研究 ノ ー ト

ピロリン酸銅メッキ浴の化学分析

金野英隆*・井上 清*・後藤克己*・永山政一*

Chemical Analyses of Copper-pyrophosphate Plating Solution

Hidetaka KONNO, Kiyoshi INOUE, Katsumi Goto and Masaichi NAGAYAMA

1. 諸 言

ピロリン酸銅浴を用いる銅メッキは、最近広く行なわれるようになったが、その標準的な浴組成と作業条件は第1表のようである。すなわちメッキ浴には主成分として、銅イオン Cu^{2+} 、ピロリン酸イオン $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、およびオルトリン酸イオン PO_4^{3-} の3種のイオンが含まれている。pH8.5の作業条件のもとでは、銅イオンはほとんどすべて $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ の錯イオンとして溶存し¹⁾、過剰に存在するピロリン酸イオンは $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ および $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ の形をとりその濃度比はほぼ1:1になっている。オルトリン酸イオンは主として HPO_4^{2-} の形をとっているが、過剰のピロリン酸イオンの存在のため銅イオンとはほとんど錯形成を行っていない。オルトリン酸イオンはピロリン酸イオンの加水分解反応

によって生成するものであり、しだいにその濃度が増大する傾向がある²⁾。そしてこの加水分解反応によりピロリン酸イオン濃度が減少すると、すなわちオルトリン酸イオン濃度が増大すると、均一で密なメッキ層の得られる電流範囲がせまくなる。したがってメッキ作業にあたっては浴の管理が重要な問題であり、そのため上記の主成分を簡便に精度良く測定する必要がある。

われわれは従来の小西氏の方法³⁾を種々検討の結果、2, 3の点を改善することができたので、その方法について報告することとした。

2. 分析方法

2-1 方法の概要

本法はPAN(4-(2ピリジルアゾ)ナフトール)を指示薬とし、DMF(ジメチルホルムアミド)の共存下、EDTAを用いて Cu^{2+} イオンを滴定した後、既知量の過剰の Zn^{2+} イオンを沈殿剤として加え、pHの調節によりピロリン酸イオンおよびオルトリン酸イオンをそれぞれ $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ および ZnNH_4PO_4 の形で順次分別沈殿

して分離する。それぞれの沈殿を分離したのち、ロ液中に残存する Zn^{2+} イオンをEDTAで滴定し、ピロリン酸イオンおよびオルトリン酸イオンの量をそれぞれ算定するのである。

2-2 分析操作

第1図に示す一連の手順にしたがい、 Cu^{2+} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ および PO_4^{3-} の順に定量する。まずメッキ溶液10mlを正確に10倍にうすめ、その10mlをとり検液とする。

i) Cu^{2+} の定量：検液に20% DMF水溶液を約70ml加えて30~40°Cにあたためた後、0.1% PANを数滴加え、0.02M EDTAで滴定する。終点における指示薬の変色は赤紫→黄緑である。EDTA溶液の所要量が $x \text{ ml}$ であったとすれば、検液10mlすなわちメッキ液1mlあたりの Cu^{2+} 量は次式により求められる。

$$\text{mg Cu}^{2+} = 1.271 \times x$$

ii) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の定量： Cu^{2+} の滴定終了後の溶液(第1図の溶液A)に0.2M $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 標準液(pH≈4)20mlを正確に加え(この時溶液の色は黄緑から青に変色する)、氷酢酸を用いて最終pHを3.8~3.9に調節する。常温で約15min放置後、生じた沈殿をろ過し、蒸留水で沈殿が白色になるまで洗浄する。ロ液と洗液を合わせて200mlのメスフラスコに移し標線まで希釈する(溶液B)。

第1表 ピロリン酸銅メッキ浴と作業条件

メ ッ キ 浴	
Cu^{2+}	22- 38 g/l
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	150-250 g/l
PO_4^{3-}	変化する
PM 比 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+}$)	6.0-8.0
pH	8.2-8.8
NH_3 および他の添加剤	少 量
作 業 条 件	
カソード電流密度	5- 45 mA/cm ²
浴 温 度	50- 65°C
空 気 カ ク ハ ン	

* 北海道大学工学部(北海道札幌市北13条西8丁目)
Faculty of Engineering, Hokkaido University

溶液Bの50ml をとりこれに酢酸ナトリウムを固体のまま加えてpH を6~7に上げる。全量の水で約100ml にうすめ、沸騰するまで加熱した後、ただちに0.02M EDTAを用いて残存する Zn^{2+} を滴定する(終点の変色は青→黄)。滴定終了後の溶液を溶液Cとする。EDTA溶液の所要量を y ml とすると、メッキ液1ml あたりの $P_2O_7^{4-}$ 量はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \text{mg } P_2O_7^{4-} &= 347.8 \\ &- 6.958 \times y \end{aligned}$$

iii) PO_4^{3-} の定量:

溶液Bの100ml をとり、 NH_4Cl を約15g 加えて加熱する。この溶液に、十分カクハンしながら(1:1)アンモニア水を滴下しpH を6~7にする。再度加熱して約30min (PO_4^{3-} 量が多い場合は1h以上) 放置した後、口過し、沈殿を冷水で洗浄する。口液と洗液を集めて沸騰するまで加熱し、これを0.02M EDTAで滴定する。EDTA溶液の所要量を z ml とすると、メッキ液1ml あたりの PO_4^{3-} 量はつぎのようになる。

$$\text{mg } PO_4^{3-} = 3.798 \times (2y - z)$$

上記の定量法において Cu^{2+} の滴定にさいしDMFを共存させた理由はつぎのようである。 Cu^{2+} とPANとのキレート化合物は水に対してかなり溶けにくいので、滴定の終点付近でEDTAとの反応速度がおそく、変色におくれを生ずる。DMF溶液を加えればCu-PANの溶解度が高くなるので、終点をより明らかに判定できる。水に混合しうる有機溶媒であればDMFと同様に用いることができるが、定量の操作には沈殿の口過および溶液の煮沸の操作を含んでいるので、粘性が低くて沸点の高いものでなければならない。なおDMFの存在下で Cu^{2+} イオンの滴定を行なうさい、温度を40°C程度に上げると指示薬の変色はさらに鋭敏となる。しかしこれ以上温度を上昇させると、ピロリン酸の加水分解が起こるので好ましくない。

3. 結果と考察

3-1 分析例と誤差の原因

検液(10倍に希釈したメッキ液) 10 ml (Cu^{2+} , $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-})

第1図 分 析 手 順

上記の方法により、 Cu^{2+} 、 $P_2O_7^{4-}$ および PO_4^{3-} を種々の既知濃度で含む標準試料を分析した(第2表)。いずれについても定量誤差は1%以下であり十分に小さい。 Cu^{2+} の定量誤差がプラス側に表われたのは、つぎの理由によるものであろう。すなわちCu-PAN錯体の溶解度はDMFの存在によってかなり増大したとしても、まだ十分に大きくはないので、EDTAとの反応にまだ若干のおくれがあり、EDTAをわずかながら余分に加える結果になったためと考えられる。また $P_2O_7^{4-}$ および PO_4^{3-} の定量誤差がいずれも若干マイナス側にでるのは、 $Zn_2P_2O_7$ および $ZnNH_4PO_4$ の沈殿の熟成時間が十分でなかったために少量のピロリン酸イオンおよびオルトリン酸イオンが Zn^{2+} イオンと反応せず、その結果 Zn^{2+} イオンが若干よけいに溶液中に残存したためと考えられる。したがって沈殿の熟成時間を十分にとれば、この誤差はもっと小さくなるであろう注1)。しかしいずれにしても上記の定量誤差は、実用の目的にはほとんど問題にならない。第3表は実際のメッキ浴を分析してくり返し精度を調べた結果であり、定量の再現性はきわめて良いことがわかる。

3-2 従来法との比較

従来の小西の方法では、 Cu^{2+} イオンの定量に、本法と同じようにEDTA-PANによるキレート滴定を用いているが、終点における指示薬の変色を鋭敏にするため

第2表 標準試料の分析結果

No.	添加量 (mg)	Cu ²⁺		添加量 (mg)	P ₂ O ₇ ⁴⁻		添加量 (mg)	PO ₄ ³⁻	
		定量値 (mg)	誤差 (%)		定量値 (mg)	誤差 (%)		定量値 (mg)	誤差 (%)
1	10.03	10.10	+0.6	87.4	87.0	-0.5	11.22	11.13	-0.8
2	20.06	20.18	+0.6	133.6	133.0	-0.6	22.44	22.22	-0.8
3	20.06	20.20	+0.7	179.1	178.0	-0.6	22.44	22.28	-0.6
4	25.07	25.21	+0.5	215.4	214.3	-0.5	22.44	22.30	-0.7
5	25.07	25.18	+0.4	273.7	272.1	-0.6	33.66	33.48	-0.5
6†	50.15	50.37	+0.4	301.4	299.6	-0.6	44.88	44.60	-0.6
7†	50.15	50.36	+0.4	341.0	338.7	-0.7	56.10	55.77	-0.6
		平均	+0.5		平均	-0.6		平均	-0.7

† P₂O₇⁴⁻ および PO₄³⁻ が多いので、Zn(OCOCH₃)₂ 標準液の添加量を 25 ml とした。この場合 P₂O₇⁴⁻ 量の計算式のみがつぎのようにかわる。mgP₂O₇⁴⁻=434.8-6.958×y

第3表 メッキ浴の分析例

	Cu ²⁺ (mg/ml)	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (mg/ml)	PO ₄ ³⁻ (mg/ml)
1	31.17	218.9	5.17
2	31.16	219.9	5.22
3	31.14	218.5	5.17
4	31.16	218.4	5.10
平均値	31.16	218.9	5.16

の手段として液温をなるべく高くすることを推奨している。しかし単に液温だけを 50°C 程度に上げて Cu-PAN と EDTA との反応はそれほど速くはならず、変色のおくれによる滴定の誤差はかなり大きい。また液温をこれ以上に高めることは、検水中に存在する P₂O₇⁴⁻ イオンの加水分解を促進することになり、続いて行なわれる P₂O₇⁴⁻ イオンの定量に誤差を与えるので適当ではない。したがって本法においては加温を 40°C 程度にとどめ、前述のように DMF を加えることによって問題を解決した。

P₂O₇⁴⁻ イオンの定量については、従来法は本法と同じであるが、ただ従来法では Zn₂P₂O₇ の沈殿を生成させた後溶液を煮沸し、ろ過している。しかし Zn₂P₂O₇ の沈殿生成の前後に溶液の液温が高いと大きなマイナスの誤差を生ずるので、われわれの方法ではこの操作はとくに避けている。

PO₄³⁻ イオンの定量には、従来法では P₂O₇⁴⁻ イオン

の定量を終えた後の溶液（つまり第1図の溶液C）を用い、これに既知量の標準硫酸マグネシウム溶液を加え、アンモニア水を用いて pH を 10 にして Mg NH₄PO₄ の形で PO₄³⁻ イオンを沈殿分離し、ろ液中の過剰の Mg²⁺ を EDTA 溶液で滴定して PO₄³⁻ の量を算出している。この従来法では沈殿剤として 2 種類の金属イオン（Zn²⁺ および Mg²⁺）標準液を必要とし、しかも P₂O₇⁴⁻ イオンの定量が終わった後でなければ PO₄³⁻ イオンの定量は行ないえない。これに対し、本法では用いた沈殿剤は Zn²⁺ イオンのみであり、しかも P₂O₇⁴⁻ イオンの定量の後半の時期に PO₄³⁻ イオンの定量操作を並行して行なうことができるので、分析時間も短かくてすむ。

以上のように、本法によれば従来法に比べて精度も良く、しかもより簡便にメッキ浴の分析を行なうことができる。

(1972-5-8 受理)

(昭和47年1月、日本化学会北海道支部冬期研究発表会にて講演)

文 献

- 1) O. E. Schupp III, P. E. Sturrock and J. I. Watters, Inorg. Chem., **2**, 106 (1963)
- 2) 大高徹雄, 本誌, **19**, 367 (1968)
- 3) S. Konishi, Metal Finish., **63**, 58 (1965)
- 4) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds," Vol. II, P. 1680, 1965, Americal Chemical Society.
- 5) "Stability Constants of Metal-Ion Complexes," P. 192, 1964, The Chemical Society.
- 6) 加藤多喜雄, 萩原善次, 篠沢亮二郎, 分析化学, **4**, 486 (1955)

注1) ZnNH₄PO₄ の溶解度は 20°C で 0.015g/100gH₂O と測定されている⁴⁾。Zn²⁺ および NH₄⁺ の過剰の条件下では溶解度はさらに小さくほとんど溶けないとみなしてよい。Zn₂P₂O₇ の溶解度については、数値の報告されたものはない。しかし Cu₂P₂O₇ および Ni₂P₂O₇ の溶解度積が 25°C でそれぞれ 10^{-15.08} および 10^{-12.77}⁵⁾であることを考慮すれば、Zn₂P₂O₇ も上記の定量条件下（Zn²⁺ 過剰）でまったく溶けないと考えられる。