

動的二次イオン質量分析法による(銅/ポリイミド)界面における 銅マイグレーションの評価

ユニチカ(株)中央研究所 ○三木規彦

九州大院・工 田中敬二、高原 淳、梶山千里

1. 緒言

芳香族ポリイミドはその化学構造に起因する優れた機械的性質、耐熱性、化学的安定性、絶縁性から、電気・電子分野、航空宇宙分野などを中心に近年その用途範囲を急激に広めている高分子材料である。しかしながらその優れた諸物性のため、ポリイミドの状態で成形・加工し得る物は少なく¹、一般にはその成形は前駆体であるポリアミド酸の状態で行われる。その特異な成形法に起因する特徴的な微細構造がポリイミドバルク中には存在することがこれまで報告されている。² ポリイミド/金属複合材料においてもその界面では特異なコンフォメーションを取る事が知られている³。また電気・電子分野においては、フレキシブルプリント基板として用いられるポリイミド複合材料の(ポリイミド/銅)界面において、銅がポリイミド中にマイグレーションする挙動が知られており、これが二層の接着強度を低下、あるいは絶縁性を低下させる原因となるため⁴、様々な角度からの検討、改善が図られている。しかしながら、マイグレーション量を再現性良く定量分析する手法は十分に確立されているとは言えず、その評価は種々の分析手法に基づき総合的に判断する他無いようである。

著者らはこれまで高分子材料の表面、界面において、分子的に特異な運動性を示す事を走査型粘弾性顕微鏡(SVM)や表面分光分析法に基づき明らかにしてきた⁵。本研究では銅/ポリイミド複合材料界面における銅のマイグレーション挙動を、動的二次イオン質量分析法(D-SIMS)を用いて評価し、その界面現象について解析することを目的とする。

2. 実験方法

パラフェニレンジアミンとビフタル酸二無水物より、定法にて 15 重量%のポリアミド酸の N-メチル-2-ピロリドン溶液を得た。これを 16.5 μ m 厚の銅箔上に塗工し、窒素雰囲気下で 353K で 5h、更に 633K で 5h 熱処理を行うことにより(ポリイミド/銅)2層基板を得た。PI 部の厚みは約 15 μ m である。得られた試料のポリイミド表面には 10nm 厚の白金を蒸着した。試料のポリイミド側からの深さ方向に沿った元素分布を、動的二次イオン質量分析装置(Atomika Analysetechnik 製 SIMS 4000)を用いて行った。D-SIMS 測定は O₂⁺イオンを用い、加速電圧 15.0keV、スキャンエリア 0.01mm² の条件下で行った。

また官能基の効果を確認する目的で、定法によりポリアミド酸 BPDA-(Bis-A-AF)の 30wt% NMP 溶液を合成した。イミド化は 300°Cにて行った後、これを粘度緩和と溶媒効果を同一に整える為、15wt%になるよう NMP に再溶解した。また塗工した基板を通常のポリアミド酸を塗布した基板と同様に、80°C×5 時間+300°C×5 時間の熱処理を行った。

溶媒効果の確認にはピロメリット酸二無水物(PMDA)とオキシジアニリン(ODA)から、極性溶媒(NMP, DMAc, DMF, DMSO)、非極性溶媒(THF/MeOH, Ethlenglycol Monomethylethe, Diacetone Alcohol, DiEthlenglycol Monomethylethe)を用いて定法により合成されたポリアミド酸の 15wt%溶液を用いた。また 2層基板は他の試料と同様の条件にて調製した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 は D-SIMS 測定により評価した、深さ方向の元素分布のエッチング時間依存性である。左端 0 min. は PI/Air 界面であり、2層基板の PI 側表面より、銅層へ向かっての元素分布を示している。Si²⁺ イオンの強度は、表面からの Contamination により PI 表面近傍では高い強度を示すがやがて一定化し、純度の高い銅箔部では極めて低い値を示すことが考えられる。図中の Si²⁺ イオンの強度変化より 9min. 付近での強度の減少後は、Si²⁺ イオンの強度は極めて低い値で一定化することより、9min. 付近が(ポリイミド/銅)界面であると推定できる。またポリイミドに由来する C²⁺ イオン強度が 9min. 付近で大きく低下し、ポリイミド層でなくなることを示すのも、Si²⁺ イオンより推定される結果と良い一致を示す。この界面に対応する領域からポリイミド層中において、銅イオンはフィルム単体の測定より求まるバックグラウンド強度以上のイオン強度を示している。各イオンの強度変化のプロファイルから、明らかに銅のポリイミド層中へのマイグレーションが起こっていると結論できる。Fig. 2 には比較のため調製したポリイミドフィルム上に銅を蒸着した 2層基板より得られた D-SIMS プロファイルを示した。ポリイミド層中に観察される銅イオンの強度はバックグラウンドと同程度であり、ポリイミド層中への銅のマイグレーションは無いものと考えられる。このことから銅のマイグレーションは、ポリアミド酸のカルボキシル基と銅イオンの相互作用に起因すると考えられる。以上の結果を基に我々が考案した(銅/ポリ

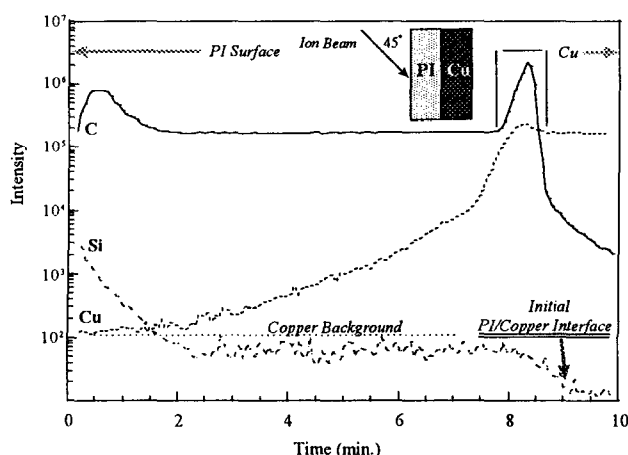


Fig.1 D-SIMS profile of PI(via PAA/Cu) specimen and the schematic presentation of D-SIMS measurement.

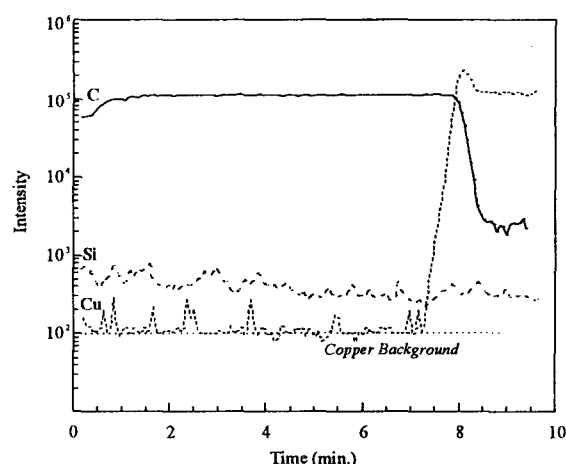


Fig.2 D-SIMS profile of the dep.-Cu/PI specimen.

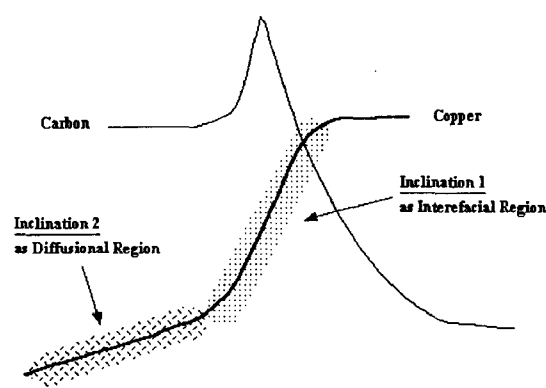


Fig.3 Schematic representation of the copper migration model at the PI/Copper Interface.

イミド)界面モデルを図3に示す。図1に見られた銅イオン強度の変化に見られる二つの特徴的な直線の傾斜は、銅の溶出とそれに伴う界面自由エネルギー最小化の為の構造編成に基づく界面領域と、溶出した銅(ポリアミド酸分子と錯体を形成した銅)がポリマー層中へと拡散することによって生ずる拡散層領域と考えられた。銅箔の凹凸、溶媒中に水分が存在することを考えると、界面領域は常に観察されるが、拡散層領域は銅の溶出・拡散が起こっている場合にしか観察されないと考えられる。ここまでの経緯より考察すれば、カルボン酸残基を持たない可溶性ポリイミドを銅箔に塗布することにより得られる試料からは、ポリイミド層中への銅のマイグレートは観察されないと予測することが出来る。そこでポリアミド酸(BPDA-(Bis-A-AF))より得られる可溶性ポリイミドを銅箔に塗布したものについて、D-SIMS 測定を行った。

図4には可溶性ポリイミド溶液を塗布した試料についてのプロファイルを示しているが、カルボン酸残基のない試料を塗布したにも関わらず、拡散層領域は観察された。この原因には銅蒸着試料との比較から(A)溶媒固有の効果、また新たに導入された(B)トリフルオロメチル基の効果、(C)AとBの複合効果の3つが考えられる。そこでこの現象について、まず溶媒の効果について検討を行った。もし銅の拡散にポリマー分子が深く関わるのならば、その分子の運動性に影響を及ぼす溶媒の極性は当然銅の拡散層の形態に反映されるものと考え、ポリアミド酸の溶媒については極性の面から、極性溶媒(NMP, DMAc, DMF, DMSO)、非極性溶媒(THF/MeOH mixture, Ethlenglycol Monomethylether, Diacetone Alcohol, DiEthlenglycol Monomethylether)を用いたポリアミド酸の溶液を用いた。ポリマーの構造としては最も一般的な構造であるポリアミド酸PMDA-ODAを用いて検討した。

図5には極性溶媒としてジメチルホルムアミド(bp. = 153°C)を、図6には非極性溶媒としてジエチレングリコールモノメチルエーテル(bp. = 194°C)を示した。図より各試料における銅マイグレーションの状態は各々大きく異なり、図5では界面、拡散層の何れも観察されている。この様な結果はその他のN-メチル-2-ピロリドン(bp. = 202°C)、ジメチルアセトアミド(bp. = 166°C)においても確認された。図6から非極性溶媒を用いた場合には界面領域は観察されたが、

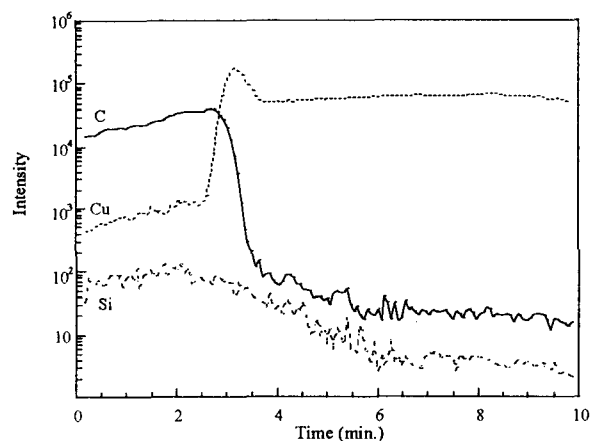


Fig.4 The D-SIMS profile of the PI(BPDA-(Bis-A-AF))/Cu bilayer by D-SIMS

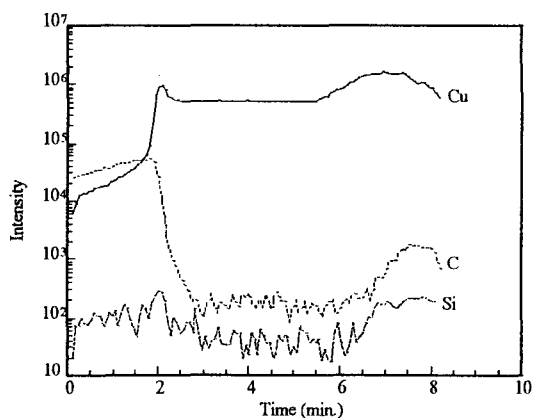


Fig.5. The D-SIMS profile of the PI (via DMF solution) / Copper bilayer

その一方で拡散層は観察されていない。これはその他のテトラヒドロフラン/メタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル(bp. = 125°C)、ジアセトンアルコール(bp. = 168°C)などでも同様に観察される。これらは沸点とは関係なく、極性（極性溶媒で双極子モーメントは4前後、非極性で2~3）に大きく依存することが明らかとなった。

図7には銅に対して酸として振る舞い得るジメチルスルフォキシド(bp. = 189°C)を溶媒として用いた各試料の D-SIMS プロファイルを示した。た同じ極性溶媒であっても分子中のS原子が銅に対して酸-塩基の関係が成立するジメチルスルフォキシドでは、かなりの銅マイグレーションが発生し界面と拡散層との識別が付かなくなっている。これは溶媒の銅マイグレーションに対して担う分率が、その特性のため他の溶媒に比べ極めて高いことに因るものと思われる。図7にはNMP 溶液のN,N-ジメチルオクチルアミン塩溶液（カルボン酸残基に配位）を用いた場合の D-SIMS プロファイルを示した。

同じ溶媒を用いても、カルボン酸残基の活性を封止することで拡散層は観察されなくなることより、溶媒単独による銅の拡散は殆ど発生していないことが明らかとなった。

4. 結論

種々の条件により調製された(銅/ポリイミド)2層基板について、D-SIMS を用いて界面における銅のマイグレーションの解析を行った。その結果、銅のマイグレーションは界面が生成される際のポリマーの官能基(カルボン酸残基)の存在の有無に大きく依存することが明らかとなった。また銅のマイグレーション形態については、溶媒種が大きな影響を及ぼすことも明らかとなった。測定により得られた結果は、我々が今回新たに示したモデルにより論理的に解析することが出来た。

参考文献

- 1 K. Nakamae, T. Nishino and N. Miki, *High Performance Polymer*, **7**, 371 (1995)
- 2 K. Nakamae, T. Nishino, Y. Mitsuoka and N. Miki, *Polymer Preprints Japan*, **44**, 2947 (1993)
- 3 H. G. Linde, *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, 2049 (1990)
- 4 S. Iwamori, T. Miyashita, S. Fukuda, N. Fukuda and K. Sudoh, *Journal of Vac. Sci. and Tech.*, **B15(1)**, 53 (1997)
- 5 T. Kajiyama, K. Tanaka, S.-R. Ge, and A. Takahara, *Progress in Surface Science*, **52**, 1 (1996)

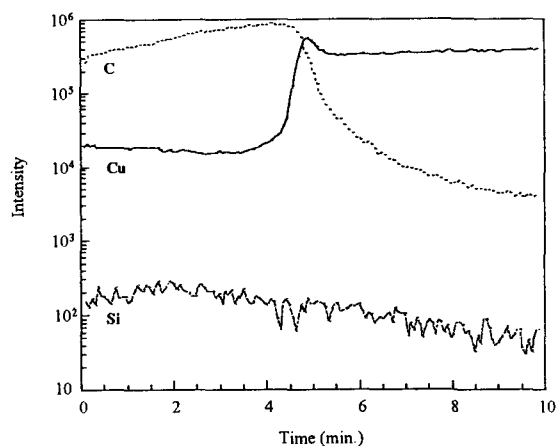


Fig.7 The D-SIMS profile of the PI (via. C8N salt NMP Soln.) / Copper bilayer

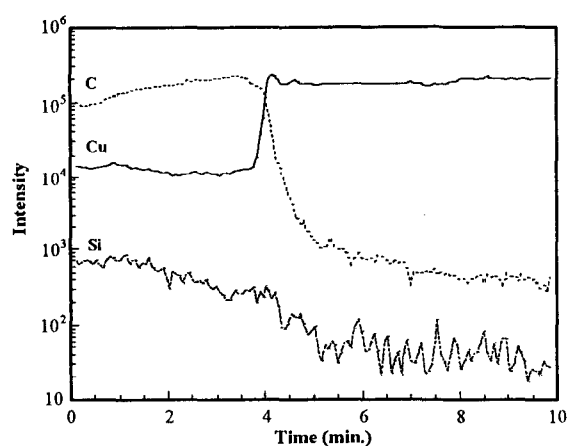


Fig.6 The D-SIMS profile of the PI (via. DEM soln.) / Copper bilayer.