

有機無機材料接合界面の EELS 解析

新居 あおい 坂庭 慶昭 今 直誓
大橋 東洋 二田 伸康

EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins

Aoi NII Yoshiaki SAKANIWA Naochika KON
Touyou OHASHI Nobuyasu NITA

Abstract

The reliability of organic–inorganic composite materials depends critically on interfacial chemistry. Here, we investigated the concentration effect of an amino silane coupling agent on epoxy/Cu joints by correlating mechanical properties (uniaxial shear testing) with nanoscale chemical states (STEM-EELS). At 0.5 wt% silane, the joint exhibited the highest strength, and CuCN (Cu^+ with C–N) was identified at the Cu outermost surface. In contrast, 10 wt% gave the lowest strength, with Si penetrating tens of nanometres into Cu and a Cu_2O -dominant outermost surface. Unlike the conventional silane reaction on inorganic substrates, this system suggests a reversed pathway in which amino groups preferentially coordinate/react on the metal side, producing CuCN accompanied by Cu^+ . These results indicate that the interfacial chemical state and its spatial distribution play a major role in governing bond strength.

キーワード：エポキシ樹脂，透過電子顕微鏡，電子エネルギー損失分光法，化学状態，有機無機複合材料

1. はじめに

近年，材料の高性能化と多機能化が強く求められ，有機材料と無機材料を組み合わせた有機無機複合材料が注目を集めている。樹脂と金属の組み合わせにより，単一材料では実現しにくい特性や機能の創出が期待できる。当社はセラミックス／金属からなる放熱基板を展開しているが，さらなる機能向上を目指し，セラミックスの樹脂への置換を検討している。一方で，樹脂と金属は物性差が大きく，単なる貼り合わせでは界面剥離が生じやすく，密着性と信頼性が課題である。一般的にはシランカップリング剤を用い，疎水基が樹脂，親水基が金属を橋渡しすることで接合を改善するが，最適条件の設定は経験に依存し，シラン層が界面でどのような微細構造と化学状態をとるのかは十分に明らかにされてこなかった。そこで本研究では，界面接合メカニズムの解明を目的とし，エポキシ樹脂／Cu接合におけるアミノ系シランカップリング剤の濃度効果について，力学特性（一軸せん断強度試験）とナノスケールの化学状態（STEM-EELS）に着目して調査した。

2. 実験方法

2.1 試料準備

接合試料は次の手順で作成した。まず，Cu基板をス

ターラー攪拌下の硫酸酸性水溶液に浸漬し，純水で2回洗浄後，60℃で10分間エアブロー乾燥した。次に，3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）をイオン交換水とイソプロピルアルコールを1：1の混合溶媒に所定濃度（0.5，1，3，5，10 wt%）で調製しシランカップリング剤とした。各溶液についてCu基板を浸漬した後，80℃で10分間乾燥することで，APTES濃度の異なるシランカップリング処理済みCu基板を作製した。別途，樹脂主剤 N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンジアニリン（TGMDA）と硬化剤 2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）を混合し，攪拌脱泡装置で均一化した。シランカップリング剤処理済みCu基板上に樹脂を塗布し，180℃で60分間の熱処理により硬化することで接合試料を作製した。

2.2 接合強度試験

接合強度はJIS K 6850に準拠した引張せん断試験で評価した。試験はInstron 68TM-50を用い，重ね合わせ寸法25×25 mm，Cu板厚2 mm，樹脂層厚0.1 mm，クロスヘッド速度1.0 mm/min，室温条件で実施した。未処理及びAPTES処理濃度0.5，1，3，5，10 wt%の各試料について同一条件で測定し，処理条件とせん断強度の関係を比較した。

2.3 STEM-EELS 測定

TEM 観察用試料はウルトラマイクロトーム法を用いて約 60 nm 厚の断面薄片を作製し、膜なし Cu メッシュに回収し作製した。測定は Thermo Fisher Scientific Themis Z (加速電圧 300 kV) に Gatan Quantum 970 を組み合わせ、CMOS ダイレクト検出カメラ (K2) で STEM-EELS を取得した。取得条件はエネルギー範囲 80~1008 eV, エネルギー分散 0.25 eV/ch, エネルギー分解能 0.25 eV とし、バックグラウンドは Power-law で除去、解析は DigitalMicrograph を用いた。化学状態の帰属精度を高めるため、標準試料として酸化銅 (I) (Cu_2O), 酸化銅 (II) (CuO), シアン化銅 (I) (CuCN), 塩基性炭酸銅 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) を同一装置・同条件で測定し、ピーク位置や形状を比較することで界面スペクトルの解釈に用いた。

3. 結 果

3.1 せん断試験

JIS K 6850 に準拠した一軸せん断試験の結果を図 1 に示す。0.5 wt% 処理でせん断強度は 18.2 MPa に達し最大となることから、本系における接合強度の最適条件と考えた。一方で、濃度が 0.5 wt% を超えると強度は減少に転じ、10 wt% では 7.4 MPa まで低下して未処理 Cu の 12.1 MPa を下回ることが確認された。すなわち、過剰処理は接合を弱めることが分かった。

以上より、0.5 wt% は良好条件、10 wt% は不利条件サンプルとして、STEM-EDS/EELS により界面構造・化学状態の詳細を検討した。

3.2 STEM-EELS 測定

シランカップリング剤処理が界面化学に及ぼす影響を評価するため、EELS (80~1008 eV) で C-K, N-K, O-K,

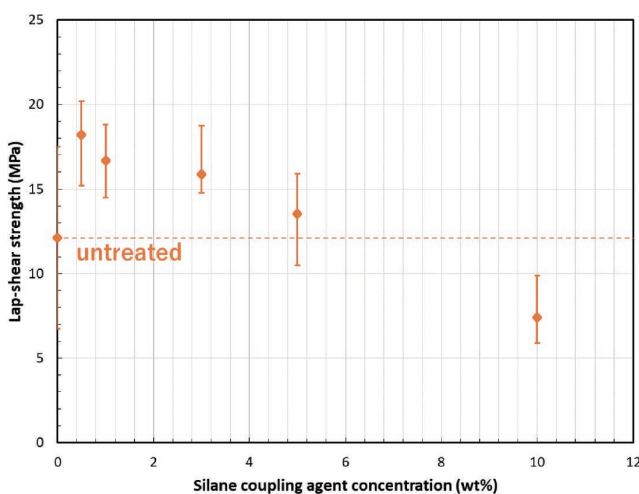


図 1 ラップシエア試験強度 (MPa) とシランカップリング剤濃度 (wt%) の関係

Lap-shear strength (MPa) as a function of silane coupling agent concentration (wt%) for shear-tested copper plates

Si-L, Cu- $L_{2,3}$ 殻励起スペクトルを取得した。まず 0.5 wt% について、図 2 にスペクトルの抽出位置 (Position) を示す。各 Position は、事前に取得したスペクトル形状 (エッジ位置・スペクトル形状・ピーク強度比) に基づき元素ごとの特徴が最も明瞭に現れる位置として決定した。対応するスペクトルを図 3(a)–(e) に示す。Cu バルク側 (Position1) は Cu-L が金属 Cu, O-K に表面酸化を示し、C-K/N-K はほぼ検出されない。表面直下 (Position2) では O-K に Cu_2O が立ち上がり、Cu-L は軽度酸化、Si-L の立ち上がりも認められる。界面 (Position3,4) では C-K に 289 eV, N-K に 404 eV に特徴的なピークが観察され、O-K は Cu_2O + シラン由来 (SCA) の寄与、Si-L は SCA に対応する形状を示す。Cu 最表面の Cu-L は Cu^+ , C-K と N-K の標準スペクトルとの比較から CuCN 形成が示唆された。樹脂側 (Position5) では C-K/N-K/O-K が Epoxy + SCA に対応し、Cu-L は消失、Si-L は Cu 表面から約 5 nm で減衰する。以上より、0.5 wt% では Cu 最表面は CuCN, シランは約 5 nm に局在することが特徴であることが分かった。

次に 10 wt% について、図 4 にスペクトルの抽出位置、図 5(a)–(e) にスペクトルを示す。Cu 側 (Position1–3) では C-K, N-K, O-K に Cu_2O + SCA の成分が混在し、Si-L は Cu 内部から存在が確認される。Cu-L は Position1,2 で軽度酸化、Position3 で Cu^+ 成分を示し、Cu 最表面は Cu_2O であり、C-K 及び N-K の特徴は弱い。樹脂側 (Position4,5) は Epoxy + SCA の応答を示し、Si-L は Cu—樹脂にまたがって数十 nm 規模で広がる。すなわち、10 wt% では Cu 最表面は Cu_2O , シランは数十 nm スケールに拡散していることが特徴である。

以上をまとめた概略図を図 6 に示す。0.5 wt% と 10 wt% の対照から、CuCN の有無とシランの空間分布が接合強度の差異に強く関わる事が明らかとなった。

4. 考 察

従来広く知られるシランカップリング剤の反応は、アルコキシ基が加水分解してシラノールが生成し、シラノール同士の縮合によりシロキサンオリゴマーを形成する。これが無機表面の水酸基と水素結合を介して基材表面へ移行し、脱脱水縮合する機構が挙げられる。これは、結果として Si-O-M 結合が生じる。一方、本結果では、0.5 wt% では Cu 表面に Cu_2O と Cu^+ が共存し、C-N 結合を含む層が検出された。すなわち、アミノ基が Cu 最表面に配位・反応していることが示唆される。したがって、本結果ではシラノールの脱水縮合のみを前提とする従来機構だけでは十分に説明できず、アミノ基の金属配位と化学反応が関与する経路を考慮する必要がある。低濃度域での金属—アミノ基相互作用については他金属系での報告はあるが、APTES/Cu 界面での CN 化合物生成を EELS で示した点は未報告であり、新規性を有する。一

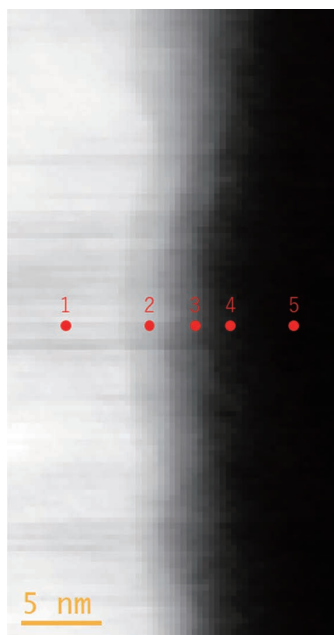


図2 0.5 wt%シランカップリング剤処理サンプルのスペクトル抽出位置

Spectral sampling positions for the 0.5 wt% silane coupling agent-treated sample

方, 10 wt%では溶液 pH 上昇や自己凝縮に伴う Cu の部分溶出とシラン成分の Cu 側への侵食が進み, 最表面は Cu_2O であり, N シグナルは弱い。その結果, 界面反応場は相対的に脆弱化し, せん断強度は 7.4 MPa まで低下した。

総合すると, 当該系の強度差は膜厚の大小のみでは捉えにくく, 界面最表面に存在する化学状態 (CuCN vs. Cu_2O) と局在・拡散の違い, 加えてシランカップリング剤による金属 Cu への侵食による脆弱層の形成が強度低下に直接寄与している可能性が高い。ただし, 界面での反応の連続性・生成量・Cu 侵食深さの定量化は今後の検証課題であり, 追加測定および相互手法による裏づけが望まれる。

5. 結 論

本研究は, ナノスケールで樹脂/Cu 界面の接合度強化メカニズムを調査し, 次の二点を明らかにした。① アミノ系シランカップリング剤の最適処理により接合強度が向上することを, 同一試料における力学特性と EELS/EDS の相関で示した。② その根拠となるナノスケール構造として, 高強度サンプルの Cu 最表面に CuCN が形成

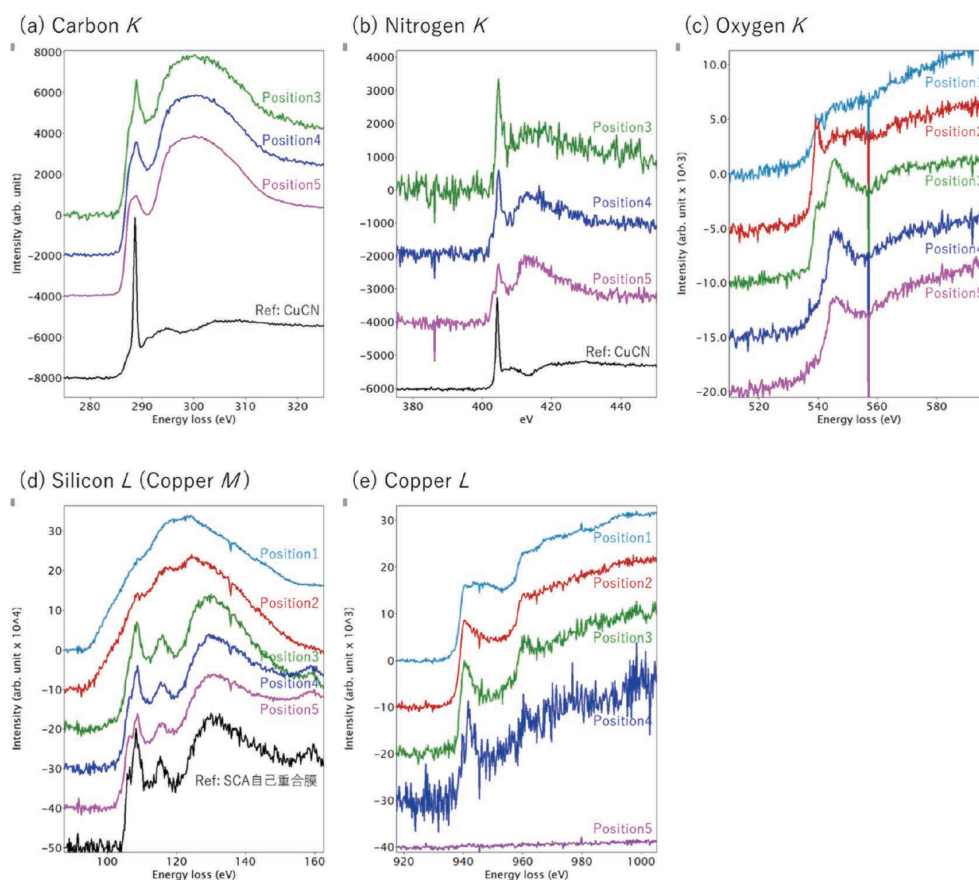


図3 0.5 wt%シランカップリング剤処理サンプルスペクトル: (a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge
EELS spectrum of 0.5 wt% silane coupling agent-treated sample: (a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge

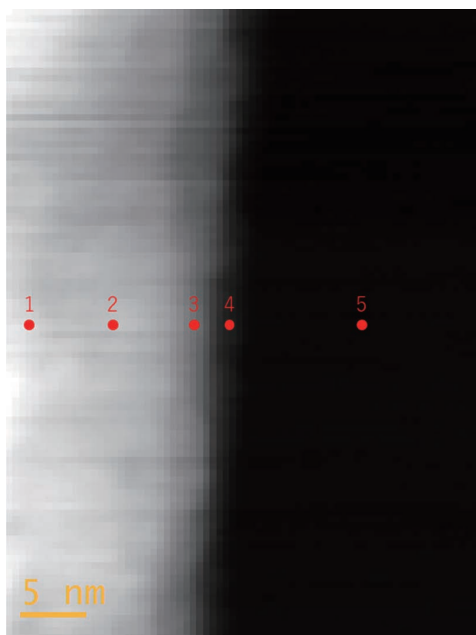


図4 10 wt%シランカップリング剤処理サンプルのスペクトル抽出位置

Spectral sampling positions for the 10 wt% silane coupling agent-treated sample

されることを見だし、アミノ基—Cu相互作用が Cu^+ を伴って界面の化学的足場を構築する“逆転機構”を提示した。以上より、本系エポキシ樹脂/Cu接合における接合強度は、Cu最表面のCuCN形成が接合強度強化に寄与し、過剰処理に伴うシラン層による拡散・脆弱層の生成が接合度低下に作用することが示唆された。

謝 辞

本報告はNIMS-MMC-CoEによる物質・材料研究機構と三菱マテリアル株式会社の共同研究の一環であり、物質・材料研究機構の木本浩司主席研究員、吉川純主幹研究員に装置利用、ご助言・ご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. Kikkawa, et al., *J. Chem. Phys.*, **159**, 174708 (2023).
- 2) W. J. van Ooij, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 475 (1993).
- 3) H. Yamabe, S. Amano and T. Fujiwara, *Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70**, 763 (1997).
- 4) H. Yamazaki, et al., *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 584 (2008).

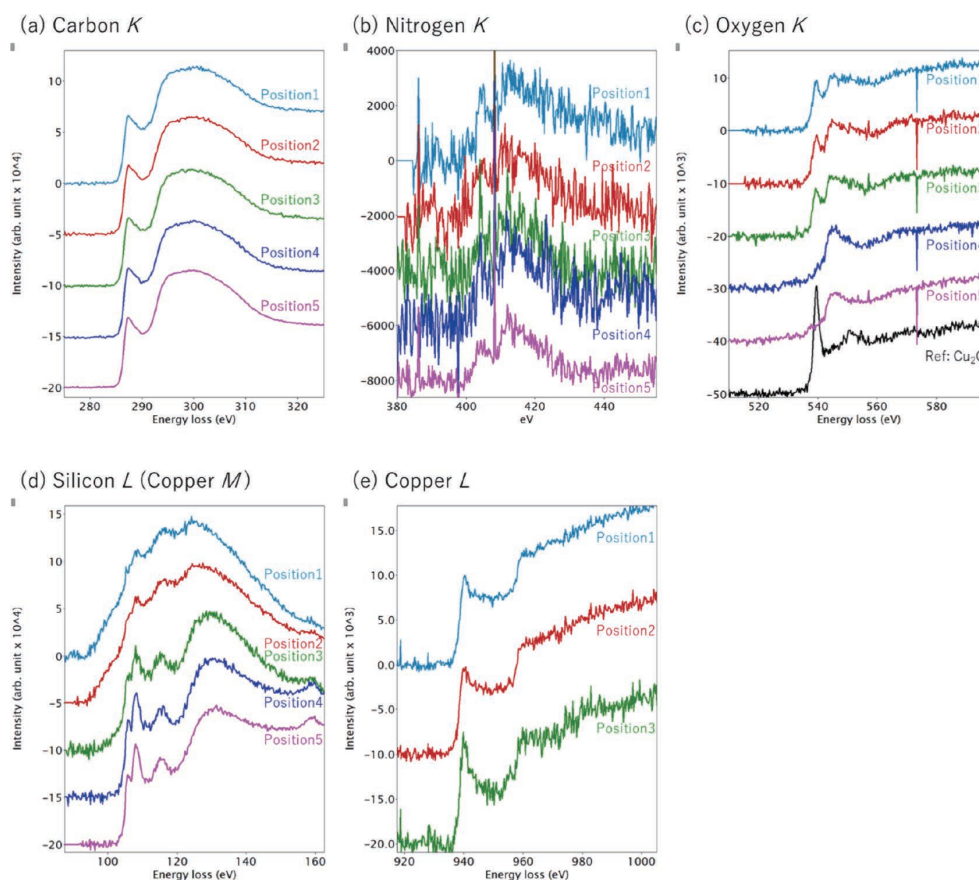


図5 10 wt%シランカップリング剤処理サンプルスペクトル：(a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge

EELS spectrum of 10 wt% silane coupling agent-treated sample: (a) C K-edge, (b) N K-edge, (c) O K-edge, (d) Si L-edge and Cu M-edge, (e) Cu L-edge

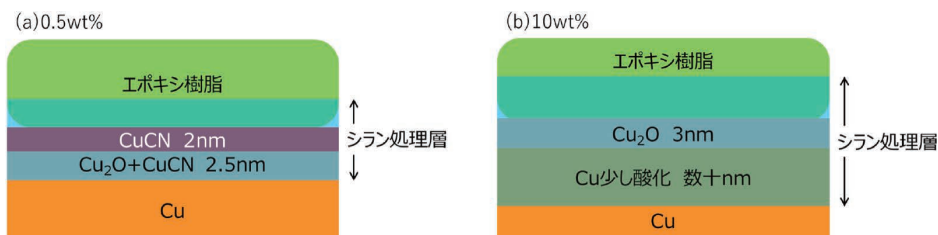


図6 シランカップリング剤処理濃度別概略図：(a) 0.5 wt% , (b) 10 wt%
STEM-EELS results by silane coupling agent treatment concentration: summary diagram:
(a) 0.5 wt%, (b) 10 wt%

- 5) K. Marcoen, et al., *ACS Omega.*, **5**, 692 (2020).
- 6) J. Wang, et al., *Chem. Commun.*, **50**, 5637 (2014).
- 7) M. Sypabekova, et al., *Biosensors (Basel).*, **13**(1), 36 (2022).
- 8) Dow Toray Co., Ltd. シランカップリング剤. IPROS Product Site.



新居 あおい Aoi NII
開発 TMO 分析評価領域
研究員



坂庭 慶昭 Yoshiaki SAKANIWA
インキュベーションセンター新規事業推進部製
品設計グループ



今 直誓 Naochika KON
開発 TMO 分析評価領域
研究員



大橋 東洋 Toyo OHASHI
高機能製品カンパニー電子材料事業部技術部半
導体新事業開発センター
センター長補佐



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士 (工学)