

# ポリイミド樹脂の表面改質を利用した複合材料創製 ー金属ナノ複合体および電子回路基板への応用ー

赤松謙祐

甲大学フロンティアサイエンス学部

## 要旨

ポリイミド樹脂表面を改質することによりイオン交換能を付与し、金属イオンをドーピングした前駆体を用いることで新しいポリイミド樹脂のメタライズ手法を提案するとともに、金属ナノ粒子分散ナノコンポジットの作製について紹介する。

## 1. 緒言

近年のパソコンやスマートフォンの高性能化・軽量化・小型化に伴って、これらを構成するプリント配線板の高密度化・軽量化の技術発展があり、これにより電子部品の高密度実装が可能となった。近年、基板材料として耐熱性・絶縁特性に優れたポリイミド樹脂を用い、その上に電気伝導性に優れた銅の微細配線を形成するシステムが広く用いられるようになってきており、主に携帯用電子機器のフレキシブルプリント配線板として大きな需要を担っている。また最近では、原子、分子からナノサイズ物質を組み上げる「ボトムアップ」技術が着目され、適当な前駆体から安定な金属ナノ粒子を液相で合成する手法が数多く報告されており、金属ナノ粒子を樹脂上への微細配線形成技術に応用しようとする試みが注目されている。我々は、内部に金属イオンを吸着した樹脂を作製し、様々なナノコンポジット材料の作製方法および機能特性について検討を行っている。最近の研究で樹脂表面における金属ナノ粒子の形成によって回路のパターニングや樹脂基板との界面密着構造の最適化を図ることが可能であることがわかってきた。本報では、ポリイミド樹脂の表面改質を利用した前駆体作製技術、電子回路基板作製手法および機能性複合材料としての応用について紹介する。

## 2. ポリイミド樹脂の表面改質

ポリイミド樹脂はアルカリ水溶液で処理することにより、イミド環の加水分解に伴ってカチオン交換基であるカルボキシ基が形成することが知られている。したがってポリイミド樹脂のフィルムをアルカリ水溶液に浸漬すると、加水分解反応により樹脂表面は

容易に改質され、カルボキシ基を有する層（表面改質層）が樹脂表面に形成される（図1）<sup>1)</sup>。この改質処理後の樹脂を

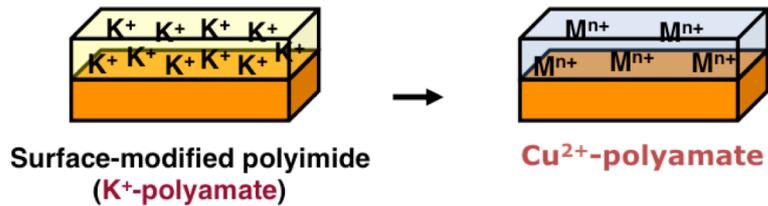


図1 樹脂の表面改質処理と金属イオンドーブ層形成の概略図

硫酸銅水溶液に浸漬すれば、カリウムイオンとのイオン交換反応によりカルボキシ基には銅イオンが吸着する。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ダイレクトめっきと界面構造制御

銅イオンを吸着した樹脂薄膜を還元剤水溶液に浸漬させると樹脂内に吸着した銅イオンが樹脂表面で還元され、樹脂表面に銅薄膜が形成する。反応メカニズムは以下の通りである。まず表面近傍にドーブされた銅イオンが還元されカルボキシ基から離脱し、樹脂内部の銅イオンがイオン交換反応により表面に拡散して還元剤と接触し、逐次的に還元反応が繰り返され薄膜が形成する。このとき形成される銅薄膜の厚さや均一性は、銅イオンの吸着量に大きく依存するが、約 1000 nmol/cm<sup>2</sup> 程度のイオン吸着量であれば厚さ数百 nm 程度の均一な連続膜を得ることが可能であり、直接電気めっき、あるいは無電解めっきによる増膜が可能である<sup>2)</sup>。この手法は、極めて簡便な一連の湿式処理によりポリイミド樹脂表面を容易に金属化することができ、また有害な薬液を使用せず排水処理も容易であることなどからも次世代電子部品の製造プロセスへ応用可能な手法であると考えられる。

本手法は、現行の様々なパターンニング技術と組み合わせることで樹脂上へ回路パターンを形成させることができ（図2）、これまでに様々な還元方法を用いてサブミクロンスケールの配線や疑似ダマシ構造などをポリイミド樹脂上に形成させることに成功している<sup>3)</sup>。これらの方法が従来のリソグラフ技術を利用したパターンニング技術と大きく異なる点は、レジスト印刷、露光、レジスト剥離等の煩雑な工程を必要としないことである。このため、大量生産に先立つ試作回路の作製段階において有用な手法と位置付けられる。また、この手法によって作製された回路パターンは基板であるポリイミド樹脂に対して良好な密着性を示すことがわかっている。これは樹脂基板と金属薄膜の界面において特徴的なグラニューラ層が形成している効果により、両層が密着しているためであると考えられる。本手法は、樹脂層と金属層の界面構造をナノスケールで比較的容易に制御することができ、それによって両者の密着性を改善できる技術は、微細化の進む

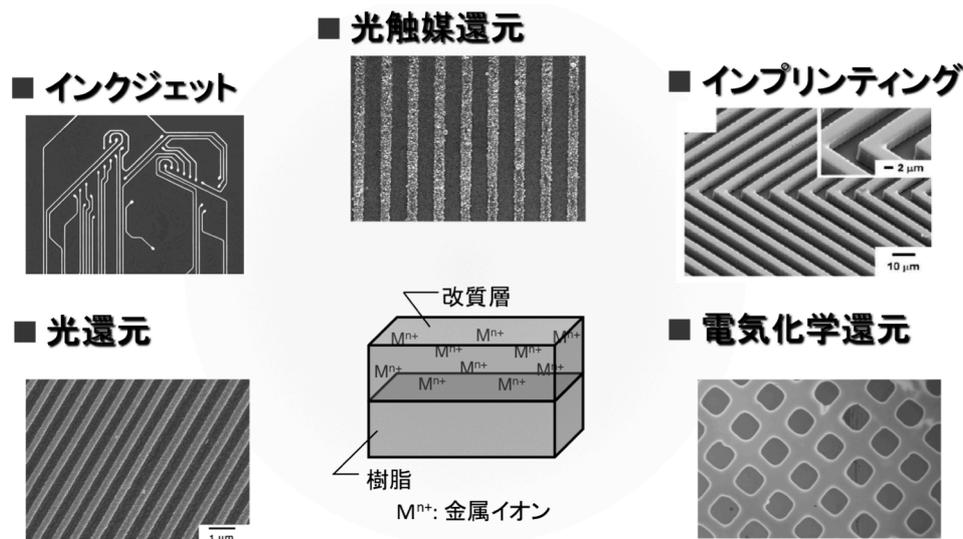


図2 パターニング技術との融合例

次世代エレクトロニクスデバイスの微細配線形成プロセスへの応用に向けて有用な知見であると考えられる。

### 3-2. ナノコンポジット材料の作製

金属イオンをドーピングした前駆体試料を水素ガス中で200℃以上で加熱すると金属イオンが還元され、金属ナノ粒子が分散したコンポジット層が形成する。金属イオンは膜中に均一に分布しているため、ナノ粒子は層内で均一に成長し、樹脂内での還元された金属原子またはクラスターの拡散距離は短いため、サイズ分布の狭い単分散なナノ粒子を形成させることができる。還元に伴い金属イオンがカルボキシラートから脱離するが、それと同時にカルボキシラートアニオンは水素の酸化によって生じるプロトンと結合することでカルボキシル基となる。さらに、遷移金属イオンを用いる場合水素ガスによる還元温度は一般に150℃以上であるため、形成したカルボキシル基とアミド基との間で脱水縮合反応は容易に起こり、再イミド化とナノ粒子形成がほぼ同時に進行する。すなわち、最終的には純ポリイミドに金属ナノ粒子を金属に分散させることが可能であり、これらのナノコンポジットは強磁性共鳴素子等の次世代ナノデバイスに応用が可能であると期待される。

この合成法は原理上、イオン交換サイトを有しているポリマー全てに適用可能である(図3)。例えば、ポリジビニルベンゼンを主骨格として有し、さらにそれらがエステル結合で架橋されたポリマースフィア(以降、DVB スフィア)を用いても同様に内部にナノ粒子を形成させることができる。同様に架橋ポリエステル薄膜やポーラスアルミナをテンプレートとして作製した架橋ポリアクリル酸ナノワイヤなどを用いることで、様々な形状・機能を有するナノコンポジットの作製が可能である<sup>4,5)</sup>。

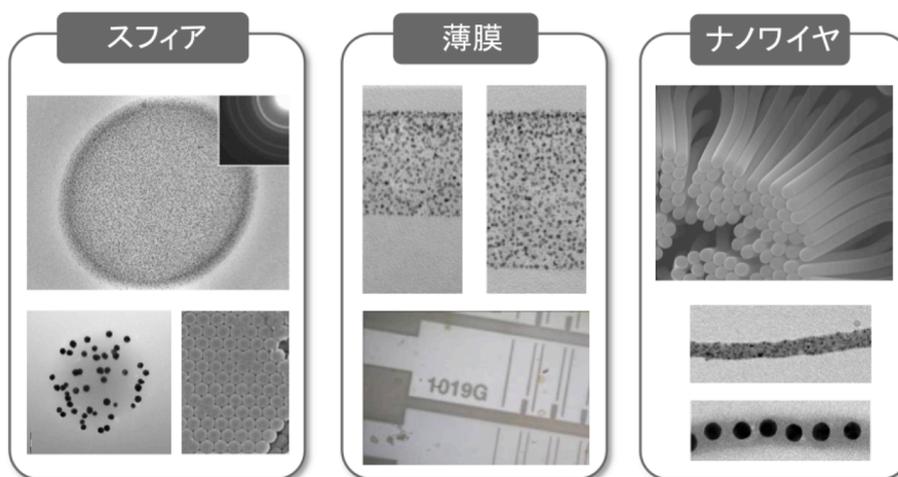


図3 金属イオンドーブ前駆体を用いて作製したナノコンポジットの例

#### 4. おわりに

本手法では、イオン交換反応という非常にシンプルな手法を用いて金属イオンをマトリックス内に導入しており、異種金属イオンを同時に導入することによる各種合金薄膜や合金ナノ粒子の合成も可能である。ここで紹介した選択的表面改質法と微細構造制御技術の組み合わせにより、密着性、電気的特性、高周波特性等に優れた微細回路／ポリイミド樹脂基板システムの新規製造プロセスの構築や、新しい機能性ナノコンポジットの作製および応用への用途展開が期待できる。

謝辞：本研究の一部は科学研究費補助金 基板研究 B (26289277) の研究助成のもとで行われた。

#### 参考文献

- 1) Y. Matsumura, Y. Enomoto, M. Sugiyama, K. Akamatsu, H. Nawafune, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5058 (2008).
- 2) S. Ikeda, H. Yanagimoto, K. Akamatsu, H. Nawafune, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 889 (2007).
- 3) K. Akamatsu, Y. Fukumoto, T. Taniyama, T. Tsuruoka, H. Yanagimoto, H. Nawafune, *Langmuir*, **27**, 11761 (2011).
- 4) K. Akamatsu, S. Adachi, T. Tsuruoka, S. Ikeda, S. Tomita, and H. Nawafune, *Chem. Mater.*, **20**, 3042 (2008).
- 5) I. Toda, T. Tsuruoka, J. Matsui, T. Murashima, H. Nawafune, K. Akamatsu, *RSC Advances*, **3**, 16243 (2014).