

中性無電解銅めっき速度の QCM 測定

Measurement of neutral electroless copper plating rate with QCM method

千葉工大工¹ ○(M1) 沢藤 友哉, 杉浦 修

Chiba Inst. of Tech., °Tomoya Sawafuji, Osamu Sugiura

E-mail: sugiura.osamuit-chiba.ac.jp

【はじめに】中性無電解銅めっき法[1]は、pH=7 で銅をめっきでき、めっき中に水素ガスを発生しないという特長をもち、集積回路製造プロセスに適合可能なめっき方法である。さらに、還元剤であるコバルトエチレンジアミン錯体の磁性から、めっき部分の磁界が大きくなるように磁場勾配を与えるとめっき速度が上昇するという特徴も有している。しかし、反応機構は十分に調べられていない。今回、QCM 法でめっき膜の時間推移を計測し、反応機構を検討したので報告する。

【QCM 測定結果】硫酸銅、エチレンジアミン、硫酸を含む水溶液（A 液）と、硫酸コバルトと臭化コバルトを含む水溶液（B 液）を混合してめっき液[2]を作る。最初に A 液を投入し、次に B 液を投入してめっき膜厚の時間推移を計測した。計測中、めっき液は攪拌していない。

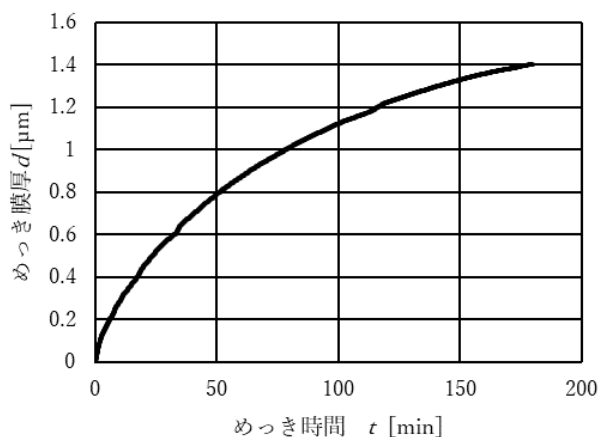


図1 めっき膜厚の時間推移

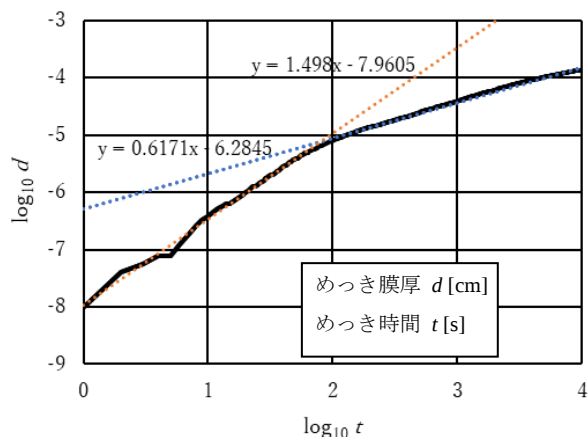
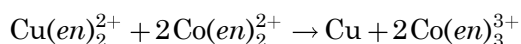


図2 めっき膜厚の時間推移（両対数プロット）

【考察】図1にめっき膜厚の時間推移を示す。めっき膜厚は時間に対してサブリニアに変化し、めっき速度は時間経過とともに低下していることが分かる。グラフはめっき時間の平方根に近い形になっており、めっき速度が原料供給律速になっていることが分かる。めっき初期には 0.04～0.05nm/min のめっき速度となり、この値はめっき液を攪拌したときのめっき速度[2]とよく対応している。図1を両対数プロットすると、図2のように、めっき時間 100 s を境に二つの領域に分かれていた。100s まではめっき時間のほぼ 1.5 乗に比例している。この時間領域では、A 液の次に投入した B 液の成分が、めっき表面のよどみ層を拡散し、めっき表面の B 液成分（コバルト錯体、臭素イオン）の濃度が上昇している状態と説明できる。めっき時間 100 s 以降では、めっき膜厚がめっき時間の 0.6 乗に比例している。この領域は B 液成分の濃度の上昇が終わり、A 液と B 液の両方の成分の拡散律速により、めっき速度が低下している状態と説明できる。次数が 0.5 より大きくなっている原因は、めっき液の銅とコバルトの濃度比が 1:3 であり、めっき反応式の 1:2 よりコバルト成分を多くしていることが原因と思われる。



【まとめ】中性無電解銅めっき法の室温におけるめっき膜の時間推移を QCM 法で計測した。めっき速度は原料供給律速されていた。今後、めっき液濃度比を変えた実験により検証するとともに、錯体イオンの拡散定数を調べ、めっき機構を詳しく調べたい。

1) A. Vaskelis, H. J. Norkus, G. Rozovskis, H. J. Vinkevicius, Trans Inst. Metal Finishing, 75, 1, (1997)

2) 山岸他, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-PB2-3 (2019)