

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656105

研究課題名（和文） フッ素樹脂を絶縁被覆材料とする無電解銅めっきシールド超極細同軸ケーブルの開発

研究課題名（英文） Development of very thin coaxial cable using fluorine resin covered with high adhesion electroless copper plating

研究代表者

山村 和也 (YAMAMURA KAZUYA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60240074

研究成果の概要（和文）：

フッ素ポリマーは低誘電率、低誘電正接であるため高周波材料として理想的である。しかしながら、表面エネルギーが低く、化学的に不活性なため、高密着性を有する金属配線をフッ素ポリマー上に作製するには何らかの表面処理が必要となる。本研究では、大気圧プラズマプロセスと液相中の自己組織化プロセスを融合させた、大気圧プラズマ化学液相堆積法によるフッ素樹脂基板表面の高密着性銅メタライジングプロセスの開発を行った。テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）に対して大気圧ならびに中圧（0.2-4kPa）条件において He プラズマを照射したところ、形成された過酸化ラジカルは中圧プラズマ処理と比較して、中鎖ラジカル成分が主に存在することがわかった。過酸化ラジカル基にポリアクリルアミンをグラフト共重合させて無電解銅めっき膜を形成して 90°剥離試験を行ったところ、密着強度として 1.0 N/mm が得られ、製品規格値（0.65 N/mm）を超える PFA 表面の高密着性銅メタライジングに成功した。また FTIR 測定から、銅めっき膜が PFA のバルク部で剥離する割合は大気圧プラズマ処理のほうが中圧プラズマ処理と比べると低く、主に PFA/ポリアクリルアミングラフト層の界面で剥離しており、設計通りの無電解銅めっき膜/PFA 界面が得られていることが示唆された。これらの結果から、大気圧プラズマ処理はバルク部の機械的強度を弱めることなく、表面に高密度で中鎖ラジカルの形成が可能であり、高い密着性で銅と不活性な PFA を接着することができることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Recently, a material with a low dielectric constant and low dielectric loss factor in the GHz band is required for coaxial cable and printed circuit boards. Fluorocarbon polymers have excellent high-frequency properties. However, owing to their low surface energy, it is difficult to form highly adhesive metal patterns on their surface. The surface modification of fluorocarbon polymers before metallization is an essential step. We have proposed a surface modification technique for fluorocarbon polymers that enhances the adhesion of electroless copper (Cu) film/fluorocarbon polymers by a combination of atmospheric-pressure plasma treatment with liquid-phase self-assembly. We investigated the adhesion strength of an electroless Cu-plated layer on a tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymer (PFA) surface modified by medium-pressure or atmospheric-pressure plasma. The atmospheric-pressure He plasma treatment resulted in twice the adhesion strength of that obtained by the medium-pressure He plasma treatment. It is considered that a damaged layer is easily formed in the bulk of PFA by medium-pressure He plasma irradiation because a strong IR peak assigned to the CF<sub>2</sub> bond was observed from the surface of the electroless Cu film by FTIR analysis after a 90° peel test.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：大気圧プラズマ、無電解めっき、グラフト共重合、ラジカル基、フッ素樹脂

### 1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでに、ナノレベルの自己組織化と大気圧プラズマプロセスを融合させることにより、テフロンやエポキシ樹脂といった低誘電率の高分子基板の上に、高密着性の無電解銅めっき膜を析出させることに成功している。この技術を用いた1-100 GHz帯域に対応する高密着性の銅めっき膜を付加したプリント配線基板を開発、提供することにより、高度情報化社会に貢献しようとして取り組んできた。

本研究ではこれまでの成果をベースに、更に次世代に向け世界をリードするため、あらたに耐屈曲性、耐熱性、難燃性、低誘電率など諸特性を満足できるフッ素樹脂を絶縁被覆材料とする無電解銅めっきシールド超極細同軸ケーブルを作製するために必要な要素技術を開発する。

### 2. 研究の目的

従来は、いかなる手法を用いてもフッ素樹脂性ケーブル上に密着性の高い銅薄膜シールドを形成することができず、耐屈曲性に優れたケーブルの実用化には至っていない。代替として、絶縁特性がやや劣るABS樹脂を用いた、外径100  $\mu\text{m}$ のABS絶縁被覆超極細同軸ケーブルが近日中にも実用化されようとしているのが現状である。ABS絶縁被覆超極細同軸ケーブルは高い耐屈曲性は保有しているが、耐熱性、難燃性、誘電率の点でフッ素樹脂に対してはるかに劣っている。また、超極細が要求される外径の点でも100  $\mu\text{m}$ が限界といわれている。しかし、更なる細径化のニーズがあり、それに対応するためには、諸特性を向上させ、なおかつ微細な同軸ケーブルを開発する必要がある。

本研究では、厚さ9  $\mu\text{m}$ の低誘電率のフッ素樹脂を絶縁被覆した $\phi = 20\mu\text{m}$ の微細銅ワイヤー上に、我々が独自に開発した大気圧プラズマ化学液相堆積法にて、厚さ5  $\mu\text{m}$ の銅薄膜シールドを形成し、その上に低誘電率絶縁膜としてPTFEナノ粒子膜を1  $\mu\text{m}$ の厚さで被覆する革新的な連続式新製法を開発するとともに、絶縁特性の優れたフッ素樹脂を用いた外径50  $\mu\text{m}$ の超極細同軸ケーブルを作製するのに必要なプロセスを確立することを目的としている。

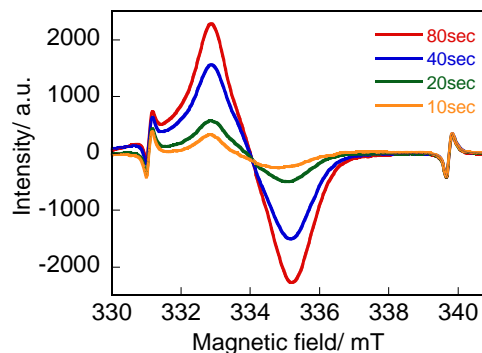
### 3. 研究の方法

ヘリウムを主成分とする大気圧プラズマ処理によりテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂

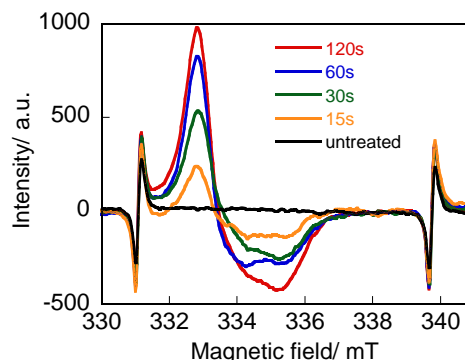
(PFA)表面の脱フッ素化および過酸化ラジカル基の導入をおこなったのち、錯化高分子としてポリアクリルアミンを含む溶液を塗布することにより、PFA表面にポリアクリルアミン単分子鎖の自発的グラフト共重合をおこなう。その後、Pd-Sn触媒粒子を用いた無電解銅めっきを行い、形成された銅めっき膜の密着強度を90°剥離試験により評価する。ここでポリアクリルアミンのグラフト密度は大気圧プラズマ処理によるPFA表面の過酸化ラジカル基の導入量に左右されることから、プラズマ処理の高効率化がキーといえる。

### 4. 研究成果

ESRによって大気圧プラズマ照射後のPFAシート表面に形成したラジカル基の同定をおこなった。図1(a)および(b)に1.3kPa、大気圧のヘリウムプラズマを照射したPFA試料のESR測定結果を示す。照射時間の増大ともなると、332~336 mTの範囲にブロードなピーク強度の増大が観測された。g値から過酸化ラジカル基(-COO $\cdot$ )に由来した共鳴ピークであることがわかった。



(a)  $p=1.3\text{kPa}$

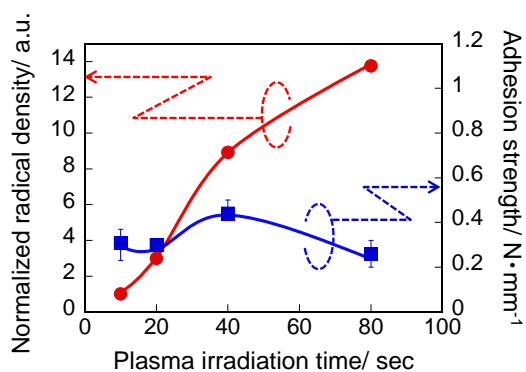


(b)  $p=101\text{kPa}$

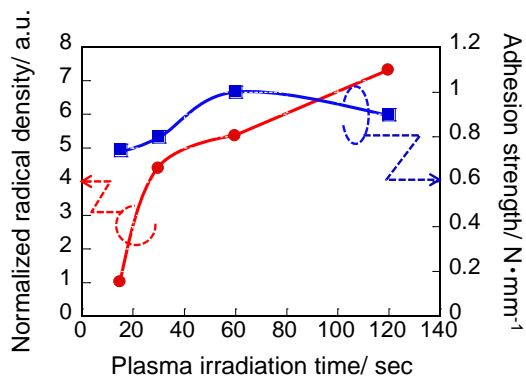
図1 ESR スペクトルの照射時間依存性

過酸化ラジカル基は、ヘリウムプラズマの照射によって PFA の脱フッ素化を引き起こして炭素ラジカルが生成され、その後空气中の酸素や水蒸気と反応することによって形成されたと考えられる。また、スペクトル形状は中圧 (1.3kPa) においてヘリウムプラズマを照射した場合には対称な (図 1(a))、大気圧において照射した場合には非対称な形 (図 1(b)) となっており、それぞれ PFA の主鎖切断に伴う末端鎖ラジカルならびに側鎖の切断に伴う中鎖ラジカルが主として形成されていることを示す。末端鎖ラジカルの増大は PFA の低分子量化やエッチングを意味するため、基材の機械的強度低下の点から好ましくない。一方、大気圧プラズマ照射下において中鎖ラジカルが主に形成される理由として、平均自由行程が中圧の場合と比べ小さくなるためプラズマ中のイオンやラジカルが高エネルギーを持つ確率が低くなり、主鎖を切断されにくくなったからだと考えられる。以上の結果より、大気圧プラズマは PFA のエッチングを引き起こさず、表面の脱フッ素化に付随した過酸化ラジカルの形成が起こることが示唆された。

次に、過酸化ラジカルにポリアクリルアミンを共重合させ無電解めっきを行って形成した銅膜の密着強度の評価結果を図 2 に、剥離した表面の FTIR-RAS スペクトルを示す。



(a) 中圧(1.3kPa)プラズマ処理



(b) 大気圧(101kPa)プラズマ処理

図 2 無電解銅めっき膜の剥離強度試験結果

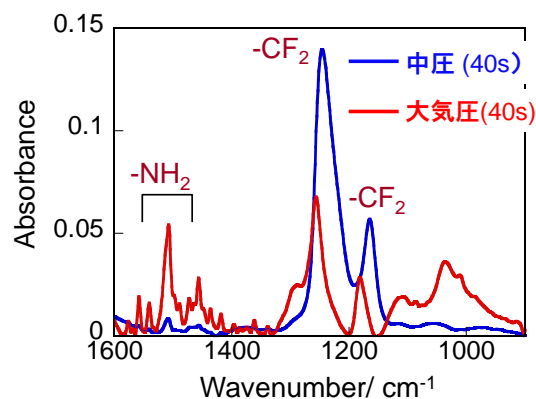


図 3 剥離した表面の FTIR-RAS スペクトル

中圧プラズマ処理では、ESR 測定から末端鎖ラジカル ( $-\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ ) の形成が支配的になっており、銅めっき膜の最大密着強度は 0.44 N/mm であった。銅めっき膜剥離後の剥離界面における FTIR-RAS 測定から銅めっき膜は PFA のバルク部で破壊して剥離していることが示唆された。すなわち、中圧条件下におけるプラズマ照射によって PFA がエッチングされ、表面にダメージ層が形成されたため密着強度の低下を招いたと考えられる。

一方、大気圧プラズマ処理の場合、ESR 測定から中鎖ラジカル ( $-\text{CF}_2\text{C}\cdot\text{FCF}_2$ ) の形成が主体的になっており、銅めっき膜の最大密着強度は 1.0 N/mm であった。FTIR-RAS 測定から主として PFA/ポリアクリルアミングラフト層の界面において剥離しており、設計通りの無電解銅めっき膜/PFA 界面が得られていることがわかった。これらの結果から、大気圧条件下でのプラズマ処理は PFA などの高分子材料に対してバルク部の機械的強度を弱めることなく、表面に過酸化ラジカルの形成が可能であることがわかった。大気圧プラズマを用いた本プロセスにより、表面をマイクロメートルレベルで荒らすアンカー効果を用いることなく、製品規格値である 0.65 N/mm を大きく超える密着強度 1.0 N/mm が得られ、ナトリウム/ナフタレン錯体処理と同等の密着強度を達成した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① K. Ooka, Y. Yamamoto, Y. Hara, N. Zettsu, K. Yamamura, Adhesion strength of electroless copper plated layer on fluoropolymer surface modified by medium pressure plasma, Key Engineering Materials, 査読有、523-524 巻 (2012) 262-266.

10.4028/www.scientific.net/KEM.523-524.262

〔学会発表〕(計 12 件)

- ①大岡健人、秋山弘貴、山本悠人、是津信行、山村和也、大気開放下におけるプラズマ化学液相堆積法によるフッ素ポリマー表面の銅メタライジング、精密工学会 2011 年度関西地方定期学術講演会講演論文集(6.30@兵庫県立大学姫路書写キャンパス)(2011) 16-17.
- ②大岡健人、秋山弘貴、山本悠人、是津信行、山村和也、大気開放下におけるプラズマ化学液相堆積法によるフッ素ポリマー表面の銅メタライジング-過酸化ラジカルの存在形態と無電解銅めっき膜の密着強度の相関-、2011 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(9.21@金沢大学)(2011) 537-538.
- ③K. Ooka, H. Akiyama, Y. Yamamoto, N. Zettsu, K. Yamamura, Fabrication of Patterned Metal Layer on Poly(tetrafluoroethylene)Substrate through Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition Approach、Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology (Nov. 1), Osaka, JAPAN (2011) 158-159.
- ④Y. Hara, K. Ooka, H. Akiyama, N. Zettsu, K. Yamamura, Study on Adhesion Strength of Cu Plating Film Formed on PTFE Substrate through Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition、Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology (Nov. 1), Osaka, JAPAN (2011) 218-219.
- ⑤大岡健人、秋山弘貴、山本悠人、原 安寛、山村和也、是津信行、大気圧プラズマ化学液相堆積法によるフッ素ポリマー表面への高密着性金属配線パターン作製、Plasma Conference (PLASMA2011) (11.23@石川県立音楽堂)(2011) 23P021-O.
- ⑥大岡健人、山本悠人、是津信行、山村和也、プラズマ化学液相堆積法によるフッ素ポリマー表面の銅メタライジング-電解銅めっき膜の密着強度におけるプラズマ発生圧力依存性-、2012 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(3.14@首都大学東京 南大沢キャンパス)(2012) 391-392.
- ⑦大岡健人、原 安寛、山村和也、中圧プラズマを用いたフッ素ポリマー表面の銅メタライジング、精密工学会 2012 年度関西地方定期学術講演会講演論文集(6.15@立命館大学びわこ・くさつキャンパス)(2012) 22-23.
- ⑧大岡健人、原 安寛、山村和也、プラズマを用いたフッ素ポリマー表面の高密着性銅メタライジングプロセスの開発 -無電解銅めっき膜の剥離界面の調査-、2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(9.14@九州工業大学)(2012) 331-332.
- ⑨K. Ooka, Y. Hara, K. Yamamura, Effect of Atmospheric Plasma Treatment on Adhesion Strength of Electroless Copper Film/Fluorocarbon Polymer Interface、Fifth

International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology (Oct. 23), Osaka, JAPAN) (2012) 256-257.

⑩K. Ooka, Y. Yamamoto, Y. Hara, N. Zettsu, K. Yamamura, Adhesion strength of electroless copper plated layer on fluoropolymer surface modified by medium pressure plasma、The 14th International Conference on Precision Engineering(ICPE2012) (Nov. 9), Awaji, Japan (2012) 262-266.

⑪K. Ooka, Y. Hara, K. Yamamura, Interfacial Analysis of Electroless Copper Thin Film on Fluorocarbon Polymer Fabricated by Plasma Irradiation with Graft Copolymerization、International Symposium on Dry Process(DPS2012) (Nov. 16), Tokyo, Japan (2012) 155-156.

⑫佐藤悠、大岡健人、山村和也、大気圧プラズマ化学液相堆積法を用いたフッ素ポリマー表面における選択的銅メタライジングプロセスの開発 -インクジェット法を用いた銅配線のダイレクトパターンニング-、日本機械学会 関西学生会平成 24 年度学生員卒業研究発表講演会(3.15@大阪工業大学 大宮キャンパス)(2013) 5\_19.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山村 和也 (YAMAMURA KAZUYA)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60240074

### (2)研究分担者

是津 信行 (ZETTSU NOBUYUKI)  
名古屋大学・グリーンモビリティ  
連携研究センター・准教授  
研究者番号：10432519