

P-20

# 真空紫外光による 酸化銅被膜の還元

表面技術協会 第143回講演大会

ウシオ電機株式会社

R&D本部 プロセス技術開発部

島本 章弘 福田 忠司

2021/3/4

Copyright(C) 2021 Ushio Inc., All Rights reserved

未来は光でおもしろくなる

**USHIO**



■ 鉄鋼や銅といった金属は、大気中での加熱やプラズマ処理などにより表面が酸化され、酸化被膜でおおわれる。

■ 大気中での長期間のばく露でも酸化被膜が形成する。（自然酸化）

■ 酸化被膜の特徴

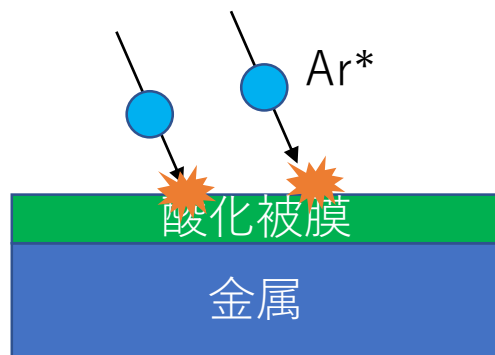
✓ 耐食性・耐候性の向上（cf. 不動態被膜）

✓ 電気伝導度の低下

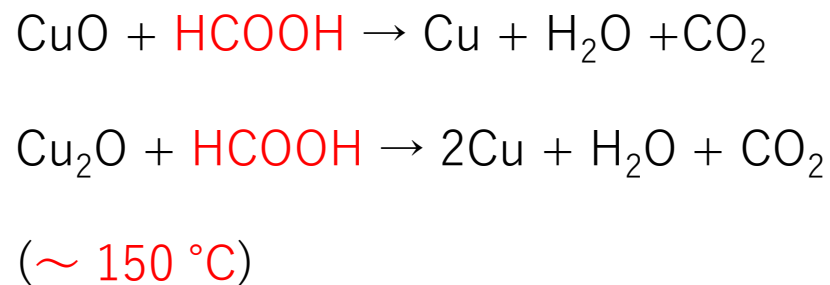
✓ 接着強度の低下（はんだ、異種材料）

これらが問題となる用途では酸化被膜の除去が課題となる

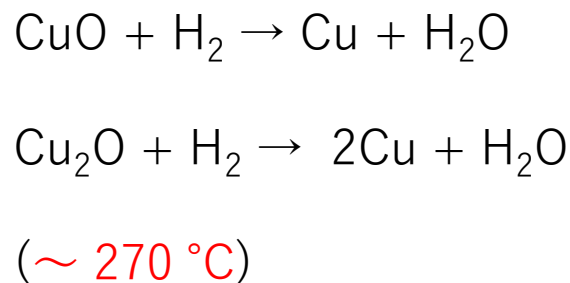
## ■ Arプラズマによる物理的除去



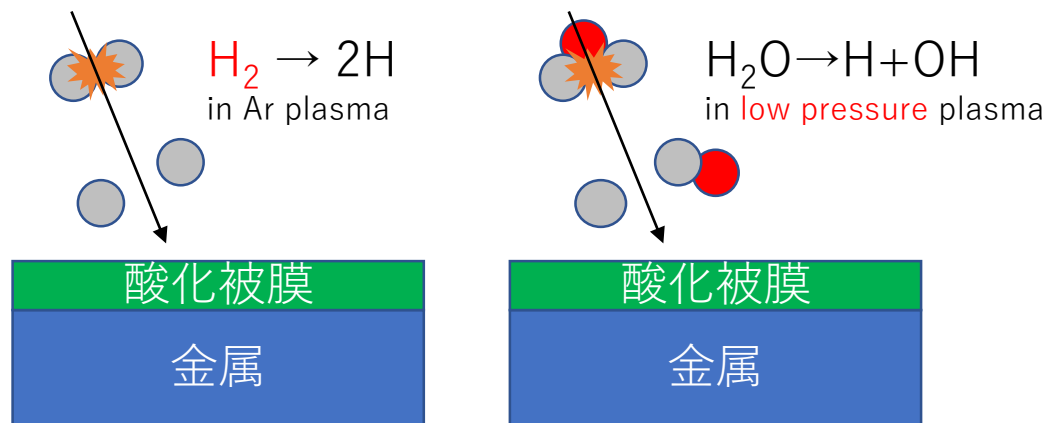
## ■ ギ酸による還元



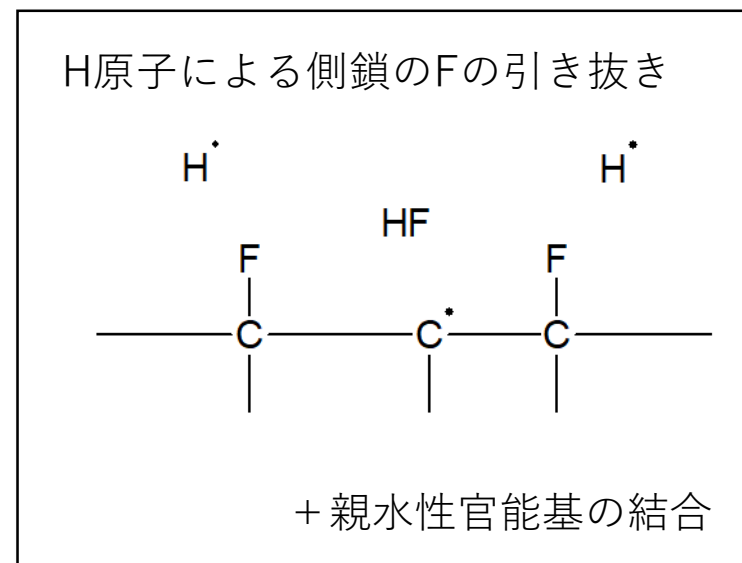
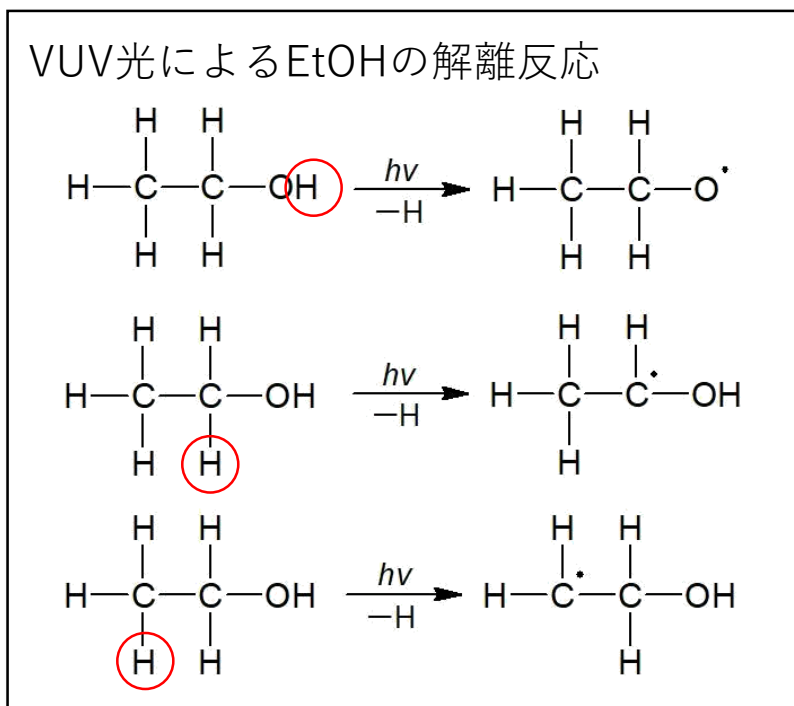
## ■ 水素雰囲気中の高温処理



## ■ プラズマ生成水素原子による還元



- エタノール(EtOH)蒸気中での真空紫外光(VUV光)照射によりフッ素樹脂の親水化が可能であることを報告 [第142回講演大会]



EtOH蒸気中でのVUV光照射ではH原子が生成するので、酸化銅の還元にも有効であると予想し、検証した。

## 参考：真空紫外光

---

- 波長200 nm以下の紫外光は、酸素 $O_2$ や水 $H_2O$ による吸収が大きいため、大気中をほとんど透過しない。  
一方で、真空中は透過することから、真空紫外 (vacuum ultraviolet, VUV) 光と呼ばれる。

※ 窒素 $N_2$ の吸収は145 nm以下のため、今回の光源(172 nm)では考慮しない。

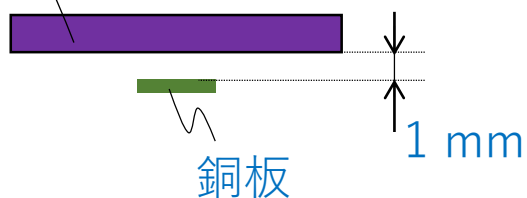
# 実験方法

銅板(C1020P)を2 mol/L塩酸により1分間洗浄  
→ N<sub>2</sub>ブローにより乾燥 〔①〕



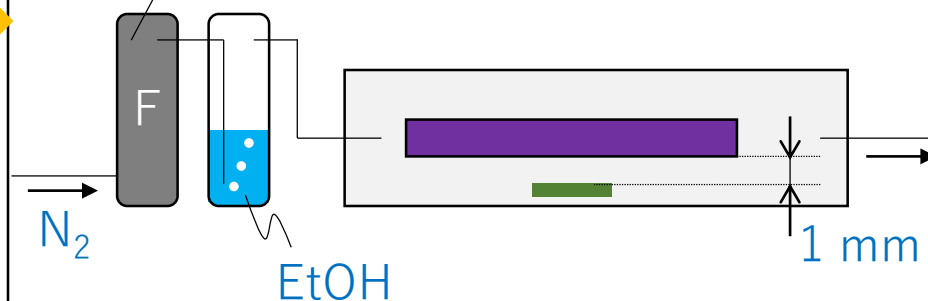
大気(19.1°C、64 %RH)中で  
VUV光を3min照射 〔②〕  
(酸化被膜の生成)

Xe<sub>2</sub>\*エキシマランプ  
(172 nm, 表面 43 mW/cm<sup>2</sup>)



EtOH蒸気中で  
VUV光を3min照射 〔③〕

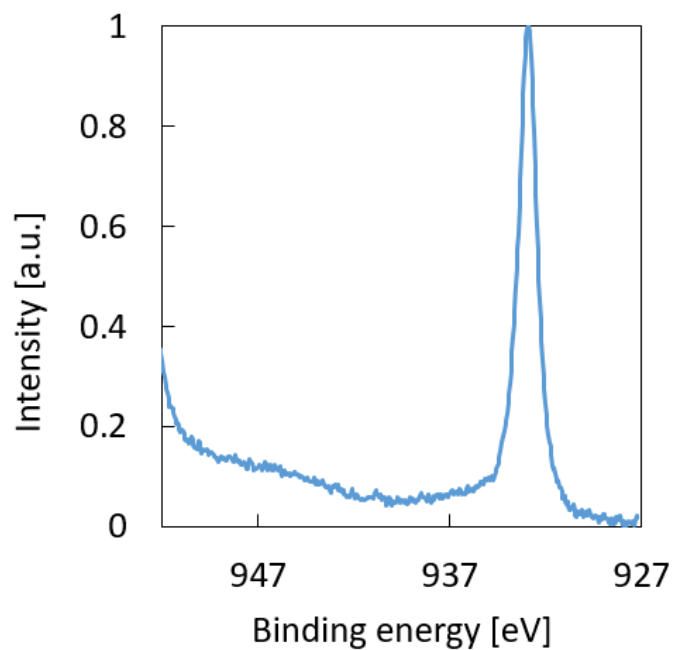
マスフローコントローラー  
2 L/min



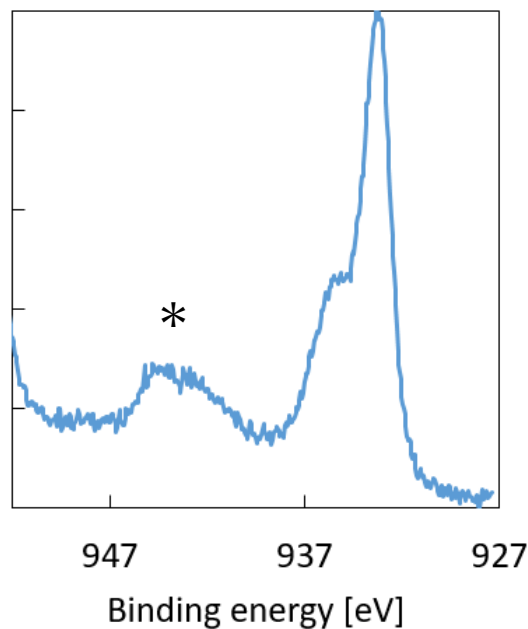
①～③の各段階まで行ったサンプルを用意し、  
X線光電子分光 (XPS) により表面状態を分析

# 結果：Cu2pスペクトル

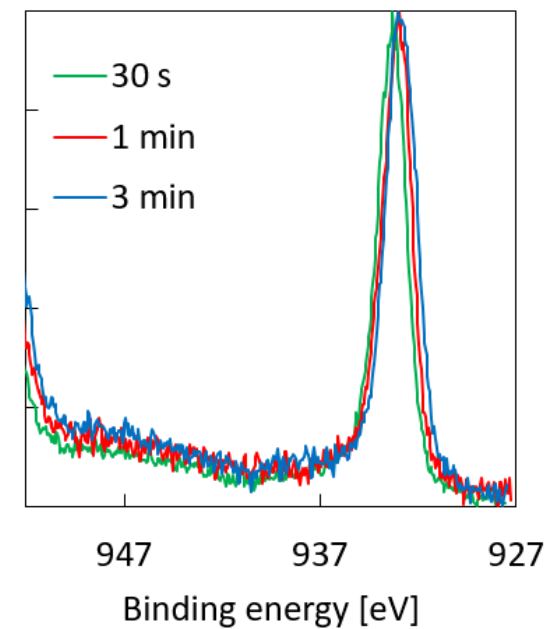
① 未処理



② 大気中VUV照射後



③ EtOH中VUV照射後

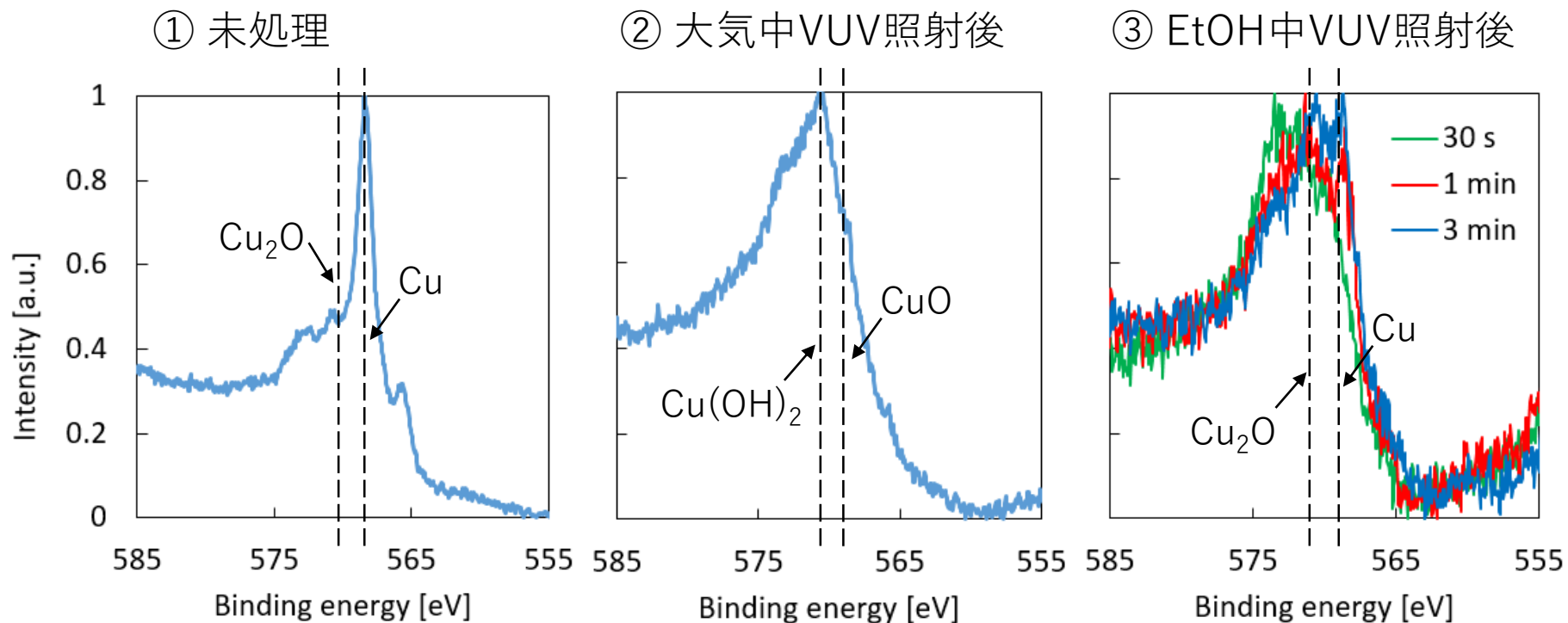


サンプル②のみ、Cu<sup>2+</sup>に特有のサテライトピーク(\*)を観測



EtOH中処理により、Cu<sup>2+</sup>の還元が確認された。

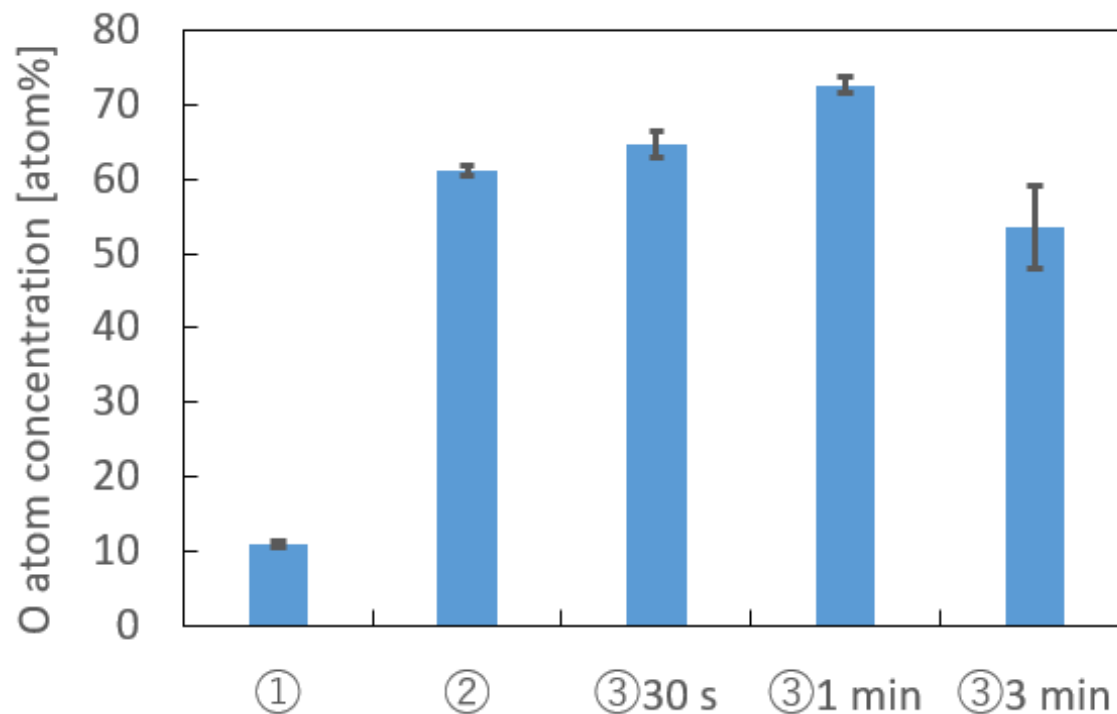
# 結果：CuLMMスペクトル



- 大気中VUV照射で生じる $\text{Cu}^{2+}$ は $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- 3 minのEtOH中VUV照射では、0価のCuまでは還元されていない。  
ただし時間経過にともないピーク位置は徐々に0価のCuの方にシフトする。

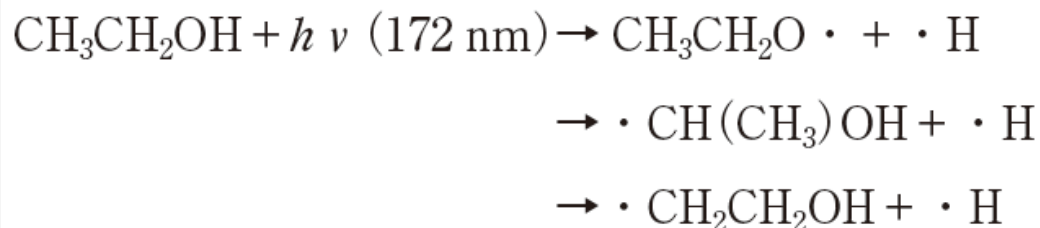


# 結果：酸素原子濃度



- ②→「③30 s」で、O原子濃度はほとんど変わらない。
- 「③3 min」では、O原子濃度がやや減少している。

- EtOH蒸気中でのVUV光照射により、 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の還元は確認された。  
→仮説のように、EtOHの光分解によるH原子生成によると考えられる。



- 一方で、今回の条件では $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ への還元は確認されなかった。  
ただし、3 minの処理では若干O原子の減少が見られたことから、より長時間の処理によって還元できる可能性がある。
- Kim *et al.*によると\*、水素 $\text{H}_2$ による酸化銅の還元の場合、  
CuOの還元活性化エネルギー = 14.5 kcal/mol  
Cu<sub>2</sub>Oの還元活性化エネルギー = 27.4 kcal/mol  
→  $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ の還元の方が $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^+)$ の還元よりも進行しやすい。  
→ 銅板を加熱しながら処理することで、還元が進行する可能性あり。

\* Jae Y Kim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (35), 10684-10692 (2003).

## まとめと展望

---

### ■ まとめ

- ・ エタノール蒸気中での真空紫外光(172 nm)照射により、 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の還元が確認された。これは、エタノールの光分解により生成したH原子の影響だと考えられる。
- ・ 一方で、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ の還元は確認されなかった。 $\text{Cu}^{2+}$ の還元よりも活性化エネルギーが高いためであると予想される。

### ■ 今後の展望

- ・ 処理による電気伝導度や接着強度への影響の評価
- ・ 加熱等により $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ を検討

ご清聴ありがとうございました。

---

### ■ ご連絡先

ウシオ電機株式会社 R&D本部 プロセス技術開発部  
島本 章弘