

「ナノ・マイクロシステムを用いた理想的な実験系の創製と放射光分析展開」

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

山口 明啓

1 研究の背景と目的

接着剤は異種材料を接合する用途で良く用いられるが、機械的結合だけではなく、表面同士が相対する界面では物理的結合及び化学的結合が働いている。日常的な摩擦現象においても、界面での物理・化学的結合に関する事象は、当然のごとく発生しているが、原子・分子レベルで何が起きているのか？認識している人は少ない。

接着・接合だけに留まらず、同じような物理現象や化学現象は、電池の固液界面電極反応や燃料電池での電極反応、マイクロギアにおける摩擦など身近なところで起きている。特にそれらの物理的あるいは化学的特性に大きく影響を与えるのは、界面付近での電子状態や化学結合状態である。逆に、この界面付近での物性を理解し制御することができれば、電池の特性や性能を向上させることもできるし、接着剤の特性（例えば、強力な接着を実現させたり、ポストイットのように剥がせる接着を実現させたりすること）を操作することも可能である。機械的な特性に注目すれば、今後のロボット技術に欠かせない微小部品の動作保証や信頼性及び性能の向上は、界面での一連の電子状態制御に掛かっているといっても過言ではない。

本研究開発では、燃料電池や2次電池、マイクロギア、全固体電池、固体 THz 発振・検波素子など理想的な実験系を作製し、その動作中におけるマイクロ界面領域での科学と工学応用を確立する。そのために、微小領域での分光測定と理想的な実験系を組み合わせたシステムを構築することで、素子動作中の電子状態あるいは化学状態を実空間・実時間分解で分光計測できるようなプラットフォームの構築を目指す。本研究では、顕微ラマン分光や放射光分析と組み合わせた、その場実験系の創出と界面ダイナミクスの解明を行うことを目的とする。

2 研究方法・研究内容

目的とする化学反応や電子状態変化などを制御するためのマイクロシステム（実験系）を準備して、放射光分析や顕微ラマン分光測定と組み合わせた実験的研究を実施する。ここでは、紙面の制限もあるので、2つの研究内容について報告する。1つは、ニュースバル放射光施設 BL2 にて、X線微細加工による微小パターンの形成とそのX線透視イメージングを実現した内容である。もう一つは、プラズマ処理を施すことで、フッ素系樹脂と銅基板を接合したサンプルを準備し、その接合機構を解明するために、引張試験にて剥がした銅基板表面の放射光分析を行った結果である。放射光分析は、SPRING-8 の BL17 と BL24 で行った。2つの内容について、以下の研究成果にて詳細を述べる。

3 研究成果

図1にニュースバル放射光施設 BL2 に構築したX線イメージングシステムの概要を示す。BL2では、2-20 keV 程度の高いエネルギーX線と2 keV 以下の低いエネルギーX線を分岐して利用することができ、X線リソグラフィーを行うことができる。X線リソグラフィーを行う露光チャンバーの下流側にヘリウムパスを取り付けて、Be窓による真空隔壁でX線を大気中に取り出して、観察したい試料のX線透過像を間接型X

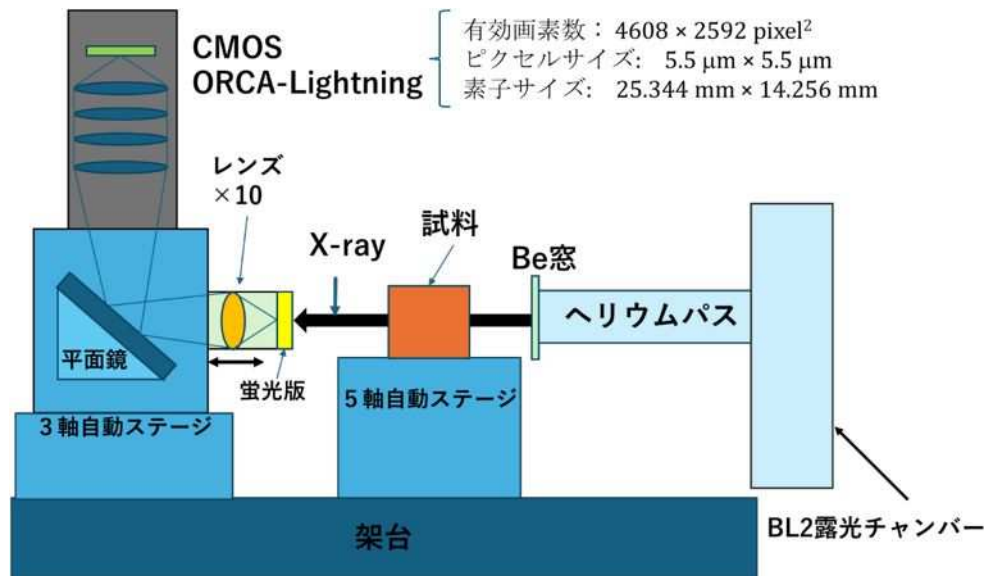


図1 ニュースバル放射光施設 BL2 に設置した間接型 X 線イメージングシステムの概要.

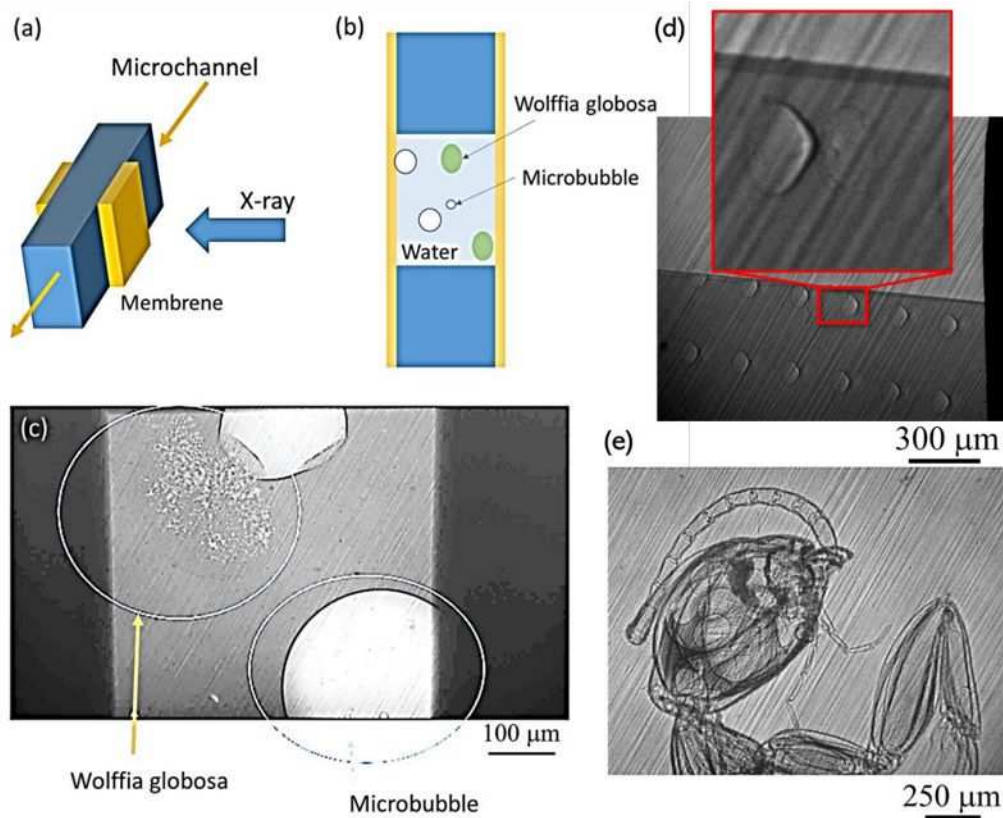


図 2(a) マイクロ流路と X 線イメージングの組み合わせ. (b) SiC メンブレンに閉じ込めたミジンコ浮草と気泡の概念図と(c) その X 線透過撮影像. (d) X 線微細加工によって PMMA 基板に加工した円錐構造体の X 線透過撮影像. (e) 黒蟻の X 線 CT 撮影像の一部.

線イメージングする撮像系を構築した。1 ピクセルの有効撮像単位は $0.55 \mu\text{m} \times 0.55 \mu\text{m}$ であり、直径 $3 \mu\text{m}$ の貫通穴のイメージングが簡単にできる。詳細は省略するが、数 μm 以上離れた構造体であれば見分けることができる。撮像システムの構築と評価として、

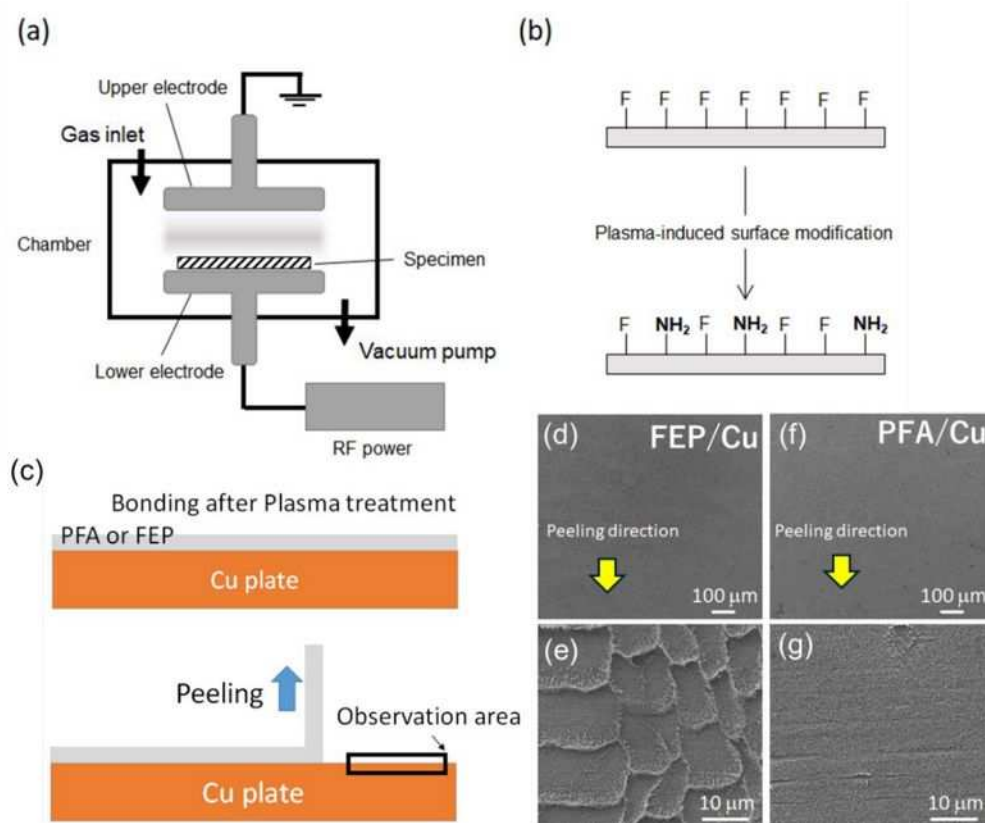


図 3(a) フッ素系樹脂のプラズマ処理プロセス概念図. (b) フッ素系樹脂のプラズマ処理前後の表面化学状態の概念図. (c) フッ素系樹脂(FEP 及び PFA)と銅(Cu)基板を接合した試料の剥離試験を行い、フッ素系樹脂を剥離した Cu 基板表面の電子顕微鏡観察像(d, e) FEP/Cu (f, g) PFA/Cu. (d)および(f)は低倍率観察、(e)と(g)は高倍率観察結果.

以下の試料について撮像を行った。図 2(a)では、水中の観察対象物を直接 X 線イメージングするためのマイクロ流路と実験配置の概念図である。SiC メンブレンなどを窓にすることで、水中に分散したものを直接撮像できる。図 2(b)は、SiC メンブレンに閉じ込めたミジンコ浮草と気泡の概念図であり、実際の撮像結果が図 2(c)である。浮草ミジンコとマイクロスケールの気泡を観察することができた。X 線リソグラフィーで 200 μm 厚の PMMA 板に円錐状の構造体を加工した例についても図 2(d)のように、サンプルを非破壊にて観察することができることを示した。撮像システムは、試料を回転させて CT 画像を撮像できる。その例として、図 2(e)に黒蟻の X 線 CT 撮像の一部結果を示す。

一本のビームラインでサブミクロン X 線微細加工、ミクロンサイズの高アスペクト比 X 線微細加工および X 線イメージングができるプラットフォームとして上梓することに成功した。このプラットフォームでは、マイクロ流路、引張試験や曲げ試験、加熱・冷却実験などを行いながら、その場で X 線イメージングを行うことができ、今後の研究開発及び各種半導体実装部品などの信頼性評価などへの展開が期待できる。

次に、紹介するのは、プラズマ処理によるフッ素樹脂と銅基板接合試料における引張試験破断面分析による破断機構からの接合機構の究明を行った例である。図 3(a)は、プラズマ処理の概念図であり、図 3(b)のように、プラズマ処理によって、フッ素樹脂表面が一部アミノ化される。このプラズマ処理されたフッ素樹脂と銅基板をプレス加工して接合して、図 3(c)のように剥離試験を行う。フッ素樹脂を剥離した領域の銅基

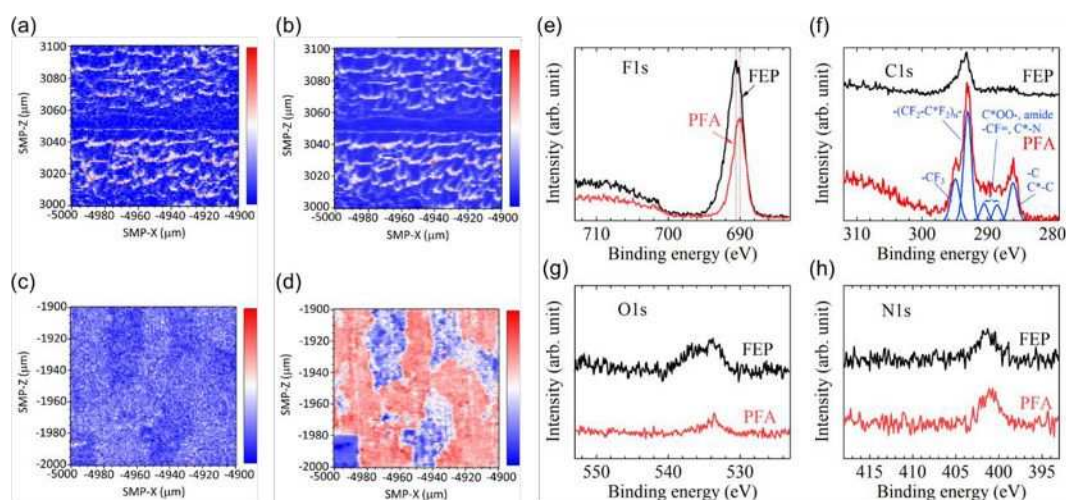


図 4 FEP/Cu 試料における FEP 剥離 Cu 面μXRF マッピング：(a)炭素(C)と(b)フッ素(F)。PFA/Cu 試料における FEP 剥離 Cu 面μXRF マッピング：(c)C と(d)F。HAXPES 測定結果：(e) F1s, (f) C1s, (g) O1s, (h) N1s。

板表面の電子顕微鏡観察像(SEM 観察像)を図 3(d)から 3(h)に示す。図 3(d)および 3(e)は、FEP/銅(Cu)試料であり、図 3(f)と 3(h)は PFA/Cu 試料である。それぞれ、低倍率観察と高倍率観察結果を示している。FEP/Cu では、高倍率の SEM 観察で魚の鱗状の模様が観察できる一方、PFA/Cu では比較的一様な表面をしているように見える。さらに観察倍率を上げると、PFA/Cu では、針状の構造体が見られるが比較的平坦で一様である。これは、破断面がどのような状態になっているのかを示しており、SEM+EDX 観察で元素マッピングすると FEP/Cu の鱗状の模様は FEP の樹脂が残っていることが分かった。一方で、PFA/Cu では、EDX の検出感度限界で特に残渣などの構造があるようには見えなかった。

そこで、SPring-8 BL17 の Microprobe X-ray fluorescence (μXRF) mapping システムを用いて測定を実施した。その結果、FEP/Cu 試料では、図 4(a)および 4(b)のように炭素(C)とフッ素(F)が鱗の端部に分布していることが分かった。このことから、FEP/Cu 試料ではフッ素樹脂での破壊がおきて、樹脂内部で破断していることが分かった。一方、PFA/Cu 試料では、SEM+EDX 分析で見えなかった C と F の構造を観察することができ、破断が界面剥離と樹脂内で同時に起きていることが分かった。この結果は、引張試験での破断強度の関係ともよく一致しており、樹脂破壊がおきる FEP/Cu のほうが破断強度が小さいことをよく説明できる。さらに、SPring-8 BL24 の Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)測定において、窒素が接合に関与していることとプラズマ処理の後、酸素が混入してくることによってフッ素樹脂の表面にカルボキシル基が形成されている可能性があることが分かった。

結論として、ナノ・マイクロシステムを用いて、研究目的を達成するための理想的な実験系を創出し、その実験系と放射光顕微ナノ分光法や顕微ラマン分光法などと組み合わせた統合型実験プラットフォーム形成に成功した。このプラットフォームを用いることで、精密制御した実験条件の下で、各種実験を行った。その結果、例えば、電気化学反応を行いながら、電極近傍での固液界面反応機構を放射光分光測定によって明らかにしたり、液中に含まれる分子をマイクロ流路に流しながら、その場で表面増強ラマン散乱スペクトル検出することにも成功した。また、放射光顕微分光マッピングを用いることで、フッ素系樹脂と金属とのプラズマ処理による接着機構と破断面な

ど特定を行うことができた。その他、紹介しきれない成果もあるが、本研究として以下のように論文として成果発表を実施した。

1. K. Yamamoto, Y. Utsumi, I. Sakurai, I. Okada, K. Hanada, H. Ishizawa, M. Takeo, T. Watanabe, S. Amano, S. Suzuki, K. Sumitomo, and A. Yamaguchi: “X-ray multi-scale microfabrication system and X-ray imaging evaluation system all in one beamline”, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 41, 062602 (2023). Editors’ selection
2. A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, H. Sumida, and M. Oura: “Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between Fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasma irradiation with nitrogen-based gas,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **267** (2023) 147385.
3. Kaito Fujitani, Kento Takenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida, Akinobu Yamaguchi, Yuichi Utsumi, and Satoru Suzuki: “In-situ synchrotron X-ray scission of poly-tetrafluoroethylene chains and elucidation of dry-etching,” *Heliyon* **9** (2023) e15794.
4. 三枝峻也, 田中拓, 納谷昌之, 福岡隆夫, 天野壮, 内海裕一, 山口明啓: ”金ナノフェーズ型 SERS 活性ナノ構造体とマイクロ流体デバイスの統合”, *電気学会論文誌 E* 143, 120 – 125 (2023).
5. Shunya Saegusa, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Yuichi Utsumi, Keisuke Yamada, Mutsuhiro Shima, Atsushi Yamaguchi, Mari Ishihara, and Akinobu Yamaguchi: “The effect of pH on X-ray-radiolysis-induced synthesis of nickel nanoparticles on lithium niobate substrates,” *Materials Science & Engineering B* **287** (2023) 116093.
6. Akinobu Yamaguchi, Naoya Akamatsu, Shunya Saegusa, Ryo Nakamura, Masaru Kato, Ichizo Yagi, Tomoko Ishihara, Masaki Oura: “In situ Fluorescence Yield Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Electrochemical Nickel Deposition Processes with and without Ethylene Glycol,” *RSC Advances* **12** (2022) pp.10425 – 10430.

など、10 報.

4 生活や産業への貢献および波及効果

接着機構を分析して解析できたり、電気化学反応を実施しながら顕微ラマン分光や放射光分析が可能になるので、2 次電池や燃料電池、触媒反応などの反応機構が理解でき、より性能の高い材料や機能性を有するデバイス開発などに貢献することができることを示した。具体的な実施例を示すことができたので、企業などでの研究開発や信頼性試験などへの展開が期待できる。

以上の研究開発に支援をいただきました「ひょうご科学技術協会 学術研究助成」に深く感謝申し上げます。ここで報告紹介した研究は、理化学研究所 大浦正樹チームリーダー、大阪産業技術研究所 小林靖之研究室長、池田慎吾主任研究員、中谷真大研究員および兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 大河内拓雄教授、鈴木哲教授、内海裕一教授、神田一活教授、春山雄一准教授、天野壮助教と工学研究科 住友弘二教授、武尾正弘教授、石澤秀紘助教ならびに研究室の学生との共同研究にて実施しました。ここに関係者の皆様に深く感謝申し上げます。