エッチング液によるタングステンの溶解速度

岡田 哲 朗*

Dissolution Rate of Tungsten in an Alkaline Etching Solution

Tetsuro OKADA*

The dissolution rate of tungsten in an alkaline etching solution containing ferricyanide was studied. The cathodic reduction of ferricyanide was controlled by mass transfer under operating conditions, so the anodic dissolution of tungsten is also limited. The reaction rate was thus fairly proportional to the ferricyanide concentration, and was increased by solution agitation.

Key Words : Reaction Rate, Dissolution of Tungsten, Alkaline Etching Solution

1. 緒 言

アルミナ基板上にタングステンやモリブデンなどを含むペーストで回路を描き、高温で焼成したセラミックスパッケージは密着性に優れた電子回路部品で、I. C. や L. S. I. を組み込むパッケージに広く使用されている。タングステンやモリブデンの上にもろう付け性やボンディング性を付与し、電気端子の形成、回路の補強などの目的でめっきが施される。そして、不要な個所に飛散し、付着して焼結されたタングステンやモリブデンをめっき作業の中で溶解除去するためにフェリシアン酸塩を含むアルカリ溶液からなるエッチング剤が使用される。その性能は、溶解速度、局部的脱粒の有無、浴の安定性と寿命などで評価される。特に定速加工が要求されるため、液の溶解能力が大きく変化しないことが大切である。

ここではフェリシアン酸塩を含むアルカリ溶液からなるエッチング剤を使用する場合の溶解速度について考察する。除去すべきタングステン（以下W(0)と略記）がフェリシアンイオン（以下Fe(III)）で酸化されて、タングステン酸イオン（以下W(VI)）としてアルカリ溶液中へ溶解する。すなわちW(0)/W(VI)とFe(II)/Fe(III)の二つの酸化還元系からなる電気化学反応である。

生産工場においては、作業能率上、被処理物の搬送速度は一定にされている。もしエッチング能力が処理量、時間とともに大きく変化するなら一定品質の処理品が得られない。エッチング能力を一定にするために薬液の補給や条件替えが必要なのかどうか（現実には補給していない）検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 溶解速度の測定

* 上村工業(株) 中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
R & D Lab., C. Ueyemura & Co., Ltd. (5-1, Deguchi
1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

実操作条件でタングステンの溶解速度を計測した。エッチング液の基本組成は

$K_3Fe(CN)_6$	0.1-0.5M
KOH	0.5-1.5M

で、これを基準に供試液を準備した。

厚み約0.2cm、一辺の長さ約3.2cmの正方形の焼成タングステンの試験片を、容量0.1Lのエッチング溶液中に5分間浸せきし、その前後の質量差から単位面積当たり、単位時間当たりの溶解量（溶解速度）および溶液中のW(VI)濃度を計算した。また、Fe(III)濃度はチオ硫酸ナトリウムによる定量分析で、KOH濃度は中和滴定で求めた。

時間が経過してタングステンの溶解が進めばそれに当量のFe(III)が減少する。溶液を更新せずに試験片をある時間間隔で浸せきした場合も同様で、回を重ねる毎にFe(III)が減少する。従って第n番目に浸せきした試験片の溶解速度を式(1)で、溶解して溶液中に留まったタングステンW(VI)濃度を式(2)で定義した。

$$v_n = \Delta W_n / (M_w \cdot S \cdot \theta) \dots\dots\dots(1)$$

$$C_n = C_{n-1} + \Delta C_{n-1} \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta C_n = \Delta W_n / (M_w \cdot V) \dots\dots\dots(3)$$

ここに

v_n	第n番目の試験片の溶解速度	mol/cm ² /h
ΔW_n	第n番目の試験片の質量減	g
M_w	タングステンの分子量	183.9g/mol
S	接液面積	cm ²
θ	浸せき時間	h
C_n	第n番目の試験片を取り出した時のW(VI)濃度	mol/L
ΔC_n	第n番目の試験片の浸せきによるW(VI)濃度の増分	mol/L
V	溶液の容量	L

2. 2 分極測定

汎用の蓋付ガラス電解槽（容量約1L、無隔膜一室式）

を使用した。照合電極は電解槽外部に設けた Ag/AgCl で、塩橋によって液の相互混合を避けた。Fe (Ⅲ) の陰極還元が物質移動に律速されることを考慮して¹⁾、この系については回転電極 (有効表面積 0.5cm²) を用いた。白金を相手極として動電位法で分極特性を調べた。

3. 結果と考察

3. 1 浸せき試験

一定濃度の Fe (Ⅲ) を含む溶液中にタングステン試験片を浸せきして溶解した浴中のタングステン濃度と溶解

Fig. 1 Reaction rate of tungsten as a function of the dissolved tungsten concentration.
1 M KOH at 60°C under free convection

Table 1 Concentrations of ferricyanide and tungsten dissolved.

Ferricyanide, mol/L			Tungsten, mol/L ΔW	Ratio ΔC/ΔW
Before exp. (C)	After exp. (C _F)	Decrement (ΔC=C-C _F)		
0.182	0.105	0.077	0.0137	5.6 ₂
0.182	0.110	0.072	0.0115	6.2 ₆
0.182	0.114	0.068	0.0109	6.2 ₃
0.182	0.116	0.066	0.0115	5.7 ₃

avg. 5.9₆

Table 2 Concentrations of potassium hydroxide and tungsten dissolved.

Potassium Hydroxide, mol/L			Tungsten, mol/L ΔW	Ratio ΔC/ΔW
Before exp. (C)	After exp. (C _F)	Decrement (ΔC=C-C _F)		
0.486	0.387	0.099	0.0137	7.2 ₂
0.486	0.391	0.095	0.0115	8.2 ₆
0.486	0.400	0.086	0.0109	7.8 ₈
0.486	0.405	0.081	0.0115	7.0 ₄

avg. 7.6₀

速度の関係は図 1 に示すように直線的であった。タングステン濃度が同じであっても溶解速度は Fe (Ⅲ) の建浴濃度 (最初の浴濃度) によって異なる値を示し、建浴濃度に比例した。

Fe (Ⅲ) の消費量 ΔC (mol/L) とタングステンの溶解量 ΔW (mol/L) を測定した結果、ΔC/ΔW はほぼ 6 となった (表 1)。

同様に KOH の消費量 ΔC_k (mol/L) と ΔW (mol/L) を測定した結果、ΔC_k/ΔW はほぼ 8 であった (表 2)。表 1 と 2 より、タングステン 1 モルの溶解に対する Fe (Ⅲ) および KOH の量論数はそれぞれ 6 モルと 8 モルであり

タングステンの溶解速度は浴中の Fe (Ⅲ) 濃度に比例する (図 2)。

$$v_n = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \dots\dots\dots(5)$$

この関係は 25-80°C の範囲で成り立ち、また反応速度係数 k は高温になるほど大きくなった。

タングステンの溶解速度と温度の関係 (Arrhenius 線図) を図 3 に示す。直線の勾配は Fe (Ⅲ) 濃度に無関係で、これから求めた見掛けの活性化エネルギーは 4.06 kcal/mol であった。

別に Fe (Ⅲ) と OH⁻ 濃度変化が浴負荷 (接液面積と溶液の容量の比) の影響を受けるかどうかを確認する実験を補足した。異なる浴負荷に対するタングステンの溶解速度を図 4 に示した。破線は浴負荷が 200cm²/L、温度 60°C における結果で、溶解速度の実測値は破線の周りに集まり、浴負荷が 40~400cm²/L の範囲では溶解速度は浴負荷に影響されないことが分かった。

Fig. 2 Reaction rate of tungsten as a function of the ferricyanide concentration.
1 M KOH at 60°C under free convection

Fig. 3 Arrhenius plot for the dissolution of tungsten in 1 M KOH containing ferricyanide of different concentrations under free convection.

Fig. 4 Reaction rate as a function of the ferricyanide concentration in 1 M KOH at 60°C under free convection.

3. 2 分極測定

反応(4)は $W(0) \rightarrow W(VI)$ と $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ の二つの電荷移動反応の組合せである。すなわち

図5はFe(III)を含まない1 M KOH中でのWのアノード分極曲線Aと、0.15mol/L Fe(III)を含む1 M KOH中での白金回転電極のカソード分極曲線C_mを併記したものである。

Fig. 5 Combination of the polarization curve of a tungsten anode in a mixed solution of 1 M KOH +0.5M Na₂WO₄ under free convection (A) with the polarization curves of a rotating disk platinum cathode in a solution consisting of 1 M KOH+0.15M K₃Fe(CN)₆ +0.25M K₄Fe(CN)₆ (C_m).
Temperature =30°C, Potential sweep rate =0.01V/s

Fe(CN)₆³⁻のカソード還元は極めて速やかで初めはほとんど分極しないが(曲線C_m)、遂に限界電流密度に至る。

Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻酸化還元系は従来よく研究されている²⁾。反応速度定数は支持電解質、特にカチオンに影響され、また反応中間体の吸着によって複雑な挙動を示すと言われている^{3)~5)}。この傾向は酸性溶液中で著しく、またアノード反応の場合は電極表面の酸化の影響が大きい^{5), 6)}。

しかしながらここでは比較的濃いKOH溶液を用い、またカソード反応に注目しており、作用電極の表面酸化などの懸念がなく、反応は速かであった。

図5で明らかにようにタングステンの酸化溶解(総括反応(8)の速度は完全にFe(III)のカソード還元(反応(7))によって規制される。いま回転電極を使用すれば拡散限界電流密度は式(9)で表わせる。すなわち

$i_L = k_1 \cdot C \cdot \omega^{1/2} \cdots \cdots (9)$

- ここに
- i_L 拡散限界電流密度 A/cm²
 - k_1 Faraday 定数と拡散係数を含む係数
 - C 濃度 mol/L
 - ω 回転数

図6はFe(III)濃度および回転数の関数として示した限界電流密度で、上式が成り立つことを示している。

これらの実験値を式(9)に代入すると $k_1 = 12.23 A \cdot cm/mol/rpm^{1/2}$ となる。タングステンの溶解は6電子反応かつFe(III)の拡散に律速されることを考慮して、

$i_L = 6 F v \cdots \cdots (10)$

Fig. 6 Limiting current density as a function of the rotating speed of a platinum disc electrode.

Supporting electrolyte = 1 M KOH +
0.25M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
Temperature = 30°C, Potential sweep rate = 0.01 V/s

ここに

$$F = 26.8A \cdot h/g \cdot eq$$

が得られる。

浸せき試験の結果(図2)によれば, 0.18mol/L濃度の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中へのタングステンの溶解速度は $80.3 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2/\text{h}$ であった。これを式(10)に代入すれば $i_L = 1.29 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, また図6の破線にこの値を当てはめて $\omega \approx 34 \text{ rpm}$ となる。すなわち浸せき試験の試料表面に生じた自然対流の速さは回転電極実験の回転数34rpmに相当し, 極めて緩やかな流れであると推測できる。

$\text{Fe}(\text{III})$ 濃度を一定に保ち, 液温を30-60°Cとした時の i_L vs. $\omega^{1/2}$ を求めた。図7はそれを基に描いた Arrhenius 線図で, これから計算した見掛けの活性化エネルギーは約3.5kcal/molとなった。この値は先に示したタングステンの溶解試験の際の値4.06kcal/molとほぼ等しく, $\text{Fe}(\text{III})$ のカソード還元反応がタングステンの溶解反応を律速している一つの裏付けと見ることができる。また活性化エネルギーが4kcal/mol程度の小さい値であることは反応が比較的速やかであり, 反応速度が物質移動に支配されていることを示唆している。

4. 結 論

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を含むKOH溶液中でのタングステンの溶解は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ によるアノード酸化に基づいている。このガルバニ電池反応を分極測定で調べた結果, タングステンのアノード溶解は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の物質移動に律速されることが分かった。浸せき腐食試験と分極測定の各々から求めた活性化エネルギーは一致した。また浸せき腐

Fig. 7 Limiting current density for the cathodic reduction of ferricyanide on a rotating disc platinum electrode as a function of the solution temperature (Arrhenius plot).

Electrolyte = 1 M KOH + 0.25M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0.05 M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
Rotatinn Speed = 400rpm, Potential sweep rate = 0.01 V/s

食試験で求めた溶解を Faraday の式によって換算した電流密度は, カソード分極曲線の拡散限界電流と等しく, 従って注目する反応は $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ の拡散過程に完全に律速されていることが分かった。

以上の結果, 実際の作業において $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度, 液流速, および温度を制御すればエッチング速度を一定に保ち得ることが分かった。

(Received February 25, 1995 ; Accepted April 12, 1995)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
質 量	g	10^{-3} kg
長 さ	cm	10^{-2} m
面 積	cm^2	10^{-4} m^2
分 子 量	g/mol	10^{-3} kg/mol
溶解速度	$\text{mol/cm}^2/\text{h}$	$2.778 \text{ mol/m}^2/\text{s}$
電流密度	mA/cm^2	10 A/m^2
活性化エネルギー	kcal/mol	4186 J/mol

文 献

- 1) F. Hine ; Electrode Processes and Electrochemical Engineering, p.57 (Plenum Press, New York, 1985)
- 2) K. E. Heusler ; Iron, in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol.IV (A) (A. J. Bard, Editor), p.229 (Marcel Dekker, New York, 1982)
- 3) L. M. Peter, W. Dürr, P. Bindra, and H. Gereischer ; *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 31 (1976)
- 4) J. Kawiak, T. Jedral, and Z. Galus ; *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 163 (1983)
- 5) J. Kawiak, P. J. Kulesza, and Z. Galus ; *J. Electroanal. Chem.*, **226**, 305 (1987)
- 6) 日根文男, 保田昌樹, 松井富士夫 ; 材料, **22**, 956 (1973)
- 7) F. Hine ; Electrode Processes and Electrochemical Engineering, p.61 (Plenum Press, New York, 1985)