“ビルドアップ法プリント配線板”の製造を目的とした 塗布型エポキシ樹脂のスルホン化を利用する ダイレクトプレーティング

清田 優*, 今成 眞明*, 新居 啓二**, 縄舟 秀美***, 松本 康宏***, 水本 省三***

Direct Metallization Using Sulfonation of Coat-Type Epoxy Resin for Manufacture of Printed Wiring Board by “Build up Process”

Masaru SEITA*, Masaaki IMANARI*, Keiji ARAI**, Hidemi NAWAFUNE***,
Yasuhiro MATUMOTO*** and Shozo MIZUMOTO***

*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）

**富士通株式会社（〒674 兵庫県明石市大久保町西脇64）

***甲南大学理学部（〒658 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1）

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

**Fujitsu Limited (64 Nishiwaki, Ohkubo-cho, Akashi-shi, Hyogo 674)

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

概要 ビルドアップ法プリント配線板の製造を目的とした、塗布型エポキシ樹脂のスルホン化を利用する、新規なダイレクトプレーティング法について検討した。液状エポキシ樹脂は、仮硬化後、 $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ 水溶液により粗面化が可能であった。硫酸処理によりエポキシ樹脂表面に、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15 min浸せきすることにより、スルホン化したエポキシ樹脂表面には1300 nmol/cm²の銅イオンが吸着した。還元処理により形成された銅薄膜の表面電気伝導率は、0.1S/□以上（表面電気抵抗率 10Ω/□以下）であり、吸着銅イオン量から算出した膜厚は約90 nmである。電気銅めっき後の銅皮膜と樹脂との接合強度が1 kgf/cmに達したことから、本プロセスはビルドアップ法プリント配線板の新規な作製方法として十分期待される。

Abstract

A new direct metallization method of an coat-type epoxy resin for manufacture of printed wiring board by build up process was proposed in this paper. The virtual settled epoxy resin surface was roughened with the $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ mixed solution treatment. The sulfo group, as a cation exchange group, was introduced onto the epoxy resin surface through sulfuric acid treatment. The amount of adsorbed copper ions increased with increasing sulfuric acid concentration, and was 1300 nmol/cm² for the sample treated with 14M H_2SO_4 solution at 60 °C for 15 min. The thickness of the copper thin film formed after the reduction process was estimated to be 90nm. The conductivity of the copper thin film was over 0.1S/□(below 10 Ω/□). The value of the peel strength between electrodeposited copper film and roughened resin surface was reached to be 1 kgf/cm. This process should be expected for new direct metallization technology for manufacture of printed wiring board by build up process.

Key Words : Build up Process, Direct Metallization, Coat-Type Epoxy Resin, Surface Modification, Conductive Copper Thin Film

1. 緒 言

ビルドアップ法プリント配線板は、既存のプリント配線板材料および設備を使用し低コスト化を図るとともに、高い表層配線密度を利用し半導体チップを直接フリップチップ実装することが可能である。特に、小型コンピュータに適した高密度・低コスト実装にきわめて有効な方法である。図1に示す表面実装用のビルドアップ法プリント配線板の基本構造からも明らかなように、スルーホールによる配線の疎外がなく、高い表層配線密度により高密度表面実装が可能である。また、配線がモールドされることにより信頼性が高く、信号層が電源層に挟まれているため電磁放

射に対するシールド効果がある。さらに、絶縁層、導体層を薄くすることが可能である¹⁾。通常、基板にはガラスエポキシ樹脂積層板が使用されており、エポキシ樹脂を塗布することにより絶縁層が形成され、銅めっきにより導体層が形成されて逐次積層される。エポキシ樹脂層にあげられ

Fig.1 Schematic diagram of printed wiring board by build up process for surface mounting

た微小径のバイアホールにより、信号層間の電氣的接続がなされる。現在、この方法では、エポキシ樹脂上への銅めっきは、従来法による触媒付与→無電解銅めっき→電気銅めっきのプロセス、またはアディティブ法による無電解銅めっきのプロセスが採用されている。

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り、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や、排水処理が難しい錯化剤を含む無電解銅めっきの使用は次第に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点で問題がある。

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樹脂表面を導電化し、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始め、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²⁾。現行のダイレクトプレーティング法の対象は主にスルーホール部の導電化処理であり、ビルドアップ法プリント配線板の製造に適用する場合には、樹脂層と銅回路との接合強度および必要な銅回路部以外に形成された導電皮膜の除去が問題となる。

本研究では、

- 1) ガラスエポキシ樹脂積層板上への液状エポキシ樹脂の塗布、および硬化による絶縁層の形成
- 2) エポキシ樹脂表面の粗面化 (Peel強度の向上)
- 3) エポキシ樹脂表面の硫酸処理によるスルホ基の導入 (樹脂表面のスルホン化によるカチオン交換基の導入)
- 4) イオン交換反応による銅イオンの吸着
- 5) 吸着銅イオンの還元処理 (導電性薄膜の形成)
- 6) 電気銅めっき

のプロセスによるダイレクトプレーティング法により、ビルドアップ法プリント配線板を作製する新規な方法に関する基礎的検討を行った。

2. 実験方法

2.1 塗布型エポキシ樹脂の粗面化およびスルホン化

液状エポキシ樹脂 (アサヒ化学研究所製) をガラスエポキシ樹脂積層板上に約100 μ mの厚さに塗布し、恒温器中で硬化 (130, 140, 150 $^{\circ}$ C, 1h) したものを試料として使用した。

Fig.2 TBPA (tetrabromo bisphenol A) skeletal structure of epoxy resin

この樹脂は、図2に示すテトラブロムビスフェノールA (TBPA)骨格構造を有している。

ビルドアップ法プリント配線板の製造においては、樹脂層と表層銅回路の接合強度が重要視される。試料表面の粗面化については、KMnO₄/NaOH水溶液により化学的にエッチングする方法を検討した。ただし、完全硬化 (150 $^{\circ}$ C, 1h)後の試料では、粗面化が困難であったことから、130および140 $^{\circ}$ Cにおいて1h仮硬化後の試料を、KMnO₄/NaOH水溶液によりエッチング処理後、完全硬化する方法を採用した。

粗面化ののち完全硬化した試料を、硫酸濃度 (6~14 M) および温度 (30~70 $^{\circ}$ C) 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。試料表面へのスルホ基の導入の確認には、Nicolet 製フーリエ変換赤外分光装置 Magna 750, 赤外顕微システム Nic-Plan (ATR Objective [Zinc selenide])を使用した。積算回数100回、分解能 4 cm⁻¹, 検出器HgCdTe(MCT) において2000~650 cm⁻¹領域のATRスペクトルを測定した。

KMnO₄/NaOH処理に伴うエポキシ樹脂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・還元およびPeel強度

粗面化後、硫酸処理によりスルホ基を導入した試料を水洗し、0.05M CuSO₄ 水溶液に3 min 浸せきして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NaBH₄水溶液に30min浸せきし、銅イオンを還元することにより金属銅薄膜を形成させ導電性を付与した。銅薄膜の表面電気伝導率は、マルチメータにより測定した。

イオン交換反応により樹脂表面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単位表面積あたりの吸着銅イオン量を測定した。また、還元処理により銅薄膜を形成させた試料に、30 μ mの厚さの電気銅めっきを行い、幅1 cmのスリットを入れ荷重測定器 (アイコーエンジニアリング製、引張速度 1 cm/min) により90 $^{\circ}$ Peel強度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 エポキシ樹脂の粗面化およびスルホン化

仮硬化 (130 $^{\circ}$ C, 1 h) した試料を0.2M KMnO₄/4M NaOH水溶液 (100 $^{\circ}$ C) に20 min浸せき後の、樹脂表面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。仮硬化後の試料は、KMnO₄/NaOH処理により粗面化が可能であり、導電性薄膜および電気銅めっき皮膜のアンカー効果が期待される。

Fig.3 Surface morphology of virtual setting epoxy resin after 0.2M KMnO_4 /4M NaOH treatment at 100°C for 20 min

図4に粗面化後、14M 硫酸(60°C)に15 min浸せきすることにより、スルホン化した試料表面のFTIR ATRスペクトルを示す。エポキシ樹脂には、ベンゼン環のC=C伸縮振動、C-H 面外変角振動に由来する吸収帯が、それぞれ1600~1500 cm^{-1} 、820 cm^{-1} 付近に観察される。1234 cm^{-1} と1075~1000 cm^{-1} 付近の吸収は、それぞれエーテルνC-Oの逆対称伸縮振動および対称収縮振動に由来している。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、1219 cm^{-1} 付近にスルホ基が水和してスルホン酸オキシニウム塩($[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{RSO}_3]^-$)として存在することに起因する吸収ピークが発現する³⁾。

硫酸処理によりエポキシ樹脂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。硬化後のエ

Fig.4 FTIR ATR spectra of epoxy resin surface modified with 14M sulfuric acid

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ことから、最もスルホ基が導入されやすい部位は2級水酸基であり、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ の形でスルホ基が容易に導入されるものと考えられる。次いでベンゼン環のスルホン化が考えられる。図4に示したFTIR ATRスペクトルからも明らかなように、硫酸処理によりベンゼン環のC=C伸縮振動、C-H 面外変角振動に由来する吸収が弱くなっていることから、ベンゼン環への導入についても考慮する必要がある⁴⁾。

以上の結果より、仮硬化後のエポキシ樹脂は、 KMnO_4 /NaOH処理により粗面化が可能であり、硫酸処理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。

3.2 銅イオンの吸着・還元(導電性薄膜の形成)

仮硬化(130°C, 1h)後、0.2M KMnO_4 /4M NaOH 水溶液(100°C, 20min)により粗面化した試料を、濃度の異なる硫酸(60°C)に所定時間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を、0.05M CuSO_4 水溶液に3 min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、物理的吸着に比較してその吸着力はきわめて強い。

水洗後、吸着した銅イオンを5%硝酸で溶離し、吸着銅イオン量を原子吸光分析法により測定した結果を図5に示す。硫酸濃度の増大に伴い吸着銅イオン量が急激に増大し、14M硫酸で処理した場合に1300 nmol/ cm^2 の銅イオンが吸着していた。すなわち、2 molのスルホ基に1 molの銅イオンが吸着されることから、吸着銅イオン量の2倍のスルホ基が導入されていることになる。また、銅の格子定数が0.362 nmであることから、還元処理後の樹脂には平均して厚さ90 nmの銅薄膜が形成される可能性がある。

14M硫酸によるスルホン化における、処理温度および処

Fig.5 Effect of sulfuric acid concentration on amount of adsorbed copper ions and sulfo group on epoxy resin surface (60°C, 15 min)

Fig.6 Effect of temperature on amount of adsorbed copper ions and sulfo group on epoxy resin surface (14M sulfuric acid, 15 min)

Fig.7 Effect of treatment time on amount of adsorbed copper ions and sulfo group on epoxy resin surface (14M sulfuric acid, 60°C)

処理時間の影響を図6および図7に示す。スルホン化に及ぼす処理温度および処理時間の影響は、上述の硫酸濃度の影響ほど大きくはないが、処理時間および処理温度の増大に伴う、吸着銅イオン量（導入スルホ基量）の増大が認められた。

仮硬化 (130°C, 1h) → 粗面化 (0.2M KMnO_4 /4M NaOH, 100°C, 20min) → 完全硬化 (150°C, 1h) → スルホン化 (14M 硫酸, 60°C, 15 min) → 銅イオン吸着 (0.05M CuSO_4 , 3 min) の工程により作製した試料を、濃度の異なる NaBH_4 水溶液 (25°C) に 30 min 浸せし、吸着銅イオンを還元することにより銅薄膜を形成した。形成された銅薄膜の表面電気伝導率を測定した結果を図8に示す。0.01~0.05M NaBH_4 の濃度領域において還元生成した銅薄膜の表面電気伝導率は、0.1 S/□以上 (10Ω/□以下) の値を示し、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。 NaBH_4 濃度が高い場合に形成された銅薄膜の表面電気伝導率は、低い値を示し、銅薄膜は黒色粒状を呈していた。このことは、還元処理後の銅薄膜の性状が、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

Fig.8 Relation between concentration of sodium tetrahydroborate and surface electric conductivity of epoxy resin surface treated with reducing process at 25°C for 30 min

ことにより、導電性を付与することになる。金属銅薄膜の表面電気伝導率は厚さ 0.25 nm (単原子層相当) で 0.015 S/□であり、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の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。また、現行のダイレクトプレーティング法を、ビルドアップ法プリント配線板の製造に適用する場合に問題となる、必要な銅回路部以外に形成された導電皮膜の除去についても、本法では導電皮膜が銅薄膜であることから、従来から使用されている銅のエッチング剤および処理工程が適用できる。

3.3 粗面化条件とPeel強度の関係

樹脂絶縁層と銅回路との接合強度は、ビルドアップ法プリント配線板の製造において技術的に重要なポイントである。硬化条件を変化させて作製したエポキシ樹脂層を、NaOH濃度の異なる 0.2M KMnO_4 /NaOH水溶液 (100°C) に所定時間浸せしめることにより粗面化し、3.2に示した方法により銅薄膜を成膜した試料に、酸性硫酸銅浴からカソード電流密度 2 A/dm² において厚さ 30 μm の直接電気銅めっきを施した。銅皮膜に、幅 1 cm の素地に達するスリットを入れ、90° Peel強度を測定した結果を図9に示す。0.2M KMnO_4 /4M NaOH 水溶液 (100°C) により粗面化した場合、130および140°Cで仮硬化した試料では、処理時間の増大に伴うPeel強度の増大が認められ、処理時間 20 min において極大値を示し、その後、低下する傾向が認められた。特に130°Cで仮硬化した試料では、20 minの粗面化においてPeel強度は 1 kgf/cmに達した。しかし、150°Cで完全硬化した試料では、 KMnO_4 処理に伴う粗面化がほとんど認められず、Peel強度はきわめて小さな値を示した。また、NaOH濃度のPeel強度に及ぼす影響においても、NaOH濃度 4 MにPeel強度の極大が認められた。これらの結果は、Peel強度が粗面化後のエポキシ樹脂の表面形態に依存していることを示唆している。

130°Cで仮硬化し、0.2M KMnO_4 /4M NaOH水溶液

Fig.9 Relation between roughing condition and peel strength

(100°C)により粗面化したエポキシ樹脂表面の走査型電子顕微鏡写真, およびエリオニクス社製三次元表面形態測定装置により測定した断面形態を, 図10に示す。処理時間の増大に伴い粗面化が進行し, 最大高さ R_{max} , 十点平均粗さ R_z および中心線平均粗さ R_a がいずれも増大し, 処理時間20minにおいて極大値を示し, その後小さくなる傾向が認められた。図11にPeel強度と表面粗さとの関係を示した。

Fig.11 Relation between surface roughness and peel strength

Fig.10 Changes in surface morphology of epoxy resin with roughing

粗面化後のエポキシ樹脂の表面形態とPeel強度の間に強い相関が認められ、 $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ 処理の初期にはエポキシ樹脂の局所的な溶解に伴う粗面化が進行し、Peel強度が極大値を示した後、凸部の溶解に伴う平滑化が生じPeel強度が低下することを示唆している。

液状エポキシ樹脂は仮硬化後、 $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ 処理することにより粗面化され、好適条件下において銅皮膜のPeel強度が1 kgf/cmに達することが明らかになった。上述の結果は、塗布型エポキシ樹脂のスルホン化を利用するダイレクトプレーティング法が、ビルドアップ法プリント配線板の作製に適用可能であることを示唆している。

4. 結 論

ビルドアップ法プリント配線板の製造を目的とし、塗布型エポキシ系樹脂の粗面化、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、樹脂層表面に導電性薄膜（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) 液状エポキシ樹脂は、仮硬化後、 $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ 水溶液に浸せきすることにより粗面化された。
- 2) 硫酸処理により、エポキシ樹脂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。
- 3) スルホン化したエポキシ樹脂を、硫酸銅水溶液に浸せきすることにより、樹脂表面に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、 NaBH_4 水溶液により還元され、金属銅の薄膜が形成された。
- 4) 最適条件下に形成された銅薄膜の表面電気伝導率は、 $0.1\text{S}/\square$ 以上（表面電気抵抗率 $10\Omega/\square$ 以下）であ

り、酸性硫酸銅浴からの直接電気銅めっきが十分可能であった。この場合、吸着銅イオン量から算出した銅膜厚は約90nmである。

- 5) 液状エポキシ樹脂を仮硬化(130℃, 1h)後、0.2M $\text{KMnO}_4/4\text{M NaOH}$ 水溶液(100℃, 20min)で粗面化した試料では、銅薄膜・電気銅めっき皮膜のPeel強度は1 kgf/cm に達した。

本法は、絶縁樹脂層と銅回路との接合強度、および必要な銅回路部以外に形成された導電皮膜の除去が重要視される、ビルドアップ法プリント配線板の作製への適用が十分期待される。

謝 辞

三次元表面形態の測定にご協力いただいた大阪府立産業技術総合研究所・横井昌幸博士、森河 務博士に深く感謝の意を表する。

(1996.2.1-受理 1996.3.7-再受理)

文 献

- 1) 塚田 裕：“表層プリント配線板[SLC]とフリップチップ実装技術”，表面実装技術，**1991**，No.10, 28 (1991).
- 2) 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**，47 (1993).
- 3) 縄舟秀美，松本康宏，久後行平，水本省三，清田 優，今成真明：“エポキシ樹脂のスルホン化を利用するダイレクトプレーティング”，回路実装学会誌，**10**, 457 (1995).
- 4) 久後行平，渡辺英司，西野 潤，縄舟秀美，西尾悦男：“エポキシ樹脂のスルホン化”，高分子学会予稿集，**44**，No.11, 2732 (1995).