研 究

ピロリン酸銅溶液からの銅電析物の構造と組成

金 野 英 隆*・永 山 政 一*

Structure and Composition of Electrodeposited Copper from Copper Pyrophosphate Solutions

Hidetaka KONNO and Masaichi NAGAYAMA

Cathodic current-potential curves were measured for copper electrode in copper pyrophosphate solutions at a pH of 8.5. The deposited copper was examined by means of electron probe microanalysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The cathodic polarization characteristics revealed that the amount of pyrophosphate ion adsorption decreases with increasing cathodic polarization and it becomes almost zero beyond the critical potential of E_b (ca. -0.75 V vs. SCE). As could be expected, the phosphorus content in the deposit was relatively high (0.07~0.05%) in the potential region I which is less negative than E_b , and it was low ($\sim 0.02\%$) in the region II which is more negative than E_b . Smooth, semibright deposits were always obtained when the potential was in the region I and current was larger than about $5\text{mA}/\text{cm}^2$. The smooth deposit exhibited random orientation and main peaks were of (111), (200), (220) and (311). On the contrary, rough deposits obtained in the region II showed strong preferred (220) orientation and it is consistent with the preferred orientation theory. The deposition of a semibright layer in the region I is explained as being due to the pyrophosphate adsorption which prevents the surface migration of ad-atoms (or ad-ions) and hence the preferred orientation of crystals.

1. 緒 言

われわれは従来の研究において、ピロリン酸銅溶液中の銅電極に対し回転円板電極法により、濃度分極および抵抗分極を含まないカソード分極曲線を求め、銅の電析

機構ならびに平滑電析の起こる電解および溶液の最適条件について検討した¹⁾。得られたカソード分極曲線は、図1に示す特徴を持ち、2つの領域（IおよびII）に分けられる。領域IIにおいてはつねに傾きおよそ500mVのTafel直線となるので、この領域の分極挙動に基づいて次の機構を提案した。すなわち、

機構(A) $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] < 0.09\text{M}$ のとき、

機構(B) $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] > 0.18\text{M}$ のとき、

$0.09\text{M} < [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] < 0.18\text{M}$ は両機構の遷移領域である。領域Iにおいて分極曲線はTafel直線からはずれて低電流密度側に折れ曲がるが、半光沢の平滑な銅メッキはつねにこの領域の i_1 ($\approx 5\text{mA}/\text{cm}^2$) と i_2 (IとIIの境界電位 E_b に対応する電流密度) の間でのみ得られることがわかった(図1)。これは、領域Iにおいては電極面にピロリン酸イオンの吸着があり、それによって銅の平滑電析が起こりやすくなるためと推論された。

そこで本研究においては、この推論を確かめるために、適当にカクハンしたいろいろな組成のピロリン酸銅溶液中で銅のカソード分極曲線の測定を行ない、電着物表面層に含まれるリンの量をカソード電位の関数として測定した。また、これを電着物の表面状態の観察結果と比較するとともに、電着物の結晶配向との関連について

Fig. 1 Schematic representation of cathodic polarization curve showing the optimum range of current density for bright deposition. The curve moves to the left with increasing $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ and decreasing $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}]$.

* 北海道大学工学部 (札幌市北区北13条西8丁目)
Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo

も検討を加えた。

2. 実験方法

2-1 溶 液

用いた溶液の組成を表1に示す。溶液はすべて50°C, pH=8.5である。調製法および組成の決定方法は前報¹⁾, ²⁾に述べた。

2-2 試 料

99.95% 銅板 (i) 5×10mm, (ii) 15×32mm, および 99.95% ニッケル板 (iii) 15×32mmを素地金属とし、表2の洗浄脱脂および化学研磨処理を行なったのち銅メッキをほどこした。試料 (i) は電流電位曲線の測定に、試料 (ii) はメッキ層の厚さを約30μmとし、主としてリン濃度の測定、表面観察およびX線回折に用いた。試料 (iii) は銅メッキの厚さが1~30μmであり、メッキ層の結晶構造が厚さによりどう変化するかを調べるために用いた。X線回折のさいX線の浸透深さは約30μmなので、この場合試料 (ii) は用いることができない。

2-3 電解装置

電解槽は容量 500ml のガラス製で、スターラーを用いて一定速度でカクハンした。アノード (99.95%銅板) は素焼管を用いて隔離し、カソード (試料) の電位は飽和甘コウ電極 (SCE) に照合し記録した。電解には定電位電解装置 (日亜計器HP-E500) を使い、試料にいろいろの一定カソード電位を与えた。銅電析の電流効率は電位によらずほぼ100%なので、通過電流量からメッキの厚さがわかる (厚さ30μmは81.5 C/cm²に相当)。

2-4 測定操作

(a) カソード電流電位曲線 試料 (i) を溶液中に浸せきし、自然電位が定常値に落ちついたのち、これにある一定のカソード電位を与え、15 min 後の電流値を記録する。これをいろいろの電位に対して行ない、電流電位の関係を求めた。測定した分極にはつねにある程度の濃度分極およびわずかではあるが抵抗分極が含まれている¹⁾ (図3参照)。

(b) リン濃度の測定 メッキの表面層のリンの分析はEPMA (electron probe microanalysis) によった。装置 (日本電子 JXA-304) は、加速電圧25kV, 電子ビーム径2μm, 電子線の深透深さ約1μmであった。分析は表面10点以上をランダムに選んで行ない、平均カウント数を標準物質 (Fe-Ni-P 3元合金, P 15.5%) のカウント数と比較してリン濃度を算

出した。

(c) メッキ層の表面状態 走査型電子顕微鏡 (日立 HSM-2) を用いて観察した。表面の凹凸の判定を容易にするため、入射電子線に対する試料の傾斜を45°にとった。

(d) メッキ層のX線回折 X線回折計 (東芝 ADP-301E, Cu-Kα [30kV]) により回折を行なった。回折は化学研磨した素地金属 (銅およびニッケル) についても行ない、各回折ピークの強度 (ピーク面積) は素地金属銅の (111) の強度を基準として相対値で表わした (図6参照)。前述のように、X線の浸透深さは約30μmなので、得られた回折パターンはメッキ層の表面から深さ30μmまでの平均的な結晶構造を表わしている。

3. 実験結果

3-1 カソード電流電位曲線

得られた電流電位曲線を図2の実線1, 2および3に示す。自然電位は溶液1, 2および3の順に、-0.26V, -0.28V および -0.30V であった。図2の破線1' 2' および3' は、回転円板電極法により求めた濃度分極および

Table 1 Test solutions (mol/l)

Solution	No. 1	No. 2	No. 3
[Cu(II)] _T	0.5	0.5	0.5
[P ₂ O ₄ ⁴⁻] _T	1.107	1.278	1.461
[Cu(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻]	0.4951	0.4953	0.4953
[P ₂ O ₇ ⁴⁻]	0.0450	0.1170	0.1941
[HP ₂ O ₇ ³⁻]	0.0623	0.1611	0.2670
[L] _f	0.1073	0.2781	0.4611

* [L]_f=[P₂O₇⁴⁻]+[HP₂O₇³⁻]

* 20 g/l of PO₄³⁻ was added to all solutions.

* pH=8.5, 50°C

Table 2 Treatment for substrate metals.

Order	Purpose	Solution	Temp.	Time
1	Cleaning and degreasing	Tetrachloroethylene	25°C	30 min
2		Acetone	25°C	5 min
3	Chemical polishing	Cu	25°C	60 sec
		HNO ₃		
		H ₂ SO ₄		
		HCl		
		Water		
		Ni	90°C	30 sec
		HNO ₃		
		H ₂ SO ₄		
		H ₃ PO ₄		
		CH ₃ COOH		

抵抗分極を含まないカソード分極曲線¹⁾であり、これと比較すると、測定分極にどの程度の濃度分極および抵抗分極が含まれているかわかる。曲線1~3と曲線1'~3'の形は本質的に同じで、 E_b の値(-0.75~-0.8V)もあまり変化しておらず、電位領域IおよびIIを明らかに区別することができる。いずれの領域でも銅の電析の電流効率はほぼ100%であり、図中の実線上の黒点はメッキ試料の調製を行なった電位を示す。電流電位曲線はピロリン酸イオン濃度の増加とともに低電流密度側に移動する。

3-2 表面層のリンの定量

図3は、溶液2(表1)において得られたメッキの表面

Fig. 2 Cathodic current-potential curves.

[Cu (P₂O₇)₂⁶⁻] [P₂O₄⁴⁻]

Curve 1, 1' 0.4951 M 0.0450 M

2, 2' 0.4953 M 0.1170 M

3, 3' 0.4953 M 0.1941 M

Polarization data shown by broken lines do not contain any concentration polarizations and resistance polarizations. They were obtained by using rotating disc electrode techniques¹⁾.

Fig. 3 Dependence of phosphorus content in the deposit on cathode potential (Solution No.2).

層のリン濃度がカソード電位によってどのように変化するかを示すものである。領域Iではカソード分極の増大とともにリン濃度は徐々に減少する。領域IとIIの境界の電位 E_b の近傍でリン濃度は大幅に低下し、領域IIでは領域Iの半分以下になる。Vagramyanら³⁾は³²Pトレーサー法による類似の実験を行なっている。実験の溶液条件が異なるので直接の比較はできないが、上述の結果はVagramyanらのものと類似している。

図4は、ピロリン酸イオン濃度によってメッキ層のリン濃度が変化する様子を、領域Iの $E = -0.65V$ (○印) および領域IIの $E = -0.95V$ (●印) について示したものである。すなわち、溶液3から2へピロリン酸イオン濃度が減少すると、メッキ層のリン濃度はいずれの電位においても減少する傾向がある。これは一般の予想と一致している。しかし溶液1の程度までピロリン酸イオン濃度が小さくなると、メッキ層のリン濃度は逆に高くなる。これは、溶液2, 3と溶液1とは電析機構が異なるためと考えられ、この点については後に論議する。図3および図4に示すように、メッキ層のリン濃度は溶液のピロリン酸イオン濃度およびカソード電位により変化するが、特に後者の影響が大きいがわかる。

3-3 電着物の表面状態と結晶配向

メッキ層の表面写真およびX線回折の結果を図5および図6にそれぞれまとめて示す。これらの図の内容は上下方向にカソード電位、左右方向に溶液の組成をとり、互に対応するように配列してある。図6には素地金属Cuの回折パターンもあわせて示した。

平滑なメッキの得られる条件(図5, -0.65~-0.75V)は、図1および図2について説明した適正電流密度条件(領域I)と一致している。また、メッキの平滑度とX

Fig. 4 Dependence of phosphorus content in the deposit on pyrophosphate concentration.

線回折パターン(図6)との間には明らかな関連がある。すなわち、平滑なメッキが得られる場合のX線回折パターンには(111), (200), (220)および(311)のピークがいずれも現われる(型式1)が、粒状析出物がまばらにでる場合(溶液1の -0.85V , -0.95V)には(220)ピークが比較的強くなり(型式2), そして全面的にフレック状(溶液1の -0.55V)または粒状(溶液2および3の -0.85V , -0.95V)のメッキになる場合には(220)ピークのみが強く現われた(型式3)。

図7は、メッキ層の厚さ($1\sim 30\mu\text{m}$)によるX線回折パターンの変化を表わすものである。溶液3を用い、析出電位は -0.65V (領域I)および -0.95V (領域II)とした。前述のように、 -0.65V においてはメッキは厚さに関係なく平滑であり、X線回折パターンは、厚さが $5\mu\text{m}$ より少ない場合を除き、 $5\sim 30\mu\text{m}$ の範囲でつねに型式1を示した。 -0.95V の場合には、厚さが $1\mu\text{m}$ をこえると表面があらはじめる。回折パターンは、 $10\mu\text{m}$ くらいまでは素地金属ニッケルのそれと類似しているが、 $30\mu\text{m}$ に至ると強い(220)ピークを持つ非平滑メッキに特有の型にかかわることがわかった。図7には、メッキ厚さ $1\mu\text{m}$ の場合に得られた素地金属ニッケルの回折パターンも点線で示してあるがその強度は銅メッキの厚さの増加とともに減少する。

4. 考 察

4-1 ピロリン酸イオンの吸着とメッキの平滑度

半光沢の平滑な銅メッキは、いずれの溶液においても電流密度 i_1 ($\approx 5\text{mA/cm}^2$) $\sim i_2$ (E_b に対応

する電流密度)の間(領域I)において得られ、 $i < i_1$ および $i > i_2$ (領域II) の場合には得られない。緒言でふれたように、この適正電流範囲は、ピロリン酸イオンが電極面に適当な強サで吸着している状態に対応すると考えられる。すなわち、このようなピロリン酸イオンの吸着があると、析出した銅の ad-atom (または ad-ion) の表面拡散が妨げられ、特定の部位における結晶核の発生および結晶成長が妨害されるので、銅の析出は全表面にわたってきわめてランダムに進行し、したがって平滑なメッキが得られるのであろう。領域IIにおいては、カ

Fig. 5 Scanning electron micrographs of deposits.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of deposits (30 μm in thickness).

Fig. 7 Change of X-ray diffraction patterns with the thickness of deposits (solution No. 3). Patterns shown by broken lines are of the substrate metal (Ni).

ソード電位が低い(よりマイナス)ため静電反発力によって負電荷を持つピロリン酸イオンの吸着が妨げられることになり、これにより、平滑なメッキの得られない理由が説明できる。また、 $i < i_1$ の条件で平滑メッキが得られないのは、たとえば次のように考えられる。すなわち、この条件ではピロリン酸イオンの吸着が $i_1 \sim i_2$ の場合よりも強く、また吸着量も多いが、それにもかかわらずカソード分極が小さいため銅の析出速度が遅いので、電極面上を銅の ad-atom (または ad-ion) が移動して特

定の場所に選択析出するための時間的余裕が十分にあるためであろう。

このように考えれば、電流電位曲線の形についてもうまく説明できる。すなわち、領域Ⅰにおいてはピロリン酸イオンの吸着のため、銅の電析反応のための有効面積がそれだけ減少し、電流値は Tafel 線(領域Ⅱ)の延長上のものよりも減少することになる。この Tafel 線からのずれの程度^{注)}は領域Ⅰの電流がよりプラス(カソード分極小)になるほど大きくなるが、これはピロリン酸イオンの吸着の程度が大きくなることによるも

のである⁴⁾。類似の概念が Fischer⁵⁾により提出されている。すなわち、彼は硫酸銅溶液から銅が析出するさい、ある種の添加剤の吸着により有効面積が減少することを指摘している。

メッキ層のリン濃度の測定結果(図3)は、領域Ⅰではピロリン酸イオンの吸着があり、領域Ⅱではほとんど吸着が起こらないという上記の予想を裏付けるものと考えられる。すなわち、メッキ層中のリンは、電極に吸着しているか、もしくは電極のごく近傍に存在したピロリン酸イオンが銅の析出に伴ってメッキ層中にとりこまれたものと考えられる。リンのとりこみ量は、領域Ⅰから領域Ⅱに入ると顕著に減少している。メッキ層中のリンが、ピロリン酸イオンの電解還元により金属状のリンとして共析したものではないと考えられる理由は2つある。すなわち、もし電解還元が起こるとすれば、分極が大きくなるにつれてメッキ層中のリン濃度が高くなるはずであるが、実験結果はこれと逆になっている。また、Pourbaixダイアグラム⁶⁾によれば、リンの析出可能な電位は $\text{pH}=8.5$ においておよそ -1.65V (vs. SCE) であり、これからみても本実験の条件下($-0.5 \sim -1.0\text{V}$)で

注) 領域Ⅰの一定電位において、このずれの程度は次式により計算されるが、その値は電極面の被覆率に相当すると考えられる⁴⁾。

$$\theta = (i_{II} - i_I) / i_{II} \quad E: \text{const}$$

ここで、 i_I は実際に流れた電流値、 i_{II} は同じ電位における Tafel 線上の電流値である。

リンの析出が起こりえないことは確かである。

さて、メッキ層のリン含量は、溶液のピロリン酸イオン濃度を低下すると減少することが期待されるが(図4, 溶液2 および3), ピロリン酸イオン濃度がきわめて小さくなる(図4, 溶液1)と逆に増加するという一見奇異な結果が得られた。しかもこの場合、リン含量の増加は領域Ⅰのみならず領域Ⅱにおいても起こっている。この理由は次のように説明されよう。すなわち、ピロリン酸イオン濃度の小さい溶液1の場合は、銅の電析は全電位領域にわたって機構(A)に従って進行する。すなわち、

この機構では、電極反応に先立ち電極の表面近傍において解離反応(i)が進行し、そのためピロリン酸イオンの表面濃度が増大する。これが、領域ⅠおよびⅡの両方にわたってメッキ層のリン含量が増加した理由と考えられる。このさい、メッキ層中にとりこまれるピロリン酸イオンは最初から遊離の形で存在していたものであり、電極反応(ii)によって放出されるイオンは直接には関係しないものと考えられる。このことは、溶液中の遊離のピロリン酸イオン濃度を固定して銅錯イオン濃度を減少(反応(ii)がより起こりにくくなる)しても電極面の被覆率³¹⁾がほとんど変化しない⁴⁾ことから裏付けられる。さらに溶液1の場合、領域Ⅱに入ってもメッキの平滑度が比較的高い(図5)が、これも電極近傍で解離されるピロリン酸イオンが弱く吸着したピロリン酸イオンと類似の役割を果たすと考えれば説明できるであろう。

4-2 電着物の表面状態と結晶配向

銅を厚く析出させるとメッキ層のX線回折パターンは、素地金属の特性とは無関係に、電位領域および溶液組成に依存して特定の型の回折パターンを示すようになり(図6 および図7), メッキの平滑度との間に一定の対応関係の成立することが見いだされた(図5および図6)。すなわち、一般的な傾向として、平滑メッキでは電析物の結晶配向が比較的ランダムであり、(111), (200), (220) および (311) の回折ピークがともに現われるのに対し、粗いメッキが得られる場合には(220)のピークのみが強くでるようになる。

このようなメッキの平滑度と結晶配向の関係は、次のように結晶の優先配向(preferred orientation)および電極面へのピロリン酸イオンの吸着の有無の両方を考慮することにより説明される。すなわち、電析物の結晶成長における優先配向についての理論的考察⁷⁾によれば、銅の電析のさい、カソード分極が十分大きくて電析速度が速い場合には、電析物の結晶が自由成長を行なうとすれば(220)に優先的に配向するという。これは、シアン化

銅溶液から比較的高電流密度で銅を析出させると、電着物が(220)に配向する実験事実と一致している^{8), 9)}。本実験の領域Ⅱにおける電着物も(220)に選択的に配向しているが、これもこの理論からよく理解されるであろう。しかし、電極面にピロリン酸イオンの吸着がある場合(領域Ⅰ)には事情は異なってくる。すなわち、このような場合には優先配向面の自由成長が妨害され、いろいろの結晶面が混在して現われるようになる¹⁰⁾。ピロリン酸イオンは、このように特定の結晶面の発達を阻害する一方、前述のように、銅の平滑電析を助けることになるのである。

以上のように、ピロリン酸銅溶液からの銅の電析反応に関し、電極上のピロリン酸イオンの吸着を考慮することにより、メッキの平滑度、結晶配向およびメッキ層のリン濃度の相関関係を統一的に説明することができた。

(1975-6-30 受理)

文 献

- 1) 金野英隆, 後藤克己, 永山政一; ピロリン酸銅溶液からの銅の電析, 日化誌, 226 (1974)
- 2) 金野英隆, 井上清, 後藤克己, 永山政一; ピロリン酸銅メッキ浴の化学分析, 本誌, 23, 728 (1972)
- 3) T. A. Vagramyan, N. A. Balashova and N. T. Kudryavtzev; Effect of Phosphorus Inclusion on the Quality of Copper Deposits Obtained from Pyrophosphate Electrolytes, *Elektrokhim.*, 8, 1669 (1972)
- 4) 金野英隆, 永山政一; 銅電極上へのピロリン酸イオンの吸着, 日本化学会北海道支部夏期研究発表会予稿集, p. 16 (1975); 投稿準備中
- 5) H. Fischer; Wirkungen der Inhibitoren bei der Elektrokristallisation, *Electrochim. Acta*, 2, 50 (1960)
- 6) M. Pourbaix; Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, p. 509 (1963, Paris)
- 7) A. K. N. Reddy and S. R. Rajagopalan; Preferred Orientation in Nickel Deposits III. Generalization of the Theory, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 159 (1963)
- 8) G. I. Finch and C. H. Sun; An Electron-diffraction Study of the Structure of Electro-deposited Metals, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 852 (1936)
- 9) G. I. Finch, A. L. Williams and L. Yang; Crystal Growth at the Cathode, *Discuss. Faraday Soc.*, 1, 144 (1947)
- 10) N. A. Pangarov; Preferred Orientations in Electro-deposited Metals, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 70 (1965)