無電解 Ni めっき技術を用いた ポリイミドフィルムのメタライズとその実用化

高 徳 誠^a^a(株) JCU 総合研究所 (〒 215-0033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3)

Metallization of Polyimide Film Using Electroless Ni Plating Technique and its Mass Production

Makoto KOHTOKU^a^aResearch & Development Headquarters Center, JCU Corporation (2-4-3 Kurigi, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215-0033)**Keywords** : Polyimide, Electroless Plating, FCCL, FPC, COF

1. はじめに

スマートフォンやウェアラブル端末などの電子機器の小型化・高性能化に伴って、これを構成するフレキシブルプリント配線板(FPC)の軽薄短小化・高精細回路化が加速している。FPCは絶縁層としてのポリイミドフィルム(PI)と導電層としての銅箔を貼り合わせたフレキシブル銅張積層板から作られており、銅箔とPIとを熱可塑性PIを介して熱圧着するラミネート材、銅箔上にPI前駆体ワニスを塗布・熱硬化させるキャスト材、スパッタリング法を用いてPI表面にNiCr、Cuシード層を形成した後に電解銅めっきで厚膜化するメタライズ材の3種類が存在する¹⁾。ラミネート材とキャスト材は低コストで現在の主流となっているが、密着力を得るために粗化銅箔を使用するためPI/Cu接合界面が粗っており、今後さらに進む回路の高精細化への対応が困難となっている。一方、メタライズ材は接合界面がナノレベルで平滑なため高精細回路形成に有利だが、CuがPI内部に拡散するのを防ぐためのスパッタリングによるNiCrシード層形成が高価で、特に両面メタライズ材はスパッタリングを表裏別々に行わなければならないとコスト高となる。そのため、FPCの中でも特に高精細化が求められる液晶ディスプレイの駆動ドライバIC実装パッケージの1メタルCOF(Chip On Film)基板用途に採用されるだけで、その使用が限定的であった。最近では、Samsung社のGalaxyやApple社のiPhone等のスマートフォンに有機ELディスプレイが搭載されはじめ、そこに用いられる駆動ドライバIC実装パッケージの2メタルCOF(Chip On Film)に用いられる様になり、両面メタライズ材が使用されるようになってきたが、やはりその材料のコスト高が問題視されている。

著者はスパッタリングによるNiCrシード層形成に代わる安価なメタライズ方法として無電解Niめっきに着目し、その実用化に取り組んできた。パッチ処理においては2014年から量産が開始され、2017年には生産性の高いロール・ツー・

ロール(RTR)方式の無電解めっき装置を開発し、販売を開始した。

そこで本稿では、これまで著者が行ってきたPIフィルムへの直接めっき技術、その実用化状況について紹介・解説する。

2. PI上の無電解Niめっき

2.1 めっき工程

樹脂表面に無電解めっき皮膜を形成するためには、無電解めっきの反応開始触媒である金属Pd粒子を担持する必要がある。これに先立って樹脂表面をクロム酸や過マンガン酸などの酸化剤やUV照射、プラズマ処理などによってカルボキシラート基などのような官能基を形成して親水性を付与する必要がある。PIに関してはその分子構造的長から、水酸化カリウム(KOH)、アミン類、アルコール類から構成されるアルカリ性溶液への浸漬で、イミド環が開環して容易にカルボキシラート基が形成され、これを利用した無電解めっき方法が古くからさまざまな研究者らによって検討されてきた(図1)^{1)~16)}。

現行のメタライズ材の要求性能は銅膜厚が8~9 μm のときに150 $^{\circ}\text{C}$ 、168時間の熱負荷後に0.4kN/m以上の90 $^{\circ}$ ピール強度値が求められている¹⁷⁾。しかし、これら方法ではめっき直後は高い密着強度を得られるが、熱負荷後は大幅に密着強度が低下して要求を満たすことができず、実用化には至っていなかった。

2.2 無電解めっき触媒の改善

著者は、熱負荷によるピール強度低下の原因が、アルカリ改質によって形成されるポリアミク酸(PAA)にあると考えた。PAAは分子内にカルボキシラート基を有した高吸水性高分子であるため、その吸水性はPIと比較にならず、また、ポリアミク酸は加熱することにより脱水閉環することでPIに戻り、水を発生させる。PI表面をめっき皮膜で覆った状態で熱負荷をかけると、吸水された水、閉環反応で生じた水が蒸発して体積膨張し、PI/めっき皮膜の接合界面を破壊

図1 アルカリ改質を用いたPIのめっき工程

してしまう。それ故、熱負荷による密着強度低下を防ぐには、PAAで構成されるアルカリ改質層を極力薄くすることが考えられるが、一般的な無電解めっきプロセスでは極めて薄いアルカリ改質層に対して無電解めっき皮膜を析出させることが自体が不可能であった。

そこで著者は、薄いアルカリ改質層に対して十分なめっき析出性を有する新たな無電解めっき触媒として、カチオン性末端基を有するPd(II)アミノ酸錯体に着目し、その性能について報告している^{18),19)}。

めっき触媒として使用したPd(II)アミノ酸錯体の構造を図2に示した。Pd(II)イオンに配位していないフリーの官能基の電荷に着目し、中性(Gly, Ala, Ser)、アニオン性(Cys, Glu, His)、カチオン性(Arg, Lys)の3グループに分類し、アルカリ改質層のアニオン性のカルボキシラート基表面にお

いて、どのような吸着性、めっき析出性に影響を及ぼすか検討した。めっき素材には市販の東レ・デュポン社製カプトン150EN-Cを用い、表1に従ってめっきを行った。その結果を図3に示した。

カルボキシラート形成量が多い5 mol/dm³-KOHによる改質条件では、カチオン性末端基と中性末端基を有するグループでめっき析出が確認されたが、形成量が少ない0.5 mol/dm³-KOHではカチオン性末端基のグループのみがめっき析出を確認できた。5 mol/dm³-KOH条件でのPd吸着量は、中性末端基グループで0.005 mg/dm²、アニオン性末端基グループでは検出限界以下であることに対して、カチオン性末端基グループでは0.35 ~ 0.45 mg/dm²もの吸着が確認された。

触媒処理後のPI表面のFT/IR-ATR測定では、中性官能基グループではアミノ酸が検出されなかったが、カチオン性官

中性末端基

アニオン性末端基

カチオン性末端基

図2 Pd(II)アミノ酸錯体の構造

表 1 めっき工程

工程	液組成	濃度	温度	時間
アルカリ改質	水酸化カリウム	0.05 ~ 0.8 mol/dm ³	50 ℃	2 min
触媒化	Pd (II) アミノ酸錯体	1 mmol/dm ³	50 ℃	2 min
還元	水素化ホウ素ナトリウム	50 mmol/dm ³	40 ℃	2 min
無電解 Ni めっき	硫酸ニッケル・6 水和物	0.1 mol/dm ³	40 ℃	5 min
	クエン酸 3 アンモニウム	0.1 mol/dm ³		
	次亜リン酸ナトリウム・1 水和物	0.2 mol/dm ³		
	水酸化トリウム	pH = 8 に調整		
乾燥	大気	—	150 ℃	2 min
活性化	硫酸	10 wt%	25 ℃	0.5 min
電解銅めっき	CU-BRITE RF [※]	—	25 ℃	19.5 min

※市販の JCU 社製硫酸銅めっき添加剤を使用

アルカリ改質	中性末端基			アニオン性末端基			カチオン性末端基	
	Gly	Ala	Ser	Cys	Glu	His	Arg	Lys
0.5 mol/dm ³ -KOH								
5.0 mol/dm ³ -KOH								
Pd 吸着量 (mg/dm ²)	0.005	0.004	0.005	未検出	未検出	未検出	0.458	0.351

図 3 Pd (II) アミノ酸錯体のめっき触媒性能

能基グループではアミノ酸の存在が確認され、このことから、中性官能基グループは配位子交換反応によってアミノ酸が脱配位して Pd (II) イオンが PI 表面のカルボキシラート基に配位している、カチオン性末端基グループは PI 表面のカルボキシラート基との静電的相互作用によって Pd (II) アミノ酸錯体の状態で、カルボキシラート基と相互作用している、アニオン官能基グループはカルボキシラート基との静電反発によって全く吸着しないと考察している。

アルカリ改質によって形成された PI 表面のアニオン性カルボキシラート基に対して効率的に触媒を吸着させるためには、カルボキシラート基と相互作用可能なカチオン性官能基を触媒分子内に組み込むことが重要であり、これによって、これまでめっき不可能であった少ない改質表面でもめっきが可能と述べている。

2. 3 改質層薄膜化による熱時ピール強度の向上

また著者らは、カチオン性末端基を有するビスアルギナト Pd (II) 錯体をめっき触媒として用い、アルカリ改質層の薄膜化とピール強度との関係について報告している^{20),21)}。めっき素材には市販の東レ・デュボン社製カプトン 150EN-C を用い、アルカリ改質工程 50 ℃、2 分処理において KOH 濃度を 0.05 ~ 0.8 mol/dm³ の範囲で改質層の厚みを変化させ、無電解 Ni めっき膜を 0.1 μm、電解銅めっき膜を 8 μm 形成して FCCL を作製し、150 ℃、168 時間の高温放置試験前後のピール強度を測定した。その結果を図 4 に示した。

KOH 濃度が 0.4 mol/dm³ 以上の範囲では常態も熱負荷後もピール強度値は大きく変わらず、それぞれ 0.55 ~ 0.6 kN/m、0.2 ~ 0.25 kN/m の一定値をとっていた。しかし、KOH 濃度 0.2

図 4 アルカリ改質濃度とピール強度の関係

~ 0.4 mol/dm³ の範囲ではピール強度値が常態は減少、熱負荷後は上昇していき、KOH 濃度 0.2 mol/dm³ 以下では常態と熱負荷後の密着強度が逆転し、KOH 濃度 0.1 mol/dm³ において 0.55 kN/m が得られ、市場要求の 0.4 kN/m を大幅に上回することを報告している。

著者らは、従来から知られている通りに熱負荷でピール強度が低下する KOH 濃度が 0.4 mol/dm³ 以上の範囲を「通常領域」、常態と熱負荷後のピール強度が逆転する KOH 濃度 0.2 mol/dm³ 以下の範囲を「逆転領域」、その間の KOH 濃度 0.2 ~ 0.4 mol/dm³ の範囲を「中間領域」と呼ぶ事とし、各領域の代表値をそれぞれ、0.1 mol/dm³、0.25 mol/dm³、0.5 mol/dm³ として、断面 TEM 観察にて PI/Ni 界面の状態を観察しており、

その断面 TEM 写真を図 5 に示した。

PI/Ni めっき層接合界面には PI 表面に形成されたアルカリ改質層に Ni が浸透した層が見られており、a) 逆転領域では約 1.5 nm, c) 中間領域では約 5.7 nm, d) 通常領域では約 12.3 nm の厚みの Ni 浸透層が確認された。また、Ni 浸透層の構造を詳細に観察すると、d) 通常領域では 5 nm 以下程度の Ni 粒子が PI に対してアンカーとして働いていることが確認された。それに対して、a) 逆転領域ではこのようなナノレベルの Ni 粒子のアンカーは全く見られず、c) 通常領域においては Ni 粒子のアンカーが点在しており、KOH 濃度のさらなる低下により、Ni 粒子のアンカーが無くなるようになっている状態であった。中間領域の 0.25 mol/dm^3 付近を境に、Ni アンカーの存在する領域 (KOH 濃度 0.25 mol/dm^3 以上) と無い領域 (KOH 濃度 0.25 mol/dm^3 未満) と見ることができる。

さらに、逆転領域において常態である a) と、 150°C 、168

図 5 FCCL の断面 TEM 像

- a) 逆転領域 (常態), b) 逆転領域 (150°C 168 時間後)
c) 中間領域 (常態), d) 通常領域 (常態)

時間後の b) の接合界面構造について比較すると、常態は 0.39 kN/m のピール強度が熱負荷後では 0.55 kN/m に向上しているが、Ni 浸透層の厚みは a) が 1.5 nm であるのに対して b) では 2.1 nm でほとんど変化は見られない。熱負荷によるピール強度向上は、接合界面構造の変化ではなく、別の要因によるものと考えられる。

また、ピール強度測定後の Ni めっき面に付着した樹脂の組成を FT/IR-ATR スペクトルを用いて解析し、その結果を図 6 に示した。PI は KOH による表面改質により、イミド環が開環して PAA を形成するが、それに伴ってスペクトルは、 1776 cm^{-1} のイミド環 $\text{C}=\text{O}$ の対称伸縮振動と 1718 cm^{-1} のイミド環 $\text{C}=\text{O}$ 逆対称伸縮振動が減少し、 1645 cm^{-1} のアミド I の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動や 1578 cm^{-1} のアミド II の $\text{C}-\text{NH}$ 伸縮振動や 1554 cm^{-1} の COO^- 逆対称伸縮振動などの吸収が増加する²²⁾。図 6 の常態において、全ての領域のスペクトルから 1600 cm^{-1} 付近に PAA に由来するピークを確認した。また、通常領域と中間領域の FCCL からは、PI に由来するイミド環や 1502 cm^{-1} のベンゼン環骨格の振動や 1244 cm^{-1} にエーテルの $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 逆対称伸縮振動などを観測したが、逆転領域からは観測されなかったことを報告しており、中間領域、通常領域においては Ni アンカーによって常態で高いピール強度が得られ、破壊モードは PAA/PI 間の凝集破壊、逆転領域では Ni アンカーがないため常態のピール強度が低く、破壊モードが Ni/PAA 間の界面破壊であることが明らかとなった。一方、熱負荷後のスペクトルでは、全ての領域で PAA と PI のピークが観測されており、PAA/PI 間の凝集破壊となっていた。中間領域、通常領域では、従来から言われている PI 内部に存在する水が熱負荷によって体積膨張し、接合界面を物理的に破壊するという説を支持する結果となっている^{4), 9), 12)}。樹脂上の無電解めっきにおいて、無電解めっき後の加熱処理 (アニーリング) や銅めっき後の放置処理 (エージング) が密着向上に効果的であることが知られており、一般に良く行われている。銅めっき後の放置処理では、めっき

図 6 めっき皮膜引き剥がし面の FT/IR-ATR スペクトル

- a) 逆転領域, b) 中間領域, c) 通常領域

皮膜の酸化物と樹脂表面の親水性官能基の化学的相互作用が増して密着強度が向上することが報告されている²³⁾。逆転領域での熱負荷による密着強度の向上は上記の理由によって接合界面が強化されたためと考えられ、剥離モードが Ni/PAA 界面から PAA/PI 層の凝集破壊に移行したため、逆転領域の熱負荷後ピール強度と通常領域の常態ピール強度の最大値が同等となったと考察している。逆転領域の様なナノレベルの薄い改質層にすることで、熱負荷によって密着強度を低下させない FCCL の作製が可能となったと著者らは述べている。

3. PI への直接めっき技術の実用化

3. 1 先孔工法

著者らは、上記のような基礎技術を基に、PI 上の直接無電解 Ni めっきプロセス「ELFSEED (エルフシード)」を製品化し、現行のメタライズ材と同等性能で且つ低コストの FCCL の作製に成功している。また、図 7 に示すように、PI にあらかじめスルーホール(以下、TH)を形成し、本プロセスを用いて表・裏・TH 内部を同時にメタライズする「先孔工法」を用いれば、従来の銅箔付きの FCCL に TH を形成した後に導電化・スルーホールめっきする方法と比較して、大幅な工程削減による製造コストの削減と、銅箔の薄膜化が容易であることを利用した FPC の軽薄短小化と回路のファイ

ンピッチ化が実現できると述べている^{24),25)}。本プロセスは 2014 年より量産化採用され、バッチ式にて現在も順調に稼働している。

3. 2 RTR 無電解めっき装置

フィルム素材における生産性の高い製造方法は、ロール状のフィルムを巻き出して処理して巻き取るロール・ツー・ロール方式(以後、RTR)である。ELFSEED プロセスを用いた先孔工法は、今後さらなる需要が見込めるスマートフォンの有機 EL ディスプレイ向け 2 メタル COF やファイン FPC を低コストで作製する技術として極めて有望である。しかし、そのためには生産性の高い RTR 方式への適応が不可欠であった。

FPC/COF 市場で求められている PI フィルムの厚さは $12.5\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ である。特に厚さ $12.5\ \mu\text{m}$ の PI フィルムは非常に薄く取扱いが難しく、これまでの搬送技術ではフィルムが破断してしまうため、RTR 方式によるめっき加工が困難であった。著者らは水平アップダウン方式、 $10\ \text{N}$ 以下の低テンション搬送で、フィルムの破断や変形なくめっき処理が可能な装置を開発し、この装置を用いて、先孔工法によるスルーホール形成された PI へのメタライズや $20\ \mu\text{m}$ ピッチ以下の高精細回路基板の作製が可能であることを報告している(図 8, 図 9)^{24),25)}。

また、Pun らはこの装置を用いて無電解 Ni めっき皮膜を

図 7 先孔工法による商流の変化

a) 無電解 Ni めっき: ELFsUD-500 b) 電解 Cu めっき: ELFsHZ-250

a) Cu めっき後の断面写真 b) 回路形成後の表面 SEM 像

図 8 RTR 方式の無電解 Ni・電解 Cu めっき装置

図 9 RTR 装置・先孔工法により作製した回路基板

形成したポリイミドフィルムに対して、Ni めっき皮膜上に直接レジストパターンを形成し、セミアディティブ工法を用いて 16 μm ピッチの高精細 COF 基板を作製してその性能を報告している²⁶⁾。密着強度、屈曲性、IC チップボンディングの Au-Au 熱圧着などの性能評価において、従来のスパッタ材に匹敵する優れた性能を有しており、高温高湿印加試験前後においても電流リークや短絡現象の兆候も起こっていないことから、安価に高精細な COF 基板を作製する方法として有用であることを報告している。

4. おわりに

PI フィルムの直接めっき技術は、熱負荷時の密着強度低下が問題となり、長らく実用化されてこなかった。PI 上に無電解めっき皮膜を形成するには、無電解めっき触媒である Pd を吸着させるに先立って表面改質により親水性官能基を形成することが必要である。著者らは熱負荷時の密着強度低下の原因がアルカリによる表面改質処理によって形成した、吸湿性の高いカルボキシラート基からなる改質層の厚みにあると考え、薄い改質層でも十分な吸着・めっき触媒性能を持つカチオン性末端基を有する Pd アミノ酸錯体を触媒として用い、改質層の厚みと熱負荷後の密着強度の関係について検討した。

ビスアルギナト Pd (II) 錯体は数 nm の改質層でもめっき析出を可能とし、また、Ni 浸透層厚みを約 2 nm としたときの密着強度は 0.55 kN/m であり、現行のメタライズ材の要求値 0.4 kN/m を大幅に超えることに成功している。これにより、安価で熱負荷後による密着強度低下の少ない FCCL の作製が可能となった。

このような知見を用いた PI フィルム上のめっきプロセスは既に上市されており、また先孔工法を用いた大幅な工程削減による FPC の低コスト化技術や RTR 方式の無電解めっき装置の開発によって、FPC 量産技術として採用され始めている。

特に近年では、スマートフォンへの有機 EL ディスプレイの搭載に伴って、20 μm ピッチ以下の高精細回路形成が可能なスパッタリング法を用いた両面メタライズ材の需要が高まっているが、その価格の高さが問題視されている。PI フィルムの直接めっき技術と先孔工法はこの様な高精細回路基板の製造コストを大幅に削減できるため、たいへん有望な技術

であると考えている。これら技術のエレクトロニクス業界への更なる浸透と、技術の発展に期待している。

(Received December 19, 2018)

文 献

- 1) Angelo M. De ; US Pat. 3791848 (1972).
- 2) A. Politycki, W. Stoeger ; US Pat. 3767538 (1973).
- 3) D. P. Walsh ; Japan Patent Kokai 1988-259083 (1988.10.26).
- 4) D. P. Walsh ; US Pat. 155397 (1989).
- 5) 小笠原修一 ; 特公平 4-72070 (1992).
- 6) 小笠原修一 ; 特公平 5-37104 (1993).
- 7) 田宮幸広 ; 特公平 5-90737 (1993).
- 8) 佐藤一也 ; 特公平 5-112872 (1993).
- 9) 田宮幸広 ; 特公平 5-114779 (1993).
- 10) 小笠原修一 ; 特公平 5-235114 (1993).
- 11) 石井千草 ; 特公平 7-180062 (1995).
- 12) 片山直樹 ; 特公 2005-154895 (2005).
- 13) 縄舟秀美, 西岡太郎, 辻 治雄, 水本省三, 清田 優, 日下 大 ; エレクトロニクス実装学会誌, **2**, (5), 390 (1999).
- 14) 池田慎吾, 赤松謙祐, 縄舟秀美, 水本省三, 清田 優 ; エレクトロニクス実装学会誌, **4**, (7), 603 (2001).
- 15) 長原充典, 春田要一 ; 第15 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 385 (2005).
- 16) S. Ikeda, H. Yanagimoto, K. Akamatsu, H. Nawafune ; *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 889 (2007).
- 17) 珍田 聡 ; エレクトロニクス実装学会誌, **13**, (5), 345 (2010).
- 18) 高德 誠, 高井 治 ; 表面技術協会第128回講演大会講演要旨集, p.183 (2013).
- 19) M. Kohtoku, H. Honma, O. Takai ; *J. Electrochem. Soc.*, **161**, (14), D806 (2014).
- 20) 高德 誠, 中丸弥一郎, 高井 治 ; 表面技術協会第129回講演大会講演要旨集, p.106 (2014).
- 21) 高德 誠, 本間英夫, 高井 治 ; エレクトロニクス実装学会誌, **18**, (7), 495 (2010).
- 22) H. Okumura, T. Takahagi, N. Nagai, S. Shingubara ; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 2071 (2003).
- 23) 森河 務, 中出卓男, 横井昌幸 ; 表面技術, **58**, (5), 267 (2007).
- 24) 高德 誠 ; *WEB Journal* 2016, **7**, 34 (2016).
- 25) 配線板製造技術委員会 ; エレクトロニクス実装学会誌, **20**, (1), 15 (2017).
- 26) K. P. Pun, L. Ali, M. Kohtoku, C. W. Cheung, A. H. Chan, C. P. Wong ; *J Mater Sci: Mater Electron*, **29**, (8), 6937 (2018).