銅 (Ⅱ) - EDTA浴からの銅電析の 初期過程におよぼす超音波照射の影響

呉 文 昌*, 千 葉 淳*

Ultrasonic Agitation Effects on the Initial Process of Copper Deposition from Cu(Ⅱ)-EDTA Bath

Wen-Chang, WU* and Atsushi CHIBA*

Key Words : Electrodeposition, Nucleus Growth, Cu(Ⅱ)-EDTA, Ultrasonic Agitation

1. 緒 言

金属の電析時に超音波を照射すると強いミクロかく拌とキャビテーション効果が期待される。その効果は電析金属の種類によって異なる^{1)~5)}が、電流効率、金属粒子の大きさ、硬さ、多孔度および光沢に影響を与える。

銅(Ⅱ)-エチレンジアミン四酢酸(EDTA)電解浴は銅シアン化物電解浴に劣らぬ性能を持つと言われ、最も期待されている錯体電解浴の一つであり、超音波を照射すると、濃度分極が小さくなる。その結果、電流効率が増加し、電析銅の{111}、{200}面の相対強度比が影響を受ける⁶⁾。本報告は電析初期の電着核発生におよぼす超音波の影響について述べる。

2. 実 験

電解浴は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 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸銅および $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA混合溶液とし、水酸化ナトリウムでpHを12に調節した。電解液 150cm^3 を電解セル(6cm×7cmφ)に入れ、水を入れた超音波洗浄器のタンクに浸せきした。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。電解浴の温度上昇を防ぐため電解セルの外側に約1℃の冷水を循環させ電解浴温度を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。作用電極は無酸素圧延銅板(99.99%, 厚さ0.3mm)を用い、 $1.0 \times 5.0\text{cm}$ に切り出し、作用面積(1.0cm×1.0cm)以外をテフロン粘着テープで被覆した。電極の表面はエメリー紙(#2000)で研磨し、数秒間硝酸に浸せきし、水、エタノールで洗浄後、乾燥させた。対極は白金板(作用面積 $2.5\text{cm} \times 4.0\text{cm}$)を用いた。電極の位置は超音波の振動方向と平行に置き、電極間距離を2.5cmにした。

直流定電流電源は(株)高砂製作所製ccp10-1MR型を、定電流パルス(矩形波)電源は北斗電工(株)製HC-110型を、超音波照射は神明台工業(株)製UA50D型(20W, 40kHz)洗浄器を用いた。

3. 結果および考察

図1に $3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で $100\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 電解した時のカソードおよびアノード銅電極表面を示す。超音波照射によって電析物に見られるピンホールは約90%減少し、平滑になった。この時の粒度 D は(1)式から計算できる。

$$D = 0.9 \lambda / B_{1/2} \cos \theta \cdots \cdots (1)$$

ただし、 λ は固有X線の波長(Å)、 θ はブラッグ角、 $B_{1/2}$ は回折線の半値幅である。

粒度は超音波照射によって 0.026 から $0.022\mu\text{m}$ に細くなった。また、同一条件で電極の位置を超音波の振動方向と垂直にし、電析面に直接照射すると、粒度は

Fig. 1 Surfaces of copper electrode after DC electrolysis ($3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $100\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$).
A : Cathode, B : Anode

* 横浜国立大学工学部 (〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台156)
Fac. of Eng., Yokohama National Univ. (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Fig. 2 Nucleous growth by DC electrolysis.

A : $0.2\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, B : $0.4\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

0.034から0.020 μm に、裏面に照射すると0.032から0.025 μm に、共に細かくなった。

図2に $3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で0.2および0.4 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 電解した時のカソード表面を示す。超音波照射によって電着核を中心として成長した結晶粒子の数が増加する傾向があった。0.2 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合、結晶粒子の大きさは約0.2 μm で0.4 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ になると2～3倍の大きさの粒子も見られ、結晶の成長も認められた。また、粒径の小さい結晶粒子の増加も認められた。電着時に超音波を照射するとキャビテーション効果によってカソード表面に活性点が多く出現すること、ミクロかく拌効果によって、カソード表面で銅(II)-EDTAイオンの拡散が容易になり、電着が促進されることから、結晶核生成作用が促進され、粒径の小さな結晶粒子が多く発生したものと考えられた。

図3にパルス電流密度30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (on-time 0.1 ms, off-time 0.9 ms)で電解した時のカソード表面を示す。0.5 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ では直流電解と同様に結晶粒子数の増加が認められた。1, 2, 50 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ と通電量を増加させると、結晶粒子が小さくなった。50 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ の時、(1)式で粒度を求めると0.028から0.020 μm に細くなり、平滑になった。また、直流電解に見られたピンホールは認められなかった。これはon-time時のキャビテーション効果によって結晶粒子が小さくなり、off-time時に音圧で分散、先に電析した結晶中に埋め込まれていったと考えられる。これは音圧の強弱によって波打った表面が得られることから推定できる。超音波照射の効果は直

Fig. 3 Surface of deposits by pulse electrolysis.

A : $0.5\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, B : $1\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, C : $2\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$,
D : $50\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

流電解に比べパルス電解の方が大きいと考えられた。

なお、アノード銅電極表面は部分的に溶解が進んでおり、電気化学的な溶解よりも超音波照射による強いミクロかく拌とキャビテーション効果による局部溶解または浸食が激しいことが知れた。

(1990-1-31 受理)

文 献

- 1) S. R. Rich ; *Plating*, **42**, 1407 (1955)
- 2) B. A. Sheno, K. S. Indira and R. Subramanian ; *Metal Finishing*, **68**, 40 (1970)
- 3) B. A. Sheno, K. S. Indira and R. Subramanian ; *Metal Finishing*, **68**, 57 (1970)
- 4) C. Barnes and J. J. B. Ward; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **55**, 101 (1977)
- 5) M. C. Hsiao and C. C. Wan ; *Plating and Surface Finishing*, **76**, 46 (1989)
- 6) 呉 文昌, 千葉 淳 ; 電気化学協会第56回大会講演要旨集, p.37 (1989)