

HAXPES による電子材料用熱硬化性樹脂の解析 その3 HAXPES Analysis of Thermosetting Resins for Electronic Materials: Part 3.

首藤 靖幸, 林 恭平, 和泉 篤士
Yasuyuki Shudo, Kyohei Hayashi, 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) を用いてトリアゾール系エポキシ樹脂添加剤/金属基材(Cu, Ni) の接着状態の分析を行った。N 1s のプロファイル进行分析した結果、トリアゾール環の N と金属カチオン間の配位結合が界面相互作用の一つであり、金属への残存付着量は化学構造・熱処理温度に依存して変化す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 [2,3]。

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、樹脂/添加剤/無機基材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。添加剤の例としてはトリアゾール系化合物などが用いられており、半導体パッケージ封止材用途においてはリードフレーム (Cu, Ni など) への接着力強化が重要である。本課題では硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用い、添加剤/金属界面における添加剤の反応状態および熱処理条件による変化の分析を検討した。

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較正を行った。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。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 [4]を用いて行い、background の推定は Shirley 法を適用した。

エポキシ樹脂用添加剤として 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、これらと Cu, Ni との界面状態を分析した。測定用試料は Cu 薄膜および Ni 薄膜 (Si ウェハにスパッタ法で成膜) を切断後、添加剤/DMSO 分散液 (添加剤濃度 1 wt%) に室温で 30 分間浸漬し、エタノールで洗浄した後に熱板上で所定の温度 (100, 125, 150, 175°C) で 30 分間加熱処理することで作成した。

結果および考察：

Fig. 1 および Fig. 2 に Cu および Ni 基板上に成膜した添加剤の N 1s の HAXPES スペクトルを示す。ピーク強度は各試料について取得した基材 (Cu, Ni) の $2p_{3/2}$ のピーク面積とスキャン回数で規格化した値である。いずれのプロファイルも、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。

Fig. 3 (a) および (b) に N 1s のピーク面積の相対強度およびピークトップ位置の熱処理温度依存性を示す。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 に極大値が観察された。一方 TA/Ni, TA-1/Ni, TA-2/Ni 系ではいずれも極大値は 150°C に観察されたことから、用いたトリアゾール類はこれらの温度で最も効率的に表面に付着していることがわかった。175°C 熱処理後では、トリアゾール系添加剤/Cu 系の 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、添加剤の熱分解や N···Cu 間物理結合の切断などが進行したものと推定される。一方、トリアゾール系添加剤/Ni 系の N 1s シグナル面積は前者に比較して大きな低下が見られていないことから、熱処理後も付着状態を維持できていると考えられる。また、Fig. 3 において熱処理後では 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進行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が金属表面のカチオンに配位したことを示唆するものであり、Cu に対しては TA-1 および TA-2, Ni に対しては TA-2 が有効に物理結合を形成しているものと考えられる。

以上より、トリアゾール系添加剤では N···金属カチオン間の配位結合が Cu, Ni との界面接着力の起源の一つであり、分子の置換基の有無及び化学構造ごとに金属に対する付着量を最大化するための最適な熱処理温度が異なることがわかった。これは置換基効果によってトリアゾール環上の N の電子状態が異なることによるものと考えられ、HAXPES は最適な添加剤分子の探索および熱処理温度の最適化を図る上で有効な手段であると言える。

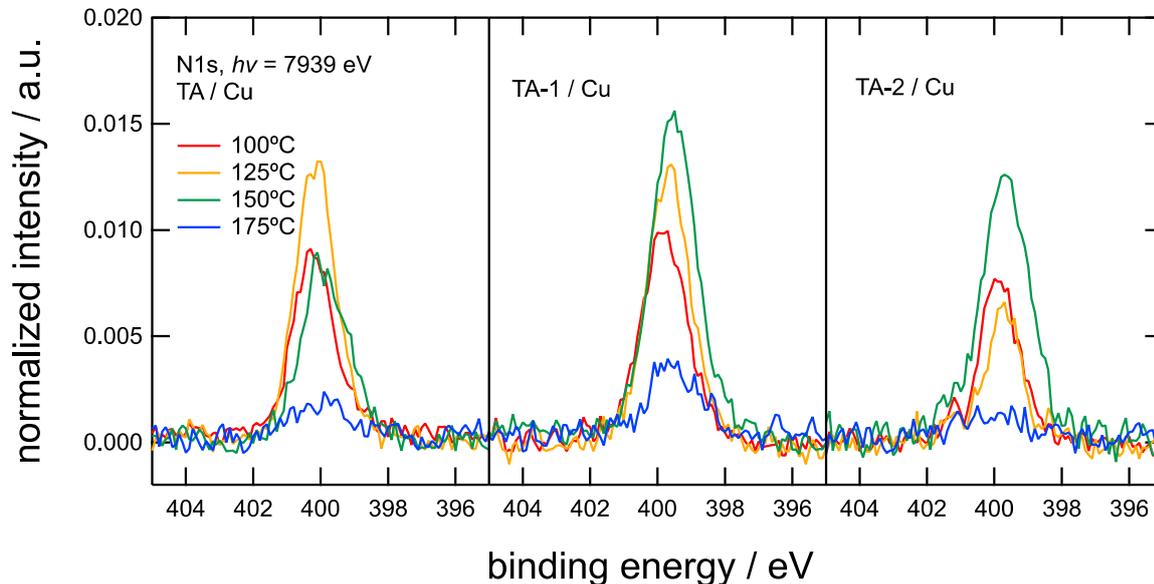


Fig. 1. The HAXPES spectra of N 1s for TA (left), TA-1 (center), and TA-2 (right) on Cu substrates with different annealing temperature. The spectral intensities are normalized by the integral intensity of Cu $2p_{3/2}$ and the number of sweeps.

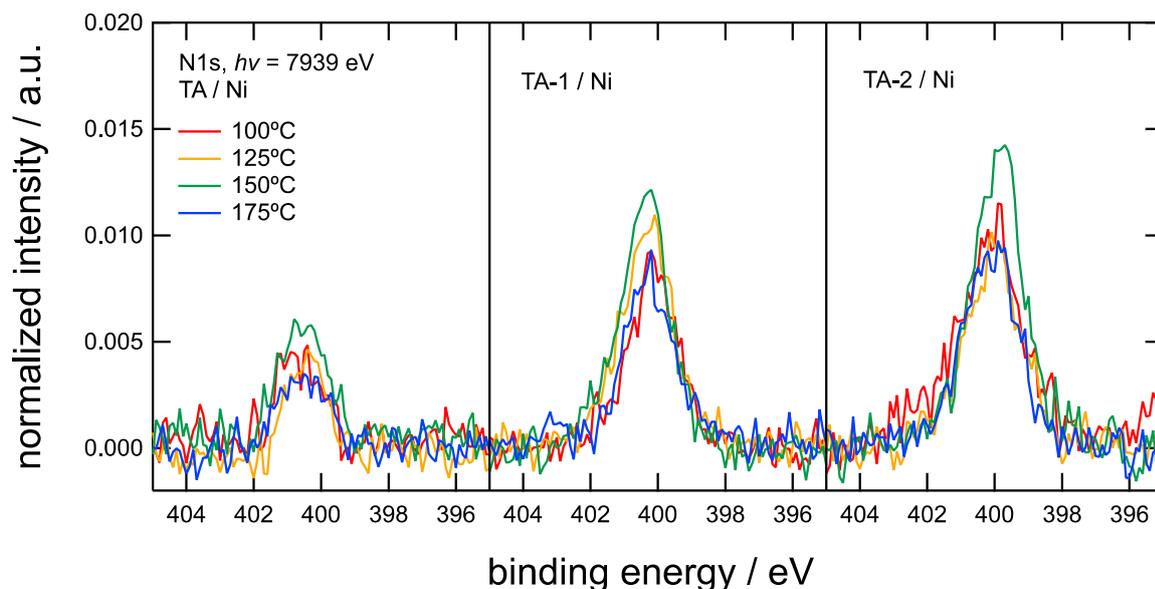


Fig. 2. The HAXPES spectra of N 1s for TA (left), TA-1 (center), and TA-2 (right) on Ni substrates with different annealing temperature. The spectral intensities are normalized by the integral intensity of Ni 2p_{3/2} and the number of sweeps.

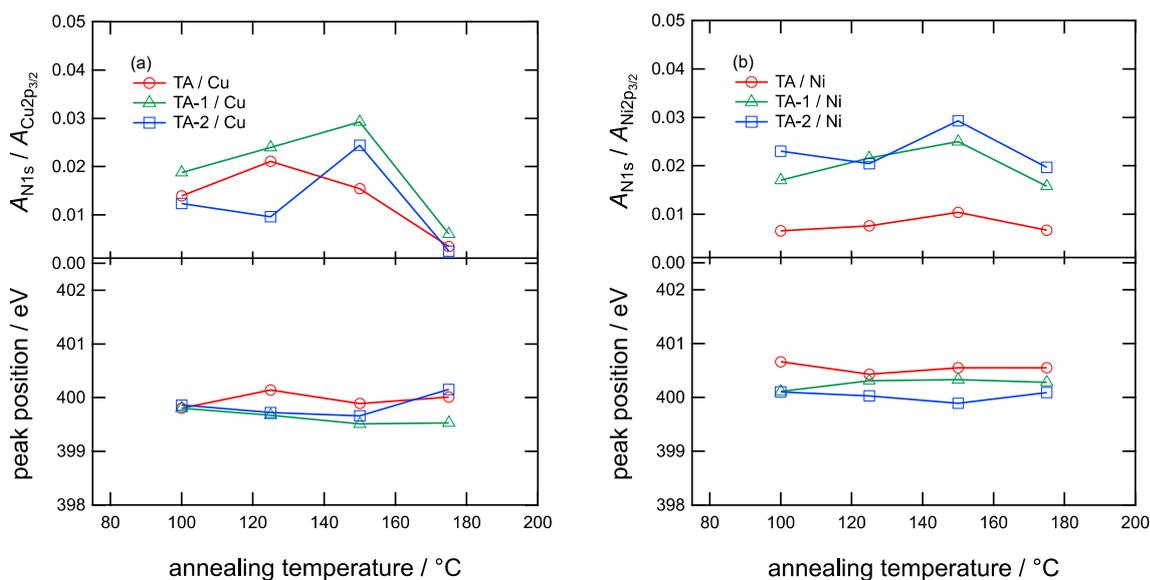


Fig. 3. The integral intensity and the peak position of N 1s in HAXPES spectra for (a) triazoles / Cu and (b) triazoles / Ni as a function of annealing temperature. The spectral intensities are normalized by the integral intensity of Cu or Ni 2p_{3/2} and the number of sweeps.

今後の課題：

今後は、Cu 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2} および O 1s のプロファイルに関する HAXPES スペクトルの詳細分析を行い、トリアゾール系添加剤と金属間の接着メカニズムの更なる解明を進める。エポキシ樹脂/添加剤混合物に関する分析と力学物性（接着強度）との相関分析を進め、最適な界面接着状態を得られる処方や熱硬化反応条件の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] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2020A1738).
- [4] <https://www.wavemetrics.com/project/XPS tools>.