

課題番号	06-023
------	--------

平成 20 年度シーズ発掘試験（発掘型）研究報告書


報告日：平成 21 年 4 月 10 日

技術分野	12
------	----


課題名：ポリイミド/CNT 複合体の微細加工技術と電極・電子部品応用

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）	藤井 國久（特任教授・文部科学省産学官連携コーディネーター）		
所属機関名	信州大学産学官連携推進本部地域共同研究センター		
連絡先	所在地	〒380-8553 長野県 長野市 若里 4-17-1	
	TEL/FAX	026-269-5627/026-269-5630	
	E-mail	kfujii@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）	伊東 栄次（准教授）		
所属機関名	信州大学 工学部		
連絡先	所在地	〒380-8553 長野県 長野市 若里 4-17-1	
	TEL/FAX	026-269-5227 / 026-269-5220	
	E-mail	eitoh@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

1. ポリイミド／カーボンナノチューブ（CNT）複合体の導電率制御

平成 19 年度までの成果に引き続き平成 20 年度は、ポリイミドマトリクス中の SWCNT の分散性を向上することでより少量の CNT 添加で導電ネットワークを形成して、より高い導電性実現を目指した。具体的には、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸と酸処理によりカルボン酸で修飾した SWCNT（SWCNT-COOH）が同じ溶媒 NMP に可溶であることを利用して溶液段階での混合方法、スターラーによる混合、および超音波分散処理を最適化し導電率向上を試みた。さらに、溶媒が残留している未乾燥の塗布膜に交流電圧を加えて電界処理を施すことで SWCNT-COOH の配向処理を行うことにより導電率向上を試みた。なお、平成 19 年度までの測定試料の導電率は低かったため、導電率が 10^{-9}S/cm 以下の高抵抗な試料は図 1(c) の縦型試料としていたが、本年度の試料はナノチューブ未添加の試料を除き全て導電率が 10^{-8}S/cm を超えたため 図 1(a), (b) に示したような横型試料（基板に平行な方向に電流が流れる）のみを用いて電流-電圧特性の傾きと膜厚から導電率を評価した。

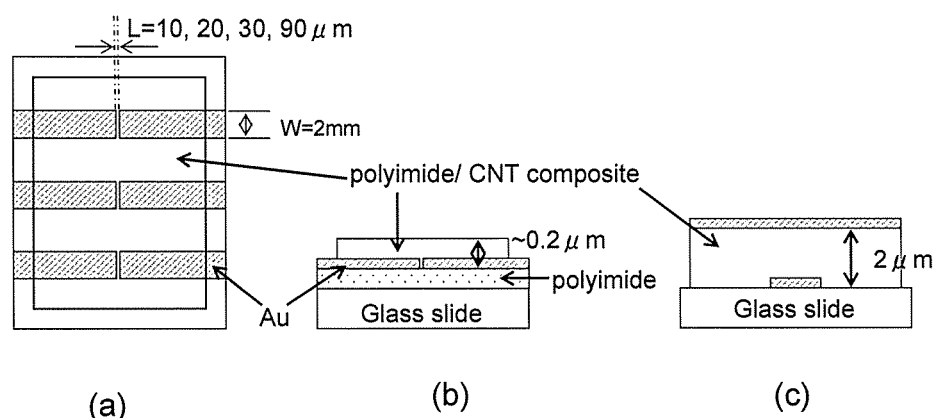


図 1 導電率評価用試料の概要

2. ポリイミド/CNT 複合体及び複合体埋め込み用微細孔パターン形成技術開発

平成 19 年度まではフォトリソグラフィと酸素プラズマエッチングを組み合わせることでポリイミドの微細パターン化を推し進めた。同手法では、工程が多くフォトマスクや光源の性能でパターン分解能が制限されたが、ナノインプリント法では原理的には 10nm 程度までの高分解能なパターン形成がより低コストあるいは少ない工程で実現可能である。ただし、通常はナノインプリントの際にどうしても残膜が発生し、下地の電極が覆われるなどして電氣的な接続が難しいなどの問題があった。そこで、本年度シーズ発掘試験ではナノインプリント法による微細パターン形成と残膜除去のための技術開発を目指した。

図 2 に本研究のパターン化プロセスで使用した主な材料を示す。

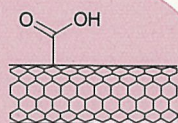
(a) ポリイミドを絶縁層としたビアホールパターン及びホール、ライン&スペースパターン形成
まず、感光性ポリイミド（東レ フォトニース PW-1500（厚膜用 2-10 μm ）、PW-1010（薄膜 1 μm 用）をスピンコート法で塗布し、購入したフォトマスクにより露光することでポリイミド絶縁層の

Materials

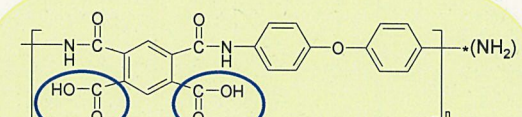
SWCNT-COOH

2 or 4g/l in NMP

Single-walled CNT
carboxylic acid functionalized

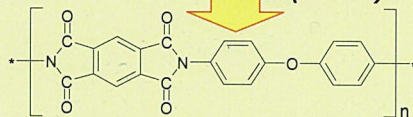


+



PAA : polyamic acid 5-10wt% in NMP

Cure (300 °C)

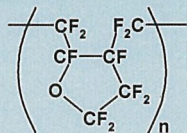


KPI: Kapton polyimide

Anti-adhesive polymer (Replica mold)

Cytop (Asahi glass)

Fluorinated polymer
(Anti-adhesion)



Silicon elastomer (Soft mold)

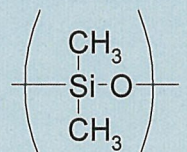
PDMS

Polydimethylsiloxane

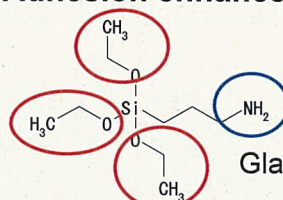
+ Curing Agent

(Cured at 100°C for 1h)

Sylgard 184(Dow Corning)

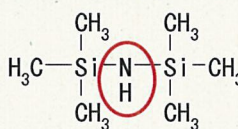


Adhesion enhancer



Glass ⇄ PAA, Cytop

3-Aminopropyl-triethoxysilane (APTES)



Glass ⇄ PDMS

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane(HMDS)

図 2 本研究で使用した主な材料

パターン化を行った。比較のため、ポリイミド膜上に耐酸素プラズマレジスト膜を塗布しフォトリソマスクを通して感光させてパターン化した後、酸素プラズマエッチングにより加工、最後にレジスト除去したパターン化ポリイミドも形成した。形状はビアホール用の 5, 10, 20 μm の穴、25 μm ピッチで並べた 5 μm のホールパターン、5 μm あるいは 10, 20 μm 幅のライン&スペースパターンについて評価した。

(b) シリコンエラストマーソフトモールドの製作

シリコンエラストマーは柔軟性があり基板面のゆるやかな凹凸形状に合わせて密着するので、残膜の大幅な低減が期待できると考え、代表的なシリコンエラストマーである PDMS (polydimethylsiloxane) (Sylgard 184, Dow corning または SIM-260, 信越シリコーン) をソフトなレプリカモールドとすることを試みた。なお、PDMS を架橋剤で 100°C もしくは 150°C で 1 時間熱架橋して硬化する際にマスターモールドである Si や石英と PDMS が密着して離型できなくなりモールドが使用不能になる場合があった。そこで、Si や石英の離型処理剤としてアルキル鎖、フッ素系、フェネチル基、HMDS 等のいくつかのシランカップリング剤による表面処理や一旦フッ素樹脂 (旭硝子 Cytop) に熱インプリント法で Si モールドからパターン転写した後、フッ素樹脂より PDMS にパターン転写した。この際、マスターモールドは高額であるので Si 基板をフォトリソグラフィ技術を使ってエッチングして評価用モールドとして用いた。ガラス基板は hexamethyldisilazane (HMDS) にて表面処理して使用した。

また、感光性ポリイミドは PDMS からの 離型性がよかったためパターン深さ数 μm の凹凸パターン形成においては感光性ポリイミドをマスターモールドとした。

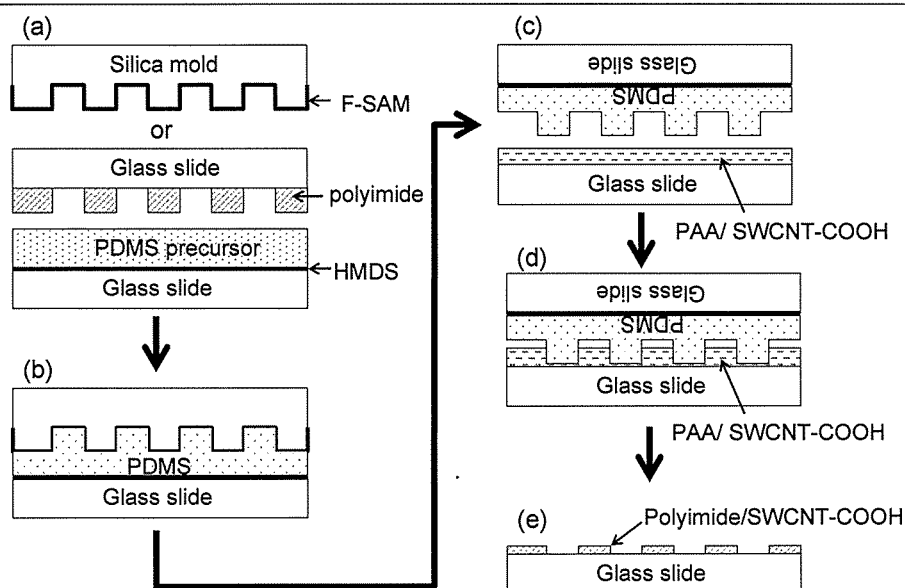


図3 PDMS ソフトモールドを用いたポリイミド/CNT 複合体のパターンプロセスフロー図

1 μm 以下の微細パターン形成は離型処理した Si マスターモールド（共同インターナショナル製）を使用した。なお、使用したモールドは0.5 μm 、1 μm 、2 μm のライン&スペース、ホール、ピラーパターン（いずれも深さ1 μm ）が加工されていたものを使用した。

パターン転写の際はいずれも、平成19年度シーズ発掘試験時に購入したねじ式ホットプレス装置で1 MPa で加圧し、硬化後にマスターモールドから離型した（図3 (a), (b)）

(c) PDMS ソフトモールドによるポリイミドとポリイミド/SWCNT-COOH 複合体のパターン化

代表的なカプトン型ポリイミドの前駆体(5wt%または10wt%)とSWCNT-COOHのNMP溶液を混合し、40℃で3時間攪拌し、超音波処理を施してからスピコートを行った。

基板に塗布した複合膜を50℃で2-3分おいて溶媒がある程度乾燥した後(時間は濃度、目標の厚さによる)で、PDMSで2 MPaで加圧し、その後80℃、100℃、120℃の順で昇温し乾燥させた。PDMSソフトモールドをガラス基板から取り外してガラス基板にパターンが転写されていることを確認後、窒素雰囲気中で300あるいは350℃で熱処理してイミド化した（図3 (c), (d), (e)）。

なお、ポリイミドやSWCNT-COOHとPDMSの濡れ性は低く比較的容易に離型するが、パターン転写する基板にはアミノ基を有するシランカップリング剤で表面処理することでより強固にポリイミド複合体が転写しやすいようにした。不要な膜は酸素プラズマエッチングで除去した。比較のため、PDMSレプリカモールド側に複合体の前駆体溶液を塗布してプリベークした膜を転写した（逆インプリント）膜を熱処理してイミド化した。

(d) ソフトモールドを用いた光硬化性樹脂のパターン化

光硬化性樹脂の微細パターン化を試みた。光硬化性樹脂には光ナノインプリントへの応用が期待されている旭硝子社製のNIF-A-1とMicroresist社製のmr-UVCur06を評価した。不要な膜は酸素プラズマエッチングで除去した。

得られた微細パターンのホール（開口）部にポリアミド酸とSWCNT-COOHの複合体を独自の手法である交流重畳型電気泳動技術で埋め込み熱処理を行った。

3. パターン化した複合体の電気特性評価

上記手法によりパターン化した複合膜の電気特性を評価した。

- (a) ライン&スペースパターンで加工した PDMS ソフトモールドでインプリント加工したポリイミド/CNT 複合体 (SWCNT-COOH 量 1wt%) 膜の電流-電圧特性についてラインが外部電界と平行になるように配置した場合と垂直になるように配置した場合とで評価した。比較のため、硬いモールドよりインプリントした場合やフォトリソグラフィーと酸素プラズマにより残膜を完全に除去した試料の電流 - 電圧特性と比較して評価した。
- (b) 透明電極 (ITO) 上にポリイミドや光硬化樹脂をホールパターンとなるように微細加工して得られた開口部に複合体を図 4(a) に示す交流重畳式電気泳動法により埋め込んだ。電気泳動はポリアミド酸と CNT の NMP 希釈溶液(2 g/l) 0.4ml を 20ml のアセトニトリルに滴下して混ぜた後、電圧印加して行った。窒素中で複合体をイミド化した後で、真空排気し、図 4(b)のように $40\mu\text{m}$ または $100\mu\text{m}$ の間隔をあけて電界電子放出特性を評価した。比較のため、微細加工しない試料についても評価した。また、ビアホールパターン加工したポリイミドの開口部に複合体を埋め込み電流-電圧特性を評価した (立体配線)。

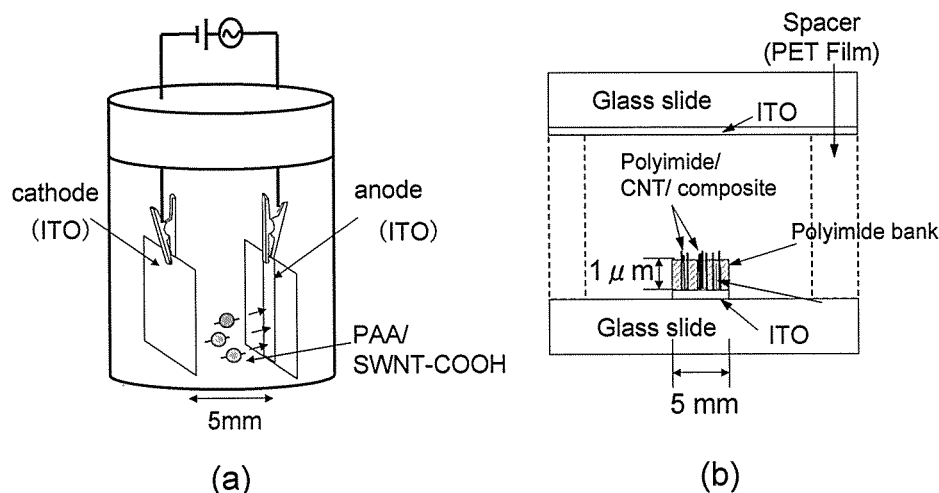


図 4 交流重畳式電気泳動法の概略図と電界電子放出特性

(2) 得られた成果

1. ポリイミド/カーボンナノチューブ複合体の導電率制御

図5にポリイミド/カーボンナノチューブ複合体中の SWCNT-COOH 添加量と導電率の関係を示す。平成 19 年度までの成果が「スピコート膜」として示した結果である。分散処理を十分に行うことで、同じ CNT 添加量でも導電率が数桁増加していることがわかる。また、未乾燥の膜に $1\text{ }\mu\text{m}$ あたり 1 V_{pp} の交流電圧 (100kHz) を印加しながら乾燥させた結果、導電率はさらに向上し CNT 添加量 5wt% で 0.7 S/cm と 5wt% としては当初予定した以上の導電率が得られた。より高い CNT 濃度の複合体の導電率の目標値は 10 S/cm と設定していたので、さらに CNT 添加量を増加して導電率を増加しようと試みたが、スピコートに必要なポリアミド酸の濃度が 5wt% (50g/l) に対して CNT 溶液が薄い (4g/l) ため粘性が大きく低下するなどの問題があった。また、今回使用した SWCNT-COOH 単体の膜をエタノール分散液より塗布した膜においても 2 S/cm の導電率しか得られなかったことから、複合体における 0.7 S/cm は十分な数値と判断できる。今回使用した SWCNT-COOH はカルボン酸付与により欠陥が多く導電率が低下したと考えられる。純粋な CNT 単体膜の導電率は 1000 S/cm を超えるものが報告されていることから、可溶化に付随した CNT 表面の欠陥の影響を減らした導電率が高い CNT を採用すれば大幅な性能向上が見込める。

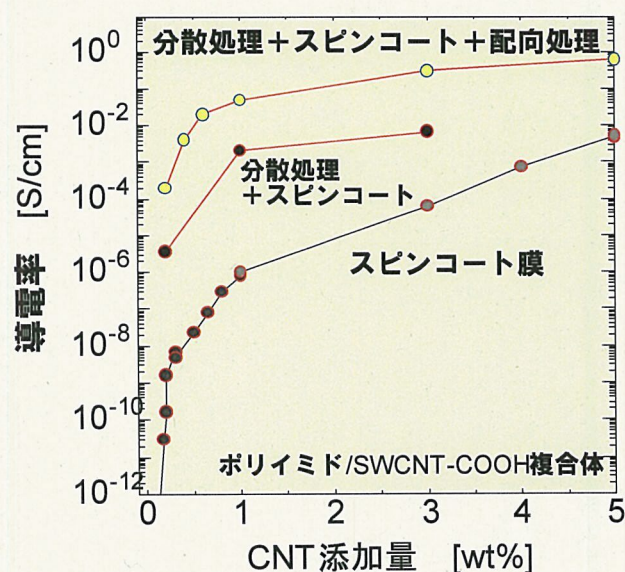


図5 ポリイミド/カーボンナノチューブ複合体中の SWCNT-COOH 添加量と導電率の関係

2. ポリイミド/カーボンナノチューブ複合体及び複合体埋め込み用微細孔パターン形成技術

(a) ポリイミドを絶縁層としたビアホールパターン及びホール、ライン&スペースパターン形成

図6は含フッ素ポリイミドを耐酸素プラズマレジスト膜でコートし、フォトマスクを介して露光、現像、酸素プラズマによるエッチング、レジスト剥離の順で微細加工した試料のレーザー顕微鏡像を示す。図より所望したパターンが正確に加工できていることがわかる。感光性ポリイミドを用いた場合においても同様の分解能でパターン形成できたが、感光性ポリイミドを用いる場合はレジスト膜の塗布や酸素プラズマによる処理が不要であるため、パターン形成の成功率はレジスト膜と酸素プラズマを用いる場合が 50%程度であったのに対し、実験室レベルでも 95%以上に向上した。

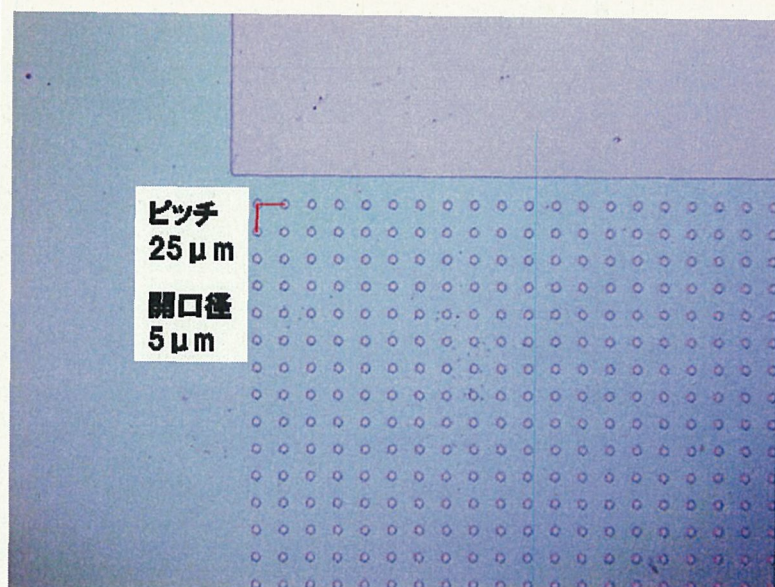


図 6 含フッ素ポリイミドのパターン化実施例（感光性ポリイミドでも同様の結果が得られた）

(b) シリコンエラストマーソフトモールドの製作

図 7 に Si マスターモールドより一旦フッ素樹脂にパターン転写後、フッ素樹脂をレプリカモールドとして PDMS にパターン転写した試料のレーザー顕微鏡像を示す。1 μm のホールパターンやライン&スペースが転写できていることがわかる。また、レーザー顕微鏡の深さ測定から PDMS のパターンの凹凸深さは Si マスターモールドとほぼ同じ 1 μm となっており 2 度のパターン転写を行ってもほぼそのまの形状がコピーされていることがわかる。なお、シリコン基板を加工して試料を用いて表面の離型処理を行ったところ、HMDS \times 、アルキル鎖を有するシランカップリング剤 \times 、アミノシラン \times 、フェネチル基を有するシランカップリング剤 \circ 、フッ素系カップリング剤 \circ とな

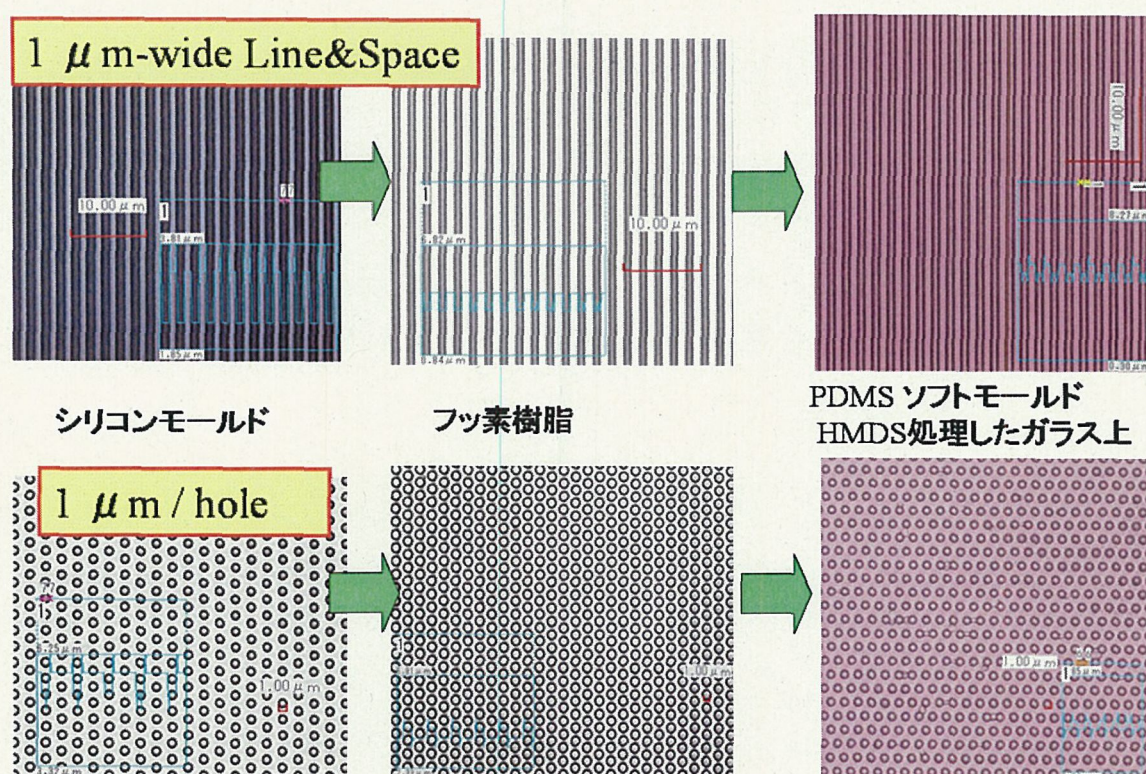


図 7 Si マスターモールド及びフッ素樹脂、PDMS レプリカモールドのレーザー顕微鏡像

った。すなわち、フッ素や芳香族系の単分子膜で表面コートすることで離型性が確保されることがわかった。その後、単分子膜を用いるとパターン転写回数が2回から1回に減る上、単分子膜の厚さが1-2nmとフッ素樹脂よりもはるかに薄い分、パターン転写精度が向上することがわかったので、フッ素やフェニルの単分子膜のシランカップリング処理したシリコンマスターモールドや石英マスターモールドから直接PDMSに転写することとした。

(c) PDMS ソフトモールドによるポリイミドとポリイミド/SWCNT-COOH 複合体のパターン化

図8にPDMSソフトモールドにより低温熱インプリント法を用いて加工したポリイミド/SWCNT-COOH複合体(CNT1wt%)のレーザー顕微鏡像と45度斜め上方から撮影したSEM像を示す。図から明らかなようにPDMSソフトモールドより転写したポリイミド/SWCNT-COOH複合体は少なくとも数100nm以下の高い分解能でパターン化できていることがわかる。

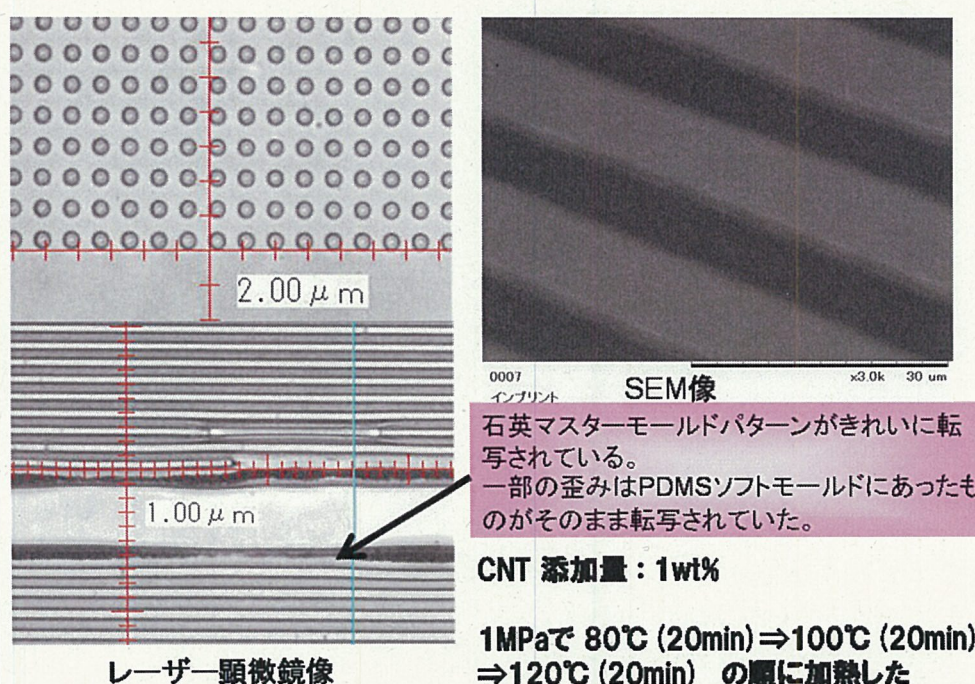


図8 PDMSソフトモールドにより低温熱インプリント法を用いて加工したポリイミド/SWCNT-COOH複合体(CNT1wt%)のレーザー顕微鏡像と45度斜め上方から撮影したSEM像

なお、ポリイミドのみの場合においても高い精度でパターン転写できていた。ただし、CNT量を増加した場合には、機械的強度や溶液濃度が変わるためうまくパターン転写できなかったため、今後続けて検討を進めたいと考えている。

参考のため図9にポリイミドのインプリント時における熱処理温度の影響を示す。今回の評価では120℃での加圧がパターン転写に有効であることがわかる。一旦乾燥したポリイミド酸やさらにそれをキュアしたポリイミドはPDMSよりもはるかに硬いためインプリントすることができないので、溶媒の助けが必要であった。しかし、モールドで加圧しながら100℃に加熱した場合、溶媒であるNMPの沸点が202℃と高いことや、加圧時には溶媒が蒸発していく隙間がほとんど無いことから1時間後に剥離してもまだNMPが残留しておりパターンが崩れてしまった。逆に150℃で加圧するとPDMSの型崩れが生じ転写パターンが崩壊してしまった。沸点が低い(100-150℃)溶剤に可溶性高分子であればより低温での加工が可能であるが、それでも従来ポリイミドを加工する場合400℃近くまで加熱する必要があったことや、用いるポリイミドによっては加工する前に熱で分子

構造が変わってしまう場合があったことを考えると大幅な低温加工を実現したといえる。

図 10 に逆インプリント法によるパターン転写例を示す。ライン&スペースではインプリントよりも高い精度でパターン転写されたが、ホールやピラーのような円筒構造では剥離の際に型崩れが見られた。すなわち、PDMS モールド側に一部ポリイミドが残る場合があった。この点は今後改善していく余地がある。しかし、逆インプリントを用いる場合凹凸深さの 2 倍程度の厚さの膜を塗布しないと剥離時に膜が切断するなどの問題があった。すなわち、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の分厚い残膜が残ることになる。転写したポリイミドをレプリカモールドとして利用する場合にはこれで良いが、カーボンナノチューブ添加膜のように配線応用する場合は隣接するパターン同士が導通することになるので利用できない。本研究では後者の応用を期待したためインプリント技術を中心に検討することにした。

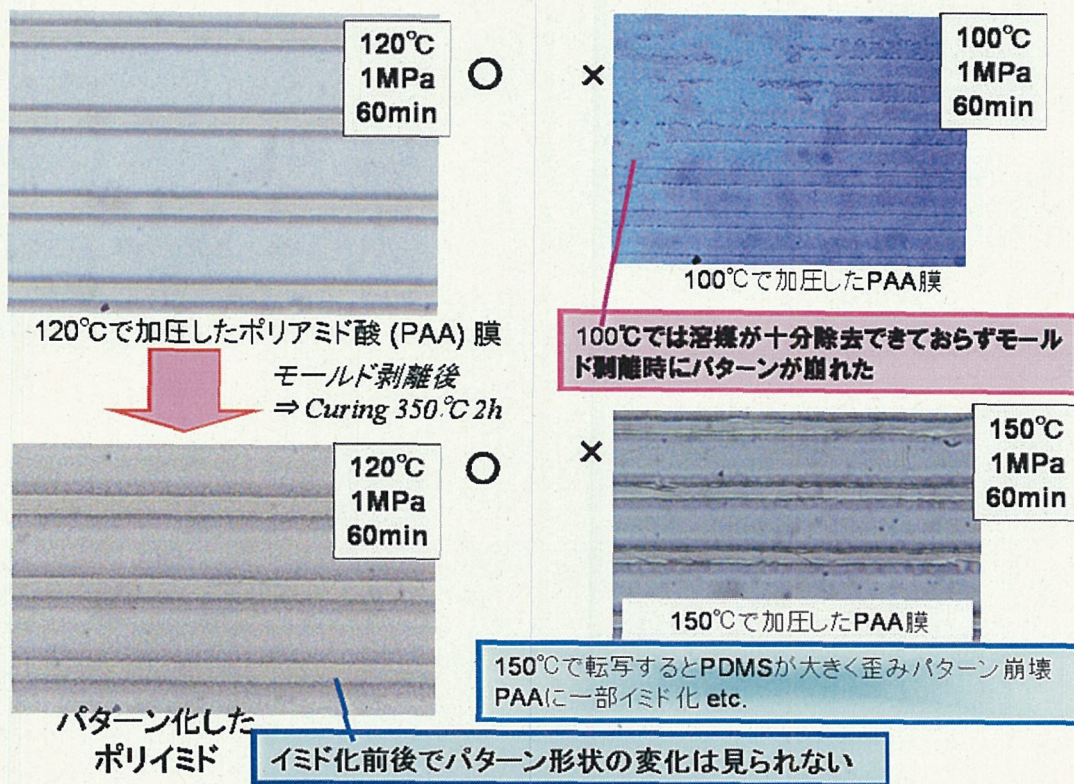


図 9 ポリイミドのインプリント時における熱処理温度の影響

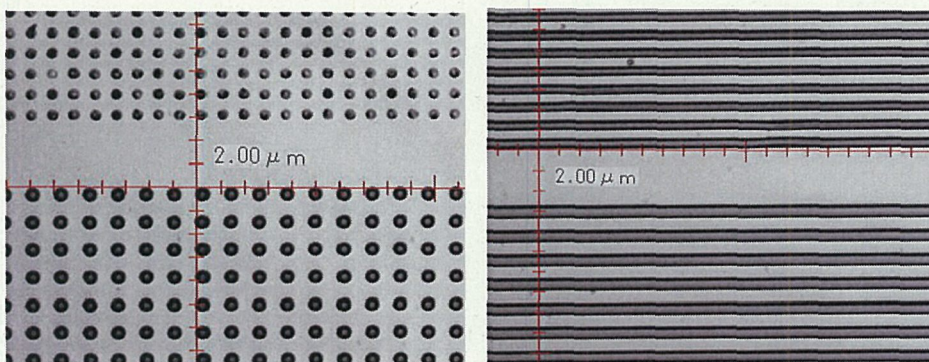


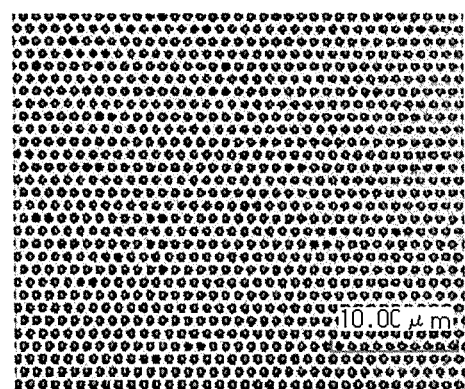
図 10 表面処理した石英モールドより「逆インプリント法」でパターン転写したポリイミド

(d) ソフトモールドを用いた光硬化性樹脂のパターン化

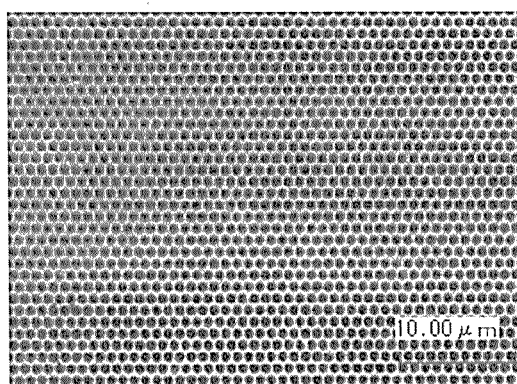
図 11(a) に $0.5\mu\text{m}$ の PDMS のピラーパターンを使って室温で 1 MPa で加圧して 370nm の光で 30 秒光硬化させた後、剥離、再度光照射（10 分）を行ったフッ素含有光硬化樹脂（NIF-A-1）のレーザー顕微鏡像（ホールパターン）を示す。(b) 図は (a) の試料を 150°C で熱処理して揮発成分を除去した後、交流重畳電気泳動法により PAA/SWCNT-COOH 複合体を埋め込んだ後 200 度で熱処理してイミド化した試料のレーザー顕微鏡像を示す。なお、同図では直流電圧 50V、交流電圧の振幅 100V、周波数を 10kHz とした。PAA と SWCNT-COOH の -COOH 基が電離により負に帯電するためいずれの材料も正極側に堆積された。Microresist 社の mr-UVCur06 を用いた試料も試みたが図 11 と比べると期待した精度が得られていない。基板と mr-UVCur06 との密着強化剤の条件を最適化するに至らなかったことや、mr-UVCur06 がフッ素を含まないことから PDMS からの離型性が不十分なため PDMS モールド剥離時に一緒にはがれてしまったことが考えられる。

図から $0.5\mu\text{m}$ のホールパターンが整然と配列されており、PDMS ソフトモールドにより高い転写精度・分解能で加工されていることがわかる。

SEM 像やレーザー顕微鏡の深さ計測結果よりほぼマスターモールドと同じ $1\mu\text{m}$ の凹凸が得られており、特にフッ素含有光硬化樹脂において PDMS からの離型性が良くパターン転写精度が確保された。また、通常は電気絶縁性の残膜があると電気泳動により複合体は形成されないが、PDMS をモールドとして加圧しながら NIF-A-1 を硬化した場合の残膜は極めて薄いため、特に酸素プラズマで残膜除去しなくとも複合体を埋め込むことができた。すなわち、ソフトモールドを用いた光のインプリント技術により大幅なスループットと加工精度の向上が両立できたといえる。



(a) 光硬化樹脂（NIF-A-1）の $0.5\mu\text{m}$ のホールパターンのレーザー顕微鏡像



(b) ホールパターンに電気泳動法で埋め込んだポリイミド/CNT複合体のレーザー顕微鏡像

図 11 PDMS ソフトモールドを用いた光硬化樹脂の微細パターン化とホールパターンへのポリイミド/CNT 複合体の埋め込み例

3. パターン化した複合体の電気特性評価結果

(a) 複合膜パターンの配線応用技術の検討

図 12 に PDMS ソフトモールドを用いてパターン化したポリイミド/CNT 複合体の電流電圧特性(ライン&スペースパターンのラインが Au 間でつながる方向 ($E//line$) とラインが Au 間の電界と垂直な場合 ($E \perp line$) を比較した結果を示す。図からラインに沿った方向に電界を加える場合のみ電流が流れていることがわかる。 $E \perp line$ の場合には電流は pA 未満と 10000 分の 1 程度に抑制されており実質的に残膜が無いことを示唆する。これは図 11 の結果とも一致する。また、 $E//line$ 方向の抵抗値から導電率を見積もると約 $10^{-6} S/cm$ となるが、この値は図 5 の結果のスピンコート膜 (1wt%) と一致した。インプリントに用いた溶液の分散条件が昨年度と同じであったためであり、分散条件や CNT 添加量の調整により導電率を改善可能と期待できるので今後続けて検討したい。

図 13 は比較実験の結果を示す。酸素プラズマで残膜を完全除去した場合と図 12 の結果はほぼ等しかった。また、PDMS ソフトモールドの代わりに Si モールドからフッ素含有光硬化樹脂の NIF-A-1 にパターン転写して凸部を形成した試料では $E \perp line$ 方向にも電流が流れておりヒステリシスもあることから残膜があると想定される。このことからソフトモールドの有効性がわかる。今後は、これらのパターン転写技術を改良しながら、かつ CNT 複合体の導電率を向上することで、ナノ配線への応用等を検討していきたい。

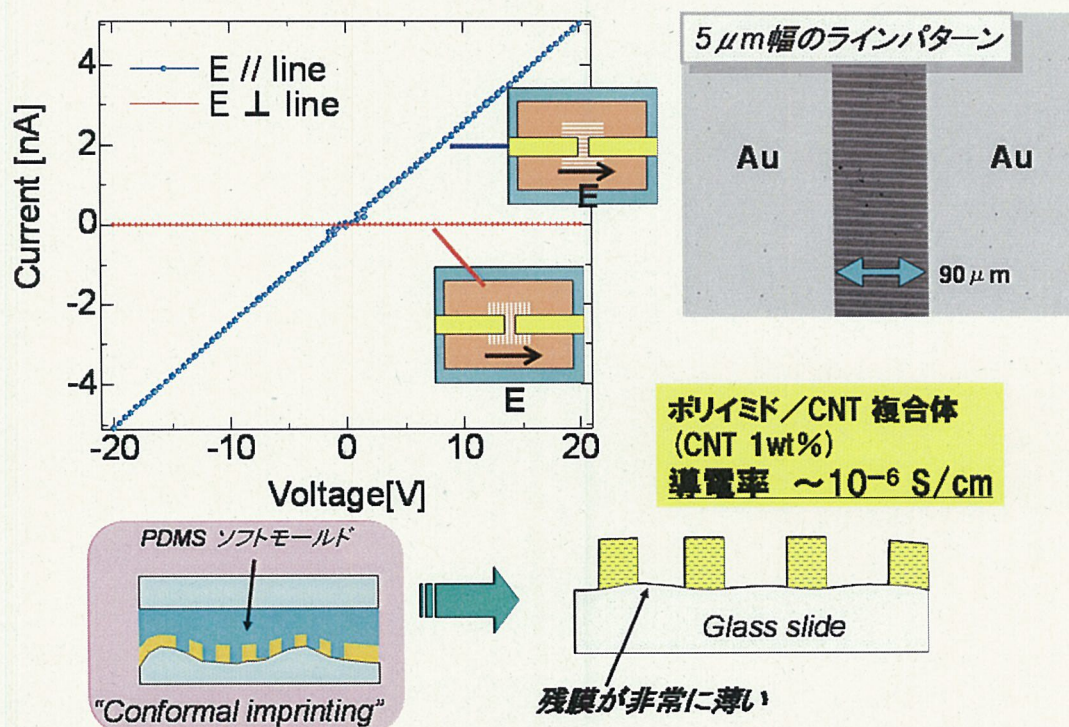
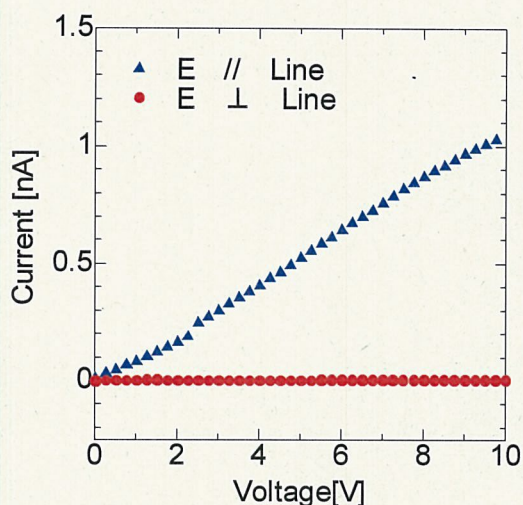
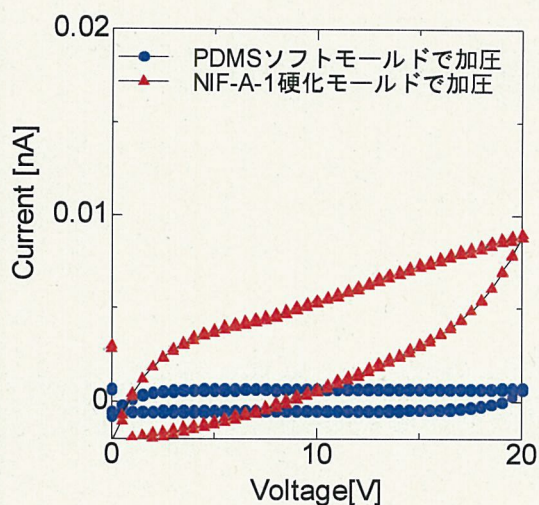


図 12 PDMS ソフトモールドを用いてパターン化したポリイミド/CNT 複合体の電流電圧特性 (ライン&スペースパターンのラインが Au 間でつながる方向 ($E//line$) とラインが Au 間の電界と垂直な場合 ($E \perp line$) の比較



(a) 酸素プラズマで残膜を完全に除去した複合体の電流-電圧特性の異法性



(b) ソフトモールドと硬いモールドで加工した試料の $E \perp$ line 方向の電流-電圧特性

図 13 図 12 との比較用データ

(b) 電気泳動法によりホールパターンに埋め込んだポリイミド/CNT 複合体の電気特性

図 14 に交流重畳電気泳動法によりホールパターンを有する ITO 電極上にポリイミド/CNT 複合体を埋め込んだ試料の電界電子放出 (FE) 特性を示す。なお、縦軸の電流密度は得られた電流を ITO 電極の開口面積で割って求めた。パターン化しなかった試料の FE 特性はターンオン電界 $3.1\text{V}/\mu\text{m}$ ($0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、閾値電界 $7\text{V}/\mu\text{m}$ ($1\text{mA}/\text{cm}^2$) と当初計画していた性能より大きく劣っていたが、ホールパターンに埋め込むことで CNT 配向が改善されたためか大幅に FE 特性が改善された。フォトリソグラフィーで加工した図 6 の直径 $5\mu\text{m}$ のホールパターンに埋め込んだ試料では電気泳動の直流電圧 150V、交流振幅 100V、周波数 10kHz においてターンオン電界 $2\text{V}/\mu\text{m}$ 、閾値電界 $3.3\text{V}/\mu\text{m}$ 、 $4.5\text{V}/\mu\text{m}$ において $10\text{mA}/\text{cm}^2$ と当初計画で目標に設定していた FE 特性をほぼ満足するものが得られた。また、光ナノインプリント法で $1\mu\text{m}$ のホールパターンに加工した試料ではターンオン電界が $1.4\text{V}/\mu\text{m}$ まで低下したが高い電界において電流が予想したほど増加しなかった。今回残膜はほとんど無いと考えているが、わずかに残った残膜の影響や光硬化樹脂を加工する際の密着層

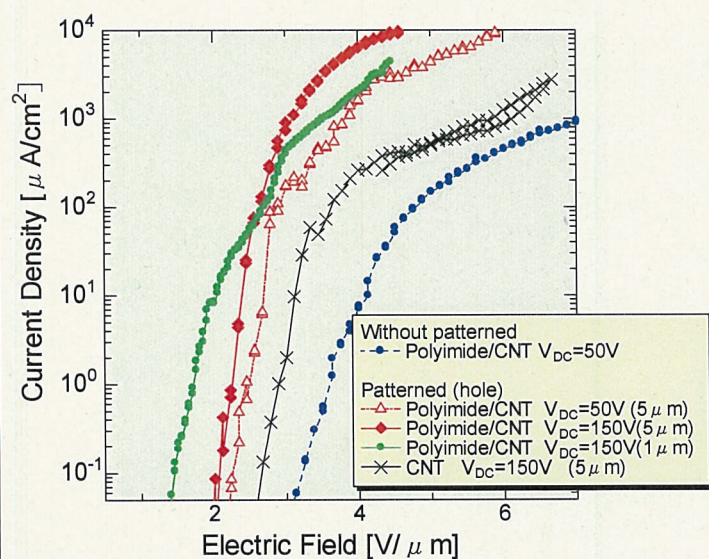
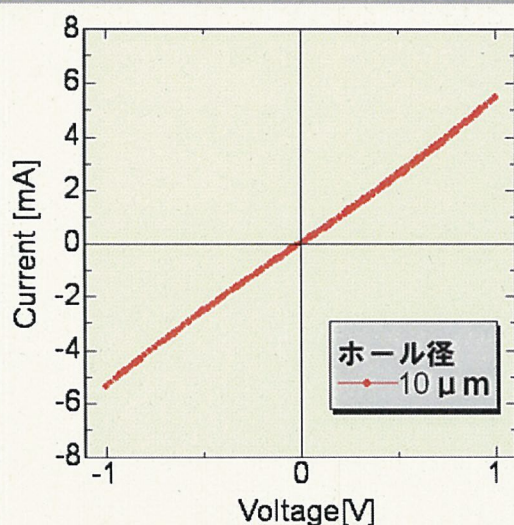


図 14 ポリイミド/CNT 複合体の電界電子放出特性

として用いたプライマー剤等の分子レベルの極薄の残膜がITOの開口部に残っており抵抗成分となったのではないかと考えている。今後、こうした抵抗成分を低減すれば大幅な性能向上が期待できる。なお、CNT (SWCNT-COOH) のみを埋め込んだ試料のほうがむしろFE特性が悪くなったが、これは導電性のCNTが密になることで束になったり、静電遮蔽により電界集中係数が低下したと考えられる。ポリイミドのような低誘電率で高抵抗な材料でCNTを分離することで複合体のFE特性が高くなったと考えられる。

図15にホールパターンに埋め込んだCNT膜の電流-電圧特性を示す。図より、電圧に比例した電流が流れており、埋め込んだCNTが立体配線に有効であることがわかる。なお、図15は上部電極をAuとした試料であるがAu及びITOとCNTがオーミック接触していると仮定した場合、導電率は1.7S/cmと見積もられる。この値は、図5で述べたCNTのみの塗布膜の導電率2S/cmとほぼ一致している。図15の抵抗は当初計画よりも高かったが、CNTの導電率さえ向上すれば十分目標を達成できると考えられる。

可溶化CNT埋め込み電極の評価例



CNTはCuよりも高い電流密度の電流を流すことができる

⇒ 高さ方向のビア配線に好適

低抵抗化を進めて埋め込み配線応用へ！

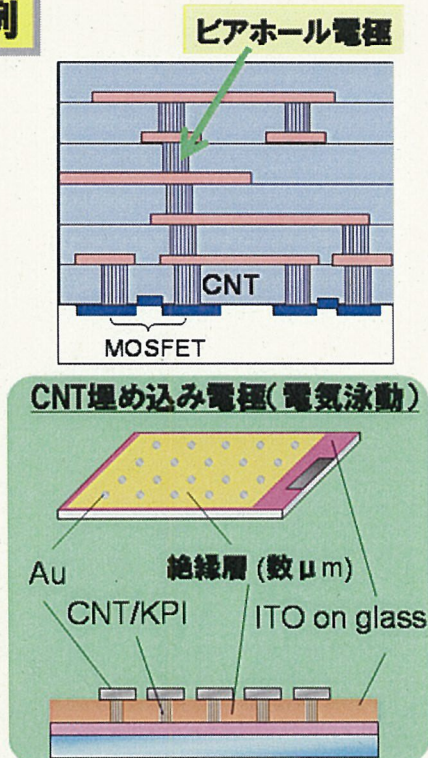


図15 直径10 μmのホールパターンに埋め込んだCNT膜の電流-電圧特性

4. 実用化の見通し

本研究課題では

1. ポリイミド／CNT 複合体の導電率制御
 2. ポリイミド及びポリイミド／CNT 複合体の微細加工・配線化技術
 3. 電気泳動技術を利用した CNT の垂直配向埋め込み技術と電界電子法出源及び立体配線応用について検討した。
1. の導電率制御については、5wt%の CNT 添加で CNT 単体膜の 3 分の 1 というような高い導電率が得られている。得られた導電率は CNT の性能で制限され、当初計画の性能の数 10 分の 1 であったが、ポリイミドをバインダーとすることで耐久性・耐薬品性・安定性に加えて成膜性とパターン成型が大幅に改善されており、現時点でも実用化が期待できるが用いる CNT に導電率が高い物を利用すれば電磁波シールド剤や帯電防止剤にとどまらず簡便に均一膜形成可能な ITO に代わる半透明電極への応用も期待できる。
 2. ポリイミドはすでにエレクトロニクス分野においてさまざまな微細加工が試みられているが、ナノインプリントを用いることでより微細なナノメートルオーダーの極微細加工が可能となる。さらに、高導電性の CNT を添加することでプリント技術で作製可能なナノ電極配線への応用が期待できる。
 3. 交流電界電気泳動とナノインプリント法を用いた微細パターンの利用により、比較的容易に実用レベルの高性能電界電子法出現を実現できることがわかった。得られた電子源の性能は同手法で作製した CNT 単体膜や平成 19 年度に実施した導電性高分子／CNT 複合体よりも優れており、計画した性能を満足している。ポリイミドの耐熱・耐薬品性と耐久性を考慮すれば塗布法による高性能電子源の実用化に寄与できる。立体配線応用についても使用する CNT を選べば立体配線として十分な低抵抗化も可能であり実用化の可能性は十分にある。

(3) 今後の展開

平成 21 年度シーズ発掘試験（B）への申請を進めている。今回、SWCNT-COOH の導電率が予想したほど高くないことが結果的に複合体の導電率を制限してしまっていた。これは、単層ナノチューブの表面に欠陥を導入することにより可溶化したためと考えられる。表面の欠陥を低減したり、多層ナノチューブの使用により内部の導電性を確保することで改善していく。

今回、ソフトモールドの使用により残膜を十分に減らしたと考えているが、フォトリソグラフィーで加工したものよりナノインプリントで加工した複合体の電界電子放出特性が低電界の立ち上がりは優れるものの電界を増加した際の電流の増加が十分でなかった。このことから分子レベルでは若干の絶縁層が残っていた可能性がある。残膜除去技術改善しより高性能化を目指したい。

得られた成果については、不足データを補完後、論文投稿を考えている。また、パターン転写技術を改良してより簡便で歩留まりの高い技術とすることで特許出願や共同研究等を進めていく。

具体的な共同研究先については昨年の段階では進めていたが、景気の影響を受けて一時凍結しており、今後再び共同研究を検討していきたい。

(4) 知的財産権について

発明の名称： 凹凸パターン形成方法

出願番号： 特願 2009-35722 出願日：平成 21 年 2 月 18 日

発明者： 伊東栄次

発明の概要：カーボンナノチューブとポリイミドの複合体の微細な凹凸パターン形成技術を開発した。ポリイミドやカーボンナノチューブは強靱でソフトモールドよりもはるかに硬く溶剤にも溶けないため従来のナノインプリント技術ではパターン形成ができなかった。そこで、ポリイミドの前駆体と表面処理を施したカーボンナノチューブを特定の溶媒に溶かし塗布した後、溶媒が十分乾燥していない流動性のある段階でソフトモールドで加圧することで 100nm 程度の高い分解能を持つ微細パターンを形成した。ナノインプリント技術において従来の硬いモールドを用いると転写側の基板に少しでも凹凸が存在すると残膜が発生して不要な部分にも複合体が形成されたが、シリコンエラストマーのような柔軟性のあるソフトモールドを用いることで基板にフィットし残膜が実用上無くなった。得られた、ライン&スペースパターンに電極を配置し導電性を評価した結果ラインに沿った方向にのみ電圧に比例した電流が流れ残膜が実質的に無いとみなせた。同技術は耐熱・耐薬品・耐久性に優れた同複合体の配線技術や極微細パターン形成に応用可能である。

平成 20 年度の成果を発展させた平成 21 年度シーズ発掘試験申請が通れば、さらに高性能で効果的なパターン化技術を開発し、知的財産としていきたいと考えている。

(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）

代表研究者が述べているとおり、20 年度シーズ発掘試験結果ではまだ課題が残っている。

それらは ①【SWCNT-COOH の導電率が予想したほど高くなかったことが複合体の導電率を制限してしまっていた。これは、単層ナノチューブの表面に欠陥を導入することにより可溶化したためと考えられる】 ②【ソフトモールドの使用により残膜を十分に減らしたと考えているが、フォトリソグラフィーで加工したものよりナノインプリントで加工した複合体の電界電子放出特性は、低電界の立ち上がりは優れるものの電界を増やしても電流の増加が十分でなかった】。

これらの課題は ①【表面の欠陥の低減や、多層ナノチューブの使用により内部の導電性を確保する】 ②【分子レベルでは若干の絶縁層が残っていた可能性があるので、残膜除去技術改善しより高性能化を目指す】ことで改善を図っていく必要がある。

平成 21 年度は景気悪化に伴い共同研究が中断していることもあり、研究費がより多いシーズ発掘試験 B を申請した。採択の結果に係らず、有用な課題研究であると思われるので今後とも支援を継続していく予定である。