光化学還元法によるガラス基板上への銅のダイレクトパターンニング

有村 英俊^{*,**}, 中道 良太^{*}, 木村 明寛^{*}, 鶴岡 孝章^{***}, 赤松 謙祐^{***}, 縄舟 秀美^{***}

Direct Patterning of Copper on Glass Substrates Using Photochemical Reduction

Hidetoshi ARIMURA^{*,**}, Ryota NAKAMICHI^{*}, Akihiro KIMURA^{*}, Takaaki TSURUOKA^{***},
Kensuke AKAMATSU^{***} and Hidemi NAWAFUNE^{***}

*甲南大学大学院自然科学研究科 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)

**石原薬品株式会社 (〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5-26)

***甲南大学フロンティアサイエンス学部 (〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町7-1-20)

*Graduate School of Science, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

**ISHIHARA Chemical Co., Ltd. (5-26 Nishiyanaagihara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

***Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University (7-1-20 Minatojima-minamimachi, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-0047)

概要 ガラス基板上に銅微細回路パターンを形成することを目的として、カルボン酸を電子ドナーとする光化学還元法について検討した。銅イオンの光化学還元反応は、UV照射部全面で起こるが、それを水で洗浄するとあらかじめガラス基板上に形成した疎水性の *n*-octadecyl trimethoxysilane パターン上のみ銅析出物が残存した。親水性のガラス表面に析出した銅薄膜は、水のような極性溶媒による洗浄により、選択的にリフトオフされる。析出する銅薄膜の厚さは、UV照射の時間により容易に制御することができる。局部分極曲線の測定の結果、本研究の光化学還元法において混成電位理論が成立することが明らかとなった。

Abstract

Photochemical deposition of copper thin films was achieved using carboxylic acid as an electron donor for direct fabrication of minute copper circuit patterns on glass substrates. The photochemical reduction of copper ions could occur over the whole surfaces on which UV irradiation area. However, only the copper deposits remained on the surface of hydrophobic *n*-octadecyl trimethoxysilane patterns after washing with water. The selective lift-off of the copper films on hydrophilic glass surfaces could be achieved by washing with polar solvents such as water. The thickness of the copper films was easily controlled by varying the UV irradiation time. It has been determined that the mixed potential theory can be applied to this reaction based on the result of the local polarization curve measurement.

Key Words: Direct Patterning of Copper, Photochemical Reduction, Carboxylic Acid, Glass Substrate, Self-Assembled Monolayers

1. 緒 言

近年、ICの高集積化および電子部品の小型化に伴い、電子機器は高機能・軽量化が進み、搭載する部品の高密度実装に対応する配線回路の短縮・微細化が要求されている。現在、銅回路を形成する方法にはウエットプロセスおよびドライプロセスが用いられており、微細配線形成にはレジスト膜形成および回路パターンニングなどのフォトリソグラフィ工程が採用されている。しかし、これらの方法は工程が複雑であるうえ、コスト・環境対応の観点からの課題があり、また配線回路の微細化にも限界が生じてきたことから、微細回路形成および環境調和型の新たな製造方法の開発が待望されている。

本多らは、光化学反応を利用した回路形成法について解説し、銅回路形成に無電解銅めっきによるアディティブ法が採用されるに至った経緯を解説している¹⁾。われわれは、

ポリイミド樹脂基板に銀イオンおよびパラジウムイオンをドープし、石英フォトリソマスクを介しての紫外光照射により金属に還元するダイレクトパターンニング法について検討してきた^{2)~4)}。しかし、銅イオンに関しては紫外光照射による還元析出が困難であったことから、TiO₂の光触媒反応を利用する銅のダイレクトパターンニング法について検討してきた^{5),6)}。この方法では、TiO₂光触媒が析出した銅に埋没した時点で、銅の還元析出反応が停止するものと予測していた。しかし、正孔のスカベンジャーとして添加していたメタノールの酸化によりギ酸が生成し、このギ酸に紫外光が照射することでギ酸がさらに二酸化炭素に酸化することにより供与された電子により、TiO₂が銅に埋没後も銅の析出が継続することが明らかとなった⁶⁾。

本研究では、次世代半導体・液晶デバイスへの適用を目的とするガラス基板上への銅微細回路形成プロセスについて、無アルカリガラスを基板とし、*n*-octadecyltrimethoxy-

Fig. 1 Schematic representation of the present process for fabrication of copper patterns on glass substrates

silane (OTS) カップリング処理, 真空紫外 (VUV) 光リソグラフィによる OTS パターン形成, 酢酸銅/各種カルボン酸/pH 緩衝剤混合溶液の塗布, 石英フォトマスクを介しての紫外光照射, および流水洗浄のプロセス (Fig. 1) による, 銅のダイレクトパターンニング法について検討した。

2. 実験方法

2.1 OTS カップリングおよび光化学還元液の組成

無アルカリガラス (旭硝子製無アルカリガラス AN100) を洗浄・乾燥後, 相対湿度 10%, 温度 170°C, 時間 90 min の条件下で CVD 法により OTS カップリング処理を行った⁷⁾。OTS カップリング処理後のガラス基板上に, 酢酸銅, 還元剤, pH4 緩衝溶液の混合水溶液 100 μ L を塗布した。ここに, 石英ガラスを介して 250 W 低圧水銀ランプより, 熱線カットフィルタを介して紫外光 (UV, 主波長 365 nm) を 30 min 照射した。これらの操作は室温で行った。紫外光照射により塗布した混合水溶液およびガラス基板の温度上昇が認められたが, 温度制御は特に行わなかった。混合水溶液としては, 0.3 M 酢酸銅 30 μ L, 1 M 還元剤 10 μ L, pH4 緩衝溶液 (1 M 酢酸, 1 M 酢酸ナトリウムの混合水溶液) 60 μ L の割合で混合したものを用いた。紫外光の強度は 775 mW/cm² である。還元剤としては, ギ酸, リンゴ酸, 酒石酸, およびクエン酸について検討した。

2.2 銅薄膜の評価

紫外光の照射に伴い析出した銅薄膜の表面形態は, 電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子 JSM-6340FNT) により観察した。析出した銅薄膜を希硝酸に溶解後, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP, エスアイアイ・ナ

Fig. 2 Schematic illustration of polarization measurements via UV irradiation.

W.E.: Cu plated (3 μ m) on Pt electrode (2 mm diameter)

C.E.: Pt wire

R.E.: Ag | AgCl | 3.3 M KCl electrode

ノテクノロジー SPS 7800) により定量することにより, 銅の析出速度を算出した。また, 析出した銅薄膜の結晶構造は, X 線回折装置 (XRD, リガク RAD-IIc) により測定した。

2.3 OTS パターンおよび銅回路パターンの形成

OTS カップリング処理後のガラス基板に, フォトマスク (metal on quartz) を介して真空紫外光 (VUV, 10 Pa, 主波長 172 nm) を照射し, OTS を部位選択的に分解除去し, ガラス基板上に OTS パターンを形成した。OTS パターンを形成したガラス基板上に 2.1 に示した方法により混合水溶液 (還元剤: クエン酸) を塗布し, 石英ガラスを介して紫外光を 30 min 照射後, 水洗することにより OTS パターン上に銅回路パターンを形成した。銅回路パターンの表面形態は FE-SEM により観察した。

2.4 電気化学測定

本研究の光化学還元法による銅の析出機構を明らかにするために, 混成電位理論に基づく電気化学的検討を行った。電気化学システム (北斗電工 HZ-5000) を使用し, 電位走査法により局部分極曲線を測定した。局所アノード分極の測定には還元剤/pH 緩衝剤水溶液を用い, 局所カソード分極の測定には酢酸銅/pH 緩衝剤水溶液を用い, 紫外光 ON/OFF 時のそれぞれの水溶液中における銅電極の局部分極曲線を測定した。電気化学測定装置の概略を Fig. 2 に示す。電解槽には比色分析用の石英セル (光路長 30 mm) を使用した。電位走査速度は 5 mV/s とし, 作用極には直径 2 mm の白金電極に銅めっき (厚さ 3 μ m) を施したものを, 対極には白金線, 参照極には銀-塩化銀 (3.3 M KCl) 電極をそれぞれ使用した。本論文の電極電位は, この参照極を基準とした値である。

Fig. 3 SEM images of the copper deposited on OTS-modified glass substrate. Reducing promoter is (a) formic acid, (b) malic acid, (c) tartaric acid and (d) citric acid.

Fig. 4 Thickness of deposited copper as a function of UV irradiation time

3. 実験結果および考察

3.1 還元助剤の選択および銅の析出速度

還元助剤として各種のカルボン酸を用いた場合の紫外光照射により析出した銅のFE-SEM像をFig. 3に示す。ギ酸、リンゴ酸、および酒石酸を還元助剤として用いた場合には、粒状の銅が析出した。一方、還元助剤にクエン酸を用いた場合には、銅微粒子が緻密に集合した比較的平滑な銅薄膜が析出した。クエン酸を還元助剤に用いた場合には、他の還元助剤に比べ核成長より核生成が優先することが示唆された。以上の結果より、比較的平滑で緻密な銅薄膜の形成が可能であったクエン酸を還元助剤として選択した。

Fig. 5 XRD pattern of the copper deposited film on glass substrate after UV irradiation for 2 h

OTSカップリング処理ガラス上に、酢酸銅／クエン酸／pH緩衝剤混合水溶液を塗布し、紫外光照射時間と析出銅薄膜の厚さの関係をFig. 4に示す。銅の析出速度は $0.65 \mu\text{m/h}$ 程度である。紫外光を120 min照射することにより析出した銅薄膜（厚さ約 $1.3 \mu\text{m}$ ）のXRDパターンをFig. 5に示す。銅の各指数面が観察され、fcc構造の細密充填面である(111)面への弱い優先配向が認められた。

3.2 OTSパターンおよび銅回路パターンの形成

ガラス基板の上に成膜したOTS膜にVUVを照射した場合の、水の接触角とVUV照射時間の関係をFig. 6に示す。未処理ガラス基板の接触角は 23° であったのに対して、OTSカップリング処理後の接触角は 97° に増大し、OTS膜は強い疎水性を示した。一方、このOTS処理基板にVUVを照

Fig. 6 Water contact angle as a function of VUV irradiation time for the OTS-modified glass substrate

Fig. 7 SEM image of the OTS patterns on glass substrate by VUV irradiation for 8 min

射すると、照射時間の増大に伴い接触角が低下し、6 min以上の照射において接触角がほぼ 0° となり親水性に変化した。したがって、6 min以上のVUV照射により、OTSが分解除去されるものと考えられる。OTSカップリング処理後のガラス基板に、フォトリソ（metal on quartz）を介してVUV光を8 min照射し、OTSを部位選択的に分解除去することによりガラス基板上に形成したOTSパターンをFig. 7に示す。OTSパターンの解像度はきわめて鮮明であった。

OTSパターンを形成したガラス表面に、2.1に示した混合水溶液（還元助剤：クエン酸）を塗布し、石英ガラスを介して紫外光を30 min照射後、流水中で充分水洗した。形成された銅回路パターンのFE-SEM像をFig. 8に示す。Fig. 8からも明らかなように、ライン&スペース $10\mu\text{m}$ 程度の微細銅回路パターンの形成が可能であった。Fig. 8に示した30 minの紫外光照射により形成された銅薄膜の電気伝導率は小さな値を示したが、60 minの紫外光照射により形成された銅薄膜（平均厚さ $0.65\mu\text{m}$ ）の電気伝導率は 8.6S/cm であり、膜厚の増大に伴いバルクの電気伝導率に急激に近づく傾向が認められた。この銅薄膜の密着性は、テープ剥離試験において剥離が認められない程度であった。

Fig. 8 FE-SEM images of (a) copper pattern on OTS-modified glass substrate. The copper thin film was deposited via UV irradiation for 30 min. (b) is a magnified image of (a).

3.3 光化学還元法における銅の析出機構

一般に無電解めっきの析出機構は、混成電位理論に基づく解釈が行われている^{8),9)}。すなわち、還元剤の酸化反応の速度と金属イオンの還元反応の速度が等しい混成電位(E_{mix})において無電解めっき反応が進行し、金属の析出速度は混成電位におけるカソード電流密度（＝アノード電流密度）により決まる。本研究の光化学還元法による銅の析出機構を明らかにするために、混成電位理論に基づく電気化学的検討を行った。

酢酸銅／クエン酸／pH緩衝剤水溶液系について、紫外光ON/OFF時における銅電極の局部分極曲線を測定した結果をFig. 9に示す。局部アノード分極の測定において（測定溶液：クエン酸／pH緩衝剤混合水溶液）、紫外光を照射しない場合の自然電極電位は40 mVであり、これより貴な電位領域において微弱なアノード電流が流れた。紫外光を照射した場合には、自然電極電位は10 mVにシフトし、これより貴な電位領域において大きなアノード電流が流れた。この紫外光照射に伴う自然電極電位の卑へのシフトは、クエン酸からの水素の引き抜きが関与しているものと考えられる。一方、局部カソード分極の測定において（測定溶液：酢酸銅／pH緩衝剤混合水溶液）、紫外光照射の有無にかかわらず、自然電極電位は40 mVであり、これより卑な電位領域においてカソード電流が流れた。Fig. 9に示した局部分極曲線において、紫外光照射時により28 mV付近に混成電位(E_{mix})が存在し、この電位は酢酸銅／クエン酸／

Fig. 9 Local polarization curves near the mixed potential on copper electrode under UV irradiation (—) and in the dark (---).

Anodic polarization: 1 M citric acid, pH 4 buffer

Cathodic polarization: 0.3 M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, pH 4 buffer

Fig. 10 Changes in the anodic polarization curves near the mixed potential on copper electrode with different promoter under UV irradiation.

Anodic polarization: 1 M citric acid, pH 4 buffer (—)

1 M formic acid, pH 4 buffer (---)

Cathodic polarization: 0.3 M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, pH 4 buffer

pH緩衝剤混合水溶液中での銅電極の自然電極電位にほぼ一致した。また、混成電位におけるカソード電流密度（＝アノード電流密度＝ 0.46 mA/cm^2 ）から算出した銅の析出速度の計算値は $0.62 \mu\text{m/h}$ であり、銅の析出速度の実測値（ $0.65 \mu\text{m/h}$ ）とほぼ一致した。以上の結果から、カルボン酸を還元助剤とする銅イオンの光化学還元法において、混成電位理論が成立していることが明らかとなった。したがって、本研究の光化学還元法における銅の析出機構は、従来の無電解めっき反応と同様の析出機構により解釈することが可能である。

還元助剤にギ酸を用いた場合の酢酸銅／ギ酸／pH緩衝剤混合水溶液系について、同様に局部分極曲線を測定した結果をFig. 10に示す。還元助剤にクエン酸を用いた系における混成電位は28 mV付近にあるのに対して、還元助剤にギ酸を用いた系における混成電位は貴にシフトし34 mV付近にある。また、銅の析出速度に対応する混成電位におけるカソード電流密度（＝アノード電流密度）は、クエン酸系が 0.46 mA/cm^2 であるのに対して、ギ酸系では 0.21 mA/cm^2 であった。Fig. 3に示した銅析出物の表面形態に影響を及ぼす因子として、析出速度および銅成長点への吸着物質の存在が考えられる。析出速度に関しては、ギ酸系に比較してクエン酸系の析出速度は約2倍大きく、核成長に比べ核発生が優先することによる銅薄膜の平滑化への寄与が予想される。さらに、クエン酸は貴金属ナノ粒子の湿式合成において、還元剤としての作用以外に金ナノ粒子の保護分子として凝集を抑制する作用を併せ持つことから、本研究においても銅成長点への吸着に伴う核成長の抑制への寄与が考えられる¹⁰⁾。

本研究の光化学還元法における局所アノード反応は、紫

外光照射に伴うカルボン酸からの水素の引き抜き、カルボン酸ラジカルの生成、および水素の酸化に伴う電子の供給反応である¹¹⁾。一方、局所カソード反応は、供給された電子による銅イオンの還元反応である。

3.4 銅パターンの形成メカニズム

紫外光照射に伴う銅薄膜パターンの形成に関して、以下のメカニズムが示唆される。

- (1) 紫外光照射に伴う銅粒子の析出は、OTSパターン部、ガラス部に関係なく起こり、OTSパターン部およびガラス部に析出した銅粒子上において、混成電位論に基づく無電解銅めっき反応が進行し、銅薄膜が成長する。
- (2) 親水性のガラス部には薄い水膜が存在し、水膜を介して銅粒子が析出する。一方、OTSパターン部は撥水性であり、OTS上に銅粒子が直接析出する。前者は界面に薄い水膜が存在するため、水洗によりこの部分に水が浸透し銅薄膜がLift-Offされる。

したがって、析出した銅が厚い連続膜を形成した場合には、パターン形成が困難になることが予想される。析出した銅の膜厚が約 $1.3 \mu\text{m}$ において、パターン形成を確認した。

4. 結 言

ガラス基板のOTSカップリング処理、真空紫外光リソグラフィによるOTSマイクロパターンの形成、酢酸銅／クエン酸／pH緩衝剤混合水溶液の塗布、石英ガラスマスクを

介しての紫外光照射のプロセスによる、ガラス基板上への銅のダイレクトパターンニング法について検討し、以下の結論を得た。

- (1) ガラス基板上へのOTSカップリング処理、フォトマスクを介しての真空紫外光照射により、真空紫外光照射部位の選択的なOTS膜の分解除去により、OTSマイクロパターンの形成を確認した。
- (2) 還元助剤にクエン酸を用いた場合には、比較的平滑で緻密な銅薄膜が析出した。紫外光照射時間の増大に伴う銅の還元析出量（析出銅薄膜の膜厚）は直線的に増大することから、紫外光照射時間の制御により銅薄膜の厚さを制御することが可能である。
- (3) 本法により、ライン&スペース10 μm の銅微細回路パターンの形成が可能であった。
- (4) 銅の光化学還元法において、混成電位理論の成立を確認した。したがって、光化学還元法による銅の析出機構は、従来の自己触媒型の無電解めっき反応と同様の解釈が可能である。

(2009.5.27-受理)

文 献

- 1) 本多 進, 五十里邦弘: “高密度プリント基板製造技術—光化学反応を利用した直接パターン形成法—”, 電子材料, Vol. **19**, No. 6, pp. 73–78, 1980
- 2) S. Ikeda, K. Akamatsu and H. Nawafune: “Direct Photochemical Formation of Cu Patterns on Surface Modified Polyimide Resin”, J. Mater. Chem., Vol. **11**, pp. 2919–2921, 2001
- 3) H. Nawafune, T. Nishioka, S. Mizumoto and T. Kanai: “Direct Patterning of Silver Circuit Using Surface-Modification and UV Irradiation on Polyimide Resin”, Tans. Inst. Metal Finishing, Vol. **80**, No. 2, pp. 40–42, 2002
- 4) M. Seita, H. Nawafune, T. Nishioka, S. Mizumoto and T. Kanai: “Photochemical Formation of Palladium Patterns on Surface Modified Polyimide Resin”, J. Applied Electrochem., Vol. **32**, pp. 349–352, 2002
- 5) K. Akamatsu, S. Ikeda and H. Nawafune: “Site-Selective Direct Silver Metallization on Surface-Modified Polyimide Layers”, Langmuir, Vol. **19**, pp. 10366–10371, 2003
- 6) K. Akamatsu, A. Kimura, H. Matsubara, S. Ikeda and H. Nawafune: “Site-Selective Direct Photochemical Deposition of Copper on Glass Substrates Using TiO₂ Nanocrystals”, Langmuir, Vol. **21**, pp. 8099–8102, 2005
- 7) L. Hong, H. Sugimura, T. Furukawa and O. Takai: “Photoreactivity of Alkylsilane Self-Assembled Monolayers on Silicon Surfaces and Its Application to Preparing Micropatterned Ternary Monolayers”, Langmuir, Vol. **19**, pp. 1966–1969, 2003
- 8) 齊藤 囲: “化学銅メッキの電気化学的研究(1)ホルマリンの電極酸化反応”, 金属表面技術, Vol. **16**, pp. 300–305, 1965
- 9) M. Paunovic: “Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metals”, Plating, Vol. **55**, pp. 1161–1167, 1968
- 10) F. Osterloh, H. Hiramatsu, R. Porter and T. Guo: “Alkanethiol-Induced Structural Rearrangements in Silica-Gold Core-Shell-Type Nanoparticle Clusters: An Opportunity for Chemical Sensor Engineering”, Langmuir, Vol. **20**, pp. 5553–5558, 2004
- 11) J. Van den Meerakker: “One Mechanism for Different Reductants”, J. Appl. Electrochem., Vol. **11**, 395, 1981