FTIR ATR法による無電解銅めっき浴中の 浴成分のモニタリング

縄舟 秀美*, 水本 省三*, 松本 康宏*, 芳賀 正記**

Monitoring of the Composition of Electroless Copper Plating Baths by FTIR ATR Spectrometry

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO*, Yasuhiro MATSUMOTO* and Masaki HAGA**

*甲南大学理学部 (〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)

**石原薬品株式会社 (〒652 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5-26)

*Faculty of Science, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

**Ishihara Chemical Co., Ltd. (5-26 Nishiyanaigihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652)

概要 ホルムアルデヒドを還元剤とし、EDTAを錯化剤とする無電解銅めっき浴中の浴成分を、FTIR ATR法によりモニタリングする方法について検討した。基本浴の組成は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, HCHO 0.06mol/Lである。浴中のEDTA, ホルムアルデヒド, 硫酸塩およびめっき反応の進行に伴い副生するギ酸, メタノールの濃度とそれぞれの特性吸収帯の吸光度との間に直線関係が得られた。連続使用により硫酸塩が蓄積した浴では、硫酸塩のATRスペクトルとホルムアルデヒド, メタノールのATRスペクトルとが重なり合う。このような場合においても、カーブフィッティングにより各成分を分離定量することができた。浴中の銅イオン濃度は、Cu-EDTA錯体の形成に伴い生成するカルボニル基 ($-\text{C}=\text{O}$) を定量することにより、銅イオン濃度を間接的に定量することができた。

Abstract

Monitoring of bath composition in electroless copper plating bath, containing formaldehyde and EDTA as reducing and complexing agents, using FTIR ATR spectrometry, was investigated. Basic bath composition was $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L and HCHO 0.06mol/L. Linear relationship were obtained between the absorbance of the characteristic absorption bands and the concentrations of EDTA, formaldehyde, sulfate and formic acid (byproduct from oxidation of reducing agent). Continuously used baths with large accumulation of sulfate exhibited overlapped ATR spectra of formaldehyde, formic acid, methanol and sulfate. Even in these cases, however, determination of bath composition was enabled with sufficient accuracy by curve fitting technique. The concentration of copper ion in the baths was determined indirectly from the carbonyl group produced by the formation of Cu-EDTA complex.

1. 緒言

無電解めっきでは、アノードからの金属イオンの補給がないため、反応の進行に伴い浴中の金属イオン濃度が減少し、これと同時に還元剤の消耗やpHの低下などが起こる。無電解銅めっきでは、主に次式のめっき反応およびカニッツァーロ反応の進行に伴い、 Cu^{2+} , OH^- および HCHO が消費される (次式のLは配位子を表す)。

金属イオン濃度、還元剤濃度およびpHは、析出速度や皮膜組成に及ぼす影響が大きいので、常時補給と調整を行い一定値に管理する必要がある。浴成分の分析および消耗成分の補給も、従来の人手による間欠的な方法では管理精度に限界があり、高度な品質管理が要求される電子部品の製造においては、めっき浴の自動管理が必要不可欠である。

現在、無電解銅めっき浴の自動管理では、一般的に Cu^{2+}

は吸光光度法、 OH^- (pH) はガラス電極法、 HCHO は亜硫酸ナトリウム添加後のpH変化から定量され、銅塩、還元剤およびpH調整剤が補給されている。しかし、錯化剤、還元剤の酸化生成物および銅塩の補給に伴い蓄積する硫酸塩については、適切な自動管理法がないのが現状である。

FTIR ATR法 (フーリエ変換赤外全反射法) は、特に水溶液系のスペクトル測定がきわめて容易である。筆者らはFTIR ATR法により、次亜リン酸塩、ジメチルアミンボランを還元剤とする無電解ニッケルめっき浴中の、還元剤、還元剤の酸化副生物およびニッケル塩の補給に伴い蓄積する硫酸塩がモニタリングできることを報告し、この方法が工業的なめっき浴の自動管理システムへの応用、無電解めっきの物質収支、析出機構およびめっき浴における化学種の存在形態の解明などへ適用可能であることを示した^{1)~3)}。

本研究では、EDTAを錯化剤とする無電解銅めっき浴の基本成分である、EDTA, ホルムアルデヒド, めっき反応等により副生するメタノール, ギ酸および銅塩の補給に伴い蓄積する硫酸塩を、FTIR ATR法によりモニタリングする方法について検討した。また、銅塩濃度についても、

Cu-EDTA錯体の形成に伴い生成するカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) から同様にモニタリングする方法について検討した。

2. 実験方法

赤外吸収スペクトルの測定にはPerkin Elmer社製FTIR 1650, 溶液測定用CIRCLEセル (ATR結晶ZnSe) を使用した。測定条件は分解能 4 cm^{-1} , 積算回数128回, 測定波数 $1800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ とした。

ATRスペクトルの測定に使用した無電解銅めっき浴は, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04 mol/L , $\text{EDTA} \cdot 4\text{H}$ 0.08 mol/L , HCHO 0.06 mol/L を基本浴組成とし, NaOH により $\text{pH}9.0$ に調整したものを使用した。また, この基本浴を使って消耗浴成分を連続補給しながらめっきを行った場合を想定し, 1～4ターン経過した後の浴に相当する組成の溶液を調整して, 同様にATRスペクトルを測定した。消耗浴組成成分を補充しながらめっきを行い, 建浴時の浴中の銅イオンの n 倍の金属が析出した状態を n ターンとした。この場合の還元剤の利用効率 (還元剤の酸化量 $[\text{mol}]$ に対する金属析出量 $[\text{mol}]$ の百分率) は50%と仮定した。いずれの試料溶液についても, 25°C においてATRスペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 EDTAの存在形態に及ぼすpHの影響

EDTAは pH により存在形態が変化するので, まず試料溶液の pH を選択した。図1に pH の異なるEDTA溶液のATRスペクトルを示す。図は, 試料溶液のATRスペクトルを測定後, 同条件で測定した水のATRスペクトルとの差スペクトルから得られた, 溶質のATRスペクトルである。以後のATRスペクトルは, すべてこの方法により測定した溶質のATRスペクトルである。

EDTAは 1600 および 1400 cm^{-1} 付近に大きな吸収帯がある。 pH が高くなるに伴い, 1600 cm^{-1} 付近の吸収帯の高波数側の吸収が小さくなるに伴い, 低波数側の吸収が大きくなる。EDTA $\cdot 4\text{H}$ のカルボン酸基 (COOH) は, pH が高くな

Fig.1 Effect of pH on FTIR ATR spectra of 0.08 mol/L EDTA solution

Fig.2 Relation between absorbance of characteristic absorption bands and concentration of EDTA

るに伴いカルボキシレート (COO^-) に変化することから, 高波数側の吸収はカルボン酸基に, 低波数側の吸収はカルボキシレートに由来するものと考えられる。図1の結果より, 試料溶液の pH はカルボン酸基の影響が小さい $\text{pH}9.0$ を選択することにした ($\text{pH}10$ 以上または $\text{pH}4$ 以下においては, ZnSe 結晶が侵される可能性がある)。 $\text{pH}9.0$ のEDTA溶液の濃度と特性吸収帯の吸収ピークの吸光度との関係を図2に示した。EDTA濃度と 1572 , 1400 および 1321 cm^{-1} の吸光度との間には直線関係が成立したことから, これらの吸収ピークからEDTAの定量が可能である。

3.2 Cu-EDTA錯体のATRスペクトル

図3(a)に CuSO_4 濃度の異なる CuSO_4 -EDTA溶液 ($\text{pH}9.0$) のATRスペクトルを示す。 CuSO_4 濃度の増大に伴い $1700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が増大し, 高波数側に吸収ピークがシフトする。また, 1400 および 1330 cm^{-1} 付近の吸収ピークは逆に減少する。図4に示したCu-EDTA錯体の構造からも明らかのように, EDTAが過剰に存在する CuSO_4 -EDTA溶液 ($\text{pH}9.0$) には, EDTAに由来するカルボキシレートとCu-EDTA錯体の形成に伴い生成するカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) が共存する。すなわち, Cu-EDTA錯体の形成に伴いカルボニル基が発現し, 逆にカルボキシレートが減少する。

CuSO_4 -EDTA溶液のATRスペクトルから, 同一濃度のEDTA溶液のATRスペクトルを差し引いた差スペクトルを図3(b)に示す。 CuSO_4 濃度の増大に伴い 1596 cm^{-1} の吸収が増大し, 逆に 1570 , 1420 および 1340 cm^{-1} の吸収はいずれも減少している。図3(b)の結果より, 1600 cm^{-1} 付近の吸収帯は 1596 cm^{-1} と 1570 cm^{-1} に吸収ピークをもつ2成分からなり, CuSO_4 濃度の増大に伴い増大する 1596 cm^{-1} の吸収ピークはカルボニル基に由来し, 逆に減少する 1570 cm^{-1} の吸収ピークはカルボキシレートに由来していることがわかる。同様に, 1420 および 1340 cm^{-1} の吸収ピークもカルボキシレートに由来する。また, 1100 cm^{-1} 付近のブロードな吸収は硫酸イオンに由来する。以上の結果より, 1596 cm^{-1} の吸収から, 銅イオン濃度の定量が可能である。

Fig.3 FTIR ATR spectra of CuSO₄-EDTA solution (pH 9.0). (a), Differential spectra of CuSO₄-EDTA solution and EDTA solution (b)

Fig.4 Structure of Cu-EDTA complex

3.3 浴成分のATRスペクトルの同定

ホルムアルデヒドを還元剤とするEDTA錯体浴からの無電解銅めっきでは、めっき反応の進行に伴いホルムアルデヒドが酸化され、その酸化生成物としてギ酸とメタノールが副生する。ATRスペクトルの吸収ピークを同定するため、CuSO₄-EDTA溶液にホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸および硫酸ナトリウムを個々に添加した4種類の溶液a,b,c,dについてATRスペクトルを測定した結果を図5に示す。

溶液(a)の組成はCuSO₄ 0.04mol/L, EDTA・4H 0.08mol/L, HCHO 0.06mol/Lであり、溶液(b)の組成はCuSO₄ 0.04mol/L, EDTA・4H 0.08mol/L, HCOONa 0.08mol/Lであり、溶液(c)の組成はCuSO₄ 0.04mol/L, EDTA・4H 0.08mol/L, CH₃OH 0.02mol/Lであり、溶液(d)の組成はCuSO₄ 0.04mol/L,

(a) CuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, HCHO 0.06mol/L
(b) CuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, HCOONa 0.08mol/L
(c) CuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, CH₃OH 0.02mol/L
(d) CuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, Na₂SO₄ 0.04mol/L

(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
1. 1596 -C=O	6. 1580 HCOO ⁻
2. 1570 -COO ⁻	7. 1381 HCOO ⁻
3. 1401 -COO ⁻	8. 1350 HCOO ⁻
4. 1322 -COO ⁻	9. 1017 CH ₃ OH
5. 1026 HCHO	10. 1100 SO ₄ ²⁻

Fig.5 FTIR ATR spectra of CuSO₄-EDTA solution (pH 9.0) containing different component.

EDTA・4H 0.08mol/L, Na₂SO₄ 0.04mol/Lである。いずれの溶液もpH9.0に調整した。

溶液(a)~(d)に共通して観察される、スペクトル番号1~4の1596,1570,1401および1322cm⁻¹の吸収ピークは、3.2に示した結果よりCu-EDTA, EDTAに由来する。溶液(a)のスペクトル番号5の1026cm⁻¹の吸収ピークはホルムアルデヒドに由来し、溶液(b)のスペクトル番号6,7,8の1580,1381および1350cm⁻¹の吸収ピークはギ酸に由来する。また、溶液(c)のスペクトル番号9の1017cm⁻¹の吸収ピークはメタノールに由来し、溶液(d)のスペクトル番号10の1100cm⁻¹の吸収ピークは硫酸イオンに由来し、この吸収ピークは溶液(a)~(d)に共通して認められる。

ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸および硫酸ナトリウムの濃度の異なるCuSO₄-EDTA溶液についてATRスペクトルを測定し、各成分の吸収ピークから求めた検量線を図6に示す。これらの成分濃度と、それぞれの成分の特性吸収帯の吸光度との間には直線関係が成立することから、各成分の濃度を精度よく定量できることがわかった。しかし、数ターン連続使用した浴では、硫酸塩の蓄積に伴い1100cm⁻¹付近の吸収帯が大きくなり、ホルムアルデヒド、メタノールの吸収が不明瞭になるため、特性吸収帯の吸光度から、これらの成分濃度を定量することが困難になる。

3.4 連続使用浴の多成分分析 (ATRスペクトルの波形分離解析)

工業的な無電解銅めっきは、数ターン連続して浴を使用している場合が多い。

Fig.6 Relation between absorbance of characteristic absorption bands and concentration of HCHO, CH₃OH, HCOONa, Na₂SO₄ in CuSO₄-EDTA solution (pH 9.0)

図7には1ターン後の浴のATRスペクトルを示した。基本浴を使用し銅析出に対する還元剤の利用効率を50%と仮定した場合、1ターン後の浴組成はCuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L, HCHO 0.06mol/L, HCOONa 0.08mol/L, Na₂SO₄ 0.04mol/Lとなり、他にカニツァーロ反応によりギ酸とメタノールが生成する。しかし、カニツァーロ反応は放置時間および条件により生成量に変化するため、ここではCH₃OH 0.02mol/Lが生成するものと仮定した。

1ターン後のめっき浴のATRスペクトル(1)は、上記の成分のスペクトルの合成スペクトルになる。このように、1ターン後の浴においてすら、硫酸塩濃度の増大に伴い1100cm⁻¹付近の吸収帯が大きくなり、ホルムアルデヒド、ギ酸およびメタノールの吸収が不明瞭になるため、図6の関係を直接利用して各成分を定量することが困難になる。

同一吸収帯に多成分のスペクトルが重なり合った合成スペクトルについても、カーブフィッティングにより各成分を分離定量することができる。カーブフィッティングによる多成分定量では、Beerの法則から導かれた比例原理および加算性原理の基本原則に基づき、適当な組成の標準溶液

1. Bath at turn 1
2. CuSO₄ 0.04mol/L, EDTA 0.08mol/L
3. HCHO 0.06mol/L
4. HCOONa 0.08mol/L
5. Na₂SO₄ 0.04mol/L
6. CH₃OH 0.02mol/L

Fig.7 FTIR ATR spectra of electroless copper plating bath at turn 1 and solution 1~6

のスペクトル測定値から、任意の組成の溶液のスペクトルを合成し、この合成スペクトルと試料溶液のスペクトルとの差が最も小さくなる浴組成条件を、非線形最小二乗法を使って求める⁴⁾。計算には装置付属のQuantソフトウェアを使用した。

表1にカーブフィッティングにより求めた、1～4ターン後のめっき浴の定量結果を示す。表1の結果からも明らかのように、ターン数が大きく、各成分のスペクトルが重なり合う場合においても、カーブフィッティングにより、各成分を実用上十分な精度で定量できることがわかった。

4. 結 言

ホルムアルデヒドを還元剤とし、EDTAを錯化剤とする無電解銅めっき浴中の、成分濃度をFTIR ATR法によりモニタリングする方法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 基本浴成分であるEDTA、ホルムアルデヒド、めっき反応等により副生するギ酸、メタノールおよび銅塩の補給に伴い蓄積する硫酸塩について、特定成分の濃度を変化させた溶液のATRスペクトルと、その成分が含まれていない溶液のATRスペクトルとの差スペクトルから、各成分の濃度と特性吸収帯の吸光度との関係

Table 1 Results obtained by curve fitting method and relative error

	CuSO ₄ (mol/L)	EDTA(4H) (mol/L)	HCHO (mol/L)	HCOONa (mol/L)	Na ₂ SO ₄ (mol/L)	CH ₃ OH (mol/L)
Turn 1	0.042 (+5.0%)	0.081 (+1.3%)	0.055 (-8.3%)	0.078 (-2.5%)	0.039 (+2.5%)	0.024 (+20%)
Turn 2	0.041 (+2.5%)	0.080 (0%)	0.057 (-5.0%)	0.160 (0%)	0.079 (-1.3%)	0.043 (+7.5%)
Turn 4	0.040 (0%)	0.080 (0%)	0.061 (+1.6%)	0.322 (+0.6%)	0.160 (0%)	0.078 (-2.5%)

を求めた結果、各成分の濃度と吸光度との間には直線関係が成立し、各成分の濃度を精度よく定量できることがわかった。

- 2) 数ターン連続使用された浴では、硫酸塩が蓄積することにより 1100cm^{-1} 付近の吸収帯が大きくなり、ホルムアルデヒド、ギ酸およびメタノールの特性吸収が不明瞭になり、検量線から各成分を定量することが困難になる。しかし、同一吸収帯に多成分のATRスペクトルが重なり合った場合についても、カーブフィッティングにより各成分を実用上、十分な精度で分離定量することができた。
- 3) 浴中の銅イオン濃度については、Cu-EDTA錯体の形成に伴い発現するカルボニル基(-C=O)を定量することにより、銅イオン濃度が間接的に定量できることがわかった。
- 4) 本法は、めっき液のpHを調整することにより、すべての浴組成因子を同時に分離定量することができる。また、測定とデータ処理により各成分の定量値を得るまでの時間は、10分以内である。本法は、工業的なめ

っき浴の自動管理システムへの応用、無電解めっきの物質収支および析出機構およびめっき浴中における化学種の存在形態の解明などへの適用が期待される。

(1994.12.24-受理 1995.2.23-再受理)

文 献

- 1) 水本省三，縄舟秀美，西川憲以，小橋康人：“フーリエ変換赤外全反射 (FTIR ATR) 法による無電解ニッケル-リン合金めっき浴の In Situ モニタリング”，表面技術，**44**,732(1993)
- 2) 縄舟秀美，水本省三，小橋康人，西川憲以：“FTIR ATR法による無電解ニッケル-ホウ素合金めっき浴中の浴成分および錯化剤の存在形態のモニタリング”，サーキットテクノロジー，**9**,435(1994)
- 3) 縄舟秀美，水本省三，小橋康人，杉本直己，芳賀正記：“FTIR ATR法による無電解パラジウム-リン合金めっき浴中の浴成分モニタリング”，表面技術，**45**,835(1994)
- 4) 日本化学会編：“第4版実験化学講座3-基本操作Ⅲ-”，p.176(丸善 1992)