微量エッチング粗化後の銅と樹脂材料の密着性能

文 蔵 隆 志^{a,*}

^a(株) JCU 総合研究所 (〒 215-0033 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-4-3)

Adhesion Performance of the Resin Material to Copper That Has Been Roughened by Small Amount Etching

Takashi FUMIKURA^{a,*}

^a R&D Center, JCU CORPORATION(2-4-3, Kurigi, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215-0033)

Currently, the main method used to maintain adhesion between Cu and insulating material (resin) on PWB is forming roughness on a Cu surface using chemical etching and acquisition of adhesion by the anchor effect. We conducted an examination with the intention of using the technology to maintain sufficient adhesion with the etching solution that forms fine roughness by approximately 1/10 of the etching amount of a conventional micrometer-order etching solution.

Keywords : Etching, Adhesion, Surface Treatment, Printed-Circuit Board

1. 目 的

現在、プリント配線板における銅-絶縁材(樹脂)間の密着性を確保する手段として、銅表面を化学エッチングで粗面化させて凹凸を形成し、そのアンカー(投錨)効果によって密着を得る方法が主流となっている。

例えば、ビルドアップフィルムやプリプレグの積層前のプロセスに関しては、上記エッチング粗化法を用いて μm オーダーの凹凸を形成させて、表面積=密着面積の増加とアンカー効果との相乗効果によって銅配線と樹脂間の密着を確保している。

しかしながら、近年のスマートフォンに代表される電子機器の高密度化・高性能化要求により、内蔵されるプリント配線においては微細化が進んでおり、 μm オーダーの粗化では配線幅減少による導体体積減少や配線剥離、回路表面上の表皮抵抗に伴う伝送損失等の問題が懸念されている¹⁾。

その他、微細配線形成技術に代表されるセミアディティブプロセスにおいては、前記表皮抵抗低減対応として、ビルドアップフィルムの低粗度化が進んでおり、これに伴いその樹脂層に形成される無電解銅めっき(シード層)も平滑性を有してアンカー効果が得られないため、パターンレジスト(ドライフィルム)に対して密着性の確保が困難になってきている。この問題に関して、一般のエッチング粗化液を用いてドライフィルムレジストとの密着性を得ようとしても、シード層の厚さは $1\mu\text{m}$ 前後の非常に薄い銅厚のため、粗化が形成される前にシード層が溶解除去(エッチングアウト)してしまうので、現状では銅表面をエッチングしない酸洗浄等の表面ク

リーニングに留まっている。

このような状況において、エッチング法を用いない多種多様な粗化レス密着処理(接着層形成)が試みられているが、接着層の除去性や後工程との相性および性能管理等の懸念が残されている。また一方では、ある程度の粗化による凹凸=アンカー効果を保持させて銅-樹脂間の密着信頼性や耐薬品性を確保させる技術も必須であるとの意見もある。

様々な要求の中、我々は「低エッチング量」かつ「微細粗化形状」を得られるエッチング液の開発を行った。

これまで一般的に使用されている μm オーダーのエッチング粗化液の開発では無く、さらに1/10程度の低エッチング量(nm /ナノオーダー)で、微細な凹凸を形成させるエッチング液(以下、微量エッチング粗化液)として、銅-絶縁材料(樹脂)間の密着性を確保できる技術を目指して実験を行った。

以降に、我々の開発した「微量エッチング粗化液」の実験結果を記す。

2. 方 法

2. 1 銅表面の微量エッチング粗化

粗化手法はウェットエッチング処理であり、銅板を粗化エッチング液に浸漬、揺動し、重量法によって算出したエッチング量を元に所定量エッチングを施している。

図1に微量エッチング粗化液を用いた粗化処理前後の電解銅めっき品(JCU社:キューブライトVFⅡ)および、デスミア処理を施したビルドアップフィルム(味の素ファインテックノ社:ABF-GX92)上の無電解銅めっき品(JCU:FEEDプロセス)のSEM像(倍率:10,000倍)および、表面の算術平均粗さ「 Ra 」について示す。また、一般的に使用されているエッチング粗化液を用いた試料についても比較として示す。

* E-mail : fumikura.takashi@jcu-i.com

Fig. 1 SEM image of Copper surface

微量エッチング粗化後の銅表面形状は、電解銅めっき品、無電解銅めっき品共に微細な凹凸を形成しており、エッチング量も重量法換算値として100 nm 程であるため、処理前とほぼ変わらない Ra 値であり低い値となっている。

この微細な凹凸のアンカー効果を確認するために、各種絶縁材料を張り合わせて、密着性を確認した。

2. 2 電解銅めっき品とビルドアップフィルムの密着性評価

電解銅めっき品(JCU: キューブライト VF II, $t = 35 \mu\text{m}$)に対し、微量エッチング粗化液を用いてエッチング量 50 nm, 100 nm エッチング(エッチング前後の重量法換算値)にて粗化形成させた後、ビルドアップフィルム(味の素ファインテクノ社: ABF-GX13, ABF-GX92)をラミネートして、ピール強度測定を行った。

2. 3 電解銅めっき品とソルダーレジストの密着性評価

電解銅めっき品(JCU: キューブライト VF II)表面に対し微量エッチング粗化液を用いてエッチング量 50 nm, 100 nm エッチングにて粗化形成させた後、ソルダーレジスト(太陽インキ社: PSR-4000)を $\phi 50$ の円柱ドットを1076個形成して、現像後のドット残存数を確認した。また同サンプルに無電解ニッケルめっき(JCU: SKYLITE プロセス)を施し、同様にドット残存数の確認を行った。

2. 4 無電解銅めっき品とドライフィルムレジストの密着性評価

デスマア処理を施したビルドアップフィルム(味の素ファインテクノ社: ABF-GXT31)上に無電解銅めっきを形成し、その表面に対して微量エッチング粗化にて 50 nm, 100 nm

Fig. 2 Peeling test

エッチングして粗化を形成させた後、ドライフィルムレジスト(旭化成: UFG-258)をラミネート後、ドライフィルムのレジスト幅3~10 μm になるように露光・現像を行い、残存するドライフィルムレジストの最小幅を確認した。残存するドライフィルムレジストの幅が狭いほど、密着性に優れている。さらに、その後に電解銅めっきを施し、めっき後のドライフィルムレジストの残存最小幅の確認も同様に行った。

3. 結 果

3. 1 電解銅めっき品とビルドアップフィルムの密着性

図2にピール強度(90°剥離)測定結果を示す。

一般的な粗化液は1~2 μm エッチングして、ピール強度は0.6~1.0 kN/m 程度であり、0.6 kN/m 以上のピール強度を得られていることが、一つの基準となっている。微量エッチング粗化を用いた場合、100 nm 以下の50 nm のエッチングであっても、0.6 kN/m 以上のピール強度を有しており、従来のエッチング粗化と比較して、エッチング量が約1/20 程度にも関わらず同等程度の密着性が得られた。

3. 2 電解銅めっき品とソルダーレジストの密着性

図3にソルダーレジストドットパターンの残存率を示す。

微量エッチング粗化と一般粗化液のソルダーレジストドットパターンは共に95%以上の残存率($\phi 50$ のドット1076個中)となっており、ほぼ同程度の密着性を有していると判断出来る。また、酸洗浄(希硫酸)においても約90%と高い残存率を得ているが、無電解ニッケルめっき後の残存率は40%以下となり、無電解ニッケルめっきの工程で多数のドットパターン剥離が発生している。これに対し、微量エッチング粗化処理は無電解ニッケルめっき後も同等の残存率を示しており、ニッケルめっき工程におけるソフトエッチングに、銅表面とソルダーレジストの界面が侵されていないことが分かる。

3. 3 無電解銅めっき品に対するドライフィルムレジストの密着性

表1に表面処理条件別のドライフィルムレジスト形成後の残存最小幅及び電解めっき後のドライフィルム残存最小幅の値を示す。

酸洗浄(希硫酸)のみ行った場合、ドライフィルムレジストの現像後の残存最小幅は5 μm であり、電解銅めっき形成後では6 μm が残存最小幅となった。一方、微量エッチング粗

Table 1 The width of the remaining dry film before and after electrolytic copper plating

		The width of the dry film which remains (μm)				
		3	4	5	6	7
Before the electrolytic copper plating	Acid cleaning	NG	NG	Good	Good	Good
	Etching (100 nm)	NG	Good	Good	Good	Good
After the electrolytic copper plating	Acid cleaning	NG	NG	NG	Good	Good
	Etching (100 nm)	NG	Good	Good	Good	Good

Fig. 3 Remaining rate of the SR dot patterns in different etching conditions

化液を用いて前処理を行った場合は、最も良好な条件(100 nm Etching)において現像後で4 μm 幅のドライフィルムレジス

トが残存しており、さらに電解銅めっき形成後においても剥離することなく、同じ4 μm 幅で残存していることが確認され、密着性が向上していることが判明した。

4. ま と め

低エッチング量かつ低粗度であっても、その得られた粗化形状が絶縁材料に対して適合すれば、一般的な粗化液と同等の密着性を得ることができることが分かった。
また、銅厚の薄い無電解銅めっきへのドライフィルム前処理として、従来は酸洗浄で対応せざるを得なかったが、本微量エッチング粗化液にてその表面を加工することで、ドライフィルムとの密着性が向上することにより、これまで困難とされてきた平滑樹脂上のL/S = 10/10 以下の微細配線形成においても、効果が期待できる。

今後の配線回路の微細化が進むには、nm オーダーの低エッチング量、かつ低粗度の銅－絶縁材料間に対する密着性向上対策が望まれる。本稿に記した「微量エッチング粗化技術」は、これらの要求に対して解決手段として期待でき、今後のプリント配線板や電子機器関連の発展に寄与するものと考える。

(Received August 31, 2012 ; Accepted October 15, 2012)

文 献

1) NPOサーキットネットワーク編著；プリント板と実装技術, p.152 (日刊工業新聞社, 2005).