紫外線により励起された蛍光材料による 銅表面のケミカルエッチングについて*

—紫外線励起加工の研究—

千 巖 吉 彦**

田 中 武 司***

Chemical Etching of Copper Surface by Fluorescent Substance Excited with Ultraviolet Ray
—Study of Ultraviolet Ray-Assisted Machining—

Yoshihiko CHIWAYA and Takeshi TANAKA

While the light excitation substance such as a high polymer absorbs the light energy of ultraviolet ray, it will be in excitation. If its substance reacts with the processing material in an atomic order under excited conditions, that reaction may be available for a fine processing. Thus, it seems that the processing in a sub-nanometer order may be realized by the phenomenon that is called the luminescence. The following merits can be considered; 1. Little reaction heat. 2. Little heat influence to a processing material. 3. Easy and clean reaction control in comparison with the chemical processing. In this research, the processing principle was deduced and partially verified by dipping a copper for a fixed time in a mixed liquid of the fluorescent substance that glared by ultraviolet ray. The surface of copper that was precisely lapped is used for an experiment. The chemical etching of copper surface was observed by AFM. This paper describes the processing characteristics of copper which ultraviolet ray was exposed on. The irradiation of ultraviolet ray increased the corrosion rate of copper, and the surface roughness becomes small. The irradiation by ultraviolet ray improves the surface roughness over all condenses of processing liquid. The minimum surface roughness was obtained at the appropriate irradiate time, pH, and the height of liquid level. The temperature arise of liquid decreases the surface roughness of copper.

Key words: luminescence, ultraviolet ray, light-excited substance, chemical etching, copper

1. 結 言

精密機器の高性能化, 小型化が進むにつれ, それらに搭載される電子や光学部品の表面粗さに対する要求は一段と厳しいものになっている。1nm あるいは原子オーダーの最大高さ粗さが要求されるようになってきた¹⁾。一方, LSI の小型化が今まで以上に求められている。しかし, 半導体チップの多層化, 高集積度化にともなう配線断面微小化により, 配線抵抗が増大し, それに伴う断線(エレクトロマイグレーション)や, 高温時のストレスによる断線(ストレスマイグレーション)など多くの問題が生じている²⁾³⁾。これらの問題を解決するために, 銅配線, Low-k 配線, および銅デュアルダマシンプロセスなどが導入されている。ここでは, 軟質の純金属の鏡面加工が益々重要な課題になってきたといえる。

このような平滑な面を創成するため, 過去多くの試行錯誤が繰り返されてきた⁴⁾。現在高い加工精度や小さい表面粗さを実現する方法として, フロートポリッシング, EEM(Elastic Emission Machining), CMP(Chemical Mechanical Polishing)⁵⁾⁶⁾ などの方法が提案されているが, これらの加工方法を用いても表面粗さは数 nmRa 程度が限界といわれている。今後さらに小さい粗さを得るためには, 今までにない新しい加工原理をもつ加工法を考える必要があると思われる。

電解液に紫外線を照射すると, +あるいは-のイオンが活性化し, 化学反応が活発になることが考えられるが, 本研究では, 高分子などの励起物質が紫外線などの光エネルギーを吸収することにより, 励起状態になることに着目し, この状態で励起物質と加工物が反応するならば, 極微細な加工方法として利用できるのではないかと考えてみた⁷⁾。原子一個の大きさであるサブナノオーダーでの加工ができるのではないかとと思われる。また, 反応熱が少なく, 加工物に対して熱影響が少ないこと, 化学加工法と比べて反応制御が容易で, クリーンであることが考えられる。

ここでは, 純金属を化学的・機械的方法により超微細加工するため, 新しい加工原理を推論・検証しようと試みた。まず, 基礎実験として, 純水に蛍光材料を溶解した水溶液に, 予め表面を平らに研磨した純金属(ここでは純銅を用いた)を浸し, 一定時間紫外線を照射した。実験後の表面の腐食程度を確認することにより, 加工原理の推論・検証を行った。次に, 蛍光材料の濃度, 反応時間, 反応温度, 溶液の pH, 液面の高さなどの条件を変え, 紫外線励起状態の下で, 溶液中の蛍光材料と純銅の反応にいかなる特徴が見られるかを, 走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いて検証した。紫外線により励起された蛍光材料が銅表面の微小除去(加工)に効果を持つことが分かったので, ここに報告するものである。

2. 実験方法と試料

2.1 紫外線励起反応実験

紫外線を照射することにより化学反応が促進されるかを追究する必要がある。そこで, 塩素水, 希塩酸, 水溶性蛍光材料(Cathilon

* 原稿受付 平成 18 年 6 月 12 日
** 学生会員 立命館大学大学院(滋賀県草津市野路東 1-1-1)
(現(株)神戸製鋼所)
*** 正 会 員 立命館大学(滋賀県草津市野路東 1-1-1)

Fig.1 UV irradiation experiment

Table 1 Conditions of reaction test

Sample	Cu		
Working fluid	HCl	Cl ₂	Cathion Brilliant Flavine GFH
Density wt%	0.05	0.03	0.2
Time hour	6	6	12
UV	ON/OFF		

Table 2 Test conditions of various excitation

Sample	Cu
Working fluid	Cathion Brilliant Flavine GFH
Density wt%	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.50
Time hour	3, 6, 9, 12
UV	ON/OFF
UV irradiation intensity mW/cm ²	0.8 (0.6 on 30mm apart from filter)
Height of the liquid level from Cu surface mm	1, 3, 5, 10
Environmental temperature K(°C)	303(30), 308(35), 313(40), 318(45), 323(50)
pH	1, 3, 5, 7, 9

Brilliant Flavine GFH585%)の溶液中に純銅を浸し、紫外線を照射して反応が促進されるかを検証した。反応性などの確認は走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、X-ray Photoelectron Spectroscopyや吸光度計などにより、純銅の表面を観察・観測して行った。図1と表1に紫外線照射実験装置および反応実験の実験条件を示す。通常584nmの高エネルギーの紫外線が分子に照射されると分子は励起され、光電子は分子外へ放出される。光電子の運動エネルギー U は入射光のエネルギー $h\nu$ と電子の束縛エネルギー(イオン化エネルギー I)との差である。高エネルギーを持つ紫外線や軟X線を用いて、光電子の運動エネルギー U を大きくする必要がある。よりエネルギーの低い254nmの波長の紫外線で、真空中でも分子が光電子を外部放出するかは問題であるが、水溶液中で電子の放出は困難と思われ、容易に入手でき、湿式研磨にも適用できる254nmの波長の紫外線を用いた。ケミカルエッチングに用いる場合、分子内部の極表面において電子と正孔の激しい移動があればよく、必ずしも光電子を外部放出するほど紫外線のエネルギーは高くなくてもよいと思われる(光触媒はこの機能を用いている)。さらに、254nmの紫外線により励起される蛍光材料は、電子のジャンピングと正孔の移動を激しく起こし、ケミカルエッチングに利用できると思われる。ここで用いた紫外線ランプは強力短波長UVランプR-52G(UVP社製)である。254nmの単一短波長の紫外線がフィルタを通り、照射される。フィルタ面上での紫外線強度は約0.8mW/cm²である。30mm離れたところでは、それは0.6mW/cm²になる。なお、溶液の温度は313Kの一定とした。

Fig.2 Test piece

Fig.3 Water-soluble fluorescent substance

Fig.4 Spectrophotometer

2.2 紫外線励起条件下における各種検証実験

紫外線を照射することにより物質が光励起される。ここでは、光励起現象が表面加工に利用できるか追究する必要がある。基礎実験として表面を滑らかに研磨した銅(次節で詳述)を、蛍光材料を溶解した水溶液に浸し、各種条件下で一定時間紫外線を照射した。実験後の表面の腐食程度を確認することにより、加工原理の推論・検証を行った。表2に検証実験の実験条件を示す。濃度、保持時間、液面の高さ、溶液温度の条件を種々変えて実験を行ったので、図中に実験条件を示す。

2.3 試料金属片

紫外線励起反応実験、各種励起条件下における検証実験に用いた試料金属片は、酸素含有量が0.005%以下で、純度99.96%の純銅(ニラコ(株)製)である。直径15mmの丸棒から厚さ3.5mmの円板を切り出し、試料片とした。結晶粒の大きさが約50μmの多結晶である。調質のため真空中723Kで360分間焼鈍した。#400から#6000のWA砥粒でラッピングを行い、さらに、粒径1.0μmから0.05μmのWA砥粒懸濁液でポリッシングした。試料片は実験前で、平面度±0.5μm、表面粗さは約8nmRa(約90nmRz)である。図2に実験前の試料片を示す。また、研磨した試料片に図2に示すような圧痕をつけ、実験前後で試料片の同一箇所を観察、測定できるようにした。なお、表面粗さは、AFM上で観察面の対角線の向きに異なった方向で10回測定し、平均値として求めた。

2.4 水溶性蛍光材料

光エネルギーの大きい短波長紫外線により励起され、電子と正孔の対が激しく出現する蛍光材料ほどよい。そこで、励起実験に使用する蛍光材料は、波長254nmの紫外線の照射により蛍光現象を示すこと、水溶液状態である程度の透明度をもっていることが

Fig.5 Analytical curve of copper by absorption spectroscopy

望まれる。これらの条件を満たすものとして Cathilon Brilliant Flavine GFH(585%)を用いた。図3に今回使用する水溶性蛍光材料の化学構造式を示す。本物質は水溶液状態で、窒素原子を含む+の高分子イオンと-の塩素イオンからなっているが、-の塩素イオンは極微量であることが推察される。

2.5 吸光度法

溶液中に溶出した銅の定量測定は分光光度計により通常測定されている⁸⁾⁹⁾。図4に今回計測に用いた分光光度計を示す。ジチゾンが銅イオンを吸着して、その色を変化させることを利用している。分光光度計において、光度 I_0 の強さの単色光がセルを通り、光度 I の光となってでてくる。この場合、濃度 C と透過度 t の関係はランベルト・ベールの法則より式(1)で表される。濃度 C が大きくなると、光の透過度 t が小さくなり、光度 I は小さくなる。

$$t = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon Cl} \quad (1)$$

ここで、 C はモル濃度、 l は測定物質の光路長を示す。 ϵ は物質、波長、温度などによって決まる定数で吸光係数と呼ばれ、 $l=1\text{cm}$ のときの ϵ がモル吸光係数と呼ばれている。吸光度は透過度の対数であるから吸光度 E は式(2)となる。

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon Cl = KC \quad (2)$$

吸光係数 ϵ と光路長 l は定数であり、定数 K にまとめる。定数 K を導出するため、銅の標準溶液を利用して検量線を導出する必要がある。そこで、0.2p.p.m., 1p.p.m., 2p.p.m., 3p.p.m., 5p.p.m. の銅標準溶液を利用して、吸光度法により図5の検量線を求めた。光の吸光度は銅の濃度に比例する。つまり、銅の濃度 C が大きくなると、吸光度 E が大きくなるので、吸光度 E を測ると、銅の濃度 C が分かる。

2.6 X線解析

蛍光材料の+、-イオンのどちらが主として化学反応に影響を及ぼすかを同定することは、それらイオンが同時に化学反応に関わるので困難であるが、銅の表面に含まれる元素を同定することによりある程度の推測は可能と思われる。ここでは XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy; アルバックファイ社製 ESCA5000)を用いて銅表面の元素分析を行った。ターゲットは Al を用いた。

3. 紫外線励起反応の検証

紫外線により励起された蛍光材料の発光現象が銅の除去を促進するならば、最終的な目標である加工に利用できると思われる。ここでは除去加工という意味で、加工という文言を使用する。次のような加工原理を推論することができると思われる。

- ① 蛍光材料を含む電解液が紫外線により励起されると、-イオンのイオン化傾向が大きくなり、加工物との化学反応作用が活性化される。この作用により腐食の度合いが増し、加工物を早く除去する。これをイオン効果による加工とする。

Density=0.2wt%, Hour= 12h, Temperature=313K
Fig.6 Changes of surface roughness under the irradiation of ultraviolet ray

Fig.7 Relationship between absorption of light and wave length

Fig.8 Metal chelate compound

- ② 蛍光中心 (+イオン) の周りにある酸素原子が励起され、イオン化し、加工物を酸化してそれを溶出する。
- ③ 蛍光材料の発光現象により生じた正孔が加工物の原子から電子を取り、イオン化し、加工物を水溶液中に酸化溶出する。これを電子効果 (発光現象) による加工とする。

これらの原理によって反応が活性化されるのであれば、原子オーダーでの加工も可能と思われる。従来のものよりも腐食する速度が速まるため、加工時間が短縮できると思われる。これら加工に対する3つの効果のどれか、あるいは全部が同時に作用し、加工が進むのではないかと考えられるが、効果が同時進行のため、厳密な同定は非常に困難と思われる。しかし、推論した加工原理の可能性を追究する必要もある。ここでは、表面を平らに研磨した銅を、蛍光材料を溶解した水溶液に浸し、一定時間紫外線を照射した後、銅表面の腐食程度を観察し、また、表面の元素分析を行うことにより、加工原理の推論・検証を行った。

図6に蛍光材料を溶解した水溶液に銅を浸したときの表面の変化を示す。紫外線を照射しなかった銅表面にはほとんど変化が見られなかったのに対し、紫外線を照射した銅表面では極微小な穴がなくなり、滑らかになった。しかし、この現象がどの加工原理に基づくものであるかはここでは同定できていない。

実験前後の溶液を吸光度計で測定し、加工液の実験前後での銅の濃度変化の測定を行った。図7に吸光度計による測定結果を示す。紫外線を照射した溶液では、吸光度は大きく、2.5節で述べたように、化学的には銅イオンの溶出が多いことを示している。溶出した銅イオンと溶液中にある窒素、酸素原子が、図8のようなキレート錯体⁸⁾ (化学構造式は複雑ゆえ、その同定は困難であ

Fig.9 Spectrum analysis of Cu surface by XPS

る)を形成していることが考えられる。

さらに、銅表面のX線分析を行い、どのような元素が存在するかを検証してみた。図9は銅表面のX線分析のスペクトルである。通常、塩素の結合エネルギーは2s, 2s1/2, 2p2/3, 3s, 3p軌道に見られ、2s1/2の201eV, 2p2/3の199eVが最も強いスペクトルピークを示す。同図(a)に示すように、285eVで最も大きなピーク、271eVで小さなピークが見られる。(銅は炭素と化合物は作らないので¹⁰⁾、大きなピークは炭素のピークで、測定に使用した固定テープからでたものと思われる)。また、塩素の2s1/2の201eV, 2p2/3の199eVではピークがまったく見られなかった(図では判別しにくいので、結合エネルギーが250~300eVの間を表示した)。また、紫外線の照射の有無に係らずスペクトルの形に変化がない。一の塩素イオンが少ないことから、実験後で銅の塩化物の生成はみられないものと思われる。①のイオン効果は小さいと思われる。

酸素の結合エネルギーは1sで531eV, 2sで23eVである。銅のLMMの大きいピークは568eVにあり、548eVのピークは小さい。図9(b)は531eVと568eVの大きいピークと、519eVと548eVの小さいピークを示している。1s軌道のピークにより、銅表面に酸素の存在が見られる。また、ピーク値の高い順に、Cuバルク、紫外線照射なし、紫外線照射ありの順となっている。このことは当初銅の極表面層に存在していた酸素が蛍光材料の腐食作用により取り除かれ、酸素が少なくなっていくことを示していると思われる。したがって、銅のピークは酸素のピークと逆になっており、紫外線照射あり、紫外線照射なし、銅バルクの順にピーク値は小さくなっている。つまり、紫外線照射することにより、極表面層の銅が溶出し、銅の新生面が露出することになると思われる。蛍光材料中の大きな+イオンには炭素、水素、窒素、酸素原子などが存在する。蛍光材料の蛍光中心付近が紫外線励起により活性化するとしよう。しかし、銅と炭素、水素の反応はない¹⁰⁾。窒素原子を含む+の高分子イオンの働きが優勢と思われるが、窒素の銅への固溶は少なく、銅の窒化物は考えられない¹¹⁾。したがって、紫外線により励起された酸素イオンが銅を溶出すると考えたほうがよいと思われる。励起された酸素イオンによる銅の溶出と発光現象

Time:12h, Temperature:313K, Height:10mm, pH:5

Fig.10 Relationship between surface roughness and the density of processing liquid

に基づく銅の溶出のどちらがより優勢かは、現象が同時に起こること、また、紫外線を照射されたとき、励起中心から外部へ放出した電子が直接銅をイオン化し、銅を溶液中に溶出させることも考えられるが、その検証は困難であり、今後の課題としたい。

3節の結果から紫外線を照射すると反応速度が増すことが分かった。しかしながら、特に推測③の反応において、励起条件によっては発光現象による反応速度が減ることも指摘されている。そこで、溶液の励起条件を種々変え、反応をさらに追究した。

4. 各種励起条件下における励起反応の検証

4.1 蛍光材料の濃度の影響

図10に表面粗さに及ぼす蛍光材料の濃度の影響を示す。紫外線を照射することにより表面粗さは全ての濃度において小さくなっている。また、蛍光材料の濃度が0.2wt%のとき、銅の実験後の表面粗さは最も良くなっている。濃度が0.2wt%より高いとき、エッチピットが発生し、表面粗さが大きくなった。また、濃度が0.2wt%よりも低いとき、表面粗さは大きくなった。励起物質の濃度が低いため、銅の表面が十分に除去されなかったためと考えられる。

4.2 紫外線照射時間の影響

図11に表面粗さに及ぼす紫外線照射時間の影響を示す。本条件では照射時間が6時間するとき、表面粗さが最も小さくなり、照射時間が6時間より長くなると表面粗さが大きくなる。これは、照射時間が長くなるとエッチピットが発生するためである。逆に、照射時間が6時間より短くなると、十分な除去が進まず、表面粗さが大きくなっている。これらのことより、表面粗さを小さくするには適度な照射時間があることが分かる。

4.3 溶液の温度の影響

図12に表面粗さに及ぼす溶液の温度の影響を示す。当然、溶液の温度が高くなると、反応速度が大きくなることは一般に認められる。前加工面の傷を取り去り易くなり、表面粗さが小さくなってくる。しかし、さらに温度に上げると、エッチピットが生じるとわれ、粗さは大きくなるであろうが、現時点で50℃以上では

Density:0.3wt%, Temperature:313K, Height:10mm, pH:5

Fig.11 Relationship between surface roughness and time

Time:12h, Density:0.15wt%, Height:10mm, pH:5

Fig.12 Relationship between surface roughness and temperature

Time:12h, Temperature:313K, Density:0.15wt%, Height:10mm

Fig.13 Relationship between surface roughness and pH

検証できていない。

4.4 pH 値の影響

図 13 に溶液の pH 値を変えたときの表面粗さの違いを示す。pH が 4 付近を凹とするグラフとなっている。pH 値が小さいとき、溶液の酸性度が高く、反応速度が大きいゆえ、表面粗さが小さくなるはずである。しかし、過度の酸性ゆえ、逆にエッチピットが生じ、粗さが大きくなったといえる。また、pH 値が大きくなると、溶出した銅と蛍光材料のキレート錯体ができにくく、溶出が進まず、表面粗さが大きくなったといえる。

4.5 液面の高さの影響

ここでいう液面の高さは液面から試料表面までの深さを意味する。図 14 に銅表面からの液面の高さを変えたときの表面粗さの変化を示す。液面の高さを 5mm 以上にすると、実験前より表面粗さが小さくなる。しかし、5mm 未満だと表面粗さは実験前より大きくなり、実験前はいわゆる銅の金属色だったのに対して、目視ではあるが、実験後の試料片表面は赤褐色に変色していた。同定はできないが、おそらく銅の酸化物が生成し、表面粗さが大きくなったと思われる。

5. 光励起現象による除去加工の可能性

図 15 に蛍光材料の濃度による銅の溶出量の違いを示す。蛍光材料の濃度が大きくなるにつれ、銅の溶出量もほぼ直線的に増している。また、図 10 より蛍光材料の濃度が 0.2wt% のとき表面粗さが最も小さくなっている。図 15 と比較するとき、銅の溶出量は 2p.p.m. と得られる。本実験では、銅の溶出量が 2p.p.m. のとき表面粗さが最も小さくなるといえる。したがって、実験中に溶液中の銅の濃度を測定することで、試料片の表面粗さをある程度予測することができると思われる。

蛍光材料に紫外線を照射することにより、試料片に対する腐食反応が活性化する。紫外線を照射しないときと比較するとき、試料片表面をより除去することが確認できた。銅の溶出に、紫外線

Time:12h, Temperature:313K, Density:0.15wt%

Fig.14 Relationship between surface roughness and height of liquid level from copper surface

による酸素イオンの励起効果や発光現象による効果もあると思われる（その分離は困難であるが）、溶出した銅イオンが錯体を形成し、試料片の除去が進むものと思われる。したがって、光励起現象を用いた加工が研磨における新しい除去加工法として利用できると考えられる。

Fig.15 Relationship between eluted amounts of copper and density of processing liquid

Fig.16 Surface change of dipped copper in HCl

Fig.17 Surface change of dipped copper in Cl2

6. 結 言

ここでは、光励起物質を用いた超微細加工を提案するため基礎実験を行った。純水に蛍光物質を混合した水溶液に、表面を平らに研磨した純金属（ここでは純銅を用いた）を浸し、一定時間紫外線を照射した。実験後の表面の腐食程度を確認することにより、加工原理の推論・検証を行った。次に、溶液中の蛍光物質と純銅の反応にいかなる特徴が見られるかを検討するため、紫外線励起状態の下で、蛍光材料の濃度、反応時間、反応温度、溶液のpH、液面の高さなどの条件を変え、静的接触状態での反応性を評価した。その結果、次のような結論を得ることができる。

- (1) 紫外線を照射することにより腐食速度は速くなり、表面粗さは小さくなる。
- (2) 紫外線を照射することにより表面粗さはほとんど全ての濃度で小さくなる。
- (3) 表面粗さを最小にする溶液の濃度がある。
- (4) 表面粗さを最小にする照射時間がある。
- (5) 溶液温度を高くすると表面粗さは小さくなる。
- (6) pHの値が3付近で最小の表面粗さを得られるが、大きくすると表面粗さは大きくなる。
- (7) 液面の高さを5mm以上にすると、表面粗さは小さくなるが、5mm未満だと逆に表面粗さは大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 田中充, 小林直人: ナノテクノロジー, 産業図書 (1988) 10.
- 2) 福田宏: 超LSI プロセッシング, 培風館 (1995) 98.
- 3) 香山晋, 成瀬邦彦: VLSI パッケージング技術(上), 日経BP社 (1993) 1.
- 4) 高橋清, 松波弘之, 村田好正, 英貢: 光励起プロセスの基礎, 工業調査会 (1994).
- 5) 土居俊郎, 西川敏雄, 中川威雄: 半導体平坦化 CMP 技術, 工業調査会 (1998).
- 6) 茂木克己: 次世代多層デバイスの CMP 技術, 砥粒加工学会誌, 38, 3 (1994) 129.
- 7) 大吉利吉, 磯野吉正, 田中武司: 紫外線励起によるマシニングの研究 (第1報) - 基本原理と基礎的現象の検証, 精密工学会 1999 年度関西支部定期学術講演会講演論文集, 31.
- 8) 土屋正彦, 戸田昭三, 原口紘丞: クリスタル分析化学 I, 丸善 (1995) 357.
- 9) 高橋誠司: 定量分析の実験と計算 3 分析器機, 共立出版 (1979) 17.
- 10) Max Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, New York (1958) 353.
- 11) 同上 10), 600.

補 足 資 料

銅の腐食に蛍光材料中の塩素イオンの影響は小さいことが考えられたが、本来の塩素イオンの影響も検討しておく必要も考えられる。また、水素、炭素、窒素、酸素、塩素などの原子は $1 \sim 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \times 10^3$ のイオン化エネルギーを持ち、やや大きいのが、254nm の紫外線により励起されるのではないかと考えられ、HCl や Cl_2 水にて紫外線励起による銅の腐蝕反応を補足資料として検証した。

図 16 に希塩酸に銅を浸したときの結果を示す。浸漬前後の表面状態を示す必要があるが、浸漬前の銅表面が 8nmRa 程度まで滑らかに仕上げられており、SEM ではほとんど凹凸のない表面しか観察されず、浸漬後の表面のみを示した。本来、銅を希塩酸中に放置しても、イオン化傾向から考えると変化は見られないはずである。しかし、図 16 に示すように、紫外線を照射していない希塩酸溶液中においても銅表面は腐食した。通常の顕微鏡観察のための金属組織と同じ状態になっている。さらに、希塩酸溶液中で紫外線を照射した後の銅表面と比較すると、紫外線を照射していない場合、表面の腐食は激しくない。これに対し、紫外線を照射した場合、表面の腐食は激しく、結晶粒界が深くなっている。腐食による表面の段差が大きくなっている。このことから、紫外線を照射することにより腐食速度が速くなることが分かる。

さらに、試料片表面への塩素イオンの影響を調べるため、塩素水で実験を行った。また、紫外線を照射することで、溶液中の塩素イオンが試料片表面へいかなる影響を及ぼすかについて検証した。図 17 に塩素水に銅を浸した時の結果を示す。銅を塩素水に浸すと若干腐食した。また、紫外線を照射した塩素水は、紫外線を照射しない塩素水に比べ、銅の腐食を促進することが見られた。紫外線は銅の腐食に大きく影響するといえる。

そこで、紫外線を照射した場合、銅の腐食が速くなった結果に対して、塩素水中でどのような反応が起こっているかを考察した。普通、式(3)のような銅と塩素との反応は起こらない。

塩素水中での塩素分子のごく一部は、式(4)のように塩素イオン (Cl^-) と次亜塩素イオン (ClO^-) に分かれる。

この次亜塩素イオンは非常に酸化力が強いイオンである。この次亜塩素イオンは銅と式(5)のような反応を起す。

このようにして、銅が腐食されると考えられる。

また、紫外線を照射することによって、塩素分子は式(6)のように解離を起して、 $\text{Cl}^{\delta+}$ と $\text{Cl}^{\delta-}$ になる。

ここで、解離した $\text{Cl}^{\delta+}$ は次亜塩素イオンと同様に非常に酸化力の強いイオンである。この解離した $\text{Cl}^{\delta+}$ と銅が式(7)のように反応する。

したがって、紫外線を照射したほうの銅の腐食が速くなったと考えられる。