

利用課題番号 : F-13-WS-0057
利用形態 : 技術代行
利用課題名 (日本語) : 水溶液中におけるベンゾトリアゾールの銅表面への吸着の直接観察
Program Title (English) : In situ evaluation for adsorption of benzotriazole on a copper surface in a solution
利用者名 (日本語) : 鳥井淳平, 大竹 敦
Username (English) : J. Torii, A. Otake
所属名 (日本語) : イーケーシー・テクノロジー事業 デュポン株式会社
Affiliation (English) : EKC Technology, DuPont Electronics & Communications

1. 概要 (Summary) :

ベンゾトリアゾール (その粉末のラマンスペクトルを Fig.1(a)に示す) は、半導体ウエットプロセスにおける銅の腐食防止剤として広く用いられている。ベンゾトリアゾールは、銅表面に対し、保護皮膜を形成することが知られ、保護皮膜の分析については多くの報告があるが、溶液中で保護皮膜の形成を直接観察した例は知られていなかった。ウエットプロセスにおいて液体中での直接観察が重要であるにも関わらず報告例がないのは、真空中あるいは空气中で適用可能な多くの表面分析手法が、液体媒体中での固液界面の分析に適用できないためと考えられる。

固液界面の分析手法としては、電気化学測定、走査プローブ顕微鏡、水晶振動子マイクロバランス、分光エリプソメトリ、ラマン分光法などが知られているが、固液界面での感度が極めて優れていること、及び分子振動に関する情報が直接的に得られることから、本研究では表面増強ラマン分光法を選択した。

表面増強ラマン分光法は、特定の金属表面に光を照射した際に生じる表面プラズモン共鳴により発生する表面増強ラマン散乱を利用したラマン散乱の測定法である。表面増強ラマン散乱は、物体の表面を構成する金属元素及びナノメートルオーダーの表面構造に依存し、本研究の対象である銅は表面増強効果のある元素として知られている。柳沢らは、銀のナノ構造素子を作成し、適切に設計されたナノ構造においてラマン散乱の表面増強効果が最大化することを報告している [1]。また本間らは、銅のナノ構造素子を用いて、ヒドラジンの水溶液中における銅表面への吸着構造を特定している [2]。

2. 実験 (Experimental) :

本研究では、まずウエットエッチングにより表面に凹凸を形成した銅薄膜にベンゾトリアゾールを吸着させ、ラマン分光 (ナノファイnder-30) を用いて評価

を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion) :

銅薄膜上ではラマンスペクトルを得ることはできなかった (Fig.1 (b))。次に銅のナノ構造素子の表面にベンゾトリアゾールを吸着させラマン分光を行ったところ、ベンゾトリアゾールのスペクトルが観察された (Fig.1 (c))。このことから、ナノ構造素子によるラマン散乱の表面増強効果が生じていることが推定される。更にベンゾトリアゾール水溶液を銅のナノ構造素子に滴下し、ラマン分光を行ったところ、ベンゾトリアゾールのスペクトルが観察された (Fig.1 (d))。ラマン散乱の表面増強効果は物質の最表面近傍にのみ生じることから、ベンゾトリアゾール水溶液中において、ベンゾトリアゾールの銅表面への吸着が観察さ

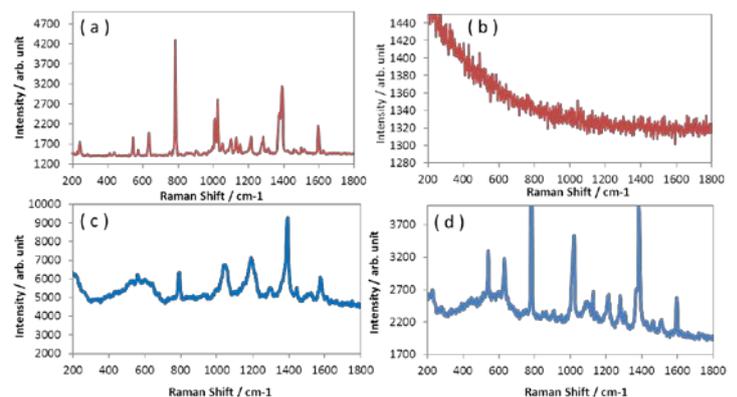


Fig.1 Raman spectra of benzotriazole.

れたと言える。

4. その他・特記事項 (Others) :

参考文献

[1] M. Yanagisawa, N. Shimamoto, T. Nakanishi, M. Saito, and T. Osaka, ECS Trans., 16 (2008) 397.

[2] B. Jiang, T. Ouchi, N. Shimano, A. Otomo, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, Electrochimica Acta 100 (2012) 317.

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

なし。

6. 関連特許 (Patent) : なし。