Sn 不純物を含む銅電析皮膜の TEM ならびに ESCA 観察

横田俊子*, 金児紘征**, 半澤規子***, 土橋 誠***, 青木善平***

TEM and ESCA Observations of Copper Deposits Containing Tin Impurities

Toshiko YOKOTA*, Hiroyuki KANEKO**, Noriko HANZAWA***,
Makoto DOBASHI*** and Yoshihira AOKI***

TEM and ESCA observations have been used to study copper crystallite sizes, tin and oxygen atom concentration distributions, tin oxidation, and the crystal structure of tin oxide, compared to electrolytic polycrystalline copper deposits with no impurity atoms (pure copper deposits). The 0.003wt%Sn-Cu alloy deposited in a copper electrolyte containing a tin additive of 1 g/dm³ showed almost the same results as the pure copper deposit. For the 1.10wt%Sn-Cu alloy produced in an electrolyte containing a tin additive of 10 g/dm³, tin atoms were found to be incorporated into copper deposits in both metallic and oxidation states. Tin oxide particles (SnO₂) having a rutile (or C4) tetragonal structure were observed to be a smooth and elliptical, 2-5 nm in size, and almost homogeneously dispersed as clusters of several particles inside copper deposits.

We also found in nm-order SnO₂ particle incorporation that particles form in the copper electrolyte and are concomitantly introduced into copper deposits during alloy electrodeposition.

Key Words: TEM, ESCA, Copper Deposit, Tin Impurity, SnO₂

1. 緒 言

電解銅箔（以下では銅電析皮膜と呼ぶ）の銅原料として電線などのリサイクル品を使用する機会が増えている。このため、電析浴中に混入が予想される不純物元素が銅電析皮膜の表面形態や機械的性質にどのような影響を与えるかを調べることは重要である。従って、著者ら¹⁾は前報において不純物元素としてCr, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, Snを選び、その影響について調べた。その結果、Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Cdなどの不純物元素は、電析浴に10g/dm³添加しても銅電析皮膜中には共析せず、表面形態や機械的性質にはほとんど影響を与えないことがわかった。一方、Ag不純物は添加濃度0.1g/dm³で0.28wt%, Sn不純物は10g/dm³で1.10wt%それぞれ皮膜中に共析することがわかった。特に、Sn不純物は銅電析皮膜の表面形態や機械的性質に強い影響を与えることを見出した。また、銅電析皮膜の機械的性質に与えるこれら不純物元素の影響については、抗張力と皮膜の結晶子径の間にHall-Petchの関係式が成

立することを確かめた。

本研究では、上記の不純物元素のうちで最も影響力の強いことが認められたSnを含む銅電析皮膜について、透過電子顕微鏡観察およびX線光電子分光分析により結晶子径、結晶構造、元素濃度分布、Sn元素の酸化状態などについて、Snを含まない無添加銅電析皮膜の場合と比較検討する。さらに、銅電析皮膜中のSnが金属状態以外にSnO₂の状態で存在することが明らかになったため、SnO₂の銅電析皮膜中への混入過程についても検討する。

2. 実験方法

銅電析の浴組成と電析条件は、前報¹⁾と同様の方法で行った。銅電析浴はCuSO₄・5H₂O 250g/dm³, H₂SO₄ 50g/dm³となるように建浴した。Sn不純物はSnSO₄をSn²⁺濃度として1g/dm³および10g/dm³銅電析浴に添加した。それぞれの試薬は、和光純薬(株)製試薬特級を使用した。銅電析は、陰極にTi板、陽極に酸化イリジウム表面層を持つ不溶性陽極を使用し、浴温度50℃、電流密度10A/dm²、電気量95C/cm²の条件で行った。観察試料としては、Sn不純物1g/dm³添加浴から作製した0.003wt%Sn-Cuと10g/dm³添加浴から作製した1.10wt%Sn-Cuの2組成の電析皮膜を用いた。

銅電析皮膜中に存在する不純物元素の濃度分布およびそれらの酸化状態については、X線光電子分光法(ESCA; ㈱島津製作所製 ESCA-K1)により測定した。用いたX線源はAlK α (励起電圧10kV、電流

* 秋田大学 大学院 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1) Graduate School, Akita Univ. (1-1, Tegata-Gakuencho, Akita-shi, Akita 010-8502)

** 秋田大学 鉱山学部 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1)

Fac. of Mining College, Akita Univ. (1-1, Tegata-Gakuencho, Akita-shi, Akita 010-8502)

*** 三井金属鉱業(株) 総合研究所 (〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2)

Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd., Corporate R and D Center (1333-2, Haraichi, Ageo-shi, Saitama 362-0021)

Fig. 1 Sn 3d_{5/2} and O 1s spectra of 1.10wt% Sn-Cu deposit.

10mA), 試料室の真空度は $2 \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa, 試料の分析面積は直径で0.85mmであった。なお、深さ方向の分析は Ar⁺ イオンでスパッタリング (励起電圧 2 kV・電流 20mA) しながら行った。

電子顕微鏡用試料は、銅電析皮膜をディスクパンチで 3 mm φ に打ち抜いた後、ツインジェット型定電位電解研磨装置 (STRUERS 社製 Tenupol-3) により作製した。用いた電解液²⁾ は、リン酸 0.25 dm³, エタノール 0.25 dm³, n-プロパノール 0.05 dm³, 尿素 5 g, 蒸留水 0.5 dm³ からなり、液温度 10°C, 電圧 10V で電解研磨を実施した。この薄片試料は、さらに試料表面を清浄化するためにイオンシニング装置 (GATEN 社製 600N DuoMill) を用いて、Ar⁺ イオンのスパッタリング (加速電圧 3 kV, 試料電流 1 mA, 入射角度 11°) を 10 分間施した。

透過電子顕微鏡 (TEM; 日立製作所製 H9000-NAR) 観察は加速電圧 300 kV で行い、試料中の元素分析は TEM に備え付けのエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX; KEVEX 社製 KEVEX Δ1 SUPER 型) によりビーム径 3 ~ 5 nm, 分析時間 100 ~ 200 秒間で実施した。

3. 実験結果および考察

図 1 に 1.10wt% Sn-Cu 電析皮膜について Sn 3d_{5/2} および O 1s スペクトルの皮膜の深さ方向の ESCA 分析結果を示す。なお、スパッタリング速度は Cr 換算で約 $0.05 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ (3 nm/min) である。スズ酸化物 (SnO_x) および金属スズ (Sn) のピークが深さ方向にわたってかなりの強度で現れており、Sn は金属状態と酸化物状態の両方で取り込まれていることを示している。これら Sn 3d_{5/2} ピークの面積は試料表面からの深さとともに僅

Fig. 2 Sn 3d_{5/2} and O 1s spectra of 0.003wt% Sn-Cu deposit.

かに減少する傾向があるが、皮膜の内部ではほとんど一定となっている。また、O 1s ピークも深さ方向にわたって観察されており、そのピーク面積も Sn と類似した深さ方向依存性を示している。なお、同図に示した 1.10wt% Sn-Cu 電析皮膜の Sn ピーク強度をピーク分離して求めた Sn の酸化物状態と金属状態の比は、10 分のスパッタリング時間では約 68 : 32 であったが、250 分のスパッタリング時間では約 63 : 37 であった。銅電析皮膜中の Sn 含有量の約 6 割以上が酸化物の状態で取り込まれたことを示している。一方、図 2 に示した 0.003 wt% Sn-Cu 電析皮膜の場合は、Sn 3d_{5/2} スペクトルおよび O 1s スペクトルのピーク強度は検出限界 (0.001 wt %) 以下であった。

以上に述べた ESCA 観察の結果を皮膜中の Sn 濃度および O 濃度に換算して、皮膜深さ方向、すなわち、スパッタリング時間の関数として図 3 に示す。図 3 (a) は、0.003 wt % および 1.10 wt % Sn-Cu 電析皮膜中の Sn の濃度分布を示したものである。0.003 wt % Sn-Cu 電析皮膜の場合は検出限界以下であった。一方、1.10 wt % Sn-Cu 電析皮膜の場合は Sn の共析量が 1.0 ~ 1.3 wt % の範囲で一定の値を示しており、銅電析皮膜中に Sn が一様な濃度で分布していることを示している。図 3 (b) は、皮膜中の O 濃度の測定結果を示したものである。この図から、1.10 wt % Sn-Cu 電析皮膜中の O 濃度もまた 0.18 ~ 0.28 wt % の範囲で一様に分布しており、その濃度レベルは Sn 濃度が高いほど、より多く取り込まれたことを示している。また、同図には無添加皮膜の O 濃度も示したが、ごく表面付近に観察される微量の O は表面酸化によるものとみなされ、スパッタリング時間が 50 分以後の深さでは検出限界以下であった。

なお、スパッタリング速度は代表値で Cu が 88 nm/min, Sn が 121.7 nm/min と報告³⁾ されており、蒸発速度は

Fig. 3 Sputtering time dependence of Sn and O contents in Cu deposits containing Sn impurity. Marks of ϕ , $\dagger$ and $\blacktriangle$ in the figure stand for error bars for each specimen.

Fig. 4 TEM observations of Cu deposits containing Sn impurity. The upper photos show bright-field images and the lower ones the corresponding electron diffraction patterns. (a) Pure Cu deposit, (b) 0.003wt%Sn-Cu deposit, (c) 1.10wt%Sn-Cu deposit

Snの方がCuに比べて約38%高いことを示している。しかし、本研究で用いた合金のSn含有量は1wt%以下と非常に少ないため、スパッタリング速度による影響の可能性は無いものと考えた。

図4に無添加銅電析皮膜およびSn不純物を含む銅電析皮膜のTEM観察結果を示す。無添加銅電析皮膜の明視野像(図4(a))から、結晶粒の大きさは0.3~4 μm の範囲に分布していることがわかった。この皮膜の電子線回折像(以下ではEDPと呼ぶことにする)は、すべて金属銅のCu型(A1型)面心立方構造(fcc)⁴⁾で説

明できる。0.003wt%Sn-Cu電析皮膜(図4(b))も無添加皮膜とはほぼ同様の結晶粒の大きさであり、0.3~4 μm の範囲に分布していることがわかった。また、この像に対応するEDPも金属銅のfccを示した。一方、1.10wt%Sn-Cu電析皮膜(図4(c))の場合は、結晶粒の大きさは0.15~2 μm の範囲に分布し、無添加銅電析皮膜に比べて明らかに小さくなっている。この様子は、EDPにおいてリング状になりつつあるfcc回折パターンからも理解できる。また、このEDPには金属銅以外の余分なリングパターンが非常に弱い強度で複数個観察されて

いる。これらの回折リングはESCA測定結果を参考にし、解析した結果ルチル型(C 4型)構造^{5), 6)}を持つ正方晶の SnO_2 からのものであることがわかった。

高分解能TEM観察により、皮膜中における SnO_2 粒子の大きさや分布状態を調べ、その結果を図5に示す。1.10wt%Sn-Cu電析皮膜中の SnO_2 粒子は粒界および

Fig. 5 TEM image of 1.10wt%Sn-Cu deposit.

粒内にほぼ均一に分布しており、特定領域に偏って分布する様子は観察されなかった。これらの粒子をさらに拡大したのが図6である。 SnO_2 粒子に明瞭な格子縞が観察され、それらの大部分は単独粒子が幾つか寄り集まって(以下ではクラスターと呼ぶ)できていることがわかる。単独粒子の大きさは2~5nm程度で滑らかな楕円形状をしているが、クラスターは最大20nmにも達する大きさのものが観察されている。図7(a)はこれらのクラスター部分(図6のA部分)をEDXにより元素分析した結果を示したもので、SnとOが銅以外の元素として確認された。また、 SnO_2 部分以外(図6のB部分)から得たEDXの結果は図7(b)に示すように銅以外にわずかなOが認められているが、これは電析時に皮膜中に取り込まれたものと考えられる。

本研究において、Sn不純物を含む電析浴から作製した銅皮膜中には、Snは金属状態のほかに酸化物(SnO_2)としても取り込まれていることが明らかになった。しかし、以上に述べた観察結果からは、 SnO_2 がどのような過程で皮膜中に取り込まれたかは明らかでない。もし、電析後に皮膜内で SnO_2 が形成されたとすれば、 SnO_2 およびその周辺のCu母相には、相当の応力が発生すると考えられる。しかし、 SnO_2 粒子には格子縞から分かるように転位などの内部欠陥は認められない。また SnO_2 周辺のCu母相においても転位の発生は観察されていない。さらに SnO_2 粒子が皮膜内でクラスターを作ること極めて不自然である。したがって、電析浴中に

Fig. 6 High-resolution TEM images of 1.10wt%Sn-Cu deposit.

Open circles A and B with about 5nm in diameter show EDX analytical areas.

Fig. 7 EDX spectra of (a) and (b), respectively taken from small areas of ④ and ⑤ in Fig. 6.

超微細な SnO_2 粒子が既に形成されており、電析時に銅電析皮膜表面に個別にあるいはクラスターを形成して吸着し、電析時間の経過に伴って取り込まれたと考えるのが自然である。

Sn 添加濃度 10g/dm^3 を含む電析浴は、電析時に僅かではあるが白濁することが注意深い観察により認められた。そこで、電析終了後に電解液を採取して遠心分離器にかけ（回転数 4000rpm で 20 分間）、黄白色沈殿物を分離した。試験管底部にわずかに沈降した上記の沈殿物をマイクログリッド上に受け、エタノールで洗浄・乾燥させて TEM 観察用試料とした。TEM 観察の結果を図 8 と図 9 に示す。高分解能 TEM 観察で撮らえた SnO_2 単独粒子の大きさ（図 8）は、格子縞から $2 \sim 5\text{nm}$ 程度であり、図 6 で観察された大きさと良く一致している。図 8 は、また、これら SnO_2 粒子ができるだけ多く集まった部分を撮らえたもので、銅電析浴中に SnO_2 超微粒子が多数形成されたことを物語っている。これら粒子群の EDP（図 8）は、リング状パターンを示し、ルチル型構造の SnO_2 であることが分かった。また、図 9 に示した EDX 分析の結果から、マイクログリッドから検出された Cu を除けば、粒子を構成する元素は Sn と O であり、EDP の結果（図 8）とよく対応している。以上の観察結果から、 SnO_2 粒子は既に電析時に電析浴中で生成され、それが銅皮膜内に取り込まれたものと結論できる。ここで、電析浴中での SnO_2 粒子の存在は、 Sn^{2+} イオンが不溶性陽極から発生する酸素の影響を受けて形成さ

Fig. 8 TEM observations of SnO_2 particles collected by centrifuging the copper electrolyte containing Sn^{2+} additive concentration of 10g/dm^3 .

The upper photo is a high-resolution TEM image of SnO_2 particles and the lower one the corresponding electron diffraction pattern.

Fig. 9 EDX spectra of SnO_2 particles taken from the small area surrounded by an open circle in the upper photo of Fig. 8.

れたものと考えられる⁷⁾。なお、 SnO_2 の電析浴からの混入の可能性については榎本ら⁸⁾の Sn-Ni 合金めっき皮膜に関する研究があるが、Cu 電析浴中での SnO_2 粒子の形成に関する実証は本研究が初めてである。

4. まとめ

本研究では Sn を不純物元素として含む銅電析皮膜について、透過電子顕微鏡観察および X 線光電子分光分

析により、Sn がどのような状態で皮膜中に取り込まれたかについて、無添加銅電析皮膜の場合と比較検討し、以下の結果を得た。

(1) 1.10wt%Sn-Cu 電析皮膜の場合、Sn は金属と酸化物の両方の状態で取り込まれ、その濃度は、皮膜の深さ方向にわたって平均約1.1wt%で、またO濃度は平均約0.2wt%でそれぞれ一様に分布していることがわかった。しかし、0.003wt%Sn-Cu 電析皮膜の場合は、Sn およびO濃度ともに ESCA 分析の検出限界以下であった。

(2) 銅電析皮膜中に取り込まれた Sn 酸化物はルチル型 (C 4 型) 構造の正方晶 SnO_2 と同定され、粒界および粒内に偏りなく分布していることがわかった。これらの SnO_2 粒子は、単独では 2 ~ 5 nm 程度の大きさの滑らかな楕円形状をしており、単独粒子として、あるいはそれらが複数個集まったクラスターの形で観察された。

(3) SnO_2 粒子の銅電析皮膜中への混入過程について検討した結果、 SnO_2 粒子は電析時に既に電析浴中で生成

され、電析と同時に銅電析皮膜中に取り込まれたものであることが初めて見出された。

(Received October 20, 1997 ; Accepted January 14, 1998)

文 献

- 1) 横田俊子 ; 表面技術, **48**, 1109 (1997)
- 2) 逢坂哲彌, 榊原彰良, 田村圭有, 本間敬之, 沖中 裕 ; 回路実装学会誌, **11**, 494 (1996)
- 3) 志水隆一, 吉原一紘 ; ユーザーのための実用オージェ電子分光法, p. 234 (共立出版, 1989)
- 4) W. B. Pearson ; Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, p. 570 (Pergamon Press, London, 1958)
- 5) G. McCarthy and J. Welton ; *Powder Diffraction*, **4**, 156 (1989)
- 6) W. Baur ; *Acta Crystallogr., Sec. A*, **9**, 515 (1956)
- 7) 土肥信康, 加門幹男 ; 金属表面技術, **14**, 481 (1963)
- 8) 伊崎昌伸, 榎本保雄 ; 金属表面技術, **36**, 466 (1985)