The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	フッ素樹脂と金属膜の強力接着技術
Author(s)	大久保, 雄司; 山村, 和也
Citation	コンバーテック. 2015, 43(2), p. 51-54
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/84527
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

FILE ② フッ素樹脂と金属膜の強力接着技術

大阪大学大学院 工学研究科
助教 **大久保 雄司**※
准教授 **山村 和也**

1．高周波用プリント配線板材料としてのPTFEの有用性

通信速度の高速化と情報の大容量化への欲求は高まる一方であり、使用されるプリント配線板も高速化・高周波化に対応する必要性が生じている。そこで、信号の減速が少なく、消費電力の損失を抑えるために、より誘電特性の良好な材料が要求されている。図1に、代表的な樹脂の比誘電率と誘電正接を示す[1)、2)]。比誘電率は分極の起こりやすさを示す値である。分極するほど信号伝播速度は減速してしまうため、比誘電率は信号減速の指標となる。交流電圧をかけた時のエネルギー損失は誘電正接に比例するため、誘電正接の値は消費電力損失の指標となる。よって、比誘電率・誘電正接ともに低い値の材料、つまり、図1において左下にプロットされる材料ほど、信号の減速が少なく、消費電力の損失を抑えられるため、プリント配線板材料として適していると言える。他の樹脂材料と比較すると、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE：Polytetrafluoroethylene）は最も左下に位置していることが分かる。表1に代表的なフッ素樹脂の比誘電率と誘電正接を示す[3)、4)]。フッ素樹脂の中でも、PTFEの誘電特性は特に優れていることが分かる。よって、誘電特性の観点から見ると、PTFEは高周波用プリント配線板材料として最も有用であると言える。

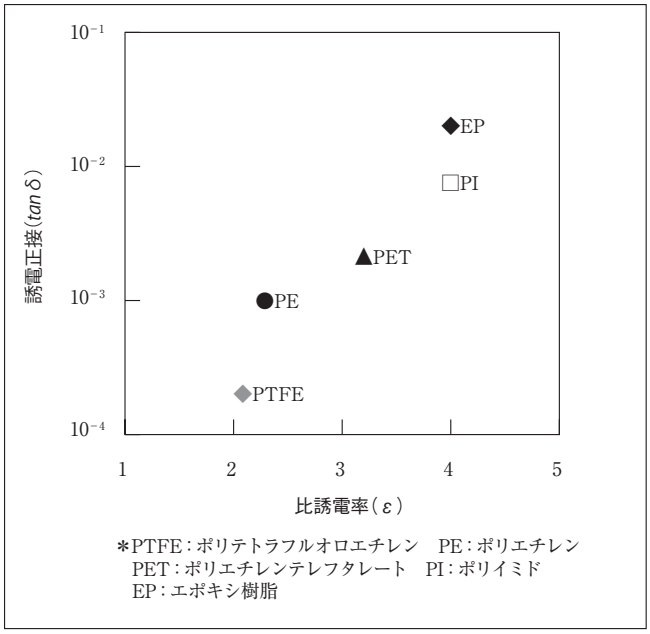


図1　代表的な樹脂の比誘電率と誘電正接（1 GHz）[1)、2)]

表1　代表的なフッ素樹脂の比誘電率と誘電正接（1 MHz）[3)、4)]

略称	化学構造	比誘電率	誘電正接
PVDF	$-(CF_2-CH_2)_n-$	6.4	0.0170
ETFE	$-(CF_2-CF_2)_m(CH_2-CH_2)_n-$	2.6	0.0050
FEP	$-(CF_2-CF_2)_m(CF_2-CF(O-R_f))_n-$	2.1	0.0005
PFA	$-(CF_2-CF_2)_m(CF_2-CF(CF_3))_n-$	<2.1	0.0003
PTFE	$-(CF_2)_n-$	<2.1	<0.0002

2．他の物質との接着が困難なPTFEの特性

フッ素樹脂は、H原子やO原子を含むものもあるが、基本的にはC原子とF原子から構成されている。F原子の電気陰性度（$\chi=4.0$）は全元素の中で最も高く、C原子の電子はF原子側に引っ張られている。そして、F原子のファンデルワールス半径が小さいため、C－F間の結合距離は短い[3)、4)]。このため、CF_3やCF_2中の電子は動きにくい状態にあり、電圧を加えてもほとんど分極しない。つまり、フッ素樹脂の分極率が極めて低いため、フッ素樹脂表面に別の物質が近づいても

問い合わせ
大久保 雄司
okubo@upst.eng.osaka-u.ac.jp

分子間力がほとんど働かず、接着性が乏しくなる。よって、例えば、フライパンのフッ素樹脂コーティングに代表されるように、フッ素樹脂上では、フッ素樹脂と水および油との間にも分子間力がほとんど働かず、水も油も弾くことができる。逆に言えば、フッ素樹脂はあらかじめ表面改質しなければ、異物質と接着することが極めて困難な材料と言える。

PTFEは、C原子とF原子のみから構成されており、フッ素樹脂の中で最も表面エネルギーが低く、異物質との接着が最も困難である。前述したように、PTFEの誘電特性が非常に優れているにもかかわらず、高周波用プリント配線板材料として広く利用されていない理由は、PTFE上に銅箔を張り合わせたり、めっきしたりすることができない、または、すぐに剥離してしまうためである。そこで、プリント配線板が高周波化に対応するための選択枝としては、以下の二択が考えられる。

①PTFEを諦め、接着性に優れながらも誘電特性に優れる材料を探す、または開発する。

②PTFEの接着性を改善し、PTFEをプリント配線板材料として利用できるようにする。

各企業が前者を選択し、誘電特性に優れた材料の開発に力を入れているが、我々のプロセスは後者の選択肢を対象としている。つまり、プラズマ処理によりPTFEの接着性を改善することに取り組んでいる。

3．大気圧プラズマ処理と表面グラフト化を組み合わせた表面改質

従来技術と本技術における表面改質の違いを図2に示す。従来技術1は、薬剤（Naナフタレン錯体溶液）によって密着性を改善する方法である（図2a）。しかし、この方法は人体に有害な薬剤を使用するだけでなく、PTFE表面を凸凹にしてアンカー効果により密着力を向上させるため、高周波用プリント配線板材料として利用する場合は適していない。なぜなら、電流の周波数が高くなると、金属膜の中は通らず表面のみに流れるようになるためである（表皮効果と呼ばれる）。いくら誘電特性に優れたPTFEを使用しても、プリント配線板材料の表面粗さが大きい、または、金属膜の表面粗さが大きければ、電流は凸凹した金属表面を流れるので、信号の減速を引き起こしてしまう。よって、誘電特性に優れ、かつ樹脂材料と金属膜の間の界面粗さを低減することが、プリント配線板には求められる。従来技術2は、低圧のプラズマ処理により密着性を改善する方法であるが、従来技術1と同様に、PTFE表面が粗面化してしまうため適していないと言える（図2b）。

そこで、従来技術3のように、大気圧下でプラズマ処理することは大きな利点を持つ（図2c）。図3に低圧・中圧プラズマ処理と大気圧プラズマ処理の比較図を示す。低圧・中圧プラズマ処理では、ガス密度が低いため平均自由行程が長くなり、イオンや電子が樹脂基板に衝突する際のエネルギーが大きくなってしまう。その結果、樹脂表面がエッチングされ、

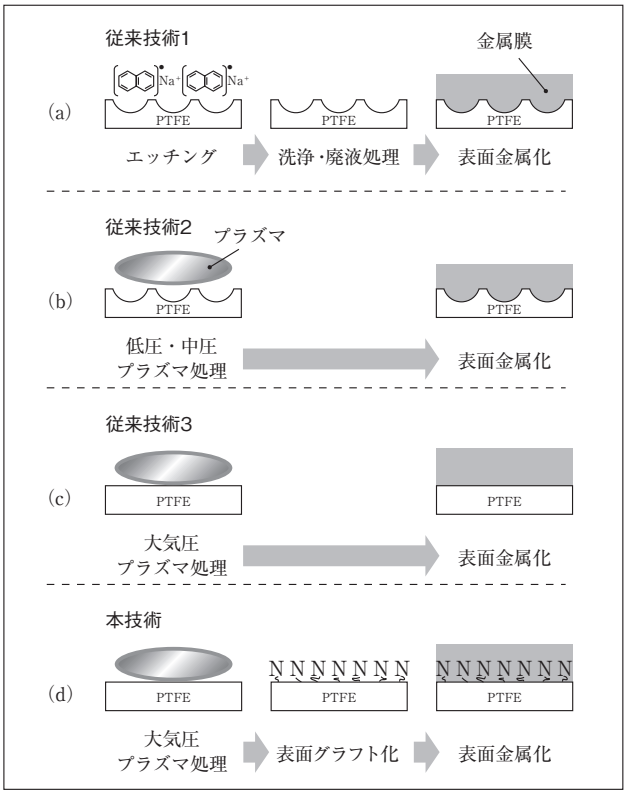


図2　従来技術と本技術における表面改質の比較（概念図）

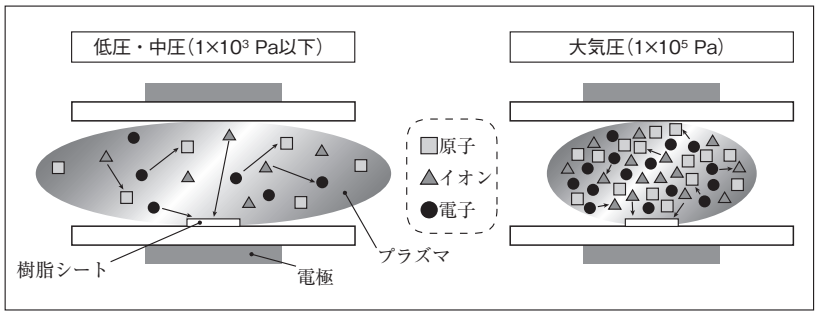


図3　低圧・中圧プラズマ処理と大気圧プラズマ処理の比較図

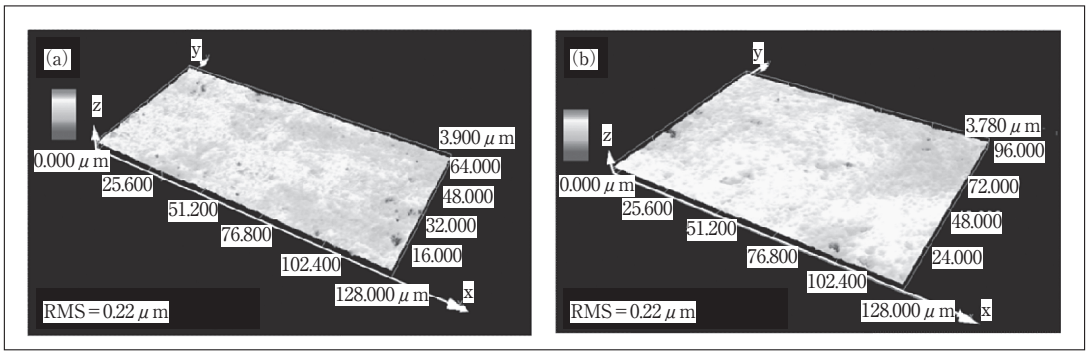


図4　PTFEシートの共焦点レーザー顕微鏡像　(a) 未処理、(b) 大気圧プラズマ処理後

粗面化が進行してしまう。一方、大気圧プラズマ処理では、ガス密度が高いため平均自由行程が短く、イオンや電子が樹脂基板に衝突する際のエネルギーが低くなり、試料に対するダメージが少なく、粗面化が進みにくくなる。よって、高周波用プリント配線板への応用を考慮し、本技術では、大気圧プラズマ処理により表面改質を行っている。

プラズマ処理装置として、容量結合型プラズマ発生装置（明昌機工㈱製）、または大気開放型である常圧プラズマ表面処理実験装置（AP-T05-L150、積水化学工業㈱製）を使用した。図4に大気圧プラズマ処理前後におけるPTFE表面の共焦点レーザー顕微鏡像を示す。大気圧プラズマ処理前後において、2乗平均平方根粗さ（RMS）がマイクロメートルオーダーで変化していないことが分かる。

プラズマ処理によりPTFEシート表面に形成されたラジカルの構造を調査するため、電子スピン共鳴（ESR：Electron Spin Resonance）測定を行った。図5にプラズマ処理前後のESRスペクトルを示す。大気圧プラズマ処理後のESRスペクトルには332～337 mTにおいて非対称な形状のピークが見られる（図5b）。このことから、主鎖であるC－C結合を切断せず、側鎖であるC－F結合を切断し、空気中の酸素が反応して過酸化物ラジカル（C－O－O・）が生成していることが分かる[5]。

本技術では、大気圧下でプラズマを照射することに加えて、表面グラフト化を行っていることが特徴である（図2d）。

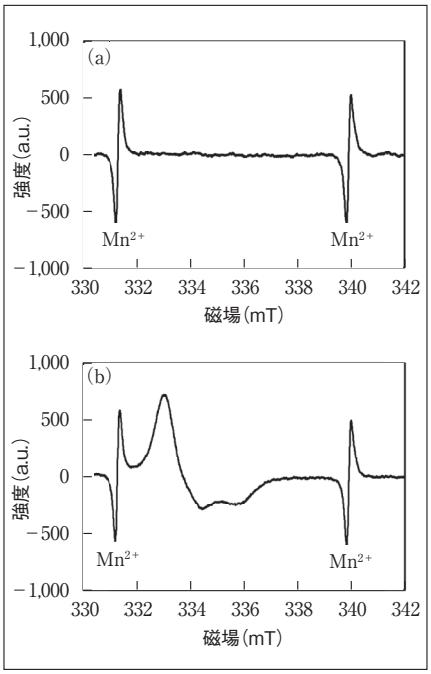


図5　PTFEシートのESRスペクトル　(a) 未処理、(b) 大気圧プラズマ処理後

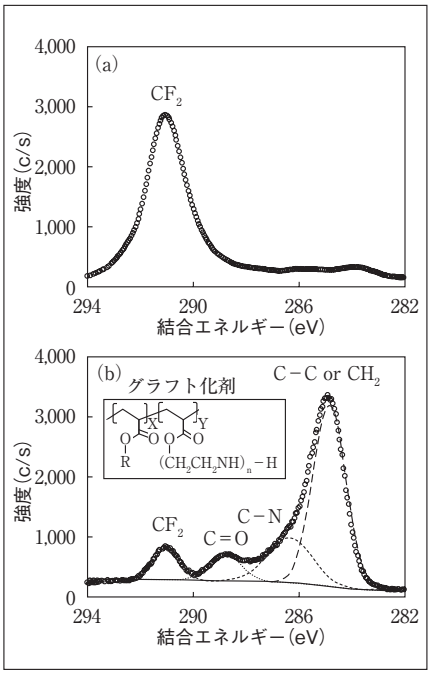


図6　PTFEシートのC1s-XPSスペクトル　(a) 未処理、(b) 表面グラフト化後

金属と配位結合することで密着性を高めることを狙い、アミノ基を有するポリマー（NK-100PM、㈱日本触媒製）をPTFEシートに表面グラフト化する。手順としては、グラフト化剤を希釈した溶液にプラズマ処理したPTFEシートを浸漬し、数十秒後に引き上げるだけである。X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により表面グラフト化後のPTFE表面を評価した。図6にPTFEシートのC1s-XPSスペクトルを示す。表面グラフト化後に超純水による超音波洗浄を行ったが、グラフト化剤に含まれるC－NおよびC＝Oのピークが検出されている（図6b）。このことから、グラフト化剤がプラズマ処理したPTFE表面に化学的に結合したと推察される。

4．投入電力の増加に伴う熱アシストの効果

金属化の方法として、無電解銅めっき液（奥野製薬工業㈱製）、または、銀塩インク（日油㈱製）を使用し、PTFE上に金属薄膜を作製した。図7に表面金属化したPTFEの写真を示す。PTFE上であっても表面金属化できていることが確認できる。

90度剥離試験により、金属薄膜とPTFEシートの間の密着強度を測定し

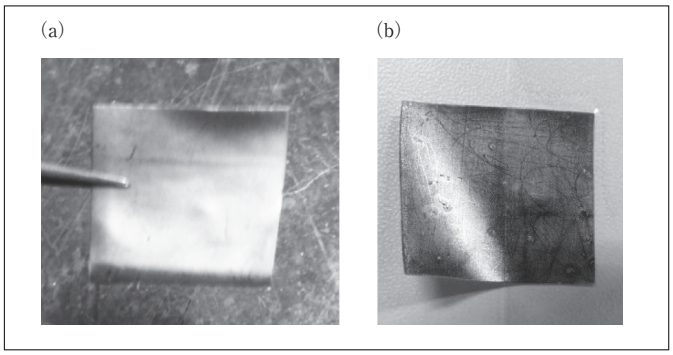


図7　金属化したPTFEの写真　(a) Cu膜、(b) Ag膜

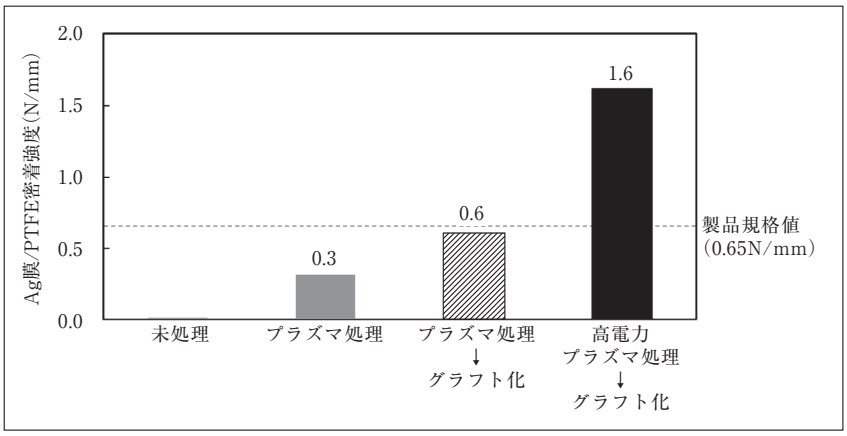


図8　技術の比較例（Agインク膜とPTFEの密着強度）

た。図8に各処理におけるAgインク膜とPTFEの密着強度を示す。単にプラズマ処理するだけでも密着強度は増加するが、製品規格値（0.65 N/mm）には届かない。それに対して、プラズマ処理後に表面グラフト化することで製品規格値に近い値が得られるようになる。さらに、高電力プラズマ処理後に表面グラフト化することで製品規格値の2倍以上の密着強度となっている。詳細については現在検証中であるが、高電力プラズマ処理するとPTFEの表面温度が上昇し、PTFEの表面で架橋反応が起こっていると考えられる。PTFEシートは切削加工で作製されるため、表面に脆弱な層が形成されてしまう。架橋反応によりPTFEの脆弱な層が修復されたため、密着強度が増加したと推察している。

5．今後の展望

本技術により、フッ素樹脂の中でも最も接着が難しいとされるPTFEの接着性が大幅に改善された。これまでPTFEの使用が諦められていた分野において、PTFEの実用化への道が開かれた。また、今回はPTFEの表面改質について述べたが、本技術は、PTFEだけでなくPFA、PI、COP（シクロオレフィンポリマー）に対しても高い密着性向上効果を示している。今後は、ミリ波対応プリント配線板・プレフィルドシリンジ・ウェアラブル端末などの用途で本技術の利用が期待される。

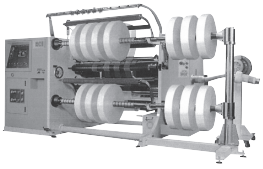
＜参考文献＞

1）安田武夫：プラスチックス，52（5），79（2000）
2）藤原弘明ら：パナソニック電工技報，56（4），24（2008）
3）ダイキン工業編：ダイキン フッ素樹脂ハンドブックー改訂版ー（2009）
4）山辺正顕監修：トコトンやさしいフッ素の本，日刊工業新聞社（2012）
5）Y. Momose et al.：*J. Vacuum Sci. Tech. A*, 10（1）, 229（1992）

台湾製の製袋機、スリッター、リワインダー等を日本展開
ターゲットは中価格帯のマーケット

グラビア印刷機やグラビアコーターなどで使われるドクターブレードの製造・販売を手掛ける**富士商興㈱**（http://www.fuji-shoko.co.jp/）は、台湾の軟包装加工機械メーカーである華周工業（HCI：Heightening Converting Innovations）と代理店契約を締結し、2014年から、製袋機やスリッター、リワインダー等の日本での展開を開始した。現在、日本市場向けのカタログの充実などを進めている。

具体的な製品としては、例えば**製袋機「FTSC-V」シリーズ**は、三面シール袋、スタンド袋、ジッパー袋、四面シール袋の生産が可能。精密なプロセス設計により、スタンド、チャック、シール、パンチの各工程で安定したテンションコントロールを実現。また、スター型のパンチ金型を搭載しており、インラインで角丸加工が可能。**マルチスリッター機「FSL-TX1300」**は、機械速度400m/分、原反最大直径1,000mm、巻取最大直径800mm、対応原反幅320～1,300mm、最小スリット幅50mm。正逆転巻取および検査が可能な**リワインダー機「FSE-1300-2」**等も扱う。



マルチスリッター機
「FSL-TX1300」

華周工業は、1980年の創立以来、欧米、カナダ、日本、東南アジア等の海外でのスリッター販売実績は3,500台超。主に中価格帯のマーケットをターゲットにしている。（的場 大祐）