銅(Ⅱ)－EDTA浴からのパルス電析効率におよぼす磁場の影響

千葉 淳*, 小倉浩嗣*, 小川忠彦*, 山下嗣人**

Magnetic Field Effects on the Efficiency of Pulse Deposition of Copper from Cu(Ⅱ)－EDTA Baths

Atsushi CHIBA*, Koji OGURA*, Tadahiko OGAWA* and Tsugito YAMASHITA**

Deposition efficiencies in the presence of magnetic fields increased with longer on-time and higher current density, but an supplementary, magnetic field effect appeared when off-time was prolonged. It was demonstrated that one of the magnetic field effects was due to the fact that Lorentz force caused replenishment of copper ions on the cathode. Magnetic fields can not be expected to produce any positive effects on pulse plating.

Key Words : Pulse Plating, Cu(Ⅱ)-EDTA, Magnetic Field Effect

1. 緒 言

パルス電解^{1), 2)}では、カソード拡散層中の金属イオンその他の化学種の濃度が拡散層の厚さの減少によって回復し、カソード電位が回復される。一般的には密着性の向上、電析物の厚さの均一化などの効果が期待される。さらに、良好な磁場効果が加われば工業的に利用価値も高くなる。

これまでの磁場効果が研究された直流を用いた電析およびアノード溶解では、磁場効果はローレンツ力による影響が大きいと考えられ、電流効率が向上することなどが報告されている³⁾。パルス電流を用いれば、電流が流れない時間はローレンツ力による電解液の流れがゆっくりになるか、あるいは停止するので、直流、無磁場の電解に近い現象が起こるはずであり、磁場効果がローレンツ力によるとの証明の一つとなる。その方法は電流効率を検討するのが最適である。

2. 実 験

電解浴は水酸化ナトリウムでpH12に調節し、支持電解質として亜硫酸ナトリウム $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を含む $0.3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸銅および $0.6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA溶液を用いた。50cm³を電解セル(4×3×5cm)に入れ、窒素ガスを $1.5\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で30分間通気し、実験中は $0.5\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で浴上に流した。電極間距離を2.5cmにした。カソードは無酸素圧延銅板(99.99%, 厚さ0.3

mm)から1.0×5.0cmに切り出し、作用面積(1cm×1cm)以外をテフロン粘着テープで被覆した。アノードは白金板(作用面積2.5cm×4.0cm)を使用し、電極間距離を2.5cmにした。定電流パルス(矩形波)電解はカレントパルスジェネレーター(北斗電機(株)製HC-110)を用い、通電量 $100\text{Coul} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、無かく拌とした。電流効率は電解前後の重量差から求めた。外部磁場はサマリウムコバルト永久磁石で磁力線が電気力線と平行となるように与え、作用電極上0, 0.3Tで行った。電解浴温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ である。

3. 結果および考察

本研究で用いた電解浴において、水素ガスの発生が認められた直流電解の限界電流密度に近い電流密度 $1.2\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で、パルス繰り返し周期 $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ を一定(10ms)に設定して最初に検討した。パルス印加時間(T_{on})の電流効率におよぼす影響を図1に示した。 T_{on} が長くなると直流電解に近くなり、水素ガス発生のため、銅の電析率は減少した。しかし、ローレンツ力による電解液の流れが多くなり、磁場の効果は大きく現れた。銅イオンの補給が多くなったためと考えられる。 T_{on} が短くなるに従い電流効率は増加していたが、磁場の効果はほとんど認められない。これはパルス休止時間(T_{off})が長くなり、拡散がスムーズに行われるためで、パルス電解による効果と考えられる。磁場の効果の多くがローレンツ力であるとする、パルス電解では T_{off} 時にローレンツ力が働かなくなり、流れは慣性だけによるものとなる。そのため直流電解($T_{\text{on}}=10\text{ms}$)でローレンツ力による流れが加えられるのとは比べ、 T_{on} が短く、 T_{off} の長いパルス電解では磁場の効果は減少したと考えた。

T_{on} を長くしても、パルス電流密度を大きくするとローレンツ力が大きくなり、パルス電流密度に比例して磁場効果が大きくなることが期待できる。 T_{on} を1ms、 T_{off} を

* 横浜国立大学工学部(〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常磐台156)

Fac. of Eng., Yokohama National Univ. (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

** 関東学院大学工学部(〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Fig. 1 Influence of on-time on the current efficiency.

9 ms ($T_{on} + T_{off} = 10$ ms) とした場合、電流効率におよぼすパルス電流密度の影響を図2に示した。パルス電流密度が $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ になると磁場の影響が認められ、磁場の影響はパルス電流密度が大きくなるに従い大きくなった。これは直流電解と同じ傾向であった。パルス電解においても電流効率が増加することは、カソード近傍での銅(II)-EDTAイオンの消費が増大し、拡散層が厚くなる。 T_{on} の期間は電流が流れず、銅(II)-EDTAイオンは自然対流でのみ補給されるが、パルス電流密度が

Fig. 2 Influence of current density on the current efficiency.

Fig. 3 Influence of on-time on the current efficiency.

大きいと消費が補給を上回り電流効率が低下する。しかし、磁場中の電解では、パルス電流密度が増加するとローレンツ力が大きくなるため、電解液の回転による対流が増す。その分、銅(II)-EDTAイオンのカソード近傍への補給が無磁場に比べて多くなると考えた。

$T_{on}/(T_{on} + T_{off})$ を一定とすると、 T_{on} が長くなれば当然 T_{off} も比例して長くなるので、先に述べたように拡散がスムーズになり、磁場効果が無くなると考えられる。パルス電流密度 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で $T_{on}/(T_{on} + T_{off})$ を 0.1 にした時、 T_{on} の電流効率におよぼす影響を図3に示した。 $T_{on} = 0.3$ ms 以下で T_{on} が短くなるに従い電流効率は減少したが、磁場中では効果が現れ、電流効率は増加した。 T_{on} が短くなるに従い T_{off} も短くなるので電極界面の濃度勾配が十分解消されていないため、パルス電解による拡散層が直流電解時の拡散層に近づき、直流電解と同様の外部磁場による影響が現れると考えられた。

以上の結果、磁場効果の一つはローレンツ力が起因していることが明らかになった。しかし、個々のめっきでのパルス条件を詳しく検討しなければならないが、パルス電解では磁場の効果はほとんど期待できないと考えられた。

(1989-3-15 受理)

文 献

- 1) N. Ibl; *Surf. Technol.*, **10**, 81 (1980)
- 2) 細川邦典, 松永守央; *金属表面技術*, **34**, 98 (1983)
- 3) 千葉 淳, 小倉浩嗣, 小川忠彦, 山下嗣人; *金属表面技術*, **39**, 724 (1988)