

大気圧プラズマ重合によるフッ素樹脂の表面改質 — 接着・めっきへの応用 —

Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Films Using Atmospheric-Pressure Plasma Graft-Polymerization — Application for Adhesion and Plating —

田原 充* 大久保 雅章**
Mitsuru Tahara Masaaki Ohkubo

(2010年6月24日 受理)

A surface modification technique that improves the adhesion of fluorocarbon polymer films such as polytetrafluoroethylene (PTFE) was developed using nonthermal atmospheric pressure plasma under argon and acrylic acid vapor. Results of the 90° peeling test show that the peeling strength of the treated PTFE film is greater than 1 N/mm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM) analyses confirmed that chemical bonds with F atoms greatly decrease on the surface and that a hydrophilic layer is formed because of the plasma graft polymerization process. A low-environmental-load surface modification technique for plating the fluorocarbon polymers films is developed using this technology of the atmospheric-pressure plasma graft-polymerization. The results of the 90° peeling test show that the peeling strength of copper plating on the treated PTFE film has sufficient strength for practical use.

Key words: atmospheric-pressure plasma graft-polymerization, fluorocarbon polymer, adhesion, plating

1. はじめに

フッ素樹脂はその耐薬品性、高周波域での誘電特性などにおいて非常に優れた材料であるが、難接着性のため、応用範囲が限られてきた。フッ素樹脂は現在、金属ナトリウムを用いた処理によって接着性を付与しているが^{1,2)}、この方法は環境負荷が大きく、危険を伴う。また、変色を伴い、処理むらも大きく、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)表面が非常に粗くなるので均一で微細な処理が必要とされるものには用いることができない。これらの解決のため、代替の処理法が検討されている²⁻⁴⁾。我々は金属ナトリウムを用いた処理に代わって、プラズマ処理によるフッ素

樹脂の表面改質を試みたが、フッ素樹脂の中でも特にPTFEに対しては効果が得られなかった。そこで、プラズマを用いて親水性ポリマーをフッ素樹脂表面にグラフト重合することを検討してきた。このプラズマ重合により、ある程度の接着改善を確認できた⁵⁾。しかし、プラズマ重合は減圧したチャンバー内で行う必要があり、実用化が困難と考えられる。そのため、本報では大気圧でのプラズマ重合を試みた。

大気圧プラズマ処理は近年、多くの研究グループで検討されており⁶⁾、様々な装置が開発されている⁷⁾。しかし、大気圧プラズマ重合に関してはまだ報告がきわめて少ない^{8,9)}。大気圧でのプラズマ重合は従来の減圧の必要なプラズマチャンバーとはその密閉性に対する要求が全く異なり、非常にラフなもので十分である。本報ではプラスチック容器のシンプルな装置を用いて大気圧プラズマ重合を試行し、その可能性を探っ

* 化学環境部 繊維応用系

** 大阪府立大学大学院 工学研究科

た。モノマーについてはアクリル酸に限定し検討を行った。

また、大気圧プラズマ重合の応用としてPTFEの接着性改善の他、PTFEへのめっきの密着性改善についても検討した。

2. 実験方法

2.1 大気圧プラズマ重合

試料として0.3 mm厚のPTFE(日本バルカー工業(株))を用いた。

大気圧プラズマの発生にはFig. 1に示すように吹き出し式コロナ(パール工業(株))を用いた¹⁰⁾。出力電圧24 kV、パルス周波数60 Hz、Arガス流量100 l/min、照射距離10 mmの条件でPTFE表面にプラズマ照射した。その時、モノマーとしてアクリル酸をチャンバー内のバットに容れ、温度40~50℃に加熱し、チャンバー内をモノマーガスで満たし処理を行った。

2.2 90°はく離試験

試料のPTFEは接着前にエタノール浴で超音波洗浄した。ベーカー式アプリーケータにて10 mil.(約250 μm)の厚みで未硬化エポキシ樹脂(コニシ製E-セット)をコーティングした0.3 mm厚のAl板に幅25 mmのPTFE試料を接着し、5 Nの荷重をかけて24時間室温放置で硬化させた。90°はく離試験は島津製オートグラフAG-10kNGを用い、クロスヘッド速度100 mm/minで測定した。

2.3 無電解めっき

グラフト重合したPTFEに無電解銅めっきを行うため、前処理として、センシタイジング5分(SnCl₂ 20~40 g/l, HCl 20~40 ml/l)、アクチベーション5分(PdCl₂ 0.25~0.5 g/l, HCl 2.5~5 ml/l)を行った後、アルカリ洗浄(10% NaOH)を行った。その後、攪拌

しながら浸漬時間3分として無電解銅めっきを以下の処方で行った。

・CuSO₄ 3.5 g/l, ロッシェル塩 34 g/l, Na₂CO₃ 3 g/l, NaOH 7 g/l, ホルマリン(37%) 13 ml/l

2.4 その他の評価試験

グラフト重合したPTFEの表面粗さ測定、接触角測定、ESCA分析、SEM観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 接着性改善

プラズマ重合したPTFE表面はFTIRのスペクトルでは1700 cm⁻¹付近にカルボキシル基の吸収が見られた。ESCAのC1sスペクトルからもFig. 2のようにカルボキシル基のピークが見られ、官能基としてカルボキシル基を持つ重合膜が生成していると考えられる。また、接触角は未処理PTFEの104°からプラズマ重合したPTFEでは49°と濡れ性が向上した。PTFEの表面自由エネルギーは18 mJ/m²であり、硬化したエポキシ樹脂表面の42 mJ/m²と比較して低い表面自由エネルギーとなっている¹¹⁾。プラズマ重合したPTFEでは46 mJ/m²であり、接着剤であるエポキシ樹脂よりも高い表面自由エネルギーとなり、接着性向上に影響を及ぼすと考えられる。また、カルボキシル基は親水性に寄与する極性基であり、接着剤と水素結合を生じることで接着力向上が期待される¹²⁾。

次に、プラズマ重合したPTFEの表面のSEM観察を行った。プラズマ重合したPTFE(Fig. 3(b))は金属ナトリウム/アンモニア処理したPTFE(Fig. 3(c))と比較して平滑な表面となっており、PTFEの損傷は少ないことがわかった。

また、触針式の粗さ計で10分間プラズマ重合した

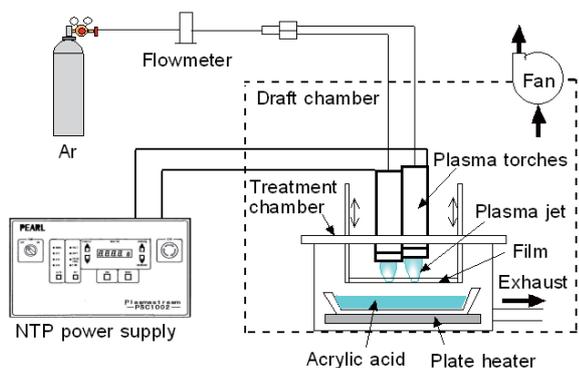


Fig. 1 Layout of experimental setup for atmospheric-pressure polymerization.

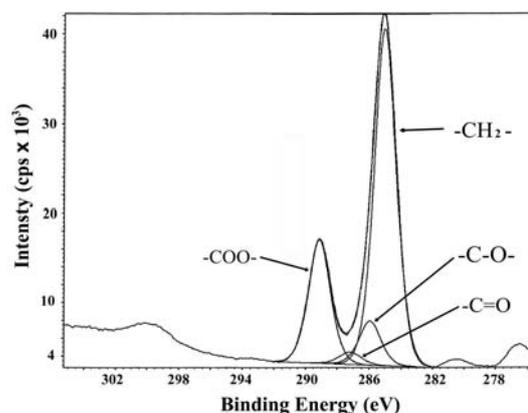


Fig. 2 XPS spectrum of the C1s peak of plasma graft-polymerized PTFE film surfaces treated by atmospheric pressure polymerization for 4 min.

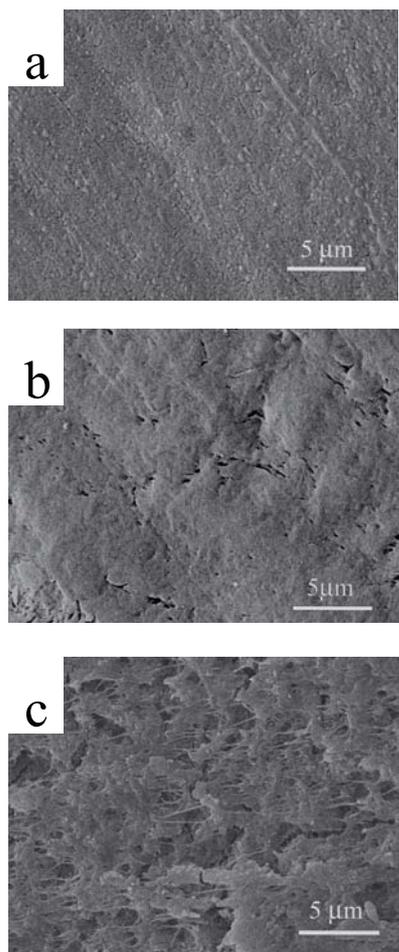


Fig. 3 SEM micrographs of surface morphology of PTFE films.
 (a) blank.
 (b) plasma polymerization with acetic acid for 4 min.
 (c) treated with metal Na and NH₃.

PTFE を測定した結果を Table 1 に示した. このように金属ナトリウム/アンモニア処理した PTFE は未処理の PTFE と比較して表面が粗くなった. 一方, プラズマ重合した PTFE は金属ナトリウム処理と比較して非常に平滑であるが, 未処理の PTFE と比較しても, より平滑な表面となっている.

プラズマ重合した PTFE の 90° 接着はく離強度を Fig. 4 に示した. ブランクの PTFE ではエポキシ樹脂にほとんど接着しないため, はく離強度の測定はできなかった. また, モノマーを用いず Ar ガスだけでプラズマ処理した場合ははく離強度は 0.1 N/mm 以下の低い値となった. 一方, プラズマ重合時間を変化させたところ, Fig. 4 に示したように 4 分間の処理で最も高い強度が得られた. これは PTFE にグラフトするポリマー数が増加するのに時間が必要であり, 接着におよぼす効果が得られるにはある程度の処理時間 (重合時間) が必要であるためと考えられる. また, 5 分

Table 1 Roughness of the surface of treated PTFE.

	blank	Na/NH ₃	plasma polymerization (10 min)
Ra (μm)	0.3	0.4	0.2

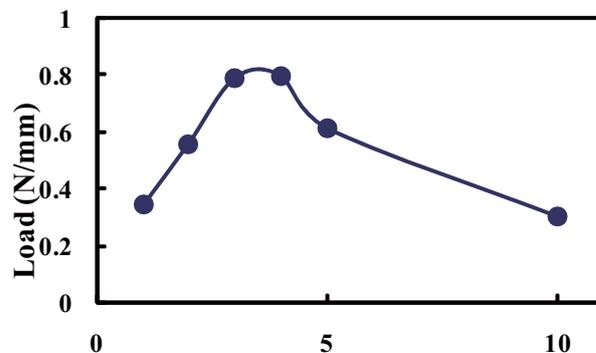


Fig. 4 Result of 90° peeling test for the treated PTFE film with the copper plating as a function of the polymerization time.

Table 2 Atomic ratio of surface of test pieces by ESCA.

substrate	blank	polymerization film		Al
	PTFE	before peeling test	after peeling test	
C	33.9	PTFE 65.9	PTFE 35.4	37.0
O	0.1	33.4	1.5	2.4
F	66.0	0.7	63.1	60.4
Al	-	-	0.1	0.3

以上の処理では接着強度が低下しているが, これは PTFE にグラフトしていないため, 接着性に寄与しないホモポリマーの分子量が, 重合時間が長くなると大きくなり, 洗浄しても除去できないホモポリマーが増えることが原因ではないかと考えられる.

次にはく離の界面がどこであるか検討した. はく離界面は次の 4 種類が考えられる.

- ① ポリマーがグラフトしていない (PTFE 上に堆積しているだけ) ため, ポリマーは接着剤に接着しているが, ポリマーと PTFE の間ではく離がおこる場合.
- ② ポリマーの接着性不足のため接着剤とポリマーの界面ではく離がおこる場合.
- ③ 接着剤層の中ではく離がおこる凝集破壊.
- ④ PTFE 強度不足のため PTFE の中ではく離がおこる材料破壊.

はく離の界面がどこであるかの特定をするために, はく離試験終了後の PTFE のはく離面およびアルミ板のはく離面について ESCA 分析を行った. その結果,

Table 2 に示すように PTFE 側およびアルミ板側ともにブランクの PTFE とほぼ同様の元素比となり、はく離の破断面が PTFE 内部で起こっているよう考えられる。

また、はく離試験した後の PTFE の破断面は Fig. 5 のようになることから、PTFE の材料内部での破壊（材料破壊）が起こっていると考えられる。このように大気圧プラズマ重合では PTFE 表面は平滑な状態でありながら、高い接着強度が得られることがわかった。

さらに、プラズマ重合時間が短く、はく離強度が低かった試料についても、はく離終了後の PTFE のはく離面およびアルミ板のはく離面を ESCA 分析した。その結果、重合時間 1 分のはく離強度の低かった試料ではフッ素の元素比が 55.3 といくぶん小さくなるが、アルミ板側にも PTFE が存在し、低いはく離強度でも PTFE 内部の材料破壊が起こっているように見える。この説明のため、Fig. 6 のような模式図を検討した。この図ではプラズマ重合時間が短く、はく離強度が低かった試料では PTFE 表面に生成するプラズマ重合膜の密度が低く、露出している PTFE 表面が多くなる。しかし、プラズマ重合膜の存在している部分の接着強度は非常に大きいため、この部分では PTFE 内部ではく離が起こったと考えられる。

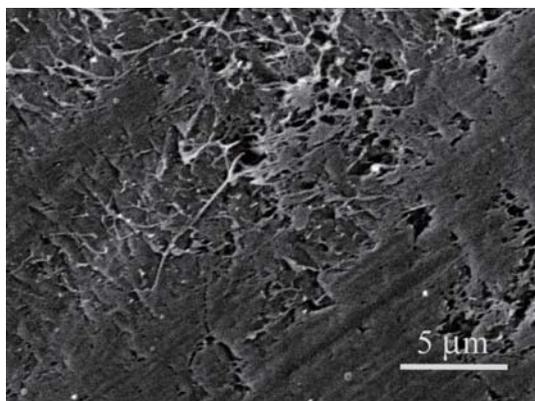


Fig. 5 SEM micrograph of the polymerization treated PTFE film after peeling test.

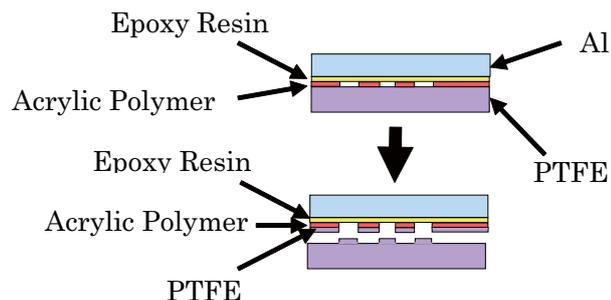


Fig. 6 Schematic diagram of adhesion mechanism of treated PTFE.

3.2 めっきへの応用

このように大気圧プラズマ重合によって平滑な親水性の表面を作成できたことから、応用として PTFE のめっきを検討した。PTFE は誘電率、誘電正接が小さいことから特に高周波向けのプリント基板に最適と考えられてきた。しかし、めっきの密着性がないという問題点が存在した。PTFE の表面ではめっき液をはじくために均一にめっきはできず、めっき密着性はほとんどない。一方、プラズマ重合した PTFE では均一なめっき膜が得られた。表面を親水性とすることによって、PTFE のめっきが可能になると考えられる。

アクリル酸から作製したプラズマ重合膜はアルカリに弱く、無電解の銅めっきを長時間行うと重合膜がはがれるが、銅めっきの時間が 4 分まででは重合膜がはがれるということがなく、均一なめっきができた¹³⁾。ここでは無電解銅めっきを 3 分行い、PTFE とめっき膜の密着性を測定した。その結果を Fig. 7 に示した。エポキシ樹脂を用いた接着性の試験のときと同様に、あるプラズマ重合時間のときに最大のめっき密着性が得られた。これは金属ナトリウム/アンモニアを用いて前処理しためっき試料 (0.4 N/mm) と比較しても非常に大きな密着強度となった¹⁴⁾。このようにアクリル酸からの重合膜では、アルカリでの無電解めっき処理の時間的制限があるが、良好な密着性のあるめっきが可能であり、無電解めっきの後に電解めっきをすることによって厚い膜厚のめっきを作製することも可能である。

さらに、Ar ガス流量を 100 l/min から変化させてプラズマ重合を行った結果、Fig. 8 に示すように Ar ガス流量を 40 l/min としたときに最も高いめっき密着性が得られた。しかし、ガス流量を 40 l/min より低くすると均一なめっきが得られないことがわかった。

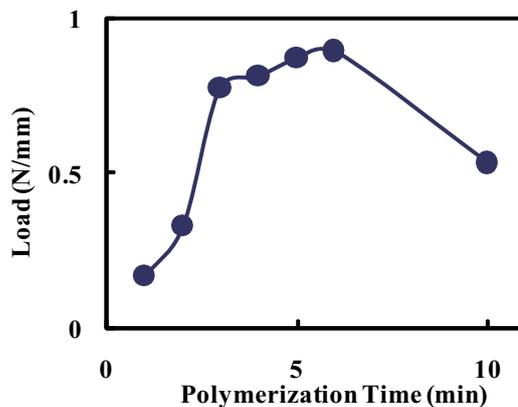


Fig. 7 Peeling strengths for the treated PTFE film with copper plating as a function of the polymerization time.

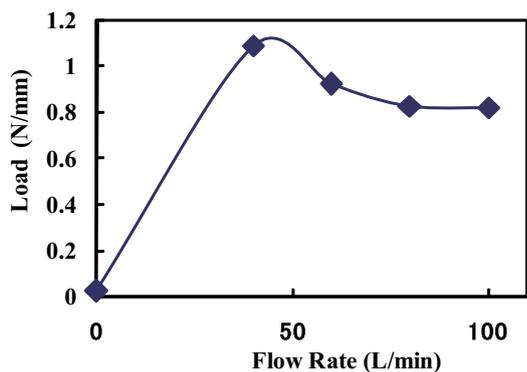


Fig. 8 Peeling strengths for the treated PTFE film with copper plating as a function of the flow rate of Ar gas.

4. おわりに

Ar ガス雰囲気中にアクリル酸の蒸気を混入して試料の PTFE 表面にプラズマグラフト重合を行った。本報では基本的な装置を用いた実験の結果であるが、プラズマ重合の装置、処理条件を改変することによって、現時点で 2 N/mm 以上の接着強度が得られるようになった。この接着強度は金属ナトリウム/アンモニア処理した PTFE の 3.1 N/mm にはおよばないが、金属ナトリウム-ナフタレン/THF(テトラヒドロフラン)処理した PTFE の 1 N/mm を大きく上回る結果となっている¹⁵⁾。

大気圧プラズマ重合による表面改質では PTFE 表面が平滑であり、変色がないため、新たな分野での応用が考えられる。ここではその一つの応用例としてプラズマ重合した PTFE に銅めっきを行ったところ、良好な密着性が得られた。また、フォトソグラフィに

よってこのめっきした PTFE からパターンを作製できた^{16,17)}。このように、PTFE のプラズマ重合による表面改質はプリント基板や高周波アンテナなどの分野への応用が期待できる。

さらに、本報で用いた方法では大気圧の状態での処理を行うことができるため、簡易な装置で連続処理や大型化についても可能になると考えられる。

参考文献

- 1) E. R. Nelson, T. J. Kilduff and A. A. Benderly: *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958) 329.
- 2) A. A. Benderly: *J. Appl. Poly. Sci.*, **6**, 20 (1962) 221.
- 3) 小駒益弘: *J. Plasma Fusion Res.*, **79**, 10 (2003) 1009.
- 4) J. Heitz, H. Niino and A. Yabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 4110.
- 5) 油谷 康, 田原 充: *繊維学会予稿集*, **62**, 1 (2007) 198.
- 6) 小駒ら: *電気学会誌*, **126** (2006) 779.
- 7) 田原 充: *テクニカルニュース*, No.07012 (2008)
- 8) 今井康隆, 高野清子, 黒田真一: *第 13 回高分子表面研究討論会講演要旨集* (2009) 33.
- 9) 志岐 肇, 山中重宣, 大川 隆, 辻井謙一, 源 潤一, 鹿又大資, 須田善行, 滝川浩史: *第 57 回応用物理関係連合講演会講演予稿集* (2010)
- 10) 田原 充, 大久保雅章: *繊維学会予稿集*, **62**, 3 (2007) 85.
- 11) A. V. Pocius: *接着剤と接着技術入門*, 日刊工業新聞社 (1999) 169.
- 12) 角田光雄, 大場洋一, 千葉克義, 福村勉郎: *日本化学会誌*, No.5 (1978) 659.
- 13) 田原 充, 大久保雅章: *繊維学会予稿集*, **63**, 1・2 (2008) 301.
- 14) 柴原正文, 赤松正守, 神崎仁, 山村和也: *表面技術*, **58** (2007) 420.
- 15) 田畑晴夫: *日本接着学会誌*, **20**, 7 (1984) 316.
- 16) 田原 充: *平成 20 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集* (2008) 78.
- 17) 大久保雅章, 田原 充: *日本接着学会誌*, **46** (2010) 11.