

HAXPES による電子材料用熱硬化性樹脂の解析 その2 HAXPES analysis of thermosetting resins for electronic materials: Part 2

首藤 靖幸, 加々良 剛志, 和泉 篤士
Yasuyuki Shudo, 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 (HAXPES) を用いてエポキシ樹脂/金属基材 (Cu, Ni) の接着状態の分析を行った。チオール基 (SH) を有する添加剤を異種材料間接着のために配合した系について AR-HAXPES プロファイルを取得し分析した結果、樹脂の成形プロセス中に添加剤分子が界面側へ偏析し S-Metal 結合を形成していることが確認された。

キーワード： エポキシ樹脂、熱硬化性樹脂、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、一般に有機樹脂と無機材料は線膨張係数が大きく異なるために、成形プロセスおよび使用環境下における温度変化によって界面に応力集中が発生する[1]。蓄積された残留応力は樹脂/フィラー間の剥離や樹脂/基材間の反り・界面剥離という形で開放され、製品不良の原因となることから、製品設計において有機/無機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。

界面接着力向上手段の一つとして、添加剤の配合による成形時の有機/無機界面結合形成が用いられている。この方法は樹脂に配合した添加剤を成形プロセス中に無機材料側に拡散・偏析させ、有機樹脂/添加剤/無機材料間で結合を形成させることで異種材料間を接着するという方法である。本手法では樹脂の成形条件下において添加剤が金属界面に達し界面結合形成が進行するような添加剤の選択が重要であるが、従来の検討では界面の化学状態を分析することが困難であったためにトライアンドエラーによる開発にとどまっておき、更なる特性向上のためには接着メカニズム解明に基づく処方・プロセスの改良が重要である。本検討では角度分解硬 X 線光電子分光法 (AR-HAXPES) を用い、樹脂/金属界面近傍における添加剤の反応状態の分析と、深さ方向分布の分析を検討した。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU にて実施した。7,939 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 度、光電子検出角度 (TOA) は 80°, 50°, 30°, 15° とし、室温、真空下で測定を実施した。

測定試料は半導体パッケージを想定し、リードフレームとして一般に用いられる Cu, Ni と樹脂、添加剤からなるモデル薄膜を作成し測定を行った。試料は Cu および Ni 基板 (Si ウェハにスパッタ法で成膜) 上にエポキシ樹脂をスピンキャスト法で成膜後、熱硬化させ作成した (膜厚は 20-40nm 程度) [2]。エポキシ樹脂には樹脂/金属間接着性付与のための添加剤として、チオール基 (SH) およびアミノ基 (NH₂) を有する有機化合物を配合した。また、添加剤/Cu, 添加剤/Ni について同様に作成し測定した。ピークフィッティングは Igor Pro の解析マクロ XPST [3] 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：

TPP-2M 式[4,5]で見積もった電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) λ を Table. 1 に示す。IMFP の 3 倍 (3λ) 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。

Table 1. The inelastic mean free path (λ) for epoxy resin and metal substrates estimated by IMFP TPP-2M equation.

	λ / nm
Epoxy resin	15.55
Cu	8.11
Ni	8.13

Fig. 1 に銅基板 (Cu) およびニッケル基板 (Ni) 上に成膜した添加剤の S 1s の HAXPES スペクトルを示す。いずれのプロファイルも、S-Metal 結合に関するシグナルが 2470 eV に観測されたことから、用いた添加剤のチオール基 (SH) は Cu および Ni と結合を形成可能であることが示された。また、Fig.1 の S-Metal と S-H のシグナルの強度は、Cu 上のプロファイルの方が S-Metal のシグナルが強く現れていることから、チオール基の S-Metal 結合形成能は Cu 上の方が強いことがわかった。

Fig. 2 に Cu 基板に成膜したエポキシ樹脂/添加剤の S 1s の AR-HAXPES スペクトルを示す。プロファイルから明らかなように、エポキシ樹脂中に添加した系においても添加剤の S 1s のシグナルを確認することができた。シグナル強度は TOA が小さくなるにつれ低下していることから、添加剤分子は Cu 基板側に偏析しているものと推定される。2470 eV のピークは S-Cu に由来するピークと推定されることから、添加剤分子は樹脂/Cu 基板界面に達し、Cu と化学反応していることが示唆された。また、添加剤/金属基板のみのプロファイル (Fig. 1) と異なり、得られたプロファイルには 2477 eV 付近に強いシグナルが観測された。このピークは SO_x に由来するものと推定され、樹脂の熱硬化反応過程により熱酸化された結果生じたものと考えられる。 SO_x の生成は界面結合形成を妨げるものであることから、樹脂および添加剤の化学構造や反応条件の最適化によって SO_x 生成を抑制することでより強固な界面接着を達成できるものと予想される。

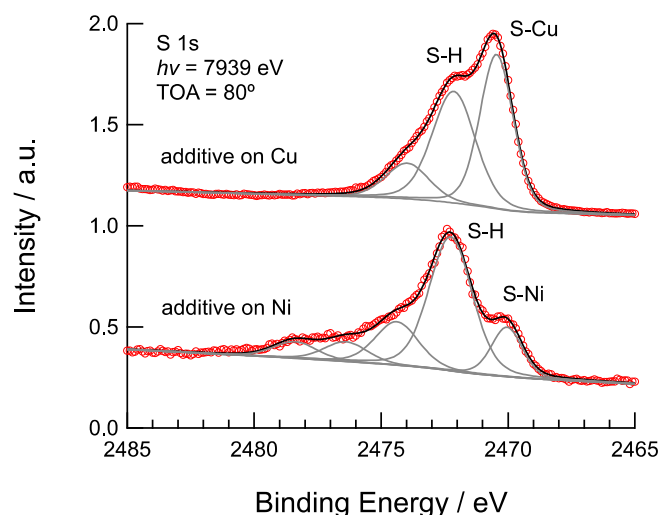


Fig. 1. The HAXPES spectra of S 1s for additive coated on Cu and Ni substrates. The open circles and the solid lines are the experimentally observed and the fitting curves, respectively. The spectral intensities are normalized and vertically shifted to increase the visibility.

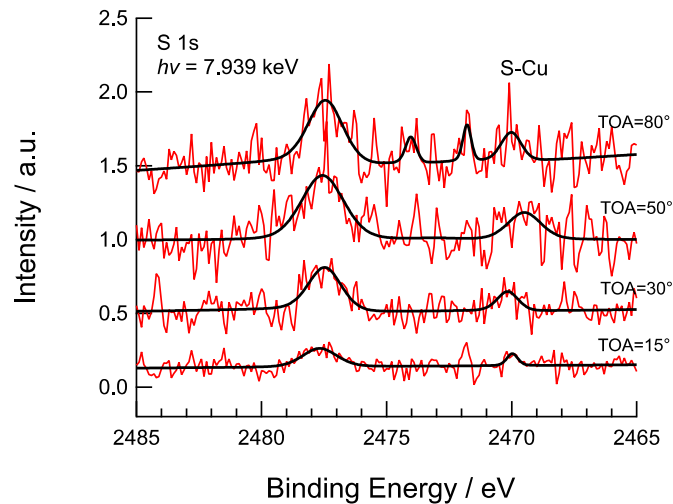


Fig. 2. The HAXPES spectra of S 1s for epoxy thin films containing additive molecule coated on Cu substrate measured with different take-off-angles (TOA). The red and black solid lines are the experimentally observed and the fitting curves, respectively.

今後の課題：

今後は、金属および N 1s, C 1s, O 1s のプロファイルに関する角度分解 HAXPES スペクトルの詳細分析、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る。また、金属/添加剤間反応をより高効率に進行可能な熱硬化反応条件や処方探索を行う予定である。

参考文献：

- [1] A. Izumi, et al., *Polymer*, **182**, 121857 (2019).
- [2] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2019B1901)
- [3] <https://www.wavemetrics.com/project/XPSstools>
- [4] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994).
- [5] 日本表面科学会 編, X 線光電子分光法, 丸善出版, 1998.