高速銅電析によるプリント配線板用銅箔の モルフォロジーに及ぼす塩素イオンとにかわの相乗作用

逢坂 哲彌^{*、**}，榊原 彰良^{*}，田村 圭有^{*}，本間 敬之^{*、**}，沖中 裕^{**}

Complex Effects of Additives of Cl^- and Glue on Surface Morphology of Copper Foil for Printed Wiring Boards Electrodeposited at High Speed

Tetsuya OSAKA^{*、**}，Akira SAKAKIBARA^{*}，Keiu TAMURA^{*}，Takayuki HOMMA^{*、**} and Yutaka OKINAKA^{**}

*早稲田大学理工学部応用化学科；各務記念材料技術研究所（〒169 東京都新宿区大久保3-4-1）

**早稲田大学理工学総合研究センター（〒169 東京都新宿区大久保3-4-1）

*Department of Applied Chemistry；Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University (3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

**Advanced Research Center for Science and Engineering, Waseda University (3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

概要 高速銅電析による電解銅箔のピラミッド状析出表面モルフォロジーの制御因子のなかで添加剤である塩素イオン，およびにかわの効果に着目して詳細な検討を加えた。 Cl^- 50ppmおよびにかわ2ppmを添加した場合の標準浴条件において，表層付近ほど柱状組織が明確に発達していることを確認した。この柱状組織形成において塩素イオンは促進作用，にかわは抑制作用があり，〈110〉配向の結晶粒子が優先的に成長した結果である。成長面（マット面）の観察から，にかわがピラミッド状析出の鋭角化および均一性向上に寄与していることが明らかとなった。

Abstract

Effects of additives of Cl^- and glue in the high speed copper electrodeposition on the surface morphology of copper foil to form pyramidal shape were investigated by means of SEM and TEM observation. The surface pyramidal deposition at the copper foil deposited from the standard conditions of 50ppm Cl^- and 2ppm glue is controlled by formation of perpendicular columnar microstructure. The structure became clearer, at the surface region. The additives of Cl^- and glue promoted and suppressed the formation of columnar structure, respectively, the columnar structure formation corresponded well to the 〈110〉 direction growth of copper crystals. The complex effect of 50ppm Cl^- and 2ppm glue determined the uniformity of surface pyramidal deposition and the shape of pyramid form became shaper with the additive of glue.

Key Words: Copper Foil for PWB, Copper Electrodeposition at High Speed, Surface Morphology, Additives of Cl^- and Glue

1. 緒言

硫酸銅浴を用いた工業的銅電析プロセスにおいて，塩素イオンおよび有機添加剤（にかわ¹⁾，チオ尿素^{1),2)}，界面活性剤³⁾の微量添加は，銅皮膜に光沢，レベリング効果を与え，均一電着性および皮膜物性を向上させることが知られており，これらの添加剤は銅電析プロセスにおいて重要な因子である⁴⁾。そのため添加剤について電気化学的挙動^{1),5),6)}，皮膜の表面形態^{5),7)}，皮膜物性^{8),9)}，初期核発生³⁾，結晶構造²⁾等に及ぼす影響等，多くの研究がなされている。有機添加剤は界面での吸着により結晶成長を阻害し，粒子を微細化する効果を有することが示されており，また塩素イオンに関しては析出促進作用^{10),11)}，有機添加剤の吸着促進作用⁵⁾，または界面での CuCl の形成による析出抑制作用¹²⁾が報告されている。

一方，プリント配線板用銅箔は作製プロセスの高効率化

のため高速銅電析法により作製されており，さらに銅箔には基板との接着性を確保するため，その成長面(M面)に大きい凹凸プロファイルを形成する必要がある。この凹凸プロファイルを与えるピラミッド状析出の制御は銅箔に安定した密着性とエッチング特性を与える因子として重要である。近年さらにファインパターン対応のロープロファイル箔が必要となっており，表面形態制御は銅箔製造上，より重要な位置を占めるようになってきている¹³⁾。高速銅電析に関する研究も多くみられ^{14)～16)}，多くの研究者は添加剤効果に着目して電気化学的挙動¹⁷⁾，表面形態^{18),19)}についての研究を進めている。

我々は添加剤である塩素イオン，にかわの効果だけでなく，電解浴温度，電流密度，浴流速等の各因子が銅箔の表面モルフォロジーに与える効果を調べた結果，添加剤の影響がより顕著であることをすでに報告した²⁰⁾。ここで添加剤として用いた塩素イオンとにかわについては，各々前者

は表面の凹凸の直径を大きくし、後者は逆に凹凸を小さくする効果があることを報告した。また銅箔成長過程を検討した結果、添加剤は銅箔の成長形態および結晶構造の膜厚方向変化に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

本報では、前報の結果をふまえ、表面モルフォロジーを大きく変える添加剤に着目し、表面モルフォロジーの最適化について塩素イオンとにかわの複合的な役割に注目して検討を加えた。さらに銅箔の断面を走査電子顕微鏡(SEM)により観察し、銅箔成長に伴う結晶構造の変化について詳細な検討を行った。また、透過電子顕微鏡(TEM)による銅箔の微細結晶組織観察を行い、添加剤による結晶構造の変化についても検討を加えた。これらの結果をもとに、今後必要とされる薄膜化に対応した銅箔M面モルフォロジーの設計が可能となる因子の明確化を試みたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 銅箔の作製および表面モルフォロジーの評価

試料銅箔作製装置、および作製条件は前報²⁰⁾と同様であり、表1に示す電解液組成および電析条件で銅電析を行った。添加剤として塩素イオンCl⁻およびにかわ(fish glue, 平均分子量51000)を用い、Cl⁻50ppm、にかわ2ppmを標準添加量として、表中の濃度範囲で濃度依存性を検討した。表面モルフォロジーの評価法は前報と同様、走査電子顕微鏡(SEM; 日立, S-570)による表面観察を行い、さらに、表面近傍の形態を断面から観察した。銅箔表面の凹凸をピラミッド状析出として定義し、その断面から評価を行い、ピラミッドの大きさの均一性についても検討を加えた。

2.2 結晶構造評価

金属組織を断面からSEMにより観察したが、その際のサンプル作製は観察する銅箔を垂直に立て樹脂エポフィックス[®]で封埋し、観察を行う断面部分をエメリー紙(#400, #1000, #2000)およびダイヤモンド粉(6μm, 3μm, 1μm)で機械的研磨を行い、その後金属組織観察用の化学エッチングを施し、SEMにより断面観察を行った。エッチング液は35%アンモニア、過酸化水素水、イオン交

換水を体積比20:1:20に混合したもので、エッチング時間は2秒とした。さらに銅箔の微細結晶組織は透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子, JEM-CX100)を用いて観察した。サンプルの薄膜化にはツインジェット型定電位電解研磨装置(Struers社, NENUPOL 2)を用いた。研磨液はリン酸250ml, 蒸留水500ml, エタノール250ml, プロパノール50ml, 尿素5gを混合した溶液を用いた。なおTEM観察は中間の20μm厚さ付近について行った。

3. 実験結果と考察

3.1 銅箔表面モルフォロジー観察

添加剤によるモルフォロジー変化の観察例を、図1(a)(b)に示す。(a)の無添加浴から作製した銅箔は微細で平滑な表面となっており、ピラミッド状析出は認められない。一方(b)は標準量Cl⁻(50ppm)とにかわ(2ppm)の添加剤を加えて作製した銅箔であるが、表面にはピラミッド状析出物が大きく発達し、良好な密着強度が期待できる表面となっている。この2種類の銅箔についてのX線回折結果を図2に示す。無添加剤浴からの銅箔(a)では全体にピー

Fig.1 SEM micrographs of surface morphology of 35 μm thick copper foils; additive free (a) and with additives of 50ppm Cl⁻ and 2ppm glue (b)

Fig.2 X-ray diffraction patterns of 35 μm thick copper foils; additive free (a) and with additives of 50ppm Cl⁻ and 2ppm glue (b)

Table 1 Electrolyte composition and operating conditions for copper electrolysis

Component	Concentration	
CuSO ₄	1.5	mol dm ⁻³
H ₂ SO ₄	1.0	mol dm ⁻³
Cl ⁻	0, 50	ppm
glue	0, 2, 10	ppm
Temperature	60	°C
D _k	1.0	A cm ⁻²
Flow speed	2	ms ⁻¹
Cathode	Ti*	
Anode	Pt	

*Titanium cathode was first mechanically polished successively with # 1000 and # 2000 sandpaper and 0.3 μm alumina powder, and then treated cathodically (-0.8V vs. SCE) in 1M H₂SO₄

ク強度が弱く、特に顕著な配向は認められない。一方、50ppm Cl^- と 2 ppm にかわ添加の標準浴からの銅箔(b)では(220)面回折ピーク強度に著しい増大がみられる。したがって、前報ですでに指摘したように、ピラミッド状析出は強い〈110〉配向を示す結晶より形成されていると判断できる。

図3に、 Cl^- のみを添加して得た銅箔と、 Cl^- およびにかわの双方を添加して得た銅箔の表面観察像を示す。(a)の Cl^- のみを添加して作製した銅箔では大小のピラミッド状析出の混在した不均一な表面モルフォロジーがみられるが、にかわと Cl^- を添加した浴からの銅箔(b)ではピラミッドが小さくなるだけでなく、その大きさがそろい、均一な表面モルフォロジーが得られている。銅箔の表面モルフォロジーはそのエッチング特性にも大きく影響し、このように均一なピラミッド状析出を持つ銅箔はエッチングも均一に進行すると考えられる。したがってにかわは塩素イオン添加との組み合わせにより、このような均一なピラミッド状析出を生じさせる、重要な添加剤であることが明らかとなった。前報の膜厚を因子として行った各銅箔の表面観察像から判断すると、比較的薄い膜厚8.2 μm あたりから、2 ppmにかわ添加によるピラミッドの均一性向上効果が認められている。これらの結果から判断すると、にかわは結晶成長の均一化をもたらし、ピラミッド状析出の過剰発達を抑制しているものと考えられる。

図4に銅箔の表層(M面)付近の断面観察像を示す。(a)の50ppm Cl^- 添加の場合にはピラミッドの底辺は大きい、傾きがなだらかな形態をとっているためピラミッドの高さは低い。50ppm Cl^- に、さらににかわを2 ppm添加した(b)の場合には、ピラミッドの底辺は小さくなるが、ピラミッドは鋭角的形状を呈し、表面粗さが大きくなっている。この状態は効果的に基板との密着強度を向上させると考えられる。以上の結果から、にかわは表面モルフォロジーの均一化およびピラミッド状析出の鋭角化を促進することが明らかであり、銅箔のエッチング特性向上および密着性向上に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

3.2 銅箔の断面組織観察

図5に銅箔の金属組織の成長状態を示す断面SEM像を示す。(a)は添加剤を入れない浴からの銅箔で、表面は平滑であり、内部は微細な結晶組織により形成され、柱状組織は認められない。一方(b)に示した50ppm Cl^- と2 ppmにかわを添加した浴からの銅箔の場合は、表面のピラミッド状析出が認められ、また表層付近ほど柱状組織が明確に発達していることが観察できる。この添加剤による柱状組織の形成は、前報²⁰⁾で示したX線回折(XRD)による膜厚方向での結晶構造変化とよい相関関係を示している。すなわちXRDで強い(220)面ピークが認められた添加浴からの銅箔(b)にのみ柱状組織が認められ、また表面付近ほど柱状組織が明瞭となっており、8 μm 膜厚程度に成長しては

Fig.3 SEM micrographs of surface morphology of 35 μm thick copper foils ; with additive of 50ppm Cl^- (a) and with additives of 50ppm Cl^- and 2ppm glue (b)

Fig.4 SEM micrographs cross sections of top region of 35 μm thick copper foils ; with additive of 50ppm Cl^- (a) and with additives of 50ppm Cl^- and of 2ppm glue (b)

Fig.5 SEM micrographs cross sections of 35 μm thick copper foils ; additive free (a) and with additives of 50ppm Cl^- and 2ppm glue (b)

じめてM面のピラミッド状析出につながる柱状組織が発現する傾向がみられる。これは膜厚増加に伴う $\langle 110 \rangle$ 配向の増大が、8 μm 付近から増大する傾向と一致している。また $\langle 111 \rangle$ 配向となる成長の比較的初期（S面側）においては、柱状組織はみられるものの、それほど明瞭に大きく発達せず、最終的なM面における柱状組織形成には至っていない。

そこでこの柱状組織の形成に着目して、塩素イオンおよびにかわの影響について検討を加えた。図6に、2ppmのかわを含む浴に Cl^- の添加（50ppm）の有無を比較した断面SEM像を示す。(a)に示す Cl^- 無添加の銅箔では、明瞭な柱状組織は認められない。一方50ppm Cl^- を添加した銅箔では、(b)に示すように明瞭な柱状組織が観察できる。したがって、50ppm Cl^- 添加により柱状組織が形成されることがわかる。

図7には、50ppm Cl^- を添加した状態にかわ添加量を0

Fig.6 SEM micrographs cross sections of top region of 35 μm thick copper foils ; with additive of 2ppm glue (a) and with additives of 50ppm Cl^- and 2ppm glue (b)

Fig.7 SEM micrographs cross section of top region of 35 μm thick copper foils ; with additive of 50ppm Cl^- (a), with additives of 50ppm Cl^- and 2ppm glue (b) and with additives of 50ppm Cl^- and 10ppm glue (c)

～10ppmまで変化させた場合の断面像を示す。(a)の50ppm Cl^- だけで、にかわ無添加の浴からの銅箔では明瞭な柱状組織が観察される。さらに2ppmにかわを添加した浴からの銅箔(b)では、柱状組織に多少の変化が生じる。すなわち、成長の比較的初期（基板付近）における柱状組織が、不明瞭な領域はにかわの添加により増大している。この傾向は、前報でのXRDの膜厚変化により明確に認められ、2ppmにかわの添加により $\langle 111 \rangle$ 配向が優先となる初期膜厚領域が増大している。これは、にかわの特徴的な効果と考えられる。一方、(c)に示すにかわを10ppmと過剰に添加した浴での銅箔においては、柱状組織の形成は顕著に抑制され、不規則な形状となると同時に、ピラミッド状析出はみられなくなっている。

以上のように、にかわには柱状組織の形成を妨げる効果があることを示しており、標準添加量2ppmのかわは50ppm Cl^- 添加により大きく形成された柱状組織を適度に抑制して、均一性の高い最適表面モルフォロジーを形成することが明らかとなった。

3.3 銅箔の微細組織観察

図8に、標準量の添加剤（50ppm Cl^- 、2ppmにかわ）を加えた場合と無添加の場合に得られた20 μm 厚付近の銅箔のTEM像、および透過電子線回折（THEED）パターンを示す。(a)の添加剤を用いていない浴からの銅箔では、サブミクロンオーダーの比較的微細な結晶から膜が形成されていることが確認でき、またTHEEDパターンもリング状プロファイルを示している。それに対し、(b)の添加剤を標準量添加した浴からの銅箔は、明瞭な柱状組織に対応すると考えられる3 μm 程度の粗大粒子が観察される。また内部に平行に帯状のコントラストが認められるが、これは $\langle 110 \rangle$ 配向の銅箔の柱状組織がもつ（111）面に沿った双晶粒界¹⁶⁾と解釈できる。このときのTHEEDパターンは明瞭なスポットがみられ、結晶性の高い粗大結晶粒子であると確認できる。

図9に、にかわまたは Cl^- のみを添加した浴からの20 μm

Fig.8 TEM micrographs of copper foils at around 20 μm thick ; additive free (a) and with additives of 50ppm Cl^- and 2ppm glue (b)

Fig.9 TEM micrographs of copper foils at around 20 μm thick ; with additive of 2ppm glue (a) and with additive of 50ppm Cl^- (b)

厚付近のTEM像を示す。(a)のにかわ単独浴からの銅箔は微細な結晶粒子により形成されており、粗大な粒子は認められない。一方、(b)の50ppm Cl^- を添加した浴からの銅箔は、図8(a)の標準添加剤浴からの銅箔と同様な3 μm 程度の粗大粒子が形成されている。またTHEEDは図8(b)とほぼ同様で、結晶性の高い粗大粒子が形成されている傾向がみられるが、若干リング状に細かいスポットがみられ、不規則な結晶が形成されていることが示唆される。

以上のようなTEM観察の結果に加え、XRD、断面観察から、標準添加剤浴からの銅箔に認められる柱状組織は $\langle 110 \rangle$ 配向の結晶性の高い粗大粒子から形成されていると考えられ、これらの形成を促進する塩素イオンは強い結晶粒成長促進作用を持つと考えられる。

4. 結 論

高速銅電析によるプリント配線板用銅箔における添加剤の影響について検討した。その結果、表面モルフォロジー制御における添加剤の役割として塩素イオンは表面のピラミッドを大きくするのに対し、にかわはピラミッドの鋭角化および均一性の向上に寄与することが明らかとなった。断面からの金属組織観察の結果、銅箔には表層付近ほど発達した柱状組織が認められた。柱状組織は塩素イオンにより形成が促進され、標準量のにかわ添加は柱状組織を適度に抑制している。銅箔の膜厚方向での(220)面回折ピークの変化は柱状組織形成と密接に関係しており、ある程度成長が進むと顕著になる柱状組織が35 μm 厚の表面のピラミッド状析出モルフォロジーを決定することが明らかとなった。塩素イオン50ppm、にかわ2ppmの標準添加剤浴からの銅箔は粗大な粒子で形成されているが、これは $\langle 110 \rangle$ 配向の結晶性の高い粒子より成っている。このような結晶粒子は塩素イオンの結晶粒成長促進作用により形成され、にかわの結晶抑制効果と適度に組み合わせられてM面のピラミッド状析出が均一にかつ鋭角に形成される。したがって、今後、より薄膜化が進む銅箔のM面制御は塩素イオンとにかわの両者の添加条件の最適化により可能であると考えられる。

謝 辞

本研究に際し、ご協力をいただいたジャパンエナジー電子材料事業本部の村上昌臣氏、同社材料部品研究所の土屋弘雄氏、および島内秀則氏、吉井敏文氏に感謝いたします。

本研究は日本私学振興財団学術研究振興基金、および早稲田大学特定課題研究助成費の援助を受けて行われた。

(1996.5.23-受理 1996.7.17-再受理)

文 献

- 1) S.Krezewska, L.Pajdowski, H.Podsiadly, J.Podsiadly : "Electro-

- chemical Determination of Thiourea and Glue in the Industrial Copper Electrolyte”, *Metallurgical Transaction B*, Vol.**15B**, 451(1984)
- 2) E.M. Hofer, H.E.Hintermann: “The Structure of Electro-deposited Copper by X-Ray Diffraction Technique”, *J.Electrochem.Soc.* Vol.**112**, 167(1965)
 - 3) R.Rashkov, O.Nanev: “Effects of Surface Active Agents on the Initial Formation of Electro-deposited Copper Layers”, *J.Appl.Electrochem.*, Vol.**25**, 603(1995)
 - 4) 三浦武之, 清田優: “プリント配線板におけるめっき技術—電気銅めっき—”, 表面技術, Vol.**44**, 583(1993)
 - 5) 横井昌幸, 小西三郎: “硫酸銅めっきにおけるCl⁻イオンと光沢剤成分の相互作用”, 金属表面技術, Vol.**34**, 434(1983)
 - 6) S.Yoon, M.Schwartz, CEF, K.Nobe: “Rotating Ring-Disk Electrode Studies of Copper Electrodeposition :Effect of Chloride Ions and Organic Additives”, *Plating and Surface Finishing*, Vol.**81**, No.12, 65(1994)
 - 7) N.Pradhan, P.G.Krishna, S.C.Das: “Influence of Chloride Ion on Electrocrystallization of Copper”, *Plating and Surface Finishing*, Vol.**83**, No.3, 56(1996)
 - 8) 横井昌幸, 小西三郎: “硫酸銅めっき皮膜の硬さに及ぼすエチレングリコール型界面活性剤の影響”, 金属表面技術, Vol.**35**, 421(1984)
 - 9) 志賀章二: “ポリアクリルアミド添加電析銅の物理的特性”, 金属表面技術, Vol.**31**, 573(1980)
 - 10) M.Yokoi, S.Konishi, T.Hayashi: “Mechanism of the Electro-deposition and Dissolution of Copper in an Acid Copper Sulfate Bath IV. Acceleration Mechanism in The Presence of Cl⁻ Ions”, *Denki Kagaku*, Vol.**51**, 469 (1983)
 - 11) Z.Nagy, J.P.Blaudeaum, N.C.Hung, L.A.Curtiss, D.J.Zurawski: “Chloride Ion Catalysis of the Copper Deposition Reaction”, *J.Electrochem.Soc.* Vol.**142**, L87(1995)
 - 12) A.Dziuve, V.Jasulaitiene: “Effect of Cl⁻ Ions on the Structure of Electrolytic Cu and Their Interaction with Cu Cathode”, *Chemija*, No.1, 18(1993)
 - 13) 間瀬一夫: “基礎講座「基板材料」第3回, 銅箔”, サーキットテクノロジー, Vol.**8**, 234(1993)
 - 14) X.Ye, J.R.Ross: “Role of Overpotential on Texture, Morphology and Ductility of Electrodeposited Copper Foils for Printed Circuit Board Applications”, *J.Electrochem.Soc.*, Vol.**139**, 1592 (1992)
 - 15) T.R.Bergstresser, H.D.Merchant: “Surface Morphology of Electrodeposits”, pp.115-167, *Defects Structure, Morphology and Properties of Deposits, The Minerals, Metals and Materials Society* (1995)
 - 16) S.Kang, J-S. Yang, D.N.Lee: “Relationship between Texture and Surface Morphology of Copper Electrodeposits”, *Plating and Surface Finishing*, Vol.**82**, No.10, 67(1995)
 - 17) 小浦延幸, 渡辺邦洋, 山岸武: “銅電析に及ぼすゼラチンおよびCl⁻の影響”, 表面技術, Vol.**44**, 626(1993)
 - 18) 飯村修志, 前田重之, 吉原佐知雄, 佐藤栄一: “プリント配線板用銅箔作製工程における添加剤の効果”, 表面技術, Vol.**44**, 1119(1993)
 - 19) 小浦延幸, 間宮基之, 井手元康: “銅電析形態に及ぼす添加剤の影響—形態の定量化”, 表面技術協会第91回講演大会要旨集, **78**, (1995)
 - 20) 逢坂哲彌, 田村圭有, 榊原彰良, 沖中裕: “高速銅電析によるプリント配線板用銅箔の表面モルフォロジー制御因子”, 回路実装学会誌, Vol.**11**, No.7, 487(1996)