銅酸化膜の密着性と膜構造

宮沢 薫^{*}, 三宅 淳司^{**}, 波多野 隆紹^{**}, 佐久間 健人^{*}

Adhesion and Structure of Copper Oxide Films

Kun'ichi MIYAZAWA^{*}, Junji MIYAKE^{**}, Takaaki HATANO^{**} and Taketo SAKUMA^{*}

^{*}東京大学工学部材料学科 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

^{**}日鉱金属株式会社倉見工場研究部 (〒253-01 神奈川県高座郡寒川町倉見3)

^{*}Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

^{**}Research Department, Kurami Works, Nippon Mining and Metals Co., Ltd. (3 Kurami, Samukawa-cho, Koza-gun, Kanagawa 253-01)

概要 純銅と種々の合金銅において、酸化膜の基材に対する密着性を、300、350、400℃の3つの酸化温度につき、酸化膜の剥離試験、XRD、SEM、TEMおよびAESによって調べた。表面粗さを統一した場合、全試料の酸化膜の密着性は、酸化温度の上昇とともに低下した。タフピッチ銅が最も厚い密着性の良い酸化膜を生じ、主としてCu₂Oが観察された。タフピッチ銅の表面粗さを変化させた場合、膜の密着性は表面粗度からは傾向が把握できなかったが、CuOの生成量の増加とともに低下した。Cu-Ti合金の酸化膜は膜の密着性が劣り、Tiの増加によりCuOがより多く観察されるようになった。CuOの生成が酸化膜の密着性の低下に大きく関与していると考えられる。

Abstract

Adhesion of copper oxide films to the copper substrates was examined for pure coppers and various copper alloys oxidized at 300, 350 and 400°C by the peeling test, XRD, SEM, TEM and AES of oxide films. In the specimens with the same surface roughness, the adhesion was degraded with increasing oxidation temperature. Tough pitch copper formed the thickest and most adhesive oxide film which had a major composition of Cu₂O. In the tough pitch copper specimens with different grades of surface roughness, the adhesion was degraded when the amount of CuO increased in the film. In Cu-Ti alloys, the amount of CuO in the weakly bonded oxide film increased with increasing Ti-content. It is believed that the degradation of the adhesion is strongly related to the formation of CuO in the oxide film.

Key Words: Copper, Oxidation, Peeling Test, Surface Roughness, Oxide Film Structure

1. 緒 言

プリント配線板やICパッケージ等において、電極として用いられる銅と樹脂との接着性を良好に保つことは、気密性の保持や機器の信頼性を確保するために大変重要である。しかしながら、一般に銅は酸化されやすく、室温においてもその表面はCu₂Oなどの酸化膜に覆われており¹⁾、樹脂と銅との接合は酸化膜を介して行われるので、その剥離は大きな問題となる。酸化膜の銅母材に対する密着性を向上させるためには、酸化膜の発生と剥離の機構に関する基礎的な知見を得ることが必要である。そこで今回、密着性に影響すると考えられる因子として、合金組成や表面状態に着目し、純銅と各種の銅合金について、酸化膜の剥離試験、X線(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)、およびオージェ電子分光法(AES)による構造解析を行い、酸化膜の密着性向上のための指針を探ることとした。

2. 実験方法

試料として、タフピッチ銅、リン脱酸銅、および、合金元素添加銅を用いた。合金銅は、純銅にNi, Cr, Al, Ti, Zn, Snを添加して大気溶製によって作製し、Cu-0.52%Ni, Cu-2.30%Ni, Cu-0.53%Al, Cu-2.03%Al, Cu-0.40%Ti, Cu-1.93%Ti, Cu-0.48%Sn, Cu-2.25%Sn, Cu-0.5%Cr, Cu-2%Crの組成の試料を得た。合金組成として分析値(mass%)を示したが、Crの場合は、溶解しにくく偏析を生じたため、仕込み組成で示した。酸化膜の生成は、電気炉を用いて大気中で行った。

酸化膜の剥離試験は、試験片の表面粗さを統一した場合と、変化させた場合の2つの場合について行った。前者においては、合金銅、タフピッチ銅、リン脱酸銅の冷延板(0.25mm厚)に表面研磨(#600エメリー紙)を施し、20mm×30mmに整形の後、洗浄・乾燥にて作製した試験片を用いた。試験片の酸化は、300、350、400℃の各温度

で5 min行った。剥離試験は、試験片にプラスチック粘着テープ（住友スリーエム製#851）を貼り付けて酸化膜を引き剥がすことによって行い、剥離面積を画像解析装置で測定した。後者においては、タフピッチ銅（20mm×20mm×2 mm）を用い、その表面粗さを、エメリー紙（#150, #600, #1200）とバフ研磨（0.05μmアルミナ砥粒）で4段階に調整後、洗浄、乾燥して試験片を作製した。酸化膜は、400℃、10minの加熱により生成させ、粘着テープによる剥離試験を行った。

酸化膜厚は、定電流で酸化膜を還元し、単位面積当たりの還元に要した電気量を測定することによって評価した²⁾。

TEM(HITACHI-H800, JEOL-2000FX, 200kV)観察では、基材から剥離させて得た酸化膜と酸化膜-基材断面切片の2つの観察を試みた。前者ではダイヤモンド砥粒（1μm）により鏡面研磨したCu-TiとCu-Cr試験片（30mm×30mm×2 mm）を50vol%リン酸水溶液で電解研磨し、蒸留水によって洗浄した後、400℃にて加熱し、生成した酸化膜をナイフエッジによって剥離させて観察に用いた。後者では、アルミナ砥粒（1μm）により鏡面研磨したタフピッチ銅（0.4mm厚）を300℃で10min酸化させ、アクリル樹脂に包埋後、3 mm×10mmの大きさに切り出し、さらにミクロトーム（日製産業製、Reichert ULTRACUT S）により切り出して10~15nm厚の薄膜を得た。

Fig.1 Relationship between the oxidation temperature and the oxide film thickness of pure copper and copper alloys

XRD測定はCuK α 線により、30kV、20mAの条件で行った。

AES分析（JEOL JAMP-7100E）では、ダイヤモンド砥粒（0.25μm）による鏡面研磨の後、脱脂、洗浄したリン脱酸銅（7 mm×7 mm×2 mm）を300℃で5 min酸化させ、その表面を、アルゴンガスで1minずつスパッタエッチングしつつ（加速電圧3 kV、イオン電流密度3×10⁻⁵A/cm²）、深さ方向に組成分析した。

3. 実験結果

3.1 酸化膜厚と酸化温度の関係

図1にタフピッチ銅、リン脱酸銅および各種銅合金の酸化温度と酸化膜の還元電気量との関係を示す。タフピッチ銅が最も大きな還元電気量を示し、Cu-Alが最も小さい値を示した。リン脱酸銅は、タフピッチ銅よりも値が小さく、むしろ他の合金の値に近い。還元電気量の酸化膜厚 t (nm)への換算は、1 cm²当たりの還元電気量を、 q (mC/cm²)として、酸化膜がすべてCuOの場合は、

$$t=0.644q \text{ (nm)} \quad (1)$$

酸化膜がすべてCu₂Oの場合は、

$$t=1.227q \text{ (nm)} \quad (2)$$

となる。後で述べるように、銅酸化膜は、必ずしもCuOもしくはCu₂O単体のみからなるのではないので、膜厚は、(1)式と(2)式で示される中間の値をとっていることになる。そこで、本論文では、酸化膜厚を還元電気量の値により表示することとする。

3.2 酸化膜の剥離試験

3.2.1 各種銅合金の酸化膜の密着性と膜厚との関係

図2に剥離試験の結果を、試験片面積に対する酸化膜の

Fig.2 Relationship between the oxidation temperature and the peeled area of copper oxide films

剥離面積の割合（剥離面積率（％））と酸化温度の関係として示す。いずれの試料も、酸化温度の上昇に対応して剥離面積率が増加しているが、Cu-1.93%Ti（1.93Ti合金）とリン脱酸銅の酸化膜が目立って剥離しやすいことがわかる。

図3に図1と図2から求められた酸化膜厚と剥離面積率との関係を示す。図2の場合と同様、タフピッチ銅は最も剥離面積率が小さく、膜厚と剥離面積率がほぼ直線関係にあるのに対して、リン脱酸銅と合金銅は、小さな膜厚で急激な剥離面積率の増加を示している。また、最も小さい酸化膜厚を示したCu-2.03%Al合金（2.03%Al合金）では、著しく剥離しやすい酸化膜を生じる結果となった。

これらの結果より、合金化により酸化膜厚の増加を抑制し得る反面、酸化膜の密着性が低下したことがわかる。純銅同士を比較すると、リン脱酸銅はタフピッチ銅に比べて大変剥離しやすい酸化膜を生じることがわかった。

3. 2. 2 タフピッチ銅の酸化膜の密着性と表面粗さとの関係

表1に酸化試験前のタフピッチ銅の表面粗さ測定結果を示す。R_{max}（最大高さ）、R_z（10点平均粗さ）、R_a（中心線平均粗さ）の値はいずれも、研磨紙の粗さが低下するに従って低下していることがわかる。図4に、400℃、10minの加熱により生成した酸化膜の粘着テープによる剥離試験の結果を示す。横軸は試験前の生成酸化膜厚、縦軸は試験後の試験片に残った酸化膜厚とテープ側に移着した酸化膜

Fig.3 Relationship between the thickness of copper oxide films and the peeled area deduced from Fig.1 and Fig.2

Table 1 Surface roughness of the tough pitch copper specimens used for the peeling test

	R _{max} (μm)	R _z (μm)	R _a (μm)
#150	15.8±4.5	10.9±2.1	1.84±0.025
#600	2.17±0.13	1.84±0.14	0.268±0.024
#1200	1.054±0.230	0.777±0.118	0.090±0.008
buff	0.090±0.019	0.049±0.012	0.011±0.002

厚である。図中の記号、△と▲、■と□、●と○、◆と◇は、それぞれ、同一試験片における結果を示す。生成酸化膜厚を見ると、#600と#1200のエメリー紙による表面仕上げの場合は（#600試料、#1200試料）、#150のエメリー紙による場合（#150試料）に比べて膜厚が小さくなっているのに対し、表面粗さの最も小さいバフ研磨の試料（バフ試料）では、最も大きな膜厚を示している。表面粗さと酸化膜厚の関係は単純ではないことがわかる。また、生成酸化膜厚が大きいほど試験片に残された膜厚は大きくなり、逆に、テープに移着した膜の厚さは小さくなっていることがわかる。この結果は、生成酸化膜が厚いほど膜－基材界面で剥離が生じにくくなったことを示しており、図3の結果と逆の傾向にある。

3. 3 酸化膜のXRD,SEMおよびTEMによる解析

3.3.1 タフピッチ銅の酸化膜

3. 2. 2の#1200とバフ試料につき、剥離試験前の酸化膜表面のSEM写真を図5に示す。#1200試料では、研磨条痕が酸化膜に残っており、また、酸化膜がところどころで剥離している様子が見られる。バフ試料では、酸化膜の表面は平滑であり、また、酸化膜の剥離は観察されない。

Fig.4 Thickness of copper oxide films after the peeling test as a function of the thickness of copper oxide films formed by the oxidation at 400℃ for 10min

Fig.5 SEM images of the tough pitch copper specimen surfaces ((a)buff and (b)#1200) oxidized at 400°C for 10min

図6に剥離試験前の各試験片の酸化膜厚と、X線回折により得られた $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 線と $\text{CuO}(111)$ 線の強度比の関係($I(\text{CuO}(111))/I(\text{Cu}_2\text{O}(111))$)を示す。最も表面粗さの小さいバブ試料で強度比が小さくなっているが、エメリー紙で研磨した試料の間では、表面粗さが大きい#150試料の値の方が、#600と#1200試料の値よりも小さくなっており、強度比の大小を表面粗さのみで整理することができないことがわかる。酸化膜厚が大きいほど強度比が小さくなっているため、膜厚が大きい場合は CuO の生成量が相対的に少なくなっていると判断される。

また、図7に、剥離試験後に試験片に残された酸化膜厚と、剥離試験前の酸化膜の $I(\text{CuO}(111))/I(\text{Cu}_2\text{O}(111))$ との関係を示す。図から CuO 生成量が少ないものの方が、残存酸化膜が厚い、すなわち、剥離しにくいと判断される。

図8に、300°C、10minの加熱によるタフピッチ銅の酸化膜の断面観察を示す。回折図形は Cu_2O を示している。 Cu_2O の111反射による暗視野像(b)では、表面近傍で、酸化膜が柱状に生成したことがわかる。また、酸化膜は成長の際に層構造を形成したと考えられる。

Fig.6 XRD intensity ratio $I(\text{CuO}(111))/I(\text{Cu}_2\text{O}(111))$ of the oxide films of tough pitch copper oxidized at 400°C for 10min as a function of the oxide film thickness

Fig.7 XRD intensity ratio $I(\text{CuO}(111))/I(\text{Cu}_2\text{O}(111))$ of the oxide films of tough pitch copper oxidized at 400°C for 10min as a function of the oxide film thickness left on the substrates after the peeling test

Fig.8 Cross-sectional TEM image of a tough pitch copper oxidized at 300°C for 10min

3.3.2 Cu-TiおよびCu-Cr合金の酸化膜

$\text{Cu}-0.4\%\text{Ti}$ 合金(0.4Ti合金)、1.93Ti合金および $\text{Cu}-2\%\text{Cr}$ 合金(2Cr合金)の400°C、30minの酸化により得た酸化膜のTEM観察結果を、図9～図14に示す。図9は0.4Ti合金の粒界3重点近傍で剥離した酸化膜、図10(a)は同じ酸化膜の拡大図、(b)は(a)の暗視野像である。基材の粒界部に沿って酸化膜が厚く発達したことがわかり、また、膜内部では針状組織が観察されている。回折図形は CuO を

Fig.9 TEM image of a stripped oxide film around a triple junction of $\text{Cu}-0.4\%\text{Ti}$ alloy oxidized at 400°C for 30min

a) bright-field image b) dark-field image

Fig.10 Magnified images of Fig.9

示しており、暗視野像で観察されるCuO粒径はたかだか100nm程度である。図11は0.4Ti合金の双晶境界に沿って酸化膜が破れたことを示す写真である。これらの結果は、銅の粒界や粒界3重点が酸化膜の発達にとって重要な場所であることを示している。Cu-Al-Si合金では、酸化物の核が結晶粒界や双晶境界から生成し始めると報告されており³⁾、粒界や双晶境界が酸化膜の成長に強く関わっていることが今回の観察からも支持される。

図11では、針状組織は観察されず、同一試料において酸化膜はさまざまな形態をとることがわかる。図12ではCu₂Oが観察されており、粒径は0.2μmほどで図10のものよ

Fig.11 TEM image of a stripped oxide film near a twin boundary of Cu-0.4%Ti oxidized at 400 °C for 30 min

Fig.12 TEM image of a stripped oxide film of Cu-0.4%Ti oxidized at 400 °C for 30min

りも大きい。また、多数のボイドと考えられるコントラストが観察されている。図13に1.93Ti合金の酸化膜を示す。酸化膜は0.1μmほどの結晶粒から成っており、回折図形はCuOを示している。図14に2Cr合金の酸化膜を示す。粒径は0.1μmほどであり、回折図形はCuOの生成を示している。

以上より、TiやCrなどの合金元素添加量を増加させるとCuOが増加するといえよう。

4. リン脱酸銅のAES分析

図15に、リン脱酸銅表面のAES分析結果を、縦軸に酸素と銅の原子数比を、横軸にスパッタ回数をとって示す。酸化膜の表面ではCuOの組成に近いが、基材に近づくにしたがって、Cu₂Oの組成を経て酸素が減少していることがわかる。99.99%Cuの178℃、5 min酸化のXPS分析では、酸化膜がCu₂OとCuOから成る様子が観察され、かつ、CuOが酸化膜の表面にのみ存在することが示されている⁴⁾。この結果は、今回と同様の傾向にある。

5. 考 察

図1で見たように、リン脱酸銅と合金試料はタフピッチ銅よりも小さな酸化膜厚を示し、また、リン脱酸銅と合金銅の酸化膜の密着性は、タフピッチ銅の場合に比べて劣っていた(図2, 3)。2.03%Al合金は最も薄い酸化膜厚を示すとともに、剥離しやすい酸化膜を生じた(図1, 2, 3)。

Fig.13 TEM image of a stripped oxide film of Cu-1.93%Ti oxidized at 400°C for 30min

Fig.14 TEM image of a stripped oxide film of Cu-2%Cr oxidized at 400 °C for 30min

Fig.15 Ratio of O and Cu atoms at the surface of phosphorus deoxidized copper oxidized at 300°C for 5min as a function of sputtering times

同じタフピッチ銅においても、エメリー紙により研磨された表面粗さの大きい試料では、表面粗さが小さいバフ研磨試料よりも酸化膜厚が小さく、酸化膜の密着性が劣っており、かつ、CuOの生成量が増加していた（図4，5，6，7）。タフピッチ銅ではCu₂Oが主として見出されたのに対し（図4，6，7，8），Cu-TiにおいてはTiを増加させると、CuOが増加することが示された（図10，12，13）。

酸化膜の密着性に劣る試料では、酸化膜はより薄膜であることに加えて、CuOの生成が目立っている。Cu₂OとCuOの単位胞の体積は、それぞれ、0.0778nm³，0.0812nm³であり、CuOはCu₂Oに比べて4%ほど単位胞体積が大きく、しかも、Cu₂O（立方晶）とCuO（単斜晶）は結晶系が異なっている⁵⁾。Cu₂OからCuOへの変態を考えた場合、このような大きな体積変化と結晶格子の変化を伴う場合は、膜の一部が変態を開始すると、その近傍で歪みが生じて剥離が進みやすくなる環境が生じると考えられる。リン脱酸銅のオージェ分析結果では、酸化膜表面ではCuOが認められ、かつ、内部ではより還元的に推移していたので、表面から内部に向かってCuOへの変態が進行することにより、酸化膜が剥離しやすい状態になったことが考えられる。Cu₂OからCuOへの変態を考えると酸化膜の剥離機構の説明が容易になるが、この点は、今後解析例を増やした検証が必要である。

主としてCu₂Oから成る酸化膜が生成したタフピッチ銅において、最も酸化膜の密着性が良好だったことは、CuOの生成量が少なかったことの他に、Cu₂Oが{101}〈101〉、{110}〈001〉などのすべり系を持ち⁶⁾、塑性変形による応力緩和が実現して密着性が向上した可能性も否定できない。

タフピッチ銅の断面TEM観察において、酸化膜－基材界面に薄い非晶質相の存在が認められ、この相を介しての酸化膜と基材との密着性も検討すべき問題であるが、以上の観察解析結果をまとめると、CuOの生成が酸化膜の密着性の低下に深く関与していると考えられる。

6. 結 論

1. タフピッチ銅，リン脱酸銅および各種銅合金のうちで、タフピッチ銅の酸化膜が最も高い密着性を示した。また、タフピッチ銅が最も大きい酸化膜厚を示した。
2. タフピッチ銅において、酸化膜が厚い場合はCu₂Oが主として観察された。CuOの生成は、密着性の低い薄い酸化膜の場合に、より多く見出された。
3. Cu-Ti合金において、合金元素の増加により、CuOがより高頻度で観察された。
4. CuOの生成が酸化膜の密着性の低下に深く関与していると考えられる。

銅酸化膜の密着性は、合金組成と表面状態に大きく依存する。酸化膜の密着性の向上には、これらの点を考慮したより詳細な研究が必要である。

謝 辞

酸化膜の機器分析にご協力いただいた東京大学工学部金属工学科の中村光弘氏に感謝いたします。

(1996.1.12-受理 1996.4.26-再受理)

文 献

- 1) M.D.Sanderson and J.C.Scully: "Room Temperature Oxidation of Cu and Some Cu Alloys", Corrosion Science, 10, 55-57 (1970)
- 2) 山根寿己，辰巳 敏，平尾桂一: "酸化銅膜の電気化学的研究"，伸銅技術研究会誌，14，114-119 (1975)
- 3) M.D.Sanderson and J.C.Scully: "The Initial Stages of Oxide Film Formation on Copper and Some Copper Alloys", Corrosion-Nace, 25, 291-299 (1969)
- 4) K.Kobayashi, K.Shimizu, G.E.Thompson and G.C.Wood: "Direct Observation of the Mosaic Structure of Thermal Oxide Films on Copper", Proceedings of International Symposium on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation, University of Rouen, France, 1992, pp.21-26
- 5) Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, USA, 5-667, 41-254
- 6) A.Audouard, J.Castaing, J.P.Riviere and B.Sieber: "Plastic Properties of Cu₂O, Mechanical Tests and Transmission Electron Microscopy-I. Low Temperature", Acta Metall., 29, 1385-1400 (1981)