

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5876767号
(P5876767)

(45) 発行日 平成28年3月2日(2016.3.2)

(24) 登録日 平成28年1月29日(2016.1.29)

(51) Int.Cl.

C 2 5 D 21/18 (2006.01)

F 1

C 2 5 D 21/18

G

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-111115 (P2012-111115)
 (22) 出願日 平成24年5月15日 (2012.5.15)
 (65) 公開番号 特開2013-237894 (P2013-237894A)
 (43) 公開日 平成25年11月28日 (2013.11.28)
 審査請求日 平成26年9月29日 (2014.9.29)

(73) 特許権者 000000239
 株式会社荏原製作所
 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
 (74) 代理人 100091498
 弁理士 渡邊 勇
 (74) 代理人 100093942
 弁理士 小杉 良二
 (74) 代理人 100118500
 弁理士 廣澤 哲也
 (72) 発明者 荒木 裕二
 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会
 社 荏原製作所内
 (72) 発明者 下山 正
 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会
 社 荏原製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき装置及びめっき液管理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の表面に S n 合金めっき膜を成膜するめっき装置において、
 内部に保持しためっき液中に不溶性アノードと基板とを互いに対向させて浸漬させるめ
 っき槽と、

前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ライン
 と、

前記めっき液透析ライン内に設置され、陰イオン交換膜を用いた透析によってめっき液
 から遊離酸を除去する透析槽と、

前記めっき槽に接続されてめっき液中の遊離酸濃度を測定する遊離酸濃度分析装置と、
 前記遊離酸濃度分析装置の遊離酸濃度分析値に基づいて、前記めっき液透析ラインに沿
 って流れるめっき液の液量を制御する制御部とを有することを特徴とするめっき装置。

【請求項 2】

基板の表面に S n 合金めっき膜を成膜するめっき装置において、
 内部に保持しためっき液中に不溶性アノードと基板とを互いに対向させて浸漬させるめ
 っき槽と、

前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ライン
 と、

前記めっき液透析ライン内に設置され、陰イオン交換膜を用いた透析によってめっき液
 から遊離酸を除去する透析槽と、

10

20

めっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御する制御部とを有することを特徴とするめっき装置。

【請求項 3】

めっき処理中に前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液循環ラインを備え、

前記めっき液透析ラインは、前記めっき液循環ラインに接続されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のめっき装置。

【請求項 4】

前記制御部は、めっき液の遊離酸濃度が $60 \sim 250 \text{ g/L}$ となるように、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のめっき装置。

10

【請求項 5】

前記めっき液透析ラインの前記めっき槽と前記透析槽との間にめっき液量調整機構を設け、前記制御部は、前記透析槽の陰イオン交換膜の単位 m^2 で示した有効膜面積を単位 L/h で示しためっき液の流量で除した係数が $0.3 \sim 0.7$ となるように、前記めっき液量調整機構を制御することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のめっき装置。

【請求項 6】

前記透析槽には、内部に水量調整機構を設置した給水ラインが接続され、前記制御部は、前記給水ラインを通して前記透析槽内に供給される水の流量範囲が、前記めっき液透析ラインを通して前記透析槽内に供給されるめっき液の流量範囲の $30\% \sim 100\%$ となるように、前記水量調整機構を制御することを特徴とする請求項 5 に記載のめっき装置。

20

【請求項 7】

めっき液中に互いに対向させて浸漬させた不溶性アノードと基板表面との間に電圧を印加して該表面に Sn 合金からなるめっき膜を形成し、

前記めっき槽内のめっき液中の遊離酸濃度を遊離酸濃度分析装置で測定し、

前記遊離酸濃度分析装置の遊離酸濃度分析値に基づいて、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御しながら、透析槽の陰イオン交換膜を用いた透析によって、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液から遊離酸を除去することを特徴とするめっき液管理方法。

30

【請求項 8】

めっき液中に互いに対向させて浸漬させた不溶性アノードと基板表面との間に電圧を印加して該表面に Sn 合金からなるめっき膜を形成し、

めっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御しながら、透析槽の陰イオン交換膜を用いた透析によって、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液から遊離酸を除去することを特徴とするめっき液管理方法。

【請求項 9】

40

めっき液の遊離酸濃度が $60 \sim 250 \text{ g/L}$ となるように、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のめっき液管理方法。

【請求項 10】

前記めっき液透析ラインの前記めっき槽と前記透析槽との間にめっき液量調整機構を設け、前記透析槽の陰イオン交換膜の単位 m^2 で示した有効膜面積を単位 L/h で示しためっき液の流量で除した係数が $0.3 \sim 0.7$ となるように、前記めっき液量調整機構を制御することを特徴とする請求項 7 乃至 9 のいずれか一項に記載のめっき液管理方法。

【請求項 11】

前記透析槽には、内部に水量調整機構を設置した給水ラインが接続され、前記給水ライ

50

ンを通して前記透析槽内に供給される水の流量範囲が、前記めっき液透析ラインを通して前記透析槽内に供給されるめっき液の流量範囲の30%～100%となるように、前記水量調整機構を制御することを特徴とする請求項10に記載のめっき液管理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば鉛フリーで、はんだ付け性の良好なSn-AgなどのSn合金からなるめっき膜を基板表面に成膜するのに使用されるめっき装置、及び該めっき装置で使用されるめっき液を管理するめっき液管理方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電気めっきで基板表面に成膜したSn-AgなどのSn合金からなるめっき膜を、鉛フリーのはんだバンプに使用することが知られている。このSn合金めっきにおいては、電極として不溶性アノードが一般に使用され、めっき液中に互いに対向させて浸漬させた不溶性アノードと基板表面との間に電圧を印加して該表面にSn合金めっき膜を成膜するようにしている。Sn-Agの他、Sn-Cu、Sn-BiなどのSn合金めっきにおいても、一般に電極として不溶性アノードが使用される。

【0003】

Sn合金めっき、例えばSn-Agめっきを連続して行う場合には、めっき液として、Snイオン(Sn^{2+})と水溶性の塩または錯体を形成する酸または錯化剤の塩または錯体、例えばメタンスルホン酸錫と、Agイオン(Ag^{+})と水溶性の塩または錯体を形成する酸または錯化剤の塩または錯体、例えばメタンスルホン酸銀を成分として含むめっき液を使用し、めっき処理の進行に伴って消費された金属イオン(SnイオンやAgイオン)を補給するため、めっき液にこれらの塩または錯体を供給することが知られている(特許文献1参照)。

20

【0004】

こういった金属イオンの補給方法では、めっき処理の進行に伴って、金属イオンと遊離酸、例えばメタンスルホン酸とが互いに分離し、金属イオンはめっきによって消費されるため、めっき液の遊離酸濃度が徐々に増加する。このため、めっき液の一部を取り出し、イオン交換樹脂法、電気透析法、拡散透析法などでめっき液中の遊離酸を除去することが提案されている(特許文献2参照)。

30

【0005】

不溶性アノードを用いる電気めっきにおいて、めっき液を拡散透析により循環処理してめっき液中の遊離酸を除去し、めっき液のpHを調整するようにしたもの(特許文献3参照)が提案されている。また、電解槽や透析槽への液の供給の最適化を図るようにしたり(特許文献4参照)、拡散透析を用いた酸回収において、原液の流れの向きと水の流れの向きを逆方向したりすること(特許文献5参照)が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

40

【特許文献1】特許第4698904号公報

【特許文献2】特開平1-312099号公報

【特許文献3】特開昭57-29600号公報

【特許文献4】特開昭59-28584号公報

【特許文献5】特開平9-75681号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献3に記載の発明は、めっき液の遊離酸濃度を測定することなく、透析処理によりめっき液中の遊離酸を除去して、めっき液のpHを調整するようにしている。このため

50

、金属イオンを補給しながら、めっき処理を連続的に行っていくと、遊離酸の除去量が多すぎてめっき液の遊離酸濃度が低くなりすぎたり、遊離酸の除去量が少なすぎてめっき液の遊離酸濃度が高くなりすぎたりすることがあると考えられる。このように、遊離酸濃度が低くなりすぎたり、高くなりすぎためっき液を使用してめっき処理を行うと、めっき処理によって成膜されるめっき膜の外観や膜厚の面内均一性が悪くなって、めっき液を廃棄する必要が生じて、コストアップに繋がってしまう。このことは、他の先行技術にあっても同様である。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、めっき液の遊離酸濃度を好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことにより、めっき液のより長時間に亘る使用を可能としためっき装置及びめっき液管理方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明のめっき装置は、基板の表面にSn合金めっき膜を成膜するめっき装置において、内部に保持しためっき液中に不溶性アノードと基板とを互いに対向させて浸漬させるめっき槽と、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインと、前記めっき液透析ライン内に設置され、陰イオン交換膜を用いた透析によってめっき液から遊離酸を除去する透析槽と、前記めっき槽に接続されてめっき液中の遊離酸濃度を測定する遊離酸濃度分析装置と、前記遊離酸濃度分析装置の遊離酸濃度分析値に基づいて、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御する制御部とを有する。

20

【 0 0 1 0 】

このように、遊離酸濃度分析装置の遊離酸濃度分析値に基づいて、めっき液から遊離酸を除去する透析槽を有するめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御することで、めっき液の遊離酸濃度を好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の他のめっき装置は、基板の表面にSn合金めっき膜を成膜するめっき装置において、内部に保持しためっき液中に不溶性アノードと基板とを互いに対向させて浸漬させるめっき槽と、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインと、前記めっき液透析ライン内に設置され、陰イオン交換膜を用いた透析によってめっき液から遊離酸を除去する透析槽と、めっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御する制御部とを有する。

30

【 0 0 1 2 】

このように、めっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、めっき液から遊離酸を除去する透析槽を有するめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御することで、めっき液の遊離酸濃度を好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の好ましい一態様において、めっき処理中に前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液循環ラインを備え、前記めっき液透析ラインは、前記めっき液循環ラインに接続されている。

40

【 0 0 1 4 】

これにより、めっき液循環ラインを通してめっき液を循環させながら、めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の液量を制御してめっき液から遊離酸を除去することができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の好ましい一態様において、前記制御部は、めっき液の遊離酸濃度が60～250 g/Lとなるように、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御す

50

る。

これにより、めっき液の遊離酸濃度が60 g / L未満となり、めっき液が濁って使用に適さなくなったり、めっき液の遊離酸濃度が250 g / Lを超えて、めっき膜の膜厚の面内均一性が悪化してしまうことを防止することができる。

【0016】

本発明の好ましい一態様において、前記めっき液透析ラインの前記めっき槽と前記透析槽との間にめっき液量調整機構を設け、前記制御部は、前記透析槽の陰イオン交換膜の単位 m^2 で示した有効膜面積を単位L / hで示しためっき液の流量で除した係数が0.3 ~ 0.7となるように、前記めっき液量調整機構を制御する。

【0017】

本発明の好ましい一態様において、前記透析槽には、内部に水量調整機構を設置した給水ラインが接続され、前記制御部は、前記給水ラインを通して前記透析槽内に供給される水の流量範囲が、前記めっき液透析ラインを通して前記透析槽内に供給されるめっき液の流量範囲の30% ~ 100%となるように、前記水量調整機構を制御する。

【0018】

本発明のめっき液管理方法は、めっき液中に互いに対向させて浸漬させた不溶性アノードと基板表面との間に電圧を印加して該表面にSn合金からなるめっき膜を形成し、前記めっき槽内のめっき液中の遊離酸濃度を遊離酸濃度分析装置で測定し、前記遊離酸濃度分析装置の遊離酸濃度分析値に基づいて、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御しながら、透析槽の陰イオン交換膜を用いた透析によって、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液から遊離酸を除去する。

【0019】

本発明の他のめっき液管理方法は、めっき液中に互いに対向させて浸漬させた不溶性アノードと基板表面との間に電圧を印加して該表面にSn合金からなるめっき膜を形成し、めっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、前記めっき槽内のめっき液を引き抜きめっき槽に戻して循環させるめっき液透析ラインに沿って流れるめっき液の流量を制御しながら、透析槽の陰イオン交換膜を用いた透析によって、前記めっき液透析ラインに沿って流れるめっき液から遊離酸を除去する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、めっき液の遊離酸濃度の分析値やめっき槽内のめっき液に印加した電気量の積算値に基づいて、透析槽に供給されて遊離酸が除去されるめっき液の流量を制御することで、めっき液の遊離酸濃度を好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことができ、これによって、外観や膜厚の面内均一性の良好なめっき膜をより長時間に亘って安定して成膜して、めっき液の寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態のめっき装置を示す概要図である。

【図2】図1に示す基板ホルダの概略を示す斜視図である。

【図3】図1に示す基板ホルダの平面図である。

【図4】図1に示す基板ホルダの右側面図である。

【図5】図4のA部拡大図である。

【図6】本発明の他の実施形態のめっき装置を示す概要図である。

【図7】本発明の更に他の実施形態のめっき装置を示す概要図である。

【図8】めっき液の透析処理を行いつつめっき処理を行った場合と、めっき液の透析処理を行うことなくめっき処理を行った場合における、めっき液に印加した電気量の積算値(Ah / L)と遊離酸濃度(g / L)の関係を示すグラフである。

【図9】めっき液の透析処理を行いつつめっき処理を行った場合と、めっき液の透析処理を行うことなくめっき処理を行った場合における、めっき液に印加した電気量の積算値(

10

20

30

40

50

A h / L) とバンプの高さ (めっき膜の膜厚) の基板面内均一性 (%) の関係を示すグラフである。

【図 1 0】めっき液の透析処理を行いつつめっき処理を行った場合における、めっき液に印加した電気量の積算値の増加に伴うバンプの断面形状の変化を模式的に示す図である。

【図 1 1】めっき液の透析処理を行うことなくめっき処理を行った場合における、めっき液に印加した電気量の積算値の増加に伴うバンプの断面形状の変化を模式的に示す図である。

【図 1 2】透析槽でめっき液の透析処理を行いながらめっき処理を行った場合における、陰イオン交換膜の有効膜面積 A (m^2) を透析槽に供給されるめっき液の液量 v (L / h) で除した係数 a ($= A / v$) と遊離酸除去率 (%) との関係を示すグラフである。

10

【図 1 3】透析槽に供給される水の流量を一定にした場合における、透析槽に供給される水の流量 V (L / h) と透析槽に供給されるめっき液の流量 v (L / h) の比 (V / v) と遊離酸除去率 (%) との関係を示すグラフである。

【図 1 4】透析槽に供給されるめっき液の液量を一定にした場合における、透析槽に供給される水の流量 V (L / h) と透析槽に供給されるめっき液の流量 v (L / h) の比 (V / v) と遊離酸除去率 (%) との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。以下の例では、 $S n$ イオン ($S n^{2+}$) としてメタンスルホン酸錫を、 $A g$ イオン ($A g^{+}$) としてメタンスルホン酸銀をそれぞれ使用しためっき液を用いて、基板の表面に $S n - A g$ 合金からなるめっき膜を形成するようにしている。なお、図 1 乃至図 7 において、同一または相当する部材には同一符号を付して、重複した説明を省略する。

20

【 0 0 2 3 】

図 1 は、本発明の実施形態のめっき装置を示す概要図である。図 1 に示すように、このめっき装置は、内部にめっき液 Q を保持するめっき槽 1 0 と、例えばチタンからなる不溶性アノード 1 2 を保持しめっき槽 1 0 のめっき液 Q に浸漬させて所定の位置に配置するアノードホルダ 1 4 と、基板 W を着脱自在に保持しめっき槽 1 0 のめっき液 Q に浸漬させて不溶性アノード 1 2 と対向する所定の位置に配置する基板ホルダ 1 6 とを備えている。

【 0 0 2 4 】

30

めっき処理に際して、不溶性アノード 1 2 は、めっき電源 1 8 の陽極に接続され、基板 W の表面に形成されたシード層等の導電層 (図示せず) は、めっき電源 1 8 の陰極に接続され、これによって、導電層の表面に $S n - A g$ 合金からなるめっき膜が形成される。このめっき膜は、例えば鉛フリーのはんだバンプに使用される。

【 0 0 2 5 】

めっき槽 1 0 は、めっき液 Q を内部に溜める内槽 2 0 と、この内槽 2 0 を包囲するオーバフロー槽 2 2 とを有し、内槽 2 0 の上端をオーバフローしためっき液 Q は、オーバフロー槽 2 2 内に流入する。オーバフロー槽 2 2 の底部には、ポンプ 2 4、熱交換器 (温度調整器) 2 6、フィルタ 2 8、及び流量計 3 0 を介装しためっき液循環ライン 3 2 の一端が接続され、このめっき液循環ライン 3 2 の他端は、めっき液戻り管 3 4 を介して、内槽 2 0 の底部に接続されている。

40

【 0 0 2 6 】

めっき槽 1 0 の内部には、不溶性アノード 1 2 とめっき槽 1 0 内に配置される基板ホルダ 1 6 との間に位置して、めっき槽 1 0 内の電位分布を調整する調整板 (レギュレーションプレート) 3 6 が配置されている。調整板 3 6 は、この例では、材質として、誘電体である塩化ビニルを用いており、電場の拡がりを十分制限できるような大きさの中央孔 3 6 a を有している。調整板 3 6 の下端は、めっき槽 1 0 の底板に達している。

【 0 0 2 7 】

めっき槽 1 0 の内部には、めっき槽 1 0 内に配置される基板ホルダ 1 6 と調整板 3 6 との間に位置して、鉛直方向に延び、基板 W と平行に往復運動して、基板ホルダ 1 6 と調整

50

板 3 6 との間のめっき液 Q を攪拌する攪拌具としての攪拌パドル 3 8 が配置されている。めっき中にめっき液 Q を攪拌パドル（攪拌具）3 8 で攪拌することで、十分なイオンを基板 W の表面に均一に供給することができる。

【 0 0 2 8 】

めっき液循環ライン 3 2 のめっき液戻り管 3 4 には、内部に陰イオン交換膜 4 0 を組込んだ透析槽 4 2 にめっき液 Q を供給するめっき液供給管 4 4 が接続され、透析槽 4 2 から延びるめっき液排出管 4 6 は、オーバフロー槽 2 2 の頂部に接続されている。このめっき液供給管 4 4 とめっき液排出管 4 6 によって、めっき液循環ライン 3 2 に接続され、該めっき液循環ライン 3 2 からめっき液 Q の一部を取出して循環させるめっき液透析ライン 4 8 が構成されている。めっき液供給管 4 4 には、流量計 5 0 及びめっき液量調整機構としてのめっき液量調整弁 5 2 が介装されている。透析槽 4 2 には、この内部に水（純水）を供給する給水ライン 5 4 が接続され、この給水ライン 5 4 には、流量計 5 6 及び水量調整機構としての水量調整弁 5 8 が介装されている。更に、透析槽 4 2 には、排液ライン 6 0 が接続されている。

10

【 0 0 2 9 】

これによって、めっき液透析ライン 4 8 に沿って流れるめっき液 Q は、透析槽 4 2 内に供給され、陰イオン交換膜 4 0 を用いた透析によって遊離酸（例えばメタンスルホン酸）が除去された後、オーバフロー槽 2 2 に戻される。この透析によってめっき液 Q から除去された遊離酸は、給水ライン 5 4 を通して透析槽 4 2 内に供給される水（純水）に拡散して、排液ライン 6 0 から外部に排出される。

20

【 0 0 3 0 】

陰イオン交換膜 4 0 として、例えば A G C エンジニアリング（株）製の D S V（有効膜面積 0.0172 m^2 ）が使用され、めっき液の透析量（遊離酸の除去量）に合わせて、任意の枚数（例えば、19枚）の陰イオン交換膜 4 0 が透析槽 4 2 に組込まれる。

【 0 0 3 1 】

めっき液循環ライン 3 2 のめっき液戻り管 3 4 には、内部に遊離酸濃度分析装置 6 2 を介装しためっき液分析ライン 6 4 のめっき液抽出管 6 6 が接続され、遊離酸濃度分析装置 6 2 から延びる抽出液排出管 6 8 は、オーバフロー槽 2 2 の頂部に接続されている。これによって、めっき液循環ライン 3 2 を循環しているめっき液 Q の一部がめっき液抽出管 6 6 を通して抽出されて遊離酸濃度分析装置 6 2 に送られ、遊離酸濃度分析装置 6 2 でめっき液 Q の遊離酸濃度が測定された後、オーバフロー槽 2 2 に戻される。

30

【 0 0 3 2 】

オーバフロー槽 2 2 の頂部には、補給液を供給する補給液供給ライン 6 9 が接続されている。この補給液供給ライン 6 9 を通して、めっき液や金属イオン、つまり S n イオン（ Sn^{2+} ）としてメタンスルホン酸錫や A g イオン（ Ag^+ ）としてメタンスルホン酸銀が、めっき液循環ライン 3 2 を通して循環するめっき液 Q に補給される。

【 0 0 3 3 】

遊離酸濃度分析装置 6 2 の分析結果（遊離酸濃度分析値）や、流量計 3 0 , 5 0 , 5 6 の測定結果は、制御部 7 0 に入力され、この制御部 7 0 からの出力によって、めっき液量調整弁（めっき液量調整機構）5 2 及び水量調整弁（水量調整機構）5 8 の開度が調整され、これによって、めっき液透析ライン 4 8 に沿って流れて透析槽 4 2 に供給されるめっき液 Q の液量、及び給水ライン 5 4 に沿って流れて透析槽 4 2 に供給される水の流量が制御される。

40

【 0 0 3 4 】

基板ホルダ 1 6 は、図 2 乃至図 5 に示すように、例えば塩化ビニル製で矩形平板状の第 1 保持部材（固定保持部材）1 5 4 と、この第 1 保持部材 1 5 4 にヒンジ 1 5 6 を介して開閉自在に取付けた第 2 保持部材（可動保持部材）1 5 8 とを有している。なお、この例では、第 2 保持部材 1 5 8 を、ヒンジ 1 5 6 を介して開閉自在に構成した例を示しているが、例えば第 2 保持部材 1 5 8 を第 1 保持部材 1 5 4 に対峙した位置に配置し、この第 2 保持部材 1 5 8 を第 1 保持部材 1 5 4 に向けて前進させて開閉するようにしてもよい。

50

【 0 0 3 5 】

第2保持部材158は、基部160とリング状のシールホルダ162とを有し、例えば塩化ビニル製で、下記の押えリング164との滑りを良くしている。シールホルダ162の第1保持部材154と対向する面には、基板ホルダ16で基板Wを保持した時、基板Wの表面外周部に圧接してここをシールする基板側シール部材166が内方に突出して取付けられている。更に、シールホルダ162の第1保持部材154と対向する面には、基板側シール部材166の外方位置で第1保持部材154に圧接してここをシールするホルダ側シール部材168が取付けられている。

【 0 0 3 6 】

図5に示すように、基板側シール部材166は、シールホルダ162と、該シールホルダ162にボルト等の締結具169aを介して取付けられる第1固定リング170aとの間に挟持されてシールホルダ162に取付けられ、ホルダ側シール部材168は、シールホルダ162と、該シールホルダ162にボルト等の締結具169bを介して取付けられる第2固定リング170bとの間に挟持されてシールホルダ162に取付けられている。

【 0 0 3 7 】

第2保持部材158のシールホルダ162の外周部には、段部が設けられ、この段部に、押えリング164がスペーサ165を介して回転自在に装着されている。なお、押えリング164は、シールホルダ162の側面に外方に突出ように取付けられた押え板172（図3参照）により、脱出不能に装着されている。この押えリング164は、酸やアルカリに対して耐食性に優れ、十分な剛性を有する、例えばチタンから構成され、スペーサ165は、押えリング164がスムーズに回転できるように、摩擦係数の低い材料、例えばPTFEで構成されている。

【 0 0 3 8 】

押えリング164の外側方に位置して、第1保持部材154には、内方に突出する突出部を有する逆L字状のクランパ174が円周方向に沿って等間隔で立設されている。一方、押えリング164の円周方向に沿ったクランパ174と対向する位置には、外方に突出する突起部164bが設けられている。そして、クランパ174の内方突出部の下面及び押えリング164の突起部164aの上面は、回転方向に沿って互いに逆方向に傾斜するテーパ面となっている。押えリング164の円周方向に沿った複数箇所（例えば3箇所）には、上方に突出するポッチ164aが設けられている。これにより、回転ピン（図示せず）を回転させてポッチ164aを横から押し回すことにより、押えリング164を回転させることができる。

【 0 0 3 9 】

これにより、第2保持部材158を開いた状態で、第1保持部材154の中央部に基板Wを挿入し、ヒンジ156を介して第2保持部材158を閉じ、押えリング164を時計回りに回転させて、押えリング164の突起部164bをクランパ174の内方突出部の内部に滑り込ませることで、押えリング164とクランパ174にそれぞれ設けたテーパ面を介して、第1保持部材154と第2保持部材158とを互いに締付けてロックし、押えリング164を反時計回りに回転させて押えリング164の突起部164bを逆L字状のクランパ174から外すことで、このロックを解くようになっている。そして、このようにして第2保持部材158をロックした時、基板側シール部材166の内周面側の下方突出部下端が基板ホルダ16で保持した基板Wの表面外周部に、ホルダ側シール部材168にあっては、その外周側の下方突出部下端が第1保持部材154の表面にそれぞれ圧接し、シール部材166、168を均一に押圧して、ここをシールする。

【 0 0 4 0 】

第1保持部材154の中央部には、基板Wの大きさに合わせてリング状に突出し、表面が基板Wの外周部に当接して該基板Wを支持する支持面180となる突条部182が設けられており、この突条部182の円周方向に沿った所定位置に凹部184が設けられている。

【 0 0 4 1 】

そして、図 3 に示すように、この各凹部 184 内に、ハンド 190 に設けた外部接点から延びる複数の配線にそれぞれ接続した複数（図示では 12 個）の導電体（電気接点）186 が配置されて、第 1 保持部材 154 の支持面 180 上に基板 W を載置した際、この導電体 186 の端部が基板 W の側方で第 1 保持部材 154 の表面にばね性を有した状態で露出して、図 5 に示す電気接点 188 の下部に接触するようになっている。

【0042】

導電体 186 に電氣的に接続される電気接点 188 は、ボルト等の締結具 189 を介して第 2 保持部材 158 のシールホルダ 162 に固着されている。この電気接点 188 は、板ばね形状に形成され、基板側シール部材 166 の外方に位置して、内方に板ばね状に突出する接点部を有しており、この接点部において、その弾性力によるばね性を有して容易に屈曲し、しかも第 1 保持部材 154 と第 2 保持部材 158 で基板 W を保持した時に、電気接点 188 の接点部が、第 1 保持部材 154 の支持面 180 上に支持された基板 W の外周面に弾性的に接触するように構成されている。

10

【0043】

第 2 保持部材 158 の開閉は、図示しないシリンダと第 2 保持部材 158 の自重によって行われる。つまり、第 1 保持部材 154 には通孔 154a が設けられ、通孔 154a を通じて押圧棒で第 2 保持部材 158 のシールホルダ 162 を上方に押上げることで第 2 保持部材 158 を開き、シリンダロッドを収縮させることで、第 2 保持部材 158 をその自重で閉じるようになっている。

【0044】

20

基板ホルダ 16 の第 1 保持部材 154 の端部には、基板ホルダ 16 を搬送したり、吊下げ支持したりする際の支持部となる一対の略 T 字状のハンド 190 が接続されている。

【0045】

この例にあっては、遊離酸濃度分析装置 62 の遊離酸濃度分析値に基づいて、めっき液量調整弁 52 及び水量調整弁 58 の開度を調整し、めっき液透析ライン 48 に沿って流れて透析槽 42 に供給されて遊離酸が除去されるめっき液 Q の液量、及び給水ライン 54 に沿って流れて透析槽 42 に供給される水の流量を制御することで、めっき処理に使用されるめっき液 Q の遊離酸濃度が、例えば好ましい 60 ~ 250 g/L となるように調整される。

【0046】

30

つまり、ポンプ 24 を駆動させ、めっき液循環ライン 32 を通して、めっき槽 10 内のめっき液 Q を循環させた状態で、基板ホルダ 16 で保持した基板 W をめっき槽 10 内に所定に位置に配置し、不溶性アノード 12 をめっき電源 18 の陽極に、基板 W の表面に形成されたシード層等の導電層をめっき電源 18 の陰極に、それぞれ接続して、基板 W のめっき処理を開始する。この時、めっき液量調整弁 52 及び水量調整弁 58 は閉じられている。

【0047】

このように、めっき液循環ライン 32 を通して、めっき槽 10 内のめっき液 Q を循環させると、めっき液抽出管 66 を通して、めっき液 Q の一部が抽出されて遊離酸濃度分析装置 62 に送られて、この遊離酸濃度分析装置 62 でめっき液 Q の遊離酸濃度分析が、例えば 1 日に数回行われる。そして、この分析結果（遊離酸濃度分析値）は、制御部 70 に入力される。

40

【0048】

制御部 70 は、遊離酸濃度分析装置 62 の分析結果（遊離酸濃度分析値）を基に、めっき処理に使用されるめっき液 Q の遊離酸濃度が、例えば 60 ~ 250 g/L となるように、めっき液量調整弁 52 及び水量調整弁 58 に信号を送ってめっき液量調整弁 52 及び水量調整弁 58 の開度を調整する。つまり、めっき液透析ライン 48 を通して透析槽 42 に送られて遊離酸（メタンスルホン酸）が除去されるめっき液の液量、及びこの遊離酸（メタンスルホン酸）の除去に使用される水の流量を制御することで、めっき処理に使用されるめっき液 Q の遊離酸濃度が、例えば 60 ~ 250 g/L となるようする。このめっき液

50

量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 の開度は、遊離酸濃度分析装置 6 2 でめっき液 Q の遊離酸濃度分析が行われる度に調整される。

【 0 0 4 9 】

このように、遊離酸濃度分析装置 6 2 の遊離酸濃度分析値に基づいて、めっき液から遊離酸を除去する透析槽 4 2 を有するめっき液透析ライン 4 8 に沿って流れるめっき液の液量を制御することで、めっき液の遊離酸濃度を、例えば 6 0 ~ 2 5 0 g / L の好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことができる。

【 0 0 5 0 】

ここに、透析槽 4 2 の陰イオン交換膜 4 0 の有効膜面積 A (m^2) を、めっき液透析ライン 4 8 を通して透析槽 4 2 に供給されるめっき液の液量 v (L / h) で除した係数 a ($= A / v$) が、0 . 3 ~ 0 . 7 ($a = 0 . 3 \sim 0 . 7$) となるように、めっき液量調整弁 5 2 の開度を調整することが好ましい。また、給水ライン 5 4 を通して透析槽 4 2 内に供給される水の流量 V (L / h) が、めっき液透析ライン 4 8 を通して透析槽 4 2 内に供給されるめっき液の流量 v (L / h) の 3 0 % ~ 1 0 0 % ($V / v = 0 . 3 \sim 1$) となるように、水量調整弁 5 8 の開度を調整することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

更に、この例では、めっき槽 1 0 内のめっき液 Q に印加した電気量の積算値が制御部 7 0 で計算される。ここで、めっき液 Q に印加した電気量とは、めっき電源 1 8 の陽極から不溶性アノード 1 2、めっき液 Q、基板 W の表面に形成された導電層を経てめっき電源 1 8 の陰極へと流れる電流と、電流を流した時間の積のことであり、積算値とは、例えば、めっき槽 1 0 に新しいめっき液 Q を入れてからそのめっき液 Q を廃棄するまでの間にめっき液 Q に印加した電気量の総和のことである。めっき液 Q の遊離酸はめっき液 Q に含まれる金属イオンがめっきによって消費されるのに伴って発生するので、めっき液 Q に印加した電気量の積算値を遊離酸濃度上昇の目安とすることができる。そこで、制御部 7 0 は、めっき液 Q に印加した電気量の積算値に基づいて、めっき処理に使用されるめっき液 Q の遊離酸濃度が、例えば 6 0 ~ 2 5 0 g / L となるように、めっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 に信号を送ってめっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 の開度を調整できるようになっている。例えば、所定量のめっき液 Q を用いて金属イオンを補給しながらめっき処理を連続的にを行い、めっき液に印加した電気量の積算値がある値に達すると、めっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 をある開度を開いて透析処理を行い、遊離酸を除去する。

【 0 0 5 2 】

このように、めっき槽 1 0 内のめっき液 Q に印加した電気量の積算値に基づいて、めっき液から遊離酸を除去する透析槽 4 2 を有するめっき液透析ライン 4 8 に沿って流れるめっき液の液量を制御することによっても、めっき液の遊離酸濃度を、例えば 6 0 ~ 2 5 0 g / L の好ましい範囲内に調整しながらめっき処理を行うことができる。

【 0 0 5 3 】

この例では、遊離酸濃度分析装置 6 2 で分析された遊離酸濃度分析値、及びめっき液 Q に印加した電気量の積算値の少なくとも一方に基づいて、めっき処理に使用されるめっき液 Q の遊離酸濃度が、例えば 6 0 ~ 2 5 0 g / L となるように、めっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 に信号を送ってめっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 の開度を調整するようにしている。遊離酸濃度分析装置 6 2 で分析された遊離酸濃度分析値及びめっき液 Q に印加した電気量の積算値の一方でめっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 を制御するようにしても良い。

【 0 0 5 4 】

また、めっき液量調整弁 5 2 及び水量調整弁 5 8 の代わりに、タイマーを介してオン・オフ制御される開閉弁をそれぞれ使用してめっき液量調整機構及び水量調整機構を構成し、この開閉弁を有するめっき液量調整機構及び水量調整機構で、めっき液透析ライン 4 8 に沿って流れて透析槽 4 2 に供給されるめっき液 Q の液量、及び給水ライン 5 4 に沿って流れて透析槽 4 2 に供給される水の流量を制御するようにしてもよい。

【 0 0 5 5 】

図 6 は、本発明の他の実施形態のめっき装置の概要図である。この例の図 1 に示す例と異なる点は、めっき液透析ライン 4 8 に、めっき液量調整弁 5 2 の代わりに、めっき液量調整機構としての開閉弁 8 0 と第 1 チューブポンプ 8 2 を設置し、給水ライン 5 4 に、水量調整弁 5 8 の代わりに、水液量調整機構としての開閉弁 8 4 と第 2 チューブポンプ 8 6 を設置し、めっき液量調整機構としての開閉弁 8 0 及び第 1 チューブポンプ 8 2、並びに水液量調整機構としての開閉弁 8 4 及び第 2 チューブポンプ 8 6 を制御部 7 0 で制御するようにしている点にある。

【 0 0 5 6 】

この例によれば、開閉弁 8 0 を開いた状態で、第 1 チューブポンプ 8 2 を制御部 7 0 で制御することで、めっき液透析ライン 4 8 に沿って流れるめっき液の流量を調整し、開閉弁 8 4 を開いた状態で、第 2 チューブポンプ 8 6 を制御部 7 0 で制御することで、給水ライン 5 4 に沿って流れる水の流量を調整することができる。

【 0 0 5 7 】

図 7 は、本発明の更に他の実施形態のめっき装置の概要図である。この例の図 6 に示す例と異なる点は、めっき液透析ライン 4 8 のめっき液供給管 4 4 を、めっき液循環ライン 3 2 のめっき液戻り管 3 4 に接続する代わりに、オーバフロー槽 2 2 の底部に入り込ませた点にある。この例によれば、オーバフロー槽 2 2 内に流入して溜まっためっき液 Q の一部を、めっき液透析ライン 4 8 を通して透析槽 4 2 に供給し、透析槽 4 2 で遊離酸を除去した後、オーバフロー槽 2 2 に戻すことができる。

【 0 0 5 8 】

めっき液中の遊離酸（メタンスルホン酸）が除去可能であることを確認するために、陰イオン交換膜として、A G C エンジニアリング（株）製の D S V（有効膜面積 0.0172 m^2 ）を使用し、陰イオン交換膜を 9 枚組み込んだ透析槽単独でめっき液の遊離酸除去試験を行った。めっき液の透析槽への供給流量は 2.9 ml/min 、純水の透析槽への供給流量は 2.9 ml/min であった。このため、透析槽の陰イオン交換膜の有効膜面積 $A (\text{m}^2)$ を、透析槽に供給されるめっき液の液量 $v (\text{L/h})$ で除した係数 $a (= A/v)$ は 0.9 ($a = A/v = 0.9$) で、透析槽に供給される水の流量 $V (\text{L/h})$ は、透析槽に供給されるめっき液の流量 $v (\text{L/h})$ の 100% ($V/v = 1$) である。

【 0 0 5 9 】

この結果は、透析前に遊離酸濃度 242 g/L であっためっき液は、透析後、遊離酸濃度 45 g/L のめっき液となった。これにより、遊離酸をめっき液から除去できることが確認できた。しかし、透析後のめっき液は、めっき処理に適しないほど濁っていた。このことから、遊離酸濃度 60 g/L 未満のめっき液は、めっき処理に適さず、めっき液の遊離酸濃度は、 60 g/L 以上で、好ましくは 80 g/L 以上が望ましい。

【 0 0 6 0 】

次に、陰イオン交換膜の面積を減らした透析槽を使用して、つまり、陰イオン交換膜として、A G C エンジニアリング（株）製の D S V（有効膜面積 0.0172 m^2 ）を使用し、陰イオン交換膜を 5 枚組み込んだ透析槽単独でめっき液の遊離酸除去試験を行った。めっき液の透析槽への供給流量は 2.9 ml/min 、純水の透析槽への供給流量は 1.7 ml/min であった。このため、透析槽の陰イオン交換膜の有効膜面積 $A (\text{m}^2)$ を、透析槽に供給されるめっき液の液量 $v (\text{L/h})$ で除した係数 $a (= A/v)$ は 0.45 ($a = A/v = 0.45$) で、透析槽に供給される水の流量 $V (\text{L/h})$ は、透析槽に供給されるめっき液の流量 $v (\text{L/h})$ の 59% ($V/v = 0.59$) である。

【 0 0 6 1 】

この結果は、透析前に遊離酸濃度 256 g/L であっためっき液は、透析後、遊離酸濃度 115 g/L のめっき液となった。

【 0 0 6 2 】

更に、陰イオン交換膜を 5 枚組み込んだ透析槽へのめっき液の供給流量を 2.9 ml/min としたまま、純水の透析槽への供給流量を 1.7 ml/min から 1.23 ml/min

10

20

30

40

50

minに変更してめっき液の遊離酸除去試験を行った。このため、透析槽の陰イオン交換膜の有効膜面積 A (m^2) を、透析槽に供給されるめっき液の液量 v (L/h) で除した係数 a ($= A/v$) は 0.45 ($a = A/v = 0.45$) で、透析槽に供給される水の流量 V (L/h) は、透析槽に供給されるめっき液の流量 v (L/h) の 42% ($V/v = 0.42$) である。

【0063】

この結果は、透析前に遊離酸濃度 256 g/L であっためっき液は、透析後、遊離酸濃度 150 g/L のめっき液となった。これにより、透析槽に供給される水の流量を減少させることにより、遊離酸の除去効果が減少することが判る。

【0064】

次に、めっき液の遊離酸濃度が基板表面に形成されるめっき膜に与える影響を調査するため、単槽めっき槽（容量 28 L ）のめっき液に1日あたり 8.7 Ah/L の電気量をかけて、透析槽でめっき液の透析処理（遊離酸除去処理）を行いながら、基板の表面に、パンプとなるめっき膜を形成した時と、めっき液の透析処理（遊離酸除去処理）を行うことなく、基板の表面に、パンプとなるめっき膜を形成した時での電気量の積算値の変化（増加）に伴うめっき液の遊離酸濃度の変化、基板表面に形成されるパンプの高さ（めっき膜の膜厚）の基板全面における均一性（基板面内均一性）の変化を確認する試験を行った。

【0065】

透析槽として、AGCエンジニアリング（株）社製のDSV（有効膜面積 0.0172 m^2 ）からなる陰イオン交換膜を19枚組み込んだ透析槽を使用した。透析槽には、 $9 \sim 10 \text{ ml/min}$ の流量のめっき液と、 $6 \sim 7 \text{ ml/min}$ の流量の水が送られるように、各々チューブポンプでめっき液の流量及び水の流量を制御した。このため、透析槽の陰イオン交換膜の有効膜面積 A (m^2) を、透析槽に供給されるめっき液の液量 v (L/h) で除した係数 a ($= A/v$) は $0.5 \sim 0.6$ ($a = A/v = 0.5 \sim 0.6$) で、透析槽に供給される水の流量 V (L/h) は、透析槽に供給されるめっき液の流量 v (L/h) の $60 \sim 80\%$ ($V/v = 0.6 \sim 0.8$) である。

【0066】

透析槽でめっき液の透析処理（遊離酸除去処理）を行う場合、めっき液に印加した電気量の積算値が 20 Ah/L を超えた時点でめっき液の透析処理を開始したが、途中でめっき液の遊離酸濃度が 200 g/L を超えそうになったため、めっき液に印加した電気量の積算値が 59 Ah/L に達した時点で、めっき槽内のめっき液に電流をかけることなく、めっき液の透析処理を一日行ってめっき液の遊離酸濃度を下げた。

【0067】

図8は、上記実験により得られた、めっき液の透析処理を行った場合と行わなかった場合における、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) と遊離酸濃度 (g/L) の関係を示す。図9は、上記実験により得られた、めっき液の透析処理を行った場合と行わなかった場合における、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) とパンプの高さ（めっき膜の膜厚）の基板面内均一性 (%) の関係を示す。

【0068】

図8及び図9から、めっき液の透析処理（遊離酸除去処理）を行うことで、めっき液の遊離酸濃度を 200 g/L 以下に抑えて、基板面内均一性が 10% 以下となるようにできるが、めっき液の透析処理（遊離酸除去処理）を行わないと、めっき液に印加した電気量の積算値の増加に伴って、めっき液の遊離酸濃度を 250 g/L を超えて、基板面内均一性が 10% 以上になることが判る。

【0069】

ここに、基板面内均一性は、一般に 10% 以内であることが求められる。図8及び図9から、めっき液の遊離酸濃度を 250 g/L 以下、好ましくは 200 g/L 以下、更に好ましくは 170 g/L 以下とすることで、基板面内均一性を 10% 以内に抑えられることが判る。このことから、前述の各めっき装置において、めっき液の遊離酸濃度を 250 g/L 、好ましくは 200 g/L 以下、更に好ましくは 170 g/L 以下に制御することが

10

20

30

40

50

好ましく、また前述のように、めっきに適しないほどめっき液が濁ってしまうことを防止するためには、めっき液の遊離酸濃度を 60 g/L 以上、好ましくは 80 g/L 以上に制御することが好ましい。

【0070】

図10は、上記実験により得られた、めっき液の透析処理を行った場合における、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) の増加とポンプ (めっき膜) の断面形状の変化を模式的に示す。つまり、図10(a)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 0 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図10(b)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 20 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図10(c)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 40 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図10(d)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 59 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図10(e)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 80 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図10(f)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 130 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状をそれぞれ模式的に示している。

10

【0071】

図10から、めっき液に印加した電気量の積算値が 80 Ah/L までは、ポンプ (めっき膜) の外観が正常であることが判る。めっき液に印加した電気量の積算値が 130 Ah/L に達すると、結晶粒の粗大化が起こり、これがポンプ (めっき膜) の外観に現れたため、ポンプ (めっき膜) の表面が多少荒れると考えられる。

20

【0072】

図11は、上記実験により得られた、めっき液の透析処理を行わなかった場合における、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) の増加とポンプ (めっき膜) の断面形状の変化を模式的に示す。つまり、図11(a)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 0 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図11(b)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 19 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図11(c)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 59 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状を、図11(d)は、めっき液に印加した電気量の積算値 (Ah/L) が 100 Ah/L の時のポンプ (めっき膜) の断面形状をそれぞれ模式的に示している。

30

【0073】

図11から、めっき液に印加した電気量の積算値が 59 Ah/L に達すると、ポンプ (めっき膜) の表面が荒れ、めっき液に印加した電気量の積算値が 100 Ah/L に達すると、ポンプ (めっき膜) の表面がかなり荒れてしまうことが判る。このように、ポンプ (めっき膜) の表面が荒れるのは、遊離酸濃度の増加に伴って、膜中の Ag が低下するためであると考えられる。

【0074】

図12は、上記陰イオン交換膜を19枚組み込んだ透析槽でめっき液の透析処理 (遊離酸除去処理) を行った場合における、めっき処理を行った時の陰イオン交換膜の有効膜面積 $A (\text{m}^2)$ を透析槽に供給されるめっき液の液量 $v (\text{L/h})$ で除した係数 $a (= A/v)$ と遊離酸除去率との関係を示すグラフである。この時の透析槽に供給される水の流量は 6.3 ml/min である。

40

【0075】

この図12から、前記係数 $a (= A/v)$ が $0.3 \sim 0.7$ となるように制御することで、遊離酸除去率を約 $30 \sim 65\%$ の適正值にできることが判る。このことは、前述の各めっき装置にあっても同様で、前述のように、透析槽42の陰イオン交換膜40の有効膜面積 $A (\text{m}^2)$ を、めっき液透析ライン48を通して透析槽42に供給されるめっき液の液量 $v (\text{L/h})$ で除した係数 $a (= A/v)$ が、 $0.3 \sim 0.7$ ($a = 0.3 \sim 0.7$) となるように、めっき液量調整弁52の開度を調整することで、遊離酸除去率を約 30

50

～ 65 % の適正值にすることができる。

【 0 0 7 6 】

図 1 3 及び図 1 4 は、上記陰イオン交換膜を 1 9 枚組み込んだ透析槽を使用しためっき液の透析処理（遊離酸除去処理）行った場合における、透析槽に供給される水の流量 V (L/h) と透析槽に供給されるめっき液の流量 v (L/h) の比 (V/v) と遊離酸除去率との関係を示すグラフである。図 1 3 は、透析槽に供給される水の流量を 6 . 3 ml/min の一定として、透析槽に供給されるめっき液の流量を変化させている。図 1 4 は、透析槽に供給されるめっき液流量を 1 0 . 3 ml/min の一定として、透析槽に供給される水の流量を変化させている。

【 0 0 7 7 】

10

この図 1 3 及び図 1 4 から、前記比 ($= V/v$) が 0 . 3 ~ 1 となるように制御することで、遊離酸除去率を約 3 0 ~ 6 5 % の適正值にできることが判る。このことは、前述の各めっき装置にあっても同様で、前述のように、給水ライン 5 4 を通して透析槽 4 2 内に供給される水の流量 V (L/h) が、めっき液透析ライン 4 8 を通して透析槽 4 2 内に供給されるめっき液の流量 v (L/h) の 3 0 % ~ 1 0 0 % ($V/v = 0 . 3 ~ 1$) となるように、水量調整弁 5 8 の開度を調整することで、遊離酸除去率を約 3 0 ~ 6 5 % の適正值にすることができる。

【 0 0 7 8 】

これまで本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、その技術的思想の範囲内において種々異なる形態にて実施されてよいことは言うまでもない。

20

【 符号の説明 】

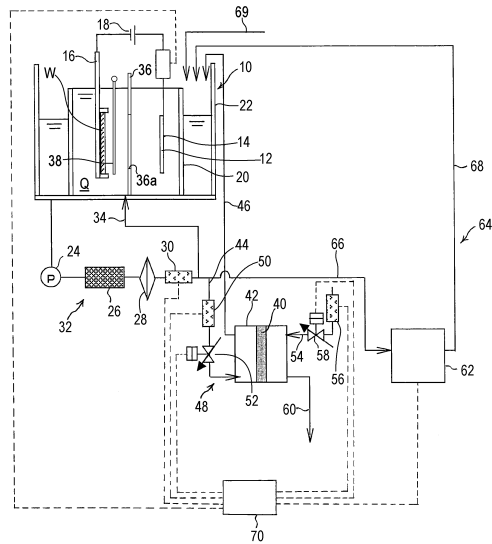
【 0 0 7 9 】

- 1 0 めっき槽
- 1 2 不溶性アノード
- 2 0 内槽
- 2 2 オーバフロー槽
- 3 2 めっき液循環ライン
- 3 4 めっき液戻り管
- 4 0 陰イオン交換膜
- 4 2 透析槽
- 4 4 めっき液供給管
- 4 6 めっき液排出管
- 4 8 めっき液透析ライン
- 5 2 めっき液量調整弁
- 5 4 給水ライン
- 5 8 水量調整弁
- 6 2 遊離酸濃度分析装置
- 6 4 めっき液分析ライン
- 6 6 めっき液抽出管
- 7 0 制御部
- 8 0 , 8 4 開閉弁
- 8 2 , 8 6 第 1 チューブポンプ

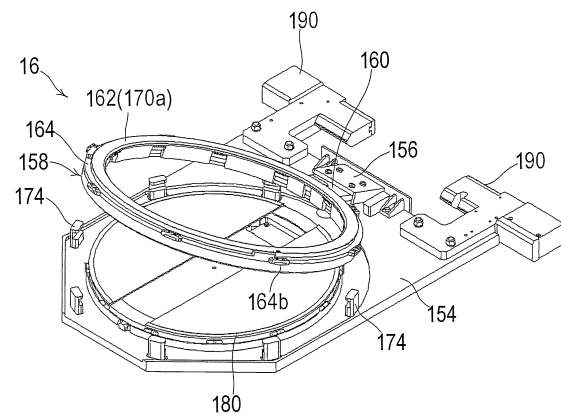
30

40

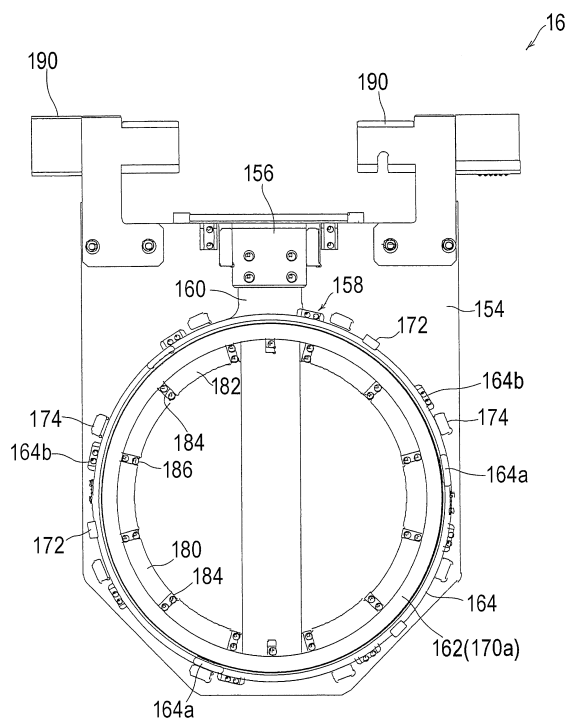
【 図 1 】



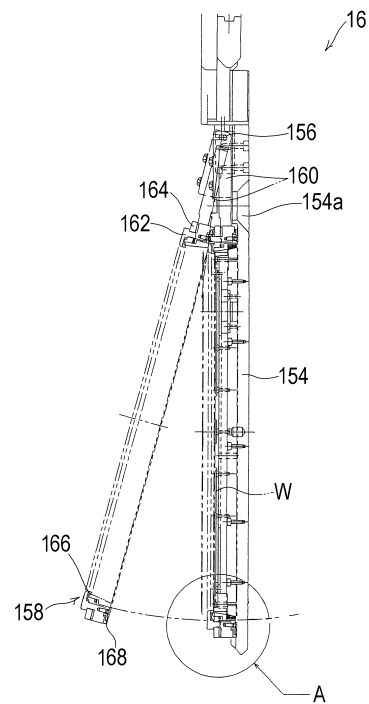
【 図 2 】



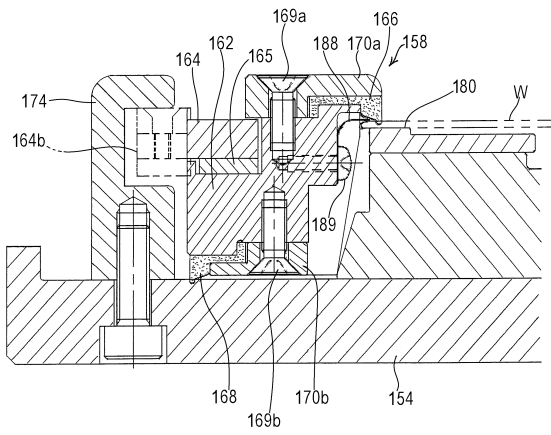
【 図 3 】



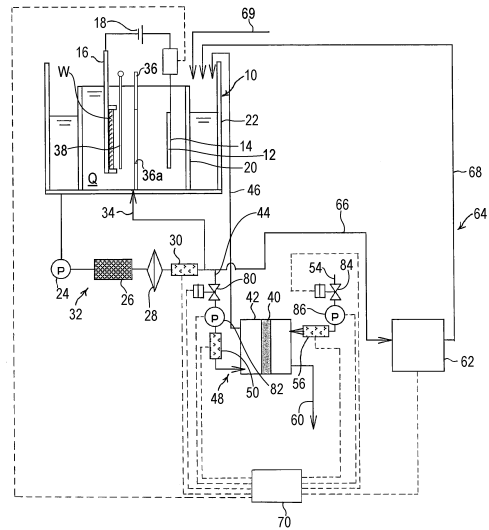
【圖 4】



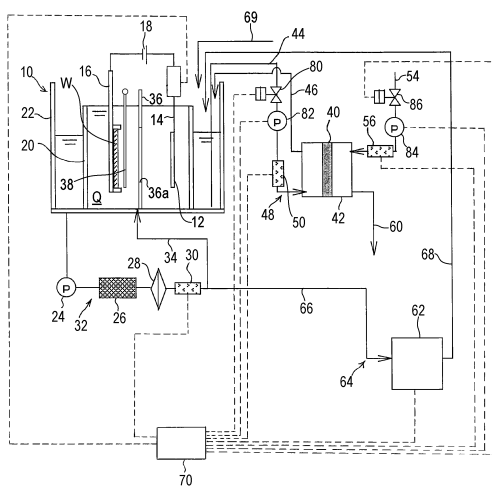
【図 5】



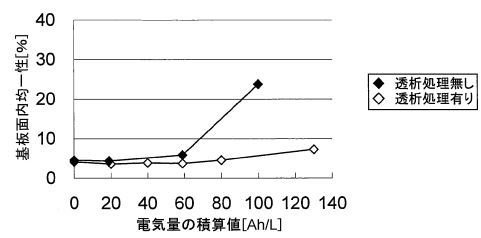
【図 6】



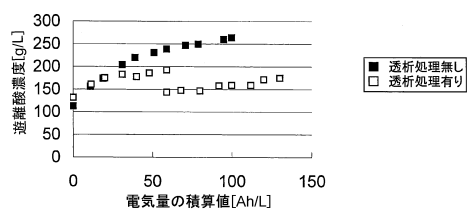
【図 7】



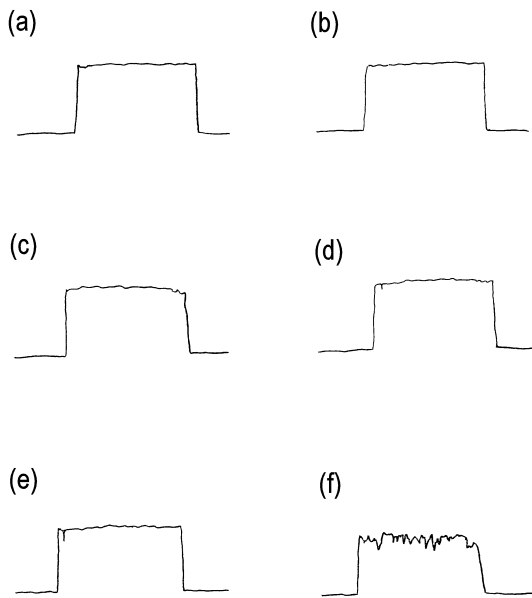
【図 9】



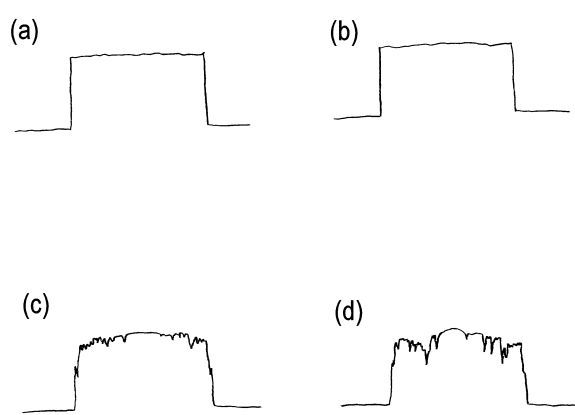
【図 8】



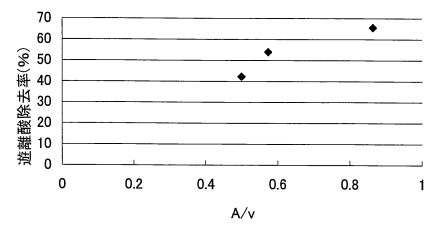
【図 10】



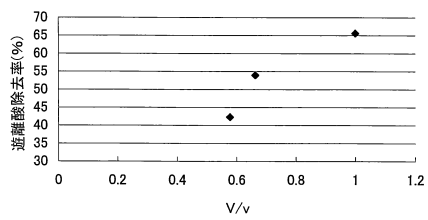
【図 11】



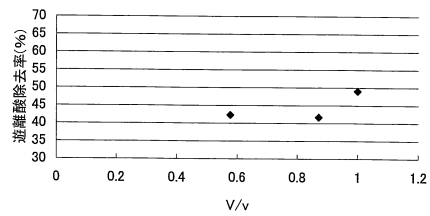
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 国際公開第2004/059042(WO, A1)

特開平08-218200(JP, A)
特開2009-030118(JP, A)
特開平08-271497(JP, A)
特開平05-294086(JP, A)
特開昭54-017335(JP, A)
特開平05-171499(JP, A)
米国特許第05312539(US, A)
特開2010-202941(JP, A)
特開2010-133012(JP, A)
特開平06-264251(JP, A)
特開昭57-29600(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/00
C25D 7/00
C25D 21/14
C25D 21/16