

解説

大気圧プラズマ化学液相堆積法による PTFE シート上への 高密着性銅皮膜の形成

是津信行^{1,*}, 秋山弘貴², 山村和也^{2,*}, 大石修治¹, 手嶋勝弥¹

¹信州大学工学部, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²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, 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

Surface Copperization of PTFE Sheet through Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition

Nobuyuki ZETTSU^{1,*}, Hiroki AKIYAMA², Kazuya YAMAMURA^{2,*}, Shuji OISHI¹, Katsuya TESHIMA¹

¹Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Research Center for Ultra-Precision Science & Technology, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

Received April 17, 2013; E-mail: zettsu@shinshu-u.ac.jp

Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) and connected fluoropolymers are of great interest to use as substrates for high-speed microelectronics because those fluoropolymers exhibit exceptional dielectric properties. The relative dielectric constant of PTFE remains at 2.1 in the wide temperature range of -40 to 250 °C and the frequency range of 5 Hz to 10 GHz. Due to its surface inertness, however, pristine PTFE substrate fails to satisfy the adhesive strength against various metals and semiconductors that the industry requires. From the viewpoints of sustainable environment, another important requirement of the surface metallization is direct metallization without seeding their surface with both SnCl₂ and Pd(0) colloidal catalysts. In this paper, we provide our recent approaches to prepare high adhesive electroless copper layer on PTFE sheets.

Key Words: *Electroless Plating, PTFE, Atmospheric Pressure Plasma*

1. 緒言

スマートフォンや ITS を駆使した先進安全自動車等では、大容量の情報を高速に処理、伝送しなければならない。IT の先鋭化なくして実現化は難しいと言われている。例えば、携帯電話や無線 LAN で使用されている通信周波数はマイクロ波が中心であり、衛星通信ではさらに波長の短いミリ波のような高周波帯が使用されている。コンピュータにおいても CPU の動作周波数は年々、高周波化している。それに伴い、電子・電気部品やプリント配線基板の高周波に対応した製品のニーズが高まっている。電気信号の伝達速度はプリント配線基板の比誘電率の平方根に反比例し、誘電正接の低い材料の方が、高周波では電気信号の減衰が小さくなる。つまり、高周波に対応したプリント配線基板として低誘電率、低誘電正接なものが求められる。

高周波用の材料として、従来では、金属、セラミックスあるいはフッ素系樹脂が用途にあわせて使われてきた。最近では、物性と生産性のバランスに優れた高分子系材料がさまざまな分野で使用されている。とりわけ、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が注目されている。PTFE は耐熱性に優れ、低誘電率および低誘電正接であるため、理想的な高周波プリント配線基板材料といえる。しかし、その表面は化学的に不活性であり、そのままでは金属層と十分な密着強度で界面を接合できない。高密着性をもつ導体層を積層するためには、表面処理が必要となる。

高周波用配線基板として用いる場合、表皮効果を考慮し、導体と誘電体界面は平滑であることが望ましい。高周波化する

ほど、電流は表・界面に集中し、10 GHz では 0.66 μm、100 GHz では 0.21 μm の深さ領域を電流は流れる。そのため、従来のアンカー効果を利用した導体層の高密着化処理で高い密着性が得られたとしても、電子散乱による電気信号損失を招いてしまう。以上のことから、分子レベルの平滑性を維持したまま、PTFE シート上に、高い密着性をもつ金属皮膜を形成する手法の開発が求められている。

本稿では、大気圧プラズマと溶液からの自己組織化プロセスを利用した、大気圧プラズマ化学液相堆積法による PTFE シート表面の金属化プロセスを紹介する。本プロセスで得られた PTFE シート上の銅皮膜は 1.5 N·mm⁻¹ 以上の密着強度をもち、一般的な実用品に要求される密着強度 (0.65 N·mm⁻¹) を凌駕する値を達成している [1-4]。

2. プロセスの概要

本プロセスは次の 5 つのプロセスから構成される (Fig.1)。

- ①大気圧ヘリウムプラズマ処理による PTFE シート表面の脱フッ素化と過酸化ラジカル基の導入
- ②過酸化ラジカルを起点とするポリ 4-ビニルピリジン (P4VP) のグラフト重合
- ③酢酸銅を含む水溶液の塗布
- ④大気圧ヘリウムプラズマ処理による銅イオンの還元と銅ナノ粒子層の自発的生成
- ⑤銅ナノ粒子層を核とする無電解銅めっきによる銅皮膜の形成

以下に、各プロセスの詳細について解説する。

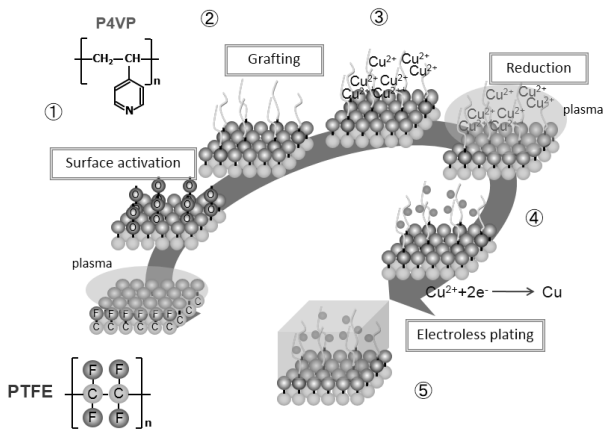


Fig.1 Schematic illustration of atmospheric pressure plasma liquid deposition process for catalyst free-surface copperization of PTFE sheet.

3. プラズマ装置

本研究では、大気圧下において、空間に局在した高周波プラズマを発生させ、プラズマ中に存在するラジカル、イオンあるいは電子を用いて PTFE 基板の表面を改質した。本研究で用いた大気圧ヘリウムプラズマ処理装置の模式図を Fig.2(a) に示す。高周波電源、チャンバー、マッチングユニット、電極、電極昇降機構、試料テーブル、試料台、試料テーブル制御部およびロータリーポンプ等で本装置は構成されている。棒状電極とアルミ合金製の試料台との間に高周波電力を投入し、容量結合プラズマを発生させた。電極には、銅チューブ(内径 1.8 mm, 直径 3 mm)をアルミナ管(内径 3 mm,

外径 5 mm)で被覆したものを用いた。

電極間に発生したプラズマの典型的な発光分光スペクトルを Fig.2(b) に示す。He ラジカル, OH ラジカル, O ラジカル, H ラジカルに由来したそれぞれの発光ピークを確認した。電極間に生成したこれらの活性種がガス中を拡散し、PTFE シート表面に作用する。

4. 大気圧ヘリウムプラズマ処理による PTFE シート表面の脱フッ素化と過氧化物ラジカル基の導入

表面改質の指標の一つとして、ぬれ性を評価した。未処理品では 110°程度であった接触角は、プラズマ処理により急激に低下した。15 s 後の接触角は 40°であった。XPS C1s スペクトルでは、292.4 eV の $-CF_2$ 由来のピーク強度が減少し、新たに $-C=O$ (288.5 eV), $-C-O$ (286.2 eV), $-C=C$ および $-CH_2$ (284.6 eV) などの極性基に由来するピークが確認された。He ラジカルによって PTFE シートの表面は脱フッ素化され、速やかに空気中の酸素や水蒸気と反応し、過氧化物基や水酸基が PTFE 表面に導入されたと考えられる。

表面に形成された有機ラジカル種を同定するために、電子スピン共鳴 (ESR) を測定した。プラズマ処理時間に対する ESR スペクトルの変化を Fig.3(a) に示す。また、標準試料として 10^{-9} M の TEMPOL を用いて、PTFE シート表面に形成された有機ラジカル密度を計測した [Fig.3(b)]。332~337 mT の範囲に急峻な共鳴ピークが現れ、処理時間の増大とともに、その形状は大きく変化した。g 値より、PTFE 表面に過氧化物ラジカル ($-COO\cdot$) が形成され、処理時間とともにその密度が大きくなることわかった [5]。

PTFE の側鎖に形成される過氧化物ラジカル [Fig.4(a), 中鎖ラジカル] は $g = 2.04$, $g = 2.002$ の左右非対称なスペクトル形状を示し、その末端に形成される場合 [Fig.4(b), 末端ラジカル] は $g = 2.016$ の左右対称なスペクトル形状になることが

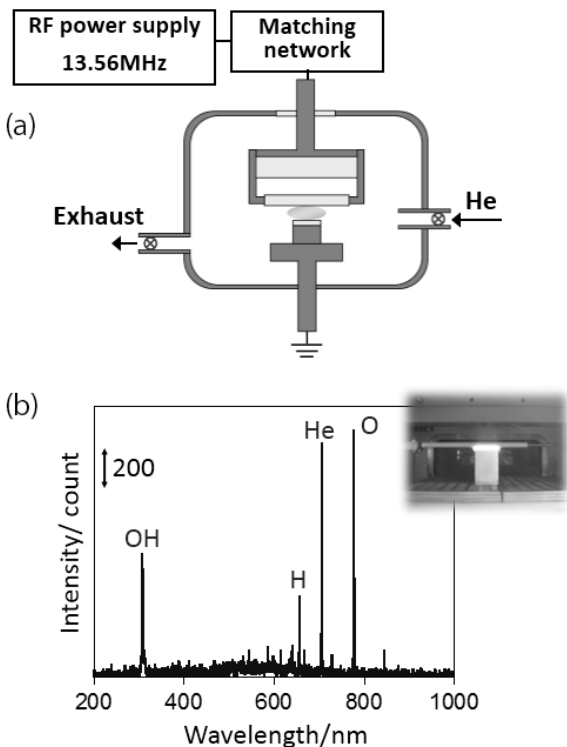


Fig.2 (a) Schematic illustration of experimental arrangement for atmospheric pressure plasma treatment and (b) typical optical emission spectrum of the atmospheric pressure He plasma and related its photograph.

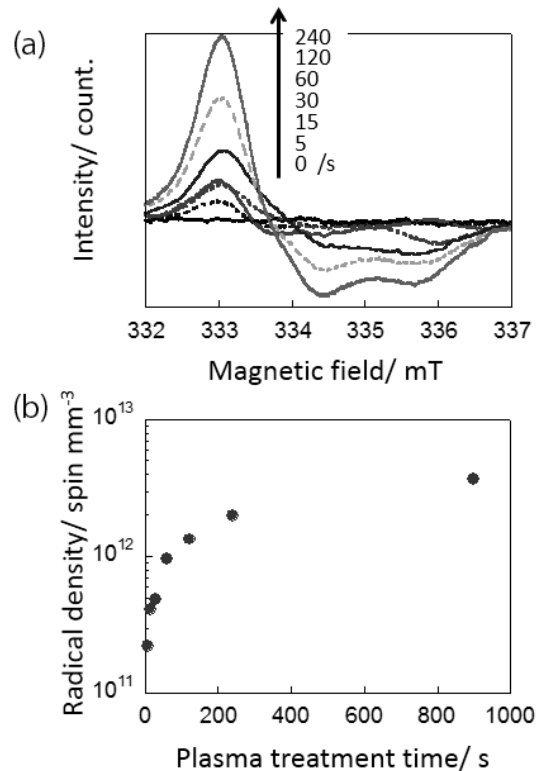


Fig.3 (a) Changes in the ESR spectra and (b) the peroxide radical densities of the PTFE sheet as a function of the plasma treatment time.

知られている[6]。Fig.3(a)より、処理時間 30 s 以降ではスペクトルが左右対称形状に変形したことから、処理時間が長くなるほど末端ラジカルの比率が増えることがわかった。

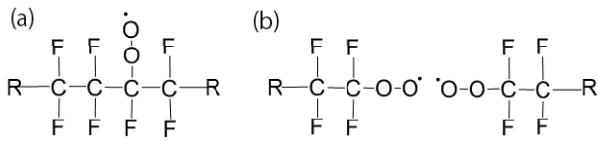


Fig.4 Molecular structures of PTFE radicals. (a) Chain radical and (b) propagating radical.

5. ポリ4-ビニルピリジン (P4VP) のグラフト重合

PTFE 表面に導入した過酸化ラジカルを起点とする P4VP のグラフト重合を行った。P4VP は錯化高分子の一つであり、ピリジン環中の非共有電子対は金属イオンと容易に配位結合を形成する。配位結合を介して、PTFE と金属層間を化学的に接合できれば、PTFE 表面に堆積した金属層の密着強度の増大が期待できる[7]。

前述の親水化 PTFE 基板に、 1.56×10^{-1} M の P4VP エタノール溶液をコーティングした。その後、 45°C のホットエタノール中で 10 h 洗浄することにより、未反応 P4VP を除去した。XPS を用いて、グラフト処理前後の PTFE 表面の構造を解析した。ホットエタノール洗浄前後の XPS C1s および N1s 測定結果をそれぞれ Fig.5(a) と (b) に示す。P4VP 溶液を塗布することで、 284.6 eV に中心をもつブロードなピークが

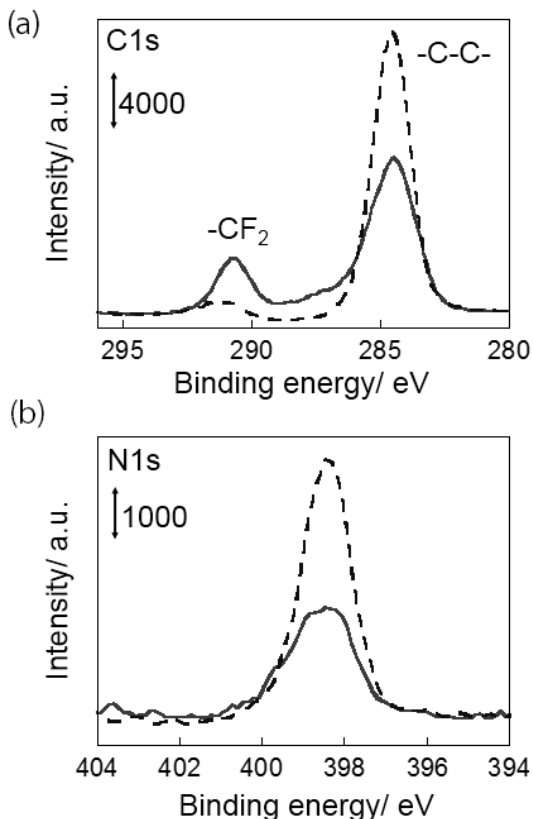


Fig.5 The C1s (a) and N1s (b) core-level XPS spectra taken from the as prepared P4VP-grafted-PTFE sheet (dotted line) and after washing with hot ethanol (solid line).

確認された。ピーク分離により、アルキレン基(-CH₂-CH₂-) および芳香族ニトリル基(-R-C≡N)に帰属できた。また、パーフルオロアルキレン基(-CF₂-CF₂-)由来のピークが消失した。これらの結果から、ヘリウムプラズマ処理により活性化された PTFE 表面に P4VP 薄膜が成膜されたことがわかった。一方、エタノールに浸漬することで、 284.6 eV に中心をもつアルキレン鎖由来の C1s ピーク強度と N1s ピーク強度の低下、さらに 292.4 eV のパーフルオロアルキレン基由来のピーク強度の増大がそれぞれ確認できた。これらの結果から、洗浄工程において、PTFE 表面に物理吸着していた P4VP が PTFE シート表面から除去され、PTFE シート表面にグラフト化された P4VP 鎖のみが単分子膜的に化学吸着したと考えられる。

プラズマ処理時間が PTFE 表面の P4VP のグラフト密度に及ぼす効果を調べた。15 s 処理時の 398.3 eV のピーク強度を 1 として規格化した、XPS N1s スペクトルの強度比のプラズマ処理時間に対する変化を Fig.6 に示す。強度比は 5~15 s で増加し、それ以降は減少する傾向がみられた。これは Fig.4 で示したように、過度のプラズマ処理では PTFE の主鎖が切断され、末端ラジカルの形成が支配的となるためである。末端ラジカルの形成は低分子量化を意味するため、ホットエタノール洗浄工程において、素地となる PTFE といっしょに P4VP がシート表面から剥離したと考えられる。これらのことから、前述の PTFE 表面へのグラフト化密度には、最適なプラズマ処理時間が存在することがわかった。

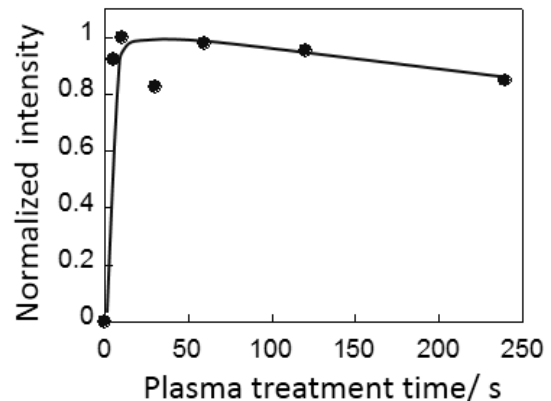


Fig.6 The changes in normalized intensity of XPS N1s spectra of P4VP-grafted-PTFE sheet as a function of plasma treatment time.

6. 銅ナノ粒子膜の形成

PTFE 基板に無電解銅めっきを行う際、めっき液中の銅イオンの還元を基板表面のみで速やかに開始させるには、触媒を基板表面に担持する必要がある。めっき浴中で一旦銅の還元が始まると、その後は析出した銅表面の自己触媒作用により、連続した銅イオンから金属銅への還元と析出が自動的に進行する。表面に触媒を担持する手法としては、SnCl₂ と PdCl₂ による二段階触媒法[8]や Sn-Pd 混合コロイドによる一段階触媒法[9]がこれまでに広く用いられてきた。しかし、どちらの手法においても Sn は直接的には銅の析出を促進しない。めっき前に Sn を除去するには酸洗や水洗が必要であり、余分な工程が増えてしまう。また、残留する Sn がめっき浴中に拡散し、めっき浴を汚染することも報告されている。これらの問題を解決する低環境負荷型無電解めっきプロセスとして、Sn-Pd を必要としない、無電解ダイレクト銅めっきの開発が望まれている。本研究では、大気圧プラズマを用いた

無電解ダイレクト銅めっきを試みた。酢酸銅(CuAc)を金属銅に還元し、P4VPを介してPTFE表面と銅皮膜間を強固に化学固定できれば、密着性の高い金属層が得られると考えた。

0.39 MのCuAc水溶液を調整し、グラフト処理後のPTFE基板にブレードコートを用いてCuAc超薄膜を成膜した。成膜後、光学顕微鏡やSEM観察では、CuAcの微結晶が観察されなかったことから、CuAcが分子レベルで均一に塗布されていると考える。P4VP/CuAc積層膜のXPS N1sスペクトルでは、P4VPのピリジン環中に存在するイミンに由来する398.3 eVのピークの高エネルギー側へのシフトが見られた。これは、P4VPのN原子と銅イオンが配位結合し、Cu-N錯体を形成したことを示唆する。Cu-N錯体の形成により、CuAcの微結晶化が抑制されたといえる。

処理時間に対するXPS Cu2pスペクトル変化をFig.7(a)に、0 s処理時のCu2p 3/2ピーク強度を1として規格化したスペクトル強度比変化をFig.7(b)に示す。932 eVにCu2p 3/2および952 eVにCu2p 1/2ピークが観察され、プラズマ処理でピーク強度が変化することがわかった。強度比は0~300 sにかけて増大し、それ以降は減少する傾向が得られた。Cu2p 3/2ピークの半値幅の処理時間に対する変化[Fig.7(c)]を調べたところ、0~300 sにかけて半値幅が狭小化した。これは、Cu²⁺が還元され、Cu(0)が形成されたことを示唆する。一方、300 s以降でも半値幅の変化が見られなかった。以上のことから、プラズマ処理時間300 s以降に見られたCu2p 3/2ピーク強度の減少は、プラズマ処理過程における金属銅の酸化が原因ではないと考える。

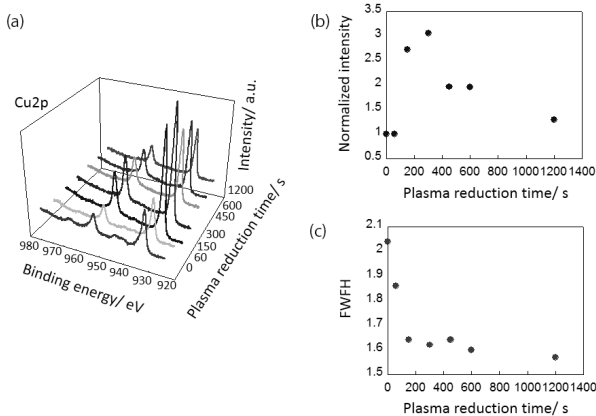


Fig.7 (a) The changes in Cu2p core-level XPS spectra of the P4VP-grafted-PTFE sheets/CuAc multilayer as a function of the He plasma treatment time. (b) The changes in the normalized intensity and (c) FWHM of XPS Cu2p 3/2 spectra centered at 932 eV of P4VP-grafted-PTFE sheet as a function of plasma treatment time.

ピーク強度が減少した原因として、プラズマによる銅ナノ粒子層のエッチングが考えられる。M. Charbonnierらは、100 mTorrの減圧下でアルゴンプラズマにより銅イオンを還元すると、表面に析出した銅薄膜がアルゴンプラズマでスパッタされることを報告した[10]。本研究では、質量の軽いヘリウムをプロセスガスとして用いているため、プラズマ化した荷電粒子がもつ運動エネルギーは小さい。そのため、ヘリウムプラズマによるエッチングがPTFE表面の銅濃度減少の主たる原因とは考えにくい。

そこで、XPS Cu2pスペクトルの強度変化の要因を明らかにするため、プラズマ処理過程における銅ナノ粒子の形態変化を観察した。SEMおよびAFMを用いて、プラズマ処理による

表面形状の変化を測定した。プラズマ処理時間ごとのSEM像をFig.8に、AFM像をFig.9にそれぞれ示す。プラズマ処理初期では、粒子径10~20 nmの粒子と粒子径50 nm程度の粒子が高密度に生成することがわかった。処理時間とともに銅ナノ粒子の粒子径は増大し、三次元的に成長することがわかった。さらに、初期過程で観測された粒子径10~20 nmの微小粒子が消失し、PTFEシート上に存在する銅ナノ粒子の総数が激減した。SEM像から見積もった粒子密度は、300 s処理では 8.0×10^8 個 \cdot mm⁻²程度であったのに対し、600 s処理では 5.2×10^8 個 \cdot mm⁻²まで減少した。これらの結果は、プラズマ処理初期過程において、10 nmサイズの微小粒子と50 nmサイズの大きなナノ粒子間での物質移動を示唆している。プラズマ照射下ではオストワルド熟成機構に基づいて、ナノ粒子が成長すると考えられる。この結果、銅ナノ粒子によるPTFE表面の被覆面積が低下し、処理時間300 s以降ではXPS Cu2pスペクトルのピーク強度が減少したと考える。

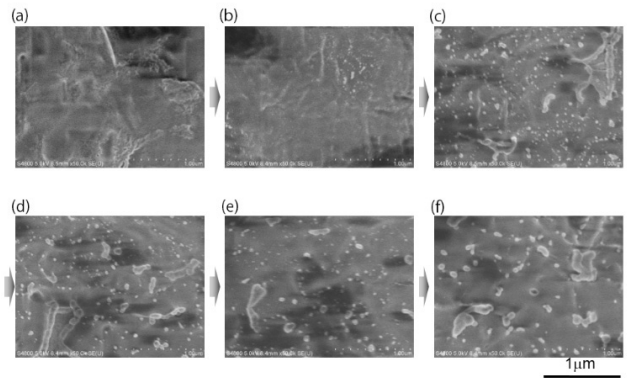


Fig.8 SEM images of morphological changes in the P4VP-grafted-PTFE sheets/CuAc multilayer as a function of the He plasma treatment time: (a) 60 s, (b) 150 s, (c) 300 s, (d) 450 s, (e) 600 s and (f) 1200 s.

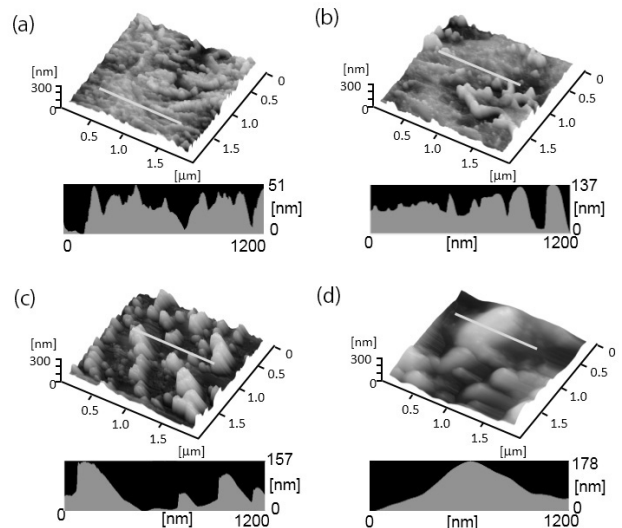


Fig.9 AFM images of morphological changes in the P4VP-grafted-PTFE sheets/CuAc multilayer as a function of the He plasma treatment time: (a) 150 s, (b) 300 s, (c) 450 s and (d) 600 s.

7. 無電解銅めっき

無電解銅めっきは、外部電源の助けを借りることなく、還元剤の働きにより溶液中の銅イオンが電子を受け取って還

元・析出する技術である。このため、被めっき表面を触媒化するすることで、プラスチックのような不導体表面をめっきできるため、それらの表面の金属化が可能となる。本研究では、銅イオンの還元反応における銅ナノ粒子の触媒活性について調べた。また、析出した銅皮膜の接着性もあわせて評価した。無電解銅めっきには、ロッシュル塩と硫酸銅をベースとする市販の無電解銅めっき浴を用いた。

P4VP のグラフト重合に要するプラズマ処理時間を 15 s, 銅ナノ粒子の形成に要するプラズマ還元処理時間を 300 s とした試料を無電解銅めっき浴に 3 min 浸漬した。Fig.10 に、無電解銅めっき処理前後に撮影した PTFE シートの光学写真を示す。金属特有の光沢をもつ銅皮膜が形成された。浴浸漬後 5 s 以内に無電解銅めっき層の析出を目視で確認でき、タイムラグの少ない、理想的な高活性表面が得られていることがわかった。3 min の反応で厚さ 2 μm 以上の銅皮膜が形成された。

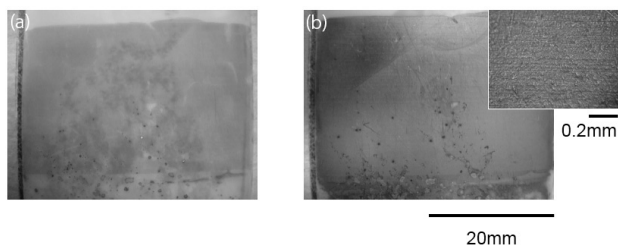


Fig.10 Photographs of electroless copper deposition processed P4VP-grafted-PTFE sheets: (a) 0 s and (b) 180 s.

前述のように、試料表面に担持される銅ナノ粒子の大きさや密度は、プラズマ還元処理時間に依存することがわかっている。プラズマ還元処理により、銅ナノクラスターは三次元的に成長し、粒子密度が疎になる傾向があった。これら銅ナノ粒子の形状が銅イオンの還元反応に及ぼす効果を調べるため、処理時間の異なる試料を作製し、無電解銅めっき浴浸漬時間に対する試料のモルフォロジ変化を SEM 観察した (Fig.11)。還元処理時間 150 s および 300 s の試料では、無電

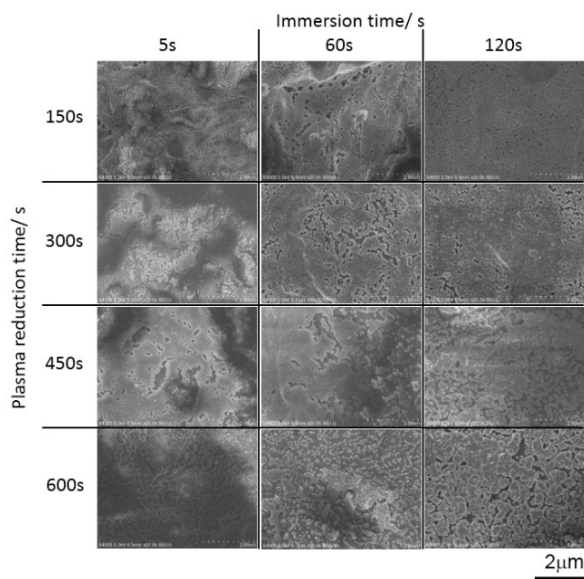


Fig.11 SEM images of electroless copper deposition processed P4VP-grafted-PTFE sheets with various conditions.

解銅めっき浴に 120 s 浸漬することで全面に銅皮膜を形成できた。一方、還元処理時間 450 s および 600 s では、PTFE シート表面全面が銅皮膜で被覆されるまでに 5 min 以上要した。還元処理時間 150 s および 300 s の試料表面には、銅ナノ粒子が密に存在するため、無電解銅めっき浴浸漬後、表面が速やかに銅皮膜で覆われる。しかし、還元処理時間 450 s および 600 s の場合は 100 nm 以上の粒子が疎に存在しているため、無電解銅めっき浴浸漬後、全面が被覆までに長時間を要したと考えられる。

8. 密着性試験

JIS K6854-1 の 90°剥離試験にて、銅皮膜の密着強度を実測した。プラズマ処理時間 15 s, プラズマ還元処理時間 300 s の試料の密着強度は 1.54 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ であった。これは実用レベルで要求される密着強度 0.65 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ を大きく上回る[11]。次に、密着強度へのグラフト密度の影響を調べた。Fig.12 に、プラズマ処理時間の異なる試料の密着強度変化を示す。密着強度はプラズマ処理時間 5~15 s にかけて増大し、それ以降減少した。この結果は、Fig.6 に示したプラズマ処理時間と P4VP のグラフト密度の関係と一致し、グラフトした P4VP により銅皮膜の密着強度が増大することがわかった。

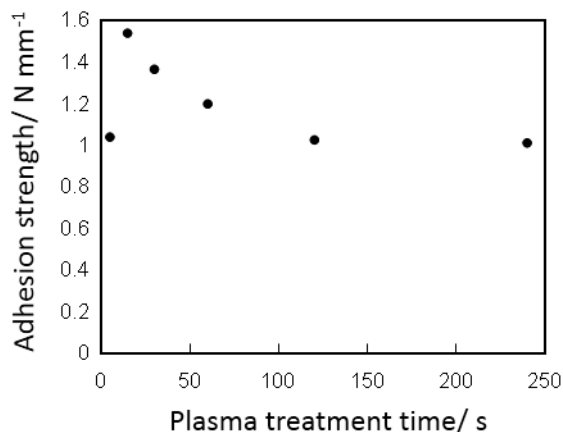


Fig.12 Plasma treatment dependence for P4VP graft polymerization toward the adhesion strength of electroless deposited Cu layer on the P4VP-grafted PTFE sheets.

9. まとめ

本稿では、大気圧プラズマプロセスと溶液からの自己組織化プロセスを組み合わせた“大気圧プラズマ溶液化学液層堆積法”を用いた PTFE の金属化プロセスについて紹介した。Sn や Pd 等の外部触媒を使用しない、環境にやさしいプロセスで、表面を粗面化することなく、分子レベルの平滑性を維持したまま、実用レベルの高い密着強度をもつ無電解銅めっき層を PTFE 表面に成膜できた。

最近では PTFE に限らず、他の高分子フィルム表面にも適用でき、特に PFA などのフッ素系樹脂に対して効果的に作用することがわかってきた。その他では、民間企業と協力して、プラズマ、グラフト、無電解銅めっきの各プロセスを連続的に処理可能なプロセス装置の開発を進め、近い将来の実用化を目指している。今後は印刷技術と組み合わせ、リソグラフィを用いることなく、高精細な配線描画を可能とする技術へと発展させる予定である。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金挑戦的萌芽研究(20656026)、兵庫県 COE 推進事業、NEDO イノベーション推進事業(産業技術実用化開発助成事業)の支援を受けて行われた。ここに、記して感謝の意を表す。

References

- 1) N. Zettsu, H. Ito, K. Yamamura, *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 6683.
- 2) N. Zettsu, H. Ito, K. Yamamura, *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, 202, 5284.
- 3) H. Akiyama, N. Zettsu, K. Yamamura, *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 3551.
- 4) H. Akiyama, K. Yamamura, N. Zettsu, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2010**, 35, 817.
- 5) Y. Momose, Y. Tamura, M. Hirayama, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 229.
- 6) S. Siegel, H. Hedgpeth, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 3904.
- 7) S. Turmanova, S. Boneva, *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, 68, 75.
- 8) R. L. Jascon, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 95.
- 9) R. L. Cohen, K. W. West, *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, 119, 433.
- 10) M. Charbonnier, M. Bouadi, *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 200, 5478.
- 11) S.S. Yoon, D. O. Kim, J.-D. Nam, *Microelectro. Eng.*, **2008**, 85, 136.