

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05608

研究課題名（和文）表面改質とビルドアップ表面修飾を経るフレキシブル基板の無電解めっき

研究課題名（英文）Surface modification on flexible substrates for their electroless deposition

研究代表者

玉井 聡行 (Tamai, Toshiyuki)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究フェロー

研究者番号：50416335

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：材料の複合化では、異成分間界面での物質間相互作用の最適化による複合体の特性向上が期待される。本研究では、高分子基板表面において、(1) 表面改質、(2) 多層膜（表面修飾層）形成、(3) 無電解めっきを経て、基板/多層膜/金属薄膜の積層構造体を得ることで、密着性に優れた金属薄膜を形成させた。表面改質・修飾を通じて積層構造体内部において、各層間界面での異種成分間の親和性を高めること、および脆弱部分を形成させないことが金属薄膜の特性向上に有効であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子-金属界面での“物質間の物理・化学的相互作用”に関する研究は、高分子-金属複合体開発および両者の接着・接合技術開発において、界面のナノスケール構造の設計指針を示す点で学術的意義を持つ。その成果は産業界における高分子-金属複合化技術の発展や、フレキシブル基板作製技術への応用による5G/Beyond 5G移動通信システムの普及促進などの波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：Optimization of the interactions at interfaces between different materials is feasible to form high performance composites. In this study, the surfaces of polymer substrates were modified by UV-irradiation and LbL-assembly of polyelectrolyte multilayer thin films, and then metal films were electrolessly deposited to form the stratified structure, polymer-substrate/multilayer/metal-film. We found that enhancing the compatibility of the components at the interfaces in the stratified structure plays an important role in increasing the performance of the metal films. In addition, a weak boundary layer should not be formed in the stratified structure.

研究分野：高分子材料

キーワード：高分子表面 紫外光照射 プラズマ処理 高分子電解質多層膜 交互積層法 無電解めっき ポリエチレンフタレート ポリエチレンテレフタレート

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

異種材料の複合体では、その異成分間界面における物質間相互作用と、複合体の特性との関係解明が望まれる。高分子表面での金属薄膜形成による積層構造体作製では、層間界面の構造最適化により高分子-金属間の相互作用を高めることを通じて、性質が大きく異なる両者間の密着性発現が検討されてきた。次世代の無電解めっき技術として、高分子-金属間の化学的相互作用や化学結合による密着性発現が学術的関心を集めている。その応用例として、平坦なポリマーフィルム基板表面での無電解めっきによる微細な電子回路形成がエレクトロニクス分野で検討されている。

2. 研究の目的

本研究では、フレキシブルフィルム基板表面での無電解めっきによる金属薄膜形成を、(i) **紫外光(UV)照射**もしくは**プラズマ処理**によるフィルム表面の改質(数十 nm 厚み)、(ii) 改質表面での交互積層(LbL)による高分子電解質多層膜(PEM、数十 nm 厚みの表面修飾層)の形成とその膜表面へのPd ナノ粒子触媒付与、(iii) 無電解めっき、以上の3段階を経て行う(図1)。得られる、フィルム基板/表面修飾層/金属薄膜の**積層構造**において、修飾層(PEM)および、それが形成する二つの層間界面、それらのナノスケールでの構造制御により、“層間界面での物質間の物理・化学的相互作用”を高める。それにより、金属薄膜の特性を向上させる。すなわちナノ構造制御によるマクロスケール特性の向上に挑む。そして開発された手法を用い、基板上で電子回路(金属薄膜パターン)を作製する。

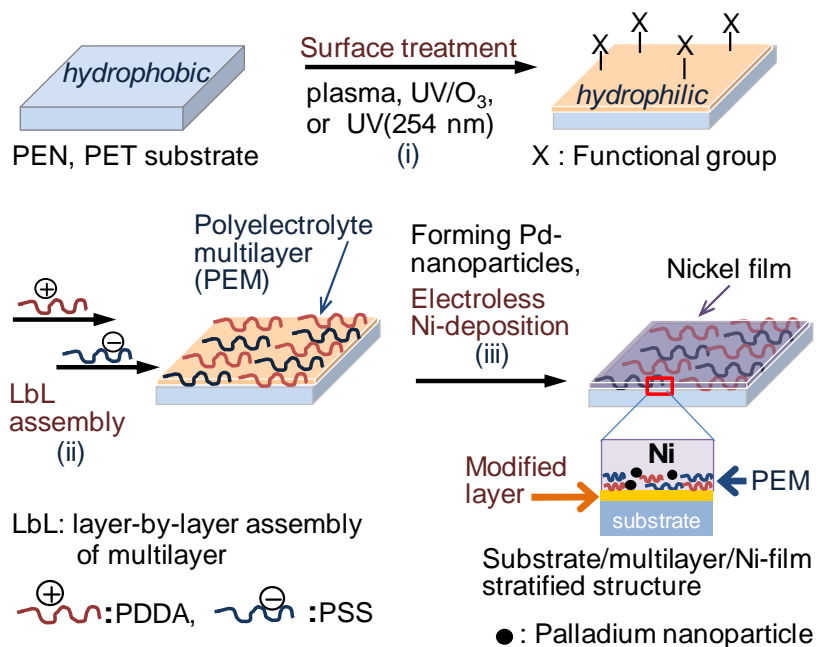


図1. 表面改質、表面修飾および無電解めっきを経る高分子/金属複合体のビルドアップ形成

3. 研究の方法

UV 照射 (低圧水銀灯 254 nm 光 大気下)、UV/O₃ 処理 (エキシマランプ 172 nm 光 大気下、および低圧水銀灯 185, 254 nm 光 大気下)、もしくは真空プラズマ処理 (魁半導体 YHS-R) により、ポリエチレンナフタレート (PEN、帝人、TEONEX Q51, 250 μm) および PET (東レ、ルミラー-S10, 250 μm) フィルム(25 mm × 25 mm) の表面改質を行った。次いで、多層膜の

LbL 積層、Pd 触媒付与、そして無電解ニッケルめっきを行った。改質表面の特性は、対水接触角測定、ゼータ電位測定、**ATR-FT-IR**（全反射フーリエ変換赤外分光、Ge プリズム、購入機器）分析、XPS による組成分析、ナノインデンテーションによる機械特性評価、FE-SEM による表面形状の観察等を用いて調べた。フィルムをポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）[PDDA] 0.3 wt% およびポリ（スチレンスルホン酸ナトリウム）[PSS] 0.2 wt% の水溶液に交互浸漬することで、4 層の PDDA と 3 層の PSS から成る、カチオン性の表面を持つと考えられる電解質多層膜 (PDDA/PSS)_{3.5} および、同様に 4 層の PDDA と 4 層の PSS から成るアニオン性の表面を持つと考えられる(PDDA/PSS)₄ を作製した。多層膜を表面に形成させたフィルムを、[Pd (NH₃)₄]Cl₂ (10 mM) もしくは PdCl₂(10 mM) / HCl(20 mM) の水溶液に 1 時間浸漬し、その後 NaH₂PO₂ (0.27 M) 水溶液に 60 °C で 3 分間浸漬することで Pd ナノ粒子触媒を生成させた。無電解ニッケルめっき浴は、NiCl₂ (16 g dm⁻³)、コハク酸二ナトリウム (16 g dm⁻³)、リンゴ酸 (18 g dm⁻³)、NaH₂PO₂ (24 g dm⁻³) を含む水溶液を 80 °C に加温し用い、試料を 5 分間浸漬した。テープ剥離試験でめっき皮膜の密着性評価を行った。

4 . 研究成果

(1) フレキシブル基板の無電解めっき

プラズマ処理により親水化した PEN フィルムの表面に、LbL 積層により高分子電解質多層膜 (PEM) を形成させた。多層膜表面の荷電は最終堆積層に依存すると考えられることから、カチオン性の表面が予想される(PDDA/PSS)_{3.5} と、アニオン性が予想される(PDDA/PSS)₄ を形成させて用いた。多層膜にカチオン性もしくはアニオン性の Pd 錯イオン、[Pd (NH₃)₄]²⁺、[PdCl₄]²⁻ を吸着させた後、その還元により Pd ナノ粒子(Pd-NP) を生成させた。Pd-NP を触媒とする無電解めっきによりニッケル薄膜を形成させ、そこでの荷電の効果について調べた。錯イオン吸着において、荷電が異なると考えられる組み合わせ、すなわち錯イオン[PdCl₄]²⁻ と多層膜 (PDDA/PSS)_{3.5}、[Pd(NH₃)₄]²⁺ と(PDDA/PSS)₄ を経た場合は均一で高い密着性を持つ Ni めっき被膜が得られた（膜厚 0.5 μm、Table 1）。対照的に、同一の荷電の組み合わせでは均一な Ni 薄膜は得られなかった。UV 照射(254 nm)による PEN の表面改質を経た場合も同様に高密着の Ni 薄膜を得た。

一方で、UV/O₃ による PEN の表面改質を経て上記の操作を行った場合、Ni 薄膜は密着性を持たずフィルム表面から剥離した。Ni 薄膜の剥離面の ATR-FT-IR 分析において、PEN の**酸化分解生成物**と考えられる成分が検出された。また表面改質層の機器分析の結果などから、UV/O₃ 処理後の PEN では**低分子量かつカルボキシ基等の極性成分を多量に含む**、ATR-FT-IR で検出可能な**厚み数百 nm の脆弱な表面改質層**の生成が示唆された。それが密着性低下を招いたと考えた。PET フィルムの場合は、プラズマ処理を経た場合は高い密着性を持つめっき被膜が得られたが、UV/O₃ もしくは UV 照射を経た場合密着性は得られなかった。これらの差異も、表面改質層の特性に由来すると考えた。

Table 1. Adhesion of electrolessly deposited Ni films and contact angles for surface-treated PEN and PET substrates

Substrate and condition of surface treatment	Adhesion of Ni film ^a	Contact angle (deg) ^b
PEN as-received	-	80
PEN, Plasma , for 1 min	Adhesive	<10
PEN, UV/ozone (172 nm), for 20 min	Not adhesive	24
PEN UV/ozone, (185, 254nm), for 25 min	Not adhesive	19
PEN, UV (254 nm), for 25 min	Adhesive	17
PET as-received	-	83
PET, Plasma , for 1 min	Adhesive	<10
PET, UV/ozone, (172 nm), for 20 min	Not adhesive	44
PET, UV (254 nm), for 80 min	Not adhesive	17

^a Adhesion between Ni film and PEN and PET substrates evaluated through a peel adhesion test.

^b Contact angles against a water droplet.

(2) 積層構造体の形成過程と層間界面の構造

以上より図2に示す積層構造体(高分子/金属複合体)は以下に示す過程を経て形成されると考えた。(1) プラズマあるいはUVによりフィルム表面のポリマー鎖が酸化分解され、低分子量および極性成分の生成を経て、厚み数~数十nmで表面改質層が形成される。一方、UV/O₃処理により生成したPENの酸化物で形成される表面改質層は数百nm厚みの脆弱層となるため、フィルム表面近傍層の機械的強度の低下とそれによるめっき被膜の密着性低下を招く。(2) LbL積層は、改質表面へのPDDAの吸着で開始される。PEN-PDDA層の界面における極性基間の静電相互作用と高分子鎖の絡み合いが、積層を経て形成される多層膜PEMの密着性向上に寄与する。(3) PEM表面に、異なる荷電を有するPd錯イオンが吸着される。(4) Pd錯イオンの還元によりPEM/Pd-NP複合体が生成する。(5) 無電解めっき液への浸漬により、PEM内のPd-NPを起点にニッケルが成長する。本過程により得られる高分子/金属界面はPEM/Pd-NP/Niの複合体で形成されるため、高分子成分と金属成分が互いに侵入した構造となり、金属薄膜の密着性が発現すると考えられる。PEN, PETおよびそれぞれの表面改質条件により、その表面に形成される金属薄膜の密着性が異なるのは、表面改質における高分子鎖の酸化分解過程、およびそれに起因する表面改質層の構造が異なるため

と考えている。以上、表面改質層は、表面改質層/多層膜界面の密着性を高める重要な役割を果たす。一方で表面改質層は、脆弱層となる可能性もあるため、その回避が密着性発現には必要である。

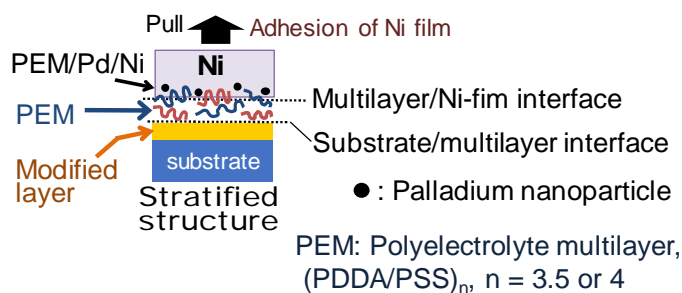


図2. 基板 / 多層膜 / 金属薄膜、積層構造体

(3) まとめ

フィルム基板 / 多層膜 / 金属薄膜の積層構造体のビルドアップ形成により、高い密着性を持つ金属薄膜が得られた。密着性の発現には、各層間界面での異種成分間の親和性が高いことが重要である。一方で、脆弱層の形成は密着性を低下させるため、表面改質・修飾条件の最適化が必要である。表面改質層および多層膜のナノスケール構造と、それらが形成する層間界面での“物質間の物理・化学的相互作用”の最適化を通じて、本ビルドアップ形成の各種金属薄膜の形成およびそれらの高分子材料のメタライゼーションへの応用が期待される。またマスク露光による回路形成への応用を考えた場合、解像度向上のため、露光 / 未露光部のコントラストの確保が望まれる。そのため、基板表面を予め疎水化処理する、あるいは表面修飾における多層膜から単層膜への転換など、新たな展開について今後も検討を続ける。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Rie Kakehashi, Yoshio Nakahara and Setsuko Yajima	4. 巻 302
2. 論文標題 Properties of surface layers of polyethylene naphthalate substrates modified by ultraviolet light irradiation for their electroless deposition	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Colloid Polym. Sci.	6. 最初と最後の頁 433-448
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00396-023-05210-1	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 Soichiro Okada, Yoshio Nakahara, Mitsuru Watanabe, Toshiyuki Tamai, Yasuyuki Kobayashi and Setsuko Yajima	4. 巻 12
2. 論文標題 Room-temperature coalescence of Pd nanoparticles with sacrificial templates and sintering agents, and their catalytic activities in the Suzuki coupling reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 14535-14543
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ra00660j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 玉井聡行	4. 巻 72
2. 論文標題 フレキシブル基板の表面修飾技術と無電解めっき技術：高分子/金属界面の微細構造制御	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 386-390
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.72.386	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Okada Soichiro, Nakahara Yoshio, Watanabe Mitsuru, Tamai Toshiyuki, Kobayashi Yasuyuki, Yajima Setsuko	4. 巻 -
2. 論文標題 Room-Temperature Coalescence of Tri-n-Octylphosphine-Oxide-Capped Cu-Ag Core-Shell Nanoparticles: Effect of Sintering Agent and/or Reducing Agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210011	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 Tamai T., Watanabe M., Kobayashi Y., Kobata J., Nakahara Y., Yajima S.	4. 巻 575
2. 論文標題 Surface modification of polyethylene naphthalate substrates by ultraviolet light-irradiation and assembling multilayers and their application in electroless deposition: The chemical and physical properties of the stratified structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 230 ~ 236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.05.017	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 Okada Soichiro, Nakahara Yoshio, Watanabe Mitsuru, Tamai Toshiyuki, Kobayashi Yasuyuki, Yajima Setsuko	4. 巻 123
2. 論文標題 Room-Temperature Sintering of Tri-n-Octylphosphine-Oxide-Capped Silver Nanoparticle Paste by Dipping into an Organic Solvent Containing a Sintering Agent	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14118 ~ 14125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03378	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19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小畠淳平、懸橋理枝、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 UV照射により形成されるPENフィルム表面改質層の構造解明とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小畠淳平、懸橋理枝、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 フレキシブル基板のプラズマおよびUV処理により形成される表面改質層の構造解明とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第25回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、懸橋理枝、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 プラズマおよびUV処理によるPENフィルムの表面改質における表面層の特性解明とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、懸橋理枝、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 UV処理で形成されるフレキシブル基板表面改質層の特性解明とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仲林 春喜、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、矢嶋 摂子
2. 発表標題 アニオン性の近赤外蛍光色素を内包するポリドーパミン被覆シリカナノ粒子の合成と色素の流出挙動の検討
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 フレキシブル基板のプラズマおよびUV処理により形成される表面改質層の特性解明とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田宗一郎、中原佳夫、渡辺 充、玉井聡行、矢嶋摂子
2. 発表標題 Pdナノ粒子と犠牲鍍型から室温融合により作製した多孔性Pd構造体の触媒性能の評価
3. 学会等名 日本分析化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 宗一郎、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、小林 靖之、矢嶋 摂子
2. 発表標題 Room-temperature sintering of tri-n-octylphosphine-oxide-capped silver nanoparticle paste by dipping into methanol containing a chloride salt as a sintering agent
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 宗一郎、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、小林 靖之、矢嶋 摂子
2. 発表標題 トリ-n-オクチルホスフィンオキシドとの配位子交換に続く焼結促進剤を含む有機溶媒への浸漬による金属ナノ粒子の室温融合
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小畠淳平、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 プラズマ処理およびUV照射によるフレキシブル基板の表面改質とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 玉井 聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、中原佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 フレキシブル基板の無電解めっきにおける高分子 / 金属界面の構造解明とその制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 宗一郎、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、小林 靖之、矢嶋 摂子
2. 発表標題 焼結促進剤によるトリ-n-オクチルホスフィンオキシド修飾Cu@Agコア-シェルナノ粒子の室温融合の検討
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 宗一郎、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、矢嶋 摂子
2. 発表標題 Pdナノ粒子の室温融合による多孔性Pd構造体の作製と触媒性能の評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 玉井聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、中原 佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 プラズマ処理およびUV照射を経由するPENフィルムの表面修飾とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 宗一郎、中原 佳夫、渡辺 充、玉井 聡行、小林 靖之、矢嶋 摂子
2. 発表標題 有機溶媒中における焼結促進剤を用いたトリ-n-オクチルホスフィンオキシド修飾銀ナノ粒子の室温焼結
3. 学会等名 日本分析化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉井聡行、渡辺充、小林靖之、小島淳平、中原 佳夫、矢嶋 摂子
2. 発表標題 UV照射と高分子電解質多層膜形成を経由するPENフィルムの表面修飾とその無電解めっきへの応用
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Okada, Y. Nakahara, M. Watanabe, T. Tamai, S. Yajima
2. 発表標題 Coalescence of Tri-n-octylphosphine-oxide-Capped Silver Nanoparticles by the Addition of Chloride Salt in Organic Solvent at Room Temperature
3. 学会等名 Okinawa colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 家永隆史、原田 光、遠藤 聡人、渡辺充、玉井聡行
2. 発表標題 インクジェット法によるナノ粒子を用いた積層構造物の形成技術と生産性
3. 学会等名 第26回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田宗一郎、中原佳夫、渡辺充、玉井聡行、小林靖之、矢嶋摂子
2. 発表標題 焼結剤と還元剤を含む有機溶媒中におけるCu@Agナノ粒子の融合性の検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 玉井聡行（共同執筆）	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 6
3. 書名 ”高速・高周波対応部材の最新開発動向”、第3章7節 フレキシブル基板の表面修飾技術と無電解めっき技術（担当章）	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	渡辺 充 (Watanabe Mitsuru) (70416337)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長 (84431)	
研究分担者	懸橋 理枝 (Kakehashi Rie) (70294874)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員 (84431)	
研究分担者	小畠 淳平 (Kobata Jyunpei) (00566424)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員 (84431)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	小林 靖之 (Kobayashi Yasuyuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関