

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686107

研究課題名(和文)ソフトリソグラフィーとダイレクトメタライズ法の融合による樹脂上への微細配線形成

研究課題名(英文) Fabrication of metal circuit patterns on resins through soft lithography combined with direct metallization process

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) 16,900,000円、(間接経費) 5,070,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ソフトリソグラフィーとダイレクトメタライズ法を融合し、埋込み型の微細配線を描画したポリイミド系フィルムの化学的合成手法の開発に挑戦した。内部に導入した金属イオンを樹脂表面にて薄膜化させるダイレクトメタライズプロセスの反応機構を明らかにするとともに、全行程を水溶液のみを用いて行う低環境負荷、省エネルギー性に優れた手法の確立に成功した。また、金属ナノ粒子を析出させた触媒基板の作製と、電気化学プロセスを利用した新規メタライズ手法の提案にも取り組み、世界に先駆けて汎用性に優れたメタライズ技術の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded development of fabrication process for polyimide films with embedded metal circuit patterns through combination of soft lithography and direct metallization process. The mechanism of direct metallization process, involving diffusion and reduction of doped metallic ions in polyimide precursors, has been elucidated, and the facile method for metallization of polymer resins by cost-effective, environmentally-friendly chemical process has been developed. In addition, novel processes for fabrication of polymer substrate containing metal nanoparticles and for metallization of polymer substrate through electrochemical constructive lithography have been also successfully developed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：ソフトリソグラフィー めっき 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微細配線形成プロセスは、電子デバイス製造に不可欠な要素技術となっている。特に最近の電子機器産業における技術進展は著しく、携帯電話等の民生用機器の他、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。以前は配線のみをフィルムに描画したフレキシブルプリント配線板 (PCB) が用いられてきたが、機器の小型化に伴い、現在では IC チップを搭載した COF (Chip on Film) テープが主流になっている。

COF テープの現行製造工程においては、銅薄膜を全面に形成したポリイミドフィルムを母体とし、リソグラフィにより不要部分をエッチングする「サブトラクティブ法」が主に適用されているが、この現行法では将来的に要求される数 100nm スケールの微細配線形成には対応できない。将来的な配線の微細化、低コスト化には、材料ロスが少なくかつ製造工程管理が容易な湿式法を利用した「アディティブ法 (必要部分にのみ回路を形成させる手法)」が有望であると考えられる。しかしながら樹脂と金属間の密着性を確保しつつ微細化をも可能とする手法は存在しない。このような背景のもと、研究代表者はポリイミド樹脂上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おり、これまでに遷移金属をバリア層に用いた積層型構造の有用性を明らかにし、密着力の改善にも成功している。これら研究代表者の研究成果から、コストの高いドライプロセスを用いずに湿式プロセスのみで、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た。その他にも、有機分子をリンカーに用いる手法や、イオン注入を利用した界面構造制御により接合特性の改善を試みた報告もあるが、回路形成への適応に課題がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、下記の 3 項目を最終目標として設定した。

(1) 高分子固相内における酸化還元反応およびイオン交換反応を定量的に解析し、ダイレクトメタライズプロセスにおける薄膜形成メカニズムを解明する

(2) ソフトリソグラフィーを利用した表面転写凹凸構造の作製において、サブミクロンスケールのライン/スペース (L/S) 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) 湿式還元処理条件により金属/樹脂界面の微細構造を制御し、構造と配線の電気物性および密着性との相関を明らかにする

これらの項目により配線幅および界面微細構造を制御した回路から集約されたデー

タベースを、望みの回路特性を有する配線基板材料作製のための設計指針とし、サブミクロンの S/L 値 (現行は 10~20 ミクロン) を有する埋め込み型微細配線基板の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

1) 金属イオンドーブと還元処理による膜内物質分布の定量的解析

イオンドーブ量、還元速度 (還元剤濃度、溶液温度) などの条件を変化させ、断面構造を電子顕微鏡により観察することにより薄膜のナノ構造を直接観察した。さらに、膜内の物質分布を定量的に解析するため、GDOES を用いた深さ方向分析と ICP による残留イオン量の定量解析を併用することで、イオンの拡散プロセスと実験条件の相関を系統的に評価した。

2) 気相還元および電気化学的還元による金属ナノ粒子層の形成と被膜特性評価

無電解銅めっきの触媒となるニッケルイオンをドーブした樹脂に加熱水素還元処理を施し、膜内ニッケルナノ粒子を析出させ、その形成メカニズムの解明と構造制御を行った。また、電気化学リソグラフィーにより、凹凸構造を含む金属回路パターンの形成を試みた。

3) ソフトリソグラフィによるフィルム上への前駆体パターン形成

ポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミック酸をポリイミドおよび PET フィルム表面にスピンコートし、あらかじめ回路パターン状に加工した PDMS モールドを圧着させることにより凹凸パターンを転写した。この加工基板に金属イオンをドーブし、後述する還元処理を施すことにより回路基板およびそれらの前駆体基板を作製した。

## 4. 研究成果

1) まず銅イオンをドーブしたポリアミック酸樹脂を用い、化学的還元を施した試料の断面観察を行うことによる金属/樹脂界面構造の評価と、フォトレジストを用いたダイレクトパターンニングの可能性について検討した。ポリイミドフィルムを 5 M 水酸化カリウム水溶液 (50 ) で 5 分間改質を行い、銅イオンを吸着した後、ジメチルアミンボラン (DMAB) 水溶液、または水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) 水溶液によって還元した。

銅とポリイミドとの界面構造の観察を行った結果を図 1 (g) ~ (l) に示す。左から順に水酸化カリウム水溶液によるポリイミド表面の改質を 3、5、7 分行った試料、上段の (g) ~ (i) は DMAB、(j) ~ (l) は  $\text{NaBH}_4$  でそれぞれ還元した試料の断面 TEM 像である。銅においても改質時間に依存して銅薄膜の厚さが増大しており、 $\text{NaBH}_4$  で還元した試料と比較して DMAB で作製した試料の銅ナノ粒子のサイズが大きいことが明らかとなった。

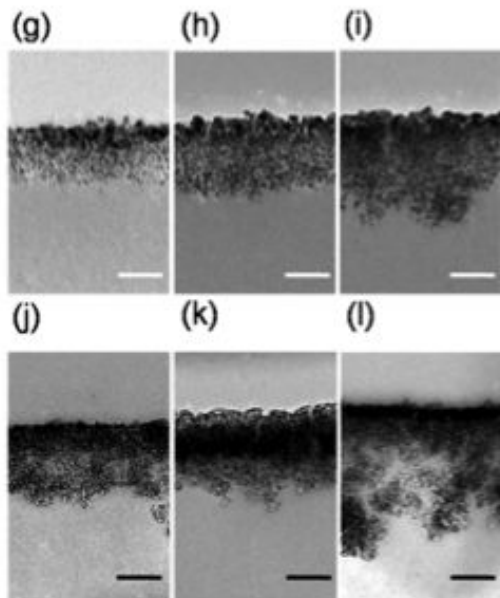


図1 銅イオンをドーブしたフィルムをDMAB (a-c) および  $\text{NaBH}_4$  (d-f) にて還元処理した試料の断面 TEM 像

テープ剥離試験の結果、いずれの金属膜においても剥離が認められず、良好な密着性が得られていることが明らかとなった。この手法では、接着を担う界面構造を構築しているのはナノスケールの粒子であるため、サブミクロンスケールの配線でも十分な密着性が得られると考えられ、配線の微細化を行う上で有用な接着手法であると考えられる。

図2 (a)はフォトマスクとして使用した白金メッシュ、(b)は実際に作製した銀パターン、(c)は銅パターンの光学顕微鏡写真である。この図より、 $\text{NaBH}_4$  水溶液を用いて還元処理を施すことにより、銀および銅いずれの場合も表面に金属光沢を示す金属パターンが形成している。また、銀および銅双方において、フォトマスクの形状を反映した、幅約 30 ~ 50  $\mu\text{m}$  のパターンが得られている。さらに微細なフォトマスクを用いることによって、よりパターン幅を微細化することも可能である。作製した金属パターンのテープ剥離試験を行った結果、金属パターンの剥離は認められず、形成した金属薄膜はポリイミド樹脂

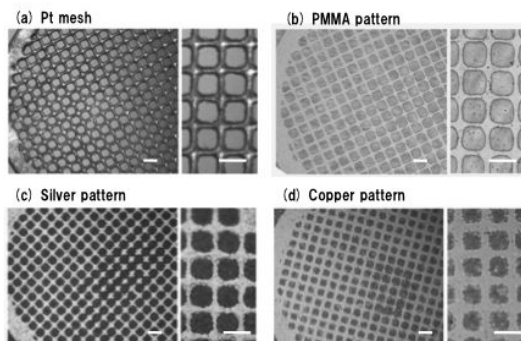


図2 光マスクとして用いた Pt メッシュおよび形成した PMMA、銀および銅パターンの工学顕微鏡像

に強固に密着していることが明らかとなった。

2) 上記プロセスにより、界面構造として金属ナノ粒子からなるグラニュー層の重要性が明らかとなったことから、水素ガスによる還元により、孤立ナノ粒子の形成を試みた。その結果、水素分圧および還元時間を変化させることにより、ナノ粒子サイズおよび充填率を制御可能であることが明らかとなり(図3) ニッケルナノ粒子を触媒とするマトリックスの分解反応により、ニッケルナノ粒子間距離の制御に成功した。さらに作製したナノ粒子分散層は無電解めっき反応活性であることを確認し、樹脂と金属間の密着機構を解析する上で重要なモデル基板の構築に成功した。

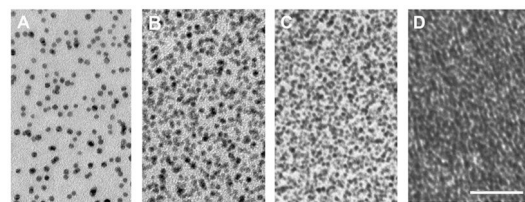


図3 ニッケルイオンをドーブし、水素還元処理を施した樹脂の断面 TEM 像。還元時間：10(A), 45(B), 60(C), 120 分(C)。還元温度は 340°C。

上記の手法は、界面構造の制御性については優れているが、樹脂内部に孤立金属ナノ粒子を形成させる場合もある。この孤立ナノ粒子は界面接合だけでなく金属薄膜の電導性(リーク)や樹脂基板の誘電率に影響を及ぼすと考えられることから望ましくない。そこで金属イオンをドーブした前駆体フィルムを高分子電解質として用い、固相電気化学反応により樹脂をメタライズする手法について検討した。本手法では導電性基板であるITOを陰極とし、パターンングテストとして白金メッシュを陽極として用いた。まずITO基板上にポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸をスピンコートし、厚さ数 $\mu\text{m}$ のポリアミック酸薄膜を作製した。作製したポリアミック酸薄膜を200 mM 硝酸銀水溶液に30分間浸漬することにより、イオン交換反応によりポリアミック酸薄膜内に銀イオンを吸着した。ポリアミック酸はイオン交換基であるカルボキシル基を有しており、イオンドーブ後の前駆体中ではカルボキシル基の銀塩として銀イオンは存在している。銀イオンを吸着したポリアミック酸薄膜上に水を滴下し、その上に陽極として白金メッシュをおき、ITO側を陰極、白金側を陽極として所定時間電圧を印加することによって、ポリマー内の銀イオンの還元を試みた。

図4に電圧2Vにて2秒間印加した試料の光学顕微鏡像を示す。図は樹脂側から観察したものである。陽極として用いた白金メッシュ

ユに対応した形状の金属薄膜パターンが析出していることがわかる。この結果は、金属イオンをドープした前駆体に対し固相電気めっき、すなわち電気化学リソグラフィーによって金属パターン析出に成功したことを示すものであり、金属マスクを陽極として短時間で回路パターンを大量に作製可能であることを示している。

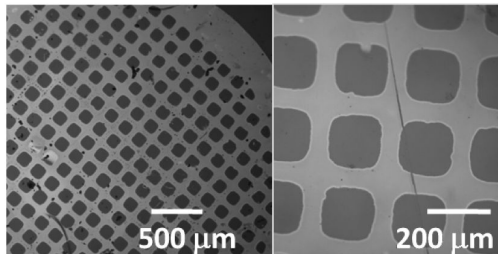


図4 電気化学リソグラフィーによりポリアミック酸薄膜内に析出した銀パターンの光学顕微鏡像

上述の手法により作製した試料から、金属回路を表面に有する樹脂を得ることに成功した(図5)。具体的手順としては、1) 酸処理による残留金属イオンの除去、2) 加熱処理によるポリアミック酸のイミド化、3) ITO基板からの剥離、を経て回路パターンを有するポリイミド樹脂フィルムが得られる。残留イオンは酢酸水溶液などの水溶液に樹脂を侵漬させることで容易に除去可能である。また、加熱処理によって水が脱離し、ポリアミック酸がイミド化することは確認されており、加熱はITO基板とともに進むため、水は析出した金属の背面側から脱離することになる。これまでの我々の報告では、樹脂表面を改質しているため、金属薄膜析出後の加熱処理の際には水は金属薄膜側から脱離するため、金属薄膜にクラックなどを生じる要因となっていたが、今回のプロセスでは析出金属薄膜の構造に影響を及ぼすことはなく、図5に示すように、導電性を示す金属回路が得られている。

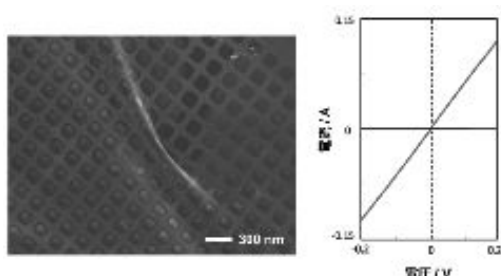


図5 基板から剥離した試料のSEM像およびI-V曲線

また、得られた金属薄膜はテープ剥離試験をクリアしており、比較的高い密着性を有していると考えられる。断面TEM観察の結果、銀薄膜表面は平滑であり、樹脂との界面にナ

ノ粒子が連結したグラニューラ層が形成していることが明らかとなった。前述したように、このナノ構造界面の形成によって、樹脂と金属の接触面積が増大し、大きな相互作用エネルギーを生み出すことによって高い密着性が得られたものと考えている。さらに、本プロセスでは電気化学反応により金属イオンの還元析出が進行しているため、金属ナノ粒子同士は連結し、導電性が確保されている。また、銀以外の金属として、銅やニッケルのパターン形成にも成功しており、本プロセスの汎用性は大きい。

3) インプリントリソグラフィーと電気化学リソグラフィーを組み合わせるにより、トレンチパターンを有するポリアミド酸表面の凸部にのみ金属を析出させた規則的ストライプパターンの作製法について検討を行った(図6)。まずインプリントリソグラフィーにより、シリコンウエハの凹凸構造に追従した形状を有するポリアミド酸フィルムを作製した。ITO基板をカソード、チタンメッシュをアノードとし、所定時間電圧を印加することにより、ポリアミド酸フィルム中の銀イオンを還元しフィルム凸部のみ銀皮膜を析出させることにより、ストライプパターンを作製した。

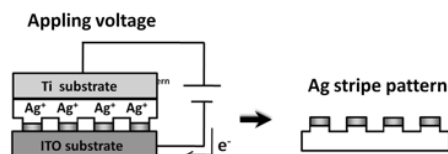


図6 局所電気化学リソグラフィーによる金属パターン形成

シリコンウエハの凹凸構造を転写したポリアミド酸フィルムのSEM像(図7a)から、作製したポリアミド酸フィルムの表面には明確な規則的微小凹凸構造が形成されており、その形状は使用したシリコンウエハ鑄型

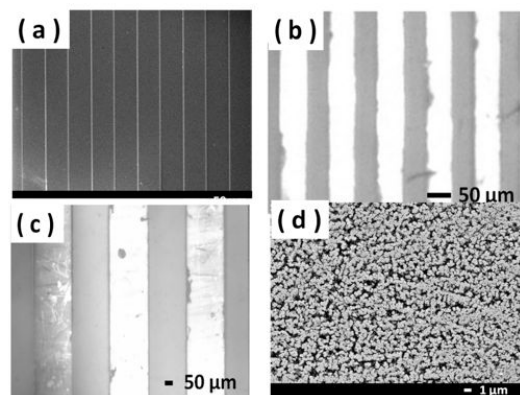


図7 鑄型として用いたシリコンウエハ(a)および析出した銀パターン(b, c)の光学顕微鏡像および銀被膜のSEM像(d)

に追従した形状を有していることが明らかとなった。幅の異なるストライプ銀パターンを作製したポリアミド酸フィルムの SEM 像 (図 7b,c) から、本プロセスを利用することにより、カソードに接続したポリアミド酸表面に銀薄膜が形成していることが確認できる。本プロセスでは、電気化学反応によりカソード表面で銀イオンの還元が起こり、ポリアミド酸膜中のカルボキシル基からイオンが脱離する。そのため膜内部からカソード側へと銀イオンの拡散が起こり、反応が連続的に進行したと考えられる。得られた銀皮膜は数十ナノメートルサイズの銀ナノ粒子から構成されており、比較的緻密に析出していることが明らかとなった (図 7d)。

以上の結果は、9 報の学術論文に掲載され、22 件の口頭発表を行った。さらに上記研究において 12 件の招待講演を受けるなど、多大な成果を挙げることができた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

1) Toda, T. Tsuruoka, J. Matsui, T. Murashima, H. Nawafune, K. Akamatsu, "In situ Synthesis of Metal/Polymer Nanocomposite Thin Films on Glass Substrates by using Highly Cross-linked Polymer Matrices with Tailorable Ion Exchange Capabilities", RSC Advances, 3, 16243-16246 (2014) (査読有り)

2) T. Matsushita, Y. Fukumoto, T. Kawakami, T. Tsuruoka, T. Murashima, T. Yanagishita, H. Masuda, H. Nawafune, K. Akamatsu, "In Situ Template Synthesis of One-dimensional Gold Nanoparticle Arrays in Organic Nanowires", RSC Advances, 3, 16243-16246 (2013) (査読有り)

3) 鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、「金属ナノ粒子分散層を利用した樹脂/金属間接合」プラスチックスエージ、3, 55-60 (2013) (査読無し)

4) 赤松謙祐、鶴岡孝章、縄舟秀美、「電気化学的手法によるポリイミド樹脂表面への金属パターン形成」、工業材料、5, 39-42 (2013) (査読無し)

5) 池田隠語、小林靖之、藤原裕、赤松謙祐、縄舟秀美、「透明ポリイミドフィルム上へのピール強度の優れた銅めっき被膜形成」、工業材料、5, 47-50 (2013) (査読無し)

6) 赤松謙祐、福本ユリナ、鶴岡孝章、縄舟秀美、柳本博、「電気化学リソグラフィーによる樹脂表面への金属パターン形成」、表面技術、63, 95-99 (2012) (査読有り)

7) K. Akamatsu, M. Fujii, T. Tsuruoka, S.

Nakano, T. Murashima, H. Nawafune, "Mechanistic Study on Microstructural Tuning of Metal Nanoparticle/Polymer Composite Thin Layers: Hydrogenation and Decomposition of Polyimide Matrices Catalyzed By Embedded Nickel Nanoparticles", J. Phys. Chem. C, 116,1794-17954 (2012) (査読有り)

8) 福本ユリナ、谷山智紀、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、「ポリイミド樹脂/金属間におけるナノ構造界面の構築と樹脂上への金属パターン形成」、エレクトロニクス実装学会誌 No.7 (2012) (査読有り)

9) K. Akamatsu, Y. Fukumoto, T. Taniyama, T. Tsuruoka, H. Yanagimoto, H. Nawafune, "Fabrication of Silver Patterns on Polyimide Films Based on Solid Phase Electrochemical Constructive Lithography using Ion-Exchangeable Precursor Layers", Langmuir, 27, 11761-11766 (2011) (査読有り)

〔学会発表〕(計 22 件)

1) 赤松謙祐、「ポリイミド樹脂の表面改質と銅薄膜のメタライジング技術」、技術情報協会セミナー、2013 年 12 月 19 日、五反田

2) 赤松謙祐、「樹脂のダイレクトメタライズと微細パターンニング技術」、株式会社電子ジャーナル第 1950 回セミナー、2013 年 11 月 7 日、お茶の水連合会館

3) Kensuke Akamatsu, "Metal Nanoparticle/Polymer Nanocomposites: In Situ Synthesis of Composite Spheres, Films, and Wires", 9th IUPAC International Conference on Novel Materials and Synthesis(NMS-VIII),17-22 October 2013, Shanghai, China

4) 清水亮、鶴岡孝章、縄舟秀美、柳本博、赤松謙祐、「電気化学的手法によるイオン交換膜のメタライズにおける薄膜成長過程」、表面技術協会第 128 講演大会、2013 年 9 月 24 日、福岡工業大学

5) 木村祐介、尾崎誠、鶴岡孝章、縄舟秀美、柳本博、赤松謙祐、「凹凸構造を有する樹脂基板へのダイレクトメタライズ」、表面技術協会第 128 講演大会、2013 年 9 月 24 日、福岡工業大学

6) Kensuke Akamatsu, "Design, Structural Analysis and Properties of Metal Nanoparticle/Polymer Nanocomposites prepared by Ion-Doped Precursor Approach", 6th International Workshop on Polymeric/Metal Nanocomposites, September 16-18, 2013, Toulouse, France

7) 赤松謙祐、「ポリイミド樹脂のダイレクトメタライズプロセス」、公益財団法人神奈川科学技術アカデミー教育講座、2013年8月28日、神奈川科学技術アカデミー

8) 赤松謙祐、「ポリイミド樹脂上への新規メタライズ技術」、日本溶射学会中部支部 第8回溶射技術研究会 2013年3月26日

9) 赤松謙祐、「ナノ粒子を利用した樹脂・金属間接合：ダイレクトメタリゼーション法による界面微細構造制御」、ナノ材料応用技術セミナー 2013年2月22日、京都府中小企業技術センター

10) 清水亮、福本ユリナ、森昭英、鶴岡孝章、縄舟秀美、柳本 博、赤松謙祐、「電気化学リソグラフィーを利用した樹脂のメタライズプロセス」、第14回関西表面技術フォーラム 2012年11月29日、京都大学

11) 赤松謙祐、「金属微粒子/高分子ナノ複合体の精密合成と微細構造制御」、第25回アイオノマーシンポジウム、2012年11月21日、山形大学東京サテライト

12) K. Akamatsu, "Microstructural tuning of nickel nanoparticles/polyimide composite films", IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis(NMS-VIII),14-19 October 2012, Xi'An, China

13) 赤松謙祐、福本ユリナ、鶴岡孝章、縄舟秀美、「電気化学的手法によるポリイミド樹脂のメタライゼーション」、電気鍍金研究会9月例会、2012年9月8日、大阪鍍金会館

14) K. Akamatsu, Y Fukumoto, T. Tsuruoka, H. Nawafune", Direct Chemical Deposition of Metals on Polyimide Films using Ion-Doped Precursors", The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012), September 6, 2012, The University of Tokyo

15) 赤松謙祐、「金属イオン導入を利用した樹脂のメタライズ法の開発」、表面技術協会 将来めっき技術検討部会講演会、2012年5月17日

16) 福本ユリナ、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、柳本 博、「電気化学リソグラフィーによるポリイミド基板上への金属ダイレクトパターンニング」、第13回関西表面技術フォーラム 2011年12月2日

17) 福本ユリナ、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、柳本 博、「電気化学リソグラフィーによるポリイミド基板上への金属ダイレク

トパターンニング」、第13回関西表面技術フォーラム 2011年11月29日、京都大学

18) 藤井麻希、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、「ニッケルナノ粒子分散ポリイミドフィルムの微細構造変化過程の解析」、第13回関西表面技術フォーラム 2011年11月29日、京都大学

19) Yurina Fukumoto, Takaaki Tsuruoka, Hiroshi Yanagimoto, Hidemi Nawafune, Kensuke Akamatsu, "Site-Selective Direct Metallization of Polyimide based on Solid Phase Electrochemical Lithography", 15th International Conference on Thin Films, November 8, 2011, Tokyo Terra

20) Kensuke Akamatsu, "Synthesis of Metallized Polyimide Films by Wet Chemical Process " (Invited Lecture), 7th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-VII), October 15, 2011, Shanghai, China

21) 福本ユリナ、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、柳本 博、「電気化学リソグラフィー法によるポリイミド上への銀ダイレクトパターンニング」、表面技術協会 第124回講演大会 2011年9月21日、名古屋大学

22) 福本ユリナ、谷山智紀、鶴岡孝章、赤松謙祐、縄舟秀美、「樹脂/金属間におけるナノ構造界面の構築と樹脂上への金属パターン形成」、第21回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2011年9月8日、関西大学

〔図書〕(計 1件)

1) 赤松謙祐、鶴岡孝章、縄舟秀美、「樹脂の表面改質を利用した銅薄膜・パターン形成」 in 「精密加工と微細構造の形成技術」、第5章第2節、技術情報協会(956頁)、p577-583 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：固体電解質を用いた金属膜析出方法  
発明者：柳本博、赤松謙祐、縄舟秀美  
権利者：トヨタ自動車株式会社  
種類：特願  
番号：2011-089317  
出願年月日：2011年4月13日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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