Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた加熱処理後の無酸素銅材の表面酸化被膜の除去*

佐藤 運海**

川久保 英樹**

Removal of Surface Oxidation Layer of Oxygen Free Copper after Heating Processing
Using Na₂SO₄ Electrolyzed Oxidizing Water

Unkai SATO and Hideki KAWAKUBO

This paper describes the removal of surface oxidation layer of oxygen free copper using Na₂SO₄ electrolyzed oxidizing water (It abbreviates as EO water). First, the etching characteristics of Na₂SO₄ EO water against the test pieces surface was clarified using H₂SO₄ solution and NaCl EO water for comparative immersion experiments. The results showed that as for etching efficiency on the surface of heating processing, Na₂SO₄ EO water is same as H₂SO₄ solution and NaCl EO water, and on the surface of non-heating, Na₂SO₄ EO water was superior compared with H₂SO₄ solution. Next, by the observation using SEM image, the influence of Na₂SO₄ EO water on the surface shape was clarified. The results indicated that when using Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution compared with NaCl EO water, the alien substances occurs in the surface of heating processing. Lastly, as for the test pieces after heating processing, it did the surface oxidation layer removal experiment by the immersion. The results showed that Na₂SO₄ EO water can remove the surface oxidation layer like the H₂SO₄ solution and NaCl EO water, and if using Na₂SO₄ EO water compared with NaCl EO water, there are few levels of contamination by chlorine.

Key words: oxygen free copper, surface oxidation layer, removal, etching performance, surface shape, contamination

1. 緒 言

純銅材および銅合金は、電気、熱の伝導性に優れているため、電気、電子材料として半導体やプリント基板などの精密業界において、多く使用されている。半導体デバイスははじめ精密機器の高性能化、高速化および高密度化にともない、銅材構成部品の表面性状に対する要求もより厳しくなる¹⁾。例えば、半導体デバイスの組み立て工程において、封止用のエポキシ樹脂やニッケルめっき層などの密着性をより高めるために、銅材の配線やヒートシンクプレートなどの表面について、微細な粗化処理および酸化被膜除去の活性処理などは必要不可欠となる^{2,3)}。一方、現状の表面処理工程においては、主に H₂SO₄ 溶液や HCl 溶液などの化学薬液を用いて行っているため、製造コストのみではなく、環境および人体にも悪影響を与える可能性が大きい。

著者らは化学薬液の代わりに、環境および人体にやさしい、製造コストも低い希薄電解水を用いて、工業用材料の表面洗浄、処理に関する研究を行っている。電解水とは希薄電解質液を電気分解することにより得られた溶液である。その際、陽極側および陰極側において、それぞれ電解酸化水と電解還元水が生成される。電解還元水は表面洗浄性能に優れ、精密機器の表面洗浄に応用できる^{4,5)}。電解酸化水は化学薬液と比べ無酸素銅材や純ニッケル材などに対するエッチング作用が強く、金属イオン残渣および酸化被膜の除去などに応用できる^{6,7)}。しかし、NaCl 電解酸化水は、溶存塩素および塩化物イオンが含まれているため、無酸素銅材の表面エッチングおよび酸化被膜除去に用いた場合、HCl 溶液と同様に処理後の試料片表面に微量な塩化物 (Cl) が検出され、精密機器の性能および機能に悪影響を与える可

性がある⁸⁾。そこで、本研究では、半導体デバイスやプリント基板などの精密機器に使用されている無酸素銅材の表面酸化被膜除去などの表面処理工程に使用される化学薬液に替わり、電解酸化水を適用するために、溶存塩素および塩化物イオンが含まれていない Na₂SO₄ 電解酸化水を用いて、加熱処理後の無酸素銅材の表面に対するエッチング性能、酸化被膜除去特性などについて実験的な検討を行うことにした。本研究によって、Na₂SO₄ 電解酸化水は無酸素銅材の酸化被膜除去などの表面処理に応用できる可能性を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 Na₂SO₄ 電解酸化水の生成および実験試料

半導体素子に対して有害とされているナトリウムイオン (Na⁺) が含まないように三槽式の電解水生成装置を用いて Na₂SO₄ 電解酸化水を生成した⁹⁾。電解電流値を 20A、電解酸化水と電解還元水の流量をともに約 1.5 L/min に設定し、生成した Na₂SO₄ 電解酸化水、同様の水素イオン濃度 (pH 値) を有する H₂SO₄ 溶液および同様の生成条件で得られた NaCl 電解酸化水の基本特性値に関する測定結果を表 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) はそれぞれ酸化還元電位、電気伝導率である。また、DO (Concentration of dissolved oxygen)、DChl (Concentration of dissolved chlorine) はそれぞれ溶存酸素濃度、溶存塩素濃度である。なお、これらの特性値は室温 (約 22℃) における測定結果である。この測定結果から、Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液と比べ溶存酸素濃度が高く、ORP 値がわずかに大きい。また、NaCl 電解酸化水と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水は、溶存酸素濃度が高く、ORP 値が小さく、溶存塩素

* 原稿受付 平成 28 年 2 月 2 日

掲載決定 平成 28 年 4 月 19 日

** 正 会 員 信州大学教育学部 (長野市西長野 6-ロ)

Table 1 Characteristics of Na₂SO₄ EO water

	Na ₂ SO ₄ EO water	H ₂ SO ₄ solution	NaCl EO water
pH	2.31	2.30	2.30
ORP mV vs.Ag/AgCl	702	561	1164
EC mS/m	174.3	187.0	170.0
DO ppm	22.42	9.15	18.44
DChl ppm	N.D	N.D	36.50

N.D means that it becomes lower than detectability of the measurement meter.

Fig.1 FE-SEM image of test pieces. (a) Heating processing (As for the condition of the heating processing, the temperature is 200 °C and the time is 60 minutes) (b) Non-heating

が存在しないなどの特徴を有すると言える。

試料片は純度が 99.99mass% の無酸素銅材の薄板（株）ニラコ）を使用した。試料片の大きさについて、浸漬によるエッチング実験では 40 mm×50 mm×0.20mm，酸化皮膜除去性能の評価実験では 10 mm×10 mm×0.20 mm のものを使用した。また、製造工程における加工残留応力の除去およびめっき層の均質処理などを行うための加熱処理を想定して、自然対流式恒温器（株式会社製作所，EPN-111 形）を用い、大気雰囲気中において試料片の加熱処理を行った。加熱処理条件は温度が 200 °C，時間が 60 分である。加熱処理前後の試料片表面に関する電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM（日本電子㈱，JSM-7000）の画像を図 1 に示し、加熱処理による圧延痕および組織における変化が確認される。

2.2 試料片表面に対するエッチング作用

加熱処理済みの無酸素銅材の表面に対する Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング作用を明らかにするために、加熱処理済みの試料片および比較用の未加熱処理の圧延素材について、表 1 に示している各種溶液への浸漬によるエッチング実験を行うことにした。各種溶液 100 mL に試料片を 1 枚浸漬した。浸漬時間ともなうエッチング性能の変化を解明するために、浸漬時間を 10 分から 30 分まで 5 分ごとに 5 種類設定した。浸漬後の溶液について、高周波プラズマ発光分析装置 ICP（日本ジャーレラアッシュ㈱，ICAP-575Mark II）を用いて、銅イオン濃度を計測した。銅イオン濃度に基づき、試料片の単位表面積あたりの銅イオン溶解量および平均的なエッチング速度を求め、Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング性能を評価した。なお、本実験に使用した浸漬溶液の温度は約 22°C であり、Cu イオンに関する ICP 分析の定量下限は 0.1ppm となっている。

2.3 試料片表面のミクロ形状への影響

加熱処理後の無酸素銅材表面のミクロ形状に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響を明らかにするために、2.2 節で、浸漬により処理した加熱処理済みの試料片および未加熱処理の試料片について、FE-SEM を用いて表面観察を行った。

2.4 試料片表面層における化学組成への影響

本研究において、Na₂SO₄ 電解酸化水の酸化被膜除去性能、お

よび NaCl 電解酸化水と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた場合、塩化物による汚染を軽減できる可能性も明らかにする必要がある。そのため、表 1 に示している各種溶液および、NaCl 電解酸化水の特性に近く、表面処理に幅広く使用されている HCl 溶液に加熱処理済みの試料片を浸漬し、試料片表面の加熱処理により形成された酸化被膜の除去処理を行った。HCl 溶液は NaCl 電解酸化水と同様の pH 値を有する。浸漬時間は 10 分、15 分および 20 分である。浸漬後の試料片について、純水（電気伝導率が約 0.040mS/m）により 1 分間程度のリンスを行い、アセトンにより水分置換処理をした後ドライヤーで乾燥した。試料片は酸化皮膜除去処理から表面分析までの間、アルミホイルでカバーし、窒素雰囲気中に保存した。なお、浸漬溶液の温度は約 26°C である。加熱処理のみの試料片、未加熱処理の圧延素材および各種溶液への浸漬により酸化皮膜除去処理を行った後の試料片について、オージェ電子分光法（AES: Auger Electron Spectroscopy,以降ではオージェ分析と略称）を用いて、最表面のオージェスペクトル分析、および表面層の深さ方向におけるオージェデプスプロファイル分析(Physical electronics Inc 社, Model 680)を行った。分析部位は試料片の中央部で、分析エリアはφ150 μm である。深さ方向の分析を行うときのスパッタ速度については、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液により処理した試料片では 5.0 nm/min（SiO₂ 膜換算値）、NaCl 電解酸化水および HCl 溶液により処理した試料片では 7.6 nm/min（SiO₂ 膜換算値）となっている。

試料片の最表面において検出された塩素(Cl)濃度および表面層における酸素(O)濃度を用いて、酸化被膜除去処理における Na₂SO₄ 電解酸化水の性能を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 試料片表面に対するエッチング作用

浸漬後の溶液中における銅イオンの濃度に基づき、試料片の単位表面積から溶解された銅イオンの重さを求め、図 2 に示す。同図 (a)，(b) はそれぞれ加熱処理済みおよび未加熱処理の圧延素材に関するものである。この実験結果から次のことが言える。まず、同図(a)の加熱処理済みの試料片について、NaCl 電解酸化水は、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液と比べ、単位表面積から溶解された銅イオンの重さがわずかに大きく、すなわちエッチング作用がわずかに強い。Na₂SO₄ 電解酸化水は H₂SO₄ 溶液とほぼ同様である。次に同図(b)の未加熱処理の圧延素材に対するエッチング作用については、Na₂SO₄ 電解酸化水は、NaCl 電解酸化水と比べ弱い、H₂SO₄ 溶液より強い。さらに、未加熱処理の圧延素材と比べ、加熱処理済みの試料片に対するエッチング作用は、どちらの浸漬溶液を用いても強い。

未加熱処理の圧延素材と比べ、加熱処理済みの試料片に対するエッチング作用が強いのは、浸漬溶液中の化学種水素イオン(H⁺)は、Cu に対して酸化作用がないが、CuO に対して酸化作用があるためである。すなわち、各種浸漬溶液中の H⁺は CuO と式(1)のような化学反応が起こり、純銅と比べ加熱処理により形成された酸化被膜が速く溶解される。

未加熱処理の試料片に対する各種浸漬溶液のエッチング作用における相違は浸漬溶液の特性に起因していると考えている。本実験に用いた各種浸漬溶液中において、試料片に対するエッチング作用を促進できる化学種は H⁺，溶存酸素および溶存塩素と考えられる。Cu 元素およびこれらの化学種の標準電極電位を

Fig.2 Comparison of etching performance between Na₂SO₄ EO water, H₂SO₄ solution and NaCl EO water (The temperature of immersing solution is about 22 °C). The results showed that as for the etching efficiency on the copper surface after heating processing, Na₂SO₄ EO water was the same degree with H₂SO₄ solution and NaCl EO water; and if on copper surface of the material, Na₂SO₄ EO water was superior to H₂SO₄ solution. Moreover, the etching operation on test pieces after heating processing was strong compared with the test pieces of non-heating

Fig.3 Comparison of etching rate between Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution (The temperature of immersing solution is about 22 °C). The results showed that as for the etching rate on the copper surface after heating processing, Na₂SO₄ EO water was the same degree with H₂SO₄ solution; and if on copper surface of the material, Na₂SO₄ EO water was high to H₂SO₄ solution

示すと式(2)から式(5)のようになる¹⁰⁾。

Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液と比べ溶存酸素濃度が高いため、エッチング作用が強い。また、NaCl 電解酸化水と比べ、溶存酸素濃度がわずかに高いが、溶存塩素が存在しないため、エッチング作用が弱い。

加熱処理済みの試料片について、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液と比べ、NaCl 電解酸化水のエッチング作用がわずかに強いのも NaCl 電解酸化水中の溶存塩素に起因していると考えている。

以上の実験結果をまとめると、未加熱処理の無酸素銅材の圧延素材に対するエッチング作用について、Na₂SO₄ 電解酸化水は、NaCl 電解酸化水と比べ弱い、加熱処理済みの試料片表面に対するエッチング作用においては、両者の間に大きな差異がない。また、H₂SO₄ 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水は加熱処理済みの試料片に対するエッチング作用がほぼ同様であるが、未加熱処

理の試料片に対するエッチング作用が強い。Na₂SO₄ 電解酸化水は化学薬液と比べ環境負荷が小さく、また NaCl 電解酸化水と比べ、有害とされる溶存塩素および塩化物イオンが存在しないため、精密機器の製造工程により適応できると推測される。

図 3 に Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液への浸漬により得られた浸漬時間とエッチング速度との関係を示す。エッチング速度は図 2 に示した Cu イオンの質量と浸漬時間より求めたものである。同図 (a), (b) はそれぞれ加熱処理済みおよび未加熱処理の試料片に関するものである。浸漬時間の増加にともなうエッチング速度の変化は NaCl 電解酸化水および HCl 溶液に浸漬した場合とほぼ同様な傾向になっている⁹⁾。

3.2 試料片表面のミクロ形状への影響

Na₂SO₄ 電解酸化水が無酸素銅材の表面ミクロ形状に及ぼす影響を明らかにするために、浸漬処理後の試料片表面について FE-SEM による観察を行った。加熱処理済みの試料片表面に関する観察結果を図 4 に示す。同図 (a) と (b), (c) と (d) および (e) と (f) はそれぞれ Na₂SO₄ 電解酸化水、H₂SO₄ 溶液および NaCl 電解酸化水に 10 分、20 分浸漬したものである。この観察結果から次のことが言える。まず、どちらの溶液に 10 分浸漬した試

Fig.4 FE-SEM image of heating processing samples which immersed into Na₂SO₄ EO water, H₂SO₄ solution and NaCl EO water (The temperature of immersing solution is about 22 °C). (a), (b) immersed into Na₂SO₄ EO water, and immersion time is 10 minutes and 20 minutes respectively. (c), (d) immersed into H₂SO₄ solution, and immersion time is 10 minutes and 20 minutes respectively. (e), (f) immersed into NaCl EO water, and the immersing time is 10 minutes and 20 minutes respectively. The results showed that when using Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution, alien substance like the prominence occurs in the surface of heating processing test pieces

Fig.5 FE-SEM image of non-heating test pieces (The temperature of immersing solution is about 22 °C). (a), (b) immersed into Na₂SO₄ EO water, and immersion time is 10 minutes and 20 minutes respectively. (c), (d) immersed into H₂SO₄ solution, and immersion time is 10 minutes and 20 minutes respectively. (e), (f) immersed into NaCl EO water, and the immersing time is 10 minutes and 20 minutes respectively. The results showed that as for the roughening effect on the test piece surface, Na₂SO₄ EO water is stronger than H₂SO₄ solution becomes weak compared with NaCl EO water

料片表面においても、図 1(a)のように酸化被膜と思われる薄膜状の残留物が確認された。同図(a)の薄膜状の残留物についてエ

ネルギー分散形 X 線分析 (EDS: Energy dispersive X-ray Spectroscopy, 日本電子 (株) 製, JED-2300) を行った結果は、

Cu-2.98mass%O-1.61mass%C となり、加熱処理のみの試料片表面に関する分析結果の Cu-4.50mass%O-1.33mass%C に近い
ため、酸化被膜の残留と判断した。次に、NaCl 電解酸化水に浸漬した同図(e)、(f)と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液に浸漬した試料片表面において、突起のような異物が多数発生している。酸化被膜が除去された部分と突起部に関する EDS 分析結果はそれぞれ Cu-0.08mass%O-2.06mass%C と Cu-0.23mass%O-2.09mass%C となった。突起部における酸素濃度がわずかに高いため、突起物も酸化被膜層の残留であると
考えられる。突起物の発生においては、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液が NaCl 電解酸化水との相違は溶存塩素のような
強い酸化作用を有する化学種の有無によるものと考えられるが、詳細については今後引き続き検討する予定である。

浸漬後の未加熱処理の試料片表面に関する FE-SEM の観察結果を図 5 に示す。同図(a)と(b)、(c)と(d)および(e)と(f)はそれぞれ Na₂SO₄ 電解酸化水、H₂SO₄ 溶液および NaCl 電解酸化水に 10 分、20 分浸漬したものである。この観察結果から、試料片表面に対する粗化作用について、Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液より強いが、NaCl 電解酸化水と比べ弱い。これはエッチング実験結果と一致する。

3.3 試料片表面層における化学組成への影響

3.3.1 試料片表面における塩素汚染

オージェスペクトル分析結果から、求めた浸漬処理後の各試

料片表面における塩素濃度を図 6 に示す。図中の塩素濃度の値については、装置検出感度の 0.01at% を考慮して、小数点後の 1 桁までを有効にし、2 桁以降を削除した。この実験結果から次のことが言える。浸漬処理による試料片表面の塩素汚染量について、NaCl 電解酸化水および HCl 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化

Fig.6 The relationship between the chlorine detection quantity in the surface and the solution to have used for the immersion processing (The temperature of immersing solution is 26 °C)

Fig.7 The oxygen concentration about the test pieces surface layer when using Na₂SO₄EO water and H₂SO₄ solution (Sputter rate is 5.0 nm/min vs. SiO₂, and the temperature of immersing solution is 26 °C). The results showed that in the removal performance of the oxidation layer, Na₂SO₄ EO water is same as the H₂SO₄ solution

Fig.8 The oxygen concentration about the test pieces surface layer when using NaCl EO water and HCl solution (Sputter rate is 7.6 nm/min vs. SiO₂, and the temperature of immersing solution is 26 °C). The results showed that in the removal performance of the oxidation layer, NaCl EO water is same as the HCl solution

水および H₂SO₄ 溶液を用いた場合は少なく、また Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液と同程度になる。Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液を用いた場合、塩素汚染量が少ないのは、これらの溶液中に溶存塩素および塩化物イオンが存在しないためである。言い換えれば、NaCl 電解酸化水および HCl 溶液により処理した試料片表面における塩素汚染は、主に浸漬溶液中の溶存塩素および塩化物イオンによるものである。これに対して、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液を用いた場合の塩素汚染は周囲環境によるものであると考えられる。このことから、周囲環境を制御すれば、Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた場合の塩素汚染量を軽減することは可能であると判断した。

塩素汚染および塩化物の生成は、銅材をはじめとする金属構成部品の耐食性に悪影響を与え、さらに精密機器の信頼性を損なう可能性が大きいことから、NaCl 電解酸化水と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水は精密機器の製造工程に適応すると言える。

3.3.2 表面酸化被膜の除去性能

試料片表面層のオーグデプスプロファイル分析結果からスパッタ時間と試料片表面層における酸素濃度との関係を求めた。Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液を用いた実験結果を図 7、NaCl 電解酸化水および HCl 溶液の実験結果を図 8 に示す。図 7 の (a)、(b) はそれぞれ Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液に関するものであり、図 8 の (a)、(b) はそれぞれ NaCl 電解酸化水および HCl 溶液に関するものである。

この分析結果から次のことが言える。まず、図 7 に示している分析結果について、浸漬時間が 15 分以上になると、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液のどちらの溶液に浸漬しても、試料片表面層における酸素濃度およびその変化は未加熱処理の圧延素材と同様のレベルになり、すなわち試料片の加熱処理により形成された表面酸化被膜を除去できた。浸漬時間が 10 分の場合、H₂SO₄ 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた場合、試料片表面層における酸素濃度がわずかに高い。この原因の一つとして H₂SO₄ 溶液と比べ Na₂SO₄ 電解酸化水中の溶存酸素濃度が高いことである。式(4)のように溶存酸素と水素イオンの相乗作用により、酸化被膜のみではなく、純銅(Cu)に対しても溶解できる。すなわち、H₂SO₄ 溶液は溶存酸素濃度が低いため、その水素イオンが主に酸化皮膜層の溶解に消費されたことに対して、Na₂SO₄ 電解酸化水中の水素イオンは酸化皮膜層と純銅の両方の溶解に消費されたとと言える。よって、浸漬時間が短い場合、同様の pH 値を有する H₂SO₄ 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水に浸漬した試料片表面における酸化被膜の残留量が多くなると考えられる。これについて、今後引き続き詳細な検討を行い、解明していく予定である。

図 8 に示した分析結果から、NaCl 電解酸化水は HCl 溶液と同様に加熱処理により形成された無酸素銅材の表面酸化被膜を除去できる。また、Na₂SO₄ 電解酸化水と比べ、NaCl 電解酸化水を用いれば、浸漬時間が 10 分でも試料片の酸化皮膜層を除去できる。これは、NaCl 電解酸化水と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水中に酸化性の強い溶存塩素が存在しないためと考えている。さらに、浸漬時間が 15 分以上になると、Na₂SO₄ 電解酸化水、NaCl 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液、HCl 溶液のどちらを用いても、加熱処理により形成された無酸素銅材の表面酸化被膜を除去できる。

Na₂SO₄ 電解酸化水は、化学薬液と比べ環境および人体に優しい、NaCl 電解酸化水と比べ溶存塩素および塩化物イオンが存在しないため、精密機器に使用されている無酸素銅材の表面酸化

被膜除去などの処理工程により適応できると判断した。

4. 結 言

化学薬液 H₂SO₄ 溶液および NaCl 電解酸化水と比較しながら、加熱処理前後の無酸素銅材の表面に対する Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング作用、表面マイクロ形状への影響、試料片表面層における塩素汚染および加熱処理により形成された酸化被膜の除去性能について実験的な検討を行ってきた。本研究によって、以下の事項を明らかにした。

- (1) 無酸素銅材の表面に対するエッチング作用について、加熱処理後の試料片表面に対して、Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液とは同程度であり、NaCl 電解酸化水よりわずかに弱い。未加熱処理の圧延素材に対しては、Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液より強いが、NaCl 電解酸化水と比べ弱い。
- (2) 加熱処理済みの試料片表面のマイクロ形状に対する影響について、NaCl 電解酸化水と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液を用いると、試料片表面に酸化被膜の残留と思われる突起状の異物が発生する。その突起状の異物の酸素濃度は、酸化被膜が除去された後の部分と比べわずかに高い。
- (3) 未加熱処理の圧延素材表面に対する粗化作用について、Na₂SO₄ 電解酸化水は H₂SO₄ 溶液より強いが、NaCl 電解酸化水と比べ弱い。
- (4) NaCl 電解酸化水および HCl 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液を用いた場合、試料片表面層における塩素汚染量が少ない。
- (5) 加熱処理後の試料片表面の酸化被膜除去速度について、Na₂SO₄ 電解酸化水は、H₂SO₄ 溶液と比べ同程度になるが、NaCl 電解酸化水と比べ小さい。

謝 辞

本研究の一部は公益財団法人長野県テクノ財団の平成 27 年度次世代産業創出支援事業の研究支援を受けて行われたものであることを付記し、ここに深く謝意を表す。さらに、修論学生瀧本剛史、卒論学生早川侑希、塚田恵二諸君に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 見山克己: プリント配線板における表面処理の動向 プリント配線板の高密度化とそれに伴う表面処理の最新動向, 表面技術, **65**, 8 (2014)344.
- 2) 文蔵隆志: 微量エッチング粗化後の銅と樹脂材料の密着性能, 表面技術, **63**, 12(2012)772.
- 3) 加藤凡典: リードフレームと表面処理, 表面技術, **60**, 50(2009)218.
- 4) 佐藤運海, 竹内政生, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解還元水の基本特性および精密洗浄性能, 精密工学会誌, **78**, 3(2012)231.
- 5) 佐藤運海, 瀧本剛史, 池田由佳, 馬場隆充: 光学ガラスの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響, 精密工学会誌, **78**, 4(2012)311.
- 6) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 池田由佳, 北川大貴, 川久保英樹: 無酸素銅材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響, 精密工学会誌, **78**, 7(2012)637.
- 7) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 北川大貴, 池田由佳, 川久保英樹: 純ニッケル材の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響, 精密工学会誌, **77**, 4(2011)417.
- 8) 佐藤運海: NaCl 電解酸化水を用いた無酸素銅材の表面酸化被膜の除去, 日本機械学会論文集, **81**.821(2015), No.14-00421[DOI:1299/transjsme.14-00421].
- 9) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解酸化水の基本特性および金属に対するエッチング作用, 精密工学会誌, **77**, 9(2011)851.
- 10) 渡辺正, 中林誠一郎: 電子移動の化学—電気化学入門, 朝倉書店 (2010)45.