

自己集積化による 機能性薄膜形成技術と、 イオン液体を利用した 電解めっき法

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻では、新たな機能性薄膜の形成に利用できる基礎研究に取り組んでおり、中でも自己集積化単分子膜の評価測定に力を入れている。基板の物理的特性を変化させることなく、耐食性や耐摩耗性を付与できる表面処理技術として注目されており、今後エレクトロニクス産業をはじめとするさまざまな分野での活躍が期待されている技術だ。

さらに、イオン液体を利用した電解めっき法の研究にも取り組んでおり、合金皮膜の形成に成功している。イオン液体は、一般的な水溶液では不可能といわれていた中低温領域でのめっきを実現すると期待されており、水素発生のないめっき浴として注目を集めている。これら2つの表面処理技術について、杉村博之教授、邑瀬邦明教授より話をうかがった。



京都大学大学院
工学研究科材料
工学専攻
教授 工学博士
杉村 博之氏



教授 博士(工学)
邑瀬 邦明氏

有機分子の単分子膜を 構成する自己集積化技術

自己集積化単分子膜は、SAM (Self-Assembled Monolayer) と呼ばれている薄膜だ。基板表面に有機分子の単分子膜を形成する技術で、基板表面と有機分子の化学反応を起こすことで、

有機分子の単層膜を形成させることができるという。ニッケルや金など、さまざまな金属を酸化還元反応させることで析出させているめっき法とは異なる化学反応を利用した膜形成を行っているため、膜厚 10nm 以下の薄膜形成を実現するだけでなく、密着性

を持たせられることも大きな特徴となっている。

単分子膜が形成された段階で膜成長が自動的に停止するプロセスとなっており、分子レベルの皮膜を形成するにもかかわらず、精密なプロセス管理によって膜厚制御する必要が無い。めっ

きをはじめとする一般的な表面処理方法のように、反応温度や溶液温度、pHなどを管理し、反応させる必要なしに、正確に膜厚を制御することが可能だ。さらに、吸着される単分子が入り込む隙間があれば、どのような箇所でも皮膜形成が可能になるため、細孔の内壁や凹凸のある表面に対しても一様な単分子膜が作れるという。

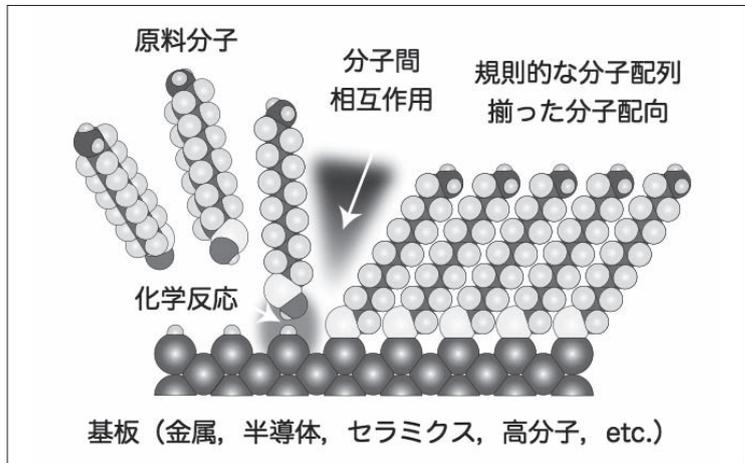
同研究室では、自己集積化単分子膜の評価をメインに、分子密度の測定や形成された単分子膜が規則正しく形成されているかに焦点を当てた研究を行っている。現在は高分子表面に自己集積化単分子膜を形成することに力を注いでいるという。

「高分子材料は、金属や半導体などとは異なった性質を持っており、表面の状態が不安定な材料であるため、単分子膜が形成されているか特定することが難しい。さらに、基板表面がソフトマテリアルで流動性材料となっているものもあるため、それらの材料にどうやって単分子膜を形成させていくかが、今後の課題となっている」と杉村氏は語っている。

自己集積化技術を利用した機能性薄膜の作製

自己集積化単分子膜は古くから利用されている技術で、中でもシランカップリング反応による単分子膜形成が有名だ。無電解金めっきで利用されるパラジウム触媒を担持させることのできる単分子膜を作製することも可能で、市販薬も販売されている。

「単分子膜を利用した場合、腐食防止や潤滑性向上、耐剥離性



化学反応によって基板表面に作製される自己集積化単分子膜

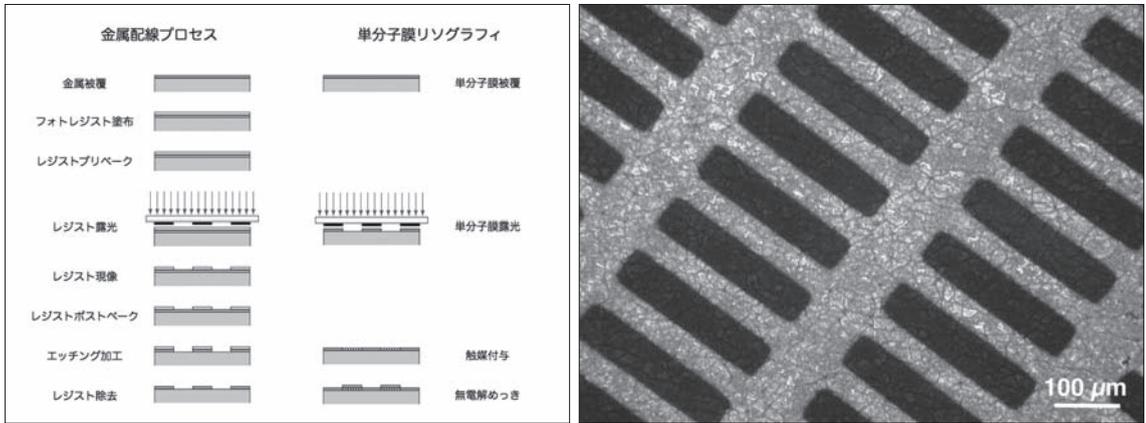
といった用途でどのような効果があるのか、相談を受けることが多い。学会レベルでは、利用価値の高い技術として研究が進んでいるが、生産現場で再現しようとした場合には失敗するケースが多く、単分子膜の挙動改善をはじめ、利用用途についての相談が企業から持ちかけられる。特に金型の離型性向上や基板表面への防汚性付与などの目的で注目されており、官能基の種類によってどのような効果が付与できるのか研究が進められているのが現状だ」と杉村氏は語っている。

自己集積化単分子膜の利用価値はこれからも向上していくと見ており、ハイドロカーボンの単分子膜を作製することによって、基板表面の固体潤滑性を向上させる目的を付与させることを考えている研究者や企業もあるという。機械部品で利用されている潤滑油は、人体への影響や廃液の処理問題など、有害性が問題となっており、できるだけ利用しないことが求められている。そこで単分子膜を利用することによって、部品材料の寿命を引き伸ばすこと

が考えられている。

さらに、表面形状の変化が極めて小さい特徴を生かした単分子膜の利用も注目されているという。化学的に見た場合には表面に存在する材料が変化していることになるが、物理的には変化を感じられないような薄膜形成ができるからだ。最表面の形状を変化させずに機能性を付与させることが可能な表面処理技術で、マイクロマシンのように微小物体であっても、立体形状に与える影響を最小限に抑えることができる技術としても期待されている。

また、基板表面に存在する特定の材料と反応する有機分子を利用することで、選択的な表面処理も可能だ。例えば、シリコンとは反応するが、酸化シリコンとは反応しない有機分子によって作製された単分子膜の上にパラジウム触媒を担持させることで、金めっきを特定の箇所だけに析出させることができるようになる。金属配線などのパターン形成の作成プロセスで利用されているレジスト膜が不要となるため、エレクトロニクスをはじめと



単分子膜を利用した金属配線技術

する微細加工の材料として利用することが考えられている。

半導体製造のリソグラフィ技術も高度になっており、回路形成するだけではなく、部品を基板に載せていく技術研究が盛んに行われているのが現状だ。トランジスタをはじめとする半導体部品をナノ粒子で作ることができれば、自己集積化単分子膜の官能基を利用して、選択的に部品を基板に載せられるようになると期待されている。電荷をストレージする分子や発光する分子など機能性分子の研究が進んでおり、より効率的な半導体装置の製造で効果を発揮すると見られている。

一方、単分子膜であるデメリットとしては、傷が付いてしまうと皮膜が容易に破壊されてしまうことが挙げられる。めっきなどの薄膜形成技術では、バルク状の皮膜が形成されているため、破壊はゆっくりと進行していくことが特徴的で、前兆状態を確認することができる。しかし、自己集積化単分子膜では、皮膜の破壊が基板表面から付着した材料が完全に剥離してしまう状況を指すため、利用するアプリケーショ

ンもそのデメリットを考慮した工夫や採用が重要になるという。

AFM を利用した マイクロパターン形成技術

自己集積化単分子膜を利用し、マイクロパターンを形成することが考えられており、そのために必要となるリソグラフィ技術の研究も重要だ。現在、フォトレジストを紫外線露光する光リソグラフィや、スクリーン印刷技術を利用したスクリーン印刷法などが採用されているが、同研究室では原子間力顕微鏡 (AFM) で利用されている導電性の AFM プローブを利用する方法を開発している。

AFM プローブに電圧を加え、基板表面に陽極酸化反応を促進させる方法で、表面改質によってパターニングができることが特徴だ。陽極酸化によって形成された酸化膜のパターンをフッ酸でエッチングすると 2nm 程度の凹みが形成されるという。

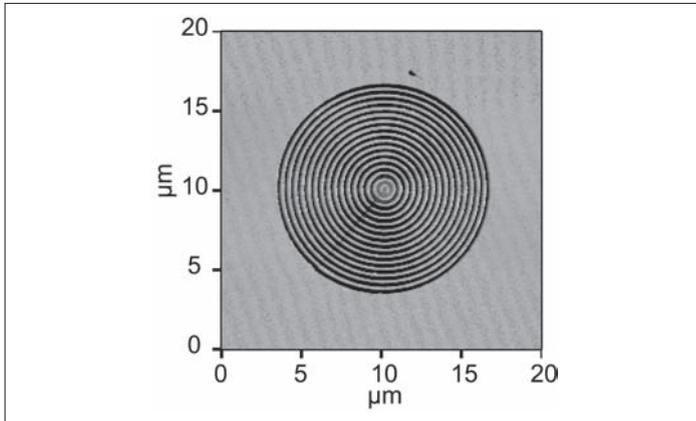
「この方法では、10～20nm の太さの線を描くことが可能だ。現在、エレクトロニクスのプロダクトでは、10～20nm の線が採用されており、大型装置を導入して

研究が進められている。この方法を採用することで、大掛かりな装置を導入しなくても研究環境を作ることができる。また、10nm 以下の線を描くことも可能だが、時間経過と共に AFM プローブの先端がすり減ってしまうため、10～20nm のパターン形成の再現で効果を発揮する」と杉村氏は語っている。工場で利用される大量生産用途では、専用装置を導入する必要があるが、試作や研究などの目的では大きな効果が得られると期待されている。

また、自己集積単分子膜と組み合わせることで、エッチングした箇所に対して選択的に無電解めっきすることも考えているという。金属被覆を先につける場合と比べて、工程数を減らせるだけでなく、利用する材料のコストも削減できる手法として期待されている。

水溶液とは異なる条件での めっきを可能にする イオン液体

同研究室では、自己集積化単分子膜の他に、イオン液体を利用した電解めっき技術の研究にも取り組んでいる。イオン液体



AFMプローブを利用して形成されたパターンニング

は、常温溶融塩や室温溶融塩とも呼ばれる材料で、室温で液体の状態となるイオン性化合物だ。電位窓が広いことも特徴で、アルミニウムや希土類金属などのイオン化傾向が高い金属のめっきを可能にする溶媒として注目を集めている。

さらに、電位窓の広さは、水溶液によるめっき法とは異なり、プロセスにおいて水素が発生しにくいことを意味する。一般的に水溶液を利用しためっきでは、還元反応によって金属の析出と同時に起こる水素の発生が問題となっている。発生した

水素がめっき皮膜に影響を与える可能性があるため、水素発生を抑制することができる溶媒として、イオン液体を利用したプロセスに期待が集まっている。

イオン液体の他にも水素発生を抑制できる溶媒はあり、エーテル類やニトリル類などの有機溶媒が挙げられるという。しかし、これらの材料は、高い揮発性を持っていることや高温環境下で発火する可能性があるため、中低温領域以上の環境で利用することは難しい。イオン液体は一般的なイオン性化合物と同様に電気相互作用が非

モリコーは、
全ての表面処理業を
支援できるサービスマネジメントです。



森幸鍍金材料株式会社

事業本部
〒143-0003 東京都大田区京浜島2-2-3
TEL. 03-3790-1081
FAX. 03-3790-8556
E-mail: mpmate@mb.kcom.ne.jp
ISO14001、ISO9001:2000を、
中央鍍金工業協同組合員として認証
取得いたしました。

一般的性質

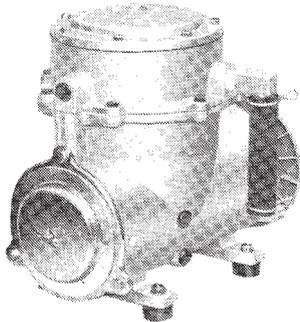
- ▶ 中低温域においても、(1) 難揮発性と (2) 難燃性を有し取り扱いが容易
- ▶ 化学的/電気化学的に安定である

本研究で使用したイオン液体

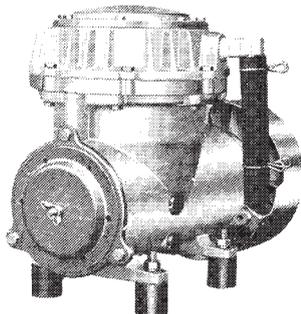
| | TMHA-Ti ₂ N (TMHA-TFSI) trimethyl- <i>n</i> -hexylammonium bis(trifluoromethyl)sulfonyljamide J. Sun et al. (1998) | EMI-Ti ₂ N (EMI-TFSI) 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonyljamide P. Bonhôte et al. (1996) | H ₂ O |
|-------|--|---|----------------------|
| 融点 | 28 °C | -16 °C | 0 |
| 粘性 | 153 mPa s (25 °C) | 28 mPa s (25 °C) | 0.89 |
| 比重 | 1.33 g cm ⁻³ (20 °C) | 1.52 g cm ⁻³ (22 °C) | 1.00 |
| 電気伝導度 | 0.43 mS cm ⁻¹ (25 °C) | 8.4 mS cm ⁻¹ (25 °C) | 6.4×10 ⁻⁵ |

広く利用されている水と、イオン液体の違い

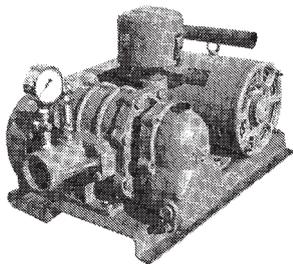
*Oil free
Maintenance free
Low Noise*



ダイヤモンドブロワ
MD-30, 40, 60型



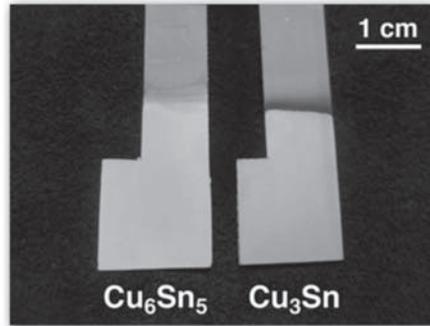
ダイヤモンドブロワ
MD-80C, 100C型



ロータリブロワ
TSS型, TSA型

めっき材料総合商社——
株式会社 西山倭次商店
東京都墨田区立花5-1-3
TEL 03 (3613) 1621 (代)

◆ 各金属間化合物の外観



- ▶ Cu₃Sn 相は青みがかったり
- ▶ Cu₆Sn₅ 相のスペクトルは金属 Niのものに近い

色合いの異なる銅-スズ合金めっき

常に強く、難揮発性や難燃性の性質を持っているため、有機溶媒と比べてめっきの作業環境に影響を及ぼす可能性が低い材料としても注目されている。

「イオン液体には、有機窒素化合物が広く利用されており、イミダゾリウムや脂肪族アンモニウムが一般的だ。その他にも周期表上で窒素の下に位置するリンを利用した材料も知られており、6フッ化リン酸イオンなどによって構成されたものもある。我々の研究室では、融点が28℃のTMHA-TFSIや、-16℃のEMI-TFSIを利用しており、100～200度という中低温領域で反応させられることも特徴だ」と邑瀬氏は語っている。

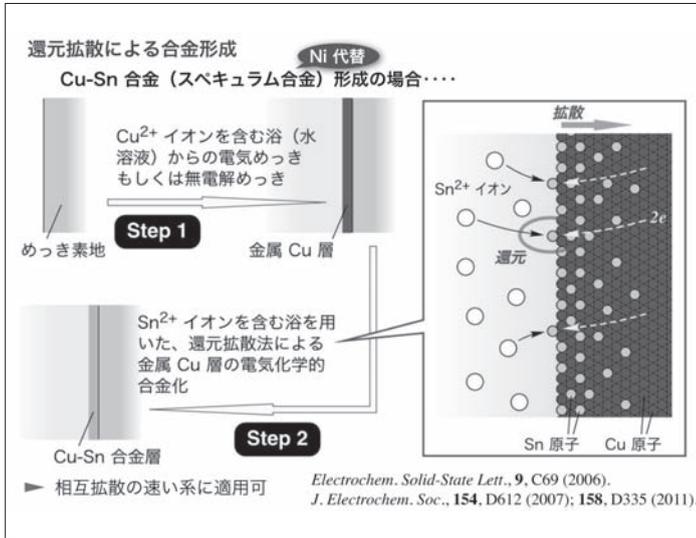
水溶液や有機溶媒でも中低温領域の環境を作り、めっきの反応速度を加速させる方法はあるが、圧力釜を利用する必要性や、発火する危険性があるため、実際のプロセスで利用することは困難であった。今後、

イオン液体によって、今まで不可能といわれていためっき技術の実現が注目される。

イオン液体が可能にする合金形成技術

イオン液体はめっき環境を改善するだけではなく、合金形成にも利用できると期待されている材料だ。同研究室では、銅-スズ合金めっき膜を作製するだけではなく、熱力学に基づく膜組成のコントロールにも成功しているという。

銅-スズ合金は「白色青銅」や「スペキュラム合金」と呼ばれており、銀白色の外観を持っていることが特徴だ。金めっきやクロムめっきの下地に利用されているニッケルめっきの代替材料として注目されており、合金相の組成には、Cu₃SnとCu₆Sn₅の2種類があるという。特にCu₆Sn₅のみで構成された合金は、ニッケルに近い色調を持つことが反射スペクトルの測定で確認されているため、選択



還元拡散法を利用した銅-スズ合金の作製法

的に形成させる技術が求められている。また、リチウムの電解浴に入れて電位を下げると、リチウムが挿入されることが確認されており、組成の制御によって、より効果的なリチウムイオン電池の電極材料となることが期待されている。しかし、一般的な水溶液を利用しためっき法で組成が制御された Cu₆Sn₅ を形成することは難しいという。

「我々が開発したプロセスでは、Cu₆Sn₅ 合金を還元拡散によって形成する方法を利用している。あらかじめ作製された銅めっき膜にスズを表面からの拡散によって分布させる方法で、単一の金属イオンを含むめっき浴で合金皮膜を作ることが可能だ」と邑瀬氏は語っている。

金属原子を銅皮膜中に拡散させる方法は、70～90℃の水溶液中でも起きることは確認されているが、反応速度が遅く、利用されることは少なかったという。一方、イオン液体を利用することで、反応温度を中低

温領域にまで引き上げられるため、現実的なプロセス速度での Cu₆Sn₅ 合金の形成が可能になると期待されている。銅とスズの相互作用を利用した手法でもあるため、電位をコントロールすることによって、Cu₃Sn 合金を形成することや2種類の合金を組み合わせた皮膜を作ることが可能だ。スズの参照電極に対して5mVの電位を加えると Cu₆Sn₅ の組成になり、20mV にすると Cu₃Sn の組成となることが分かっており、用途に応じて簡単に組成比を変えることができるという。

さらに、銅-スズだけではなく、銅-亜鉛の合金形成にも利用できると考えられている。このことから相互作用のある原子を組み合わせた合金皮膜や、今まで困難であった合金の形成にイオン液体が利用できると注目を集めており、大きな期待とともに将来が楽しみな技術といえよう。

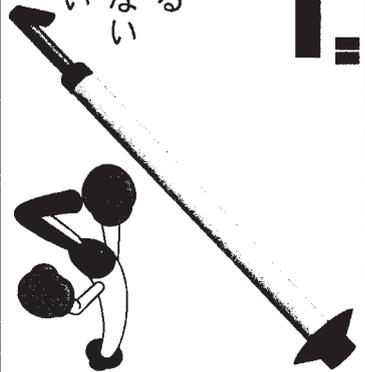
クロムメッキ専用

スベキュラム合金

- ・高速めっき、長尺物に最適
- ・通電性 従来品の約5倍 (当社比)

特長

- ・末端まで通電が良い
- ・低電圧で大電流を流せる
- ・めっきのバラ付きが少ない
- ・アノードの消耗が少ない
- ・付き廻りが良い



kano

株式会社 加納製作所

〒442-0016 豊川市美幸町1-60

TEL (0533) 86-2226

FAX (0533) 89-0726