ハルセル (Hull Cell) の電流分布に対する一考察

寺 門 龍 一*・長 坂 秀 雄*

A Study of The Electric Current Distribution in Hull Cell

Ryuichi TERAKADO and Hideo NAGASAKA

Plating conditions obtained by using Hull Cell cover a wide range of electric current density, so that this cell has been used generally for decision of plating conditions or selection of plating baths. In order to utilize the results of plating in Hull Cell, a few experimental equations of the distribution of current density on the cathode have been proposed. These equations are shown as straight lines on semilogarithmic graph paper concerning the points on cathode and the current densities. In this study, we selected a cupric sulphate solution as plating bath for Hull Cell test and measured the film thickness by two methods: microscope and electromagnetic meter; the current density was calculated from the film thickness. Theoretical current density was obtained by means of conformal mapping. The current density measured by the microscopic method agreed with the theoretical current density. In regard to the relation between logarithm of distance from the bottom of cathode and current density, we propose an approximate equation, combining two straight line formulas, instead of the traditional equation which is a straight line formula, because the former is much more accurate than the latter.

1. ま え が き

ハルセルは陽極に対し陰極が斜めに配置されている小型のめっき試験槽である(図1)。めっき液をこの槽に満たして電圧を印加すると、電極配置の関係上、陰極面上各部における電流密度が異なってくる。したがって、1回のめっきで広い範囲の電流密度に対するめっき状態がわかるため、めっき浴の管理、研究に広く用いられている^{1), 2)}。

ハルセル試験によるめっきの結果を利用するためには、陰極面各部の電流密度分布がわかっているなければならない。これについては現在まで多くの実測結果があり発表されているが、それぞれ若干の差がある。最も広く利用されているのは、ドイツ規格にも採用されているものである^{3), 12)}。

本研究はハルセルを用いて硫酸銅めっきを行ない、得られためっき膜厚から陰極各部の電流密度を求めた。また等角写像法を用いて理論的に電流密度分布を求め、実験結果との比較検討を行なった。

2. 実験方法

実験に使用したハルセルは図1に示した寸法のもので容量は267mlである。

めっきは理論的な解析に適合させるためにはできるだけ一次電流分布にのみ支配されることが好ましい。そのため、まずめっき液並びにめっき条件の決定を行なった。

2-1 めっき液組成並びにめっき条件

ハーリングセルを用いFieldの式によって求めた T 値(均一電着性)がなるべく0に近いものを選定した。なおHaring & Blumの式は $T=100$ と $T=0$ の間ではほぼ直線的であるといわれる⁴⁾が、Fieldの式も $M/P=1$ で $T=0$ となるので広く用いられており、本式を採用した。

Fig. 1 Hull Cell (mm)

* 茨城大学工学部 (日立市中成沢町4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaraki Univ. 4-12-1, Nakanaru-
sawa, Hitachi

$$T = \frac{P - M}{P + M - 2} \times 100(\%) \dots\dots\dots(1)$$

P : 1次電流分布比

M : $\frac{\text{陽極に近い陰極への金属析出量}}{\text{陽極に遠い陰極への金属析出量}}$

硫酸銅浴を用いて求めたT値は表1のようである。なおこのとき用いためっき浴は表2のようなものである。この結果から浴温 40℃, 3.3Aを決定した。

2-2 陰極材料とストライクめっき

付着した銅量は断面顕微鏡法によって測定したが、電磁式膜厚計でも比較検討するため陰極は鋼板 (SS 41) とした。なお鋼板を上記硫酸銅めっき浴に浸せきすると置換により銅が析出し、密着も悪くかつ膜厚も不正確になるため、あらかじめ 4μm のストライク銅めっきを施した。

2-3 銅めっき

鋼板はアルカリ脱脂並びに電解脱脂による前処理を行なった。めっきに当っては定電圧電源を使用し、めっき浴は1枚めっきすごとに組成検査を行なった。めっき時間は30分、電流は1Aとした。

2-4 電析量の測定

電析量の測定は断面顕微鏡法及び電磁式膜厚計によって行なった。断面顕微鏡法では銅めっきの上に薄いニッケルめっきを行なって測定の正確を期し、下から3cmの箇所について膜厚を精確に求めた。(図2の→印)膜厚計法では図2の○印の点を測定した。求めた厚さから次式により電流密度を求めた。

$$D = \frac{15.05 T}{\eta} \dots\dots\dots(2)$$

D : 電流密度 (A/dm²) T : めっき厚さ (μm)

η : 陰極電流効率 (%)

本実験においては、他の実験により η=98.4% を得ているのでこれを使用した。

Table 1 Uniformity of electroplated films from cupric sulfate electrolyte.

Temperature of plating bath (°C)	T (%)	
	3.3(A)	6.6 (A)
20	1.45	2.00
30	0.86	1.56
40	-0.12	1.39

Table 2 Electrolyte composition

CuSO ₄ ·5H ₂ O	200 (g/l)
H ₂ SO ₄	60
Tio-Urea	0.005

3. 実験結果

陰極の裏面を PVC テープによって絶縁したものではないものについて実験を行なったが電析量に大差はなかった。またハルセルの底からの高さによって膜厚に差があるか否かを求めたものが図3であるが、あまり大きな差は生じなかった。

得られた結果の一例として、底から3cmの箇所を断面顕微鏡法で測定した値を表3に示す。また、この断面顕微鏡法による値と、膜厚計で同じく下から3cmの箇所を測定した値を電流密度に換算したものを片対数グラフで示すと図4のようになり、陽極に近い端からの距離4cm付近において、折れた2つの直線から形成されている。

4. 理論電流密度分布

4-1 計算原理

2次元と考える槽内電極各部の電流密度は等角写像

Fig. 2 Measured points of film thickness.

Fig. 3 Relations between current density and distance from bottom.

の方法によって求めることができる^{5),6),7)}。

ハルセルはその形状が特殊であるため、電流密度分布を簡単な関数で表わすことは困難なので、数値計算によった。

ハルセルの台形領域図5(a)と半平面領域(b)図との間の写像は Schwarz-Christoffel 変換により次式で与えられる。

$$z=a\int_0^w\frac{dw}{\sqrt{w(w-1)}(w-c)^{\beta}}\cdots\cdots\cdots(3)$$

$a=3.0404295$ $c=2.2322704$ $\beta=(\pi-\alpha)/\pi=141.1376785/180$

半平面(b)図と長方形領域(c)図との対応は次のだ円関数による。

$$w=\operatorname{sn}^2(Z,k)\cdots\cdots\cdots(4)$$

$k=0.6693089$ $K=1.812341, K'=1.900855$

電極各部の電流密度は双対領域（電極と電極でない辺を交換したもの図5(a)）を考え、その電界を求めて得られる。ハルセルの全電流を1Aと考えると、双対領域では電極間電圧を1Vとする。求める辺CD上の各点の電界は(c)図では明らかに、

$$\frac{dV}{dZ}=\frac{1}{K}\cdots\cdots\cdots(5)$$

である。(a)図のCDの電界すなわち求める電流密度は

Table 3 Current density calculated from film thickness measured by microscope.

Distance from nearest end to anode (cm)	Thickness measured (μm)	Current density (A/dm ²)
0.10	110.4	8.44
0.60	67.8	5.18
1.10	53.7	4.11
1.85	39.5	3.02
2.35	34.7	2.65
2.85	28.4	2.17
3.45	28.4	2.17
4.05	22.1	1.69
4.55	20.5	1.57
4.95	17.4	1.33
5.15	15.8	1.21
5.75	9.5	0.73
6.25	12.6	0.96
6.65	11.0	0.84
6.85	11.0	0.84
7.45	6.3	0.48
8.35	4.7	0.36
8.55	3.2	0.24
9.85	0.8	0.06

(3), (4), (5)式より、

$$D=\frac{dV}{dz}=\frac{dV}{dZ}\frac{dZ}{dw}\frac{dw}{dz}=\frac{1}{2Kk\alpha}(w-c)^{\beta-\frac{1}{2}}\cdots\cdots\cdots(6)$$

また、その電流密度に対応する電極CD上の位置は、

$$|z|=\left|\int_c^w\frac{dw}{\sqrt{w(w-1)}(w-c)^{\beta}}\right|\cdots\cdots\cdots(7)$$

で表わされる。ただし、|z|は(a)図においてC点からD点方向への距離を表わす。実際の数値計算は(7)式を変換した。

$$z=\int_0^{(w-c)^{1/\gamma}}\frac{ax\,dx}{\sqrt{(c+xr)(c+xr-1)}}\cdots\cdots\cdots(8)$$

$\gamma=1/(1-\beta)$

によって行なう。

4-2 計算結果

(6), (8)式によって計算した結果を図6に示す。ただし、ハルセルの全電流1Aとし、深さ4.8cmを考慮した電流密度を示している。

なお、裏面を絶縁した場合の電流密度の断面顕微鏡法及び膜厚計法による値を理論値と比較するために並記し、ドイツ規格による下記の実験式の値をも示した。

$$D=5.10-5.24\log x\quad(0.6\leq x\leq 8.3)\cdots\cdots\cdots(9)$$

Fig. 4 Current density on cathode.

Fig. 5 Mapping of trapezoid on rectangle.

D : 電流密度 (A/dm^2)

x : 陰極面上で陽極に近い端からの距離 (cm)

5. 考 察

この研究における実験値及び理論値から考えて、現在最も広く用いられている片対数グラフ上で1本の直線で近似する(9)式にはかなり無理があると判断できる。断面顕微鏡法による測定値はその原理からみても精度の高いものと考えられ、この値は理論値とほぼ一致している。そして、その結果は図4に示すように折れた2本の直線で近似するのが適当であると考えられる。2本の直線で近似することは、膜厚計法による測定値によっても、全体としてのずれはあるが納得のいくものである。したがって、理論及び実験に基づく新しいハルセルの近似式として、理論値を2本の直線で近似した次式を提案する。

$$\left. \begin{aligned} D &= 4.38 - 4.06 \log x \quad (0.9 \leq x \leq 4.0) \\ D &= 4.88 - 4.86 \log x \quad (4.0 < x \leq 9.0) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

D, x は(9)式と同様

また、1本の直線で近似したい場合には次式を推奨する。

$$D = 4.44 - 4.25 \log x \quad (0.5 < x < 8.0) \dots\dots\dots(11)$$

図7はここに提案した(10)、(11)式及び従来の(9)式の理論値に対する絶対誤差を示したものである。2本の直線で近似した(10)式は $0.9 \leq x \leq 9.0$ の範囲で $0.03 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以内の誤差に収まっている。 $x < 0.9$ についても高精度の近似を得たい場合には、

$$D = 4.33 - 5.00 \log x \quad (0.4 \leq x < 0.9) \dots\dots\dots(12)$$

を用いれば $0.03 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以内の誤差となる。1本の直線

近似の(11)式では、その利用範囲内における誤差は $0.1 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以内である。

なお、本研究の過程において明らかになった事項について二、三付言する。

電磁式膜厚計はその測定に特徴があるが、その測定値はかなり粗く、特に薄膜部分での誤差が大きい。それは、プローブの接触面での極大値を測定することになるためと考えられ、概して実際より大きな測定値を示すようである。

2-1に記載のように、本実験においては硫酸銅浴を使用した。このめっき液は 50°C においても若干の濃度分極が認められるが⁹⁾、それは回転陰極を用いることによりほとんど消失している^{9),10)}と報告されている。また、Rousset は分極 0、均一電着性 0 のめっき浴としてハウフ化銅浴を薦めている¹¹⁾ので、筆者らはこの浴と硫酸銅浴を空気かくはんしたものについて、ハルセルによる実験を行なった結果、硫酸銅浴によったものの方が理論値に近い値を示したので、本研究においては硫酸銅浴を使用するものとした。ハウフ化銅浴によったものは、陰極面のより陽極に近い側 2cm 以内で理論値をはるかに超える付着が見られ、 2cm 以上の点ではかなり低い付着量を示した。

6. む す び

実験及び理論の両面から、ハルセルの電流密度分布を示す従来の近似式は誤差が大きいことを明らかにし、それに代る片対数グラフで折れた2本の直線となる高精度の近似式(10)式及び1本の直線による簡易近似式(11)式を提案した。

Fig. 6 Comparison of theoretical current densities with experimental values.

Fig. 7 Absolute errors in various approximations.

今後、簡単に正確な電流密度分布を与えるようなめっき槽の形状の研究を進めたいと考えている。

終りに、本研究遂行にあたり種々の御意見、御討論を頂いた大阪工業大学の石田武男先生に心から御礼を申し上げます。また、協力頂いた金子富士男、末永良彦、鈴木俊行の諸君に深謝いたします。

(1976-5-10 受理)

文 献

- 1) R. O. Hull; Current Density Range Characteristics—Their Determination and Application, Proc. Am. Electroplater's Soc., **27**, 52 (1939)
- 2) F. Mac Intyre & R. O. Hull; Plating Test Control of Plating Baths, *ibid.*, **30**, 95 (1943)
- 3) W. M. Tucker & R. I. Flint; The Effect of Various Surface Treatments in Cleaning and Preparing Copper, Nickel and Steel for Chromium Plating, Trans. Electrochemical Soc., **88**, 335 (1945)
- 4) 小幡恵吾, 土肥信康; 均一電着性計算式の改善, 本

- 協会第52回学術講演大会予稿集, P.8 (1975)
- 5) S. Okada, S. Yoshizawa & F. Hine; The Current Distribution in an Electrolytic Cell, Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., **14**, 63 (1952)
- 6) T. Yoshida & K. Koseki; A New Approaches to Current Distribution in Rectangular Cells, Memoirs of the School of Science & Engineering Waseda Univ., **31**, 65 (1967)
- 7) 石坂誠一, 松田博明; 電解槽中の電流分布, 東京工業試験所報告, **46**, 350 (1952)
- 8) F. Foerster; Electrochemischer Wasseriger Lösungen, 4th Ed., p. 355 (1923)
- 9) F. Foerster; *ibid.*, 3rd Ed., p. 320 (1922)
- 10) W. Blum & G. B. Hogaboom; Principles of Electroplating and Electroforming, 3rd Ed., p. 48 (1949)
- 11) R. H. Rousselot; Current Distribution Problems, Metal Finishing, **57**, 56 (1959)
- 12) DIN 50957 (1958)

洋 書 案 内

Methods of Surface Analysis

(Vol. 1 of Methods and Phenomena: Their Applications in Science and Technology)

Edited by A. W. Czanderna. Professor of Physics, Clarkson College of Technology, Potsdam, N.Y., U.S.A.

(Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam)

1975, 450 Pages, Dfl. 150.

《Contents》

- Chapter 1. The aspects of sputtering in surface analysis methods, by G. K. Wehner.
- Chapter 2. A comparison of the methods of surface analysis and their applications, by D. Lichtman.
- Chapter 3. Low-energy ion scattering spectrometry, by T. M. Buck.
- Chapter 4. Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy, by W. M. Riggs and M. J. Parker.
- Chapter 5. Auger electron spectroscopy, by A. Joshi, L. E. Davis and P. W. Palmberg.
- Chapter 6. Secondary ion mass spectrometry, by J. A. McHugh.
- Chapter 7. The use of Auger electron spectroscopy

and secondary ion mass spectrometry in the microelectronic technology, by J. M. Morabito and R. K. Lewis.

Chapter 8. The atom-probe field ion microscope, by E. W. Müller.

Chapter 9. Field ion mass spectrometry applied to surface investigations, by J. H. Block in cooperation with A. W. Czanderna.

Chapter 10. Infrared reflection-absorption spectroscopy, by H. G. Tompkins.

—注文取扱い店—

千代田洋書(株) (〒101千代田区神田神保町1-32)

TEL (291) 8176

会員の方には割引の特典がございます。