

XPS 測定による低誘電損失樹脂の表面改質評価

キーワード：表面分析、X線光電子分光、低誘電損失樹脂

はじめに

樹脂表面での異種材料の接着は包装材料や光学・電子材料等において重要な技術です。特に近年、5G関連技術において回路基板材料として用いる低誘電損失樹脂と金属を接着する技術が求められています。具体的には、従来用いられてきた粗面化界面でのアンカー（投錨）効果には依存しない新たな接着機構が必要とされており、樹脂の表面改質技術が注目されています。とりわけ、樹脂表面の状態についての情報を得ることは重要であり、化学状態分析が可能なX線光電子分光(XPS)測定は有効な手段の一つです。XPSは、X線励起により最表面から10nm程度の深さで発生する光電子により元素に固有の光電子スペクトルを得る表面分析法で、光電子ピークの結合エネルギーから定性分析と状態分析が、ピーク面積から半定量分析が可能です。我々のグループでは、これまでにプラズマ表面改質によるフッ素樹脂と銅の直接接着技術の開発に取り組んできています¹。本稿では、XPS測定を用いた低誘電損失樹脂の表面改質に関する評価事例と測定における注意点を紹介します。

測定と解析

絶縁物の帯電中和

低誘電損失樹脂であるフッ素樹脂(四ふっ化エチレン-六ふっ化プロピレン共重合(FEP)樹脂、図1)のXPS測定事例を紹介します。FEPのような絶縁物にX線を照射すると光電子の発生に伴う試料内部での電荷蓄積によって帯電し、スペクトル形状が著しく変化して正しい情報が得られなくなります。その対策の一つとし

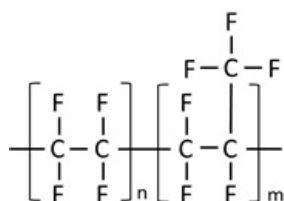


図1. FEPの化学構造式

て、低速電子線照射による帯電中和を行った測定事例を紹介します。図2に帯電中和の有無によるFEP樹脂のXPSワイドスペクトルの比較を示します。全エネルギー範囲を取得するワイドスペクトルでは、試料表面に存在する元素の種類と各元素のおおよその組成比を知ることができます。帯電中和を行わなかった場合は、スペクトル形状が大きく変化し、フッ素(F)と炭素(C)の光電子ピークは確認できませんでした。一方、適切に帯電中和を行った場合は、FEP由来のFとCの明瞭なピークが確認されました。

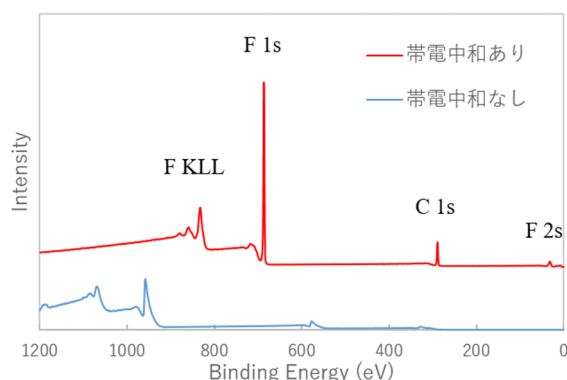


図2. 帯電中和の有無によるFEP樹脂のXPSワイドスペクトルへの影響

樹脂表面の化学状態分析

図3にAr+H₂ガス雰囲気下で低圧プラズマ表面改質処理をしたFEP樹脂のXPSワイドスペクトルを示します。処理前後のワイドスペクトルを比較すると、改質処理によりO 1sピークが新たに出現していることが確認されました。表1に、プラズマ処理前後のXPS測定から求めた元素組成を示します。処理前はF/Cが2.1とFEPの化学組成であるF/C=2に近い値であったのに対し、処理後はCとOの組成比に著しい増加が確認されました。

*本稿で紹介するXPS測定はAXIS-ULTRA DLD(Kratos Analytical/島津製作所製)、X線源：単色化Al-K α を用いて行いました。

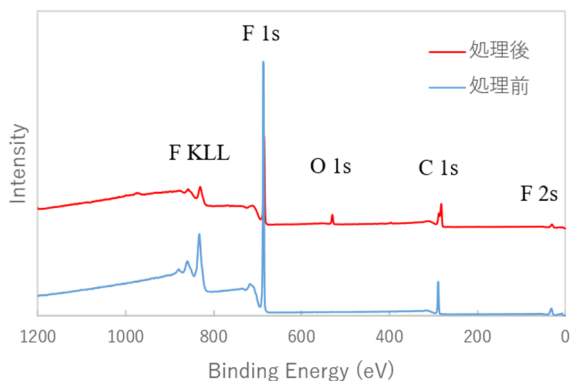


図 3. プラズマ処理前後における FEP 樹脂の XPS ワイドスペクトル

表 1. プラズマ処理前後における FEP 樹脂の元素組成 (at%) と F/C 組成比

	C	O	F	F/C
処理前	32	0	68	2.1
処理後	61	5	34	0.56

また図 4 に C 1s のナロースペクトルを示します。ナロースペクトルでは、元素固有の光電子スペクトルが短時間に高分解能で取得でき、より詳細な元素の化学状態を把握することが可能です。処理前は FEP の化学結合由来のピークのみが確認されたのに対し(図 4 左)、処理後は 285-290 eV にブロードなピークが出現しました(図 4 右)。XPS 測定では、原子の価数や化学状態の変化によりピーク位置に変化が生じます。図 4 右に示す C 1s スペクトルの 285-290 eV 付近のピークは、一般にカルボキシル基やケトン基、ヒドロキシ基などに帰属されます。また、試料中の酸素の組成比が増加していることから(表 1)、プラズマ処理により FEP 樹脂表面に親水性の官能基が導入されたことが示唆されます。実際に、プラズマ処理前後の FEP 樹脂に対する水滴接触角は 115 度から 75 度へと変化しており、親水性の向上が確認されました。このように XPS 測定と他の測定を組み合わせることで表面現象に対する多角的な考察が可能になります。

樹脂の深さ方向分析における注意点

金属板などの XPS 測定においては Ar イオン (Ar⁺) エッチングによる深さ方向分析が可能ですが、高分子材料に対しては試料損傷が生じます。図 5 に Ar⁺ エッチング前後における FEP 樹脂の C 1s スペクトルを示します。エッチング後では 286-290 eV の低エネルギー側のスペクトル

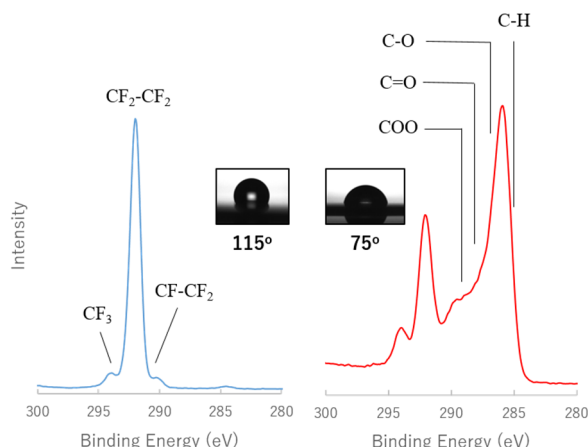


図 4. 低圧プラズマ処理前(左)と処理後(右)における FEP 樹脂の XPS C 1s ナロースペクトル(挿入図は処理前後における樹脂の水滴接触角を示す)

形状に変化が見られ、化学状態が変化していることが伺えます。このように、高分子材料の深さ方向分析を行う場合は試料損傷への注意が必要です。その対策として、近年では試料損傷の少ない Ar ガスクラスタイオンビームを使用したエッチング法による深さ方向分析が提案されています。

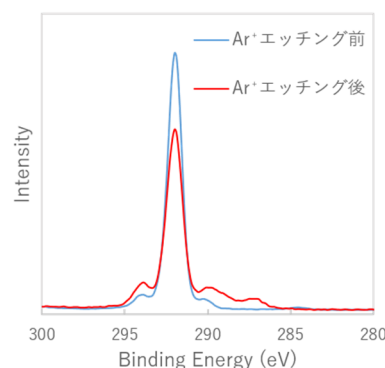


図 5. Ar⁺エッチング前後における FEP 樹脂の XPS C 1s ナロースペクトル

おわりに

当研究所では、XPS 測定装置による固体試料の測定が可能です。また、表面工学研究室では、プラズマや真空紫外光を用いた樹脂材料の表面改質などの研究も行っております。高分子材料の表面分析、めっき膜・金属材料の元素分析や表面処理・表面物性に関する分析など、お気軽にご相談下さい。

参考文献

- 1 小林, 池田, 表面技術, 72, 333-339(2021).

発行日 2022 年 4 月 1 日

作成者 電子材料研究部 表面工学研究室 中谷 真大、池田 慎吾、小林 靖之

Phone: 06-6963-8093 E-mail: nakaya@orist.jp