

平成22-23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「難めっき樹脂素材へのエッチングレスめっき技術及びその量産技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成24年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

目 次

第1章 研究開発の概要.....	1
1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1.1.1 ダイレクト電磁波シールド処理.....	1
1.1.2 フレキシブルプリント配線基板の高集積化.....	1
1.1.3 CSP 生産技術の高性能化及びダウンサイジング.....	2
1.2 成果概要.....	3
1.2.1 高効率パラジウムコロイド触媒の開発.....	3
1.2.2 コロイド触媒による無電解ニッケル、無電解銅めっき法の開発.....	3
1.2.3 量産化技術の確立.....	3
1.2.4 密着性メカニズムの解析、めっき膜厚や析出状態の変化による電磁波シールド性の評価.....	3
1.2.5 電磁波シールド特性評価.....	4
1.3 研究体制.....	5
1.3.1 研究組織（全体）.....	5
1.3.2 管理体制.....	6
1.3.3 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当）.....	8
1.3.4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名.....	10
1.3.5 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項.....	11
1.4 研究実施場所.....	13
1.5 知的財産権の帰属.....	13
1.6 対外発表等の状況.....	13
1.7 当該プロジェクト連絡窓口.....	13
第2章 本論.....	14
2.1 高効率パラジウムコロイド触媒の開発.....	14
2.2 コロイド触媒による無電解ニッケル、無電解銅めっき法の開発.....	15
2.3 量産化技術の確立.....	16
2.3.1 コロイド触媒の管理方法、触媒化工程の確立.....	16
2.3.2 無電解金・銅・ニッケル液の管理方法の確立.....	17
2.4 密着性メカニズムの解析、めっき膜厚や析出状態の変化による電磁波シールド性の評価.....	17
2.4.1 低加速高分解能走査型電子顕微鏡（HR-SEM）によるコロイドの固定化状態の解析.....	17
2.4.2 和周波発生分光法（SFG）によるコロイド吸着メカニズムの解明.....	19
2.4.3 電波暗室での電磁波シールド特性の評価及び最適化.....	20

第3章 総合調査研究.....	22
3.1 平成22年度.....	22
3.1.1 第1回研究推進会議.....	22
3.1.2 第2回研究推進会議.....	22
3.1.3 第3回研究推進会議.....	23
3.2 平成23年度.....	23
3.2.1 第1回研究推進会議.....	23
3.2.2 第2回研究推進会議.....	24
3.2.3 第3回研究推進会議.....	24
第4章 市場調査等を踏まえた事業化計画の検討.....	25
4.1 超音波画像センサープローブに関して.....	25
4.2 SAW フィルターに関して.....	25
4.3 今後の評価・開発について.....	25
最終章 全体総括.....	26

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

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、達成すべき高度化目標として、

- ア 半導体本体及び半導体基板の高機能化
- イ ダウンサイジングに資するめっき技術の向上及び開発

本研究開発では、電子部品の随所に使用されている樹脂素材であるポリイミドやエポキシ樹脂に対し、エッチング等の表面処理を行わずに高密着性を実現する無電解めっき技術とその量産化技術の開発を行う。本技術が確立される事により、以下の様な電子部品・デバイスの高機能化及びダウンサイジングが達成される。

1.1.1 ダイレクト電磁波シールド処理

情報家電・医療用機器分野において小型化・軽量化が進められ、実装部品においてもさらなる小型化が求められているが、実装の集積密度が上がるに従い、電磁波による人体への影響が大きくなると危惧されている。現状での電磁波シールドは、各種実装部品への金属製キャップにより対応しているが、金属製キャップの小型化には限界がある。小型実装部品（ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等の成形部品及びフィルム）へ数ミクロン～数十ミクロン厚のめっきを施す事により、ダイレクトに電磁波シールドが可能となり、部品サイズの制約を受ける事無く部品に電磁波シールドの機能を付加する事が可能となる。さらに、樹脂フィルムへの電磁波シールドめっき処理により、高密度実装基板及び高精度精密装置の電磁波シールドが容易となる。ポリイミドやエポキシ樹脂は難めっき素材であり、従来方法での無電解めっきでは、十分な密着性を得る為は、エッチング等の表面処理が必要である。表面処理法として、プラズマ、UVなどの乾式法と強酸、強アルカリによる湿式法が考えられるが、どちらの方法も、電子部品のダメージを引き起こす事が危惧される。

1.1.2 フレキシブルプリント配線基板の高集積化

フレキシブル基板に用いられるポリイミド樹脂への一般的な基板形成プロセスでは、銅箔を接着し、有機レジストによりマスクした回路部以外の銅箔を酸性条件下にて溶解除去し、レジストを剥離し、配線パターンを得ている。本プロセスでは、微細回路形成に限界があり、また、蒸着・スパッタ法では、大規模で高価な装置が必要となり、生産コスト・消費エネルギーの観点から大きな問題がある。無電解めっきによるポリイミドへの銅薄膜の形成には、アルカリ処理により、表面のポリイミド分子を加水分解し、接着に有効なカルボキシル基やアミド基を表面に形成させる方法が提案されている。この様な、極性基を利用した直接めっき方法では、ポリイミド樹脂表

面の加水分解による劣化・変色（脱色）が発生し、基板の電気特性が劣るという問題がある。エッチング行程なしでポリイミドに無電解銅めっきが可能となれば、高密度プリント配線基板の低コストでの生産が可能になる。

1.1.3 CSP 生産技術の高性能化及びダウンサイジング

半導体集積回路に対する実装技術では、CSP（チップ サイズ パッケージ）に代表される様な、チップサイズと同等サイズの小型パッケージが、電子機器のダウンサイジングに資する技術として携帯電話やデジタルカメラで開発されている。CSPは、ウェハーからチップを切り離す前に、ポリイミド樹脂をウェハー上に直接成膜し、スパッタ等で回路パターンを形成する。しかしながら、スパッタでは、回路の厚膜化の要求に対応する事が出来ない。そこでポリイミド樹脂にダイレクトめっき処理を施す事で、電極回路の厚膜化、スルーホール・ビアフィディングめっきに対応可能となり、CSPの高性能化・ダウンサイジングに対応する事が可能となると期待される。

この様な課題及びニーズに対応するめっき技術の高度化目標は、以下の通りである。

- ア． 電気伝導性、密着性、半田付け性の付与及び向上（主に半導体関連部再を対象とする）
- オ． 装飾性、耐候性、難燃性及び電磁波シールド性の付与及び向上

樹脂成形部品及び樹脂フィルムへダイレクトめっき処理技術を開発する事により、実装部品サイズのダウンサイジング化が可能となる。電磁波シールド特性を確保する為、エッチング等による樹脂表面の粗化を行わずに、以下に掲げるめっき皮膜厚さ及びめっき接合強度、及び電子はシールド特性を得る事を目標値とする。

- 目標とするめっき膜厚： 最小 0.1 ~ 2.0 μm
- 目標とするめっき密着強度： 300 ~ 600 kgf/cm^2
- 目標とする電磁波シールド特性：(Cu 1.0 μm 100 ~ 500 MHz)
一般的に要求されている範囲（ - 20 dB 以下）

1.2 成果概要

各実施項目を実行した結果、下記の目標を達成する事が出来た。

目標達成度

めっき密着強度：300～600kgf/cm ²	100%
めっき膜厚：0.1～2.0μm	100%
電磁波シールド特性：100～500MHz	100%
一般に要求されている範囲（-20dB以下）	

1.2.1 高効率パラジウムコロイド触媒の開発

蔗糖安定化パラジウムコロイド、クエン酸還元パラジウムコロイド、ポリビニルピロリドン安定化白金コロイド、クエン酸還元白金コロイドなどを合成し、基材への吸着性と無電解めっき性を評価した。その結果、蔗糖安定化パラジウムコロイドが安定性と吸着性を兼ね備えた触媒である事が明らかになった。一定期間熟成する事により、めっき性、密着性に優れた銅めっき、ニッケルめっきを可能にする触媒として優れた性能を発揮する事が明らかになった。

1.2.2 コロイド触媒による無電解ニッケル、無電解銅めっき法の開発

蔗糖安定化パラジウムコロイドによるポリイミドフィルム（カプトン）PET へのエッチングレス無電解めっきを検討し、目標値である300 kgf/cm²を達成するプロセスを確立した。さらに、5μm以上の厚付け後の銅めっき膜の接着力の低下を抑え、高い剥離接着強度を可能にするめっきプロセスを見出した。

1.2.3 量産化技術の確立

めっき処理ライン（：汎用ライン ポリイミドフィルム専用ライン）を設計導入した基本条件は、ピーカー処理条件をめっき処理ラインへ導入した。しかしながら、製品サイズが大型化になる事によってめっき処理液の攪拌条件・製品の揺動を改善しながら実施した。またフィルムの固定方法の改善も実施した。これらの対策を進める事によって量産技術を開発する事が出来た。

1.2.4 密着性メカニズムの解析、めっき膜厚や析出状態の変化による電磁波シールド性の評価

1kV程度の低加速電圧での走査型電子顕微鏡観察を可能にする高分解能SEMにより、基材に吸着したコロイド触媒を観察する事に成功し、密着性に優れた無電解めっきを可能にする為、コロイドの基材への吸着性の確認し、吸着の高密度、均一性を高める為のコロイドの開発、めっきプロセスの開発に貢献する事が出来た。

SFG分光法と表面増強ラマン法により、めっき初期過程でのカチオン系界面活性剤

作用、コロイドの吸着状態を液中で解析する装置を立ち上げ、めっき初期過程での表面状態を分子レベルで解析する事に成功した。さらに、ラマン分光により、熟成した蔗糖安定化パラジウムコロイドにおける蔗糖由来物質の化学構造の解析を行い、蔗糖の構造変化を確認する事が出来た。

1.2.5 電磁波シールド特性評価

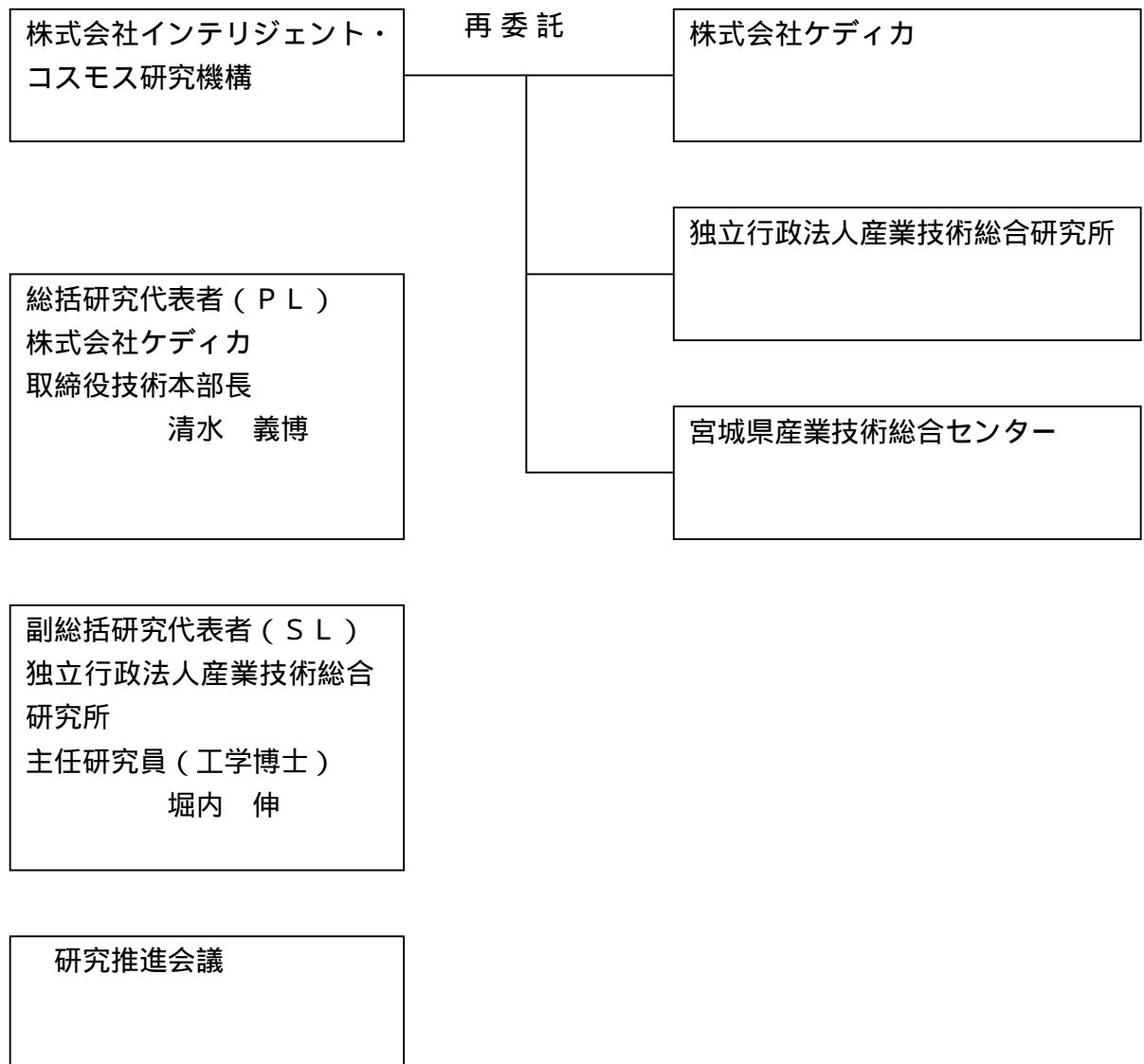
めっき被膜の蛍光 X 線による膜厚測定・X 線解析装置及び電磁波特性評価を行った。目的である電磁波シールド特性の結果を示す。

- ・ ABS 樹脂板上の Cu めっきについては、膜厚 0.5 μm 以上の厚さで良好なシールド特性が示された。
- ・ ABS 樹脂板上の Ni めっきについては、膜厚 1 μm で最低限のシールド特性が表れた。
- ・ ABS 樹脂板上の Ni+Au めっきについては、膜厚 0.1 μm 程度でも良好なシールド特性が表れる事が示された。
- ・ ポリイミドフィルム上の Ni+Au めっきについては、ABS 樹脂板上の Ni+Au めっきのシールド特性の結果と比較しても、同等のシールド特性が得られる事がわかった。めっきがほぼ均一な膜厚に付けられている事が、良好なシールド特性につながっていると思われる。

電磁波シールド性に関して、各めっき厚（最少膜厚）で、目的のシールド特性を十分クリアで出来る事を確認する事が出来た。

1.3 研究体制

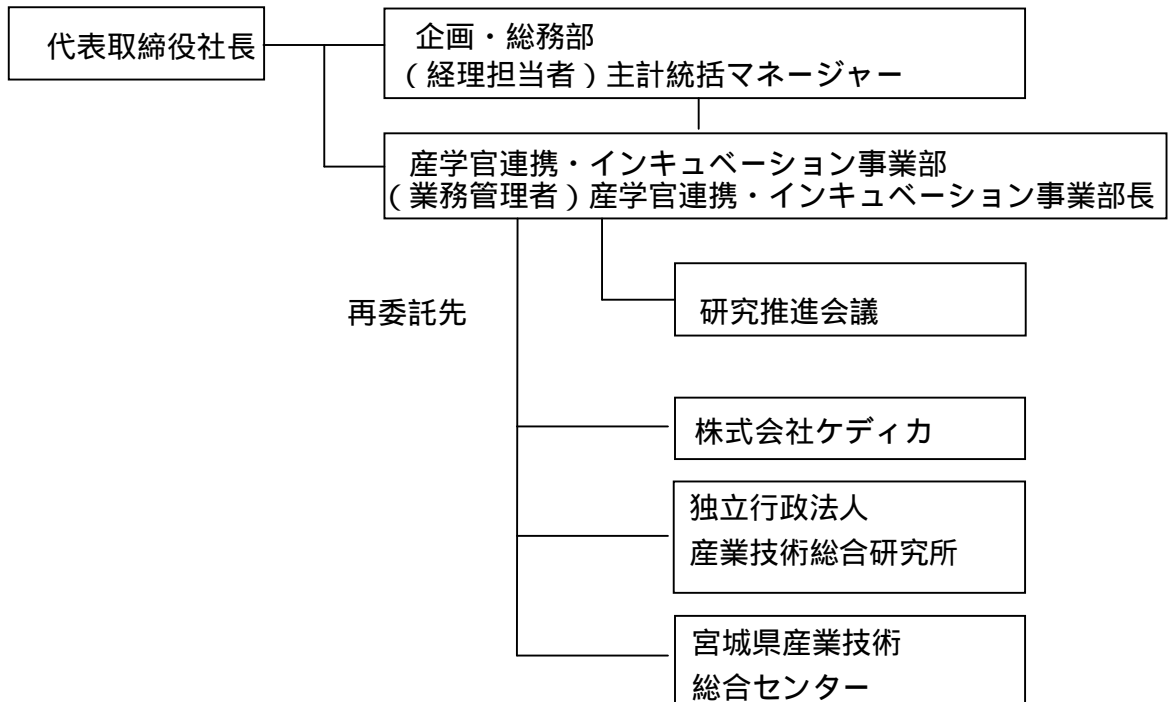
1.3.1 研究組織（全体）



1.3.2 管理体制

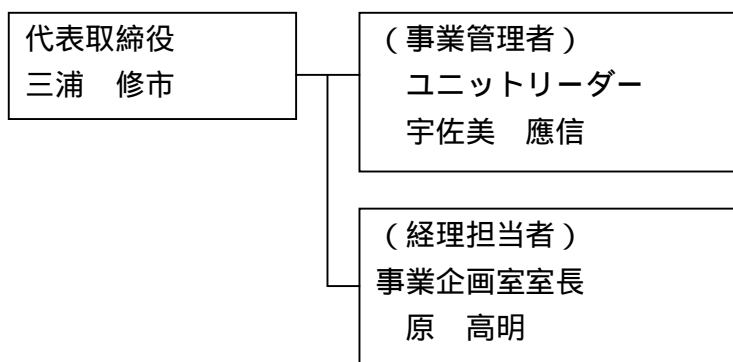
管理法人

株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

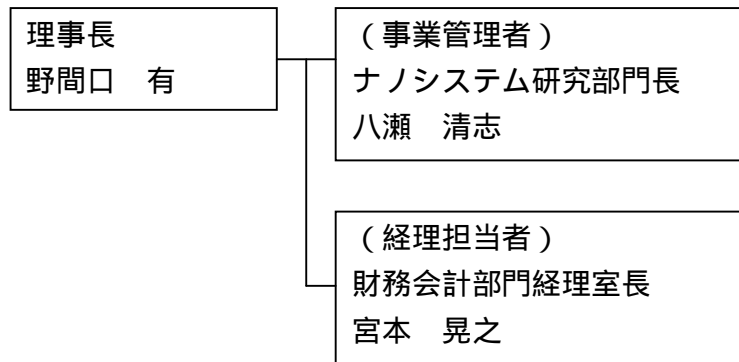


再委託先

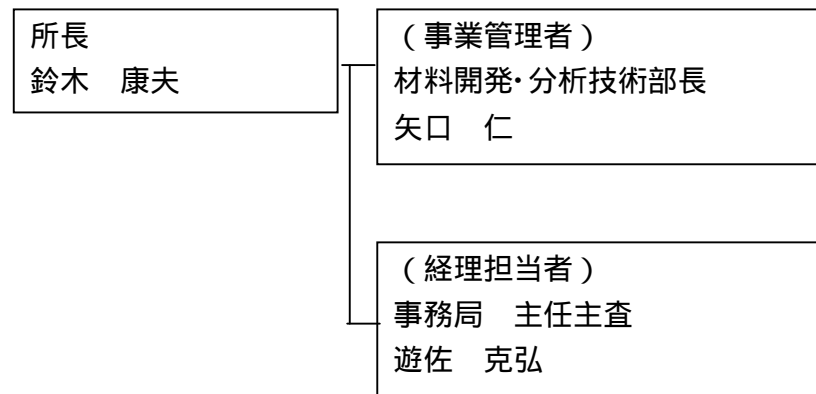
株式会社ケディカ



独立行政法人産業技術総合研究所



宮城県産業技術総合センター



1.3.3 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当）

【管理法人】株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

管理員（プロジェクト管理員）

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
庄司 一夫	産学官連携・インキュベーション事業部長	
猪股 則夫	産 産学官連携・インキュベーション事業部 統括マネージャー	
澁谷 俊昌	産学官連携・インキュベーション事業部 プロジェクト・マネージャー	
松田 さとみ	産学官連携・インキュベーション事業部	

【再委託先（研究員）】

株式会社ケディカ

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
清水 義博	取締役技術本部長	総括研究代表者
宇佐美 應信	技術開発室 ユニットリーダー	
成澤 博文	技術開発室 リーダー	
相馬 亜紀	技術開発室	
菅野 拓	技術開発室	

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
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	副括研究代表者
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	
中尾 幸道	ナノシステム研究部門ナノ科学計測グループ 非常勤研究員	

宮城県産業技術総合センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
宮本 達也	材料開発・分析技術部分析支援・エネルギー 技術応用班 研究員	
長岩 功	機械電子情報技術部電子応用技術開発班 副主任研究員	
千葉 亮司	材料開発・分析技術部分析支援・エネルギー 技術応用班 技師	
千代窪 毅	材料開発・分析技術部分析支援・エネルギー 技術応用班 技師	

1.3.4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【 管理法人 】

株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

(経理担当者) 企画・総務部 主計統括マネージャー	高橋 徹
(業務管理者) 産学官連携・インキュベーション事業部長	庄司 一夫

【 再委託先 】

株式会社ケディカ

(経理担当者) 事業企画室室長	原 高明
(業務管理者) ユニットリーダー	宇佐美 應信

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 財務会計部門経理室長	宮本 晃之
(業務管理者) ナノシステム研究部門長	八瀬 清志

宮城県産業技術総合センター

(経理担当者) 事務局 主任主査	宮本 克弘
(業務管理者) 材料開発・分析技術部長	矢口 仁

1.3.5 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
清水 義博	株式会社ケディカ 技術部 取締役技術本部長	PL
宇佐美 應信	株式会社ケディカ 技術部技術開発室 ユニットリーダー	委
成澤 博文	株式会社ケディカ 技術部技術開発室 リーダー	委
相馬 亜紀	株式会社ケディカ 技術部技術開発室	委
菅野 拓	株式会社ケディカ 技術部技術開発室	委
宮本 達也	宮城県産業技術総合センター 材料開発・分析技術部分析支援・エネルギー技術 応用班研究員	
千葉 亮司	宮城県産業技術総合センター 材料開発・分析技術部分析支援・エネルギー技術 応用班技師	
長岩 功	宮城県産業技術総合センター 機械電子情報技術 部 電子応用技術開発班 副主任研究員	
千代窪 毅	宮城県産業技術総合センター 材料開発・分析技 術部分析支援・エネルギー技術応用班 技師	
堀内 伸	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	SL
宮前 孝行	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	
中尾 幸道	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 非常勤研究員	委
早坂 浩	株式会社日本海メディカル 取締役	アドバイザー
小林 宏和	京セラキンセキ山形株式会社 開発本部	アドバイザー
玉川 道昭	富士通インテグレートッドマイクロテクノロジ株 式会社	アドバイザー
庄司 一夫	株式会社インテリジェント・コスモス研究機構 産学官連携・インキュベーション事業部長	

猪股 則夫	株式会社インテリジェント・コスモス研究機構 産学官連携・インキュベーション事業部 統括マネージャー	
澁谷 俊昌	株式会社インテリジェント・コスモス研究機構 産学官連携・インキュベーション事業部 プロジェクト・マネージャー	委
松田 さとみ	株式会社インテリジェント・コスモス研究機構 産学官連携・インキュベーション事業部	委

研究推進会議 アドバイザー

氏 名	主な指導・協力事項
早坂 浩	医療機器関連（電磁波シールドめっき）
小林 和宏	SAW フィルター
玉川 道昭	電磁波シールドめっき

1.4 研究実施場所

株式会社ケディカ（最寄り駅：東北新幹線仙台駅）

〒981-3206 宮城県仙台市泉区明通三丁目20番

独立行政法人産業技術総合研究所（最寄り駅：つくばエクスプレスつくば駅）

〒305-8565 茨城県つくば市東1丁目1番地-1 第五事業所

宮城県産業技術総合センター（最寄り駅：東北新幹線仙台駅）

〒981-3206 宮城県仙台市泉区明通2丁目2番地

1.5 知的財産権の帰属

知的財産に関する検討を行い、申請の要否を判断する。

1.6 対外発表等の状況

知的財産権申請を検討した上で、公開する。

1.7 当該プロジェクト連絡窓口

株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

産学間連携・インキュベーション事業部

インキュベーションマネージャー 澁谷 俊昌

〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3

[TEL: 0 2 2 - 2 7 9 - 8 8 1 1](tel:022-279-8811) FAX: 0 2 2 - 2 7 9 - 8 8 8 0

第2章 本論

2.1 高効率パラジウムコロイド触媒の開発

エッチングレス無電解めっきの触媒化に適する Pd コロイドを探索し、調製法、基材への付与方法について検討した。その結果、糖類を含む Pd コロイドのうち、蔗糖を安定化剤として加えた Pd コロイド (Pd-Suc) が安定性と基材への吸着性を兼ね備えている事を見出し、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム水溶液によりカチオン化した基材の PET フィルムをこの Pd コロイド中に浸漬する事により無電解めっきが可能となった。可視吸収スペクトルにより求めた基材表面への Pd-Suc の吸着の飽和値は30日間「熟成」したところで一定値に達し、この時点で無電解めっきが可能となった。無電解めっきの際のフクレやめっきムラの原因となる Pd-Suc 吸着のムラは、浸漬時に Pd-Suc を攪拌する事により防止出来る事がわかった。吸着を10回繰り返した前後の Pd-Suc の吸光度の差から吸着 Pd 量は 8 mg/m^2 と計算された。温度を上げる事により熟成時間を短縮する事ができ、50 °C では7日後に、80 °C では12時間後に一定の活性値に到達した。ただ、80 °C の場合は、同時に相当量の Pd 沈殿が生じた。100 °C で還流加熱した場合は全く熟成が見られず、窒素中で保存した場合も熟成が抑制された。これは、熟成に酸素が関与している事を示唆している。また、熟成の進んだ Pd-Suc をセロファンチューブ中で透析して蔗糖を除いても長期間コロイド状態を保つ事から、コロイドの安定に寄与しているのは一種のポリマーと考えられる。蔗糖を安定剤として用いる Pd コロイドは、イオン交換水に蔗糖を溶解し、PdCl₂ 溶液を混合した後、NaBH₄ 溶液を加えて還元し黒褐色透明な Pd コロイドとして得られる。これは25 °C で30日以上熟成する事により、吸着性と安定性に優れた Pd コロイド(Pd-Suc)に変化する。このコロイド中の Pd 濃度は 0.5mM、蔗糖濃度は1%である。

水溶性ポリマー以外ではクエン酸三ナトリウム(TSC)を加えた Pt コロイドが安定化する事が知られている。これは、イオン交換水に TSC 溶液及び H₂PtCl₆ 溶液を混合し、これを2時間以上還流加熱する事により還元するもので TSC は還元剤としても働く。一方、PdCl₂ は TSC によって還元されないので、TSC で安定化された Pd コロイドは、イオン交換水に TSC 溶液及び PdCl₂ 溶液を混合した後、NaBH₄ 溶液を加えて還元して調製する。こうして得られる Pd コロイド(Pd/TSC)の安定性は用いた TSC の量によって異なり、TSC/Pd 比が0.5 ~ 4の範囲でのみ安定なコロイドとなる。このうち基材への吸着性に優れた Pt=0.5 mM、TSC = 2 mM (TSC/Pd = 4) のコロイドを Pd/TSC(4)と呼び、無電解銅及びニッケルめっきに利用した。こうして得られる Pt/TSC 及び Pd/TSC(4)は熟成する必要はない。

2.2 コロイド触媒による無電解ニッケル、無電解銅めっき法の開発

熟成した Pd-Suc 及び Pd/TSC(4)の2種類の Pd コロイドを用いた無電解銅めっきを検討した。基材となるポリマーフィルムを 0.1% stearyl trimethylammonium chloride (SC) 水溶液に数秒間浸漬し、その後、Pd コロイドに所定時間浸漬する。負に帯電している Pd コロイドが自発的に正に帯電した表面に吸着、固定化される。そして、基材を銅めっき浴に浸漬すると、めっき被膜が形成する。銅めっき浴として、上村工業製スルカップを用い、50 の浴温でめっきを行った。固定化された Pd コロイドはめっき中に表面から離脱する事なくめっきは進行する。

厚さ 125 μm のポリイミドフィルム (PI) について、Pd-Suc、Pt-PVP、Pt/TSC、Pd/TSC(4)の4種のコロイドを用いて無電解銅めっきを行った。フクレの有無、めっき膜の厚さ、テープ剥離テスト、さらに、フクレ及び剥離のないものについて密着強度を測定した。4種のコロイドに共通して、PI を NaOH 処理した場合にフクレまたはムラが生じやすく、めっき液については EC⁻ (荏原ユーージライト製)を用いた場合に同様の難点が見られた。結果的に、フクレもムラもないめっきは、NaOH 処理しない PI を PSY (上村工業製)めっき液でめっきした場合に限られる。PI はアルカリにより加水分解されやすい事が知られていて、EC⁻ が PSY よりもアルカリ性が強い事から、めっき中に基材 PI の表面が部分的に変化してフクレやムラの原因になっている可能性が考えられる。

銅めっき膜の密着強度を定量的に評価する為、ロミュラス式薄膜密着強度測定を行った。PI に対する銅めっきでは、基材とめっき膜の界面で剥離が起こるが、測定限界値に近い値を示している。PI の場合は、Pd-Suc コロイド固定化後に加熱等の処理を行う必要は無く、平均値で 521 kg/cm^2 、また最大値は 600 kg/cm^2 を超え、金めっきと同等の高い密着性を得る事が出来た。一方、PET では、金めっきにおいても、384 kg/cm^2 とやや低い値となり、カプトンに比べ、難めっき性が高い。

PI 及び PET について、4種のコロイドで触媒化し、奥野製薬 ICP ニコロン GM(NP)を用いて60 においてニッケルめっきを行った。Pt-PVP 及び Pt/TSC を用いた場合は、全くめっきが起こらなかった。Pd-Suc 及び Pd/TSC を用いた無電解ニッケルめっきについて、フクレの有無、めっき膜の厚さ Ni(nm)、テープ剥離テストと密着強度を測定した。PI のニッケルめっきにおいては、Pd-Suc、Pd/TSC(4)のいずれを用いた場合についてもフクレまたはムラが生じたが、めっき前に NaOH 処理する事によりフクレが抑制され、同時に密着強度の向上が見られ、目標値を達成した。

蔗糖安定化 Pd コロイドを用いる事により、目標値であるカプトン、PET に対する密着強度 300 ~ 600 kg/cm^2 を達成する事が出来た。PET へのめっきに関しては、コロイド吸着後に処理プロセスを一段加える事により、約 450 kg/cm^2 の密着強度を得る事が可能となり、金めっきよりも高い密着強度を得る事が出来た。

2.3 量産化技術の確立

2.3.1 コロイド触媒の管理方法、触媒化工程の確立

量産化技術の確立として、めっき処理ラインを汎用ライン（電気めっき及び無電解めっき併用）及びポリイミドフィルム（無電解めっき処理）専用ラインを設置した。これらのラインを用いて評価・開発を行った。ライン全景は、第 2.3.1-1、2 図の様になる。実作業では、攪拌・揺動及びめっき専用の治工具を用いて最適な作業方法を得る事が出来た。



第 2.3.2-1 図 パイロットライン

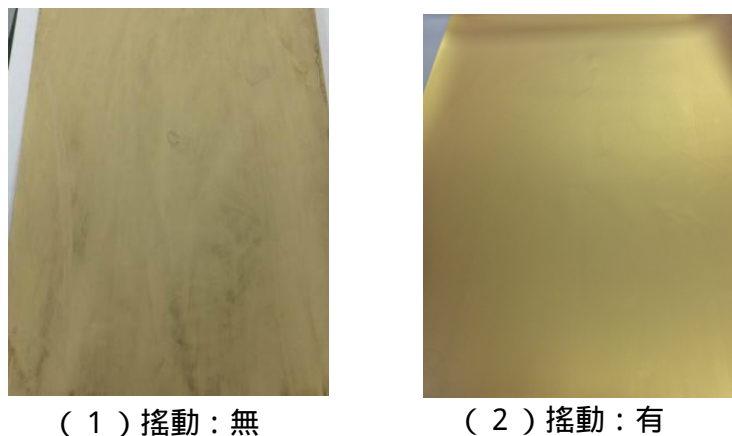


第 2.3.1-2 図 PI 専用めっきテストライン

各種めっき処理槽の条件及び管理範囲を、作業条件表に落とし込む事が出来た。ビーカー実験で評価したコロイド触媒管理範囲（温度・濃度・熟成度合等）を移し込む事で対応がとる事が出来た。これによって再現性のある実験結果を得る事が出来た。また多くのノウハウを習得する事が出来た。

2.3.2 無電解金・銅・ニッケル液の管理方法の確立

処理樹脂及び使用用途によって、めっきの構成が、無電解金・無電解銅・無電解ニッケルめっき処理を実施する。基本的には、市販浴を用いて処理を実施した。基本組成は、標準組成を用いているが、素材の種類（組成）によって、めっき浴のバランスを変更して最適条件を見出し処理条件としている。これらに合わせてめっき液の管理方法を確立した。第2.3.2-1図、ニッケルめっき+金めっき処理後（揺動の有無）の外観写真を示す。



第2.3.2-1図 攪拌の違いによるAuめっき外観比較

これらの条件確認試験結果より、揺動を実施することで外観が均一になる製造条件を確立する事が出来た。

これらの条件確認試験の中で、外観が均一になる製造条件を確立する事が出来た。特性的にも、無電解Ni-Pめっきを膜厚0.8 μm 、更に無電解Auめっきを膜厚0.15 μm 付与し、現在までのところ最大750 kgf/cm^2 程度の密着強度が得られPIフィルムに対し安定的に均質なめっき皮膜を付与出来る事を確認している。

2.4 密着性メカニズムの解析、めっき膜厚や析出状態の変化による電磁波シールド性の評価

2.4.1 低加速高分解能走査型電子顕微鏡（HR-SEM）によるコロイドの固定化状態の解析

通常のSEMでは、加速電圧5～10kVの電子線を試料表面で操作し、発生した二次電子をアウトレンズ検出器に取り込み、主に表面の凹凸形状像を観察する。高分子試料にこの様な高い加速電圧の電子線を入射すると、数ミクロンの深さまで電子線は到達し、内部からの二次電子も検出される為、試料最表面の構造を観察する事は困

難である。さらに、樹脂材料の様な絶縁試料の場合、試料のチャージアップを防ぐ為、通常は金などをスパッタリングにより、コーティングする必要がある為、数ナノメートルの表面微細構造は埋もれてしまい、樹脂表面に固定化した Pd コロイドを観察する事は困難である。HR-SEM は、試料表面から発生した二次電子を静電界レンズで巻き上げ、検出する。インレンズ検出器による像は、比較的エネルギーの低い二次電子による像である為、最表面から発生した二次電子を取り込める事が出来る。さらに、1kV 以下の低加速電圧での高分解能観察が可能である。

本手法をコロイドの吸着状態の解析に適用する事により、基材表面に固定化されたコロイドの状態を解析する事が可能になった。めっき膜の品質に重要なコロイドの吸着状態を観察し、最適なコロイドの開発、及びめっきプロセスの最適化に役立った。

2.4.2 和周波発生分光法 (SFG) によるコロイド吸着メカニズムの解明

本研究題目の目的であるコロイド吸着メカニズムの解析の為に、幾種類かのガラス基板、ポリイミド基板、PET 基板を用いて上記の界面活性剤処理効果と、コロイド吸着メカニズムに関して、赤外可視和周波発生(以下、SFG)分光を用いて解析を行った。

(1)SFG 分光による界面活性剤処理表面及びコロイド吸着表面の解析

SFG 分光で水溶液中での界面活性剤処理工程及びコロイド吸着過程のその場測定を行う為に試料ステージを作製し、超純水、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム水溶液、及びコロイド水溶液を循環させながらの水の OH 伸縮振動領域の測定を試みた。塩化ステアリルトリメチルアンモニウム水溶液を導入すると、水の OH 伸縮振動の強度が著しく増強する。これは界面で電荷を帯びた分子が吸着して、この電場の影響により水分子が強く配向し、界面電気二重層を形成している事を示している。その後、純水を通水すると OH 伸縮振動は減少し、当初の強度より若干増加する。この事は基板上に正電荷を帯びた有機分子が吸着し、洗浄後も基板上に滞在している事を示している。Pd-蔗糖水溶液には蔗糖のほかに、塩化パラジウム()、塩化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、パラジウム粒子、電解質(Cl⁻、Na⁺、BO₂など)が大量に溶解し、界面でコロイド微粒子が静電的に吸着しているわけではなく、界面電荷がコロイド微粒子の吸着には強く関与していないという事を示している。

(2) ラマン散乱によるメッキ界面の測定

平成23年度に波長可変式 Ar レーザーシステムを導入し、ラマン散乱の測定を開始した。Pd コロイドを吸着した基板に薄く銀膜を真空蒸着し、表面増強ラマンの測定を行った。表面増強ラマンは銀等の金属微粒子の局所プラズモン共鳴により、ラマンの信号を飛躍的に増加させる事が可能である。表面増強ラマンで Pd コロイド吸着状態を測定したところ、1617、1592、1558 に顕著にピークが現れており、Pd コロイド中に二重結合を有する化合物が含まれている事が明らかになった。その他のピークには、蔗糖由来と見られるピークも見られる事から、蔗糖も一部残留している。Pd-蔗糖水溶液の熟成過程により Pd 界面では蔗糖の還元反応がおり、Pd コロイド微粒子周りに二重結合を有する化合物が生成、吸着していると考えられる。またコロイドが多く付いているところではガラス基板のピークが殆ど消失している事から、Pd コロイドが基板表面をほぼ覆っている事がわかるが、水溶液中での SFG 分光の実験から、コロイド吸着には単純な静電的な相互作用によるものではないという事が結論付けられるが、本実験により見つかったこの界面での未知生成物が、コロイドの吸着挙動に何らかに関与している可能性が考えられる。

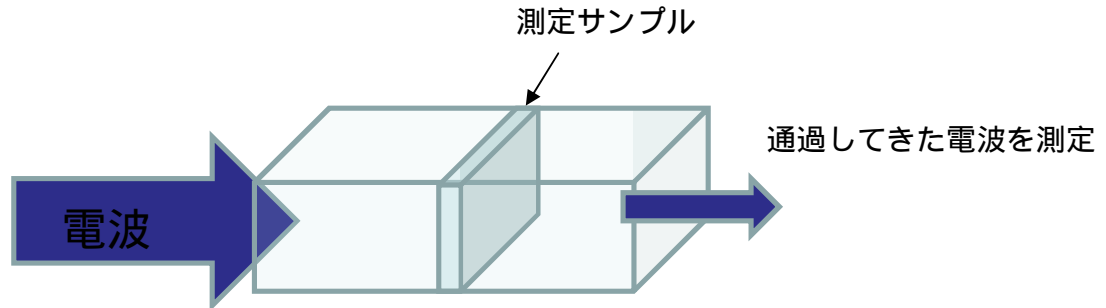
2.4.3 電波暗室での電磁波シールド特性の評価及び最適化

銅めっき・ニッケルめっき及び金めっきについて樹脂上のめっき被膜厚による電磁波シールド特性評価試験を、実施した。

めっき金属毎にめっき厚(0.5 ~ 1.0 μm)に差は発生するが、非常に薄いめっき厚でも電磁波シールド特性を確保出来る事を確認する事が出来た。目標値である - 20 dB をクリアする事が出来た。以下に測定方法を示す。

・測定に使用した装置

プラスチック材料シールド評価器(アドバンテスト製 TR17302)及びベクトルネットワークアナライザ(VNA、Agilent 製 8720ES)を使用した。電磁波の周波数は50MHz ~ 1GHz の範囲で測定した。



第 2.4.3- 1 図 電磁波シールド特性評価の原理

評価方法の概要

電磁波シールド特性評価の原理を第 2.4.3-1 図に示す。測定対象を穴の空いた金属の箱で挟み込み、片側から電波を入力し、もう片側から透過してきた分を測定する。

電磁波のシールド特性は電磁波の吸収損失と反射損失の和で表される。

$$\text{シールド特性(dB)} = -20 \log(\text{入力} / \text{出力})$$

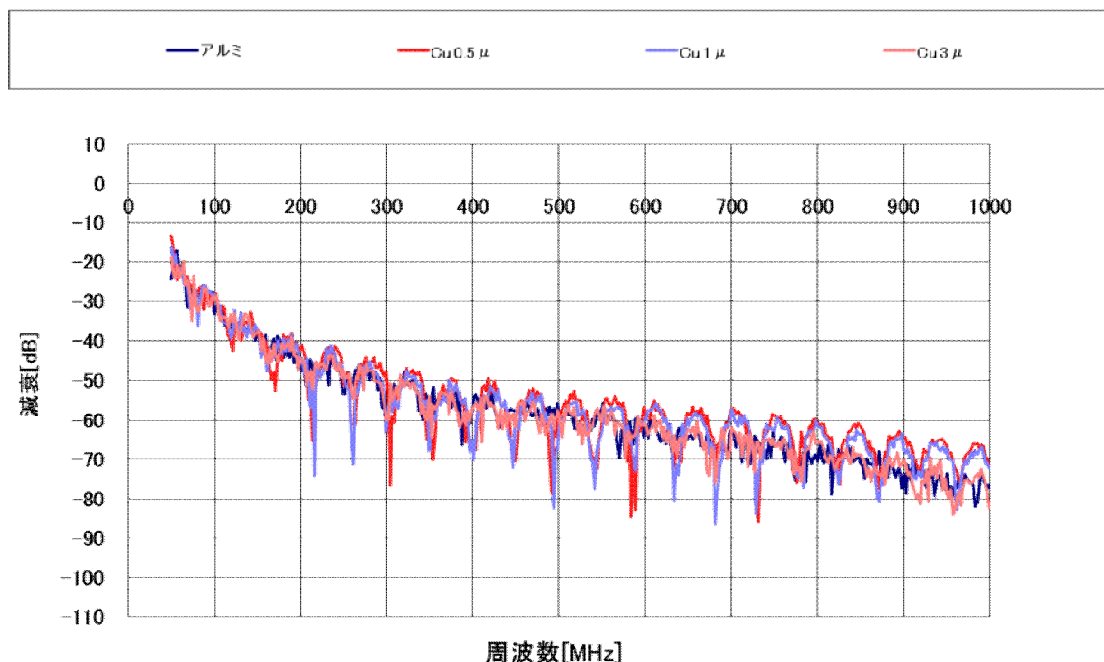
例えば、あるシールド材料によって出力強度が入力強度の100分の1になったとき、その材料のシールド特性は - 40 dB になる。

測定結果

Cu めっき処理したデータについてグラフに示した(第 2.4.3-2 図)。基材(ABS 樹脂)についてはシールド特性がなく、一方 Cu めっきにおいては、いずれの膜厚においてもアルミ板とほぼ同等のシールド特性がある事が確認された。特に膜厚 0.5 μm

程度においても十分なシールド特性がある事がわかる。なお、データがピーク、ノイズの様に見えるのは、測定器の測定限界近傍であり、信号が低レベルの為、反射する電磁波の影響が顕著に表れていると推定される。(同様にニッケル、金めっきに関しても同様に測定を実施した。)

シールド特性(Cuめっきのみ)



第 2.4.3-2 図 シールド特性 (Cu)

めっきの電磁波シールド特性評価結果、以下の様な結果を得る事が出来た。

- ・ ABS 樹脂板上の Cu めっきについては、膜厚 0.5 μm 以上の厚さで良好なシールド特性が示された。
- ・ ABS 樹脂板上の Ni めっきについては、膜厚 1 μm で最低限のシールド特性が表れた。
- ・ ABS 樹脂板上の Ni+Au めっきについては、膜厚 0.1 μm 程度でも良好なシールド特性が表れる事が示された。

第3章 総合調査研究

研究総括代表者及び再委託先と適宜研究打合せを行うとともに、研究推進会議の開催により、各研究項目の課題抽出・検討・研究成果の評価等を行い、研究開発目標の達成に向けて研究開発事業を推進した。

3.1 平成22年度

3.1.1 第1回研究推進会議

平成22年8月27日(金) 15:00～17:00

KKR ホテル仙台 2階「青葉」

- | | | |
|---|---------------------|---------------|
| 1 | 開会の挨拶 | ICR |
| 2 | 来賓のご挨拶 | 東北経済産業局 |
| 3 | ケディカ挨拶 | ケディカ |
| 4 | 事業概要について | プロジェクトリーダー |
| 5 | 実施内容について | |
| | (1) 株式会社ケディカ | ケディカ |
| | (2) 独立行政法人産業技術総合研究所 | 産業技術総合研究所 |
| | (3) 宮城県産業技術総合センター | 宮城県産業技術総合センター |
| 6 | 事務処理説明、他 | ICR |
| 7 | 閉会の挨拶 | ICR |

3.1.2 第2回研究推進会議

平成22年12月20日(月) 14:00～16:00

(株)ケディカ中工場 会議室

- | | | |
|---|---------------------|---------------|
| 1 | 開会の挨拶 | ICR |
| 2 | 来賓のご挨拶 | 東北経済産業局 |
| 3 | 研究開発進捗状況及び今後の計画について | |
| | (1) 株式会社ケディカ | ケディカ |
| | (2) 独立行政法人産業技術総合研究所 | 産業技術総合研究所 |
| | (3) 宮城県産業技術総合センター | 宮城県産業技術総合センター |
| 4 | 事務処理説明、他 | ICR |
| 5 | 閉会の挨拶 | ICR |

3.1.3 第3回研究推進会議

平成23年2月25日(金) 13:45 ~ 16:45

(株)ケディカ中工場 会議室

- 1 開会の挨拶 ICR
- 2 来賓のご挨拶 東北経済産業局
- 3 平成22年度研究開発進捗状況と平成23年度実施計画の報告
 - (1) 株式会社ケディカ ケディカ
 - (2) 独立行政法人産業技術総合研究所 産業技術総合研究所
 - (3) 宮城県産業技術総合センター 宮城県産業技術総合センター
- 4 平成23年度実施計画の検討 清水義博 P L
- 5 事務処理説明、他 ICR
- 6 閉会の挨拶 ICR

3.2 平成23年度

3.2.1 第1回研究推進会議

【開催日時】平成23年6月13日(月) 13:00 ~ 15:00

【開催場所】株式会社ケディカ中工場 会議室

次第

1. 開会の挨拶 I C R
2. 来賓のご挨拶 東北経済産業局
3. ケディカ挨拶 ケディカ
4. 事業概要について プロジェクトリーダー
5. 実施内容について
株式会社ケディカ
独立行政法人産業技術総合研究所
宮城県産業技術総合センター
6. 事務処理説明、他 I C R
7. 閉会の挨拶 I C R

3.2.2 第2回研究推進会議

【開催日時】平成23年11月24日(木) 13:00 ~ 15:00

【開催場所】株式会社ケディカ中工場 会議室

次第

1. 開会の挨拶 I C R
2. 来賓のご挨拶 東北経済産業局
3. 認定事業者の挨拶 ケディカ
4. 平成23年度実施計画に対する実績の概要 プロジェクトリーダー
5. 実施内容と今後の進め方
株式会社ケディカ
独立行政法人産業技術総合研究所
宮城県産業技術総合センター
6. 事務処理説明、他 I C R
7. 閉会の挨拶 I C R

3.2.3 第3回研究推進会議

【開催日時】平成24年2月21日(火) 14:00 ~ 16:30

【開催場所】株式会社ケディカ中工場 会議室

次第

1. 開会の挨拶 I C R
2. 来賓のご挨拶 東北経済産業局
3. 認定事業者の挨拶 ケディカ
4. 平成23年度実施計画に対する実績の概要 プロジェクトリーダー
5. 平成23年度実施内容と成果のまとめ
株式会社ケディカ
独立行政法人産業技術総合研究所
宮城県産業技術総合センター
6. 事務処理及び成果報告書作成 他 I C R
7. 閉会の挨拶 I C R

第4章 市場調査等を踏まえた事業化計画の検討

平成23年11月の第2回研究推進委員会後に、市場調査会社を含めた第1回事業化検討委員会が開催された。事前の開発状況・事業内容を含めた市場調査結果の報告がなされた。また補足調査依頼を含めて最終報告書（平成23年2月7日と、本研究推進委員会アドバイザーとの医療器メーカー（超音波診断装置製造メーカー：4社）への訪問でのニーズ調査を実施した結果から、事業化推進計画を作成した。以下に事業化計画を示します。

（市場動向・規模に関しては、全て市場調査会社 報告書から引用）

4.1 超音波画像センサープローブに関して

画像センサープローブの市場動向として、年率 10%程度の成長が見込まれる。2012年度の規模で50万本と見込まれている。この市場規模・成長率を考慮して、事業化計画を作成し、早期実現に向けて展開中である。今回の電磁波シールドめっき以外にも潜在的用途がある事が各社訪問して確認出来た為、新しい展開が図られる事を期待している。

4.2 SAW フィルターに関して

SAW フィルターの市場動向としては、おおむね横ばい 市場規模90億個で2015年まで推移する見込みである。新規タイプのSAW フィルターである為市場投入時のインパクトは非常に大きなものと予想される。これに対応出来る様に、十分に体制を整えて行く計画である。

4.3 今後の評価・開発について

市場調査報告書及びアドバイザー企業との市場調査及び株式会社ケディカホームページからの問い合わせ結果から、以下のポイントを再考し量産化及び市場の拡大化を狙う。

- A.めっき膜厚の厚膜化 0.2 μm 以上 ターゲット：2～5 μm
- B.複合材料
- C.部分めっき技術

上記ポイントに関して、めっき処理工法の開発を行い、更に広い市場を狙う様進める。

最終章 全体総括

本研究において、当初設定した目標に対しては、すべてクリアし、ある程度満足の出来る結果となりました。これもひとえに事業管理機関である(株)インテリジェント・コスモス研究機構様をはじめ、研究共同体としての(独)産業技術総合研究所様、宮城県産業技術総合センター様からの指導・協力があつたればこそその成果です。

本研究は、環境有害物質を用いない前処理による環境にやさしい工程の確立、及び(独)産業技術総合研究所様の既存特許の水平展開でのリーズナブルな価格となる様、金属コロイドの開発についても基礎技術として一定の成果を得たものと考えています。

今後については、事業化を目指し、更なる量産化技術(工程管理技術)の確立を第一と考え、加えて めっき皮膜の厚膜化、 複合材料へのめっき、 パターンめっき技術、などについても研究開発を進め、本研究を実のあるものとなる様努力するものです。