

ナノ中空粒子含有薄膜の評価方法の研究

松生秀正^{*1}、松田喜樹^{*2}、水野金儀^{*2}、加藤正樹^{*3}、菅沼幹裕^{*3}

Evaluation Study of Thin Films Containing Nano-Scale Hollow Particles

Hidemasa MATSUO^{*1}, Yoshiki MATSUDA^{*2}, Kaneyoshi MIZUNO^{*2},
Masaki KATO^{*3} and Motohiro SUGANUMA^{*3}

Industrial Technology Division, AITEC^{*1 *2} Research and Development Division, AITEC^{*3}

ナノ中空粒子含有薄膜の誘電率、防食性、物性的評価方法について検討した。誘電率評価では、試料を4本同時に測定し容積を大きく取ることによって、防食膜の誘電率の安定した測定が可能となった。防食性評価では、インピーダンス測定により防食性能評価の時間を短縮することが可能となり、電気化学インピーダンス測定とキャス試験の結果に良好な相関性があることを見出した。物性的評価では、SEM、光学的測定、表面粗さ測定、ナノインデンテーション試験により、防食膜の作製条件により薄膜の表面状態、粒子の分散状態に違いがあることを確認した。

1. はじめに

IT分野では、信号の高周波化などのため、低誘電率の回路基板絶縁材料の開発が不可欠である。一方、アルミニウム用防食膜については、環境上の問題から低環境負荷かつ低コストの製造プロセスを実現するため、防食膜の薄膜化及び防食性能向上が求められている。

本研究では材料の低誘電率化を目的にナノ中空粒子含有薄膜を検討した（研究グループのうち当所以外のメンバー（大学・企業）でナノ中空粒子含有薄膜を開発）。しかし、ナノ中空粒子含有薄膜については研究事例も非常に少なく、誘電率、機械的、物性的性能、防食性など諸性質の評価方法が確立していないのが現状である。

そこで、当所では、ナノ中空粒子含有薄膜（防食膜）の低誘電率化と特性向上に寄与することを目的として、これらの薄膜の評価方法の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 誘電率測定

本研究では、高周波領域における基板上的薄膜（防食膜）の誘電率の値を安定して算出する手法を検討した。

測定試料の基板として、防食膜のコーティングが可能でコーティング時の加熱（約 200℃）にも耐えうるアルミナ（99.6%）を採用した。基板の寸法は 3×3×30mmの

角柱で、長さ方向の4面すべてにコーティングを施したものを測定試料とした。薄膜の誘電率を測定する方法として、予め基板となる材料の誘電率を測定し、続いて同じ寸法、同じ材料の基板に薄膜をコーティングした試料を測定し、それらの共振周波数の差から計算で防食膜だけの誘電率を求める手法を用いた。誘電率を算出するには、測定試料の容積（mm³）の値が必要となる。そこで薄膜の膜厚を測定し、その値と基板の形状から薄膜の容積を求めた。測定周波数は 1GHzとした。

前報¹⁾で薄膜の誘電率の測定限界の容積は 20 mm³程度であることを示したが、20 mm³程度かそれ以上の容積であっても測定できないこともあり、できるだけ容積を大きくし、安定した測定ができるようにする必要がある。そこで本研究では、同じ防食膜をコーティングした4つの基板試料を束ねて容積を大きくし、誘電率測定を行った。また、膜の一部を剥離して生じた段差を、ダイヤルゲージで膜厚測定したものを膜厚とした。ダイヤルゲージによる方法の精度は、表面粗さ計（テラーホブソン社製フォームタリサーフ S5）で測定して確認した。

2.2 防食性能評価

電気化学インピーダンス測定の概要は前報¹⁾のとおりである。参照電極には銀・塩化銀電極を用いた。試料は電解液中に入れ、自然電位状態で24時間保持した。電解

* 1 工業技術部 機械電子室 * 2 工業技術部 加工技術室 * 3 基盤技術部

液は5%NaCl溶液とし、空気を送り込んで溶存酸素濃度を飽和させた。その後周波数を20kHzから0.1Hzまで変えて交流を印加して測定を行った。交流の振幅を10mVにしたところ、試料の絶縁性が高く電流が小さくなったため、100mVで測定することにした。

防食性能を評価する基板(アルミ板 A1100)は、前処理としてアルミナでブラスト処理をし、塗料をスプレー塗布したものをを用いた。導線を接続後、測定面4cm²を残しエポキシ樹脂で被覆した。試料の塗膜の膜厚は、渦電流式膜厚計により測定した。

塗料に分散させるナノ中空粒子は表面修飾としてCH₃基含有改質剤による修飾とNCO基含有改質剤による修飾の2種類を用い、それぞれ塗料への添加量を変え、インピーダンスへの影響を求めた。また、同様の塗膜において、腐食促進試験としてキャス試験を240時間行い、インピーダンスとの関連性を調べた。

2.3 薄膜微構造評価

膜の微構造評価は、外観観察、UV-Vis透過率、電子顕微鏡観察、表面粗さ測定、ナノインデンテーション試験により行った。

UV-Vis 透過率については塗膜試験片(基板:石英板、製膜:スプレー法)を用いて、積分球式紫外可視分光光度計(日立製作所・U-4000)により測定した。膜の透明性は、可視領域(400~780nm)における全光線透過率および膜内部または表面の曇りの度合いであるヘイズ値により評価した。

電子顕微鏡観察では試料の一部を分取し、イオンコーター(日立ハイテクE-1010)でPt蒸着を施した後、SEM(日立ハイテクS-3000NA、加速電圧20kV)およびFE-SEM(日立製作所S-4500、加速電圧5kV)により、表面および破断面を観察した。

表面粗さ測定では表面粗さ計(ランク・テラー・ホブソン社製タリサーフおよびナノステップ2)を用いて、塗膜試験片の表面粗さ(Ra)を評価した。

ナノインデンテーション試験は、米国ハイジトロン社製のトライポインデーターを用いた。トライポインデーターでは同一の圧子を用いてAFM像を観察することが可能で、この機能により、10μm×10μmの領域のAFM像を観察した。

用いた試料は、種々の条件下で試作したナノ中空粒子添加樹脂膜の中で、透明度が高く、また表面粗さが最小である塗装膜(以下A)を選んだ。比較のため、樹脂のみの膜(以下B)を参照品とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 誘電率測定

ダイヤルゲージと表面粗さ計の膜厚測定結果は、一部

表1 防食膜の作製条件と誘電率

試料名	作製条件	膜の容積 (mm ³)	誘電率
FX272	バインダのみ	162	3.78
FX274	4%,NCO 修飾	93	4.73
FX275	8%,NCO 修飾	89	3.58
FX276	4%,CH ₃ 修飾	103	4.16
FX277	8%,CH ₃ 修飾	133	3.20

に大きな差が認められたがほぼ一致していた。差が大きくなったのは、膜の剥がし方に問題があり、膜を完全に除去しておらず部分的に膜が残っていたためではないかと思われる。

表1に、防食膜の作製条件の違いによる誘電率の測定結果を示す。

膜の容積はダイヤルゲージによる測定結果から計算したものをを用いた。理由は不明であるが、NCO表面修飾したサンプルFX274が一番高い数値を示し、CH₃修飾したFX277が一番小さい数字となった。試料を4本同時に測定することにより容積の値も前報¹⁾よりも大きくすることができ、安定した測定値が得られるようになった。

3.2 防食性能評価

作製した試料の塗膜の厚さは、樹脂のみ(ナノ中空粒

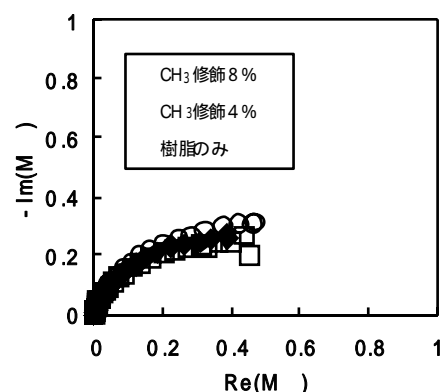


図1 インピーダンス測定結果 (CH₃修飾粒子含有塗膜)

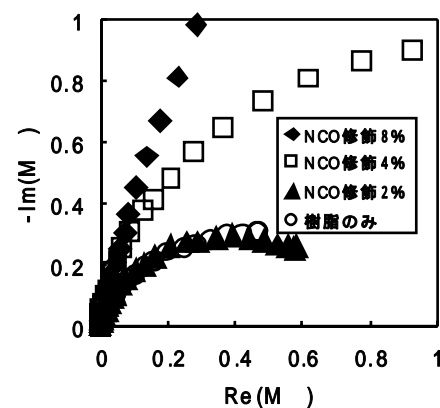


図2 インピーダンス測定結果 (NCO修飾粒子含有塗膜)

子なし)の塗膜が 30 μm 、NCO 修飾ナノ中空粒子含有塗膜が 15 μm 、CH₃ 修飾ナノ中空粒子含有塗膜が 25 μm であった。それぞれインピーダンスを測定した結果を **図 1**、**図 2** に示す。

CH₃ 修飾粒子含有塗膜のインピーダンス軌跡は、樹脂のみのものとほとんど変わらない。粒子含有塗膜の方が膜厚が薄いことから、膜自体のインピーダンスは増加していると考えられる。粒子の含有量については、4%も 8%もあまり変わらないため、インピーダンスに影響を与える含有量には上限があると考えられる。

NCO 修飾粒子含有塗膜も、含有量が 2%の場合は樹脂のみの塗膜のインピーダンス軌跡とあまり変わらないため、膜厚の差を考慮すると膜自体のインピーダンスが増加したと考えられる。含有量を 4%、8%に増加させるとさらにインピーダンスが大きくなり、粒子の含有量がインピーダンスに影響を与えていることがわかる。

キャス試験に用いた試料の膜厚は、いずれも 25 μm 前後の塗膜であった。キャス試験後の外観を **図 3** に示す。樹脂のみの塗膜と CH₃ 修飾粒子含有塗膜にわずかに白さびの発生が認められたが、それ以外はさびなどの腐食欠陥はみられなかった。白さびが発生した塗膜は測定した 6 つの試料の中ではインピーダンスが低い方であり、インピーダンス測定とキャス試験の結果より、インピーダンスが大きいと防食性能が高いという相関性があると考えられる。

防食性能についてまとめると以下ようになる。

(1)240 時間のキャス試験とほぼ同様の結果が 24 時間電解液浸漬を行ったあとの電気化学インピーダンス測定で

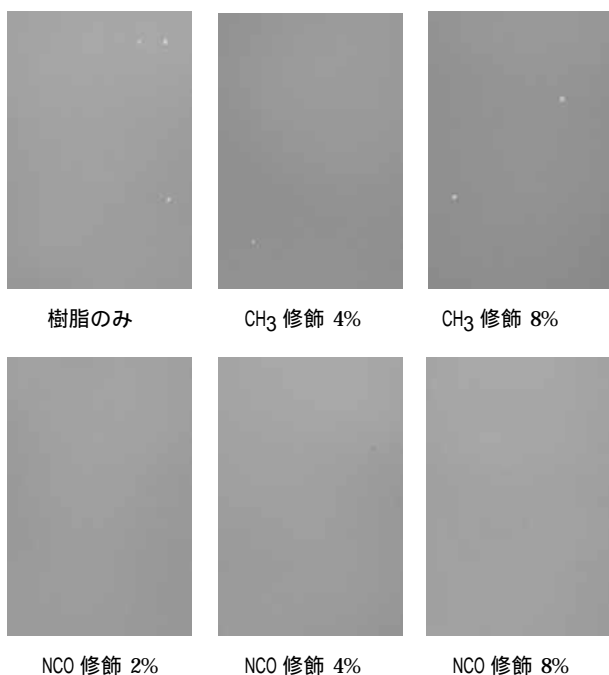


図 3 キャス試験 240 時間後の外観写真

得られ、評価時間の短縮を図ることが可能となった。

(2)CH₃ 修飾と NCO 修飾の粒子を比較した場合、NCO 修飾の粒子を含有させた方が防食性に効果がある。

3.3 薄膜微構造評価

ナノ中空粒子含有薄膜は、塗料の作製条件により、性状が大きく変化した。適切な条件で作製したナノ中空粒子含有塗料は、数ヶ月保存しても粒子の明確な沈降を生じず、均一な分散状態を維持していた。

異なる条件で作製した塗料を用いて、ガラス基板上に作製した塗膜 (No.1~5) の外観を **図 4** に示す。

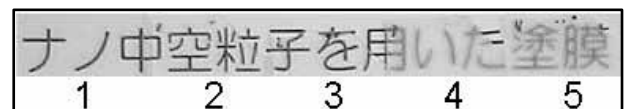


図 4 塗膜の外観写真

適切な塗料化条件で作製した塗膜 (No.1) は、ほぼ可視光に対して透明であり、外観上も曇りのない膜が得られた。UV-Vis 透過率測定の結果、散乱光の割合を示すヘイズ値は非常に小さく、このことを裏付けていた。塗料の状態が不良な場合 (No.4~5) 塗膜は白濁し、表面粗さも大きく悪化した。これは、塗料中での粒子の分散状態が悪化しているため、膜における光散乱が強くなり、透明度が低下したためと考えられる。

薄膜 (No.1) の破断面を SEM で観察した結果を **図 5** に示す。SEM 像から、ナノ中空粒子の凝集により生じたと思われる塊状物体が塗膜に内包されているのが観察された。参照として作製した樹脂のみの塗膜に比較すると表面粗さも大きくなったが、ナノ粒子含有膜の表面粗さは Ra=0.3 μm 以下であり、防食塗膜としては支障のない値であった。

ナノインデンテーション測定では、A,B それぞれについて、得られた 20 点の荷重 - 侵入量曲線の平均を求めた。その結果を **図 6** に示す。図から、参照品 B に比べ、ナノ中空粒子を添加した A の方が侵入量がわずかに小さく、粒子を添加したことによる影響が現れていると思われる。

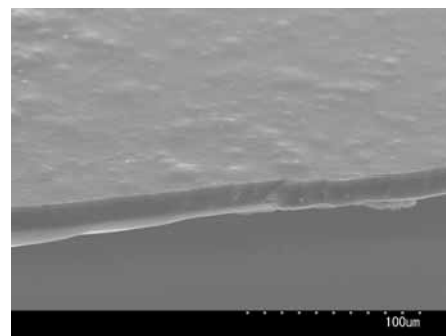


図 5 ハイブリッド膜の SEM 像

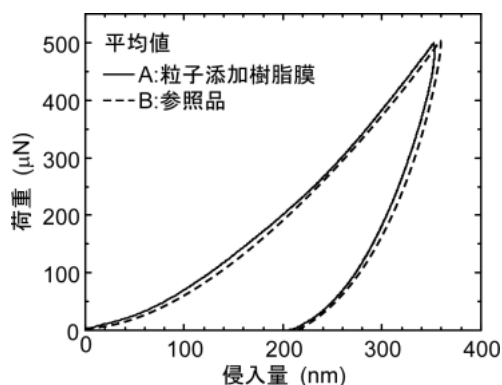


図6 ナノ粒子添加膜および参照膜の荷重 - 侵入量曲線

また、最大荷重における侵入量のばらつきはナノ中空粒子を添加した A の方がやや大きいものの、A と B とで顕著な差はない。この結果は、ナノ中空粒子は膜中にほぼ均一に分散しており、測定領域内には大きな凝集体が散在する可能性が少ないことを示唆している。膜中に凝集体が少ないことは、SEM による同一膜中の粒子の直接観察からも得られている。

荷重 - 侵入量曲線を測定後、トライポインデンターにより圧痕周辺の $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域での AFM 像を観察した。A について得られた AFM 像を図7に示す。

AFM 像から明らかなように、膜表面は平滑である。定量的な比較を行うため、圧痕の中心付近を通る線上で高さのプロファイルを求めた結果、B ではナノメートルで平滑であるのに対して、A では高さ数ナノメートル、幅サブミクロン程度の突起がところどころ観察された。これは、ナノ中空粒子の一部が樹脂表面に露出したため

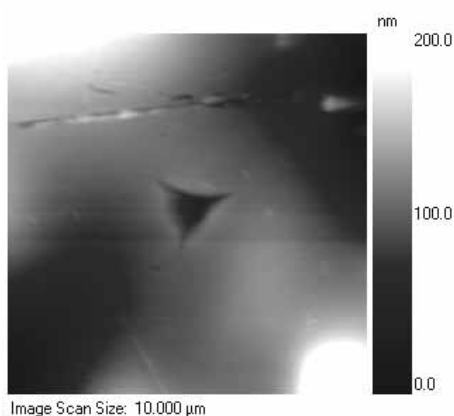


図7 トライポインデンターによるハイブリッド膜の AFM 像

に生じたと解釈できる。このことは SEM による観察からも確認できた。

以上の結果、膜の微構造に関して次の結論が得られた。

(1)塗膜の状態(透明性、平滑性、防食性能等)は塗料作製の条件に大きく影響され、樹脂中へのナノ中空粒子の分散方法および含有量の調節が極めて重要であった。

(2)適切な条件で作製したナノ中空粒子含有ハイブリッド塗膜は、ほぼ可視光に対して透明であり、外観上も曇りのない膜が得られた。

(3)SEM 像から、ナノ中空粒子の凝集により生じたと思われる塊状物体が塗膜に内包されているのが観察されたが、膜の表面粗さは $Ra=0.3\mu\text{m}$ 以下で、防食塗膜としては支障のない値であった。

(4)ナノ中空粒子は膜中にほぼ均一に分散しており、大きな凝集体が散在する可能性は少ない。

(5)ナノ中空粒子の一部の樹脂表面への露出が認められた。

4. 結び

ナノ中空粒子含有薄膜の誘電率測定、防食性能評価、薄膜微構造評価の三点について検討した結果、何れの評価方法も概ねその有効性が確認できた。ただし、データ数がまだ少ないため、すべてのサンプルで適用できるとは言い難く、今後データ数を増やすなどして、さらに信頼できる評価法を検討していく予定である。

謝辞

本研究は、経済産業省地域新生コンソーシアム「ナノ中空粒子を用いた超低誘電率絶縁膜および防食膜の研究開発」の一環として行われた。ご助言をいただいた名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター藤正督先生、グランデックス株式会社藤本恭一様に感謝いたします。

また、トライポインデンターによるナノインデンテーション試験は、米国ハイジトロン社製品の日本代理店となっているアルバック・ファイ株式会社営業本部長杉浦眞佐氏ならびに同社技術部星朋和氏の好意により行われました。ここに記して謝意を表します。

文献

- 1) 松生, 松田, 加藤: 愛知県産業技術研究所研究報告, 4, 90 (2005)