



エポキシ樹脂/無機基材接着界面の解析

首藤 靖幸, 加々良 剛志, 和泉 篤士
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

キーワード: 熱硬化性樹脂, エポキシ樹脂, X線光電子分光

1. 測定実施日

2020年9月3日 BL6N1 (2シフト)
2020年10月12日 BL6N1 (2シフト)
2020年10月13日 BL6N1 (2シフト)
2020年12月2日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

エポキシ樹脂/無機基材(Cu, Ni)界面接着構造の解明を目的として、X線光電子分光(XPS)を用いた樹脂/金属複合膜の分析を行った。C 1s および O 1s プロファイルを分析した結果、エポキシ樹脂の酸素原子は金属最表面との電子授受によってシグナルのピークシフトが進行することが確認され、樹脂/金属最表面間の電子授受による酸-塩基相互作用が樹脂/金属間接着力の起源であるという仮説を得た。

3. 背景と研究目的

エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂は熱硬化反応によって緻密な三次元網目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、電気絶縁性などの物性を発現することから、電子・半導体産業において重要な役割を果たしている。半導体封止用材料の場合、エポキシ樹脂は回路基板やリードフレームなど無機材料との間の熱膨張係数差が大きいため、フィラーや添加剤を配合した複合材料の形で使用されている。成形(硬化)後の樹脂は成形加工プロセスや使用環境下において様々な温度変化に曝されるために、熱膨張・収縮の繰り返しによって異種材料間界面に残留応力が生じ、基材の反りや界面剥離といった材料不良が生じるという問題があり、半導体の小型化、高集積化、高耐熱化のニーズに伴い要求される耐久性能は高まっている。これらの問題を解決するためには樹脂/無機材料(フィラー、基材)間の界面接着性の向上が重要である。しかしながら、硬化後の熱硬化性樹脂は不溶不融であるため、成形後の複合材料の界面状態の分析は困難であり、界面構造の把握は十分になされていない。このため、材料開発においてはトライアンドエラーによる処方探索・プロセス最適化がなされているのが現状であり、界面接着性を向上した製品を開発するためには非破壊で異種材料間接着界面構造を分析する技術が必要とされている。

本実験では、X線光電子分光(XPS)を用いてエポキシ樹脂/無機基材接着界面における化学構造を明らかにすることを目的とする。無機基材としては半導体集積回路用リードフレームに一般的に用いられている銅(Cu)およびニッケル(Ni)を対象とした。高エネルギーの放射光を用いた XPS 分析を行うことによって樹脂/金属(Cu, Ni)間相互作用をピーク強度およびピークシフトの観点から定量化することが可能であることから、本検討を行うことによって原子・分子オーダーにおける異種材料間の接着力発現メカニズムが解明され、接着性に優れた樹脂材料の設計が可能になると期待される。

4. 実験内容

XPS 測定は BL6N1 にて実施した。3,000 eV の X 線を励起エネルギーに用い、Au 4f を用いてエネルギー校正を行った。光電子検出器は PHOIBOS 150 CCD (SPECS 社)を用い、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 度、光電子検出角度は 90 度とし、室温、真空下で測定を実施した。

測定試料は銅(Cu)基板(銅スパッタシリコンウェハ)、ニッケル(Ni)基板(ニッケルスパッタシリコンウェハ)、および各基板上にスピコート法で成膜後に熱硬化したエポキシ樹脂薄膜であり、膜厚は約 20 nm である。TPP-2M 式^[1,2]で見積もった $h\nu = 3,000$ 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 であることから、得られるプロファイルは $3\lambda = 20$ nm 程度までの情報を含み、樹脂/基板接着界面における樹脂・基板の情報を反映したものと推定される。予備検証においてエポキシ樹脂薄膜は導電膜コート処理を施さなくてもチャージアップの影響がないことが確認されたことから、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^[3]を用いて行い、Background の推定は Shirley 法を適用した。

5. 結果および考察

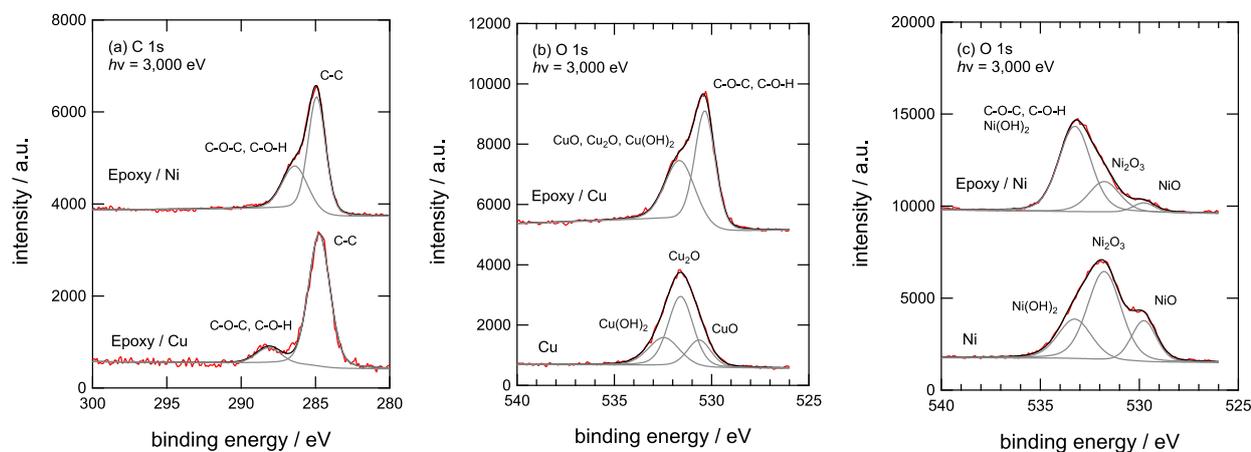


Fig.1 XPS spectra of (a) C 1s for Epoxy/Metal, (b) O 1s for Epoxy/Cu and (c) O 1s for Epoxy/Ni.

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 1 に示す。Cu 基板および Ni 基板について測定した結果についても記載する。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る。図示しないが、ワイドスキャンスペクトルにおいてエポキシ樹脂/Cu およびエポキシ樹脂/Ni とともに基材のシグナル(Cu 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2})が観測され、また O 1s スペクトルにおいて樹脂由来のシグナルに加えて金属基板由来のシグナルが見られていることから、本条件で得られた樹脂/金属試料のプロファイルは金属基板表面までの情報を含み、樹脂/金属間相互作用を反映したプロファイルであると言える。

図 1(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得られた。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。

図 1 の (b)エポキシ樹脂/Cu, (c)エポキシ樹脂/Ni の O 1s 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(酸化銅:9.1—9.9、酸化ニッケル:9.9—10.7)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であると考えられる^[4,5]。

6. 今後の課題

エポキシ樹脂/金属試料に関する XPS 分析の結果、金属最表面における金属酸化層とエポキシ樹脂の酸素原子間の電子授受が樹脂/金属間の相互作用の起源であることが推定された。今後は金属表面処理による金属表面および接着界面のプロファイル変化の分析、接着力付与用低分子添加剤配合系における添加剤/金属間結合状態の分析などを行い、各因子が異種材料間接着強度の向上に及ぼす影響を検証する。また、X 線吸収分光(XAFS)を用いた金属表面の電子状態解析や SPring-8 の高エネルギー X 線を用いた硬 X 線光電子分光(HAXPES)^[6]による樹脂/金属複合膜の深さ方向分析と組み合わせた相補的な分析による界面状態の解明を行っていく。

7. 参考文献

1. S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 21, 165 (1994).
2. 日本表面科学会 編, X 線光電子分光法, 丸善出版, 1998.
3. <https://www.wavemetrics.com/project/XPStools>
4. 前田重義, 色材, 65(9), 565-574 (1992).
5. 谷山明, 表面科学, 16(5), 320-325 (1995).
6. 首藤靖幸 et al., SPring-8 産業利用課題実施報告書, 2019B1901 (2020).