ジピリジル添加の無電解銅めっき低温浴の分極特性と析出物

老田 昌弘*, 本城 克彦**

Polarization Characteristics and Deposits from Low Temperature Baths of Electroless Copper Plating Containing Dipyridyl

Masahiro OITA* and Katsuhiko HONJO**

Key Words : Electroless Copper Plating, Dipyridyl, Mixed Potential, Polarization Curve, Ethylenediaminetetraacetic Acid

1. 緒 言

無電解銅めっきのジピリジル添加浴については、既報¹⁾で比較的高温の70℃における分極特性と析出物の性質について検討し、ジピリジル化合物の構造と絡めて議論した結果を報告した。すなわち、ジピリジル化合物のうちで、フェロイン構造²⁾を有する2,2'-ジピリジル(dpy)と4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリジル(4,4'-dmdpy)を添加した浴では、分極特性が混成電位論で説明できること、析出物にCu₂Oが共析しないこと、析出物の断面のようすが金属銅の組織に近いことなどの知見を得た。この報告では、これらの添加浴について、70℃の場合の結果と比較のために、比較的低温の30℃の場合について、分極特性と析出物の表断面について検討した。

2. 方 法

2.1 試験液

試験液としてめっき浴Aは、CuSO₄ 0.027mol/L, EDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸) 0.035mol/L, HCHO 0.075mol/L, pH 12.0を基本組成とし、添加剤として、dpyを0.025g/L、浴Bは、上の基本組成に4,4'-dmdpyを0.025g/L添加したものである。測定温度は、30℃とした。

2.2 分極曲線

表面積1cm²のL字型白金線に0.015A/m²の電流密度で、3min、通常の酸性銅めっきを施したものを作用電極とし、ポテンショスタットを用いて、卑から貴の方向に、0.01V/sの速度で電位走査し、分極曲線を測定した。測定前に試験液にアルゴンガスを20min通じた。

2.3 析出物の表断面

析出物の表面は銅箔に約5μmのめっきを行い、電子顕微鏡でレプリカ法によりTEM観察した。断面は銅線にめっきを施し、樹脂に埋め込み、断面を研磨後、30%過硫酸アンモニウム液で、45℃で15s、エッチングを行って、光学顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

3.1 分極特性

dpyを添加した浴Aの30℃における分極曲線の測定結果を図1に示す。曲線a₁は、局部アノード分極曲線で、自然電極電位は-1.00V vs SCEにあり、HCHOの酸化電流は、この電位から貴な方向に水素ガスの発生を伴いながら流れる。電流はしだいに増加していくが、-0.44V vs SCEのflade電位に達すると、電流は減少しはじめ、やがて電流は流れなくなり、水素ガスの発生も停止する。曲線c₁は、局部カソード分極曲線で自然電極電位は、-0.45V vs SCEにあり、この電位から卑な側で、銅錯体CuY²⁻(Y⁴⁻: EDTAの本体)の還元電流が流れる。外部分極曲線t₁については、混成電位Mが-0.73V vs SCEにあり、曲線a₁と対比すると、HCHOの酸化電流が流れはじめる電位から貴な側に既報³⁾と同様の特異波が生じるので、曲線t₁は、曲線a₁とc₁の単純な

Fig. 1 Polarization curves of bath A at 30°C.
t₁ : total polarization curve,
a₁ : local anodic polarization curve,
c₁ : local cathodic polarization curve

* 松下電子工業㈱DA開発センター (〒617 京都府長岡京市神足焼町1)

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

** 松下電器産業㈱ (〒571 大阪府門真市松生町1-15)

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (1-15, Matsuoicho, Kadoma-shi, Osaka 571)

代数和で合成された曲線と一致しない。

つぎに、4,4'-dmdpyを添加した浴Bの分極曲線を図2に示す。この場合も特異波を生じ、局部アノードとカソード分極曲線 a_2 と c_2 の代数和からなる曲線は、外部分極曲線 t_2 に一致しない。ところが、既報¹⁾で述べたように、比較的高温の70℃においては、浴AとBの分極特性はともに、混成電位論によって説明でき、無電解めっきは混成電位において、HCHOの酸化反応と銅錯体 CuY^{2-} の還元反応が交換電流密度に相当して生じるものと解釈できる。そのさい、実測された局部カソード分極曲線のようにから銅錯体 CuY^{2-} は金属銅へ直接還元されるものと判断でき、事実、このことは析出物の電子線回折によって確認できた。

一方、低温の30℃における分極特性は、前述のように、高温の70℃の場合とちがって、外部分極曲線にみられる特異波のせいで、混成電位論の結果と一致しない。特異波の生じる理由は、既報³⁾で議論したように、HCHOに由来する電気化学的に活性なアルコレートイオン^{4), 5)} (1)の作用電極における吸着^{6), 7)} (2)によって作用電極が励起されるからであると解釈できた。

つまり、ジピリジル添加浴の70℃においては、既報¹⁾のように、dpyや4,4'-dmdpyが作用電極に優先的に吸着するため、アルコレートイオンの吸着が阻害されて、特異波は抑制されるのに対して、30℃の低温では、これらの添加剤の作用電極での吸着は不十分となること、あるいは、添加剤の吸着は変わらないが、既報³⁾で述べたように、HCHOの酸化が著しく遅くなることから、アルコレートイオンの吸着を十分に阻害できなくなり、特異波が抑制されなくなるものと考えられる。そのさい、既報³⁾で議論したように、図1の特異波の形状から、実際のカソード反応は2段階還元反応を行うものと判断でき、図2の t_2 では、はっきりした段階還元を示す屈曲部はみられないが、特異波の存在を示すピーク電流がみられることから、この場合、 CuY^{2-} の Cu^0 への直接還元と判断するよりも、連続的段階還元が生じていると考えられ、このように、還元途中で Cu(I) の状態を経ることは、銅の低級酸化物が析出物へ混入する可能性を示している。実際に、析出物の電子線回折を行ったところ、 Cu_2O の存在が確認できたことから、このような解釈が当を得たものであるといえる。

3. 2 析出物の表断面

dpy添加浴Aから得られた析出物の表断面の状態を図3に示す。表面のようすは、写真aに示すように、結晶粒が70℃の場合より非常に小さくなり、互いに連なって存在している。析出物の断面の組織は写真bに示すように、やや不明瞭であるが、スポンジ状を示している、

Fig. 2 Polarization curves of bath B at 30°C.
 t_2 : total polarization curve,
 a_2 : local anodic polarization curve,
 c_2 : local cathodic polarization curve

Fig. 3 Surface appearance and cross section of deposits from bath A.

a : surface appearance, b : cross section

既報¹⁾の70℃の場合のような金属銅に類似の組織はみられない。このように、析出物の表断面の状態が浴温度によって顕著な差を生じるのは、既に議論したように、 Cu_2O の共析の有無が影響しているものと判断できる。

4. ま と め

- 1) 分極特性は、外部分極曲線に特異波を生じるので、混成電位論の結果と一致しない。
- 2) 銅錯体 CuY^{2-} の還元は、2段階反応で行われると判断できることから、 Cu_2O を共析する可能性があり、このことは、析出物の電子線回折によって確認できた。
- 3) 析出物の表面は比較的小さな結晶粒が互いに連なって存在し、断面はスポンジ状である。

おわりに、析出物を解析された松下テクノリサーチ(株)の日置康弘室長と関係者、並びに、この論文の発表を許可していただいた寺本 厳当社取締役と泉 凱洋当センター所長に感謝いたします。(1991-8-9 受理)

文 献

- 1) 老田昌弘, 本城克彦; 表面技術, 42, 425 (1991)
- 2) G. F. Smith; *Anal. Chem.*, 26, (10), 1534 (1954)
- 3) 老田昌弘, 本城克彦; 表面技術, 42, 111 (1991)
- 4) M. Paunovic; *Proc. Symp. Electrodepos. Technol. Theory Pract.* 1986, p.349 (1987)
- 5) 水本省三, 縄舟秀美, 松本邦勝; 表面技術, 41, 907 (1990)
- 6) H. Weise, K. G. Weil; *Proc. Sym. Electroless Depos. Met. Alloy*, p.53 (1987)
- 7) Y. Okinaka, H. K. Straschil; *J. Electrochem. Soc.*, 133, (12), 2608 (1986)