

電子材料用熱硬化性樹脂材料/配線接続用金属間の接着界面解析 Analysis of Adhesive Interface Between Thermosetting Resin and Metal in Wire Bonding of Electronic Materials

首藤 靖幸, 林 恭平, 加々良 剛志, 和泉 篤士
Yasuyuki Shudo, Kyohei Hayashi, 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)を用いてトリアゾール系添加剤と Al, Ag の相互作用状態の分析を行った。Al_{1s} および N_{1s} のプロファイル进行分析した結果、添加剤/Al のモデル試料において Al-O ピーク位置の低エネルギーシフト、N のピーク位置の高エネルギーシフトが確認された。トリアゾール系化合物は Al 表面の酸化膜の水酸基から H⁺を受け取ることでカチオン化し、Al 表面の酸化膜との間で静電相互作用を発現することで Al に吸着していることが示唆された。

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架橋ネットワーク構造を形成する高分子材料であり、硬化後の樹脂は網目構造に由来する高い耐熱性、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。半導体パッケージ用封止材料用途において樹脂は一般的にリードフレームや回路基板など無機材料と直接に接着されるが、樹脂/金属間の熱膨張係数差は大きく、また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ことから、接着不良は反りや界面剥離といった材料不良の原因となる。このため、樹脂/金属間の界面接着力の強化が重要な課題であるが、接着界面の構造は未解明の点が多い。我々はこれまでに半導体パッケージ用リードフレームを想定し、HAXPES を用いてリードフレーム用金属(Cu, Ni)と樹脂材料の接着メカニズム解明を検討してきた[1-4]。

本研究では半導体パッケージの回路接続に用いられるボンディングワイヤー(Al, Ag)と樹脂材料の接着機構の解析を主目的とし、HAXPES を用いて樹脂用配合用添加剤(以下、添加剤)/金属の接着界面分析を検討した。

実験：

HAXPES 実験は BL46XU ビームラインで実施した。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。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。

半導体封止用エポキシ樹脂材料に配合される添加剤のモデル化合物として 1,2,4-トリアゾール(TA)およびその誘導体(TA-1, TA-2)を用いた。測定用試料は Al 薄膜および Ag 薄膜を添加剤/DMSO 分散液に 30 分間浸漬、乾燥させた後、熱板上で加熱処理することで作成した。

結果および考察：

Figure 1 に Al を基材とする系について得られた Al_{1s} の光電子スペクトルを示す。いずれの試料も 1560 eV にバルクの Al-Al 結合に由来するピーク、1563 eV に表面の酸化皮膜に由来する Al-O のブロードなピークが観測された。Al-O のピークトップ位置は試料ごとに異なり、トリアゾール系化合物が付着している系においては未処理の Al 試料の光電子スペクトルと比較して低 B.E.側にピークシフトしていることから、トリアゾール系化合物と酸化皮膜の間で電子授受が起きていることが示唆される。

Figure 2 に各試料について得られた N_{1s} の光電子スペクトルを示す。いずれの試料についても

トリアゾールの化学構造に由来する N1s のピークが観測されたことから、トリアゾール類が基材表面に付着していることが示された。N1s のピークトップは、Al を基材とする試料については 401–402 eV、Ag を基材とする試料については 399–400 eV に観測された。過去の検討では Cu, Ni を基材とする系においては N1s のピークトップは 400 eV 近傍に観測されていることから、Ag を基材とする系ではトリアゾール系化合物は Cu, Ni を基材とする場合と同様のメカニズム、すなわちトリアゾール構造中の H⁺が基材表面の水酸基へ供与されることで生成した芳香族アニオンの非共有電子対が金属原子に配位することによって吸着していると推定される[3,4]。一方、Al を基材とする系における N1s の高 BE へのピークシフトは、トリアゾールの窒素原子が Al 表面酸化膜の水酸基(Al-OH)からの H⁺収受によってカチオン化したことを示唆するものであり[6]、Al1s における Al-O の低 BE 側へのシフトはこれらの分子吸着と対応するものと考えられる。

以上の結果から、Al を基材とする系では基材表面からトリアゾールへの H⁺供与に起因する静電相互作用、Ag では芳香族アニオン化したトリアゾールからの電子対供与がトリアゾール系添加剤/金属表面間の主要な相互作用因子であると推定された。Al-O 結合のピークシフト量および N1s のピーク面積は添加剤の分子構造により異なることから、これらを指標として最適な分子構造の選定を行うことで、より界面接着力の高いエポキシ樹脂封止材料の開発が可能になると期待される。

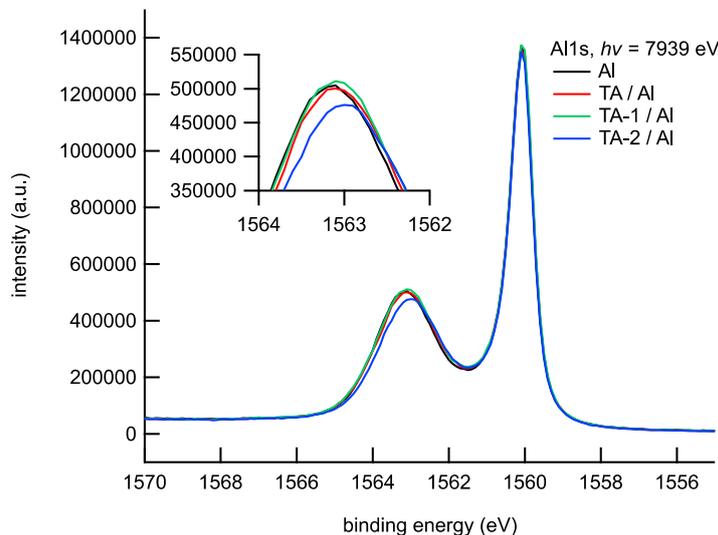


Fig. 1. Al 1s HAXPES spectra of untreated and molecular adsorbed aluminums by triazole additives (TA, TA-1 and TA-2). The intensity of each spectrum was normalized based on the peak of the Al–Al bond observed at 1506 eV.

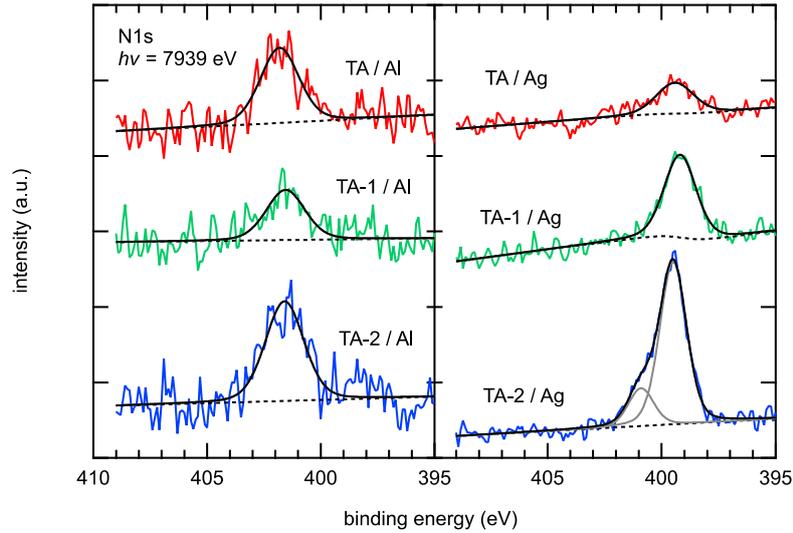


Fig. 2. N 1s HAXPES spectra and their fitting curves of 1,2,4-triazole (TA) and their derivatives (TA-1 and TA-2) adhered to Al (left) and Ag substrate (right) . The spectral intensities are shifted vertically to increase visibility.

今後の課題：

今後は、本手法により確立された添加剤/Al, Ag の相互作用メカニズム分析手法を様々な添加剤系に適用し、界面強度の向上に有効な添加剤の選定を進める。また、本検討で得られた知見を他の基材・フィラー系(Al_2O_3 , SiC など)へ展開し、半導体用樹脂材料の更なる高性能化に向けた検討を進める。

参考文献：

- [1] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2019B1901)
- [2] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2020A1738)
- [3] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2021A1679)
- [4] 首藤 靖幸, SPring-8 産業利用課題実施報告書 (2021B1957)
- [5] <https://www.wavemetrics.com/project/XPStools>
- [6] R. G. Dillingham, F. J. Boerio, *J. Adhesion*, 24 (2–4), 315–335 (1987).