

金属シェルを有する高導電性ポリマー

独立行政法人 物質・材料研究機構 MANA 研究者 川喜多 仁

1. はじめに

現在、次世代エレクトロニクス機器に向けた材料開発が世界中で精力的に行われており、筆者が所属する研究ユニットもまた、関連の研究に積極的に取り組むグループの一つである。こうした中で、我々が研究対象の一つとして注目していたのが、3次元LSIの縦型配線やフレキシブルデバイスの電極に活用できる導電材料である。このような配線・電極には、銅やアルミニウム、タングステンといった既存の金属系材料を用いることが多く、一見すると簡単に作れるもののように思われがちであるが、実際にはそうではない。高周波導電性や柔軟性などの新たな材料特性を満たすことが必要であり、デバイスの微細化や複雑形状化などへの要求が厳しくなっている当該分野では、電極の作製技術もその要求を満たすデバイスに対応できる相応の発展が要求されている。加えて最近では、CVDやスパッタのような高価な真空装置やクリーンルームを用いることなく低コストで製造できることの重要性が増しており、近年の次世代エレクトロニクス機器に向けた材料開発では、半導体などのデバイス主要部の研究と同様に、高性能な電極を簡便かつ精密に描画できる導電材料の電極形成技術の開発が重要視されている。つまり、配線・電極の形成技術こそが次世代エレクトロニクスが産業として確立できるか否かの鍵を握っていると言っても過言ではない状況にある。

本稿では、こうした3次元LSIの縦型配線やフレキシブルデバイスの電極のための導電材料研究の中で、最近、我々の研究グループが開発に成功した電極形成技術について紹介する。本技術は、紫外線を効果的に活用して導電性ポリマーの核(コア)を金属の殻(シェル)で覆われた高導電性ポリマーを生成させる手法であり、従来技術よりも簡便かつ短時間に高性能な電極材料が得られるところに最大の特徴を有している。また、技術的に見ても、更なる発展の余地が大きいことから、今後のデバイス電極の作製研究において、シーズとなりうる技術として注目を集めている。

2. 高導電性ポリマー電極の開発

図1に、我々が開発に成功した高導電性ポリマー電極の、電子顕微鏡像と構造モデルを示す。大きな特徴は、導電性ポ

リマーの一種であるポリピロールの表面が金属(銀)の殻(シェル)に覆われた微細構造を有する粒子およびその凝集体となっているところにある。この材料の導電率は $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、市販の導電性ポリマー単体のものよりも2桁高く、一般的な金属と同程度の値を示す。これは電極に流れる電流が、ポリマーの表面を覆う高導電性の金属に優先的に流れることが可能で、その電流パスに抵抗値を高める障害因子が少ないためである。

このように、我々の高導電性ポリマー電極の性能的な優位性は、微細構造の特異性によるところが大きい。そして、この特徴的な微細構造を有する電極の作製技術にも、もう一つの優位性がある。従来の手法によって同様な構造を得るためには、まず導電性ポリマーを作製した後、その表面をめっき等によって金属で被覆する複雑な工程を経なければならなかった。あるいは、化学反応により導電性ポリマーと金属を同時に形成する場合にも、従来の手法では、金属が導電性ポリマーを覆う本研究成果における微細構造とは逆の、導電性ポリマーが金属を被覆する構造になってしまうことが問題であった。

図2に、本研究で得られた高導電性ポリマー電極の作製方法を示す。作製方法は、上述の化学反応による作製方法に基づく方法であり、薬液(アセトニトリルなど)に、金属カチオン(プラスイオン：本研究では銀を用いた)、有機モノマー(ピロールなど)、ドーピングアニオン(マイナスイオン：硝酸イオンなどで、金属カチオンの出発原料でもある硝酸銀に由来する)を注入し、十分に溶解させたあと、紫外線などの光(電磁波)を照射する。重要なのは、この照射プロセスで、光で直接的に反応イオンをエネルギー励起する本手法では、溶媒加熱などに基づく従来法とは異なる経路で化学反応を進展させることが可能となり、シングルステップで、ポリマーをコア、金属をシェルとする微細構造の電極を形成することができる。形成過程の詳細を図3に示す。薬液中では、まず最初に導電性ポリマーと金属が通常の酸化還元反応により形成される。この時、生成した導電性ポリマーに更なる光が照射されると、ポリマー内部に電子とホールが生成する。ここで生成された電子は薬液中の金属カチオンと還元反応を起こして導電性ポリマー表面に金属シェルを析出させる役割を果たす。他方、ホールは薬液中の有機モノマーおよびドーピングアニオンと酸化反応を起こし、導電性ポリマーの重合を促進させる役割を果たす。つまり、一連の過程で光には、還元

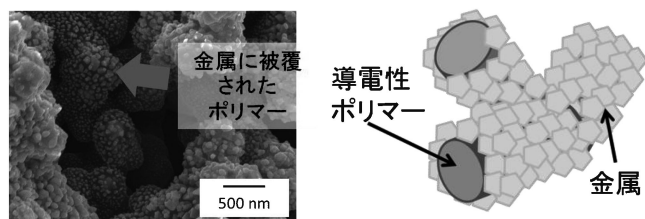


図1 金属(銀)粒子に被覆された導電性ポリマー(ポリピロール)の電子顕微鏡像と構造モデル。

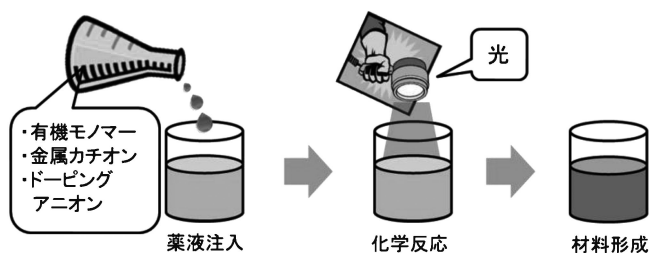


図2 金属シェルに被覆された導電性ポリマーのシングルステップ化学反応を含む形成過程。

析出反応を誘起するだけでなく、反応そのものを促進する効果があると考えられる。したがって、導電性ポリマーのコアと金属シェルの析出反応に対する紫外線照射の影響を、反応の誘起と促進の両面に対して効果的に活用した本研究の手法には、上述したような導電性の優位性だけでなく、電極形成に要する時間でも従来技術に対する優位性が確認されている。例えば、金属シェルに覆われた導電性ポリマーの形成速度 ($> 40 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$) は既存の銅のめっきやタンゲステンのCVDと比べて10倍以上早い。この時間的な優位性は、本手法の簡便性なども考慮すると、実際的には反応時間以上の価値があると思えることも可能である。

最後にもう一点、本手法の簡便性や時間的優位性以外の特徴として、汎用性の高さについてもコメントしたい。というのも、最近の研究では、本研究で作成する高導電性ポリマー電極は、プラスチックを始めとする一般的に表面エネルギーの低い基材との密着性が高く、基材の折り曲げに対しても高い追従性を示すことが明らかとなっている。これらの特徴は、工業的に非常に重要な意味を持っており、低コスト化や

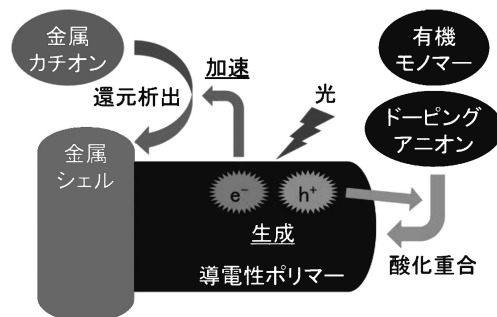


図3 光加速効果による金属シェルに被覆された導電性ポリマーの形成反応。

高品位化、大量生産、歩留まりの向上などを進めていく上で有望な特徴と思われる。

3. 今後の展望

金属シェルを有する導電性ポリマーに関する今後の研究方針として、材料特性のさらなる向上とエレクトロニクスデバイスへの応用が挙げられる。しかし、本技術に関する研究は、まだ始まったばかりであり、先述したように更なる発展の余地が多く残されている。研究を詳細に詰めて進展させれば、さらなる展望も開けていくことだろう。こうした考えから、筆者らは、基礎的な面では、金属シェルを有する導電性ポリマーの形成反応に影響を及ぼす主因子を明らかにする研究、応用的な面では、実際にデバイスに対応させた配線や電極の作製プロセスに関する開発を中心に研究活動を継続しており、当該技術を次世代エレクトロニクスの鍵を握る電極形成技術へと発展させたいと考えている。

文 献

- (1) J. Kawakita and T. Chikyow: Japan. J. Appl. Phys., **51** (2012), 06FG11.
- (2) 川喜多仁, 知京豊裕: PCT/JP2012/069236, 2012年7月29日.
- (3) 日経産業新聞記事, 2011年10月4日. (2012年9月11日受理)
(連絡先: 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)