

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560733

研究課題名（和文） 光化学還元法による全湿式銅回路パターン形成プロセスの開発

研究課題名（英文） All-Wet Chemical Copper Patterning Using Photochemical Reduction

研究代表者

縄舟 秀美 (NAWAFUNE HIDEMI)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授

研究者番号：60156007

研究成果の概要（和文）：ガラス基板上に銅微細回路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法は、紫外光照射部全面で起こるが、それを水で洗浄すると予めガラス基板上に形成した疎水性の n-オクタデシルトリメトキシシランパターン上にもみ銅析出物が残存した。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。

研究成果の概要（英文）：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-octadecyltrimethoxysilane patterns after washing with water. 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.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：めっきプロセス、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ICの高集積化および電子部品の小型化に伴い、電子機器は高機能化・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

回路パターンなどのフォトリソグラフィーが採用されている。しかし、これらの方法は工程が複雑であり、コストおよび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。

われわれは、ポリイミド樹脂基板のアルカ

リ水溶液による加水分解により形成した表面改質層に銀イオンおよびパラジウムイオンをドーブし、石英フォトマスクを介しての紫外光照射によりこれらの金属イオンを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。しかし、銅イオンに関しては紫外光照射による還元が困難であったことから、 $\text{TiO}_2$ 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について検討してきた。この方法では、 $\text{TiO}_2$ 光触媒が析出した銅により埋没した時点で、銅の還元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、このギ酸が紫外光照射により二酸化炭素に酸化する過程で供与された電子により、 $\text{TiO}_2$ が銅により埋没後も銅の析出が継続することが明らかとなった。

このような電子機器の発展を支えるプリント配線板およびLSI内部配線の酸性硫酸銅浴からの銅電析による形成技術は、開発依頼50年以上が経過した。しかしながら、今後は従来技術の改良・改善のみでは次世代半導体デバイス・太陽電池電極パネルに対応する微細回路形成は難しく、知的財産立国に向けてのオリジナル科学技術の基盤構築が必須である。特に、エレクトロニクス実装分野においては、システムLSI(SiP, SoC等)に要求される三次元微細配線の形成、および次世代太陽電池導電極パネルの製造プロセスの開発が急務である。

## 2. 研究の目的

次世代LSI銅微細配線への応用を目的とした、紫外光照射を利用した銅析出プロセスの構築を目的とし、次世代高機能エレクトロニクスデバイスのプロセスに有用な基礎データの構築を目指す。本研究では(1)紫外光アシストによる新しい無電解めっきプロセスの開発、(2)反応メカニズムの解析、および(3)構造-物性の相関のデータベース化、を研究主題と位置付け、各項目を密接に関連させながらプロセスの最適化を行う。本研究の遂行により、各種基板材料上への直接銅析出が可能となり、低コスト、低環境負荷型のプロセスとして、次世代高機能エレクトロニクスデバイスの製造への寄与が期待される。

## 3. 研究の方法

本研究では、シリコン、ガラス等の基板表面上に光化学還元法により銅微細回路の形成プロセスについて、  
 (1)ガラス基板表面へのn-オクタデシルトリメトキシシラン(OTS)カップリング処理、真空紫外光(10 Pa、主波長172 nm)リソグラフィによるOTSパターン形成について検

討した。

(2) 0.1 M 酢酸銅  $30 \mu\text{L}$  / 1 M カルボン酸  $10 \mu\text{L}$  / pH 4 緩衝剤 (1 M 酢酸、1 M 酢酸ナトリウム混合溶液)  $60 \mu\text{L}$  の混合水溶液の塗布、石英マスクを介しての紫外光 (主波長 365 nm) 照射、および流水洗浄のプロセス (図1) について検討した。

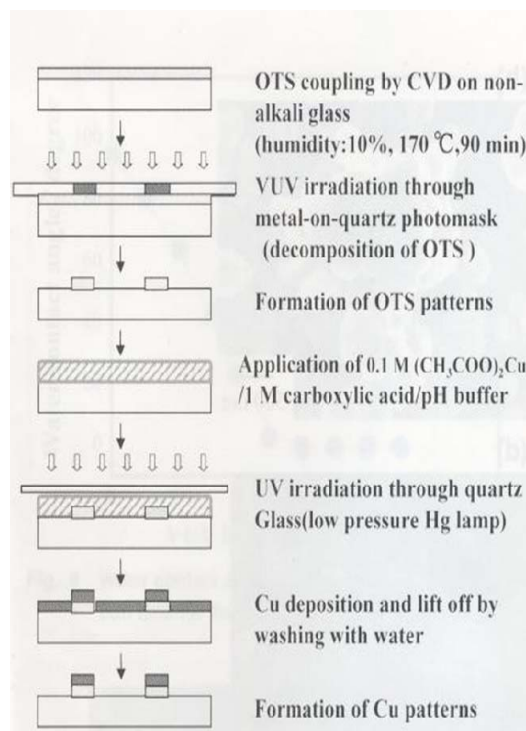


図1 ガラス基板上への銅微細回路形成に関する提案プロセスの概要

(3) 本研究の光化学還元法による銅薄膜形成のメカニズムを図2に示す電気化学測定装置を使用し、紫外光照射下における局部分極曲線を測定することにより検討した。

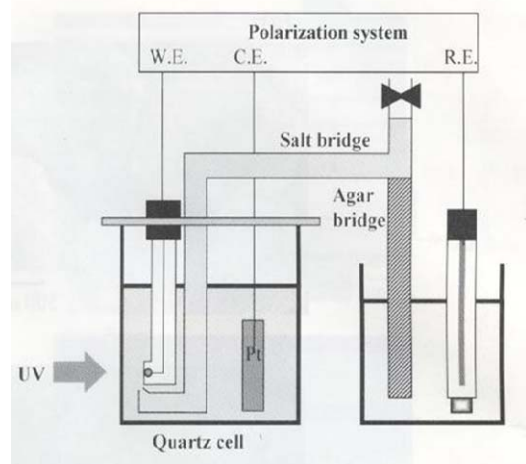


図2 紫外光照射下における分極測定装置の概要

電気化学システム（北斗電工 HZ-5000）を使用し、電位走査法により銅電極の局部分極曲線を測定した。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(WE)には直径 2 mm の白金電極に使用のつど銅めっき（厚さ 3  $\mu\text{m}$ ）を施したものを、対極(CE)には白金線、参照極(RE)には銀-塩化銀（3.3 M KCl）電極を使用した。本文中の電極電位は、この参照電極を基準とした値である。

#### 4. 研究成果

##### (1) OTS パターンおよび銅微細回路の形成

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 6 min において、照射部位の選択的な OTS 膜の分解除去により、OTS パターンの形成を確認した（図 3）。OTS パターン上の水滴接触角は 97° であったが、真空紫外光照射 6 min 以降は 0° となった。

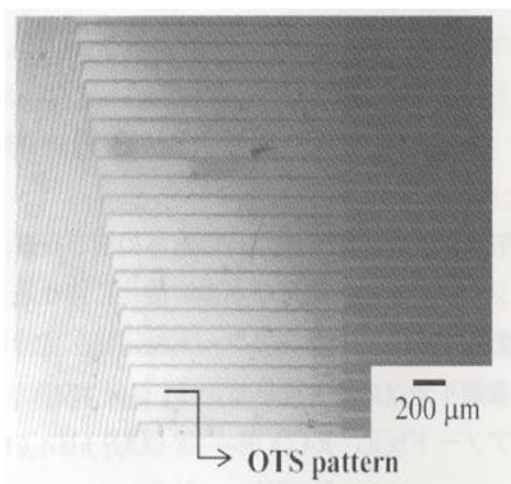


図 3 ガラス基板上に形成した OTS パターンの SEM 像

クエン酸を電子ドナーとする銅イオンの光化学還元反応は、紫外光照射部位全面で起こり、銅ナノ粒子が析出・堆積することにより、比較的平滑で緻密な銅薄膜が得られた。これを流水で洗浄すると、ガラス基板上に形成した疎水性の OTS パターン上のみ銅薄膜が残存した。一方、親水性のガラス基板上に析出・堆積した銅ナノ粒子は、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た。以上の結果より、図 4 に示すガラス基板上の銅微細回路が形成された。銅の成膜速度は 0.65  $\mu\text{m}/\text{h}$  と遅いものの、紫外光照射時間の増大に伴い銅の還元析出量（析出銅膜の膜厚）が直線的に増大することから、紫外光照射時間による制御が可能であった。本法により、ライン&スペース 10  $\mu\text{m}$  の銅微細回路の形成が可能であった。

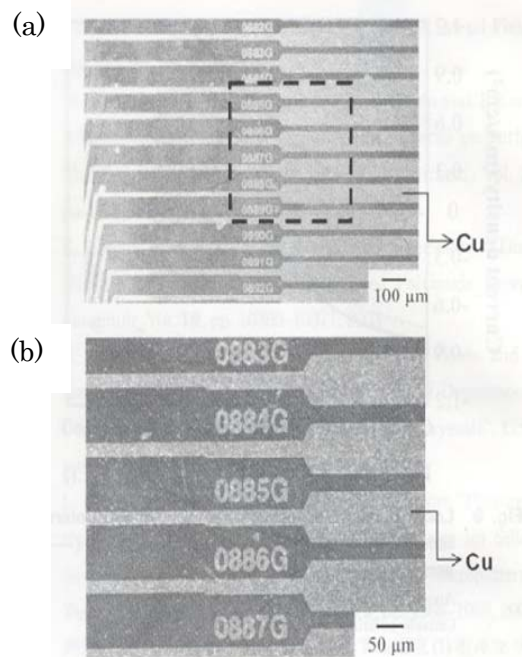


図 4 ガラス基板上の OTS パターン上に形成した銅微細回路の SEM 像 (a)、拡大像 (b)

##### (2) 光化学還元法における銅の析出機構

酢酸銅/クエン酸/pH 緩衝剤水溶液について、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図 5 に示す。クエン酸/pH 緩衝剤水溶液についての銅電極のアノード分極曲線は、紫外光 OFF において自然電極電位は 40 mV 付近であり、これより貴な電位溶液では微弱なアノード電流が流れた。紫外光 ON における自然電極電位は 10

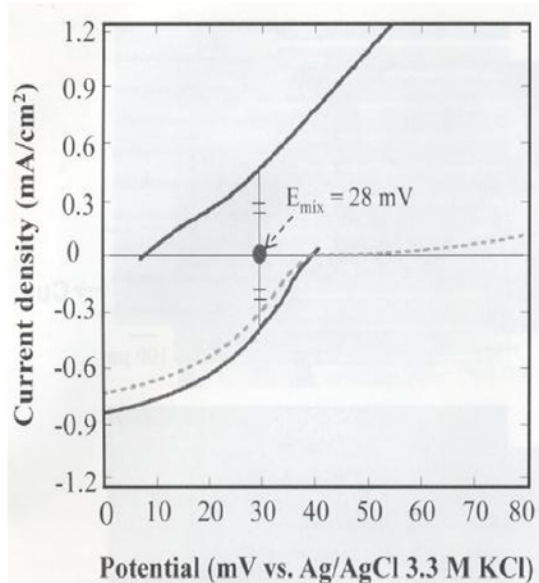


図 5 紫外光 ON(—)および紫外光 OFF(---)における銅電極の混成電位付近の局部分極曲線

mV 付近にシフトし、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。一方、銅イオン/pH 緩衝剤水溶液についての銅電極のカソード分極曲線は、紫外光照射の有無に関わらず自然電極電位は 40 mV 付近であり、これより卑な電位領域においてカソード電流が流れた。

図 5 より明らかなように、紫外光照射時のみ 28 mV 付近に混成電位が存在し、この電位は酢酸銅/クエン酸/pH 緩衝剤水溶液中での銅電極の自然電極電位にほぼ一致していた。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) から算出した銅析出速度の計算値と、銅の析出速度の実測値がほぼ一致したことから、本研究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。本研究の光化学還元法における局部アノード反応は、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。一方、局部カソード反応は、供給された電子による銅イオンの還元反応である。

したがって、本研究の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。

### (3) 銅微細回路の形成機構

紫外光照射に伴う銅微細回路の形成に関して、以下の機構が示唆された。

- ① 紫外光照射に伴う銅微粒子の析出は、OTA パターン部、ガラス部に関係なく起こり、混成電位理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、水膜を介して銅微粒子が析出・堆積する。一方、OTS パターン部は疎水性であり、OTS 上に銅微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リフトオフされる。

### (4) 光化学還元法によるビスマス回路形成

上記の(1)に示した方法によりガラス基板上に OTS パターンを形成した。これに 0.1 M 硝酸ビスマス 30  $\mu$ L/1 M クエン酸 10  $\mu$ L/pH 4 緩衝剤 (1 M 酢酸、1 M 酢酸ナトリウム混合溶液) 60  $\mu$ L の混合水溶液の塗布、石英マスクを介しての紫外光(主波長 365 nm)照射、および流水洗浄のプロセスについて検討した結果、OTS パターン上にビスマス薄膜の形成を確認した。このビスマス薄膜の融点は 273°C であった。ビスマス薄膜については、SiC パワー半導体周辺技術の一つである、高温常用 (200°C) に対応可能な接合材料としての適用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 縄舟秀美, 赤松謙祐, 鶴岡孝章: 「マテリアル・イノベーションに対応する高度めっき技術」, 工業材料 (査読無), **61**(5), 18-22 (2013)
- ② 縄舟秀美: 「SiC パワー半導体周辺技術としてのめっき技術」, 工業材料 (査読無), **61**(5), 35-38 (2013)
- ③ 有村英俊, 中道良太, 木村明寛, 鶴岡孝章, 赤松謙祐, 縄舟秀美: 「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」, エレクトロニクス実装学会誌 (査読有), **13**, 46-51 (2010)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 縄舟秀美: 「5~10 年先のめっき技術に求められること」, 表面技術協会「将来めっき技術研究部会」基調講演, 2010 年 4 月 20 日, 明電舎大崎会館 (東京)

[図書] (計 1 件)

- ① 表面技術協会表面技術環境部会編: 「表面技術環境ハンドブック 2010 年度版」, 縄舟秀美 分担執筆, 第 III 編第 3 章「無電解めっきにおける環境負荷低減」, p. 107-p. 112 (広信社, 2010)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

縄舟 秀美 (NAWAFUNE HIDEMI)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授

研究者番号: 60156007

### (2) 研究協力者

- ① 赤松 謙祐 (AKAMATSU KENSUKE)  
甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授  
研究者番号: 60322202
- ② 鶴岡 孝章 (TSURUOKA TAKAAKI)  
甲南大学・フロンティアサイエンス学部・講師  
研究者番号: 20550239
- ③ 有村 英俊 (ARIMURA HIDETOSHI)  
甲南大学・大学院自然科学研究科・博士後期課程・生命・機能科学専攻
- ④ 中道 良太 (NAKAMICHI RYOTA)  
甲南大学・大学院フロンティアサイエンス研究科・修士課程・生命化学専攻