

スパッタリング法を用いたABS樹脂上への電気めっき用銅シード層の形成

吉田 智博*¹ 中野 賢三*¹

Deposition of Copper Seed Layers for Electric Plating on ABS Resin Substrates by Using Sputtering Method

Tomohiro Yoshida and Kenzo Nakano

自動車や産業機械に用いられる樹脂部品には、表面硬度、導電性の向上を目的にめっきが用いられる。従来の樹脂めっきには有害な6価クロムや貴金属のパラジウムが用いられているが、低環境負荷、貴金属レスが求められている。本研究では、電気めっき用のシード層としてABS基板上に種々の条件で銅被膜を形成し、密着性と電気抵抗の評価を行った。各製膜条件で密着性には遜色がみられず、電気抵抗は特定の条件で低い値がみられた。製膜条件の違いによる銅被膜のクラックの線幅など幾何学的な要因が体積抵抗に影響を与える可能性が示唆された。

1 はじめに

自動車を始めものづくり産業のグローバル化に伴い生産拠点の海外シフトが進んでおり、国内のめっき事業所数は平成元年に約 2600 から令和 2 年には 1239 に半減している^{1,2)}。一方で、環境対応やエネルギー効率化の要求を受けて樹脂素材への材料置換が進んでいる。CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) 製の軽量ロールを用いた印刷用グラビアロールや³⁾、ECU (Electric Control Unit) ケース、自動車用外装部品に対して、表面硬度向上、電磁波シールド特性向上、デザイン性付与の観点からめっきのニーズがあるが樹脂素材は導電性がないため、密着力の高い導電性下地層の形成が必要である。従来の樹脂めっきは、ABS 樹脂特有の構造に起因した選択エッチングによる凹凸にめっきが食い込むことで、主に機械的結合により高い密着力が得られていた。ABS 樹脂の選択エッチングには RoHS 指令対象の 6 価クロム、触媒として貴金属のパラジウムが必要であるため環境負荷が大きく廃液処理に大きな費用が必要である。代替技術の過マンガン酸エッチングでは浴安定性、酸化力が弱いことによる処理工程増加の課題があり、パラジウムは使用量低減技術が研究されているが、貴金属レスまでには至っていない^{4,5)}。

本研究では ABS 樹脂を対象として、電気めっきシード層として Cu 被膜の製膜を目的としている。Cu 被膜の形成には、ドライプロセスの 1 つであるスパッタリング法を用い、ABS 基板上への Cu 被膜について、定性的な密着性、電気特性、表面観察を行った。

2 実験方法

図 1 にスパッタ装置の概略図を示す。真空チャンパー内は、油拡散ポンプ (D.P.) とロータリポンプ (R.P.) で 10^{-3} Pa オーダーまで真空に引いたのち、アルゴン (Ar) ガスを流入させ圧力を 1~5 Pa の間で調整した。ターゲットには Cu を用いて、直流電力を 200~600 W の範囲で操作した。堆積時間は 2~10 min、Cu ターゲットと基板 (ABS, ガラス) 間距離 (以下 T-S : Target-substrate distance という。)を 20~80 mm で設定した。

密着性の評価はクロスカットテープ剥離試験を用い、1 mm×1 mm の切り込みを 5×5 の基盤の目状に入れ、テープを張り付け、引き剥がした後のサンプル表面の被膜の剥離状態をみて密着性を定性的に評価した。膜厚測定は平坦なガラス基板を ABS 基板と同時に製膜した。ガラス基板の一部をマスキングし、基板と被膜の高さを接触式粗さ計で 5 点測定し、平均値を膜厚とした。薄膜の電気抵抗は 4 探針法を用い測定された値に補正係数 RCF (Resistivity Correction Factor) を乗じた抵抗値 R (Ω) に、膜厚 t (m) を乗じて体積抵抗 $\rho = R$

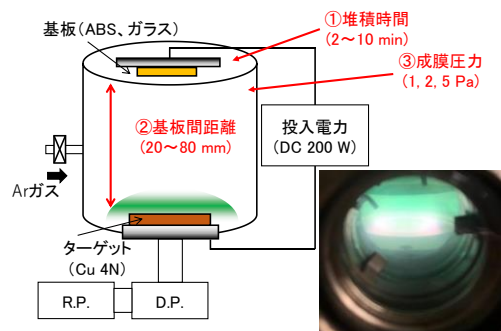


図 1 スパッタ装置の模式図と製膜パラメータ

*1 機械電子研究所

$\times t (\Omega m)$ を求めた。

図2にクラック比率の推定に用いたSEM像の例を示す。膜中のクラックと電気抵抗の相関を調べるため、図2(a)のようなSEM像を2値化し、図2(b)のSEM像を作成した。2値化のしきい値は0~255階調の明度で60に設定し、図2(b)の黒色部分の面積をクラック比率として抽出した。

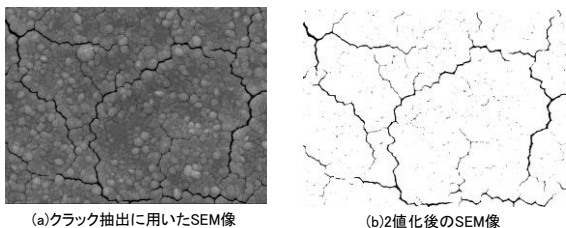


図2 クラック比率の抽出に用いたSEM像
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S 60 mm, 堆積時間 10 min)

3 結果と考察

3-1 堆積時間が Cu 被膜の特性に与える影響の評価

図3に Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S60 mm の条件で作製した Cu 被膜の堆積時間と膜厚の関係を示す。堆積時間の増加に比例して膜厚が増加し、10 min の堆積時間で約 1.4 μm の被膜を形成した。堆積レートは線形近似を行うと、約 0.12 $\mu m/min$ である。

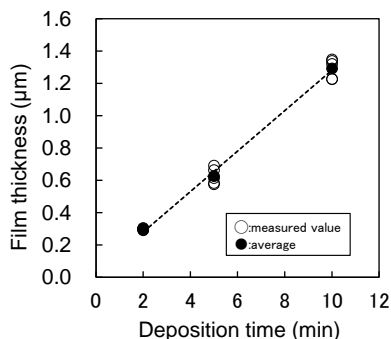


図3 堆積時間と膜厚の関係
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S 60 mm)

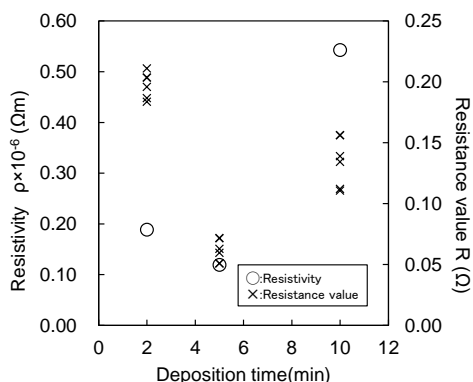


図4 堆積時間と体積抵抗, 抵抗値の関係
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S 60 mm)

図4にCu被膜の堆積時間と体積抵抗、抵抗値の関係を示す。体積抵抗は5 minで最小の0.11 $\mu\Omega m$ であり、2 min, 10 minの被膜では体積抵抗が高く、それぞれ0.19 $\mu\Omega m$, 0.54 $\mu\Omega m$ であった。抵抗値も体積抵抗と同様の傾向を示しており、体積抵抗への膜厚の影響は少ないと考えられる。

図5に堆積時間とクロスカットテープ剥離試験後のサンプル表面写真を示す。すべての条件で被膜は銅色で金属光沢があり、写真中央には、撮影したカメラのレンズが円状に写っている。また被膜は剥離せず、堆積時間の増加による密着性への影響はみられなかった。

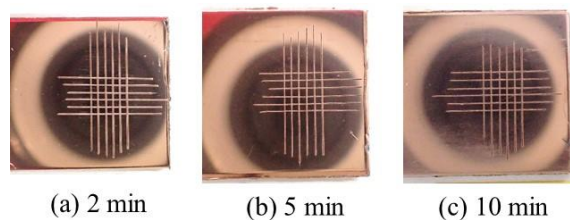


図5 堆積時間とクロスカットテープ剥離試験後のサンプル表面写真
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S 60 mm)

図6に堆積時間の異なるCu被膜の表面SEM像を示す。なお、図6(c)は前掲図2(a)と同じものである。堆積時間2 minではCu被膜に無数にクラックが入っており、堆積時間の増加に伴いクラック比率は減少し、クラックの幅が大きくなる傾向がみられた。

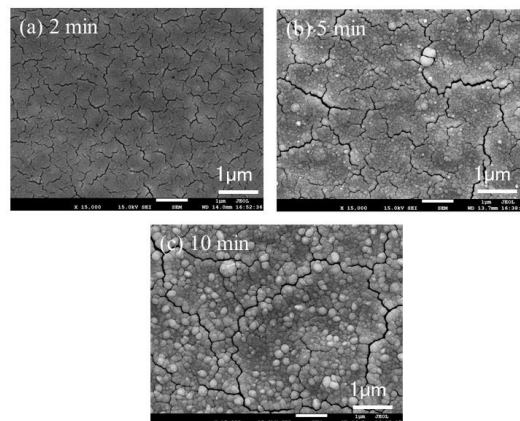


図6 堆積時間の異なる Cu 被膜の表面 SEM 像
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, T-S 60 mm)

3-2 基板間距離が Cu 被膜の特性に与える影響の評価

図7にAr 圧力5 Pa, 投入電力200 W, 堆積時間5 min の条件で作製したCu被膜の基板間距離と膜厚の関係を示す。基板間距離の増加に伴い膜厚は減少し、T-S40 mmでは約1.1 μm であった。

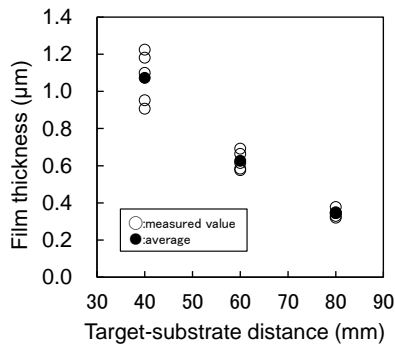


図7 基板間距離と膜厚の関係
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, 堆積時間 5 min)

図8に基板間距離と体積抵抗, 抵抗値の関係を示す。T-S 40 mm, 60 mm, 80 mmと増加に伴い, 体積抵抗は1.15 $\mu\Omega\text{m}$, 0.39 $\mu\Omega\text{m}$, 0.12 $\mu\Omega\text{m}$ と減少した。抵抗値はT-S 60 mmが40 mmおよび60 mmよりも値が小さく, 体積抵抗には膜厚の減少が大きく影響していると考えられる。

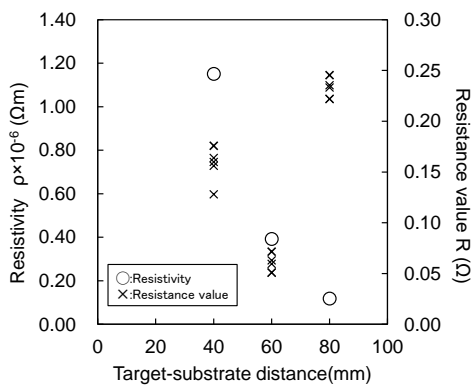


図8 基板間距離と体積抵抗, 抵抗値の関係
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, 堆積時間 5 min)

図9に基板間距離を変えたCu被膜のクロスカットテープ剥離後のサンプル表面を示す。すべてのサンプルで金属光沢がみられており, テープを引き剥がした後もCu被膜は剥離しなかった。

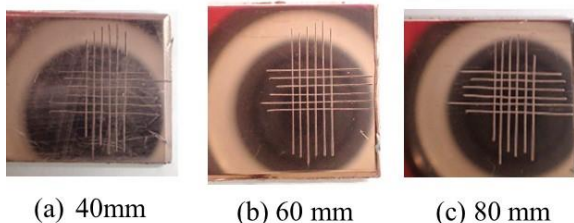


図9 基板間距離を変えた Cu 被膜のクロスカットテープ剥離後のサンプル表面写真
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, 堆積時間 5 min)

図10に基板間距離の異なるCu被膜の表面SEM像を示す。T-Sが60 mmから80 mmではT-Sの増加に伴い,

Cu被膜中のクラックの幅は減少し, クラック比率は増加した。T-S40 mmのCu被膜表面はクラックに沿って島状成長した被膜がみられた。

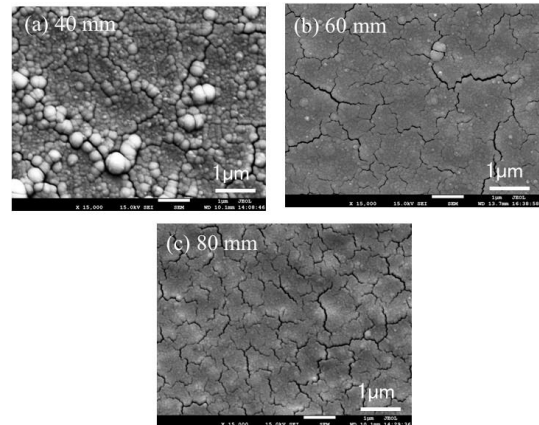


図10 基板間距離の異なる Cu 被膜の表面 SEM 像
(Ar 圧力 5 Pa, 投入電力 200 W, 堆積時間 5 min)

3-3 製膜圧力が Cu 被膜の特性に与える影響の評価

図11に投入電力200 W, T-S60 mm, 堆積時間5 min, の条件で製膜したCu被膜の製膜圧力と膜厚の関係を示す。Ar圧力はArガス流量を1~3 sccmで変化させ, 排気側のバルブを用いチャンバー内の圧力を調整した。製膜圧力が増加しても膜厚に大きな変化はみられなかった。

図12に製膜圧力と体積抵抗, 抵抗値の関係を示す。圧力の増加に伴い, 電気抵抗は増加した。製膜圧力が

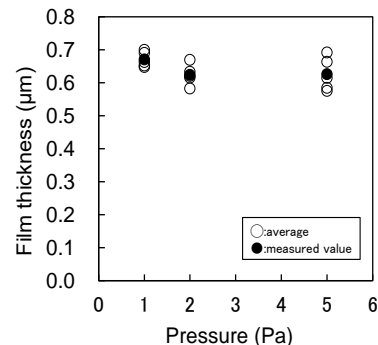


図11 製膜圧力と膜厚の関係
(投入電力 200 W, T-S 60 mm, 堆積時間 5 min)

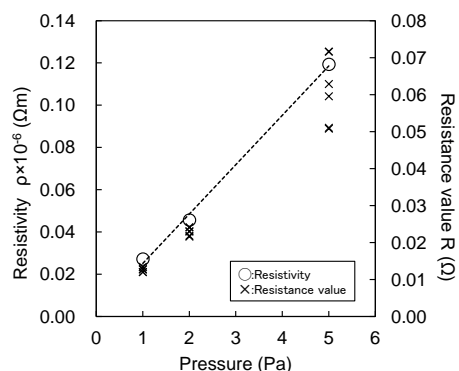


図12 製膜圧力と体積抵抗, 抵抗値の関係
(投入電力 200 W, T-S 60 mm, 堆積時間 5 min)

1 Paから5 Paに増加するにつれて、 $0.027 \mu\Omega\text{m}$, $0.045 \mu\Omega\text{m}$, $0.12 \mu\Omega\text{m}$ と比例的に増加しており、近似直線の傾きは約 $0.0234 \mu\Omega/\text{Pa}$ で線形に増加した。抵抗値も圧力の上昇により増加しているため、体積抵抗への膜厚の影響は少ないと考えられる。

図13に製膜圧力の異なるCu被膜のクロスカットテープ剥離試験後のサンプル表面写真を示す。製膜圧力を変化させても、被膜は剥離せず良好な密着性を示した。

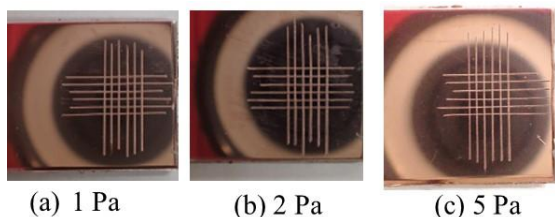


図 13 製膜圧力の異なる Cu 被膜のクロスカットテープ剥離試験後のサンプル表面写真
(投入電力 200 W, T-S 60 mm, 堆積時間 5 min)

図14に製膜圧力の異なるCu被膜の表面SEM像を示す。製膜圧力5 Paでは被膜表面に微細なクラックがみられた。製膜圧力2 Pa, 1 Paではクラックが見られず、平坦な被膜が得られた。1 Pa, 2 PaのCu被膜では、低い抵抗値を示しており、クラックの有無、形状がCu被膜の抵抗値に影響する可能性がある。

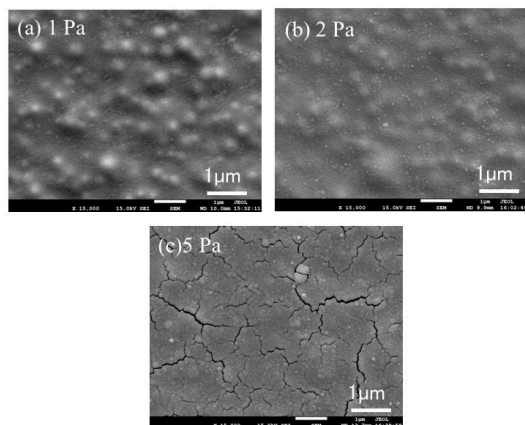


図 14 製膜圧力の異なる Cu 被膜の表面 SEM 像
(投入電力 200 W, T-S 60 mm, 堆積時間 5 min)

図15に堆積時間と基板間距離をパラメータとした前掲図6および前掲図10に示したSEM像から算出したクラック比率と体積抵抗の関係を示す。6枚のSEM像のうち1つは共通条件のため、図中は5条件について示す。表面にみられるクラック比率と抵抗値に相関は見られず、クラックの線幅や総延長などの幾何学的な要因が考えられる。R.M.Niuらにより⁶⁾、ポリマー基板の上

Cu被膜に一軸引張試験で臨界歪を加え、歪みとクラック密度、電気抵抗の関係が報告されている。引張試験により発生した複数のクラックは、膜中で平行に生じており、クラック密度は単位面積あたりのクラックの総延長で表されている。歪みの増加に伴い、クラック密度、電気抵抗は増加する傾向が示されている。本研究では、複雑なクラック形状をしており、クラックの線幅、比率などの幾何学的な要因によりCu被膜の抵抗値が変化する可能性が考えられ、単純に総延長と電気抵抗の関係を示すのは困難である。クラック線幅と体積抵抗の関係については、今後解析手法の検討が必要である。電気めっき用下地層としては、電気抵抗が低い値を示した堆積時間5 min、基板間距離80 mm、製膜圧力1~2 Paの範囲が適当だと考えられる。

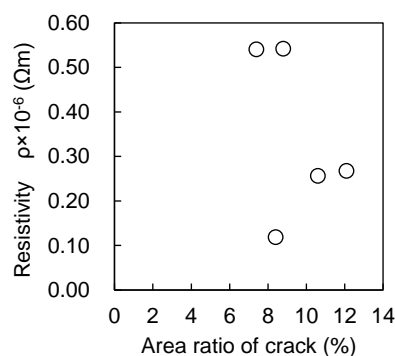


図 15 クラック比率と体積抵抗の関係

4 まとめ

樹脂への電気めっき用下地層として、スパッタ法を用いてABS基板上へ堆積時間、基板間距離、製膜圧力をパラメータとしてCu被膜の密着性、電気抵抗の評価を行った。密着性は各製膜パラメータで差は見られず、電気抵抗では、製膜パラメータによる差がみられた。各パラメータによりCu被膜にクラックの発生の有無や、クラックの線幅、比率などの要因が電気抵抗に影響を与えた可能性が考えられる。

5 参考文献

- 1) 伊藤麻美, 海老名伸哉, 鈴木一徳, 難波圭太郎, 吉野正洋, 河野俊輔, 喜多村康一: 表面技術, 72巻, 2号, pp. 2-13 (2020)
- 2) 全国めっき工業組合機関紙 全鍍連, No.578 (2020)
- 3) 岸谷直美, 邊吾一: 日本大学生産工学部第42回学術講演会, pp. 193-196 (2009)
- 4) 吉兼祐介, 長尾敏光, 吉川純二, 奥村元, 表面技術, vol.59, No.5, pp. 8 (2008)
- 5) 吉村純二, 精密工学会誌, vol.78, No. 12, pp. 1034 (2012)
- 6) R. M. Niu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang, X. D. Ding and J. Sun, Applied Physics Letters, 90, 161907 (2007)