電解精製浴からの銅電析初期の表面形態および 結晶組織に及ぼす添加剤の相乗効果*

中野 博 昭¹ 大 上 悟² 西 野 友 朗³
福 島 久 哲⁴ 小 林 繁 夫⁵

Synergistic Effect of Additives on Morphology and Texture of Copper Deposited at Initial Stage from Electrefining Solution

by Hiroaki NAKANO^a, Satoshi OUE^b, Tomoaki NISHINO^c,
Hisaaki FUKUSHIMA^d and Shigeo KOBAYASHI^e

- a. Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395 Japan (Corresponding author E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp)
- b. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kyushu University
- c. Post Graduate Student, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Now, SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.
- d. Professor Emeritus, Faculty of Engineering, Kyushu University
- e. Associate Professor, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka 813-8503 Japan

Electrodeposition of Cu was conducted in a synthetic electrefining solution to investigate the effect of gelatin, thiourea and chloride ions on the polarization curve for Cu deposition, morphology, texture, surface roughness and the throwing power of the deposited Cu. In a solution containing both gelatin and chloride ions, the cathode potential for Cu deposition was significantly polarized at current densities above 200A/m², while the thiourea depolarized the potential for Cu deposition at 200 to 1000A/m². In a solution containing the three additives, i.e. gelatin, thiourea and chloride ions, the potential for Cu deposition was polarized at 500A/m². It is supposed that the synergistic effect of gelatin and chloride ions on the polarization prevailed over the depolarization effect of thiourea. In the Cu deposited at initial stage, the chloride ions promoted the field-oriented texture with the orientation of <110> direction. However, Cu deposited at initial stage from the solution containing gelatin, thiourea and chloride ions was composed of both the inclined texture type and the epitaxial growth type of crystals. The surface roughness and throwing power of the deposited Cu was most improved in the solution containing gelatin, thiourea and chloride ions, showing the synergistic effect of three additives. The thiourea had an effect on decreasing the surface roughness of the deposited Cu, and chloride ions improved the throwing power of Cu.

KEY WORDS: Copper, Electrefining, Gelatin, Thiourea, Chloride Ions, Morphology

1. 結 言

Cu の電解精製においては、陰極表面を平滑にするとともに不純物の共析を抑制するため、電解液にゼラチン¹⁻³⁾、チオ尿素が電解液に添加され、また陽極からのスライムの形成を容易にするため塩化物イオンも加えられる。電解液にゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンを添加すると、陰極電位が卑に移行し、電析物の結晶粒が細くなる。著者らは、これまでに Cu の電解精製におけるゼラチン、ポリエチレングリコールといった高分子添加剤の影

響⁴⁾、チオ尿素の影響⁵⁾、高分子添加剤と塩化物イオンの相乗効果⁶⁾について報告した。また、電解精製の実操作をシミュレートした条件下において、長時間の連続電解を行い、電析 Cu の表面形態と結晶組織に及ぼすゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの相乗効果について報告した⁷⁾。その中で塩化物イオンは、電析 Cu を<110> 方位をとって成長させる作用があり、共存するゼラチン、チオ尿素は<110> 方位の電場配向繊維型の組織を維持する効果があることを示した⁷⁾。

しかし、電析 Cu の表面形態、結晶組織に及ぼすゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの相乗作用についてはまだ不明な点が多い。そこで本研究では、Cu 電析の分極曲線および電析初期の Cu (膜厚: 約 18μm) の表面形態、結晶組織、表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果について調査した。

2. 実 験 方 法

Cu 電解精製の基本液組成は CuSO₄・5H₂O 0.708 mol/L, H₂SO₄

*2012 年 6 月 1 日受付 2012 年 7 月 11 日受理

- 1. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 教授
- 2. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 助教
- 3. 九州大学大学院 学生 (現: 千住金属工業株式会社)
- 4. 正会員 九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 名誉教授
- 5. 正会員 九州産業大学 工学部 物質生命化学科 准教授

[著者連絡先] FAX: 092-802-2990

nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp

キーワード: 銅, 電解精製, チオ尿素, ゼラチン, 塩化物イオン, 形態

Fig.1 Polarization curves for Cu deposition in the electrorefining solutions containing gelatin and Cl^- ions.

Fig.2 Polarization curves for Cu deposition in the electrorefining solutions containing thiourea and gelatin.

2.04 mol/L である。この溶液に有機添加剤としてゼラチン（ニッピペプチド、PA-10、分子量 2000）を 1.71 mg/L、チオ尿素を 0.0225mmol/L 添加した。塩化物イオンとして塩酸を 1.65 mmol/L 添加した。ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの上記の濃度は、日本の主要銅電解工場の一例を参考にして設定した。また、ゼラチンの分子量は、電解工場での速い分解を想定して比較的小さい 2000 のものを使用した。なお、チオ尿素については一部の実験では比較のため、0.12 mmol/L の添加も行った。陰極、陽極には片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆した Cu 板（陰極 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 、陽極 $5 \times 8 \text{ cm}^2$ ）を用い、浴温 40, 60°C、無攪拌にて $1 \sim 2000 \text{ A/m}^2$ の範囲で定電流電解を行なった。ゼラチンは、電解液に添加後、徐々に分解することが予想されるため、添加後、直ぐに電解実験を行った。分極曲線を作成する際の陰極電位は、参照電極として Ag/AgCl 電極（飽和 KCl, 0.199 V vs. NHE, 25°C）を用いて、各電流密度で 3 分間電解後に測定し、標準水素電極基準に換算して表示した。

浴温 60°C、無攪拌の上記基本液にて 200 A/m^2 で 42 分間電解を行い、得られた電析銅（電析後、数日経過した試料）の表面中央部を SEM にて観察し、同じく中央部の表面粗度 Ra を表面粗さ形状測定機（東京精密（株）製 SURFCOM1500DX-3DF）により測定した。表面粗度 Ra は、測定長さ 10mm、測定速度 0.15mm/s、カットオフ波長 0.25mm の条件にて測定し、JIS 規格に基づき算出した。電析物の端部と中央部の膜厚は、原板と電析物の表面粗さ曲線の高低差より求めた。次に電析銅を切断し樹脂に埋め込み、エメリー紙の 100 番、320 番、600 番、1500 番、2000 番で研磨した後、バフ研磨で鏡面仕上げし、電子後方散乱回折像（Electron Back Scatter Diffraction Pattern, EBSD）法により結晶方位を測定した。EBSD では、電析銅表面の法線方向と一致する Reference direction (RD) の結晶方位を電析銅断面から測定した。

3. 実験結果

3・1 Cu 電析の分極曲線に及ぼす添加剤の影響

Fig. 1 に Cu 電析の分極曲線に及ぼすゼラチン、塩化物イオン添加の影響を示す。60°C の溶液では、ゼラチンによる分極効果はほとんど見られなかった。これは、ゼラチンの添加量が 1.71 mg/L と少なく且つ分子量が 2000 と比較的小さいためと考えられる。しかし、塩化物イオンが共存すると、 200 A/m^2 以上の電流密度域で大きく分極した。ポリエチレングリコールまたはゼラチンのような直鎖状の高分子添加剤と塩化物イオンが共存すると Cu 電析は大きく抑制されることが報告されている⁶⁾。微量の塩化物イオンを含む溶液からの Cu 電析は、回転リング・ディスク電極法により、 Cu^+ の吸着中間体 CuCl_{ad} を經由して進行することが予

Fig.3 Polarization curves for Cu deposition in the electrorefining solutions containing Cl^- ions and thiourea.

想され、高分子添加剤は、 Cu^+ の吸着中間体 CuCl_{ad} から金属 Cu への還元反応を抑制することが交流インピーダンス法による解析結果から実証されている⁶⁾。本研究のゼラチンを極微量含む溶液においても、塩化物イオンが共存すると、従来より報告されている Cu 電析の分極に対する高分子添加剤と塩化物イオンの相乗効果が認められた。40°C の溶液では 60°C の溶液に比べ、電位が全体的に卑に移行しているが、60°C の場合と同様に Cu 電析に対するゼラチン、塩化物イオンの相乗効果が 200 A/m^2 周辺で見られた。

Fig. 2 に Cu 電析の分極曲線に及ぼすチオ尿素、ゼラチン添加の影響を示す。60°C の溶液では、 $500 \sim 1000 \text{ A/m}^2$ の電流密度域で、また 40°C の溶液では、 $200 \sim 500 \text{ A/m}^2$ の電流密度域でチオ尿素を添加することにより Cu の電析電位が復極した。ゼラチンが共存してもチオ尿素による復極効果がそのまま残存した。チオ尿素 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ は、溶液中で分解して HS^- になり易い⁸⁾。陰極にイオンが吸着すると Helmholtz 二重層が形成されるが、これが HS^- のようなアニオンの特異吸着の場合は、内部 Helmholtz 面の電位が低下し、その結果カソード反応の過電圧が減少（反応速度定数の増大）することが Helmholtz 二重層の電位分布モデルにより報告されている^{8,9)}。本研究において、チオ尿素の添加により Cu の電析電位が復極した一因としては、 HS^- の特異吸着による内部 Helmholtz 面の電位低下の効果が考えられる。

Fig.3 に Cu 電析の分極曲線に及ぼす塩化物イオン、チオ尿素添加の影響を示す。40°C、60°C の溶液共に、塩化物イオンのみを添加しても Cu 電析の分極曲線はほとんど変化しなかった。チオ尿素が共存しても 60°C の溶液では、分極曲線は塩化物イオンのみを添加した場合とほぼ同様であり、Fig. 2 に示すチオ尿素に

Fig. 4 Polarization curves for Cu deposition in the electrorefining solutions containing gelatin, thiourea and Cl^- ions.

Fig. 5 SEM images of Cu deposited for 42 min at 200 A/m^2 from an additive-free solution or solution containing one additive.

よる復極効果は特に認められなかった。その原因としては、塩化物イオンを含む溶液では、 Cl^- の特異吸着または Cu^+ の中間体 CuCl_{ad} の吸着により、チオ尿素の吸着が抑制されている可能性がある。ただし、 40°C の溶液では、 200 A/m^2 の電流密度で、塩化物イオンが共存してもチオ尿素による復極効果が認められた。

Fig. 4 に Cu 電析の分極曲線に及ぼすゼラチン、塩化物イオン、チオ尿素添加の影響を示す。 60°C の場合、 200 A/m^2 以下の電流密度域では3種の添加剤を含む溶液と添加剤無しの溶液で分極曲線にほとんど差が見られないが、 500 A/m^2 の電流密度では3種の添加剤（チオ尿素 0.0225 mmol/L ）を含む溶液で分極が認められた。 500 A/m^2 ではチオ尿素には復極効果があるが（Fig. 2）、ゼラチンと塩化物イオンには、分極の相乗効果（Fig. 1）があり、その分極の相乗効果の方が勝り、3種の添加剤（チオ尿素 0.0225 mmol/L ）を含む溶液では分極したと考えられる。しかし、チオ尿素の濃度を 0.12 mmol/L と高くすると、チオ尿素の復極効果が大きくなり、 500 A/m^2 でも3種の添加剤を含む溶液と添加剤無しの溶液で電位に差がなくなった。一方、 40°C の溶液では、チオ尿素の濃度を 0.12 mmol/L と高くすると、チオ尿素の復極効果が大きく3種の添加剤を含む溶液でも 200 A/m^2 では電位が貴な方に移行した。しかし、電流密度が 500 A/m^2 と高くなるとチオ尿素の濃度に関わらず、3種の添加剤を含む溶液では分極効果が見られた。

Fig. 1 ~ 4 において各種添加剤の効果に及ぼす液温の影響に着目すると、Cu 電析の分極に対するゼラチン単独の効果あるいはゼラチンと塩化物イオンの相乗効果は、 40°C と 60°C ではほぼ同等であった。しかし、チオ尿素による復極効果は、 200 A/m^2 では

Fig. 6 SEM images of Cu deposited for 42 min at 200 A/m^2 from a solution containing two additives.

Fig. 7 SEM images of Cu deposited for 42 min at 200 A/m^2 from a solution containing three additives.

明らかに 40°C の方が 60°C より大きくなった。 HS^- の特異吸着が 40°C の方が 60°C より生じ易いことが推察される。

3・2 電析 Cu の形態、組織に及ぼす添加剤の影響

Fig. 5 に添加剤無しまたは1種類の添加剤を含む 60°C の溶液にて 200 A/m^2 , 42 分間の電解を行い得られた電析 Cu の表面 SEM 像を示す。添加剤無しの溶液 (a) から得られた電析物には、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の塊状の結晶が見られた。ゼラチンを添加すると (b) 塊状の結晶が小さくなり、小さい板状の結晶が積層した形態となった。塩化物イオンを添加すると (c) 添加剤無しの場合と同様に $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の塊状の結晶となったが、塊状結晶と塊状結晶の境界に隙間が見られた。チオ尿素を添加した溶液 (d) から得られた電析物は板状結晶が積層した塊状となり、平滑な面が多数認められた。

Fig. 6 に2種類の添加剤を含む溶液から電析させた Cu の表面 SEM 像を示す。ゼラチンと塩化物イオンが共存した溶液 (a) では、板状結晶が積層した塊状となり、塊状結晶と塊状結晶の境界に若干隙間が見られた。チオ尿素と塩化物イオンが共存した場合 (b)、不規則な小さい板状結晶が積層した形態を示した。また塩化物イオンのみを添加した場合 [Fig. 5 (c)] に認められた塊状結晶と塊状結晶の境界の隙間はほとんど見られなくなった。ゼラチンとチオ尿素を含む溶液では (c)、平滑な面から成る塊状の結晶を示し、チオ尿素のみを添加した場合 [Fig. 5 (d)] と類似の形態となった。

Fig. 7 に3種類の添加剤を含む溶液から電析させた Cu の表面 SEM 像を示す。ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの3種類の添加剤を含む溶液から得られた電析 Cu は、結晶粒が微細となり、且つ平滑な面を示した。チオ尿素の濃度を 0.12 mmol/L と高くすると (b)、結晶粒はより微細となった。

電析させた銅の断面を EBSD 法により解析した。Fig. 8 に添加剤無しまたは1種類の添加剤を含む溶液から得られた Cu の EBSD による結晶方位解析像を示す。以下 Fig. 8 ~ 10 に示す結

Fig. 8 Crystal orientation mapping images of reference direction with respect to the cross section of Cu deposited for 42 min at 200 A/m² from an additive-free solution or solution containing one additive.

Fig. 9 Crystal orientation mapping images of reference direction with respect to the cross section of Cu deposited for 42 min at 200 A/m² from a solution containing two additives.

晶方位解析像は、電析銅表面の法線方向と一致する Reference direction (RD) に変換したものである。添加剤無しの溶液では (a)、電析初期は無配向分散状の微細な結晶粒となったが、3～5 μm 以上の膜厚で結晶粒が大きくなり、直下の結晶粒の結晶方位を引き継いだエピタキシャル成長に移行した。ゼラチンを添加する (b) と電析初期は無配向分散状の微細な結晶粒となっているが、途中から傾斜した <110> 配向の繊維状の結晶とエピタキシャル成長している結晶の両者が混在していた。塩化物イオンを添加した場合 (c) は、基板面近傍から <110> 配向の電場配向繊維型となる箇所と、エピタキシャル成長している箇所の双方が見られた。260 A/m²、48 時間の電解において、塩化物イオンは、電析 Cu を <110> へ優先配向させ、繊維状の組織にする作用のある事が報告されている⁷⁾。本研究では、塩化物イオンは、ほぼ電析初期から <110> 配向の電場配向繊維型にする効果があることが分かった。チオ尿素を添加した溶液 (d) では、電析初期は無配向分散状の微細な結晶となり、途中からエピタキシャル成長に移行しており、添加剤無しの溶液 (a) と類似の傾向を示した。ただし、添加剤無しの場合に比べ結晶粒が若干小さくなった。また、添加剤無しまたは 1 種類の添加剤を含む溶液から得られた何れの試料 [(a)～(d)] においても一部の箇所では双晶 (Fig. 8 の図中白矢印で示す)

Fig. 10 Crystal orientation mapping images of reference direction with respect to the cross section of Cu deposited for 42 min at 200 A/m² from a solution containing three additives.

Fig. 11 Crystal orientation mapping images of the cross section of Cu deposited for 48 hours at 260 A/m² from solution containing three additives. [(a) glue (1.71 mg/L) + thiourea (0.0225 mM) + Cl⁻ (0.61 mM), (b) glue (1.71 mg/L) + thiourea (0.0225 mM) + Cl⁻ (1.65 mM), (c) glue (1.71 mg/L) + thiourea (0.225 mM) + Cl⁻ (1.65 mM)]

が観察された。

2 種類の添加剤を含む溶液から得られた Cu の EBSD による結晶方位解析像を Fig. 9 に示す。ゼラチンと塩化物イオンを添加する (a) というような方向に傾斜した繊維状の結晶が見られた。また表面近傍には、多数の双晶が観察された。チオ尿素と塩化物イオンを含む溶液 (b) では、<110> 配向の幅の広い電場配向繊維型となった。また電析初期から表面にかけて多数の双晶が観察された。ゼラチンとチオ尿素を添加した場合 (c)、<110> 配向の電場配向繊維型とエピタキシャル成長型が混在した結晶となった。

ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤を含む溶液から得られた Cu の EBSD による結晶方位解析像を Fig. 10 に示す。3 種の添加剤 (チオ尿素 0.0225mmol/L) を含む溶液 (a) では、傾斜した繊維状の結晶とエピタキシャル成長型の結晶が混在したものとなった。チオ尿素の濃度を 0.12mmol/L と高くしても (b)、電場配向繊維型とエピタキシャル成長型の結晶が混在した形となったが、結晶粒が全体的に小さくなり、また双晶が多くなった。ニカワ、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤を含む溶液において 260 A/m² で 48 時間電解を行った場合、電析初期は、結晶粒径が微細となるが初期から最表面までほぼ全て <110> 方向に優先配向した電場配向繊維型の組織となることが報告されている⁷⁾。(Fig. 11) しかし、電析初期 (200 A/m², 42 分間の電解) では、本研究の結果から分かるように、全てが電場配向繊維型の組織となっ

Fig. 12 Surface roughness of Cu deposited for 42 min at 200 A/m² from a solution containing various additives.

Fig. 13 Thickness ratio of edge to center of Cu deposited for 42 min at 200 A/m² from a solution containing various additives.

ているわけではなく、電析の途中で Cu の組織が変化することを示している。

3・3 電析 Cu の表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の影響

Fig. 12 に各種の添加剤を含む 60℃の溶液から 200 A/m² にて 42 分間電解を行い、得られた電析 Cu の表面粗度 Ra を示す。電析 Cu の表面粗度は、ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤を含む溶液において最も小さくなっており、添加剤の相乗効果が見られた。3 種類の添加剤を含む溶液の中でもチオ尿素的の濃度の高い方が粗度は小さくなった。個々の添加剤の影響をみると、チオ尿素は粗度を小さくし、塩化物イオンは逆に粗度を大きくした。チオ尿素⁽¹⁰⁻¹²⁾は、Ni, Cu 等の電気めっきにおける光沢剤として使用されており^(13, 14)、原子レベルの平滑化作用があることが報告されている^(14, 15)。本研究における極微量の添加においてもチオ尿素は粗度を下げる効果があり、その濃度が増加する程、平滑化効果は大きくなると考えられる。塩化物イオンは<110>優先方位の電場配向繊維型組織の形成を促進したが、表面粗度を増大させる作用が生じた。塩化物イオンとゼラチンの 2 種を添加した場合も、塩化物イオンの粗度を増加させる作用が働き、粗度は高めとなった。ゼラチンのみを添加した場合は、表面粗度は低下することが予想されたが、今回の添加条件では分極効果が小さかったためか、粗度はほとんど低下しなかった。

Fig. 13 に電析 Cu のエッジ部と中央部の膜厚の比率を示す。その比率が 1 に近いほど均一電着性が良いことを表す。電析 Cu のエッジ部と中央部の膜厚比は、ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤を含む溶液からの場合が最も 1 に近くっており、添加剤の相乗効果が見られた。3 種類の添加剤を含む溶液の中ではチオ尿素的の濃度の影響は特に見られなかった。個々の添

加剤の影響をみると、塩化物イオンは膜厚の比率を 1 に近づけ、チオ尿素は膜厚の比率を大きくした。即ち、塩化物イオンは電析 Cu の均一電着性を改善し、チオ尿素はそれを悪くすることを表している。均一電着性に対する塩化物イオンとチオ尿素の効果は、Fig. 12 に示した表面粗度に対する効果とは逆の傾向を示した。塩化物イオンは<110>優先方位の電場配向繊維型組織の形成を促進させる効果があり、その効果が均一電着性の改善に寄与している可能性がある。電析 Cu の表面粗度を小さくし、均一電着性を改善する上でのゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤の相乗効果のメカニズムについては不明点が多く、今後の検討が必要である。ゼラチンのような高分子添加剤が可視光の波長 (400 ~ 600 nm) よりも大きな領域の凹凸の平滑化作用があるのに対して、チオ尿素のような光沢剤は、先に述べたように原子レベルの平滑化作用があることが報告されている^(14, 15)。微量添加のチオ尿素には銅電析の復極作用があり、凹部での電析促進による平滑化効果も期待される。本研究では、塩化物イオンによる<110>優先方位の電場配向繊維型組織の形成、ゼラチンの巨視的なレベリング作用、チオ尿素的の微視的な平滑化作用の相乗効果により、電析 Cu の表面粗度が小さくなり、均一電着性が改善されたと考えられる。

ところで、ULSI デバイスの微細配線には Cu ダマシメめっきが適用されている。ダマシメめっきには、Cu 電析を促進する S 系のビス (3-スルホプロピル) ジスルフィド (SPS)、電析を抑制するポリエチレングリコール (PEG) と塩化物イオンが添加されている⁽¹⁵⁾。SPS とチオ尿素は S 系の添加剤であり、PEG とゼラチンはともに直鎖状の高分子添加剤であることから、Cu ダマシメめっきと本研究の Cu 電解精製では、添加剤の構成は極めて類似していると言える。今後、Cu ダマシメめっきとの関連性から Cu 電解精製における添加剤の作用機構を検討するのも興味深い。

4. 結 言

Cu 電析の分極曲線および電析初期の Cu (膜厚: 約 18 μm) の表面形態、結晶組織、表面粗度、均一電着性に及ぼす添加剤の相乗効果について調査し、以下の結果を得た。60℃の電解液にゼラチンと塩化物イオンを添加すると、200 A/m² 以上の電流密度域で Cu の電析電位は大きく分極した。チオ尿素は 500 ~ 1000 A/m² の電流密度域で Cu の電析電位を復極させる効果があった。ゼラチン、塩化物イオン、チオ尿素的の 3 種の添加剤を含む溶液では、500 A/m² の電流密度で分極が認められた。チオ尿素には復極効果があるが、ゼラチンと塩化物イオンには、分極の相乗効果があり、その分極の相乗効果の方が勝ったためと考えられる。塩化物イオンは、電析 Cu を初期から<110>配向の電場配向繊維型にする効果があることが分かった。しかし、ゼラチン、塩化物イオン、チオ尿素的の 3 種の添加剤を含む溶液からの電析初期の Cu には傾斜した繊維状の結晶とエピタキシャル成長型の結晶が混在していた。電析 Cu の表面粗度、均一電着性は、ゼラチン、チオ尿素、塩化物イオンの 3 種類の添加剤を含む溶液からの場合が最も改善されており、添加剤の相乗効果が見られた。チオ尿素には粗度を小さくする効果があり、塩化物イオンには均一電着性を向上させる効果が認められた。

References

- 1) C.L. Mantell: *Electrochemical Engineering*, (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, NY, U.S.A., 1960), pp.142-167, 185-192, 210-224.
- 2) *Hitsuzo Kinzoku Seiren*, (Nippon Kinzoku Gakkai, Sendai, 1980), pp.228,241.
- 3) *Denki Kagaku Binran*, (Denki Kagaku Kyokai, Maruzen, Tokyo, 1985), pp.308-327.
- 4) H. Nakano, S. Oue, T. Ohgai, K. Izumi, T. Akiyama and H. Fukushima: *Journal of MMIJ*,

- 119 (2003) , 663-667.
- 5) H. Kuboyama, H. Nakano, S. Oue, H. Fukushima and S. Kobayashi: *Journal of MMIJ*, **125** (2009) , 62-67.
- 6) H. Nakano, S. Oue, K. Aoya, H. Kuboyama ,H. Fukushima and S. Kobayashi: *Journal of MMIJ*, **123** (2007) , 165-170.
- 7) H. Nakano, S. Oue, Y. Tsuyama, H. Kuboyama ,H. Fukushima, S. Kobayashi and K. Tomioka: *Journal of MMIJ*, **127** (2011) , 662-666.
- 8) J. M. West, translated by T. Ishikawa and T. Shibata: *Electrodeposition and Corrosion Process*, 2nd Edition, (Sangyo Tosho, Tokyo, 1977) , pp.34-35.
- 9) H. H. Bauer, translated by R. Tamamushi and G. Satoh: *Electrode Reactions*, (Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1976) , pp.76-78.
- 10) T. Mine, R. Tominaga and T. Seiyama: *DENKI KAGAKU* (presently *Electrochemistry*) ,**35** (1967) , 472-477.
- 11) T. Seiyama, R. Tominaga, T. Mine and K. Kono: *DENKI KAGAKU* (presently *Electrochemistry*) ,**35** (1967) , 849-853.
- 12) M. Matsuoka and T. Hayashi: *DENKI KAGAKU* (presently *Electrochemistry*) , **42** (1974) , 462-467.
- 13) M. Kawasaki and H. Enomoto: *Mekki Kyohon*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1988) , pp.83-84.
- 14) S. Haruyama: *Electrochemistry for Surface Engineer*, (Maruzen, Tokyo, 2001) , p.152.
- 15) *Jisedai Mekki Gizyutsu*, (Denki Mekki Kenkyukai, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 2004) , pp.7-12.