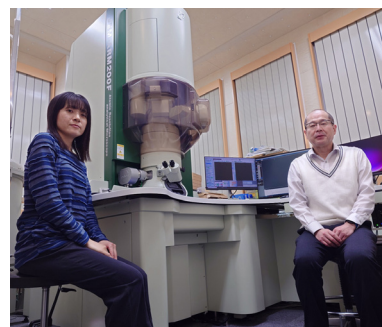


文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和6年度秀でた利用成果

## 真空紫外光処理を施した高分子樹脂と無電解めっき膜密着性向上メカニズム解明のための密着界面評価

ウシオ電機株式会社，大阪大学大学院工学研究科 有本 太郎  
 北陸先端科学技術大学院大学 東嶺 孝一，小林 祥子



(左) 有本 太郎，(中) 左から 小林 祥子，有本 太郎，東嶺 孝一，(右) 左から 小林 祥子，東嶺 孝一

### 1. はじめに

「光とは何か」について改めて考えると，捉えどころが難しく発散してしまう．何を「光」と呼ぶかについて定義することから始める必要がある．量子力学では光は波動であり粒子であるとされ，電磁波および光子としての両方の性質を持っている．希望のような心理的な意味合いの表現する言葉としても用いられている．日常の感覚には，最も身近でわかりやすいものとしては太陽や照明など可視光の光が思い浮かぶ．可視光域からもう波長の範囲を広げると，人間の目には見えない，赤外光や，紫外光がある(図1)．目には見えない「光」を物質との相互作用という観点で見ると，捉え方が少し変わってくる．

赤外光は，物質に照射されると共振吸収されたエネルギーが分子の振動を誘発し，振動させられた物質間での摩擦により熱が発生する．言わば「熱の光」と言える．対照的に波長が可視光より短い紫外光は，物質に照射されると，物質が光エネルギーを吸収して電子基底状態から励起状態へと遷移し，そこから様々な経路を経て化学反応が起こることが可能である．これは「化学反応の光」と言える．日焼けやプラスチックの劣化など紫外光による光化学反応は日常生活においてはマイナスの側面もあり，紫外光に対してあまり良いイメージを持っていない方も多いかと思う．紫外光の中でも波長が短い領域の真空紫外光(10nm - 200nm)は，1893年にドイツの物理学者 Victor Schumann[1] によって発見された．酸素分子に対する吸収が大きく，分光測定のためには光路を真空に

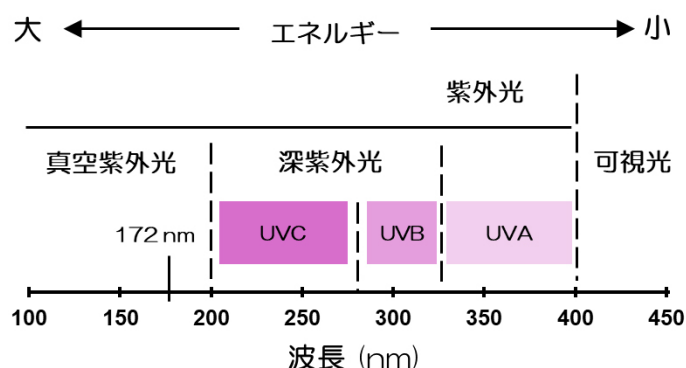


図1 電磁波の波長による光の分類

する必要があるため、「真空」を接頭語に付け「真空」紫外光と呼ばれている。

我々が扱うエキシマランプ（Xe ガスを封入したタイプの  $\text{Xe}_2^*$  エキシマランプを簡単のため本報では、以下エキシマランプとする）は、中心波長を 172nm にもつ真空紫外光（Vacuum Ultra Violet, 以下 VUV）を放射する光源であり、この光源を搭載した照射装置は産業向けの「洗浄」や「改質」などの用途に利用されている。近年では、照射による表面改質により密着性が向上する技術 [2] として、半導体パッケージ工程内での応用が期待されている。一方で、VUV が織りなす改質過程やその後の密着性発現機構については明らかにされておらず、社会実装を進める上で課題の一つであった。

VUV による材料の機能化は、肉眼で見た限りでは何の変化もなく、何も起こっていないようにさえ感じる。この不思議な表面改質への理解を科学的・実験的に進める中で社内の分析装置のみでの現象解明に限界を感じていた頃、北陸先端科学技術大学院大学がナノテクノロジープラットフォーム事業（現マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業）の一環として行っていた公開講座・透過電子顕微鏡／走査透過電子顕微鏡の実習セミナーに目がとまり、参加した。これが、ARIM 事業を利用することになった最初のきっかけである。評価を進めていく中で、視覚的にもインパクトのあるわかりやすい評価方法を模索していたところ、改質層の構造や密着の起源となっている金属－樹脂界面の可視化技術になり得る手法として、STEM-EELS- スペクトルイメージングや染色 TEM の複合的なアプローチが有効なツールになり得るのではないかとの提案があり、今回の成果につながった。専門家ではない私の様な民間企業の技術者に対しても、親身に相談に乗って下さった北陸先端科学技術大学院大学の技術員、研究員の方々に良いタイミングで出会えたことは運が良かったと言える。

## 2. 研究の背景

産業界では物と物をくっつけるため、多種多様な接着・

接合技術の試みがなされてきた。近年、社会経済のデジタル化により、電子デバイスの高性能化に対する要求が高まっている。電子デバイスの高性能化には、半導体を中心とする電子部品の材料改良や配線の微細化に対応した製造技術が必要となっている [3][4]。先端半導体を製造するための極紫外線（EUV）を使った露光装置の導入には 1 台何百億円もの投資が必要になり、半導体の微細化とともに製造コストが高騰している。そんな中、半導体チップを実装するパッケージ基板の微細化技術に注目が集まっている。半導体チップひとつひとつを 1 つの部品とみなし、微細かつ高密度に実装することで、半導体チップの微細化と同じような性能アップをパッケージ基板として実現しようとする取り組みである。さらに大容量・高速通信時代を迎え高周波領域の利用が進んでいる。高速伝送に適する配線板では、界面の平滑性を維持したまま極性が少ない低誘電・低誘電正接の絶縁材料と導体間の密着信頼性を確保する必要がある。ここで基板配線の微細化、高周波化いずれの課題に対しても、平滑面で密着を得る技術が製造工程を確立する上での要であり、表面のプロファイルフリーで材料表面を機能化させる新たな表面処理が望まれている。エキシマランプを利用した VUV 照射による表面改質技術は、光化学反応により基材表面に官能基を導入することで、エッチングレスな界面を維持したまま導体層との密着を実現し微細配線を形成することが可能である。弊社のスキュンタイプ光源とパッケージ基板向け両面照射装置（開発品）の外観を図 2 に示す。

ここで簡単に VUV 照射による改質原理について触れておく。空気中で樹脂基板に VUV を照射して、表面改質する際の反応の模式図を図 3 に示す。ランプから放たれた光は雰囲気中の酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) または、基板材料の表面に吸収される。なお、窒素 ( $\text{N}_2$ ) による吸収は酸素に比べると無視できるほど小さいことが知られている。この時、酸素を含有する分子の多くは 172nm の光を吸収し結合解離が起こる。一方、酸素分子に吸収された光は (1) ~ (4) 式に代表される反応 (M は反応の第三体) を生じ、オゾン ( $\text{O}_3$ ) や反応活性の高い三重項酸素原子 ( $\text{O} (^3\text{P})$ )、その励起状態でさらに高い活性をもつ一重項酸素原子 ( $\text{O}$



図 2 スキュンタイプ光源（HPV-ST Series）、パッケージ基板向け両面照射装置（開発品）



## 改質層構造の理解

## 界面構造の理解

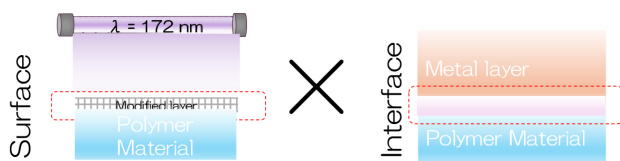


図5 VUV照射後の表面改質層構造とめっき膜形成後の界面構造の両面から理解

## 改質層の構造

材料表面にVUV照射を施したシクロオレフィンポリマー（COP）基板の断面試料についてEELS-SI測定を行うことで、樹脂表層近傍の化学状態分布に関して知見を得ることができる。環状暗視野（ADF）像（図6（a））の緑色の線で囲われた領域のCK端測定を行った結果について多変量解析[7][8]を適用したところ、図6（c）に示すように、COPの表層近傍のCK端はCOP内部と比べて0.3eVの低エネルギーシフトがみられた。また、表層近傍のCK端スペクトルの形状は、酸素を含む官能基を有する高分子の特徴を有していることが分かった[9]。その強度は表面から深くなるにつれて減衰することが明らかになった。多変量解析によって得られた包埋樹脂を含む3つの成分の分布を図6（b）に示す。このように、改質された表層近傍の微視的な構造を可視化した像を得ることができた。

次に、酸素を含む官能基の分布について、染色法によるTEM観察でも検証した。ヨウ素イオン染色法[10]を用いて、VUV照射により改質されたCOP樹脂の染色条件を検討し、COP表層に形成されていると考えられる酸素を含む官能基の分布の可視化を試みた。その結果、図

7に示すように、A：COP表面（0nm）～150nm、B：150nm～300nm、および、C：300nm～700nmのおよその深さ領域で、それぞれ異なるコントラストを示すTEM像が得られた。比較的暗く映っている領域にはより多くのヨウ素イオンが存在していることを示しており、酸素を含む官能基の分布状態を表わしていると考えられる。無染色および染色の両方のアプローチからVUV処理による改質部を可視化した初めての例であり、こうしたアプローチによる酸素を含む官能基の分布の可視化は、今後様々な材料への応用が期待できる。

## 樹脂—金属界面構造

VUV照射の条件を変えることで樹脂と金属層との密着強度が変化することが確認できていたが、その界面の構造や密着のメカニズムは明らかになっていなかった。ここでは、本研究の最初の目的であったVUV処理により表面の前処理を行った樹脂基板上に堆積した金属めっき層Cu-COPの断面試料についての成果を紹介する。具体的には、高分解能像観察、電子回折図形の取得、エネルギー分散型X線分光測定、そして、EELS-SI測定を行い、VUV照射により改質された樹脂表層近傍と銅めっき層との界面の微視的な構造を明らかにした。

図8にCu-COP界面のEELS-SI測定をし、多変量解析を適用した結果を示す。Cu-COP界面では、Cu<sub>2</sub>Oと考えられる層が存在しており、その分布が明らかになった。Cu<sub>2</sub>Oが界面に存在していることは、電子回折図形からも明らかになった（図9）。改質層の観察で見られた酸素系の官能基が、金属層を成膜する際に化学的な結合因子として働き、密着に関与していると考えられる。

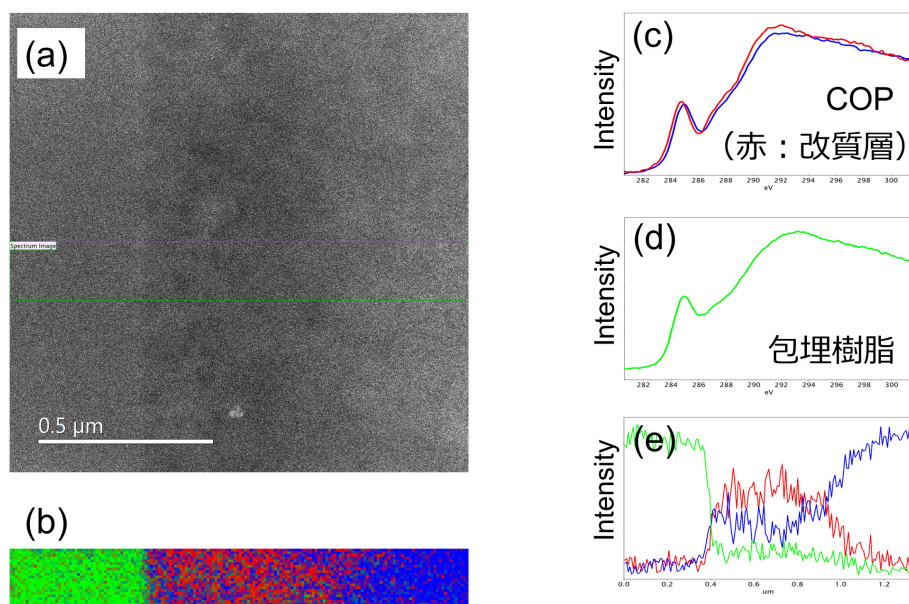


図6 VUV照射COPのEELS-SI測定と多変量解析, (a) survey image, (b) 分布図, (c) COP領域, (d) 包埋樹脂領域, (e) (b)の積算ラインプロファイル



スを眺めてみた。ARIM は、他にも数多くの最先端の計測、分析、加工プロセス設備さらにはその技術・ノウハウを提供している。民間の技術者やお金のない研究者でも本事業を利用することで新たに法則を見つけられるかもしれない。ARIM 事業の利用者から新しい価値を生み出して社会を変革するようなイノベーションが生まれていくことを期待している。

## 5. 謝辞

本研究は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ〔課題番号：R4（22J10003）、R5（23J10009）〕の支援を受けて実施されました。根気強く試行を重ねて頂いた北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジーセンターの東嶺 孝一様、小林 祥子様に心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Theodore Lyman, Astrophysical Journal, vol. 39, p.1 (1941).
- [2] Shin Horiuchi, Hideki Hakukawa, Yong Jong Kim, Hideya Nagata, Hiroyuki Sugimura, Polymer Journal volume 48, pages 473-479 (2016).
- [3] National Institute of Standards and Technology ;  
“The Vision for the National Advanced Packaging

- Manufacturing Program”, CHIPS Research and Development Office November 20 (2023).
- [4] 株式会社野村総合研究所；重要技術管理体制強化事業、半導体製造後工程及び実装工程に係る重要技術動向調査、報告書 (2023).
- [5] 杉村 博之, 中村 彰宏, 長田 英也, 金 永鍾, 一井 崇, 邑瀬 邦明, 表面技術 64 巻 12 号 p. 662-668 (2013).
- [6] Taro Arimoto, et al., “Surface Modification of Cyclo Olefin Polymer film for Electronic Packaging by Vacuum Ultraviolet Irradiation”, 2023 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), (2023).
- [7] 武藤 俊介, まてりあ 51(9), 416-423 (2012).
- [8] Nadi Braidy and Ryan Gosselin, Scientific Reports 9, 18797 (2019).
- [9] Ruchi Pal et al., “Chemical Fingerprinting of Polymers Using Electron Energy-Loss Spectroscopy”, ACS Omega, 6, 23934 – 23942 (2021).
- [10] 白神 昇, 小島 啓太郎, 繊維と工業 49(4), 140 (1993).
- [11] Recipro : Seto, Y. & Ohtsuka, M., J. Appl. Cryst. 55, <https://doi.org/10.1107/S1600576722000139> (2022).
- [12] Richard P. Feynman, “The Pleasure of Finding Things Out”, Basic Books, ISBN-10 :0465023959, ISBN-13: 978-0465023950 (1999).

(ウシオ電機株式会社, 大阪大学大学院 工学研究科  
有本 太郎)



### 【お問い合わせ】

北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアル先端リサーチインフラ  
E-mail [arim@ml.jaist.ac.jp](mailto:arim@ml.jaist.ac.jp)

ホームページ

<https://www.jaist.ac.jp/project/arim/>