

電子材料用熱硬化性樹脂/金属間接着界面に表面処理が及ぼす 影響の解析

Analysis of the Effect of Surface Treatment on the Thermosetting Resin/Metal Adhesive Interface for Electronic Materials

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)を用いて表面処理を施した Cu 基材に対するトリアゾールの吸着状態の分析を行った。O1s および N1s のプロファイル进行分析の結果、熱酸化処理およびプラズマ処理を施すことによって銅表面の酸化構造が変化し、特に酸素プラズマ処理によって生成されたヒドロキシル基の増加がトリアゾールの吸着量増加に有効であ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、成形プロセスおよび使用環境下における熱膨張・熱収縮は樹脂/フィラー間の剥離や樹脂/基材間の反り・界面剥離を生じ、製品不良の原因となることから、製品の設計において樹脂/無機（フィラー、基材）異種材料間の界面接着性の強化が重要な課題であり、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 [1-3]。

樹脂/金属界面接着力向上手段として添加剤の配合による成形時の有機/無機界面結合形成や、金属基材への表面処理が用いられているが、それらによる接着界面の化学構造の変化は未解明の点が多い。本検討では金属基材として Cu 薄膜、添加剤モデルとしてトリアゾールを用い、表面処理を施した Cu 基材に対する接着構造について、HAXPES を用いて分析することを目的とした。

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-トリアゾールを用い、Cu との吸着状態を分析した。測定用試料は Cu 薄膜を切断後、トリアゾール/DMSO 分散液（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 150°C で 30 分間熱処理することで作成した。Cu 基板は未処理 (Cu-1)、175°C 熱処理 (Cu-2)、酸素プラズマ処理 (Cu-3)、アルゴンプラズマ処理 (Cu-4) したものをを用いた。

結果および考察：

Fig. 1 に各試料について得られた O1s の光電子スペクトルを示す。1,2,4-トリアゾールは H、C、N のみから構成されることから、得られた O1s のシグナルは基材表面の化学構造に由来する。Cu-2 では熱処理により大気中の酸素と反応し CuO の成長と Cu₂O の生成が示唆された。酸素プラズマ処理では銅表面にヒドロキシル基が生成、アルゴンプラズマ処理では Cu₂O とヒドロキシル基の生成が示唆された。

Fig. 2 に N1s の光電子スペクトルを示す。Cu-1 に比較し、Cu-2 では N1s シグナル強度が減少、Cu-3 では増加していることから、Cu 基板の表面処理状態によってトリアゾールの付着量が変化していることがわかった。Cu-2 では基板表面の酸化銅 (CuO、Cu₂O) 形成が進行していることから、熱酸化によってトリアゾールの N の電子供与が可能な Cu のサイトが減少したことが付着量の減少として現れたものと考えられる。一方、Cu-3 における付着量の増大は銅基板表面のヒドロキシル基の増加によるものと示唆され、トリアゾール/Cu-2 の N1s のピークが 0.4eV 程度低エネルギー側にシフトしていることから、トリアゾール構造中の N-H が銅表面のヒドロキシル基に H⁺ を供与し、N⁺⋯Cu 間イオン結合を形成することによって安定な吸着構造を形成していると推定される。Cu-4 においては N1s シグナルのわずかな増加が認められたが、これはヒドロキシル基の増加に由来する Cu-OH へのトリアゾール吸着量の増加と Cu₂O の増加による吸着サイトの減少が相殺した結果であると考えられる。以上のように、Cu 基板に表面処理を施すことにより銅表面の酸化構造が変化し、特に酸素プラズマ処理によるヒドロキシル基の増加がトリアゾールの吸着に効果的であることが確認された。

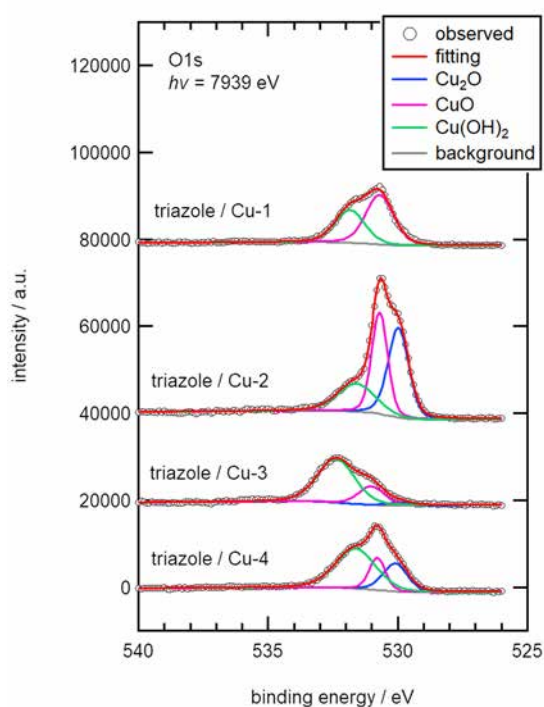


Fig. 1. O 1s HAXPES spectra and their fitting curves of 1,2,4-triazole adhered to Cu substrate with different surface treatment. The spectral intensities are shifted vertically to increase visibility.

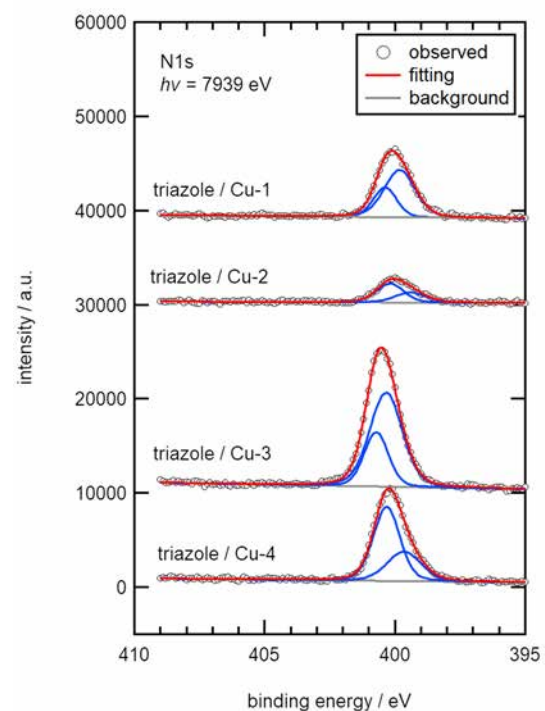


Fig. 2. N 1s HAXPES spectra and their fitting curves of 1,2,4-triazole adhered to Cu substrate with different surface treatment. The spectral intensities are shifted vertically to increase visibility.

今後の課題：

今後は、Ni 基材系やエポキシ樹脂/トリアゾール混合系に関する分析を実施し、さらなる接着メカニズムの解明を進める。また、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表面処理条件の選定を行う予定である。

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] <https://www.wavemetrics.com/project/XPSstools>