

2022B0511

BL09XU

真空紫外光照射により表面改質した
COP フィルムと無電解めっき膜界面の HAXPES 解析
HAXPES Analysis of Interface in Electroless Plating on Cyclo Olefin
Polymer with Vacuum Ultraviolet Modification

有本 太郎, 三浦 真毅, 竹元 史敏
Taro Arimoto, Masaki Miura, Fumitoshi Takemoto

ウシオ電機株式会社
Ushio, Inc.

真空紫外光 (Vacuum Ultra Violet, VUV) 処理は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を狙った粗化处理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。めっき前処理として VUV 処理を導入することで、化学的な結合が形成され、めっき被膜の密着強度が向上することが確認されている。しかしながらそのメカニズムは未だ明らかにされていない。密着に寄与する要因解析の一つとして、無電解 Cu めっきの触媒として作用する Pd 粒子の界面での挙動を捉える事が重要であると考えている。今回、Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) により、めっき密着界面の深さ分解測定を行った。結果、Pd 粒子は、基板樹脂とは結合せずに VUV 処理で形成された改質層内部に食い込む形で存在していることが分かった。

キーワード： エキシマランプ、真空紫外光、HAXPES、シクロオレフィンポリマー、密着性

背景と研究目的：

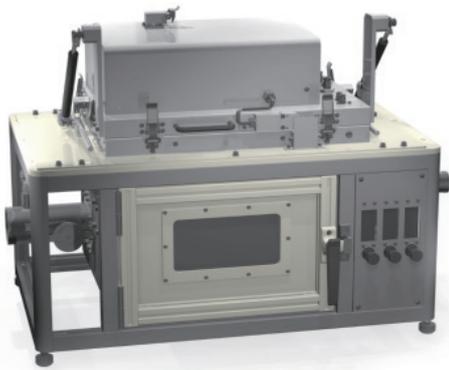
次世代通信規格である Beyond 5G/6G デバイスや自動運転を目指す車載機器などの技術開発により、プリント配線基板に求められる電気信号の高周波化が進んでいる。従来の製造方法では基板と配線界面の凹凸に起因するアンカー効果によりその密着を得ていた。しかし、高周波帯域では、電気信号が導体表面に集中して流れる表皮効果の影響が顕著に表れるため、表面粗度に依存する伝送損失が新たな課題となっている[1]。伝送損失を低減するために、基材と回路の間には、nm レベルの平坦性が求められており、従来の粗化处理による凹凸を利用したアンカー効果がなくても回路と基板の密着を得られるプロセスが要求されている[2]。Xe²⁺エキシマランプによる中心波長 172 nm の真空紫外光 (Vacuum Ultra Violet, VUV) を用いた処理は、光化学反応を利用した表面改質方法であり、基板表面を粗化することなく官能基の導入が可能である[3]。VUV 処理をめっき前処理として導入することで、基板とめっき膜の間に化学的な結合が形成されると考えられており、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、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[4]。これまで、VUV 処理後の表面状態は接触角評価、X 線光電子分光法 (以下 XPS)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) などにより確認してきた[5-10]。表面状態の分析により、VUV 処理後の基板表面には、COO⁻、-OH などの酸素系の官能基が導入されていることが確認できている。さらに、めっき被膜形成後のめっき被膜 (Cu) と基板界面を走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope, STEM) を用いて断面観察を行った結果、VUV 処理サンプルでは無電解 Cu めっきの触媒である Pd 粒子が基板樹脂側に入り込む形で分布していることが確認されている[5,6]。これにより、基板表面に導入された COO⁻、-OH 官能基と Pd あるいはめっき被膜の Cu とがなんらかの化学結合を形成し、密着に寄与していると考えている。しかし、結合状態についての直接的な観測はできておらず、界面でのメカニズムは未だ明らかにされていない。そこで VUV 処理を用いて形成されためっき皮膜と基板の界面を分析するために、硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) に着目した。光電子の脱出深さを考える場合、電子の物質内における非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) λ が目安になる。物質による絶対値の違いはあるものの、光電子の運動エネルギー E_k が 100 eV 以上の領域では λ は E_k が増えるにつれて単調に増加する[11-14]。一般的な実験室系 XPS

での励起源は主に AlK α 線 (1486.6 eV) または MgK α 線 (1253.6 eV) が用いられる。このような低励起エネルギー X 線を用いる XPS では、固体内部における光電子の IMFP が短く、検出深さが浅い。これに対し、5 ~ 12 keV のエネルギー X 線を励起源とする HAXPES では光電子の IMFP が 5 ~ 20 nm と市販されている実験室系 XPS の低エネルギー X 線源に比べ 2 ~ 5 倍長い[11-14]。例えば SiO₂ 中の電子の λ は、 $E_k = 1.4$ keV (Al K α 線 (1486.6 eV) で Si 2p 準位の電子を励起するのに相当) の時は 3.8 nm であるのに対し、 $E_k = 7.84$ keV (HAXPES において 7.94 keV で同準位を励起する場合に相当) の時は 15.6 nm と約 4 倍になる。分析深さを $d = 3\lambda$ とすると、HAXPES では SiO₂ の場合で 50 nm 弱、Au の場合でも 20 nm 近い深さまでの分析が可能になり、埋もれた界面の評価に有効な手段である[14]。本研究では、入射光エネルギーが 4.9 ~ 12 keV である BL09XU の 3 次元空間分解 HAXPES 装置を用いて、埋もれた界面の結合状態を非破壊で評価した。特に界面での密着に関与していると考えられる触媒粒子に着目してデプスプロファイリングを取得し、新規の知見を得ることができた。

実験：

・ COP-Cu めっき被膜試料

試料基材には高周波対応基板材料として開発された耐熱仕様の厚さ 75 μm のシクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer, COP) フィルムを用いた。VUV 照射装置 (ウシオ電機製 SVK Series、図 1(a) 参照) により乾燥空気内でサンプルに VUV を 1800 mJ/cm^2 照射して表面改質を行った。VUV 処理、めっき成膜、HAXPES 解析に至る評価プロセスを図 1(b) に示す。表面改質を施したサンプルを触媒液に浸漬させ、Pd 触媒を付与した後、還元剤として少量の Ni 種を添加した次亜リン酸浴の無電解銅めっき液に浸漬させて、Cu のめっき被膜を形成した。形成しためっき皮膜の厚みはおよそ 100 nm であり、このままでは界面に X 線が届かないため、前処理として Ar イオンスパッタでめっき被膜の約 3 mm Φ の領域をエッチングすることで薄片化した。薄片化したサンプルに対してめっき被膜側から励起光源を入射し、HAXPES の Survey Scan において C1s、O1s、Cu2p、Pd3d のピークが同時に現れたところを界面付近と考え、測定ポイントとした。(図 2 参照)。



Process	Temp.	Time
VUV Treatment	R.T.	
↓		
Sample #1 : Non-alkali treatment	65 °C	2 min
Sample #2 : Alkali treatment (NaOH aq.)		
↓		
Conditioning treatment	50 °C	5 min
↓		
Catalyst	50 °C	3 min
↓		
Accelerator	50 °C	1 min
↓		
Electroless Cu-Ni Plating		
↓		
Ar-ion sputtering	R.T.	30 ~ 50 min
↓		
HAXPES Measurement	R.T.	

図 1. (a) VUV 照射装置(SVK Series ウシオ電機製)

(b) サンプル評価プロセス

・ HAXPES 装置

BL09XU EH2 の 3 次元空間分解 HAXPES 装置 (図 3 参照) は、アナライザー (Scienta Omicron 社製 R4000-10kV) の前段に広角対物レンズを備えており、 $\pm 32^\circ$ の広い光電子取込角度を実現している。試料をアナライザー軸に対して表面平行方向が 40° を成すように配置し、アナライザーの $\pm 32^\circ$ 光電子取込角を利用することで、表面平行方向となす出射角 (TOA ; Takeoff Angle) が 10° (表面平行) から 70° までの光電子を取得できる[15-20]。スパッタにより薄片化した試料は一度、大気雰囲気に取り出し、すぐに HAXPES 装置のサンプルホルダに乗せ変えて装置内に導入後、真空引きを行いトランスファーロードにて測定槽に移動し HAXPES 測定を実施した。

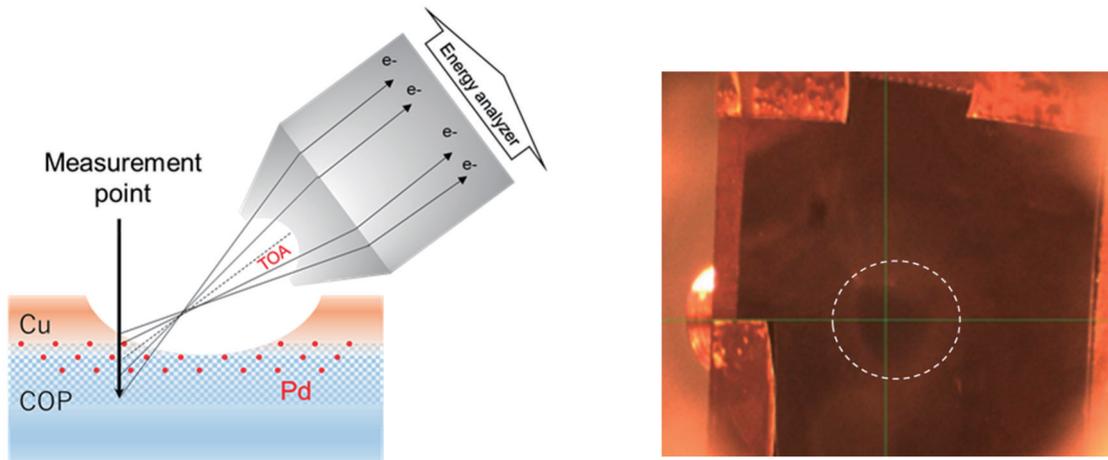


図 2. (a) COP-Cu めっき膜試料の模式図 (b) Ar スパッタ後（白丸内）の評価サンプル外観

・ビームライン

BL09XU EH2 では集光ミラーとして Kirkpatrick-Baez (KB)ミラーを使用することで μm オーダーに集光されたビームを利用できる。今回、単色化された励起エネルギー7940.09 eV の入射光を用いて、室温で評価を実施した。

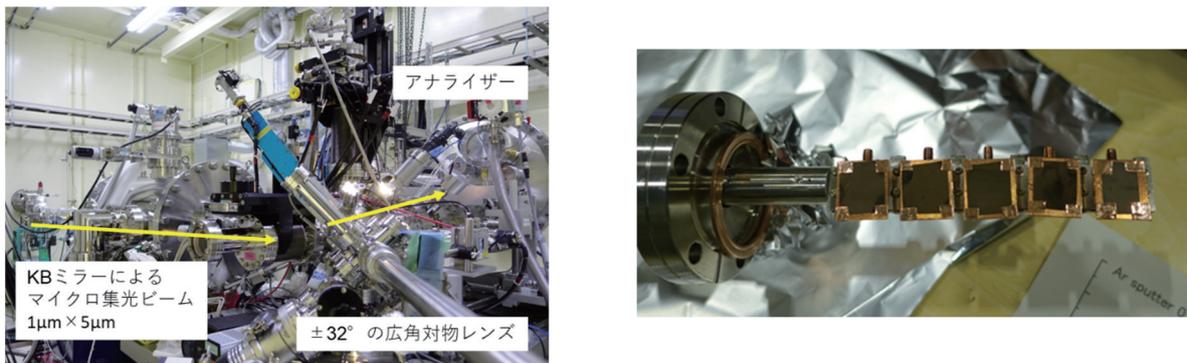


図 3. (a) 3次元空間分解 HAXPES 装置外観 (b) サンプルホルダ（ロードロックチェンバー）

結果および考察：

試料表面からの光電子の脱出角度：TOA (Take off Angle) を 40° に固定し、試料の角度を変えずに広角対物レンズにより $\text{TOA} \pm 32^\circ$ の角度分解計測による深さ分析を実施した。図4に C1s の Narrow Scan スペクトルを示す。光電子の取り込み角が浅い（表面側）ほどピーク強度は弱く、表面側は C の比率が小さいことが確認できた。Cu2p の Narrow Scan スペクトル（図5）は、C や O に比べて角度依存性は見られなかった。金属層と樹脂層が混ざり合う界面では Cu は均一に分布していると考えられる。O1s の Narrow Scan スペクトル（図6）では、 $\text{TOA} = 40 \text{ deg.}$ 以上の取り込み角では2つ山のピークに対し、 $\text{TOA} = 40 \text{ deg.}$ 未満では1つ山に近いピーク形状を示しており、検出角度の違いによりスペクトル形状に差が見られた。O1s スペクトルの取り込み角 $\text{TOA} = 20 \text{ deg.}$ および 70 deg. のスペクトルに対してピークフィッティングした結果を図7 (a), (b) に示す。C-O-C は取り込み角 70 deg. の方が存在比率が高く、C=O は取り込み角 20 deg. の方が多く存在していることがわかる。

界面近傍の深さ方向に対する Pd の結合状態の変化を確認するため、Pd 3d の Narrow Scan スペクトルを取得した（図7(a)）。Pd 3d ピークの高エネルギー側へのケミカルシフトは 1 eV 未満とごく僅かであり明らかな酸化物の存在を示す痕跡は見られなかった。このピーク位置の傾向は深さが変わっても変化はみられなかった。図7(b)に $\text{TOA} = 40 \text{ deg.}$ のデータに対して金属 Pd ($3d_{3/2} : 341.24 \text{ eV}$, $3d_{5/2} : 335.95 \text{ eV}$) と PdO ($3d_{3/2} : 342.0 \text{ eV}$, $3d_{5/2} : 336.7 \text{ eV}$) のそれぞれの結合エネルギーをピークフィッティングした結果を示す。Pd 全体の 30 %程度を PdO とすることで良いフィッティング結果を得られた。したがって、界面に存在する Pd の一部は酸化物である PdO の状態で

存在している可能性が高いと言える。次に Pd3d でのスペクトル面積の角度依存性を確認した (図 9)。取り込み角が増すに従ってピーク面積は増大して、TOA = 50 deg. でピーク面積が最大になり、再びピーク面積が減少する傾向が見られた。TOA = 50 deg. より広角側 (バルク側) は VUV により導入された改質層に相当する領域であり、微孔構造が形成されることでその内部に Pd が取り込まれたと考えられる。ただし、より深部のバルク側では微孔体積が小さくなり Pd 粒子が入り込めなくなるため、再び Pd 量が減少したと考えられる。

VUV 処理により COP 表面に COO-, OH-基が導入されるため、官能基が吸着サイトになり基板表面に Pd 粒子を担持すると予想している。また、VUV 処理後の触媒吸着量を ICP 発光分光分析法により定量分析すると、VUV 処理サンプルでは Pd 吸着量に増加が見られた [8]。そのため、密着には Pd の結合が寄与しており、VUV 処理サンプルでは C-O-Pd のような結合状態を形成していると想定していた。しかし、今回の結果より、触媒である Pd 粒子は、その一部が基板である COP と酸素を介して、間接的に結合しているが、主には金属単体で存在している可能性が高く、VUV 処理で形成された改質層内部に入り込む形で存在していると考えられる。また、その存在量は、VUV 処理により導入される微孔構造の体積空間に担持される量に依存すると考えられる。

したがって、次のようなプロセスでめっき被膜の密着機構が形成されていると考えられる。①Pd 粒子が VUV 処理により形成された基板表面の改質層に入り込む、②樹脂基板に入り込んだ Pd を起点としてめっきが析出されることで基板に対してめっき被膜の食い込みが生まれる。③さらに析出された Cu が O を介して結合を形成することで強固な密着が形

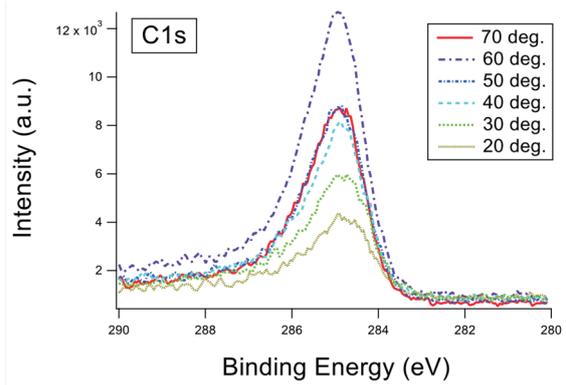


図 4. C1s の Narrow Scan スペクトル

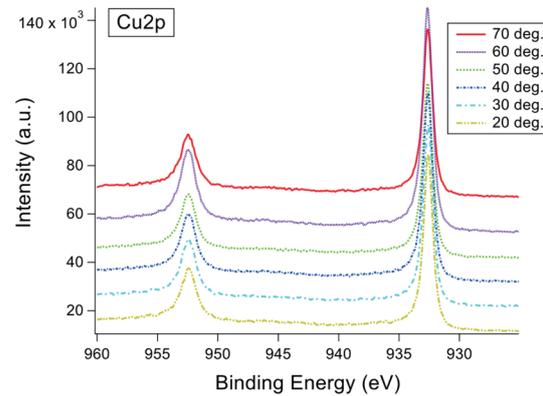


図 5. Cu2p の Narrow Scan スペクトル

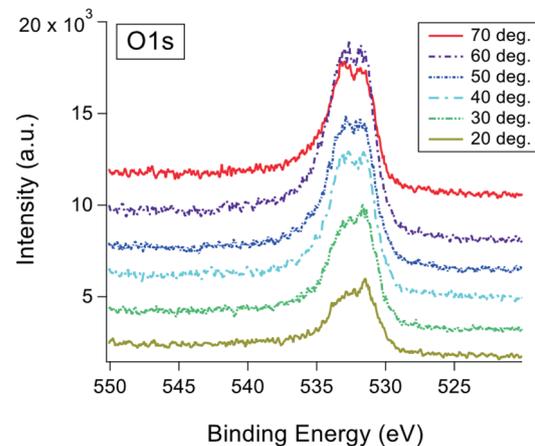


図 6. O1s の Narrow Scan スペクトル

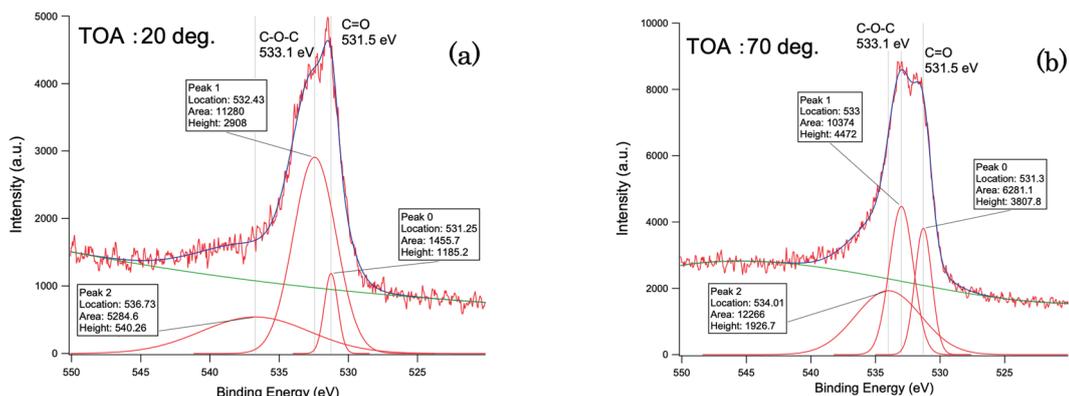


図 7. O1s の Narrow Scan スペクトルに対するピーク分離 (a) TOA : 20 deg., (b) TOA : 70 deg.

成されている。

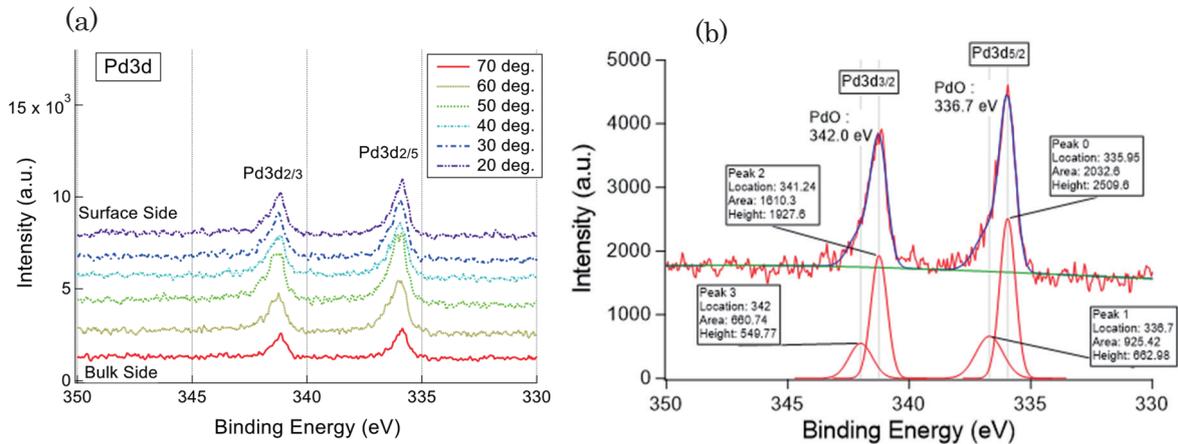


図 8. Pd3d の(a) Narrow Scan スペクトルおよび(b) TOA : 40 deg.でのピーク分離結果

結論：

本実験により、めっき被膜界面の結合状態を HAXPES により評価した。Pd 3d の角度分解能デプスプロファイリングにより界面近傍の Pd 触媒の結合状態が確認でき、VUV 前処理によるめっき被膜の密着強度向上のメカニズム解明につながる重要な知見が得られた。

今後の課題：

Pd 粒子の改質層への入り込みについては、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて断面の観察を行うことにより今後検証を行っていく。Cu と O の結合状態の特定については、光電子分光分析では Cu、Cu₂O の光電子ピーク (Cu 2p 3/2) の位置は非常に近く、両者を識別することは困難である。そのため、電子エネルギー損失分光法 (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) 分析などを用いての解析を検討している。また、VUV 処理のプロセス導入実用化のためには、より少ない照射量でめっき被膜の密着を上げることが必要である。引き続き、界面近傍の結合状態を調査することで、少ない照射量での密着強度向上の処理条件を探索していく必要がある。他の代替手段である低圧水銀ランプによる Ultra-violet (UV) 処理やプラズマ処理との比較も実施していく予定である。今回、HAXPES 評価を行うにあたり測定試料として Ar スパッタによるめっき膜の薄片化以外にあらかじめめっき膜厚を薄く析出した試料を準備していた。しかし、予想以上に膜厚が厚くなっており Survey Scan で Cl1s、O1s、Pd3d のスペクトルを確認することができなかった。Ar スパッタによる薄片化では、作業効率が悪く試料に対するダメージも懸念される。そのため、スパッタパラメータとクレーターの形状・深さとの関係を観察により調査し、今後の試料の準備に関して改良することを検討したい。

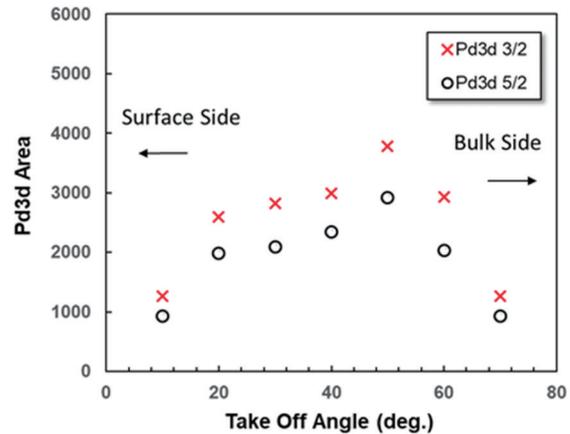


図 9. Pd3d のピーク面積角度依存性

謝辞：

本実験を行うにあたり、JASRI の高木博士、保井博士に多大なご支援とご協力を頂きました。深く感謝します。

参考文献：

[1] 霜田光一、物理教育, **61** (1), 18, (2013).
 [2] 日本電子回路工業会：2023 年度版プリント配線板技術ロードマップ pp.610 (2023).
 [3] N. Hishinuma, *J. Plasma Fusion Res.*, **81**(12), 1012 (2005).

- [4] 杉本将治 他、表面技術, **59**(5), 294, (2008).
- [5] 有本太郎 他、表面技術協会 第 145 回講演大会要旨集 20A-08, (2022).
- [6] 有本太郎 他、第 32 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 6A3-2, 43, (2022).
- [7] T. Arimoto *et al.*, *Proceedings of International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2022, Sapporo, Japan*, 33-34, April (2022).
- [8] 有本太郎 他、第 60 回日本接着学会要旨集 P07A, (2022).
- [9] 有本太郎 他、第 37 回エレクトロニクス実装学会講演大会 13B-21, P21 (2023).
- [10] T. Arimoto *et al.*, *Proceedings of International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2023, Kumamoto, Japan*, 109-110, April (2023).
- [11] T. Hirata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(11), 4928 (2011).
- [12] 高桑雄二、X 線光電子分光法, P132, 講談社サイエンティフィック (2018).
- [13] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2 (1979).
- [14] 陰地 宏 他、*J. Surf. Anal.*, **21**(3), 121, (2015).
- [15] K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **601**, 32, (2009).
- [16] S. Yasuno *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **1741**, 030020, (2016).
- [17] N. Oshime *et al.*, *Sci. Rep.*, **10**, 10702 (2020).
- [18] E. Ikenaga *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **190**, 180 (2013).
- [19] E. Ikenaga *et al.*, *Sync. Rad. News*, **31**(4), 10 (2018).
- [20] 高木康多、保井 晃, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **10**(4), 365 (2022).
- [21] E. Ismail *et al.*, *J. Alloys Comp.*, **695**, 3632 (2017).
- [22] Lawrence Berkeley National Laboratory, X-RAY DATA BOOKLET, <https://xdb.lbl.gov/>

(Received: May 4, 2023; Accepted: November 20, 2023; Published: February 29, 2024)