

# G205

## 硫酸・硫酸銅水溶液中における銅イオンの電極反応と拡散

(京大) (正) 荻野文丸\*

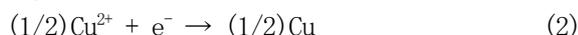
**1. 緒言:** 微小な電子回路中の銅配線は主として銅めっきにより作成される。銅めっきの工業的技術は完成されたものであるが、微小配線作成のような微小めっきに応用する為には、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の電極反応と拡散についての詳細を知る必要がある。本研究では、これらイオンの電極反応と拡散について解析した。

**2. 液組成:** 液は濃度 $C_1$ の硫酸銅・濃度 $C_2$ の硫酸水溶液とする。硫酸銅は水中では $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ に完全に電離し、硫酸も同様に $\text{H}^+$ と $\text{HSO}_4^-$ に完全に電離すると仮定するが、 $\text{HSO}_4^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ は、次の平衡反応に従うとする。



上式の平衡定数は $K=1.2 \times 10^{-2} \text{ kmol m}^{-3}$ である。よって今 $C_1=C_2=1 \text{ kmol m}^{-3}$ とすれば、各イオンの濃度は $C_1=1, C_2=0.149, C_3=1.851, C_4=0.149 \text{ kmol m}^{-3}$ となる。ここで添字1, 2, 3, 4はそれぞれ $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ を表す。

**3. 電極反応:** アノードの面積は十分大きいとすれば、アノードにおける物質流束はほぼ零とみなすことができる。従って、アノードは液と平衡にあると考えることができ、平衡条件よりアノード電位は $E_A=0.339 \text{ V}$ となる。カソードにおける反応は



および式(1)の反応、さらにカソード電位が低い場合は次の水素発生反応が起こる。



反応式(1)の反応速度は極めて速く、(2), (3)の反応速度はそれぞれ次式で表わされるとする。

$$r_{\text{Cu}} = k_{\text{Cu}} [\exp\{-F(E_c - 0.3394)/2RT\} a_1 c_1^{1/2} - \exp\{F(E_c - 0.3394)\}/2RT] \quad (4)$$

$$r_{\text{H}_2} = k_{\text{H}_2} [\exp(-FE_c/2RT) a_2 c_2 - \exp(FE_c/2RT)] \quad (5)$$

ここで、 $r$ は電極表面の単位面積、単位時間当たりの反応量、 $k$ は反応速度定数、 $F$ はファラデー定数、 $E$ は電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $a$ は活量である。添字Cu, H<sub>2</sub>, Cはそれぞれ銅、水素、カソードを表す。反応速度定数の値は $k_{\text{Cu}}=k_{\text{H}_2}=10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。

**4. 拡散方程式:** 液は十分乱流状態にあるとし、カソード近傍の境膜の厚さは $10^{-4} \text{ m}$ とする。アノードでは物質流束がほぼ零であるので、アノード近傍での拡散は考慮しない。カソード近傍の境膜内における $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの定常の拡散方程式は次式で与えられる。

$$0 = -dN_i/dz + R_{vi} \quad (6)$$

$$dC_i/dz + n_i(F/RT)(dE/dz) C_i = -N_i/D_i \quad (7)$$

$N_i$ は物質流束、 $z$ はアノードからの距離、 $R_{vi}$ は両電極間で反応により生成する成分*i*の量、 $D_i$ は拡散

係数、 $n_i$ は電荷数である。 $R_{v1}=0$ と仮定する。液本体の濃度とカソードにおける反応を境界条件として、式(6), (7)の拡散方程式を解くことにより、任意の電極間電位差 $\Delta E=E_A-E_c$ について各イオン種の濃度分布、物質流束が求められる。

**5. 計算結果:** Fig.1にカソードにおける銅イオンの物質流束の $\Delta E$ に対する変化を示す。硫酸銅濃度は変えずに、硫酸濃度を変えた場合について示す。 $N_1$ は $\Delta E < 0.2 \text{ V}$ では電位差の増大とともに大きくなり、 $0.2 \text{ V} < \Delta E < 0.3-0.4 \text{ V}$ ではほぼ一定になる(限界電流)が、 $\Delta E > 0.3-0.4 \text{ V}$ でカソードで水素発生反応が起こり始め、物質流束は再び大きくなる。また、硫酸濃度が高いほど物質流束は全体として小さくなる。細い実線は $C_2=1 \text{ kmol m}^{-3}$ で、式(7)の左辺第2項の電位勾配による強制拡散を無視した場合の物質流束の計算値である。銅イオン以外のイオンの拡散を考慮した場合に比べて物質流束の値はほぼ1/2である。

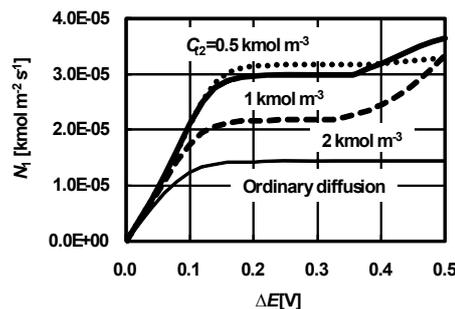


Fig.1 Variation of mass flux of  $\text{Cu}^{2+}$  with  $\Delta E$ .

Fig. 2に各イオンの濃度分布を示す。 $y=0 \text{ m}$ が境膜外縁を示し、 $y=10^{-4} \text{ m}$ がカソードである。いずれの濃度分布もほぼ直線的であるが、若干カソード近傍で勾配が大きくなっている。カソードにおける銅イオン濃度は電位差の大きい時ほぼ0で、限界電流条件となる。

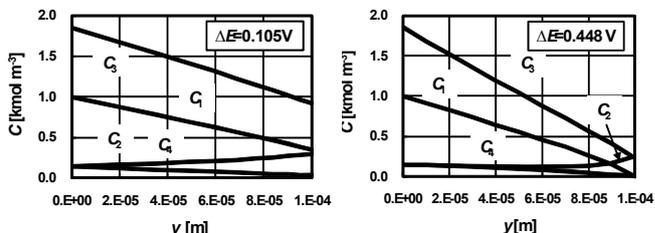


Fig. 2 Concentration distributions.

**6. 結言:**  $\text{Cu}^{2+}$ の物質流束に対する $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 各イオンの影響を明らかにした。

\*fyogino@cameo.plala.or.jp