

## 湿式無電解めっきが可能なポリイミドフィルム「ポミラン」

光電子材料事業部 研究開発部 濱澤 晃久



## Industrial Review

## 1 はじめに

ポリイミドは、電気的性質や耐熱性が優れ、しかも柔軟性があるため、絶縁性材料や耐熱性材料として、フィルム、コーティング剤等の形態で、電線被覆、プリント基板、半導体層間絶縁膜、液晶配向膜、耐熱接着剤などの分野で幅広く用いられている。とりわけ近年、電化製品や電子機器の軽薄短小化に伴う内部部品の小型化により、電化製品・電子機器に用いられる回路基板の小型化・高密度化が求められている。回路の小型化を実現するには、安価で電気的性質や耐熱性の各種物性に優れた材料が必要であり、携帯電話、モバイルパソコン、液晶ディスプレイ

レー、デジタルカメラなどの電子機器に用いられるフレキシブルプリント基板(FPC)やテープオートメーテッドボンディング(TAB)テープ、チップオンフィルム(COF)としてのポリイミドの需要は顕著に増大してきている。

ファインピッチ基板はスパッタリングによって金属層を形成したシード層付きポリイミドフィルムをスタート材料に用いることが主流であるが、スパッタリングの代わりに湿式めっきを用いることで大幅な生産性の向上と加工コストの軽減が見込める。

## 2 シリカハイブリッドポリイミドフィルムの製造

当社は、タイマイト・テック社(本社:台湾)と協力し、ポリイミドマトリックス中に平均5nmのナノシリカ粒子が分散した特殊な構造を持つシリカハイブリッドポリイミドフィルム「ポミラン」の開発・工業化に目途をつけた。ポミランは、当社のハイブリッド技術と、タイマイト・テック社のフィルム化技術の融合によって開発されたポリイミドフィルムである。

シリカハイブリッドポリイミドフィルム「ポミラン」の透過型電子顕微鏡(TEM)画像を図-1に示す。このTEM画像より樹脂中に粒子径が約5nmのシリカの超微粒子が極めて均一に分散していることが確認できた。シリカの粒子径は極めて細かく、ゆえにフィラーやガラスクロスとの複合化とは異なり、フィルムに凹凸や濁りは全く生じない。

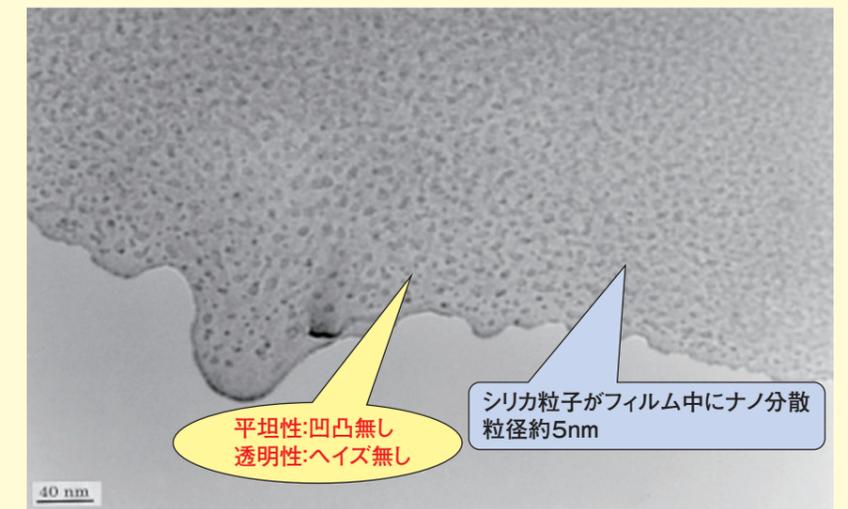


図-1 シリカハイブリッドポリイミドフィルム「ポミラン」のTEM画像

## 3 特長

ポミランを使用することで、ポリイミドフィルムでは困難と考えられていた湿式めっき法で金属シード層を形成でき、高い金属密着性と耐久性を示す。それぞれのナノシリカ粒子はポリイミドに化学的に結合しており、この3次元架橋構造によって高い寸法安定性が得られる。さらにナノシリカの存在が金属イオンの拡散防止に

働き、耐イオンマイグレーション性に特長を有する。これらのポミランの特長はいずれも、今後ファインピッチ化が進む回路基板用途で極めて有用であると考えられる。また、シリカを複合化することによって、ポリイミド本来の特長である難燃性、耐熱性、絶縁性などの性能に大きな影響はない。

表-1 ポミランの特長

	ポミランT	ポミランN
膜厚 (μm)	12・25・38	
熱線膨張係数 (ppm)	4	18
めっき密着	○	◎

ポミランTタイプはシリコンと同等の低い熱線膨張係数(4ppm、100-200℃)を持ち、セミアディティブ工程により、特に寸法安定性に優れた回路基板が作製できる。また、アモルファスシリコンや、CIGS系金属の蒸着により作製される太陽電池用の基材として、低熱線膨張性という特長による応用が期待される。ポミランNタイプは湿式めっき後の高温での長期密着耐久性に特に優れる(表-1)。

○寸法安定性  
プリント基板の作製過程では、エッチングなど乾燥⇒湿潤⇒乾燥の工程が繰り返され、特にファインピッチではその際の寸法変化が問題視されている。シリカハイブリッドポリイミドは、ポリイミド鎖がシリカ粒子で架橋された3次元構造を持つため、通常のポリイミド対比、寸法安定性に優れている。図-2に吸湿寸法変化のグラフを示す。他社ポリイミドフィルム対比、ポミランは吸湿寸法変化率が約1/2であり、寸法安定性に優れる。



図-2 ポミランの吸湿寸法変化

### ○耐イオンマイグレーション

最近のプリント基板のファインピッチ化に伴い、ポリイミドフィルムへの銅イオンの拡散マイグレーションによる絶縁破壊が問題視されている。これは湿気などの水分や空気で銅の最表面が酸化され、ポリイミド中にイオン化された銅イオンが拡散して、絶縁破壊を生じる現象であり、導体の間隔が狭いファインピッチ回路では特に問題となる。シリカハイブリッドポリイミドを使用した2層基板を用い銅イオンの拡散状態を観察した。ポリイミド/銅箔積層体のポリイミド層側からアルゴンイオンレーザで削りながら、ポリイミド層中の銅原

子濃度をイオンX線光電子分光法(XPS)を用いて測定する。図-3に示すように、シリカをハイブリッドしていないポリイミドから得られた2層基板の場合にはポリイミド層内部への銅イオンの溶出が見られるのに対し、シリカハイブリッドポリイミドを用いるとポリイミド層への銅イオンの溶出が殆ど見られず、銅-イミド界面付近に達するまで、銅イオンが検出されなかった。シリカハイブリッドが銅イオンマイグレーションを抑制する機構については現在も研究中であり、明確ではないが、シリカ表面のシラノール基が関与していることを示す実験データが得られている。

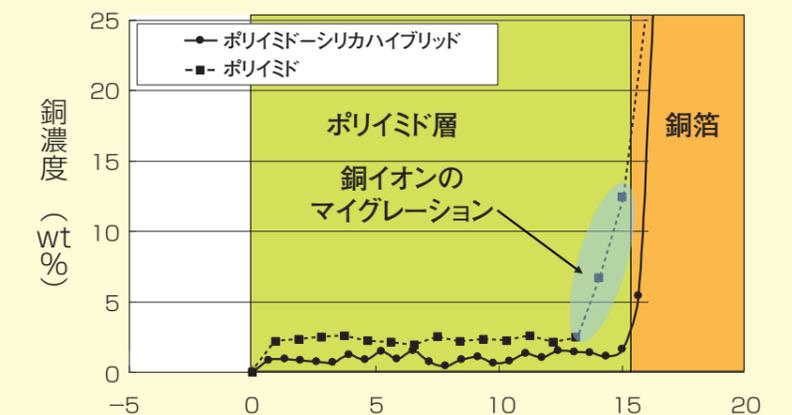


図-3 ポリイミド層への銅イオンのマイグレーション測定

## 湿式無電解めっきが可能な ポリイミドフィルム 「ポミラン」

光電子材料事業部 研究開発部  
濱澤 晃久

## 湿式無電解めっきが可能な ポリイミドフィルム 「ポミラン」

光電子材料事業部 研究開発部  
濱澤 晃久

### ○金属密着性

ポミランではフィルム表面に湿式めっき工程により金属シード層を形成することが可能であり、ポリイミドへの新たな金属積層法となる。ポミランの表面処理、触媒担持、活性化を経る簡単な前処理後、無電解めっきを行うことが可能であり、その後、電解銅めっきによって導電層を厚膜化することにも問題は生じない。イミド層と金属層との初期ピール強度は1.0kg/cm以上、150℃-168時間処理後も0.5kg/cmを超え、十分な実用性を持っていると考察する。またフィルム表面を粗化することなくピール強度が得られるため、フィルムの平坦性を保つことが出来、ファインピッチにも適すると推察する。参考として、シリカをハイブリッドしていないポリイミドフィルム(同じモノマー組成、分子量)に、本検討で使用している湿式めっきプロセスによりポリイミドフィルム上に金属層を形成させた場合には、イミド層と金属層との初期ピール強度は0.5kg/cm程度、150℃-7時間処理後は0.1kg/cm以下となり、全く実用的な密着性が得られない。

湿式めっき工程を用いたポリイミドフィル

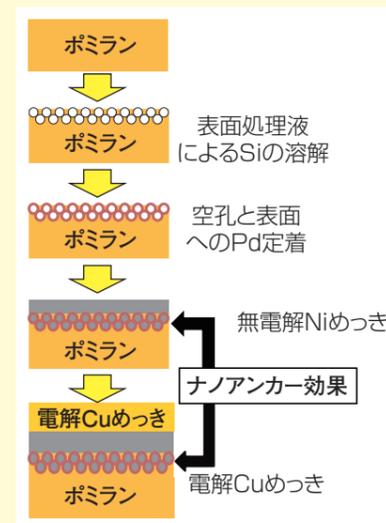


図-4 ポミランへの湿式めっき

ム上への金属層形成の研究はいくつか見られるが、それらの論文中ではめっき密着機構について、アルカリ処理によるイミド環の開環反応、カルボン酸との金属交換による錯化、シード層形成と説明されている。この機構で最も問題となるのはイミド環の開環反応によるアミック酸構造の生成であり、耐熱性、絶縁性などのポリイミド本来の性能を損なうこととなる。しかしシリカハイブリッドポリイミドフィルムでのめっき密着機構は全く異なることがめっき各工程の詳細な分析から分かっている。

図-4にポミランをスタートとした湿式めっき工程による金属層の密着性発現機構を模式的に示す。

### ○めっき密着発現機構

1. 表面処理液により表層のシリカが溶解し、ナノサイズの空孔を形成
2. ナノサイズの空孔内部とフィルム表面に触媒Pdが定着
3. 触媒を起点にして無電解Niめっきが成長
4. 電解Cuめっきにより、導電層を任意の膜厚を形成

最も特異的な工程は最初の表面処理工程である。フィルム中に均一分散しているナノサイズシリカが溶解し、フィルム表面(深さ40~100nm)にナノサイズの空孔が形成される。この空孔内部とフィルム表面に触媒Pdが定着することにより、

無電解めっき層/フィルム層との間にナノアンカー効果が発現する(図-5)。この表面処理条件下ではイミド環の開環反応は起こっていないことを確認しており、すなわちポリイミド本来の性質を何ら損なうものではない。

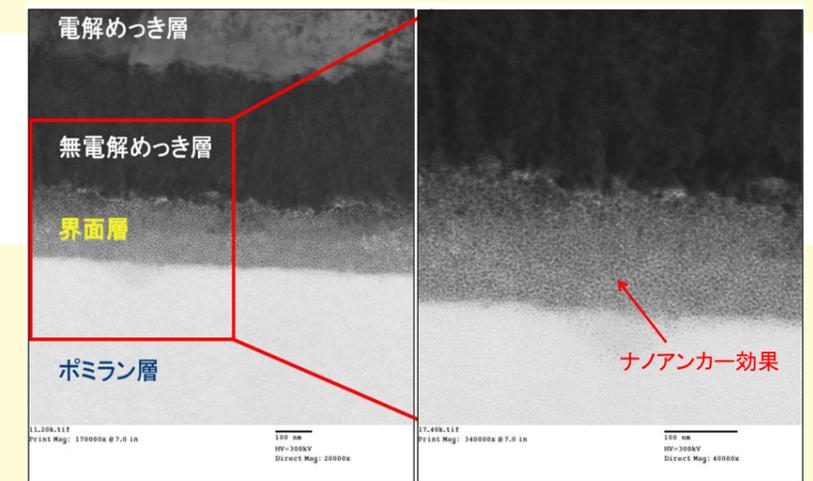


図-5 ポミラン-湿式めっき界面の断面TEM

## 4 応用



図-6 ポミラン用ロール・トゥ・ロール湿式めっき装置

当社と奥野製薬工業(株)はポミラン用湿式めっきプロセスの開発に成功、顧客に対しポミランとセットでの提案を行っている。また進和工業(株)と共同でポミラン用ロール・トゥ・ロール湿式めっき装置を開発し、当社の大阪研究所に試作機を導入済みであり、顧客へのデモやサンプル試作に使用している(図-6)。

回路基板のファインピッチ化が進んでいく中で、現在主流のサブトラクティブ(エッチング)法では限界が見えつつある。今後のファインピッチ基板においては、セミア

ディティブ法が注目されており、めっきによって作製したシード層付きポミランは、正にこのセミアディティブ工程に最適である(図-7)。

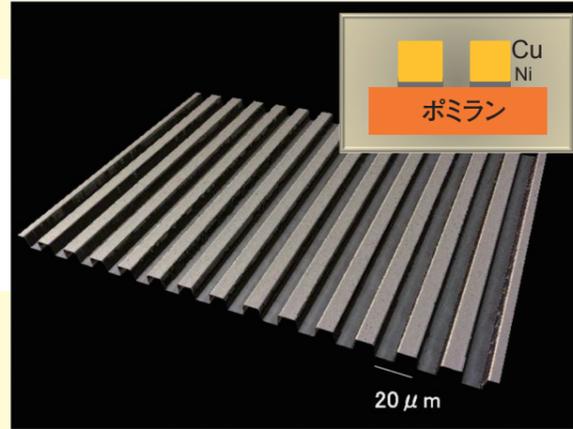


図-7 セミアディティブ法によって回路作製したポミラン

以上の技術を統合し、当社はFPC、COF、ICパッケージ基板などの回路基板業界に、ポミランを使用した湿式無電

解めっきによる金属シード層形成、セミアディティブ工程による回路基板のロール・トゥ・ロールでの製造を提案する。

## 湿式無電解めっきが可能な ポリイミドフィルム 「ポミラン」

光電子材料事業部 研究開発部  
濱澤 晃久