

エキシマレーザー/エキシマランプを用いた プラスチックの表面改質

村 原 正 隆

東海大学工学部電気工学科 ☎ 259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

(1999年3月23日受理)

UV Photon-induced Surface Modification of Plastics by Using Excimer Laser/Excimer Lamp

Masataka MURAHARA

Department of Electrical Engineering, Tokai University
1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292

(Received March 23, 1999)

Surface modification of a selective area of plastics was accomplished by using an ArF excimer laser or an excimer lamp. The chemical stability of the plastics is attributed to the presence of C-H, C-F, C-Cl or C=O bonds. Plastic sheets were photochemically modified to be hydrophilic or metallic properties with ultra violet photons and chemical solutions. The chemical solution was sandwiched between the sample surface and a silica glass window. With UV photons, the solutions and sample surfaces were excited. In the case of the hydrophilic modification, the surfaces were dehydrogenated or difluorinated by the H or B atoms which were photodissociated from H₂O or B(OH)₃ aqueous solution, and replaced the photodissociated OH radicals. In the case of the metal deposition on the plastic surfaces, the copper sulfate aqueous solution was used. As a result conductive circuit patterns Cu thin films were deposited on the sample surfaces.

1. は じ め に

材料表面のぬれ性, 吸着性, 接着性, 接合性, 染色性, 撥水性, 耐摩耗性など種々の特性や現象は, 材料表面のごく近傍での原子や分子の組成あるいは構造に大きく依存している。本稿ではエキシマレーザーやエキシマランプの光化学的性質を用いてフッ素樹脂やポリイミドあるいは種々のエンジニアリングプラスチック表面の所望の場所に, 特定官能基(化学種)を置換し, その材料固有の性質は生かしたまま, 表面のみ性質を変える方法について述べる。例えば表面を親水性にしたいければ OH 基や NH₂ 基を, 親油性ならば CH₃ 基や C₂H₅ 基を, 金属ならば金属原子を置換して, 化学結合のみによる新しい表面を形成できる^{1~4)}。また本方法は, 従来の処理法のようなプラズマ照射や薬品処理とは異なり光を用いてい

る。このため, レンズを用いた投影露光ができる。このパターン状の表面改質が可能であることも特徴の1つである。これが筆者がここ 10 年来提案してきた方法である^{5~9)}。

2. 表面改質の原理

プラスチックの化学構造式を見ると, そのほとんどが C を骨格とし, その末端を H 原子, あるいは O 原子の二重結合または Cl や F などのハロゲン原子によって末端処理されている。本表面改質の原理は, それら末端原子を引き抜き, そこに所望の官能基を置換することである。これらの化学反応にレーザー光と薬品を用いることにより, 光照射部分のみ改質ができる。例えばレンズを用いて, 細かい模様を投影露光すれば, その模様通りの表面改質ができる。このような離れ術は光にしかできない。そしてその光源として光化学作用が顕著な ArF エキシマレーザーやエキシマランプが適している。末端原

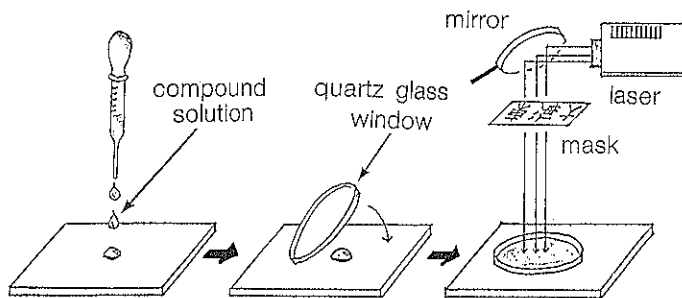


Fig. 1 Schematic diagram of the new surface modification method using aqueous solution by the capillary phenomenon.⁹⁾

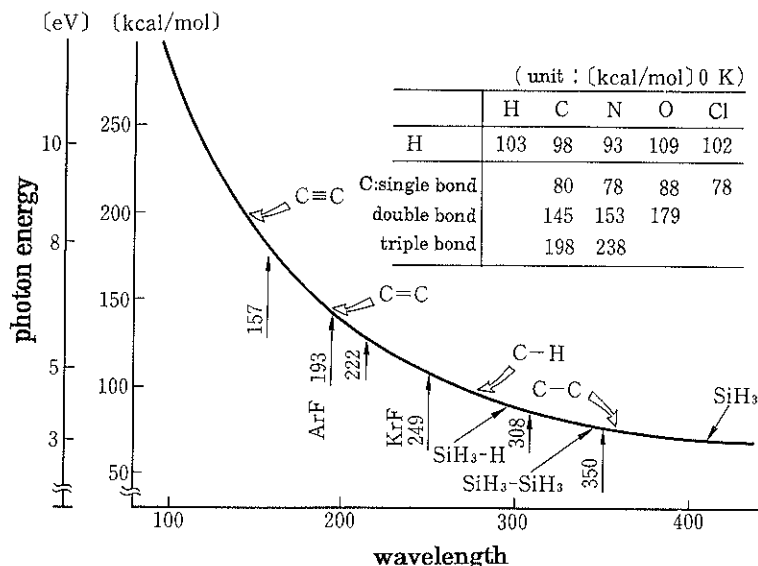


Fig. 2 Wavelength dependence of the chemical bond strength in diatomic molecules.⁹⁾

子の引き抜きと置換のための薬品は、ガスでも水溶液でも良いが、ここでは簡便な方法として、Fig. 1に示すような水溶液を用いる方法を中心に述べる⁹⁾。この方法を遂行する上で心しておきたいことは、薬品（化合物）に光が照射され光分解された時に、一方の原子は末端原子の引き抜き原子として、他方は置換される官能基（化学種）として使われることを意識して、予め設計した化合物を作っておくことである。例えば、水（ H_2O ）を光分解するとHとOHに光離されるが、その時Hは末端原子の引き抜き原子として、またOHは親水性を呈する官能基として使われる。このようにお互いが光分解容易な脱末端原子と官能基とを予め結合させた化合物を用意しておくことが本方法の特徴である。

2.1 光化学反応と光源

光化学反応を効果的に行うには、次の2つの条件を同時に満たすことが必要である。

- ① 被処理材料や薬品がレーザーやランプの発光波長に吸収を有すること。
- ② 被処理材料や薬品を構成する分子間の結合エネルギーが、レーザーやランプ光の有する光子エネルギーより小さいこと。

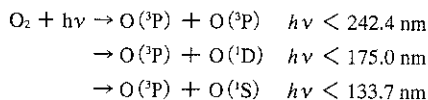
a) エキシマレーザー

エキシマレーザーは、ガスの組み合わせを換えると約50 nm 間隔に発振線が得られる。これらの波長での光子エネルギーは、 F_2 レーザー（157 nm）で、7.9 eV, 181 kcal/mol, ArFエキシマレーザー（193 nm）で、6.4 eV, 147 kcal/mol, KrFレーザーで（248 nm）, 4.9 eV, 114 kcal/mol, XeF（350 nm）で、3.5 eV, 81 kcal/molである。これらの関係を図示し、かつ、代表的な分子の結合エネルギーを示したものをFig. 2に示す。これによるとC-Cの結合エネルギーは145 kcal/molである。したがってレーザー光がこれ以上の光子エネルギーを持ち、しかもそ

の波長域に吸収帯があればシングルフォトン吸収で分子間結合を切断することができる。これによると ArF レーザー (193 nm) は光子エネルギーが 147 kcal/mol であるから、分子を切断することが可能である。言い換えると、もし切断したい分子間の結合エネルギーと吸収波長がわかっていれば、用いるべきレーザーの種類が決定できる。この図はシングルフォトン吸収によって切断できる結合エネルギーのしきい値を示したものである⁶⁾。

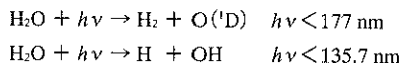
b) エキシマランプ

現在市販されているエキシマランプは発光波長 126 nm の Ar (光子エネルギー: 225.4 kcal/mol), 146 nm の Kr (194.5 kcal/mol), 172 nm の Xe₂⁺ (165 kcal/mol), 222 nm の KrCl (127.9 kcal/mol), および 308 nm の XeCl (92.2 kcal/mol) である。これらの光子エネルギーを Fig. 2 にあてはめると、C-C 結合は、80 kcal/mol であるから、XeCl ランプで分子間結合を切断することができる。Xe ランプでは、C=C 結合 (145 kcal/mol) を、またアセチレンに代表される CaC (198 kcal/mol) は Ar エキシマランプを使えば分子間結合を切断することが可能である。特に、O₂ は各ランプの波長に吸収帯を有するため、波長を使い分けると活性の強い酸素原子 O(³P), O(¹D), O(¹S) などを生成することができる。



すなわち、KrCl ランプで O(³P) を、Xe₂⁺ ランプで O(¹D) を、Ar ランプで O(¹S) を生成できる。

また、水の光分解も容易である。とくに Xe₂⁺ エキシマランプで O(¹D) が生成できることは特筆すべきである⁷⁾。



2.2 末端原子の引き抜き反応

材料表面や薬品 (化合物) に光を照射すると、その光に吸収帯を有し、かつ、その被照射物質を構成している分子の結合エネルギーが、光子のエネルギーよりも小さい時、Fig. 2 の如くその分子間結合は光解離される⁶⁾。例えば Fig. 2 に示すように、発振波長 193 nm の ArF レーザーの光子エネルギーは 147 kcal/mol である。この値は炭素原子の二重結合 (C=C) を解離するエネルギーにほぼ等しい。一般に炭素と水素の結合エネルギーは 80.4 kcal/mol である。したがって KrF レーザー (114 kcal/mol) あるいは ArF レーザー (147 kcal/mol) のいずれでも解離できる。ところがレーザー照射が止まると、C-H 結合は再結合してしまう。そのためこの末端原子 H を他の原子と結合させて隔離すれば、未結合手ができるため、

そこに官能基を置換させることができる。そこで C-H 結合より強い結合エネルギーを有する原子 B, P, S, Pt, Br, O, Cl, H, F が必要である。これらの中では結合力の強い H や F が最適である^{3, 8, 10)}。

また耐薬品性の高いテフロンも脱フッ素を行わなければ官能基の置換は絶対に行うことはできない。テフロンを構成する C-F 結合は 128 kcal/mol と強い。したがって脱フッ素を行うには、それよりも強い結合エネルギーを有する原子、すなわち Si, Ti, H, Li, Ga, Ba, Al, B が必要である。これらの中では結合力の強い, H, Al, B が最も適している^{1, 2, 5)}。

2.3 官能基置換と物性コントロール

一般に材料に親水性を与える官能基としては、-OH, -COOH, -NH₂, -CO, -SO₃H などであり、親油性を呈するものとしては、-C₆H_{2n+1}, -C₆H₅ など、また耐水および耐油性の両方を示す基としては、-CF₃ などである¹¹⁾。したがって前項で述べた末端原子の引き抜き後、C の未結合手にこれらの官能基を置換すれば所望の性質を有する材料に改質することができる。

3. プラスチックの表面改質と実用化

レーザーを産業に応用するには、プロセスが安全で、安価で、大気中で処理できることが望ましい。従来の C-H 結合を有するプラスチックの表面改質には、クロム硫酸混液、フッ素樹脂には、金属ナトリウムなどを使用していた。そこで筆者は、安全性を重視して Fig. 1 に示したような水溶液処理法を提案している。この方法は透明・不透明は問わず、すべてのプラスチック表面に合成石英ガラス窓を被せ、その隙間に毛細管現象を利用して、化合物水溶液の薄膜層を形成させ、液とその下の材料表面を同時に光励起して、相互に光化学反応を行わせるものである。この方法では材料表面近傍の液層を光分解するため、反応に関与しない分解物の生成を極力抑え、かつ、液層が薄いため材料表面への光透過量もきわめて高い。このため効果的に表面改質が行われる⁹⁾。

3.1 ポリイミドの表面改質

芳香族ポリイミドは、耐熱性、耐放射線性、耐薬品性に優れ、航空宇宙材料やフレキシブルプリント基板、最近では液晶ディスプレイのフロントパネルとして使われている。ところがこの樹脂の耐薬品性は、他の材料との接合を困難なものとしている。これらを可能とするために、ここでは、芳香族ポリイミドの光化学的 surface 改質を試みた。

a) Xe₂⁺エキシマランプを用いた表面への OH 基置換

Fig. 3 の化学反応式に示すようにポリイミド表面の H 原子を、水から光解離された H 原子で引き抜き、そこ

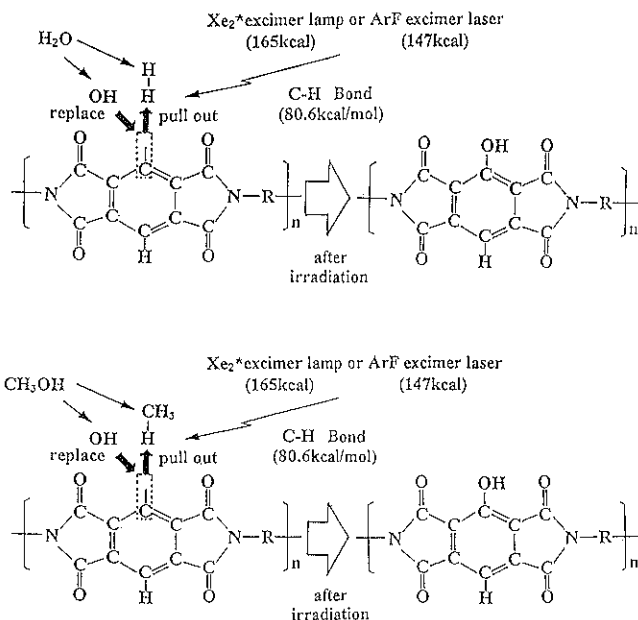


Fig. 3 Principle of photochemical modification polyimide surface:
(a) using pure water, (b) using methyl alcohol solution.

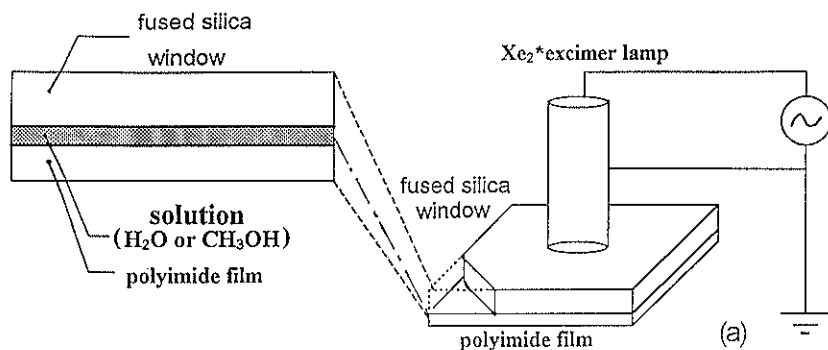


Fig. 4 Schematic diagram of the surface modification system with aqueous solution by using Xe₂* excimer lamp.

に一方の生成物 OH を置換し、親水性に改質した¹⁰⁾。Fig. 4 に示すようにポリイミドフィルム上に水または、メチルアルコールを滴下し、合成石英を被せ、試料と窓との間に毛細管現象により薄液層を形成する。この窓面にヘッドオン型エキシマランプを密着させ、172 nm の真空紫外光を照射すると、Fig. 5 に示すように反応液として水 (H₂O) を用いた場合 12 分の照射で、またメチルアルコール (CH₃OH) の場合は 3 分で、水との接触角が未処理の 63° から 20° に改質されることがわかる。またいずれの場合とも、処理面の ATR-FTIR 分光で 3300 cm⁻¹ に OH の吸収が確認されている。同様な実験を ArF レーザー (14 mJ/cm², 500 ショット) でも行ったが、水

との接触角は 30° とエキシマランプの方が改質効果が高い¹⁰⁾。

b) Xe₂*エキシマランプ/ArF エキシマレーザー併用照射による表面の撥水性化

ポリイミドフィルムに撥水性を持たせるためには、表面をフッ素化すれば良い。そこで、C-H 結合の解離エネルギー (80.6 kcal/mol) 以上の光子エネルギーを有する紫外光として、ArF エキシマレーザーを用い、またフッ素源として、CF₄ ガスを、かつ、このガスを光分解させるために Xe₂*エキシマランプを用いた。

実験装置概略図を Fig. 6 に示す。ポリイミドフィルムを反応セル内に配置し、真空排気する。そして反応セル

内に CF_4 ガスを封入する。このガスを光分解させるため、基板に対して水平方向から Xe_2^* エキシマランプを照射し、基板表面付近に CF_3 ラジカルを生成させる。それと同時に、基板に対して垂直方向から ArF エキシマレーザを照射し、ポリイミド表面の C-H 結合を脱水素させてそこに、 CF_3 ラジカルを置換する。Fig. 7 に ArF エキシマレーザのショット数によるポリイミド表面の水との接触角依存性を示す。条件として、 CF_4 ガスの圧力を 100 Torr, ArF エキシマレーザのエネルギー密度を $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 一定として、レーザ照射中に Xe_2^* エキシマランプ光を併用照射した。この条件下で改質したポリイミド表面の水との接触角は、未処理の場合、約 55° に対し、ArF エキシマレーザのショット数が 3000 の場合、約 130° と強い撥水性を示した¹¹⁾。

c) ArF エキシマレーザによる試料表面への銅原子置換
ポリイミドを用いたフレキシブルプリント基板は、耐

熱性、信頼性等から電子産業には無くてはならないものとなっている。しかし、現状では、接着剤が必要である。しかしこれでは、ポリイミドに比べ、耐熱性、電気絶縁性に劣る。そこで、接着剤を介さず、ポリイミド表面上に銅薄膜を直接成長させることを試みた。

まず、Fig. 4 で示した装置を用い、ポリイミド表面に硫酸銅水溶液を滴下し、合成石英ガラスを被せ、薄液層を形成させる。さらにその上方より、ArF エキシマレーザ光を照射する。これにより、硫酸銅水溶液を光分解し銅の核を形成させる。このときの実験条件は、レーザのエネルギー密度 $26 \sim 36 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, ショット数 1~5 と変化させた。この結果、レーザパルス数 1 ショットで 30 % の銅核密度が得られ、2 ショットで 100 % となった。それ以上ショット数を増やしていくと、銅核密度は減少する。これらの実験結果より、反応溶液濃度 0.5 %, レーザショット数 2 ショット、レーザエネルギー密度 $28 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の時、もっとも効率良くポリイミド表

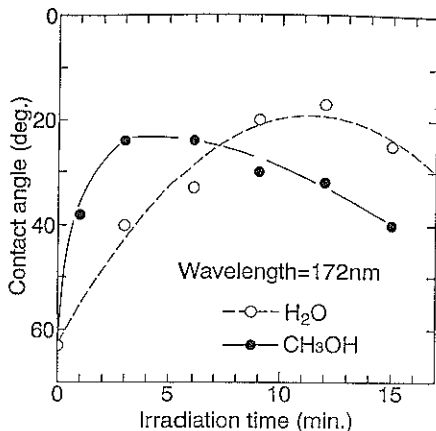


Fig. 5 Dependence of contact angle with water by Xe_2^* excimer lamp irradiation.

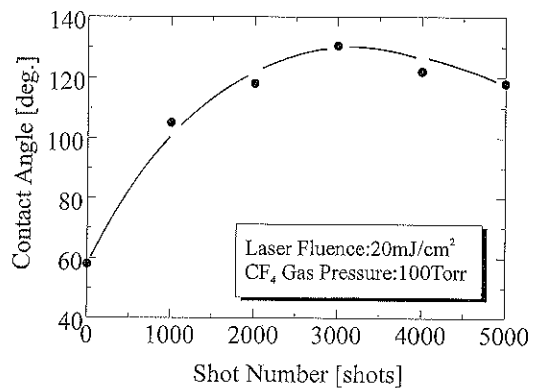


Fig. 7 Shot number dependence of the contact angle with water by using ArF laser irradiation.

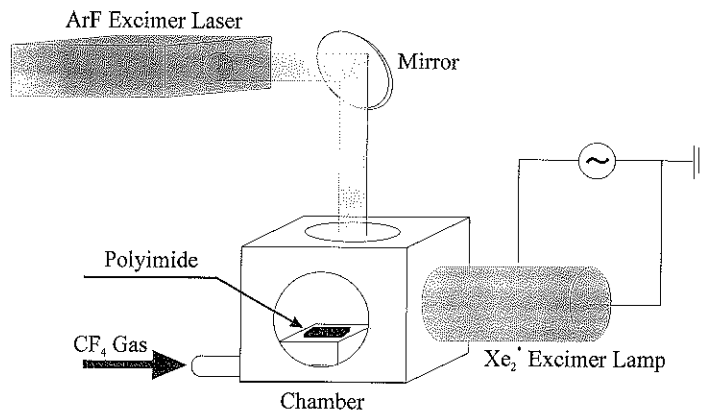


Fig. 6 Schematic diagram of the fluorination system by using excimer laser and excimer lamp.

面に銅薄膜を形成させることができた。この条件で銅核形成させた試料表面の、XPS スペクトル測定を行ったところ、改質表面には露光部のみ C-O-Cu の結合で銅核が形成されていることが確認できた。その後、無電解メッキ浴により Cu 膜を成長させポリイミドプリント基板を作成した¹²⁾。

3.2 フッ素樹脂の表面改質

水も油もはじき、何者にもまして化学的に安定なフッ素樹脂。この性質が故に他の物質とは決して融合しなかった材料。筆者らは 1986 年の理研シンポジウムでこのフッ素樹脂を構成している C-F 結合から F 原子を引き抜かない限り真の表面改質はありえないと主張し¹⁾、B, Al, H 原子が脱フッ素原子であることを見出した¹⁻⁴⁾。さらに、脱フッ素された C の未結合手に CH₃ 基を置換して、親油性を、OH 基を置換して、親水性を発現させた。これらの処理によって、油が付かなかった表面には油が付くようになり、水が付かなかった表面には、水が付くようになった^{2, 3, 13)}。

a) ArF レーザーによる PTFE の親油性化

フッ素樹脂を構成する C-F 結合エネルギーは 128 kcal/mol である。また ArF レーザーの光子エネルギーは 147 kcal/mol である、そこでトリメチルボロン B(CH₃)₃ ガスを満たした反応容器の中にフッ素板を置きそこにマスクを通して ArF レーザー光を投影すると、B(CH₃)₃ は光分解され、生成した B は、共に励起されたフッ素樹脂表面から F 原子を引き抜き、生成した BF₃ は雰囲気ガス中に拡散する。一方 F がなくなったフッ素樹脂 C の未結合手には、材料ガスのもう一方の分解物 CH₃ が置換され、露光部のみ親油性を呈するようになる^{2, 5)}。

b) ArF レーザーによる PTFE の親水性化と強接着性化

PTFE (ポリテトラフロロエチレン) は不透明である。しかもこの PTFE は我が国で生産されているフッ素樹脂の中で 65% を占め、2 位の FEP (8%) を大きく引き離している。このため、PTFE の表面処理が特に望まれていた。

そこで Fig. 1 に示したように試料表面と合成石英窓の間に水 (H₂O) または、ほう酸水溶液 (B(OH)₃) を存在させ、そこに、パターン状 ArF レーザー光を投影すると、露光部のみ OH 基が置換される。ここで B(OH)₃ が 0%, 即ち水のみの時、レーザーエネルギー密度 25 mJ/cm², 6000 ショットで、水との接触角は 30°であったが、濃度が 0.1% でエネルギー密度が 25 mJ/cm², レーザー照射回数 4000 ショットの時に水との接触角が 0°になった。またこれら改質試料表面の XPS 測定により、脱フッ素反応が行われており、かつ、赤外分光の結果か

ら、3300 cm⁻¹ に OH 基が存在し、露光部分のみに OH 基が置換されたことが明らかである¹⁴⁾。

これら改質された表面はエポキシ接着剤の構成分子 -OH 基を有するため、本方法で処理した表面のエポキシ接着剤との接着強度は 110 kg/cm² と未処理時の 650 倍を達成した¹⁴⁾。

c) エキシマランプによる PTFE の親水性化

フッ素樹脂を構成する C-F 結合エネルギーは 128 kcal/mol である。そこでこの結合エネルギー以上の光子エネルギーを有する Xe₂*エキシマランプ (165 kcal/mol) および KrClエキシマランプ (127.9 kcal/mol) を用いた。また反応溶液として水を用いた。

まず Fig. 4 と同様な装置を用いて、フッ素樹脂の表面と合成石英との間隙に水を入れ、垂直方向より、Xe₂*エキシマランプ光あるいは KrClエキシマレーザー光を照射する。それにより、フッ素樹脂表面は脱フッ素され、そこに OH 基が置換される。このような手法で表面改質されたフッ素樹脂表面と水との接触測定を行ったところ Fig. 8 にしめすように、Xe₂*エキシマランプ照射 9 分で水との接触角を約 40°にすることができたが、KrCl ランプでは 70°と改質効率は悪かった¹⁶⁾。

d) フッ素樹脂表面状に銅薄膜を形成

フッ素樹脂は電気絶縁性が高く、しかも誘電率が低い。このため、1.5 GHz 以上の周波数域の携帯電話用プリント基板として有望な材料である。しかし、現段階では、金属ナトリウム・アンモニア混液の中に浸して化学処理したフッ素樹脂フィルム上に接着剤を用いて銅箔を貼っている。もし、これに直接メッキを処することができれば、飛躍的な機能向上に結びつく。

物質研の矢部らは、ヒドラジンガス雰囲気中で、パターン状 ArF レーザー光を PTFE に照射し、露光部分のみ

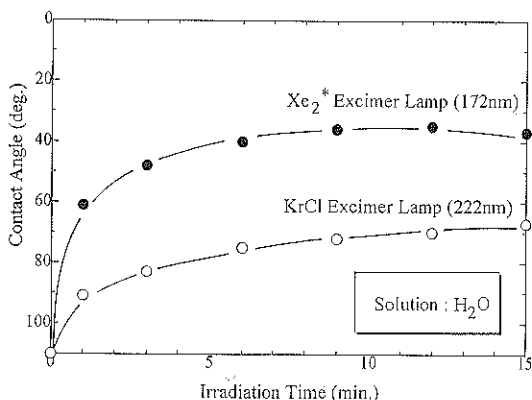


Fig. 8 Dependence between contact angle with water on the fluororesin surface and irradiation time, with Xe₂* excimer lamp and KrCl excimer lamp.

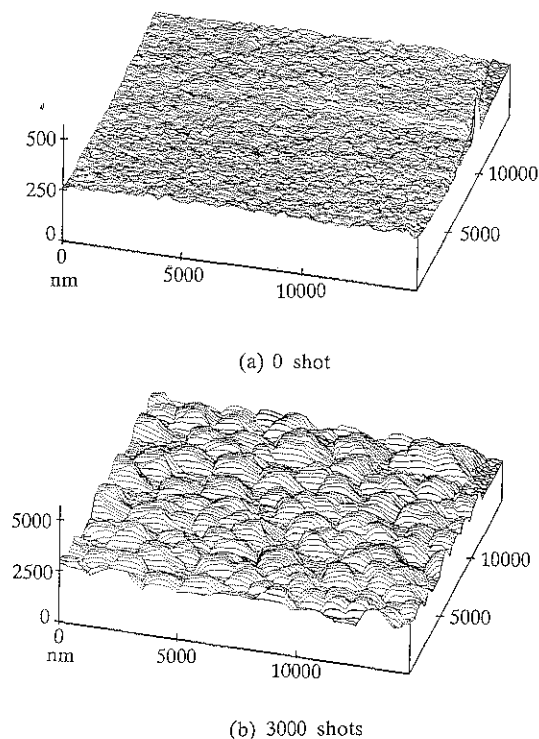


Fig. 9 Atomic force microscope images of copper nucleation progress on the fluororesin surface. (a) is nonirradiated surface. (b) is after the laser irradiation of 3000 shots.⁴⁾

にアミノ基 (NH_2) を置換した。次に SnCl_2 と HCl 混液による触媒付与および、 PbCl_2 と HCl 混液による活性処理を行った後、 Cu や Ni の無電メッキを行っている¹⁵⁾。これに対して筆者らは、大気中での処理を目指し、PTFEと石英ガラス窓の間隙に、硫酸銅の薄液層を形成させておき、そこに 25 mJ/cm^2 の ArF レーザー光を照射して硫酸銅水溶液から光解離された水素原子を用いて脱フッ素する。そして、この脱フッ素によって生成した C の未結合手に、硫酸銅水溶液から光解離された O 、および Cu 原子とが結合し、表面には C-O-Cu 結合が形成される。この Cu 原子が、その後の無電解メッキ処理のための核となる。改質表面の Cu と F の XPS ピーク強度は、レーザーショットを増加させていくことによって、表面のフッ素量は減少し、表面には Cu 原子の結合が形成される。そして Cu 原子の密度は、3,000 ショットのとき最も高くなる。この現象を AFM (原子間力顕微鏡) で測定すると、Fig. 9 に示すように (a) はレーザー未処理の表面の AFM であるが、 ArF レーザー光を照射すると、 Cu の核形成は脱フッ素された部分から優先的に起こり、

3,000 ショットのとき試料表面は Cu 核によって覆われる。しかし、それよりも多くのパルスを照射すると、 Cu 原子の結合開裂が起こり、 Cu 原子の置換密度は再び減少に転ずる。このようにして形成した C-O-Cu 結合を有するフッ素樹脂材料を 60°C 内外の無電解メッキ液に浸すと、先に形成したパターン状 Cu 核に Cu が析出し、線幅 $250 \mu\text{m}$ のパターン状 Cu 薄膜が成長した^{4, 5)}。

4. お わ り に

光化学反応を利用する本方法は、プラスチック表面の所望の場所に特定官能基を高分解能で置換することができ、従来のようにバルクから材料を作り直さなくともよくなった。しかも光を用いるため、レンズにより投影露光すれば、どんな微細パターンでも改質できる。さらに毛細管現象を利用して材料表面に化合物の薄液層を形成して表面改質を行う本方法は、大気中で安全に、しかも安価に処理できるため、他の固体材料の表面改質法としても、広く利用されて行くものと考えられる。

文 献

- 1) 佐藤鉄弥, 高橋 望, 村原正隆, 豊田浩一, 難波進: 理研第 9 回シンポジウム, レーザー科学予稿集, p-22, 55 (1986).
- 2) M. Okosi, M. Murahara and K. Toyoda: J. Mater. Res. **7**, 1912 (1992).
- 3) M. Murahara and M. Okosi: J. Photopolymer Sci. Technol. **6**, 379 (1993).
- 4) M. Okoshi and M. Murahara: Appl. Phys. Lett. **72**, 2616 (1998).
- 5) 村原正隆: ポリファイル **34**, 55, **34**, 37, **34**, 53, (1997).
- 6) 村原正隆, 豊田浩一: O plus E **45**, 102 (1983).
- 7) 村原正隆, 畑尾 健, 岡本俊夫: 平成 8 年電気学会電子・情報・システム部門大会予稿 A-10-2, 197 (1996).
- 8) 村原正隆: 日本特許公開公報 6-340759 (1994).
- 9) 村原正隆: 日本特許公開公報 6-335631 (1994).
- 10) T. Okamoto and M. Murahara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **397**, 555 (1996).
- 11) T. Ikegame and M. Murahara: The Electrochemical Society 194th Meeting Abs. **98-2**, 853 (1998).
- 12) M. Tomita and M. Murahara: The Electrochemical Society 194th Meeting Abs. **98-2**, 811 (1998).
- 13) 村原正隆: 電気学会論文誌 **116-C** (12), 1317 (1996).
- 14) M. Murahara and K. Toyoda: J. Adhesion Sci. Tech. **9**, 1601 (1995).
- 15) H. Niino and A. Yabe: Appl. Phys. Lett. **63**, 3527 (1993).
- 16) 畑尾 健, 伊藤伸介, 富田雅明, 池亀忠広, 村原正隆: Optics Japan '97 予稿 **1aP09**, 313 (1997).