電解銅箔の製造および特性評価に関する 技術的問題について*

大宮 司 弘 昌¹

[UDC 669.36]

Technical Advances in Manufacturing of Electrodeposited Copper Foil for the PCB Industry

by Hiromasa DAIGUJI¹

1. Nippon Mining Company Ltd., Minato-ku, Tokyo 105

This paper describes copper foils with superior mechanical, metallurgical and chemical characteristics. These are needed to satisfy customer needs for Printed Circuit Boards having finer lines and greater reliability. Manufacturing and characteristics of high performance copper foils are discussed in terms of: 1) adhesion to various resins 2) the deterioration of peel strength at high temperatures, and 3) the formation of fine lines using low profile foils.

KEY WORDS: Electrodeposited Copper Foil, Processing, Performance Evaluation

1. はじめに

コンピュータ、通信機器をはじめとする電子機器においては、更に高性能化、多機能化、コンパクト化を求めて限りない前進が続いている。この主役は驚異的進歩を続けているICであるが、陰の主役は、IC等の部品を取付けるプリント配線板(Printed Circuit Board=PCB)ということができよう。従ってPCBの導体部の主材料である銅箔についても、ファイン化、高信頼性を実現するため、より優れた機械特性、表面形状、表面化学性状等がたえず求められてきた。

ここでは一般的な電解銅箔の製造工程について述べ、続いて最近の銅箔に対する要求特性を整理し、これを実現するに当たっての製造上あるいは評価技術上の問題のいくつかにつきふれる。

2. 銅箔の種類と消費量

本題に入る前に銅箔の種類と消費量について簡単に述べる。

2・1 銅箔の種類

銅箔に関しては用途および製法による図1の分類が提案されている¹⁾。

図1 プリント配線板(PCB)用銅箔の分類

PCB用銅箔は、リジッド配線板用とフレキシブル配線板(Flexible Printed Circuit=FPC)用に大別される。FPCでも特に高い耐屈曲性が要求される用途には圧延銅箔が使用されるが²⁾、本稿は電解銅箔に限ることとする。

PCB用の銅箔は絶縁性樹脂とプレスにより張り合わされ、いったんCopper Clad Laminate(CCL)となり、さらにエッチング加工工程等を経てPCBが完成する。機器の多様化は絶縁性樹脂の多様化となり、従来の産業用エポキシ樹脂、民生用フェノール樹脂に加え、ポリイミド、BTレジン、ポリフェニレンオキサイド(PPO)、弗素系樹脂等多くの特殊樹脂が使用され、銅箔についても各樹脂に適合した特性の箔が生産されるようになってきた。多層の外層用は厚さ18 μ m箔が主体であるが、12 μ m以下の極薄箔も増加の傾向にある。内層用には両面粗化箔(DT箔)、高温高伸び箔といった特殊箔が含まれる。

一方銅箔の規格に関しては、IPC-CF-150Eにおいて銅素材の特性と厚さによる区分が示されている(表1参照)。厚さに関しては標準的な箔として、18, 35, 70 μ mの3種が規定されているが、この他にも前記12 μ m以下の極薄箔をはじめ25, 50, 105 μ m箔が商業ベースで生産されており、厚さに関しても多様化の方向にある。

2・2 銅箔の需要量

日本の銅箔需要量は図2に示すようにこのところ産業用のガラスエポキシ(G/E)の伸び率が高く、ベーパーフェノール(P/P)はほぼ横ばいとなっている。フレキシブル用は量的には少ないものの伸び率は高い。特殊樹脂用も伸び率は高いがごく少量である。

3. 電解銅箔の製造法

図3は電解銅箔製造工程の概要であり原箔工程、トリート工程、切断工程に区分される。

3・1 原箔工程

不純物の少ない電線スクラップ等を銅原料とし、これに硫酸を添加するとともに空気酸化により硫酸銅水溶液を作り、浄液して

* 1991年5月10日受付 6月28日受理
1. 正会員 日本鉱業(株)取締役銅箔回路材料事業本部技術部長
キーワード: 電解銅箔, 製造, 特性評価

表1 銅箔のIPCクラス分類と機械特性規格

銅箔の種類とクラス	特 徴	厚さ (μm)	IPC-CF-150E (最小値)			
			室温時 23℃		高温時 180℃	
			抗張力 (kg/mm^2)	伸 び (%)	抗張力 (kg/mm^2)	伸 び (%)
電 解 銅 箔	1 標準箔	18	10.55	2.0	検討中	規定なし
		35	21.09	3.0		
		70	21.09	3.0		
	2 高延性箔	18	10.55	5.0	検討中	規定なし
		35	21.09	10.0		
		70	21.09	15.0		
	3 高温時伸び保証箔	18	10.55	2.0	検討中	—
		35	21.09	3.0		14.06
		70	21.09	3.0		17.58
	4 アニール箔	—	—	—	検討中	—
		35	14.06	10.0		10.55
		70	14.06	15.0		10.55
圧 延 銅 箔	5 アズロール箔	18	35.15	0.5	30.0	—
		35	35.15	0.5		14.06
		70	35.15	1.0		28.12
	6 軽冷間加工箔	—	17.58から 35.15(冷間 加工度合いに よる)	1.0から 20.0(冷間加 工度合いに よる)	30.0から 65.0(冷間加 工度合いに よる)	規定なし
		35				
		70				
	7 アニール箔	18	10.55	5.0	65.0	—
		35	14.06	10.0		9.84
		70	17.58	20.0		15.47
銅 箔	8* 低温アニール可能アズロール箔	18	10.55	5.0	25.0	—
		35	14.06	10.0		—
		—	—	—		—

(注)* クラス8の特性は177℃, 15分アニール後の値である。

図2 日本の銅箔需要量(推定)

電解給液とする。回転ドラムを陰極として連続的に銅を電着させる一方で、このドラム上の箔状電気銅を連続的にロール状に巻取る。これを原箔という。原箔のドラムに接していた面は、ドラム表面の研磨状態を忠実に反映して光沢があり、シャイニー面(S面)といわれる。これに対して液側の面は、結晶の成長方向となるため微細な凹凸があることからマット面(M面)といわれ、ユーザでCCLあるいはPCBを製造する際樹脂と張合わせる面となる。このようにして当工程では、銅箔のM面S面の主たる形状が作り込まれると同時に抗張力、伸びといった物性値もほぼ決定される。

電解はアノードとして鉛合金あるいはチタン母材に白金をコーティングした不溶性アノードを用いる電解採取が主流となっている。従って電解により酸濃度の高くなった電解後液は、循環システムにより原料溶解に還流される。電流密度は一般に $30\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上で、通常の銅電解 $2\sim 3\text{ A}/\text{dm}^2$ に比較し極めて高い。こ

(a) 原箔工程

(b) トリート工程

(c) 切断工程

図3 電解銅箔製造工程概念図

れはM面の凹凸結晶の発達を促すと同時に高生産性を狙ったものである。またこの高電流密度に関連してアノード、カソード間ギャップを極力短縮し、同時に液流速を高速かつ均一に保つことにより濃度分極を抑え、高電流密度にして高純度電着銅を得ている。また銅箔のピンホールは重大欠陥であることから、電解液の油脂類および懸濁粒子の除去には細心の注意が必要である。

箔厚のコントロールは主にドラムの回転速度により行われる。

3.2 トリート工程

当工程の第1段階は銅箔と樹脂との接着強度を補強するため、原箔のM面に銅および酸化銅からなる微粒子を電解で付与する工程である。第2段階は銅箔に耐熱性や耐薬品性を与えるため、黄銅または亜鉛めっき等によるバリヤ層を付与する工程であるが、箔の用途によってはこの工程は省略される。次の第3段階は、経時変化により箔表面が変色変質するのを防止する防錆工程である。

図4(a)は原箔M面の電顕写真、(b)は同じM面にトリート工程で銅の微粒子が付与された状態を示したものである。

図5は原箔に上記各トリートの処理が積層状に行われる状況を模式的に示したものである。

銅あるいは酸化銅を微粒子として電析させる条件は、電気銅のフラット電解と銅粉電解の中間に位置するものと考えられ、高電流密度、低銅濃度でさらに特殊な添加剤が加えられる。アノードとしては可溶性、不溶性の両法が実用化されている。

付帯的な処理になるが、状況に応じ酸洗、水洗、乾燥さらに特殊樹脂用としてカップリング剤の塗布等の工程が組込まれる。

3.3 切断工程

トリート工程までで銅箔の特性付与は完了し、ここではユーザー仕様に従って幅のトリミングおよび長さ方向の切断が行われ、ロール状あるいはシート状で梱包出荷される。

一般にエポキシ樹脂用の場合は、エポキシ樹脂自体銅箔に対し充分な接着強度があり特別な加工を必要としないが、フェノール樹脂用の場合は、接着剤を塗布して出荷される。

図4 電解銅箔M面の電子顕微鏡写真

図5 電解銅箔断面構造の模式図

4. 電解銅箔に要求される特性

すでに述べた銅箔の国際規格IPC-CF-150Eには、品種別の厚さ、抗張力、伸び等銅箔単独の特性は示されているが、樹脂との接着性、エッチング性といった複合的な特性は示されていない。接着性等の特性は、相手となる樹脂の種類、接着条件あるいはその後の加工条件に大きく左右され銅箔単独では決まらないこと、さらに要求特性が時代とともに常に変化しているというむずかしい状況にあるが、特に近年重要視されている特性を以下に整理してみる。

(1) 樹脂基板との接着性が良い

エッチング加工および部品取付け時さらには負荷使用時を通して樹脂基板と堅固に接着しているという最も基本的な特性で、これには次の要因が関与している。

(a) 表面粗さ大

○(b) 樹脂との接着相性が良い

○(c) 接着界面の熱時劣化が小さい

(d) エッチングでの隙間腐食が小さい

(2) エッチング特性が良い

具体的には近年要求度が高まっているファインパターンを作製しやすい箔であり、これは次の要素に分解できる。

○(a) 表面粗さが小さい、すなわちLow Profile(LP)箔

(b) 薄い箔

(c) 均一厚さ

(3) スルーホール信頼性

両面板および多層板においては多数のスルーホールにより銅箔層間の導通がとられており、銅箔とスルーホールが加工工程および負荷使用時を通して堅固に接続され、熱膨張によるクラック等が発生し難いことが求められる。これにはスルーホールの形成技術とともに、銅箔の伸び、抗張力が関与していると考えられる。

(4) 電気特性

導体として使用されるので導電性が良く、インピーダンス特性等が適正なことが条件となる。

(5) ハンドリング性

薄箔の普及と自動化の進展に伴い特にクローズアップされてきた特性で、一般に抗張力の高い箔と考えられる。

以上の諸特性は相互に関連あるいは矛盾する場合が多々あり、例えば接着強度改善のために表面粗さを大きくするとファインパターン形成に反することとなり、また高周波回路でのインピーダンスを増大させることにもなる。従ってファインパターン用には、表面粗さは極力小さくしかつ接着強度を満足させる工夫が必要となる。またハンドリング性を良くするために抗張力を高めると、一般的には伸びが低下しスルーホール信頼性を悪化させる傾向があり、これらを同時に満足させるため一段の技術改善が必要となる。

以上上記特性の中で○印を付した項目につき説明する。

4.1 樹脂との接着相性

電子回路における高速化、高周波の適用、コンパクト化といった動向は、絶縁樹脂に対しても低誘電率、低誘電正接、高耐熱性を求め、この結果樹脂の種類としてフェノール、エポキシに止まらず、目的に応じ各種のものが選択されることとなった(図6参照³⁾)、しかしながら一般に低誘電率、低誘電正接材料は、銅箔との接着性が弱いという問題が起こってきた。

銅箔と樹脂の組合せと接着強度(ピール強度)の関係の一例を次に示す(銅箔は18μm)。

図6 PCB用樹脂の電気的特性

銅箔	樹脂	ピール強度 (kg/cm)
J T C	エポキシ	1.6
J T C	ポリイミド	0.8
J T C P I	ポリイミド	1.5
J T C B T	B T レジン	1.5

J T Cは筆者が関係する銅箔の商品名で特にエポキシ樹脂との相性に優れており、J T C P I はポリイミド用に表面処理したものの、J T C B Tは同じくB T レジン用である。樹脂がポリイミドの場合、J T C との組合せではピール強度は低いが、J T C P I と組合せれば十分なピール強度が得られることを示している。J T C P I 等特殊箔の製造においては、トリート工程で銅および酸化銅微粒子の付与条件を変更するとともに、カップリング剤を塗布する等接着面の化学的結合力適正化に工夫がなされる。

なお上記ピール強度は、通常10mm幅に切断したテストピース基板の銅箔を、小径のローラを介して90°方向に基板から引剥がす時の剥離強度を示している。この評価法は簡易でかつ接着性を実用的尺度で表わしているが、単位面積当たりの接着強度を問題にする場合は、これに直接関係のない銅箔の厚さ、抗張力等が影響していることを念頭に置く必要がある。

銅箔と樹脂との接着強度に関して考えられる要因は次のようである。

- (1) 銅箔表面の粗度
- (2) 樹脂の硬化性
 - (a) 組成
 - (b) 履歴
 - (c) ラミネーション条件
 - (d) Post Cure
- (3) 濡れ性および Chemical Bond
 - (a) バリヤ層 (Cu-Zn, Zn, …)
 - (b) 防錆層 (Zn, Cr, …) ×樹脂特性
 - (c) 接着改良処理

上記各要因が接着強度に関与していることはしばしば経験するところであるが、理論的にあるいは定量的に解析した論文は少ないと思われる。

4・2 接着界面での熱時劣化

近年PCBの使用条件は高性能化、コンパクト化を反映して厳しくなりつつあり、これはPCBの加工過程で加えられる高温短時間の熱負荷（例えば溶解はんだ浸漬では230～240℃、3～5秒）と区別し、熱時劣化の問題としてクローズアップされている。

図7は当問題の典型的な例で、前記トリート工程で説明した黄銅バリヤ層を有する箔と有しない箔を同一エポキシ樹脂（FR-4）と接着後160℃に保持し、ピール強度の経時変化を調べたもので

図7 接着強度の熱時劣化に対する黄銅バリヤ層の効果

ある。接着直後は両者とも約2.0kg/cmであったが、バリヤ層のない箔は約10日で1.0kg/cmまで低下している。この時樹脂は接着界面において黒変脆化し、完全に変質しているのが観察された。

この劣化の理由として図7の反応式が提案されている⁴⁾。エポキシ樹脂に対して銅は触媒として作用し、脱水素を促進するが、黄銅は触媒作用がないので黄銅層がバリヤ層として銅とエポキシ樹脂との間に介在すると、上記反応が阻止されると解釈している。また熱時劣化の原因については、基材中の難燃剤も関与していると考えられている⁵⁾。

バリヤ層の黄銅は、エポキシ樹脂に対し劣化の触媒作用が軽微であると同時に、PCBのエッチング加工工程でアンダカットの発生しない組成が選択され、ミクロ的にも均質な組成に作り込まれる必要がある。

4・3 Low Profile(LP)箔によるファインパターン形成

4・3・1 ファインパターンと銅箔の関係 ファインパターンを得るために、エッチング工程を含む回路形成工程全般に最新の技術と注意深い操業管理が求められるのは論を待たないが、銅箔メーカーサイドとして確実に寄与できるのは、LP箔と薄箔の提供と考えられる。

図8はこれを模式的に解説したもので、(1)の理想に対し(2)は通常箔による現状を示している。箔表面の凹凸が大きいため、樹脂表面のエッチング残を皆無に近づけるためにはオーバエッチングが必要となり、線幅のコントロールが困難となる。(3-1)はLP箔による改善、(3-2)はLP箔でかつ薄箔の場合であり、レジスト幅と回路幅がほぼ同一となり線幅コントロールが容易であることを示している。

一般に薄箔は電析の原理上LP箔の傾向があり、従って薄箔に対する要求は年々高まっている。一方箔厚を一定とすれば、よりlow profileな箔がファインパターンのために求められている。

4・3・2 LP箔の定義 図9はLP箔の概念を箔厚とM面粗さの関係で示したものであるが、各社各様の定義があり統一見解には至っていない。比較として標準箔(Std)および超LP(VLP)のカーブを示した。図10は標準箔、LP箔および比較として圧延箔のM面電子顕微鏡写真である。圧延箔は表面粗さに

図8 ファインパターン形式に対するLP箔の効果

関してみれば電解LP箔よりさらに小さく、超々LP箔と呼ぶことができる。図10より、LP箔では各々の山のサイズが小さくかつ山の頂部に付与されている微粒子も小粒であるのが観察される。

4・3・3 LP箔製造上の問題 一般に low profile 化はピール強度の低下を招き、また表面凹凸を抑えるためのニカワ等の添加は、伸びの低下を招く傾向がある。理想的なLP箔は

「山のサイズが小さく、微粒子が均一に分散付着」

「接着性良、伸び良、高抗張力」ということになろう。

これを実現するためには、原箔およびトリート工程での電解条件に加え、トリート工程でのカップリング剤処理が重要と考えられる。要求は厳しく具体的製造条件については更なるノーハウの積上げ練磨が必要と思われる。

5. あとがき

電解銅箔の製造技術を要求特性との関連で概観してみた。エレ

図9 LP箔の特性概念

図10 銅箔M面の電子顕微鏡写真

クトロニクス産業の一翼を担う分野として、各生産現場ではより高度の要求に応えるべく懸命に努力しているが、要因の因果関係は複雑で、解決すべき課題は増加しつつあるといえよう。一方生産サイドを支えるための理論的解明についても遅れている分野が多いと思われる。各位のご支援を期待したい。

引 用 文 献

- 1) 藤井 積：コンパーテック，27，(1990)
- 2) 藤井 積：電子技術，6月別冊，63，(1989)
- 3) 伊藤謙司：プリント配線技術読本，38，(1989)，日刊工業新聞，(東京)
- 4) 英 一太：プリント配線板用材料及加工技術，61(1981)，(株)シーエムシー，(東京)
- 5) 梶原俊之・高見正人：プリント回路学会第2回学術講演大会，69，(1987)