

AFM, QCM-D およびエリプソメトリーを用いた 銅めっき添加剤吸着状態の解析

久保田 賢治^a

^a 三菱マテリアル(株) 中央研究所 (〒311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14)

Analysis of Adsorption State of Additive for Copper Electrodeposition using AFM, QCM-D and Ellipsometry

Kenji KUBOTA^a

^a Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation (1002-14 Mukohyama, Naka-shi, Ibaraki 311-0102)

Keywords : Electrodeposition, Additive, Adsorption, QCM-D, Ellipsometry

1. はじめに

めっきでは、添加剤と呼ばれる、金属塩などの主成分とは異なる微量添加物を電解液に加えることで、めっきの仕上がりが外観はもとより、膜厚分布や、膜物性、析出物の結晶組織を大きく変化させることができる。添加剤開発の歴史は古く、1847年には早くも銀めっきの光沢剤が見いだされ¹⁾、銅や亜鉛の電解製錬では、膠がカソードの表面形状を平滑にするための添加剤として1930年段初頭には既に用いられている^{2),3)}。1934年にはワット浴に芳香族スルホン酸を添加する光沢ニッケルめっき浴が開発され^{4),5)}、この発明をベースに種々の改良を経て現代の光沢ニッケルめっき浴に至っている。このように、めっきの技術開発は添加剤の進歩と共に歩んできた。

春山の著書⁶⁾に示されているように、添加剤の作用を普遍化すると、電析反応の交換電流密度や表面拡散速度に影響を与えることで、結晶析出反応を制御することと理解することができる。添加剤がめっき加工にもたらす効果は非常に大きい。例えば、ニッケルめっき処理では、添加剤を加えた光沢ニッケルめっきは析出後に光沢外観を有することから、従来行っていた光沢化のためのバフ研磨作業を省略することが可能となり、添加剤による光沢化が製造工数の大幅な削減に貢献した。プリント配線板の電解銅めっきでは、添加剤の作用により微細でアスペクト比の高いスルーホールに均一な膜厚の銅膜を形成⁷⁾したり、レーザービア内に銅めっきを充填⁸⁾したり、することを可能としている。交換電流密度が高い酸性浴を用いた錫めっきでは、添加剤無しでは樹枝状析出となり膜状の析出物を得ることすらままならない。

添加剤に関する従来研究では、硫酸銅めっきに用いられるポリエチレングリコール(PEG)とジスルフィド化合物の作用機構に関するものが最も充実している。例えば、横井らはPEGと塩化物イオンを添加した硫酸銅めっき浴に対して電気化学測定を行い、PEGによる電析反応の抑制効果を認め、

塩化物イオンによる抑制効果の強化を示した⁹⁾。このような電気化学測定法による研究は多数行われており^{10),11)}、添加剤が持つ抑制や促進といった作用に関する理解は着実に進歩してきた。

一方で、添加剤が電極表面にどのように存在しているか直接観察する研究については十分に進んでいない。この点がめっきの添加剤を未だにブラックボックスたらしめているものと考えている。電極表面に存在しているめっき添加剤を直接観測するための一番の障害は、添加剤が電極と電解液の固液界面に存在するため、固液界面を *in-situ* で解析しなければならない点である。固液界面を解析する手法としては光学反射法、表面増強ラマン散乱(SERS)などの分光学的手法、走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)といった吸着物を像としてとらえる走査プローブ顕微鏡法、溶液中で吸着質量を測定できる水晶微小振動天秤法(QCM)などがある。

このような研究は、硫酸銅めっき浴の添加剤を対象として既にいくつか実施されている。PEGを対象として、電気化学水晶振動子微小天秤法(E-QCM)を用いた、吸着質量測定^{12),13)}やSERSを用いた解析¹⁴⁾が行われており、特にJamesらがE-QCMを用いて行った研究では、PEGの単位面積あたりの吸着質量から吸着構造を予想した踏み込んだ内容となっている¹²⁾。残念ながらこれらの研究には不十分な点があった。QCMで測定される吸着質量には、吸着膜中に取り込まれた水と水の質量も含まれており¹⁵⁾、水と水の寄与分を考慮しないと解析を誤る可能性があるが、その点が考慮されていない。また、これらの従来研究では、添加剤吸着膜の物性に関する情報が不明であると共に、PEGに焦点を絞って研究が行われているため、添加剤として用いられる物質の化学構造が異なると、吸着状態がどのように変化し、添加剤の作用がどのような影響を受けるか予測が困難であった。

他方で、エネルギー散逸測定機能付き水晶振動子微小天秤法(QCM-D)と、エリプソメトリー(SE)を組み合わせた、吸

着速度、水和水量および吸着膜の物性情報を得るための吸着膜解析法が開発され¹⁶⁾、界面化学の分野で活用されつつある。我々は、一つの手法から得られる情報は限られるが、これらの原理の異なる固液界面解析手法を組み合わせることで、めっき添加剤の吸着状態をより明らかにできるものと考えた。

本解説では、我々が実施した、銅めっき添加剤、特に抑制剤¹⁷⁾として用いられている表1に示す水溶性高分子と界面活性剤を対象として、電気化学エネルギー散逸測定機能付き水晶振動子微小天秤法(E-QCM-D)、SEおよびAFMを併用し、界面活性剤および水溶性高分子の、金属表面における吸着状態解析を実施し、さらに解析に用いた物質について、電気化学測定法による電析抑制効果の測定と、電析物の観察を行い、添加剤の吸着状態と電析反応の関係について考察した研究¹⁸⁾を紹介する。

2. E-QCM-D による吸着量解析と電気化学測定による抑制効果の定量化

手始めにE-QCM-Dで測定される電極表面への添加剤の吸着量の測定を行い、吸着量と電気化学測定で測定された抑制効果について相関関係を調査した。添加剤による電気化学的な反応抑制効果については分極曲線を用いて議論することが広く行われているが、本研究ではより定量的な評価に近づけるために、電気化学交流インピーダンス測定を行い、0V vs. Ag/AgClの定電位における銅電析反応の反応抵抗を添加剤が持つ抑制効果の指標とした。E-QCM-D測定では電気化学交流インピーダンス測定結果と比較するために、0V vs. Ag/AgClの定電位条件下にて吸着量の測定を試みた。ここで得られた吸着量に対して、反応抵抗をプロットした結果を図1に示す。親水基にポリエチレングリコール鎖を持つPEGと非イオン性界面活性剤に着目すると、破線で示すように、吸着量が増えるとともに反応抵抗も上昇する比例傾向を示した。このように、添加剤の化学構造が近い場合、吸着膜の質が似ているため、吸着している物質の量が増えるほど、吸着サイトの数が増えたり吸着膜の厚みが厚くなったりすることで反応抑制効果が高まるものと考えられた。一方で、PEGとは化学構造が大きく異なる、PVA、LAS、CTABは、PEGや非

イオン性界面活性剤とは大きく異なる傾向を示した。陽イオン性界面活性剤のCTABは、POELよりも吸着量が少ないにも関わらず、桁違いに高い電析反応抵抗を示した。PVAは吸着量がPOELより多かったが、電析反応抵抗はPOELの5分の1と小さかった。さらに、LASはPOELとPOENの中間の吸着量であったが電析抑制作用は極めて弱かった。このように、吸着量と電析反応抑制作用が相関しない場合があることが判明した。

3. SEとQCM-D同時測定による吸着膜中の水和水量と吸着速度評価

QCMで測定された吸着量と電析反応抑制作用が相関しない原因を調査するためにQCM-D、エリプソメトリー同時測定¹⁹⁾を実施した。その結果を図2に示す。QCM-Dでは、吸着膜中の水和水も含めた質量が測定される一方で、エリプソメトリーでは、吸着物の光学特性を用いて膜厚を算出するため、水和水の量を除いた膜厚を求めることが可能であり、さらに(1)式として示すde Feijterの式²⁰⁾を適用すると、測定された膜厚から吸着質量を求めることができる。ここで、 Γ は吸着質量、 n_f は吸着層の屈折率、 n_0 はバルク溶液の屈折率、 d_f は吸着層の平均膜厚、 dn/dc は屈折率の濃度依存性である。

$$\Gamma = \frac{(n_f - n_0)}{dn/dc} d_f \dots\dots\dots (1)$$

これらの手法で測定した吸着量の差から吸着膜中に含まれている水和水の量を求めることが可能である。図2(b)に示すように、エリプソメトリーにより、PVA吸着時の質量の経時変化を測定すると、PVA分子の吸着は、始めの2分間に多量にかつ速やかに吸着しその後は大きく変化しないことが分かる。一方で、図2(a)に示すようにQCM-DでPVA吸着時の質量変化を測定すると、添加から5分後も大きく質量が増加し続けた。この差の原因は、初期に吸着したPVA分子のコンホメーションが変化し、次第に水和水を膜中に取り

表1 本実験で使用した水溶性有機添加剤

Type	Name
Water Soluble polymer	Polyethylene glycol Molecular weight 600 (PEG)
	Polyvinyl alcohol Degree of polymerization 500 (PVA)
Nonionic surfactant	Polyoxyethylene (10) lauryl ether (POEL)
	Polyoxyethylene (10) monophenyl ether (POEP)
	Polyoxyethylene (10) naphthyl ether (POEN)
Anionic surfactant	Sodium linear dodecylbenzenesulfonate (LAS)
Cationic surfactant	Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)

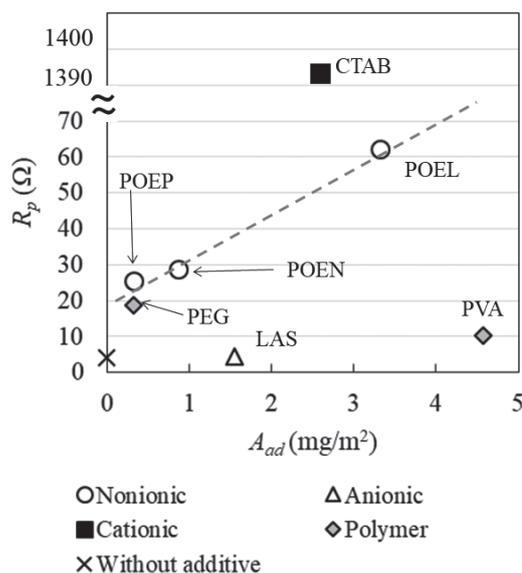


図1 EISで測定した電析反応抵抗 R_p とE-QCM-Dで測定した吸着量 A_{ad} の関係

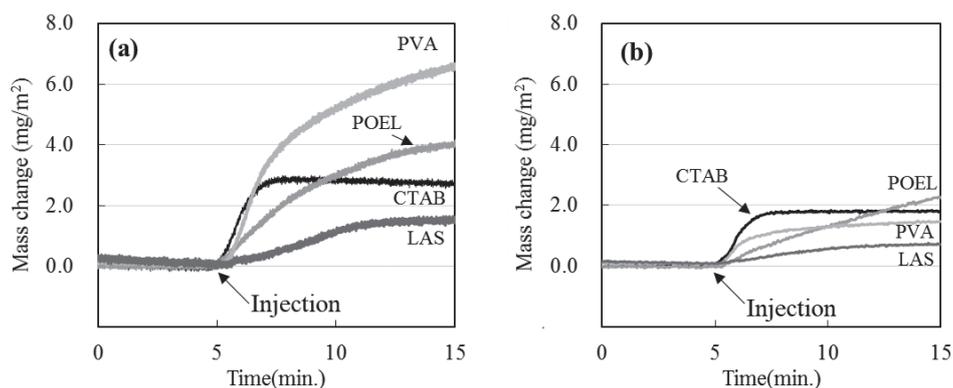


図2 QCM-Dとエリプソメトリーによる質量変化同時測定結果
(a) QCM-D, (b) エリプソメトリー

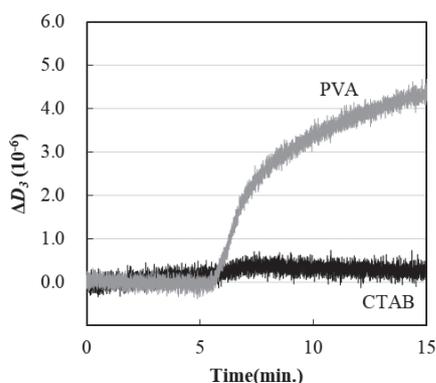


図3 0.1 mol/dm³ 硫酸, 30 mg/dm³ 塩酸混合水溶液中における添加剤吸着時のエネルギー散逸値変化 ΔD_3 変化

込んでいくためと考えられる。また、PVAではQCM-Dで測定した吸着量がエリプソメトリーで測定した吸着量の3倍に達し、PVAの吸着膜が水和水を多量に取り込んでいることが示唆された。QCM-Dに備わっている機能を用いるとこの考察をさらにサポートするデータを得ることができる。QCM-Dでは質量変化に相関する共振周波数と共に、Dissipation (エネルギー散逸)と呼ばれる吸着物の粘弾性に相関のある値を測定することができる²¹⁾。Dissipationの値は高いほど吸着物の粘弾性が高いことを示す。図3にQCM-Dで測定した、CTABとPVAを添加した際のエネルギー散逸値 D_3 の測定結果を示す。それぞれの ΔD_3 測定結果を比較すると、PVAの ΔD_3 値は、CTABのそれと比較すると数倍と高かった。このことからPVAは水和水を多量に取り込んだゼリー様の粘弾性の高いソフトな膜を形成することが示された。PVAは分子中に多くのヒドロキシル基を持つため、親水性が高く合成樹脂でありながら温水に溶けるという性質を持っており、身近では液状のりなどに使われている。この液状のりのような水を多く含むソフトな膜が電極とめっき液界面に形成されているという、従来の解析手法では得られなかった情報を得ることができた。

さて、PVAとは逆に、電析反応抑制作用が最も高かった

CTABでは、図2に示されている結果からQCM-D、エリプソメトリー測定共に、添加3分程度で速やかに吸着が平衡に達し、QCM-Dとエリプソメトリーの測定結果の乖離が少なかった。このとき、QCM-Dの測定値とエリプソメトリーの測定結果の差異は1.5倍以下とPVAのそれよりも大幅に小さかった。このことから、CTABは水和水量が少ない緻密な膜を表面で形成しており、このような膜の質が強い電析反応抑制効果に寄与しているものと予想された。

PVAとCTABの中間の電析反応抑制作用を示したPOELでは、QCM-Dとエリプソメトリー測定で同様の波形が観察されたが、QCM-Dの測定値の方がエリプソメトリーで測定した吸着量よりも1.5~2倍程度高い値となり、CTABのそれよりも多くの吸着水を含んでいることが示唆された。PVAでの検討結果も併せて考察すると、膜の緻密さがめっきの電析反応抑制効果に強く影響を及ぼしているものと考察された。

陰イオン界面活性剤のLASは吸着速度という観点において、POELやCTABと異なる傾向を示した。図2に示すように、LASは吸着平衡に達するまでに7分程度かかっており、他の物質よりも明らかに吸着速度が遅かった。LASは今回評価した物質の中で最も抑制効果が弱い吸着量はPEGと比較すると必ずしも少なくなく、PVAと比べると水和水量も多くないことから、他の物質との一番の差異である吸着速度が、電析反応抑制効果に影響を及ぼすものと考えられた。

4. AFMによる吸着膜のモルフォロジー観察

ここまでで、QCM-D、SEにより各物質が形成する吸着膜の吸着量と水和水量、粘弾性について情報を得て、電析反応抑制効果と比較することで、吸着膜のこれらの性質が電析反応抑制効果に与える影響について考察してきた。これらの情報に加えて、吸着膜の形状を像として捉えることは、吸着膜の均一性に関する情報を与えるとともに、添加剤の存在形態を直感的に理解することにつながるため、大いに意義があるものと考えられる。原子間力顕微鏡法は溶液中でも極めて高い分解能の像を得ることが可能で、近年大きく進歩している技術である²²⁾。著者らはこの液中AFMを用いて吸着膜の姿を捉えることに挑んだ。図4に各添加剤を含む希硫酸中で観察した液中AFM像を示す。添加剤無しでは数10~100 nm

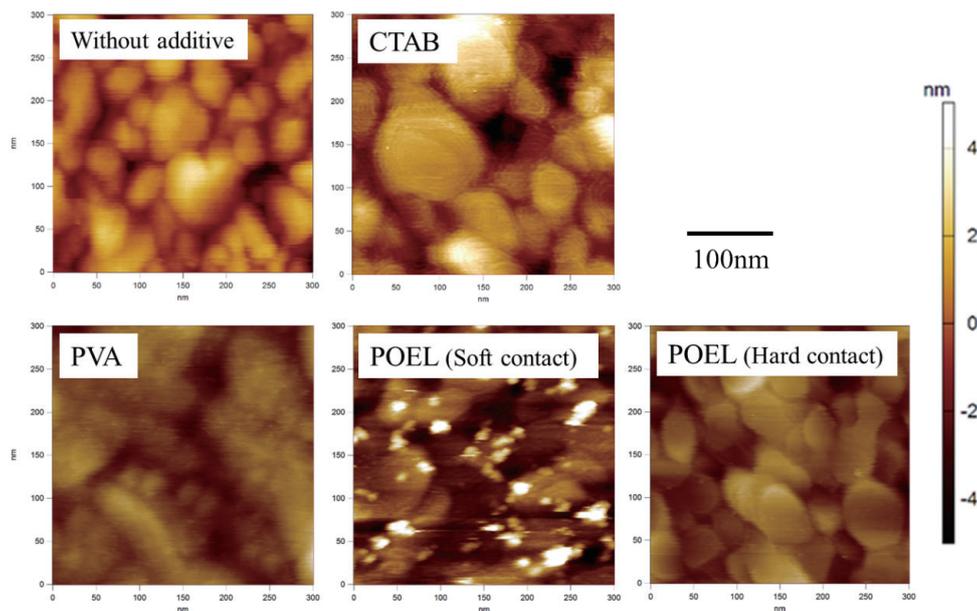


図4 0.1 mol/dm³ 硫酸, 30 mg/dm³ 塩酸混合水溶液中における AFM 観察結果

サイズの QCM 基板の Au の粒子が観察される。CTAB を添加すると Au 粒子に数 nm 間隔の縞模様が観察された。CTAB は液中でシリンダー状のミセルを形成して吸着することが知られており^{23),24)}, Au 表面に吸着したシリンダーミセルが観察されているものと考えられる。PVA を添加した場合は, Au 粒子の境界が不鮮明となり, 添加剤無しで観察された像と比較すると凹凸の少ない像が観察された。これはゼリー様の非常に柔らかい膜が全面に形成されていることを示唆しているものと考えられる。POEL を添加した場合はセットポイントにより観察される像が大きく異なった。AFM による形状測定では, プローブと基板との間に働く原子間力を一定にしながらプローブを走査し, その際のプローブの Z 方向の動きを記録することで形状像を得ている。この原子間力の設定値がセットポイントとよばれる。POEL を添加した場合は, セットポイントにより観察される像が大きく異なった。セットポイントを弱く設定し観察した場合, 10~50 nm 程度の二次元的には円状, 三次元的には球がつぶれたような構造と類推される吸着物が観察された。一方, セットポイントを強め, カンチレバーで強く基板表面をタッピングすると, 弱いセットポイントでみられた吸着物は観察されなくなり, 基板表面の Au 粒子が明瞭に観察されるようになった。以上のことから, Au 基板の表面に POEL は吸着できるが, カンチレバーから受ける圧力により脱着することが示唆された。このような性質は, POEL による吸着膜が極めて柔らかいことに起因すると思われる。

これらの吸着膜のモデルを図5に示す。図5(a)のCTABの吸着状態はシリンダー状のミセルが緻密で水和水の少ない比較的にリジッドな膜を速やかに形成するため, 非常に強い電析抑制効果を示す。図5(b)のPOELを代表とする非イオン性界面活性剤は, 柔らかい吸着膜を形成する。非イオン性界面活性剤の吸着膜はCTABのそれよりも水和水量が多く緻

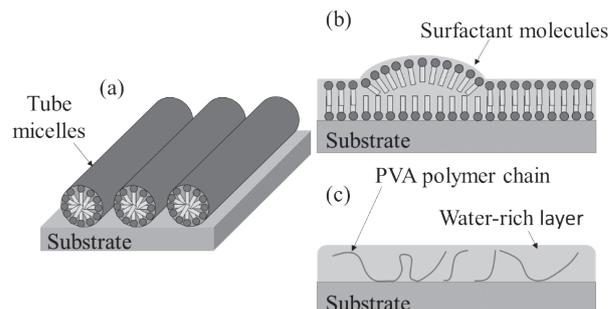


図5 各添加剤の金属表面における吸着モデル
(a) CTAB, (b) POEL, (c) PVA

密でないために, CTAB よりも弱い電析抑制作用を示したものと考えられる。図5(c)のPVAは水和水を多量に含むゼリー様でソフトな吸着膜を形成し, 吸着膜が粗な構造であるため電析抑制効果は弱い。POELの例のように, 吸着物が均一に成膜されているのか, 集合体として吸着しているのかという, QCM-D や SE では知ることができない情報を AFM 観察により得ることができた。このように液中 AFM により膜の形状観察を行うことで, 添加剤が電極と液界面にどのように存在しているかより明確につかむことが可能となる。

5. おわりに

QCM-D, エリプソメトリーおよび AFM を用いて複合的に添加剤が電極界面で形成する吸着膜の構造を解析することにより, 従来議論されていた QCM で測定される吸着量だけでなく, 吸着膜の構造, 吸着膜の緻密さ, 水和水の含有量, 吸着速度に関する知見を得ることができた。そしてこれらのパラメーターは電析反応抑制作用に深く関与することが示唆された。これらの手法は固液界面における吸着物の物性情報を与える数少ない手法であり, めっき添加剤作用機構の理解の

ための強力な手法になるものと考え。液中 AFM については装置性能の進歩が目覚ましく、今後大きく発展し、より広く適用できるようになる手法だと考えている。吸着速度の影響と吸着物のモルフォロジーについては本研究で見いだされた重要なパラメーターと考えており、その後より踏み込んで研究を続けている^{25),26)}。

めっき添加剤は古くからめっきの技術の中核でありながら、多くの部分がブラックボックスとされてきた。しかしながら、存在形態について一つ一つ紐解いていくと、界面化学では当たり前の物理的な吸着現象が根幹にあることが見えてきた。今後は目先の効果ばかりを追わずに、添加剤作用機構に関するメカニズムを解明していくことが重要と考える。原理原則を知ることで、より積極的な分子設計が可能となり、より革新的な添加剤の開発につながっていくものと期待している。

(Received December 18, 2020)

文 献

- 1) 根津弘幸; 金属表面技術, **37**, 682, (1986).
- 2) 佐藤廣太; 日本鑛業會誌, **44**, 253, (1928).
- 3) 齋藤三郎; 日本鑛業會誌, **49**, 775, (1933).
- 4) 丸山 清; 金属表面技術 現場パンフレット, **8**, 16, (1961).
- 5) 林 忠夫, 川崎元雄, 石田武男; 金属表面技術, **30**, 416, (1979).
- 6) 春山志郎; 表面技術者のための電気化学第2版, p.151 (丸善, 2005).
- 7) 千葉国雄; サーキットテクノロジー, **4**, 255, (1989).
- 8) 松浪卓史, 伊藤智子, 岩本由香, 大和 茂; エレクトロニクス実装学会誌, **4**, 629, (2001).
- 9) M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi; *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **52**, 218, (1984).
- 10) K. R. Hebert, S. Adhikari, J. E. Houser; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C324, (2005).
- 11) M. J. Willey, A. C. West; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D156, (2007).
- 12) J. K. James, A. C. West; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3472 (1998).
- 13) K. Kondo, T. Matsumoto, K. Watanabe; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C250 (2004).
- 14) F. Z. Vivian, X. Li, and A. A. Gewirth; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9415 (2003).
- 15) K. Ariga and Y. Okahata; *Langmuir*, **10**, 2272 (1994).
- 16) F. Höök, J. Vörös, M. Rodahl, R. Kurrat, P. Böni, J. J. Ramsden, M. Textor, N. D. Spencer, P. Tengvall, J. Gold, B. Kasemo; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **24**, 155 (2002).
- 17) P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deliginni, P. C. Andricacos; *IBM J. Res. & Dev.*, **49**, 3 (2005).
- 18) 久保田賢治, 樽谷圭栄, 中矢清隆, 酒井健一, 酒井秀樹; 表面技術, **69**, 521 (2018).
- 19) R. P. Richter, A. R. Brisson; *Biophysical Journal*, **88**, 3422 (2005).
- 20) J. A. de Feijter, J. Benjamins, F. A. Veer; *Biopolymers*, **17**, 1759 (1978).
- 21) 酒井健一; 日本接着学会誌, **54**, 459 (2018).
- 22) 福岡剛士; 表面技術, **69**, 2 (2018).
- 23) S. Manne, H. E. Gaub; *Science*, **270**, 1480 (1995).
- 24) J. Brinck, F. Tiberg; *Langmuir*, **12**, 5042 (1996).
- 25) 福井貴裕, 樽谷圭栄, 久保田賢治, 中矢清隆, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹; 表面技術, **71**, 37, (2020).
- 26) T. Fukui, K. Kubota, Y. Tarutani, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai; *Chemistry Letters*, **49**, 952 (2020).