

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02487

研究課題名（和文）固体電解質膜を介したイオン輸送による新規高速電析システムの構築

研究課題名（英文）Development of novel electrodeposition system through ion transport using solid polyelectrolyte membrane

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） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、めっきプロセスにおけるイオン輸送相に固（電解質膜）-液（電解液）界面を導入し、「界面濃縮」を新たにイオン輸送駆動力とすることにより、低濃度電解質溶液からの高速めっきを可能にする新しい電析システムにおけるメカニズム解析を行った。界面構造モデルにもとづき反応速度式を立案し、実験および理論の両面から検証を行った結果、本反応では電解質膜と溶液間のイオンペネトレーションが律速であり、各速度定数の算出に成功した。これにより、次世代の「新規低環境負荷めっきプロセス」の実現に向けた化学的アプローチを提案するとともに、小ロット・多品種少量生産型の実装基板への応用可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、固液界面における化学反応速度を支配する新たな物質移動制御機構が解明されたことから、電極間のイオン輸送に関する概念的発展が期待されるとともに、電気化学および物理化学等における基礎学問分野に対して新たな学理を提供できる。また本系は、支持電解質や添加剤を使用せず廃液をほとんど出さなため、回路基板製造におけるエネルギー投入を飛躍的に低減できる。本法は従来法に比べて、回路基板単位面積あたりの二酸化炭素排出量を1/3に、廃液量を1/30以下にすることが可能であり、近年の小ロット・多品種少量生産の要求に対応する革新的ブレイクスルーをもたらすと期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, solid (electrolyte film)-liquid (electrolyte) interface was introduced as the ion transport phase in the electroplating process, and "interfacial concentration effect" was newly added as the driving force for ion transport process. The ion-transport kinetics was experimentally and theoretically studied based on interfacial structural model. As a result, we found that ion penetration between the electrolyte film and the solution is the rate-determining step in this reaction and the rate constant for each reaction was successfully calculated. As a site-selective deposition tool, the developed method can be used to fabricate microelectronic and even semiconductor circuit elements in a manner that resembles stamping deposition, and is suitable for small-lot, on-demand, and multi-product microfabrication.

研究分野：電気化学

キーワード：電気めっき 低環境負荷 高分子電解質 廃液フリー

1. 研究開始当初の背景

電子部品の根幹を担う電子回路基板製造は日本を代表する産業技術であり、電気めっきプロセスが重要な役割を担っている。電気めっきに使用する電解液組成および成膜条件は、回路基板の需要の高まりに伴う大量生産工程への展開とともに最適化され、日本の電子部品および半導体製造の発展に貢献してきた。しかしながら近年の電子部品の小型化、回路基板の微細化の要求から、小ロット・多品種少量生産へのシフトが進みつつあり、現行のめっきプロセスの課題が顕在化してきている。すなわち、溶解度制限による成膜速度の限界（最大で 1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度）、添加剤混入による被膜電気抵抗値の低減の限界（バルク銅の 120% 程度が最小抵抗）、小ロット化にともなう回路基板単位面積あたりの廃液量の増大、等である。

一方で、現行のめっきプロセスにおいては、主として溶液中のイオンの拡散速度が最大電流を決定づける因子であり、高い成膜速度および電流効率を達成するためには電解液を高濃度化せざるを得ない。例えば、工業的に銅めっきプロセスにおいて求められる成膜速度は 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であり、通常、律速反応となるイオン拡散のみでこの速度を達成するためには、装飾用光沢めっきにおいて 1.0M、プリント配線基板において 0.5M 以上の硫酸銅濃度が必須となり、かついずれのめっき浴も 0.5~2.0M 程度の硫酸や各種添加剤を含んでいる。すなわち、添加剤選定や高濃度化により最適化された電解液中のイオン拡散のみを駆動力とする現行めっきプロセスでは、溶解度の制限によりこれ以上の成膜速度は望まず、廃液処理は煩雑になるばかりである。したがって、次世代のエレクトロニクス分野への応用において望まれるさらなる高速成膜、省エネルギー、低コストおよび低環境負荷の課題をクリアするためには、「濃度勾配を駆動力とする拡散」を凌駕する新しいイオン輸送プロセスの構築が不可欠である。これが、本研究が取り上げる学術的問題提起である。そこで本研究では、電気めっきにおける電極間に電解質膜（イオン交換膜）による固-液界面を導入し、拡散・泳動に加えて電解質膜の「イオン濃縮効果」を新たなイオン輸送駆動力とする新しい固相電析法（Solid-Electrodeposition: SED）を考案した。本手法の利点は、一般的な液相合成法とは異なり固相系を利用しているため、接触部位にのみ部位選択的に金属皮膜を形成できる点にある。しかしながら、本法に関する知見は少なく、十分高速に金属皮膜を析出させる条件は明らかとなっていない。

2. 研究の目的

本研究では、SED 法において、電圧印可による固-液界面濃縮が、金属薄膜析出プロセスに及ぼす影響を実験及び理論的に明確化することが目標である。そこで、SED 法におけるイオン濃縮過程を平衡論および速度論的に解析し、電圧印加時における膜内物質収支を記述する反応速度式を導出することで、イオン輸送過程を支配する速度因子を浮き彫りにする。これにより、「イオン濃縮界面の導入によるイオン輸送過程への速度論的寄与」の明確化、さらに「従来のめっき系との対比による本法の優位性・革新性」の評価など、めっきシステムにおけるイオン輸送相への異相共存界面導入の意義と機能に関する知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、析出金属として銅、固体電解質としてナフィオンなどのイオン交換膜（以下 PE 膜と表記する）を用い、初年度において SED 法における反応速度式（微分方程式）を構築し、2 年目前半までに実験・理論両面を対比させた比較検証を行った。2 年目以降に理論的予測に基づく主因子パラメータの最適化を行い、析出した金属皮膜構造および物性値に対し、従来めっき法により析出したそれらと比較することで、本手法の優位性、適応範囲の明確化を試みた。

4. 研究の成果

SED 反応における物質収支（反応速度式の立案）

本項目では、立案した反応速度式（一階線形常微分方程式）を用いて、電圧印加時における銅イオンの輸送プロセスの反応メカニズムの解明について検討を行った。また、定電圧印加時における析出時間が与える PE 膜中の銅イオン濃度への影響について評価を行い、反応速度式の検証も行った。

定電圧印加時のイオン輸送

一定電圧印加時のイオン輸送モデルを仮定し、PE 膜中の銅イオン濃度を変化させ、時間依存性について検討した（図 1）。ここで、 v_{dep} を還元反応の速度、 v_{pen} をペネ

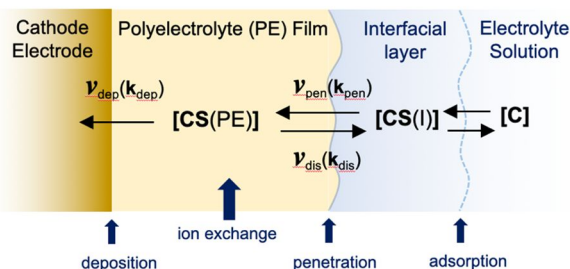


図 1. カソード表面での析出反応と、界面層から高分子電解質膜中の銅イオンのペネトレーション反応の概略図

トレーション反応の速度、 v_{pen} をペネ

レーション反応の速度、 v_{dis} を解離反応の速度 とし、 k_{dep} , k_{pen} , k_{dis} はそれぞれの速度定数とする。
 なお、ペネトレーション反応速度 (v_{pen})、解離速度 (v_{dis})、析出速度 (v_{dep}) の速度は、以下の式のように示すことができる (n と $2n$ の記号は省略。例えば、 C_nS_{2n} は CS と表す)。

$$v_{pen} = k_{pen}[S(PE)][CS(I)] \cdots (1)$$

$$v_{dis} = k_{dis}[S(I)][CS(PE)] \cdots (2)$$

$$v_{dep} = k_{dep}[CS(PE)] \cdots (3)$$

一定電圧印加時における、PE 膜中の銅イオン濃度の時間変化については、(4) 式のように示すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{d[CS(PE)]}{dt} &= v_{pen} - v_{dis} - v_{dep} \\ &= k_{pen}[S(PE)][CS(I)] - k_{dis}[S(I)][CS(PE)] - k_{dep}[CS(PE)] \cdots (4) \end{aligned}$$

この銅イオンの溶出については、予備実験により極めて溶出速度が小さく、速度式において無視できることが分かっている。

上記の結果を踏まえ、前述した(4)式に $[S(PE)] = [S^0(PE)] - [CS(PE)]$ を代入することで、PE 膜内部における銅イオン濃度の時間変化を表す一階線形常微分方程式を得ることができた(5式)。

$$\frac{d[CS(PE)]}{dt} = k_{pen}[S^0(PE)][CS(I)] - (k_{dep} + k_{pen}[CS(I)]) [CS(PE)] \cdots (5)$$

この(5)式から、定常状態における濃度を表す式が得られる(6式)。

$$[CS(PE)]_{ss} = \frac{k_{pen}[S^0(PE)][CS(I)]}{k_{dep} + k_{pen}[CS(I)]} \cdots (6)$$

(5)式は、PE 膜内部の銅イオン濃度が定常状態より減少した場合、ペネトレーション反応が優位になり ($v_{dep} < v_{pen}$)、逆に増大した場合、析出反応が優位になること ($v_{dep} > v_{pen}$) を示している。このことから、銅イオンを十分に導入した PE 膜を用いてめっきを行うと、PE 膜のスルホ基濃度が 0 の時(すなわち、銅イオンで飽和しているとき)にめっき反応が開始し、それ以降 PE 膜中の銅イオン濃度は減少し、一定濃度(6式に示す濃度)に収束することが明らかとなった。

電圧印加時での反応速度式の解

析出プロセスにおける PE 膜中の銅イオン濃度について、初期条件の微分方程式(5)式を解くことで、銅イオンを十分に導入した PE 膜 ($[CS(PE)] = [S^0(PE)]$ 、 $t = 0$) を用いた析出反応では、電圧 (V) - と時間 (t) - の依存性があることが示された。これは、本実験の SED システムにおいて重要な式の一つである(7式)。

$$[\text{CS(PE)}]_{(v,t)} = [\text{S}^0(\text{PE})] \left[\frac{k_{\text{pen}}[\text{CS(I)}]}{k_{\text{dep}} + k_{\text{pen}}[\text{CS(I)}]} + \left(1 - \frac{k_{\text{pen}}[\text{CS(I)}]}{k_{\text{dep}} + k_{\text{pen}}[\text{CS(I)}]} \right) \exp\{-(k_{\text{dep}} + k_{\text{pen}}[\text{CS(I)}])t\} \right] \cdots (7)$$

図2は、0.5M 硫酸銅溶液、30 の条件下で電圧を変化させ、(7)式を用いて析出時間に対するPE膜中の銅イオン濃度[CS(PE)]の算出を行った結果である。上述したように、一定電圧印加時においてPE膜中の銅イオン濃度は初期に減少した後、一定濃度つまり定常状態に収束することが読み取れる。定常状態濃度は(6)式を用いることで算出でき、印加電圧が大きいくほど定常電流密度は減少することが明らかとなった。

また、SED析出プロセスにおいて、定電圧電解における析出速度(v_{dep})とペネトレーション速度(v_{pen})の関係について検討するため、30、0.5M硫酸銅水溶液を用いて、定電圧(0.20、0.50、1.0V)での析出時間に対する析出速度およびペネトレーション速度を算出した(図3)。その結果、析出時間の増大に伴い析出速度(v_{dep})は初期に減少し、一方でペネトレーション速度(v_{pen})は初期に増大した後、両者は同一値に収束した。また、電圧が高くなるほど収束するまでの時間が短くなることがわかった。

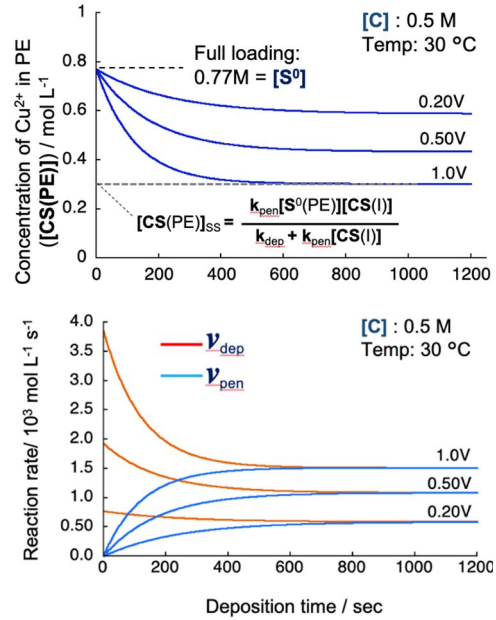


図3. 析出時間を与える析出速度およびペネトレーション速度への影響

3) 電流 - 電圧 - 時間特性

本項目では、これまで得られた結果をもとに、電流の記述式、電流 - 電圧 - 時間曲線から、めっき反応を制御できる主因子パラメータを算出した。

SEDにおける電流の記述式

SEDプロセスにおける電流は表す(7)式を用いて、以下の通り記述することができる。

$$I_{(v,t)} = n_M F V_{\text{PE}} v_{\text{pen}} = n_M F \left(\frac{Sd}{10^3} \right) k_{\text{dep}} [\text{CS(PE)}]_{(v,t)} \cdots (8)$$

ここで、 V_{PE} はPE膜の体積、 S はPE膜の面積、 n_M^{n+} は電子数($n_{\text{Cu}^{2+}}=2$:銅イオンは2)、 F はファラデー定数(96485 C)、 d はPE膜の膜厚である。

この式から、電流密度は以下の通りとなる。

$$\frac{I_{(v,t)}}{A} = n_M F \left(\frac{Sd}{A \times 10^3} \right) k_{\text{dep}} [\text{CS(PE)}]_{(v,t)} \cdots (9)$$

ここで A はカソード電極の面積である。

めっき反応速度定数 k_{dep} の電圧依存性

オームの法則から、電流は以下の式としても記述できる。

$$I = \frac{V}{R_{\text{PE}}} = \frac{V}{\sigma_{\text{PE}} \left(\frac{d}{A} \right)} = \frac{V}{\left(\frac{1}{k_{\text{PE}}} \right) \left(\frac{d}{A} \right)} = \frac{V}{\left(\frac{1}{A[\text{CS(PE)}]} \right) \left(\frac{d}{A} \right)} = \frac{\Lambda A V}{d} [\text{CS(PE)}] \cdots (10)$$

ここで、 V は電極間に与えた電圧(PE膜にかかる電圧)、 R_{PE} はPE膜の抵抗(PE膜の抵抗)、 σ_{PE} はPE膜の比抵抗、 k_{PE} はPE膜厚の比電気伝導率、 A はカソード電極の面積(PE膜の面積)、 d はPE膜の膜厚、 Λ は銅イオンを吸着したPE膜のモル電気伝導率である。

(9)式と(10)式の比較から、以下の(11)式が得られ、 k_{dep} は電圧の1次関数として記述できる。

$$k_{\text{dep}} = \frac{\Lambda A}{n_M F S d^2} V = \alpha V \dots (11)$$

SED における電流 - 電圧 - 時間の関係

(9) 式から、最終的に以下の (12) 式が得られる。

$$\frac{I(v, t)}{A} = n_M F \left(\frac{Sd}{A \times 10^3} \right) k_{\text{dep}} [S^0(\text{PE})] \left[\frac{\beta k_{\text{pen}} [\text{CS}(I)]}{k_{\text{dep}} + \beta k_{\text{pen}} [\text{CS}(I)]} + \left(1 - \frac{\beta k_{\text{pen}} [\text{CS}(I)]}{k_{\text{dep}} + \beta k_{\text{pen}} [\text{CS}(I)]} \right) \exp \left\{ - \left(k_{\text{dep}} + \beta k_{\text{pen}} [\text{CS}(I)] \right) t \right\} \right] \dots (12)$$

ここで、 β は電解質溶液と接触している PE 膜の表面積の比率を表す補正係数である。

一定電圧印加時、めっき反応速度定数を算出するため、電流 - 時間カーブの実験結果を Fitting した (図 4)。析出速度係数 k_{dep} は、異なる電圧印加時におけるデータから (9) 式を用いて得た。電圧印加時での k_{dep} のプロットから算出された係数は、30 で $3.6 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。 α が増大するほど、 k_{dep} は増大することを示している (9 式)。また、この値と式 20 から、モル電気伝導度 Λ は $1.5 \text{ S mol}^{-1} \text{ cm}^2$ と計算された。この数値は、30 で銅イオンを十分に導入した PE 膜 (N117) の実測値に相当しており ($\Lambda = 2.0 \text{ S mol}^{-1} \text{ cm}^2$)、この理論的考察の妥当性を示している。

以上の検証により、(12) 式、(11) 式から、SED において最も重要な一定電圧下における電流密度と時間の関係を示す式が得られた。SED における主因子パラメータとして以下が挙げられる。

- d : PE 膜の膜厚
- [S⁰(PE)] : スルホ基濃度 (EW と逆相関)
- [CS(I)] : 表面濃度 (溶液濃度 [C] に依存)
- k_{dep} : めっき反応速度定数
- k_{pen} : ペネトレーション反応速度定数 (温度に依存)

これら主因子パラメータを決定することで、SED プロセスによるめっき反応を制御することができると考えられる。実験で得られた電流 - 電圧 - 時間曲線の結果から、定電流電解した場合、膜内の濃度減少に伴い電圧が上昇し、定電圧電解した場合、電流は下がっていくが、一定に収束することがわかった。

以上の結果より、SED においては収束電流値 (低電圧電解における収束値) 以下の電流において定電流電解が可能であり、温度、電解液濃度および PE と電解液の接触表面積を増大させることによって電流値 (析出速度) を増大させることが可能である。

以上により、次世代の「新規低環境負荷めっきプロセス」の実現に向けた化学的アプローチを提案するとともに、小ロット・多品種少量生産型の実装基板への応用可能性が示された。

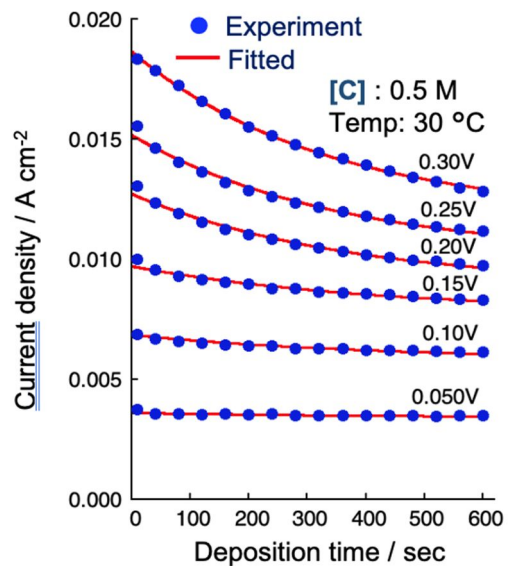


図 4.30 0.5M 硫酸銅溶液の条件下での異なる電圧印加時の析出時間に対する電流密度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 K. Akamatsu, S. Nakano, K. Kimura, Y. Takashima, T. Tsuruoka, H. Nawafune, Y. Sato, J. Murai, H. Yanagimoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Controlling Interfacial Ion-Transport Kinetics Using Polyelectrolyte Membranes for Additive- and Effluent-free, High-Performance Electrodeposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 13896 ~ 13906
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.1c03608	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15件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 イオン交換膜を用いた固相電析
3. 学会等名 電気鍍金研究会 9月例会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜/電解液界面のイオン輸送を介した電析プロセスの速度解析
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜を用いた電気めっきプロセスにおける反応機構解析と皮膜構造評価
3. 学会等名 2022電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜を用いた電気めっきにおける膜内銅イオン濃度のIn Situ評価
3. 学会等名 第24回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 高分子電解質膜を用いたニッケルめっきプロセス
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜/電解液界面のイオン輸送を介した電析プロセスの速度解析
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜を用いた電気めっきプロセスにおける反応機構解析と皮膜構造評価
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 イオン交換膜を用いた固相電析
3. 学会等名 電気鍍金研究会 9月例会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質膜を用いた電気めっきにおける膜内銅イオン濃度のIn Situ評価
3. 学会等名 第24回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田詢介、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 高分子電解質膜を用いたニッケルめっきプロセス
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤松謙祐、中野修一、木村幸史、高嶋洋平、鶴岡孝章、縄舟秀美、佐藤祐規、村井盾哉、柳本博
2. 発表標題 高分子電解質膜を用いた固相電析法における反応速度解析
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kensuke Akamatsu, Shuichi Nakano, Koshi Kimura, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Hidemi Nawafune, Yuki Sato, Junya Murai, Hiroshi Yanagimoto
2. 発表標題 Kinetic control of copper electrodeposition using polyelectrolyte membranes
3. 学会等名 INTERFINISH2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 固体電解質を介したイオン輸送による新規電析プロセスの開発
3. 学会等名 電気化学会第89回大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 ポリイミドフィルムへの銅薄膜形成と密着性向上
3. 学会等名 技術情報協会セミナー「高周波対応基板のための樹脂 / 銅の接着技術と密着性向上」 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤松謙祐
2. 発表標題 電気化学リソグラフィーを用いた樹脂のダイレクトパターニング
3. 学会等名 電気鍍金研究会例会「次世代を見据えた表面処理技術」 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ナノ材料科学研究室
http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------