

銅めっき皮膜の表面形態に及ぼす ジアリルアミン系化合物添加の影響

加工技術グループ 表面加工チーム 山本 貴代, 中村 俊博, 永山 富男

要 旨

主にプリント配線板の導体回路材料等として用いられる電解銅箔は、電子機器の小型化、情報通信の高速化、大容量化に伴い平滑性が要求されている。近年、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（以下、PDDA）を、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、塩素とともに添加した硫酸銅めっき浴から、平滑な電解銅箔が得られることが報告された。本研究では、平均分子量1万以上のPDDAを硫酸銅めっき浴に添加し、得られた銅めっき皮膜の表面形態に及ぼすPDDA平均分子量の影響について検討を行った。

平均分子量の異なるPDDAを併用添加した硫酸銅めっき浴を用い、アノード隔膜の有無や電析時間等の種々電析条件を変化させ、表面形態及び表面粗さを検討した結果、PDDAが電析時に陽極上での酸化反応に起因する分解が起これ、その分解生成物がめっき皮膜の平滑化に関与している可能性が示唆された。

1. はじめに

電解銅箔は、主にプリント配線板の導体回路材料として用いられている¹⁾。それらの導体回路は、電子機器の小型化に伴い細線化が求められている。また、大量の情報を高速処理するため信号の高周波化が進んでいるが、高周波信号は表面が粗い導体の場合、信号減衰等の問題を引き起こす。これらの導体回路の細線化及び高周波特性の向上に対応するため、電解銅箔の平滑性が要求されている^{2, 3)}。

平滑な電解銅箔は古くから、膠、ゼラチンまたはポリエチレングリコールなどの高分子を添加した硫酸銅めっき浴から作製されているが、近年、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（以下、PDDA）平均分子量8500を併用添加した硫酸銅めっき浴からも、平滑な電解銅箔が得られることが報告された^{4, 5)}。PDDAには種々の分子量があるが、平均分子量1万以上のPDDAを添加し表面形態に及ぼす影響を検討した報告は見当たらない。本研究では、基礎的な検討として平均分子量1万以上のPDDAを硫酸銅めっき浴に添加し、得られた銅めっき皮膜の表面形態及び表面粗さに及ぼすPDDA平均分子量や電析時間の影響について検討を行ったので報告する^{6, 7)}。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成及び電析条件

基本めっき浴組成は、硫酸銅五水和物（和光純薬工

業製特級）200 g/L、硫酸（和光純薬工業製特級）50 g/Lとした。添加剤として塩化物イオン（塩酸、和光純薬工業製特級を用いて調整）20ppm、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム（以下、MPS）（和光純薬工業製特級）20ppm、PDDA（ニッソーボーメディカル製）10ppmを用いた。PDDAは平均分子量40000、200000及び比較として8500^{4, 5)}の3種類を用いた（以下、それぞれ40k-PDDA、200k-PDDA、8500-PDDAとする）。浴温度はウォーターバスを用いて30℃に保持した。

素地には黄銅板（山本鍍金試験器製、陰極面積4cm²）を、陽極には含りん銅板（山本鍍金試験器製、陰極面積10cm²）を用いた。陽極もしくは陰極に隔膜を装着する際には、保留粒子径約1μmのものを用いた。電源には山本鍍金試験器製直流安定化電源を用い、電流密度2 A/dm²でスターラ攪拌を行いながら定電流電解を行った。電析時間はめっき厚さが10μmとなるよう設定した。めっき厚さは、エスアイアイ・ナノテクノロジー（現日立ハイテクサイエンス）製微小部けい光X線膜厚計を用いて確認した。電析後、得られためっき皮膜を十分に水洗し、ドライヤーで冷風乾燥し供試料とした。

2.2 めっき皮膜の評価

めっき皮膜の表面形態は日本電子製電界放射型走査電子顕微鏡JSM-6700F（以下、FE-SEM）により観察した。

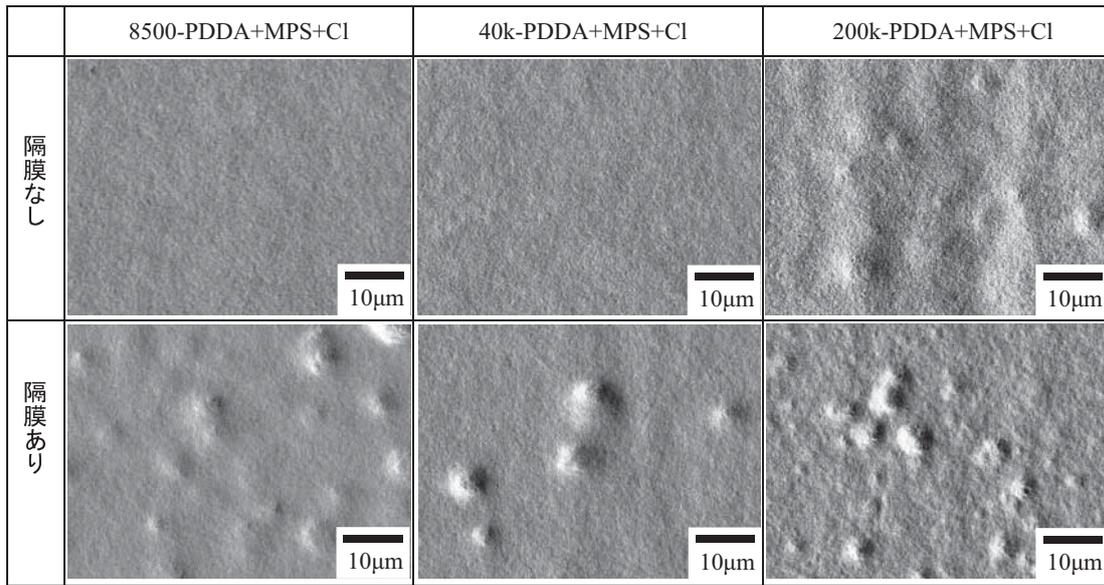


図1 銅めっき皮膜の表面形態に及ぼすアノード隔膜の影響

表面粗さRaは、Zygo製白色光干渉式非接触3次元表面形状・粗さ測定機 New View7000を用いて、測定視野0.70×0.52mm (640×480 ピクセル)、カットオフ値80 μm の高域フィルタを適用して測定した。

3. 結果及び考察

3.1 銅めっき皮膜の表面形態に及ぼすPDDA添加の影響

銅めっき皮膜の表面形態に及ぼすPDDA添加の影響について調べるため、陽極に隔膜を装着または未装着の2つの条件で電析を行い、得られた銅めっき皮膜の表面形態を評価した。図1に平均分子量の異なる3種類のPDDAをそれぞれを添加した浴から得られためっき皮膜表面のFE-SEM像を示す。隔膜未装着の場合で電析を行った場合、8500、40k-PDDA添加浴から得られた銅めっき皮膜は平滑であるが、200k-PDDA添加浴から得られた銅めっき皮膜には、直径10 μm 程度のコブ状に隆起した表面形態が観察された。隔膜装着の場合で電析を行った場合は、いずれの平均分子量のPDDA添加浴から得られた銅めっき被膜においても直径10 μm 以下のコブ状の析出物が観察され、200k-PDDA添加浴から得られためっき皮膜では、表面全体に大きさの異なるコブ状析出物が観察された。これらのめっき皮膜の表面粗さRaを測定した結果を図2に示す。いずれの分子量においても、陽極に隔膜未装着

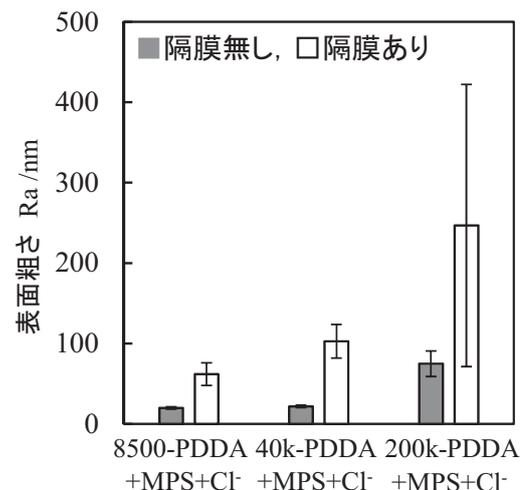


図2 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼすアノード隔膜の影響

の条件で得られためっき皮膜の表面粗さRaに比べ、隔膜を装着させた場合の表面粗さRaは2倍以上となり、FE-SEM像とよく対応した表面粗さを示した。

以上の結果から、PDDA平均分子量の増大に伴い粗いめっき皮膜が得られ、さらにアノード隔膜を装着した場合には、隔膜未装着の場合に比べいずれの分子量においても、表面粗さRaとして2倍以上の粗いめっき皮膜が得られることから判明した。

3.2 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす電析時間の影響

アノード隔膜の有無により得られためっき皮膜の表面形態が異なることから、電析時の陽極での反応によりめっき浴中の化学種の構造及び濃度の変化が考えられる。そこで銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす電析時間の影響を調べた。

図3に200k-PDDA併用添加浴から得られためっき皮膜の表面粗さRaに及ぼす電析時間の影響を示す。なお、電析は同じめっき浴を用いて繰り返し行った。アノード隔膜未装着の場合には、電析を繰り返し行うことによる電析時間の増大に伴い表面粗さRaは低下し、8500-PDDAまたは40k-PDDA添加浴から得られた表面粗さRa(図2黒棒)と同等の約30nmを示した。アノード隔膜を装着した場合、得られた皮膜の表面粗さRaは、隔膜未装着時に得られためっき皮膜の表面粗さRaに比べ、電析時間にかかわらず大きく増大し、約160nm以上を示した。

以上の結果から、アノード隔膜未装着の条件において、電析時間の増加とともにめっき皮膜が平滑化し、陽極上での反応によるめっき浴中の添加剤の変化が、より進行していることが示唆された。一方、アノード隔膜装着の場合には、電析時間の増加に伴う表面粗さRaの低下は見られず、陽極上での反応によるめっき浴中の添加剤の変化を、隔膜により抑制していることが確認された。

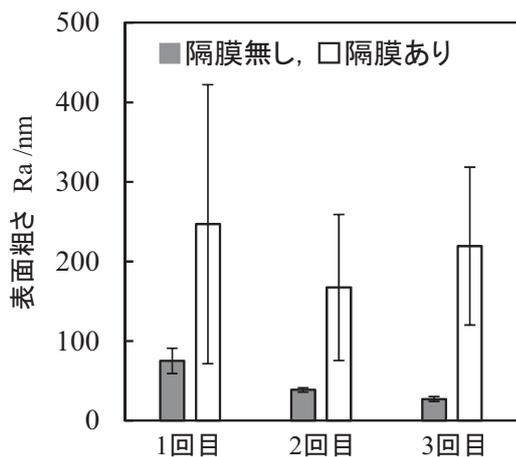


図3 200k-DDAC添加浴から得られた銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす繰り返し電析の影響

3.3 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす予備電解 PDDA添加の影響

一般に、めっき浴に添加した高分子添加剤は空気酸化あるいは陽極上での酸化反応により分解することが知られている⁸⁻¹⁰⁾。

そこで、図4に示す手順で、先ず200k-PDDAのみを添加した硫酸中で予備電解を行い、電解後の溶液中に硫酸銅、MPS及び塩素を添加しためっき浴中で、アノード隔膜を装着した陽極を用いて銅めっきを行った。予備電解の条件は、硫酸 50g/LにPDDA 10ppmを添加し、陽極は白金、陰極は隔膜で覆った黄銅板を用い電気量は500, 1000, 1500 Cとした。電流密度、浴温度は上述の銅めっきと同一条件とした。

図5に予備電解した200k-PDDA添加浴から得られた銅めっき皮膜の表面粗さRaを示す。予備電解を行わないめっき浴から得られためっき皮膜の表面粗さRaに比べ、予備電解したPDDA添加浴から得られた皮膜の表面粗さRaは、予備電解の電気量が增大にするに伴

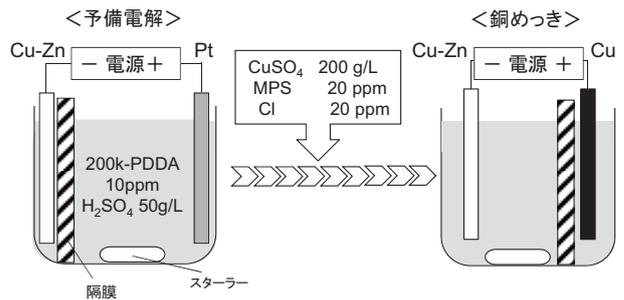


図4 実験フロー

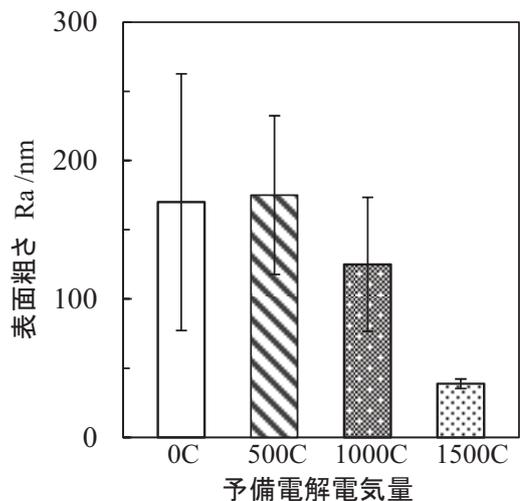


図5 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす200k-PDDA予備電解の影響

い徐々に低下し予備電解1500C後に表面粗さRaは約40nmにまで低下した。

同様に、8500、40k-PDDAについても予備電解を行い銅めっき皮膜の表面粗さRaに及ぼす影響について検討した。図6、7にそれぞれから得られた銅めっき皮膜の表面粗さRaを示す。

8500-PDDA、40k-PDDAにおいても、予備電解したPDDA添加浴から得られた皮膜の表面粗さRaは、予備電解の電気量の増加に伴い低下し、予備電解を1000C行ったPDDA添加浴の場合には、隔膜なしの条件と同程度の約30nmを示した。

したがって、いずれの平均分子量においてもPDDA

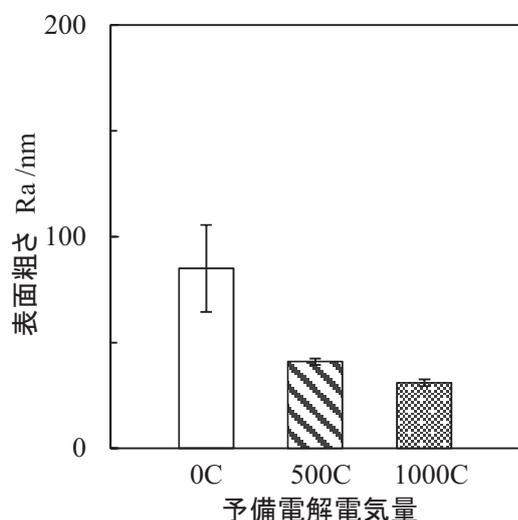


図6 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす8500-PDDA予備電解の影響

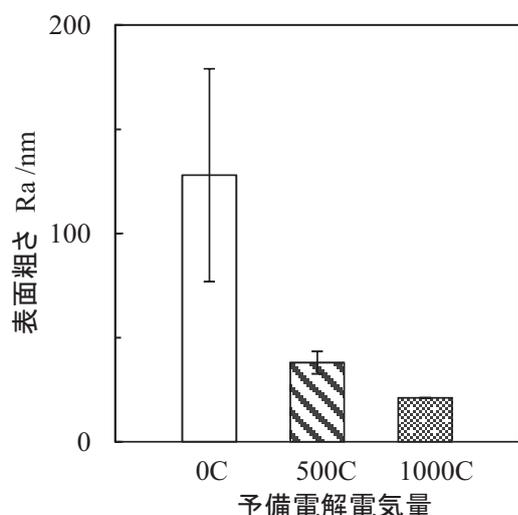


図7 銅めっき皮膜の表面粗さに及ぼす40k-PDDA予備電解の影響

は、電析時に陽極上での酸化反応に起因する分解が起こり、その分解生成物がめっき皮膜の平滑化に関与している可能性が示唆された。今後、電析時のPDDAの分解に関して、PDDAの分子量や構造の変化について、また、その分解が生じる条件も含めて詳細な検討が必要であると考えられる。

4. まとめ

平均分子量の異なるPDDAをMPS、塩素とともに添加した硫酸銅めっき浴から、銅めっき皮膜を作製し、得られた銅めっき皮膜の表面形態及び表面粗さRaについて評価した結果、以下のことが判明した。

1. PDDAの平均分子量が増大するに伴い、表面粗さが大きい銅めっき皮膜が得られた。いずれのPDDA分子量においても、アノード隔膜を用いず得られためっき皮膜の表面粗さRaに比べ、隔膜を用いた場合にはめっき皮膜のRaは増大した。
2. 200k-PDDA添加浴から得られた銅めっき皮膜のRaは、アノード隔膜未装着の場合、電析時間の増大に伴い低下した。しかし、隔膜を用いることにより、めっき皮膜のRaは増大し、電析時間の経過によってもRaの低下は認められなかった。
3. 予備電解を行ったPDDA添加浴から得られた銅めっき皮膜は、いずれの平均分子量のPDDAにおいても、予備電解なしのめっき浴から得られた皮膜に比べ平滑化したことが判明した。

これらの結果から、PDDAは電析時に陽極上での酸化反応に起因する分解が起こり、その分解生成物がめっき皮膜の平滑化に関与している可能性が示唆された。

付記

本研究で使用した微小部けい光X線膜厚計は、平成20年度に自転車振興会の補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 三宅淳司：エレクトロニクス実装学会, 6, 528 (2003).
- 2) 小川信之, 上山健一, 田邊貴弘, 小野関仁, 熊倉俊寿：日立化成テクニカルレポート No.46, 15 (2006).
- 3) 高木清：表面技術, 61, 350 (2010).

- 4) 土橋誠, 松田光由, 酒井久雄, 朝長咲子, 坂田智浩, 立岡歩: 特開2007-131909.
- 5) 竹田依加, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 近藤和夫: 化学工学論文集, **37**, 551 (2011).
- 6) 山本貴代, 中村俊博, 永山富男, 水谷泰: 表面技術協会第126回講演大会要旨集, p. 27 (2012).
- 7) 山本貴代, 中村俊博, 永山富男, 水谷泰: 関西表面技術フォーラム第14回講演大会要旨集, p. 18 (2012).
- 8) 小山田仁子, 西中山宏, 渡邊新吾, 本間英夫: エレクトロニクス実装学会, **7**, 261 (2001).
- 9) 小浦延幸, 渡辺邦洋, 山岸武: 表面技術, **44**, 626 (1993).
- 10) 黒羽敏明: 分析化学, **20**, 1107 (1971).