

無電解銅めっき皮膜の機械的性質に 及ぼすグリシンの影響

水本省三*, 縄舟秀美*, 川崎元雄*, 木下朱美**, 荒木 建**

Mechanical Properties of Copper Films Deposited from Electroless Plating Baths Containing Glycine

Shozo MIZUMOTO*, Hidemi NAWAFUNE*, Motoo KAWASAKI*,
Akemi KINOSHITA** and Ken ARAKI**

The mechanical properties of copper films deposited from electroless plating baths containing glycine were studied by means of the tension test. The addition of glycine to the baths resulted in an increase in the elongation and ultimate tensile strength of the copper films. Under suitable conditions, the films obtained were shown to have nearly identical elongation and higher ultimate tensile strength, compared with electrodeposits from additive-free copper sulfate baths. The concentration of free formaldehyde that was not involved in the formation of a condensed compound from glycine and formaldehyde in the electroless plating baths was measured by the polarographic method. Good correlations were found between the concentration of free formaldehyde, the mechanical properties and the deposition rate.

1. 緒 言

アディティブ法は経済性にすぐれ、高密度配線の可能なプリント配線板の製造方法として注目されているが、無電解銅めっきの浴管理および得られた銅皮膜の物性などの問題のために応用分野が限られている。

本研究ではグリシン（以下 Gly と略す）を多量に添加した EDTA 浴から得られる無電解銅めっき皮膜について、析出速度、機械的性質および配向性を調べるとともに、HCHO と Gly の反応を直流ポーログラフ法により検討した。

Gly は、安定度定数は小さいがシアン化合物、2, 2'-ビピリジルなどと同様に Cu^+ と錯体を形成する¹⁾。また Gly は(1)式に示したように HCHO と縮合する。^{注1)}



この反応は可逆的であり、希釈、透析により縮合生成物は HCHO を再び遊離する²⁾。本研究に使用した浴においても、この反応の平衡により遊離 HCHO 濃度が決定

されているものと考えられる。

2. 実験方法

無電解銅めっき浴は、硫酸銅 0.04mol/l, EDTA・4Na 0.08mol/l, 添加剤として Gly 0.04~0.10mol/l, 還元剤としてホルマリンを HCHO 濃度 0.06~0.12mol/l となるように加え、Gly と HCHO の mol 比を種々変化させた。浴の pH は水酸化ナトリウムで pH 11.75~12.50 となるように調整した。

析出速度は 20×20mm の圧延銅板に上述の浴で、浴温 60, 65, 70℃で 20min めっきし、その重量増加から算出した。

引張試験用の試料は、ダイヤモンドエッチ（針圧 15g）を用いて 0.25mm 間隔の平行な刻線 41本を入れたアクリル樹脂板（32×16mm）を、市販の塩化パラジウム/塩化スズ触媒液で活性化し、約 30μm の無電解銅めっき（pH 12.25, 浴温 70℃）を行った後、素地から機械的にはく離することにより調製した。得られた試料を既報³⁾の形状および試験法で引張試験を行った。破断するまでの応力—ひずみ（チャック間距離）曲線を測定することにより、引張強さと全伸び E を求めた。また破断後

* 甲南大学理学部（〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1）
Faculty of Science, Konan Univ. (9-1, Okamoto 8-chome, Higashinada-ku, Kobe-shi 658)

** 上村工業株式会社中央研究所（〒573 枚方市出口1-5-1）
Central Research Laboratory C. Uyemura & Co., Ltd. (5-1, Deguchi 1-chome, Hirakata-shi 573)

注1) 縮合生成物は簡単な組成ではなく、さらに水および HCHO 分子の付加したもので、溶液内ではメチレン、メチロール、ジメチロールおよびさらに複雑なものの平衡にあると考えられている³⁾。

の試料片について各刻線間の伸びを測定した。各刻線間の伸びのうち、破断の生じた部位における伸びを E_1 とし、破断部以外の最大伸びの値を E_2 とした。 E_1 , E_2 における標点間距離は 0.25mm である。さらに破断部位をはさみ標点間距離 2.5mm に対する伸びを E_3 とした。

硬さはめっき厚さ約 30 μ m の試料についてビッカース微小硬度計を用いて荷重 25g で測定した。また強力 X 線回折装置 (CuK α 線, 45kV, 50mA) を使用し、試料の主な X 線回折ピークの強度を測定し、Willson らの方法⁵⁾に従って配向指数を求めた。

EDTA・4Na 0.08mol/l 溶液中における HCHO および上述の無電解銅めっき浴から硫酸銅を除いた溶液について、めっき条件と同じ温度および pH 値における HCHO のポーログラムを測定した。滴下水銀電極 (強制滴下ユニット付) の毛管特性は、水銀柱の高さ $h=60$ cm, 滴下時間 $t=0.40$ s, 滴下速度 $m=1.31$ mg/s (EDTA・4Na 0.08mol/l 溶液中, 開回路) であった。作動電極として滴下水銀電極, 対極には水銀プール, 参照電極として銀/塩化銀電極を用いた。加電圧装置としてはポテンショスタット, 電位走査装置を用い, 電位走査速度は 80s/V とした。なお, 電流の振動を抑制するためにポテンショスタットの電流出力端子と記録計端子間に 1k Ω の抵抗をそう入し, 記録計の入力端子と並列に 2000 μ F の蓄電器と 20k Ω の可変抵抗の直列結合回路をそう入した。

3. 実験結果

3-1 析出速度

析出速度と Gly/HCHO mol 比の関係に及ぼす浴温の影響を図 1(a)に示した。また浴温 70℃における析出速度と Gly/HCHO mol 比の関係に及ぼす pH の影響を図 1(b)に示した。同じ Gly/HCHO mol 比においては、浴温, pH が高いほど析出速度は大きい値を示した。Gly/HCHO mol 比の増大に伴い析出速度は直線的に低下する傾向が認められ、ある Gly/HCHO mol 比 (浴温, pH により若干異なる) を境として低下の度合いが小さくなった。Gly の添加により銅析出の抑制が認められた。

3-2 機械的性質

図 2 に浴温 70℃, pH 12.25 の条件において得られた皮膜の伸び, 引張強さと Gly/HCHO mol 比との関係を、また図 3 に引張試験後の試験片の刻線間距離から求めた部分伸びと Gly/HCHO mol 比との関係を示した。Gly/HCHO mol 比が小さい場合に得られた皮膜は、伸び, 部分伸び, および引張強さのいずれも小さいが、Gly/HCHO mol 比の増大に伴い大きい値を示した。Gly/HCHO mol 比 = 1 で得られた皮膜の伸び, および部分伸びは $E=3\%$, $E_1=30\%$, $E_2=20\%$, $E_3=10\%$ であり、添加剤を含まない酸性硫酸銅浴から得られた電解銅箔と

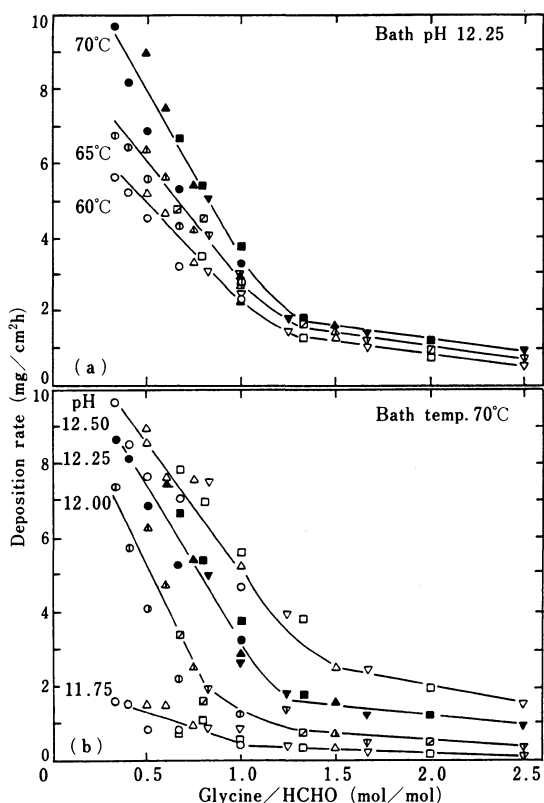


Fig. 1 Effect of plating conditions on relation between glycine/HCHO ratio and deposition rate.

Bath composition(mol/l):

CuSO₄·5H₂O 0.04, EDTA·4Na 0.08, HCHO 0.04~0.10,

Glycine 0.04 (circle), 0.06 (triangle), 0.08 (square), 0.10 (inverted triangle)

ほぼ同等の値を示した。また引張強さは 50~56kg/mm² であり、電解銅箔 (30~40kg/mm²) に比べてかなり大きい値を示した⁴⁾。

図 4 に皮膜の硬さと Gly/HCHO mol 比との関係を示した。伸びや引張強さと同様に Gly/HCHO mol 比の増大に伴い皮膜の硬さは増大した。Gly/HCHO mol 比が 1 以上では、皮膜の硬さは約 180Hv となり、引張強さと同様に電解銅箔に比べてかなり大きい値を示した。

X 線回折により皮膜の配向指数を測定した結果を図 5 に示した。Gly/HCHO mol 比が小さい場合に得られた、伸び, 引張強さの小さい皮膜では配向性が認められなかったが、Gly/HCHO mol 比の増大に伴い図 5 に実線で示した (111) の優先配向が認められるようになった。

3-3 HCHO と Gly の反応

0.08mol/l EDTA 溶液中における HCHO のポーラ

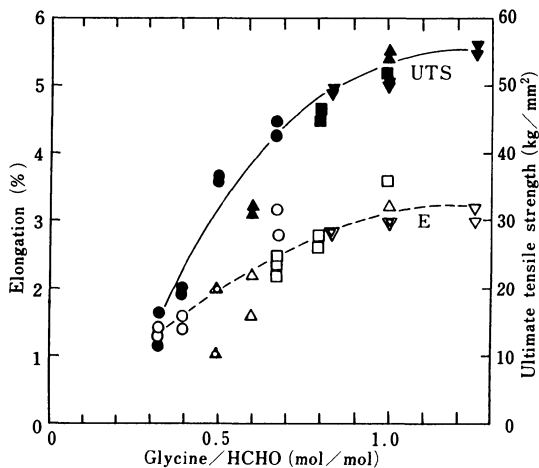


Fig. 2 Effect of glycine/HCHO ratio on elongation and ultimate tensile strength of the deposits.

Plating condition : 70°C, pH 12.25, 25~30μm thick.
Bath composition and symbol : see footnote in Fig. 1.

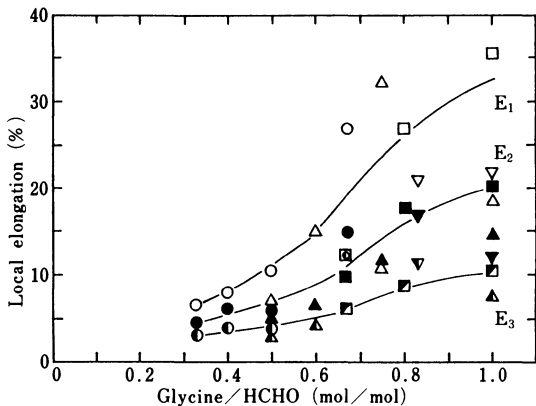


Fig. 3 Effect of glycine/HCHO ratio on local elongation of the deposits.

Bath composition and symbol : see footnote in Fig. 1.
Plating condition : see footnote in Fig. 2.

ログラムは、 $-1.7V$ ($Ag/AgCl/KCl$ (3.3mol/l) 基準) 付近に半波電位を示した。 $HCHO$ 濃度とポーログラムの限界電流 (i_L) との関係を図 6 に示した。温度、pH 一定の条件下においては、高 pH 溶液中の $HCHO$ を定量することができた。

2. に示した無電解銅めっき浴から硫酸銅を除いた溶液について、 $HCHO$ のポーログラムを求めた結果、 $Gly/HCHO$ mol 比の増大に伴い i_L は減少し、 $Gly/HCHO$ mol 比 = 1 付近を境として減少の割合が小さくなった。このことは $HCHO$ と Gly が、水銀滴下電極で還元されない縮合生成物を形成したためと考えられる。フタルアルデヒドとアミノ酸類の反応においても同様の現象が報告されている⁶⁾。 Gly 共存時の i_L を、縮合反応に関与していない遊離 $HCHO$ に基づくものと考え、 $Gly/HCHO$ mol 比に対してプロットして図 7 を得た。図 7 は図 1 と類似の傾向が認められた。

4. 考 察

4-1 $HCHO$ と Gly の反応

図 6 の結果に最少二乗法を適用することにより、 $HCHO$ 濃度とポーログラム還元波の i_L との間に次式の関係が得られた。

$$\log C_F = (\log I - a)/b \quad (2)$$

ここで C_F は $HCHO$ 濃度 (mol/l), I は限界電流 i_L (μA) である。また a, b は温度、pH によって決まる定数で、例えば pH 12.25 において 70°C では $a=3.948$, $b=1.102$, 相関係数 $r=0.9997$ であり、60°C では $a=3.640$, $b=1.037$, $r=0.9984$ であった。

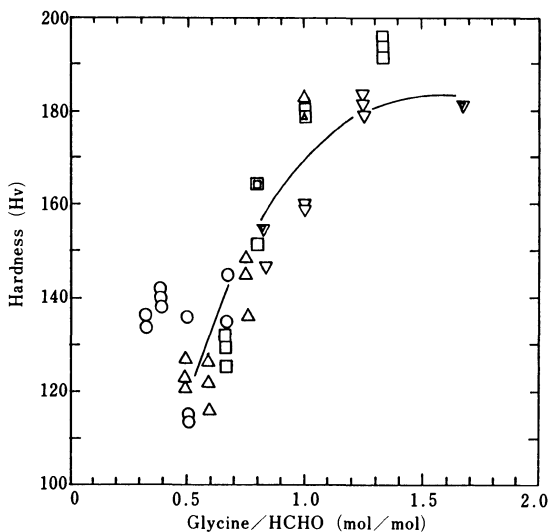


Fig. 4 Effect of glycine/HCHO ratio on hardness of the deposits.

Bath composition and symbol : see footnote in Fig. 1.
Plating condition : see footnote in Fig. 2.

$HCHO$ のポーログラム還元波の i_L が pH, 温度によって変化するのは、Vesely らの報告⁷⁾にもあるように、水溶液中における $HCHO$ は非還元性の水和型として多く存在し、これが酸-塩基触媒反応によって還元性の非水和型となり、この反応速度が、pH, 温度によって影響されるためである。

EDTA 0.08mol/l, $HCHO$ 0.08mol/l, Gly 0.6, 0.9

mol/l の条件下におけるポーログラフ還元波の i_L より遊離 HCHO 濃度を求め、(3)式から平衡定数 K を算出した。

$$K = \frac{[C_F - C_{FF}][C_G - C_F + C_{FF}][C_{FF}]}{C_F^2} \dots\dots\dots (3)$$
ここで C_F は HCHO 濃度 (mol/l), C_G は Gly 濃度 (mol/l), C_{FF} は遊離 HCHO 濃度である。 K は温度が低く pH が高いほど大きい値を示し、一定 pH 下において $\ln K$ と $1/T$ の関係が直線となる (図 8) ことから、Gly と HCHO は 1 : 1 で反応しているものと考えられる。図 8 の結果から(4)式が得られた。

$$K = 5.470 \times 10^{-10} \times 10^{2318/T} \times 10^{0.805pH} \dots\dots\dots (4)$$
この反応の標準エンタルピーは、pH 12.50, 12.25 および 12.00 において、それぞれ -54.4, -48.1 および -41.8 J/mol であった。

4-2 遊離 HCHO 濃度、析出速度、機械的性質の関係

遊離 HCHO 濃度と析出速度との関係を図 9 に示した。遊離 HCHO 濃度の増大に伴い、析出速度は大きい値を示した。遊離 HCHO 濃度と析出速度の間には強い相関が認められたことから、この浴では遊離 HCHO 濃度が析出速度の決定要因となっていることがわかる。また図 10 に析出速度と皮膜の伸び、引張強さとの関係を示した。析出速度が小さいほど皮膜の伸び、引張強さが大きくなり、析出速度と皮膜の伸び、引張強さとの間にも強い相関が認められた。

これらの結果は、遊離 HCHO 濃度を管理することに

より析出速度が制御され、望ましい物性を有する皮膜を得ることが可能であることを示している。

5. ま と め

EDTA 浴に Gly を多量に添加した無電解銅めっき浴から得られた皮膜は、添加剤を含まない酸性硫酸銅浴から得られた電解銅箔と同等の伸び、より大きな引張強さを示した。この浴では、析出速度と皮膜の機械的性質と

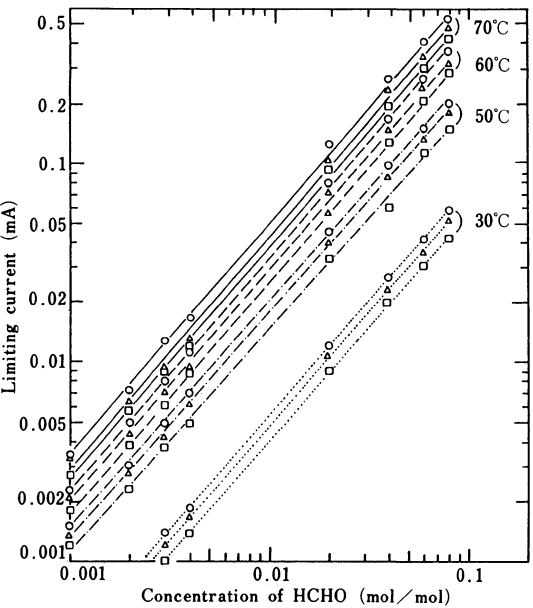


Fig. 6 Relation between limiting current on DME and HCHO concentration in 0.08mol/l EDTA solution. pH : (○)12.50, (△)12.25, (□)12.00

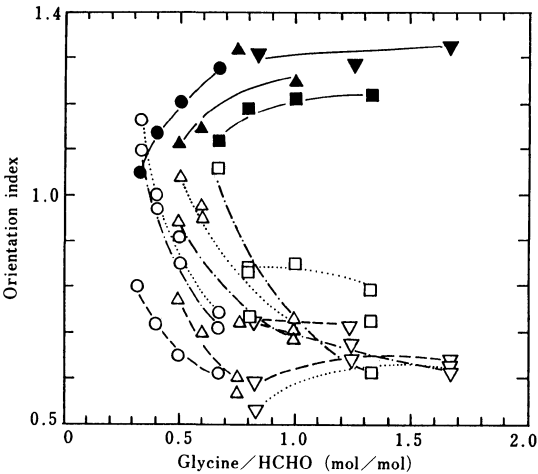


Fig. 5 Effect of glycine/HCHO ratio on orientation index of (111), (200), (220) and (311) facets. Facet : —(111), --- (200), -·-(220), (311). Bath composition and symbol : see footnote in Fig. 1. Plating condition : see footnote in Fig. 2.

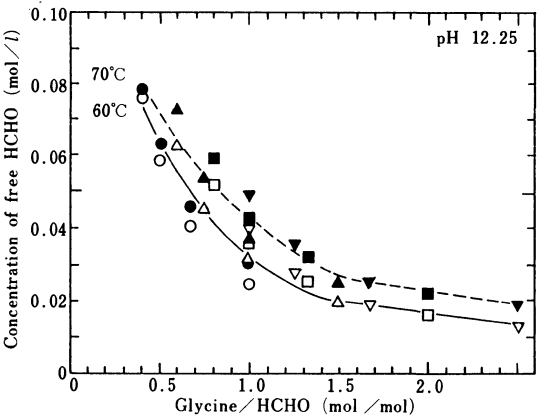


Fig. 7 Relation between glycine/HCHO ratio and concentration of free HCHO in 0.08mol/l EDTA solution. Symbol : see footnote in Fig. 1.

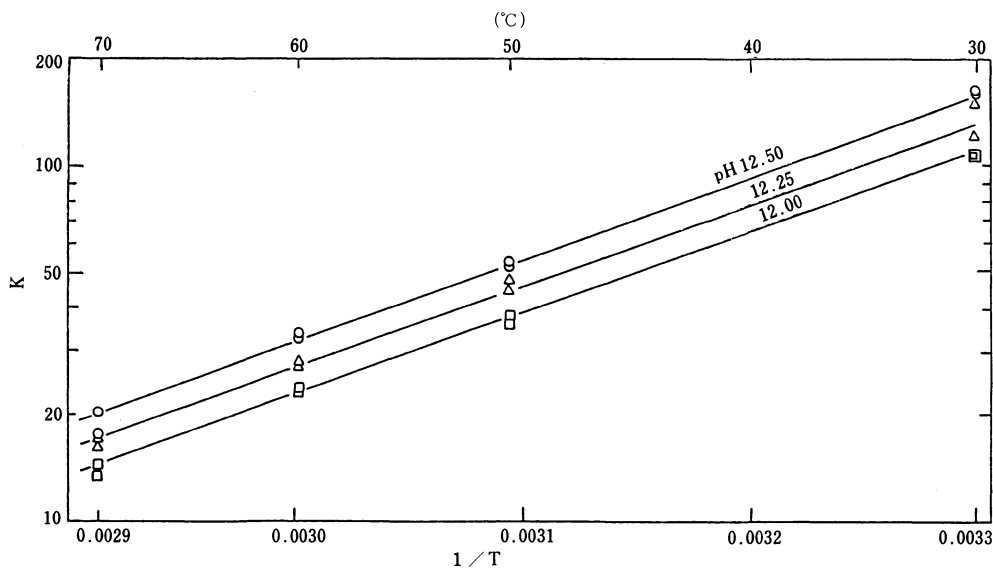


Fig. 8 Temperature dependence of equilibrium constant K .

Bath composition (mol/l): HCHO 0.08, Glycine 0.6, 0.9, EDTA·4Na 0.08

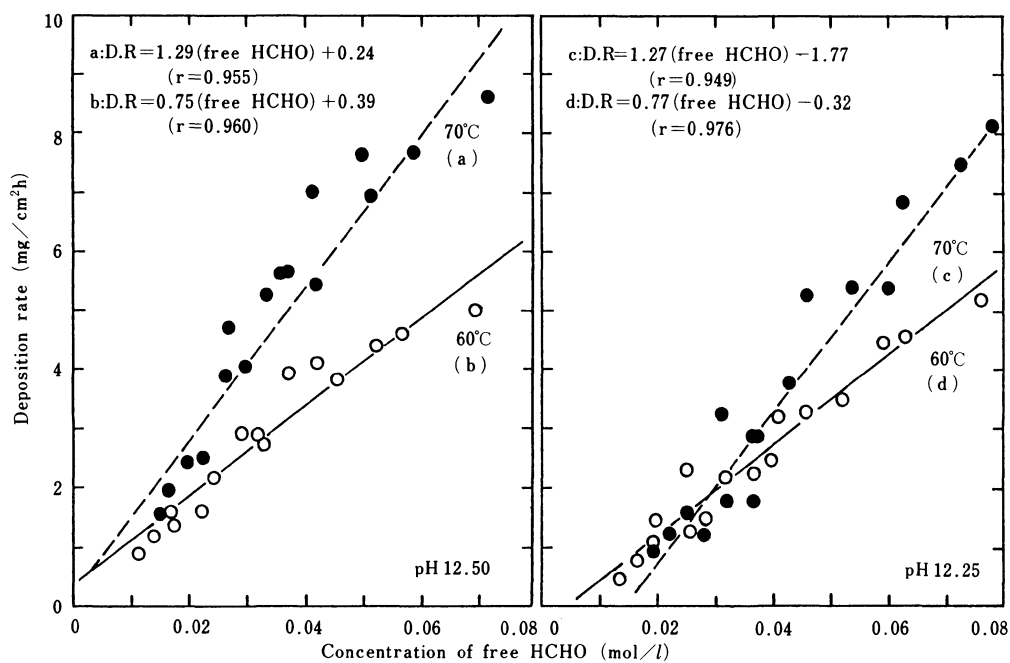


Fig. 9 Dependences of deposition rate on concentration of free HCHO.

Bath composition: see footnote in Fig. 1.

の間に強い相関が認められたことから、析出速度がわかれば、析出した皮膜の物性を把握することができる。

Gly と HCHO はほぼ 1 : 1 の縮合生成物を形成し、この縮合物の形成に関与していない遊離 HCHO が析出速度、皮膜物性の決定要因である。遊離 HCHO を厳密に管理することにより、析出速度が制御され、望ましい物性を有する皮膜を得ることが可能である。

研究の遂行上、絶大な御協力を頂いた中谷武氏に厚く感謝する。また X 線回折、ポーラログラフィーを行うについて多大の便宜と御厚意を頂いた大阪府立大学林研究室、京都市工業試験場篠原長政氏に厚く感謝する。

(昭和58年 3 月 本協会第67回講演大会にて一部発表)

(1984-6-25 受理)

本論文中的非 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
強度、硬さ	kg/mm ²	1 kg/mm ² = 9.807 × 10 ⁶ Pa

文 献

- 1) E. Martell, R. Smith ; *Critical Stability Constants*, 1, 2 (1974, Plenum Press)
- 2) D. French, J. Edsall ; *Advance in Protein Chem.*, 2, 277 (1945, Academic Press)
- 3) 赤堀四郎, 金子武夫, 成田耕造 ; タンパク質化学, 1, 28 (1969, 共立出版)
- 4) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄 ; 金表誌, 35, 149 (1984)

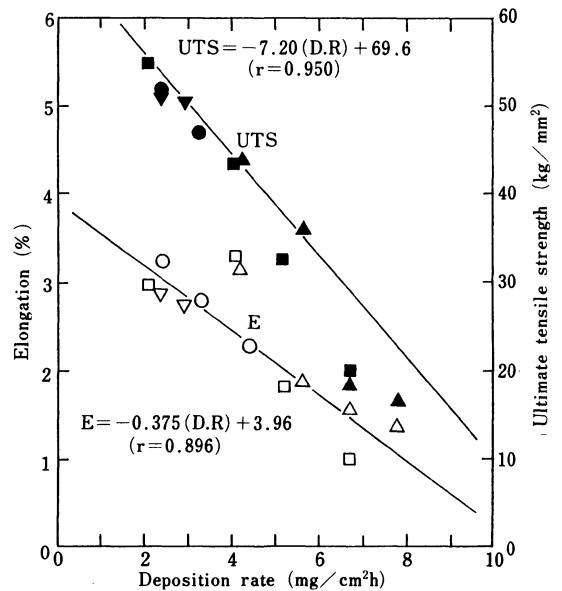


Fig.10 Dependences of elongation and ultimate tensile strength on deposition rate.

Bath composition and symbol : see footnote in Fig.

1.

Plating condition : see footnote in Fig. 2.

- 5) K. Willson, J. Rogess ; *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, 51, 92 (1964)
- 6) N. Furman, D. Norton ; *Anal. Chem.*, 26, 1111 (1954)
- 7) K. Veselý, R. Brdicka ; *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 12, 313 (1947)