総 合 論 文

黒鉛サスペンションの反応性と銅のエッチング

沖 猛雄*, 国枝 義彦**

Reactivity of Graphite-Suspension and Etching of Copper in the Aqueous Solution

Takeo OKI*, Yoshihiko KUNIEDA**

On the surface of graphite suspended in acidic solution, graphite-oxygen species are formed by anodic oxidation or by bubbling of ozonous air. These graphite-oxygen species on the surface of graphite are stable in the suspension solution and have a noble redox suspension potential. Based on this special character of graphite, the graphite-suspension which has such high oxidation ability could be applied to the etching of copper. The etching takes place only at the contact part with graphite, and then a troublesome undercut in etching can be prevented by controlling a size of graphite particles. The etching velocity of copper increases with increasing the amount of graphite and with diminishing in size of graphite, since the etching velocity depended mainly on the total surface area of suspended graphite particles at the same suspension potential. Then, the flow rate of suspension solution was increased in order to increase the etching velocity, but the increasing degree of etching velocity was limited by the reduction rate of oxygen species on graphite. The reduction rate depends upon the kind of graphite, and the ability can be experimentally evaluated by the cyclic voltammetry. The dissolved copper by this etching method can be easily recovered at cathode simply by an electrolysis of the solution without graphite particles.

1. ま え が き

基板製作などのさい、エッチングは製品の良否を決定づける重要な工程の一つである。銅のエッチング法として従来、塩化第2鉄、塩化銅などを基とした種々な腐食液による化学的エッチング法で殆どが行われている。しかし、アンダーカットの問題、液の老化、再生処理、金属の回収および廃棄液からの環境保全など種々の問題があり、新しい方法の開発が望まれてきた。

黒鉛サスペンションによる電気化学的なエッチング法が、西独の W. Faul ら¹⁾によって始められた。この方法は隔膜により陰極と分離した陽極室中にサスペンション状態で添加された黒鉛粒子を電解酸化して、黒鉛粒子に電位を与え、これで銅を酸化し黒鉛の衝突した部分のみの銅を溶出させ、陰極では同時に金属銅を回収する方法である。そこでこのエッチング機構の解明が重要となり、このアノード電解酸化法での黒鉛サスペンションの電気化学的挙動を追求した^{2),3)}。この黒鉛サスペンシ

ョン法は、貴金属である銀⁴⁾や硫化亜鉛の直接浸出⁵⁾にも応用できることを示し、さらにこのエッチング法を発展させた方法としてオゾンで酸化した黒鉛サスペンションによるエッチング法(前述の電解法をアノード電解酸化法と便宜上名づけ、これをオゾン酸化法と称する)を提案した⁶⁾。そこで電解質溶液中にサスペンション状態で存在する黒鉛粒子の電気化学的挙動および黒鉛の反応性と電極反応について考察し、銅エッチングへの黒鉛サスペンションの適用性について総合的に検討した。

2. 黒鉛サスペンションの挙動

2-1 黒鉛サスペンション電位

黒鉛粒子を電解質溶液中にスラリー状態で懸濁し、このサスペンション系に Pt 電極を浸し、この電極が指示する電位をサスペンション電位(suspension potential, Esus)と呼ぶ。この電位はアノード電解酸化法において、電解開始後漸次、陽極設定電位に近づく¹⁾。この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(vs. SCE)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1に示す。懸濁黒鉛は徐々に沈降し、サスペンション電位測定用の Pt 電極の電位は時間の経過とともに放

* 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)

** 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)

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。これを再びかはんするとこのPt電極の電位はすぐに0.92Vに達し安定であった。これらのことより黒鉛上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後述する黒鉛-酸素種(C-OH, C-O)系のレドックス電位である。

2-2 電位取得必要電量の黒鉛表面積に対する依存性とサスペンション電位

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、アノード電解酸化した時のサスペンション電位と電位取得必要電量C(coulomb)との関係は図2(a)となる。設定サスペンション電位に到達するためには、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、多くの電量を必要とする。このサスペンション電位と電位取得必要電量の黒鉛表面積に対する依存性を検討するためサスペンション電位とC/S_v(単位容積中の黒鉛の単位表面積当たりの電位取得必要電量)との関係を図2(b)に示す。ここに各粒度における粒径は150~200メッシュ(8.94×10^{-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球として単位容積中の黒鉛粒子の総表面積S_vを算出した。サスペンション電

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 the quantity of electricity per the total surface area of graphite particles in unit volume of the suspension solution(C/S_v).

位とC/S_vとの関係は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たり、酸化物生成に消費される電量量によって決まり、この電量量が多くなればより貴となることが明らかとなった。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量をサスペンション電位の測定から知ることができる。また図2(b)で帯状になったのは、後に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や懸濁量が増大したさい、陽極に衝突する黒鉛粒子間のつながりに原因があるとする、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考えられる。

2-3 黒鉛の電気化学反応

板状黒鉛電極の代表的なサイクリックボルタモグラムを図3に示す。アノード方向掃引では0.4Vから立ち上がる。次に0.8Vから再び増大し、更に約1.1Vから急激に増大する。カソード方向掃引では約0.8Vと0.4Vに還

Fig. 1 Changes in the potential of suspension with time.

Fig. 3 Cyclic potentiodynamic i-V profiles of graphite electrode in 0.5M H₂SO₄ solution at 303K. Sweep rate is 5×10^{-8} V/s.

Fig. 4 Potentiodynamic i-V profiles of acetylene-black electrode in 0.5M H₂SO₄ solution at 303K.

Fig. 5 Potentiodynamic i-V profiles of artificial graphite electrode in 0.5M H₂SO₄ solution at 303K.

Fig. 6 Schematic representation of cell construction for the etching.

元電流ピークが認められ、0V付近から還元電流は再び増大する。0.4Vの還元電流はサイクリックボルタモグラムで0.8Vからリターンさせた時にも現われ、0.4Vにおけるアノード反応の立ち上がりに対応している。この0.4～0.5の酸化還元ピークはハイドロキノンのようなグループ(C-OH)の生成酸化反応

また、0.8V以上においては

あるいは、 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C-O}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \cdots \cdots (2)'$ のようなキノンのようなグループ(C-O)への酸化反応が起こる⁸⁾。1.1V以上ではCO₂(あるいはCO, O₂)の発生反応が起こる。これら黒鉛-酸素種(C-OH, C-O)系の還元反応は黒鉛の種類により相異すると考えられるので、各種黒鉛について、サイクリックボルタモグラムを測定した。まず成形性の困難なアセチレンブラック粉末の時は若干の硬化粉末を混ぜて、プレス成形して黒鉛電極を作製した。電極はエメリー紙で研磨後、0.5M硫酸溶液中で電位掃引速度を変化させ分極特性を測定した。

アセチレンブラックのボルタモグラムを図4に示す。電位掃引速度が10mV/sの場合、0.6Vにアノード・ピークが、0.4Vにカソード・ピークがみられる。また、そのピークは電位掃引速度を速くする程(100mV/s),遅れて現われる。これはアセチレンブラックの酸化還元の反応速度が掃引速度を上げるとそれに追従できないためと考えられる。次に人造黒鉛のボルタモグラムを図5に示す。電位掃引速度が10mV/sあるいは100mV/sのいずれの場合にもアノードピークは0.5Vに現われ、またカソードピークはやはり共に約0.45Vにある。アノードピーク電位とカソードピーク電位は共に非常に接近して差が小さく、また電位掃引速度を速くしてもピーク電位は共にほとんど変化しないことは、人造黒鉛-酸素種のレドックス反応が十分速く進行することを示している。またカーボンブラックについても人造黒鉛の結果と同じように電位掃引速度を速くしても、特にカソードピーク電位は降下せず黒鉛-酸素種のレドックスの還元反応は速いことを示した。すなわち銅エッチングに作用する黒鉛粒子の反応は酸素種の還元反応であるため⁹⁾、サイクリックボルタモグラムにみられる約0.5V付近の還元ピーク電流が大きい程、また速い電位掃引の時でも電位が卑にずれない黒鉛種ほど、エッチングは有効と考えられる。

2-4 オゾン酸化法による黒鉛サスペンション電位の変化

黒鉛サスペンションの酸化法として、これまでアノード電解酸化法をとりあげたが、この方法では陽極配置あるいは陽極表面積などの装置上の因子が黒鉛サスペンション酸化速度に大きく作用する。そこで酸化反応域の増

大方法として気-液反応を考案し、オゾン(O_3)による酸化が考えられた。図6に二つのセルから成る実験装置の概略⁶⁾を示す。サスペンション黒鉛粒子がオゾン混合空気により酸化されるチャージ槽(内容積約 $0.2dm^3$)とエッチングを実施するエッチング槽から構成される。黒鉛サスペンション溶液はガラスフィルターを通して導入されるオゾン混合空気のパブリングによって酸化され、この時のサスペンション電位(E_{sus})の経時変化とサスペンション電位が1Vに達した後、空気のパブリングを止めて測定した E_{sus} の経時変化をそれぞれ図7(a)(b)に示す。図から黒鉛サスペンションのない硫酸溶液中にオゾン混合空気をパブリングした時の電位は溶液に含まれているオゾンの電位を指示し、速く電位は上昇する。黒鉛サスペンション溶液の場合、黒鉛粒子がオゾンで酸化され、黒鉛表面上に黒鉛-酸素種(C-OH, C-O)が形成することによって、黒鉛サスペンション電位は時間の経過とともに上昇する。図7(b)からパブリングを止めた後の黒鉛サスペンション電位は、硫酸溶液だけの場合すぐ急激な降下が見られ、溶解 O_3 の消失の速さを示す。これと比較して黒鉛添加時のサスペンション電位の降下は極めてゆるやかであり、黒鉛表面上に生成された黒鉛-酸素種がアノード電解酸化法の場合と同様に安定であることを示している。図7においてアセチレンブラックの懸濁量が他の黒鉛種に比べて少ないのは、アセチレンブラックの粒径が他の黒鉛に比べて小さく、またチェーン構造を作っている(代表的な写真を図8に示す)ので粘性が大きく懸濁性が悪いためである。

3. 銅エッチングへの黒鉛サスペンションの適用

3-1 黒鉛サスペンションの銅エッチングへの適用機構とその事実

0.5M 硫酸溶液中に浸した銅板の電位は $-0.02 \sim -0.04V$ にある。また黒鉛粒子表面上に黒鉛-酸素種を形成した黒鉛のサスペンション電位は約 $0.4 \sim 1.5V$ の電位範囲を取りうる。この黒鉛サスペンション粒子を銅に接触させ、局部電池反応を起こさせることによって、硫酸溶液中で銅のエッチングが起こることが推定できる。その反応機構は、総括反応として、

が考えられる。その事実として図9に示す

ように黒鉛サスペンションを前記のアノード電解法あるいはオゾン酸化法によって溶液中で酸化させるとサスペンション電位は上昇し、設定電位にすることができる(設定電位は最大サスペンション電位と記す)。この状態の黒鉛サスペンション溶液に銅板を浸すとサスペンション電位は下がり、これと対応する銅の局部電池アノード反応により銅の溶解が起こる。銅のエッチング後、黒鉛のサスペンションを再酸化すると黒鉛サスペンション電位は設定電位にもどる。この局部電池反応は黒鉛粒子の接触した部分のみで起こる。このような黒鉛サスペンション法による基板からの銅の溶出のモデル図を図10に示す。このように黒鉛サスペンション法を利用するエッチング法では、黒鉛粒子径を調節することによってアンダーカットを制御できる可能性が十分にある。

3-2 銅エッチングへの各種因子の影響

上述のようにアノード電解酸化法あるいはオゾン酸化法によって高電位を保有した黒鉛サスペンションに銅板を浸すとエッチングが行われる。このエッチングにおよぼす各種因子について検討した。銅エッチング速度

Fig. 7 Relations between time and suspension potential.

Fig. 8 Acetylene black by SEM.

$V_e(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ は、黒鉛表面積当たり銅溶出に消費される電気を $C_e(\text{coulomb}\cdot\text{m}^{-2})$ とすると

$$V_e = f_k \cdot f_g \cdot U \cdot S_v \cdot C_e \cdot k_F / 10^6 d \quad \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる。ここに k_F , d はそれぞれ銅の電気化学当量および密度である。 f_k , f_g はそれぞれ装置上および黒鉛のファクターであり、 U は流速である。

3-2-1 黒鉛のファクター f_g の効果

銅エッチング速度 V_e は $U \cdot S_v$ すなわち銅に衝突した黒鉛粒子の総表面積に依存する。したがって黒鉛の同一

- (1) Maximum suspension potential
(2) Steady state suspension potential

Fig. 9 Changes in the suspension potential with time.

Fig.10 Model illustration of etching of copper by the graphite suspension.

Fig.11 Relation between the concentration of graphite and V_e/S_v . V_e and S_v are the etching velocity of copper and total surface area of graphite particles in unit volume of suspension, respectively.

粒度では懸濁量が増すとエッチング速度は速くなった。また、283Kから344Kの範囲で、温度が高い程、また pH0～3 の範囲で pH が低い程 エッチング速度は増大する²⁾。黒鉛の懸濁量を $80\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ から $265\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ に変化した時の単位容積中の黒鉛の単位表面積によるエッチング速度 V_e/S_v と黒鉛の懸濁量との関係を図11に示す。式(5)から、もしいずれの黒鉛濃度においても f_g が一定なら、 V_e/S_v は黒鉛濃度に依存しない。しかし図11に示されるように懸濁量の増加により V_e/S_v は増大した。これは黒鉛濃度の増大により黒鉛粒子が相互につながって、局部電池反応におけるカソード反応量の実質上の増大となることによる。すなわち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たりの銅エッチング速度の増大となる。

次に黒鉛の平均粒径と V_e/S_v との関係を図12に示す。 V_e/S_v は粒径が小さくなる程減少した。このことも式(5)で全粒度で f_g が一定では説明できない。すなわち黒鉛粒子の粒径が小さくなると、より球状に近づくため真の表面積は減少するので、黒鉛の単位表面積当たりのエッチング速度は減少する。これは f_g の減少を意味することになる。

3-2-2 懸濁黒鉛の総表面積の効果

溶液 1 l 中の懸濁黒鉛の総表面積と銅エッチング速度との関係は図13で示されるように直線で与えられ、銅エッチング速度への総表面積の影響は、非常に大きいことがわかる。銅エッチング速度は単位時間当たり銅板に接する黒鉛粒子の総表面積により決まり、この総表面積が大きいほど銅エッチング速度は速い。

3-2-3 流速の効果

アセチレン・ブラックを $25\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 懸濁した pH2 の硫酸溶液による銅エッチング速度への流速の効果を図14に示す。流速が速くなると単位時間当たりの銅板への衝突黒鉛粒子数は増加し、衝突黒鉛の総表面積が増大するため

Fig.12 Relation between the size of graphite particles and V_e/S_v . V_e and S_v are the etching velocity of copper and the total surface area of graphite particles in unit volume of suspension, respectively.

エッチング速度は速くなる。しかし流速がさらに速くなくてもエッチング速度は上昇しない。これは流速が速くなると銅板との接触時間が短くなり、黒鉛-酸素種系の還元反応が十分に起こらないためと考えられる。このアセチレンブラック還元反応速度の評価は、前述のサイクリックボルタモグラムで示された還元反応のピーク電位が、電位掃引速度の増大に伴って卑にずれることで示唆される。したがって、黒鉛粒子のファクター f_g に各種黒鉛上の黒鉛-酸素種の還元反応速度が影響するため、黒鉛の種類は最大エッチング速度を決める流速に影響をおよぼす。

3-2-4 溶出金属イオンのカソードへの電析

銅エッチング速度は図15に示されるように、溶液中の銅イオン濃度が $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ まではほとんど減少しない。黒鉛サスペンションを口布により分離した溶液は、単純な硫酸-硫酸銅溶液であるため、 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の銅イオン濃度の電解溶液から電流効率100%で容易に電解析出できる。

4. おわりに

以上のことを総括すると、酸性溶液中に懸濁した黒鉛粒子をアノード電解酸化あるいはオゾン混合空気で酸化すると、黒鉛粒子表面に形成された黒鉛-酸素種は水溶液中で安定に存在し、高い貴なレドックス電位を保持する。この高電位を保有した黒鉛サスペンションの容易に還元反応が起こる特徴を銅エッチングに応用し、黒鉛粒子の接触した部分のみで銅をアノード溶解させる。このエッチング速度は単位時間に衝突する黒鉛の表面積に依存する。また黒鉛の粒径を調節することによりアンダーカットは防ぐことができる。同時に溶出した銅イオンは電解により陰極に金属銅として回収される。黒鉛サスペンション法によるエッチングでは、黒鉛が接触した部分の銅が溶出するので接触時間（黒鉛の滞留時間）を短かくすると、すなわち流速を上昇しすぎると、むしろエッチング速度は低下する。黒鉛粒子表面に形成された黒鉛-酸素種のレドックス系の還元反応速度は、各種黒鉛種により異なることがサイクリックボルタモグラムにより明らかになり、その評価を電位掃引速度を変化させることによって行えることがわかった。この黒鉛サスペンション法によるエッチングは、アンダーカットの問題、液の老化、金属の回収とエッチング溶液の再生処理が同時に起こり、廃液や環境問題が全くない新しい方法で、今後の利用発展の分野の開発が期待される。

文 献

- 1) W. Faul, B. Kastening und J. Divisek; Ein neues Verfahren zur Kupferätzung bei der Leitplattenherstellung, *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

Fig.13 Relation between the etching velocity of copper and the total surface area of graphite particles in unit volume of suspension.

Fig.14 Relation between the etching velocity and the flow rate U .

Fig.15 Relation between the etching velocity of copper and the concentration of copper ion in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ solution at 303K with 10g/l of acetylene black.

- のエッチングについて, 本誌, **30**, 525 (1979)
- 3) 沖猛雄, 国枝義彦; 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, 本誌, **30**, 530 (1979)
- 4) 沖猛雄, 国枝義彦; 0.5 M 硫酸溶液中での黒鉛サスペンション法による銀のエッチングについて, 日本金属学会誌, **43**, 1164 (1979)
- 5) T. Oki und R. Kammel; Anodic Dissolution of Zinc Sulfide Suspension in Aqueous Solution, *Trans. SME of AIME*, **258**, 343 (1975); Untersuchungen über die anodische Auflösung von Zinkblende Konzentrat in Wässrigen Lösungen, *Erzmetall*, **29**, 218 (1976)
- 6) T. Oki, Y. Kunieda and M. Okido; A New Etching Process of Copper by Graphite Suspension-Oxygen System in Aqueous Solution, *Proceeding of 10th World Congress on Metal Finishing Interfinish 80*, p. 396 (1980)
- 7) K.F. Blurton; An Electrochemical Investigation of Graphite Surfaces, *Electrochimica Acta*, **18**, 869 (1973)
- 8) 国枝義彦, 沖猛雄; 0.5 M 硫酸水溶液中におけるアノード分極下のグラファイト電極のインピーダンス挙動について, 電気化学, **48**, 180 (1980)

金属腐食防食技術(改訂新版)

380ページ ㊦3,600

A 5 判

加藤 正義, 黒田 孝一, 山本 大輔 著

本書の初版は昭和44年に出版され好評で4版まで発行されたもので, 今回改訂新版された。金属の腐食防食技術に関する著書は多数のものがすでに出版されているが, 本書の特色は他の類書にくらべてはるかに多くの事項について記述されていることである。

第1章では金属の腐食, 防食について, その機構, 大気腐食, 非水溶媒中の腐食から, 種々の防食法の原理に至るまでが概説されている。第2章ではボイラーの化学洗浄, 冷却水などに関する防食の実際について主として化学的方法を中心に説明されている。さらにこの章には今回新しく石油工業に関連する種々の防食法についての記述が加えられた。第3章の腐食試験法に関する章では, 水溶液中, 大気中, 表面処理皮膜, 乾食などの試験法について紹介されている。これらの中には簡単な利用

しやすいものも多く含まれており, 多くの技術者, 研究者に役立つであろう。第4章では各種金属材料の様々な腐食媒質中での耐食性が述べられている。さらに今回新しく加えられた第5章では, 化成皮膜, めっき皮膜, 溶融めっき, その他の防食用表面処理皮膜について説明されている。

本書は広い分野で腐食防食に関連する仕事に携わる技術者, 研究者が活用する参考書とするに適した書である。各章ごとに付記されている多数の参考文献も大いに利用されるであろう。

(山口大学工学部 松田 好晴)

棋書店発行 (〒104 東京都中央区八重洲2-6-15,
☎03-281-8238)