情報機器の進化に貢献する素材 “シクロオレフィンポリマー”

宮澤 慎介*

“Cyclo Olefin Polymer” the Material Which Contributes to the Progress in Information Devices

Shinsuke MIYAZAWA*

* 日本ゼオン株式会社総合開発センター高機能樹脂研究所製品開発チーム (〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光 1-2-1)

* Product Development Team, Specialty Plastics Lab., R&D Center, ZEON CORPORATION (1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-9507)

1. はじめに

シクロオレフィンポリマー (以下 COP と略す) は、シクロオレフィン類をモノマーとして合成される脂環構造を有するポリマー (Fig. 1) である。COP は、炭化水素系の非極性ポリマーであり、その優れた光学特性から主に光学レンズや液晶部材向けに市場展開されている^{1)~4)}。

一方、非極性な COP は誘電特性にも優れていることが知られており、電子回路用基板としての用途展開が期待されていた。しかし、それ単体での使用においては導体との密着性に劣る欠点があり、電子回路基板としての実用化が困難であった。

その課題を克服する方法として、紫外線 (UV) により COP 層表面を改質し、めっきした導体 (ここでは銅) との密着性を向上させる技術が報告されている⁵⁾。そこでわれわれは、基板として COP を溶融押出にて成形した COP フィルムを用い、その表面を UV 処理にて改質後、銅めっき処理を行うことにより、銅めっき COP フィルム (銅張積層 COP フィルム) を作成した。本稿では、その電気特性、および信頼性の検証結果について説明する。

さらに、高周波部品向けに、射出成形が可能な材料として開発した COP 「ZEONEX[®] RS420」の特性および、最近のトピックスとして、現在開発中の耐熱性 COP についても述べる。

2. 銅めっき COP フィルムの特性検証

2.1 COP フィルムの誘電特性

COP フィルムとして、溶融押出成形にてフィルム化した Zeonor Film[®] (ZF-16, 膜厚 0.1 mm, 日本ゼオン社製) を用いた。そのマイクロ波領域での比誘電率、誘電正接測定は、円筒空洞共振器 (サムテック製) を用いた。また、ミリ波領域での測定は、遮断円筒導波管 (サムテック製) を用いて行った⁶⁾。測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 には、比較として 1 GHz でのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルムの

Fig. 1 Synthesis of Cyclo Olefin Polymer

Fig. 2 Dielectric properties of a COP film in high frequency region

データも示す。Fig. 2 より、COP フィルムは、ミリ波領域において比誘電率・誘電正接がほとんど変化せず、PTFE フィルム同等の誘電特性をもつことがわかる。

2.2 COP フィルムと銅めっき層との密着性検証

COP フィルムとして、前述の Zeonor Film[®] (ZF-16, 膜厚 0.1 mm) を使用し、UV 処理による表面改質ののちに銅めっき処理を行った。その作成フローを Fig. 3 に示す。表面改質処理は、低圧水銀ランプを備えた UV 照射装置 (江東電気製) を用いて、大気中にてサンプルを 5 分間照射して行った。その後、触媒処理、無電解めっき、電気めっきプロセスを行うことにより、銅めっき COP フィルムを得た。

形成した銅めっき層と COP フィルムの密着性は、1.2 kN/m

Fig. 3 A procedure of copper plating process

であった。UVで処理しないCOPフィルム上へ銅めっき層を形成した場合は、めっき層が容易にはがれることから、COPフィルム表面をUV処理にて改質することで、導体との良好な密着性を付与することができることがわかる。

2.3 銅めっき層とCOPフィルムの界面観察による高周波特性の検証

銅めっきCOPフィルムの界面観察（TEM-EDXによる断面観察）を行った。Fig. 4にそのTEM-EDXによる元素分析結果を示す。Fig. 4より、銅めっき層とCOPフィルムの間にそれぞれが混ざり合った層（浸透層）が存在し、その厚みは0.1 μm以下であることがわかる。すなわち、UV処理により樹脂表面に数十ナノメートルオーダーの微細な凹凸が形成され、そのアンカー効果によりCOPフィルムと銅めっきとの間に優れた密着性が発現していると考えられる。また、基板表面の平滑性は、高周波伝送特性に対する影響が大きい。表面が平滑なほど伝送特性に優れるため、UV処理銅めっきCOPフィルムを用いた回路基板は、通常の回路基板と比べ高周波伝送特性に優れることが示唆される。

2.4 界面比導電率測定による高周波特性の検証

界面比導電率(σ_{rb})とは、導体層と誘電体層の界面付近の導体の万国標準軟銅($\sigma_0 = 58 \times 10^6$ S/m)に対する比導電率(%)である。導電率は、抵抗（損失）の逆数の定数倍であるため、導電率が大きいほど損失が小さく伝送特性に優れることを意味する。界面導電率は、MIC形誘電体共振器法（サムテック製）により測定した⁶⁾。

銅めっきCOPフィルムの σ_{rb} をFig. 5に示す。Fig. 5には、比較としてPTFE銅張板の σ_{rb} も示す。Fig. 5より、測定周波数5 GHz、10 GHzにおいてPTFE銅張板の σ_{rb} は50%程度であるのに対し、銅めっきCOPフィルムの σ_{rb} は90%以上であった。この結果は、Fig. 2より材料自身の誘電正接はほぼ変わらないことから、銅めっきCOPフィルムにおける導体層と誘電体層界面の平滑性に起因すると考えら

Fig. 4 TEM-EDX analysis for a copper plated COP Film (a cross section around the interface area)

Fig. 5 Relative near boundary layer conductivity of a copper plated COP film

れる。先のTEM-EDXによる結果とも一致し、銅めっきCOPフィルムが高周波伝送特性に優れる可能性があることを示唆する結果である。

2.5 銅めっきCOPフィルムにより作成した回路基板の信頼性評価

銅めっきCOPフィルムの信頼性評価を行った。

- ①耐熱耐湿試験：通常の写真リソ／エッチング加工により、 $L/S = 50/50 \mu\text{m}$ くし型対向電極回路基板を作成し、85°C、85%Rh、1,000時間による銅マイグレーションの確認を行った。その結果、マイグレーションによる対向電極間の導通は観測されなかった。
- ②冷熱サイクル衝撃試験：0.15 mmφのビアを形成し、銅めっきCOPフィルムの表裏両面にビア間に交互に配線を形成し、デジチェーンを作成したテストパターン回路基板を用いて、-40°C～85°C、1,000サイクルによる断線の確認を行った。その結果、断線による導通不良は観測されなかった。

3. 高周波部品向け射出成形用 COP の特性

3.1 高周波部品向け射出成形用 COP の特長

高周波用部品向け材料として代表的なものに、PTFE などのフッ素系ポリマーがある。これらは、融点が非常に高いために熱可塑性樹脂の一般的な加工法である射出成形が適用できず、加工自由度が低いことが課題となっている。

そこで、高周波部品向け射出成形用 COP として開発した ZEONEX[®] RS420 は、熔融成形が可能で加工自由度が高いことが特徴である。また、COP の特長である低誘電率、低誘電正接、低吸水を保ちつつ、高周波用部品向け材料として実用可能なめっき密着力が得られるように配合設計された材料である。

また非晶性樹脂のため、誘電率の異方性がないことも大きな特長となっている⁷⁾。

Table 1 に、「ZEONEX[®] RS420」の一般特性を示す。

3.2 電気特性

Fig. 6 に各種プラスチックの電気特性を示す。LCR メーターを用い 1 MHz での誘電正接と誘電率を求めた (ASTM-D150 に準拠)。高周波部品向け射出成形用 COP は PTFE に近い低誘電正接と低誘電率を示すことがわかる。

さらにトリプレート線路共振器法によって 1~25 GHz 高周波領域での誘電正接を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 には比較として、PTF およびスチレン系ポリマーの値も示す。高周波部品向け射出成形用 COP は、高周波領域でも低誘電正接性を示し、周波数依存性も PTFE 並みと

Table 1. General properties of ZEONEX[®] RS420

Properties	Unit	Test Method	Condition	ZEONEX [®] RS420
Density	g/cm ³	ASTMD792	—	1.01
Water Absorption	%	ASTM D570	—	<0.01
Light Transmittance	%	ASTM D1003	3 mm Thickness	Opaque White
Glass Transition Temperature	°C	DSC	—	136
Heat Distortion Temperature	°C	ISO75	1.80 Mpa Nonannealing	110
Linear Expansion Coefficient	cm/cm°C	ASTM D696	—	7×10^{-5}
Melt Flow Index	g/10 min	JIS K6719	280°C 21.18 N	7
Flexural Modulus	MPa	ISO178	—	1,600
Flexural Strength	MPa	ISO178	—	64
Tensile Modulus	MPa	ISO527	—	1,700
Tensile Strength	MPa	ISO527	—	45
Tensile Elongation	%	ISO527	—	135
Izod Impact	J/m	ASTM D256	3.2 mm Unnotched	510
Pencil Hardness	—	JIS K5401	—	B
Volume Resistivity	Ωcm	ASTM D257	—	>10 ¹⁶
Dielectric Strength	kV/mm	ASTM D149	1 mm	40
Dielectric Constant	—	ASTM D150	1 MHz	2.3
Dissipation Factor	—	ASTM D150	1 MHz	0.0002
Flame Rating	—	UL94	—	94 HB
Main Application	—	—	—	Connector Antenna

Fig. 6 Electric properties of plastics

Fig. 7 Dissipation factors of plastics in high frequency region

Fig. 8 Application example of ZEONEX® RS420 (connector)

非常に小さいことがわかる。

また、電気特性の温度依存性や耐湿試験前後での変化も少ないことが確認できている。上記を含めて、高周波部品向け射出成形用 COP が電気特性に優れるのは、極性置換基を持たず分子内の電荷の偏りが小さいことや、吸水による水分の影響を受けないことが起因していると考えられる。

3.3 用途展開

高周波部品向け射出成形用 COP は、携帯電話などのモバイル通信端末のアンテナ基板やコネクタ部品などに実用化されており、今後はミリ波デバイスなどへの展開が期待されている。

4. 最近のトピックス

4.1 耐熱性 COP の開発

従来、電子回路などの基板に電子部品を接合するために、鉛と錫の合金であるはんだが使用されていた。しかし、鉛は人体に有害であり、また廃棄物としての自然環境に対する悪影響も懸念されたため、自動車分野や電子・電気分野を中心に鉛を含まない鉛フリーはんだの普及が進められている。鉛フリーはんだは、一般的な鉛はんだと比べて融点が 20~30℃ 高く、260℃ 前後でのリフローはんだ付け工程が必要となる。そのため、樹脂を含む周辺部材にも高い耐熱性が求められる。このような環境下に耐えられる熱可塑性樹脂としては、液晶ポリマー (LCP)、ポリフタルアミド (PPA)、ポリフェニレンサルファイド (PPS) などといった耐熱性に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックに限られている。しかし、これら耐熱性に優れた材料は、加工性が悪い、リフローはんだ付け工程中に色調が低下する、といった課題を抱えている⁸⁾。

当社では、独自の分子設計を行うことにより、COP が本来有する低吸水性、低誘電正接の電気特性などを保持し、耐熱性を付与した新しい材料の開発にも取り組んでいる。重合における規則性の制御を行うことで、260℃ 以上の融点をもち、耐リフロー性を有する耐熱性 COP の設計に成功した。本耐熱性 COP は、実装でリフロー工程を有する、LED

Fig. 9 Light Reflectance of Heat Resistant COP (under development)

Fig. 10 Dissipation factor of Heat Resistant COP (under development)

リフレクタ用材料や高周波アンテナ基板用材料などへの用途展開を検討している。耐熱性 COP は、高温環境下においても変色せず高い反射率を維持することを特長としており (Fig. 9), また、他のスーパーエンジニアリングプラスチックに比べて、低い誘電正接を有している (Fig. 10)。

5. おわりに

以上、COP の電気・電子分野への適用を中心に、その新たな展開について説明した。

COP フィルムの表面を UV 処理することで、非極性な COP と銅めっき層との密着性を十分に改善した。この技術により、COP をフレキシブルプリント配線板に適用することが可能となった。

また、高周波部品向け射出成形用 COP は、低誘電特性、低吸水性といった COP の特長を維持したままめっき密着力を向上させた材料である。フッ素樹脂同などの電気特性を有する加工特性の優れた材料であり、これまでにない新たな電子部品設計や省エネルギー機器の設計に貢献できると考える。

COP は、その優れた特長を活かして、従来の光学分野だけでなく電気・電子分野などさまざまな用途に展開されている。しかし、いずれの分野においても技術の進化は目まぐるしく、材料に求められる要求ハードルも日々高まっており、市場ニーズを的確に捉えた材料開発が益々必要になってくる。今回紹介したように、COP は、それら市場ニーズに応え得る潜在能力を十分に秘めた材料である。今後も研究開発を進めることで、COP の新たな特長が引き出され、市場ニーズに応え続ける材料となることを期待する。

(2013.6.7- 受理)

文 献

- 1) 小原禎二：“工業材料としてのポリマー,” 高分子, Vol. **57**, No. 8, pp. 613–616, 2008
- 2) 勝亦 徹：“2009 年日本プラスチック産業の展望,” プラスチックス, Vol. **60**, No. 1, pp. 73–76, 2009
- 3) 熊沢英明：“拡大する光学部品の市場と技術動向,” プラスチックエージ, Vol. **53**, No. 5, pp. 87–90, 2007
- 4) 本間精一：“新・社会人のための「高機能」プラスチック材料入門,” プラスチックエージ, Vol. **55**, No. 5, pp. 104–109, 2009

- 5) 西村宜幸, 新城沙耶加, 馬場邦人, 渡辺充広, 本間英夫：“UV 改質処理を用いたシクロオレフィンポリマーフィルム上へのメタライジング,” 2010 年エレクトロニクス実装学会講演大会 11A-18
- 6) 和田山修平, 小林禱夫, 馬 哲旺：“シクロオレフィンポリマー基板のマイクロ波・ミリ波特性測定,” 2010 年エレクトロニクス実装学会講演大会 11B-16
- 7) 蓮池健一, 川端広一, 加藤正之, 小林禱夫：“コンポジット共振器を用いたデュアルバンド帯域通過フィルターその 2,” 電子情報通信学会総合大会講演論文集, CS-3-2, 2006
- 8) 仲田一尋：“2012 年プラスチック産業の展望,” プラスチックス, Vol. **63**, No. 1, pp. 73–78, 2012

著者紹介

宮澤慎介（みやざわ しんすけ）
2007 年 4 月 日本ゼオン（株）入社
現在 高機能樹脂研究所 研究員