

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5085474号  
(P5085474)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C25C 7/06 (2006.01)  
C25C 1/12 (2006.01)C25C 7/06 301A  
C25C 1/12

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-231534 (P2008-231534)  
 (22) 出願日 平成20年9月9日 (2008.9.9)  
 (65) 公開番号 特開2010-65263 (P2010-65263A)  
 (43) 公開日 平成22年3月25日 (2010.3.25)  
 審査請求日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(73) 特許権者 500483219  
 パンパシフィック・カッパー株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (74) 代理人 100087480  
 弁理士 片山 修平  
 (74) 代理人 100134511  
 弁理士 八田 俊之  
 (72) 発明者 後田 智也  
 茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉄製錬  
 株式会社 日立精銅工場内  
 (72) 発明者 斎藤 勝美  
 茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉄製錬  
 株式会社 日立精銅工場内

審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】銅の電解精製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カソード電流密度が  $300\text{ A/m}^2$  以上のパーマネントカソード法による銅の電解精製方法であって、

電解槽の電解液排出口に最も近いカソード下端の電解液中のチオ尿素濃度が  $3.0\text{ mg/L}$  以上になるように前記電解液へのチオ尿素の添加量を調整する添加量調整ステップ、を含むことを特徴とする銅の電解精製方法。

## 【請求項 2】

前記電解液のチオ尿素濃度を測定する測定ステップをさらに含み、

前記添加量調整ステップにおいて、前記測定ステップの測定結果に基づいて前記チオ尿素の添加量を調整することを特徴とする請求項 1 記載の銅の電解精製方法。 10

## 【請求項 3】

前記測定ステップは、前記電解槽内の前記電解液排出口に最も近いカソード下端の電解液中のチオ尿素濃度を測定するステップであることを特徴とする請求項 2 記載の銅の電解精製方法。

## 【請求項 4】

前記測定ステップは、前記電解槽に供給される電解液中のチオ尿素濃度を測定するステップであることを特徴とする請求項 2 記載の銅の電解精製方法。

## 【請求項 5】

前記電解液の温度は、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか

に記載の銅の電解精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅の電解精製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

銅の電解精製においては、平滑な電着銅を得るために電解液にチオ尿素等が添加されている。この添加剤がカソード表面に吸着することによって、カソードの特定部分における電着の進行の集中が抑制される。それにより、電着物表面を全体的に平滑にすることができる（例えば、特許文献1参照）。電流密度が低い条件では、添加剤原単位による管理でも電着状態を良好に維持することができる。

10

【0003】

【特許文献1】特開平11-12777号広報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、電流密度が高い条件（例えば $300\text{ A/m}^2$ 以上）においては、添加量原単位による管理では電解液中のチオ尿素の濃度変動に対応することが困難である。したがって、電着不良に対する対応は、電着不良発見後に行われていた。

20

【0005】

従来の試験、研究等においては、チオ尿素濃度に対応する表面粗さ、結晶状態等を調べることによって最適な濃度が提案されてきた。しかしながら、実操業において電着不良の発生を抑制してショート発生率を低減することができる最適なチオ尿素濃度については報告されていない。特にパーマネントカソード法のように高電流密度電解（ $300\text{ A/m}^2$ 以上）操業を行っている工場では、チオ尿素の厳密な濃度管理が要求される。

【0006】

本発明は、 $300\text{ A/m}^2$ 以上の高電流密度域で電着不良を抑制することができる銅の電解精製方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明に係る銅の電解精製方法は、カソード電流密度が $300\text{ A/m}^2$ 以上のパーマネントカソード法による銅の電解精製方法であって、電解槽の電解液排出口に最も近いカソード下端の電解液中のチオ尿素濃度が $3.0\text{ mg/L}$ 以上になるように電解液へのチオ尿素の添加量を調整する添加量調整ステップ、を含むことを特徴とするものである。

【0008】

本発明に係る銅の電解精製方法においては、電解液排出口に最も近いカソード下端の電解液中のチオ尿素濃度が $3.0\text{ mg/L}$ 以上になることから、他の箇所でもカソードに接する電解液中のチオ尿素濃度が $3.0\text{ mg/L}$ 以上になる。それにより、 $300\text{ A/m}^2$ 以上の高電流密度域においても、電着不良を抑制することができる。

40

【0009】

電解液のチオ尿素濃度を測定する測定ステップをさらに含み、添加量調整ステップにおいて測定ステップの測定結果に基づいてチオ尿素の添加量を調整してもよい。測定ステップは、電解槽内の電解液排出口に最も近いカソード下端の電解液中のチオ尿素濃度を測定するステップであってもよい。測定ステップは、電解槽に供給される電解液中のチオ尿素濃度を測定するステップであってもよい。電解液の温度は、 $60\sim66$ であってもよい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、 $300\text{ A/m}^2$ 以上の高電流密度域において、電着不良を抑制するこ

50

とができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【0012】

(実施の形態)

図1は、本実施形態に係る銅の電解精製方法に用いる電解装置100の透過斜視図である。電解装置100は、300A/m<sup>2</sup>以上の高電流密度域でのパーマネントカソード法を実施するための装置である。図1に示すように、電解装置100においては、電解槽10の電解液11に複数のアノード20およびカソード30が浸っている。

10

【0013】

電解槽10は、例えば長方体形状を有する。電解槽10として、例えば、長さ5900mm、幅1111mm、深さ1510mm程度の寸法の槽を用いることができる。電解液11として、硫酸にCu、Ni、As、Sb、Bi、Fe等が溶解したものを用いることができる。また、電解液11には、添加剤としてチオ尿素、にかわ等が添加されている。

【0014】

電解槽10における電解液11の供給口12は、電解槽10の一方端の底部に設けられている。電解液の排出口13は、供給口12と反対側の上端部に設けられている。電解槽10の排出口13側は、供給口12側に比較して深く形成されていることが好ましい。比重の大きい液層を排出口13側の底部に滞留させることができるからである。

20

【0015】

アノード20およびカソード30は、平板形状を有する。アノード20として、例えば長さ1120mm、幅900mm、厚み44mm程度の粗銅を用いることができる。カソード30として、例えば長さ1183mm、幅960mm、厚み3mm程度のステンレス等を用いることができる。

【0016】

各アノード20は、供給口12から排出口13にかけて所定の間隔を空けて配置されている。各カソード30は、隣接する一対のアノード20の間に配置されている。それにより、アノード20とカソード30とは、交互に配置されている。アノード20の枚数は、例えば57枚であり、カソード30の枚数は、例えば56枚である。アノード20とカソード30との間隔は、例えば100mm程度である。

30

【0017】

続いて、電解液11のフローについて説明する。図2(a)は、電解槽10を上から見た模式図である。図2(b)および図2(c)は、電解槽10の供給口12から排出口13までの模式的断面図である。図2(d)は、アノード20とカソード30との間の電解液11の流動を示す模式図である。

【0018】

図2(a)に示すように、供給口12から電解液11が供給されると、電解液11は、アノード20を回り込むように流動する。一方で、図2(b)に示すように、電解槽10の底部に比重の大きい液が滞留していることに起因して、電解液11は上方向に流動する。したがって、図2(c)に示すように、電解液11は、排出口13側に流動しつつ、上方向に流動する。チオ尿素は、電解によって消費され、また、酸によって分解される。それにより、チオ尿素は、供給口12側から排出口13側にかけて低下していく。

40

【0019】

ここで、図2(d)に示すように、電解精製の進行に伴って、カソード30において銅が電着することから、カソード30近傍の電解液の比重が小さくなる。それにより、カソード30近傍の電解液11は上昇する。一方、アノード20においては銅が溶解する。この場合、アノード20近傍の電解液11の比重が大きくなる。それにより、アノード20近傍の電解液11は下降する。

【0020】

50

以上のことから、カソードに接する電解液 11 でチオ尿素濃度が最も低くなるのは、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端に接する電解液となる。

【0021】

図 3 は、高速液体クロマトグラフを用いたチオ尿素の濃度分布の測定結果を示す図である。図 3 において、縦軸は、電解槽 10 における高さ方向の位置を示し、横軸は、電解槽 10 における供給口 12 から排出口 13 までの位置を示す。また、図中の数値の単位は、mg / L である。図 3 に示すように、チオ尿素濃度は、供給口 12 側から排出口 13 側にかけて徐々に低下する。

【0022】

図 3 の濃度分布によれば、チオ尿素濃度は、排出口 13 側の底部において最も低くなる。パーマネントカソード法のように  $300 \text{ A} / \text{m}^2$  以上高電流密度を用いる場合には、各カソードに接する電解液 11 中のチオ尿素濃度が  $3.0 \text{ mg} / \text{L}$  以上であることが好ましい。そこで、本実施形態においては、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端に接する電解液 11 中のチオ尿素濃度が  $3.0 \text{ mg} / \text{L}$  以上になるように、電解液 11 に添加するチオ尿素の添加量を調整する。

【0023】

図 4 は、チオ尿素濃度の制御方法を説明するための模式図である。図 4 に示すように、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端近傍の電解液 11 を採取するための採取管 40 を電解装置 100 に新たに設ける。採取管 40 を介して採取された電解液 11 中のチオ尿素濃度が  $3.0 \text{ mg} / \text{L}$  となるように電解液 11 へのチオ尿素添加量を制御する。この場合、他の箇所におけるカソード 30 に接する電解液 11 のチオ尿素濃度が  $3.0 \text{ mg} / \text{L}$  以上に制御される。それにより、電着不良を抑制することができる。その結果、品質が改善された電気銅を得ることができる。また、高電流密度域での操業が可能となることから、電解精製の生産効率が向上する。

【0024】

なお、電解液 11 の採取箇所は特に限定されるものではない。電解槽 10 におけるチオ尿素の濃度分布をあらかじめ予測できれば、他の箇所におけるチオ尿素濃度を測定することによって、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端近傍の電解液 11 のチオ尿素濃度を推定することができるからである。例えば、本実施形態に係る電解槽 10 においては、供給口 12 から供給される電解液 11 のチオ尿素濃度を  $4.5 \text{ mg} / \text{L}$  以上に調整することによって、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端に接する電解液 11 中のチオ尿素濃度を  $3.0 \text{ mg} / \text{L}$  以上に調整することができる。

【0025】

電解液 11 の温度は、特に限定されるものではないが、 $60 \sim 66$  であることが好ましい。

【0026】

(実験例)

以下、上記実施形態に係る銅の電解精製方法に従って、銅の電解精製を行った。

供給口 12 に供給される電解液 11 のチオ尿素濃度が  $2.0 \text{ mg} / \text{L} \sim 5.5 \text{ mg} / \text{L}$  の範囲で複数回、銅の電解精製を行った。電解槽 10 の寸法は、長さ  $5900 \text{ mm}$ 、幅  $111 \text{ mm}$ 、深さ  $1510 \text{ mm}$  とした。電解液 11 として ( $\text{Cu} 47 \text{ g} / \text{L}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 170 \text{ g} / \text{L}$ ) のものを用いた。アノード 20 には粗銅を用い、カソード 30 にはステンレスを用いた。アノード 20 とカソード 30 との間隔は、 $100 \text{ mm}$  とした。電流密度は  $320 \text{ A} / \text{m}^2$  とし、電解液 11 の電解槽 10 への給液量は  $35 \text{ L} / \text{min}$  とし、電解液 11 の温度は  $63$  とした。

【0027】

(分析)

各実験例において、排出口 13 に最も近いカソード 30 の下端近傍の電解液 11 のチオ尿素濃度を調べるとともに、各実験例におけるショート発生率を調べた。その結果を、図 5 に示す。図 5 において、横軸はチオ尿素濃度を示し、縦軸はショート発生率 (%) を示

10

20

30

40

50

す。また、図5の「給液」は供給口12から電解槽10に供給される電解液11を示し、「排液」は排出口13に最も近いカソード30の下端に接する電解液11を示す。

【0028】

図5に示すように、排出口13に最も近いカソード30の下端近傍の電解液11のチオ尿素濃度が3.0 mg/L以上であれば、ショート発生率が低くなかった。したがって、300 A/m<sup>2</sup>以上の高電流密度域において、電着不良を抑制できることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】一実施形態に係る銅の電解精製方法に用いる電解装置の透過斜視図である。

【図2】電解液のフローについて説明するための図である。

10

【図3】高速液体クロマトグラフを用いたチオ尿素の濃度分布の測定結果を示す図である。

【図4】チオ尿素濃度の制御方法を説明するための模式図である。

【図5】各実験例におけるショート発生率を示す図である。

【符号の説明】

【0030】

10 10 電解槽

11 11 電解液

12 12 供給口

13 13 排出口

20

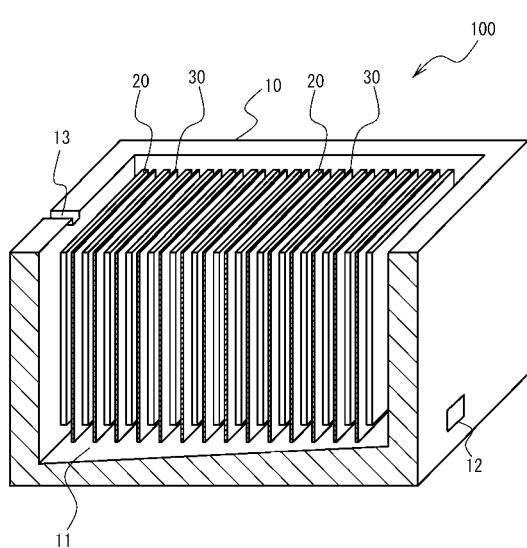
20 20 アノード

30 30 カソード

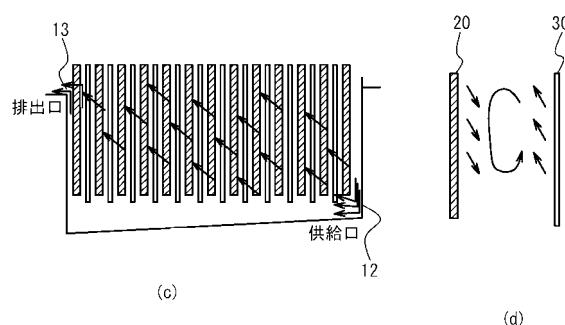
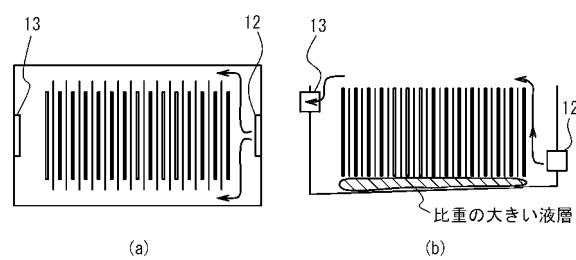
40 40 採取管

100 100 電解装置

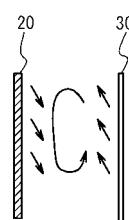
【図1】



【図2】

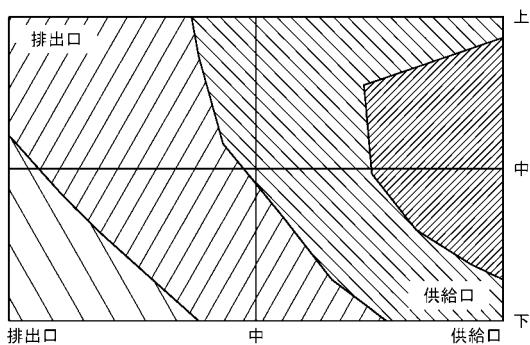


(c)

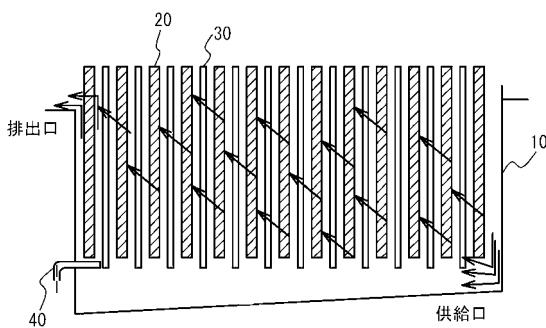


(d)

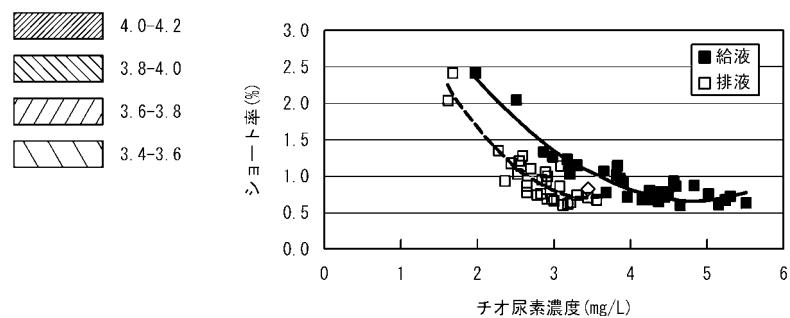
【図3】



【 图 4 】



【図5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-078282(JP, A)  
特開2007-002282(JP, A)  
特開平11-012777(JP, A)  
特開平06-025883(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00 - 7/08