エポキシ樹脂積層板のスルホン化を利用するダイレクトプレーティング

縄舟 秀美*, 松本 康宏*, 久後 行平*, 水本 省三*, 清田 優**, 今成 眞明**

Direct Plating by Using Sulfonation of Epoxy Resin Laminate

Hidemi NAWAFUNE*, Yasuhiro MATSUMOTO*, Kohei KUGO*, Shozo MIZUMOTO*, Masaru SEITA** and Masaaki IMANARI**

*甲南大学理学部 (〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1)

**日本リーロナール株式会社 (〒330 埼玉県大宮市吉野町2-269-4)

*Faculty of Science, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

**LeaRonol Japan Inc. (2-269-4 Yoshino-cho, Ohmiya-shi, Saitama 330)

概要 エポキシ樹脂積層板の導電化に関する新規な方法について検討した。硫酸処理によりエポキシ樹脂積層板表面に、カチオン交換基であるスルホ基が導入された。硫酸濃度の増大に伴い吸着銅イオン量が増大し、60℃の14M硫酸に3min浸せきすることによりスルホン化したエポキシ樹脂積層板には135nmol/cm²の銅イオンが吸着した。還元処理後の皮膜の表面電気伝導率は、0.030 S/□ (表面電気抵抗率33Ω/□) であり、吸着銅イオン量から算出した膜厚は約10nmである。本プロセスは、新規なダイレクトプレーティング法として十分期待される。

Abstract

A new conducting method for an epoxy resin laminate was proposed in this paper. The sulfo group, as a cation exchange group, was introduced onto the epoxy resin laminate surface through sulfuric acid treatment. The amount of adsorbed copper ions increased with increasing sulfuric acid concentration, and was 135nmol/cm² for the sample treated with 14M sulfuric acid solution at 60 °C for three minutes. The thickness of the copper thin film formed after the reduction process was estimated to be 10nm. The conductivity of the sample was 0.030 S/□ (33Ω/□). This process should be expected for new direct metallization technology.

1. 緒言

不導体の導電化方法として工業化された無電解銅めっきが、プリント配線板のスルーホールめっきに適用されるようになって30年が経過している。無電解銅めっき浴は、銅塩、還元剤としてホルムアルデヒドおよび銅イオンの錯化剤などから構成されている。

近年、地球環境保護および作業環境の改善等が特に重視されるようになってきた。また、ロンドン条約批准により濃厚廃液、化学処理により発生するスラッジの海洋投入が厳しく規制されるようになってきた。これらの事情により、人体に有害なホルムアルデヒド、排水処理が難しい錯化剤を含む無電解銅めっきの使用が難しくなりつつある。また、無電解銅めっきには、環境問題の他に、コスト、生産性およびプロセス管理などの問題がある。

ダイレクトプレーティング法は、無電解銅めっきを用いずにスルーホール壁を導電化し、直接電気銅めっきを行う方法である。日本においても1990年頃から実用化されはじめ、環境対策、廃棄物処理費の低減、プロセス管理および自動化の容易さなどの観点から普及しつつある。現在までに、パラジウムースズコロイド系、有機パラジウム系、導

電性ポリマー系およびカーボン系により導電皮膜を形成するプロセスが研究開発されている¹⁾。いずれのプロセスにおいても、スルーホール内壁の樹脂およびガラスクロス表面に密着性、被覆性の優れためっきを行うための処理条件が工夫されている。特に、多層基板への適用において、内層銅箔との接合信頼性が問題となり、内層銅箔上への導電性付与剤の付着を防止したり、完全に除去する工程が必要不可欠である。しかし、現行の方法では内層銅箔との密着性、接合信頼性等の問題が完全には解決されていない。

本研究では、

- 1) エポキシ系樹脂積層板のスルホン化 (カチオン交換基の導入)
- 2) イオン交換反応による銅イオンの吸着
- 3) 吸着銅イオンの還元処理

のプロセスにより、エポキシ樹脂積層板上に導電性薄膜 (銅薄膜) を成膜する新規な方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 エポキシ樹脂積層板のスルホン化

使用した積層板は、主に松下電工製エポキシ樹脂積層板 R 1766であり、図1に示したTBPA (テトラブロムビスフェ

Fig.1 TBPA (tetrabromo bisphenol A) skeletal structure of epoxy resin

ノールA) 骨格構造を有している。表層の銅箔を溶解除去した積層板を、硫酸濃度(6~14M)および温度(30~70℃)の異なる硫酸水溶液に所定時間浸せき後、十分水洗し乾燥した。

積層板へのスルホ基の導入の確認は、Nicolet製フーリエ変換赤外分光装置Magna 750, Nic-Plan顕微システム(ATR Objective [Zinc selenide])を使用した。積算回数100回、分解能 4cm^{-1} 、検出器HgCdTe(MCT)において $2000\sim 700\text{cm}^{-1}$ 領域のATRスペクトルを測定した。R 1766積層板の他に、高耐熱性エポキシ樹脂積層板R 1766Tおよびエポキシ変性ポリイミド樹脂R 4785についても同様の検討を行った。

硫酸処理に伴うエポキシ樹脂積層板の表面形状の変化は、エリオニクス社製三次元表面形態測定装置により観察した。

2.2 銅イオンの吸着および還元処理

硫酸処理によりスルホ基を導入した積層板を水洗後、 0.05M CuSO_4 水溶液に3min浸せきし銅イオンを吸着させた。水洗後、銅イオンを吸着させた積層板を NaBH_4 水溶液に3min浸せきし、銅イオンを還元することにより積層板表面に銅薄膜を形成し導電性を付与させた。

積層板に吸着した銅イオンは5%硝酸で溶離し、原子吸光分析法により吸着銅イオン量を測定した。また、銅イオンを吸着後、還元処理した試料片を幅5mm、長さ30mmに切断し、中央部2mm幅を残し他は導電性塗料を塗布し、表面電気伝導率を測定した。

2.3 銅張多層積層板のスルーホールめっきへの適用

デスミア処理後、硫酸処理(14M H_2SO_4 , 3min)によりスルホ基を導入した銅張積層板(4層板、板厚1.6mm、穴径0.3および0.8mm)について、銅イオン吸着、吸着銅イオンの還元処理を施し、スルーホール内壁に銅の導電性薄膜を成膜した。この試料に、酸性硫酸銅浴からカソード電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で $25\mu\text{m}$ の電気銅めっきを行い、スルーホール壁のバックライト試験によりスルーホール欠損の有無を調べるとともに、内層銅箔との接合性を観察した。一部の試料については導電性薄膜を成膜後、積層板表面の銅回路を切断し、各スルーホールについて4端子法によりスルーホール抵抗値を測定した。

3. 結果と考察

3.1 積層板表面のスルホン化

図2にエポキシ樹脂積層板および14M 硫酸(60℃)に3min浸せき処理したエポキシ樹脂積層板表面のFTIR ATRスペクトルを示す。エポキシ樹脂には、ベンゼン環の $\text{C}=\text{C}$ 伸

Fig.2 FTIR ATR spectra of epoxy resin laminate surface

縮、 C-H 面外変角に由来する吸収帯が、それぞれ $1600\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 、 825cm^{-1} に観察される。 1232cm^{-1} と $1075\sim 1000\text{cm}^{-1}$ の吸収は、それぞれエーテル C-O の逆対称伸縮および対称収縮に由来している。

硫酸処理によりベンゼン環に由来する吸収ピークが減少し、 1207 および 1128cm^{-1} にスルホ基に由来すると考えられる吸収ピークが発現する。通常、スルホ基は、 1350 および 1160cm^{-1} 付近に SO_2 の逆対称および対称伸縮に基づく吸収ピークを示すが、図2の吸収ピークはいずれも低波数側に大きくシフトしている。これはスルホン酸が水和してスルホン酸オキソニウム塩($[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{RSO}_3]^-$)として存在することに起因している²⁾。

硫酸処理によりエポキシ樹脂積層板表面に容易にスルホ基が導入されることがわかったが、導入部位については明らかでない。図1のTBPA構造をもつエポキシ樹脂では、反応性基としてエポキシ基と2級水酸基が存在するが、硬化後のエポキシ樹脂には、エポキシ基の存在はきわめて少ないことが予測される。したがって、2級水酸基に対して $-\text{OSO}_3\text{H}$ の形でスルホ基が導入されるものと考えられる。また、エポキシ樹脂中には未反応基として副反応生成物のクロロヒドリン、クロロメチルエーテルおよび α -グリコール等が存在する³⁾。これらの化合物に存在する2級水酸基もスルホ基の導入の対象になる。2級水酸基の他に、ベンゼン環への導入も考慮する必要がある。特に難燃タイプのTBPAの場合、電子吸引性のきわめて強い臭素がベンゼン環に導入されているため、ベンゼン環における電子は臭素に引きつけられることになり、臭素化していないベンゼン環に比較して求核性の強いスルホ基の導入は容易である。

ちなみに、イオン交換樹脂に代表されるスチレンとジビニルベンゼンの共重合物の場合、100℃以上の濃硫酸によるスルホン化が必要である⁴⁾。

図3に未処理エポキシ樹脂積層板および14M硫酸（60℃）により6min処理した後のエポキシ樹脂積層板表面の表面形態を示す。未処理エポキシ樹脂積層板表面は、銅箔裏面に形成されたアンカー用の粗化面が転写されており、ラフネスが大きく、平均粗さが3.4μm、最大高さが6.2μmである。一方、硫酸処理後の表面は未処理面に比較して平滑化されており、平均粗さが2.9μm、最大高さが4.9μmであり、特に突起部の溶解が顕著である。このように、硫酸処理によりエポキシ樹脂積層板表面はスルホン化され、同時に溶解が起こっていることがわかった。スルホン化に伴う溶解は、スルーホールめっきのみを対象とする場合はさほど問題はないと考えられるが、本法により積層板表面に銅回路をbuild upする場合には、銅回路と積層板との密着力が問題となることが予想され、積層板表面の溶解を生じないスル

ホン化の条件を検討する必要がある。

このように、エポキシ樹脂積層板を硫酸で処理することにより、カチオン交換基であるスルホ基が容易に導入されることがわかった。エポキシ変性ポリイミド樹脂積層板については同条件の硫酸処理で、高耐熱性エポキシ樹脂積層板についてはより過酷な硫酸処理条件において、スルホ基の導入を確認した。

3.2 銅イオンの吸着および還元処理

濃度の異なる硫酸（60℃）に3min浸せきすることによりスルホ基を導入したエポキシ樹脂積層板を、0.05M CuSO₄水溶液に3min浸せきし銅イオンを吸着させた。銅イオンのエポキシ樹脂表面への吸着反応は、次式のように、銅イオンが樹脂表面のスルホ基の水素イオンとイオン交換する反応であり、pHが高くなるに伴い銅イオンの吸着量が増大する。

水洗後、吸着した銅イオンを5%硝酸で溶離し、吸着銅

Fig.3 Surface morphology of epoxy resin laminate

イオン量を原子吸光分析法により測定した結果を図4に示す。硫酸濃度の増大に伴い吸着銅イオン量が指数関数的に増大し、14M硫酸で処理した場合に135nmol/cm²の銅イオンが吸着していた。銅の格子定数が0.362nmであることから、還元処理後の樹脂には平均して厚さ10nmの銅薄膜が形成されていることになる。

14M硫酸（60℃）に3min浸せきしスルホ基を導入したエポキシ樹脂積層板を、0.05M CuSO₄水溶液に3min浸せきし銅イオンを吸着後、濃度の異なるNaBH₄水溶液により還元処理した試料片の表面電気伝導率を測定した結果を図5に示す。試料片の表面電気伝導率は、NaBH₄濃度が0.04Mに

Fig.4 Changes in adsorbed copper ions and sulfo group on epoxy resin laminate with sulfuric acid treatment at 60 °C for 3min

Fig.5 Relation between concentration of sodium tetrahydroborate and surface electric conductivity of epoxy resin laminate treated with reducing process at room temperature for 3min

おいて極大値（0.030S／□，33Ω／□）を示し、還元処理後の表面は金属銅光沢を呈し、金属銅薄膜が均一に形成されていることがわかった。表面電気伝導率は [NaBH₄]⁻²に比例して低下し、還元剤濃度が高い場合の皮膜は黒色粒状を呈していた。このことは、還元処理後の皮膜の性状が、還元反応の速度に依存していることを示唆している。

本法では、最終的に樹脂表面に金属銅の薄膜を形成することにより、導電性を付与することになる。金属銅の単原子膜（厚さ0.25nm）の表面電気抵抗率はわずかに68Ω／□にすぎず、厚い導電性皮膜を形成する必要がないことから、導電性皮膜の厚さの増大に伴う層間はく離およびこれに起因する、密着性の劣化の問題も少ないものと考えられる。

3.3 多層プリント配線板への適用例

デスマア処理後、硫酸処理によりスルホ基を導入した銅張積層板（4層板、板厚1.6mm、穴径0.3および0.8mm、FR-4）について、銅イオン吸着、吸着銅イオンの還元処理を行い、スルーホール内壁に金属銅の導電性薄膜を成膜後、各スルーホール（穴径0.3mm）について、スルーホール抵抗値を測定し度数分布を求めた結果を図6に示す。スルーホール抵抗値は、100Ω以下の値に約60％が分布し、この他に160Ω、280Ω付近に小さな分布が認められる。このようなスルーホール抵抗値の分布は、エポキシ樹脂基板に組み込まれたガラスクロスの分布が関係しているものと考えられる。本法のスルーホール抵抗値は、他の導電性皮膜に比較してきわめて小さい。

銅薄膜を成膜後の試料および酸性硫酸銅浴からカソード電流密度2A/dm²において電気銅めっき後の試料について、スルーホール内のバックライト試験を行った結果を図7に

Fig.6 Distribution of through hole (D=0.3mm) resistance

Fig.7 Back light micrographs of through hole

Fig.8 Composition plane of inner copper film and copper plating film

示す。本法ではエポキシ樹脂部にスルホ基が導入され、銅イオンの吸着および還元処理により導電性薄膜が成膜される。しかし、ガラスクロス部には銅薄膜が成膜されず、図7からも明らかなようにガラスクロス部からの光の漏洩が認められる。15minの銅めっき後においてもスルーホール欠損が認められ、60minの銅めっき後（めっき厚さ $25\mu\text{m}$ ）に銅めっきの成長に伴う欠損部の隠蔽により、スルーホール欠損が認められなくなった。ガラスクロス部の銅めっき厚さが薄いことは、はんだ処理等の熱処理工程における積層板の膨張に伴いバレルクラックを生じる可能性がある。このことから、本法をガラスエポキシ樹脂積層板に適用する場合には、シランカップリング等のガラスクロス部の表面処理が必要になる。しかし、図8に示したスルーホール部の断面写真からも明らかなように、本法では内層銅箔と電気銅めっきとの間に銅-銅接合が得られることから、内層銅箔と電気銅めっきとの界面にデマケーションラインは認められず、十分な接続信頼性を確保できるものと考えられる。

4. 結 論

エポキシ系樹脂積層板のスルホン化（カチオン交換基の導入）、イオン交換反応による銅イオンの吸着、吸着銅イオンの還元処理より成るプロセスにより、樹脂積層板表面に導電性薄膜（銅薄膜）を形成する新規な方法について検

討し、以下の結論を得た。

1) 硫酸処理により、エポキシ樹脂積層板表面に容易にスルホ基が導入されることをFTIR ATR法により確認した。

2) スルホン化したエポキシ樹脂積層板を、硫酸銅水溶液に浸せきすることにより、イオン交換反応により銅イオンが吸着された。吸着銅イオンは、水素化ホウ素ナトリウム水溶液により還元され、金属銅の薄膜が形成された。

3) 最適条件下に形成された銅薄膜の表面電気伝導率は、 $0.030\text{S}/\square$ （表面電気抵抗率 $33\Omega/\square$ ）であり、酸性硫酸銅浴からの直接電気銅めっきが可能であった。吸着銅イオン量から算出した膜厚は約10nmである。

4) 本法を多層基板のスルーホールめっきに適用した結果、ガラスクロス部への導電性膜の形成に問題があることがわかった。しかし、内層銅箔とめっき皮膜との間には銅-銅接合が得られ、デマケーションラインは認められなかった。

本法は、内層銅箔との接合信頼性が重視される多層基板のダイレクトプレーティングへの適用が十分期待される。また、素材表面へのイオン交換基の導入、金属イオンの吸着、金属イオンの金属・酸化物・硫化物等への変換プロセスは、エポキシ系樹脂表面への銅薄膜の成膜に限らず、素材と薄膜の組み合わせにより多くの用途展開が期待される。

(1995.5.22－受理 1995.6.15－再受理)

文 献

- 1) 豊永 実：“ダイレクトプレーティング”，サーキットテクノロジー，**8**(1)，47(1993)
- 2) R.Silversein, G.Bassler, T.Morrill（荒木，益子，山本訳）：“有機化合物のスペクトルによる同定法”，東京化学同人，1992
- 3) 国武憂璽：“積層板用樹脂”，サーキットテクノロジー，**8**(1)，60(1993)
- 4) Y.Utsunomiya, H.Kuyama：“The Sulfonation of Crosslinked Polystyrene Copolymerized with Polar Vinyl Compounds”，Bull. Chem. Soc. Japan，**41**，1726(1968)