加熱によるポリイミド銅積層体の剥離強度変化

岩森 暁*・宮下 武博*・福田 伸*・福田 信弘*・須藤 和冬*

(受理1995年11月4日, 掲載決定1996年1月6日)

The Change in Adhesive Strength between a Cu Thin Film and Polyimide Substrate after Heat Treatment

Satoru IWAMORI, Takehiro MIYASHITA, Shin FUKUDA,
Nobuhiro FUKUDA and Kazufuyu SUDOH

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

(Received November 4, 1995, Accepted January 6, 1996)

The adhesive strength between Cu thin films and polyimide (pyromellitic dianhydride-oxydianiline) substrates is known to be reduced after heat treatment at 150°C in air. In order to investigate the interface between the Cu thin film and polyimide substrate, optical microscopic observations, electron microscopic observations, AES analysis, FT-IR analysis, and XPS analysis were performed. The weak boundary layer (WBL) is found to move toward the Cu interface as the heat treatment proceeds. Observation of the peeled surfaces after heat treatment shows that Cu or Cu₂O particles are present on the polyimide surface. The relationship between the adhesive strength and the chemical bonding states is also discussed.

1. はじめに

ポリイミドはその優れた熱的特性, 電気的特性, 機械的特性から様々な分野への応用がなされており, 特に, エレクトロニクスの分野においてその需要は高い。しかし, ポリイミドを半導体デバイスの絶縁膜として用いる場合, しばしば基板との密着性が問題となる。例えば, シロキサン結合を主鎖にもつジアミンを用いた蒸着重合法で, 徐々にジアミン成分を-CF₃ (フッ化メチル基) 含有ジアミンに置き換え, 最終的には-CF₃ 含有モノマーのみから成るポリイミド膜とすることで, ガラス基板との接着力が向上するばかりか, 低誘電率化も達成したといった報告もなされている¹⁾。

一方, ポリイミドフィルムを基板とした場合, その上に銅薄膜を形成させることにより, プリント回路基板としての用途がある。特に, 真空蒸着, スパッタリング等

の薄膜形成方法により銅薄膜を形成させたものでは, 銅層の厚みを10 μm 以下にできるため, 微細加工が可能となり, 高密度配線にも対応でき, 製品の寸法安定性も高いものも市販されている (商品名; ETCH-A-FLEX, 三井東圧化学株式会社製)。カプトン等の市販のポリイミドフィルムに銅薄膜層を形成させる場合, 銅は, ポリイミドの ODA (oxydianiline) と弱い結合を形成する²⁻⁴⁾ 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ポリイミドと銅の密着力は上がらないと考えられている。例えば, ポリイミドフィルムに銅をスパッタリングにより成膜する場合, 銅を成膜する前にポリイミド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⁵⁾ 銅とポリイミドフィルムとの密着力は著しく向上する。酸素プラズマ処理を行うことで, ポリイミドフィルム表面の物理化学的状態が変化し, 銅との化学結合がより強固なものとなったためと推定されている。金属とポリマーの接着機構を考える上で, 接着界面における化学結合状態を知ることは重要である。そ

* 三井東圧化学株式会社 総合研究所 (〒247 横浜市区笠間町1190)

のため、金属とポリマー間での化学結合状態を様々な化学的手法、特に、最近では金属とポリマーの接着界面の構造を量子化学的に解明する試みもなされてきている⁶⁾。

金属薄膜とポリマーフィルムとの積層体においては、初期の剝離強度ばかりでなく、しばしば金属薄膜層とポリマーフィルム間での密着力の経時的な低下が実用上問題となる。加熱処理することにより、密着力が低下したポリマー-金属積層体の接着界面では、ポリマーの酸化分解が生じ、加熱前の状態と変化している場合が知られている^{7,8)}。ポリイミド銅積層体においても、例えば大気中、150°Cで24時間加熱処理した場合、蒸着銅薄膜層（以下単に銅層と記す）とポリイミド基材との剝離強度が初期強度の30%以下にまで低下してしまうといった問題がある。ポリイミド銅積層体を酸素雰囲気下350°Cで1時間加熱処理すると、銅層とポリイミド基材の界面で酸化反応が生じ、ポリイミド基材が酸化分解されることが確認されている⁹⁾。更に、85°C、高湿雰囲気下で3日間加熱処理すると、ポリイミド基材との界面付近の銅層が酸化され、酸化第2銅となることがXPSにより確認されている¹⁰⁾。また、ポリイミドは銅の触媒作用により分解を受けることも知られている¹¹⁾。

我々は、すでに大気中、150°Cで24時間加熱処理することにより、銅層とポリイミド基材の剝離強度が低下した試料のポリイミド基材側剝離界面をXPS（X線光電子分光法）及びATR-FT-IR（全反射減衰フーリエ変換赤外分光法）で調べたところ、C=O（1720 cm⁻¹）、C-O（1100 cm⁻¹）が増加していることを見だし、ポリイミドが酸化されたものと推察した¹²⁾。

また、こうした酸化はポリイミド基材だけでなく、銅層側でも進んでいることがわかった¹²⁾。

しかしながら、ポリイミド銅積層体において、剝離強度と剝離面の関係についての系統的な報告はなされていなかった。そこで、本研究では、大気中、150°Cでポリイミド銅積層体を加熱処理することにより、銅層とポリイミド基材の剝離強度が低下した試料において、その剝離面の変化を調べた。その結果、ポリイミド銅積層体の銅層側、並びにポリイミド側剝離界面の化学状態とその剝離強度との関係について、新たな知見を得たので報告する。

2. 実験方法

ポリイミドフィルムとしてカプトンV（東レデュボン社製：50 μm厚）を用いた。

ポリイミド基材に酸素プラズマ処理を行い、ポリイミド基材表面の改質を行った後、銅（純度99.99%）をターゲット（直径100 mmφ）としたDCマグネトロンス

パッタリング（ターゲット-基板間距離5 cm）により銅層（250 nm成膜）を形成させ、その後硫酸銅水溶液による銅メッキを行って銅層の厚みを30 μmとした¹³⁾。

ポリイミド基材の酸素プラズマ処理は、RFパワーが400(W)、チャンバー内圧力が6.7(Pa)で20分間行った¹³⁾。また、銅をターゲットとしたDCマグネトロンスパッタリングは、アルゴンガスを用い、ガス流量が10(sccm)でチャンバー内圧力が0.27(Pa)、DCパワーが160(W)、で10分間銅を成膜することで銅層の厚みを250 nmとした。

その後、塩化第2鉄溶液によるエッチングを行って銅パターンを形成させた後、150°Cの乾熱乾燥機中で24、48時間、72時間放置した。それぞれの時間放置した後、銅層とポリイミド基材を剝離させ、銅層側とポリイミド基材側の剝離表面について光学顕微鏡観察を行った。更に、剝離表面に関する詳細な観察は走査型XPS（Xray Photoelectron Spectroscopy：X線光電子分光法）により行った。また、ポリイミド基材側剝離表面状態をATR-FT-IRにて調べた¹²⁾。更に、銅側剝離界面付近の解析はAES（Auger Electron Spectroscopy：オージェ電子分光法）にて行った。深さ方向の元素分布の測定は、アルゴンガスを用いたエッチングを行ない、エッチングされた各面での元素組成を測定することにより行った。

3. 実験結果

大気中、150°Cで24時間、加熱処理した後のポリイミド銅積層体の透過型電子顕微鏡写真（×200,000倍撮影）をFig. 1に示す。Fig. 1で下部の黒い部分が銅層側であり、上部がポリイミド基材側である。Fig. 1でポリイミド側の剝離界面から、その内部数百nmにわたって楕円形の微粒子（薄い黒色）が幾つもポリイミド基材中に分散されているのが分かる。この楕円形の微粒子の電子線回折像を調べたところ、回折パターンがCu₂Oのパターンと一致したので、この微粒子はCu₂O（酸化第1銅）である可能性が高いことが分かった。

Chambers等は銅板にポリイミドを塗布し、350°Cで3時間加熱処理し、大気中で室温にて放置した試料において、銅層とポリイミド層の接着界面における酸化現象の経時変化を調べている。加熱処理後時間（日数）を経るにしたがって銅の酸化が進み、CuOになると報告している⁷⁾。

次に、大気中、150°Cで24時間、48時間、72時間放置した後、それぞれの試料について銅層とポリイミド基材を剝離させ、ポリイミド基材側剝離表面を光学顕微鏡にて観察を行った。尚、比較として未加熱のものについても剝離ポリイミド側の光学顕微鏡観察を行った。Fig.

Fig. 1 Cross-sectional TEM micrograph of Cu polyimide interface after heat treatment at 150°C for 24 hr in air.

2(A)は未加熱、(B)は24時間加熱処理、(C)は48時間加熱処理、(D)は72時間加熱処理のもので、それぞれ400倍撮影のものである。Fig. 2(B)～(D)では一面に光沢のある、写真では白く見える斑点が見られ、加熱時間が長いほど斑点が大きくなっていることが分かる。Fig. 2(D)では直径2～25 μm 程の斑点にまで成長している。また、Fig. 2(A)ではそれは見られなかった。

一方、剝離銅側表面についても光学顕微鏡観察を行ったところ、Fig. 2で見られた斑点とほぼ同形の斑点が見られた。同様に、未加熱のものでは剝離銅側でも、斑点はみられなかった。

更に、Fig. 2(D)の試料を用い、斑点部の解析を、走査型XPSにて行なった。光沢のある斑点部に焦点をあて、その部分の状態をXPSにて測定した結果をFig. 3に示す。Fig. 3(A)は剝離ポリイミド側の斑点部を解析したものである。Fig. 3(A)より、斑点部から銅が検出され、しかもそれは金属の銅か、或いは1価の銅 (Cu_2O) であることが分かった。Fig. 3(A)の矢印領域内に $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ および $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ メインピーク以外にはサテライトが存在しないことから判断した¹⁴⁾。

比較として、Fig. 2(B)の剝離銅側の表面をXPSにて

Fig. 2 Optical micrograph of the peeled surface for the polyimide. (A) unheated peeled surface. (B) peeled surface after 24-hr heat treatment. (C) peeled surface after 48-hr heat treatment. (D) peeled surface after 72-hr heat treatment.

調べた結果をFig. 3(B)に示す。

Fig. 3(B)から、2価の銅 (CuO) 特有のピークが検出された¹⁴⁾。

次に、ポリイミド銅積層体を剝離界面が大気中、150°Cで加熱した後、剝離させることにより、剝離表面がどのように変わるのかをAESにより調べた。すなわち、未加熱、24時間加熱、48時間加熱、72時間加熱処理したポリイミド銅積層体を剝離後、直ちにその銅側の試料をAESにかけ、表面近傍の深さ方向の元素分布をAESにより調べた (Fig. 4)。

Fig. 4で横軸はアルゴンガスによるエッチング時間 (秒)、縦軸は元素組成比 (Atomic%) を示す。Fig. 4(A)は炭素の深さ方向の分布を加熱処理時間を変えて調べたものである。未処理のものは1800秒エッチングしたところで炭素の存在が認められなくなるのに対し、24時間加熱した試料においては1200秒、48時間加熱処理した試料においては450秒、72時間加熱処理した試料においては120秒エッチングしたところで炭素の存在が認められなくなっている。即ち、加熱処理時間が長くなるにつれ、炭素の深さ方向の分布が浅くなっていることが分かる。Fig. 4(B)は銅の深さ方向の分布を加熱処理時間

Fig. 3 Scanning XPS analysis of the peeled surface (A) of the polyimide substrate after 72-hr heat treatment, and (B) of the Cu thin film after 24-hr heat treatment.

を変えて調べたものである。炭素の場合と同様、各時間エッチング処理を行った面において、加熱処理時間が長くなるにつれて表面に存在する銅元素の割合が高くなり、完全に銅だけになる面（深さ）も浅くなることが分かる。

Fig. 4 で調べた剝離銅側の剝離面における各元素の割合を、横軸に加熱処理時間、縦軸に各元素の存在比をとり、Fig. 5 に示した。加熱時間が短いほど剝離界面にはポリイミド由来の炭素、窒素の存在比が多く、銅の存在比は少なくなっていることが分かる。

次に、各時間加熱処理した試料に対し、剝離ポリイミド側の表面の状態変化をATR-FT-IR にて調べた。

ATR-FT-IR の解析は、 1500 cm^{-1} （ベンゼン環の面内骨格振動）のピーク強度（ピーク面積）に対する 1720 cm^{-1} （C=O の伸縮）、 1380 cm^{-1} （C-N の伸縮）、 1100 cm^{-1} 付近（C-O の吸収帯）、及び 830 cm^{-1} と 880 cm^{-1} （C-H の伸縮）のピーク強度（ピーク面積）の割合を調べることにした。ベンゼン環の面内骨格振動を基準にしたのは、ポリイミド分子内でベンゼン環は比較的安定であると考えたからである¹²⁾。

Fig. 6 に剝離強度の変化とATR-FT-IR のピーク強度変化の結果を示す。Fig. 6 で各官能基は、未加熱の剝離ポリイミド表面におけるピーク強度を100とし、各時

Fig. 4 Atomic percent at etching surfaces of (A) C, (B) Cu.

Fig. 5 Atomic percent at the Cu side of peeled surface.

間加熱処理した状態での各官能基の変化をプロットした。大気中、 150°C での加熱時間が長くなるにつれて、剝離界面でのポリイミド側にC=O、或いはC-Oといった酸化された官能基が増加し、C-Nは減少していく傾向にあることが分かる。また、 830 cm^{-1} と 880 cm^{-1} のC-Hはポリイミド（カプトンV）のベンゼン環の

Fig. 6 Changes in chemical bonding states and peel strength after heat treatment at 150°C in air.

C-H 結合を表すと考えられるが、水素を含んだ化学結合が増加することで、ポリイミドの剝離界面付近での化学結合状態の変化には、水が関与していると考えられる。大気中、150°Cの雰囲気中で、水と銅の酸化還元電位を比べてみると、水は銅に対して酸化的に働き、銅の酸化には水も関与している可能性がある。従って、銅を酸化した残りの水素が、剝離界面付近でのポリイミドに付着し、C-Hが増加するといった考え方もできる。また、Fig. 6には未加熱状態を100とした場合の剝離強度の加熱時間依存性も示した。

時間の経過と共に、剝離強度は低下していく、即ち、ポリイミド側剝離界面でポリイミドが酸化されるにつれて剝離強度は低下していく。

4. 考 察

我々はポリイミド銅積層体を大気中、150°C、24時間加熱処理すると、銅とポリイミドとの界面で銅とポリイミド双方が酸化され、その部分が「weak boundary layer」(WBLと略す)¹²⁾となるため、剝離強度の低下を引き起こすものと推察されることをすでに報告した。今回、Fig. 4に示す深さ方向のAESの分析結果から、大気中、150°Cの加熱処理時間が長くなるにつれ、WBLが銅側にシフトしていくことが分かった。また、Fig. 2で示したように加熱処理時間が長くなり、剝離強度の低下が進んだポリイミド銅積層体においては、銅層の一部をも引き裂いてWBLになっていることが示された。剝離界面で見られる銅は、Fig. 3の結果から金属の銅或いは酸化第1銅であると推定されるが、仮に、酸化第1銅であるとする、酸化第1銅は黒色で非常に脆い性質を有していることから、剝離強度の低下を引き起こす原因の1つと考えられる。また、Fig. 2の剝離界面で見られた銅粒

子の巨大化は、Fig. 5の結果、即ち、加熱処理時間が長くなるにつれてポリイミド側剝離表面に存在する銅の割合が大きくなることから支持できる。更に、Fig. 6の結果から、ポリイミド側剝離界面でも加熱処理をすることによってポリイミドが酸化され、時間が長くなるにつれてその割合が大きくなることが推定された。また、C-H結合の増加により、大気中、150°Cの加熱処理における、ポリイミド銅積層体の剝離界面付近での酸化には酸素のみでなく、水も関与していると考えられる。

すなわち、大気中、150°Cでポリイミド銅積層体を加熱処理し、銅層とポリイミド基材の剝離強度が低下した試料において、その加熱処理時間が長くなるに従って、WBLがポリイミド側内部から銅層界面付近へ移行していた。

このWBL移行のメカニズムはまだ解明されているわけではないが、そのモデルの一つとして、以下のようなことが考えられる。

我々は、ポリイミド基材を酸素プラズマ処理することにより、表面粗さ(Rms)が増加し、表面に接着性の官能基が形成されて銅薄膜とポリイミド基材との剝離強度が増加することを報告した¹³⁾。

表面には10～数十nm程度の凹凸が生じ、この上に銅層を形成させており、ポリイミド基材の凹部にも銅層が形成されていることになる。

未加熱のポリイミド銅積層体において、WBLはポリイミド側のこの凹凸部よりかなり、ポリイミド内部に入った面であると考えられるが、その面は必ずしも平坦なものではなく、ポリイミドがむしり取られるような形で剝離すると考えられる。一方、加熱時間が長くなるにつれて、ポリイミド内部で剝離していたものが、より銅層側へ移行していく。今回、大気中、150°Cで72時間加熱した試料においては、かなり銅層側へ寄ったところがWBLになっていることが示された。72時間加熱処理した試料においては銅層中の粒塊をも銅層側からむしり取るような形で剝離する。この銅粒塊は、Fig. 1でみられたCu₂O粒子がポリイミド内部に拡散していくことにより、銅層側から銅元素が集まり、粒塊を作ることにより、界面付近での銅層の膜質を劣化させ、より剝離しやすい性質に変化させた可能性を示唆している。

更に、剝離面付近でのポリイミドの酸化がより進むことで、ポリイミド骨格の構造が壊れ、物理的に弱い構造になることと、上述の銅層の変化が重なり、WBLが変化していると推定できる。

5. ま と め

大気中、150°Cでポリイミド銅積層体を加熱処理し、

銅層とポリイミド基材の剝離強度が低下した試料において、そのWBLの変化を調べた。加熱処理時間が長くなるに従って、WBLがポリイミド側内部から銅層界面付近へ移行し、さらに、銅粒塊がポリイミド基材側に付着していることが示唆された。剝離強度の低下は、銅及びポリイミドの化学結合の変化が原因であることが示唆された。

謝辞

この研究に当たり、XPSの分析を担当して頂いた三井東圧化学(株)総合研究所分析物性センターの中原重樹氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) 高橋善和；化学工業，**43** (1992) 214.
- 2) 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).
- 3) N. J. Chou and C. H. Tang: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**,

751 (1984).

- 4) 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).
- 5) 鬼頭 諒・竹元一成：真空，**38**, (1995) 22.
- 6) 前田重義：表面技術，**45** (1994) 763.
- 7) S. A. Chambers and K. K. Chakravorty: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 3008 (1988).
- 8) K. K. Chakravorty, V. A. Loebs and S. A. Chambers: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **131**, 599 (1989).
- 9) D. Y. Shih, N. Klymko, R. Flitsch, J. Paraszczak and S. Nunes: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2963 (1991).
- 10) S. A. Chambers, V. A. Loebs and K. K. Chakravorty: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 875 (1990).
- 11) M. C. Burrell, P. J. Codella, J. A. Fontana and J. J. Chera: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 1778 (1990).
- 12) 岩森 暁，宮下武博，福田 伸，福田信弘，須藤和冬：真空，投稿中.
- 13) 宮下武博，岩森 暁，福田 伸，福田信弘，須藤和冬：真空，投稿中.
- 14) 河合 潤：X線分析の進歩，**22** (1991)，日本分析化学会，X線分析研究懇談会，編 株式会社アグネ.