

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6806476号
(P6806476)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月8日 (2020. 12. 8)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 D 21/00 (2006. 01)	C 2 5 D 21/00 J
C 2 5 D 17/00 (2006. 01)	C 2 5 D 17/00 H
C 2 5 D 17/10 (2006. 01)	C 2 5 D 17/10 Z
C 2 5 D 21/12 (2006. 01)	C 2 5 D 21/12 A
C 2 5 D 21/10 (2006. 01)	C 2 5 D 21/10 3 0 1
請求項の数 31 (全 48 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-135227 (P2016-135227)	(73) 特許権者	514318448
(22) 出願日	平成28年7月7日 (2016. 7. 7)		岩津 春生
(65) 公開番号	特開2018-3133 (P2018-3133A)		熊本県菊池市七城町水次 1 3 1 9
(43) 公開日	平成30年1月11日 (2018. 1. 11)	(74) 代理人	100096389
審査請求日	令和1年6月17日 (2019. 6. 17)		弁理士 金本 哲男
		(74) 代理人	100101557
			弁理士 萩原 康司
		(74) 代理人	100167634
			弁理士 扇田 尚紀
		(72) 発明者	岩津 春生
			熊本県菊池市七城町水次 1 3 1 9
		審査官	池田 安希子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電解処理方法及び電解処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、
当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、
前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、
前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、
前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記配置工程において、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該 2 つの領域を接続する配管を配置すると共に、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置することを特徴とする、電解処理方法。

【請求項 2】

前記配置工程において、前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替えるスイッチをさらに配置し、
前記被処理イオン移動工程において、前記スイッチによって前記間接電極と前記電源を接

続して電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記スイッチによって前記間接電極と前記電源の接続を切断し、前記間接電極と前記直接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴とする、請求項 1 に記載の電解処理方法。

【請求項 3】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、

10

前記配置工程において、前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、さらに前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第 1 のスイッチを配置すると共に、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第 2 のスイッチを配置し、

前記被処理イオン移動工程において、前記第 1 のスイッチによって前記間接電極と前記電源を接続して電圧を印加すると共に、前記第 2 のスイッチによって前記直接電極と前記対向電極を接続して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

20

前記被処理イオン処理工程において、前記第 1 のスイッチによって前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替えると共に、前記第 2 のスイッチによって前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴とする、電解処理方法。

【請求項 4】

前記配置工程において、前記直接電極の表面積は、前記対向電極の表面積より小さいことを特徴とする、請求項 3 に記載の電解処理方法。

【請求項 5】

30

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、

前記配置工程において、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該 2 つの領域を接続する配管を配置すると共に、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、さらに前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第 1 のスイッチを配置すると共に、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第 2 のスイッチを配置し、

40

前記被処理イオン移動工程において、前記第 1 のスイッチによって前記間接電極と前記電源を接続して電圧を印加すると共に、前記第 2 のスイッチによって前記直接電極と前記対向電極を接続して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

50

前記被処理イオン処理工程において、前記第 1 のスイッチによって前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替えると共に、前記第 2 のスイッチによって前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴とする、電解処理方法。

【請求項 6】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、
当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、
前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、
前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、
前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記配置工程において、
複数の前記直接電極と複数の前記間接電極を、当該直接電極と間接電極が交互に並びかつ前記処理液に接触するように配置し、
前記直接電極と前記間接電極の間に隔壁を配置し、
前記対向電極を、前記複数の直接電極と前記複数の間接電極が配置される方向に延伸するように配置し、
前記複数の間接電極と電源の接続と、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極の接続とを切り替えるスイッチを配置し、
前記被処理イオン移動工程において、前記スイッチによって前記複数の間接電極と前記電源を接続して電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる、
前記被処理イオン処理工程において、前記スイッチによって前記複数の間接電極と前記電源の接続を切断し、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴とする、電解処理方法。

【請求項 7】

前記配置工程において、前記対向電極上に前記処理液のパドルを形成し、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の電解処理方法。

【請求項 8】

前記配置工程において、前記対向電極の下方で対向する位置に電極保持板を配置し、前記電極保持板と前記対向電極の間に前記処理液のパドルを形成し、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の電解処理方法。

【請求項 9】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、
当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、
前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、
前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、
前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記被処理イオン移動工程において、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し
前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動さ

10

20

30

40

50

せ、

前記被処理イオン処理工程において、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴とする、電解処理方法。

【請求項 10】

前記配置工程において、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔を開閉する開閉機構が設けられた隔壁を配置すると共に、前記隔壁を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、

前記被処理イオン移動工程において、前記開閉機構によって前記処理液の流入出孔を閉鎖し、

前記被処理イオン処理工程において、前記開閉機構によって前記処理液の流入出孔を開放することを特徴とする、請求項 9 に記載の電解処理方法。

【請求項 11】

前記配置工程において、前記処理液に対し前記直接電極を進退自在に移動させる移動機構を配置し、

前記被処理イオン移動工程において、前記移動機構によって前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を分離させ、

前記被処理イオン処理工程において、前記移動機構によって前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を接触させることを特徴とする、請求項 9 に記載の電解処理方法。

【請求項 12】

前記配置工程において、前記直接電極を前記処理液の外部に配置すると共に、クーロン力によって前記処理液を移動させる流路を配置し、

前記被処理イオン移動工程において、前記流路を介して前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を分離させ、

前記被処理イオン処理工程において、前記流路を介して前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を接触させることを特徴とする、請求項 9 に記載の電解処理方法。

【請求項 13】

前記配置工程において、前記直接電極を前記処理液の外部に配置すると共に、前記直接電極に接触して帯電した液滴を供給する液供給機構を配置し、

前記被処理イオン移動工程において、前記液供給機構による前記帯電した液滴の供給を停止し、

前記被処理イオン処理工程において、前記液供給機構によって前記帯電した液滴を前記処理液に供給することを特徴とする、請求項 9 に記載の電解処理方法。

【請求項 14】

前記配置工程において、前記処理液に電界を形成することを特徴とする、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の電解処理方法。

【請求項 15】

前記被処理イオン移動工程において、前記間接電極に電圧を印加し、少なくとも当該間接電極の印加電圧又は静電容量を制御して、前記処理液中の複数の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

その後、電荷配列工程において、少なくとも前記間接電極の印加電圧又は静電容量を制御して、前記被処理イオン移動工程で移動した量以下の被処理イオンに対応するように、前記対向電極において所定の電荷配列位置に電荷を配列させ、

その後、前記被処理イオン処理工程において、前記直接電極に電流を流し、前記対向電極側に移動した前記複数の被処理イオンのうち、前記所定の電荷配列位置に対応する位置の被処理イオンを酸化又は還元し、

前記電荷配列工程と前記被処理イオン処理工程をこの順で繰り返し行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の電解処理方法。

【請求項 16】

前記間接電極の静電容量の制御は、当該間接電極を複数に分割し、分割された間接電極毎に前記処理液に電界を形成することで行うことを特徴とする、請求項 1 5 に記載の電解処理方法。

【請求項 1 7】

前記被処理イオン移動工程において、前記複数の被処理イオンを前記対向電極側に移動させると共に、前記対向電極において当該複数の被処理イオンに対応する位置に電荷を配列させ、

前記電荷配列工程で前記対向電極に配列させた電荷の量に対する、前記被処理イオン移動工程で前記対向電極に配列させた電荷の量の割合である間引き率は、2 のべき乗であることを特徴とする、請求項 1 5 又は 1 6 に記載の電解処理方法。

10

【請求項 1 8】

前記電荷配列工程において、前記対向電極に近い領域に比べて遠い領域の前記間引き率を大きくし、

前記被処理イオン処理工程において、被処理イオンを還元して結晶を形成し、

前記電荷配列工程と前記被処理イオン処理工程を繰り返し行った後、前記対向電極に近い領域に比べて遠い領域に形成される結晶の粒径を大きくすることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の電解処理方法。

【請求項 1 9】

前記被処理イオン処理工程において、被処理イオンを還元して結晶を形成し、

前記電荷配列工程において、前記所定の電荷配列位置に配列された複数の電荷のうち、隣接する電荷間の距離は、結晶格子の寸法の整数倍であることを特徴とする、請求項 1 5 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の電解処理方法。

20

【請求項 2 0】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、

前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、

前記処理液に電界を形成する間接電極と、

前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該 2 つの領域を接続する配管と、を有し、

前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

30

前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、

前記直接電極と前記対向電極は、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように配置されることを特徴とする、電解処理装置。

【請求項 2 1】

前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替えるスイッチをさらに有し、

40

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記スイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、

前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記スイッチは、前記間接電極と前記電源の接続を切断し、前記間接電極と前記直接電極を接続することを特徴とする、請求項 2 0 に記載の電解処理装置。

【請求項 2 2】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、

前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、

前記処理液に電界を形成する間接電極と、

前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第 1 の

50

スイッチと、

前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第2のスイッチと、を有し、

前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、

前記直接電極と前記対向電極は、前記処理液に接触するように配置され、

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記第1のスイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、前記第2のスイッチは、前記直接電極と前記対向電極を接続し、

前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記第1のスイッチは、前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替え、前記第2のスイッチは、前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続することを特徴とする、電解処理装置。

【請求項23】

前記直接電極の表面積は、前記対向電極の表面積より小さいことを特徴とする、請求項22に記載の電解処理装置。

【請求項24】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、

前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、

前記処理液に電界を形成する間接電極と、

前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を2つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該2つの領域を接続する配管と、

前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第1のスイッチと、

前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第2のスイッチと、を有し、

前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、

前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、

前記直接電極と前記対向電極は、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように配置され、

前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記第1のスイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、前記第2のスイッチは、前記直接電極と前記対向電極を接続し、

前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記第1のスイッチは、前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替え、前記第2のスイッチは、前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続することを特徴とする、電解処理装置。

【請求項25】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、

前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、

前記処理液に電界を形成する間接電極と、

前記直接電極と前記間接電極が交互に並びかつ前記処理液に接触するように配置された複数の前記直接電極と複数の前記間接電極と、

前記直接電極と前記間接電極の間に設けられた隔壁と、
前記複数の間接電極と電源の接続と、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極の接続と
を切り替えるスイッチと、を有し、
前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、
前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記対向電極は、前記複数の直接電極と前記複数の間接電極が配置される方向に延伸する
ように配置され、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記スイッチは、前記複数の間接電極と前記電源を接続し、
前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記スイッチは、前記複数の間接電極と前記電源の接続を切断し、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極を接続することを特徴とする、電解処理装置。

10

【請求項 26】

前記対向電極上には前記処理液のパドルが形成され、
前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていることを特徴とする、請求項 25 に記載の電解処理装置。

20

【請求項 27】

前記対向電極の下方で対向する位置に設けられた電極保持板をさらに有し、
前記電極保持板と前記対向電極の間に前記処理液のパドルが形成され、
前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていることを特徴とする、請求項 25 に記載の電解処理装置。

【請求項 28】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、
前記処理液に電界を形成する間接電極と、
前記処理液を 2 つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔を開閉する開閉機構が設けら
れた隔壁と、を有し、
前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、
前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記直接電極と前記対向電極は、前記隔壁を挟んで前記処理液に接触するように配置され

30

、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記開閉機構は、前記処理液の流入
出孔を閉鎖して、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し、
前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記開閉機構は、前
記処理液の流入出孔を開放して、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続すること
を特徴とする、電解処理装置。

40

【請求項 29】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、
前記処理液に電界を形成する間接電極と、
前記処理液に対し前記直接電極を進退自在に移動させる移動機構と、を有し、
前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極

50

側に移動させ、
前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記移動機構は、前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を分離させ、
前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記移動機構は、前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を接触させることを特徴とする、電解処理装置。

10

【請求項 30】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、
前記処理液に電界を形成する間接電極と、
クーロン力によって前記処理液を移動させる流路と、を有し、
前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、
前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記直接電極は前記処理液の外部に配置され、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記流路は、前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を分離させ、
前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記流路は、前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を接触させることを特徴とする、電解処理装置。

20

【請求項 31】

処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、
前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、
前記処理液に電界を形成する間接電極と、
前記直接電極に接触して帯電した液滴を供給する液供給機構と、を有し、
前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、
前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、
前記直接電極は前記処理液の外部に配置され、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記液供給機構は、前記帯電した液滴の供給を停止して、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し、
前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記液供給機構は、前記帯電した液滴を前記処理液に供給して、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続することを特徴とする、電解処理装置。

30

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法、及び当該電解処理方法を行うための電解処理装置に関する。

50

【背景技術】

【0002】

電解プロセス（電解処理）は、めっき処理やエッチング処理等の種々の処理に用いられる技術である。

【0003】

上述しためっき処理を行うため、例えば特許文献1に記載されためっき処理が提案されている。このめっき処理では、めっき液中に直接電極と間接電極を二重に又は近接して配置すると共に、これら直接電極と間接電極に対してめっき液を挟むように対向電極（被処理体）を配置する。その後、間接電極に電圧を印加してめっき液に電界を形成することで、めっき液中の金属イオンを対向電極側に移動させ、さらに直接電極と対向電極との間に電圧を印加することで、対向電極側に移動した金属イオンを還元する。

10

【0004】

また、めっき処理を行うための別の方法として、例えば特許文献2に記載されためっき処理が提案されている。このめっき処理では、めっき液中に直接電極と間接電極を二重に又は近接して配置すると共に、これら直接電極と間接電極に対してめっき液を挟むように対向電極（被処理体）を配置し、さらに間接電極に対して、電源との接続と、直接電極との接続とを切り替えるスイッチを配置する。その後、スイッチによって間接電極と電源とを接続し電圧を印加してめっき液に電界を形成することで、めっき液中の金属イオンを対向電極側に移動させ、さらにスイッチによって間接電極と電源との接続を切断し、当該間接電極と直接電極とを接続することで、対向電極側に移動した金属イオンを還元する。

20

【0005】

特許文献1又は特許文献2のいずれのめっき処理を行った場合でも、金属イオンの移動と金属イオンの還元を個別に行うことで、対向電極側に金属イオンが集積した状態で金属イオンの還元を行い、これによりめっき処理の均一化を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2015-4124号公報

【特許文献2】国際公開WO2015/104951号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したように特許文献1又は特許文献2のいずれのめっき処理においても、金属イオンの移動（以下、「移動工程」という場合がある）と金属イオンの還元（以下、「還元工程」という場合がある）を個別に行おうとしているが、本発明者が鋭意検討したところ、移動工程において金属イオンを対向電極側に移動させ集積させる間にも、当該対向電極側で金属イオンの還元が行われる場合があることが分かった。すなわち、移動工程中に還元工程が進んでしまう場合があることが分かった。

【0008】

この原因について、本発明者は次のとおり推察している。移動工程では、間接電極に電圧を印加することでめっき液に形成された電界により、直接電極と対向電極の間にも電界が生じる。その際、直接電極と対向電極が共に導体であるので、直接電極と対向電極におけるイオンの電荷交換が進んでしまう場合がある。この電荷交換量は、直接電極と対向電極の間の電位差相当分となる。一方で、直接電極の電位は間接電極と対向電極によって形成される電界分布によって決まり、この電界は間接電極と対向電極の間に生じる電気力線分布によって決まる。そうすると、直接電極の配置が電気力線に沿って間接電極に近いほど、当該直接電極の電位は高くなる。特許文献1又は特許文献2のめっき処理では、直接電極は間接電極に近接して配置されているので直接電極の電位が高くなり、その結果、移動工程中に対向電極側で金属イオンの電荷交換が進み、当該金属イオンが還元されてしまう。

40

50

【 0 0 0 9 】

そして、めっき処理におけるめっきレートを向上させるため、めっき処理において電界を高くする、すなわち電流量をあげると、対向電極への金属イオンの移動（供給）が間に合わず、当該対向電極の表面で水の電気分解が進行する場合がある。かかる場合、水の電気分解により発生する水素気泡によって、被処理体に析出するめっき金属中にボイドが発生し、所望のめっき膜が実現できない。

【 0 0 1 0 】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、処理液中の被処理イオンを用いて、被処理体に対する所定の電解処理を高速且つ均一に行うことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 1 1 】

前記の目的を達成するため、本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記配置工程において、前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を2つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該2つの領域を接続する配管を配置すると共に、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置することを特徴としている。

20

【 0 0 1 2 】

なお、限界電流密度とは、電解処理で単位時間あたりに酸化又は還元される被処理イオンの量に対して、供給される被処理イオンの量が限界に達する電流密度である。換言すれば、拡散などによる被処理イオンの供給が限界に達し、電圧を上げて電流密度が増加しなくなる電流密度の最大値である。また、限界電流密度は、一般的に電極の単位面積（例えば 100 mm^2 ）あたりの電流値で表される。

30

【 0 0 1 3 】

このように限界電流はめっき処理可能な最大電流である。そうすると、本発明のように被処理イオン移動工程において直接電極と対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下である場合、対向電極の表面で水の電気分解が行われることがなく、その結果、気泡が発生することもない。したがって、被処理イオン移動工程において、間接電極への電圧印加で形成される電界を高くすることができる。そして、被処理イオン移動工程において直接電極と対向電極の間を流れる電流によって対向電極の電荷交換が行われても、その電荷量は、例えば間接電極の電界により移動する全電荷量の N 分の 1 （ $1/N$ ）となる。換言すると、被処理イオン処理工程では、被処理イオン移動工程で交換される電荷量の N 倍の電荷量の交換が可能となり、水の電気分解を抑制しつつ、多量の被処理イオンを酸化又は還元することができる。したがって、電解処理のレートを向上させて、当該電解処理を高速に行うことができる。

40

【 0 0 1 4 】

また、被処理イオン移動工程において対向電極側に十分な被処理イオンが集積し、当該対向電極表面に被処理イオンを均一に配列させた状態で、被処理イオン処理工程において被処理イオンの電荷交換が行われ、当該被処理イオンが酸化又は還元される。したがって、電解処理を均一に行うことができる。

【 0 0 1 6 】

かかる場合、前記配置工程において、前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替えるスイッチをさらに配置し、前記被処理イオン移動工程に

50

において、前記スイッチによって前記間接電極と前記電源を接続して電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記スイッチによって前記間接電極と前記電源の接続を切断し、前記間接電極と前記直接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元してもよい。

【 0 0 1 7 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記配置工程において、前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、さらに前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第1のスイッチを配置すると共に、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第2のスイッチを配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記第1のスイッチによって前記間接電極と前記電源を接続して電圧を印加すると共に、前記第2のスイッチによって前記直接電極と前記対向電極を接続して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記第1のスイッチによって前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替えると共に、前記第2のスイッチによって前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

かかる場合、前記配置工程において、前記直接電極の表面積は、前記対向電極の表面積より小さくてもよい。

【 0 0 1 9 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記配置工程において、前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を2つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該2つの領域を接続する配管を配置すると共に、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、さらに前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第1のスイッチを配置すると共に、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第2のスイッチを配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記第1のスイッチによって前記間接電極と前記電源を接続して電圧を印加すると共に、前記第2のスイッチによって前記直接電極と前記対向電極を接続して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記第1のスイッチによって前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替えると共に、前記第2のスイッチによって前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する

ことを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記配置工程において、複数の前記直接電極と複数の前記間接電極を、当該直接電極と間接電極が交互に並びかつ前記処理液に接触するように配置し、前記直接電極と前記間接電極の間に隔壁を配置し、前記対向電極を、前記複数の直接電極と前記複数の間接電極が配置される方向に延伸するように配置し、前記複数の間接電極と電源の接続と、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極の接続とを切り替えるスイッチを配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記スイッチによって前記複数の間接電極と前記電源を接続して電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記スイッチによって前記複数の間接電極と前記電源の接続を切断し、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴としている。

10

20

【 0 0 2 1 】

かかる場合、前記配置工程において、前記対向電極上に前記処理液のパドルを形成し、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていてもよい。また、前記配置工程において、前記対向電極の下方で対向する位置に電極保持板を配置し、前記電極保持板と前記対向電極の間に前記処理液のパドルを形成し、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理方法であって、前記処理液に電氣的に接続されるように直接電極と対向電極をそれぞれ配置すると共に、当該処理液に電界を形成する間接電極を配置する配置工程と、前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させる被処理イオン移動工程と、前記直接電極と前記間接電極を接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する被処理イオン処理工程と、を有し、前記被処理イオン移動工程において前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記被処理イオン移動工程において、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し前記間接電極に電圧を印加して、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記被処理イオン処理工程において、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続して、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元することを特徴としている。

30

40

【 0 0 2 3 】

具体的には、前記配置工程において、前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔を開閉する開閉機構が設けられた隔壁を配置すると共に、前記隔壁を挟んで前記処理液に接触するように前記直接電極と前記対向電極を配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記開閉機構によって前記処理液の流入出孔を閉鎖し、前記被処理イオン処理工程において、前記開閉機構によって前記処理液の流入出孔を開放してもよい。

【 0 0 2 4 】

また、前記配置工程において、前記処理液に対し前記直接電極を進退自在に移動させる

50

移動機構を配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記移動機構によって前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を分離させ、前記被処理イオン処理工程において、前記移動機構によって前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を接触させてもよい。

【0025】

また、前記配置工程において、前記直接電極を前記処理液の外部に配置すると共に、クーロン力によって前記処理液を移動させる流路を配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記流路を介して前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を分離させ、前記被処理イオン処理工程において、前記流路を介して前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を接触させてもよい。

10

【0026】

また、前記配置工程において、前記直接電極を前記処理液の外部に配置すると共に、前記直接電極に接触して帯電した液滴を供給する液供給機構を配置し、前記被処理イオン移動工程において、前記液供給機構による前記帯電した液滴の供給を停止し、前記被処理イオン処理工程において、前記液供給機構によって前記帯電した液滴を前記処理液に供給してもよい。

【0027】

前記配置工程において、前記処理液に電界を形成してもよい。

【0028】

前記被処理イオン移動工程において、前記間接電極に電圧を印加し、少なくとも当該間接電極の印加電圧又は静電容量を制御して、前記処理液中の複数の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、その後、電荷配列工程において、少なくとも前記間接電極の印加電圧又は静電容量を制御して、前記被処理イオン移動工程で移動した量以下の被処理イオンに対応するように、前記対向電極において所定の電荷配列位置に電荷を配列させ、その後、前記被処理イオン処理工程において、前記直接電極に電流を流し、前記対向電極側に移動した前記複数の被処理イオンのうち、前記所定の電荷配列位置に対応する位置の被処理イオンを酸化又は還元し、前記電荷配列工程と前記被処理イオン処理工程をこの順で繰り返し行ってもよい。

20

【0029】

かかる場合、前記間接電極の静電容量の制御は、当該間接電極を複数に分割し、分割された間接電極毎に前記処理液に電界を形成することで行ってもよい。

30

【0030】

また、前記被処理イオン移動工程において、前記複数の被処理イオンを前記対向電極側に移動させると共に、前記対向電極において当該複数の被処理イオンに対応する位置に電荷を配列させ、前記電荷配列工程で前記対向電極に配列させた電荷の量に対する、前記被処理イオン移動工程で前記対向電極に配列させた電荷の量の割合である間引き率は、2のべき乗であってもよい。

【0031】

また、前記電荷配列工程において、前記対向電極に近い領域に比べて遠い領域の前記間引き率を大きくし、前記被処理イオン処理工程において、被処理イオンを還元して結晶を形成し、前記電荷配列工程と前記被処理イオン処理工程を繰り返し行った後、前記対向電極に近い領域に比べて遠い領域に形成される結晶の粒径を大きくしてもよい。

40

【0033】

また、前記被処理イオン処理工程において、被処理イオンを還元して結晶を形成し、前記電荷配列工程において、前記所定の電荷配列位置に配列された複数の電荷のうち、隣接する電荷間の距離は、結晶格子の寸法の整数倍であってもよい。

【0034】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記処理液を2つの領域に区画しか

50

つ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を２つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を２つの領域に区画しかつ当該２つの領域を接続する配管と、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、
前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記直接電極と前記対向電極は、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように配置されることを特徴としている。

10

【００３６】

かかる場合、前記電解処理装置は、前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替えるスイッチをさらに有し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記スイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記スイッチは、前記間接電極と前記電源の接続を切断し、前記間接電極と前記直接電極を接続してもよい。

【００３７】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第１のスイッチと、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第２のスイッチと、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記直接電極と前記対向電極は、前記処理液に接触するように配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記第１のスイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、前記第２のスイッチは、前記直接電極と前記対向電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記第１のスイッチは、前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替え、前記第２のスイッチは、前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続することを特徴としている。

20

30

【００３８】

かかる場合、前記直接電極の表面積は、前記対向電極の表面積より小さくてもよい。

【００３９】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記処理液を２つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔が形成された隔壁、前記処理液を２つの領域に区画しかつ複数の細孔が形成された細孔質壁、又は前記処理液を２つの領域に区画しかつ当該２つの領域を接続する配管と、前記間接電極と電源の接続と、前記間接電極と前記直接電極の接続とを切り替える第１のスイッチと、前記直接電極と前記間接電極の接続と、前記直接電極と前記対向電極の接続とを切り替える第２のスイッチと、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記

40

50

直接電極と前記対向電極は、前記隔壁、前記細孔質壁又は前記配管を挟んで前記処理液に接触するように配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記第1のスイッチは、前記間接電極と前記電源を接続し、前記第2のスイッチは、前記直接電極と前記対向電極を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記第1のスイッチは、前記間接電極との接続を前記電源から前記直接電極に切り替え、前記第2のスイッチは、前記直接電極との接続を前記対向電極から前記間接電極に切り替えて、前記直接電極と前記間接電極を接続することを特徴としている。

【0040】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記直接電極と前記間接電極が交互に並びかつ前記処理液に接触するように配置された複数の前記直接電極と複数の前記間接電極と、前記直接電極と前記間接電極の間に設けられた隔壁と、前記複数の間接電極と電源の接続と、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極の接続とを切り替えるスイッチと、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記対向電極は、前記複数の直接電極と前記複数の間接電極が配置される方向に延伸するように配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記スイッチは、前記複数の間接電極と前記電源を接続し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記スイッチは、前記複数の間接電極と前記電源の接続を切断し、前記複数の間接電極と前記複数の直接電極を接続することを特徴としている。

【0041】

かかる場合、前記対向電極上には前記処理液のパドルが形成され、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていてもよい。また、前記電解処理装置は、前記対向電極の下方で対向する位置に設けられた電極保持板をさらに有し、前記電極保持板と前記対向電極の間に前記処理液のパドルが形成され、前記複数の直接電極、前記複数の間接電極及び前記隔壁は、前記処理液のパドルに浸漬して配置されていてもよい。

【0042】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記処理液を2つの領域に区画しかつ当該処理液の流入出孔を開閉する開閉機構が設けられた隔壁と、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記直接電極と前記対向電極は、前記隔壁を挟んで前記処理液に接触するように配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記開閉機構は、前記処理液の流入出孔を閉鎖して、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記開閉機構は、前記処理液の流入出孔を開放して、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続することを特徴としている。

【0043】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記処理液に対し前記直接電極を進退自在に移動させる移動機構と、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記移動機構は、前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を分離させ、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記移動機構は、前記直接電極を移動させて、当該直接電極と前記処理液を接触させることを特徴としている。

10

【 0 0 4 4 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、クーロン力によって前記処理液を移動させる流路と、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記直接電極は前記処理液の外部に配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記流路は、前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を分離させ、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記流路は、前記処理液を移動させて、当該処理液と前記直接電極を接触させることを特徴としている。

20

【 0 0 4 5 】

別な観点による本発明は、処理液に含まれる被処理イオンを用いて所定の処理を行う電解処理装置であって、前記処理液に電氣的に接続されるように配置された直接電極及び対向電極と、前記処理液に電界を形成する間接電極と、前記直接電極に接触して帯電した液滴を供給する液供給機構と、を有し、前記間接電極は、電圧が印加されることで、前記処理液中の被処理イオンを前記対向電極側に移動させ、前記直接電極と前記間接電極は、当該直接電極と間接電極が接続されることで、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元し、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記直接電極と前記対向電極の間を流れる電流が限界電流密度以下であり、前記直接電極は前記処理液の外部に配置され、前記被処理イオンを前記対向電極側に移動させる際、前記液供給機構は、前記帯電した液滴の供給を停止して、前記直接電極と前記処理液の電氣的な接続を切断し、前記対向電極側に移動した前記被処理イオンを酸化又は還元する際、前記液供給機構は、前記帯電した液滴を前記処理液に供給して、前記直接電極と前記処理液を電氣的に接続することを特徴としている。

30

40

【 発明の効果 】

【 0 0 4 6 】

本発明によれば、処理液中の被処理イオンを用いて、被処理体に対する所定の電解処理を高速且つ均一に行うことができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 7 】

【 図 1 】 第 1 の実施の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【 図 2 】 第 1 の実施の形態において間接電極と直流電源を接続した様子を示す説明図であ

50

る。

【図 3】第 1 の実施の形態において充電時における電荷とイオンの配置を模式的に示す説明図である。

【図 4】第 1 の実施の形態において間接電極と直接電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 5】第 1 の実施の形態において放電時における電荷とイオンの配置を模式的に示す説明図である。

【図 6】第 1 の実施の形態において間接電極と直流電源を再度接続した様子を示す説明図である。

【図 7】第 1 の実施の形態において対向電極に所定の銅めっきを形成した様子を示す説明図である。

10

【図 8】第 1 の実施の形態の他の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 9】第 1 の実施の形態の他の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 10】第 2 の実施の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 11】第 2 の実施の形態において間接電極と直流電源を接続すると共に、直接電極と対向電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 12】第 2 の実施の形態において充電時における電荷とイオンの配置を模式的に示す説明図である。

20

【図 13】第 2 の実施の形態において直接電極と間接電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 14】第 2 の実施の形態において放電時における電荷とイオンの配置を模式的に示す説明図である。

【図 15】第 3 の実施の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 16】第 3 の実施の形態において間接電極と直流電源を接続すると共に、直接電極と対向電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 17】第 3 の実施の形態において直接電極と間接電極を接続した様子を示す説明図である。

30

【図 18】第 4 の実施の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 19】第 4 の実施の形態において間接電極と直流電源を接続した様子を示す説明図である。

【図 20】第 4 の実施の形態において間接電極と直接電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 21】第 4 の実施の形態の他の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 22】第 4 の実施の形態の他の形態において複数の間接電極と直流電源を接続した様子を示す説明図である。

40

【図 23】第 4 の実施の形態の他の形態において複数の間接電極と複数の直接電極を接続した様子を示す説明図である。

【図 24】第 4 の実施の形態の他の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 25】第 4 の実施の形態の他の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 26】1 つ目の第 5 の実施の形態において開閉機構で流入出孔を閉鎖した様子を示す説明図である。

【図 27】1 つ目の第 5 の実施の形態において開閉機構で流入出孔を開放した様子を示す

50

説明図である。

【図 28】2 回目の第 5 の実施の形態において直接電極とめっき液を分離させ様子を示す説明図である。

【図 29】2 回目の第 5 の実施の形態において直接電極とめっき液を接触させた様子を示す説明図である。

【図 30】3 回目の第 5 の実施の形態において直接電極とめっき液を分離させた様子を示す説明図である。

【図 31】3 回目の第 5 の実施の形態において直接電極とめっき液を接触させた様子を示す説明図である。

【図 32】4 回目の第 5 の実施の形態において液供給機構による帯電した液滴の供給を停止した様子を示す説明図である。

10

【図 33】4 回目の第 5 の実施の形態において液供給機構によって帯電した液滴を供給した様子を示す説明図である。

【図 34】めっき処理の各工程における、間接電極の電位とスイッチのオンオフ状態を示す説明図である。

【図 35】間接電極と直流電源を接続した様子を示す説明図である。

【図 36】ステップ S 1 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

【図 37】ステップ S 2 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

20

【図 38】間接電極と直接電極とを接続した様子を示す説明図である。

【図 39】ステップ S 3 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

【図 40】ステップ S 4 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

【図 41】ステップ S 5 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

【図 42】ステップ S 9 を行った後の対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

【図 43】2 回目のステップ S 1 において対向電極の電荷と銅イオンの状態を模式的に示す説明図である。

30

【図 44】対向電極に所定の銅めっきを形成した様子を示す説明図である。

【図 45】他の実施の形態にかかるめっき処理装置の構成の概略を示す縦断面図である。

【図 46】銅めっきの結晶構造を模式的に示す説明図である。

【図 47】ビアホールと配線溝にめっき処理を行った様子を示す縦断面の説明図である。

【図 48】配線溝にめっき処理を行った様子を示す平面の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。なお、本実施の形態では、本発明にかかる電解処理としてめっき処理を行う場合について説明する。

40

【0049】

< 1. 第 1 の実施の形態にかかるめっき処理装置 >

図 1 は、第 1 の実施の形態にかかる電解処理装置としてのめっき処理装置 1 の構成の概略を示す縦断面図である。なお、以下の説明で用いる図面において、各構成要素の寸法は、技術の理解の容易さを優先させるため、必ずしも実際の寸法に対応していない。

【0050】

めっき処理装置 1 は、内部に処理液としてのめっき液 M を貯留するめっき槽 10 を有している。めっき槽 10 には、その内部（めっき液 M）を 2 つの領域 T1、T2 に区画する

50

隔壁 11 が設けられている。隔壁 11 には、2つの領域 T1、T2 の間でめっき液 M を流すための流入出孔 12 が形成されている。なお、めっき液 M としては、例えば硫酸銅を溶解した溶液が用いられる。すなわち、めっき液 M 中には、被処理イオンとして銅イオンが含まれている。

【0051】

めっき槽 10 の内部には、直接電極 20、間接電極 21 及び対向電極 22 がそれぞれめっき液 M に浸漬して設けられている。直接電極 20 は、領域 T1 に配置されている。間接電極 21 及び対向電極 22 はそれぞれ領域 T2 に配置され、間接電極 21 は隔壁 11 から離間して配置され、対向電極 22 は隔壁 11 に近接して配置されている。すなわち、直接電極 20 は間接電極 21 に近接して設けられ、対向電極 22 からは隔壁 11 を挟んで離間して配置されている。

10

【0052】

間接電極 21 には、当該間接電極 21 を覆うように絶縁材 23 が設けられている。また、対向電極 22 は、めっき処理される被処理体である。

【0053】

間接電極 21 と対向電極 22 には、直流電源 30 が接続されている。間接電極 21 は、直流電源 30 の正極側に接続されている。対向電極 22 は、直流電源 30 の負極側に接続されている。

【0054】

間接電極 21 には、スイッチ 31 が設けられている。スイッチ 31 は、間接電極 21 と直流電源 30 の接続と、間接電極 21 と直接電極 20 の接続とを切り替える。スイッチ 31 の切り替えは、制御部 40 によって制御される。

20

【0055】

次に、以上のように構成されためっき処理装置 1 を用いためっき処理について説明する。

【0056】

図 2 に示すようにスイッチ 31 によって、間接電極 21 と直流電源 30 (対向電極 22) を接続する。そして、間接電極 21 を陽極とし、対向電極 22 を陰極として直流電圧を印加して、電界 (静電場) を形成する。そうすると、図 3 に示すように間接電極 21 に正の電荷が蓄積され、間接電極 21 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 22 には負の電荷が蓄積され、対向電極 22 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。なお、以下の説明において、このように電極に電荷が蓄積される状態を「充電」という場合がある。

30

【0057】

ここで、充電時、直接電極 20 と間接電極 21 は接続されていないため、直接電極 20 の電位は間接電極 21 と対向電極 22 によって形成される電界分布によって決まり、この電界は間接電極 21 と対向電極 22 の間に生じる電気力線分布によって決まる。そして、直接電極 20 の配置が電気力線に沿って間接電極 21 から遠いほど、当該直接電極 20 の電位は低くなる。本実施の形態では、直接電極 20 は対向電極 22 に近接し、間接電極 21 から離間して配置されているので、直接電極 20 の電位はゼロに近い。なお、直接電極 20 の電位は完全にはゼロにならないため、直接電極 20 には電位相当分の銅イオン C が移動する。そうすると、充電中にも、直接電極 20 と対向電極 22 において電荷交換 (酸化還元) が進む。

40

【0058】

また、直接電極 20 と間接電極 21 の間には隔壁 11 が設けられているので、この隔壁 11 が物理的及び電氣的な抵抗になり、直接電極 20 の電荷量が少なくなる。このため、直接電極 20 と対向電極 22 における電荷交換 (酸化還元) の電荷量を少なくすることができる。

【0059】

さらに、直接電極 20 と対向電極 22 は、充電時に直接電極 20 と対向電極 22 の間を

50

流れる電流が限界電流密度以下となるように配置されている。限界電流密度は、めっき処理で単位時間あたりに還元される銅イオンCの量に対して、供給される銅イオンCの量が限界に達する電流密度であり、すなわち限界電流はめっき処理可能な最大電流である。そうすると、充電時に対向電極22の表面には銅イオンCの移動（供給）不足が発生せず、水の電気分解が行われるのを抑制することができる。その結果、気泡の発生を抑制して、後述する銅めっき50中にボイドが発生することも抑制することができる。

【0060】

また、直接電極20が陰極になるのを回避するため、直接電極20をグラウンドに接続せず、電氣的にフローティング状態にしている。

【0061】

そして、スイッチ31による間接電極21と直流電源30の接続は、間接電極21と対向電極22に十分な電荷が蓄積されるまで、すなわち満充電されるまで行われる。この満充電における間接電極21と対向電極22の電荷量は等価である。そして、上述したように充電時には対向電極22における電荷交換が、水の電気分解を抑制しつつ高速に行われるので、対向電極22の表面に銅イオンCが均一に配列される。また、対向電極22の表面で水の電気分解が抑制されるので、間接電極21と対向電極22との間に電圧を印可する際の電界を高くすることができる。この高電界によって銅イオンCの移動を速くできる。さらに、この電界を任意に制御することで、対向電極22表面に配列される銅イオンCも任意に制御される。

【0062】

その後、図4に示すようにスイッチ31を切り替え、間接電極21と直流電源30の接続を切断し、間接電極21と直接電極20を接続する。そうすると、図5に示すように間接電極21に蓄積された正の電荷が直接電極20に移動し、直接電極20側に集まった陰イオンAの電荷が交換されて、陰イオンAは酸化される。これに伴い、対向電極22の表面に配列されている銅イオンCの電荷が交換されて、銅イオンCが還元される。そして、図4に示すように、対向電極22の表面に銅めっき50が析出する。なお、以下の説明において、このように電極間で電荷が移動する状態を「放電」という場合がある。

【0063】

ここで、充電時に直接電極20と対向電極22において電荷交換される電荷量を、電界により移動する全電荷量のN分の1（ $1/N$ ）とすると、放電時には、充電時の電荷量のN倍の電荷量の交換が可能となる。すなわち、水の電気分解を抑制しつつ、多量の銅イオンCを還元することができる。したがって、めっきレートを上昇させて、めっき処理を高速に行うことができる。

【0064】

なお、充電時には間接電極21と対向電極22の電荷量は等価であるので、放電時に電荷交換される量も等価となる。

【0065】

そして、対向電極22の表面に十分な銅イオンCが集積し、均一に配列された状態で還元されるので、対向電極22の表面に銅めっき50を均一に析出させることができる。結果的に、銅めっき50における結晶の密度が高くなり、品質の良い銅めっき50を形成することができる。

【0066】

その後、図6に示すようにスイッチ31を切り替えて間接電極21と直流電源30を接続し、対向電極22側に銅イオンCを移動させて集積させる。そして、対向電極22の表面に銅イオンCが均一に配列されると、スイッチ31を切り替えて間接電極21と直接電極20を接続し、銅イオンCを還元させる。

【0067】

このように充電時の銅イオンCの移動集積と放電時の銅イオンCの還元が繰り返し行われることで、図7に示すように銅めっき50が所定の膜厚に成長する。こうして、めっき処理装置1における一連のめっき処理が終了する。

【 0 0 6 8 】

以上の実施の形態によれば、充電時に銅イオンCを移動させる際、直接電極20と対向電極22の間を流れる電流が限界電流密度以下となるので、対向電極22の表面で水の電気分解が行われることがなく、その結果、気泡の発生を抑制して、銅めっき50中にボイドが発生することも抑制することができる。したがって、充電時に間接電極21と対向電極22によって形成される電界を高くすることができる。そして、放電時には、充電時に交換される電荷量の数倍の電荷量の交換が可能となり、水の電気分解を抑制しつつ、多量の銅イオンCを還元することができる。したがって、めっき処理のレートを向上させて、めっき処理を高速に行うことができる。

【 0 0 6 9 】

10

また、直接電極20は対向電極22に近接し、間接電極21から離間して配置されているので、直接電極20の電位は低く、ゼロに近くなる。しかも、直接電極20と間接電極21の間の隔壁11が抵抗となる。このため、充電時に直接電極20と対向電極22において電荷交換（酸化還元）が進むものの、その電荷量を少なくすることができる。そうすると、充電時には、対向電極22の表面に銅イオンCを均一に配列させた状態で、当該銅イオンCが還元される。したがって、めっき処理を均一に行うことができ、銅めっき50の膜厚を均一にすることができる。しかも、銅イオンCが均一に配置されるので、銅めっき50中の結晶を密に配置することができる。したがって、めっき処理後の銅めっき50の品質を向上させることができる。

【 0 0 7 0 】

20

また、間接電極21に十分な電荷が蓄積され、対向電極22の表面に銅イオンCが均一に配列された状態で、スイッチ31により充電から放電に切り替えられるので、対向電極22側に十分な銅イオンCが集積した状態で銅イオンCの還元を行うことができる。このため、陽極と陰極間に水の電気分解に消費される電流を流す必要がなく、銅イオンCを効率よく還元できる。

【 0 0 7 1 】

また、充電時に間接電極21に電圧を印可する際の電界を高くすることができ、銅イオンCの移動を速くさせて、めっき処理のレートを向上させることができる。しかも、めっき処理のレートを向上させるために大掛かりな機構が必要なく、装置構成を簡易化することができる。

30

【 0 0 7 2 】

本実施の形態のめっき処理装置1において、直接電極20と間接電極21の間の抵抗を大きくするため、隔壁11を設けていたが、これに代えて細孔質壁又は配管を設けてもよい。

【 0 0 7 3 】

図8に示すように、隔壁11に代えて、めっき槽10には、その内部を2つの領域T1、T2に区画する細孔質壁60が設けられている。細孔質壁60には複数の細孔が形成され、当該複数の細孔を介してめっき液Mを流すことができるようになっている。かかる場合でも、細孔質壁60が物理的及び電氣的な抵抗になり、直接電極20と対向電極22における電荷交換（酸化還元）の電荷量を少なくすることができる。

40

【 0 0 7 4 】

また、図9に示すように、めっき槽10はめっき槽10a（領域T1）とめっき槽10b（領域T2）に分割される。めっき槽10a、10b間には、これらめっき槽10a、10bを接続する配管70が設けられている。かかる場合でも、配管70が物理的及び電氣的な抵抗になり、直接電極20と対向電極22における電荷交換（酸化還元）の電荷量を少なくすることができる。

【 0 0 7 5 】

< 2. 第2の実施の形態にかかるめっき処理装置 >

次に、めっき処理装置の第2の実施の形態について説明する。図10は、第2の実施の形態にかかるめっき処理装置100の構成の概略を示す縦断面図である。

50

【 0 0 7 6 】

めっき処理装置 1 0 0 は、内部にめっき液 M を貯留するめっき槽 1 1 0 を有している。めっき槽 1 1 0 の内部には、直接電極 1 2 0、間接電極 1 2 1 及び対向電極 1 2 2 がそれぞれめっき液 M に浸漬して設けられている。直接電極 1 2 0 は、対向電極 1 2 2 に近接して配置されている。間接電極 1 2 1 は、直接電極 1 2 0 及び対向電極 1 2 2 から離間して配置されている。

【 0 0 7 7 】

間接電極 1 2 1 には、当該間接電極 1 2 1 を覆うように絶縁材 1 2 3 が設けられている。また、対向電極 1 2 2 は、めっき処理される被処理体である。

【 0 0 7 8 】

間接電極 1 2 1 と対向電極 1 2 2 には、直流電源 1 3 0 が接続されている。間接電極 1 2 1 は、直流電源 1 3 0 の正極側に接続されている。対向電極 1 2 2 は、直流電源 1 3 0 の負極側に接続されている。

【 0 0 7 9 】

間接電極 1 2 1 には、第 1 のスイッチ 1 3 1 が設けられている。第 1 のスイッチ 1 3 1 は、間接電極 1 2 1 と直流電源 1 3 0 の接続と、間接電極 1 2 1 と直接電極 1 2 0 の接続とを切り替える。

【 0 0 8 0 】

直接電極 1 2 0 には、第 2 のスイッチ 1 3 2 が設けられている。第 2 のスイッチ 1 3 2 は、直接電極 1 2 0 と間接電極 1 2 1 の接続と、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 の接続とを切り替える。

【 0 0 8 1 】

次に、以上のように構成されためっき処理装置 1 0 0 を用いためっき処理について説明する。

【 0 0 8 2 】

先ず、充電時、図 1 1 に示すように第 1 のスイッチ 1 3 1 によって間接電極 1 2 1 と直流電源 1 3 0 を接続すると共に、第 2 のスイッチ 1 3 2 によって直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 を接続する。そして、間接電極 1 2 1 を陽極とし、対向電極 1 2 2 を陰極として直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成する。そうすると、図 1 2 に示すように間接電極 1 2 1 に正の電荷が蓄積され、間接電極 1 2 1 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 1 2 2 及び直接電極 1 2 0 にはそれぞれ負の電荷が蓄積され、対向電極 1 2 2 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。

【 0 0 8 3 】

この充電時では、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 が接続されているので、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 は等電位となる。このため、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 における電荷交換（酸化還元）を抑制することができる。

【 0 0 8 4 】

そして、第 1 のスイッチ 1 3 1 による間接電極 1 2 1 と直流電源 1 3 0 の接続、及び第 2 のスイッチ 1 3 2 による直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 の接続は、間接電極 1 2 1 と対向電極 1 2 2 に十分な電荷が蓄積されるまで、すなわち満充電されるまで行われる。上述したように充電時には対向電極 1 2 2 における電荷交換が抑制されるので、対向電極 1 2 2 の表面に銅イオン C が均一に配列される。また、対向電極 1 2 2 の表面で銅イオン C の電荷交換が行われず、水の電気分解も抑制されるので、間接電極 1 2 1 と対向電極 1 2 2 との間に電圧を印可する際の電界を高くすることができる。この高電界によって銅イオン C の移動を速くできる。さらに、この電界を任意に制御することで、対向電極 1 2 2 表面に配列される銅イオン C も任意に制御される。

【 0 0 8 5 】

その後、放電時において、図 1 3 に示すように第 1 のスイッチ 1 3 1 によって間接電極 1 2 1 との接続を直流電源 1 3 0 から直接電極 1 2 0 に切り替えると共に、第 2 のスイッチ 1 3 2 によって直接電極 1 2 0 との接続を対向電極 1 2 2 から間接電極 1 2 1 に切り替

10

20

30

40

50

えて、直接電極 1 2 0 と間接電極 1 2 1 を接続する。そうすると、図 1 4 に示すように間接電極 1 2 1 に蓄積された正の電荷が直接電極 1 2 0 に移動し、直接電極 1 2 0 側に集まった陰イオン A の電荷が交換されて、陰イオン A は酸化される。これに伴い、対向電極 1 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、図 1 3 に示すように、対向電極 1 2 2 の表面に銅めっき 1 5 0 が析出する。

【 0 0 8 6 】

そして、対向電極 1 2 2 の表面に十分な銅イオン C が集積し、均一に配列された状態で還元されるので、対向電極 1 2 2 の表面に銅めっき 1 5 0 を均一に析出させることができる。結果的に、銅めっき 1 5 0 における結晶の密度が高くなり、品質の良い銅めっき 1 5 0 を形成することができる。

10

【 0 0 8 7 】

ここで、充電時には直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 が接続されるので、直接電極 1 2 0 の表面積と対向電極 1 2 2 の表面積が等しい場合、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 の電荷量は等価となり、さらに間接電極 1 2 1 の電荷量はこれら直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 の電荷量の合計となる。すなわち、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 にはそれぞれ電荷量 Q の負の電荷が蓄積され、間接電極 1 2 1 には電荷量 2 Q の正の電荷が蓄積される。そして、放電時には間接電極 1 2 1 から直接電極 1 2 0 に電荷量 2 Q の正の電荷が移動し、当該移動した電荷量 Q の正の電荷は直接電極 1 2 0 の電荷量 Q の負の電荷で中和されて、直接電極 1 2 0 には電荷量 Q の正の電荷が残存することになる。さらに、この直接電極 1 2 0 に残存する電荷量 Q の正の電荷は、放電時に電荷交換が完了し、直接電極 1 2 0 に電荷は残存しない。そこで、この中和により無駄な電気が消費されるのでこれを低減するため、直接電極 1 2 0 の表面積を小さくしてもよいし、或いは、上述したように隔壁 1 1 や細孔質壁 6 0、配管 7 0 を設けてもよい。

20

【 0 0 8 8 】

そして、充電時の銅イオン C の移動集積と放電時の銅イオン C の還元が繰り返し行われることで、銅めっき 1 5 0 が所定の膜厚に成長する。こうして、めっき処理装置 1 0 0 における一連のめっき処理が終了する。

【 0 0 8 9 】

本実施の形態によれば、充電時に銅イオン C を移動させる際、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 を接続しているので、直接電極 1 2 0 と対向電極 1 2 2 における電荷交換を抑制することができ、銅イオン C の還元を抑制することができる。そうすると、充電時には、対向電極 1 2 2 の表面に銅イオン C を均一に配列させた状態で、当該銅イオン C が還元される。したがって、めっき処理を均一に行うことができる。

30

【 0 0 9 0 】

なお、直接電極 1 2 0 の表面積は対向電極 1 2 2 の表面積より小さいのが好ましい。かかる場合、直接電極 1 2 0 の静電容量 (C) を小さくして、電荷量 ($Q = C V$) を小さくすることができ、放電時の電荷中和による無駄な電力消費を抑制することができる。

【 0 0 9 1 】

< 3 . 第 3 の実施の形態にかかるめっき処理装置 >

次に、めっき処理装置の第 3 の実施の形態について説明する。図 1 5 は、第 3 の実施の形態にかかるめっき処理装置 2 0 0 の構成の概略を示す縦断面図である。

40

【 0 0 9 2 】

第 3 の実施の形態のめっき処理装置 2 0 0 は、第 1 の実施の形態のめっき処理装置 1 と第 2 の実施の形態のめっき処理装置 1 0 0 を組み合わせた構成を有している。すなわち、めっき処理装置 2 0 0 は、めっき処理装置 1 においてスイッチ 3 1 の構成を、めっき処理装置 1 0 0 の第 1 のスイッチ 1 3 1 及び第 2 のスイッチ 1 3 2 の構成に置き換えたものである。

【 0 0 9 3 】

めっき処理装置 2 0 0 において、めっき槽 2 1 0、隔壁 2 1 1、流入出孔 2 1 2、直接電極 2 2 0、間接電極 2 2 1、対向電極 2 2 2、絶縁材 2 2 3 は、それぞれめっき処理装

50

置 1 におけるめっき槽 1 0、隔壁 1 1、流入出孔 1 2、直接電極 2 0、間接電極 2 1、対向電極 2 2、絶縁材 2 3 に対応している。

【 0 0 9 4 】

また、めっき処理装置 2 0 0 において、直流電源 2 3 0、第 1 のスイッチ 2 3 1、及び第 2 のスイッチ 2 3 2 は、それぞれめっき処理装置 1 0 0 における直流電源 1 3 0、第 1 のスイッチ 1 3 1、及び第 2 のスイッチ 1 3 2 に対応している。

【 0 0 9 5 】

なお、めっき処理装置 2 0 0 の各部材の構成は、上記対応する部材の構成と同様であるので説明を省略する。

【 0 0 9 6 】

次に、以上のように構成されためっき処理装置 2 0 0 を用いためっき処理について説明する。

【 0 0 9 7 】

先ず、充電時、図 1 6 に示すように第 1 のスイッチ 2 3 1 によって間接電極 2 2 1 と直流電源 2 3 0 を接続すると共に、第 2 のスイッチ 2 3 2 によって直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 を接続する。そして、間接電極 2 2 1 を陽極とし、対向電極 2 2 2 を陰極として直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成する。そうすると、間接電極 2 2 1 に正の電荷が蓄積され、間接電極 2 2 1 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 2 2 2 及び直接電極 2 2 0 にはそれぞれ負の電荷が蓄積され、対向電極 2 2 2 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。

【 0 0 9 8 】

この充電時では、直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 が接続されているので、直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 は等電位となる。このため、直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 における電荷交換（酸化還元）を抑制することができる。しかも、直接電極 2 2 0 と間接電極 2 2 1 の間には隔壁 2 1 1 が設けられているので、この隔壁 2 1 1 が物理的及び電氣的な抵抗になり、直接電極 2 2 0 の電荷量が少なくなる。このため、放電時の電荷中和による無駄な電力消費を抑制することができる。なお、第 1 の実施の形態と同様に、直接電極 2 2 0 と間接電極 2 2 1 の間の抵抗を大きくするため、隔壁 2 1 1 に代えて細孔質壁や配管を設けてもよい。

【 0 0 9 9 】

そして、第 1 のスイッチ 2 3 1 による間接電極 2 2 1 と直流電源 2 3 0 の接続、及び第 2 のスイッチ 2 3 2 による直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 の接続は、間接電極 2 2 1 と対向電極 2 2 2 に十分な電荷が蓄積されるまで、すなわち満充電されるまで行われる。上述したように充電時には対向電極 2 2 2 における電荷交換が抑制されるので、対向電極 2 2 2 の表面に銅イオン C が均一に配列される。また、対向電極 2 2 2 の表面で銅イオン C の電荷交換が行われず、水の電気分解も抑制されるので、間接電極 2 2 1 と対向電極 2 2 2 との間に電圧を印可する際の電界を高くすることができる。この高電界によって銅イオン C の移動を速くできる。さらに、この電界を任意に制御することで、対向電極 2 2 2 表面に配列される銅イオン C も任意に制御される。

【 0 1 0 0 】

その後、放電時において、図 1 7 に示すように第 1 のスイッチ 2 3 1 によって間接電極 2 2 1 との接続を直流電源 2 3 0 から直接電極 2 2 0 に切り替えると共に、第 2 のスイッチ 2 3 2 によって直接電極 2 2 0 との接続を対向電極 2 2 2 から間接電極 2 2 1 に切り替えて、直接電極 2 2 0 と間接電極 2 2 1 を接続する。そうすると、間接電極 2 2 1 に蓄積された正の電荷が直接電極 2 2 0 に移動し、間接電極 2 2 1 側に集まった陰イオン A の電荷が交換されて、陰イオン A は酸化される。これに伴い、対向電極 2 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 2 2 2 の表面に銅めっき 2 5 0 が析出する。

【 0 1 0 1 】

そして、対向電極 2 2 2 の表面に十分な銅イオン C が集積し、均一に配列された状態で

10

20

30

40

50

還元されるので、対向電極 2 2 2 の表面に銅めっき 2 5 0 を均一に析出させることができる。結果的に、銅めっき 2 5 0 における結晶の密度が高くなり、品質の良い銅めっき 2 5 0 を形成することができる。

【 0 1 0 2 】

そして、充電時の銅イオン C の移動集積と放電時の銅イオン C の還元が繰り返し行われることで、銅めっき 2 5 0 が所定の膜厚に成長する。こうして、めっき処理装置 2 0 0 における一連のめっき処理が終了する。

【 0 1 0 3 】

第 3 の実施の形態においても、第 2 の実施の形態と同様の効果を享受できる。すなわち、充電時に銅イオン C を移動させる際、直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 を接続している
10
ので、直接電極 2 2 0 と対向電極 2 2 2 における電荷交換を抑制することができ、銅イオン C の還元を抑制することができる。しかも、直接電極 2 2 0 と間接電極 2 2 1 の間には隔壁 2 1 1 が設けられているので、直接電極 2 2 0 の電荷量が少なくなり、放電時の電荷中和による無駄な電力消費を抑制することができる。そうすると、充電時には、対向電極 2 2 2 の表面に銅イオン C を均一に配列させた状態で、当該銅イオン C が還元される。したがって、めっき処理を均一に行うことができる。

【 0 1 0 4 】

< 4 . 第 4 の実施の形態にかかるめっき処理装置 >

次に、めっき処理装置の第 4 の実施の形態について説明する。図 1 8 は、第 4 の実施の
20
形態にかかるめっき処理装置 3 0 0 の構成の概略を示す縦断面図である。

【 0 1 0 5 】

めっき処理装置 3 0 0 は、内部に処理液としてのめっき液 M を貯留するめっき槽 3 1 0 を有している。めっき槽 3 1 0 には、その内部を 2 つの領域 T 1、T 2 に区画する隔壁 3 1 1 が設けられている。隔壁 3 1 1 には、2 つの領域 T 1、T 2 の間でめっき液 M を流すための流入出孔 3 1 2 が形成されている。また、隔壁 3 1 1 の下部には、後述する対向電極 3 2 2 が設けられるスペースが形成されている。なお、第 1 の実施の形態と同様に、直接電極 3 2 0 と間接電極 3 2 1 の間の抵抗を大きくするため、隔壁 3 1 1 に代えて細孔質壁や配管を設けてもよい。

【 0 1 0 6 】

めっき槽 3 1 0 の内部には、直接電極 3 2 0、間接電極 3 2 1 及び対向電極 3 2 2 がそ
30
れぞれめっき液 M に浸漬して設けられている。直接電極 3 2 0 は、領域 T 1 に配置されている。間接電極 3 2 1 は、領域 T 2 において隔壁 3 1 1 から離間して配置されている。対向電極 3 2 2 は、隔壁 3 1 1 の下部において、領域 T 1 と領域 T 2 の間に延伸して設けられている。すなわち、直接電極 3 2 0 及び間接電極 3 2 1 はそれぞれ鉛直方向に延伸し、対向電極 3 2 2 は水平方向に延伸している。

【 0 1 0 7 】

間接電極 3 2 1 には、当該間接電極 3 2 1 を覆うように絶縁材 3 2 3 が設けられている。また、対向電極 3 2 2 は、めっき処理される被処理体である。

【 0 1 0 8 】

間接電極 3 2 1 と対向電極 3 2 2 には、直流電源 3 3 0 が接続されている。間接電極 3
40
2 1 は、直流電源 3 3 0 の正極側に接続されている。対向電極 3 2 2 は、直流電源 3 3 0 の負極側に接続されている。

【 0 1 0 9 】

間接電極 3 2 1 には、スイッチ 3 3 1 が設けられている。スイッチ 3 3 1 は、間接電極 3 2 1 と直流電源 3 3 0 の接続と、間接電極 3 2 1 と直接電極 3 2 0 の接続とを切り替える。

【 0 1 1 0 】

次に、以上のように構成されためっき処理装置 3 0 0 を用いためっき処理について説明する。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

まず、充電時、図 19 に示すようにスイッチ 331 によって、間接電極 321 と直流電源 330（対向電極 322）を接続する。そして、間接電極 321 を陽極とし、対向電極 322 を陰極として直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成する。そうすると、間接電極 321 に正の電荷が蓄積され、間接電極 321 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 322 には負の電荷が蓄積され、対向電極 322 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。

【0112】

この際、第 1 の実施の形態と同様に、隔壁 311 が物理的及び電気的な抵抗になり、直接電極 320 と対向電極 322 における電荷交換（酸化還元）の電荷量を少なくすることができる。また、直接電極 320 と対向電極 322 は、充電時に直接電極 320 と対向電極 322 の間を流れる電流が限界電流密度以下となるように配置されている。したがって、充電時に対向電極 322 の表面には銅イオン C の移動（供給）不足が発生せず、水の電気分解が行われるのを抑制することができる。その結果、気泡の発生を抑制して、後述する銅めっき 350 中にボイドが発生することも抑制することができる。

【0113】

そして、スイッチ 331 による間接電極 321 と直流電源 330 の接続は、間接電極 321 と対向電極 322 に十分な電荷が蓄積されるまで、すなわち満充電されるまで行われる。この満充電における間接電極 321 と対向電極 322 の電荷量は等価である。そして、上述したように充電時には対向電極 322 における電荷交換が、水の電気分解を抑制しつつ高速に行われるので、対向電極 322 の表面に銅イオン C が均一に配列される。また、対向電極 322 の表面で水の電気分解が抑制されるので、間接電極 321 と対向電極 322 との間に電圧を印可する際の電界を高くすることができる。この高電界によって銅イオン C の移動を速くできる。さらに、この電界を任意に制御することで、対向電極 322 表面に配列される銅イオン C も任意に制御される。

【0114】

その後、放電時において、図 20 に示すようにスイッチ 331 を切り替え、間接電極 321 と直流電源 330 の接続を切断し、間接電極 321 と直接電極 320 を接続する。そうすると、間接電極 321 に蓄積された正の電荷が直接電極 320 に移動し、直接電極 320 側に集まった陰イオン A の電荷が交換されて、陰イオン A は酸化される。これに伴い、対向電極 322 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 322 の表面に銅めっき 350 が析出する。

【0115】

この際、第 1 の実施の形態と同様に、充電時より多い電荷量の交換が可能となり、水の電気分解を抑制しつつ、多量の銅イオン C を還元することができる。したがって、めっきレートを向上させて、めっき処理を高速に行うことができる。

【0116】

そして、対向電極 322 の表面に十分な銅イオン C が集積し、均一に配列された状態で還元されるので、対向電極 322 の表面に銅めっき 350 を均一に析出させることができる。結果的に、銅めっき 350 における結晶の密度が高くなり、品質の良い銅めっき 350 を形成することができる。

【0117】

そして、充電時の銅イオン C の移動集積と放電時の銅イオン C の還元が繰り返し行われることで、銅めっき 350 が所定の膜厚に成長する。こうして、めっき処理装置 1 における一連のめっき処理が終了する。

【0118】

第 4 の実施の形態においても、第 1 の実施の形態と同様の効果を享受できる。

【0119】

本実施の形態のめっき処理装置 300 において、図 21 に示すように直接電極 320 と間接電極 321 はそれぞれ複数設けられていてもよい。直接電極 320 と間接電極 321 は交互に水平方向に並ぶように配置されている。

【 0 1 2 0 】

隔壁 3 1 1 は、直接電極 3 2 0 と間接電極 3 2 1 の間において、直接電極 3 2 0 に接触して設けられている。すなわち、直接電極 3 2 0 の両側面には、一对の隔壁 3 1 1、3 1 1 が対向して設けられている。流入出孔 3 1 2 は、これら一对の隔壁 3 1 1、3 1 1 の下端部において開口して形成されている。

【 0 1 2 1 】

対向電極 3 2 2 は、複数の直接電極 3 2 0 と複数の間接電極 3 2 1 が配置される方向（水平方向）に、これら複数の直接電極 3 2 0 と複数の間接電極 3 2 1 をカバーするように設けられている。すなわち、複数の直接電極 3 2 0 及び複数の間接電極 3 2 1 はそれぞれ鉛直方向に延伸し、対向電極 3 2 2 は水平方向に延伸している。

10

【 0 1 2 2 】

この図 2 1 に示しためっき処理装置 3 0 0 におけるめっき処理は、図 1 8 に示しためっき処理装置 3 0 0 で行われるめっき処理と同様である。すなわち、先ず、充電時、図 2 2 に示すようにスイッチ 3 3 1 によって、複数の間接電極 3 2 1 と直流電源 3 3 0（対向電極 3 2 2）を接続する。そして、複数の間接電極 3 2 1 を陽極とし、対向電極 3 2 2 を陰極として直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成する。そうすると、複数の間接電極 3 2 1 に正の電荷が蓄積され、複数の間接電極 3 2 1 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 3 2 2 には負の電荷が蓄積され、対向電極 3 2 2 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。

【 0 1 2 3 】

その後、放電時において、図 2 3 に示すようにスイッチ 3 3 1 を切り替え、間接電極 3 2 1 と直流電源 3 3 0 の接続を切断し、間接電極 3 2 1 と直接電極 3 2 0 を接続する。そうすると、間接電極 3 2 1 に蓄積された正の電荷が直接電極 3 2 0 に移動し、直接電極 3 2 0 側に集まった陰イオン A の電荷が交換されて、陰イオン A は酸化される。これに伴い、対向電極 3 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 3 2 2 の表面に銅めっき 3 5 0 が析出する。

20

【 0 1 2 4 】

この放電時では、一の対向電極 3 2 2 に対して、直接電極 3 2 0 が水平方向に複数並べて配置されているので、複数の直接電極 3 2 0 における電界が均一になり、電荷交換を均一に行うことができる。このため、より均一性の高い銅めっき 3 5 0 を形成することができる。

30

【 0 1 2 5 】

なお、図 2 1 に示しためっき処理装置 3 0 0 では、めっき槽 3 1 0 内にめっき液 M を貯留していたが、図 2 4 及び図 2 5 に示すようにめっき槽 3 1 0 を省略し、めっき液 M のパドルを形成してもよい。

【 0 1 2 6 】

図 2 4 に示すめっき処理装置 3 0 0 では、対向電極 3 2 2 上には、めっき液 M のパドルが形成される。めっき液 M のパドルの形成方法は、任意であるが、例えば配管（図示せず）を介して対向電極 3 2 2 上にめっき液 M を供給することでパドルが形成される。その後、このめっき液 M のパドルに複数の直接電極 3 2 0、複数の間接電極 3 2 1、及び複数の隔壁 3 1 1 が配置される。

40

【 0 1 2 7 】

また、図 2 5 に示すめっき処理装置 3 0 0 では、対向電極 3 2 2 の下方において、当該対向電極 3 2 2 に対向するように電極保持板 3 6 0 が配置される。その後、電極保持板 3 6 0 と対向電極 3 2 2 の間に、めっき液 M のパドルが形成される。その後、このめっき液 M のパドルに複数の直接電極 3 2 0、複数の間接電極 3 2 1、及び複数の隔壁 3 1 1 が配置される。

【 0 1 2 8 】

図 2 4 及び図 2 5 に示したいずれのめっき処理装置 3 0 0 においても、図 2 1 に示しためっき処理装置 3 0 0 と同様の効果を享受することができる。

50

【 0 1 2 9 】

< 5 . 第 5 の実施の形態にかかるめっき処理装置 >

次に、めっき処理装置の第 5 の実施の形態について説明する。第 5 の実施の形態のめっき処理装置では、充電時に直接電極とめっき液の電氣的な接続を切断し、放電時に直接電極とめっき液を電氣的に接続する。かかるめっき処理を実現するめっき処理装置の構成は種々考えられ、以下、図 2 6 ~ 図 3 3 に基づいて 4 つのめっき処理装置を例示して説明する。

【 0 1 3 0 】

1 つ目のめっき処理装置について説明する。図 2 6 及び図 2 7 は、第 5 の実施の形態にかかる第 1 のめっき処理装置 4 0 0 の構成の概略を示す縦断面図である。

10

【 0 1 3 1 】

第 1 のめっき処理装置 4 0 0 は、内部にめっき液 M を貯留するめっき槽 4 1 0 を有している。めっき槽 4 1 0 には、その内部を 2 つの領域 T 1、T 2 に区画する隔壁 4 1 1 が設けられている。隔壁 4 1 1 には、2 つの領域 T 1、T 2 の間でめっき液 M を流すための流入出孔を開閉する開閉機構 4 1 2 が設けられている。なお、開閉機構 4 1 2 の構成は特に限定されるものではないが、例えば電磁弁が用いられる。

【 0 1 3 2 】

めっき槽 1 0 の内部には、直接電極 4 2 0、間接電極 4 2 1 及び対向電極 4 2 2 がそれぞれめっき液 M に浸漬して設けられている。直接電極 4 2 0 は、領域 T 1 に配置されている。間接電極 4 2 1 及び対向電極 4 2 2 はそれぞれ領域 T 2 に配置され、間接電極 4 2 1 は隔壁 4 1 1 から離間して配置され、対向電極 4 2 2 は隔壁 4 1 1 に近接して配置されている。直接電極 4 2 0 は間接電極 4 2 1 に近接して設けられ、対向電極 4 2 2 からは隔壁 4 1 1 を挟んで離間して配置されている。

20

【 0 1 3 3 】

間接電極 4 2 1 には、当該間接電極 4 2 1 を覆うように絶縁材 4 2 3 が設けられている。また、対向電極 4 2 2 は、めっき処理される被処理体である。

【 0 1 3 4 】

直接電極 4 2 0、間接電極 4 2 1 及び対向電極 4 2 2 には、直流電源 4 3 0 が接続されている。直接電極 4 2 0 と間接電極 4 2 1 は、それぞれ直流電源 4 3 0 の正極側に接続されている。対向電極 4 2 2 は、直流電源 4 3 0 の負極側に接続されている。

30

【 0 1 3 5 】

間接電極 4 2 1 には、スイッチ 4 3 1 が設けられている。スイッチ 4 3 1 は、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 の接続と、間接電極 4 2 1 と直接電極 4 2 0 の接続とを切り替える。

【 0 1 3 6 】

次に、以上のように構成された第 1 のめっき処理装置 4 0 0 を用いためっき処理について説明する。

【 0 1 3 7 】

まず、充電時、図 2 6 に示すようにスイッチ 4 3 1 によって、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 (対向電極 4 2 2) を接続する。そして、間接電極 4 2 1 を陽極とし、対向電極 4 2 2 を陰極として直流電圧を印加して、電界 (静電場) を形成する。そうすると、間接電極 4 2 1 に正の電荷が蓄積され、間接電極 4 2 1 側に負の荷電粒子である陰イオン A が集まる。一方、対向電極 4 2 2 には負の電荷が蓄積され、対向電極 4 2 2 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動する。

40

【 0 1 3 8 】

この充電時、開閉機構 4 1 2 によって領域 T 1、T 2 間のめっき液 M の流入出孔を閉鎖する。すなわち、領域 T 1、T 2 を分離する。そうすると、直接電極 4 2 0 と対向電極 4 2 2 の間に電流は流れず、直接電極 4 2 0 と対向電極 4 2 2 における電荷交換 (酸化還元) を抑制することができる。

【 0 1 3 9 】

50

そして、対向電極 4 2 2 の表面に銅イオン C が均一に配列される。対向電極 4 2 2 の表面で銅イオン C の電荷交換が行われず、水の電気分解も抑制されるので、間接電極 4 2 1 と対向電極 4 2 2 との間に電圧を印可する際の電界を高くすることができる。この高電界によって銅イオン C の移動を速くできる。さらに、この電界を任意に制御することで、対向電極 4 2 2 表面に配列される銅イオン C も任意に制御される。

【 0 1 4 0 】

その後、十分な銅イオン C が対向電極 4 2 2 側に移動して集積すると、放電時、図 2 7 に示すようにスイッチ 4 3 1 を切り替え、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 の接続を切断し、間接電極 4 2 1 と直接電極 4 2 0 を接続する。また、開閉機構 4 1 2 によって領域 T 1、T 2 間のめっき液 M の流入出孔を開放する。すなわち、領域 T 1、T 2 を接続する。そうすると、間接電極 4 2 1 に蓄積された正の電荷が直接電極 4 2 0 に移動し、間接電極 4 2 1 側に集まった陰イオン A の電荷が交換されて、陰イオン A は酸化される。これに伴い、対向電極 4 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 4 2 2 の表面に銅めっき 4 5 0 が析出する。

10

【 0 1 4 1 】

対向電極 4 2 2 の表面に十分な銅イオン C が集積し、均一に配列された状態で還元されるので、対向電極 4 2 2 表面に銅めっき 4 5 0 を均一に析出させることができる。結果的に、銅めっき 4 5 0 における結晶の密度が高くなり、品質の良い銅めっき 4 5 0 を形成することができる。

【 0 1 4 2 】

そして、充電時の銅イオン C の移動集積と放電時の銅イオン C の還元が繰り返し行われることで、銅めっき 4 5 0 が所定の膜厚に成長する。こうして、めっき処理装置 1 における一連のめっき処理が終了する。

20

【 0 1 4 3 】

次に、2 つ目のめっき処理装置について説明する。図 2 8 及び図 2 9 は、第 5 の実施の形態にかかる第 2 のめっき処理装置 4 0 0 の構成の概略を示す縦断面図である。

【 0 1 4 4 】

第 2 のめっき処理装置 4 0 0 は、上述した第 1 のめっき処理装置 4 0 0 において、隔壁 4 1 1 及び開閉機構 4 1 2 を省略し、直接電極 4 2 0 の構成を変更したものである。

【 0 1 4 5 】

第 2 のめっき処理装置 4 0 0 は、めっき液 M に対し直接電極 4 2 0 を進退自在に移動させる移動機構 4 6 0 を有している。すなわち、移動機構 4 6 0 によって直接電極 4 2 0 は昇降してめっき液 M から分離され、或いはめっき液 M に接触するようになっている。なお、第 2 のめっき処理装置 4 0 0 の他の構成は、第 1 のめっき処理装置 4 0 0 の他の構成と同じである。

30

【 0 1 4 6 】

そして、充電時、図 2 8 に示すようにスイッチ 4 3 1 によって、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 (対向電極 4 2 2) を接続し、間接電極 4 2 1 と対向電極 4 2 2 の間に直流電圧を印加して、電界 (静電場) を形成し、対向電極 4 2 2 側に正の荷電粒子である銅イオン C が移動させる。この充電時、移動機構 4 6 0 によって直接電極 4 2 0 をめっき液 M の外部に上昇させて、当該直接電極 4 2 0 とめっき液 M を分離する。そうすると、直接電極 4 2 0 と対向電極 4 2 2 の間に電流は流れず、直接電極 4 2 0 と対向電極 4 2 2 における電荷交換 (酸化還元) を抑制することができる。

40

【 0 1 4 7 】

その後、放電時、図 2 9 に示すようにスイッチ 4 3 1 を切り替え、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 の接続を切断し、間接電極 4 2 1 と直接電極 4 2 0 を接続する。また、移動機構 4 6 0 によって直接電極 4 2 0 をめっき液 M の内部に下降させ、当該直接電極 4 2 0 とめっき液 M を接触させる。そうすると、対向電極 4 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 4 2 2 の表面に銅めっき 4 5 0 が析出する。

50

【 0 1 4 8 】

次に、３つ目のめっき処理装置について説明する。図３０及び図３１は、第５の実施の形態にかかる第のめっき処理装置４００の構成の概略を示す縦断面図である。

【 0 1 4 9 】

第３のめっき処理装置４００は、上述した第１のめっき処理装置４００において、隔壁４１１及び開閉機構４１２を省略し、直接電極４２０の構成を変更したものである。

【 0 1 5 0 】

第３のめっき処理装置４００において、直接電極４２０はめっき液Ｍの外部に配置されている。また、第３のめっき処理装置４００は、クーロン力（静電気力）によってめっき液Ｍを移動（昇降）させる流路４７０を有している。クーロン力は、例えばめっき液Ｍの外部から当該めっき液Ｍに電界を形成して発生させる。流路４７０の一端部４７０ａは、めっき液Ｍに浸漬するように位置している。流路４７０の他端部４７０ｂは、めっき液Ｍが昇降した際に直接電極４２０に接触するように位置している。なお、第３のめっき処理装置４００の他の構成は、第１のめっき処理装置４００の他の構成と同じである。

10

【 0 1 5 1 】

そして、充電時、図３０に示すようにスイッチ４３１によって、間接電極４２１と直流電源４３０（対向電極４２２）を接続し、間接電極４２１と対向電極４２２の間に直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成し、対向電極４２２側に正の荷電粒子である銅イオンＣが移動させる。この充電時、めっき槽４１０に貯留されためっき液Ｍを、流路４７０を介して上昇させず、直接電極４２０に接触させない。そして、直接電極４２０とめっき液Ｍを分離する。そうすると、直接電極４２０と対向電極４２２の間に電流は流れず、直接電極４２０と対向電極４２２における電荷交換（酸化還元）を抑制することができる。

20

【 0 1 5 2 】

その後、放電時、図３１に示すようにスイッチ４３１を切り替え、間接電極４２１と直流電源４３０の接続を切断し、間接電極４２１と直接電極４２０を接続する。また、めっき槽４１０に貯留されためっき液Ｍを、クーロン力により流路４７０を介して上昇させ、直接電極４２０に接触させる。そして、直接電極４２０とめっき液Ｍを接触させる。そうすると、対向電極４２２の表面に配列されている銅イオンＣの電荷が交換されて、銅イオンＣが還元される。そして、対向電極４２２の表面に銅めっき４５０が析出する。

30

【 0 1 5 3 】

次に、４つ目のめっき処理装置について説明する。図３２及び図３３は、第５の実施の形態にかかる第４のめっき処理装置４００の構成の概略を示す縦断面図である。

【 0 1 5 4 】

第４のめっき処理装置４００は、上述した第１のめっき処理装置４００において、隔壁４１１及び開閉機構４１２を省略し、直接電極４２０の構成を変更したものである。

【 0 1 5 5 】

第４のめっき処理装置４００において、直接電極４２０はめっき液Ｍの外部に配置されている。また、第４のめっき処理装置４００は、直接電極４２０に接触して帯電した液滴Ｄを供給する液供給機構４８０を有している。液供給機構４８０は、例えばノズル（図示せず）を有し、当該ノズルから液滴Ｄを供給する。この液供給機構４８０から供給される液滴Ｄは、めっき液Ｍと同じ成分を有する。なお、第４のめっき処理装置４００の他の構成は、第１のめっき処理装置１の他の構成と同じである。

40

【 0 1 5 6 】

そして、充電時、図３２に示すようにスイッチ４３１によって、間接電極４２１と直流電源４３０（対向電極４２２）を接続し、間接電極４２１と対向電極４２２の間に直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成し、対向電極４２２側に正の荷電粒子である銅イオンＣが移動させる。この充電時、液供給機構４８０からの液滴Ｄの供給を停止する。そして、直接電極４２０とめっき液Ｍを分離する。そうすると、直接電極４２０と対向電極４２２の間に電流は流れず、直接電極４２０と対向電極４２２における電荷交換（酸化還元）を抑制することができる。

50

【 0 1 5 7 】

その後、放電時、図 3 3 に示すようにスイッチ 4 3 1 を切り替え、間接電極 4 2 1 と直流電源 4 3 0 の接続を切断し、間接電極 4 2 1 と直接電極 4 2 0 を接続する。また、液供給機構 4 8 0 から直接電極 4 2 0 に接触して帯電した液滴 D をめっき液 M に供給する。そして、直接電極 4 2 0 とめっき液 M を間接的に接触させる。そうすると、対向電極 4 2 2 の表面に配列されている銅イオン C の電荷が交換されて、銅イオン C が還元される。そして、対向電極 4 2 2 の表面に銅めっき 4 5 0 が析出する。

【 0 1 5 8 】

第 5 の実施の形態の第 1 のめっき処理装置 4 0 0 ~ 第 4 のめっき処理装置 4 0 0 のいずれを用いた場合でも、第 1 の実施の形態と同様の効果を楽しむことができる。すなわち、充電時に銅イオン C を移動させる際、直接電極 4 2 0 とめっき液 M の電氣的な接続を切断している

10

ので、直接電極 4 2 0 と対向電極 4 2 2 における電荷交換を抑制することができ、銅イオン C の還元を抑制することができる。そうすると、充電時においては、対向電極 4 2 2 の表面に銅イオン C を均一に配列させた状態で、当該銅イオン C が還元される。したがって、めっき処理を均一に行うことができる。

【 0 1 5 9 】

なお、第 5 の実施の形態において、めっき処理装置 4 0 0 の構成は上述した 4 つの例に限定されない。めっき処理装置 4 0 0 は、充電時に直接電極 4 2 0 とめっき液 M の電氣的な接続を切断し、放電時に直接電極 4 2 0 とめっき液 M を電氣的に接続する構成であれば、任意の構成を取り得る。

20

【 0 1 6 0 】

< 6 . めっきの下地膜の剥がれ防止 >

以上のめっき処理装置において、被処理体としての対向電極に銅めっきを形成する前に、当該対向電極の表面には所定の下地膜が形成されている場合がある。例えば半導体装置において、銅めっきからなる配線を形成する場合、半導体基板（対向電極）の表面には例えばコバルトめっきからなるバリア膜（下地膜）が形成されている。この下地膜の金属のイオン化傾向が、めっき液の銅のイオン化傾向より小さい場合、無電解の置換めっきが行われ、当該下地膜が剥がれる場合がある。

【 0 1 6 1 】

一方、この置換めっきを防止するためには適正な電圧を印加する必要があるが、この電圧によって電解めっきが進行し、電解めっき処理が均一に行われなかった場合がある。すなわち、上述しためっき処理装置において、例えば対向電極をめっき液中に配置する際など、対向電極に集積しためっき液の銅イオンが不均一に分布している状態や、電界が不安定な状態で電解めっきを行うと、めっき金属が不均一に析出し、めっき処理が均一に行われなかった。したがって、対向電極をめっき液中に配置する際には、無電解の置換めっきを防止しつつ、電解めっきも進行させないようにする必要がある。

30

【 0 1 6 2 】

そこで、例えば第 1 の実施の形態のめっき処理装置 1 において、対向電極 2 2 をめっき液 M 中に配置する際、図 2 に示したようにスイッチ 3 1 によって、間接電極 2 1 と直流電源 3 0 を接続する。そして、間接電極 2 1 を陽極とし、対向電極 2 2 を陰極として直流電圧を印加して、めっき液 M に電界を形成する。これにより、例えば対向電極 2 2 の表面に下地膜が形成されている場合でも、無電解の置換めっきを防止して下地膜の剥がれを抑制することができ、めっき液 M による電解めっきも進行しない。その結果、めっき処理を均一に行うことができる。

40

【 0 1 6 3 】

なお、このようにめっき液 M に電界を形成することで、下地膜の剥がれを抑制することは、他の第 2 の実施の形態 ~ 第 5 の実施の形態のいずれのめっき処理装置にも適用できる。

【 0 1 6 4 】

< 7 . 結晶構造 >

50

以上のめっき処理装置を用いて形成される銅めっきの結晶について、本発明者は鋭意検討し、その結晶性をさらに向上させる方法を想到するに至った。以下、この方法について説明するにあたり、第1の実施の形態のめっき処理装置1を用いて説明するが、他の第2の実施の形態～第5の実施の形態のいずれのめっき処理装置にも適用できる。

【0165】

<7-1. 結晶粒径制御とめっきレート向上>

図34は、めっき処理の各工程（ステップ）における、間接電極21の電位とスイッチ31の切り替え状態、すなわち間接電極21と直流電源30の接続と、間接電極21と直接電極20の接続を示す説明図である。

【0166】

まず、ステップS1において、図35に示すようにスイッチ31によって、間接電極21と直流電源30（対向電極22）を接続し、間接電極21を陽極とし、対向電極22を陰極として直流電圧を印加して、電界（静電場）を形成する。そうすると、図36に示すように間接電極21に正の電荷が蓄積され、間接電極21側に負の荷電粒子である陰イオンAが集まる。一方、対向電極22には負の電荷が蓄積され、対向電極22側に正の荷電粒子である銅イオンCが移動する。図36は、対向電極22の表面に銅イオンCが配列した様子を示している。銅イオンCは、対向電極22に蓄積された電荷Eに対応して配列される。

【0167】

ステップS1では、対向電極22の表面において銅イオンCの電荷交換が行われず、水の電気分解を抑制することができるので、間接電極21と対向電極22間に高い電圧を印加することができる。このように高電圧を印加することで、多量の銅イオンCの対向電極22側への移動レートを向上させることができ、対向電極22の表面に複数の銅イオンCを密に均一に配列させることができる。

【0168】

対向電極22側に移動する銅イオンCの量は、上述したように間接電極21と対向電極22間の電圧で制御することもできるし、また後述するように間接電極21の静電容量で制御することもできる。あるいは、これら電圧と静電容量の両方で制御してもよい。

【0169】

その後、ステップS2において、間接電極21と対向電極22間に印加される電圧を低くする。例えばステップS1における電圧Vの1/4まで低くする。そうすると、図37に示すように対向電極22に蓄積される電荷Eも1/4に間引かれ、疎に配列される。換言すれば、対向電極22に残存する電荷Eの量は、ステップS1で移動した銅イオンCの量以下となる。そして、残存する電荷Eの位置が、本発明における所定の電荷配列位置Pとなる。図示の例においては、1つの電荷配列位置Pのみを示しているが、実際には、対向電極22において複数の電荷配列位置Pが等間隔に並んでいる。

【0170】

なお、ステップS2では、対向電極22の表面に配列された銅イオンCは、めっき液Mの存在により残留し、密に配列されたままとなる。

【0171】

以下の説明においては、ステップS2で対向電極22に残存する電荷Eの量に対する、ステップS1で対向電極22に配列させた電荷Eの量の割合を間引き率という。間引き率は、後述するように対向電極22の表面に形成される結晶の粒径に応じて設定される。すなわち、間引き率を大きくすれば、結晶粒径は大きくなり、間引き率を小さくすれば、結晶粒径は小さくなる。

【0172】

また、間引き率は、隣接する電荷配列位置P、P間の距離が、結晶格子の寸法の整数倍になるように設定される。例えば電荷配列位置P、P間の距離の距離を結晶格子の寸法と等しくすれば、単結晶化し、2倍以上の整数倍にすれば、隣接する結晶同士を接合するのに有利となる。かかる場合、結晶性を向上させることができる。また、このように結晶性

10

20

30

40

50

が向上するので、結晶表面を平坦化することができる。

【0173】

なお、間引き率（対向電極22に残存する電荷Eの量）は、上述したように間接電極21と対向電極22間の電圧で制御することもできるし、後述するように間接電極21の静電容量で制御することもできる。あるいは、これら電圧と静電容量の両方で制御してもよい。

【0174】

その後、ステップS3において、図38に示すようにスイッチ31を切り替え、間接電極21と直接電極20を接続する。そうすると、図39に示すように電荷配列位置Pにおいて、銅イオンCは電荷Eと電荷交換されて酸化され、当該銅イオンCの結晶Gが析出する。なお、対向電極22の表面に配列された銅イオンCのうち、電荷配列位置P以外の位置にある銅イオンCは電荷交換されず、イオンとして残留する。また、このとき、間接電極21側において、陰イオンAは酸化される。

【0175】

その後、ステップS4において、スイッチ31を切り替え、間接電極21と直流電源30を接続し、図40に示すように再び対向電極22の電荷配列位置Pに電荷Eを配置する。このように対向電極22に電荷Eを充電する際、間接電極21と対向電極22間に印加される電圧は、ステップS2における電圧（ $V/4$ ）と同じである。また、このとき、ステップS3で電荷交換されていない銅イオンCが、電荷配列位置Pに移動する。

【0176】

その後、ステップS5において、スイッチ31を切り替え、間接電極21と直接電極20を接続する。そうすると、図41に示すように電荷配列位置Pにおいて、銅イオンCは電荷Eと電荷交換されて酸化され、当該銅イオンCの結晶Gが析出する。なお、図41では説明を容易にするため、結晶Gとして2つ図示しているが、実際には、1つの結晶Gとして成長する。

【0177】

その後、ステップS4、S5と同じ処理をこの順で繰り返す。すなわち、ステップS6における電荷配列位置Pへの電荷Eと銅イオンCの配置、ステップS7における銅イオンCの還元、ステップS8における電荷配列位置Pへの電荷Eと銅イオンCの配置、ステップS9における銅イオンCの還元を順次行う。そうすると、図42に示すように、電荷配列位置Pに結晶Gが成長する。

【0178】

その後、ステップS1～S9を繰り返し行い、電荷配列位置Pに結晶Gを成長させる。図43は、2回目のステップS1を行った様子を示している。そして、一の電荷配列位置Pに形成された結晶Gは、隣接する電荷配列位置Pに形成された結晶Gと接するまで成長する。換言すれば、結晶Gの粒径は、隣接する電荷配列位置P、P間の距離に依存し、上述したようにステップS2における対向電極22の電荷Eの間引き率に依存する。結晶Gの粒径を大きくする場合、間引き率を大きくして、隣接する電荷配列位置P、P間の距離を大きくすればよい。また、結晶Gの粒径を小さくする場合、間引き率を小さくして、隣接する電荷配列位置P、P間の距離を小さくすればよい。

【0179】

こうして、図44に示すように対向電極22の表面に銅めっき50が所定の膜厚で形成され、めっき処理装置1における一連のめっき処理が終了する。

【0180】

本実施の形態によれば、ステップS2において対向電極22の電荷Eの間引き率を制御することで、銅めっき50中の結晶Gの粒径を制御することができる。そして、例えば結晶Gの粒径を大きくすると、配線形成時のエレクトロマイグレーションを抑制することができ、また電子散乱を抑制して、配線の低抵抗化を実現することができる。

【0181】

ここで、従来、めっき処理を行った後、めっき金属の結晶を成長させ、且つ水の電気分

10

20

30

40

50

解により発生するボイドなどの不純物を除去するため、めっき処理後に熱アニール処理を行う場合があった。この点、上述したように結晶Gの粒径を制御できるので、従来の熱アニールによる結晶成長処理は不要となる。また、めっき液Mには硫酸銅を溶解した溶液が用いられるので、従来の水素等起因のボイドを除去できる。かかる観点からも熱アニール処理は不要となり、配線形成時のストレスマイグレーションも抑制することができる。

【0182】

また、ステップS1では、銅イオンCはめっき液M中を移動するため、その移動距離が長いのに対し、ステップS4、S6、S8では、対向電極22の表面に配置された銅イオンCが当該対向電極22の表面に沿って電荷配列位置Pまで移動するだけであるため、その移動距離が短い。そうすると、粒径の大きい結晶Gを形成するため、従来のように移動距離の長い、めっき液中での銅イオンの移動を繰り返し行う場合に比べて、本実施の形態によれば銅イオンCの移動距離を短くすることができる。したがって、めっき処理を短時間で行うことができ、めっき処理のレートを向上させることができる。

10

【0183】

< 7 - 2 . 対向電極の電荷量の制御 >

以上の実施の形態では、ステップS1における銅イオンCの移動量（対向電極22の電荷E）と、ステップS2における対向電極22の電荷Eの間引き率は、それぞれ間接電極21と対向電極22間の電圧で制御していたが、間接電極21の静電容量で制御してもよい。

【0184】

静電容量Cは、 $C = \epsilon A / d$ （ ϵ ：電極間の誘電体の誘電率、A：電極の面積、d：電極間の距離）で表せる。静電容量Cを制御するには、これら誘電率 ϵ 、面積A、距離dのいずれのパラメータを制御してもよいが、実際には誘電率 ϵ と距離dを制御するのは困難であるため、本実施の形態では、面積Aを制御する場合について説明する。

20

【0185】

静電容量を制御するため、例えば間接電極21を複数に分割する。図45に示すようにめっき処理装置1において、めっき槽10内には2つの間接電極21a、21bが設けられる。また、この間接電極21の分割に伴い、直接電極20も直接電極20a、20bに分割される。

【0186】

間接電極21a、21bには、それぞれスイッチ31a、31bが設けられている。これらスイッチ31a、31bは、それぞれ第1の実施の形態のスイッチ31と同様の機能を果たす。

30

【0187】

かかる場合、ステップS1において、銅イオンCを対向電極22側に移動させる際には、スイッチ31a、31bによって、それぞれ間接電極21a、21bと直流電源30を接続する。そうすると、静電容量が大きくなるので、銅イオンCの移動量を多くでき、対向電極22に蓄積される電荷Eの量も多くできる。

【0188】

その後、ステップS2において、対向電極22の電荷Eを間引く際には、例えばスイッチ31aを切り替え、スイッチ31bを切り替えない。そうすると、静電容量が小さくなるので、対向電極22に蓄積される電荷Eも少なくなる。なお、間接電極21と直接電極20を分割する数は、本実施の形態に限定されず、間引き率に応じて設定される。例えば間引き率を1/4にするには、間接電極21と直接電極20をそれぞれ4つに分割すればよい。

40

【0189】

本実施の形態によれば、間接電極21と対向電極22間の電圧を一定にしても、静電容量を制御することで、対向電極22の電荷Eの量を制御することができ、結晶Gの粒径を制御することができる。

【0190】

50

< 7 - 3 . めっきの平坦化 >

以上の実施の形態において、ステップ S 2 における対向電極 2 2 の電荷 E の間引き率は、銅めっき 5 0 の平坦化の観点から、2 のべき乗であるのが好ましい。かかる場合、対向電極 2 2 に析出する結晶 G の粒径は、原子格子の寸法と析出数（2 のべき乗）の積となる。そうすると、図 4 6 に示すように対向電極 2 2 から離れる側に向けて、結晶 G 1 と G 2 を順次形成して積層する際、隣接する結晶 G 1、G 1 間に結晶 G 2 が隙間なく充填される。同様に対向電極 2 2 から離れる側に向けて、結晶 G 3 ~ G 5 を順次形成することで、これら結晶 G 1 ~ G 5 を隙間なく充填することができる。その結果、結晶 G 1 ~ G 5 からなる銅めっき 5 0 の表面を平坦化することができる。

【 0 1 9 1 】

10

なお、図 4 6 では説明を容易にするため、結晶 G 1 ~ G 5 の形状を三角形で図示しているが、例えば半球状であっても同様の方法で銅めっき 5 0 の表面を平坦化することができる。

【 0 1 9 2 】

また、図 4 6 に示すように対向電極 2 2 に結晶 G 1 ~ G 5 を形成する際、対向電極 2 2 から離れる側に向けて（対向電極 2 2 に近い領域から遠い領域に向けて）、ステップ S 2 の間引き率を大きくする。かかる場合、結晶 G 2 を形成する際の間引き率が、結晶 G 1 を形成する際の間引き率に比べて大きくなるので、結晶 G 2 の粒径は、結晶 G 1 の粒径より大きくなる。そして、結晶 G 1 ~ G 5 の粒径はこの順で大きくなる。

【 0 1 9 3 】

20

かかる場合、結晶 G 1 の粒径を小さくすることにより、当該対向電極 2 2 の表面と結晶 G 1 との結合点が多くなる。このため、対向電極 2 2 の表面に対する銅めっき 5 0 の密着性を向上させることができる。そして、本実施の形態では、対向電極 2 2 の近い領域では小粒径の結晶 G 1 を形成して平坦化しつつ、遠い領域では大粒径の結晶 G 5 を形成することができる。

【 0 1 9 4 】

ここで、結晶の粒径を大きくした場合、成膜面には粒径に比例した凹凸が発生し、その後の工程で成膜面を平坦にするための研磨負荷が増大する。この点、平坦化しつつ、結晶 G 5 の粒径を大きくできるので、研磨負荷を軽減できるという効果もある。

【 0 1 9 5 】

30

< 7 - 4 . ダマシンプロセスへの適用 >

次に、図 4 6 に示しためっき処理方法をダマシンプロセスに適用した例について説明する。図 4 7 及び図 4 8 において、ビアホール 5 0 0 と配線溝 5 0 1 にめっき処理を行う。なお、以下の説明においては、結晶 G 1 ~ G 6 を結晶 G と総称する場合がある。

【 0 1 9 6 】

ビアホール 5 0 0 では、その底面と側面に上述した結晶 G 1 ~ G 5 を形成する。そして、さらに結晶 G 5 の内側を埋めるように、結晶 G 5 より粒径の大きい結晶 G 6 を形成する。このようにビアホール 5 0 0 にめっき処理が行われ、ビアが形成される。

【 0 1 9 7 】

配線溝 5 0 1 においても、その底面と側面に上述した結晶 G 1 ~ G 5 を形成する。そして、さらに結晶 G 5 の内側を埋めるように、結晶 G 5 より粒径の大きい結晶 G 6 を形成する。図示のとおり、結晶 G 1 ~ G 6 は、それぞれ配線方向（長手方向）に並べて配列される。

40

【 0 1 9 8 】

その後、配線溝 5 0 1 の配線方向に電流を流す。そうすると、隣接する結晶 G、G 間においてエレクトロマイグレーションが起きるため、当該結晶 G、G 間の粒界の電子散乱と空洞（ポイド）を抑制して補填することができる。また、結晶 G、G は分子間力によっても結合するが、配線方向に電流を流すことによって、結晶 G、G を強固に結合することができる。このように配線溝 5 0 1 にめっき処理が行われ、配線が形成される。

【 0 1 9 9 】

50

なお、配線幅が結晶Gの粒径より小さい場合、図46に示しためっき処理方法では結晶Gの大粒径化が実現できないおそれがある。かかる場合には、結晶Gを配線方向に結晶長が長い平坦粒とすることで、配線の抵抗率を低減することができる。すなわち、図46で示した結晶Gの三角形において、底辺に対する高さの比率を小さくすればよい。

【0200】

結晶Gの平坦粒を実現するためには、次の2つの条件が必要である。1つ目の条件は、結晶Gが析出する界面の表面エネルギーを大きくすることである。析出界面の表面エネルギーが小さくなる要因は水素終端である。この点、上述のとおり、めっき液Mには硫酸銅を溶解した溶液が用いられるので、水の電気分解による水素が発生しない。このため、析出界面では水素終端されず、当該析出界面の表面エネルギーを大きくできる。

10

【0201】

2つ目の条件は、結晶Gが析出する界面を平坦化することである。結晶長が長い平坦粒を隙間なく積層するためには、析出界面が平坦であることが必要となる。この点、図46に示しためっき処理方法を実行すること、すなわちステップS2における対向電極22の電荷Eの間引き率を2のべき乗とすることにより、析出界面の平坦化を実現できる。

【0202】

以上より、配線溝501の底面と側面から近い領域においては小粒径の結晶Gを形成して、平坦化を実現しつつ、遠い領域においては平坦な結晶成長（沿面成長）が実現でき、結晶Gを平坦粒とすることができる。したがって、低抵抗の配線を形成することができる。

20

【0203】

< 8 . 他の実施の形態 >

以上の実施の形態では、電解処理としてめっき処理を行う場合について説明したが、本発明は例えばエッチング処理等の種々の電解処理に適用することができる。

【0204】

また、以上の実施の形態では対向電極22側において銅イオンCを還元する場合について説明したが、本発明は対向電極22側において被処理イオンを酸化する場合にも適用できる。

【0205】

かかる場合、被処理イオンは陰イオンであり、上記実施の形態において陽極と陰極を反対にして同様の電解処理を行えばよい。すなわち、間接電極と対向電極の間に電圧を印加して電界を形成し、対向電極側に被処理イオンを移動させる。その後、直接電極と間接電極との間に電流を流す。そうすると、対向電極側に移動した被処理イオンの電荷が交換されて、被処理イオンが酸化される。

30

【0206】

本実施の形態においても、被処理イオンの酸化と還元の違いはあれ、上記実施の形態と同様の効果を楽しむことができる。

【0207】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。本発明はこの例に限らず種々の態様を採りうるものである。

40

【符号の説明】

【0208】

1、100、200、300、400 めっき処理装置

10(10a、10b)、110、210、310、410 めっき槽

11、211、311、411 隔壁

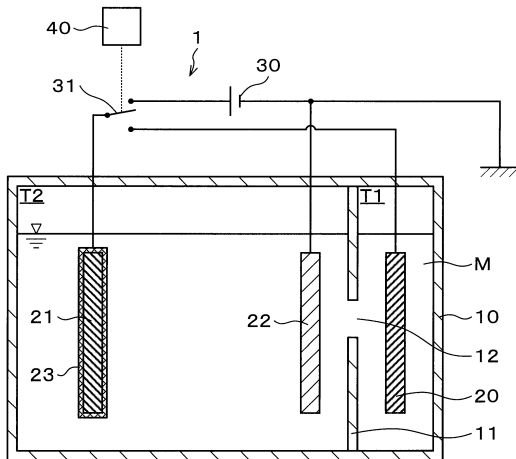
12、212、312 流入出孔

20、120、220、320、420 直接電極

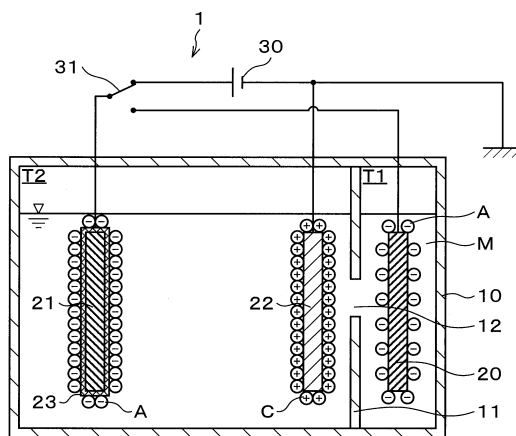
50

- 2 1、1 2 1、2 2 1、3 2 1、4 2 1 間接電極
 2 2、1 2 2、2 2 2、3 2 2、4 2 2 対向電極
 2 3、1 2 3、2 2 3、3 2 3、4 2 3 絶縁材
 3 0、1 3 0、2 3 0、3 3 0、4 3 0 直流電源
 3 1、3 3 1、4 3 1 スイッチ
 4 0 制御部
 5 0、1 5 0、2 5 0、3 5 0、4 5 0 銅めっき
 6 0 細孔質壁
 7 0 配管
 1 3 1、2 3 1 第 1 のスイッチ
 1 3 2、2 3 2 第 2 のスイッチ
 3 6 0 電極保持板
 4 1 2 開閉機構
 4 6 0 移動機構
 4 7 0 流路
 4 8 0 液供給機構
 5 0 0 ピアホール
 5 0 1 配線溝
 A 陰イオン
 C 銅イオン
 D 液滴
 E 電荷
 G (G 1 ~ G 6) 結晶
 M めっき液
 T 1、T 2 領域

【図 1】



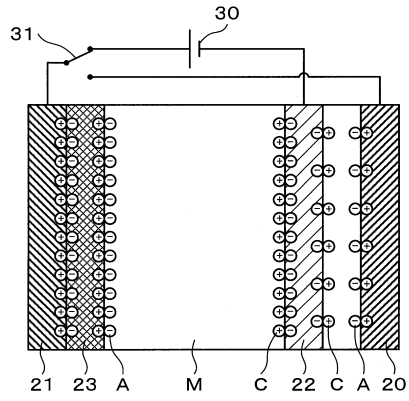
【図 2】



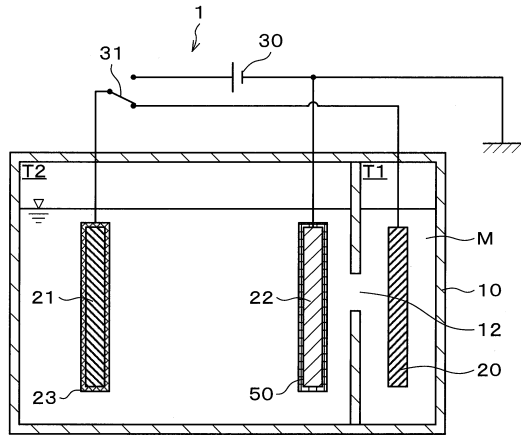
10

20

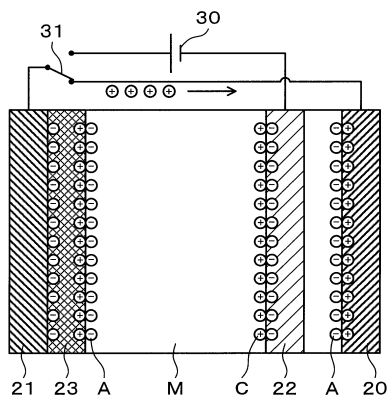
【図 3】



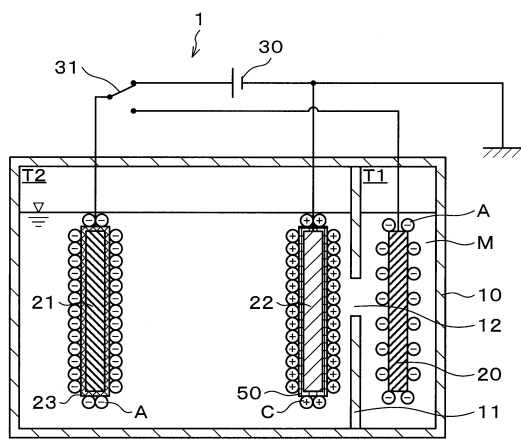
【図 4】



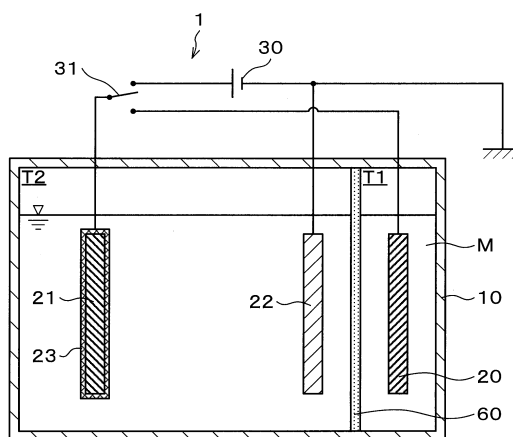
【図 5】



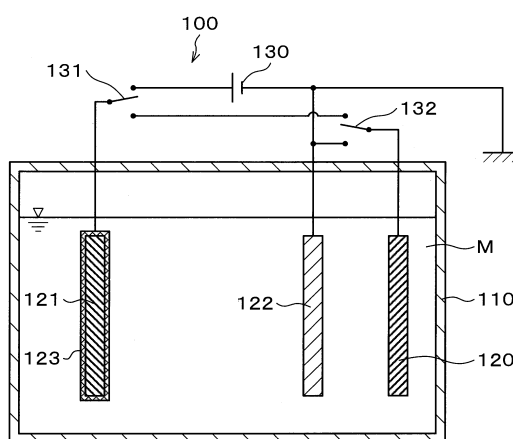
【図 6】



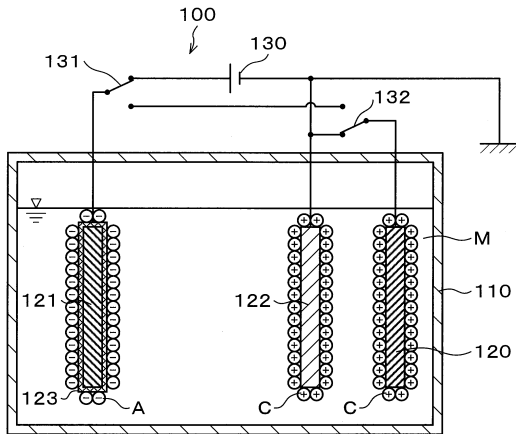
【圖 8】



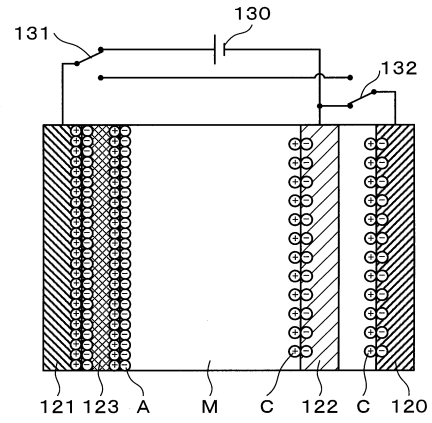
【 ㄨ 1 0 】



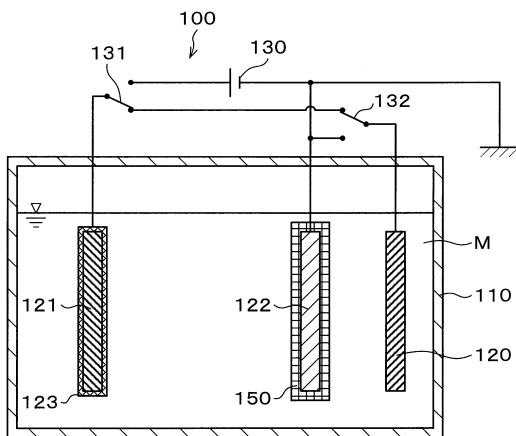
【図 1 1】



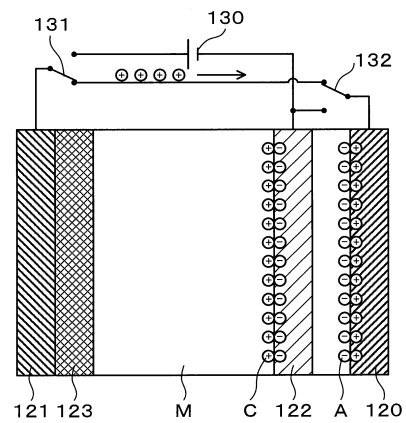
【図 1 2】



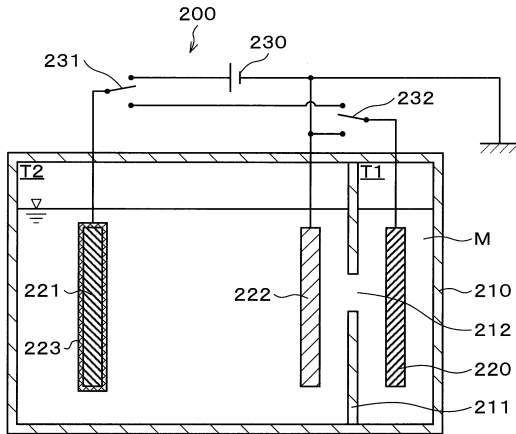
【図 1 3】



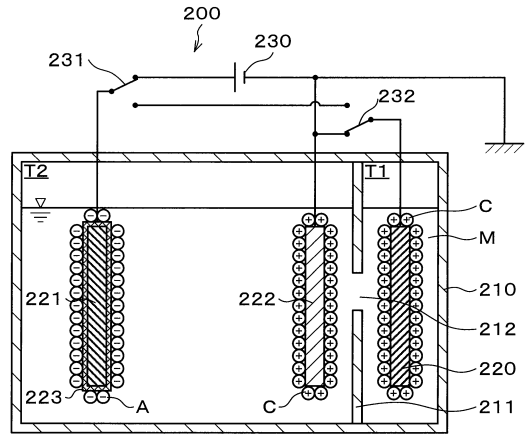
【図 1 4】



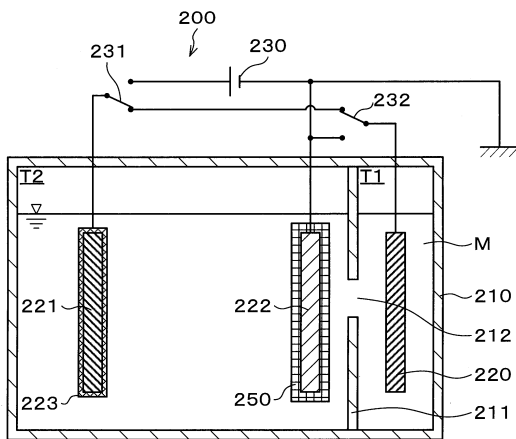
【図 15】



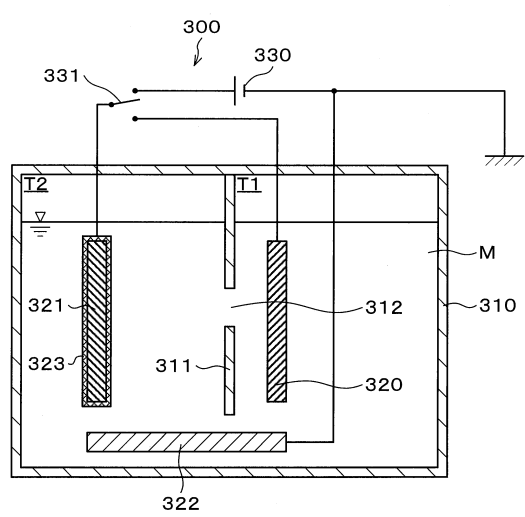
【図 16】



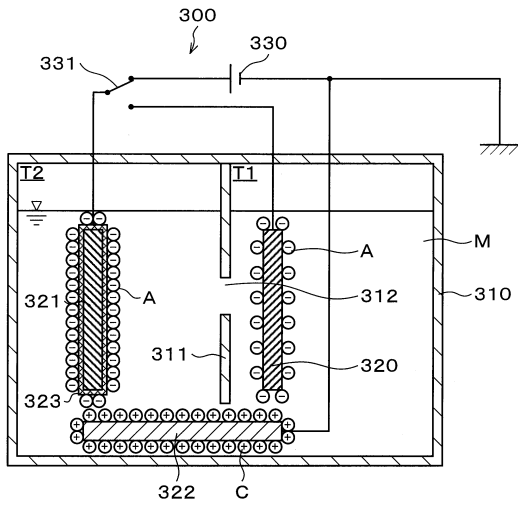
【図 17】



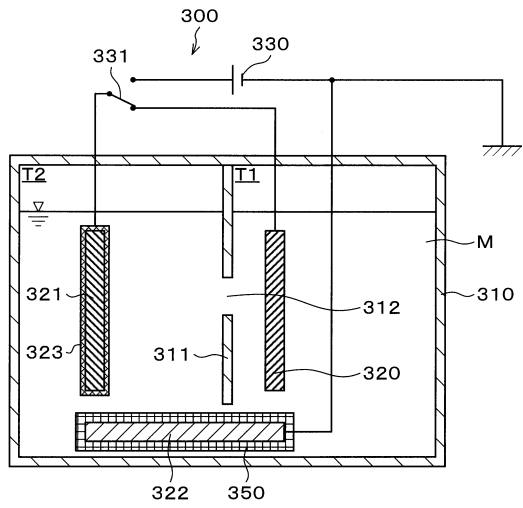
【図 18】



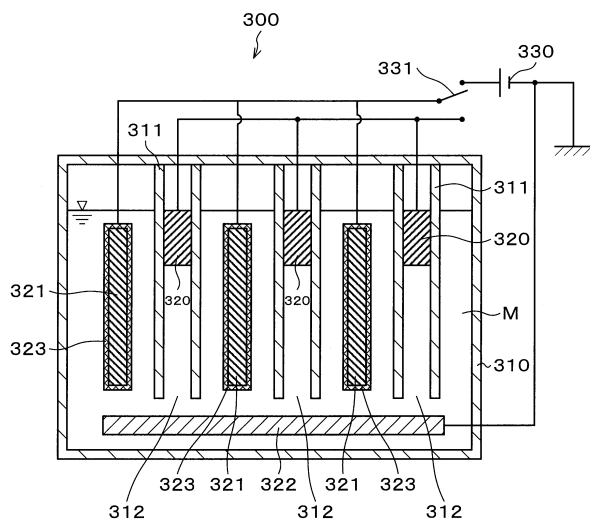
【図 19】



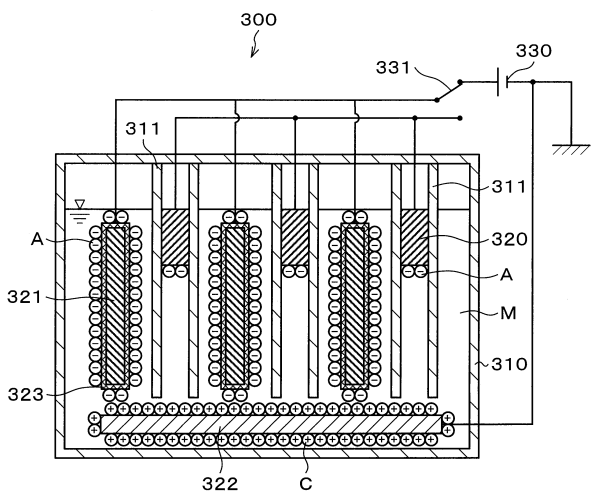
【図 20】



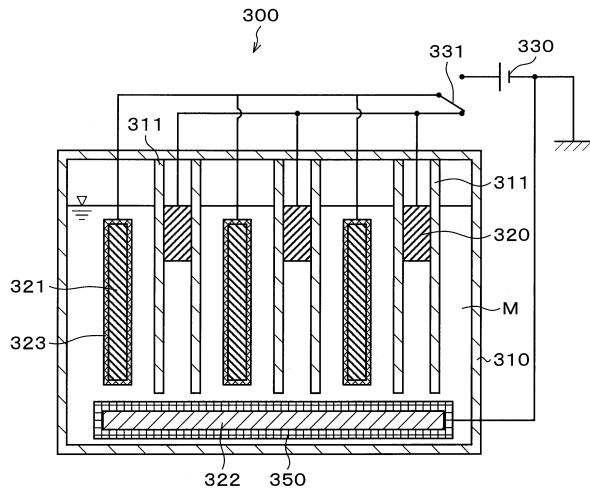
【図 21】



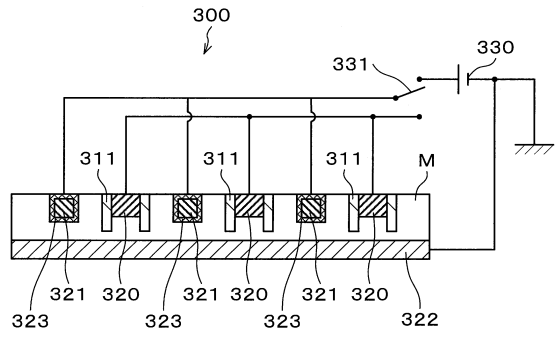
【図 22】



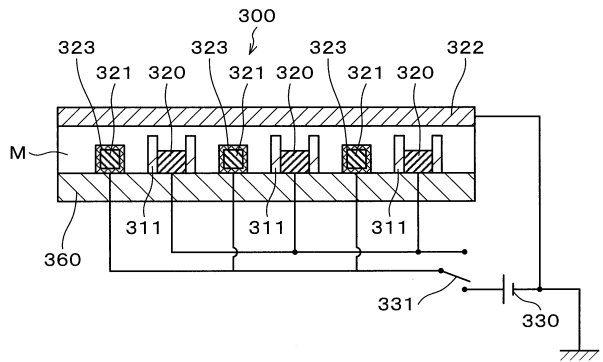
【図 2 3】



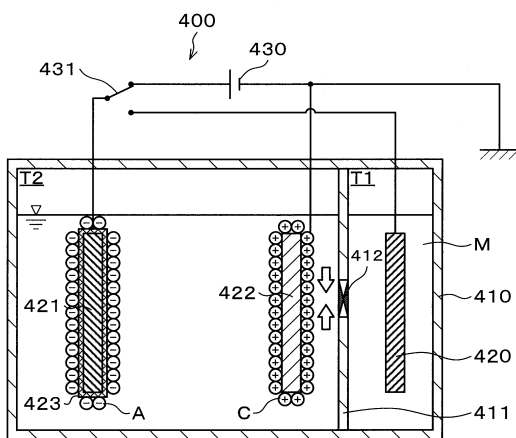
【図 2 4】



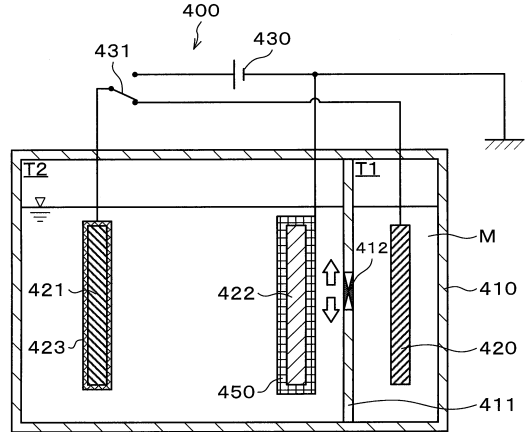
【図 2 5】



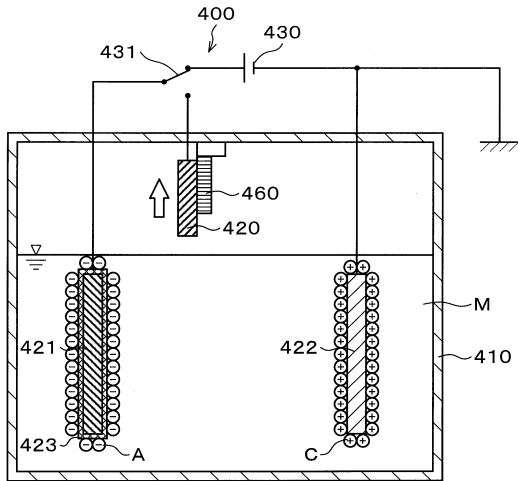
【図 2 6】



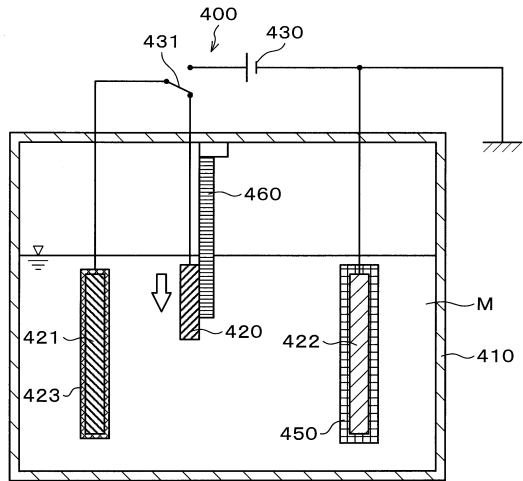
【図 2 7】



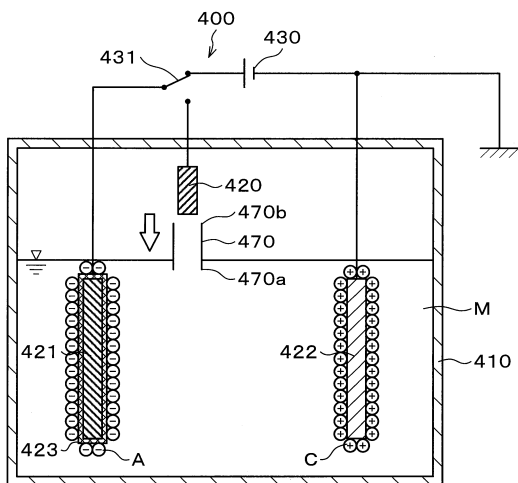
【図 28】



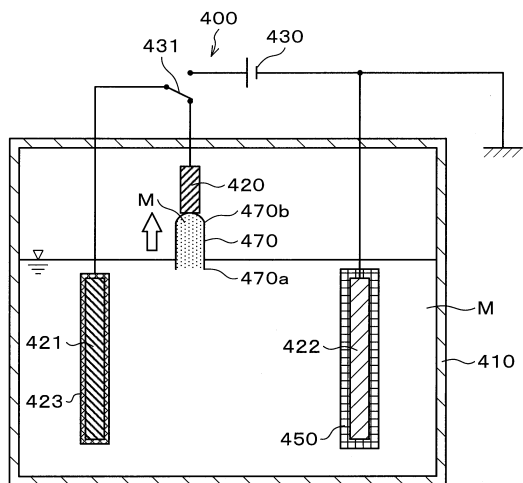
【図 29】



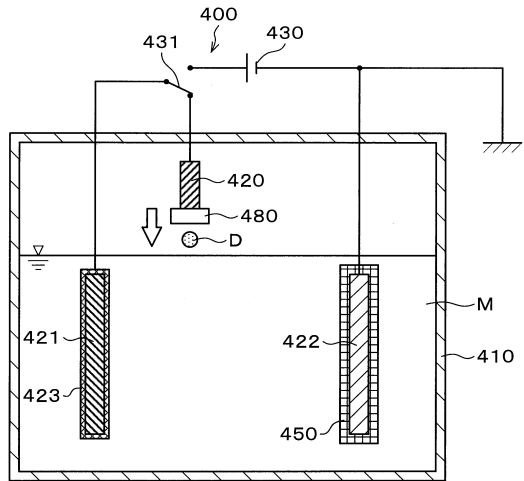
【図 30】



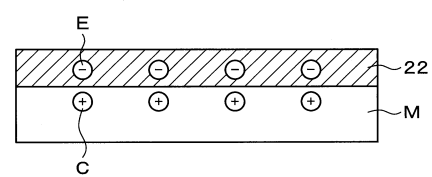
【図 31】



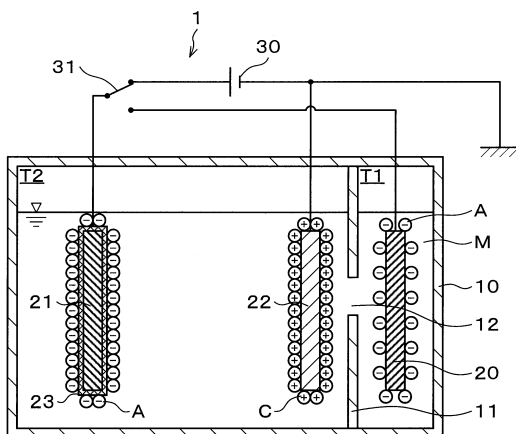
【 図 3 3 】



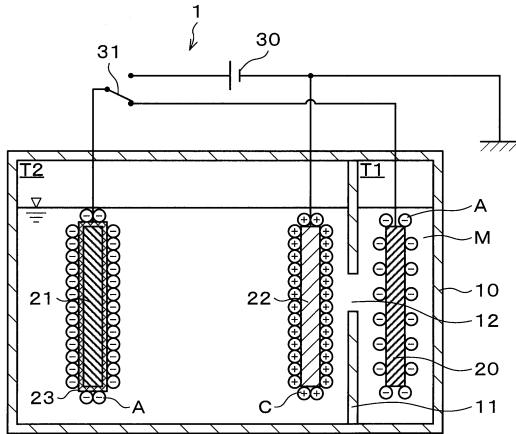
【 図 3 6 】



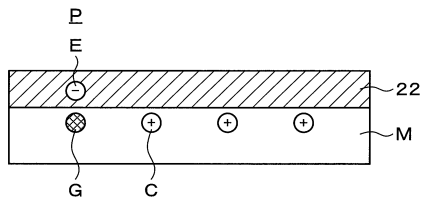
【 図 3 5 】



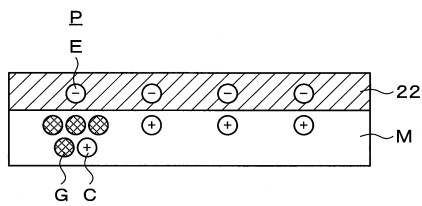
【図 38】



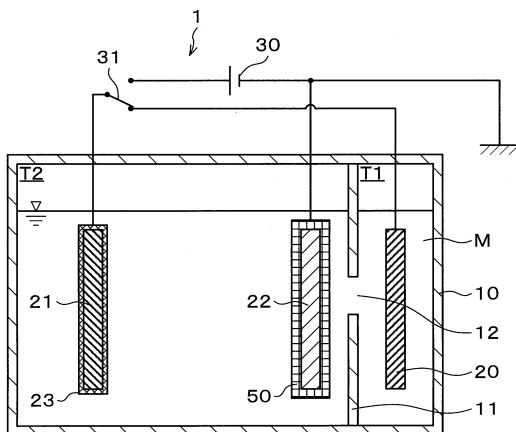
【図 39】



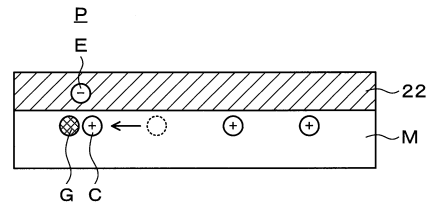
【図 43】



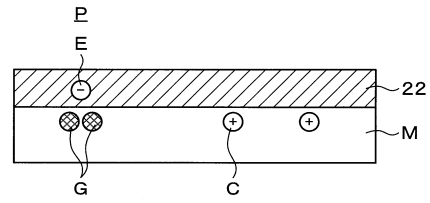
【図 44】



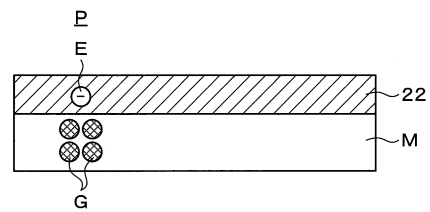
【図 40】



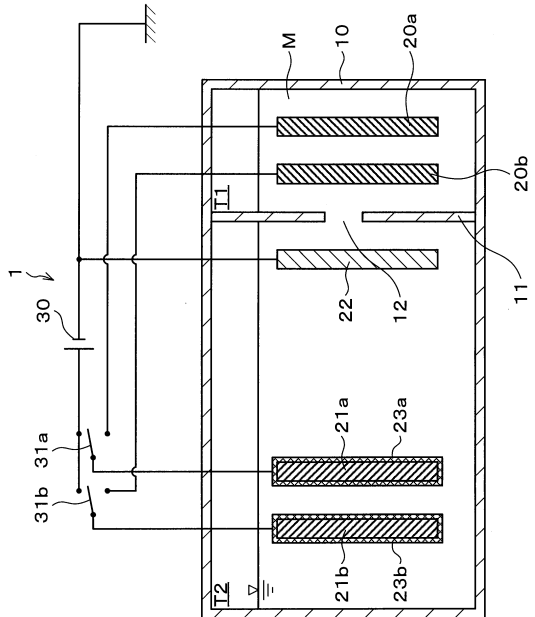
【図 41】



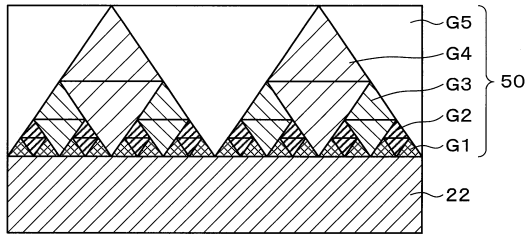
【図 42】



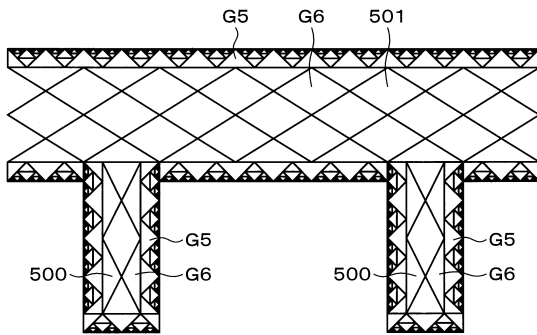
【図 45】



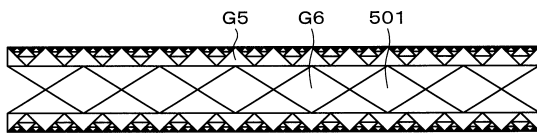
【図 4 6】



【図 4 7】



【図 4 8】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 5 F	3/02	(2006.01)	C 2 5 F	3/02	Z
C 2 5 F	7/00	(2006.01)	C 2 5 F	7/00	L

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 0 4 9 5 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 5 - 1 7 5 0 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 2 9 3 3 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 2 2 7 5 5 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 0 4 1 2 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 9 5 1 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 5 D	2 1 / 0 0
C 2 5 D	1 7 / 0 0
C 2 5 D	1 7 / 1 0
C 2 5 D	2 1 / 1 0
C 2 5 D	2 1 / 1 2
C 2 5 F	3 / 0 2
C 2 5 F	7 / 0 0