

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420741

研究課題名(和文) in-situ XAFS分析システムによるめっき皮膜/基板界面の化学状態解明

研究課題名(英文) Study of Electroless plating film/glass interface by development of in-situ XAFS system

研究代表者

杉山 武晴 (Sugiyama, Takeharu)

九州大学・シンクロトロン光利用研究センター・准教授

研究者番号：80391994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：絶縁性基板上でUV照射による基板表面改質法を組み合わせ成膜された無電解(電解)めっき皮膜についてXAFS測定を行った。AgのL3吸収端(3.35 keV)のスペクトルでは、試料条件による顕著な変化は確認されなかったものの、試料の最表面には酸化層の存在が示唆された。また、試料の加熱処理が可能なin-situ XAFS分析システムを開発した。He置換下において4 keV以下のX線を利用する転換電子収量法および部分蛍光収量法でのXAFS測定が可能である。

研究成果の概要(英文)：Measurements of XAFS have been performed for electro- and electroless-deposition films formed in combination with an UV irradiation treatment on non-conductive substrates. Although XANES spectra of the Ag L3 edge (3.35 keV) represented no significant difference, the results suggested the existence of an oxidation layer at an outermost surface. An in-situ XAFS system equipped with a sample heating holder has been developed. The system is applicable for both of a conversion electron yield method and a partial fluorescence yield method using an X-ray energy below 4 keV in He gas.

研究分野：分光計測

キーワード：無電解めっき UV処理 in-situ XAFS 放射光 硬X線

1. 研究開始当初の背景

ポリマーフィルム上の電気回路(フレキシブル回路)に代表される絶縁性基板上に金属皮膜をパターニングして形成する金属配線技術は、携帯電話やデジタルカメラ等の電子機器に必要不可欠となっている。これら回路においては、近年の電子機器の高性能化に伴い電気信号の伝送速度の向上が強く求められている。高い周波数の信号が伝送される回路では表皮効果により電流密度が導体表面に集中するが、例えば、信号周波数が5 GHzに達する時の表皮深さは約1 μmまで浅くなる。皮膜/基板界面の平滑性が低いと電子の散乱により伝送損失が増大するため、高周波数の信号伝送に対応するためには皮膜/基板界面に極めて高い平滑性(サブミクロン以下)が必要であり、同時に皮膜の密着力を向上させる手法の開発が課題となっている。

絶縁性基板上に金属皮膜を形成する方法として湿式プロセス(無電解めっき)が多く採用され、皮膜の密着力を向上させるための前処理としてフィルム表面を強アルカリで荒らす方法が利用されてきた。荒らされた基板表面の内側から析出した皮膜の一部がアンカーの役割を果たす(アンカー効果)ことで皮膜の高い密着力が得られる。しかし、この方法では、皮膜/基板界面にμmスケールの凸凹が生じるためGHz帯の信号伝送に利用することは困難である。一方で、めっきの前処理としてフィルム表面にUV照射することにより、基板表面を平滑に保ちながら皮膜の密着力を向上させる手法が研究され実用化されつつある。これまで、UVを照射した液晶フィルム表面の状態変化について、XPS測定からフィルム表面に親水基(カルボニル基、カルボキシル基)が導入され親水性が向上すること、STM測定からナノメータスケールの凸凹が形成されていることを明らかにし、皮膜の高い密着力がナノスケールでのアンカー効果に起因していることを明らかにした。一方、本手法によるフィルム上の無電解めっき皮膜は、加熱処理を行うことで皮膜の密着力が向上する。金属皮膜の合金化や結晶構造の変化、さらには皮膜元素と基板構成元素との化学結合の生成が関係していると考えられるものの、皮膜/基板界面の加熱処理による化学状態の変化は科学的には未だ解明されていない。これらを明らかにできれば、皮膜の密着力の起源を本質的に解明することができ、次世代の表面処理技術の確立に貢献できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、絶縁性基板上へUV照射による基板表面改質法を組み合わせた無電解(電解)めっき金属皮膜の密着力の起源を明らかにすることである。めっきにより金属皮膜を形成する過程を、基板表面の改質処理、触媒付与、金属皮膜の初期析出といったプロセス毎の状態変化を考察し知見を得ること

を目的とした。近年、ガラス基板上へUV照射による基板表面改質法を組み合わせた無電解めっきおよび電解めっきにより金属皮膜/ガラス基板の高い密着力が得られている。本研究では、ガラス基板上の金属皮膜を試料として、放射光を利用するX線吸収微細構造(XAFS)により、加熱処理による皮膜/基板界面の化学状態変化を捉えることを目指した。

3. 研究の方法

ガラス基板上でUV照射による基板表面改質法を組み合わせる無電解めっきおよび電解めっきにより成膜された金属皮膜について、皮膜/基板界面の元素の化学状態を考察することを目的としてXAFS測定を行った。XAFS測定は、測定手法により大別でき、透過法、転換電子収量法、蛍光法がある。転換電子収量法(CEY)は、He置換中で高電圧を印加した電極上に試料を設置する。試料構成元素によるX線吸収から放出されるオージェ電子を、高電圧を印加した電極およびHeガスによる増幅作用を介して電流として検出する。CEYは、オージェ電子をプローブとすることから試料表面近傍(数nm)が検出領域となる。一方、部分蛍光収量法(PFY)は、X線吸収に伴う蛍光X線の放出を検出し、その強度変化からX線吸収スペクトルを得る。X線をプローブとすることから検出領域はX線の透過率に依存するが、CEYに比べて表面から深い領域まで検出される。蛍光X線の検出には、シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた。SDDの出力信号の波高分析から蛍光X線スペクトルを取得し、目的元素の蛍光X線の強度のみを取り出し、これをカウンターで計数してXAFSスペクトルとした。CEYとPFYで検出領域が異なることを利用し、CEYは皮膜表面の検出に、PFYは皮膜内部もしくは界面領域の検出に用いた。XAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGS-LS)の九州大学ビームライン(BL06)で行った。また、試料の加熱処理が可能なin-situ XAFS分析システムの開発を行った。ソーダガラスを基



図1 試料加熱ホルダ部分

板として無電解 Cu めっきおよび電解 Ag めっきによる皮膜を測定対象とした。

4. 研究成果

XAFS 測定で 4 keV 以下の X 線を利用する場合、X 線の大気中での減衰が無視できなくなることから、He 置換中もしくは真空中で測定を行う必要がある。これを実現するため、チェンバー内に試料および検出器を設置する必要がある。また、チェンバー内で試料を加熱できる機構を実現するため in-situ XAFS 測定システムを開発した。in-situ XAFS 分析システムは、He 置換(または真空)可能なチェンバーに連結し、加熱ヒーター(PG/PBN ヒーター)および熱電対を組み込んだ試料ホルダを設置する構成として製作した。図 1 に試料ホルダ部分の写真を示す。ヒーター単体では、1000 を超える昇温性能を有する。試料ホルダ部分は、導電性を有すること、耐熱温度が高いこと、また、XAFS 測定において検出を阻害する元素が含まれていないことが素材の条件であったことからグラッシーカーボン(耐熱温度:約 2000)を選択し用いた。試料ホルダを固定するロッドへの伝熱を抑えるため、ロッド固定部と試料設置部の 2 枚構成とし、中間にスペースを設け、試料設置部の背面にヒーターを設置した。これによりヒーターの熱を試料に集中させるとともに、ロッドへの伝熱の抑制を図った。試料部近傍に接続した熱電対により試料温度をモニタするとともに、ヒーター用電源および温度コントローラにより試料温度を制御するシステムとした。

低エネルギーの X 線を使用する場合、放射光源から特定のエネルギーの X 線を選別するための二結晶分光器からの高次光を低減する対策が必要である。九大 BL の場合、Si(111) を分光結晶に使用しているため 3 次光(3 倍のエネルギーの X 線)が入射 X 線に含まれる。X 線ミラーによる反射率の臨界角を利用して 3 次光を低減した。

試料には、ソーダガラスを基板として、UV 改質処理、触媒付与、無電解 Cu めっき、電解 Ag めっき、加熱処理による高い密着力が得られている皮膜を選択した。皮膜形成過程において、特に、Ag の状態変化についての XAFS 測定の結果を示す。Ag の L3 吸収端(3.35 keV)について CEY および PFY で測定を行い、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルを考察した。なお、Ag の L 吸収端では、L3-L1 吸収端がエネルギー的に近接していることから、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) による考察は困難である。図 2 に Ag の L3 吸収端の XANES スペクトルを示す。それぞれ、電解 Ag めっき後、その後の加熱処理(400)後、標準試料としての Ag 箔の CEY と PFY の結果を重ねて示している。各スペクトルは、吸収端前後のベースラインを基にバックグラウンドを設定し、縦軸を規格

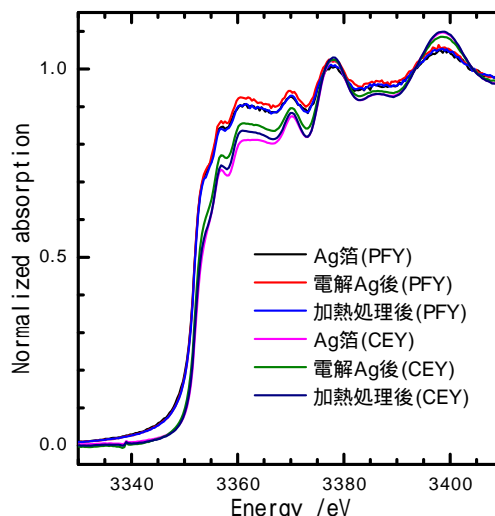


図 2 Ag の L3 吸収端スペクトル

化して表示している。Ag の L3 吸収端 XANES スペクトルは、3.35 keV 付近で吸収係数が立ち上がり、その後振動する構造を示す。各条件の試料および標準 Ag 箔の結果において、PFY では、吸収係数が立ち上がるエネルギーおよびその後の振動のピーク位置に変化は無く、殆ど重なる結果を示した。吸収係数(縦軸)に若干の差異が確認されるが、化学状態(酸化数)については同じ状態、即ちいずれも金属状態の Ag であると考えられる。CEY の結果においても PFY と同様に条件による吸収端の立ち上がりエネルギーおよび振動ピーク位置に顕著な差異は確認されなかった。3354 eV 付近、および 3364 eV 付近のスロープには、Ag 箔との差異が僅かに確認されるが、微小であるため有意と考えることには更なる検証が必要である。PFY と CEY の比較においては、振動ピーク位置に顕著な差異は確認されなかった。一方、吸収端近傍の吸収係数(縦軸)およびその後の振幅に差異が確認され、また、吸収係数の立ち上がり位置は、PFY に比べて CEY の方が高エネルギー側に僅かにシフトしている。吸収係数および振幅の差異は、主には検出方式および検出効率の差に起因すると考えられるが、CEY と PFY で検出領域が異なることを踏まえると、標準試料である Ag 箔を含めて試料最表面に酸化層の存在が示唆される。ただし、Ag 箔における PFY と CEY の差異以上の変化が試料の結果に確認されていないことから、この酸化層の存在は、試料条件に依存した結果では無いと考えられる。

ソーダガラスを基板とするめっき皮膜について XAFS 測定の結果を示した。形成過程における XANES スペクトルに化学状態の変化を示す顕著な差異は確認されなかったものの、微小な変化は今後の手掛かりになり得るものと考えられる。また、試料を加熱可能なシステムを開発できたことは一定の成果である。特に、4 keV 以下の X 線(近年、Tender X-ray と呼ばれている)を利用する XAFS 測定

は、近年の需要の急増に比べて実施できる放射光ビームラインは少なく、試料条件を制御した低エネルギーXAFS 測定の実現は大きなアドバンテージとなる。めっき皮膜の研究における放射光利用分析の利用は、未だ必ずしも多くなく、今後の利用研究の増加が期待される場所である。加熱システムについては、PFY で用いる SDD への伝熱の抑制が今後の課題として挙げられる。SDD の検出素子は、ペルチェクーラーで冷却されており、ヒーターおよび試料からの放射熱もしくは He ガスを介した伝熱により蛍光 X 線検出の信号にノイズを増大させる。試料チェンバーと SDD の間に X 線透過窓を有する隔壁を設置し空間的に隔離することや、検出器に水冷ジャケットを装着する工夫が必要と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

杉山武晴、九州大学硬 X 線ビームライン (SAGA-LS/BL06) における XAFS/SAXS 利用研究、SPring-8 シンポジウム サテライトミーティング ソフト界面科学研究会、2015 年 9 月 14 日、九州大学 (福岡)

杉山武晴、九州大学硬 X 線ビームライン (SAGA-LS/BL06) の概況および XAFS/SAXS による利用研究、日本分析化学会第 64 年会 X 線分析研究懇談会 (招待講演)、2015 年 9 月 9 日、九州大学 (福岡)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 武晴 (SUGIYAMA Takeharu)

九州大学・シンクロトロン光利用研究センター・准教授

研究者番号：80391994