ナノサイズ微粒子を利用した微細配線技術

縄 舟 秀 美 赤 松 謙 祐

甲南大学理工学部機能分子化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 2 (2005), pp. 179–189
© 2005 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Minute Wiring Technology Using Nano-Sized Particles

Hidemi Nawafune and Kensuke Akamatsu

Faculty of Science and Engineering, Konan University, Kobe 658–8501

Nanoscale metal particles have been of great interest in the development of next generation micro- and nano-electronics devices. In this review, we describe the characteristics and applications of monolayer-protected metal nanoparticles as well as importance of controlling their surface and interfacial structures for electronics applications, on the basis on our recent experimental results. Recently, much effort has been devoted to directing monolayer-protected metal nanoparticles into organized structures onto solid supports by a variety of fabrication techniques. One of the emerging techniques for immobilization is to use organic monolayers attached on the nanoparticles and substrate of interest to guide the assembly of the nanoparticles through predesigned chemical and physical interactions. We demonstrate a novel technique for the fabrication of two-dimensional microscopic assembly of monolayer-protected gold nanoparticles onto substrates. Selective integration of the nanoparticles onto either hydrophobic or hydrophilic region on the substrates could be achieved by controlling dispersion-aggregation process of gold nanoparticles, thereby providing effective methodology for fabrication of various patterns of integrated mesoscopic nanoparticle assemblies that can be further used for development of metallic circuits.

Our next interest is to develop simple strategy for fabrication of metallic circuits on polymeric substrate, with high adhesive strength achieved via novel concept of nanoscale interlocking mediated by metal nanoparticles. We proposed novel process for forming metallic circuit patterns on polyimide substrate, which has excellent electrical, thermal, chemical and dielectric properties. The process involved a surface modification of polyimide, incorporation of metallic ions followed by reduction to form thin films consisting of metal nanoparticles. We have succeeded to fabricate metallic silver and copper circuit patterns that are highly adhesive due to the interlocking mediated by metal nanoparticles at metal/polymer interface. The interfacial structures presented here are promising for future miniaturization of metallic circuit patterns in microelectronic devices.

(Received July 28, 2004; Accepted October 20, 2004)

Keywords: minute wiring, nanoparticle, polyimide, surface modification, interlocking

1. は じ め に

近年、かつての産業が行き詰まり、同時に新しい産業技術基盤の構築が急務となるなか、「ナノテクノロジー」が注目を集めている。特に最近では、電子部品などのエレクトロニクスデバイスにおける配線幅は数百ナノメートルのものが要求されるようになってきており、信号伝達回路を含めたデバイスシステムそのもののサイズが「ナノ」の領域に近づきつつあることから、ナノテクノロジーへの期待は大きい。しかしながらナノスケール材料の示す物性はバルク材料のそれと大きく異なる場合が多いことから、次世代ナノデバイスの実現のためにクリアすべき課題は極めて多いのが現状である。配線の微細化に伴い障壁となる現行の金属配線形成プロセスの問題点をふまえ、我々は次世代電子部品の開発において基板材料および配線形成材料の表面・界面の制御が重要であると認識している。さらに近年、ナノ構造材料の一つである金属ナノ粒子の新しい展開として配線形成および金属・絶縁体接合への応用が注目を集めており、次世代電子・光学デバイスの作製およびそれらを集積させるパッケージングシステム

の構築が急務となってきた。ここでは、マイクロ技術を結集した電子部品の研究開発、特に微細配線形成における表面・界面ナノテクノロジーの応用について我々の研究成果を含めて紹介するとともに、この進展著しいナノテクノロジーとマイクロエレクトロニクス技術の今後の展望について述べる。

2. ナノテクノロジーと材料

ナノテクノロジーとは物質構造をナノレベルで制御し、構造に由来して発現する特異な物性を利用する技術の総称であり、IT、バイオ、環境、エネルギーなどの各先端分野における革新的技術として大きく展開しつつある¹⁾。ここではまず、従来のバルク物質とナノサイズ物質との違いがもたらした技術体系の変遷について概説する。

「物質をナノサイズにすると、バルクとは異なった物性が発現する」ことは、量子サイズ効果として古くから知られていた。しかしながら、どの程度小さくすればバルクと性質が変わるのか、どの程度大きくなれば原子・分子と異なった性質を示すのかについては理論的研究が先行し、実験的に実証

することはかつて困難であった。これは、物質をナノサイズに精密加工したり組み上げたりする技術と、その物性を測定・観測する技術の進展が理論研究に追いついていなかったことに起因する。1980年代後半から、ナノサイズ物質を作製する手法が次々と開発され、またナノスケールで物質を観測する手法が確立してきたことから、数多くのナノサイズ物質が次々と作製・評価され、そのサイズや形状に依存した物性が明らかとなってきた。

ナノスケール材料を創製するには大きく分けて二つの方法が知られている。一つはバルク物質を小さくする「トップダウン」であり、粉碎やリソグラフなどがこれにあたる。従来、リソグラフ技術で加工できる最小サイズはサブミクロンスケールであった。1990年代にはもう一つの手法である原子、分子からナノサイズ物質を組み上げる「ボトムアップ」が着目され、特に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るようになる²⁻¹⁰。現在までに物理的、化学的手法を駆使して金属、半導体、磁性体および高分子材料など多くのナノサイズ物質(ナノ粒子)が効率よく合成されるようになってきた。Fig. 1に示すように、現在はこの二つのアプローチにより作製される物質のスケールが同程度になりつつあり、両者の利点を生かした材料プロセスの開発は今後ますます重要となる。

3. 金属ナノ粒子の特徴と利用

2.に述べたように、ナノサイズ物質の作製法および観察・評価技術の発展によって、ナノテクノロジーは材料に構造由来の新規な機能を発現させる科学技術として発展し、今後広範な分野において飛躍的な技術革新をもたらすと考えられている。なかでも金属ナノ粒子は、現在適当な安定化剤を用いることによって大量合成が可能となってきており、すでに実用レベルのナノ粒子粉体も合成されつつある。現在見いだされている金属ナノ粒子の特徴と利用法に関して Fig. 2

Fig. 1 Fabrication of nanoscale materials through top down and bottom up approaches.

にまとめた。ナノ粒子の持つ特徴は、一般に特異な物理的性質と化学的性質に大別される。物理的性質には、微小空間内に閉じこめられた電子の振る舞いが量子化されることに起因した様々な電子、光学および磁気的性質があり、高効率発光材料や磁気光学デバイスなど次世代ナノエレクトロニクスへの展開が期待されている。一方、化学的性質としては、表面が活性であることおよび比表面積が大きいことから、ナノ粒子は燃料電池などのガス反応触媒や無電解めっきにおける触媒として用いられてきた¹¹⁻¹³。また材料に機能性を付与する目的で、電気めっきプロセスにおいてナノ粒子を共析させる手法も開発されている¹⁴⁻¹⁶。さらに、サイズに依存した化学的(構造的)な特徴の一つとして、ナノ粒子は易焼結性という重要な性質を示す。ナノ粒子表面を構成している原子は表面に露出しておりかつ格子振動が活発であるため、ナノ粒子の融点はバルクに比べて低下する¹⁷。この効果を応用して、ナノ粒子分散溶液を塗布することによりプリント配線板を製造する試みが最近注目されている¹⁸。

ナノ粒子を配線材料に利用しようという試みは、適当な安定化剤で保護された金属ナノ粒子を溶剤と混ぜ合わせ、インクジェット等の技術で基板上に描画し、熱処理を施してナノ粒子を融着、接合させるものである。このアプローチは、「必要な部位にのみ必要な量のナノ粒子を集積させる」というダイレクトメタライゼーション法に分類され、低コスト・高効率なプロセスとして今後の発展が期待される手法である。ナノ粒子を上述のような応用に用いる際に重要となるのは、ナノ粒子のサイズ分布と安定性、特にナノ粒子表面の化学的特性である(Fig. 2)。種々のナノ粒子合成法と得られた粒子の特徴については清書もしくは各種文献を参照されたい。ナノ粒子の安定化剤には電解質や高分子および有機分子などが通常用いられており、この安定化剤の性質がナノ粒子の特性を決定づける重要な要因となる。コアとなる金属ナノ粒子の種類は、金属、半導体および磁性体など目的に応じて様々であり、触媒として利用するためには粒子表面の化学構造を制御することが重要となる。安定化剤についても同様に種々の性質を有するものが使用され、溶剤との親和性によって濡れ性、分散・凝集性などが異なる。

これらのナノサイズ物質の工業的な応用に際しては、ナノサイズ物質そのものを単独で使用することはほとんどなく、マトリックス中に分散させたり、粉末などの担体あるいは基板上に固定化させデバイスを組み上げて使用する場合はほとんどである。そのためナノサイズ物質表面の性質のみならず、担体や基板表面の構造および性質についても目的に応じ

Fig. 2 Characteristics and surface functionalization of nanoparticles.

て制御する必要がある。我々はナノ粒子のもつこれらの性質を利用し、基板表面への固定化・集積化による微細配線形成および高分子樹脂表面に分散させることによる新しい湿式メタリゼーション法の開発に取り組んできた。以下にこの2つの項目について詳細に述べる。

4. 金属ナノ粒子を利用した表面処理および微細回路形成

4.1 電子部品開発における金属ナノ粒子の利用

現在、情報処理システムに使われている半導体デバイスは、トランジスタの発明以来、IC(集積回路)、LSI(大規模集積回路)、ULSI(超大規模集積回路)へと、シリコンデバイスの微細化、集積化とともに発展してきた。その結果、集積回路内個々のデバイスの大きさは、今やナノメートルの世界に到達しつつあり、それに対応した微細な配線の形成が必要とされている。特に液晶デバイスは情報化・デジタル化社会を支える重要な情報機器であり、STN 型や TFT 型が現在までに研究開発され、実用化されている¹⁹⁾。しかし、モバイル機器の小型化が進んでおり、これまでの液晶デバイスの小型化への対応とともに、次世代液晶デバイスの製造が要望されるようになってきた。このような背景のもと、ガラス基板上への結晶化シリコンアレイ、絶縁膜および低抵抗微細配線の形成プロセス技術の開発が必須となってきている。従来、ガラスおよびシリコンなどの絶縁体である基板上に配線を形成させるには、無電解めっきなどに代表される湿式法が有効とされている。無電解めっきは、基板上にパラジウムコロイドなどの触媒化処理を行うことにより非導電体にめっきすることが可能であり、電流分布が関与しないので複雑な形状の被めっき物に対しても均一な膜厚のめっき皮膜が得られるなどの特長があり、金属ナノ粒子が従来から利用されてきたプロセスの代表例である。無電解めっき反応では、反応初期において触媒であるナノ粒子のサイズ、表面密度およびナノ粒子表面の化学状態に影響を受けると考えられる。いかに均一に触媒を固定化するかが鍵となる場合が多い。

基板上の結晶化シリコンアレイに TFT, CMOS などを直接形成する方法では、これらの電極部と同レベルの微細配線

形成が必要となる。そのため基板上への配線回路形成において適用されてきた基板表面のエッチング、レジスト印刷、フォトリソグラフ工程、パラジウムコロイド吸着、および無電解銅めっきによる従来の製造プロセスは高コストで煩雑であり、基板表面のエッチングに伴う電気信号の遅延および配線の微細化への対応に問題がある^{20,21)}。次世代液晶デバイスの開発においては、これらの問題をブレイクスルーする新規配線回路の形成プロセスの開発が必要となる。

我々は、従来のセンシタイジング・アクチベータティング(sensitizer-activator process)による表面処理ではなく、あらかじめ合成したナノ粒子を利用する手法の開発に取り組んでいる。一般に金属ナノ粒子の特性を利用するには、粒子が凝集してバルク状態にならないようナノメートルサイズに制御し、かつ安定化させる必要がある。そこで、有機分子により粒子表面を保護することで凝集を防ぐ方法が一般に用いられている。有機分子で保護された金属ナノ粒子の性質は、粒子表面に存在する保護分子の種類に大きく依存しているため、その用途への適応を目的として種々の保護分子が用いられている。また、基板材料表面に固定化させる手法についても広く研究されており、自己組織化(溶媒乾燥)²²⁻³⁰⁾、静電相互作用³¹⁻³⁸⁾、共有結合³⁹⁻⁴¹⁾および配位結合^{42,43)}などの相互作用を用いた手法が提案されている。以下に我々が行っている、有機分子保護金ナノ粒子を利用した微細金配線形成について述べる。

4.2 金ナノ粒子の選択的吸着および無電解めっきによる微細金配線の形成

有機分子保護金ナノ粒子をガラス基板上に選択的に吸着させ、ナノ粒子を無電解金めっきの触媒として利用するアプローチを試みた。まず Brust らによって開発された2相還元法により平均粒子径 2.5 nm のデカンチオール保護金ナノ粒子を合成した³⁾。ガラス基板はシランカップリング剤である n-オクタデシルトリメトキシシラン(OTS)により処理し(CVD 法による)、次に光マスクを用いた UV リソグラフィーにより OTS を部分的に除去することによって OTS パターンを形成させた⁴⁴⁾。金ナノ粒子が分散したトルエン溶液を、このパターンニング処理を施したガラス基板に滴下し、

Fig. 3 SEM images of site-selectively deposited gold patterns on hydrophobic site.

トルエンで超音波洗浄後、無電解金めっき浴に浸漬させたとこ、OTS 膜上にのみ金薄膜が形成した(Fig. 3). X 線結晶構造解析の結果、(111)面に優先配向を示す結晶性の高い金薄膜が析出していることを確認した(Fig. 4). シランカップリング処理を施していないガラス基板を用いた場合には金が析出しないことから、デカンチオール保護金ナノ粒子の良溶媒であるトルエンで超音波洗浄を行ったにもかかわらずデカンチオール保護金ナノ粒子が OTS 膜上に吸着していることがわかる. これはガラス基板の OTS 分子と金ナノ粒子表面のデカンチオール分子(いずれも疎水性)が相互作用し、部分的にいりこ型構造を形成することによると考えられる. 本法は基板およびナノ粒子表面の有機分子間の相互作用を介したナノ粒子の選択的吸着を利用していることから、有機分子および金属種を選択することにより種々の微細金属配線形成への展開が期待される.

4.3 金ナノ粒子の選択的集積による微細金配線の形成

4.2 に述べた金ナノ粒子の「選択的吸着」は、無電解めっきに有効な微量のみを基板に残留させる手段として有効であるが、無電解金めっき浴の制御は簡単ではない. ここでは、ナノ粒子をガラス基板上に「選択的に集積」させ、金ナノ粒子堆積物を金配線の前駆体として利用する手法について述べる.

まず 11-メルカプトウンデカン酸にて保護された金ナノ粒子を合成した⁷⁾. Fig. 5 に示した TEM 像より、粒子径は約 2 nm であることがわかった. このメルカプトウンデカン酸保護金ナノ粒子を水酸化ナトリウム水溶液に加えた後、1-プロパノールにより再沈殿精製を行うことで、末端カルボキシル基をナトリウム塩に変換し水溶性金ナノ粒子とした. 基板には 4.2 に示した手法で、OTS パターンを表面に形成させた表面酸化シリコン基板を用いた. 金ナノ粒子の部位選択的集積化の概略図を Fig. 6 に示す. 本プロセスは、合成した水溶性金ナノ粒子を蒸留水に溶解させ金ナノ粒子分散水溶

液を調製し、この溶液を、OTS パターンを形成した基板上へ滴下したのち、乾燥させるか、あるいは希塩酸を加えてから乾燥させることにより基板の親水部あるいは疎水部に選択的に金ナノ粒子を集積させる.

まず金ナノ粒子表面を保護しているメルカプトウンデカン酸分子の構造について評価した. メルカプトウンデカン酸保護金ナノ粒子、メルカプトウンデカン酸をナトリウム塩に変換した金ナノ粒子および塩酸滴下により凝集した金ナノ粒子の FT-IR スペクトルを Fig. 7 に示す. カルボキシル基に帰属される C=O 伸縮振動が認められたことから、はじめに合成した金ナノ粒子表面には(イオン化していない)メルカプトウンデカン酸分子が配位していることがわかる (Fig. 7(a)). またこの金ナノ粒子を水酸化ナトリウム水溶液に加

Fig. 5 TEM image of MUA-protected gold nanoparticles.

Fig. 4 XRD pattern of obtained gold film.

Fig. 6 Schematic diagram of site-selective integration of colloidal gold nanoparticles on hydrophobic and hydrophilic patterns.

えた後、1-プロパノールにより再沈殿精製した金ナノ粒子は、カルボン酸アニオンに帰属する COO^- 逆対称および対称伸縮振動がそれぞれ認められた (Fig. 7(b)). この結果より、カルボキシル基がイオン化してナトリウム塩となっていることがわかる. さらにこの金ナノ粒子を蒸留水に分散後、塩酸滴下により凝集した金ナノ粒子は、Fig. 7(a)に示した結果と同様にカルボキシル基に帰属する C=O 伸縮振動のみが認められた (Fig. 7(c)). すなわち、メルカプトウンデカン酸をナトリウム塩に変換した金ナノ粒子は酸性条件下で表面官能基のカルボン酸アニオンがプロトン化され、(イオン化していない)メルカプトウンデカン酸分子にもどることが明らかとなった. つまり水溶液の pH を変化させることによってナノ粒子の分散性・凝集性を制御することが可能である.

4.2 に述べた UV リソグラフィーによる基板表面処理によって、表面酸化シリコン基板には疎水性 OTS パターンが残り、紫外光照射部位は OTS の分解により親水性となる. このように極性をパターン化した表面上にメルカプトウンデカン酸保護金ナノ粒子を部位選択的に集積化させる手法と、この金ナノ粒子堆積物(凝集体)を導電化することによる微細金配線形成プロセスについて次に述べる.

基板上に金ナノ粒子分散水溶液を滴下する際に、水溶液の pH を制御することによってナノ粒子が集積化する部位を選択することができる. 保護基であるメルカプトウンデカン酸をナトリウム塩に変換した金ナノ粒子分散水溶液に塩酸を滴下した後、基板上で水溶液を乾燥させて金ナノ粒子を凝集させた場合は、蒸留水にて超音波洗浄を行うことにより基板上の OTS が残存している部位にのみ選択的に金ナノ粒子が集積した (Fig. 8(A)). 一方、同じ金ナノ粒子分散水溶液をそのまま基板上で乾燥後、1-プロパノールにて超音波洗浄を行った場合は逆パターンを形成することが明らかとなった (Fig. 8(B)).

水溶液の pH 制御により基板上に集積させた金ナノ粒子の

Fig. 7 FT-IR spectra of (a) MUA-protected and (b) MUA:Na-protected gold nanoparticles, and of (c) MUA:Na-protected nanoparticles after HCl addition treatment.

EDS による金の元素マッピング像を Fig. 9 に示す. pH が高い場合には蒸留水にて超音波洗浄することによって疎水性部位に、pH が低い場合には1-プロパノールにて超音波洗浄することによって親水性部位にのみ金ナノ粒子が集積していることがわかる. 各溶媒にて超音波洗浄を行わない場合にはいずれの場合にも均一なナノ粒子堆積物が基板全面に見られた. 洗浄に用いた溶媒と親和性の高い部位に堆積した金ナノ粒子が脱離していることから、この現象は溶媒洗浄によるリフトオフプロセスであると考えられる.

UV リソグラフィーを行う場合と同様に、紫外光照射によりナノ粒子を保護している有機分子を分解除去することができる. 疎水性または親水性部位に集積させた金ナノ粒子凝集体の比抵抗に及ぼす紫外光照射時間の影響を Fig. 10 に示す. 疎水性部位に集積させた金ナノ粒子凝集体の紫外光照射前の比抵抗は $1.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、25 時間の紫外光照射後の比抵抗は $1.3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった (Fig. 10(A)). また親水性部位に集積した金ナノ粒子凝集体の紫外光照射前の比抵抗は $5.3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、50 h の紫外光照射後の比抵抗は $1.7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であった (Fig. 10(B)). いずれの場合にも紫外光照射に伴い比抵抗が大きく減少している. これは紫外光によりアルキル鎖を含む保護分子が分解され、ナノ粒子が融着・接合したためであると考えられる. 疎水性部位に集積させた金ナノ粒子はメルカプトウンデカン酸にて保護されているが、親水性部位に集積した金ナノ粒子凝集体にはナトリウムイオンが含まれているため、同程度の抵抗値を得るために必要な紫外光照射時間が異なるものと予想される. しかし、いずれの場合においてもバルクの金の比抵抗: $2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ に比べ大きな値を示している. これは紫外光照射により金ナノ粒子凝集体の表面層に存在する有機分子のみが分解され、金ナノ粒子間の接合が生じるのに対して、凝集

Fig. 8 FE-SEM images of site-selectively integrated colloidal gold nanoparticles on (A) hydrophobic and (B) hydrophilic patterns.

Fig. 9 FE-SEM and corresponding gold mapping images of site-selectively integrated colloidal gold nanoparticles on (A) hydrophobic and (B) hydrophilic patterns.

Fig. 10 Effect of UV irradiation time on specific resistance of aggregates of colloidal gold nanoparticles on (A) hydrophobic and (B) hydrophilic patterns.

体内部には有機分子保護金ナノ粒子が残存しているためと考えられ、今後抵抗値を最適化するためにはさらに加熱処理などを併用することが必要であると考えている。本法ではナノ粒子表面の化学的構造および凝集・分散性を制御することに

より、基板上に金ナノ粒子を選択的に集積することが可能であり、従来法のようにレジスト塗布やリソグラフ工程を必要としないことから、さらに集積条件等を改善することにより次世代エレクトロニクスデバイス作製における新規配線形成プロセスとしての今後の展開が期待される。

5. 界面ナノ構造制御による樹脂上への配線形成

5.1 電子回路部品における高分子樹脂の利用と課題

上述のようなナノサイズ物質を利用した技術は、リソグラフに代表されるトップダウン技術が限界を迎えたことを背景に発展してきた。しかしながら、現在では電子線走査技術の発達によって数十 nm 幅の配線パターンを描画することも可能となってきた^{45,46)}。LSI 内部微細配線の形成においては、配線密度の増大に伴い、既に 200 nm 以下の配線幅が必要となり、空間的スケールはナノサイズに近づきつつある。基板材料については、従来の無機系材料から有機系高分子材料へと移行しており、特に耐熱性および誘電特性に優れたポリイミド系樹脂の利用が注目されている^{47,48)}。また一方では、従来のアルミニウム系合金配線に比べて比抵抗の小さい銅を用いた配線技術の開発が求められている⁴⁹⁻⁵¹⁾。高分子樹脂の基板材料としての利用の一つにフレキシブルプリント配線板が挙げられ、携帯電話などの可動部への利用を中心にその需要は増している。したがってポリイミド樹脂上への微細銅配線の形成は、今後のエレクトロニクス分野において重要な要素技術であるといえる。従来のプロセスでは銅箔とポリイミドを接合し、有機レジストを用いて回路部以外の銅を酸性条件下にて溶解除去(エッチング)した後、レジストを剝離してプリント配線板とするのが一般的である⁵¹⁾。しかしこの方法では配線の微細化への対応に技術的限界(レジスト印刷やエッチング工程の解像度)があり、近い将来の目標値

となるサブミクロンオーダーの微細銅回路を形成することは困難である。また、この他にポリイミド樹脂上に蒸着・スパッタなどを行うことによって銅回路を形成する手法では、大規模で高価な装置を必要とするため生産コスト、消費エネルギー面に問題が残る。したがって次世代プリント配線板に要求される配線の微細化や製造工程の簡略化に対応するためのポリイミド樹脂のメタライズに関する新規手法の開発が要望されている。

このような要求の中で、ポリイミド系樹脂上への銅配線形成技術はエレクトロニクス実装業界におけるメジャープロジェクトに成長してきた。Table 1 に樹脂の導電化に用いられている手法についてまとめた。現行の配線パターン形成プロセスにおいては、成膜、レジストパターンの形成、エッチングなど複雑な処理工程が多く、回路の微細化への対応に問題がある。このような観点から、ポリイミド樹脂上に銅配線を直接パターンニングする技術として、種々のダイレクトパターンニング法が提案されている。たとえば樹脂上にレーザー照射を行いエッチングし、触媒処理を施して無電解めっきにより銅を析出させる方法^{52,53}や、無電解めっき浴中でレーザー照射し、局所的な温度上昇を利用して照射部に銅を析出させる方法⁵⁴などがある。しかしながら、配線描画に時間がかかりすぎることや、高価な装置を必要とするなどの問題点があり、コストダウンのためにこれらの操作を必要としない手法の確立が待望されている。またレジストを用いず回路パターンを作製する手法としては、電子線や紫外光照射により金属イオンを還元することによりパターン描画する手法⁵⁵が提案されているが、銅イオンについては直接還元が困難であることから報告例は少ない。また、現行の樹脂の導電化プロセスにおいては、樹脂表面にプラズマエッチングなどの前処理を施し、マイクロスケールの凹凸を形成させることによって密着性を確保している^{56,57}。したがって必然的に銅配線間隔、厚みともにマイクロオーダーとなり、近年サブマイクロオーダーとなりつつある配線の微細化には対応できない。将来的にサブマイクロオーダーにおける密着性確保を可能にする新たな接合概念の構築が望まれるところである。このような背景・要求のもと、我々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、樹脂表面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ゼーション法を提案しており、薄膜形成過程および金属・樹脂界面の構造制御に関する検討を行っている⁵⁸⁻⁶⁰。以下にその内容について紹介する。

5.2 樹脂の表面改質および紫外光照射を利用する微細配線の形成

メタライズされたポリイミド樹脂を配線基板などのエレクトロニクスデバイスへ応用する場合、樹脂上に金属回路を直接パターンニングすることができれば、製造工程の大幅な簡略化や微細配線の接続信頼性の向上が期待できる。そこで我々は酸化チタンナノ粒子の光触媒効果^{61,62}に着目し、樹脂内部に吸着した Cu^{2+} を部位選択的に還元することによりポリイミド樹脂上に直接銅回路を形成することを試みた (Fig. 11)⁵⁸。本プロセスにおいては Cu^{2+} をドーブしたポリイミド樹脂上に水溶液から酸化チタンコロイドを吸着させるため、酸化チタン表面には Cu^{2+} と H_2O が存在することになる。したがって、紫外光照射によって酸化チタンナノ粒子中に形成した電子は、水素発生に比べて標準電極電位が貴な Cu^{2+} を優先的に還元する。フォトマスクを介して紫外光照射を行うことにより紫外光照射部の Cu^{2+} を選択的に還元し、ポリイミド樹脂上に微細銅回路を直接形成することに成功した (Fig. 12)。スリット幅約 $5\text{ }\mu\text{m}$ のマスクパターンに対応した明瞭な微細パターンが形成していることを確認できる。本プロセスにおいてはポリイミド樹脂表面に均一に酸化チタンナノ粒子を吸着させることが重要であり、吸着量はナノ粒子分散液の pH に大きく依存し (Fig. 13)、pH に依存し

Fig. 11 Schematic diagram of a direct formation process of copper patterns utilizing a photocatalytic reaction of TiO_2 colloids.

Table 1 Representative approaches for metallization of polymer substrate and their characteristics.

Proccss		Method	Characteristics of each methods	
Physical	Dry	Vacuum evaporation	Ease of controlling the film thickness in atomic order	High energy consumption
		Sputtering	Availability for the metal with high melting point	High energy consumption
		CVD	Conformal deposition on complicated fine feature	High energy consumption
Chemical	Wet	Electroplating	Reproducibility and low cost performance	The need of electrical conductivity for substrate
		Eelectroless plating	Conformal deposition on complicated fine feature	The need of catalytic activity for substrate

た酸化チタンの表面電位を制御することにより均一にポリイミド表面に吸着させることが可能である。また紫外光照射時に酒石酸ナトリウムなどの正孔捕捉剤を塗布すると、還元反応が促進されることもわかっている。形成した銅回路の表面電気伝導率は $1.1 \times 10^{-5} \text{ S}/\square$ であり、直接無電解銅めっきおよび電気銅めっきによる増膜が可能となる十分な電気伝導性を有することが明らかとなっている。

本プロセスでは紫外光照射部のみに薄膜が形成するため、光マスクを用いるだけで微細回路パターン形成が可能である。また、樹脂内部に導入された Cu^{2+} を還元し表面に析出させることから、本法は薄膜形成プロセスの中でもフルアディティブ法に分類され、従来法では困難であった銅イオンの光還元析出を可能にする新しい薄膜形成プロセスである。また、従来の回路形成において用いられているレジスト印刷技術やリソグラフ技術を使用する必要がない。

Fig. 12 FE-SEM image of copper circuit pattern formed on polyimide film.

Fig. 13 Relationship between the amount of adsorbed TiO_2 colloids and pH of TiO_2 colloidal solution.

さらに、銅よりも貴な標準電極電位を有する銀を用いると酸化チタンを使用する必要なく紫外光照射のみで微細銀回路の形成が可能であることがわかった⁵⁹⁾。Fig. 14 は銅の系と同様の方法にて作製した銀イオンドープ樹脂に対し、水の存在下で光マスクを介して紫外光照射を行った試料の電子顕微鏡像である。ライン幅約 500 nm の微細銀配線が形成していることがわかる (Fig. 14(B))。析出した銀薄膜の表面を電子顕微鏡観察すると、薄膜は粒子系 5–10 nm 程度の銀ナノ粒子の集合体であることがわかった (Fig. 14(C))。銀薄膜形成における紫外光照射時間依存性について検討したところ、Fig. 15 に示した断面 TEM 像に見られるように、樹脂表層部に銀ナノ粒子が析出し、樹脂の深さ方向に濃度分布を持っていることが明らかとなった。また照射時間の増大に伴ってナノ粒子サイズの増大および表面での薄膜の成長が確認され、ナノ粒子サイズは SEM 像にて確認された粒子サイズとほぼ一致した。

紫外光照射を真空中で行った結果、わずかな銀の析出が見られたが、水の存在下に比較して明瞭な銀パターンの形成が確認されなかったことから、銀ナノ粒子の光還元析出に関して以下の反応が考えられる。

Fig. 14 (A) FE-SEM image of silver circuit pattern formed on polyimide film. (B) and (C) are enlarged images of (A).

Fig. 15 Cross-sectional TEM images of Ag^+ ion-doped polyimide films UV irradiated for (A) 5, (B) 30, and (C) 60 min.

紫外光照射によりカルボキシラートイオンと結合していた銀イオンが還元され銀ナノ粒子が形成する．生成したカルボキシルラジカルは水分子反応しプロトン化され，その結果カルボキシル基が生成する．入射した紫外光は樹脂内部で指数関数的に減衰するため，まず表面層に存在する銀イオンが還元され，生じたカルボキシル基は再びイオン交換基として作用し樹脂深部に存在する銀イオンが表面へ拡散すると予想される．その結果樹脂表面にナノ粒子で構成された銀薄膜が成長すると考えられる．また得られた銀薄膜は密着性に優れていることが明らかとなっており，これは銀薄膜と樹脂との界面に存在する銀ナノ粒子が部分的に接合しているため，ナノスケールのアンカー効果(Nanoscale Mechanical Interlocking)が働いたためと考えられる．先に述べたように，従来のマイクロスケールのアンカー効果ではサブミクロンスケールの配線を形成させることは困難である．一方，本プロセスにて形成した金属・樹脂界面はナノ粒子で接合されているため今後の配線の微細化に対応可能であると考えられる．

銀めっき皮膜は電気伝導性・熱伝導性・はんだ付け性など電気接点として優れた性質を有していることから電子部品の接続部位へ広く用いられており⁵¹⁾，同様に微細化が進むこれらの部材に対する銀めっきプロセスとして本手法の応用が期待される．

5.3 部位選択的表面改質を利用した銅配線形成

5.2 に述べた銀/ポリイミド系に見いだされた界面ナノ構造を銅薄膜形成に応用できればさらに用途が広がると考えられる．しかしながら銅イオンは紫外光にて直接還元することは困難であり，酸化チタンナノ粒子を用いた手法で還元した場合においては界面構造を制御することは難しい．そこで先に述べた樹脂の表面改質を部位選択的に行うことにより銅イオンがドーブされる領域を限定し，湿式還元により樹脂表面層部に銅ナノ粒子を析出させ無電解銅めっきによる増膜を試みた⁶⁰⁾．

我々の提案している表面改質法は，樹脂がアルカリ水溶液と接触するとイミド環が開裂しイオン交換基であるカルボキシル基が形成する固・液界面反応を利用している⁶³⁻⁶⁵⁾．したがってアルカリ性水溶液を樹脂表面に部分的に接触させれば，樹脂表面を選択的に改質させることが可能となり，部位選択的に金属イオンを樹脂表面に導入することができると考えられる．ここでは市販のインクジェットプリンターを使用した．インクカートリッジに水酸化カリウム水溶液を充填

Fig. 16 Optical microscope image of printed KOH lines on polyimide film.

し，ソフトウェア上で描画したドットおよびラインパターンをポリイミド樹脂上に描画した．印刷後のフィルムを硫酸銅水溶液に 5 分間浸漬してイオン交換反応により改質部位に銅イオンを導入した．さらに得られたフィルムを水素化ホウ素ナトリウム水溶液に 5 分間浸漬することにより銅イオンを還元して樹脂表面に銅ナノ粒子を析出させた後，中性無電解銅めっきにより増膜を行った．

ポリイミド樹脂表面に吐出された KOH 水溶液の液滴の光学顕微鏡像(ラインパターン)を Fig. 16 に示す．ポリイミド樹脂表面は疎水性(水滴接触角: 73.4°)であるため吐出直後の液滴断面は半球形状をしており，時間経過とともにその直径は増大する，すなわちライン幅が増大することが明らかとなった．また顕微赤外分光分析により，水酸化カリウム水溶液による加水分解反応によりイミド環が開裂し，ポリアミク酸のカリウム塩が形成していることを確認した．また，改質部分の水滴接触角は減少(43.6°)したことから，改質に伴い樹脂は親水性となり，ライン幅の増大は液滴が樹脂内部だけでなく樹脂表面に沿っても拡散することが明らかとなった．また，ドットパターンを描画した場合も同様の傾向を示した．

回路パターンを描画したフィルムを硫酸銅水溶液に浸漬することにより，改質部位にのみ選択的に銅イオンが吸着することが明らかとなった．この試料を水素化ホウ素ナトリウム水溶液に浸漬すると表面に銅薄膜が析出した．得られた試料の光学顕微鏡像を Fig. 17 に示す．改質部位にのみ選択的に銅薄膜が析出している様子が確認された．試料断面 TEM 観察の結果，樹脂表面に銅ナノ粒子で構成された薄膜(グラニ

ユラー薄膜)が形成し、ナノ粒子は樹脂表面に露出していることが明らかとなった(Fig. 18(A), (C)). さらに無電解めっきによる増膜を行った試料において、銅薄膜/樹脂界面に銅ナノ粒子が増膜前とほぼ同じ状態で存在していることがわかった(Fig. 18(B), (D)). 中性無電解銅めっきにより厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の増膜後、引張試験を行うことによりプル強度を測定したところ、プル強度は 1.4 kgf/mm^2 の値を示し、微細配線の接合強度としては十分高い値が得られた。これは銀薄膜形成の場合と同様に、界面に存在する銅ナノ粒子/ポリイミド樹脂複合体が存在することによるナノスケール接合に起因すると考えられる。本手法は他の金属への応用が可能であり、インクジェット法を組み合わせた全湿式プロセスによる樹脂上への金属配線形成技術として今後の展開が期待される。

Fig. 17 Optical microscope image of copper circuit pattern formed on polyimide film.

6. 今後の展開と課題

デバイス機能の高度化に伴い、エレクトロニクス分野においては LSI の高集積化、微細化の要求がますます高まっており、民生用電子機器は小型・軽量化、多機能化の方向へ進んでいる。過去からの貴重な技術的遺産である従来技術の改良・改善のみでは、これらの展開への対応は難しく新たな技術基盤の構築が必須である。このような背景からも、21 世紀はまさにナノテクノロジーの時代であると言ってもよい。しかしながら、現段階では、ナノスケールで材料の機能化をはかることの有用性が実証されはじめたばかりであり、今後はどのように実用レベルのデバイスを作り上げるか、また現行プロセスとの整合性はどうか、について検討することが重要となると考えられる。特に現在マイクロサイズ of 材料製造に用いられているプロセスをナノスケールへとシフトさせることは容易ではなく、製造工程そのものもナノスケールに対応したものへの変換の必要がある。本論文では、ナノ粒子が示す化学的特徴(分散性、易焼結性)を配線形成に利用する手法と、サイズがナノスケールであることを利用した金属・絶縁体樹脂接合と将来的な微細化への適応の可能性について概説した。いずれのアプローチも、今後さらに微細化するであろう電子部品の配線形成に対応するためには、同スケールであるナノサイズ物質のもつ可能性を積極的に利用すべきである。

ナノテクノロジーは今後、特化した特定産業分野のみならず各産業分野共通のキーワードとなり分野横断的な発展が予想される。エレクトロニクス分野においては、デバイスのダウンサイジングにあたって、単なるトップダウンでなくボトムアップを取り入れた技術開発がさらに重要となるであろう。

Fig. 18 Cross-sectional TEM images of Cu^{2+} ion-doped polyimide films after NaBH_4 -induced reduction treatment (A, C) followed by electroless copper plating (B, D).

う。特にナノ粒子に寄せられる期待は大きく、その中で粒子の安定性と分散性を支配する「ナノ粒子表面」の制御、粒子の固定化に重要な「担体、マトリックスおよび基板」の表面制御が肝要であると考えている。

本研究の一部は、文部科学省ならびに日本学術振興会科学研究費補助金の助成を受け行われた。

文 献

- G. Timp: Nanotechnology, (NTS, 2002).
- C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi: J. Am. Chem. Soc. **115**(1993) 8706–8715.
- M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman: J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 801–802.
- H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh and S. H. Tang: Langmuir **13**(1997) 172–175.
- S. Chen and K. Kimura: Langmuir **15**(1999) 1075–1082.
- S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: Science **287**(2000) 1989–1992.
- K. Akamatsu, J. Hasegawa, H. Nawafune, H. Katayama and F. Ozawa: J. Mater. Chem. **12**(2002) 2862–2865.
- D. McFarland and R. P. Van Duyne: Nano Lett. **3**(2003) 1057–1062.
- Y. G. Kim, S. K. Oh and R. M. Crooks: Chem. Mater. **16**(2004) 167–172.
- R. Narayanan and M. A. El-Sayed: Nano Lett. **4**(2004) 1343–1348.
- P. Waszczuk, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice and R. I. Masel: Electrochim Acta **47**(2002) 3637–3652.
- K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng and K. Y. Tsang: J. Mater. Chem. **14**(2004) 505–516.
- K. Kita, K. Otsuka, K. Iwamatsu, J. Katayama and H. Fujiwara: Proc. 13th Microelectronics Symposium, (Japan Inst. of Electronics Packaging, 2003) 280–283.
- S.-C. Wang and W.-C. Wei: J. Mater. Res. **18**(2003) 1566–1574.
- F. Wuensche, A. Bund and W. Plieth: J. Solid State Electrochem. **8**(2004) 209–213.
- Y. Zhou, X. Peng and F. Wang: Scr. Mater. **50**(2004) 1429–1433.
- Ph. Buffat and J. P. Borel: Phys. Rev. A **13**(1976) 2287–2298.
- K. Koyama: Denshizairyou (2003) pp. 80–87.
- Ekiyoubinnrann, (Maruzen, Tokyo, 2000).
- T. Fujinami: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **50**(1999) 129–134.
- SUMITOMO OSAKA CEMENT: Technical Reports **61**(1999).
- R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney and R. G. Osifchin: Science **273**(1996) 1690–1693.
- R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke and U. Landman: Adv. Mater. **8**(1996) 428–433.
- G. Markovich, D. V. Leff, S.-W. Chung, H. M. Soye, B. Dunn and J. R. Heath: Appl. Phys. Lett. **70**(1997) 3107–3109.
- C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D. J. Schiffrin: Nature **396**(1998) 444–446.
- Z. L. Wang: Adv. Mater. **10**(1998) 13–30.
- J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek and P. Provencio: J. Phys. Chem. B **104**(2000) 9475–9486.
- S. Chen: J. Phys. Chem. B **104**(2000) 663–667.
- T. Teranishi, M. Haga, Y. Shiozawa and M. Miyake: J. Am. Chem. Soc. **122**(2000) 4237–4238.
- W. Zheng, M. M. Maye, F. L. Leibowitz and C. J. Zhong: Anal. Chem. **72**(2000) 2190–2199.
- T. Yonezawa, S. Onoue and T. Kunitake: Adv. Mater. **10**(1998) 414–416.
- J. Schmitt, P. Machtle, D. Eck, H. Mohwald and C. A. Helm: Langmuir **15**(1999) 3256–3266.
- T. Yonezawa and T. Kunitake: Colloids Surf. A **149**(1999) 193–199.
- F. Auer, M. Scotti, A. Ulman, R. Jordan, B. Sellergren, J. Garino and G.-Y. Liu: Langmuir **16**(2000) 7554–7557.
- T. H. Galow, A. K. Boal and V. M. Rotello: Adv. Mater. **12**(2000) 576–579.
- G. Schmid, M. Bäuml and N. Beyer: Angew. Chem. Int. Ed. **39**(2000) 181–183.
- M. M. Maye, J. Luo, L. Han and C. J. Zhong: Nano Lett. **1**(2001) 575–579.
- H. X. He, H. Zhang, Q. G. Li, T. Zhu, S. F. Y. Li and Z. F. Liu: Langmuir **16**(2000) 3846–3851.
- M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely and D. J. Schiffrin: Langmuir **14**(1998) 5425–5429.
- N. Fishelson, I. Shkrob, O. Lev, J. Gun and A. D. Modestov: Langmuir **17**(2001) 403–412.
- E. W. L. Chan and L. Yu: Langmuir **18**(2002) 311–313.
- W. P. Wuelfing, F. P. Zamborini, A. C. Templeton, X. Wen, H. Yoon and R. W. Murray: Chem. Mater. **13**(2001) 87–95.
- J. F. Hicks, F. P. Zamborini, A. J. Osisek and R. W. Murray: J. Am. Chem. Soc. **123**(2001) 7048–7053.
- H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai: Langmuir **16**(2000) 885–888.
- Y. Miyamoto: O plus E **289**(2003) 1328–1335.
- M. Sasako and M. Endoh: Oyo Buturi **73**(2004) 199–205.
- M. K. Ghosh and K. L. Mittal: *Polyimides; Fundamental Aspects and Technological Applications*, (Marcel Dekker, New York, 1996).
- T. Imai and R. Yokota: *Saishin Polyimide, Kiso To Oyo*, (NTS, 2002) pp. 327–337.
- P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni: IBM J. Res. Develop. **42**(1998) 567–574.
- M. Schlesinger and M. Paunovic: *Modern Electroplating, Fourth Edition*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000) pp. 61–138.
- H. Enomoto and T. Nakamura: *Denshibuhinn-no-mekki-gijyutsu*, (Nikkan Kogyo Shinbun-Sya, 2002)
- K. Kordás, S. Leppävuori, A. Uusimäki, T. F. George, L. Nánai, R. Vajtai, K. Bali and J. Békési: Thin Solid Films **384**(2001) 185–188.
- K. Kordás, J. Békési, R. Vajtai, L. Nánai, S. Leppävuori, A. Uusimäki, K. Bali, T. F. George, G. Galbács, F. Ignác and P. Moilanen: Appl. Surf. Sci. **172**(2001) 178–189.
- K. Kordás, K. Bali, S. Leppävuori, A. Uusimäki and L. Nánai: Appl. Surf. Sci. **154/155**(2000) 399–404.
- L. D’urso, G. Compagnini, O. Puglisi and V. Nicolosi: Appl. Surf. Sci. **226**(2004) 131–136.
- B. R. Karas, D. F. Foust, W. V. Dumas and E. J. Lamby: J. Adhes. Sci. Technol. **6**(1992) 815–828.
- N. Inagaki, S. Tasaka and K. Hibi: J. Adhesion Sci. Technol. **8**(1994) 395–410.
- S. Ikeda, K. Akamatsu and H. Nawafune: J. Mater. Chem. **11**(2001) 2919–2921.
- K. Akamatsu, S. Ikeda and H. Nawafune: Langmuir **19**(2003) 10366–10371.
- K. Akamatsu, S. Ikeda, H. Nawafune and H. Yanagimoto: Collected Abstracts of the 109th Meeting of the Surface Finishing Society of Japan (2004) pp. 129–130.
- A. Fujishima and K. Honda: Nature **238**(1972) 37–38.
- H. Yoshiki, H. Kitahara, K. Hashimoto and A. Fujishima: J. Electrochem. Soc. **142**(1995) L235–L237.
- K.-W. Lee, S. P. Kowalczyk and J. M. Shaw: Langmuir **7**(1991) 2450–2453.
- M. M. Plechaty and R. R. Thomas: J. Electrochem. Soc. **139**(1992) 810–821.
- X. D. Huang, S. M. Bhangale, P. M. Moran, N. L. Yakovlev and J. Pan: Polym. Int. **52**(2003) 1064–1069.