

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410135

研究課題名(和文) その場合成によるハイブリッド薄膜の作製とその高分子表面の無電解めっきへの応用

研究課題名(英文) In-Situ Formation of Hybrid Film and Its Application to Electroless Metal Deposition on a Polymer Substrate

研究代表者

玉井 聡行(TAMAI, Toshiyuki)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究室長

研究者番号：50416335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機ポリマーと金属・無機化合物の複合体であるハイブリッド材料の開発において、有機/無機成分間の界面制御は重要課題である。本研究では、ポリマー基材表面に、その場合成もしくは交互積層法を利用してハイブリッド層を形成させ、その表面に無電解めっき皮膜を形成させた。ハイブリッドの構造、特にナノスケールでの有機/無機成分間の界面の構造が、めっき被膜の形成とその基材への密着性向上に大きな役割を果たすことを見出した。

研究成果の概要(英文)：In developing hybrid materials, in which metal or metal oxide are dispersed in polymer matrix, the structure of interface between the polymer component and the metal or metal oxide component are of great scientific and industrial interest. In this research, hybrid layer was prepared using in-situ formation or layer-by-layer (LbL) assembly at polymer surface and then metal film was deposited using electroless deposition. The structure of the hybrids, especially the nanoscale structure of polymer/metal interface, plays an important role in the electroless deposition and increasing the adhesion between the metal film and the polymer.

研究分野：高分子材料

キーワード：有機・無機ハイブリッド 無電解めっき 高分子電解質多層膜 交互積層法 プラズマ処理 ミニエマルジョン重合

1. 研究開始当初の背景

めっきによるポリマー材料のメタライゼーションや、ポリマーマトリクス中にナノメートルサイズの無機成分が均一に分散した有機・無機ポリマーハイブリッドによる機能材料など、“有機ポリマー”と“金属・無機化合物”の複合化は素材開発におけるキーテクノロジーである。そこでは“有機/無機成分間の界面制御による相容性の向上”を通じた、成分間の密着性、無機成分の分散性、そして目的とする機能の向上が重要となる。

2. 研究の目的

ポリマー材料表面における金属薄膜形成への応用を目指し、ポリマー基材表面にハイブリッド層を形成させ、その表面に均一で密着性に優れた無電解めっき皮膜を形成させることを試みた(図1)。ハイブリッド層には、めっき反応開始触媒能に加えて、金属とポリマーの両者に対する親和性が求められる。そこで、ハイブリッドの構造解明とその制御、特に有機/無機成分間の界面制御、それらを通じた金属薄膜の基材への密着性向上を検討した。ハイブリッド層の形成は、“その場(*in situ*)合成”、もしくは“交互積層法(LbL: Layer-by-Layer)”を利用した。その場合合成では、ラジカルを反応活性種として、“モノマー成分の重合”および“金属ナノ粒子の生成”を同時に進行させることで、金属ナノ粒子/ポリマーハイブリッドを生成させた。交互積層法では、基材表面にポリカチオンとポリアニオンを交互積層することで、高分子電解質多層膜(PEM)を形成させた後、金属ナノ粒子触媒付与によるハイブリッド化を行った。

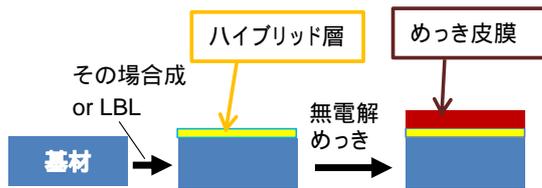


図1. ハイブリッド層を利用したポリマー材料表面のめっき

3. 研究の方法

(1) その場合合成によるハイブリッド層の作製とその無電解めっき

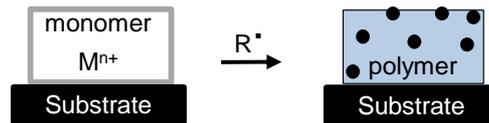
基材表面において、アクリルモノマー、金属塩(金属ソース)、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤、アクリル基で修飾されたシリカナノ粒子(数10nm径)等を含むコーティング薄膜を80-150で30分間、熱処理することでハイブリッド薄膜を*in situ*生成させた(図2a)。それを無電解めっき浴に浸漬することで銅薄膜を形成させた。

(2) その場合合成によるハイブリッド粒子合成

ミニエマルジョン重合において、水中に分散されたモノマー油滴を数100nmサイズの反応場(ナノリアクター)として利用し、アクリルモノマー、金属塩、アゾ系ラジカル開

始剤を用いてその場合合成を行うことで、金属ナノ粒子をその内部もしくは表面に有する数100nm径のポリマー微粒子、すなわち金属ナノ粒子/アクリルポリマーハイブリッド粒子を合成した(図2b,3)。

(a) In-situ formation of a hybrid layer on a substrates



M^{n+} : metal ion, R^{\cdot} : radical,
● : metal nanoparticle

(b) In-situ formation of hybrid particles by miniemulsion polymerization

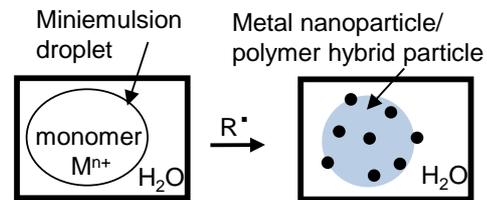


図2. その場合合成によるハイブリッドの作製

(3) 交互積層法による高分子電解質多層膜形成を経るハイブリッド層の作製

工業用PEN(ポリエチレンナフタレート)およびPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム表面における、真空プラズマ処理、ポリカチオンとポリアニオンから形成される高分子電解質多層膜(PEM)のLbLによる形成、そしてPdナノ粒子触媒の担持について検討した(図4)。

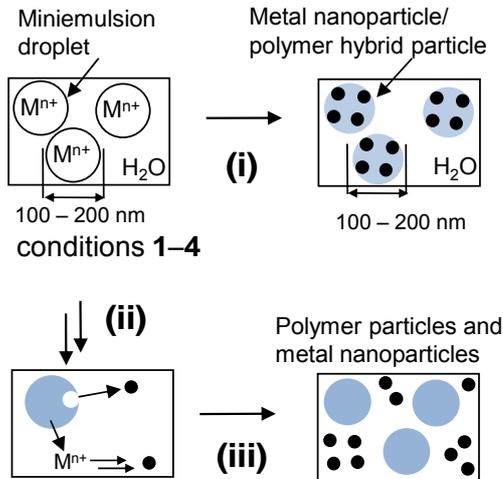
4. 研究成果

(1) ハイブリッド層のその場合合成

PETフィルム表面において、ラジカルを活性種とするアクリレートの重合と金属ナノ粒子生成の同時進行により、金属ナノ粒子/シリカナノ粒子/アクリルポリマーハイブリッド薄膜を*in situ*生成させ、その無電解めっきを行った。希少元素であるPdの代替としてAgについて検討した。アルコール基を有するアクリレートとして、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)を用いたハイブリッド表面ではめっきが進行した。また、銀ナノ粒子の*in situ*生成において、熱処理温度の上昇により粒子サイズとその触媒活性が増大した。よって熱処理の初期において、銀イオンから、ラジカルによる還元により銀クラスターが生成し、さらに加熱に伴いアルコールによる還元で新たに銀が生成することで、クラスターを核に触媒活性を持つナノ粒子が成長すると考えた。ハイブリッド表面において、銀ナノ粒子の触媒作用でめっき反応が開始され、かつシリカナノ粒子由来の凹凸構造が銅薄膜に対する密着性を付与する。

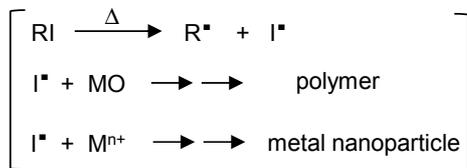
(2) ハイブリッド粒子のその場合成

(a) In-situ formation of hybrid particles by miniemulsion polymerization under conditions 1-4



(b) Miniemulsion droplet under reaction conditions 1-4

	oil-soluble radical-initiator	water-soluble radical-initiator
oil-soluble salt	<p>Condition 1</p>	<p>Condition 2</p>
water-soluble salt	<p>Condition 3</p>	<p>Condition 4</p>



Mn^{n+} : metal ion, MO: monomer
 R^{\bullet} : radical, RI : radical initiator
 \bullet : metal nanoparticle

図 3. ミニエマルション重合によるハイブリッド粒子の作製

種々の油性もしくは水溶性の、ラジカル開始剤および金属塩の組み合わせよる、ミニエマルションモノマー油滴をナノリアクターとするその場合成を検討した(図 3b、Condition 1-4)。Condition 1-3 においてハイブリッドラテックス粒子が得られたが、同時に金属ナノ粒子を含まないポリマー粒子も

生成した。図 3a-(ii), (iii)に示されるように、モノマー油滴から金属成分の脱離が生じていると考えられる。ハイブリッド粒子の選択的な生成のためには、モノマー油滴内部での、詳細な反応機構の解明および、ポリマー金属間の親和性の向上を通じた金属成分の脱離抑制が望まれる。これらのハイブリッド粒子は、ハイブリッドパターン印刷のためのインクへの応用が期待される。

(3) 高分子電解質多層膜への無電解めっき

めっきを含め、その全行程を水系で実施可能なポリマー材料表面での金属薄膜形成への応用を目指して、工業用 PEN および PET フィルムの表面における、プラズマ処理、ポリカチオンとポリアニオンから形成される高分子電解質多層膜(PEM)の LbL 積層による形成、PEM への Pd 触媒の担持によるハイブリッド化、そして無電解めっきを試みた。LbL 積層によりカチオン性もしくはアニオン性の表面を持つ PEM を形成させた。そこにカチオン性もしくはアニオン性の Pd の錯イオンを吸着させ、それを還元した(触媒付与)。その結果、均一で密着性に優れた無電解ニッケルめっき被膜が形成された(図 4)。様々な検討から、1) 無電解めっき被膜は、PEM 内部の Pd ナノ粒子表面から成長するため密着性を有する、2) PEM の表面電荷が触媒付与の過程に影響を与えることが明らかとなった。プラズマ処理はフィルムの表面での極性官能基の生成に加えて、高分子成分の低分子量化とそれに伴うフィルム表面の微細構造変化、すなわちナノフィブリル構造の形成を引き起こす。ナノフィブリルがフィルム表面と PEM の界面において、両者の親和性を高めると考えた。一方で、改質層の厚みは数十 nm であり、UV/O₃ 処理など既存の表面改質手法と比較して薄く、フィルム表面の物理的特性の低下に伴う密着性低下を引き起こさない優位性を持つ。

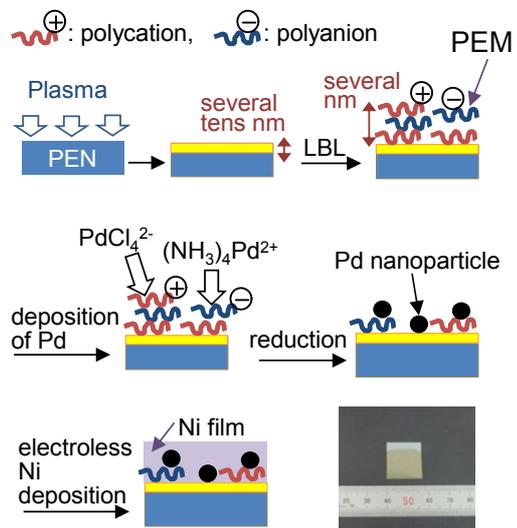


図 4. 高分子電解質多層膜への Pd ナノ粒子触媒付与と無電解めっき

(4)まとめ

本研究では、ポリマー基材表面に、めっき触媒として金属ナノ粒子を含有し、かつ金属とポリマーの両者に対する親和性を有するハイブリッド層を形成させることで、その表面に密着性に優れた無電解めっき皮膜を形成できることを見出した。また、プラズマ等によるポリマー表面の改質、無電解めっきプロセス、およびナノ粒子やハイブリッドのナノ構造の解明と制御等においても新たな知見が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- 1 Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Kimihiro Matsukawa, "In-situ Formation of Metal Nanoparticle/Acrylic Polymer Hybrid and its Application to Miniemulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42675 (2015).
DOI: 10.1002/app.42675 査読有
- 2 Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Koji Mitamura, "Modification of PEN and PET Film Surfaces by Plasma Treatment and Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films"
Colloid Polym. Sci., **293**, 1349-1356 (2015).
DOI: 10.1007/s00396-015-3518-7 査読有
- 3 Yoshio Nakahara, Masahiro Hayashizaki, Mitsuru Watanabe, Toshiyuki Tamai, Keiichi Kimura, "Synthesis of Spherical SiO₂@TiO₂ Core/Shell Nanoparticles with Anatase-Type Crystallinity and High Aqueous Dispersibility and Their Photocatalytic Properties", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 133 – 138 (2015).
Article ID: 20140236 査読有
- 4 Yutaka Fujiwara, Atsushi Koishikawa, Yasuyuki Kobayashi, Shingo Ikeda, Takanori Sugaya, Yasuhiro Hoshiyama, Hidekazu Miyake, "Initial Stage of Electroless Cu Deposition on Epoxy Substrate Catalyzed with Ag Nanoparticles", *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D546-D551(2014)
doi: 10.1149/2.0891410jes 査読有
- 5 Seiji Watase, Daiki Fujisaki, Mitsuru Watanabe, Koji Mitamura, Noboru Nishioka, Kimihiro Matsukawa, "Preparation and Electric Property of Polysilsesquioxane Thin Films Incorporating Carbazole Groups", *Chemistry -A European Journal*, **20**, 12773-12776 (2014)
DOI: 10.1002/chem.201403156 査読有
- 6 藤原裕, 小林康之, 池田慎吾, "無電解銅めっき用銀ナノ粒子触媒", 表面技術, **64**, 669-676(2013), https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/64/12/64_669/_pdf 総解説
- 7 Keiko Goto, Akkiko Katsuura, Aya Honma, Yasuyuki Kobayashi, "Textile Performance of Polyester, Nylon 6 and Acetate Fabrics Treated with Atmospheric Pressure Plasma Jet", *Sen'I Gakkaishi*, **69**, 169-176(2013)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/69/9/69_169/_pdf 査読有
- 8 Mitsuru Watanabe, Yuji Nakamura, Tsutomu Shinagawa, Seiji Watase, Toshiyuki Tamai, Noboru Nishioka, Kimihiro Matsukawa, "Highly c-Axis Oriented Deposition of Zinc Oxide on an ITO Surface Modified by Layer-by-Layer Method", *Electrochimica Acta*, **96**, 237-242 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.104> 査読有

〔学会発表〕(計31件)

- 1 家永隆史、中原佳夫、渡辺 充、玉井聡行、矢嶋撰子、木村恵一、流動油面上真空蒸着法を用いて合成された銀ナノ粒子表面におけるオレイン酸の吸着状態の分析、日本化学会第96春季年会、2016年3月24、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)
- 2 K. Mitamura, M. Watanabe, S. Watase, K. Matsukawa, "Preparation of Metallic Monolith Using a Soft Template and its Application to Battery Electrodes", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015年12月20日, Hawaii (USA)
- 3 M. Watanabe, T. Shinagawa, S. Watase, T. Tamai, K. Matsukawa, "Electrodeposition of Metal Oxides onto Polymer Surface", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015年12月16日, Hawaii (USA)
- 4 T. Tamai, M. Watanabe, Y. Kobayashi, K. Matsukawa, "Modification of PET and PEN Film Surfaces by Organic- Inorganic Hybrid Polymer Thin Films", 2015年12月15日, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii (USA)
- 5 玉井聡行, 渡辺 充, 池田慎吾, 小林靖之, 藤原 裕, 松川公洋, 金属ナノ粒子/アクリルポリマーハイブリッドのIn-situ合成とそのミニエマルション重合への応用、第64回高分子討論会、2015年9月15日、東北大学(宮城県仙台市)
- 6 家永隆史、中原佳夫、玉井聡行、矢嶋撰子、木村恵一、流動油面上真空蒸着法を用いて製造されたオレイン酸修飾銀ナノ粒子の配位子交換の検討、日本分析化学会第64年会、2015年9月10日、九州大学伊都キャンパス(福岡市西区)
- 7 玉井聡行, 渡辺充, 御田村紘志, PENおよびPETフィルム表面上での交互積層薄膜

- 形成とシリカ粒子吸着、第64回高分子学会年次大会高分子学会、2015年5月28日、札幌コンベンションセンター（北海道、札幌市）
- 8 武田涼子、中原佳夫、玉井聡行、木村恵一、多孔性シリカ被覆金ナノロッドの近傍に存在する化合物の分光特性に与える影響、日本化学会第95春季年会(2015)、2015年3月26日、日本大学（千葉県、船橋市）
 - 9 御田村紘志、渡辺 充、渡瀬星児、松川公洋、モノリス型金属多孔体を基盤とした蓄電デバイスの創製、電気化学会第82回大会、2015年3月15日、横浜国立大学（神奈川県、横浜市）
 - 10 Koji Mitamura, Mitsuru Watanabe, Seiji Watase, Kimihiro Matsukawa, "Preparation of Metallic Monolith and Its Application to Battery Electrode", MRS Fall Meeting 2014, 2014年12月3日、Boston(USA)
 - 11 Koji Mitamura, Mitsuru Watanabe, Seiji Watase, Kimihiro Matsukawa, "Electrochemical Characterization of Metallic Monolith and its Application to Battery Electrode", The International Conference on Nanocatalysts and Nanomaterials for Green Technologies, 2014年11月25日、National Taiwan Univ. of Sci. & Tech. (Taipei, Taiwan)
 - 12 渡辺 充、玉井聡行、松川公洋、安倉秀明、矢沢健児、架橋型ポリスチレンスルホン酸微粒子 ポリエチレンジオキシチオフェン複合体、第18回高分子ミクロスフェア討論会、2014年11月7日、福井大学（福井県、福井市）
 - 13 御田村紘志、渡辺 充、渡瀬星児、松川公洋、モノリス型金属多孔体の作製と電池電極への応用、電気化学会2014年秋季大会、2014年9月27日、北海道大学（北海道、札幌市）
 - 14 渡瀬星児、上原淳慈、下前昌洋、渡辺 充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋、カルバゾールをハイブリッド化したシルセスキオキサンの電気的性質第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学（長崎市）
 - 15 家永隆史、中原佳夫、玉井聡行、木村恵一、流動油面上真空蒸着法において異なる捕集液を用いて製造された銀ナノ粒子の粒径および形状評価、日本分析化学会第63年会、2014年9月19日、広島大学東広島キャンパス（広島県、東広島市）
 - 16 国津洋希、川ノ上貴裕、中原佳夫、尾崎信彦、玉井聡行、木村 恵一、原子移動ラジカル重合を用いて合成した水溶性高分子被覆近赤外蛍光性量子ドットの水溶液中における蛍光特性、日本分析化学会第63年会、2014年9月19日、広島大学東広島キャンパス（広島県、東広島市）
 - 17 御田村紘志、渡辺 充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスをベースとした導電性多孔質材料の創製と電池電極への応用、第60回高分子研究発表会、2014年7月25日、兵庫県民会館（兵庫県、神戸市）
 - 18 渡瀬星児、上原淳慈、城美耶子、渡辺 充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋、シルセスキオサンを光捕捉アンテナとするハイブリッド薄膜の発光挙動、第63回高分子学会年次大会、2014年5月30日、名古屋国際会議場（愛知県、名古屋市）
 - 19 玉井聡行、渡辺 充、御田村紘志、プラズマ処理とLbL積層を経るPENフィルム表面改質、第63回高分子学会年次大会、2014年5月28日、名古屋国際会議場（愛知県、名古屋市）
 - 20 林崎将大、中原佳夫、尾崎信彦、玉井聡行、木村恵一、溶媒分散性SiO₂@TiO₂コア-シェル型、日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋大学（愛知県、名古屋市）
 - 21 横峯翔一、門晋平、玉井聡行、木村 恵一、銀ナノ粒子生成反応に基づくハロゲン化物イオンの簡易比色センシング、日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋大学（愛知県、名古屋市）
 - 22 御田村紘志、渡辺 充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製と電池電極材料への応用、日本化学会第94回春季大会、2014年3月27日、名古屋大学（愛知県、名古屋市）
 - 23 渡瀬星児、藤崎大樹、渡辺充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋、シルセスキオキサンとのハイブリッド化によるユーロピウム錯体の増感発光、第32回無機高分子研究討論会、2013年11月7日、東京理科大学（東京都）
 - 24 Koji Mitamura, Mitsuru Watanabe, Seiji Watase, Kimihiro Matsukawa, "Fabrication of Monolithic Metal and Application to Electrode Materials", The 4th Asian Symposium on Advanced Materials, 2013年10月23日、National Taiwan University of Science and Technology (Taipei, Taiwan)
 - 25 渡瀬星児、藤崎大樹、渡辺 充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋、元素ブロックとしての金属錯体を組み込んだハイブリッド薄膜の電界発光、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学（石川県、金沢市）
 - 26 御田村紘志、渡辺 充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製とニッケル 水素二次電池電極への応用、第2回JACI/GSCシンポジ

- ウム、2013年6月7日、メルパルク大阪(大阪市)
- 27 玉井聡行、渡辺 充、ミニエマルション重合によるパラジウムナノ粒子/アクリルハイブリッドラテックスのワンステップ合成、第62回高分子学会年次大会、2013年5月31日、京都国際会議場(京都市)
- 28 渡瀬星児、藤崎大樹、狩生和希、渡辺 充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋、金属錯体をハイブリッド化したりん光シルセスキオキサン薄膜の電界発光、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29日、京都国際会館(京都市)
- 29 小谷有理子、後藤景子、小林靖之、布の性能に及ぼす柔軟処理の影響、日本家政学会第65回大会、2013年5月18日、昭和女子大(東京都)
- 30 玉井聡行、有機・無機ハイブリッド樹脂の基礎と最新の技術動向、色材セミナー(色材協会)、2013年5月15日、科学技術センター(大阪市)
- 31 Y. Fujiwara, Y. Kobayashi, S. Ikeda, "Ag nanoparticle Catalyst for Electroless Plating - Its Adsorption and Activation at Polymer Substrates", ICEP 2013 (International Conference on Electronics Packaging), 2013年4月10日、大阪国際会議場(大阪市)

〔図書〕(計2件)

- (1) 玉井聡行、松川公洋、技術情報協会、ウェットプロセスによる精密薄膜コーティング技術～、第1章4節[38]機能制御と微細パターンニング～、“ハイブリッド層を利用したポリマーフィルムは無電解めっき”、2014, 561(245-250)
- (2) 松川公洋、玉井聡行、渡瀬星児、渡辺充、御田村紘志、丸善、化学便覧 応用化学編 第7版、IV 有機・高分子化学品/材料、18章 高分子材料、12節 電気・電子機能高分子材料、2014, 1788(1203-1214)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：無電解めっきの前処理方法
 発明者：玉井聡行、渡辺充、姜 俊行、喜多あずさ
 権利者：大阪市立工業研究所、奥野製薬工業
 種類：特許
 番号：2015-195150
 出願年月日：2015年9月30日
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

玉井 聡行(TAMAI, Toshiyuki)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究室長
 研究者番号：50416335

(2)研究分担者

小林 靖之(KOBAYASHI, Yasuyuki)
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任
 研究者番号：00416330

渡辺 充(WATANABE, Mitsuru)
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任
 研究者番号：70416337

(3)連携研究者

松川 公洋(MATSUKAWA, Kimihiro)
 地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究部長
 研究者番号：90416321