

電子材料用熱硬化性樹脂材料／金属界面の解析

住友ベークライト株式会社

コーポレートエンジニアリングセンター プロセス企画開発部

首藤 靖幸 <yshudo@sumibe.co.jp>

1. 背景および研究目的

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（図1）。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。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り、相互作用発現メカニズムの解明に基づく処方・プロセスの改良が求められている。

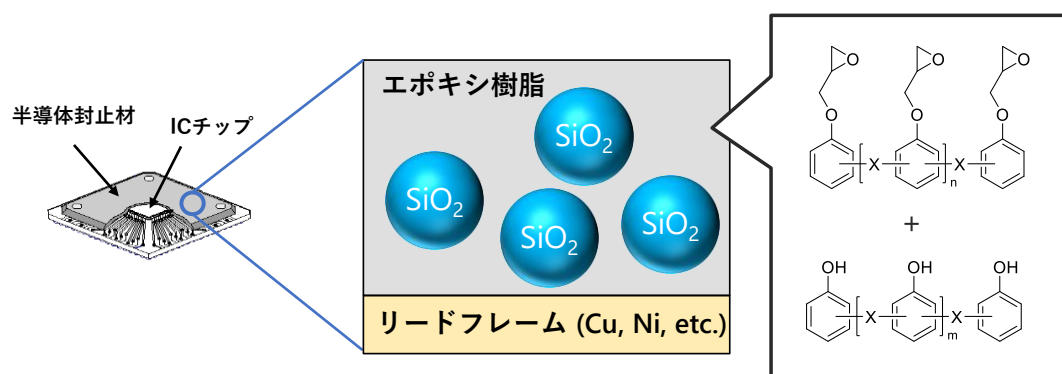


Fig.1 Schematic illustration of epoxy molding compounds for encapsulating of semiconductor devices.

界面接着力向上手段としては無機基材/フィラーへの化学的表面处理および物理的表面处理、樹脂の化学構造や配合の最適化、添加剤の配合など多岐にわたる手段が取られている。しかしながら、エポキシ樹脂は成形過程において不可逆的に反応が進行し、不溶不融な架橋構造を形成するために硬化後の分析は困難であり、したがってこれらの処理によって界面にどのような相互作用の変化が生じているかは十分に明らかにされていない。

我々はX線および中性子を利用したモデル薄膜界面の解析を検討しており、これまでにX線回折法を利用した残留応力解析[1]や、X線・中性子反射率法を用いた樹脂/シリカ界面の密度プロファイル解析[2,3]、XAFSおよび硬X線光電子分光法(HAXPES)を利用した樹脂および基材の電子状態解析[4]を検討している。本報告ではHAXPESを電子材料用熱硬化性樹脂材料へ適用し、樹脂材料と金属との接着界面の分析を行ったので、その事例を紹介する。

2. 実験

HAXPES 測定は AichiSR BL6N1 および SPring-8 BL46XU にて実施した。AichiSR BL6N1 では 3,000 eV の X 線を励起エネルギーに用い、光電子検出器は PHOIBOS 150HV CCD (SPECS GmbH) を用いた。分光器のパスエネルギーは 20 eV とした。X 線入射角度は 55°, 光電子検出角度 (TOA) は 90° とした。SPring-8 BL46XU では 7,939 eV の X 線を励起エネルギーに用い、光電子検出器は R4000 (Scienta Omicron, Inc.) を用いた。分光器のパスエネルギーは 200 eV とした。X 線入射角度は 10°, 光電子検出角度は 80° とした。測定環境はいずれも室温、真空下である。得られたプロファイルのピークフィッティングは Igor Pro の解析マクロ XPST [5] を用いて行い、background の推定は Shirley 法を適用した。

HAXPES 測定用試料は、スパッタ法で Si ウェハ上に成膜した Cu および Ni ウェハを基材に用いエポキシ樹脂、ノボラック樹脂、硬化促進剤、および添加剤からなる DMSO 溶液をスピんキャスト後、熱硬化させることで作成した。硬化後のエポキシ樹脂膜厚は約 20 nm である。TPP-2M 式[6,7]で見積もった $h\nu = 3,000$ eV および $h\nu = 7,939$ eV におけるエポキシ樹脂の非弾性平均自由行程 λ は 6.8 nm, 15.6 nm であり、膜厚 $< 3\lambda$ ($= 20$ nm 程度) であることから、得られるプロファイルは樹脂および基材表面の情報を含み、樹脂/基板接着界面における樹脂・基材の情報を反映したものと推定される。

3. 結果と考察

(1) 基材の表面構造解析[8]

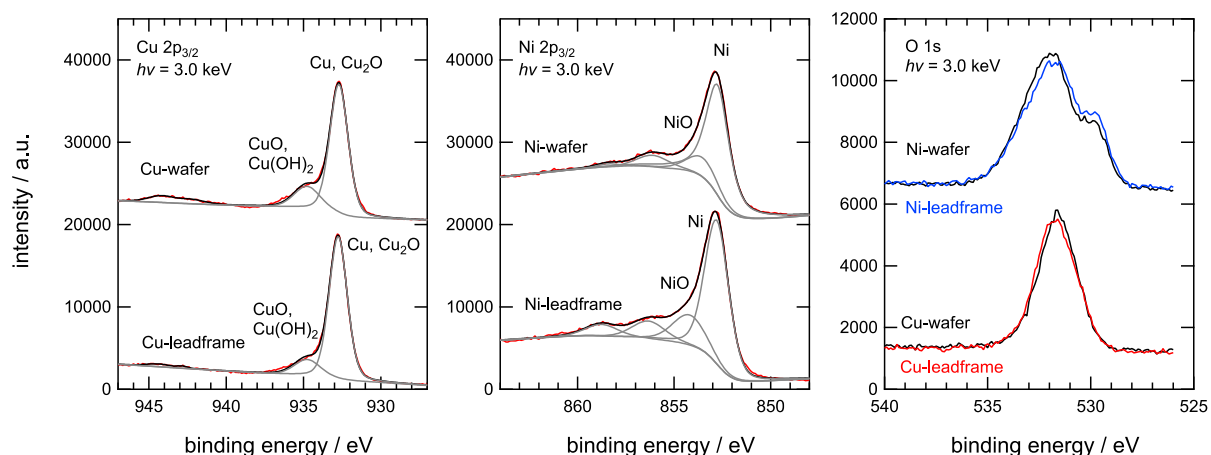


Fig.2. The HAXPES spectra of Cu $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, and O $1s$ for Cu- and Ni-wafers and Cu- and Ni-leadframes. Cu- and Ni-wafers were prepared by depositing a film on a silicon wafer using the sputtering method.

図 2 に Cu および Ni ウェハについて測定した HAXPES スペクトルを示す。Cu $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, O $1s$ の各プロファイルをリードフレーム表面について測定した結果と比較したところ、プロファイル形状はほぼ同じであったことから、以降の HAXPES の分析用試料では Cu および Ni ウェハを基材として用いた。また、ウェハおよびリードフレームのいずれも表面には自然酸化膜が存在していることが確認できた。

(2) エポキシ樹脂/金属界面解析[8]

エポキシ樹脂/Cu およびエポキシ樹脂/Ni について測定し得られた C $1s$ および O $1s$ スペクトルを図 3 に示す。いずれの試料についても、C $1s$ スペクトルの C-C のシグナルにピークシフトは見られなかったことからチャージアップはないものと考えられ、基材由来のシグナルが観測されていることから、得られたプロファ

イルは樹脂—基材間の相互作用を反映したものである。

図3(a)より、エポキシ樹脂の C-C 結合および C-O 結合に相当するピークが観測された。C-C のピーク位置はいずれの試料においても 285 eV であったが、C-O のシグナルは Cu 上では 288.1 eV, Ni 上では 286.4 eV と異なる位置に現れている。これは樹脂/金属界面において樹脂の酸素原子が金属側から異なる影響を受けていることを示唆しており、Ni 上の樹脂は Ni 最表面との電子授受によって C-O 結合の分極が抑制されているものと考えられる。

エポキシ樹脂/Cu の O1s(図3(b))およびエポキシ樹脂/Ni の O1s(図3(c))のピークフィッティング結果から、エポキシ樹脂に由来する酸素原子のピーク位置はそれぞれ 530.3 eV, 533.3 eV であると推定された。これらの O 1s のピーク位置の違いは C 1s の C-O のシグナル同様に金属表面からの電子移動の程度の差に由来するものと推定され、金属表面の酸化層の等電点の違いがもたらす樹脂/金属間の酸—塩基相互作用の強さの差を示すものと考えられる。

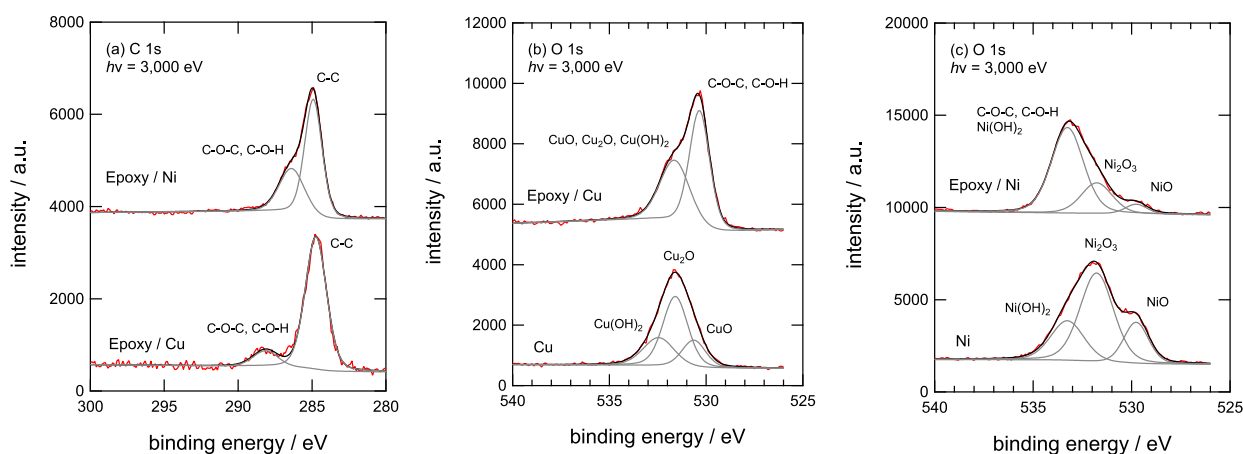


Fig.3. The HAXPES spectra of (a) C 1s for Epoxy/Metal, (b) O 1s for Epoxy/Cu and (c) O 1s for Epoxy/Ni.

(3) AR-HAXPES によるエポキシ樹脂薄膜における添加剤の深さ分布解析[9,10]

樹脂材料と金属を接着させるために配合している添加剤の解析を検討した。添加剤としてチオール基(SH)を有する有機化合物を用い、溶剤に希釈したものを金属基材に塗布、熱処理後に HAXPES 測定を行った。図4(a)に得られた S 1s プロファイルを示す。添加剤に含まれる SH は Cu および Ni との間で S-Metal 結合を形成しており、Ni より Cu の方が S-Metal 結合を多く形成していることがわかった。同添加剤をエポキシ樹脂組成物に添加し Cu-wafer へ成膜後、AR-HAXPES を用いて添加剤の深さ方向分布の解析を行った。図4(b)に得られた S 1s プロファイルの TOA 依存性を示す。プロファイルより、添加剤分子はエポキシ樹脂薄膜中においても S-Metal 結合を形成している様子が観察された。TOA が小さくなるにつれ S 1s のシグナル強度が低下していることから、添加剤はエポキシ樹脂/金属界面側に偏析しており、樹脂薄膜表面にはほとんど存在していないものと推定される。また、樹脂中の S 1s プロファイルには添加剤/基材試料には見られていない 2477—2479 eV のシグナルが観察された。これは樹脂の熱硬化過程においてチオールが酸化し SO_x 構造を形成したことを示唆するものである。

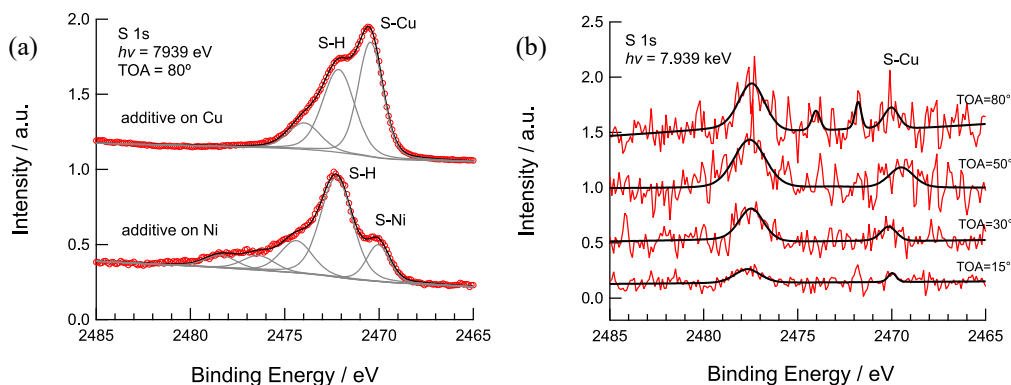


Fig. 4. (a) The HAXPES spectra of S 1s for additive coated on Cu and Ni substrates. (b) The HAXPES spectra of S 1s for epoxy thin films containing additive molecule coated on Cu substrate measured with different take-off-angles (TOA). The red open circles and the black solid lines are the experimentally observed and the fitting curves, respectively. The spectral intensities are normalized and vertically shifted to increase the visibility.

(4) 添加剤/金属間の相互作用の解析[11]

窒素原子(N)を含む樹脂用添加剤と Cu および Ni 間の相互作用の分析を検討した。添加剤モデル化合物として 1,2,4-トリアゾール (TA) および 2 種類のトリアゾール誘導体 (TA-1, TA-2) を用い、添加剤を含む溶液を Cu および Ni ウェハに浸漬後、エタノールで洗浄、乾燥の後、種々の温度で熱処理したものを測定に供した。

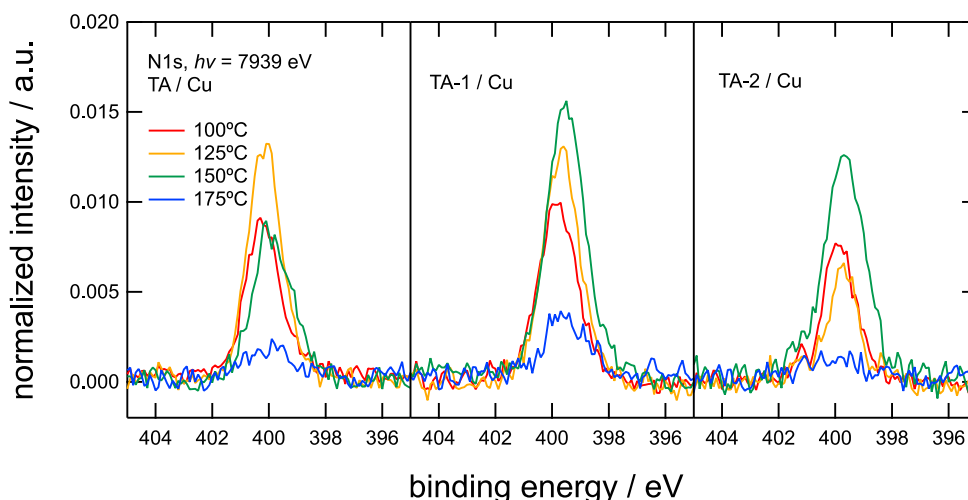


Fig. 5. The HAXPES spectra of N 1s for TA (left), TA-1 (center), and TA-2 (right) on Cu substrates with different annealing temperature. The spectral intensities are normalized by the integral intensity of Cu $2p_{3/2}$ and the number of sweeps.

図 5 に Cu-wafer 上に成膜した添加剤の N 1s の HAXPES スペクトルを示す。ピーク強度は Cu $2p_{3/2}$ のピーク面積とスキャン回数で規格化した値である。いずれにおいてもトリアゾール環構造に由来する N のシグナルが 398–402 eV に観測されたことから、これら添加剤は基板表面に存在し、熱処理後も基板表面に残存していることが確認された。N 1s のシグナル面積は添加剤種および熱処理温度に依存して変化する傾向を示しており、TA/Cu では 125°C、TA-1/Cu および TA-2/Cu では 150°C に極大となったことから、トリアゾール類の Cu への付着力は化学構造および熱処理温度に依存して変化することがわかった。175°C 熱処理後では N 1s シグナル面積はいずれの添加剤でも大きく低下していることから、添加剤の分解や N \cdots Cu 間物理結合の切断などが進行したものと推定される。また、熱処理後では N 1s ピーク位置がわずかに低 binding energy 側にシフトしていることが確認された。これは脱プロトン化に由来するトリアゾール環内電子密度の平均化と窒素原子上の非共有電子対の金属表面への配位を示唆するものであり、トリアゾール系添加剤では N \cdots 金属間の配位

結合が界面接着力の起源の一つであると推定された。

4. 参考文献

- [1] A. Izumi, T. Kakara, M. Wakabayashi-Otsuki, Y. Shudo, T. Koganezawa, M. Shibayama, *Polymer*, 182, 121857 (2019).
- [2] A. Izumi, Y. Shudo, M. Shibayama, T. Yoshida, N. Miyata, T. Miyazaki, H. Aoki, *Macromolecules*, 53, 4082 (2020).
- [3] A. Izumi, Y. Shudo, M. Shibayama, N. Miyata, T. Miyazaki, H. Aoki, *Langmuir*, 37, 13867 (2021).
- [4] A. Izumi, Y. Shudo, T. Kakara, *submitted*.
- [5] <https://www.wavemetrics.com/project/XPStools>.
- [6] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 21, 165 (1994).
- [7] 日本表面科学会 編, X線光電子分光法, 丸善出版, 1998.
- [8] 首藤 靖幸, あいちシンクロトロン光研究センター2020 年度成果公開無償利用事業課題成果報告書 (2020P0124).
- [9] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2019B1901).
- [10] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2020A1738).
- [11] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2021A1679).