研究論文

セミアディティブプロセスによる平滑ガラス基板上への回路形成

岡部 恭平^{a,*}, 加賀美 貴洋^b, 高井 治^{a,b}, 本間 英夫^b, クリストファー E. J. コルドニエ^b^a 関東学院大学 大学院工学研究科 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)^b 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒 236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 1-1-1 横浜金沢ハイテクセンター内)

Circuit Formation on the Smooth Glass Substrate by a Semi-Additive Process

Kyohei OKABE^{a,*}, Takahiro KAGAMI^b, Osamu TAKAI^{a,b}, Hideo HONMA^b and Christopher E. J. CORDONIER^b^a Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University(1-50-1, Mitsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)^b Materials & Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University(1-1-1, Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004)

Circuit formation by a semi-additive process of copper films on glass was investigated. Copper films were produced on a glass substrate by direct electroless copper plating on a 20-30-nm-thick copper inclusive titanium oxide catalytic adhesion layer formed earlier on the glass substrate surface using a sol-gel method. After seed layer deposition, galvanic deposition thickened the copper film to 10 μm . Formation of L/S = 50/50 μm to 200/200 μm copper circuit patterns on the glass substrate was then demonstrated, where adhesion was maintained throughout the process. The copper-inclusive titanium oxide adhesion layer was removed completely from the glass substrate surface without notably altering the glass surface morphology using a sodium hydroxide 100 g / L, trisodium citrate 5 g / L solution etching solution. Furthermore, in post electroless Ni-P plating, extraneous deposition was prevented by complete removal of the titanium oxide adhesion layer.

Keywords : Glass Substrate, Electroless Copper Plating, Circuit Formation, Ti-Cu Oxide

1. 緒 言

近年の電気電子機器は小型化、高性能化され、膨大な量の相互データ通信の実施など著しく発展している。また、スマートグリッド¹⁾やIoT (Internet of Things)^{1),2)}といった新しい取り組みもなされ、今後ますます電気電子通信分野は発展を続けていくと考えられる。そのため、プリント配線板技術のさらなる発展が必須であり、さまざまな材料が開発され、回路形成や部品実装のための新たな工法の提案が多くなされている^{3)~9)}。例えば、基板材料においては、電気特性や耐熱性、形状安定性に優れたものが求められる⁵⁾。また、回路形成には、高速伝送での伝送ロスを少なくするため、素材の表面平滑性を維持したまま回路を形成することが重要視され^{6),7)}、部品実装においては、TSV (Through Silicon Via)による3D実装の研究が進められている^{8),9)}。

このような背景の中、電気絶縁性や熱安定性に優れ、比較的安価なガラスが基板材料の一つとして注目されている。ガラス上への金属成膜は、一般的にスパッタリングや真空蒸着などのドライプロセスが用いられるが^{10),11)}、ドライプロセスは設備コストが高いため、湿式法でのガラス上への金属成膜が多く検討されている^{12)~14)}。しかしながら、これらの手法は、ガラス基板表面のエッチングによる平滑性や電気的特性の低下が懸念される他、1 μm 以下の薄膜での密着強度に

ついて評価されることが多く実用性に疑問が残る。我々は、金属錯体溶液を用いたウェットプロセスで、ガラス基板上に20 ~ 30 nmのTiCu酸化物層を形成し、その上に直接無電解銅めっきを施すプロセスと熱処理を組み合わせることにより、平滑なガラス基板に対して銅膜厚15 μm で、密着強度0.5 kN/m以上の銅皮膜付きガラス基板の作製に成功した¹⁵⁾。

そこで、本実験では、前報¹⁵⁾で確立したプロセスにより銅めっきを成膜したガラス基板を用いて、微細配線形成に有利なセミアディティブプロセスを用いた回路形成を行った。さらに、回路形成後に必要と考えられる後処理工程についても検討を行った。

2. 実験方法

本実験では、ホウ珪酸ガラス (Schott製 TEMPAX Float 50 mm × 50 mm × 0.7 mm) を試験基板として用いた。実験に用いた無電解Cuめっき、無電解NiPめっき、電気Cuめっき浴の組成を表1に示す。

2.1 回路形成工程中における熱処理の影響

TiCu酸化物層の形成および無電解Cuめっき工程は前報と同様に行い¹⁵⁾、図1に示すような工程で回路形成を行った。レジストには互応化学社製ネガ型めっきレジスト (EKIRESIN PER-800) を用いた。銅めっき付きガラス基板上に約10 μm 厚にレジストを塗布し、70℃のホットプレート上で5分間乾燥後、石英クロムマスクを介してUV露光 (ウシオ電機製 Deep UV マルチライト 50 mJ/cm²) を行った。その後、1%炭

* E-mail : sandman344@gmail.com

Table 1 Various plating bath composition

Electroless Cu plating bath		Electroless NiP plating bath		Electro Cu plating bath	
composition	concentration (g/dm ³)	composition	concentration (g/dm ³)	composition	concentration (g/dm ³)
Copper sulfate pentahydrate	3.5	Nickel sulfate hexahydrate	20.0	Copper sulfate pentahydrate	75.0
EDTA *	14.0	Citric acid	20.0	Sulfuric acid	150.0
37% Formaldehyde	8.0 mL /dm ³	Sodium hypophosphite	20.0	Cl ⁻ (hydrochloric acid)	40.0 mg/dm ³
2-2 'dipyridyl	10.0 mg/dm ³			Additive	(CU-BRITE21 JCU.co.LTD)
PEG-1000	50.0 mg/dm ³				
pH 12.00 ± 0.05		pH 5.50 ± 0.05		Agitation Air	
Bath temperature 60.0 °C ± 1.0		Bath temperature 60.0 °C ± 1.0		Bath temperature 25.0 °C ± 1.0	
				Current density 3 A/dm ²	

* Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium tetrahydrate

Fig. 1 Circuit forming process outline (▲ ; Heat treatment)

酸ナトリウム溶液により現像を行い、レジストパターンを形成し、電気Cuめっき(3A/dm²、浴温25℃、15min)でレジスト開口部を厚膜化した。その後、50℃に加温した5%水酸化ナトリウム溶液でレジスト剥離を行い、最後に35%過酸化水素50ml/L-98%硫酸50ml/Lの銅エッチング溶液を用い、銅めっきの不要部をエッチングして回路を形成した。めっき皮膜の密着性を向上させるためには、めっき後の熱処理が必要であるため、本実験では回路形成工程中の無電解銅めっき、レジスト剥離、回路形成のいずれかの処理後、300℃、30minの熱処理を施し、その効果を検証した。ただし、無電解銅めっき後に熱処理を施す場合は、無電解銅めっき皮膜の酸化による影響を防止するため、電気銅めっきで1μm厚膜化した後、熱処理を施し回路形成を行った。その後、ガラス基板の表面平均粗さ(Ra)を原子間力顕微鏡(Seiko Instruments Inc. SPI-3800N、以下AFM)にて測定し、表面元素分析をX線光電子分光(アルバック・ファイ APEX Mg α ソース400W、以下XPS)で行った。

2. 2 TiCu 層除去処理の影響

本プロセスを用いて銅めっきを行った場合、回路形成のための銅エッチング後もガラス基板上にはTiCu酸化物層が残留し、回路形成後の後処理において悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、TiCu酸化物層除去方法とその効果について

検討を行った。TiCu酸化物層の除去は、水酸化ナトリウム10~100g/dm³、クエン酸三ナトリウム5g/dm³、浴温80℃のアルカリ性水溶液をTiCu層除去処理液として10分間浸漬を行った。除去処理後、除去処理液中に生じた沈殿物をPEFE製メンブランフィルター(細孔径0.2μm)を用いてろ過回収し、室温乾燥したのちエネルギー分散型X線分析装置(Bruker製QUANTAX200 Detector XFlash5010、以下EDS)を用いて行い元素分析を行い、また、剥離液中への溶出物の確認として、誘導結合プラズマ発光分光分析(島津製作所製ICPS-7510、以下ICP)および原子吸光分析(VARIAN (Agilent)製SpectrAA240、以下AA)による元素分析を行った。さらに、TiCu酸化物層除去の効果を確認するため、TiCu酸化物層除去処理前後の基板を用い、表2に示す工程で無電解ニッケルめっきを施し、配線間へのめっき析出状態をレーザー顕微鏡(OLYMPUS社製LEXT OLS4000)を用いて観察した。

Table 2 Electroless nickel plating process

Process	Composition	Time (s)	Temperature (°C)
Removal of the oxide film ↓ rinsing	H ₂ SO ₄ 50 g/dm ³	30	R.T.
Pd substitution ↓ rinsing	PdCl ₂ 0.05 g/dm ³	10	R.T.
E.L.NiP plating	Table 1	600	60

3. 実験結果および考察

3. 1 回路形成工程

無電解めっき後またはレジスト剥離後に熱処理を行ったサンプルでは、図2-aに示すような銅回路を形成することができた。本実験で得られた最小のL/Sは図2-bに示すL/S = 50/50 μm であり、また、図2-cに示す断面観察の結果、銅めっき膜厚は10 μm であることが確認された。一方、無電解めっき後またはレジスト剥離後に熱処理を施さなかったサンプルでは、銅エッチング中に回路の一部が剥離した。これらの結果から、密着性向上のための熱処理は無電解銅めっき後、もしくはレジスト剥離後が好ましいと考えられる。

3. 2 TiCu 酸化物層除去処理

銅エッチング後、ガラス基板のRaを測定した結果を図3に示す。図3-aに示す未処理のガラス基板はRaが0.3 nmであるのに対して、銅エッチング直後のガラス基板はRaが

Fig. 2 Copper circuit formed on a glass substrate
a; appearance, b; L/S = 50/50 μm microscope image,
c; 50 μm cross section

6.4 nmであり、二十倍以上大きな値を示した。また、表3に示す通り、銅エッチング後のガラス基板表面から14.9 at%のTiが検出された。これらの結果から銅エッチング後もTiCu酸化物層の一部はガラス基板上に残存すると考えられる。一方、アルカリ溶液によるTiCu酸化物層除去処理を行った図3-d, e, fは、TiCu処理液中の水酸化ナトリウム濃度が増加するにしたがって、Raは徐々に小さくなり、Tiの原子濃度も減少し、ガラス基板由来と考えられるSiの原子濃度が増加する傾向を示した。水酸化ナトリウム濃度の最も高い100 g/dm³で処理を行った図3-fのRaは0.5 nmとなり、Tiの検出量は0.4 at%となった。さらに、除去処理後、除去処理溶液中に生成した沈殿物をEDSマッピングしたところ図4に示すようにTiが検出され、ICPおよびAAによるろ液の分析では、Tiは共存物の影響が大きく、測定は困難であったが、Cuが0.4 mg/dm³検出された。これらの結果から、アルカリ溶液によるTiCu酸化物層除去処理によって、TiCu酸化物層のTiはTiO₂などの水に不溶な物質として、ガラス基板から剥離され、Cuはクエン酸との錯イオンとして剥離溶液中に溶出したと考えられる。

3. 3 TiCu 酸化物層除去効果の検証

TiCu酸化物層除去効果を検証するため、銅回路上に無電解ニッケルめっきを施した。その結果、TiCu酸化物層の除

Table 3 Surface elemental analysis of etched glass substrate surface by XPS

Etching condition		Si at. %	O at. %	Ti at. %
After Cu Etching		8.0	77.1	14.9
Sodium hydroxide	10 g/dm ³	28.6	70.1	1.3
Trisodium citrate	5 g/dm ³			
Sodium hydroxide	50 g/dm ³	29.5	68.9	1.6
Trisodium citrate	5 g/dm ³			
Sodium hydroxide	100 g/dm ³	32.6	67.0	0.4
Trisodium citrate	5 g/dm ³

Fig. 3 The glass substrate surface observation by AFM

a; Non Treatment, b; formed TiCu layer, c; after Cu etching, d; etching with Sodium hydroxide 10 g/dm³, Trisodium citrate 5 g/dm³, e; etching with Sodium hydroxide 50 g/dm³, Trisodium citrate 5 g/dm³, f; etching with Sodium hydroxide 100 g/dm³, Trisodium citrate 5 g/dm³)

Fig. 4 EDS mapping images of the precipitate

Fig. 5 Laser microscopy appearance after electroless NiP plating
a; without TiCu layer removal treatment,
b; with TiCu layer removal treatment

去を行わなかった図 5-a では、銅配線間にニッケルめっきが析出したが、配線部以外での析出は観察されなかった。これは、TiCu 酸化物層の銅が銅エッチング工程で除去されたが、配線間など、エッチング液が入り込み難くなった部分では、TiCu 酸化物層内の銅が残存したため、パラジウム付与工程にて、残存した銅にパラジウムが析出したためだと考えられる。一方、銅エッチング後、TiCu 酸化物層のエッチングを行った図 5-b では、ガラス基板表面は平滑であり、配線間への異常析出はまったく無く、銅めっき回路上にのみニッケルめっきが析出し、さらにガラス基板表面が平滑になっていることが確認できた。これらの結果から、アルカリ溶液による剥離処理は、TiCu 酸化物層の除去に効果的であり、後処理である無電解ニッケルめっきの異常析出を防止できることが分かった。また、無電解ニッケルめっき後、回路部分でセロハンテープによる簡易的な剥離試験を行ったところ、剥離はまったく見られず良好な密着性を維持していた。

4. 結 言

本研究では、セミアディティブプロセスによるガラス基板上への回路形成について検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) セミアディティブプロセスによりガラス基板上に銅膜厚 $10 \mu\text{m}$ 、 $L/S = 50/50 \mu\text{m}$ の回路形成が可能であった。
- (2) 銅めっきのエッチング後は、ガラス基板上に TiCu 酸化物層が残存するが、錯化剤成分としてクエン酸、剥離成分として水酸化ナトリウムを用いた単純な溶液で除去が可能であり、後処理となる無電解ニッケルめっきの異常析出の防止に効果的であった。
- (3) 回路形成後、セロハンテープによる密着強度試験を行っても回路に剥離は見られず、良好な密着性が維持された。

ナノレベルで平滑なガラス基板上に無電解銅めっきを用い、高密着な回路を形成できたことは、電気電子通信機器のますますの発展に貢献できると確信している。

謝 辞

本研究において、XPS による元素分析にご協力いただきました横浜市工業支援センターの井出美江子氏、AA、ICP および EDS の分析ご協力いただきました株式会社 JCU の清野正三氏、川畑玲子氏に感謝いたします。

本研究は、平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成事業の研究の一部として実施されたものである。

(Received August 31, 2016 ; Accepted November 12, 2016)

文 献

- 1) N. Murakami ; *Journal of Information Processing and Management*, **56**, (2), 71, (2013).
- 2) A. Fujii ; *Science & Technology Trends*, **149**, (19), 19 (2015).
- 3) K. Tajima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 357 (2014).
- 4) K. Umehara, A. Kameyama, K. Shinbo, T. Saitou, S. Ariizumi, K. Kobayakawa, Y. Sato ; *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **7**, 328 (2004).
- 5) M. Harazono, K. Terada ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 38 (2015).
- 6) M. Watanabe, M. Sugimoto, H. Honma ; *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **13**, 383 (2010).
- 7) K. Takai, K. Kamiyama, N. Moriike, K. Hasegawa ; *The 18th JIEP Annual Meeting*, 19A-16 (2004).
- 8) S. Honda ; *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **14**, 344 (2011).
- 9) Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 33 (2015).
- 10) M. Arai, Y. Sato, J. Kiyota, S. Sato ; *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **54**, 92 (2011).
- 11) H. Kawahara ; *Hyomen Gijutsu*, **44**, 186 (1993).
- 12) N. Okamoto, T. Kimura, T. Watanabe ; *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, **69**, 502 (2005).
- 13) N. Chitvoranund, S. Jiemsirilers, D. P. Kashima ; *Journal of the Australian Ceramic Society*, **49**, 62 (2013).
- 14) H. Yoshiki, V. Alexandruk, K. Hashimoto, A. Fujishima ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L56 (1994).
- 15) K. Okabe, T. Kagami, Y. Horiuchi, O. Takai, H. Honma, C. E. J. Cordonier ; *J. Electrochem. Soc.*, **163**, D201 (2016).