EDTA錯体浴からの電気銅めっきおよびその皮膜物性

水本省三*, 縄舟秀美*, 小島環生*,
芳賀正記**, 園田 司***

Electrodeposition of Copper from EDTA Complex Solution and Properties of the Deposit

Shozo MIZUMOTO*, Hidemi NAWAFUNE*, Tamao KOJIMA*,
Masaki HAGA** and Tsukasa SONODA***

The throwing power of Cu(II)-EDTA plating baths containing a large quantity of glycine and potassium chloride, and the physical properties of the films obtained were investigated. The addition of potassium chloride was found to increase the specific conductivity of the baths, resulting in an increase in throwing power. The films obtained were heat-treated for 1 h at 160°C resulting in crystal growth and relief of lattice strain, and were shown to have nearly the same elongation and ultimate tensile strength as commercial high ductile electrolytic copper foil.

Key Words : Copper Electrodeposition, EDTA Bath, Throwing Power, Mechanical Property, Crystal Structure

1. 緒 言

銅めっきは電気伝導性, 熱伝導性にすぐれ, 比較的柔軟かく加工しやすいことから, 弱電部品や電子部品材料の表面処理に広く利用されている。銅めっき浴としては, 酸性硫酸銅浴, ピロリン酸銅浴, シアン化銅浴およびホウフッ化銅浴が工業的に使用されている。

現在, プリント配線板の製造には, 酸性硫酸銅浴およびピロリン酸銅浴が使用されている。しかしながら, プリント配線板の高密度化に伴う, 多層基板や小径穴プリント配線板などのアスペクト比の大きい配線板への適応には, スルーホール内部への均一電着性および浴管理(特に微量添加剤)などの問題がある。一方, 鉄鋼素材への銅めっきではシアン化銅浴が, 高速電鍍には高濃度ホウフッ化銅浴が使用されているが, これらの浴は, 排水処理および作業性に問題がある。上述のめっき浴の他に, EDTA, エチレンジアミンなどの有機錯体浴からの銅電析についての析出機構に関する報告^{1), 2)}があるが, その皮膜はもろく工業的に実施された例はない。

本研究では, CuSO₄-EDTA溶液に多量のグリシンと塩化カリウムを添加した浴からの電気銅めっきについて, めっき外観, 均一電着性およびめっき皮膜の熱処理に伴う機械的性質および結晶構造因子の変化について検討した。

Table 1 Bath composition and plating condition.

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0.1	mol/L
EDTA · 4 Na	0.2	mol/L
Glycine	0-0.12	mol/L
KCl	0-2.0	mol/L
pH	8-12	
Temperature	50°C	

2. 実験方法

めっき浴の組成およびめっき条件を表1に示した。浴のpHは, 水酸化ナトリウムまたは硫酸により調整した。

2. 1 めっき外観, 均一電着性および電流効率

ハルセル試験は総電流0.5A, 通電量360Cで空気かくはんを行い, めっき外観を観察するとともに均一電着性および電流効率を測定した。めっき素地には低炭素鋼板を使用し, 鉄鋼素地への密着性も同時に評価した。

均一電着性 T は, ハルセル試験片の高電流密度端から1.0, 3.5, 6.0および8.5cmの膜厚をケイ光X線微小部膜厚計により測定し, Fieldの式

$$T(\%) = 100(P - M) / (P + M - 2)$$

から求めた。 P は2点間の一次電流比であり, M は2点間のめっき厚さの比である。一次電流比は

$$i = I(5.10 - 5.24 \log L)$$

から計算した。 i は電流密度(A/dm²), I は全電流(A), L は高電流密度端からの距離(cm)である。測定点1.0/6.0cm, 3.5/8.5cmおよび1.0/8.5cmの一次電流比は, 5, 10および22であり, それぞれ P_5 , P_{10} および P_{22} で示した。

2. 2 めっき浴の比導電率

電解質溶液の比導電率は, 浴電圧および電極上の電流分布に大きく影響する。電流分布は, 溶液の比導電率 κ と過電圧の増大 $d\eta/di$ の積によって支配される³⁾。均一電着性を改善するためには, 比導電率および分極抵抗の

* 甲南大学理学部 (〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)
Fac. of Sci., Konan Univ. (9-1, Okamoto 8-chome,
Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

** 石原薬品㈱ (〒652 兵庫県神戸市兵庫区西柳原5-26)
ISHIHARA Chemical Co., Ltd. (5-26, Nishiyana-gihara-cho,
Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652)

*** 兵庫県立機械金属工業指導所 (〒673-04 兵庫県三木市平田
字フケ240-1)
Mechanical and Metal Res. Inst. of Hyogo Pref. (240-1,
Hirata Aza Fuke, Miki-shi, Hyogo 673-04)

大きいめっき浴を選択することにより電流分布を均一化し、さらに電極寸法が小さく、低電流密度において電流効率が低下しないような条件が必要になる。これらの見地に基づき、めっき浴組成と浴温を変えて、比導電率を測定した。

2. 3 皮膜物性

チタン板をめっき素地とし表1に示しためっき条件で、電流密度 0.5A/dm^2 とし厚さ $30\mu\text{m}$ のめっきを行った。めっき皮膜を素地からはがし、得られた銅箔を既報¹⁾に示した形状に打ち抜き引張試験を行い、破断するまでの応力—ひずみ曲線を測定することにより引張強さと伸びを求めた。伸びは、試験前のチャック間距離(10mm)に対する破断位置までのひずみ量の百分率で示した。引張強さの値は、最大荷重を試験片の最も幅の狭い部分(幅4.23mm)の原断面積で除して求めた。

熱処理は処理時間および処理温度の影響を調べるため、それぞれ 160°C (0.25~4 h) および $100\sim 240^\circ\text{C}$ (2 h) の条件で行った。

熱処理前後の銅皮膜についてX線回折($\text{CuK}\alpha$)を行い配向性を調べた。また、銅皮膜の残留応力および半値幅は、 ϕ 一定法($\text{CrK}\beta$, 回折面(311))により測定した。

銅皮膜の結晶粒径は、透過型電子顕微鏡により観察した。また、示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度 5°C/min で熱分析を行った。

銅皮膜中の炭素、水素、酸素および窒素は、不活性ガス加熱溶解法により測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 めっき外観およびカソード電流効率

pH10、浴温 50°C においてハルセル試験を行い、外観とカソード電流効率を調べた結果を図1に示した。 CuSO_4 0.1mol/L 、EDTA 0.2mol/L の基本浴からは、広い電流密度領域で焼けが生じた。基本浴にグリシンを添加することにより、焼けの領域の減少、半光沢部の出現および電流効率の増大が認められた。また、基本浴に塩化カリウムを添加することにより、ハルセル試験片全面に半光沢めっきが得られ、電流効率も約95%の値となった。グリシンと塩化カリウムを併用添加した場合にも同様の傾向が認められ、鉄鋼素地上への置換析出は認められず、密着性も良好であった。

3. 2 均一電着性およびめっき浴の比導電率

図2にハルセル試験片の各部位のめっき厚さを求めた均一電着性を示した。均一電着性に及ぼすグリシン添加の影響はほとんど認められなかったが、塩化カリウム濃度の増大に伴い均一電着性は直線的に増大した。しかしながら、グリシンと塩化カリウムとを併用添加した場合には、塩化カリウムのみを添加した場合に比べて均一

Fig. 1 Effects of glycine and KCl concentration in the bath on the appearance of Hull Cell test panels and cathode current efficiency. (Total current : 0.5A , pH : 10)

Fig. 2 Effects of glycine and KCl concentration on throwing power. (pH : 10)

電着性が低下する傾向が認められた。

めっき浴の比導電率に及ぼすグリシン、塩化カリウム添加の影響を図3に示した。グリシン濃度を変化させても、比導電率はほとんど変化することなく 40mS/cm 以下の小さい値を示した。塩化カリウム濃度の増大に伴い、比導電率は直線的に増大した。また、めっき浴の比導電率に及ぼすpHの影響はほとんど認められなかったが、浴温の上昇に伴いめっき浴の比導電率は直線的に増大した。

図2および図3に示した結果から、塩化カリウムの添加に伴う均一電着性の改善が、めっき浴の比導電率の増大に起因していることがわかる。また、これらの結果は、均一電着性に及ぼすめっき浴の比導電率の影響が大きい

Fig. 3 Effects of additives, pH and temperature on specific conductivity.

ことを示唆している。

3. 3 めっき皮膜の物性

CuSO_4 -EDTA-グリシン-塩化カリウム系および CuSO_4 -EDTA-塩化カリウム系めっき浴より、電流密度 0.5 A/dm^2 、浴温 50°C で得られた銅皮膜（厚さ約 $30 \mu\text{m}$ ）の伸びおよび引張強さを図4に示した。また、図4には 160°C 、2 hの熱処理を行った銅皮膜の結果も併記した。いずれのめっき浴とも、伸び約3%，引張強さ約 70 kg/mm^2 の銅皮膜が得られた。伸びの値は、酸性硫酸銅浴（添加剤なし）のそれと同等であるが、引張強さの値は著しく大きい⁴⁾。

CuSO_4 -EDTA-塩化カリウム系めっき浴から得られた銅皮膜（以下、皮膜Bと略）は、熱処理後も伸び、引張強さともにほとんど変化が認められなかった。しかしながら、 CuSO_4 -EDTA-グリシン-塩化カリウム系めっき浴（pH 9, 10）から得られた銅皮膜（以下、皮膜Aと略）は、熱処理により伸びの増大と引張強さの低下が起こり、伸び約10%，引張強さ約 35 kg/mm^2 となった。引張試験により得られる伸びおよび引張強さの値は、試験片の形状（皮膜厚さ、幅および標点間距離）により大きく異なる。比較のため銅張積層板用の市販の電解銅箔（高延性用、厚さ $35 \mu\text{m}$ ）を本研究で用いた試験片と同一形状に打ち抜いたものについて同条件で引張試験を行った結果、伸び5.6%，引張強さ 32 kg/mm^2 の値を示した。

図5に銅皮膜の機械的性質に及ぼす熱処理の影響を示

Fig. 4 Effects of pH and glycine concentration on elongation and ultimate tensile strength of copper films.
 ○●: Glycine 0.06mol/L, KCl 2.0mol/L
 △▲: Glycine 0 mol/L, KCl 2.0mol/L
 Open symbol was as-plated, Solid symbol was heat-treatment (160°C , 2h).

Fig. 5 Changes in elongation and ultimate tensile strength with heat-treatment of copper films. (pH: 10)
 ○: Glycine 0.06mol/L, KCl 2.0mol/L
 △: Glycine 0 mol/L, KCl 2.0mol/L

した。皮膜Aでは、処理温度 160°C において、熱処理に伴う伸びの増大と引張強さの低下が認められた。熱処理温度を変化させた場合、処理温度 120°C までは伸び、引張強さともほとんど変化が認められなかったが、 140°C において伸びの増大と引張強さの低下が認められた。ビッカース硬さも、熱処理前の 190 Hv から 140°C 、2 hの熱処理後には 85 Hv に低下した。一方、皮膜Bでは熱処理に伴う機械的性質の変化が認められなかった。

図6に ϕ -一定法により求めた(311)面の半値幅および残留応力の熱処理に伴う変化を示した。皮膜Aでは、伸びの増大と引張強さの低下が生じた 140°C 、2 hの熱処

Fig. 6 Changes in half value width of (311) plane and stress with heat-treatment for 2 h of copper films. (pH : 10)
○ : Glycine 0.06mol/L, KCl 2.0mol/L
△ : Glycine 0 mol/L, KCl 2.0mol/L

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of copper films. (KCl 2.0mol/L, pH : 10)

理において急激な半値幅の減少と残留応力の低下が認められた。一方、皮膜Bでは、半値幅、残留応力ともこのような急激な変化は認められなかった。

図7に熱処理前および140℃、2hの熱処理後の銅皮膜のX線回折パターンを示した。皮膜Bでは熱処理の前後において配向性の変化はなかったが、皮膜Aでは熱処理により(200)面の優先配向が認められた。

図8に銅皮膜の透過型電子顕微鏡写真を示した。皮膜の結晶粒径は、熱処理前にはグリシンの添加の有無に関係なく0.15～0.30μmであった。皮膜Bでは、熱処理の前後において結晶粒径の変化は認められなかったが、皮膜Aでは、160℃、2hの熱処理により結晶粒径が約0.7μmに成長していることがわかった。従来から、純銅では140℃付近から再結晶が起り、再結晶温度は不純物含量の増大に伴い高くなることが報告されている⁵⁾。図8の結果は、CuSO₄-EDTA-グリシン-塩化カリウム系めっき浴から得られた銅めっき皮膜においても純銅と同様に低い温度において再結晶が起ることを示している。

図9に銅皮膜のDSC熱分析の結果を示した。皮膜Aでは、皮膜Bに見られなかった140℃付近より始まる発熱ピークが観察された。この発熱ピークは再結晶に基づ

Fig. 8 Transmission electron micrographs of copper films under as-plated conditions and after heat-treatment. (KCl 2.0mol/L, pH : 10)

Fig. 9 Differential scanning calorimetry (DSC) traces of copper films. (KCl 2.0mol/L, pH : 10)

くものと考えられる。
上述の結果は、低温の熱処理に伴う皮膜Aの機械的性質の変化が、半値幅および残留応力の減少、すなわち再結晶に伴う結晶粒径の増大、格子ひずみの緩和に起因していることを示唆している。また、透過型電子顕微鏡による結晶粒径の観察結果からも、明らかに再結晶に伴う結晶粒径の増大が認められた。
銅皮膜中の炭素、水素、酸素および窒素含量を測定し

Table 2 Inclusion in copper films.

Glycine concentration (mol/L)	Content (ppm)			
	C	H	O	N
0	86	15	170	7
0.03	74	10	105	8
0.06	43	2	68	9

た結果を表2に示した。グリシン濃度の増大に伴う銅皮膜中の炭素、水素および酸素含量の低下が認められた。グリシンの添加は、明らかに銅皮膜中への不純物の共析を抑制している。しかしながら、窒素含量は炭素、水素および酸素含量に比較して著しく小さく、グリシン濃度の影響も認められなかった。

村上らは、EDTA浴からの無電解銅めっき皮膜中の炭素、水素、酸素および窒素の分析結果より、その原子比がほぼ1:2:1:0.2であることから、これらの不純物がEDTAの皮膜中への吸蔵に基づくものと推定し(水素は一部水素ガスとして存在)、吸蔵量の少ないほど延性に富む皮膜であることを報告している⁶⁾。また、EDTA浴からの無電解銅めっき皮膜においては、160℃の熱処理により拡散性水素(diffusible hydrogen, ボイド中にある水素分子ならびに銅格子内に存在する格子間水素原子)の減少とこれに伴う伸びの改善が報告されている⁷⁾。しかしながら、本研究において得られた銅皮膜をあらかじめ120, 140, 160および180℃において2hの熱処理を行った後に水素分析を行った結果、分析値に変化がまったく認められなかったことから、銅皮膜中の水素は拡散性水素ではなく、銅皮膜に吸蔵または吸着した化合物に起因する水素であると考えられる。表2の結果からも明らかなように本研究において得られた銅皮膜中の炭素、水素、酸素および窒素の原子比は一定の値を示さない。また、仮に窒素がすべてEDTAの皮膜中への取り込みに由来するものとすれば、皮膜中の炭素、水素および酸素の分析値は異常に大きい。これらの結果から、本浴から得られた銅皮膜中へのEDTAの取り込み量はEDTA浴からの無電解銅めっき皮膜に比べて小さく、水酸化銅や炭酸水酸化銅などの包含を考える必要がある。

以上の結果から、グリシンおよび塩化カリウムを多量に添加したEDTA錯体浴から電析した銅皮膜の低温度における熱処理に伴う、伸びの増大、引張強さおよび硬さの低下は、再結晶に基づくものと考えられる。一方、グリシンを添加していない浴から得られた銅皮膜は、熱処理に伴う機械的性質の変化がほとんど認められなかった。このことは、再結晶が起こる温度が、銅皮膜中の不純物の分析結果からも明らかなように、例えば水酸化銅

や炭酸水酸化銅などの非金属介在物の包含量に依存し、グリシンの添加により、これらの不純物の共析が抑制されたものと考えられる。

4. まとめ

CuSO₄-EDTA溶液に多量のグリシンと塩化カリウムを添加した浴からの電気銅めっきについて、めっき外観、均一電着性、めっき浴の比導電率および皮膜物性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

ハルセル試験の結果、本浴からは総電流0.5Aにおいても高電流効率下で試験片全面に半光沢めっきが得られた。塩化カリウムの添加により、めっき浴の比導電率が増大し、均一電着性が著しく改善された。また、鉄鋼素地にも置換析出することなく密着性も良好であった。

グリシンと塩化カリウムとを併用添加した浴から得られた銅皮膜は、伸び約3%, 引張強さ約70kg/mm²であったが、140℃付近の熱処理により再結晶が起こり伸びのすぐれた皮膜となった。銅皮膜中の炭素、水素、酸素および窒素の分析結果より、グリシンの添加は水酸化銅や炭酸水酸化銅などの異相的不純物の共析を抑制しているものと考えられる。

本浴からの銅めっきは、鉄鋼素地上に置換析出することなく、また微量の有機硫黄化合物を含む添加剤を使用することなく、均一電着性、物性のすぐれた半光沢銅めっき皮膜が得られることから、シアン化銅浴の代替、高アスペクト比のプリント配線板のスルーホールめっき、精密電鑄などへの用途が期待される。

(昭和63年, 平成元年, 表面技術協会第78, 79回講演大会にて発表)

(1989-9-25 受理)

本論文中的非SI単位のSI単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位による値
強度	kg/mm ²	1 kg/mm ² = 9.807 × 10 ⁶ Pa
電流密度	A/dm ²	1 A/dm ² = 100 A/m ²

文 献

1) 吉村俊一, 久保田昇, 佐藤栄一; 金属表面技術, 35, 521 (1984)
2) 乾 忠孝, 細川邦典, 尾崎邦夫; 金属表面技術, 20, 284 (1969)
3) C. Wagner; *J. Electrochem. Soc.*, 98, 116 (1951)
4) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄; 金属表面技術, 35, 149 (1984)
5) 日本金属学会編; 金属便覧, p.930 (1982, 丸善)
6) 村上敢次, 赤星晴夫, 和島元世; 金属表面技術協会第70回學術講演大会講演要旨集, p.56 (1984)
7) Y. Okinaka, H. K. Straschil; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2608 (1986)