

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：84510

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560888

研究課題名(和文) テラヘルツ帯オーダー高周波デバイスの PTFE プリント回路基板の開発

研究課題名(英文) Development of a PTFE Printed Circuit board that is used in High-Frequency Devices of Terahertz band

研究代表者

柴原 正文 (Shibahara, Masafumi)

兵庫県立工業技術センター・その他部局等・主席研究員

研究者番号：80470219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000 円、(間接経費) 1,230,000 円

研究成果の概要(和文)：樹脂基板上への無電解銅めっき処理は、フレキシブルプリント回路基板を製造する方法として研究されてきた。将来の高周波電子デバイスは一層の高速化するため、低誘電損失特性を有する樹脂基板が必要となる。PTFEは、高分子樹脂の中で最も理想的な材料である。しかしながら、PTFE表面は低い表面自由エネルギーを呈するので、無電解銅被膜層との接着強度が大幅に弱いことから、PTFEの表面改質が求められている。また、高周波信号の配線遅延を低減するためには、PTFE基板表面を平滑に保つことが必要となる。本研究では、大気圧プラズマ処理ならびに表面修飾コーティング形成の組み合わせによるPTFEの表面改質を試みた。

研究成果の概要(英文)：Electroless copper plating on resin substrates has been studied as method for producing flexible printed circuit boards [PCB]. For increased speed of future high-frequency electronics devices, resin substrate having a characteristic of low dielectric loss is necessary. Polytetrafluoroethylene [PTFE] is the most ideal material among resins. However, the adhesion strength between copper layers and PTFE surface is greatly weak, because the PTFE surface is low surface free energy. Therefore, surface modification of PTFE has been required. Furthermore, in order to reduce the signal interconnection delay, it is necessary to keep the smooth PTFE surface.

In this study, we tried to modify the PTFE surface by combination of atmospheric-pressure plasma [APP] treatment and coating formation of surface modification. Then, it was possible to improve the adhesion of PTFE as well as smoothing.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：高周波 プリント回路基板 PTFEシート 銅被膜 平滑化 密着強度 大気圧プラズマ 表面改質

1. 研究開始当初の背景

近年、ギガ～テラヘルツ帯の高周波領域を利用する携帯電話、衛星放送、ITS 関連機器の送受信機に組み込まれるプリント回路等の高周波デバイスが注目されている。高周波デバイスは、今後、大容量高速通信に向けて更なる動作周波数の高速化が重要な課題となっており、配線の微細化、集積化に伴って配線容量が増大するために、伝送信号が遅延する問題が生じている。これに対処するには、配線材料に銅を用いて低抵抗化するとともに、基板材料には誘電体樹脂を用いることで、伝送損失を低くすることが可能とされている。

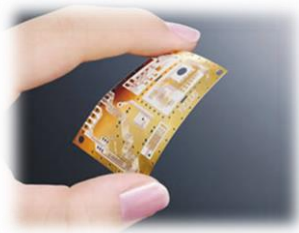


図1 フレキシブルプリント回路基板
from 日本ビラー工業(株)

表1に示すように誘電体樹脂の中でも、フッ素樹脂 PTFE は、比誘電率と誘電正接がともに最も低く、このような計算から誘電損失が最も低い特性を有するため、高周波プリント回路基板の最も理想的な素材とされている。PTFE シートは、耐薬品性にも優れ、柔軟性もあり大きく変形させることが可能なため、耐環境性の高いフレキシブル回路基板にも適している。(図1 参照)

表1 各種樹脂の誘電損失

樹脂	比誘電率 ϵ (1GHz)	誘電正接 $\tan\delta$ (1GHz)
Epoxy	3~5	0.01~0.03
Polyimide	3~5	0.005~0.01
PPE	2.5	0.002
PE	2.3	0.001
PET	3.2	0.0021
PTFE	2.1	0.0002

$$\text{誘電損失} : \alpha_d \propto \sqrt{\epsilon} \times \tan\delta$$

従来から、PTFE 上に回路を形成する方法として、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔を熱プレスして全面張り合わせ、その後、不要部分をエッチングで取り除いて回路として残すサブトラクティブ法がある。しかし、配線幅/配線間隔を $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 以下にはならず、ファインピッチ回路を実現させるのは困難である。そこで、PTFE 基板上に直接、厚さ数百 nm のシード層を形成させて、その後、不要部分をエッチングして、残った回路部分に厚さ数 μm の電解銅メッキ被膜を積層するセミアディティブ法が提案されている。その際、シード層形成には、低コストな無電解銅メッキの使用が適している。しかし、PTFE は表面自由エネルギーが低いため、シード層の無電解銅

メッキ被膜との接着強度は、非常に弱くなる。そのため、したがって、PTFE の表面改質が必要となる。これには従来から、ナトリウム、クロム酸などの環境負荷の高い湿式化学プロセスが使用されている。しかしながら、これらプロセスでは PTFE 表面の表面粗さが増加して、伝送信号の遅延が発生する要因となる。PTFE の新たな表面改質技術の開発が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は、テラヘルツ帯バンドの高周波デバイス用途に向けた PTFE 製プリント回路基板の開発を目的とする。同バンドの基板表面の表面粗さは Ra 10nm 以下となる必要があるとされている。従って、使用する PTFE には表面平滑性が求められるとともに、表面改質の際にその平滑性を保つ必要がある。本研究では、平滑性を保ったまま PTFE 基板表面に親水性官能基を導入した後に、PTFE 基板表面と無電解銅メッキの双方に対して親和性を有するバッファー層の表面修飾コーティング材を検討した。

3. 研究の方法

PTFE 基板表面と無電解銅メッキの双方に対して親和性を有するバッファー層の表面修飾コーティングを実施するには、まず、PTFE 表面に大気圧プラズマ照射による表面改質を施して、PTFE 表面の脱フッ素化ならびに過酸化物官能基の形成による親水化処理を施した。その後、表面修飾コーティング、銅被膜析出の順番に実施した。

本研究で用いた実験試料は、表2に示すように $50 \times 80\text{mm}$ に切断後、超音波洗浄した。試料は、焼結体を切削仕上げしてシート加工

表2 実験試料の概要

PTFE sheet	日東電工製 ニトフロン® No.900、t 0.2mm 50 × 80mm Ultrasonic cleaning : 3min (in acetone) : 3min (in (in distilled water)
------------	--

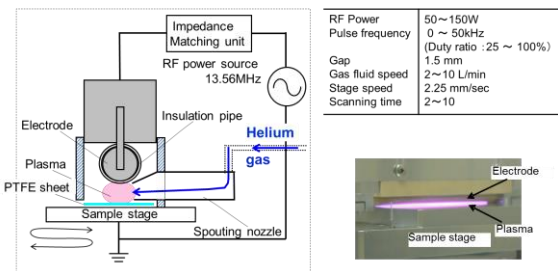
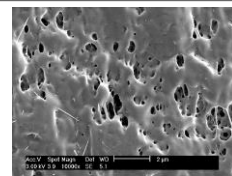


図2 大気圧プラズマ照射処理の概略図

しているため、SEM 像に示すように、表面には切削層や孔が見られる。大気圧プラズマ照射処理は、図 2 に示すように自作の大気開放型のプラズマ発生装置を使用した。これは、He ガスを電極近傍に供給し、高周波電界を電極・試料台間に印加することで、長尺状の大気圧プラズマが発生する。処理は、プラズマ照射領域に対して、試料を直交方向に往復走査することで行った。

表面修飾コーティングは、表 3 に示すアミノシランカップリングとアミノエチル化アクリルポリマーの使用を検討した。これらの使用は、末端官能基のアミノ基が金属イオンと化学吸着して錯体化することに着目した。

表 3 表面修飾コーティング材の概要

Amino-silane	(3-aminopropyl)trimethoxysilane : (APTS) 3-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane : (AEAPS)
Aminoethylated acrylic polymers	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \text{-(CH}_2\text{C=C)-} \\ \quad \quad \quad \\ \text{COOR} \quad \quad \quad \text{COO(CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{)}_n\text{-H} \end{array}$ 日本触媒製 Polymer*: NK-100PM

図 3 にアミノシランカップリング使用した場合を示す。アミノシランカップリングの入ったガラス瓶と試料を PFA 製容器に挿入し、さらにステンレス製容器に封入した上で、加熱オーブンに入れて数時間保持して、気相法による自己組織化膜 (self-assembled monolayer ; SAM) を形成させた。これらの SAM はともに、シランカップリングのメトキシ基の加水分解によりできた OH 基と、親水化された試料表面の OH 基が脱水縮合反応を起こすことで、試料表面に形成されると考えられる。

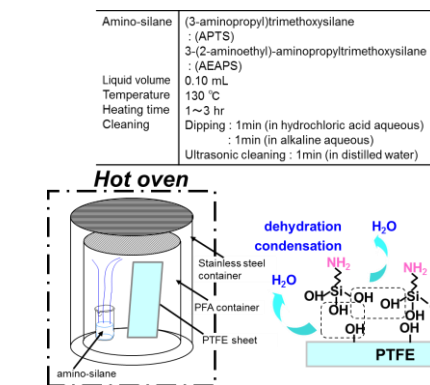


図 3 アミノシランカップリング表面修飾

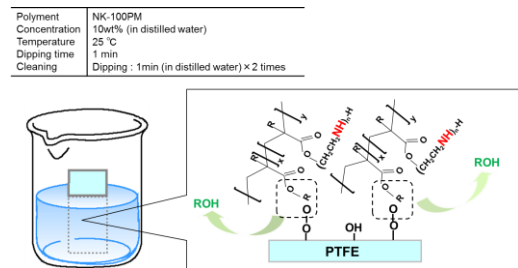


図 4 アミノエチル化アクリルポリマー表面修飾

図 4 にアミノエチル化アクリルポリマー (ポリメント) を使用した場合を示す。実験試料をポリメント希釈溶液に数分間浸漬させて、液相法によるポリメント重合膜を形成させた。重合膜は、ポリメントのカルボキシル基と、親水化された試料表面の過酸化合物官能基が縮合反応を起こすことで、試料表面に形成されると考えられる。

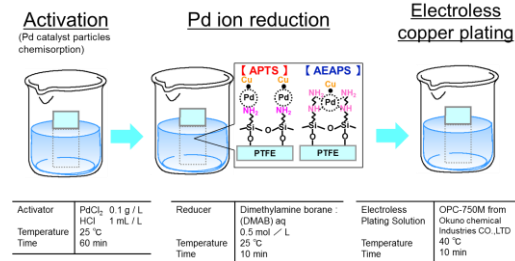


図 5 無電解銅メッキ銅被膜の析出形成

シード層となる無電解銅メッキ銅被膜の析出形成は、図 5 に示すようにアクチベーション、パラジウムイオンの還元、無電解メッキ工程に分けて行った。まず、試料を塩化パラジウム水溶液のアクチベーターに浸漬させて、パラジウムイオンを SAM の末端官能基であるアミノ基に化学吸着させた。次に、還元剤である Dimethylamine Borane (以下、DMAB) 溶液に試料を浸漬させた。これにより、SAM のアミノ基に吸着するパラジウムイオンを金属パラジウムに還元させると考えられる。そして、市販の無電解銅メッキ溶液に試料を浸漬して、試料表面に銅メッキ被膜を析出形成させた。

なお、各処理後の実験試料の表面性状は、蒸留水の接触角を測定する濡れ性試験、XPS 分析、SEM 像・SPM 像観察などで評価した。

4. 研究成果

図 6(a) は、アミノシラン SAM 形成前後の試料表面の XPS 分析結果を示す。SAM 処理後には、終端アミノ官能基の存在を示す N1s ピークが明らかに現れ、表面の濡れ性を示す蒸留水の接触角が未処理状態の 130° から 40° に大きく減少した。アクチベーション後、パラジウムイオンは、-NH₂-官能基に化学吸着されて錯体化したことが分かった。さらに、DMAB 溶液への浸漬後の試料表面は、図 6(b) に示すようにパラジウムイオンが金属パラジウムに還元されたことが明らかになった。なお、塩化スズのセンシタイジングのような表面活性化工程を新たに追加せずと

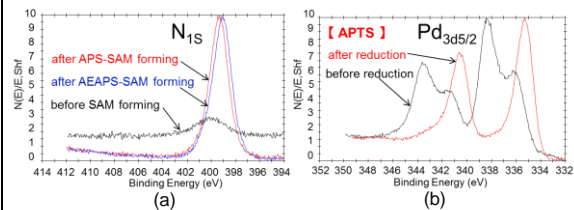


図 6 無電解銅メッキ銅被膜の析出形成

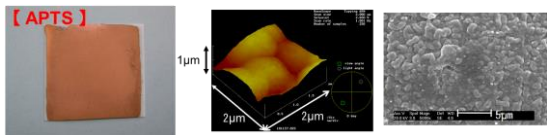


図7 無電解銅メッキ銅被膜の表面形状 (写真, SPM 像, SEM 像)

も、パラジウムの還元が可能となった。銅被膜の析出処理した後の試料表面を図7のマクロ写真、SEM、AFM 像で示す。XPS 分析結果から、一様な金属銅の被膜表面であること、また、蛍光X線測定結果から銅メッキ被膜の膜厚は 140nm と分かった。

更に、試料表面に電解銅メッキ処理して、銅メッキ被膜を 10nm 厚にして、JIS K 5600 によるクロスカットテープによる密着力試験を行ったところ、図8に示すように銅被膜の剥離は全く観察されなかった。

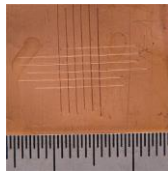


図8 クロスカットテープ剥離の試験結果 (JIS K5600)

また、フルアディティブ法による銅メッキ被膜の回路パターン積層の可能性についても、簡易的な試験を行って確認した。SAM 形成後に、マスク材を介して真空紫外レーザー光の露光を行うと不要部分に当たる SAM の末端アミノ官能基を除去することができると考え、その後に無電解銅メッキ処理を施した。試験の結果、レーザー光を数回照射した後は、図9に示すようにパターン状のメッキ被膜を形成させることができた。

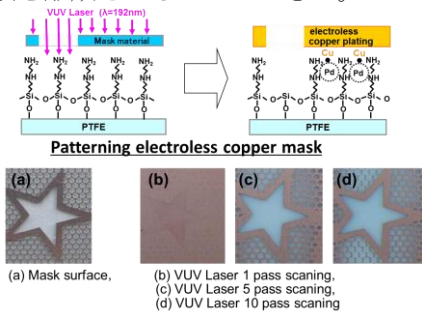


図9 パターニング無電解銅メッキ被膜の試作結果

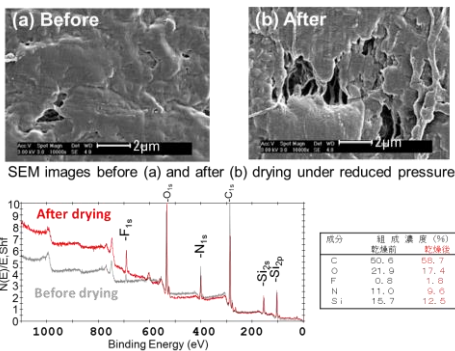


図10 減圧乾燥処理前後の SAM 表面性状 (SEM 像, XPS 分析)

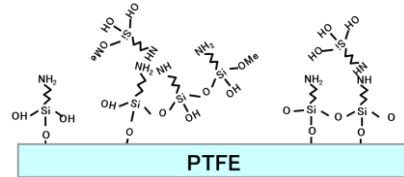


図11 未反応アミノシラン分子の縮合重合の概念図

図7の SPM・SEM 像で示す銅メッキ被膜表面が凹凸形状をなし表面粗さを低下させていたのは、バッファー層である SAM の形成が不均一であることも要因と推測された。そこで、SAM 形成後の表面を SEM 像観察したところ、図10(a)に示すようにダム状に成長した部分が認められた。これは、SAM と PTFE 基板との結合手となるべき親水性官能基の存在密度が不足していた、あるいは気相反応の高温雰囲気下において PTFE 基板表面の親水性官能基が幾分か失われて基板表面との結びつく確率が減少したために、図11に示すように長い分子鎖を持つアミノシラン分子が垂直方向に伸びず倒れ込み、末端アミノ官能基同士が吸着した多くの未反応アミノシラン分子同士が縮合重合を形成したと考えられた。そこで、減圧乾燥処理を追加して、過分に縮合重合したアミノシラン分子を気化除去することを試みた。図10(b)に結果を示すが、SAM 表面から幾分か未反応物を除去しているが、SAM 表面はまだ厚くシランカップリング凝縮物が積層している状態であり、

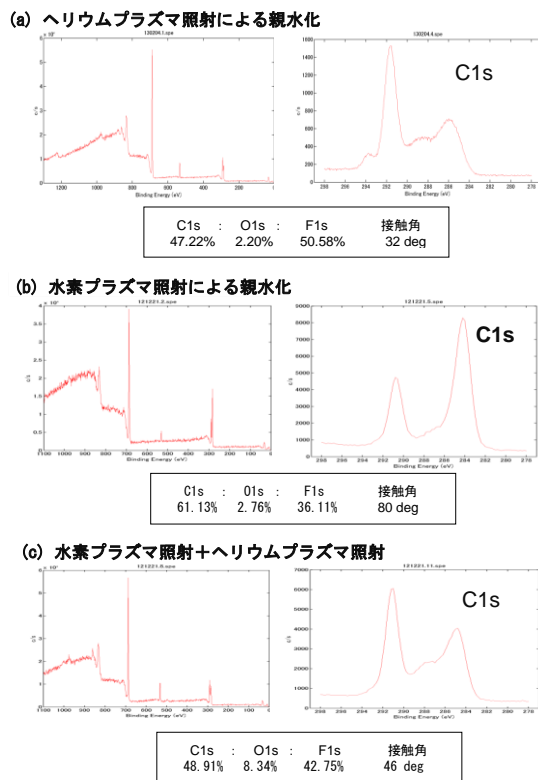


図12 未反応アミノシラン分子の縮合重合の概念図

十分な除去を得られなかった。そこで、PTFE 基板表面に親水性官能基の存在密度が増加させる手法について検討した。具体的には、大気圧プラズマ照射において、水素プラズマによる脱水素化を施した後、ヘリウムプラズマにより過酸化ラジカルを生成することを試みた。これまで、ヘリウムプラズマ照射して PTFE 表面の親水化処理を施していた。その XPS 分析結果を図 12(a)に示す。蒸留水の接触角は 32 度、フッ素の元素比率が低下し、C1s スペクトルには親水性官能基の生成も認められ脱フッ素化されていた。しかしながら、酸素の元素比率が低い。図 12(b)は、水素プラズマ照射した結果を示す。更に脱フッ素化が進み、炭素とフッ素の元素比率が大小逆転した。そこで、水素プラズマ照射とヘリウムプラズマ照射を連続して処理することを試みた。その結果を図 12(c)に示す。図 12(b)に比べて、接触角とフッ素元素比率が幾分か高めているが、酸素元素比率が大幅に高まり、C1s スペクトルでの親水性官能基の生成も明瞭に認められた。そこで、これ以降の PTFE 表面の親水化処理には、水素プラズマ照射とヘリウムプラズマ照射を連続して施すことにした。

なお、バッファー層の生成において、常温雰囲気下の浸漬処理で生成可能な試薬ポリメントの使用方法についても検討した。PTFE 基板に大気圧プラズマ照射した後、ポリメントを浸漬処理にて重合した。処理後の PTFE 表面での蒸留水接触角は、アミノシラン SAM に比べてかなり高めであったが、PTFE 表面は全面均一に十分な濡れ性を示した。また、図 13 に示すように酸素元素比率が高く、過酸化親水性官能基の生成が示唆された。

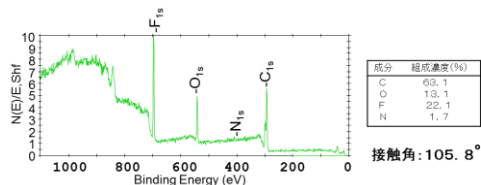


図 13 ポリメントによる表面修飾後の表面形状 (XPS 分析)

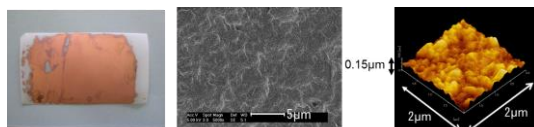


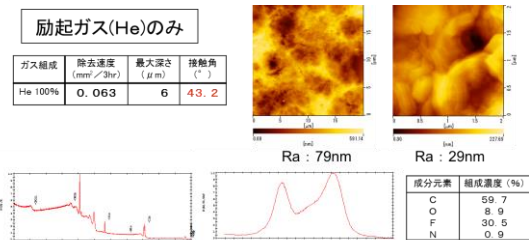
図 14 ポリメントによる表面修飾後の無電解銅メッキ銅被膜の表面形状 (写真、SEM 像、SPM 像)

また、図 14 に示す SEM・SPM 観察ではダマ状重合膜の形成箇所は認められず、無電解銅メッキ被膜の粒子サイズが小さくなるのが分かった。しかしながら、図 13 において窒素元素比率が低い。これは、表 3 に示すようにポリメント分子鎖の中でアミノ基の存在密度が低いこととの相関性が推察された。従って、無電解銅メッキ粒子が凝集金属

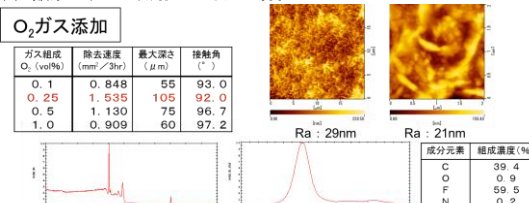
析出する核となるパラジウム触媒の存在密度も低くなるため、図 9 のようなパターンニング無電解銅メッキ被膜を作製する際には、空間分解能を低下させる要因になるものと考えられた。

一方、PTFE は作製時の切削加工に由来する表面脆弱層が存在する。これはメッキ被膜との接着強度を低下させる要因となる。そこで、大気圧プラズマ照射によって PTFE 基板の表面脆弱層除去ならびに平滑性向上の可能性を検討した。図 15(a)には、ヘリウムプラズマ照射による加工特性を示す。蒸留水の接触角が低減し、XPS 分析結果から過酸化親水性官能基の生成が認められるが、加工速度は低く、平滑性向上も低い。しかしながら、図 15(b)に示すように微量の酸素を添加すると、加工速度ならびに平滑性向上が大幅に高まる一方、親水性官能基の生成は認められなかった。酸素原子・分子の物理効果が作用したものと考えられる。図 15(c)には水素プラズマ照射した場合を示すが、加工特性ならびに平滑性向上は全く無いが、脱フッ素化は観察された。そこで、酸素・水素・ヘリウムプラズマの連続照射による加工特性を図 15(d)に

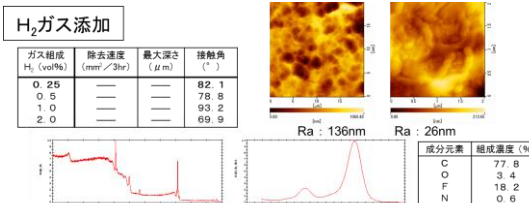
(a) ヘリウムプラズマ照射による加工特性



(b) 酸素プラズマ照射による加工特性



(c) 水素プラズマ照射による加工特性



(d) 酸素・水素・ヘリウムプラズマの連続照射による加工特性

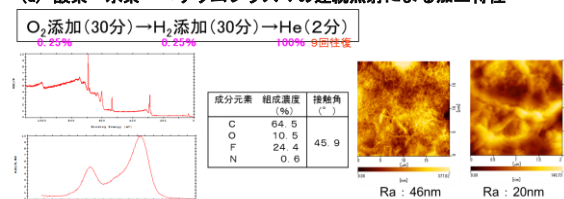


図 15 大気圧プラズマ照射による PTFE 表面の加工特性

示す。酸素プラズマ照射時に加工速度が大幅に向上することで、切削屑や孔などの表面脆弱層が除去され平滑性も向上した。また、その後のヘリウムプラズマ照射による蒸留水接触角の低減ならびに過酸化水素親水性官能基の生成が認められた。以上の結果から、酸素・水素・ヘリウムプラズマの連続照射によって、本研究目的である PTFE 基板上の無電解銅メッキ被膜形成に当たり、被膜の接着性ならびに平滑性向上に大きく寄与することが分かった。ただし、高い処理コスト性が本手法適用の障害要因であるため、今後とも改善研究を実施していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①本田幸司、ゴム表面の揮発性の向上のための表面改質法の開発、兵庫県立工業技術センター研究報告書、第22号、2013年、p.19～20、査読無

〔学会発表〕(計5件)

①Masafumi Shibahara, Koji Honda, Fabrication of a Printed Circuit on Poly(tetrafluoroethylene) Substrate Surface by Utilizing Atmospheric-pressure Plasma Treatment and Self-assembled Monolayers Deposition, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering、平成25年8月29日、Plaza, Jeju, Korea

②柴原正文、本田幸司、PTFE 基板への無電解銅メッキ被膜に関する研究－表面修飾コーティング材による密着強度の向上、2013年精密工学会秋季大会学術講演会、平成25年9月12日、関西大学

③柴原正文、本田幸司、フッ素樹脂基板への金属膜被膜に関する研究－密着強度に及ぼす表面修飾コーティング材の効果－、表面技術協会第128回講演大会、平成25年9月25日、福岡工業大学

④本田幸司、ゴム材料に添加した含フッ素共重合体の分散状態、第62回高分子学会年次大会、平成25年5月31日、京都国際会館

⑤本田幸司、フッ素系共重合体/ゴム複合材料の表面特性、成形加工シンポジウム'13、平成25年11月8日、倉敷市芸文館

⑥ Koji Honda、Surface properties of the Rubber/Fluorinated Copolymer Composites, The 13th Pacific Polymer Conference、平成25年11月20日、Grand Hi-Lai otel Arena, Taiwan

⑦柴原正文、本田幸司、フッ素樹脂表面への金属膜の被膜、表面技術協会第125回講演大会、平成24年3月14日、東京都市大学

⑧柴原正文、本田幸司、長谷朝博、中野宏昭、八尾英治、有機シラン化合物を用いて表面改質したフッ素樹脂とゴムとの接着、表面技術協会第125回講演大会、平成24年3月14日、東京都市大学

⑨本田幸司、含フッ素共重合体添加によるゴ

ム材料表面の改質、日本ゴム協会、平成23年5月24日、京都大学

⑩本田幸司、含フッ素共重合体の添加によるゴム材料表面の撥水撥油性改善、高分子学会分子討論会、平成23年9月20日、名古屋工業大学

⑪本田幸司、Surface Properties of the Rubber Materials Contained Fluorinated Copolymers, The 9th SPSJ International Polymer Conference、平成23年12月12日、神戸国際会議場

⑫本田幸司、ゴム材料への含フッ素共重合体添加による表面濡れ性制御、プラスチック成形加工学会関西支部第1回若手セミナー、平成24年3月6日、京都工芸繊維大学

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：表面改質フッ素樹脂フィルム of the 製造方法及び表面改質フッ素樹脂フィルム

発明者：柴原正文、本田幸司、長谷朝博、中野宏昭、八尾英治

権利者：兵庫県、住友ゴム工業株式会社

種類：特許権

番号：特願2011-189785

出願年月日：平成23年8月31日

国内外の別：国内

〔その他〕

①アウトリーチ活動状況

・柴原正文、フッ素樹脂基板への金属膜被膜に関する研究、平成25年度兵庫県立工業技術センター研究成果発表会、平成25年11月6日、兵庫県民会館

・柴原正文、フッ素樹脂基板への金属膜被膜に関する研究、産業技術連携推進会議近畿地域部会ナノテクノロジー分科会・次世代ナノテクフォーラム2014、産業技術連携推進会議近畿地域部会、平成26年3月6日、千里ライブサイエンスセンター

・柴原正文、紫外レーザー照射と大気圧プラズマ処理を併用したギガヘルツ帯プリント回路基板の開発、兵庫県立工業技術センターホームページ (<http://www.hyogo-kg.jp/pdf/usr/default/eLW-oCALLi-2.pdf>)

②図書

・本田幸司、IR分析テクニック事例集、技術情報協会、2013年、p.19～20

6. 研究組織

(1)研究代表者

柴原 正文 (SHIBAHARA MASAFUMI)

研究者番号：80470219

(2)研究協力者

本田 幸司 (HONDA KOHJI)

研究者番号：20553085