

## 小角 X 線散乱測定による銅箔中のナノ介在物及び空孔の定量評価 Quantitative Analysis of Nanometer Precipitates and Voids in Copper Foil by using Small-Angle X-ray Scattering

山崎 悟志<sup>a</sup>, 大場 洋次郎<sup>b</sup>, 佐々木 宏和<sup>a</sup>, 大沼 正人<sup>c</sup>  
Satoshi Yamazaki<sup>a</sup>, Yojiro Oba<sup>b</sup>, Hirokazu Sasaki<sup>a</sup>, Masato Ohnuma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>古河電工(株), <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>北海道大学  
<sup>a</sup>FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>Hokkaido University

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有機物質であり、空孔はナノ介在物が焼成により、凝集・焼失したものと推測している。測定結果としては、有機添加剤を添加した箔と添加しない箔で、約  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  よりも High- $q$  の領域において、明瞭な散乱の強度差を確認できた。また、 $300^\circ\text{C}$  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。

キーワード： 電解銅箔、介在物、空孔、SAXS、USAXS

### 背景と研究目的：

電解銅箔は、電解液中の有機添加剤によって機械的強度が変化することが知られている。適切な有機添加剤を選定すれば、銅箔の初期強度を増加させることが可能であり、加熱により結晶組織が変化し、軟化する現象が認められる。一方、電子顕微鏡観察によると、有機添加剤によって数 nm の介在物が生成されることが分かり、さらに加熱によってナノ介在物が粗大化・昇華し、数 100nm 程度の空孔を形成する可能性が示唆された。これらのナノ介在物と空孔は強度に影響する可能性が高いことから、精密に評価する必要がある。小角散乱法は微細組織の定量評価に優れた手法であり、降伏強度のような材料の平均的特性とナノ介在物や空孔等の形態の関係を検討するために適している。そこで本課題では、SPring-8 (BL19B2) を利用して小角 X 線散乱 (SAXS) 及び極小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を行い、銅箔中のナノ介在物と空孔の解析を行った。

### 実験：

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  $10\mu\text{m}$  の箔を測定試料とした。また、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、 $300^\circ\text{C}$  で焼成した試料を準備した。各試料に関しては引張試験を行い、その降伏強度を予め求めている (表 1)。

電解銅箔の組織を走査イオン顕微鏡 (SIM)、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だが、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  $20 \text{ keV}$  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  $3\text{m}$ 、USAXS で  $43\text{m}$  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実験試料として測定した [1]。

表 1. 測定試料の内容と引張強度.

	有機物添加剤	焼成温度(°C)	降伏強度(MPa)
試料 1	なし	—	461
試料 2	あり	—	885
試料 3	あり	300	233

**結果及び考察：**

母相である銅の組織観察の結果、有機添加剤を添加した箔は、添加していない箔に比較して銅の粒塊のサイズが小さくなる傾向にある。金属材料では、母相の結晶粒サイズに反比例して降伏強度が増加するとされており、本測定試料においても同様のことが考えられる。更に TEM により微細な組織を観察した結果、試料 1 では介在物を確認できなかった。一方、試料 2 に関しては銅の粒内及び粒界に数ナノの介在物が観察された(図 1-(a))。この介在物の元素組成を EDX で分析したところ、少なくとも炭素が検出された。従って、このナノ介在物は有機物添加剤由来であると推測される。更に試料 3 の断面 SEM 観察を行ったところ、複数の空孔が観察された(図 1-(b))。この空孔は、焼成によりナノ介在物が銅の粒界に押し出され、凝集し、焼失したことによって形成されたと推測している。

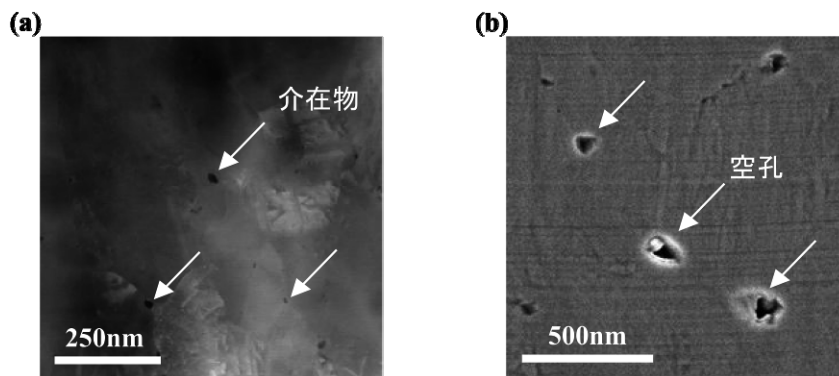


図 1. (a) 試料 2 の STEM 像. (b) 試料 3 の SEM 像.

次に USAXS 測定及び SAXS 測定の結果を示す。2 次元散乱パターンは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 2 に示す。約  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  よりも High- $q$  の領域において、有機添加剤を添加した試料 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(図 2-(a))。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、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。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 と見積もられた。しかしながら、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 10nm 程度の大きなナノ介在物が観察されていることから、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。従って、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等が必要である。続いて焼成による構造の変化についてだが、図 2-(b)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  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  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  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  よりも Low- $q$  の領域では、散乱強度が増加した。今回の  $q$  レンジでは、Guinier 領域( $I$ - $q$  プロファイルの傾きが平らになる領域)まで測定することはできなかったため、この散乱体の正確なサイズは不明であるが、少なくとも見積もっても数百 nm の構造体があると推測できる。また、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。

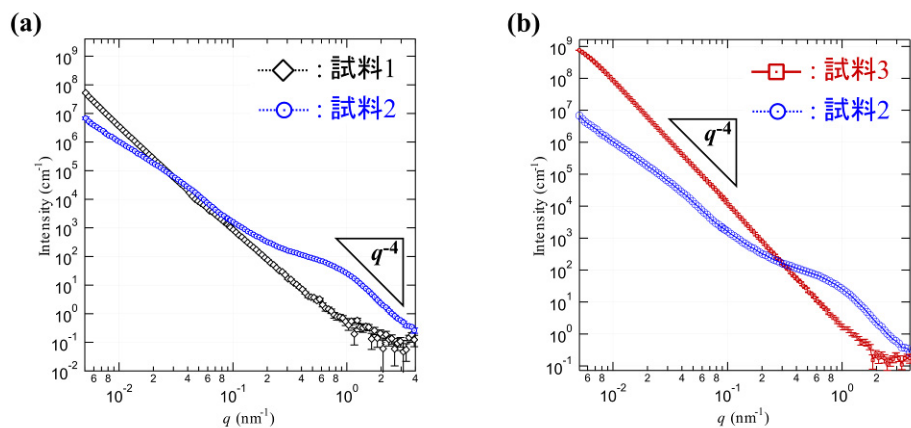


図 2. 試料 1, 試料 2, 試料 3 の小角散乱プロファイル.

今後は、詳細な解析を進め、強度等の特性とナノ介在物の関係について検討する。また、加熱処理した試料の解析を行い、空孔についても詳細に検討する。今回の試料では 300℃の焼成により、既に空孔が発生してしまった後の試料であった。今後は室温から 300℃の間の温度領域で焼成した試料を作製し、電子顕微鏡観察や SAXS (USAXS) 測定を行っていくことで、空孔生成のメカニズムを明らかにしていく予定である。

参考文献：

[1] F. Zhang, et al., *Metall. Trans. A*, 41A, 1151 (2010).