

課題番号 06-B03

平成20年度シーズ発掘試験（発展型）研究報告書


報告日：平成21年4月16日

技術分野 61


課題名：半導体パッケージ用高分子基板の光触媒結晶薄膜による表面改質

研究期間：平成20年7月4日～平成21年3月31日

1. 担当コーディネータ

| | | |
|--------|-----------------------|---|
| 氏名（役職） | 田草川 信雄（科学技術コーディネータ） |  |
| 所属機関名 | 国立大学法人 信州大学 産学官連携推進本部 | |
| 連絡先 | 所在地 | 〒380-8553 長野市若里 4-17-1 |
| | TEL/FAX | 026-269-5642/026-269-5641 |
| | E-mail | takusaga@crc.shinshu-u.ac.jp |

2. 代表研究者（代表研究者のみ記入してください。）

| | | |
|--------|-----------|---|
| 氏名（役職） | 手嶋 勝弥（助教） |  |
| 所属機関名 | 信州大学工学部 | |
| 連絡先 | 所在地 | 〒380-8553 長野市若里 4-17-1 |
| | TEL/FAX | 026-269-5556/026-269-5550 |
| | E-mail | teshima@gipwc.shinshu-u.ac.jp |

3. 共同研究者（JSTと委託研究契約を締結した共同研究機関の場合のみ記入してください。）

| | |
|--------|---------|
| 氏名（役職） | |
| 所属機関名 | |
| 連絡先 | 所在地 |
| | TEL/FAX |
| | E-mail |

4. 試験研究の結果報告

(1) 試験内容

本試験のもととなるシーズ発掘試験では、光触媒特性をもつチタン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩結晶およびその薄膜の作製に成功している(H17~19 シーズ試験)。いずれも高分子基板を直接改質できない弱いエネルギーの紫外光照射下で光触媒特性を発現し、物質表面を改質できた(水滴接触角 $110^{\circ} \rightarrow 5^{\circ}$ 以下に変化)。この成果をもとに、本試験では下記3つの課題に注力した。

(課題1) 光触媒結晶薄膜形成：当初予定に変更はなく、すべて実施できた。

試験目的：ワイドバンドギャップ化合物であり、育成実績のあるチタン酸塩、ニオブ酸塩およびタンタル酸塩結晶の光触媒特性向上をめざし、最適結晶薄膜種を最低1種選定する。特に、表面積の増大と高品質化に注力し、バンドギャップ改変なども試みる。

試験内容：NaCl や KCl などを用いた環境調和型フラックス法にて、出発原料組成や温度条件を制御することで上記さまざまな複酸化物単結晶のナノサイズ化に成功した。ただし、透明な光触媒単結晶薄膜を作製できるほど小型化(数~数十 nm)できなかった。そこで、育成したさまざまな複酸化物結晶のうち、層状構造をもつ六ニオブ酸カリウム結晶に層剥離などの化学的処理を施すことで、目的サイズのニオブ酸塩系ナノシートやナノチューブを作製できた(図1；目的結晶種として選定)。その結果、表面積が格段に増大(5 から $222 \text{ m}^2/\text{g}$ へ)し、光触媒作用を利用した有機物分解効率を大幅に向上できた。さらに、フラックス育成した光触媒ナノ結晶に大気圧窒素プラズマを照射することで、結晶中に窒素を導入でき、窒素に起因する不純物準位を作成できた。それにより、光触媒結晶のバンドギャップを変化させることにも成功した。

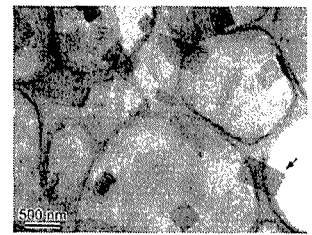


図1 光触媒ナノシート

(課題2) 高分子基板表面改質と特性評価：一部当初予定を変更(光のみの改質実験を追加)した。

試験目的：紫外光照射下で光触媒結晶を介して、エポキシ系高分子基板表面を改質する(水滴接触角測定、組成分析、顕微鏡観察)。さらに、表面改質した基板に無電解銅メッキを作製し、その密着性を評価する。特に、短時間で効率的に表面を改質できる条件を探索し、現行と同程度の特性獲得をめざす。

試験内容：はじめに、上記半導体パッケージ用基板を真空紫外(VUV)光のみで処理したところ、現行の酸処理同様の効果が期待できる結果となった。そこで、課題1の最適化と平行して、VUV光のみの実験を追加した。その結果、VUV光による表面改質実験にて、条件を最適化することで高分子基板表面の組成や形状を変化させることに成功した。光改質することで水滴接触角=約 25° 、 R_a =約 250 になった。光触媒結晶層を利用した場合、VUV光のみの場合と比べて水滴接触角値に大差はないが、表面粗さは大幅に低下した(R_a =約 150)。この基板に無電解銅メッキを施したところ、その密着強度(ピール強度)は 300 gf/cm となった。

(課題3) 結晶薄膜の大面積化：当初予定に変更はなく、すべて実施できた。

試験目的：最適化した結晶種にて薄膜の大面積化(2インチ)を試みる。

試験内容：課題1で選定したナノシート・ナノチューブをペースト化し、スピンコートすることで、2インチウェハー(サファイア、石英ガラス)への成膜を実現した(ペーストとコーティング条件の最適化実施)。さらに、課題2の表面改質試験を実施し、小面積時と同様の結果が得られた。

(2) 得られた成果

①もとの成果：チタン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩結晶およびその結晶薄膜の創成

本試験成果：上記光触媒結晶のナノサイズ化による透明薄膜化と高分子基板表面改質への応用

②研究データ・試作物：処理能力 2 inch/0.5 h, 親水化度 25° (水滴接触角値), 粗面化 250 nm(R_a),ピール強度 300 gf/cm , 論文：(1)Teshima et al., Surf.Coat.Technol., 203, 812-815 (2008), 発表：(1)鈴木, 手嶋 他"光触媒ニオブ酸塩結晶層による有機材料の表面改質"表協第 118 回講演大会, (2)鈴木, 手嶋 他"光触媒 Nb 系ナノシートのポリマー表面改質への応用"表協第 119 回講演大会

③当初掲げた目標値は、処理能力 $1 \text{ m}^2/\text{min}$, 親水化度 5° (水滴接触角値), 粗面化 300 nm(R_a),ピール強度 700 gf/cm であり、上記成果①の粗面化は目標値に近いものの、他は半分程度であった。

④目標値まで達成できなかった原因の一つは、光触媒結晶薄膜の選定に多くの時間と労力を費やしたためである(高分子基板処理を遅延なく実施するため、VUV光のみの改質実験を追加：課題2)。ただし、紫外光+光触媒結晶薄膜を組み合わせることで、強酸処理を代替できる可能性は十分に見出せた。今後の協働(H21年度も契約延長)にて、環境調和型プロセスの確立に努める(具体的な課題は後述(3))。

(3) 今後の展開

現在、半導体パッケージ用基板の表面改質では、環境負荷のきわめて高い強酸処理が多用されている。この非環境対応処理の代替として、本試験にて光触媒結晶薄膜を用いた光改質プロセスを提案した。本プロセスは、初期設備投資がきわめて少額で済むことや環境負荷がきわめて小さいなどの利点を備えている。さらに、本試験にて、目標値は完全にはクリアできなかったものの、新提案プロセスが代替プロセスとなりうる可能性を見出すことに成功した。その結果を受けて、協働研究企業と平成 21 年度も秘密保持(NDA)契約の延長と先端研究施設共用イノベーション創出事業(文部科学省)の協働契約延長が決定された。実用化に向けては、本試験で選定した光触媒結晶薄膜を使用した光改質処理の最適化実験が急務である。たとえば、薄膜の膜厚やコーティング条件の最適化、薄膜-基板間ギャップの最適化、使用波長・出力の最適化などがあげられる。H21 年度はそれらの実験を推進し、(2)に記載の目標値のクリアをめざす。完全には目標値をクリアできなくとも、対費用効果や環境側面で優位性を見いだせれば、代替プロセスとして実現可能となるため、それらの算出なども協働する。

- ・他制度への応用：現在、新学術領域計画研究として応募中(課題名：機能性単結晶表面を利用した近紫外・可視光による低損傷洗浄技術の開発；企業研究員を研究協力者として班構成済)。
- ・外部発表・論文発表・特許出願：現在、ナノシート/チューブ作製に関して 1 件、薄膜形成に関して 1 件の論文と発表を計画している。また、H21 年度の協働により数値目標の達成や対費用効果などの優位性を確立できしだい、特許を出願する計画である。

(4) 知的財産権について

現在、本試験を実施するにあたり基盤技術となる特許(結晶関連)を 2008 年に複数出願した(下記参照)。ただし、高分子基板の表面改質そのものの特許はこれまでに出版できていない(H21 年度以降の協働研究重要課題として位置付けている)。

- (1) タンタル酸塩結晶粒子とその製造方法、およびそれを用いた色素増感太陽電池、特願 2008-032597、2008 年 2 月 14 日、国立大学法人信州大学 他、手嶋勝弥 他、フラックス法による層状および層状ペロブスカイト型タンタル酸塩結晶の育成方法とそれを用いた色素増感太陽電池に関する。この結晶は光触媒結晶であり、本試験では高分子基板の光改質に応用している。
- (2) フラックスを用いた金属酸化物多孔質膜の製造方法及び該金属酸化物多孔質膜を半導体電極に用いた色素増感太陽電池、特願 2008-102061、2008 年 4 月 10 日、国立大学法人信州大学 他、手嶋勝弥 他、フラックスを用いた粒子の結合形成による多孔質膜の作製方法及びそれを用いた色素増感太陽電池に関する。この結晶は光触媒結晶であり、結晶育成方法や多孔質膜形成方法を本試験では高分子基板の光改質に応用している。
- (3) タンタル酸塩結晶粒子の製造方法、およびそれを用いた色素増感太陽電池、特願 2008-102062、2008 年 4 月 10 日、国立大学法人信州大学 他、手嶋勝弥 他、フラックス法による層状および層状ペロブスカイト型タンタル酸塩結晶粒子の微細化方法及びそれを用いた色素増感太陽電池に関する。この結晶は光触媒結晶であり、本試験では高分子基板の光改質に応用している。
- (4) Photoelectric conversion device and electronic equipment, US Patent No.12/007,960, 25th July 2008, Shinshu University etc., K.Teshima et al. フラックス育成した光触媒チタン酸塩とニオブ酸塩結晶を用いた色素増感太陽電池に関する。この結晶は光触媒結晶であり、本試験では高分子基板の光改質に応用している。

今後の知的財産権については、上記(3)の通りであり、目標値のクリアや本技術の優位性を確立した後、戦略的な特許出願を協働企業とともに展開する。

(5) 今後のフォローアップ等について (コーディネータ記載)

申請者はすでに、本試験で得られた成果を基盤にし、H21 年度の科研費新学術領域計画研究に応募(1次審査通過)するなど、新しい学際領域の確立やシーズの企業化に向けた活動を開始している。協働企業とも、NDA 契約延長やイノベーション創出事業契約延長など、良好な研究開発体制の構築・維持に努めている。ただし、目標値との隔たり(本報告書にも記載済)があるため、上述のグラントなどの応募を支援し、研究資金面でもバックアップする。さらに、企業化に向け、本課題の更なる深耕・拡充を目指すよう薦める。また、本課題は科学的・技術的に大変重要であると認識しており、上記(3)の長期展望を実現するためにも、産学ネットワーク構築など多角的視点で支援を継続する。