

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289277

研究課題名(和文)電気化学的手法による樹脂/金属ナノ接合界面の構築と微細回路形成

研究課題名(英文) Development of novel methodology for construction of adhesive metal/polymer junctions and fabrication of metal circuit patterns by electrochemical 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) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属イオンをドーブした樹脂に対し、電気化学的手法を適用する新規な発想に基づき、樹脂上へナノスケールの配線形成をも可能にする全く新しい金属/樹脂間の接合原理および微細配線形成手法を確立した。具体的には、(1)固相電気化学反応における金属薄膜形成機構の解明、(2)界面ナノ構造と密着性の相関の明確化、(3)微細回路パターン作製を可能にする実験系の構築、の3つ目標を達成した。これにより、次世代の「超微細回路フィルム」の実現に向けた化学的アプローチを提案することができ、液晶ディスプレイや電子ペーパー等の実装基板への応用可能性の開拓に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, novel concept to ensure metal/polymer interconnection and methodology for direct fabrication of metal circuit patterns on flexible polymer substrate have been developed, based on electrochemical deposition techniques applied for insulating polymer substrates. The following results have been obtained: (1) elucidation of deposition mechanism for metal thin films through solid-state electrochemical reaction, (2) clarification of relationship between interfacial nanostructures and adhesion of metal and polymer substrate, and (3) development of patterning process for fabrication of fine circuit patterns. We have succeeded for development of cost-effective, environmentally-friendly, and high-throughput process for next generation superfine circuits on flexible polymer substrate, for which can be applied for next liquid crystal displays and electronic paper applications.

研究分野：材料化学

キーワード：ダイレクトめっき ポリイミド 電気化学リソグラフィー

1. 研究開始当初の背景

近年における電子デバイスの高機能化・高付加価値化への要求の高まりに対応するためには、配線形成技術を微細化、高密度化に対応させる必要がある。その際現行の技術が直面する大きな課題は、複雑な工程や廃液処理による高コスト化(課題1)、サブミクロンスケール幅を有する金属回路と樹脂の密着性の確保(課題2)の2点に集約される。しかしながら、マイクロスケールの配線に対して完成された現行のリソグラフィ技術では、課題(1)に対して、省エネルギー化と工程数の大幅な削減を可能にする新しい技術開発が必要である。また課題(2)に対しては、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(米MIT、DuPont等)微細化への適応に課題がある。現行のマイクロスケールの凹凸によるアンカーを利用するプロセスでは原理上、微細化への対応が不可能であることから、「無粗化接合」を可能にする新原理の提案が不可欠である。

申請者は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、特に近年は、界面構造を制御し密着力の改善にも成功した。さらに本手法が表面凹凸構造を有する系にも適用可能であることを見いだしている。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、上記課題の解決に向けた取り組みを進めている。最近、イオンをドーブした樹脂前駆体を疑似固体電解質として用い、電圧印加により陰極側の樹脂内部に金属層が成長することを見いだした。この発見により、前駆体を用いたキャストフィルムと電気化学リソグラフィを組み合わせることで、次世代のサブミクロンスケール配線に適用可能な密着性に優れた回路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った。

2. 研究の目的

本研究では、下記の3項目を目標として設定する。

- (1) 薄膜析出における主因子パラメータ抽出とその影響度の定量化
- (2) 界面微細構造と樹脂/金属間の密着強度の評価、最適化
- (3) 微細凹凸回路パターン作製に向けた実験系の確立

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)を有する超微細回路フィルムの開発を目指

す。

3. 研究の方法

(1) 薄膜析出における主因子パラメータ抽出とその影響度の定量化

具体的な電極反応の主因子として、膜内の金属イオン濃度、高分子樹脂の構造、印加電圧および電流密度が挙げられる。イオン交換反応により高分子材料(ポリイミド、ポリエステル等)に金属イオンをドーブし、イオン交換速度を定量的に評価するとともに、各工程における高分子の構造変化を評価することで、薄膜析出における制御因子を抽出する。特に最終的なイミド化を完了させることを目的とする。

(2) 界面微細構造と樹脂/金属間の密着強度の評価、最適化

本項目では、ナノ粒子サイズおよび複合層全体に対する金属成分の充填率と密着強度との相関を系統的に評価する。界面ナノ構造はウルトラマイクロトームを用いて作製した超薄切片を電子顕微鏡により観察する。また、薄膜のピール強度を測定し界面密着強度を評価するとともに、得られた知見を(1)における電気化学反応条件にフィードバックさせることによって構造最適化を行う。

(3) 微細回路パターン作製に向けた実験系の確立

本項目では、本項目では、ソフトリソグラフィを用いて樹脂前駆体表面に凹凸構造を作製し、この加工表面を陰極に接触させることによって部位選択的に電気化学反応を誘起させることで回路パターンの作製を行う。カソードとの接触面の微少領域における電気化学反応素過程と、(1)で検討する比較的大面積で評価される反応素過程を比較検討し、陽極パターンの転写精度を最適化する。

4. 研究成果

(1) 図1に1 × 1 cm²のポリアミック酸膜を1Mの硝酸銀水溶液に各々浸漬し、所定時間ごとに取り出した後、ICP測定を行うことで、ポリアミック酸膜に吸着する銀イオン量を測定した結果を示す。1分程度でポリアミ

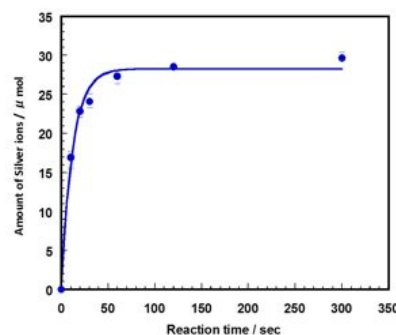


図1 吸着した銀イオン量のイオン交換時間依存性

ック酸膜中の銀イオンの吸着量が飽和に達していることが明らかとなった。また、膜中の銀イオン濃度は約 1 M であり、ポリアミック酸膜のカルボキシ基の濃度とほぼ一致したことから、定量的にイオン交換反応が起こったことがわかった。また、反応初期速度から算出した最大イオン交換速度は約 $2.2 \mu\text{mol} / \text{sec}$ となり、これが電気めっき反応の際の最大析出速度となると考えられる。

各工程におけるポリアミック酸薄膜の構造変化を ATR-FTIR を用いて評価した結果を図 2 に示す。銀イオン吸着後のポリアミック酸薄膜 (b) では、1 に示したカルボキシ基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来するピークが減少している。これはカルボキシ基のプロトンと銀イオンがイオン交換されたことに起因していると考えられる。また、銀イオンを遊離したポリアミック酸薄膜 (c) では、カルボキシル基に由来するピークが再び発現している。この結果より、銀イオンとプロトンのイオン交換により再度カルボキシ基が形成されたものと考えられる。さらに、銀パターン作製後におけるポリアミック酸薄膜内の残存銀イオンを遊離させ、熱処理を施した試料 (d) では、2 に示したイミド基のカルボニル伸縮振動に由来するピークが発現していることから、ポリアミック酸のイミド化に成功していると考えられる。

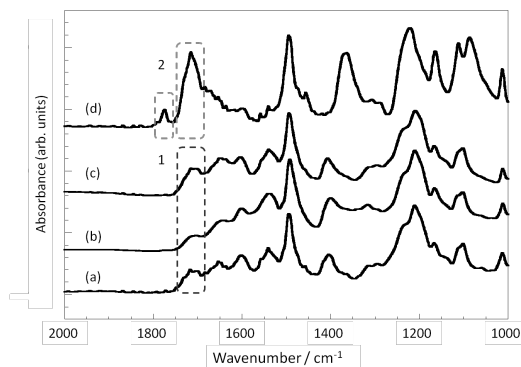


図 2 ポリアミック酸 (a) 銀イオンをドーブした膜 (b) 銀イオンを除去した膜 (c) およびアニール後の膜 (d) の FT-IR スペクトル

(2) 図 3 に電流値を 30 mA 一定、印加時間を 5, 10, 20, 30 秒としてポリアミック酸膜上に銀薄膜の形成を行った断面 TEM 像を示す。すべての試料において、析出した銀薄膜はポリアミック酸膜と接合しており、良好な密着性を示した。電圧印加時間が 5 秒の試料では、銀ナノ粒子がポリアミック酸膜表面に点在しており、不連続な金属膜を形成しているが、印加時間の増大とともにポリアミック酸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おり、銀薄膜の厚みも増大することが明らかとなった。銀薄膜が形成する理由としては、カソードである ITO 基板とポリアミック酸膜との界面で銀イオンが還元し、

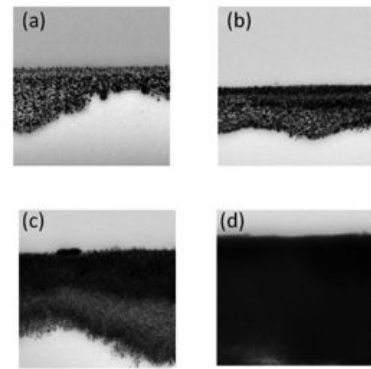


図 3 30mA $1/\text{cm}^2$ にて析出した銀皮膜の断面 TEM 像 (反応時間: 5 (a), 10 (b), 20 (c), and 30 s (d))

銀ナノ粒子からなる薄膜がポリアミック酸分子を取り込みながら成長したと考えられる。さらに、ポリアミック酸膜内部から銀イオンがイオン交換反応により拡散し、連続的に還元反応が進むことで連続的な膜析出が起こると考えられる。このナノ粒子からなるグラニューラ層の存在によって、良好な密着が得られたと考えられる。ピール強度の最大値は $1.25 \text{kgf}/\text{cm}$ となり、目標値 ($1.0 \text{kgf}/\text{cm}$) を達成することができた。

(3) ダマシ型フレキシブル回路基板作製の可能性を調査するため、凹凸構造を有するシリコンモールドを鋳型として、凹凸パターンを表面に有するポリアミック酸を基板として用いた (図 4)。

銅イオンをドーブしたポリアミック酸の両面を電極に接続し、電圧を印加したところ凸型の接触部のみ銅薄膜が形成した。図 5 に凹凸パターンの異なるモールドを使用し

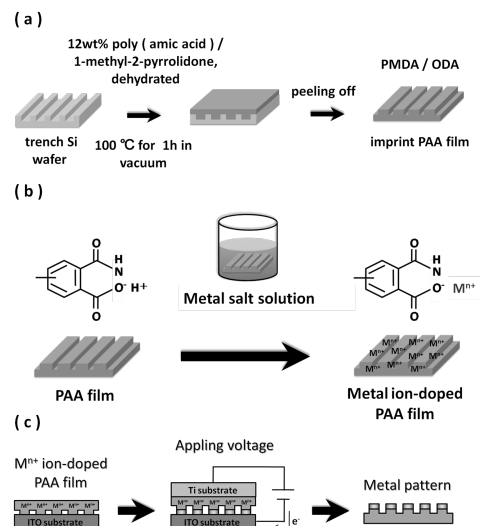


図 4 本項目で用いたインプリントリソグラフィー (a)、イオン交換プロセス (b) および電気化学リソグラフィー (c) の概略図

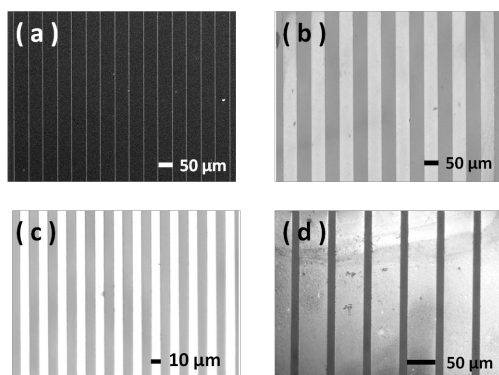


図5 パターン幅の異なるモールドにて作製した凹凸構造を有するポリアミック酸フィルム上に析出した銅薄膜の光学顕微鏡像

た際の、析出した銅パターンの光学顕微鏡像を示す。用いたモールドパターンに応じた解像度の銅パターンが形成していることが分かった。すなわち、本手法によりフレキシブルダマシにおいて重要となるパターン解像度の制御に成功したといえる。

以上の結果は、5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10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

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5件)

1) T. Tsuruoka, K. Mantani, A. Miyana, T. Matsuyama, T. Ohhashi, Y. Takashima, K. Akamatsu, "Morphology Control of Metal-Organic Frameworks Based on Paddle-Wheel Units on Ion-Doped Polymer Substrate Using An Interfacial Growth Approach", *Langmuir*, 32, 6068-6073 (2016)

2) 鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐、「樹脂の環境調和型ダイレクトめっき技術」、*プラスチック*, 5, 25-28 (2016)

3) T. Tsuruoka, T. Matsuyama, A. Miyana, T. Ohhashi, Y. Takashima, K. Akamatsu, "Site-Selective Growth of Metal-Organic Frameworks Using An Interfacial Growth Approach Combined with VUV Photolithography", *RSC Advances*, 6, 77297-77300 (2016) (査読有り)

4) R. Shimizu, T. Kawakami, Y. Takashima, T. Tsuruoka, K. Akamatsu, "In Situ Synthesis of Cu/Ni Alloy Nanoparticles Embedded in Thin Polymer Layers", *RSC Advances*, 6, 18895-18898 (2016) (査読有り)

5) K. Kimura, R. Fujiwara, T. Tsuruoka, Y. Yamashita, H. Nawafune, H. Yanagimoto, K. Akamatsu, "Direct Fabrication of Metal Patterns

on Resin Substrate by Combining Imprint and Electrochemical Lithography", *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 66, 18-19 (2014) (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を利用した複合材料創製：金属ナノ複合体および電子回路基板への応用」(依頼講演)、第24回ポリイミド・芳香族系高分子会議、2016年12月8日、石川ハイテク交流センター(石川県能美市)

2) 藤原良輔、平木秀典、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、「高分子樹脂中の金属イオン輸送挙動の解析」、第18回関西表面技術フォーラム、2016年11月17日、甲南大学PIキャンパス(兵庫県神戸市)

3) Takaaki Tsuruoka, Misato Kumano, Koji Mantani, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, "Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-Doped Polymer Substrate", 錯体化学会第66回討論会、2016年9月10日、福岡大学(福岡県福岡市)

4) Kensuke Akamatsu, "Fundamental aspects for design of metal nanoparticle-based composite nanostructures" (Invited Lecture), The future direction of Nanomaterials and Bionanoscience in Japan-EU Cooperation 4-5 July 2016 Thessaloniki, Greece(テッサロニキ、ギリシャ)

5) 川上貴也、畠菜奈美、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、「低融点金属ナノ粒子分散高分子薄膜の作製および特性評価」、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学(京都府京田辺市)

6) 赤松謙祐、「樹脂の新しいダイレクトめっき技術：樹脂・金属界面のナノ構造制御」(依頼講演)、豊田中央研究所材料技術研究会、2016年1月19日、豊田中央研究所(愛知県豊田市)

7) Kensuke Akamatsu, "Hybrid polymer nanocomposites with embedded metal nanoparticles: in situ synthesis and structural control" (Invited Lecture), EMN MEETING on POLYMER, 12-15 January 2016 Hong Kong, China(香港、中国)

8) 川上貴也、畠菜奈美、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、「ピスマスナノ粒子分散高分子薄膜の作製」、第17回関西表面技術フォーラム、2015年11月26日、甲南大学PIキャンパス(兵庫県神戸市)

9) 藤原良輔、中上まどか、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、佐藤祐規、平岡基記、柳本博、

「ポリイミド樹脂上への金属皮膜析出過程」、第 17 回関西表面技術フォーラム、2015 年 11 月 26 日、甲南大学 PI キャンパス(兵庫県神戸市)

10) 松山哲大、熊野未里、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐、「金属イオンドープ高分子フィルム上での部位選択的 MOF 薄膜の作製」、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)

11) 鶴岡孝章、熊野未里、松山哲大、高嶋洋平、赤松謙祐、「金属イオンドープ高分子フィルム上での多孔性有機金属構造体薄膜成長」、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)

12) 藤原良輔、中上まどか、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐、佐藤祐規、平岡基記、柳本博、「ポリイミド樹脂中における金属イオン輸送挙動の解析」、表面技術協会第 132 回講演大会、2015 年 9 月 9 日、信州大学(長野県松本市)

13) Kensuke Akamatsu, "Controlled synthesis of hybrid polymer nanocomposites containing metal nanoparticles" (Invited Lecture), EMN MEETING on POLYMER, 7-10 January 2015, Orland, FL USA (オランダ、アメリカ合衆国)

14) Kensuke Akamatsu, "Metal/polymer nanocomposites: chemical synthesis, microstructural control and properties" (Invited Lecture), International Conference on Small Science, 8-11 December 2014 Hong Kong, China (香港、中国)

15) 赤松謙祐、「ナノ粒子分散複合材料の設計と精密合成」(依頼講演)、第 19 回関西支部コロイド・界面実践講座、2014 年 12 月、(神戸大学瀧川記念館、兵庫県神戸市)

16) 木村祐介、藤原良輔、高嶋洋平、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐、「電気化学的手法による樹脂のメタライズおよび回路形成」、第 16 回関西表面技術フォーラム、2014 年 11 月 29 日、甲南大学 PI キャンパス(兵庫県神戸市)

17) Kensuke Akamatsu, "In Situ Formation and Growth of Copper and Nickel Nanoparticles in Polymer Films" (Invited Lecture), 10th IUPAC International Conference on Novel Materials and Synthesis(NMS-X), 10-15 October 2014, Zhengzhou, China (鄭州、中国)

18) 木村祐介、藤原良輔、高嶋洋平、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法を用いたポリイミド系

樹脂上への金属薄膜形成プロセス」、表面技術協会第 130 回講演大会、2014 年 9 月 22 日、京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)

19) 赤松謙祐、「樹脂内イオン輸送を利用した金属薄膜形成」(依頼講演)、電気鍍金研究会 9 月例会、2014 年 9 月、大阪鍍金会館(大阪府玉造)

20) 赤松謙祐、「樹脂の表面改質を利用したダイレクトメタライズプロセス」(依頼講演)、表面技術協会第 130 回講演大会、2014 年 9 月、京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)

21) 木村祐介、藤原良輔、高嶋洋平、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ポリイミド系樹脂上への金属薄膜形成プロセス」、第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、2014 年 9 月 4 日~5 日、大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)

22) Yusuke Kimura, Ryousuke Fujiwara, Youhei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Hidemi Nawafune, Hiroshi Yanagimoto, Kensuke Akamatsu, "Fabrication of Silver Patterns on Polyimide Films Based on Electrochemical Constructive Lithography Using Ion-Exchangeable Precursor Layers", IUMRS-ICA 2014, 2014 年 8 月 24 日、福岡大学(福岡県福岡市)

〔図書〕(計 2 件)

1) 高嶋洋平、鶴岡孝章、富田知志、赤松謙祐、「ポリマーナノコンポジットの開発と分析技術」、シーエムシー出版(210 頁)、2016 年

2) 木村祐介、鶴岡孝章、赤松謙祐、縄舟秀美、「樹脂-金属接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価(第 2 章、第 10 節)」、技術情報協会(550 頁)、2014 年

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

1) 名称: 成膜用金属溶液およびこれを用いた成膜方法

発明者: 平岡基記、柳本博、佐藤祐規、赤松謙祐

権利者: 学校法人甲南学園、トヨタ自動車株式会社

種類: 特許、特願

番号: 2014-148867

出願年月日: 2014 年 7 月 22 日

国内外の別: 国内

2) 名称: 成膜用ニッケル溶液およびこれを

用いた成膜方法

発明者：平岡基記、柳本博、佐藤祐規、新明
良崇、赤松謙祐

権利者：学校法人甲南学園、トヨタ自動車株
式会社

種類：特許、特願

番号：2014-148882

出願年月日：2014年7月22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