シクロオレフィンポリマーへの平滑回路形成

渡辺 充広*, 松井 貴一**, 杉本 将治***, 本間 英夫****

Smooth Circuit Formation on Cycloolefin Polymers

Mitsuhiro WATANABE*, Kiichi MATSUI**, Masaharu SUGIMOTO*** and Hideo HONMA****

*株式会社関東学院大学表面工学研究所 (〒239-0806 神奈川県横浜須賀野市池田町4-4-1)

**関東学院大学大学院 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

***関東学院大学工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

*Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute (4-4-1 Ikeda-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0806)

**Graduate School, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuura-Higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

***Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuura-Higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Abstract

Recently, low dielectric material has been commonly used as printed circuit board material, to improve the performance and efficiency of electronic equipment. PTFE(Polytetrafluoroethylene) is one of the candidates for such Low-k material. Conventionally, a complicated etched surface has to be created by a strong etching media in order to achieve a good adhesion between the deposited metal and substrate. However, this complicated etched surface becomes a problem due to transmission loss through the skin effect. We therefore looked at a Cycloolefin Polymer (COP) that has an electric characteristic equal to PTFE. Return-to-zero (Rz) obtained a reformed surface with a low degree of roughness (about $1.0\mu\text{m}$) by irradiating the COP with ultraviolet light for 10 minutes. With the use of a hypophosphorous acid type bath for electroless Cu plating, peel strength was 0.8 kNm^{-1} . A circuit with a comb type pattern was formed by a subtractive process. An initial insulation resistance was measured on the comb type pattern (the width of the circuit and the interval of pattern were $50\mu\text{m}$) with 100V impressed voltage and was shown to have a high enough value ($1.7\times 10^{13}\Omega$).

Key Words: Cycloolefin Polymers, Low-k Material, UV Irradiation

1. 緒 言

近年、電子機器の高機能化・高性能化に伴い、信号処理速度の高速化が重要な課題の1つとなっている。通信分野においては多くの情報を送受信するため、GHz帯の高周波が利用されている。一方、プリント配線板においては、信号伝播速度の高速化・高周波化に対応するため、配線板材料の特性として低誘電率、低誘電損失（低 $\tan\delta$ ）、耐熱性および低吸湿性などが求められている。このような特性をもつ代表的な材料としてフッ素材料であるポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）が用いられている。このPTFEに導体層を形成する場合には、一般的に金属ナトリウムを用いた表面処理が行われている¹⁾。しかしながら、この手法で得られた改質表面は非常に粗雑であり、めっきを成膜しても十分な密着性は得られにくい。さらに、この処理においては洗浄などの工程で有機溶剤が必要となるため、作業や環境への悪影響が問題となる。

そこで、われわれはPTFEと同等な電気特性(Table 1)^{2,3)}をもつシクロオレフィンポリマー（以下、COP）に着目した。COPはシクロオレフィン類をモノマーとして合成される主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーである。工業的には、シクロオレフィン類の中でも反応性に優れているノルボルネン類が主に用いられている(Fig. 1)。ノルボルネン類モノマーの重合反応としては、開環メタセシス重合⁴⁾、付加重合および他のオレフィン類との付加共重合などが一般的であり、開環メタセシス重合によるポリマーおよび α -オレフィンとの付加共重合によるポリマーが実用化されている⁵⁾。この材料へ導体層を形成する場合には、COPに粗化処理を施した銅箔を熱プレスなどにより接着した後、銅箔をエッチング加工して行う。もしくは、樹脂表面を強力な酸化剤や有機溶媒などにより粗化処理後、無電解めっき、電気めっきなどにより導体層を形成する方法もある。しかしながら、上述の処理法では樹脂表面の凹凸が大きいため、表皮効果による伝送損失が問題となり、信号の高速

Table 1. Characterization of COP and PTFE

Characterization	COP	PTFE
Specific gravity	1.01	2.14~2.20
Water absorption (wt%)	<0.01	<0.01
Deflection temperature (°C) under load	123	55
Coefficient of linear expansion (cm/cm·°C)	7.0×10^{-5}	10×10^{-5}
Bending strength (kgf/cm ²)	960	3,500~6,300
Tensile elastic modulus (kgf/cm ²)	22,000	4,000~5,600
Tensile strength (kgf/cm ²)	600	140~350
Tensile stretch (%)	40	200~400
Izod impact strength (kgf·cm/cm)	2.4	16.3
Volume resistivity (Ω·cm)	$>10^{16}$	$>10^{16}$
Dielectric strength (kV/mm)	40	9.0~12
Permittivity 【1.0GHz】	2.3	2.2
Dielectric dissipation factor 【1.0GHz】	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}

Fig. 1 Cycloolefin polymers

化や高周波化への対応は困難であると考えられる⁶⁾。

本研究では、優れた誘電特性をもつCOPへの低粗度な表面改質について検討を行い、その改質面へ銅めっきを施すことで、平滑性に優れた導体層の形成技術を検討した。

2. 実験方法

2.1 試験基板

試験基板のCOPには、日本ゼオン製を用い、20mm×50mm×3.0mmに切り出した。切り出した基板は改質処理前に $50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液にて50°Cで2min浸漬脱脂後、十分に水洗し、実験に供した。

2.2 表面改質処理方法

表面改質処理法として、以下の3種類の方法で検討を行った。

2.2.1 プラズマ処理

プラズマ処理は酸素流量 $2.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、真空度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下で行った。なお、プラズマ装置にはMarch Plasma Systems社製PWB-24を用いた。

2.2.2 UV処理

大気下においてUVランプ表面から試験基板表面までの距離が30mmとなるようにUV照射装置内で調節し、上部よりUVを照射した（以下、UV処理）。UV装置には、高出力低圧水銀灯（主波長253.7nm）を備えたPHOTO SURFACE PROCESSOR（セン特殊光源製UVE-200J）を使用し

た。また、UV照射前にUV METER（浜松ホトニクス製、Model C6080-02）を用い、照射強度を測定し、約 $9.0 \sim 10.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ で安定した状態であることを確認している。

2.2.3 TiO₂改質処理⁷⁾

試験基板をガラスシャーレに固定し、そこに超純水中に $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の酸化チタン（和光純薬工業製和光一級のアナターゼ型）を超音波照射装置（本多電子製100W ULTRASONIC MULTI CLEANER、型式：W-113）を用いて28,45および100kHzの周波数で各5秒間超音波洗浄を繰り返し、合計300s行い、均一分散させた懸濁溶液を試験基板表面と液面までの距離が4.5mmになるように注入した。また、UVランプ表面から試験基板表面までの距離が54mmとなるようにUV照射装置内で調節し、上部よりUVを照射した（以下、TiO₂処理）。なお、ここで使用したUV装置には、2.2.2項と同様の装置を使用し、照射強度も同様に安定した状態であることを確認している。

2.3 各種表面改質処理の評価

各種表面改質処理の効果を確認するため、改質表面に水滴を滴下し、接触角から濡れ性を評価した。濡れ性の向上が認められた試験基板について、表面の官能基変化を確認するため、赤外分光分析装置（Perkin Elmer製Auto IMAGE、以下顕微IR）を用いて測定した。表面形態の観察には走査型電子顕微鏡（日本電子データム製JSM-5200、以下SEM）を用いた。また、表面粗さおよび断面観察には超深度形状測定顕微鏡（キーエンス製VK-8500、以下レーザ顕微鏡）を使用した。

2.4 めっき皮膜評価方法

各種改質処理後の試験基板に無電解銅めっきを用いて、無電解銅めっきを約 $0.5 \mu\text{m}$ 、続いて、電気銅めっきを約 $20 \mu\text{m}$ 施し、密着性評価をテープ試験もしくはピール試験機で測定を行った。この密着強度測定はJIS規格C6481に準拠し、90°ピール試験にて行った。無電解銅めっきにはグリオキシル酸浴⁸⁾および次亜リン酸浴^{9),10)}の2種類の浴について検討を行った。

また、電気銅めっき浴には一般浴を用い、添加剤に荏原ユーザイト製のUBAC-Epを用い、約 $20 \mu\text{m}$ 厚付けした。

無電解銅めっき皮膜成膜後の密着性試験はテープ試験により簡易的な試験を行い、剥離が見られなかった基板に対して、銅めっき厚付け後、MKSハイビレス精密力量測定機（丸菱科学機械製作所製、型式：850242）を用いてピール強度を測定した。

2.5 回路形成およびその評価方法

2.4項において、密着性およびはんだ耐熱性評価の結果が良好な試験基板に対し、サブトラクティブ法¹¹⁾にて $L/S=50$ 、75および $100 \mu\text{m}$ のくし型パターンの回路形成を行った。回路形成後、初期の絶縁抵抗を超絶縁抵抗計（YHP製4329A HIGH RESISTANCE METER）を用い、印加電圧100Vで測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 各種表面改質処理の効果

2.2項で示した各種表面改質処理後、水滴試験により濡れ性を評価した。その結果、すべての改質処理において濡れ性の向上を確認し、最も濡れ性が向上したのはUV処理であった。

次に、改質処理を行った各種試験基板について、FT-IRによる表面分析の結果をFig. 2に示す。実線が未処理、点線がプラズマ処理30 min、一点鎖線がUV処理30 minおよび破線がTiO₂処理30 minである。その結果、プラズマ処理では、吸収の増減は認められなかった。一方、UV処理およびTiO₂処理においては、3,445 cm⁻¹付近に-OH基に起因する吸収および1,714 cm⁻¹付近に-C=O基に起因する吸収の増加が確認できた。また、2,900 cm⁻¹付近に見られるC-H結合に起因する吸収の減少が確認できた。さらに、UV処理およびTiO₂処理を比較すると、前者の方が吸収の増減が大きく、前述の結果と同様に改質効果が高いことがわかった。

以上のことから、プラズマ処理における濡れ性の向上は、吸収の増減が見られないことから、表面の清浄化によるものと考えられる。一方、UV処理およびTiO₂処理においては、UVがCOP分子構造中のC-Hに作用し、結合が切断され、新たに-OH基が形成されたためと考えられる。

次に、改質処理前後の表面SEM像をFig. 3に示す。a)が未処理、b)がプラズマ処理30 min、c)がUV処理30 minおよびd)がTiO₂処理30 minである。その結果、UV処理30 minにおいて、表面に直径3.0 μm以下の微細孔の形成が確認できる(Fig. 3c)。これは、上述のIRの結果と同様に、COPにUVが作用することで、分子の一部の結合が切断され、新たな官能基が発現すると同時に、構造の分解も進行することで生じた微細孔であると考えられる。一方、TiO₂処理においては水中でUV照射しているため、UVが減衰し、試験基板表面に到達するUV光量が少ないため、UVによる改質効果が少なくなったと考えられる。さらに、TiO₂が励起することでラジカル種が生成するが、COPにおいては効果がないものと考えられる。

また、改質処理前後の十点平均粗さ(R_z)は未処理、プラズマ処理30 min、UV処理30 minおよびTiO₂処理30 minにおいて、それぞれ0.53, 0.84, 0.96および0.67 μmであった。粗化処理を施した銅箔のR_zは5.0~7.0 μm程度であるため、本処理法は非常に低粗化であることがわかる。

3.2 密着性の評価

まず、グリオキシル酸浴を用いて約0.5 μm成膜した各種改質処理基板のテープ試験を行った。その結果、プラズマ処理およびTiO₂処理ではテープ試験において剥離を生じた。一方、UV処理では剥離を生じなかった。

次に、テープ試験において剥離が認められなかったUV

Fig. 2 IR spectrum of COP with several treatments

Fig. 3 SEM images of surface morphology of a) Non treated b) Plasma treatment c) UV treatment and d) TiO₂ treatment

処理に対して、ピール試験機を用いて測定を行った結果、ピール強度は0.53 kNm⁻¹であった。さらに、無電解銅めっき浴を次亜リン酸浴に変更してめっきを施し、ピール試験を行った結果、ピール強度は0.68 kNm⁻¹であった。

以上の結果、最もピール強度が高かった改質処理法はUV処理であった。また、無電解銅めっき浴においては、ピール強度からグリオキシル酸浴よりも次亜リン酸浴が有効であることを確認した。

ここで、グリオキシル酸浴と次亜リン酸浴でピール強度に差が認められたことは、銅の析出速度と析出形態の違いによるものと考えられる。つまり、次亜リン酸浴はグリオキシル酸浴と比較して銅の析出速度が1/2と遅いため、めっき液が樹脂の改質面に浸透しやすく、樹脂と良好な密着強度が得られたものと考えられる。また、析出形態についてはグリオキシル酸浴から析出した銅は岩盤状でフラットなめっき膜に対して⁸⁾、次亜リン酸浴から析出した銅は針状となる^{9),10)}。このため、次亜リン酸浴では電気銅めっき皮膜とアンカー効果により密着し、高いピール強度が得られたものと考えられる。確認のため、グリオキシル酸浴およ

び次亜リン酸浴を用いたときの銅めっき皮膜の抵抗値を測定したが、それぞれ10.2 m Ω および10.4 m Ω とほとんど差がなかった。

次に、最適条件を検討するために、UV処理において、UV照射時間を10, 20, 30および45 minと変化させた。各処理時間におけるR_zはそれぞれ0.51, 0.72, 0.96および0.89 μm であった。UV照射後、無電解銅めっき浴に次亜リン酸浴を用いて約0.5 μm 成膜し、続いて電気銅めっきで約20 μm 厚付けし、ピール試験機を用いて測定を行った。その結果、各処理時間におけるピール強度はそれぞれ0.79, 0.80, 0.68および0.61 kNm⁻¹であった。

以上の結果、COPの最適改質処理条件は、UV処理10~20 minであることがわかった。また、表面粗さとピール強度に相関性はないと考えられる。

次に、最適条件におけるピール試験後の樹脂面のSEM像をFig. 4に示す。その結果、粗化処理後の表面SEM像(Fig. 3c)では3.0 μm 以下の微細孔の形成が確認できたのに対し、ピール試験後の樹脂面では、直径5.0~10.0 μm 程度の微細孔が多数確認できる。このことは、樹脂が銅皮膜に強く密着していたため、銅とともに引き剥がされたと考えられる。

Fig. 4 SEM image of COP surface after peeling test for optimum condition

Fig. 5 Cross-sectional laser microscope image of surface morphology by UV treatment

以上のことから、破壊モードは樹脂の凝集破壊であることを確認した。また、めっき後の断面をレーザ顕微鏡により観察した結果をFig. 5に示す。その結果、試験基板とめっき皮膜の界面には1.0 μm 程度の凹凸しか見られず、非常に平滑であることが確認された。

3.3 回路形成およびその評価

最適条件下で改質処理および銅めっきを成膜した試験基板にサブトラクティブ法にてL/S=50, 75および100 μm のくし型パターンの回路形成を行った(Fig. 6)。一連の回路加工工程において、剥離や外観異常などの不具合は認められなかった。くし型パターンの回路を用いて、初期の絶縁抵抗を測定した結果、L/S=50 μm において、印加電圧100 V測定で $1.7 \times 10^{13} \Omega$ と十分な初期抵抗値を示した。

4. 結 言

本手法は、COPへ平滑な回路形成を行うために、低粗度な表面改質法を検討した。その結果、最適条件下でUV処理を行うことで、平滑性に優れた導体層の形成が可能となった。また、強力な酸化剤などを一切用いることなく、UVにより表面改質を行うため、環境配慮型の前処理である。COPはPTFEと同等の電気特性を有するため、PTFEの代替配線板材料として利用可能であると考えられる。

謝 辞

本研究は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業（平成17年度~平成22年度）による私学助成を得て行われた。

(2006.12.14-受理)

文 献

- 1) 豊永 実：“プリント配線板のめっき技術”，慎書店，1999，p. 95
- 2) 小原禎二：“非晶質シクロオレフィンポリマー”
- 3) 小原禎二：“光学プラスチック用シクロオレフィンポリマー”，日本ゴム協会誌，Vol. 79, No. 4, p. 244, 2006
- 4) 新版高分子大辞典，朝倉書店，第6版，p. 455
- 5) 小林 正：“プリント板と実装技術”，日刊工業新聞社，2005，p. 37
- 6) “ZEONEX”，日本ゼオン，2005，p. 13
- 7) 杉本将治，田代雄彦，別所 毅，小岩一郎，本間英夫：

Fig. 6 Test sample for insulation resistance measurement

- “UV および TiO_2 を用いた ABS 樹脂の改質効果”，表面技術，Vol. **57**, p. 162, 2006
- 8) J. Darken: Printed Circuit World Convention, Vol. **5**, pp. 12–15, 1990
- 9) 本間英夫，藤波知之：“次亜リン酸を還元剤とする無電解銅めっきによる内層銅箔処理”，プリント回路学会誌「サーキットテクノロジー」，Vol. **6**, p. 209, 1991
- 10) 渡辺充広：“無電解めっき法によるハローレス内層処理”，表面実装技術，日刊工業新聞社，1992, p. 19
- 11) 藤平正気，藤森秀信：“多層プリント配線板ステップ365”，工業調査会，2003, p. 194