研究論文

ポリエチレングリコールおよびプルロニック系界面活性剤の吸着が銅電析抑制効果に及ぼす影響

福井 貴裕^a, 樽谷 圭栄^b, 久保田 賢治^{b,*}, 赤松 允顕^a, 酒井 健一^{a,c}, 酒井 秀樹^{a,c}

^a 東京理科大学 理工学部 (〒 278-8501 千葉県野田市山崎 2641)

^b 三菱マテリアル(株) 中央研究所 (〒 311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14)

^c 東京理科大学 総合研究機構 (〒 278-8501 千葉県野田市山崎 2641)

Suppressive Effects on Copper Electrodeposition, Induced by Adsorption of Polyethylene Glycol and Pluronic Surfactants

Takahiro FUKUI^a, Yoshie TARUTANI^b, Kenji KUBOTA^{b,*}, Masaaki AKAMATSU^a,
Kenichi SAKAI^{a,c} and Hideki SAKAI^{a,c}

^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan)

^b Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation (1002-14 Mukohyama, Naka, Ibaraki 311-0102, Japan)

^c Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan)

We studied the adsorption of polyethylene glycol (PEG) and amphiphilic polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene (PEO-PPO-PEO) triblock copolymers (Pluronic surfactants) on a model metal substrate (gold) and assessed their suppressive effect on copper electrodeposition. The adsorption was characterized using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) technique and ellipsometry. The electrodeposition-suppressive effect was assessed using linear sweep voltammetry (LSV). Results showed that the adsorption rate of these additives on the metal substrate contributed to the electrodeposition-suppressive effect to a greater extent than the adsorption mass (or the adsorption density), as inferred for previously reported cationic surfactant systems. The addition of HCl into an H₂SO₄ aqueous solution increased the adsorption mass of hydrated PEO, leading to increased suppressive effects on copper electrodeposition. In contrast, addition of HCl decreased suppressive effects in the Pluronic surfactant systems, although their adsorption occurred in a manner similar to that for cationic surfactant systems for shorter PEO analogs and in a manner similar to that for the PEG systems for a longer PEO analog. These results suggest that the electrodeposition-suppressive effect is influenced mainly by the adsorption rate, but hydration of the adsorption layer and the adsorption ability also contribute to the suppressive effect.

Keywords : Electrodeposition, Polyethylene Glycol, Pluronic Surfactant, QCM-D, LSV

1. 緒 言

近年、より高性能なめっき技術の需要はますます高まっている。例として、集積回路の高密度化やコネクタの低摩擦化がある。スマートフォンなどの情報端末に代表される電子機器類は小型・軽量・高速化ならびに低コスト化が求められ、それらの集積回路に求められる情報処理量はさらに増加している。そのため、半導体素子の微細化およびトランジスタ数の増大による対応が図られてきたが、この半導体素子の微細化は物理的限界に近付いており、新たな材料や微細加工技術の開発による性能向上は困難である。そこで、半導体チップを接続孔によって直接配線するビア接合や、アレイ状に並んだ突起状の端子によって接続するバンプ接合が検討されている。これらの実装技術は、従来のワイヤボンディング実装よりも半導体チップ間の配線距離を大幅に短縮することが可能

なため、アクセス速度の向上、消費電力の削減が見込まれる¹⁾²⁾。また、自動車などの高機能化に伴い、回路接続に用いるコネクタでは内部の多ピン化が進み、接続に必要な力が強まっている。そのため、低挿入力を実現するため、低摩擦なめっきが求められている。析出物の形状によって摩擦特性が変化する³⁾ため、摩擦特性の制御が期待される。

しかし、これらの技術では、マイクロ、ナノオーダーでのめっき制御が必要となる。電解めっきでは、有機添加剤の作用を高める塩化物イオン⁴⁾⁵⁾、めっき速度を上昇させる促進剤、めっき速度を低下させる抑制剤、析出の平滑性を高めるレバラーなど、複数の添加剤を組み合わせ利用している。複数の添加剤が同時に用いられることから、各成分の挙動(拡散分布・成分濃度分布・電流依存性・対流依存性等)や相互作用に関する知見が求められる。一方で、それらの作用機構は十分に明らかにされておらず、添加剤の選択は経験的な知見に頼っている。

代表的な抑制剤は、ポリエチレングリコール(PEG)である。

* E-mail : kubotak@mmc.co.jp

PEGは金属電極表面に吸着し、分子レベルの薄膜を形成することによって電解銅めっきを抑制する^{6)~17)}。PEGは塩化物イオンと $[\text{PEG-Cu}^+-\text{Cl}^-]$ 錯体を形成し、電極表面上に吸着するとされている^{6),17)}。また、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法およびインピーダンス分光法を用いて、電極表面上へのPEG分子の吸着機構も解析されている^{7),8)}。塩化物イオンが銅表面において、エレクトロンブリッジを形成することも報告されている¹⁷⁾。

我々は、種々の界面活性剤および水溶性高分子の金属表面に対する吸着挙動を解析するとともに、電気化学測定法による電析抑制効果の定量化と電析状態の観察を行った¹⁸⁾。その結果、吸着質量だけでなく、吸着層の水和状態と吸着速度が電析抑制効果に影響することが示唆された。我々は最近、疎水鎖長が異なる陽イオン性界面活性剤の金属表面に対する吸着挙動も解析した。硫酸と塩酸を用いた酸性条件下で吸着挙動と電析抑制効果の関係性を解析したところ、硫酸イオンが塩析効果、塩化物イオンが塩溶効果を示し、それらの効果による吸着質量の増減が電析抑制効果に寄与することがわかった¹⁹⁾。

本研究では、分子量が異なるPEGの金属表面に対する吸着挙動を解析すると同時に、硫酸と塩酸を用いた酸性条件下で吸着挙動と電析抑制効果の関係性を考察した。さらに、界面活性剤と水溶性高分子の性質を併せ持つプルロニック系界面活性剤(ポリエチレンオキシド(PEO)とポリプロピレンオキシド(PPO)のトリブロック型共重合体($\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_x$))についても同様の検討を行った。ここで、PEOとPPOの鎖長はそれぞれ、ある程度任意に調整できるため、プルロニック系界面活性剤は界面活性性能や分子量の系統的な比較に適したサンプルといえる。分子の吸着性は、金属表面と吸着分子との間に働くファンデルワールス力や静電力、あるいは吸着分子の溶解性などに依存して変化する。今回の場合、PEGとプルロニック系界面活性剤は金属表面に物理吸着すると考えられる。PEGとプルロニック系界面活性剤は非イオン性であるため、この吸着性は主として、ファンデルワールス力と溶解度に依存する。金属種によって表面の電荷密度は厳密には異なるが、それら表面電荷の違いによる物理吸着の程度の差は小さいと考えられることから、基板への親和性よりも溶液との親和性(溶解度)の方が重要な因子になっていると考えられる。ゆえに、吸着解析においては金、電気化学測定においては白金、新生めっき膜においては銅を被吸着面として扱うが、本論文では、これらの基板を区別することなく考察を進めた。

2. 実験

2.1 試薬

水溶性高分子としては、分子量1000、8000(和光純薬工業、

>98%), 20000(Sigma-Aldrich, >98%)のPEGを用いた。プルロニック系界面活性剤としては、L-62, L-64, F-68(AD-EKA)を用いた。表1に解析対象としたプルロニック系界面活性剤の臨界ミセル濃度(cmc)を示す。また、硫酸(和光純薬工業)、塩酸(和光純薬工業)、硫酸銅五水和物(関東化学、>99%)を使用した。溶液の調製にはすべて、超純水(Millipore, 18.2 MΩ cm)を用いた。溶媒には超純水、0.1 mol/dm³硫酸水溶液、0.1 mol/dm³硫酸水溶液に塩酸50 mg/dm³を混合したものを用いた。PEGとプルロニック系界面活性剤の濃度は30 mg/dm³で一定とした。

固体基板には、電極モデルとして様々な研究で用いられている金センサ(Q-Sense, QSX301)を用いた。金センサは、過酸化水素水:アンモニア水=5:1(体積比)の溶液で80℃、10分間、続いて超純水で10分間超音波洗浄を行い、窒素ガス中で乾燥後、BioForce Nanosciences製UVオゾン洗浄装置UV-Ozone Procleanerで10分間洗浄してから使用した。

2.2 QCM-D測定

QCM-D測定にはBioline Scientific製Q-Sense QCM-D Explorerを用い、共振周波数5 MHzの金センサ(Q-Sense, QSX301)をモデル基板として用いた。オーバートーン数は3とした。QCM-D測定中の温度は25℃に制御した。実験手順は前報¹⁹⁾に準じたので、ここでは割愛する。

2.3 QCM-Dと分光エリプソメトリー(SE)の同時測定

SEとQCM-Dの同時測定はFilm Sense製エリプソメーターFS-1の測定台に、Bioline Scientific社製の光学窓付きQCM-Dモジュールを取り付けて行った。本測定でも、共振周波数5 MHzの金センサ(Q-Sense, QSX301)をモデル基板として用いた。実験手順は前報に準じたので、ここでは割愛する。SEによる吸着膜厚の測定値から、de Feijterの式²¹⁾を用いて吸着質量 Δm_{SE} [mg/m²]を算出した。

$$\Delta m_{\text{SE}} = d_f(n_f - n_0)/(dn/dc) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 n_f は吸着層の屈折率(1.44²²⁾)、 n_0 はバルク溶液(水)の屈折率(1.33²³⁾)、 d_f は吸着層の平均膜厚、 dn/dc は屈折率の濃度依存性(PEG:0.13 cm³/g、プルロニック系界面活性剤:0.14 cm³/g)である。また、 Δm_{QCM} はwet mass(吸着物質に加えて、そこに溶媒和している分子もあわせた質量変化)、 Δm_{SE} はdry mass(吸着物質そのものの質量変化)とも呼ばれており、それらの差を計算すると水和百分率を求めることができる²⁴⁾。

$$\text{Hydration}(\%) = \{(\Delta m_{\text{QCM}} - \Delta m_{\text{SE}})/\Delta m_{\text{QCM}}\} \times 100 \dots (2)$$

2.4 電気化学測定

分極曲線の測定には、Solartron Analytical製ポテンシオスタットガルバナスタットSI 1287を用いた。電解液は

Table 1 Physicochemical properties of Pluronic surfactants used in this study.

Sample	Molar mass [g/mol]	Molar mass of PPO [g/mol]	Molar mass of PEO [g/mol]	cmc ²⁰⁾	
				[mol/dm ³]	[mol/dm ³]
L-62	2500	1750	750	0.40	1000
L-64	2900	1750	1150	0.48	1400
F-68	8350	1750	6600	0.48	4000

0.1 mol/dm³ 硫酸水溶液に 0.1 mol/dm³ 硫酸銅五水和物を混合したものを用い、液温は 25℃とした。この電解液に PEG またはプルロニック系界面活性剤を 30 mg/dm³ 添加したもの、および PEG またはプルロニック系界面活性剤 30 mg/dm³ と塩酸 50 mg/dm³ を添加したものを測定に用いた。分極曲線の測定では作用極を白金ディスク電極(回転速度 500 rpm)、対極を白金電極、銀/塩化銀電極を参照極とし、走査速度 10 mV/s にて +0.1 V vs. Ag/AgCl から −0.3 V vs. Ag/AgCl まで電位走査して電流値を記録した。

3. 結果と考察

3. 1 純水中での吸着挙動と電析抑制効果

3. 1. 1 QCM-D および SE 測定

PEG およびプルロニック系界面活性剤が金基板上に形成する吸着膜の状態を評価するために、QCM-D と SE の同時測定を行った。平衡時の測定結果を表 2 にまとめた。なお、PEG およびプルロニック系界面活性剤の添加濃度は希薄であるため、バルク溶液の密度と粘度に有意な変化は生じていないとの仮定のもとで、吸着質量を算出した。QCM-D 測定の結果から算出した PEG の吸着質量は PEG1000 < PEG8000 < PEG20000 の順に大きくなった。また、吸着質量が大きいものほどエネルギー散逸値 D_3 の変化量も大きく、軟質な吸着膜を形成していると考えられる。同様に、QCM-D 測定から算出したプルロニック系界面活性剤の吸着質量は L-62 <

L-64 < F-68 の順に大きくなり、親水鎖(PEO)が長いものほど吸着質量は大きくなった。また、L-62 と L-64 のエネルギー散逸値 D_3 の変化量は 0.2×10^{-6} 以下と非常に小さく、硬質な吸着膜を形成していると考えられる。一方、F-68 は D_3 の変化量が大きく、軟質な吸着膜を形成していると考えられる。SE で測定しても、吸着質量に関して同様の傾向が確認された。

QCM-D と SE で求めた吸着質量の差から水和百分率(Hydration)を算出すると、いずれの試料も 70% 前後となり、著しく水和した吸着膜を形成していることが示唆された。SE 測定で求めた吸着質量から PEG のユニット(CH₂CH₂O)占有面積を算出すると、PEG20000 < PEG8000 < PEG1000 の順に大きくなり、分子量が大きいものほど密な吸着膜を形成していることが確認された。また、プルロニック系界面活性剤の PPO ユニットと PEO ユニットの平均したユニット占有面積は F-68 < L-62 ≒ L-64 の順に大きくなり、親水鎖が長いものほど密に吸着していることがわかった。吸着膜厚を考慮すると、いずれの分子も界面と平行に横たわって吸着していることが示唆された。

動的な吸着挙動を解析するために、QCM-D 単独での測定も行った。本測定では、濃度勾配の影響を排除するために、試験液を流速 1.48 cm³/min で 6 秒間フローさせることで急速置換を行った。吸着速度に関する考察を深める目的で、8 分経過後の吸着質量に対する各時間での吸着割合(m_t/m_8)を求めた。結果を図 1 に示す。PEG について、吸着の初期勾配

Table 2 Summary of QCM-D and SE data.

Sample	SE thickness [nm]	Adsorbed mass [mg/m ²]		ΔD_3 [10 ⁻⁶]	Hydration [%]	Occupied area at solid-liquid interface [nm ² /unit]
		QCM-D	SE			
PEG1000 (PEO ₂₂)	0.090	0.37	0.065	< 0.20	82	0.20
PEG8000 (PEO ₁₈₀)	0.34	0.98	0.24	0.58	76	0.077
PEG20000 (PEO ₄₅₀)	0.60	1.7	0.50	1.1	71	0.041
L-62 (PEO ₅ PPO ₃₀ PEO ₅)	0.57	1.2	0.44	< 0.20	63	0.19
L-64 (PEO ₁₃ PPO ₃₀ PEO ₁₃)	0.63	1.3	0.47	< 0.20	63	0.20
F-68 (PEO ₇₉ PPO ₃₀ PEO ₇₉)	1.1	4.1	0.81	2.4	80	0.096

Fig. 1 Adsorption ratio (m_t/m_8) as a function of time: (a) PEG, and (b) Pluronic surfactant systems.

(0 min~2 min) は PEG1000 が最も小さく、PEG8000 と PEG20000 の間に有意差はなかった。分子量が大きくなると、①拡散係数が小さくなり吸着が遅くなる効果と、②主鎖が長くなる分、溶解度が低下し吸着が速くなる効果の二要素が想定される。今回の実験結果に基づくと、PEG の分子量が 1000 から 8000 に増加したときには②の効果が優位に働き、8000 から 20000 に増加したときには①と②の効果が拮抗していたと考えられる。プルロニック系界面活性剤についても、吸着の初期勾配に有意差は認められなかった。

3. 1. 2 LSV 測定

PEG およびプルロニック系界面活性剤の電析抑制効果を評価するために、LSV 測定を行った。基本めっき液(VMS)に PEG またはプルロニック系界面活性剤を添加した条件下での結果を図 2 に示す。無添加(VMS)の場合に比べて、PEG またはプルロニック系界面活性剤を加えたものは電流密度の立ち上がりが増え、電析抑制作用を示した。PEG 添加系の場合、 -0.1 V vs. Ag/AgCl 付近での電流密度は PEG20000 < PEG8000 < PEG1000 の順に高く、電析抑制効果は PEG1000 < PEG8000 < PEG20000 の順に高くなることが確認された。一方、より負電位側では電流密度に有意な差は見られず、電析抑制効果に大きな差はないことが確認された。プルロニック系界面活性剤添加系の場合、各電位での電流密度に有意差はなかったことから、電析抑制効果は

各サンプルについて同等であることが示唆された。これらのサンプルの吸着質量は有意に異なっていた(表 1)一方、吸着速度は同等であったことを考慮すると、プルロニック系界面活性剤の電析抑制効果は吸着質量(吸着密度)よりも吸着速度に強く依存していることが示唆された。

3. 2 陰イオン(硫酸イオン、塩化物イオン)の添加が吸着と電析抑制効果に及ぼす影響

3. 2. 1 QCM-D 測定(PEG 系)

酸性水溶液中での PEG およびプルロニック系界面活性剤の吸着挙動を評価するために、QCM-D 測定を行った。PEG およびプルロニック系界面活性剤水溶液(硫酸水溶液中ないし硫酸+塩酸水溶液中)を QCM-D の溶液セルに注入する際、3.1.1 と同様に急速置換を行ったが、直後に振動数やエネルギー散逸値が不安定化するケースが多かった。そのためここでは、測定値が安定したのちの吸着質量(あるいは吸着密度)に限定して議論する。QCM-D 測定の結果から算出した各溶媒中での PEG の吸着質量 Δm_{QCM} を図 3 に示す。なお、ここでもバルク溶液の密度と粘度に有意な変化は生じていないことを仮定して Δm_{QCM} を算出した。吸着質量を比較すると、硫酸添加系は小さく、硫酸・塩酸無添加系と硫酸+塩酸添加系はそれよりも大きくなった。この結果は、陽イオン性界面活性剤での結果¹⁹⁾と異なっていた。前報と同様に、ホフマイスター系列²¹⁾における塩析イオンと塩溶イオンの考え方を

Fig. 2 Polarization curves measured in copper sulfate solution with (a) PEG, and (b) Pluronic surfactant samples. The virgin makeup solution (VMS) consists of $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CuSO}_4$. The PEG and Pluronic surfactant concentrations were fixed at 30 mg/dm^3 .

Fig. 3 Adsorbed mass of PEG in each solution. The concentrations of H_2SO_4 and HCl were set at 0.1 mol/dm^3 and 50 mg/dm^3 , respectively, and the PEG concentration was fixed at 30 mg/dm^3 .

使って考察する。すなわち、硫酸・塩酸無添加系に比べて、硫酸添加系での吸着質量の減少は、硫酸イオンの塩析効果により、PEG 吸着膜の水和量が減少したためと推察される。一方、硫酸添加系と比べて、硫酸+塩酸添加系での吸着質量の増加は、硫酸イオン(塩析イオン)の存在下でさらにイオン強度を高くしているにもかかわらず吸着質量が増加していることを考慮すると、塩化物イオンの塩溶効果により PEG 吸着膜の水和量が増加したためと推察される。

最も吸着質量の大きな PEG20000 について、硫酸添加系で塩酸濃度を変化させた場合の吸着挙動を評価した。図 4 に各塩酸濃度での(a) $\Delta F_3/3 - \Delta D_3$ プロットおよび(b) 吸着質量 Δm_{QCM} を示す。 $\Delta F_3/3 - \Delta D_3$ プロットは、縦軸に粘弾性の指標である ΔD_3 、横軸に吸着質量の指標である振動数変化 $\Delta F_3/3$ をとったグラフであり、傾きが小さくなるほど単位質量あたりの粘弾性変化が小さい、つまり硬質な膜の形成を意味する。傾きの値は塩酸の濃度が高くなるほど小さくなっており、吸着膜の硬化が確認された。また、塩酸の濃度増加に伴って吸着質量の増加が確認された(図 4b)。塩化物イオンが塩溶効果のみを示す(図 3)のであれば、水が増すほど、膜は軟化すると考えられる。しかし実際には、塩酸の濃度増加に伴って膜は硬化したことから、塩化物イオンは塩溶効果のみならず、基板表面との特異的な相互作用も介して PEG の吸着に関与していると考えられる。

3. 2. 2 QCM-D 測定(プルロニック系界面活性剤)

各溶媒中でのプルロニック系界面活性剤の吸着質量 Δm_{QCM} を図 5 に示す。L-62 と L-64 の吸着質量は、硫酸添加系は大きく、硫酸・塩酸無添加系と硫酸+塩酸添加系はそれよりも小さくなり、前報の陽イオン性界面活性剤系と類似な傾向が確認された。一方、F-68 の吸着質量を比較すると、硫酸添加系は小さく、硫酸・塩酸無添加系と硫酸+塩酸添加系はそれよりも大きくなり、PEG 系と類似な傾向が確認された。親水鎖が短いプルロニック系界面活性剤の吸着質量は、吸着膜の水和状態よりも吸着した分子の数に強く依存するため、陽イオン性界面活性剤系と類似な傾向になったと考えられる。一方、親水鎖が長いプルロニック系界面活性剤の吸着質量は、吸着した分子の数よりも吸着膜の水和状態に強く影響を受けるため、PEG 系と類似な傾向になったと考えられる。

3. 2. 3 LSV 測定

各水溶液中での電析抑制効果を評価するために、LSV 測定を行った。図 6 に硫酸添加系と硫酸+塩酸添加系での LSV 測定結果を示す。PEG 添加系の場合、各電位での電流密度は塩酸を添加することで低くなったことから、電析抑制効果は塩化物イオンを添加することで高くなることがわかった。塩化物イオンの存在下では、塩化銅(I)の生成と析出により電析反応が促進される²⁶⁾。PEG は電極表面に吸着膜を形成することで金属イオンの供給を阻害し、電析反応を抑制する。硫酸添加系に比べて硫酸+塩酸添加系では密な吸着膜

Fig. 4 Adsorption of PEG20000 with H_2SO_4 as a function of HCl concentration: (a) $\Delta F_3/3 - \Delta D_3$ plot, and (b) adsorbed mass.

Fig. 5 Adsorbed mass of Pluronic surfactants in each solution. The concentrations of H_2SO_4 and HCl were set at 0.1 mol/dm^3 and 50 mg/dm^3 , respectively, and the concentration of the Pluronic surfactants was fixed at 30 mg/dm^3 .

Fig. 6 Effect of the Cl^- addition on polarization curves with (a) PEG, and (b) Pluronic surfactants. The concentrations of H_2SO_4 and HCl were set at 0.1 mol/dm^3 and 50 mg/dm^3 , respectively, and the concentration of PEG and the Pluronic surfactants was fixed at 30 mg/dm^3 .

Fig. 7 Comparison of polarization curves with the CTAB, PEG8000, and F-68 systems.

が形成されるため、金属イオンの供給が阻害されやすくなったと考えられる。この考察と電析抑制効果に良好な相関性が見られたため、陰イオン(硫酸イオン、塩化物イオン)の添加による吸着挙動の変化が電析抑制効果に影響していることが示された。また、硫酸+塩酸添加系での各電位での電流密度は $\text{PEG20000} \approx \text{PEG8000} < \text{PEG1000}$ の順に高くなったことから、電析抑制効果は $\text{PEG1000} < \text{PEG8000} \approx \text{PEG20000}$ の順に高くなることが示唆された。この順列は、吸着速度の順列に近く、電析抑制効果との関連性が示唆された。

一方、プルロニック系界面活性剤添加系の場合、各電位での電流密度は塩酸を添加することで高くなったことから、電析抑制効果は塩化物イオンを添加することで低くなることがわかった。この結果は、陽イオン性界面活性剤添加系の場合¹⁹⁾と類似であり、界面活性剤としての共通性が示唆された。

図7に陽イオン性界面活性剤のヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)¹⁹⁾、PEG8000、F-68の硫酸添加系と硫酸+塩酸添加系でのLSV測定結果をまとめる。各電位での電流密度は、硫酸添加系と硫酸+塩酸添加系のどちらの場合においても $\text{CTAB} < \text{F-68} < \text{PEG8000}$ の順に高く、電析抑制効果は $\text{PEG8000} < \text{F-68} < \text{CTAB}$ の順に高くなることが確認された。水和率の高い吸着膜を形成するPEG8000と

F-68を比較すると、界面活性能を有するF-68の電析抑制効果が高くなった。また、界面活性剤であるF-68とCTABを比較すると、CTAB(水和率の低い吸着膜を形成)の電析抑制効果が高くなった。吸着膜の水和率が低くなると、界面で吸着分子が密にパッキングされるため、金属イオンの界面への供給が阻害されると考えられる。これらの結果から、電析抑制効果には吸着速度が大きく寄与するが、これに加えて吸着層の水和状態や界面への吸着能(界面活性能)も影響することがわかった。

4. 結 言

QCM-D, SE, LSVの各測定を通じて、PEGおよびプルロニック系界面活性剤の吸着挙動と電析抑制効果との関係性を議論してきた。純水中でこれら物質の吸着挙動を評価した結果、吸着質量(吸着密度)よりも吸着速度が電析抑制効果に大きく影響していることが示唆された。新生される電析面に速く吸着できるものほど、電析反応を有効に抑制すると考えられる。この結果は、陽イオン性界面活性剤系での解析結果と同様である。

酸性水溶液中でも同様の吸着解析と電析抑制効果の検証を行った。PEGの吸着質量は硫酸添加系では小さく、硫酸・塩酸無添加系と硫酸+塩酸添加系ではそれよりも大きくなった。この順列は、陽イオン性界面活性剤系でのそれとは異なっていた。また、硫酸+塩酸添加系での電析抑制効果は硫酸添加系でのそれよりも高くなった。一方、プルロニック系界面活性剤の吸着挙動は、親水鎖が短い場合は陽イオン性界面活性剤系、親水鎖が長い場合はPEG系と類似であった。プルロニック系界面活性剤の電析抑制効果は、親水鎖長によらず、塩化物イオンを添加することで低下し、サンプル間に有意差はなかった。つまり、界面活性剤としての機能を有する場合、電析抑制効果は陽イオン性でもプルロニック系(非イオン性)でも同じ傾向になることがわかった。

前報の結果も考慮すると、電析抑制効果には吸着速度が大きく寄与するが、これに加えて吸着層の水和状態や界面への吸着性も影響することがわかった。以上より、適切な化学種の選択によって、電析抑制効果を制御できる可能性が示唆された。

謝 辞

プルロニック系界面活性剤は株式会社 ADEKA から提供されました。関係諸氏にお礼申し上げます。

(Received December 24, 2019 ; Accepted February 7, 2020)

文 献

- 1) K. Yoshinaga, M. Nomura ; *Science & Technology Trends*, **109**, 23 (2010).
- 2) S. Denda ; *IEICE Trans. Inf. Syst.*, **11**, 319 (2013).
- 3) Z. Han, L. Lu, K. Lu ; *Tribol. Lett.*, **21**, 47 (2006).
- 4) M. Tan, C. Guymon, D. R. Wheeler, J. N. Harb ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D78 (2007).
- 5) M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi ; *Electrochemistry*, **52**, 218 (1984).
- 6) J. J. Kelly, A. C. West ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3472 (1998).
- 7) J. J. Kelly, A. C. West ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3477 (1998).
- 8) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni ; *IBM. J. Res. Dev.*, **42**, 567 (1998).
- 9) D. Stoychev, C. Tsvetanov ; *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 741 (1996).
- 10) R. Manu, S. Jayakrishnan ; *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 347 (2011).
- 11) M. R. H. Hill, G. T. Rogers ; *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 179 (1978).
- 12) J. P. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 155 (1992).
- 13) J. P. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 167 (1992).
- 14) M. L. Walker, L. J. Richter, T. P. Moffat ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C403 (2005).
- 15) K. R. Hebert ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C283 (2005).
- 16) Z. V. Feng, X. Li, A. A. Gewirth ; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9415 (2003).
- 17) Z. Nagy, J. P. Blaudeau, N. C. Hung, L. A. Curtiss, D. J. Zurawski ; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L87 (1995).
- 18) K. Kubota, Y. Tarutani, K. Nakaya, K. Sakai, H. Sakai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 521 (2018).
- 19) T. Fukui, Y. Tarutani, K. Kubota, K. Nakaya, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **71**, 37 (2020).
- 20) E. Batrakova, S. Lee, S. Li, A. Venne, V. Alakhov, A. Kabanov ; *Pharm. Res.*, **16**, 1373 (1999).
- 21) J. A. de Feijter, J. Benjamins, F. A. Veer ; *Biopolymers*, **17**, 1759 (1978).
- 22) S. J. Sofia, V. Premnath, E. W. Merrill ; *Macromolecules*, **31**, 5059 (1998).
- 23) I. Thormahlen, J. Straub, U. Grigull ; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 933 (1985).
- 24) F. Höök, B. Kasemo, T. Nylander, C. Fant, K. Sott, H. Elwing ; *Anal. Chem.*, **73**, 5796 (2001).
- 25) F. Hofmeister ; *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol*, **24**, 247 (1888).
- 26) Y. Tsuru, K. Kamachi, J. Tokunaga ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 423 (2004).