

第3章

金属表面への トリアジントリチオール (TTCA) の吸着

第3章 金属表面へのトリアジントリチオール (TTCA) の吸着

3.1 緒言

前章において、トリアジン系分子接合剤である 1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol (別名: Trithiocyanuric acid: TTCA) は、プロトン供与性溶媒であるメタノール (Methyl alcohol: MeA) 溶液中やエチレングリコールモノブチルエーテル (Ethylene glycol monobutyl ether: EGMBE) 中では容易にスズ (Sn) 系金属表面に容易に吸着するのに対し、非プロトン供与性溶媒である N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone: NMP) 溶液中、およびジメチルフォルムアミド (N,N-dimethyl formamide: DMF) 溶液中では TTCA の吸着量が大きく低減することを X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 結果から明らかにした。吸着機構として、金属表面の酸化膜の酸素原子が溶媒中のプロトンとの脱水反応によって、金属とチオール基の硫黄原子との結合が起こるものと推定した。

本章では、金 (Au) 箔試料表面に対する TTCA の吸着性におよぼすプロトン供与性および非プロトン供与性の影響について検討を行い、Sn 系金属表面への TTCA 吸着との比較を行う。さらに、電子回路や電子ディスプレイで使用されている他の金属についても実験を行い、吸着機構について明らかにする。金属としては、配線材料として使用されているスパッタリング成膜によるモリブデン・ニオブウム合金 (以下 SPD-Mo) 薄膜試料、銅 (SPD-Cu) 薄膜試料、およびアルミニウム・ネオジウム合金 (以下 SPD-Al) 薄膜試料を選定し、表面への TTCA 吸着による薄膜層接合の可能性を検討する。

3.2 実験

3.2.1 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-3.1 に示すように 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を使用して濃度 0.1 wt% -TTCA 溶液を調製した。

・ Au 箔試料

徳力本店 (株) の純度 99.99 % の箔を使用し、表面保護のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) をテトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran : THF) 液に浸せきして除去し、取り出し後 THF でさらにリンス洗浄した。

・ その他の金属試料

アルミニウム (Aluminum : Al), チタン (Titan : Ti), ニッケル (Nickel : Ni), 銅 (Copper : Cu), 亜鉛 (Zinc : Zn), モリブデン (Molybdenum : Mo), Ag, Sn, タングステン (Tungsten : W), ビスマス (Bismuth : Bi) を使用した。仕様を Table 3.2 に示す。

・ SPD-Mo 薄膜試料

1.1 mm 厚ソーダガラス基板上にスパッタリング装置として ULVAC (株) SDP-s1550VM, モリブデン・ニオブウム (MoNb) ターゲットを使用し、基板温度 160 °C, Ar-O₂ ガス 0.63 Pa, 膜厚 50 nm で成膜し、8×10 mm にカットして試料とした。使用前にアセトンで 10 min 超音波洗浄し、MilliQ 水でリンス洗浄、乾燥して使用した。

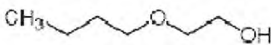
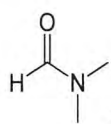
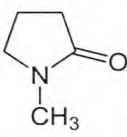
・SPD-Cu 薄膜試料

ポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate : PET) フィルム上に形成した酸化窒素 (Silicon oxynitride : SiN_xO_y) 上にスパッタリング成膜した Cu 薄膜 (膜厚 49 nm, 導電率 0.94 Ω/cm²) を使用した。

・SPD-Al 薄膜試料

1.1mm 厚ソーダガラス基板の上にスパッタリング装置として ULVAC (株) SDP-s1550VM, アルミニウム・ネオジウム (Al-Nd) ターゲットを使用し, 基板温度 160 °C, Ar ガス 0.45 Pa, 膜厚 260nm で成膜し, 8×10 mm にカットして試料とした。使用前にアセトンで 10 min 超音波洗浄し, MilliQ 水でリンス洗浄, 乾燥して使用した。

Table 3.1 TTCA 溶液用有機溶媒

分類	溶媒名	化学式	特性	SP 値*
Polar Protic	Methyl Alcohol (MeA)	CH ₃ OH	b.p. 64.7°C Water-miscible	14.5
Polar Protic	Ethylene glycol monobutyl ether (EGMBE)	 C ₆ H ₁₄ O ₂	b.p.171.2°C Water-miscible	9.5
Polar Aprotic	N,N-dimethyl form amide (DMF)	 C ₃ H ₇ NO	b.p.153°C Water-miscible	12.1
Polar Aprotic	N-methyl -pyrrolidone (NMP)	 C ₅ H ₉ NO	b.p.202°C Water-miscible	11.3

*SP 値 : Hildebrand Solubility Parameter

Table 3.2 金属箔試料および金属薄膜試料

金属	原子番号	原子価 (安定)	形状/基板	製造会社
Al	13	3	Thin-Film*/Glass	スパッタリング会社
Ti	22	4	Foil	(株) ニラコ
Ni	28	4, 3, 2	Foil	(株) ニラコ
Cu	29	2, 1	Thin-Film*/PET	スパッタリング会社
Zn	30	2, 1	Sheet	(株) ニラコ
Mo	42	6, 5, 4	Thin-Film*/Glass	スパッタリング会社
Ag	47	1	Thin-Film*/Glass	スパッタリング会社
Sn	50	4, 2	Sheet	(株) 日本スペリア
W	74	6, 4, 3	Sheet	(株) ニラコ
Bi	83	3	Sheet (粒子を圧延)	(株) ニラコ
Au	79	3, 1	箔	(株) 徳力本店

*Sputtering on glass-substrate

3.2.2 試料の処理

試料表面は、(関東化学(株)製特級)を使用してリンス洗浄をした。プラズマによる前処理は、低真空プラズマ処理装置(Diener-Pico)を使用して還元性プラズマガスとして窒素水素ガス(水素含有率 4.9 vol%, N_2H_2), アルゴン水素ガス(水素含有率 4.9 vol%, ArH_2)を使用して、所定の圧力、所定の時間処理をした。必要に応じて前処理した金属試料は、TTCA 溶液に所定の時間浸せき後、次の 2 種類の方法で後処理を行った。

- ①同一溶媒でリンス洗浄処理をすることで未吸着 TTCA を除去し、乾燥して試料とした。
- ②浸せき処理後、Air knife で溶液を除去し、試料とした。

詳細な処理手順は各実験項目で述べる。

3.2.3 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) 原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope)

・装置 ANASYS INSTRUMENTS 社 nano-IR2

・測定 コンタクトモード

Scan rate 0.3 Hz

Resolution 512 points 512 points

(3) 接触角

エルマー G-1-1000

(4) レーザー顕微鏡

・装置 (株) キーエンス製 VJ-9710

(5) ラマン分光装置

・装置 Nicolet Almega XR

(地独) 岩手県工業技術センター所有

3.3 結果および考察

3.3.1 金 (Au) 試料表面におよぼす還元性プラズマ処理の影響

還元性プラズマ処理による Au 試料表面の影響について XPS 分析を行った。プラズマ処理前試料 (Bare) (A), ArH₂ プラズマ処理品 (B) および N₂H₂ プラズマ処理品 (C) のワイドスペクトル (Au4f7 で規格化) を Fig. 3.1 に示す。プラズマ処理条件は, 40 Pa, 10 min とした。Bare (A) の表面は, コンタミネーションによる C1s スペクトルが現れているが, プラズマ処理 ((B) (C)) によって大きく低下している。各試料とも 530 eV 近傍に O1s スペクトルがあり, Au 試料表面も酸化膜が存在を示している。Bare 試料の Au4f スペクトルの波形分離結果を Fig. 3.2 に示す。また, 40 Pa, 10 min の還元性プラズマ処理では, Au 表面の O が残存しており, 十分に還元されていないように思われる。

Bare (A), ArH₂ プラズマ (B) および N₂H₂ プラズマ (C) 処理した試料の XPS ナロースペクトルの C, Au および O の原子濃度比を Table 3.3 に示す。プラズマ無処理品 (Bare) の C 濃度は約 30 at% と非常に大きいですが, プラズマ処理によって 4 at% 程度となる。各処理による O1s スペクトルの波形分離結果を Fig. 3.3 に示し, O1s スペクトルの成分比を Table 3.3 の右側部分に示す。

プラズマ処理前後の変化として Au 濃度は増加するが, O 濃度は大きな変化はない。しかし, 波形分離の結果では Au-O 成分はほぼなくなり, Au-OH が増加し nH₂O は減少する。

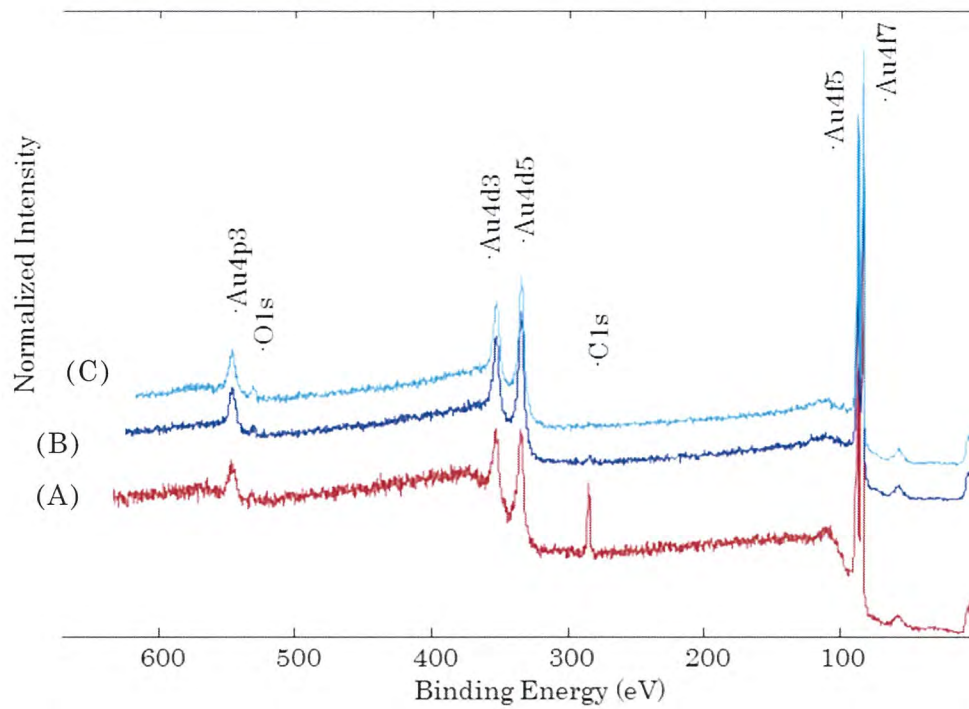


Fig. 3.1 Au の XPS ワイドスペクトル比較 (Au4f7/2 で規格化)
 (A) 無処理 (Bare), (B) ArH₂ プラズマ処理 (C) N₂H₂ プラズマ処理
 プラズマ処理条件 : 40 Pa, 10 min

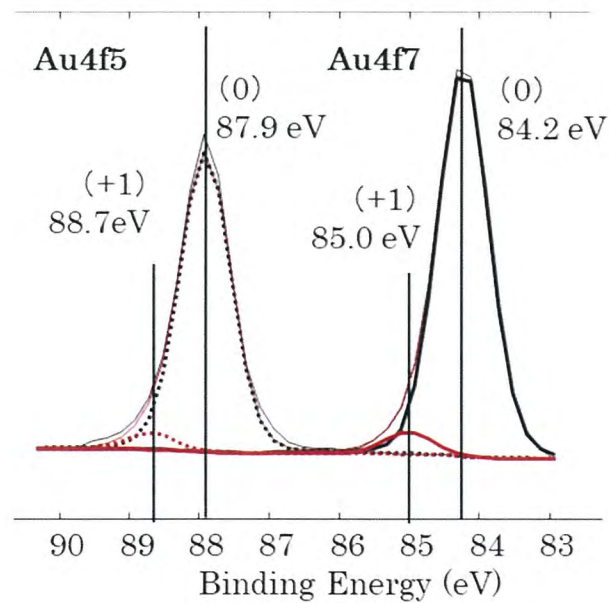


Fig. 3.2 Bare 試料 (A) の Au4f スペクトルの波形分離

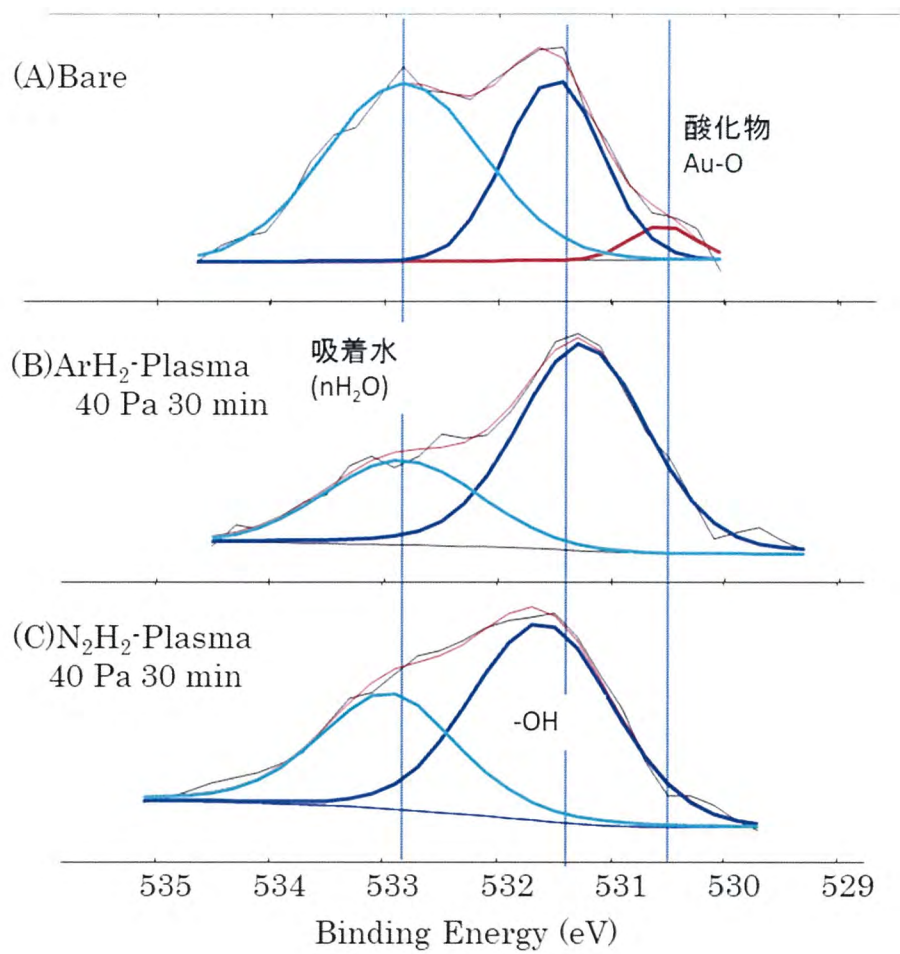


Fig.3.3 波形分離による Au 表面 O1s スペクトルの変化
(A) Bare (B) ArH₂ プラズマ処理 40 Pa, 10 min
(C) N₂H₂ プラズマ処理 40 Pa, 10 min

Table 3.3 還元性プラズマ処理による原子濃度と O1s スペクトルの変化

Plasma -processing	原子濃度 (at%)			Contents of O1s		
	C	Au	O	Au-O- ≐ 530.5eV	Au-OH ≐ 531.5ev	nH ₂ O ≐ 533eV
(A)Bare*	30.5	50.5	19.0	4.6	36.5	58.9
(B)ArH ₂ - 10min	4.4	81.4	14.2	≐0	68.8	31.2
(C)N ₂ H ₂ - 10min	3.7	79.5	16.8	≐0	61.7	38.3
				0	10.4	6.4

下段 = O 原子濃度 (%) × O1s の各成分

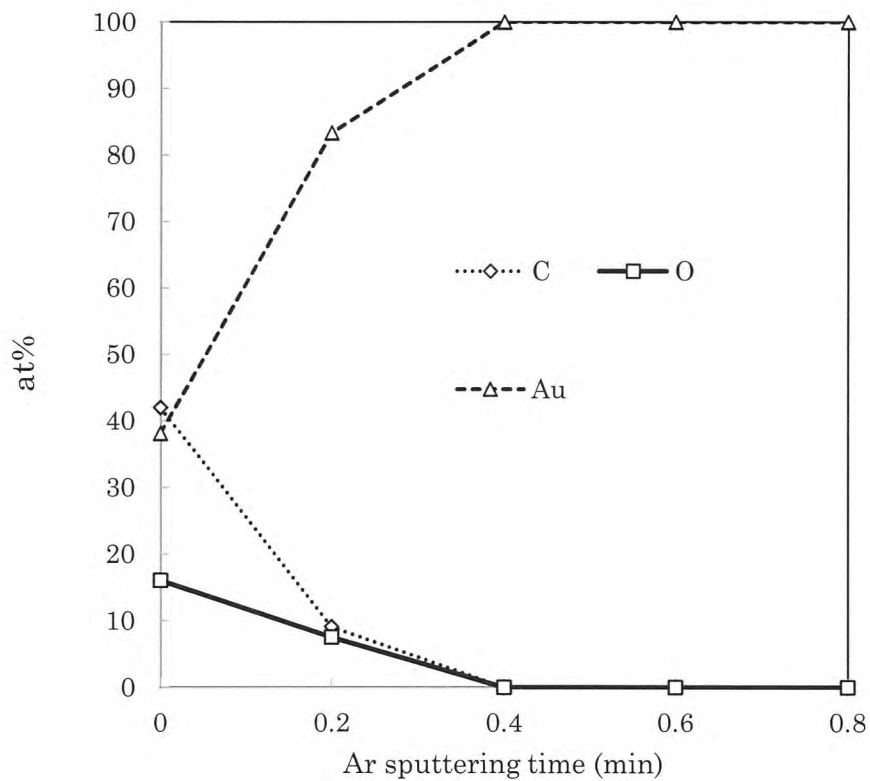


Fig. 3.4 Au表面のXPS深さ分析

プラズマ処理前の試料 (Bare) の XPS 深さ分析を行った。スパッタリング条件は, Ar ガス・加速電圧 1 kV・スパッタ面積 2×2 mm で行った。その結果を Fig. 3.4 に示す。第5章で後述するように, 表面分析で使用している XPS 測定装置の Ar イオンによるスパッタリングレートは, 加速電圧 4 kV 2×2 の条件では SiO₂ 膜換算で 28.5 nm/min である。レートは加速電圧に比例することから 1 kV では 7.125 nm/min である。Fig. 3.4 では, 0.4 min で C, O が消失しており, 2.85 nm 程度の厚さであることがわかる。プラズマ処理によって, Au 試料表面の有機物コンタミネーションを除去されるが, 酸化膜や吸着水も除去される。

このような表面 2 nm 程度の変化が TTCA 吸着にあたる変化について検討する。TTCA 吸着実験は, プラズマ未処理試料 (A) (Bare) と N₂H₂ プラズマ (40 Pa, 10 min) 処理試料 (C) を 0.1 wt% TTCA-EGMBE 溶液に 60 min 浸せきし, EGMBE でリンス洗浄, 乾燥して XPS 分析を行った。その結果を Table 3.4 に示す。

N₂H₂ プラズマ処理によって TTCA の吸着量は 40 % 程度減少している。TTCA 起因の N, S が減少している分, O および Au 成分が微増している。このことから, TTCA 吸着の寄与する Au 表面の重要因子は, 水酸基・吸着水であると推測される。

前述したように, プラズマ未処理試料 (Bare) の表面には有機物 (C 濃度) が 30.5 at% ほど付着しているが, 吸着に大きな影響を与えていない。

Table 3.4 Au 表面の TTCA 吸着性にあたる N₂H₂ プラズマ処理の影響

プラズマ処理	原子濃度 (at%)					S/Au
	C	N	O	S	Au	
(A) Bare	27.0	7.4	10.1	7.2	48.4	0.15
(C) N ₂ H ₂ -plasma 40 Pa 10min	28.2	4.2	11.4	4.3	51.9	0.08

Table 3.3 と Table 3.4 から, TTCA 吸着に関する O1s スペクトル成分について考察する。これらを総括したデータを Table 3.5 に示す。Bare の TTCA 吸着量 7.2 at% (S 原子濃度) が N₂H₂ プラズマ処理で 4.3 at% (S 原子濃度) となり 40% 減少する。この値に最も近い O1s スペクトル成分が, Au-O, -OH, および nH₂O の中で nH₂O の 43% 減少が最も近似した値である。

Au 箔表面と -OH は共有結合で結合し, 吸着水 (nH₂O) はそれよりも弱い結合 (水素結合) である。したがって, プロトン性溶媒下で Fig. 3.5 に示すようなヒドロキシル基との脱水 (-H₂O) 反応ではなく, Fig. 3.6 のようにヒドロキシル基よりは弱い結合である吸着水 (-nH₂O) との脱水 (-H₂O) と考えることができる。

Table 3.5 Au 表面への TTCA 吸着と O1s スペクトル成分の関係

プラズマ処理	原子濃度	Contents of O1s				TTCA吸着後の原子濃度 (at%)			S/Au
	O (at%)	Au-O- ≐530.5 eV	-OH ≐531.5 ev	nH ₂ O ≐533 eV	OH +nH ₂ O	O	S	Au	
(A)Bare (未処理)	19.0	0.9	6.9	11.2	18.1	10.1	7.2	48.4	0.15
(C)N ₂ H ₂ 40 Pa10min	16.8	0	10.4	6.4	16.8	11.4	4.3	51.9	0.08

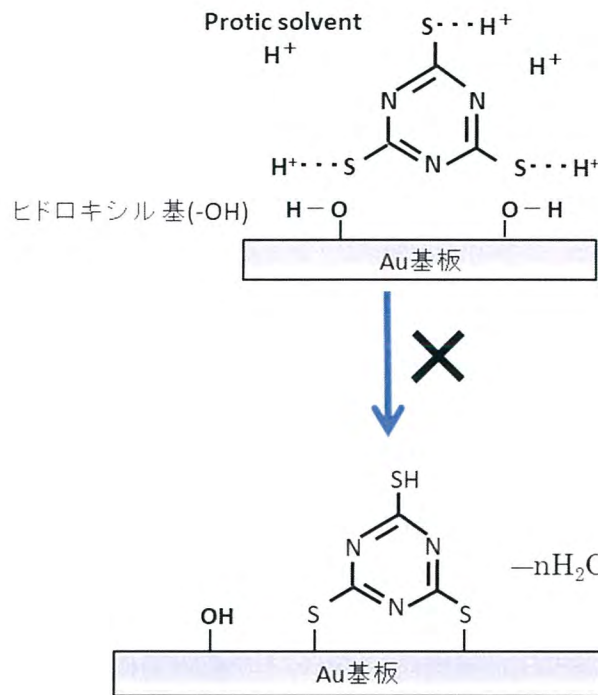


Fig. 3.5 TTCA 吸着モデル (I)

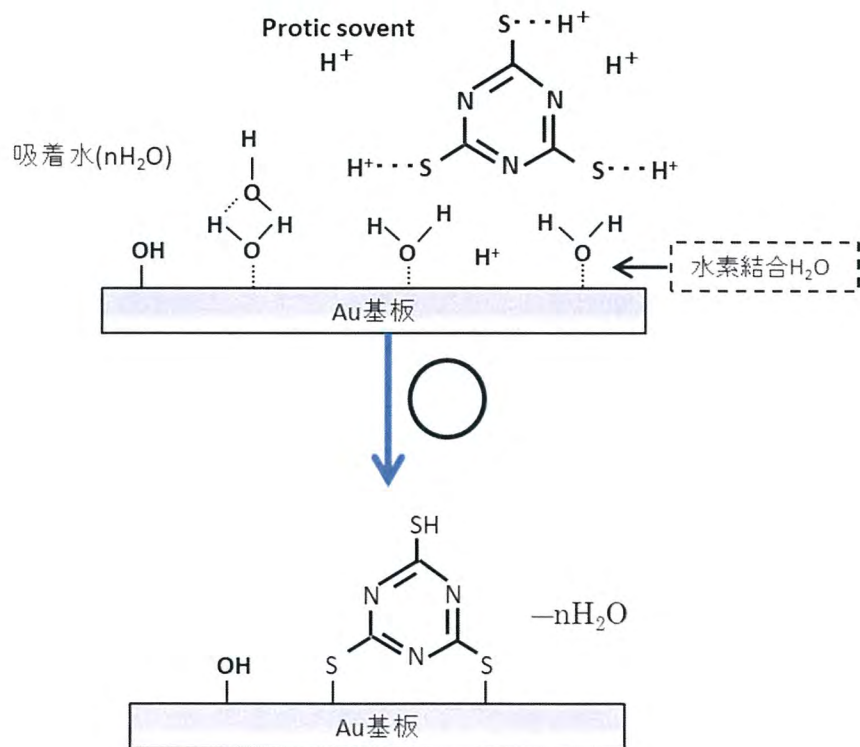


Fig. 3.6 TTCA 吸着モデル (II)

3.3.2 Au 表面への TTCA 吸着におよぼす溶媒の影響

前章では Sn 系金属表面への TTCA 吸着に対して、溶媒のプロトン供与性が大きな影響を与えることを明らかにした。本実験では Au 箔表面に対するプロトン性溶媒、非プロトン性溶媒の影響について検討した。

Au 箔試料を各溶媒の TTCA 溶液に 10 min 浸せきし、各溶媒でリンス洗浄して乾燥した後 XPS 測定を行った。

各ナロースペクトルから原子濃度を算出した結果を Table 3.6 に示す。前章では、Sn 系合金表面に対してはプロトン系溶媒 (MeA, EGMBE) と非プロトン系溶媒 (NMP, DMF) の TTCA 溶液では、吸着性に比較的大きな差異があった。しかし、本実験では非プロトン性溶媒 (NMP, DMF) においても TTCA の吸着することが確認された。しかし吸着量には差があり、MeA, EGMBE 溶媒では DMF, NMP 溶媒に比べて 2 倍程度の吸着量の差があり、プロトン溶媒の効果であると考えられる。これらの S2p スペクトルを Fig. 3.7 に示す。また、TTCA-MeA 溶液で吸着した S2P スペクトルの波形分離結果を Fig. 3.8 に示す。S-Au のチオレートと C-S スペクトルで構成されている。

Table 3.6 TTCA 溶媒による表面の原子濃度比較

Solvent	原子濃度				(at%)	S/Au
	C	N	O	S	Au	
MeA	31.4	5.1	16.2	5.6	41.7	0.13
EGMBE	21.5	5.9	11.4	6.1	55.1	0.11
DMF	30.9	3.9	7.3	3.4	54.5	0.06
NMP	27.6	3.4	8.7	3.0	57.3	0.05

プラズマ未処理 浸せき時間：10 min 濃度：0.1 wt%溶液

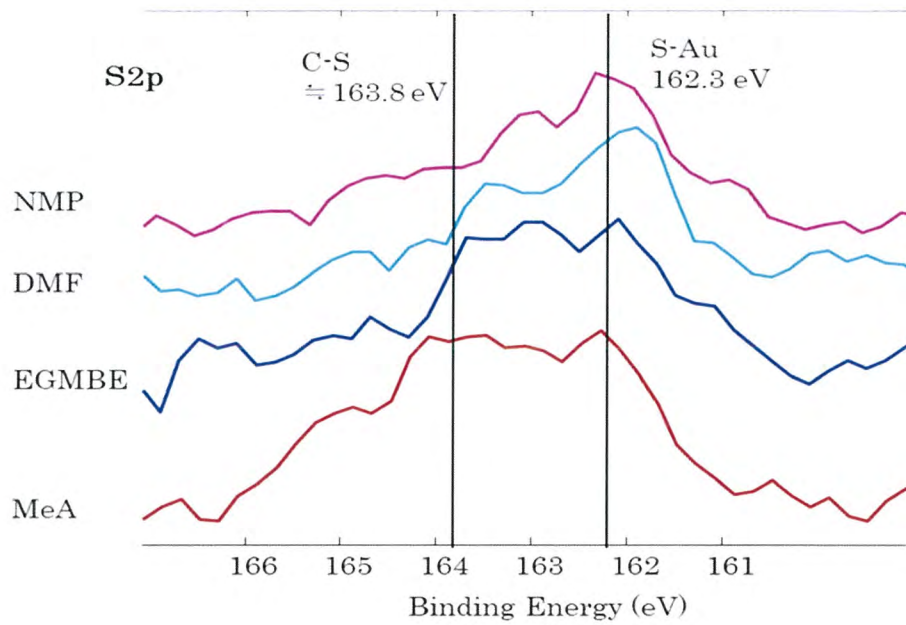


Fig. 3.7 各溶剤による吸着 TTCA の S2P スペクトル

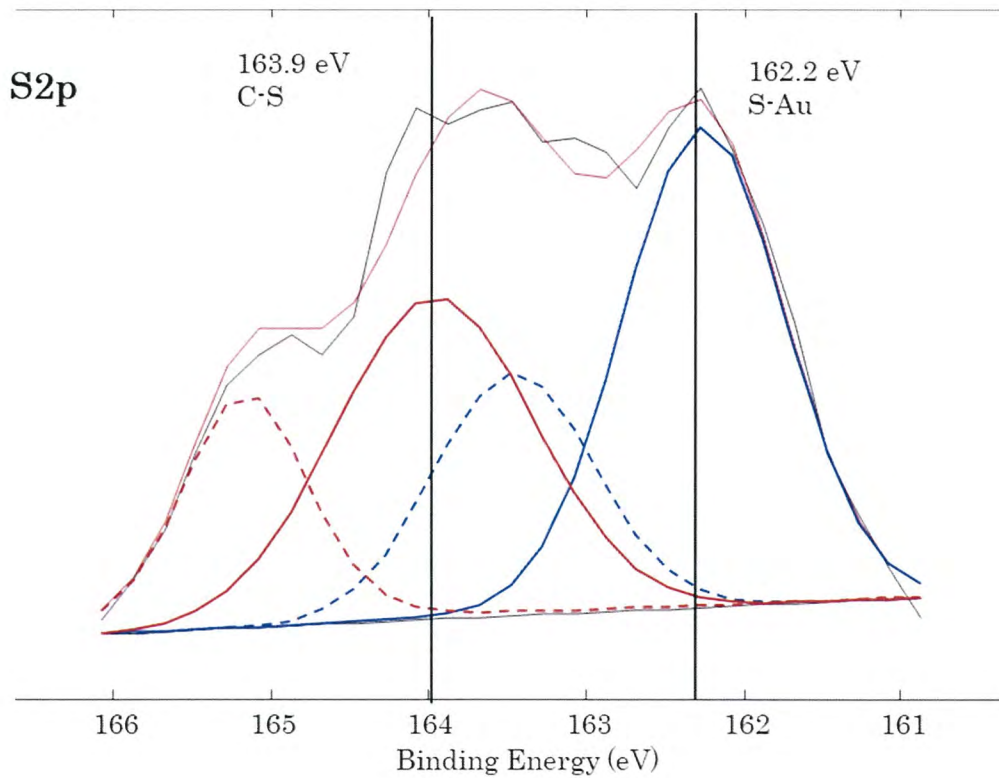


Fig. 3.8 TTCA-MeA 溶液浸せきによる吸着スペクトルの波形分離

3.3.3 その他金属表面の TTCA 吸着と XPS 分析

次に、Table 3.2 に示した各種金属試料の TTCA 吸着性を検討した。前述したように、Au 表面への TTCA 吸着に対して還元性プラズマ処理による大きな効果は見られなかったことから、各種金属試料についてプラズマ処理を行わずに吸着処理を施した。0.1 wt%-TTCA-EGMBE 溶液に 60 min 浸せき後、EGMBE でリンス洗浄してドライヤーにより乾燥した。XPS 測定は 24 hr 以内に行い、ナロースペクトルから C, N, O, S および各金属の原子濃度を算出、S_{2p} スペクトルの波形分離を行い、S-Metal 結合から 164.5 eV 近傍のジスルフィド (S-S) 結合までの領域と、168 eV 近傍からのスルホン酸起因のスペクトルを分離して各占有率を算出した結果を Fig. 3.9 に示す。

TTCA 吸着量が高い金属としては、Cu (11 族), Sn (14 族), Ag (11 族), Zn (12 族) などであり、これらの金属は硫化物として自然界に存在する。吸着原子濃度が低い金属は、Al (13 族), Ti (4 族), であり、これらの硫化物は自然界には安定して存在しない。W (6 族) は吸着量が比較的低いですが、自然界には WS₂ (硫化タングステン鉱) として安定的に存在し、脱硫の触媒や潤滑剤として使用されている。Bi (15 族) や Mo (6 族), Cu (11 族), Zn (12 族) なども鉱物として自然界に安定的に存在する。

各金属試料表面に吸着した TTCA の S_{2p} スペクトルを Fig. 3.10 に示した。このスペクトルによると、TTCA の吸着量の少ない Ti および W のスペクトルは、168 eV 以上のスルホン酸起因のスペクトルが主体である。また、Al, Ni はスルホン酸起因のスペクトルと S-Metal およびトリアジン環起因のスペクトルの両方が現れている。

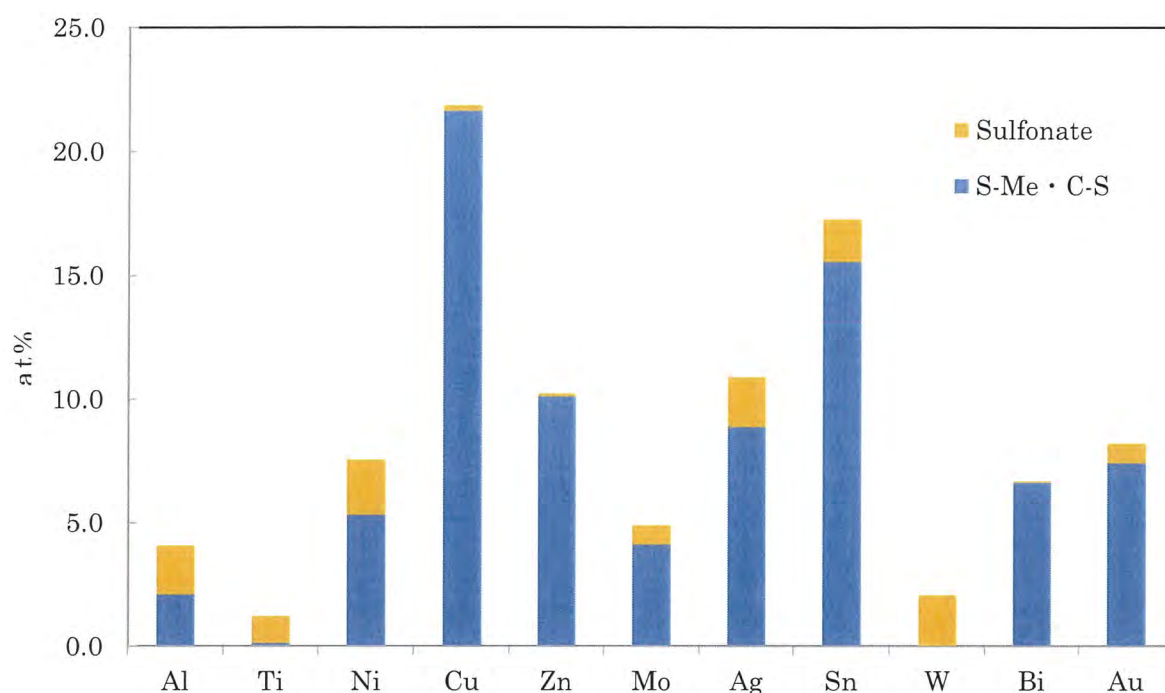


Fig. 3.9 金属試料表面への TTCA 吸着量 (S 原子濃度)

吸着量の大きい Sn, Ag, Mo, Zn, Cu は, スルホン酸起因のスペクトルは少ない。また, Sn, Mo, Cu, Ni は 162 eV 近傍の S-Metal スペクトルが小さくジスルフィド結合 (-S-S-: 164.5 eV 近傍) が大きい。これは, TTCA が吸着した後, TTCA 同士がジスルフィド結合で積層していくことによると思われる。したがって, TTCA 溶液との短時間の接触で吸着処理が完了できる可能性が高い。

吸着量が低く, かつスルホン酸成分量が多い金属は, Ti と W であるが, これらの酸化物 TiO_2 と WO_3 は触媒機能を有していることが多い。このことから, Ti と W 試料における TTCA 吸着量が少なく, かつ S2p スペクトルのほとんどをスルホン酸が占める原因として, 吸着した TTCA のチオール基が金属基材の触媒作用により酸化されてスルホン酸となった場合, ジスルフィド結合 (-S-S-) による積層ができず, 全体の S 原子濃度も低いままとなるということが考えられる。

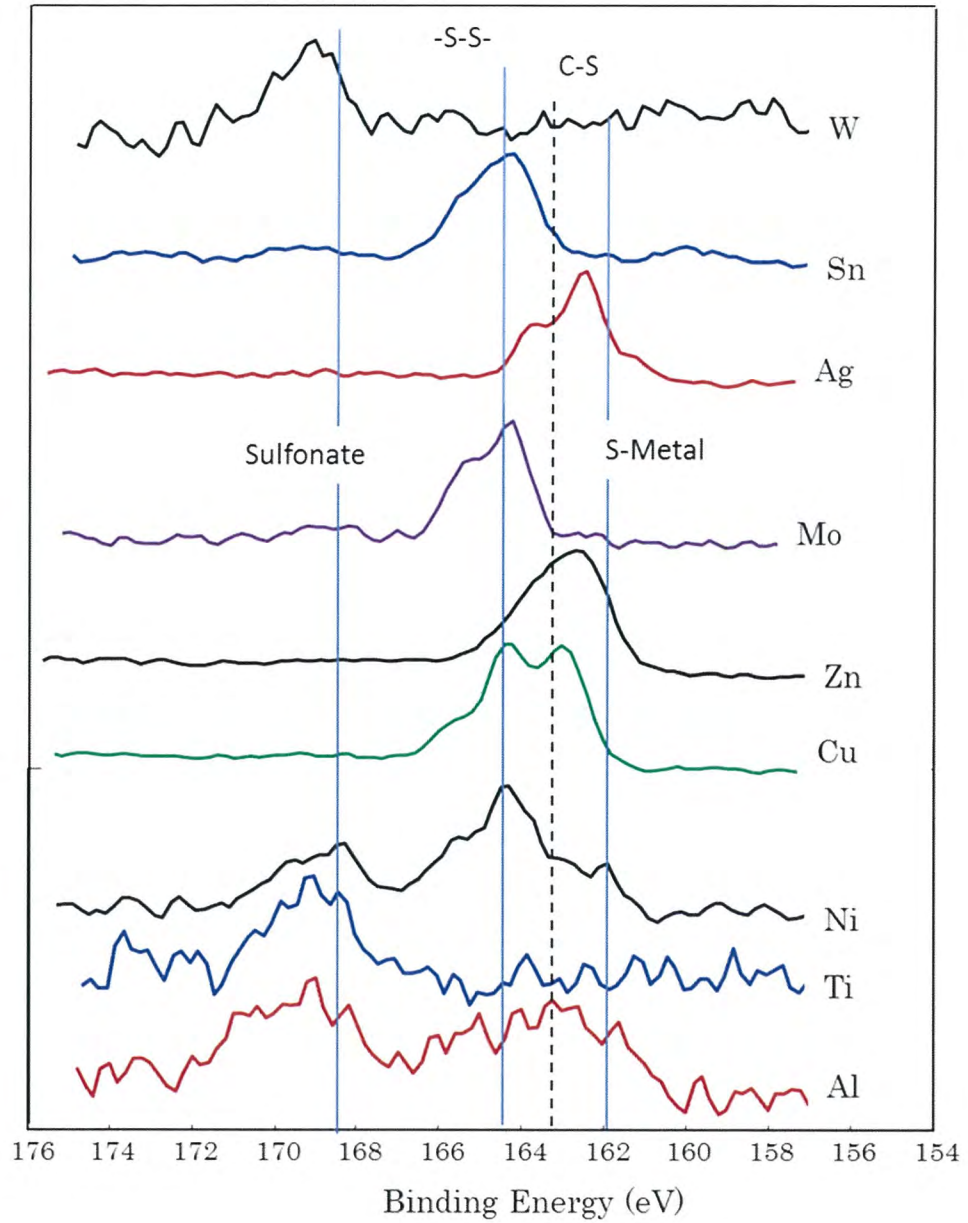


Fig. 3.10 各金属表面吸着 TTCA の S2p スペクトル比較
0.1 wt% -TTCA-EGMBE, 浸せき 60 min

3.3.4 新規処理方法による SPD-Mo 試料表面への TTCA 吸着

モリブデン (Mo) 薄膜は LCD, OLED や TPS の配線材料として使用されている¹⁾。基板上への成膜方法としてスパッタリング成膜 (SPD) が使われており, Mo 層単独の場合もあれば配線抵抗を低減するために Al を上下層に形成した Mo 層でサンドイッチした Mo-Al-Mo (MAM) 多層構造を使用することも多い²⁾。

電子ディスプレイにおいては, Mo 膜パターンを形成した基板側には他の機能素子が存在することが多く, それらに影響を与えないようにプラズマ処理の影響について懸念する箇所もある。また, 接合部分を H₂O や O₂ が通過しないような構造とすることが求められこともあり, この場合はプラズマ処理による表面粗化が不利になることもある。これまでの実験の結果, 低真空プラズマ処理は TTCA 吸着に対して効果が少ないと同時に表面の平坦度は低下する方向にある。

以上の観点から, 低真空プラズマ未処理 (Bare) SPD-Mo 薄膜上への TTCA 吸着について検討した。Fig. 3.11 に試料の処理手順を示す。試料はアセトンでリンス洗浄し, MilliQ 水でリンス洗浄, 乾燥して使用した。

SPD-Mo 膜上に 0.1 wt% TTCA-EGMBE 溶液を滴下し, 所定の時間経過時に表面の TTCA 溶液を Air knife で除去することで, TTCA 溶液と Mo 膜との接触時間を管理した。TTCA-EGMBE 溶液は Mo 膜に対する接触時間を 0.25 min, 0.50 min, 1.0 min と変化させて 30 min まで処理した。その結果, TTCA は 0.25 min という短時間の接触でも Mo 膜上に吸着することを XPS 分析で明らかになった。

Fig. 3.12 は接触時間 0.25 min 後の表面の S2p の波形分離結果である。S-Mo のスペクトルは 162.2 eV 近傍に出現する³⁾。しかし, 測定結果では S-Mo ピーク強度が非常に小さく, 成分量は約 5 %, スルホン酸 (Sulfonate) が 12% であり, 残りの 83 % をジスルフィド結合 (-S-S-) が占めている。このことから, 試料表面に吸着した TTCA は, Fig. 3.13 に示すようにジスルフィド結合により早い速度で積層されていくと考えることができる。

これは、前項の Fig. 3.10 に示したスペクトルの形状から Sn や Cu などと同様である。一方、Al, Ag などは S-Metal のスペクトルが大きい試料は、吸着速度およびジスルフィド結合速度が遅いため全体吸着量が少ないと考えられる。

SPD-Mo 試料表面の XPS 分析のナロースペクトルから算出した原子濃度の変化を Fig. 3.14 および Fig. 3.15 に示す。TTCA 吸着量は浸せき時間 1 min で安定しており、非常に速い速度で吸着していることを示している。

この時の S2p 成分におけるスルホン酸起因の結合成分量の変化を Fig. 3.16 に示す。60 min 浸せきによるスルホン酸成分量は 15.7% であるが、浸せき時間 0.25 min でもスルホン酸成分量は 15.2% であり、ほとんど同量で安定している。

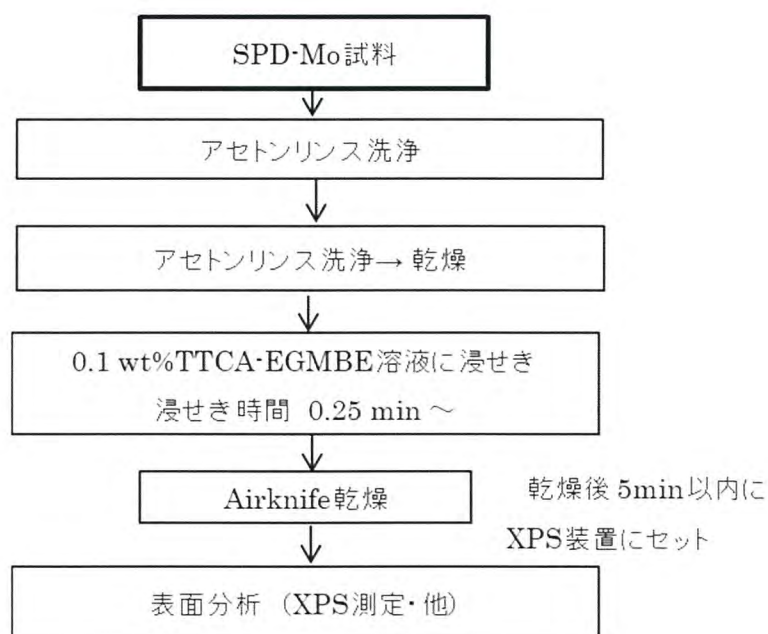


Fig. 3.11 SPD-Mo 表面への TTAC 吸着処理手順

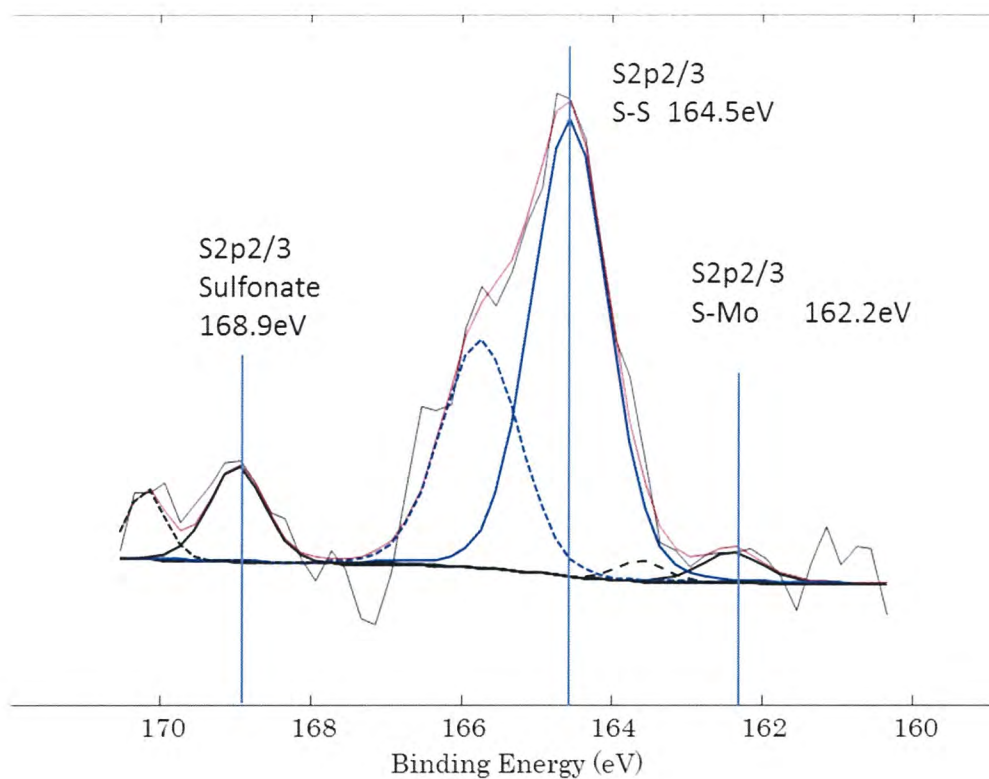


Fig. 3.12 Mo 膜表面の S2p スペクトルの波形分離
0.1% wt TTCA-EGMBE 溶液 0.25 min 浸せき

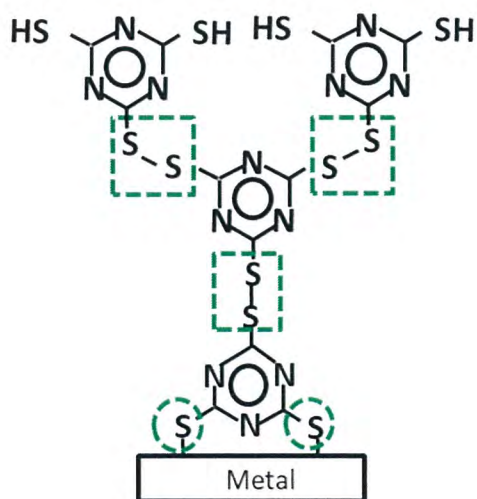


Fig. 3.13 Mo 試料表面への TTCA 吸着とジスルフィド結合による積層の模式図

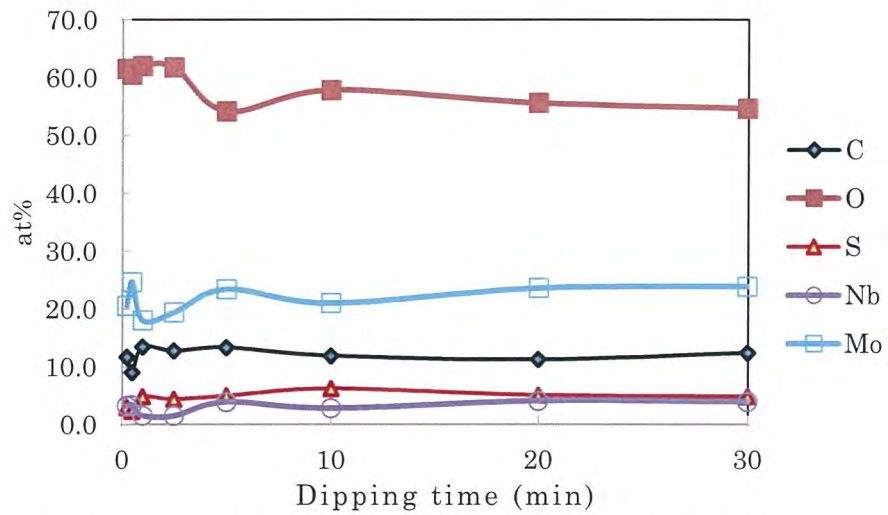


Fig. 3.14 TTCA 浸せき時間による原子濃度変化

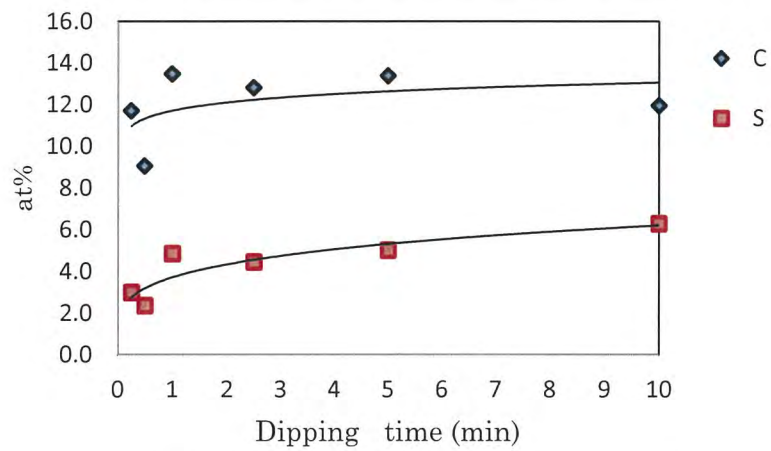


Fig. 3.15 TTCA 浸せき時間による S 原子濃度変化

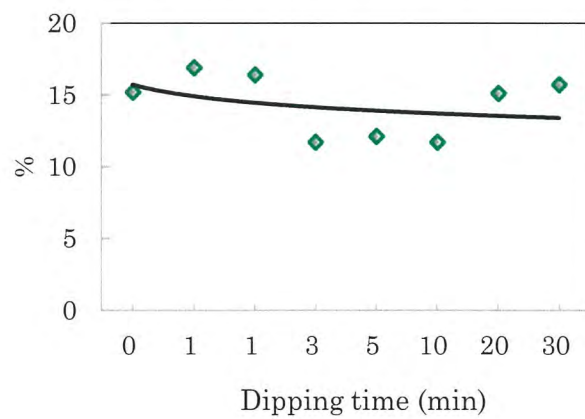


Fig. 3.16 TTCA 浸せき時間によるスルホン酸濃度変化

なぜ、SPD-Mo 試料表面に TTCA が高速で吸着する原因について考察する。その原因は、Mo 薄膜に存在するダングリングボンド (Dangling bond) のもつ強い反応性であると考えられる。ダングリングボンドは原子における未結合手のことであり、半導体結晶において表面や結晶格子欠陥付近で共有結合の相手を失って、結合に関与しない電子 (不対電子) として存在し、不安定なために化学的に活性である。シリコン半導体におけるダングリングボンドは半導体特性に悪影響をおよぼすために水素化などの終端処理を行う。

Mo 薄膜にもダングリングボンドが存在することが報告されている^{4)・5)}。Mo3d の波形分離結果を Fig. 3.17, Table 3.7 に示す。Mo⁵⁺が活性に富むダングリングボンドであり、TTCA の吸着反応を促進している。各原子価の成分量の例を Table 3.7 に示す。

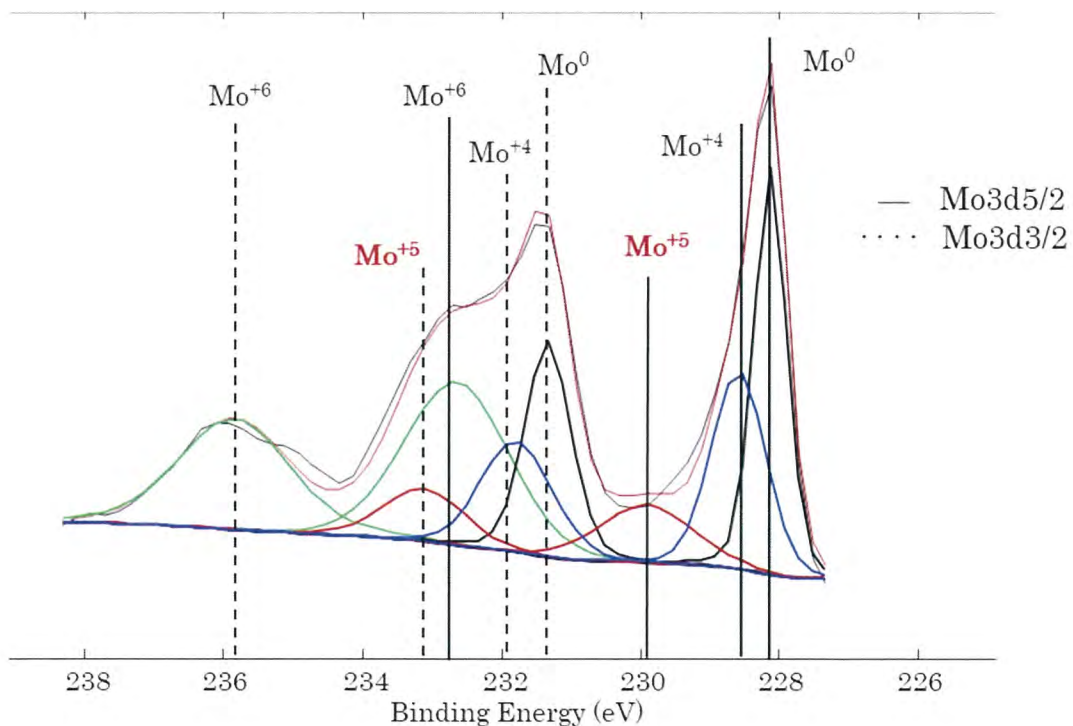


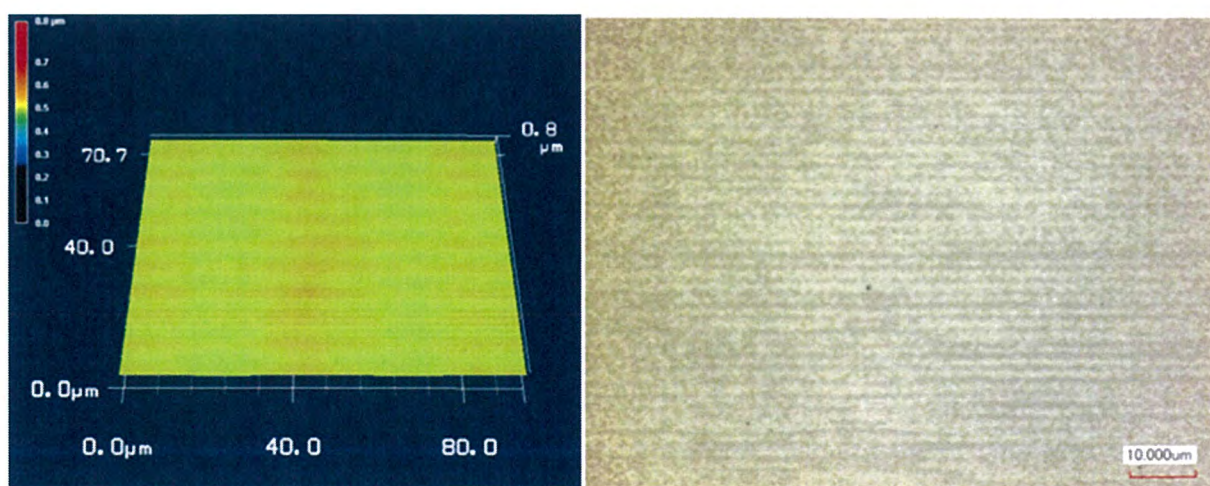
Fig. 3.17 SPD-Mo (プラズマ未処理) 試料の Mo3d スペクトルの波形分離

Table 3.7 Mo3d の原子価と成分量の例

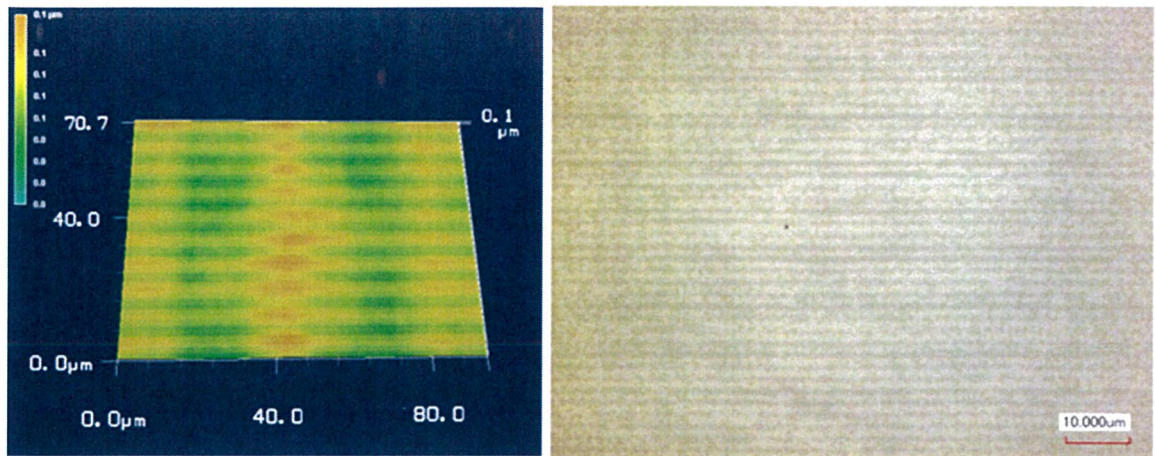
Moの原子価	成分量 (%)	酸化物	備考
Mo ⁰	29.0	Mo	金属
Mo ⁴⁺	22.5	MoO ₂	安定
Mo⁵⁺	12.2	Mo₂O₅	不対電子(ダングリングボンド)
Mo ⁶⁺	36.3	MoO ₃	安定

前章で、プロトン性溶媒中で Sn 系合金上に TTCA が積層し、400 hr で白色粉末が析出することを述べた。また、Fig. 3.10 にSPD-Mo 試料表面に TTCA が高速でジスルフィド結合により TTCA が積層していることを述べた。

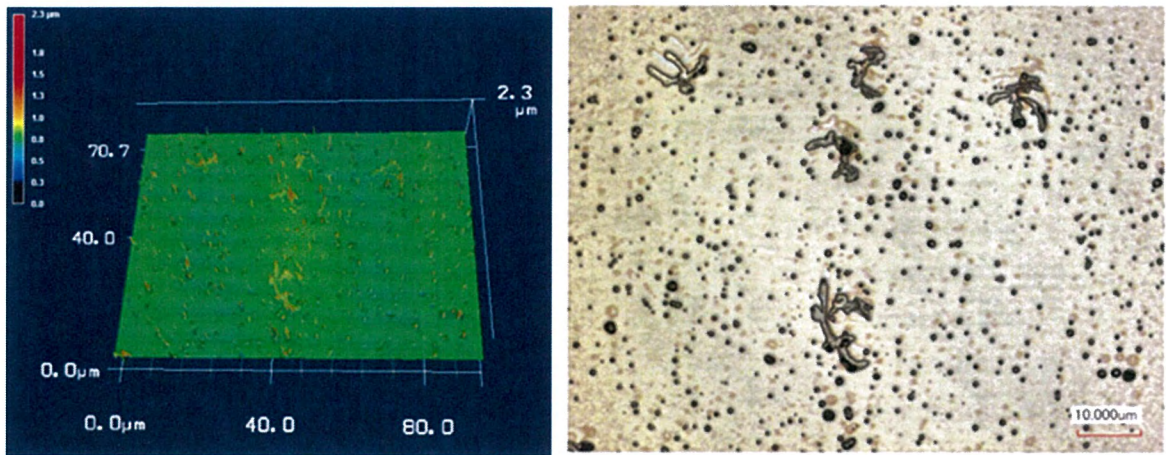
レーザー顕微鏡による SPD-Mo 試料表面の変化を、Fig. 3.18 に示す。0.1 wt%-TTCA-EGMBE 溶液に浸せきして試料を作製した。未処理および浸せき時間 1 hr では視認できる変化はないが、12 hr 経過では表面に粒子が析出し、240 hr 経過でその密度は大きくなり目視でも散乱状態となる。



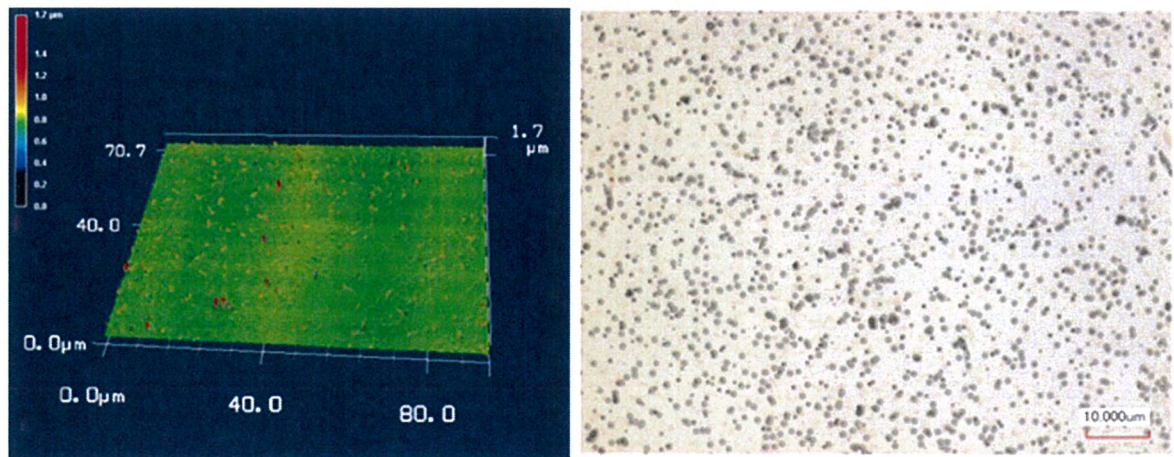
Bare (未浸せき)



浸せき時間 1 hr



浸せき時間 12 hr



浸せき時間 240 hr

Fig. 3.18 SPD-Mo 試料表面の変化
0.1 wt%-TTCA-EGMBE 溶液
レーザー顕微鏡 (株) キーエンス製 VJ-9710

浸せき時間 240 hr の試料表面の粒子の原子間力顕微鏡による AFM 像を Fig. 3.19 (2D), Fig. 3.20 (3D) に示す。また, 2D の AFM 像に示す個所の高さプロファイルを図. 3.21 に示す。これによると, 粒子の高さは約 140 nm である。

この粒子は, XPS 分析によってジスルフィド結合による TTCA の積層体であると思われるが, 顕微ラマン分光分析を使用してジスルフィド結合の同定を行った。この結果を図. 3.22 に示す。測定は粒子のみをフォーカスし, 粒子が融解しないようにレーザー出力を最適化して行った。

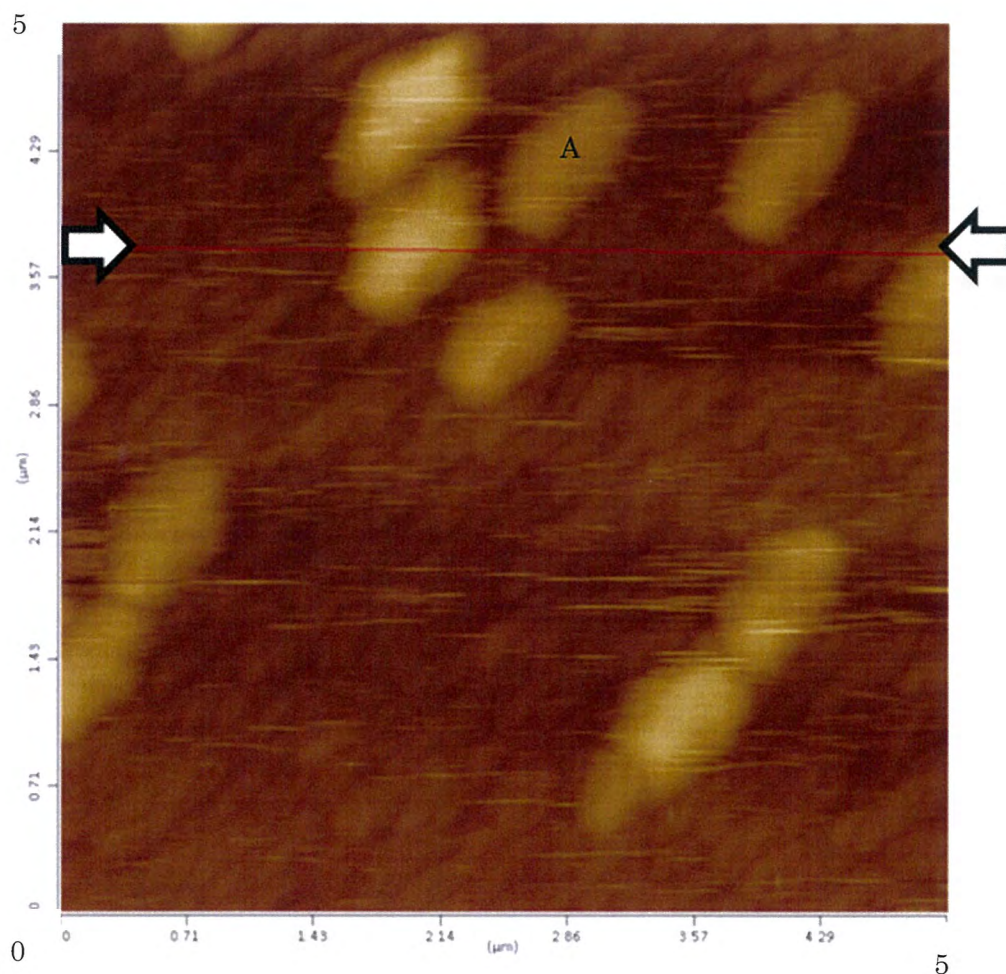


Fig. 3.19 TTCA 溶液浸せき 240 hr の SPD-Mo 試料表面の AFM 像 (2D)

測定サイズ 5 μm \times 5 μm

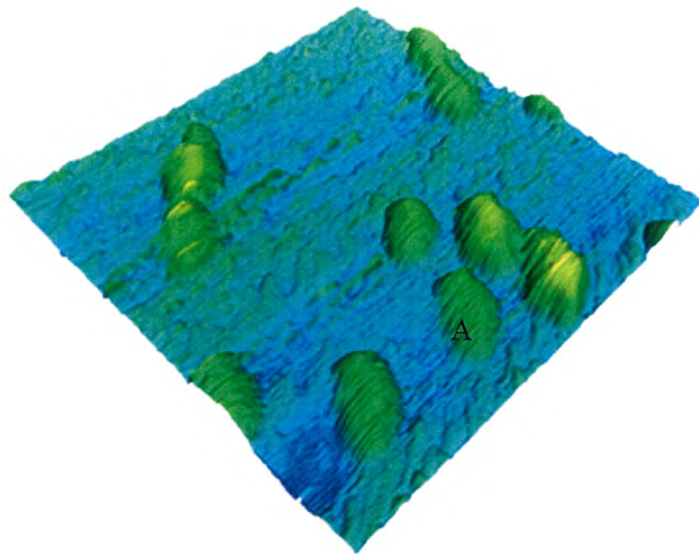


Fig. 3.20 TTCA 溶液浸せき 240 hr の SPD-Mo 試料表面の AFM 像 (3D)

測定サイズ $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

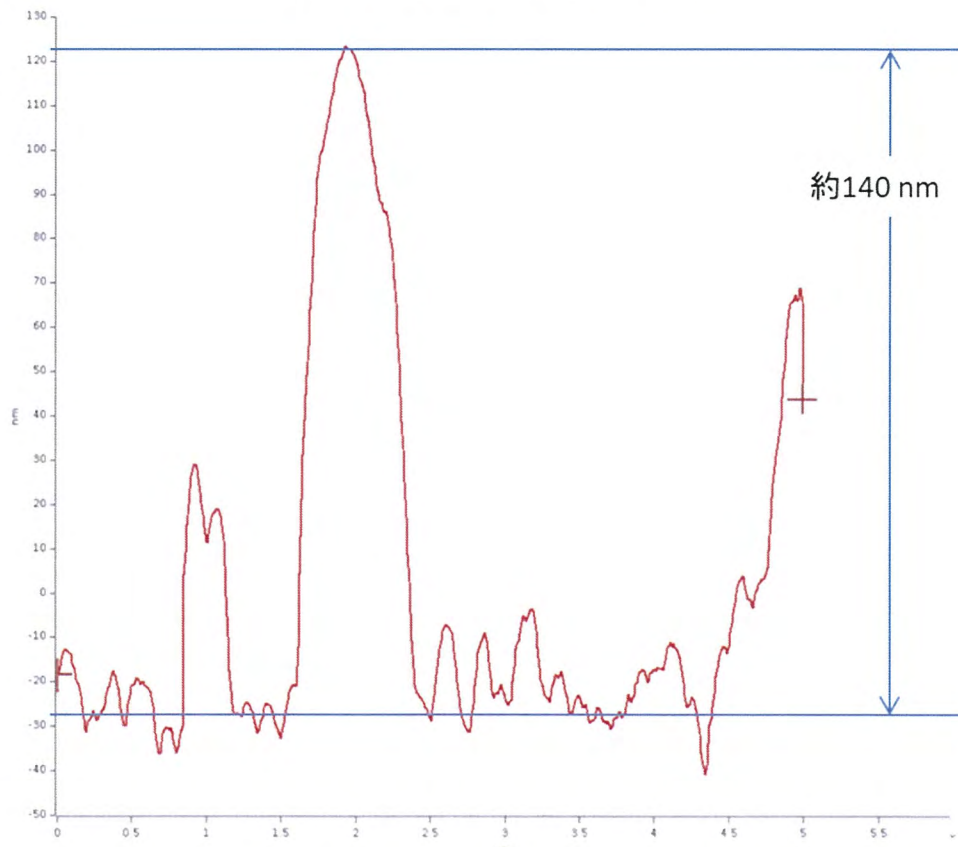


Fig. 3.21 浸せき 240 hr 試料の AFM プロファイル

(Fig. 3.19 の矢印部分)

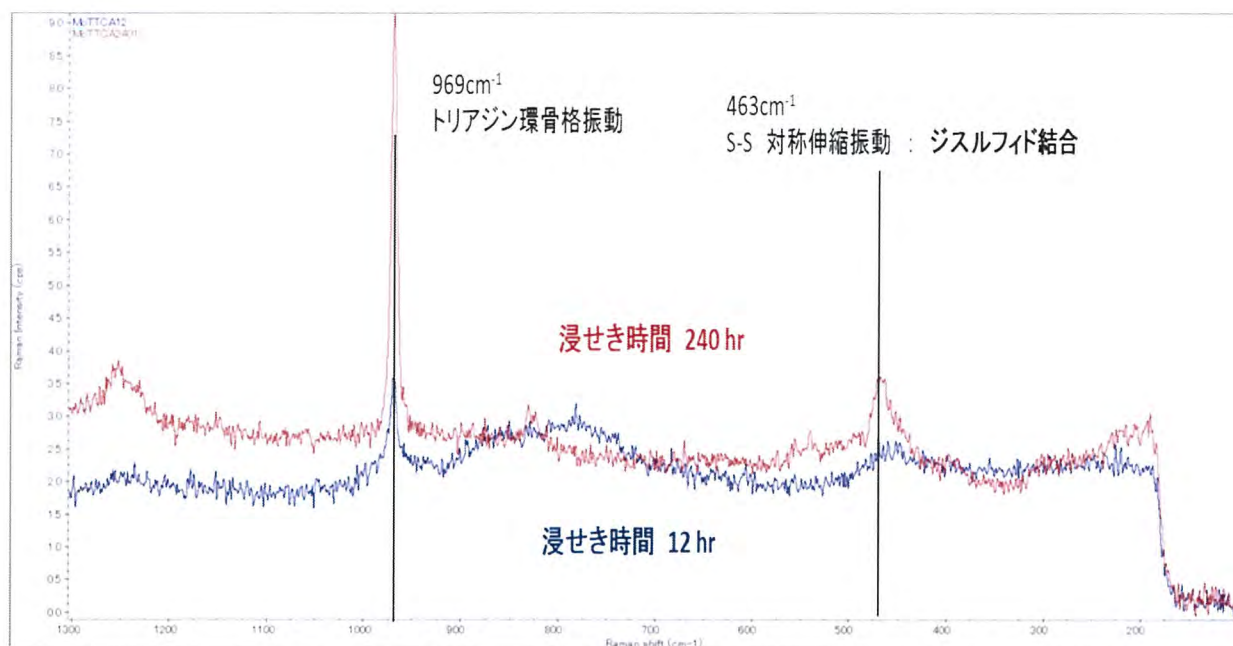


Fig. 3.22 浸せき時間 12 hr と 240 hr のラマンスペクトル

3.3.5 新規処理方法による SPD-Cu 試料表面への TTCA 吸着

SPD-Cu は、Fig. 3.10 に示す XPS スペクトルのように吸着速度が速く、ジスルフィド結合が多く存在する。本実験では、TTCA 溶液に浸せき後にリンス洗浄をしないで Air knife による溶液除去による吸着処理を行い、その効果を XPS 分析により解析する。処理手順を Fig. 3.23 に示す。

XPS 分析による試料表面の原子濃度を算出した結果を Table 3.8 に示す。その結果、浸せき時間 1 min で S 原子濃度 22 at% という非常に高い吸着量を示し、浸せき時間の経過でさらに吸着量が増える。浸せき時による S2p スペクトルの変化を Fig. 3.24 に示す。浸せき時間 1.0 min の S2p スペクトル波形分離結果を Fig. 3.25 に示す。これらのスペクトルは、浸せき時間 1.0 min から時間経過によりジスルフィド結合量が増えていくことを示している。

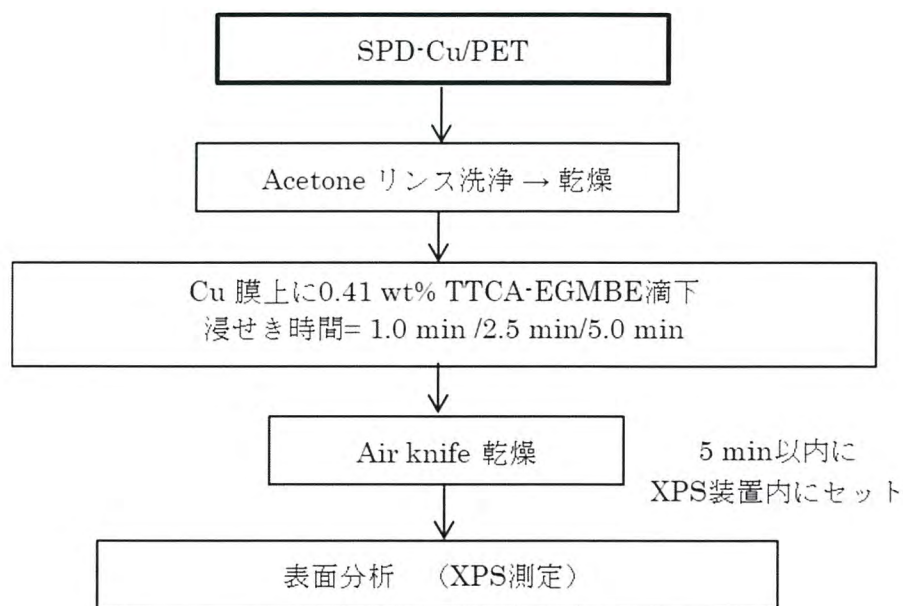


Fig. 3.23 SPD-Cu 試料 TTCA 吸着処理手順

Table 3.8 TTCA 吸着 SPD-Cu 試料面の原子濃度

浸せき時間	原子濃度					S/Cu
	C	N	O	S	Cu	
1.0min	14.8	22.7	8.1	22.4	32.0	0.70
2.5 min	16.1	24.7	8.9	24.3	26.0	0.93
5.0 min	17.9	26.7	8.8	26.5	20.2	1.31

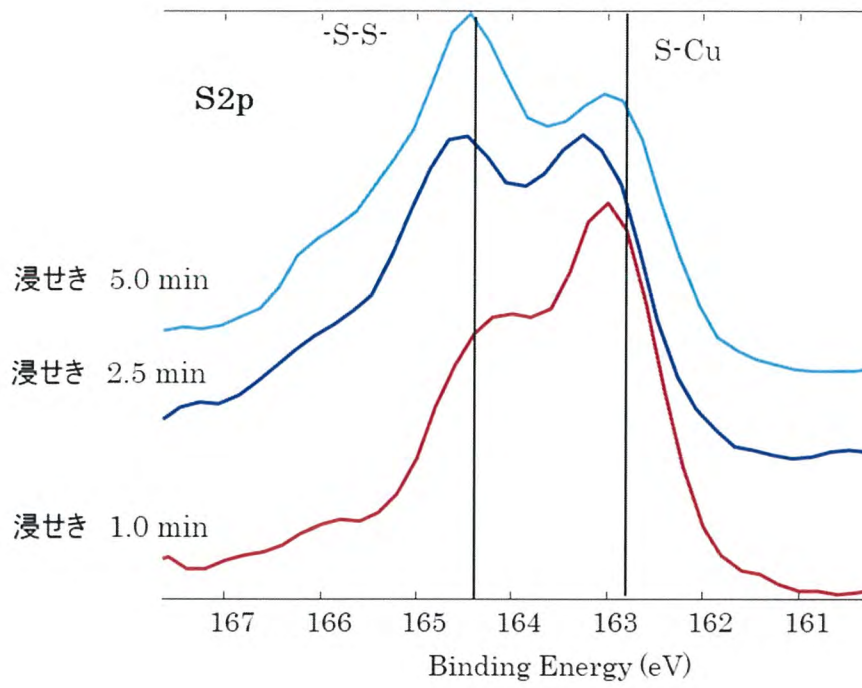


Fig. 3.24 TTCA 吸着 SPD-Cu 試料の S2P スペクトル

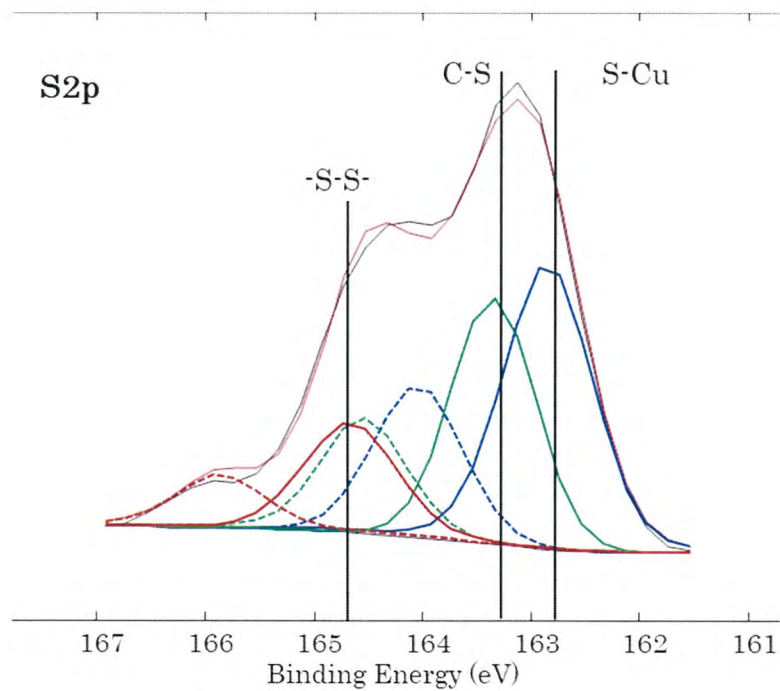


Fig. 3.25 TTCA 吸着処理 1.0 min 試料の S2p スペクトル波形分離

SPD-Cu の強い TTCA 吸着性について考察する。Cu 薄膜については第4章で詳細を後述するように、化学的に活性なダングリングボンドである Cu^{2+} を含む Cu2p スペクトルを Fig. 3.26 に示す。

の上段の Bare は本実験で使用している SPD-Cu 試料の XPS 実測データを波形分離したものである。Cu²⁺ の成分およびそれに起因するサテライトスペクトル成分がある。この試料に TTCA-EGMBE 溶液に 1 min 浸せきした試料の Cu2p スペクトルを下段に示す。このスペクトルでは、Cu²⁺ 成分がほぼ消失している。これは、TTCA 吸着反応がチオレート (S-Cu) を形成するとき、Cu²⁺ がチオール化合物と反応することで還元されて金属銅 (Cu⁰)、および酸化銅 (Cu⁺) に変化する^{6) 7)}とされていることと合致する。

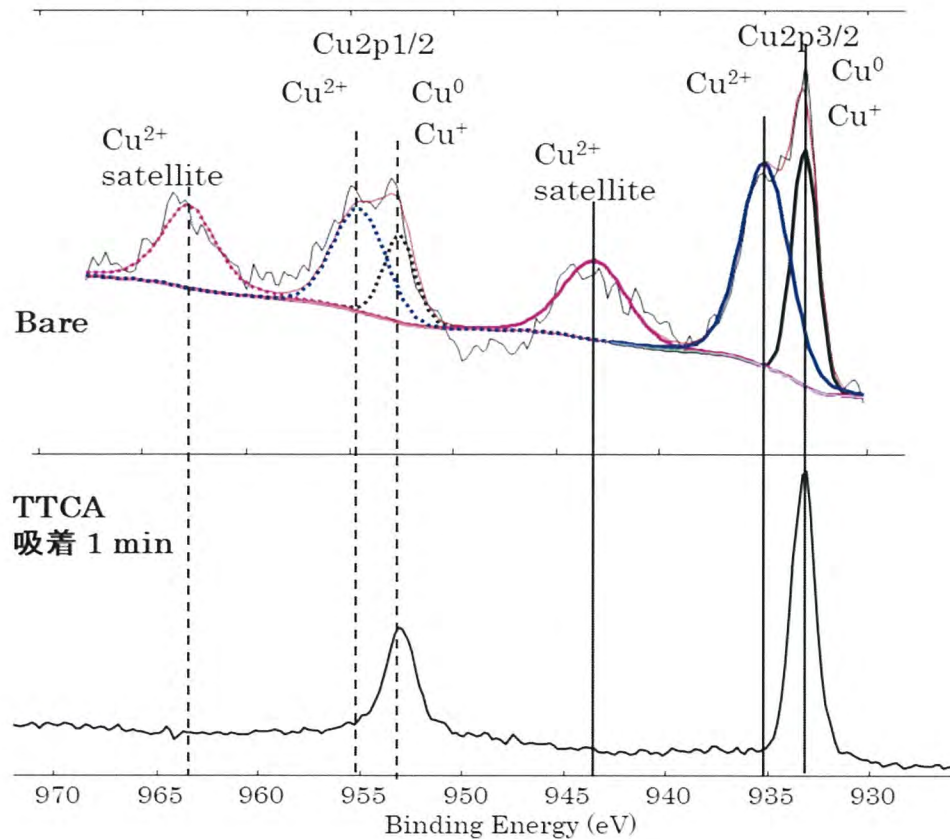


Fig. 3.26 Cu2p 波形分離および TTCA 吸着試料の Cu2p スペクトル

3.3.4 SPD-Al 試料表面への TTCA 吸着

SPD-Al は、Fig. 3.9 に示すように TTCA 吸着量 (S 原子濃度) が 5 at%以下であり、Fig. 10 に示す XPS スペクトルのようにスルホン酸スペクトルも多い。本実験では、TTCA 溶液に EGMBE リンス洗浄を行った。処理手順を Fig. 3.27 に示す。

XPS 分析による試料表面の原子濃度を Table 3.9 に示す。S 原子濃度が 3.5 at% は、SPD-Mo や SPD-Cu と比較して吸着量としては多くない。S2p スペクトルの波形分離結果を Fig. 3.28 に示す。成分内容は、スルホン酸基 (-SO₃-H) が約 42% を占めている。スルホン酸基を含む TTCA の SPD-AlNd 試料表面への吸着の模式図を Fig. 3.29 に示す。このように、吸着していない TTCA のチオール基がスルホン酸基になると、TTCA が積層していくことは困難となる。このことから、Fig. 3.9 に示す Al, Ti, W なのように TTCA 吸着量が少なく、かつスルホン酸成分が多い原子は、吸着した TTCA のチオール基がスルホン酸化することで、TTCA が積層することが困難となることから、吸着量が制限されると考えられる。

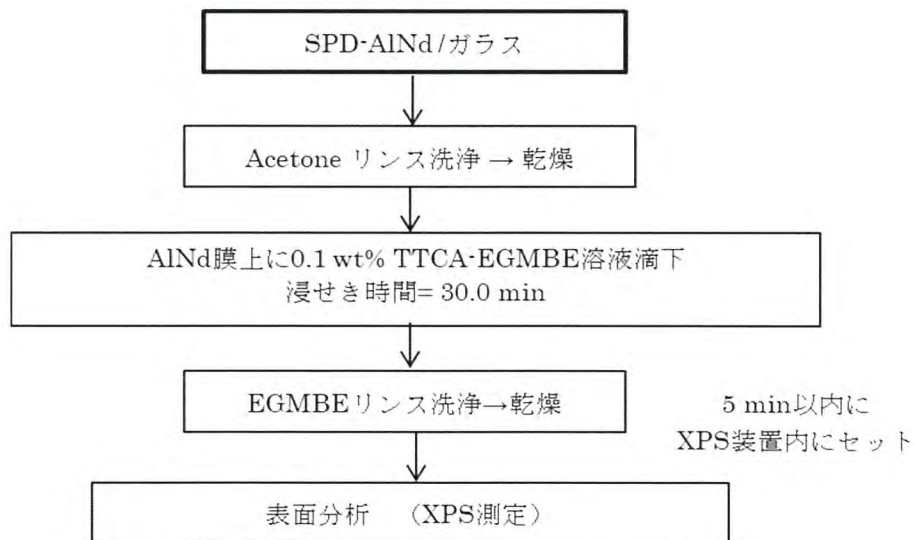


Fig. 3.27 SPD-AlNd 試料表面への TTCA 吸着処理手順

Table 3.9 SPD-AlNd 試料表面の原子濃度

	(at%)					
浸せき時間	C	N	O	Al	S	S/Al
30 min	5.9	3.7	57.3	29.6	3.5	0.12

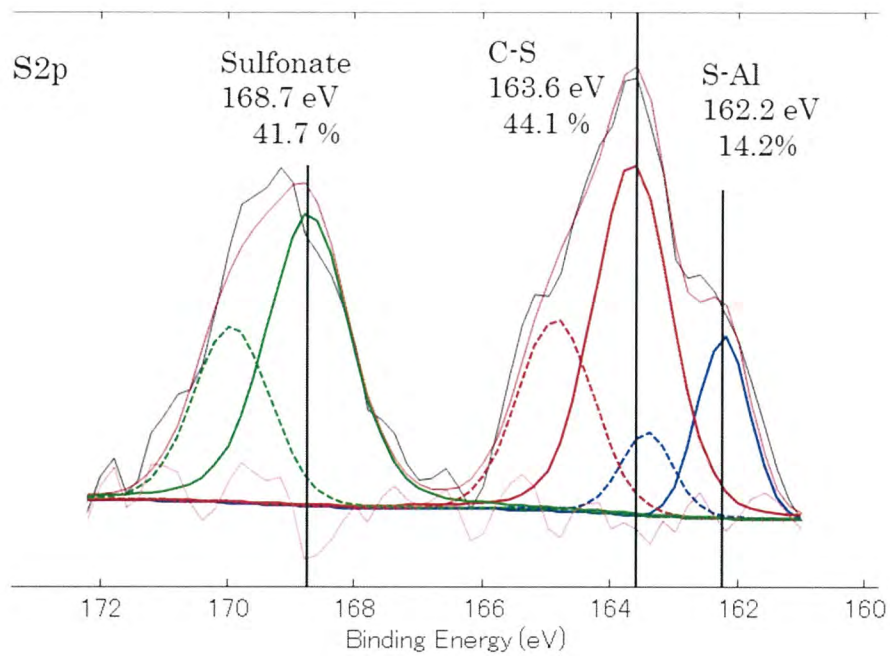


Fig. 3.28 SPD-AlNd 試料吸着 TTCA の S2p スペクトルの波形分離

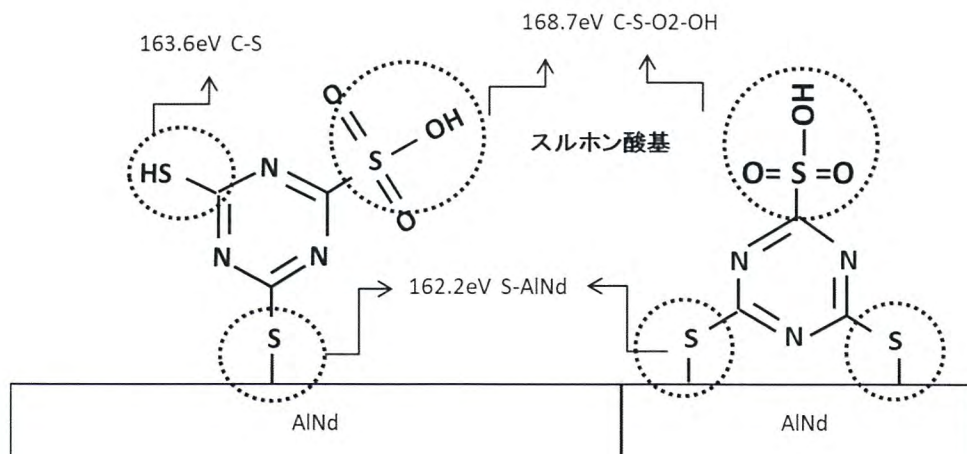


Fig. 3.29 スルホン酸基を含む TTCA 吸着模式図

3.4 結言

Au 試料表面, その他金属表面への TTCA 吸着について, ArH₂ および N₂H₂ 低真空プラズマ処理の影響, TTCA 溶媒のプロトン性の影響について検討した。

吸着実験と XPS 分析の結果, TTCA 吸着は金属試料表面のヒドロキシル基と吸着水 (水和物も含む) が関与しており, プラズマ処理によってこれらが除去されることで吸着能力が低下する。TTCA の金属表面への吸着機構として, 金属表面のヒドロキシル基ではなく, 水素結合で弱く結合している吸着水 (nH₂O) とチオール基の脱水反応機構を提案した。

最も反応性が高いのは, 金属表面に不対電子であるダングリングボンドを有する膜面であることを見いだした。本実験では, SPD-Mo や SPD-Cu が高い吸着性を示しており, これらはダングリングボンドである Mo⁵⁺や Cu²⁺の原子価をもつことが報告されている。

前述のように, Au 箔試料は非プロトン性溶媒でもプロトン性溶媒に近い吸着性を示すことから, ダングリングボンドを有する可能性もある。ダングリングボンドの有無は, 電子スピン共鳴分析で測定できるので, 分子接合剤の吸着に対して積極的なダングリングボンドの活用を図ることも提案する。

吸着プロセスとして, 分子接合剤の吸着処理後にリンス洗浄する方法と, リンス洗浄しないで Air knife により除去する方法がある。検討の結果, Air knife による処理方法で十分な吸着量が得られた。

この吸着量での接合性は第6章で明らかにするが, 15 sec から 60 sec 程度での接触浸せきで吸着し, かつ Air knife による溶液除去で対応できることから, 工業的な実用化に期待ができる。

3.5 参考文献

- 1) 釘宮敏洋, 米田洋一郎, 後藤裕史, 中井純一: 神戸製鋼技法, **59**, 31 (2009)
- 2) 越智元隆, 志田陽子, 後藤裕史, 釘宮敏洋, 奥野博行: 神戸製鋼技法, **65**, 62 (2015)
- 3) Z. Chen, X. Liu, Y. Liu and S. Gunsels and J. Luo: *Scientific Reports*, **5**, Article number: 12869 (2015)
- 4) K.S. Seshadri, V.B. Kazanskii: *J. Phys. Chem.*, **74**, 4102 (1970)
- 5) 小林夏生, 小島勇夫, 倉橋正保, 島田広道, 西嶋昭生: *BUNSEKI KAGAKU*, **38**, 65(1989)
- 6) M.M.Sung, K.Sung, C.G.Kim, S.S.Lee and Y.Kim, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 2273 (2000)
- 7) 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 122 (2011.3)