

# IrO<sub>2</sub>/Ti 不溶性アノードを用いたビアフィリング用硫酸銅めっき

萩原 秀樹\*, 寺島 佳孝\*\*, 本間 英夫\*\*\*

## Acid Copper Plating for Via Filling Using IrO<sub>2</sub>/Ti Insoluble Anode

Hideki HAGIWARA\*, Yoshitaka TERASHIMA\*\* and Hideo HONMA\*\*\*

\* 関東学院大学大学院工学研究科 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

\*\* 荏原ユーザイト株式会社 中央研究所 (〒251-0876 神奈川県藤沢市善行坂1-1-6)

\*\*\* 関東学院大学工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

\*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

\*\*Research and Development Center, EBARA-UDYLITE CO., LTD. (1-6 Zengyozaaka, 1-chome, Fujisawa-shi, Kanagawa 251-0876)

\*\*\*Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

### Abstract

Decrease in process yield in acid copper plating is usually attributed to the great number of items that should be controlled. Consequently, we focused our study on the IrO<sub>2</sub>/Ti insoluble anode that neither changes in size nor forms black films, and evaluated various changes in the acid copper plating solution for via-filling. From our evaluation, we found that highly pure CuO, which has a very high dissolution rate, was suitable as the salt for supplying copper ions. However, its addition increased the volumes of dissolved oxygen and organic impurities, respectively causing decomposition of a part of the additives and decreasing the via-filling performance. On the other hand, neutral diaphragms for anodes to prevent decomposition of the additives, and activated carbon treatment against the increase in the impurities were found to be effective remedies.

**Key Words:** IrO<sub>2</sub>/Ti Insoluble Anodes, CuO, Filled Via Plating, Dissolved Oxygen, Acid Copper Plating

## 1. 緒言

近年、電子機器の小型化・高機能化に伴いプリント配線板の高精細化が進んでいる。しかし、その一方で歩留まりの低下が問題となっている。その一因として、硫酸銅めっきにおける浴の管理方法が挙げられる。硫酸銅めっきの工程では、多くのファクタが時々刻々と変動しており、これらを精密に制御する必要がある。すなわち添加剤、塩類、浴中の不純物<sup>1)</sup>などの濃度、およびアノードサイズやアノード上に生成するスポンジ状の物質いわゆるブラックフィルム<sup>2)~5)</sup>の量などを管理しなければならない。

本研究では、これらの中でもアノードに注目した。一般的に硫酸銅めっきのアノードには、可溶性の含リン銅が使用されている。しかし、可溶性であるために、その寸法変化がめっきの品質に影響を与えることがある<sup>6),7)</sup>。また、この含リン銅をアノードに使用した場合、電解に伴い生成するブラックフィルムが、浴中における添加剤成分のバランスを崩す場合もある<sup>8)</sup>。そこで、本報では不溶性アノードを使用することの実用性について検討した。

通常、不溶性アノードを使用する場合には、別途銅イオ

ンの補給が必要となる。また、不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、建浴時に溶解し易い硫酸銅5水塩と硫酸を用いる。しかし、めっきによって不足した銅イオンを、硫酸銅5水塩で補給すると浴中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が過剰となり、その結果、硫酸銅の結晶沈殿が発生してしまう。このため、銅イオンの補給塩にはアニオン濃度を上昇させず、そのうえ溶解速度の早いものが必要とされる。さらに、不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、アノード近傍において酸素ガスの発生を伴った酸化反応に起因する添加剤の分解促進も懸念される。このような背景から、われわれは特に「銅イオンの補給」および「添加剤の分解要因」<sup>9)~11)</sup>の2点に着目し、実験を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 銅イオン補給のための検討

今回評価に用いた補給塩には、関東化学社製の98%炭酸銅と和光純薬工業社製の90%水酸化銅の粉末、酸化銅には99%のA社製開発品(以下:酸化銅(II)-Aと記す)および93%のB社製開発品(以下:酸化銅(II)-Bと記す)を粉末として用いた。これらの表面形状の観察にはSEMを用

い、また補給塩が硫酸水溶液に溶解するまでの時間、および各補給塩を硫酸水溶液に溶解した調製液（以下：調製液と記す）の溶存酸素濃度（以下：DOと記す）の変移、各調製液の硫酸銅5水塩(g/dm<sup>3</sup>)と硫酸(g/dm<sup>3</sup>)、および持ち込まれる可能性のある塩化物イオン(mg/dm<sup>3</sup>)の濃度分析、そして各調製液の濃度と浴温そしてDO値を調整した後のピアフィリングめっき性能の評価を行った。

溶解速度の検討では、0.5 dm<sup>3</sup>の調製液を作製する際に、補給塩を硫酸水溶液に添加し完全に溶解するまでの時間を測定した。このとき、約20mmの攪拌子を用いマグネチックスターラーで500rpmの回転数で攪拌した。また、完全な溶解の判断基準は、調製液の色調がクリアなブルーを呈した時点とした。濃度分析では、作製された4種の調製液について銅イオンおよびプロトン、塩化物イオン濃度を電位差滴定装置（平沼産業社製ALT-200）を用いて分析した。この装置には2つのセルが設けられており、一方にはAg/AgClの比較電極と白金の作用電極およびpHガラス電極がセットされ、もう一方にはHg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の比較電極と銀の作用電極がセットされている。前者のセルで銅イオンとプロトン进行分析し、後者のセルで塩化物イオン进行分析する。前者では、あらかじめサンプリングしておいた調製液にNaOHを滴下して、中和反応からプロトン濃度を分析する。その後、分注液としてNaIとCH<sub>3</sub>COOHを加えた後にチオ硫酸ナトリウムとの酸化還元滴定による電位差から銅イオン进行分析する。この際、分析されたプロトンは硫酸に、銅イオンは硫酸銅5水塩の濃度に換算され算出される。後者では、あらかじめサンプリングしておいた調製液にAgNO<sub>3</sub>を滴下し、塩化物イオンが存在していた際にAgClが生成するときの電位差から塩化物イオン进行分析する。ピアフィリングめっき液の作製では、各種の補給塩を硫酸水溶液に溶解した調製液に、塩酸を用いた塩化物イオンと添加剤を入れて作製した。また、この時、硫酸銅5水塩と硫酸より建浴しためっき液を比較浴とした。各補給塩と硫酸は、その純度および中和反応に伴うプロトン濃度の低下を考慮し、あらかじめ調整した上で添加を行った。

評価に用いたピアフィリング用硫酸銅めっき液の組成をTable 1に示す。ここでは、各種の補給塩が硫酸と中和反応した際の硫酸銅5水塩と硫酸で示してある。ピアフィリング用硫酸銅めっき添加剤には、荏原ユーザライト社製の、ポリエーテル系有機化合物を主成分とするサプリメント、および硫黄系有機化合物を主成分とするブライトナを用いた。めっきの評価には、ガラス素材を含有したエポキシ樹脂に穴径100 μm φで深さ70 μmのブラインドピアホールに、慣用の化学銅を用いて導電化処理をした基板を用いた。めっきの際には、不溶性アノードとしてチタン素材上にイリジウム酸化物を被覆コートしたもの（以下：IrO<sub>2</sub>/Tiと記す）、およびアノード隔膜にはポリプロピレンを主原料<sup>12)</sup>とする中性隔膜を用い、空気攪拌を併用して2 A/dm<sup>2</sup>で24 μmの

**Table 1.** Target composition of bright acid copper solution for via filling

Make up solution	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	200 g/dm <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 g/dm <sup>3</sup>
	Cl <sup>-</sup> (from HCl)	40 mg/dm <sup>3</sup>
Additives	Suppressor	20 ml/dm <sup>3</sup>
	Brightener	1 ml/dm <sup>3</sup>

成膜を行った。

次に、不純物の影響を調べるため、硫酸銅5水塩で建浴しためっき液に、無機不純物の代表である2価と3価の鉄イオンをそれぞれ0~1000 mg/dm<sup>3</sup>添加し、めっき後のピアフィリング性能の評価を行った。この時の鉄イオンは、和光純薬工業社製の98~102.5% 硫酸鉄(II)七水和物および関東化学社製の硫酸鉄(III)n水和物{60~80% as Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}を粉末として添加した。同様に、有機不純物の影響を確認するため、補給塩の代表である酸化銅(II)-Aを用いて建浴しためっき液に対し、活性炭処理の有無におけるピアフィリング性能を比較した。この時の活性炭処理法は、6 g/Lの活性炭をめっき浴に投入し、25°Cで30分間の攪拌の後に濾過という手順で行った。

## 2.2 添加剤の分解要因の検討

硫酸銅めっきにおいて中性隔膜を用いアノードと分離した場合の、めっき後の添加剤濃度をCyclic Voltammetric Stripping<sup>13)</sup>装置（ECI社製CVS以下：CVSと記す）を用いて調べた。この時のめっき条件は、硫酸銅5水塩で建浴しためっき液を0.5 dm<sup>3</sup>の浴に移し、25°Cに保ちながら一切の補給を行わず、空気攪拌を併用しながら400 mAを60分間印加した。

また、酸化銅(II)-Aの溶解に伴うDO値の上昇が、添加剤の分解に影響を与える可能性が考えられたことから、その確認を行うため2種類のめっき液調製法を用い比較検討した。すなわち、「めっき液X」：酸化銅(II)-Aの溶解前に添加剤を加えた液、つまり予め濃度調整された硫酸と塩化物イオンの水溶液に添加剤を投入しておき、最後に酸化銅(II)-Aを溶解して建浴した液。

「めっき液Y」：酸化銅(II)-Aの溶解後に添加剤を加えた液、つまり予め濃度調整された硫酸と塩化物イオンおよび酸化銅(II)-Aの水溶液に、最後に添加剤を投入して建浴した液。

この2液を用い、これらの浴中に存在する添加剤濃度をCVSを用いて分析した。

さらに、今回用いている酸化銅(II)-Aには、DO値を上昇させる酸素ガスの含有も考えられたことから、密封容器と、0.2 Torrで約10分間の真空脱気を行った酸化銅(II)-Aを用意し、脱気をしない場合との比較検討を行った。すなわち、これらを硫酸水溶液に溶解させる前と後での容器内の酸素および二酸化炭素の量を、ガス検知管{光明理化学工業社

製 酸素用 (159S: 測定範囲は1.5~24%) および二酸化炭素用 (126SH: 測定範囲は1~20%)}を用いて調べた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 銅イオン補給のための検討

##### 3.1.1 補給塩の表面SEM観察

補給塩には溶解性に優れたものが必要となることから、表面形態はできるだけ微細な構造を有するものが適していると考えられる。そこで、今回用意した4種の補給塩の表面形態をSEMを用いて観察した。その結果をFig. 1に示す。いずれもミクロンオーダーの粒状を形成していたが、見かけ上において溶解性へ寄与しそうなポーラス形状を有するものはなかった。ただし、酸化銅(II)-Aと酸化銅(II)-Bの形状が、よく似ていることが特徴的であった。

##### 3.1.2 補給塩の溶解性

各補給塩の硫酸水溶液に対する溶解性を示す結果をTable 2に示す。これより、酸化銅(II)-Aの溶解が最も早かった一方で、SEM観察では類似の形状に見えた酸化銅(II)-Bの溶解が、酸化銅(II)-Aに比べ2倍以上の時間を要することがわかった。不溶性アノードを用いた硫酸銅めっき液の補給塩には、溶解性に優れたものが必要となることから、この観点については酸化銅(II)-Aが適していると思われる。

##### 3.1.3 調製液作製時のDO値の変化

調製液を作製した後の、DO値の変動をFig. 2に示す。ここでは、Table 2において最も溶解の早かった酸化銅(II)-A

のDO値が、最も高い数値を示していた。さらに酸化銅(II)-AのDO値は、調製直後から2時間経過しても、その値はほとんど低下しなかった。これは、酸化銅(II)-Aが硫酸水溶液に溶解する際、その細孔内に存在していた酸素ガスを放出したためと考えられた。一方、酸化銅(II)-A以外では逆にDO値は低下した。この原因には酸素ガス以外の、例えば二酸化炭素や塩素などの発生が起こったためと思われる。

##### 3.1.4 調製液の濃度分析

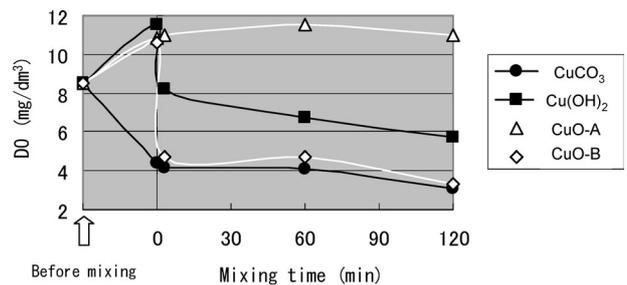
各補給塩と硫酸による調製液の濃度分析結果をTable 3に示す。どの補給塩を用いても、銅イオンから算出される硫酸銅5水塩と、プロトンから算出される硫酸濃度については目標濃度に近い値が得られていた。しかし、塩化物イオン濃度に関しては異なった結果が得られた。すなわち、炭酸銅と水酸化銅を用いた調製液からは、いずれも10 mg/dm<sup>3</sup>以上の塩化物イオンが検出され、これらは不純物として含まれていたと推定される。一方、酸化銅(II)からは、いずれも塩化物イオンは検出されなかったことから、これらは塩化物イオンを含まない工程か、高純度の精製または脱塩化物イオン処理がなされていたと思われる。

##### 3.1.5 ビアフィリングめっきの評価

各補給塩によって調製された浴に、所定量の塩化物イオンと添加剤を加えた後にビアフィリングめっきを行った。

**Table 2.** Time required for complete dissolution of Cu salts

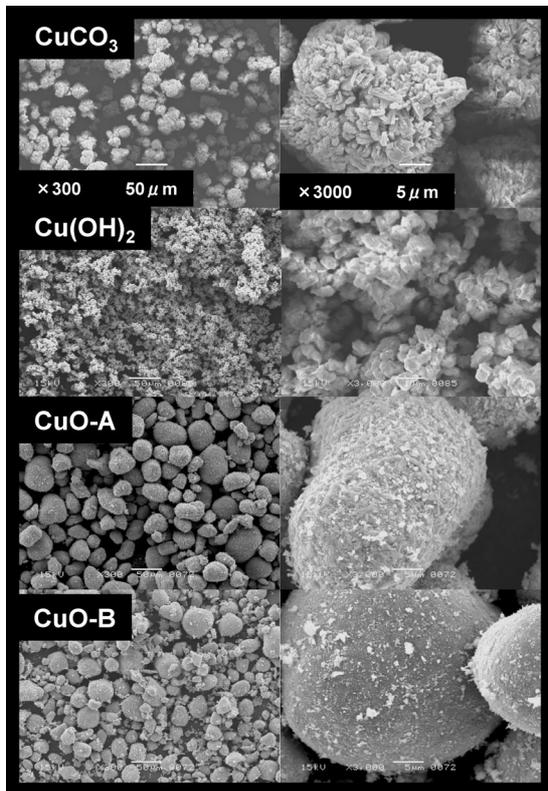
Cu salts	Time (s)
CuCO <sub>3</sub>	350
Cu(OH) <sub>2</sub>	615
CuO-A	210
CuO-B	510



**Fig. 2** Relationship between mixing time (min) and DO (mg/dm<sup>3</sup>)

**Table 3.** Results of concentration analysis of solutions prepared with different Cu salts and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

	Cu salts			
	CuCO <sub>3</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	CuO-A	CuO-B
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (g/dm <sup>3</sup> )	211	210	204	201
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/dm <sup>3</sup> )	24	26	35	32
Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	13	12	—	—



**Fig. 1** SEM images of four kinds of copper salt

この時のめっき条件を Table 4 に示し、結果を Fig. 3 に示す。各補給塩と硫酸から建浴しためっき液は、硫酸銅5水塩と硫酸から建浴しためっき液に対し、Cuとして1ターン電解した浴を模擬している。この結果から、いずれの補給塩を用いても、硫酸銅5水塩から建浴しためっき液より10~20 μm 深い凹みが発生しており、硫酸銅5水塩と同等の性能を有するものはなかった。さらに、この結果は、今回用意したどの補給塩を用いても、めっきを継続していく中でCu1ターン後にはビアフィリング性能が低下していくことを示唆するものであると考え、以降においてはこの検証を行うこととした。

ただし、前述までの結果を考慮して補給塩を選定すると、炭酸銅と水酸化銅には塩化物イオンが含有されており、連続稼働に際し濃度上昇する問題がある。さらに、酸化銅(II)に比べ、銅の重量%が低い点なども懸念される。一方、酸化銅(II)の中でも、BはAに比べ溶解性が悪く、連続稼働には適さないと考えられる。したがって、今回の補給塩の中では比較的、酸化銅(II)-Aが不溶性アノードを用いたビアフィリング用硫酸銅めっきに適していると考え、以降の試験では酸化銅(II)-Aを用いて検討を進めることとした。

### 3.1.6 浴中铁イオンによるビアフィリング性能への影響

一般的に酸化銅(II)に含まれる不純物として、鉄をはじめ亜鉛や塩素が知られている<sup>14)</sup>。このため不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、これらの不純物によるめっき液への影響が懸念される。特に3.1.5項の結果における硫酸銅5水塩との性能差は、酸化銅(II)-Aより持ち込まれた不純物の影響が考えられたことから、まず無機不純物の影響を調

べるため、鉄イオンを硫酸銅5水塩より建浴しためっき液に添加しビアフィリングめっき性能を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。これより、鉄イオンの添加浴は無添加浴に比べ1~2 μm 深い凹みが確認されるが、ほぼ同程度であり、鉄イオンの影響はほとんど無いと思われた。

### 3.1.7 活性炭処理によるビアフィリング性能への影響

次に酸化銅(II)-Aに含まれる有機不純物の存在を想定し、酸化銅(II)-Aによって建浴されためっき液を活性炭処理し、その後ビアフィリングめっきの性能を評価した。その結果を Fig. 5 に示す。この結果から、活性炭処理前ではビアフィリング性能が低下していたが、活性炭処理後のめっき液を用いると向上していた。すなわち、酸化銅(II)-Aより建浴されためっき液のビアフィリング性能を低下させていた原因は、酸化銅(II)-Aに含まれる有機不純物であった可能性が高いと思われる。これにより、酸化銅(II)-Aを補給塩とした硫酸銅めっきを行うには、定期的な活性炭処理が有効であると考えられた。

## 3.2 添加剤の分解要因の検討

### 3.2.1 中性隔膜の有無による添加剤濃度への影響

不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、アノードでの酸化反応に起因する添加剤の酸化分解が懸念される。このため、アノード近傍で起きている反応を抑制することが重要と考え、隔膜の有無による添加剤の分解量を検討した。ここでは、隔膜の効果を確かめるため、硫酸銅5水塩によって建浴したビアフィリング用硫酸銅めっき液に対し、中性隔膜の有無における、めっき後の添加剤濃度をCVSで分析した。その結果を Table 5 に示す。ここでは、めっき前に入れた添加剤の濃度と、めっき後の添加剤の分析値をそれぞれ矢印で示している。中性隔膜の有無における結果を比較したところ、隔膜を用いない浴では、用いた浴に比べ添加剤の分解量が多くなった。また、めっき中に中性隔膜を用いない浴の色を観察すると、細かい気泡によって浴が青白く濁って見えた。これはアノードから発生するガス、つまり酸素による影響であると考えられた。アノードからは以下の式(1)および式(2)式の酸素発生以外にも、式(3)に

Table 4. Operating conditions of plating

Bath Temp.:	24°C
DO value:	6~10 mg/dm <sup>3</sup>
Anode:	IrO <sub>2</sub> /Ti
Anode diaphragm:	Neutral diaphragm
Agitation:	Air
Dk:	2 A/dm <sup>2</sup>
Thickness:	24 μm

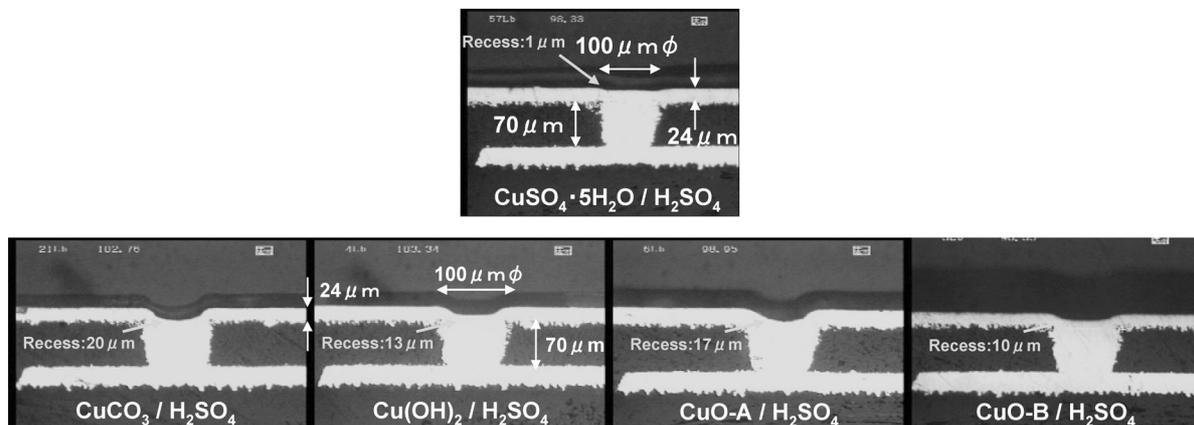


Fig. 3 Cross sectional views of blind via holes plated in four kinds of baths

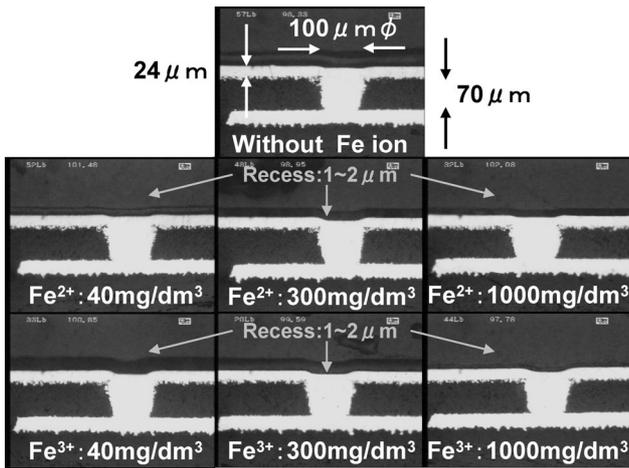


Fig. 4 Cross sectional views of blind via holes plated in solutions with and without Fe ions

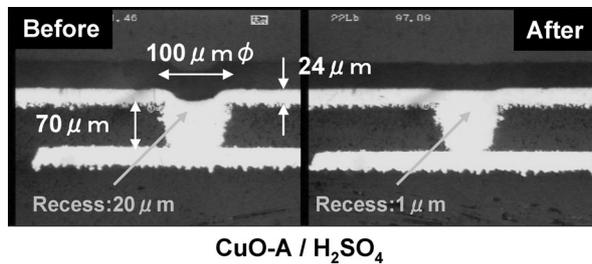


Fig. 5 Cross sectional views of blind via holes before (L) and after (R) activated carbon treatment

Table 5. Effect of neutral diaphragm on additive consumption and DO value  
(Electrolysis condition: 400 mA/0.5 dm<sup>3</sup>×60 min)

	Changing of additive concentration in plating		DO value after plating (mg/dm <sup>3</sup> )
	Suppressor (ml/dm <sup>3</sup> )	Brightener (ml/dm <sup>3</sup> )	
With diaphragm	20.0→18.4	1.0→0.6	8.9
Without diaphragm	20.0→13.2	1.0→0	20.9

示されるような塩素の発生も考えられる。しかし、式(1)(2)(3)の標準電極電位(vs. SHE)<sup>15)</sup>から、式(3)の塩素発生反応より式(1)および式(2)の酸素発生反応の方が優先的に起きているものと推測される。



一方、中性隔膜を用いた浴でも、隔膜に包まれたアノードから酸素と思われるガスの発生が認められた。しかし、こちらは添加剤の分解が少ないことから、中性隔膜が添加剤のアノードへの到達を抑制していたと考えられる。また、酸素透過率の低い隔膜を用いれば、沖合いへの酸素拡散を防ぐ働きも期待され、添加剤の酸化分解量をさらに抑制することができると考えられた。

Table 6. Change in additive concentrations by the order of addition

	Suppressor (ml/dm <sup>3</sup> )	Brightener (ml/dm <sup>3</sup> )
Solution X	20.0→22.2	1.0→0.2
Solution Y	20.0→19.6	1.0→0.8

### 3.2.2 酸化銅(II)-Aの補給に伴う添加剤濃度への影響

3.1.3項の結果から、酸化銅(II)-Aの溶解時におけるDO値の上昇によっても、浴中の添加剤が分解を受ける可能性が考えられる。その確認を行うため、酸化銅(II)-Aの補給に伴う添加剤の分解量の変化を測定した。その結果をTable 6に示す。ここでは、入れた添加剤の濃度と、建浴後の添加剤の分析値をそれぞれ矢印で示している。この結果から、添加剤より後に酸化銅(II)-Aを投入して建浴したためき液Xにおいて、添加剤より先に酸化銅(II)-Aを投入して建浴したためき液Yより、添加剤の中で、特にブライトナの分解が多くなった。これは、不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、アノードに起因する酸化分解反応以外に、酸化銅(II)-Aの溶解反応に伴うDOの上昇によっても、添加剤の分解が促進されることを示すと考えられる。さらに、3.2.1項による中性隔膜の効果を考えて、不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきでは、酸化銅(II)-Aの補給を本槽とは別のサブタンクで行うことが望ましいと思われる。また、サブタンクと本槽との間に中性隔膜を挟むことにより、めっき本槽でのDO値の上昇に伴う添加剤の酸化分解も抑制できることが期待された。

### 3.2.3 酸化銅(II)-Aによって持ち込まれるガスの定量分析

一般的に、酸化銅(II)が硫酸水溶液に溶解しただけでは酸素は発生しない。しかし、3.1.3項の結果において、酸化銅(II)-Aを硫酸水溶液に溶解した際、酸素ガスの存在がDO値より示唆されている。また、3.2.2項でも、酸化銅(II)-Aの投入順序の違いによって、添加剤の分解量に差が生じている。これらは、いずれも酸化銅(II)-Aに取り込まれていた酸素が原因であると考えられる。

その確認を行うため、酸化銅(II)-Aによって持ち込まれると考えられるガスを、ガス検知管によって定量分析した。その結果をTable 7に示す。真空脱気前の酸化銅(II)-Aを硫酸水溶液に溶解すると、酸素は定常の20%から検出限界である24%まで上昇したが、二酸化炭素の濃度はほとんど変化しなかった。これに対し、真空脱気後の酸化銅(II)-Aを硫酸水溶液に溶解すると、酸素も二酸化炭素もほとんど濃度上昇しなかった。この結果から、酸化銅(II)-Aの細孔内に存在していたと思われるガスは、酸素を高濃度で含むものであることがわかった。一方、比較試料として用いた酸化銅(II)-Bでは、真空脱気の前後で大きく変動したガスは、酸素ではなく二酸化炭素であった。これは酸化銅(II)-Bの細孔内に、二酸化炭素が含まれていたか、不純物として炭酸銅を含んでいた可能性が考えられた。

Table 7. Results of gas detection with and without degas

	CuO-A		CuO-B	
	without degas	with degas	without degas	with degas
O <sub>2</sub> (%)	20→24<	20→20	20→18	20→19
CO <sub>2</sub> (%)	<1→<1	<1→<1	<1→15	<1→9

このガス検知測定において酸化銅(II)-Aと酸化銅(II)-Bで異なった傾向を示したのは、製造工程の違いに原因があったと思われる。一般に酸化銅(II)は、水酸化銅や炭酸銅を700°C前後で加熱分解して製造される<sup>16)</sup>。この時の出発原料の違いが、酸化銅(II)-Aと酸化銅(II)-Bの違いに影響したものと推察された。

#### 4. 結 言

本報ではIrO<sub>2</sub>/Ti製の不溶性アノードを用いたビアフィリング用の硫酸銅めっきについて、「銅イオンの補給」および「添加剤の分解要因」に着目して検討を行った。その結果を以下にまとめる。

- (1) 不溶性アノードを用いたビアフィリング用の硫酸銅めっきには、銅イオンの補給塩として、高純度で優れた溶解性を示すものが適している。このことから、今回用意した補給塩の中では酸化銅(II)-Aが適していた。
  - (2) ただし、繰り返しめっきを継続した浴を模擬して、酸化銅(II)-Aと硫酸で建浴しためっき液ではビアフィリング性能が低下した。また、この浴を活性炭処理するとビアフィリング性能が回復したことから、酸化銅(II)-Aより持ち込まれた一部の有機不純物の蓄積が、活性炭処理により除去された効果であると推測される。さらに、有機物より構成される添加剤の分解生成物も、めっきを継続していく中では問題となることが予想される。このような場合も、活性炭処理は有効であると考えられた。
  - (3) 不溶性アノードの近傍では、酸素ガスの発生を伴った強い酸化反応が起きていることから、中性隔膜を用いたアノードへの添加剤の到達を抑制することにより、添加剤の分解促進を低減できた。
  - (4) また、溶解性に優れた酸化銅(II)-Aは、硫酸に溶解する際、めっき液中のDO値を上昇させた。このDO値の上昇は、添加剤の分解を促進させたことから、酸化銅(II)-Aの補給は、本槽ではなくサブタンクで行うことにより添加剤の分解の低減が期待された。
- 以上を考慮することにより不溶性アノードを用いた硫酸銅めっきの歩留まり、およびランニングコストは改善できるものと期待される。

#### 謝 辞

本試験を進めるにあたり、有益なアドバイスをいただいた首都大学東京 都市環境学部 金村研究室の皆様から感謝致します。

また、本研究は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業（平成17年度～平成22年度）による私学助成を得て行われたものであります。

(2005.9.22-受理)

#### 文 献

- 1) 大久保信彦：“硫酸銅めっきにおける不純物の影響とその対策”，表面技術，Vol. **40**, No. 5, pp. 621–624, 1989
- 2) R. W. Strachan (The International Metal & Chemical Group, USA): “The Effect of Phosphorus Distribution in Copper Anodes upon Anode Sludging and Current Efficiency in Acid Copper Plating”, Proceeding SUR/FIN97, pp. 155–160, 1999
- 3) 阿部辰一郎，高橋光男：“銅電解精錬における銅陽極不動態化研究”，化学工業，2月号，pp. 27–37, 1986
- 4) 阿部辰一郎，後藤佐吉：“銅陽極不動態化面での硫酸銅塩析出機構”，日本鋳業会誌，Vol. **97**，pp. 549–553, 1981
- 5) 横井昌幸：“めっき液中での含P銅および無酸素高純度銅陽極の挙動”，めっき技術，Vol. **7**, No. 9, pp. 23–38, 1994
- 6) J. Barthelmes: “Acid Copper Plating with Insoluble Anodes—A Novel Technology in PCB Manufacturing”, Trans. Inst. Metal Finishing, Vol. **78**, No. 4, pp. 135–139, 2000
- 7) S. Abe, B. Burrows and V. Ettel: “Anode Passivation in Copper Refining”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. **19**, pp. 289–296, 1980
- 8) 石川昌巳，幸繁雅庸，相馬早苗：硫酸銅めっきにおける含リン銅アノードブラックフィルムに関する報告”，サーキットテクノロジー，Vol. **5**, No. 4, pp. 205–210, 1990
- 9) 木村秀樹，石井 勇：“不溶性陽極を使用した硫酸銅めっき”，サーキットテクノロジー，Vol. **6**, No. 5, pp. 270–272, 1991
- 10) 岸 富也：“表面処理プロセスにおける不溶性アノード”，表面技術，Vol. **42**, No. 8, pp. 767–772, 1991
- 11) 上野賢一，平尾和宏，中山義夫，薄田仁志：“新たなプリント回路基板電気銅めっきシステム”，プリント回路学会第5回学術講演大会，pp. 79–81, 1990
- 12) 日刊工業新聞社：“めっき技術便覧”，めっき技術便覧編集委員会，pp. 409–411, 1988
- 13) 小谷秀人：“CVS分析装置による電解銅めっき液の分析”，表面技術，Vol. **54**, No. 4, pp. 278–280, 2003
- 14) 仲田進一：“銅のおはなし”，日本規格協会，p. 68, 1996
- 15) 財団法人電気化学会：“電気化学的物性値”，電気化学便覧，丸善株式会社，第5版，pp. 89–98, 2000
- 16) 共立出版株式会社：“化学大辞典3”，化学大辞典編集委員会，p. 926, 1963