ピロール系化学吸着単分子膜とポリピロール膜を利用した樹脂基板上の銅めっき接着力向上に関する研究

大久保 雄司^{*,**}, 大西 正悟^{*}, 小川 一文^{*}

Improvement in Adhesion of Copper Plating on Resin Substrate Using Chemically Adsorbed Monolayer Containing Pyrrolyl Group and Polypyrrole Film

Yuji OHKUBO^{*,**}, Shogo ONISHI^{*}, and Kazufumi OGAWA^{*}

* 香川大学大学院工学研究科 (〒761-0396 香川県高松市林町2217-20)

** 有限会社かがわ学生ベンチャー (〒761-0104 香川県高松市高松町1723-10)

* Graduate School of Engineering, Kagawa University (2217-20 Hayashi-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0396)

** Kagawa Gakusei Venture Ltd. (1723-10 Takamatsu-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0104)

概要 配線パターンの微細化にともない、樹脂の表面粗さを増加させることなく、樹脂基板とめっき被膜との接着力を向上させる技術が求められている。本研究では、樹脂基板と銅めっき被膜との界面に、中間層としてピロール系化学吸着単分子膜とポリピロール膜を導入し、樹脂基板と銅めっき被膜との接着力を向上することを目指した。処理したサンプルの断面をSEMで観察し、樹脂表面があらでないことを確認した。そして、接着力をピール強度試験で評価した。最大平均ピール強度は0.98 kN/mを示し、中間層がない場合と比較すると、約5倍となった。

Abstract

As wiring patterns have become miniaturized, a technique is required for increasing the adhesion strength between the copper-plated layer and the resin substrate, without roughening the substrate. In this study, a chemically adsorbed monolayer containing a pyrrolyl group and a polymerized polypyrrole film were introduced as an interlayer between the copper layer and the resin substrate to increase the adhesion strength. A cross-section of the treated sample was observed by scanning electron microscopy (SEM). It was confirmed that the treatment did not roughen the resin substrate. The adhesion strength was evaluated by a peel strength test. The best sample had a sufficient average adhesion strength of 0.98 kN/m, which was five times that of the untreated sample.

Key Words: Adhesion, Copper Plating, Peel Strength, Chemically Adsorbed Monolayer, Pyrrolyl Group

1. 緒 言

近年、携帯電話やパーソナルコンピュータに代表されるようなエレクトロニクス製品の小型化、高機能化、高性能化がさらに進んでいる。しかし、エレクトロニクス製品の小型化を進めると、プリント配線板における銅配線も微細化し樹脂基板との接着面積が減り、樹脂基板との接着力が低下してしまう。ところでプリント配線板の回路成形法には、銅張積層板を出発材料として不要な部分の銅箔をエッチングで除去するサブトラクティブ法と、樹脂基板（絶縁基板）を出発材料としてその上に銅めっきを行って回路を形成するアディティブ法がある。サブトラクティブ法に用いる銅張積層板の場合は、銅箔に樹脂との接着力を高める処理が施されている。一方、アディティブ法では、めっき被膜との接着力を高めるために樹脂表面の処理が必要である。本報はアディティブ法によるプリント配線板の接着力向上方法を対象とする。この接着力の良否は、製品の信頼性や歩留まりを左右するため、非常に重要である¹⁾。一般

的に、金属と有機ポリマーを接着することは容易ではなく、耐剥離性の優れた金属被膜を得ることは難しい²⁾。これまで、薬液によって樹脂基板の表面粗さを増加させる方法、あるいは凸凹層を樹脂基板上に形成した後、めっきを行う方法など、種々報告されてはいるが、いずれもアンカー効果を利用したものであり^{3)~5)}、樹脂表面だけでなく配線パターンの粗れを引き起こしてしまうので、ファインピッチ化が困難である。したがって、樹脂の表面粗さを増加することなく、接着力を向上させる技術が期待されている。

われわれは、以前、ピロール系化学吸着単分子膜とピロールを重合してポリピロール膜をガラス基板に固定し、このポリピロール膜によって、銅イオンを基板へ固定する研究を行った⁶⁾。このピロール系化学吸着単分子膜は基板と共有結合し、その化学吸着単分子膜とポリピロール膜も共有結合していた。そして、ピロール環内の窒素原子と銅イオンが有機金属錯体を形成することにより、銅イオンが固定された。そこで、この銅イオンの固定技術を、有機物である樹脂基板と無機物である銅めっき被膜との接着力向

上技術として応用できると考えた。

本報では、樹脂基板と銅めっき被膜間の接着力向上の新しい方法について述べる。本研究では、樹脂基板と銅めっき被膜との中間層として、ピロール系化学吸着単分子膜とポリピロール膜を導入し、樹脂の表面粗さを大幅に増加させることなく、2つの材料間の接着力を向上させることを目的とする。

2. 方法

2.1 薬剤・材料・使用器具

分子の末端にピロリル基をもち、もう一方の末端にトリクロロシリル基をもち、炭化水素鎖を接続基としたN-ピロリルウンデシルトリクロロシラン ($C_4H_4N \cdot (CH_2)_{11} \cdot SiCl_3$ 、以下PUCSと略す。信越化学工業社製)は、反応性の界面活性剤であり、Fig. 1のように、基板上の水酸基と脱塩化水素反応し、基板と共有結合する⁷⁾。さらに、基板上の微量な水分と脱塩化水素反応し、隣接する化学吸着剤どうしも共有結合(シロキサン結合)する。このようにして、基板と強固に結合した単分子膜が形成される⁷⁾。本研究では、ピロリル基を有したPUCSで構成される化学吸着単分子膜(以下PUCS化学吸着単分子膜と略す。英語表記はPUCS-CAMとする。)を用いて、接着性向上の検討を行った^{6),8)~12)}。PUCS化学吸着液の溶媒として、脱水クロロホルム(和光純薬工業社製)を使用し、PUCSの溶解度を調整するため、ジメチルシリコーン(KF-96L-1.5cs, 信越化学工業社製)を添加した。脱水クロロホルムとジメチルシリコーンの溶液中の水分を減らすため、モレキュラーシーブ(モレキュラーシーブ4A, ナカライテクス社製)を使用した。ピロール溶液は、アセトニトリル(関東化学社製)にピロール(C_4H_5N , 関東化学社製)を添加することで調製し、PUCS化学吸着単分子膜上でポリピロール膜を成長させるために使用した。PUCS化学吸着単分子膜のピロリル基とピロールを酸化重合するため、酸化剤として、塩化鉄($Fe(III)Cl_3$, MERCK & Co., Inc. 製)と塩化パラジウム($Pd(IV)Cl_4$, 和光純薬工業社製)を使用した。サンプル基板表面を洗浄するため、洗浄液として、クロロホルム(和光純薬工業社製), アセトン(和光純薬工業社製), エタノール(ソルミックスA-7, 日本アルコール販売社製)を使用した。無電解銅めっきを行う前に、表面を活性化するため、塩化すす水溶液(S-10X, 上村工業社製)と塩化パラジウム水溶液(A-10X, 上村工業社製)を使用した。ポリピロール膜上で無電解銅めっきを行うために、無電解銅めっきキット(Thru-Cup PEA Ver. 3, 上村工業社製)を使用した。無電解銅めっき後に電気銅めっきを行うため、硫酸水溶液と硫酸銅水溶液(アデカスーパーケミカルTFE2001, アデカ社製)を使用した。陽極板として、含リン銅(150×50×2mm, 山本鍍金試験器製)を使用した。

サンプル基板として、ポリフェニレンスルフィド(PPS)と

Fig. 1 Reaction of PUCS including chlorosilyl-groups with a substrate

Fig. 2 Chemical formula of polyphenylene sulfide (PPS)

円柱状ガラスフィラー(直径10 μ m, 長さ100 μ m)の体積比率が60:40である樹脂基板(PPS基板, 50×20×2mm)を使用した(Fig. 2参照)。PPS基板を使用した理由は、250℃以上の耐熱性を有し、耐薬品性にも優れており、電気製品における使用頻度が高く、非常に実用性が高いためである。このPPS基板は、アルプス電気社から提供された。そして、スライドガラス(s-1111, 76×26×1mm, 松浪ガラス社製)をリファレンスとして使用した。

比較実験において、薬液を使って樹脂基板の表面粗さを増加させるため、フッ酸緩衝液(BHF)を使用した。フッ酸緩衝液(BHF)は、50%のフッ化水素酸(HF), 40%のフッ化アンモニウム水溶液(NH_4F), 脱イオン水を2:5:5の体積比率で混合し、調製した。

2.2 実験手順

Fig. 3に、全実験工程の概念図を示す。そして、各工程の詳細について、以下に記載する。

2.2.1 前洗浄

最初に、ビーカーへ有機溶媒を入れ、その中にサンプル基板(PPS基板)を浸漬した。つぎに、サンプル基板を入れたビーカーを超音波バス(US-4R, AS ONE社製)内へ置き、超音波バスの洗浄浴内基準線まで水道水を入れた後、5分間超音波洗浄を行った。超音波洗浄用の有機溶媒として、クロロホルム, アセトン, エタノールを順番に使用し、各有機溶媒に対して、それぞれ5分間ずつ超音波洗浄を行った。そして、3番目のエタノールの超音波洗浄後、サンプル基板をエタノールから引き上げ、室温大気中で、エアガンを用いてドライエアを吹き付け、乾燥させた。

つぎに、サンプル基板表面の水酸基の数を増やすために、

プラズマ処理装置（RMD-150，アルバック製）を用いて、有機洗浄後のサンプル基板に60秒間酸素プラズマ処理を行った。このときの出力は、600 Wに設定した。

2.2.2 PUCS化学吸着単分子膜の作製

PUCSのクロロシリル基は、水分との反応性が極めて高く、大気中で扱うと、PUCSどうしが重合してポリマーとなる。そこで、湿度調整したグローブボックス内でPUCS化学吸着単分子膜の製膜を行った^{6),7),13)}。

グローブボックス内にドライエアを流し、湿度を10%以下に調節した。グローブボックス内で、褐色瓶の中に脱水クロロホルムを入れ、つぎにPUCSを添加して溶解させ、0.1 MのPUCS希釈液を調整した。そして、シャーレの中で脱水クロロホルムとジメチルシリコーンを33:67の体積比率で混合し、0.1 MのPUCS希釈液を添加して、 5.0×10^{-3} MのPUCS化学吸着液を調製した。

引き続きグローブボックス内で、前述のように洗浄したサンプル基板を、 5.0×10^{-3} MのPUCS化学吸着液に室温で2時間浸漬し反応させた。サンプル基板をPUCS化学吸着液から引き上げ、グローブボックス内で、クロロホルム、

アセトンの順番で各5分間すすぎ洗いした。基板をグローブボックスから出した後、前洗浄と同様に、クロロホルム、アセトン、エタノールの順番で各5分間超音波洗浄した。3番目のエタノールの超音波洗浄後、サンプル基板をエタノールから引き上げ、室温大気中で、エアガンを用いてドライエアを吹き付け、乾燥させた。

2.2.3 ポリピロール膜の作製

シャーレの中にアセトニトリルを入れ、次にピロールを添加して溶解させ、0.2 Mのピロール溶液を調整した。PUCS化学吸着単分子膜を被覆した基板を、0.2 Mのピロール溶液に室温で3分間浸漬した。その後、基板をピロール溶液から引き上げ、自然乾燥させた。

つぎに、3種類の酸化剤溶液を調製した。1つ目の酸化剤溶液として、アセトニトリルに塩化鉄を溶解させ、塩化鉄酸化剤溶液を調製した。2つ目の酸化剤溶液として、脱イオン水に塩化パラジウムを溶解させ、塩化パラジウム酸化剤溶液を調製した。3つ目の酸化剤溶液として、アセトニトリルに塩化鉄を溶解させ、さらにピロールを添加し、ピロール塩化鉄酸化剤溶液を調製した。

上記の3種類の酸化剤溶液のいずれかに、ピロール溶液から引き上げて自然乾燥した基板を30℃で5分間浸漬した。デジタルホットプレート（ND-1，AS ONE社製）を使用して、液温の制御を行った。サンプル基板を酸化剤溶液から引き上げ、脱イオン水で1分間すすぎ洗いした。Table 1に、各サンプル処理工程の比較表を示す。これらの工程により、PUCS化学吸着単分子膜に結合したポリピロール膜を作製した^{6),14),15)}。

2.2.4 無電解銅めっき

まず、表面を活性化するため、PUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜で被覆したサンプル基板を塩化不溶水溶液(S-10X)に常温で3分間浸漬し、水洗後、塩化パラジウム水溶液(A-10X)に30℃で3分間浸漬した。そして、無電解

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental processes

Table 1. Comparative table of experimental procedures

Process/Sample name	A	B	C	D	E	F	G
Oxygen plasma treatment	●	●	●	●	●	●	●
Deposition of PUCS (Preparation of PUCS-CAM)		●	●	●	●	●	●
Immersion in FeCl_3 solution with pyrrole			●				
Immersion in pyrrole solution (first)				●	●	●	●
Immersion in FeCl_3 solution (first)				●	●	●	
Immersion in PdCl_4 solution (first)							●
Immersion in pyrrole solution (second)					●	●	●
Immersion in FeCl_3 solution (second)						●	
Immersion in PdCl_4 solution (second)							●
Electroless Cu plating	●	●	●	●	●	●	●
Electrolytic Cu plating	●	●	●	●	●	●	●

銅めっきキットを使用して、30℃で30分間無電解銅めっきを行った。デジタルホットプレート（ND-1，AS ONE 社製）を使用して、液温の制御を行った。

2.2.5 電気銅めっき

無電解銅めっきにより製膜した銅めっき被膜の膜厚は、ピール強度試験を行うには十分ではなかった。そこで、銅めっき被膜の膜厚を増加するために、電気銅めっきを行った。陽極側に含リン銅板、陰極側にはPUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜で被覆後、無電解銅めっきを行ったサンプル基板を設置し、10 wt% の硫酸水溶液に常温で3分間浸漬した。つぎに、硫酸銅水溶液へ浸漬し、室温で90分間通電した(0.02 A/m²)。そして、水洗後、室温大気中で、エアガンを用いてドライエアを吹き付け、乾燥させた。SEMにより、銅めっき被膜の膜厚が約20 μmであることを確認した。

2.3 評価方法

2.3.1 水滴接触角測定^{6),13),16)}

サンプル基板の親水性、そして、PUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜の製膜状態を確認するため、自動接触角計（CA-VP150，協和界面科学社製）を使用し、水滴接触角を測定した。

水滴接触角測定には、キャビネット型脱イオン水製造装置（PRO-0100-002，オルガノ社製）で製造した脱イオン水を用いた。すべての基板を十分に乾燥させてから接触角測定を行った。液滴量を3 μLに設定して基板上に水滴を滴下した後、滴下した水滴の様子をCCDカメラで0.1秒後に撮影した。そして、撮影した水滴の写真に対して $\theta/2$ 法を適用し、接触角を求めた。各サンプル基板に対して、基板上の異なる7点で測定を行い、最大最少の値を除いた残り5点の平均値を水滴接触角の値とした。

2.3.2 断面観察(SEM)

酸素プラズマ処理工程、PUCS化学吸着単分子膜の製膜工程、およびポリピロール膜の製膜工程により、サンプル基板と銅めっき被膜との界面ができていないことを確認するため、走査型電子顕微鏡（JSM-5500，日本電子社製）を使用して、断面観察を行った。このときの加速電圧は、5 kVに設定した。

2.3.3 ピール強度試験¹⁷⁾

サンプル基板と銅めっき被膜との接着力を評価するため、ピール強度試験機（ストログラフV10-β，東洋精機製作所製）を使用して、ピール強度試験を行った。電気銅めっき後のサンプル基板の中央部に、カッターナイフを用いて5 mm間隔の切れ目を4本入れた。つぎに、あらかじめ銅めっき被膜をサンプル端から約10 mm剥がし、引張試験機のチャック部分に挟んだ。そして、銅めっき被膜が垂直方向に均一に剥離するようにして、試験機を一定速度(50 mm/min)で作動させた。銅めっき被膜を引っ張り始めた直後は、銅めっき被膜がたるんでおり荷重の値が安定しな

かったため、測定開始直後から荷重の値が安定するまでの領域を除き、測定長さを25 mm以上とした。測定した荷重の平均値を求め、この荷重平均値を銅めっき被膜の幅(5 mm)で除した値を平均ピール強度とした。

2.3.4 剥離界面観察(SEM)

剥離界面の場所を特定するため、走査型電子顕微鏡（JSM-5500，日本電子社製）を用いて、ピール強度試験後のPPS基板表面を観察した。このときの加速電圧は、5 kVに設定した。

3. 結果と考察

3.1 水滴接触角

Table 2に、PPS基板の各処理前後の水滴接触角を示す。比較として、スライドガラスの各処理前後の水滴接触角も示している。

未処理のPPS基板とスライドガラスの水滴接触角は、それぞれ86.8°と4.5°であり、材質により接触角が大きく異なることがわかる。酸素プラズマ処理後、PPS基板とスライドガラスの水滴接触角は、それぞれ3.4°と3.2°であり、酸素プラズマ処理により基板表面が十分に親水化されていることがわかる。また、材質による接触角の差がなくなっていることがわかる。

PUCS化学吸着単分子膜を被覆したPPS基板とスライドガラスの水滴接触角は、それぞれ71.3°と70.9°であり、PUCS吸着前後で接触角が大幅に増加している。この値は、PUCSの吸着が行われた文献¹⁸⁾の接触角と一致しており、文献と同様のPUCS化学吸着単分子膜を形成していることがわかる。

ポリピロール膜を製膜したPPS基板とスライドガラスの水滴接触角は、それぞれ59.8°と60.8°であり、重合前後で接触角が減少している。この値は、酸化重合によりポリピロール膜が作製された文献¹⁸⁾の接触角とほぼ同値であり、PUCS化学吸着単分子膜上にポリピロール膜が作製されていることがわかる。

実際に、ポリピロール膜の固定状態を確認するため、透明粘着テープ（Scotch® BK-12，住友スリーエム社製）をポリピロール膜に接着させては剥離する操作を10回繰り返した。

Table 2. Change of water contact angle (WCA) on the PPS substrate and slide glass

Sample preparation condition	Resin WCA [deg]	Glass WCA [deg]
Untreated substrate	86.8	4.5
After the oxygen plasma treatment	3.4	3.2
After the preparation of PUCS-CAM	71.3	70.9
After the preparation of the polypyrrole film	59.8	60.8
After the tape delamination test	60.0	60.3

Table 3. Comparison of water contact angle (WCA) on the slide glass before and after the tape delamination test

Sample preparation condition	WCA [deg] (slide glass uncovered with PUCS-CAM)	WCA [deg] (slide glass covered with PUCS-CAM)
Before the tape delamination test (After the preparation of the polypyrrole film)	55.4	60.8
After the tape delamination test	21.5	60.3

た⁶⁾。テープ剥離テスト後のPPS基板とスライドガラスの水滴接触角は60.0°と60.3°であり、テープ剥離試験前後で水滴接触角はほとんど変化していない。このことから、ポリピロール薄膜が基板に強固に固定されていることがわかる。

比較実験として、PUCS化学吸着単分子膜を被覆せず、ポリピロール膜のみを製膜したスライドガラスに対して、同様のテープ剥離試験を行った。Table 3にPUCS化学吸着単分子膜の有無を比較したスライドガラスの水滴接触角を示す。PUCS化学吸着単分子膜を被覆しない場合、テープ剥離試験前の水滴接触角は55.4°であるが、テープ剥離試験後の水滴接触角は21.5°であり、テープ剥離試験前後で接触角が大きく減少している。一方、PUCS化学吸着単分子膜を被覆した場合、テープ剥離試験前後で水滴接触角はほとんど変化していない。これらの結果から、PUCS化学吸着単分子膜がなければポリピロール膜を基板に固定できないことは明らかである。

3.2 断面SEM写真

Fig. 4(a)は、PUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜を製膜後、無電解銅めっきを行い、最後に電気銅めっきを行ったPPS基板の断面SEM写真である。Fig. 4(b)は、比較サンプルとして、フッ酸緩衝液(BHF)によりPPS樹脂基板の表面粗さを増加させた後に無電解銅めっきを行い、最後に電気銅めっきを行ったPPS基板の断面SEM写真である。Fig. 4(b)では、樹脂と銅めっき被膜との界面があられている。一方、Fig. 4(a)では、樹脂と銅めっき被膜との界面があられていない。この結果は、酸素プラズマ処理、PUCS化学吸着単分子膜の製膜、そしてポリピロール膜の製膜を行っても、マイクロオーダーで基板表面があられないことを示している。

3.3 ピール強度試験

Fig. 5に、ピール強度試験結果を示す。それぞれのサンプルは、以下のプロセスで作製した（詳細はTable 1参照）。Sample Aは、銅めっき前に酸素プラズマ処理のみを行ったサンプルである。Sample Bは、銅めっき前にPUCS化学吸着単分子膜のみを製膜したサンプルである。Sample Cは、PUCS化学吸着単分子膜を製膜後、さらにピロール塩化鉄酸化剤溶液に浸漬して酸化重合を行ったサンプルである。Sample Dは、PUCS化学吸着単分子膜を製膜後、ピロール

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the copper plated resin substrate. (a) Non-etching, (b) etching by BHF

Fig. 5 Adhesion strength measured by peel strength test, indicating that adhesion strength changes with the processing

溶液に浸漬し、その後に塩化鉄酸化剤溶液に浸漬して酸化重合を行ったサンプルである。Sample Eは、PUCS化学吸着単分子膜を製膜後、ピロール溶液に浸漬し、その後に塩化鉄酸化剤溶液に浸漬し、さらにもう一度ピロール溶液に浸漬したサンプルである。Sample Fは、PUCS化学吸着単分子膜を製膜後、ピロール溶液に浸漬し、その後に塩化鉄酸化剤溶液に浸漬し、さらにもう一度ずつピロール溶液と塩化鉄酸化剤溶液に浸漬したサンプルである。Sample Gは、Sample Fと同じ工程であるが、酸化剤を塩化鉄から塩化パラジウムに変更したサンプルである。

Fig. 5に示すように、平均ピール強度（接着力）は、プロセスに依存することがわかる。Sample AとSample Bを比較すると、接着力はほとんど増加していない。このことから、PUCS化学吸着単分子膜のみでは、接着力向上の効果がないことがわかる。Sample BとSample Cを比較すると、接着力が約0.10 kN/m向上している。このことから、PUCS化学吸着単分子膜を製膜後、酸化重合を行い、PUCS化学吸着単分子膜上にポリピロール膜を製膜することは、接着力向上に効果があることがわかる。Sample CとSample Eを比較すると、接着力が約0.40 kN/m向上している。このことから、重合工程の違いにより、接着力が変化することがわかる。Sample FとSample Gを比較すると、さらに接着力が向上し、接着力0.98 kN/mを示している。この値は、目標値0.60 kN/mをはるかに超える値である。このことから、塩化パラジウムは、塩化鉄よりも、重合工程における

Fig. 6 SEM images of the surface of the resin substrate after the peel strength test. (a) $\times 100$, (b) $\times 500$.

酸化剤に適していることがわかる。

3.4 SEM写真

Fig. 6に、ピール強度試験後のPPS基板表面(Sample G)のSEM写真を示す。Fig. 6(a)では、ドーナツ状の模様が多くの観察できる。ドーナツ状の模様部分を拡大したFig. 6(b)より、ピール強度試験中に樹脂が破壊されたことがわかる。この写真より、大部分の剥離は、銅めっき被膜と樹脂基板との間で起こっている(凝集破壊している)が、一部ドーナツ状に樹脂材料が破壊されながら剥離している(基材破壊している)ことがわかる。

4. 結 論

酸素プラズマ処理前後の水滴接触角の変化から、酸素プラズマ処理によりサンプル表面の水酸基が増え、基板表面が親水性になったことを確認した。そして、PUCS吸着前後の水滴接触角の変化から、PPS基板上にPUCS化学吸着単分子膜が製膜されたことを確認した。さらに、PUCS化学吸着単分子膜上でのピロールの酸化重合前後の水滴接触角の変化から、ポリピロール膜が製膜されたことを確認した。また、テープ剥離試験により、PUCS化学吸着単分子膜がポリピロール膜を固定していることも確認した。

ピール強度試験結果から、PUCS化学吸着単分子膜のみでは接着力向上効果がないが、ポリピロール膜をPUCS化学吸着単分子膜上に製膜することで、接着力が飛躍的に向上することがわかった。また、重合を促進させるための酸化剤を塩化鉄 Fe(III)Cl_3 から塩化パラジウム Pd(IV)Cl_4 に変えることで、さらに接着力を向上できることがわかった。そして、目標値 0.60 kN/m を大きく上回る接着力が得られた。

ピール強度試験後のPPS基板表面のSEM写真から、凝集破壊と基材破壊の両方が起こっていることを確認でき、樹脂材料を変更しない限り、これ以上接着力を向上できないことがわかった。

PUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜により銅イオンを固定した以前の研究⁶⁾と今回の結果より、PUCS化学吸着単分子膜内のピロリル基と追加モノマーとして添加したピロールが重合し、ピロール系化学吸着単分子膜を介して、基板と結合したポリピロール膜が形成されたため接着力が向上したと推測できる。すなわち、Fig. 7に示すように、

Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism for the adhesion improvement by PUCS-CAM and the polypyrrole thin film

PPS基板と銅めっき被膜は、PUCS化学吸着単分子膜とポリピロール膜を介して、共有結合、配位結合、金属結合で結合しているため、高い接着力を示したと考えられる。

なお、本技術は、樹脂基板の表面粗さを増加することなく、銅めっき被膜の接着力を大幅に向上できるため、各種電子部品の製造において大いに役に立つであろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、研究測定装置の貸与および実験材料を提供していただいたアルプス電気社の宮澤聡研究員、副島和博研究員に、深く感謝いたします。そして、実験全体を通して多大なご協力およびご助言を頂いたアルプス電気社の仲野陽研究員に厚く御礼申し上げます。

(2010.7.6-受理)

文 献

- 1) 高木 清：“プリント配線板における表面処理の動向,” 表面技術, Vol. **59**, No. 9, pp. 570-577, 2008年9月
- 2) 榎本英彦, 村田俊也：“プラスチック上へのめっきの現状と将来,” 表面技術, Vol. **59**, No. 5, pp. 282-287, 2008年5月
- 3) 榎本英彦, 中村 恒 (編)：“電子部品のめっき技術,” pp. 145-154, 日刊工業新聞社, 2002年
- 4) 梅原弘次, 小早川紘一, 佐藤祐一：“液晶ポリマーへの無電解銅めっき,” マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, Vol. **12**, pp. 363-366, 2002年10月
- 5) 斎藤 囲, 本間英夫, 山下嗣人, 小岩一郎 (編)：“入門新めっき技術,” pp. 252-262, 工業調査会, 2007年
- 6) 大久保雄司, 大西正悟, 小川一文：“ピロール系化学吸着単分子膜を介したポリピロール薄膜による銅イオンの固定,” 表面技術, Vol. **60**, No. 12, pp. 805-810, 2009年12月

- 7) 曾我真守, 小川一文, 尾崎伸司, 増田泰士, 後藤邦夫: “フッ化アルキルトリクロシランによるガラス基板のはっ水処理,” 表面科学, Vol. **14**, No. 10, pp. 630–635, 1993年12月
- 8) R. A. Simon, A. J. Ricco, and M. S. Wrighton: “Synthesis and Characterization of a New Surface Derivatizing Reagent to Promote the Adhesion of Polypyrrole Films to *N*-type Silicon Photoanodes: *N*-(3-(Trimethoxysilyl)propyl) Pyrrole,” J. Am. Chem. Soc., Vol. **104**, No. 7, pp. 2031–2034, April 1982
- 9) C.-G. Wu and C.-Y. Chen: “Chemical Deposition of Ordered Conducting Polypyrrole Films on Modified Inorganic Substrates,” J. Mater. Chem., Vol. **7**, No. 8, pp. 1409–1413, August 1997
- 10) D. Cossement, F. Plumier, J. Delhalle, L. Hevesi, and Z. Mekhalif: “Electrochemical Deposition of Polypyrrole Films on Organosilane-modified ITO Substrates,” Synthetic Metals, Vol. **138**, No. 3, pp. 529–536, July 2003
- 11) K. Ogawa, N. Mino, and S. Yamamoto: “Formation of Electric Paths in a Chemically Adsorbed Monomolecular Layer Containing Pyrrolyl Groups,” Thin Solid Film, Vol. **468**, No. 1–2, pp. 240–243, December 2004
- 12) S. Yamamoto and K. Ogawa: “The Electrical Conduction of Conjugated Molecular CAMs Studied by a Conductive Atomic Force Microscopy,” Surface Science, Vol. **600**, No. 18, pp. 4294–4300, September 2006
- 13) 福元達也, 小川一文: “ケミカルチップ流路への適用を目指した表面エネルギー制御による通過液体の流速制御,” 表面技術, Vol. **59**, No. 1, pp. 57–62, 2008年1月
- 14) A. Malinauskas: “Chemical Deposition of Conducting Polymers,” Polymer, Vol. **42**, No. 9, pp. 3957–3972, April 2001
- 15) M. Can, H. Ozaslan, and O. Isldak: “Investigation of Catalytic Effects of the Proton and Lewis Acids on Oligomerization and Chemical Polymerization of Pyrrole,” Polymer, Vol. **45**, No. 20, pp. 7011–7016, September 2004
- 16) 辻 一誠, 大久保雄司, 小川一文: “化学吸着技術を用いて作製した超撥水・撥油表面の研究,” 表面技術, Vol. **59**, No. 7, pp. 38–42, 2008年7月
- 17) JISハンドブックシリーズ “金属表面処理,” H8630, 日本規格協会, 1998年, pp. 272–273
- 18) C.-G. Wu, S.-C. Chiang, and C.-H. Wu: “Formation and Electrochemical Property of Pyrrole-Terminated SAMs and the Effect of the SAMs on the Physicochemical Properties of Polypyrrole Films Electrochemically Deposited over Them,” Langmuir, Vol. **18**, No. 20, pp. 7473–7481, April 2002