無電解銅めっき液の分極挙動と析出物の電子線解析

老 田 昌 弘*, 本 城 克 彦**

Polarization Behavior of an Electroless Copper Plating Solution and Electron Diffraction Analysis of Deposits

Masahiro OITA* and Katsuhiko HONJO**

Polarization behavior of an electroless copper plating solution containing EDTA as a complexing agent has been studied and the composition, surface appearance and cross section of the deposits have been investigated by electron diffraction analysis. At 70°C, polarization behavior was explicable by the mixed potential theory at low concentrations of HCHO and copper complex ion CuY^{2-} was found to be directly reduced to metallic copper. The electron diffraction analysis of the deposit showed the deposition of Cu alone. At 70°C and high concentrations of HCHO, however, the additivity of the polarization curves did not hold.

A two-step reduction of CuY^{2-} took place, resulting in the codeposition of Cu_2O . This is explained by the hypothesis that the alcoholate ion from the HCHO was adsorbed on the working electrode. The results obtained at 70°C and high concentrations of HCHO, were found to hold true also at 30°C. The codeposition of Cu_2O influenced the surface appearance and cross section of the deposits.

Key Words: Electroless Copper Plating, Polarization Behavior, Mixed Potential Theory, Electron Diffraction, Polarization Curve, Codeposition

1. 緒 言

無電解銅めっきは、一般に銅錯体のアルカリ性溶液からホルムアルデヒドの還元剤によって、銅を還元して析出させるものである。このめっきの反応機構は、これまでしばしば電極反応論的手法によって検討が行われてきた。斉藤¹⁾は、このめっきの分極挙動を銅の錯化剤としてロッシェル塩を用いためっき浴について混成電位論の立場から検討し、ホルムアルデヒドのアルカリ性溶液から得られる局部アノード分極曲線と銅錯体溶液から得られる局部カソード分極曲線の単純な代数和は、めっき液自体から得られる外部分極曲線に等しくなることを報告している。また、大野²⁾は、イミノ2酢酸浴では、分極特性が混成電位論で説明できることを報告している。筆者らは銅の錯化剤としてEDTA（エチレンジアミンテトラ酢酸、以下その本体を Y^{4-} とする）を用いた無電解銅めっき浴では外部分極曲線に特異波がみられ、分極曲線の加成性が成立しないことをすでに報告した²⁾。EDTA浴については、他の研究者によっても分極曲線に加成性のないことが報告されている^{1), 8)}。

ところが、Paunovic³⁾は、EDTA浴を用いて作用電極にanodic pulseを適用することによって分極曲線の加成性が成立することを示した。筆者らはその後EDTA浴の分極挙動をさらに詳しく検討したところ、特定のめっき条件のもとでは、特異波は比較的是っきりした2段階からなり、特異波は消長すること、その消長がこのめっきの還元機構および析出物の組成と密接に関連することをみいだしたので報告する。

2. 方 法

2. 1 試験液

表1に示すように、ホルムアルデヒド濃度に高低のある2種類のめっき液を用いた。それぞれのめっき液は、試薬特級を用いて調合した。外部分極曲線の測定には、表1のめっき成分をすべて含む完全なめっき浴を使用し、局部カソード分極曲線の測定は、完全なめっき浴からホルムアルデヒドを除いたもの、局部アノード分極曲線の測定は、硫酸銅を除いたものをそれぞれ用いた。

2. 2 電極

作用電極は、1 mmφのL字型白金線で、その一端はガラス管に封じてあり、電極の表面積は1 cm²である。分極曲線の測定にあたり、この白金線に通常の酸性銅めっき液を用いて0.015 A/m²の電流密度で3分間銅めっきを施した。参照電極は、飽和甘こう電極を用いた。対極には、作用電極に比べて表面積の比較的に大きなら旋状白金線を使用した。

* 松下電子工業(株)DA開発研究所 (〒617 京都府長岡京市神足焼町1)

Design Automation Dev. Lab., Matsushita Electronics Co., Ltd. (1, Koutariyakemachi, Nagaokakyo-shi, Kyoto 617)

** 松下電器産業(株)ビデオ事業部 (〒571 大阪府門真市松生町1-15)
Video Division, Matsushita Electric Ind. Co., Ltd. (1-15, Matsuoi-cho, Kadoma-shi, Osaka 571)

Table 1 Bath composition

Bath composition	Low concentration bath A	High concentration bath B
CuSO ₄	0.027 mol/L	0.027 mol/L
EDTA	0.035 mol/L	0.035 mol/L
HCHO	0.003 mol/L	0.075 mol/L
pH	12.0	12.0

2. 3 分極曲線の測定

測定装置は、(株)島津製作所製ポテンショスタットに自動加電圧装置を付加したもので、電位走査は卑から貴の方向に、0.010V/sの走査速度で掃引した。測定温度は30℃と70℃とした。電解槽はトルビーカータイプで、試験液は0.2L使用し、測定前にアルゴンガスを20分間通じた。

2. 4 析出銅の解析、外観、および断面

銅箔の表面に表1の組成で5μm程度のめっきを施して水洗、乾燥、電子線解析からなる一連の操作を可及的すみやかに行った。外観は電子顕微鏡で撮影し観察した。析出銅の断面は銅線の表面に約25μmのめっきを施して、これを樹脂埋めして断面を研磨してから30%過硫酸水溶液に浸せきし45℃で、15sエッチングを行ってから顕微鏡で観察した。

3. 結 果

3. 1 分極曲線

低濃度浴で70℃における分極曲線を測定した結果を図1に示す。局部アノード分極曲線(a1)においては、HCHOの酸化電流が-1.10V vs SCEの自然電極電位から貴方向に向かって流れ、電流は水素ガスの発生を伴いながらしだいに増加し、-0.45V vs SCEのFlade電位に達すると、作用電極が酸化されて電流が流れなくなるとともに、水素ガスの発生も止む。局部カソード分極曲線(c1)については、自然電極電位がほぼ-0.48V vs SCEにあり、この電位より卑な側で銅錯体の濃度にほぼ比例した電流が流れる。外部分極曲線(t1)については、実際に無電解銅めっきの行われる混成電位Mが-0.77V vs SCEにあり、この電位において、 $\vec{i}_c = \vec{i}_a$ の関係がほぼ成立し、さらに図1の電位範囲では、t1はa1とc1の代数和にほぼ等しい。つぎに、70℃における高濃度浴の分極曲線の測定結果を図2に示す。局部カソード分極曲線(c2)は、図1のそれとほとんど同じであるが局部アノード分極曲線(a2)は図1のそれに比べて酸化電流が大きくなるものの、曲線のようなすは低濃度の場合とよく似ている。しかし、外部分極曲線(t2)は、図1の低濃度浴の場合と比べて、きわめて特異な形状になり、局部カソード分極曲線の自然電極電位から局部アノード分極曲線の自然電極電位にわたって還元側に2つの極大をもつ複雑な分極挙動を行う。このよ

Fig. 1 Polarization curves of bath A at 70℃
t 1 total polarization curve,
a 1 local anodic polarization curve,
c 1 local cathodic polarization curve

Fig. 2 Polarization curves of bath B at 70℃
t 2 : total polarization curve,
a 2 : local anodic polarization curve,
c 2 : local cathodic polarization curve

Fig. 3 Polarization curves of bath A at 30℃
t 3 total polarization curve,
a 3 local anodic polarization curve,
c 3 : local cathodic polarization curve

Fig. 4 Polarization curves of bath B at 30°C.
t 4 : total polarization curve,
a 4 : local anodic polarization curve,
c 4 : local cathodic polarization curve

Fig. 5 Electron diffraction patterns of deposits.
a : bath A at 70°C, b : bath B at 70°C,
c : bath A at 30°C, d : bath B at 30°C

うに、2つも極大を有するきわめて特異な形状を示すことから、ここでは特異波と名付けたが、この特異波について、とくに注目すべきことは、卑な側の極大の消滅する電位が -1.10V vs SCEにあり、ホルムアルデヒドの酸化が始まる電位とほぼ一致している²⁾。このように、70°Cの高濃度浴の場合には、外部分極曲線に特異波が形成されるので、分極曲線に加成性はみられない。つぎに、30°Cにおける低濃度浴と高濃度浴の分極曲線の測定結果を図3と図4にそれぞれ示す。いずれの場合も、70°Cにおける高濃度浴の分極挙動と同様に特異波がみられ、その結果、分極曲線の加成性はない。外部分極曲線の貴側

Table 2 Composition and orientation of deposits.

temp. (°C)	Low concentration bath A	High concentration bath B
70°C	Cu, (110) (311)	Cu, (110) (311) Cu ₂ O, (110) (311)
30°C	Cu, (110) (311) Cu ₂ O, (110) (311)	Cu, (110) (311) Cu ₂ O, (110) (311)

Fig. 6 Surface appearance of deposits.
a : bath A at 70°C, b : bath B at 70°C,
c : bath A at 30°C, d : bath B at 30°C

Fig. 7 Cross section of deposits.
a : plated at 70°C first in bath B and subsequently in bath A,
b : plated at 30°C first in bath B and subsequently in bath A

の極大は、70°Cの場合に比較してやや不明瞭である。

3. 2 析出銅の電子線解析

析出物の電子線回折パターンを図5に示し、解析結果を表2にまとめて示す。低濃度で70°Cの場合のみ、析出物は金属銅だけとなり、他のめっき条件においては

れも Cu_2O を共析する。

3. 3 析出物の表面と断面

析出物の表面を図6、断面を図7にそれぞれ示す。析出物の表面は低濃度浴で70℃においては、銅の結晶粒が大きく横方向に互いに連なって岩盤状になるのに対して、高濃度浴の70℃では部分的には低濃度浴の場合に似ているところもあるが、比較的に細かい結晶粒が互いに孤立して存在するようになる。30℃では濃度にかかわらず非常に細かい結晶粒が点在している。断面写真(a)は70℃の析出物の断面であり、浴組成によるちがいを観察するために、高濃度浴からの析出物の上に低濃度浴の析出物を重ねたものである。白くみえる上層部は低濃度浴からの析出物であり、素地の金属銅と比較的に似ているのに対して、黒味があった下層部は高濃度浴からの析出物であり、スポンジ状になる。写真(b)は30℃の析出物の断面であり、やはり高濃度浴の析出物の上に低濃度浴の析出物を重ねたものを示す。この場合には、70℃の場合のようなはっきりとしたコントラストはみられずに、いずれも70℃の高濃度浴からの析出物のようすに似た非常に細かいスポンジ状の析出がみられる。

4. 考 察

無電解銅めっき液の分極挙動は浴組成と電解条件によって著しく影響される。とくに、ふたつの局部分極曲線の代数和が外部分極曲線に等しくなるかどうかのいわゆる分極曲線における加成性の有無は、外部分極曲線における特異波の消長と関連があり、このことは、このめっきの析出機構を議論する上で無視できない。図1～4の結果からみると、分極曲線の加成性が成立するのは、図1の70℃における低濃度浴の場合だけであり、そのさいすでにいくつかの文献^{1), 4), 7)}に報告されているように、無電解めっきは混成電位 M において、 HCHO の酸化反応(1)と銅錯体 CuY^{2-} の Cu^0 への直接還元反応(2)が、交換電流密度 $I_0 = \vec{i}_c = \overleftarrow{i}_a$ に相当して、同時に進行する。

析出物の電子線解析の結果によると、図5のaに示すように70℃の低濃度浴からの析出物が金属銅を析出することは、(2)式を裏付けている。ところが、図2の高濃度浴では分極曲線に加成性はない。図1とのちがいは、 HCHO の濃度が25倍もあり、このような比較的大きな濃度差が、電極反応に少なからず影響しているものと思われる。Lukes⁴⁾、Weise⁵⁾、および斉藤⁶⁾は、いずれも HCHO は酸化にさいして、(3)式で表されるアルコレートイオン $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ として、作用電極に吸着することを報告している。Weise⁵⁾とOkinaka⁷⁾によると、アルコレートイオンは、さらに(4)式のように反応するとし

図2の外部分極曲線の特異波は、既報²⁾でも触れたように、ちょうど局部アノード分極曲線の自然電極電位から貴な方向にみられることから、特異波はこの電位から貴側で生じる HCHO の酸化反応の予備段階としてのアルコレートイオンの吸着に起因するものであることを示唆している。そのさい、 HCHO の濃度差は作用電極へのアルコレートイオンの吸着の難易に微妙に影響することは否定できない。 HCHO 濃度が大きい場合には、アルコレートイオンが比較的に容易に、かつ大量に吸着することになり、その結果、作用電極が励起され、特異波を生ずるものと考えられるのに対して、 HCHO 濃度が小さい場合には、アルコレートイオンの吸着はきわめて少なく、たとえ吸着しても70℃の高温では、酸化反応速度がきわめて速く作用電極ですぐに酸化されてしまうのでアルコレートイオンが作用電極に吸着したままで留まることはほとんどなく、このような理由から70℃における低濃度浴では特異波が抑制されるものと考えられる。EDTA浴における分極特性について、斉藤¹⁾は、 HCHO とEDTA銅錯体の共存による励起作用のために、分極曲線に加成性がなくなることを報告し、また、大野⁸⁾はEDTA浴の分極特性が混成電位論に従わない理由として、カソードとアノードの両分極反応は互いに独立ではなく主として界面のpH変化により、互いに干渉し合っており、実際のめっき浴中では、複雑な挙動を示すからであると述べている。この二つの報告とアルコレートイオンが(3)式の反応によって生成することを考え合わせると、特異波の形成にアルコレートイオンの吸着が関与するとの考え方は、前二者の議論と矛盾するものではなく、むしろ、十分に論拠があるものと判断できる。Punovic³⁾は、anodic pulseを用いることによって分極曲線に加成性を確認できたのはパルスを利用することによってアルコレートイオンの作用電極への吸着を阻害したものと解釈される。特異波の特徴をわかりやすくするために、図2の特異波を有する外部分極曲線から局部アノード分極曲線を代数的に差し引いて形成した曲線をアルコレートイオンを吸着した作用電極における局部カ

Fig. 8 Comparison of local cathodic polarization curves of bath B at 70°C.

M : alcoholate ion adsorbed (model), 0 : observed

ソード分極曲線として模式的に描いて、実測の局部カソード分極曲線と比較した結果を図8に示す。特異波は実測の分極曲線の還元波より異常に大きく、これはあきらかにアルコレートイオンの吸着によって作用電極が励起されたからであり、しかも、注目すべきことは特異波が2段階を形成していることであり、初段の還元波aは、 $\text{Cu(II)Y}^{2-} \rightarrow \text{Cu(I)}$ 、あとの還元波bは $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ の反応にもとづくものと考えられる。局部アノード分極曲線における自然電極電位である -1.10V vs SCE より卑側cでは、 HCHO の酸化反応は起こらなくなり、作用電極におけるアルコレートイオンの吸着も、起こり難くなっていると考えられることから、ふたつの分極曲線は一致し、これらはいずれも $\text{Cu(II)Y}^{2-} \rightarrow \text{Cu(0)}$ からなる(2)式の還元波を形成する。このことから高濃度浴では低濃度浴のような Cu(II)Y^{2-} の Cu(0) への直接還元よりはむしろ、 $\text{Cu(II)Y}^{2-} \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ の2段階で金属銅に還元されるものと解釈できる。また、興味深いのは、斉藤ら¹⁾がEDTA銅溶液において、電極に生成した CuO が、 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ の2段階還元を行うことを指摘している。この報告と図8の分極曲線のようすは、きわめてよく似ており、両者を比較すると図8の後段の還元波bについては、電位走査の方向のちがいにともづくと思われるピーク電位の多少のずれは認められるが、この還元波が $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ の反応にもとづくものであると判断できることから、前段の還元波aは、銅電極上に Cu_2O が生成する反応、すなわち、 $\text{CuY}^{2-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ であると解釈できる。こうした見方からもEDTA銅錯体が既述の2段階還元を行うとする議論は当を得たものといえる。このように、還元過程で、 Cu(I) の状態が存在することは、析出物が金属銅にまで還元されないで、銅の低級酸化物を共析する可能性があり、析出銅の電子線解析の結果によると、 70°C における高濃度浴からの析出物中に Cu_2O が検出されるのは、このような解釈が妥当なことを示している。同じ低濃度であっても比較的低温度の 30°C の場合には、 HCHO の酸化速度が、 70°C に比べて著しく遅くなり電極にわずかに吸着しているアルコレートイオンの酸化でさえ円滑に行われなくなり電極に吸着したまま滞留するために外部分極曲線に特異波を生じ、分極曲線の加成性がなくなるものと考えられる。この場合の2段階の形状は、 70°C の場合ほど明瞭ではないが局部アノード分極曲線における自然電極電位の近傍の外部分極曲線には特異波の先鋭なピークがみられることは、やはりアルコレートイオンの吸着を示唆していて、途中で Cu(I) の状態を経ての2段階還元となる。電子線解析の結果も、析出物中に Cu_2O の共析を示すことは上述の解釈を支持している。図7のaの比較的に高温度の 70°C における断面写真にみられるコントラストは、析出物の組成の違いからくるエッチン

グ状態の微妙な変化によるものであり、上層部の低濃度浴からの析出物は金属銅だけであることから素地の銅のようすに近く、高濃度浴からの析出物である下層部には Cu_2O の共析がみられることからスポンジ状となったものである。 30°C の低温浴からの析出物はいずれも Cu_2O を共析し、それが 70°C の場合より均一に分布するらしく断面のようすは非常に細かいスポンジ状になる。

5. ま と め

1) EDTAを錯化剤とする無電解銅めっき液において分極曲線の加成性の有無は、外部分極曲線における特異波の消長と密接に関連し、この特異波の消長は作用電極におけるアルコレートイオンの着脱に起因するものと解釈できる。

2) 比較的高温で、かつ HCHO 濃度が比較的小さい場合には、分極曲線の加成性が成立し、銅錯体 CuY^{2-} は金属銅 Cu(0) に直接還元される。したがって、この場合析出物の電子線解析の結果からは金属銅のみが検出され、 Cu_2O は共析しない。比較的低温の場合、あるいは HCHO 濃度が大きい場合には、温度に無関係に分極曲線の加成性は、不成立で銅錯体は2段階還元され、析出物には Cu_2O が共析する。

3) 析出物が金属銅のみの場合には、表面の結晶粒は、互いに連なって大きな岩盤状になり、析出物の断面は、素地の金属銅の断面のようすに近く、 Cu_2O が共析する場合は、表面の結晶粒は小さく互いに孤立して存在する傾向があり、析出銅の断面は、細かいスポンジ状となる。

おわりに、析出物の電子線解析にあたり、ご協力いただいた松下テクノロジー㈱の満田宏通博士と関係各位並びに、この研究の発表を許可していただいた当社寺本取締役と泉 凱洋DA開発研究所長に感謝致します。

(1990-8-20 受理)

本論文中の非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
電流密度	mA/cm^2	$1\text{ mA/cm}^2 = 10\text{ A/m}^2$

文 献

1) 斉藤 囲, 本間英夫, 金属表面技術, 29, 403 (1978)
2) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦; 金属表面技術, 23, (7), 393 (1972)
3) M. Paunovic, *Plating*, 55, 1161 (1968)
4) R M Lukes, *Plating*, 51, 1066 (1964)
5) H. Wiese, K G Weil, *Proc Symp Electroless Depos. Met Alloy*, p.53 (1987)
6) 斉藤 囲, 金属表面技術, 16, 300 (1965)
7) Y Okinaka, H K Straschil; *J Electrochem. Soc.*, 133 (12), 2608 (1986)
8) 大野 凜, 金属表面技術, 32, 546 (1981)