

公開

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「超薄膜セミアディティブ対応導電化ポリイミド基板の製造技術」

研究開発成果報告書

平成27年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 公益財団法人いわて産業振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1－1 研究開発の背景・研究目的および目標
- 1－2 研究体制
- 1－3 成果概要
- 1－4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2－1 有機不活性膜（金属種以外）によるオール銅導電層での銅害防止
- 2－2 高効率製造技術の開発
 - 2－2－1 吹き付けめっき方法の開発
 - 2－2－2 少量新液接触方式の開発
 - 2－2－3 表面処理剤の循環再利用システムの開発
- 2－3 超薄膜セミアディティブ用 FCCL の加工方法の開発
 - 2－3－1 工業化スケールでの問題抽出
 - 2－3－2 超薄膜導電化ポリイミドのセミアディティブ法での FPC 製造
 - 2－3－3 垂直搬送ロール to ロール方式での製造可能性の検討

第3章 研究総括

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

研究開発の背景・目的

スマートフォン、タブレット、情報家電、情報通信機器において、小型化（高密度化）及び高速度化（GHz 通信）が川下企業（日立、NEC、東芝、富士通、パナソニック等）などから強く要請されており、プリント配線板もその対象である。一部、従来のリジッド基板から三次元的に組み込みできるフレキシブルプリント配線板（FPC）に置き換えることで対応しているが、根本的な解決がなされていない。FPC はフレキシブル銅張積層板（FCCL）を加工することで製造されているが、その FCCL の製造技術の特性（エッチングによる接合、真空中での導電化、厚膜バリアメタル・銅層）から小型化・高速度化という川下企業の要求に応えることができない。そのため、FPC の高密度化や高速度化を実現するためには、FCCL の製造技術の見直しが必要であり、超薄膜セミアディティブ対応導電化ポリイミド基板の製造技術開発が不可欠である。

我々は、ポリイミド（PI）の化学的表面改質技術を用いて、平滑面への無電解銅めっき技術を岩手大学と共同で開発し接合理論の実証を行ってきた。この技術を基にして FCCL(FPC)の工業化に向けた改善を行った結果、基板メーカー（㈱メイコー）での量産化技術を確認し理論が裏付けられた。また、独自開発の FCCL(FPC)として、エレクトロニクス実装学会の技術賞を得るに至っている。

一方で、顧客より更なる高密度化、高速度化、低コスト化、低環境負荷化の進歩要求があったため、それらの改善を目的として平成 23 年度補正事業に申請し、採択された。その成果として、小型 FCCL 作製技術を確認することができた。本提案では、この作製技術をセミアディティブ用 FCCL の量産化技術に高度化することが目標である。

研究目標

フレキシブルプリント配線板（FPC）は、表面を粗化した銅箔とポリイミドの接合物であるフレキシブル銅張積層板（FCCL）を加工することで製造されている。上述したように、FPC の高密度化、高周波対応化には銅とポリイミドの接合面が平滑である必要がある。上述したように、我々は岩手大学を中心として開発した接合技術を H23 年度補正予算事業により、超薄膜セミアディティブ法、オールウェット工程に対応し、高い性能と安価な製造コストを両立する技術に高度化することができた。

本計画では、まず H23 年度補正予算事業により可能性を見出した FCCL の製造方法を大型化・量産化につなげ、さらなる高生産プロセスにするための検討を行う。前者としては、薬液の使用期限や治具の設定など大型化に伴う問題点を抽出・改善することを目標として【高度化目標③-1】の課題を克服する。また、薬液の使用期限はすなわちコストに直結するため、処理液の長寿命化を目標として【高度化目標②-2】の課題を克服する。後者としては、スプレー工法の開発（【高度化目標②-1 および②-3】）、ロール to ロール工法への適応（【高度化目標③-3】）を検討することでさらなる高効率製造方法の確立を目指す。

次に、より高周波に対応した導電化ポリイミド基板とすべく、銅とポリイミドが直接接合したオール銅導電層 FPC を目的として、従来銅とポリイミドの間に設けられているニッケルバリア層のない FCCL の開発を行う。ニッケルバリア層はポリイミド中を拡散してくる酸素を遮断する役割があるが、【高度化目標①】によって酸素を通さないポリイミドの開発、または酸素と反応しない銅界面の開発を行うことでこの課題を克服する。

最後に、これらの方法で製造した FCCL からセミアディティブ法で FPC への加工方法を検討する。従来、FCCL の銅表面を粗化してレジストを機械的に接着するが、本事業で得られる超薄膜 FCCL は粗化できない程導電層が薄い。そのため、そのままではレジストが密着せず FPC への加工中に障害が出ると考えられる。そこで、平滑な銅めっき上を粗化することなくレジストを密着させる方法を開発（【高度化目標③－２】）し、この課題を克服することを目標とした。

実施期間と実施結果

研究開発は以下の期間で実施した。

研究開発項目	実施期間					
	H25		H26			
	3/4	4/4	1/4	2/4	3/4	4/4
【１．有機不活性膜（金属種以外）によるオール銅導電層での銅害防止】		←				→
【２．高効率製造技術の開発】						
２－１．吹き付けめっき方法の開発	←	→				
２－２．少量新液接触方式の開発	←		→			
２－３．表面処理剤の循環再利用システムの開発			←			→
【３．超薄膜セミアディティブ用FCCLの加工方法の開発】						
３－１．浸漬法での工業化スケール基板の問題抽出と改善	←	→				
３－２．超薄膜導電化ポリイミドのセミアディティブ法でのFPC製造		←	→			←
３－３．垂直搬送ロールtoロール方式での製造可能性の検討			←			→

研究開発項目１：酸素不透過性ポリイミドの合成および気体透過性の測定、めっき後の熱エージングとその時のピール強度測定を実施した。

研究開発項目２－１：吹き付けめっき可能な前処理の検討およびめっきのピール強度測定を実施した。

研究開発項目２－２：分子接合剤薬液の保存安定性の調査および長寿命化を検討し、不安定な薬液に対するその場調整と吹き付けめっきを実施した。

研究開発項目２－３：分子接合剤ならびに吹き付けめっき金属の回収および再調整方法の検討を実施した。

研究開発項目３－１：工業化スケールの自動前処理・めっきラインを使用し、スケールアップに伴う問題点の抽出および改善検討を実施した。

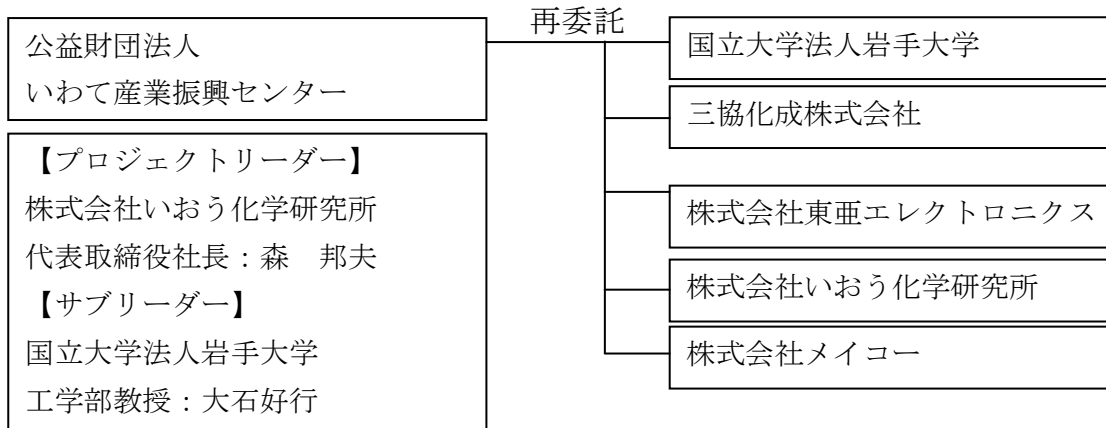
研究開発項目３－２：レジストの化学的接合方法の検討およびレジストの露光・現像・剥離条件の検討を行った。

研究開発項目３－３：垂直搬送ロール to ロール工法のためのロール材とのめっき性に及ぼす擦れの影響とその原因調査を行った。

1－2 研究体制

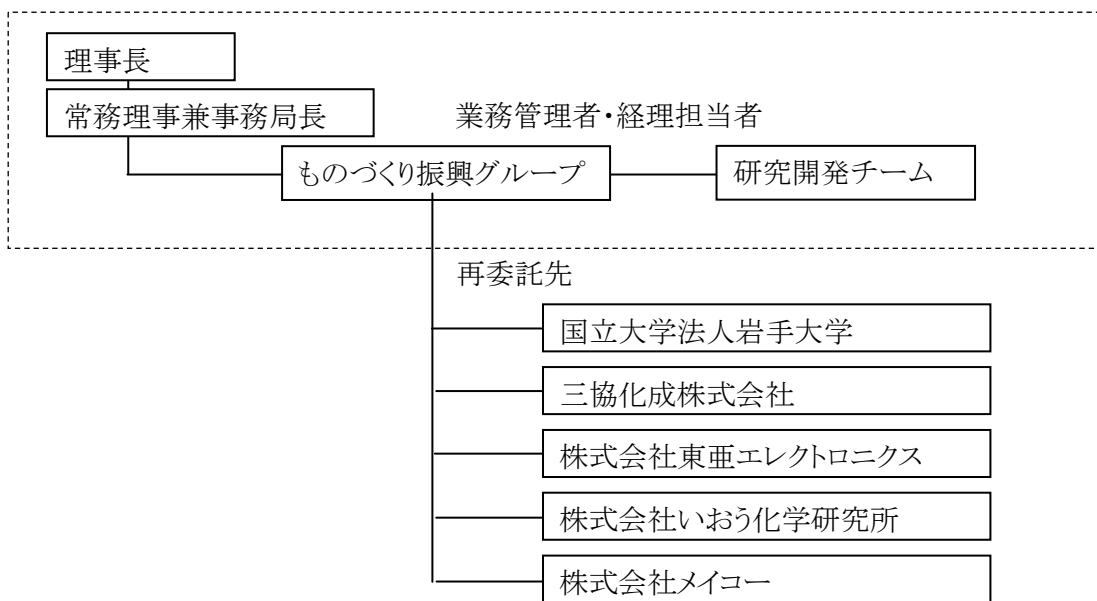
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



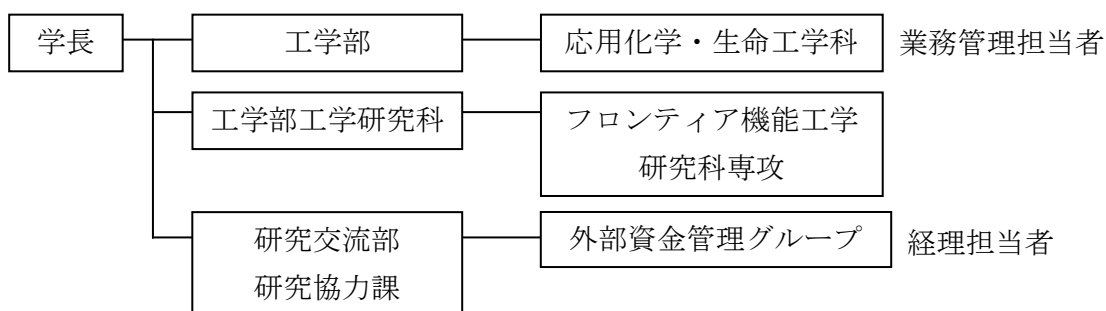
2) 管理体制

① 事業管理者 公益財団法人いわて産業振興センター

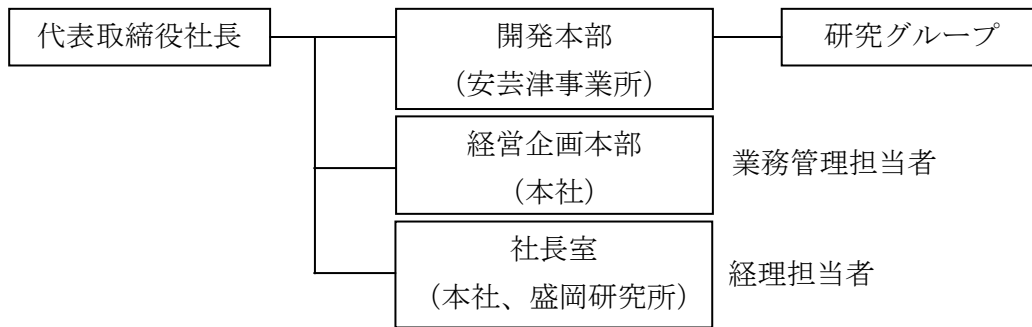


②（再委託先）

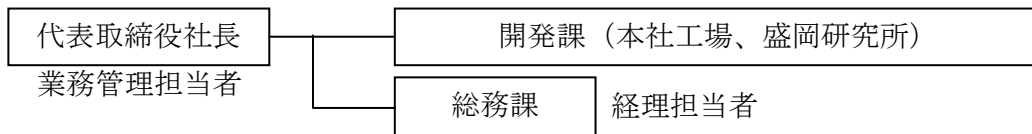
国立大学法人岩手大学



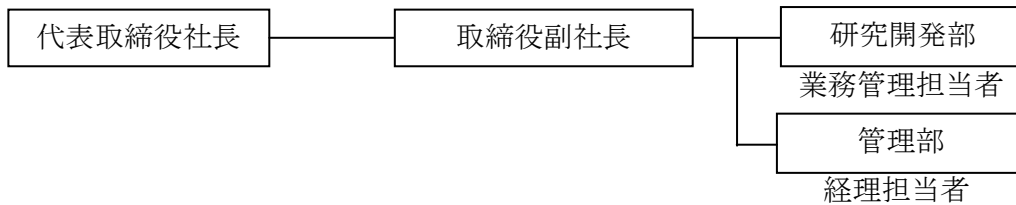
三協化成株式会社



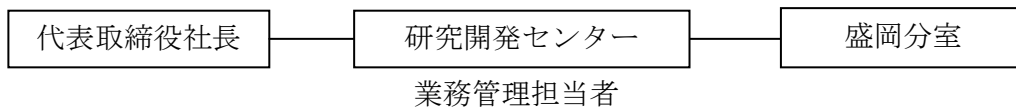
株式会社東亜エレクトロニクス



株式会社いおう化学研究所



株式会社メイコー



2) 研究員及び管理員 (役職・実施内容別担当)

【事業管理者】公益財団法人いわて産業振興センター

②管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
村上 淳	ものづくり振興グループ 主幹	4
菊地 諭	ものづくり振興グループ 主幹	4
嶋 陽平	ものづくり振興グループ 主事	4
小山 康文	ものづくり振興グループ 事業化プロモーター	4
熊谷 和彦	産学連携コーディネーター	4
村上 あずさ	ものづくり振興グループ 補助職員	4

【再委託先（研究員）】

国立大学法人岩手大学

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
大石 好行	大学院工学研究科 教授	S L、1,2,3-1~3
平原 英俊	大学院フロンティア材料機能工学研究科教授	1,2,3-1~3
芝崎 祐二	大学院工学研究科 准教授	1,2,3-1~3
村岡 宏樹	大学院工学研究科 助教	2,3-1~3

三協化成株式会社

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
野口 亨	経営企画本部グループリーダー	3-1~3
藤友 浩二	開発本部（安芸津事業所）	1,2,3-1~3

株式会社東亜エレクトロニクス

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
大村 慎吾	開発課 課長（盛岡研究所）	1,2,3-1~3
熊谷 春勇	開発課（盛岡研究所）	1,2,3-1~3
吉田 美鈴	開発課（盛岡研究所）	1,2,3-1~3

株式会社いおう化学研究所

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
森 邦夫	代表取締役社長	P L 1,2,3-1~3
工藤 孝廣	研究開発部 主任研究員	1,2,3-1~3
芳賀 智香	研究開発部	1,2,3-1~3
晴澤 真規子	研究開発部	1,2,3-1~3
内館 育美	研究開発部	1,2,3-1~3

株式会社メイコー

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
道脇 茂	研究開発センター次長	1,2,3-1~3
高岡 哲平	研究開発センター（盛岡分室）	1,2,3-1~3

（３）経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

公益財団法人いわて産業振興センター

（経理担当者）ものづくり振興グループ 主幹

菊地 諭

（業務管理者）ものづくり振興グループ グループリーダー

平井 孝典

【再委託先】

国立大学法人岩手大学

(経理担当者) 研究交流部研究協力課外部資金管理グループ主任 伊藤 寛将

(業務管理者) 大学院工学研究科 教授 大石 好行

三協化成株式会社

(経理担当者) 経営企画本部 グループリーダー 野口 亨

(業務管理者) 開発本部 本部長 五島 俊介

株式会社東亜エレクトロニクス

(経理担当者) 総務課課長 千葉 繁雄

(業務管理者) 代表取締役社長 小山田 紳也

株式会社いおう化学研究所

(経理担当者) 取締役 副社長 橋本 隆

(業務管理者) 代表取締役社長 森 邦夫

株式会社メイコー

(業務管理者) 研究開発センター次長 道脇 茂

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
大石 好行	国立大学法人岩手大学 大学院工学研究科 教授	S L
松野 祐亮	三協化成株式会社 社長室	
森 邦夫	株式会社いおう化学研究所 代表取締役社長	P L
三浦 學	株式会社東亜エレクトロニクス 会長	
道脇 茂	株式会社メイコー 研究センター 次長	
田口 好弘	アルプス電気株式会社 主任技師	アドバイザー
横内貴志男	富士通インターコネクトテクノロジー グループ長	アドバイザー
福岡 義孝	エレクトロニクス実装学会 副会長	アドバイザー
別所 毅	トヨタ自動車株式会社 先端材料技術部 主査	アドバイザー
平井 孝典	公益財団法人いわて産業振興センター ものづくり振興グループ グループリーダー	

アドバイザー

氏 名	主な指導・協力事項
別所 毅	フレキシブル基板の製品市場動向、製品への要望等への指導
田口 好弘	フレキシブル基板の評価、要望等への指導
横内 貴志男	フレキシブル基板製造の指導、製品への要望等への指導
福岡 義孝	フレキシブル実装基板製造の指導

1－3．成果概要

開発項目 1．有機不活性膜（金属種以外）によるオール銅導電層での銅害防止

【目標】耐熱性：125℃／1 ヶ月の耐熱試験後、ピール強度 0.4kN/m 以上・屈曲性試験（R=1.0）：100 回以上（MES 基準）

【成果概要】1) トリアジン含有ポリイミドを合成し、酸素をほとんど透過しないフィルムを開発した。これにめっきを施し 150℃／168 時間後にピール強度を測定すると 0.8kN/m（強度減少率 5%）であり、目標を達成した。今後ポリイミドフィルムの工業的な製造について検討する必要がある。

2) 光硬化型トリアジン化合物をポリイミドに処理しめっきを施すことで、150℃／168 時間の耐熱試験後のピール強度が 1.6kN/m と高いめっき物が得られた。このめっきで MIT 耐折強さを測定したところ、PI 膜厚・導体膜厚に依存するものの、394-1248 回と目標値を 3 倍以上改善し達成した。今後、処理剤の水溶液化を検討する必要がある。

【目標達成率】研究的達成率：100%、実用的達成率：90%

開発項目 2．高効率製造技術の開発

2－1．吹き付けめっき方法の開発

【目標】工程時間：20 分→5 分に短縮

【成果概要】分子接合処理した基板に吹付めっき法による無電解めっきに成功した。これにより、めっき工程を 2 分（後工程込みで 7 分）に短縮することが可能となった。

【目標達成率】研究的達成率：100%、実用的達成率：100%

2－2．少量新液接触方式の開発

【目標】1 カ月当たりの使用薬液量：現状の半分

【成果概要】A) 分子接合剤水溶液の pH によって液の劣化が促進・または抑制されることを明らかにした。高 pH では劣化が抑制され、液の使用量を 1/10 に抑えられることがわかった。

B) 化学反応の有無にかかわらず、安定な貯蔵液から不安定な反応液を連続的に調整しめっきをする方法を開発した。現行の枚葉式と比較して液使用量は 39-60%削減された。

【目標達成率】研究的達成率：100%、実用的達成率：100%

2－3．表面処理剤の循環再利用システムの開発

【目標】使用済み廃液からの有効成分 50%回収

【成果概要】分子接合剤は低温で回収することで酸化劣化なくほぼ定量的に回収することができた。金属銀も同様に 90%以上の高い回収率であったが、リサイクル回数によって回収される銀の化学種が変化することがわかった。しかし、これらの銀種は適切な分析・調整をすることで再び使用することが可能であった。今後、分子接合剤の劣化や銀の化学種を同定できるより簡便な方法を開発する必要がある。

【目標達成率】研究的達成率：100%、実用的達成率：90%

開発項目 3．超薄膜セミアディティブ用 FCCL の加工方法の開発

3－1．工業化スケールでの問題抽出

【目標】ピール強度；1kN/m 以上、薬液の寿命；1 ヶ月

【成果概要】めっき液や触媒液などの一般薬液は、分子接合剤などのオリジナル薬液と併用しても通常通

りの分析・調整により 1 か月以上の長期使用が可能であった。オリジナル薬液も同様に一般薬液と併用しても 2 か月間の使用でめっきの密着性が 1.5kN/m（銅厚 25um 換算）を下回ることにはなかった。

【目標達成率】 実用的達成率：100%

3－2. 超薄膜導電化ポリイミドのセミアディティブ法での FPC 製造

【目標】 ドライフィルムレジストの密着性：加工工程中剥離なし、高矩形率の回路、L/S: 5um/5um

【成果概要】 適切な分子接合処理、DFR 接合条件を選択することにより、電気めっき加工中に DFR が剥離することにはなかった。得られた回路は 99.9%の矩形率であったが、回路幅は最も細くて L/S = 10/10 であり、目標とする L/S = 5/5 を達成することができなかった。

【目標達成率】 研究的達成率：80%

3－3. 垂直搬送ロール to ロール方式での製造可能性の検討

【目標】 ロールとの 10 回接触で浸漬処理と同程度の無電解めっきの均一析出性とピール強度 1kN/m 以上

【成果概要】 ローラーとして発泡クロロプレン (CR) と発泡ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を選択した。どちらも 10 回の接触では表面の汚染やめっきの析出性の変化はなかったため、圧力を変え二つの材料を回転しないように擦って（ラビングして）評価を行った。CR は摩擦係数が大きく耐摩耗性が高いことから従来の触媒を用いる浸漬めっきではめっきが析出しなくなり、新規吹付めっきでは析出性が良好でピール強度が 2.5kN/m と高かった。PVDF は摩擦係数が小さく耐摩耗性が低いことから従来めっきでもめっき析出性は良好であった。今後、実際のローラー形状での影響を検討する必要がある。

【目標達成率】 研究的達成率：100%、実用的達成率：90%

1－4. 当該研究開発の連絡窓口

株式会社いおう化学研究所

所属	役職	氏名
	取締役 副社長	橋本 隆
〒020-0066 住所：岩手県盛岡市上田四丁目 3 番 5 号 盛岡市産学官連携研究センター214		
TEL 019-601-2610		FAX 019-601-2644
E-mail info@scl-inc.jp		

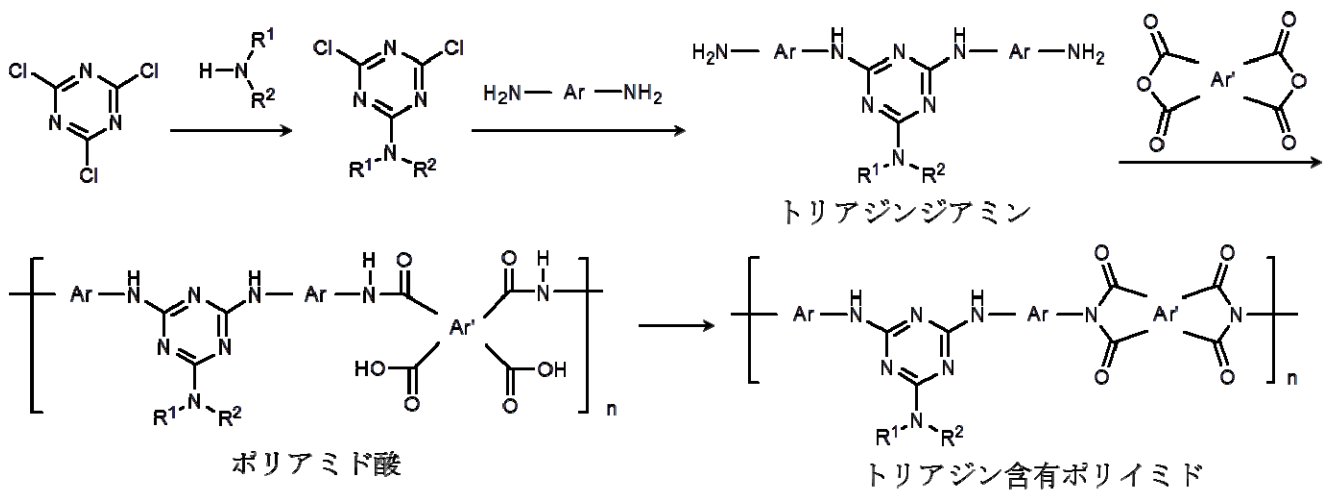
2. 本論

2－1 有機不活性膜（金属種以外）によるオール銅導電層での銅害防止

酸素バリア性ポリイミドの合成と特性評価

界面の酸化を防ぐために酸素を通さないポリイミドフィルムの作製を検討した。ポリイミドの分子設計として、ポリマー鎖間の相互作用を大きくすることで自由体積を小さくし酸素の透過を抑える構造と

して、高い水素結合形成能を有するメラミン構造に着目した。そこでトリアジンジアミンを合成し、それと酸二無水物の反応からポリアミド酸を経由してポリイミドの合成を行った（スキーム 1-1）。



スキーム 1-1. トリアジン含有ポリイミドの合成

表 1-1 ポリイミドフィルムの酸素透過性と熱エージング後の密着強度減少率

PI	$P \times 10^{10} (\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \text{ s cmHg})$	$D \times 10^8 (\text{cm}^2/\text{s})$	150℃168h後 強度減少率 [%]
カプトン100EN	0.071	0.066	80
トリアジン含有PI	測定不能	-	5

トリアジン含有ポリイミドフィルムの酸素透過性と熱エージング後のピール強度を測定した（表 1-1）。比較として一般的なポリイミドであるカプトン-100EN の測定を行ったところ、ガス透過係数 $0.071 \times 10^{10} \text{ cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$ 、ガス拡散係数 $0.066 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。これに対して、トリアジン含有ポリイミドはガス透過係数が測定機械の感度よりも低く測定することができなかった。これらのめっき物を 150℃で 168 時間熱エージングしピール強度を測定した。その結果、カプトン 100EN では作製直後と比較して 80%のピール強度の低下が見られたのに対し、トリアジン含有 PI ではわずかに 5%のピール強度が見られただけであった。

このように、自由体積を減少させるための強い水素結合が期待できるメラミン骨格を導入したトリアジン含有ポリイミドは酸素を透過せず、それにより熱エージング後のピール強度の低下が大幅に抑えられることがわかった。

ガラス膜での銅害防止検討

気体の材料透過性は、気体分子の材料への吸着、溶解、拡散、脱離の機構で起こる。そこで、一般的なポリイミドフィルムの表面処理によって酸素の吸着・溶解を抑制し銅害を防止する検討を行った。様々

な高分子材料の中で、ポリイミドは酸素透過性が $390 \text{ cc}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})/\text{atm}$ と高い方であり、たとえば PET は $43 \text{ cc}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})/\text{atm}$ と一桁近く低い。最も低い材料として二酸化ケイ素いわゆるガラスがあげられる。ガラスは酸素透過率が $0.00001 \text{ cc}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})/\text{atm}$ と低く、薄膜でも相当の酸素透過抑制効果が期待される。

表面をガラス化するための化合物としてテトラエトキシシラン (TEOS) とその重合体であるポリジエトキシシロキサン (PDES) を用いた。処理条件および熱エージング前後のめっきのピール強度を表 1-1 に示した。分子接合処理前の基板に処理した場合、TEOS, PDES とともに初期の密着性も得られなかった

表 1-4. TEOS および PDES の処理条件とピール強度

導入場所	ガラス化剤		ピール強度[kN/m]			
	種類	濃度、条件	初期	エージング		
				150°C, 24h	150°C, 72h	150°C, 168h
洗浄後	TEOS	1%、80°C	0.43	0.23	0.18	0.17
		3%、80°C	0.35	0.22	0.26	0.11
		5%、80°C	0.41	0.22	0.24	0.12
	PDES	1%、80°C	0.33	0.24	0.11	0.12
		3%、80°C	0.35	0.26	0.25	0.20
		5%、80°C	0.46	0.19	0.18	0.19
分子接合 処理後	TEOS	1%、180°C	1.10	0.26	0.31	0.29
		3%、180°C	0.77	0.34	0.29	0.22
		5%、180°C	1.30	0.32	0.29	0.23
	PDES	1%、180°C	0.97	0.33	0.24	0.19
		3%、180°C	1.81	0.37	0.30	0.24
		5%、180°C	0.69	0.36	0.25	0.26
触媒担持後	TEOS	1%、温風	1.27	0.13	0.25	0.30
		3%、温風	1.03	0.51	0.25	0.32
		5%、温風	1.21	0.35	0.31	0.28
	PDES	1%、温風	1.73	1.71	1.66	1.45
		3%、温風	1.84	1.56	1.74	1.63
		5%、温風	1.88	1.69	1.68	1.70

が、分子接合処理後では両方の化合物で初期の密着性は得られた。しかし、処理条件を変えても熱エージング後に密着性は残っていなかった。一方で、触媒担持後に PDES で処理を行った場合、初期ピール強度が約 1.8kN/m と高く、150°C、168 時間の熱エージング後にも 1.4-1.7kN/m の高い密着力を維持していた。PDES 処理は、処理後の洗浄によって大きく効果が異なるが、処理後に超音波洗浄により余分な PDES を徹底的に洗い流すことで耐熱性は安定した。

熱エージング後のピール強度の低下は、ポリイミドを透過してきた酸素が銅と結合して脆い酸化銅が形成される機構と、銅と結合し酸化力が増加した酸素による樹脂の酸化分解の機構がある。後者の機構によるピール強度の低下を抑制するために、酸素よりも先に銅と強く結合する化合物を処理することで銅を不活性化する検討を行った。選択した分子はすべて、銅と結合しやすいアミン系の官能基をもち、さらに酸素からの遮蔽効果を目的としてベンゼン環やトリアジン環など体積の大きい構造をもつ化学種である。結果を表1－2に示した。はじめに銅線被覆用のオレフィンポリマーの添加剤として使用されている芳香族アミンと構造の類似した脂肪族アミドで検討を行ったが、熱エージング後のピール強度の低下は抑制されなかった。次にゴムなどの老化防止剤として実績のあるジフェニルアミン系化合物、グアニジン系化合物、ビグアニド系化合物を用いて同様の検討を行ったが、熱エージング後のピール強度の低下は抑制されなかった。また、銅の酸化防止剤として実績のあるベンゾトリアゾール系化合物も同様の結果であった。一方で、光トリアジン系化合物を処理した場合、0.1%溶液で1回処理ただけで熱エージング後のピール強度が0.61kN/mまでしか低下せず、明らかな抑制効果を示した。この処理は、濃度と処理回数を増やすことでさらに抑制効果は高く、0.5%溶液での2回処理または1%溶液での1回処理により熱エージング後に1kN/mの高い密着性を維持していた。

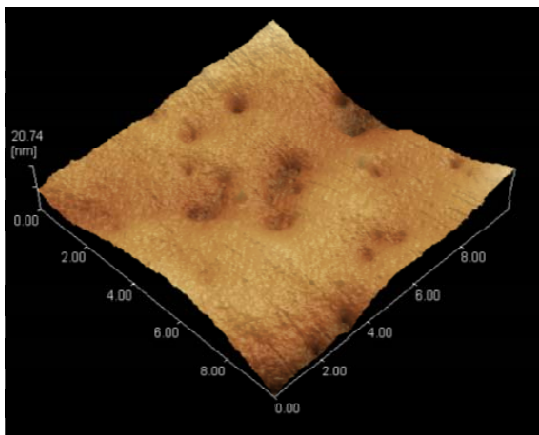
表1－2．銅不活性化剤での銅害抑制検討

銅不活性化剤	濃度[%]	その他の条件	ピール強度[kN/m]	
			初期	150℃, 168 h
芳香族アミド	0.5	アミン：ジカルボン酸＝10：1	0.72	0.24
脂肪族アミド	0.5	アミン：ジカルボン酸＝10：1	1.6	0.51
ジフェニルアミン系	0.5	特記事項なし	1.8	0.21
グアニジン系	0.5	特記事項なし	1.3	0.21
ビグアニド系	0.5	特記事項なし	0.80	0.21
ベンゾトリアゾール系	0.5	特記事項なし	0.49	0.21
光硬化型トリアジン系	0.1	処理1回	1.8	0.61
	0.1	処理2回	1.7	0.88
	0.5	処理1回	1.7	0.75
	0.5	処理2回	1.7	1.2
	1.0	処理1回	1.6	1.5
	1.0	処理2回	1.8	1.6

ピール強度色分け：■1.0kN/m<, ■0.5～1.0kN/m, ■0～0.5kN/m

光硬化型トリアジン系化合物を0.5%溶液で2回処理した基板のAFM像と表面粗さを図1－1に示した。分子接合処理をしたポリイミド基板の表面粗さは $R_a = 0.01 \mu\text{m}$, $R_z = 0.10 \mu\text{m}$ であったのに対し、光硬化型トリアジン系化合物を処理した基板では $R_a = 0.06 \mu\text{m}$, $R_z = 0.69 \mu\text{m}$ とおよそ6倍程度表面粗さが増加していた。この値は、高周波対応FCCL用のロープロファイル銅箔の表面粗さ $R_z = 2.7\text{--}3.3 \mu\text{m}$ よりもかなり小さく、プロファイルフリー銅箔の表面粗さ $R_z = 1.1\text{--}1.5 \mu\text{m}$ よりもまだ小さい。

このように、光硬化型トリアジン化合物を用いることで表面粗さが小さいままで銅界面を不活性化し熱エージング後のピール強度の抑制に成功した。



基板	表面粗さ [um]	
	Ra	Rz
未処理	0.01	0.05
分子接合剤のみ	0.01	0.10
銅不活性化剤 光硬化型トリアジン×2	0.06	0.69
プロファイルフリー銅箔	-	1.1-1.5
ローブコファイル銅箔	-	2.7-3.3

*Ra：算術平均粗さ Rz：10点平均粗さ

図 1－1．光硬化型トリアジン化合物を処理した PI 基板の AFM 像と表面粗さ

2－2 高効率製造技術の開発

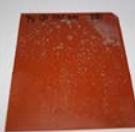
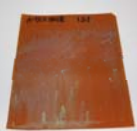
2－2－1 吹き付けめっき方法の開発

銀鏡めっき析出性におよぼす分子接合剤の影響

最初に、アンモニア性硝酸銀水溶液を金属イオン液とし、グリオキサール水溶液を還元液とし吹き付けめっきの検討を行った。表 2－1－1 にめっき析出性に及ぼす前処理の影響について示した。未処理の基板では還元液と金属イオン液を吹き付けてもめっきの析出はなく、一部液中で析出した金属銀が付着しているのみだった。未処理基板に従来の無電解めっき用のパラジウム触媒を担持した後吹き付けめっきを行うとめっきが均一に析出した。次に、分子接合剤 A を処理し銀鏡めっきを行ったところ、未処理の基板と比較して析出性が改善された。これは液中に析出した銀微粒子を分子接合剤 A が吸着したためと考えられる。分子接合剤 A を処理したポリイミドにパラジウム触媒を担持した場合、均一なめっきの析出と 1.5k N/m の良好な密着性が得られた。さらに分子接合剤 N を処理し金属系の触媒を用いずに銀鏡めっきを行ったところ、パラジウム触媒なしでも均一なめっきの析出がみられた。これらの基板に電気めっきを行いピール強度を測定したところ、分子接合剤を用いなかった場合は 0.6kN/m だったのに対し、分子接合剤を用いた場合は 1.5kN/m<と良好な密着性を示した。

次に、銀鏡めっきの効率について検討を行った。図 2－1－1（左）に各吹き付け速度でのめっき膜厚におよぼす吹き付け時間の影響を示した。その結果、0.2mL/s 以上の速度ではほとんど析出速度の差 (um/s) はなく直線的に増加した。0.1mL/s でもほぼ直線的に増加するが、速度は 0.2mL/s の 1/3 の速度

表 2－1－1．銀鏡めっき析出性に及ぼす前処理の影響

分子接合 処理1	分子接合 処理2	処理3	吹付回数 [回]			ピール強度 [kN/m]
			1	3	10	
-	-	-				-
-	-	Pd触媒				0.6
A	-	-				-
A	-	Pd触媒				1.5<
A	N	-				1.5<

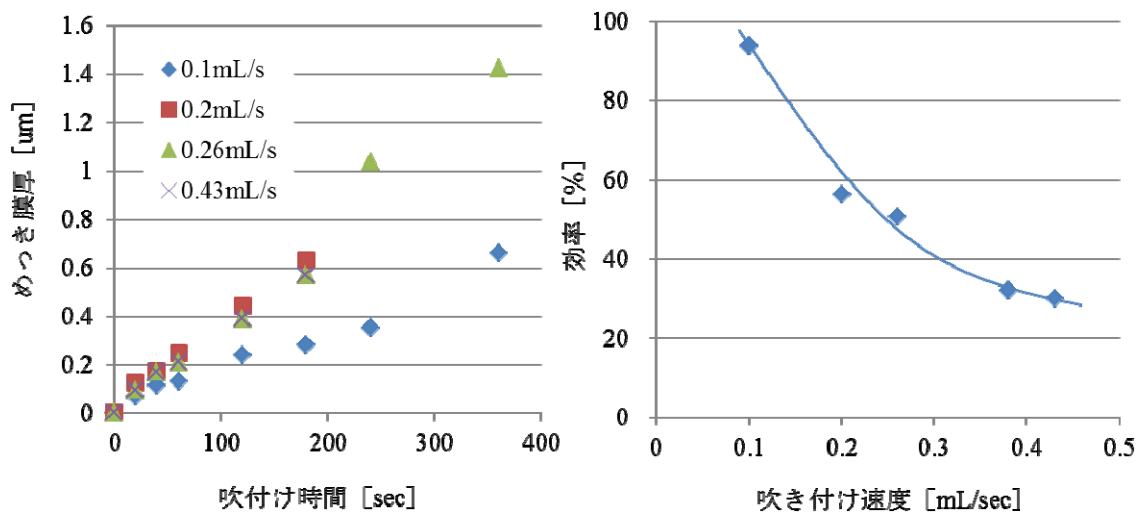


図 2-1-1. めっき速度の検討結果 (左) とそこから算出されるめっき効率 (右)

であった (近似直線の傾きは 0.2mL/s で 0.0037、0.1mL/s で 0.0012)。めっき効率は (吹き付けた金属イオンのモル数) / (析出した金属銀のモル数) × 100 で表している (図 2-2-1 (右))。吹き付け速度が減少するに従ってめっき効率は向上し、0.1mL/sec のときに 94% のめっき効率であった。これより、吹き付け速度が増加してもめっき速度に変化がなかったのは、吹き付け速度が速すぎて基板に吸着せずに飛散するイオン液が多くめっき効率が低かったためといえる。

以上のことより、分子接合処理および無電解めっきのすべての工程を吹き付け法により行うことが可能となり、従来の工程時間と比較を表 2-1-2 に示した。従来の浸漬による無電解めっき法では拡散の問題から浸漬時間が長く、無電解めっきまでの工程で 15 分かかったが、吹き付け法では触媒担持処理工程がすべてなく、吹き付けによる処理に時間がかからないことから 2 分を切る速さで無電解めっきまでを終わらせることができる。処理の大半をしめるアニーリングは、温度に対する処理にかかる時間が指数関数的に減少することをすでに明らかとしており、ラインの処理都合により変更可能である。たとえば 150℃で 5 分かかる処理は 180℃では 1 分で終了し、全体でも 3 分を切る速さですべての処理を終えることが可能である。

表 2-1-2. 従来めっき工程および新規吹き付けめっき工程処理時間

工程数	工程	処理時間 [秒]	
		従来	新規
1	洗浄	60	60
2	処理A	60	5
3	洗浄	10	10
4	処理N	180	5
5	洗浄	10	10
6	触媒担持1	60	-
7	触媒担持2	60	-
8	洗浄	10	-
9	触媒担持3	180	-
10	洗浄	10	-
11	無電解めっき	300	20
12	洗浄	10	10
13	アニーリング	300	300 (60)
合計		20.8分	7分 (3分)

2-2-2 少量新液接触方式の開発

薬液の貯蔵安定性の評価

分子接合剤はアルコキシシリル基と有機官能基を有している。このような化合物は一般的にシランカップリング剤とよばれ、特別なものでない限りは水溶液中で加水分解、脱水縮合を経て沈殿する。沈殿までに要する時間は早いもので 1 日、遅いものでも 1 ヶ月とされている。図 2-2-1 は 0.1% 水溶液を室温で保存し時間経過ごとの化学種の割合をプロットしたものである。保存時間が長くなるに従い原体量が減少し、加水分解体が増加する。一方で、予想されていた保存時間の増加に伴うピークの全量（全面積）の低下は見られず、実際に保存液は 30 日を過ぎても無色透明なままであった。これは、分子接合剤の加水分解体脱水縮合しにくいことを示しており、シランカップリング剤と同様な構造を持つ化学物質としては稀な安定性をもつことが明らかとなった。

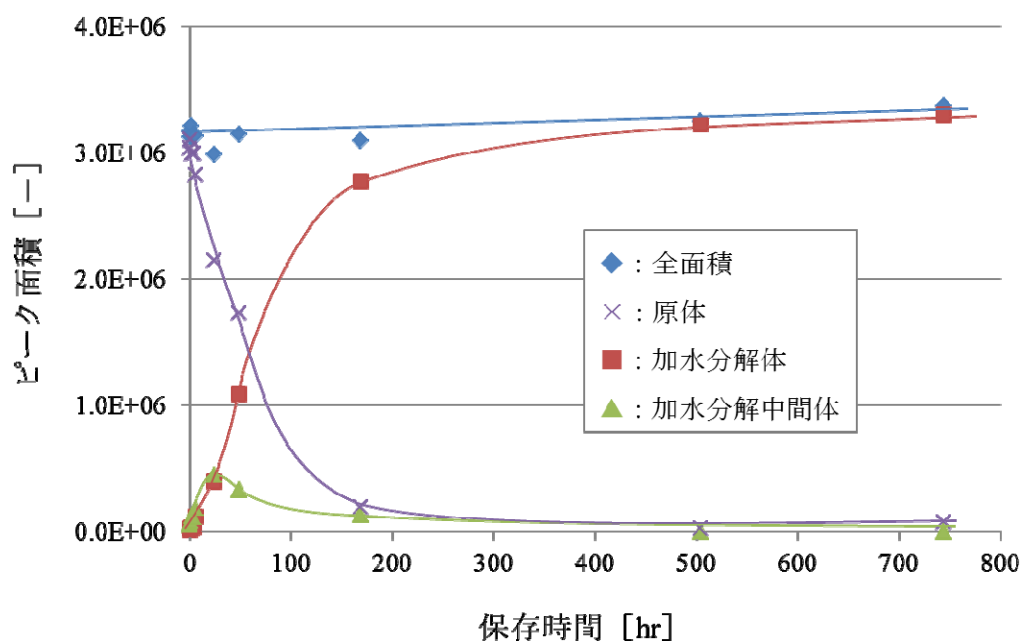


図 2-2-1. 分子接合剤水溶液中の化学種の存在割合に及ぼす保存時間の影響

次に、分子接合剤水溶液がどのくらいの期間使用できるかを予測するために 80℃で加速試験を行った。室温の場合、原体がすべて加水分解体に転換するのに 200 時間必要であったが、80℃では 24 時間後には原体が残っておらずすべて加水分解体になっていることを確認した。ピーク全量は水の蒸発によりわずかに増加していたが、10 日間加熱を続けたところ溶質の 4%の沈殿が確認された。

この結果を基に、室温では何日間沈殿を生じずに使用できるかを予測するために成長曲線へのフィッティングを行った。成長曲線は以下の式で表される。

$$y = \frac{x^n}{K^n + x^n}$$

表 2-2-2. 成長曲線へのフィッティング結果と使用期間の予測

保存条件		n	K ⁿ	使用期間 (予想期間)
添加剤	温度			
なし	室温	1.98	58.03	(218)
	80℃	1.98	2.66	10
硫酸	室温	1.83	3.23	(12)
トリエタノール アミン	室温	1.56	81.1	(305)
	80℃	1.57	1.93	(7)

この式中で、 n は反応性の協調性の尺度を表す。 $1 < n$ の場合、反応が加速される（正の協調がある）とみることができる。 K^n は最高値に達するまでにかかる時間に関する係数である。 80°C での 10 日間は室温では 218 日間に相当することがわかった。また、酸の添加により使用期間が短くなるが塩基の添加では長くなり、室温では 305 日間安定して使用できることが示唆された。

保存液を使用して処理を行うと、新液と同様の処理ができていることを XPS 分析により確認した。めっきの析出性は保存液の方がよく、これは加水分解することで基板に結合した際の表面自由エネルギーを増加させめっき液の濡れ性が向上するためと考えられる。

その場調整吹き付け方法の開発

その場調整する液は 2 種類考えられ、1 つは混ぜ合わせるだけで化学反応がないもの、もうひとつは液同士の混合時に化学反応させる必要があるものである。そこでこれらの液についてその場調整しめっき性や密着性に影響があるか検討を行った。

試験装置の外観と機能概略を図 2-2-2 に示した。その場混合方法としてスタティックミキサーを選定した。これは内部エレメントの構造から、液がそこを流れる際に分割・攪拌する機構をもつ。これを用いることでポンプの流速を変えるだけで混合速度や混合比を調整することが可能となる。これをエアブラシに送り吹き付け処理を行い、飛沫は水のトラップを通すことで回収する機構となっている。

この装置を用いて、化学反応のないその場薬液調整（濃度調整・溶媒交換等）と化学反応のあるその場調整（硝酸銀とアンモニアからのジアンミン銀液の調整）の検討を行ったが、化学反応の有無にかかわらずその場調整した薬液を使用して均一な処理・めっきの析出を確認した。

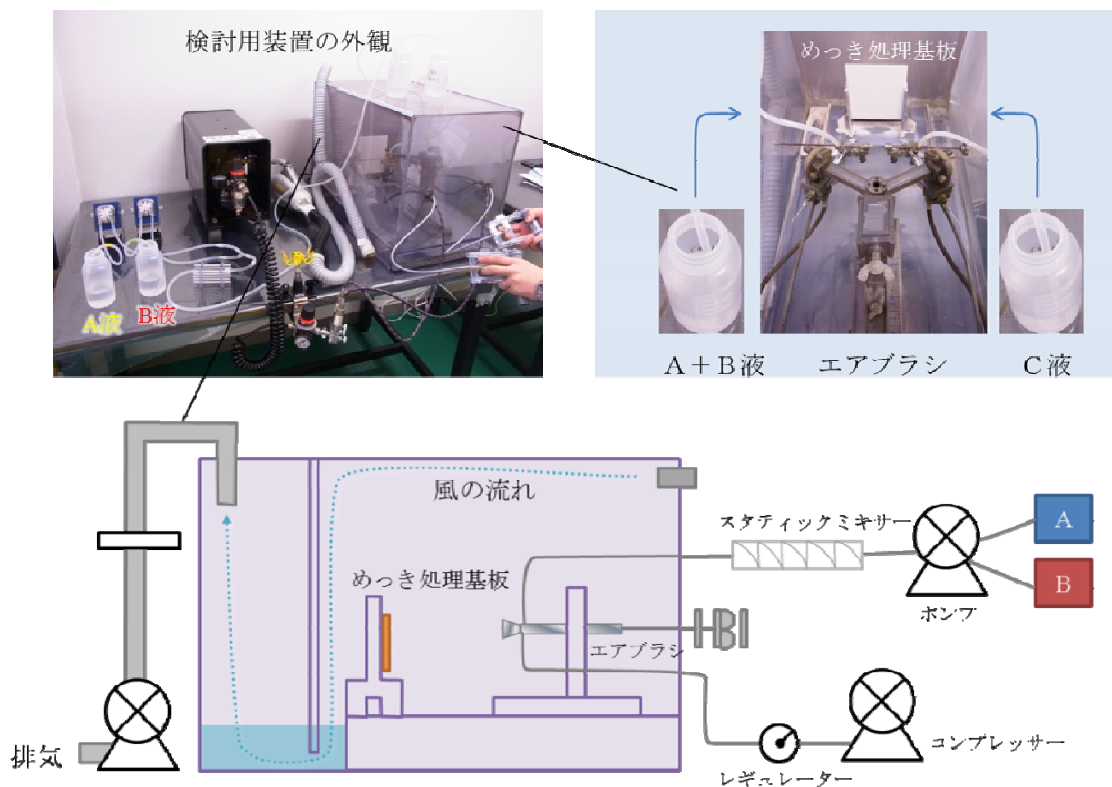


図 2-2-2. 試験装置の外観と機能概略

従来の浸漬工法と吹き付け工法での液の持ち出し量の比較を行った。条件は1か月に5000m²の処理を行い、浸漬工法では液切を10秒または30秒行い月に一回または年に4回新建浴を行うこととした。さらに、ロール to ロール工法を想定したフィルムのための持ち出し量と枚葉式工法を想定した治具を取り付けたフィルムでの持ち出し量を測定した。その結果を図2-2-3に示した。月一回の新建浴の場合、吹き付けめっき工法では5000m²処理するのに必要な液量は150Lであるのに対し、枚葉式では320-375Lロール to ロール工法では172-225Lであり、それぞれ53-56%、12.5-33%の削減効果があることがわかった。年四回の新建浴の場合、枚葉式で139-150%の使用量であるがロール to ロールでは-45-0%であった。吹き付け工法は枚葉式と比較すると液の使用量が少なく、ロール to ロール工法では新建浴のタイミングによって使用量が多くなるように感じるが実際にはそうとも言い切れない。はじめにも言及したように、浸漬処理は刻々と液が変化していくため処理枚数や処理液の持ち込みなどの影響を常に気にしていなくてはならず管理にもコストがかかる。また、吹き付け工法の試算はあくまでも液を使い捨てることを前提としており、この後の章で述べる回収や再利用の検討により90%以上の液を再利用することが可能であることが分かっている。これらを考慮するとロール to ロール工法に対しても液の使用量・工程時間共に優れているといえる。

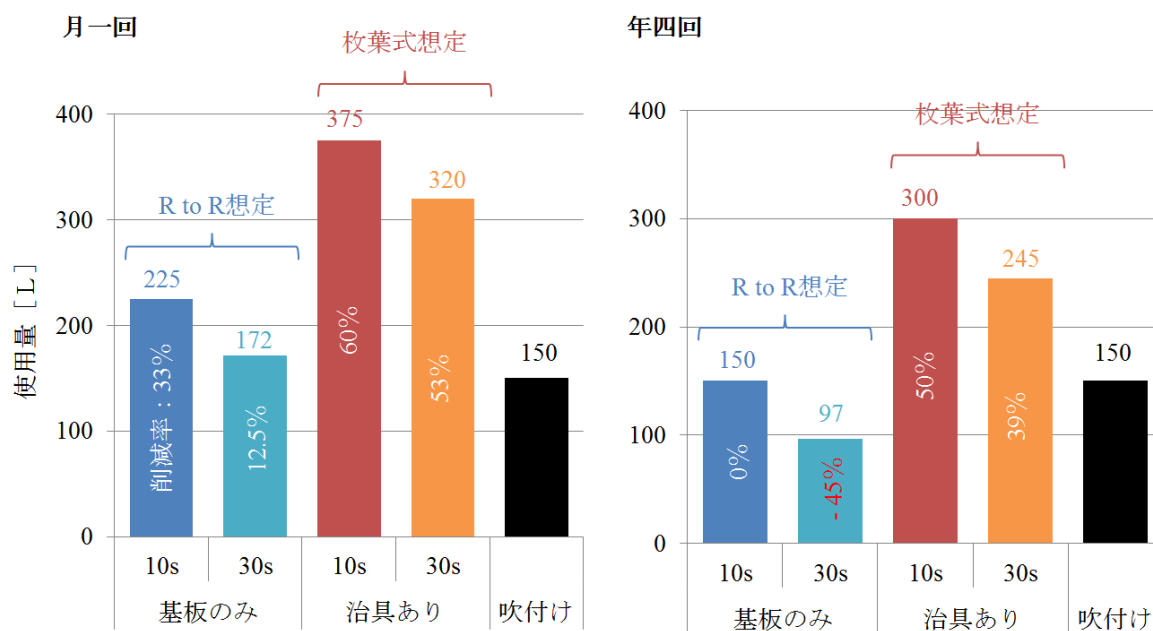


図2-2-3. 浸漬法と吹き付け法での使用液量の比較

2-2-3 表面処理剤の循環再利用システムの開発

分子接合剤の回収

分子接合剤は吹き付けと同時に基板表面に担持されるため、すぐに水洗可能である。そのため、回収可能な水溶液として分子接合処理後にフィルムを伝って垂れてくる液（A）と分子接合剤を洗浄した液（B）がある。分子接合処理後のフィルムを伝って垂れてくる液のみを回収するとほとんどそのまま使用可能であり、濃度も変わらないことをUV-VISスペクトルで確認した。回収できる量は吹き付け量の減

少に伴い減少し、93.4-83.0%であった。

(B) 液を回収した場合、吹き付け量に関係なくほぼ定量的に回収することが可能であった。当然、濃度が低下しておりそのままでは使用することができない。そこで、(B) 液の濃縮について検討を行った。図 2-3-1 に各温度で濃縮した溶液の HPLC 測定結果を示した。その結果、濃縮温度が高くなるに連れ原体量が減少し加水分解が進行していることが確認された。また、わずかながら低分子の縮合体が検出された。これは 0.5%程度まで濃縮しているため脱水縮合が進行したと考えられる。

図 2-3-2 に各温度で濃縮した溶液の XPS 測定結果を示した。左のスペクトルは 60℃で濃縮した液で処理した基板表面の S2p スペクトルである。分子接合剤は通常基板表面においてチオン体として存在しているが、そのほかに酸化体であるチオール体ならびにさらに酸化されたスルホキシド体が確認された。これらは濃縮温度が高くなるに連れ増加する傾向が見られた。

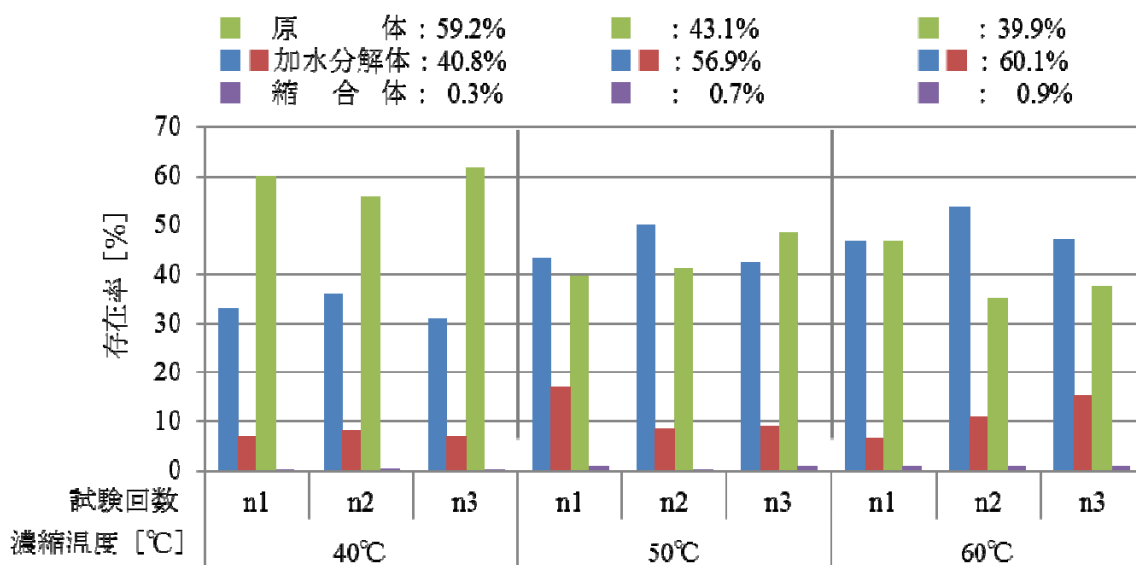


図 2-3-1. HPLC により得られた各温度で濃縮した分子接合剤水溶液中の化学種

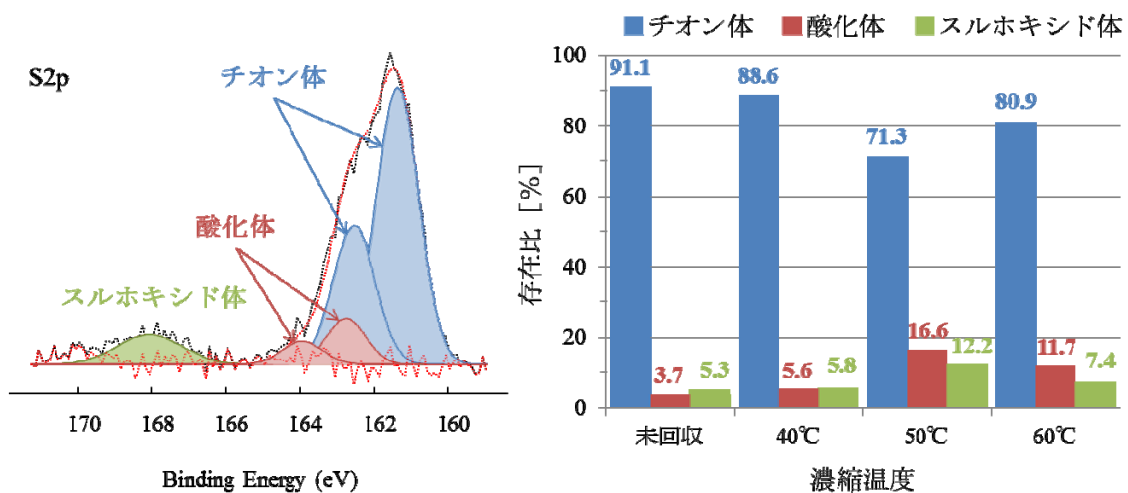
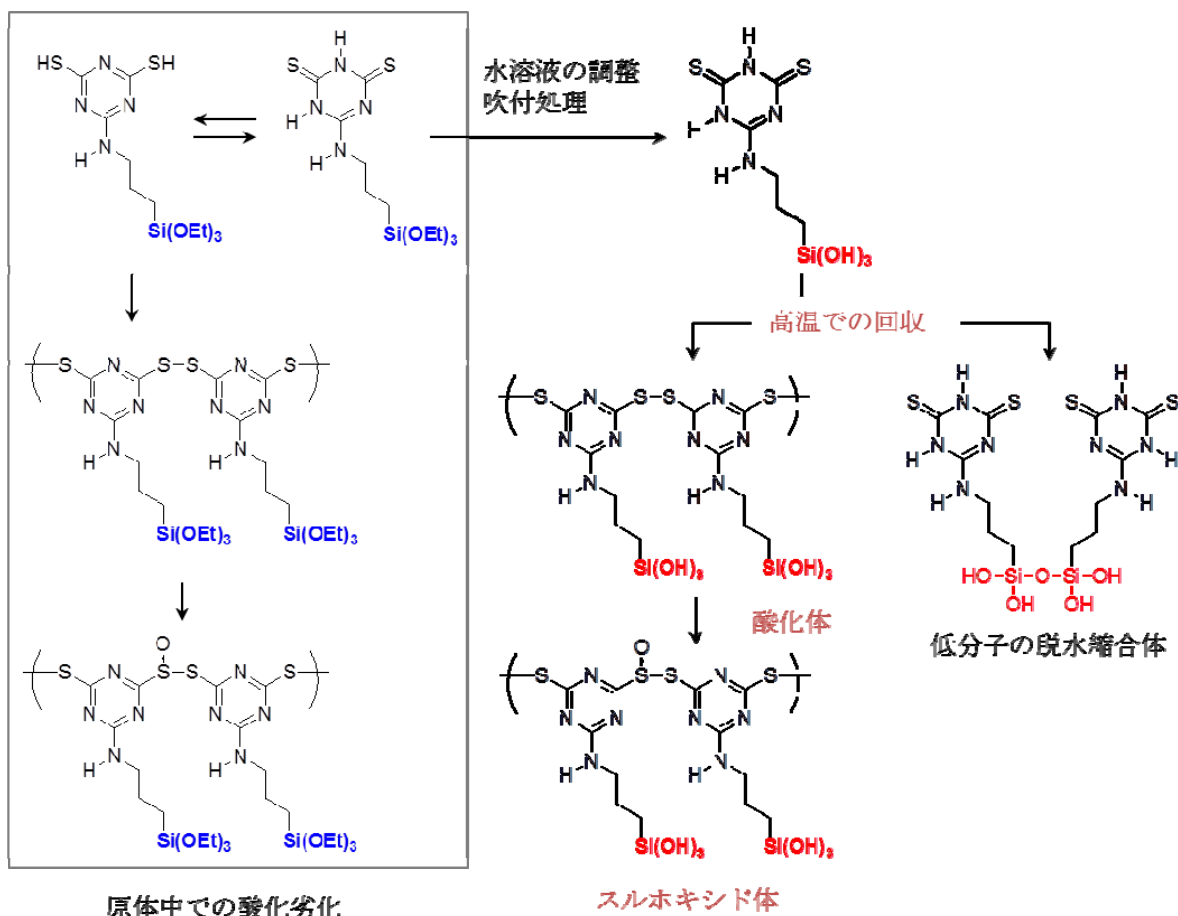


図 2-3-2. XPS により得られた各温度で濃縮した分子接合剤水溶液中の化学種

これらの分析から、分子接合剤の劣化機構はスキーム 2-3-1 のようになると考えられる。



スキーム 2-3-1. 分子接合剤の劣化機構

金属銀の回収

前章で述べたように、分子接合剤を用いた銀鏡めっきは条件を選ぶことで 94% のめっき効率で行うことが可能でありほとんど回収すべき廃液は出ないが、めっきされずに垂れる液の中には当然固体の金属銀が含まれている。この金属銀は固液分離により容易に 90% 以上回収することが可能であった。

回収した金属銀から再び銀イオン液を調整し、吹き付けによる銀鏡めっきが行えるか検討を行った。回収銀はそのまま硝酸に溶解させると薄黄色を呈し、そのままアンモニアを加えて銀イオン液を調整しようすると赤褐色の溶液となり銀イオン液を調整することができなかった。これは、銀と濃硝酸が反応するときに出る赤褐色の二酸化窒素の影響と考え、脱気工程ならびに水酸化ナトリウムによる加水分解を行うことにより無色透明の銀イオン液を調整することができた。この液を使用して銀鏡めっきを行ったところ、白化がなく析出性も良好な銀鏡めっきを行うことができた。また、電気めっき後にピール強度を測定したとこと、2.5 kN/m で樹脂が破断するほど強い密着をもっためっきが得られていることを確認した。

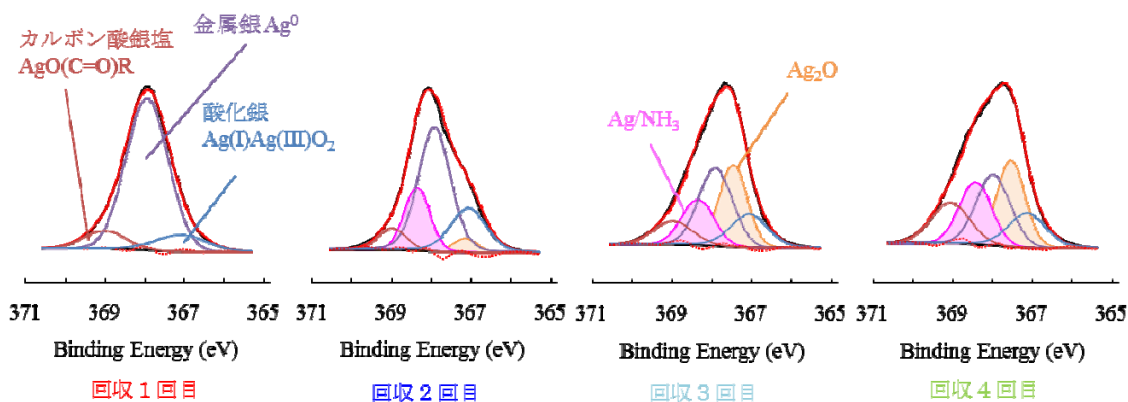
次に、回収した金属銀から調整した銀イオン液を使い、何回同じ方法でリサイクルできるか検討を行った。表 2-3-1 に回収した銀種の回収率、銀種の存在比および XPS-Ag3d 高分解能スペクトルを示した。回収回数が増加しても回収率は 90% 前後で高い値であった。一方で、その中に含まれる金属銀の量

は減少し、酸化銀やカルボン酸銀などの化学種が増加した。これは、銀の回収回数を重ねるごとに液相に存在する還元剤残渣やそのほかの不純物が増加し、析出した銀粒子表面に吸着するためと考えられる。これらの回収銀から銀イオン液を調整しめっきを行ったところ、外観は白化がなく均一な銀光沢のめっきが得られ、電気めっき後にピール強度測定するとリサイクル回数を重ねても 2.5 kN/m 以上の樹脂が破断するほど高い密着力が得られた。

以上のように、金属銀は回収される銀の化学構造が異なるものの、リサイクル回数を重ねても約 90% の高い収率で得られることが確認された。

表 2－3－1．銀収率と化学構造に及ぼすリサイクル回数の影響

回収	収率 「%」	存在割合 [%]				
		金属銀	カルボン酸銀	酸化銀 (Ⅱ)	酸化銀 (Ⅰ)	アンミン銀
1回目	82.4	80.1	9.4	10.5	0.0	0.0
2回目	94.2	49.7	7.0	20.4	3.9	19.0
3回目	93.9	30.8	10.4	15.5	26.7	16.6
4回目	91.6	24.8	16.0	14.3	24.9	20.0



2－3 超薄膜セミアディティブ用 FCCL の加工方法の開発

2－3－1 工業化スケールでの問題抽出

薬液使用期間の検討

㈱メイコーの研究開発センターに 60 L 浸漬槽で 40×60cm のポリイミド基板を自動で無電解めっき処理までできる装置が導入されている。前にも述べたように、浸漬処理では基板や治具に付着した前工程の薬液が次工程の浸漬槽に持ち込まれることが少なくない。そのため、分子接合剤のようなオリジナルの薬液と洗浄液、触媒液、無電解めっき液のような一般めっき薬液が併存するライン内においてはお互いの薬液の持ち込みにより劣化する可能性がある。そこで、一般めっき薬液は従来通りの分析・調整を

行いながらめっきの析出性ならびに密着性について検討を行った。

各薬液を使用日数ごとに分析・調整した結果を図3-1-1に示した。分子接合剤液は2か月連続で使用し、その間の持ち出し分は蒸留水のみを添加した。その結果0.105%から0.095%への濃度低下が見られたものの、この間のめっきの析出性や密着性に影響はなかった。60日目に濃度減少分の分子接合剤を添加し再び使用し続けることができた。分子接合剤処理の前には脱脂処理槽とシャワー水洗槽、二次水洗槽があるが、それらの液の持ち込みによる薬液の劣化はないと考えられる。触媒液も同様に濃度分析を行った。約30日間の使用で塩化パラジウムならびに塩化スズの含有量は低下したが、これらは従来のめっき処理での減少量とほぼ一致しており、分子接合剤の持ち込み等の影響はないといえる。無電解めっき液は自動で濃度を分析し不足した薬液を補充するシステムが組み込まれているため大きな濃度変化は見られず、分子接合処理を加えた工程でも従来工程と変わらないことが確認された。これにより、工程内に分子接合処理があっても、その他の一般めっき薬液に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

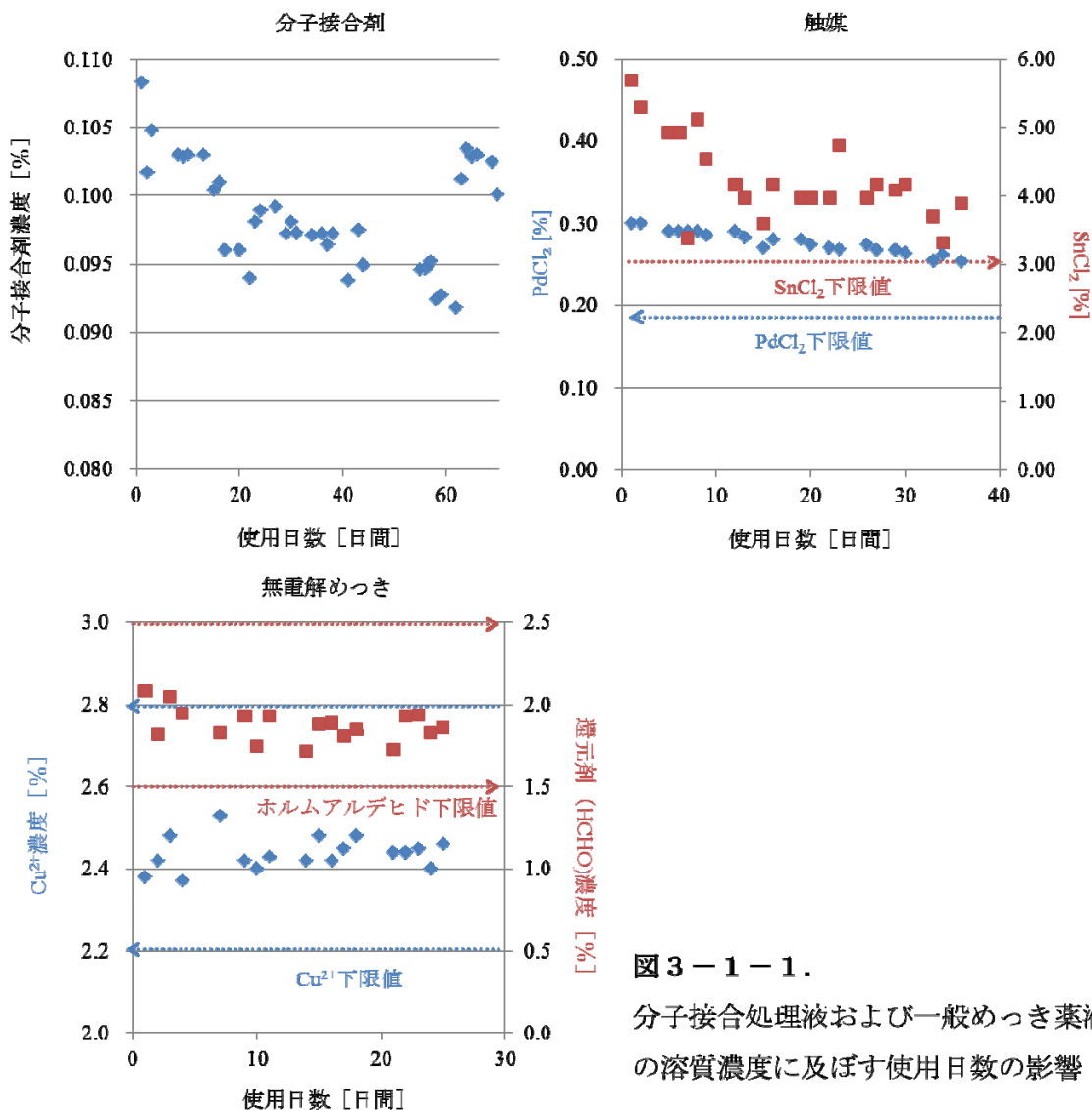


図3-1-1.

分子接合処理液および一般めっき薬液
の溶質濃度に及ぼす使用日数の影響

工業スケールで製造した FCCL の特性評価

分子接合処理液も一般めっき薬液も 1 か月以上連続して使用することができることが確認された。次に、この製造ラインで作製した FCCL の特性評価を行った。図 3-1-2 に FCCL のピール強度測定結果を示した。ラボスケールでは、めっき厚を 25-30μm の間に設定して試験を行っていたが、実際の FCCL ではさまざまな導体厚の製品が要求される。そこで銅めっき膜厚を変えてピール強度測定を行った。その結果、銅めっき厚が薄くなるに従いピール強度が低下した。回帰分析を行うと図中に示す式に回帰され、一般的な FCCL の傾向とほぼ一致した。これはピール強度測定値内に金属銅の折り曲げる力が含まれているためである。銅めっき厚が 25~30μm のときラボスケールと同等の値となっていることから、工業スケールで製造した FCCL のピール強度に問題はないといえる。

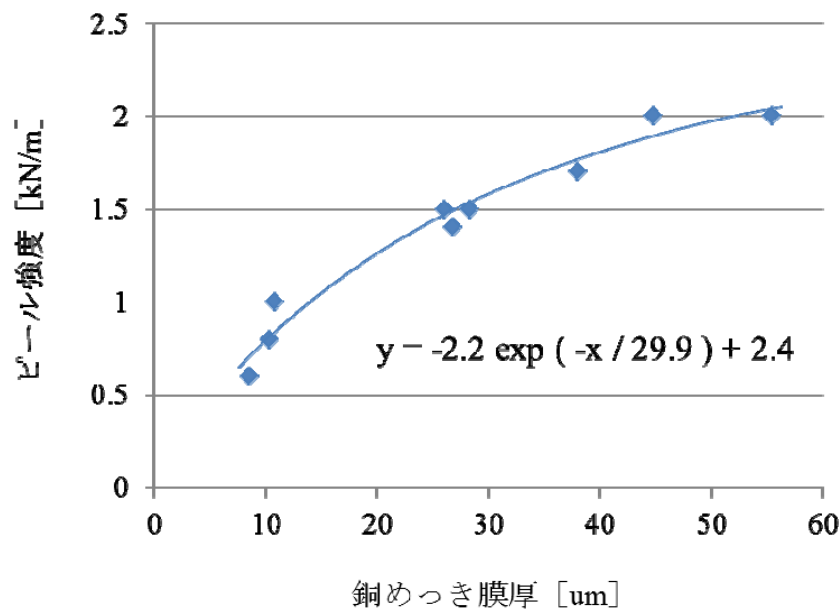


図 3-1-2. ピール強度に及ぼす銅めっき厚の影響と回帰曲線

表 3-1-1 に工業スケールで製造した FCCL の諸特性を示した。表に挙げた諸特性はいずれも FCCL が満たすべき特性をすべて満たしていた。特筆すべき 3 項目を破線の下に示した。反発力は一般的な FCCL が 70gf であるのに対し、分子接合法で作製した FCCL は 50gf と 30% 柔らかくなっている。これにより、組み立て時に FPC を製品に組み込みやすくコネクタが外れにくくなると予想される。180° 曲げ試験は一般的な FCCL が 110 回で破断するのに対し、分子接合法で作製した FCCL は 500 回以上の試験でも破断が見られなかった。このことは製品使用時に屈曲する製品への応用性が高いことを意味する。また、反発力合わせて考えると従来の FPC よりも組み込むスペースが必要なく小型化にも貢献できるといえる。10GHz での伝送喪失は一般的な FCCL から作製した FPC で -8.0dB なのに対し、分子接合法で作製した FCCL からの FPC では -4.1dB とおよそ半分の損失に抑えることができた。

以上のことから、工業スケールでの分子接合法を用いた FCCL 製造では、分子接合剤溶液と一般めっき薬液の併存するラインでの製造には問題がなく、製造した FCCL や FPC の導体の密着性はラボスケールと同等であり、一般の FCCL、FPC より諸特性に優れていることが確認された。

表 3－1－1．分子接合法で作製した FCCL の諸特性

測定項目	測定条件	単位	従来法	分子接合法
耐絶縁性試験	85℃85%RH DC12V 850H	Ω		10 ⁶ < (OK)
耐電圧試験	AC500V	-		OK
冷熱衝撃試験	-65℃/30min⇔125℃/30min	%		<10% (OK)
リフロー試験	255℃リフロー/3サイクル	%		<10% (OK)
半田耐熱試験	260℃/5sec 3サイクル	-		OK
半田濡れ性試験	Φ2mmランド*, φ4mmホール 60秒加熱	-		OK
反発力	PI厚：15um, 銅めっき厚：18um	gf	72	50
180° 曲げ試験	銅めっき厚:15um、曲率半径:0.5mm	回	110	500<
伝送損失	10GHz	dB	-8.0	-4.1

2－3－2 超薄膜導電化ポリイミドのセミアディティブ法での FPC 製造

無電解銅めっきへの接合処理の検討

使用するドライフィルムレジスト（DFR）は㈱メイコーにおいて使用実績のあるニチゴーモートン製 ALPHO NIT225 と日立化成製 PHOTEC PH2325 を選定した。化学的な手法により接合するため、まずこの二つの DFR の構造分析を行った。図 3－2－1 に XPS 高分解能スペクトルを示した。どちらの DFR も炭素と酸素のみから構成されておりその構成比はほぼ同じであった。C1s スペクトルを比較してもほぼ同じ構造であることがうかがえる。波形分離を行うとエーテルまたはヒドロキシル基とカルボニル、エステルの存在が示唆されるため、これらの DFR はオキシジフェノールからなるエポキシアクリレートと考えられる。

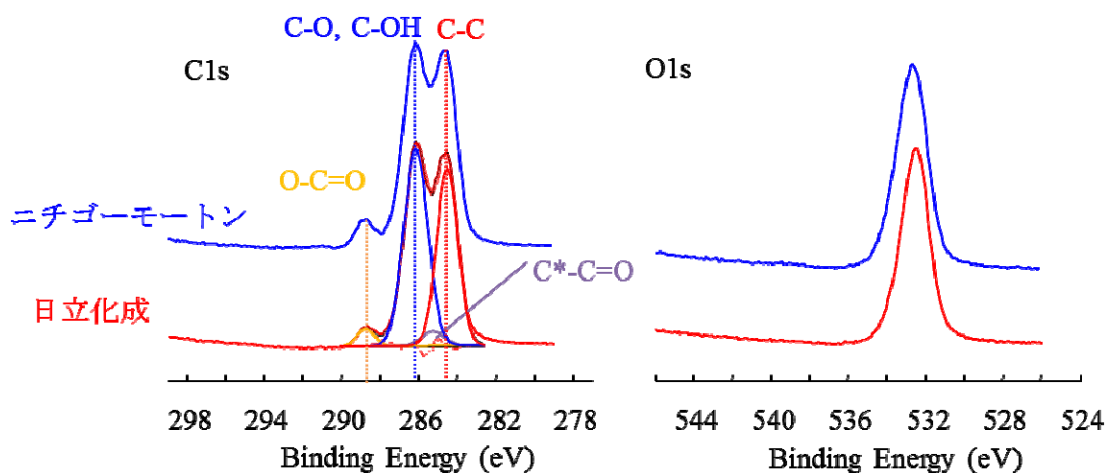


図 3－2－1．DFR の XPS スペクトル

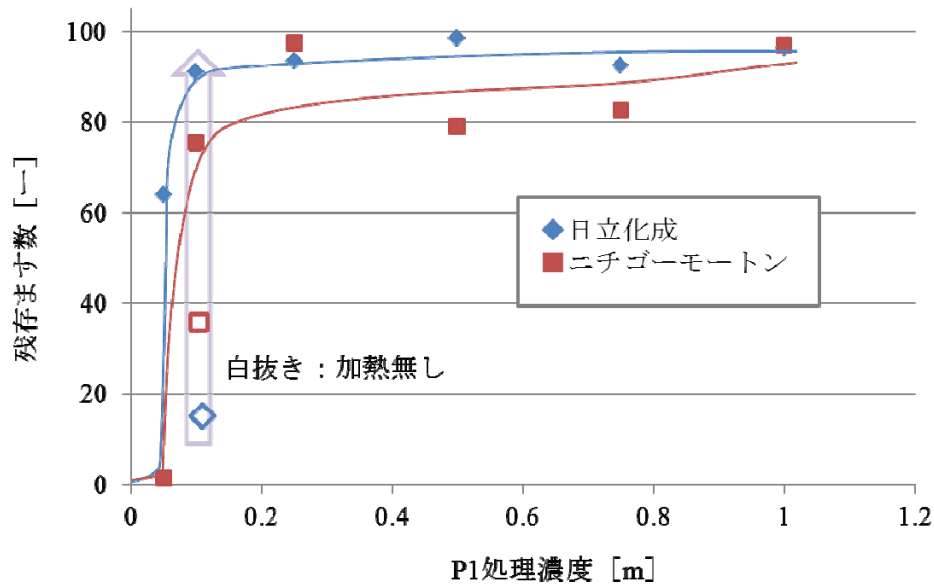


図 3-2-2. DFR の密着性に及ぼす PI 処理濃度と加熱処理の影響

この構造と銅めっき表面を化学的に結合できると思われる化合物を選定し前検討を行ったところ、化合物 P1 が密着性向上につながる可能性を見出したので詳細な検討を行った。結果を図 3-2-2 に示した。P1 濃度が 0.1% 以上で日立化成製ならびにニチゴーモートン製の両方の DFR で安定した密着性が得られることが確認された。化合物 P1 の処理は加熱処理により必要時間が 120 分から 10 分に短縮できることがわかった。

FPC 加工の検討

平滑な無電解銅めっきに DFR を良好な密着性で貼り合わせることが可能となったので、実際に FPC 加工を行った。DFR は㈱メイコーで使用実績のあるニチゴーモートン製を選択した。ラミネート、露光、現像は岩手大学内コラボ M I U メイコー盛岡分室に設置した遮光空調管理室内で行った (図 3-2-3)。



図 3-2-3. DFR ラミネート、露光、現像用の遮光空調管理システム

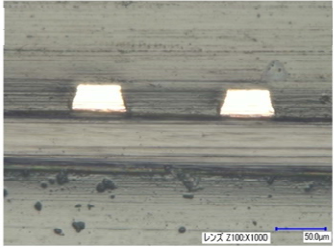
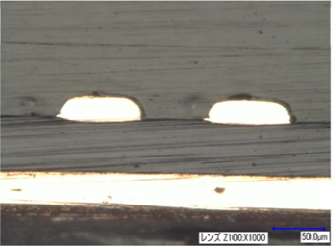
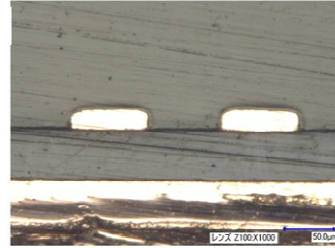
DFR を用いた回路形成は、フォトマスクとレジスト間の有機成分を取り除き、露光時間と照射距離を最適化することで $L/S = 10/10\mu\text{m}$ のレジストパターンを形成することができた。

次に電気めっきによる銅回路を作製した後 DFR の剥離検討を行った。DFR は弱酸性を示すカルボン酸を官能基として持つポリマーからなるため強アルカリ水溶液には大きく膨潤し、凹凸により密着を得る従来の接合機構では簡単に膨潤圧で剥離することができる。一方で、平滑面に化学的な相互作用により接合した超薄膜 FCCL 上のレジストはメチルカルビトールを添加した強アルカリ水溶液では剥離することができなかった。様々な検討により、塩基として有機塩基であるトリエタノールを使用した場合に良好な剥離性が見られ、トリエタノールアミン、メチルカルビトール、水の組み合わせにより短時間で完全に剥離できることがわかった。これは、DFR と親和性の高い有機塩基を使用することで内部にまで剥離液が浸透し DFR を大きく膨潤させたためと考えられる。

表 3-2-1 にサブトラクティブ法、従来セミアディティブ法ならびに超薄膜セミアディティブ法によって得られた回路断面の光学写真と評価結果を示した。サブトラクティブ法で得られた回路は、サイドエッチングにより設計した回路より細く面積一致率は 68.5% と低かった。また、台形の回路となっており、回路／基板の角度は 74.8° であり矩形率は 96.5% であった。これらから回路の一致率は 66.1% であった。従来のセミアディティブ法によって得られた回路は、面積一致率は 100.7% と高いものの矩形一致率は 87.3% と低く回路一致率は 87.9% であった。超薄膜セミアディティブ法によって得られた回路は、面積一致率 93.1% と高く、注目すべきことに矩形一致率は 99.9% とほぼ矩形の回路が得られた。回路一致率は 93.0% であり、従来法に比べてはるかに設計通りの回路が得られる方法であるといえる。

以上のことから、超薄膜セミアディティブ法は化学的な前処理によって加工中に DFR が剥離せず、これまでの方法と比較して設計した回路に近い回路が得られる有用な加工法であることを明らかとした。

表 3-2-1. 回路断面の光学写真と評価結果

	サブトラクティブ法	従来セミアディティブ法	超薄膜セミアディティブ法
断面			
回路幅 [μm]	56.2	83.8	76.4
回路角度 [$^\circ$]	74.8	60.9	92.4
面積一致率 [%]	68.5	100.7	93.1
矩形一致率 [%]	96.5	87.3	99.9
回路一致率 [%]	66.1	87.9	93.0

2-3-3 垂直搬送ロール to ロール方式での製造可能性の検討

従来浸漬めっき法でのラビングの影響

ラビングの影響として考えられるのは、シールローラー材の転写（汚染）と分子接合剤の脱落である。これらの影響を検討するためのローラー材として発泡クロロプレンゴム（CR）と発泡ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）を用いた。発泡 CR は水密性が高くシールローラー材としても実績がある。一方で、ゴム材料は可塑剤や架橋剤残渣が表面に移行しポリイミド表面を汚染する懸念がある。発泡 PVDF は樹脂としては耐摩耗性が高く摩擦係数が小さいため表面との擦れの影響が小さいと考えられる。また、樹脂材料であるので表面が清浄で汚染の心配が少ないと考えられる。一方で、水密性のデータや実績が十分ではなくローラー材として用いた場合の影響が未知数である。実験はあらかじめ洗浄を行った発泡材料と行わない材料での比較およびローラー材が乾燥している状態または濡れている（濡潤）状態での比較を行った。

発泡 CR を使い、従来の触媒を用いる浸漬めっき法においてラビングした場合のピール強度に及ぼすラビング力の影響について示した（図 3-3-1）。その結果、分子接合剤処理後では乾燥状態または洗浄せずにラビングした場合にピール強度が低下した。触媒担持後ではどのような状態でラビングしてもラビング力の増加に従いピール強度が低下した。乾燥状態でのピール強度の低下は、クロロプレンゴムの主材が摩耗し汚染として付着しているためであることが XPS 分析により確認された。

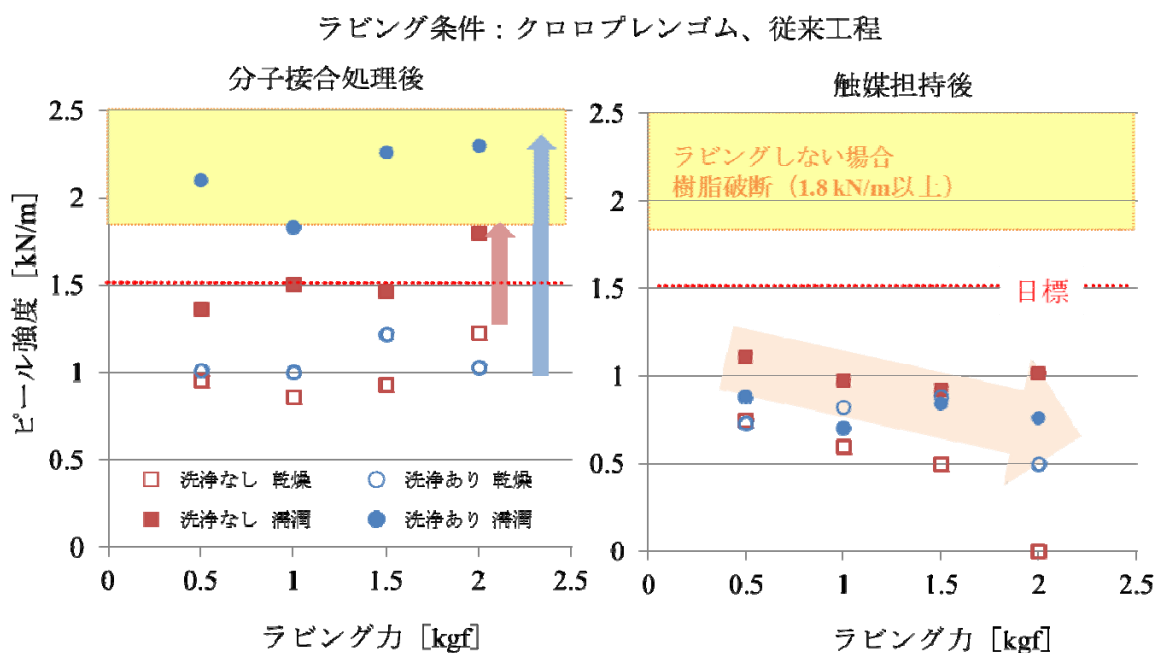


図 3-3-1. ピール強度におよぼすラビング力の影響

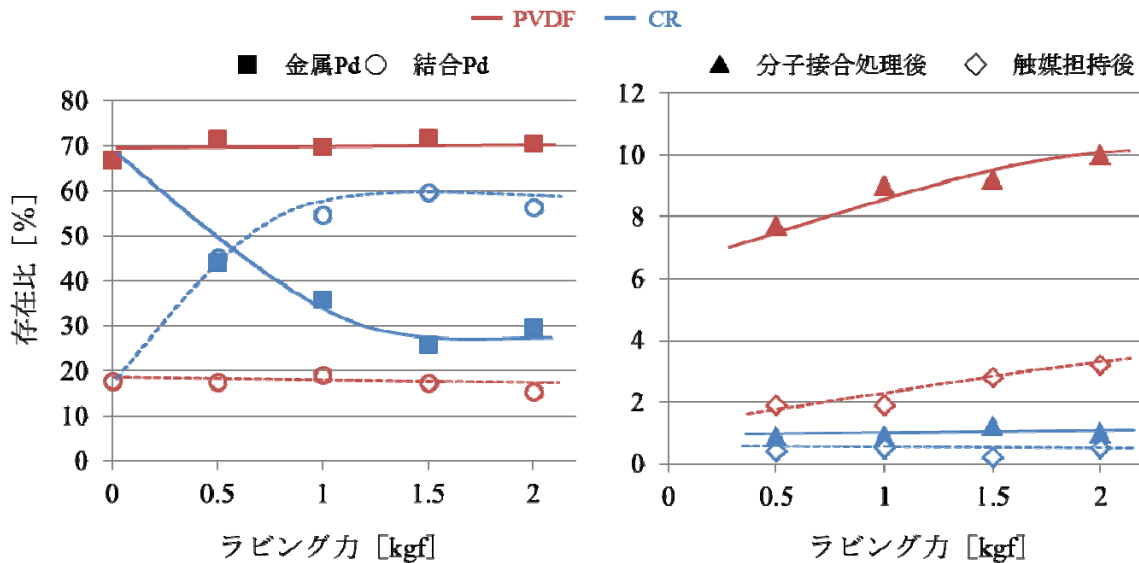


図 3-3-2. PVDF および CR をラビング材として用いたパラジウム化学種の存在比に及ぼすラビング力の影響（左）と主材からの汚染量（右）

一方で、PVDF でラビングした場合にはピール強度の低下は見られたが CR ほどではなく、多くの検討で目標値の前後で推移した。これらの理由を考察するために XPS 分析を行った。結果を図 3-3-2 に示した。パラジウム化学種の存在比をみると、PVDF では変化ないものの CR ではラビング力の増加に従い金属パラジウム量が減少した。これはクロロプレンゴムの摩擦が大きいため、物理吸着していただけのパラジウムが脱離したためと考えられる。ローラー主材からの汚染の影響は PVDF の方が大きく、これは PVDF が架橋構造ではないため摩耗しやすいためと考えられる。しかし、PVDF による汚染はめっきの析出性やピール強度に影響がすくないといえる。

新規吹き付けめっき法でのラビングの影響

図 3-3-3 に新規吹き付けめっき法における分子接合剤処理後にラビングした場合のピール強度に及ぼすラビング力の影響について示した。CR でラビングした場合、乾燥状態では目標値前後にピール強度が低下するが、PVDF ではどの条件でラビングしても樹脂破断するほどの良好な強度が得られた。

図 3-3-4 に CR および PVDF でラビング処理した後の分子接合剤結合量として S2p 量（左）、汚染量として Cl2p (CR) および F1s (PVDF) 量（右）に示した。S2p 量を比較すると、CR では乾燥状態でラビングすると濡潤状態でラビングしたときより減少するが、PVDF では乾燥・濡潤のラビング状態での S2p 量に差がなかった。汚染量を比較すると、特に PVDF の乾燥状態でのラビングにおいてラビング力の増加に従って増加していることが確認された。一方で、乾燥状態でもピール強度が低下しないことから、PVDF の汚染はピール強度に影響を及ぼさないことがわかった。

以上のことから、新規吹き付けめっき工法ではローラーの影響が限定的でありロール to ロールでの製造が可能であるといえる。

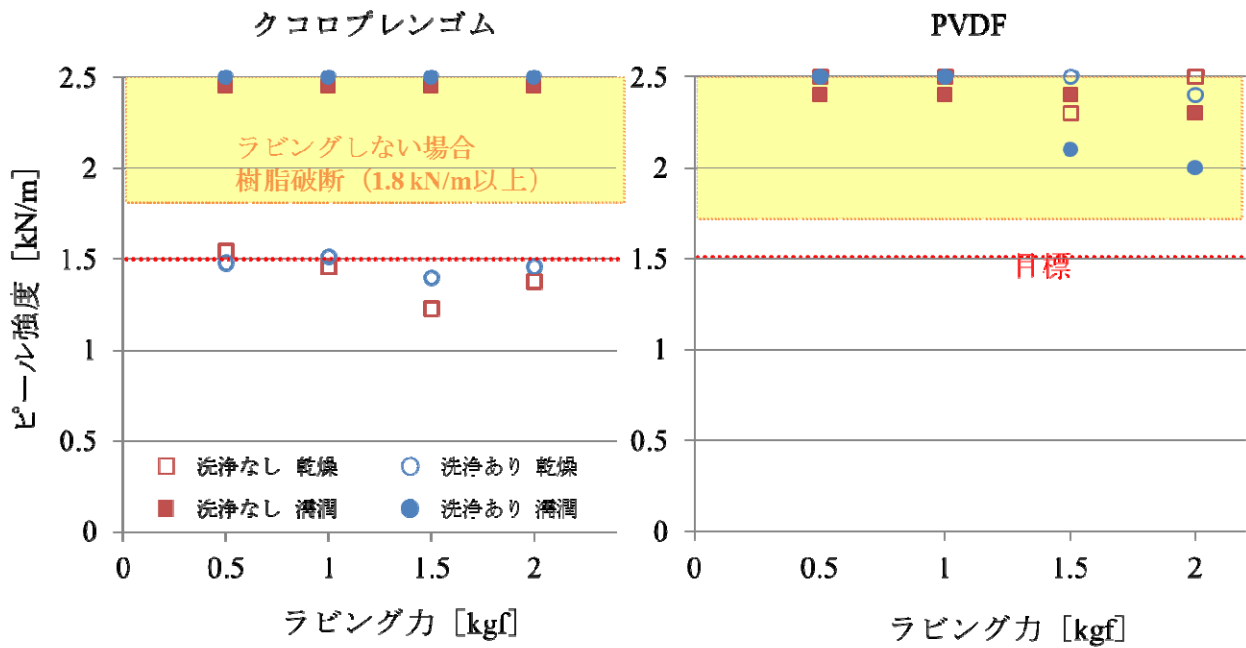


図 3-3-3. ピール強度に及ぼすラビング力の影響

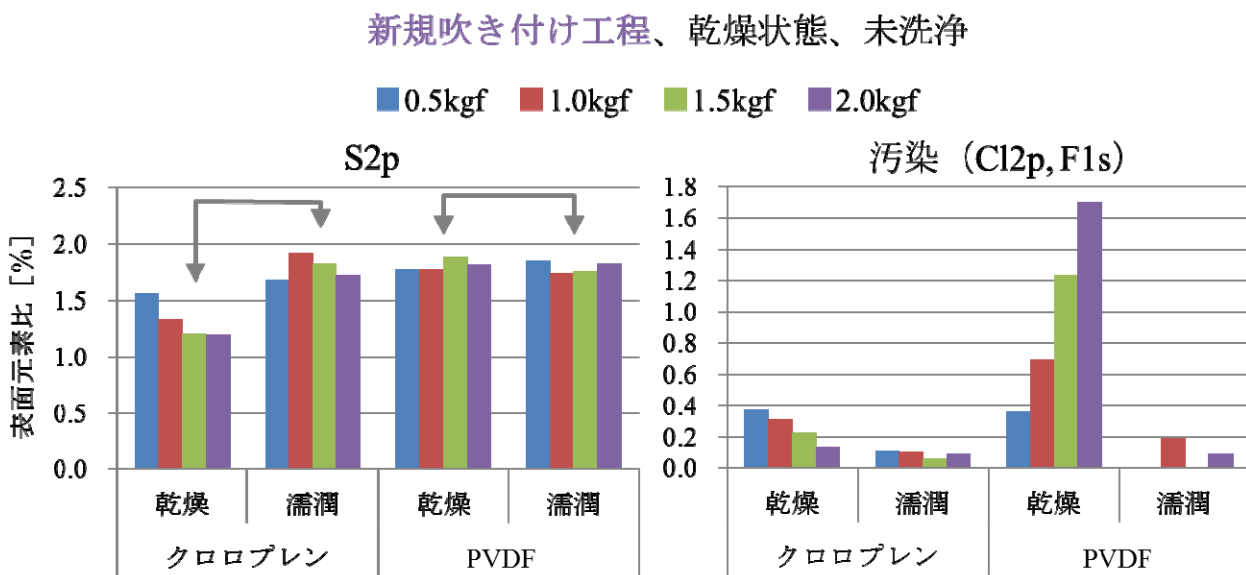


図 3-3-4. CR および PVDF でラビング処理した後の分子接合剤結合量(S2p 量) (左)と汚染量(Cl2p (CR) および F1s (PVDF) 量) (右)

第3章. 研究総括

3-1. 全事業期間の研究開発成果

本研究は「超薄膜セミアディティブ対応導電化ポリイミド基板の製造技術開発」と銘打ち、従来のセミアディティブ工法よりも小型で高機能な配線板の製造方法を開発するために、その妨げとなっている問題点を改善し超薄膜セミアディティブ工法に対応するポリイミドをベースフィルムとした FCCL の製造方法の開発を行った。

開発項目1は FPC の長期信頼性の向上と高周波対応を目的として、界面で酸化銅が生成しない FCCL の製造方法の開発を行った。H25 度には酸素不透過性ポリイミドの合成およびその特性評価を行い、高い耐熱性を有する FCCL の開発に成功した。また、このポリイミドの化学的設計はフィルム密度を必要とするその他の用途、たとえば高屈折率材料などへの応用が期待される。また、H26 度に検討した界面の金属銅を不活性化させる方法では一般的なポリイミドを使用しつつバリアメタル層が必要ない FCCL の開発に成功した。今後、さらなる基板の高速化や無線技術の広がりにより高周波特性の高い本技術が活用できると期待される。

開発項目2では、高効率製造技術のとして①吹付めっき法、②少量新液接触法、③それらの表面処理剤の循環再利用システムの開発を行った。①の吹き付けめっき法では高価なパラジウム触媒を用いずに従来めっきの 1/7 の工程時間で可能な無電解めっき方法の開発に成功した。めっき速度が 14.4 $\mu\text{m/hr}$ と非常に早く今後電気めっきができない部分（周囲から導通が取れない部分）へのめっき方法の一つになる可能性がある。②少量新液接触方式では、薬液の安定性評価および安定化法と不安定な薬液のその場調整法の開発により従来の浸漬処理よりも使用薬液を減らすことに成功した。また、少量新液接触方式は、安定的で低コストなものづくりのための新たな提案を含んでおり、利用者のものづくりに対する選択の幅を与えるものとなる。③では①、②で使用する液の回収方法、リサイクル方法の検討を行い、さらなる低コスト化の可能性を示した。

開発項目3では、超薄膜セミアディティブ用導電化ポリイミドの工業的スケールでの製造検討およびロール to ロール工法の可能性を検討した。枚葉式での FCCL 製造ラインでは分子接合剤はその他の一般めっき薬液と併存が可能であり、互いの持ち込みによる影響はないことを明らかとした。本製造ラインでは高速の信号のやり取りが必要な高性能カメラモジュール基板や近距離無線転送デバイス用基板を製造し高評価を得ている。超薄膜セミアディティブ法による FPC への加工方法の検討では、平滑な無電解めっきへ化学的な手法によりドライフィルムを接合し、露光、現像、電気めっき、剥離を経て設計した形状によく一致した回路を作製することができた。今後、さらなる細線化の検討を行う予定である。さらに、本事業で検討した吹付めっきは発泡材との擦れによってめっきの析出性の低下や密着力の低下がなく、垂直搬送ロール to ロール工法に適用可能であることを明らかとした。従来浸漬法では擦れによる影響が大きく無電解めっきを均一に析出させることも難しいことから、吹き付けめっき法、少量新液接触法でのめっき加工のさらなるアドバンテージとなる。

3-2. 研究開発後の課題・事業化展開

今回の研究開発成果において事業化の妨げとなる点として、有機不活性膜によるオール銅導電層での銅害防止技術があげられる。バリアメタル層を用いない FCCL 製造技術は FPC 加工時のバリアメタル層を除去する手間がなく、これまで以上に高密度化が可能であることから要望の多かった技術である。一

方で、今回開発した酸素不透過性ポリイミドは新規なモノマーを使用することで一般的なポリイミドと比較して価格的な競争力が低く、またフィルムの作製条件により気体透過性などの物性は変化することから、工業化へはさらなる検討が必要である。また、光硬化型トリアジン系化合物は水には不溶であるため処理には有機溶剤を必要とする。作業環境性やさまざまな法律の観点から工場での採用を避けられることが多い。今後、この化合物の水溶化検討が工業利用には不可欠といえる。

本事業で開発した成果は、一部(株)メイコー研究開発センター内に設置された枚葉式の無電解めっき装置に導入され、試作した基板は川下企業で高評価を得ている。当面は枚葉式で少量の試作を作製していくが、さらなる量産体制にはロール to ロール設備の導入が不可欠である。今回、吹き付け法を用いたロール to ロール工法での FCCL 製造の可能性を見出したため、速やかに量産検討に移る予定である。また、川下企業への基板製品の販売だけではなく、分子接合法を用いためっきラインそのもののライセンス契約によりプリント基板製造業界に幅広く展開していく予定である。