銅薄膜とポリイミドフィルムの接着性に対する
ポリイミドの構造の影響岩森 暁*・宮下 武博*・福田 伸*
福田 信弘**・須藤 和冬*

(受理1996年9月2日, 掲載決定1996年10月5日)

The Effect of the Polyimide Structures for the Adhesion between the
Copper Thin Film and the Polyimide SubstratesSatoru IWAMORI, Takehiro MIYASHITA, Shin FUKUDA,
Nobuhiro FUKUDA and Kazufuyu SUDOH

*(Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama 247)

**(Hikoshima Factory, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 7-1-1 Hikoshimasakomachi, Shimonoseki 750)

(Received September 2, 1996, Accepted October 5, 1996)

1. はじめに

ポリイミドは、テトラカルボン酸無水物とジアミンから縮合重合によって得られるポリマーで、低温から高温までの特性変化が少ない、250°Cといった高温雰囲気中でも長時間使用できる、といった優れた熱的特性、あるいは難燃性であり耐候性、耐放射性に優れる、あるいは電気絶縁性に優れる、等の性質から自動車、航空機部品や電子材料に広く用いられている。ポリイミドフィルムを基板とし、その上にスパッタリング法によりポリイミドフィルム上に銅薄膜を形成させたポリイミド銅積層体の場合、銅層の厚みを10 μ m以下といった非常に薄くすることが可能なため、ファインピッチが可能になり、フレキシブルプリント配線板等にも用いることができる。

このようなポリイミド銅積層体において、ポリイミド層と銅層間での接着力が問題となり、その接着機構について多くの研究成果が報告されている。特に、ポリイミドフィルムにPMDA-ODA (pyromellitic dianhydride-

oxydianiline) を用いて銅薄膜層を形成させる場合について多くの報告がなされており、例えば、銅はポリイミドのODAと弱い結合を形成する¹⁻³⁾ので銅との接着性は弱く、基材に何らかの前処理を行わなければPMDA-ODAと銅の密着力は上がらないと考えられている。例えば、PMDA-ODAフィルムに銅を成膜する前にPMDA-ODAフィルムに酸素プラズマ処理を行うと水に対する濡れ性や接着性が向上し⁴⁾、銅とPMDA-ODAフィルムとの密着力は著しく向上する⁵⁾。稲垣等は、PMDA-ODAフィルムに種々のガスを用いたプラズマ処理によりPMDA-ODAフィルム表面の親水化を行い、銅との密着性の評価を行なったところ、一酸化窒素、二酸化窒素を用いた場合の効果が著しく、また二酸化窒素ガスを用いて表面処理を行った場合、PMDA-ODAのイミド環が開裂しやすいとしている^{6,7)}。

本研究では、異なる構造を有するポリイミドフィルムを用いて、銅薄膜との接着強度を比較、検討した。また、ポリイミドに対して銅とは異なる化学結合で接着すると考えられるニッケル(Ni)を界面層として導入した場合⁸⁾に関してその接着性について検討したので報告する。

* 三井東圧化学株式会社 総合研究所 (〒247 横浜市栄区笠間町1190)

** 三井東圧化学株式会社 彦島工業所 (〒750 下関市彦島迫町7-1-1)

2. 実 験

ポリイミドフィルムとしてユービレックス-S (宇部興産社製: 50 μm 厚), ユービレックス-R (宇部興産社製: 100 μm 厚), カプトン V (東レデュボン社製: 50 μm 厚) を用いた。

酸素ガス高周波グロー放電による各種ポリイミド表面の改質は, Table 1 に示す条件で行った⁹⁾. その後, DC マグネトロンスパッタリングによりニッケル界面層を形成し, その後 DC マグネトロンスパッタリングによる銅薄膜の形成を Table 1 に示す条件で行った⁹⁾. そして硫酸銅による銅メッキを行うことで銅層の厚みを 30 μm とした後, 2 mm 幅のテープを張り付けてマスクとし, 塩化第 2 鉄溶液でウェットエッチングすることで銅パターンを形成した⁹⁾.

パターンを形成した直後に, 銅層とポリイミド基材を剥離し, それぞれのサンプルについて接着強度の測定を行った. 接着強度の測定はテンシロン (東洋精機 STROGAPH M1) により行った⁹⁾. また, 加熱処理は, 150°C の乾熱乾燥機中で 24 時間放置することで行ない, その後, 銅層とポリイミド基材を剥離し, 接着強度の測定を行った。

Fig. 1 Structural Formula of Polyimides.

(A) PMDA-ODA polyimide (B) BPMD-ODA polyimide (C) BPMD-PDA polyimide

Table 1 Experimental conditions of plasma treatment and sputtering depositions

	Plasma treatment	Copper deposition	Nickel deposition
Gas	O ₂	Ar	Ar
Flow rate	10 sccm	10 sccm	10 sccm
Pressure	6.7 Pa	0.27 Pa	0.27 Pa
RF Power	400 W	160 W	180 W
Time	1-20 min, 5 min	10 min	1 min

剥離界面の解析は以前報告したオージェ電子分光法 (AES)⁸⁻¹⁰⁾ にて行った。

3. 結 果

3.1 各種ポリイミドを用いたポリイミド銅積層体の接着性

Fig. 1 に今回用いたポリイミドの構造を示す. BPDA-ODA (biphenyl dianhydride-oxydianiline: ユービレックス-R), BPDA-PDA (biphenyl dianhydride-para dianiline: ユービレックス-S), PMDA-ODA (pyromellitic dianhydride-oxydianiline: カプトン-V) である。

これらポリイミド基材を「2. 実験」に示した条件で酸素プラズマ処理を行い, 表面改質を行った. 酸素プラズマ処理時間に対する銅薄膜の接着強度を調べ, 結果を Fig. 2 に示した. 「1. はじめに」にも示したように, 酸素プラズマ処理を行わないと, 全てのポリイミドフィルムにおいて接着強度は殆ど得られないことがわかる. また, Fig. 2 から 5 分以上の酸素プラズマ処理で

Fig. 2 Peel Strength versus Oxygen Plasma Treatment Time.

PMDA-ODA や BPDA-ODA といった構造のポリイミドは銅薄膜と高い接着強度を示し、少なくとも20分までは高い接着強度を維持できることがわかる。一方、BPDA-PDA ポリイミドは銅薄膜と殆ど接着しなく、5分間の酸素プラズマ処理で僅かな接着強度を示すにすぎないことがわかる。すなわちポリイミドと銅の強固な接着にはイミド基を有する PMDA、或いは BPDA 以外の構造も重要で、ベンゼン環だけでは充分な接着強度が得られないことがわかった。また、2つのベンゼン環に挟まれたエーテル基を有する構造が銅とポリイミドの強固な接着に関与していると推定される。

次に、これらポリイミド基材を5分間の酸素プラズマ処理による表面改質を行った後、銅薄膜層を形成し、大気中、150°Cで24時間の加熱処理を行った後、ポリイミド銅積層体の接着強度を測定し、結果を Table 2 にまとめた。Table 2 で before heating は、加熱処理せずに接着強度を測定したもので、after heating は加熱処理した後に接着強度を測定したものである。Table 2 の結果から、以前報告した PMDA-ODA ポリイミドと同様^{9,11)}、全てのポリイミドフィルムにおいて加熱処理することによりポリイミドと銅薄膜の接着強度が大きく低下することがわかる。

3.2 各種ポリイミドとニッケル界面層との接着性

BPDA-ODA, BPDA-PDA, PMDA-ODA の各種ポリイミドフィルムに、ニッケル界面層を15 nm 形成させた後、銅薄膜層を形成させたポリイミド/Ni/Cu 積層体を作成し、その接着強度を測定し、その結果を Table 3 にまとめた。Table 3 から全てのポリイミド基材においてもニッケル界面層を導入することで、接着強度が向上することがわかる。特に、BPDA-PDA ポリイミドを用いたポリイミド銅積層体の場合と異なり、強固に接着していることがわかる。すなわち、ニッケルの場合は PDA のベンゼン環や、ODA に見られる2つのベンゼン環に挟まれたエーテル基を有する構造とは無関係に強固に接着すると推定される。

Table 2 Peel Strength of Cu-Polyimide films

polyimides	before heating	after heating
PMDA-ODA	10.00	2.50
BPDA-ODA	8.00	3.00
BPDA-PDA	2.00	0.50

($\times 10^{-2}$ N/m)

Fig. 3 Structural Formula of PEEK.

4. 考 察

Pertsin 等は、PMDA-ODA ポリイミドにおいて、銅は PMDA の C=O 基と $\text{Cu}^+-\text{O}^--\text{C}$ のイオン性の結合をしており、ODA 部分とは結合しないと報告している¹²⁾。今回の我々研究から、銅との強固な接着には、PMDA 或いは BPDA といったイミド基を有するテトラカルボン酸側よりもむしろジアミン側の構造が重要であると推定され、Pertsin 等の報告とは異なる結果を得た。今回の研究結果は、銅はポリイミドの ODA と弱く結合している¹⁻³⁾とすると、酸素プラズマ処理により ODA 等のジアミン部と銅との親和性が向上したものと推定される。この親和性の向上はジアミン側の構造に影響され、それがベンゼンだと充分な親和性が得られ難いと推定される。Chenite 等は PMDA-ODA, BPDA-PDA ポリイミドとクロム、或いはチタンとの接着機構について調べ、ジアミン側の構造が接着強度に影響を与えているといっている¹³⁾。すなわち、PMDA-ODA ポリイミドでは ODA のエーテル基があるが故にフレキシビリティを有し、これが接着強度に重要であるとしている¹³⁾。銅の場合もこれと同じ機構で接着強度に影響を与えていると推定される。また、我々はポリイミドではないが、耐熱性ポリマーで、フレキシビリティを有するポリエーテルケトン（構造を Fig. 3 に示す）と銅薄膜の接着

Table 3 Peel Strength of Cu-Ni-Polyimide films

polyimides	PMDA-ODA	BPDA-ODA	BPDA-PDA
Peel Strength	11.00	12.00	10.20

($\times 10^{-2}$ N/m)

Table 4 Peel Strength of Cu-PEEK films

O2 plasma	without treatment	5 min treatment
Cu/PEEK	1.00	10.50

($\times 10^{-2}$ N/m)

性についても検討したところ、「2. 実験」に示した条件で5分間の酸素プラズマ処理により十分な接着強度が得られることを見いだした（接着強度の測定結果はTable 4に示す）。すなわち、このことから銅とポリイミドの接着にはジアミン側のフレキシブルな構造が重要であることが推定される。

一方、ニッケルの場合、ポリイミドのテトラカルボン酸側、ジアミン側の構造によらず、高い接着強度が得られている。ニッケルは銅とは異なりカーバイド結合を作り易く、このNi-C結合の形成が高い接着強度の形成に寄与しているのではないかと考えることもできる。

5. ま と め

種々のポリイミド基材と銅薄膜の接着性を向上するために酸素プラズマ処理によるポリイミド表面行い、接着性を評価したところ、ポリイミドのジアミン側の構造が重要であることがわかった。また、ニッケル界面層を導入したところ、ジアミン側の構造によらず高い接着強度を有するポリイミド銅積層体が得られた。

〔文 献〕

1) P. N. Sanda, J. W. Bartha, G. Clabes, J. L. Jordan,

C. Feger, B. D. Silverman and P. S. Ho: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 1035 (1986).
 2) N. J. Chou and C. H. Tang: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 751 (1984).
 3) P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. LeGoues and B. D. Silverman: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 739 (1985).
 4) 鬼頭 諒・竹元一成: 真空, **38** (1995) 22.
 5) 宮下武博, 岩森 暁, 福田 伸, 福田信弘, 須藤和冬: 真空, **39** (1996) 11.
 6) N. Inagaki, S. Tasaka and K. Hibi: *J. Adhesion Sci. Tech.*, **8**, 395 (1994).
 7) N. Inagaki, S. Tasaka and K. Hibi: *J. Polymer Science A.*, **30**, 1425 (1992).
 8) 岩森 暁, 宮下武博, 福田 伸, 福田信弘, 須藤和冬: 真空, **39** (1996) 295.
 9) 岩森 暁, 宮下武博, 福田 伸, 福田信弘, 須藤和冬: 真空, **39** (1996) 65.
 10) 岩森 暁, 宮下武博, 福田 伸, 福田信弘, 須藤和冬: 真空, **39** (1996) 103.
 11) 岩森 暁, 宮下武博, 福田 伸, 福田信弘, 須藤和冬: 真空, **39** (1996) 7.
 12) A. J. Pertsin and Y. M. Pashunin: *Applied Surface Science*, **47**, 115 (1991).
 13) A. Chenite, A. Selmani and A. Yelon: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 513 (1994).