

Oppervlakmodificaties van epoxyharsen
om de adhesie met stroomloos afgezet koper te verhogen

Surface Modifications of Epoxy Resins
to Improve the Adhesion towards Electroless Deposited Copper

David Schaubroeck

Promotoren: prof. dr. ir. J. Vanfleteren, prof. dr. P. Dubruel
Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van
Doctor in de Ingenieurswetenschappen

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen
Voorzitter: prof. dr. ir. R. Van de Walle
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Vakgroep Organische en Macromoleculaire Chemie
Voorzitter: prof. dr. J. Martins
Faculteit Wetenschappen

Academiejaar 2014 - 2015



Samenvatting

Adhesie van afgezet koper op diëlektrica speelt een hoofdrol in de ontwikkeling en betrouwbaarheid van printkaarten. In dit proefschrift wordt een fundamentele studie van de adhesie van stroomloos afgezet koper op een diëlektrisch substraat uitgevoerd. Het doel van dit werk is de ruwheid van het diëlektricum zo laag mogelijk te houden om hoog frequente verliezen te beperken tijdens de productie van "high density build-up layers". Verlagen van de ruwheid resulteert in een vermindering van de adhesie omdat het contactoppervlak en de mechanische verankering dalen. Om dit verlies aan adhesie te compenseren worden nat chemische oppervlaktemodificaties ontwikkeld. In een eerste fase worden deze oppervlakmodificaties ontwikkeld. Vervolgens wordt de invloed van deze modificaties op de katalytische activatie en de afzetting van stroomloos koper onderzocht. In de laatste fase wordt dieper ingegaan op de invloed van deze modificaties op de adhesie van stroomloos koper. Parameters zoals de oppervlakmodificatie, ruwheid en de temperatuur van het koper depositiebad worden gevarieerd. De interfases worden bestudeerd en de adhesie sterkte wordt bepaald.

De eerste doelstelling van dit proefschrift bestaat uit het ontwikkelen van nat-chemische oppervlakmodificaties om amine groepen te introduceren op het oppervlak van een geëtst epoxy hars. Het is gekend dat amine groepen op het oppervlak de adhesie met stroomloos koper kunnen verhogen. Deze doelstelling is echter niet beperkt tot de ontwikkeling van de modificaties maar omvat ook een volledige oppervlak karakterisatie door geavanceerde analyse technieken zoals XPS, TOF-S-SIMS, ATR-FTIR, SEM en optische profilometrie. De modificaties moeten dusdanig ontwikkeld worden zodat hun invloed op de ruwheid en de topographie van het epoxyhars minimaal is. Wat betreft het technologisch aspect zouden deze modificaties snel en eenvoudig uitvoerbaar moeten zijn. Vier nat-chemische modificatiemethodes worden ontwikkeld in dit proefschrift:

1. Introductie van cyanurylchloride gevolgd door koppeling met polyamines.
2. Adsorptie van polyamines.
3. Oppervlakmodificatie van polydopamine.
4. Chemische verankering van polyamines op polydopamine.

De eerste methode bestaat uit twee stappen. In de eerste stap wordt cyanuryl chloride chemisch gebonden op het oppervlak. Dit resulteert in reactieve C-Cl groepen op het oppervlak. Deze reactieve groepen kunnen verder reageren met polyamines (diethylene triamine en vertakt polyethyleenimine) in de tweede stap. Na grondig onderzoek werd het duidelijk dat polyamines covalent gebonden werden op het oppervlak. Helaas vereist deze methode het gebruik van solventen wat leidt tot grote dalingen van de ruwheid en zelfs schade aan het epoxy oppervlak.

Adsorptie van polyamines (diethyleentriamine, lineair polyethyleenimine en vertakt polyethyleenimine) is de tweede methode ontwikkeld in dit werk. Deze modificatie wordt uitgevoerd in waterige oplossingen van polyamines. Een relatief lage hoeveelheid amines wordt geïntroduceerd op het oppervlak via deze methode.

Modificatie van het oppervlak met polydopamine is een recent ontwikkelde methode. Deze polydopamine coating is een synthetische coating ontwikkeld op basis van de chemische samenstelling en structuur van proteïne sequenties in de baardharen van mosselen. De polydopamine modificatie kan uitgevoerd worden op om het even welk materiaal door onderdompeling in een waterige oplossing van dopamine.HCl in marine pH condities (pH = 8.5) in aanwezigheid van een oxidans. Oppervlak analyse van deze coating op epoxyhars wordt uitgevoerd in dit werk. In het bijzonder toont de SIMS analyse dat amine en catechol groepen aanwezig zijn op het oppervlak na modificatie met polydopamine.

Polyamines covalent verankerd op polydopamine is de laatste modificatie ontwikkeld in deze thesis. Deze modificatie resulteert in hoge oppervlakconcentraties van amines. Desondanks is het oppervlak niet volledig bedekt met polyamines. De laatste drie ontwikkelde methodes worden geselecteerd voor verder onderzoek. Deze selectie is gebaseerd op het feit dat de ruwheid niet significant gewijzigd wordt na modificatie. Bovendien worden deze modificaties uitgevoerd in waterig milieu en de reactieprocedures zijn relatief eenvoudig. Als laatste stap wordt een stabiliteitstudie van deze modificaties in een HCl oplossing (1 M) uitgevoerd. Deze stabiliteit is vereist wegens de sterk zure omgeving van de eerste twee stappen van de katalytische activatie (net voor de stroomloze koperafzetting). De geadsorbeerde polyamines vertonen een lage stabiliteit ten opzichte van deze HCl oplossing. Polydopamine en chemisch verankerde polyamines vertonen een hoge stabiliteit.

In een tweede fase van dit eindwerk wordt de invloed van de geselecteerde oppervlakmodificaties op de stroomloze koper afzetting bestudeerd. In deze studie wordt het koper afgezet gebruik makende van commerciële oplossingen. Omdat de koper afzetting bestaat uit een sequentiële immersie in verschillende oplossingen worden deze individueel onderzocht. De meest cruciale stap in dit proces is de katalytische activatie met Pd/Sn colloïden. Bijgevolg wordt de chemisorptie van palladium op de gemodificeerde oppervlakken grondig bestudeerd. Daarenboven wordt een kwantitatieve studie uitgevoerd van de initiële

koperafzetting. Finaal wordt de adhesie van het koper op de polyamine en polydopamine gemodificeerde oppervlakken grondig bestudeerd.

Alle modificaties vertonen een verhoogde oppervlakteconcentratie van palladium na activatie met Pd/Sn colloïden. Tegen de verwachtingen in is er weinig verschil te merken tussen de modificaties onderling hoewel deze modificaties uiteenlopende oppervlakteconcentraties van amines vertonen. Palladium komt bij elk staal voor in de oxidatietrap 0. Alle gemodificeerde stalen vertonen een verhoogde selectiviteit voor palladium ten opzichte van tin.

SEM-EDS analyses worden aangewend om de initiële koperafzettingen kwantitatief en kwalitatief te bestuderen. Deze techniek stelt ons in staat om de koperdistributie tot op micrometerniveau te bepalen. Bovendien kan de koperdepositie kwantitatief bepaald worden. In vergelijking met de ongemodificeerde oppervlakken wordt er bij de geadsorbeerde polyamines minder koper afgezet. De polydopamine stalen vertonen een vergelijkbare hoeveelheid koper afzetting. Bij chemisch verankerde polyamines wordt er ongeveer dubbel zoveel koper afgezet. De koper distributie is homogeen in het geval van polydopamine en verankerde polyamines. Geadsorbeerde polyamines vertonen een selectieve depositie van koper in de poriën.

De adhesiesterkte wordt bepaald door middel van "peel strength" metingen na stroomloos en elektrolytische afzetting van koper. De totale koperdikte bedraagt 20 μm tot 25 μm . De koperafzetting wordt bestudeerd bij drie verschillende temperaturen: 23, 35 en 47 °C. Hoge adhesiesterkte wordt waargenomen als de poriën volledig gevuld zijn met koper.

De niet-gemodificeerde substraten vertonen de hoogste adhesiesterkte bij 35 °C voor hoge ruheidswaarden ($> 0.8 \text{ N/mm}$). De polydopamine gemodificeerde stalen resulteren in hogen adhesiesterktes bij 35 °C en 47 °C afhankelijk van de ruheid. Lage adhesiewaarden worden bekomen voor oppervlakken met geadsorbeerde polyamines. Chemisch verankerde polyamines op polydopamine vertonen de hoge adhesiesterktes bij een afzettingstemperatuur van 23 °C. In het laatste geval worden enkel voor lineair poltethyleenimine waarden genoteerd hoger dan 0.8 N/mm. Alle substraten vertonen stijgende adhesiesterktes bij stijgende ruheid behalve voor polydopamine gemodificeerde substraten. Het algemene besluit van dit proefschrift is dat door modificatie met polydopamine of chemisch verankerde polyamines hogere adhesie sterktes kunnen worden bekomen bij lagere ruheden ten opzichte van niet gemodificeerde substraten. De depositie temperatuur moet echter wel aangepast worden aan de aard van de modificatie en de ruheid van het substraat.

Summary

Surface properties of dielectric materials, used as build-up layers in electronic circuits, have a large impact on the adhesion strength of electrochemically deposited metals. In most cases, these dielectric materials are composed of epoxy resins. Altering the chemical and physical characteristics of epoxy surfaces can result in an increased adhesion with deposited metals. Wet-chemical treatments are preferred for altering the characteristics of polymer surfaces due to their low cost in comparison to plasma or vacuum processes and their straight forward integration in a printed circuit board production line. These treatments include swelling, etching by chemical oxidation and chemical surface modification reactions.

However, the rapid evolution of the microelectronics industry translates itself into a need for higher density substrates with smaller features. In order to fulfill these requirements, one has to minimize the roughness treatment of dielectric materials for two reasons. First, smaller features require the use of thin conductors. Second, low roughness is needed to avoid high frequency losses caused by the skin effect. Since surface roughness is one of the key parameters for the improvement of (metal) adhesion, chemical surface modification can compensate this lower adhesion.

Wet chemical modification strategies are developed in the first experimental phase of this thesis. In the first experimental phase, surface modifications are developed. In a second phase, the influence of the surface modifications on the catalytic activation and electroless copper deposition are investigated. In the final phase, the adhesion of the electroless copper is studied profoundly. Parameters such as surface modification, roughness and electroless deposition temperature are varied. The interphases are studied and the adhesion strength is determined. The first major goal of this study is to develop wet chemical surface modification methods to introduce amine groups on the surface of an etched epoxy resin. Indeed, it is known that amine groups can increase the adhesion towards subsequent electroless deposited copper. This goal is not limited to the development of the modification methods but also includes a full characterization of the modified surfaces using advanced chemical surface analysis techniques including XPS, TOF-S-SIMS, ATR-FTIR, SEM and non-contact optical profilometry. The modifications must be developed in such a way that they do not desintegrate the epoxy material. In order to be technologically relevant, the modifications must be short

in time and easy to execute. Four wet chemical modifications which introduce amine groups on the surface are developed in this work:

1. Introduction of cyanuric chloride followed by coupling of polyamines.
2. Adsorption of polyamines.
3. Surface modification with polydopamine.
4. Grafting of polyamines to polydopamine.

The first method consists of two steps. Cyanuric chloride contains three C-Cl bonds which can react with amines at increasing temperatures. In the first step, cyanuric chloride is bond to the surface at specific conditions. Consequently, C-Cl reactive groups are present on the surface after the coupling reaction. These groups can covalently bond with polyamines (diethylene triamine or branched polyethylene imine) in the second step. It became clear that although this method introduces polyamines on the surface, the use of solvents leads to a large decrease of surface roughness accompanied by surface damage.

Adsorption of polyamines (diethylene triamine, branched and linear polyethylene imine) is the second method which is developed in this work. This reaction is carried out in aqueous solutions of polyamines. This method introduces a relatively low amount of amines on the epoxy surface.

Polydopamine surface modification is a recently developed surface modification technique. This biomimetic polymer coating is inspired by the chemical composition of the mussel's adhesive proteins. Polydopamine modification can be carried out by introducing almost any kind of material in an aqueous solution of dopamine.HCl in marine pH conditions (pH = 8.5) in the presence of an oxidizing agent. Surface analysis of this polydopamine coating on an epoxy resin is performed in this work. In particular, SIMS analysis provides new insights on the surface composition of the polydopamine coating.

Further modification of the polydopamine coating with polyamines is the final modification developed in this work. Subsequent modification of polydopamine with polyamines results in a large amount of amine groups on the surface. However, the polydopamine coating is not fully covered with polyamines.

The last three modifications developed have been selected for investigation of the electroless copper deposition. This selection is based on the fact that these modifications do not significantly change the surface roughness after modification. Moreover, the modifications are performed in aqueous media and the reaction procedures are straight forward.

Next, the stability of these modifications towards a 1 M HCl solution is studied. This stability is needed because the first two steps of the catalytic activation consist of immersion in highly acidic solutions. Adsorbed polyamines reveal a low stability towards this solution. Both polydopamine and polyamines grafted on polydopamine show a high stability.

In the second phase of this thesis, the influence of these selected surface modifications on the electroless copper deposition is studied in detail. In this work, the electroless copper deposition is performed using commercial solutions. Because the electroless copper deposition consists of a series of immersion steps in different aqueous solutions, the influence of each step is investigated. One of the most crucial steps in this process is the catalytic activation with Pd/Sn colloids. After this activation, zero valent Pd catalyses the subsequent electroless copper deposition. Hence, the relationship between the surface modifications and the Pd chemisorption/binding state is investigated. Furthermore, a study of the distribution and the quantity of initial electroless copper deposition is performed. Ultimately, the adhesion of electroless copper towards polyamine and polydopamine modified surfaces is studied profoundly.

All modifications result in an increased Pd surface concentration after activation with Pd/Sn colloids compared to the non-modified surface. Quite unexpectedly, there are little differences between the modifications mutually. The palladium on the surface was almost exclusively in the zero valence state in all cases. Furthermore, all modified surfaces show an increased selectivity for palladium versus tin. SEM-EDS is used to study the initial electroless copper deposition on modified surfaces. Using this technique, the copper distribution can be studied on micrometer level and the deposited copper can be determined quantitatively. Compared to the non-modified surface, the surface with adsorbed polyamines resulted in a much lower amount of copper deposition. Polydopamine surfaces reveal a comparable amount of deposition. Polyamines grafted on polydopamine samples show a 100% increase of the deposited copper. The copper distribution is homogenous in case of polydopamine and grafted polyamines. The adsorbed polyamines result in a selective deposition in the pores of the substrate.

The adhesive strength is determined by peel strength measurements after electrolytic deposition of copper on the electroless deposited copper. The total copper thickness is 20 μm to 25 μm . Three different electroless deposition temperatures are studied: 23, 35 and 47 $^{\circ}\text{C}$. High peel strength values ($> 0.8 \text{ N/mm}$) are obtained when the pores are entirely filled with copper.

The non-modified substrates had the highest peel strengths ($> 0.8 \text{ N/mm}$) at 35 $^{\circ}\text{C}$ and for high roughness values. The polydopamine modification had the highest peel strengths at 35 $^{\circ}\text{C}$ and 47 $^{\circ}\text{C}$ dependent on the sample roughness. Low peel strengths were obtained if the substrate was modified with adsorbed polyethyleneimine (PEI). In case of grafted polyamines, electroless copper deposition with the highest peel strengths was obtained at a deposition temperature of 23 $^{\circ}\text{C}$. Only the grafted linear PEI resulted in peel strengths above 0.8 N/mm . Except from the electroless deposition on polydopamine modified samples, increasing roughness leads to higher peel strengths. In conclusion, high peel strengths can be obtained at lower roughness values compared to the non-modified substrate. However, the electroless deposition temperature should be adapted to the nature of the modification and the roughness of the substrate.

