銅単結晶 (100) 面への銅電着におけるチオ尿素の影響[†]

木下 宏*・林 忠夫**・石田武男**

Effects of Thiourea on Electrodeposition of Copper on Cubic Fibrous Structure of Copper (100) Substrate from Acid Sulfate Bath

Effects of Addition Agents on Copper Electrodeposition (Part 1)

Hiroshi KINOSHITA*, Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

Cathode polarization potential during the electrodeposition of Cu from acid sulfate bath was studied by using cubic fibrous structure of Cu (100) substrate and the morphology of Cu electrodeposit was analyzed by the microscopic method as well as electron diffraction method.

By the addition of thiourea to the acid sulfate bath, it was found that the equilibrium potential of Cu electrode was displaced in the positive direction and cathode potential was constant in current density of 0.2 ~ 10 mA/cm².

It was confirmed that the morphology of crystal growth from acid Cu sulfate bath was varied with current density; i.e., pyramidal in 1 mA/cm², cubic layer in 10 mA/cm²; and layer and block type in 30 mA/cm².

The concentration of thiourea had remarkable effects on the crystal morphology of Cu deposits in the change of size of crystal growth and pyramidal growth extended in [110] direction were varied with the concentration.

By the studies of electron diffraction of Cu deposits it was revealed that the preferred orientation (200) was found in the deposits from lower concentration of thiourea and lower current density. However, no preferred orientation was observed in the deposits from higher concentration of thiourea and higher current density.

1. 緒 言

金属電着反応の研究においては、その電極反応の速度論的取扱いや、金属結晶化反応を調べる場合には、均一で清浄な、しかも再現性のある素地を用いることが大切である。単分子層の金属電着においてはもちろんのこと、厚いメッキの場合にも、素地表面の構造によって電着反応（結晶化反応）が著しい影響を受けることは、多くの実験からよく知られている。

通常の多結晶素地を用いる電着実験においては、その表面構造が複雑なために、真の電流密度の算出、また結晶成長形態の変化を正しく観察することが困難である。したがって電着反応の解析には、素地の表面状態が変化しないと考えられる短時間内における分極の測定を行な

うとともに、構造のわかった一定の素地を用いて、金属結晶化機構を検討することが望ましい。このような目的には、金属単結晶素地を用いるのがもっともよい。

硫酸銅メッキ浴からの銅単結晶 (100) 面上への銅電着反応については、すでに動力学的考察¹⁾²⁾、電着結晶の形態的な検討³⁾⁴⁾⁵⁾、電着に及ぼす転位の影響⁶⁾⁷⁾、過電圧と結晶形の関係⁸⁾⁹⁾、添加剤の影響¹⁰⁾¹¹⁾、などの報告がある。硫酸銅メッキ浴においては、(100) 面への電着の際には、電流密度によって典型的な結晶析出形が認められており¹¹⁾¹²⁾、ピラミッド形、および層状結晶形に対する添加剤の作用を検討することにより、添加剤の光沢作用を明らかにすることができるものと考えられる。

本研究においては、冷間圧延加工による立方体繊維組織 (100) をもつ無酸素銅板を素地とし、硫酸銅メッキ浴からの銅電着について、その分極現象、および結晶析出形態を調べ、とくに添加剤 (チオ尿素) を用いた場合の結晶成長機構の変化、および分極と析出結晶形との関係について検討した。なお、電子回折法によって電着表面の構造を調べ、メッキ条件と結晶形、およびその配向性

[†] 銅電着反応における添加剤の作用機構 (第1報)

* 大阪府立大学教養部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka
Pref. Univ.

** 大阪府立大学工学部 (同上)
College of Engineering, Osaka Pref. Univ.

について考察した。

2. 実験

2-1 メッキ浴組成

酸性硫酸銅メッキ浴として、次の組成の溶液を用いた。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 g/l
H_2SO_4	50 %

硫酸銅は、市販の分析用試薬を再蒸留水で2回再結晶したものを、また硫酸は特級試薬をそのまま用いた。電解液は C.D. 2~3 mA/cm² で、約 20 h 前電解を行なって実験に用いた。

添加剤による電着結晶形態の変化、および分極現象について検討するために、チオ尿素を添加剤として用いた。

2-2 電極

陰極は、素地面に平行な(100)面*をもつ加工度の高い無酸素銅の圧延銅板で、試料面積 1.75 cm²、厚サ 0.4 mm のものを用いた。陰極電位の測定およびメッキ試料の作成には、次の予備処理を行なった。

- 1) エメリーペーパー 0/4 で研摩
- 2) アルカリ浴で電解脱脂、水洗イ
- 3) 50% リン酸浴で、電圧約 1.6 V で 15 min 電解研摩、水洗イ
- 4) 5% シアン化カリウム溶液に浸セキ、水洗イ
- 5) 10% 硫酸に浸セキ
- 6) 蒸留水で洗浄
- 7) メッキ浴と同一組成の溶液に浸セキ

この後、ただちにメッキを行なった。

陽極は電気銅で、2×3 cm、厚サ 2 mm の板を用いた。

2-3 電解装置

電解槽は、容積 100 ml のガラス製で、恒温槽中におき、マグネチック・スターラーでメッキ浴をカクハンした。陰極の前面に、陰極試料よりやや小さい孔のあるプラスチックのしゃへい板をおいて、陰極上で電流分布がほぼ均一になるようにした。

2-4 析出結晶の観察

電着した試料は常法により、光学顕微鏡で結晶成長状態を観察するとともに、電子回折法によって表面構造を調べた。

2-5 測定操作

陰極電位の測定、およびメッキ試料の作成は、すべて温度 25 ± 0.2°C、メッキ浴をカクハンして行なった。

陰極電位の測定は定電流定常法で、ルジン毛管を用い、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 g/l、 H_2SO_4 50 g/l の組成の溶液に無酸素銅線を浸して参照電極とした。陰極電位の測定には、陰極電流密度 40 mA/cm² で 3 min 間前電解を

行なった。また析出金属の表面状態の顕微鏡観察には、メッキ試料を次のように処理した。

- 1) 水洗イ
- 2) 10% 硫酸に浸セキ、水洗イ
- 3) メタノールに浸セキ
- 4) エーテルに浸セキ
- 5) 冷風で乾燥

電子回折用試料は顕微鏡用試料を用いた。

3. 実験結果

3-1 分極現象

酸性硫酸銅浴、およびこれにチオ尿素 (1.32×10^{-6} , $\times 10^{-5}$, $\times 10^{-4}$ M/l) を添加したメッキ浴について、C.D. 0.1~100 mA/cm² で陰極電位を測定した。得られた分極曲線を第1図に示した。

3-1-1 無添加浴における分極

純粋な硫酸銅メッキ浴においては、C.D. 0.1 mA/cm² 以上で分極はしだいに増加した。この場合、分極値が 70 mV 以上における分極曲線のターフェル線を分極 0 mV に外挿して得られる交換電流密度 (i_0) は、約 4 mA/cm² を示した。Mattson, Bockris¹⁾ に従って、銅電着反応の律速過程を $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ とすれば、ターフェル定数 $b=0.096$ から通過係数 (α_0) として 0.61 が得られた。

3-1-2 チオ尿素を添加した場合の分極

硫酸銅メッキ浴にチオ尿素を添加すると、Cu/CuSO₄ 系の平衡電位は貴に移動した。また、分極曲線には C.D. 約 0.2 mA/cm² で屈曲点がみられ、およそ C.D. 10 mA/cm² まで分極の大きさはほとんど変化しないことが認められた。チオ尿素の濃度が高くなると、この屈曲点より高い電流密度領域では、分極が著るしく増加した。ま

(陰極電位の測定には無添加浴と同組成の溶液に浸した銅線を参照電極とした)

第1図 酸性硫酸銅メッキ浴における陰極分極曲線

* X線回折の結果(100)面が表面に平行な繊維構造をもつことを確かめた。

た、この分極曲線から得られるターフェル定数(b)は変化し、したがって α_c および i_0 の値も、チオ尿素の濃度によって変化することが認められた。測定結果を第1表に示した。

3-2 銅電着結晶の形態

3-2-1 メッキ素地について

本実験で用いた圧延銅板を電解研磨した場合の表面状態は、顕微鏡的にはほとんど平滑であるが、ところどころに圧延方向の条痕が認められた。また、これを20%過硫酸アンモニウム溶液で10min腐食したものは、正方形の底面をもつ逆ピラミッド形の食刻が認められた。したがって、試料として用いた圧延銅板の表面は、ほとんど完全に(100)に配向しているものと考えられる。

しかし、電解研磨および腐食を行なった表面の電子回折像には、(200)の回折像の外にわずかに多結晶回折像が認められた(写真1のa参照)。このような表面に、無添加浴から低電流密度で比較的薄くメッキを行なうと、結晶化が促進されるものと考えられる。

本実験では、圧延銅板を電解研磨したもの(A素地と記す)、およびこれにC.D. 1 mA/cm²で90 min (2 μ)メッキを行なってピラミッド形の結晶析出(写真2のb)が得られたもの(B素地と記す)を素地として用いた。

メッキ試料の作成には、酸性硫酸銅メ

ッキ浴、およびこれにチオ尿素を添加した浴からC.D. 0.1, 1, 10, 30 mA/cm²で、A, B両素地にそれぞれ

第1表 チオ尿素の添加による銅電着反応のパラメーターの変化

チオ尿素(M/l)	α_c	i_0 (mA/cm ²)
0	0.61	4
1.32×10^{-6}	0.37	14
$\times 10^{-5}$	0.12	55
$\times 10^{-4}$	0.12	15

a C.D. 0.1 mA/cm² (2 μ)

b C.D. 0.1 mA/cm² (2 μ)

c C.D. 10 mA/cm² (2 μ)

d C.D. 30 mA/cm² (2 μ)

写真2 各電流密度における無添加浴からのA素地へのメッキの表面状態 ×600

a) A素地(腐食したもの)

(b) B素地

写真1 素地の電子回折像

a C.D. 0.1 mA/cm² (2 μ)

b C.D. 0.1 mA/cm² (2 μ)

c C.D. 10 mA/cm² (2 μ)

d C.D. 30 mA/cm² (2 μ)

写真3 各電流密度における無添加浴からのB素地へのメッキの表面状態 ×600×0.51

2 μ のメッキを行なった。

3-2-2 無添加浴における結晶形

硫酸銅メッキ浴からの C.D. 0.1 mA/cm² における A 素地へのメッキの結晶形はピラミッド形であり、その側面には稜に平行な線が認められた(写真2の a 参照)。B 素地では、素地ピラミッドの頂点から発達した A 素地への場合と同じ結晶形が認められた(写真3の a 参照)。

C.D. 1 mA/cm² における A 素地へのメッキは、ステップよりなるピラミッド形を示す。また、対角線方向 [110]⁷⁾ に伸びたピラミッドが多く認められた(写真2の b 参照)。B 素地へのメッキの結晶形は、A 素地への場合とまったく同一の結晶形を示した(写真3の b 参照)。

C.D. 10 mA/cm² における A 素地へのメッキは、四辺形層状を示した。また、一部には伸びたピラミッドが認められた(写真2の c 参照)。B 素地へのメッキでは、すでに存在する素地のピラミッド側面のステップの幅はさらに拡張され、またピラミッドの頂点からは伸びたピラミッドが発達しているが、小型になっていることが認められた(写真3の c 参照)。

C.D. 30 mA/cm² における A 素地へのメッキは、10 mA/cm² の場合のような四辺形層状は認められず、さらに拡大したステップと、新たに生成した四辺形ブロックが認められた(写真2の d 参照)。B 素地へのメッキでは、素地のピラミッド側面のステップは、C.D. 10 mA/cm² の場合よりさらに拡大し、頂点からの伸びたピラミッドは塊状に近くなった。また、小型の四辺形ブロックが多数認められた(写真3の d 参照)。

3-2-3 チオ尿素を添加した浴における結晶形

(イ) C.D. 0.1 mA/cm² の場合

チオ尿素 1.32×10^{-6} M/l を添加した浴からの A 素地への電着状態は、ピラミッドが点在し、その大きさは小型化して

a C.D. 0.1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-6} M/l, A 素地

b C.D. 0.1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-5} M/l, B 素地

c C.D. 0.1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-4} M/l, B 素地

d C.D. 1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-6} M/l, A 素地

e C.D. 1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-5} M/l, B 素地

f C.D. 1 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-4} M/l, B 素地

g C.D. 10 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-6} M/l, B 素地

h C.D. 10 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-5} M/l, A 素地

i C.D. 10 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-4} M/l, A 素地

j C.D. 30 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-6} M/l, A 素地

k C.D. 30 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-5} M/l, A 素地

l C.D. 30 mA/cm², チオ尿素濃度 1.32×10^{-4} M/l, A 素地

写真4 各電流度におけるチオ尿素添加浴からのメッキの表面状態
×600×0.51

いる(写真4のa参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ の添加では、A素地へのメッキはピラミッドの大きさは $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$ の場合とほとんど変わらないが、四辺形がやや不明瞭になり、これとともに伸びたピラミッドが現われた。この傾向は、B素地へのメッキに明瞭に認められた(写真4のb参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ の添加では、B素地へのメッキでは、素地のステップはまったく認められないが、底面の四辺形はそのまま存在することが分った。また、その頂点から発達した小型化したピラミッド、および伸びたピラミッドも認められた(写真4のc参照)。

(c) C.D. 1 mA/cm^2 の場合

チオ尿素 $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$ を添加した場合、A素地へのメッキでは、ピラミッドの大きさは無添加の場合とあまり変わらないが、その上面の構造については、ステップは乱れ、伸びたピラミッドの[110]方向の稜が非常に明瞭となる点が異なる(写真4のd参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ 、および $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ の添加では、B素地へのメッキは C.D. 0.1 mA/cm^2 の場合によく類似している(写真4のe, f)。しかし、チオ尿素 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ の場合は、素地のピラミッドの底面は無定形のメッキに覆われてははっきり認められなかった。

(d) C.D. 10 mA/cm^2 の場合

チオ尿素 $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$ を添加した場合、B素地へのメッキではステップは乱れ、頂点での伸びたピラミッドの発達が著しいことが認められる(写真4のg参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ の場合は、A素地へのメッキはかなり平滑な面が得られ、きわめて小型化したピラミッドが小数認められる(写真4のh参照)。また、 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ の場合は、A素地へのメッキはさらにピ

ラミッドが小さくなり、四辺形の底面もほとんど分らない状態になった(写真4のi参照)。

(e) C.D. 30 mA/cm^2 の場合

チオ尿素 $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$ を添加した場合、A素地へのメッキでは、無添加の場合にみられたステップはもはや認められず、電着面の大部分は微細なピラミッド、および無定形のメッキに覆われ、伸びたピラミッドの[110]方向の稜が認められた(写真4のj参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ の場合は、A素地のメッキは $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$ の場合と類似しているが、結晶はさらに微細化していることが認められた(写真4のk参照)。チオ尿素 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ の場合は、A素地では電着面の大部分は、光学顕微鏡でははっきりした結晶形を認めることができないほどの微細構造を示し、平滑な電着面となった(写真4のl参照)。

3-3 電子回折像

電子回折によるメッキの表面構造は、顕微鏡観察に用いたメッキ試料について検討した。この場合、測定直前に表面に生成している酸化皮膜を除去するため、顕微鏡写真撮影の場合の処理をふたたび行なった。得られた電子回折像から結晶の配向性を調べた結果を第2表に示す。

酸性硫酸銅メッキ浴から、C.D. 0.1 mA/cm^2 で銅メッキを行なった場合のメッキ試料の電子回折像は、素地の回折像に類似して、(200)配向性、および弱い(200)以外の配向性と多結晶回折像が認められた。

酸性硫酸銅メッキ浴に、チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ を添加した場合のA素地へのメッキ、および $1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ を添加した場合のA・B両素地へのメッキ、また、C.D. 30 mA/cm^2 の場合のメッキの各試料には、(200)

以外に多結晶回折像が認められた。

上記以外の条件で電着したメッキ試料については、すべて回折像は強い(200)配向性を示すことが認められた。

4. 考 察

4-1 分極と結晶形との関係

一般に電着反応における分極測定においては、電極表面状態の変化が陰極電位に大きい影響を与えることはよ

第2表 メッキの配向性に及ぼす電流密度、およびチオ尿素濃度の影響

チオ尿素 素地 電流密度	無 添 加		$1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$		$1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$		$1.32 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0.1 mA/cm^2	(111) (200) p.p	(111) (200) p.p	(200)	(200)	(200)	(200) p.p	(200) p.p	(200) p.p
1 //	(200)	(200)	(200)	(200)	(200) (200) p.p	(200)	(200) p.p	(200) (220) p.p
10 //	(200)	(200)	(200)	(200)	(200) p.p	(200)	(200) p.p	(111) (200) (220) p.p
30 //	(200) p.p	(200) p.p	(200) p.p	(200) p.p	(111) (200) p.p	(111) (200) p.p	(111) (200) p.p	p.p

p.p; 多結晶回折像。

く知られており、とくに添加剤を含むメッキ浴ではその影響が大きい。したがって、電着反応の理論的な考察を行なう場合には、電極表面状態が変化しないような短時間で分極を測定しなければならない。しかし添加剤の作用、とくに結晶形態学的な変化を観察するためには、定常状態で測定した分極値も、定性的にはその作用を調べるのに有効である。

本実験で得られた硫酸銅メッキ浴における分極曲線から、電極反応のパラメータとして求めた α 、および i_0 は、従来報告されている値¹³⁾によく一致し、定常法による分極測定も、このような反応の解析に利用できるものと考えられる。

硫酸銅メッキ浴においては、チオ尿素の添加によって、低電流密度で陰極電位が、無添加浴に比べ貴電位に移動することが認められた。

著者らの研究¹⁵⁾では、チオ尿素 (S^{35}) を添加した酸性硫酸銅浴に銅板を浸すと、表面に S^{35} が吸着することが認められ、チオ尿素が分解し、 CuS を生成すると考えた。Edwards¹⁶⁾は、ニッケルメッキ浴に浸した黄銅板上においても、同じような現象が起こることを認めている。

このように CuS が生成した電極は、純粋な銅電極と異なり、 Cu^{2+} に対する平衡電位¹⁷⁾は、貴電位に移動することが考えられる。

第1図のように、酸性硫酸銅浴にチオ尿素を添加した場合、C.D. 約 0.2 mA/cm^2 から約 10 mA/cm^2 まで分極値がほとんど変化しない領域が認められる。とくにチオ尿素の添加量の少ない場合は、その傾向が著しい。

著者らの研究¹⁵⁾では、酸性硫酸銅浴にチオ尿素 (S^{35}) を添加した場合、メッキ中への S^{35} の共析量は、チオ尿素濃度が低い場合 ($< 10^{-5} \text{ M/l}$) には、溶液から電極表面へのチオ尿素の拡散に支配され、一定の厚さのメッキを行なった場合、電流密度が高ければ S^{35} の共析量が少なく、低ければ多いことが認められた。しかしチオ尿素濃度が高い場合 ($> 10^{-4} \text{ M/l}$) には、 S^{35} の共析量は拡散支配から離れ、電気量に比例する傾向を示した。

これらのことから、次のことが考えられる。チオ尿素濃度が低い場合は、低電流密度のメッキでは、銅の析出速度 (v_{Cu}) に比べてチオ尿素の共析速度 (v_s) が大きく、電極被覆率が増大し、見かけの電流密度に比べて実効電流密度が増加する。これに対し、高電流密度のメッキでは、チオ尿素の共析速度は変化しないが、銅析出速度の増大によって v_s/v_{Cu} が小さくなり、チオ尿素の電極被覆率は低下し、実効電流密度は見かけの電流密度に比

a C.D. 10 mA/cm^2 , チオ尿素濃度 $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$, A 素地

b C.D. 10 mA/cm^2 , チオ尿素濃度 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$, B 素地

c C.D. 30 mA/cm^2 , チオ尿素濃度 $1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$, B 素地

写真5 各条件におけるメッキの表面状態 $\times 600 \times 0.51$

べて増加しない。

$$v_s/v_{Cu} \gg v_s/v_{Cu} \quad (C.D. \text{ 小}) \quad (C.D. \text{ 大})$$

したがって、電流密度の変化に対する析出電位の定常状態が起こるものと考えられる。

チオ尿素の濃度が高い場合には、電流密度の増加による v_s/v_{Cu} の減少は、チオ尿素濃度が低い場合より緩慢で、電極被覆率もこれに従い、分極も徐々に増大することが考えられる。このことは、銅メッキの結晶形態を調べることによって明らかにされる。

写真4のdと写真5のaによって、チオ尿素 ($1.32 \times 10^{-6} \text{ M/l}$) を添加した場合のC.D. 1 mA/cm^2 と 10 mA/cm^2 のメッキの結晶形を比べると、前者では結晶粒子はかなり大きい、その頂点に[110]方向に伸びたピラミッドを、またステップの乱れを認めることができ、後者にはステップの乱れは認められないが、伸びたピラミッドを認めることができる。このような類似性は、無添加浴からのこれらに対応する電流密度でのメッキには認められない(写真2のb, c参照)。

また、チオ尿素 $1.32 \times 10^{-5} \text{ M/l}$ を添加した浴からのB素地へのメッキについても、C.D. 1 mA/cm^2 (写真4のe)とC.D. 10 mA/cm^2 (写真5のb)のメッキの結晶形の間にも類似性が認められる。

4-2 A素地とB素地の電着状態について

圧延銅板を電解研磨したA素地と、さらにその上にC.D. 1 mA/cm^2 で 2μ の銅メッキを行なったB素地では、後者が結晶成長は促進されていることが認められた。このようにして得られた銅メッキの析出形態は、すでに述べたようにステップよりなるピラミッド形である。

3-2 項で述べたように、本実験では酸性硫酸銅浴、およびそれにチオ尿素を添加した浴について、A、B両素地に銅メッキを行なって、結晶成長形態を検討した。

無添加浴からのメッキの結晶形は、A素地へのメッキでは、電流密度が高くなるとピラミッドのステップ幅が大きくなり、ついで四辺形層状、ブロック¹¹⁾と変化して行くが、その過程を写真2のb, c, dに明瞭にみることができる。また、同じ条件でのB素地へのメッキでも、同じように素地のステップ幅は拡大し、四辺形層状になることが認められる(写真3のb, c, d参照)。このように、A、B両素地への銅メッキにおける本質的な結晶形態の差は認められなかった。

チオ尿素を添加したメッキ浴では、チオ尿素の濃度が低い(10^{-6} M/l)とき、B素地へのメッキでは、添加剤がステップの拡大を阻害¹¹⁾することによりステップ幅が小さくなることが認められた(写真3のd, 5のc参照)。このような変化は、同条件におけるA素地へのメッキでは明瞭に認められない(写真2のd, 4のj参照)。また、チオ尿素濃度が高い($> 10^{-5}$ M/l)とき、B素地へのメッキでは、素地のステップはきわめて微細な結晶で覆われることが認められ(写真4のe), チオ尿素濃度の増大とともにステップが埋めつくされ、頂点からの結晶のみが発達する過程(写真4のe, 4のf)が、A素地へのメッキの場合より明瞭に認められた。

このようにB素地へのメッキについて、素地ピラミッドのステップの変化、頂点からの結晶の発達などに注目して、メッキ条件の相違による結晶成長形態の変化を容易に認識することができた。

4-4 伸びたピラミッドの形成

写真2のbに示したように、添加剤を含まない硫酸銅メッキ浴においては、C.D. 1 mA/cm² のメッキには[110]方向に伸びたピラミッドがみられる。Economou⁷⁾らは、電着が進行中に不純物の共析によって発生した転位は、低エネルギー方向である[110]方向に並んで直線を作り、この線上に伸びたピラミッドが形成されると述べている。

一般に結晶に適当な外力を加えると、面心立方結晶では(111)面の[101]方向に転位が起こる。このとき、[110]方向にある幅をもった転位が[101]方向に起こると、この幅は(001)面では[110]方向に現われる。このように外力によって歪んだ結晶の(001)面には、[110]、および[110]方向の転位が存在し、その両端は螺旋転位を形成する。

このような転位が、伸びたピラミッド形成に関与するものと考えられる。

チオ尿素 1.32×10^{-4} M/l を添加した浴から C.D. 0.1, 1 mA/cm² におけるメッキには、このような結晶形がみ

られるが、この種の結晶成長機構は、他の機構(たとえばステップの拡大)に比べて優勢であり、添加剤の濃度がかかなり高い場合においても、その抑制作用の影響はほとんど受けないものと考えられる。

4-5 電子回折による表面構造の解析

無添加浴からの C.D. 0.1 mA/cm² のメッキには、素地と同じような配向性、および多結晶による弱い回折像がみられた。また、B素地についても同じような回折像が得られた。

無添加浴および、チオ尿素 1.32×10^{-6} M/l を添加した浴からのメッキについては、(200)の配向性がかかなり強く、多結晶性は認められなかった。このような場合、メッキの表面組織にはステップの乱れ、伸びたピラミッドの稜の発達は認められたが、微細化した結晶構造はほとんど認められなかった。

チオ尿素 1.32×10^{-5} , $\times 10^{-4}$ M/l を添加した浴からのメッキについては、多結晶回折像が認められ、また、(200)以外の配向を示すものがあった。このような場合、電着表面は顕微鏡的に微細な構造を示し、とくにB素地を用いたメッキでは、ピラミッドのステップが不明瞭になったり、微細化した結晶により埋めつくされた構造が認められた(写真4のb, c, f参照)。また、C.D. 30 mA/cm² の場合には、無添加浴、およびチオ尿素添加浴からのメッキには多結晶回折像が認められた。

したがって銅メッキにおける結晶成長機構は、単一な(100)素地を用いても、結晶成長は電流密度、および添加剤によって著しく異なり、低電流密度においては、素地の結晶構造を受けついで配向性が強いが、高電流密度においては、結晶は特定の配向性をもたず、多結晶状態で成長することが認められた。とくに、チオ尿素を添加した場合には、結晶成長形態の変化が著しく、その濃度の増加によって結晶が微細化するとともに、特定の配向性をもたない平滑なメッキが得られることが明らかになった。

5. 結 言

酸性硫酸銅浴、およびこれにチオ尿素を添加した浴から圧延銅板素地(100)面に銅メッキを行ない、その分極現象を調べるとともに、電着の結晶構造を光学顕微鏡、および電子回折法によって観察し、電着条件の相違による電着の結晶形態の変化について検討した。

チオ尿素を添加した浴における銅極の平衡電位は、無添加浴に比べて貴方向に移動した。また、同じ浴からの銅メッキにおける分極は、電流密度の変化に対して定常的な領域を示すことが認められた。

無添加浴からの結晶析出形態は、低電流密度(0.1 mA/cm²)でピラミッド形を示し、電流密度の増大とともに

ステップよりなるピラミッド (C.D. 1 mA/cm²), 四辺形層状 (C.D. 10 mA/cm²), 層状ブロック (C.D. 30 mA/cm²) と変化した。

チオ尿素を添加した浴からの銅メッキにおけるチオ尿素の結晶成長形態に与える影響は, チオ尿素濃度が低い (1.32×10^{-6} M/l) 場合にはピラミッドの小型化 (C.D. 0.1 mA/cm²), ステップ幅の減少 (C.D. 1 mA/cm²), [110] 方向に伸びたピラミッドの生成 (C.D. 10 mA/cm²) などが認められ, チオ尿素の濃度が高い (1.32×10^{-5} , $\times 10^{-4}$ M/l) 場合には, 伸びたピラミッドの生成 (C.D. 0.1, 1 mA/cm²), 微細化した結晶の生成 (C.D. 10, 30 mA/cm²) が認められた。

メッキの電子回折像については, 高電流密度 (30 mA/cm²), およびチオ尿素の濃度が高い (1.32×10^{-5} , $\times 10^{-4}$ M/l) 場合に多結晶回折像が認められた。しかし, そのほかの条件におけるメッキについては, 素地の結晶形を引きついだ (200) の配向性が強く認められた。

終りに, 電子回折写真について有益なご助言を賜った本学金属工学科 吉岡教授, 山本, 目良両氏に感謝する。また, 素地圧延銅板の作成についてご援助を賜った富士伸銅 K K に対し厚くお礼を申し上げる。

(1956. 9. 29 受理)

文 献

- (1) J. O'M. Bockris, Transactions of the symposium on electrode process, p. 161 (1959)

- (2) T. Hurlen, Acta Chem. Scand., **15**, 630 (1961)
 (3) J. Wilcock, Trans. Inst. Met. Finishing, **34**, 483 (1957)
 (4) I. Giron and F. Ogburn, J. Electrochem. Soc., **108**, 842 (1961)
 (5) N. A. Economou and D. Trivich, Electrochimica Acta, **3**, 292 (1961)
 (6) F. C. Frank, Z. Elektrochem., **56**, 429 (1952)
 (7) N. A. Economou, H. Fischer and D. Trivich, Electrochimica Acta, **2**, 207 (1960)
 (8) S. C. Barnes, Electrochimica Acta, **5**, 79 (1961)
 (9) H. Seiter und H. Fischer, Z. Elektrochem., **63**, 249 (1959)
 (10) H. Seiter und H. Fischer, Electrochimica Acta, **2**, 97 (1960)
 (11) A. Damjanovic, M. Paunovic and J. O'M Bockris, J. Electroanal. Chem., **9**, 93 (1965)
 (12) P. Piontelli, G. Poli and G. Serravalle, Transactions of the symposium on electrode process, p. 67 (1959)
 (13) D. R. Turner, and G. R. Johnson, J. Electrochem. Soc., **109**, 798 (1962)
 (14) S. C. Barnes, J. Electrochem. Soc., **111**, 296 (1964)
 (15) 木下, 林, 石田, 電気化学, **34**, 42 (1966)
 (16) J. Edwards, Trans. Inst. Met. Finishing, **39**, 45 (1962)
 (17) W. M. Latimer, "Oxidation Potential", p. 173 Prentice-Hall Inc. (1950)

次 号 (17 卷 6 号) 予 告

<研 究>

電着核発生に及ぼす電解条件の影響……………宮 本 安 (東洋鋼板)

銅単結晶 (100), (110) および (111) 上への酸性

硫酸銅浴からの銅電着について……………木 下 宏 (阪 府 大)
 林 忠 夫 (〃)
 石 田 武 男 (〃)

尿素およびホウ酸を添加剤とするスルファミン酸浴による鉄電着……………林 禎 一 (名 工 試)

上 野 浩 (〃)
 高 木 終 司 (〃)

<研究ノート>

銅の高温酸化に対するセラミック溶射の効果……………長 坂 秀 雄 (茨 城 大)

そ の 他