

Additive 型 Roll to Roll 微細配線形成技術 に向けた光応答性表面処理材料の開発

川上雄介*

Development of photoresponsive material toward fine patterning technology by roll to roll, additive type of process

Yusuke KAWAKAMI*

一般的に電子機器に必要な微細配線を製造するには真空成膜技術・フォトリソグラフィ技術・エッチング技術が用いられる。これらは極めて高い精度と信頼がおける反面、全面成膜した材料を部分的に除去していく Subtractive (除去) 型生産技術である。さらに真空装置など大規模な設備投資が必要であり、また多くの工程で化学物質を消費するため環境負荷が大きい点でも課題があった。

本研究では簡便で低環境負荷な Additive 型配線形成技術の実現を目指し、光応答性表面処理材料の合成によって新たなプリントドエレクトロニクス・めっき配線技術を提案する。合成した光応答性表面処理材料は、金属触媒の捕捉性能、あるいは表面自由エネルギーなど、化学的・物理的特性を光によって制御することが可能になる。合成材料は材料利用効率が極めて高く、極少量の単分子膜相当を表面に加工するだけで様々なフィルム基板を光機能化することができ、またそのフィルム上では、露光部のみの位置選択的な配線が実現した。工程の最適化により、真空プロセス・フォトリソグラフィプロセス・エッチングプロセスのすべてを省略した真の Additive 型工程により $L/S=5/5\ \mu\text{m}$ の微細配線形成に成功した。

Generally, electronic devices require fine metal patterning with vacuum deposition, photolithography, and etching process. While these techniques provide extremely high accuracy and reliability, they are subtractive in nature and cause the removal of material from the substrate once deposited. These manufacturing techniques require large-scale capital investment, as several chemicals are consumed during these processes, leading to problems such as significant environmental impact.

In this research, for realizing simple and low environmental load additive wire form technology, we develop a photoresponsive surface treatment material and apply it to novel printed electronics and plating patterning technology. This synthesized material can control chemical and physical properties of the substrate such as the trapping ability of metal catalyst or surface free energy with photoirradiation. Synthetic materials have high material utilization efficiency, and it is possible to photo functionalize various film substrates by processing an exceedingly small amount of equivalent molecular film on the surface and on the film. This allows regioselective metal deposition on the exposed area to be realized.

We optimized the process and succeeded in forming a fine metal patterning of $L/S = 5/5\ \mu\text{m}$ using a true additive type of a process that eliminates the need for vacuum, photolithography and etching processes.

Key words 光パターニング, めっき, プリントドエレクトロニクス, アディティブプロセス, 有機合成 photopatterning, plating, printed electronics, additive process, organic synthesis

1 はじめに

近年、多様で高性能な電子機器の普及に伴い、薄型・軽量・フレキシブル性への要求も高まりつつある。特に重くて硬いガラス基板に代わってフィルム上に作製されたディスプレイや多様なウェアラブルデバイスが脚光を浴びている。

一般的にこのような電子機器に必要な微細配線を製造す

るには真空成膜技術・フォトリソグラフィ技術・エッチング技術が用いられる。これらは極めて高い精度と信頼がおける反面、全面に成膜した材料を部分的に除去していく Subtractive (除去) 型生産技術である。真空装置などの大規模設備投資を要し、多くの工程で化学物質を消費するため高環境負荷の面でも課題があった。また複数の薬液・高温工程のため、プラスチックフィルム基板の適用にも課題

* 研究開発本部 材料・要素技術研究所

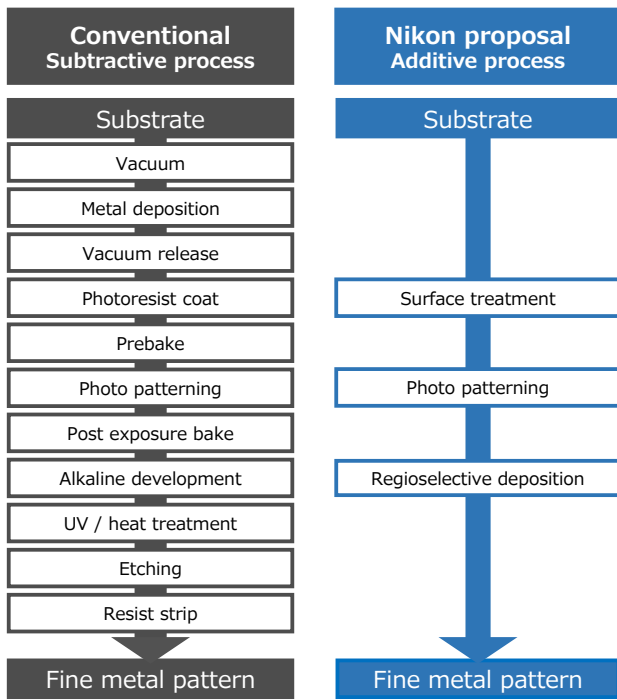


Fig. 1 従来工程と提案する Additive 工程の比較

があった。

当研究所では次世代露光技術開発の一環として、光応用 Additive (付加) 型配線形成技術の研究開発を進めている。本研究の目的は真空・フォトリソ・エッチングを用いない真の Additive 型生産技術の確立である。提案する製造工程を Fig. 1 右側に示した。

光が当たった部分のみに選択的に電子材料が積層される、このような光パターニング技術を確立できれば、Fig. 1 に示されるように、従来必要であった工程を大幅に省略でき、従来技術が抱える課題の克服に寄与できる。多くの材料廃棄や、設備投資、工数・要員を削減することで、環境面、経済面、両面でのエコプロセスが実現し、より多くの方がフォトパターニング技術を手にできると期待する。

我々は、提案技術に実現に向けた光応答性表面処理材料の合成と工程開発によって $L/S=5\ \mu\text{m}$ 以下の微細配線形成に成功した。本稿では我々の取り組みについて報告する。

2 課題とアプローチ

実用化されている Additive 型生産技術として、プリントドエレクトロニクス¹⁾がある。必要な所に必要な材料だけを塗布する材料利用効率の高い手法である。しかし形状や大きさ、精度は印刷版に制限され、積層時の重ね合わせ精度には課題があり、フィルムなどの著しい歪みへの追従は難しい。一方、直描露光技術を用いる場合には高い配線精度だけでなく、積層する際のアライメント精度や、メートル級の長尺配線への応用も可能²⁾である。

印刷以外の真空を用いない Additive 型配線形成手法とし

て、無電解めっき法が知られる。先行研究では NIR, DUV³⁾を用い露光部のめっき下地膜を失活させる手法がある。DUVを適用する場合、レチクル・縮小露光光学系への Haze 発生の課題があり、簡易で低コスト製造への適用は避けたい。i 線対応のフォトリソを用いれば、脱真空工程で容易に線幅 $5\ \mu\text{m}$ 以下の微細配線形成が実現する。このめっき手法は Full-Additive 法と呼ばれるが、実際には現像やレジスト剥離あるいは部分エッチングなどの Subtractive 工程に依存した技術である。

ここで提案する Additive 工程の実現においては、フレキシブルデバイスへの適用に向け、劇的な工数削減と低温化に加え、 μm サイズの描画を目指した i 線領域での直描フォトパターニングへの対応と、印刷技術に匹敵する量産性を期待した光応用 RtoR 製造技術への対応を目指す。

例えば先述の無電解めっきを用いれば、表面電荷制御のみで選択的な金属配線が可能と考える。具体的にはめっきの触媒となるパラジウム (Pd) を捕捉できるような表面を光パターニングすることで、レジストフリー配線工程の実現を提案する。

あるいは選択的にインクが付着する表面を光パターニングすることで、有版印刷の課題を克服したプリントドエレクトロニクスを提案する。輪転型平版印刷技術を応用した迅速で高精度な印刷による配線工程の実現を図る。

これらを実現する光応答性材料について、従来の i 線用光パターニング材料では、ある程度の膜厚が必要となり除去工程が必要だった。今回我々は分子レベルの表面処理で十分な機能が発現する光応答性表面処理材料の合成によって、材料利用効率の高い Additive 型技術の実現を目指した。

3 めっき配線技術と触媒捕捉性の光制御

無電解めっきにおいてはめっき触媒として知られる金属 Pd をパターニングできればよい。基板上で金属 Pd を選択的に捕捉することができれば Fig. 2 に示すように基板表面で次亜リン酸が酸化され放出された電子がニッケルイオンを還元する。すなわち選択的な Pd の捕捉が選択めっきを可能にする。Pd 捕捉能を有する代表的な化学構造としてア

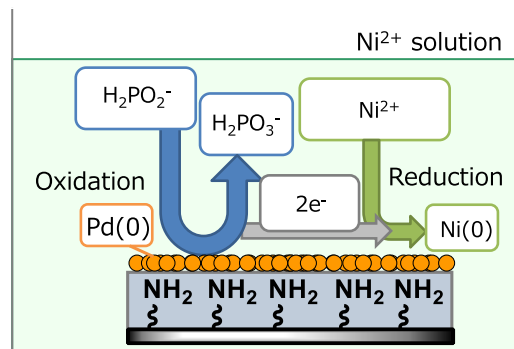


Fig. 2 無電解めっきの金属析出機構

ミノ基がある。

光選択的なアミン生成のため光応答性保護基³⁾の導入を検討した。光応答性保護基が導入された分子は、露光前は化学的に不活性だが、露光することで化学的に活性な分子構造となる。本研究ではアミノ基による触媒の捕捉能の発現を光でスイッチングする。i 線への応答性を付与させるため保護基としてジメトキシニトロベンジルカルバメートを採用した光応答性アミン発生型シランカップリング剤 (NBC-APTAMOS) を分子設計した。アルコキシシリル基を適用することで基板上でのアミノ基および触媒・めっきの密着性が期待される⁴⁾。

NBC-APTAMOS の分子構造と露光による光反応機構⁵⁾を Fig. 3 に示した。NBC-APTAMOS は複雑な組成を必要とせず、光応答性・潜在的な金属捕捉性・基板への密着性などの機能を 1 つの分子が果たす。露光後はめっきの触媒を捕捉するアミノシラン: APTMOS を生成するスキームである。

NBC-APTAMOS はアミンあるいはイソシアネート化合物を用いた一般的な縮合法で合成でき、クロマトグラフィや再結晶等で NMR 純度 99.8% まで高純度化できる。合成した NBC-APTAMOS の分子サイズおよび分光分析による光反応特性の解析を行った。結果を Fig. 4 に示す。Molecular Mechanics 法による計算結果から分子長は 0.5~1.7 nm であり、単分子膜での表面分子密度は数 moles/cm² と見込まれる (Fig. 4 (a))。光反応性保護基の最大吸収波長は 350 nm にあり、光照射による吸収ピークの減衰から、光反応の進行を確認できた (Fig. 4 (b))。また定量的な光反応効率については NMR (核磁気共鳴法) を用い光応答性保護基に由来する化学シフト (7.7 ppm) の減衰 (Fig. 4 (c)) から露光量によって進行する光反応率を解析した。合成材料は光照射で容易に脱保護され、4500 mJ/cm² 照射後は保護基に由来するピークが消失することを確認した。また 300 mJ/cm² 照射で 18%、900 mJ/cm² 照射で 55% が脱保護される反応率であることから、約 2000 mJ/cm² での反応完了が示唆された (Fig. 4 (d))。

次に NBC-APTAMOS を基板上に成膜した光応答性フィルムを作製した。表面処理には浸漬法、スピコート法、ダイコート法など、一般的なウェット成膜法を適用できる。XRR (X線反射率法)、UV を用いて、スピコート膜 (3000 rpm, 30 sec) の膜厚・分子密度を解析⁶⁾したところ、膜厚 > 1.4 nm、分子密度 > 3 moles/cm² と単分子相当の機能性表面を作製できていることを確認した。NBC-APTAMOS を表面処理した基板に対し、Pd 触媒捕捉能および無電解めっきによる選択めっきの検証を行った。

基板表面の光反応性および、Pd の捕捉性能を評価するため露光前後及び触媒溶液への浸漬前後の基板に対して TOF-SIMS (飛行時間型質量分析法) による評価を行った。NBC-APTAMOS に導入された光応答性保護基 (PG) はフラ

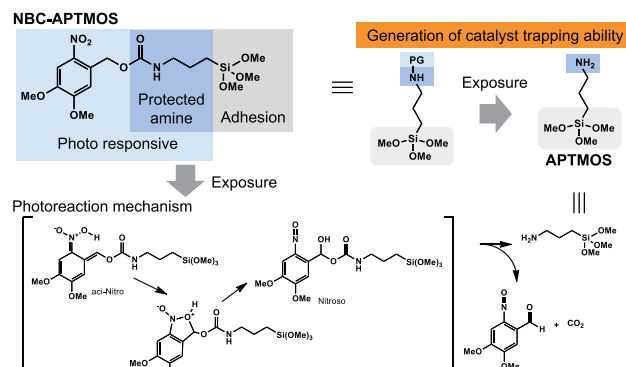


Fig. 3 光応答性表面処理剤

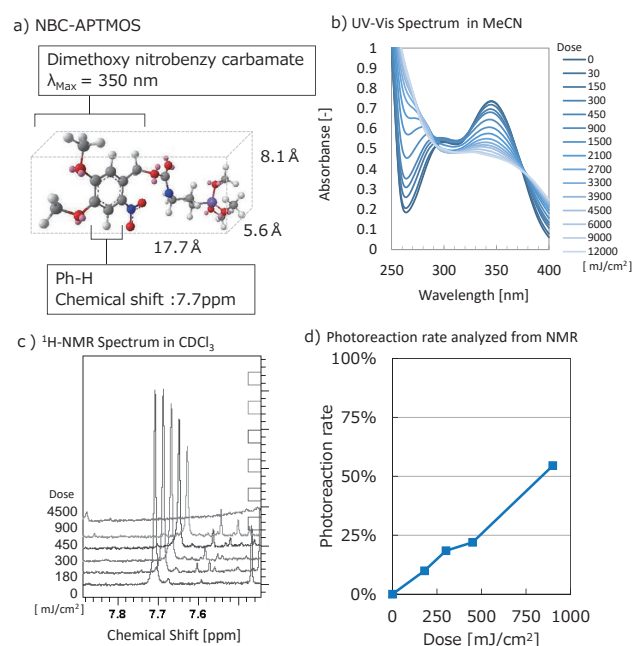


Fig. 4 NBC-APTAMOS と光反応特性

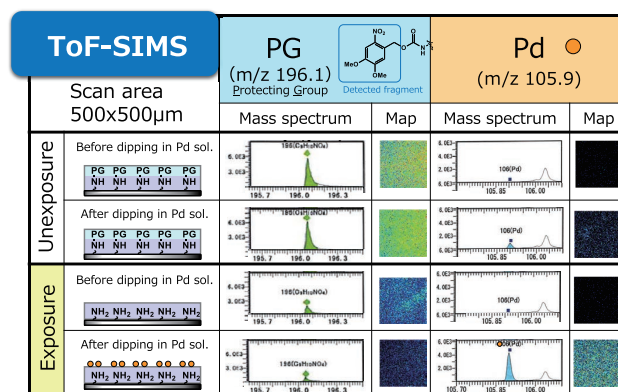


Fig. 5 ToF-SIMS によるマッピング結果

グメントイオン m/z=196.1 として、触媒である Pd は m/z=105.9 として観測される。それぞれの MS ピークおよび、マッピング結果を Fig. 5 に示した。

保護基 PG は露光前 (上 2 段) には十分検出されていたが露光後 (下 2 段) には検出量が著しく減少しており、基板上での光反応による分子構造変化を確認できた。また Pd 浴に浸漬した未露光の基板に対し、露光後の基板上では Pd

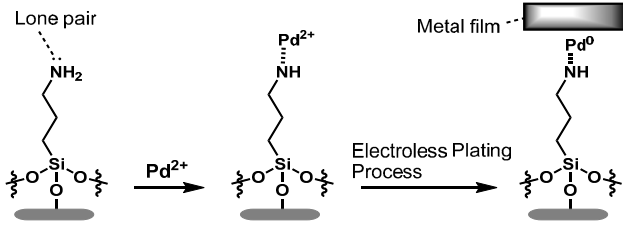


Fig. 6 アミノ基の Pd 捕捉機構

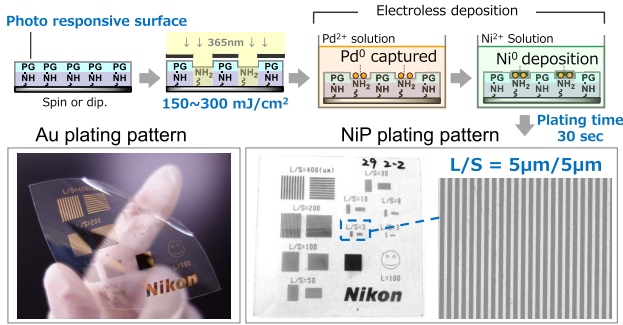


Fig. 7 PET フィルム上での光応用めっきパターン

が多く存在した。これらは NBC-APTMOs が光パターンニングによって露光部分のみにアミンを生成し Pd 触媒を捕捉する光選択性の触媒捕捉力を発現したことを示している。

アミンの Pd 触媒捕捉機構であるが、アミノ基は窒素上の非共有電子対を有するために強力な電子供与基として知られる⁷⁾。この特性は、遷移金属に対する強い配位性を示すため、Fig. 6 のように Pd が錯化した状態で捕捉されることが、主な捕捉機構と考えられる。

このような構造の Pd には触媒活性がないことが知られているが、本検討ではこの錯化した Pd によりニッケルめっき膜の析出を確認できている。この要因としては錯形成に伴わずかに捕捉された金属 Pd また Pd クラスターが触媒活性を有しめっき浴に含まれる還元剤からの電子放出を促すため、錯化した Pd はニッケルめっき浴中でさらに還元され触媒活性を発現したものと考察している。そのため触媒付与工程後の還元処理を必要としない簡便なめっき工程を確立できた。

実際に検証しためっき工程の概要と PET フィルム上に描画した Line and Space = 400 µm ~ 3 µm の解像性評価結果を示した (Fig. 7)。

光応答性基板は単分子相当の膜厚・分子密度でも光応答性と触媒捕捉能を示し 300 mJ/cm² 以下の露光量でも、無電解めっきによる微細な金属配線形成を実現した。NBC-APTMOs は有機無機問わずガラス・フィルムなどあらゆる基板を光機能化でき、無電解めっきによる様々な金属配線を可能とする。例えば PET フィルム上での置換金めっき等を行えば、透明・軽量なだけでなく、耐食性・柔軟性・導電性に優れた金のめっきパターン (Fig. 7 左下) を得ることができる。

本手法は、数分間のめっき時間で配線描画でき良好な生産性であることを確認した。加熱工程は洗浄後の乾燥温度、あるいはめっき (浴温度約 70°C 以下) であり、安価な PET フィルム上での低温工程が実現する。なお Roll to Roll 直描露光装置を用いた検証にも成功しており、高い生産性が期待できる。

4 印刷配線技術とインク反発性の光制御

ここまでの知見を活かし、印刷技術への応用を検討した。印刷は RtoR 製造技術の歴史が長く、ロール紙を用いた輪転印刷機が広く普及している。特に平版印刷は低コストのため多量少量印刷に対応でき、20 m/sec を越える超高速印刷が可能のため新聞などの大量生産にも対応できる。この経済性と生産性に優れた印刷技術を我々の提案するプロセスに適用することを試みた。平版印刷用の版は樹脂とアルミ⁸⁾、あるいは PDMS⁹⁾ など、インク付着力が異なる膜がパターンニングされ、インクが塗分けられることで、印画紙に転写される。すなわち本検討ではフィルム基板自体に異なるインク付着力を示す表面を光パターンニングできれば、露光部への選択的な材料成膜が期待できる。

インク付着力に影響する表面自由エネルギー (SFE) γ を光で制御可能な表面処理材料として 2 つのフッ素化された撥液性官能基を導入した FNBC-APTEOS を設計した。フィルム基板をこの分子で光機能化することで未露光部はインク反発性を示し、光照射により親液化され露光部のみを選択的なインキングが期待できる。設計した分子構造から見積もられる Log P_{o/w} (オクタノール水分配係数) は露光後 9.6 → 0.9 と顕著に変化し、十分な SFE 変化が期待できた。

実際に FNBC-APTEOS を合成・高純度化し、基板への機能性付与を試みた。LCMS で解析した光反応の進行に伴い光機能化した基板の水接触角が低下し、光による SFE 制御が可能であることを確認できた (Fig. 8)。2000 mJ/cm² 照射後、光反応は完了し、PET フィルム上において接触角は 118.8 → 56.8° まで変化した。なお接触角 ≤ 90° とすることでインクの付着力を発現した。成膜条件の最適化でガラスやフィルム基板への緻密な表面処理に成功し、めっき用の NBC と同様単分子膜相当でも十分に機能することを確認した。

次に表面処理した PET 基板を光パターンニングし、SFE の異なるインクを印刷した結果を Fig. 9 に示した。基板の SFE は、フッ素が存在する露光前は $\gamma = 22.4 \text{ mJ/m}^2$ 、露光後はアミノ化され $\gamma = 44.2 \text{ mJ/m}^2$ となる。この表面に対し SFE が近いインクの場合、同様の濡れ特性を期待されるが、SFE だけでは説明できない印刷精度の差異が生じた。そこで露光前後の表面と各インクの SFE に対して Kaelble Uy, Owens/Wendt 理論式に基づき成分分離による解析¹⁰⁾ を試みた。Fig. 9 のプロットにラベルした値は SFE を示し横軸

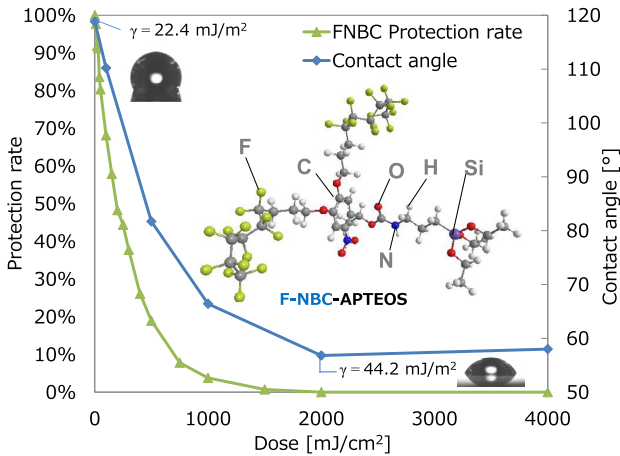


Fig. 8 FNBC-APTEOS と光反応特性

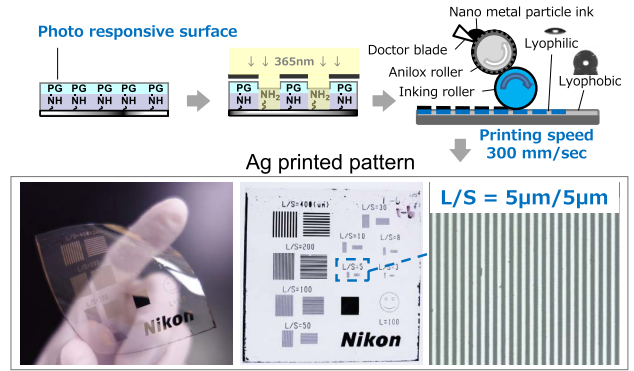


Fig. 10 PET フィルム上での光応用印刷パターン

された黒色液体である。インク内の金属はナノ分散により低融点化され、溶剤の乾燥に伴い、粒子同士が速やかに融着される。室温～150℃程度の低温焼結によって金属光沢を発生し、高い導電性を示すことを確認した。

本手法では、光パターニング技術と輪転印刷を組み合わせることで、精細性と迅速性を両立した新たなプリントドエレクトロニクス技術が実現した。輪転機を用いて基板全面にインキングを行い、版の役割は光パターニングした基板自体が担う。これにより、露光部のみを選択的なインク塗布が可能となり、印刷版に制限されない無限長のパターンや、直描露光技術を用いることで高いアライメント精度に対応することが期待できる。従来の輪転印刷で必要だった製版工程（Subtractive 工程）を必要としないため少量多品種製造への対応にも期待できる。

5 まとめ

本研究では、露光部への直接配線描画という革新的な光応用技術と、それを実現するユニークな光応答性表面処理材料を提案した。めっき・印刷に適したこれら材料は1分子相当の厚さで化学的・物理的特性を十分に発現可能であるため、材料の利用効率は極めて高い。光パターニングした表面に対し、めっき・印刷材料を必要な部分にのみ成膜することに成功した。

本研究の成果は真空プロセス・フォトリソグラフィプロセス・エッチングプロセスのすべてを省略でき、工数削減や製造装置の投資コスト削減に大きく貢献できる。極めて簡便でありながら高精細かつ低環境負荷を実現する次世代 Additive 型生産技術の可能性を示している。

本技術の実用化には、本生産技術に適しためっき液・インク材料、その工程の最適化が必要と考えており、今後も材料・工程開発を継続し、真の Additive 型生産技術の確立に努めたい。

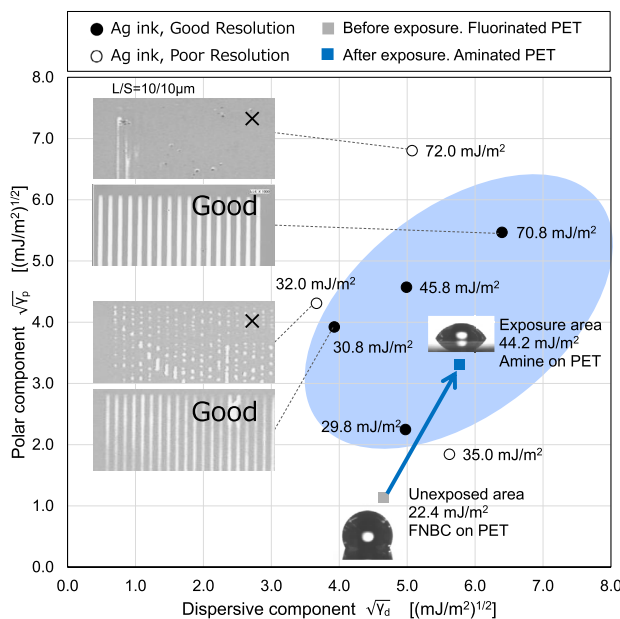


Fig. 9 インク・基板のSFE成分分離結果

はその分散成分の平方根 $\sqrt{\gamma^d}$ 、縦軸は水素結合性を含む極性成分の平方根 $\sqrt{\gamma^p}$ を示す。SFEが同程度のインクであっても解像性が大きく異なり、黒丸でプロットしたインクは良好な解像性を示した。それらインクのSFE成分 $(\sqrt{\gamma^d}, \sqrt{\gamma^p})$ は、露光後にアミノ化したPET表面のSFE成分 $(\sqrt{\gamma^d}, \sqrt{\gamma^p})$ と近く、いずれのインクも青い円の中に分布することが分かった。

SFEおよびその成分分離結果を指標に45.8 mJ/m²のインクを選定し、印刷機構の最適化を図った。簡単な一本ローラーでインキングした場合、インク量制御が難しいが、Fig. 10のようにアニロックスローラー・インキングローラー・ドクターブレードの機構を持つ印刷機であれば、再現性が向上し、良好な解像性で印刷パターンを得ることができた。本検証では印刷速度300 mm/secでのL/S=5 µmの微細配線に成功しており、高い生産性を確認できた。

なお今回用いたナノメタルインクはAgナノ粒子が分散

6 謝 辞

本研究開発において、ご支援ご指導いただいた方々、本材料の開発及び評価・探求にご協力いただいた全ての方に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Berggren, D. Nilsson and N. D. Robinson: *Nature Materials*, **6** (2007) 3-5.
- 2) Y. Kito, M. Hori, Y. Hayashida, T. Suzuki, H. Komiyama, T. Watanabe, T. Kurashige, M. Kato and K. Nara: *Journal of SID*, **25** (2017) 411-420.
- 3) Walter J. Dressick and Jeffrey M. Calvert: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 5829-5839.
- 4) Jamila Jennane, Tanya Boutros and Richard Giasson: *Canadian Journal of Chemistry*, **74** (1996) 2509-2517.
- 5) James F. Cameron and Jean M. J. Frechet: *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1993) 4303-4313.
- 6) Frank Caruso, Dirk G. Kurth, Dirk Volkmer, Michael J. Koop and Achim Müller: *Langmuir*, **14** (1998) 3462-3465.
- 7) Lina Xu, Jianhui Liao, Lan Huang, Danlin Ou, Zhirui Guo, Haiqian Zhang, Cunwang Ge, Ning Gu and Juzheng Liu: *Thin Solid Films*, **434** (2003) 121-125.
- 8) A. Nagashima: *Journal of Printing Science and Technology*, **40** (2002) 33-37.
- 9) Veronique Lanet and Alessandro Gandini: *TAGA Proc (Tech Assoc Graphic Arts)*, **2** (1995) 1182-1193.
- 10) M. Saito, M. Hayashi and A. Yabe: *Journal of Japan Oil Chemists Society*, **28** (1979) 328-333.