

Title	触媒フリー無電解銅めっきプロセスによるフッ素樹脂 表面の高密着性銅メタライジング		
Author(s)	是津, 信行; 山村, 和也		
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 154, p. 20-26		
Version Type	VoR		
URL	https://hdl.handle.net/11094/7106		
rights			
Note			

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」

拠点リーダー:山内 和人(工学研究科)

事主作准备	

	-		
氏	名	所属・役職	GCOEでの役割
	⊈ni	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻、	拠点形成計画総括、新世代製造プロセスによる教
ЩМ	ተዛሌ	附属超精密科学研究センター)・教授	育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
空 尹	360	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻、	実践教育企画総括、機能表面創成プロセスの開発
女氏	涤	附属超精密科学研究センター)・教授	
*		工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	広報総括、次世代半導体電子デバイスの開発
総理		教授	
	*** =1	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	グローバルコミュニケーション教育企画総括、自己組織
察 原 俗 司	俗可	教授	化によるナノファブリケーション・ナノデバイスの開発
遠藤勝		工学研究科(附属超精密科学研究センター)・	運営企画総括・センター運営担当、超精密非球面
	勝義	教授	形状測定法の開発
			産学連携総括・センター運営総括、新機能薄膜・
渡部	平司	密科学研究ヤンター)・教授/センター長	ナノ構造創成プロセスの開発
		工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	国際化支援総括、計算機シミュレーションによる
笠井	秀明	教授	プロセス機能の解明
		丁学研究科(精密科学・応田物理学専攻)・	グローバルコミュニケーション教育企画担当 第一原理計
森川	良忠		「「「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」
		工学研究科(特容科学・応田物理学専攻)・	グローバルコミュニケーション教育企画相当 き
菅原	康弘		
		7212	国際化古塔田当、三雄能化右機半道体デバイマの
竹谷	純一	産業科学研究所・教授	国际化文仮担当、同城能化行城十等件ノバイスの 関発
		工学研究科(特家科学、広田物理学専攻)。	用光 国際化士授中半 十年にプニブフにトス低泪、声
垣内	弘章	上子研九件(相名件子・心用初珪子导攻)・	国际化又抜担ヨ、入丸圧ノノスマによる低温・同
中野	元博	上字研究科(有密科字・心用物理字 専攻)・	日C京使・評価総括、美政教育企画担当、計昇機ンミュレーン
			ヨンによるノロセステサイン、新機能光テハイス・システムの開発
佐野	泰久	上字研究科(有密科字・心用物理字 専攻)・	連宮企画担白、大気圧ノフスマ、肥保心用による
			次世代半導体テハイス用基板の開発
後藤	英和	上字研究科(精密科字・応用物理字専攻、	クローハルコミュニケーション教育企画担当、超純水のみによる低環境負荷型加
		附属超精密科字研究センター)・准教授	」・洗浄フロセスの開発、放射光・EUVL用光字素子の超精密加上と計測・評価
l I I I I	和也	工学研究科(附属超精密科学研究センター)・	産学連携・センター運営担当、大気圧プラスマおよびウェ
	14 0	准教授	ットブロセスによる高機能材料の超精密加工法の開発
志村	麦功	工学研究科 (生命先端工学専攻)・准教授	運営企画担当、放射光による表面・界面の結晶学
707 3			的評価
Dino V	Vilson	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	国際化支援担当、計算機シミュレーションによる
Ageric	o Tan	准教授	表面反応機構の解明
Voniu	in L L	工学研究科 (精密科学・応用物理学専攻)・	国際化支援担当、走査型プローブ顕微鏡による各
ranju		准教授	種機能表面評価
+#	中日	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻、	実践教育企画担当、大気圧プラズマによる Si 系薄
人梦	広首	附属超精密科学研究センター)・助教	膜の高能率形成プロセスの開発
	/7本	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能
1月馬	1)建太	准教授	表面原子・電子構造の評価
	彰	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	グローバルコミュニケーション教育企画担当、放射光を
齋滕		准教授	利用した高機能表面計測・評価システムの開発
	-	工学研究科(精密科学・応用物理学専攻)・	
赤井	恵		連宮企画担当、目己組織化による表面機能付与
			国際化支援担当、第一原理計算による超精密加工
小野	倫也		プロセスの解明とナノデバイスデザイン
1			

印:本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者

太字:低温センターから支援を受けている事業推進者

触媒フリー無電解銅めっきプロセスによる フッ素樹脂表面の高密着性銅メタライジング

工学研究科 †是津 信行(内線7294)

山村 和也

[†]E-mail: zettsu@upst.eng.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

情報の大容量化、高速処理にともなった電気信号の高周波化が進んでおり、配線基板にも高周波 への対応が要求される。電気信号の伝達速度はプリント配線基板の比誘電率の平方根に反比例し、 電気信号の減衰を小さくするためには、誘電正接の低い材料が好ましい。最近では、材料特性と生 産性に優れていることから、フッ素系高分子材料が注目されており、PTFEは-40から250 の広温 度範囲において比誘電率2.1、誘電正接0.0002を示す理想的な材料のひとつといえる^[1]。しかしな がら、PTFE表面は化学的に不活性であるため、そのままでは金属層との界面を強固に接合するこ とができない。

一般的には、ナトリウム・ナフタレン錯体をもちいたソフトエッチングによるPTFE表面の金属化 前処理がおこなわれてきた。親水性官能基の導入による表面エネルギーの増大と表面の粗化による アンカー作用の相乗効果により、1.0 N/mm以上の高い密着強度を得ることができる。しかしなが らGHz帯域の高周波を標的とした場合、表皮効果により導体/誘電体界面近傍に電界が集中するた め、誘電体表面を粗化することによって電子散乱に基づいた電気信号の損失が起こる。ナノレベル の平滑性を維持したまま、実用レベルで要求される0.65 N/mm以上の高密着性を実現する技術の開 発は急務といえる。

PTFE表面を金属化する手法としては、無電解めっき法が量産性、コスト面の双方で優れており、 リソグラフィとの融合により10 µmレベルの微細配線の描画が可能である。無電解めっき反応開始 触媒として、SnCl₂ とPdCl₂ を用いる二段階触媒法やSn-Pd混合コロイドを用いる一段階触媒法があ る。Snイオンは、Pdイオンを被めっき基材の表面に固定化するための接着層であり、かつ還元剤 としての役割を担うが、金属の析出に直接的な関係はなく、無電解金属めっきの析出反応を阻害す る触媒毒性を示す。Snイオンはめっき浴の汚染源となるため、被めっき基材をめっき浴に浸漬す る前には多段階の酸洗、水洗工程が必要になる。Snおよび、外部金属触媒を必要としない高密着 性無電解金属めっきプロセスの開発は、次世代型無電解金属めっき技術のブレイクスルーのひとつ といえる。

分子レベルの平滑性を維持したまま、Snや外部金属触媒を要することなく、PTFE基板表面への

高密着性銅メタライジングの実現を目的として、筆者らは、大気圧プラズマとナノレベルの自己組 織化プロセスを融合した、大気圧プラズマ化学液相堆積法による触媒フリー無電解銅めっきプロセ スの開発をおこなった。実用レベルで要求される0.65 N/mm以上の密着強度を数値目標とした。

2.触媒フリー無電解銅めっきプロセス[2-7]

考案した銅メタライジングプロセスの概要図を Fig.1 に示す。以下の5つの工程から構成されて いる: PTFE基板表面に大気圧ヘリウムプラズマを照射することにより、PTFE基板表面の脱フッ 素化および過酸化物ラジカル基のインプランテーション、 過酸化物ラジカルを起点とした、錯化 高分子鎖のグラフト重合、 ウエットプロセスによる、酢酸銅超薄膜塗布、 ヘリウムプラズマ照 射による銅イオンの還元と銅ナノドットの自発的形成と担持、 坦持した銅ナノドットを触媒核と した、触媒フリー無電解ダイレクト銅めっきによるめっき層の析出。



図1. 触媒フリー無電解銅めっきプロセスの概略図

3. 過酸化物ラジカル基のインプランテーション

自作した容量結合型プラズマ発生装置を用いて、大気圧ヘリウムプラズマ処理をおこなった。 13.56 MHzのRF電源を用い、微小空間に局在した高周波プラズマをスキャンすることにより,試料 全面にプラズマ処理をおこなった.ESRスペクトル測定から、プラズマ処理により332~336 mTの 範囲にプロードなピーク強度の増大が観測された(Fig.2)。g値から過酸化物ラジカル基(-COO・) に由来した共鳴ピークであることがわかった。ヘリウムプラズマ処理による脱フッ素化されたのち、 空気中の酸素や水蒸気と反応したことによって過酸化物ラジカル基が自発的に形成されたと考えら れる。

フッ素ポリマーには、中鎖ラジカルと末端鎖ラジカルの二種類の異なるラジカルの形成が知られ ており、側鎖が切断されて導入される中鎖ラジカルと主鎖が切れて導入される末端鎖ラジカルが ある^[8]。前者はg=2.04, g=2.002の 左右非対称形状、後者はg=2.016 の左右対称形状のスペクトルを示 す。30 s以上処理をおこなうとス ペクトルが非対称から対称形状に 変化したことから、末端鎖ラジカ ルの割合が増えたことを示唆して いる。TEMPOLを標準液に用い たラジカル数計測により、15 s 処 理では4.0x10¹¹ spin/mm³ 個のラ ジカルが形成されていることがわ かった。SEMおよびAFM観察か

らは、プラズマ処理によるPTFE



図2.大気圧ヘリウムプラズマ処理時間に対するPTFEシートのESRス ペクトル変化

シート表面形状の明確な変化を観察することはできなかった。5 x 5 µ m² 範囲におけるAFM計測から見積もった二乗平均粗さはそれぞれ、未処理が28.7 nm、プラズマ処理後が25.1 nmであったことから、表面形状を維持したまま過酸化物ラジカルをインプラントできたといえる。

4.ポリ4ビニルピリジン単分子鎖のグラフト重合

PTFE表面にインプラントした過酸化物ラジカル基を起点した、錯化高分子単分子鎖のグラフト 重合により、被めっき基材表面を粗化することなく金属層界面を強く接合することを試みた。錯化 高分子には、二価の金属イオンと容易に配位結合を形成するポリ4ビニルピリジン(P4VP)をも ちいた。P4VPのエタノール溶液をプラズマ処理後のPTFE基板上にスピン塗布した後、P4VPの良 溶媒であるホットエタノールをもちいて基板の洗浄をおこなった。洗浄後のPTFE基板のXPS-C1s およびN1s-XPSスペクトルを測定した結果、アルキレン鎖由来の284.6eVに中心をもつC1sピークと ピリジン環由来のN1sピークが確認されたことから、PTFE基板上にP4VP鎖が共有結合を介して接 合されていることが示唆された。ATR-FT-IRスペクトルからも、1400cm⁻¹ ~ 1600cm⁻¹にかけてピリ ジン環のC-H伸縮振動と骨格振動に由来した吸収ピークが観測されたことから、グラフト後も P4VPはピリジン環の構造を保持していることがわかった。

5.自己組織化銅ナノドットの形成と担持

独自に開発したスリットナノコータを用いて、P4VP単分子鎖をグラフトしたPTFE基板上に酢酸 銅(CuAc)超薄膜を成膜した。P4VP/CuAc膜のCu2p,N1s-XPSスペクトル測定から、CuAc塗布後、 Cu 2p_{3/2}(932 eV)およびCu 2p_{1/2}(952 eV)由来のシグナルがそれぞれ観測できた。さらにP4VPの ピリジン環中に存在するイミンに由来した398.3 eVのピークがCuAc成膜後に高エネルギー側にシフ トしたことから、ピリジン環と銅イオンが配位結合し、Cu-N錯体を形成していることがわかった。 Cu-N錯体の形成により,CuAcの微結晶化が抑制され,均一な密度でCuAcが分散したP4VP/CuAc 超薄膜を作製することができた。

大気圧ヘリウムプラズマをもちいて、CuAcの分解、還元をおこなった。Fig.3に、処理時間に対 する(a)Cu2p-XPSスペクトル変化を示す。プラズマ処理時間の増加にともない、932 eV(Cu 2p_{3/2})および952 eV(Cu 2p_{1/2})のピーク強度や半値幅に変化が観られた。0~300 sにかけてピー ク強度が増大し、300 sで最大値を迎えたのち減少することがわかった。一方で、処理時間に対す る932 eVのピークの半値幅の変化を調べた結果(Fig.3(b))、0~300 sにかけては半値幅が減少し、 300 s以降は半値幅の変化が観測されなかった。プラズマ処理初期過程におけるピーク強度の増大 と半値幅の狭小化は、プラズマ中の荷電粒子やラジカルにより酢酸銅が分解され、Cu²⁺がCu(0)に 還元されたことを示唆している。一方、300 s以降は半値幅に変化がないことから、Cu(0)のCu²⁺ への酸化が原因でピーク強度が減少したとは考えにくい。



図3.大気圧ヘリウムプラズマ処理時間に対するP4VP/CuAc基板の(a)Cu2p-XPSスペクトル変化(b)932 eV (Cu 2p_{3/2})の半値幅の変化

SEM、AFMを用いてプラズマ処理による表面形状の変化を測定した。Fig.4にプラズマ処理時間 に対するSEM像の変化を示す。プラズマ還元処理により、試料表面にドット状の構造体が高密度 に形成された。XPSの測定の結果から、ドットの正体は金属銅であると考えられる。プラズマ処理 初期過程においては、AFMでのみ観察可能な粒径10-20 nmと、SEMで検出可能な粒径50 nmのドッ トが形成されており、処理時間にともなってドット粒径が増大したことから、プラズマ下において 銅ナノドットが結晶成長していることがわかった。銅ナノドットは三次元的に成長し、処理時間 600 s以上では粒径100 nm、高さ150 nmに到達した。

一方で、プラズマ初期過程で観測されたていた、粒子径10-20 nmの高密度ナノドットは完全に消 失し、試料表面上に存在する銅ナノドット数が明らかに減少していることがわかった。これらの結 果は、プラズマ処理初期過程において同時に形成されていた10 nmサイズの微小ドットと30-40 nm サイズのナノドット間における物質移動を示唆しており、大気圧プラズマ下においてオストワルド 熟成機構に基づいたナノドットの結晶成長が起きていることを世界で初めて観測した。物質移動を ともなう結晶成長が要因で、プラズマ処理300 s以降のCu2p-XPSスペクトルのピーク強度が減少し たと考えられる。



図 4 . 大気圧ヘリウムプラズマ処理時間に対する P4VP/CuAc表面のSEM像変化: (a) 60 s (b) 150 s (c) 300 s (d) 450 s (e) 600 s (f) 1200 s。スケールバーは1000 nm.

6.触媒フリー無電解ダイレクト銅めっき

還元処理300 s後の試料を市販の無電解銅めっき浴に浸漬した後、5 秒以内に無電解銅めっき層の 析出を目視で確認した。一般的な金属化前処理技術では、無電解めっき反応開始までに30-180 s程 度のtime-lagを要することから、大気圧ヘリウムプラズマ還元により、触媒活性の高い表面が得ら れていると考えられる。プラズマ還元処理時間の異なる試料を作製し、無電解銅めっき浴浸漬時間 に対するモルフォロジ変化をSEM観察により追跡した結果、還元処理時間150 s及び300 sの試料で は、120 sの無電解銅めっき時間により試料全面に無電解銅めっき層が形成された一方で、還元処 理時間が450 s及び600 sの試料では、浸漬時間120 sにおいても試料全面が無電解銅めっき層で完全 に被覆されることはなかった。大気圧ヘリウムプラズマを用いて形成、坦持した銅ナノドットの形 状や密度が、その後無電解銅めっき層の析出特性に著しく影響を与えることを示唆している。プラ ズマ還元処理を過多におこなうと、銅ナノドットが必要以上に成長し、試料面の銅ナノドット被覆 率低下を招くことがわかった。

JIS K6854-1に基づいた90°剥離試験により、PTFEと無電解銅めっき層界面の密着強度の実測を おこなったところ、最大で1.81 N/mmの密着強度が得られた。これは、実用レベルで要求される値 を大きく上回り(0.65 N/mm)、従来広い範囲で用いられてきたナトリウム・ナフタレン錯体をもち いたソフトエッチングによる金属化前処理と同等またはそれ以上の値が得られることがわかった。

7.まとめ

大気圧プラズマ処理とナノレベルの自己組織化プロセスを融合することにより、PTFE表面を粗化することなく、基材の加工時に形成された表面形状を維持したまま、Snや外部金属触媒を要することなく高密着性銅メタライジングに成功した。PTFEと無電解銅めっき層界面の密着強度は、 実用レベルで要求される0.65 N/mmを大きく上回る、1.81 N/mmが得られた。今後は、実用レベルの基板サイズへの展開、さらには、プラズマプロセスとウェットコーティングプロセスを連続処理 可能とするプロセス装置を開発することにより、本技術を環境低負荷型金属化前処理技術の世界標 準化に挑戦する。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金挑戦的萌芽研究、兵庫県COE推進事業、NEDOイノベーション実 用化助成事業、グローバルCOEの支援を受けておこなったものである。

参考文献

- [1] S.V. Gangal, in: J.I. Kroschwitz (Ed.), Polytetrafluoroethylene, Homopolymer of Tetrafluoroethylene, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 577.
- [2] N. Zettsu, H. Ito, and K. Yamamura, Thin Solid Film. 516 (2008) 6683-6687.
- [3] N. Zettsu, H. Ito, and K. Yamamura, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5284-5288.
- [4] H. Akiyama, N. Zettsu, K. Yamamura, Thin Solid Film. 518 (2009) 3551-3554.
- [5] H. Akiyama, K. Yamamura, N. Zettsu, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 35 (2010) 817-820.
- [6] 是津信行,山村和也「誘電体基材表面の触媒フリー金属化方法および金属膜付き誘電体基材」 特開2010-156022(2010/7/15)
- [7]是津信行,山村和也「誘電体基材表面の触媒フリー金属化方法および金属膜付き誘電体基材」
 特願2010-208747(2010/9/17)
- [8] T. R. Dargaville, D. J. T. Hill, A. K. Whittaker, Radiation Phys. Chem., 62 (2001) 25-31.