

S24019

X 線吸収微細構造測定による Cu 膜／フッ素樹脂界面の Cu の価数評価

Valence state evaluation of Cu at the Cu-film/fluoropolymer interface by X-ray absorption fine structure analysis

大久保 雄司^a, 才津 良太^a, 有本 太郎^{a,b}, 入澤 明典^c, 今田 真^c, 柴田 大輔^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

Pt 薄膜／Cu 薄膜／フッ素樹脂サンプルの Cu の価数を評価するため、XAFS 測定を実施した。Cu 厚さが 5, 10 nm のサンプルにおいては、Cu⁰ と Cu⁺に近いスペクトルが得られたが、プラズマ処理と未処理でスペクトル形状に差異はなかった。Cu 厚さが 2 nm のサンプルにおいては、Cu²⁺に近いスペクトルが得られ、酸化防止用の Pt キャップ層厚さが不十分であることが明らかになった。

To evaluate the valence state of Cu in the Pt/Cu/fluoropolymer samples, XAFS measurements were performed. For samples with Cu thicknesses of 5 and 10 nm, spectra resembling those of Cu⁰ and Cu⁺ were obtained, and no significant spectral differences were observed between the plasma-treated and untreated samples. In contrast, the sample with a Cu thickness of 2 nm exhibited a spectrum similar to that of Cu²⁺, indicating that the Pt capping layer intended for oxidation prevention was insufficient.

Keywords: Plasma treatment, Cu-L₂ and Cu-L₃ XANES, Fluoropolymer, Adhesion, Interface

背景と研究目的

フッ素樹脂はその数多くの優れた特性から様々な産業分野で利用されている。誘電特性にも優れていることからプリント配線板の基板材料としての利用拡大が期待されている。しかし、フッ素樹脂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。我々はこれまでフッ素樹脂に対して大気圧プラズマ処理をおこなうことで、表面を粗化せずに Cu との非常に高い接着強度を得ることに成功している^[1]。このプラズマ処理はフッ素樹脂の表面粗さを維持したまま、官能基を導入することができ、金属層との高い接着性を発現することが可能である。基板と配線界面の平滑性を維持したまま回路形成が可能であるため、従来のアンカー効果に変わる次世代プリント基板製造プロセスとしての期待が高まっている。

しかし、プラズマ処理による接着性向上のメカニズムは完全には解明されていないため、貴学の HAXPES (硬 X 線光電子分光法) 装置により界面の化学結合状態の解析をこれまで複数回にわたり実施してきた。これまでの評価により、その界面の化学状態について 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が、HAXPES スペクトルでは Cu⁰ と Cu⁺の結合エネルギーが近く、識別できなかった。そのため、Cu の価数の違いが接着強度に与える影響を調査するためには、他の分光法による界面の Cu の価数評価が必要である。そこで、本研究では XAFS (X 線吸収微細構造) 測定によって Cu の価数を調査した。

実験

フッ素樹脂試料として、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ずつ超音波洗浄したFEP (パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、ダイキン工業、ネオフロンNF-0250) を使用した。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。そして、ヘリウムガス大気圧プラズマ処理 (処理時間100 s、最高温度153℃) によってFEPを表

面改質し、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FEP表面上にCu薄膜を成膜した。Cuスパッタリング膜の膜厚は、2, 5, 10 nmの3種類とした。さらにその上に酸化防止用にキャップ層としてPtを10 nm成膜し、Pt/Cu/FEPの3層構造とした。

Pt/Cu/FEPサンプルに対して、立命館大学SRセンターのBL02XAFS測定装置を用いて、Cu-L₂端およびCu-L₃端のXAFS測定を実施した。電子収量法では、Pt由来のバックグラウンドが大きくなるため、蛍光収量法によりスペクトルを取得した。また、標準サンプルとして、Cu、Cu₂O、CuOについてもXAFS測定を実施した。

結果、および、考察

Fig. 1 に未処理およびプラズマ処理済 FEP 上に 2, 5, 10 nm の Cu を成膜し、さらにその上に酸化防止用にキャップ層として Pt を 10 nm 成膜したサンプルの Cu-L₂ 端と Cu-L₃ 端の XAFS スペクトルを示す。標準サンプルの測定から Cu の酸化状態 (Cu⁰, Cu⁺, Cu²⁺) によりスペクトル形状が異なることがわかった。次に、未処理およびプラズマ処理済 FEP 上に 2, 5, 10 nm の Cu を成膜し、さらにその上に酸化防止用にキャップ層として Pt を 10 nm 成膜したサンプルの XAFS スペクトルから、Cu 厚さが 5, 10 nm のサンプルにおいては、Cu⁰ と Cu⁺由来のスペクトル形状が得られた。しかし、プラズマ処理と未処理でスペクトル形状に差異はなく、価数の違いによる接着強度への影響は確認されなかった。一方、Cu 厚さが 2 nm のとき、未処理において、Cu²⁺由来のスペクトル形状が得られた。これは、酸化防止用のキャップ層厚さが不十分なために、Cu が CuO に酸化したものが検出されたためであると考えられる。フッ素樹脂側から酸化した可能性があるため、今後は両面に Cu 膜および Pt キャップ層を成膜し、酸化を防止した上で Cu の価数を正しく評価する。

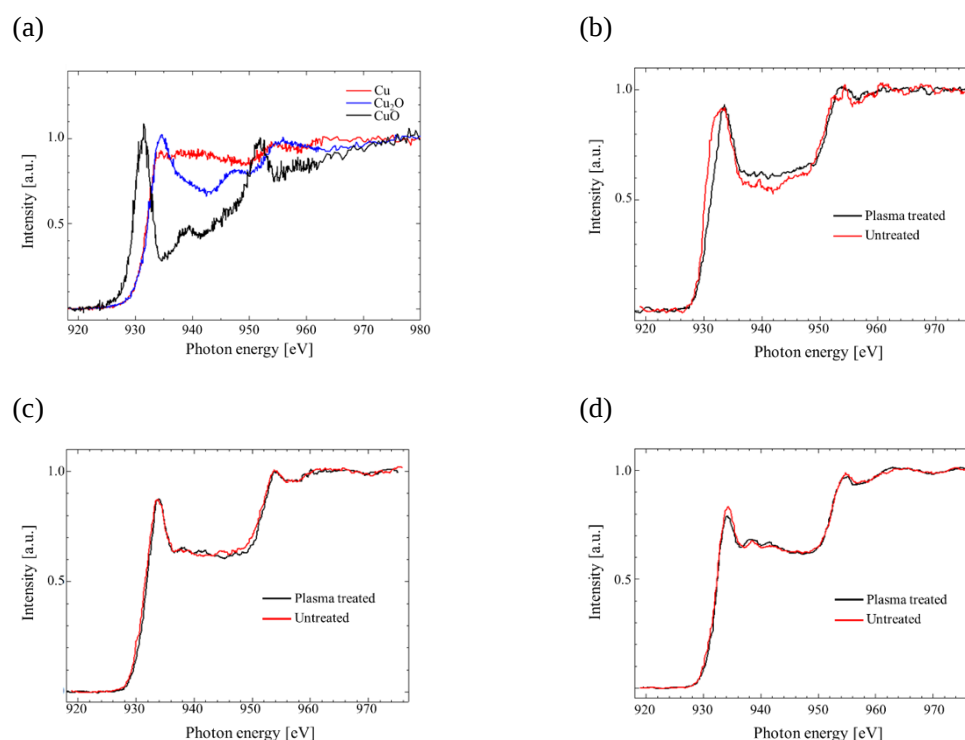


Fig.1 XAFS スペクトル (a) 標準試料, (b) Cu 厚さ 2 nm, (c) Cu 厚さ 5 nm, (d) Cu 厚さ 10 nm

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

- ・本研究成果では酸化防止が不十分であったため、十分な酸化防止を実施した上で再測定を実施した上で日本接着学会にて成果を公開する予定である。