無酸素銅材の圧延表面に及ぼす電解酸化水の影響*

—超音波併用の効果—

佐藤 運海** 川久保 英樹**

Influence of Electrolyzed Oxidizing Water on the Surface as Rolled Material of Oxygen Free Copper
- The Effects of Ultrasonic Agitation -

Unkai SATO and Hideki KAWAKUBO

This paper discusses etching performance and surface roughening performance of electrolyzed oxidizing water (hereinafter it is referred as EO water) on the rolled material of oxygen free copper with ultrasonic. Firstly, etching experiment against the surface as the rolled material of oxygen free copper, using Na_2SO_4 -EO water, NaCl -EO water and chemicals, and with ultrasonic, was carried out. The results showed the ultrasonic agitation is effective for EO water compared with chemicals. Next, by the observation using SEM image, the effects of ultrasonic agitation on the surface micro shape was clarified. The following was clarified from the experimental results. About non-heat treated surface, when using NaCl -EO water, the surface becomes roughest. About heat treated surface, when using Na_2SO_4 -EO water compared with H_2SO_4 solution, there is not occurrence of alien substance and the surface becomes smooth. Thirdly, in order to elucidate the effects of ultrasonic agitation, experiment on characteristics change of EO water with using ultrasonic, and measurement of oxygen bubble was carried out. By this study, we received the suggestion that EO water could be applied to the surface treatment of oxygen free copper.

Key words: oxygen free copper, rolled material, electrolyzed oxidizing water, ultrasonic, etching performance, surface micro shape, oxygen nano bubble

1. 緒 言

純銅材およびその合金は電気や熱の伝導性に優れているため、半導体やプリント基板などの精密業界においては多く使用されている¹⁾²⁾。半導体デバイスははじめ精密機器の高性能化、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³⁾⁴⁾。例えば、ICチップの発熱による精密デバイスの高温化を防ぐために無酸素銅材のヒートシンクが使用されている。樹脂やめっき層などとの密着性を高めるために、ヒートシンクの表面は微細な粗化処理や酸化被膜除去の活性処理などを行わなければならない⁵⁾。一方、現状の表面処理工程においては、主に H_2SO_4 溶液や HCl 溶液などの化学薬液を用いて行っているため、製造コスト高のみではなく、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、電解酸化水を用いて、無酸素銅材および銅合金⁶⁾⁷⁾の表面酸化被膜除去などの表面処理に関する研究を行ってきた。今までの研究結果により、溶液への浸漬のみの場合は、無酸素銅材の表面に対して、 NaCl 電解酸化水は HCl 溶液と比べ、エッチング作用が強く、処理後の試料片表面における突起物の発生が少なく、加熱処理による酸化被膜も除去できること⁸⁾、 Na_2SO_4 電解酸化水は、 H_2SO_4 溶液と比べ、エッチング作用が強く、 H_2SO_4 溶液と同様に、加熱処理後の試料片表面に応用する場合、エッチング残留物として突起物が発生してしまうこと⁹⁾などを明らかにした。

本研究においては、無酸素銅材の表面に対してより強いエッ

チング作用、粗化作用を求めるために、 H_2SO_4 溶液や HCl 溶液と比較しながら、超音波併用による Na_2SO_4 電解酸化水および NaCl 電解酸化水への浸漬実験を行うことにした。エッチング量や試料片表面のマイクロ形状などを評価することによって、超音波を併用した場合、無酸素銅材の表面に及ぼす電解酸化水の影響を解明した。本研究によって、超音波を併用した場合、無酸素銅材の表面に対するエッチング作用や、表面マイクロ形状への影響などにおける Na_2SO_4 電解酸化水、 NaCl 電解酸化水および化学薬液との相違を解明したので、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

三槽式の電解水生成装置¹⁰⁾および純水を用いて、電解酸化水と電解還元水の流量をともに約1.5 L/min、電解電流値を20 Aに設定して、 Na_2SO_4 電解酸化水と NaCl 電解酸化水を生成した。生成直後の Na_2SO_4 電解酸化水と NaCl 電解酸化水、およびそれぞれのpH値に合わせて作製した H_2SO_4 溶液、 HCl 溶液の基本特性値に関する測定結果を表1、表2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における測定結果である。 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水は、ORP値がわずかに大きく、溶存酸素濃度が高い。 HCl 溶液と比べ、 NaCl 電解酸化水は、ORP値が大きく、溶存酸素濃度および溶存塩素濃度が高い。また、 NaCl 電解酸化水と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水は、ORP

* 原稿受付 令和2年6月11日

掲載決定 令和2年9月30日

** 正 会 員 信州大学教育学部 (長野県長野市西長野 6-10)

Table 1 Characteristics of Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

	Na ₂ SO ₄ EO water	H ₂ SO ₄ solution
pH	2.24	2.20
ORP mV vs.Ag/AgCl	600	515
EC mS/m	172.8	178.1
DO ppm	20.68	3.54
DChl ppm	N.D	N.D

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

Table 2 Characteristics of NaCl EO water and HCl solution

	NaCl EO water	HCl solution
pH	2.10	2.10
ORP mV vs.Ag/AgCl	1115	755
EC mS/m	251	225
DO ppm	18.88	3.31
DChl ppm	18.40	0.35

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

値が小さく、溶存酸素濃度が高く、溶存塩素が存在しないなどの特徴を有するといえる。

試料片は純度が 99.96%Cu の無酸素銅材（株式会社ニラコ）であり、その大きさが 40 mm×50 mm×0.20 mm となる。試料片の表面状態は未加熱処理の圧延素材のままのものと、表面残留応力を除去するための加熱処理が行われたものの 2 種類である。なお、加熱処理は自然対流式定温恒温器（株式会社エプソン製作所、EPN-111 形）を使用して大気中で行った。加熱条件は、温度が 200 °C、時間が 60 分である。図 1 に加熱処理前および加熱処理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（株）、JSM-7000F）の画像を示す。

2.2 超音波併用によるエッチング実験

超音波を併用する場合、Na₂SO₄ 電解酸化水および NaCl 電解酸化水が無酸素銅材表面に対するエッチング作用を明らかにするために、化学薬液と比較しながら、超音波併用（株式会社エスエヌディ、US-1K, 38 kHz）により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。その際、Na₂SO₄ 電解酸化水や NaCl 電解酸化水および化学薬液の各種浸漬溶液が 200 mL 入れているビーカーを超音波洗浄槽に設置したあと、ビーカーに試料片を 1 枚入れて超音波を照射しながら一定時間まで浸漬を行った。本研究では、生産現場における無酸素銅材の表面処理工程を考慮して、浸漬時間を 5 分ごとに 10 分から 30 分まで設定した。

浸漬後の溶液について、高周波プラズマ発光分析装置 ICP（日本ジャーレールアッシュ株式会社、ICAP-575Mark II）を用いて、銅イオン濃度を計測した。試料片の単位表面積当たりの銅イオンの重さを用いて、エッチング作用を評価した。

各種浸漬溶液から取り出した試料片を純水（電気伝導率が約

0.04mS/m）に入れて、30 秒程度のリンスを行ったあと、アセトンにより水分置換処理を行い、ドライヤーで乾燥した。

2.3 試料片表面のミクロ形状への影響

超音波を併用する場合、Na₂SO₄ 電解酸化水および NaCl 電解酸化水の無酸素銅材表面に対する粗化機能、加熱処理後の試料片表面における突起物発生状況を明らかにするために、2.2 で浸漬処理を行ったあとの試料片表面について、FE-SEM による観察を行った。FE-SEM 観察結果を用いて、超音波併用の効果を評価した。

2.4 電解酸化水の特性に及ぼす超音波照射の影響

超音波併用によるエッチング作用などの向上効果が発生するメカニズムを解明するために、Na₂SO₄ 電解酸化水の場合¹⁰⁾と同様に、超音波照射による NaCl 電解酸化水の特性値の変化に関する実験検討を行った。さらに、超音波照射による Na₂SO₄ 電解酸化水および NaCl 電解酸化水における溶存酸素濃度の向上のメカニズムを解明するために、ファイバー光学動的散乱光度計（大塚電子株式会社、FDLS-3000）を用いて、電解酸化水中のガスバブルの粒度分布を測定することにした。それは、電解酸化水を生成するとき、陽極の表面における酸素の発生¹⁰⁾により、電解酸化水中に酸素ナノバブルとして存在する可能性が大きく、さらに、超音波のキャビテーション作用により、酸素ナノバブルの電解酸化水への溶解を促進でき、溶存酸素濃度を向上した可能性があると考えているためである。ガスバブルの化学組成については、厳密に言えば不明である。しかし、電解水を生成するとき、陽極の表面に酸素が発生するため、ガスバブル中の酸素濃度が高いと考えられる。そこで、本研究においては、電解酸化水中のガスバブルは酸素バブルと称する。なお、測定環境の制限によって、Na₂SO₄ 電解酸化水と NaCl 電解酸化水ともに、生成から約 24 時間経過したものについて測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 超音波併用によるエッチング作用

3.1.1 未加熱処理の圧延素材

超音波を照射しながら、Na₂SO₄ 電解酸化水および H₂SO₄ 溶液、NaCl 電解酸化水および HCl 溶液への浸漬による未加熱処理の無酸素銅材圧延素材の表面に関するエッチング実験結果をそれぞれ図 2、図 3 に示す。

この実験結果からつぎのことがいえる。まず、図 2 について、同図 (a) の Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた場合、浸漬時間が長くなるにつれ、超音波併用の有無における試料片の単位表面積あたりの銅イオン重さの差異が大きくなる。言い換えれば、超音波を併用すると、Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング作用が強くなる。これに対して、同図 (b) に示している H₂SO₄ 溶液への浸漬によるエッチング実験結果では、超音波併用の有無による差異がほとんど確認されなかった。すなわち、H₂SO₄ 溶液を用いた場合は、超音波（38 kHz）併用によるエッチング作用の向上効果がほとんどないといえる。これは浸漬溶液の特性に起因していると考えられる。H₂SO₄ 溶液と比べ、Na₂SO₄ 電解酸化水は、水素イオン濃度（pH 値）が同様であるが、溶存酸素濃度が高い。さらに、酸素ナノバブルの存在可能性も大きい。酸性の溶液中における溶存酸素の酸化作用が強い⁹⁾ため、Na₂SO₄ 電解酸化水は H₂SO₄ 溶液よりエッチング作用が強くなる。これは浸漬の場合と同様である。超音波を照射すると、超音波のキャビテーション作用が働き、酸素ナノバブルの溶液への溶解により、溶存酸素濃度を高く保ち、さらに酸素ラジカル発生の可能性も大

Fig.2 Comparison of the etching performance between Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution against the surface of non-heat treated test pieces

Fig.3 Comparison of the etching performance between NaCl EO water and HCl solution against the surface of non-heat treated test pieces

きいため、無酸素銅材の表面に対するエッチング作用が強くなる。

つぎに、図3に示している NaCl 電解酸化水および HCl 溶液による実験結果について、同図(a)、(b)のどちらからも超音波併用の効果が確認される。超音波併用によって、 NaCl 電解酸化水と HCl 溶液ともに、浸漬後の溶液中における銅イオンの重さは2倍程度で大きくなるが、浸漬のみの場合、 NaCl 電解酸化水は、 HCl 溶液と比べ、銅イオンの重さが3倍程度で大きく、言い換えればエッチング作用が3倍程度で強い。超音波を併用したあとも、 HCl 溶液と比べ3倍程度強くなる。この差異を生じた原因は溶液の特性にあると考えられる。 HCl 溶液と比べ、 NaCl 電解酸化水は、水素イオン濃度(pH値)が同程度であるが、溶存酸素濃度および溶存塩素濃度が高く、さらに酸化還元電位も高い。酸化性の強い溶存酸素および溶存塩素の濃度が高くなると、銅材の表面に対するエッチング作用が強くなるため、浸漬後の溶液中における銅イオンの重さも大きくなる。 NaCl 電解酸化水を生成するとき、陽極の表面における酸素と塩素の発生⁹⁾¹¹⁾により、 Na_2SO_4 電解酸化水と同様に、酸素ナノバブルの存在も推測できる。塩素は加水分解によりナノバブルとして存在する可能性が小さい。超音波を照射すると、超音波のキャビ

テーション作用、酸素ラジカルの発生、さらに溶存酸素、溶存塩素との相乗作用によって、 NaCl 電解酸化水は、無酸素銅材の表面に対するエッチング作用が強くなったと考えられるが、各化学種間の相乗作用の詳細検討については、今後の検討課題とする。

以上の実験結果から、未加熱処理の無酸素銅材の圧延表面に対するエッチング作用における超音波併用の効果については、 Na_2SO_4 電解酸化水と NaCl 電解酸化水ともに、化学薬液と比べ大きいこと、 Na_2SO_4 電解酸化水と比べ、 NaCl 電解酸化水はより大きくなることが判断した。

3.1.2 加熱処理済みの圧延素材

加熱処理済みの無酸素銅材の圧延素材に関するエッチング実験結果を図4、図5に示す。図4と図5はそれぞれ Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液、 NaCl 電解酸化水と HCl 溶液による実験結果である。この実験結果からつぎのことがいえる。

図4については、同図(a)の Na_2SO_4 電解酸化水と同図(b)の H_2SO_4 溶液のどちらに関しても、まず、浸漬のみの場合と比べ、超音波を併用した場合の銅イオンの重さが大きくなる。つぎに、浸漬時間にもなう銅イオン重さの増加率、言い換えれば、浸漬時間の増加に対する銅イオン重さの増加量については、浸漬

Fig.4 Comparison of the etching performance between Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution against the surface of heat treated test pieces

Fig.5 Comparison of the etching performance between NaCl EO water and HCl solution against the surface of heat treated test pieces

Fig.6 FE-SEM image of test pieces. (a), (b), (c) and (d) are about non-heat-treated test pieces, and (e), (f), (g) and (h) are about heat treated test pieces. The immersing time is 20 minutes. (a) and (e) immersing into Na_2SO_4 EO water, (b) and (f) immersing into H_2SO_4 solution, (c) and (g) immersing into NaCl EO water, (d) and (h) immersing into HCl solution

開始から 15 分程度まで大きいですが、15 分以降では小さくなる。さらに、 H_2SO_4 溶液と比べ Na_2SO_4 電解酸化水を用いた場合、超音波併用の有無のどちらでも、銅イオンの重さが大きくなる。このことから加熱処理後の無酸素銅材に対するエッチング作用においては、超音波併用の効果があると判断できる。エッチング作用における H_2SO_4 溶液と Na_2SO_4 電解酸化水の相違は、溶存酸素濃度などの相違に起因していると考えられる。

図 5 に示している NaCl 電解酸化水と HCl 溶液による実験結果については、まず、 HCl 溶液と比べ NaCl 電解酸化水を用いた場合は、超音波併用の効果がより大きい。つぎに、浸漬時間にもなう銅イオン重さの増加率については、 HCl 溶液および Na_2SO_4 電解酸化水、さらに H_2SO_4 溶液と異なり、 NaCl 電解酸化水は、30 分間の浸漬時間においては変化が小さい。すなわち、超音波を併用する場合、 NaCl 電解酸化水は、加熱処理により形成された酸化被膜(CuO)および純銅(Cu)に対するエッチング作用の相違が小さいと確認された。これも、 NaCl 電解酸化水中の溶存塩素、および溶存酸素と酸素ナノバブルの相乗作用によるものと考えられる。無酸素銅材の表面に対するエッチング作用の強化という観点から、 Na_2SO_4 電解酸化水や化学薬液と比べ、 NaCl 電解酸化水は超音波併用の効果が大きいと判断される。

3.2 試料片表面のミクロ形状への影響

超音波を併用して、20 分浸漬したあとの試料片表面に関する FE-SEM の観察結果を図 6 に示す。同図(a), (b), (c), (d) は未加熱処理の圧延素材試料片をそれぞれ Na_2SO_4 電解酸化水、 H_2SO_4 溶液、 NaCl 電解酸化水、 HCl 溶液に浸漬したものである。これに対して、同図(e), (f), (g), (h) は、加熱処理済みの試料片をそれぞれ Na_2SO_4 電解酸化水、 H_2SO_4 溶液、 NaCl 電解酸化水、 HCl 溶液に浸漬したものである。また、浸漬時間が 20 分以外の試料片表面については、未加熱処理の場合、各種溶液の相違は図 6 に示している 20 分の試料片と同様の傾向になっている。加熱処理後の試料片については、 H_2SO_4 溶液に 10 分から 30 分浸漬した全ての試料片表面において突起物が発生したことに對して、 Na_2SO_4 電解酸化水および HCl 溶液に 10 分浸漬した試料片表面のみ突起物が発生したが、15 分以上浸漬したものにおいては突起物が発生しなかった。さらに、 NaCl 電解酸化水に浸漬した全ての試料片表面においては、突起物が発生しなかった。

FE-SEM イメージからつぎのことがいえる。まず、未加熱処理の試料片について、同図(b)の H_2SO_4 溶液と比べ、同図(a)の Na_2SO_4 電解酸化水はエッチング痕が少しながら顕著になり、すなわち粗化作用がわずかに強くなる。同図(d)の HCl 溶液と比べ、同図(c)の NaCl 電解酸化水は粗化作用が強い。また、同図(a)の Na_2SO_4 電解酸化水と比べ、同図(c)の NaCl 電解酸化水は粗化作用がより強くなる。加えて、 Na_2SO_4 電解酸化水、 NaCl 電解酸化水および H_2SO_4 溶液はそれぞれ浸漬のみの場合⁹⁾と比べ、超音波併用による未加熱処理の無酸素銅材の圧延表面に対する粗化作用の向上がほとんど確認されなかった。

つぎに、加熱処理後の試料片について、同図(f)の H_2SO_4 溶液により処理した表面にエッチング残留物として突起物が発生したことに對して、同図(e)の Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した試料片表面には、突起物の発生がなく、平滑度の高い表面となっている。同図(h)の HCl 溶液と比べ、同図(g)の NaCl 電解酸化水により処理した試料片表面においては、エッチング痕が顕著である。すなわち、 HCl 溶液より NaCl 電解酸化水は加熱処理後の無酸素銅材表面に対する粗化作用が強い。また、浸漬のみの場

合⁹⁾と比べ、超音波を照射しながら、加熱処理後の試料片を浸漬する場合、 Na_2SO_4 電解酸化水は突起物の発生がなくなり、 H_2SO_4 溶液は浸漬のみの場合と同様に突起物が発生すること、 NaCl 電解酸化水は試料片表面をより粗化することが確認された。さらに、同図(f)の平滑部と突起部について、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)を用いて点分析を行ったところ、それぞれ $\text{Cu}-1.83\text{mass}\%\text{C}$ と $\text{Cu}-0.80\text{mass}\%\text{O}-3.37\text{mass}\%\text{C}$ となり、浸漬のみの場合⁹⁾とはほぼ同様である。

これらの現象の発生は、各種溶液の特性、言い換えれば各種溶液の無酸素銅材へのエッチング作用に起因していると考え、粗化実験の結果はエッチング実験結果と一致している。

3.3 電解酸化水の特性に及ぼす超音波照射の影響

Na_2SO_4 電解酸化水および NaCl 電解酸化水の無酸素銅材に対するエッチング作用、粗化作用における超音波照射の影響を解明するために、超音波を照射しながら電解酸化水の特性値を測定した。 NaCl 電解酸化水は Na_2SO_4 電解酸化水¹²⁾と同様に 30

Fig.7 The change of the DO and the DChl in NaCl EO water which accompanies the ultrasonic-irradiation

Fig.8 Measurement results of gas-bubbles size distribution in EO water

分までの超音波照射による pH, ORP および EC の値はほとんど変化がなかったが, 溶存酸素濃度および溶存塩素濃度においては変化が確認された。そこで, 超音波の照射時間にともなう NaCl 電解酸化水の溶存酸素濃度および溶存塩素濃度の測定結果を図 7 に示す。超音波照射による溶液の温度も変化したため, 温度の測定結果も同図に示している。この測定結果からつぎのことがいえる。30 分間の超音波照射では, 照射時間の増加にともなう NaCl 電解酸化水中の溶存酸素濃度が高く, 溶存塩素濃度が低くなる。溶存酸素濃度の向上は, Na₂SO₄ 電解酸化水と同様に酸素ナノバブルが存在しているためと考えられる。溶存塩素濃度の低下は超音波の攪拌作用などによるものと推測される。それは超音波の攪拌作用により, 過飽和となっている溶存塩素が空気中への放出を促進できるためである。

超音波照射による電解酸化水における溶存酸素濃度向上のメカニズムを検証するために, 超音波照射を行うまえ, 言い換えれば超音波未照射の Na₂SO₄ 電解酸化水および NaCl 電解酸化水中の酸素バブルの粒度分布を測定し, 図 8 に示す。この測定結果からつぎのことがいえる。Na₂SO₄ 電解酸化水と NaCl 電解酸化水はともに直径が数百 nm 程度の酸素ナノバブルが存在している。また, 直径が数 μ m から数百 μ m 程度の酸素マイクロバブルも存在している。さらに, 酸素バブルの粒度分布における Na₂SO₄ 電解酸化水と NaCl 電解酸化水との間に差異も存在している。その相違の発生原因の究明は今後の検討課題とする。

直径が数百 nm 程度の酸素バブル, いわゆる酸素ナノバブルは静水圧によって溶液中に安定に存在できる。また, 体積に対して溶液との接触面積が大きいので, 超音波を照射されたとき, 溶液への溶解がしやすくなる。このように, 超音波のキャビテーション作用による電解酸化水における酸素ナノバブルが溶液への溶解促進と, 超音波の攪拌作用による溶液から, 過飽和になっている溶存酸素の空気中への放出との二つの相反作用によって, 溶存酸素濃度が変化する。本研究によって, 周波数が 38 kHz の超音波を照射する場合, 室温における Na₂SO₄ 電解酸化水と NaCl 電解酸化水の溶存酸素濃度がともに高くなることが確認された。

このように, Na₂SO₄ 電解酸化水と NaCl 電解酸化水の酸素ナノバブルの測定によって, 超音波併用による電解酸化水中の溶存酸素濃度の向上が検証された。

超音波を照射するとき, 酸素ナノバブルによる超音波のキャビテーション作用の向上, 高い溶存酸素濃度の維持, 酸化性の強いラジカルの発生, さらに NaCl 電解酸化水において, 溶存塩素との相乗作用によって, 無酸素銅材の表面に対するエッチング作用, 粗化作用, さらに酸化被膜除去性能を向上していると推測される。今後, ラジカルの発生¹³⁾や, 溶存酸素および酸素ナノバブルと溶存塩素との相乗作用について引き続き検討していく予定である。

4. 結 言

化学薬液と比較しながら, 超音波併用による Na₂SO₄ 電解酸化水, NaCl 電解酸化水は加熱処理前後の無酸素銅材の圧延表面に対するエッチング作用, 表面マイクロ形状への影響について, 実験検討を行ってきた。本研究によって, 以下の事項を明らかにした。

- (1) 未加熱処理の無酸素銅材に対するエッチング作用について, H₂SO₄ 溶液を用いた場合, 超音波併用の効果がほとんどないことに対して, Na₂SO₄ 電解酸化水は超音波併用

よりエッチング作用が強くなる。また, NaCl 電解酸化水と HCl 溶液は超音波併用によりエッチング作用がともに強くなる。さらに, Na₂SO₄ 電解酸化水と比べ, NaCl 電解酸化水は超音波併用によるエッチング作用の向上がより大きくなる。

- (2) 加熱処理済みの無酸素銅材に対するエッチング作用について, 化学薬液および Na₂SO₄ 電解酸化水は, 表面層の酸化被膜に対するエッチング作用が強く, 酸化被膜が除去されたあとの純銅材に対するエッチング作用が弱い。NaCl 電解酸化水は酸化被膜と純銅に対するエッチング作用がともに強く, 両者における差異が小さい。
- (3) 未加熱処理の試料片表面のマイクロ形状に対する影響について, Na₂SO₄ 電解酸化水と H₂SO₄ 溶液の間では大きな相違がなく, とともに試料片表面を粗化する作用が弱い, 両者を比較する場合, Na₂SO₄ 電解酸化水の方がわずかに強い。HCl 溶液および Na₂SO₄ 電解酸化水と比べ, NaCl 電解酸化水は粗化作用が強い。
- (4) 加熱処理済みの試料片表面に対して, 超音波を併用すれば, Na₂SO₄ 電解酸化水では, 処理後の試料片表面における突起物の発生を軽減できるが, H₂SO₄ 溶液では軽減できない。また, HCl 溶液と比べ, NaCl 電解酸化水を用いた場合, 処理後の試料片表面が粗く, すなわち粗化作用が強い。
- (5) 38 kHz の超音波を 30 分程度照射する場合, NaCl 電解酸化水中の溶存酸素濃度が高く, 溶存塩素濃度が低くなる。
- (6) Na₂SO₄ 電解酸化水および NaCl 電解酸化水においては, とともに直径が約数百 nm 程度の酸素ナノバブルが存在している。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(c)), 課題番号 19K04124, 令和元年度)を得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。また, 卒論学生 竹本崇文君に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 野村幸矢: 半導体リードフレーム用高性能銅合金板条の技術動向と当社の開発戦略, 神戸製鋼技報, **54**, 1(2004)13.
- 2) 有賀康博, 梶原桂, 尾崎良一, 三輪洋介: 半導体リードフレーム用銅合金「スーパー-KFC」の開発, までりあ, **47**, 1(2008)33.
- 3) 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.
- 4) 配線板製造技術委員会: プリント配線板のめっき技術におけるトピックス, エレクトロニクス実装学会誌, **17**, 1(2014)15.
- 5) 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.
- 6) 佐藤運海, 川久保英樹: 加熱処理後のリードフレーム用銅鉄合金の表面に及ぼす Na₂SO₄ 電解酸化水の影響, 精密工学会誌, **82**, 4(2016)367.
- 7) 佐藤運海, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解酸化水を用いたリードフレーム用銅ニッケル合金の表面改質処理, 精密工学会誌, **86**, 1(2020)87.
- 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, 川久保英樹: 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, 精密工学会誌, **82**, 7(2016)697.
- 10) 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.
- 11) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫: 希薄 NaCl 電解水の基本特性の解明, 精密工学会誌, **75**, 7(2009)902.
- 12) 佐藤運海, 川久保英樹: Na₂SO₄ 電解酸化水を用いた 45 パーマロイ材の表面粗化処理, 精密工学会誌, **86**, 4(2020)289.
- 13) 高橋正好: マイクロバブルの基礎と半導体洗浄への応用, 精密工学会誌, **83**, 7(2017)636.