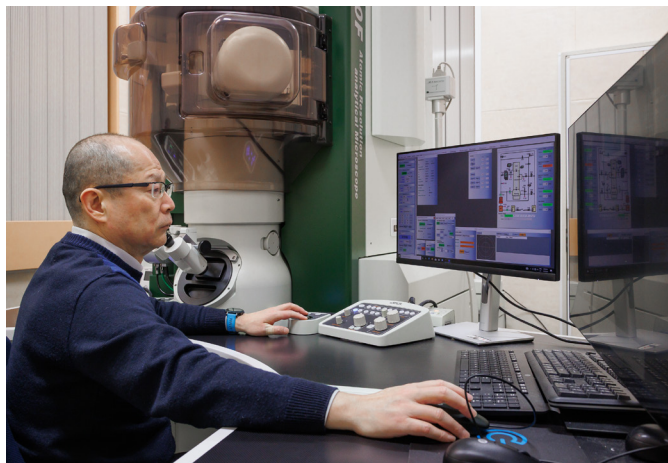


透過電子顕微鏡の各種測定法で
試料の微視的な構造を分析



30年にわたってさまざまな試料を透過電子顕微鏡で観察してきた東嶺技術専門員



技術専門員
東嶺 孝一

私が主に扱うのは、透過電子顕微鏡 (STEM/TEM) です。有本さまから今回の研究課題の打診を受けたのは2022年のことでした。表面を紫外線で改質処理した高分子樹脂に銅めっきをすると密着強度が向上することから、銅めっきと高分子樹脂の界面構造を調べたいとのことでした。

具体的に実施したのは、高分解能像観察、エネルギー分散型X線分光 (EDS) による元素分布測定、制限視野電子回折による結晶構造解析、そして、電子エネルギー損失分光 (EELS) による化学状態分析等です。

特に、EELSとSTEMを組み合わせたスペクトルイメージング (SI) 法で得られたデータセットに、多変量解析を適用した結果が研究支援に大きく役立ちました。この解析手法は2020年度に名古屋大学長期研修で学んだものです。今回、高分子樹脂と銅めっき膜の界面に酸化銅が分布していることを可視化しました。

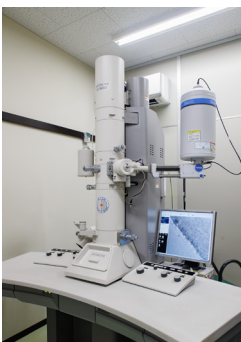
また、高分子樹脂の表面を改質しただけの試料の測定・観察にも取り組み、STEM-EELS-SI法と多変量解析に加え、ヨウ素イオン染色法による酸素を含む

官能基の可視化を試みました。いずれの手法においても、改質層に酸素を含む官能基の形成を示唆する結果が得られました。これまで分かっていたいなかったその分布状況が明らかにできたことは、本研究のもう一つの支援成果と言えます。

今後も研究者と協力しながら仕事を進めるために、スキルアップに励み、新しい技術や知識でサポートできるよう努めます。



0.08nmの分解能を有する走査透過型電子顕微鏡。原子レベルの分解能で物質を観察することが可能



加速電圧100kVクラスの透過型電子顕微鏡。主にナノサイズの微粒子や高分子材料の観察等に用いられる

しますが、誰よりも最初に試料の状態を確認できる楽しみがあります。今回研究成果が出たことは、この課題に携わったものとしてとてもうれしく思います。

どれだけ高品質な超薄切片を作製できるかが、透過電子顕微鏡観察の精度に影響します。最近は超薄切片の作製が必要となる研究課題を申請される研究者が増えており、今後も研究に関わるものとして精進していきます。



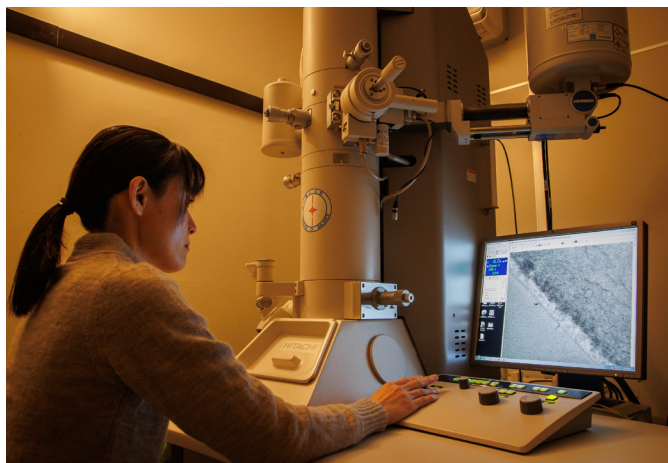
透過電子顕微鏡観察用の薄片試料を精密に作製できるウルトラミクロトーム。中央の青色の部分がダイヤモンドナイフ。低温での切削も可能

私は透過電子顕微鏡を用いた試料の観察や、高分子材料などの試料の超薄切片の作製を担当しています。透過電子顕微鏡で試料を観察するためには非常に薄い試料を準備する必要があり、ウルトラミクロトームを使い、試料をナノメートルレベルの薄さに切削しています。

ナノレベルの薄さになると、機械的な要因で設定した厚みよりもやや厚めに切削されてしまう場合がありますが、思い通りの薄さに仕上がったかどうかは切片の色でおおよそ分かります。また、試料の材質や観察の目的に応じて厚みの設定を変えています。

有本さまのサンプルは銅めっきされた高分子樹脂でしたので、銅めっきが分離しないように切削する必要があります。試料作製・観察・分析については、さまざまな条件下で作製されたサンプルについての課題を複数年度にわたって引き受け、多くのサンプルを切削しました。

超薄切片の作製は試行錯誤の連続なので苦労も



ウルトラミクロトームで切削した超薄切片を透過電子顕微鏡で確認する小林研究員



研究員
小林 祥子

精密な観察に欠かせない
高品質な超薄切片を作製

JAISTで利用できる主な設備機器

JAISTでは、多様なマテリアルの分析が可能な設備・機器がそろっています。詳細なスペックやその他の設備・機器は二次元コードからご覧ください。



核磁気共鳴スペクトル測定装置



透過型電子顕微鏡 (TEM)



マトリックス支援レーザー脱離イオン化タンデム飛行時間型質量分析計



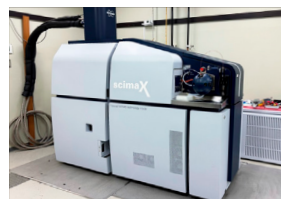
ガスクロマトグラフ質量分析計



液体クロマトグラフ質量分析計



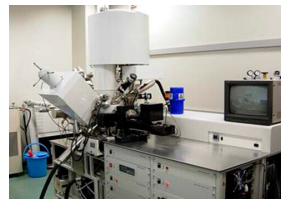
低加速走査電子顕微鏡



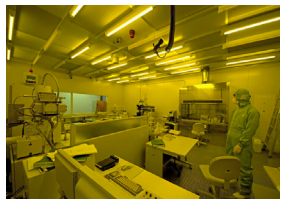
フーリエ変換イオンサイクロン共鳴質量分析計



大気中原子間力顕微鏡



X線光電子分光装置



クリーンルーム微細加工装置群

半導体要素技術の
研究開発を加速



文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)
令和6年度「秀でた利用成果」最優秀賞受賞

受賞テーマ

「真空紫外線処理を施した高分子樹脂と無電解めっき膜密着性向上メカニズム解明のための密着界面評価」

ARIM事業では、毎年約3000件の設備機器の利用があります。令和6年度は25の実施機関から優れた利用成果として推薦された59件の候補の中からウシオ電機と実施機関である北陸先端科学技術大学院大学の事例が最優秀賞に選ばれました。今回の利用成果は、半導体パッケージング製造工程の密着性向上プロセスのメカニズムを明らかにすることで、半導体デバイスの高速化・大容量化・広帯域化を支える基盤技術として期待されています。



ウシオ電機シニアエンジニア
有本太郎氏

半導体 パッケージング技術の メカニズムを解明

パッケージ基板の密着性を向上

当社は、「光」のイノベーションカンパニーとして、半導体や液晶ディスプレイなどの製造工程からデジタルシネマプロジェクト製造販売まで、光の新たな可能性に挑戦し続けています。

今回の研究では、当社のコア技術の一つである「真空紫外線（VUV）表面改質技術」を用い、高分子樹脂であるシクロオレフィンポリマー（COP）と無電解銅めっき膜の密着性を向上する

メカニズムの解明に取り組みました。

この研究に着手した背景には、半導体の開発・製造における世界的な主導権争いが関係しています。半導体は長年、省電力、高性能化を図るため、ICチップの微細化を追い求めてきました。さらなる微細化が進む一方、近年、急速に研究が深化しているのが「先端半導体パッケージング技術」です。パッケージ基板は、ICチップと配線板との間で電気信号を伝達する役割があり、半導体チップを高密度に積層して、半導体デバイスの高速化・大容量化・広帯域化を可能にします。ICチップの微細化には、巨額の投資が必要となることから、パッケージング技術に注目が集まっています。

高分子樹脂の表面に銅めっき膜を施すパッケージ基板は、樹脂と金属はくつきにくいという問題があり、従来は薬品で樹脂表面を粗らして密着させていました。ただ、界面に凸凹があると、電気信号の流れに無駄が生

じ、電力消費が増えてしまいます。ですので、樹脂表面はできるだけ平らで滑らかである必要があるわけです。

VUVで高分子樹脂の表面を改質

樹脂は、親水性が高いと密着性が向上しますが、COPの性質は疎水性です。密着性という面では不利なCOPを選んだ理由は、高周波領域でも優れた誘電特性を有しており、プラスチックの中でも吸水性（0.01%未満）の低い素材であり、湿度が高くて寸法が安定しているからです。また、成形品の反りや変形がほとんどなく、半導体の精密成形に適しています。

これまで、高分子樹脂の表面に紫外線を照射すると性質が変化し、強く密着することは分かっていたのですが、詳細なメカニズムは明らかになっていませんでした。研究では、COPにVUVを照射することで表面の性質が変化し、炭素と酸素が結合した親水性の高い「カルボキシ基」や「ヒドロキシ基」という酸素を含む官能基が生成され、COPと銅めっきが分子レベルで結合が可能になるメカニズムの検証を行いました。

酸素を含む官能基の存在を実証

この検証を行うために、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業を利用することにしました。北陸先端科学技術大学院大学の走査透過型電子顕微鏡（STEM）を用いた技術代行の課題を申請し、採択されました。このSTEMはナノレベルでの観察が可能になっています。

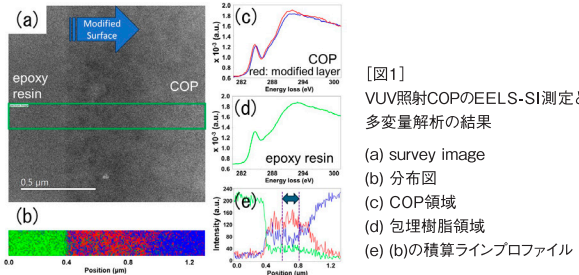
高度な技術で撮影された鮮明な画像はもちろん、特に研究に役立ったのは「電子エネルギー損失分光法（EELS）」です。COPと銅めっき膜の間に酸化銅が存在していることが分かり、密着性を高める要因と考えられます。また、STEMとEELSを組み合わせたスペクト

ルイメージング（SI）という手法で得られたデータセットを東嶺さんに多変量解析してもらいました。密着面付近の化学状態分布に関する詳細な情報が得られ、研究が大きく前進したと考えています。

さらに、酸素を含む官能基の生成を確認するため「ヨウ素イオン染色法を用いてはどうか」という提案を東嶺さんから受けました。実際、染色した試料をTEMで撮影した画像を見た時、仮説が実証されたと感じました。

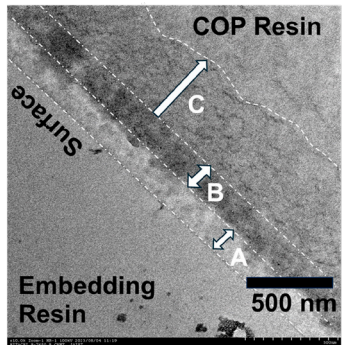
染色TEM像には、COPと試料の切片をつくりやすくする包埋樹脂との境界から、3層にわたって異なるコントラストで現れている様子が鮮明に映し出されていました。図2にBで示した、COP表面から数百ナノメートルの深さの領域に酸素を含む官能基が形成されていることが分かり、可視化に成功したと言えます。

ただ、VUV照射による酸素を含む官能基の形成過程については明確になっておらず、今後も研究を続ける必要があります。今回の結果が先端半導体パッケージング技術の進展につながるとともに、高分子樹脂の用途拡大の一助になればと期待しています。



【図1】
VUV照射COPのEELS-SI測定と多変量解析の結果

(a) survey image
(b) 分布図
(c) COP領域
(d) 包埋樹脂領域
(e) (b)の積算ラインプロファイル



【図2】
ヨウ素イオン染色法により染色したCOP試料の断面観察像

with
J

USER REPORT

JAISTの産学連携事例

ウシオ電機株式会社



北陸先端科学技術大学院大学

設備機器の共用で 大学・企業の研究・開発を支援します

JAISTは、学外の方が学内の最先端の設備機器を使うために、2種類のサポートプログラムを提供しています。

利用者は、教員や技術職員から
学術的・技術的な
アドバイスも受けられます。



マテリアル先端 リサーチインフラ

成果公開型 文部科学省のサポート事業

全国 25 の大学・公的研究機関の 設備・機器を利用

マテリアル先端リサーチインフラは、2021年から10年間の計画で文部科学省が実施中の事業です。本学を含む全国の25機関が研究インフラの外部共用を通じて産学官利用者の研究課題を支援します。



機器利用



技術代行

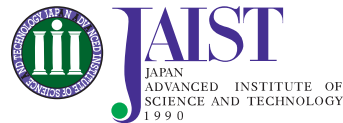


技術相談



技術補助

● 問い合わせ先



国立大学法人
北陸先端科学技術大学院大学

マテリアル先端リサーチインフラについて

研究推進部共創活動推進課研究振興係
TEL 0761-51-1893
E-mail : josei@ml.jaist.ac.jp

マテリアル先端リサーチインフラ

www.jaist.ac.jp/project/arim/



その他技術サービスについて

研究推進部共創活動推進課研究振興係
TEL 0761-51-1893
E-mail : josei@ml.jaist.ac.jp

技術サービス制度

www.jaist.ac.jp/ricenter/activity/technology/



「光」のイノベーションカンパニーとして日本、北米、欧州、アジアで事業を展開する = ウシオ電機播磨工場