

表面グラフトポリマーを使った高密着微細配線の形成

川村 浩一*, 佐藤 弘司*, 加納 丈嘉*, 鶴見 光之**

Surface Graft Polymer Interlayer as a Means of Improving Adhesion of Copper for Fine-pitch Printed Wiring Boards

Koichi KAWAMURA*, Hiroshi SATO*, Takeyoshi KANO*, and Mitsuyuki TSURUMI**

Abstract

Today, fabrication of fine-pitch wiring board (PWB) is a limiting factor for downsizing electronic devices. In order to break through the limit, a new process to form a conductive layer on a smooth dielectric substrate with sufficient peel strength is required. We report here on a novel surface photografting-based process to form a highly adhesive copper layer. A thin layer of photografted polyacrylic acid was formed on the surface of the substrate, followed by adsorption of silver (I) ions. Via electroless plating, the adsorbed silver ions were reduced to form silver nanoparticles which function as an adhesion promoter between the substrate and a copper layer to be provided thereon. The sample obtained by subsequent electroplating showed sufficient peel strength as large as 1.1 kN/m.

1. はじめに

従来、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂などの絶縁樹脂の表面に形成されるプリント銅配線は、マザーボード基板で $100\ \mu$ 程度、半導体パッケージ分野で $20\text{-}30\ \mu$ 程度の配線が使用されている。しかし、近年の電子機器の高密度化・小型化に伴い、プリント銅配線にはさらに微細な配線が求められるようになってきており、半導体パッケージ基板などの最先端分野では、2010年にライン/スペース $10\ \mu$ の超微細化に進行すると報告されている¹⁾ (Fig. 1)。また、これらの微細化のトレンドに付け加えて、今後、CPUにおける周波数は 10GHz 以上になると予想され、これらの高速デジタル信号でも伝送損失の少ない配線が求められている。伝送損失を少なくするには、絶縁性基板の低誘電率化のほかに導体である銅配線の表面平滑化が必要である。しかし、従来の銅配線では銅/基板界面間での密着を確保するために樹脂表面を凹凸化しており、今後、必要とされる微細化、高周波化に対応することが困難であった。

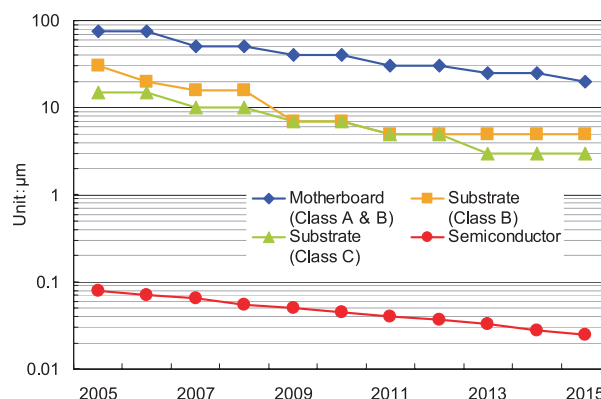


Fig. 1 Road map for semiconductors and packages downsizing.

本稿では、銅と樹脂という、本来密着しにくい異種材料を接合する従来の技術とその問題点を紹介し、それに代わるものとして最近活発に行なわれている密着技術について解説する。次いで、今回、われわれが開発した、樹脂表面を凹凸化しなくても高い密着を発現

本誌投稿論文 (受理 2006 年 12 月 4 日)

*富士フイルム (株) R&D 統括本部
有機合成化学研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 577
*Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

**富士フイルム (株) R&D 統括本部
先端コア技術研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 577
**Frontier Core-Technology Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

する新しい技術について、その開発のコンセプトと内容について紹介する。

2. 異種材料接合のための基板表面修飾技術

前節で述べたように、従来、樹脂表面と銅との密着はアンカー（投錨）効果により達成されている。すなわち、基板の表面を過マンガン酸塩などの化学的な処理で樹脂表面を粗面化し、この上にセミアディティブ法で銅配線が形成される。基板表面粗面化の程度は、Rz（十点平均粗さ）の値で $2\sim 3\mu\text{m}$ もあるために、 10μ 以下の微細なパターンを形成しようとしても、表面粗度の影響により配線の形状を直線状とするのは困難であった。また、同時に、高周波電流を流した際の伝送損失も大きくなるという問題もあった。

これらの問題点を解決するために、平坦な基板でも密着を発現する新しい技術の研究が大学、企業において非常に活発に行なわれている²⁾⁻⁴⁾。これらは、従来の過マンガン酸を用いた数ミクロン単位での表面変性ではなく、光酸化分解²⁾や加水分解反応^{3),4)}を用いて数十nmから100nm程度のごく薄い変性（表面修飾）層を形成し、その内部にめっき触媒となるナノ粒子を形成して、それを基点としてめっきを行なうことで高い密着を発現している。いずれの方法も樹脂表面の凹凸（Rz）は数十nmのレベルであり、ほぼ平坦な基板に実用上十分な密着を示すと報告されている。しかし、実用的に製造するには、処理時間が長いことなど、幾つかの問題があると推定される。

3. 表面グラフトを用いた表面修飾技術

表面グラフト法とは、基板表面を照射などによりラジカルなどの活性種を発生させ、それを基点に基板の表面からモノマーの重合を行ない、基板に直接結合したポリマーを形成する表面修飾法であり、以前から基板表面の親水化処理もしくは生体物質の接着性をコントロールする技術として、親水性フィルム、人工血管などの分野で利用されている⁵⁾。

表面グラフトの例として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）表面をポリアクリル酸で表面修飾したフィルムの断面図をFig. 2に示す。PETフィルムにアクリル酸モノマーを浸漬させ、紫外線照射するだけでPETフィルムに 0.1μ 程度の薄層のポリアクリル酸をグラフト（接ぎ木）することができ、疎水的なPET表面を親水的な表面に変換することができる⁶⁾。



Fig. 2 Cross-sectional view of a PET film photografted with use of acrylic acid.

表面グラフト法では、生成するポリマーと基板とは共有結合で結ばれているため、生成したポリマー層は基板の上に非常に強固に密着したものとなる。また、ポリマー層は基板の性質とは関係なく選択でき、目的とした機能を発現できるようなポリマーを幅広く選択することが可能である。従って、これまで研究が行なわれてきたアルカリ処理、UV照射による表面分解などの表面修飾法に比べて、表面の化学組成が制御しやすく、かつ、表面に生成したグラフト層は基板と結合したものであるために、より強固な密着が期待できる。

われわれは、基板表面の修飾方法として、光化学的に制御可能な表面グラフト法を採用し、その方法で作成された薄膜に金属ナノ粒子を吸着させ、それを触媒として銅めっきを施すことにより、銅/基板界面間で高い密着を発現しようと試みた。

4. 表面グラフトを用いた銅/基板密着技術

われわれは、まず、基板表面とモノマーとを接触させた状態で光照射し、表面グラフトポリマーを形成させた。次に、生じた表面グラフトポリマーにめっき触媒を吸着させ、それを核にしてめっきを行なうことで銅層を形成した。使用するモノマーとしては、めっき触媒の吸着性の観点からアクリル酸を選択した。具体的な工程をFig. 3に示す。

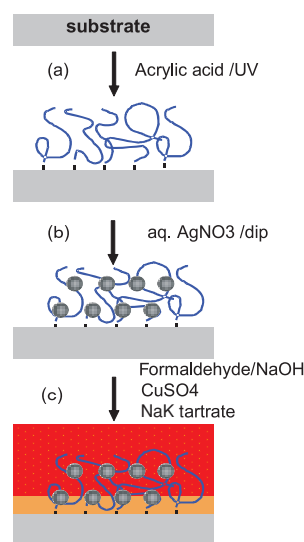


Fig. 3 Three steps for copper layer formation based on surface grafting of acrylic acid.

この工程で、めっき触媒は、生成したアクリル酸グラフトポリマーを硝酸銀溶液に浸漬しアクリル酸銀塩に変換した後、めっき浴で銀イオンを銀粒子に還元することにより作成した。そして、この還元プロセスと同時に、この粒子を触媒とした無電解めっきが進行する。

これらの工程が実際どのように進行しているかを解析した⁷⁾。まず、(b)において硝酸銀溶液の浸漬により、銀イオンは定量的にポリアクリル酸に吸着され、膜内部に均一に分布していることが断面FE-TEMにより確認

された。また、(c) の工程で、ホルマリンの還元によって生成した銀粒子はグラフト層内部に均一に存在するのではなく、グラフト層表面付近に偏在化していることが断面SEMにより確認できた。この銀粒子を触媒として無電解めっき（ホルマリン/酒石酸NaK/NaOH/CuSO₄）を行なった後、密着強度を測定するために電気めっきで銅層を厚付けした。この結果、基板が平坦（R_z < 0.1 μ）であるにもかかわらず、高い密着（1.1kN/m）を示すことが明らかとなった。

Faupelらは、有機材料と無機材料との界面に微細なナノ粒子を分散させることで、有機材料と無機材料との密着性が改良することを報告している⁸⁾。われわれの手法で得られた有機層（グラフト層）/銅層の界面には、Faupelらと同様に、有機層上部に銀のナノ粒子が偏在化していることから、このナノ粒子ナノコンポジット層の形成により密着が向上したと推定される。

5. 表面グラフトを用いた微細配線形成技術

上記の検討から、本システムを用いると、従来はトレードオフの関係であった平坦/密着の関係が解消できることが原理的にわかった。そこで、次に、この手法を用いて微細配線形成の検討を行なった。まず、実用的な観点から、グラフトさせる重合性化合物をアクリル酸から重合性の不飽和二重結合を有するアクリル酸ポリマーを使用した。

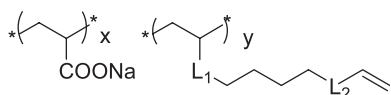


Fig. 4 Structure of the copolymer with an unsaturated double bond in its side chain used in the present study.

このポリマーを使用することで、膜の状態での取り扱いが可能となり、パターン露光などの操作が容易になる。すなわち、このポリマーを基板に塗布し、マスクを通した露光の後、前記と同様な無電解めっきを行なうことで平坦な基板に微細な配線を形成することができる。Fig. 5には基板平坦度（R_z）0.1以下の基板に膜厚2.9 μ、ライン幅20 μで作成した写真を示す。従来、銅パターンを形成するにはレジスト塗布・露光・現像・剥離の操作が必須であったが、本方式ではこれらの煩雑な操作を行なうことなく、直接に基板上に高密着で銅配線を形成することができる。



Fig. 5 Copper fine pattern obtained by direct metalization.

上記の方法は、直接に銅配線を作成する方法としては優れているが、無電解めっきだけで銅をつけているために10 μ程度の厚みのある銅を形成するには長時間を必要とする。そこで、厚みのある銅が必要な用途には、Fig. 6に示したように、まず、全面に露光シグラフトを全面に設けた後、無電解めっきにより下地全面にめっきを行なってレジストパターンを形成し、次に、電気めっきを行なうことで厚みのある銅パターンを得ることができる。作成した銅パターンのSEM写真（Fig. 7）から、ライン幅10 μ、膜厚10 μができることを、確認した。また、銅箔の密着強度は、全面に形成した銅箔のピール試験から実用的に十分なピール強度が得られることを確認した。また、このサンプルの断面写真（Fig. 8）から、基板/銅界面には10-20nm程度のナノ微粒子が存在しており、モデル系と同様、二重結合を有するポリマーを使用した系でも、界面付近のナノコンポジット構造が密着発現の機構として作用していると推定される。

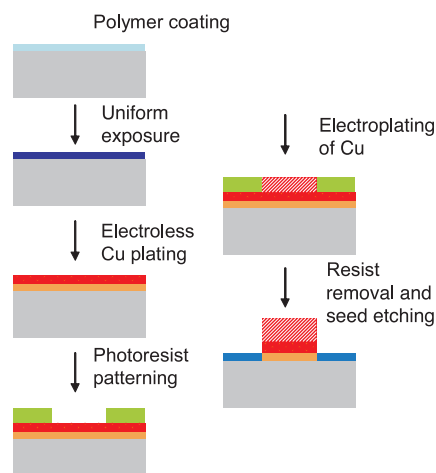


Fig. 6 Steps for copper pattern formation using surface grafting coupled with photoresist patterning.



Fig. 7 Copper fine pattern obtained by surface grafting and photoresist patterning.

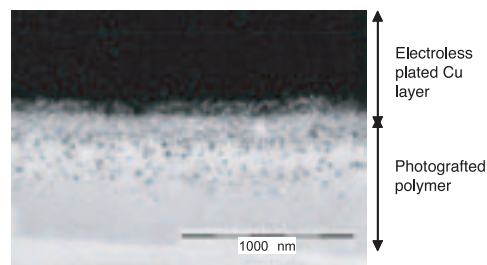


Fig. 8 Cross-sectional view of a film comprising a final copper layer and a photografted polymer layer.

6. まとめ

われわれは、従来のセミアディティブ法ではトレードオフの関係となり両立が困難であった平滑な基板に、高い密着力を発現する新規な基板/銅界面密着技術を開発した。さらに、この技術を用いて微細な配線を形成することも可能となった。この技術は、平滑な基板に微細配線を形成できることから、高周波領域での伝送損失を抑える点でも有利であると考えられる。

電気配線材料として実用化するためには、単なる微細化、高密着を満足するだけでなく、素子の信頼性を確保するために高温・高湿条件下での長期信頼性が要求される。今後、これらの信頼性の確認を行なっていく予定である。

参考文献

- 1) 宇都宮久修. NAVIGATOR. **5** (2006).
- 2) 別所毅, 井上浩徳, 小岩一郎, 本間英夫. 表面技術. **57**, 49 (2006).
別所毅, 田代雄彦, 本間英夫. エレクトロニクス実装学会誌. **9**, 472 (2006).
- 3) 片山直樹, 藤田寿雄, 内野広治. 第16回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集. **63**. (2006).
- 4) Akamatsu, K.; Nakahashi, K.; Nawafune, H.. Eur. Phys. J.D.. **24**, 377. (2003).
縄船秀美, 赤松謙祐. Uyemura Technical Reports. **58**, 3. (2005).
- 5) Advincula, R.C.; Brittain, W.J.; Ruhe, J.. Polymer Brushes. Wiley-VCH, 2004.
- 6) Uchida, E.; Uyama, Y.; Ikada, Y.. J. Apply. Poly. Sci.. **47**, 417 (1993).
- 7) Kano, T.; Kawamura, K.. PMSE preprints. **94**, 495 (2006).
- 8) Beshtolsheim, C. V.; Zaporotchenko, V.; Faupel, F.. Applied Surface Science. **151**, 119 (1999).