

放射光による無電解銅めっきのその場測定

In Situ Analysis of Electroless Copper Plating Using Synchrotron Radiation

高橋 美郷*

Misato Takahashi

飯原 順次

Junji Iihara

後藤 和宏

Kazuhiro Goto

近年の電子機器の高機能化に伴い、薄膜配線の膜厚と均一性の精密な制御が重要となっている。特に無電解銅めっきは絶縁基板上の成膜に必須であるが、銅の析出に関する反応の複雑さから、製造条件の最適化は経験知に頼ることもある。本研究では、無電解銅めっき反応における銅の析出挙動を定量かつ空間的に可視化するため、放射光を用いたその場測定技術を開発した。X線吸収微細構造(XAFS)により、液中の Cu^{2+} イオンが金属銅に還元される銅価数変化をリアルタイムに解析することを可能とした。また、X線イメージング手法により、銅膜厚の面内分布を測定して析出の面内分布の可視化を可能にし、さらに、気泡吸着が局所的な析出阻害の原因であると明らかにした。本技術により、無電解銅めっきの析出挙動の理解が進むことで将来的には無電解めっきプロセスに関する生産技術の発展が期待される。

In recent years, manufacturing of high-performance electronic devices requires more and more precise control over the thickness and uniformity of fine circuits. Though electroless copper plating is indispensable to form circuits on insulating substrates, the plating involves such complicated chemical reactions that the process conditions can be optimized only empirically. In this study, we developed *in situ* measurement techniques utilizing synchrotron radiation to quantitatively and spatially visualize copper plating behaviors. The X-ray absorption fine structure (XAFS) technique enabled us to monitor copper valence changes in the reduction of Cu^{2+} ions in solution to metallic copper in real time. We also developed X-ray imaging techniques to visualize in-plane deposition thickness, which clarified that bubble adhesion locally inhibits deposition. These techniques are expected to be very useful to understand the plating process more deeply and to advance manufacturing technology.

キーワード：無電解めっき、その場測定、放射光、X線イメージング、X線吸収微細構造

1. 緒 言

わたしたちの暮らしを便利にしてくれる身近な電子機器は年々多様に進化している。例えば携帯機器では、高機能化が進むにつれて部品が増えるので、電気配線をなるべく軽量省体積にすることが重要となる。配線材料として最もよく使われる銅は導電率が2番目に高い金属であり、絶縁樹脂上に薄膜状に銅回路を形成することで配線としての省スペース化が可能となる。銅薄膜は気相や液相で成長させることができ、後者ではめっきプロセスが工業的によく使われる^{(1)~(4)}。中でも無電解銅めっきと呼ばれるプロセスは被めっき物である絶縁性樹脂の基材（以下、基材）の導電性によらずに銅を薄く成膜できるため、配線の軽量化にとって欠かせない技術である。近年、電子機器の高機能化に伴って薄さと均一さの両立が求められる傾向があり、製造条件の精密な最適化が必要不可欠となる。ただし、めっき液中の銅の析出過程は複雑なため、原理原則に基づいて析出挙動を正確に予測することは現時点では困難で、試行錯誤的に最適化を図ることが多い。今後のさらなる高性能化に向けては、どれくらいのタイムスケールで銅の析出が進むのかを把握し、かつ、どこにどのような厚みで銅が析出するのか等の空間的な分布を知ることが重要となる。これら情報を得ることは一般的な分析手法では困難だが、当社が長年注力してきた放射光^{*1}分析を活用すれば、銅の

析出現象を再現性よく「その場測定」することが可能となる。本稿では、放射光を用いて無電解銅めっきの析出状況をリアルタイム解析し、析出物の化学状態や銅の厚さ分布を可視化した内容を報告する。

2. 無電解銅めっきの特徴と開発動機

無電解銅めっきは、触媒を介した銅イオンの還元反応により金属銅を析出させるプロセスである。図1のように、めっき液中の銅イオンが還元剤から電子を受け取って金属銅に変化する還元反応、および還元剤が電子を放出する酸化反応が同時に進行する。このとき、基材の状態により、

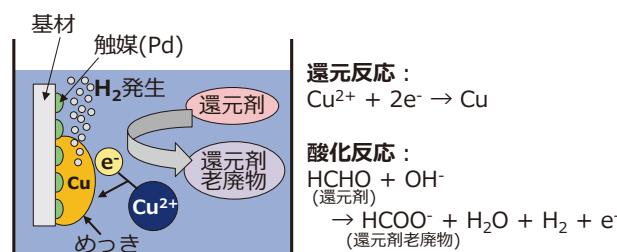


図1 無電解銅めっきの概要図

めっきの析出状況も大きな影響を受ける。安定したモノづくりには析出状態を調整するための指針が欠かせないが、析出に関する反応の複雑さから管理者の経験知に頼ることもある。我々は材料分析の立場から、銅の析出速度を安定させるために必要な因子を把握するツールとして、めっきの析出挙動を可視化するその場測定技術を開発し、基材などの設計へフィードバックを可能にすることを目指した。本研究では、銅が析出する様子を銅イオンの価数変化と共に調べ、銅の厚さを定量してどのような空間的な分布があるか可視化することを目指した。

3. 放射光分析とその場測定

めっき反応の分析における重要ポイントとして、反応終了後のめっき膜を取り出して銅の化学状態を観察しても、銅表面が大気中の酸素と結合して変化してしまうため、液中での状態と異なってしまう点が挙げられる。この問題への対応策として、我々はその場測定に着目した。その場測定は、製品の置かれた環境（液濃度や温度など）を模擬した条件で、ありのままの姿を観測できる利点がある。ただし、短い時間刻みで何度も測定を繰り返す必要があり、市販装置での実施は非常に難しい。本研究では高強度の放射光を活用して測定時間を短縮し、上記の問題をクリアした。具体的には、当社が九州シンクロトロン光研究センター^{※2}で稼働させている住友電工ビームライン^{※3 (5)} およびSPring-8^{※4}にて技術開発を行った。

表1に、放射光による分析としてX線回折、X線吸収(XAFS)、X線光電子分光(XPS)、X線イメージングの比較表を示す。本研究の着目点の一つは、めっき液と被めっき物の界面で銅イオンが金属の銅へ還元される化学反応であるため、試料を真空中に保持する必要がなく、かつ、固体と液体を同時に評価できるXAFSのその場測定が最も有力である⁽⁶⁾。また、もう一つの着目点である銅の厚さ分布の定量を試みた。図2(a)に示すように、XAFSでは放射光から単色のX線(図2では模式的に赤色で示す)を分光器で取り出したのち、試料の1か所に集光して測定する必要があるため縦0.1 mm横1 mm程度の領域しか測定できない。これでは工業的に量産されるめっき製品のミリメートル～センチメートル単位の寸法と乖離があり、空間的な分布を可視化できない。そこで図2(b)に示すように単色X線を集光せずに試料に当ててカメラで撮影するX線イメージング

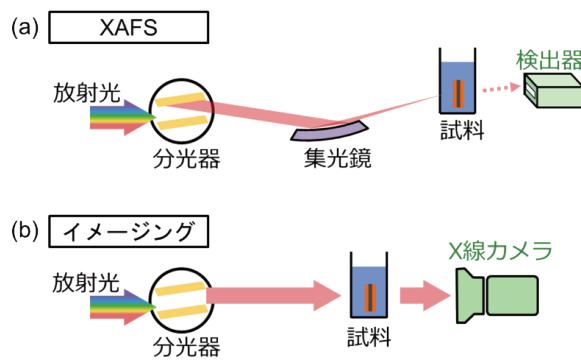


図2 放射光分析の概要図
(a) XAFS (b) X線イメージング

を用いて広い分析視野を確保することとした。なお、X線イメージングでは表1に示すように化学状態分析はできないので、XAFSでは化学状態と銅膜厚の変化を「点」で捉え、X線イメージングでは銅膜厚の変化を「面」で捉えることができる手法として使い分けた⁽⁷⁾。

4. 実験と結果

4-1 その場測定系の構築

放射光分析の設備内で無電解めっきをその場測定するには、試料を設置できる限られた空間（縦横奥行それぞれ1 m程度）の中でめっき反応を進行させつつ観察対象をX線で狙い撃ちすることが必要である。量産工場で稼働しているような大型設備は収まらないので、めっき反応を再現できる小型の分析セルを作製し、放射光施設へ持ち込んで実験を行った。本研究で開発したその場測定系の概要を図3に示す。基材を設置する分析セルは、液回り性とめっき液によるX線吸収を考慮し、厚さ4 mmとした。セル容器は耐薬品性とX線透過性に優れたポリプロピレン材質で厚さを1 mmとし、容器内で基材をX線で垂直に透過するように固定した。反応が進行して金属銅が析出するとめっき液中の銅イオン濃度が徐々に低下するので、消費される量の銅イオンを補充するためにめっき液をチューピングポンプで30 mL/minの速度で循環させるシステムも構築した。液温はペルチェ素子を用いて35°Cに保持した。還元反応に必要な触媒のPdを付与したポリプロピレンフィルムを基材とし、めっき液は酒石酸浴⁽⁸⁾を用いた。必要な試薬を混合してめっき液を作製する建浴作業後に基材を液中に浸漬すれば直ちにめっき反応が開始する。測定前に反応開始させない工夫として、試料に放射光を入射させるタイミングに合わせて基材が浸漬されるように、セル容器内へめっき液を注液開始させた。

なお、本取組の初期段階で、社内の実験室で建浴しためっき液を放射光施設へ運搬すると経時的なめっき液の変質が起こりその場測定が再現できないことが判明した。

表1 放射光分析の手法と得失比較

手法	時間分解能 (1分以下)	液体の 測定	銅の 厚さ	化学 状態
X線回折	○(<1分)	×	○	×
XAFS	○(<1分)	○	○	○
XPS	×(>10分)	×(真空)	×	○
X線イメージング	○(<1分)	○	○	×

そこで建浴前の試薬を施設に持ち込み、測定の直前に建浴し、その後10時間以内に実験をすることで、本研究で開発した分析セルで再現性よくその場測定を実施できることを確認している。建浴後の経時的な変化については、本研究では放射光施設へ出張してその場測定を実施する前に、社内の実験室でも同じ実験機器を使って電気化学的な検証を行い、建浴後からその場測定終了までの時間で再現性よくめっきが可能なことを事前に確認した。

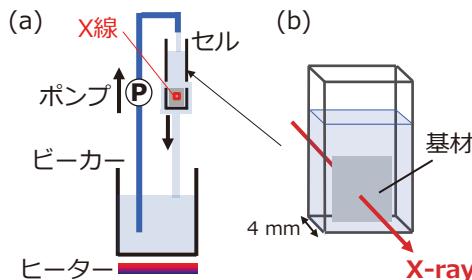


図3 その場測定系の概要図
(a) 全体図 (b) セル内の基材付近拡大図

4-2 めっき反応中の化学状態分析

XAFS測定はSPring-8のBL16B2で実施し、入射および透過X線強度はイオンチャンバーで計測した。

本研究で作製したセル内で基材の両面に金属銅が析出することを確認した。図4に示すCu-K端のXAFSスペクトルは、液中の銅イオン（図中 Cu^{2+} ）と析出した金属銅（図中Cu）の足し合わせの形状で観測された。無電解めっき反応が進行することにより、スペクトルの経時変化が観測され（図4(a)）、吸収端の立ち上がりが時間経過とともに低エネルギー側にシフトし、銅の価数低下が確認された。それぞれのスペクトルをめっき液中 Cu^{2+} と金属銅のスペクトルで線形結合フィッティングし、 Cu^{2+} と金属銅の存在比を見積もった（図4(b)）。図5には透過率を換算した金属銅厚と Cu^{2+} 濃度を反応時間に対して示す。この結果より基材をめっき液に浸漬して2分以内に銅が析出し始め、その後の析出速度はほぼ一定で $0.035 \mu\text{m}/\text{min}$ だとわかった。この速度は、予めビーカー実験で得た値と同等であり⁽⁶⁾、本研究で作製したその場測定系で実際のめっき反応を再現できていると考えられる。このように、無電解銅めっきの主反応である液中の2価の銅イオンが金属銅に変化する速さを約40秒刻みで定量することを可能にした。

4-3 めっき反応中の面内分布可視化

X線イメージング観察はSPring-8 BL16B2で実施した。20 keVに単色化した放射光を試料に入射させ、透視像をX線二次元検出器 XSight MicronLC (Rigaku Innovative Technologies Europe 社製) を用いて観察した。X線透視像における実効ピクセルサイズは $1.3 \times 1.3 \mu\text{m}$ で、視野

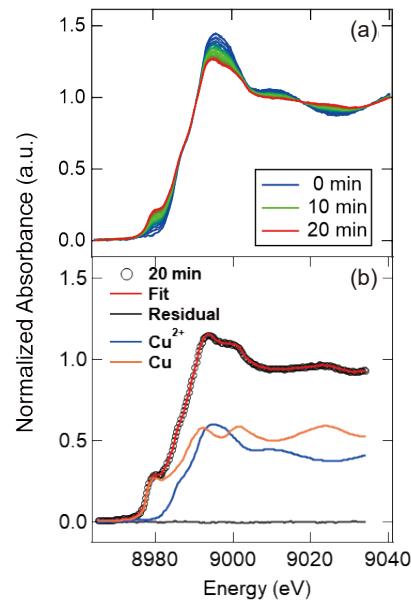


図4 (a) XAFSスペクトルの経時変化
(b) 反応開始から20分後のXAFSスペクトルとフィッティング結果

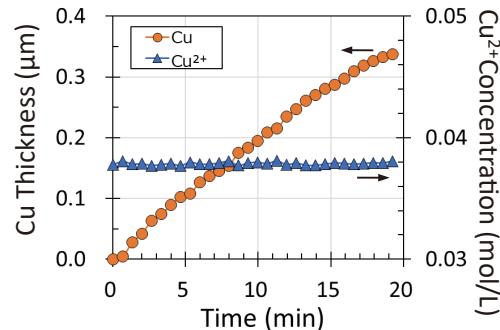


図5 銅の膜厚と液中銅イオン濃度の経時変化

サイズは $2.66 \times 2.66 \text{ mm}$ である。露光時間は1画像当たり1秒で、連続で900枚撮影した。

図6はめっき中の基材の透視像の例である。中央部分が基材であり、基材とめっき液が接触すると反応が開始され、銅の析出と水素ガスの発生が起こる。時間経過とともに銅が分厚くなった場所で透過率が低下して暗くなる様子が認められた。観察には図2で示した単色化X線を用いているため、透過率から銅の厚さがわかる。1秒ごとに $\pm 0.05 \mu\text{m}$ の精度で定量できる大きさである $50 \times 50 \mu\text{m}$ セルの平均透過率を各透視像で計算し、透過率の変化分を銅の厚さに換算した。図7に銅の厚みを換算した場所と経時変化のグラフを並べて示す。銅の厚みが増えたことはめっき後の目視外観でも確認できた。

図6と図7の透視像では、反応に伴って発生する気泡も丸い輪郭として観認できた。気泡が基材端部に局所的に吸着し、成長してから離脱するまでの様子が観察された。気泡は発生後から離脱前までは同じ場所で徐々に大きくなつて

おり、銅の析出と同時に生じる水素ガスと考えられる。気泡が留まりやすい場所を透視像から特定できるとわかり、図8に示すように、気泡によって銅の析出が阻害されることが示唆する結果も得られた。現時点では透視像での明暗が気泡と銅の厚み変化のいずれによるか明確には切り分けられないため、局所的な気泡発生によるめっき厚への影響を定量することは難しい。これを解決すべく、今後、XAFSとイメージングを組み合わせて化学状態と厚みの面内分布を同時に測定する放射光分析技術を検討する予定である。

るとわかった。無電解銅めっき反応を再現性よく実施しながら銅の還元反応や銅の膜厚を直接観測することは市販装置では困難であったが、放射光を使用することで初めて可能となった。また、従来から経験的に知られていた気泡により金属析出が阻害されるという点^{(10)~(13)}を視覚的に確認できたため、気泡の滞留を防ぐ対策が有効であることが改めて理解できる結果となった。本技術は、製造条件を変えた際にどのような変化が製品に起こるのか理解するツールとしても利用可能で、今後も製造プロセス最適化への活用を図る。

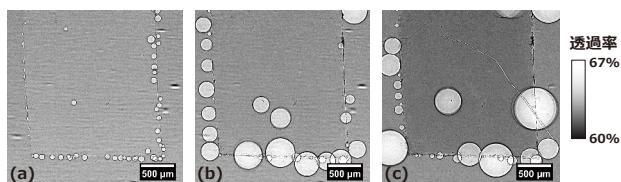


図6 めっき中の基材の透視像
(a) 反応前 (b) 5分間めっき後 (c) 15分間めっき後

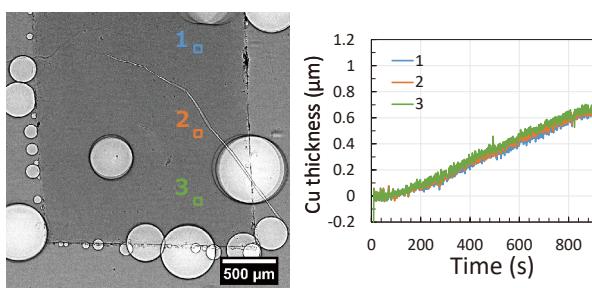


図7 換算析出厚さの経時変化

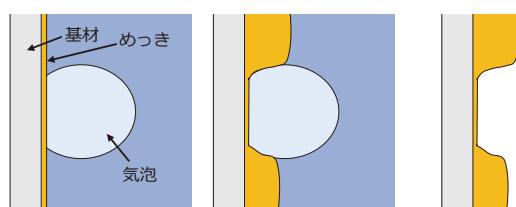


図8 めっき成長に対する気泡の影響

5. 結 言

本研究では、無電解めっき反応における銅価数変化のその場測定技術を開発し、銅の析出速度を算出可能にした。本手法を用いれば、銅を薄く均一に制御するためのプロセス設計への指針獲得につながり、詳細なメカニズムの理解も進むと考えられる⁽⁹⁾。さらに、イメージング観察では、銅の厚みを定量化して析出速度の空間的な分布を解析できるようになった。反応に伴う気泡もX線透視像で観察でき

6. 謝 辞

本研究の放射光分析は、SPring-8 BL16B2（課題番号2021B5330, 2022A5330, 2023B5330, 2025R5330）および、九州シンクロトロン光研究センターBL16（課題番号SEI2021B-017, SEI2021C-017, SEI2022B-017）にて実施しました。ご助力頂いた関係各位に感謝申し上げます。

用語集

※1 放射光

ほぼ光速に加速された電子の軌道を電磁石で曲げることで接線方向に発生する高輝度の白色電磁波。

※2 九州シンクロトロン光研究センター

佐賀県が鳥栖市に設置した放射光施設で、（公財）佐賀県産業振興機構が運営。蓄積電子エネルギーは1.4 GeV、2006年2月供用開始。

※3 住友電工ビームライン

当社が九州シンクロトロン光研究センター内に設置したビームライン。2016年11月より稼働。軟X線および硬X線の2本のビームラインで年間約3000時間の放射光分析を実施中。

※4 SPring-8

Super Photon ring-8 GeVの略で、兵庫県佐用郡にある世界最大級の大型放射光施設。蓄積エネルギー8 GeV、1997年10月供用開始。

参考文献

- (1) 清水悟、「無電解銅めっきの現状と将来」、表面技術、58巻、2号、pp. 81-86 (2007年)
- (2) 本間英夫、「無電解銅めっきの動向」、サーフィットテクノロジ、7巻、2号、pp. 112-121 (1992年)
- (3) 藤波知之、「無電解銅めっき」、表面技術、50巻、2号、pp. 129-134 (1999年)
- (4) 中島淳一、野上哲平、梶原佑紀、中西桃太郎、藤木裕宇、近間克己、山添誠司、「in situ XAFS用加熱フローセルシステムの開発とニッケルめっきの反応解析への応用」、分析化学、72巻、10-11号、pp.391-397 (2023年)
- (5) 山口浩司、飯原順次、上村重明、斎藤吉広、「放射光分析用住友電工ビームライン」、SEIテクニカルレビュー第192号、pp.143-148 (2018年1月)
- (6) 高橋美郷、後藤和宏、「放射光を用いた無電解銅めっきの析出挙動解析」、第19回SPring-8産業利用報告会、サンビーム発表予稿集 pp.41 (2022年9月)
- (7) 高橋美郷、後藤和宏、「放射光を用いた無電解銅めっきの析出挙動解析」、第22回SPring-8産業利用報告会、サンビーム発表予稿集 pp.23 (2025年9月)
- (8) Farid Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, Materials Letters, vol. 58, pp. 104-109 (2003)
- (9) 高橋美郷、後藤和宏、飯原順次、第37回放射光学会年会11D3-5 (2024年1月)
- (10) E. K. Yung, L. T. Romankiw, R. C. Alkire., J. Electrochem. Soc., vol. 136, pp. 206 (1989)
- (11) H. Vogt and R. J. Balzer, Electrochim. Acta vol. 50, pp. 2073 (2005)
- (12) J. Eigeldinger and H. Vogt, Electrochim. Acta vol 45, pp. 4449 (2000)
- (13) R. J. Balzer and H. Vogt, J. Electrochem. Soc. Vol. 150, pp. E11 (2003)

執筆者

高橋 美郷*：解析技術研究センター
博士（理学）



飯原 順次：解析技術研究センター 主幹
博士（理学）



後藤 和宏：解析技術研究センター グループ長
博士（工学）



*主執筆者