

ルテニウムめっきのスクラッチ試験法による密着力評価

奥田 龍之介^{*1}

Scratch Test Evaluation of Adhesion for Ruthenium Plating

Ryunosuke Okuda

ルテニウム(Ru)めっきは耐食性、耐摩耗性及び電気特性に優れることから、電子部品や接点材料への応用が期待されている。本研究では、銅基板上に形成したRuめっきハルセル試験板に対してスクラッチ試験を行い、電流密度および膜厚が密着性に与える影響を評価した。スクラッチ痕の光学顕微鏡像を白黒二値化処理し、Ruめっき残存率が50%となる荷重を50%剥離荷重(F_{n50})と定義した。さらに、蛍光X線により膜厚を測定し、 F_{n50} への影響を検討した。その結果、電流密度および膜厚により密着性が変化し、薄膜条件において高い密着性を示す傾向が確認された。

1 はじめに

Ruめっきは、優れた耐食性、耐摩耗性及び電気特性を有することから、電子部品や接点材料への適用が期待されている^{1),2)}。特に近年では、高耐久性が要求される機能性表面処理として注目されている³⁾。一方で、めっき膜の実用信頼性を確保するためには、基材との密着性評価が重要であり、密着力の定量的評価手法の確立が求められている。

めっき膜の密着性評価には、テープ試験、曲げ試験、スクラッチ試験など様々な方法が用いられている。このうちスクラッチ試験は、荷重を連続的に増加させながら膜の剥離挙動を評価できるため、薄膜材料の密着性評価法として広く利用されている^{4),5)}。しかし、Ruめっきに関して電流密度や膜厚と密着力の関係を定量的に検討した報告は少ない。

また、ハルセル試験は、単一試験片上で広範囲の電流密度条件を再現できることから、めっき条件と皮膜特性の関係を効率的に評価する手法として有効である⁶⁾。特に、電流密度に依存した膜厚の変化や析出状態の違いが、密着性に及ぼす影響を系統的に調査する上で有用である。

そこで本研究では、銅基板上にRuめっきを施したハルセル試験板に対し、電流密度領域ごとにスクラッチ試験を実施した。スクラッチ痕の画像について白黒二値化処理を行って、Ruめっき残存率が50 %となる位置を求め、そのときの荷重を「50 %剥離荷重(以下、 F_{n50} と表記する)」と定義した。さらに、各電流密度

における膜厚を蛍光X線測定により求め、電流密度と F_{n50} の関係、ならびに膜厚と F_{n50} の関係を検討した。

2 実験方法

2-1 試験片作製

(株)山本鍍金試験器製のりハルセル(並型ガラス製水槽)と白金陽極、希硫酸で洗浄済みの無酸素銅陰極板を試験に用いた。Ruめっき浴は大谷化学工業(株)より提供されたRuめっき試薬を用いて建浴した。基本浴であるめっき浴A、及び、高分子系添加剤を加えためっき浴Bの2種類を用い、それぞれ基本のめっき条件と、薄膜化条件の2条件を検討した。

2-2 試験片評価

Ruめっき膜厚は波長分散型蛍光X線装置(ブルカー・ジャパン製S8 Tiger)を用いて算出した。硬さの評価には超微小押し込み硬さ試験機((株)エリオニクス製ENT-NEXUS)を用いた。

スクラッチ試験は、スクラッチ試験機((株)アントンパール・ジャパン製RST3)を用いて、荷重を連続的に増加させながら行った。スクラッチ試験による剥離状態を維持するため、スクラッチ痕の深さ確認のために最少荷重で表面をなぞるプレスキャンとポストスキャンは実施しなかった。スクラッチ条件を表1に示す。試験片の観察および形状測定はレーザー顕微鏡((株)エビデント製OLS5100-EAT)を用いて行った。

^{*1} 機械電子研究所

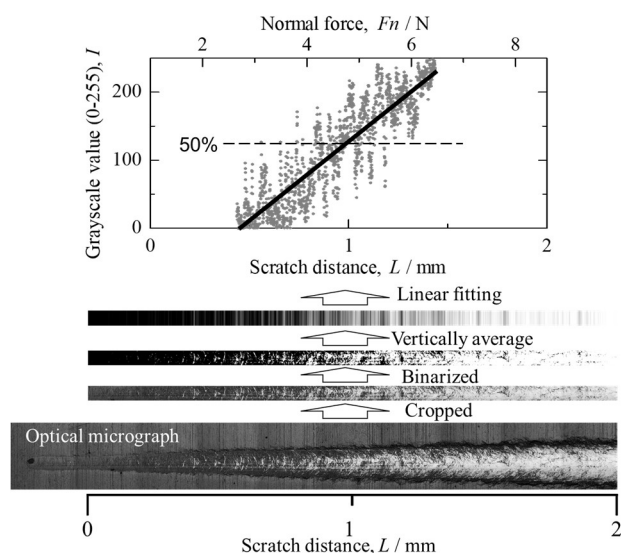
表1 スクラッチ条件

条件	設定値
初期荷重/N	1
最大荷重/N	20
負荷速度/N	19
スクラッチ距離/mm	5
スクラッチ速度/mm min ⁻¹	5
ダイヤモンド圧子半径/ μ m	200

2-3 スクラッチ痕の解析

スクラッチ試験後の試験片に圧縮空気を吹き付け、剥離したRuめっき膜を除去した。図1に示すようにスクラッチ痕の光学顕微鏡像を用いて、表面から最も窪んだ位置を中心に幅60 μ mの画像を切り取った。黒色がRuめっき膜、白色が銅基板となるように白黒二値化処理を行った。得られた二値化データをスクラッチ方向に垂直方向に平均化した。この画像を、画像解析ソフトウェアImageJを用いて数値化し、50 %付近を中心にスクラッチ距離1 mm区間について直線近似を行い、Ruめっき残存率が50 %となる位置を求めた。

さらに、スクラッチ距離と試験荷重との対応関係から、Ruめっき残存率が50 %となる時点の荷重を「50 %剥離荷重 (F_{n50})」と定義した。

図1 F_{n50} の求め方の例

3 結果と考察

表2に硬さ試験の結果を示す。Ruめっき膜は銅基板と比較して著しく高い硬さおよび弾性率を示した。銅

基板とRu膜の機械特性差は、スクラッチ試験時の応力分布や剥離挙動に影響を及ぼすと考えられる。

蛍光X線による膜厚測定結果を図2に示す。薄膜化条件でめっきしたデータに-thin filmを付す。薄膜化条件のめっき膜は基本浴の0.4~0.5倍の膜厚である。また、使用した高分子系添加剤が析出抑制作用を有しているため、めっき浴BのRu膜厚のほうめっき浴Aよりわずかに薄くなっている領域が多かった。Ruのような貴金属めっきにおいては、大電流密度領域は水素発生の影響により電流効率が下がるため、膜厚の増加率が低下する傾向が現れている。

表2 硬さ測定結果

特性	銅基板	Ruめっき膜
押込み硬さ H_{IT} / GPa	0.61 $\pm$ 0.02	9.62 $\pm$ 1.92
ビッカース硬さ換算値		
HV^* / kgf mm ⁻²	56.5 $\pm$ 1.7	889 $\pm$ 177
押込み弾性率 E_{IT} / GPa	2.39 $\pm$ 0.12	167 $\pm$ 33

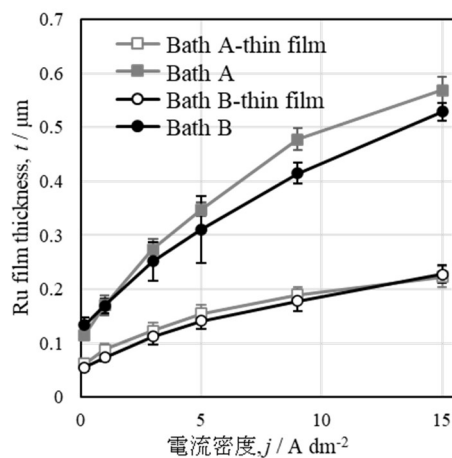


図2 各電流密度におけるRuめっき膜厚

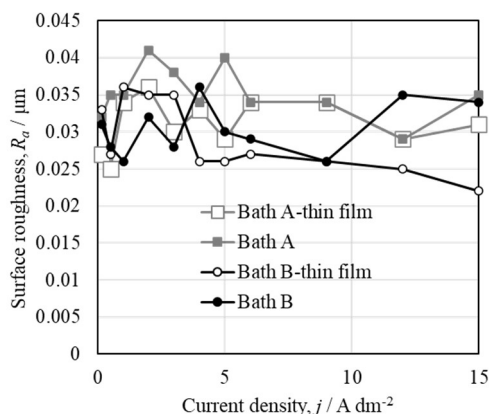
図3 各電流密度における表面粗さ (R_a)

図3にレーザー顕微鏡で測定したスクラッチ試験前試験片の表面粗さを示す。ハルセル試験では、試験片上の電流密度分布に応じて表面粗さが変化することが予想される。



図4 めっき浴A（薄膜化条件）における F_n500 の位置

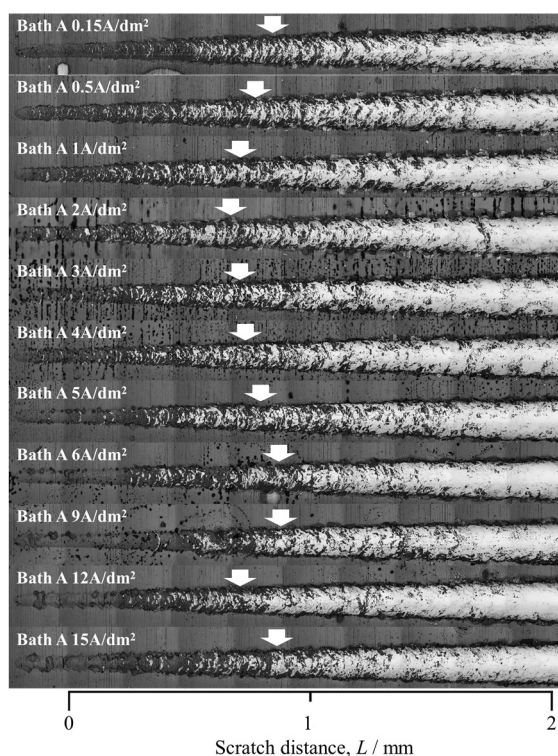


図5 めっき浴Aにおける F_n500 の位置



図6 めっき浴B（薄膜化条件）における F_n500 の位置

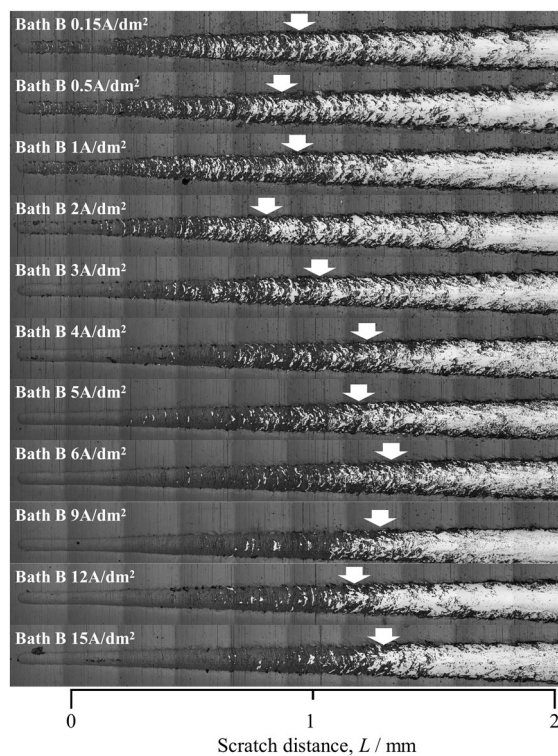


図7 めっき浴Bにおける F_n500 の位置

試験片表面の R_a は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲で変動した。しかし、スクラッチ痕の押込み深さ（数十 μm ）と比較して十分小さい値であることから、本検討における密着性評価への影響は限定的であると考えられる。図4

～7にめっき浴ごとの試験片の光学顕微鏡像と、解析によって得られた F_{n50} の位置を矢印で示した。画像中では、暗色のRuめっきが剥離して明色の銅基板が露出する位置に応じて矢印位置が変化していることが確認できた。このことから、採用した F_{n50} の解析法は妥当であると考えられる。

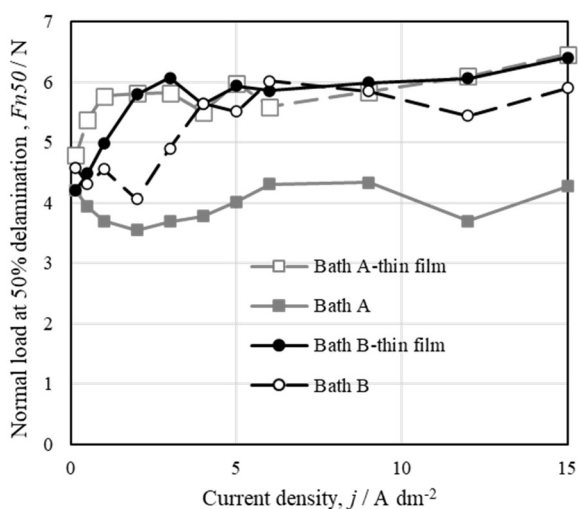


図8 各電流密度における F_{n50}

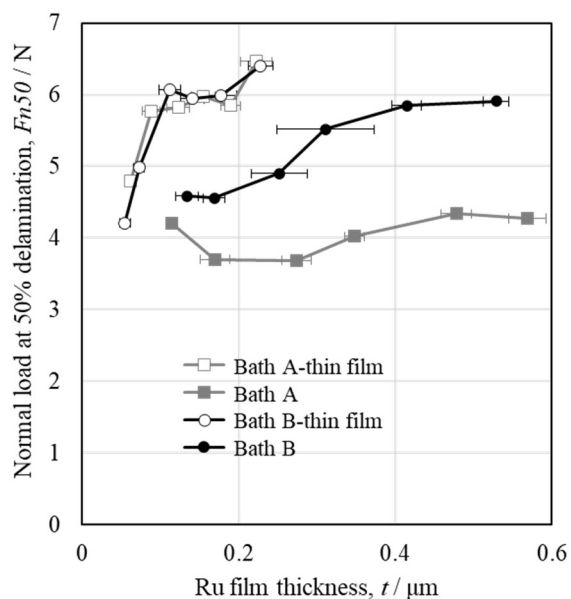


図9 膜厚ごとの F_{n50}

図8に各電流密度における F_{n50} を示す。電流密度が小さい領域では、 F_{n50} が低く見積もられていることから、Ruめっきの銅基板に対する密着性が低くなっていることが示唆された。一方で、電流密度が大きい領域ではめっき浴A以外では F_{n50} が増加したことから、密着性が高まっていることが示唆された。図9に、膜厚ごとの F_{n50} を示す。一般に、硬質めっき膜では膜厚の

増加に伴い膜強度が向上し、スクラッチ試験における剥離荷重も増加すると考えられる。しかし、本検討では薄膜化条件のほうが、 F_{n50} が大きく、密着性が向上する傾向を示した。この原因として、膜厚が増加するとめっき膜の内部応力が増加するため、剥離しやすくなった可能性が示唆された⁷⁾。本検討では、Ru膜が極めて薄い膜であったため、X線回折を用いた残留応力測定法が困難であり、今後の検討課題であると考えている。

4 まとめ

銅基板上のRuめっきに対し、スクラッチ試験と画像解析を用いた F_{n50} の評価法を検討した。電流密度および膜厚によって密着性が変化し、薄膜条件で高い F_{n50} を示し、密着性が向上する傾向が確認された。本手法はRuめっきの密着性を定量的に評価する手法として有効である可能性が示された。

謝辞

本研究は大谷化学工業（株）の支援の下に行われた。

5 参考文献

- 1) M. C. Damayanti, T. Sriitharan, Z. Gan et al. : Journal of The Electrochemical Society, vol. 153, No. 6, pp. J41-J45 (2006)
- 2) Tai Chen Kuo, Yin Hsien Su, Wen Hsi Lee et al. : Microelectronic Engineering, vol. 162, pp. 27-33 (2016)
- 3) Paul C. Hydes : Platinum Metals Review, vol. 24, No. 2, pp. 50-55 (1980)
- 4) Benjamin Beake : Tribology International, vol. 39, No. 12, pp. 1443-1451 (2006)
- 5) J. Valli : Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 4, No. 6, pp. 3007-3014 (1986)
- 6) 寺門 龍一, 長坂 秀雄 : 金属表面技術, 27巻, 12号, pp. 676-680 (1976)
- 7) P. Gopal Ganesan, M. Eizenberg : Materials Science and Engineering B, vol. 103, No. 3, pp. 213-218 (2003)