

S24006

硬X線光電子分光法による銅／フッ素樹脂界面の非破壊分析のための Ar スパッタリング条件の調査

Investigation of Ar sputtering conditions for non-destructive hard X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the Cu/fluoropolymer interface

大久保 雄司^a, 才津 良太^a, 有本 太郎^{a,b}, 今田 真^cYuji Ohkubo^a, Ryota Saitsu^a, Taro Arimoto^{a,b}, Akinori Irizawa^c, Shin Imada^c, Daisuke Shibata^c^a大阪大学大学院工学研究科, ^bウシオ電機株式会社, ^c立命館大学 SR センター^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bUSHIO Inc., ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ohkubo@prec.eng.osaka-u.ac.jp

HAXPES 測定によって Cu 薄膜／フッ素樹脂界面を非破壊分析するためには、Cu 薄膜表面の自然酸化膜や有機吸着物を Ar スパッタリングによって事前に除去して、界面のみの情報を抽出する必要がある。メインチャンバーの真空度が 10^{-6} Pa であった場合は、12 min スパッタリングしても O1s および C1s の XPS スペクトルにおいてピークが残存した。一方、メインチャンバーの真空度が 10^{-8} Pa であった場合は、7.5 min スパッタリングによって O1s および C1s の XPS スペクトルにおいてピークが消失し、Cu 薄膜表面の自然酸化膜や有機吸着物が除去されていることを確認した。HAXPES 測定前の Ar スパッタリング中の真空度が重要であることが示された。

In order to non-destructively analyze the Cu thin film/fluoropolymer interface by hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES), it is necessary to remove the native oxide layer and organic adsorbates on the Cu thin film surface by Ar sputtering prior to measurement, thereby isolating information from the interface. When the vacuum level in the main chamber was 10^{-6} Pa, residual peaks were still observed in the O1s- and C1s-XPS spectra even after 12 minutes of sputtering. In contrast, when the vacuum level was improved to 10^{-8} Pa, the peaks in the O1s- and C1s-XPS spectra disappeared after 7.5 minutes of sputtering, confirming that the native oxide layer and organic contaminants on the Cu surface had been removed. These results indicate that maintaining a high vacuum during Ar sputtering is critical for the effective preparation of samples for HAXPES analysis.

Keywords: Plasma treatment, HAXPES, Fluoropolymer, Adhesion, Non-destructive interface analysis

背景と研究目的

次世代の通信規格である6G通信用のフレキシブルプリント配線板 (Flexible printed circuits : FPC) は高周波化に対応する必要がある。つまり、周波数が増加した際に生じる伝送損失を低減する必要がある。伝送損失を低減するためには、樹脂基板材料の比誘電率Dkと誘電正接Dfが共に小さい材料を選定することが有効である。FEP (パーフルオロエチレンプロペンコポリマー) はフッ素樹脂の1種であり、既存材料である変性ポリイミド樹脂や液晶ポリマーよりもDkとDfが共に小さいため、FPCの基板材料として適している。しかし、FEPは異種材料との接着性が乏しいという欠点を有しているため、何らかの表面処理によって接着性を向上する必要がある。筆者らの研究グループでは、FEPに対して大気圧Heプラズマ処理をおこない、Cuスパッタリング膜／FEPの接着強度を大幅に増加した実績がある^[1]。接着メカニズムを解明するためには、界面の化学状態を知る必要があり、非破壊分析が可能である硬X線光電子分光法 (HAXPES) を実施しようとしたが、Cuスパッタリング膜／FEP試料のCu表面には自然酸化膜や有機吸着物が存在しており、界面の情報を抽出できないことがわかった。そこで、本研究では、界面のみの情報を抽出するために、自然酸化膜由来のO1s-XPSのピークと有機吸着物由来のC1s-XPSのピークが消失する、最適なArスパッタリング条件を調査した。

実験

ダイキン工業製のFEPシート（ネオフロン NF-0250）を70 mm×45 mm に切り分け、アセトン（キシダ化学、純度99.0 %以上）と純水でそれぞれ1 minずつ超音波洗浄し、N₂ガス（イワタニファインガス、純度99.99 %）を吹き付けて乾燥させた。洗浄済みのFEPに対して、大気圧Heプラズマ処理を100 s実施した。プラズマ処理中のFEP表面温度を放射温度計で測定したところ、最高153℃であった。

マグネトロンスパッタリング装置（大阪真空機器製作所、MS-3C100L）を用いて、未処理FEPとプラズマ処理済みFEP表面上に厚さ15 nmのCu薄膜を成膜し、Cu/FEP試料を作製した。

立命館大学SRセンターにて、クリーニング目的のArスパッタリングとXPS測定を交互に実施した。クリーニング目的のArスパッタリングの条件は、照射領域 2×2 mm²、加速電圧0.5 kVとした。

測定装置として2つのX線源を有するHAXPES装置（ULVAC-PHI、PHI Quantes）を使用し、X線エネルギーが1486.6 eVであるAl-K α 光源を用いてXPS測定した。MultiPakを使用して、測定したXPSデータを解析した。

結果、および、考察：

真空中度 10⁻⁶ Pa 下で Ar スパッタリングした Cu/FEP 表面においては、Ar スパッタリングを 12 min 実施しても C1s-XPS スペクトルにおけるピークと O1s-XPS スペクトルにおけるピークが残存した。一方で、試料を入れて一晩待ち、真空中度 10⁻⁸ Pa まで下げてから Ar スパッタリングを 7.5 min 実施すると、C1s-XPS スペクトルにおけるピークが消失し、O1s-XPS スペクトルにおけるピークも消失した。これらのことから、有機汚染物も自然酸化膜も完全に除去されたことを確認した。真空中度が十分に高くない状態で Ar スパッタリングすると、微量の有機汚染物の再付着や微量の酸素の再付着による酸化が起これ、クリーニングが不十分であったが、真空中度を高めて Ar スパッタリングすることで、非破壊分析に適した試料が得られることを実証した。今後は、この Ar スパッタリング条件を適用後に HAXPES 測定を実施し、界面の情報のみを抽出する予定である。

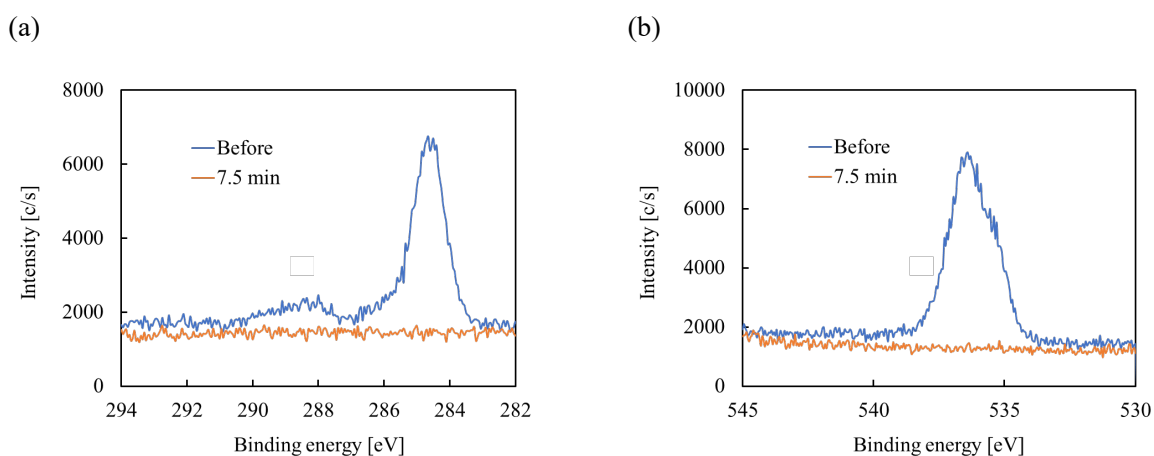


Fig. 1 真空中度 10⁻⁸ Pa 下で Ar スパッタリングした Cu/FEP 試料表面の XPS スペクトル (a) C1s-XPS, (b) O1s-XPS

参考文献

[1] 才津良太 他, 接着界面科学研究会 接着界面科学シンポジウム 講演要旨集 (2023) pp.25.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は「表面技術協会 第 151 回講演大会（2025 年 3 月 12 日）」にて成果公開した。