

めっき添加剤の作用機構と表面形状制御 — “技能” から ‘サイエンス’ へ—

Role of Addition Agents in Surface Profile Control at Electroplating –from Skill to Science–

横井 昌幸*

Masayuki Yokoi

(2011年6月20日 受理)

キーワード：電気めっき，添加剤，表面形状，光沢，レベリング，穴埋めっき

1. はじめに

“めっき”は極めて古くからある技術であり，一般にも馴染みのあるものであるが，ごく最近まで技術，技能，あるいは芸術の類とされ，あまり科学的に取り扱われることがなかった．亜鉛めっき，銅めっき，ニッケルめっき，スズめっきなどについては，光沢，半光沢，つや消しなどの外観ニーズに応じてめっき液組成，特に添加剤がトライ&エラーで工夫・開発され，1960年代以降その優れた添加剤が用いられてきた．めっきは，添加剤によって初めて実用的なめっきになり，めっきをめっきたらしめるものは添加剤である．改良開発は引き続き行われてきたが，添加剤の作用，メカニズムの解明についてはレベリング現象などに限定されている．

一方，金属の電析機構は科学の対象とされ，1950年代から着実に明らかにされてきた．例えば，核生成，表面拡散，球状拡散，らせん成長，ステップ成長，電流電位曲線，結晶サイズの制御（微細化，配向性）などである．しかし，これらは実用的に役立つ皮膜形成が目的ではなく，金属の析出現象に関するものでありながら，実用めっきとの間には大きなギャップが残されていた^{1,2)}．

近年，めっきはプリント基板やLSIの内部配線，三

次元実装配線などの基盤製造技術として多用されており，物性と形状を制御可能なめっきが求められている³⁾．すなわち，“技能からサイエンスへ”の観点からめっきに取り組むようになってきている．ちなみに，米国電気化学会におけるめっき関係の研究者の集まり‘分科会’は，電析 (Electro Deposition) であり，めっき (Plating) ではない．

独創的な新たな製品開発，研究開発にはベーシックサイエンスの構築が不可欠であり，従来の改良・改善，ノウハウの蓄積だけでは不十分である．本解説では，ニッケルめっき，銅めっきを事例にしてめっき技術の鍵となる添加剤の作用，特にめっきの表面形状制御について，その作用機構を紹介する．

2. 添加剤の役割と作用機構

2.1 添加剤の役割

めっきの側からみた添加剤の役割は，①表面形状制御，②皮膜物性制御，および③均一電着性の改善である．

①では，添加剤の吸着による反応抑制や促進作用，あるいは電解消耗により，めっき表面の平滑化，光沢化あるいは穴埋めなどを可能にする．

②は，めっきを柔軟性の高い，あるいは電気電導性に優れた材料などとして用いる場合に，重要である．これまで，NiめっきにおけるS含有量，Au等の貴金

* 業務推進部 部長

属めっきにおける Pb などの結晶粒調整剤等のように、結晶配向性、粒径、硬さ、耐食性などへの影響が、定性的な技術情報として種々報告されている。しかし、その量は膨大であり、また体系だった説明は容易ではない。

③ではめっきにおける反応抵抗を増加させ、均一電着性を改善する。

均一電着性は、めっきの二次電流分布で決まり、この二次電流分布特性はワグナー数 Wa で与えられる。

$$Wa = \kappa/L \cdot (d\eta/di)$$

κ はめっき液の電気伝導度、 $(d\eta/di)$ はめっき反応の抵抗特性を示す。多くの添加剤はこの抵抗を増加させ、均一電着性を改善する。

ここでは、特に①の表面形状制御についてのべるとともに、具体例として、ニッケルめっき、硫酸銅めっきの添加剤の作用機構、特に銅電析反応における反応中間体の挙動、塩化物イオン、各添加剤成分の相互作用などについて述べる。

2.2 めっき添加剤の形状制御機能

2.2.1 光沢化現象

光沢化は、めっきにより、光沢をもたない金属素材が可視光線を乱反射しない程度に平滑化する現象のことである。

表面粗さが可視光線 (400 nm ~ 600 nm) の約 1/10 程度以下になれば光沢を示すといわれることから、表面粗さ 40 nm ~ 60 nm 以下に平滑化することが光沢化であると言える。図 1 にめっき皮膜表面の断面模式図を示す。皮膜形成により表面粗さが減少するためには、凹部で析出が進み、凸部で析出が抑制される必要がある。すなわち添加剤は凸部で反応を抑制する、あるいは凹部で析出反応・核生成を促進する作用を持つ必要がある。したがって、光沢剤はこれらの相反する作用を持つことが必要であると示唆される。

2.2.2 吸着記憶による平滑化現象

表面の平滑化を促す例を示す。これは、吸着記憶特性を持つ添加剤がめっき反応を促進させる例である。実際に、硫酸銅めっきで確認されており、これを図 2 に示す。これは、Shulz-Harder ら (1975) により見出され⁴⁾、添加剤の記憶作用と呼ばれる。あらかじめ、添加剤を加えた液に浸漬し、その後めっき液に移して、めっきを行うと、左図のように、凹部でのめっきが凸部よりも厚く成長する。添加剤が表面に吸着残留し、析出反応を促進していることが伺われる。

この作用を活用したものとして、LSI 内部配線に使われる穴埋めっきなどの実用例がある。このような作

用、特に凹部での析出促進作用が nm オーダーのマイクロなレベルで起り、凸部での反応抑制作用がバランスすると、光沢めっきを期待できる。亜鉛めっき、スズめっき、銀めっきなど既に数多くの光沢めっきがあり、これらの添加剤がこのような作用を持っていると予想される。

2.2.3 電解拡散消耗による平滑化現象

添加剤による平滑化作用には、もう 1 つの機構がある。これは添加剤の電解拡散消耗によるものでレベリングと呼ばれる。添加剤が低濃度であり、表面に到達するやいなや電解消費される場合、表面への添加剤の供給量が界面の拡散層の厚さによって決まることによって起こる。すなわち、拡散層が厚い凹部では添加剤の消耗量は少なく、逆に拡散層が薄い凸部での消耗量は多い。言い換えると、凹部では添加剤の分解に消費される電流が少なく、凸部では逆に多くなる。これをめっき析出量の観点から眺めると、凹部では、凸部よりも多くのめっきが析出することになる。その例として光沢ニッケルめっきの添加剤や、Ni-Fe 合金めっきの Fe^{3+} などがある^{5,6)}。

光沢ニッケルめっきの添加剤は、一次光沢剤と二次光沢剤からなり、レベリングは二次光沢剤のブチンジオール、プロパルギルアルコール等の不飽和アルコールによって発現する^{7,8)}。

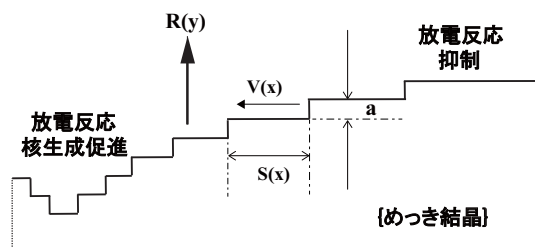


図 1 めっき表面上でのステップ移動と成長の模式図

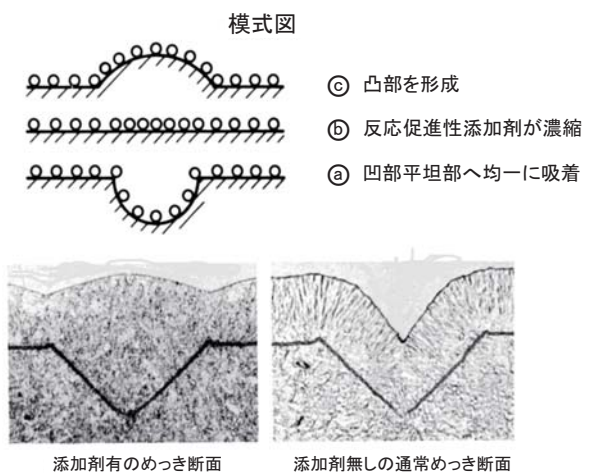


図 2 添加剤の吸着記憶によるレベリングの模式図と実例³⁾

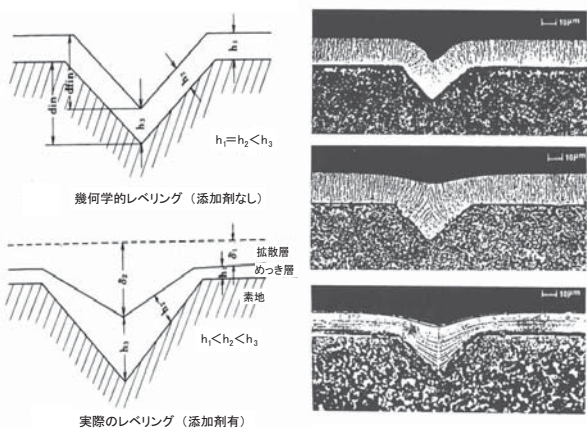
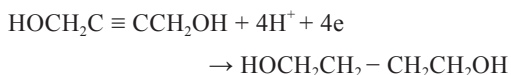


図3 めっきのレベリング現象 (写真は鈴木らによる)⁹⁾

例えば二次光沢剤のブチンジオールは、めっき表面で還元されブタンジオールに変化する。その際、1モルのブチンジオールは4モルの水素イオンと4モルに相当する電気量を消費する。



サッカリン、ベンゼンスルホン酸塩など硫黄系化合物が一次光沢剤として用いられるが、これも表面に吸着して、ミクロナレベルで反応を促進あるいは抑制して平滑化を促し光沢を与える。一次光沢剤と二次光沢剤の二つの成分が共存して、初めて、広範囲の電流密度領域で光沢めっきが得られる。

この平滑化現象は素地表面で添加剤の拡散層が形成されることにより起こる。したがってこの作用を受ける素地平面の粗さは、添加剤の拡散係数、液の攪拌状態などの影響を受けるが、数百 nm から数 100 μm オーダーになる。

図3に光沢ニッケルめっきにおいて素地のV字型

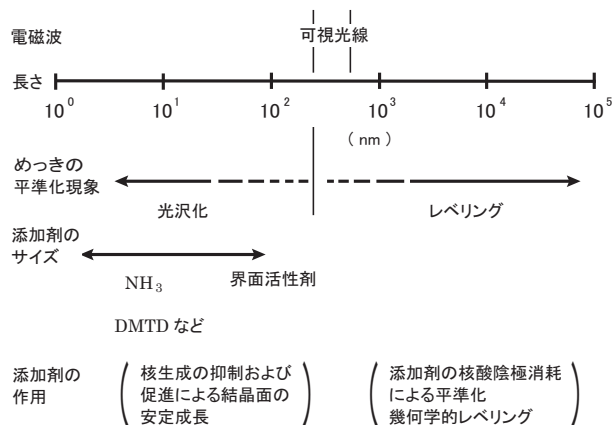


図4 光沢とレベリングの発現サイズ

溝が埋められ、平滑化する様子を示す。

特殊な例としては、添加剤がなくてもレベリングが起る場合がある。これは析出速度が表面凹凸の位置に依存せず一定の場合に起こる。この場合、めっき厚さは一定速度で均一に成長し、最終的に平滑化する。これを幾何学的レベリングという。溝の角度が鋭角であればあるほど、早く溝は小さくなる。図3左上図にこれを示す。

2.2.4 光沢とレベリングの発現サイズ

これまで述べたように光沢化のメカニズムとレベリングのメカニズムは、それが発現するスケールが異なり、数100ナノ以下の領域のメカニズムとμmオーダー以上の領域のメカニズムとを区別して考えるべきである。これを図4に示す。数100ナノ以下の領域の光沢化のメカニズムは、添加剤の促進作用と抑制作用の2つの作用による。μmオーダー以上の領域における平滑化のメカニズムは、主に、添加剤の電解拡散消耗に起因する。先に述べた吸着記憶されて反応促進作用を

表1 添加剤作用機構の分類

1. 付着物機構
a. 付着抑制作用
分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。
* サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、ポリアミド、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなど
b. 界面錯形成作用
表面に吸着した微量の錯イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロブリッジを形成、あるいは金属イオンを誘起することにより析出反応を促進する。
* 塩化物イオン、CN ⁻ 、SCN ⁻ 、硫黄系化合物(チオ尿素、SPS、DMTDなど)、ほう酸、シュウ酸、マロン酸
c. 皮膜形成作用
界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して、層を形成しめっき反応を抑制する。
* PEG、PEGNPE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなど
2. 電解拡散消耗機構
分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解消耗し、表面への拡散輸送が律速となることにより、表面形状の凹凸を小さくする。
* 不飽和アルコール(ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど)、NO ₃ ⁻ 、Fe ³⁺ など

もつ添加剤もこの作用を持つ。また、特殊例として幾何学的レベリングもこれに含まれる。

実際の表面形状制御の観点からは、非光沢化、逆レベリングあるいはアスペクト比の高い表面材料を求める場合もある。添加剤の析出反応抑制作用と促進作用、さらに拡散電解消耗による作用を工夫して用いることにより、これらも可能になると考えられる。

3. 添加剤の作用機構の分類

これまで、めっきの表面形状制御の観点から添加剤の役割を述べてきた。ここでは、このような役割を果たす添加剤の作用機構を分類する。これを表1に示す⁹⁾。機構としては、付着物機構と電解消耗機構に分類される。付着物機構は、さらに付着抑制作用、界面錯形成作用(付着促進作用)、および皮膜形成作用の三つに分類される。

付着抑制作用では、分子あるいはイオンが単独で吸着あるいは析出し、めっき反応を抑制する。サッカリン、ベンゾチアゾール、チオ尿素、ポリアミド、ベンザルアセトン、鉛、ビスマスなどがこれにあたる。

界面錯形成作用では、表面に吸着した微量の錯体形

成イオンが、金属イオンに配位してイオンブリッジまたはエレクトロンブリッジを形成することにより析出反応を促進する。塩化物イオン、CN⁻、SCN⁻、硫黄系化合物(チオ尿素、SPS、DMTDなど)、ほう酸、シュウ酸、マロン酸などがこれにあたる考えられている。

皮膜形成作用では、界面活性剤あるいは高分子が、めっき表面にマイルドに付着して皮膜を形成し、めっき反応を抑制する。PEG、PEGNPE、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどが代表例である。

電解消耗機構では、分子あるいはイオンがめっき表面で迅速に電解消耗し、表面への拡散輸送が律速となることにより、表面形状の凹凸を小さくする。不飽和アルコール(ブチンジオール、プロパルギルアルコール、クマリンなど)、NO³⁻、Fe³⁺などが代表例である。

種々のめっきに光沢剤などとして添加されている化合物を分類して表2に示す。その化合物が、どのような機能を持つかを、作用機構分類の列に表1に示した記号で示した。いずれのめっきも2種類以上の機能を持つ添加剤成分で構成されていることが分かる。

但し、ここに示したものは、ほんの一例であり、市販の化合物はさらにアレンジされている。

表2 各種めっき添加剤と作用分類

めっき浴種	添加剤成分	作用機構分類
光沢ニッケルめっき	サッカリン, ナフタレンスルホン酸Na, ほう酸など	1a, 1b
	ブチンジオール, プロパルギルアルコール, クマリンなど	2
硫酸銅めっき	塩化物イオン, SPS, メルカプトベンゾチアゾールプロパンスルホン酸, JGBなど	1a, 1b
	PEG, POEPOP, ゼラチンなど	1c
ピロリン酸銅めっき	ジメルカプトチアジアゾール(DMTD)モノマーおよびダイマー, アンモニアなど	1a, 1b
	硝酸K	2
酸性すずめっき 硫酸浴, フェノールスルホン酸浴, ハウフツ化浴など	クレゾールスルホン酸, β-ナフトール, ジヒドロキシジフェニルスルホン, エトキシ化α-ナフトールスルホン酸, メトキシベンズアルデヒドなど	1a, 1b
	ポリアルキレンオキシド, ゼラチン, ポリアルキレングリコール, POEPOP共重合体, PEGIOE, ペプトンなど	1c
中性すずめっき ピロリン酸浴, グルコン酸浴	ホルムアルデヒド, p-アニスアルデヒド, メトキシベンズアルデヒドなど	1a
	PEG, PEGNPEなど	1c
酸性亜鉛めっき 塩化浴, 酸性アンモン浴, 硫酸浴	ベンザルアセトン, ベンズアルデヒド, クエン酸, 芳香族アルデヒド, ニコチンアミド, コハク酸など	1a, 1b
	PEG, ゼラチン, ポリアルキレンポリアミン・エピクロロヒドリン反応生成物, POEPOP共重合体, PEGNPEなど	1c
アルカリ性亜鉛めっき ジンケート浴, シアン浴	芳香族アルデヒド, 複素環アルデヒド, イミダゾール・エピハドヒドリン反応生成物, モノエタノールアミン, チオカルバジドなど	1a, 1b
	ポリアミンスルホン, ポリビニルアルコール, アルキル化ポリアルキレンポリアミン, PEG, ゼラチンなど	1c

SPS; Bis(3-sulfopropyl)disulfid ビス-3-スルホプロピル-ジスルフィド, JGB; Janus green B ヤーナスグリーンB(染料), PEG; ポリエチレングリコール, POEPOP; ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール, DMTD; 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole ジメルカプトチアジアゾール, PEGNPE; polyethylene glycol mono-4-nonylphenyl ether ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル

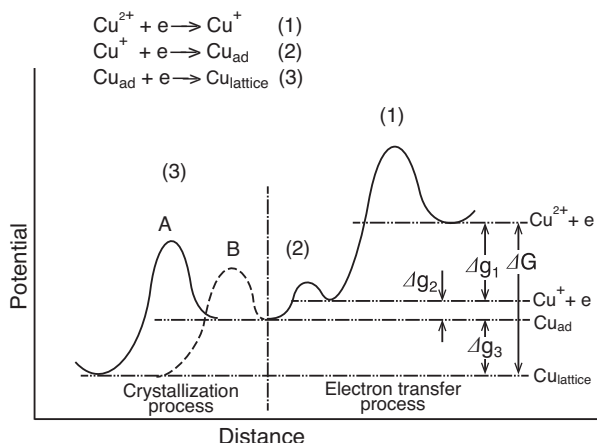


図5 反応のポテンシャルエネルギー曲線

4. 硫酸銅めっき添加剤の作用機構

光沢銅めっきは、1960年頃に優れた添加剤が開発され¹⁰⁾、極めて優れたレベリング光沢特性ゆえに、特に樹脂めっきなどの装飾めっきの下地めっきとして盛んに使われている。1980年代になるとこの添加剤がプリント配線板のスルーホールめっき用添加剤として広く用いられるようになり、最近ではダマシンめっきに代表されるLSI内部配線や、三次元実装配線などにまで用いられている。このため、これまでブラックボックス状態であった添加剤の作用機構についても、注目され研究されるようになってきている。

銅の電析については、比較的早くからフィッシャー、

ボックリス、あるいは延与など著名な電気化学者によりその結晶成長や反応機構が研究されてきたが、実用的なめっきにまで結びつけられることはなかった。1980年ごろから銅めっき添加剤の作用機構が、銅の析出反応や溶解反応と合わせて検討され、その詳細が明らかになりつつある¹¹⁻¹⁵⁾。

ここでは、著者らが検討した銅めっきの析出溶解機構について、特に銅めっきで重要な役割を果たす反応中間体 Cu^+ イオンと塩化物イオンの挙動、添加剤成分の相互作用などの研究例を中心に紹介する。

4.1 銅の析出溶解反応機構

銅の析出あるいは溶解反応は、2つの連続する放電反応と結晶化過程からなることが知られている。 Cu^{2+} イオンは Cu^+ イオンに、さらに Cu^+ イオンは吸着銅原子 Cu_{ad} へと還元され、吸着銅原子 Cu_{ad} は、表面拡散あるいは核生成を経て結晶に組み込まれる。図5は、これらの一連の反応のポテンシャルエネルギー曲線を示している。

これらの反応において、一段目の反応(1)が広い電位領域で律速反応であり、結晶化反応(3)も律速過程になりえることが、ボックリスや延与らにより指摘されていた¹⁶⁾。すなわち二段目の反応は非常に早い反応で、ほぼ擬似平衡にあり、界面には Cu^+ イオンが大量に存在することが予想される。このため、2段目の反応が、添加剤の作用においても重要な役割を果たすと考えられ、その挙動を回転リングーディスク電極を用いて詳細に調べた¹²⁾。

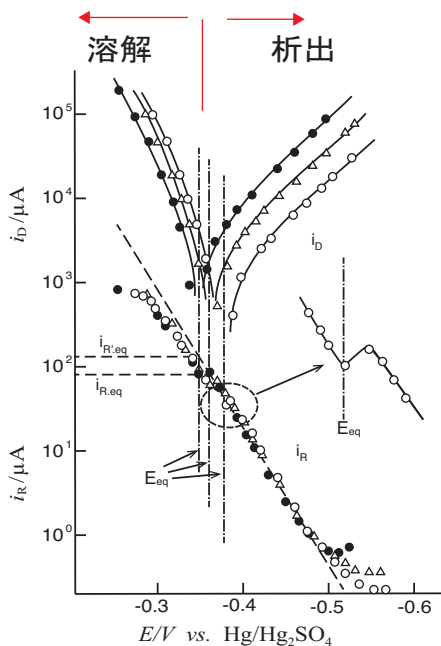


図6 各種濃度の硫酸銅めっきにおける析出溶解曲線と反応中間体 (Cu^+) 濃度の電位による変化¹¹⁾
 硫酸銅濃度；● 1 M, △ 0.4 M, ○ 0.1 M

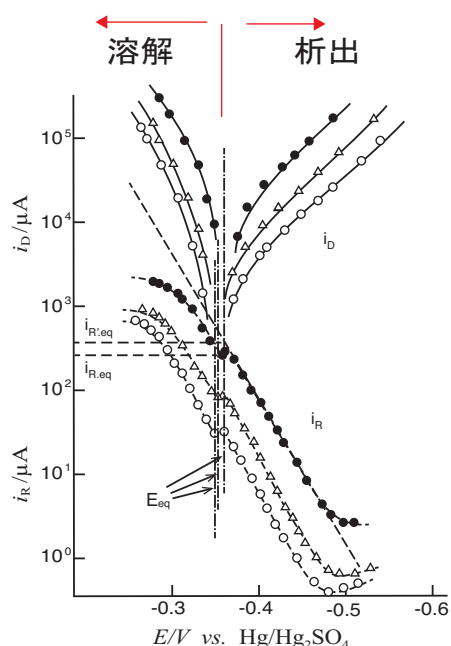


図7 各種温度の硫酸銅めっきにおける析出溶解曲線と反応中間体 (Cu^+) 濃度の電位による変化¹¹⁾
 浴温度；● 50 °C, △ 30 °C, ○ 20 °C

図6および図7は、回転リングディスク電極のディスク電極上に銅めっきを施し、硫酸銅めっき液中で定電位電解法による溶解、析出を行なった場合の電位による溶解電流と析出電流の変化、および白金リング電極上で検出される酸化電流の変化を表したものである。この酸化電流は銅ディスク電極上のCu⁺イオンがリング電極上で酸化されることによる電流であり、Cu⁺イオン濃度に比例している。図6は、めっき液中のCu²⁺濃度を变化させた場合、図7はめっき液の温度を变化させたものである。リング電流、すなわち銅電極上のCu⁺イオン濃度は、いずれの場合にも、電極電位に依存してほぼ直線的に変化し、-0.3 Vから-0.5 Vの広い電位領域でその勾配がほぼ60 mV/decadeである。これは、銅電極上のCu⁺とCu金属の間の反応がほぼ平衡状態にあり、特に銅析出領域では、過電圧が0～150 mVの範囲で擬似平衡の状態が維持されていることを示している。また、アノード領域では、大量のCu⁺イオンが存在していることを示している。

4.2 酸性硫酸銅めっきのCl⁻許容濃度の電位依存性

硫酸銅めっきではCl⁻が微量加えられるが、過剰になると銅陽極の表面上でCuClを形成して沈殿し、銅陽極の溶解を阻害する。Cu⁺濃度の電位依存性が明らかになり、さらにCuClの溶解度積が1.2 × 10⁻⁶であることから、容易にCuClを形成する臨界塩化物濃度の電極電位依存性を知ることができる。図8はCuClの沈殿生成領域を塩化物濃度と電極電位を用いて示したものである。図において斜線で示した部分が沈殿生成領域であり、電位が卑になるほど塩化物の臨界濃度

は高くなる。この場合、Cu²⁺濃度が高いほど斜線の領域は低濃度側にシフトし、CuClは沈殿しやすくなる。最近、金属銅陽極の代わりに、不溶性陽極を用いる硫酸銅めっきプロセスが広まりつつある。この方法は銅源としてのCuOの補給さえ十分確保できればCu⁺濃度、塩化物濃度などのめっき液成分管理上、さらには品質管理上も大変好ましい。

4.3 Cl⁻と光沢剤成分の相互作用¹¹⁾

光沢硫酸銅めっきの添加剤はCl⁻と3種類の有機系添加剤成分で構成される。それらの相互作用をハルセルを用いて詳細に検討した例を紹介する。P、S、Jで示す添加剤成分は次のとおりである。

P: ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール (抑制剤 分子量 3300); 1.6 μM ~ 1.0 mM, S: 2-メルカプトベンゾチアゾール Sプロパンスルホン酸 (促進剤 分子量 288); ~ 2.0 mM, J: ヤーナスグリーン B(染料) (平滑化剤); ~ 80 μM, Cl⁻; 1 ~ 3 mM

ハルセル外観をパターン化し、このパターンが添加剤成分の組み合わせと濃度によりどのように変化するかを調べ、併せて電流電位曲線との相互関係を調べるという手法で検討した。その場合、特に塩化物イオンと各成分の相互作用について注目した。

成分の組み合わせで、明瞭なパターン変化が得られる。図9には、Cl⁻イオンを含む場合についてP、SあるいはJを単独添加した場合、およびPとSを混合添加した場合のパターンを示す。Pの添加濃度が低い場合、凹凸めっきが得られ、Pが一定濃度以上になると半光沢になる。SあるいはJでは凹凸めっきは得られず半光沢か無光沢である。これよりPにより表面皮

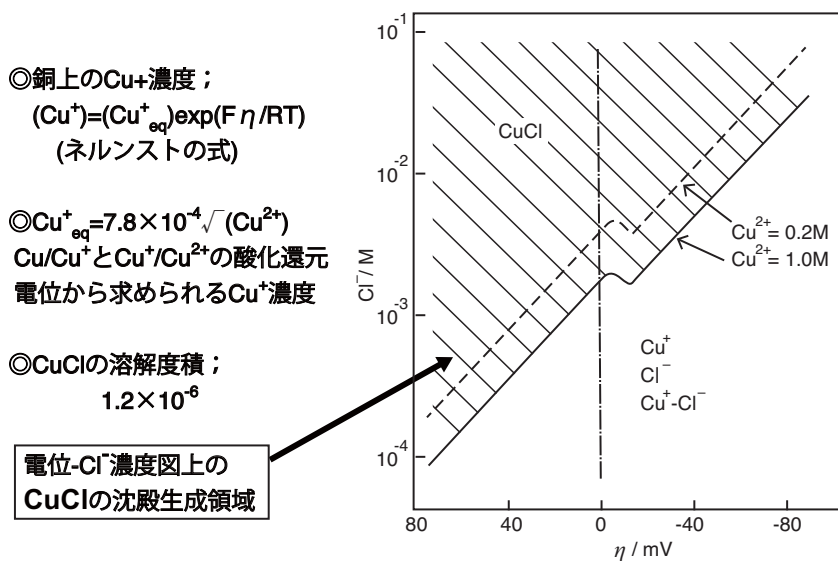


図8 硫酸銅めっき液におけるCl⁻の許容限界濃度領域の電位依存性
Cu²⁺濃度が低いほど許容濃度は上昇
電位が低い(卑)ほど許容濃度は上昇

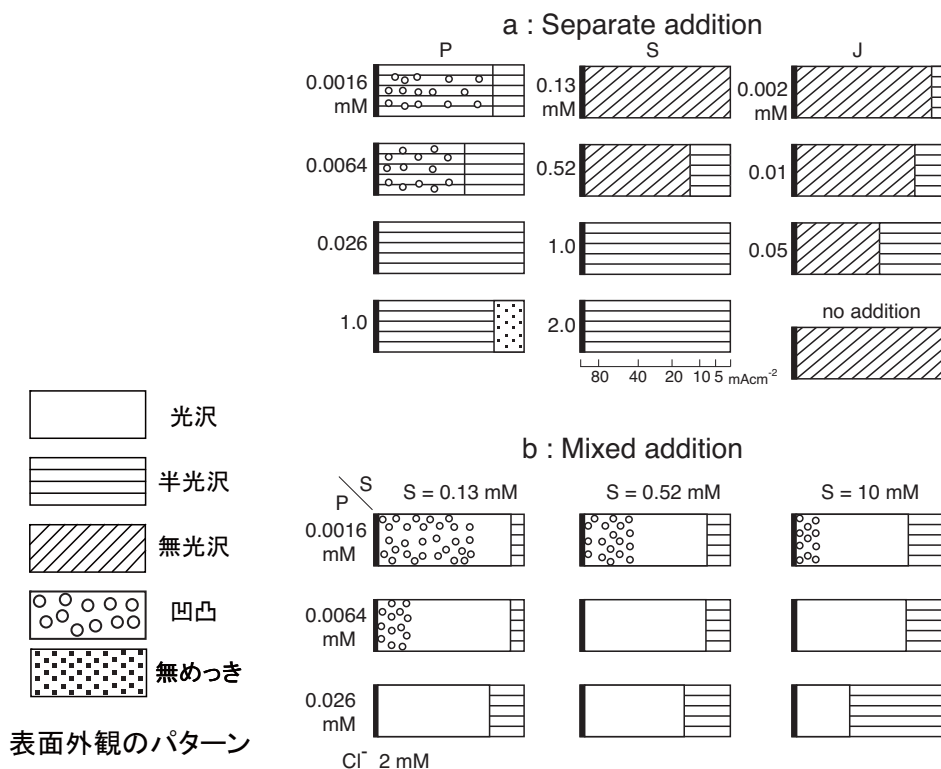


図9 Cl⁻共存下におけるP, SおよびJ成分の単独添加及び混合添加によるハルセルパターンの変化
a; 単独添加, b; 混合添加

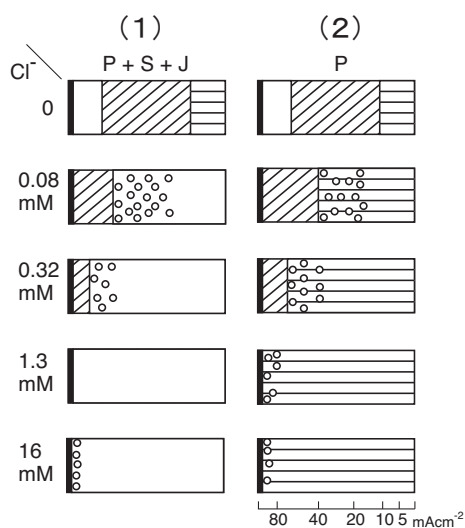


図10 Cl⁻濃度を変化させた場合のハルセルパターンの変化

- (1) P 26 μM + S 0.13 mM + J 4 μM 共存
- (2) P 26 μM 共存

膜形成が行われると推測される。

Cl⁻存在下でPとSを混合添加すると低電流密度域を除いて、広い電流密度領域で光沢めっきが得られる。この場合、Pの添加濃度が低いと、やはりP添加に特有の凹凸めっきになる。この系にさらにJを添加すると全面が光沢になる。PがCl⁻イオンの存在下で皮膜形成することが、光沢発現の必要条件と考えられる。

この結論を確認するため、Pを加えた系およびP,S,Jを加えた系の2系列について、塩化物イオンを加えていき、そのパターン変化を調べた結果を図10に示す。Pだけを加えた系では、光沢こそ得られないものの、凹凸と半光沢のハルセルパターン変化は、P, S, Jを加えた系のそれと殆ど同じであり、PとCl⁻が平滑化の基本成分であることが理解される。

4.4 銅析出電流電位曲線に及ぼす各添加剤成分の影響

図11は、これまで見てきたハルセルパターンの変化を電流電位曲線の変化として眺めたものである。図11左は、Cl⁻イオンを含まない系であり、図11右はCl⁻イオンを含む系である。Cl⁻を含まない場合、いずれの添加剤も低い過電圧領域でのみ抑制作用を示す。但し、Sだけは一定以上の卑な電位になると促進作用を示す。Cl⁻イオンを含む場合、PとJは広い電流密度範囲で最も強く反応を抑制するが、これにSが含まれると、広い電流密度領域で適度に反応を抑制する。SはPあるいはPとJの共存下では反応促進作用を持つといえる。この電流電位曲線に現われる特徴は、ハルセルパターンの変化とよく対応する。すなわち、S成分による光沢の発現と反応促進作用が対応している。S成分は、マイクロなレベルで凹部での反応促進作用を持つことが推測される。

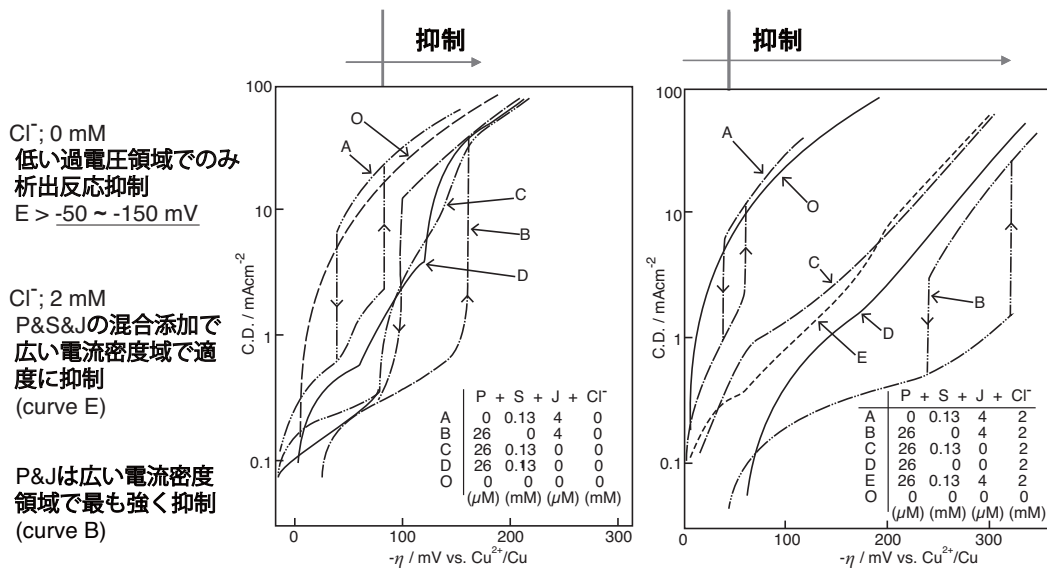


図 11 添加剤各成分の組み合わせによる析出反応の抑制挙動
左図; Cl⁻ 0 mM, 右図; Cl⁻ 2 mM

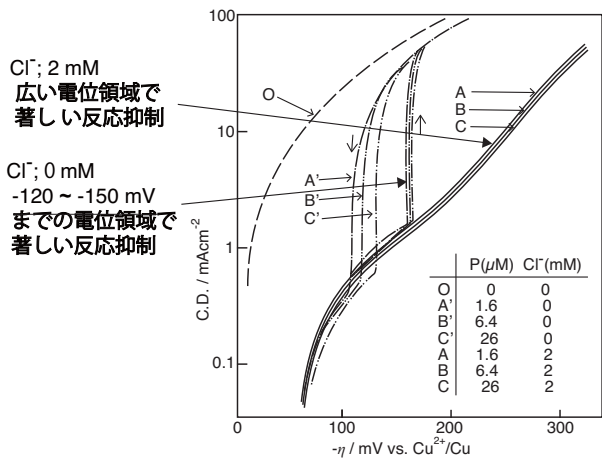


図 12 P と Cl⁻ による析出反応の抑制挙動

4.5 P と Cl⁻ イオンによる皮膜形成

ハルセルパターンの変化から P と Cl⁻ が皮膜形成のための基本成分ではないかと推測し、これを電流電位曲線で確認した。図 12 に Cl⁻ イオンを含む場合と含まない場合について P を添加したときの電流電位曲線を示す。いずれの場合も自然電位は、銅の平衡電位から約 60 mV 卑な電位にシフトする。しかし、Cl⁻ イオンを含まない場合、-150 mV までは電流を強く抑制しているが、それを超えると急激に電流が流れ出す。一方、Cl⁻ イオンが存在するとそのまま電流が抑制されればほぼ直線的な増加を示す。実際のめっきはこの電位領域で行なわれており、添加剤を含まない場合と比較し、極めて大きな析出過電圧でめっきをしていることになる。

ここで注目すべきは、自然電位が 60 mV 程度シフトすること、および Cl⁻ が存在しない場合、過電圧が

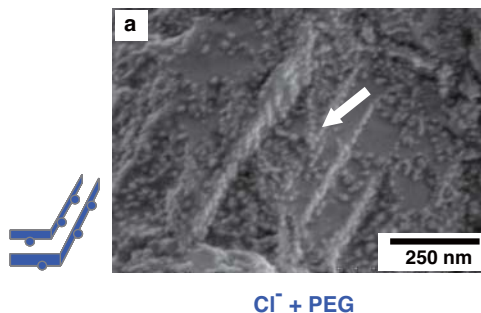


図 13 銅表面に吸着した P(PEG 分子) の SEM 写真¹⁴⁾

150 mV 程度になると突然析出電流が大きくなることである。いずれも P によるものであるが、擬平衡状態にある Cu⁺ イオンと P との関係が予想される。これらの挙動は、明らかに P による皮膜形成を示唆している。著者らは P が Cu⁺ イオンとポリカチオンを形成してめっき表面に静電的に付着して反応を抑制すると推測したが、近藤ら¹⁴⁾により SEM によりその存在が確認されており、その写真を図 13 に示す。真空中で観察しているため P 成分が球状になって付着しているようである。実際の水溶液中での状態を観察できることが期待される。

4.6 S 成分の反応促進作用と穴埋めっきの機構

添加剤の S 成分は反応促進作用を持ち、ミクロなレベルで凹部の析出反応を促進し光沢化に寄与することを先に述べた。この光沢めっき添加剤の作用が、表面形状制御が可能なめっき技術、すなわち穴埋めっき技術として、LSI の内部配線や三次元実装配線のめっきに適用されている。

穴埋めっきでは、反応促進成分である S 化合物(こ

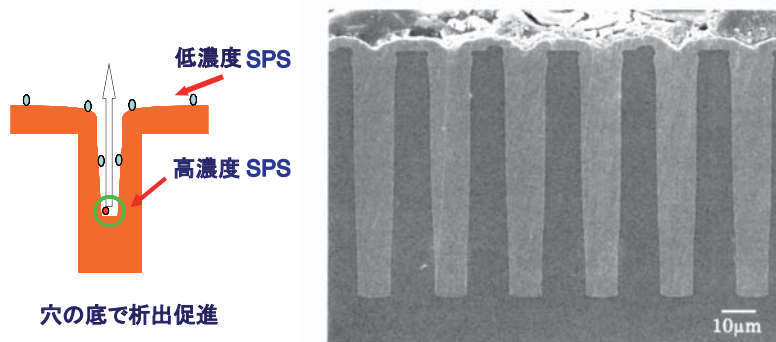


図 14 Si の高アスペクト比穴埋銅めっき³⁾
 近藤和夫編著；「初歩から学ぶ微小めっき技術」, 工業調査会 (2004)

ここでは SPS) が穴の底に入り込み、ここでの濃度が穴の外よりも高くなることによって穴埋めが進む。分子量の大きい高分子性の P(PEG など) 成分は穴の中には入りにくいと考えられる。図 14 にその模式図を示す。

ここで SPS は、銅表面に吸着するとともに Cu²⁺ イオンに配位して、Cu²⁺ イオンの還元を助けるエレクトロブリッジの役割を果たす。銅電極中の電子が吸着した硫黄を介して Cu²⁺ イオンに移動し、Cu⁺ への、さらには Cu 原子への還元を促進すると考えられる。図 15 にその模式図を示す。

なお、この電位領域では既に銅めっき反応の 2 つの連続する素反応がいずれも律速になっており (Cu²⁺ → Cu⁺ だけが律速段階ではない)、どちらに配位しても促進作用を期待できると思われる。この場合、条件によっては、SPS は還元されることにより S-S 結合が切れて Cu⁺ イオンと錯体を形成し、銅表面から離脱する場合も考えられる。実際、これを検出したという報告もある。

5. おわりに

添加剤の作用としては、めっき表面に付着して反応を促進する、あるいは抑制する作用 (付着物機構と呼ぶ)、および拡散律速条件下での電解消耗作用による表面形状制御が重要である。光沢めっきは、こうした添加剤のめっき反応促進作用と抑制作用をうまく利用している。LSI や三次元実装配線で重要な穴埋銅めっきも同様の原理でおこる。銅めっきを例として、Cu の析出機構を示すとともに、反応中間体 (Cu⁺ イオン) の挙動と添加剤の作用が密接に関係していることを紹介した。

ニッケルめっき、亜鉛めっき、スズめっきなど多くのめっきで光沢めっきが実用されている。銅めっきの

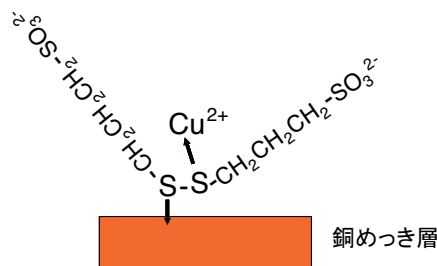


図 15 SPS の界面錯形成作用による Cu 析出促進機構

場合と同様に、これらの系についても析出機構を明らかにし、添加剤を工夫することにより表面形状制御が可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 気鍍金研究会編：めっき教本, 日刊工業新聞社 (1986)
- 2) 吉沢四郎編：共立全書 電気化学Ⅲ 第 4 章, 共立出版株式会社 (1974)
- 3) 近藤和夫編：初歩から学ぶ微小めっき技術, 工業調査会 (2004)
- 4) J. Osterwald and J. Schulz-Harder: Galvanotechnik, **66** (1975) 360.
- 5) 兼松 弘, 鈴木健生：めっき欠陥の顕微鏡写真第 2 集, 21 世紀社 (1980)
- 6) 小西三郎, 横井昌幸, 市村達郎: 金属表面技術, **33** (1978) 19.
- 7) J. Matulis et al: Plating, **56** (1969) 1147.
- 8) H. Brown: Plating, **55** (1968) 1047.
- 9) 横井昌幸：めっき最新技術, 情報機構 (2006) 47.
- 10) O. Kardos: USP 725209 (1968)
- 11) 横井昌幸, 小西三郎：金属表面技術, **34** (1983) 434.
- 12) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi: DENKIKAGAKU, **47** (1979) 654., **51** (1983) 310., **52** (1984) 218.
- 13) J. J. Kelly and A. C. West: J. Electrochem. Soc., **145**, (1998) 3472.
- 14) K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe: J. Electrochem. Soc., **151** (2004) C250.
- 15) E. Farandon, F. C. Walsh and S. A. Campbell: J. Appl. Electrochem., **25** (1995) 572.
- 16) 例えば J. O'M. Bockris and M. Enyo: Trans. Faraday Soc., **58** (1962) 1187.