

まつもと かつとし

氏 名 松 本 克 才

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学 位 授 与 年 月 日 平 成 1 4 年 1 2 月 1 1 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 6 1 年 3 月

東北大学大学院工学研究科金属工学専攻博士課程前期課程修了

学 位 論 文 題 目 金 属 酸 化 物 お よ び 金 属 の
湿 式 溶 解 プ ロ セ ス に 関 す る 速 度 論 的 研 究

論 文 審 査 委 員 主 査 東 北 大 学 教 授 谷 口 尚 司 東 北 大 学 教 授 井 口 泰 孝
東 北 大 学 教 授 板 垣 乙 未 生

論 文 内 容 要 旨

一般に固-液系不均一溶解反応においては、液相では、流れ、物質移動およびイオン平衡が関与し、固-液界面では、化学反応が関与する。したがって、溶解プロセスについて考察を行う際には、これらの現象を十分に把握した上で検討を行う必要がある。本研究は湿式溶解プロセスに対する知見を得ることを目的とし、溶解プロセスの代表例である、金属酸化物の酸浸出と回路用銅箔のウェットエッチングに対する速度論的研究を行ったものである。

金属酸化物の酸浸出プロセスは非鉄湿式製錬プロセスの中でも重要な工程の一つであり、その速度論的考察を行うことは重要である。本研究では、亜鉛の湿式製錬における浸出プロセスに着目し、酸化亜鉛、酸化第二鉄およびジンクフェライトの酸溶液に対する浸出挙動に対してそれぞれ考察を行った。

銅箔のウェットエッチングは、近年の電子産業の発展に関与するものである。ここ数年、集積回路の小型化、高密度化への要望がますます高まっているため、高度な加工技術と信頼性の向上が重要となっており、ウェットエッチングによる溶解の制御は、工業上、大きな課題となっている。この制御を行う上では現象を的確に捉えることが重要であるが、配線板の製造工程における操業条件は経験のみに頼っているのが現状である。近年、その手法は限界に近づいたように思われるが、現状ではエッチング機構そのものの理解すら行われていない。そこで本研究では回路用銅箔のウェットエッチングに対して、そのエッチング機構を明確にすることを目的とし、攪拌槽を用いてエッチング実験を行った。またさらに、エッチングの進行に伴うキャビティ形状変化について実験的・理論的考察を行った。なお本実験ではエッチング液として、実操業で主に用いられている塩化第二銅溶液および塩化第二鉄溶液を用いた。

本論文は緒論、結論を含め、全7章から構成される。2章から4章までは金属酸化物の酸浸出について、5章および6章は銅箔のウェットエッチングに対する研究について書したものである。

第2章 ZnO の酸溶液による浸出速度

2章では、酸化亜鉛の酸溶液への浸出実験を行い、その速度に対する考察を行った。

まず、乱流下における ZnO-酸溶液系の液側物質移動を考察することを目的として、球形の酸化亜鉛試料を用いて攪拌槽内における酸浸出実験を行い、初期浸出速度を求め、考察を行った。また装置内の固体球の物質移動特性を明確にするため、安息香酸-水系のモデル溶解実験も行った。酸化亜鉛の浸出速度は攪拌羽根の回転数の0.6乗に比例した。この結果は、安息香酸-水系のモデル実験結果と一致した。また見かけの活性化エネルギーはおよそ 15kJ/mol と求まり、この浸出過程は液側物質移動律速であることが示された。

そこで、境界説に準拠した物質移動モデルを構築し、実験結果との比較を行った。その結果を図1に示す。図より、濃度勾配による拡散と電氣的相互作用を考慮した物質移動モデルにより計算した浸出速度は、実測値とほぼ一致した。

次に、イオン系の物質移動現象を流れとの関連において明確にするために、層流下の流れ場における ZnO 円柱試料の硝酸溶液による浸出実験を行い、その初期浸出速度および局所浸出速度を測定した。その結果、上昇流における浸出速度は下降流による浸出速度に比べて小さくなった。これは液の密度差による重力の影響によるものである。この系の物質移動に対し、流れおよび各イオン種の物質移動に対する数値解析を行った。その結果を図2に示す。図より定常状態下において、重力の影響も含め、各イオン種の物質移動現象を計算により表示し得ることができた。また、図3に示すように浸出速度も見積もることができた。しかし、上昇流低流量の条件下では、計算結果を得ることができなかったが、これは酸

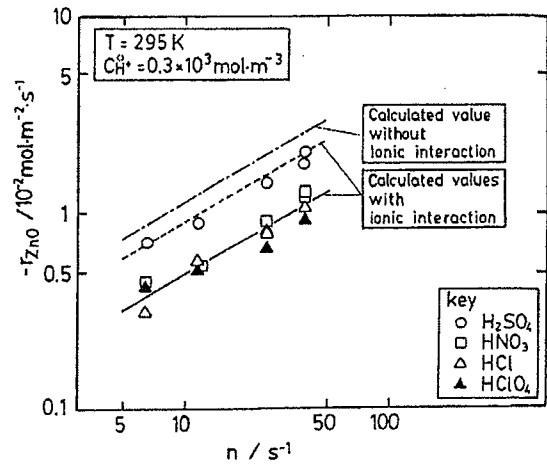


図1 浸出速度の実測値と計算値の比較 (攪拌槽)

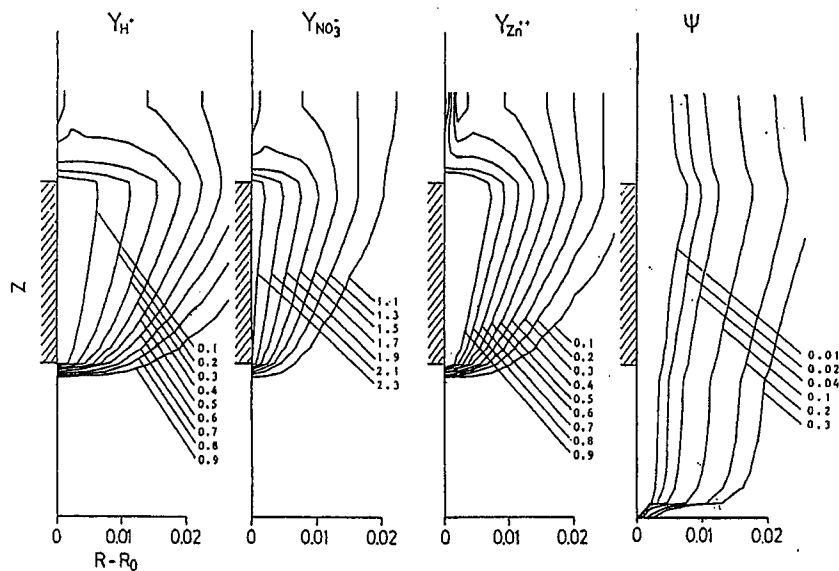


図2 系内の各イオン濃度分布および流れ関数(上昇流、 $V^*=264$, $C_0=0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$)

化亜鉛の溶解に伴い液の密度差に起因した重力の影響を受け、流れが非定常になったためである。

第3章 酸化第二鉄の酸浸出速度

3章では、酸化第二鉄の酸浸出現象について考察を行った。

酸化第二鉄の酸浸出速度は極めて遅いため、試料としては表面積が大きい粉末試料を用いて、攪拌槽内で実験を行った。液は硝酸および塩酸溶液を用いた。実験結果より、浸出速度は攪拌羽根の回転数に依存せず、液温度依存性から見かけの活性化エネルギーが高いことがわかり、酸化第二鉄の酸浸出は界面における化学反応が律速であることを確認できた。初期浸出速度は、試料の焼結条件、粒子径などの相違によらず、試料の比表面積に比例した。また浸出速度は、水素イオン濃度に比例し、塩酸溶液による浸出においては、塩素イオン濃度にも比例した。

反応を長期にわたって行ったところ、いずれの酸溶液においても浸出速度は反応の進行とともに加速した。この場合、単位表面積あたりの浸出速度が増加した。実験後の粉末試料を走査顕微鏡で観察したところ、試料の一部が凹凸を持って溶解していた。そこで、浸出に伴う酸化第二鉄の表面状態変化を観察するために、平板状試料を用いた浸出実験を行い、結晶面の溶解現象について検討した。その結果、溶解している部分は(0001)面であることがわかり、その面が、凹凸状に溶解していることが観察された。そこで、画像解析で(0001)面の面積率を求めたところ、全体の面積の25%を占めていることがわかった。この結果と粉末試料の表面積測定結果より、粉末試料の浸出に伴う全表面積変化を定量的に予測することができ、速度の加速現象を(0001)面の優先溶解とその面の表面積増加により説明することができた。(図4参照)

第4章 ジンクフェライトの酸浸出挙動

4章では、ジンクフェライトの酸浸出について、攪拌槽を用いて粉末試料の浸出実験を行い、考察を行った。

初期浸出速度はいずれの酸溶液においても攪拌羽根の回転数に依存しなかった。また見かけの活性化

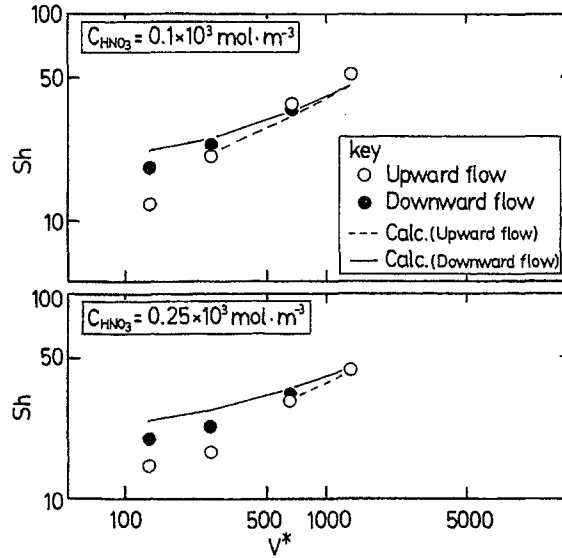


図3 溶解速度の実測値と計算値の比較(液流量依存性)

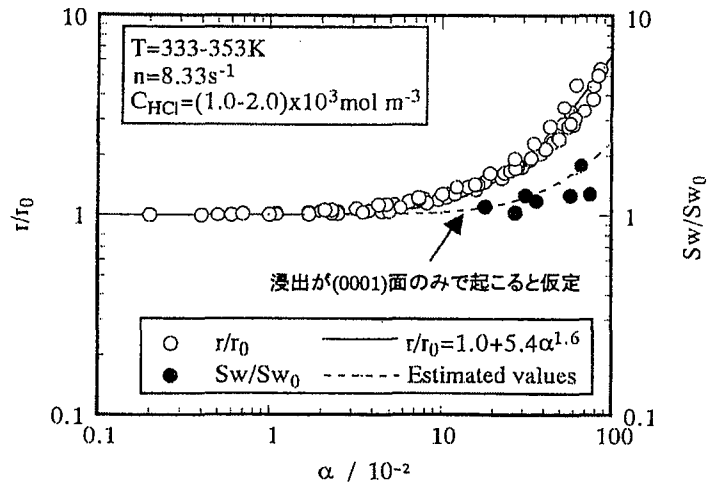


図4 浸出速度と比表面積の変化

(図4参照)

エネルギーもそれぞれ高く、この浸出は界面における化学反応律速であることを確認することができた。浸出速度は水素イオン濃度に対し、一次の依存性を持った。

一方、硝酸溶液による浸出実験において、図5に示すように特定の実験条件下において浸出速度の減速する現象および亜鉛の優先溶解がみられた。また実験に伴う粒子数の経時変化を調べたところ、図6に示すように、この現象を示す条件下では、反応の進行とともに総粒子数が減っていた。また実験前後の粒子の顕微鏡観察をおこなったところ、実験後の試料粒子に凝集体が多く観察された。つまり浸出速度の減速現象は、試料粒子の凝集に伴う反応界面積の減少によるものと考えられた。また、この実験後の凝集粒子について各種分析を行ったところ、窒素酸化物の存在が明らかになり、試料粒子間に鉄が濃縮していることがわかった。したがって、これらの化合物が粒子間の結合剤の役割をしているものと考えられた。

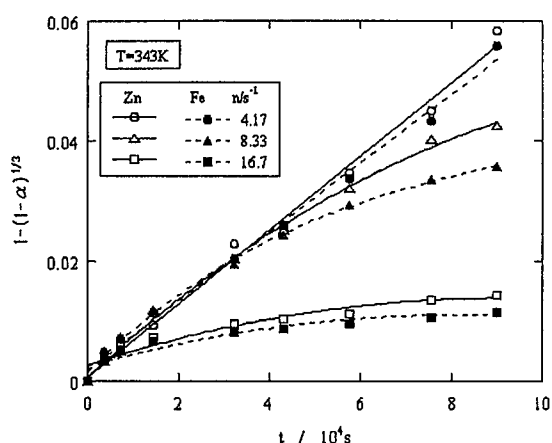


図5 浸出率の経時変化 ($C_0=1.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$)

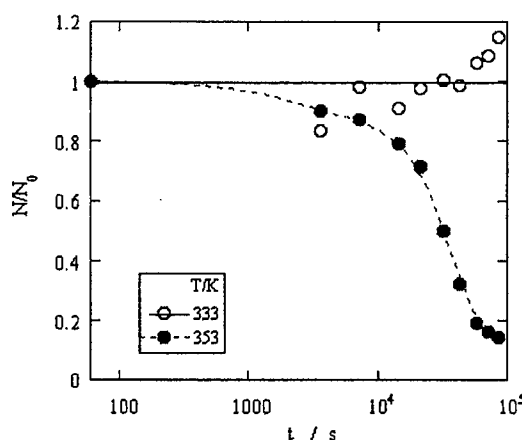


図6 粒子数の経時変化
($C_0=1.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, $n=8.33 \text{ s}^{-1}$)

第5章 塩化第二銅溶液による銅のウェットエッチング

5章では、攪拌槽内における銅箔の塩化第二銅溶液によるエッチング実験を行った。塩化第二銅溶液は液の再生が容易なため、実操業で広く用いられているエッチング液である。実験に先立ち、安息香酸-水系のモデル実験を行った。その結果と銅のエッチング速度を比較したところ、いずれも攪拌羽根の回転数に対し、約 0.7 次の依存性を示した。またエッチング速度の液温度依存性より、見かけの活性化エネルギーを求めたところ約 26kJ/mol となり、本エッチングは液側物質移動律速であることがわかった。銅と CuCl の溶解速度を比較したところ、図7に示すように CuCl₂ 濃度が 0.5mol/l 以上の条件では、エッチングの際、銅表面における Cu と CuCl₂ の反応によ

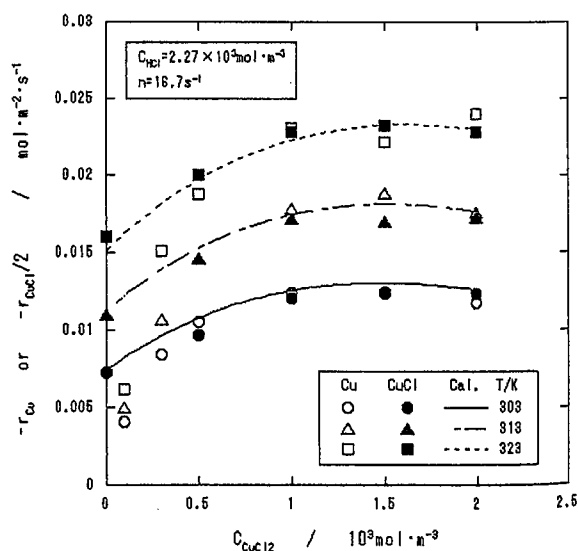


図7 CuとCuClの溶解速度の計算値との比較

り CuCl が生成・析出していることがわかった。また、エッチング反応は、銅表面に析出した CuCl がさらに Cl⁻ と反応して生成した CuCl₂⁻ がバルク液中に移動していく過程が律速であることがわかった。

CuCl₂ 濃度の低い領域では、CuCl の溶解速度は銅のエッチング速度より高くなった。この条件下において、境膜説に準拠した液中各種成分の物質移動モデルによってそのエッチング速度を見積もることができ、銅表面における CuCl₂⁻ 濃度が飽和に達していないことがわかった。

エッチングによるキャビティの形状変化に対し、境膜説に基づくエッチングキャビティ形状の計算したところ、計算結果は、レジスト間隔 20 μm では境膜外縁固定モデルに、100 μm では境膜外縁移動モデルに一致し、その中間のレジスト間隔では二つのモデルの中間の値となった。これはレジスト間隔が広くなるに従い、液本体の流れがキャビティ内部に侵入しやすくなるためと考えられる。

第6章 塩化第二鉄溶液による銅のウェットエッチング

6章では、塩化第二鉄溶液による銅のエッチングについて考察を行った。塩化第二鉄溶液は、微細回路形成時に用いられているエッチング液である。実験結果より、この系のエッチング速度も攪拌羽根の回転数の 0.7 次に依存し、見かけの活性化エネルギーは約 25 kJ/mol となり、本系の液側物質移動律速であることがわかった。銅と CuCl の溶解速度を比較したところ、CuCl の溶解速度が高くなり、エッチング時に銅表面に CuCl が析出していないことがわかった。銅のエッチング速度は塩化第二鉄濃度に対して、放物線状の依存性を示した。この依存性は Fe³⁺ の拡散係数、境膜厚さの濃度依存性を考慮することで説明することができた。

回路用銅箔のキャビティ成長について、銅のエッチング反応が Fe³⁺ の物質移動律速であると仮定して、境膜説に基づいた数学的モデルを構築し、回路用銅箔のエッチング実験結果と比較を行った。その結果を図 8 に示す。図より、塩化第二銅溶液によるエッチングの場合と同様に、レジスト間隔が狭い場合は境膜外縁固定モデルに、広い場合は境膜外縁移動モデルにほぼ一致していることがわかる。これは系内の最小渦の大きさ(η)との関連が見られ、レジスト間隔が広くなるとキャビティ内への液本体の流れの影響が大きくなるためと考えられる。また実験の条件に関わらず、レジスト下部方向への溶解量（アンダーカット）の評価には、境膜外縁固定モデルが有効であることがわかった。これはレジスト下部には、液本体の流れが入り込まないためと考えられる。

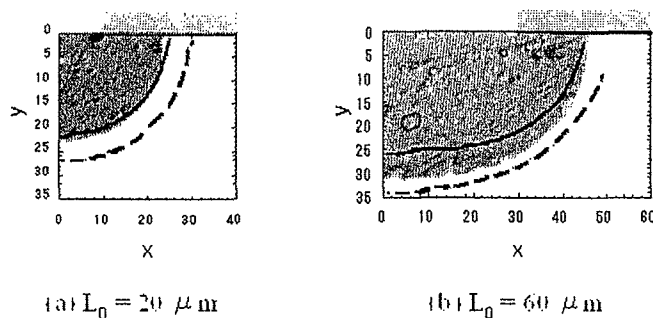


図8 キャビティ断面形状の計算結果との比較

($n=16.7\text{s}^{-1}$, $\eta=61 \mu\text{m}$)

今後は銅箔のウェットエッチングについて、実作業の条件に近いスプレーノズルを用いたエッチング実験を行う。そして、本研究で蓄積した物質移動に対する知見を発展させ、回路用銅箔のウェットエッチングについて考察を行う予定である。その結果、実社会において要望が極めて高い、エッチングによる微細回路形成法への提言を行うことができると考える。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	松本 克才
論文題目	金属酸化物および金属の湿式溶解プロセスに関する速度論的研究
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 谷口 尚司 教授 井口 泰孝 教授 板垣 乙未生

論文審査結果の要旨

固-液系不均一反応は、各種材料プロセスにおける基本的な反応であり、その総括反応速度に関する詳細な知見を得ることは、プロセスを制御するために極めて重要である。本論文では反応例として、酸化亜鉛の酸浸出における主要な金属酸化物である ZnO 、 Fe_2O_3 、 $ZnFe_2O_4$ の浸出反応と、近年大幅な微細化が強く望まれている回路用銅箔のウェットエッチング反応を取り上げ、それらを速度論的に検討した。本論文は全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的、概要について述べている。

第2章から第4章は金属酸化物の酸浸出に関するものである。

第2章では、 ZnO ペレットの酸浸出速度を、攪拌槽内の乱流および流通系の層流において測定し、浸出速度が液側物質移動律速であることを示した。さらにイオン間の電氣的相互作用とイオン会合とを考慮した境界膜モデル、および微視的収支式に基づく数学モデルを構築し、速度の実測値と一致する計算値を得るとともに、浸出における各種イオンの拡散過程を明らかにしている。

第3章では、 Fe_2O_3 粉末の酸浸出速度を攪拌槽内で測定し、化学反応速度に対する諸因子依存性を検討している。浸出の進行とともに速度が加速する現象を見出し、その原因が反応律速下における溶解速度の結晶方位依存性にあることを、溶解面の詳細な観察から結論している。

第4章では、亜鉛製錬における浸出残渣の主成分である $ZnFe_2O_4$ の酸浸出について、実験的な考察を行っている。この系においては粉末試料の硫酸、塩酸、硝酸による浸出の化学反応速度を測定・比較した。特に硝酸溶液による浸出の場合に、亜鉛の優先溶解と反応の進行に伴う浸出速度の減速現象を見出した。これは、鉄と窒素酸化物とを含む化合物が粒子間に生成し、粒子の凝集を促進するために発生した現象であることを述べている。

第5章と第6章は回路用銅箔のウェットエッチングに関するものである。

第5章では、塩化第二銅溶液によるエッチング速度の検討を行っている。予め物質移動特性を把握した攪拌槽内で、銅および塩化第一銅の板状試料のエッチング速度を測定し、銅表面上に生成した塩化第一銅からの $CuCl_2^-$ イオンの移動によって、エッチング速度が決定されることを見出した。次いでレジスト付銅箔のエッチング実験を行い、キャビティー形成に伴うエッチング速度の変化を、実験的・理論的に解明した。

第6章では、塩化第二鉄溶液による銅のエッチングについて第5章と同様の考察を行っている。この場合には、銅表面に塩化第一銅が生成しないために、エッチング速度は塩化第二銅の場合より2倍程度速いことを明らかにしている。

第7章は結論であり、研究全体の総括を行っている。

以上要するに本論文は、材料プロセスにおいて重要な湿式溶解プロセスである金属酸化物の酸浸出と銅箔のウェットエッチングの速度に関する新しい知見を提供しており、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

学力確認結果の要旨

平成14年10月17日、審査委員および関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は材料工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

審査結果の要旨

固-液系不均一反応は、各種材料プロセスにおける基本的な反応であり、その総括反応速度に関する詳細な知見を得ることは、プロセスを制御するために極めて重要である。本論文では反応例として、酸化亜鉛の酸浸出における主要な金属酸化物である ZnO 、 Fe_2O_3 、 ZnFe_2O_4 の浸出反応と、近年大幅な微細化が強く望まれている回路用銅箔のウェットエッチング反応を取り上げ、それらを速度論的に検討した。本論文は全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的、概要について述べている。

第2章から第4章は金属酸化物の酸浸出に関するものである。

第2章では、 ZnO ペレットの酸浸出速度を、攪拌槽内の乱流および流通系の層流において測定し、浸出速度が液側物質移動律速であることを示した。さらにイオン間の電気的相互作用とイオン会合とを考慮した境界膜モデル、および微視的収支式に基づく数学モデルを構築し、速度の実測値と一致する計算値を得るとともに、浸出における各種イオンの拡散過程を明らかにしている。

第3章では、 Fe_2O_3 粉末の酸浸出速度を攪拌槽内で測定し、化学反応速度に対する諸因子依存性を検討している。浸出の進行とともに速度が加速する現象を見出し、その原因が反応律速下における溶解速度の結晶方位依存性にあることを、溶解面の詳細な観察から結論している。

第4章では、亜鉛製錬における浸出残渣の主成分である ZnFe_2O_4 の酸浸出について、実験的な考察を行っている。この系においては粉末試料の硫酸、塩酸、硝酸による浸出の化学反応速度を測定・比較した。特に硝酸溶液による浸出の場合に、亜鉛の優先溶解と反応の進行に伴う浸出速度の減速現象を見出した。これは、鉄と窒素酸化物とを含む化合物が粒子間に生成し、粒子の凝集を促進するために発生した現象であることを述べている。

第5章と第6章は回路用銅箔のウェットエッチングに関するものである。

第5章では、塩化第二銅溶液によるエッチング速度の検討を行っている。予め物質移動特性を把握した攪拌槽内で、銅および塩化第一銅の板状試料のエッチング速度を測定し、銅表面上に生成した塩化第一銅からの CuCl_2^- イオンの移動によって、エッチング速度が決定されることを見出した。次いでレジスト付銅箔のエッチング実験を行い、キャビティー形成に伴うエッチング速度の変化を、実験的・理論的に解明した。

第6章では、塩化第二鉄溶液による銅のエッチングについて第5章と同様の考察を行っている。この場合には、銅表面に塩化第一銅が生成しないために、エッチング速度は塩化第二銅の場合より2倍程度速いことを明らかにしている。

第7章は結論であり、研究全体の総括を行っている。

以上要するに本論文は、材料プロセスにおいて重要な湿式溶解プロセスである金属酸化物の酸浸出と銅箔のウェットエッチングの速度に関する新しい知見を提供しており、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。