

銅酸化物の還元および成長に対する無機イオンの効果

Effects of Inorganic Ions for Reduction and Growth of Copper Oxides

中山 茂吉

Shigeyoshi Nakayama

銅腐食生成物の定量的な状態分析を行う目的で、高アルカリ液（6 M KOH + 1 M LiOH）を電解液としたボルタンメトリー還元法を開発した。引き続き、この手法を用いて銅酸化物（ Cu_2O と CuO ）の成長メカニズムの解析を行った。通常の大気加熱では、 Cu_2O と CuO が共に生成・成長したが、特定のイオンを含む水溶液に予備浸漬した後に高湿条件で加熱したところ、イオンの種類によって銅酸化物の成長挙動が変化した。予備浸漬液として LiCl や LiBr の水溶液を用いると Cu_2O が選択的に成長した。おそらく Li^+ イオンが Cu_2O 層中に浸入し、 CuO と銅本体の間での均化反応（ $\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ）を促進させたために、 Cu_2O の成長が継続したと思われる。ただし Cu_2O の成長には高湿条件が必要であった。また、 KOH 水溶液を用いると加熱初期段階から CuO が成長した。銅表面の水膜中の OH^- が高濃度化したことが要因と考えられる。

For the quantitative characterization of copper corrosion products, the author has developed a new voltammetric method that uses a strongly alkaline solution (6 M KOH + 1 M LiOH) as the supporting electrolyte. Using this method, he investigated the growth mechanism of copper oxides (*i.e.*, Cu_2O and CuO). When copper was heated with no adherent ions supplied, both Cu_2O and CuO formed and grew. However, they showed different growth mechanisms when pre-immersed in salt solutions, and heated under high humidity. Cu_2O grew selectively when copper was pre-immersed in LiCl and LiBr solutions, most likely due to Li^+ ions permeating into the Cu_2O layer and continuing proportionation ($\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$). On the contrary, CuO grew at the early stage of heating when copper was pre-immersed in a KOH solution presumably because of the high OH^- concentration in the water layer deposited on the copper surface.

キーワード：高アルカリ液、ボルタンメトリー、銅酸化物、予備浸漬液、高湿加熱

1. 緒言

銅は数千年前から実用的に使用されている最も古い金属である。比較的耐食性が高いのに加えて、電気伝導性や熱伝導性にも優れるため、銅および銅合金は工業製品、硬貨、芸術品などに広く用いられてきた。ただし水分や不純物などを含む大気中では、表面に銅の酸化物（酸化第一銅 Cu_2O および酸化第二銅 CuO ）を始めとして様々な腐食生成物が生成・成長する。腐食生成物は工業製品に対して変色などの悪影響をもたらす、商品価値を下げることもある。

一方では、銅の酸化物の特性に着目して、他の材料との密着性の向上⁽¹⁾、電子パッケージのシーリング⁽²⁾、太陽電池⁽³⁾等に活用されている。 Cu_2O （禁制帯幅2.1 eV）⁽⁴⁾と CuO （禁制帯幅1.35 eV）⁽⁵⁾は半導体であり、太陽電池の研究においては、めっき処理で銅酸化皮膜が作製されている。酸化種ごとに性質が異なるので、酸化膜厚の制御のためには、定性的かつ定量的な評価が重要である。

筆者は共同研究者と共に、銅酸化物その他の銅化合物を定量的に評価する目的で新しいボルタンメトリー還元法を開発した^{(6),(7)}。計測時の電解液は Li^+ イオンを含む強アルカリ性の水溶液（高アルカリ液；6 M（= mol/L） KOH + 1 M LiOH ）であり、 Cu_2O と CuO の還元ピークを十分分離して検出できる。 Li^+ イオンには、 Cu_2O の還元を抑制す

るといった特異的な効果があることを見出した。

通常の大気環境下、銅酸化物の中、 CuO よりも Cu_2O が先に生成して成長するが、 Cu_2O の膜厚があるレベルを超えた後に CuO の生成が開始することを報告している⁽⁸⁾。銅酸化膜の状態は時々刻々変化するもので、通常の大気環境下で Cu_2O や CuO の単一皮膜を生成させることは難しい。

銅酸化皮膜の合成法はいくつか報告されている^{(9),(10)}が、明瞭な銅酸化物の生成メカニズムは示されていない。

本論文には、主に、銅表面に付着した無機イオンが銅酸化物の生成・成長挙動に与える効果を示す。特に Li^+ イオンには、開発したボルタンメトリー還元法の骨子となっている Cu_2O の還元抑制効果に加えて、先に生成した Cu_2O がさらに CuO まで酸化するのを抑制する効果も確認した⁽¹¹⁾。

2. 実験

2-1 銅の試料および酸化皮膜の生成

銅酸化物の還元メカニズムに対するアルカリ金属イオンの効果を調べるために、銅表面に所定の酸化皮膜が存在する3種類の標準試料（ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ^{(12),(13)}、 Cu/CuO ⁽¹³⁾、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ⁽¹²⁾）を用意した。それぞれ銅表面に約1 μm の銅酸化皮膜が存在する。

銅酸化被膜の成長メカニズムを調べる目的では、純銅板(0.5 mm厚、純度99.99%)を用いた。銅板を2 cm×5 cmに切り出し、3 M 硫酸でエッチングした後に蒸留水で洗浄した。銅酸化皮膜を、①加熱炉中300 °Cで加熱 ②恒湿恒温槽中80 °C & 相対湿度 (RH, relative humidity) 90%で加熱 (以下、高湿加熱と表記) ③各種塩水溶液に1 h程度浸漬 (予備浸漬) させた後、純銅板を時計皿に移してから高湿加熱 の3通りの条件で生成させた。

2-2 電気化学測定法

通常の3電極方式により、銅の試料の電位を浸漬電位から水素発生電位まで掃引するリニアスイープボルタンメトリー (linear sweep voltammetry, LSV) で計測した。基準電極はビー・イー・エス製のAg/AgCl (3 M NaCl) であり、本論文での電位はAg/AgCl電極に対する値を示した。また対極にはPt網を用いた。標準試料の計測対象面積は約1 cm²とした。加熱処理した純銅板は、その先端部分1 cm (裏表あわせて2 cm²) を計測した。先端部分以外は絶縁テープで覆った。計測時の電解液は、特に断らない限り高アルカリ液 (6 M KOH + 1 M LiOH) を使用した。計測は室温下、静置状態で不活性ガスによる除酸素操作無しで行った。使用した薬品はいずれも特級品である。LSV計測は北斗電工製HZ-5000で行い、試料の酸化膜厚を考慮して電位の掃引速度を適宜変えた。計測対象面積は、標準試料：約1 cm²、銅板：約2 cm²とした。

3. 結果と考察

3-1 銅酸化物の還元に対するLi⁺イオンの効果

3種類の標準試料の計測結果を図1に示す⁽¹⁴⁾。Cu₂OとCuOの還元ピークを十分分離できており、ピーク電位を比較すると、Cu₂OよりもCuOが先に還元することがわかる。ピーク面積 (電気量) を用いてファラデーの法則からCu₂OとCuOの重量を、また各酸化物の密度が理論値に等しいと仮定して酸化膜厚を算出できる⁽⁶⁾。銅酸化物を定量するのに標準試料は不要である。従来法でよく用いられる0.1 M KClを電解液とした場合には、両酸化物を十分分離して計測できない。

図2は、3種類の1 Mの水酸化アルカリ水溶液 (LiOH、NaOH、KOH) を電解液としてCu/Cu₂O/CuOを計測した結果であり、いずれもピークが2本ずつ現れている。図1で示したように、高電位側がCuO、低電位側がCu₂Oの還元ピークである。CuOの還元されやすさはアルカリ金属の種類によらないのに対して、Cu₂Oの方はLiOH中で還元されにくいことがわかる。その結果、1 M LiOHを用いるとCu₂OとCuOのピークが明瞭に分離した。KOHを用いた場合でも、高濃度 (6 M以上) ではCu₂Oの還元電位が明瞭に負方向へシフトする⁽¹⁵⁾が、Li⁺の方がより低濃度 (0.2 M) でCu₂Oの抑制効果が現れる。ただしLiOHの溶解度の問題があるためLiOHの濃度は1 Mとし、KOH濃度を高め

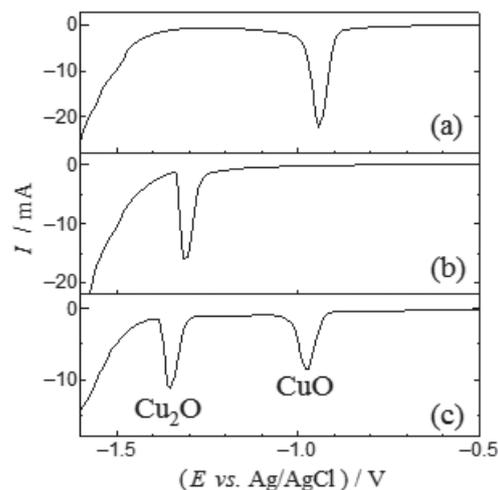


図1 標準試料の電流-電位曲線
(a) Cu/CuO (b) Cu/Cu₂O (c) Cu/Cu₂O/CuO
電位掃引速度：1 mV/s

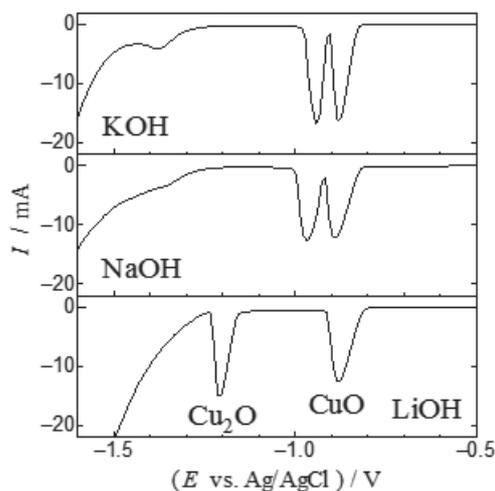


図2 Cu/Cu₂O/CuOの電流-電位曲線
電位掃引速度：1 mV/s

た“6 M KOH + 1 M LiOH”を銅酸化物の分離定量に最適な電解液 (高アルカリ液) として提案した⁽⁶⁾。

3-2 予備浸漬なしの通常の加熱処理

腐食性ガスなどが存在しない場合、銅表面に生成する主な化学種は銅酸化物 (Cu₂O、CuO) である。図3に、300 °Cで10-30 min加熱した銅板の計測結果を示す。より低温で加熱 (250 °C-10 min) した銅板の計測結果を踏まえると、Cu₂Oの方が先に生成すると考えられる。このように比較的高温では、通常Cu₂OとCuOの2種類の銅酸化物が生成する。

高湿加熱した銅板の計測結果⁽⁶⁾を図4に示す。

短時間の加熱 (10 min) で現れる-0.8 V付近のピークは、Cu(OH)₂の存在を示唆する⁽⁸⁾。30分以上の加熱によっ

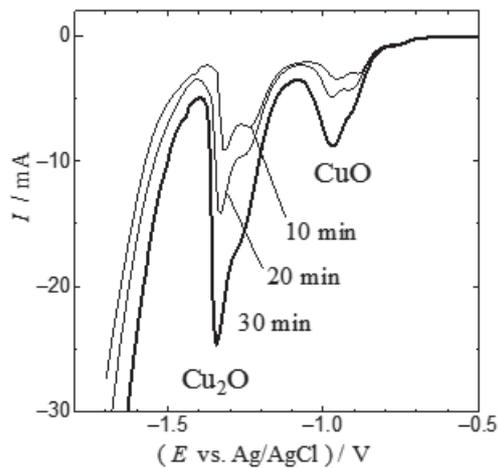


図3 300 °Cで加熱した銅板の電流-電位曲線
電位掃引速度：10 mV/s

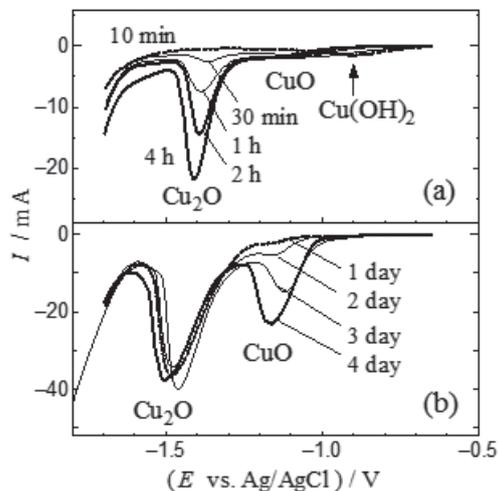


図4 高湿加熱した銅板の電流-電位曲線
(a) 10 min-4 h (b) 1-4 day
電位掃引速度：100 mV/s

て-1.3 Vから-1.4 Vの電位範囲にCu₂Oの還元ピークが現れ、加熱時間1日程度まで成長した。CuOは銅本体との間で均化反応 (Cu + CuO → Cu₂O)⁽¹⁶⁾ が起こるため、Cu₂Oの厚みがあるレベルを超えるまでの期間は生成しにくいと推測されるが、速度論的なメカニズムの詳細はわかっていない。

3-3 塩水に予備浸漬した銅板の加熱処理

銅板をあらかじめ塩水に浸漬してから高湿加熱した。各酸化銅の成長は一部を除き平方根則に従う⁽⁶⁾。銅板を0.1 Mの各種ナトリウム塩 (NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃) の水溶液に予備浸漬し、引き続き高湿加熱した場合の酸化皮膜の生成挙動を既に報告している⁽¹⁷⁾。NaClを用いると最も酸化皮膜の生成速度が速く、図4に示した結果と同様に、先にCu₂Oが生成・成長し、ある時間が経過した後にCuO

が生成した。またNaNO₃を用いた場合にはCuOが選択的に成長した。

Cu₂Oの還元抑制に対するLi⁺イオンの特異的な効果を踏まえて、予備浸漬用に他の塩も用いた。0.1 MのKCl、LiCl、Li₂SO₄の水溶液に予備浸漬し、引き続き高湿加熱した銅板の計測結果を図5に示す。KClを用いるとCu₂OとCuOが生成・成長した (図5a)。これに対してLiClを用いた場合にはCu₂Oが選択的に成長 (図5b) し、3 day後には1 μmほどの厚みとなった。X線回折で検出された銅酸化物はCu₂Oのみである。ただしLi₂SO₄を予備浸漬用の塩とした場合には、酸化皮膜の明瞭な還元電流が現れなかった (図5c)。塩化物イオンと硫酸イオンでの錯形成能の違いによるものと思われる。図6は0.1 M BrClまたは0.1 M LiCl

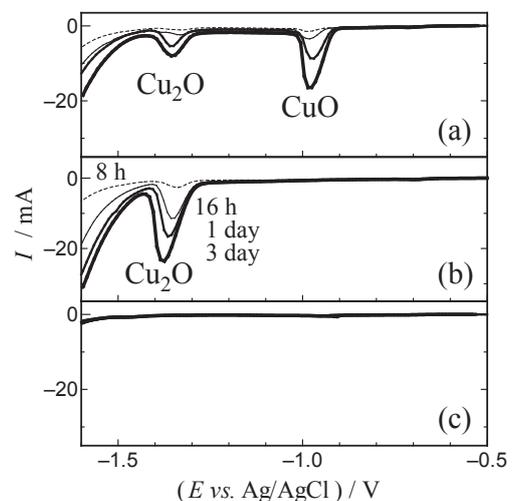


図5 高湿加熱した銅板の電流-電位曲線
予備浸漬液：(a) 0.1 M KCl (b) 0.1 M LiCl
(c) 0.1 M Li₂SO₄
電位掃引速度：2 mV/s

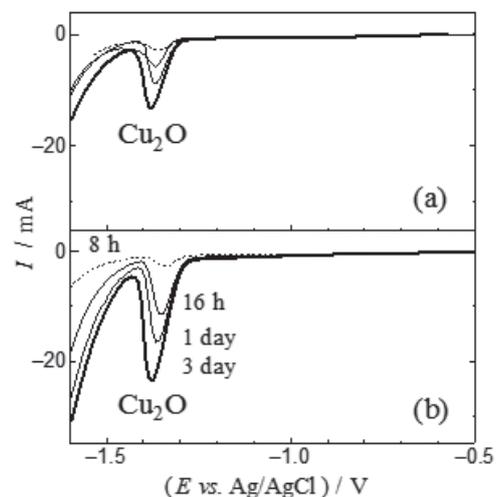


図6 高湿加熱した銅板の電流-電位曲線
予備浸漬液：(a) 0.1 M LiBr (b) 0.1 M LiCl
電位掃引速度：2 mV/s

中に予備浸漬し、引き続き高湿加熱した銅板の計測結果である。0.1 M Brを用いた場合にも、ハロゲンイオンによる錯形成効果によるためかCu₂Oが選択的に成長したが、LiClと比較すると生成量は半分程度であった。

予備浸漬液として0.1 M LiClを用い、80 °CでRHを30、60、90%として加熱した銅板の計測結果を図7に示す。RHが低いとCu₂Oは余り成長しなかった。すなわちCu₂Oの成長のためには十分な湿度が必要である。

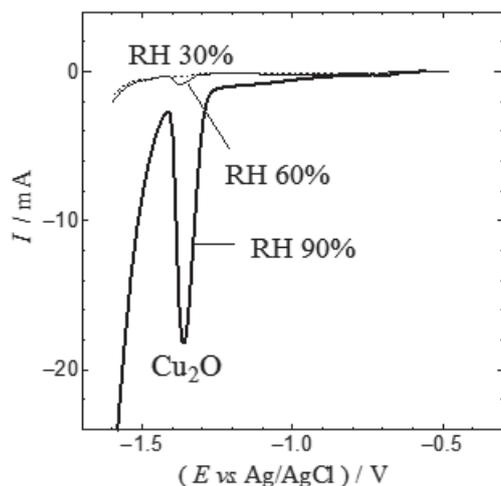


図7 RHを変えて80 °Cで加熱した銅板の電流-電位曲線
予備浸漬液：0.1 M LiCl
電位掃引速度：2 mV/s

なおCl⁻イオンは、銅の溶解によりイオン化したCu⁺と反応してCuClが生成する。CuClはCuOHよりも安定な化学種である。CuClは銅のクロロ錯体として溶解して、同時に加水分解によりCu₂Oが生成する。この反応は高湿条件下で加速される。

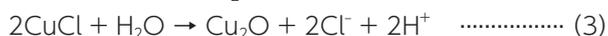
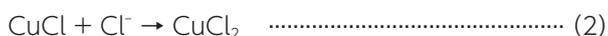


図4の電流-電位曲線からわかるように、通常の加熱条件では、Cu₂Oの生成量があるレベルを超えてからCuOが生成し、急速に成長した。一方、0.1 M LiCl水溶液に予備浸漬してから高湿加熱すると、Cu₂Oが選択的に成長した。Cu₂Oがμmレベルの厚みになってもCuOは生成しなかった。Li⁺イオンのイオン半径は非常に小さいので、おそらくLi⁺イオンはCu₂O層に浸入し、そのイオン電導性によりCuとCuOの間での均化反応が継続する(Cu₂Oが選択的に成長)ものと思われる。

図8(a)は、銅板を30 °Cの0.5 M NaOHに8-32 h浸漬

させ、それ以上の加熱処理をとらずに計測した結果である。浸漬時間に対して少なくとも8 hまではCu₂Oが成長したが、それ以降(8-32 h)のCu₂Oのピーク強度はほぼ一定であった。8 h以降、CuO皮膜がCu₂O膜全体を覆う構造(Cu/Cu₂O/CuO)となってCu₂Oが安定化したものと思われる。Cu₂Oの成長が止まった後は、急速にCuOが生成・成長し、16 hを超えると表面全体が黒色化した。

0.1 M NaOHに予備浸漬し、引き続き高湿加熱した銅板の計測結果を図8(b)に示す。X線回折で検出された銅酸化物はCuOのみである。図8(a)とは異なり、加熱の初期段階からCuOが生成し、選択的に成長した。銅表面の水膜中の高濃度OH⁻の影響によりCu(OH)₂が直ちに生成し、早い段階から脱水によりCuOが生成したのであろう。



以上示したように、特定のイオンを含む水溶液に浸漬させた後に高湿条件(ここでは80 °C + RH90%)で銅板を加熱すると、Cu₂OまたはCuOの単一皮膜が選択的に成長することを確認した。

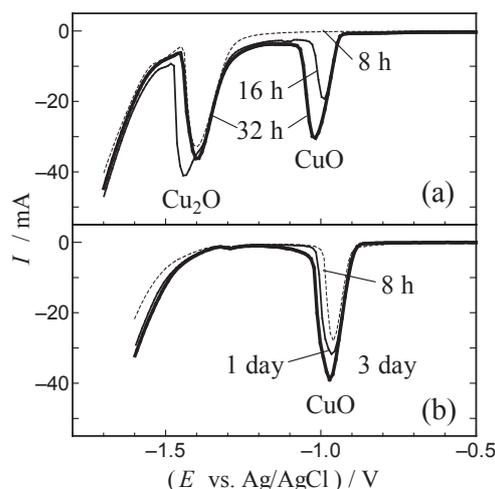


図8 銅板の電流-電位曲線
(a) 0.5 M NaOHに浸漬
(b) 0.1 M NaOHで予備浸漬後に高湿加熱
電位掃引速度：(a) 10 mV/s (b) 2 mV/s

4. 結 論

高アルカリ液を電解液としたボルタンメトリー還元法を用いて、主に銅酸化物の成長メカニズムの検討を行い、以下の知見が得られた。

1. 予備浸漬を行わずに通常の条件で銅板を加熱した場合には、銅酸化物としてCu₂OとCuOが生成・成長した。Cu₂OまたはCuOの単一皮膜を生成させるこ

とは困難であった。Cu₂Oは加熱の初期段階で選択的に成長するが、あるレベルを超えると成長が止まり、引き続きCuOが生成し、以降はCuOが選択的に成長した。

- 銅板を特定のイオンを含む水溶液に予備浸漬させた後に高温条件で加熱した場合には、イオン種によって銅酸化物の生成・成長挙動が変化した。LiClやLiBrの水溶液を予備浸漬液として用いると、高温加熱によってCu₂O膜が選択的に成長した。おそらくLi⁺イオンがCu₂O層に浸入し、CuとCuOの間での均化反応を継続させたためにCuOの生成が抑制され、Cu₂Oが成長したのであろう。KCl水溶液を予備浸漬液とした場合には、Cu₂OとCuOの両酸化物が生成・成長した。またNaOH水溶液を予備浸漬液にすると、高温加熱により初期段階からCuOが選択的に生成・成長した。銅表面の水膜中のOH⁻の高濃度化が要因と考えられる。

5. 謝 辞

本研究に対して、能登谷武紀先生（日本伸銅協会 テクニカルアドバイザー）より有意義なアドバイスを頂き感謝いたします。銅の腐食メカニズムに対する造詣が深い先生です。また神戸大学・准教授の大塚利行先生は電気化学計測の専門家であり、ボルタンメリー計測により得られた諸データに対して、解析方法などで多くのアドバイスを頂き感謝いたします。

用語集

※1 ボルタンメトリー

電気化学測定法の中でも最も汎用されている手法の一つである。作用電極（本法では銅の試料）の電位を変化させ、それに応答して変化する電流を計測する。得られた電位-電流曲線から、電極表面の電気化学反応を解析する。

参考文献

- (1) Y. -Y. Su and R. M. Shemanski, *Appl. Surf. Sci.*, 161,355 (2000)
- (2) M. Lebbai, J. K. Kim, W. K. Szeto, M. M. F. Yuen, and P. Tong, *J. Electron. Mater.*, 32, 558 (2003)
- (3) T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, J. P. Chu, H. Moon, H. J. Kown, and Y. D. Kim, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 17, 519 (2006)
- (4) K. Mizuno, M. Izaki, T. Shinagawa, M. Chigane, K. Murase, M. Inaba, A. Tasaka, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, 152, C179 (2005)
- (5) M. Izaki, M. Nagai, K. Macda, B. M. Fariza, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase, *J. Electrochem. Soc.*, 158, D578 (2011)
- (6) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata, and T. Osakai, *J. electrochem. Soc.*, 148, B467, (2001)
- (7) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, *Anal. Sci.*, 28, 323 (2012)
- (8) S. Nakayama, T. Notoya, and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, 157, C289 (2010)
- (9) W. H. Safranel, 銅と技術, 5, 13 (1968)
- (10) 小嶋隆司, 表面技術, 50, 322 (1999)
- (11) 中山茂吉, 「銅酸化膜含有部材およびその製造方法」, 特開2013-177257
- (12) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, *J. Electrochem. Soc.*, 154, C1 (2007)
- (13) 中山茂吉, 柴田雅裕, 能登谷武紀, 大塚利行, 分析化学, 51, 1145 (2002)
- (14) 中山茂吉, SEIテクニカルレビュー第188号, 83 (2016)
- (15) S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, and T. Osakai, *Electrochim. Acta*, 53, 3493 (2008)
- (16) J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 503 (1961)
- (17) 中山茂吉, 柴田雅裕, 桑畑進, 大塚利行, 能登谷武紀, 材料と環境, 51, 566 (2002)

執筆者

中山 茂吉 :シニアスペシャリスト
解析技術研究センター 主幹
博士 (理学)

