

	<b>あきやま だいさく</b>
<b>氏 名</b>	<b>秋山 大作</b>
本籍（国籍）	広島県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第265号
学位授与年月日	平成28年9月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
<b>学位論文 題目</b>	<b>異種金属接触下における特定金属のエッチングに関する研究</b>
学位審査委員	主査 教授 平原 英俊 副査 教授 八代 仁 副査 教授 山口 勉功 副査 准教授 土岐 規仁

## 論 文 内 容 の 要 旨

異種金属の接触下において、特定の金属のみを選択的にエッチングを行うための選択性エッチング技術は、プリント配線板や半導体製造などの金属微細加工分野において不可欠なものとなっている。しかしながら、選択性エッチングをはじめとする機能性エッチング剤は、従来、エッチング薬剤メーカーの経験的要素に基づいた設計・開発がおこなわれているに過ぎず、またその経験についても多くの場合は各メーカーのノウハウとして秘匿されていることから、これまで特異的エッチング機能の発現に関するメカニズムが系統的に研究されることはほとんどなかった。本論文では、銅と異種金属が接触する状況における銅また異種金属の選択エッチング、エッチング速度およびエッチング剤の組成そして腐食抑制剤等の添加剤の影響を検討し、異種金属接触下における特定金属のエッチング特性を詳細に研究した。

第1章では、チオ尿素の添加によるイオン化傾向逆転現象を利用した選択エッチング技術に関し、チオ尿素濃度と各種金属（銅、スズ、ニッケル、鉄、亜鉛）の腐食電位との関係について検討した。1.0 mol dm<sup>-3</sup>硫酸水溶液に、電位逆転が生じるのに十分な量のチオ尿素の添加を添加することにより、本来は貴である銅がスズ、ニッケル、鉄よりも卑な状態となり、ガルバニック腐食により銅を選択的にエッチングできることを明らかにした。この結果から、チオ尿素などの電位降下剤の添加により腐食電位を調節し、腐食電位を逆転させることによって、様々な金属の組合せでの選択エッチングが可能となることが期待できる。

第2章では、エッチング剤としてチオ尿素含有硫酸溶液を用い、接触状態にある

銅および他の金属のエッチング速度の測定、電気化学的手法による腐食電位測定、分極測定、定電流電解による電位変化の測定ならびに短絡腐食電流の測定により、等速エッチング性の発現機構ならびに持続的に等速エッチングを行うための条件に関する検討をおこなった。その結果、各金属の腐食電位が等しくなるようにチオ尿素濃度を調整することによって、接触状態にある双方の金属を等速的にエッチングすることに成功した。また、等速エッチング性は拡散律速による銅表面近傍での遊離チオ尿素濃度の変動によって、エッチング速度が変動することを明らかにした。

第3章では、腐食抑制剤を添加したエッチング剤を用いたビスマス—銅共存下におけるビスマスの選択性エッチングについて詳細に検討した。腐食抑制剤の種類およびその添加量による銅およびスズ表面への選択吸着性は、XPS（X線光電子分光法）を用いて評価した。その結果、銅表面に選択に吸着する腐食抑制剤を使用することにより、Bi / Cu のエッチング比が増大し、エッチング選択性を高めることができた。この腐食抑制剤含有エッチング剤を調整し、水道配管材として使用されるビスマス含有銅合金をエッチングすることによって、合金表面からビスマスのみを優先的に除去することが可能となり、水道水中へのビスマスの溶出を抑制できることを明らかにした。選択エッチング剤を用いた有害金属の除去技術は、金属合金の加工性向上と環境負荷の低減という、相反する課題を解決しうる一つの手段となることが期待される。

第4章では、銅／スズ接触下におけるスズの選択性エッチングにおいて、エッチング剤中の銅濃度と銅の置換析出によるスズ層エッチング阻害の関係について検討した。銅の溶解量がごく少ない領域ではスズ表面にわずかに銅が置換析出し、ガルバニック腐食によるスズエッチング速度の増大傾向を示し、さらに銅濃度が増加すると、置換析出した銅が広範囲にわたってスズ表面を被覆し、スズのエッチング速度は次第に減少していくことを明らかにした。選択エッチングにおいて貴側金属の置換析出による影響を回避するためには、エッチング剤中の貴側金属濃度を常に監視しながら、要時エッチング液の更新し、貴側金属の濃度を一定水準未満に管理することによって選択性エッチングが可能となることを明らかにした。

以上より、選択エッチングおよび等速エッチングの発現は腐食抑制剤の選定とその添加濃度を調整することによって、様々な金属の組合せを対象とした選択性エッチング剤の組成を見いだすことに成功した。選択および等速エッチング技術は、プリント配線板をはじめとする金属微細加工において重要な役割を担っており、本研究の成果がその一助となるものと期待される

## 論文審査結果の要旨

金属エッチング技術はプリント配線板をはじめとする微細加工において重要な役割を担っており、特に粗化エッチング、異方性エッチング、選択エッチング等の機能性エッチング剤に関しては、今後さらなる高機能化が求められる状況にあ

る。本論文では、銅と異種金属が接触する状況において、銅また異種金属の選択エッチング、エッチング速度およびエッチング剤の組成の検討、腐食抑制剤等の添加剤の影響を検討し、異種金属接触下における特定金属のエッチング挙動およびその特性を詳細に検討している。本論文の第1章では、研究背景を詳述するとともに、既往の研究事例を取り上げ本論文の新規性ならびに産業的価値について述べている。第2章では、チオ尿素添加による銅の腐食電位降下をエッチングに応用することを検討し、硫酸水溶液中におけるチオ尿素濃度と各種金属に対するエッチング性の変化を電気化学的に考察することによって、選択エッチングならびに等速エッチングを実現するとともに、等速エッチングの発現機構が腐食反応場における遊離チオ尿素の拡散律速による濃度変化によってもたらされるものと結論付けている。また、持続的に選択および等速エッチングを行なうためには、腐食電位を監視しながらチオ尿素を補給し、遊離チオ尿素濃度を管理する必要性について明らかにしている。第3章では、腐食抑制剤を用いたビスマス含有銅合金からのビスマスの選択エッチングについて検討している。腐食抑制剤の種類による腐食抑制効果の差異ならびに吸着型腐食抑制剤の添加量による選択吸着特性の変化が選択エッチング特性に影響することを明らかにしている。この結果から、最適化されたビスマス選択エッチング剤を調整し、ビスマス含有銅合金表面からのビスマスの選択除去を行うことによって、水道水中へのビスマス溶出を効果的に防止しうることを明らかにして、工業的応用への展開を図っている。第4章では、銅とスズが接触する状態からのスズの選択エッチングにおける課題として、スズ表面への銅の置換析出によるスズエッチング阻害という問題を解決するために、スズ選択エッチング剤中の銅イオン濃度と置換析出量ならびにスズエッチング速度との関係について検討している。その結果、エッチング剤中の特定の銅イオン濃度を境として低濃度側ではスズ表面に対し極わずかな銅が置換析出することによって、ガルバニック効果が生じスズエッチング速度が増大し、高濃度側では置換析出した銅がスズ表面を広く被覆することによってスズエッチング速度が低下することを明らかにした。以上のように、本論文において異種金属の接触下における選択および等速エッチングに関し、電気化学的解析手法ならびに種々の分析手法を活用することによって得られた知見は、学術的また当該技術を工業的に応用するに際しても非常に重要かつ有用なものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

## 原著論文名

**題 目：チオ尿素含有硫酸溶液中において接触状態にある銅およびその他の金属のエッチング特性に関する研究**

**著者名：秋山 大作， 會澤 純雄， 桑 静， 平原 英俊**

**学術雑誌名等：表面技術， 67巻， 4号， 217頁-221頁**

**発行月日：2016年4月**