

NaCl 電解酸化水を用いた無酸素銅材の表面酸化皮膜の除去 —超音波併用の有無の比較—

信州大学教育学部 ○竹本 崇史 ◎佐藤 運海

無酸素銅材は電気および熱の伝導性に優れており、半導体デバイスをはじめ精密機器に多く使用されている。精密機器の性能および機能の向上にともない、無酸素銅材および銅合金の構成部品の表面性状に対する要求も厳しくなっている。本研究において、化学薬液 HCl 溶液と比較しながら、無酸素銅材に対する NaCl 電解酸化水のエッチング作用、酸化皮膜除去性能、さらに超音波併用の有無における差異を解明した。

1. 緒 言

銅材は電気伝導性・熱伝導性に優れており集積回路やヒートシンクなど各種精密機器に多く使用されている。各種精密機器の高密度化、高性能化にともないその構成部品の表面性状に対する要求も厳しくなる。そのため環境負荷の軽減及び製造コストの削減ができ、より効率的に銅材表面をエッチングできる技術の開発研究は有意義な研究であると言える。

著者らは化学薬液の代わりに電解酸化水を金属材料の表面洗浄、表面処理に応用する研究を行ってきた^{1)~3)}。電解酸化水は化学薬液と比べ、無酸素銅材に対するエッチング作用が強い結果を得た。

本研究ではより高いエッチング性能を求めめるために、超音波を併用し電解酸化水を用いた無酸素銅材のエッチングについて実験的な検討を行い、超音波併用の有無における NaCl 電解酸化水の無酸素銅材に対するエッチング作用を解明することにした。加熱した無酸素銅材に対して、NaCl 電解酸化水は同 pH 値を有する HCl 溶液に比べエッチング作用が強い結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解酸化水の生成および実験試料

NaCl 電解酸化水中に有害とされている Na⁺が含まないように、三槽式の電解水生成装置³⁾を使用した。本実験では電解電流値を 20A に設定し NaCl 電解酸化水を生成した。電解電流値などの生成条件と NaCl 電解酸化水及び同様の pH 値を有する HCl 溶液の特性値を表 1 に示す。表中の EO water (Electrolyzed Oxidizing water) は電解酸化水で、ORP (Oxidation Reduction Potential), EC (Electrical Conductivity) は酸化還元電位、電気伝導率である。また、DO (Concentration of dissolved oxygen), DChl (concentration of dissolved chlorine) は溶存酸素濃度、溶存塩素濃度である。NaCl 電解酸化水は HCl 溶液と比べ、酸化還元電位の値が大きく、溶存酸素濃度および溶存塩素濃度が高い。

エッチング実験に 99.99% の無酸素銅材を使用し、その大きさは 40mm×50mm×0.2mm である。また、実験前の試料片表面の状態は圧延素材のまま、大気雰囲気中において 200°C、60 分で加熱処理したものとなっている。

2.2 超音波洗浄機

超音波洗浄機を使用することで、超音波の加速度エネルギーにより金属材表面の溶液の循環、さらに強い酸化作用を持つラジカルの発生が期待できる。38kHz の超音波洗浄機(エスエヌディ(株), US-1K), 200kHz の超音波洗浄機(SUN ELECTRON

Table 1 Characteristics of NaCl EO water and HCl solution

	NaCl EO water	HCl solution
Electrolytic-current A	20	
Electrolytic-voltage V	11.50	
pH	2.03	2.03
ORP mV vs. Ag/AgCl	1156	509
EC mS/m	297	283
DO ppm	16.79	8.15
DChl ppm	45	0.35

(株), SD-32CP-200K) を実験に使用した。

2.3 浸漬によるエッチング実験

浸漬処理時間は 5 分から 30 分まで、5 分おきに計 6 種類にした。また、浸漬処理を行うとき、浸漬のみと、38kHz 及び 200kHz の超音波を併用する、3 パターンについて実験を行った。比較として HCl 溶液について同様の実験を行った。浸漬後の試料片の重さ減少量から平均的なエッチング速度を求めた。

2.4 試料片表面の FE-SEM 観察

無酸素銅材表面のミクロ的な形状に及ぼす NaCl 電解酸化水の影響を解明するために、NaCl 電解酸化水および同様の pH 値を示す HCl 溶液に浸漬し、浸漬処理後の試料片表面について FE-SEM (日本電子(株), JSM-7000S) を用いて観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 未加熱処理の無酸素銅材について

浸漬後の試料片の重さ減少量から算出したエッチング速度を図 1 に示す。この実験結果から次のことが言える。どちらの溶液についても、時間経過にかかわらずエッチング速度はほぼ一定であり、超音波の周波数が高いほどエッチング速度が大きくなる。HCl 溶液に比べ NaCl 電解酸化水は 2 倍以上のエッチング速度を有する。

3.2 加熱処理済みの無酸素銅材について

3.2.1 エッチング性能

試料片の重さ減少量に基づき算出したエッチング速度を図 2 に示す。同図 (a), (b) はそれぞれ NaCl 電解酸化水、HCl 溶液に浸漬したものである。この実験結果から次のことが言える。NaCl 電解酸化水、HCl 溶液のどちらに浸漬しても、併用した超音波の周波数が高いほどエッチング速度が大きくなる。

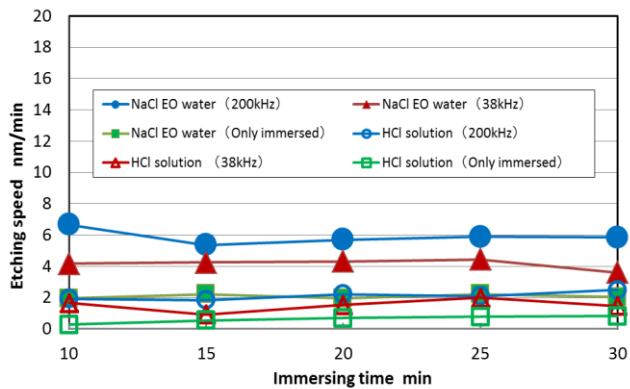
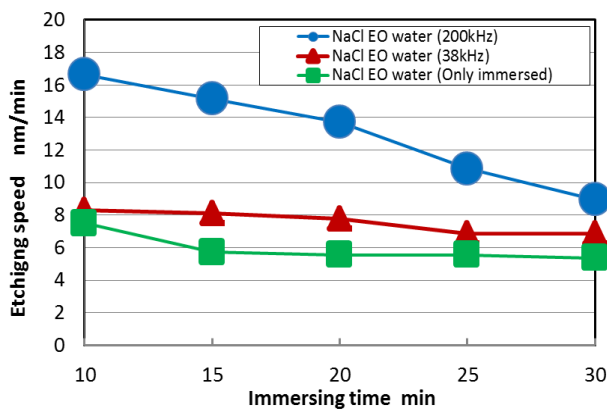
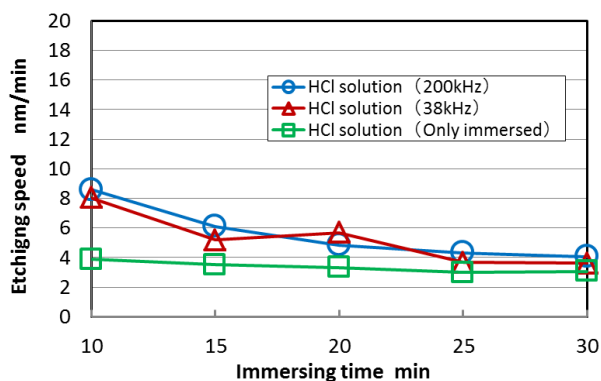


Fig.1 the rolling material of oxygen free copper



(a) NaCl EO water



(b) HCl solution

Fig.2 Oxygen free copper after heating processing

HCl 溶液に比べ NaCl 電解酸化水はエッチング速度が大きい。NaCl 電解酸化水と HCl 溶液を比較すると最大で約 4 倍の差がある。また、どちらの溶液についても時間経過とともにエッチング速度は小さくなる。HCl 溶液と比べ、NaCl 電解酸化水のエッチング速度が大きくなっているのは、溶存酸素、溶存塩素に起因していると考えている。溶存塩素は溶液中で、HCl や HClO になり、また溶存酸素が超音波の持つエネルギーでイオンまたはラジカルになる可能性があるため金属表面に対するエッチング作用を促進できる。

3.2.2 FE-SEM の観察結果

10 分間浸漬処理を行った後の無酸素銅材に関する FE-SEM の観察結果を図 3 に示す。同図(a), (b)はそれぞれ NaCl 電解酸化水, HCl 溶液への浸漬のみ, (c), (d) はそれぞれ NaCl

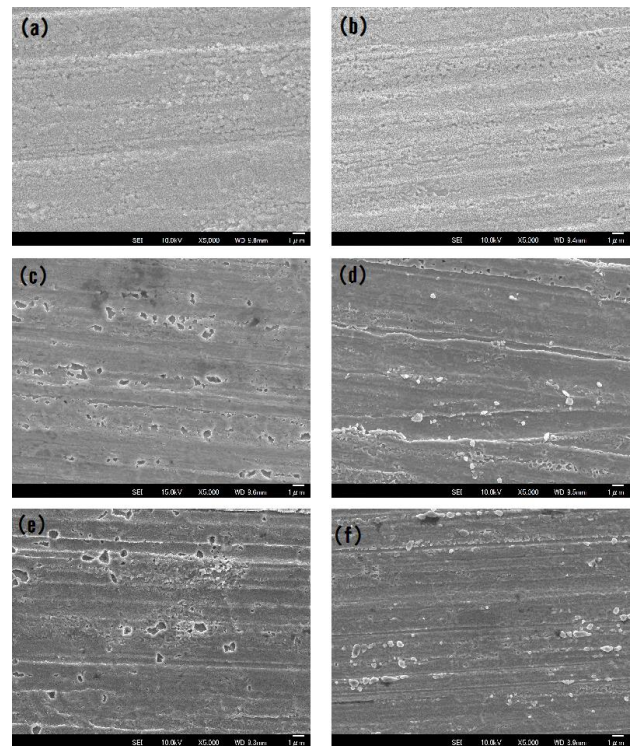


Fig.3 SEM image of samples surface(10minutes), (a) Immersed into NaCl EO water (0Hz), (b) Immersed into HCl solution (0Hz), (c) Immersed into NaCl EO water (38kHz), (d) Immersed into HCl solution (38kHz), (e) Immersed into NaCl EO water (200kHz), (f) Immersed into HCl solution (200kHz)

電解酸化水, HCl 溶液に 38kHz の超音波を併用しながら浸漬したもの, (e), (f)はそれぞれ NaCl 電解酸化水, HCl 溶液に 200kHz の超音波を併用しながら浸漬した試料片に関するものである。この観察結果から次のことが言える。浸漬のみの(a), (b)のどちらにおいても酸化皮膜が残っている。超音波を併用した NaCl 電解酸化水の同図 (c), (e)においては酸化皮膜が除去され、素地へのエッチング痕も確認されたが、HCl 溶液の同図 (d), (f)においては、酸化皮膜の残りが思われるものと確認できた。

4. 結 言

以上の検討により以下の事項を明らかにした

- (1) NaCl 電解酸化水は HCl 溶液と比べ無酸素銅材へのエッチング作用が強い。
- (2) NaCl 電解酸化水, HCl 溶液のどちらに浸漬しても、併用した超音波の周波数が高いほどエッチング速度が高くなる。
- (3) FE-SEM 画像から、NaCl 電解酸化水は HCl 溶液に比べ、エッチング痕が顕著である。

参 考 文 献

- 1) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎: ニッケル材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響, 精密工学会誌, **72**, 4(2006)499.
- 2) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎: 無酸素銅材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響, 精密工学会誌, **72**, 12(2006)1499.
- 3) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎: 工業用純鉄材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響, 精密工学会誌, **75**, 6(2009)747.