

HAXPES による電子材料用熱硬化性樹脂の解析 HAXPES Analysis of Thermosetting Resins for Electronic Materials

首藤 靖幸, 田中 絵梨, 加々良 剛志, 和泉 篤士
Yasuyuki Shudo, Eri Tanaka, Takeshi Kakara, Atsushi Izumi

住友ベークライト(株)
Sumitomo Bakelite Co. Ltd.

硬 X 線光電子分光法をスピコート法で作成したエポキシ樹脂/無機基材 (Cu, Ni) モデルに適用し、接着界面におけるエポキシ樹脂および無機基材 (Cu, Ni) の化学状態分析を検討した。得られた Cu 2p_{3/2} および O 1s の HAXPES プロファイルを分析し、エポキシ樹脂に改質剤 B を添加した系において特異的に改質剤 B/Cu 間の化学結合形成が進行していることが示唆される結果が得られ、接着界面の化学状態観察に HAXPES が有効な手段であることが確認された。

キーワード： エポキシ樹脂、硬 X 線光電子分光、接着

背景と研究目的：

エポキシ樹脂は熱硬化反応によって緻密な三次元ネットワーク構造を形成する高分子材料であり、硬化後の樹脂は高い耐熱性、機械特性、電気絶縁性を発現することから、電子回路用基板材料や電子回路封止材料として利用されている。これら熱硬化性樹脂は多くの場合、無機フィラーを含む複合材料として用いられるが、成形プロセスおよび使用環境下における熱膨張・熱収縮は樹脂/フィラー間の剥離や樹脂/基材間の反り・界面剥離を生じ、製品不良の原因となることから、製品設計において樹脂/無機 (フィラー、基材) 異種材料間の界面接着性の強化は重要な課題の一つである。本実験では硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用い、エポキシ樹脂/無機基材 (Cu/Si, Ni/Si) 複合膜の接着界面の化学状態分析を実施し、界面接着性向上のため樹脂に添加した改質剤が及ぼす影響に関する解析を検討した。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU にて実施した。7939 eV の X 線を励起エネルギーに用い、Au 4f_{7/2} を用いてエネルギー校正を行った。光電子検出器は R4000 (Scienta Omicron 社) を用い、分光器のパスエネルギーは 200 eV、スリット幅は 0.5 mm とした。X 線入射角度は 10°、光電子検出角度 (TOA) は 80° とし、室温、真空下で測定を実施した。

測定試料はシリコンウェハ、銅基板 (銅スパッタシリコンウェハ: Cu/Si)、およびニッケル基板 (ニッケルスパッタシリコンウェハ: Ni/Si) 上に成膜したエポキシ樹脂であり、スピコート法で成膜後、熱硬化反応し作製した。X 線反射率法で見積もった樹脂の膜厚は 30–40 nm 程度である。樹脂/無機基材間接着性向上のための改質剤として、樹脂に改質剤 A および B を配合したものをを用いた測定サンプルの一部は SPring-8 研修会「硬 X 線光電子分光測定」(2019/10/30) にて予備測定を実施し、Os コートを施さなくてもチャージアップの影響が見られなかったことから、本測定では帯電処理としてカーボンテープ貼付のみを行い測定を実施した。ピークフィッティングは Igor Pro の解析マクロ XPST [1]を用いて行い、Background の推定は Shirley 法を適用した。

結果および考察：

Table 1. The inelastic mean free paths at $h\nu = 7939$ eV estimated by TPP-2M equation.

	λ / nm
Epoxy resin	15.55
Cu	8.11
Ni	8.13

TPP-2M 式[2,3]で見積もった電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) λ を表 1 に示す。IMFP の 3 倍 (3 λ) を検出深さの目安としたとき、エポキシ樹脂では 47 nm 程度であるため、検出器に到達した光電子は基板の Cu および Ni 由来の情報を含むと推定される。また、各基板 (Cu および Ni) の厚みは約 300 nm であり、Cu および Ni の IMFP に比べ非常に大きいため、シリコンウェハからのシグナルは検出されないものと考え解析を実施した。

Fig. 1 に銅基板 (Cu) 上に成膜したエポキシ樹脂試料 (Resin/Cu) の Cu 2p_{3/2} および O 1s の HAXPES スペクトルを示す。Cu 2p_{3/2} のプロファイルから、樹脂成膜後の試料でも Cu 2p_{3/2} のシグナルが明瞭に検出されており、またピークシフトも見られていないことから、本測定条件においてチャージアップすることなくエポキシ樹脂/Cu 基板界面における各成分の情報を取得できていることが確認された。

改質剤を含まない試料 (Resin/Cu) および改質剤 A を含む試料 (Resin+A/Cu) では、メインピークは Cu(metal) および Cu(I) 由来する 932.5 eV のシグナルのみでフィッティング可能であり、もとの銅基板 (Cu) に比較してスペクトル形状に変化は見られなかった。一方、改質剤 B を含む系 (Resin+B/Cu) では 932.5 eV のシグナルに加え 933.7 eV に Cu(II) の存在を示唆するサブピークおよび 940–945 eV にサテライトピークが観測された。これはエポキシ樹脂組成物に含まれる添加剤 B が成膜過程で銅基板界面に達し、Cu 原子の一部を Cu(II) に変化させたことを示唆する。

銅基板 (Cu) の O 1s の HAPXES スペクトルでは、最表面の酸化銅構造に由来するシグナルが観測されており、Cu 2p_{3/2} の情報とあわせると Cu₂O が形成されていることが示唆される。また、樹脂を含む試料 (Resin/Cu) では Cu₂O に加え、エポキシ樹脂組成物由来の O 1s の複雑なシグナルが観測された。樹脂に改質剤 A, B を添加した系では A ではスペクトルに変化は観察されなかったが、B では 529.8 eV の強度の増加および 533.6 eV の強度の減少が観測された。A, B はいずれも化学構造中に酸素原子 O を含まないことから、B 添加系では改質剤 B が樹脂または Cu₂O と反応し何らかの化学構造変化を及ぼしていると推定される。

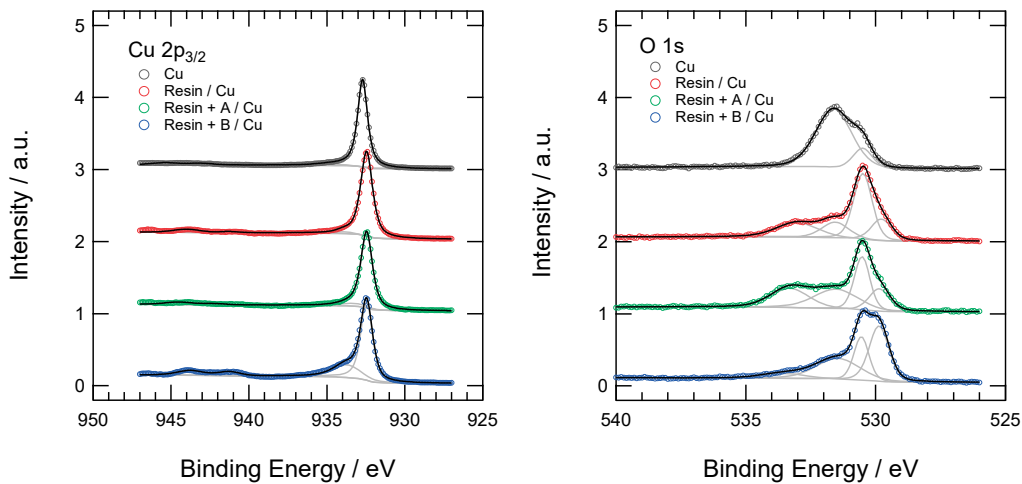


Fig. 1. The HAXPES spectra of Cu 2p_{3/2} and O 1s for epoxy thin films coated on Cu substrate. The open circles and the solid lines are the experimentally observed and the fitting curves, respectively. The spectral intensities are normalized in order to increase the visibility.

同様に、Fig. 2 にニッケル基板 (Ni) 上に成膜したエポキシ樹脂試料 (Resin/Ni) の Ni 2p_{3/2} および O 1s の HAXPES スペクトルを示す。得られた Ni 2p_{3/2} のメインピークはいずれも Ni(metal)由来の 852.7eV のシグナルと NiO 由来の 853.3 eV のシグナルの和で表され、樹脂および改質剤 A, B を含む系でもほぼ同一のピーク形状であったことから、樹脂および改質剤 A, B は Ni 表面の電子状態に影響を与えていないことがわかった。

ニッケル基板 (Ni) の O 1s スペクトルでは、NiO 由来の 529.8 eV のシグナルと NiOH 由来の 531.8 eV のシグナルが観測された。樹脂および改質剤 A, B を含む系では NiO, NiOH 由来のシグナルに加え 533.8 eV にエポキシ樹脂組成物由来のピークが観測された。Ni 2p_{3/2} 同様に、改質剤によらずピーク形状に変化が観測されなかったことから、改質剤は Ni の表面の化学構造 (Ni-O, Ni-OH) に影響を及ぼしていないと推定される。また樹脂の化学情報も変化していないと思われることから、Fig. 1 の O 1s

スペクトルで観測されていた改質剤 B を含む系のシグナル変化は、 Cu_2O と改質剤 B の間の化学反応の結果に由来するものと推定された。

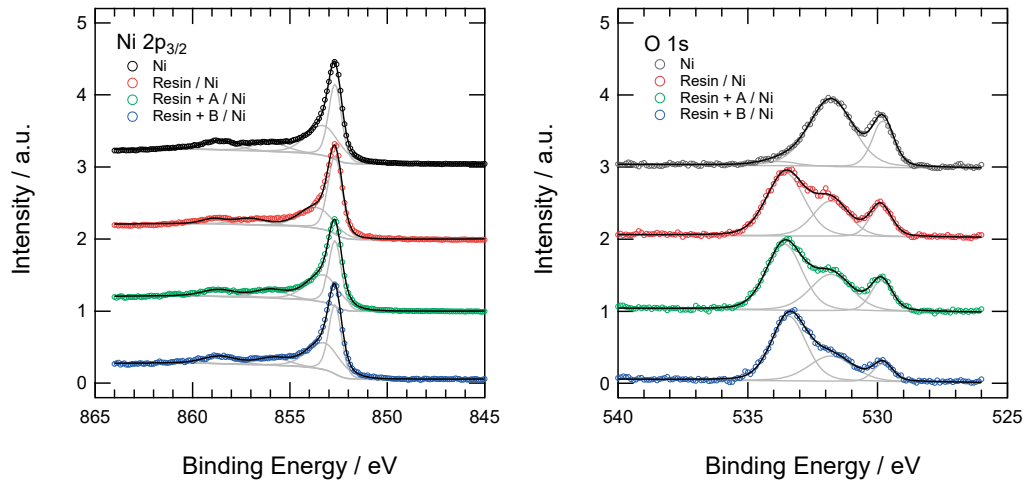


Fig. 2. The HAXPES spectra of Ni $2p_{3/2}$ and O $1s$ for epoxy thin films coated on Ni substrate. The open circles and the solid lines are the experimentally observed and the fitting curves, respectively. The spectral intensities are normalized in order to increase the visibility.

今後の課題：

今後は基材の表面処理による界面状態変化の分析、角度分解 HAXPES を用いた改質剤の深さ分布解析、および XAFS を用いた金属界面の相補分析を実施することで接着メカニズムの更なる解明を進め、異種材料間接着力を向上させるために有効な改質剤の探索やプロセス条件の最適化を行う予定である。

参考文献：

- [1] <https://www.wavemetrics.com/project/XPStools>
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994).
- [3] 日本表面科学会 編, X 線光電子分光法, 丸善出版, 1998.