希硫酸溶液中における黒鉛サスペンション法による銅のエッチング機構

沖 猛雄*・国枝 義彦**

Etching Mechanism of Copper by Graphite Suspension in Dilute Sulfuric Acid Solution

Takeo OKI* and Yoshihiko KUNIEDA**

The effect of surface area of graphite particles on the etching rate of copper was mainly investigated and based upon the experimental results the etching mechanism of copper is briefly discussed. The potential of the graphite suspension corresponds to the redox potential of a system consisting of graphite and its oxidized species formed at the anode. The suspension-potential is mainly controlled by the quantity of electricity accumulated per unit surface area of graphite particles by anodizing. The etching velocity of copper in the suspension increases with the increase in the total surface area of graphite particles striking the copper plate per unit time. The etching rate divided by the apparent surface area of graphite in the unit volume of the suspension increases with increasing concentration of graphite, but decreases with decreasing diameter of graphite particles. The etching of copper takes place according to the local cell reaction consisting of $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ as anodic reaction and $(\text{C}-\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ and partly $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ as cathodic reactions.

1. はじめに

銅の新しいエッチング法として黒鉛サスペンションによる電気化学的なエッチング法—隔膜により陰極と分離した陽極室で黒鉛粒子をサスペンション電解し、試料銅板から電気化学的に銅を溶出させ、陰極に同時に金属銅を回収する方法—は、従来の化学的エッチング法に比べ液の老化、アンダーカット、金属回収など種々の問題を解決しうる注目すべき有効な方法である¹⁾。前報²⁾においては、黒鉛サスペンションのアノード電解において黒鉛粒子が電解酸化されて高電位を保有するようになること、また黒鉛酸化の陽極電流密度は主として単位時間に衝突する黒鉛粒子の総表面積に依存すること、および銅のエッチング速度は同一黒鉛粒度では懸濁量が多い程、また同一懸濁量では粒度が小さい程大きく、さらに溶液の温度が高いほどまた pH が低い程大きいことを明らかにした。ところで、Faul ら¹⁾は銅のエッチング機構については黒鉛粒子の衝突頻度および 2 重層容量から若干説明しているが、これらでは前報の実験結果を十分に説明

できない。そこで本報告では、サスペンション電位および銅エッチング速度の懸濁黒鉛表面積に対する依存性および黒鉛の懸濁量や粒度の効果を考察し、黒鉛サスペンション法による銅エッチング機構について検討する。

2. 実験方法

実験装置は図 1 のようで、実験は前報と同様な方法で行なった。溶液は 0.5M 硫酸溶液を用いた。参照電極は飽和カロメル電極 (SCE) を使用し、サスペンションの電位は Pt 電極を用いて測定した。Pt ネット陽極の電位は常に 1V に保持した。

Fig. 1 Schematic representation of the cell construction for the etching of copper.

*名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464)

**同上、現在の勤務先は鈴鹿工業高等専門学校
(〒510-02 三重県鈴鹿市白子町)
Suzuka College of Tech. (Shiroko-cho, Suzuka, Mie 510-02)

3. 実験結果および考察

3-1 サスペンション電位と必要電気量の黒鉛表面積に対する依存性

0.5M 硫酸溶液中で黒鉛の粒度あるいは懸濁量を変化させ、電解した時のサスペンションの電位と流れた電気量 C (coulomb) との関係は前報で示したように図 2(a) となった。サスペンション電位は電気量の増大とともに上昇し、アノード設定電位 (1V) に近い値となる。サスペンション電位の上昇のためには 150 メッシュ以上を除いて、同一懸濁量で粒度の細かい程、また同一粒度でも懸濁量の多い程、多くの電気量を必要とする。このサスペンション電位と流れた電気量の黒鉛表面積に対する依存性を検討するため、次のように考察した。サスペンション電解により黒鉛単位表面積当り酸化物生成のために消費される電気量 C_a (coulomb $\cdot$ m $^{-2}$) は次式で与えられる。

$$C_a(\text{coulomb}\cdot\text{m}^{-2})=C(\text{coulomb})/S_v(\text{m}^{-1})\cdot V(\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 S_v と V はそれぞれ単位容積中の懸濁黒鉛の総面積および溶液の体積を示す。いま、 V は 1l と一定である。そこでサスペンション電位と C/S_v との関係を図

Fig. 2 (a) Relations between the suspension potential and the quantity of electricity C accumulated on graphite particles by anodizing. (b) Relations between the suspension potential and C/S_v . S_v is the total surface area of graphite particles in unit volume of the suspension.

2(b)に示す。ここに各粒度における粒径は 150 メッシュ以上 (1.05×10^{-4} m), 150~200 メッシュ (8.95×10^{-4} m), 200~250 メッシュ (6.85×10^{-4} m), 250~325 メッシュ (5.35×10^{-5} m) と各々の平均値をとり、この粒径から見掛け上の球の表面積として S_v を算出した。サスペンション電位と C/S_v との関係は 150 メッシュ以上の粒径の例外を除いて、ほぼ同一曲線で示される。すなわち、サスペンション電位は黒鉛単位表面積当り、酸化物生成に消費される電気量によって決まり、この電気量が多くなると貴となることが明らかになった。このことから同一温度で黒鉛表面にチャージされている電気量 C_a をサスペンション電位 E_{sus} の測定から知ることができ、この電位 E_{sus} での黒鉛粒子に保持される電気量を C_{sus} とすると、 C_a が温度 T との関数でもあるので次式の関係が与えられる。

$$C_a=f(E_{sus}, T)=C_{sus} \quad \dots\dots\dots(2)$$

また、150 メッシュ以上の場合に挙動が異なることは、粒径が大きくて陽極で酸化されにくく、電気量の損失に起因すると考えられる。また図 2(b) で帯状になったのは、後の 3-2 で考察するように、表面粗さなど黒鉛粒子の表面性質による実際の表面積の違いばかりでなく懸濁量が増大したさい、陽極に衝突する黒鉛粒子間が互いに結着してつながることに原因があると考えられる。図 2(b) の曲線は真の表面積を用いるならば、同一曲線で示すことができると思われる。

次に、黒鉛懸濁状態におけるサスペンション電位と電解質溶液のレドックス系の電位との違いを明らかにするために、サスペンション電位が 0.95V を示している状態で電解とかくはんを停止した。この時の溶液の電位変化を図 3 に示す。懸濁黒鉛は沈降し、サスペンション電位は時間の経過とともに放物線的に下降した。約 3.5 時間後、溶液の電位は 0.59V を示した。これを再びかくはんするとサスペンション電位はすぐに 0.92V に達し安定であ

Fig. 3 Changes in the potential of suspension with time.

った。これらのことより黒鉛が懸濁していない時の溶液の電位は電解質溶液中の溶存酸素のレドックス系,

の電位を示す。

また、サスペンション電解で黒鉛粒子は陽極で電解酸化され、ハイドロキノンのようなグループ(C-OH)、あるいはキノンのようなグループ(C=O)の酸化物を生成することが知られている^{2,3)}。

したがって、再かくはん後の電位が電解前の電位に近い0.92Vと貴な電位を示したことは、これらの黒鉛酸化生成物が水溶液中で安定であることを示し、この黒鉛のサスペンション電位は上述の黒鉛-酸素種(-OH, -O)系のレドックス電位である。

3-2 銅エッチングへの黒鉛表面積の効果

黒鉛のサスペンションをアノード電解するとサスペンション電位は、図2に示されたように電気量の増加に伴ない上昇し、ほぼ設定電位に近い電位(最大サスペンション電位と記す)に到達する。この時のアノード電流は初期に顕著に上昇し、その後徐々に減少し、最大サスペンション電位に達する頃には微小な電流(残余電流 I_r)が流れる状態となる。この状態に銅板を浸すとアノード電流は増大して、しばらくして安定な電流 I_s となる、銅板を浸した時のサスペンション電位は最大電位より急激に下降して一定電位ではほぼ安定する。銅板を取り去るとサスペンション電位は上昇して最大サスペンション電位に、またアノード電流は残余電流に達する。そこでこれらの陽極電流密度および銅エッチング速度への懸濁黒鉛表面積の依存性を前報²⁾の実験結果から検討する。

最初に陽極電流密度 I_a について、陽極で黒鉛単位表面積当りに流れ、黒鉛酸化に消費される電気量 C_a は(2)式で示されたように、サスペンション電位 E_{sus} の時、及び陽極電位 E_a の時の最大サスペンション電位 E_{max} ($E_{max} \doteq E_a$)時の C_a は、それぞれ(6)式で与えられる。

$$C_{sus} = f(E_{sus}, T), \quad C_{max} = f(E_{max}, T) \quad \dots\dots\dots(6)$$

したがって、陽極電流密度 $I_a(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$ は、

$$I_a(\text{A} \cdot \text{m}^{-2}) = f_k \cdot f_g \cdot u(\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot S_v(\text{m}^{-1}) \cdot (C_{max} - C_{sus})(\text{coulomb} \cdot \text{m}^{-2}) \quad \dots\dots\dots(7)$$

で与えられる。ここに u , f_k および f_g はそれぞれ流速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、装置上のファクターおよび黒鉛の粒度や表面性質などに基づくファクターである。したがって、単位容積中の黒鉛の単位表面積当りにチャージするのに関係する陽極電流密度 $i_a(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$ は(7)式より、

$$i_a(\text{A} \cdot \text{m}^{-1}) = I_a / S_v = f_k \cdot f_g \cdot u \cdot (C_{max} - C_{sus}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

となる。本実験では f_k および u は同一条件下でかくは

んも一定であり、また液温は同一であるので、これらは一定と考えられる。

次に、単位時間に銅板の単位表面積当りに衝突する黒鉛粒子の総表面積 $S_{cu}(\text{s}^{-1})$ は、

$$S_{cu} = f_k \cdot f_g \cdot u \cdot S_v \quad \dots\dots\dots(9)$$

で与えられる。したがって、銅エッチング速度 $V_e(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ は、黒鉛表面積当り銅溶出に消費される電気量を $C_e(\text{coulomb} \cdot \text{m}^{-2})$ とすると、

$$V_e(\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) = S_{cu}(\text{s}^{-1}) \cdot C_e(\text{coulomb} \cdot \text{m}^{-2}) \cdot k_F(\text{g} \cdot \text{coulomb}^{-1}) / 10^6 d(\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) \quad \dots\dots\dots(10)$$

で与えられる。ここに k_F および d はそれぞれ銅の電気化学当量および密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)である。したがって(9)式より、

$$V_e = f_k \cdot f_g \cdot u \cdot S_v \cdot C_e \cdot k_F / 10^6 d \quad \dots\dots\dots(11)$$

が得られる。流速 u の効果については、Faulら¹⁾の説明による衝突頻度に相当するが、 V_e は C_e がある特定値を取ったとすると S_v にも依存する。それゆえ衝突頻度のみではなく、 V_e は $u \cdot S_v$ 、すなわち衝突黒鉛粒子の総表面積に依存する。また、エッチング時の銅の電位(後3-3で考察するように混成電位)を E_{cu} とすれば、この電位での黒鉛単位表面積当りの電気量は前述のようにして決定でき、これを $C_{cu}(\text{coulomb} \cdot \text{m}^{-2})$ とすると、 C_e は

$$C_e = C_{sus} - C_{cu} \quad \dots\dots\dots(12)$$

となる。

(a) 懸濁量の効果

30°C, 0.5M 硫酸溶液中で200~250メッシュの黒鉛を80 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ から265 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ と懸濁量を変化させ、1Vの定電位でサスペンション電解した時の銅エッチング速度 V_e と安定なアノード電流 I_s を単位容積中の黒鉛の単位表面積 S_v で割った値と懸濁量との関係を図4に示す。この図には残余電流 I_r を S_v で割った値と懸濁量との関係も示す。これらはいずれも懸濁量の増加により増大した。これらは単位容積中の黒鉛粒子の単位表面積当りの値であり、黒鉛は同一粒径であるので黒鉛の表面粗さなどの表面性質による表面積の増加とは考え難く、むしろ懸濁量の増加により単位容積当りの充てん率が増加し、陽極あるいは銅板へ衝突する黒鉛粒子が相互につながって実質上の面積の増加が起るためと考えられる。すなわち本実験の銅エッチング時のサスペンション電位(0.58~0.46V)の範囲では、黒鉛懸濁量の増加は黒鉛のファクター f_g の増大となり、見掛け上黒鉛の単位表面積当りの銅エッチング能力の増大となる。

(b) 黒鉛粒度の効果

30°C, 0.5M 硫酸溶液中で黒鉛の粒度を150メッシュ以上、150~200メッシュ、200~250メッシュおよび250~325メッシュに分類した80 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ を1Vで定電位電解した時、銅エッチング速度 V_e 、残余電流 I_r および安定

なアノード電流 I_s はいずれも粒径が小さくなる程増大した。そこで、黒鉛のファクター f_g への粒度の影響を調べるために銅エッチング速度 V_e 、残余電流 I_r および安定アノード電流 I_s を単位容積中の黒鉛の単位表面積 S_v で割った値と黒鉛の平均粒度との関係を図5に示す。いずれも粒径が小さくなる程減少した。これは黒鉛粒子を今、球と仮定した時の見掛けの表面積から算出した値であるが、黒鉛粒子の表面は粗く、その表面積は粒度により異なり、実際の表面積はさらに大きいだろう。また、この時の黒鉛の単位体積当りの充てん率は懸濁量が同一であるので同じである。したがって、本実験の銅エッチング時のサスペンション電位 (0.57~0.53V) の範囲では、図5に示される減少は黒鉛の表面性質による表面積の粒度による増加率が粒径が小さい程、球形に近くなり減少することに起因すると考えられる。よって黒鉛粒子の粒径が小さくなると、黒鉛のファクター f_g の減少となり、黒鉛の見掛け単位表面積当りの銅エッチング能力は減少する。ただし、150 メッシュ以上の粒径の場合は、図2で示されたように粒径が大きくて陽極に衝突した時に酸化されにくいため例外的となったと考えられる。

(c) 懸濁黒鉛の表面積の影響

溶液 1l 中の懸濁黒鉛の総表面積と銅エッチング速度との関係を図6に示す。黒鉛表面積と銅エッチング速度はほぼ直線関係で与えられ、黒鉛の懸濁量や粒度などに

基づく黒鉛のファクター f_g に比べ、銅エッチング速度への表面積の影響は本実験の銅エッチング時のサスペンション電位 (0.58~0.46V) 範囲では、非常に大きいことが明らかとなった。また、本実験における流速は約 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、実用的なエッチング速度 $1.7 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (約 $10 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) を得るためには、黒鉛懸濁量を増加し、流速を増大されなければならない。例えば、粒径 $5 \times 10^{-5} \text{ m}$ の黒鉛を 30wt% (約 $19 \text{ m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$) を用いると図6から概算すると銅エッチング速度は約 $5.8 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Fig. 5 Relations between the size of graphite particles and I_s/S_v , I_r/S_v and V_e/S_v . I_s , I_r and V_e are the steady current density, the residual current density and the etching velocity of copper, respectively. S_v is the total surface area of graphite particles in unit volume of the suspension.

Fig. 4 Relations between the concentration of graphite and I_s/S_v , I_r/S_v and V_e/S_v . I_s , I_r and V_e are the steady current density, the residual current density and the etching velocity of copper, respectively. S_v is the total surface area of graphite particles in unit volume of the suspension.

Fig. 6 Relation between the etching velocity of copper and the total surface area of graphite particles in unit volume of the suspension.

Fig. 7 Expected local cell polarization curve for copper etching. Curves (b) and (c) correspond to the anodic (dissolution) reaction of copper and the cathodic reduction of anodically oxidized graphite species. Curve (a) indicates the anodic polarization curve of copper measured in 0.5M H_2SO_4 solution at 30°C with a potential sweep rate of $5 \times 10^{-4} \text{V/s}$.

s^{-1} となることから、流速を約 $3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ にすると単純計算で実用的なエッチング速度が得られる。しかしエッチング時のサスペンション電位が実験開始時の電位より常にかなり卑になった²⁾ ことから推測されるように、本実験装置では陽極での黒鉛の酸化が十分行なわれにくく、アノード面積や配置などの装置上のファクターが大きく影響していると考えられ、これらを改良すれば流速もかなり下げることができるだろう。

3-3 銅エッチングの局部電池反応

250~325メッシュの黒鉛 $80 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ を電解した時の銅エッチング時のサスペンション電位は 0.53V 、銅板の電位は 0.02V であった。また、 0.5M 硫酸溶液の Pt 電極の示す電位（溶液中の酸素の還元反応の電位）は 0.41V であり、この溶液に浸した銅板の電位は -0.02V であった。さらに窒素ガスを通して脱気した溶液の電位は 0.19V となり、銅板の電位は -0.04V と卑になった。 0.5M 硫酸溶液中における銅のアノード分極線の測定結果を図 7 の曲線(a)に示す。エッチング時の銅板の電位は 0.02V であり、図 7 の銅のアノード分極曲線からこの電位での電流密度 $200 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ によるエッチング速度は $7.37 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。しかし実測値は $8.77 \times 10^{-10} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ （電流密度、 $23.8 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ）と小さい。これは銅溶出反応は黒鉛が衝突することにより進行するので、実際の溶解時のアノード反応面積は少なくなり、見掛けの電流密度が減少するためである。したがって、エッチング時の銅のア

ノード分極曲線は図 5 の(b)曲線となり、また上述の測定結果から予想されるアノードで電解酸化された黒鉛-酸素種の還元反応の分極曲線は曲線(c)となると考えられる。本実験における銅エッチング時のサスペンション電位は $0.5 \sim 0.45 \text{V}$ の範囲内であり黒鉛-酸素種系の還元反応は、前報²⁾ で示した黒鉛のサイクリックな分極挙動よりハイドロキノン ($\text{C}-\text{OH}$) のようなグルーブの反応 ((4)式) が主であると考えられる。また、銅溶出に対するアノード電流効率が 100% を越えたことより溶存酸素の還元反応もこれに加わっていると思われる。以上のことより銅エッチング反応は次のような局部電池反応により進行する。

4. 結 論

黒鉛サスペンション法による銅エッチングにおよぼす黒鉛の表面積および黒鉛の粒度や懸濁量の影響を調べ、銅エッチング機構について検討した。

- (1) 黒鉛のサスペンション電位はアノードで電解酸化された黒鉛-酸素種系のレドックス電位を示す。このサスペンション電位は主にアノード酸化により懸濁黒鉛粒子の単位表面積当りに蓄積した電気量によって決まる。
- (2) 銅エッチング速度は本実験のサスペンション電位範囲内では単位時間当たり銅板に衝突する黒鉛粒子の総表面積により主に決まり、この総表面積が大きいほど銅エッチング速度は速い。
- (3) 黒鉛の見掛け単位表面積当りの銅エッチング能力は黒鉛懸濁量が多い程大きくなる。しかし黒鉛粒径が小さくなる程減少する。
- (4) 銅エッチングは次のような局部電池反応で進む。

(1979-3-5 受理)

文 献

- 1) W. Faul, B. Kastening und J. Divisek : Ein neues Verfahren zur Kuperätzung bei der Leiterplatten herstellung, *Galvanotechnik*, **65**, 736 (1974)
- 2) 沖猛雄, 国枝義彦 ; 黒鉛サスペンション法による銅のエッチングについて, **30**, 525 (1979)
- 3) K.F. Blorton : An Electrochemical Investigation of Graphite Surfaces, *Electrochimica Acta*, **18**, 869 (1973)