



室温におけるグラビア製版用電析銅めっき膜の経時軟化現象^{*1}

阿部秀夫^{*2} 中村喜美枝^{*2} 島崎広美^{*2} 茂木雅男^{*2}
 松永和夫^{*2} 伊藤竜男^{*2} 三浦雄一郎^{*3} 渡辺 徹^{*3}

Age Softening Phenomenon at Room Temperature of Electrodeposited Copper Plating Film for Gravure Cylinder^{*1}

Hideo ABE^{*2}, Kimie NAKAMURA^{*2}, Hiromi SHIMAZAKI^{*2}, Masao MOGI^{*2},
 Kazuo MATSUNAGA^{*2}, Tatsuo ITO^{*2}, Yuichiro MIURA^{*3} and Tohru WATANABE^{*3}

^{*2} Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd.
 4-2-3, Takanodai-minami, Sugito, Kita-Katsushika, Saitama, 345-8508 JAPAN

^{*3} Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University
 1-1, Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo, 192-0397 JAPAN

Abstract

The age softening phenomenon at room temperature that the copper electrodeposits obtained from a copper sulfide plating solution containing a hardener was studied using hardness and SIM measurements. The surface crystal orientation of the electrodeposits was examined by XRD and the determination of impurity atom in the electrodeposits was examined by the combustion method. It was found that the hardness fall according to the increment of the grain size by self-annealing. This phenomenon is called the "age softening" in this paper. The age softening could be inhibited by adding a polymer containing nitrogen in a concentration of more than 50 mg/L to the plating solution. It was suggested that the inhibition of the age softening phenomenon is attributable to the amount of impurity (ex. hydrogen atom) in the electrodeposits. At the present the mechanism for this phenomenon has not been completely understood. Adding the polymer containing nitrogen weakened the orientation 100 of electrodeposits. The grain growth of crystal on the surface perpendicular to the <100> direction was observed by the age softening.

1. 緒 言

エレクトロニクス分野や機械部品の表面処理などに広く実用化されている硫酸銅めっき浴には、種々の目的でそれぞれ専用の添加剤が加えられている。グラビア印刷においても、版胴用の銅めっき浴にめっき膜の硬化剤を添加して

ビッカース硬さを Hv 220 付近にして切削性を良くしている。しかし、めっき後の版胴を室温で保存すると、ある潜伏期間の後硬さが急激に低下し（この現象を本論文では「経時軟化現象」と呼ぶ）、ヘリオ彫刻機で良好に彫刻できなくなることがある¹⁾。この他にも、室温で銅めっき膜の硬さや電気抵抗が急激に低下すると言う現象が報告され²⁾⁻⁴⁾、また半導体パッケージに用いられている電析およびスパッタリング法によって形成された銅めっき膜においても室温で電気抵抗が経時的に低下することが報告されている⁵⁾⁻⁸⁾。さらに、電析銀めっきにおいても室温放置によ

^{*1} 2003年11月12日受理

^{*2} 凸版印刷総合研究所
 (〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3)

^{*3} 東京都立大学大学院工学研究科
 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1)

る経時軟化現象が発現した例がある⁹⁾。これらの原因については、室温経時による皮膜の結晶粒の粗大化と考えられ、めっき浴にある種の市販の添加剤を加えると経時軟化の抑制が可能であることも報告されている⁹⁾。この軟化抑制機構については、添加剤からめっき膜中に何らかの元素が混入するためであろうと考えられている⁹⁾。

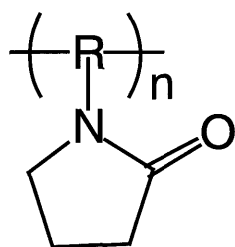
本研究では、硫酸銅浴から得られる電析銅めっき膜の経時軟化現象と特定の添加剤の添加による硬さ低下抑制機構について検討した。その結果、めっき液へ分子構造中に窒素を含有することを特徴とする特定の窒素含有ポリマーが経時軟化現象を抑制することを明らかにし、このポリマーによる経時軟化現象の抑制機構についても検討した。

2. 実験方法

本研究で用いためっき浴は、硫酸銅・5水塩を0.9 mol/L、硫酸を0.6 mol/L、塩化ナトリウムを用いて塩素濃度として120 mg/L、Bis(3-sulfopropyl) disulfide disodium salt (SPS) を50 mg/L、および Polyethylene glycol (PEG, 分子量約4,000) を200 mg/L 添加した液を基本浴とした。さらに、基本浴に窒素含有ポリマー(分子量約40,000)を0から200 mg/Lの範囲で添加してめっきを行った。

めっき条件は、液量を4000 mlとして攪拌ポンプを用いて3000 ml/分の流量で循環させた。陽極は10 cm×15 cmの含リン銅を用い、アノードバックで被覆した。基板として、めっき面積が5 cm×10 cm (面積0.5 dm²)になるように裏面を耐酸テープで保護した圧延多結晶銅板を用いた。基板の前処理は浸漬脱脂(奥野製薬工業、エースクリーン850, 40°Cの保温)10分間、さらに硫酸(10 wt%)で活性化処理を約5分間行った。めっき浴は30°Cに保温し、陰極電流密度は10 A/dm²の定電流電解とし、めっき厚が約35 μmになるように行った。

めっき膜は室温大気中に放置し、膜の硬さはビッカース硬さ試験機(島津製作所, HMV-2000)を用い、圧子荷重15 gとして保持時間10秒間で測定した。めっき膜の結



窒素含有ポリマーの構造式

晶粒径はFIB (Focused Ion Beam) (セイコーインスツルメント, SMI 9200) で加工後、SIM像として観察した。結晶の配向性はX線回折(マックサイエンス, MXLabo2)のピーク強度の比較によって検討した。

膜中に混入した元素の分析は、炭素/硫黄分析装置(堀場製作所, EMIA-320V)、酸素/窒素分析装置(同社, EMGA-620W)および水素分析装置(同社, EMGA-621W)を用いてそれぞれ炭素、硫黄、窒素および水素を定量分析した。膜中の炭素原子の偏在状態は透過電子顕微鏡(日立製作所, H9500)を用い、それに装着されているエネルギー分散形X線分析装置(同社, EX-400)を用いて検討した。めっき膜表面の光沢度はハンディ光沢計(日本電色工業, PG-1M)を用いてJISZ8741に記載された方法で測定した。

3. 実験結果

3.1 経時軟化現象と結晶粒径の変化

Fig. 1に、基本浴に硬化剤と呼ばれている特定の窒素含有ポリマーを種々の量添加し、得られためっき膜の室温における硬さの経時変化を示す。この図から、窒素含有ポリマーを添加しない浴から得られためっき膜は、めっき後3日以内に大きく軟化している。しかし、添加量が5から40 mg/Lの範囲では添加量の増加に伴って軟化開始時間(日)が遅くなるとともに最終硬さも高くなっている。そして、添加量が60 mg/L以上のものは、めっき後180日経過しても軟化が見られない。室温におけるめっき膜の経時軟化現象は、エチレンジアミン浴から得られる電析銅めっき膜³⁾やシアン化銀浴における電析銀めっき膜⁹⁾においても見られ、報告されている。

Fig. 2に、窒素含有ポリマーの添加量を20 mg/Lとして作製しためっき膜の室温で7日(a)、36日(b)、42日(c)間経過した試料の断面をFIBでイオンエッチングし、SIM観察した結果を示す。いずれの写真も同一試料のほぼ同一場所を観察しており、写真(b)および(c)中の白丸は同じ場所を示している。これらの写真で、めっき後7日でもまだ軟化していない試料(a) (Hv 234)の結晶粒径は0.2~0.5 μmで、これらの粒径は膜厚方向で均一である。しかし、めっき後36日経過し、軟化が起こったもの(b) (Hv 155)は結晶粒径が約6~10 μmと著しい粗大化が見られる。さらに、めっき後42日経過し、ビッカース硬さがHv 149と低下した試料(c)の結晶粒径は前述の36日経過したもの(b)とほとんど同様である。

Fig. 3(a)は、窒素含有ポリマーを添加していない浴から得られためっき膜の室温で46日間経過後の断面SIM

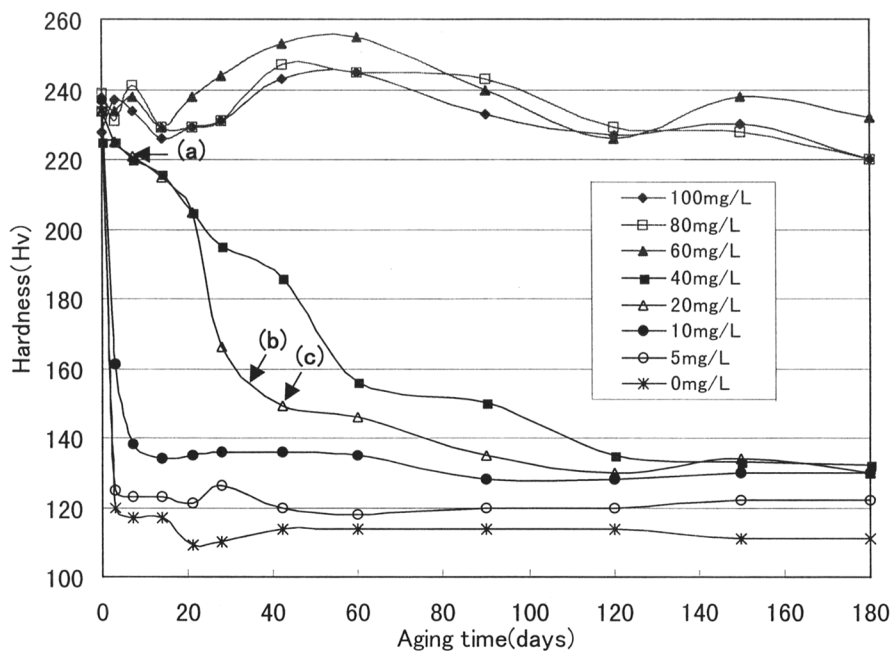


Fig. 1 Changes in Vickers microhardness with time(days) in the different concentration of polymer containing nitrogen.

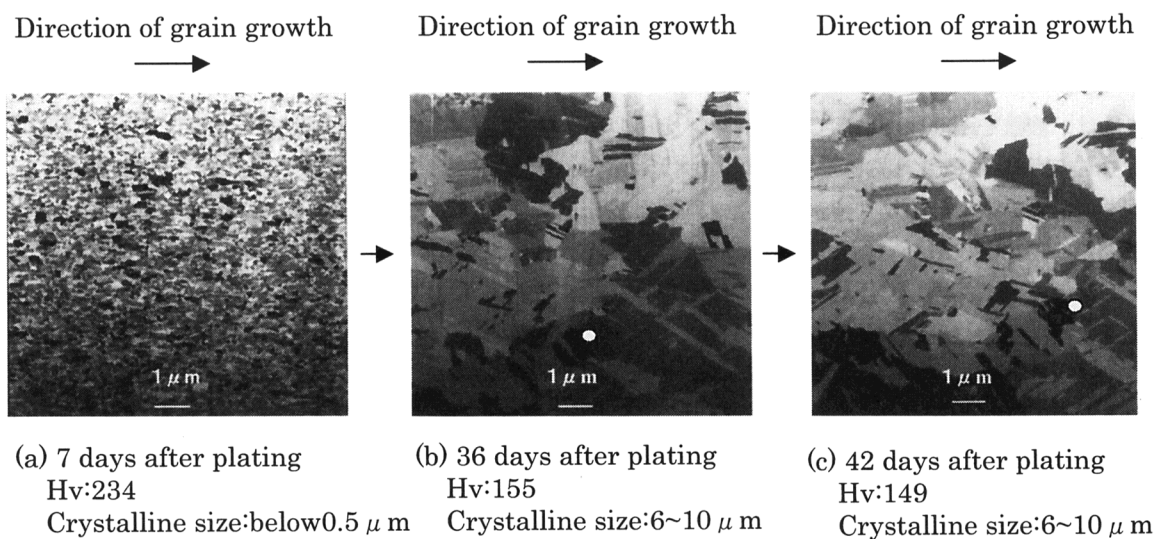


Fig. 2 Secondary ion microscopy photographs of the electrodeposited film by aging when the concentration of polymer containing nitrogen is 20mg/L.

The white circle in the photographs (b) and (c) indicates the same place.

観察像である。このめっき膜の結晶粒径は約 $6\sim 10\mu\text{m}$ に成長し、ビッカース硬さはHv116と極めて低くなっていた(経時軟化していた)。一方、(b)は窒素含有ポリマーを100mg/L添加した浴から得られためっき膜の室温で46日間経過した試料の断面SIM観察像である。この試料の結晶粒径は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ と多少成長しているが微細なままであり、またビッカース硬さもHv234とめっき直後の

硬さを維持している。

以上のように、経時軟化現象は、これまで報告されているものと同様に、めっき膜を構成する結晶粒の粗大化によるものであることが確認された。また、本研究で特定した窒素含有ポリマーは、結晶粒の粗大化を抑制する添加剤として働くことが分った。そして、この窒素含有ポリマーの添加量の違いが経時軟化の開始時間や軟化した後の硬さを

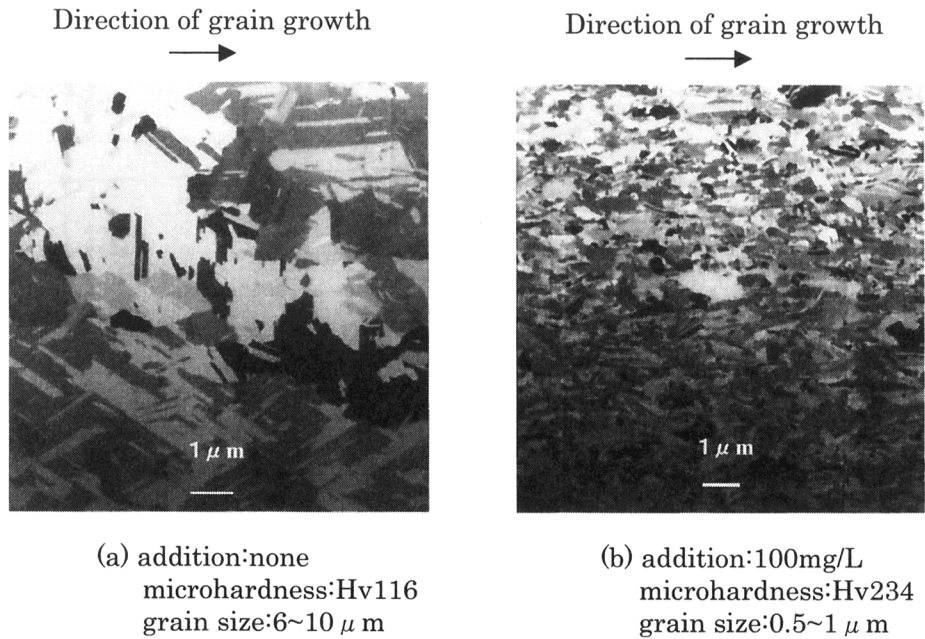


Fig. 3 Difference in grain growth respect to the different concentration of polymer containing nitrogen when aging time is 46 days.

決めることが分った。

3.2 結晶成長と配向性

Fig. 4(A)は、窒素含有ポリマーを添加しない浴(a)および添加量を種々変化した浴から得られた銅めっき膜(b)~(f)のめっき直後のX線回折図形である。無添加浴から得られためっき膜(a)の回折図形は200回折を強くし、100配向を示している。しかし、窒素含有ポリマーを添加

したものの(b)~(f)は、添加量の増加とともに200の回折強度を低下させ、特徴的な配向を示さなくなっている〔無配向〕。(B)は、これらのめっき膜を室温で200日間経過させた後の回折図形である。この図では図面が小さくて明らかではないが、窒素含有ポリマーを20mg/L(b)および40mg/L添加(c)した浴から得られたものは回折ピークがより鋭くなり(半値幅を小さくし)、時間経過によって結晶粒を粗大化させたことが分った。配向については、20

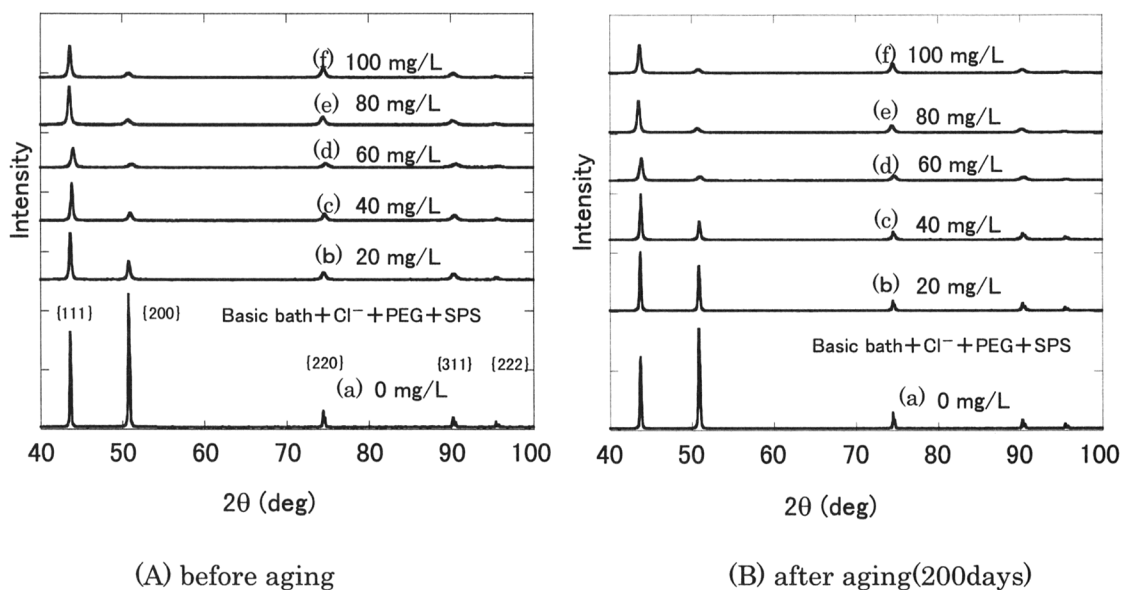


Fig. 4 Changes in XRD patterns of the electrodeposited film in the different concentration of polymer containing nitrogen.

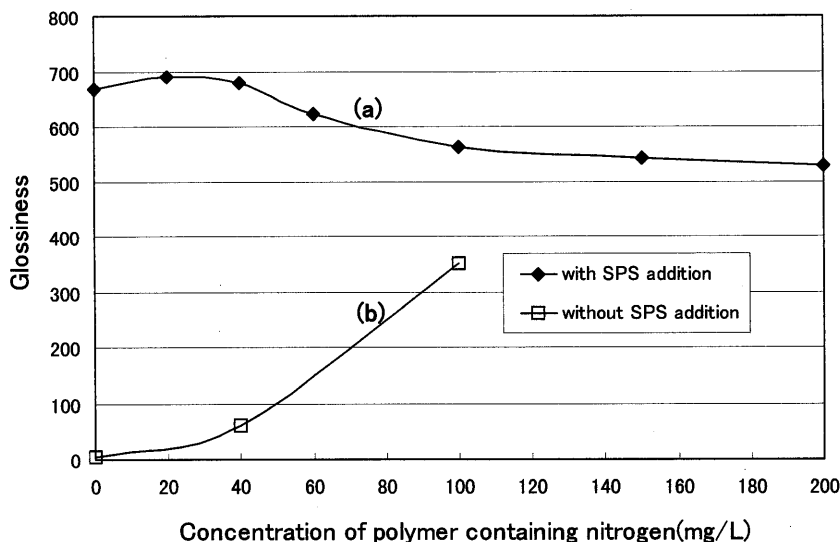


Fig. 5 Glossiness of the electrodeposited film in a different concentration of polymer containing nitrogen.

mg/L(b)および40 mg/L添加したもの(c)は時間経過によって200の回折強度を高くし、100配向を強めている。しかし、60 mg/L以上添加した浴(d)~(f)から得られためっき膜は、回折強度の変化は無く配向の変化も見られない。

3.3 めっき膜の光沢性

基準物質として黒色ガラスを用い、JIS Z 8741に記載された方法により測定しためっき膜表面の光沢度をFig. 5に示す。まず、基本浴にSPSを添加した場合(a)、窒素含有ポリマーの添加量が0から60 mg/Lまで添加したものは、いずれも光沢度が600以上あり良好であった。しかし、窒素含有ポリマーを100 mg/Lに増加すると、表面に流れ状のムラが発生するようになり、光沢も低下した。さらに、200 mg/L添加すると流れ状のムラはなくなり、全面が半光沢になった。一方、基本浴にSPSを添加しない場合(b)、窒素含有ポリマーも添加しないと無光沢のめっき膜であるが、窒素含有ポリマーの添加量だけを増加させるとそれとともに半光沢のめっき膜となる。

以上のように、SPS添加(50 mg/L)の有無および窒素含有ポリマーの添加量により表面光沢に大きな差が見られる。しかし、SPSを添加しない浴においても窒素含有ポリマーを単独で添加すると、その濃度が高ければ表面の光沢は良くなることが分った。しかし、いずれの試料も経時軟化現象、即ち結晶粒の粗大化があっても表面の凹凸は軟化前と変化していなかった。

4. 考 察

以上の実験から、電析銅めっき膜の経時軟化現象はめっき膜を構成する結晶粒の粗大化によるものであり、それに伴って結晶の配向が変化することが分った。その配向と結晶の粗大化の関係は、めっきした時点でランダムな配向をしていた微細な結晶の内、〈100〉方向を膜面に垂直にしたもののみが粗大化することが分った。この現象についてFig. 6に模式図を示した。(A)はめっき直後の結晶の状態、窒素含有ポリマーを添加しないもの(a)およびいずれの添加量のもの(b)~(d)も粒径は小さい。無添加のもの(a)はほとんどが100配向(黒く塗られた結晶)をしていることを示している。しかし、添加量の増大(b)~(d)と共に100に配向している結晶は少なくなり、配向を無くす。しかし、(B)に示すように、窒素含有ポリマー添加濃度が40 mg/L以下(a)~(c)において、室温経時によってこれらの結晶のうちで100面を膜面に垂直に向けた結晶(黒く塗られた結晶)のみが粗大化する。一方、この添加濃度が60 mg/L以上(d)では結晶粒の粗大化は起こさない。

結晶粒の粗大化の抑制は、基本浴に窒素含有ポリマーを添加することによって可能である。この抑制効果は、これらの添加剤から何らかの元素がめっき膜中へ混入するためであると考えられる。そこで、これらの添加剤をめっき液へ添加した浴から得られためっき膜中の混入元素について検討した。Fig. 7は、基本浴に窒素含有ポリマーを種々変化させて得られためっき膜のめっき後7日経過した試料を燃焼法によって膜中混入元素を定量分析した結果である。

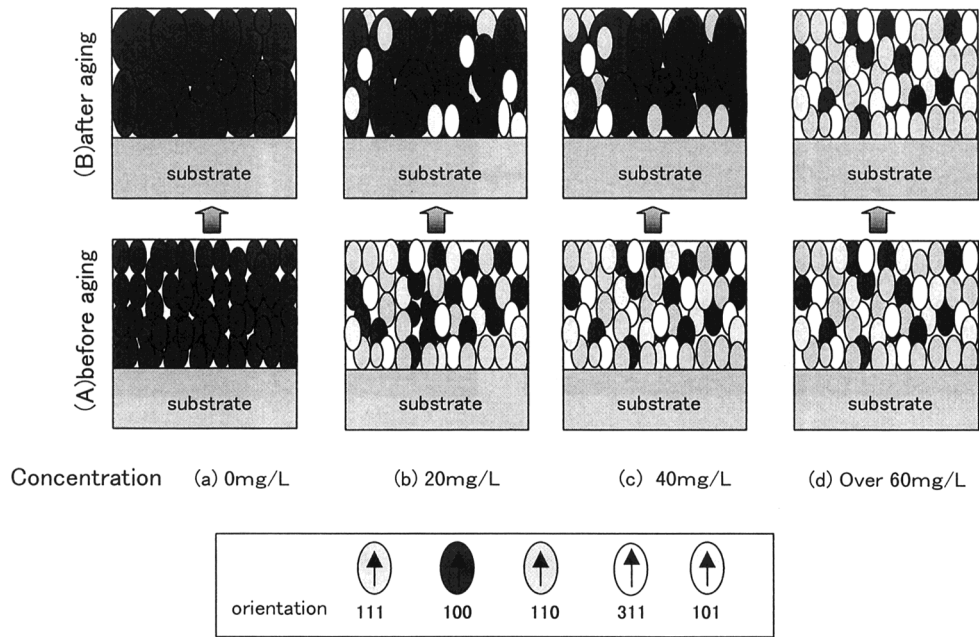


Fig. 6 Model for the relationship between the grain growth and the orientation.

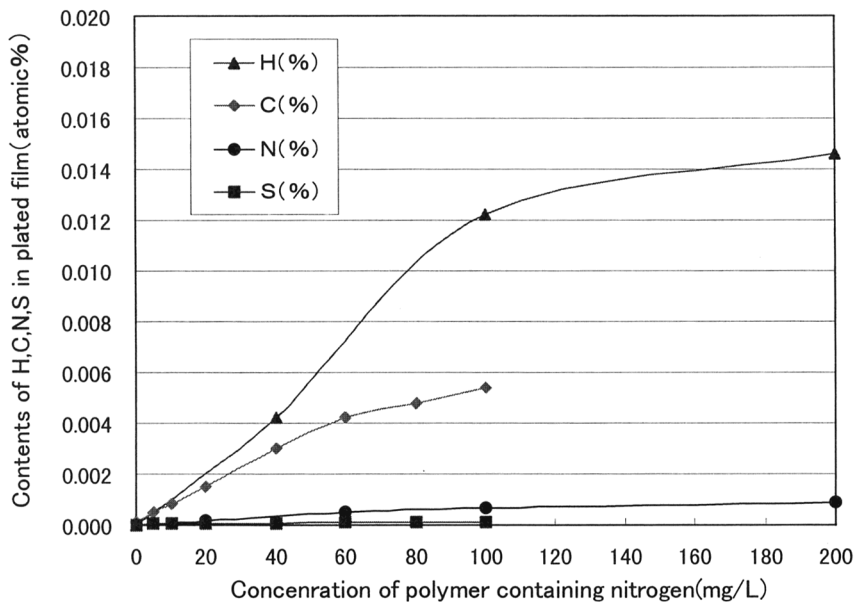


Fig. 7 Determination of hydrogen, carbon, nitrogen and sulfur in the electrodeposited film.

縦軸は膜中の水素，炭素，窒素および硫黄の含有率 (at %) である。何れの元素も窒素含有ポリマーを添加していないものはほとんどゼロであるが，添加量の増大ともなって増加している。窒素含有ポリマーの添加濃度が 50 mg/L 以下では経時軟化し，それ以上添加すると 180 日間時間経過しても軟化が見られなかった。このことから，経時軟化現象，すなわち結晶成長を抑制するのはこれらの内のいずれかの元素が結晶成長〔粒界移動〕のピン止めをしている可能性が考えられる。しかし，これらの元素の内，

硫黄および窒素は膜中への混入量が極めて低いためピン止めとして働く可能性は低いと考える。そこで，炭素が結晶粒界に偏析し，それが結晶成長のピン止め効果となっている可能性を考えた。Fig. 8(A)は，窒素含有ポリマーの添加濃度が 40 mg/L のめっき膜の TEM 写真であり，(B) はその写真の粒界三重点の拡大写真である。エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて結晶粒内および粒界の炭素分析を行った結果をそれぞれ(a)および(b)に示す。しかし，結晶粒内および粒界共に同様の炭素分析値となり，

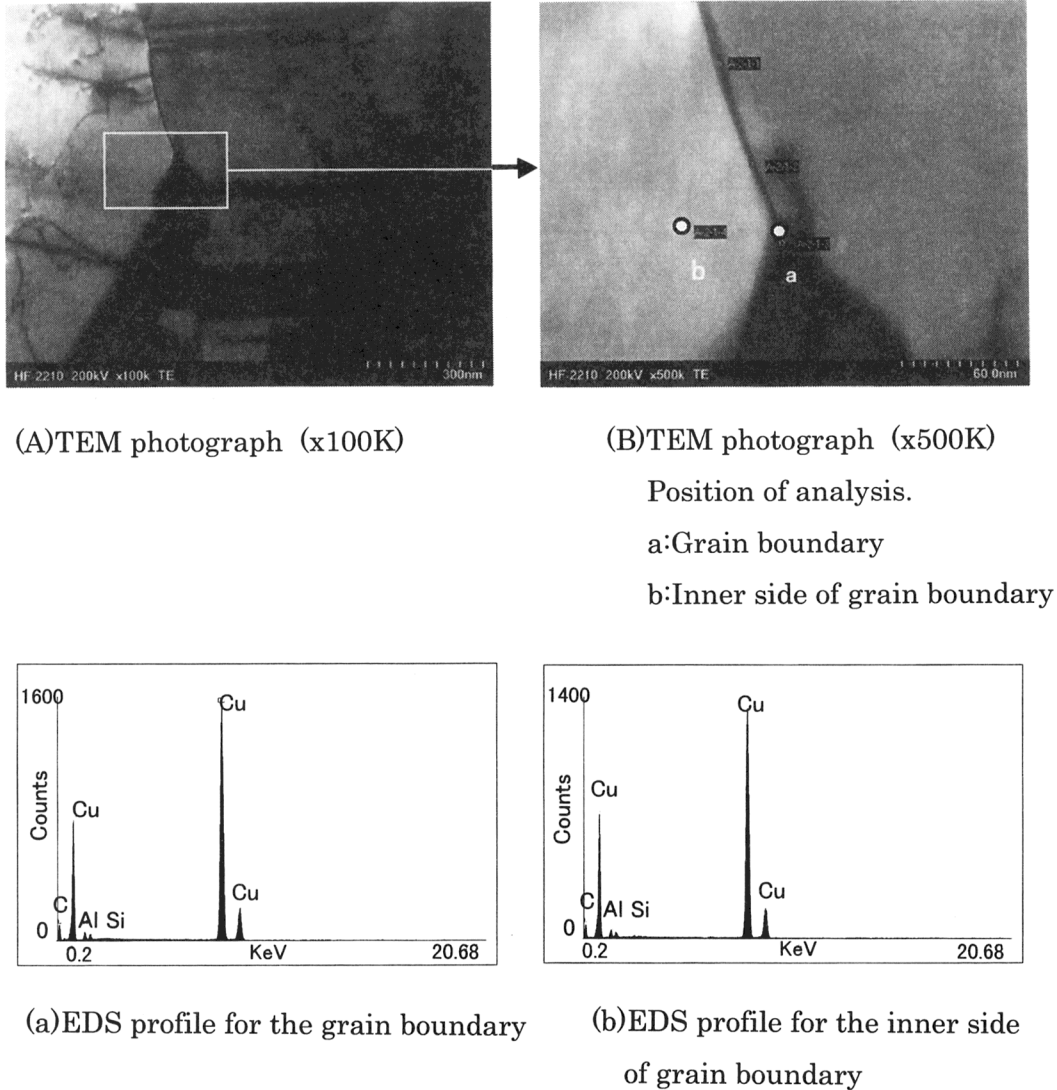


Fig. 8 Examination of segregation condition with TEM and EDS.

両者の差は認められなかった。従って、炭素原子が粒界移動のピン止め効果を発揮しているとは考えにくい。そこで、経時軟化抑制に関与する元素は水素の可能性が残る。これまでに、著者らは電析クロムめっき膜中の水素の挙動について詳細に検討した¹⁰⁾が、水素は粒界、結晶中への固溶、結晶中でのクラスターの形成、および H_2 もしくはその凝集体としてのバブルの状態があり、それらの水素が bcc 構造の Cr 結晶を hcp や fcc 構造の結晶に変化させる現象を見出している。銅めっきにおいても、このような膜中水素の挙動を詳細に検討することによって、経時軟化現象やその抑制機構を明らかにすることができるかもしれない。

5. 結 言

硫酸銅めっき浴から得られたグラビア製版用電析銅めっき膜の室温における経時軟化現象について検討し、次の事

項が明らかとなった。

- ① 電析銅めっき膜の経時軟化現象は、室温における結晶粒の粗大化による。
- ② 基本浴に特定の窒素含有ポリマーを添加すると経時軟化現象が抑制される。そして、その軟化抑制効果は添加量に比例し、また軟化後の最終硬さも比例する。窒素含有ポリマーを 50 mg/L 以上添加すると 180 日経過しても軟化現象は起こらない。
- ③ 基本浴に窒素含有ポリマーを添加しない浴から得られためっき膜は 100 配向であるが、添加すると配向が見られなくなる。また、経時軟化しためっき膜は $\langle 100 \rangle$ 方向を膜面に垂直にした結晶が粗大化し、100 配向のめっき膜になる。
- ④ 経時軟化の抑制に関与する元素は、窒素含有ポリマーからめっき膜中へ混入した元素（たとえば水素）の

可能性がある。しかし、この軟化抑制機構の詳細については現在のところ明らかではない。

参 考 文 献

- 1) Von G. Micheal : *Metalloberfläche*, **32**, 430 (1978).
- 2) D. S. Stoychev, T. V. Tomov, I. B. Vitanova : *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 879 (1985).
- 3) 水本省三, 縄舟秀美, 広尾敬雄, 芳賀正記 : 表面技術, **44**, 687 (1993).
- 4) 縄舟秀美, 福田順成, 水本省三, 芳賀正記 : 表面技術, **46**, 834 (1995).
- 5) J. W. Patten, E. D. McClanahan, J. W. Johnston : *J. Appl. Phys.*, **42**, 4731 (1971).
- 6) K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace : *J. Appl. Phys.*, **86**, 4930 (1999).
- 7) W. H. Teh, L. T. Koh, S. M. Chen, J. Xie, C. Y. Li, P. D. Foo : *Microelectronics J.*, **32**, 579 (2001).
- 8) M.-S. Yoon, Y.-J. Park, Y.-C. Joo : *Thin Solid Films*, **408**, 230 (2002).
- 9) 若林信一, 岩野恵子, 中沢昌夫, 小沼良雄, 金子紀男 : 表面技術, **51**, 1021 (2000).
- 10) 三浦雄一郎, 深井 有, 渡辺 徹 : 日本金属学会誌 (投稿中).