

第2章

スズ (Sn) 系合金表面への
トリアジントリチオール (TTCA) の吸着

第2章 スズ (Sn) 系金属表面へのトリアジントリチオール (TTCA) の吸着

2.1 緒言

分子接合剤のコア材料である 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール (1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol : Trithiocyanuric acid : TTCA) を金属試料表面に吸着させるために、真空蒸着による成膜の研究が行われ、吸着構造などが明らかにされた¹⁾⁻⁵⁾。さらに、TTCA の溶液浸せきによって吸着する方法として、金 (Au) 膜表面に過塩素酸水中で吸着させて自己組織化単分子膜 (Self aligned monolayer : SAM 膜) を形成する方法⁶⁾、銀膜表面を TTCA メタノール溶液に浸せきする方法で SAM 膜が形成されることが報告されている⁷⁾。また、アルミニウム表面にトリアジン誘導体ナトリウム塩を電気化学的に吸着させる方法も報告されている⁸⁾。

TTCA はプロトン移動によって互変異性構造をとることが報告されており¹¹⁾、溶媒としてプロトン性と非プロトン性を使用することにより、スズ (Sn) 系金属表面への TTCA 吸着機構について解明する。また、Sn 系合金表面に低真空プラズマ処理をすることで性状を変化させ、TTCA 吸着性にあたえる効果を検討する。

2.2 実験

2.2.1 試薬および材料

・ TTCA 溶液

三協化成 (株) 製ジスネット F®を使用し、溶媒として Table-2.1 に示す MeA, エチレングリコールモノブチルエーテル (Ethylene glycol monobutyl ether : EGMBE), N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone : NMP), ジメチルフォルムアミド (N,N-dimethyl formamide : DMF) を使用し、プラスチック試薬ビン中で濃度 0.1 wt% -TTCA 溶液を調製した。

Table 2.1 TTCA 溶液用有機溶媒の仕様

分類	化学名	構造式	特性	SP*
極性 プロトン性	Methyl Alcohol (MeA)	<chem>CH3OH</chem>	b.p. 64.7 °C Water-miscible	14.5
極性 プロトン性	Ethylene glycol monobutyl ether (EGMBE)	<chem>CH3(CH2)3OCH2CH2OH</chem> <chem>C6H14O2</chem>	b.p. 171.2 °C Water-miscible	9.5
極性 非プロトン性	N,N-dimethyl amide (DMF)	<chem>CN(C)C=O</chem> <chem>C3H7NO</chem>	b.p. 153 °C Water-miscible	12.1
極性 非プロトン性	N-methyl-pyrrolidone (NMP)	<chem>CN1CCCC1=O</chem> <chem>C5H9NO</chem>	b.p. 202 °C Water-miscible	11.3

*SP : Hildebrand solubility parameter

・ Sn 系合金材料

Sn およびビスマス (Bi) との合金 BiSn42 のシートを使用する。仕様を Table 2.2 に示す。

Table 2.2 Sn 系合金の仕様

	成分量 (wt%)	m.p. (°C)	厚さ (µm)	製造会社
Sn	Sn 99	227	200	(株) 日本スペリア社
BiSn42	Bi 58 Sn 42	138	100	Pfarr 社 (独)

2.2.2 プラズマ処理と発光スペクトルの測定

本実験では、低真空プラズマ処理装置を使用して、各試料の表面処理を行ったが、処理装置、ガス材料、発光スペクトルの測定装置について述べる。

(1) プラズマ処理装置

- ・低真空プラズマ処理装置 Diener-Pico Diener Electronic 社 (独)
- ・低真空プラズマ処理装置 純水素プラズマ処理装置 神港精機 (株)

(2) プラズマ用ガス材料

- ・還元性ガス 第2章, 第3章で使用
 - アルゴン水素 (ArH₂) 水素含有量 4.9 vol%
 - 窒素水素 (N₂H₂) 水素含有量 4.9 vol%
 - 純水素 (H₂)
- ・酸化性ガス 第4章, 第5章で使用
 - アルゴン (Ar) 純度 5N<
 - 酸素 (O₂) 純度 5N<

(3) プラズマ発光スペクトルの測定

- ・分光器 Spectrometer LR1 ASEQ Instrument 社 (Canada)



Fig. 2.1 プラズマ発光スペクトル測定ブロック図

プラズマ発光スペクトルの測定は、電荷結合素子を使用した分光器 Spectrometer LR1 (ASEQ Instrument 社) を使用した。測定ブロック図を Fig. 2.1 に示す。分光器の波長校正は分光分析用スペクトロフォトメーター (島津製作所製 UVmini-1240) を単色光光源として使用して校正をおこない、さらに微調整を緑色 (発光波長 532 nm) と赤色 (発光波長 635 nm) のレーザーポインターを使用して行った。

2.2.3 試料表面への TTCA 吸着処理

Sn 系金属試料を所定時間プラズマ処理し、5 min 以内に TTCA 溶液に所定時間浸せき後同一溶媒でリンス洗浄し、ドライヤーで乾燥することにより試料作製を行った。試料は密閉容器で保管し、表面分析は試料作製後 24 hr 以内に行った。純水素プラズマ処理試料の測定は、処理装置と XPS 分析装置の場所の関係で 48 hr 後の測定とした。

2.2.4 表面分析

(1) X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)

・装置 ULVAC-PHI 社 PHI5000 Versa Probe

・測定条件

X 線源 : Monochromated AlK α

分析面積 : Φ 100 μ m

光電子取り出し角度 : 45 °

Pass energy : 23.5 eV (narrow) 117.4 eV (wide)

・データ解析

Multipak V.8.2C

ケミカルシフト C1s (284.8 eV)

2.3 結果および考察

2.3.1 プラズマ処理条件による発生エネルギーの測定結果

低真空プラズマ処理装置の処理条件による発生プラズマエネルギーを Fig.2.1 に示す測定ブロック図により測定した。プラズマガスは代表的なアルゴンガス (Ar, 純度 99.999 vol%以上) を使用した。測定は, チャンバー真空度 (15 Pa, 20 Pa, 40 Pa) と装置の Power (5, 7, 10) を変えて行った。

Ar プラズマの発光波長 428 nm, 655 nm, 750 nm におけるエネルギー強度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) とチャンバー真空度, 装置のパワーについての関係を Fig. 2.2~Fig. 2.4 に示す。

このデータから, プラズマ発光強度はチャンバー真空度によって大きく変化することがわかる。その変化を Table 2.3 に示す。40 Pa と 20 Pa を比較すると, エネルギー強度は 3~4 倍程度強くなる。ここでは Ar プラズマについて示したが, チャンバー真空度によってエネルギー大きく変化する傾向は, 他のガスでも同じである。

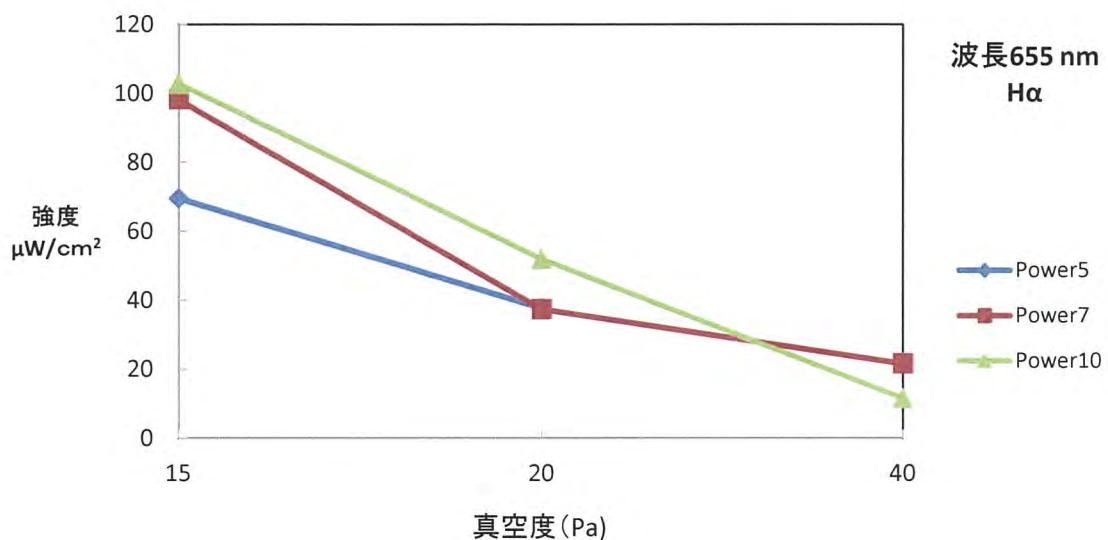


Fig. 2.2 真空度による強度変化

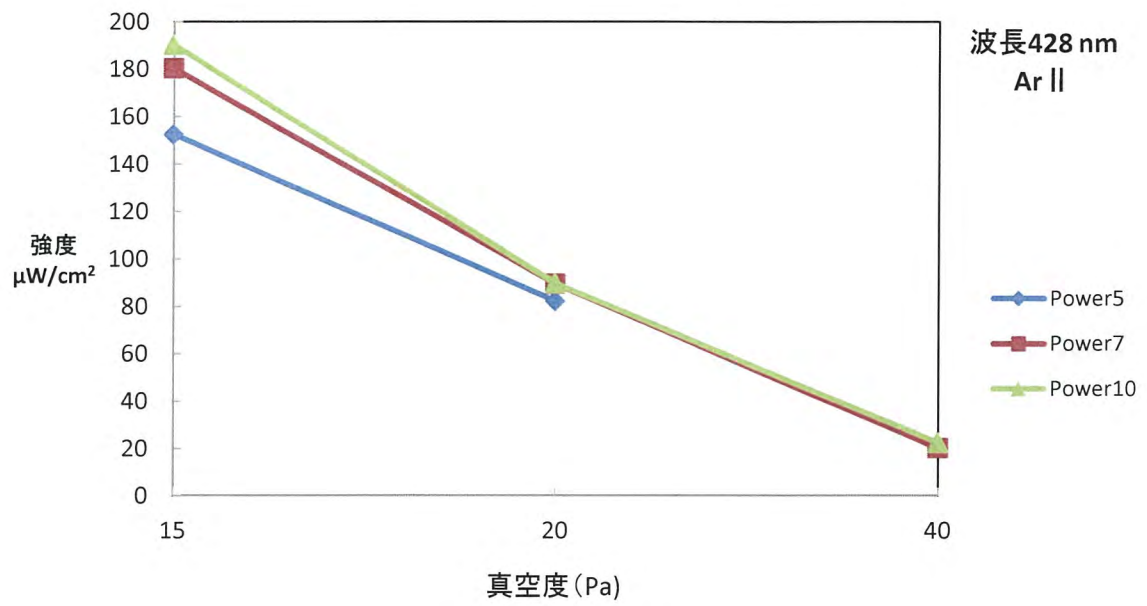


Fig. 2.3 真空度による強度変化

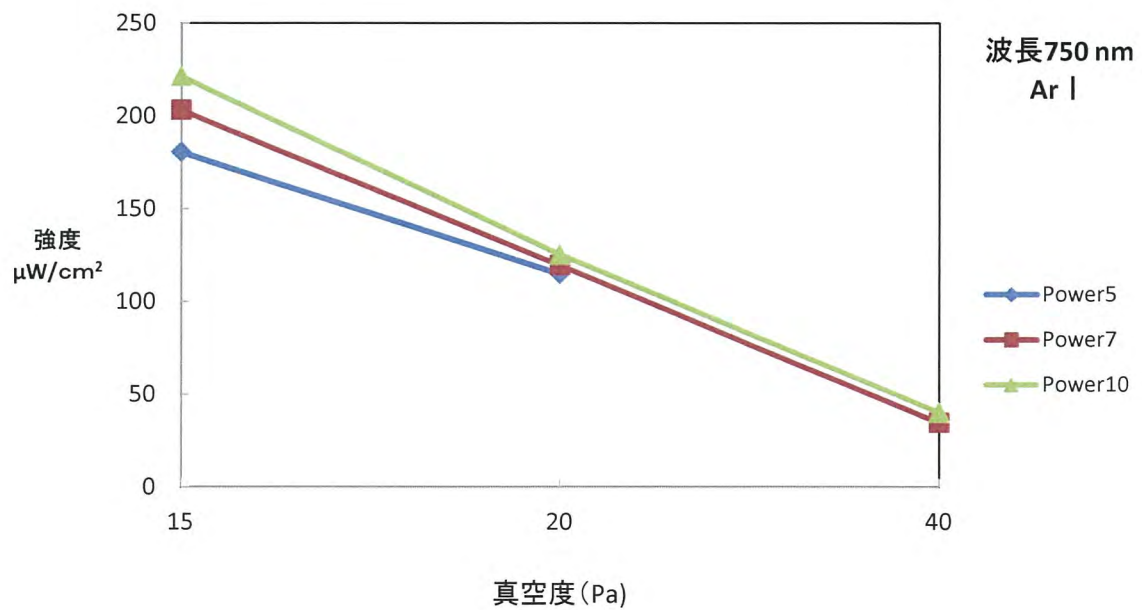


Fig. 2.4 真空度による強度変化

Table 2.3 各波長におけるプラズマエネルギー強度

真空度	40 Pa	20 Pa	15 Pa	備考
428 nm	20	90	180	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	1	4.5	9	相対値
波長 656 nm	20	40	100	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	1	2	5	相対値
750 nm	35	120	200	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	1	34	57	相対値

2.3.2 還元性プラズマのスペクトル測定とエネルギー強度

一般的に、金属表面は自然酸化膜が形成され、その上に微量の有機物が付着している。還元性プラズマ処理による BiSn42 試料表面の有機物の除去と TTCA 吸着に影響を与えると考えられる金属成分 (0 価) の変化を検討した。

水素プラズマから発生する水素原子起因の還元性波長には、 H_{α} (656 nm), H_{β} (486nm) などがある。 H_2 プラズマ, N_2H_2 プラズマおよび ArH_2 プラズマの H_{α} スペクトルを前述のイメージング分光器で測定し、各ピーク高さを比較した (Fig. 2.5)。ピーク高さの相対値は、それぞれ H_2 プラズマ 987, N_2H_2 プラズマ 55, ArH_2 プラズマ 106 であり N_2H_2 プラズマが最も低かった。

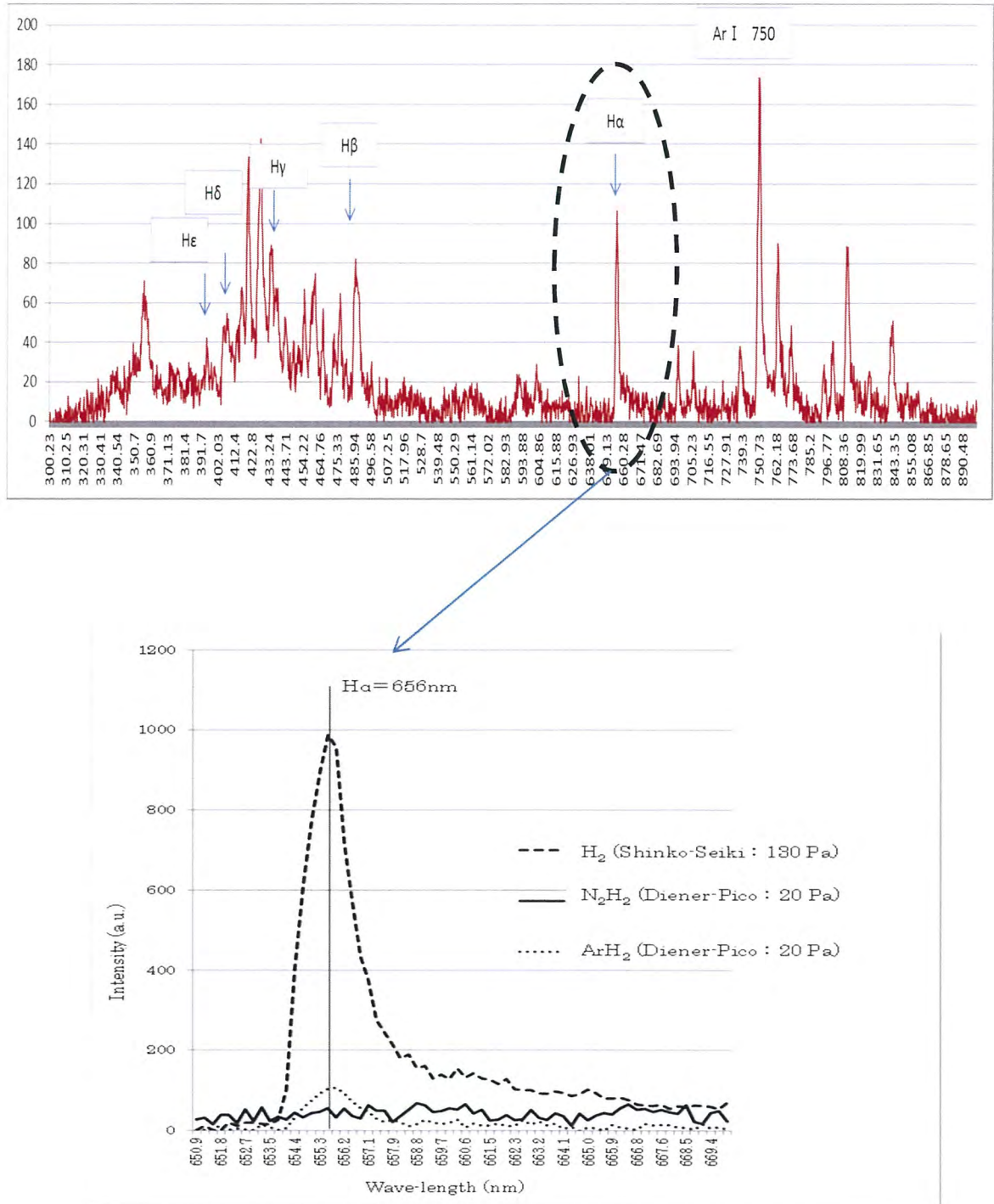


Fig. 2.5 ArH $_2$ プラズマスペクトルと H $_2$ プラズマ,
N $_2$ H $_2$ プラズマの H α 強度比較

2.3.3 還元性プラズマ処理による Sn 系合金試料の表面変化

(1) H₂ プラズマ処理効果

プラズマからの H_α スペクトル強度がもっとも強い H₂ プラズマ処理装置 (神港精機 (株)) を使用して, BiSn42 試料に 130Pa, 30 sec 処理を行い, 大気中で 48 hr 保管後に XPS スペクトルを測定した。H₂ プラズマ未処理 (A) と H₂ プラズマ処理後 (B) の Sn3d および Bi4f の XPS スペクトルの結果を Fig. 2.6 に示す。H₂ プラズマによる還元処理後の Bi4f スペクトルでは金属成分 (0 価) の割合が増加しており, 還元現象が起こっていることを示しているが, Sn3d スペクトルは金属成分 (0 価) の変化はわずかである。これは還元プラズマ処理後のチャンバーへの空気リークや測定までの 48 hr 経過することで, 酸化膜が形成されたものと考えられ, Bi と比較して Sn は酸化されやすい金属であることがわかる。Bi4f³⁺ スペクトルは, (A) では 164.3 eV, 159.0 eV であるが (B) では 163.8 eV, 158.5 eV となり, 0.5 eV 程度のシフトしている。この原因は, 大気中で長期保管された (A) は表面の Bi 原子が酸化されていることから, Bi-O からの影響が考えられる⁹⁾ ことや, 試料の O1s スペクトルから水酸化物 (-OH) が形成されていることなどから, 酸素原子からの影響を強く受けていることが原因として考えられる。(B) は H₂ 系によって表面が還元された後にあらためて酸化されるため, 本来の Bi4f³⁺ スペクトルである 158.5 eV と 163.8 eV にシフトすると考えられる。

BiSn42 試料をアルゴン (Ar) スパッタリングによって XPS 深さ分析を行い, 得られた Sn3d および Bi4f スペクトルの変化を Fig. 2.7 に示す。Bi は 0.2 min のスパッタリングで +3 価成分のほとんどが金属 Bi (0 価) になるのに対し, Sn は 0.6 min のスパッタリング後でも +4 価の Sn が存在し, 深さ方向に酸化されていることを示している。Sn と Bi のアルゴンイオンによるスパッタリング速度は同程度であるとの報告¹⁰⁾ があり, このことから Sn は Bi に比べて 3 倍程度の深さまで酸化膜が存在していると考えられる。

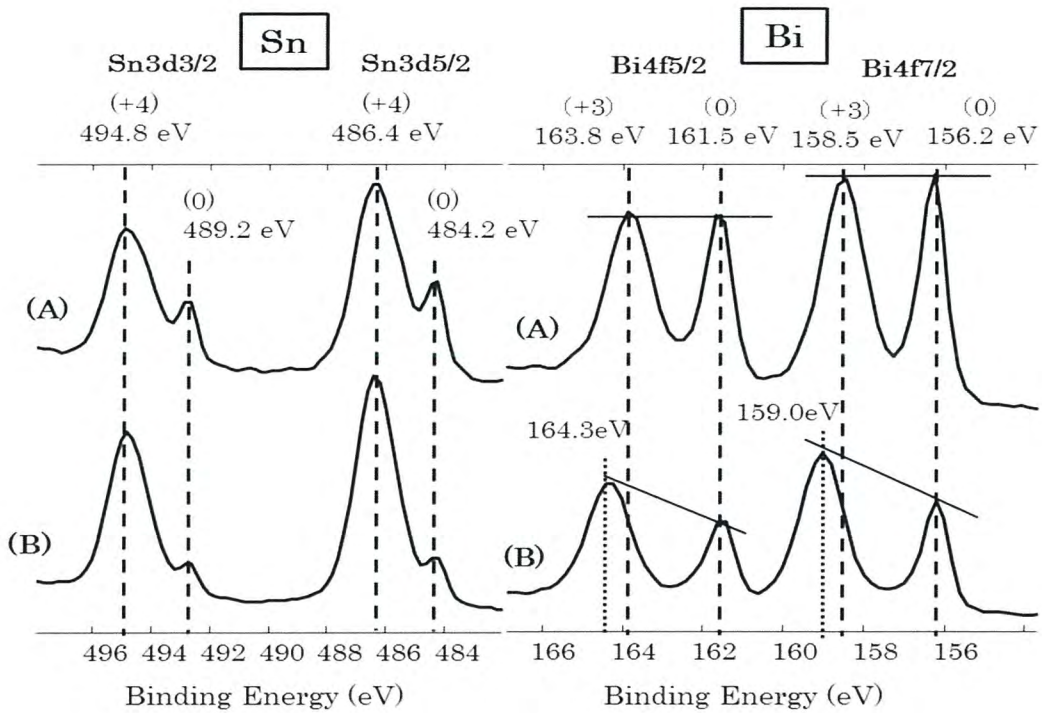


Fig. 2.6 BiSn₄₂ 試料表面の Sn3d, Bi4f の XPS スペクトル
(A) H₂ プラズマ処理 (30 sec, 30 Pa) (B) プラズマ未処理

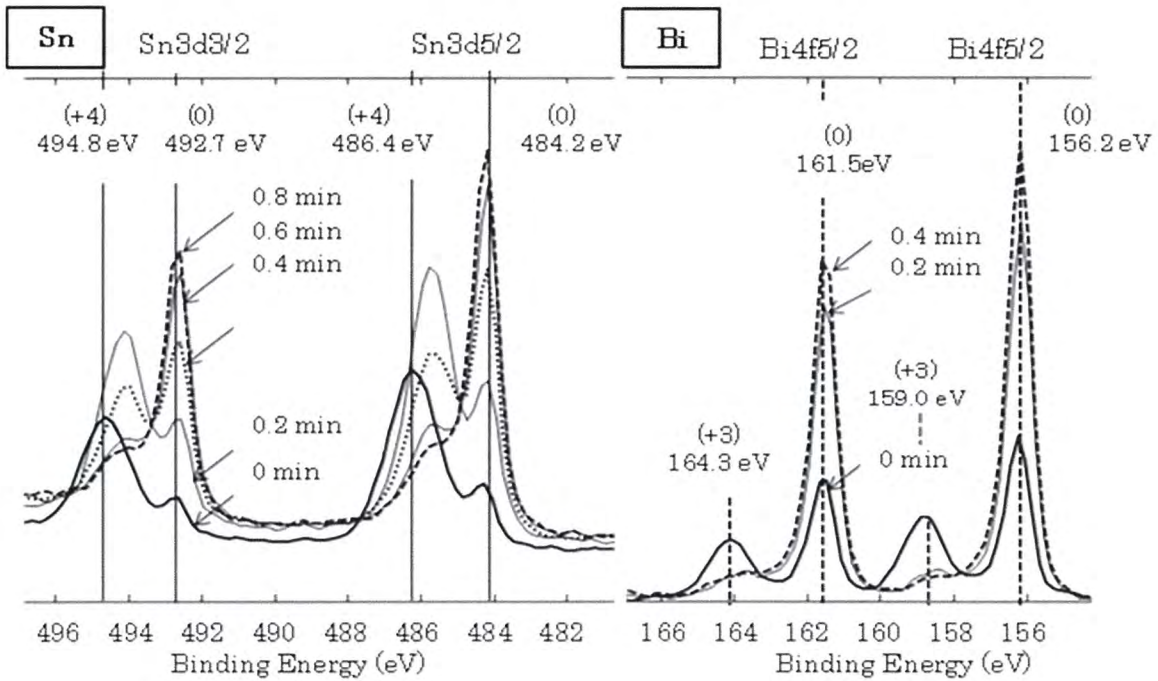


Fig. 2.7 Ar スパッタリングによる BiSn₄₂ の XPS 深さ分析

(2) N_2H_2 プラズマ処理効果

低真空プラズマを使用した場合の還元能力について検討した。水素プラズマからの発光スペクトル H_{α} のピーク値が H_2 プラズマ, ArH_2 プラズマに比べて低い N_2H_2 プラズマを用いて BiSn42 試料に, 2.5 min から 60 min まで処理した場合の XPS スペクトルを Fig. 2.8 に示す。XPS 測定はプラズマ処理してから 2 hr 後に行った。Sn3d スペクトルはプラズマ処理時間に関係なく +4 価の酸化膜が形成されていることを示しているが, Bi4f スペクトルは 2.5 min のプラズマ処理でも H_2 プラズマで 30 sec 間処理した場合よりも Bi4f (0 価) のスペクトルが増加しており, 還元されていることがわかる。この結果より, 還元性プラズマ処理をしても空気中の酸素によって Sn は容易に酸化されて +4 価の状態となり, Bi は +3 価と 0 価が混在する表面状態になっていると考えることができる。

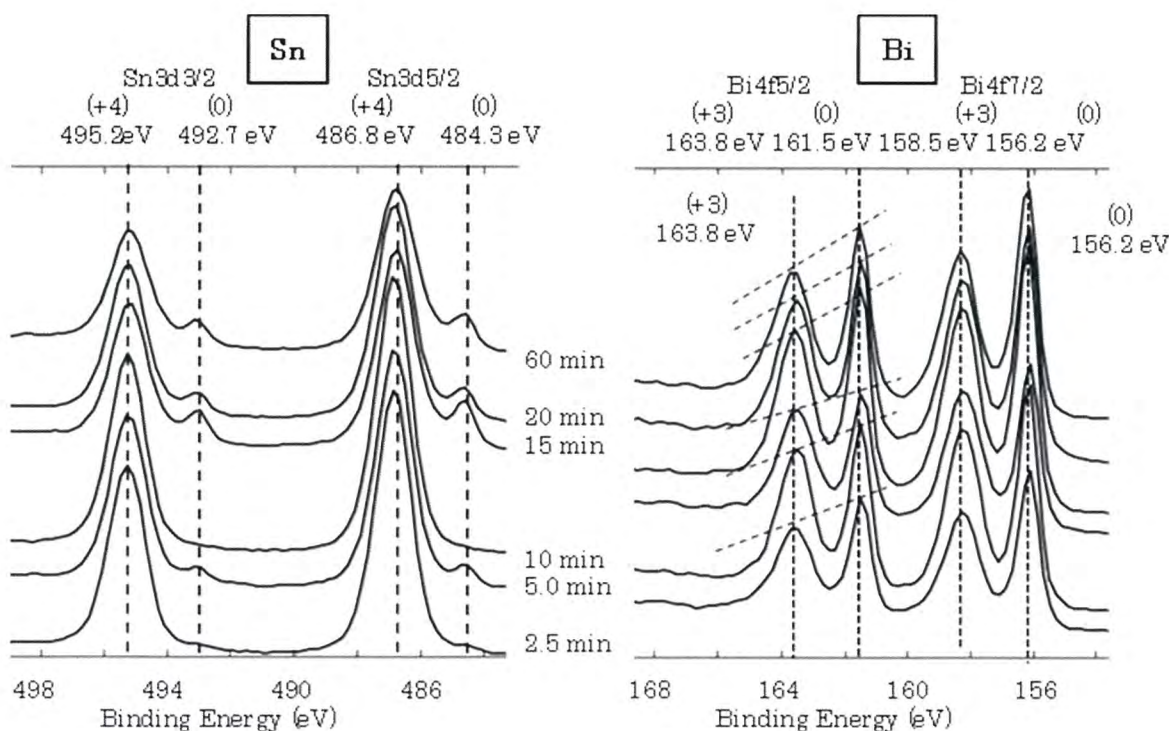


Fig. 2.8 N_2H_2 プラズマ処理 (20Pa) による
BiSn42 試料の Sn3d, Bi4f スペクトル

2.3.4 TTCA 吸着におよぼす溶媒のプロトン供与性の影響

Sn 系金属表面への TTCA 吸着におよぼすプロトン供与性の影響について検討した。表面の前処理は、水素プラズマ起因の H_{α} 強度が N_2H_2 プラズマよりも強い ArH_2 プラズマで行った。TTCA の溶媒としてプロトン性溶媒 (MeA, EGMBE) および非プロトン性溶媒 (DMF, NMP) の TTCA 溶液を使用した。処置手順を Fig. 2.9 に示す。

BiSn42 試料と Sn 試料を ArH_2 プラズマ (50 Pa) で 30 min 処理した後、各溶液に 400 hr 静置浸せきした。その結果、MeA 溶液、特に EGMBE 溶液に浸せきした BiSn42 試料表面と Sn 試料表面には、粉末状物質が付着して白色散乱状態となっている。一方、DMF と NMP 溶液に浸せきした試料は TTCA 浸せき処理前試料と同様の金属色状態であり、外観に大きな差異があった。EGMBE 溶液 (A) と DMF 溶液 (B) で処理した BiSn42 試料表面の外観を Fig. 2.10 に示す。

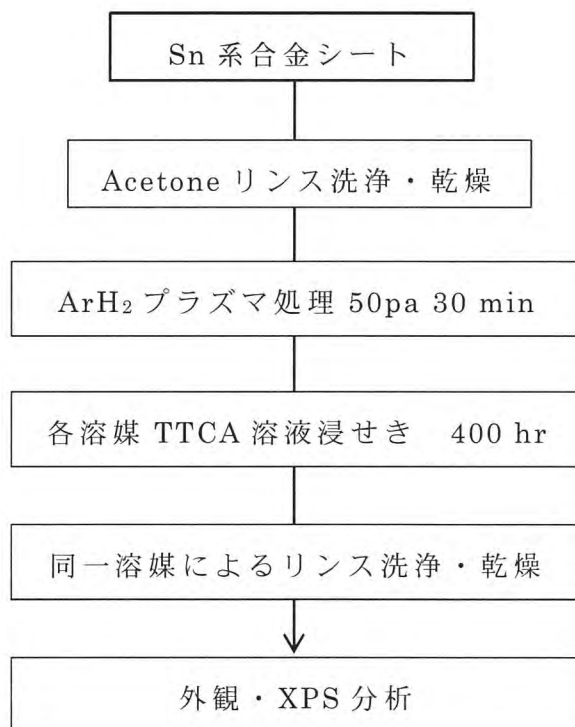
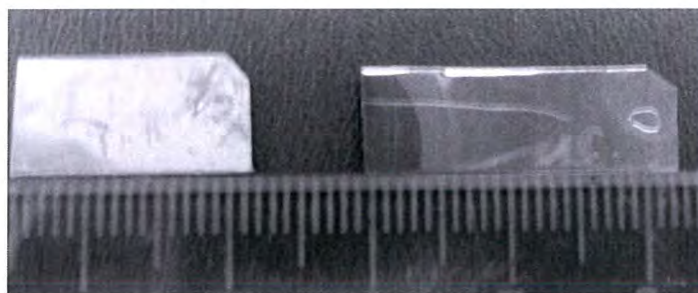


Fig. 2.9 TTCA 吸着処理手順



(A) TTCA-EGMBE

(B) TTCA-DMF

Fig. 2.10 TTCA 溶液浸せき 400 hr 後の BiSn42 試料の外観

この外観の差異を明らかにするため、各試料の表面分析を XPS により行った。各スペクトルから Sn 試料表面の原子濃度を算出した結果を Table 2.4 に示す。MeA 溶媒では DMF 溶媒、NMP 溶媒での TTCA 吸着量に対し 2 倍前後の吸着量であるが、EGMBE 溶液中ではさらに大きな吸着量を示している。

Table 2.4 TTCA 吸着 Sn 試料表面の原子濃度

溶媒	C	N	O	S	Sn
Sn-Bare	3.5	0.0	68.1	0.0	28.4
MeA	6.7	3.4	61.2	3.5	25.2
EGMBE	24.1	31.9	15.6	27.7	0.8
DMF	7.5	2.8	66.1	1.4	22.3
NMP	9.8	3.8	61.5	2.0	22.9

吸着処理 400 hr 後の Sn 試料表面の C1s, S2p, Sn3d, N1s のスペクトルを Fig. 2.11 に示す。各スペクトルを比較すると、極性プロトン性溶媒と極性非プロトン性溶媒で明らかに吸着性に差異があり、プロトン性溶媒の MeA および EGMBE 溶液で TTCA の吸着を示している。極性非プロトン性の NMP と DMF においても、S2p にわずかにスペクトルがみられるが、非プロトン性溶媒でもわずかなプロトン供与性は有していることと、これらの溶媒は水混和性であり溶媒中に含まれている水分や試料表面に吸着している水分のプロトンによって、TTCA に対する多少の吸着性を発現していると考えることができる。

Sn3d スペクトルを比較すると、EGMBE 溶液に浸せきした試料 (C) では Sn3d スペクトルが表れておらず、表面に厚い吸着層があることがわかるが、MeA 溶液に浸せきした試料 (B) では Sn3d (+4 価) スペクトルが確認できる。これは MeA 溶液に比べて EGMBE 溶液での吸着能力が極めて強く、MeA 溶液では薄く EGMBE 溶液では厚く TTCA 膜が形成されていることを示している。その差異が C1s および S2p スペクトルにも表れており、S2p スペクトルを比較すると、MeA 溶液浸せき試料 (B) では S-Metal (Sn) のスペクトルが 161.8 eV にあり、比較的 TTCA が薄膜状態であることが推定される。また、162.4 eV の C=S 結合や 164.5 eV の S-S 結合の領域にわたって広いスペクトルを示している。

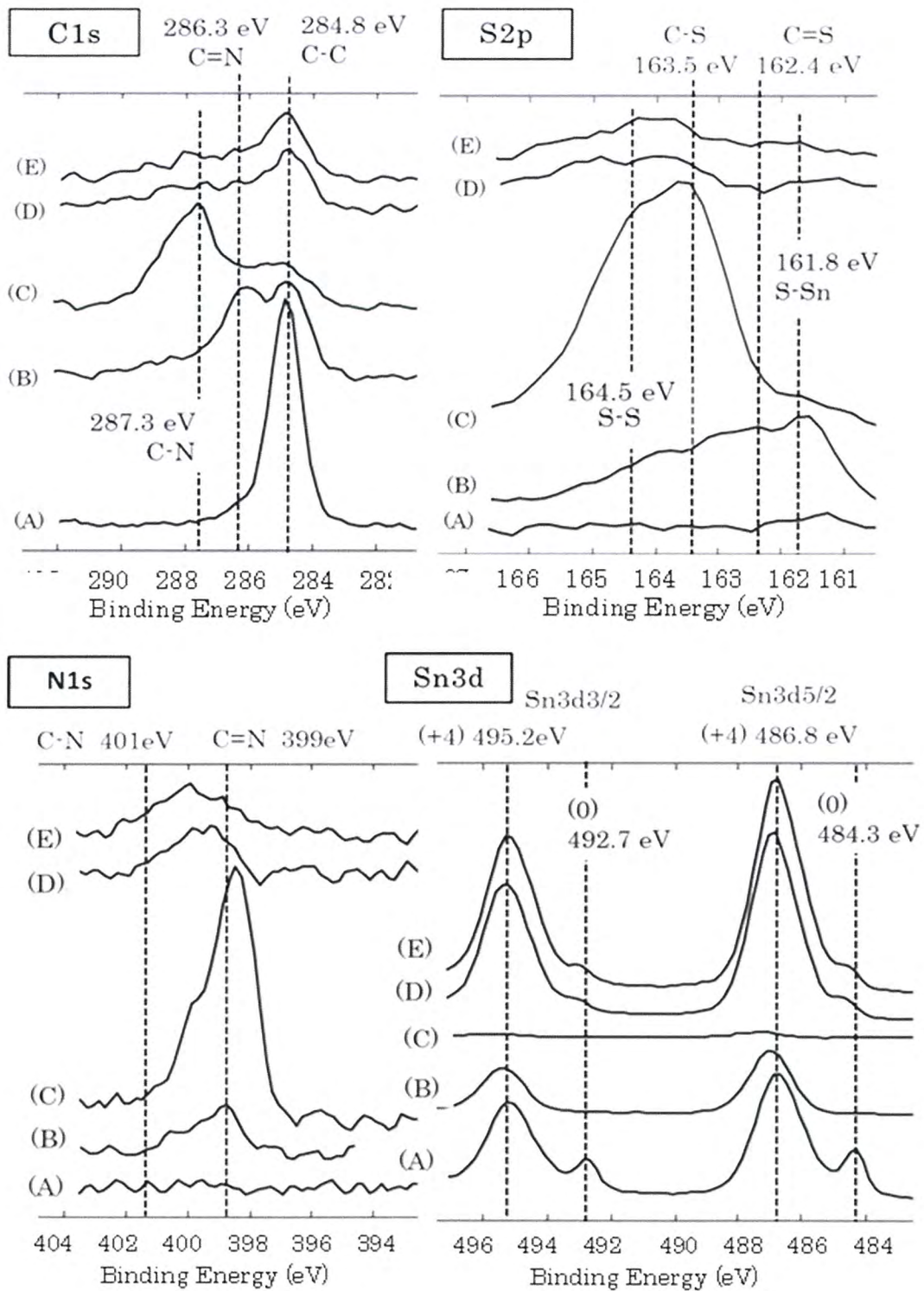


Fig.2.11 各種溶媒を用いた TTCA 溶液浸せき (400 hr) 後の Sn 表面の XPS スペクトル

前処理 : ArH₂ プラズマ処理 (30 min at 50 Pa)

(A) Sn(プラズマ無処理) (B) MeA 溶媒 (C) EGMBE 溶媒
(D) NMP 溶媒 (E) DMF 溶媒

2.3.5 プラズマ処理時間の効果と吸着機構

Sn 試料を ArH₂ プラズマ (50 Pa) で, 10 min, 20 min, 30 min 処理してから, TTCA の 0.2 wt% MeA 溶液に 400 hr 静置浸せきした試料の XPS 分析を行った。C, N, S, O, Sn の原子濃度を算出し, ArH₂ プラズマ処理時間と吸着量の変化を Fig. 2.12 に示す。ArH₂ プラズマおよび吸着処理をしていない試料を Sn-Bare とし, ArH₂ プラズマ未処理で吸着処理をした試料を処理時間 0 min とした。ArH₂ プラズマ処理時間 0 min の試料でも TTCA は 1.5 at%程度吸着するが, 処理時間 10 min の試料では 3 倍程度に吸着量が増えた。このことから, Sn 試料表面への TTCA 吸着に対する ArH₂ プラズマ処理効果を明らかにできた。

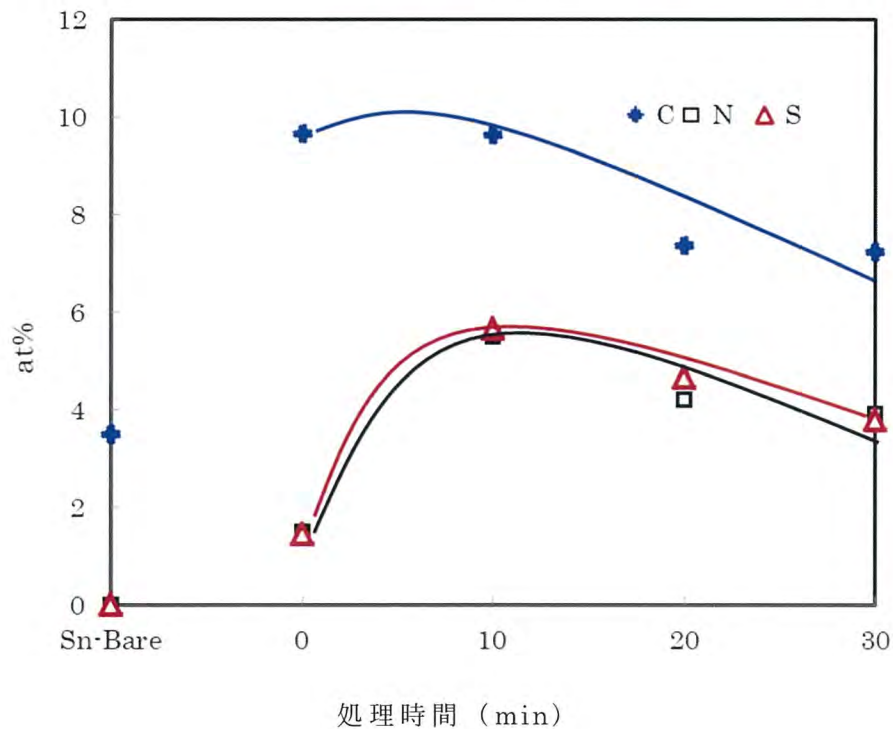


Fig. 2.12 Sn 表面への TTCA 吸着におよぼす ArH₂ プラズマ処理効果
 Sn-Bare: プラズマ未処理, TTCA 吸着処理無し
 0min: プラズマ未処理, TTCA-MeA 溶液浸せき

BiSn₄₂ 試料を ArH₂ プラズマ (50 Pa) で 20 min, 30 min および 60 min 処理してから, TTCA の EGMBE 溶液に 400 hr 静置浸せきした試料の XPS 分析を行

った。その C1s スペクトルと S2p スペクトルを Fig.2.13 に示す。

図中 (a) は ArH₂ プラズマ未処理で溶液浸せきしていない試料で, (b) は ArH₂ プラズマ未処理で溶液浸せき試料, (c) は ArH₂ プラズマ処理 20 min 後溶液浸せき試料, (d) は ArH₂ プラズマ処理 30 min 後溶液浸せき試料, (e) は ArH₂ プラズマ処理 60 min 後溶液浸せき試料である。

未処理 BiSn₄₂ 試料 (a) の C1s スペクトルには, C-N や C=N を示すスペクトルは表れないが, (b) ~ (e) の各スペクトルには浸せき処理によって吸着した TTCA の C-N と C=N のスペクトルが表れている。さらに ArH₂ プラズマ処理時間の増加とともに C=N 結合が増大した。

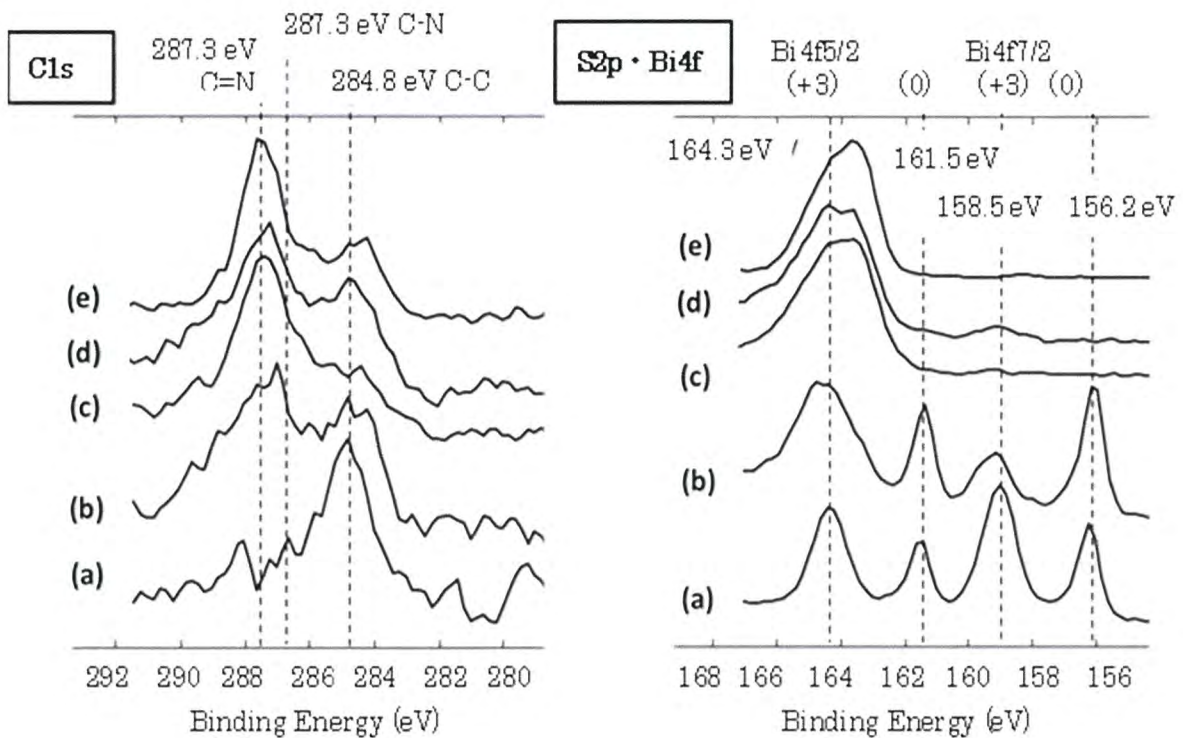


Fig.2.13 BiSn₄₂ の C1s , S2p スペクトルの比較

試料 : ArH₂ プラズマ処理後 0.1 wt%-TTCA-EGMBE に 400 hr 浸せき

- (a) プラズマ未処理, TTCA 吸着処理無し.
- (b) プラズマ未処理, TTCA 吸着処理
- (c) プラズマ処理 20 min 後, TTCA 吸着処理
- (d) プラズマ処理 30 min 後, TTCA 吸着処理
- (e) プラズマ処理 60 min 後, TTCA 吸着処理

S2p スペクトルは、Bi4f5/2 スペクトルとの+3 価のスペクトル帯 (164 eV) と重なっているが、浸せき処理をしていない (a) に対し、浸せき処理をしている (b) の Bi4f³⁺ スペクトルは高エネルギー側にシフトしている。さらに ArH₂ プラズマ処理後に浸せき処理をした (c), (d), (e) は Bi4f7/2 のスペクトルも表れず、全体が TTCA で覆われていることを示している。

BiSn42 試料の (c) の S2p および Bi4f の波形分離結果を Fig. 2.14 に示す。ケミカルシフト補正は、TTCA の吸着状態の影響を受けにくい Sn3d5/2 (+4 価) スペクトルの 486.4 eV で行った。Fig. 2.13 (c) に示すような Bi4f7/2 のスペクトル成分はないことから、スペクトル全体が Bi4f5/2 も含まない S2p だけとして波形分離を行った。その結果、161.9 eV 近傍の S-Metal の結合はなく、C=S 結合 (162.3 eV)、C-S 結合 (163.5 eV)、そして S-S 結合 (164.5 eV) で形成されていることがわかる。

以上の結果から吸着のメカニズムを推定する。TTCA は互変異性体構造で存在することが知られており¹¹⁾、Fig. 2.15 に示す I 型のようにチオール (C-SH) 構造と、IV 型のようなチオン構造 (C=S)、そして中間構造の II 型や III 型のような構造で存在することが報告されている¹¹⁾。これはプロトンが脱離してトリアジン環の窒素と結合するような移動性を有していることから、EGMBE 溶液中では潤沢なプロトンの供給受容環境にあるため、酸化膜の酸素 (O) が TTCA の水素 (H)、溶媒のプロトン (H⁺) によって H₂O として脱離し、その結果 TTCA の S が金属と結合すると考えられる。これは、吸着実験の処理量が増えると EGMBE 溶液が白濁する傾向にあるが、これは発生した水分によって、EGMBE の TTCA 溶解能力が低下するためであると考えられる。

TTCA 単独では、互変異性体構造 (IV) で存在するとされているが、チオールの S 基と Sn が結合する場合、Fig. 2.16 に示すように I 型、II 型、III 型のみが可能となる。

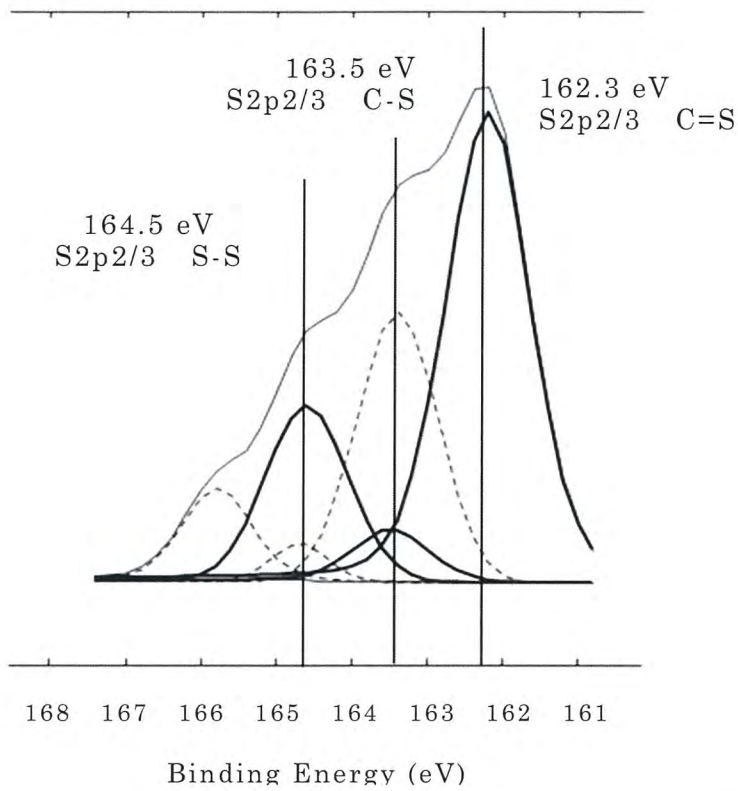


Fig. 2.14 BiSn42 試料の S2p スペクトルの波形分離

Sample (c) : プラズマ処理 20min 後, TTCA-EGMBE で吸着処理

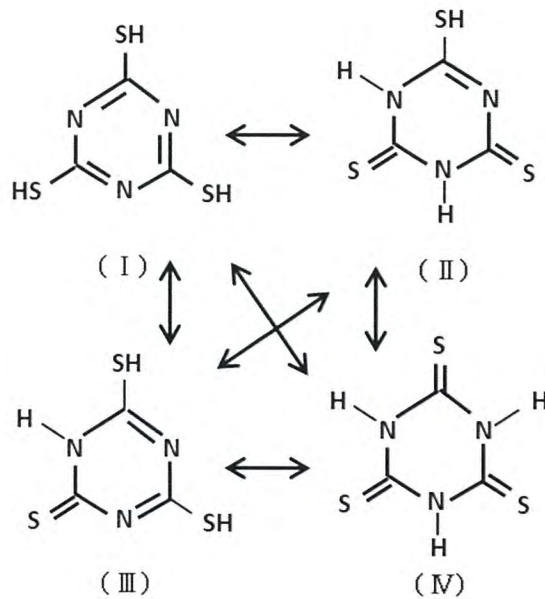


Fig. 2.15 TTCA 分子の互変異性体構造

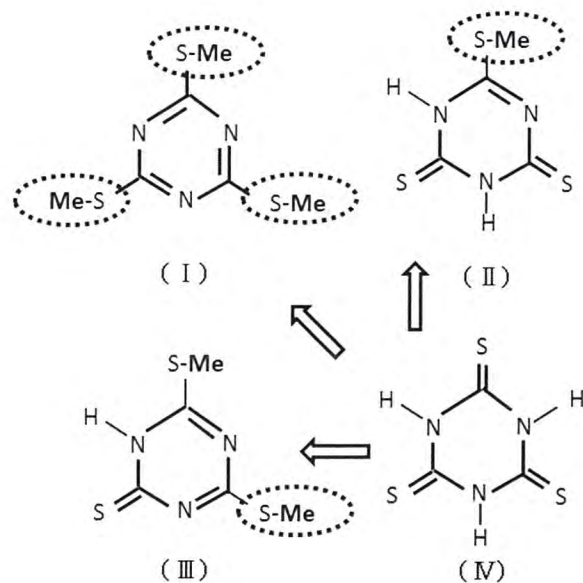


Fig. 2.16 チオール基の S 原子と金属が結合した場合の TTCA の互変異性構造

2.3.6 浸せき時間による吸着状態の変化

Sn 試料を ArH₂ プラズマ (50 Pa) で 10 min 処理し, TTCA の EGMBE 溶液に 60 min と 400 hr 浸せきした試料の XPS スペクトルについて波形分離した結果を Fig. 2.17 に示す。

浸せき 60 min の試料の S2p スペクトルを波形分離すると, S-Sn 結合に起因する S2p_{2/3} (161.8 eV), S2p_{1/2} (163.0 eV) と C-S 結合に起因する S2p_{2/3} (163.5 eV), S2p_{1/2} (164.7 eV) であった。その結果からは C=S 結合に起因するスペクトル (162.4 eV) は認められないことから, Fig. 2.15 に示す互変異性体の II 型, III 型は存在しないと考えられる。

一方, 400 hr 浸せきした試料では, S-Sn 結合によるスペクトルは消失し, 164.5 eV にジスルフィド結合 S-S に起因するスペクトルが発現する。同様に, C-S 結合は認められるが, 162.4 eV に C=S スペクトルは認められない。

C1s スペクトルは, 60 min 浸せきでは C=N 結合が C-N 結合よりも大きい, 400 hr 浸せきでは C-N 結合が圧倒的に大きくなる。N1s スペクトルは, 60 min 浸せきでは C=N 結合と C-N 結合の両スペクトルとも同程度の存在が認められるが, 400 hr 浸せきではほとんどが 399 eV の C=N 結合に起因するスペクトルとなる。

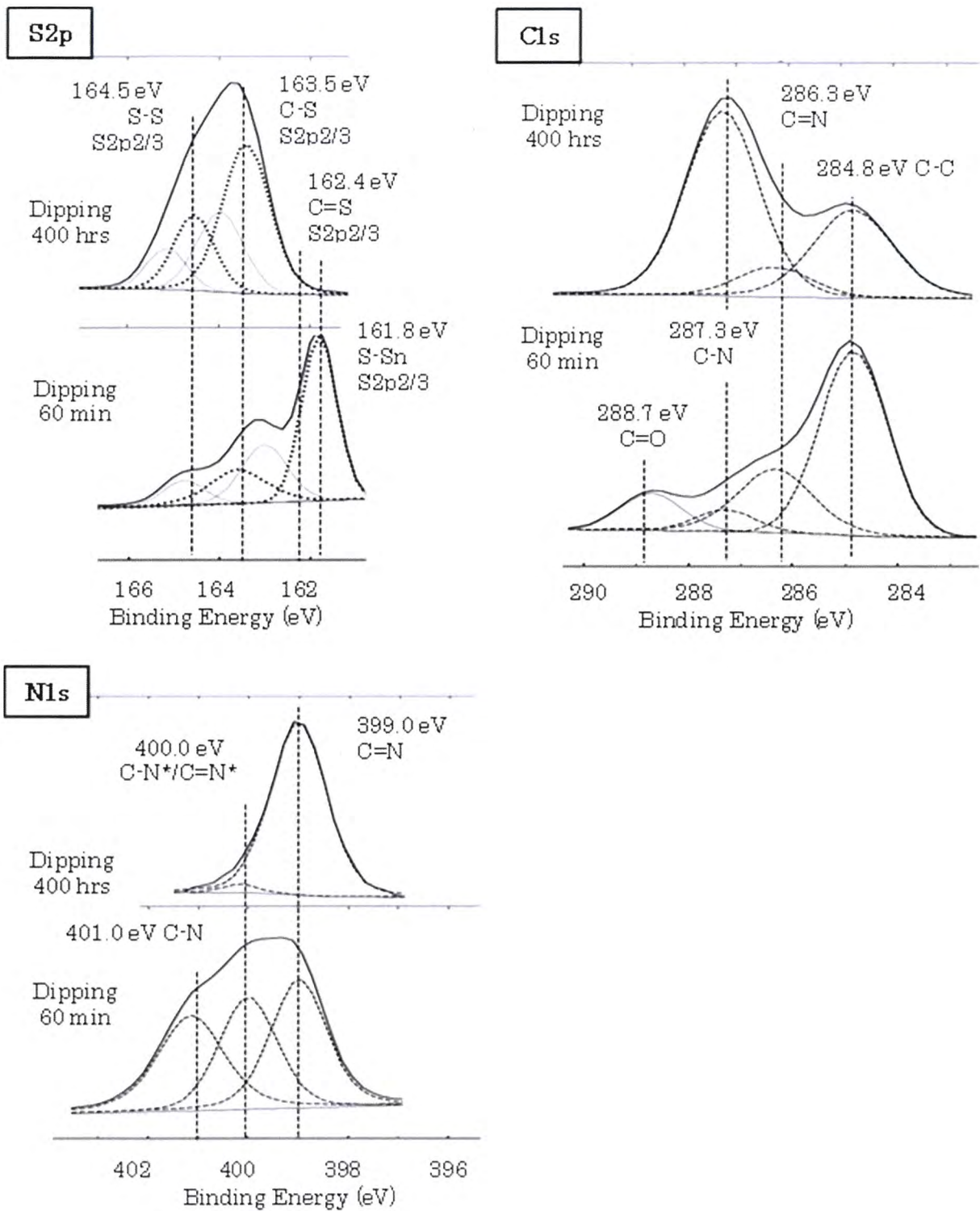


Fig. 2.17 Sn 試料表面の S_{2p}, C_{1s}, N_{1s} スペクトルの波形分離
 ArH₂ プラズマ処理 50Pa, 10 min,
 0.1wt%TTCA-EGMBE 浸せき 60 min, 400 hr,

TTCA 溶液に浸せき時間 60 min での薄膜状態と、浸せき 400 hr の厚膜状態で吸着した模式図をそれぞれ Fig. 2.18 示す。II 型, III 型の場合は, S-Sn 結合 (161.8 eV) とともに C=S 結合 (162.4 eV) を示すスペクトルが表れるが, 波形分離の結果では前述したように C=S 結合は存在しない。したがって, I 型の状態で 1 個から 3 個のチオール基の S が Sn と結合していると考えることができる。浸せき 400 hr の場合はジスルフィド結合 (S-S) によって TTCA (I 型) が積層されていくが, S-Sn 結合スペクトルが消失していることから, 積層厚みは XPS の分析可能な深さ (約 10 nm) 以上であると考えることができる。積層状態の模式図からは, S-S 結合, C-N 結合, C=N 結合が主要なスペクトルとなり, TTCA に対する溶解性をもつ EGMBE でリンス洗浄しても溶解されなかった。この結果からも TTCA が S-S 結合で高分子化していることが考えられる。

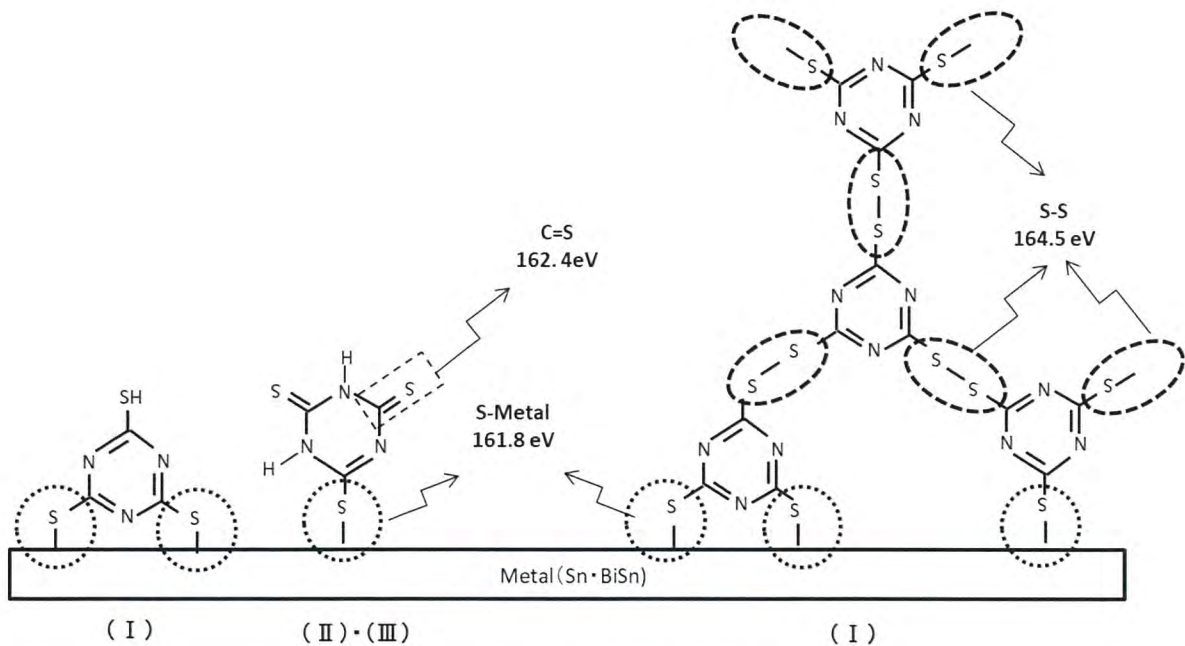


Fig.2.18 Sn 系金属表面の TTCA 吸着模式図

2.4. 結言

本章では、溶液浸せきによって TTCA を BiSn 系および Sn 系金属表面に吸着させる条件について検討し、以下の結果を得た。

真空プラズマ処理条件による発生エネルギーを測定した。装置のパワーよりもチャンバー真空度によって大きくエネルギー変化することを明らかにした。例えば、Ar (II) 428 nm, Ar (I) 750 nm においては、40 Pa から 20 Pa になることでエネルギーは約 4 倍なった。したがって、目的とする表面改質によって最適の真空度を選択することが重要である。

金属表面を ArH₂ プラズマ (50Pa, 10 Pa) による前処理を行うことで、TTCA の吸着が促進されることを明らかにした。

極性非プロトン溶媒 (NMP, DMF) では TTCA に対する溶解性があっても吸着現象は極めて小さいが、極性プロトン溶媒 (MeA, EGMBE) 中では吸着性を示し、特に EGMBE 溶液中では高い吸着現象を示すことを見いだした。

BiSn 系および Sn 系金属表面は酸化膜が存在しても吸着現象が発現し、TTCA および溶媒のプロトンが酸化膜の酸素と反応して酸素を脱離させ、TTCA のチオール基と金属の S-Metal の結合が生じるためと推測された。浸せき時間が短い吸着の初期段階では、S-Metal の S2p 結合スペクトルが観察されるが、長時間の浸せきによって TTCA の吸着が進行して S-Metal のスペクトルは消失し、TTCA 間の結合を示すジスルフィド結合 S-S に起因するスペクトル (164.5 eV), トリアジン環との C-S 結合に起因するスペクトル (163.5 eV) が主体的となる。TTCA 単分子に対しては溶解性をもつ溶媒でリンス洗浄しても基板に残っていることから、TTCA が高分子化していることを明らかにした。

S-Metal の XPS スペクトルは、S-Cr 結合で 161.8 eV¹²⁾, S-Cu 結合で 162.3 eV 近傍¹³⁾ などの報告があるが、本章では 161.8 eV 近傍を S-Metal とした。

以上より、洗浄や塗料用溶媒として工業的に使用されている EGMBE を TTCA の溶媒として使用し、プラズマ未処理の Sn 系合金表面に TTCA を吸着させることができ、溶液浸せきによる薄膜層接合の可能性を見いだした。

2.5 参考文献

- 1) K. Suzuki and S. Kawamura: *Iwate Ind. Res. Inst. Report*, **7**, 67 (2000)
- 2) K. Suzuki, K. Mori, K. Suzuki and N. Yoshimoto: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **58**, 22 (2001)
- 3) K. Suzuki and S. Kawamura: *Iwate Ind. Res. Inst. Report*, **8**, 45 (2001)
- 4) K. Suzuki, K. Mori, H. Hirahara and N. Yoshimoto: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **58**, 435 (2001)
- 5) K. Suzuki, K. Mori, R. Ye and H. Hirahara: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **60**, 108 (2003)
- 6) T. Chen, P. Dai, J. Wu, D. Wang and L. Wan: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16583 (2011)
- 7) N. Osaka, M. Ishitsuka and T. Hiaki: *J. Mol. Struct.*, **921**, 144 (2009)
- 8) F. Wang, Y. Wang and Y. Li: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 793 (2011)
- 9) R. Xiong, C. Luo, W. Tang and J. Shi: *J. Mater. Sci. Tech.*, **22**, 487 (2006)
- 10) H. Akahori: 電子顕微鏡, **10**, 142 (1975)
- 11) M. Kucharski and E. Chmiel-Szukiewicz: *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 439 (2000)
- 12) 鈴木和孝, 川村 智: 岩手県工業技術センター, **8** (2001)
- 13) 松野祐亮, 岩手大学大学院工学研究科 後期博士課程学位論文, 第 5 章 (2011.3)