

小角X線散乱測定による銅箔中のナノ介在物のサイズ評価

Analysis of Nanometer Precipitates in Copper Foil by using Small-Angle X-ray Scattering

山崎 悟志^{*1}
Satoshi Yamazaki

大場 洋次郎^{*2}
Yojiro Oba

佐々木 宏和^{*1}
Hirokazu Sasaki

大沼 正人^{*3}
Masato Ohnuma

〈概要〉

電解銅箔中のナノ介在物及び空孔の定量的評価を行うことを目的として、小角X線散乱(SAXS)及び極小角X線散乱(USAXS)測定を行った。このナノ介在物は製箔する際に添加する物質であり、空孔はナノ介在物が焼成により、凝集・焼失してできたものと推測している。測定した結果、有機添加剤を添加した箔と添加しない箔とでは、約 0.3 nm^{-1} よりもHigh-qの領域において、明瞭な散乱の強度差があることを確認した。また、 300°C で焼成した箔ではLow-qの領域において散乱強度が増加した。これらの散乱強度は、それぞれナノ介在物と空孔に由来すると推測している。

1. はじめに

近年、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器の小型化・薄型化が進んでおり、その内部の基板や半導体パッケージにおいても小型化・薄型化が求められている。これに伴い内部の回路配線も微細化が望まれており、薄くて平滑な電解銅箔が要望されている。加えて、上記の携帯機器に内蔵されているリチウムイオン二次電池の負極集電体にも使われており、回路配線と同様に薄肉化や高強度化が求められている。

一般に電解銅箔は、金属製の陽極(アノード)と表面を研磨した金属製陰極(カソード)胴(ドラム)との間に電解液を通しながら、両極間に直流電流を流してカソード表面に銅箔を電着させ、このカソードに電着した銅箔を連続的に剥離することによって製造される(図1)。

この硫酸銅浴には様々な添加剤が投入されており、添加剤の一つであるチオ尿素(TU)は光沢を得るためのブライトナーとして使用されている。TUと銅とは錯体を形成することが知られており、硫酸銅浴である一定以上の濃度になると、製膜の際銅の結晶核の成長点に吸着し結晶成長を抑制する。このため、めっき表面には新たな核が無数に発生してめっき被膜は微結晶で緻密なものとなり光沢が得られる一方で、TUの分解物は電解銅箔内にCuSを形成し銅箔内に取り込まれ、このナノ介在物が電解銅箔の機械的特性(特に抗張力、耐折度)の低下を誘発する原因となっている¹⁾。したがってその分析手法は最適な合成条件を確立する上で、重要である。

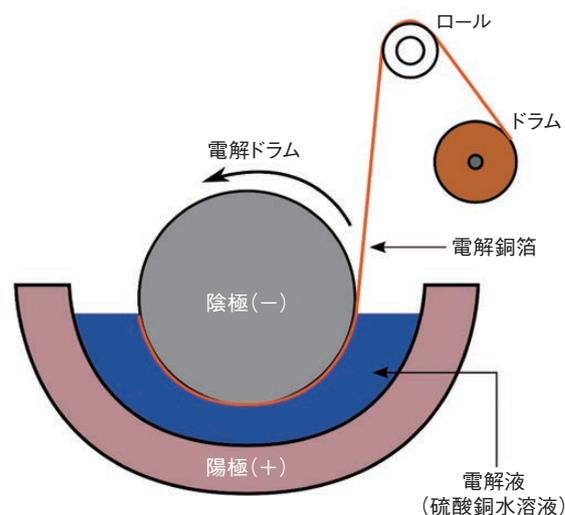


図1 電解銅箔の製造模式図
Schematic diagram of copper foil production.

電解銅箔と同様に金属中のナノ介在物や析出物を評価する方法として、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)による直接観察が上げられる。電解銅箔内のナノ介在物の観察は、Y. L. Kaoによって報告されている²⁾。しかしながら、ナノ介在物の平均サイズや分布に関しては、多くの観察視野が必要であることから困難である。これに対して小角X線散乱(SAXS)はTEMやSEMではカバーしきれないほどの領域に関して、その平均情報を得ることができる。

本稿ではSAXSに関する概要と測定手法を紹介し、実際に放射光を利用し電解銅箔中の介在物を評価した結果について報告する。

*1 研究開発本部 先端技術研究所

*2 日本原子力研究開発機構

*3 北海道大学

2. 小角X線散乱

2.1 小角X線散乱の紹介

一般的にX線散乱として最も馴染み深いのはX線回折(XRD)である。XRDでは入射X線に対して散乱角 $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ の領域の散乱X線を測定すると、ブラッグの回折条件を満たしたものが回折ピークとして測定される。SAXSはその名通り角度の小さなX線散乱を測定するものであり、具体的には大よそ 5° 以下の領域である。この領域は忘れられた領域と呼ばれており、どのような情報が得られるかあまり知られていない。

しかしこの領域のX線散乱を解析すると、ある系(金属材料など)の中に存在するナノサイズの介在物や析出物の平均サイズや粒径分布を求めることができ、その角度が小さくなればなるほどより粗大な構造体の平均サイズを求めることができる。

特に極小角X線散乱(USAXS)と呼ばれる領域は、高強度なX線を発生させることのできる放射光施設が必要であるが、USAXSを用いれば最大で1000 nm程度の構造体のサイズ評価が可能である。

これらの構造情報を得るには、TEM、SEMや原子間力顕微鏡(AFM)も有効な手段である。しかしながら、これらの測定では観測領域があまりに小さいので、観察したナノ介在物や析出物が全体の多数を占めるのか、少ししかないのか判断するのが難しい。これに対してSAXSはバルクの構造情報を追える有効な測定であることから、電子顕微鏡などの局所構造との相互補完関係にあると言える。この様な構造情報とナノインデントや引張試験から得られた機械特性を比較できれば、高強度メカニズムが議論できる。

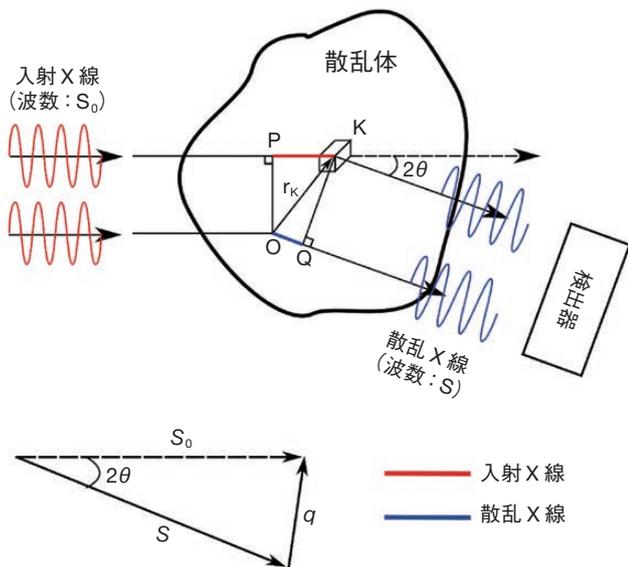


図2 散乱体による散乱X線の概略図
Schematic view of X-ray scattering.

次に物体のX線散乱について数式を交えて説明する。物体は全て原子で構成されており、これにX線を入射すると原子内の電子はX線により揺り動かされ、それ自身が波源となって、散乱X線を生じる。入射X線に対して角度 2θ のところでは散乱X線を検出すると、散乱体のあらゆる場所から発生した散乱X

線の重ね合わせを検出することになる(図2)。

ある点OからKまで r だけ離れた2点を通るX線の光路差があり、その位相差は $r \cdot q$ で与えられる。ここで q は散乱ベクトルと呼ばれる量で、入射X線(S_0)と散乱X線(S)の波数ベクトルの差で定義され、その絶対値は $|q|=4\pi \sin \theta / \lambda$ で表すことができる(図2)。したがって、散乱体の電子密度分布を $\rho(r)$ とするれば、試料からの散乱X線の振幅 $F(q)$ は、位相差を考慮にいれて各散乱波を加えて合せて

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp\{-i(q \cdot r)\} dr \quad (1)$$

で与えられ、実際に検出される量は散乱X線の振幅ではなく強度であることから散乱強度 $I(q)$ は、

$$I(q) = |F(q)|^2 \quad (2)$$

で与えられる。散乱体の形状は様々でありそれに因んだ構造因子が存在しているが、本稿で紹介する構造体は全て球体であることから曲座標を用いて式(1)を変換すると

$$F(q) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (3)$$

これを真空中にある半径 R の電子密度 ρ の球体とすれば、

$$F(q) = V\rho \frac{3\{\sin(qR) - qR \cos(qR)\}}{(qR)^3} \quad (4)$$

と導き出せる。ここでの V は粒子の体積である。

よって強度 $I(q)$ は以下の様に記述できる。

$$I(q) = V^2 \rho^2 \frac{9}{(qR)^6} [\sin(qR) - (qR) \cos(qR)]^2 \quad (5)$$

測定される系において粒子が十分希薄な場合、式(5)で表される粒子一つの散乱強度に測定される系において粒子の個数を乗じたものが測定されるX線の強度となる。更に粒子にサイズ分布があることを加味し、散乱強度は以下のように記述できる。

$$I(q) = \rho^2 \int_0^{\infty} F^2(q) N(R) dR \quad (6)$$

ここで $N(R)$ は半径 R の粒子数である。よって、各種のサイズ分布関数を用いてサイズ分布のある系の散乱強度 $I(q)$ を求めることができる。因みに本稿ではサイズ分布関数として対数正規分布を採用している。

更に詳細に小角X線散乱から得られる情報を紹介する。図3のSAXSを区分すると以下の三つの領域に分かれる。

領域 I (Guinier 領域):

粒子の大きさ(平均の大きさ、回転半径 R_g)

領域 II (粒子形状に依存した領域):

粒子の形状(球、楕円体、円柱状など)

領域Ⅲ (Porod 領域) :

粒子表面 (界面) の構造 (平滑度や密度プロファイル)

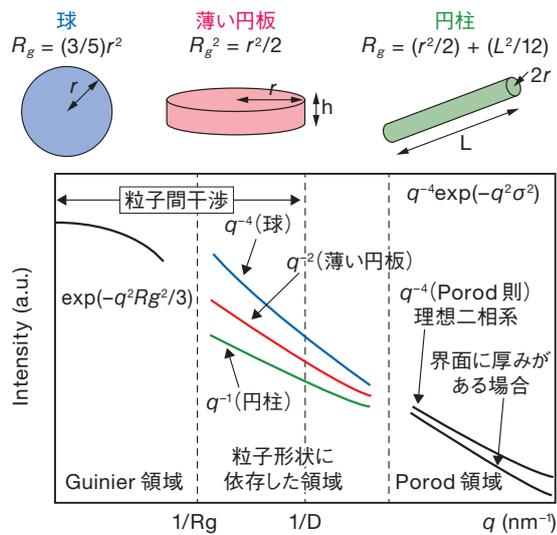


図3 小角X線散乱より得られる構造情報
Typical information on sample obtained by SAXS.

これらの情報は、測定した系における介在物や析出物の大きさと q の相対的な兼ね合いにより、散乱曲線の異なる部分に反映されている。

領域Ⅰは最も小角側の領域であり、領域Ⅱとの境は大体 $q=1/R_g$ である。この領域ⅠはGuinier領域と言われ、測定系内の粒子が均一な電子密度を持つ粒子であれば、回転半径 R_g として大きさを評価できる。

2.2 放射光施設の利用

実際のSAXSの光軸系及び測定装置について紹介する。小角X線散乱の光軸系は図4に示す通り、入射X線が試料に入射された後、試料後方に設置した二次元検出器でこの散乱X線が検出される。SAXS測定は、「1:実験室系のX線をプローブとした測定」、「2:高輝度放射光をプローブとした測定」に分けられるが、光軸系に関しては二つの測定方法は共通である。

異なる点としては、光源と検出器までの距離である。まず光源だが、実験室系のX線では特殊X線を用いることから線源によってその波長は一意的に決まるのに対して、高輝度放射光は白色光であることから波長選択をすることができる。検出器までの距離は実験室系では1 m程度あるのに対して、高輝度放射光では最大で46 mまで試料と検出器を離すことができる。

図4に示した通り、SAXSは試料後方の散乱X線を測定・解析するので、X線が試料を透過することが前提である。試料が高分子の様に比較的軽い元素で構成されている場合、高輝度な放射光を使う必要は無いが、電解銅箔の様に電子密度の高い元素で構成されている場合には、高いエネルギーのX線が必要になる。具体的には20 keV以上のX線が必要になり、実験室系の装置でこれを実現するのは困難である。

今回利用したSPring-8のBL19B2ではUSAXS測定も可能であり、SAXSと組み合わせることで、サブnm～1 μmまで構造体のサイズ評価が可能である。

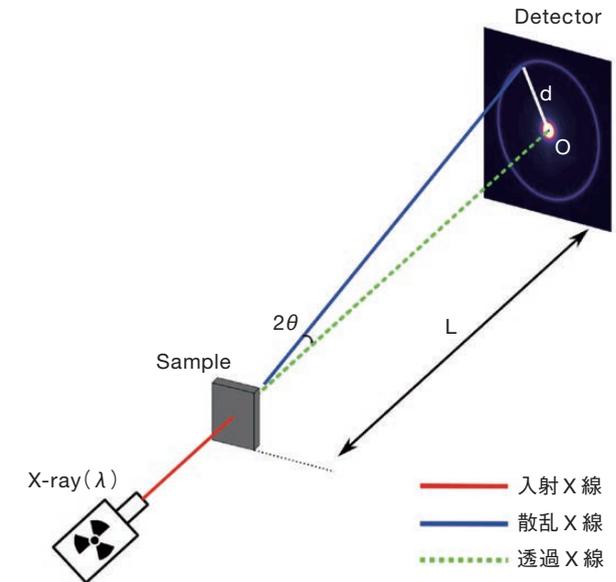


図4 SAXS測定の光軸模式図
Schematic diagram of SAXS.

3. 実験結果

3.1 試料準備

試料は有機添加剤を添加した電解銅箔と無添加の電解銅箔を用い、厚さ数十μmの箔を測定試料とした。試料は弊社銅箔事業部の協力のもと作成した。測定した試料の一覧を表1に示す。加熱処理の影響を調べるため、有機物を添加した電解銅箔の一部を窒素雰囲気下300℃で焼成した試料3を準備した(表1)。また介在物の解析のために、添加剤を添加していない純銅箔(試料1)も準備した。

表1 測定試料
Sample list.

銅箔	有機物添加剤	焼成温度(℃)
試料1	なし	—
試料2	あり	—
試料3	あり	300

3.2 各種分析の条件

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、空孔、ナノ介在物の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)で行った。また、ナノ介在物の構成元素については、エネルギー分散型X線分光法(EDX)によって分析を行った。

High- q 領域のSAXS測定はSPring-8 BL19B2ビームラインに設置されたSAXS装置を利用した。また、Low- q 領域のUSAXS測定に関しても同ビームラインに設置されたUSAXS装置を利用した。入射X線のエネルギーとしては20 keVを選択し、検出器は2次元位置敏感型検出器(PILATUS-2M)を用いた。試料と検出器の距離はSAXSで3 m、USAXSで43 mとした。散乱強度の絶対値を得るため、Advanced Photon SourceのJan Ilavsky氏より提供されたグラッシーカーボンを

標準試料として測定した³⁾。得られたデータの解析には、解析ソフト Irenan を利用した⁴⁾。

3.3 測定・解析結果

先行研究²⁾より、添加剤は数ナノサイズで銅の結晶内に分散していることが分かっている。我々の試料にも数ナノサイズの介在物があるかどうか確認するために、STEM 観察を行った。

図5にSTEM 像を示す。図5(a)からも分かるように、電解銅箔の金属組織内には無数の転位が存在している。図5(b)のHAADF-STEM像からは銅の粒内・粒界に3~5 nmの介在物が存在していることが分かった。また介在物の形状としては球体で近似して良いと考える。

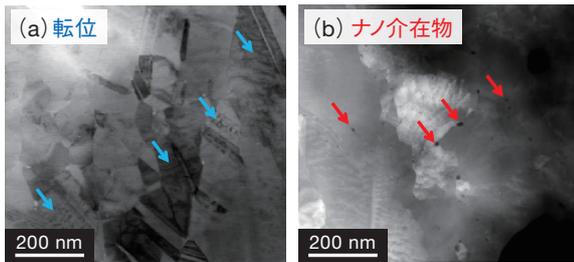


図5 電解銅箔のSTEM像
(a) BF-STEM像, (b) HAADF-STEM像
STEM image of copper foil.
(a) BF-STEM, (b) HAADF-STEM

これらの介在物に関してEDXによる元素分析を行った結果、炭素と硫黄が検出された。これは、先行研究の結果と一致している。先行研究では、介在物はCuSと結論付けているが、我々の結果からは、銅と硫黄の他に炭素も含まれていることが新たに分かった。

次に300℃で焼成した電解銅箔(試料3)について断面SEM観察を行った。図6からも分かるように、断面には複数の空孔が存在している。このように空孔は焼成前の電解銅箔(試料2)には存在していなかったため、これは焼成により発生したものとする。

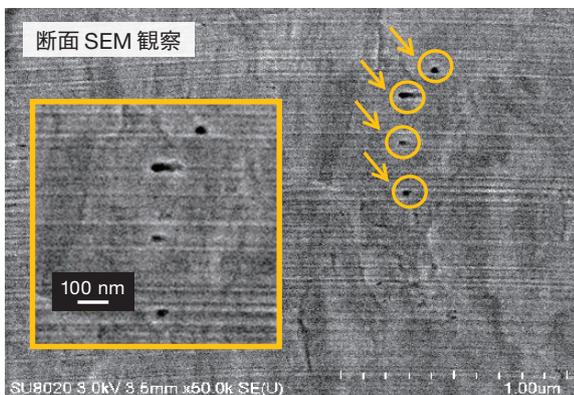


図6 電解銅箔の断面SEM像
SEM image of copper foil.

次にSAXS結果について示す。図7は3枚の銅箔と大気による散乱を二次元検出器で捕らえた二次元散乱パターンである。いずれの試料においても等方的であり、銅箔中のナノ介在物は等方的に分布していることが分かった。

得られた散乱パターンを1次元化したI-qプロファイルを図8に示す。約0.3 nm⁻¹よりもHigh-qの領域において、有機添加物を添加した試料2と無添加の試料1の間に明瞭な差が確認された。この差は、有機添加剤により生成したナノ介在物による散乱によるものと考えられる。また、I-qの傾きがプラトー領域からすぐにq⁻⁴に変化していることから、図3に示した構造情報を照らしあわせてナノ介在物は球状であると考えられる。これは、TEM像から得られたナノ介在物の形状とも整合がとれる。

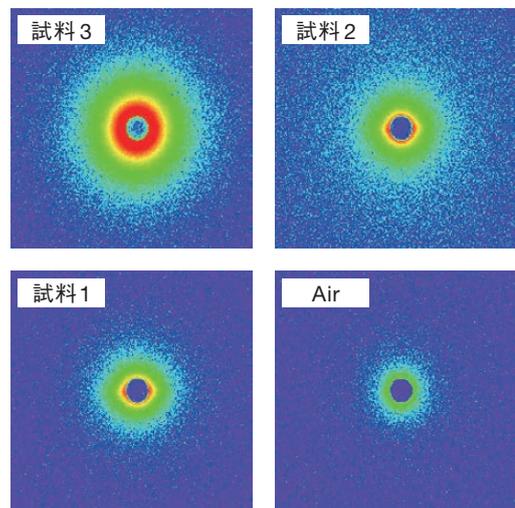


図7 電解銅箔のSAXS二次元イメージ
SAXS 2D images.

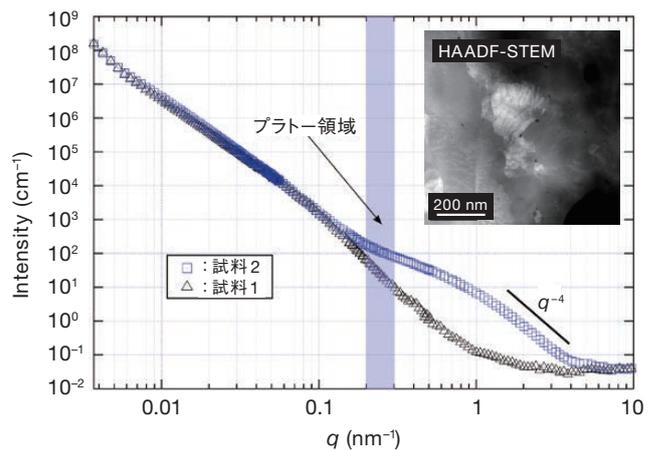


図8 試料2のI-qプロファイル
I-q profile of sample 2.

更にGuinierプロットを用いた予備的な解析によると、このナノ介在物の粒径は約5-6 nmと見積もられるが、ナノ介在物の散乱は緩やかなカーブを示しており、TEM観察結果においても10 nm程度の大きなナノ介在物が観察されていることが

ら、ナノ介在物は広い粒径分布を持つと考えられる。このため、Guinierプロットから見積もられた粒径は平均粒径よりも大きい可能性がある。より詳細な解析のためには粒径分布を考慮したカーブフィッティングなどが必要である。

続いて焼成による構造の変化について、図9に焼成前後(試料2, 試料3)のI-qプロファイルを示す。焼成前には確認できた約0.3 nm⁻¹よりもHigh-qの領域のナノ介在物による散乱強度が焼成後には減少した。一方、約0.3 nm⁻¹よりもLow-qの領域では散乱強度が増加した。

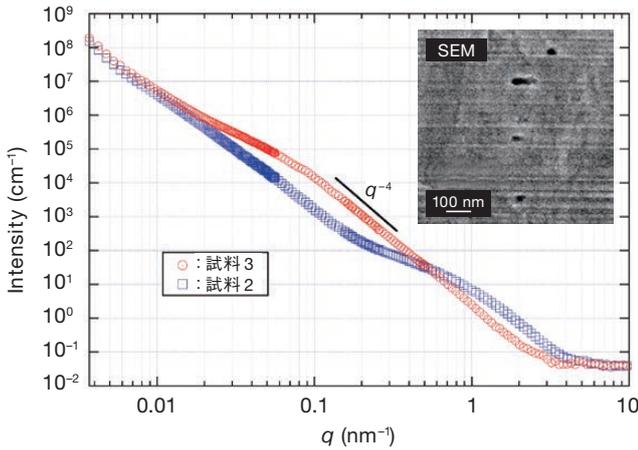


図9 試料3のI-qプロファイル
I-q profile of sample 3.

Guinier 領域は試料2に比べてLow-q側にシフトしており、少なく見積もっても百数十nmの構造体があるものと推測できる。一方、SEM観察により確認できた空孔が数百nm程度であることから、このLow-qの散乱の起源は空孔によるものと考えられる。

さらに解析を進めるため、ナノ介在物を含む試料2と試料3のI-qプロファイルから銅のみ散乱である試料1のI-qプロファイル差し引いて、ナノ介在物だけのI-qプロファイルを作成した。これを図10の(a)と(b)に示す。

次にこれらのI-qプロファイルに関して、式(6)を用い球体の半径Rを変化させてフィッティングを行った。その結果を図10に示す。焼成前後で介在物の平均サイズが5.0 nmから72.0 nmに増加した。粒径分布の半値幅も大きくなった(図10の挿入図)。つまり焼成前では確認されなかったサイズの大きな介在物が見られるようになった。

これらの結果とTEMとSEMの観察結果、焼成前後での降伏強度の低下を合わせると、焼成による転位の移動、それに伴う結晶粒界への介在物の移動が起り、凝集し焼失して空孔になったと考えられる(図11)。

一方で小さな介在物も残留しており、これは今回のTEM-EDXではとらえられなかったCuSであると推測する。CuSの融点は500℃であることから、300℃の焼成では気化する可能性は低いと考える。

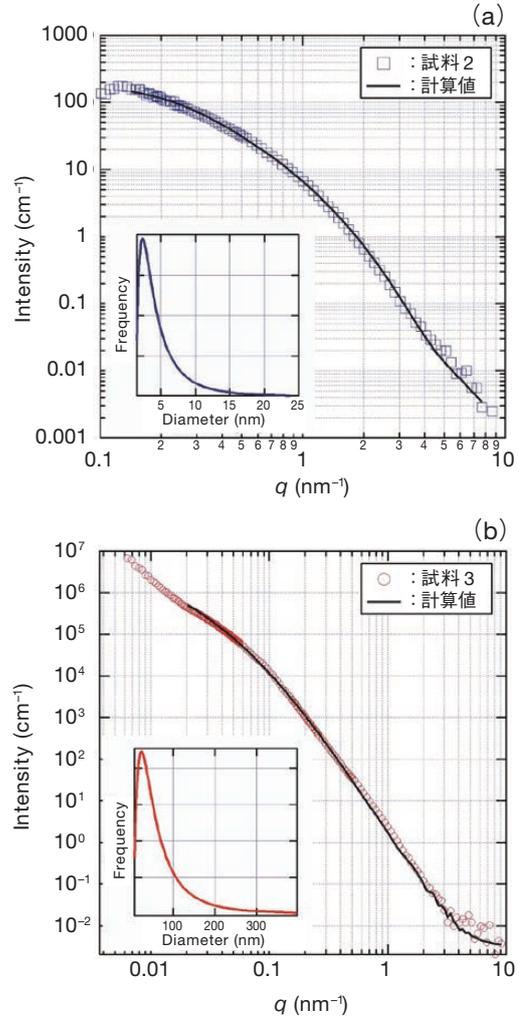


図10 I-qプロファイルの解析結果
(a) 試料2, (b) 試料3
Curve-fitting of I-q profile. (a) sample 2, (b) sample 3.

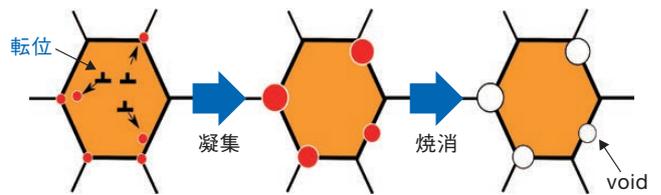


図11 焼成過程における銅箔内の介在物の挙動
Movement of nanoparticles in copper foil.

4. おわりに

今回、小角X線散乱測定を用いて焼成前後の電解銅箔中のナノ介在物のバルク評価を行った。

ナノ介在物については焼成することで、そのサイズが変化したことが分かった。

電子顕微鏡観察の結果を踏まえて考察すると、製膜した際に含有されたナノ介在物は結晶内外に分散し、これらは焼成により結晶内の転位と共に結晶粒界にはじき出され凝集し、そのサイズが変化したものと考えられる。

これらのナノ介在物は少なくとも炭素と硫黄を含む有機系の構造体とCuSとが考えられ、有機体の構造体は低沸点であると考えられ、300℃の焼成では気化して消失しこの後が空孔として存在しているものと思われる。

今後は、介在物と各種物性との相関を明らかにし、様々な特性を自在に発現できる技術を構築していく。

謝辞

本稿で用いた放射光を用いた実験は、重点産業化推進課題として日本シンクロトン放射光学会の承認を得て、ビームラインBL19B2にて行った。(課題番号: No. 2012B1896)

参考文献

- 1) Ching An Huang, Jo Hsuan Chang, Fu-Yung Hsu and Chih Wei Chen, :“Electropolishing behaviour and microstructures of copper deposits electroplated in an acidic copper-sulphuric bath with different thiourea contents” Surface and Coatings Technology, 238 (2014), 87-92.
- 2) Y.L. Kao:“The annealing behavior of copper deposit electroplated in sulfuric acid bath with various concentrations of thiourea”, Materials Science and Engineering A, 382 (2004), 104-111.
- 3) F. Zhang, J. Ilavsky, G Long, J. Quintana, A. Allen, P. Jemian, : “Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering”, Metallurgical and Materials Transactions A, 41 (2009), 1151-1158.
- 4) J. Ilavsky and P. Jemian, : “Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering” Journal of Applied Crystallography, 42 (2009), 347-353.