



インジウム金属スパッタ処理樹脂成形品における アンダーコート - インジウム薄膜界面の化学状態検出の試み および耐久試験後の変色原因解析

松本優雅，田畑瑠乃

小島プレス工業株式会社

キーワード：スパッタリング，インジウム，樹脂-金属界面，変色，XAFS

1. 測定実施日

2020年6月18日 BL6N1 (1シフト)

2020年9月25日 BL6N1 (1シフト)

2020年11月20日 BL6N1 (2シフト)

2. 概要

「インジウム金属 (In) スパッタ処理樹脂成形品」(成形品) の自動車部品への適用を検討する上で、「アンダーコート (アンダー) - In 薄膜界面の化学状態検出」、および「耐久試験後の成形品の変色原因解明」という2つの課題を抱えている。今回 XAFS 測定によりそれぞれの課題解決を試みた。アンダー - In 薄膜界面の化学状態検出の試みでは、アンダー - In 薄膜界面の情報を含む可能性のあるデータを取得することができた。変色原因解析では、試験後色差 ΔE^* の数値の大きさに対応して、試験後品の In L_3 吸収端 XANES スペクトル概形が 0 価の In よりも酸化インジウム (In_2O_3) に近づく傾向が見られた。このことから変色の原因は In の酸化であることが示唆された。

3. 背景と研究目的

スパッタリング (スパッタ) とは通常グロー放電を使って加速したイオンをターゲットにぶつけ、その運動エネルギーによりターゲットから弾き出された材料を基板に成膜する方法である。近年では樹脂表面の装飾用途にも用いられる。当社では「インジウム金属 (In) スパッタ処理樹脂成形品」(成形品) の自動車装飾部品への適用を検討している。成形品の構成は下から「基材樹脂 / アクリル樹脂系アンダーコート (アンダー) / In 薄膜 / アクリル樹脂系トップコート (トップ)」である。「In 薄膜とアンダーの密着性」、および、装飾用途のため、「耐久試験後に成形品が変色しないこと」は重要な品質であり科学的な裏付けも必要である。

現在 In 薄膜のアンダーへの密着性は十分な品質に達している。その密着メカニズムとしては、アンダーの側鎖に含まれると予想される極性基 (-COOH) 中の酸素原子と In が電気的に引かれるというモデルを想定している。もしも想定通りであれば、アンダー - In 薄膜界面にある In は酸化様状態にあると考えられる。このメカニズム証明のため、アンダー - In 薄膜界面の化学状態を明らかにしたい。

XAFS 測定には転換電子収量 (CEY) 法、部分蛍光収量 (PFY) 法という検出深度の異なる手法があるが、これらの検出深度の違いは、検出する物質の脱出深度の違いに由来する。今回、In 薄膜の In L_3 吸収端 XANES を取得する際に、検出物質の脱出深度が異なる両方法を併用することで「アンダー - In 薄膜界面の酸化様状態」を検出できないか試みた。

また、成形品の変色については耐熱試験、耐紫外線試験に供した際に起きている。この変色が成形品のどの層で起こっているのかを検討した上で、変色の原因解析も In L_3 吸収端 XANES 測定で試みた。

4. 実験内容

4-1. アンダー - In 薄膜界面の化学状態検出の試み

構成が下から「基材樹脂 / アンダー (20 μm) / In 薄膜 (10 nm) (In 10 nm) の水準を作製し、XAFS 測定に供するまで In 薄膜の酸化を抑制するため、容器内を 95 % の窒素ガスで 5 回置換した真空容器に圧力 -0.08 MPa の状態で保管した。また、標準試料として 0 価の In (富士フィルム和光純薬) およ

び In_2O_3 (富士フィルム和光純薬) を用意した。これらの In L_3 吸収端 XANES スペクトルを In 10 nm については CEY 法および PFY 法で、標準試料については PFY 法で取得した。X 線は He 大気圧下で In 薄膜側から入射させ、入射角は 20° とした。測定エネルギー範囲は $3680\sim 3900 \text{ eV}$ とした。測定パラメータは $3680\sim 3720 \text{ eV}$ では 1.6 eV/step , 1.0 sec/point 、 $3720\sim 3760 \text{ eV}$ では 0.2eV/step , 1.0 sec/point 、 $3760\sim 3790 \text{ eV}$ では 0.5eV/step , 1.0 sec/point 、 $3790\sim 3900 \text{ eV}$ では 1.0 eV/step , 1.0 sec/point で測定した。

4-2. 耐久試験後の変色原因解析

4-2-1. 成形品の変色層の特定

成形品の中で変色している層を特定するために、成形品の構成を一部分割したような水準を作製し、耐熱試験、耐紫外線試験に供した。具体的には「基材樹脂」、および構成が下から「基材樹脂 / アンダー ($20 \mu\text{m}$)」、「基材樹脂 / In 薄膜 (30 nm)」という水準を作製し、耐熱試験、耐紫外線試験に供した。各水準の試験前後の色 (Lab 色空間で数値化) を CM-700d (コニカミノルタ) で測定した。試験前の色を (L_1^*, a_1^*, b_1^*) 、試験後の色を (L_2^*, a_2^*, b_2^*) として試験後色差 ΔE^* を以下の式で計算した。

$$\Delta E^* = \sqrt{((L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2)}$$

4-2-2. XAFS 測定による耐久試験後の変色原因解析

成形品と同じ構成である、下から「樹脂基材 / アンダー ($20 \mu\text{m}$) / In 薄膜 (30 nm) / トップ ($20 \mu\text{m}$)」の水準を作製し、耐熱試験、耐紫外線試験に供した。耐熱品 ($\Delta E^* 7.51$)、耐紫外線品 ($\Delta E^* 13.21$)、未試験品の In L_3 吸収端 XANES スペクトルを PFY 法で取得した。X 線は He 大気圧下でトップ側から入射させ、入射角は 20° とした。測定エネルギー範囲、および測定パラメータは 4-1. と同じである。

5. 結果および考察

5-1. アンダー - In 薄膜界面の化学状態検出の試み

結果：

「基材樹脂 / アンダー ($20 \mu\text{m}$) / In 薄膜 (10 nm)」 (In 10 nm) の In L_3 吸収端 XANES スペクトル (CEY 法および PFY 法)、および各標準試料のスペクトル (PFY 法) を Fig. 1 に示す。 3740 eV 付近において In 10 nm (PFY 法) のスペクトルの立ち上がりが In 10 nm (CEY 法) のそれよりも高エネルギー側にシフトしている。

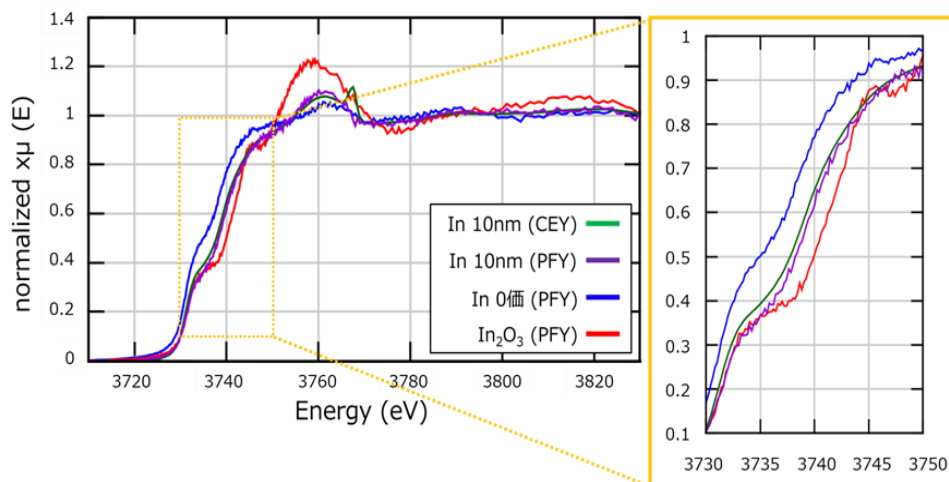


Fig. 1 In 10 nm の In L_3 吸収端 XANES スペクトル

考察：

「基材樹脂/ アンダー (20 μm) / In 薄膜 (10 nm)」(In 10 nm) では、3740 eV 付近において In 10 nm (PFY 法) のスペクトルの立ち上がりが In 10 nm (CEY 法) のそれよりも高エネルギー側にシフトするという結果が得られた (Fig. 1)。

CEY 法では試料に X 線を照射した際に、試料から放出される電子が He ガスを電離して発生する電荷が転換した種を測定することで、XAFS スペクトルを得ることができる。電子の試料からの脱出深度は浅い。なぜならば、試料の深い部分で発生した電子は非弾性散乱の影響を受けやすく脱出しにくいからである。このような理由から CEY 法の検出深度は浅くなり、本実験で用いた軟 X 線の場合は表面から十数~数十ナノメートル程度の情報を与える。今回測定した In 薄膜の厚さ 10 nm は CEY 法の検出深度の範囲内のため、In 10 nm (CEY 法) のスペクトルは表面からアンダー - In 薄膜界面までの情報を含んでいると考えられる。ただし、前述の通り電子は深い部分ほど非弾性散乱の影響を受けやすく脱出しにくいから、検出深度の範囲内であっても表面より深い部分の情報は少なくなっている (減衰している) と考えられる (Fig. 2)。

PFY 法では試料に X 線を照射した際に、試料から放出される蛍光 X 線の強度を測定することで、XAFS スペクトルを得ることができる。蛍光 X 線の試料からの脱出深度はマイクロメートル領域であるため、PFY 法の検出深度もマイクロメートル領域となる。今回測定した In 薄膜の厚さ 10 nm は PFY 法の検出深度の範囲内のため、In 10 nm (PFY 法) のスペクトルは表面からアンダー - In 薄膜界面までの情報を含んでいると考えられる。かつ、前述の通り蛍光 X 線の試料からの脱出深度はマイクロメートル領域と In 薄膜の厚み 10 nm に対して十分あるため、薄膜表面より深い部分の情報も減衰することなく検出していると考えられる (Fig. 2)。

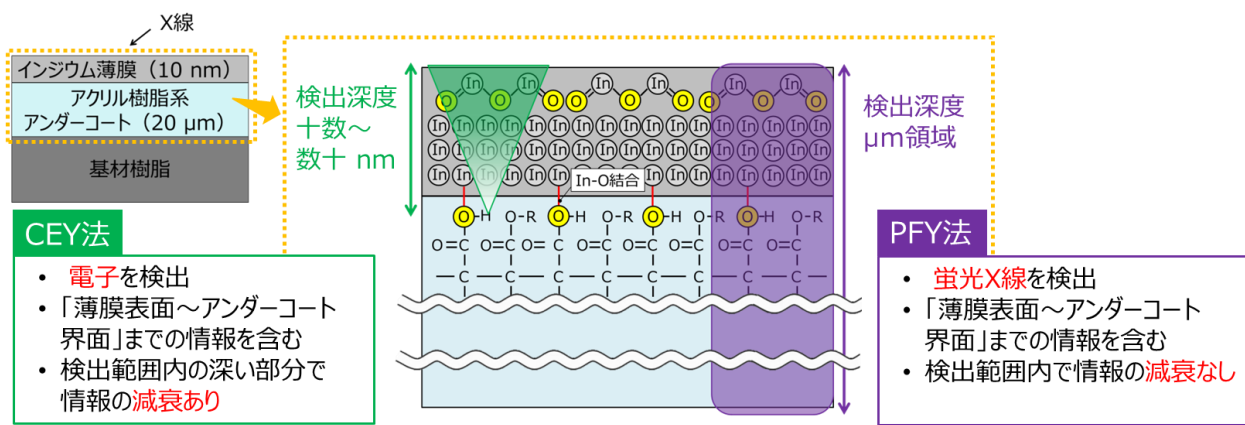


Fig. 2 CEY、PFY 法で得られる In 薄膜の情報 (想定)

そのため In 10 nm (PFY 法) のスペクトルの立ち上がりが In 10 nm (CEY 法) と比べて高エネルギー側へシフトしていたという結果は、In 10 nm (PFY 法) のスペクトルに「In 薄膜の深い部分にある In の酸化または酸化様状態」が反映されたことに由来すると考えられる。この「In 薄膜の深い部分にある In の酸化または酸化様状態」には、「アンダー - In 薄膜界面の酸化様状態」も含まれていると考えられるが、それが全てというわけではない。例えば以下①、②の様な酸化状態も反映されていることが予想されるからである。

- ① 一般にバルクの金属では金属表面において大気に曝露されることで酸化が起きるが、表面より深い部分までは進行しにくい。しかし、今回の水準は In 膜厚が 10 nm と薄く、表面より深い部分まで酸化が進行しておりその状態を反映している。
- ② In 薄膜の厚さが薄いと、基材との濡れ性の悪さから隙間のある不連続な島構造を形成するが、

その島の隙間に大気が侵入しやすくなっており、表面より深い部分でも酸化が起きておりその状態を反映している。

5-2.変色原因解析

5-2-1. 成形品の変色層の特定

結果：

各水準の試験後色差 ΔE^* 、および比較として 4-2-2. で耐熱試験、耐紫外線試験に供した成形品の試験後色差 ΔE^* を Table 1 に示す。「基材樹脂」、「基材樹脂 / アンダー (20 μm)」は耐熱、耐紫外線共にほぼ変色しない。「基材樹脂 / In 薄膜 (30 nm)」は耐熱、耐紫外線共に変色が大きい。

考察：

成形品の変色は In 薄膜部分で起きていることが示唆される。

Table 1 成形品の構成を一部分割したような水準の耐久試験後色差 ΔE^*

| | ΔE^* | |
|--|--------------|-------|
| | 耐熱 | 耐紫外線 |
| 基材樹脂 | 0.13 | 0.05 |
| 基材樹脂 / アンダー (20 μm) | 0.23 | 0.28 |
| 基材樹脂 / In 薄膜 (30 nm) | 4.26 | 6.80 |
| (比較) 基材樹脂 / アンダー (20 μm) / In 薄膜 (30 nm) / トップ (20 μm) | 7.51 | 13.21 |

5-2-2. XAFS 測定による耐久試験後の変色原因解析

結果：

「樹脂基材 / アンダー (20 μm) / In 薄膜 (30 nm) / トップ (20 μm)」の未試験、耐熱品 (ΔE^* 7.51)、耐紫外線品 (ΔE^* 13.21) の In L_3 吸収端 XANES スペクトル (PEY 法)、および標準試料のスペクトル (PEY 法) を Fig. 3 に示す。成形品の In L_3 吸収端 XANES のスペクトル概形は、 ΔE^* の値が大きいものほど 0 価の In よりも In_2O_3 に近づく傾向にあった。その特徴的な概形の変化を以下 ①、②に記す。

- ① 3740 eV 付近において、耐熱品は未試験と比べて、スペクトルの立ち上がりがより高エネルギー側へシフトしている。耐熱品よりも ΔE^* の値が大きい耐紫外線品では、さらに立ち上がりが高エネルギー側へシフトしている (Fig. 3 オレンジ色枠の挿入図)。
- ② 未試験品では 3760 eV 付近にホワイトラインが見られるが、 ΔE^* の値が大きくなるほどホワイトラインの位置が低エネルギー側にシフトし、かつ、そのピークの高さが高くなる傾向にある (Fig. 3 水色枠の挿入図)

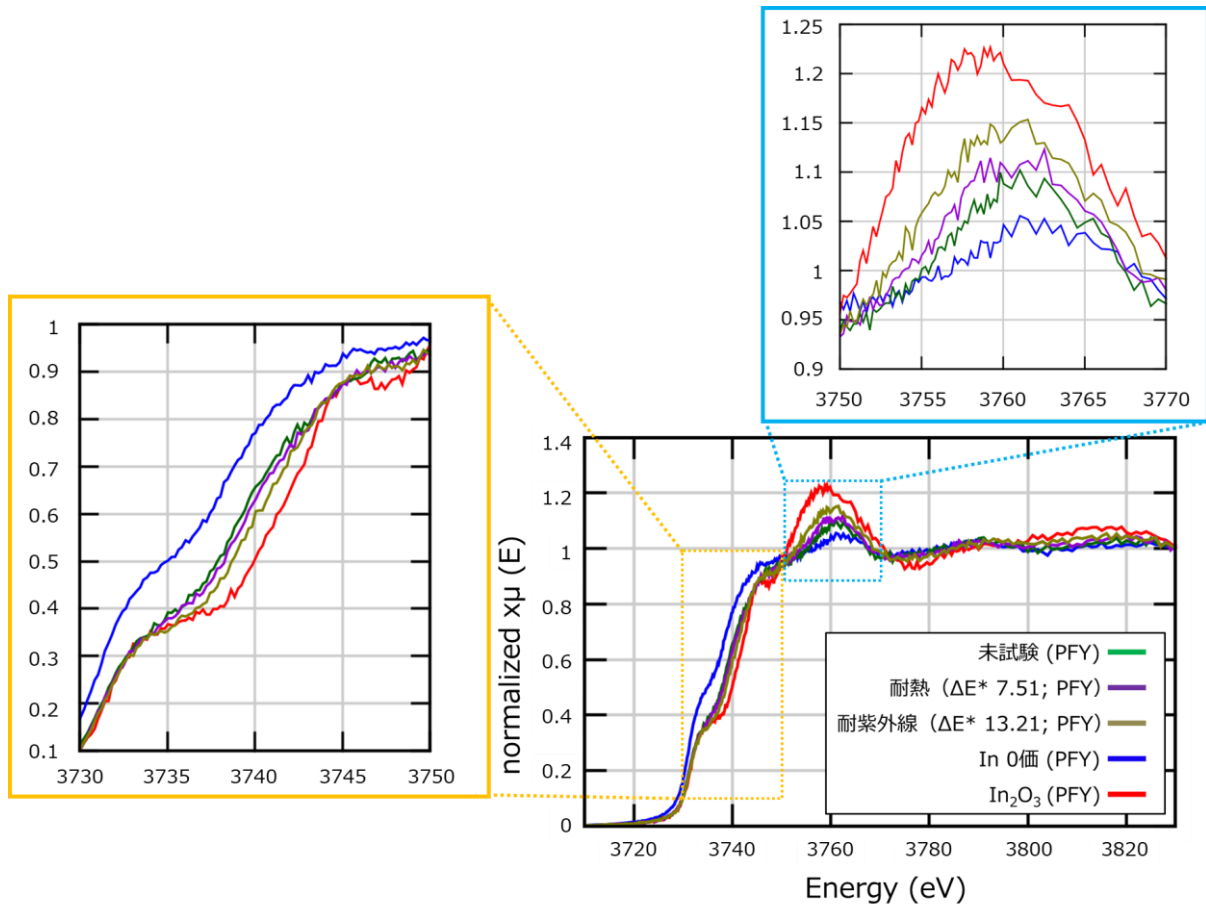


Fig. 3 成形品（耐熱、耐紫外線試験後）の In L₃ 吸収端 XANES スペクトル

考察：

成形品の変色は In の酸化であることが示唆される。

6. 今後の課題

アンダー - In 薄膜界面の化学状態の検出試み：

「基材樹脂/ アンダー（20 μm）/ In 薄膜（10 nm）」（In 10 nm）において、In 10 nm（PFY 法）のスペクトルが In 10 nm（CEY 法）と比べて高エネルギー側へシフトしていたことに対して、「アンダー - In 界面の In の酸化様状態」がどの程度影響しているのか不明である。その影響度を把握するために、膜厚が薄いことによる深さ方向の酸化状態の影響、および In 薄膜の島構造の不連続性による深さ方向の酸化状態の影響を把握することが今後の課題である。

変色原因解析：

今回の解析で変色の原因は In の酸化であることが示唆された。今後は In の酸化を抑制する方法の構築が課題である。