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

Non-destructive analysis of the Cu/fluoropolymer interface by hard X-ray photoelectron spectroscopy

<u>大久保 雄司 a</u>, 才津 良太 a, 有本 太郎 a,b, 今田 真 c Yuji 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

Cu 薄膜/フッ素樹脂界面を HAXPES 測定により非破壊分析した。Cu 薄膜表面には、自然酸化膜 や有機吸着物が存在しており、それらを Ar スパッタリングによって除去後に、HAXPES 測定を実 施した。Cu2p-HAXPES スペクトルから、プラズマ処理の有無によらず Cu は金属(Cu⁰)または一 価の酸化状態(Cu⁺)として存在していることがわかった。

The Cu thin film/fluoropolymer interface was investigated in a non-destructive manner using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES). Prior to measurement, a native oxide layer and organic adsorbates present on the surface of the Cu thin film were removed by argon sputtering. Analysis of the Cu2p-HAXPES spectra revealed that copper existed in either a metallic (Cu⁰) or monovalent (Cu⁺) oxidation state, irrespective of plasma treatment.

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

<u>背景と研究目的</u>

6G通信の実現・普及に向けてフレキシブルプリント配線板(Flexible printed circuits: FPC)の高 性能化が求められている。さらに通信速度を高速化するためには、信号の高周波化が必要であるが、 高周波化すると、FPCに高周波電流が流れた時の伝送損失が増加してしまう。そこで、伝送損失を 低減するために、比誘電率Dkと誘電正接Dfが共に小さい材料への代替が進められている。フッ素樹 脂の1種であるFEP(パーフルオロエチレンプロペンコポリマー)は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が、異種材料との接着性が乏しいという欠点を有している。そこで、 我々の研究グループでは、FEP表面に対して大気圧プラズマ処理をおこない、FEPの表面粗さを増加 せずに高い接着性が得られる条件を探索し、Cuスパッタリング膜/FEPの間で高い接着強度が得ら れた^[1]。界面の化学状態を調査するために、GCIB(ガスクラスターイオンビーム)によるエッチン グとXPS(X線光電子分光法)を繰り返すことで、深さ方向分析および界面の化学結合状態分析を おこなったが、Cu/FEP界面でミキシングが起こり、正確な界面分析にならなかった。そこで、本 研究では、通常のXPS(X線光電子分光法)よりも脱出深さが長いHAXPES(硬X線光電子分光法) により非破壊でCu/FEP界面の化学状態を調査した。

実験

フッ素樹脂試料として、FEPシート(ダイキン工業、ネオフロン NF-0250)を70 mm×45 mm に 切り分けたものを使用した。これらの試料をアセトン(キシダ化学、純度99.0%以上)と純水でそ れぞれ1 minずつ、超音波洗浄器(アズワン、US-4R)を用いて超音波洗浄した。その後、N2ガス(イ ワタニファインガス、純度99.99%)を吹き付けて試料を乾燥させた。プラズマによるFEPの表面改 質は、大気圧He下で交流電圧を印加し誘電体バリア放電を発生させる、大気圧グロー放電によりお こなった。プラズマ照射時間は100 sとした。処理中のFEP表面の最高温度は153℃であった。

Cuスパッタリング膜/FEPを作製するために、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、未処理とプラズマ処理をおこなったFEP表面上にCu膜(厚さ15 nm) を成膜した。

FEP上にCuをマグネトロンスパッタリングにより成膜した後に大気暴露すると、Cu膜表面には自然酸化膜の形成や有機汚染の吸着が発生してしまった。そこで、HAXPES測定前にArイオンスパッタリングによるCu膜表面のクリーニングを実施した。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、照射時間7.5 minとした。

立命館大学SRセンターにてHAXPES測定を実施した。測定装置としてX線のエネルギーが5414.9 eVであるCr-Ka光源のHAXPES装置(ULVAC-PHI、PHI Quantes)を用いた。照射径 ϕ 100 µm、加速 電圧20 kV、パスエネルギー26.00 eV、ステップサイズ0.05 eV、積算回数はC1s・O1sが75回、F1sが 50回、Cu2pが25回、光電子の脱出角 90°を条件とし、測定中は低速電子線と低速Arイオンの照射 により、帯電中和処理をおこなった。Cu⁰のピークが932.6 eVになるように帯電補正をおこなった[1]。 測定したXPSデータについてはMultiPakを使用して解析をおこなった。

結果、および、考察:

7.5 min の Ar スパッタリングによって C1s-XPS スペクトルにおけるピークが消失したことから、 Cu 膜表面の有機吸着物が完全に除去されたことを確認した。また、7.5 min の Ar スパッタリングに よって O1s-XPS スペクトルにおけるピークも消失したことから、自然酸化膜も完全に除去されたこ とも確認した。

上記の確認を実施した上で HAXPES 測定を実施したところ、C1s-HAXPES、F1s-HAXPES、Cu2p3/2-HAXPES スペクトルにおいてピークを検出したことから、FEP 上に Cu 薄膜が残存したま ま界面の光電子を検出できていることを確認した。Fig. 1 に Cu スパッタリング膜/未処理 FEP お よび Cu スパッタリング膜/プラズマ処理済 FEP の Cu2p3/2-HAXPES スペクトルを示す。 Cu2p3/2-HAXPES スペクトルからプラズマ処理の有無に関わらず、Cu は Cu⁰ または Cu⁺の状態で存 在していることがわかった。一方で、過去の研究の GCIB-XPS スペクトルで検出された CuO や CuF₂ が検出されなかったことから、CuO と CuF₂は GCIB エッチングの際に、新たに生成していると考え られ、非破壊測定である HAXPES 測定の有用性が示された。

Cu/FEP 界面において、Cu は Cu⁰または Cu⁺の状態で存在していることまではわかったが、Cu⁰ と Cu⁺の分離ができず、プラズマ処理の有無による違いを明確にすることができなかった。今後、 他の分光法による界面の Cu の価数評価を実施することで、Cu の価数の違いが接着強度に与える影 響を明らかにできると考えられる。





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。