

19 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 —高周波回路基板用 PTFE シートの表面改質—

柴原正文

1 目 的

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ている。これらに対処するには、配線材料に銅材を用いて低抵抗化するとともに、基板材料には誘電率の低い PTFE シートを適用することが提案されている。PTFE シートは、耐薬品性・耐熱性にも優れ、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。

回路形成には基板表面に数 μm 厚以下の銅薄膜を形成することが必要である。銅薄膜の形成にはスパッタ蒸着の適用が考えられるが、低コスト化を図るために無電解銅めっき処理の適用が望ましい。基板と銅薄膜との密着性を向上させるためには、環境負荷の高い熔融金属による化学エッチングでふっ素樹脂表面に凹凸を形成し、その表面に無電解銅めっき薄膜を積層して投錨効果を得る方法が一般的である。しかし、高周波電流は表皮効果により銅薄膜表面に集中するため、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が大幅に遅延してしまう。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、基板表面の平滑性を保つことが求められる。

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のない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 表面の平滑性を保ったまま、その後の無電解銅メッキ処理を可能とする新たな方法について検討した。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、その可能性を検討した。

2 実験方法

本研究では、PTFE 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、有機高分子の

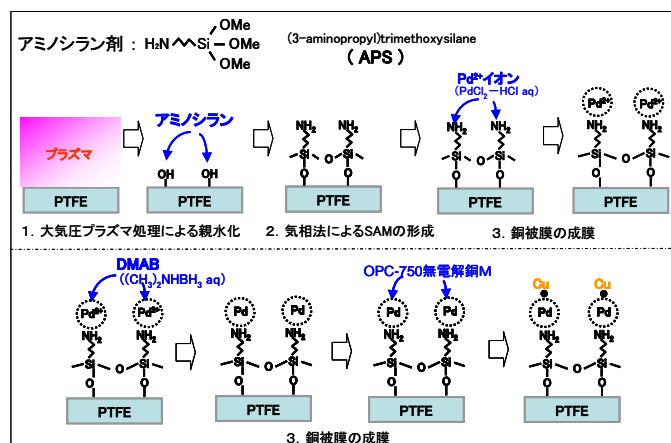


図1 PTFE 表面への銅メッキ被膜形成プロセスの模式図

一種であるシランカップリング材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た。図1に示すように、大気圧プラズマ処理により親水化した PTFE シート表面に、シランカップリング材(3-aminopropyl)trimethoxysilane (APS)、または 3-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS) を用いて SAM を気相蒸着させ、SAM 形成表面に銅メッキ被膜を形成させる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 形成、③銅被膜形成) 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 $50 \times 80\text{mm}$ の寸法に切り出して用いた。

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、AFM 観察等により評価した。

2.1 大気圧プラズマ処理による親水化

試料を水洗、アセトンによる超音波洗浄した後、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。

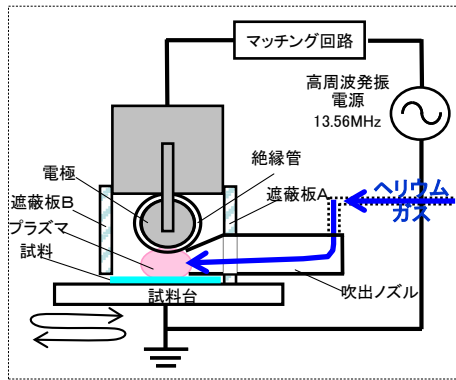


図2 大気圧プラズマ処理装置の概念図

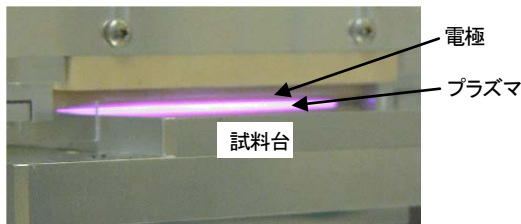


図3 長尺状大気圧プラズマの発生状況

2.2 気相法による SAM の形成

図4に示すように、シランカップリング材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、気化したシランカップリング材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。

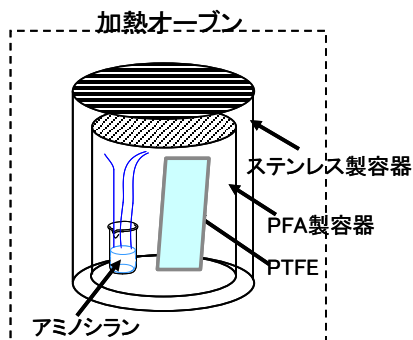


図4 気相法による SAM の形成

2.3 銅被膜の形成

SAM の形成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 SAM の末端官能基であるアミノ基に化学吸着させた。そして、試料を還元剤の Dimethylamine Borane (DMAB) 溶液に浸漬させて、SAM のアミノ基に吸着する Pd イオンを還元させた。次に、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。

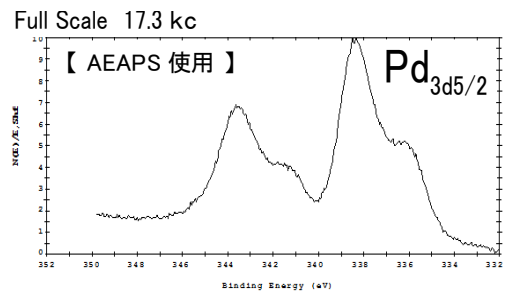
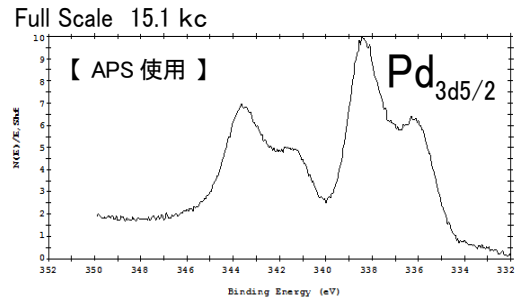


図5 アクチベーター溶液に浸漬後の試料表面 (XPS 分析結果)

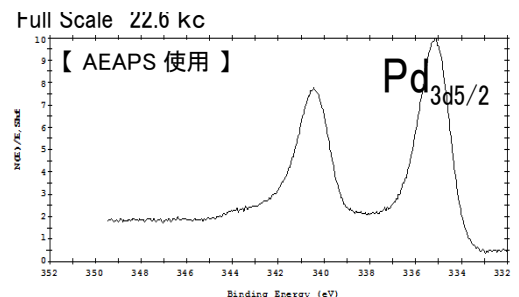
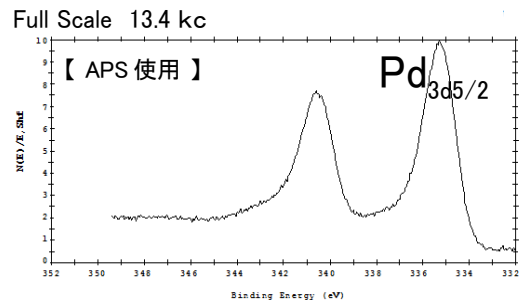


図6 DMAB 溶液に浸漬後の試料表面 (XPS 分析結果)

3 結果と考察

3.1 大気圧プラズマ処理・SAM 形成後の試料表面

大気圧プラズマ処理後の試料表面は、XPS 分析結果から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、SAM 形成後の試料表面は、XPS 分析結果から APS ならびに AEAPS を使用した場合とも、アミノ基の存在を示す N_{1s} ピークが明瞭に出現していた。

3.2 無電解銅めっき処理後の試料表面

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5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 6 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、錯体化状態も存在しているものと考えられた。図 5、図 6 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処理の事前に行っていたセンタイジング (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 7 に、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。APS 使用での銅メッキ被膜表面を XPS 分析した結果、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 0.14μm 程度であると分かった。

形成させた銅メッキ被膜を SEM 観察した結果を図 8 に、また、AFM 観察した結果を図 9 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が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 級アミノ基の間にも生じ、それが還元されて銅粒子の析出する際に何らかの影響を及ぼすと考えられる。

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 10 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 10μm 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。

また、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の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。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、図 11 に示すようなパターン状の無電解銅メッキ薄膜が形成する結果を得た。

4 結 論

本研究で得られた無電解銅メッキ被膜形成プロセスに

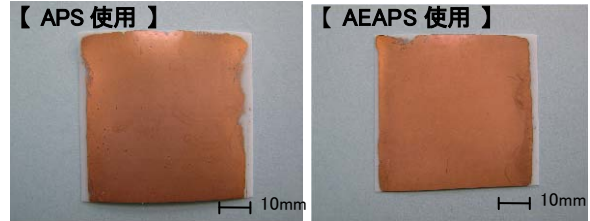


図 7 無電解銅メッキ処理後の試料表面 (マクロ写真)

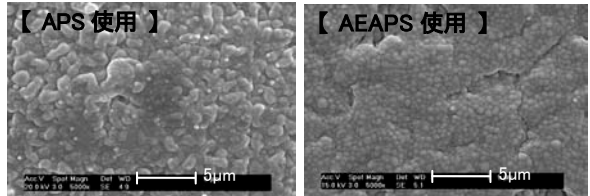


図 8 無電解銅メッキ処理後の試料表面 (SEM 観察像)

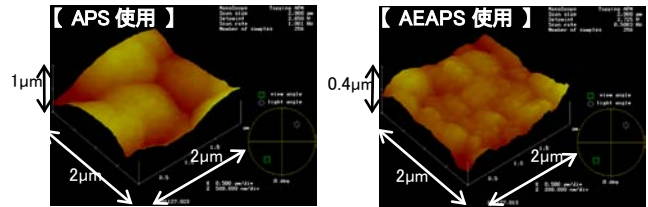


図 9 無電解銅メッキ処理後の試料表面 (AFM 観察像)

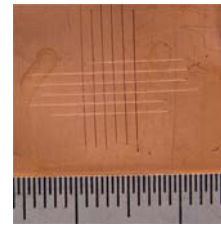
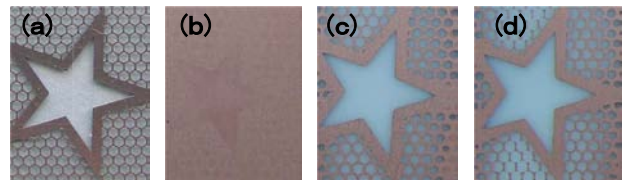


図 10 銅メッキ被膜の密着試験結果



(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 11 パターン状無電解銅メッキ薄膜の形成

より、環境負荷の高い廃液が発生することなく、PTFE 表面の平滑性に保った状態で、PTFE シート表面に密着性の良好な銅被膜を形成することができた。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被膜が成膜するフルアディティブ法による回路形成についても、その可能性を確認することができた。

以上のことから、本研究の高周波回路用 PTFE 基板への無電解銅メッキ方法は、高周波回路の製造方法として有用であることが明らかとなった。

(文責 柴原正文)

(校閲 福地雄介)