< 綜 説 >

(受理:平成17年6月28日)

ポリイミド及びエポキシ樹脂と金属との接着界面の解析
— 電子材料を中心に —Interfacial Analysis of Polyimide and Epoxy Resins
Bonded to Metal Substrates
: Microelectronics Implication前田 重義^{*}
Shigeyoshi MAEDA

1. はじめに

電子材料の分野ではポリイミド樹脂並びにエポキシ樹脂と各種金属との接合界面に関して多くの研究があるが、前者はLSIなどの多層配線における層間絶縁膜として、後者はデバイスの封止樹脂やダイ(ICチップ)接着用に用いられるためである。また相手の金属には配線材料やリードフレーム素材のAl, CuあるいはCr, Tiなどがある。ポリイミドに対して接着性の優れたCrやTiはCuの接着性の改善の他, Cuがポリイミド樹脂やSi単結晶中への拡散を防止するバリアー膜として用いられる。界面の解析手段としてはXPS, AES及びFT-IRのほか, 高感度電子損失エネルギー分光(HREELS)及び非弾性トンネル電子分光(IETS)などが活用された。

2. ポリイミド/金属接合界面

ポリイミド樹脂は主鎖中にイミド結合を持つ高分子の総称で、図1に示すようにテトラカルボン酸無水物(pyromellitic dianhydride, PMDA)とオキシジアニリン(oxydianiline, ODA)との反応生成物であるポリアミック酸(ポリイミド前駆体<precursor>という)を加熱し、この縮合重合によって得られる。

ポリイミド樹脂は線状高分子(熱可塑性樹脂)である

が、通常の溶剤には不溶で、熱安定性が極めて高く、500℃位まで分解しない。また、機械的性質や電気的性質(誘電率)も-120℃~200℃まで変化しない。このため耐熱接着剤としての用途のほか、低い誘電率(〜3.4)を活用して半導体集積回路のICやLSI、更にはVLSIなどの層間絶縁膜として従来のSiNやSiO₂などの無機系皮膜に代わって用いられる。一方配線材料には本来電気抵抗の低いCuがAlより有利であるが、(1)微細加工が難しい(揮発性のハロゲン化合物が存在しないためスパッターエッチング加工が困難)(2)シリコンやポリイミド樹脂中に拡散して合金化し、電気特性の劣化を招く、などの問題があって、現在でも半導体の配線の主流はAl(Al-1%合金など)である。但し後述するようにCuとポリイミドまたはCuとSiとの界面にバリアー層を設けることによってCu配線が実用化されてきた。

前田 重義

(株)日鉄技術情報センター 客員研究員、
工学博士

略歴: 昭和35年東京都立大学理学部
化学科卒業、同年八幡製鐵
(現新日本製鐵)(株)入社。昭和
63年同社先端技術研究所主
幹研究員、平成7年日本パー
カライジング(株)総合技術研
究所取締役所長、平成9年パー
カー興産常務取締役を経て平
成14年より現職。

専門: 表面処理、表面分析
趣味: 囲碁、美術鑑賞

^{*}(株)日鉄技術情報センター

東京都千代田区麹町1-6 〒102-0083
Japan Technical Information Center
1-6, Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083, Japan

図1 ポリアミク酸 (PMDA-ODA) からポリイミド樹脂の生成

2.1 ポリイミド/AI 界面の化学反応

2.1.1 ポリイミド膜への Al スパッター蒸着の解析^{1,2)}

IBM ワトソン研究所の Bartha と Ho らは、硬化したポリイミド樹脂表面に Al をスパッター蒸着し、その界面を XPS で解析した。平滑なポリイミド膜を得るため、研磨したシリコンウエハ表面に Al を被覆したものを基板とし、この上にポリアミク酸を約 500 Å の厚みにスピコートし、不活性ガス中で加熱して完全硬化させたポリイミド樹脂膜を準備した。図 2 はこのポリイミド膜に 300°C で金属 Al を蒸着した時の XPS スペクトルの変化である¹⁾。

図の C1s スペクトルから、Al の蒸着によってまず C=O のピークが急激に減少し、ここが反応基点であることが分かる。この時、この C=O のピークより 1.7eV 低い位置の C1s 主ピーク (285eV) にふくらみがあり (図の点線)、新しい化学種の出現を示唆している。彼らはこれを Al から O を介して C に電荷移動が起こり、その結果 Al-O-C 錯体を形成したためと考えた。Al の蒸着量が更に増えると 282eV に新しいピークが現れるが、これは Al-C (カーバイド) の生成に帰属された。

XPS 測定では界面の変化が数原子層の厚みのところから現れるが、Pireaux らは HREELS によって 1 原子層以下 (原子がまばらに存在する状態) に Al を蒸着したときのポリイミド樹脂の振動スペクトルの変化を測定し、結合の初期状態を考察している。図 3 に結果の一例を示す²⁾。被着体には金の表面に厚さ 200 Å のポリイミド

図2 Al 蒸着によるポリイミド樹脂膜の XPS スペクトルの変化 (蒸着なしの C1s の点線は 0.5 原子層付着のスペクトルを重ねたもの)¹⁾

図3 Al 蒸着によるポリイミド樹脂膜の HREELS スペクトルの変化 (数字は付着 Al の原子層)²⁾

を形成したもの(300°C, 2時間硬化)を使用し, 10^{-10} Torr の高真空中で $1\text{Å}/\text{min}$ のゆっくりした速度で Al を蒸着した。ここで 1 原子層は $1.2 \times 10^{15} \text{ atom}/\text{cm}^2$ に相当する。

図 3 から, まず Al 蒸着によって C=O の伸縮振動 (1700cm^{-1}) の急激な減衰が起こり, ここが最初の反応サイトであることが分かる。著しい点は付着厚みが増加すると, 本来のポリイミド樹脂には存在しない筈の CH_2 及び OH の振動スペクトルが現れることで, これはポリイミドの骨格が一部切断されたことを示唆している。これは XPS のスペクトルからは判別できない。図は省略したが, 更に蒸着 Al 量が増えると Al-C 及び Al-O に相当する振動スペクトルが出現することが分かった。

2.1.2 Al 表面上のポリアミック酸の加熱重合によるポリイミド被覆³⁾

LSI などの多層配線ではポリイミド樹脂膜に配線材料をスパッター蒸着する場合と, この配線上にポリイミド樹脂を被覆する必要がある。後者の場合, 前駆体であるポリアミック酸を N-メチルピロリドン (NMP) などの溶剤に溶かしたワニス塗布, N_2 中で加熱して成膜する。この場合金属面との反応は自然酸化膜のある表面との接着となるので, 樹脂膜上に金属を蒸着する場合とは当然異なることが予想される。Al の安定酸化膜は Al_2O_3 であるが, 大気中では最表面が数 Å の AlOOH で覆われていることが分かっている。

IBM (仏) の Flament らは, この系における接着界面を XPS で解析した。すなわち鏡面研磨のシリコンウエハ基板上に厚さ $1\mu\text{m}$ の Al を真空蒸着し, これを大気中で低温加熱 (80°C) して自然酸化膜 (AlOOH) のあるアルミニウム被着体を作製した。この上にポリアミック酸のワニスをスピンコートし, 窒素雰囲気中で 240°C に加熱して厚さ約 40Å のポリイミド超薄膜を形成し, この上から直接 XPS で測定することで界面の情報を求め, これを下地の影響のないポリイミド樹脂厚膜の表面と比較した。表 1 は XPS で検出された C, O, N, 及び Al の XPS ピークを波形分離し, 同定された各成分とその存在比率を示したものである³⁾。これから

- ① Al 上のポリイミド超薄膜の C1s ピークには, ポリイミド厚膜面には検出されない Al-O-C に帰属される新しいピーク (287.2eV) が認められる。
 - ② ポリイミド厚膜面に比べて超薄膜面には -N-C=O (イミド) の存在比率が C1s では $13.7 \rightarrow 9.5\%$ に, 一方 N1s では $95.0 \rightarrow 85.0\%$ といずれも減少し, 一方 C=N 結合の比率は逆に増加 ($4.0 \rightarrow 12.0\%$) している。
- このことは分子内反応によるイミド結合の生成が Al 表面に密着したことによって阻害されたこと, すな

表 1 ポリイミド (PI)/酸化アルミニウム界面の XPS による解析³⁾

元素 (成分)		PI 超薄膜面*		PI 樹脂厚膜面**	
		B.E. (eV)	面積 (%)	B.E. (eV)	面積 (%)
C1s	C-H, C-C	285.0	54.0	285.0	43.1
	C-N, C-O	286.0	32.0	286.0	40.1
	Al-O-C	287.2	4.2	—	—
	imide(N-C=O)	289.0	9.5	288.9	13.7
Al2p	Al-Al	72.6	32.0	—	—
	Al-O-Al, Al-OH	75.0	65.0	—	—
O1s	Al-O-Al	531.5	14.0	—	—
	C=O	532.4	61.0	532.3	69.0
	C-O-C	533.7	24.0	533.6	31.0
N1s	C=N	399.0	12.0	398.9	4.0
	imide(N-C=O)	400.8	86.0	400.7	95.0

* 蒸着 Al → 空気酸化 → C 汚染除去 (Ar スパッター) → ポリアミック酸

スピンコート ($\sim 40\text{Å}$) → 240°C , 5 時間 N_2 中加熱 → 80°C , 5 分大気放置

** PI 樹脂厚膜 → 240°C , 5 時間 N_2 中加熱 → 80°C , 5 分大気放置

わちポリアミック酸のアミド基 ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$) が, 本来の相手であるカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) と結合しないで, Al 表面 (AlOOH) との反応 ($\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ の生成) に消費されたことを示唆している。

- ③ このことはアミドの相手となる筈のカルボキシル基がその分フリーとなって余ることになるが, 加熱前のポリアミック酸には 15% のカルボキシル基が検出されており (データ省略), ポリイミド超薄膜には存在しないことから, この余ったカルボキシル基は AlOOH と結合したと考えざるを得ない。

以上のことから, Flament らはポリアミック酸の加熱重合によって生成したポリイミド膜と Al 表面との間に図 4 のような結合モデルを提案している³⁾。すなわち, 本来分子内反応で結合して高分子化するべきアミド基とカルボキシル基の一部がそれぞれ別個に AlOOH の OH 基と脱水反応によって結合した構造である。

ところで, 水和酸化アルミニウム (AlOOH) は, 等電点が約 7 であり, 酸性のポリアクリル酸ばかりでなく塩基性のポリアクリル酸エステルやエポキシアミン樹脂のいずれとも反応し結合することが知られている。すなわち相手によって酸あるいは塩基としても作用するため酸塩基理論からみても図 4 の結合構造は矛盾しない。

2.2 ポリイミド/Cu 接合界面の化学反応

2.2.1 ポリイミド/Cu 蒸着界面

Cu は Au と同じくポリイミドとは弱い相互作用しかないことが知られており^{1,4,5)}, 従って Cu 蒸着による C1s のスペクトル変化も Al や Cr などと比べると小さ

図4 大気中でAl表面に成膜されたポリイミドの化学結合を示すモデル図³⁾

図5 ポリイミド樹脂膜にCr及びCuを蒸着した時のCl_sスペクトルの変化(上:Cr, 下:Cu)⁴⁾

い。図5はCu蒸着によるCl_sスペクトルの変化をCrと対比して示している⁴⁾。Cu蒸着によるC=Oのピーク強度低下並びに主ピークの変化はCrの場合に比べて小さく、相互作用が弱いことが分かる。著しい点はCrで見られるCl_sの低エネルギーのピーク(カーバイド結合)が現れないことである。

またCuを蒸着したポリイミド樹脂膜を加熱していくと、ポリイミド膜の内部にCuが拡散・浸透し金属Cuのクラスターが膜内に析出する⁷⁾。この事実からみても金属Cuは硬化したポリイミドとは強い化学反応をしないことが分かる。

Crの場合の接合機構についてはAlと同じくC=Oと相互作用するという説と、Cr3dxy軌道(HOMO)にある電子がPMDAの6員環(LUMO)に電荷移動するという説(分子軌道法による解析)とがあるがここでは詳しく触れない(詳しくは文献6及び22を参照されたい)。

2.2.2 Cu表面へのポリアミク酸の塗布界面

Cu配線が多層構造では、前述のように硬化したポリイミド樹脂にCuを蒸着し、更にこのCu配線の上にポリアミク酸のワニス塗布し、加熱硬化してポリイミド膜を形成すること(2層以上ではこの繰り返し)が必要になる。図6はポリアミク酸をCu及びAlの表面に塗布し、200°C加熱硬化してイミド化した時のFTIRのスペクトル変化である⁸⁾。図6からAlの場合、硬化前のポリイミドには1663cm⁻¹及び1720cm⁻¹にポリアミク酸に由来する酸(-COOH)並びにアミドのカルボニル(-CONH-)の吸収が認められ(図aの○印)、加熱するとこれが消失して1737cm⁻¹と1780cm⁻¹にイミドの特性吸収が現れる(図bのx)。一方Cuの場合は、硬化前の状態で約1650cm⁻¹にブロードな吸収が現れるが、これはアミドのカルボニルの他に新たにCu-

図6 ポリアミック酸の溶液を金属Cu及び金属Alに塗布・加熱した時のFTIRスペクトルの変化⁸⁾

図7 ポリイミド樹脂膜中に拡散・析出したCu₂Oの微粒子を示す断面のTEM像⁹⁾

カルボキシレート錯体が生成したためと思われる(図cの□)。硬化後にイミドの吸収が現れるのはAlの場合と同様であるが、著しい点は640cm⁻¹に酸化銅(Cu₂O又はCuO)の吸収が現れることである(図dの△)。このことは加熱によりCu-カルボキシレート錯体がイミドとCu₂Oに分解したことを示している。図7は断面の透過電顕の写真で、ポリイミド膜中にCu₂O(電子回折で確認)の微粒子が析出した状態を示している⁹⁾。一方Chambersらはブレイミド化したポリイミドのコーティングにおいて、析出したCu₂Oが大気中でCuOに酸化されることをXPSによって明らかにしている¹⁰⁾。

2.3 Cu 拡散バリアー膜の接合界面解析

Cuを配線材料としてそのまま用いられない理由にSi単結晶中に容易に拡散し電気的特性を阻害する問題がある。そのためポリイミド樹脂との接着性向上と樹脂中への拡散並びにSi単結晶との合金化を防ぐバリアー膜として、Cr、Ti及びTaなどを被覆する。これらの金属は安定した不動態皮膜を形成すること、融点が高いことなどの特徴がある。図8はCu表面にTiを蒸着して400°Cに加熱した試料の接合界面のAESプロファイルである。CuはTi層を越えてポリイミド樹脂まで達しておらず、Tiのバリアーが機能していることが分かる¹¹⁾。

最近ではSi半導体に対するCu合金化の防止にはTiやTaなどの単体よりTiNやTa₂Nがより効果があることが分かり、Si単結晶に対するバリアー膜として用いられ始めた¹²⁾。このTiN、Ta₂Nなどによる拡散防止技術はDual Damascene法(Damasceneとは「象眼」の意味)と呼ばれている。

図8 Cu/Ti/ポリイミド界面のAESによる深さ方向の元素分布¹¹⁾

図10 清浄 Al 表面（酸化膜あり）の IETS スペクトル¹⁷⁾ 図11 エポキシモデル物質（n-プロピル-2-ヒドロキシアミン）を付着した Al 酸化膜表面の IETS スペクトル¹⁷⁾

みが検出され、表面にヒドロキシル基（OH 基）の存在が確認される。一方、プロピルヒドロキシブチルアミン吸着後の表面ではこの Al-OH のピーク強度が著しく低下していることが分かる。このことは前述のように Al 表面の OH 基がヒドロキシルアミンのアルコール性水素と反応し、 H_2O が取れてアルコキシアルミ（ R-O-Al ）が生成したことによるものと思われる。一方、アミンについては金属表面の OH 基から H 原子を引き抜いて生成した 2 級アミンの変角振動（ δNH_2^+ : 1600cm^{-1} ）のピークが認められ、アミンの水素原子のカチオン化

（プロトン化）が示唆された。

一方 Bolouri らは Al-Cu 合金を被着体として、これを真空中で O_2 ガスを導入して酸化した表面並びにリン酸溶液で陽極酸化した表面を用い、以下の分子式 (3) に示すビスフェノール A グルシジルエーテルアミン付加物を付着させ、XPS で解析している¹⁸⁾。

図 12 ビスフェノール A グリシジルエーテルアミン付加物を塗布した Al 陽極酸化膜面の XPS スペクトル¹⁸⁾

それによるとアミン付加物の付着量が少なくなると N1s ピークの高エネルギー側へのシフト (399.3eV→401eV) が起こり、その程度は O₂ 酸化面より陽極酸化面で大きかった。図 12 に陽極酸化面 (厚い γ -AlOOH が生成) における結果を示した。N1s ピークの高エネルギー側へのシフトは明らかにアミンのプロトンネーションを示すもので、大気酸化面 (図は省略) との差は、アミンの反応が Al の表面状態 (特に酸化状態) に依存することを示している。

エポキシモデル物質に関する限り、オキシ水和酸化膜 (AlOOH) 表面でのアルコキシ結合 (Al-O-C) の生成は各研究者間で一致しており、事実の可能性が高いが、アミンの反応は被着金属の種類とその表面状態によって変わってくる。表 2 はジエタノールアミンを用いたノーステキサス大学の Kebler らによる Al 及び Cu における XPS 測定の結果である¹⁹⁾。Al 及びその陽極酸化面では N1s の高エネルギー側へのピークシフトがあり、アミンのカチオン化を示しているが、Cu ではこのシフトが起こっていない。Cu における界面でのアミンのプロトンネーションの不在は Cu の接着力の低い理由の一つと考えられる。

3.2.2 市販エポキシアミン接着剤による樹脂/AlOOH の剥離界面の解析

米国シンシナチ大学の Boerio らは市販のエポキシア

表 2 ジエタノールアミン塗布金属表面の XPS 結合エネルギー¹⁹⁾

金属種	結合エネルギー (eV)
空気酸化アルミニウム	
Al2p	75.4±0.2, 72.4 (Al ⁰)
N1s	401.8±0.8
O1s	532.9±0.3
リン酸陽極酸化アルミニウム	
Al2p	75.4±0.2
N1s	401.8±0.8
O1s	533.0±0.3
P2p	135.4±0.4
部分酸化銅	
Cu2p _{3/2}	932.4
N1s	399.5±0.8
O1s	530.1±0.5

図 13 市販エポキシアミン接着剤で接合した Al 板 (AlOOH) の剥離界面の N1s スペクトル²⁰⁾

ミン系接着剤 (Epon828, Shell Chemical 製。硬化剤: トリエチレンテトラミン) を用いて、Al 板 (AlOOH あり) を接着し、引張り試験で剥離した面を XPS で測

定した。界面近傍で剥離するように接着剤をブロック状に塗布、加熱硬化することによって収縮歪み応力を界面近傍に集中させた結果、剥離はAl表面に近接して起こった。この時の剥離の両面をXPSで測定した結果を図13に示す²⁰⁾。剥離面のN1sスペクトルはバルクの接着剤に起因するピークの他に、より高エネルギー側にシフトしたピークが金属側に多く検出され、界面でアミンの濃縮とそのプロトン化が起きていることが分かる。

CNRS (仏) のLabrousse はこれらの結果を整理して、エポキシ樹脂とAlとの結合機構に対して図14のようなモデル(エタノールアミンで図示)を提案している²¹⁾。すなわちAl-O-Rのアルコキシ結合は自明とし

図14 エタノールアミンとAl酸化膜との結合を示す3種のモデル((a)フリーアミン, (b)NH₂の不对電子のAlカチオンへの電荷移動, (c)アミンのプロトンネーション)²¹⁾

て, (a)フリーアミンと(b)Nの不对電子のAlカチオンへの電荷移動並びに(c)Al-OHのHの引き抜きによるカチオン化である。これまでに報告されたエポキシ及びそのモデル物質とAlとの相互作用を筆者がまとめたものを表3に示した²²⁾。

3.3 エポキシ樹脂/Cu系リードフレームの接着

代表的なリードフレーム用素材としてAlloy42 (58% Fe-42% Ni 合金)がよく知られているが、最近では低コストで電気抵抗の低いCu系リードフレームに替わってきた。但しCuは自然酸化膜が脆弱で、この凝集破壊で接着劣化が起こる。しかし、この酸化膜を酸洗やArスパッターなどで単に除去しただけでは、前述のように清浄金属表面でアミンのカチオン化が起こらないため、化学結合による接着性向上効果は期待できない。しかも樹脂のモールドやボンディング時の加熱によって界面に再び脆い酸化膜が成長する。そのためCuの表面改質法が数多く提案されている。例えば、熱アルカリ処理による安定酸化膜の形成法²³⁾、Arプラズマ処理と酸化処理の組み合わせ²⁴⁾、ベンゾトリアゾールなどのアゾール化合物処理²⁵⁾などである。

前述のようにCuの自然酸化膜は脆弱で接着の場合は弱境界層(WBL)となるが、Leeらはあらかじめ高温のアルカリで処理することによって、黒色または褐色の銅酸化膜(Cu₂O及びCuO)の針状皮膜を形成するとエポキシとの接着力が著しく向上することを見出した²³⁾。この理由を表面のモルフォロジー(機械的投錨効果)と表面積の増大による化学結合サイトの増加によるものとした。

ところでCu表面の汚染物や自然酸化膜をArプラズマなどでクリーニングしても接着力はそれほど向上しないが、あらかじめ加熱して有る程度の厚みの酸化膜を形成させた後にプラズマ処理をすると接着力が著しく向上する²⁴⁾。この理由もプラズマエッチングによる表面粗度の増大並びに接着(接触)面積の増大による化学結合サ

表3 Al酸化膜表面とエポキシ樹脂及びエポキシモデル物質との相互作用²²⁾

発表者 (分析法)	アルコキシ の生成	アミンの 電荷移動	アミンの プロトン化	備考 (樹脂, 硬化剤, モデル物質)
Dellingham (XPS)	—	—	○	エポキシ・アミン接着剤
Hong (XPS)	—	—	○	エポキシ・ポリアミドアミン接着剤
Comyn (IETS)	—	—	濃縮	エポキシ・トリエチレントトラミン
Turner (IETS)	○	○	—	モノエタノールアミン
Bolouri (XPS)	—	—	○	エポキシ・アミン付加物**
Brown (IETS)	○	—	○	n-プロピル-2-ヒドロキシブチルアミン
Kelber (XPS)	—	—	○	ジエタノールアミン
Fauquet (HREELS)*	○	○	○	モノエタノールアミン
Labrousse (XPS)*	—	○	○	モノエタノールアミン

* O₂酸化表面では電荷移動, 水和酸化膜及び陽極酸化表面ではプロトン化

** ビスフェノールAグリシジルエーテルアミン付加物

図15 エポキシ樹脂/CBTA 処理 Cu 接合系のピール強度に及ぼす処理温度の影響²⁵⁾

表4 エポキシ樹脂/CBTA 処理 Cu フォイルのピール強度と剥離界面の XPS

処理時間 (sec)	ピール強度 (N/m)	表面又は剥離面	原子濃度 (%)			
			C	O	N	Cu
15	300	処理膜面	59.4	27.2	10.4	3.0
		エポキシ側	77.2	21.8	0.6	0.4
		Cu 側	54.3	35.9	3.2	6.6
600	60	処理膜面	63.4	21.2	13.1	2.3
		エポキシ側	70.0	24.0	4.9	1.2
		Cu 側	66.2	25.3	6.3	2.1

CBTA 処理: 3×10^{-4} M ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸浸漬 (80°C)

XPS: 脱出角度 90 度

イトの増加に帰着されている。

ところでトリアゾールやイミダゾールなどのアゾール化合物 (アゾールとは 5 員環化合物で, N, O, S などのヘテロ原子を 2 個以上含有し, かつ 1 個は N 原子であるものをいう) は Cu の防錆に有効であることが知られている。Song らは各種のアゾール化合物による前処理を検討し, トリアゾール系よりイミダゾール系化合物が接着力の向上に有効なこと, しかしトリアゾール系の中ではベンゾトリアゾール-5-カルボン酸 (CBTA) が最も高いピール強度を示すことを見出した²⁵⁾。これを Cu 面に処理した時のエポキシ樹脂の接着力を図 15 (図中に CBTA の分子式を示す) に, XPS による剥離面の分析結果を表 4 に示した。接着力は処理温度が高いと向上する (~80°C) が, 処理時間を長くするとかえって低下する (表 4)。剥離面の XPS 分析によると, 接着力の低かった 600 秒処理は剥離のエポキシ側及び Cu 側とも N

濃度が高く (4.9%と 6.3%), 界面に厚く成長した Cu-アゾール錯体の凝集破壊が推定される。一方接着力の高い 15 秒処理では剥離エポキシ側の N 及び Cu 濃度が著しく低く (0.6%と 0.4%), かつ Cu 面側では Cu が高く (6.6%), N が少ない (3.2%)。このことはエポキシ面側への Cu-アゾール錯体の付着が少ないこと, すなわち剥離は Cu 面に近接した Cu-アゾール錯体とエポキシ樹脂との界面で起こったことを示唆する。長時間の加熱では Cu-アゾール錯体が厚く成長し, 逆にこれが弱境界層となって接着力が低下したことが分かる。

また彼らはベンズイミダゾールを重合し, 高分子化したポリベンズイミダゾールが 200°Cx30 分の状態でなお 500N/m という高い接着力を保持していることを見出した²⁵⁾。

4. おわりに

主として電子材料の接着に関してポリイミド樹脂, エポキシ樹脂と各種金属との接着界面を, 各種の表面分析装置によって解析し, その結果明らかとなった結合メカニズムについて論じた。両者の結合は金属種のみならず, 接着方法 (樹脂溶液からの塗布か金属蒸着か) によって全く異なり, また接合前の金属表面状態 (酸化膜の有無) によっても異なるが, ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂とも電荷移動を含む化学結合が生成することが明らかにされた。

引用文献

- 1) P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. LeGouss, and B. D. Silverman *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 739 (1985)
- 2) J. J. Pireaux, M. Vermeersch, C. Gregoire, P. A. Thiry, and P. Caudano, *J. Chem. Phys.* **88**(5) 3353 (1988)
- 3) O. Flament, J. Russat, and F. Druet, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **4**(2) 109 (1990)
- 4) P. N. Sanda, J. W. Bartha, J. G. Clabes, J. L. Jordan, C. Feger, B. D. Silverman, and P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3) 1035 (1986)
- 5) T.-G. Chung, Y.-H. Kim, and T. Yu, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 41 (1994)
- 6) R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman, and P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2188 (1988)
- 7) R. M. Tromp, F. LeGoues, and P. S. Ho, *ibid.*, **A3**, 782 (1985)
- 8) M. C. Burrell, P. J. Cedella, J. A. Fontana, J. J. Chera, and M. D. McConnel, *ibid.*, **A7**, 55 (1989)
- 9) Y. H. Kim, J. Kim, L. F. Walker, C. Feger, and S. P. Kowalczyk, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **2**, 95 (1988)
- 10) S. A. Chambers, V. A. Loebs, and K. K. Chakravorty, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 875 (1990)
- 11) F. S. Ohuchi, and F. C. Freilich, *ibid.*, **A6**, 1004 (1988)
- 12) J. D. Olwolafe, C. J. Mogab, R. B. Gregory, and M. Kottke, *J. Appl. Phys.*, **72**, 4099 (1992)
- 13) J. C. Bolger and C. T. Mooney, *IEEE Trans. Component, Hybrid Manufacturing Technol.*, CHMT-7(4) 394 (1984)

- 14) J. Comyn, C. C. Horley, D. P. Oxley, P. G. Fritchard, and J. L. Tegg, *J. Adhesion*, **12**, 171 (1981)
- 15) R. J. Turner, N. M. D. Brown, and D. G. Walmsley, *Vacuum*, **31**, 603 (1981)
- 16) C. Fauquet, P. Dubot, L. Minel, M.-G. Barthes-Labrousse, M. Rei Vilar, and M. Villatte, *Applied Surf. Sci.*, **81**, 435 (1994)
- 17) N. M. D. Brown, R. J. Turner, S. Affrossman, I. R. Dankin, R. A. Pethrick, C. J. Shields, and *Spectrochimica Acta*, **40B**, 847 (1985)
- 18) H. Bolouri, R. A. Pethrick, and S. Affrossman, *Application Surf. Sci.*, **17**, 231 (1983)
- 19) J. A. Kelber and R. K. Brow, *Appl. Surf. Sci.*, **59**, 273 (1992)
- 20) R. G. Dillingham and F. J. Boerio, *J. Adhesion*, **24**, 315 (1987)
- 21) M.-G. Barthes-Labrousse, *ibid.*, **57**, 65 (1996)
- 22) 前田重義, 色材, **78**, 131 (2005)
- 23) H.-Y. Lee and S.-R. Kim, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **16**, 621 (2002)
- 24) J. H. Hsieh, L. H. Fong, S. Yi, and G. Metha, *Surf. Coat. Technol.*, **112**, 245 (1999)
- 25) S. M. Song, C. E. Park, H. K. Yun, C. S. Hwang, S. Y. Oh, and J. M. Park, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **12**, 541 (1998)

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

1) 〆 切 なし、随時

2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊 500 円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。なお投稿規定は日本接着学会誌 Vol. 41 No. 1 にも掲載されております。