

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03432

研究課題名(和文) 光ダイレクトリソグラフィーによるフレキシブル透明導電性基板材料の開発

研究課題名(英文) Development of flexible transparent conductive films by direct photochemical lithography

研究代表者

赤松 謙祐 (Akamatsu, Kensuke)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・教授

研究者番号：60322202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光リソグラフィーとダイレクトメタライズ法を融合し、柔軟性を有する高分子フィルム上への透明導電膜の作製に向けたイオン輸送過程の制御および基盤技術の開発を行った。その結果、紫外線照射による銀イオンの還元により、用いたフォトマスクパターンをポリイミド基板上に転写することに成功し、フレキシブル樹脂上に金属配線パターンをダイレクトに形成可能であることがわかった。また、銀パターンの被覆率の増大とともに透過率およびシート抵抗値は減少し、被覆率が2～6%において透過率90%以上、シート抵抗値100オームのフィルムが得られたことから、透明導電膜としての応用が可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レジストや水以外の液体を使用しない本手法は、廃棄物をほとんど出さないことから省エネルギー性に優れた超低環境負荷型のプロセスであり、電子機器製造におけるエネルギー投入を飛躍的に低減できる。また、本提案技術は電子回路基板を利用するすべての産業界に対し適用可能な新技術であり、産業・市場ニーズへのマッチング性は極めて高い。将来的にはフレキシブルタッチパネル、液晶ディスプレイ、電子ペーパー等の急速な普及に貢献できる。さらに、学術的には分子エレクトロニクス、ナノテクノロジーなどにおけるデバイス開発・物性検証に応用可能な技術を提案でき、新しい学術領域を開拓できる可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：In this research, we present surface modification-based strategy for the direct fabrication of microscopic silver circuit patterns on polyimide surface. Deposition of silver patterns has been achieved by using ion-doped precursor films, through the process of chemical hydrolysis of polyimide by alkali treatment, doping of silver ions into the modified films followed by UV irradiation using photomasks. Subsequent electroless copper deposition provides copper circuit patterns on polyimide substrate, providing effective methodology for direct fabrication of circuit patterns on flexible polyimide substrate in fully additive based strategy. Specifically, the use of photomasks with square patterns (negative photomasks) provided flexible, transparent conductive films (90% transmittance and resistance of 100 ohm per sheet), which can be used in applications such as flexible displays and electronic papers.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ダイレクトめっき 透明導電膜 ポリイミド

1. 研究開始当初の背景

近年、高分子フィルム上への透明導電膜形成プロセスは、電子デバイス製造に不可欠な要素技術となっている。特に、スマートフォンやタブレット端末の急速な普及とともにタッチパネルディスプレイの需要が著しく増大するなど、これら民生用電子機器のみならず、衛星や医療機器など人類が活用するほぼすべての分野への適用が急速に増加し、日本の実装産業がリードする分野となっている。

従来の透明導電膜には、ITO を中心とする「可視領域において透明な薄膜材料」が用いられてきたが、材料コストの増大が懸念されることから、現在その代替としてカーボンナノチューブや金属ナノワイヤーを基板上に低密度に配列させた「導電性の高いナノ材料集積体」を用いたアプローチや、グラフェンナノシートの利用が提案されている。しかしながら、機械的安定性の乏しさから、ナノワイヤ集積体やグラフェンを用いて「フレキシブル透明導電フィルム」を実用化するのは極めて困難である。将来的には、サブミクロンスケールの金属配線を「アディティブ法（必要な部分のみに回路を形成させる手法）」によりフレキシブル基板上に形成させるアプローチが現実的であるが、現行法のレジストを用いたリソグラフィ技術ではコストが膨大となるため、作業工程が少なく、かつ低環境負荷、省エネルギー性に優れた手法の開発が急務となっている。

このような背景のもと、申請者は高分子樹脂への新しい金属薄膜形成プロセスとして、樹脂の化学的改質および金属イオン吸着を利用したダイレクトメタライズ法を世界に先駆けて提案してきた。

これまでにソフトリソグラフィーを融合させたフレキシブルダマシ構造の構築に関する研究を進め、湿式法による金属イオンの固相還元メカニズムを明らかにした。また、その後の研究の発展形として、イオンをドーブした樹脂のイオン電導性に着目し、電気化学的に樹脂を金属化させ、金属と樹脂界面のナノ構造を制御することによる密着性向上に関する研究を行い、樹脂と金属の新しい接合概念を提案してきた。これらの研究成果から、省エネルギー性に優れた湿式プロセスにより、密着性に優れた樹脂/金属間接合を実現できる可能性が示され、金属薄膜のさらなる薄膜化、回路パターンの微細化に関する取り組みを進めた。

当初の研究において、紫外線照射により生じたラジカルにより樹脂にドーブした金属イオンを還元することにより、レジストを用いない光リソグラフィーによる回路形成に成功した。この発見により、金属イオンをドーブした高分子電解質フィルムと光リソグラフィーを組み合わせることで、次世代のタッチパネルや液晶ディスプレイ製造に適用可能な、省エネルギー性に優れたフレキシブル透明導電性基板材料の新しい作製プロセスの提案が可能という着想に至し、本研究課題を申請し、採択された。

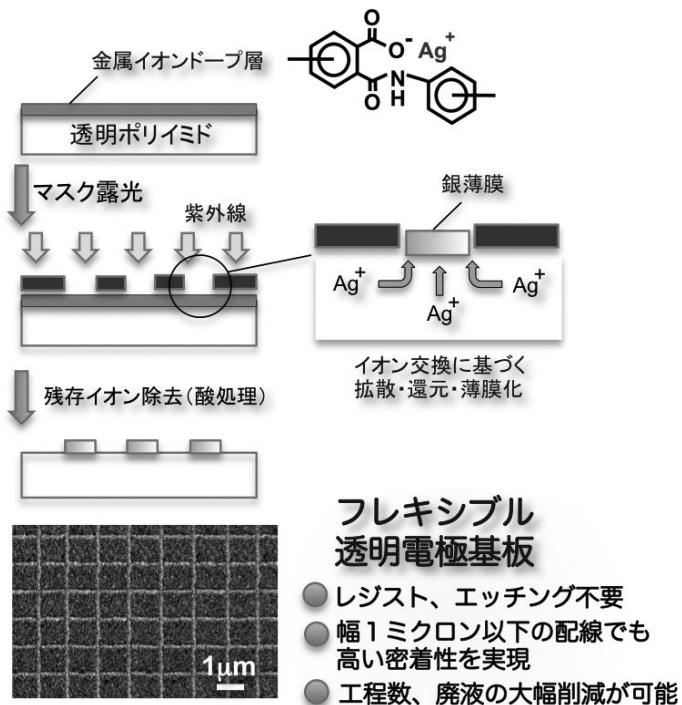


図1 本研究にて遂行する光ダイレクトリソグラフィーの概略図と予備的に作製した銀スクウェアパターン（配線幅 400nm）

## 2. 研究の目的

本研究では、期間内において、以下の2項目を最終目標として設定した。

- (1) 樹脂表面近傍で起こる光還元反応およびイオン交換反応を定量的に解析し、光化学ダイレクトメタライズプロセスにおける反応機構を解明する。
- (2) 光リソグラフィーを利用した超低密度規則構造の作製において、サブミクロン/数十マイクロスケールのライン/スペース値を持つ構造を効率よく作製可能な実験系を構築する。
- (3) 光リソグラフィーを利用した規則性金属パターンの作製において、ライン/スペース値と、フィルムの透過率および導電率との相関を明らかにし、タッチパネルディスプレイとして利用可能な透過率90%以上、導電率10.0 Ω/cm以下の透明導電性フィルムを作製する。

これらの項目により、パターン幅および間隔を制御したサブミクロンスケールの規則構造から集約されたデータベースを、望みの光、電気物性を有する回路基板材料作製のための設計指針とし、実用化可能な性能を有するフレキシブル透明導電フィルムの開発を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では加水分解によりイオン交換基を導入したポリイミドフィルム（中にイオン交換により金属イオンをドーピングし、このイオンを紫外線照射により還元することにより表面に金属薄膜を析出させた。具体的には、ポリイミド樹脂フィルム(東レ・デュポン カプトン200H)を5M水酸化カリウムに50にて5分間浸漬させ、表面改質を行った。表面改質によって、フィルム表面にカチオン交換基であるカルボキシ基が導入される。次に、フィルムを100mM硝酸銀水溶液に10分間浸漬し、イオン交換反応によってフィルムに銀イオンをドーピングした。

氷水で冷却したステージに銀イオンをドーピングしたフィルムを置き、蒸留水を0.1mLを滴下した後に石英フォトマスクをフィルム上に設置した。その後UVランプ(ウシオ電機 スポットキュア)を用いて、 $260\text{mW cm}^{-2}$ の強度で紫外線を1時間照射した。本研究では、フォトマスク形状として図2に示すようにスクウェアパターンを採用し、ライン/スペースが主に5/500, 5/200, 5/100, 5/50 μmのスケールのフォトマスクを使用し、形成する金属配線の密度を制御した。

また、得られた銀パターンをシード層とし、無電解銅めっきによりパターンを増膜することで、電気伝導性の向上を試みた。

## 4. 研究成果

図1に5/100 μmのスケールのフォトマスクを用いて作製した銀パターンのSEM像を示

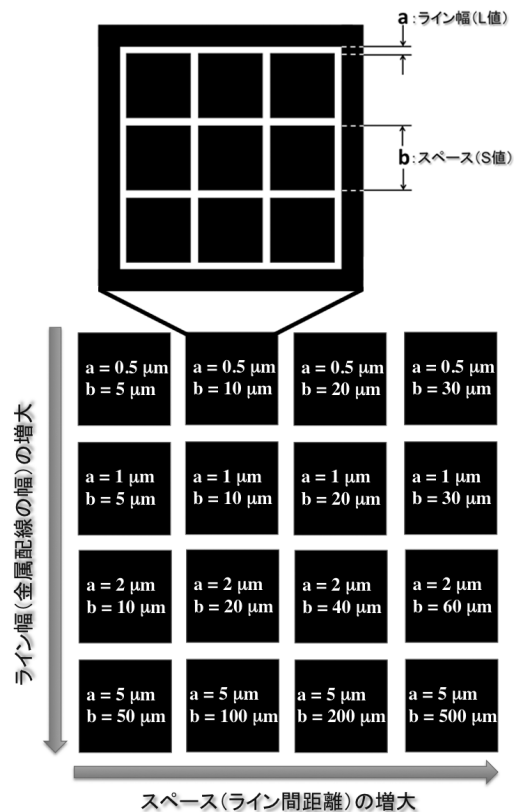


図2 本研究で使用した光マスク

す。用いたフォトマスクのパターンが明瞭に転写された銀パターンが形成していることがわかる。他の解像度のフォトマスクを用いた場合でも、同様に明瞭なパターン転写が可能であることが明らかとなっており、本手法により、フレキシブル樹脂上に金属配線パターンをダイレクトに形成可能であることがわかった。

紫外線照射時間を変化させ、光還元に伴う銀イオンの深さ方向の分布を GDOES により評価した結果を図 2 に示す。照射 30 分において、銀は表面部分に析出し、内部の濃度は減少していることがわかった。また、図の断面 SEM 像に示すように、紫外線照射によりフィルム表面に銀ナノ粒子が成長していることがわかった。表面にのみ分布しており、断面 SEM 像においては、フィルム表面に銀薄膜が形成し、内部にナノ粒子が分布していることがわかった。断面 SEM による直接観察した結果は、銀の深さ方向のプロファイルと非常によく一致した。従って、紫外線照射により表面付近の銀イオンが還元され、フィルム内部の深さ方向に生じた濃度勾配により銀イオンが拡散し、連続して表面近傍で還元反応が起こることにより銀ナノ粒子および銀薄膜が形成したと考えられる。また、得られた銀薄膜の密着強度は高く、界面に形成した銀ナノ粒子によるナノスケールのアンカー効果により高い密着強度が実現していると考えられる。さらに、得られた銀パターンをシード層として、無電解銅めっきによる増膜も可能であることがわかった。

図 3 に、銀パターンを形成したフィルムの透過率および未処理のポリイミドフィルムとの差スペクトルを示す。各パターンを形成させてフィルムの透過率の減少率は約 2~8% 程度となっており、銀パターンの形成による大幅な透過率の低下はみられなかった。波長約 550nm 付近の透過率の低下が最も大きい。これは形成した銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収に起因すると思われる。各フィルムに対し、銀パターンの被覆率と透過率の最大低下率はほぼ比例関係にあることがわかった。これは、パターン被覆率によって容易に透過率を制御可能であることを示している。

金属被覆率に対する透過率減少度およびフィルムのシート抵抗値の変化を図 4 に示す。被覆率の増大とともに透過率およびシート抵抗値は減少していることがわかるが、ライン/スペースが 5/200 および 5/100  $\mu\text{m}$  のフォトマスクを用いた場合、透過率減少度 10% 以下、シート抵抗値  $100\Omega\text{sq}^{-1}$  となっており、透明導電膜としての応用に求められる数値範囲内で

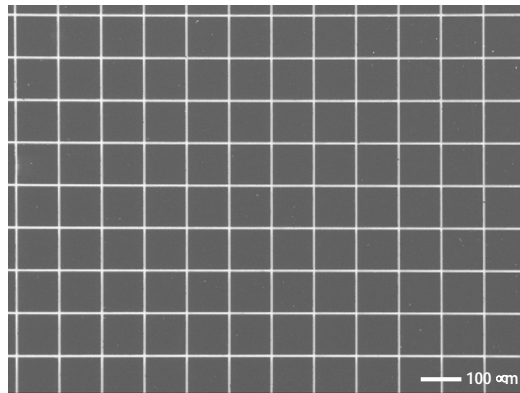


図 1 ライン/スペース 5/100  $\mu\text{m}$  スケールのフォトマスクを用いて作成した銀パターンの SEM 像

さらに紫外線を 60 分照射したところ、銀はほぼ

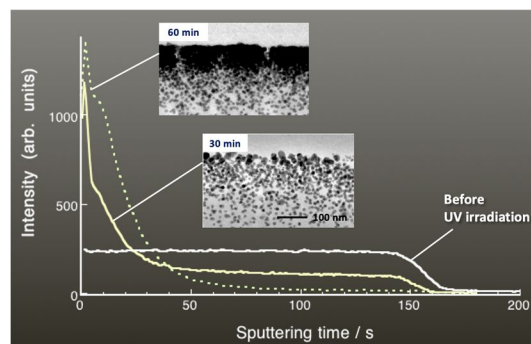


図 2 紫外線照射時間を变化させた場合の銀の深さ方向分布

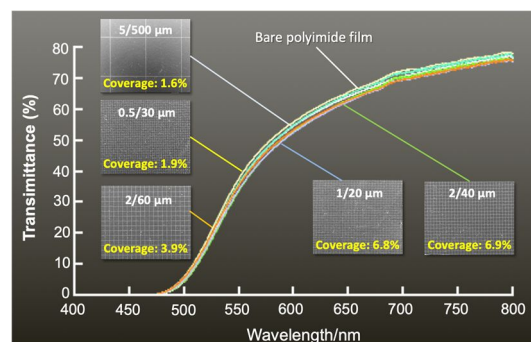


図 3 被覆率の異なるフィルムの透過スペクトル

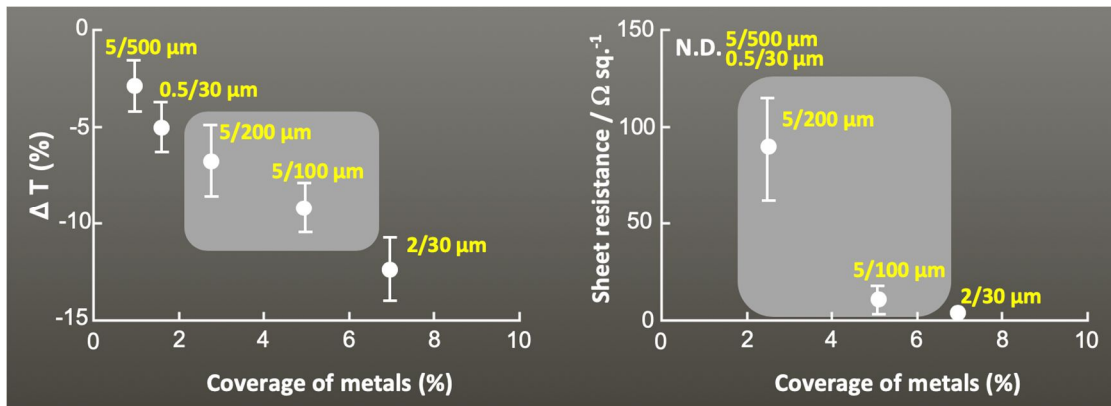


図4 銀パターンの被覆率に対するフィルムの透過率減少度およびシート抵抗値の変化

あることがわかった。無電解めっきによる像膜により、透過率減少度を維持したままシート抵抗値を低減できると考えられ、応用可能範囲が広がると予想される。

本提案技術は電子回路基板を利用するすべての産業界に対し適用可能な新技術であり、産業・市場ニーズへのマッチング性は極めて高い。将来的にはナノスケールの配線を描画した「完全透明導電フィルム」の製造が可能となり、フレキシブルタッチパネル、液晶ディスプレイ、電子ペーパー等の急速な普及に貢献できると考えられる。さらに、学術的には分子エレクトロニクス、ナノテクノロジーなどにおけるデバイス開発・物性検証に応用可能な技術を提案でき、新しい学術領域を開拓できる可能性を秘めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 赤松 謙祐, 高嶋 洋平, 鶴岡 孝章	4. 巻 70
2. 論文標題 化学的表面処理によるポリイミド樹脂のダイレクトメタライゼーション	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 182-187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.70.182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Tsuruoka, M. Hata, S. Hirao, T. Ohhashi, T. Takashima, K. Akamatsu	4. 巻 35
2. 論文標題 Control of the nucleation and growth processes of metal-organic frameworks using a metal iondoped polymer substrate for the construction of continuous films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10390-10396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE01054H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐	4. 巻 18
2. 論文標題 ポリイミドフィルムの表面改質と銅薄膜のダイレクトめっき技術	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIAL STAGE	6. 最初と最後の頁 29-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Seiya Fujimoto, Yohei Takashima, and Kensuke Akamatsu	4. 巻 18
2. 論文標題 Controlling the Orientation of Metal - Organic Framework Crystals by an Interfacial Growth Approach Using a Metal Ion-Doped Polymer Substrate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 402-408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.7b01402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 樹脂内イオン輸送を利用したダイレクトプレーティング
3. 学会等名 表面技術協会めっき部会例会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 フレキシブル基板に於ける最新めっき技術
3. 学会等名 JMSセミナー「めっきの最先端技術開発動向」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾翔也、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドーブポリマー上に形成した相互貫入型金属有機構造体の構造転移挙動評価
3. 学会等名 第21回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akamatsu, Y. Yoshikawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka
2. 発表標題 Direct Photochemical Deposition of Metallic Patterns on Polyimides for Development of Flexible Transparent Conductive Films
3. 学会等名 MRS Fall Meeting 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川結麻、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 光ダイレクトリソグラフィーによる樹脂上への透明導電膜の作製
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
2. 発表標題 高分子フィルム上での多孔性金属錯体の結晶成長制御
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠 茉奈美、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドーブ高分子上におけるMOF膜形成プロセスの解析
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 部位選択的ダイレクトめっきによる樹脂上への金属パターン形成
3. 学会等名 「鍍秀会」技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 フレキシブル基板に於ける最新めっき技術
3. 学会等名 ジャパンマーケティングサーベイ技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Fully additive-based chemical approach for direct fabrication of inorganic thin films on polymer substrates
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 R. Fujiwara, H. Hiraki, Y. Sugitani, Y. Takashima, K. Akamatsu
2. 発表標題 Fabrication of metalli films on resin substrate by photoinduced reduction process
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Akamatsu, Fujiwara, Y. Takashima, T. Tsuruoka, Y. Sato, H. Iisaka, J. Murai, M. Hiraoka, and H. Yanagimoto
2. 発表標題 Electrodeposition Though Polyelectrolyte Layers: Control of Interfacial Reaction, Deposition Rate, and Morphology of Deposited Thin Films
3. 学会等名 232nd electrochemical Society Meeting
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤原良輔、平木秀典、杉谷優衣、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 光還元法による樹脂上への金属皮膜形成
3. 学会等名 第27回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 544
3. 書名 高周波対応部材の開発動向を5G、ミリ波レーダーへの応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ナノ材料科学研究室  <a href="http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/">http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/</a></p>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考