

大気圧プラズマを用いた表面処理と応用

片山 直樹, 斎藤 隆之

Surface Treatment by Atmospheric Pressure Plasma and the Application

Naoki KATAYAMA, Takayuki SAITOU

抄 録

大気圧低温プラズマによる表面処理について検討し、リモートプラズマではキャリアガスである窒素に微量酸素(0.1%以下)を混合することでシリコンゴムの親水化が促進され、0.2%以上の酸素濃度では逆に親水性が低下することが明らかとなった。プラズマ処理を施したポリイミド樹脂の接着力は未処理に比べて3倍に向上した。これは表面への親水性官能基の修飾と微細凹凸の形成による相互作用によるものと考えられた。また、窒素とCF₄の混合ガスを用いたプラズマ処理は、熱ナノインプリントプロセスにおける樹脂モールドの離型処理としての有効であることが見いだされた。

キーワード：大気圧プラズマ，親水性，接着性，ナノインプリント，離型性

Abstract

Surface treatment by the atmospheric pressure low-temperature plasma was investigated. With the remote plasma treatment, the hydrophilicity of silicone rubber was improved by mixing 0.1% or less of O₂ to N₂. However, it was deteriorated by 0.2% or more of oxygen concentration. Adhesive strength of polyimide resin with the N₂-1.0% O₂ direct plasma treatment was 3 times compared with non-treatment. It was considered to be based on implantation of the hydrophilicity functional groups and etching on surface by the plasma treatment. Moreover, it was found out that the N₂-CF₄ plasma treatment is effective as the mold-releasability processing of the resin mold in a thermal nanoimprint.

KEY-WORDS : Atmospheric pressure plasma, Hydrophilicity, Adhesion, Nanoimprint, Mold-releasability

1. はじめに

プラズマは正の電荷を持つイオンと負の電子に電離し、電氣的に中性になっている状態で、高いエネルギーを有することから各種産業に利用されている。大気圧下では電離した電子とイオン、中性ガスとがほぼ同じ温度となる熱平衡プラズマとなり、数千度の高温を利用して金属の溶解や溶射、溶接等の加工に用いられている。一方、100Torr以下の低圧化では、粒子間のエネルギー変換が十分に行われなため、電子温度は高くてもガス温度はほぼ常温となる非熱平衡状態の低温プラズマが生成され、半導体産業における皮膜形成や微細加工等に用いられている。

近年、大気圧下で安定した低温プラズマを生成する技術が

開発され、その応用が注目されている。プラズマは電極間に高電圧を印可し、ガス放電させることで生成される。このとき、大気圧下では高電流のアーク放電に移行してしまうが、電極間への誘電体の挿入、パルス電源の使用等により、アーク放電への移行を抑制し、グロー放電による低温プラズマの生成が可能となっている¹⁻²⁾。大気圧低温プラズマでは、真空装置が不要となるため、プラズマ発生装置のインライン化や連続処理等が可能となり生産性が向上される。プラズマはドライプロセスであるため、従来の脱脂、エッチング等のウェットプロセスを代替する環境負荷の低減化プロセスとしても期待できる。

本研究では大気圧低温プラズマを用いた樹脂や金属表面の親水化と接着性の改善に関する基礎的な検討を行うとともに、

事業名：経常研究

課題名：プラズマによる高機能表面の創成技術

微細パターン形成法であるナノインプリントプロセスへのプラズマ処理の適用を図った。

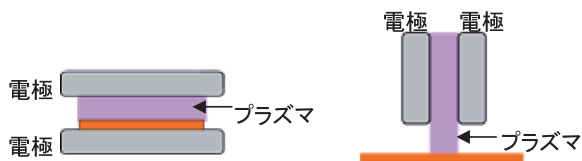
2. 大気圧プラズマによる表面処理試験

2.1 プラズマ装置

プラズマ表面処理には大気圧化で低温プラズマを生成できる積水化学工業(株)製のAP-TO2-L120 (図1)を用いた。本装置は窒素をキャリアガスとし、パルス電圧を印可することで低温プラズマの生成を可能としている³⁾。本研究ではパルス周波数30kHz、パルス幅5 μ s、ピーク電圧12kVで一定として試験を実施した。また、プラズマを生成する電極ヘッドは図2に示すように電極間に試料を配置するダイレクトプラズマ方式と試料の直上でプラズマを生成して吹き付けるリモートプラズマ方式の2種類を用いた。



図1 大気圧プラズマ装置
(積水化学工業(株)製AP-TO2-L120)



(a)ダイレクト方式 (b)リモート方式

図2 プラズマヘッド

2.2 親水性評価

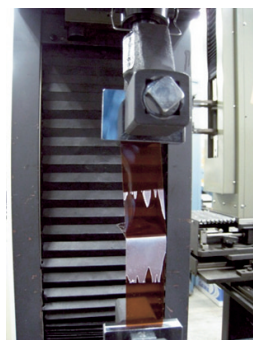
窒素と酸素の混合ガスによるリモートプラズマを樹脂と金属に照射し、親水性を水接触角によって評価した。試験片にはポリイミド樹脂、シリコンゴム、無酸素銅板および純アルミニウム板を用いた。銅板には鉱物油を塗布してプラズマを照射した。親水性に及ぼすプラズマ照射時間やガス中の酸素濃度の影響および親水化された表面の持続性について評価した。接触角測定には(株)協和界面科学社製の水接触角計Drop Master300を用いた。

2.3 接着力評価

プリント基板等の電子部品に用いられるポリイミド樹脂を対象にプラズマ照射による接着性の改善効果を検証した。接着力の評価はJIS-K6854-3 (接着剤-剥離接着強さ試験方法)に準拠して実施した。2枚のポリイミド樹脂に窒素と酸素の混合ガス ($N_2 + 1.0\% O_2$) によるダイレクトプラズマを照射し、エポキシ系接着シート (厚さ40 μ m) を接着剤としてホットプレスで熱圧着 (160 $^{\circ}C$, 50kgf/cm²) した後、T形試験片 (幅25mm, 長さ210mm) を作製して、引張試験機によってはく離速度10mm/minで接着力を計測した。評価にははく離の最初と最後の25mmを除いた100mmの平均値を用いた。



(a)T形試験片



(b)引張試験機

図3 接着力試験

3. 親水性評価結果

3.1 プラズマ照射時間と親水性

窒素に酸素を0.1%混合したガスによるリモートプラズマを試験片に照射した。ポリイミドとシリコンゴムのプラズマ照射時間と水接触角の関係を図4に示す。ポリイミドの接触角は未処理で74度であるが、プラズマ照射1秒で30度に低下し、5秒では10度以下に親水化される。一方、シリコンゴムは未処理では接触角100度以上の撥水性を示すが、照射時間を長くすることで徐々に接触角が小さくなり、20秒照射すると10度以下に親水化された。これはプラズマによる表面汚れの分解や親水性の官能基が修飾され、表面エネルギーが大きくなることにより、親水性が向上したと考えられる。

同様のプラズマ条件で金属表面に照射した結果を図5に示す。樹脂と同様に処理時間とともに親水化が進行する。鉱物油を塗布した銅板においても速度は遅いものの、照射時間とともに親水化されており、プラズマ照射によって金属表面の脱脂効果が得られることが確認できた。

3.2 酸素濃度の影響

キャリアガスである窒素に含まれる酸素濃度が親水性に与える影響について、シリコンゴムを対象に調べた。プラズマ照射時間を5秒としたときの酸素濃度と接触角の関係を図

6に示す。

窒素のみでは接触角が60度以上であるが、0.05および0.1%の微量酸素を混合することで接触角は小さくなり親水化が進んでいる。一方、酸素濃度を0.2%以上に増やすと接触角は大きくなり、親水性が低下する傾向を示した。微量酸素の添加による親水化は酸素が窒素の活性種や紫外線によってラジカルを形成することで酸化力が高まり、汚れの分解や親水性官能基の修飾が促進されることによるものと考えられる。また、窒素プラズマ中では酸素量が多くなると窒素の活性種が酸素との反応によって減少することが報告されており⁴⁾、このために酸素量の増加によって親水効果が低下するものと考えられる。

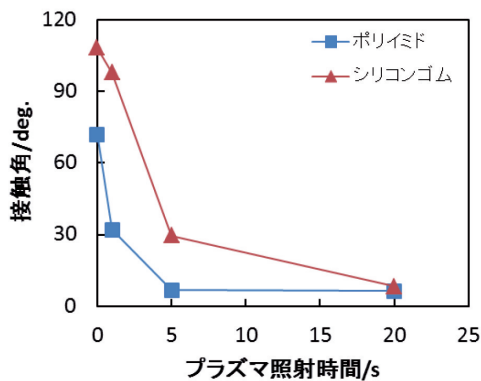


図4 プラズマ照射時間と樹脂材料の接触角

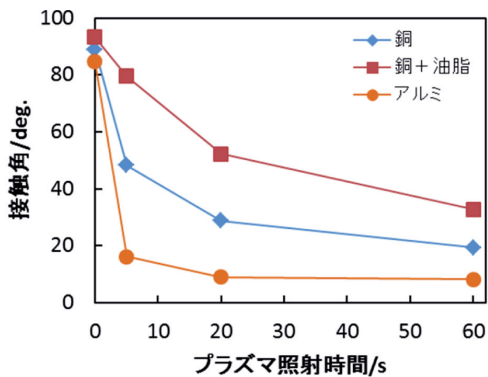


図5 プラズマ照射時間と金属材料の接触角

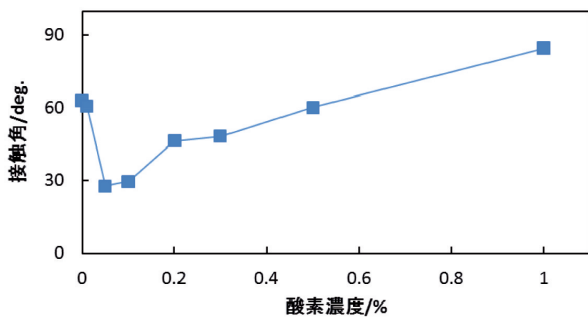


図6 窒素ガス中の酸素濃度と接触角

3.3 親水性の経時変化

プラズマ処理による親水化の持続性を調べるため、プラズマ照射したポリイミド樹脂の接触角の経時変化を計測した。図7に示すように、プラズマ照射後の経過時間とともに接触角は増加するが、168時間経過後においても接触角は40度以下であり、未処理(74度)の半分程度に維持することが確認された。処理後に親水性が低下するのはプラズマ処理で修飾された親水性官能基が内部にもぐりこむことによって高い表面エネルギー状態が安定化することや汚れの付着によるものと考えられる。

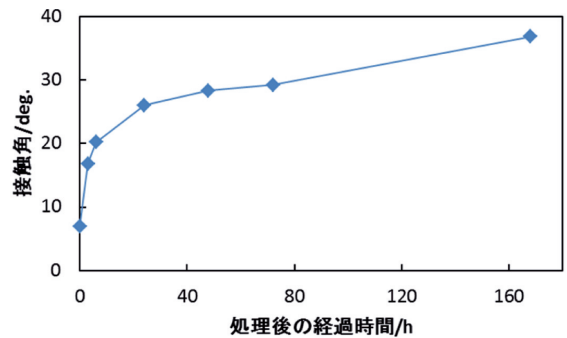


図7 プラズマ処理後の経過時間と接触角

4. 接着力評価結果

プラズマ処理を施したポリイミド樹脂の接着力について、照射時間との関係を図8に示す。プラズマ照射によってポリイミドの接着力は向上しており、1秒照射ではばらつきはあ

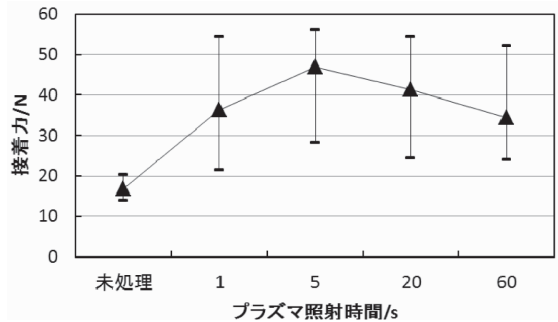


図8 ポリイミド樹脂のプラズマ処理時間と接着力

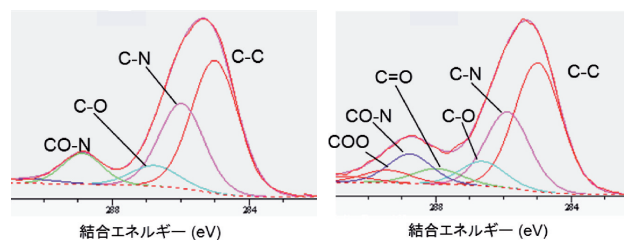


図9 ポリイミド表面のXPS解析

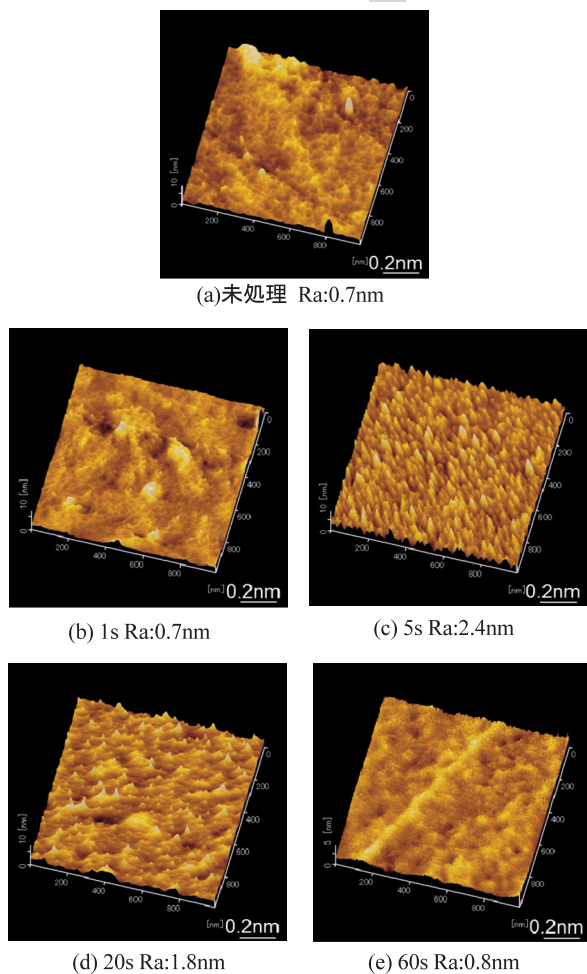


図10 ポリイミド表面のSPM形状像

るものの、平均接着力は未処理の2倍となり、5秒照射では3倍程度の接着力が得られることがわかった。照射時間を長くすると接着力は低下する傾向を示した。

図9のX線光電子分光分析(XPS)によるポリイミド樹脂表面の解析結果から、プラズマ処理によってカルボキシル基やカルボニル基の親水性官能基が修飾されていることが確認された。走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて計測した各照射時間における表面形状図と平均面あらし(Ra)を図10に示す。1秒照射では未処理と比較して表面形状は変わらないが、5秒照射した場合は表面に微細な凹凸が形成されていることがわかる。1秒照射では表面形状が変わらないにもかかわらず接着力は向上しており、一方、プラズマ照射したものは照射時間による表面あらしと接着力が相関を示している。このことから、プラズマ照射による接着性は親水性官能基の表面修飾による化学的效果と表面積の増大による物理的效果の相互作用によって改善されるものと考えられる。

5. 熱ナノインプリントプロセスへの応用

5.1 熱ナノインプリント

熱ナノインプリント法は、図11に示すように微細構造を形成したモールド(型)を樹脂やガラスに押しつけ、加圧・加熱により転写成形する技術で、簡易な微細パターン形成手法として注目されている。一般的に熱ナノインプリントには、モールドとして半導体プロセス技術によって作製されたSi型(マスター)をそのまま用いる場合と、Ni電鍍金型(レプリカ)を用いる場合との二通りが主流である。いずれも高価であり、また、モールドと成形体である樹脂との離型処理には薬剤処理が用いられ、その処理工数が課題となっている。

そこで、熱ナノインプリントのローコストプロセス化を目的に、安価な樹脂製のモールドを用い、プラズマ表面処理による樹脂モールドへの離型性の付与について検討した。

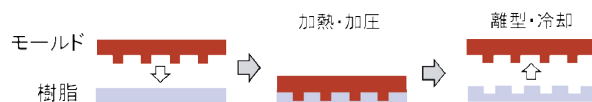
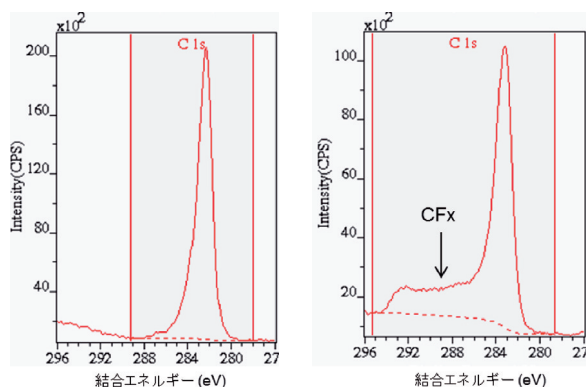


図11 熱ナノインプリントプロセス

5.2 樹脂モールドへのプラズマ離型処理

樹脂モールド材にはガラス転移点(Tg)135°CのCOC樹脂(シクロオレフィンコポリマー)を用い、Si型をマスターとしてパターンを転写した。COC樹脂モールド表面に対して、窒素に20%CF₄を混合したガスでプラズマ処理を行った。モールド表面のXPS測定を行った結果、図12のように表面にCF_x基が修飾されていることが確認された。



(a)未処理 (b)プラズマ照射

図12 COC樹脂のXPS解析

5.3 樹脂モールドによる成形

COC樹脂モールドを用いてPMMA樹脂にインプリントした。インプリントにはSCIVAX社製熱ナノインプリント装置X-200を用い、成形条件は温度:125°C、成形荷重:2MP

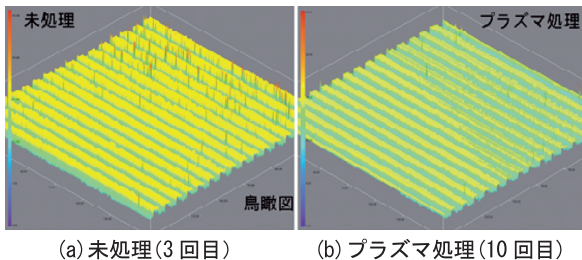
a, 負荷時間：60sとした。

成形後の形状プロファイルをコンフォーカル顕微鏡で評価した結果、プラズマ処理を行わない樹脂モールドでは、PMMAとの離型性が悪く、3回のインプリントで図14 (a)のように基材が引き伸ばされて成形された。一方、プラズマ処理を施したモールドでは、10回の成形においても離型性が良く安定した形状が得られた。

以上のことから、樹脂モールドと大気圧プラズマによる離型処理を組み合わせることで、ローコストで、工数の少ないナノインプリント成形プロセスが見出された。



図13 ナノインプリント装置
SCIVAX社製熱X-200



(a) 未処理(3回目) (b) プラズマ処理(10回目)
図14 ナノインプリント成形後のPMMAの形状

6. まとめ

大気圧低温プラズマを用いた表面処理技術について検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 窒素に0.1%以下の微量酸素を混合したガスを用いてリモートプラズマを照射することでシリコン樹脂の親水性が促進されるが、0.2%以上の酸素濃度では逆に親水性が低下することが明らかとなった。
- (2) プラズマ処理を施したポリイミド樹脂の接着力は未処理に比べて3倍程度に向上した。これは表面への親水性官能基の修飾と微細凹凸の形成による相互作用によるものと考えられた。
- (3) 窒素と CF_4 の混合ガスを用いたプラズマ処理は、熱ナノインプリントプロセスにおける樹脂モールドの離型処理

としての有効であることが見いだされた。

引用文献

- 1) 小駒益弘：大気圧プラズマによる最近の表面処理とCVDコーティング技術，表面技術，Vol.58, No.12, 81-86 (2007)。
- 2) 高木浩一他：大気圧グロー放電の発生，J. Plasma Fusion Res., Vol.79, 1009-1015 (2003)。
- 3) 湯浅基和：大気圧プラズマを利用した電子材料製造プロセスへの応用，表面技術，Vol.60, No.6, 28-33。
- 4) 末富英一：窒素-酸素混合ガスの大気圧グロー放電プラズマシミュレーション，KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT, Vol.3, 80-83 (2006)。