等速電気泳動法による無電解銅めっき浴の分析

児嶋佳世子*, 八木 孝夫*, 篠原 長政**

Analysis of Electroless Copper Plating Baths by Isotachopheresis

Kayoko KOJIMA*, Takao YAGI* and Nagamasa SHINOHARA**

Simultaneous analysis of EDTA (complexing agent), Cu-EDTA (copper complex of EDTA) and formate (oxidation product of formaldehyde) contained in copper plating baths used in the full-additive process was carried out within 20 minutes, by isotachopheresis using hydrochloric acid and histidine (pH 6.0) as the leading electrolyte and sodium caproate as the terminal electrolyte.

Free copper ions were not detected.

Gas chromatography showed that the formaldehyde decreased in proportion to the increase of formate. This shows that isotachopheresis can be used to monitor the concentration of the reducing agent (formaldehyde) in a copper plating bath.

Several amines and amino acids added to the copper plating bath were also determined.

1. 結 言

プリント配線板の需要はここ数年飛躍的に拡大し¹⁾, その重要性が高まるに従い, 高密度化, 高信頼性さらには低価格化が求められてきている。これらの要求を満たす製造法として, 無電解銅めっきだけで回路形成を行うアディティブ法^{2)~5)}が注目を集め, 近年では孔径の微小化, 多層化による板厚の増大に伴い高密度, 高アスペクト比の配線基板に不可欠なものとなってきた。このアディティブ法で得られるめっき皮膜は電気的性質や延性などの機械的性質が要求されるが, 添加剤を含む浴成分により, これらの特性が変化する。このため, 一定した品質の析出皮膜を得るには, めっき浴を構成している金属塩, 還元剤, 錯化剤などの迅速分析が必要である。分析方法としては, 吸光光度法, 電位差滴定法, ポーラログラフーなどがあるが, 必ずしもこの目的を満足しているとは言えない。

そこで, 無機, 有機を問わず迅速なイオン分析ができ, 無電解ニッケルめっき浴の分析⁶⁾にも応用されている等速電気泳動法によって, フルアディティブ法に使用される無電解銅めっき浴分析への適用性を見いだすため, 微量添加物を含めた各成分の分離条件, 時間経過による浴濃度変化などを検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 装 置

等速電気泳動装置: 島津細管式等速電気泳動分析装置 IP-2 A型, 泳動管: テフロン製 1 mmφ×60 mm と 6-フッ化エチレンプロピレン製 0.5 mmφ×150 mm を直列につないだもの, 泳動電流: 250 μA (7 min)→100 μA, 恒温槽温度: 25℃, 検出器: 電位勾配検出器 (PGD) 及び紫外線吸光検出器 (UVD-10 A, 280 nm)

ガスクロマトグラフ: 島津ガスクロマトグラフ GC-9 A, データ処理装置: C-R 2 AX, カラム: ポラパック N 3 mmφ×2 m, He 流量: 40 mL/min, 検出器: TCD 100 mA, カラム温度: 110℃, 注入口温度: 170℃, 検出器温度: 170℃

2-2 試 薬

グリシルグリシン, β-アラニン, クレアチニン, ヒスチジン, ヒスチジン塩酸塩, アラニン, アルギニン, グリシン, シス테인, スレオニン, バリン, フェニルアラニン, メチオニン, リジン, ロイシン, イソロイシン, 2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール, ギ酸, 酢酸, 酒石酸, アセトン, ホルムアルデヒド, トリエタノールアミン, フェノールは和光純薬製特級, 酢酸カリウム, 酢酸ナトリウム, 水酸化バリウムは半井化学製特級, 2, 2'-ビピリジルは米山薬品製特級, ε-アミノ-n-カブロン酸は和光純薬製一級, 塩酸は和光純薬製容量分析用試薬 1 N のもの, カブリン酸ナトリウム, 塩化カルニチンは和光純薬製, カブロン酸ナトリウム, イミダゾールは東京化成製, EDTA-4 Na, EDTA-2 K, Cu-EDTA は同仁薬化学製, ヒドロキシプロピルメチルセルロースはダウ・ケミカル製を用いた。水はすべてイオン交換水を使用した。

* 島津製作所応用技術部 (〒604 京都府京都市中京区西ノ京桑原町)

Analytical Application Lab., Shimadzu Co. (Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto 604)

** 京都市工業試験場 (〒601 京都府京都市南区西九条南田町 1-2)

The Kyoto Municipal Research Institute for Industry (1-2, Nishikujo-Nandencho, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601)

Table 1 Composition of plating bath

No.	Cu Salt	Complexing Agent	Reducing Agent	Additives	pH
①	0.06M CuSO ₄	0.07M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH or H ₂ SO ₄	5-14
②	0.06M CuSO ₄	0.04M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
③	0.06M CuSO ₄	0.12M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
④	0.06M CuSO ₄	0.07M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
⑤	0.06M Cu-EDTA	0.01M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
⑥	0.12M CuSO ₄	0.14M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	histidine, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
⑦	0.06M CuSO ₄	0.07M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	amino acid, bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0
⑧	0.06M CuSO ₄	0.07M EDTA-4 Na	0.15M HCHO	bipyridyl, triethanolamine, NaOH	13.0

2-3 めっき試験条件

めっき試験には表1に示した浴組成を使用した。各浴とも、添加剤の濃度はアミノ酸⁷⁻⁹⁾ 0.01 M, ビピリジル: 20 mg/L, トリエタノールアミン: 60 mg/L とした。浴 300 mL をビーカーにとり、常法に従い前処理した表面積約 7~10 cm² の銅張基板を浸し、実験温度は 25℃ とした。ただし温度変化による実験では 40℃, 60℃, 80℃ と浴温を変化させた。ビーカー開口部は蒸発防止のためフィルムで覆った。めっき浴組成のバランスを保ち、

めっき浴量を増さないようにめっき浴は 15 分あるいは 1 時間ごとに 1% の浴交換を行い、めっき浴の分析には浴交換前の液を用いた。

2-4 等速電気泳動用電解液

Cu-EDTA, EDTA, ギ酸の分析には表2に示す電解液系を採用した。ホルマリンや銅と付加物あるいは錯体を作る物質には表3に示すリーディング電解液を使用した。

Table 2 The electrolytes for main compounds

Leading Ion	Leading Electrolyte Counter Ion	pH	Terminal Electrolyte
5mM Cl ⁻	glycylglycine	2.5-3.0	10mM sodium acetate
10mM Cl ⁻	β-alanine	3.3-3.8	10mM sodium caproate
10mM Cl ⁻	ε-amino-n-caproic acid	4.0-4.5	10mM sodium caproate
10mM Cl ⁻	creatinine	4.8-5.5	10mM sodium caproate
10mM Cl ⁻	histidine	5.8-6.3	10mM sodium caproate
10mM Cl ⁻	imidazole	6.5-7.0	10mM sodium caprylate

Table 3 Leading electrolyte for additives

No.	Leading Ion	Counter Ion	Solvent	Detected Ions
①	10mM Cl ⁻	20mM β-alanine	water	naphtalenesulfonic acid, vanadic acid, acidic amino acid
②	5mM Cl ⁻	10mM histidine	water-acetone	anionic surfactant, sulfite
③	10mM Cl ⁻	10mM ammediol ^{a)}	water	cyanide compound
④	10mM Cl ⁻	20mM ammediol	water	amino acid
⑤	7mM formate	20mM triethanolamine	water	amino acid
⑥	10mM K ⁺	20mM acetic acid	water	amines, amino acids, phenanthroline
⑦	10mM K ⁺	10mM acetic acid 2mM tartaric acid	water	amines, amino acids, phenanthroline
⑧	5mM K ⁺	10mM acetic acid	water-acetone	cationic surfactant

a) ammediol: 2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol

3. 実験結果および考察

3-1 めっき浴の分析

3-1-1 主成分分析

表2のリーディング液のpHとめっき金属錯体のCu-EDTA, 錯化剤のEDTA, 還元剤のホルマリン酸化物であるギ酸のRE値¹⁰⁾の関係を図1に示す。従来カウンターイオンにβ-アラニンを用いたpH 3.2~3.8のリーディング電解液が使用されてきた^{11), 12)}が, 図1より, リーディング電解液のpH 5.8以上が他のpH領域に比べて三者の実効移動度に差があることから, カウンターイオンにヒスチジンをを用いる電解液系が有用と考え, 採用した。15分ごとに浴交換し, 70時間経過後のめっき浴1μLを表2のpH 6の電解液系により分析したイソタコフログラムを図2に示す。電位勾配値は硫酸, ギ酸, EDTA, Cu-EDTAの順に高くなる。一方, UVではCu-EDTAの吸収が大きく他成分との区別が明らかである。

フリーの銅イオンはリーディング電解液として表3の⑥および⑦, ターミナル電解液として10 mM 塩化カルニチンを用いて分析できるが, EDTA過剰であるため表1の②以外のめっき浴中では全く検出されなかった。

Fig. 1 Relations between pH of leading electrolyte and RE values of EDTA, Cu-EDTA and formate

Fig. 2 Isotachopherogram for deteriorated plating bath

3-1-2 添加物分析

リーディング電解液として表3の⑥, ターミナル電解液として, 塩化カルニチンを使用して, 表1⑧のめっき液を分析した結果を図3に示すが, 微量添加物のビピリジルやトリエタノールアミンはめっき浴中主成分の影響を受けずに分析できることがわかった。ホルマリンとアミノ酸のメチロール反応の影響を調べるため, 表3のトリエタノールアミンをカウンターイオンとした⑤のリーディング電解液を用いて分析した。その例を図4に示す。図4a)はホルマリンを含まないもの, 図4b)はホルマリンを0.1%含んだリーディング電解液を使用した。なお, ターミナル電解液は10 mM フェノールに水酸化バリウムを加えてpHを10.9にしたものを用いた。この

Fig. 3 Isotachopherogram for additives in plating bath

Fig. 4 Isotachopherogram for amino acids

a) without formaldehyde

b) with 0.1% formaldehyde

条件では、ヒスチジン、スレオニンの電位勾配値が他の二者に比べて大きく低位に変化した。そこで、表3の⑤のリーディング電解液を用い、ホルマリン濃度がアミノ酸の電位勾配に及ぼす影響を調べるためリーディング電解液にホルマリンを0.01~1.0%添加した場合、アミノ酸のPU値¹³⁾変化を図5に示した。すなわち、ロイシン、グリシンはホルマリン濃度の上昇に応じて電位勾配値は低下し、メチロール化合物の生成が平衡を保ちながら行われるのに対して、ヒスチジン、スレオニンはそれぞれ移動度の異なる2つの成分ゾーンを示し、ホルマリン濃度が0.1%以上では高移動度成分ゾーンのみとなりメチロール反応が一方向に進んでいることがわかった。これを確かめるために、あらかじめ各アミノ酸とホルマリンを混合し分析に供すると、ホルマリン濃度が0.01%の時でも、ヒスチジンは低位の電位勾配を呈し、不可逆的に反応していることが観察される。しかし、スレオニンは0.01%ホルマリン添加時に得られた低位の電位勾配を示す物質のゾーン長よりもわずかに長いゾーン長を示

Fig. 5 Effect of formaldehyde concentration on the PU values of amino acids

Fig. 6 Effect of plating time on concentration change of main constituents in plating bath

すが、ヒスチジンほどには延長されない。これは不可逆性が残存していることになる。他の二者は変化が見られなかった。

3-2 めっき試験による主成分濃度の変化

表1の①(pH 13.0)を用い、1時間ごとに1%の浴交換をしながらめっき試験を行ったときのCu-EDTA, EDTA, ギ酸の濃度変化を図6に示す。めっき時間によって、めっき金属であるCu-EDTAが減少し、錯化剤であるフリーのEDTAが増加する。また、還元剤のホルマリンが酸化されギ酸濃度が上昇する。15分ごとに浴交換したものではこれらの変化は著しく小さかった。めっき浴を一週間密封ガラス容器にいれ室温で放置したが、EDTA, Cu-EDTAは変化せず、ギ酸のみ上昇した。これは、カニツェロ反応により、ホルマリンからメタノールとギ酸を生じるが、めっき反応は起きなかったことを示している。

めっき浴中の還元剤であるホルマリン並びにカニツェロ反応でホルマリンから生成するメタノールをガスクロマトグラフィーで測定し、これを図7に示す。浴調製後一日以上放置しためっき液ではホルマリンが減少し、それに相当するメタノールが生成するが、一定時間めっき試験を行った浴中のメタノールは建浴時と変わらなかった。なお、建浴時にホルマリン濃度を0.15Mに調製したが、ガスクロマトグラフで確かめた結果、4.5 g/L (0.15M)であった。これよりホルマリンはEDTAやアミ

Fig. 7 Gaschromatogram for initial plating bath

ノ酸、アミンなどの妨害なく、直接ガスクロマトグラフィーで測定できることがわかった。

めっき浴中のメタノールが建浴時と変わらないことから、めっきによって生成するギ酸により水素イオン濃度が上がり、めっき浴中ではカンツァロ反応が起きず、メタノール濃度の上昇がないと考えられる。つまり、めっき浴中で生成しているギ酸は全てめっきによって生じたことが明らかとなった。

次にめっき浴温度によるめっき浴成分の濃度変化の測定を試みた。めっき浴を室温（約25℃）、並びに水浴上で加熱して40℃、60℃、80℃と変化させたが、1時間後のCu-EDTA量は建浴時を1として、25℃0.98、40℃0.72、60℃0.47、80℃0.30となり、浴温が高くなるに従い、めっき速度は急激に上昇することがわかった。このCu-EDTA減少量を片対数にとった場合、浴温と直線関係にあった。ただ、浴温が60℃、80℃ではギ酸の増加速度はCu-EDTA減少速度をそれぞれ5%、15%上回った。これはカンツァロ反応等の副反応によるものと考えられる。

表1の①を用いて建浴時のpHを変えてめっき試験を行い、1時間、5時間及び1日後のめっき浴中のCu-EDTA減少量からめっき速度を調べた。めっき液のpHが13.8以上では酸化銅の沈殿ができ、めっき浴として使用できなかった。また、pH13.7では試験片を浸すと同時に銅が析出し始め、30分後には銅は試験片に完全に析出し終わり、浴のCu-EDTAによる青色は消え無色透明になった。建浴時のpHが高いほど、めっき反応速度は極端に大きく、pH9.0以下ではめっきは全く進行せず、1日後でもCu-EDTA量に増減はなかった。次に錯化剤であるEDTAの量を変化させた表1の②、③のめっき液を使用してめっき試験を行ったところ、②ではCu-EDTAの変化量からみためっき速度が約1/2と遅く、③では①のpH13.0のものと差がなかった。一方、EDTA-4Naを使った①の浴とEDTA-2Kを使った④の浴においてもめっき速度の差は認められなかった。

硫酸銅に代えて、最初からCu-EDTAを金属塩として使用した⑤の浴も等速電気泳動法での測定からは①のpH13.0の浴と差がなく、実用上何の支障もないことがわかった。

⑥のように硫酸銅、EDTAともに①の2倍量入れた浴では2割ほどめっき速度が上昇するが、余り急激な上昇が得られないのはホルマリン濃度を一定としているためと考えられる。

次に添加剤によってめっき速度がどのように変化するか検討した。アミノ酸としてはヒスチジンの他、各種アミノ酸をそれぞれ0.01M加えた⑦のめっき液を用いて検討した。ヒスチジンを加えた場合に比べ、他のアミノ酸を添加したときのめっき速度はスレオニンを除いて20～

30%程度速かった。これは先にも述べたようにスレオニン、ヒスチジンとホルマリンとの付加物形成が他のアミノ酸と異なるためと考えられる¹⁴⁾。

そこでアミノ酸を抜いた⑧のめっき液でめっき試験を行ったが、ヒスチジンやスレオニン以外のアミノ酸を添加した⑦のめっき液を用いた場合と、Cu-EDTAの減少量だけからみると差なかった。これも上記と同様の理由によるものと考えられる。

4. 結 論

等速電気泳動装置を用いて無電解銅めっき浴の各種成分の分析を行ったが、次のことが明らかになった。

(1) 錯化剤のEDTA、金属-錯化剤錯体のCu-EDTA、還元剤のホルマリンの酸化物であるギ酸がめっき浴を全く処理することなく約20分と短時間で同時分析できた。

(2) 還元剤のホルマリン量はガスクロマトグラフィーで測定できるが、等速電気泳動法で測定したギ酸生成量はガスクロマトグラフィーで測定したホルマリン減少量と対応することから、ギ酸の変化によって還元剤の量を間接的に測定することができた。

(3) 電気的性質や機械的性質に影響を与えるホルマリンや銅との錯形成剤であるビピリジルやアミノ酸、トリエタノールアミンなども測定可能で、これら微量添加物の管理にも使用できることがわかった。

(4) フリーのCu²⁺が存在しないことからCu-EDTA減少量だけでめっき速度の推定が可能であることを示すことができた。

(本報の一部は1985年10月、神戸での日本分析化学会第34年会にて発表) (1985-11-7 受理)

文 献

- 1) 小早川護; 電子材料, **24**, [10], 21 (1985)
- 2) 本間英夫, 水島信也; 金表誌, **34**, 290 (1983)
- 3) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木 建; *ibid.*, **36**, 289 (1985)
- 4) 松岡政夫, 伊藤達志, 林 忠夫; *ibid.*, **33**, 385 (1982)
- 5) 松岡政夫, 林 忠夫; 実技, **31**, 362 (1984)
- 6) 児嶋佳世子, 八木孝夫; 金表誌, **36**, 104 (1985)
- 7) 横山一男; JP 特許出願公告 昭52-34571
- 8) 森下泰定, 村上敢次, 川本峰雄; JP 特許出願公告 昭53-14496
- 9) アリアン・モレナーノレ, ヘンリクス・マリアヌ・ファン・デン・ボガールト, ヤン・ボーヴェン; JP 特許出願公告 昭56-34631
- 10) Y. Kiso and T. Hirokawa; *Chem. Lett.*, 891 (1979)
Y. Kiso and T. Hirokawa; *ibid.*, 323 (1980)
Y. Kiso and T. Hieokawa; *ibid.*, 745 (1980)
- 11) 安川里志, 渡辺充広, 和久昭夫, 本間英夫; 金属表面技術協会第66回講演大会要旨集, p. 12 (1982)
- 12) 八木孝夫, 児嶋佳世子; 電気鍍金研究会講演資料 (1985), 大阪
- 13) H. Miyazaki and K. Katoh; *J. Chromatogr.*, **119**, 369 (1976)
- 14) 八木孝夫, 児嶋佳世子; 第5回等速電気泳動シンポジウム講演要旨集, p. 11 (1985)