硫酸銅めっき浴中の Cu^+ イオンの挙動と スライムフリーシステムの提案

横井昌幸*, 中出卓男*, 森河 務*, 湯屋 進**

*大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

**WING Corporation (〒561-0875 大阪府豊中市長興寺北 1-5-37)

Development of Anode Slime Free-System for Copper Plating Using Acid Copper Sulfate Bath

Masayuki YOKOI*, Takuo NAKADE*, Tsutomu MORIKAWA* and Susumu YUYA**

*Technology Research Institute of Osaka Prefecture (2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

**WING Corporation (1-5-37, Chokojikita, Toyonaka-shi, Osaka 561-0875)

The behavior of Cu^+ ions produced in the course of copper anode dissolution in an acid copper sulfate solution was investigated electrochemically using a rotating Pt disc electrode system. The Cu^+ ion concentration of the solution was proven to be related to the natural potentials, E_r , of the Pt electrode. The amount of Cu^+ ions produced by a phosphorous deoxidized copper anode was found to be much smaller than that from an electrolytic copper anode as noted by monitoring the E_r of Pt electrode dipped in the solution. In addition, Cu^+ ions accumulating in the solution were easily oxidized by air bubbling, resulting in suppression of copper slime generation.

Therefore, an anode slime free-copper plating system was proposed. The system was equipped with double anodes, a copper anode and a dimensionally stable anode, in an anode compartment cell separated from the plating solution by a cation exchange membrane. No copper slime was observed in the anode compartment and the bath composition remained practically constant during a long period of plating operations.

Key Words : Copper Plating, Cuprous Ion, Anode Slime, Cation Exchange Membrane

1. はじめに

酸性硫酸銅浴からの銅めっきは、装飾用めっきの下地めっきから印刷ロールの彫刻用めっき、プリント基盤のめっき配線などまで広く用いられており、さらに ULSI の内部配線にも適用され始めている¹⁾。このめっきは含リン脱酸素銅を陽極として用いる²⁾とともに、これをアノードバッグに包み、銅陽極から発生する銅微粒子がめっき浴中に分散しないようにしている。しかし、アノードバッグ中に黒いヘドロ状のアノードスライムが蓄積するため定期的な洗浄が必要であり、アノードバッグから漏れ出たアノードスライムが浴中に浮遊する場合には、銅めっき皮膜に取りこまれ、めっきの形態、物性などに致命的な影響を与える。また、銅陽極で発生する Cu^+ イオン^{3),4)}がめっき浴中で不均化反応により銅スライムを生成^{5),6)}したり、有機添加剤と複雑な化合物を生成することも考えられる。対策として、銅めっき浴を強く空気かく拌することにより浴中の Cu^+ イオンを酸化除去している。この場合、浴中の有機添加剤は空気酸化により消耗していることが予想される。

プリント基板、LSI の内部配線はその微細化が日進月歩で進んでおり、さらに精緻な銅めっき層形成を必要としている。空気かく拌とアノードバッグによるアノードスライム対策だけでは十分ではないため不溶性陽極を用いる方法が開発されるなどして

り⁷⁾、新たなめっきシステムが求められている。

ここでは、電気銅あるいは含リン銅陽極を用いて硫酸銅めっき基本組成液中に Cu^+ イオンを生成させ、白金電極上での酸性硫酸銅めっき液の酸化還元挙動⁸⁾を電気化学的手法により調べた。その結果、めっき浴中の Cu^+ イオン濃度をめっき浴に浸漬した白金電極の自然電位から推定できること、含リン銅陽極では Cu^+ イオンを生成しにくいこと、浴中の Cu^+ イオンは空気かく拌による酸素吹き込みにより酸化除去され、銅微粒子を生成しないことなどを確認した。また硫酸銅めっき液では微量の Cl^- がめっきの必須成分として加えられるので、 Cl^- を $2 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ 添加した系についても検討を行った。

さらに、この現象を応用したスライムフリー硫酸銅めっきシステムを提案した。このシステムでは、銅陽極と不溶性陽極を内部に備えた陽極室をめっき槽内に設けており、硫酸銅と硫酸からなる陽極室液はカチオン交換膜でめっき液から隔てられている。陽極室内の銅陽極で発生する Cu^+ イオンは不溶性陽極で発生する酸素により酸化されて Cu^{2+} イオンとなりカチオン交換膜を通してめっき槽に供給される。このシステムで、アノードスライムを生成させずに長時間銅めっきできることを確認したので報告する。

Fig. 1 Block diagram of Cu^+ measuring system for acid copper sulfate baths.

2. 実験

2.1 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 系の酸化還元挙動の測定

めっき浴は CuSO_4 0.8 mol/dm^3 + H_2SO_4 0.5 mol/dm^3 を基本組成として、これに HCl $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ を添加したものについても調べた。液量は 600 mL 、浴温は 30°C とした。めっき浴中の $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 系の酸化還元挙動は、回転円盤電極装置(液量 600 mL 、回転速度 600 rpm)の Pt 円盤 (0.28 cm^2) を作用極として、電流電位曲線、電解電流と電極回転速度との関係を定電位電解法により測定することにより調べた。この場合、対極の Pt 板 ($10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}$) はガラス隔膜付の円筒ガラス管中に設置して、めっき浴中の Cu^+ イオンへの作用を無視できるようにした。照合極には基本組成のめっき浴に銅線を浸漬して用いた。

2.2 銅溶解による Cu^+ イオンの生成

めっき浴中の Cu^+ イオンは、取り外し可能な陰陽一對の銅電極を 2.1 で述べためっき装置に設置して、あらかじめめっき浴を窒素脱気してからこの銅電極に通電して生成させた。陽極には市販の含リン銅板あるいは電気銅板(いずれも $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}$) を、陰極には圧延銅板 ($50 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$) を用い、陰極、陽極の電流密度はともに 5 A/dm^2 とした。電流密度が大きいと陰極では銅が析出して Cu^+ イオンの生成は無視できるため⁹⁾、 Cu^+ イオンの生成は銅のアノード溶解に起因する。回転円盤電極上での電流電位曲線を測定する場合、そのつどめっき浴から銅電極を取り外した。図 1 に Cu^+ イオンの生成、および銅イオンの酸化還元挙動を測定するための実験装置を模式図で示した。

2.3 めっき浴中での白金電極の自然電位測定

めっき浴を窒素脱気してから銅電解を約 2 時間半行い、この間の回転円盤電極の自然電位変化を測定した。比較のため銅電解をしない場合についても測定した。

銅電解を約 2 時間半行った後、空気吹き込みを行った場合、そのまま放置した場合についてそれぞれ円盤電極の自然電位の経時変化を測定した。

2.4 カチオン交換膜と不溶性陽極を導入しためっきシステム

めっき槽をカチオン交換膜(旭硝子(株)製セレミオン CMV)で

Fig. 2 Schematic drawing of slime free-system for copper plating.

500 mL の陽極室と 2000 mL の陰極室の 2 室に分け、陰極室にプリント配線板用の銅めっき液を、陽極室には硫酸酸性にした硫酸銅溶液を満たした。陰極にはめっき素地としてビニルテープで裏面と端部を被覆した片面 0.5 dm^2 の銅板を、陽極室内には、表面積 0.5 dm^2 の電気銅および白金被覆したチタン金網 $10 \times 2 \text{ cm}$ の 2 つの陽極を設置し、槽電流 1 A 、室温で約 55 時間のめっきを行った。ただし一日あたり 6 時間のめっきを行い 16 時間の休止時間を挟み、これを約 8 日間継続した。両陽極への電流配分比は $95:5$ とした。両室での硫酸および硫酸銅濃度をそれぞれ中和滴定、キレート滴定により定期的に測定し、その経時変化を調べた。電解中断時には白金線と銅線を浸漬し、銅線基準で白金線の自然電位を測定した。

プリント配線板用銅めっき液の組成は CuSO_4 0.35 mol/dm^3 + H_2SO_4 1.9 mol/dm^3 とし、 Cl^- イオンを $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 、有機添加剤適量を含む。陽極室液の組成は CuSO_4 0.8 mol/dm^3 + H_2SO_4 0.2 mol/dm^3 とした。図 2 にアノードスライムフリーシステムの模式図を示す。

3. 結果と考察

3.1 酸性硫酸銅浴における $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 系の酸化還元挙動

建浴後窒素飽和した酸性硫酸銅浴中において Pt 製回転円盤電極は約 182 mV (vs. Cu^{2+}/Cu) の自然電位 E_r を示した。この浴中で電気銅を陽極として 5 分間電解すると Pt 電極の自然電位は約 135 mV へ、50 分間の電解では 46 mV へとカソード方向にシフトした。図 3 にそれぞれの自然電位からアノードおよびカソード方向に定電位定常法により分極させて得た電流電位曲線を示す。

自然電位 E_r (約 182 mV) での電流電位曲線では、カソード分極曲線は $60 \sim 70 \text{ mV/decade}$ の直線 (L_0) を示している。自然電位 135 mV と 46 mV でのカソード分極曲線はいずれも L_0 に漸近した。これらのカソード分極電流は回転円盤電極の回転速度に依存し、 E_r が 182 mV の場合について種々の分極電位で測定した結果を図 4 に示す。いずれの分極電位でも電流と回転速度の間に直線関係が得られた。

アノード分極電流は、自然電位が 182 mV の場合、微小で回転速度依存性を認めることはできなかった。しかし、銅電解を行うことにより自然電位は 182 mV より卑な電位にシフトし、アノード分極電流は大きくなり、電極回転速度依存性を示すようになっ

Fig. 3 Cathodic and anodic polarization curves with Pt-disc electrode of different rest potentials in a N_2 gas saturated copper sulfate solution.

Fig. 4 Dependencies of cathodic current on the angular velocity of Pt-disc electrode at different set potentials in a N_2 gas saturated copper sulfate solution.

た。種々の自然電位を持つ系についてアノード電位 240 mV (vs. Cu^{2+}/Cu) での測定結果を図 5 に示す。いずれの系でも電流と回転速度の間にほぼ直線関係が得られた。

銅の溶解過程では Cu^+ イオンが生成され、Pt 電極上では次の酸化還元反応が形成される³⁾。

図 4 のカソード分極電流が電極回転速度の平方根に比例することは、カソード反応で生成した Cu^+ イオンが電極近傍から拡散離脱する過程がこの反応の律速段階であることを示している。一方、図 5 のアノード電流と回転速度の平方根との比例関係は、

Fig. 5 Dependencies of anodic limiting current density at +0.24 V vs. Cu^{2+}/Cu on the angular velocity of Pt-disc electrode of different rest potentials in a N_2 gas saturated copper sulfate solution.

Fig. 6 Relationship between anodic current at +0.24 V vs. Cu^{2+}/Cu and rest potentials of Pt-disc electrode in an acid copper sulfate solution saturated with N_2 gas.

Cu^+ イオンの電極表面への拡散が律速であることを示している¹⁰⁾。ここで観察された現象は、Pt 電極の自然電位が(1)の酸化還元反応によって形成される酸化還元電位であり、かつ、反応(1)が速い反応で擬似平衡状態にあることによる。

図 3 において、カソード分極曲線の漸近線 L_0 が 60~70 mV/decade の勾配を持つことも、これらのことを示唆している。図 6 は種々の自然電位を持つ系についてアノード分極した場合の、自然電位とアノード電流の関係を示したものであり、勾配約 70 mV/decade の直線関係が得られている。

Fig. 7 Changes in rest potentials of Pt disc electrode with time of copper electrolysis in an acid copper sulfate solution saturated with N₂ gas.

A: Electrolytic copper anode
B: Phosphorous deoxidized copper anode
O: No electrolysis

以上のことから、酸性硫酸銅浴中でPt電極が示す自然電位 E_r は Cu^{2+}/Cu 系の酸化還元電位を示しており、ここでは Cu^+ 濃度との関係は次式で表された。

$$E_r = E_0 - 70 \log(\text{Cu}^+) \quad \dots\dots\dots (2)$$

銅電解により、たとえば自然電位が70mVだけ卑な方向にシフトした場合、 Cu^+ 濃度はほぼ10倍になることを示す。

Cl^- を含む系でも電流電位曲線、電流の電極回転速度依存性は同様の挙動を示し、その結果を図6に合わせて示した。 Cl^- を含む系では、自然電位と電流値の関係は同じ勾配の直線を示したが、 Cl^- を含まない系と比較し電流値は約2倍になった。 Cl^- を含む硫酸銅溶液中での Cu^+ の酸化還元反応速度は酸化反応、還元反応ともに Cl^- 濃度に依存することが報告されており、これと一致する^{11),12)}。

3. 2 銅電解によるPt電極の自然電位の経時変化

窒素飽和した酸性硫酸銅浴では、Pt製回転円盤電極は約182mV (vs. Cu^{2+}/Cu)の自然電位を示した。この浴中で銅電解を行った場合の自然電位の経時変化を図7に示す。陽極に電気銅を用いた場合、自然電位は急激に卑な方向にシフトし、この系では約100分後に約30mV (vs. Cu^{2+}/Cu)で一定になった。さらに電解を続けると溶液内に銅の微粒子が発生し、槽の底に沈殿した。銅電解により生成、蓄積した Cu^+ イオンが不均化反応を起こしたことを示している。Bruckensteinら⁹⁾が求めた硫酸溶液中での銅の不均化反応の平衡定数 $5.6 \times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$ を用いると、この時の Cu^+ イオン濃度は $9.5 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ となる。一方、含リン銅陽極では自然電位の変化は電気銅陽極の場合よりも小さく、150分間の銅電解を行っても100mVに達せず、浴中に銅の微粒子は認められなかった。含リン銅陽極では Cu^+ イオンを生成しにくいことを示している。浴に Cl^- イオンを含む場合についても測定し図3に合わせて示した。 Cl^- イオンを含まない場合と同様に、いずれの陽極でも自然電位は卑な方向にシフトしたが、含リン銅陽極での変動は特に小さかった。

3. 3 銅電解中止後のPt電極の自然電位経時変化

窒素飽和雰囲気下で電気銅陽極の電解を150分間行った後、電解を中止し、その後のPt電極の自然電位の経時変化を測定し

Fig. 8 Changes in rest potentials of Pt-disc electrode with time after the interruption of copper electrolysis in an acid copper sulfate solution.

A, A': N₂ gas saturation (to be continued)
B, B': Air bubbling

た。その結果を図8に示す。 Cl^- を含まない系では約30mV (vs. Cu^{2+}/Cu)の自然電位が維持され、約20時間後でもほぼその電位が保持された。一方、 Cl^- を含む系では電解中止後約50分から自然電位の貴な電位方向へのシフトが始まり約100分後に電解前の自然電位にまで漸近した。不均化反応に起因すると考えられるが、詳細は明らかではない。

電解中止後、ガラス細管から空気を挿入、バブリングすると、自然電位は、 Cl^- の有無に依存せず、急激に貴な電位方向にシフトし、数分で電解前の電位にまで変化した。電位は Cl^- を含む系では約180mVに漸近したが、 Cl^- を含まない系でさらに貴な電位にまでシフトした。

これらの結果は硫酸銅溶液内の Cu^+ イオンは電気銅陽極の溶解により大量に生成するが酸素により容易に酸化除去されることを示している。

3. 4 連続めっきにおけるめっき室およびアノード室の液組成変化

カチオン交換膜でめっき液と隔てた陽極室内に電気銅陽極と白金被覆したチタン金網の陽極を備えためっき装置で銅めっきを行い、めっき槽内およびアノード室内の硫酸銅濃度と硫酸濃度の経時変化を調べた。その結果を図9、図10に示す。

6時間電解、16時間休止を8日間連続して行った場合の銅めっきの総析出量は65gであった。この間、めっき室の硫酸銅濃度は 0.35mol/dm^3 から 0.28mol/dm^3 へとわずかに減少したものの、硫酸はほぼ 1.9mol/dm^3 に維持された。この間ピット、ざらつきのない良好な光沢銅めっき皮膜が得られた。

アノード室の濃度変化は、硫酸が 0.2mol/dm^3 からしばらく増加傾向を示した後減少傾向に転じて 0.08mol/dm^3 になった。硫酸銅は 0.8mol/dm^3 からいったん 0.6mol/dm^3 まで低下しその後増加した。陽極室内には銅のスライムは見られなかった。

電解休止時に陽極室液に浸漬したPt線の自然電位は常に130~150mV (vs. Cu^{2+}/Cu)を示した。電気銅陽極から発生した Cu^+ イオンが、不溶性陽極で発生した酸素あるいは不溶性陽極で酸化除去されたことを示している。

Fig. 9 Changes in H_2SO_4 and CuSO_4 concentrations of acid copper plating bath with time of plating operation of slime-free copper plating system.

不溶性陽極で発生したすべての酸素が Cu^+ イオンの酸化に消費されれば銅のアノード溶解効率は実質的に 100% となり、さらに Cu^{2+} イオンだけがカチオン交換膜を透過すれば、めっき室と陽極室の組成は一定に維持できると期待される。カチオン交換膜は H^+ イオンと Cu^{2+} イオンを透過し、 H^+ イオンの透過係数は Cu^{2+} のそれよりも著しく大きい。このためめっき室には硫酸濃度が高く、硫酸銅濃度が低いプリント基板用めっき液を、陽極室は硫酸銅濃度が高く、硫酸濃度の低い液を満たした。このような工夫でおおむねめっき室のプリント基板用めっき液組成を一定に維持することができたものと考えられる。しかし装飾用銅めっき液は硫酸濃度が低く、銅濃度が高いため、このプロセスをクロードプロセスとして適用するためにはアノード室のかく拌、イオン交換膜の選択、改良などさらに工夫が必要である。

4. おわりに

酸性硫酸銅めっき浴の銅陽極で発生する Cu^+ イオン濃度は、Pt 電極の浸漬電位と関連づけられ、 Cu^+ イオンは酸素により短時間で酸化除去された。カチオン交換膜と不溶性陽極を導入して陽極室を設けた銅めっきシステムでめっきを行うと、硫酸銅と硫酸だけからなる陽極室中でのアノードスライム生成が抑制され、良好な光沢銅めっき皮膜を長時間に渡り得ることができた。

(Received June 26, 2000 ; Accepted November 1, 2000)

Fig. 10 Changes in H_2SO_4 and CuSO_4 concentrations of anode compartment solution with time of plating operation of slime-free copper plating system.

文 献

- 1) P. C. Andricacos ; *J. Electrochem. Soc. Interface*, 8, (1), 32 (1999)
- 2) T. Zak ; *Trans. Inst. Met. Finishing*, 40, 104 (1963)
- 3) A. I. Molodov, G. N. Markosyan and V. Iosev ; *Electrochim. Acta*, 17, 701 (1972)
- 4) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi ; *DENKI KAGAKU*, 51, 610 (1983)
- 5) G. W. Tindall and S. Bruckenstein ; *Anal. Chem.*, 40, 1402 (1968)
- 6) 守永健一 ; 基礎化学選書9 “酸化と還元”, p. 115 (裳華房, (1972)
- 7) J. Barthelmes ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 78, 135 (2000)
- 8) T. Hayashi, M. Yokoi ; *DENKI KAGAKU*, 47, 656 (1979)
- 9) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi ; *DENKI KAGAKU*, 51, 456 (1983)
- 10) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹 ; 電気化学測定法, p. 168
- 11) 板垣昌幸, 山本浩久, 渡辺邦洋 ; *Zairyo-to-Kankyo*, 49, 546 (2000)
- 12) H. P. Lee and K. Nobe ; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2035 (1986)