

平成23年度第3次補正予算事業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」

研究開発成果等報告書

平成25年2月

委託者 東北経済産業局

委託先 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
- 1-2 研究開発目標および実施機関
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 オール水系プロセスでのポリイミドめっき方法の開発
 - 2-1-1 新規OH基付与方法の開発
 - 2-1-2 水溶性表面処理剤の選定・合成
 - 2-1-3 水系で安定な表面処理剤の開発

- 2-2 銅害防止方法の開発
 - 2-2-1 不活性金属による銅害防止

- 2-3 超薄膜セミアディティブ用 FCCL 保護のための導電性防錆剤の開発

- 2-4 高効率製造技術の開発
 - 2-4-1 高圧洗浄による洗浄方法の開発

第1章 研究開発の概要

1-1 (1) 研究開発の背景・目的

情報家電、特にスマートフォンの軽量短小化の要求が高まるのに伴い、プリント配線板の小型化・高速化が要求されている。プリント配線板はベースとなる樹脂基板と銅回路から構成されており、小型化とはすなわち樹脂基板の薄肉化、銅回路の高密度化であり、高速化とは回路を高周波信号に対応させることである。

銅回路と樹脂基板は接合部に凹凸をつくることでアンカー効果を誘起させ密着力を得ている。密着力は回路の加工性、長期信頼性のためには必要不可欠な要素であるが、接合部に凹凸があることで高密度化、高周波対応が妨げられる。つまり、接合部に凹凸をつくるという従来の接合方法が見直されなければプリント配線板の小型化・高速化の要求に応えることはできないということである。

近年我々は平滑な異種材料同士を接合する技術「分子接合技術」により、従来の接着剤接着では達成できなかった様々な課題を克服してきた。その中に、平滑ポリイミド表面への銅めっき技術があり、すでに樹脂基板と銅箔の接合面が平滑な複合物の作製方法を報告している。この技術を用いて、川下企業において高周波対応プリント配線板の試作を行い、一定の評価を得ている。一方で、製造プロセス・コスト面にはまだまだ改善の余地が残されている。本研究開発では、これら諸問題の改善、変更の必要性を検討し、低コストで小型化・高速化に対応できるフレキシブルプリント基板の製造方法の確立を目的としている。

1-1 (2) 研究開発目標

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(FCC L)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。そこで、分子接合技術を用いて平滑ポリイミド上に無電解銅めっきを施し、続いて電気銅めっきを行うことで平滑な接合面をもつポリイミドと銅箔の積層物を製造することで対応する。一方で、現在の分子接合技術によるめっき方法は、乾式および湿式プロセスが混在しており工程数が多いのが問題である。さらに、湿式プロセスにおいては洗浄や薬剤処理に有機溶媒を使用しており作業環境性も最善とは言えない。そこで、オール湿式プロセス、且つオール水系処理でのFCC L製造を目標とし、以下の①、②、④の課題を克服する。

また、FPCの回路を作製する方法としてサブトラクティブ法が一般的であるが、より高密度にするためにはフルアディティブ法やセミアディティブ法によって作製する必要がある。この内、セミアディティブ法では、基板にある程度の厚さの導体層を設けた後にレジストによって回路のネガパターンを作

製し電気めっきによって所望の厚さにするため時間がそれほどかからない。しかし、最初に設けた導体層をエッチングする際に、その厚さのために回路が矩形にならず高密度化に不安が残る。そこで、導体層を無電解めっきによって極力薄くした「超薄膜セミアディティブ法」によりこれらの問題を解決する。超薄膜セミアディティブ法によりFPCを工業的に製造するためにはいくつかの解決すべき課題がある。ひとつは、酸化しやすい銅層の防錆法である。従来のセミアディティブ法に用いられるような十分に厚い導体層であれば、電気めっきによる厚膜化の前に酸洗浄により導体層の表層ごと防錆剤を除去可能であるが、超薄膜セミアディティブ用の導体層は防錆剤を除去する際に全て消失する可能性がある。そのため、除去を行うことなく電気めっきを行うことができる防錆剤・処理方法の開発が必要であり、超薄膜セミアディティブ法の工業化を目標とした際に課題となる②、⑤を克服する。

① オール水系プロセスでのポリイミドめっき方法の開発

(株式会社いおう化学研究所、三協化成株式会社、岩手大学)

乾式・湿式工程が混在することによる、設備・製造コストの増加を低減することを目的として、オールウェットプロセス対応の表面処理剤、表面処理方法に関する要素技術の研究開発を行う。

①-1 新規 OH 基付与方法の開発

【課題】

従来の分子接合技術において、疎水性のポリイミド表面に化学反応の核となる水酸基を生成するためにコロナ放電処理を行う必要がある。この処理は、表面に水酸基を導入できる一方で樹脂表面を劣化させ、結果として銅層の十分な密着強度を得ることができなかった。そこで、オールウェットプロセスで、表面を劣化させることなく水酸基の導入が可能な処理方法の開発を行う。

【研究開発内容】

- ・ポリイミド基板の表面に反応可能な化合物の分子設計、合成方法、また基板表面処理方法、処理した表面の分析・解析の評価に対する指導、補助を行う。(岩手大学)
- ・ポリイミド基板への親水基の導入方法の開発と処理後の基板の分析・解析を行う。(株式会社いおう化学研究所)
- ・ポリイミド基板に反応可能で親水基を有する化合物の選定あるいは設計・合成をし、基板表面に反応可能な親水基付与剤を開発する。(三協化成株式会社)

【目標値】

上記により、ポリイミド基板と銅層の初期接着強度 1.0 k N/m を達成する。

①-2 水溶性表面処理剤の選定・合成

【課題】

基板メーカーでは、VOC規制などへの環境対応から、オール水系プロセスへの対応が課題となっている。しかし、現在の分子接合技術で使用される表面処理剤（シラン系）は非水溶性であり、水溶性表面処理剤（シラン系）の開発が不可欠である。そこで、金属塩化を活用した水溶性表面処理剤の開発のために以下の研究を行う。

【研究開発内容】

- ・ポリイミド基板の親水基に反応可能な水溶性表面処理剤（シラン系）の分子設計、合成方法、また基板表面処理方法、処理した表面の分析・解析の評価に対する指導、補助を行う。（岩手大学）
- ・水溶性を目的として、アルカリ金属塩化した表面処理剤（シラン系）による表面処理方法の開発と処理後の基板の分析・解析を行う。（株式会社いおう化学研究所）
- ・水溶性を目的として、各種アルカリ金属塩化を検討し、水溶性表面処理剤（シラン系）を開発する。（三協化成株式会社）

【目標値】

上記により、水に対して1wt%の溶解性を達成する。

①-3 水系で安定な表面処理剤の開発

【課題】

シラン系表面処理剤は一般的に水溶液中で不安定と言われている。この理由から、①-1、①-2で調整した表面処理剤の安定性確認と安定化の方法、表面処理後のめっき性を確認することで、本課題を解決する。

【研究開発内容】

- ・ポリイミド基板の親水基に反応可能な水溶性で安定な表面処理剤の分子設計、合成方法、また基板表面処理方法、処理した表面の分析・解析の評価に対する指導、補助を行う。（岩手大学）
- ・ポリイミド基板の親水基に反応可能な水溶性表面処理剤による表面処理方法の開発と処理後の基板の分析・解析を行う。（株式会社いおう化学研究所）
- ・ポリイミド基板の親水基に反応可能な水溶性表面処理剤を開発する。（三協化成株式会社）

【目標値】

上記により、ポットライフ1カ月以上、はく離強度1.0kN/m以上（初期）、0.6kN/m以上（熱エージング試験後/150℃×168hr）を達成する。

※なお、①の研究開発項目を実施するために、岩手大学に、分析走査電子顕微鏡及び赤外線分光光度計装置を設置し、株式会社いおう化学研究所、三協化成株式会社、岩手大学の三者でこれを使用する。

② 銅害防止方法の開発

(東亜エレクトロニクス、いおう化学研究所、岩手大学)

・銅の拡散を防止(銅害防止)する機能性を付与することにより、FCCLの耐熱性を確保することを目的として開発を行う。

②-1 不活性金属による銅害防止

【課題】

凹凸のある樹脂に直接銅めっきを行った場合、高温での信頼性試験時に銅がポリイミド中に拡散し密着力が低下することが知られている。分子接合技術の場合も同様に、耐熱性試験後の密着力が低下することが問題となっている。一方、不活性なニッケル膜の形成により対応しているものもあるが、厚すぎるニッケル膜は屈曲性・高周波特性を低下させ、さらに回路形成時に銅とのエッチング速度の差から問題が生じる。本項では、不活性膜の膜厚をコントロールすることで、これらの課題を解決する。

【研究開発内容】

- ・表面処理方法、表面の分析、解析、評価の指導を行う。(岩手大学)
- ・上記岩手大学と共同で銅害防止処理方法、表面の分析、解析、耐熱性の評価を行う。(株式会社いおう化学研究所)
- ・ポリイミド表面への不活性金属の付与方法、耐熱性評価、改善検討をめっきの観点より行う。(株式会社東亜エレクトロニクス)

【目標値】

今年度開発する不活性金属により、不活性金属膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下、耐熱試験後のはく離強度 0.4kN/m 以上を達成する。

※なお、②の研究開発項目を実施するために、岩手大学に、分析走査電子顕微鏡及び赤外線分光光度計装置を設置し、株式会社いおう化学研究所、三協化成株式会社、岩手大学の三者でこれを使用する。

③ 超薄膜セミアディティブ用 FCCL 保護のための導電性防錆剤の開発

(三協化成株式会社、株式会社いおう化学研究所、岩手大学)

超薄膜セミアディティブ用 FCCL の酸化防止及びパターン形成後の電気めっきが可能な導電性を有する導電性防錆剤の開発を目的とする。

【課題】

従来のセミアディティブ法では導体層が数 μm と厚いため、サブトラクティブ法と比較すると改善されているものの矩形の回路が得られない。そこで、導体層の厚さを極力薄くする「超薄膜セミアディティブ法」で回路を形成することでこの問題は解決できるが、導体層が薄くなると防錆層の除去ができなくなる。そこで、防錆の機能を有しながらも、除去の必要がなく、そのまま電気めっきが可能な導電性防錆剤とその表面処理方法の開発を行う。

【研究開発内容】

- ・導電性防錆剤の選定、処理方法、表面の評価に関する指導、補助を行う。(岩手大学)
- ・上記岩手大学と共同で表面処理方法、表面評価方法、防錆効果、電気めっき効果の開発を行う。(株式会社いおう化学研究所)
- ・上記岩手大学と共同で、導電性防錆剤の選定あるいは設計・合成を行う。また、安定な防錆剤としての液調整・評価を行い、目的とする効果を有する導電性防錆剤を開発する。(三協化成株式会社)

【目標値】

今年度開発する導電性防錆剤により、FCCLの電気めっき性が保管1カ月後も可能であり、また、その時の銅張板のはく離強度が 1.0kN/m 以上を達成する。

※なお、③の研究開発項目を実施するために、岩手大学に、分析走査電子顕微鏡及び赤外線分光光度計装置を設置し、株式会社いおう化学研究所、三協化成株式会社、岩手大学の三者でこれを使用する。

④ 高効率製造技術の開発

(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、岩手大学)

- ・①～③で開発予定の工程に加え、工程の簡略化、環境低負荷を目的として、キーとなる工程（洗浄・表面処理・めっき）の改善と工程の短時間化を図る。

④-1 高圧洗浄による洗浄方法の開発

【課題】

ポリイミド基板の脱脂や親水基付与剤、表面処理剤の過剰分を除去する目的から、アセトンなどの有機溶剤液中に浸漬し超音波による長時間の洗浄を行う方法が取られているが、これらの有機溶剤は非水溶系であり作業環境の悪化が問題となる。そこで良好な作業環境の維持と洗浄工程の短時間化を目標として、水による高圧洗浄設備及び洗浄方法を開発する。

【研究開発内容】

- ・洗浄後の洗浄効果、めっき性、銅張板のはく離強度等の評価に関する指導、補助を行う。(岩手大学)

・洗浄機、洗浄方法、洗浄後の効果評価、めっき性、銅張板のはく離強度等の評価を行う。(株式会社いおう化学研究所)

・いおう化学研究所と共同で洗浄機、洗浄方法を開発する。(株式会社東亜エレクトロニクス)

【目標値】

今年度開発する洗浄機、洗浄方法により、洗浄時間が 20 秒以内、めっき評価では水流痕によるムラゼロを達成する。

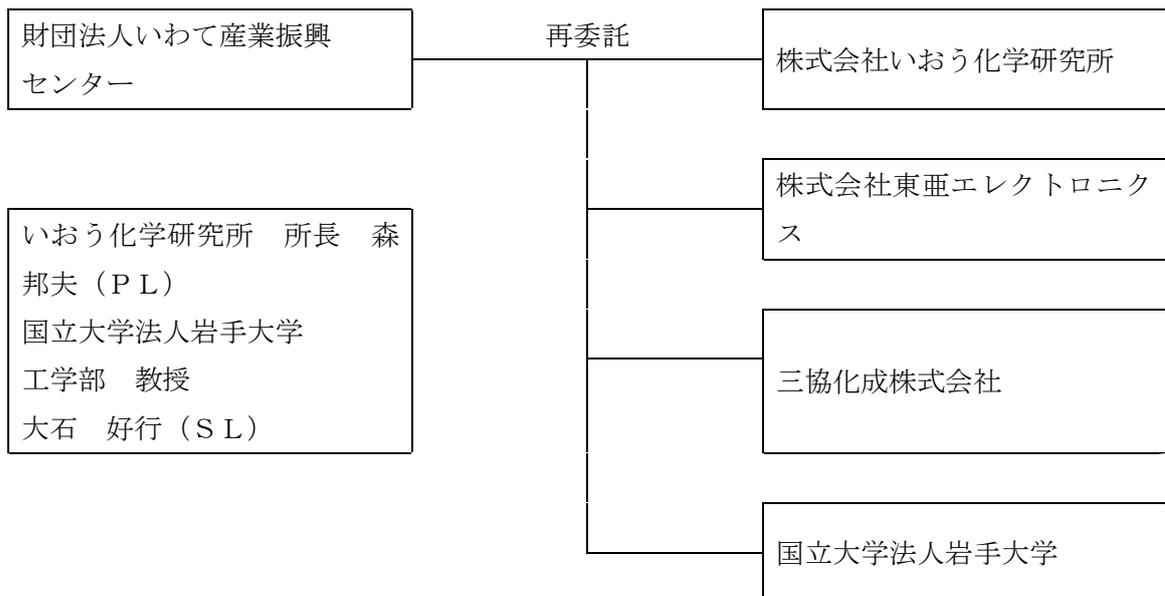
※なお、④－1の研究開発項目を実施するために、岩手大学に、分析走査電子顕微鏡及び赤外線分光光度計装置を設置し、株式会社いおう化学研究所、三協化成株式会社、岩手大学の三者でこれを使用する。

- ・本開発により、以下の目標を達成する。
- ・矩形率：従来／50%⇒90%以上 ・バリア層＋導電層：0.2μm 以下
- ・伝送特性（10GHz）：従来より 1dB/10cm 以上の改善
- ・屈曲性試験（R=1.0）：100 回以上
- ・ヒートサイクル試験：30 サイクル以上で抵抗変化率 1 割以内
- ・処理時間：30 分以内（従来の 1/2）

1－2 研究体制

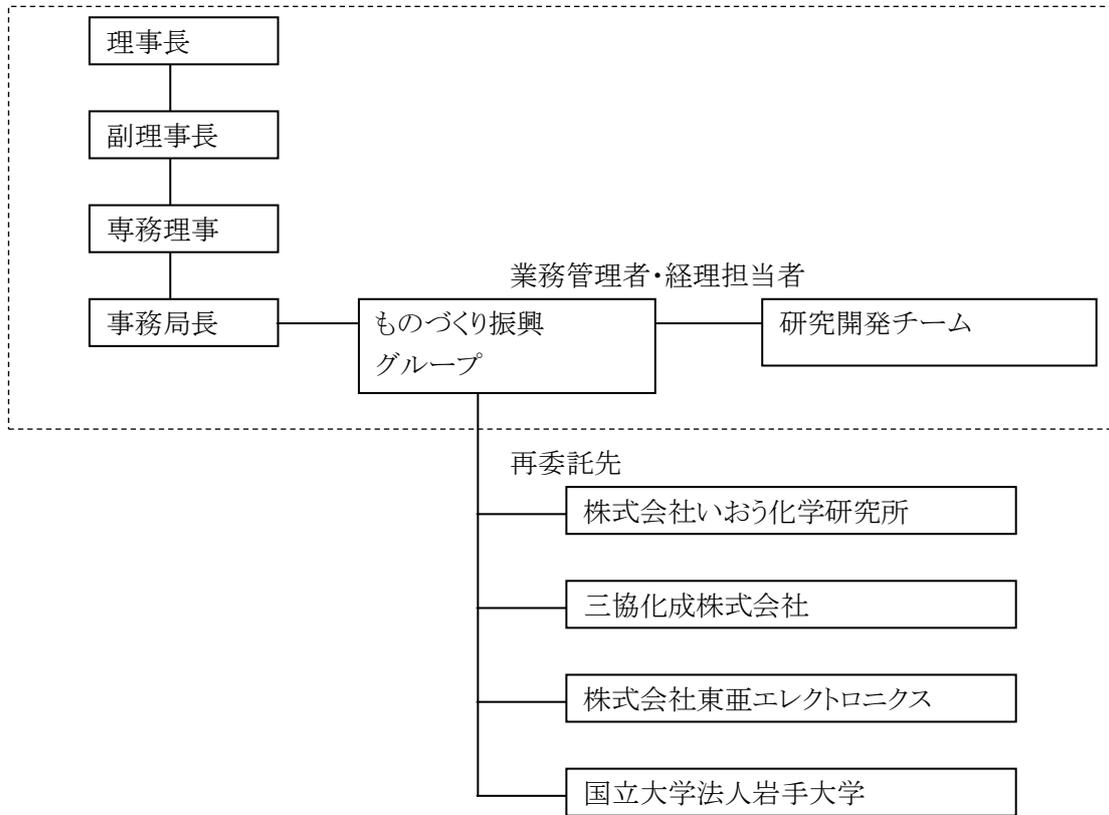
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



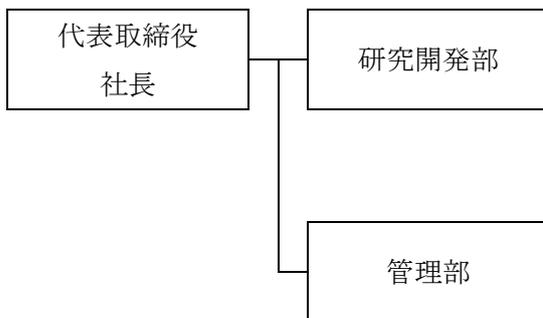
2) 管理体制

① 事業管理者 財団法人いわて産業振興センター

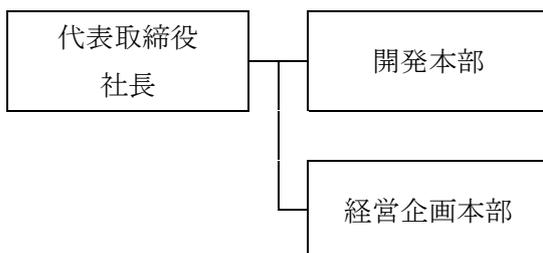


② (再委託先)

株式会社いおう化学研究所



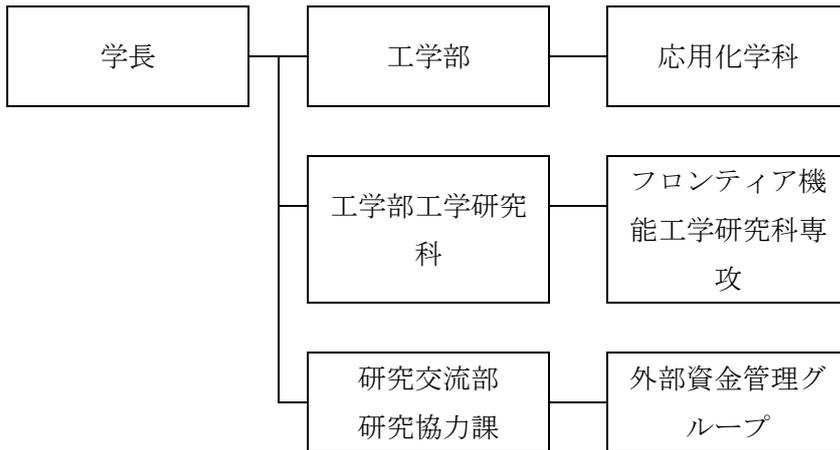
三協化成株式会社



株式会社東亜エレクトロニクス



国立大学法人岩手大学



(2) 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当）

【事業管理者】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） |
|--------|----------------------|----------|
| 平井 孝典 | ものづくり振興グループ グループリーダー | ⑥ |
| 村上 淳 | ものづくり振興グループ 主幹 | ⑥ |
| 高舘 睦 | ものづくり振興グループ 主査 | ⑥ |
| 古山 由香利 | ものづくり振興グループ 主事 | ⑥ |

| | | |
|--------|-----------------------------|---|
| 山本 忠 | ものづくり振興グループ 事業化プロモーター | ⑥ |
| 熊谷 和彦 | ものづくり振興グループ 産学連携コーディネーター | ⑥ |
| 村上 あずさ | ものづくり振興グループ 補助職員 | ⑥ |

【再委託先（研究員）】

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 | 所長 | P L ①、②-1、 ③、④-1 |
| 工藤 孝廣 | 研究開発部 主任研究員 | ①、②-1、③、④ -1 |
| 芳賀 智香 | 研究開発部 | ①、②-1、③、④ -1 |

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 | ②-1、④-1 |
| 高橋 清正 | 製造課 課長 | ②-1、④-1 |
| 鎌田 幸 | 開発課 | ②-1、④-1 |

三協化成株式会社

| 氏名 | 役職・所属 | 実施内容（番号） |
|-------|-------------|----------|
| 橋本 隆 | 経営企画本部 統括 | ①、③ |
| 藤友 浩二 | 開発本部 | ①、③ |
| 松野 祐亮 | 経営企画本部 社長特命 | ①、③ |
| 榎 真一郎 | 開発本部 GL | ①、③ |

国立大学法人岩手大学

| 氏名 | 役職・所属 | 実施内容 (番号) |
|-------|-----------------------|--------------|
| 成田 榮一 | 大学院フロンティア材料機能工学研究科 教授 | ③、④-1 |
| 大石 好行 | 大学院工学研究科 教授 | S L、①、②-1、 |
| 平原 英俊 | 大学院フロンティア材料機能工学研究科准教授 | ③、④-1、 |
| 芝崎 祐二 | 大学院工学研究科 准教授 | ①、②-1 |
| 村岡 宏樹 | 大学院工学研究科 助教 | ①、②-1、 |

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

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 主事 古山 由香利

(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】

株式会社いおう化学研究所

(経理担当者) 管理部 部長 坂上 俊

(業務管理者) 所長 森 邦夫

株式会社東亜エレクトロニクス

(経理担当者) 経営企画室 室長 千葉 繁雄

(業務管理者) 代表取締役社長 小山田 紳也

三協化成株式会社

(経理担当者) 経営企画本部 統括 橋本 隆

(業務管理者) 開発本部 本部長 五島 俊介

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 佐藤 光明

(業務管理者) 大学院工学研究科 教授 大石 好行

(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 |
|-------|---------------------------|--------|
| 山本 忠 | 財団法人いわて産業振興センター 事業化プロモーター | |
| 平井 孝典 | 財団法人いわて産業振興センター グループリーダー | |
| 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 経営企画本部 | |
| 森 邦夫 | 株式会社いおう化学研究所 所長 | P L |
| 三浦 學 | 株式会社東亜エレクトロニクス 会長 | |
| 道脇 茂 | メイコー株式会社 次長 | アドバイザー |
| 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 |

| アドバイザー 氏 名 | 主な指導・協力事項 |
|---------------|---------------|
| 道脇 茂 | フレキシブル基板製造の指導 |
| 田口 好弘 | フレキシブル基板用途の指導 |
| 横内貴志男 | フレキシブル基板製造の指導 |
| 福岡 義孝 | フレキシブル実装評価の指導 |
| 別所 毅 | フレキシブル基板用途の指導 |

1-3 成果概要

① オール水系プロセスでのポリイミドめっき方法の開発

・ポリイミドフィルムをアミン系シランカップリング剤溶液中で処理することにより、コロナ放電処理を行わないオール湿式プロセスによるめっき方法を開発した。また、詳細な表面分析の結果ポリイミドとアミンは化学的に結合していることを明らかとした。

・脂溶性の分子接合剤を金属塩にすることで、水溶性分子接合剤を開発した。従来の分子接合剤よりも

トータルスキームの収率が高く、製造コストの減少にも寄与した。

・分子接合剤およびアミン系シランカップリング剤の水中での安定な濃度を明らかとし、オール水系プロセスでのポリイミドめっき方法を開発した。

<数値目標>

- ・ポリイミド基板と銅層の初期接着強度 1.0 kN/m以上 ⇒達成
- ・分子接合剤の 1 wt % 以上の水溶性 ⇒達成
- ・水溶液の一月以上のポットライフ（初期強度、耐熱性での評価） ⇒達成

② 銅害防止方法の開発

・従来の不活性金属シード層の 1/100 以下の厚さで耐熱性を有する FCC L の製造方法を開発した。

<数値目標>

- ・不活性金属膜厚 1 μm 以下で耐熱試験後剥離強度 0.4 kN/m 以上 ⇒達成

③ 超薄膜セミアディティブ用 FCC L 保護のための導電性防錆剤の開発

・従来の防錆剤と比較して低濃度でも効果が高く、電気めっきに対しても妨げとならない防錆剤を開発した。

<数値目標>

FCC L の 1 ヶ月補間後の電気めっき性とその時のピール強度 1.0 kN/m 以上 ⇒達成

④ 高効率製造技術の開発

・表面分析により、高圧洗浄による洗浄効果を明らかとし、工程時間を 1/3 に減らすことができた。

<数値目標>

洗浄時間 20 秒以内、めっきムラなし ⇒達成

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人いわて産業振興センター

| 所属 | 役職 | 氏名 |
|---------------------------------------|----|------------------|
| ものづくり振興グループ | 主事 | 古山 由香利 |
| 〒020-0857 住所：岩手県盛岡市北飯岡 2 丁目 4 番 2 6 号 | | |
| TEL 019-631-3825 | | FAX 019-631-3830 |
| E-mail y_furuyama@joho-iwate.or.jp | | |

第2章 本論

2-1 オール水系プロセスでのポリイミドめっき方法の開発

2-1-1 新規OH基付与方法の開発

(1) 緒言

図1に分子接合技術による樹脂めっきの原理を示している。樹脂とめっき金属を化学結合によって接合するための化合物（以下「分子接合剤」）として、金属との反応性をもつチオール基とOH基との反応性をもつアルコキシシリル基をもつ6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール（TES）を用いている。そこでまず、樹脂基板にコロナ放電処理を行い表面にOH基を生成させる。生成したOH基と分子接合剤のアルコキシシリル基を脱水縮合させ、分子接合剤を基板表面に化学的に固定化する。次に、めっきを還元する触媒となるパラジウムをチオール基に結合させる。この基板を無電解めっき液に浸漬させることでパラジウム周辺から金属が析出しパラジウムと金属結合を形成する。これによって、樹脂基板から金属めっき皮膜までが化学結合によって接合されためっき物が得られる。

分子接合技術によって得られためっき物のピール強度は2 kN/m以上であり、従来のエッチングにより得られためっき物と同等の密着力を有している。さらに、エッチングを必要としないため平滑な接着面をもっており高周波特性が向上する。一方で、コロナ放電処理はOH基を生成させる一方で樹脂表面を酸化分解させ、接合強度を低下させるという問題を抱えている。また、乾式処理であるコロナ放電処理はほとんどが湿式処理の分子接合処理～めっき処理においては乾燥等の操作が煩雑になる。

そこで、ここではコロナ放電処理に代わる、ポリイミド表面への湿式によるOH基の導入方法を確立する。

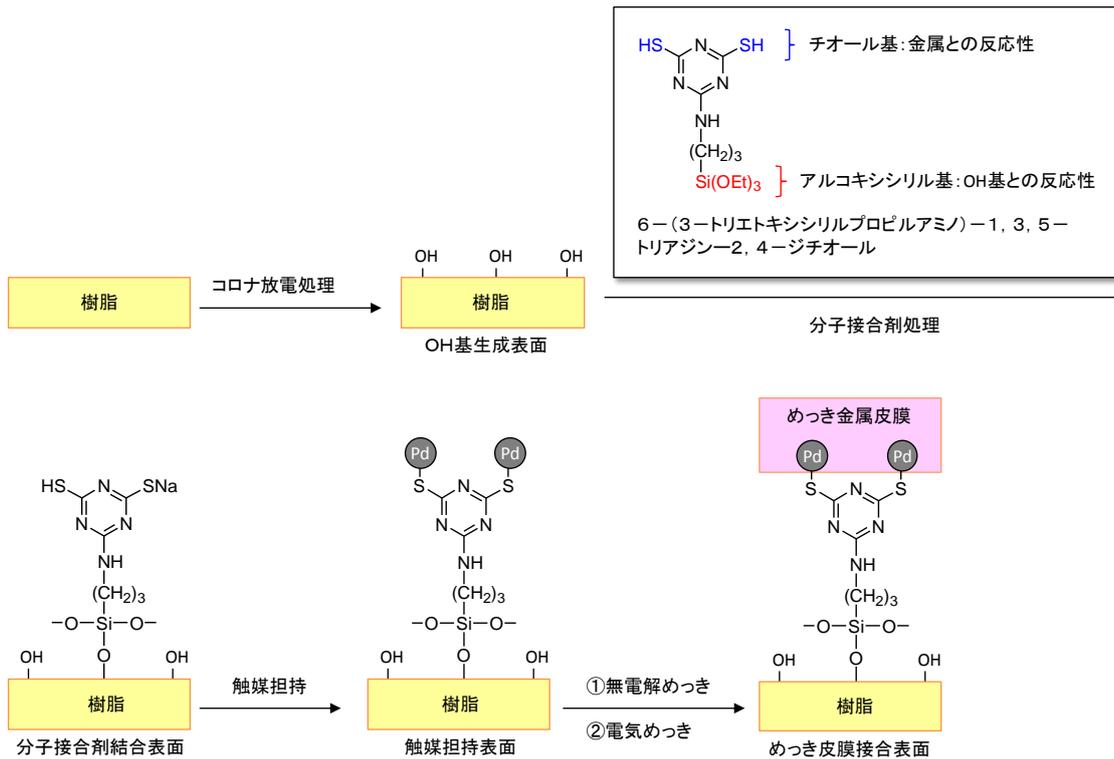


図1. 分子接合技術による樹脂めっき原理

(2) 実験方法

(2-1) ポリイミドへのめっき

100 mm×100 mm×0.05mmに切り出したポリイミドフィルムをアセトン中、室温で1分間超音波洗浄を行った。アミン系シランカップリング剤のエタノール溶液に室温浸漬した後、180℃で加熱を行った。0.1%のTESのエタノール溶液中に室温で浸漬し、180℃で加熱を行った。Cataprep 404Aに室温で1分間浸漬し、次いでCataposit 44 catalystに50℃で1分間浸漬した。Accelerator 19Eに3分間浸漬した。その後、スルカップPEA無電解銅めっき浴に30℃、5分間浸漬し無電解銅めっきを行った。その後、2.0A/dm³で70分間電気銅めっきを行い、ポリイミド(50μm)／銅めっき物(25μm)を得た。

(2-2) 測定

アミン系シランカップリング剤処理後の表面分析は、X線光電子分光(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)、赤外線分光光度計装置(IR)を用いて測定した。ポリイミド／銅めっき物の樹脂と銅箔(25μm)間の剥離強度(JIS K6854-1,1994改定)は試料に1cm幅の切身をいれて、オートグラフを用い、50 mm/minの引張速度により90°剥離試験により測

定した。各種マイクロ画像は、分析走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて測定した。

(3) 結果と考察

ポリイミドのイミド環はヒドラジン等の塩基で容易に開環することが知られている。

そこで、塩基性化合物によるポリイミドの表面反応 (機能化) およびモデル反応について文献検索を行い、その報告から、脂肪族アミンと芳香族ポリイミドの反応は室温で十分早く進行することが予想され、この反応をポリイミド表面のOH基化に応用することとした。すなわち、末端にアミノ基、もう一方に水酸基または水酸基を生成できる官能基をもつ化合物をポリイミド表面に処理することで、化学的にOH基を導入できるといえる。

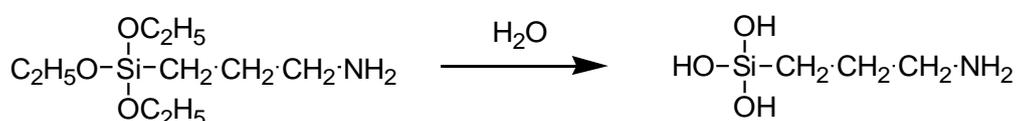
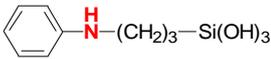
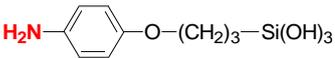
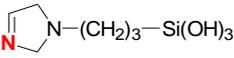
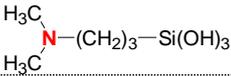
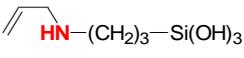


図2. 3-トリエトキシシリルプロピルアミンの加水分解

そのような化合物として、アミン系シランカップリング剤を選定した。この官能基は溶媒中の水と速やかに反応しヒドロキシシリル基になり末端にOH基をもったアミン化合物として扱うことができる (図2)。

表1に様々なアミン系シランカップリング剤で処理したポリイミドのピール強度を示した。検討結果より、塩基性の低い芳香族アミンや立体障害の大きい脂肪族2級アミンの場合目標値である1.0 kN/m以上の密着強度は得られなかった。また、求核性のない3級アミンは0.31 kN/mと密着力が得られなかった。一方、塩基性が高く求核性も高い脂肪族1級アミンのシランカップリング剤を用いた場合、1.2 kN/mの密着力が確認され目標値を上回った。これらの結果より、脂肪族1級アミンがポリイミド表面と化学的に結合して密着力が発現していることを暗に示しているといえる。また、どのアミン系シランカップリング剤を用いた場合でも、分子接合剤であるTESを使用した方が良好な密着強度が得られた。

表 1. ピール強度に及ぼすOH基化剤としてのアミン系シランカップリング剤の影響

| アミン系シランカップリング剤 | TES処理の有無 | ピール強度 [kN/m] | その他 |
|--|----------|--------------|--------|
| 脂肪族1級アミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$ | 有 | 1.2 | |
| | 無 | 0.85 | |
| 芳香族2級アミン  | 有 | 0.95 | |
| | 無 | 0.65 | |
| 脂肪族1級2級アミン混合 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$ | 有 | 0 | 再現有 |
| | 無 | 0 | 再現有 |
| 芳香族1級アミン  | 有 | 0.79 | |
| イミダゾール  | 有 | 0.73 | |
| | 無 | 0.59 | |
| 脂肪族2級アミン $\text{HN}((\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_3)_2$ | 有 | 0.80 | |
| | 無 | 0 | |
| APSポリマー | 有 | 0 | 析出ムラ |
| | 無 | 0 | 析出ムラ |
| 脂肪族3級アミン  | 有 | 0.31 | 強度の差、大 |
| | 無 | 0 | |
| 脂肪族2級(アリル)アミン  | 有 | 0.86 | |
| | 無 | 0.55 | |

*アミン系シランカップリング剤は1%エタノール溶液に調整し使用した。

(4) まとめ

分子接合技術に必要な樹脂基板上へのOH基導入方法として、乾式処理であるコロナ放電処理の代わりとなる湿式処理方法の検討を行った。

文献調査によりアミン化合物とポリイミドの反応に着目し、末端OH基アミン化合物としてアミン系シランカップリング剤のOH基導入剤としての効果について調査したところ、目標となる1.0 kN/m以上の密着強度をもつFCCLが得られることが明らかになった。

2-1-2 水溶性表面処理剤の選定・合成

(1) 緒言

ここまでの検討において、従来の乾式・湿式処理の混在した処理方法から、オール湿式処理で密着力の高いポリイミドめっき物の製造方法を明らかとしたが、未だ有機溶剤による処理、洗浄が工程に含まれているが、オール水系での湿式処理が望まれる。しかし、TESは脂溶性であり水には全く溶解しな

い。

そこで、分子接合技術であるTESに水溶性を付与するために金属塩化したトリアジンジチオールモノナトリウム塩の合成方法を開発し、オール水系でのめっきプロセスを確立する。

(2) 実験方法

(2-1) 6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩の合成

200 mLの三口フラスコに攪拌子と6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド (5.230 g; 16.91 mmol)を入れ、アルゴン雰囲気下にした。エタノール (40 mL)を加えた後、0 °Cに冷却した。水硫化ナトリウム (2.558 g; 45.63 mmol)/エタノール (25 mL)懸濁溶液をキャスラーにて60分かけてゆっくりと滴下し、0 °Cで1時間攪拌した。反応後、副生成物の塩化ナトリウムを濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮、得られた粗生成物をエタノール/ジエチルエーテルにて再結晶することで目的物(2.228 g; 6.82 mmol; 40%)を無色固体として得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) δ 0.02 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.52 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 1.43 (quint, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.18 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2CH_2), 3.59 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 7.27 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, NH), 10.4 (brs, 1H, SH)

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$) δ -1.8, 13.3, 18.7, 23.4, 43.2, 57.7, 160.3, 180.9, 182.6;

Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{NaOS}_2\text{Si}$: C, 36.79; H, 5.87; N, 17.16. Found C, 36.02; H, 5.75; N, 16.72.

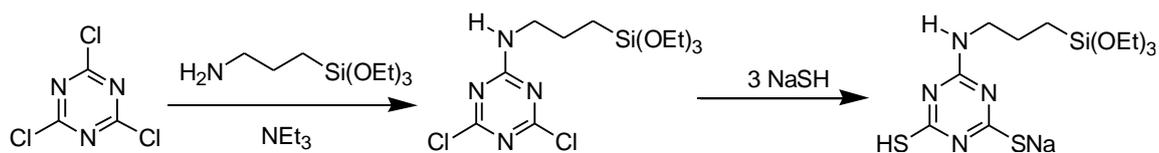
(2-4) 測定

化合物の帰属は、 ^1H および ^{13}C NMR、MSスペクトル、元素分析および赤外分光スペクトル計を用いて測定した。

(3) 結果と考察

TESは塩化シアヌルと3-アミノプロピルトリエトキシシランをトリエチルアミンの存在下で反応させて得られるジクロライド化合物に硫化水素を反応させることで得られるが、硫化水素ガスは毒性が高く反応装置も通常とは異なる。そこで、ジクロライド化合物に3当量の水硫化ナトリウムを反応させることによりワンポットでチオレート化合物の合成を行った (スキーム1)。

その結果、91%の収率で化合物が得られ、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS、元素分析の結果はチオレート体であることを強く示唆していた。



スキーム 1. ジクロライドからワンポットでのチオレート体の合成

赤外分光スペクトルから、 1570 cm^{-1} のチオール型トリアジンに由来するピークが確認されチオレート体が得られていることを示唆している。

表 2 にはジチオール体および 2 つの方法で合成されたチオレート体の溶解性を示した。ジチオール体はアルコール系、エーテル系の溶剤に 5 wt % 以上の溶解性を示したが水には不溶であったのに対し、チオレート体はアルコール系の中でも極性の高いメタノール、エタノールには 5 wt % 以上の溶解性を示したのに対しイソプロパノールの様な極性の低いアルコールには不溶であった。水には 5 wt % 以上の溶解性を示し目標値を大きく上回った。また、合成ルートの違う 2 つのチオレート体は溶解性の差はなかった。

表 2. ジチオール体およびチオレート体の溶解性

| 分子接合剤 | 溶解性 | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | 水 | メタノール | エタノール | イソプロパノール | THF |
| ジチオール | × | >5wt% | >5wt% | >5wt% | >5wt% |
| ナトリウムチオレート (スキーム 3-1) | >5wt% | >5wt% | >5wt% | × | × |
| ナトリウムチオレート (スキーム 3-2) | >5wt% | >5wt% | >5wt% | × | × |

(4) まとめ

TES の水溶化を目的としてチオレート体の合成の検討を行い以下のことを明らかとした。チオール体を水酸化ナトリウムで中和する方法および前駆化合物であるジクロライド体と 3 当量の水硫化ナトリウムを反応させる方法で、2 つのチオールの内の 1 つだけがチオレートとなった化合物を得ることができた。後者は、合成フローが簡略になったうえに収率が向上し、製造コストの大幅な低減が達成された。また、基質の毒性が低く特別な反応装置を使用する必要がなくなったため、スケールアップへのハードルが低下した。これにより工業製造規模での供給実現に一定の目処がたった。そこで、次章において APS ならびに TESNa 水溶液の安定性を密着強度、耐熱性から明らかとする。

2-1-3 水系で安定な表面処理剤の開発

(1) 緒言

今回、ポリイミドめっきの密着強度に有用性が見出された3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) と6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩 (TESNa) は水溶性ではあるが、水溶液中での反応は一般的なアルコキシシラン化合物と同じと考えられ、安定性が危惧される。しかし、APSやTESNaは塩基性化合物であるのでpHを下げると沈澱を生じたり、求核性が損なわれるという問題がある。一方で、ある程度の濃度が必要な通常のシランカップリング剤とは異なり、低濃度で効果が高いため安定性と機能付与性が両立できるとも考えられる。

(2) 実験方法

(2-1) ポリイミドへのめっき

2-1-1と同様の方法で銅めっき処理を行い、ポリイミド(50um)／銅めっき物(25um)を得た。

(2-2) 測定

溶液濃度は紫外・可視分光光度計を用いて測定した。耐熱試験は、100mm×20mmに切り出したサンプルを150℃の送風式乾燥機に吊るし24～168時間加熱した。加熱終了後、10mmに切り出し90℃剥離試験を行った。

剥離モードの観察はピール試験後のサンプルを走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

その他の表面測定は、2-1-1と同様の機器・手法を用いて実施した。



走査型電子顕微鏡 (SEM)

(3) 結果と考察

図3にAPSのエタノール溶液および水溶液の保存日数に伴うピール強度の変化を示した。エタノール溶液の場合建浴直後に1.3kN/mの密着強度だったが、7日目以降はほとんど密着力が得られなかった。一方、水溶液で処理した場合、建浴直後から1.7kN/mの高い密着強度が得られ、その後

一か月以上1.6 kN/mで一定となり目標値を大幅に上回る密着力が得られた。

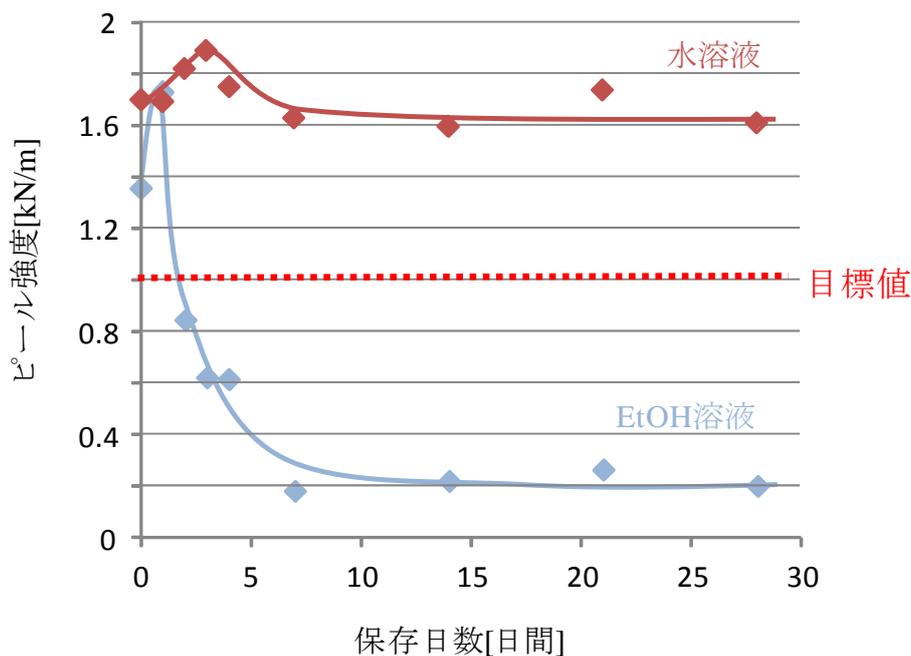


図3. ピール強度に及ぼすAPS水溶液またはエタノール溶液保存日数の影響

次にTESエタノール溶液およびTESNa水溶液の保存安定性を検討した。図4には溶液濃度に及ぼす保存日数の影響について示した。濃度変化は紫外可視吸収スペクトルを測定し、そのピーク強度を定性的な値として評価した。その結果、溶媒の種類に関わらず、0.1%で調整したものはおよそ二ヶ月間濃度変化が確認されなかった。一方、1%で調整したものは5日目で沈澱が確認され、沈澱を濾過後に紫外可視スペクトルを測定したところ3週間程度直線的に濃度の減少がみられ、それ以降も緩やかであるが濃度の減少が確認された。これは、アミン系シランカップリング剤であるAPSとは異なりTESNa同士が網目状に脱水縮合したためと考えられる。アミン系と異なり溶液中の安定化や逆反応がないので、劣化速度は溶媒には影響されず濃度のみ依存するといえる。

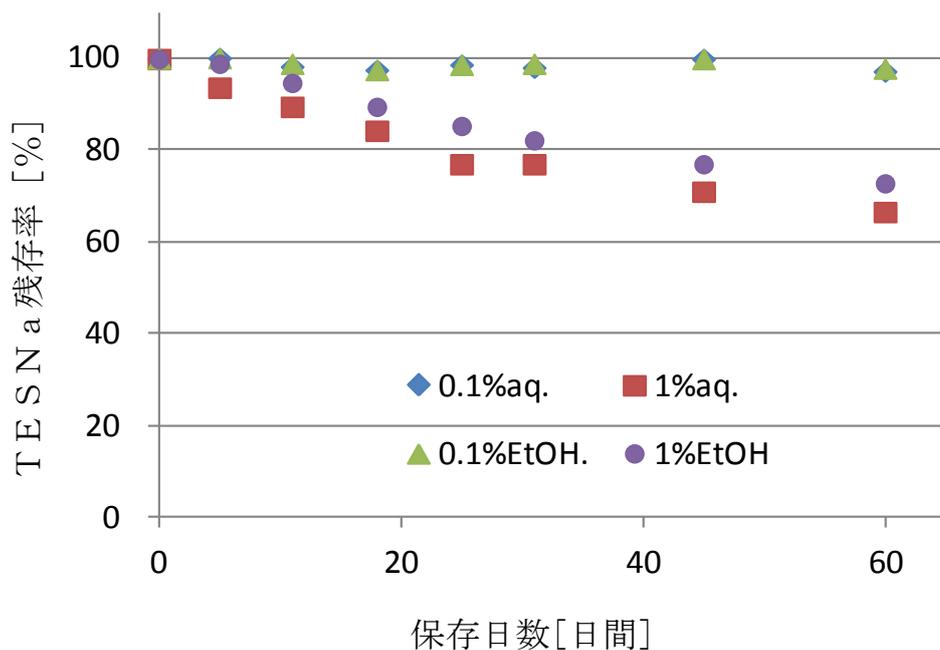


図4. TESNa 残存率におよぼす保存日数の影響

図5には0.1%のTESNaエタノール溶液および水溶液を用いためっきの密着力に及ぼす保存日数の影響について示した。エタノール溶液を使用した場合、建浴後数日でピール強度の低下がみられ30日目には1.0 kN/mの目標値の下限まで下がった。水溶液を用いた場合、18日目まで緩やかにピール強度の低下がみられたが、それ以降は1.4 kN/m程度で一定となった。この強度はおよそ2ヶ月たっても低下しておらず目標（30日間保存した溶液で初期強度：1.0 kN/m以上）を達成した。

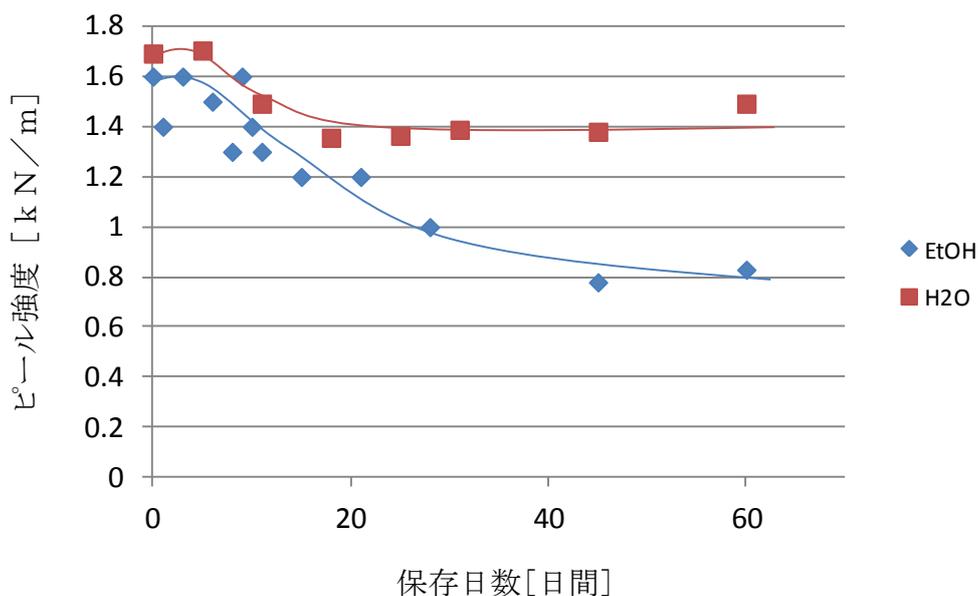


図5. ピール強度に及ぼすTES溶液の保存日数の影響

A P S ならびに T E S N a 水溶液の保存安定性が確認されたので、両方の薬液を使用し続けて作製したポリイミド F C C L の耐熱性について検討を行った。試験は送風乾燥機中、150℃、168時間加熱処理したあとピール強度を測定した。結果を図6に示した。保存日数の増加に従い若干のピール強度の低下は見られたものの、目標値である0.6kN/mを大きく上回っており、これら水溶液の保存日数は耐熱性に影響を与えないことが明らかとなった。

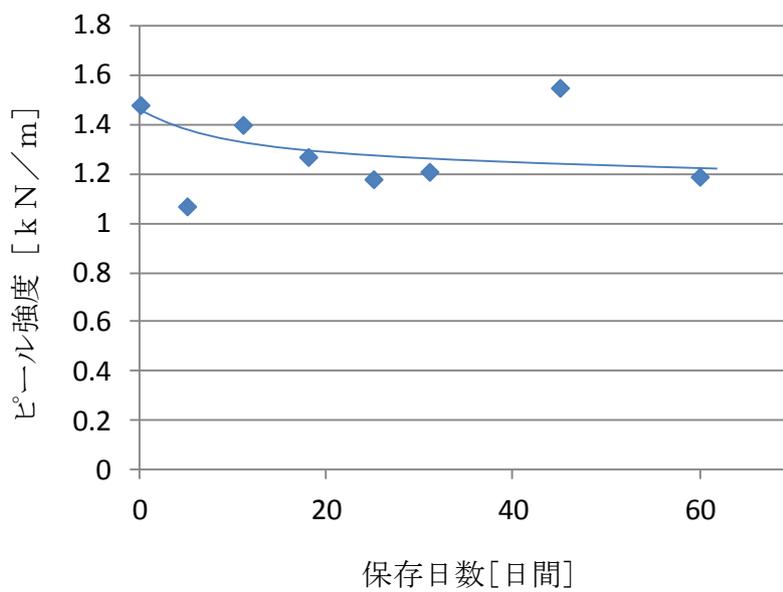


図6. 150℃、168時間の加熱処理後のピール強度に及ぼすA P SおよびT E S N a 水溶液の保存日数の影響

図7に耐熱試験後の剥離面のSEM像を示した。剥離面の両方から樹脂の凝集破壊痕に似たものが観察され、EDX分析によりポリイミドの凝集破壊であることを確認した。また、ポリイミド側の観察から観察面全体にわたってヒビのような亀裂が確認された。これは耐熱試験後もポリイミドと銅が強固に密着していたためといえる。

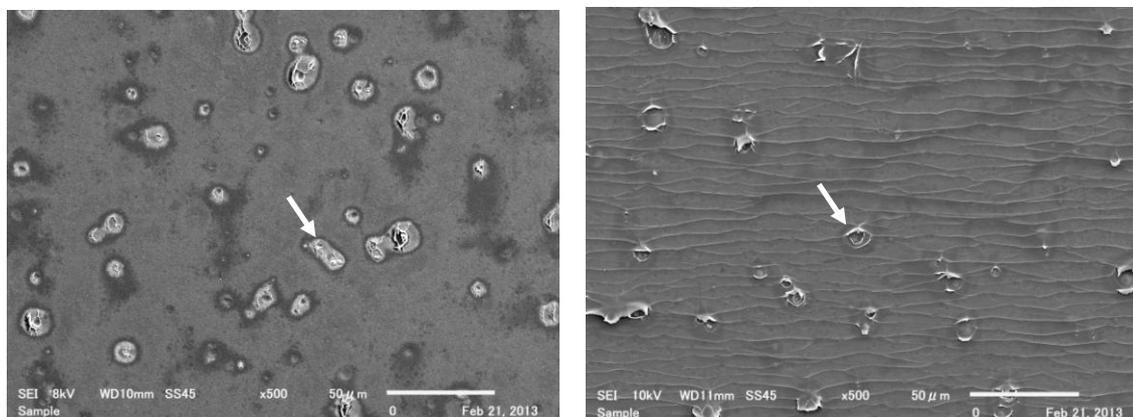


図7. 耐熱試験後のP Iめっき剥離面（銅側（左）、P I側（右））のSEM像

(4) まとめ

この溶液は1ヶ月保存してもその効果は損なわれず、高い密着力のめっきが得られた。

TESNaの場合、APSとは異なり溶媒の種類で安定化は得られず、濃度が低い場合に2ヶ月間沈殿を生じず安定であり、この溶液から高い密着強度のめっきが得られた。これらの水溶液を用いて無電解Niめっき下地でめっきサンプルを作製した場合、2ヶ月保存した溶液を使用しても耐熱性の低下は確認されなかった。

以上のことから、本章ではオール水系での湿式処理による分子接着剤を用いためっき工程の開発を目的として検討を行い以下のことを達成した。

①乾式処理であるコロナ放電処理によるOH基付与工程を湿式処理であるAPS処理にすることで装置の簡略化、工数の削減が達成された。

②脂溶性であったTESを水溶性にすることでオール水プロセスの作業環境性のよい工程へと改善することができた。また、合成経路を見直すことで工数の削減、合成コストの削減も達成された。

③APSおよびTESNaの水溶液が一カ月以上安定な条件を明らかとし、同一薬液で二ヶ月間は機能（密着強度、耐熱性）が保証できる工程開発を達成した。

2-2 銅害防止方法の開発

2-2-1 不活性金属による銅害防止

(1) 緒言

ポリイミドに直接銅めっきを行った場合、高温での信頼性試験時に銅がポリイミド中に拡散し表面を劣化させることが知られている。このため、仮に平滑面に直接密着強度の高い銅めっきを施したとしても、信頼性試験後の剥離強度が低下することが問題となっている。

次に、FCCを高周波用フレキシブルプリント配線板(FPC)に加工する際、セミアディティブ法が用いられる場合がある。セミアディティブ法は、薄い導体層を設けたポリイミドにレジストでパターンを作製し、導電部を電気めっきにより厚付けしレジスト剥離後残った導体層をエッチングする方法である(図8)。

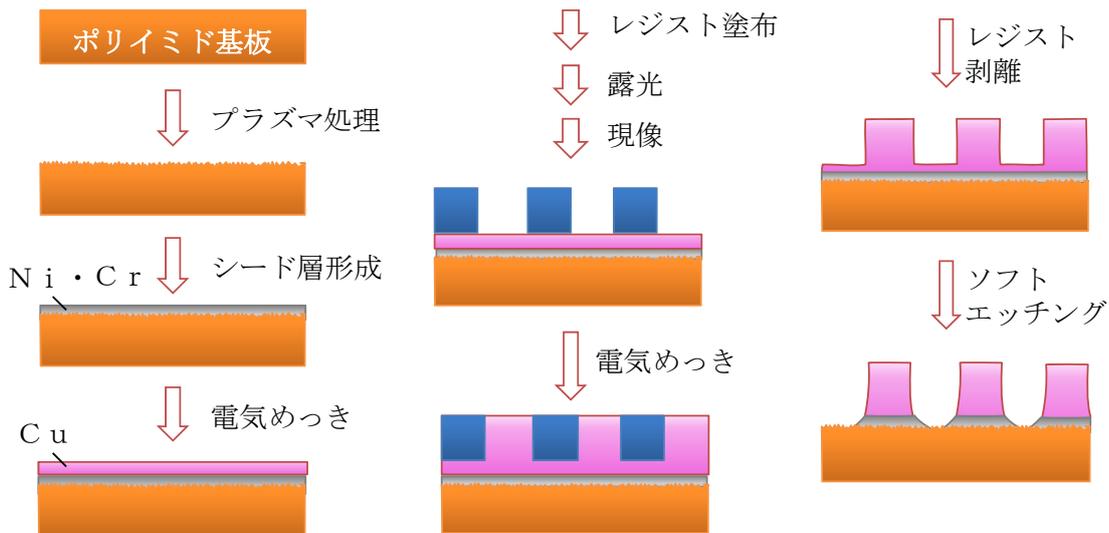


図8. セミアディティブ法によるFPCの作製方法

このとき、導体層として設けたNi/Cr層は銅層よりエッチング速度が遅く、Ni/Cr層に合わせてエッチングすると銅回路部分もエッチングがすみ設計通りの回路が得られない。また、Ni/Cr層は台形にエッチングされるため回路幅を縮めることができない。これらの問題は銅拡散防止のために設けたNi/Cr層が厚すぎるためである。

そこで本章では、無電解めっきにより不活性な金属層の厚さをコントロールすることでこれらの問題の改善を行う。

(2) 実験方法

(2-1) ポリイミドへのめっき

2-1-1と同様の方法で実験を行い、ポリイミド(50um)/銅めっき物(25um)を得た。

(2-2) 測定

めっき重量は、40mm×100mmのポリイミドに所定の時間無電解Niめっきを施し、30mm×80mmに切り出したものをマイクロ電子天秤で重量測定を行った。測定終了後、硝酸によりめっきを溶解させ150℃で30分間乾燥したものの重量を測定した。溶解前後の重量変化と金属Niの密度(7.9g/cm³)から厚みを計算した。無電解めっきの均一析出性の評価は赤外分光光度計を用いた。また、回路形成後のニッケルめっきの観察は走査型電子顕微鏡で行った。その他の表面測定は、2-1-1と同様に実施した。

(3) 結果と考察

銅の基板中への拡散を抑制する研究は半導体製造分野で先行して行われ、銅の拡散抑制に効果がある金属（バリアメタル）として、Ni、Pt、V、Cr、Moやこれらの合金がある。そこで、無電解めっきによりバリアメタルの製膜を検討した。最初は無電解Niめっきと無電解Agめっき皮膜がバリア層としての効果があるか検討を行った。

図9にポリイミドめっきの耐熱性におよぼす無電解めっき種類の影響について示した。無電解銅めっき下地は150℃、72時間で密着力がほとんどなくなり、はんだ耐熱試験としての260℃、5分間の加熱処理でも密着力がなくなった。無電解Niめっき下地ではピール強度の低下はみられるものの、

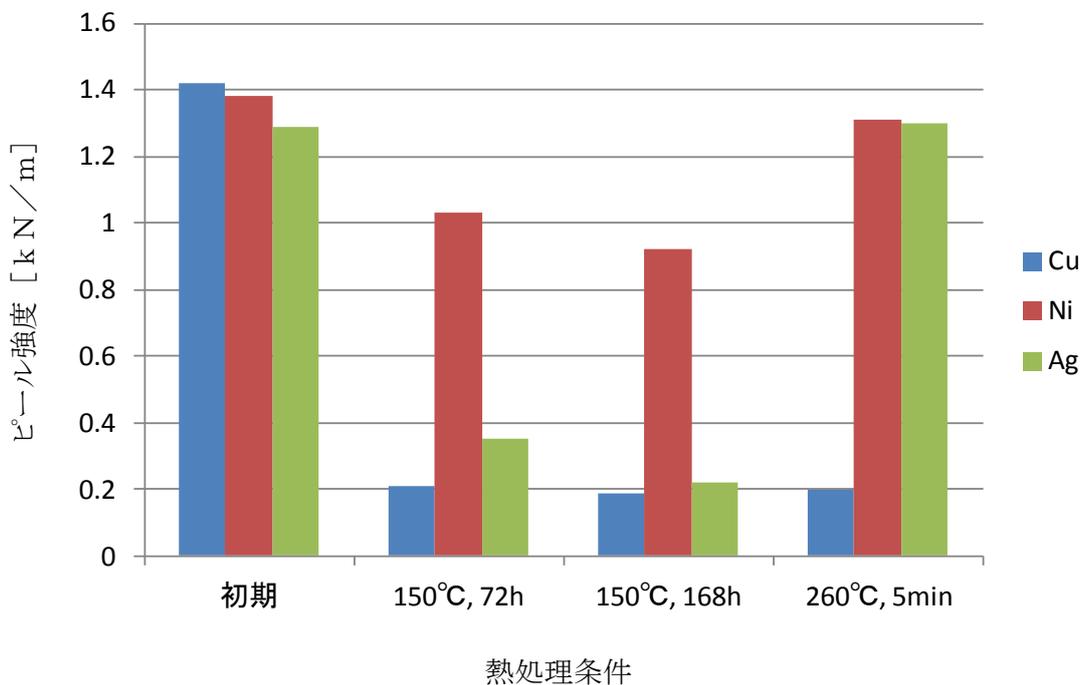


図9. ポリイミドめっきの耐熱性におよぼす無電解めっき種類の影響

目標値である0.6 kN/m以上の密着力が保持された。無電解銀めっき下地では、260℃、5分間の加熱処理後にピール強度の低下は見られなかったが、150℃、72時間で急激に密着力が減少し、150℃、168時間の加熱処理後にはほとんどピール強度がなくなった。密着力がなくなった無電解銀めっきサンプルの剥離面の表面分析を行ったところ、ポリイミド側から銅原子が確認された。一方で、ポリイミド側から銀原子は確認されなかったことから、銅原子が銀層を通り抜けてポリイミドに拡散したと考えられる。260℃、5分間の加熱処理では密着力が保持されていることから、銀は銅の拡散を時間的には遅らせるが長期的にはポリイミドへの銅の拡散を防ぐことはできず、拡散抑制層としては不十分であるといえる。

(4) まとめ

銅拡散防止層を無電解めっきにより形成し、その耐熱性について検討を行った結果以下のことを明らかとした。

無電解銀めっきはそのめっき皮膜中も銅が拡散し、結果としてポリイミド中への銅の拡散を防ぐことはできなかったが、無電解ニッケルめっきは銅の拡散を防ぎ、耐熱性も良好であった。

分子接合技術を用いた無電解Niめっき皮膜の析出速度は、二つの直線であら表わすことができ膜厚をコントロールすることができる。これにより、無電解Niめっき厚を5nmまで薄くし、導体抵抗増加を抑えたサンプルを作製することができた。

2-3 超薄膜セミアディティブ用FCCL保護のための導電性防錆剤の開発

(1) 緒言

本研究で目的としている「超薄膜セミアディティブ法」に対応したFCCLの銅層の厚みは0.2μm以下と非常に薄く、通常の防錆処理をしてしまうと、防錆層を除去する際に銅層が全部除去されてしまうという問題がある。

そこで本章では、商品としての外観を保持しながら、除去をしなくても回路へ加工できる防錆剤の開発を目的とする。

(2) 実験方法

(2-1) 測定

表面分析は、赤外分光光度計で行った。ピール強度測定後のサンプルは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った。その他は、2-1-1と同様に実施した。表面抵抗測定はKeithley 2100を用いて2端子測定を行った。

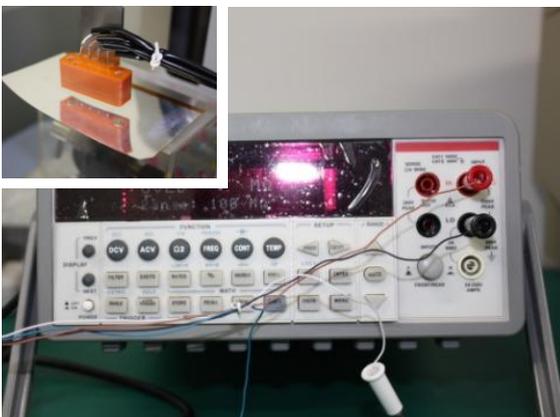


図20. 表面抵抗測定装置

(3) 結果と考察

防錆の効果は損なわず、電気めっき加工できるほどの導電性をもつ有機系防錆剤の開発を行った。分子設計の指針として、嵩高い官能基と銅に吸着しやすい官能基をもち、導電性を確保するためにそれらがスペーサーで連結されている構造があげられる。そこで、スペーサー長、銅との反応性をもつ官能基の種類を変えた化合物の合成とその防錆効果について検討を行った。

各スペーサー長をもつ化合物の合成結果、溶解性、防錆効果について表3に示した。合成した2~8のスペーサーをもつ化合物のうち、水への溶解性があったのは2の化合物だけであった。この化合物を水溶液中で銅めっきに処理し150℃で5分間加熱を行ったところ、銅の変色は全く見られず、防錆性は良好であることが確認された。このスペーサー長：2の化合物をTESA-1と省略することとし、一般的な防錆剤との比較を行った。

表3. スペーサー長の異なる導電性防錆剤の合成と特性

| スペーサー | 収率 [%] | 水への溶解性 | 防錆性 |
|-------|----------------|-----------|-----|
| 2 | 6.9 | > 5 w t % | ◎ |
| 4 | 4.8 | × | — |
| 6 | 6.5 (基質を含む) | × | — |
| 8 | 7.1 (基質を含む) | × | — |

比較する防錆剤として、アルキルベンズイミダゾール系のタフエース、ベンゾトリアゾール系のVERZONE、パーフルオロ系トリアジンジチオール(AF17)を用いた。最初に、銅上での膜厚保の測定をXPSにより行った。表4にそれぞれ0.1%濃度で処理した銅めっき表面の防錆剤の膜厚を示した。その結果、TESA-1は10Å弱、アルキルベンズイミダゾールは4Å、ATESとVERZONEは9Å前後、AF17は20Å程度の厚さであることがわかった。

図10には、これら防錆剤の防錆効果を比較した光学写真を示した。酸化の加速試験として150℃の乾燥機中で0~120分間加熱を行った。未処理は無電解めっきの後工程である150℃60分後には全体が赤褐色に酸化していた。AF17も同様の変化が見られ、120分後には未処理よりも酸化が進行し紫色になった。これによりAF17は銅の防錆効果がないといえる。さらに、AF17処理後の銅箔に電気めっきを行いピール強度の測定を行ったところ、無電解銅めっきと電気銅めっきの間から剥離がおこり加工性も悪くなっていた。

表 4. XPSにより求めた銅上の防錆剤の膜厚

| 名称 | 構造 | I0 | It | d [Å] |
|---------|---------------|--------|--------|-------|
| 未処理 | — | 104685 | 104685 | 0 |
| AF17 | トリアジンジチオール | 104685 | 26681 | 20.58 |
| TESA-1 | 図 3 - 1 | 104685 | 55726 | 9.49 |
| VERZONE | ベンゾトリアゾール | 104685 | 59837 | 8.42 |
| タフエース | アルキルベンズイミダゾール | 104685 | 80157 | 4.02 |

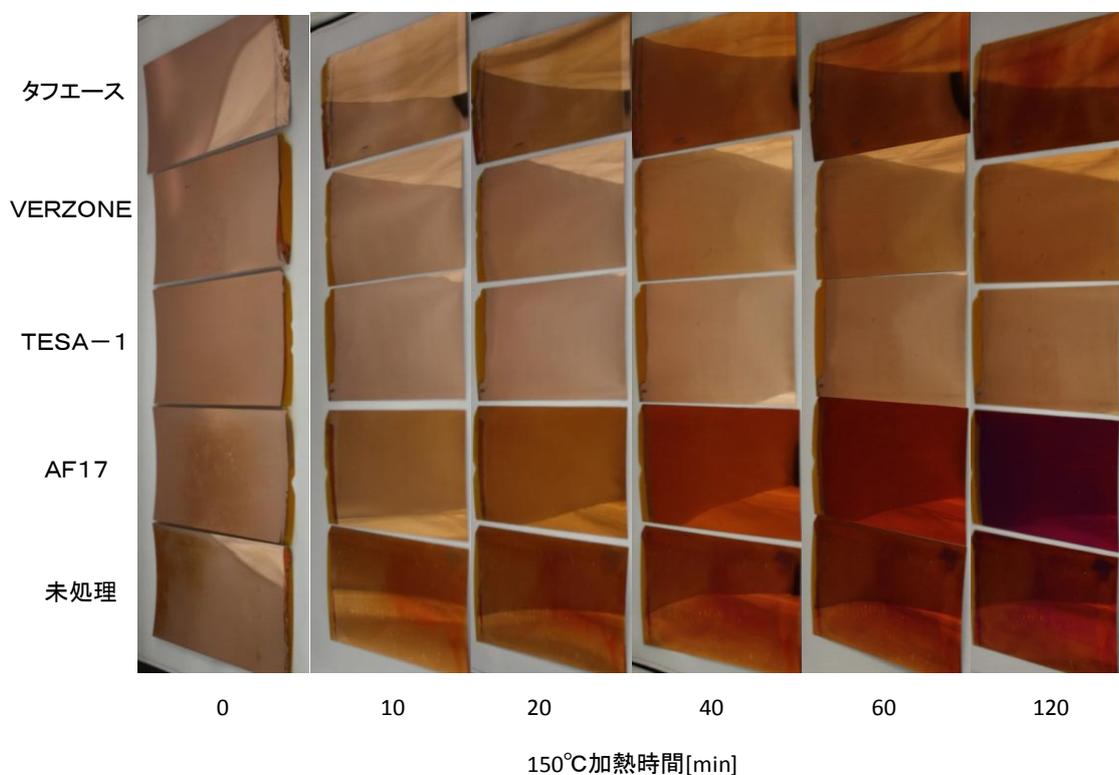


図 10. 各防錆剤で処理した銅めっきの変色に及ぼす加熱時間の影響

タフエースは120分後には赤褐色に変色が見られた。VERZONEとTESA-1は非常に良好な防錆性を示したが、VERZONEは40分後から暗褐色に変色し、TESA-1は若干の変色がある程度でほとんど変色が見られなかった。

これら3つの防錆剤処理した無電解めっきサンプルは150°Cで250分間加熱処理した後も通常通り電気めっきを施すことができ、得られたサンプルのピール強度も未処理の初期強度と変わらなかった。

これらの結果により、TESA-1はセミアディティブ法を用いる超薄膜FCC L様の防錆剤として非常に優れているといえる。

(4) まとめ

除去することなしに電気めっき加工可能な、超薄膜FCC L用の防錆剤の合成および特性評価を行い以下のことを明らかとした。

①金属と結合可能な官能基と嵩高いトリアジン環をスパーサーでつないだ化合物を合成したところ、スパーサー長が2のものが水溶性であり、防錆効果も高かった。

②一般に使用されている防錆剤と比較した場合、同じ濃度での防錆性は本プロジェクトで合成した化合物が最も優れていた。

③合成した防錆剤は、銅だけでなく銀への吸着、防錆効果が確認され防錆剤としての一般性が高かった。

目標であった、一ヶ月間補間後の外観・電気めっき加工性・密着力(90°ピール強度)はいずれも良好であり、超薄膜FCC L用の防錆剤として有用であるといえる。

2-4 高効率製造技術の開発

2-4-1 高圧洗浄による洗浄方法の開発

(1) 緒言

実験室規模では徹底的な洗浄を目的としてアセトンやアルコール中での超音波洗浄を行っていたが、工業規模での使用になると超音波の騒音、装置および建屋の防爆使用のコストがかかることなど問題が多い。

前章までに、分子接合剤を用いた全てのめっき工程が水溶性化合物で行えるように改善がなされた。そのため、同じ物理的な力として圧力のかかった水流によって簡便に洗浄できると考えられる。本章では、水流での洗浄方法の可能性について高圧洗浄設備および洗浄方法の検討を行った。

(2) 実験

(2-1) 測定

表面分析は、2-1-1と同様に実施した。表面抵抗測定はKeithley 2100を用いて2端子測定を行った。

(3) 結果と考察

最初に、スプレー装置の作製を行った。図11にいけうち製広角扇形ノズルの模式図を示した。このノズルは圧力のかかった水が急激に狭められた流路を通ることで流速を増し、70°の傾斜のついた壁

に当たることで $100\sim 130^\circ$ の中心角をもった扇状のスプレーとなる。スプレーの圧力は中心に空いた穴の系により調節可能である。

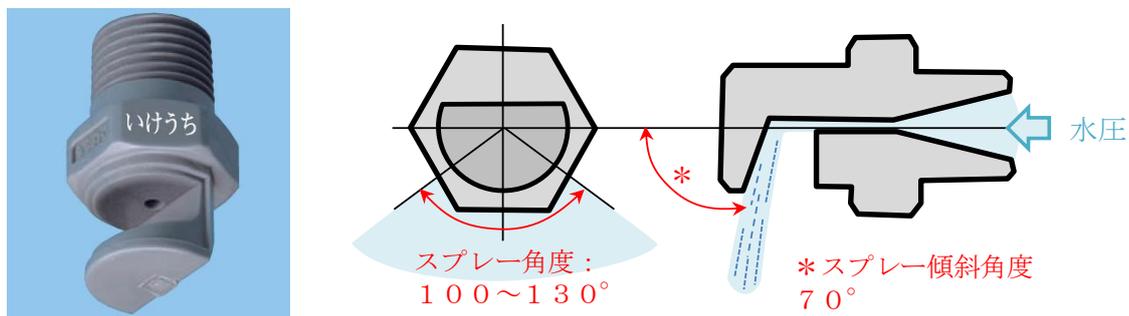


図11. いけうち製広角扇形ノズルの模式図

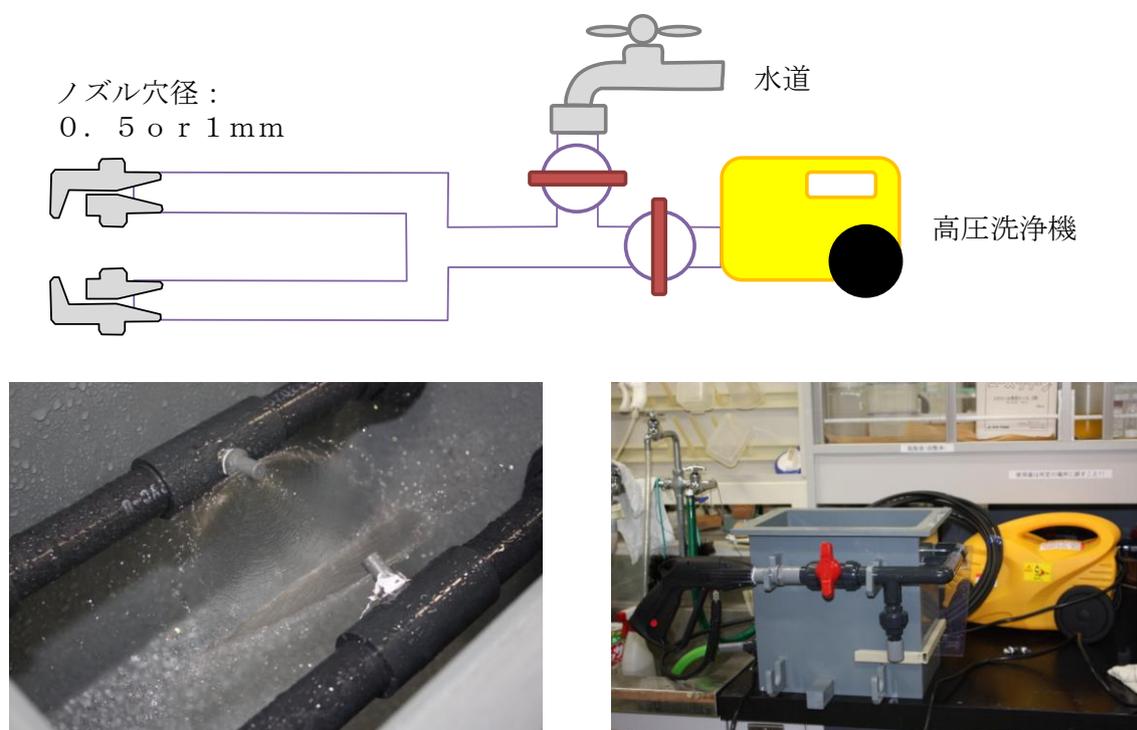


図12. 洗浄槽の模式図と実際の様相

図12に水圧をあげるためのコンプレッサーとして、市販されているアイリスオーヤマ製FB-501Aを取り付け、塩ビ管を用いて二股に分岐させフィルムの両面から洗浄できるようにした洗浄槽の写真と模式図を示した。ノズルの穴径を0.5mmと1mm、水圧源を水道直結とコンプレッサーに変え洗浄の効果を見た。

結果を表5に示した。洗浄効果の評価はXPSにより、従来のエタノール超音波洗浄後の分子接合剤特有元素の量を比較することで行った。APSを洗浄対象とした場合、未洗浄でSi2p量が6.1%であったのに対し、エタノール中での超音波洗浄(表中: EtOH, U.S.)を行った基板では2.8%

に減少しており、それに伴いN 1 s 量も9. 0%から7. 2%に減少していた。これは、反応せずに吸着していたAPS分子が洗浄により脱離したためと考えられる。圧力の弱い穴径1 mmのノズルを用いた場合、水圧源に水道を用いても高圧洗浄機を用いてもS i 2 p 量がエタノール超音波洗浄よりも多く、洗浄効果が不十分であった。未洗浄のものと比較するとN 1 s, S i 2 p の著しい減少が見られたため、

表5. ポリイミドの表面特定元素比におよぼす洗浄方法の影響

| No | 洗浄対象 | 穴径 [mm] | 水圧源 | その他 | 表面特定元素組成 [%] | | |
|----|-------|------------|--------|------------|--------------|------|-----|
| | | | | | N1s | Si2p | S2p |
| 1 | APS | - | - | 未洗浄 | 9.0 | 6.1 | - |
| 2 | APS | - | - | EtOH, U.S. | 7.2 | 2.8 | - |
| 3 | APS | 1 | 水道 | - | 7.3 | 3.6 | - |
| 4 | APS | 1 | FB-501 | - | 7.3 | 3.8 | - |
| 5 | APS | 0.5 | 水道 | - | 7.2 | 3.0 | - |
| 6 | APS | 0.5 | FB-501 | - | 7.2 | 3.1 | - |
| 10 | TESNa | - | - | 未洗浄 | 14.5 | 4.3 | 3.3 |
| 11 | TESNa | - | - | EtOH, U.S. | 13.9 | 4.5 | 2.7 |
| 12 | TESNa | 1 | 水道 | - | 14.2 | 4.3 | 2.9 |
| 13 | TESNa | 1 | FB-501 | - | 13.8 | 4.1 | 2.8 |
| 14 | TESNa | 0.5 | 水道 | - | 13.3 | 4.0 | 2.3 |
| 15 | TESNa | 0.5 | FB-501 | - | 13.0 | 4.1 | 2.3 |

洗浄効果は高いと思われる。より圧力の高い穴径0. 5 mmのノズルを用いた場合、水圧源に関わらずほぼエタノール中での超音波洗浄と同等の値となった。超音波洗浄は1分間行うのに対して、シャワー洗浄は10秒程度であるため、設備の簡略化だけでなく工程時間の短縮につながる。

洗浄対象がTESNaの場合、未洗浄表面のS 2 p 量で3. 3%であり、エタノール中で超音波洗浄を行うと2. 7%に減少する。その他の特定元素はN 1 s 量で14. 5%から13. 9%、S i 2 p 量で4. 3%から4. 5%の変化があり、3成分を総合してみると洗浄前も洗浄後もほとんど変わりがなしいといえる。一方で、シャワー洗浄では圧力の高い穴径0. 5 mmで行った場合に水圧源に関係なく全ての元素で減少が見られた。

(4) まとめ

作業環境の改善と装置および建屋の防爆使用のコスト削減を目的として、超音波洗浄から高圧スプレー水洗への変更が可能か検討を行ったところ、前章までに水溶化した分子接合剤はエタノール中

での超音波洗浄よりシャワー洗浄の方が洗浄効果高かった。また、工程時間は各1分から各10秒程度に削減され、更なる工程コストの削減にもつながった。