無電解銅めっきの分極特性と析出物に対するジピリジルの影響

老 田 昌 弘*, 本 城 克 彦**

Effect of Dipyrldyl on Polarization Characteristics and Deposits of Electroless Copper Plating

Masahiro OITA* and Katsuhiko HONJO**

The polarization behavior of an electroless copper plating solution and the composition, surface appearance and cross section of the deposits have been investigated using EDTA as a complexing agent, and HCHO as a reducing agent. The additives used were 2, 2'-dipyridyl (dpy), 4, 4'-dimethyl-2, 2'-dipyridyl (4, 4'-dmdpy) and 6, 6'-dimethyl-2, 2'-dipyridyl (6, 6'-dmdpy). At 70°C, the polarization behavior of baths containing dpy and 4, 4'-dmdpy was in accordance with the mixed potential theory, and copper complex ion was directly reduced to copper. As a result, electron diffraction of the deposits revealed Cu alone. This is explained by the supposition that dpy and 4, 4'-dmdpy, having a ferriene functional group, are preferentially adsorbed on the working electrode, preventing the alcoholate ion from being adsorbed and causing the characteristic wave of the total polarization curve to disappear. Polarization curves obtained from baths containing 6, 6'-dmdpy did not show additivity at 70°C, probably because 6, 6'-dmdpy with a cuproine functional group cannot satisfactorily prevent the adsorption of the alcoholate ion on the working electrode, so that copper complex ion was reduced by two-step reaction and codeposition of Cu₂O occurred. Grains in the deposits from baths containing dpy and 4, 4'-dmdpy were linked together, while those from baths containing 6, 6'-dmdpy remained comparatively isolated.

Key Words · Electroless Copper Plating, Dipyrldyl, Mixed Potential Theory, Electron Diffraction, Polarization Curve

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に還元剤を用いて、銅錯体を自己触媒的に還元して金属銅を析出させるものである。このめっきの反応機構の解明には、電極反応論的な手法がしばしば用いられてきた。

既報¹⁾において、EDTA（エチレンジアミンテトラ酢酸）を錯化剤、HCHOを還元剤とし、特別な添加剤は含まないめっき液の分極挙動について混成電位論の立場から検討し、このめっきの析出機構が、分極特性における特異波の消長と密接に関連していることを報告した。しかしながら、無電解銅めっき液は、従来から、添加剤なしで使用することは比較的少なく、無添加浴の欠点を補うために、何らかの添加剤を加えた改良浴がいろいろ提案されている。添加剤については、液の安定剤をはじめとして、めっき促進剤、析出物の結晶構造や組成を変えるもの、析出物の物理的性質を改良するためのもの等、

非常に多くのものが知られていて、添加剤によっては、これらの効果は複合してあらわれることがある。この報告は、析出銅の柔軟性等の物理的性質を改良するための添加剤^{2)~4)}として、つとに周知の2, 2'-ジピリジルとその誘導体について、これらを添加した浴の分極特性を無添加浴のそれと対比して検討するとともに、析出物の組成、および析出物の表断面のようすについても検討し、添加剤の作用機構についての端緒を得たので報告する。

2. 方 法

2. 1 試験液

試験液として用いた浴は、表1にまとめて示す。浴Aは、2, 2'-ジピリジル (dpy)、浴Bは、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル (4, 4'-dmdpy)、および浴Cは、6, 6'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル (6, 6'-dmdpy) をそれぞれ添加したものである。これらの浴は、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。

実験結果を比較するために、必要に応じて無添加浴も使用した。

2. 2 電極

作用電極は、1 mm φのL字型白金線で、その一端は

* 松下電子工業㈱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㈱ビデオ事業部 (〒571 大阪府門真市松生町1-15)

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

Table 1 Bath composition.

Bath composition	Bath A	Bath B	Bath C
CuSO ₄ (mol/L)	0.027	0.027	0.027
EDTA (mol/L)	0.035	0.035	0.035
HCHO (mol/L)	0.075	0.075	0.075
pH	12.0	12.0	12.0
2,2'-dipyridyl (dpy)	0.025 (g/L)	—	—
4,4'-dimethyl- 2,2'-dipyridyl (4,4'-dmdpy)	—	0.025 (g/L)	—
6,6'-dimethyl- 2,2'-dipyridyl (6,6'-dmdpy)	—	—	0.025 (g/L)

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0.015A/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大きなせん状白金線を使用した。

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、70℃とした。電解槽はトルビーカートイプで、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5 μm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℃で約15秒エッチングを行ってから顕微鏡で観察した。

Fig. 1 Polarization curves of bath A at 70°C.
t₁ : total polarization curve,
a₁ : local anodic polarization curve,
c₁ : local cathodic polarization curve

Fig. 2 Polarization curves of bath B at 70°C.
t₂ : total polarization curve,
a₂ : local anodic polarization curve,
c₂ : local cathodic polarization curve

3. 結 果

3. 1 分極曲線

浴A、B、およびCの70℃における分極曲線を測定した結果を図1、2、および3にそれぞれ示す。図1と2のdpyと4, 4'-dmdpyをそれぞれ添加した浴では、局部アノード分極曲線(a₁, a₂)と局部カソード分極曲線(c₁, c₂)の代数和は、外部分極曲線(t₁, t₂)にほぼ一致する。しかし、dpy添加浴の場合は、4, 4'-dmdpy添加浴に比べると、一致の程度はやや劣る。曲線a₁とa₂の自然電極電位は、いずれもほぼ-1.10V vs SCEにあり、この電位から貴側でHCHOの酸化電流が水素ガスの発生を伴って流れる。flade電位は、-0.55V vs SCE付近にあり、この電位に達すると作用電極は、酸化されるので、電流がしだいに減少するとともに、水素ガスの発生も減少し、やがて電流が流れなくなり水素ガスの発生も止まる。曲線c₁とc₂の自然電極電位は、ほぼ

Fig. 3 Polarization curves of bath C at 70°C.

t₃ : total polarization curve,
a₃ : local anodic polarization curve,
c₃ : local cathodic polarization curve

Fig. 4 Local anodic and cathodic polarization curves at 70°C.

a₀, c₀ : non-additive bath of 0.027mol/L CuSO₄,
0.035mol/L EDTA, and 0.075mol/L HCHO, at
pH12.0
a₁, c₁ : bath A, a₂, c₂ : bath B, a₃, c₃ :
bath C

-0.47V vs SCEにあり、この電位から卑側に向かって銅錯体濃度にはほぼ比例した還元電流が流れる。図3の6, 6'-dmdpyを添加した浴では、局部カソードとアノード分極曲線(c₃, a₃)のようすは、図1と2におけるそれらのようすと比較的似ているが、外部分極曲線(t₃)のようすは、非常に異なり、既報^{1), 5)}で述べた特異波が生じ、その結果、分極曲線の加成性はなくなる。つぎに、70°Cにおける局部分極曲線について、添加剤の影響を

a, b Cu((110), (311)) oriented)
c Cu((110), (111)) oriented),
Cu₂O((110), (111)) oriented)

Fig. 5 Electron diffraction patterns of deposits.

a : bath A at 70°C, b : bath B at 70°C,
c : bath C at 70°C

比較した結果を図4にまとめて示す。添加浴におけるHCHOの酸化電流は、無添加浴のそれに比較して非常に小さくなり、電流の減少の程度は6, 6'-dmdpy, dpy, 4, 4'-dmdpyの順に著しくなる。添加浴のflade電位は、上と同様の順にわずかではあるがしだいに卑側に移動し、この電位から貴側では電流は、無添加浴に比べると、比較的ゆるやかに減少する。添加浴の局部カソード分極曲線については、立ち上がり電位がやはり上と同じ順にきわめてわずかではあるが貴側にずれる。

3. 2 析出物の電子線解析

浴A, B, およびCから得られた析出物の電子線解析結果を図5に示す。dpyと4, 4'-dmdpy添加浴の析出物からは金属銅だけが検出され、その配向性は、いずれも(110), (311)であった。6, 6'-dmdpy添加浴の析出物からは、CuとCu₂Oを検出し、その配向性はいずれも(110), (111)であった。

3. 3 析出物の表面と断面

浴A, BおよびCから得られた析出物の表断面の状態を図6, および7にそれぞれ示す。dpyおよび4, 4'-dmdpy添加浴からの析出物の表面は図6のaとbに示すように、いずれも非常によく似ていて結晶粒が互いに連なって岩盤状になり、断面については、図7のaとbにそれぞれ示すように、素地の銅の組織に比較的似ている。6, 6'-dmdpy添加浴からの析出物の表面は、図6

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

Fig. 7 Cross section of deposits.
a : bath A at 70°C, b : bath B at 70°C,
c : bath C at 70°C

のcに示すように、結晶粒が比較的小さくて、しかも孤立して存在する傾向があり、断面は図7のcに示すように、細かいスポンジ状となる。

目視による析出物の表面の色調は、dpyと4, 4'-dmdpy添加浴からのものは、いずれも金属銅の色とほとんど同じであるが、6, 6'-dmdpyからの析出物は、暗赤色になる。

4. 考 察

無電解銅めっき浴における添加剤の作用機構を議論する前に、比較のために、既報¹⁾の無添加浴の分極挙動を簡単に述べる。

HCHO濃度が比較的大きく、表1と同じ0.075mol/Lの場合は分極曲線に特異波を生じるため、分極曲線に加成性はない。特異波の形成は、作用電極におけるアルコレートイオンの吸着によるものとして説明できた。すなわち、電気化学的に活性なアルコレートイオン^{10), 11)}は、(1)式の反応で生成し^{6), 7)}、それが(2)式によって、電極に吸着するといわれていて^{8), 9)}、その結果、電極が励起されて特異波が形成されるものと解釈できる。

特異波は2段波からなり、EDTA銅錯体は、Cu(I)の状態を経て還元されることから、銅の低級酸化物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の結果からCu₂Oを検出することから確認することができた。

ところが、HCHO濃度の比較的小さい0.003mol/Lの場合には、特異波がなくなり分極曲線に加成性が生じる。特異波が消える理由は、作用電極でのアルコレートイオンの吸着がその酸化反応に追いつかなくなり、電極表面では、つねに、アルコレートイオンが枯渇した状態となり、その結果、電極の励起が起こらなくなるからであると考えられる。

そのさいの交換電流密度は、比較的小さく0.7mA/cm²で、この値に相当して、HCHOの酸化反応(3)とEDTA銅錯体の金属銅への直接還元反応(4)が同時に進行する。

つぎに、添加浴での添加剤の作用についての議論に移るが、これまで述べてきた無添加浴での作用電極のようすと添加浴でのようすを対比させながら考察する。ここで用いた添加剤は、いずれも銅の錯化剤として知られているものであり、これらは非常にゆるやかではあるが、金属銅を侵食するほどのものであり、アルコレートイオンよりきわめて容易に作用電極の銅表面に吸着することが考えられる。現に、国府田ら¹²⁾は、水銀滴下電極と交流ブリッジを用いて微分容量の測定から、dpyが電極に吸着することを報告している。図4に示すように、局部アノード分極曲線における添加浴の酸化電流は、無添加浴のそれと比較して著しく減少することから、酸化反応に与るアルコレートイオンが吸着する代わりに、酸化反応に与らない添加剤が、優先的に吸着し、アルコレート

イオンの吸着を阻害するものと判断できる。そのさい、HCHOの酸化電流が、6, 6'-dmdpy, dpy, 4, 4'-dmdpyの順に小さくなるのは、作用電極におけるこれらの添加剤の吸着に難易があるからであり、上の順に作用電極に吸着しやすくなるものと考えられる。このような吸着の難易は、添加剤の化学構造と関連しているものと推定され、ジピリジル系化合物においては、とくに、6, 6'位の置換基がこれらの化合物の化学的、あるいは物理的性質に影響^{13), 14)}, ferrocene functional group (5)を有するdpyと4, 4'-dmdpyの方が、6, 6'位にメチル基をもつcupuroine functional group (6)構造の6, 6'-dmdpyに比べて、立体構造的にめっき液中の銅電極表面に吸着しやすくなるものと思われる。

添加剤によって、flade電位が卑側にわずかにずれることや、局部カソード分極曲線における立ち上がり電位が、きわめてわずかではあるがずれることは、添加剤の吸着により、作用電極の表面状態がわずかに変化したためであり、しかもこれらのずれの大きさの程度は、やはり前述の順序と一致していることは、化学構造によって吸着の難易に微妙な差のあることを暗示している。このように、添加剤の吸着に難易があることは、裏を返すとアルコレートイオンの吸着を阻害する程度に難易があることになり、6, 6'-dmdpy, dpy, 4, 4'-dmdpyの順にアルコレートイオンの吸着を阻害する程度がしだいに大きくなるものと考えられる。なかでも、4, 4'-dmdpyは、これらの添加剤のうちでは、アルコレートイオンの吸着をもっとも大きく阻害する。浴Bの組成から添加剤を除いた場合の分極特性は既報¹⁾で示したが、これと図2を比較すると、4, 4'-dmdpy添加浴では、添加剤の添加効果（添加剤が作用電極に優先的に吸着してアルコレートイオンの電極への吸着を阻害する）によって、無添加浴の外部分極曲線においてみられる特異波が消えてしまう。その結果、添加浴では分極曲線の加成性が成立し、混成電位 M において、交換電流密度 $|i_{a2}| = |i_{c2}|$ に対応して、(3)と(4)の反応が同時に生じることになる。そのさい、局部カソード分極曲線のようなすから、EDTA銅錯体は、金属銅へ直接還元されるものと考えられ、事実、図5のbに示すように、析出物の電子線解析結果によると、Cuだけを検出することは、このような解釈が妥当なことを示している。電極に吸着した添加剤は、析出物中にはほとんど含まれないようであり、この理由については検討の余地が残されている。しかしながら、図3の6, 6'-dmdpyについては、アルコレートイオンの吸着を十分に阻害することは難しく、外部分極曲線に

は既報¹⁾の無添加浴と同様の2段還元波からなる特異波がみられる。この場合、EDTA銅錯体は $\text{Cu(II)}\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ の経路で還元されることになり、途中に Cu(I) の状態を経ることが析出物中に、銅の低級酸化物を共析する可能性を秘めていて、図5cに示すように、析出物の電子線解析の結果から Cu_2O を検出することは、このような解釈を裏づけている。図1, および2と既報¹⁾の無添加浴でHCHO濃度が0.003mol/Lの場合の分極曲線を比較すると、いずれも分極曲線の加成性は維持されてはいるが、無添加浴では交換電流密度が前述のようになりに小さいのに対して、添加浴では図1と2のように、比較的大きな交換電流密度でも分極曲線の加成性を維持できる。いいかえると、無添加浴では、析出銅中に Cu_2O の共析を防ぐためには、析出速度をかなり小さくしなければならないのに対して、添加浴では析出速度をかなり大きくしても Cu_2O の共析がないことを意味しており、このことは、この種の添加剤の注目すべき効果のひとつであるといえる。また、dpy添加浴の場合には、図1に示すように、 -0.77V から -0.88V vs SCEの範囲で外部分極曲線が局部カソード分極曲線をわずかではあるが、オーバーシュートしていることから、分極曲線の加成性は、図2の4, 4'-dmdpy添加浴の場合より劣り、アルコレートイオンの吸着を阻害する程度も劣るはずであるが、電子線解析の結果からは、 Cu_2O を実質的に検出しないことや、混成電位が4, 4'-dmdpy添加浴と比べて、貴側にあることから、それだけ交換電流密度は大きくなり、実際に重量法による析出速度の測定からもdpy添加浴の析出速度が4, 4'-dmdpy添加浴のそれよりかなり速くなることを考慮すると、dpy添加浴は実用浴としての価値は、きわめて高い。現に、dpy添加浴が、一般にひろく用いられる理由のひとつは、このような事情によるものである。4, 4'-dmdpy, およびdpy添加浴からの析出物の表断面（図6, および7のa, b）はよく似ているが、6, 6'-dmdpy添加浴からの析出物の表断面（図6, 7のc）とは差異がみられるのは、析出物の組成が前者はCuだけであるのに対して、後者は、 Cu_2O をわずかに共析することに起因するものと判断できる。このような Cu_2O の共析の有無は、析出物の物理的性質にも影響しているはずである。

5. ま と め

1) 4, 4'-dmdpy, およびdpyを添加したEDTAを錯化剤とする無電解銅めっき液の分極挙動は、局部カソードとアノードのふたつの分極曲線の代数和が、外部分極曲線にほぼ等しくなり、混成電位論で説明できる。これらの添加剤は、作用電極に吸着し、HCHOに由来するアルコレートイオンの吸着を阻害するために、分極特性における特異波の形成を抑制する効果があるものと解釈

できる。そのさい、これらの添加浴における銅錯体は、金属銅に直接還元されることが、析出物の電子線解析の結果から確認できた。

2) 6, 6'-dmdpy添加浴においては、作用電極におけるアルコレートイオンの吸着を十分に阻害できないため、作用電極は励起されて、外部分極曲線に特異波を生じ、分極曲線に加成性はない。銅錯体 CuY^{2-} は、2段還元され、 Cu_2O を共析する。

3) ジピリジル系添加剤の作用電極への吸着には、難易があり、フェロイン構造を有する4, 4'-dmdpyとdpyの方がクプロイン構造の6, 6'-dmdpyより吸着しやすいものと判断できる。

4) 4, 4'-dmdpyとdpy添加浴からの析出物の表面状態はいずれも結晶粒が互いに連なっていて、その断面は素地の金属銅の断面のようすに近似しているのに対して、6, 6'-dmdpy添加浴からのものは、結晶粒は比較的孤立して存在する傾向があり、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、協力いただいた松下テクノリサーチ(株)の満田宏通博士と関係各位、並びにこの論文の発表を許可していただいた当社寺本厳取締役と泉凱洋当研究所長に感謝致します。

(1990-10-31 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	$1\text{ mA}/\text{cm}^2 = 10\text{ A}/\text{m}^2$
面積	cm^2	$1\text{ cm}^2 = 0.0001\text{ m}^2$

文 献

1) 老田昌弘,本城克彦;表面技術, **42**, 111 (1991)
2) H. Hirohata, M. Oita, K. Honjo; USPat.4,002, 786 (1977)
3) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦; 特公昭46-2161 (1971)
4) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦; 特開昭50-67234 (1975)
5) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦; 金属表面技術, **23**, 393 (1972)
6) H. Wiese, K. G. Weil; Proc. Symp. Electroless Depos. Met. Alloy, p.53 (1987)
7) 齊藤 昶; 金属表面技術, **16**, 300 (1965)
8) Y. Okinaka, H. K. Straschil; *J. Electrochem. Soc.*, **133** (12), 2608 (1986)
9) J. E. A. M. Van Den Meerakker; *J. Applied Electrochem.*, **11**, 387 (1981)
10) M. Paunovic; Proc. Symp. Electrodepos. Technol. Theory, Pract. 1986, p.349 (1987)
11) 水本省三, 縄舟秀美, 松本邦勝; 表面技術, **41**, 907 (1990)
12) 国府田恒充, 内田 勇, 外島 忍; 日本化学会第42秋季年会講演予稿集 I, p. 5 (1980)
13) G. F. Smith; *Anal. Chem.*, **26**, (10), 1534 (1954)
14) W. H. McCurdy, G. F. Smith; *International Congress on Anal. Chem.*, **77**, 846 (1952)