

# 熱処理によるLCPへの無電解銅めっき被膜の 密着メカニズム解明

The Mechanism of Improved Cu Layer Adhesion on LCP by Anneal

令和6年6月

東洋鋼板株式会社

# 熱処理によるLCPへの無電解銅めっき被膜の密着メカニズム解明

吉松 陽平\*<sup>1</sup>・吉田 隆広\*<sup>2</sup>

The Mechanism of Improved Cu Layer Adhesion on LCP by Anneal

Yohei YOSHIMATSU, Takahiro YOSHIDA

**Synopsis** : As the next-generation wireless communication standard 5G continues to spread, there is a growing need for flexible copper clad laminates (FCCL) with thin wiring that can support high-frequency communications. In response, we are promoting the development of FCCL, which is layered electroless copper plating on polymer (LCP) film. The adhesion between the electroless copper plating and LCP is improved by heat treatment, but the mechanism is not clear.

As a result of the investigation, it was found that hydrogen generated during the electroless copper plating reaction, pass through the electroless copper plating and adhesion was reduced due to inhibition of bonding between LCP functional groups and Pd catalyst. For this problem, it has been revealed that heat treatment improves adhesion by ejecting the hydrogen in the plating film. When foaming a circuit with FCCL, it is expected that hydrogen will be generated during electrolytic copper plating, and cause a decrease in adhesion. However, it was revealed that by reducing the grain boundaries of the electroless copper plating film through heat treatment, hydrogen permeation was suppressed and the adhesion was maintained after electrolytic copper plating.

**Key Words** : electroless plating ; adhesion ; anneal ; hydrogen ; Cu layer

## 1. 緒言

近年, スマートフォンやスマートウォッチ等のモバイルデバイスは小型化を目指す一方, 第5世代移動通信システム(5G)の登場によってさらなる高速通信が実現したことにより, デバイス内で処理するデータ量が大幅に増加している. これに伴って, データ通信回路はより多くの信号配線が必要となるが, 先述の通り筐体サイズを拡大するこ

とはできず, さらなる高密度な回路形成が求められる.

これまで, 回路形成工法にはサブトラクティブ法が主に用いられてきたが, 配線の高密度化には課題があるため, 高密度配線の形成方法としてSemi-Additive Process(SAP)法が注目されている. 従来のサブトラクティブ法およびSAP法を用いた回路形成工程および配線断面図をFig.1に比較して示す.

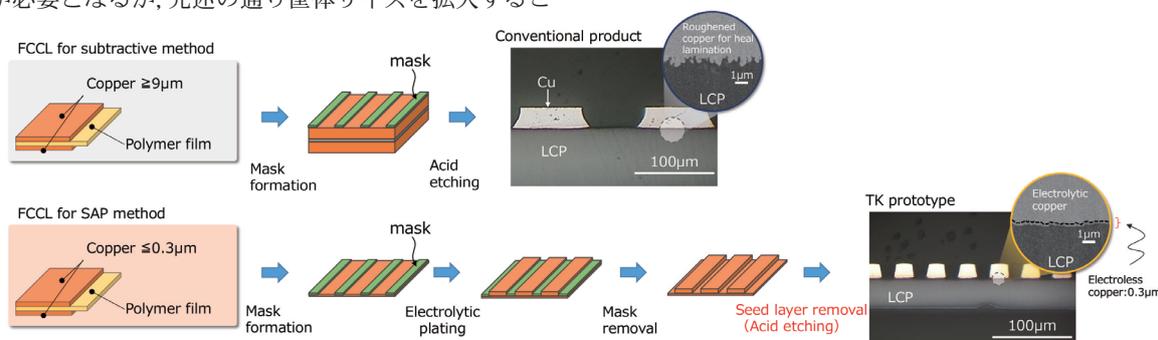


Fig.1 Circuit formation of subtractive method and SAP method.

\* 1 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ 先端材料チーム

\* 2 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ 先端材料チーム チームリーダー

一般的なサブトラクティブ法では片面が粗面化された18  $\mu\text{m}$  程度の銅箔が張り付けられた銅張積層体 (Flexible Copper Clad Laminate : FCCL) を用いて、これにマスクを形成後、エッチングによって不要部の除去を行うことで回路を形成する。厚い銅箔をエッチングすると配線の断面形状は裾野が広がった形状となるため、配線幅 (Line) & 配線間距離 (Space): L/S=50/50  $\mu\text{m}$  以下の高密度配線の形成は困難となる。さらに、高周波の電気信号を利用する場合、表皮効果と呼ばれる配線外周への電流集中のため、接合界面の粗度が高い配線においては伝送損失の増加が懸念される<sup>1,2)</sup>。

一方、SAP 法においては、極薄の銅シード層が形成されたFCCL 上にマスクングを施した後、電解銅めっきを行い、任意の高さの配線とする。その後、マスクングを除去し、極薄の銅シード層を短時間でエッチングすると断面形状が矩形の配線となる。このため、SAP 法を用いた場合にはL/S=30/30  $\mu\text{m}$  以下の高密度配線の形成が可能となる。

SAP 法で使用されるFCCL には、銅シード層が極薄かつ均一な厚みであること、基材と銅シード層の密着が良好であることが求められ、さらに高周波信号を利用する場合は伝送損失の増大を防ぐために基材と銅シード層の界面が平滑であることも求められる。

このような要求特性を満たすため、接合界面を粗面化することなく基材樹脂に無電解銅めっきを行い、FCCL を作製する手法を検討した。また高周波通信に用いられる回路においては、基材樹脂には低誘電材料が求められるため、基材には液晶ポリマー (LCP) を使用した。一般的に低誘電樹脂はめっき被膜との密着性が得にくく、接合界面を粗化せずにめっきする場合はめっき被膜が樹脂界面で剥離する課題があったが、当社では無電解めっき後に熱処理を行うことでこの課題を克服した<sup>3)</sup>。本報ではこの熱処理による密着性改善のメカニズムについて調査を行った。

## 2. 実験

### 2.1 無電解銅めっきサンプルの作製方法

市販のLCP フィルム表面をアルカリ処理により改質し、カルボキシ基およびヒドロキシ基を形成後、一般的な無電解銅めっきを0.1  $\mu\text{m}$  厚で実施した。工程の概要をFig.2 に示す。

### 2.2 サンプルの熱処理

熱処理は精密ホットプレートにサンプルを平置きし、耐熱ガラスではさんだ後、 $\text{N}_2$  雰囲気下で所定の温度で30 分間行った。熱処理後、自然冷却して試験サンプルに供試した。

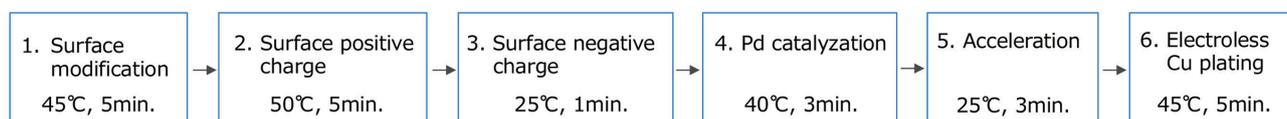


Fig.2 Electroless copper plating process.

### 2.3 めっき密着性評価

#### 2.3.1 テープ剥離率測定

めっき面にセロテープを貼り付け、めっき面に対して45°の角度で急速に引き剥がした。その際にテープに付着しためっき被膜面積を求め、次式によりテープ剥離率を算出した。

$$\text{テープ剥離率} = \left( \frac{\text{テープに付着しためっき被膜面積}}{\text{テープ貼付面積}} \right) \times 100\%$$

#### 2.3.2 ピール強度評価

無電解銅めっき被膜厚みが0.1~0.3  $\mu\text{m}$  と非常に薄く、銅層の引き剥がしが困難であるため、無電解銅めっき上に電解銅めっきを18  $\mu\text{m}$  厚付けし、これを評価サンプルとした。テンシロン万能材料試験機を用いて、1cm 幅のめっき被膜を90°方向に50mm/min の速度で剥離し、ピール強度の測定を行った。

### 2.4 フィルム基材と無電解銅めっきの接合界面観察

ウルトラマイクロトームを用いてサンプルから超薄切片を作製し、走査透過型電子顕微鏡 (STEM ; 日本電子製 : JEM-ARM200F) を用いて、フィルム基材と無電解銅めっき界面の形態および金属原子の拡散状態を観察した。

### 2.5 Pd 触媒の化学結合状態分析

X 線光電子分光装置 (XPS ; アルバック・ファイ製 : VersaProbe II) を用いて、接合界面におけるPd の化学結合状態をPd 3d<sub>5/2</sub> のピークから評価した。

### 2.6 無電解銅めっきの脱離ガス分析

熱処理時に発生するガスの有無及び種類を分析するため、昇温脱離ガス分析(TDS ; 電子科学製 : WA1000S/W) を行った。試験サンプルは、LCP に無電解銅めっきを行った後、片面のみ無電解銅めっき被膜を20% 硝酸で剥離した。その後、LCP をアルカリ溶液にて溶解し、水洗および乾燥後、サンプルとした。表面吸着物の影響を除外するため、真空中で50°Cに加熱し、排気保持した後、30°C/min の昇温速度で350°Cまで加熱し、発生するガスを定量した。

### 2.7 無電解銅めっきの結晶組織観察

熱処理前後の無電解銅めっきの結晶組織を観察するため、めっき表面を電子線後方散乱回折 (EBSD ; Oxford Instruments 製 : Symmetry)、めっき断面を集束イオンビーム加工後、走査イオン顕微鏡 (FIB-SIM ; 日本電子製 : JIB-4000PLUS) により評価した。

### 2.8 水素ガスチャージ試験

陰極電解法を用いて、サンプル表面で水素ガスを発生させ、無電解銅めっき被膜に所定時間水素をチャージした。試験極にサンプル、対極にチタンメッシュ、電解液に10%硫酸を用い、試験極を電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ でカソード分極した。水素チャージ後、表面外観およびテープ剥離試験により密着性を評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 熱処理による密着性変化

LCPに無電解銅めっき後、 $\text{N}_2$ 雰囲気下にて所定温度で30分熱処理を行ったサンプルのテープ剥離試験結果をFig. 3, 前述のサンプルに電解銅めっきを施して、ピール強度を測定した結果をFig. 4に示す。無電解銅めっき後に室温に保持したサンプルは無電解銅めっき被膜が容易に剥離したが、 $50^\circ\text{C}$ 以上の熱処理により密着性が向上し、 $150^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を行うとテープ剥離はなくなった。またテープ剥離したサンプルは、剥離した銅側のみPdが

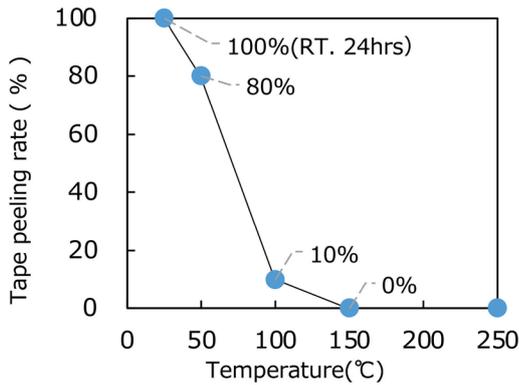


Fig.3 Tape peel test results.

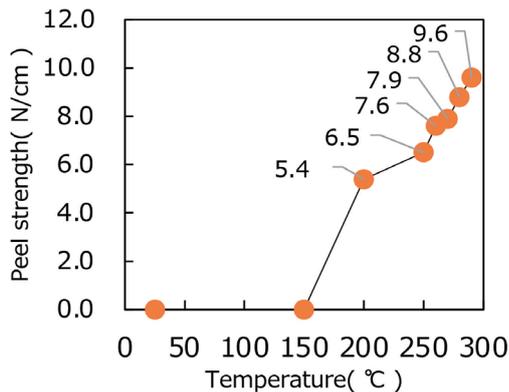


Fig.4 Annealing temperature dependence of peel strength.

付着していることがXPSにより確認され、PdとLCPの接合界面で剥離したことがわかった。

さらに $150^\circ\text{C}$ 以上での熱処理では、温度上昇に伴ってピール強度も向上し、 $200^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を行うと、剥離モードはLCPの材料破壊となった。このことから、密着性には熱処理温度依存性があり、 $150^\circ\text{C}$ 付近に変化点があることがわかった。

樹脂は異なるが、ポリイミド(PI)において、アルカリ表面改質層に金属イオンを吸着させると、還元時に接合界面において金属イオン濃度勾配を駆動力とした金属ナノ粒子が形成され、ナノスケールのアンカー効果による密着強度向上が報告されている<sup>4)-7)</sup>。その他、銅を蒸着したPIを加熱するとPI内部を銅が拡散する<sup>8)</sup>ことも知られているため、確認試験を実施した。本報サンプルを $280^\circ\text{C}$ で熱処理した後、STEM観察を行った結果をFig.5に示す。今回のサンプルでは特徴的な形態やナノスケールでの金属の拡散は確認されず、無電解銅めっき後の熱処理によって、接合界面での化学結合状態が変化したものと考え、以下の検証を行った。

### 3.2 接合界面のPd触媒化学結合状態

3.1より $150^\circ\text{C}$ 未満の熱処理における剥離は接合界面で発生していることから、熱処理によって無電解銅めっきの析出核であるPdとLCP表面官能基との結合状態が変化していることが予想された。

無電解銅めっき直前のPdと、無電解銅めっき後に室温で保持したサンプルのPdの化学結合状態をXPSで分析した結果をFig.6に示す。

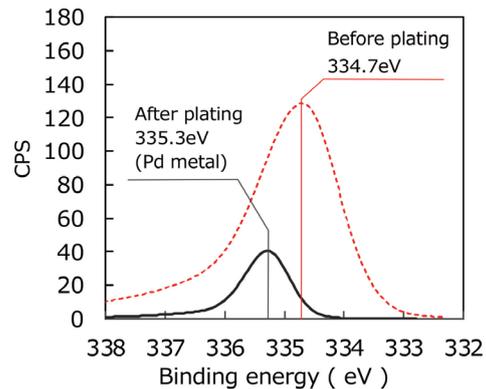


Fig.6 XPS spectrum of Pd  $3d_{5/2}$ .

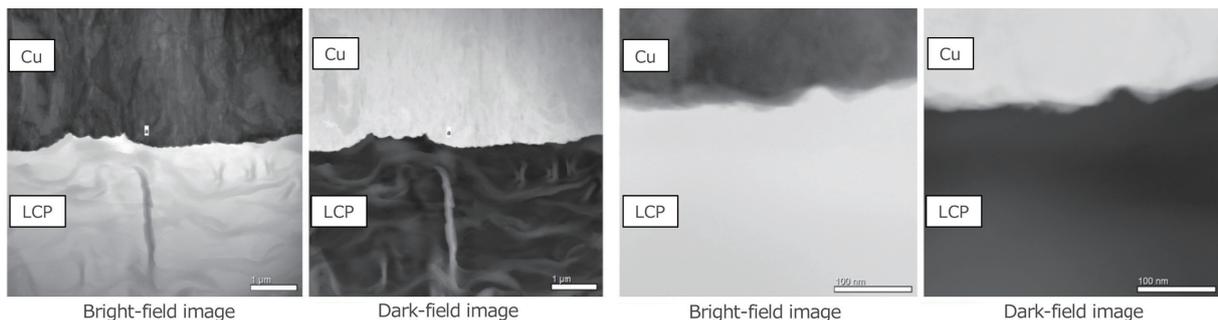
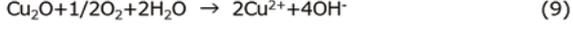
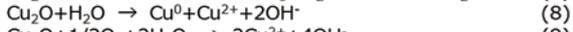
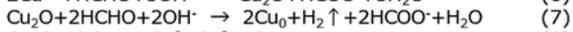
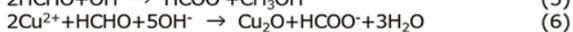
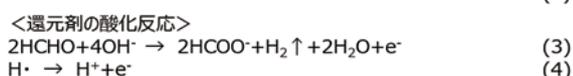
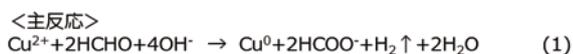


Fig.5 Cross-sectional STEM image of Cu-LCP.

無電解銅めっき直前のPdは低エネルギーにシフトしていることから、外部から電子を供与され、LCP表面の官能基と結合を形成していると考えられる。一方、無電解銅めっき直後のPdは金属状態に由来する結合エネルギーを示しており、LCP表面官能基との結合は確認できなかった。以上のことから、無電解銅めっき前のPdはLCPと結合しているが、無電解銅めっきを行った後ではPdとLCPの結合が失われていると推測される。この原因として、無電解めっき処理中に発生する水素の影響が考えられた。めっきでは金属膜形成過程の非平衡状態で水素原子が共析するため、水素原子が強制的に入り込むと考えられる<sup>9)</sup>。ここで、ホルムアルデヒド (HCHO)を還元剤とする無電解銅めっきの反応を次式<sup>10)</sup>に示す。



水素は原子状水素として金属中を拡散するため<sup>11,12)</sup>、この原子状水素がめっき時に銅めっき被膜内を拡散し、無電解銅めっき層/LCP接合界面に存在するPdと前処理によってLCP表面に形成された官能基の結合を切断していることが推測された。

### 3.3 熱処理における水素脱離調査

無電解銅めっき層内の水素の存在について、昇温脱離ガス分析 (TDS)を用いて調査を行った結果をFig.7に示す。140～150℃で検出されたガスは水、一酸化炭素、二酸化炭素、そして水素であった。水、一酸化炭素、二酸化炭素ガスは脱離ピーク温度が140～142℃で一致することから、LCPの溶解残渣が加熱によって水、一酸化炭素、二酸化炭素に熱分解したものと考えられる。その一方で、水素は145℃にピークがあり、他のガスとはピーク温度が重ならないことから、LCPの溶解残渣由来ではなく、めっき被膜中から単独で脱離したと考えられる。以上から、無電解銅めっき層には水素が含まれており、145℃以上の加熱によって水素が放出されることがわかった。

### 3.4 被膜密着性におよぼす水素脱離の影響検証

常温においても水素の拡散は進行し、経時によって無電解銅めっき被膜からの水素の脱離を生じると考えられるため、常温経時でのテープピール剥離状態を調査した。

無電解銅めっきを行ったLCPに対して、一定経時後にセロテープを張り付けて引き剥がしを行い、銅めっき被膜の剥離有無を観察した結果をFig.8に示す。

無電解銅めっき後1週間までは銅めっき被膜はほぼ剥離し、白色のLCPが露出しているが、1ヶ月経過以降は銅めっき被膜が剥離せずに残留する面積が大きくなり、さらに1年後では銅めっき被膜は剥離しなかったことから、常温経時によってめっき被膜の密着性が向上していることが確認された。本検証により、無電解めっき被膜に共析した水素がめっき密着性を阻害していたと考えられる。

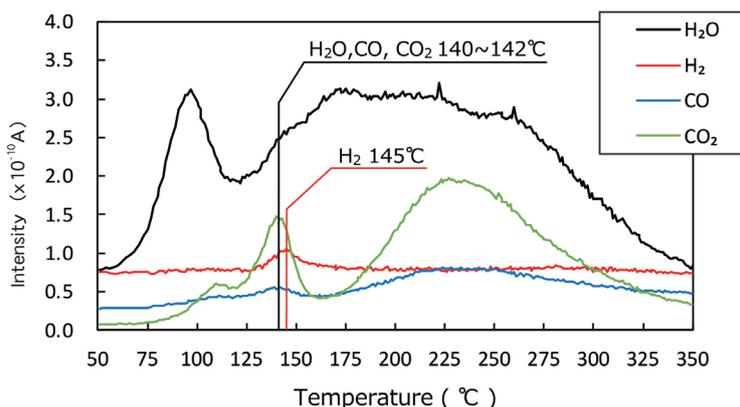


Fig.7 TDS measurement results of electroless copper plating film.

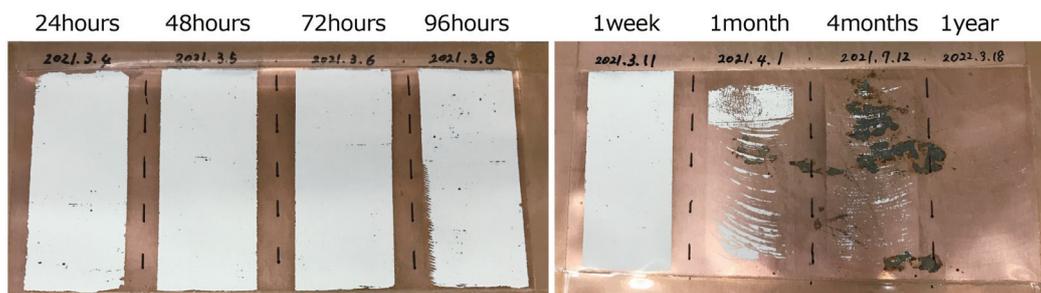


Fig.8 Appearance of samples after peel test aged at room temperature.

### 3.5 電解銅めっき時の密着強度低下要因調査

3.1では無電解銅めっき後に150℃以上の熱処理によって密着性が向上することが判明した(Fig.3)。しかし、150℃処理の材料に電解銅めっきを施すと密着性が低下し、密着性確保には無電解銅めっき後に200℃以上の熱処理が必要となる(Fig.4)。電解銅めっき時にも副反応で水素が発生するため、水素の拡散現象に着目し、そのメカニズムを考察した。

Fig.9に無電解銅めっき後に熱処理を行ったサンプルのEBSD表面結晶粒界マップおよび断面SIM像を示す。EBSDマップ中の黒い領域については、粒界付近等、欠陥の影響により測定が困難であった箇所、あるいは極微小な結晶粒の領域であると考えられる。無電解銅めっき直後は微細な結晶粒が確認されたが、熱処理によって結晶化にともなう結晶粒の成長が観察され、250℃の熱処理では結晶粒の増大による結晶粒界の減少が確認された。

次に、電解銅めっき時の水素発生状況を模して、無電解銅めっきサンプルに水素をチャージし、テープ剥離試験を行った結果をFig.10に示す。無電解銅めっき直後のサンプルは、試験開始と同時にフクレと剥離が発生し、テープピール時に全面が剥離した。150℃で熱処理したサンプルは30分間の水素チャージで部分的にフクレが発生し、主にフクレ部においてテープ剥離した。250℃で熱処理したサンプルは1時間の水素チャージにおいてもテープ剥離しなかった。

めっき時に発生する水素は結晶粒内部および結晶粒界

にトラップされ、さらに多量の水素がめっき膜中に共析した場合は水素原子が周囲の金属を押し、けナノポイド状の空孔となり、フクレが発生することが報告されている<sup>9),13),14)</sup>。結晶粒界や接合界面においては水素と周辺原子の相互作用が小さく、前記フクレが容易に発生すると考えられる。熱処理によって結晶粒界を低減することで、水素発生を伴う電解銅めっき後にもフクレの発生を抑制でき、密着性が維持されると推測された。

## 4. 結言

LCPへの無電解銅めっき処理において、無電解めっき後の密着性が低い原因は、めっき処理時に発生する水素が無電解銅めっき被膜中を透過し、銅めっきとLCPの接合界面にて触媒であるPdとLCPとの結合を阻害したことに起因すると推測された。これに対して、無電解めっき後に150℃以上の加熱処理を行うことでめっき被膜から水素が脱離し、銅めっきとLCP樹脂の接合界面にて触媒であるPdとLCP表面官能基が再結合し、密着性が向上することがわかった。

またFCCLを使用したFPCの電子回路形成時の電解銅めっきにおいて、副反応で水素が発生し、密着性が低下することが予想されるが、200℃以上で加熱すると無電解銅めっき被膜の結晶化が進み結晶粒界が減少するため、接合界面への水素拡散が抑制され、密着性が維持されることが期待される。

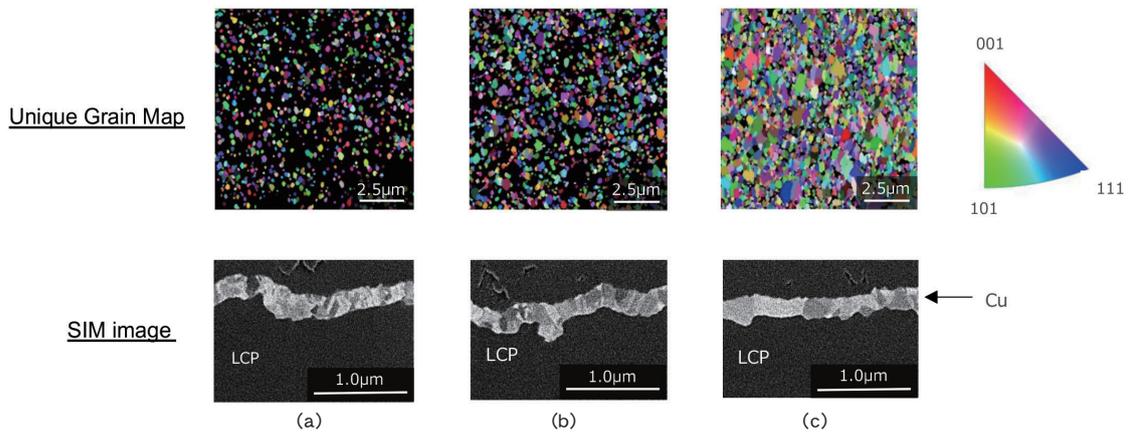


Fig.9 Unique grain maps and cross-sectional SIM images of annealed Cu-LCP: (a) As plating; peel strength 0N/cm, (b) 150℃, 30min annealed; 5.4N/cm, (c) 250℃, 30min annealed; 6.5N/cm.

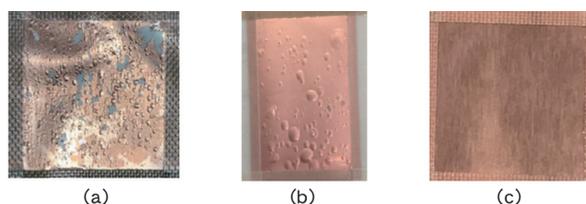


Fig.10 Appearance of samples after hydrogen charging test. (a) As plating, (b) 150℃, 30min annealed, (c) 250℃, 30min annealed.

## 引用文献

- 1) 杉本薫, 大澤知徳, 河合憲一, 切中将樹,  
水谷大輔, 渡邊充広, 本間英夫  
:表面技術, 69 (2018), No.1, 38-45.
- 2) プリント配線板の信号導体表面処理と伝送の関係,  
沖プリントエドサーキット株式会社, 2006.
- 3) 迎展彰, 吉田隆広, 吉松陽平 :WO2022/030644.
- 4) 赤松謙祐, 池田慎吾, 縄舟秀美  
:日本接着学会誌, 41 (2005), No.8, 325-330.
- 5) 縄舟秀美 :表面技術, 66 (2015), No.9, 403-409.
- 6) 高德誠, 中丸弥一郎, 本間英夫, 高井治  
:エレクトロニクス実装学会誌, 18 (2005), No.7,  
495-502.
- 7) 赤松謙祐, 高嶋洋平, 鶴岡孝章 :表面技術,  
70 (2019), No.4, 182-188.
- 8) 前川重義 :色材協会誌, 78 (2005), No.3, 131-139.
- 9) 福室直樹, 八重正治 :表面技術, 71 (2020),  
No.5, 314-322.
- 10) 清水悟 :表面技術, 58 (2007), No.2, 81-86.
- 11) 飯島喜明, 平野賢一 :日本金属学会会報,  
46 (1982), No.3, 285-290.
- 12) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有  
:表面技術, 63 (2012), No.4, 222-226.
- 13) 吉田裕輝, 山崎貴昭, 安達貴良, 福室直樹,  
八重真治, 深井有  
:日本金属学会誌, 79 (2015), No.3, 78-81.
- 14) 小倉圭輔, 阿部陽介, 柴田正実 :表面技術,  
66 (2015), No.6, 277-281.