研究ノート

Cl⁻イオンによるポリアクリルアミド添加電析銅の硬さ変化

横井 昌幸*, 小西 三郎**

Effect of Cl⁻ ions on the Hardness of Copper Deposits from an Acid Copper Sulfate Bath Containing Polyacrylamide

Masayuki YOKOI*, and Saburo KONISHI**

1. 緒 言

酸性硫酸銅浴からのめっき反応はCl⁻イオンにより大きな影響を受ける¹⁾。ポリアクリルアミド(PAA)はCl⁻イオンが共存しないと析出物中に分散共析し皮膜の機械的性質耐熱性を著しく変化させ、Cl⁻イオンが添加されると析出物中に共析しないことが報告されている²⁾。ここではPAA, Cl⁻イオン濃度および電解電流を変化させた場合のめっき硬さの変化、分極挙動を測定し、Cl⁻イオンの作用を検討した。

2. 実 験

基本浴組成を0.4M CuSO₄+0.5M H₂SO₄とし、平均重合度10⁴のPAA-[CH₂-CH(CO NH₂)]-n, n≈10⁴を0~0.4g/l⁻¹の濃度範囲で添加した。めっき皮膜の作成方法、硬さ、形態および分極曲線の測定方法は前報³⁾に述べた。

3. 結果および考察

3-1 めっき皮膜の特性

図1は電流密度3.3A/dm²で作成しためっき皮膜の硬さと浴中のCl⁻イオンおよびPAA濃度との関係を示している。PAAのみを添加した場合、めっき硬さはPAA濃度に依存して直線的に増加し、PAA 0.4g/lでHv350に達する。さらにCl⁻イオンを加えると硬さはCl⁻0.2mMで急激に減少し、1mM以上になると一定の硬さHv115に落ち着く。この値はCl⁻イオンのみを1mM以上添加

して得られる硬さとほぼ同じである。

結晶構造は、PAAのみを添加した場合異方性は非常に弱く、断面は均質で明瞭なエッチングパターンは見られない。Cl⁻イオンを加えると(220)面配向が著しく強くなり、断面はCl⁻イオンのみを添加した場合とほぼ同じであった。

種々のPAA濃度で電流密度を変えて得られるめっき皮膜について、硬さと析出電位との関係を図2に示した。析出電位は図3の分極曲線を用いて電流密度から求めた。いずれのPAA濃度でも-140から-200mVの析出電位領域で硬さが急激に変化し低下する。

3-2 分極挙動

図3はPAAのみを添加しその濃度を変えた場合、および一定濃度のPAA添加浴にCl⁻イオンを加えた場合のカソードおよびアノード分極挙動を示している。PAA

Fig. 1 Effect of Cl⁻ and polyacrylamide concentrations on Vickers hardness of copper electro-deposited from 0.4M CuSO₄+0.5M H₂SO₄ solution.

* 大阪府立工業技術研究所 (〒577 東大阪市高井田中1-38)

Osaka Pref. Ind. Res. Inst. (1-38, Takaida-naka, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577)

** ㈱太洋工作所 (〒535 大阪市旭区森小路1-2-27)

Taiyo Manufacturing Works Co. Ltd. (2-27, Morishoji 1-chome, Asahi-ku, Osaka 535)

のみを添加した場合カソード析出反応は広い過電圧領域でPAAによる抑制作用を受け高過電圧領域 ($\eta > \text{約} 100 \text{ mV}$) ではターフェル関係, $\eta(\text{mV}) = 100 + 150 \log i$ (Adm^{-2}), が得られる。PAA濃度が 0.04 g l^{-1} 以上になると低過電圧領域での抑制が緩やかになり, PAA濃度の増加とともに反応抑制が緩和される領域は拡大する。

PAA (0.4 g l^{-1}) 共存下でCl⁻イオンを加えると低過電圧

Fig. 2 Changes in Vickers hardness with the deposition potential for the copper electro-deposited from an acid copper sulfate bath containing PAA of various concentrations.

Fig. 3 Effect of Cl⁻ and polyacrylamid concentrations on the potential-current curves for copper deposition and dissolutions in an acid copper sulfate bath.

領域では反応が抑制され, 高過電圧領域は抑制が緩和される。Cl⁻1mM濃度で図のようなターフェル直線, $\eta(\text{mV}) = 83 + 76 \log i(\text{Adm}^{-2})$, が得られ, さらにCl⁻イオン濃度を大きくしても変化しない。この分極曲線は, 添加剤なしの系での分極曲線に近い傾きを有する。

アノード分極測定ではカソード分極測定中に析出しためっき皮膜が溶解しており, その浴条件で得られためっき皮膜の電気化学的性質を示している。PAAのみを加えた浴ではPAA濃度の増加とともにめっき皮膜は溶解し易くなり, さらにCl⁻を添加すると逆に溶解しにくくなる。

3-3 PAAの銅表面上での挙動

以上の結果は, Cl⁻イオン無添加浴ではめっき皮膜中にPAAが共析され, Cl⁻イオンが浴中に共存するとPAAは共析しないことを示しており, 志賀の結果と一致する²⁾。Cl⁻イオンが共存しない場合, PAAは分子内の窒素原子の孤立電子対を介して銅表面に化学吸着し⁴⁾電析銅中に共析すると考えられる。図2の析出電位による硬さ変化と図3のカソード分極挙動を比較すると, ターフェル領域で得られるめっきはターフェル直線に乗らない低過電圧領域でのそれよりも柔らかいことがわかる。銅の析出反応機構, 特にCu⁺イオンの挙動が電位により変化するため, PAAの吸着共析過程が影響を受けるのであろう。

Cl⁻イオンが浴中に共存すると銅表面上にCl⁻イオンが吸着し, PAAは銅に直接作用せず共析しないと考えられる。析出物はCl⁻イオンのみを添加した場合とほぼ同じであるが析出反応は抑制されている。酸性浴中で正に帯電したPAAが銅表面上に静電的に吸着し, その結果析出反応を妨害するのだろう。

4. 結 論

Cl⁻イオンが共存しない場合, めっき皮膜硬さはPAA濃度に依存して増加する。析出電位にも依存し, 低過電圧領域で得られるめっきは高過電圧領域で得られるめっきよりも硬い。Cl⁻イオンが共存すると硬いめっきは得られず, Cl⁻イオンのみを添加した場合と同様のめっきが得られた。

(1984-3-31 受理)

文 献

- 1) 横井昌幸, 小西三郎; 金表誌, **34**, 434 (1983)
- 2) 志賀章三; 金表誌, **31**, 573 (1980)
- 3) 横井昌幸, 小西三郎; **35**, 421 (1984)
- 4) N. Hackerman; *Corrosion*, **18**, 332 t (1962)