

## スルーホールめっきに関する研究

森本良一\* 矢澤貞春\* 齋藤 誠\*\* 青柿良一\*\*\*

### Study on Throughhole Plating

MORIMOTO Ryoichi\*, YAZAWA Sadaharu\*, SAITOU Makoto\*\*, AOGAKI Ryoichi\*\*\*

#### 抄録

プリント配線板の配線形成に用いられる硫酸銅めっきに磁場を適用しためっき法の開発を目的として、硫酸銅及び硫酸で構成される硫酸銅めっき溶液に塩化物イオンを添加したときの電気銅めっきにおける磁場の効果について検討した。めっき面の表面観察結果から、磁場の物理的添加剤としての効果を明らかにした。また、銅めっき膜のビッカース硬さ測定から、化学的添加剤である塩化物イオンの使用量を著しく減少させることが可能となることを示した。

キーワード：銅，電気めっき，磁場効果，塩化物イオン

#### 1 はじめに

エレクトロニクス分野でめっき技術は非常に重要な技術となっているが、硫酸銅めっきが用いられているプリント配線板の配線形成においても、電子機器の多機能化により配線板の高密度化が必要となってきた。高密度化により形状が微細化するスルーホールやビアへの析出特性を改善するために、硫酸銅めっきには、塩化物イオンをはじめとして界面活性剤などの添加剤を加えて使用されている。これら添加剤を含む硫酸銅めっきで銅めっきする場合には、配合する各種添加剤の種類や比率、濃度やめっき液の攪拌などに配慮が必要とされている<sup>1)</sup>。

筆者らは、これまで硫酸銅めっきに対する磁場効果について報告してきた<sup>2)-4)</sup>。その結果、めっき反応の促進効果やマイクロメートルスケールで

の析出結晶の微細化の効果の存在を明らかにしてきた。この反応促進効果のことを MHD (Magnetohydrodynamic = 電磁流体力学的) 効果と呼び、微細化の効果についてはマイクロ MHD 効果と呼んでいる<sup>5)-8)</sup>。この磁場による溶液対流効果は、機械的攪拌の影響が及ばない箇所や及び難しい箇所においても作用するため、スルーホールのような微小部への硫酸銅めっきにおいても磁場効果による対流効果が有効に及び、さながら添加剤のような作用を示すことを報告した<sup>4),9)</sup>。

これまで行ってきた磁場効果についての検討は、硫酸銅及び硫酸のみで構成される硫酸酸性硫酸銅溶液という基本浴に対するものであり、硫酸銅溶液中に添加剤が存在する場合の磁場効果については検討がなされていない。磁場を用いた硫酸銅めっき法の開発において、磁場効果と添加剤効果との相互作用についての解析は不可欠であるため、本報告では、硫酸銅めっき浴において基本的な添加剤として必要とされる塩化物イオンを添加した場合の磁場効果についての結果を述べる。

\* 材料技術部

\*\* 吉野電化工業 (株)

\*\*\* 職業能力開発総合大学校

表 1 電気めっき用銅めっき浴

溶液	A (一般浴)	B (ハイスロー浴)
硫酸銅	300mol/m <sup>3</sup> (約 75g/L)	300mol/m <sup>3</sup> (約 75g/L)
硫酸	500mol/m <sup>3</sup> (約 50g/L)	2000mol/m <sup>3</sup> (約 200g/L)

表 2 実験条件

電流密度	300A/m <sup>2</sup>
磁場の強さ	1T(テスラ=10,000 ガウス)
温度	27 ± 1 °C
めっき時間	3000 s
攪拌	なし

## 2 実験方法

硫酸銅溶液として、表 1 に示す硫酸銅及び硫酸で構成される溶液 A (一般浴) 及び硫酸濃度を高めた溶液 B (ハイスロー浴) の二種類を使用し、表 2 に示す実験条件で電気めっきを行った。塩化物イオンを塩酸としてそれぞれ 10mg/L、50mg/L 添加し、無添加 (0mg/L) の場合と比較した。電極面におおよそ平行に 1T(テスラ)の強さの磁場を作用させ、磁場のない場合 (0T) との比較を行った。電極として銅板を使用した。対極に銅板、照合極にφ 1mm の銅線を使用して実験を行い、ポテンシオスタットにより銅めっき中の電極電位を測定した。磁場発生装置として、住友重機械工業製の液体ヘリウムフリー超電導磁石 (HF10-100VHT-2) を用いた。銅めっき面の観察には、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所, S-2150)を使用した。また銅めっき膜断面のピッカース硬さを微小表面材料特性評価システム((株)アカシ、MZT-4)を使用して測定した。各試料とも数点を測定し、その平均値を求めた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 表面形態変化における磁場効果

各濃度の塩化物イオンを添加したときの 3000 s 経過時の電極電位を図 1 及び図 2 に示す。塩化物イオン濃度 100mg/L 以下での定電流電解では反

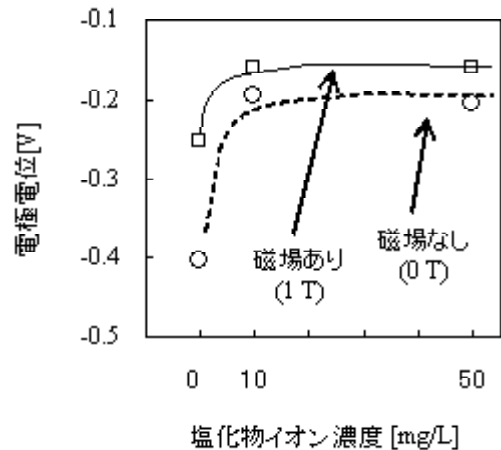


図 1 電極電位の測定 (溶液 A)

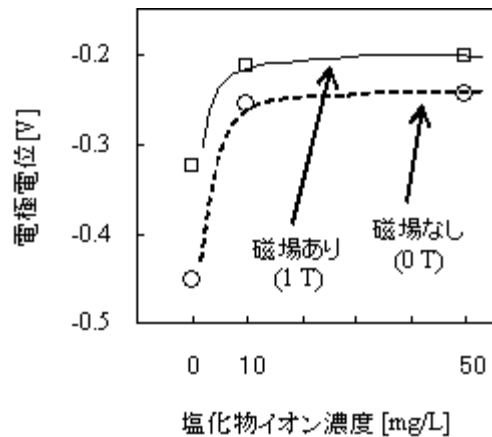
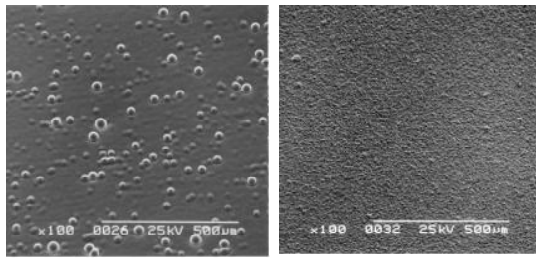


図 2 電極電位の測定 (溶液 B)

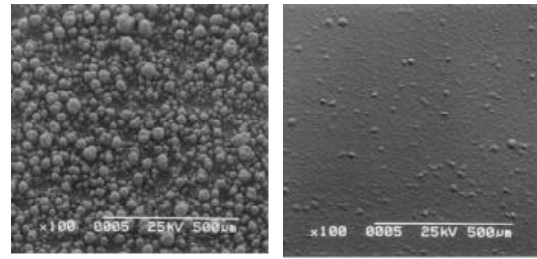
応促進の傾向を示すことを沖ら<sup>10)</sup>が報告しているが、同様に電極電位の絶対値が小さく(電極電位が貴に)なっており、塩化物イオンにより反応が促進されていることを示している。磁場中では反応が促進されることが分かっている<sup>2)</sup>が、塩化物イオンを添加した場合においても、塩化物イオン濃度が 50mg/L 以下の領域では、磁場により反応が促進され、濃度にかかわらず磁場により同程度の反応促進がなされていることが示されている(図 1, 2)。

塩化物イオン添加時の磁場の有無による表面形態変化について図 3 及び図 4 に示す。溶液 A 及び溶液 B のいずれの場合にも、0T では、塩化物



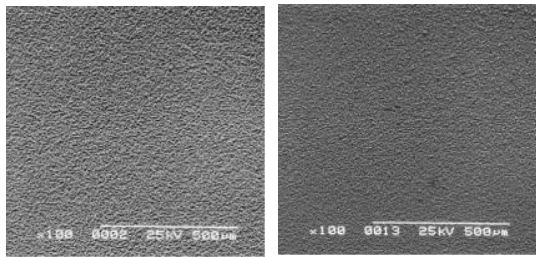
0mg/L 0T

0mg/L 1T



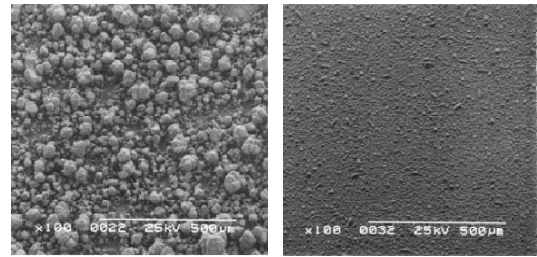
0mg/L 0T

0mg/L 1T



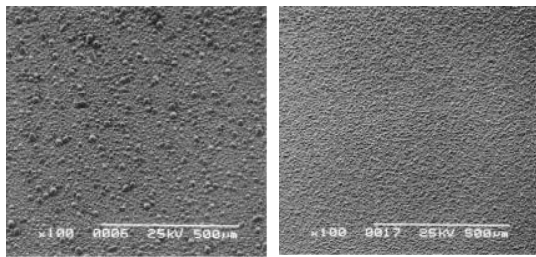
10mg/L 0T

10mg/L 1T



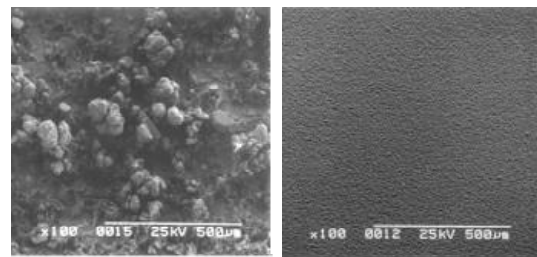
10mg/L 0T

10mg/L 1T



50mg/L 0T

50mg/L 1T



50mg/L 0T

50mg/L 1T

図3 表面観察結果 (溶液A)

図4 表面観察結果 (溶液B)

イオン濃度変化に対して表面形態が変化していることが分かる。特に図4に示す溶液Bでは、粒子状の析出形態となっている。塩化物イオン濃度0mg/Lで0Tのときは、粒子状の粗い析出となることが分かっている<sup>9)</sup>が、塩化物イオンを添加した場合においても同様の結果であった。溶液Bは、均一電着性を向上させるために硫酸濃度を高くしたことにより、溶液の導電性がよくなる一方で攪拌を適正に行う必要がある。溶液Bのようなめっき浴では、銅の析出量が溶液の攪拌条件に依存することが萩原ら<sup>10)</sup>により報告されている。本研究では、無攪拌の条件で析出させているため、粒子状の析出形態になったと考えられる。しかしながら、磁場中で析出させたときには、銅めっき膜が形成されている。つまり、これが磁場による攪拌効果であり、塩化物イオンを添加した場合に

においても磁場効果が有効に作用していることを示している。

### 3.2 ビッカース硬さにおける磁場効果

析出物の性状をより詳細に調べるため、銅めっき膜断面のビッカース硬さを測定した。溶液Bについては、0Tの析出形態が析出の初期から膜をほとんど形成せずに粒子状の析出となり、硬さ測定が可能となる程度のめっき膜を形成していないため、溶液Aの場合についてのみ測定を行った。ビッカース硬さ測定結果を図5に示す。

塩化物イオン濃度0mg/Lでは、0Tの場合と比べて、1Tの磁場中でめっきを行った場合に、ビッカース硬さが増していることが分かる。これは、磁場中ではMHD効果によりめっき反応が効率化され、マイクロMHD効果による反応抑制効果がマイクロメートルスケールでの微細化の効果をも

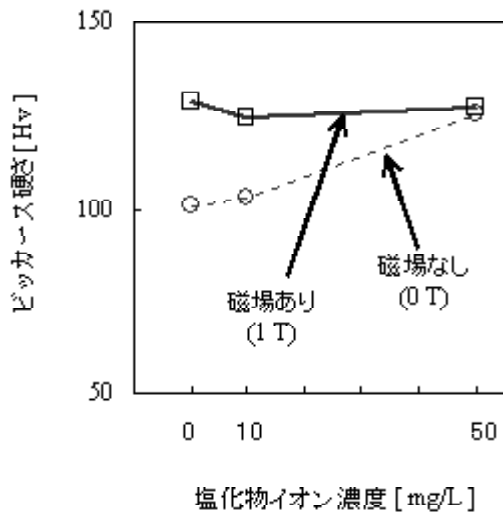


図5 ビッカース硬さ測定結果

たらしめていることを示しているためであると考えられる。硬さと結晶粒径については、ホールペッチの関係から結晶粒径が小さくなるほど硬さが増すことが知られている<sup>12)</sup>。この結果は、ホールペッチの関係が成り立っていると言うことができる。また図1から示されるように、0Tでは高電位で析出するため、析出時に発生した水素が、めっき膜中の結晶粒界の間に取り込まれたのちに、脱気することによる空隙の増加が硬さに影響を与えたことも考えられる。

塩化物イオンを添加した場合において、銅めっきにおける塩化物イオンの効果は、塩化物イオンの表面吸着と形成した中間生成物の表面吸着によって生じるといわれ、塩化物イオンの添加濃度によって、めっき反応機構への添加剤効果が異なることが知られている<sup>10),13)</sup>。津留ら<sup>13)</sup>の報告によると、銅めっきにおける分極曲線の測定から、濃度が50mg/L程度では中間生成物の電極表面への吸着による反応の抑制効果よりも、電極表面に吸着する塩化物イオンによる反応の促進効果のほうが大きくなることを報告している。図5の0Tにおいて、塩化物イオン濃度10mg/Lと50mg/Lでの硬さの変化は、上記の電極反応における反応の促進と抑制の相互作用によるものではないかと考えられる。

しかしながら1Tの磁場中で銅めっきを行うと、塩化物イオン濃度が10mg/Lと低濃度であっても、0Tにおける濃度50mg/Lの場合の硬さと同等の結果が得られている。つまり、磁場中で銅めっきを行うことにより、塩化物イオン濃度を10mg/Lまで減量しても同等の銅めっき膜を得られる可能性が示された。

このことは、磁場がめっき反応全体に対しては正の触媒として働き、個別の結晶核の成長に対しては負の触媒として作用することを示している。以上の結果から、磁場は一種のめっき添加剤として作用するということができる。いわば物理的添加剤効果を付与することが分かった。

#### 4 まとめ

塩化物イオンを添加したときの硫酸銅めっきにおける磁場効果について検討した結果、以下のことが判明した。

- (1) 塩化物イオンを添加した場合においても、磁場効果は有効に作用する。
- (2) 磁場が硫酸銅めっきに対して物理的添加剤効果を付与する。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました早稲田大学理工学術院講師の杉山敦史氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 榎本英彦, 中村 恒: 電子部品のめっき技術, 日刊工業新聞社, (2002) 35
- 2) 森本良一, 齋藤 誠, 杉山敦史, 青柿良一: 電子基板実装技術に対応した磁気めっき法の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **3**, (2005) 124
- 3) 森本良一, 走出 真, 永井 寛, 青柿良一: 銅めっきに対する磁場効果の空間パワーспекトルによる検討, 表面技術, **53**, 7(2002) 453
- 4) 森本良一, 矢澤貞春, 齋藤 誠, 青柿良一:

- プリント基板配線形成用めっきに関する研究,  
埼玉県産業技術総合センター研究報告, **4**,  
(2006) 119
- 5) 青柿良一：強磁場中における電気化学過程の  
理論的解析, *Electrochemistry*, **73**, 6(2005) 454
- 6) Yamanaka, S., Aogaki, R., Yamato, M., Ito, E.  
and Mogi, I. : Magnetic Field Effect on Electron  
Transfer Process in Electrochemical Reaction, *Sci.*  
*Rep. RITU A-Vol.*, **38**, 2(1993) 399
- 7) Aogaki, R. : Magnetic Field Effects in  
Electrochemistry, *Magneto-hydrodynamics*, **37**, 1  
(2001) 143
- 8) Morimoto, R., Sugiyama, A. and Aogaki, R. :  
Nano-scale Crystal Formation in Copper  
Magneto-electrodeposition under Parallel Magnetic  
Fields, *Electrochemistry*, **72**, 6(2004) 421
- 9) 埼玉県, 青柿良一：めっき方法, 特願  
2006-254268
- 10) 沖 猛雄, 興戸正純, 市野良一, 周 延 伶,  
大塚 敦：銅電析の析出形態, 配向性とインピ  
ーダンス特性におよぼす塩化物イオンの影響,  
*資源・素材学会誌*, **106**, 9(1990) 539
- 11) 萩原秀樹, 君塚亮一, 本間英夫：フィルドビ  
ア硫酸銅めっきからの析出銅結晶の特性評価,  
*エレクトロニクス実装学会誌*, **9**, 2(2006) 113
- 12) 森 正澄, 結城典夫：銅および銅合金の強度  
・延性・導電性とナノ組織制御, *軽金属*, **56**, 11  
(2006) 615
- 13) 津留 豊, 蒲地耕三, 徳永純一：電気銅めっ  
き膜の内部応力および結晶成長に及ぼすハロゲ  
ン化物イオンの影響, *表面技術*, **55**, 6(2004) 423