが、導体厚大の(b)の方が約 2 倍あり、導体厚はブリッジ析出による接続の成否に関わらず、析出膜の成長を促進する効果があることが分かる。

		Cu thickness	
		(a) 0.5 μm	(b) 1.0 μm
Pad distance	10 μm	(a)-1 	(b)-1 
	7.5 μm	(a)-2 	(b)-2 
	5.0 μm	(a)-3 	(b)-3 
	2.5 μm	(a)-4 	(b)-4 

- Base material: Organic resist (TMMR S2000)
- Plating time: 3 min.

図 3.21 対向電極間のブリッジ析出における導体厚の影響

複数のサンプルによる析出実験の結果も含め、本サンプル条件において 3 分のめっき浴浸漬で接続可能な最大接続距離、及び電極間隔 $10\ \mu\text{m}$ における析出速度の平均値はそれぞれ表 3.3 のようになった。以上の結果から、ブリッジ析出現象は、導体厚増加により活性化されるメカニズムで進行しているといえる。

表 3.3 電極の導体厚とブリッジ析出における最大接続距離

電極導体厚	最大接続距離	析出速度 ($10\ \mu\text{m}$ 間隔)
(a) $0.5\ \mu\text{m}$	2.5 μm	0.35 $\mu\text{m}/\text{min.}$
(b) $1.0\ \mu\text{m}$	5.0 μm	0.7 $\mu\text{m}/\text{min}$

本実験の導体厚 $0.5\ \mu\text{m}$ のサンプルにおいて、ブリッジ接続膜形成前の前駆現象に関して特徴的な痕跡を得ることができた。図 3.22 は、図 3.21 において未接続状態を示した図(a)-3（電極間隔： $5\ \mu\text{m}$ ）を拡大したものである。本図から、前述の析出速度の速い薄膜の優先析出に至る前の前駆現象に関連して、次のような特徴を見ることができる。

- ①各電極から成長する析出膜の先端及び電極間のベース樹脂上に多数の「パーティクル状の析出」が見られる。
- ②「パーティクル状の析出」は、電極から伸びる析出膜の成長端面に近いほど、また、幅方向に対しては中央部に近いほど、個々のサイズが大きく、かつ密度が高くなる傾向がある。

本実験の導体厚 $0.5\ \mu\text{m}$ のサンプルで特に上記の前駆挙動が観察されたのは、導体厚の減少により析出速度が低下したためと推測される。上記②の挙動は、薄膜の成長方向とパーティクル状の析出密度に何らかの相関があることを示すものであり、このことは、「パーティクル状析出物の密度上昇（面積増加）⇒薄膜形成」のプロセスで析出が進行している可能性を示唆する。

本現象と関連して、絶縁物表面へのめっきの析出過程を扱った研究のひとつに、本間らの AFM（Atomic Force Microscopy）を用いた研究[17]がある。

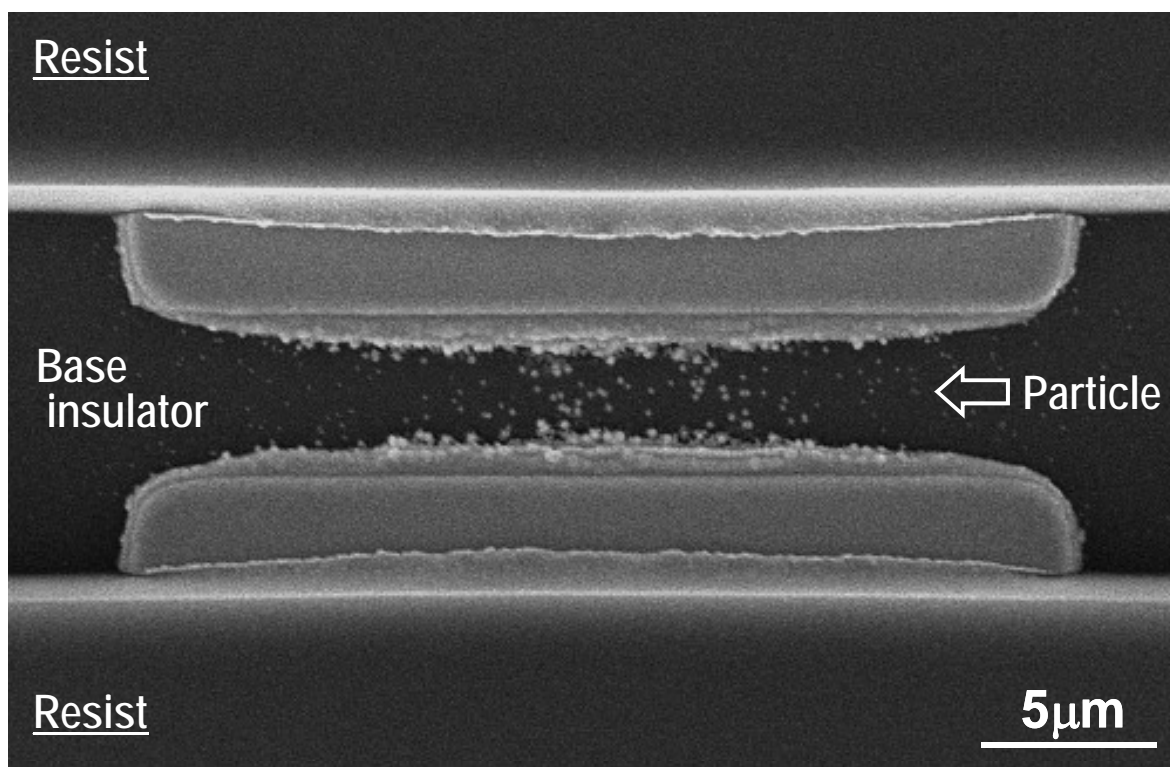


図 3.22 導体厚 $0.5 \mu\text{m}$ で観察されたブリッジ接続前のパーティクル状の析出

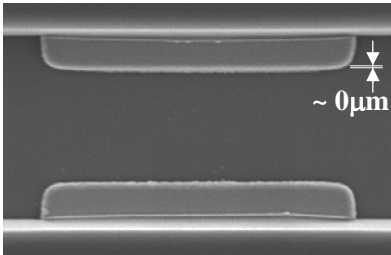
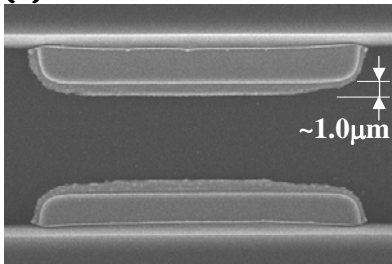
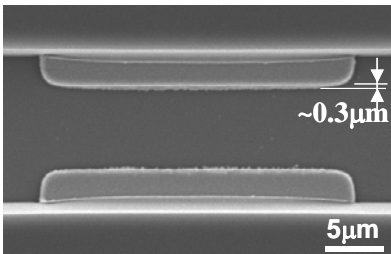
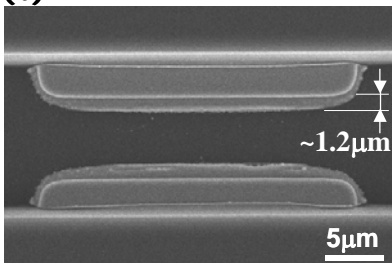
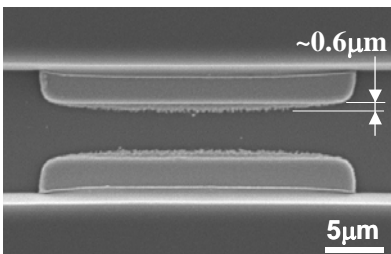
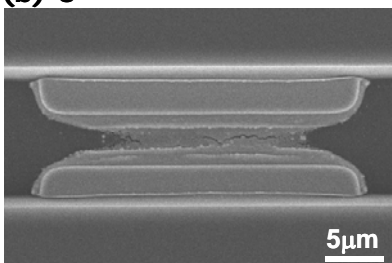
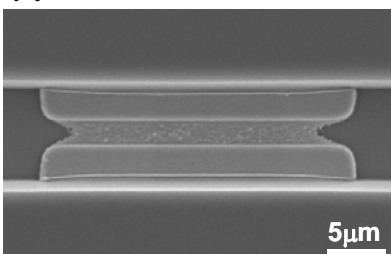
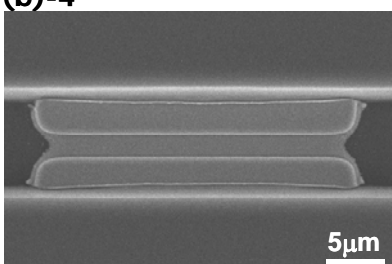
これによれば「ポリイミド（非導電樹脂）上への無電解Ni-Pめっきにおいて、前処理として塩化すず（ SnCl_2 ）溶液と塩化パラジウム（ PdCl_2 ）溶液による触媒化処理を行なった場合、樹脂上への金属析出初期における核発生及び成長は、同前処理によりめっき前に樹脂上に点在するPd核上にのみ生じ、その間の樹脂上には生じない」としている。塩化すず（ SnCl_2 ）溶液による触媒化処理を用いる点が本研究とは少し異なるが、同じ非導電物への析出過程を示唆するものとして興味深い。本現象に関しては、別の実験結果と絡め再度考察する。

3.6.4 ベース材料の違いによる析出挙動

3.2.2 において、Pd 触媒活性化処理の Pd 濃度によってベース樹脂表面上へのブリッジ析出の挙動が大きく異なることが確認された。また、3.6.3 において、「ブリッジ接続膜形成」前の前駆現象として、対向電極間に点在するパーティクル状の析出が確認された。以上のことから、今回のブリッジ析出現象が、パラジウム触媒化処理によりベース樹脂上に残留した Pd と関係している可能性が高いと推測される。この推論に従えば、同じ Pd 触媒化処理条件でも、ベース材上の Pd 残留量が少なければ析出膜の成長が抑制されるはずである。そこで、表面の性状から Pd 残留量が少ないと予測される SiO_2 をベースとする同じデザインの 2D-TEG-II で、ブリッジ析出挙動の違いを調べた。ここで、 SiO_2 を選んだ理由は、 SiO_2 表面はレジスト樹脂と異なり、表面における官能基（化学的な結合手を有する原子群）が無く、Pd との化学的結合が困難なため、残留 Pd 量も減少することが推定されるためである。

SiO_2 をベース材とする 2D-TEG-II における無電解 Ni-B めっき 3 分間後の SEM 観察像を、前述の有機レジスト（TMMR-S2000）による結果と対比して図 3.23 に示す。

図におけるブリッジ析出膜の接続達成距離に着目すると、下地ベースが有機樹脂の場合の $5\mu\text{m}$ （図(b)-3）に対して、 SiO_2 の場合は $2.5\mu\text{m}$ （図(a)-4）であり、接続可能距離が減少していることがわかる。また各電極間距離に対する析出膜の長さに着目すると、電極間距離が $10\mu\text{m}$ の場合、 SiO_2 ベース材上では

		Base material	
		(a) SiO ₂	(b) Organic resist
Pad distance	10 μm	(a)-1 	(b)-1 
	7.5 μm	(a)-2 	(b)-2 
	5.0 μm	(a)-3 	(b)-3 
	2.5 μm	(a)-4 	(b)-4 

- Base material: (a) SiO₂ --- Thermally-oxidized film
(b) Organic resist --- TMMR S2000
- Cu thickness: 1 μm
- Plating time: 3 min.

図 3.23 対向電極間のブリッジ析出におけるベース材料の影響

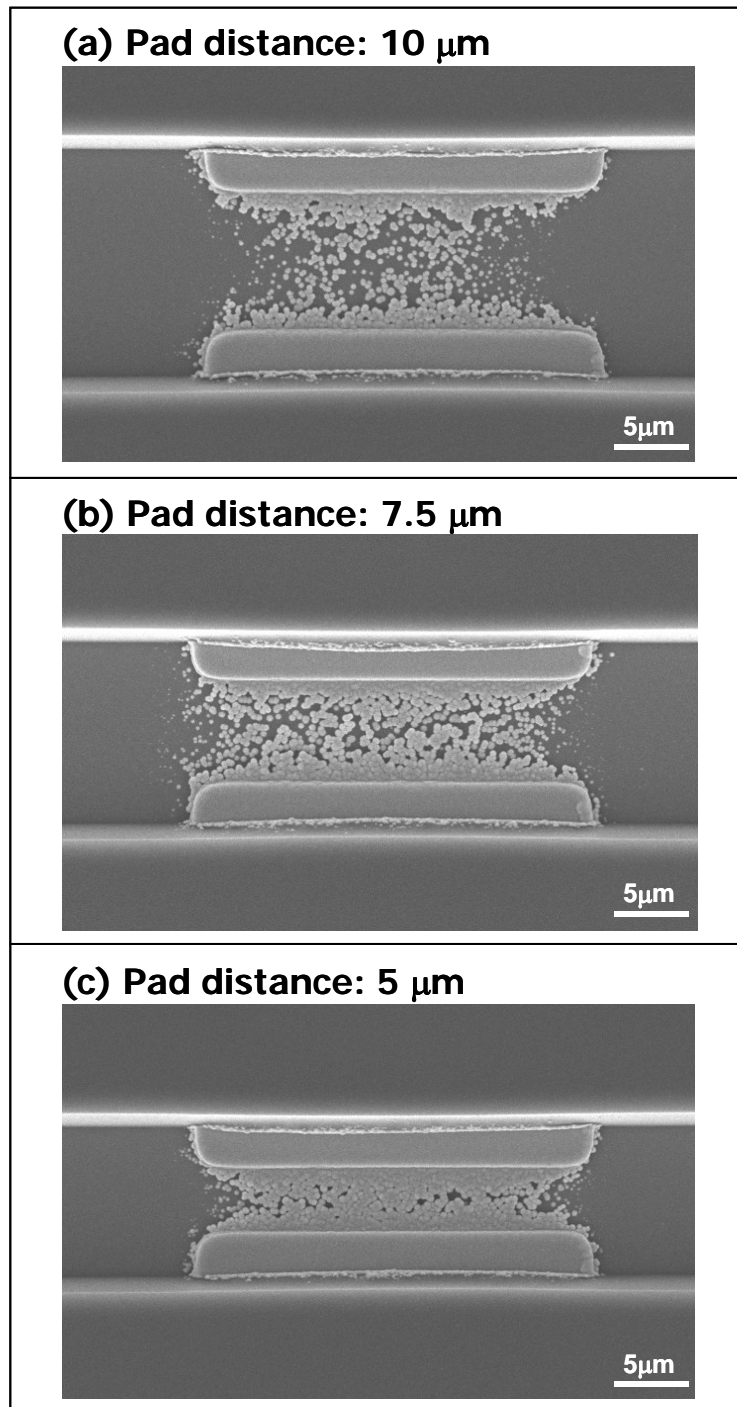
肉眼では殆ど析出膜の成長の痕跡が見られない（図(a)-1）のに対し、下地ベースが有機樹脂の場合は析出量が $1\text{ }\mu\text{m}$ に達しており（図(b)-1）、析出速度にも顕著な差が存在する。また、(a)-1～(a)-3 または(b)-1～(b)-3 の析出長さを比較すると、電極間隔が小さくなるほど析出長さが増加していることがわかり、本析出現象が電極間隔の減少とともに加速されるメカニズムで進行している可能性を示唆する。

複数回の析出実験の結果、本サンプル条件において 3 分間の無電解Ni-Bめっきで接続可能な電極間隔、析出速度は平均値で表 3.4 の値となった。本析出現象がベース材の種類により影響を受け、 SiO_2 のようにPdの残留が抑制されるベース材上では接続可能距離及び析出量が減少することが確認された。

表 3.4 ベース材料とブリッジ析出における最大接続距離

ベース材料	最大接続距離	析出速度 ($7.5\text{ }\mu\text{m}$ 間隔)
(a) SiO_2 (熱酸化膜)	$2.5\text{ }\mu\text{m}$	$0.3\text{ }\mu\text{m/min.}$
(b) 有機レジスト	$5.0\text{ }\mu\text{m}$	$0.7\text{ }\mu\text{m/min}$

「Pd触媒化処理における濃度による析出挙動の差」に関する結果（図 3.5）、及び「析出膜の成長端面及びその前方ベース面上において観察されたパーティクル状の析出物」の観察結果（図 3.22）と合わせて考えると、析出速度差の原因は、めっき前の段階で電極間のベース材表面に存在する「残留Pd密度」が SiO_2 では小さく、前述の「パーティクル状析出物の密度上昇 ⇒ 薄膜形成」のプロセスに時間を要するためと考えると定性的には説明が付く。パーティクル状析出物の成長過程の痕跡を示す代表的な写真を図 3.24 に示す。図は SiO_2 ベースの 2D-TEG-IIでめっき時間 5 分後におけるSEM観察像である。対向電極間隔が大きいものから、(a)→(b)→(c)の順に析出画像を比較してゆくことにより、「パーティクル状の析出」→「パーティクル面積の拡大」→「パーティクルの合体」というステップで、間隙を埋めながら析出膜が形成されてゆき、最終的に電極間を架橋する連続膜になる痕跡を見ることができる。



- Base material: SiO_2 --- Thermally-oxidized film
- Cu thickness: 1 μm
- Plating time: 5 min.

図 3.24 SiO_2 ベース材で観察されたパーティクル状析出による接続膜形成

なお、SiO₂ ベース材において、特に今回のような特徴的な画像が得られたのは、表面に残留する Pd 密度が小さいため、連続膜形成（間隙を埋める）にはパーティクルの更なる肥大化が必要になるためと捉えることができる。

3.7 Ni-B 膜の析出挙動に関する考察

無電解めっきにおけるブリッジ現象のメカニズムに関しては、現在でも議論の分かれるところであり、その現象論の詳細については充分解明されていない。また、核発生から膜成長までの初期の成長過程、ブリッジ析出の速度に踏み込んだ議論をすることは、本論文の域を超えるので、ここでは、これまでの実験結果と先行文献における実験データを総合して、ブリッジ析出挙動の支配要因に関してシミュレーションを交えながら考察する。

3.7.1 ブリッジ析出の析出過程と発現要因

Ni-B 析出膜の成長方向に先行してベース基材上に観察されたパーティクル状の析出物、及び、前述の本間らによる研究結果[17]から、析出の初期段階においては、触媒化処理でめっき前にベース樹脂上に残留した Pd が成長核として作用し、その後の Ni-B 析出を誘因している可能性が高い。さらに、SiO₂ ベースで観察されたパーティクル状析出物の成長挙動（図 3.24）から、上記で残留したパーティクル状 Pd 核に対して、「パーティクル状の Ni-B 析出」→「パーティクル面積の拡大」→「パーティクルの合体」というステップで、間隙を埋めながら連続膜が形成されている可能性が高い。一方、このような析出挙動は、同じ触媒化処理により残留 Pd 密度が同一と考えられる「(近傍に対向電極が無い) 独立電極」においてはほとんど観察されなかったことから、単なる残留 Pd 核の存在だけではブリッジ析出は生じず、近傍の対向電極の存在との相互作用が重要な発現要因となっていると捉えることができる。以上より、次の 2 つの条件が満たされた時、ブリッジ析出が発生する可能性が高いと結論できる。

- ① 触媒化処理により、めっき前のベース樹脂表面上に Ni-B 析出の核となる残留 Pd が存在すること。

- ② 上記①の条件を満たすベース基材が、近接した対向電極に挟まれた位置にあり、両電極で Ni-B の正常析出反応が同時に生じていること。

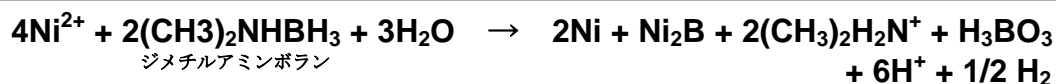
3.7.2 金属電極における析出反応とブリッジ析出

対向電極の形状・構造がブリッジ接続に与える影響に関して、図 3.10 から“電極間隔／電極幅”の比を小さくする（＝電極幅を大きく電極間隔を小さくすること、また、電極ピッチをショートが生じないレベルまで小さくすることがブリッジ析出による接続性を向上させることを確認した。電極の幾何学形状が析出に影響を与える理由として、対向電極のそれぞれの金属表面で生じている Ni-B 析出反応がブリッジ析出反応に影響を与えている可能性が考えられる。

この 2 つの析出反応の関連性に関して、本間らは無電解銅めっきの実験から「異常析出は近傍電極における通常の析出主反応および副反応で生成する蓄積イオンによる溶液の粘度・比重の増加に伴い増加する傾向がある」[21]ことを指摘している。また、DMAB を還元剤とする無電解 Ni-B めっきにおいて、澤井ら、横島らは「めっき液の攪拌[18]あるいは揺動[19,20]（による溶液の移動）が異常析出の抑制に非常に有効である」と指摘している。これらの知見とこれまでの実験結果から、対向電極における金属析出反応で生じる何らかの反応生成物の濃度増加が非導電面へのブリッジ析出を誘因している可能性が高く、溶液を攪拌すると拡散層が破壊され、同反応生成物の濃度増加が抑制されるため、ブリッジ析出が減少すると捉えると、定性的には、つじつまが合う。

ここで、DMAB を用いた無電解 Ni-B めっき反応を一つの化学式で表現すると次のようになる。

＜無電解 Ni-B めっきにおける析出反応式＞（還元剤：DMAB）



これに対して、ブリッジ析出を誘引する反応生成物（反応中間体）に関しては、例えば次のようないくつかの仮説がある。

(A) 反応中間体の関与：

上記の式に至る過程で、より活性な（還元能力の高い）“ジメチルアミンボランの反応中間体”ができ、これが、自己触媒性を有する残留 Pd を介して、液中の Ni イオン（錯体）に電子を供給して非活性化面での Ni-B 析出が起こる。

(B) 水酸化物の関与：



上記化学式の副反応により生じた Ni 水酸化物（Ni(OH)₂）が、近傍の残留 Pd の触媒化作用と相まって、その表面で液中の Ni イオン（錯体）に対し電子を供給し、非活性化面での Ni-B 析出が起こる。

(C) 水素の関与：

副反応で発生した水素 H₂ の一部が、水素ラジカルとして樹脂表面に化学吸着し、これがその表面近傍の Ni イオン（錯体）に対して電子を供給し、非活性化面での Ni-B 析出が起こる。

前述のようにブリッジのメカニズムに関しては不明な点が多く、したがってブリッジを誘引する反応生成物の正体に関しても諸説分かれ、未だ特定されていない。しかしながら、いずれの仮説にしても電極における「主反応または副反応による何らかの反応生成物の濃度拡散現象」が関与することには変わりはないといえる。本論文では、反応生成物の特定は特に行わず、以下、電極反応で生じる可能性のある還元性の反応生成物すべてを「還元性反応生成物」と総称して取り扱うものとする。

3.7.3 FEM による濃度分布シミュレーション

ブリッジ析出膜の形成において、電極における還元性反応生成物の濃度拡散現象が関与しているとすれば、電極の幅／ピッチ／対向間隔等の幾何学的因子によるブリッジ析出挙動の違いの原因が、同濃度分布の変化に起因している可能性がある。そこで、各電極面における析出反応に付随して生ずる「還元性反応生成物」の濃度拡散現象が、対向電極における“電極間隔／電極幅”の比や

電極厚さ等の構造因子によってどのように変化するかを定性的に把握するため、拡散方程式に基づいた有限要素法（FEM）による濃度分布シミュレーションを試みた。

ここで FEM モデル構築の前提条件として、まず最初に下記を仮定した。

- ① 各対向電極面で生成した何らかの還元性反応生成物（イオン，原子）が、ある拡散係数を有する溶液中を拡散し、ある時間の後に、その濃度分布は定常状態に達する。
- ② 対向電極は、有機レジストによるトレンチ構造内に置かれ（2D-TEG 構造）、トレンチ溝内の溶液の流れは静止状態で、拡散方程式にしたがって、ある拡散係数を持って還元性反応生成物は濃度拡散する。

拡散方程式と熱伝導方程式の等価性から、汎用有限要素法解析ツール ANSYS の 3 次元伝熱解析コード（定常 3 次元熱伝導解析）を利用して、濃度分布シミュレーションを行なった。

$$\begin{array}{ccc} \text{＜ 拡散方程式 ＞} & & \text{＜ 熱伝導方程式 ＞} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] & \longleftrightarrow & \frac{\partial T}{\partial t} = K \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \end{array}$$

C: 濃度

T: 温度

D: 拡散係数

K: 熱拡散係数

ここでの解析の目的は、あくまで定性的な現象の理解であり、下記の解析条件の下で、定常状態における濃度分布解析を行なった。

- ① 各電極面における反応生成物の濃度を一定値に固定し、これが溶液中に一定の拡散係数を持って拡散し、ある濃度分布をもたらす。
- ② 対向電極ピッチの周期性を利用し、対向電極中央ラインから隣の対向電極ラインまでの一周期のトレンチ溝内のみをモデル化する。
- ③ 外部との境界に（トレンチ溝外へ）単位面積・濃度当たり一定量の反応生成物の拡散が進行するための一定の境界条件（熱解析における熱伝達率に

相当)を与える。

- ④ ベース樹脂上での析出等による反応生成物の濃度変動は考慮しないものとする。

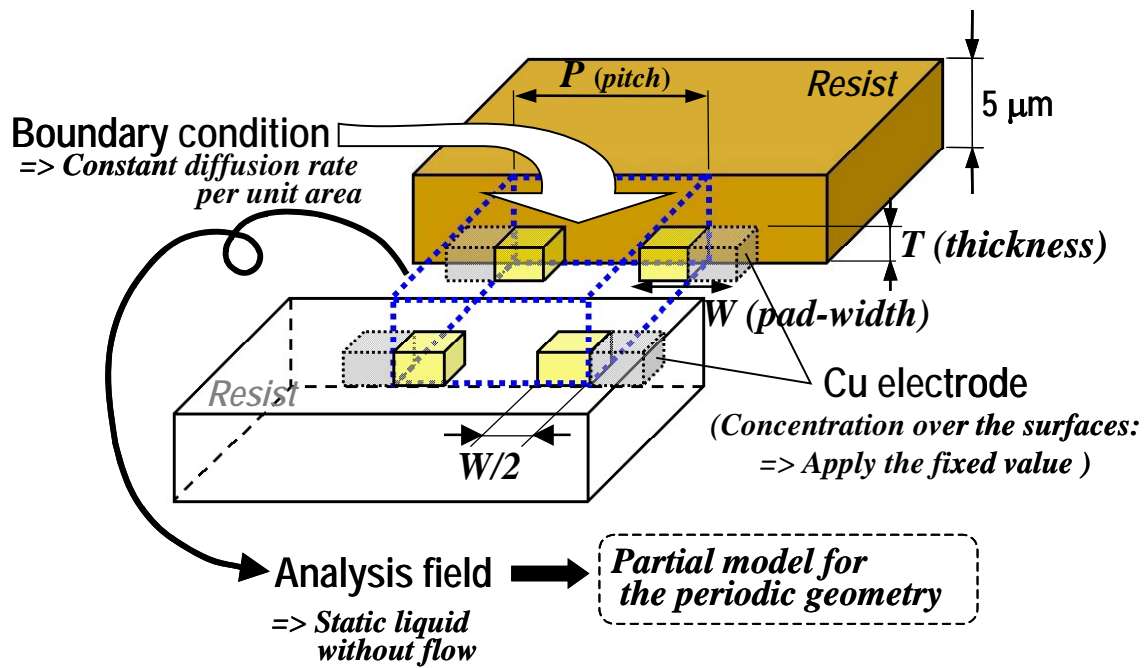
図 3.25 に示すように、あるピッチで配置された横並びの対向電極の周期性を利用し、対向電極を 2 ペア含む領域で、各ペアの電極幅の半分をモデル化した。図でトレンチ構造上部以外の面の境界条件を反応生成物の出入りの無い面（熱伝導解析では断熱仮定）とすることで、横並びの対向電極ペア近傍の濃度分布をシミュレーションすることができる。なお、各電極表面に設定する固定濃度条件、溶液中の拡散係数、トレンチ溝上面の単位面積当たりの拡散条件に関しては、現状では実測値が存在しないため、計算上の仮の値として図上の値を設定した。誤解を避けるため、本仮定値に対する単位は記述していない。したがって、本 FEM 解析で得られる濃度値は絶対値としての意味は持たないが、相对比较する上での目安値となり、定性的な議論が可能である。

(A) 対向電極における拡散現象の特異性

まず、電極が独立に存在する場合と電極が対向している場合での、電極における還元性反応生成物の拡散挙動の違いを調べるため ANSYS による FEM 解析を行なった。両者の結果を比較して図 3.26 に示す。

独立電極の場合（図(2)）、電極から拡散する還元性反応生成物の濃度は、波紋状に次第に拡がる分布を示し、電極から遠ざかるにつれ次第に濃度を減少させる。この場合、濃度分布は面内方向に対しても垂直方向に対しても、等方的に単調に減少し、電極近傍の極く限られた領域のみで高濃度領域が生じている。これに対応した SEM 観察像、特に電極先端部の拡大画像に着目すると、ベース樹脂上において僅かながら電極先端から等方的に析出した膜が観察される。一方、電極が対向して配置された場合（図(1)）の濃度分布では、電極から高濃度領域は波紋状に拡がり、さらに双方の濃度分布が重なり、あるレベルの高濃度領域を砂時計状に形成している様子がわかる。

FEM analysis model



Assumed values for analysis

- Concentration over the surfaces : 500 *
- Diffusion coefficient : 10^{-7}
- Constant diffusion rate per unit area: 10

* Every unit is skipped by design to avoid misunderstanding.

図 3.25 2D-TEG に対応する FEM による 3 次元濃度分布解析モデル

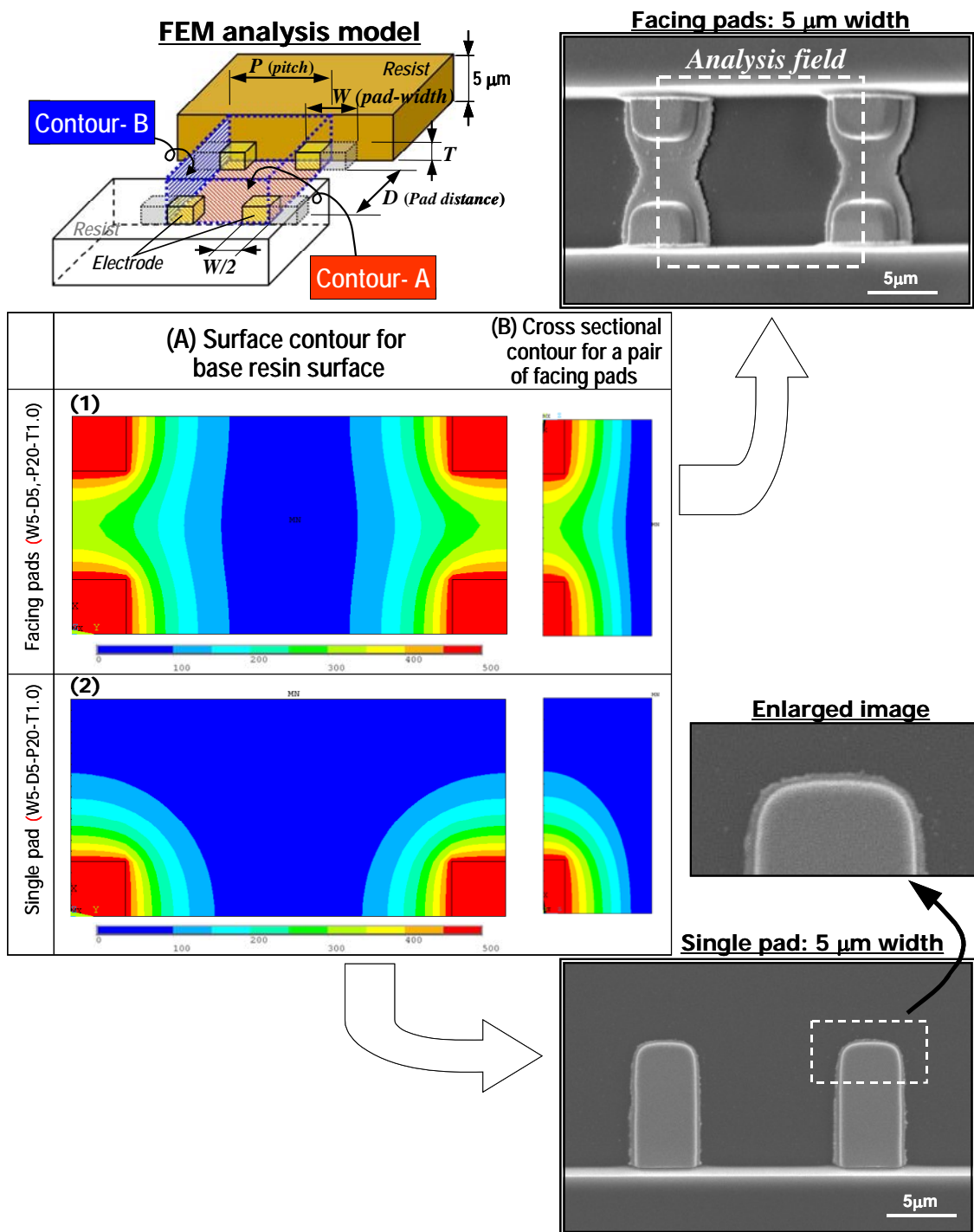


図 3.26 単独電極と対向電極における濃度分布解析結果比較

対向電極では、対向電極それぞれからの反応生成物の拡散現象がちょうど鏡像関係となるため、濃度差を駆動力とする拡散現象は（定常状態において）中央部に高濃度領域を維持した状態で、相対する電極面に平行な方向（上／左右方向）に拡散が進行するためである。このため、上方から見た時、図(A)のように砂時計状の分布を示す広範囲の高濃度領域を示すコンター図となり、また垂直断面で見ると図(B)のように中央部を極小値とする谷間状の分布を形成するといえる。それぞれのコンター図と対応する SEM 観察像とを比較すると、濃度分布線の形状は、実際の析出膜形状と非常によく似ており、本解析の仮定に基づく析出メカニズムの妥当性を示唆する。つまり、「還元性反応生成物の高濃度領域に対応して、ベース樹脂上で Ni-B 析出が誘引され、選択的なブリッジ膜が形成される」と捉えると析出形状に関する説明が可能となる。

(B) 対向電極における導体厚の影響

図 3.27 は、幅 $10\ \mu\text{m}$ －間隔 $5\ \mu\text{m}$ －ピッチ $20\ \mu\text{m}$ の対向電極において、電極の厚さ依存に関する FEM 解析結果を示したもので、図(1)が導体厚が $1\ \mu\text{m}$ の場合、図(2)が $0.5\ \mu\text{m}$ の場合の電極で還元性反応生成物が発生すると仮定した濃度分布解析結果である。

図(1), (2)のコンター図を比較すると、 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚の場合、同じ濃度を示す等濃度線（例えば黄色領域）が、 $1\ \mu\text{m}$ 厚の場合に比べて電極に近い側にシフトしており、黄色の濃度領域の面積が減少していることがわかる。このため濃度分布線により形成される砂時計状のくびれも深くなっている。また、断面のコンター図を比較すると、電極厚の減少により同じ等濃度線の到達距離が減少している（図(2)）ことがわかる。このことは電極厚の減少により、定常状態における高濃度領域の拡がりの幅・長さが共に減少するということを意味し、これに伴い Ni-B の析出面積も低下するはずである。実際の SEM 観察画像を比較すると、電極厚が $1\ \mu\text{m}$ の場合（上図）は砂時計形状を形成する前段階における円弧状の Ni-B 析出膜が $1\ \mu\text{m}$ 以上形成されているのに対して、電極厚が $0.5\ \mu\text{m}$ の場合（下図）には、長さ $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の析出膜しか形成されていないことがわかり

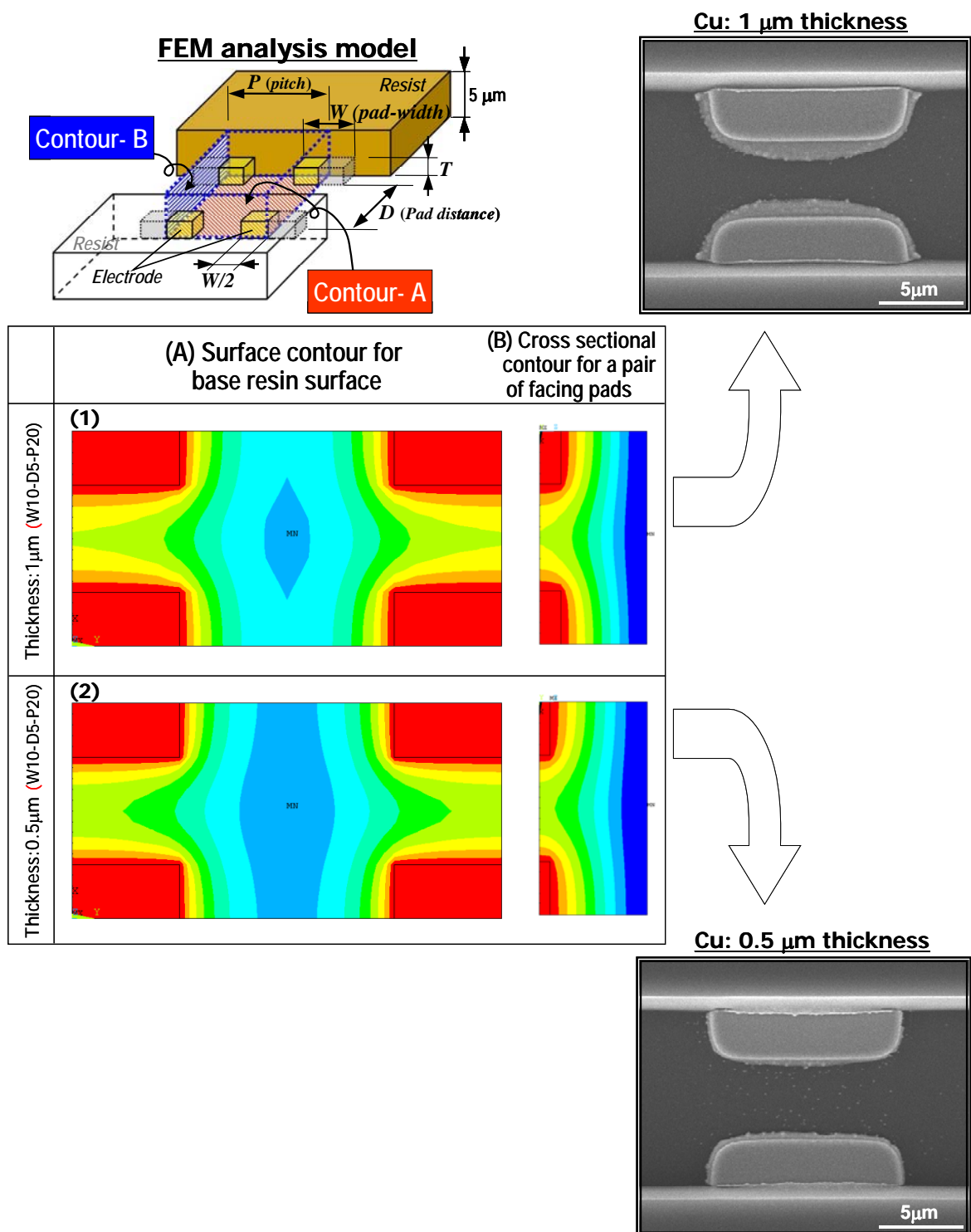


図 3.27 電極厚の違いによる濃度分布解析結果

SEM 観察像とコンター図は定性的にはよく一致する。以上のように、ブリッジ析出に対する電極厚の影響に関しても、還元性反応生成物の拡散現象を仮定した濃度分布シミュレーション結果と符合する結果を得た。

(C) 対向電極における幅・間隔の影響

図 3.28 は、 $5\mu\text{m}$ 間隔ーピッチ $20\mu\text{m}$ (導体厚 $1\mu\text{m}$) の対向電極において、電極幅依存に関する FEM 解析結果を示したもので、図(1)が電極幅： $5\mu\text{m}$ の場合、図(2)が、電極幅： $10\mu\text{m}$ の場合の電極で還元性反応生成物が発生すると仮定した濃度分布解析結果である。

電極幅の異なる上下のコンター図を比較すると、電極幅： $5\mu\text{m}$ (図(1)) の場合と比較して、幅の広い電極幅 $10\mu\text{m}$ (図(2)) の方が、ベース面内の高濃度領域が幅方向に拡大しているだけでなく、対向電極方向への到達距離も増加している (例えば黄色領域) ことがわかる。さらに電極中央部断面の濃度コンター図(B)を比較すると、幅広化は電極の厚さ (垂直) 方向に対しても高濃度領域 (例えば薄黄緑色領域) を発達させる効果があることがわかる。したがって、電極幅の増加は、ベース面内と厚さの両方向に対して、還元性反応生成物の拡散仮定に基づく高濃度領域を増加させる効果があるといえる。図に示した実際の SEM 観察像における析出形状もコンター図と類似し、本解析結果を裏付ける。

図 3.29 は、幅 $10\mu\text{m}$ ーピッチ $20\mu\text{m}$ (導体厚 $1\mu\text{m}$) の対向電極において、電極間隔依存に関する FEM 解析結果を示したもので、図(1)が電極間隔： $5\mu\text{m}$ の場合、図(2)が、電極間隔： $10\mu\text{m}$ の場合の電極で還元性反応生成物が発生すると仮定した濃度分布解析結果である。

電極間隔の異なる上下のコンター図において、例えば黄緑色の等濃度領域までの高濃度領域に着目すると、間隔 $5\mu\text{m}$ の場合は鏡像関係にある対向電極からの濃度拡散が重なり、面内 (コンターA)、垂直方向 (コンターB) の両方向に幅広い高濃度領域を形成しているのに対して、間隔 $10\mu\text{m}$ の場合は、対向電極それぞれからの拡散による高濃度領域の重なりが充分でなく、独立電極と同様に、電極近傍で高濃度領域から低濃度領域への急峻な濃度減少が生じていることが

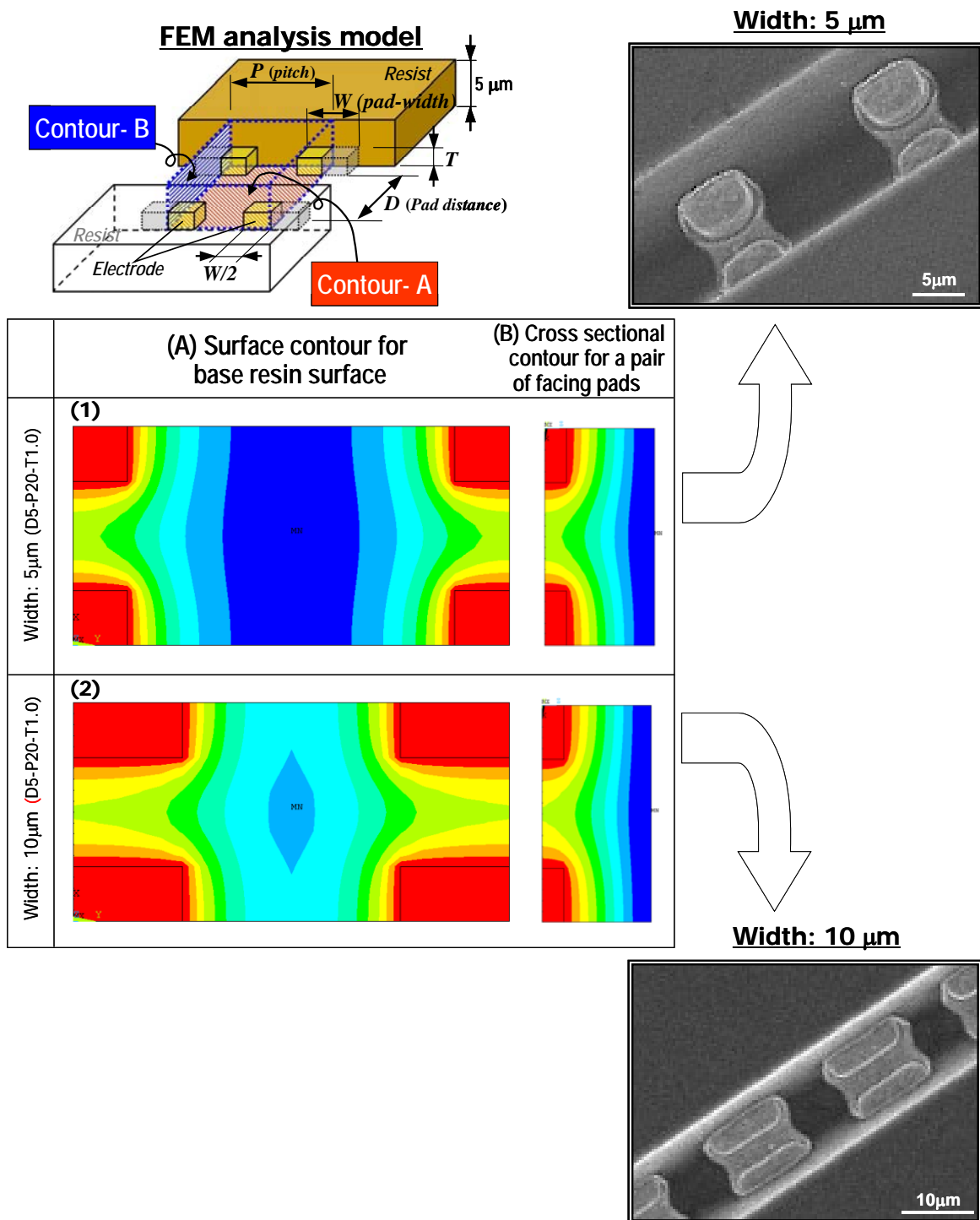


図 3.28 電極幅の違いによる濃度分布解析結果

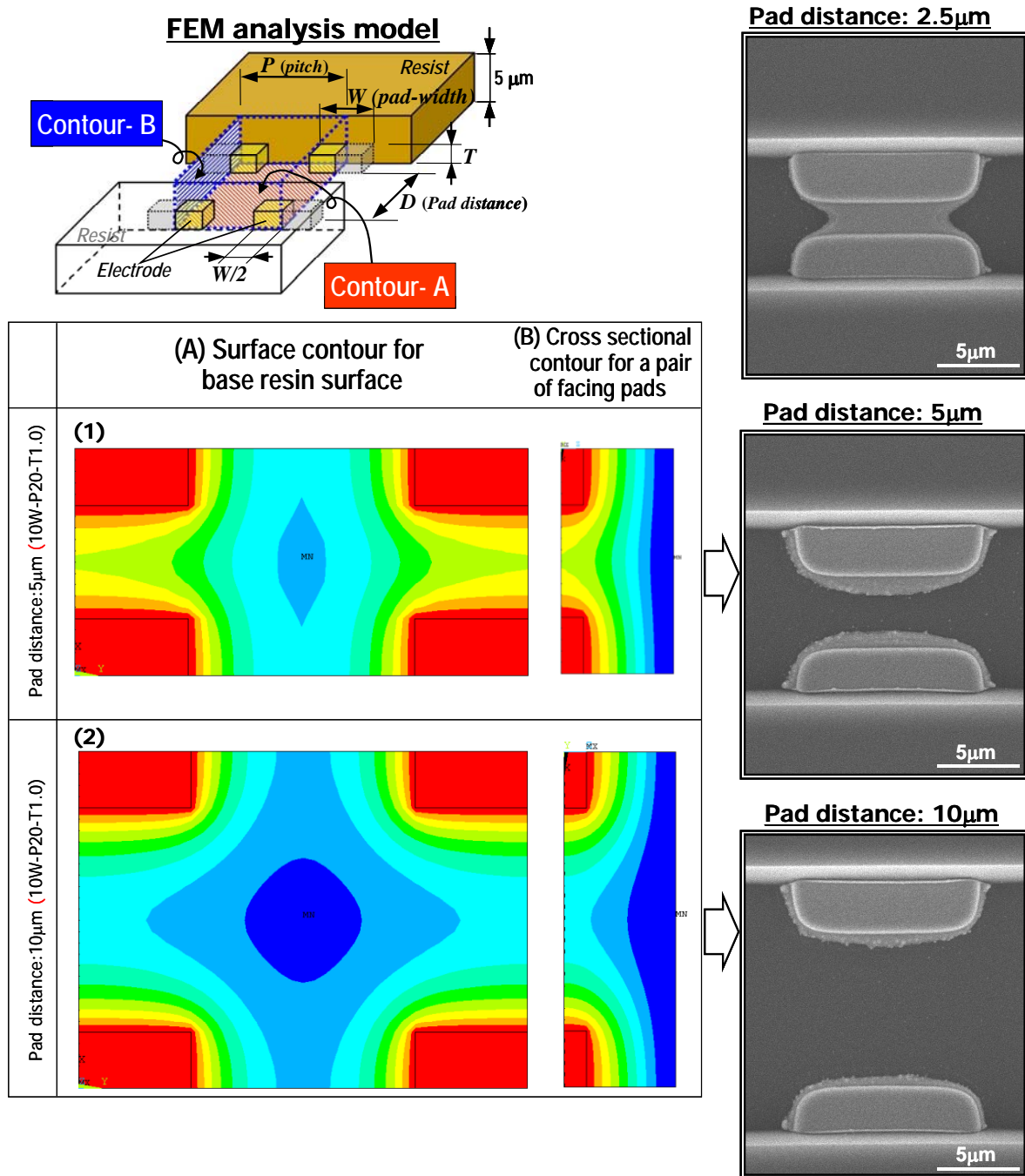


図 3.29 電極間隔の違いによる濃度分布解析結果

わかる。つまり、電極間隔の増加は、電極同士の鏡像関係の配置で生じる還元性反応生成物の高濃度領域の形成を抑制すると見られ、その結果、対向電極へ向かう Ni-B 膜の析出も減少すると捉えることができる。実際の SEM 観察像における析出膜形状は、濃度コンター図における黄色領域の形状と類似しており、本解析結果の妥当性を示唆する。

以上の結果は、「間隔に対する幅のアスペクト比（＝電極間隔／電極幅）を小さくすることがブリッジ接続には重要」とする、図 3.10 の結果を定性的に説明するものであり、これにより、幅／間隔という電極の形状因子に関しても、還元性反応生成物の濃度拡散現象との強い相関が確認された。

(D) 対向電極におけるピッチの影響

図 3.30 は、幅 $5\mu\text{m}$ －間隔 $5\mu\text{m}$ （導体厚 $1\mu\text{m}$ ）の対向電極において、ピッチが異なる場合の濃度分布解析結果を比較して示したものであり、図(1)がピッチ： $20\mu\text{m}$ の場合、図(2)が、ピッチ： $10\mu\text{m}$ の場合の対向電極に対する濃度分布解析結果である。

ピッチの異なる上下のコンター図において特に薄黄緑色領域を比較すると、電極幅と横並びの電極間スペースが 1:1 となる $10\mu\text{m}$ ピッチ（図(2)）の場合、対向する電極間だけでなく、横並びの電極間にも同じように高濃度領域が幅広く形成され、濃度分布における「対向電極方向への選択的指向性」が見られないことがわかる。一方、 $20\mu\text{m}$ ピッチ（図(1)）の場合には、明らかに高濃度領域が対向電極方向にのみ発達しており、濃度分布の方向性が確認できる。つまり、ピッチの減少に伴い、横並びの電極間スペースにおいても、拡散の鏡像関係に基づく反応生成物の高濃度領域が形成され、これが Ni-B 析出を誘因し隣接電極間のショート不良を生じさせる可能性を増大させるといえる。図に示した実際の SEM 観察像とコンター図を比較すると、反応生成物による選択的指向性のない濃度分布（例えば薄黄緑領域）が、SEM 観察像における全方向に発生したブリッジ析出膜とよく一致していることが分かる。

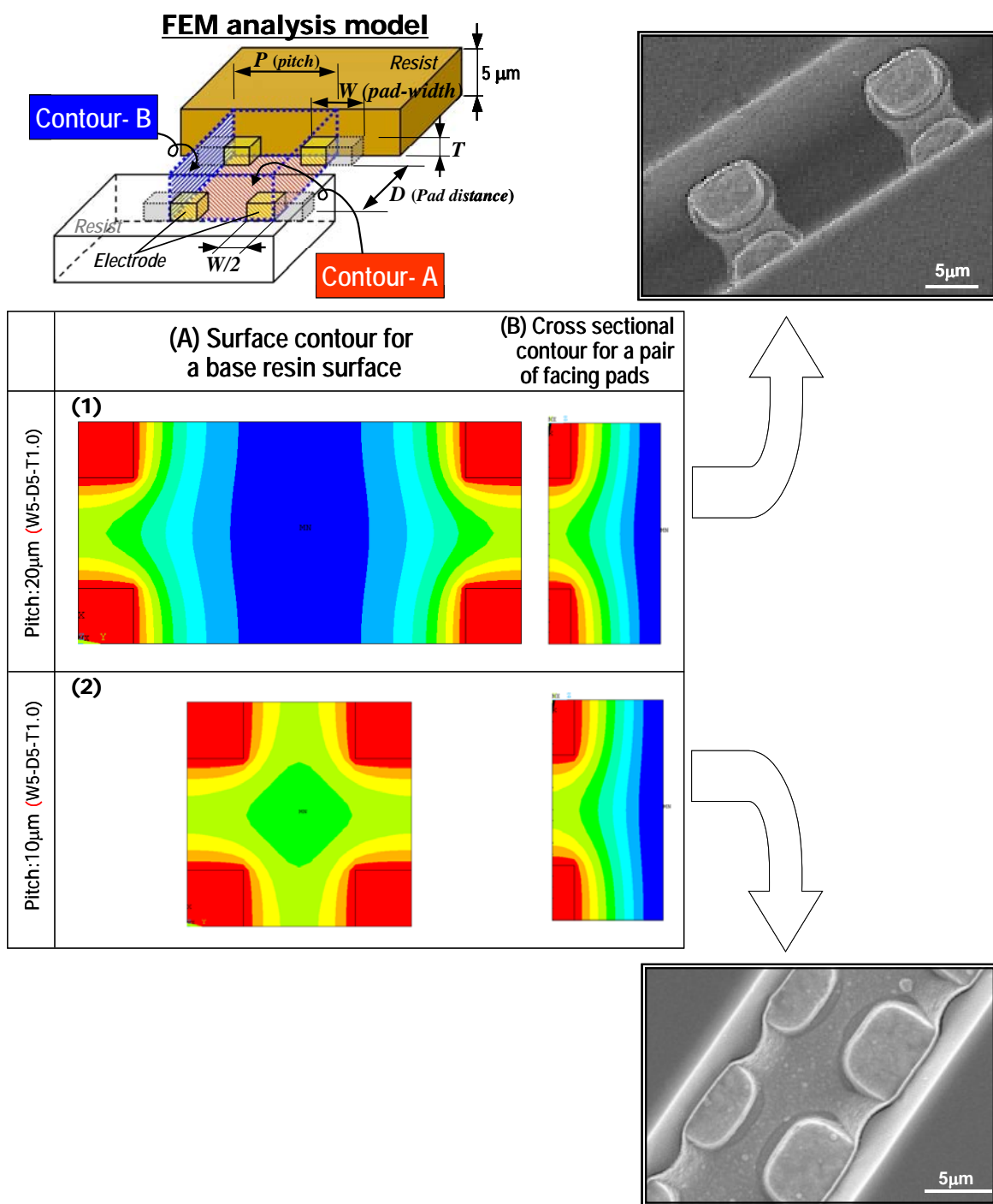


図 3.30 電極ピッチの違いによる濃度分布解析結果

一方、狭ピッチ化による横並びの電極間の鏡像関係による高濃度領域の発達は、横方向（電極の対向方向に対して垂直な方向）への溶質の拡散を抑制するように作用するはずであり、これが対向電極間の高濃度領域の拡大を助長する方向に働くはずである。このことは、 $10\ \mu\text{m}$ ピッチの濃度コンター図における高濃度領域（例えば黄色領域）の面積が、 $20\ \mu\text{m}$ ピッチのそれと比較して面内・垂直の両方向において増加していることが示している。つまり、狭ピッチ化はショートの可能性を増大させる一方で、対向電極間の高濃度領域の発達を助長するため、ブリッジ接続にはプラスに作用する効果をもたらすといえる。図 3.10 の結果で確認された「ピッチの増加に伴い接続歩留りが低下する」という現象は、上記のメカニズムにより定性的に説明ができ、ピッチに伴う析出挙動に関しても、還元性反応生成物による拡散現象を仮定した解析結果との強い相関が確認されたことになる。

3.7.4 FEM による濃度分布シミュレーションのまとめ

Ni-B のブリッジ析出現象が、何らかの還元性反応生成物の拡散現象により形成された濃度分布により誘因されている可能性を想定して、拡散仮定に基づいた FEM による濃度分布シミュレーションを行なった。解析結果から、対向電極では、鏡像関係にある「反応生成物の拡散現象」の重畳により、単独電極の場合では発達しにくい（反応生成物の）高濃度領域が特異的に形成されることが判明した。FEM 解析結果の濃度分布コンター図は、実際の SEM 観察像におけるベース材上の Ni-B 析出膜の形状と酷似していること、また、電極幅・間隔・厚さ・ピッチ等の幾何学的因子の違いによるブリッジ析出挙動の変化は、解析で得られた対向電極間の反応生成物の濃度分布の変化として捉えると、その傾向がほぼ一致することを確認した。これにより定性的ではあるが、還元性反応生成物の拡散現象に基づく本析出メカニズムの妥当性を解析レベルで確認することができた。

第 4 章

フリップチップ接続への適用性検証

第4章 フリップチップ接続への適用性検証

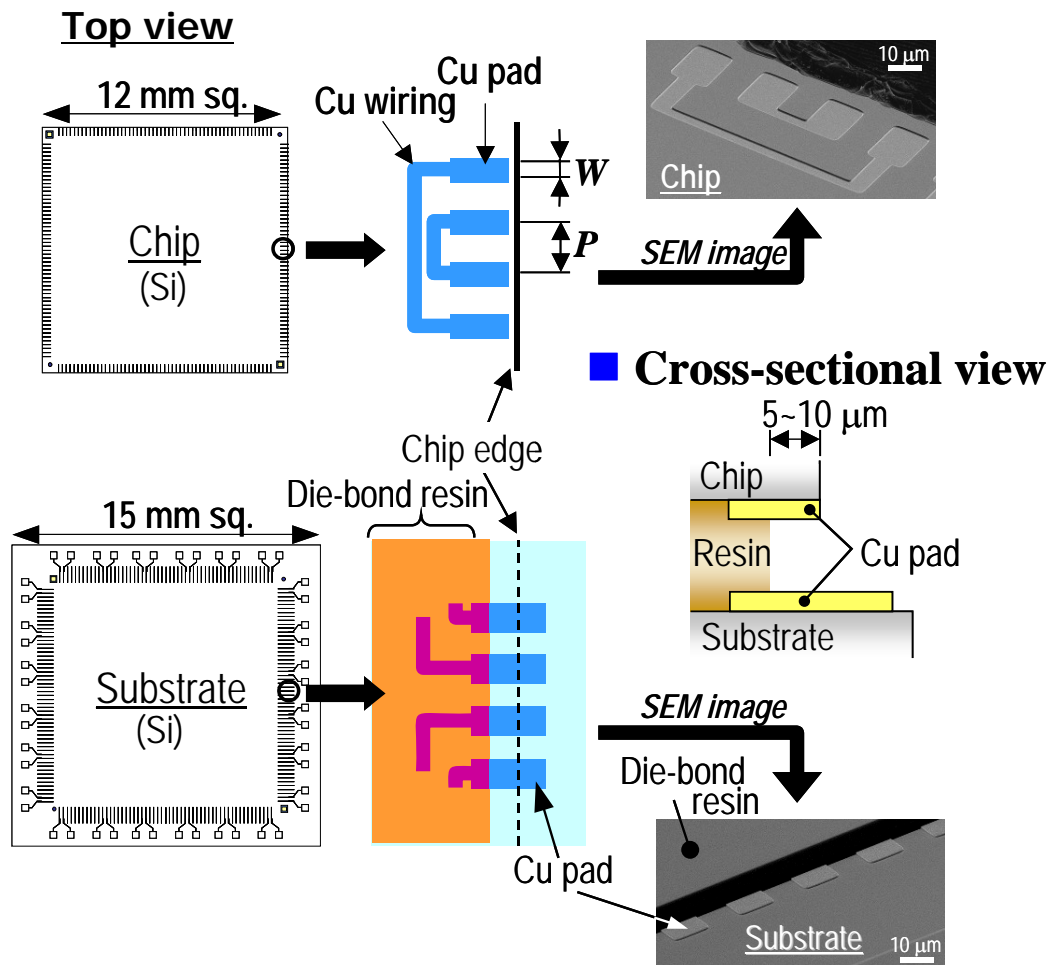
4.1 評価用テストチップの設計

電極周りの寸法制御が容易な「平面配置対向電極」による接続結果は、平面上の対向電極をチップと基板間で垂直配置された対向電極に置き換えた接続、すなわち Flip-chip 接続への適用可能性の高さを示唆するものとなった。そこで、それぞれの周辺部の対向位置に銅パッド配置した 12 mm 角チップ、15 mm 角基板（Si 製）の組合せによる Flip-chip 接続評価用 TEG（以下 Flip-chip TEG）を作製した。同 TEG の概要を図 4.1 に示す。

チップ側、基板側それぞれに Cu パターンを形成、Flip-chip 接続時に両者の電極同士が対向するように、周辺部に幅 5~20 μm / ピッチ 10~60 μm の Cu パッドを配した。上下パッドの位置関係は、チップと基板を接着するダイボンド樹脂（レジスト）塗布後に、断面から見てチップ外形より片側 5~10 μm だけチップ側の Cu パッドが露出するように設計した。また、その他の配線デザインに関しては、導通試験が可能なようにデージーチェーン配線及び四端子測定用配線・パッドを設けた。

4.2 プロセスフローと評価方法

先の図 2.2 に示したように、まず基板側に接着層をスピコート法により塗布した。接着層の材料としては、現状では本プロセスに適した仕様（パターニング後に接着性を有する）のものがないため、2D-TEG による平面配置対向電極の評価で用いた電極レジスト用材料（金めっき用レジスト，東京応化工業製 PMER P-LA900M）を用いた。図 4.1 の断面図に示したように、チップ外形より片側 5~10 μm だけチップ側の Cu パッドを露出させ、接着（ダイボンド）層にブリッジ接続のベース形状を形成するため、基板側に塗布された接着層（ダイボンド樹脂）をフォトリソグラフィにより、チップ外形より片側 5~10 μm だけ小さい形状にパターニングした。接着層の厚さ（＝対向電極間距離）は、平面配置対向電極で得られた結果を参考にして、3 分のめっき時間で確実な接続が



■ Design parameter of the test chip

Parameter	Design value [μm]					
W	5	10	20			
P	10	15	20	30	40	60

- Die-bond material: Organic resist (PMER P-LA900M)
- Surface insulator of chip & substrate : SiO_2
- Plating time: 3 min.

図 4.1 Flip-chip 接続評価用 TEG の概要

可能なように、ダイマウント後に $5\sim 7\ \mu\text{m}$ となるよう、塗布の段階で $7\sim 8\ \mu\text{m}$ とした。次にチップを基板に接着（ダイマウント）させ、両者の対向電極が図 4.1 の断面図に示す配置となるようにした。最後に平面对向電極の接続に用いた DMAB を還元剤とする無電解 Ni-B めっき浴（ $60\ ^\circ\text{C}$ ）に 3 分間浸漬し、前述の 2D-TEG とほぼ同じプロセス条件（図 3.4）で、チップと基板間に Ni-B 膜を析出させた。条件のうち塩化パラジウム PdCl_2 による触媒活性化処理の Pd 濃度のみ、20ppm から 10ppm に変更した。これは予備実験の結果、ダイマウント時の加熱等の影響により接着樹脂表面への Ni-B の析出量が変化（過剰に析出）することが判明したためである。

Ni-B 析出膜による Flip-chip 接続後、接続状況を調べるため、各デザインパターン毎に接続導通チェック、接続部の四端子抵抗測定及び SEM 観察を行なった。

4.3 Flip-chip 接続後の SEM 観察

図 4.2 に無電解めっきによる Ni-B 析出（3 分）後に得られた接続部の代表的な SEM 観察像を示す。図はパッド幅 $20\ \mu\text{m}$ —ピッチ $60\ \mu\text{m}$ の Flip-chip 接続パターンにおいて、接続部を側面斜め上方向から見た SEM 観察像であり、ダイボンド樹脂層の側面上に、基板上 Cu パッドからチップ上の Cu パッドへ斜めに伸び、やや中央部がくびれた形状の Ni-B 析出による接続膜が形成されていることがわかる。Ni-B 接続膜は、チップマウント時の位置ずれ（いずれも約 $4\ \mu\text{m}$ ）に追従するように斜めに形成されており、Flip-chip 接続においても電極の存在する方向に指向性のある選択的な析出を示すことがわかる。この指向性のある析出現象は本接続法が接続前の位置ずれ（アライメントずれ）に対するトレランスが大きいことを意味し、接続技術の分野では注目すべき特徴である。

図 4.3 は、Flip-chip TEG における接続部の断面（パッド中央部断面近傍）の SEM 観察像である。上下の Cu パッド間にあるダイボンド樹脂の湾曲した側面に沿って Ni-B 析出膜が外側に凸の形状で一様に形成されていることがわかる。

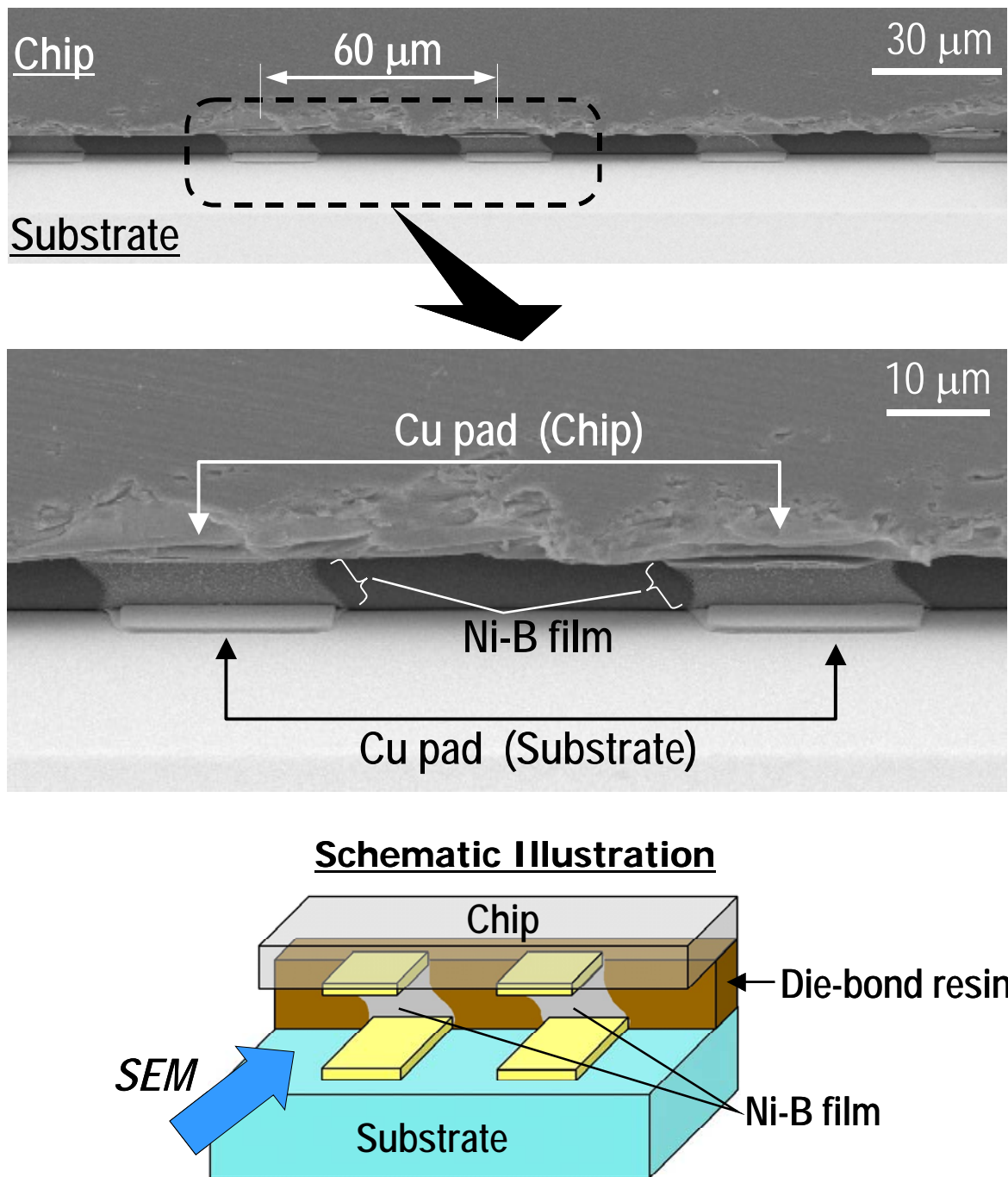


図 4.2 Flip-chip TEG における無電解 Ni-B めっき後の SEM 観察像
(60 μm ピッチ)

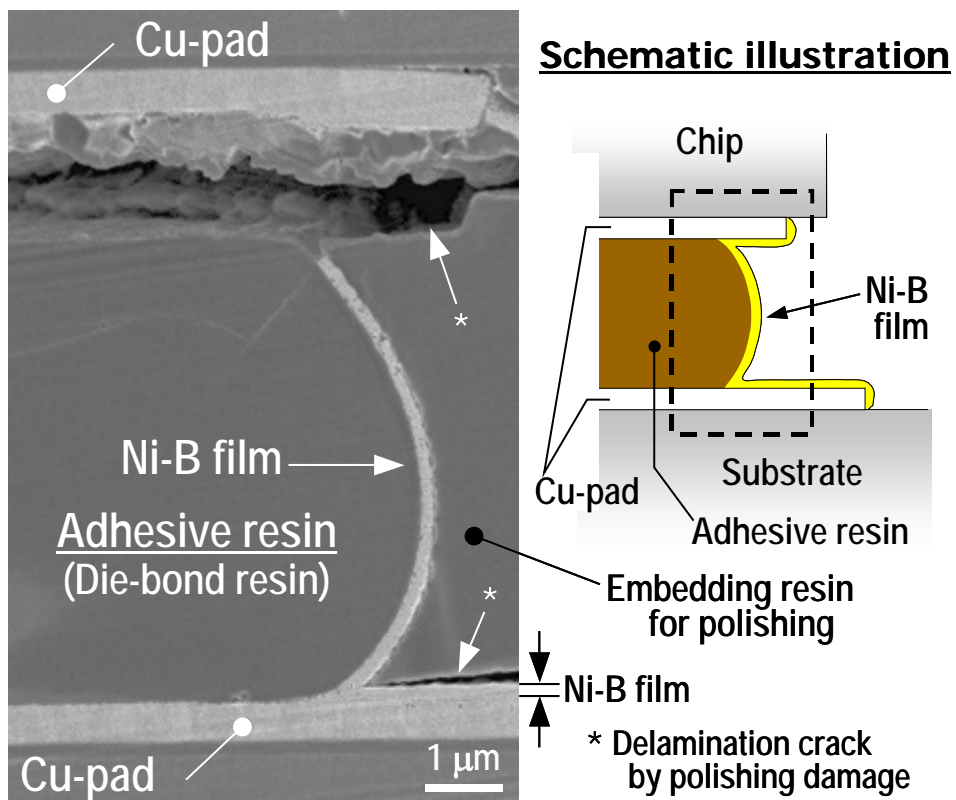


図 4.3 Flip-chip TEG における接続部の断面 SEM 観察像

析出膜の厚さは約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であることが確認され、これは前述の 2D-TEG で観察された Ni-B 析出膜と同じ厚さであることから、チップと基板の Cu パッドを対向電極とする同様な析出現象が行なわれ連続膜が形成されたものと考えてよい。

4.4 ブリッジ接続部の電気抵抗測定

Flip-chip TEG 内に設置された「チップ側／基板側の 3 つの電極パッドで構成される 4 端子抵抗パターン」を利用して、個々のブリッジ接続部に関する 4 端子抵抗測定を行なった。4 端子測定は、測定対象となるの 1 つの Ni-B 接続部を介してその両側 2 つの Ni-B 接続部を経由した電流・電圧測定を行なうことにより行なった。横軸をパッド幅の逆数とした結果を図 4.4 に示す。Ni-B の抵抗率 ($\sim 100\text{ }[\mu\Omega\text{ cm}]$) から見積られる抵抗値を図上で直線（破線）で示した。この計算に必要な寸法に関しては SEM 観察結果から、高さ $7\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ として計算した。これより、Flip-chip TEG で得られたブリッジ接続部の抵抗値は、パッド幅の変化に伴い、ほぼ Ni-B の抵抗率から予測される値に従って変化していることがわかる。具体的には、幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のパッド間接続の場合で、それぞれ約 3Ω 、 2Ω という値を得た。前述のように Ni-B 接続膜はシード層の位置づけであるため、この上にバルクめっき層を形成することにより充分電気抵抗の改善が可能である。バルクめっきによる効果に関しては、本論文の最後の章で測定結果を基に言及する。

4.5 電極間の空間的配置と接続挙動

Flip-chip TEG の接続結果の中から、代表的な「良好な接続例」、「不良接続例」をそれぞれ図 4.5、図 4.6 に示す。

図 4.5(a)がパッド幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ —ピッチ $60\text{ }\mu\text{m}$ 、(b)がパッド幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ —ピッチ $30\text{ }\mu\text{m}$ の接続例であり、ともにダイボンド樹脂層の側面上に、やや中央部がくびれた形状の Ni-B 析出による一様な接続膜が形成されていることがわかる。前述のように Ni-B 接続膜は、チップマウント時の位置ずれに追従するように、斜めに成長しており、電極の存在する方向に指向性のある選択的析出現象である

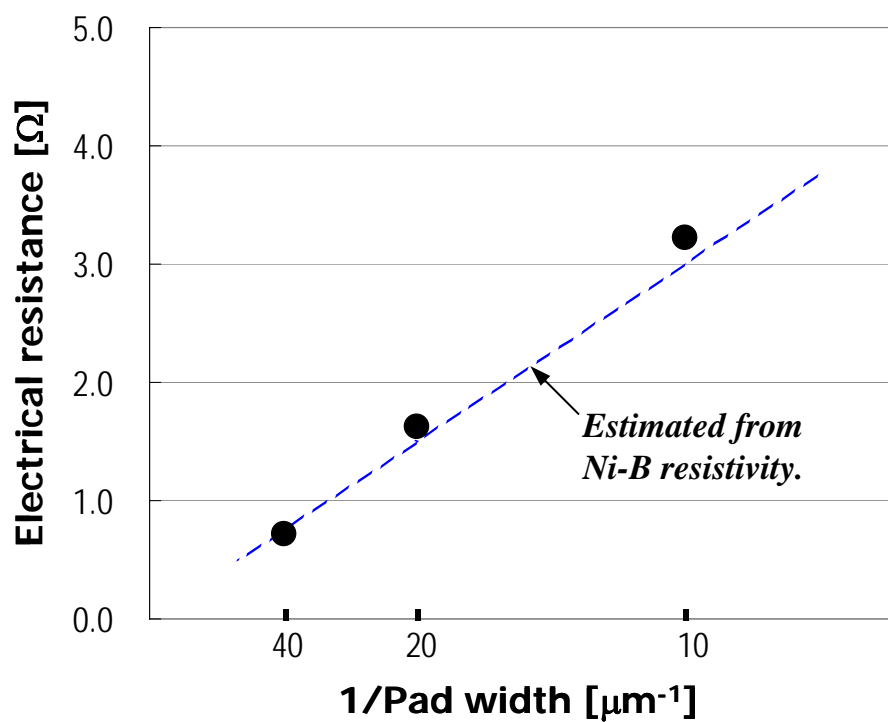
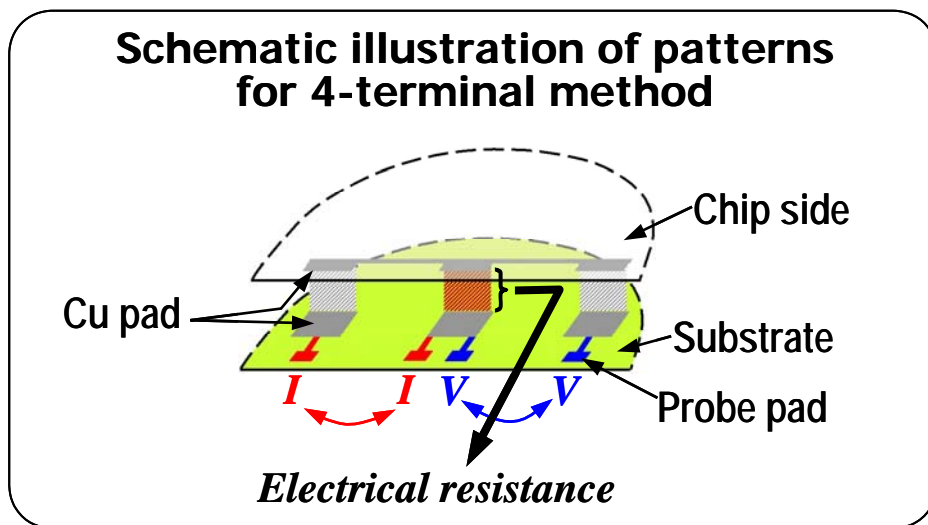
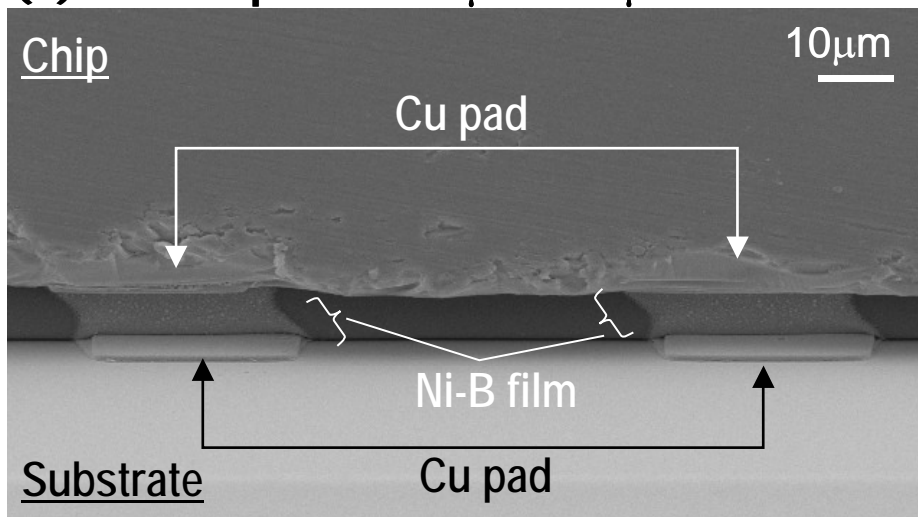


図 4.4 四端子抵抗抵抗測定によるブリッジ接続膜の抵抗測定結果

Good connection

(a) width/pitch : $20\ \mu\text{m}/60\ \mu\text{m}$



(b) width/pitch : $10\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$

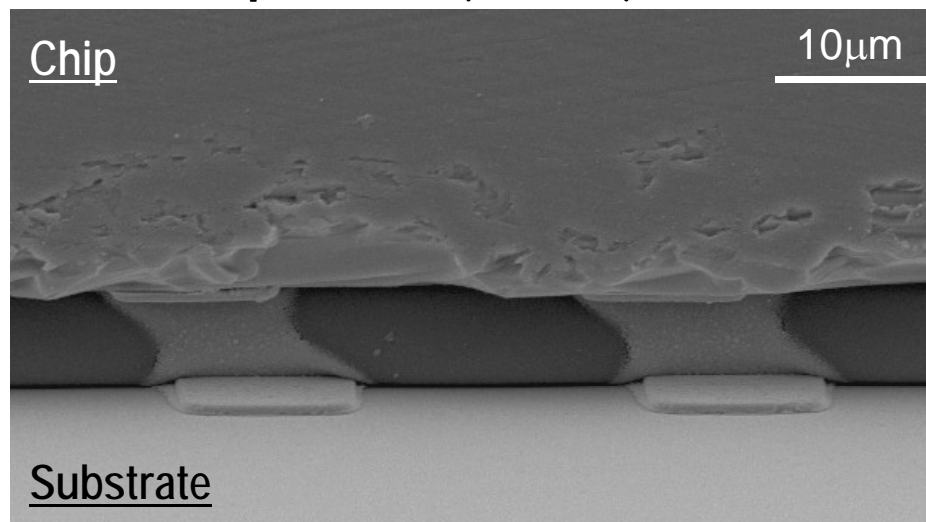
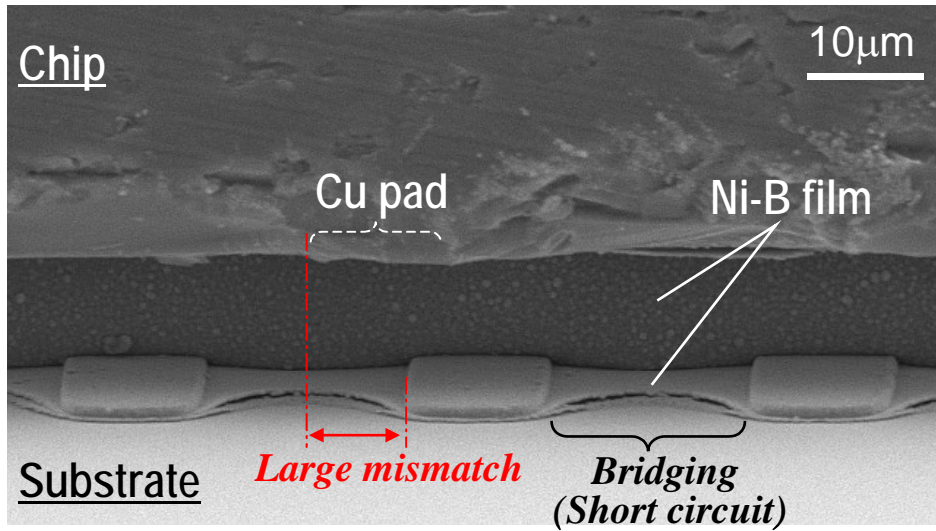


図 4.5 Flip-chip TEG における良好な接続例

Failure connection

(a) width/pitch : 5 μm /15 μm



(b) width/pitch : 10 μm /20 μm

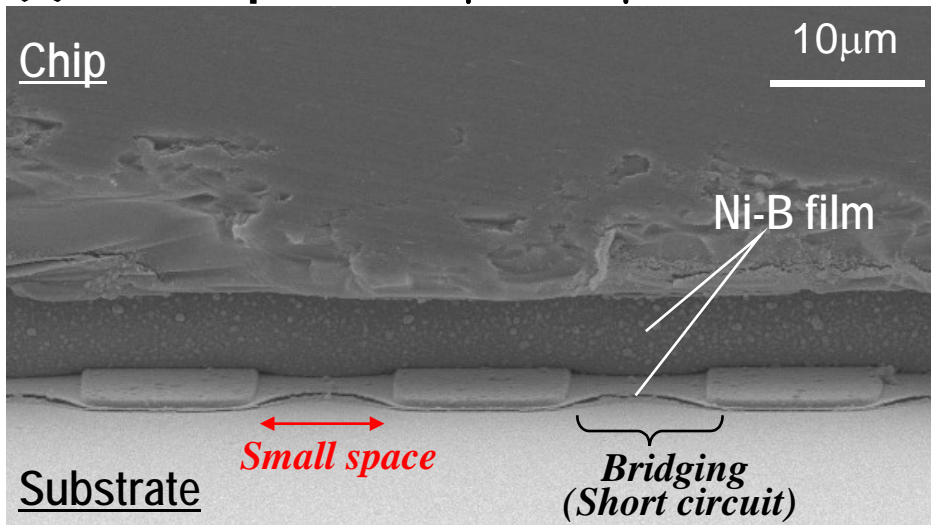


図 4.6 Flip-chip TEG における接続不良例

ことが観察できる。また、Flip-chip TEG において形成されたブリッジ析出膜の形状に着目すると、前述の 2D-TEG におけるブリッジ接続膜と比較して、電極近傍での幅方向の拡がりが少なく、対向電極に対する「成長方向の選択性」が向上していることが分かる。Flip-chip TEG の対向電極が、2D-TEG の対向電極に対して、電極の対向面積を増加させた構造になっていることが関係するものと見られる。本件に関しては、FEM による拡散シミュレーションと絡め再度考察する。

一方、図 4.6(a)、(b)は、それぞれ、パッド幅 $5\ \mu\text{m}$ —ピッチ $15\ \mu\text{m}$ 、パッド幅 $10\ \mu\text{m}$ —ピッチ $20\ \mu\text{m}$ の TEG で発生した不良接続例である。図(a), (b)では、ダイボンド樹脂層の側面全体に一様に Ni-B 析出膜が形成されるだけでなく、基板上の隣接パッド間に従来型のブリッジ（ショート）膜が形成され、接続不良を生じていることがわかる。

本接続法では、接続部にパターンマスク等が存在しないため、接続の成否は「析出の選択性」で決まることになる。図 4.6(a)では、上下電極パッド間にピッチの半分に達する大きな位置ずれが見られ、接続不良は、上下パッド間の 1 対 1 の対向関係が崩れ、析出方向の選択性が得られなくなったことに起因すると見られる。前述の 2D-TEG による拡散解析の結果を参考にすれば、この位置ずれにより濃度分布の鏡像関係が崩れ、上下のパッド間とそれ以外のスペースで還元性反応生成物の濃度差が充分でなく析出方向の選択性が得られなかった可能性が高いといえる。また比較的ピッチが大きいにもかかわらず、隣接間にもブリッジが生じている理由は、上記の理由に加え、パッド間距離（ダイボンド厚さ）が大きいことが影響し、上下パッド間に形成される反応生成物による高濃度領域と隣接パッド間に形成される高濃度領域との差が充分得られなくなったことによると推定される。

同様に図 4.6(b)では、隣接パッド間のピッチの減少により、上下の対向パッド間と左右の隣接パッド間の両方において、Ni-B 析出を誘発する還元性反応生成物の高濃度領域が形成され、両方の対向電極間で析出が発生したことにより、ショート不良が生じた可能性が高いといえる。すなわち、いずれの不良例も、

めっき前の段階で、析出方向の選択性を得ることが難しい対向電極構造にあったことが接続不良の原因であるということができる。

パッドピッチ、パッド幅が異なるデザインの Flip-chip TEG における SEM 観察像を基に、接続の成否と対向電極の各寸法パラメータとの関係をひとつのグラフにまとめると図 4.7 のようになる。

図 4.7 は、Flip-chip TEG の Cu パッド幅に対して、パッドピッチ（幅に対する比率）及び対向電極間のずれ量を示す X-Y マップ内に、接続の成否を記号（○：接続良好，▲：接続不良）でプロットしたものである。なお、今回の結果では接続不良（▲）は全て隣接電極とのショート不良を示すものである。図から、パッド幅 $5\mu\text{m}$ では、隣接パッド間のピッチに関わらず良好な接続は得られず、一方、パッド幅 $10\mu\text{m}$ 以上では、パッド幅の 3 倍以上のピッチのデザインパッドで良好な接続が得られることがわかる。また、対向電極間の位置ずれに関しては、パッド幅が $5\mu\text{m}$ 以下では（今回のサンプルのずれ量が全て $4\mu\text{m}$ 以上あることもあり）良好な接続が得られたものはなく、パッド幅が $10\mu\text{m}$ 以上になると、パッド幅の 1/2 レベルの大きな位置ずれに対しても Flip-chip 接続を達成しており、位置ずれに対する良好な追従性を有していることがわかる。

図 4.7 のグラフで「パッド幅」は、設計値に基づく値であり、実際にはパターンニング誤差（仕上がり寸法誤差）、チップマウント時の位置ずれ等の影響により、Ni-B 析出前において電極間の対向状態にズレが生じている（図 4.5, 4.6）。先の FEM 解析によれば、鏡像関係にある濃度分布がブリッジ接続に重要な要因になるため、対向状態を厳密に評価するには、位置ずれ量を盛り込んだ実効的な対向状態を表す指標に変換する必要がある。そこで、向かい合うパッドが実際に対向している幅を SEM 画像から読み取り、これを“実効対向幅”と称して、「実効対向幅－パッドピッチ」及び「実効対向幅－パッド間隔」グラフ内に、図 4.7 と同じように接続の良否を記号でプロットすると図 4.8 となる。

本図から、次のことがいえる。

- ① 良好な接続を得るには、実効対向幅が少なくとも $5\mu\text{m}$ を越える大きさである必要がある。

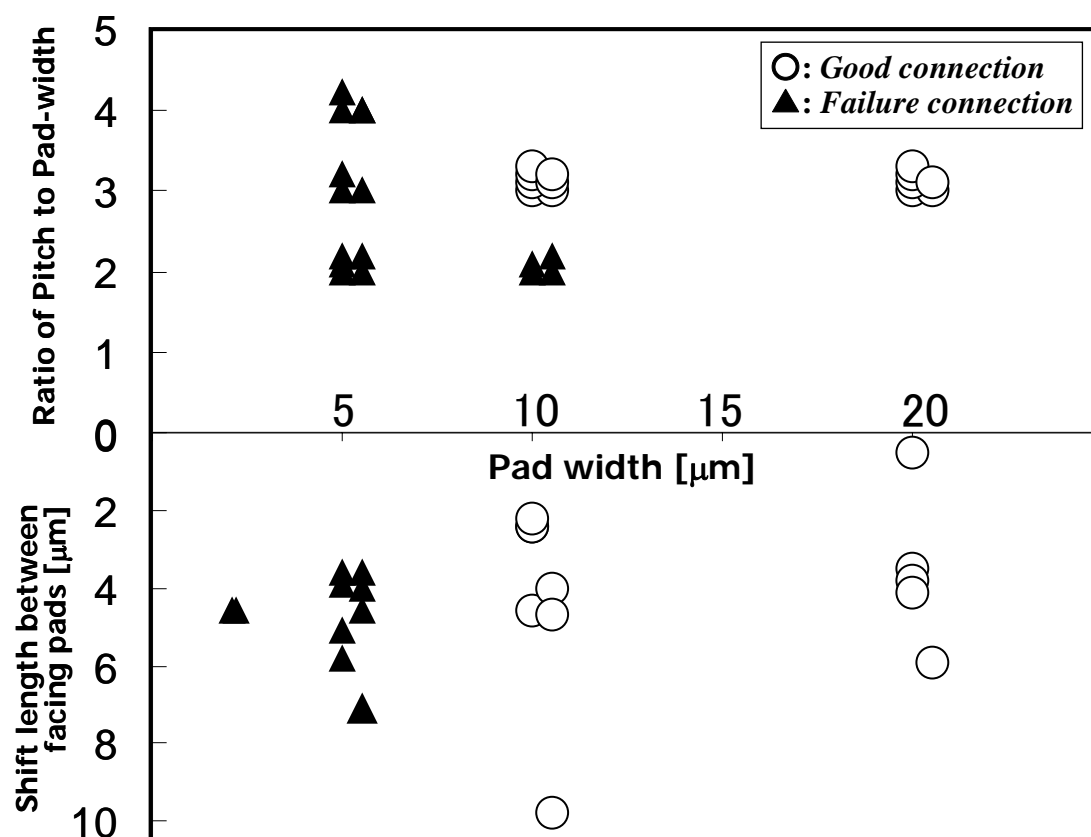
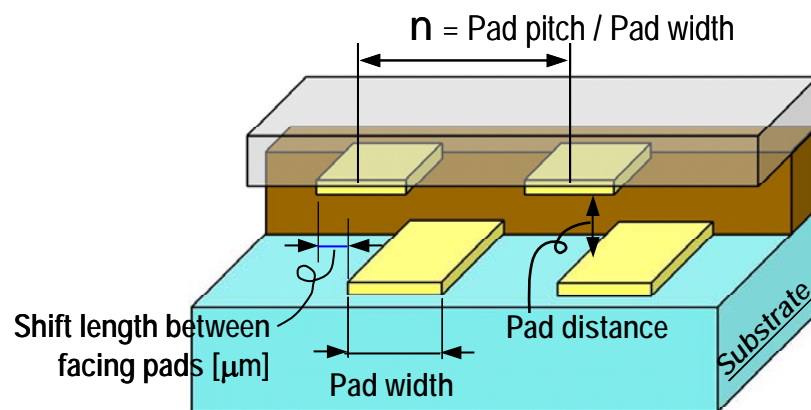


図 4.7 Flip-chip TEG における各寸法パラメータとブリッジ接続結果 (1)

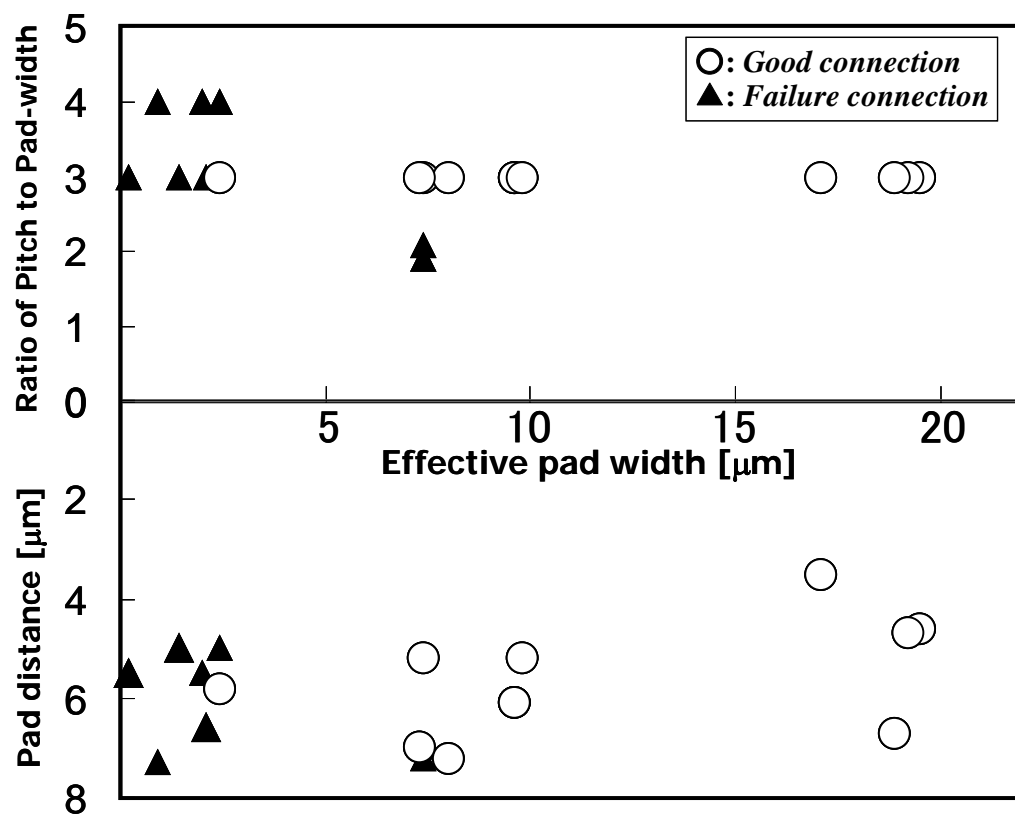
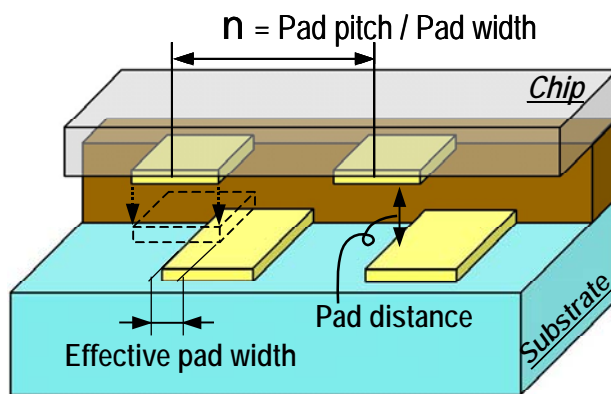


図 4.8 Flip-chip TEG における各寸法パラメータとブリッジ接続結果 (2)

- ② 実効対向幅が $5\mu\text{m}$ を越えた場合、ピッチがパッド幅の 3 倍以上の場合には良好な接続性が得られ、一方、ピッチがパッド幅の 2 倍以下になると、隣接リード間のブリッジ（ショート）不良が発生する可能性がある。
- ③ ①, ②の良好な接続条件を満足した場合、時間 3 分で最大で $7\mu\text{m}$ を越える対向間隔（ダイボンド樹脂厚）に対する Flip-chip 接続が可能である。

4.6 Flip-chip 接続における析出挙動に関する考察

4.6.1 垂直対向電極に関する濃度分布シミュレーション

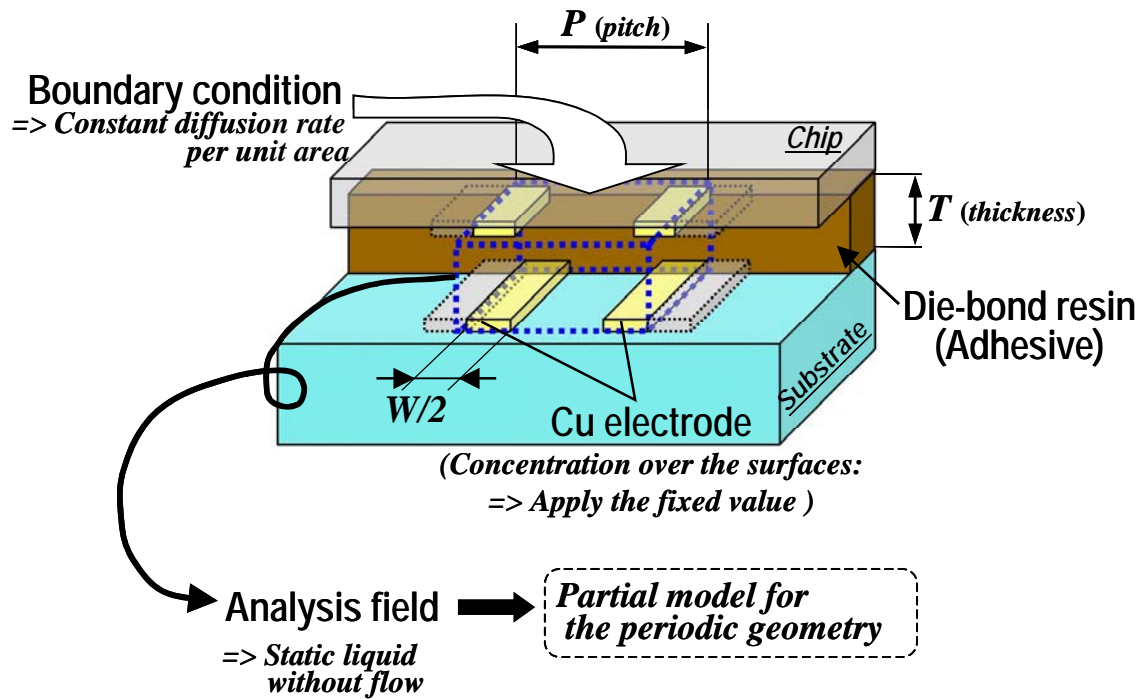
Flip-chip TEG における Ni-B 析出膜の挙動、特に 2D-TEG との析出挙動の違いを考察するため、Flip-chip TEG の対向電極構造に対し、FEM を用いた濃度分布解析を行なった。2D-TEG における FEM 解析と同じように、何らかの還元性反応生成物の拡散現象が Ni-B のブリッジ析出を誘因すると仮定して、代表的なデザインの Flip-chip TEG に関して、濃度拡散仮定に基づく FEM による濃度分布シミュレーションを行ない、実際の接続結果との相関を調べた。

ここでの解析の目的は、あくまで定性的な現象の理解であり、下記の仮定に基づき、定常状態における解析を行なった。

- ① チップ・基板表面の上下パッド電極表面における還元性反応生成物濃度をある一定値に固定し、これが溶液中をある一定の拡散係数を持って拡散し、定常状態においてある濃度分布をもたらす。
- ② チップ・基板表面とその電極パッドとダイボンド樹脂側面によって囲まれるトレンチ形溝内のみをモデル化し、溝の外には側面境界に単位面積・濃度当たり一定量の拡散が進行するとしてある一定の境界条件を与える。
- ③ ダイボンド側面上での析出による反応生成物の濃度変動は考慮しないものとする

図 4.9 に示すように、解析モデルは横並びの対向電極の周期性を考慮し、対向電極を 2 ペア含む領域で、各ペアの電極幅の半分をモデル化した。前述の 2D-TEG の FEM 解析と同様、トレンチ構造上部以外の面を拡散による溶質（イオン）

FEM analysis model



Assumed values for analysis

- Concentration over the surfaces : 500
- Diffusion coefficient : 10^{-7}
- Constant diffusion rate per unit area: 10

** Every unit is skipped by design to avoid misunderstanding.*

図 4.9 Flip-chip TEG に対応する FEM による 3 次元濃度分布解析モデル

の出入りが無い（熱伝導解析では断熱仮定）とすることで、1 ピッチ内の横並びの対向電極ペアに対する濃度分布解析を行なった。なお、ここで仮定する電極表面の濃度、拡散係数、境界条件等は、2D-TEG での解析と同一の値とした。

良好な接続が確認された幅 $10\ \mu\text{m}$ – ピッチ $30\ \mu\text{m}$ の対向電極を有する Flip-chip TEG に対応する電極部近傍の電極での反応生成物による濃度分布の解析結果を図 4.10 に示す。模式図に示した図(a)の正面から見た濃度コンターA から、2D-TEG の濃度コンター図と比較して、より高濃度の砂時計状の領域が対向電極間に形成されていることがわかる。この高濃度領域は、図(b)の断面コンターB から、内側から外側に向かう方向に対しても大きく形成されており、対向する電極の長さが大きく影響して高濃度領域を形成していることがわかる。本解析結果によれば、Flip-chip 構造の対向電極では、2D-TEG と比較して、より選択的な Ni-B 析出が生じ易い可能性を示唆する。図に示した本解析と同じデザインの Flip-chip TEG の SEM 観察像における Ni-B 析出膜の形状は赤色で示した高濃度領域の形状とよく似ており、また Flip-chip TEG 特有の対向電極のずれに対する優れた追従性は、コンター図における対向電極間のより発達した高濃度領域と関係している可能性が高いといえる。

図 4.11 は、横並びのパッド間のショート不良を生じた幅 $10\ \mu\text{m}$ – ピッチ $20\ \mu\text{m}$ の対向電極を有する Flip-chip TEG の電極部近傍の電極での反応生成物による濃度分布を解析した結果である。電極ピッチのみの変化であるため、図(b)に示す断面濃度分布図に関するコンターB に関しては $30\ \mu\text{m}$ ピッチの分布と比較して大きな差は見られない。図(a)の正面から見た濃度コンターA では、高濃度領域（図で黄緑色領域）が横並びの隣接パッド間にも形成され、 $30\ \mu\text{m}$ ピッチの場合と比較して隣接パッド間中央付近での十分な濃度低下が起こり難いことがわかる。また、図(c)の基板面内のパッド近傍の濃度コンターC でも同様に、 $20\ \mu\text{m}$ ピッチの場合、反応生成物による濃度分布が隣接パッド間でも充分下がらず、ダイボンド樹脂側に近づくほど高濃度領域を形成していることがわかる。本結果は、ダイボンド樹脂上、基板上いずれの場合も、隣接パッド間でショートの可能性が高いことを示唆するものであり、同じデザインの Flip-chip TEG で

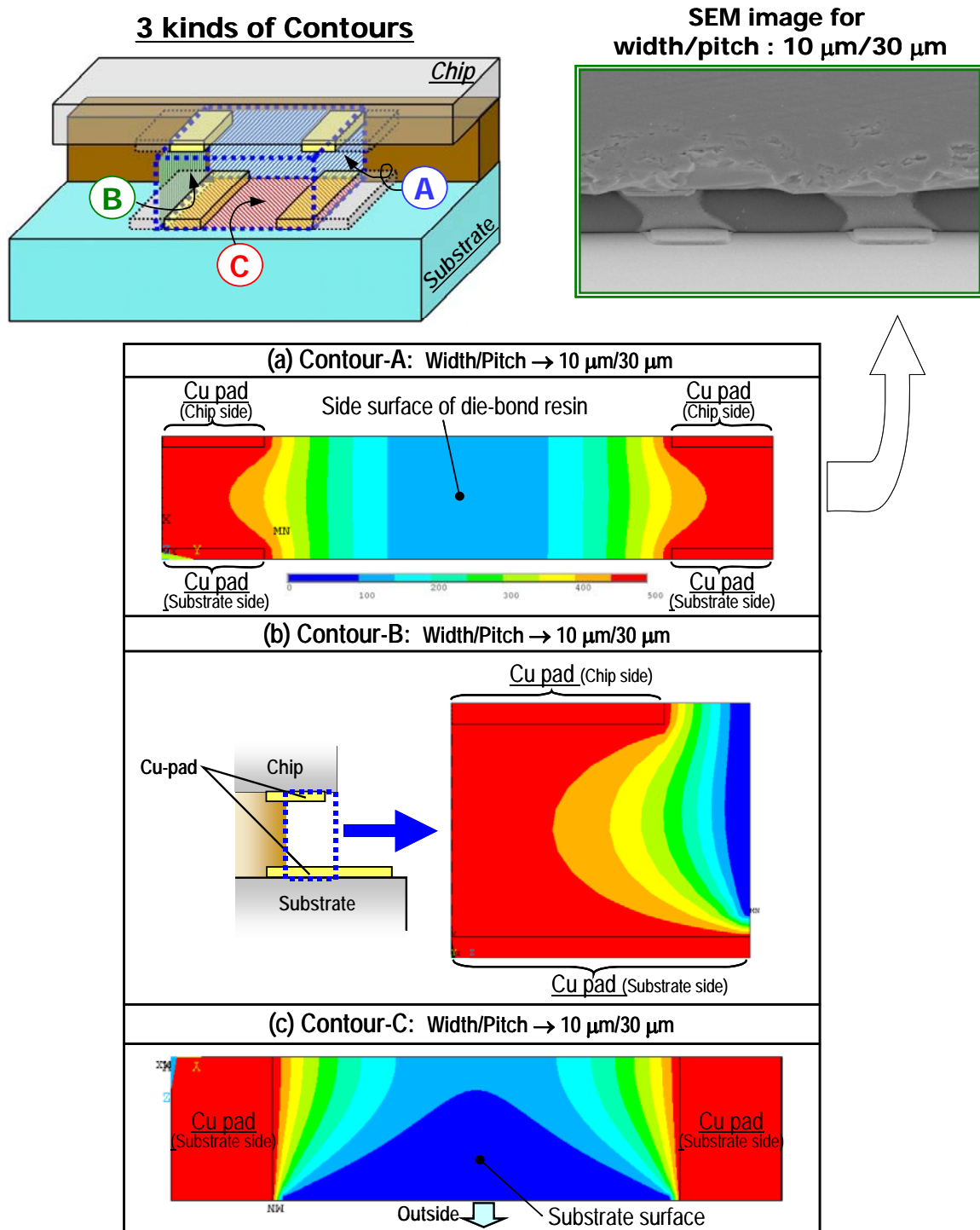


図 4.10 幅 10 μm ーピッチ 30 μm の対向電極を有する Flip-chip TEG の濃度分布
コンター図 (FEM 解析結果)

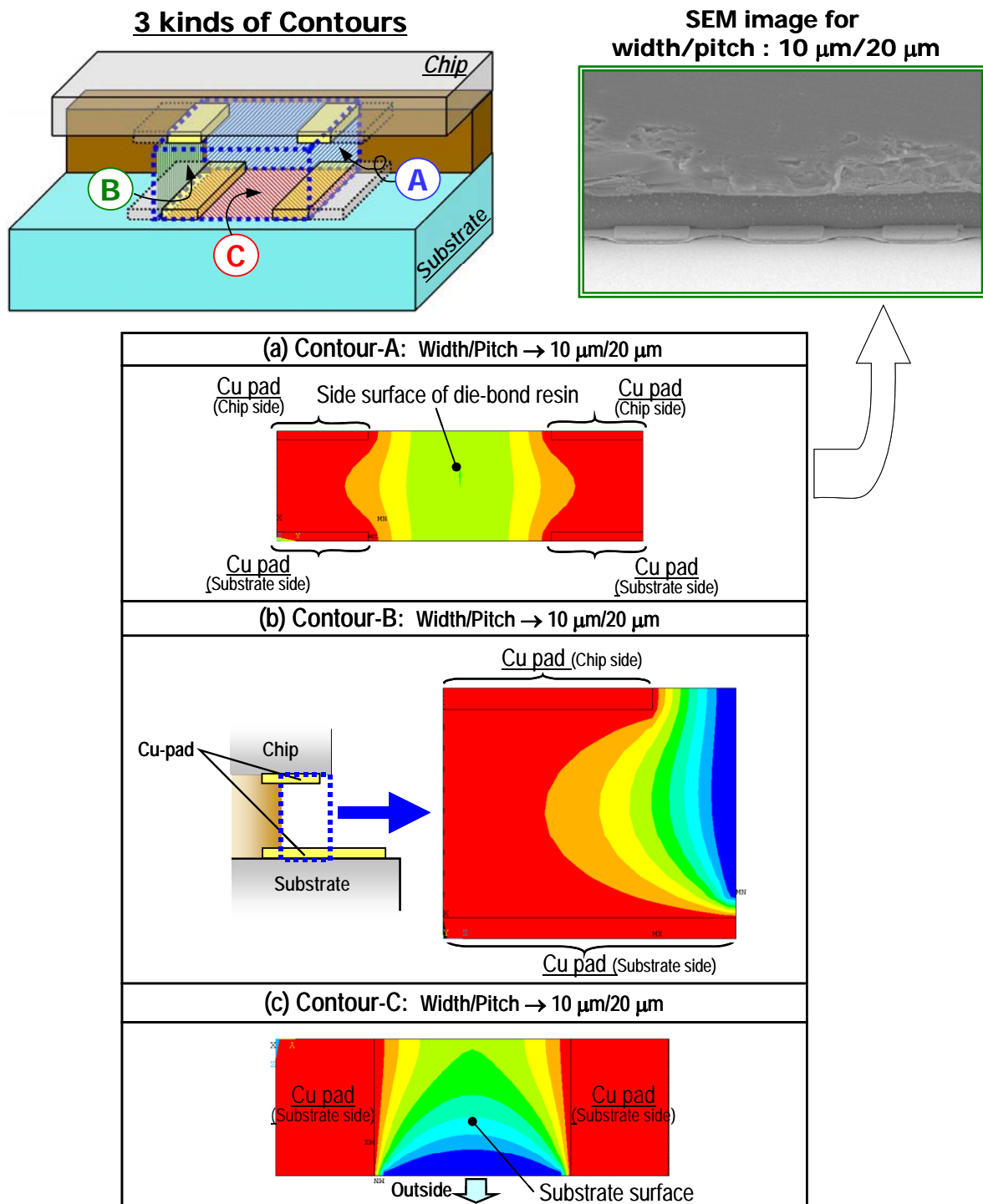


図 4.11 幅 10 μm ーピッチ 20 μm の対向電極を有する Flip-chip TEG の濃度分布
コンター図 (FEM 解析結果)

発生した接続不良と符合する結果である。同 Flip-chip TEG の SEM 観察像を詳細に見ると、基板上で隣接リード間に発生したブリッジ析出膜の先端は内側に湾曲する弧状を形成しており、図 4.11(c)の濃度コンター図の分布曲線に酷似した形状になっていることがわかり、本解析結果の妥当性を示唆する。

以上より、電極で還元性反応生成物が発生すると仮定した濃度分布解析結果は、垂直な対向電極を有する Flip-chip TEG においても、実際の接続後のブリッジ析出形状と強い相関があることが確認された。

4.6.2 対向電極の位置ずれに関する濃度分布シミュレーション

無電解 Ni-B めっきによるブリッジ析出による接続の大きな特徴のひとつである「位置ずれに対する強い追従性」に関連して、対向電極間に位置ずれが発生した場合の濃度分布への影響を FEM 解析により調べた。

モデル化において、位置ずれを生じた対向電極では横方向の対称性が無くなるため、図 4.12 に示したように 2 つの対向電極ペアのみをモデル化した。また解析領域における横方向の境界条件の影響を排除するため、パッド位置を横方向の端部から充分離れた距離 ($20\text{ }\mu\text{m}$) に置いた。つまり充分なピッチを有する対向電極において、位置ずれが生じた場合の一对の対向電極に対する濃度分布解析に相当する。幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ の対向電極で $5\text{ }\mu\text{m}$ の位置ずれが発生した場合の濃度分布図を図 4.13 に示す。

模式図に示したように、上面（面 A：Chip 側パッド面）、側面（面 B ダイボンド樹脂側面）、下面（面 C：基板側パッド面）における濃度分布図をそれぞれ図 (a)、(b)、(c)に示す。図(b)の樹脂側面の濃度コンターB から、対向電極間に幅の半分に相当する位置ずれが生じて、そのずれ量に追従するように、やや横方向に変形した砂時計状の高濃度領域を形成することがわかる。この電極方向への選択的な追従性は、Chip 表面のコンターA 及び基板表面のコンターC にも示されており、高濃度領域（例えば黄色領域）が対向電極方向へ拡大していく様子が確認できる。特にコンターB の樹脂側面における濃度分布形状（赤色領域）は、位置ずれを生じた場合のブリッジ析出膜形状（図 4.5(b)）と酷似しており、

FEM analysis model

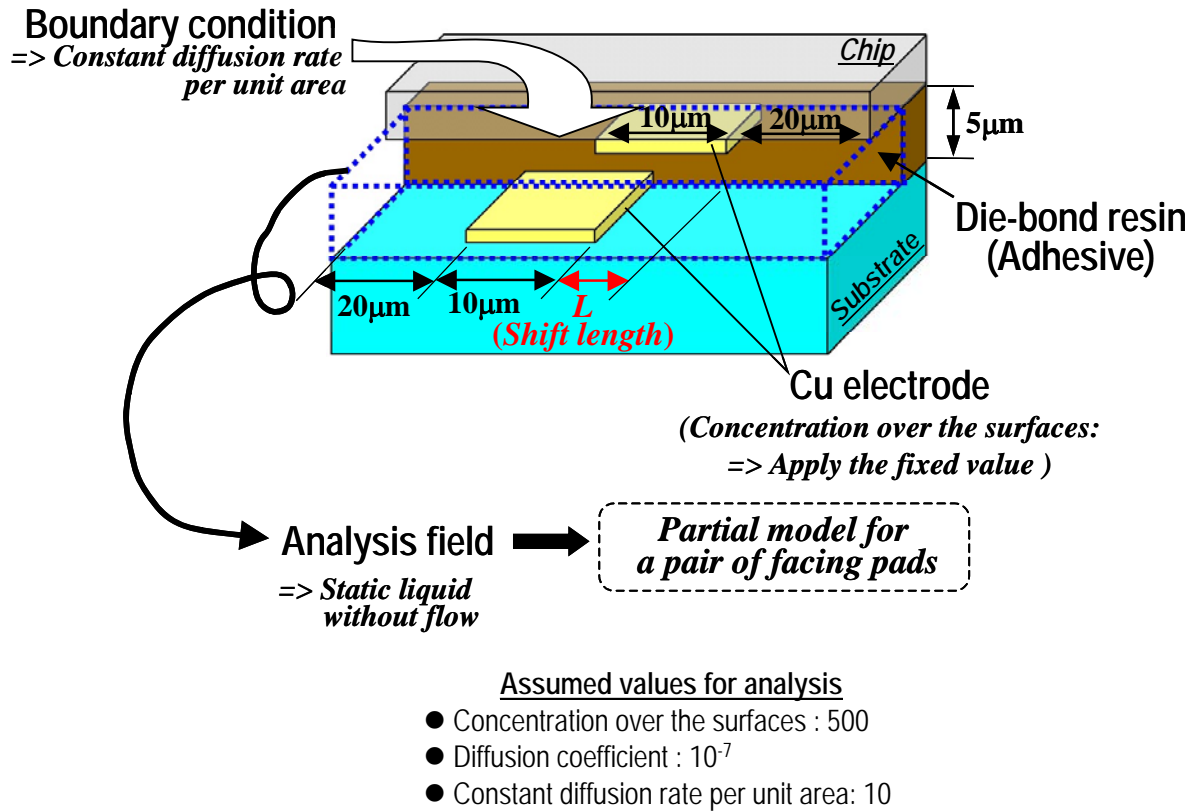


図 4.12 Flip-chip TEG における位置ずれを考慮した FEM による 3 次元濃度分布解析モデル

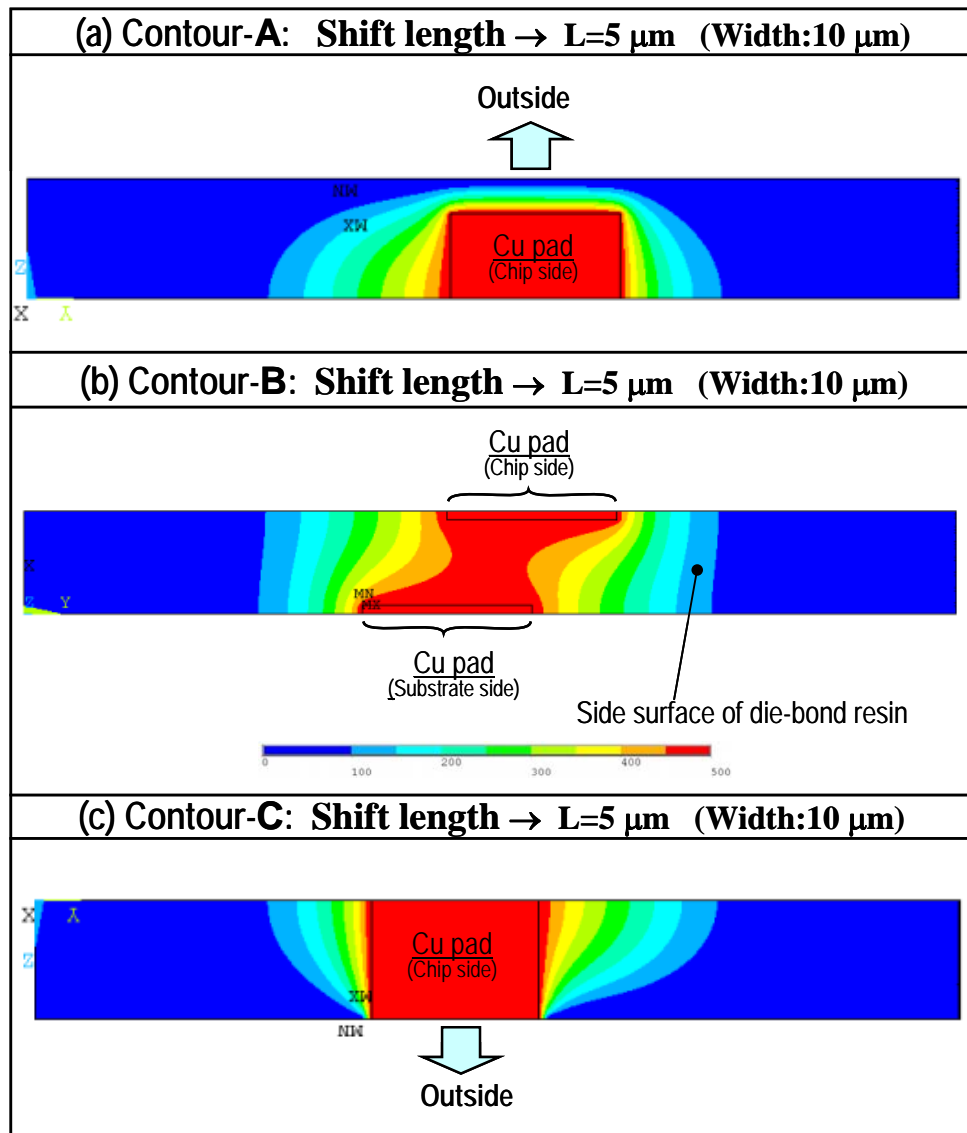
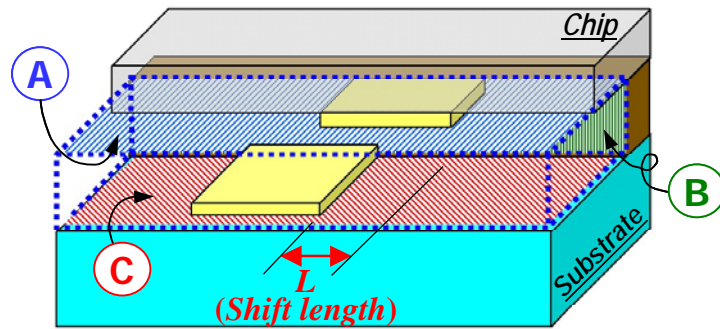


図 4.13 $5\ \mu\text{m}$ の位置ずれを生じた幅 $10\ \mu\text{m}$ 対向電極を有する Flip-chip TEG の濃度分布コンター図 (FEM 解析結果)

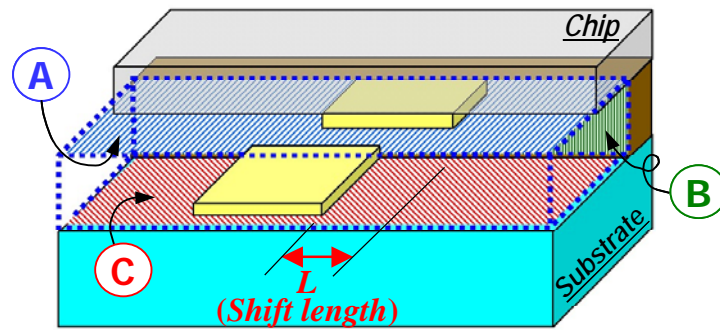
本解析の妥当性を示唆する。さらに対向電極間の位置ずれ量を変化させた場合の濃度分布解析結果を図 4.14 に示す。ずれ量がゼロの場合における砂時計状の高濃度領域（例えば赤色領域）の形状が、ずれ量の増加に伴い横方向に変形してゆき、次第に高濃度領域の面積が減少する様子を確認できる。本結果から位置ずれの発生により必ずしも完全な対向関係にないパッド間でも、反応生成物による高濃度領域が形成されることがわかる。定性的な濃度分布図であり、ずれ量に対する接続可否を定量的に議論することはできないが、解析から還元性反応生成物の高濃度領域の大きさ（幅）は、“実効対向電極幅”の減少に伴い減少する傾向があるといえ、これは「実効対向幅の減少に伴い接続不良が増加する」という先の実験結果とよく符合する。

比較のため、非常に大きな位置ずれ量でありながらブリッジ接続を達成した接続例を図 4.15 に示す。図は、幅 $10\ \mu\text{m}$ —ピッチ $30\ \mu\text{m}$ の Flip-chip TEG で、約 $7\ \mu\text{m}$ の位置ずれが生じた場合の Ni-B 析出膜に関する SEM 観察像の例である。実効対向幅がパッド幅の半分以下になっているにもかかわらず、Ni-B 析出膜は非常に選択的指向性の強い析出膜を形成しており、本析出形状は、図 4.14 のずれ量 $7.5\ \mu\text{m}$ における高濃度領域（オレンジ色）の形状とよく似ていることがわかる。また、図 4.15(b)における基板側パッド側面から拡がるように析出した Ni-B 膜の左右非対称の形状は、4.13(c)のコンターCの濃度分布線の形状とよく似ていることも確認できる。

以上より、還元性反応生成物が電極から拡散すると仮定した高濃度領域の濃度分布形状は、位置ずれ時の Ni-B 析出膜の形状においても、非常に強い相関が確認されたことになる。

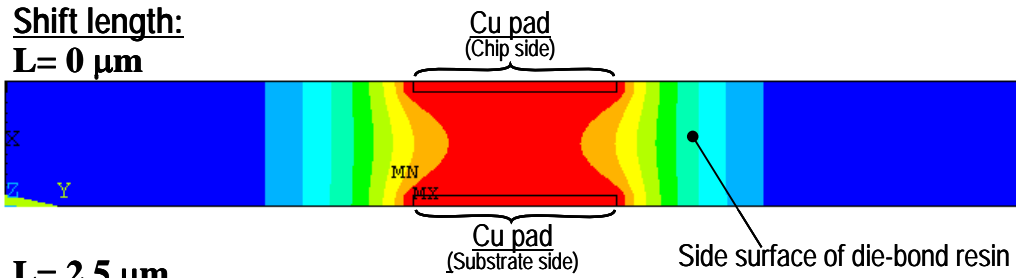
4.6.3 FEM による濃度分布シミュレーションのまとめ

Ni-B のブリッジ析出現象が、何らかの還元性反応生成物の拡散現象により形成された濃度分布により誘因されている可能性を想定して、拡散仮定に基づいた FEM による濃度分布シミュレーションを行なった。その結果、対向電極が垂直に存在する Flip-chip 接続の場合、基礎検討で用いた平面配置の対向電極と



Contour-B as a function of "Shift length"

Shift length:
 $L = 0 \mu\text{m}$



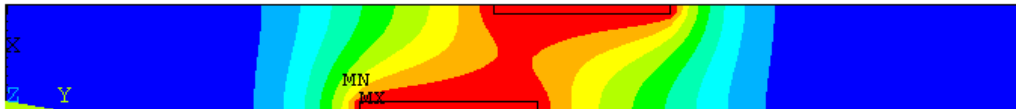
$L = 2.5 \mu\text{m}$



$L = 5 \mu\text{m}$



$L = 7.5 \mu\text{m}$



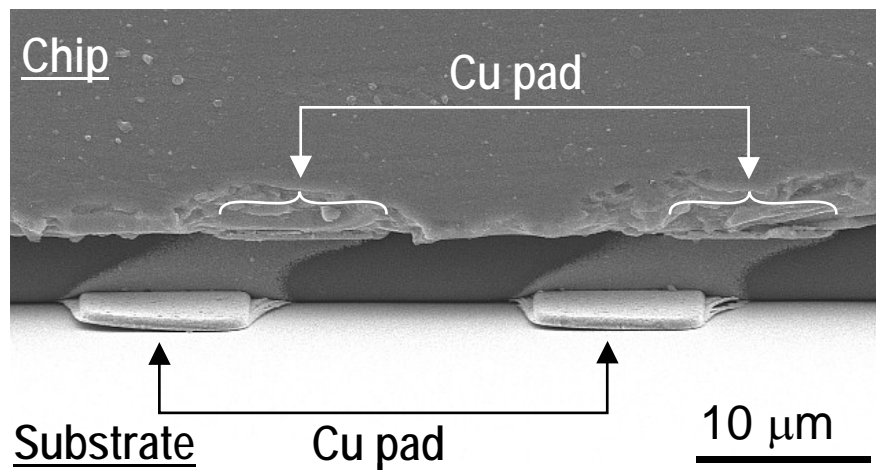
$L = 10 \mu\text{m}$



図 4.14 幅 $10 \mu\text{m}$ の対向電極における位置ずれに伴う濃度分布コンター図の変化 (FEM 解析結果)

Shift length $\approx 7\ \mu\text{m}$ (Pad width: $10\ \mu\text{m}$)

(a)



(b)

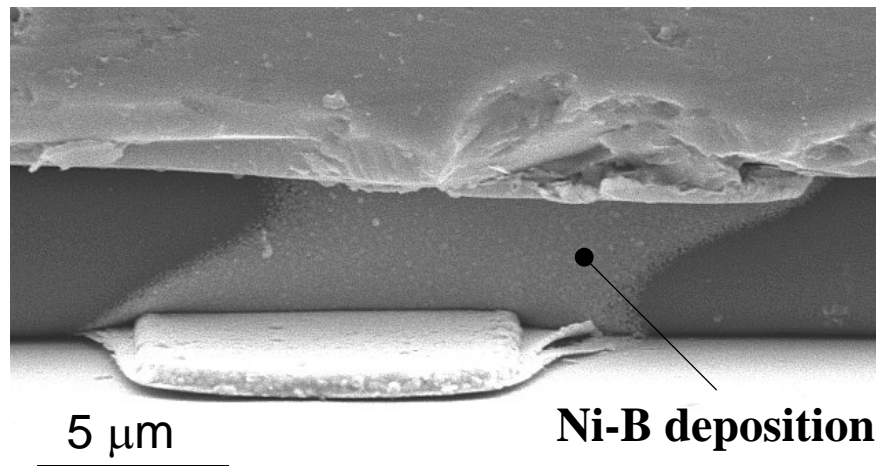


図 4.15 上下のパッド間に約 $7\ \mu\text{m}$ の位置ずれを生じた場合の Ni-B 析出膜
(パッド幅/ピッチ: $10\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$)

比較して対向面積が増加するため、鏡像関係にある還元性反応生成物の濃度分布による高濃度領域がより発達しやすいことが判明した。これが、Flip-chip TEGにおいて観察された、より選択的指向性の強いNi-B膜の析出挙動とよく符合し、本解析の妥当性を示唆するものといえる。Flip-chip 接続の垂直型対向電極において、還元性反応生成物に起因した、より高濃度の領域が形成されやすいということは、横並びの隣接パッド間に対してはショート不良の可能性が増大するというマイナス要因である。これが本手法による接続の狭ピッチ化に対する限界（最小ピッチはパッド幅の 3 倍）を生むことになり、両者はトレードオフの関係にあるといえる。

定性的ではあるが、Flip-chip 接続における垂直対向電極に関しても「還元性反応生成物の拡散仮定に基づく濃度分布解析結果」と「ブリッジ析出におけるNi-B膜の析出挙動」の間に、強い相関があることを確認した。今後、実際の反応生成物に関する濃度分析及び、時間を考慮した過渡濃度解析、さらには、溶液の流れも考慮した熱流体解析とも合わせれば、充分定量的な議論が可能になるものと見られる。

第 5 章

実用化に向けたアプローチ

第 5 章 実用化に向けたアプローチ

5.1 微細化に向けた改良型プロセス

Flip-chip TEG による接続実験の結果から、横並びの隣接リードとのブリッジ不良（ショート）を抑制するためには、電極ピッチを電極幅の 3 倍以上にする必要があるということが確認された。しかしながら、接続ピッチがバンプサイズの 2 倍程度のものは、Flip-chip 接続のデザインルールとしては極めてポピュラーな部類に属し、狭ピッチ接続への応用を想定した場合、本技術の応用性として大きなマイナス要因となる。そこで、さらなる狭ピッチ化を想定した改良型のプロセスについて検討した。

これまでの実験から、ブリッジ析出における電極間の選択的な析出膜の形成には、めっき前にベース材料表面に残留する Pd 核の存在が大きく関連している可能性が高いことを確認した。また、FEM による解析結果から、Ni-B 析出膜の選択的成長と、対向電極から生じる還元性反応生成物の拡散現象を仮定した濃度分布との間には強い相関があり、その拡散の鏡像関係（対称性）から形成される高濃度領域が予め存在する Pd 核表面へのブリッジ析出を助長している可能性が高いことが推定された。このことから、隣接パッドとのショート不良を誘発する反応生成物の高濃度領域を人工的に抑制すれば、より狭ピッチの選択的析出膜の形成が可能であると言える。そこで、接続にマイナス要因となるこの高濃度領域の形状をベース樹脂の形態で構造的に制御するため、図 5.1 に示す新しいプロセスフローを考案し、接続性を評価した。

図 5.1 に示したように、最初に、感光性を有する接着樹脂層（レジスト）を Cu 製電極パッドを配した Si 基板表面に塗布し(1)、次に、基板上のパッドが個々に独立して露出するように接着樹脂層にパッドと同程度の幅を有する長方形の孔（以下マイクロキャビティ）をフォトリソグラフィにより形成する(2)。この際、マイクロキャビティの長さはめっき時にめっき液が進入しやすい長さとする。次に、チップと基板双方のパッドが接着後に対向するように、塗布した接着樹脂層を利用してチップを基板上にマウント（ダイマウント）する。

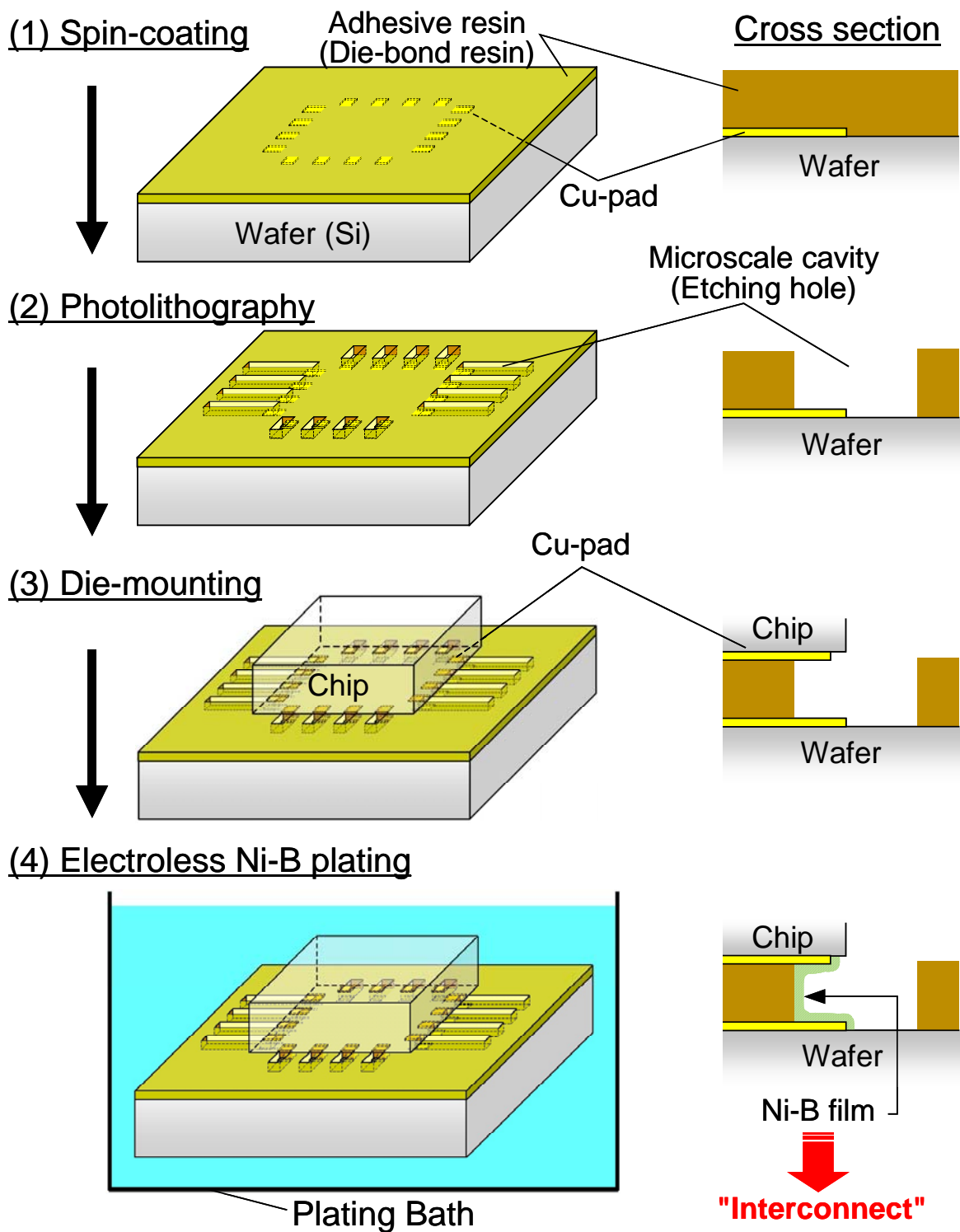


図 5.1 マイクロキャビティ構造を利用した狭ピッチ対応型プロセス・フロー

この段階において、チップ側と基板側双方の電極パッドが、チップ・基板表面と樹脂により 5 方向を囲まれたマイクロキャビティ内で、対向する状態となる(図(3)断面図)。この後、無電解 Ni-B めっきを行ない、キャビティ内でブリッジ析出による接続膜を形成させ接続を完了する。この方法では、対向電極面で生成される還元性反応生成物の拡散による高濃度領域は、キャビティ内の閉空間に閉じこめられるため、隣接リードとのショート不良を防止できる。

評価に用いた Flip-chip TEG の概要を実際の SEM 観察像と共に図 5.2 に示す。前述の Flip-chip TEG と同じサイズ、同じ構造の Cu パッドを有するチップ、基板に対して、基板側に開口幅 $5\sim 20\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 、ピッチ $10\sim 60\ \mu\text{m}$ のマイクロキャビティをパターンニングした。実際の SEM 観察像を図(b)に示す。また、チップを接着層によりダイマウントした後のめっき直前の実際の SEM 観察像を図(c)に示す。これよりチップ・基板表面と樹脂により 5 方向を囲まれたマイクロキャビティ内で電極が対向している様子がわかる。

先の Flip-chip TEG と同じ前処理、めっき条件で無電解 Ni-B めっきを 3 分行った後の SEM 観察像を図 5.3 に示す。

(a), (b)はそれぞれ、 $10\ \mu\text{m}$ ピッチ、 $20\ \mu\text{m}$ ピッチの Flip-chip TEG の接続後の接続部を側面斜め上方向から見た SEM 観察像である。模式図に示したように、いずれの場合も対向電極に挟まれたマイクロキャビティ内の 3 つの接着層の樹脂壁面（左側／奥側（ダイボンド樹脂側面）／右側）上に Ni-B 析出膜が形成されていることがわかる。特に図(b)では、ダイマウント時の加圧により変形した接着層の壁面に沿うような形で Ni-B 析出膜が形成されており、Cu パッドの 3 辺を結ぶ 3 つの樹脂壁上を、析出膜がブリッジ析出反応により成長し連続膜を形成した過程の痕跡をみることができる。また、図(a)では、ショート不良無しで $10\ \mu\text{m}$ ピッチの Flip-chip 接続を達成していることがわかる。大気中、低温 (60°C)、無荷重で $10\ \mu\text{m}$ ピッチレベルの超微細接続の成功例はほとんど無く、本接続法の狭ピッチに対するポテンシャルの高さを確認することができた。

同じ TEG 内に形成されたいくつかの 4 端子測定パターンによる測定結果を断面 SEM 観察像とともに図 5.4 に示す。断面 SEM 観察像から、今回の改良型の

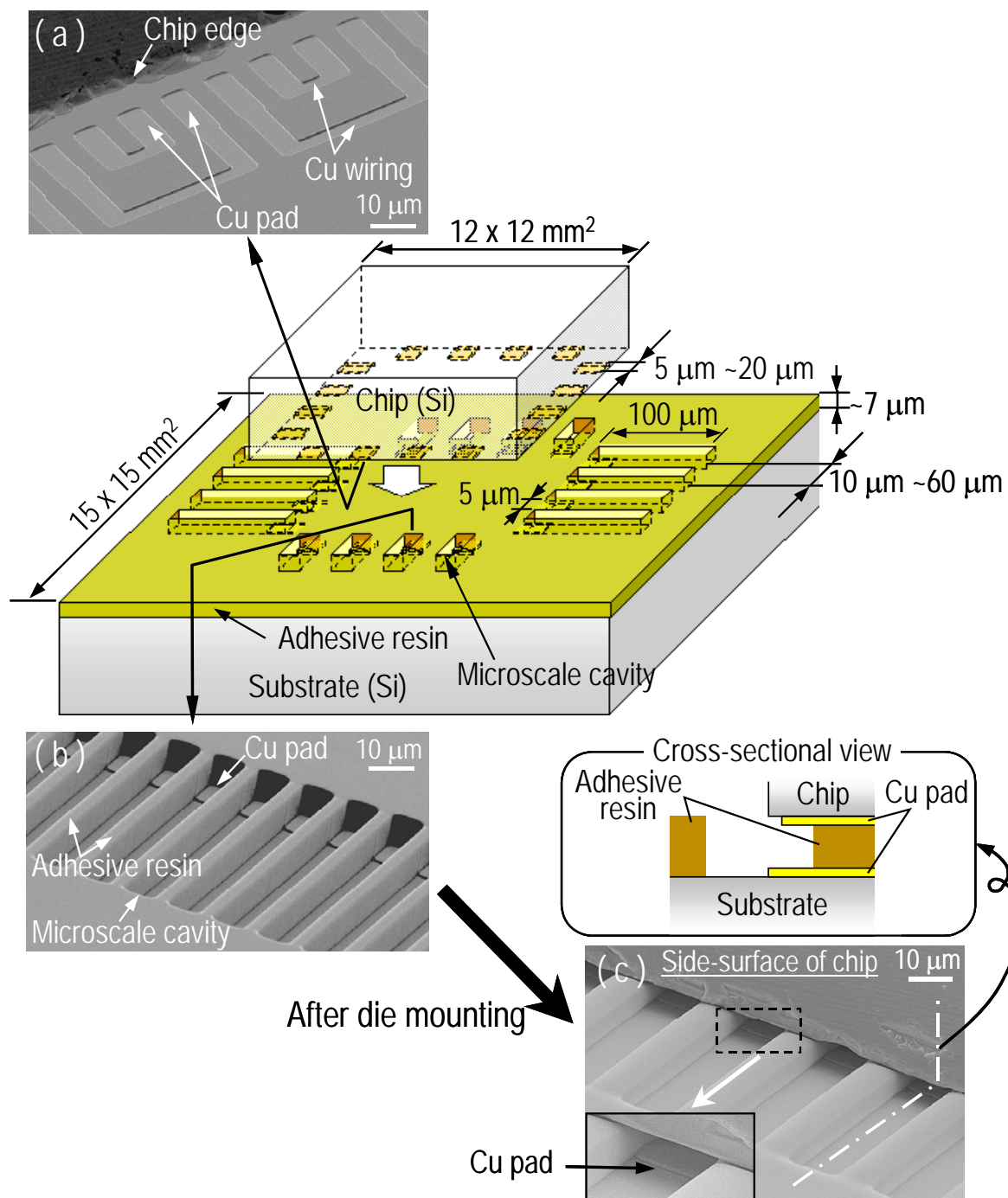


図 5.2 マイクロキャビティを利用した改良型プロセスに供した Flip-chip TEG の構造

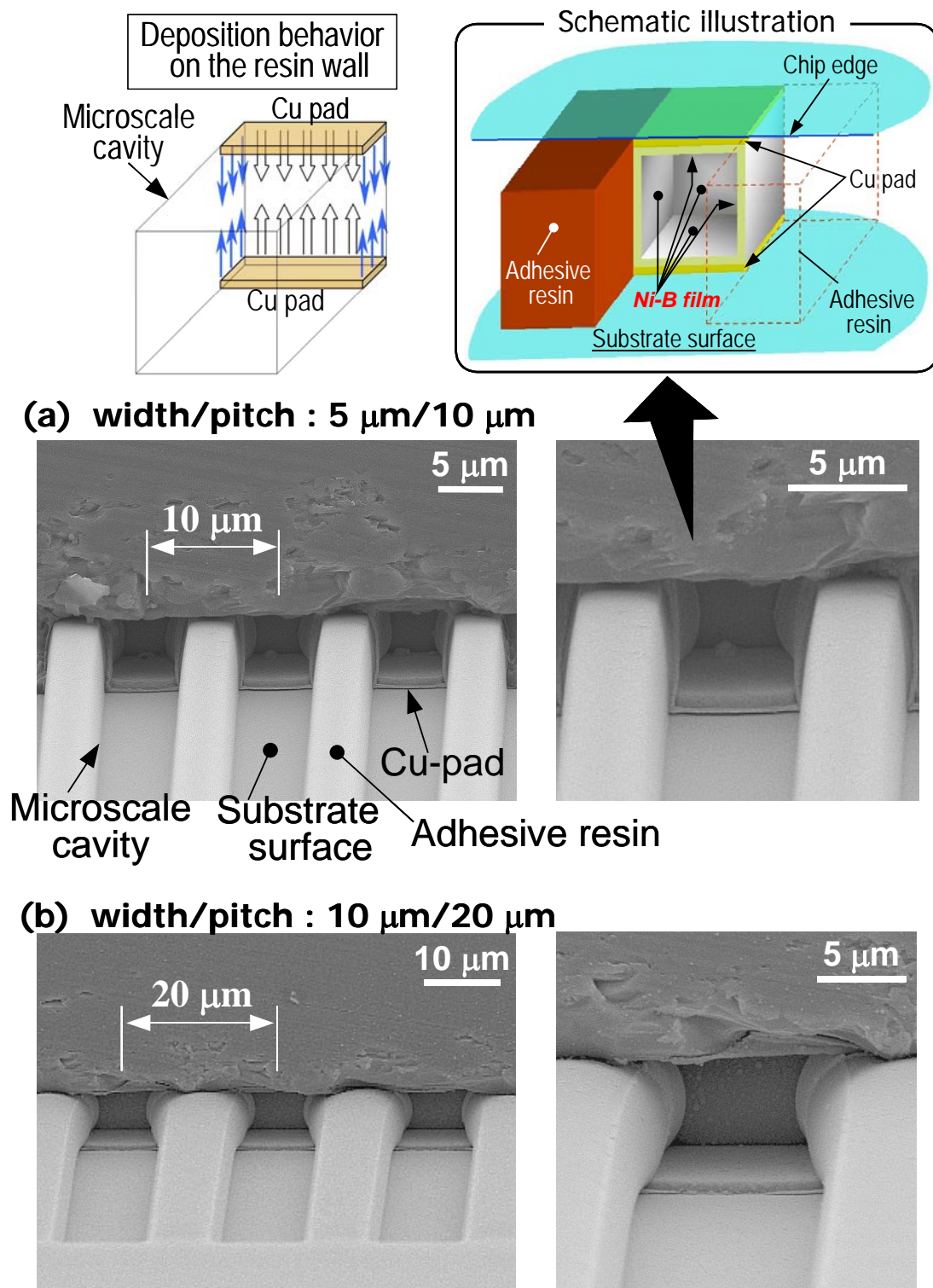


図 5.3 10 μm ピッチ, 20 μm ピッチの Flip-chip TEG においてマイクロキャビティ内に形成された Ni-B 析出膜

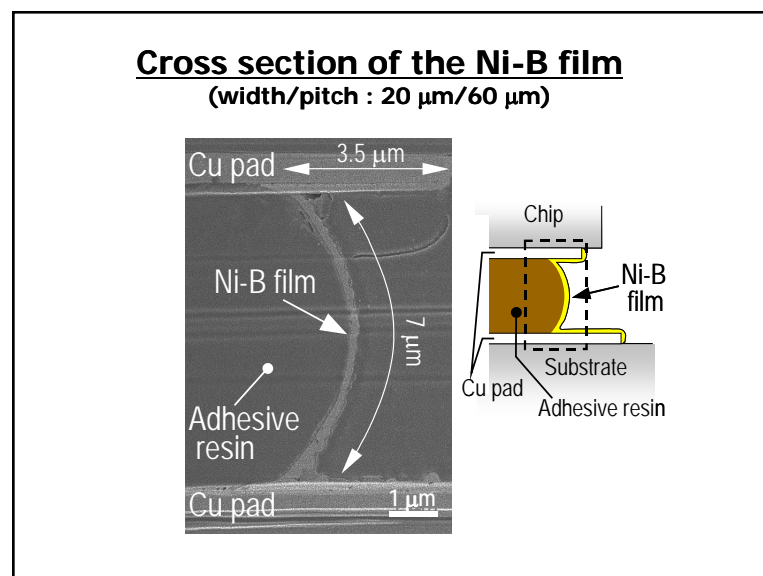
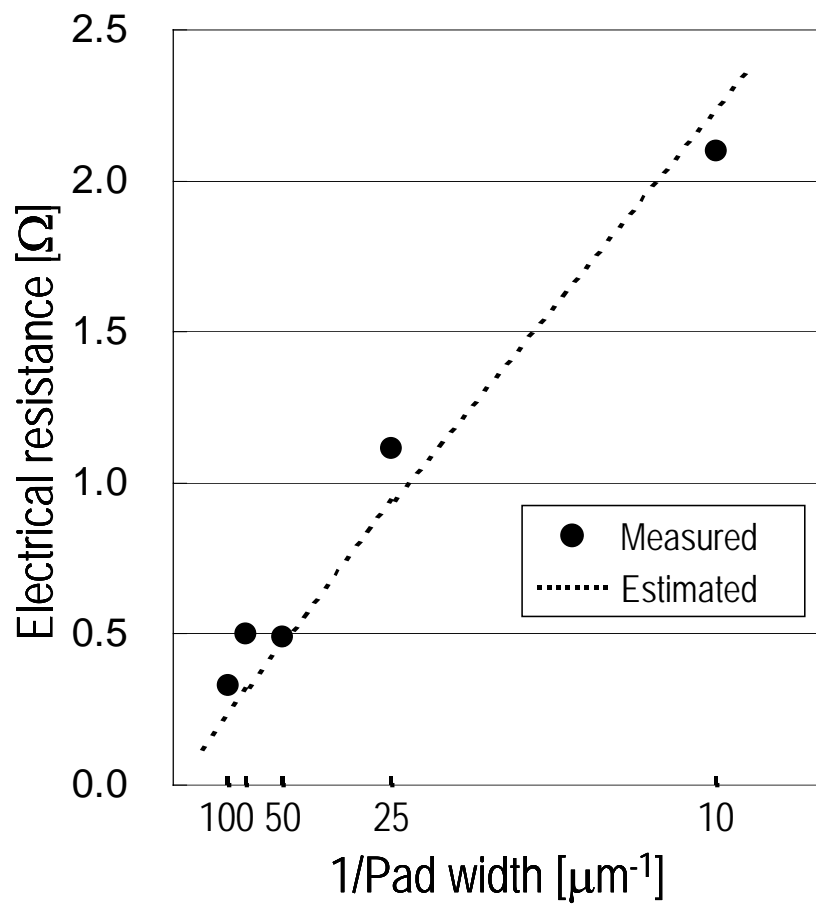


図 5.4 四端子測定による電気抵抗と断面 SEM 観察像

プロセスによる Ni-B 接続膜が、マイクロキャビティを用いない従来のブリッジ接続プロセスの結果と同様に、接着樹脂表面上に厚さ約 $0.2\ \mu\text{m}$ の均一な膜を形成していることがわかる。このことから、キャビティ内という閉空間におけるブリッジ析出においても、析出面の数の違いを除けば、同様な均一膜を形成するといえる。グラフ上に本断面図における各寸法と Ni-B の抵抗率 ($\sim 100\ [\mu\ \Omega\ \text{cm}]$) から見積もられるキャビティ内の析出膜の抵抗値をグラフ上に点線で示す。なお計算では、断面図に示す寸法から構成される長方形 (奥側: $5\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$, 左側・右側: $3.5\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$) の析出膜の抵抗値を用いた。これより、マイクロキャビティ内に形成された接続膜の抵抗は、Ni-B の抵抗率から計算される値とほぼ一致することがわかる。具体的な測定値としては、幅 $10\ \mu\text{m}$, $25\ \mu\text{m}$ のパッド間接続の場合で、それぞれ約 $2\ \Omega$, $1\ \Omega$ という値を示した。3面に析出膜が形成されたことにより、前述の図 4.4 の結果 ($10\ \mu\text{m}$ 幅 \Rightarrow 約 $3\ \Omega$, $20\ \mu\text{m}$ 幅 \Rightarrow 約 $2\ \Omega$) と比較して低い抵抗値になっており、電気抵抗の面からもメリットがあることを確認した。

ここで重要なことは、本プロセスにおいても、基板上の他の部分には、同じ接着樹脂層が存在し、サンプル全体を浸漬したにもかかわらず、マイクロキャビティ内の対向電極部に挟まれた部分のみに析出が生じていることである。マイクロキャビティを設置したとしても、対向電極間のみに析出膜が成長するという析出の選択性は重要なポイントとなっているといえる。

以上の実験から、無電解 Ni-B めっきのブリッジ析出による対向電極間接続法は、各対向電極を隔離するマイクロキャビティを併用することで、 $10\ \mu\text{m}$ ピッチのレベルの接続が可能なことを実証することができた。本手法は、少なくともキャビティ内に対向電極が存在する必要があるため、キャビティサイズの縮小に伴い対向電極間の位置ずれに対する追従性は低下するが、狭ピッチ化による隣接パッド間のショート不良を防ぐことができるため、今後の $10\ \mu\text{m}$ 以下のピッチの超微細接続に対して応用性の高い接続プロセスといえる。

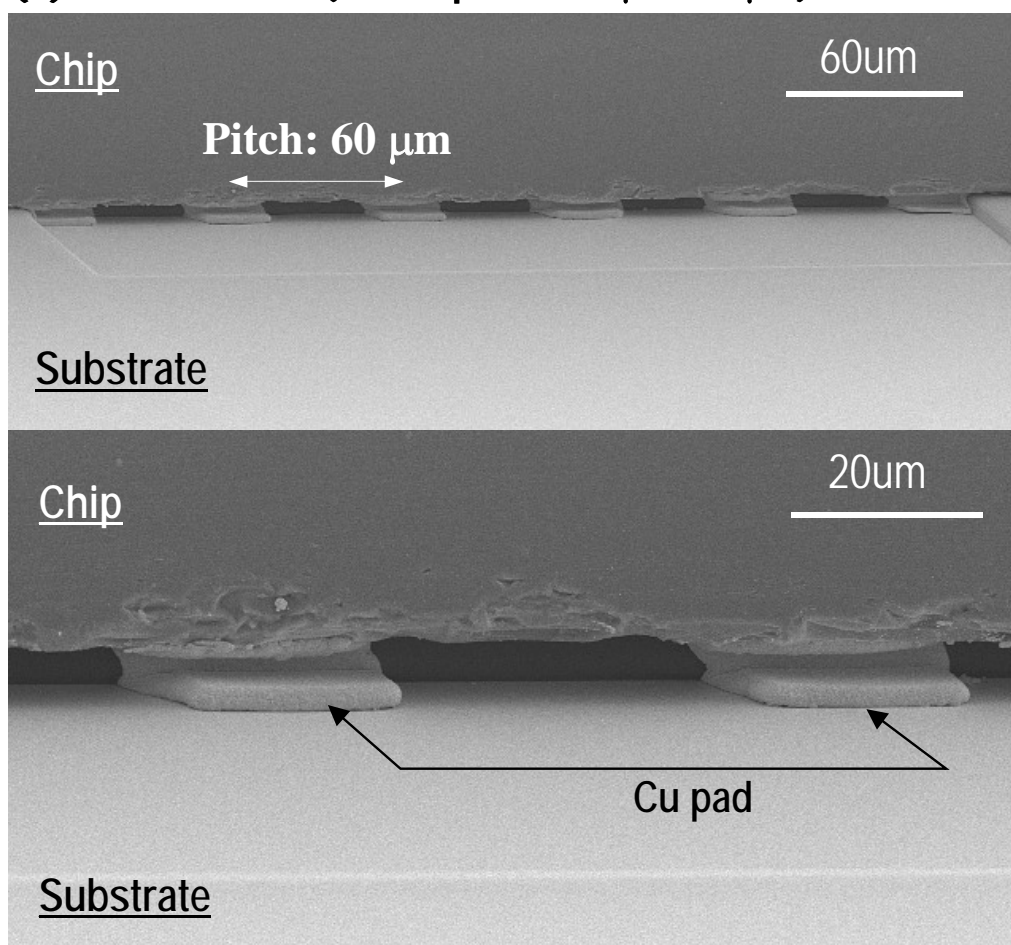
5.2 Ni-B 接続膜の低抵抗化

前述のように Ni-B 膜のシート抵抗は $100 [\mu \Omega \text{ cm}]$ 程度であり、これは Cu の 60 倍以上、無電解 Ni-P めっき膜の約 2 倍という大きな値であり、Ni-B 膜をそのまま単独で接続膜として利用するには、電気抵抗上の問題がある。そこで、Ni-B をシード層とするバルクめっきの可能性を把握するため、無電解 Ni-B めっき後、連続して無電解金 (Au) めっきを行ない、バルクめっきとしての析出挙動を調べた。ここで、バルク材として Au を選択した理由は、無電解 Au メッキでは、中性に近い浴条件でめっきが可能であり、レジストのダメージが少ないためである。例えば無電解 Cu めっきを用いた場合、めっき浴の pH が 12 以上となり、これまでの実験に用いたレジストでは長時間のバルクめっきに耐えることができず、溶解・剥離等が発生してしまう。プロセス手順としては、無電解 Ni-B めっき後、そのまま連続して置換 Au めっきを行ない、その後さらに連続してバルクめっきとして無電解 Au めっきを行なう (30 分～1 時間) というものである。

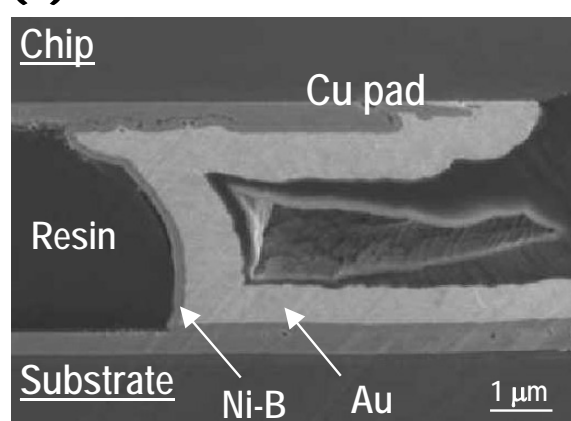
代表的な接続例の SEM 観察像を図 5.5 に示す。図は、パッド幅 $20 \mu \text{m}$ ピッチ $60 \mu \text{m}$ の Flip-chip TEG において、3 分の無電解 Ni-B 後にさらに 30 分の無電解 Au めっきを行なった後の接続部の SEM 観察像である。図(a)では判別しにくい、図(b)の断面 SEM 観察像から、Ni-B 析出膜上にほぼ均一な厚さ (約 $1 \mu \text{m}$) の Au めっき膜が形成されていることがわかる。4 端子抵抗測定の結果、バルクとして Au めっき膜を形成した接続膜の電気抵抗は、使用している抵抗測定器の測定下限 ($100 \text{m} \Omega$) を超えるレベルまで減少していることが確認された。現状ではその抵抗値を特定できていないが、Ni-B 析出膜のみの場合の接続抵抗値は約 2Ω であり、少なくとも 1/20 以下のレベル (Au の抵抗率による予測値は厚膜化 ($1 \mu \text{m}$) を含め約 1/250) の低抵抗化が実測レベルで確認されたといえる。

Ni-B 析出膜への連続的な無電解 Au めっきによるバルク層形成に関しては、現状ではプロセス上の最適化が終了しておらず、再現性のある安定した接続特性を得たとは言えないが、Ni-B 膜をシード層とする Au めっきにより、電気抵抗上も問題のない接続膜の形成が可能であるという本手法のポテンシャルを実証することができた。

(a) Side view (width/pitch : 20 μm /60 μm)



(b) Cross sectional view



**図 5.5 SEM 観察による無電解 Au めっき後の接続部外観と接続断面
(パッド幅 20 μm - ピッチ 60 μm の Flip-chip TEG)**

5.3 今後の課題

今回の研究では、対向電極間に接続膜を形成することに重点を置いた。このため、接続後の信頼性に関しては未だ着手しておらず、今後接続信頼性に関する評価ワークを行なう必要がある。但し、実装における信頼性試験は接続・接合材料で全く異なる結果となるため、これを意味のある信頼性試験とするためには、まず第一に本プロセスに適した接着樹脂（ダイボンド樹脂）を開発する必要がある。今後、感光性を有しながらパターニング後も接着性を有し、その後構造材料としても充分耐えうる樹脂の開発が課題となる。

また、これと並行して、現状では予測の域を出ていない Ni-B の析出メカニズムに関しては、定量的な議論を行なうため、析出時のイオン濃度の測定等を含め、現象を把握するためのさらなる実験データの蓄積が必要である。

第 6 章

結 論

第6章 結 論

「常温に近い接続温度」、「機械的変形を伴わない接続」という2つの条件を満足する次世代の微細接続技術として、無電解 Ni-B めっきの導体間ブリッジ析出現象に着目し、平面配置対向電極による基礎的な接続評価を行なうとともに、Flip-chip 接続分野への適用可能性を検証した。その結果、以下のことが判明した。

- 1) 無電解 Ni-B めっきによるブリッジ析出膜の形成により、無加圧かつ 60 °C の低温という条件下で 30 μm ピッチレベルの Flip-chip 接続が可能なことを実証した。本接続では、アライメント精度等による位置ずれを析出方向の変化によって吸収する特性を有することも判明した。
- 2) ブリッジ析出による接続性は、電極間隔／電極幅の比の値が小さいほど、また、電極の対向面積が大きいほど向上し、その析出距離は時間に伴い増加する傾向がある。10 分のめっき時間において、25 μm 幅-1 μm 厚の対向電極で最大 10 μm の電極間接続を確認した。
- 3) Ni-B 析出量は、触媒化処理における Pd 濃度によって大きく影響され、洗浄後の Pd 残留量に影響すると見られるベース材の種類によっても大きく増減する。これと関連して、接続前形成前の段階で点在するパーティクル状の析出が観察されており、ブリッジ析出における残留 Pd の関与の可能性を示唆する。
- 4) 析出初期で形成される電極近傍の厚膜と接続達成前後で観察される接続界面近傍の薄膜の 2 種類のブリッジ膜が観察されており、析出長さの時間依存性の結果は後者の析出速度が前者より速いことを示唆する。また、残留 Pd 量 (密度) が少ないと予測される SiO₂ 膜をベース材とする対向電極における析出膜では、「パーティクル状の Ni-B 析出」→「パーティクル面積の拡大」→「パーティクルの合体」というステップで間隙を埋めながら連続膜が形成された痕跡

が見られ、ブリッジ膜の形成過程を示唆する。

- 5) 実験及びFEM解析による結果から、析出を促進する還元性反応生成物が電極から濃度勾配により拡散すると仮定して計算した高濃度領域の分布形状と、ブリッジ析出で形成された対向電極間の選択的なNi-B析出膜の形状との間には非常に強い相関がある。
- 6) パターニングで形成したマイクロキャビティ構造とブリッジ析出現象を組合せたプロセスを用いることで、 $10\mu\text{m}$ ピッチのレベルの接続が可能なことを実証した。
- 7) 無電解Ni-Bめっきによるブリッジ析出膜形成後、連続して置換Auめっき、無電解Auめっきを行なうことにより、バルクをAuめっきとする低抵抗の接続膜の形成が可能なことを実証した。
- 8) 今後、信頼性を考慮した接続技術に発展させるためには、本接続技術に適した接着樹脂の開発、プロセスの最適化及びそれによる歩留りの向上を図ることが最重要課題となる。また、現状では不明な点が多い析出メカニズム解明のため、反応生成物の濃度分布測定をはじめとする定量的な実験データの蓄積が必要である。

謝 辞

「ブリッジ」という本来“不良”となるべき現象を接続に利用するという、ある意味で異端的とも言える本研究テーマを理解、長期間にわたりその研究の機会を与えて頂き、またその間、終始熱心なご指導を賜りました埼玉大学理工学研究科 青柳昌宏 連携教授（(独)産業技術総合研究所）に深く感謝の意を表したいと思います。

本論文の審査に当たり、ご多忙中にもかかわらず、適切なご助言・ご指導を賜りました埼玉大学理工学研究科 吉田貞史 教授、明連広昭 教授、矢口裕之 准教授に深謝いたします。

本研究を遂行するに当たり、初期の実験の段階から論文のまとめ方に至るまで終始適切な助言を頂きました (独)産業技術総合研究所 仲川 博 主任研究員に深く感謝の意を表したいと思います。

本研究の発想の段階から極めて有益かつ的確なアドバイスをして頂いた(独)産業技術総合研究所 横島時彦 特別研究員には、本研究のスタートラインからゴールに至るまでひとかたならぬサポートをして頂きました。特にめっき技術に不慣れな筆者に対して、TEG の設計から実験の手法に至るまで、時には白熱した議論になりながらも、常に適切な助言をして頂きました。本研究はまさに同氏の手助け無しでは成し得なかったものであり、ここに改めて心より感謝申し上げます。

本研究の TEG 製作にあたり、特にめっきプロセスに関して心強いサポートして頂いた(独)産業技術総合研究所 高密度 SI グループの井川 登氏、折に触れて研究生活全般、論文執筆に関し適切なアドバイスを頂いた、同グループの菊地 克弥 研究員に深く感謝致します。

また、埼玉大学理工学部電子制御工学科の研究室の皆様、(独)産業技術総合研究所 高密度 SI グループのそのほかのスタッフの皆様には、研究あるいは研究以外の面で折に触れて色々お世話になりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

最後になりましたが、本研究の起案の段階から、研究の進め方、論文のまとめ方に至るまで、常に厳しく、かつ暖かいアドバイスと激励の言葉を賜りました 埼玉大学理工学研究科 故 高田進 教授に心より感謝の意を表したいと思います。特に高田先生には、全く先の見えない本テーマに対する懸念の声が強く囁かれていた研究初期の段階で、本研究の意義をいち早く理解、本テーマに専念するよう叱咤激励して頂き、筆者の迷いが払拭されたことをつい昨日のことのように思い出します。ここに深く感謝申し上げるとともに、あらためて先生のご冥福をお祈り申し上げます。

平成 21 年 2 月

山地 泰弘

参考文献

- [1] R.R. Tummala, E.J. Rymaszewski, A. G. Klopfenstein, Microelectronics Packaging Handbook, Part I 2nd ed., pp.11-14, Chapman & Hall, New York, 1997.
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors: Assembly & Packaging (2007 edition),
<http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/ExecSum2007.pdf>.
- [3] 横島 時彦 他, “無電解めっき法による超微細接続用 Au バンプの作製と評価,”第21回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, pp.69-70, 2007.
- [4] K. Tanida, M. Umemoto, T. Morifuji, R. Kajiware, Y.Tomita, N. Tanaka, and K. Takahashi, “Au bump interconnection in 20 mm pitch on 3D chip stacking technology,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, No.10, pp.6390-6395 October 2003.
- [5] T. Suga, ”Feasibility of Surface Activated Bonding for Ultra-fine Pitch interconnection-A New Concept of Bumpless Direct Bonding for System Level Packaging”, Proc. of 50th Electronic Components and Technology Conf, 2000, pp. 702-705.
- [6] A. Shigetou, T. Itoh, M. Matsuo, N. Hayasaka, K. Okumura, and T. Suga, "Bumpless interconnect through ultrafine Cu electrodes by means of surface-activated bonding (SAB) method," IEEE Trans. Advanced Packaging, Vol. 29, pp. 218-226, May 2006.
- [7] N. Tanaka, Y. Yoshimura, T. Naito, C. Miyazaki, Y. Nemoto, M. Nakanishi and T. Akazawa, ”Ultra-Thin 3D-Stacked SIP Formed using Room-Temperature Bonding between Stacked Chips”, Proc. of 55th Electronic Components and Technology Conf, 2005, pp.788-794.
- [8] N. Watanabe and T. Asano,“Low-Temperature High-Density Chip-Stack Interconnection Using Compliant Bump,” Proc. 57th Electron. Components and Technol. Conf., May 2007, pp. 622-626.

- [9] A. He, T. Osborn, S.A.B. Allen, and P.A. Kohl, "Low-temperature bonding of copper pillars for all-copper chip-to-substrate interconnections," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol.9, No.12, pp.C192-C195, December 2006.
- [10] 依田剛, 赤川卓, "無電解めっきを用いた接続技術," 第 16 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, pp.319-322, October, 2006.
- [11] 木宮康宏、福永克明、大野恭秀、谷口慶輔, "めっきによる IC チップ間の微細バンプ接合," 第 13 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集 (Mate 2007) , pp.45-48, February, 2007.
- [12] T. Yokoshima, S. Nakamura, D. Kaneko, T. Osaka, S. Takefusa, and A. Tanaka, "Micropattern formation for magnetic recording head using electroless CoFeB deposition," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, No. 8, pp. C375-C382, 2002.
- [13] 横島時彦, 湯浅寛子, 金満, 逢坂哲彌, "無電解 NiB めっきを用いたマイクロパターニングにおける錯化剤の影響," 表面技術, vol. 49, no. 12, pp. 1336-1342, December 1998.
- [14] 高井まどか, 竹房さなえ, 横島時彦, 逢坂哲彌, "無電解 NiB めっきによるマイクロパターニング", 表面技術, vol.48, no.1, pp.98-99, January 1997.
- [15] M. Takai, S. Takefusa, T. Yokoshima, and T. Osaka, "Electroless NiB Deposition for Micro-Patterned Formation," *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*, Electrochemical Society Proceedings Series, PV97-27, pp. 358-369, 1998.
- [16] 電気鍍金研究会編, "無電解めっき 基礎と応用", 日刊工業新聞社, p 41, 1998.
- [17] Takayuki Homma, Masayuki Tanabe, Kunimasa Itakura, and Tetsuya Osaka, "Tapping Mode Atomic Force Microscopy Analysis of the Growth Process of Electroless Nickel-Phosphorus Films on Nonconducting Surfaces," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 12, December 1997.
- [18] 澤井秀夫、寺尾芳孝、池端昌夫、小岩一郎、表面技術、Vol.40, p.135, 1989.

- [19] 横島時彦、金子大樹、逢坂哲彌、竹房さなえ、押木満雅、無電解 CoFeB めっきを用いた磁気ヘッドコア作製プロセスの基礎的検討、日本応用磁気学会誌、Vol.23, No.4-2, p.1397, 1999.
- [20] T. Yokoshima, S. Nakamura, D. Kaneko, T. Osaka, S. Takefusa, and A. Tanaka, "Micropattern formation for magnetic recording head using electroless CoFeB deposition," J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 8, pp. C375-C382, 2002.
- [21] 本間英夫、藤波知之、無電解銅めっきの異常析出現象の解析、プリント回路学会誌「サーキットテクノロジー」, Vol.6, No.5, p.259, 1991.

本研究に関連する発表・特許

A. 研究論文

- T. Yokoshima, Y. Yamaji, H. Oosato, Y. Tamura, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi, "Interconnection of micropad electrodes by controlled "extraneous" deposition of electroless NiB film," *Electrochem. Solid State Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. D92-D94, September 2007.
- Y. Yamaji, T. Yokoshima, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi, "Chemical flip-chip bonding method for fabricating 10- μ m-pad-pitch interconnect," *IEICE Electronics Express*, Vol.5, No.18, pp.732-737, 2008
- 山地泰弘, 横島時彦, 井川登, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, "無電解めっき法による無加圧フリップチップ接続技術," *電子情報通信学会誌 C*, vol.J91, No.11, pp.111-116, 2008.

B. 学会発表等

- Y. Yamaji, T. Yokoshima, H. Oosato, N. Igawa, Y. Tamura, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi, "Novel Flip-Chip Bonding Technology using Chemical Process," *Proc. 57th Electronics Components and Technology Conf.*, pp. 898-904, May 2007.
- 横島時彦, 山地泰弘, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, "無電解めっき法による超微細電極接続法," *信学技報*, vol.107 No.425, pp.111-116, 2008.
- 横島時彦, 山地泰弘, 井川登, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, 無電解 NiB めっきを用いた微細電極接続における成膜条件の影響, *表面技術協会 第 117 回講演大会講演要旨集*, p.289, 2008
- 山地泰弘, 横島時彦, 井川登, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, "無電解めっき法による低温フェースダウン接続技術, 第 22 回エレクトロニクス実装学会講演大会 講演論文集 pp.251-252, 2008.
- T. Yokoshima, Y. Yamaji, N. Igawa, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi,

"Interconnection of Multi-Pad Electrodes by "Controlled Anisotropic Extraneous (CAEx) Deposition" of Electroless NiB Film", ECS Transactions, vol.11, issue 28, pp.65-74, April, 2008.

- 山地泰弘, “無電解めっき法によるケミカル・フリップチップボンディング”, エレクトロニクス実装学会 関西ワークショップ 2008「実装技術・新しい展望への期待」.
- 横島時彦, 山地泰弘, 井川登, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, “無電解めっき法によるケミカルフリップチップボンディング(I) –微細電極接続の基礎評価–, 第 18 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 講演論文集 pp.55-58, 2008.
- 山地泰弘, 横島時彦, 井川登, 田村祐一郎, 菊地克弥, 仲川博, 青柳昌宏, “無電解めっき法によるケミカルフリップチップボンディング(II) –微細ピッチ・フェースダウン接続への展開–, 第 18 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 講演論文集 pp.59-62, 2008.
- Y. Yamaji, T. Yokoshima, N. Igawa, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi, “A method of fabricating bump-less interconnects applicable to wafer-scale flip-chip bonding,” Proc. 10th Electronics Packaging Technology Conf., pp. 657–662, Dec 2008.
- T. Yokoshima, Y. Yamaji, N. Igawa, K. Kikuchi, H. Nakagawa, and M. Aoyagi, "Maskless Fabrication for Micropad Interconnection using Electroless NiB Deposition and Application to "Chemical" Flip-Chip Bonding", ECS Transactions 2009, in press.

C. 特許出願

- 特開 2008-042169 「半導体チップの電極接続構造および導電部材、並びに半導体装置およびその製造方法」 (WO 2008/007617)