イオン照射したポリイミドフィルムと Cu スパッタ膜の密着性*

米本 隆治**・佐藤 淳一***・根本 浩之****・御田 護****

(受付1992年12月4日, 掲載決定1993年2月6日)

Adhesion of Sputtered Cu Films on Polyimide Films
Exposed with Various Ion Species

Takaharu YONEMOTO**, Junichi SATO***,
Hiroyuki NEMOTO**** and Mamoru MITA****

(**System's Material Lab., ***Advance Research Center, ****Electric Material Engineering Dept. Hitachi Cable Ltd.,
3-1-1, Sukegawa-cho, Hitachi)

(Received December 4, 1992, Accepted February 6, 1993)

1. 目 的

フレキシブルプリント基板やテープキャリアパッケージに使用されるCu/ポリイミドフィルム積層材(CCL; Copper Clad Lamination)にはCu箔とポリイミドフィルムを接着剤を用いて接着した3層CCLが通常用いられている。しかしファインパターンになると、接着剤を用いた3層CCLではマイグレーションが発生する可能性がある。

また最近のファインパターン化に伴って低収縮タイプのポリイミドフィルムの使用が増加しているが、このようなポリイミドフィルムとCuの接着性は非常に悪いいため、接着性の改善が必要である。そこで接着剤を使用しない2層CCLを作製することを目的として、ポリイミドフィルム表面のイオン照射によるCu膜との接着性改善の検討を行なった。

2. 実験方法

ポリイミドフィルムは宇部興産製のユーピレックスS(厚さ75 μ m)を使用した。

IPA超音波洗浄したポリイミドフィルムをチャンパーに入れ、 10^{-4} Pa以下に排気した後イオン照射を行ない、そのまま真空を破ることなくスパッタリングによってCu膜を作製した。Fig. 1に使用した装置の構成を示す。ECRイオン源とRFマグネトロンスパッタ源を同一チャンパー内に備えた装置である。Table 1にイオン

Fig. 1 Schematic diagram of the deposition apparatus (Target size; ϕ 100 mm, Dia. of ion source; ϕ 90 mm)

* 平成4年10月30日 第33回真空に関する連合講演会で講演
日立電線㈱

** システム・マテリアル研究所

*** アドバンス・リサーチ・センター

**** 電子部品技術部 (〒317 日立市助川町 3-1-1)

Table 1 Conditions of ion bombardment of PI film Surface.

gas (ion species)	O ₂ , Ar, N ₂
pressure	0.067 Pa
microwave power	O ₂ 130 W, Ar, N ₂ 260 W
accelerating voltage	500 V
ion current	about 40 mA
substrate temperature	RT
exposure time	0~600 sec
dia. of ion source	φ 90 mm
distance of ion source/substrate	200 mm

照射条件を示す。Ar ガス圧力0.13 Pa, RF 出力400 W (成膜速度20 nm/min) のスパッタリング条件で厚さ4 μm のCu 膜を作製した。

作製した試料について90°ピール試験を行ないCu 膜とポリイミドフィルムの接着性を評価した。またイオン照射のみのポリイミドフィルム表面のSEM 観察, XPS 分析を行ない表面の変化を調べた。

3. 実験結果

Fig. 2 にイオンの種類と、照射時間を変えたときのピール強度の変化を示す。イオン照射を行わないポリイミドフィルムにCu を直接スパッタリングした場合のピール強度は250 gf/cm と低く、接着性は非常に悪い。Ar, N₂ イオン照射の場合には、イオン照射によってピール強度は低下するような傾向を示す。それに対してO₂ イオン照射の場合には、照射時間の増加とともにピール強度は上昇し、300 sec で1000 gf/cm となりほぼ飽和する。このピール強度は現在使用されているTi, Cr を下地層としたCCL のピール強度と同等の値である。

Fig. 2 Relationship between peeling strength of the Cu/PI films exposed with various ion species and exposure time. Accelerating voltage; 500 V

Fig. 3 にイオン種を変えた場合のポリイミドフィルム表面のSEM 写真を示す。イオン処理しないポリイミドフィルム表面は平滑であり、Ar, N₂ イオン照射を行なった表面も変化は見られない。しかしO₂ イオン照射では、ポリイミドフィルム表面がイオン照射によってエッチングされ凹凸の激しい表面になる。**Fig. 4** にO₂ イオン照射時間を変えた場合のポリイミドフィルム表面のSEM 写真を示す。照射時間の増加とともに表面の凹凸が大きくなり、エッチング残渣と思われる白い斑点の数も増加する。

Fig. 5 (a) にイオン照射したポリイミドフィルム表面のCl sXPS スペクトルを示す。無処理の場合にはベンゼン環およびポリイミドに特有なイミド結合によるピークが明瞭に観察される。イオン照射後の表面ではベンゼン環によるピークが低下しイミド結合によるピークは消滅する。その代わりにカルボキシル基、カルボニル基、ハイドロパーオキシド基によるピークが観察される。O₂ イオン照射ではO 濃度の増加, N₂ イオンではN 濃度の増加, Ar イオンではN 濃度の減少が見られた。

Fig. 3 SEM photographs of PI film surface exposed with O₂ ion, Ar ion and N₂ ion. Accelerating voltage; 500 V, exposure time; 600 sec.

Fig. 4 SEM photographs of PI film surface exposed with O_2 ion at various exposure time. Accelerating voltage; 500 V

Fig. 5 XPS spectra of PI films exposed with various ion species. Accelerating voltage; 500 V, exposure time 600 sec.

Fig. 5(b)にO1sXPS スペクトルを示す。イオン照射によってイミド結合などの二重結合によるピークは著しく減少し、逆に一重結合が増加している。さらに O_2 イオン照射では OH^- が増加していることがわかる。

以上の SEM 観察および XPS 分析結果から、 O_2 イオン処理によるピール強度の増加は表面のエッチングによる凹凸の増加（アンカー効果）と親水性官能基の形成によるもの¹⁾と考えられる。

4. ま と め

ポリイミドフィルムとスパッタリング Cu 膜の密着性を改善するためにポリイミドフィルム表面のイオン照射処理の検討をおこなった。

(1) O_2 イオン処理が接着性の向上に効果があり、無処理（ピール強度250 gf/cm）に比べてピール強度が大きく（1000 gf/cm）上昇する。Ar, N_2 イオン処理は接着性の向上に効果はみられない。

(2) O_2 イオン処理による密着性の向上は、ポリイミド表面のエッチングによる凹凸の増加と親水性官能基の増加によるものと考えられる。

最後に本研究を進めるに当たりご指導戴いた日立電線(株)技術開発本部三宅保彦技師長、システム・マテリアル研究所第二部参木貞彦部長に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) 谷川聡, 中前勝彦, 松本恒隆: 高分子論文集, 47 (1990) 41.