技術論文

電解銅箔における異常粒子析出の発生機構の解析

四反田功[a,*]，小野智人[a]，板垣昌幸[a]，渡辺邦洋[a]，小浦延幸[a]，山口智寛[b]

[a] 東京理科大学 理工学部（〒278-8510　千葉県野田市山崎 2641）
[b] 日本電解㈱（〒308-0851　茨城県筑西市下江連 1226）

Analysis of Abnormal Grain Growth on Electrodeposited Copper Film

Isao SHITANDA[a,*], Tomohito ONO[a], Masayuki ITAGAKI[a], Kunihiro WATANABE[a], Nobuyuki KOURA[a] and Tomonori YAMAGUCHI[b]

[a] Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)
[b] Nippon Denkai, Ltd. (1226, Shimoezure, Chikusei-shi, Ibaraki 308-0851)

Abnormal grain growth occurring on an electrodeposited copper film was investigated for defect prevention during electrolytic copper foil production. An electrodeposited copper film was formed on a titanium substrate. Then abnormal grain growth was observed using scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD). Generation of abnormal grains depended on the method of pretreatment of the titanium substrate. Titanium particles generated by mechanical polishing during the pretreatment process were related to the abnormal grain growth. The preferred orientation of copper near titanium particle differed from that in the other parts of the film. Titanium particles were found to be involved in abnormal grain growth.

Keywords : Abnormal Grain Growth, Electrodeposition, Copper, Titanium Particle

1．緒　　言

電解銅箔をガラスエポキシやポリイミドなどの樹脂基材と張り合わせた銅張積層板は，電子機器のプリント基板に用いられている[1),2)]。また電解銅箔は，リチウム二次電池用負極集電体，プラズマディスプレイパネル（PDP）用の電磁波シールド材などにも利用され，電子機器に欠かすことのできない材料となっている[3),4)]。

プリント基板用の銅箔は，硫酸銅浴からの電解法によってチタンなどの円筒状の金属ドラム上に銅を電析させることにより得られる。電析により得られた銅箔をプリント基板に用いるためには，基板との密着性，箔厚さの均一性などが要求されるため，表面に一定高さの凹凸を生成させる必要がある。しかし，銅箔製造過程において異常粒子が析出することがあり，歩留まり低下の原因となっている[5),6)]。

電解銅箔の製造に用いられる添加剤が，銅の析出に与える影響について検討した報告例がある[2),7)]。これらの論文[2),7)]では電析した銅の表面形態・金属組織の観察から銅の析出機構について検討している。しかしながら，現在までのところ，異常粒子の発生原因について検討した報告例は見当たらず，発生原因の詳細な解明はなされていない。そこで本研究では，銅箔製造過程で発生する異常粒子に着目し，その発生現象の再現および発生防止法の検討を行った。

* E-mail : shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

2．実験方法

2．1　めっき浴の調製

めっき浴には，280 g/dm^3 の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（和光純薬（株）製）と 90 g/dm^3 の H_2SO_4（和光純薬（株）製）を加えた硫酸銅浴を用いた。硫酸銅浴には，添加剤として塩化物イオン 20 mg/dm^3（塩酸として添加）及び 10 mg/dm^3 のゼラチン（ゼライス（株）製，分子量 70000）を加えた。

2．2　めっき条件

カソードには，Ti 基板電極（電極面積 6 cm^2）を用いた。アノードには IrO_2 コーティング Ti 基板電極を用いた。カソードの Ti 基板は耐水研磨紙 320，1200，2000 番とバフ研磨を行った後，10 秒間二次蒸留水で洗浄した。その後，絶縁性テープでマスキングして，カソードの電極面積を規定した。その後，この Ti カソード上に，浴温 50℃，電流密度 0.375 A/cm^2 の定電流で 360 秒間電析を行い，銅箔を作製した。電析終了後，銅が析出したカソードを装置から取り外し，銅箔をカソードよりはく離した。この箔を二次蒸留水で洗浄，さらに希硫酸で酸洗いし，再度水洗いし，0.1 mol/dm^3 $K_2Cr_2O_7$ 溶液（和光純薬（株）製）に 30 秒浸漬してクロメート処理し，二次蒸留水で洗浄して乾燥させた。

2．3　カソードの洗浄方法の検討

カソードの洗浄方法として，前述の洗浄方法以外に超音波洗浄[8)]と電解脱脂[9)]について検討した。

超音波洗浄では，超音波洗浄機（ヤマト科学（株）製 BRANSONIC 1510-J-MT）を用いた。室温の二次蒸留水中で，

28 kHz の超音波を発生させながら，基板を 5 分もしくは 10 分間洗浄した。

電解脱脂では，電解液に 20 wt% の Na_4SiO_4 溶液を用いた。カソードには，耐水研磨紙 320，1200，2000 番とバフ研磨を行った後，10 秒間二次蒸留水で洗浄した Ti 基板を用いた。アノードには Ni 基板を用い，電流密度 3 mA/cm^2 の条件で電解脱脂を 2 分間行った。

3．結果と考察

3. 1　異常粒子の形態観察

異常粒子析出の原因を解明するためには，ビーカーレベルで異常粒子の発生を再現することが重要である。そこで，異常粒子析出の再現実験を行った。2.2 節で述べた手順により，カソードを研磨し，さらに二次蒸留水でカソード表面を洗浄した後，カソード上に銅箔を作製した。作製した銅箔の表面形態を SEM（(株)日立製作所製，S-2600 N）で観察したところ，異常粒子の発生を確認した(**図 1** (a))。**図 1** (b)に量産品で不良として発生した異常粒子の表面 SEM 像を示す。**図 1** (a)，(b)ともに，銅箔上に異常粒子が突起状に析出していることがわかる。異常粒子のサイズは量産ベースでの不良品で 40 μm であり，再現サンプルは 10 μm であった。**図 1** (a)，(b)の異常粒子の形状が類似していることから，量産品で不良として発生する異常粒子をビーカーレベルで再現できたと判断した。

異常粒子が析出しているサンプルの断面観察を行った。観察は，作製した銅箔をエポキシ樹脂(丸本ストルアス製，スペシフィックス -20)で埋包し，樹脂が硬化した後，耐水研磨紙 320 番で観察面の面出しを行い，その後耐水研磨紙 800，1000，2400 番で研磨して行った。異常粒子の断面 SEM 像を**図 2** (a)に示す。**図 2** (a)より，銅箔内に核である介在物が存在していることがわかった。そこで，SEM-EDX（EDAX（株）製，Genesis-2000)を用いて**図 2** (a)の介在物の元素分析を行った。金属組織中の介在物から Ti のスペクトルが検出された(**図 2** (b))。したがって，介在物は Ti 粉であることがわかった。以上の結果より，Ti 粉が異常粒子析出の発生原因の一つであることが示唆された。

異常粒子の結晶成長の様子を観察した。異常粒子の金属組織を観察するために，前記と同様の手順で断面観察用のサンプルを作製後，さらにスエード上にアルミナ懸濁液と粒子径 1 μm のダイヤモンドスプレーを交互にかけながら，5 分間研磨した。その後，超音波洗浄を行い，化学研磨液(三菱ガス化学(株)製，PCB-40)を用いて化学研磨し，これを金属組

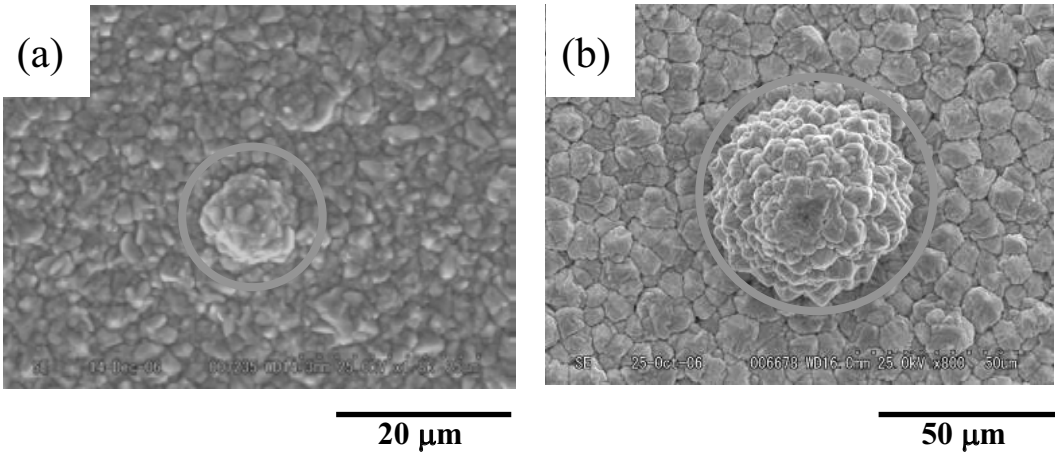

Fig. 1　SEM images of the abnormal grain growth on the electrodeposited copper film　preparad in the present study (a) and produced commercially (b). The electroplating was carried out at 0.375 mA cm^{-2} for 360 s. The plating bath temperature was 50℃ .

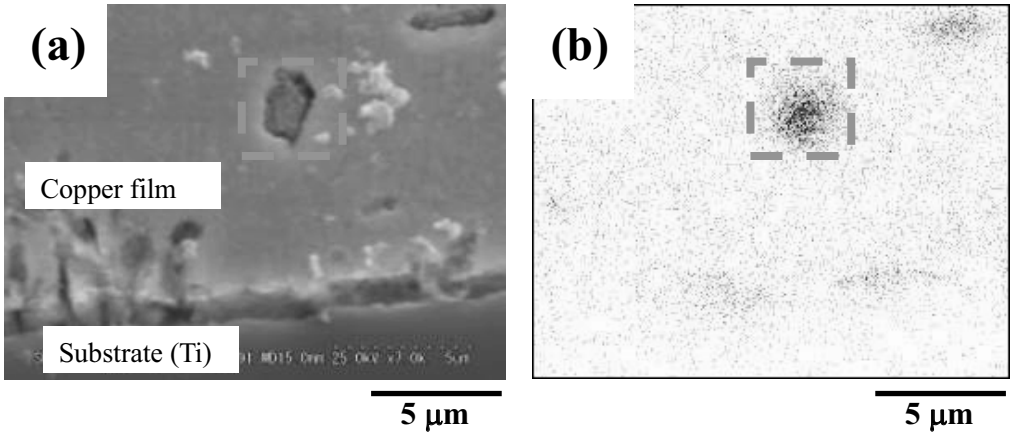

Fig. 2　(a) SEM and (b) EDX images of vertical sectional view of the electrodeposited copper film. X-ray emission spectrum of titanium was detected in (b).

織観察の試料とした。

通常の銅箔と異常粒子部位の金属組織のSEM像をそれぞれ**図3**(a)および(b)に示す。通常の銅箔(**図3**(a))では，柱状組織が膜方向に見られた[10]。**図3**(b)では，異物核が存在していたと思われる穴が観察された。異物核は，断面観察用試料の作成中に銅箔中から脱離したものと思われる。異常粒子部位では異物の核付近からの放射状の柱状組織が見られた。このため，異常粒子析出では，核の周辺で銅の結晶配向性が変化していると考えられる。

実際の配向性を調べるため，粉末XRD分析(PHILIPS(株)製　X'Pert Pro, Cu Kα)を行った。**図4**および**図5**に，通常の銅箔と異常粒子の表面のX線回折パターンを示す。通常の銅箔では，2通りの検出面積1×1 cm^2(**図4**(a))および0.1×0.1 cm^2(**図4**(b))で回折ピークの強度比に変化が見られなかった。異常粒子については，1×1 cm^2(**図5**(a))に比べて，0.1×0.1 cm^2(**図5**(b))の(220)面のピークが減少していた。このため，異常粒子が析出することにより，(220)面の配向性が変化していると考えられる。

3．2　洗浄法の違いによる異常粒子析出の発生頻度

前記3．1節において，Ti粉が異常粒子析出の原因の一つであることが示唆された。そこで，銅箔へのTi粉の混入経路について検討した。カソードの研磨時に発生したTi粉が

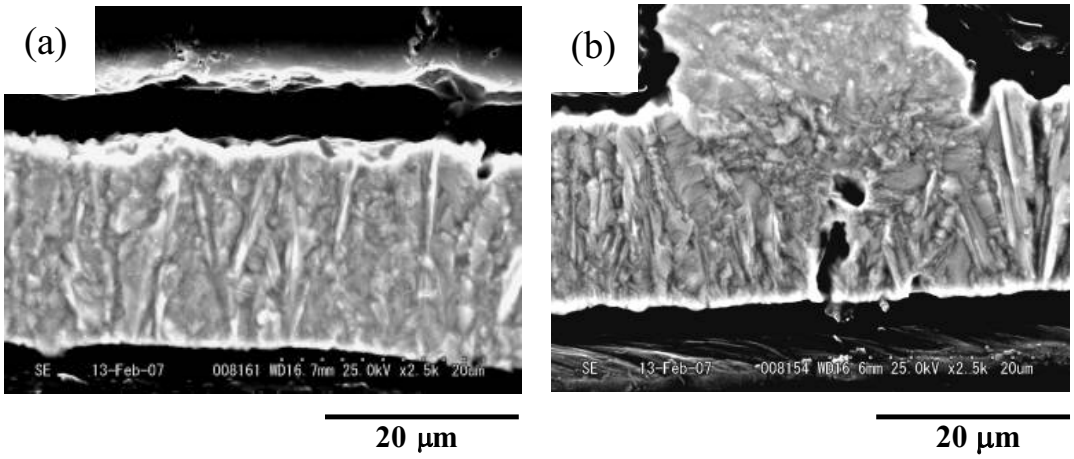

Fig. 3　SEM images of vertical sectional view of the electrodeposited copper films (a) without and (b) with an abnormal grain growth.

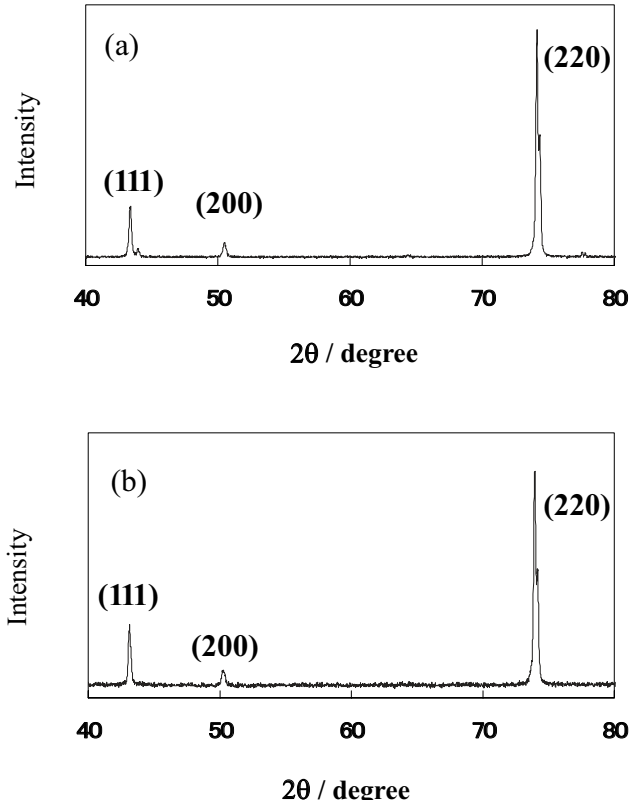

Fig. 4　XRD spectra of the electrodeposited copper film surface without an abnormal grain growth. The scanning areas were (a) 1×1 cm^2 and (b) 0.1×0.1 cm^2, respectively.

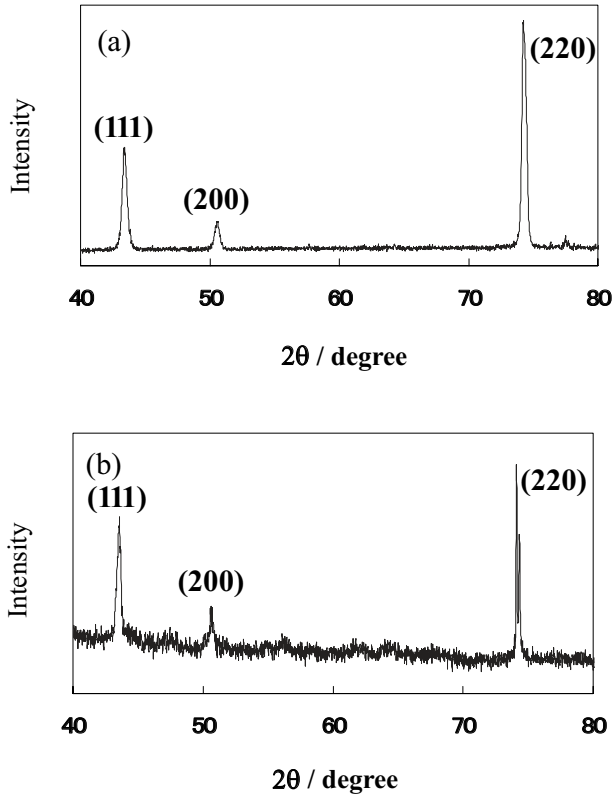

Fig. 5　XRD spectra of the electrodeposited copper film surface with an abnormal grain growth. The scanning areas were (a) 1×1 cm^2 and (b) 0.1×0.1 cm^2, respectively.

銅箔に混入すると仮定し，カソード表面の不純物を確認した。めっき前の前処理において，耐水研磨紙の研磨粉を除去せずに残したものと二次蒸留水で 10 秒間洗浄したカソード表面について，EDX 測定を行った。**図 6** (a)に研磨粉を除去せずに残した表面の特性 X 線スペクトルを示す。特性 X 線スペクトルにおいて，Si が検出された(図中の丸印)。これは研磨紙の砥粒である SiC に由来する Si であると考えられる。**図 6** (b)に二次蒸留水で洗浄した後のカソード表面の特性 X 線スペクトルを示す。特性 X 線スペクトルでは，Si は検出されなかった。したがって，二次蒸留水を用いた洗浄によって SiC の粉末は除去されたと考えられる。しかしながら，SEM で詳細に観察した結果，**図 6** (b)に示したカソード表面には，研磨粉と見られる不純物が残っていた(**図 7**)。この不純物の元素分析を行ったところ，Ti のみが検出された。このことより，Ti 基板が研磨されたことによって生じた研磨粉が，二次蒸留水の洗浄のみでは除去されず，異常粒子析出の発生原因の一つとなっていると考えられる。

次に，異常粒子析出の発生防止を目的として，洗浄方法の違いによる異常粒子析出の発生頻度の評価を行った。銅箔上に発生した異常粒子の数を指標とし，レーザー顕微鏡(KEYENCE 製，VK-8500)を用いて計数した。計数に際して，銅箔の端の部分 0.25 cm を除外し，1×1 cm^2 あたりの異常粒子の個数で評価した。カソード基板の洗浄方法は下記の 4 通りについて試みた。

(1) 耐水研磨紙 320，1200，2000 番とバフによって研磨を行った後，10 秒間二次蒸留水で洗浄
(2) (1)の操作で洗浄後に超音波洗浄(28 kHz，5 分間)
(3) (1)の操作で洗浄後に超音波洗浄(28 kHz, 10 分間)
(4) (1)の操作で洗浄後に電解脱脂(電流密度 3 mA cm^{-2}，3 分間)

なお，(2)から(4)の操作の詳細については **2.3** 節に記述した。**表 1** に洗浄方法と異常粒子の発生個数の関係を示す。超音波洗浄や電解脱脂を行うと，異常粒子の個数は減少した。また，超音波洗浄の時間が 10 分間のときには，異常粒子は観察されなかった。これは，超音波洗浄によってカソード表面から Ti 粉を完全に除去できたためであると考えられる。以上の結果から，異常粒子析出の発生原因の 1 つはカソード表面の研磨 Ti 粉であることが示された。このため，異常粒子析出

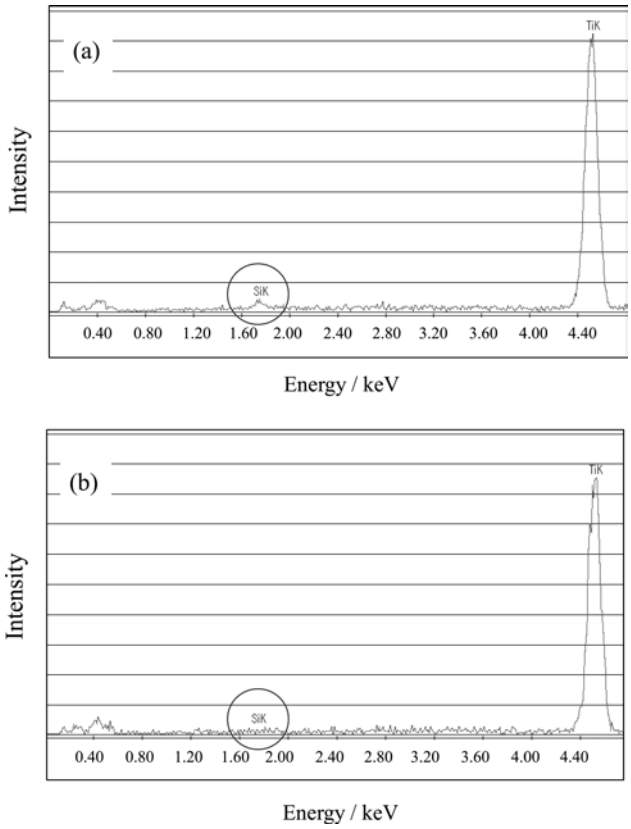

Fig. 6 EDX spectra of the pretreated titanium substrates. (a) The titanium substrate was polished using a SiC water proof abrasive paper. (b) The titanium substrate was polished using a SiC water proof abrasive paper and rinsing with the secondary distilled water.

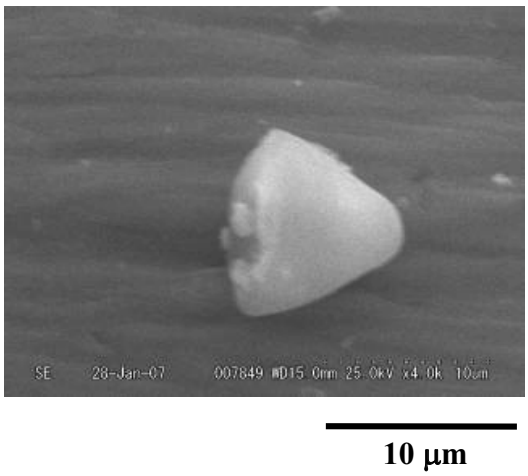

Fig. 7 SEM image of the pretreated titanium substrate surface. The titanium substrate was polished using a SiC water proof abrasive paper and rinsing with the secondary distilled water.

Table 1 Number-size distribution of the abnormal grain growth in the four different pretreatment for the titanium substrate.

	1 ～ 20 μm	21 ～ 40 μm	41 ～ 60 μm	61 ～ 100 μm	101 ～ μm	Total
Sample (1)*/number cm^{-2}	3.61	7.28	2.25	1.44	0.96	15.55
Sample (2)**/number cm^{-2}	0.13	0.23	0.06	0	0	0.43
Sample (3)***/number cm^{-2}	0	0	0	0	0	0
Sample (4)****/number cm^{-2}	1.21	2.26	0.66	0.33	0	4.40

* Polishing using a SiC water proof abrasive papers and rinsing with the secondary distilled water
** Ultrasonic cleaning (28 kHz) for 5min after the same pretretment of sample (1)
*** Ultrasonic cleaning (28 kHz) for 10 min after the same pretretment of sample (1)
**** Electrolyc degreasing at 3 mA cm^{-2} for 2 min after the same pretretment of sample (1)

を防止するにあたり，カソード研磨時に研磨粉を発生させないことやカソードの洗浄を強く行うことが望ましい。なお，同じTiカソードを用いて連続して銅箔を作製すれば，銅箔を引き剥がす際に研磨Ti粉がとれて，徐々に異常粒子が析出しなくなることが示唆される。

4．結　言

本報では異常粒子析出の再現実験をもとに，異常粒子析出の発生原因の解明や発生防止法の検討を行い，異常粒子析出をビーカーレベルで再現することが可能であることを示した。この再現実験から，異常粒子析出は，カソード表面に不純物が残っているために発生すると考えられる。また，銅箔の成長過程において，銅箔中のTiを主成分とする異物が核となり，異常粒子析出が発生しているのを確認した。また，異物の混入により，銅箔の配向性に変化が起きており，(220)面の配向が減少していた。さらに，異常粒子析出の発生は，カソードの表面を洗浄することにより防止できると考えられる。

(Received August 23, 2008 ; Accepted October 28, 2008)

文　献

1）A. Chinda ; *Hyomen Gijutsu,* **54**, 728 (2003).
2）N. Koura, K. Watanabe and T. Yamagishi ; *Hyomen Gijutsu,* **44**, 626 (1993).
3）M. Aoki ; *Hyomen Gijutsu,* **44**, 558 (1993).
4）日本化学会編 ; めっきとハイテク, p.32 (大日本図書, 1992).
5）K. D. Leaver著 ; 金属の薄膜, p.46 (共立出版, 1975).
6）長崎相正 ; 金属材料の基礎, p.72 (成山堂, 2001).
7）N. Koura, Y. Ejiri, M. Mamiya, Y. Idemoto and F. Matsumoto ; *Hyomen Gijutsu,* **51**, 938 (2000).
8）日本産業洗浄協議会編 ; はじめての洗浄技術, p.92 (工業調査会, 2005).
9）間宮富士雄 ; 金属洗浄技術, p.59 (槇書店, 1971).
10）T. Osaka, A. Sakakibara, K. Tamura, T. Honma and Y. Okinaka; *Kairo Jisso Gakkai-shi,* **11**, 494 (1996).