研 究

EDTA 浴による高速度無電解銅めっきの反応機構

斎 藤 困*・本 間 英 夫*

Mechanisms of High-Speed Electroless Copper Deposition from EDTA Bath

Mamoru SAITO* and Hideo HONMA*

Mechanisms of high-speed electroless copper deposition from EDTA bath were investigated by means of analytical method, X-ray diffraction and electrochemical method. From the analysis of bath components and the reaction products such as copper and hydrogen gas during the electroless copper deposition at 70°C, it was confirmed that the following reactions were occurring in the bath.

The reaction (2) was remarkably promoted by the increase of bath temperature above 60°C and pH higher than 12.5. X-ray diffraction data of the powdery deposits which have been obtained by 1 hour mixing of CuO and Cu₂O powders with the Cu-EDTA bath at 60°C showed that the reducing power of the solution containing both formaldehyde and EDTA was higher than that of the solution containing each component separately. In the former case, the added Cu₂O was completely reduced to metallic copper. This fact suggests that the spontaneous decomposition of the EDTA bath does not occur through the formation of Cu₂O contrary to the case of Rochelle salt bath, but spontaneous decomposition starts in the bath either by copper particles removed from the surface or by the reduction of metallic copper when the reducing power of the solution increases. The mixed potential theory of the reaction (1) was also studied by potential sweep method.

1. 緒 言

無電解銅めっきの主反応については、析出銅表面上の局部アノード反応と局部カソード反応による複合電極反応論もしくは混成電位論が適用され、ロッセル塩浴に関して斎藤³⁾, EDTA 浴に関して広幡⁴⁾の詳細な研究がある。

しかしながら、実際のめっき反応において主反応以外に起こり得る副反応、例えば浴の自然分解反応やホルムアルデヒドの不均化反応については未だ不明の点が多い。例えば、前報¹⁾にも指摘したように、ロッセル塩浴では Cu₂O のような Cu(I) 化合物の生成が認められるが、EDTA 浴では Cu(I) の生成が認められない。

また、とくに高温度で操作される高速度無電解銅めっき浴では、めっき主反応による浴中のホルムアルデヒドの消耗のほかに、不均化反応としての Cannizzaro 反応による消耗が著しいものと予想される。

これらの点を明らかにする目的で、分析化学的手法と

電気化学的手法を用いて EDTA を錯化剤とする無電解銅めっき浴中で起こり得る諸反応の機構を追究した。

Fig. 1 Apparatus for determination of bath components and reaction products during electroless copper deposition by EDTA bath at 70°C.

1: Thermo-bath, 2: Reactor, 3: Condenser
4: Cock, 5: Gas buret, 6: Sample to be plated

* 関東学院大学工学部 (〒236 横浜市金沢区六浦町 4834) Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. 4834, Mutsuura-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 236

2. 実験方法

2-1 分析化学的手法

図1の装置を用いて、めっき反応中の各成分濃度の变化を調べた。この装置で、まず恒温槽中にめっき液を含む反応容器(容量100ml)をセットし、浴温が所定の温度($\pm 0.5^\circ\text{C}$)になったところで、あらかじめ反応容器上部内壁に容器の内側と外側から磁石で固定させておいた銅はくを落下させて実験を開始する。同時にめっき反応が進行して H_2 ガスが発生するから、この H_2 ガスをガスビューレットで捕集し、ガス発生量は大気圧に換算して求めた。溶液中の銅濃度は反応前後の銅はくの重量差によって求め、 OH^- 濃度は中和滴定により、またホルムアルデヒド濃度は亜硫酸ナトリウム法により定量した。

2-2 X線回折

めっき浴中の Cu(I) の定量については前報¹⁾に報告したが、今回の実験では各種溶液中に Cu_2O 及び CuO の粉末(いずれも和光純薬製試薬)を故意に加えて、1時間後の反応生成物を取り出しX線回折を行ない、めっき浴中でのこれらの銅酸化物の安定性を調べた。

2-3 電気化学的手法

電位-電流(V-i)曲線の測定には、北斗電工製ポテン

シヨスタットを用い、電位走査速度 0.1V/sec で卑な電位から貴方向に掃引した。試験電極は $0.5\text{mm}\phi$ 、表面積 1cm^2 のPt線にシアン化銅浴で1分間めっきしたもの、また、外部分極曲線の測定には、EDTA基本浴で10分間めっきしたものを用いた。参照電極は酸化水銀電極で、溶液はあらかじめ N_2 ガスで脱酸素し、測定中はかくはんを行なわなかった。分極曲線測定用試験液としてのめっき浴組成は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04M 、 EDTA 0.1M 、 HCHO 0.3M 、 $\text{pH}12.5$ とした。

3. 実験結果及び考察

3-1 めっき主反応と副反応

一般に、無電解銅めっきの反応は、浴中の Cu(II) 錯体を Cu(II)-Complex と表現するとき、次式で表わされる自己触媒反応と考えられている。

またこの反応は、析出銅表面でのホルムアルデヒドのアノード酸化反応と Cu(II) イオンのカソード還元反応の合成による複合電極反応であることが実証されている^{3),4),5)}。

実際にはこのほかに、Cannizzaro反応として知られる副反応により、浴中のホルムアルデヒドがギ酸に変化する。

この反応は室温においては、(1)の主反応に比べてほとんど無視し得るが、高温での高速度めっきの条件では、かなりの速度で起こり得ることが予想される。

図1の装置を用いて、 70°C でめっき反応を行なったときのそれぞれの基本浴成分の反応量と、めっき反応をさせないときの(2)式による反応量の測定結果を表1に示した。反応時間はいずれも1時間とした。

表1において、めっきを行なったときの HCHO の反応量Bと同じく OH^- の反応量Cは(1)式と(2)式による反応量の合計であるから、(1)式のみによる HCHO

Table 1 Reacted amount of the bath components.

Type of baths	Reacted amount $\times 10^{-2}\text{mol}$					
	A:Cu	B:HCHO	B':HCHO	C:OH ⁻	C':OH ⁻	D:H ₂
No. 1	1.9	18.6	14.8	15.1	7.4	1.9
E=B-B'			3.8			
F=C-C'				7.7		
A:E:F:D	(1)		(2)	(4)		(1)
B':C'			(2)		(1)	
No. 2	1.6	14.5	11.3	12.1	5.7	1.6
E=B-B'			3.2			
F=C-C'				6.4		
A:E:F:D	(1)		(2)	(4)		(1)
B':C'			(2)		(1)	
No. 3	1.7	14.5	11.1	11.9	5.5	1.7
E=B-B'			3.4			
F=C-C'				6.4		
A:E:F:D	(1)		(2)	(4)		(1)
B':C'			(2)		(1)	

Type of baths

No. 1: 0.04M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M}$ $\text{EDTA} + 0.3\text{M}$ HCHO ($\text{pH}12.5$)

No. 2: No. 1 + Dipyridyl 10mg/l + Sodium nitroprusside 10mg/l

No. 3: No. 1 + $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$ 10mg/l + Dipyridyl 10mg/l

A, B, C, D: Reacted amount during plating reaction

B', C': Reacted amount without plating reaction

E: Amount of HCHO consumed by plating reaction

F: Amount of OH^- consumed by plating reaction

の反応量EとOH⁻の反応量Fはめっきを行なわない場合の(2)式のHCHOの反応量B'とOH⁻の反応量C'を求め、それらの値から、 $E=B-B'$ 、 $F=C-C'$ によって求めることができる。その結果、浴の種類にかかわらずめっき反応におけるCu, HCHO, OH⁻及びH₂の反応量比率は、Cu反応量を1として1:2:4:1であり、反応式(1)の正当性が確認された。

また、反応を行なわない場合のHCHOとOH⁻反応量比率は2:1であり、Cannizzaro反応として知られる(2)式によるホルムアルデヒドの自己分解反応であることが確認できた。表1におけるホルムアルデヒドの反応量EとB'を比較すれば、70°Cの高温度においてはホルムアルデヒドの消耗は(1)式のめっき反応よりも、むしろ(2)式による自己分解反応の方が大きく、しかもそれは前者の3~4倍の速さで進行することがわかる。

次に、Cannizzaro反応によるホルムアルデヒドの分解反応の温度とpH依存性について調べ、図2の結果を得た。この結果から、めっき浴の温度とpHの上昇に伴い、ホルムアルデヒドの分解反応が生じやすくなることからわかる。この傾向はとくに60°C以上の高温度で著しい。

3-2 めっき浴中における銅酸化物の安定性

一般に、(1)式のめっき反応、(2)式のホルムアルデヒドの分解反応のほかに次に示す自然分解反応も生じる」と説明されている。

まず、次式により浴中にCu₂Oを生じる。

(3)式により生成されたCu₂Oは、さらに次の(4)式による不均化反応：

Fig. 2 Effects of temperature and pH on decomposition of formaldehyde by Cannizzaro reaction.

もしくは、(5)式による活性Cu核の生成、さらにこれらの核上で主反応(1)を生じて分解する。

上述のように、これらはロッセル塩浴の反応に相当するフェーリング反応の延長として類推されたものである。しかしながら、前報¹⁾に報告したように、(3)式を支持するCu(I)の存在はロッセル塩浴では確認されるが、EDTA浴では確認されなかった。

めっき浴または析出銅表面におけるCu₂Oの存在が、無電解銅めっき浴の安定性やめっき膜の延性に関係するという考え方もあり、浴中のCu₂Oの挙動はめっき浴の反応の基本的理解に重要な問題となるので、それを調べるために次のような実験を行なった。すなわち、i) 0.1M EDTA溶液、ii) 0.3M HCHO溶液 iii) 0.1M EDTA + 0.3M HCHO溶液の三種類の溶液100ml中にCu₂OまたはCuOの粉末を1gずつ加え、pH12.5、温度60°Cで1時間反応させ、反応後の粉末をX線回折して、これら銅酸化物のめっき浴中における安定性について調べ、図3の結果を得た。

還元剤としてのホルムアルデヒドを含まない0.1M

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of CuO, Cu₂O, and Cu.

(a) Cu₂O + 0.1M EDTA (b) CuO + 0.1M EDTA
(c) Cu₂O + 0.3M HCHO (d) CuO + 0.3M HCHO
(e) Cu₂O + 0.1M EDTA + 0.3M HCHO
(f) CuO + 0.1M EDTA + 0.3M HCHO

EDTA 溶液中では、 Cu_2O も CuO も何ら変化を受けないが、0.3M HCHO 溶液中では、いずれもある程度金属銅に還元されていることがわかる。 CuO を加えた場合には反応後の試料に Cu とともに Cu_2O の回折線が認められ、 CuO が Cu_2O を経て Cu に還元されることを示唆している。

次に還元剤とキレート剤の共存する 0.1M EDTA + 0.3M HCHO 溶液では、還元性が非常に強く Cu_2O はすべて Cu に還元されており、 CuO の場合にはわずかに CuO が残留するが、他はすべて金属銅に還元されている。このようにホルムアルデヒドのみを単独に含む溶液よりも、ホルムアルデヒドと EDTA の共存する溶液の還元性が強い事実は注目に価する。また、両者が共存する溶液中で Cu_2O の存在が認められない事実は、前報の分析化学的手法によっては Cu(I) を検出することができ

なかった事実を裏づけるものである。

したがって、EDTA 浴における自然分解反応では、(3)式の Cu_2O 生成反応を経るとしても、反応はきわめて速く、ロッセル塩浴の場合のように Cu_2O の生成を認めることはできない。したがって EDTA 浴では、めっき面から Cu 粒子が脱落して、めっき面以外の場所で (1)の反応を生じるか、あるいはきわめて還元性の強い高濃度、高温の条件では、容器壁または溶液内部において直接金属銅への還元反応を生じるが、ロッセル塩浴の場合のように黄緑色ないし灰色の Cu_2O 生成を認めることはできない。

3-3 EDTA 浴における混成電位論

さきに著者は無電解銅めっきに関する電気化学的研究を行ない、ロッセル塩浴ではそれぞれ単独に求めたホルムアルデヒドのアノード分極曲線と Cu(II) 錯体のカソード分極曲線の合成が、めっき浴について求めた外部分極曲線とはほぼ一致するが、EDTA を多量に含む浴では外部分極曲線と Cu(II) -EDTA 錯体のカソード分極曲線が明らかに一致せず、ホルムアルデヒドを含まない Cu(II) -EDTA 錯体からのカソード反応がきわめて不活性であること、すなわち観測されるカソード電流は、ホルムアルデヒドの酸化電位領域内できわめて小さいことを指摘した³⁾。この理由としてホルムアルデヒドと Cu(II) -EDTA 錯体との共存によるなんらかの励起作用による

一方、広幡らは⁴⁾、この現象をそれぞれの $V-i$ 曲線を測定するときの銅電極表面の活性度の差によって説明した。すなわち、ホルムアルデヒドを含まない Cu(II) -EDTA 錯体溶液中の電極表面は Cu_2O によっておおわれており、したがってこの液から得られる局部カソード分極曲線は不活性電極によるものであるから、めっき浴から得られる活性電極上の外部分極曲線に対する局部カソード分極曲線とは異なると説明した。しかしながら、アルカリ溶液中での銅電極上の Cu_2O 生成反応は次式で表

Fig. 4 Cyclic voltammograms with a copper electrode in NaOH, pH13 solution (solid line) and in NaOH+0.25M formaldehyde, pH 13 solution (dotted line) at 20°C, sweep rate 0.01V/sec³⁾.

Fig. 5 Cyclic voltammogram with a copper electrode in Cu(II) -EDTA solution (0.04M CuSO_4 , 0.1M EDTA, pH12.5) at 25°C.

Fig. 6 Cyclic voltammogram with a copper electrode in Cu(II) -EDTA solution (0.04M CuSO_4 , 0.1M EDTA, pH12.5) at 60°C.

わされ⁸⁾,

$$E = 0.468\text{V} - 0.058\text{pH}(\text{V vs. SCE}), 20^\circ\text{C}$$

銅電極表面が Cu_2O によっておおわれることにより、ホルムアルデヒドのアノード酸化反応が停止することが明らかにされている⁸⁾。すなわち、図4の実線はホルムアルデヒドを含まない pH13 の NaOH 溶液中での銅電極のアノード分極特性で、卑から貴方向に電位走査するときのアノード電流ピーク a は Cu_2O の生成、b はそれに続く CuO の生成による不働態化現象を示し、電位走査方向反転後のカソード電流ピーク b' と a' は、それぞれ CuO と Cu_2O の還元電流である。

また、点線はホルムアルデヒドを含む溶液でのカソード分極特性で、銅電極表面が Cu_2O の生成により不働態化するとホルムアルデヒドの酸化反応が停止する様子を示している。

また、図4実線の電位走査で、はじめに十分卑な電位から貴方向に電位走査するとき、ピーク a を過ぎた点で走査方向を反転させれば、明らかに Cu_2O の還元電流であるピーク a' のみが見られる。

すなわち、図の P 点より卑電位側では銅電極は活性域にある。

図5にホルムアルデヒドを含まない Cu(II)-EDTA 溶液での銅電極の分極特性を示した。十分卑な電位から貴方向に電位走査すれば、まず Cu(II) の還元波 c が認められるが、 -0.5V 付近からアノード電流が流れ、a と b のピーク電流が認められる。この曲線は Cu(II) の還元波 c の存在を除けば図4の実線と類似しており、a は Cu_2O の生成、b は Cu_2O から CuO の生成による不働態化と解釈される。電位走査方向反転後のピーク b'、a' 及び c' は、それぞれ CuO 、 Cu_2O 、 Cu(II) の還元波である。これより明かなように、卑から貴方向に電位走査するときの Cu(II) の還元波 c、つまりホルムアルデヒドを

含まない Cu(II)-EDTA 溶液から得られる局部カソード分極曲線は、表面に銅酸化物のない活性銅電極によるものである。

次に高速度無電解銅めっきに相当する高温の条件で卑電位から貴電位側に電位走査し、 Cu_2O が生成する直前の電位で反転させたときの E-i 曲線を図6に示した。この場合には Cu(II) の還元波のみが観察され、図5のような酸化物の還元波は現われない。また、 Cu(II) の還元波に走査方向によって相違が見られるのは、この種の測定に当然認められる現象である。

以上の結果は、ホルムアルデヒドを含まない Cu(II)-EDTA 溶液から得られる局部カソード分極曲線が、活性銅電極上のものであることを証明する。そこで次に、 60°C の電位走査法で得られるホルムアルデヒドの酸化反応(局部アノード分極曲線 a)、図6の Cu(II)-EDTA 錯体の還元反応(局部カソード分極曲線 c) 及びめっき液について得られる外部分極曲線 m を同一のグラフに記入すると図7が得られる。この図で、ホルムアルデヒド溶液から求められる局部アノード分極曲線 a と外部分極曲線 m のアノード電流部分の形状と大きさはよく一致するから、めっき反応の局部アノード分極曲線は a に相当するものと考えてよい。しかし今までに指摘されているように^{8),9)}、実際に得られる外部分極曲線 m のカソード電流部分とホルムアルデヒドを含まない Cu(II)-EDTA 錯体から求めた局部カソード分極曲線 c の不一致は著しく、図7の局部アノード分極曲線 a と局部カソード分極曲線 c の単純な合成からは外部分極曲線の混成電位の位置もカソード電流部分の形状も予測できない。そこで逆

Fig. 7 V-i curves

- a : 0.3M HCHO, pH12.5, 60°C
- m : 0.04M CuSO_4 , 0.1M EDTA, 0.3M HCHO, pH12.5, 60°C
- c : 0.04M CuSO_4 , 0.1M EDTA, pH12.5, 60°C

Fig. 8 Mixed potential model for EDTA bath.

- a : Anodic polarization curve of formaldehyde (the same a in Fig. 7)
- m : Mixed polarization curve obtained in plating bath (the same m in Fig. 7)
- c : Cathodic polarization curve of Cu(II)-EDTA complex (the same c in Fig. 7)
- c' : Cathodic polarization curve presumed from a and m

に、図8のように外部分極曲線mと局部アノード分極曲線aから、これらに対応すべき局部カソード分極曲線を逆算して求めると曲線c'が得られる。混成電位における局部アノード電流密度 i_a と局部カソード電流密度 i_c の間には $|i_a| = |i_c| = I_0$ の関係があり、図8からめっき電流密度 I_0 を求めると約6mAである。これを単位面積当りの析出量に換算すると、約7mg/cm²/hになり、別の実験で求めた同一条件での重量法による析出速度(約6mg/cm²/h)にだいたい一致する。

なお、特に高温の場合には、電気化学的方法が瞬間的に反応速度をとらえるのに対して、重量法では測定時間内にホルムアルデヒドの濃度減少が起こるから、両者の結果の相違は当然といえる。したがって、実際のめっき反応での外部分極曲線に対応する局部カソード分極曲線は、ホルムアルデヒドとEDTAの共存によって溶液の還元性が異常に高まり、その結果、単独溶液でのカソード還元反応cがc'に活性化されたものと考えられる。

4. 結 論

EDTA浴による高速度無電解銅めっきの反応機構について、分析化学的手法、X線回折法及び電気化学的手法を用いて調べ、次のような結論を得た。

(1) 60°Cでめっき反応を行なわせるときの主要成分濃度の変化と水素発生量を分析化学的手法によって求め、高温での無電解銅めっき浴中での反応が次式によることを化学量論的に確認した。

i めっき反応

ii ホルムアルデヒドの分解反応

(2) ホルムアルデヒド溶液、EDTA溶液及びホルムアルデヒド+EDTA溶液中にCu₂OとCuO粉末をそれぞれ故意に加えて60°Cで反応させ、反応後の粉末をX線

回折した。その結果、ホルムアルデヒドとEDTAの共存する溶液の還元性はそれぞれ単独成分溶液のそれに比べて著しく強く、Cu₂Oはすべて金属銅に還元された。

この事実と前報¹⁾で報告したEDTA浴におけるCu(I)の挙動から、従来フェーリング反応の延長として提案されてきたCu₂O生成型のめっき浴の自然分解反応機構は、EDTA浴では成立せず、EDTA浴ではめっき面からの脱落銅粒子による析出銅脱離型分解または金属銅直接還元型分解が起こると考えられる。

(3) EDTA浴による無電解銅めっき反応に混成電位論を適用するとき、外部分極曲線から予想される局部カソード分極曲線と、ホルムアルデヒドを含まないCu(II)-EDTA錯体溶液から得られる局部カソード分極曲線との著しい不一致は、両者を測定するときの銅電極表面の活性度の相異によるものではなく、ホルムアルデヒドのEDTAの共存による溶液の還元性の増大に起因すると結論した。(本報の一部は昭和48年10月本協会第48回学術講演大会にて発表) (1977-10-31 受理)

文 献

- 1) 斎藤 圃, 本間英夫; 高速度無電解銅めっき浴中のCu(I)の挙動, 本誌, **29**, 88 (1978)
- 2) 斎藤 圃, 本間英夫; EDTA浴による高速度無電解銅めっきの反応機構, 本誌, **29**, 190 (1978)
- 3) 斎藤 圃; 化学銅めっきの電気化学的研究, 本誌, **16**, 300 (1965), **17**, 14, 258, 264 (1966)
- 4) 広幡 兵伍; 無電解銅めっきに関する研究, 本誌, **21**, 20, 73, 142, 485, 550 (1970), **23**, 393, 465 (1972)
- 5) M. Paunovic; Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metals, Plating, **55**, 1161 (1968)
- 6) M. Pourbaix; Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Edwards Arnold Co. (1949)