

大気圧プラズマプロセスを用いた フッ素樹脂の表面改質と高密着性銅めっき膜の形成

大阪大学大学院工学研究科附属超精密科学研究センター ○石原健人, 大久保雄司, 佐藤悠, 青木智紀, 遠藤勝義, 山村和也

要旨

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、低誘電率で低誘電正接を有するため高周波特性に優れていることから、次世代のプリント配線基板材料として期待されているが、難接着性材料であるため、表面の金属化は非常に困難である。我々は、大気圧プラズマプロセスを適用することで PTFE の接着性向上を目指してきた。本研究では、プリント配線基板の製品規格値である 0.65 N/mm 以上の密着強度を有する銅めっき膜の形成を PTFE シート上で試みた。

1. 緒言

情報の大容量化と高速処理を実現するために、デジタル信号は年々高周波化している。それに伴い、プリント配線基板には低誘電率および低誘電正接を有する材料が求められている。F 原子と C 原子のみから構成されるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)はこれらの特性を有し、さらに耐熱性にも優れているため、次世代の理想的な高周波用プリント配線基板材料として期待されている。しかし、フッ素樹脂である PTFE は化学的に非常に安定であるため、異物質との接着が極めて困難である。そのため、PTFE の接着性向上のための表面改質処理が必要となる。従来の表面改質法としては、ナトリウム(Na)-ナフタレン錯体を用いた溶剤エッチング処理が挙げられる¹⁾。この処理は、金属 Na の強い還元力を利用した化学的な改質と、表面のマイクロメートルレベルの粗面化によるアンカー効果によって PTFE の接着性を大幅に向上させる。しかし、高周波領域において電流は導体部分と誘電体の界面付近にしか流れなくなるため、たとえ誘電特性に優れた材料を使用しても、表面に凹凸があると信号が減速し、電力損失が多くなってしまう。そのため、マイクロメートルレベルで粗面化することなく PTFE 表面の接着性を向上させる表面改質法が要求されている。これまで我々は、大気圧プラズマ照射による表面改質と高分子のグラフト重合プロセスを用いることで、PTFE シート表面全体に銅めっき膜を形成させることに成功している²⁾。しかし、この手法による銅めっき膜と PTFE 界面の密着強度は、プリント配線基板の製品規格値 0.65 N/mm に到達していなかった。本報では、この製品規格値を超える密着強度を持つ銅めっき膜を形成することを試みた。

2. 実験

PTFE 基板には、厚さ 0.2 mm の PTFE シート(30 × 30 mm²)を用いた。本プロセスは、(1) 大気圧 He プラズマ照射による脱フッ素化と PTFE シート表面への過酸化ラジカル基(-COO[·])の導入、(2) 過酸化ラジカル基を起点としたアミノエチル化アクリルポリマーのグラフト化、(3) Pd/Sn ナノ粒子触媒の付与、(4) Sn の脱離と Pd の還元による触媒の活

性化、(5) 無電解銅めっき、5つの工程から構成されている。

大気圧プラズマ処理は、容量結合型プラズマ発生装置(明昌機工製)を使用し、電源には 13.56 MHz の RF 電源を用いた。電極は銅製の管(内径 1.8 mm, 外径 3.0 mm)をアルミナ管(内径 3.0 mm, 外径 5.0 mm)でカバーしたものをを用いた。試料台に PTFE シートを設置し、電極-試料間の距離が 1.0 mm になるように電極の高さを調整した。その後、チャンバーを密閉し、ロータリーポンプによって 7.5×10^{-2} Torr まで減圧した後、大気圧(760 Torr)まで He ガスを導入した。試料ステージを走査させることで PTFE シート全体にプラズマを照射した。プラズマの投入電力を 25, 50, 65 W とし、投入電力の効果を調査した。

大気圧 He プラズマ照射による表面改質後、上記(2)~(5)のプロセスに従い PTFE シート表面に無電解銅めっき膜を形成した。銅めっき膜と PTFE 界面の密着強度は JIS K6854-1 に基づいた 90° 剥離試験により測定した。

未処理および大気圧 He プラズマ照射後の PTFE シートの表面形状を共焦点レーザー顕微鏡により観察した。また、プラズマ照射後の PTFE シート表面の化学結合状態を X 線光電子分光法(XPS)により測定した。さらに、プラズマ照射後の PTFE 表面の表面硬さをナノインデンテーション法により測定した。同一試料の異なる場所で 20 点測定し、その平均値を表面硬さとした。

3. 結果と考察

90° 剥離試験により測定した PTFE と銅めっき膜界面の密着強度測定結果を図 1 に示す。プラズマ投入電力 25 W の場合、プラズマ照射時間を 1200 s まで延長してもプリント配線基板の製品規格値である 0.65 N/mm を超える密着強度は得られず、最大密着強度は 0.60 N/mm であった。一方、投入電力 50, 65 W の場合、製品規格値を超える銅めっき膜の形成に成功し、最大密着強度はそれぞれ 1.75, 1.90 N/mm であった。

未処理およびプラズマ照射後の PTFE シート表面を共焦点レーザー顕微鏡により観察したところ、プラズマ照射前後において PTFE シート表面の形状変化はほとんど見られ

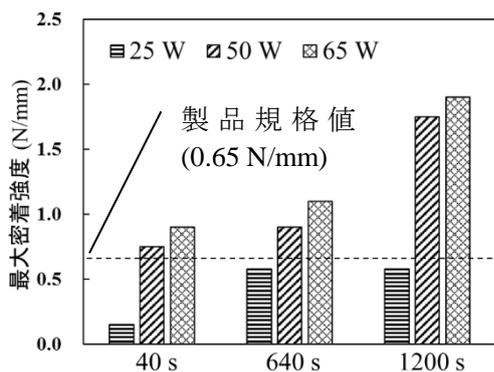


図 1. 各プラズマ投入電力においてプラズマ照射時間 40, 640, 1200 s で処理した場合の PTFE/銅めっき膜界面の密着強度

なかった。また、観察結果から算出した未処理およびプラズマ投入電力 25, 50, 65 W の場合の平均二乗粗さ(RMS) はそれぞれ, 0.21, 0.21, 0.22, 0.32 μm であった。これより、我々が用いた大気圧 He プラズマ処理は、PTFE に対してマイクロメートルレベルの粗面化を引き起こすことなく表面改質が可能であることがわかった。

大気圧 He プラズマ照射後の PTFE シート表面の XPS 測定結果を図 2 に示す。図 2(a)より、投入電力の増加に伴って CF_2 結合に由来するピーク強度が低下しており、また図 2(b)より、F1s スペクトルのピーク強度が低下していることから、投入電力を増加させると PTFE 表面の脱フッ素化が進行することがわかった。一方、図 2(c)において、投入電力 50 W と 65 W の場合を比較すると、O1s スペクトルのピーク強度にほとんど変化が見られないことから、脱フッ素化に伴う新たな過酸化ラジカル基の形成は起こっていないと考えられる。さらに図 2(a)より、投入電力が増加すると C-C 結合に由来するピーク強度が増加していることから、プラズマ照射によって PTFE シート表面の分子鎖同士の架橋が起こったと考えられる。PTFE 分子の架橋構造モデルを図 3 に示す。PTFE シートの表面にはシート作製時の切削加工に由来するバルク部分より密度が低い低分子量の層が存在することが知られている。プラズマ投入電力 25 W の場合、剥離試験の際にこの低分子量の層から剥離してしまうため、プラズマ照射時間を延長しても PTFE と銅めっき膜界面の密着強度は増加しなかったと考えられる。プラズマ投入電力 50, 65 W の場合、低分子量の分子鎖同士が架橋反応により結合することで、剥離試験の際に PTFE 表面での剥離が起こりにくくなり、密着強度が向上したと考えられる。

未処理およびプラズマ投入電力 25, 50, 65 W でプラズマ照射した場合の表面硬さはそれぞれ, 121.3, 146.7, 174.3, 208.6 N/mm^2 であった。プラズマ照射により、またプラズマ投入電力の増加により表面硬さは増加した。PTFE 表面の分子鎖が架橋反応により結合することで圧子が押込まれにくくなったと考えられる。

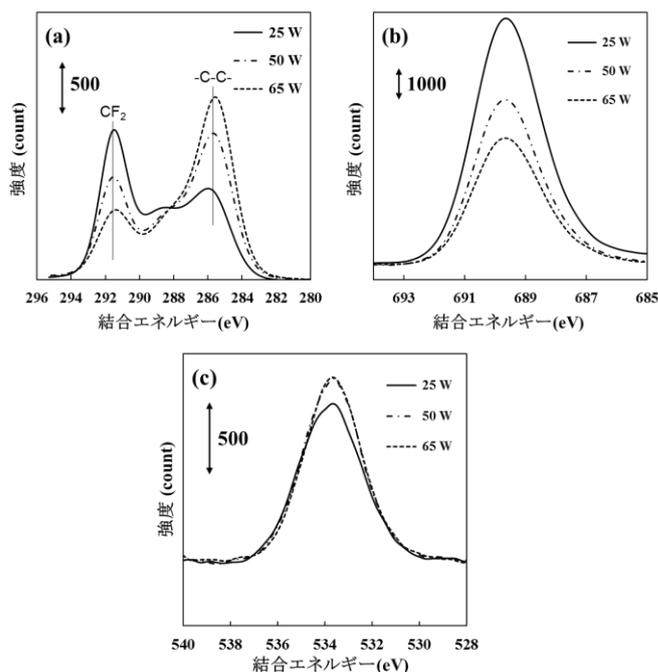


図 2. 大気圧 He プラズマ照射後の PTFE シートの XPS スペクトル (a) C1s, (b) F1s, (c) O1s スペクトル

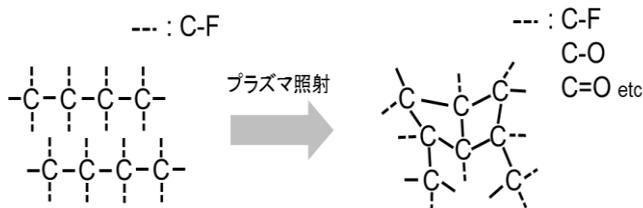


図 3. プラズマ照射後による PTFE 表面の架橋構造モデル図

4. 結言

大気圧 He プラズマプロセスを適用することで、難接着性材料である PTFE に対して銅めっき膜を形成させることに成功した。また、プラズマ投入電力 50, 65 W の条件においてプラズマ処理をした場合は、プリント配線基板の製品規格値(0.65 N/mm)を大きく超える密着強度が得られた。投入電力の増加によって、PTFE シート表面の剥離しやすい低分子量の分子鎖同士の架橋反応が進行し、表面が強固に結びついたことで、剥離試験時に PTFE 表面からの剥離が起こりにくくなり、その結果として密着強度が向上したと考えられる。また、共焦点レーザー顕微鏡による測定結果から、プラズマ照射前後で平均二乗粗さは 0.1 μm 程度しか変化していなかった。本プロセスは、マイクロメートルレベルの粗面化を引き起こすことなく Cu めっき膜の密着強度を大幅に向上できることを示した。

5. 参考文献

- 1) T. Murakami, et al., *日東技報* **34** (1996) 60
- 2) Y. Yamamoto, et al., *Current Applied Physics* **12** (2012) 215