

電気銅めっきの皮膜特性における室温経時変化

表面処理チーム 小谷有理子, 山本 貴代, 永山 富男,
中村 俊博

要 旨

銅は導電性が求められる電子部品などに広く用いられている。近年、電子部品のさらなる高密度・高集積化に伴い、それらを構成する銅製部品の小型化に資する技術の高度化が求められている。電気銅めっき法は、めっき条件を調整することで、所望の電氣的及び機械的特性を有した銅製3次元微細構造体を作製できることから、次世代電子デバイスの創製に活用できる有望な技術とされている。しかし、電気銅めっき皮膜の硬度及び導電率などの物性は、室温放置により変化しやすいため、その挙動に関する知見を得ることは、次世代電子デバイス用の銅製微細構造体を得る上で重要である。

そこで本研究では、銅の良好な導電性を損なうことなく、小型化・微細化に対応可能な電気銅めっき法による3次元微細構造体の作製技術の開発を最終目的に、種々添加剤を用いた電気銅めっき皮膜の硬度と導電性の室温経時変化について検討した。

その結果、添加剤を用いない電気銅めっき皮膜は、高い導電率を示すが、硬度が110HV程度であり、3次元微細構造体として用いるには強度が不十分であった。一方、添加剤を用いためっき直後の硬度が180HVの銅めっき皮膜は、機械的特性の改善が図れるものの、めっき後4~6日の室温経過により100HVまで急激な硬度低下が生じた。また、添加剤の選定によりめっき直後の硬度が150HVの銅めっき皮膜は、比較的高い硬度と良好な導電性を示し、さらにそれらの物性は極めて経時安定性に優れることから、3次元微細構造体作製技術への適用が期待できることがわかった。

1. はじめに

銅は電気導電性、熱伝導性に優れ、比較的柔らかく加工しやすい金属材料であり、電子部品材料の表面処理に用いられている。現在、パーソナルコンピュータ内部のプリント配線基板、スマートフォンのタブレット型端末の電極フィルム、半導体パッケージ用のリードフレームなどに銅が使用されている^{1)~3)}。近年、これらの電子部品を構成する銅製部品はさらなる小型化・微細化が望まれている。しかし、従来の製造技術である切削加工やエッチング法では、構造体の寸法精度に限界があることが指摘されている⁴⁾。現在めっきの分野では、電気めっき法を用いた微細加工の研究⁵⁾が行われ、従来製造技術と比較してさらなる微細加工が可能である。まためっき浴に添加剤を併用する、あるいは電解条件を制御することで所望の特性を得ることができる^{6)~8)}。そのため、電気銅めっき法による3次元微細構造体の作製技術が期待されている。

しかし、3次元微細構造体を作製するにあたり、構造体の小型化・微細化にともなう強度不足が懸念され、強度不足を補うために硬度の向上が求められている。

しかし、硬度及び導電性はそれぞれ結晶粒に依存し^{9),10)}、互いにトレードオフの関係にあることから、硬度と導電性を高度に両立することは困難とされている。さらに、銅めっきは室温経時によりその結晶粒が成長し、硬度などの物性が変化することが知られている^{8),11)~13)}。しかし、それら物性における室温経時変化の挙動については未だ不明な点も多く、さらにトレードオフの関係にある硬度及び導電率を併せて検討した報告は見当たらない。

そこで本研究では、銅の最大の長所である良好な導電性を損なうことなく、小型化・微細化に対応可能な電気銅めっき法による3次元微細構造体の作製技術の開発を最終目的とした。今回は、種々添加剤を用いた浴から得られた銅めっき皮膜の室温中での硬度及び導電性の経時変化について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成及び電解条件

本研究で用いためっき浴の組成及び電解条件を表1に示す。めっき浴の建浴には硫酸銅五水和物と硫酸(い

ずれも和光純薬工業製特級), 純水製造装置(日本ミリオア社製 Elix UV 3) で精製した純水を用いた。

予備検討により, 比較的高硬度と良好な導電性を有する添加剤A系, 一般的に微細配線に適用されている添加剤SPS系並びに基本浴の各浴から銅めっき皮膜を得た。

素地には銅板(山本鍍金試験器製, 陰極面積: 4.0cm²) を, 陽極には含りん銅板(山本鍍金試験器製, 陽極面積: 6.25cm²) を用いた。電解条件については, 浴温をウォーターバスで25℃とし, 2A/dm²の電流密度で, マグネティックスターラーで400rpmの攪拌を行いながら定電流電解を行った。電析後, 得られた皮膜を十分に水洗し, ドライヤーで冷風乾燥し, 試料とした。

表1 めっき浴組成

基本浴	CuSO ₄ ・5H ₂ O	75 g/L	
	H ₂ SO ₄	184 g/L	
	Cl ⁻ (HClとして添加)	50 ppm	
添加剤	添加剤A系	400 ppm	
	添加剤SPS系	SPS*	40 ppm
		JGB**	10 ppm
PEG***		200 ppm	
* 3,3-ジチオビス(1-プロパンスルホン酸)ナトリウム			
** ヤーヌスグリーンB			
***ポリエチレングリコール 3000			

2.2 めっき皮膜の硬度

硬度測定はJIS Z 2244に準拠した。硬度測定用試料のめっき厚さは約30μmとし, 電析直後(電析から1時間以内) ~室温中で8日間まで1日毎にめっき皮膜の中心部をマイクロビッカース硬度計(HM-221, 株)ミットヨ製, 荷重0.02kg・f) を用いて3点測定し, その平均値から硬さを評価した。なお, 皮膜表面粗さに伴う測定誤差を低減するために適宜, エメリー紙で研磨し測定を行った。

2.3 めっき皮膜の導電性

導電率はシート抵抗とめっき厚さから算出した。

導電率測定用の試料は銅素地表面に平滑かつ鏡面光沢のあるNiめっきを施した後, 剥離剤に浸漬させ, 銅めっきを電解させた。その後, 得られた銅めっき皮膜を1cm角に細断後UV硬化樹脂を用いてガラス基板上へ転写させて, 銅めっき皮膜のみの試料を作製した。試

料のめっき厚さは約3.0μmとした。

シート抵抗は四端子四探針法により抵抗率計(ロレスタGX, 株)三菱化学アナリテック製)を用いて, 測定した。測定は恒温恒湿室(室温23℃, 湿度50%)内で, めっき皮膜の中心部を5点測定し, その平均値をシート抵抗値とした。めっき厚さは微小部けい光X線膜厚計(SEA6000VX, エスアイアイ・ナノテクノロジー株) (現日立ハイテクサイエンス株) 製)を用いて測定した。

導電率は工業的に用いられている国際焼きなまし銅線標準の体積抵抗率(IACS: International Annealed Copper Standard, 体積抵抗率: 1.72μΩ・cm) を100%とした場合の比率値(%IACS比)とした。

2.4 めっき皮膜の結晶構造

X線回折用試料は導電性試料と同じ方法でガラス基板上に転写させた試料を用いた。試料のめっき厚さは約30μmとした。結晶構造解析には, X線回折装置(Ultima IV, 株)リガク製)を用いて, 以下の条件で測定を行った(X線源: CuKα線, 1.54050Å, 40.0kV, 40.0mA, 2θ = 30~100°)。

めっき皮膜の配向性は得られた各回折パターン強度と下記に示すウィルソンの式を用いて, 配向指数を算出した。

$$\text{配向指数} = \frac{IF(hkl)}{IFR(hkl)} \quad \dots \text{ウィルソンの式}$$

IF(hkl): 試料(hkl)面の回折強度の相対強度

IFR(hkl): 標準試料(hkl)面の回折強度

$$IF(hkl) = \frac{I(hkl)}{I(111) + I(200) + I(220) + I(311) + I(222)}$$

$$IFR(hkl) = \frac{I(hkl)}{I(111) + I(200) + I(220) + I(311) + I(222)}$$

I(hkl): 試料(hkl)面の回折強度

IFR(hkl): 標準試料(hkl)面の回折強度の相対強度

IFR(hkl)は銅のASTM標準試料の回折強度の相対強度を用いて求めた。算出した配向指数の値が1以上の場合, その面に優先配向することを示す。

さらに, 回折パターンの半価幅とシェラーの式により結晶子サイズを算出した。

$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \dots \text{シェラーの式}$$

d: 結晶粒径 (Å), κ: シェラー定数

λ: X線の波長 (Å), β: 半価幅 (rad)

2.5 めっき皮膜の結晶粒径

めっき皮膜の結晶粒径は集束イオンビーム試料作製装置 (JEM-9310 FIB, (株)日本電子製:以下, FIB) により加工を行い, 試料を60度傾斜して, SIM像を観察した。なお, 観察用試料のめっき厚さは約10 μ mとした。

FIB加工の前処理として, タングステンコートを行い, ビームによるダメージから試料最表層を保護した。

2.6 めっき皮膜中の不純物量

皮膜中に共析された不純物である炭素・硫黄の含有量は炭素・硫黄分析装置 (EMIA-520sp, (株)堀場製作所製) を用いて, 燃焼-赤外線吸収法により測定した。

ステンレス板 (陰極) に銅めっきを電析させ, 機械的に剥離しためっき皮膜を細断した後, 前処理としてアルコールで超音波洗浄を行い, 風乾させたものを供試料とした。測定に用いた市販のつばは, 予め測定前日にマッフル炉で約1000 $^{\circ}$ C, 1時間以上の空焼を行い, 吸着CO₂ガス等の不純物を脱気したものをを用いた。また試料を扱う際には, アルコールで脱脂したピンセットやマスクを用いて息や咳などの測定に影響を与える因子は極力排除した。

測定には, 測定用つばに精秤した試料及び助燃剤を所定量加えて, 高周波炉に導入し, 酸素ガス雰囲気中で瞬間的に燃焼させた。燃焼時に発生したCO₂及びSO₂のガス量から炭素と硫黄の含有率を算出し, 予め作成した標準試料 (JSS 651-14) の検量線から炭素並びに硫黄含有率を求めた。助燃剤には粒状のタングステン, スズ及び鉄を用いた。

3. 結果と考察

3.1 硬度に及ぼす室温経時変化の影響

各種添加剤を用いて得られた電気めっき皮膜の硬度に及ぼす室温経時変化を図1に示す。

電析直後では, 基本浴から得られためっき皮膜は約110HVを示し, 3次元微細構造体として用いるには硬度が不十分であった。微細配線に用いられている添加剤SPS系から得られためっき皮膜は約180HVを示し, 高硬度であることが確認された。また, 添加剤A系を用いた浴から得られためっき皮膜は電析直後に約150HVと基本浴の約1.4倍の硬さを示した。

8日間の硬度の室温経時変化を観察した結果, 電析直後に高硬度であった添加剤SPS系では3日から6日にかけて著しい硬度の低下が確認され, 約95HVを示した。

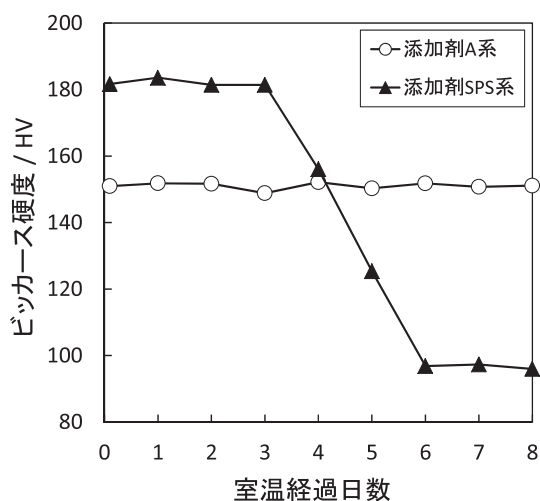


図1 電気銅めっき皮膜の硬度に及ぼす室温経時変化の影響

一方, 添加剤A系では室温経時における硬度の低下は認められず, 8日後においても約150HVと一定であった。

以上のように, 硬度の室温経時変化は添加剤種により異なり, SPS系では著しい硬度低下を示した。一方, 添加剤A系では, 比較的高い硬度を有し, 室温経時安定性に優れためっき皮膜が得られることが判明した。

3.2 導電性に及ぼす室温経時変化の影響

各種添加剤を用いた電気銅めっき皮膜の導電率に及ぼす室温経時変化を図2に示す。

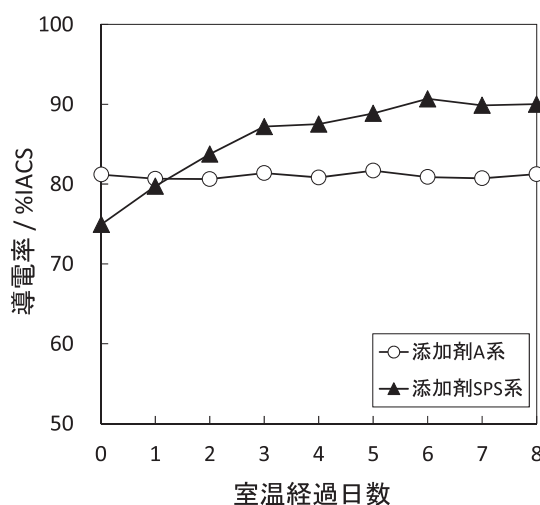


図2 電気銅めっき皮膜の導電性に及ぼす室温経時変化の影響

電析直後のめっき皮膜の導電性を調べた結果、基本浴から得られた皮膜の導電率は約IACS 85%を示した。各種添加剤を用いた場合、微細配線に用いられている添加剤SPS系から得られた皮膜では約IACS 75%、添加剤A系では約IACS 80%であった。添加剤A系の皮膜はSPS系の皮膜よりも良好な導電率を示した。

8日間の導電率の室温経時変化を観察した結果、添加剤SPS系を用いためっき皮膜の導電率は、電析直後の約IACS 75%から室温経時にもとない導電率が約IACS 90%まで向上した。また、電析直後に良好な導電率を示した添加剤A系では、室温経過8日後もその導電性に変化は認められず、約IACS 80%を示した。

以上の硬度と導電性の結果から、添加剤Aを用いて得られた電気銅めっき皮膜は比較的高い硬度及び良好な導電性を有し、添加剤SPS系に比べ、皮膜特性の経時安定性が極めて優れていることが判明した。

3.3 めっき皮膜の回折パターン並びに配向指数に及ぼす室温経時変化の影響

皮膜の結晶構造に及ぼす室温経時変化の影響を明らかにするために添加剤SPS系及び添加剤A系を用いて得られたそれぞれの電気銅めっき皮膜の結晶構造について評価を行った。得られた回折パターンを図3、配向指数を図4に示す。

電析直後のめっき皮膜の回折パターンと配向指数を調べた結果、添加剤SPS系から得られためっき皮膜の回折パターンは(111)面のピーク強度が高く、また配向指数からは(220)面及び(311)面に優先配向していることがわかった。一方、添加剤A系から得られためっき皮膜では、回折パターンは(111)面のピーク強度が高く、また配向指数からは(220)面、(311)面並びに(222)面に優先配向していた。

8日間の回折パターン及び配向指数の室温経時変化の観察を行った結果、添加剤SPS系から得られためっき皮膜の回折パターン及び配向指数はともに変化し、回折パターンは(111)面並びに(200)面が室温経時にもとないピーク強度が高くなり、配向指数は3日から6日にかけて(200)面に優先配向していることがわかった。しかし、比較的高い硬度、良好な導電性を有し、室温経時においてそれら物性が一定であった添加剤A系を用いためっき皮膜では、室温経時にもな回折パターン及び配向指数の変化が認められなかった。

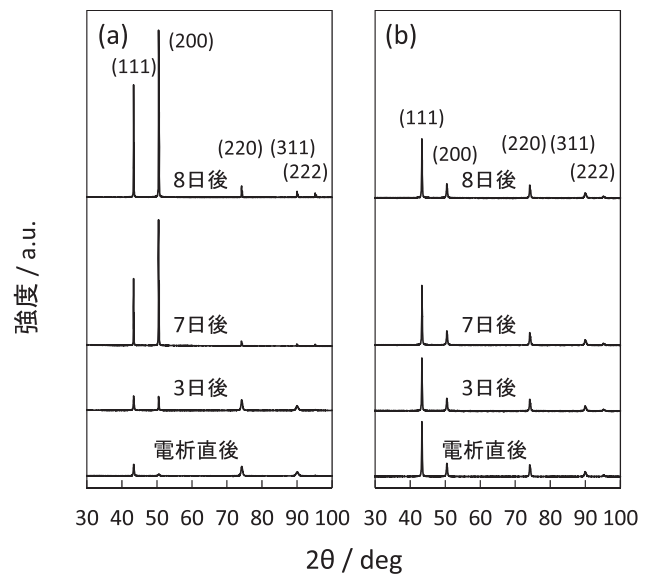


図3 電気銅めっき皮膜の回折パターンに及ぼす室温経時変化の影響
(a) 添加剤SPS系 (b) 添加剤A系

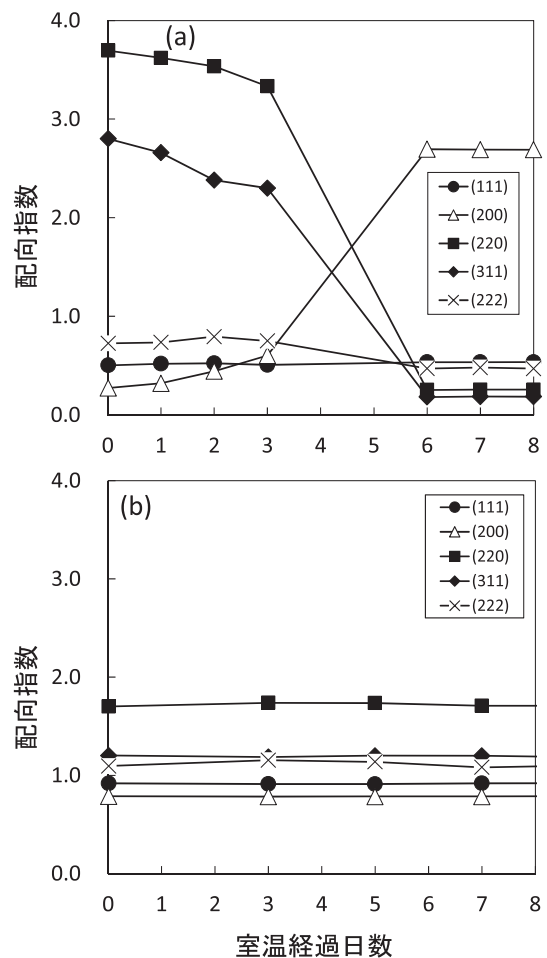


図4 電気銅めっき皮膜の配向指数に及ぼす室温経時変化の影響
(a) 添加剤SPS系 (b) 添加剤A系

3.4 めっき皮膜の硬度と結晶子サイズの関係

金属材料の結晶組織はその諸物性に大きく影響する。得られた電気銅めっき皮膜の詳細な微細組織について検討するために、(111)面の回折パターン半幅とシェラーの式から結晶子サイズを算出した。その結果を図5に示す。

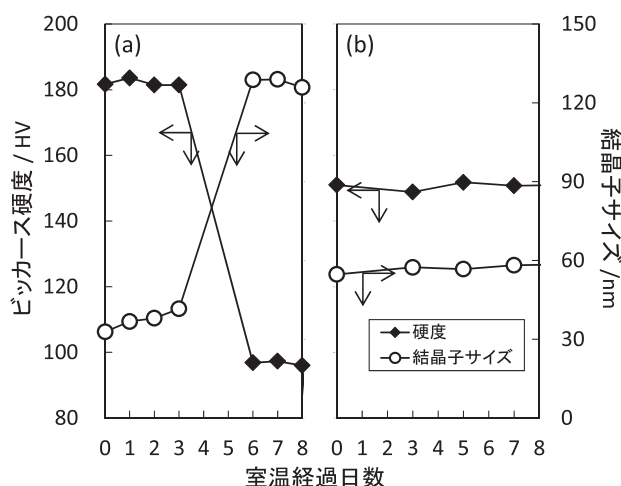


図5 電気銅めっき皮膜の硬度と(111)面の結晶子サイズに及ぼす室温経時変化の影響
(a)添加剤SPS系 (b) 添加剤A系

添加剤SPS系を使用した場合の電析直後におけるめっき皮膜の硬度は約180 HVと高硬度であり、結晶子サイズは約30nmと微細であった。添加剤A系を使用した場合、硬度は約150 HVであり、結晶子サイズは約55 nmであった。

8日間の室温経時変化を観察した結果、添加剤SPS系を用いた場合は硬度の低下にともない結晶子サイズの増大が確認された。一方、添加剤A系を用いた場合は硬度及び結晶子サイズはともに変化が認められず、一定であり、結晶構造の観点からも良好な経時安定性を有することが判明した。

以上の結果から、室温経時で硬度が低下した添加剤SPS系及び良好な経時安定性を有する添加剤A系のいずれの添加剤を用いても、得られた電気めっき皮膜の硬度と結晶子サイズに相関関係にあることが示唆された。

3.5 めっき皮膜の結晶粒径に及ぼす添加剤の影響

さらに、結晶粒径と硬度の関連性を明らかにするために電気銅めっき皮膜の熱処理前後の断面FIB/ SIM

像を観察した。その結果を図6に示す。

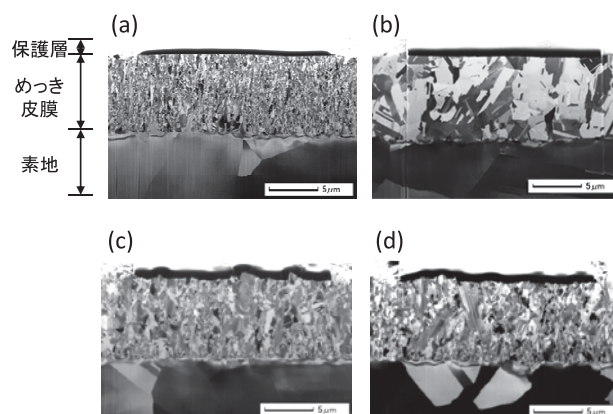


図6 電気銅めっき皮膜の結晶粒径に及ぼす熱処理の影響

- (a) 添加剤SPS系－電析直後
- (b) 添加剤SPS系－熱処理後
- (c) 添加剤A系－電析直後
- (d) 添加剤A系－熱処理後

添加剤SPS系を用いた皮膜では、電析直後は数百nmの非常に微細な結晶粒から構成されていたが、熱処理により著しい粒成長が確認され、数 μm の結晶粒に成長することが観察された。一方、極めて室温経時安定性に優れ、硬度及び導電性が一定であった添加剤A系を用いた皮膜では、電析直後と熱処理後で粒径の著しい変化は観察されず、数百nm～数 μm の結晶粒から構成される皮膜であることが観察された。

金属材料の硬さはホールペッチ則に基づくため、結晶粒が微細なほど高硬度を示す⁹⁾。本検討においても、添加剤SPS系から得られた皮膜では、電析直後の硬さは約180HVと高硬度で、結晶粒が微細であったこととホールペッチ則が一致していた。また、金属材料の導電性は結晶粒径、不純物及び構造体の側面(界面)に依存すると報告されており¹⁰⁾、一般に結晶粒が微細なほど抵抗が大きくなり、導電性が低下することが知られている^{9),10)}。添加剤SPS系から得られた皮膜では、電析直後の導電率は約IACS 75%で非常に微細な結晶粒で構成されていた。しかし、熱処理後の導電率は約IACS 90%を示し、結晶組織は粗大化した結晶粒で構成されていた。断面FIB/SIM像における添加剤SPS系の電析直後と熱処理後の結果からも、導電性は、構成する結晶粒径に依存することがわかった。上記の結果から、めっき皮膜のような薄膜の金属材料においても硬

さ及び導電性はそれぞれ結晶粒径に依存することが示唆された。

3.6 めっき皮膜の不純物量に及ぼす添加剤の影響

皮膜の結晶粒の成長は不純物による抑制が知られていることから電気銅めっき皮膜中の不純物量（炭素・硫黄）について調べた。各種添加剤から得られた不純物量を図7に示す。

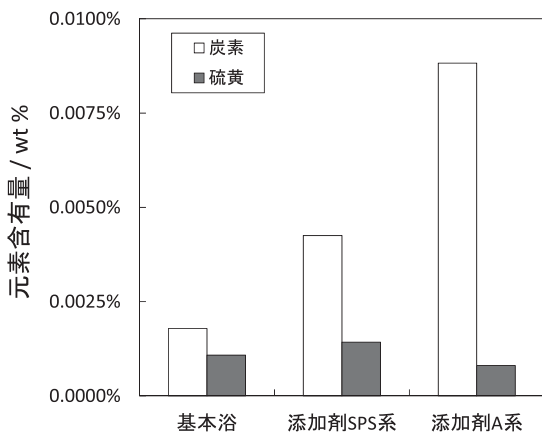


図7 各種添加剤における電気銅めっき皮膜中の不純物量（炭素・硫黄）

基本浴及び各種添加剤（添加剤A系・SPS系）を用いた浴から得られた皮膜において、皮膜中の硫黄量に顕著な差は認められなかった。一方、各種浴から得られた皮膜中の炭素量に相対的な違いが確認され、添加剤Aを用いた浴から得られためっき皮膜において相対的に炭素量が多いことがわかった。

皮膜中の不純物はピン止め効果と呼ばれる結晶粒の成長を抑制する効果を発現すると報告されており^{10),13)}、今回、添加剤Aから得られた皮膜中の炭素もピン止め効果を発現する不純物であると示唆される。しかし、金属の結晶粒成長の因子は炭素などの不純物以外にも水素や応力などが関連することから^{12)~15)}、今後、さらなる結晶粒成長の誘発及び阻害因子に関する検討を行う必要がある。

4. まとめ

電気銅めっき法による3次元微細構造体の作製技術の開発を最終目的に、種々添加剤を用いて得られた電気銅めっき皮膜の硬度及び導電性の経時変化について

検討した結果、以下のことがわかった。

1. 基本浴から得られた電気銅めっき皮膜の硬度は約110 HVであり、導電性は約IACS 85%を有する皮膜であることから、3次元微細構造体として用いるには硬度が不十分であった。
2. 一般に微細配線に用いられている添加剤SPS系から得られためっき皮膜では、電析直後の硬さ及び導電性は約180HV、約IACS 75%であったが、室温経時により著しい硬度の低下（約95HV）並びに導電性の向上（約IACS 90%）が生じることから3次元微細構造体として用いるには硬度が不十分であった。一方、添加剤A系から得られためっき皮膜では、電析直後の硬さ及び導電性は約150HV、約IACS 80%であり、硬さは基本浴から得られた皮膜の約1.4倍を示した。さらに、室温8日間後でも電析直後と同程度の硬度及び導電性を保つことが認められ、経時安定性に優れていることが判明した。
3. 室温経過におけるめっき皮膜の結晶構造・微細組織について検討した結果、添加剤SPS系における回折パターン、回折強度、結晶子サイズ並びに結晶粒径は、室温経過に伴い大きく変化しており、硬さ及び導電性の室温経過の挙動と対応した。また、添加剤A系における結晶構造・微細組織においても、それら物性の挙動と対応しており、一定であった。すなわちめっき皮膜の室温粒成長に伴う構造の変化は、硬度及び導電性に大きく影響を及ぼすことが示唆された。
4. 不純物量（炭素・硫黄）を測定した結果、皮膜物性に変化がなく、良好な経時安定性を有する添加剤A系から得られた皮膜では相対的に炭素量が多いことから、炭素によるピンギング効果による結晶粒の抑制が示唆された。しかし、結晶粒成長の誘発及び阻害因子は炭素以外に他の因子も報告されているため、今後さらなる検討が必要である。

添加剤A系によるめっき直後の硬度が150HVの銅めっき皮膜は、比較的高い硬度と良好な導電性を示し、さらにそれらの物性は極めて経時安定性に優れることから、3次元微細構造体作製技術への適用が期待できることがわかった。

参考文献

- 1) 配線板製造技術委員会：エレクトロニクス実装学会誌, 17(1), 15 (2014).
- 2) 青木仁：エレクトロニクス実装学会誌, 17(5), 410 (2014).
- 3) 検査技術委員会：エレクトロニクス実装学会誌, 13(1), 25 (2010).
- 4) 平田嘉裕, 稲澤信二, 千葉幸文, 新田耕司, 杉原直樹：精密工学会誌, 78(12), 1025 (2012).
- 5) 服部正：表面技術, 62(12),619 (2011)
- 6) 横井昌幸, 小西三郎：表面技術, 35(9), 421 (1984).
- 7) 水本省三, 縄舟秀美, 廣尾敬雄, 芳賀正記：表面技術, 44(8), 687 (1993).
- 8) 阿部秀夫, 近藤淳, 渡辺徹：日本金属学会誌, 68(9), 844 (2004).
- 9) 森正澄, 結城典夫：軽金属, 56(11), 615 (2006).
- 10) 上野和良：表面技術, 63(4), 227 (2012).
- 11) 松田光由, 吉原佐知雄, 土橋誠：表面技術, 59(10), 696 (2008).
- 12) 縄舟秀美：表面技術, 65(3), 129 (2014).
- 13) T.Osaka, M.Yoshino：“Modern Electroplating 5th Edition”, p373-374
- 14) 松原英一郎, 田中功, 大谷博司, 安田秀幸, 沼倉宏, 古原忠, 辻伸泰：“金属材料組織学”, p23, p175-176, 朝倉書店 (2011).
- 15) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有：表面技術, 63(4), 222 (2012).

