

大気圧開放型プラズマ処理と高分子グラフト重合による表面改質 —フッ素樹脂への Ag 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 ○佐藤悠, 大久保雄司, 石原健人, 青木智紀, 遠藤勝義, 山村和也

フッ素樹脂は、耐熱性に優れ、低誘電率、低誘電正接であるため理想的な高周波プリント配線板材料といえる。しかし、表面エネルギーが低いため、配線用の金属薄膜の形成が困難である。これに対して我々は、大気開放型プラズマ処理と高分子グラフト重合を組み合わせ、低コストかつ低環境負荷な表面改質をおこなった。本手法を用いて、フッ素樹脂表面を粗面化せず、高い密着強度を持った Ag 薄膜の形成を試みた。

1. 諸言

現在、情報の大容量化、高速度処理をあらゆる場所で可能とすることが求められている。それに伴い、プリント配線板には低誘電率、低誘電正接を有する材料が求められている。フッ素樹脂は、耐熱性に優れ、低誘電率、低誘電正接であるため理想的な高周波プリント配線板材料といえる。しかし、表面が非常に不活性であるために、配線用の金属薄膜の形成が困難である。

この問題を解決するために我々は、大気圧プラズマ処理と高分子グラフト重合を組み合わせ、銅メタライジングプロセスを用いることで、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シート表面全体へ密着強度 0.6 N/mm の密着力を持った銅めっき膜の形成に成功している¹⁾。このプロセスは、(1) 大気圧 He プラズマ処理によるフッ素樹脂表面への過酸化ラジカル基の導入、(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 ナノコロイド粒子触媒の付与、(4) Sn の脱離と Pd の還元による触媒の活性化、(5) めっき液浸漬による無電解銅めっき膜の形成、の全 5 工程から構成されている。このプロセスでは、プラズマ処理をおこなう場合、真空ポンプを用いてチャンバー内を脱気した後に、プロセスガスを導入することで、大気圧プラズマを発生させている。この場合、大面積化が困難であることに加えて、スループット性が悪いため高コストな処理方法となる。また、金属化をおこなう場合、めっき法を用いているため廃液処理を要し、高環境負荷かつ高コストな工程となってしまう。

これに対して本報では、大気開放型プラズマ処理装置と Ar ガスを使用することにより、高い密着強度を保ちながら高スループットと低コスト化を両立し、めっき法を用いず金属インクを適用することで、低環境負荷かつ低コストな工程を目指した。

2. 実験

フッ素樹脂シートとして、PTFE シート (厚さ : 0.2 mm, 日東電工製) を用いた。そして、以下の 3 つの工程により、密着性に優れた金属薄膜を PTFE シート上に作製した。① 大気開放型プラズマ処理によりフッ素樹脂表面へ過酸化ラジカル基を導入した。プラズマ処理装置として、大気開放型である常圧プラズマ表面処理実験装置 (AP-T05-L150, 積水化学工業製) を用い、電源には直流パルス電源を用いた。プロセスガスは Ar, 印加電圧は 5.0 kVp-v, プラズマ照射時間は 20 min とした。② 過酸化ラジカル基を起点として、アミノ基を有するポリマーを PTFE 表面にグラフト重合した。グラフト化剤として、超純水で 10 wt% に希釈したアミノエチル化アクリルポリマー (ポリメント, NK-100PM, 日本触媒製) 溶液を使用した。この溶液にプラズマ処理した PTFE シートを 20 s 浸漬した。その後、超音波洗浄を 10 min おこなうことで、余剰のグラフト化剤を除去した。③ PTFE シート上に Ag 膜を作製した。まず、表面グラフト化後の PTFE シートに対して、スピコート法を用いて Ag インク (日油株式会社製) を塗布した。回転数は 1000 rpm, 回

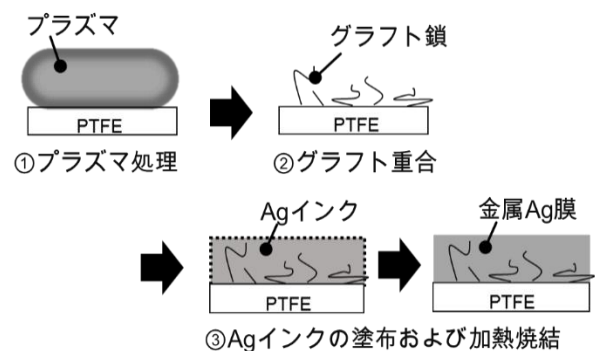


図 1 フッ素樹脂 (PTFE) の表面金属化プロセス

転時間は 10 s とした。Ag インクを塗布後、ホットプレートを用いて 120 °C、20 min 加熱し、焼結した。処理プロセスの全体像を図 1 に示す。Ag 膜とフッ素樹脂界面の密着性を、JIS H8504 に基づいたテープ試験と、JIS K6854-1 に基づいた 90°剥離試験により評価した。測定装置には、デジタルフォースゲージ (ZP-200, イマダ製) と電動スタンド (MX-500N, イマダ製) を組み合わせたものを用いた。

3. 結果と考察

3.1 テープ試験による Ag 膜と PTFE シート界面の簡易的な密着性評価

図 2 に、未処理の PTFE シートと、プラズマ処理とグラフト重合をおこなった PTFE シートに、Ag 膜を形成後、テープ試験をおこなった結果を示す。未処理の PTFE シート上に形成した Ag 膜はテープにより容易に剥離した (図 2 (a))。これに対して、プラズマ処理とグラフト重合をおこなったシート上に形成した Ag 膜は剥離しなかった (図 2 (b))。プラズマ処理とグラフト重合をおこなうことで、密着性が明らかに改善されていることがわかった。

3.2 90° 剥離試験による Ag 膜と PTFE シート界面の密着強度測定

図 3 に、未処理、プラズマ処理のみ、プラズマ処理とグラフト重合をおこなった PTFE シートに対して Ag 膜を形成後、密着強度を測定した結果を示す。密着強度はそれぞれ 0.00 N/mm, 0.32 N/mm, 0.60 N/mm であった。プラズマ処理をおこなうことで、PTFE シート表面には、カルボニル基やヒドロキシ基などの親水性の官能基が形成されることが知られている²⁾。このため、Ag インクの濡れ性が向上し、密着強度も増加したと考えられる。さらに、グラフト重合をおこなうことで、グラフト化剤に含まれるアミノ基が基板

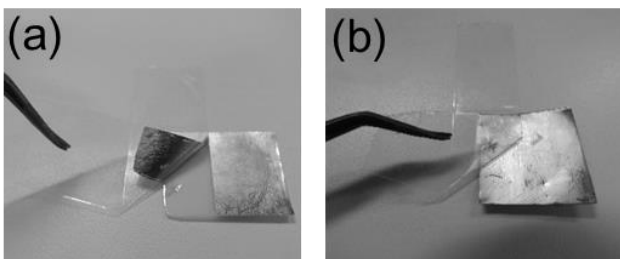


図 2 テープ試験中の Ag 膜の様子。(a) 未処理の PTFE シート上に Ag 膜を形成した試料。(b) プラズマ処理とグラフト重合をおこなった PTFE シート上に Ag 膜を形成した試料。

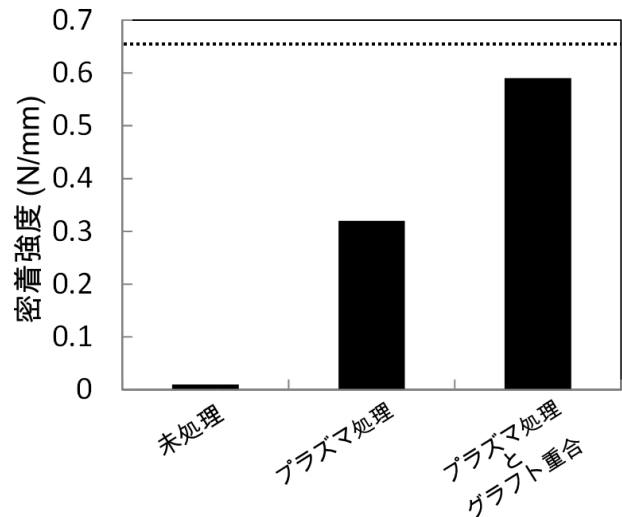


図 3 各表面処理工程における Ag 膜と PTFE の界面の密着強度。点線はプリント基板用金属薄膜の密着強度としての、製品規格値を示す。

表面に導入されたと考えられる。アミノ基が金属と配位結合することで、カルボニル基などの親水基を形成した表面と比較して、金属との密着強度が向上する事例が知られている³⁻⁵⁾。これらと同様に、プラズマ処理のみのシートと比較して、グラフト重合をおこなったシートは密着強度が向上したと考えられる。

4. 結言

化学的に不活性なフッ素樹脂表面に、大気開放型プラズマ処理と高分子グラフト重合をおこない、Ag 膜の密着力を調査した。

- (1) グラフト重合をおこなうことで、シート表面に金属と配位結合するアミノ基が形成され、Ag 膜と PTFE シートの密着強度が向上した。
- (2) 大気開放型プラズマ処理装置を用いることで、スループット性の高い表面処理プロセスが可能であることが示唆された。

以上の結果から、本報によれば低コストで低環境負荷なプロセスで、製品規格値に近い密着強度を持った金属薄膜を形成できることが示された。

5. 参考文献

- 1) Y. Yamamoto *et al.*, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) S63.
- 2) N. Zettsu *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 5284.
- 3) M. Suzuki *et al.*, *Macromolecules* **19** (1986) 1804.
- 4) S. Wu *et al.*, *Polymer* **40** (1999) 6955.
- 5) M. C. Zhang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C71.