フレキシブル基板の表面修飾技術と無電解めっき技術： 高分子／金属界面の微細構造制御

玉 井 聡 行^a

^a (地独)大阪産業技術研究所 (〒 536-8553 大阪府大阪市城東区森ノ宮 1-6-50)

Surface Modification and Electroless Deposition of Flexible Polymer Substrates: Structure of Polymer/Metal Interface

Toshiyuki TAMAI^a

^a Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

Keywords : Electroless Deposition, Plasma Treatment, UV Irradiation, Polyelectrolyte Multilayer Film, Layer-By-Layer Assembly

1. はじめに

絶縁性を持った薄く柔らかいベースフィルムの表面に銅箔等により電気回路を形成したフレキシブルプリント配線板 (flexible printed circuits : FPC) は、自在に曲げることのできる回路基板である。その製造において、フレキシブル基板、すなわち樹脂基板表面に無電解めっきにより金属薄膜のパターンを形成させることは重要な要素技術の一つとして期待される。昨今は 5G/Beyond 5G 移动通信システム関連分野への展開を視野に、高周波に対応可能な新たな基材とそれに適しためっき技術の開発が急がれている。フレキシブル配線板の電気的特性は主に金属薄膜の特性に依存する一方で、もう一つの重要な特性、金属薄膜の樹脂基板への“密着性”は樹脂表面の特性に依存する。樹脂すなわち高分子材料への無電解めっきは、視点を変えると高分子表面での金属薄膜形成であり、高分子と金属による異種材料複合化と捉えることもできる。有機物である高分子と、金属は基本的な性質が大きく異なるため両者間の親和性は基本的には低く、単純な複合化では“高分子／金属界面”において密着性は得られない (図 1)。一般的な表面処理として、基板の高分子表面をエッチングすることにより、その表面へサブミクロンオーダーの凹凸形成を形成することで、アンカー効果 (機械的結合) により金属薄膜との密着性を発現させる^{1),2)}。しかし高周波対応の FPC 用途では、基板の高分子表面の凹凸が、信号伝送特性の低下を招き、かつ金属薄膜パターンの解像度を低下させる可能性がある。そのため低粗度でありながら、金属に対して化学的相互作用に基づく親和性を持つ表面を化学的処理により創り出すことが求められている。このような高分子／金属界面の構造をナノスケールや分子レベルで理解し、そして制御することは、異種材料接着・接合あるいはマルチマテリアル化という視点からも興味深く幅広い分野で研究がなされている³⁾。

一般的に、高分子／金属複合体形成では、その界面において高分子－金属間の物質間相互作用を高めることで複合体に要求される特性や機能を高めることを目指す一方で、両材料が本来持つ特性を維持することも重要である。

このように高周波に対応可能な FPC 用途の無電解めっき技術として、高分子表面の改質あるいは修飾を経て金属に対する親和性を付与することで、平坦な表面においても密着性に優れためっき被膜の形成を可能とするものが求められている^{4)~20)}。本稿では、高分子材料表面の無電解めっきの概説、高分子の表面改質・修飾を経る無電解めっき、そして我々が取り組んできた PEN, PET フィルムへの無電解めっき、およびそこでの“高分子／金属界面の微細構造制御”について解説する。

図1 高分子表面での金属薄膜形成

2. 高分子表面での無電解めっきによる配線

大規模な生産設備を必要としない環境調和型のプロセスとして、ウェットプロセスが近年再評価される中、無電解めっきによる配線にも注目が集まっている^{1),2)}。高分子材料表面への無電解銅めっきによるパターン形成は、低コストかつ簡便な方法である、加えて銅は電気抵抗およびマイグレーションが小さく配線材料に適している、などの優位性を持つ。しかし、一般的な高分子表面は金属に対する親和性が低いため、密着性の高いめっき皮膜形成は通常の方法では困難である。一般的には図1に示す通り、有機溶剤や酸化力を持つ薬剤によるウェットエッチング等による高分子表面の粗面化が必要である。一方、近年これらの環境負荷の大きい薬剤を使用するプロセスの代替、そして前述の高周波に適した低粗度、すなわち比較的平坦な高分子表面への無電解めっき技術の開発が望まれている。高周波対応の低誘電率の基板材料として期待される、液晶ポリマー(LCP)¹⁵⁾、フッ素系ポリマー¹⁷⁾、シクロオレフィンポリマー(COP)^{5),6),16)}等においても、素材開発とともにそのめっきプロセスの開発が盛んである。これら材料の表面特性を変換することで、平滑な高分子基板と配線層との密着を向上させる表面処理プロセスが提案されており、その詳細については次項で述べる。

3. 高分子の表面改質と表面修飾；高分子／金属界面における密着性

3. 1 高分子／金属界面における密着性発現のための表面改質と表面修飾

材料表面を物理・化学的に処理することで、その特性を変換することは、一般的に表面処理、表面改質、表面修飾などと呼ばれる。おそらくそれらの厳密な定義は容易ではなく、業界・専門分野、基材の材質、また時代とともに変化してきた。高分子材料表面を対象とする本稿では、基材高分子自体の化学反応により表面の特性を変化させる場合を表面改質(表面改質層形成)、積極的に異成分を表面修飾層として導入することにより表面特性を変化させる場合を表面修飾と呼ぶ(図2)。高分子表面の改質あるいは修飾を経ることで、高分子-金属間の界面における物質間相互作用を高め、密着性を発現することは、ウェット・ドライ種々の金属薄膜形成プロセスで検討されている²¹⁾。無電解めっきの前処理では、表面改質・修飾を経ることで、触媒の付与および金属親和性発現が図られる。

3. 2 表面改質の例

無電解めっき前処理のための表面改質の手法としては、ウェットプロセスと、ドライプロセスに大きく分かれる。ウェットプロセスの例として、酸化力を持つ化学薬品による高分子表面の親水化処理がある。ドライプロセスとしては、紫外線照射、プラズマ処理²²⁾などが挙げられる。金属薄膜形成を目的とした表面改質の多くでは、ウェット、ドライいずれにおいても、高分子鎖の酸化分解反応により極性官能基を生成させることを通じて高分子表面の極性(親水性)を向上させる。例えば、一般的な炭素原子を持つ高分子では、その酸化分解によりアルコール、カルボキシ基等の極性基が生成

図2 表面改質、表面修飾を経る平滑表面への無電解めっき

する。それらの官能基を利用し、反応開始触媒付与と引き続いての無電解めっきが行われる。酸化分解過程は高分子の化学構造にも大きく依存するため、目的とする高分子材料それぞれに適した改質手法・条件を検討する必要がある。表面改質は、高分子の最表面の性質を変化させることを目的とする一方で、高分子表面近傍層が本来有する性質を低下させないことが重要となる場合がある(後述)。対照的に上記のエッチングによる表面粗化では、表面層の形状を大きく変化させることで密着性を得ている。改質条件の検討においては、改質表面に要求される特性など、その最終的な目的を考慮することが重要である。

改質のための紫外線光源としては、低圧水銀灯(185, 254 nm)やキセノンエキシマランプ(172 nm)が広く用いられる⁵⁾。これらの光照射では、光化学反応による高分子鎖の開裂に加えて、光化学的に大気中の酸素から発生する活性酸素による高分子の酸化分解反応が進行する。本現象は、市販のUV オゾン処理装置にも利用されている。

プラズマ処理では用いるガスにより、発生する活性種とそれによる高分子の反応過程はそれぞれ異なるが、高分子鎖の酸化分解反応による親水性基の生成がキーププロセスとなる例が多い²²⁾。不活性ガスによるプラズマ処理では、酸化分解反応と同時に、架橋反応が進行する(CASING: Crosslinking by Activated Species of Inert Gas)。架橋構造の形成は、高分子の分子量増加や機械的強度の向上を引き起こす。すなわち“分子量低下を伴う酸化分解反応”と“分子量増加を伴う架橋反応”は、高分子の特性に対して相反する影響を与える。それ

から得られる高分子／金属複体の特性に対しても同様である。プラズマに限定されず、上記の紫外線、活性酸素いずれの処理法を用いても、高分子鎖上に発生するラジカル等の活性種を起点に架橋反応は進行する可能性がある。また、このような高分子自体の化学構造変化に起因する改質表面の特性は、必ずしも長時間安定ではなく経時変化を示すことが知られている。例えば、極性基や高分子鎖が分子レベル、すなわちナノメートルスケールで移動するため改質表面の再疎水化が進行する²³⁾。これら高分子鎖の化学反応、物理的挙動、そしてそれらと表面特性の関係解明は必ずしも容易ではなく、十分に解明されていない部分も多い。例えば、表面改質過程は、材料表面に存在する不純物を分解そして除去する効果も期待できる一方で、新たな不純物を生成する可能性も否定できない。高分子の表面改質については、工業プロセスにおいても重要性が高く、今後はその詳細な解明が望まれる。

3. 3 表面修飾の例

表面修飾の場合、自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer: SAM)形成^{13),14)}、グラフト重合^{8),9)}、交互積層による高分子電解質多層膜形成^{24)~28)}などの手法を用いて官能基を持つ高分子鎖を導入することで、高分子基板において新たな化学構造を持つ表面層を形成させる。これらの表面修飾層では、最表面および垂直方向(内部)の官能基の分布など、構造設計の自由度が高い。修飾層表面での無電解めっきを目的に、金属に対する親和性を持つ官能基の導入、反応開始触媒としてのPd等の金属ナノ粒子の担持などが行われる。通常、修飾層の厚みを数nmから数十nm程度とすることで、導入された官能基により高分子表面近傍の特性を変換する一方で、基板がもつバルク特性は変化させないことを図る。また、最初に表面改質を行うことで修飾反応の開始点となりうる官能基を生成させ、それを足掛かりに、引き続いて表面修飾を行うことも多い。

めっきを目的に、これらの表面改質もしくは修飾を行った高分子基板は、通常触媒付与を経て無電解めっきが行われる。均一で密着性の高いめっき被膜形成のために、触媒付与後の基板表面に望まれる条件として、(1)無電解めっき反応開始触媒能、(2)析出させる金属に対する親和性とそれによる密着性の発現、(3)高分子基板表面層が本来有する物理・化学的性質等のバルク特性の維持などが挙げられる(図2)。条件1, 2達成のためには、官能基を均一かつ高密度で導入することが望ましい。条件3に関しては、改質により表面層が脆弱化するあるいは表面修飾層自身が脆弱層となる場合は、それら脆弱部分の破壊により形成されためっき被膜が簡単に剥離し、密着性は得られない(図3)。すなわち改質・修飾は、触媒の付与と金属親和性の確保を目的とするが、その条件が適当でない場合は、不均一な金属薄膜析出(条件1の消失)や密着性の低下を招く(条件2, 3の消失)。例えば改質における高分子鎖の酸化分解反応は、極性基を生成する一方で、主鎖開裂を経て低分子量成分の生成に至る。それらの高分子基板を強アルカリ性のめっき液に浸漬した場合などでは、“極性を持つ低分子量成分”が脆弱層となる可能性がある。対照的に、前述の架橋反応が表面改質層の機械的強度を向上させる可能性もある。よって基材および金属薄膜の性質、目指す配線板

図3 表面改質条件と無電解めっき被膜の特性

に要求される特性を考慮して改質・修飾の最適条件を探索する必要がある。以上、無電解めっき前処理のための表面改質・修飾では、表面層の脆弱化を招かない条件下で、高分子／金属界面における密着性を確保することが重要である。次項では具体例も示しながら引き続き解説を行う。

4. PEN, PET フィルムの表面改質と表面修飾を経る無電解めっき

高周波対応のフレキシブル基板の素材として様々なポリマー材料の開発が進む中、それらの無電解めっきも注目されてきている。一方、我々は、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリエチレンナフタレート(PEN)の工業用フィルムに注目した。PET, PENはいずれもポリエステルに分類され、その高い物理・化学的安定性、透明性などの優れた光学的特性、PET, PENいずれもその比誘電率は3前後(製造元、グレードで異なる)と比較的優位であること、加えてコスト面での優位性などから、様々なフレキシブル光・電子デバイス作製への応用が期待されている。一方で、その高い安定性のため薬剤等による表面エッチングが困難であり、一般的に難めっき物質と見なされてきた。そのため、PETフィルム表面にコーティング等による修飾層の形成を経て無電解めっきを行うことが検討されている^{8),10),14),18)}。ここでは我々が取り組んできたPEN, PETフィルムの、プラズマ処理による表面改質、および交互積層(layer-by-layer: LbL)による高分子電解質多層膜形成を用いた表面修飾を経る無電解めっきについて紹介する^{25)~27)}。基板をポリカチオンとポリアニオン水溶液に交互浸漬することで得られる多層膜はゲルであり、ソフトマターと見なせる。また、用いるポリイオンの種類やそれらの積層回数など、積層条件により膜の構造制御が可能である^{24),28)}。よって積層条件の最適化により、膜表面の微細構造、特にそこでの官能基とそれに由来する電荷を制御することで、

様々な条件下でのめっき被膜析出に適した表面を得ることができると期待される。また LbL, 触媒付与および無電解めっきの操作は、すべて水系で、かつ簡便な操作で行うことができる。

PEN, PET フィルムの表面は疎水的かつ化学的に不活性であるため、未処理の状態で通常過程による工業用無電解めっきプロセスを適用、すなわちめっき薬剤の水溶液に浸漬しても、触媒は付与されず、かつめっきもされない。また単純に UV オゾン処理等によりフィルム表面を親水化した後にめっきを行っても、めっき被膜の均一性や密着性は得られない。そこで、触媒付与およびめっきに適した表面修飾層を形成することを検討した。最初にフィルム表面に、真空プラズマ処理により極性官能基を生成させることで親水性を付与した(図 4, (i) 表面改質)。それを、次いで行う表面修飾の開始点とした。次に、ポリカチオン PDDA とポリアニオン PSS を交互に積層(LbL 積層)することで、高分子電解質多層膜(polyelectrolyte multilayer thin films: PEM)を形成させた(図 4, (ii) 表面修飾)。4 層の PDDA と 3 層の PSSNa から成る、カチオン性の表面を持つと考えられる多層膜(PDDA/PSSNa)_{3.5}, および同様に 4 層の PDDA と 4 層の PSSNa から成るアニオン性の表面を持つと考えられる(PDDA/PSSNa)₄ を作製した(図 5)。PEM にカチオン性もしくはアニオン性のパラジウム錯イオン($(\text{NH}_3)_4\text{Pd}^{2+}$, PdCl_4^{2-})を吸着させ、次いでそれらを化学的に還元することで、パラジウムナノ粒子を生成させた(PEM-Pd 複合体形成)。パラジウム触媒が付与されたフィルムをニッケル無電解めっき浴に浸漬することで(図 4, (iii) 無電解めっき)、均一で高い密着性を持つニッケル薄膜が形成された。

図 4 表面改質・修飾を経る PEN, PET フィルムの無電解めっき

この方法で得られる“フィルム／PEM／金属薄膜の積層構造体”は二つの層間界面、“フィルム表面改質層／PEM 界面”および“PEM／金属界面”を持つ。金属薄膜の密着性(見かけの密着性)は、二つの層間界面の密着性に強く依存すると考えられる(図 4)。その“フィルム表面改質層／PEM 界面”の密着性は表面改質の条件に依存すると考えている。適切な条件によるプラズマ処理では、改質表面に生成したアニオン性基であるカルボキシ基が、PEM を形成する PDDA のカチオン性基と相互作用することで密着性を発現する。他の処理法による表面改質、例えば UV オゾン処理を経て LbL 積層を行った場合、めっき被膜は形成されたが、密着性は得られなかった。この場合改質表面において、カルボキシ基と同時に、低分子量の酸化分解生成物を含む比較的厚い、数百 nm 厚みの改質層が形成される。その改質層が脆弱部分となり密着性を低下させたと考えられる²⁶⁾。すなわち高分子の酸化分解反応による表面改質は、表面修飾の開始基となる官能基を導入するため必要な一方で、過剰な改質は基材表面の機械的強度低下による密着性低下を招く可能性がある。同様に PEN, PET フィルムに 254 nm 光を照射後、LbL 積層を経てめっきを行った場合、PEN では密着性が得られ、一方で PET では得られなかった。PEN フィルム内部への光の侵入深さは、PET のそれより小さいため、侵入深さに由来する改質深さの違いが生じ、密着性の差異に至ったと考えている。これより、本めっきプロセスにおける改質深さは数十 nm 程度が望ましく、数百 nm 以上となることは好ましくないと結論付けた。高分子表面の改質において、目指すべき官能基の状態や改質深さは、目的により異なると予想されるが、一般的に“改質の程度”と“表面のバルク特性の維持”はトレードオフの関係にある。すなわち、“フィルム表面改質層／PEM 界面”の密着性発現のためには、層間相互作用を得るために官能基が必要な一方で、改質層の厚みを制御するなど、表面改質の程度を抑制することが重要と考えている。

もう一方の界面、“PEM／金属界面”に関しては、現時点では PEM／金属界面の直接観測やナノスケール構造解明には至っていないが、PEM のソフトマターとしての特性が密着性を発現させると考えている。すなわち、めっき初期には PEM 表面近傍に存在する、“PEM-Pd 複合体”中のパラジウムナノ粒子触媒を起点にニッケルが析出することで、“PEM-Pd-Ni 複合体”が形成される。引き続きニッケル薄膜が成長、目的とする膜厚に至る。すなわちニッケルは PEM の内部から成長、PEM-Pd-Ni 複合体層が形成されるため、PEM／Ni 界面は明確な境界を持たず、密着性が得られる。加えて Rubner らは、フィルムと金属の中間層である PEM がそれぞれの特性の違いを緩和することで密着性向上に貢献する可能性も示している。²⁸⁾

一般的に LbL 積層の優位性として、積層条件により触媒付与や金属析出に適した表面を形成できることが期待される。前述の通り本例でも、最終堆積層などの積層条件に依存して、カチオン性およびアニオン性の表面を持つ 2 種の PEM が得られた(図 5)。そのパラジウム錯イオンの吸着は、PEM 表面および錯イオン、それぞれの電荷が異なる組み合わせの場合のみ進行した。それらの組み合わせの場合、触媒が付与さ

図5 交互積層による高分子電解質多層膜形成とPd触媒付与

れそしてめっきも進行した。すなわち LbL 積層の条件により、めっき過程を支配できた²⁵⁾。加えて、工業用の無電解銅めっきプロセスを用いる場合、PEM への触媒付与から開始することで(エッチング等の前処理過程は必要としない)、密着性に優れた銅めっき被膜が得られることを確認している²⁷⁾。一方で、ゲルでもある PEM は、めっき浴が高温、高 pH 等の条件下では、不安定化する可能性も指摘されているが²⁸⁾、これらに対しても積層条件の検討が有効であると考えられる。

以上、PEN、PET フィルムのプラズマ処理、PEM の LbL 積層を経る無電解めっきでは、3.3 で述べた三つの条件、(1)めっき反応開始触媒能、(2)金属に対する親和性、(3)基板表面層の特性の維持を満たしている。すなわち、PEM 表面層の“PEM-Pd 複合体”形成により条件(1)、(2)を、プラズマ処理による数十 nm 程度の改質深さにより(3)を満たすことができたと考えている。

5. おわりに

ここ約十年、高周波特性に優れたポリマー材料と、その平坦な表面への金属薄膜パターン形成技術が求められてきた。さらに近年は 5G/IoT 時代の到来により、その要求は具体化してきている²⁹⁾。フレキシブルプリント配線板・デバイス、大量生産されるものから少量多品種生産、オーダーメイドのものまで幅広いものの開発が必要とされている。析出できる金属の種類も多い無電解めっきはそれらの少量多品種生産に適していると期待される。今後は高分子に限定されない様々な材料の基板を用い、そしてそれらの表面修飾を経る多様なフレキシブルデバイスの試作が進むと予想される。課題の一つが、改質層および修飾層の構造をナノスケールで解析し、それを制御することであろう。改質層・修飾層の最表面に加えて、表面・界面近傍層における数百 nm 厚み部分の構造解析手法の発展が望まれる。最表面の化学構造や形状に関する情報は、種々の機器分析、例えば対水接触角、XPS、FE-SEM、AFM 等から豊富かつ有用なものが得られる。対して、

表面近傍層に関する情報はナノインデンテーション等限られた手法に依存している。また、めっき以外の金属薄膜形成法、蒸着、熱溶着等による高分子/金属複合体形成においても、界面層の構造解明は重要な課題になると思われる。最後に、本稿で紹介した筆者らの研究は、原著論文記載の方々を初めとする多くの共同研究者と共に行われたものであり、深く感謝申し上げます。

(Received May 7, 2021)

文 献

- 1) 電気鍍金研究会編; 現代めっき教本(日刊工業新聞, 2011)。
- 2) C. A. Deckert; ASM Handbook Vol. 5: Surface Engineering, p.311 (ASM International, 1994)。
- 3) 鈴木靖昭; 日本接着学会誌, 54, 169 (2018); 接着工学(丸善出版, 2018)。
- 4) 本間敬之; 表面技術, 58, 76 (2007)。
- 5) 杉村博之; 表面技術, 63, 751 (2012)。
- 6) 杉村博之, 中村彰宏, 長田英也, 金 永鍾, 一井 崇, 邑瀬邦明; 表面技術, 64, 662 (2013)。
- 7) S. Ikeda, H. Yanagimoto, K. Akamatsu, H. Nawafune; *Adv. Funct. Mater.*, 17, 889 (2007)。
- 8) 加納丈嘉, 川村浩一, 鶴見光之; 科学と工業, 85, 407 (2011)。
- 9) G. H. Yang, E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. Zhang, K. L. Tan; *Colloid. Polym. Sci.*, 279, 745 (2001)。
- 10) M. Kimura, H. Yamagiwa, D. Asakawa, M. Noguchi, T. Kurashina, T. Fukawa, H. Shirai; *ACS Applied Materials and Interface*, 2, 3714 (2010)。
- 11) J. R. Lancaster, J. Jehani, G. T. Carroll, Y. Chen, N. J. Turro, T. Koberstein; *Chem. Mater.*, 20, 6583 (2008)。
- 12) 芦澤弘樹, 加藤真一郎, 中村洋介; エレクトロニクス実装学会誌, 16, 152 (2013)。
- 13) D. Zabetakis, J. Dressick; *ACS Applied Materials and Interface*, 1, 4 (2009)。
- 14) T. Farhan, W. T. S. Huck; *Eur. Polym. J.*, 40, 1599 (2004)。
- 15) 石井智之, 渡邊充広, 盧 柱亨, 本間英夫, 高井 治; 表面技術, 70, 410 (2019)。
- 16) 堀内義夫; 表面技術, 69, 65 (2018)。
- 17) 大久保雄司, 石原健人, 佐藤 悠, 遠藤勝義, 山村和也; 表面技術, 67, 551 (2016)。
- 18) 玉井聡行; ネットワークポリマー, 33, 97 (2012)。
- 19) 池田慎吾, 小林靖之; 表面技術, 71, 775 (2020)。
- 20) S. J. Park, T. J. Ko, J. Yoon, M. W. Moon, K. H. Oh, J. H. Han; *Applied Surface Science*, 396, 1678 (2017)。
- 21) J. Friedrich; *Metal-Polymer Systems* (Wiley-VCH, 2018)。
- 22) 長田義仁編著; 低温プラズマ材料化学(産業図書, 1994)。
- 23) J. H. Oh, M. W. Moon, C. H. Park; *RSC Adv.*, 10, 10939 (2020)。
- 24) M. Matsusaki, H. Ajiro, T. Kida, T. Serizawa, M. Akashi; *Adv. Mater.*, 24, 454 (2012)。
- 25) T. Tamai, M. Watanabe, Y. Kobayashi, Y. Nakahara, S. Yajima; *RSC Adv.*, 7, 33155 (2017). open access
- 26) T. Tamai, M. Watanabe, Y. Kobayashi, J. Kobata, Y. Nakahara, S. Yajima; *Colloids Surf. A*, 575, 230 (2019)。
- 27) 奥野製薬工業, 大阪技術研; 特願2015-195150 (2015)。
- 28) T. C. Wang, B. Chen, M. F. Rubner, R. E. Cohen; *Langmuir*, 17, 6610 (2001)。
- 29) 5G/Beyond 5Gに向けた - 高速・高周波対応部材の最新開発動向(技術情報協会, 2021)。