

CVSおよび走査型電気化学顕微鏡を用いた銅電解析出の際の添加剤の影響

毛 蘭群

ビー・イー・エス(株)

1. 緒言

抑制剤や光沢剤のような有機添加剤は、硫酸銅を用いたメッキを行う際にとっても大きな影響を持っています。ここ10年間でガルバスクットやポテンシオメトリック法を用いた数々の研究がなされ、これらの効果が明らかになってきています。一般的に銅が電極上に析出する過程は3つの過程に分けられます。

- 1) 電極上での結晶形成
- 2) 形成した結晶の成長過程
- 3) 結晶化層の成長過程

特に3)の成長は、電解溶液中の添加剤の影響による電解析出の過程に依存します。

サイクリックボルタンメトリストリッピング(CVS)^{1,2}とは典型的なCVで、印加電圧は前後に繰り返し掃引されます。Fig.1-1にCVSのポルクモグラムを示します。作用電極は電位スキャン方向によりアノード、カソードになります。CVSにより、電位掃引時に電極にメッキされる金属の析出量、および溶出量の変化を調べる事が可能になります。本法は回転ディスク電極を用いることにより、電極表面に新鮮なメッキ液を供給でき電極に直接金属をメッキさせ、その溶出量からメッキの状態を調べることができます(Fig.1-1)溶出時に流れた電流の積分値は化学的に析出した電荷量と関係があり有機添加剤との間にも密接な関係があります。これはCVSを用いて電解槽中の有機添加剤の濃度や活性を算出するのに利用できます。Fig.1-2は銅メッキ槽中3から得たポルクモグラムです。添加剤を含む新液と現場使用中のメッキ液では銅の溶出ピークに大きな差が生じていることが分かります。このように、電解槽中における物質構成は溶出曲線に大きな影響を与えます。SECMは微小電極を電解セル中の目的物質の表面近くを移動させ、電極の先端と基盤との間の反応を見ることにより表面の様子を検出します。高分解能を持つSECMは電極上への金属の電解の研究に有効であると言えます。我々は最近行った研究で、グラシーカーボン電極上への銅メッキの際の添加剤の影響をCVS及びSECMを用いて観察した結果について報告します。

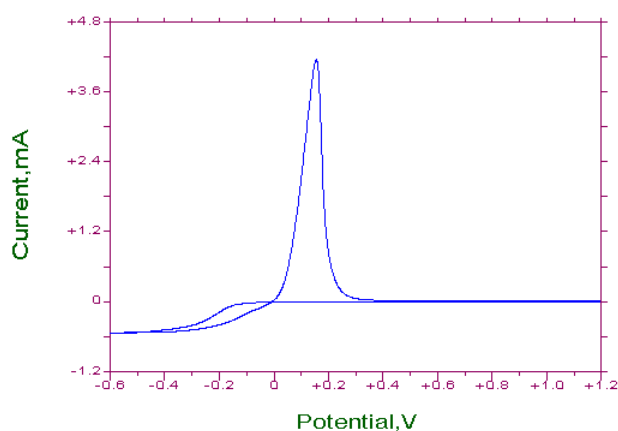


Fig.1-1

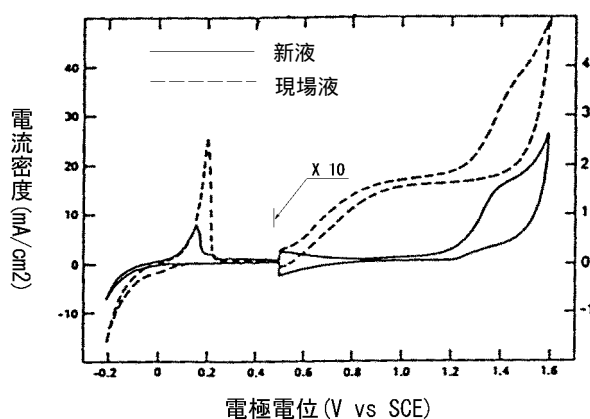


Fig.1-2

Fig1.CVS of Copper plating. Fig.1-1 was obtained with BAS 100B/W. Fig.1-2 quoted from reference.

2. 実験

CVSは作用電極としてGCE(グラシーカーボン電極)、参照電極を銀/塩化銀参照電極、対極を白金コイルとし、3電極系で行いました。全実験は-0.60V ~ +1.20Vの掃引範囲をスキャン速度20mV/s、電極回転速度を500rpmで行いました。硫酸銅及び添加剤を加えた硫酸銅を電解質として用いました。銅の電解メッキは定電位で行いました。GCEは-200mV、500rpmで20秒間前処理を行った電極を使用しました。

SECMは直径2及び10 μm 微小電極をALS/CHI900に接続しました。0.1Mのフェリシアン鉄をフローブ電流のメデイエーターとし、フローブはフェリシアン鉄の還元電位である-0.10V vs. Ag/AgClを印加しました。基盤電極には電位を印加せず、フローブはZ軸方向にスキャンし、その際の電流はプローブと基盤との距離として記録された後、プローブをXY軸方向へスキャンし、表面の様子を検出しました。

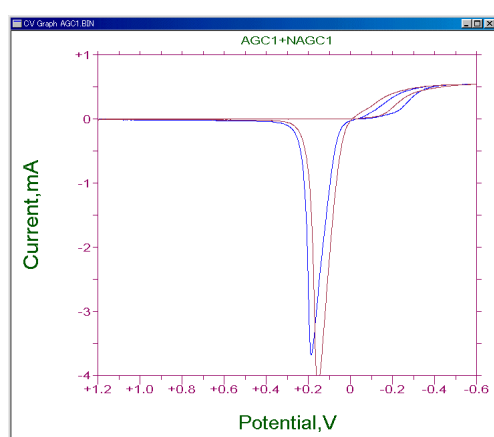


Fig.2 CVS of Cu at GCE in absence(----) and presence(—) of additive.

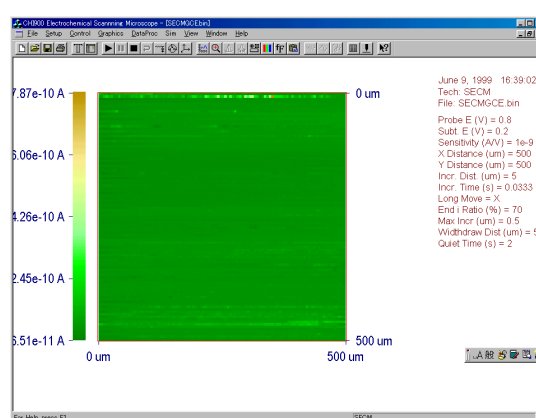


Fig.3 SECM image of GCE

3. 結果および考察

GCEへの銅メッキに対する添加剤の影響を、電解液および添加剤含む電解液中でのサイクリックボルクモグラムを比較検討しました (Fig.2)。カソード過程において、GCE上での Cu^{2+} からCuへの銅の還元反応は、アノード過程におけるGCE上のCuの酸化反応による溶出に対応します。Fig.2で示したように、添加剤を含む溶液におけるCV曲線の形状は、添加剤を含まない場合と一致した。しかし、添加剤を含む溶液におけるGCEからのCuの溶出ピーク電流は、添加剤を含まない硫酸銅溶液よりも小さいことが確認できました。これは銅メッキに関して、添加剤は抑制剤として作用することを示唆しています。この抑制効果は、文献⁷で詳述されていますが、銅メッキを行う上で重大な役割を果たします。そして、添加剤の濃度およびその活性はメッキの品質に影響します。メッキ溶液中の添加剤の正確な測定は、金属メッキ状態をコントロールする上で、大変重要です。CVSにおける溶出ピークエリアは、GCEに析出したCuの量に比例します。メッキ溶液中の総添加剤レベルの指標を同様に示します。このピーク値は、単に濃度レベルというより、むしろその添加剤の効果的な活性度が明らかになります。白金電極は金属メッキ用の電極として使用されていますが、CVSでテストを行った結果、GCEの場合も白金のCV曲線と類似しています。

3.2 SECM 画像

電極に析出した銅の観察のために、顕微鏡、STMおよびSEM等のテクニックが以前から報告されています。SECMを用いて、銅の形状を画像化することによって銅の電解析出に対する添加剤の影響が明らかになりました。添加剤の存在下および非存在下でのGCE表面上への銅の析出を調べました。銅が析出したGCE(Cu/GCE)と比較するために、無処理のGCEのSECM像を得ました。Fig.3は無処理GCEのSECM像です。ここでわかるように、その電極表面は非常になめらかな面でした。

Fig.4は、添加剤の存在下および非存在下でのメッキ溶液中における、GCE上に析出した銅のSECM画像です。Fig.4-2はメッキ溶液中に添加剤が存在する時、GCE上での銅の結晶は鮮明に画像化できました。これは銅メッキ中での添加剤の分極の増加によるものと考えられます。そのため、銅の結晶はGCE表面で均等に分散し、滑らかな層に成長しています。これに反してFig4-1は添加剤を含まないメッキ溶液の場合、銅の境界はあいまいでSECMによる画像はクリアではありませんでした。銅結晶の成長が均一に行われなからです。SECMの3D表面プロットテクニックにより各サンプルの形態学的相違が明らかになります。Fig.5は、前述したメッキ溶液中で析出した銅の3D表面プロットです。Fig.5-1は添加剤の存在下で析出した銅の特長は、GCE上での滑らかな層の成長が観察されましたが、Fig.5-2は添加剤の非存在下での銅の成長で、部分的に重複する結晶があり、成長が妨げられています。各サンプルの結晶の立体的な成長には明らかな相違が認められました。添加剤の存在下では初期の段階で作成された銅の結晶がCu結晶の垂直方向への成長のバッファとなり、水平方向の成長を促す作用があると思われます。

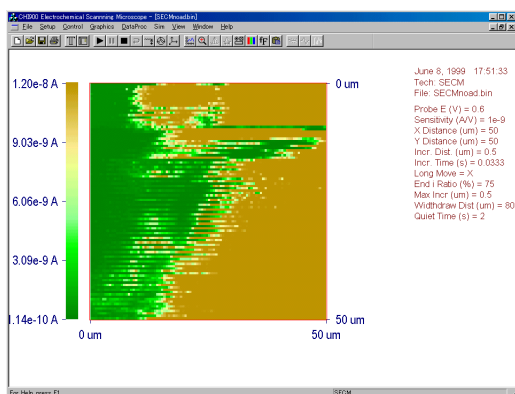


Fig.4-1

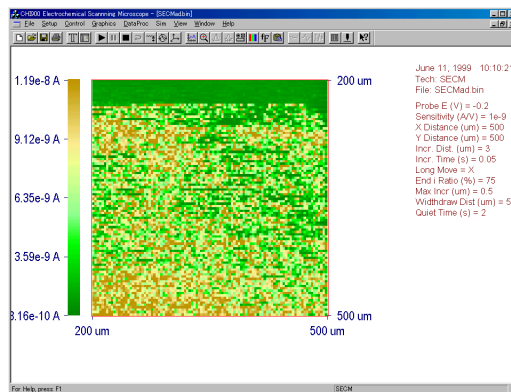


Fig.4-2

Fig.4 SECM image of copper deposited on GCE in absence (Fig.4-1) and presence (Fig.4-2) of additive in the solution.

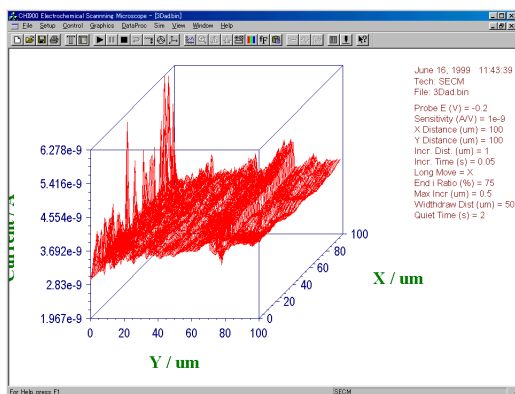


Fig.5-1

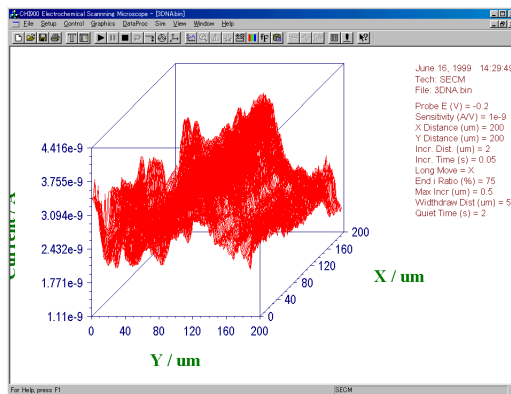


Fig.5-2

Fig.5 3D Surface Plot of copper deposited on GCE in presence (Fig.5-1) and absence (Fig.5-2) of additive

4. 結論

CVS - RDEの固有の特性は、メッキ溶液中に存在する有機添加剤の濃度およびその活性を簡単に評価出来ることです。SECMの高分解能な電気化学像は、銅の電解析出および金属メッキに対する添加剤の影響の研究をさらに進めることができると思われます。

5. 文献

- 1.D.Tench, C.Ogeden, J.Electrochem Soc., 125, 194/(1978)
- 2.D.Tench, J.White, J.Electrochem Soc., 132,831(1985)
- 3.W.Freitag, C.Ogden, and D.Tench, Plat. & Surf.Fin., 70(10), 55(1983)
- 4.P.Fricoteaux, O.Savadogo, Electrochim. Acta., 44(17)1999.
- 5.C.Alonso, MJ.Pascual, H.D.Abruna, Electrochim.Acta., 41(15)1996.
- 6.M.E.Martins, R.C.Salvrezza, A.J. Arvia Electmchim. Acta., 41(15)1996.
- 7.M.Peykova, E.Michailova, D.Stoychev and A.Milchev, Electrochim.Acta., 40(16)1995.