

機関番号：84510

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560689

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Development of the giga-hertz band printed circuit board utilizing ultraviolet laser irradiation and atmospheric plasma treatment

研究代表者

柴原 正文（SHIBAHARA MASAFUMI）

兵庫県立工業技術センター・材料技術部・主任研究員

研究者番号：80470219

研究成果の概要（和文）：

PTFE と他材との密着界面の平滑性を保ったまま十分な密着性を得ることを目的に、自己集積化分子膜の末端官能基の化学吸着作用に着目した。そこで、大気圧プラズマを照射して親水化した PTFE 表面に自己組織化単分子膜を形成して、PTFE とメッキ被膜や高分子樹脂材料との密着性について調べた。そして、密着強度が向上するように、大気圧プラズマの照射条件や自己組織化単分子膜の形成条件を検討した。また、紫外レーザーを照射することで、回路パターン状に無電解銅メッキ薄膜が形成されるフルアディティブ法について、その可能性を確認した。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is to develop a surface modification technique that improve the adhesion of Poly-tetrafluoroethylene (PTFE), as kept the smoothness of adhering interface of PTFE and the other material. And it aimed in chemical-absorption operation of terminated functional groups of the self-assembled monolayer (SAM). Therefore, we formed amino-SAM on the PTFE surface which have made hydrophilic by irradiating atmosphere pressure plasma, and examined about the adhesion of PTFE and the plating film. Then, we investigated a condition of the atmosphere pressure plasma irradiation and a condition of the forming of amino-SAM in order to improving the adhesion strength. And, it confirmed the possibility of fully-additive process that an electroless copper plating film is formed like a pattern of the circuit by irradiating an ultraviolet laser.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	1,900,000	570,000	2,470,000
平成21年度	1,200,000	360,000	1,560,000
平成22年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料 加工・処理

キーワード：大気圧プラズマ、紫外線レーザー、フッ素樹脂、表面改質、銅メッキ

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、先端技術分野においてギガヘルツ帯の高周波領域を利用する携帯電話、衛星放送、ITS(Intelligent Transport Systems)関連機器

の送受信機に組み込まれるプリント回路やアンテナ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、高速大容量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、回路配線の微細化、集積化に伴って配線容量が増大するために、信号伝播速度が遅延する問題が生じる。また、消費電力増加に伴う発熱量の問題も生じる。これらを抑制するには、配線材料に銅材を用いて低抵抗化するとともに、基板材料には低誘電率化ならびに高耐熱性が必要となるため、誘電率・誘電正接・耐熱性に優れた PTFE シートを基板材料に適用することが提案されている。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。

(2) PTFE 基板の上に電子回路を作製する場合、従来法としては、厚さ 18 μm の銅箔を全面に張り合わせた基板表面から不要な部分を取り除いて回路パターンを残すサブトラクティブ法がある。しかし、ミリ波帯への高周波化及び高密度実装化を図るためには、回路配線の幅/配線間隔を 10 μm /10 μm 以下に狭小化したファインピッチ回路基板の実現が要求されており、サブトラクティブ法では困難である。そこで、基板の全表面に直接、厚さ 0.1~1 μm の金属導体の銅被膜を形成させた後、不要な部分をエッチング除去して残った回路パターン部分に厚さ数 μm の電解銅メッキを施すことで回路を形成するセミアディティブ法が提案されている。ここで、PTFE 基板表面への銅被膜の成膜には、銅スパッタ蒸着処理ならびに無電解銅メッキ処理の適用が考えられる。しかし、量産による低コスト化を図るためには、銅薄膜形成は、湿式法である無電解銅メッキ処理の適用が望ましい。なお、PTFE は高い化学的安定性を有し他の材料との密着性・接着性が極めて困難であるため、そのまま、無電解銅メッキ処理を施しても、強固なメッキ被膜の密着力を得ることは不可能である。

(3) 以上から、PTFE の表面改質技術の開発が必要不可欠であり、従来から工業的な手法として、金属ナトリウム溶液の化学エッチング処理法がある。本手法は、PTFE 表面の脱フッ素化による凹凸形成による表面の粗面化

と、親水性官能基の導入が同時に施されることで、密着性・接着性を向上させることができる。しかし、環境負荷の高い廃液が常時発生するとともに、脱フッ素現象が過剰に起って処理表面に凹凸が形成されて、PTFE 表面は粗くなってしまう。

2. 研究の目的

(1) 高周波電流は、表皮効果により導体である銅薄膜の表面に集中して流れるようになる。数十ギガヘルツ帯の高周波電流の場合、銅被膜表面に凹凸があると、応答特性が低下して信号伝播速度の遅延が生じてしまう。そのため、銅薄膜表面の平滑性はもちろんのこと、その下層表面である銅薄膜と基板との界面、すなわち、基板表面の平滑性に保つことが求められる。

(2) そこで、本研究では、ギガヘルツ帯プリント回路基板の開発を目的として、環境負荷の高い廃液が発生することなく、大気圧プラズマ処理を援用して PTFE シートに表面改質を施すことにより、PTFE 表面の平滑性に保ったまま、その後の無電解銅メッキ処理を可能とし、銅薄膜と基板表面との密着性が向上するような新たなプロセスを開発した。また、紫外レーザーを照射することで、回路パターン状に無電解銅メッキ薄膜が成膜するフルアディティブ法による銅薄膜成膜についても、その可能性を確認した。

3. 研究の方法

本研究では、PTFE の処理表面の平滑性を保ったまま無電解銅メッキ処理が可能となる前処理として、有機高分子薄膜の一種であるシランカップリング剤の自己集積化分子膜(self-assembled monolayer; 以下、SAM)の末端官能基が化学吸着によって、金属錯体を生成する方法に着目し、大気圧プラズマ処理により親水化した PTFE シート表面に SAM を蒸着形成させて、SAM 蒸着表面に銅メッキ被膜を形成する方法を検討した。

図 1 に示すように、シランカップリング剤 (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APS)、または

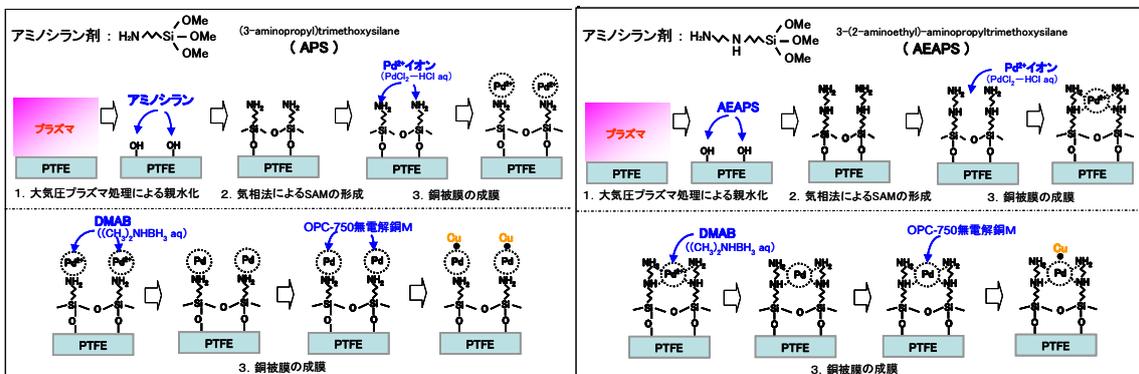
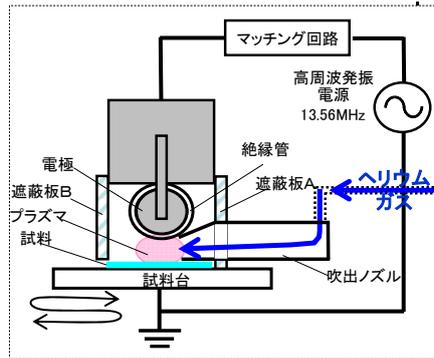


図 1 PTFE 表面への銅メッキ被膜形成プロセスの模式図



試料	PTFEシート : 50×80×t 0.2mm
処理前洗浄	水洗・アセトン超音波洗浄 (30秒間)
プラズマ励起ガス	ヘリウムガス
高周波電力	100~150W (パルス周波数: 0 ~ 50kHz) (Duty比 : 25 ~ 100%)
ギャップ	1.5 mm
ガス供給流速	2~10 L/min
試料台走査速度	2.25 mm/sec
走査ストローク	75 mm
走査往復回数	2~10 回

図2 大気圧プラズマ処理装置

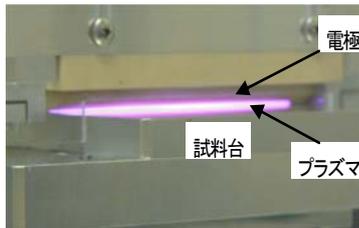


図3 長尺状の大気圧プラズマ

AEAPS	0.10 mL (エタノール 0.70 mL で希釈)
APS	0.10 mL
加熱温度	130 °C
加熱時間	1~3 時間
処理後洗浄	酸aq・アルカリaq・蒸留水浸漬、 エタノール超音波洗浄

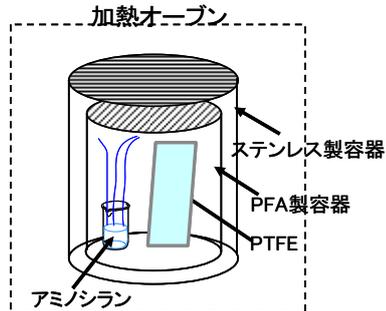


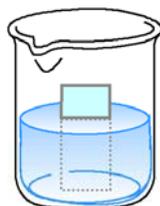
図4 気相法による SAM の形成

3-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS)を用いて、PTFE 表面への銅メッキ被膜形成プロセスを考案した。本プロセスは、大きく3つの工程 (①大気圧プラズマ処理による親水化、②気相法による SAM の形成、③銅被膜の形成) で構成される。

試料は、市販の PTFE シート (日東電工製 No.900UL、厚み 0.2mm) から 50×80mm の寸法に切り出して用いた。

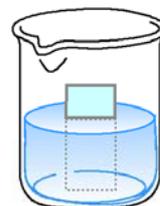
(1) 試料を水洗・アセトンの超音波洗浄した後、大気圧プラズマ照射を施して親水化処理した。本処理には、図2に示す完全大気開放型のプラズマ発生装置を使用した。プラズマ発生装置は、誘電バリア放電方式の円筒型電極が取り付けられ、励起ガスのヘリウムガスを電極近傍に供給し、RF 電力(13.56MHz)を電極・試料台間に印加することで、図3に示すような長尺状の大気圧プラズマが発生する。大気圧プラズマの照射領域に対して、試料を直交方向に往復走査させて処理した。

(2) 図4に示すように、アミノシラン剤を入れたガラス瓶を試料とともに PFA 製容器に挿入し、さらにステンレス製容器に封入して蓋を閉めた上で、加熱オーブンに入れて2時間保持した。SAM は、シランカップリング剤



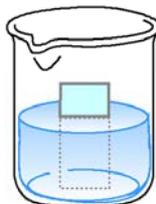
(a) アミノ基に Pd イオンを化学吸着

アチヘータ	PdCl ₂ 0.1 g / L HCl 1 mL / L
処理温度	25 °C
処理時間	60分間
処理後洗浄	蒸留水浸漬洗浄



(b) Pd イオンを還元

DMAB溶液	0.5 mol / L
処理時間	10分間
加熱温度	25 °C
処理後洗浄	蒸留水浸漬洗浄



(c) 無電解銅メッキ処理

無電解銅メッキ液	奥野製薬工業製 OPC-750CM銅
処理温度	40 °C
処理時間	10分間
処理後洗浄	蒸留水浸漬洗浄

図5 SAM 形成蒸着表面への銅被膜の形成方法

のメトキシ基が加水分解されてできた水酸基と、大気圧プラズマ処理により親水化された試料表面の水酸基が脱水縮合反応を起こすことで試料表面に形成する。

(3) 図5-(a)に示すように、アミノシラン処理した試料を無電解めっき前処理溶液（アクチベーター：PdCl₂水溶液）に浸漬させて、PdイオンをアミノシランSAMの末端官能基であるアミノ基に化学吸着させた。次に、図5-(b)に示すように、還元材のDimethylamine Borane (DMAB) 溶液に試料を浸漬させて、SAMのアミノ基に吸着するPdイオンを還元させた。最後に、図5-(c)に示すように、市販の無電解銅メッキ溶液（奥野製薬工業製 OPC-750C）に試料を浸漬させて、試料表面に銅メッキ被膜を形成させた。

なお、各処理工程ごとの試料表面の性状は、蒸留水の接触角を測定する濡れ性試験、XPS分析等により評価した。

4. 研究成果

(1) 大気圧プラズマ処理後の試料表面を XPS 分析した結果を図6に示す。図6から試料表面に水酸基等の親水性官能基が生成したことが分かった。また、図2に示す障壁板を設置することで、プラズマ発生領域への大気中窒素ガスの混入によるプラズマエネルギーの損失を抑制できたため、表面の濡れ性を示す蒸留水の接触角は未処理時の 120°から 40°程度に大きく減少した。

(2) アミノシラン SAM 処理後の試料表面を XPS 分析した結果を図7に示す。APS ならびに AEAPS を使用した場合はともに同じような表面化学状態を示しており、処理後にはアミノ基の存在を示す N_{1s} ピークが明瞭に出現している。このことから、アミノシラン SAM が親水化処理した試料表面に形成されたこ

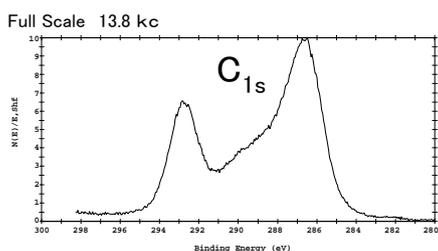


図6 プラズマ照射後の試料表面(XPS)

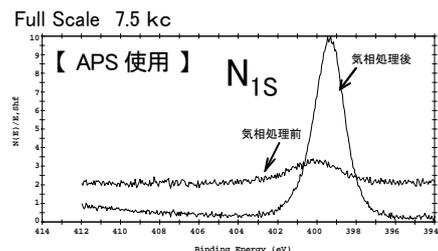


図7 SAM 処理後の試料表面(XPS)

とが分かった。蒸留水の接触角は、APS 使用では 15°、AEAPS 使用では 25°と減少した。(3) アクチベーター溶液に浸漬後の試料表面を XPS 分析した結果を図8に示す。Pd_{3d}のメインピークの結合エネルギーが 338eV 付近となり 336eV 付近にもセカンドピークがあることから、Pdイオンはアミノ基に化学吸着して錯体化したことが推察された。

DMAB 溶液に浸漬後の試料表面を XPS 分析した結果を図9に示す。Pd_{3d}のメインピークの結合エネルギーが 335eV 付近に下がって Pdイオンが還元化処理されたことが推察された。また、高エネルギー側にもピークが重畳しているように見え、錯体状態も存在しているものと考えられた。図8、図9では、APS 使用と AEAPS 使用との相違は明確に認められなかった。なお、従来、無電解めっき前処理としてアクチベーター処理の事前に行っていたンシタイジング (Pdイオン活性化を目的とする SnCl₂ 溶液への浸漬) 処理が不要となった。

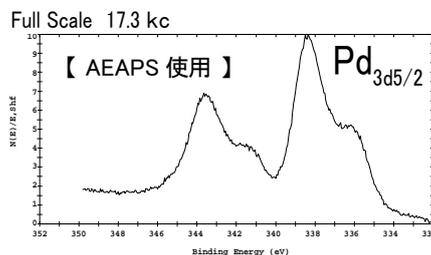
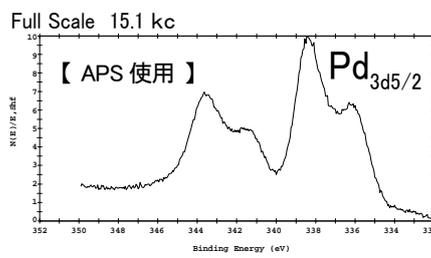


図8 アクチベーター溶液に浸漬後の試料表面(XPS)

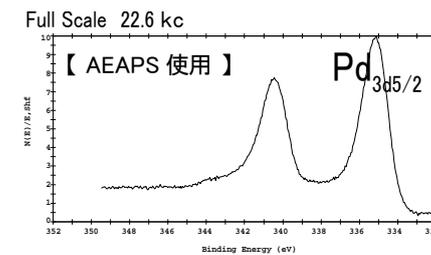
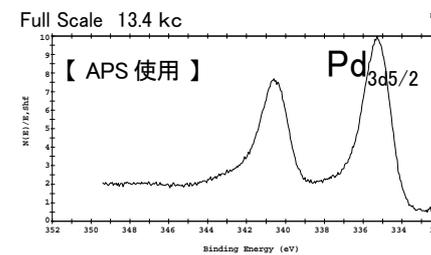


図9 DMAB 溶液に浸漬後の試料表面(XPS)

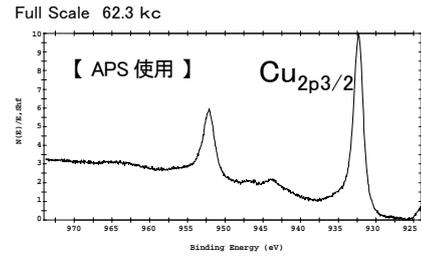
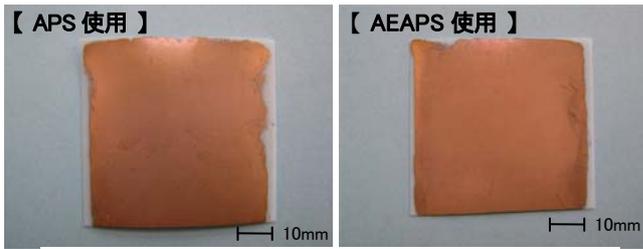


図 11 無電解銅メッキ処理後の試料表面(XPS)

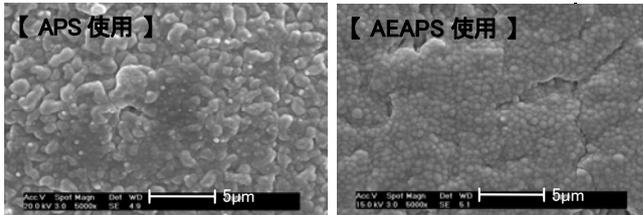


図 12 無電解銅メッキ処理後の試料表面 (SEM 観察像)

(4) 市販の無電解銅メッキ溶液に浸漬処理して、銅メッキ被膜を形成させた写真を図 10 に示す。APS 使用、AEAPS 使用ともに均一な銅メッキ被膜表面が現れている。図 11 には、APS 使用での銅メッキ被膜表面の XPS 分析した結果を示すが、 Cu_{2p} のメインピークは金属銅 0 価を示す位置にあった。銅メッキ被膜の膜厚は、蛍光 X 線測定から $0.14\mu\text{m}$ 程度であると分かった。

図 12 に、形成させた銅メッキ被膜を SEM 観察した結果を、また、AFM 観察した結果を図 13 に示す。これらの図から、APS 使用、AEAPS 使用では、銅メッキ被膜の表面性状大きく異なることが分かる。APS 使用の場合、銅粒子はある程度の大きさまで凝縮析出しながらメッキ被膜が成膜していると見られる。また、AEAPS 使用の場合、銅粒子は凝縮することなく析出して平面的にメッキ被膜が成膜していると見られる。これらの相違は、AEAPS の SAM には末端官能基である 1 級アミノ基の他に塩基性のより高い 2 級アミノ基が SAM 鎖中にあるために、Pd イオンとの錯体化が AEAPS の 1 級アミノ基と 2 級アミノ基との間にも生じ、それが還元化されて銅粒子の析出する際に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

なお、銅メッキ被膜の簡易的な密着試験として、粘着テープによる剥離テストを行ったところ、図 14 に示すように、銅被膜の剥離は全く観察されなかった。更に、試料表面に電気銅メッキ処理して、銅メッキ被膜の膜厚を $10\mu\text{m}$ 程度にして、粘着テープによる剥離テストを行ったところ、銅被膜の剥離は同様に全く観察されなかった。

以上から、本研究の高周波回路用 PTFE 基板の銅メッキ方法は、高周波回路のメッキ基板の製造方法として有用であることが明

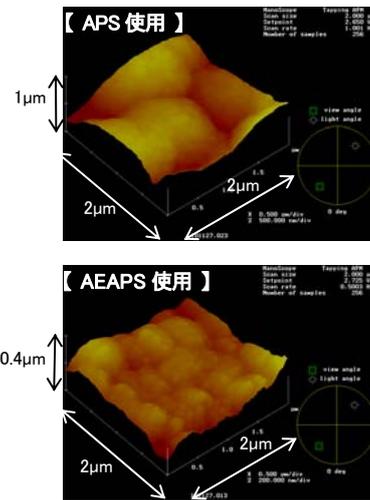


図 13 無電解銅メッキ処理後の試料表面 (AFM 観察像)

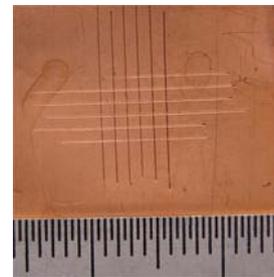


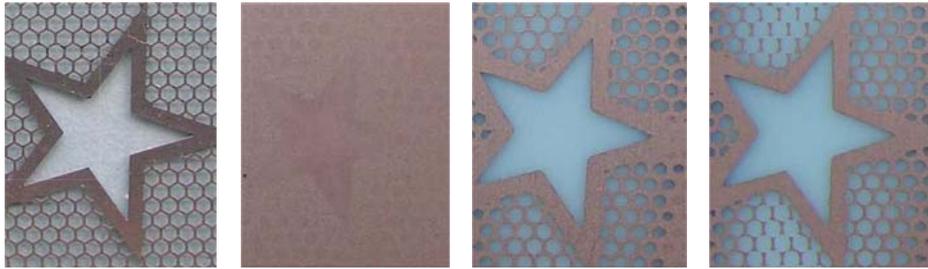
図 14 銅メッキ被膜の密着試験結果

らかとなった。

(5) アミノシラン SAM を形成させた後、パターンニングしたマスク材を介して真空紫外線露光すれば、回路の不要部分に相当する SAM 末端のアミノ基を除去することができ、その後のメッキ処理でフルアディティブ法による回路パターン銅被膜積層が可能になると考えられた。そこで、その可能性を確認するために、簡易的な試験を行った。図 15 に示すように、ステンレス製のマスク材を介して、真空紫外レーザー光 (ArF: 波長 192nm) を数回照射し、前項内容の無電解銅メッキ処理を施したところ、パターン状の無電解銅メッキ薄膜が形成する結果が得られた。

以上から、真空紫外レーザーを照射するこ

レーザー光エネルギー密度	50mJ/cm ²
印加電圧	50kV
繰返し速度照射回数	1, 5, 10



(a) マスク材表面 (b) レーザー光1回照射 (c)レーザー光5回照射 (d) レーザー光10回照射

図 15 パターン状無電解銅メッキ薄膜の形成

とで、フルアディティブ法による銅薄膜成膜の可能性を確認することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①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研究報告書、第19号、2010年、p.27~28、査読無

〔学会発表〕(計5件)

①柴原正文、岸本 正、山村和也、是津信行、高周波回路用ふっ素樹脂基板の表面改質、表面技術協会第119回講演会、平成21年3月17日、山梨大学

②柴原正文、高周波回路基板用ふっ素樹脂の表面改質、表面技術協会第121回講演大会、平成22年3月15日、成蹊大学

③柴原正文、本田幸司、高周波回路用ポリテトラフルオロエチレン基板の表面改質、表面技術協会関西支部第12回関西表面技術フォーラム、平成22年12月3日、京都大学

④柴原正文、本田幸司、大気圧プラズマ照射を援用した自己組織化単分子膜による PTFE の表面改質、2011年度精密工学会春季大会学術講演会、平成23年3月16日、東洋大学

⑤柴原正文、本田幸司、大気圧プラズマ照射を援用した自己組織化単分子膜による PTFE の表面改質、表面技術協会第123回講演大会、平成23年3月17日、関東学院大学

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：高周波回路用ポリテトラフルオロエチレン基板の銅メッキ方法

発明者：柴原正文、本田幸司

権利者：兵庫県

種類：特許権

番号：特願2010-188148

出願年月日：平成22年8月25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、大気圧プラズマ応用技術、兵庫県立工業技術センター 移動工業技術センター-CASTクラブ第29回例会、平成20年5月28日、兵庫県立先端科学技術支援センター

・柴原正文、大気圧プラズマによる表面改質、科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ大阪第11回いずみニューテックフォーラム、平成21年9月30日、クリエイション・コア東大阪

6. 研究組織

(1)研究代表者

柴原 正文 (SHIBAHARA MASAFUMI)

研究者番号：80470219

(2)研究分担者

岸本 正 (KISHIMOTO TADASHI)

研究者番号：30470272

(3)研究協力者

本田 幸司 (HONDA KOHJI)

研究者番号：20553085