

Improvement in Leveling of Pulse-Plated metal Deposit

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/6655

パルスめっき皮膜のレベリングの向上†

森 茂・汲田幹夫・谷本 明・魯 軍成*

金沢大学工学部 物質化学工学科††

パルス電解法に関して、様々な形状の電極を用いた場合の電解槽内の電場解析を有限要素法を用いて行い、陰極近傍の電位分布からめっき皮膜厚を算出した。得られた皮膜厚を銅めっきの実験結果と比較することにより電解槽内の電位分布とめっき皮膜厚の関係について検討を行った。さらに、パルスめっき皮膜厚の均一化に関して数値解析および実験の両面から検討を行った。その結果、1) パルスめっき皮膜厚の解析結果は実験結果と概ね一致し、有限要素法を用いる静電場解析と電位分布に基づくめっき皮膜厚算出法の妥当性が示された。2) 本解析により、パルスめっき皮膜厚と、電極間隔、寸法、形状などの幾何学的因子の関係が定量的に明らかになった。3) 遮蔽板の設置により陰極近傍の電場制御が可能となり、パルスめっき皮膜厚のレベリングの向上に効果的であることがわかった。

緒 言

近年、合金、半導体、セラミックスをはじめとする各種機能性材料の開発、改善のもと、材料本来の性質を保ちつつ表面改質により機能を付加する試みがなされている。表面改質法は、電気めっき、無電解めっき、陽極酸化、化成処理、化学緻密化法などの湿式法と物理蒸着、化学蒸着、プラズマ処理、浸炭、窒化、拡散浸透処理、溶射などの乾式法に大別され、なかでも直流電流やパルス電流を用いる電気めっきは、操作が簡便なため数多くの導電性材料の表面処理に適用されている (Zairyō Gijutsu Kenkyū Kyokai, 1993)。

電気めっきにおける金属の析出は、1) 電解溶液本体から金属イオンが陰極界面まで移動する過程、2) 陰極界面で金属イオンが還元されて吸着原子となる過程、3) 吸着原子が表面拡散して結晶成長点に至り結晶格子に組み込まれるか、吸着原子が集合して結晶核を形成しそれが成長する過程、を通して起こり (Hosokawa and Matsunaga, 1983; Ohno, 1988; Zairyō Gijutsu Kenkyū Kyokai, 1993)、通常では、1) の物質移動過程が律速段階となる条件で処理操作が行われる。溶液内拡散に関する研究 (Hosokawa and Matsunaga, 1983; Ohno, 1988; Ohno *et al.*, 1984) によれば、パルスめっきの場合、パルス電流印加時に陰極近傍に形成される拡散層がパルス休止時に緩和するため、直流めっきに比べ、拡散層が薄

くなり、高電流密度でのめっきが可能となる。その結果、拡散律速の場合に観察される針状結晶、樹枝状結晶の析出が抑制され、より平滑なめっき皮膜が得られる。加えて、高電流密度により核発生が促進され、かつ微細結晶がランダムに析出するため、結晶粒は微細化、緻密化するなどの効果が現れる。すなわち、電析物の均一性向上の観点からすれば、直流電流よりもパルス電流を用いてめっきを施す方が有利である。しかし、パルスめっきにより析出する皮膜は、直流めっきの場合以上に、陰極近傍の電位分布に直接的な影響を受け、陰極端部や凹凸部においてめっき皮膜厚の不均一化が生じる (Ogata, 1988; Zairyō Gijutsu Kenkyū Kyokai, 1993)。これは、陰極表面の局所的な電流集中によるものと考えられ、この不均一化を抑制する方法として陰極近傍に遮蔽板や補助電極を設置することが考えられる。しかしながら、電解槽内の電位分布とめっき皮膜のレベリングに関する定量的な検討はあまり行われていない。

上記の点に鑑み、本研究では、パルスめっきにおける皮膜のレベリングの向上を目的に、種々の電極を用いた場合の電解槽内の電場解析を行い、パルスめっきの実験結果と比較することで陰極近傍の電位分布とめっき皮膜厚の関係を定量的に明らかにした。また、電場制御によるめっき皮膜厚の均一化を実現するために、陰極近傍に遮蔽板を設置し、皮膜厚に与える効果について理論および実験の両面から検討を行った。

1. 理論解析

電気めっきにおける均一電着性と密接に関連する電解槽内の電位分布を検討するために、Fig. 1 に示す二次元

† 1995年9月6日受理；化学工学会第26回秋季大会（京都、1993年10月）にて一部発表

†† 〒 920 金沢市小立野2丁目40番20号

* 上海愛佩技術咨询有限公司

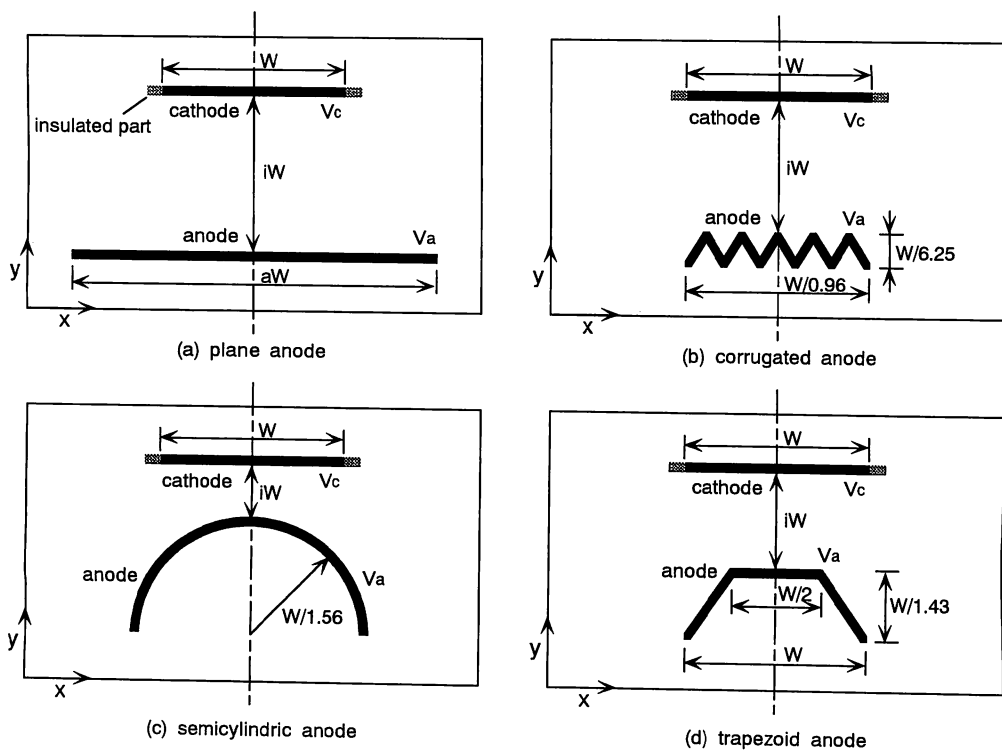


Fig. 1 Electrode configurations in the electrolytic bath

矩形電解槽モデルを用い、以下の仮定のもとで電解が進行するものとして理論解析を行った。

- 1) 電解液の導電率は十分に大きく、液中の電気抵抗は無視できる。
- 2) 電極表面への金属イオンの移動は、電位勾配による電気泳動が支配的であり、濃度勾配による拡散、電解液の対流の影響は極めて小さい。
- 3) 電位分布に影響を及ぼす分極現象は起こらない。
- 4) 陰・陽両電極は互いに対向する片面のみが電気的に活性である。

上記の仮定に基づいた場合、電解槽内は静電場とみなせ、槽内電位 ψ は次式の2次元 Laplace 方程式により表される (Kagawa and Murayama, 1986)。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0 \quad (1)$$

ここで、 x 、 y はそれぞれ陰極面に平行方向、垂直方向の座標を表す。無次元変数 $\Psi = (\psi - V_c) / (V_a - V_c)$ 、 $X = x/W$ 、 $Y = y/W$ を導入し、整理すると、

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} = 0 \quad (2)$$

となる。

また、境界条件は、以下のように与えられる。

陽極表面： $\Psi = 1$

陰極表面： $\Psi = 0$

電解槽壁、遮蔽板表面： $\frac{\partial \Psi}{\partial n} = 0$ (3)

ここで、 $\partial/\partial n$ は外向き法線方向微係数を表す。

また、電解槽内の有次元電界成分は、無次元電位を用いて表され、

$$E_x = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{(V_a - V_c)}{W} \quad (4)$$

$$E_y = -\frac{\partial \psi}{\partial y} = -\frac{\partial \Psi}{\partial Y} \frac{(V_a - V_c)}{W} \quad (5)$$

となる。さらに、電解液の導電率 σ を一定とすれば、次式により局所電流密度が求められる。

$$i_x = -\sigma E_x \quad (6)$$

$$i_y = -\sigma E_y \quad (7)$$

ここで、電解の際の電流効率を1、すなわち電析量が Faraday の法則に従うと仮定すれば、通電時間内に試験極表面上の任意位置に流入する電気量は、その点における電析量に比例することになる。すなわち、局所の無次元めっき皮膜厚は次式により局所電流密度 $i_{y,c}$ と平均電流密度 $\langle i_{y,c} \rangle$ から求められる。

$$\delta = \frac{i_{y,c}}{\langle i_{y,c} \rangle} \quad (8)$$

解析は、以下の手順で行った。1) 2次元矩形電解槽内に対して1次三角要素を作成し、Eqs. (2), (3) から槽内

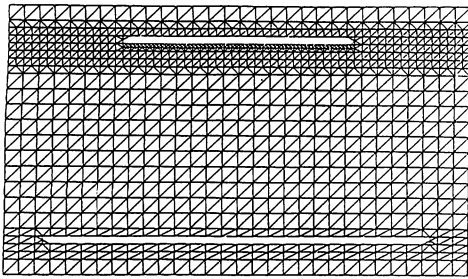


Fig. 2 Finite elements of the electrolytic bath

電位分布を求める、2) 各三角要素、特に電位変化が大きいと予想される電極周辺の要素の細分化と電場計算を計算結果がほぼ同一になるまで繰り返し、槽内電位分布を求める、3) Eqs. (4)~(8) に従って試験極表面上のめっき皮膜厚を算出する。なお、Fig. 2 に本解析で使用した1次三角要素分割図を平行平板電極を用いた場合を例として示す。この場合の1次三角要素数および節点数はそれぞれ1808個、998個である。

2. 実験装置および方法

本研究では、理論解析の妥当性を検討するために、一般的な電解槽を用いてパルスめっき実験を行った。具体的には、恒温槽を0.9 M-CuSO₄/0.5 M-H₂SO₄系電解液24 lで満たし、その中にアクリル樹脂製の電解セル(幅130 mm, 奥行き75 mm, 高さ120 mm)を設置した。電極は、陰極(試料極)としてニッケル板(電解面積: 50×50 cm²)を、陽極として含燐銅板(電解面積: 100×100 cm²)をそれぞれ使用し、Fig. 1に示すように、陽極には、平板形の他に、波形、半円形、台形と形状の異なる電極を4種類用意した。陰極は前処理として、エメリー研磨(#400-#1500)、アルカリ脱脂を行い、片面をフロンマスクにより絶縁した後に、希硫酸で洗浄し、電解セル内の所定位置に懸垂設置した。

電解は、303 K(一定)、通気攪拌のもと、パルス電源装置(北斗電工(株)製、HCP-301 H)を使用し、パルス時間5 ms、パルス休止時間95 ms、パルス電流密度0.16 A·cm⁻²の定電流パルスを発生させ、平均のめっき厚が50 μmとなるように通電時間4.7 hの条件で実施した。なお、電解中の電流および電位波形は、オシロスコープ(Tektronix Inc. 製、TDS 320)により監視した。電解終了後、試料極を電解槽から取り出し、洗浄、絶縁膜の剥離、再洗浄、乾燥の工程の後に、めっき皮膜厚を測定した。測定には、電磁誘導式膜厚計(ケット科学研究所製、LE-210)を使用し、試料をX-Yステージ上に、一点接触定圧式プローブをポイントゲージにそれぞれ固定し、プローブをめっき面に垂直に押し当て格子状に

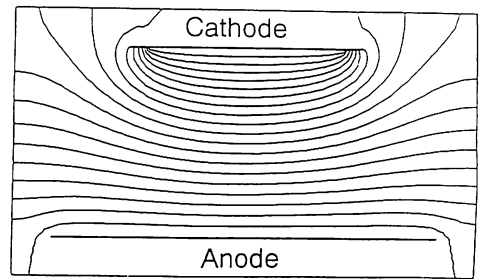


Fig. 3 Potential contour in the electrolytic bath (plane anode, $a=2.0$, $i=1.0$, $\Psi_a=1.0$, $\Psi_c=0.0$, interval: 0.05)

51×51点の膜厚を測定した。なお、測定精度は膜厚15 μm未満±0.3 μm, 15 μm以上±2%である。

3. 結果および考察

3.1 電解槽内電位分布

Fig. 3に、先述の計算手法により求めた電解槽内等ポテンシャル線図の一例を典型的な平行平板電極を用いた場合について示す。解析条件は、 $a=2.0$ ([陽極幅]/[陰極幅])、 $i=1.0$ ([電極間隔]/[陰極幅])である。また、陽極と陰極(試料極)の無次元電位はそれぞれ1, 0であり、図中の等電位線は0.05刻みで表した。本図より、陽極近傍の等電位線はほぼ陽極に沿った平行線であるが、槽壁近傍の等電位線は陰極に近づくにしたがって陰極方向に湾曲することがわかる。一方、陰極近傍では、全体的に等電位線の間隔が狭まる傾向にあり、とりわけ陰極端部の絶縁部分に等電位線が集中して非常に密になる。また、陰極裏側への等電位線の回り込みも若干観察される。

これらのことから、陰極端部の電位勾配が中心部に比べかなり大きくなるため、めっき皮膜も中心部より端部において厚くなるものと予想される。しかしながら、本図のような等ポテンシャル線図からではめっき皮膜厚の十分な定量的検討は困難と考えられるため、次節以降の考察では、Eqs. (6)~(8)より算出される無次元めっき皮膜厚の結果に基づいて検討を行う。

3.2 めっき皮膜厚に及ぼす幾何学的因子の影響

先述したように、めっき皮膜のレベリングの向上を図るためには、陰極表面への金属イオンの移動を一様にするような電場が必要となる。ここでは、電場に最も影響を及ぼすと考えられる電極間隔、寸法、形状などの幾何学的因子を取りあげ、それらの因子がめっき皮膜厚にどのような影響を及ぼすかを理論と実験の両面から検討した。

めっき皮膜厚分布 Fig. 4に、実測のめっき皮膜厚分布を平板形電極($a=2.0$, $i=1.0$)を用いた場合を例

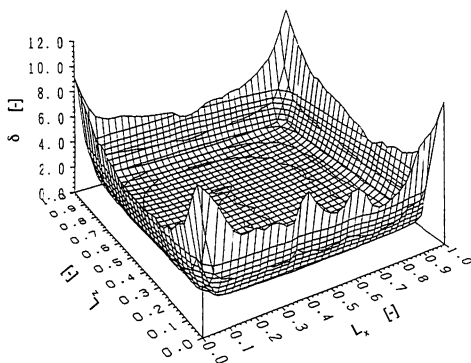


Fig. 4 Thickness distribution of copper deposit on the cathode (plane anode, $a=2.0$, $i=1.0$)

にして3次元的に示す。図中、皮膜厚は陰極面上の無次元座標 (L_x , L_z) に対して示し、各測定点の値をそれらの平均値で正規化した無次元量で表した。本図から、めっき皮膜は陰極中央部では比較的均一であるが、端部に向かうにしたがって厚くなる傾向にあり、とりわけ、陰極の四隅では皮膜厚が顕著に増大し、最大で平均皮膜厚の9倍程度になることがわかる。これは、陰極の端部に電流が集中するためと考えられ、四隅ではその影響が特に大きくなることによるものと推測される。また、陰極端部ではめっき皮膜が急激に厚くなるため測定プローブを垂直に押し当てるのが困難な場合があり、測定値に誤差が生じる可能性がある。

電極間隔と寸法 Fig. 5 に、平行平板電極 ($a=2.0$) の間隔を変化させてめっきを施した場合の皮膜厚の解析結果と実験結果を比較して示す。図中、縦軸は無次元めっき皮膜厚、横軸は陰極面上の無次元座標 L_x を表しており、縦軸は各解析および実験条件における皮膜厚の差異を明確にするために対数表示とした。また、実測の無次元めっき皮膜厚には、陰極面 $L_z=0.5$ 上の L_x 方向における局所の測定値をそれらの平均値で正規化した値を用いた。さらに、めっき皮膜厚の均一性を数値化して検討するために、新たに不均一指数 P を次式で定義して、図中に併示した。

$$P = \frac{\sigma_\delta}{\langle \delta \rangle} \quad (9)$$

ここで、 σ_δ は皮膜厚の標準偏差、 $\langle \delta \rangle$ は平均皮膜厚を表している。この値が小さいほど均一性に優れていることを意味し、皮膜厚が完全に均一であればこの値は0となる。

本図から、電極間隔に関わらず、めっき皮膜厚は陰極中央部において薄く、端部に向かうにしたがって増大する傾向にあり、各解析結果と実験結果は概ね一致していることが分かる。このことから、採用した電場解析法と

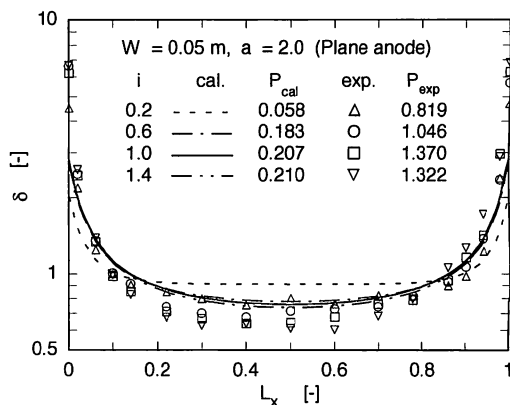


Fig. 5 Effect of distance between electrodes on thickness distribution of copper deposit (plane anode, $a=2.0$)

それに基づくめっき皮膜厚算出法の妥当性が示されたものと考えられる。電極間隔の影響については、間隔を狭めた $i=0.2$ の場合には、広い場合に比べて、めっき皮膜厚が陰極中央部で増大、端部で減少し、不均一性が改善されることが分かる。一方、 i 値が0.6を越える場合には、めっき皮膜厚の分布形状はほとんど変化しないことが伺える。このことは、不均一指数からも裏付けられ、 $i=0.2$ の場合の P 値は計算値、実測値ともに最小となり、めっき皮膜厚の均一性が向上していることが分かる。また、めっき皮膜厚の解析結果と実験結果を比較すると、陰極中央部では実測値が計算値を下回り、端部ではその逆の結果になることが観察される。これは、実験で得られた電析物の場合、陰極端部に析出する結晶の性状が中央部のものとは異なり樹枝状であり、電解時間の経過と共に、さらに電析物が堆積するために、陰極端にますます電流が集中し、その析出が加速されることによるものと考えられ、相対的に電流の流れ込みが減少する中央部ではめっき皮膜が薄くなるものと推測される。したがって、電析物の結晶性状や堆積の影響を考慮していない本解析法から得られた結果との比較では、陰極端部において実験結果が解析結果を上回り、中央部ではその逆の傾向を示すものと考えられる。

パルスめっきでは、金属イオンの移動過程が電析過程の律速段階となるため、陽極幅を陰極より小さくする場合も考えられる。ここでは、陽極幅を陰極の半分 ($a=0.5$) にした場合のめっき皮膜厚について電極間隔をパラメータに理論解析を行った。その結果を Fig. 6 に示す。本図から、 $i=0.6\sim 1.4$ の時は概ね Fig. 5 と同様の傾向を示すが、電極間隔が狭まるにしたがいめっき皮膜厚が幾分均一になる様子が伺える。しかし、さらに電極間隔を狭めると、陰極中央部の皮膜が盛り上がり、それに呼

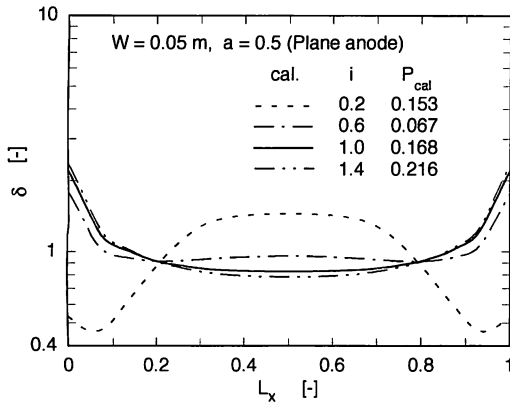


Fig. 6 Effect of distance between electrodes on thickness distribution of metal deposit (plane anode, $a=0.5$)

応して端部の皮膜が極めて薄くなるなど Fig. 5 とは全く異なった傾向を示すことが分かる。これは、電極間隔が極端に狭い場合には、等電位線が中央部に密に、端部で疎になり、電流が中心部に向かって多く流れ込むためと考えられる。

以上の結果から、平行平板電極を用いてパルスめっきを施した場合、電極間隔が狭まるにしたがい皮膜厚に対する電極寸法の影響が顕著になることが明らかとなった。また、めっき皮膜のレベリングの向上を図るには、陽極幅が陰極のそれより大きな場合には、電極間隔を狭くする必要があり、小さな場合では最適な電極間隔が存在することなどがわかった。

陽極形状 電解槽内の電場を変化させる因子のひとつとして電極形状があげられる。本研究では、陽極形状を波形、半円形、台形と変化させてめっき実験を実施し、その各々について解析を行った。いずれの形状の陽極においても電極面積は $a=2.0$ の平板陽極と同一である。ここではそれらの代表例として、Fig. 7 に、半円形陽極を使用し、電極間隔を変化させた場合のめっき皮膜厚の実験および解析結果について Fig. 5 と同様の整理を行った結果を示す。本図から、半円形陽極を用いた場合でも、陰極端部においてめっき皮膜が厚くなり、特に、電極間隔を広げた $i=0.6, 1.0$ の場合の皮膜厚分布の形状は平板陽極の場合に類似することが観察される。しかし、電極間隔 $i=0.2$ の場合、実験および解析結果ともに陰極中央部のめっき皮膜が厚くなり、その分布形状が陽極形状に対応する様子が伺える。一方、他の波形、台形陽極を用いた場合のめっき皮膜厚分布の実験および解析結果も Fig. 7 と同様の傾向を示し、とりわけ、台形陽極の場合は、半円形陽極の場合のそれに酷似した結果になることが明らかとなった。波形陽極の場合は、 $i=0.1$ と極端に

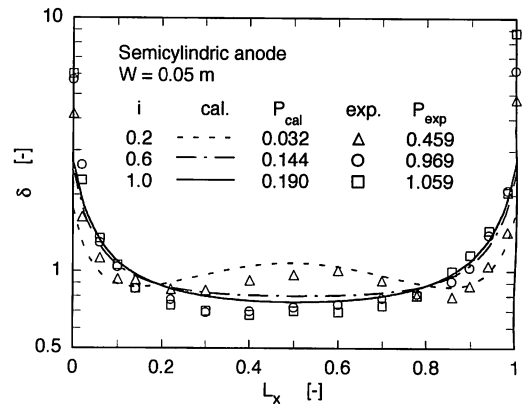


Fig. 7 Effect of distance between electrodes on thickness distribution of copper deposit (semicylindric anode)

電極間隔を狭めたときのみめっき皮膜厚分布が波形となることが観察された。なお、解析から得られた不均一指数を陽極の形状別に $i \geq 0.6$ の範囲で比較すると、電極間隔が同じであれば波形陽極を用いた場合が最も小さな値となることが分かった。

これらのことから、非平板陽極を用いた場合、電極間隔が非常に狭くなると陰極近傍の電界が陽極形状に直接影響されるために、それに対応した凹凸を伴うめっき皮膜が形成され、皮膜の平滑化を妨げることが分かった。また、電極間隔が広くなるにしたがい陰極近傍の電界が平板陽極の場合に類似してくるため、陽極形状はめっき皮膜厚分布へあまり影響を及ぼさなくなることが明らかとなった。

3.3 遮蔽板設置によるめっき皮膜の均一化

前節までに、電極間隔や陽極形状の変化によるめっき皮膜の均一化について検討したが、いずれの場合も陰極端部における皮膜厚の増大を大きく改善するには至らなかった。そこで、その原因と考えられる陰極端部への電流集中を防ぐために、陰極の両端近傍に絶縁性の遮蔽板を設置することを考え、その設置条件がめっき皮膜厚に及ぼす影響について検討を行った。具体的には、Fig. 8 に示すように $a=2.0, b=1.0$ の平行平板電極を設置した上に、2枚の遮蔽板(幅 32 mm, 厚さ 2 mm)を陰極に対して傾斜させてめっきを施した。なお、遮蔽板と陰極の間隔は $W/50$ (1 mm) に固定した。この場合のめっき皮膜厚に関する実験および解析結果を、陰極と遮蔽板のなす角度 θ をパラメータとして Fig. 9 に示す。また、遮蔽板を陰極に対して垂直に設置した場合の電解槽内等ポテンシャル線図を Fig. 10 に示す。

Fig. 9 から、めっき皮膜厚の解析結果は実験結果と比較的良好な一致を示しており、陰極近傍に遮蔽板を設置

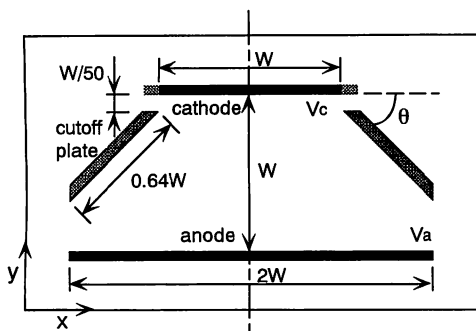


Fig. 8 Configurations of electrodes and cutoff plates in the electrolytic bath

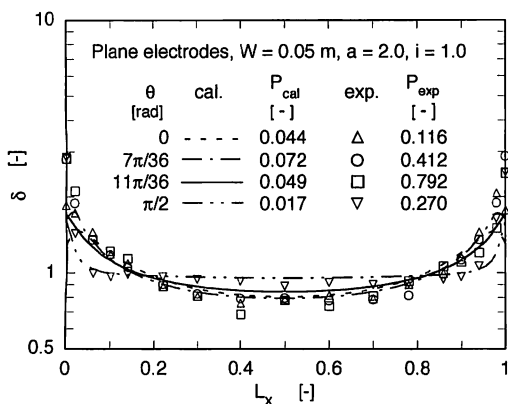


Fig. 9 Effect of set angle of cutoff plate against cathode on thickness distribution of copper deposit

した場合においても、採用した電場解析法とそれに基づくめっき皮膜厚算出法が妥当であることが分かった。また、遮蔽板の無い Fig. 5 の結果と比較すると、実験および解析結果ともに遮蔽板を設置することで陰極端部の皮膜厚が大きく減少し、それに対応して中央部の均一化が促される様子が伺え、このことは、不均一指数の比較からも明らかである。さらに、この傾向は遮蔽板設置角度の上昇に伴って強まり、遮蔽板を垂直に設置した場合は、めっき皮膜厚は陰極中央部と端部において平均化され、試料全体における均一性がかなり向上していることが認められる。これは、Fig. 10 の等ポテンシャル線図からもわかるように、遮蔽板と陰極に囲まれた領域における等電位線が陰極に近づくにしたがい平行になり、陰極面に流れ込む電流の分布に偏りがなくなるためと考えられる。また、Fig. 10 から、陰極と遮蔽板の 1 mm の隙間に等電位線が密集している様子が観察されるが、Fig. 9 の結果と併せて考えると、ここでの急激な電位勾配の存在がめっき皮膜厚の増大に繋がるものと推測される。すなわち、陰極の全領域におけるめっき皮膜の均一化には、

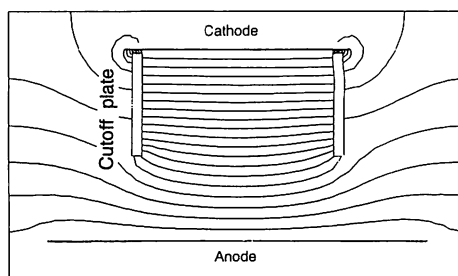


Fig. 10 Potential contour in the electrolytic bath in case of including cutoff plates near the cathode (plane anode, $a=2.0$, $i=1.0$, $\Psi_a=1.0$, $\Psi_c=0.0$, interval: 0.05)

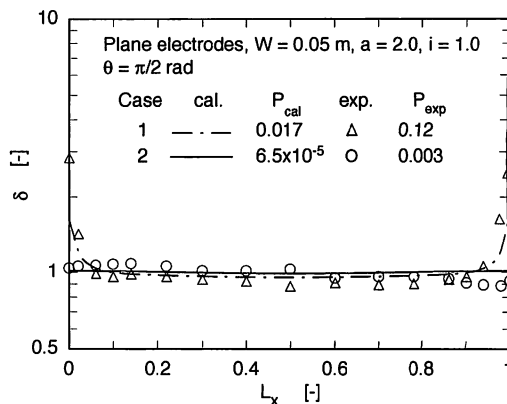


Fig. 11 Effect of space between cutoff plate and cathode on thickness distribution of copper deposit (case 1: with space, case 2: without space)

遮蔽板を陰極に対して垂直に設置し、さらに双方を密着させることで達成できるものと予想される。そこで、垂直遮蔽板の密着による効果について検討を行った。なお、遮蔽板を陰極に対して平行に設置し、陰極との間隔を変化させた場合についても解析を行ったが、平行に設置するだけではめっき皮膜の不均一化を著しく改善することは困難であることが確認された。

Fig. 11 に、垂直設置した遮蔽板を陰極に密着させた場合のめっき皮膜厚分布を密着させなかった場合と比較して示す。本図から、実験および解析結果ともに、遮蔽板を密着させた場合では、非密着の場合に比べ陰極端部のめっき皮膜厚が減少し、陰極全域にわたって平均皮膜厚と同程度の値となっており、ほぼ均一な皮膜が得られていることが分かる。

以上のことから、平板電極間に遮蔽板を設置することで陰極近傍の電界の制御が可能となり、めっき皮膜のレベリングの向上に効果的であることが明らかとなった。とりわけ、垂直遮蔽板を陰極に密着設置した場合には、

陰極面上にはほぼ均一なめっき皮膜を形成させ得ることが分かった。

結 言

パルスめっきにおける皮膜のレベリングの向上を目的に、種々の電極を用いた場合の電解槽内の電場解析を行い、陰極近傍の電位分布とめっき皮膜厚の定量的な関係、さらには遮蔽板の設置によるめっき皮膜の均一化への効果について理論および実験の両面から検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

1) パルス電解によるめっき皮膜厚の解析結果は実験結果と概ね一致し、有限要素法を用いる静電場解析とそれに基づくめっき皮膜厚算出法の妥当性が示された。

2) 本解析法により、パルスめっき皮膜厚と、電極間隔、寸法、形状などの幾何学的因子の関係が定量的に明らかになった。

3) 陰極近傍に遮蔽板を設置することで、めっき皮膜厚のレベリングの向上が可能となることが判明した。

[謝 辞] 本研究の遂行にあたり、試料をご提供いただいた本多金属工業株式会社に心から謝意を表します。

Nomenclature

a	= dimensionless parameter on anode width	[—]
b	= dimensionless parameter on distance between cutoff plate and cathode	[—]
E_x	= x component of intensity of electric field in the electrolytic bath	[V·m ⁻¹]
E_y	= y component of intensity of electric field in the electrolytic bath	[V·m ⁻¹]
i	= dimensionless parameter on distance between electrodes	[—]
i_x	= x component of current density in the electrolytic bath	[A·cm ⁻²]
i_y	= y component of current density in the electrolytic bath	[A·cm ⁻²]
$i_{y,c}$	= local current density on the cathode surface	[A·cm ⁻²]
$\langle i_{y,c} \rangle$	= averaged current density on the cathode surface	[A·cm ⁻²]
L_x	= dimensionless x coordinate on the cathode surface	[—]

L_x	= dimensionless coordinate in the direction perpendicular to the x - y plane	[—]
n	= coordinate in the normal direction	[—]
P_{cat}	= unevenness index on theoretically predicted thickness of metal deposit	[—]
P_{exp}	= unevenness index on observed thickness of metal deposit	[—]
V_a	= electric potential of anode	[V]
V_c	= electric potential of cathode	[V]
W	= cathode width	[m]
x	= coordinate in the direction along the cathode surface	[m]
X	= dimensionless x coordinate	[—]
y	= coordinate in the direction perpendicular to the cathode surface	[m]
Y	= dimensionless y coordinate	[—]
δ	= dimensionless local thickness of metal deposit on the cathode	[m]
$\langle \delta \rangle$	= averaged thickness of metal deposit on the cathode	[m]
θ	= set angle of cutoff plate against cathode	[rad]
σ	= electric conductivity	[S·m ⁻¹]
σ_s	= standard deviation of local thickness of metal deposit	[m]
Ψ	= dimensionless electric potential	[—]
ψ	= electric potential	[V]

Literature cited

- Hosokawa, K. and M. Matsunaga ; "Pulse Plating", *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **34**, 98-105 (1983)
- Kagawa, Y. and K. Murayama ; Basic niyuru Denki Denshi Yugenyo-so-ho, p.18-59, Kagaku Gijutsu Shuppansha, Tokyo (1986)
- Ogata, M. ; "Some Problems in Pulsed Electrodeposition", *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 180-184 (1988)
- Ohno, I. ; "Fundamental Aspects of Pulse Plating", *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 149-155 (1988)
- Ohno, I., T. L. Lam and S. Haruyama ; "Mass Transfer in Pulse Plating", *Denki Kagaku*, **52**, 752-757 (1984)
- Zairyo Gijutsu Kenkyu Kyokai ; Jitsuyo Hyomen Kaishitsu Gijutsu Soran (Surface Modification Technology), p. 31-146, Sangyo Gijutsu Service Center, Tokyo (1993)

Improvement in Leveling of Pulse-Plated Metal Deposit

Shigeru Mori, Mikio Kumita, Akira Tanimoto and Junchen Lu*

Dept. of Chem. & Chem. Eng., Kanazawa Univ., Kanazawa 920

Key Words: Surface Treatment, Pulse Plating, Numerical Analysis, Potential Contour, Metal Deposit Leveling

An electric potential field in an electrolytic bath that contains electrodes of various geometric shapes for pulse plating was numerically analyzed by using the finite element method, and dimensionless thickness distribution of metal deposit on the cathode was estimated from the potential distribution in the bath. Relations between the potential distribution in the bath and the thickness distribution of metal deposit were investigated on the basis of both calculated results and experimental data for pulse plating of copper. Moreover, an improvement in leveling of the pulse-plated metal deposit was discussed.

The calculated results of dimensionless thickness distributions of metal deposit on the cathode agreed with the experimental ones, showing the validity of the numerical analysis employed in this work. Relations between the thickness distributions of metal deposit and the geometric factors such as distance between the electrodes, size and shape of the electrodes were quantitatively clarified by the present numerical analysis. Furthermore, by including cutoff plates near the cathode, the electric potential field in the bath could be controlled, and leveling of the pulse-plated metal deposit was also improved effectively.

~~~~~

\* Shanghai A-Pex Technique Consulting Co., LTD.