無酸素銅材の研磨面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の影響*

佐藤 運海** 川久保 英樹**

Influence of Na_2SO_4 -Electrolytic Oxidizing Water on Polishing Surface of Oxygen Free Copper

Unkai SATO and Hideki KAWAKUBO

This paper discusses the influence of Na_2SO_4 -electrolytic oxidizing water (hereinafter it is referred as EO water) on the polished surface of oxygen free copper. Firstly, the Impact elucidation experiment against the polished surface of oxygen free copper, using Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution, and with or without ultrasonic, was carried out. The results showed the etching marks when immersed in Na_2SO_4 EO water are remarkable, compared to the H_2SO_4 solution, and there was almost no difference with or without the ultrasound. Next, the Impact elucidation experiment against the polished surface of oxygen free copper was also conducted after the heat treatment, was carried out. The results showed on the surface of the test piece after the immersion treatment, protrusions are generated when immersed into H_2SO_4 solution, but almost no protrusions are generated when immersed into the Na_2SO_4 EO water. Lastly, the cause of protrusions was clarified by the verification experiments. By this study, we received the suggestion that a surface of oxygen free copper with higher accuracy can be obtained.

Key words: oxygen free copper, polishing surface, surface micro shape, Na_2SO_4 -electrolytic oxidizing water, ultrasonic, surface roughness, protrusion

1. 緒 言

純銅材および銅合金は電気および熱の伝導性に優れており、電気、電子材料として半導体やプリント基板、半導体パッケージなどの精密機器において多く使用されている¹⁾²⁾。半導体デバイスははじめとする精密機器の高性能化、高密度化にともない、銅材の構成部品の形状精度および寸法精度のみではなく、表面性状、言い換えれば表面清浄度、酸化被膜の有無および表面マイクロ形状などについても要求が厳しくなる^{3)~5)}。例えば、放熱を行うために半導体パッケージなどに使用しているヒートシンク表面について、封じ用の樹脂やめっき層との密着性を高めるために、適切な表面粗化処理を行う必要があり、めっきを行うまえに酸化被膜除去などの活性処理も必要不可欠である⁶⁾。これらの表面処理工程においては、化学薬液が多量に使用され、人体および環境に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、無酸素銅材の圧延表面に対するエッチング作用、酸化被膜除去性能および粗化作用などについて検討してきた¹⁰⁾¹¹⁾。 H_2SO_4 溶液および HCl 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水および NaCl 電解酸化水は無酸素銅材に対するエッチング作用が強く、加熱処理により形成された表面酸化被膜も除去できる。超音波を併用すると、より効果的になる¹²⁾。また、粗化作用については、試料片の表面が圧延表面であり粗いため、定量的に評価できなかった。さらに、加熱処理により形成された表面酸化被膜を除去する際、 Na_2SO_4 電解酸化水は H_2SO_4 溶液と同様に、試料片表面において突起物は発生する場合がある¹³⁾。

そこで、本研究においては、より高機能化および高性能化の精密デバイスに使用する銅材構成部品を想定して、研磨加工により鏡面に仕上げた無酸素銅材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の影響解明について実験検討を行った。まず、加熱処理

前および表面残留応力を除去するための加熱処理後の無酸素銅材の研磨試料片について、 H_2SO_4 溶液と比較しながら、超音波併用の有無による Na_2SO_4 電解酸化水への浸漬処理を行った。つぎに、浸漬処理前後の試料片表面の観察、分析および測定評価を行うことによって、無酸素銅材の研磨面に対する Na_2SO_4 電解酸化水の影響を解明した。さらに、加熱処理により形成された酸化被膜を除去したあとの表面における突起物発生の原因究明および検証実験を行った。本研究によって、 H_2SO_4 溶液と比べ、無酸素銅材研磨面の改質処理における Na_2SO_4 電解酸化水の有益性を明らかにしたと同時に、より高い平滑度を有する無酸素銅材表面を得るための示唆を得た。

2. 実験方法

2.1 Na_2SO_4 電解酸化水の生成

3槽式の電解水生成装置¹³⁾および純水を用いて Na_2SO_4 電解酸化水を生成した。3槽式の電解水生成装置は陽極槽、陰極槽および電解質塩溶液槽から構成されている。 Na_2SO_4 溶液は直接陽極槽および陰極槽に添加せずに、陽極槽と陰極槽との間にある電解質塩溶液槽に過飽和状態として入れてある。また、各槽の間にイオン通過膜により隔離されているため、電解酸化水に Na^+ がなく、電解還元水に SO_4^{2-} がない特徴を有する。電解電流値を 20 A に、電解酸化水および電解還元水の流量をともに約 1.5 L/min に設定し、生成した Na_2SO_4 電解酸化水および、それと同様の pH 値を有する H_2SO_4 溶液の基本特性値に関する測定結果を表 1 に示す。表中の EO water (Electrolytic

Table 1 Characteristics of Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution

	Na_2SO_4 EO water	H_2SO_4 solution
pH	2.14	2.14
ORP mV vs. Ag/AgCl	566	544
EC mS/m	192.3	179.3
DO ppm	21.90	8.14
Temperature °C	22.5	22.5

* 原稿受付 令和 3 年 3 月 8 日

掲載決定 令和 3 年 6 月 14 日

** 正 会 員 信州大学教育学部 (長野県長野市西長野 6-10)

Oxidizing water) は電解酸化水であり, 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) は溶存酸素濃度である. この測定結果から Na_2SO_4 電解酸化水は H_2SO_4 溶液と比べ, 溶存酸素濃度が高く, 酸化還元電位もわずかに高いといえる.

2.2 無酸素銅材の研磨試料片

試料片は無酸素銅材の圧延薄板 ((株)ニラコ, 99.96mass %Cu) を両面研磨加工により鏡面に仕上げたものを使用した. 研磨加工を行うとき, 研磨スラリーはアルミナスラリー (フジミインコーポレーテッド(株), POLIPLA203H) を使用し, その平均粒径および濃度はそれぞれ $\phi 0.85 \mu\text{m}$, 8.5wt% となっている. また, 研磨パッドはセリア含浸発泡ウレタンパッド (JH Rhodes Company, Inc.) を使用した. 研磨圧力は約 0.01 MPa であり, 研磨時間は 180 分である. 研磨加工により試料片の片面に対する除去量は約 $14 \mu\text{m}$ である.

試料片の加熱処理は, 表面残留応力を除去するために行われたものである. 加熱処理は自然対流式恒温恒湿器 ((株)いすゞ製作所, EPN-111 形) を用いて, 温度と時間をそれぞれ 200°C と 60 分に設定し, 大気雰囲気中で行った.

加熱処理前後の試料片表面について, 電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM (日本電子 (株), JSM-7000) を用いて観察し, その結果を図 1 に示す. 同図 (a), (b) はそれぞれ加熱処理前および加熱処理後のものであり, 研磨面にある微細な白斑点はエネルギー分散形 X 線分析 (EDS: Energy Dispersive X-ray

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

(a) Unheated polishing surface

(b) Heat-treated polishing surface

Fig.2 AFM image of test pieces

Spectroscopy, 日本電子(株製, JED-2300)の結果から研磨材 (Al_2O_3) の付着であると判断した. また, 試料片の表面粗さについて, 原子間力顕微鏡 AFM (Digital Instruments 社, D3100HP-2NS3a) を用いて測定したところ, 加熱処理前後の Rms はそれぞれ 6.082 nm と 9.953 nm となっている. AFM 測定により得られた試料片の平面画像および三次元画像を図 2 に示す. 同図 (a), (b) はそれぞれ加熱処理前後の試料片に関するものである. 図 (b) に現れた線状の隆起は加熱処理により酸化被膜を形成するときに発生したものと考えている. なお, 試料片の大きさは約 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ である.

2.3 試料片の表面処理および評価

加熱処理前後の無酸素銅材の研磨面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の影響を解明するために, 表 1 に示している Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液への 5 分から 30 分までの浸漬実験を行った. また, 超音波照射の効果を明らかにするために, 超音波併用の有無による浸漬実験を行うことにした.

超音波を併用せずに, 浸漬のみの場合は, 浸漬溶液 200 mL が入れている直径 $\phi 67 \text{ mm}$, 高さ 90 mm のガラスビーカーに試料片を相互に接触させずに, 観察評価表面が上向きになるように 6 枚浸漬した. 5 分ごとに試料片を一枚ずつ取り出して, 純水に 30 秒程度のリンスをしたあと, アセトンによる水分の置換処理を行い, ドライヤで乾燥した.

超音波 ((株)エスエヌディ, US-1K, 38 kHz) を併用する場合は, 浸漬のみの場合と同様に, 浸漬溶液は 200 mL, 試料片は観察評価表面が上向きに 6 枚入れているガラスビーカーを超音波洗浄槽に設置して, 浸漬実験を行った. 浸漬処理後の試料片の乾燥処理なども浸漬のみの場合と同様である.

浸漬処理後の試料片表面について, FE-SEM による表面観察を行うと同時に, 突起物発生などの異常部分 (突起物部分) について EDS 分析を行った. さらに, 試料片表面に対する粗化作用を定量的に評価するために, 浸漬処理前後の試料片表面について AFM を用いて測定を行った. なお, 本稿では EDS の分析結果をすべて質量パーセンテージにより表している.

2.4 突起物発生の原因究明および検証

加熱処理後の研磨試料片を H_2SO_4 溶液に浸漬した場合, 無酸素銅材の圧延試料片¹¹⁾¹²⁾とほぼ同様に, 処理後の試料片表面においては突起物が発生してしまう. これに対して, Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合は, 超音波併用の有無に関係せずに, 突起物が発生しない. 突起物発生の原因を究明するために, 突起物の部分と平滑な正常部との間における化学組成の相違を EDS 分析結果によって明らかにした. また, 浸漬処理時間を 3 分および 5 分に短く設定して, 研磨試料片および圧延試料片について, 超音波を併用せずに浸漬のみの実験を行った. その実験結果により, 突起物発生を検証を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 未加熱処理の研磨面

Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液に浸漬した未加熱処理の研磨試料片の表面について, FE-SEM 観察および AFM 測定を行った. 図 3 および図 4 にそれぞれ浸漬のみの場合, 超音波を併用した場合の FE-SEM 観察結果を示す. 同図 (a), (b), (c) は Na_2SO_4 電解酸化水にそれぞれ 10 分, 20 分および 30 分浸漬したもの, 同図 (d), (e), (f) は H_2SO_4 溶液に 10 分, 20 分および 30 分浸漬したものである. 浸漬時間が 5 分, 15 分および 25 分の試料片は同様な傾向になっている. この観察結果

を図 1(a)と照らし合わせて確認を行うとつぎのことがいえる。
まず、図 3 に示している浸漬のみの場合の試料片表面について、 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合はエッチング痕が顕著に見える。また、 Na_2SO_4 電解酸化水への浸漬時間が長くなるにつれ、エッチング痕がわずかながら顕著になる。これに対して、 H_2SO_4 溶液に浸漬した場合、浸漬時間

によるエッチング痕の変化は確認されなかった。つぎに、図 4 に示している超音波併用により浸漬した試料片について、浸漬のみの場合と同様に、 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合、エッチング痕が顕著になる。また、浸漬のみの場合と比べ大きな差異がない。これは浸漬溶液のエッチング作用に起因していると考えられる。 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4

Fig.3 FE-SEM image of unheated polished surface test pieces (the immersing processing without ultrasonic). (a), (b) and (c) immersed into Na_2SO_4 EO water, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. (d), (e) and (f) immersed into H_2SO_4 solution, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. The results showed the etching marks in the test pieces surface which with processed with Na_2SO_4 EO water compared with H_2SO_4 solution became remarkable more

Fig.4 FE-SEM image of unheated polished surface test pieces (the immersing processing with ultrasonic). (a), (b) and (c) immersed into Na_2SO_4 EO water, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. (d), (e) and (f) immersed into H_2SO_4 solution, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. The results showed the etching marks in the test pieces surface which with processed with Na_2SO_4 EO water compared with H_2SO_4 solution became remarkable more

Fig.5 Measurement results of unheated polished surface test pieces surface roughness. The results showed the roughness Rms of the surface of the sample pieces immersed in either Na_2SO_4 ER water or H_2SO_4 solution is almost the same, and there is almost no difference depending on whether or not with ultrasonic

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い¹¹⁾¹²⁾ため、浸漬処理後の試料片表面におけるエッチング痕も顕著になる。超音波の照射により Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液の無酸素銅材に対するエッチング作用を大きく向上できない¹²⁾ため、超音波併用の有無によるエッチング痕、言い換えれば試料片表面のマイクロ形状においても大きな差異が生じない。

無酸素銅材の研磨面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の粗化作用を定量的に評価するために、浸漬処理前後の試料片表面について AFM 測定を行った。表面粗さ R_z (最大値) は研磨材微粒子などの付着に大きく左右されること、 R_a (平均高さ) と比べ、 R_{ms} (二乗平均平方根) は微細的な粗化面の評価により向いているなどを考慮して、本研究においては R_{ms} の値を用いた。浸漬処理前後の試料片表面に関する R_{ms} の測定結果を図 5 に示す。同図 (a)、(b) はそれぞれ浸漬のみの場合と超音波併用による浸漬をした場合に関するものである。この測定結果から、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液の間における差異がほとんどなく、また、超音波併用の有無による差異も小さいといえる。浸漬処理による試料片表面粗さの変化要因としては、試料片表面におけるエッチング痕の発生と、付着あるいは食い込んだ研磨材微粒子の脱落および表面からの露出などによるものと考えられる。それはエッチング痕が顕著になると表面粗さの値が大きくなる。また、浸漬処理にともない、表面層に食い込んだ研磨材微粒子の露出および脱落によって表面粗さにも影響を与える。これらの要因の総合作用の結果、無酸素銅材の研磨面の表面粗さに及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液の影響は同程度である。また、その影響は超音波併用の有無により大きな変化が生じない。

試料片表面のマイクロ形状の観察および測定に加えて、化学組成への影響を解明するために、浸漬処理後の試料片表面について EDS 分析を行った。その結果、 H_2SO_4 溶液と同様に Na_2SO_4 電解酸化水は、超音波併用の有無に関係せずに、未加熱処理の無酸素銅材の研磨面における化学組成に大きな影響を与えないと判明した。例えば、超音波を併用せずに H_2SO_4 溶液に 5 分、20 分浸漬した試料片の分析結果はそれぞれ $99.22\%\text{Cu}-0.13\%\text{O}-0.24\%\text{C}-0.26\%\text{Al}-0.15\%\text{Ir}$ と $98.80\%\text{Cu}-0.23\%\text{O}-0.19\%\text{C}-0.21\%\text{Al}-0.14\%\text{N}-0.42\%\text{Ir}$ に対して、 Na_2SO_4 電解酸化水に 5 分および 20 分浸漬した場合はそれぞれ $98.77\%\text{Cu}-0.33\%\text{O}-0.20\%\text{C}-0.18\%\text{Al}-0.44\%\text{Ir}$ と $99.42\%\text{Cu}-0.22\%\text{O}-0.19\%\text{C}-0.17\%\text{Al}$ となり、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液の間における差異、およびそれぞれの溶液への浸漬時間による差異はほとんどないと考えられる。Al は研磨材の付着、Ir は研磨材などによる汚染であると考えている。ま

た、超音波を照射しながら Na_2SO_4 電解酸化水に 20 分浸漬した試料片の表面については、 $98.40\%\text{Cu}-0.39\%\text{O}-0.62\%\text{C}-0.22\%\text{N}-0.37\%\text{Al}$ となり、超音波併用の有無における差異もほとんどなかった。浸漬処理を行っていない未加熱処理の研磨面に関する分析結果は $97.00\%\text{Cu}-0.99\%\text{O}-1.18\%\text{C}-0.13\%\text{Cl}-0.71\%\text{Al}$ に対して、 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液のどちらに浸漬した場合も、O, C および Al が減少した。これらの元素濃度の減少は、浸漬処理により自然酸化被膜、有機物による汚染および研磨材付着の一部が除去されたためと考えている。言い換えれば、超音波を併用した場合でも、 H_2SO_4 溶液と同様に Na_2SO_4 電解酸化水を用いて、無酸素銅材の研磨面に食い込んだ研磨材を完全に除去するのは難しい。今後、無酸素銅材の表面清浄度に対する要求がより厳しくなる場合は、付着研磨材微粒子を完全に除去できる方法を開発する必要がある。

上述の検討結果から、未加熱処理の無酸素銅材研磨表面におけるマイクロ形状および化学組成に与える影響について、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液の間における差異はほとんどなく、また、超音波併用の有無による差異もほとんどないと判断した。

3.2 加熱処理後の研磨面

加熱処理後の無酸素銅材の研磨試料片について、超音波併用の有無による Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液への浸漬処理を行った。浸漬のみの場合および超音波併用により浸漬した場合の試料片表面に関する FE-SEM 観察の結果をそれぞれ図 6、図 7 に示す。両図ともに (a)、(b)、(c) は Na_2SO_4 電解酸化水にそれぞれ 10 分、20 分および 30 分、(d)、(e)、(f) は H_2SO_4 溶液にそれぞれ 10 分、20 分および 30 分浸漬したものである。これに加えて、図には示していないが、浸漬のみの場合では、浸漬時間が 5 分、15 分および 25 分の試料片はそれぞれの溶液に 10 分、20 分および 30 分浸漬した試料片とほぼほぼ同様であり、超音波併用により H_2SO_4 溶液に浸漬した場合では、浸漬時間が 5 分の試料片表面においては突起物の発生が確認され、15 分および 25 分の試料片表面では突起物の発生が確認されなかった。この観察結果からつぎのことがいえる。まず、図 6 に示している浸漬のみの場合について、 H_2SO_4 溶液に浸漬した場合、浸漬時間と関係せずにすべての試料片表面においては突起物の発生が確認された。これは加熱処理後の無酸素銅材の圧延試料片¹¹⁾と同様な結果になっている。これに対して、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合、全ての試料片表面においては突起物の発生が確認されなかった。これは無酸素銅材の圧延試料片¹¹⁾と異なる。つぎに、図 7 に示している超音波併用の場合については、 H_2SO_4 溶液に 10 分浸漬した試料片表面

に突起物の発生が確認されたが、浸漬時間が 20 分以上の試料片においては確認されなかった。これに対して、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬したすべての試料片表面においては、突起物の発生が確認されなかった。このことから超音波を併用すれば、突起物の発生を軽減できると判断した。突起物の発生原因については、次節 (3.3) において検討を行う。

AFM による試料片表面粗さの測定結果を図 8 に示す。同図 (a), (b) はそれぞれ浸漬のみの場合と、超音波併用による浸漬の場合に関するものである。この測定結果から、浸漬溶液および超音波併用の有無により大きな差異が生じなかったが、超音波併用と比べ、浸漬のみでは、浸漬時間の増加にともない、Rms 値がわずかに小さくなる。3.1 の場合と同様に、表面粗さ Rms 値はエッチング痕

Fig.6 FE-SEM image of heat-treated test pieces after immersion without ultrasonic into Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution. (a), (b) and (c) immersed into Na_2SO_4 EO water, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. (d), (e) and (f) immersed into H_2SO_4 solution, and immersing time is 10 minutes, 20 minutes and 30 minutes, respectively. The results showed the surface of test pieces becomes smooth when immersed into Na_2SO_4 EO water, and protrusions occur when immersed into H_2SO_4 solution, and there was almost no difference between Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution the normal area excluding the protrusions

Fig.7 FE-SEM image of heat-treated test pieces after immersion into Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution with ultrasonic. The results showed the surface of test pieces becomes smooth when immersed into Na_2SO_4 EO water, and protrusions occur when immersed into H_2SO_4 solution. However, when immersed into H_2SO_4 solution for 15 minutes or more, the generation of protrusions disappears. There was almost no difference between Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution the normal area excluding the protrusions

Fig.8 Measurement results of heat-treated polished surface test pieces surface roughness. The results showed the roughness Rms of the surface of the sample pieces immersed in either Na_2SO_4 ER water or H_2SO_4 solution is almost the same, and with the ultrasonic, the value of Rms increases slightly, comparison without ultrasonic

Fig.9 AFM image of heat-treated polished surface test pieces. (a) and (b) were immersed in Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution for 20 minutes without the ultrasonic. (c) and (d) were immersed in Na_2SO_4 EO water and H_2SO_4 solution for 20 minutes with the ultrasonic

Fig.10 The image of EDS analysis on protrusions. The test piece were immersed into H_2SO_4 solution for 5 minutes

や研磨材の付着、脱落などの多要因に作用された結果である。

試料片表面における突起物発生などによる表面ミクロ形状への影響を明らかにするために、AFM 測定より得られた試料片の三次元画像を図 9 に示す。同図 (a) と (b) は超音波を併用せずにそれぞれ Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液に 20 分浸漬したもの、(c) と (d) は超音波併用によって、 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液に 20 分浸漬したものである。試料片表面の AFM 画像からつぎのことがいえる。(a) と (b) は尖りがほぼ同程度であり、(d) と比べ (c) におけるうねりの高低差が大きく、尖りの高さが低く

見える。また、(a)、(b) と比べ、(c)、(d) において尖りが少なく見える。これは超音波併用により、試料片表面に付着した研磨材などの異物の一部分が除去されたためと考えられる。さらに、 H_2SO_4 溶液に浸漬した試料片表面における突起物については、明確に認識できなかった。それは突起物が小さいためと推測される。

試料片表面における化学組成の影響を明らかにするために、浸漬処理後の試料片表面について EDS マッピング分析（面分析）を行った。未浸漬である加熱処理後の試料片表面の 89.68%Cu-8.50%O-0.74%C-1.08%Al に対して、超音波を併用せずに Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液に 20 分浸漬した試料片はそれぞれ、99.32%Cu-0.12%O-0.18%C-0.11%Al-0.20%Ir と 99.14%Cu-0.26%O-0.25%C-0.29%Al となる。また、それぞれの溶液に 5 分浸漬した試料片表面についても、20 分浸漬の場合と比べ、差異がほとんどなかった。さらに、超音波併用の有無による差異もほとんどなかった。このことから、 Na_2SO_4 電解酸化水は、 H_2SO_4 溶液と同様に、加熱処理により形成された無酸素銅材の研磨試料片における表面酸化被膜、および表面に付着した研磨材の一部分を除去できるが、 H_2SO_4 溶液と異なって、試料片表面においては突起物が発生しないと判断した。

3.3 突起物発生の原因説明および検証

浸漬処理により加熱処理後の無酸素銅材研磨面における突起物が発生する原因を究明するために、図 10 に示すように超音波を併用せずに H_2SO_4 溶液に 5 分浸漬した試料片表面の突起物部と正常部について EDS ポイント分析を行った。その結果、正常部①の 98.00%Cu-0.43%O-0.19%C-0.52%Al-0.30%N-0.50%Ir に対して、突起部②では 99.32%Cu-0.25%C-0.10%N-0.33%Pb となっている。正常部と比べ突起物部では、Cu 濃度が高く、O 濃度が低い特徴を有する。また、Al が検出されていないため研磨材の付着ではないと判断した。微細白点③についても EDS ポイント分析を行った。その結果は 51.22%Cu-20.00%O-0.76%C-26.75%Al-0.51%Pb-0.72%Ir となり、Al および O の濃度が極端に高いため、微細白点③は研磨材 (Al_2O_3) の付着と判断した。

突起物と正常部における化学組成の差異および純銅 (Cu) と比べ酸化銅 (Cu_2O , CuO) がエッチングされやすいことから、突起物の発生が試料片の加熱処理と浸漬溶液のエッチング作用の両方に起因していると推測された。試料片の加熱処理を行う際、表面酸化被膜は大気に接触している表面から形成していくものである。試料片表面においては、機械加工などによる微細なキズやうねり、凹みなどが多数に存在している。言い換えれば、試料片表面のミクロ形状は、これらのキズや凹みの側面をはじめとする無数の微小

Fig.11 Images of heat-treated polishing test piece and heat-treated rolling test piece after immersion in Na_2SO_4 EO water

平面により構成されている。各微小平面の表面からそれぞれの法線方向に深いほど酸素濃度が低くなる。微小平面の相対位置や方向などによって表面酸化被膜層において低酸素濃度のエリアが形成される場合があると考えられる。また、 H_2SO_4 溶液などのエッチング作用が弱い溶液に浸漬した場合、エッチングされやすい高酸素濃度の酸化被膜が選択的に除去されるため、低酸素濃度のエリアは突起物として残ってしまう。 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合、突起物がほとんど発生しないのは、 Na_2SO_4 電解酸化水はエッチング作用が強いためである。さらに、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬する場合、研磨面と比べ圧延表面において突起物が発生しやすい¹⁰⁾のは、圧延表面が粗く、加熱処理を行うとき、酸化被膜層における低酸素濃度のエリアが形成しやすい¹¹⁾ためと考えられる。この考え方を検証するために、 Na_2SO_4 電解酸化水に超音波を併用せずに3分および5分浸漬した加熱処理後の研磨試料片および圧延試料片について FE-SEM 観察を行い、その結果を図 11 に示す。同図 (a), (b) は浸漬時間がそれぞれ3分と5分の研磨試料片、(c) と (d) は浸漬時間が3分と5分の圧延試料片に関するものである。(a) と (b) の白斑点は EDS 分析結果から研磨材の付着であると判断した。EDS 分析結果から、(c) と (d) の突起物は平滑部と比べ O 濃度が低いことが判明された。例えば、(c) の突起物部と平滑部に関する EDS の分析結果はそれぞれ 98.98 %Cu-0.51%O-0.23%C-0.19%N-0.09%Cl と 97.03%Cu-2.31%O-0.66%C となり、平滑部と比べ突起部の O 濃度が低い。この観察結果に基づき、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した場合、加熱処理後の研磨試料片においては突起物がほとんど発生しないが、圧延試料片では突起物が発生すると判断した。加熱処理後の圧延試料片表面における突起物の発生はこれまでの研究結果¹⁰⁾と一致する。

上述の突起物の発生に関する検討に加え、加熱処理後の無酸素銅材の圧延試料片は、エッチング作用がより強い NaCl 電解酸化水に浸漬した場合、突起物の発生がないこと¹⁰⁾、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬する場合、突起物が発生するが、超音波を併用すると突起物の発生を軽減できること¹²⁾などのこれまでの研究結果を含めて総合的に考えると、浸漬処理による無酸素銅材の表面における突起物の発生は、加熱処理前の無酸素銅材の表面粗さなどのマイクロ形状と浸漬溶液のエッチング作用の強さとの両方に依存すると判断した。すなわち、加熱処理前の試料片表面のマイクロ形状は平滑になるほど、浸漬溶液のエッチング作用は強いほど、浸漬処理後の試料片表面においては突起物が発生しにくく、言い換えれば高平滑度になりやすくなる。本検討によって、酸化被膜除去など

の浸漬処理後の無酸素銅材表面における突起物の発生を防ぐことができ、より高い平滑度を有する無酸素銅材表面を得るための重要な示唆を得た。

4. 結 言

H_2SO_4 溶液と比較しながら、 Na_2SO_4 電解酸化水による加熱処理前後の無酸素銅材の研磨面における表面改質処理について、超音波併用の有無による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の研磨面に対して、 H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水によるエッチング痕は顕著であるが、表面粗さ R_{ms} への影響はほぼ同様である。試料片表面における化学組成への影響も同様である。また、超音波併用の有無による相違はほとんどなかった。
- (2) 加熱処理後の無酸素銅材の研磨面について、 Na_2SO_4 電解酸化水は H_2SO_4 溶液と比べ粗化作用、化学組成への影響がほぼ同様であるが、浸漬処理後の試料片表面における突起物の発生が異なる。超音波併用により突起物の発生を軽減できる。
- (3) H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水に浸漬した加熱処理後の研磨面における突起物の発生がほとんどない。言い換えれば、 Na_2SO_4 電解酸化水を用いれば、処理後の研磨面のマイクロ形状はより平滑になる。
- (4) 浸漬処理後の無酸素銅材表面における突起物の発生は加熱処理前の表面粗さなどの表面マイクロ形状と、浸漬溶液のエッチング作用の強さとの両方に依存する。すなわち、加熱処理前の表面は平滑度が高いほど、浸漬溶液はエッチング作用が強いほど、突起物の形成がしにくくなる。

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2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。

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) 田嶋和貴: 微細回路形成用 ($\text{L/S } 5 \mu\text{m}$ 以下) の表面処理技術, 表面技術, **65**,8(2014)357.
- 6) 山崎宜広: 次世代微細配線回路形成への表面処理技術からの提案, 表面技術, **65**,8(2014)363.
- 7) 真子玄迅: 半導体パッケージ基板用ビルドアップ材料の最新の技術動向, 表面技術, **65**,8(2014)349.
- 8) 電子部品・実装技術委員会: 実装技術における配線板技術の動向と課題, エレクトロニクス実装学会誌, **14**,1(2011)21.
- 9) 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.
- 10) 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].
- 11) 佐藤運海, 川久保英樹: Na_2SO_4 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.
- 12) 佐藤運海, 川久保英樹: 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-, 精密工学会誌, **87**,1(2021)140.
- 13) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 川久保英樹: Na_2SO_4 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.