

S25015

X 線吸収微細構造測定による Pt/Cu/フッ素樹脂界面の Cu の価数評価

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

大久保 雄司^a, 大林 彩乃^a, 入澤 明典^b, 今田 真^b, 柴田 大輔^b
Yuji Ohkubo^a, Ayano Ohbayashi^a, Akinori Irizawa^c, Shin Imada^c, Daisuke Shibata^c

^a 大阪大学大学院工学研究科, ^b 立命館大学 SR センター

^a Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

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

フッ素樹脂フィルム裏面からの酸素透過による Cu の自然酸化の影響を防止しつつ、Cu 薄膜/フッ素樹脂サンプルの界面における Cu の価数を評価するため、Pt 薄膜/Cu 薄膜/フッ素樹脂/Cu 薄膜/Pt 薄膜の 5 層構造を作製して XAFS 測定を実施した。プラズマ処理と未処理で XANES スペクトル形状に差異はなかった。測定後にわかったことだが、Cu 蒸着源が酸化していたため、プラズマ処理の有無にかかわらず 2 価の銅 (CuO) であることが明らかになった。

To evaluate the valence state of Cu at the interface of the Cu-film/fluoropolymer sample while preventing the influence of natural oxidation of Cu due to oxygen permeation from the backside of the fluoropolymer sheet, a five-layer structure consisting of Pt/Cu/fluoropolymer/Cu/Pt was prepared, and XAFS measurements were performed. No difference in the XANES spectral shape was observed between the plasma-treated and untreated samples. It was later found that the Cu evaporation source had been oxidized; therefore, regardless of plasma treatment, the Cu was present in the divalent state (CuO).

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

背景と研究目的

数多くの優れた特性を有するフッ素樹脂は、さまざまな産業分野で利用されている。特に半導体業界では、優れた耐薬品性を有することから、フッ素樹脂製配管は欠かせない材料である。また、誘電特性にも優れているため、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施すことで、表面を粗化することなく Cu との接着性を向上させることに成功してきた^[1]。樹脂基板と金属配線の界面の平滑性を維持したまま回路形成が可能であることから、従来のアンカー効果に代わる次世代プリント基板製造プロセスとして期待が高まっている。しかしながら、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。そのため、これまで貴学の HAXPES 装置を用いて、界面における化学結合状態の解析を複数回実施してきた。これまでの評価から、Cu 2p-HAXPES スペクトルに基づき、プラズマ処理の有無にかかわらず、Cu は金属状態 (Cu⁰) または一価の酸化状態 (Cu¹⁺) として存在していることが示唆された (S24010 課題)。しかし、XPS スペクトルでは Cu⁰ と Cu¹⁺ を明確に分離することができなかった。そのため、他の分光手法による界面 Cu の価数評価として XAFS 測定を実施した (S24020 課題)。その結果、プラズマ処理・未処理のいずれの場合においても、一部が Cu¹⁺ となっていることが、Cu L-edge 吸収スペクトルから示された (導通が保たれていることから、バルク部分は Cu 金属である)。一方、未処理の 2 nm 厚 Cu 試料では 2 価寄りの肩構造が観測され、フッ素樹脂フィルム裏面からの酸素透過による Cu の酸化により、Cu/フッ素樹脂界面における Cu の価数を正確に評価できなかった可能性が考えられた (実装基板では裏面は GND の Cu で覆われている)。そこで本課題では、フッ素樹脂の両面に Pt/Cu 層を形成することにより裏面からの酸化の影響を防止し、界面における Cu 価数の高精度評価を試みた。

実験

次世代高周波用基板向け樹脂材料として期待されている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）および純水を用いて、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。洗浄後、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。次に、プロセスガスとしてヘリウムガスを扱い、FEP に対して大気圧プラズマ処理（処理時間 100 s、最高温度 153 °C）を実施した。

その後、水晶振動子型膜厚モニター付きの真空蒸着装置（誠南工業株式会社）を用いて、FEP 表面上に Cu 薄膜を 10 nm 成膜した。さらに、大気暴露することなく、Cu 蒸着膜上に酸化防止用のキャップ層として Pt を 10 nm 成膜し、Pt 蒸着膜/Cu 蒸着膜/FEP シート積層体を作製した。同様の操作を FEP シートの裏面側にも施し、Pt 蒸着膜/Cu 蒸着膜/FEP シート/Cu 蒸着膜/Pt 蒸着膜からなる積層体を作製した。

得られた Pt/Cu/FEP/Cu/Pt 試料について、立命館大学 SR センターの BL02 に設置された XAFS 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 についても同様に XAFS 測定を実施した。

結果、および、考察

Fig. 1 に、標準試料（Cu, Cu₂O, CuO）と Pt/Cu/FEP/Cu/Pt 積層体（未処理およびプラズマ処理済）の Cu-L₂ 端および Cu-L₃ 端の XANES スペクトルを示す。標準試料の XANES スペクトルから、Cu の酸化状態（Cu⁰、Cu⁺、Cu²⁺）に応じてスペクトル形状が異なることが確認された（Fig. 1(a)）。次に、Pt/Cu/FEP/Cu/Pt 積層体の XANES スペクトルを比較すると、プラズマ処理によってスペクトル形状に変化は見られたものの（Fig. 1(b)）、いずれも CuO のスペクトルに類似していた。すなわち、本実験下では、プラズマ処理の有無による Cu 価数の違いは確認されなかった。前回（S24020 課題）とは異なり、FEP シートの両面を Pt でキャップすることで裏面からの酸化を抑制したにもかかわらず、CuO 成分のみが検出された。そこで実験手順を再確認した結果、Cu 蒸着源自体が酸化していた可能性が判明し、その影響により、プラズマ処理の有無にかかわらず Cu/FEP 界面の Cu が酸化していた可能性が高いと判断した。今後は、シャッターを閉じた状態で一定時間 Cu 蒸着を行い、蒸着源表面の自然酸化膜を除去した後に成膜を行う。その上で Pt キャップ層を形成し、界面における Cu の価数を正確に評価する予定である。

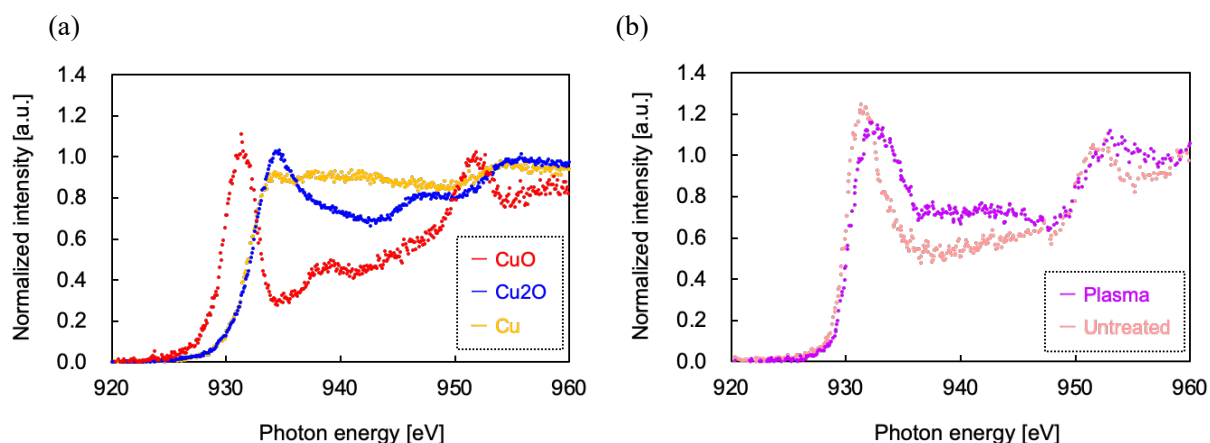


Fig. 1 Cu-L₂ 端と Cu-L₃ 端の XANES スペクトル (a) 標準試料, (b) Pt/Cu/FEP/Cu/Pt 積層体

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) pp25.

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 Cu 蒸着源が酸化していたため、Cu 蒸着源の問題を解決した上で再度 XAFS 測定を実施して日本接着学会または表面技術協会にて成果を公開する予定である。