

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノコロイド触媒を用いたエッチングレスめっきプロセスによる

成形回路部品の高性能化」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者

関東経済産業局

委託先

三共化成株式会社

目次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2 研究体制	4
1-3 成果概要	9
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	11
第2章 本論	
2-1 ナノコロイド触媒によるMID用樹脂へのエッチングレス無電解めっきの開発	
① Pdナノコロイドによる高密着性無電解銅めっきの開発	12
② 高密着性無電解メッキ触媒用銅ナノコロイドの開発	15
③ まとめと今後	17
2-2 MID用樹脂成形品の表面コントロール	
① 射出成形樹脂表面の最適化	18
② 射出成形樹脂表面の解析	20
③ まとめと今後の課題	22
2-3 レーザーパターニング方法の低コスト・高効率化	
① エッチングレスプロセス対応 パターニング方法の開発	23
② パターニング条件の最適化	25
2-4 製品の評価	
① ワイヤーボンディング性評価	26
② 光反射性評価	28
第3章 全体総括	29

研究開発の概要

成形回路部品（M I D : Molded Interconnect Device）は、成形樹脂部品に立体的に直接回路を形成した部品である。本研究開発では、電子機器の小型化と高機能化に資する、エッチングレス無電解銅めっきプロセスによる新規 MID 製造技術の開発を行う。エッチングによる樹脂表面粗化なしに高密着性めっき膜を得ることにより、回路の微細化、金属膜表面の高平滑化が可能となり、デバイスの高集積化、高性能化がもたらされ、さらには環境負荷低減にも貢献することが期待される。本年度はプロジェクトの最終年度に当たり最終目標の達成に向けて取り組みを行った。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

情報家電において、半導体関連部材、素子・センサー部材、光学部材、記録部材及び実装部材等の随所にめっき技術が使われている。これらのめっき技術に関し、以下の課題が具体化している。

（1）ダウンサイジングに対応した研究開発の方向性

②高密度実装に資するめっき技術の開発

（2）高機能化に対応した技術開発の方向性

②成膜技術の改良に資するめっき技術の開発

ア．部材の高集積化に対応した複雑形状の材料表面に均一に薄膜を形成するためのめっき技術の研究開発

（3）環境に配慮した技術開発の方向性

②めっきに係るプロセスの環境負荷低減に資するめっき技術の開発

近年、携帯情報端末などの情報家電の小型化、軽量化、高機能化にともない、電子部品の組立合理化、省スペース化がますます要求されるようになってきた。従来のガラスエポキシ基板に代表される平面的なプリント配線基板では、電子部品の実装形態に制約があり、さらなる高機能化と小型化を同時に達成することが困難になってきた。成形回路部品（Molded Interconnect Device, 以下 MID と記す）は、図 1 に示すように、射出成形樹脂部品の表面に立体的に直接電気回路を形成する技術である。MID は、電子機器の構造部品としての機械的機能と配線回路基板としての電氣的機能との融合により、小型化に加え、機器の組み立て合理化と部品の高精度化を同時に図ることが可能であり、携帯電話内蔵アンテナ、CCD センサー、光ピックアップアクチュエータなど、様々な分野で開発が進められている。



図 1 MID の製品例（携帯電話内蔵アンテナ）

本研究開発の目的は、高密着性、高平滑性を有する金属微細回路を、低コスト、低環境負荷で作製する成形回路部品（M I D）製造技術を確認し、情報家電機器等の軽量化、高機能化に資する技術を開発することである。本目的を達成するため、金属ナノコロイド触媒を無電解めっき用触媒として用いた、エッチングレスめっきプロセスを開発する。

エッチングによる樹脂表面粗化を行わずに高密着めっき膜が得られることにより、回路の微細化、金属膜表面の高平滑化が可能となり、デバイスの高集積化、高性能化 及び環境負荷低減を図ることが期待される。

平成 24 年度の目標は、以下のとおりとする。

- ①エッチングレスプロセスによる現状のエッチングプロセスと同等の 0.5 N/mm 以上のはく離強度を実現する。
- ②コストのさらなる低下、希少金属の使用量削減のためのメッキ技術を開発する。
- ③最適な成形加工条件による表面構造の制御方法の確立。
- ④はく離強度を達成するための最適な成形樹脂表面のフィラーの分散、ポリマーの分子配向状態の解明
- ⑤「最小ライン&スペース 100 μ m/100 μ m」のノンエッチングめっきプロセスに最適なレーザーパターニングシステムを開発する。
- ⑥「標準描画速度 1,000mm/sec x 2 回描き」を目標とし、パターニング条件の最適化を行う。

1-2 研究体制

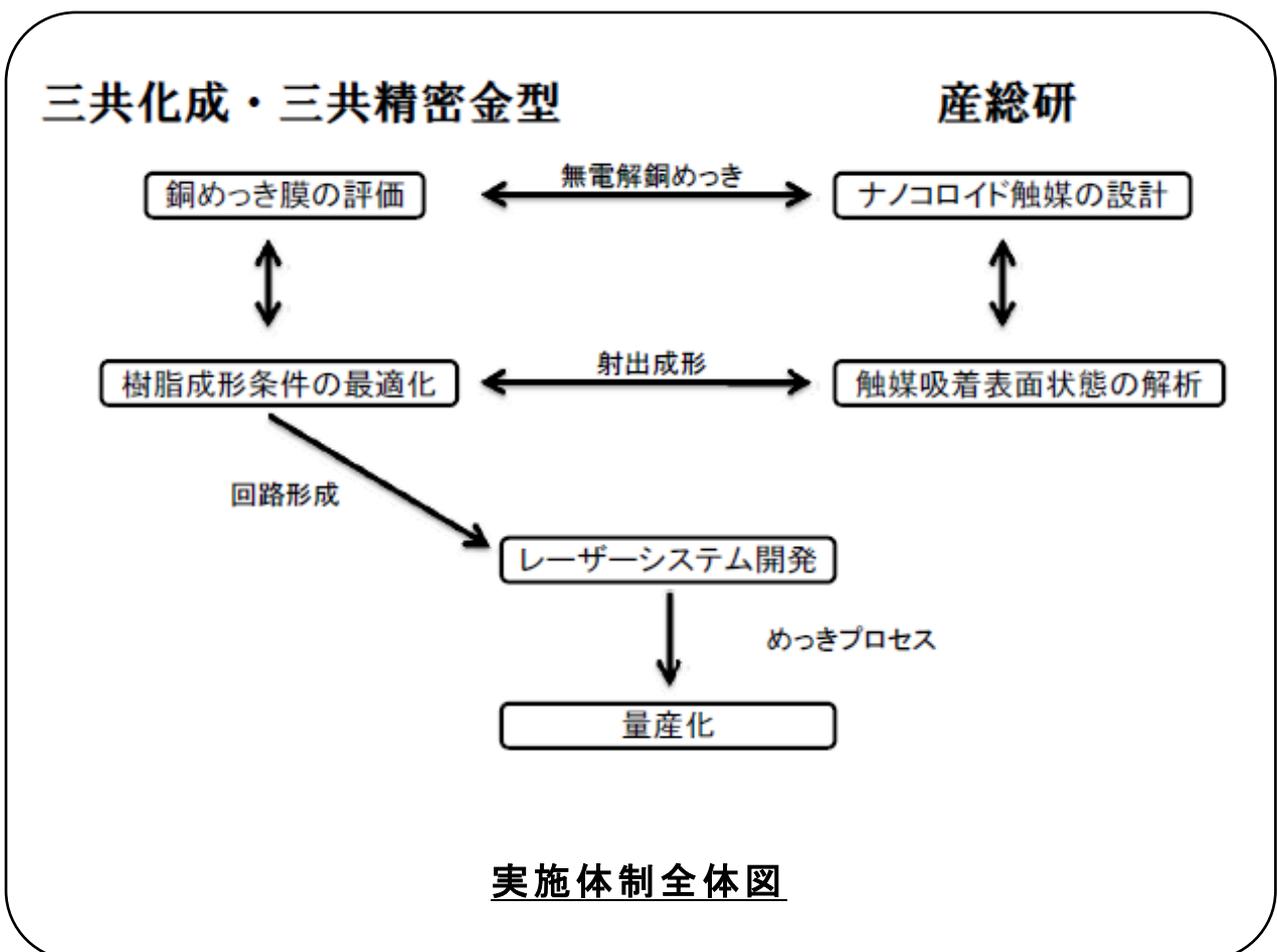
産総研により開発された、エッチングレス無電解めっきプロセスをMID用樹脂に適用する。ポリマーで保護された貴金属コロイドを無電解めっき用触媒として用いることにより、樹脂基材を粗化することなく高い密着性を得ることが可能であることが見いだされた。樹脂基材をカチオン性界面活性剤で処理し、負に帯電した貴金属コロイド粒子を静電的作用により吸着させる。コロイド触媒の高い触媒活性により、無電解めっき膜が短時間で得られ、表面粗化無しで高い密着性が得られる。下記に示す実施体制の下、サブテーマを分担し、産総研、三共化成、三共精密金型の三機関で互いの実験結果のフィードバックを行いつつ、高機能MIDの量産化を目指す。

また、事業管理機関・三共化成株式会社において、本プロジェクトの管理を行う。

プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書等を作成する。

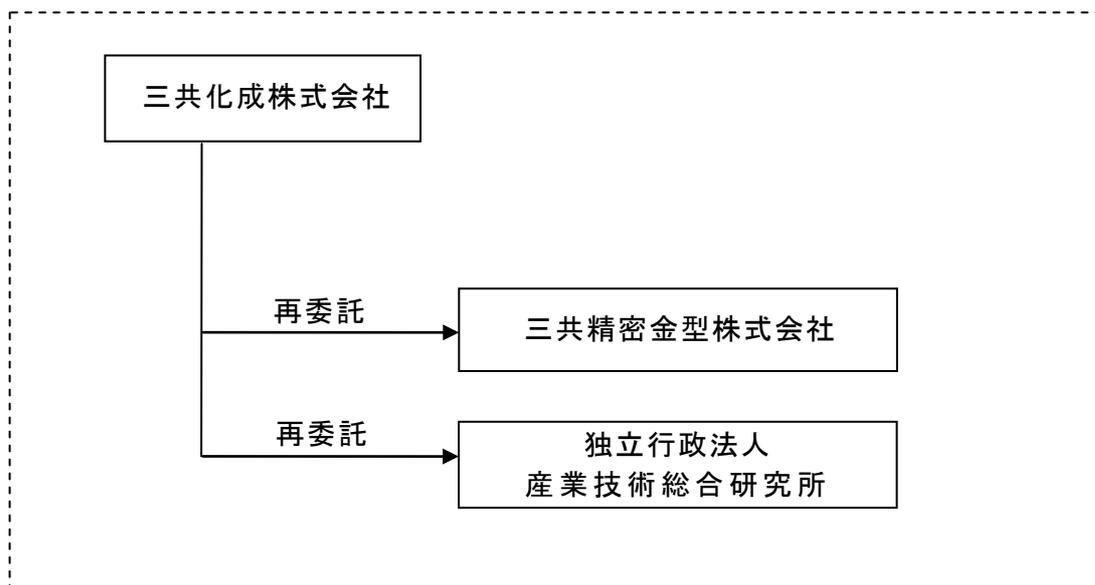
本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行う。

再委託先事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行う。



(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織(全体)



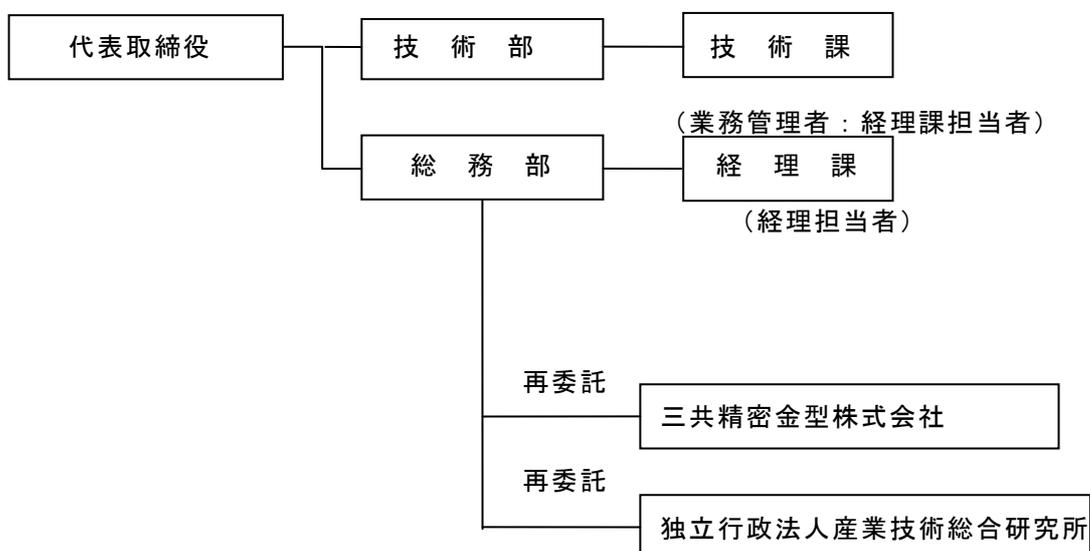
総括研究代表者 (P L)
三共化成株式会社
技術部長 湯本 哲男

副総括研究代表者 (S L)
独立行政法人産業技術総合研究所
ナノシステム研究部門 ナノ科学計測グループ
主任研究員 堀内 伸

2) 管理体制

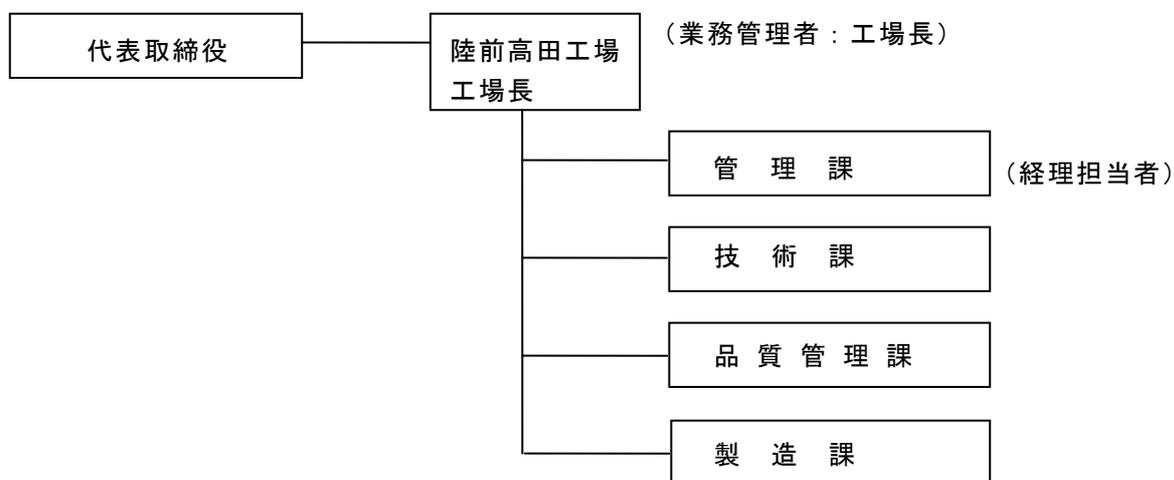
① 事業管理機関

[三共化成株式会社]

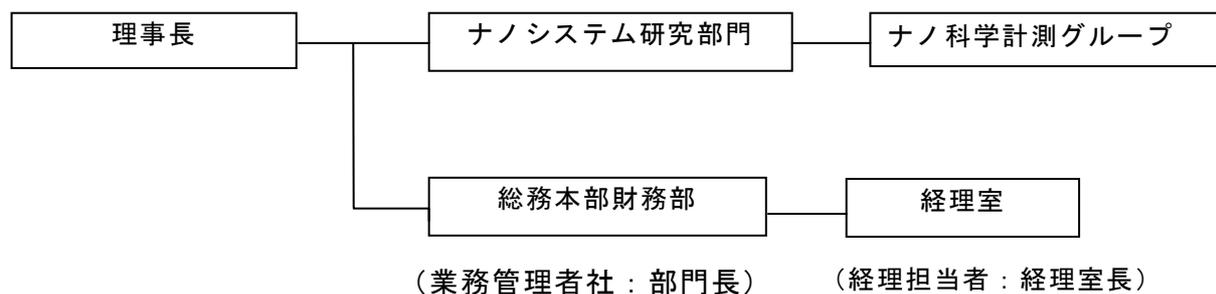


② 再委託先

[三共精密金型株式会社]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】三共化成株式会社

① 管理員

氏名	所属・役職
湯本 哲男	技術部長
吉澤 徳夫	技術部技術課長
林 尚登	総務部経理課

② 研究員

氏名	所属・役職
湯本 哲男(再)	技術部長
吉澤 徳夫(再)	技術部技術課長
渡辺 浩聡	技術部技術課
大野 裕志	技術部技術課
高橋 政浩	技術部技術課
高田 篤	技術部技術課
小田 雅也	技術部技術課
安達 健之	技術部技術課

【再委託先】

(研究員)

三共精密金型株式会社

氏名	所属・役職
菅野 信	陸前高田工場 工場長
長谷川 哲夫	陸前高田工場 品質管理課長
星 昇	陸前高田工場 技術課長
熊谷 幸雄	陸前高田工場 技術課技術係長
山本 角洋	陸前高田工場 技術課設計係
大和田 弘喜	陸前高田工場 製造課生産設備係長

(研究員)

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
堀内 伸	ナノシステム研究部門ナノ科学計測グループ 主任研究員
宮前 孝行	ナノシステム研究部門ナノ科学計測グループ 主任研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

三共化成株式会社

(経理担当者) 総務部 経理課 林 尚登
総務部 経理課 鎌田 和歌子
(業務管理者) 総務部 経理課 林 尚登

(再委託先)

三共精密金型株式会社

(経理担当者) 陸前高田工場 管理課長 小林 幸浩
(業務管理者) 陸前高田工場 工場長 菅野 信

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 総務本部財務部 経理室長 井佐 好雄
(業務管理者) ナノシステム研究部門長 山口 智彦

(4) 他からの指導・協力者

氏名	所属・役職	備考
末岐 有生	電子部品メーカー技術部長	アドバイザー

1-3 成果概要

① ナノコロイド触媒によるMID用樹脂へのエッチングレス無電解めっきの開発 (実施：三共化成株式会社, 独立行政法人産業技術総合研究所)

①-1 Pdナノコロイドによる高密着性無電解銅メッキの開発

めっき膜厚を上げた場合においてもピール強度の低下が起こらないように、さらなる密着性の向上を目指した。コロイドの成形樹脂表面への吸着状態、LCP成型試料の表面状態を、低加速高分解能走査型電子顕微鏡(HR-SEM)と和周波発生分光(SFG)を主に用いて解析を行い、めっきプロセスの開発にフィードバックした。熱処理条件は、樹脂成形品が変形しない様注意深く最適化を図る。最後に、量産化のためのコロイド触媒の管理法、めっきプロセスのスケールアップ法を検討した。特に、スケールアップした際のコロイドの粒径、分散状態を確認するため、クライオTEMによるコロイドの解析を行った。

Pdナノコロイドによるめっきプロセスの最適化、研究課題②-1における成形加工によるLCP樹脂表面の最適化、および①-2における塩化パラジウムを触媒に取り入れることにより、膜厚5 μm において、0.6N/mmのピール強度を実現した。

①-2 高密着性無電解メッキ触媒用銅ナノコロイドの開発

Pdコロイド触媒によるエッチングレス無電解めっきプロセスを確立した後、より低コスト化を図るため、銅コロイド触媒による銅めっきプロセスを検討した。現状では銅コロイドは、Pdに比べ大気中での安定性に問題があるが、保護剤や管理方法等の工夫によりコロイドの酸化を抑制し、低コスト化、レアメタルの使用量削減を目指した。

しかしながら銅コロイドの安定性が悪く低コスト化に関して優位性は見られなかった。Pdコロイドの低コスト化を図るため、塩化パラジウム溶液による触媒化プロセスを新規に見出し、コロイドの使用回数を減らすことによる低コスト化及び高密着化が可能となった。

② MID用樹脂成形品の表面コントロール

(実施：三共化成株式会社, 三共精密金型株式会社, 独立行政法人産業技術総合研究所)

②-1 射出成形樹脂表面の最適化

製品化に向けて個別の製品毎に最適な樹脂表面状態を得る為に「樹脂表面状態シミュレーション装置」を導入し、最適なゲート方式、位置、製品肉厚、金型温度、射出速度などの成形条件を検討した。

金型温度を120~260 $^{\circ}\text{C}$ まで変化させ、密着性との相関を検討した。金型温度を高温にすることにより、LCP表面の流動履歴を消し、かつフィラーの表面偏斥が少

なくなることが明らかになった。金型温度250℃において最も密着性が高くなることが明らかになった。また樹脂表面状態シミュレーション装置を導入し製品化に向けて個別の製品毎に最適な樹脂表面状態を得る為にあらかじめ最適なゲート方式、位置、製品肉厚、金型温度などの成形条件をシミュレーションにより方向付けすることが可能となった。

②-2 射出成形樹脂表面の解析

樹脂表面のフィラーの偏在化、ポリマーの配向状態、化学状態等の表面解析は、上述の高分解能SEMに加え、XPS、AFMなどを駆使して行い、目標とするはく離強度を得るための最適な表面状態を明らかにし、成形加工方法を最適化する。HR-SEMとSFGを併用し、コロイド触媒の樹脂表面への固定化状態をナノレベルから分子レベルにわたり解析した。

LCP樹脂表面構造とピール強度の相関を種々の表面分析手法を駆使し解析し、表面偏関したフィラー周囲に形成する大きなくぼみを少なくし、かつ微妙な凹凸を形成することが、ピール強度を高めることに効果的であることがあきらかになった。

③ レーザーパターニング方法の低コスト・高効率化

(実施：三共化成株式会社, 三共精密金型株式会社)

③-1 エッチングレスプロセス対応 パターニング方法の開発

レーザーパターニング制御装置の持つ画像処理による位置補正機能を活用し、高精度なパターニング方向を及びその装置を開発した。

この装置を用いて2重直行軸法によりプログラミングを行い量産同等の難易度のパターニングの可否を検討試作した。結果は、各30枚ずつの試作において、量産条件と比較しパターン外析出の無い良好な品質を示した。従来方法と同等以上の品質レベルの製品が製造可能な事がわかり、独自のパターニング方法を確立し、最小ライン&スペース 100 μm/100 μm の数値目標が達成された。

③-2 パターニング条件の最適化

基礎実験による成果を基に疑似量産基板での条件最適化を行った。結果、従来に比べ基板ダメージを軽減しつつ、サイクルタイムを約15%短縮することができた。

加工条件を最適化することにより高速加工による低コスト高品質のMID生産が可能となることが分かり標準描画速度1,000mm/sec×2回描きの数値目標が達成された。最終的には本技術を用いて「LED/PKG基板製品化モデル」を製作し製品化に耐えうる条件であることの確認が出来た。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

氏名：湯本 哲男

所属組織名：三共化成(株)

所属役職：技術部長

Tel：03-3752-4281 Fax：03-3755-1689

E-mail：yumoto@sankyokasei.or.jp

氏名：堀内 伸

所属組織名：(独)産業技術総合研究所

所属役職：主任研究員

Tel：029-861-6281 Fax：029-861-4437

E-mail：s.horiuchi@aist.go.jp

第2章 本論

2-1 ナノコロイド触媒によるMID用樹脂へのエッチングレス無電解めっきの開発

① Pdナノコロイドによる高密度着性無電解銅めっきの開発

液晶ポリマー (LCP) への無電解銅めっきのピール接着強度の向上

研究開発初年度（平成22年度）には、まず、LCPへの無電解銅めっき用パラジウム(Pd)コロイドの開発を進め、LCPへのふくれ、むらの無い無電解銅めっきを可能とした。図2-1-1に示す合成スキームにより調整したコロイドの安定性と基材への吸着性を評価し、LCPへの最適なコロイドを見出した。コロイドは、安定剤を加えた貴金属塩（塩化パラジウム： PdCl_2 または塩化白金酸： H_2PtCl_6 ）の水溶液を還元処理することにより調製した。表2-1-1に示すように、種々の安定剤によるコロイドの特性を評価したところ、糖類の中でも特に、しよ糖がコロイドの安定性と吸着性の両立が可能であることが見出された。さらに、コロイドの触媒特性を決定する要因として、熟成効果が重要であることが明らかになった。図2-1-2にPETフィルムへの吸着性を400nmの波長の光吸収で評価すると、しよ糖安定化Pdコロイド(Pd-Suc)を25°Cに一定期間放置することにより、コロイドの吸着性が向上することがわかる。Pd-Sucは調整後30日程度常温で放置することにより、性能が向上する。これは熟成効果であると考えられる。

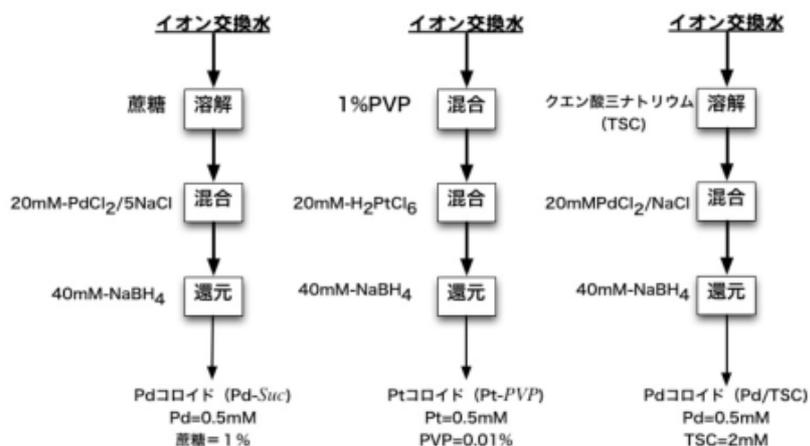


図2-1-1 無電解銅めっき用ナノコロイド触媒の調整

表2-1-1 Pdコロイドの安定剤による性能比較

安定剤		安定性	吸着性
分類	化合物		
水溶性ポリマー	ポリビニルピロリドン	++	±
界面活性剤	ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	++	-
糖類	蔗糖	++	++
	麦芽糖	±	++
	乳糖	±	+
	ブドウ糖	±	++

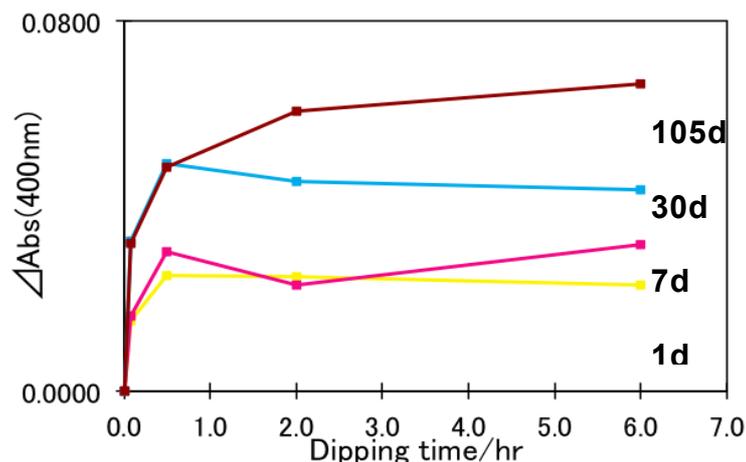


図2-1-2 しょ糖安定化 Pd コロイドの熟成の PET フィルムへの吸着性の影響

LCP を 25℃ の 4%NaOH 中に約 20 時間浸漬、0.1%陽イオン性界面活性剤水溶液（塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (SC)）および Pd コロイド中に順次浸漬、220℃ で 30 分間加熱した後、無電解めっきを行った。LCP のコロイド中への浸漬は、30 分間行った。無電解銅めっき液は、荏原ユーザライト製の エバシールド EC-II を用い、50℃ で 15 分間めっきを行った。

このようなナノコロイド触媒の開発により、図 2-1-3 に示すように、ふくれ、むらの無い無電解銅めっきが可能となり、LCP へのエッチングレス無電解銅めっきが可能となった。めっき皮膜はめっき直後にはテープで剥離するが、3~7 日後には強度が増して剥離しなくなる。

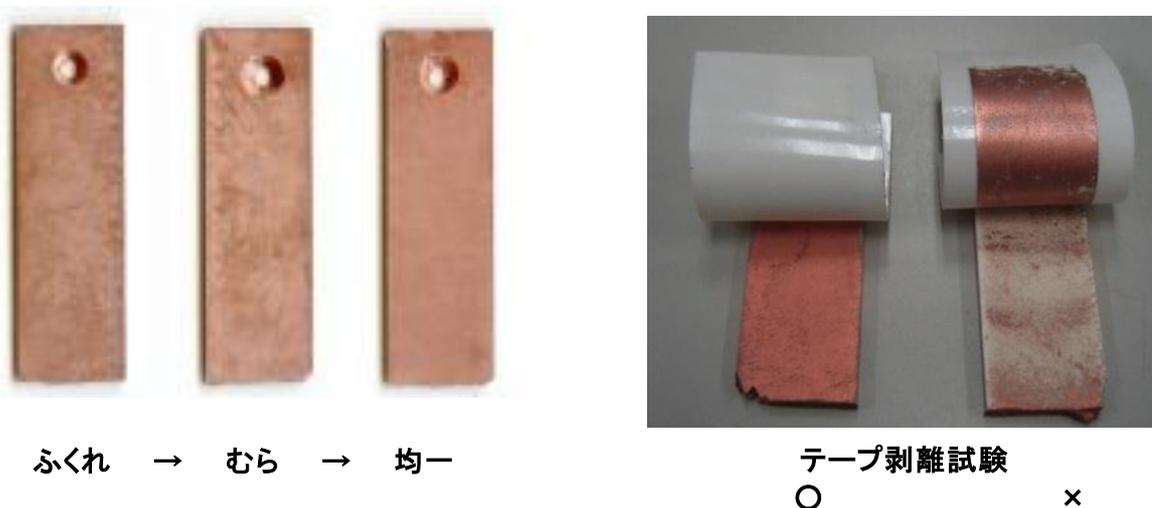


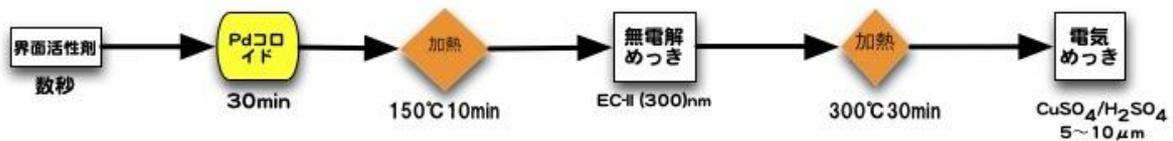
図2-1-3 LCP への無電解銅メッキの開発過程

接着強度は 2 種類の方法で測定した。無電解めっき後の薄膜では、銅めっきを施した LCP 基板の上にアルミ製スタッドピンを熱硬化性エポキシ系接着剤により垂直に固定する。スタッドピンは 150℃、1 時間で接着する。スタッドピンを垂直方向に引っ張ることにより、めっき膜を引き剥がし、破断時の荷重を測定する。厚付け後には、銅めっき膜の端をつかむことが可能となり、実用上重要な 90° はく離接着強度での評価

が可能となる。

無電解めっきの段階では、膜厚は 500nm 程度と薄く、銅めっき膜の LCP 基材との密着性は良好である。ところが、膜が厚くなるに従い、強度の著しい低下が起こることが、問題となった。これは、電気めっきにより厚付けを行うことにより、膜内部に応力が発生し、接着力の低下やめっき中での剥離が起こると考えられる。平成 23 年度は、この問題を解決し、厚膜化後においても高い接着強度を維持するためのプロセスの検討を行った。図 2-1-4 に示すように、従来のエッチングレス無電解めっきプロセスと同様に Pd-Suc コロイドを基材に吸着させた後、オゾン処理、シランカップリング剤処理を追加することにより、5 μm 以上に厚付け後においても、接着強度の低下が抑えられることが明らかになった。

平成 22 年度



平成 23 年度



図2-1-4 ナノコロイド触媒によるエッチングレス無電解めっきプロセス

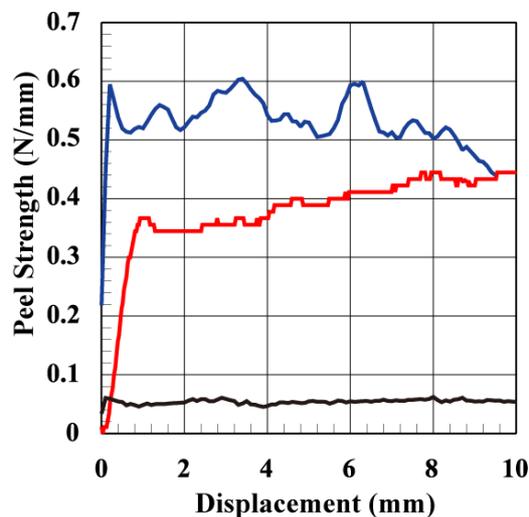


図2-1-5 90° 剥離接着試験 黒: 従来プロセスでの剥離挙動; 赤: 新プロセスによる 5μm 厚付電気めっき後の剥離挙動; 青: 新プロセスでの無電解銅めっき後の剥離挙動

平成 24 年度は、銅めっき厚付け後の密着性のさらなる向上を目指すため、成形加工条件による LCP の表面形態の制御とめっき性への影響を検討した。従来の成形プロセスでは、金型温度は 100~120°C とすることが一般的であるが、220~270°C に上げることで、密着性が向上することが明らかになった。特に、金型温度を 250°C 以上とすることで、5 μm のめっき厚においても、ピール強度の低下が抑制され、目

標値である 0.5 N/mm を達成することが可能となった。金型温度を上げることにより、射出成形機内で熔融した液晶ポリマーの固化が遅くなるため、流動配向履歴が消去され、平滑な表面が得られると考えられる。

② 高密着性無電解メッキ触媒用銅ナノコロイドの開発

Cu コロイドの生成と安定性

エッチングレス無電解めっきプロセスのさらなるコスト低減を目的として、Cu コロイドによる無電解銅めっきを検討した。Cu コロイドの調製は、ポリビニルアルコール (PVA) 存在下に硫酸銅 (CuSO_4) を水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) により還元する方法が知られているが、得られる赤褐色のコロイド (Cu コロイド(1)) はやや不安定で数分で凝集してしまった。さらに、10 倍に希釈した市販の無電解銅めっき液に PVA を加え、*Pd-Suc* を加えるとゆっくりと黒色の銅コロイド (Cu コロイド(2)) が生成し、数時間以上均一なコロイド状態を得た。しかし、この黒色コロイドも空气中で放置すると徐々に酸化され、数日後には退色して銅イオンの色に戻った。非酸化性雰囲気下では退色を防ぐことができると思われるが、コストから考えるとこの銅コロイドを直接無電解めっきに適用することは短期的には非常に難しいと判断した。



図 2-1-6 Cu コロイド(1) 左から

- ・ 2mM- CuSO_4 + 1%PVA
- ・ 40mM- NaBH_4 添加後
- ・ 1hr 後

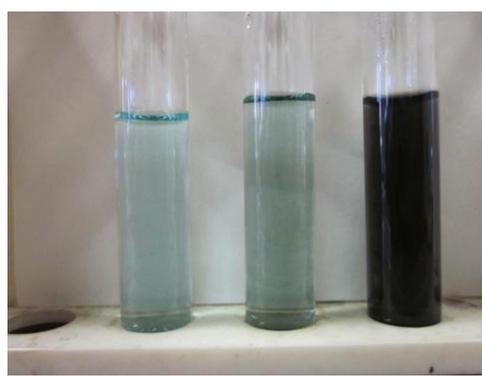


図 2-1-7 Cu コロイド(2) 左から

- ・ 10倍希釈無電解銅めっき液(EC-II)+PVA
- ・ *Pd-Suc* 添加後
- ・ 50°C/15min 後

無電解銅めっきにおけるポリマーの関与

前年度までに、LCP の無電解銅めっきについては、0.1%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (SC) 水溶液で処理した後に各種の Pd、Pt コロイドに接触させて表面に触媒を付与した後に加熱することにより、フクレ抑制および密着性についてある程度の性能が得られているが、*Pd-Suc* を用いた方法に関しては十分な再現性が得られていない。

上記のように、Pd コロイドが存在すれば、PVA を含む銅めっき液中においてある程度安定な銅コロイドが生成することから、Pd を付与した LCP を PVA 添加しためっき液に接触させれば、Pd の存在する LCP 表面のごく近傍で Cu コロイドが生成してめっきに何らかの効果を及ぼすと期待される。

PdCl₂/NaCl による Pd 付与

Pd コロイド (Pd-Suc) はやや安定性に欠けるところがあり、長期間放置すると少量ながら沈殿が生じやすい。その点、塩化パラジウム (II) (PdCl₂) の溶液は変化することがなく扱いが容易である。そこで、Pd-Suc の調製に用いた、NaCl とともに溶解した PdCl₂ 溶液 (PdCl₂/NaCl) を利用して、LCP 表面において Pd コロイドを形成させることを試みた。LCP は NaOH などのアルカリで加水分解される性質があり、結果として表面にカチオン交換能が付与されると見込まれる。こうした NaOH 処理をした LCP を PdCl₂/NaCl 中に浸漬したところ、淡黄色に着色して Pd イオンが固定されることが分かった。つぎに、EC-II 中に浸漬すると、最初は黒色になり、その後徐々に銅光沢に変化して銅めっきが進行した。初期に見られる黒色は、表面において Pd イオンがめっき液中のホルムアルデヒドで還元されて生成した Pd コロイドによるものと考えられる。こうした各段階の LCP の外観を図 2-1-8 に示した。得られるめっきは翌日には十分な密着性を示した。フクレに関してはやや再現性に欠けるところがあり、周辺部にわずかなフクレが見られることがあった。

表面に Pd イオンを固定した LCP を 220℃ に加熱すると褐色に変化した。これはより微細な Pd コロイドが表面に形成されたことを示しており、さらに EC-II めっき液中に浸漬することにより LCP のめっきが得られた。このプロセスの各段階の LCP を図 2-1-9 に示す。この方法で得られるめっき膜はまったくフクレがなく、めっき直後においても十分な密着性が認められた。



図 2-1-8 各段階の LCP の外観 左から

- ・ 4%-NaOH/90℃/1hr 処理後
- ・ EC-II/50℃中で 0.5min めっき後
- ・ EC-II/50℃中で 15min めっき後



図 2-1-9 各段階の LCP の外観. 左から

- ・ 4%-NaOH/90℃/1hr 処理後
- ・ 5mM-PdCl₂/NaCl で 5min 処理後
- ・ 220℃で 30min 加熱後

PdCl₂/NaCl 処理によるピール強度向上

Pd 触媒化行程に Pd-Suc コロイドと PdCl₂/NaCl 処理を併用することにより、厚膜化後のピール強度の落ち込みが起こらず、高い強度が得られることが明らかになった。図 2-1-10 に示すように、電気めっきによる厚膜化後においても、ピール強度の落ち込みが起こらず、高い密着性を保持できることが明らかになった。本プロセスによれ

ば、Pd コロイドを使用する回数を減らし、さらに、NaOH 処理を一晩から 1 時間に短縮することができるため、本検討課題の目的であるコスト軽減に寄与することが可能であるといえる。

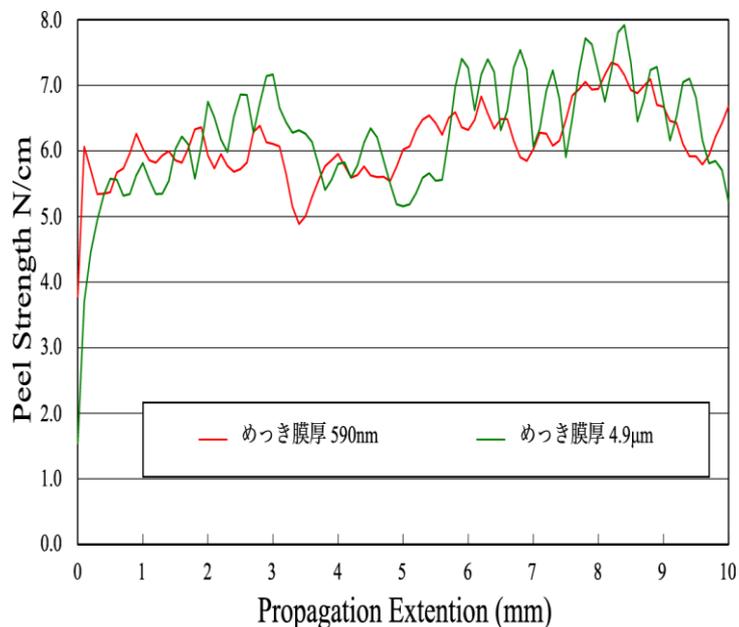


図 2-1-10 PdCl₂ を用いた無電解銅めっきプロセスによるピール強度

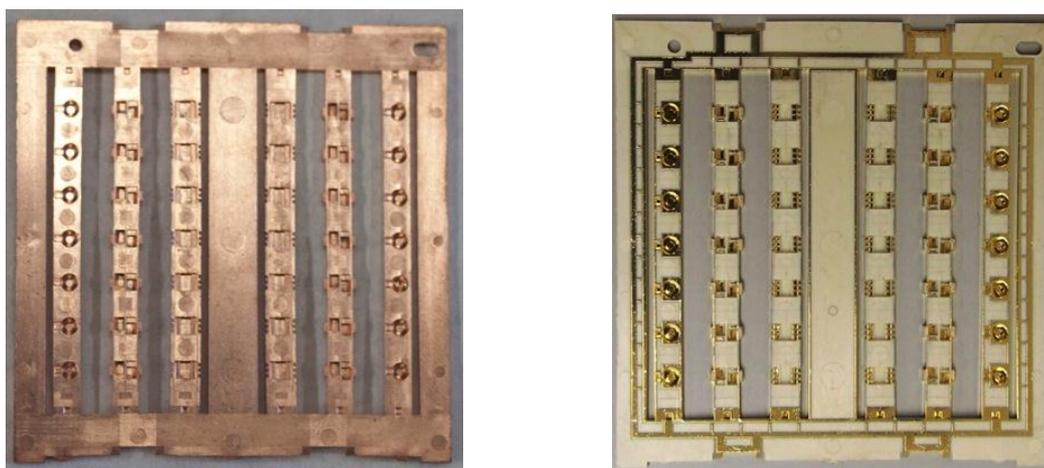


図 2-1-11 MID モデル基板への無電解銅めっきとパターンニング

③まとめと今後

24 年度は、23 年度までに検討した熟成 Pd-Suc コロイドによる無電解銅めっきプロセスを発展させ、LCP 樹脂の表面状態を成形加工プロセスによりエッチングレスめっきに最適化することにより、密着性をさらに向上させることに成功した。(図 2-1-11) さらに、PdCl₂ を触媒化行程に利用することにより、コスト低減とさらなる密着性の向上が可能となり、最終目的値であるピール接着強度 0.5 N/mm を達成することができた。めっきプロセスの条件パラメーターは多岐にわたるため、より詳細に検討を行うことにより、さらなるプロセスの簡略化を進める。

2-2 MID用樹脂成形品の表面コントロール

① 射出成形樹脂表面の最適化

フィラーのコントロール

本研究開発における樹脂素材のうち最優先のターゲットとなる LCP 樹脂は、射出成形時に液晶構造により強い配向が起こるため、表面の構造が成形条件に大きな影響を受ける。銅めっき膜との高い密着性を得るためには、LCP 樹脂の表面配向状態、およびフィラーの表面での分散状態を制御し、高い密着性を得るための最適な表面状態を明らかにすることが重要である。

22年度の研究では重炭酸カルシウムを配合した LCP 樹脂を射出成形により成形すると、以下の様な特徴を持つ事が解った。又、標準試料を用いてめっき試験を行い、テープ剥離試験をクリアする密着性が得られたと共に、より密着性を向上させるための成形加工条件の指針も得ることができた。

LCP コンポジット材料においてフィラーの表面凝集や分散の不均一性がめっき膜との密着性に大きな影響を与えると考えられる。フィラーの表面偏在化は、熱処理による密着性向上には不利に作用すると考えられる。密着性を更に向上させる為には表面に存在するフィラーをできるだけ減らすことが理想である。

LCP 表面のコントロール

23年度は、LCP コンポジット材料に更なる改良を加えベースポリマー粘度、フィラー粒径、添加率などを見直し素材の最適化を図った。また金型温度、射出速度、ゲート数（ウェルド）、ゲート位置などと密着性との相関を検討し、新たに「樹脂表面めっき性解析装置」を導入し最適な樹脂表面を得るための成形条件を検討した。

MID用成形材料として、LCP をベースとし、フィラーを混合することにより、耐熱性、成形性、めっき性などの特性を最適化した。下記3点が検討項目としてあげられる。

- ・ 不定形中性重質炭酸カルシウムを分級し、30/w t % 添加
- ・ 液晶ポリマーの配向の抑制（スキン層の形成抑制）
- ・ ベースポリマーを高耐熱高粘度タイプに変更

成形試料の表面には、炭酸カルシウムと液晶ポリマーが混在するため化学的な不均一性や、配向した液晶ポリマーによる微細凹凸や異方性、フィラー／樹脂界面に形成する微細な溝など形態的な特徴があり、これらがめっき膜との接着性に影響を与えると考えられる。めっき膜の密着不良を少なくするためには、表面の大きな溝を少なくし、フィラー成分の表面析出を抑えることが重要であると考えられる。フィラーとして用いた不定形重質炭酸カルシウムを分級し、凝集を起こさずに分散が可能な最小の粒径である平均粒径 4 μ m を使用した。金型温度 120 $^{\circ}$ C では、液晶ポリマーの流動方向への配向と流動方向に対してフィラーの前後の界面に多数の溝が形成している。一方、220 $^{\circ}$ C の金型温度では、樹脂の配向による異方性がみられなくなり、界面での溝も少なくなっている。金型温度 220 $^{\circ}$ C での試験片へのめっきでは、高いピール接着強度が得られた。更に研究を続けた結果、250 $^{\circ}$ C にて最大値が得られることがわかった。

最適な樹脂表面を得るための成形条件

最終年度は製品化に向けて個別の製品毎に最適な樹脂表面状態を得る為にあらかじめ最適なゲート方式、位置、製品肉厚、金型温度などの成形条件をシミュレーションにより方向付けをする為、「樹脂表面状態シミュレーション装置」(図 2-2-1)を導入した。

この装置は、実際に製作する樹脂製品モデル(三次元形状)を作成し、そこにゲート・金型などの属性付けし、実際の射出成形結果に近いシミュレーション結果を導き出せるものである。本装置を導入したことにより、事前検証がスムーズに行える。



図 2-2-1 樹脂表面状態シミュレーション装置

■成形条件の差異による表面状態の検証

50mm×50mmの製品モデル(図 2-2-2)を作成し、樹脂表面状態シミュレーション装置にて、最適な金型温度などを調べる為、シミュレーションを実施。

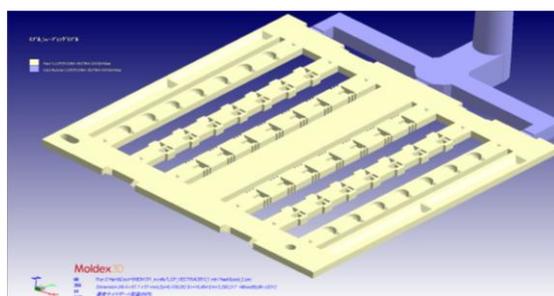


図 2-2-2 50mm×50mm 製品モデル

3点ゲートと点数の少ない流動パターンは、中央部から外側への樹脂回り込みが見受けられ、製品内部へのガス発生による、表面状態の不良を誘発する。

■まとめ

成形条件の変更による表面状態の影響は多岐に渡るが、「樹脂表面状態シミュレーション装置」を導入することにより、個別の製品毎に最適な樹脂表面状態を得る為にあらかじめ最適なゲート方式、位置、製品肉厚、金型温度などの成形条件をシミュレーションにより特定することが出来た。

②射出成形樹脂表面の解析

検討課題1「Pd ナノコロイドによる高密着性無電解銅めっきの開発」において見出された現象の解明を種々の分光法，顕微鏡法により解析を行い，めっきプロセスの改良に活用した。

Pd コロイドの熟成効果

Pd-Suc コロイドは熟成することにより，銅無電解めっきの触媒性能が向上することが明らかになったが，熟成によるコロイド構造の違いを解析することが困難であった。コロイドに分散するPd粒子を乾燥させてTEMで観察すると，粒子のサイズ，形状の違いは見られなかった。水中での分散状態を直接観察するため，急速凍結クライオTEM法により，分散媒体である水を非晶質氷に凍結し，水中でのPdナノ粒子の分散状態を観察することを試みた。図2-2-3に示すように，熟成前のコロイドは，1次粒子が凝集し，大きな凝集体として分散しているが，熟成後には凝集体は小さくなり，良好な分散が得られていることが初めて確認できた。

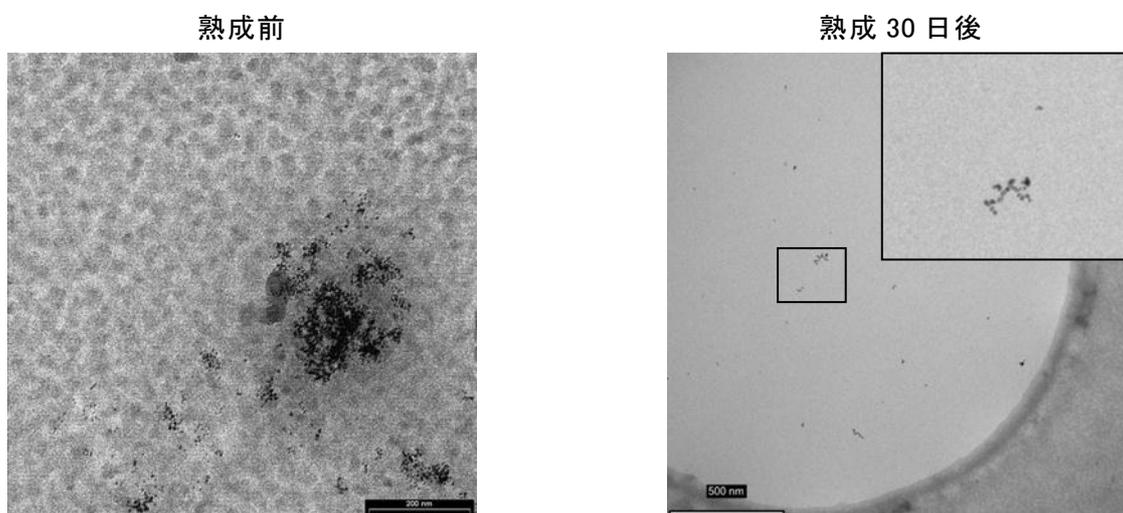


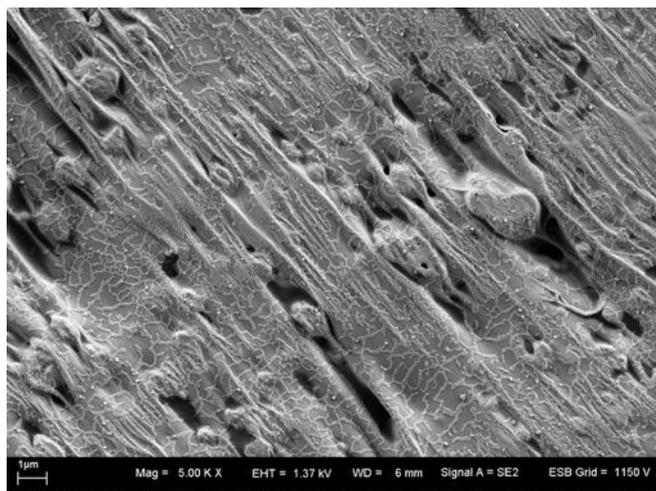
図 2-2-3 急速凍結クライオ TEM 法による Pd コロイドの観察

LCP 表面の解析

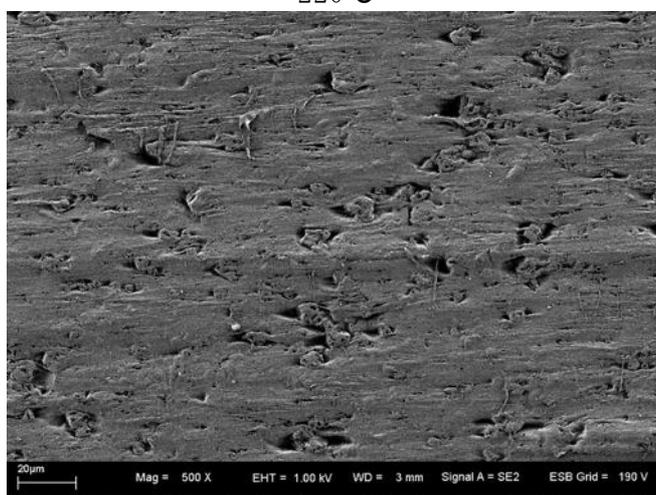
金型温度 130℃では，LCP 樹脂成分の配向やフィラーの表面偏斥が顕著であり，また，多数の微細溝が形成しているのに対し，金型温度を高温にすることにより，フィラーの表面偏斥が少なく，平滑な表面が得られることが明らかになった。220℃よりも 250℃の金型温度での表面がより平滑で大きな穴の無い表面となっている。射出成形機内の温度は 335℃と高温であり，金型内で急激に冷却されると，流動配向したポリマー分子鎖が緩和するための十分な時間がないため，表層の配向やフィラーによる流動障害の形跡が大きくなると考えられる。さらに，金型温度を高くすることにより，スキン層の形成が抑制され，めっきの密着性に有利であることが明らかになった。

(図 2-2-4)

120°C



220°C



250°

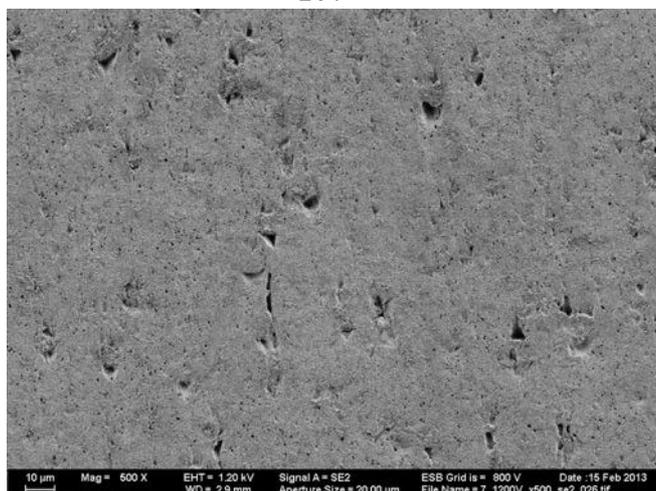


図 2-2-4 LCP 表面の低加速 SEM 像

図 2-2-5 で示した最適化めっきプロセスでのコロイドの吸着状態の SEM 像を示す。基材の NaOH 処理時間が従来方法にくらべ短時間になったため、コロイドの吸着状態は若干悪くなっている。しかしながら、めっき膜の良好な密着性を与えていることから、PdCl₂ はコロイドでは埋めきれない表面に吸着し、めっき初期過程で銅めっき液により Pd イオンが還元され、触媒の高密度化が進んでいると考えられる。

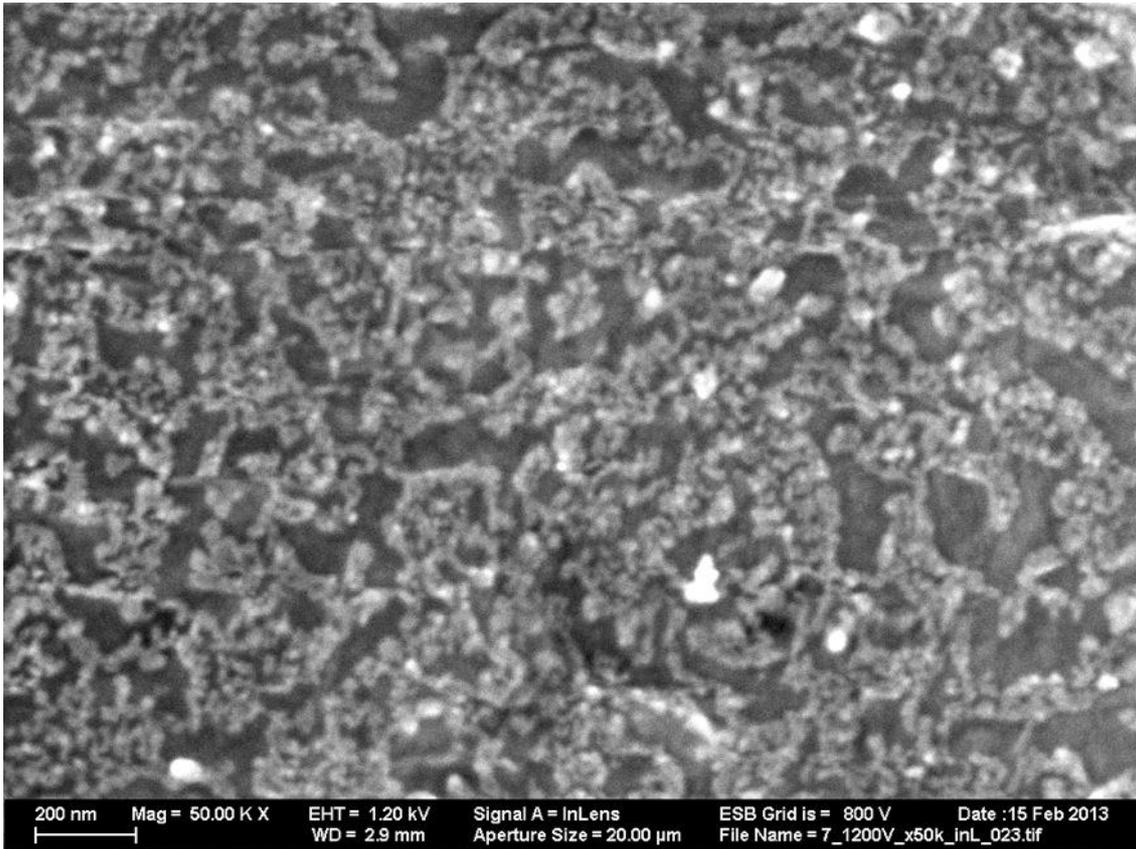


図 2-2-5 LCP 表面に吸着した Pd コロイド

③ まとめと今後の課題

LCP 樹脂表面に吸着している Pd コロイドを直接観察することが低加速高分解能 SEM により可能となり、LCP 表面へのコロイドの吸着が改善され、均一かつ高密度な吸着が可能となったことが確認された。さらに、LCP 成形時における金型温度が LCP 表面構造に大きな影響を及ぼすことが明らかになり、LCP 基材表面構造の制御によりめっきの密着性が改善されたことを確認できた。

2-3 レーザーパターニング方法の低コスト・高効率化

課題と目標

- ・現状のレーザーパターニング方法では姿勢変更を頻繁に行うため、加工時間が長く装置自体も複雑で高価なシステムにならざるを得ない。エッチングレスプロセスに対応したパターニング方法、条件を確立しイニシャル、ローディング共にコストを下げなければならない。
- ・開発したレーザー装置と蓄積した種々のレーザー加工条件を基に実験を進め最適なパターニング状態を得るためのレーザー条件を確立する。
「最小ライン&スペース 100 μm /100 μm 」のノンエッチングめっきプロセスに最適なレーザーパターニングシステムを開発する。
「標準描画速度 1,000mm/sec \times 2 回描き」を目標とし、パターニング条件の最適化を行う。

① エッチングレスプロセス対応 パターニング方法の開発

本計画では22年度にレーザーの振り角を逆利用した2重直行軸の「レーザーパターニング制御装置」の開発を行った。23年度はこの装置を用い、独自のエッチングレスプロセス対応パターニング方法を確立させた。最終年度は、この装置の応用により、最小ライン&スペース 100 μm /100 μm の数値目標を達成した。

装置概要

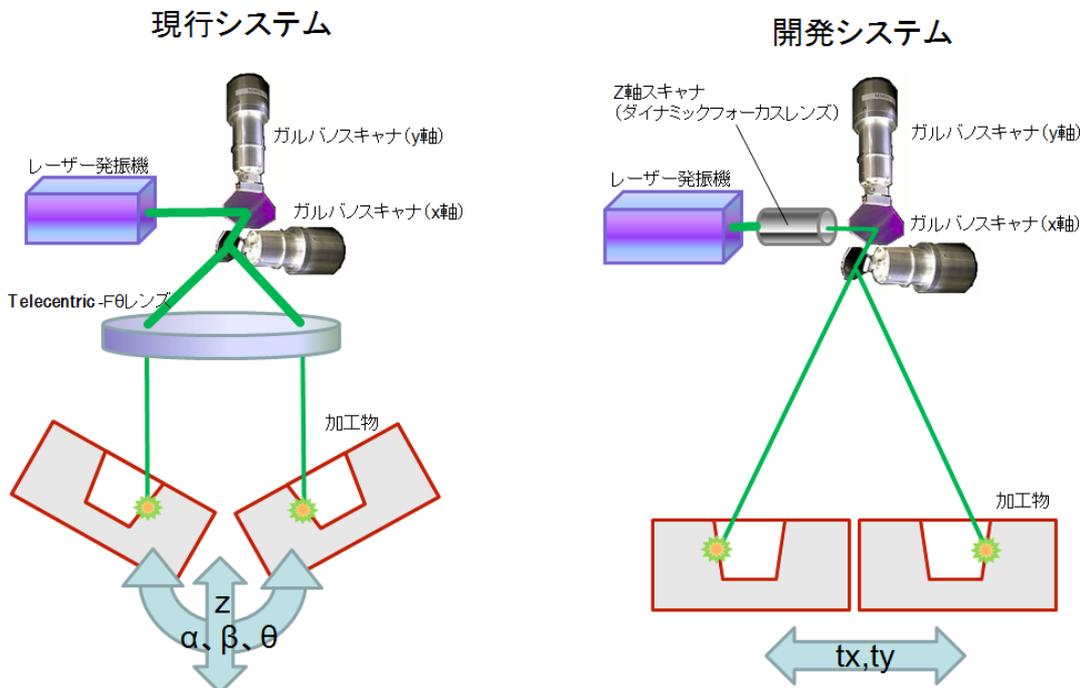


図 2-3-1

本装置の基本コンセプトを図 2-3-1 に示す。開発システムは可能な限り姿勢変更を少なくし、レーザー照射側の XYZ 軸スキャナとは別に動く tx、ty 軸を設けた構成となっている。現行システムではレーザーのエネルギー密度を下げないため

に、レーザーと加工面とを極力垂直にしなげばならず、回転軸を多用した頻繁な姿勢制御の必要が発生する。エッチングレスプロセスでは比較的弱いエネルギーでもパターンニングが可能なことから、開発システムはレーザーの振り角を逆利用した2重直行軸方式とした。結果、姿勢制御は半減し加工時間の短縮に寄与した。

ライン&スペース 100 μm /100 μm 試験片の試作

レーザーパターンニング制御装置を用い、ライン&スペース 150 μm /150 μm 、100 μm /100 μm 、70 μm /70 μm の各パターンを描画し、量産仕様の電解めっき (Cu+Ni+Au) を行い量産性の確認を行った。



図-2-3-4、めっき工程

図-2-3-4 に示す工程は以下のものである。

- ① 試験片成形
 - ・ (ナノコロイド触媒担持工程)
- ② 無電解 Cu めっき (0.5~0.8 μm)
- ③ レーザーパターンニング
- ④ 電解 Cu めっき (3~15 μm)
- ⑤ 無電解 Cu めっき層除去
- ⑥ 電解 Ni めっき (3~5 μm)
- ⑦ 電解 Au めっき (0.01~0.3 μm)

ピール強度 0.6N/mm の確認の取れている Cu めっきの膜厚 5 μm の試験片を観察すると図 2-3-6 に示すようにライン&スペース 150 μm /150 μm 、100 μm /100 μm 及び 70 μm /70 μm パターンの形成に成功した。(図 2-3-6)

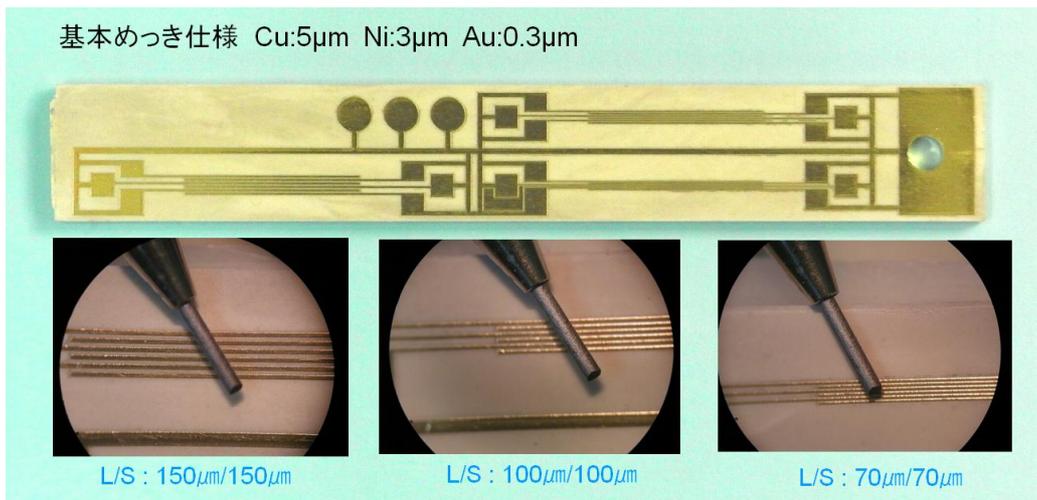


図 2-3-6

② パターニング条件の最適化

22年度に加工条件と加工状態をデータベース化し蓄積したノウハウを元に23年度は、疑似量産基板において従来に比べ基板ダメージを軽減しつつサイクルタイムを約15%短縮することができた。最終年度は「LED/PKG 基板製品化モデル」(図2-3-7)のサンプルを製作し、実用レベルでレーザー標準描画速度1,000mm/sec×走査2回を達成した。

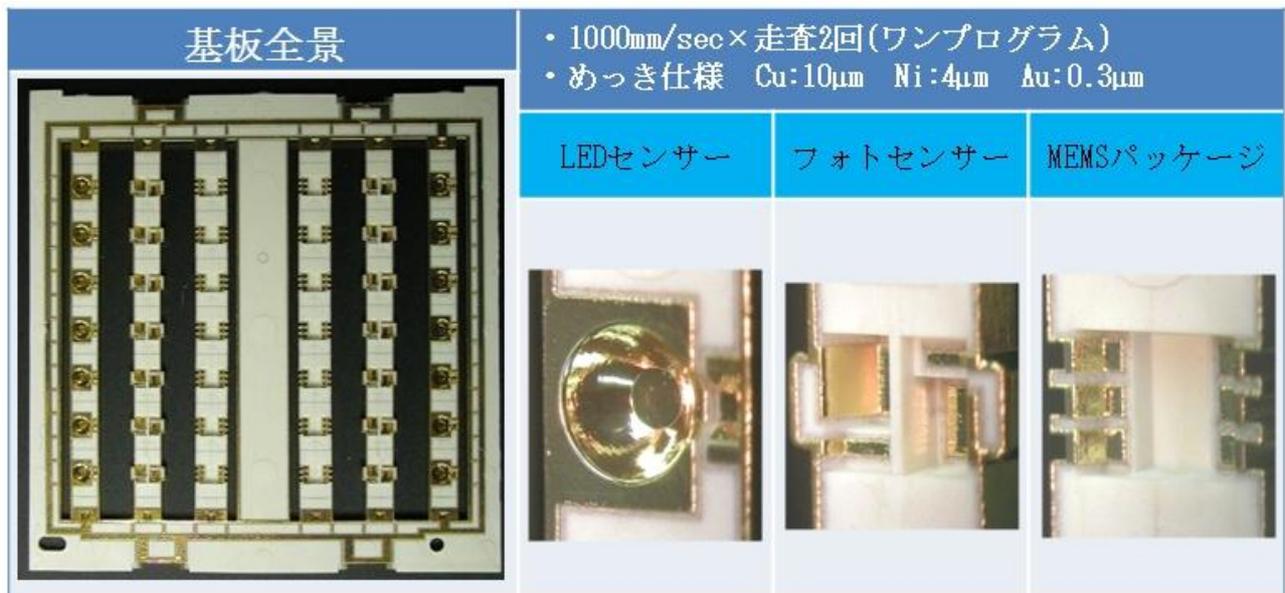


図 2-3-7

2-4 製品の評価

① ワイヤーボンディング性評価

本開発の外観的特徴である、めっき膜の平滑性を活用したアプリケーションの中にLED実装用パッケージ基板がある。製品化を行うにはワイヤーボンディング性は必要不可欠であり社内量産製品同等のプル強度が必要である。

事業化、製品化への展望を図るためには社内評価のみの試作品だけでなく、客先でも評価可能な汎用性のある LED 実装用パッケージ基板の製作が不可欠である。

[LED/PKG 基板製品化モデル]の[LED センサー形状部]を評価した。(図 2-4-1)

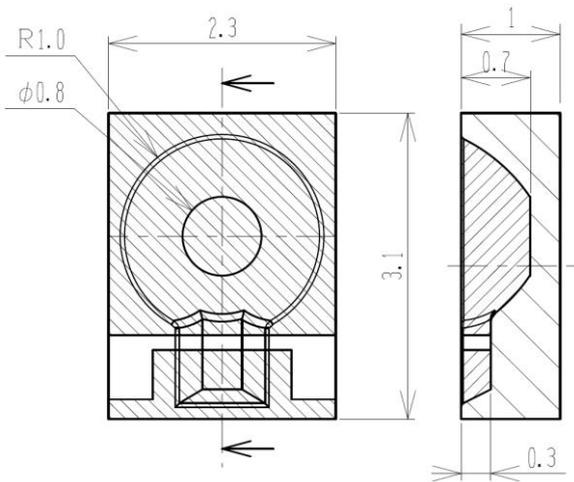


図 2-4-1-1(製品図)

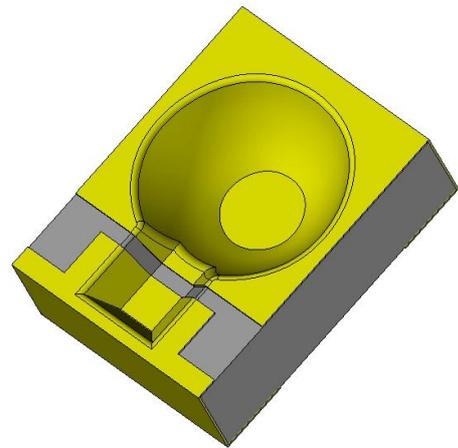


図 2-4-1-2(3D モデル)

エッチングレスプロセス品と、通常エッチングプロセス品とをそれぞれ製作し、ワイヤーボンディング評価を行う。めっき条件及び、ボンディング条件(温度、超音波エネルギー、荷重)は、社内量産基板と同等とする。

めっき膜厚[μm] : E-Cu = 10 \sim 、E-Ni = 4 \sim 、E-Au = 0.3 \sim

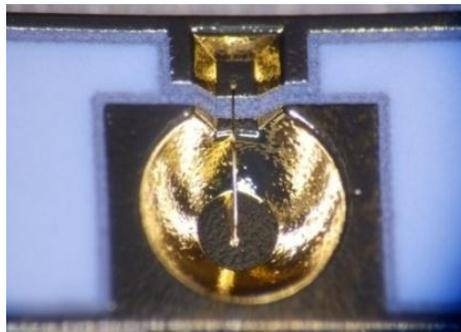


図 2-4-2 ステッチ状態

●ワイヤーボンディング条件

ワーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	荷重(g)		超音波出力		超音波印加時間(ms)	
	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
120	60	35	350(約0.7W)		35	

●結果

エッチングレスプロセス品と、通常エッチングプロセス品とをそれぞれ5枚ずつ製作し基板1枚当たり n=10 のワイヤーボンディング評価を行った。結果（図 2-4-3）及びワイヤー破断モード（図 2-4-4）は下記のようになった。

	基板 No.	プル強度[g]			不良コード集計				判定
		MAX	MIN	AVE	①	②	③	④	
エッチングレス	1	5.5	4.5	4.9	10	0	0	0	OK
	2	5.2	4.6	4.8	10	0	0	0	OK
	3	5.5	4.6	4.9	10	0	0	0	OK
	4	5.5	4.7	5.0	10	0	0	0	OK
	5	5.3	4.5	4.9	10	0	0	0	OK
通常エッチング	6	4.7	3.5	4.4	9	0	1	0	NG
	7	4.9	4.2	4.5	10	0	0	0	OK
	8	4.6	4.0	4.2	10	0	0	0	OK
	9	5.0	4.0	4.4	10	0	0	0	OK
	10	5.0	4.1	4.4	10	0	0	0	OK

図 2-4-3

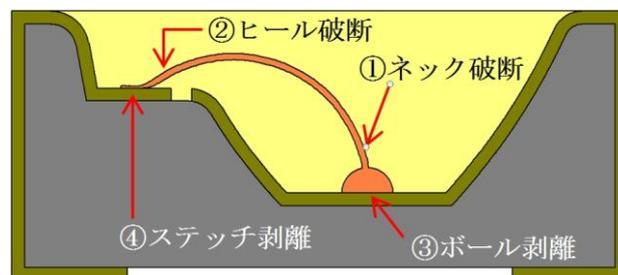


図 2-4-4

エッチングレスプロセス品と、通常エッチングプロセス品とをそれぞれ製作し、ワイヤーボンディング評価を行った。結果はエッチングレスプロセス品においてプル強度が 4.5g 以上であり、社内量産製品の良品基準[4.0g]をクリアし、且つ通常エッチングプロセス品よりも優位なワイヤーボンディング性を示すことが分かった。

この結果は、光学特性を向上させた製品が後工程における生産性、作業性においても優れた付加価値が付与されたことを示すものであり、事業化・製品化に貢献するものである。

② 光反射性評価

本開発の最大の外観的特徴である 光反射性、を活用したアプリケーションの中に LED 基板がある。製品化を行うには高反射率は大きなアドバンテージであり最終目標を達成し量産に寄与する為にその評価を行った。

課題③で製作した「LED/PKG 基板製品化モデル」のエッチングレスプロセス品と通常エッチングプロセス品の LED パラボラ底面の反射濃度を測定した。(図 2-4-5)

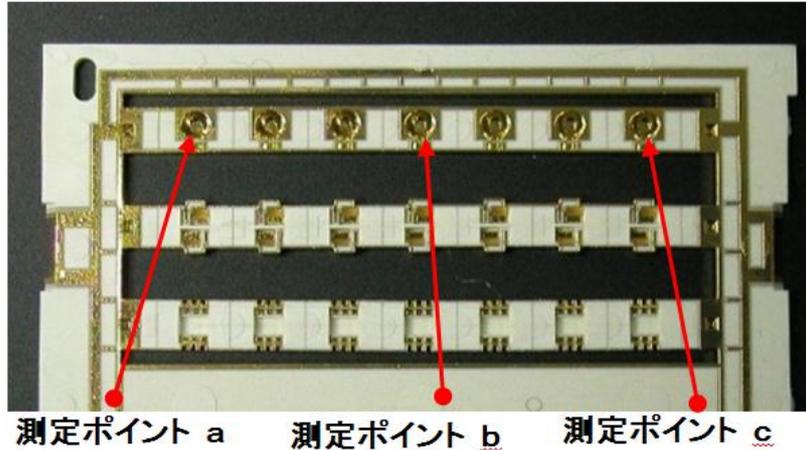


図 2-4-5

反射率の指標である YLW MODE, BLK MODE の測定においてエッチングレスプロセス品が約 20%高い数値を示し優位性が確認された。(図 2-4-6)

これによって同等の LED チップ出力であれば更なる反射部の小型化が可能となる。

測定日 2013/1/29	E-Ni	測定面	測定 ポイン ト	擬 似 色	L*	a*	b*	YLW MODE	BLK MODE
通常エッチング	光沢	Au0.3 μm	a		32.30	-0.01	14.16	1.36	1.14
			b		29.89	-0.33	12.44	1.43	1.21
			c		33.14	-0.03	14.57	1.34	1.12
エッチングレス	光沢	Au0.3 μm	a		21.76	-0.38	11.40	1.69	1.46
			b		21.32	-0.10	11.51	1.70	1.48
			c		24.32	0.01	13.06	1.61	1.38

・ L * a * b * (JIS Z 8729)

・ C I E が 1 9 7 6 年 に 推 奨 し た 知 覚 的 に ほ ぼ 均 等 な 歩 度 を 持 つ 色 空 間

L * が 明 度 を 表 し、 a * と b * に よ り 色 相 と 彩 度 を 表 し ま す。

・ Y L W M O D E

$YLW = 2 - \log(440nmRef)$

黄みの強さを表す値。440nmの反射率を使用して求めます。

・ B L K M O D E

$BLK = 2 - \log(Y)$

黒みの強さを表す値。Y値を使用して求めます。

図 2-4-6

第3章 全体総括

①-1 Pdナノコロイドによる高密着性無電解銅メッキの開発においては、LCP成形品に対しピール接着強度0.5N/mm以上を有する無電解銅メッキを実現することを目標に取り組み、Pdナノコロイドによるめっきプロセスの最適化、研究課題②-1における成形加工によるLCP樹脂表面の最適化、および①-2における塩化パラジウムを触媒に取り入れることにより、膜厚5 μ mにおいて、0.6 N/mmのピール強度を実現した。

①-2 高密着性無電解メッキ触媒用銅ナノコロイドの開発は、低コスト化を図るため、銅コロイド触媒による銅めっきプロセスを検討した。現状では銅コロイドは、Pdに比べ大気中での安定性に問題があるが、保護剤や管理方法等の工夫によりコロイドの酸化を抑制し、低コスト化、レアメタルの使用量削減を目指して研究を進めた。しかしながら、銅コロイドの安定性が悪く低コスト化に関して優位性は見られなかった。Pdコロイドの低コスト化を図るため、塩化パラジウム溶液による触媒化プロセスを新規に見出し、コロイドの使用回数を減らすことによる低コスト化を高密着化が可能となった。

(①-1の課題の目標値達成に時間がかかったため、無電解銅めっき用銅コロイドの開発は、安定性と触媒活性を両立させることは困難であり、本プロジェクト期間内に達成することは難しいと判断した。これに替わる手法として、塩化パラジウムによる触媒化を検討し、Pdコロイドの使用量の軽減による低コスト化の見通しが立った。)

②-1 射出成形樹脂表面の最適化の課題は、無機フィラーを高充填化させた樹脂成形品の表面にはフィラーが存在し、フィラーの表面凝集や分散の不均一性がめっき膜との密着性に大きな影響を与えると考えられる。射出率、金型温度、ゲート数、ゲート位置などと密着性との相関を検討し、最適な樹脂表面を得るための成形条件を検討した。金型温度を140~260 $^{\circ}$ Cまで変化させ、密着性との相関を検討した。金型温度を高温にすることにより、LCP表面の流動履歴を消し、かつフィラーの表面偏斥が少なくなることが明らかになった。金型温度250 $^{\circ}$ Cにおいて最も密着性が高くなることが明らかになった。

②-2 射出成形樹脂表面の解析は、樹脂表面のフィラーの偏在化、ポリマーの配向状態、化学状態等の表面解析は、高分解能SEMに加え、XPS、AFMなどを駆使して行い、目標とするはく離強度を得るための最適な表面状態を明らかにし、成形加工方法を最適化することを目標とした。LCP樹脂表面構造とピール強度の相関を種々の表面分析手法を駆使し解析し、表面偏在したフィラー周囲に形成する大きなくぼみを少なくし、かつ微妙な凹凸を形成することにより、ピール強度を高めることに効果的であることがあきらかになった。

③-1 エッチングレスプロセス対応パターニング方法の開発は、22年度にレーザーの振り角を逆利用した2重直行軸の「レーザーパターニング制御装置」の開発を行った。23年度はこの装置を用い独自のエッチングレスプロセス対応パターニング方法を確立させ、24年度最終目標：最小ライン&スペース 100 μm/100 μm)に取り組んだ。最終年度はこの装置を用いて2重直行軸法によりプログラミングを行い量産同等の難易度のパターニングの可否を検討試作した。結果は、各30枚ずつの試作において、量産条件と比較しパターン外析出の無い良好な品質を示した 従来方法と同等以上の品質レベルの製品が製造可能な事がわかり、独自のパターニング方法を確立し、「最小ライン&スペース 100 μm/100 μm」の数値目標が達成された。

③-2 パターニング条件の最適化の課題は、エッチングレスプロセスを用いたレーザーパターニングにおいて、加工条件を最適化（ノウハウ化）することにより高速加工による低コスト高品質のMID生産が可能となった。22年度の基礎実験による成果を基に疑似量産基板での条件最適化を行った結果、従来に比べ基板ダメージを軽減しつつ、サイクルタイムを約15%短縮することができた。加工条件を最適化することにより高速加工による低コスト高品質のMID生産が可能なが分かり「標準描画速度 1,000mm/sec×2回描き」の数値目標が達成された。

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。