

樹脂表面の接着性向上に関する研究

— 準安定励起種及び低温プラズマ混合ガスによる微細表面処理加工法の確立 —

岩間 貴司・小松 利安

Study on Improvement of Adhesion Characteristics on Surface of Resin

— Establishment of the method for processing minute surface using cold plasma processing —

Takashi IWAMA and Toshiyashu KOMATSU

要 約

コロナ放電を利用した低温プラズマ発生装置を試作してポリイミド樹脂の表面処理実験を行い、処理後の樹脂表面の接着性向上を水濡れ性により評価した。その結果、表面処理により水濡れ性が著しく向上することが判明した。また、処理後数時間が経過してもある一定の水濡れ性の向上効果が維持されることが判明した。

Abstract

We made the device using the corona discharge phenomena aimed at the surface treatment. The processing experiment was executed with the experimental device. The bonding characteristic was evaluated by wettability test of the surface treatment of the polyimide resin. As a result, it turned out wettability improved remarkably. Also, the improvement of constant wettability was maintained several past.

1. 緒 言

一般的に樹脂材料は自由な屈曲性があり、薄肉化が容易であることから電子基板等に利用されており、その用途は非常に広い。特に樹脂表面に微細加工を施して、異種材料を積層し接着する方法により、新しいデバイスを試作することが可能であるが、これら試作を確実に行うためには樹脂同士の接着性向上が重要な要因となっている。

接着性向上を目的とした表面処理法の一つである低温プラズマ処理は、半導体関連工業を含む幅広い分野で適用されているが、市販装置は大容量及び大面積処理を目的とした機器が殆どで、部分的な表面改質はマスキング等の方法なしで施すことは困難である。

そこで本研究では、電子基板等に広く利用されるポリイミド樹脂を対象に簡易的な低温プラズマ処理装置を試作して、表面処理実験を実施し、水接触角測定による濡れ性により接着性を評価した。

2. 実験方法

2-1 被処理物

実験に使用した樹脂は、ポリイミド(厚さ:25 μ m)とエポキシ系接着層(20 μ m)から構成される総厚45 μ mのラミネートフィルム(ニッカン工業株式会社製)¹⁾を使用した。均一な処理を行うために、0.6mm厚のカバーガラスにラミネートフィルムを接着し、表面を平坦な状態にして実験に用いた。

2-2 処理装置

図1に、試作した処理装置を示す。試作装置は、ステンレス製針電極(最大径0.6mm)と銅製平板電極(厚さ0.6mm)に高電圧を印可することでコロナ放電を発生する放電部、流量計によりアルゴンガスを放電部に定量的に供給するガス供給部及びNC制御により被処理物を任意の処理速度で駆動するためのXYZステージから構成される。

図に示す様に、大気圧雰囲気下で処理が行えるため装置がコンパクトで、NC制御により被処理物の必要な部分のみを処理することができ、減圧プラズマ処理と異なる特徴を有している。

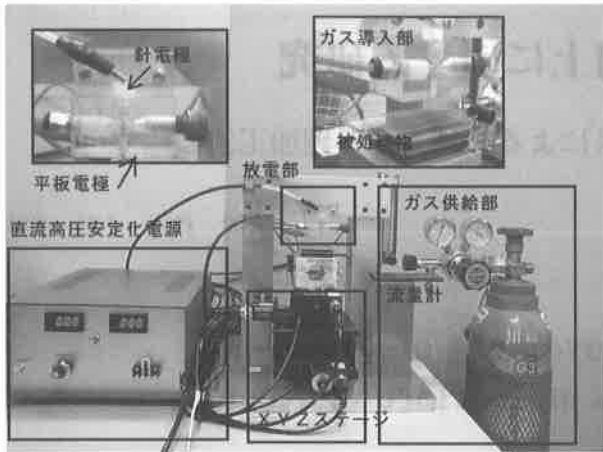


図1 処理装置

2-3 処理効果の評価

接着性の向上は水濡れ性による評価を行った。水濡れ性は物質表面の液体に対する馴染みやすさの指標として一般的に用いられ、接着性の評価として簡易かつ確実な方法である。さらに、非破壊によるダメージの少ない評価方法であるため、同一サンプルの経時変化の比較に使用できる。図2に樹脂表面への水滴の接触状態を示す。蒸留水の樹脂表面への供給には5 μ Lのマイクロシリンジを使用し、供給1分後にビデオマイクにより側面方向から画像を撮影し、画像に示す水滴の高さA及び水滴の接触幅を計測し、式(1)より水接触角 θ を算出した。

$$\theta = 2 \times \tan^{-1} (A/B) \cdots \text{式 (1)}$$

A: 水滴の高さ B: 水滴の接触幅の1/2

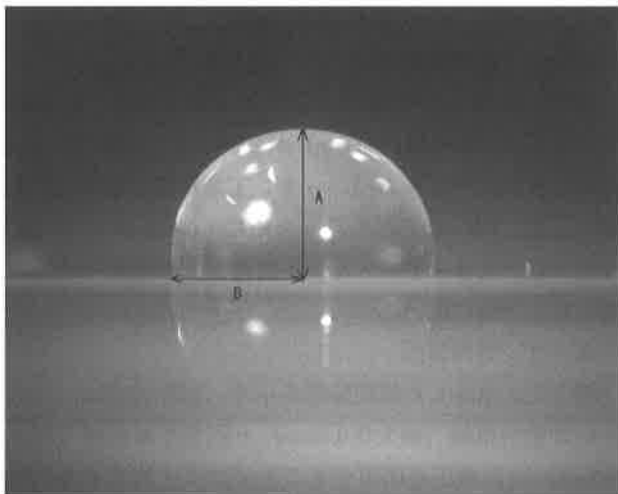


図2 樹脂表面への水滴の接触状態

3. 結果及び考察

3-1 プラズマ処理による効果

図3に低温プラズマの発生状態を示す。図に示す針電極に負電圧、平板電極に正電圧を印可し針電極先端部をコロナ放電させ、アルゴンガスを先端部へ一定流量で供給することで低温プラズマを発生させている。針先端部

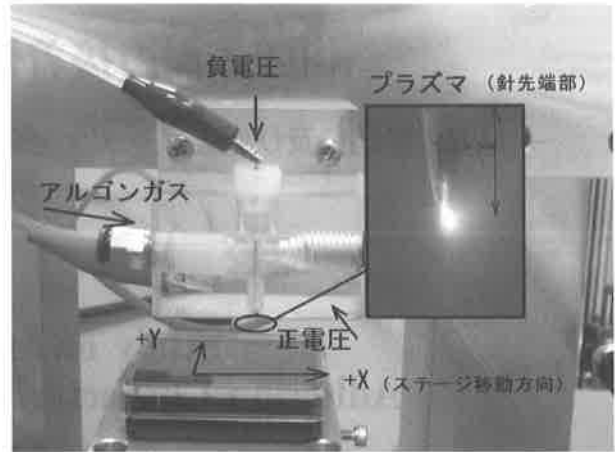


図3 低温プラズマ発生状態

に発生した低温プラズマにより樹脂表面の処理を行なった。

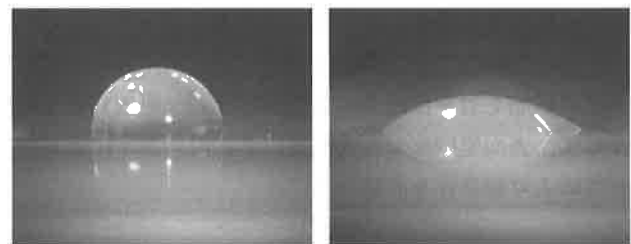
表1に示す条件によりプラズマ処理を行なった。放電部に毎分500mLのアルゴンガスを供給し、針電極に-0.73kV、平板電極に+0.73kVの高電圧を印可し、目視によりコロナ放電を確認後、XYステージを以下①~④に示す移動を繰り返し、5 \times 5mmの範囲内を走査することで樹脂表面の処理を行った。

- ①+X方向へ5mm移動
- ②+Y方向に0.5mm移動
- ③-X方向に5mm移動
- ④+Y方向に0.5mm移動

表1に示す電流値はコロナ放電時(処理時)の電流値を示す。直流高圧安定化電源の電流計の指示値から計測した。

表1 処理条件

| 電圧値 (kV) | 負電圧: -0.73 正電圧: +0.73 |
|-------------------|--------------------------|
| 最大電流値 (mA) | 0.05 |
| アルゴンガス流量 (ml/min) | 500 |
| 処理速度 (mm/min) | 5 |
| 針先端と被処理物の距離 (mm) | 1.5 |
| 処理範囲 (mm) | 5 \times 5 |



未処理部の水濡れ性

処理部の水濡れ性

図4 プラズマ処理後の水濡れ性向上

72時間経過後の未処理部と処理部の水濡れ性の違いを図4に示す。図に示す画像から水接触角を算出すると未処理部では撥水性を示す98度であったが、処理部では親水性を示す40度となりプラズマ処理により水濡れ性が向上していることが確認できる。

3-2 プラズマ処理速度と水濡れ性の経時変化

処理速度を5,10,25,40mm/minの4段階に変化させた被処理物の水濡れ性の経時変化を図5に、その時の処理条件を表2に示す。経時変化は、2時間、96時間、648時間で行い評価には同一サンプルを用いて行った。各経過時間で評価した後は、樹脂ケース内にて、一定温度(約20℃)で保管した。また、評価直後の5μLの水滴は紙等を表面に接触させず吸い取り自然乾燥させた。

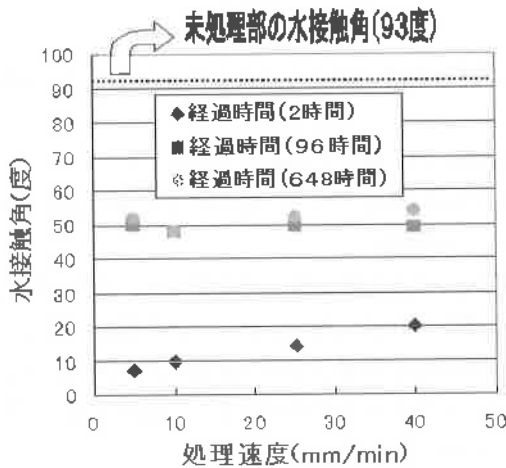


図5 水濡れ性の経時変化

図の結果から、処理直後(2時間経過)は水接触角で20度以下の著しい濡れ性を示し、処理速度の違いによる水接触角の差もみられるが²⁾、処理後96時間からは処理速度の違いによる水接触角に大きな差はなく、ほぼ一定の水濡れ性を示した。また、648時間後も96時間経過時の水接触とほぼ同等の値を示した。これらから、水濡れ性は処理直後がもっとも優れ、大気中に保管することで有機物の付着などによる濡れ性低下が考えられるため、製造工程において各種接着作業を実施する場合は処理直後がもっとも有効であると考えられる²⁾。

表2 処理条件

| | |
|-------------------|--------------------------|
| 電圧値 (kV) | 負電圧: -0.79 正電圧: +0.79 |
| 最大電流値 (mA) | 0.052 |
| アルゴンガス流量 (ml/min) | 500 |
| 処理速度 (mm/min) | 5,10,25,40 |
| 針先端と被処理物の距離 (mm) | 1.5 |
| 処理範囲 (mm) | 5×5 |

3-3 高速処理による水濡れ性の変化

表2で示す処理速度は、毎分5~40mmの処理速度であるため5mm角を処理するのに約1分~11分を有し、処理効率が低いと考えられる。そこで、図1に示す処理装置の放電部およびガス供給部を取り外し、高速駆動が可能なXYテーブルを使用して高速処理実験を行った。処理条件を表3、その結果を図6に示す。

表3 処理条件

| | |
|-------------------|--|
| 電圧値 (kV) | 負電圧 : -0.77~0.88 正電圧 : +0.77~0.88 |
| 最大電流値 (mA) | 0.022 |
| アルゴンガス流量 (ml/min) | 500 |
| 処理速度 (mm/min) | 60,300,600,1200 |
| 針先端と被処理物の距離 (mm) | 1~1.5 |
| 処理範囲 (mm) | 5×5 |

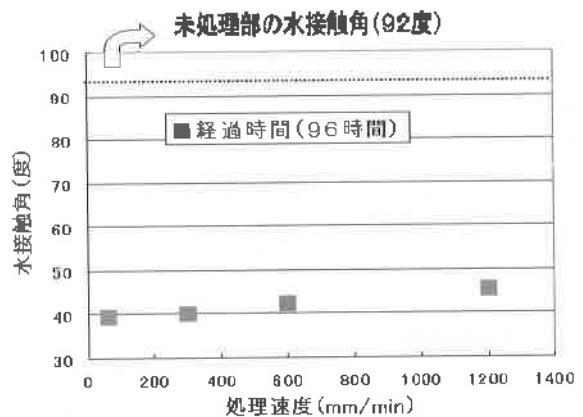


図6 高速処理による水濡れ性変化

図6の結果から、処理速度を大幅に高めても一定の処理効果が得られることが分かる²⁾。また処理速度の違いにより水接触角が変化し、より高速処理したサンプルは、水接触角が大きくなっている。しかし、高速処理によりテーブルが移動することで、放電部の雰囲気も変化し、表1、表2に示す処理条件時と比較して、火花放電に移行する頻度が高く、表3に示す様に電圧値も変動した。

3-3 放電状態の違いによる表面あらさの変化

次に放電状態を変化させた時の処理条件及び水接触角の違いを表4及び表5に示す。表4は火花放電をともなう処理、表5はコロナ放電による処理を示す。水濡れ性は72時間後に評価した。図7に各処理後の表面あらさを示す。

表面あらさの測定は、走査型プローブ顕微鏡システム(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製: SPA-500)により評価した。測定範囲は、5×5μmで

表4 処理条件 (火花放電)

| | |
|-------------------|------------------------|
| 電圧値 (kV) | 負電圧：-0.79 正電圧：+0.79 |
| 最大電流値 (mA) | 0.026 |
| アルゴンガス流量 (ml/min) | 500 |
| 処理速度 (mm/min) | 5 |
| 針先端と被処理物の距離 (mm) | 1.5 |
| 処理範囲 (mm) | 5×5 |
| 水接触角 (度) | 33.5 |

表5 処理条件 (コロナ放電)

| | |
|-------------------|------------------------|
| 電圧値 (kV) | 負電圧：-0.85 正電圧：+0.85 |
| 最大電流値 (mA) | 0.042 |
| アルゴンガス流量 (ml/min) | 500 |
| 処理速度 (mm/min) | 5 |
| 針先端と被処理物の距離 (mm) | 1.5 |
| 処理範囲 (mm) | 5×5 |
| 水接触角 (度) | 30.0 |

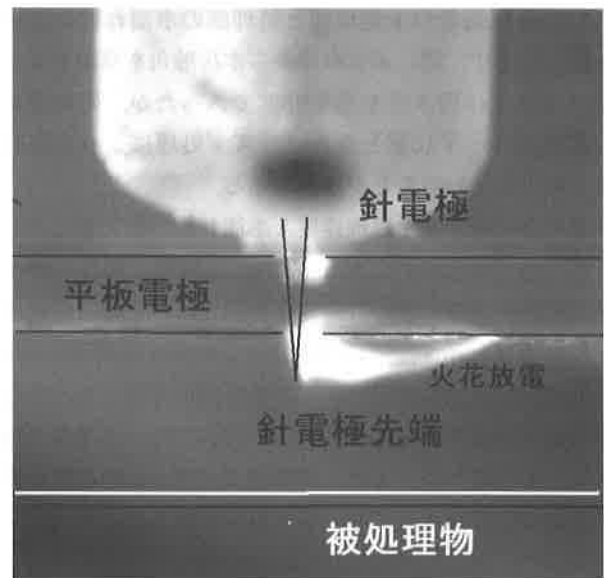


図8 火花放電状態

処理後の樹脂表面の接着性向上を水濡れ性により評価した。

その結果、以下のことが明らかになった。

- ・試作装置での低温プラズマ処理により水濡れ性が向上することが判明した。
- ・処理直後の水濡れ性は著しく改善され、時間経過とともに処理前の状態に近づくが、一定時間が経過しても水濡れ性の向上効果は維持されることが判明した。
- ・プラズマ発生時の火花放電により、樹脂表面が荒れることが判明した。

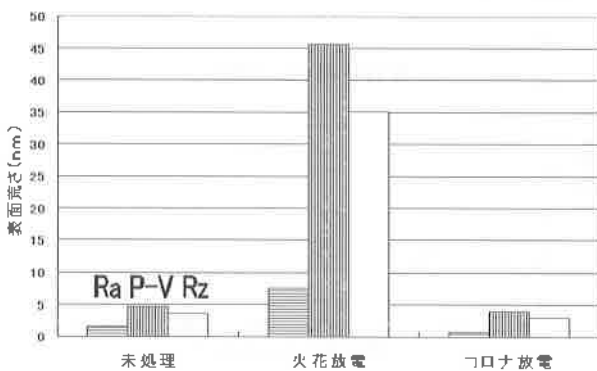


図7 放電状態の違いによる表面あらしの変化

濡れ性評価後 (72時間) に測定した。

表4及び表5の結果から、放電状態の違いによる水接触角の大きな差は生じなかったが、表面あらし (Ra) は、放電の違いによる顕著な差は認められなかったものの、(P-V), (Rz) については火花放電とコロナ放電を比較すると大きく差が生じ、火花放電を伴う処理後は表面が荒れていることが定量的にわかる。火花放電の状態を図8に示す。図に示す様に針電極先端から平板電極への火花放電のため、被処理物への直接的な放電は無いものと考えられるが、瞬間的な電流値は定常的なコロナ放電時の電流値より大きいと推測される。これらのことから、火花放電をともなう処理では表面が荒れるものと考えられる。

4. 結 言

針電極によるコロナ放電を利用した低温プラズマ発生装置を試作してポリイミド樹脂の表面処理実験を行い、

参考文献

- 1) 山田博之, 萩原茂, 寺澤章裕, 吉田善一, 寺田信幸: 山梨県工業技術センター研究報告, p.28 (2006)
- 2) 相馬誠, 上田友彦, 山崎圭一, 澤田康志, 中園佳幸, 井上吉民: 松下電工技法, p.62-66 (2002)