Colloidal Silica 添加電解液および陰極の Pre-Coating による銅電着層の組織変化

鄭 性 式,* 李 相 伯,* 金 永 根,** 金 炳 日,* 後 藤 正 治,**

Effects of Colloidal Silica Addition in Electrolytic Solution and
Au Pre-Coating of Cathode Copper on Structure of Electrodeposited Film

Sung Sik JUNG†, Sang Baek LEE†, Young Geun KIM††, Byung Il KIM† and Shoji GOTO†††

This study examined changes in the crystal structure, the surface morphology and the crystal orientation of electrodeposited film that is extracted from the negative electrode using Au pre-coating and the dispersed plating method that adds colloidal silica (SiO_2 suspension) as a dispersant to a copper sulfate electrolytic bath. Because of silica dispersion and Au pre-coating, the crystal particles on the film became fine and made uniform, and the number of particles also increased. In addition, the hardness of copper electrodeposited film rose by around 15% because of the dispersion effect of colloidal silica. Furthermore, planes (111), (200) and (311) of X-ray diffraction pattern on the copper electrodeposited film that dispersed colloidal silica almost disappeared, so the preferred orientation changed from plane (111) to (110).

Key Words : crystal structure, copper electrodeposit, Au pre-coating, colloidal silica, preferred orientation

1. 緒 論

電析によって製造した電解銅箔は、圧延によって機械的に製造した圧延銅箔に比べて純度が高く、電解条件を変化させることによって機械的性質や化学的性質を容易に変えることができるという利点を有している。

プリント配線基板に用いられる電解銅箔は、絶縁基板の種類によってフェノール樹脂用と、ガラス繊維強化エポキシ樹脂基板用とに区別できる。フェノール樹脂基板用銅箔は、TV、ラジオ、玩具などの家庭用プリント配線基板に用いられ、一方ガラス繊維強化エポキシ樹脂基板用銅箔は、コンピュータ、電信電話、交換機、自動制御機器、航空機などの産業用プリント配線基板に用いられる。産業用プリント配線基板に用いられる銅箔では、使用される条件によって銅箔自体に要求される特性も様々である。たとえば、多層基板に使用される高温高延伸性 (High Temperature Elongation: HTE) 銅箔、インピーダンスプリント配線基板 (Impedance Printed Circuit Board) に使われる市販銅箔や電子部品の小型化の要求に対応する極薄膜 (Ultra-thin) 銅箔などがある。このように電子産業が発達するに伴って銅箔の需要は増加しており、かつ多様化している⁽¹⁾。

一方、産業用や家庭用に使われる電子部品では、小型化およ

び軽量化が継続して進行しており、このような部品に使われるプリント配線基板の小型化や多層化が一段と急速に発達しつつある。したがって、プリント配線回路を構成する銅箔の厚さも一層極薄化が要求されて、CCL (Copper Clad Laminate) と PCB (Printed Circuit Board) の製造条件はさらに厳しい状況にある。このように製造条件が厳しくなるにつれて、電解銅箔 (Electrodeposited Copper Foil) の表面形状や物性と化学的特性の継続的な改善が一層強く要求されている^{(2), (3)}。

著者らは、これまでに硫酸銅めっき液に colloidal silica (SiO_2 懸濁液) を添加して実験を行った結果、電析銅層膜の銅結晶方位や硬さなどを変えることができることを見出している。このことは、上述の電解銅箔の特性改善につながるものと期待されると同時に、さらに電析条件を変えることによって、新しい電解銅箔が製造できるものと期待される。そこで本研究では、硫酸銅めっき液に colloidal silica を添加した分散めっき法において銅の電析前に陰極板を金でスパッタリングコーティングすることによって、陰極に電析する電析物の結晶構造と物理的特性について調べた。

2. 実験方法

2.1 電解条件および電解装置

Table 1 に母材として使用したステンレス鋼板 304L (STS304S) の化学組成を示す。試験片の前処理としては、水酸化ナトリウム水溶液 (12 g/l) と炭酸ナトリウム水溶液 (11 g/l) の混合液を用いて超音波洗浄器内で5分間脱脂処理を行った後、40%硝酸水溶液で10秒間酸洗した。これにスパッタリング装置 (Grassington sputter 108, Grassington Thickness MTH10) を用いて10~100 Åの厚さで金を pre-coating した。Table 2 には電解液の基本組成と電解条件を示す。

平成15年8月22日受付;平成15年12月5日受理

* 順天大学校 材料金属工学科

** 浦項製鉄所 光陽技術研究所

*** 秋田大学 工学資源学部材料工学科

† Department of Materials Science and Metallurgical Engineering,
Sunchon National University, Sunchon, Korea, 540-742

†† Kwangyang Technology Institute of Pohang Steel Company,
Kwangyang, Korea, 545-711

††† Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University,
1-1 Tegata Gakuencho, Akita, Japan 010-8502

Table 1 Chemical composition of specimen (mass %).

STS 304L	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	etc
	≤0.030	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.030	18.00-20.00	9.00-13.00	—

Table 2 Standard electrolsis condition.

Bath Composition		Operating condition	
CuSO ₄ · 5H ₂ O :	309 g/l	Amount of Charge :	6 kC/dm ²
H ₂ SO ₄ :	66.55 ml/l	Cathode Current Density :	50 A/dm ²
HCl :	20 ppm	Bath Temperature :	323 K
Gelatin :	2 ppm	Cathode :	STS 304L(1×2 cm ²)
SiO ₂ (colloidal Silica) :	0-20 ml/l	Anode :	Pt plate (1×2 cm ²)
		Agitation speed :	300 rpm

Figure 1 は電析実験に使用した装置の概略図を示す。電解槽には、電解析出過程において発生する残渣物や不純物による電極汚染を最小限に抑えるために、陰極室と陽極室を石英製フィルターで分離した500 ml 容量のガラス製のものを用いた。極間距離を 3 cm に固定した。陰極はステンレス鋼板304L 製で、リード線にはんだ付けした後、電着される面積が常に同一になるように被メッキ部分以外をエポキシ系樹脂で絶縁処理した。また、電解液の温度を323 K 一定に保つために自動温度制御装置を用い、電解電源には定電流直流電源 (Metromix, Model 592) を用いて、電流計 (FLUKE 8050 A) により補正した。めっ

き液の分散剤として SiO₂懸濁液 (Colloidal Silica, Nissan Chemical Industries, Snowtex-O) を用いた。なお、SiO₂の添加量を 5 ml/l, 10 ml/l, 20 ml/l と変化させた。この懸濁液は PH が 2~4, 粒子径が10~20 nm, 粘性が298 K において 3 mPa · s 以下の性質を有し、乳白色を呈していた。

2. 2 分析および評価

めっき実験が終了した後、銅電着層を陰極母材 (ステンレス鋼板304L) から剥離し、これを純水で洗浄した後乾燥させた。なお、母材からの剥離はナイフを用いて行った。それから少量 (20 mg) を採取し、これを硝酸100 ml で溶解した。それをさらに200 ml の純水で希釈した。この溶液を ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emmission Spectroscopy, Therms Janell ASH Co. Model IRIS, JSM-5900) を用いて分析することにより、銅電着層に吸着したシリカ (SiO₂) の量を調べた。また、SEM (JEOL, JSM-5900) を用いることにより、電着層の表面組織と電析銅結晶の大きさなどを観察した。この際、電着層表面の凹凸を詳細に観察するために、電子線に対する電着層表面の傾斜面を45° に調整した。電着層の構造と結晶方位の測定には X 線解析装置 (Rigaku, D-MAX) を用い、表面の粗さの測定には表面粗度測定装置 (Perthometer M4Pi, Mahr) を使用した。なお、X 線回析では Cu ターゲットを使用し、管電圧40 kV, 電流 3 mA の条件のもとで Cu の K α 線を用いて行った。また微小ビッカース硬度計を用いて剥離した電着層 (厚さは約30 μ m) の陰極母材との接着面を、荷重50 gf としてその硬さを測定した。

3. 結果および考察

3. 1 電着層の表面組織

Figure 2 は、硫酸銅電解液内のコロダイルシリカの添加量を 0~20 ml/l まで変化させ、かつ陰極母材に対する金 pre-coating の厚さを 0~100 Å まで変化させた場合に得られた電着表面層の SEM 像を示したものである。コロダイルシリカの添加量を増加したり、または金 pre-coating の厚さを厚くしたりすると、電着銅結晶粒のサイズは微細化することがわかる。すなわち、コロダイルシリカを添加せず、かつ金 pre-coating をしなかった Figure 2(a) の場合を基準にしてみると、コロダイルシリカの添加量を増すことによって電着銅結晶粒のサイズ

Figure 1 Schematic representation of the equipment for copper electrodeposition.

1は微細になる傾向にある。このことはコロイダルシリカを添加することによって、陰極表面に成長する銅結晶粒の成長方向がより不規則となり、個々の銅結晶粒が独立して成長しやすくなるために銅結晶粒の微細化が行われたものと考えられる。この場合も電着層を ICP 分析した結果、コロイダルシリカの添加量を 5 ml/l, 10 ml/l, 20 ml/l と増加すると、電着層内の共析 SiO_2 量はそれぞれ 20.00 ppm, 20.20 ppm, 20.25 ppm と検出され、コロイダルシリカ添加量の増加とともにわずかながら増加することが明らかとなった。このような SiO_2 共析は電解液内の銅イオンが陰極で析出する際に、コロイダルシリカが静電的な力と攪拌力による機械的な効果に基づいておこり、コロイダルシリカを添加することによって電解液内の陰極過電圧や母材での析出核生成サイトを変化することによるものと考えられる。

一般に、めっき過電圧が低い場合には、析出結晶粒のサイズは大きく、析出核生成サイトの数も少ないことが知られている。しかし、本実験の場合、コロイダルシリカを添加することによって、析出結晶粒のサイズが微細となり、金 pre-coating の厚さが増すにつれて銅結晶粒サイズも確かに減少し、結晶粒の数（数密度）も増した。このことは、金 pre-coating 層が析出核生成サイトを増加させる結果、結晶の成長速度よりも生成速度のほうが大きくなって、結晶の発生数が増加し、見かけ上結晶成長を抑制して微細化したものと考えられる。

一般に下地のめっきの目的で使用する pre-coating は、耐食性と耐熱性の確保や、熱処理による合金めっきの目的で多く使用されてきており、最近では母材の結晶粒によるエピタクシャル成長を抑制する目的や陰極のレベルング効果のために使用される場合が多い。プリント配線基板用銅箔のような電柱形態の製品は回転するドラム（drum: STS, Ti）から剥離されながら連続した工程で生産できるのでドラムの表面の状態が製品に大

Figure 2 Scanning electron micrographs of the surface of copper deposits obtained with different amounts of colloidal silica added and/or with different thickness of Au pre-coating treatment.

きな影響を及ぼす。従って本実験のような pre-coating の研究を基礎として、銅箔製造に使用されるドラムの表面状態の効果を研究することも銅箔の品質の向上のためによい結果を与えるものと考えられる。

3.2 電着層の表面粗さ

電着層の表面状態を定量的に調べるため、表面粗度計を用いて表面粗さの測定を行った。表面粗さ測定のためにその指標となる R_a , P_c および R_i 値の物理的意味を Figure 3 に模式的に示した。Figure 3(R_a) の粗度平均 R_a は、粗度プロファイルの縦座標軸算術平均であり、次のように表される。

$$R_a = 1/\ell \int_0^\ell |Z(x)| dx \quad (1)$$

ここで、 ℓ は測定距離であり、 $Z(x)$ 粗度プロファイルの縦座標値を示している。

Figure 3(R_z) の単一粗度深さ R_{zi} は測定範囲内での一番高いピークと一番深い谷の間の垂直距離を示す。また平均粗度深さ R_z は測定範囲内における n 個のピークと谷の平均幅であり次のように表わされる。

$$R_z = 1/n (R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn}) \quad (2)$$

Figure 3(P_c) のピーク個数 P_c はレベル C_1 領域より高いピークの数とレベル C_2 領域より低い谷の数のプロファイル領域単

Figure 3 R_a , R_z and P_c parameter for roughness test of electrodeposited copper film (Parameter according to DIN 4776).

位長さあたりの個数である。本実験の場合、電析結晶の核生成数が増えるほど Pc 値が増大するものと考えられるので、Pc 値は核形成挙動を判断する因子であろうと推察される。

Figure 2 に示したそれぞれの試料について上述の Ra 値を測定した。その結果を Figure 4 に示す。Figure 4 にはコロイダルシリカの添加量を一定にした場合の金 pre-coating の厚さを電着層の表面粗さ Ra の関係を示した。Ra の値は金 pre-coating 層の厚さが増加するほど、またコロイダルシリカの添加量が増加するほど減少する傾向がみられる。コロイダルシリカを添加せず、かつ金 pre-coating を行わなかった時の Ra 値が 0.525 であるのに対し、コロイダルシリカ添加量が 20 ml/l でかつ金 pre-coating 層の厚さ 100 Å の場合の Ra 値は 0.265 と約 50% も減少している。このような Ra 値の減少の傾向は、Figure 2 に示した電着銅結晶粒のサイズの挙動と類似している。

Figure 4 The Variation of Ra value with the amount of Au pre-coating thickness under a constant amount of colloidal silica added.

一方、Figure 5 は母材 304L 鋼板上に金 pre-coating した面における Au の特性 X 線像を示した。金 pre-coating の厚さが増すほど、Au の X 線強度が強くなり、均一な厚さにコーティングされたことが推察される。

Figure 6 にコロイダルシリカの添加量を一定にした場合の金 pre-coating の厚さと Rz の関係を示した。Rz 値もまた、金 pre-coating 層の厚さが増加するほど、またコロイダルシリカの添加量が増加するほど減少する傾向がみられる。コロイダルシリカを添加せず、かつ金 pre-coating を行わなかった場合に比べて、コロイダルシリカ添加量および金 pre-coating の厚さが増すほど Rz 値は著しく減少している。

Figure 7 はコロイダルシリカの添加量を一定にした場合の金 pre-coating の厚さと Pc の関係を示したものである。最も

Figure 5 X-Ray Mapping of the distribution of gold coated by ion sputtering on 304L stainless steel electrode.

Figure 6 The variation of Rz value with the amount of Au pre-coating thickness under a constant amount of colloidal silica added.

Figure 7 The variation of Pc value with the amount of Au pre-coating thickness under a constant amount of colloidal silica added.

コロイダルシリカ添加量の多い20ml/lの場合をみるとPc値は金pre-coatingを行わなかったときに726.5であったものが100 μm厚さの金pre-coatingを行うと867まで増加した。このことはコロイダルシリカ添加と金pre-coatingを併用すると電析銅結晶の核生成に最も大きな効果を発揮するものと判断される。

3.3電着層の硬さ

Figure8は金pre-coating層の厚さを一定にした場合のコロイダルシリカ添加量と電着銅層の硬さとの関係を示したものである。Hv値はコロイダルシリカ添加量の増加とともに、また金pre-coating厚さが増すほど上昇することがわかる。コロイダルシリカを添加せず、金pre-coatingを行わなかった場合の硬さHvが80.4であるのに対し、コロイダルシリカを20 ml/l添加してかつ100 μmの金pre-coatingを行った場合の硬さは92.8まで約15%も上昇している。しかしその詳細な挙動を調べると、硬さ上昇の効果はコロイダルシリカ添加量が5ml/lまでは急激に増加するのに対し、それ以上添加してもその効果はあまり大きくないことがわかる。金pre-coatingの効果も同様で、金pre-coating層の厚さが10 μmまでは金pre-coating単位厚さに対する硬さ上昇率は大きいものの10 μm以上になると金pre-coatingによる硬さ上昇率はそれほど大きくない。このような硬さ上昇の原因としては、コロイダルシリカ添加にともなう電着銅層内へのシリカ粒子分散による結晶粒微細化と、シリカ粒子自体の硬さによる効果も考えられるが、それだけではなく金pre-coatingによって銅析出結晶が微細化したこともその一因として考えられる。

一般に電析皮膜を得ようとする場合には、母材の表面状態を良好にするために、機械的、化学的、電気化学的研磨および脂肪や酸洗いなどの前処理作業を行う。この際、研磨作業が不良だったり、脂肪や酸洗いが不適切であったりするとピット、黒点、析出物さらには母材の鉄残有物などを発生させて、最終のめっき製品にまで悪い影響を及ぼすことが知られている。本実験の場合、Figure4にみられるように金pre-coatingの厚さとともにRa値は低下しており、電着表面はなめらかになってい

るものと考えられる。すなわち、金pre-coatingはAu結晶表面が電析銅結晶の成長するための種皮層(Seed layer)の役割を果たしていると同時に表面欠陥を減少させる、いわゆる表面改算の役割を果たしているものと考えられる。このようにして形成された銅結晶粒の均一な分布が硬さを上昇させる原因となっているものと考えられる。

3.4電着層の結晶配向性

Figure9は電解浴にコロイダルシリカを0～20ml/l添加し、かつ母材に金pre-coating層の厚さを0～100 μmまで変えて電析した場合の電着層(厚さ30 μm)の表面結晶のX線回析パターンを示したものである。

コロイダルシリカを添加せず、かつ金pre-coatingを行わなかった場合には、(111)、(200)、(110)および(311)面からの回析ピークが観察される。またこの場合(111)面からの回析ピーク強度がもっとも強いことから(111)面の優先方位を持って銅結晶粒が成長しているものと推測できる。一方、コロイダルシリカの添加、金pre-coating処理およびそれらを同時処理したすべての場合において、(111)、(200)および(311)面からの回析ピークは消失しており、(220)面からの回析ピークのみが強くあらわれている。すなわち、このことはコロイダルシリカ添加や金pre-coating処理することによって銅結晶粒成長の優先方位面が(111)面から(110)面に変化したことを意味する。一般に銅電着箔のXRDでは、初期析出の結晶が微細に成長するために、電着層の厚さがうすいときは(111)面が強く、ランダム配向に近くなり、膜厚をますますに成長自由面側の(220)面配向が強くなることが知られている。本実験の場合は、いずれも電着層厚さ約30 μmの同程度のものについての結果を示しているので、上述の結晶粒配向の挙動は膜厚増加による挙動とは考え難い。

このような結果をみると、コロイダルシリカ添加や金pre-coating処理によって(110)面成長が優先して低い陰極分極(低い陰極電流成長、高い浴温と高い金属イオン濃度)になるものと考えられる。このことは低い陰極分極の場合ほど高い表面エネルギーの結晶面が電着層と平行に成長するようになるという事実と一致する。なぜなら、格子面の表面エネルギーは面心立方晶の場合に(111)、(311)、(110)面の順に増加するからである(4)、(5)。

4. 結論

硫酸銅電解浴にコロイダルシリカを添加、陰極母材に金pre-coating処理およびそれらの同時処理を行って、銅電解析出皮膜を得た。それらの特性について調査した結果、次のような結論が得られた。

- コロイダルシリカ添加処理、金pre-coating処理およびそれらの同時処理を行うことによって、電解析出皮膜中の銅結晶は微細化され、かつ均一に成長して結晶粒数(結晶粒数密度)が増加する。
- コロイダルシリカ添加量が20ml/lでかつ金pre-coating層の厚さが100 μmの場合には、それらの処理を施さない場合に比べて電解析出皮膜の硬さが約15%も上昇した。
- コロイダルシリカ添加処理をせず、かつ金pre-coating処理を行わなかった場合には、銅電解析出皮膜面から(111)、

Figure 8 The variation of hardness of electrodeposited copper with the amount of colloidal silica added under a constant thickness of Au pre-coating.

(200), (110), (311) 面からの X 線回折ピークが観察されたが, それらの処理を行った場合には (100) 面からの回折ピークしか得られなかった。またそれらの処理を行うことによって電析銅結晶の優先成長面は (111) から (110) へと変化する。

文 献

- 1) 姜水英: 銅電着層の鍍金集合組織と再結晶集合組織の関係,

Seoul National University, thesis (1994).

- 2) Maher Alodan and William Smyrl: Effect of Thiourea on Copper Dissolution and Deposition, *Electrochem, Acta* 44 (1998) 299-309.
- 3) B. K. Sun and Thomas J. O'Keefe: Growth of Electrolytic copper dendrites and their adhesion to an epoxy resin, *Surface and Coating Tech*, 106 (1998) 44-52.

Figure 9 X ray diffraction patterns of electrodeposited copper obtained with different amounts of colloidal silica added and/or with different amounts of Au pre-coating thickness.

- 4) Kazuo Mase: Copper Foil 基礎講演第 3 回, PWB Base Materials (1993) 234.
- 5) V. Bursic et al: Copper corrosion with and without inhibitors, J. Electrochem Soc., 8 (1991) 138.