

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-274176

(P2006-274176A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/00 (2006.01)	C08J 7/00 304	4F073
C23C 18/30 (2006.01)	C08J 7/00 CFG	4K022
C08L 79/08 (2006.01)	C23C 18/30	
	C08L 79:08	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-98776 (P2005-98776)
 (22) 出願日 平成17年3月30日 (2005.3.30)

(71) 出願人 504224153
 国立大学法人 宮崎大学
 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地
 (72) 発明者 横谷 篤至
 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地
 宮崎大学内
 (72) 発明者 黒澤 宏
 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地
 宮崎大学内
 Fターム(参考) 4F073 AA06 BA31 BB01 CA45
 4K022 AA15 AA32 BA08 BA14 CA06
 CA12 CA21

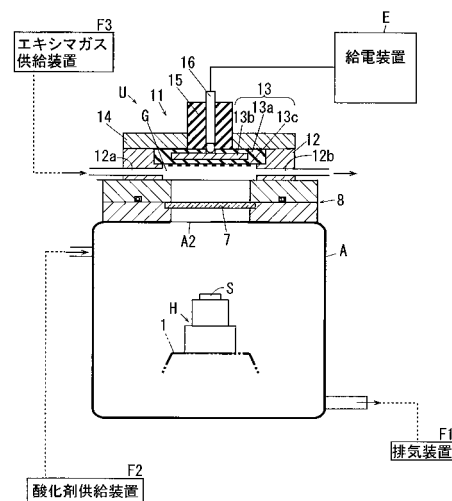
(54) 【発明の名称】 プラスチック表面の改質方法、プラスチック表面のメッキ方法、プラスチック、プラスチック表面改質装置

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で、プラスチック表面の接着性を向上させること。

【解決手段】 気体状酸化剤の雰囲気中で波長172～126nmの真空紫外光を照射することにより、前記プラスチック表面の接着性を改良することを特徴とするプラスチック表面の改質方法によって、前記プラスチック表面の接着性を改良するので、簡便な方法でプラスチック表面の接着性を向上させることができる。また、エッチング処理を行わない場合、プラスチック内部の変質を起さず、プラスチックの本質的特性(耐熱性、絶縁性、電気的特性等)を劣化させることなく、接着性を均一に向上させることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体状酸化剤の雰囲気中で波長 172 ~ 126 nm の真空紫外光をプラスチック表面に照射することにより、前記プラスチック表面の接着性を改良することを特徴とするプラスチック表面の改質方法。

【請求項 2】

前記プラスチック表面に化学エッチング処理を行わずに前記真空紫外光を照射することを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック表面の改質方法。

【請求項 3】

水蒸気を含む前記気体状酸化剤の雰囲気中で、前記プラスチック表面に真空紫外光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のプラスチック表面の改質方法。 10

【請求項 4】

前記プラスチックがジフェニルテトラカルボン酸と P - フェニレンジアミンとからなるポリイミド化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のプラスチック表面の改質方法。

【請求項 5】

前記プラスチックがポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のプラスチック表面の改質方法。

【請求項 6】

前記請求項 1 ないし 5 のいずれか記載の前記プラスチック表面の改質方法により前記プラスチック表面を改質してから、前記プラスチック表面に金属メッキ膜を形成することを特徴とするプラスチック表面のメッキ方法。 20

【請求項 7】

前記改質されたプラスチック表面に、触媒を付与した状態で無電解メッキにより金属を析出させることにより、金属メッキ膜を形成することを特徴とする請求項 6 記載のプラスチック表面のメッキ方法。

【請求項 8】

前記請求項 1 ないし 5 のいずれかの改質方法により改質されたプラスチック表面を有することを特徴とする前記プラスチック。

【請求項 9】

前記請求項 6 または 7 記載のメッキ方法によりメッキ膜が形成されたことを特徴とするプラスチック。 30

【請求項 10】

ポリイミド系プラスチックの表面に銅メッキ膜が形成されたことを特徴とする前記請求項 9 記載のプラスチック。

【請求項 11】

プラスチックを支持するプラスチック支持部材と、

前記プラスチック支持部材に支持された前記プラスチックの表面に気体状酸化剤を供給する気体状酸化剤供給装置と、

前記プラスチック支持部材に支持されたプラスチック表面に波長 172 ~ 126 nm の真空紫外光を照射する真空紫外光照射装置と、 40

を備えたことを特徴とするプラスチック表面改質装置。

【請求項 12】

内部が真空に排気される真空チャンバ内に配置された前記プラスチック支持部材、

を備えたことを特徴とする請求項 11 記載のプラスチック表面改質装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック表面を改質するプラスチック表面改質方法、前記プラスチック表面改質方法により改質されたプラスチック表面にメッキを施すプラスチック表面のメッ 50

キ方法、前記プラスチック表面改質方法により改質された表面を有するプラスチック、および、プラスチック表面を改質するプラスチック表面改質装置に関する。前記本発明は、プラスチックとしてのポリイミド系樹脂の表面の改質に対して好適に使用可能である。

【背景技術】

【0002】

現在、プラスチック材は多くの構造材、装飾材、電子部品、工学部品等に使用されている。特に表面に金属被膜を形成したものは、プラスチックの軽量性と導電性・金属光沢の性質を合わせ持ち、きわめて用途が広い。プラスチック(樹脂)の表面に強固な金属皮膜を形成する技術として無電解メッキが挙げられるが、使用するプラスチックと金属の組み合わせによっては、付着力がきわめて弱く実用にならないものもある。プラスチックへの無電解金属メッキは、金属水溶液からプラスチック表面への金属粒子の核生成過程を経て金属皮膜を析出させるものであるため、プラスチックと水溶液のなじみ、またプラスチックと析出する金属とのなじみが、その付着性に大きな影響を与えていた。

10

【0003】

特に、優れた耐熱・耐薬品性、絶縁性、電気特性等を有し、電子部品、化学製品に多用されているポリイミド系プラスチックは、その強固な結合性のために、新たに他の分子との結合が行われにくく、メッキ液(水溶液)ともなじまず、またメッキも析出しにくく、さらに析出しても付着力が極めて弱く、容易にはぎ取る事ができるものが多い。

しかし、それでも最近の小型電子機器のフレキシブル基盤などとして使うために、ポリイミド系プラスチックにメッキ(金属被膜)を施したいという要望は強い。

20

【0004】

前述のように他の材料(メッキ等)との接着性又は密着性(以下、接着性という。)が劣るポリイミド等のプラスチックの接着性を向上させる技術として、下記の従来技術(1)、(2)が公知である。

(1) 表面改質剤を使用する技術(湿式エッチング)

特許文献1(特開2003-192811号公報)には、アミノアルコールおよびアンモニウム塩を含む表面改質剤をポリイミド樹脂表面に塗布して、接着性を向上する技術が記載されている。

特許文献2(特開2003-239423号公報)には、スパッタリングやサンドブラスト、プラズマ処理、コロナ処理等の物理的処理を行った後、シランカップリング剤等の表面改質剤を塗布して、ポリイミド樹脂表面の接着性を向上させる技術が記載されている。

30

【0005】

(2) 湿式エッチング等の処理と、紫外光照射処理とを組み合わせる技術

特許文献3(特開平8-283411号公報)には、ポリイミドフィルムをアセトンに浸漬し、乾燥させる前処理をした後、KrF(248nm)のエキシマレーザーを照射して、ポリイミド樹脂の表面を改質する(接着性を向上する)技術が記載されている。

特許文献4(特開平11-293009号公報)には、ポリイミド樹脂に過酸化水素水や次亜塩素酸等による湿式エッチングを行った後、波長170nm~360nmの紫外線を照射して、ポリイミド樹脂を改質する技術が記載されている。

40

特許文献5(特開2001-217554号公報)には、ポリイミドを表面に塗布したシリコン基板をアンモニア水溶液中に浸漬した後、KrFエキシマレーザー光を照射して、ポリイミド表面を改質する技術が記載されている。

特許文献6(特開平9-157417号公報)には、酸素、オゾン等の第1酸化剤の存在下で波長250nm程度のKrFエキシマレーザーを照射した後、過マンガン酸塩等の第2酸化剤でエッチング処理を行ってポリイミド樹脂の表面を改質する技術が記載されている。

【0006】

前記従来技術(1)、(2)のように、プラスチック表面の接着性を高めて金属被膜を行う技術とは異なる方法で、プラスチック表面に金属被膜を形成する技術として、下記の

50

従来技術(3)が公知である。

(3)プラスチック表面に直接金属被膜を形成する技術

特許文献7(特開2001-73159号公報)には、アルカリ水溶液で処理された後中和されたポリイミド樹脂を、銅とパラジウムを含む溶液で処理した後に、金属塩を還元剤で還元することにより、ポリイミド樹脂表面に金属皮膜(触媒核)を作成し、触媒核のさらに表面にメッキを施す技術が記載されている。

【0007】

【特許文献1】特開2003-192811号公報(段落番号「0005」~「0021」)

【特許文献2】特開2003-239423号公報(段落番号「0043」~「0048」
「0073」~「0084」)

【特許文献3】特開平8-283411号公報(段落番号「0024」~「0025」、
「0035」~「0055」)

【特許文献4】特開平11-293009号公報(段落番号「0007」~「0023」)

【特許文献5】特開2001-217554号公報(段落番号「0042」~「0056」
「0064」~「0080」)

【特許文献6】特開平9-157417号公報(段落番号「0008」~「0023」)

【特許文献7】特開2001-73159号公報(段落番号「0003」~「0008」)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記従来技術(1)のような湿式エッチングだけでは、接着性があまり向上せず、直接メッキを行った場合、容易にはがれてしまう程度のメッキしかできないという問題がある。

前記従来技術(2)のようなエッチング等の処理と紫外線照射の処理とを組み合わせる技術では、メッキを行う前に、エッチング等の薬品処理の工程と、紫外線を照射する工程の2工程が必要となり、工程が複雑になるという問題がある。また、多くの電子機器への応用を考えた場合、ポリイミド樹脂に接着する金属として最も需要が高いのは銅であるが、種々金属の中で、無電解銅メッキについては付着性の向上が顕著であるとは言えない。

【0009】

また、前記従来技術(1)や従来技術(2)で行われる湿式エッチングを行うと、ポリイミド樹脂の表面だけでなく、樹脂(プラスチック)内部が部分的に変質する恐れがあるという問題もある。

前記従来技術(3)では、触媒核を作成した後、銅等の金属皮膜(メッキ)を施しているが、実用化を考えた場合、触媒核を介して銅メッキを施すのではなく、直接ポリイミド樹脂表面に実用強度の銅メッキを施したいという要求があり、また、従来技術(3)では、手間やコストがかかるという問題もある。

【0010】

さらに、前記従来技術(1)~(3)では、紫外光により表面を改質するために、高出力のレーザーを使用する必要があり、高出力レーザーを発生させる特別な装置が必要になるという問題もあった。

また、前記従来技術(2)では、プラスチックを液体中に浸漬した状態で紫外光を照射するとあるが、実際には波長が短くなるほど紫外光は急激に液体中を透過しなくなり、プラスチック表面に到達させることが極めて困難であることを本発明者は確認した。さらに、使用する液体が特殊な化学薬品であり、取り扱いや後処理に注意しなければならないという問題がある。

さらに、前記従来技術(1)~(3)では、処理後のポリイミド樹脂表面に直接メッキ処理を行っても、現実には接着力が非常に弱く、実用に耐えない程度のメッキしかできて

いない。

【0011】

本発明は、前述の事情に鑑み、簡便な方法で、プラスチック表面の接着性を向上させることを第1の技術的課題とする。

また、本発明は、プラスチック内部の変質を起こさずに、接着性を向上させることを第2の技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

(第1発明)

前記技術的課題を解決するために、第1発明のプラスチック表面の改質方法は、
気体状酸化剤の雰囲気中で波長172～126nmの真空紫外光をプラスチック表面に照射することにより、前記プラスチック表面の接着性を改良することを特徴とする。

10

【0013】

(第1発明の作用)

前記構成要件を備えた第1発明のプラスチック表面の改質方法は、気体状酸化剤の雰囲気中で波長172～126nmの真空紫外光をプラスチック表面に照射することにより、前記プラスチック表面の接着性を改良するので、簡便な方法でプラスチック表面の接着性を向上させることができる。

【0014】

(第1発明の形態1)

第1発明の形態1のプラスチック表面の改質方法は、前記第1発明において、前記プラスチック表面に化学エッチング処理を行わずに前記真空紫外光を照射することを特徴とする。

20

(第1発明の形態1の作用)

前記構成要件を備えた第1発明の形態1のプラスチック表面の改質方法では、前記プラスチック表面に化学エッチング処理を行わずに前記真空紫外光が照射される。したがって、第1発明の形態1のプラスチック表面の改質方法は、エッチング処理を行わないので、プラスチック内部の変質を起こさず、プラスチックの本質的特性(耐熱性、絶縁性、電気的特性等)を劣化させることなく、接着性を向上させることができる。

【0015】

(第1発明の形態2)

第1発明の形態2のプラスチック表面の改質方法は、前記第1発明または第1発明の形態1のプラスチック表面において、

水蒸気を含む前記気体状酸化剤の雰囲気中で、前記プラスチック表面に真空紫外光を照射することを特徴とする。

30

(第1発明の形態2の作用)

前記構成要件を備えた第1発明の形態2のプラスチック表面の改質方法では、水蒸気を含む前記気体状酸化剤の雰囲気中で、前記プラスチック表面に真空紫外光を照射する。したがって、無害で安価な水蒸気によりプラスチック表面の改質を行うことができる。

【0016】

(第1発明の形態3)

第1発明の形態3のプラスチック表面の改質方法は、前記第1発明および第1発明の形態1、2のいずれかのプラスチック表面の改質方法において、

前記プラスチックがジフェニルテトラカルボン酸とP-フェニレンジアミンとからなるポリイミド化合物であることを特徴とする。

40

(第1発明の形態3の作用)

したがって、前記プラスチックとして、ジフェニルテトラカルボン酸とP-フェニレンジアミンとからなるポリイミド化合物を使用できる。

【0017】

(第1発明の形態4)

50

第 1 発明の形態 4 のプラスチック表面の改質方法は、前記第 1 発明および第 1 発明の形態 1 ~ 3 のいずれかのプラスチック表面の改質方法において、

前記プラスチックがポリイミドフィルムであることを特徴とする。

(第 1 発明の形態 4 の作用)

したがって、薄く可撓性のあるフィルム状のプラスチックの表面を改質することができる。この結果、フレキシブルプリント基盤を容易に作成することもできる。

【0018】

(第 2 発明)

前記技術的課題を解決するために、第 2 発明のプラスチック表面のメッキ方法は、

前記第 1 発明および第 1 発明の形態 1 ~ 4 のいずれかのプラスチック表面の改質方法により前記プラスチック表面を改質してから、前記プラスチック表面に金属メッキ膜を形成することを特徴とする。

10

(第 2 発明の作用)

前記構成要件を備えた第 2 発明のプラスチック表面のメッキ方法では、前記第 1 発明および第 1 発明の形態 1 ~ 4 のいずれかのプラスチック表面の改質方法により前記プラスチック表面を改質してから、前記プラスチック表面に金属メッキ膜を形成する。したがって、接着性が高まったプラスチック表面に金属メッキ膜が形成されるので、接着性が高く、はがれにくい金属メッキ膜を形成することができる。

【0019】

(第 2 発明の形態 1)

20

第 2 発明の形態 1 のプラスチック表面のメッキ方法は、前記第 2 発明において、

前記改質されたプラスチック表面に、触媒を付与した状態で無電解メッキにより金属を析出させることにより、金属メッキ膜を形成することを特徴とする。

(第 2 発明の形態 1 の作用)

前記構成要件を備えた第 2 発明の形態 1 のプラスチック表面のメッキ方法では、改質されたプラスチック表面に、触媒を付与した状態で無電解メッキにより金属を析出させることにより、金属メッキ膜を形成することができる。

【0020】

(第 3 発明)

第 3 発明のプラスチックは、前記第 1 発明および第 1 発明の形態 1 ~ 4 のいずれかのプラスチック表面の改質方法により改質されたプラスチック表面を有することを特徴とする。

30

(第 3 発明の作用)

前記構成要件を備えた第 3 発明のプラスチックでは、前記第 1 発明および第 1 発明の形態 1 ~ 4 のいずれかのプラスチック表面の改質方法によりプラスチック表面が改質されているので、プラスチック表面の接着性が高い。

【0021】

(第 4 発明)

前記技術的課題を解決するために、第 4 発明のプラスチックは、前記第 2 発明または第 2 発明の形態 1 のメッキ方法によりメッキ膜が形成されたことを特徴とする。

40

(第 4 発明の作用)

前記構成要件を備えた第 4 発明のプラスチックでは、前記第 2 発明または第 2 発明の形態 1 のメッキ方法によりメッキ膜が形成されるので、プラスチック表面にはがれにくいメッキ膜を形成できる。

【0022】

(第 4 発明の形態 1)

第 4 発明の形態 1 のプラスチックは、前記第 4 発明のプラスチックにおいて、

ポリイミド系プラスチックの表面に銅メッキ膜が形成されたことを特徴とする。

(第 4 発明の形態 1 の作用)

前記構成要件を備えた第 4 発明の形態 1 のプラスチックでは、ポリイミド系プラスチック

50

クの表面に銅メッキ膜が形成される。したがって、接着性が高く、はがれにくい銅メッキ膜が形成されたプラスチックを作製できる。

【0023】

(第5発明)

前記技術的課題を解決するために第5発明のプラスチック表面改質装置は、
プラスチックを支持するプラスチック支持部材と、
前記プラスチック支持部材に支持された前記プラスチックの表面に気体状酸化剤を供給する気体状酸化剤供給装置と、
前記プラスチック支持部材に支持されたプラスチック表面に波長172～126nmの真空紫外光を照射する真空紫外光照射装置と、
を備えたことを特徴とする。

10

【0024】

(第5発明の作用)

前記構成要件を備えた第5発明のプラスチック表面改質装置では、気体状酸化剤供給装置は、前記プラスチック支持部材に支持された前記プラスチックの表面に気体状酸化剤を供給する。また、真空紫外光照射装置は、前記プラスチック支持部材に支持されたプラスチック表面に波長172～126nmの真空紫外光を照射する。

したがって、第5発明のプラスチック表面改質装置は、簡便な方法でプラスチック表面の接着性を向上させることができる。また、第5発明のプラスチック表面改質装置は、プラスチック内部の変質を起こさず、プラスチックの本質的特性(耐熱性、絶縁性、電気的特性等)を劣化させることなく、接着性を向上させることができる。

20

【0025】

(第5発明の形態1)

第5発明の形態1のプラスチック表面改質装置は、第5発明において、
内部が真空に排気される真空チャンバ内に配置された前記プラスチック支持部材、
を備えたことを特徴とする。

(第5発明の形態1の作用)

前記構成要件を備えた第5発明の形態1のプラスチック表面改質装置では、前記プラスチック支持部材は、内部が真空に排気される真空チャンバ内に配置されているので、排気後、気体状酸化剤供給装置により気体状酸化剤を供給できる。

30

【発明の効果】

【0026】

前述の本発明は、簡便な方法でプラスチック表面の接着性を向上させることができる。
また、本発明は、プラスチック内部の変質を起こさずに、接着性を向上させることができる。

さらに、接着性が高く、はがれにくい金属被膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

40

(実施の形態1)

(プラスチック表面改質装置の説明)

図1は本発明のプラスチック表面改質装置の実施の形態1の説明図である。

図1に示す実施の形態1のプラスチック表面改質装置Uは、試料Sが収容される試料収容室Aを有する。前記試料収容室Aには、内部の空気を真空排気する真空排気装置F1と、内部に気体状の酸化剤を供給する酸化剤供給装置F2とが接続されている。

試料収容室Aの内部にはホルダ支持部材1が配置されており、ホルダ支持部材1の上面には試料ホルダ(プラスチック支持部材)Hが着脱可能に支持される。試料ホルダHの上部には試料(プラスチック)Sが着脱可能に支持されている。

試料収容室Aの外壁には図示しない開口が形成されており、前記開口を外部連通状態と

50

することにより、前記試料収容室 A 内と外部との間で試料ホルダ H および試料 S の交換作業を行うことができる。

【0028】

前記試料収容室 A の上壁には円形の上壁開口 A 2 が形成されている。前記上壁開口 A 2 の上側には、内部に真空紫外光透過部材 7 を支持する連結部材 8 が支持されている。

前記連結部材 8 の上面には、前記試料ホルダ H に保持された試料 S 表面に真空紫外光を照射するための真空紫外光ランプ（真空紫外光源、真空紫外光照射装置）11 が支持されている。真空紫外光ランプ 11 は、円筒壁 12 と、円筒壁 12 の上部に支持された円形の放電電極 13 と、前記放電電極 13 および円筒壁 12 の上面に支持されたドーナツ状のカバープレート 14 と、前記カバープレート 14 を貫通する絶縁性の電極保持部材 15 とを有している。 10

前記円筒壁 12 には、エキシマガス供給装置 F 3 により供給されるエキシマガス（真空紫外光発生用ガス）をランプ室 G に流入させるためのガス流入路 12 a と、前記ランプ室 G に流入したエキシマガスを外部に流出させるためのガス流出路 12 b とが形成されている。

【0029】

前記放電電極 13 は、円板状誘電体 13 a と、前記円板状誘電体 13 a の内部に埋設された円形電極 13 b と、前記円板状誘電体 13 a の下面に固定された網目状電極 13 c とを有している。網目状電極 13 c は前記円板状誘電体 13 a で薄く覆われた金属電極および覆われていない金属電極等を用いることができる。網目状電極 13 c は円板状誘電体 13 a の表面に密着または数 mm の間隔をあけて配置することができる。 20

前記電極保持部材 15 の内部には棒状の給電用電極部材 16 が埋設されている。前記円形電極 13 b には給電装置 E から給電用電極部材 16 を介して高電圧が印加されている。前記放電電極 13 の下方にはランプ室 G が形成されている。

なお、前記放電電極 13 の構成は前記構成に限定されず、例えば、誘電体内部に複数の棒状電極を並行に配置して、隣接する棒状電極に互いに異なる極性の電圧を印加して放電させる構成の電極等の、従来公知の真空紫外光用の電極の構成を使用可能である。

前記ランプ室 G にエキシマガスを流しながら、前記放電電極 13 を放電させると、網目状電極 13 c 部分に放電が生じる。前記放電電極 13 の放電時にランプ室 G 内のエキシマガス（真空紫外光発生用ガス）は真空紫外光を発生する。この真空紫外光は、真空紫外光透過部材 7 を透過して試料収容室 A に配置された試料 S に照射される。 30

なお、実施例 1 では、図 1 に示す構成の真空紫外光を照射するプラスチック表面改質装置 U を使用したが、このような構成に限定されず、市販の種々の真空紫外光ランプを使用することも可能である。

【0030】

前記試料 S は、表面が改質されるプラスチックとして、ジフェニルテトラカルボン酸と P - フェニレンジアミンとからなるポリイミド樹脂を使用できる。なお、前記構成のポリイミド樹脂に限定されず、従来公知のポリイミド樹脂あるいはポリイミド樹脂以外のプラスチックを使用可能であるが、テトラカルボン酸とジアミンとの組み合わせからなるポリイミド樹脂を主成分とするのが好ましい。これに属するものとしては、例えば、ピロメリット酸と P, P - ジアミノ - ジフェニルエーテルとからなるポリイミドフィルム（例えば、東レデュポン株式会社製の「カプトン（登録商標）」や鐘淵化学株式会社製の「アカピル」）や、ジフェニルテトラカルボン酸と P - フェニレンジアミンとの組み合わせからなるポリイミド樹脂（例えば、宇部興産株式会社製の「ユープレックス（登録商標）S」）、および、ジフェニルテトラカルボン酸と 4, 4 - ジアミノ - ジフェニルエーテルとの組み合わせからなるポリイミド樹脂（例えば、宇部興産株式会社製の「ユープレックス（登録商標）R」）が挙げられる。 40

また、前記試料 S は、フィルム状のポリイミドフィルムを使用することが好ましいが、形状、形態は任意のものを使用可能である。

【0031】

前記酸化剤供給装置 F 2 から供給される気体状酸化剤としては、酸素、オゾン、過酸化水素、水（水蒸気）が挙げられるが、特に、水蒸気を好適に使用可能である。前記水蒸気は、0.1 ~ 1 Pa 程度の気圧で使用することが好ましく、特に、真空排気装置 F 1 により 0.1 ~ 0.01 Pa 程度に真空排気した後に、酸化剤供給装置 F 2 により 0.5 Pa 程度の水蒸気を試料収容室 A に供給することが好ましい。なお、他にも、これらを含んだガス（例えば、大気）を使用することができる。

前記酸化剤は真空紫外光源 1 1 により照射される真空紫外線により活性化されて、酸素ラジカルや OH ラジカルを生成する。また、ポリイミド自身も真空紫外線により一部分解されて表面形状に粗面に変えつつ、前記ラジカルと化学反応を起こす。この化学反応は、特に水蒸気存在下で顕著に起こり、この現象がメッキの接着特性の向上に参与していると考えられる。

10

【0032】

なお、この光化学反応はポリイミドフィルムの極く表面でのみ起こるため、ポリイミドの本質的特性（耐熱性、絶縁性、電気的特性等）を劣化させることなく、その表面を改質することができる。

また、一般にポリイミド樹脂は撥水性が強いため、従来は苛性ソーダ水溶液のような濡れ性を付与する性質の薬品での前処理が行われたが、前記真空紫外線の照射により濡れ性は飛躍的に向上するので、省略することができる。

さらに、これらの光化学反応は常温 ~ 200 程度で行うことができる。高温であるほど反応は早く進むが、常温で行う場合は、特別な設備が不要になるため、コスト低減による経済的効果は大きい。

20

【0033】

前記真空紫外光源 1 1 により照射する真空紫外光としては、高エネルギーのものが好ましい。市販の各種の真空紫外光源を使用することができるが、前記光化学反応は、230 nm 程度の波長から効果が現れ始め、特に、180 nm ~ 120 nm の波長域がよく、さらには、172 nm ~ 126 nm の波長域では顕著な効果が得られた。したがって、前記真空紫外光源 1 1 としては、具体的に、KrClエキシマランプ（波長 222 nm）、ArFエキシマランプ（波長 193 nm）、Xeエキシマランプ（波長 172 nm）、Krエキシマランプ（波長 146 nm）、Arエキシマランプ（波長 126 nm）等を使用することができる。しかし、前記真空紫外光源はこれらに限定されず、必要に応じて、波長が 120 nm ~ 180 nm 程度の波長域の真空紫外線を照射する真空紫外光源を使用することが可能である。

30

なお、高エネルギーを持っている真空紫外線を照射する場合においては、過剰な照射を行った場合には、ポリイミドそのものの分解が進んでしまうことに注意が必要となる。使用する真空紫外光源にもよるが、例えば、Arエキシマランプを使用した場合、水蒸気存在下で 10 ~ 20 分の照射が好ましい。

【0034】

前記酸化剤の存在下、真空紫外線が照射された試料 S（ポリイミドフィルム）の表面は、濡れ性が向上するとともに、無数の凹凸が形成された状態になる。

このような処理を施した試料 S としてのポリイミドフィルムは、例えば、その樹脂表面に無電解で各種金属メッキを施して用いる事ができる。たとえば、従来より特別な前処理なしでもポリイミドに比較的良く接着する無電解ニッケルメッキなどは、密着性、均一性が増し、またこれまで、特別で複雑な前処理なしには实用強度のメッキが困難であった無電解銅メッキは、实用強度で接着させて用いる事ができる。また無電解ニッケルメッキが均一に形成される事を利用して、さらにその上に通常の電解銅メッキなどの各種電解メッキを施すことも可能になる。十分な接着強度を有するためフレキシブルプリント基板などへの応用が可能となる。

40

【0035】

図 2 は本発明の実施例における真空紫外線の照射時間と水接触角の関係を示すグラフである。

50

図3は本発明の実施例における真空紫外線照射後の試料表面の説明図であり、真空紫外光を未照射の状態と照射後の状態の説明図である。

図4は本発明の実施例におけるメッキ後の試料の外観の説明図である。

(実施例1)

実施例1では、試料Sとして、宇部興産株式会社製のポリイミドフィルムである「ユーピレックス(登録商標)S」の試料S(試験片)2cm×2cm(厚さ40μm)、室温で0.5Paの水蒸気存在下のもと、波長126nmのArエキシマランプ(真空紫外光源)を用いて約2mW/cm²の照度で、0分、1分、3分、5分、10分、20分、60分間真空紫外光を照射した。この処理のみで、もともと疎水性(水滴接触角70°~80°)であったポリイミドの表面の濡れ性が、図2に示すように(60分のデータは図示省略)、飛躍的に向上した(水滴接触角約25°)。また原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)で、10分照射した状態の試料S表面を観察すると、図3に示すように、微細な凹凸が観察されるようになった。

10

【0036】

続いて、この試料Sに通常は無電解金属メッキの処理に従い、Pd(パラジウム)触媒を付与し(奥野製薬株式会社製PFPCONディン、PFPCATリストおよびPFPCURISTAを使用)、無電解Niメッキ(奥野製薬株式会社製PFPCHEMニッケルを使用)を約400nm行い顕微鏡で観察した。照射時間0分(未照射)のものは、通常行われるエッチングによる粗面化処理を行っていないので、試料S周辺部に一部メッキがつかない部分が見られるが、真空紫外光を照射したものでは、図4下欄に示すように全面にメッキが析出した。

20

【0037】

(比較例1)

実施例1では、実施例1の試験片(試料)と同じ試験片を、水蒸気の存在しない真空中で実施例1と同様に1分、3分、5分、10分、15分、20分、60分間真空紫外光を照射した。続けて、この試験片に実施例1と同条件で無電解Niメッキの処理を行ったところ、図4に示すように、1分から10分にかけては周辺部に付着が不十分な部分を確認されたが、メッキは析出した。また、実施例2では、1分から10分にかけては照射時間が長くなるにつれてメッキの析出量が減り、15分では部分的にしか析出せず、照射時間が20分以上になると全く析出しなくなった。

30

【0038】

(実施例2)

実施例2では、実施例1の試料Sと同じ試験片を、実施例1と同一条件で0分、1分、5分、10分、20分、30分間真空紫外光を照射した。続いてこの試験片に通常は無電解銅メッキの処理に従い表面調整(奥野製薬株式会社製ATSプリコンディンPIW-1を使用)、脱脂・コンディショナ(奥野製薬株式会社製ATSコンデクリンCIW-2を使用)、Pd触媒を付与(奥野製薬株式会社製OPC-SALM, OPC-80キャタリスト、OPC-555アクセレーターMを使用)し、無電解Cuメッキ(奥野製薬株式会社製ATSアドカップーIWを使用)を約0.4μm行った。この結果、従来析出すら困難であった銅メッキがすべての試験片にほぼ全面に析出するようになった。ただし0分(無処理)のものは顕微鏡でまだらな析出が確認できた。前記得られたメッキ層について、JIS K5600-5-6に準じ、クロスカット法で評価した結果を表1に示す。照射時間10分と20分のものについて分類0~1の良好な付着性が得られ、5分、30分のものは分類3~4、0分や1分は分類5となった。

40

【0039】

【表 1】

	材料名	0分	1分	5分	10分	20分	30分	60分
実施例 2	ユーピレックス	分類 5 水蒸気 + VUV VUVのみ	分類 5	分類 3~4	分類 0~1	分類 0~1	分類 3~4	—
比較例 2			分類 5	分類 5	分類 5	分類 5	分類 5	—
実施例 3	カプトンH	— 水蒸気 + VUV VUVのみ	—	分類 2	分類 0	分類 0~1	—	分類 0~1
比較例 3			—	分類 3	分類 3	分類 3	—	分類 5

10

20

30

40

(比較例 2)

比較例 2 では、実施例 1 の試験片と同じ試験片を、実施例 1 と水蒸気 (気体状酸化剤) を存在させない以外は同一条件で 1 分、5 分、10 分、20 分、30 分間真空紫外光を照射した。続いて、この試験片に実施例 2 と同じく無電解銅メッキを約 0.4 μm 行った。この結果、全てのサンプルにほぼ全面に析出した。しかし、これらに対して、JIS K 5600-5-6 に準じ、クロスカット法で評価した結果、全ての膜がほぼ完全に剥離してしまっ

(実施例 3)

実施例 3 は、試料 S として東レデュポン株式会社製の「カプトン (登録商標) H」を使用し、試験片は実施例 1 と同様のサイズのものを使用し、実験環境は実施例 1 と同じ条件で 5 分、10 分、20 分、60 分真空紫外光を照射した。この結果、表 1 に示すように、10 分のもの分類 0 という非常に良好な付着性が得られ、20 分、60 分のものも分類 0 ~ 1 という良好な付着性が得られた。また、5 分のものは分類 2 という比較的良好的な付着性が得られた。

(比較例 3)

比較例 3 では、真空環境下で真空紫外光の照射を行ったこと以外は、実施例 3 と同様の条件で実験を行った。この結果、表 1 に示すように、5 分、10 分、20 分で分類 3 という若干の付着性の改善が見られ、60 分では分類 5 という結果となった。

【0041】

したがって、前記各実施例および比較例の結果から、本発明の実施の形態 1 のプラスチック表面改質装置では、ポリイミド表面の接着性が向上するので、ポリイミド表面に直接接着性の高く均一な金属膜 (メッキ) を形成することができる。この結果、フレキシブル基盤等を容易に作成することができ、小型電子部品の信頼性を向上させることができる。また、水蒸気という無害且つ安価な気体状酸化剤を使用した場合に、プラスチック表面の接着性を著しく向上させることができるとともに、従来のような特殊な化学薬品が必要ないため、安全且つ環境にやさしいという効果もある。さらに、実施の形態 1 のプラスチック表面改質装置 U では、従来使用されていた紫外光よりもエネルギーの強い真空紫外光を照射しているので、従来技術のような高出力のレーザを照射する装置が必要なく、真空紫外光を照射するランプを使用できるので、装置の構成も簡便となりコストも低減できる。

【0042】

なお、前記実験結果 (実施例および比較例) では、Ar エキシマランプ (波長 126 nm) の実験結果を記載したが、本発明者の実験の結果、Xe エキシマランプ (波長 172 nm) や Kr エキシマランプ (波長 146 nm) を使用した場合には、Ar エキシマランプ使用時に比べ接着性改善効果が小さかったものの、従来に比べ接着性改善効果が見られた。

また、前記実施の形態 1 では、表面改質のための化学エッチング処理を行わなかったが、必要に応じて、真空紫外光の照射の前後に化学エッチングを行うことも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明は、電子産業で多用されるフレキシブルプリント基板の作製や、耐熱性の高いプラスチック光学部品 (高輝度ランプの軽量反射板) 等の作製にも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】図 1 は本発明のプラスチック表面改質装置の実施の形態 1 の説明図である。

【図 2】図 2 は本発明の実施例における真空紫外線の照射時間と水接触角の関係を示すグラフである。

【図 3】図 3 は本発明の実施例における真空紫外線照射後の試料表面の説明図である。

【図 4】図 4 は本発明の実施例におけるメッキ後の試料の外観の説明図である。

【符号の説明】

【0045】

10

20

30

40

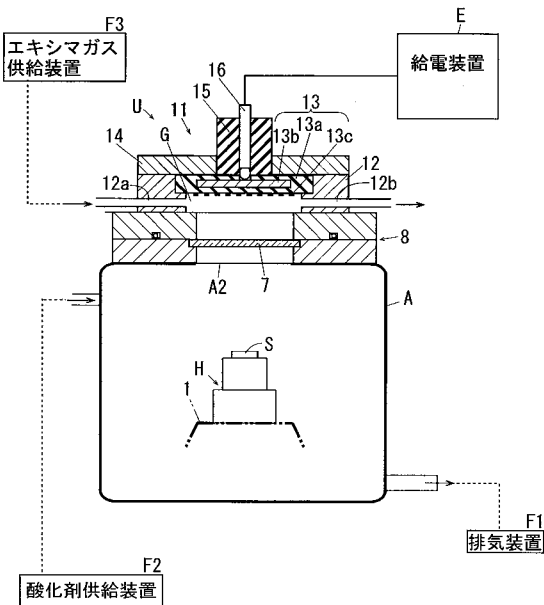
50

- 1 ... ホルダ支持部材、
- 7 ... 真空紫外光透過部材、
- 8 ... 連結部材、
- 1 1 ... 真空紫外光源、
- 1 2 ... 円筒壁、
- 1 2 a ... ガス流入路、
- 1 2 b ... ガス流出路、
- 1 3 ... 放電電極、
- 1 3 a ... 円板状誘電体、
- 1 3 b ... 円形電極、
- 1 3 c ... 網目状電極、
- 1 4 ... カバープレート、
- 1 5 ... 電極保持部材、
- 1 6 ... 給電用電極部材、
- A ... 試料収容室、
- A 2 ... 上壁開口、
- E ... 給電装置、
- F 1 ... 真空排気装置、
- F 2 ... 酸化剤供給装置、
- F 3 ... エキシマガス供給装置、
- G ... ランプ室、
- H ... 試料ホルダ、
- S ... 試料、
- U ... プラスチック表面改質装置。

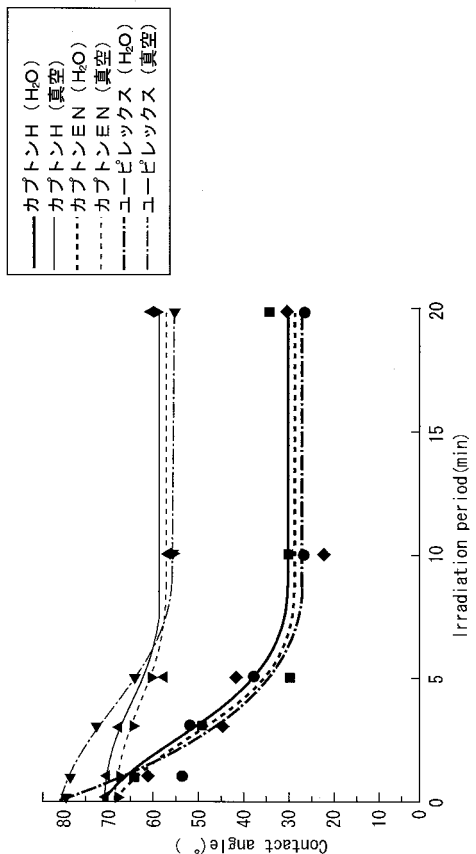
10

20

【 図 1 】

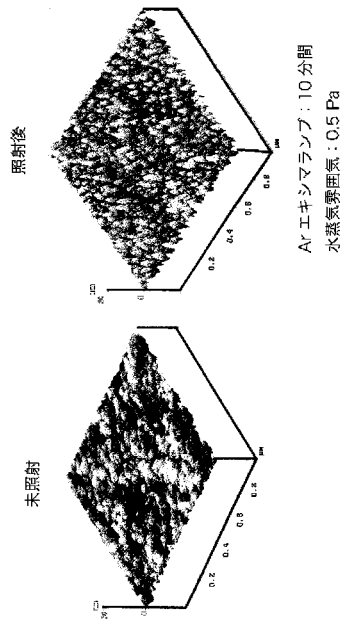


【 図 2 】



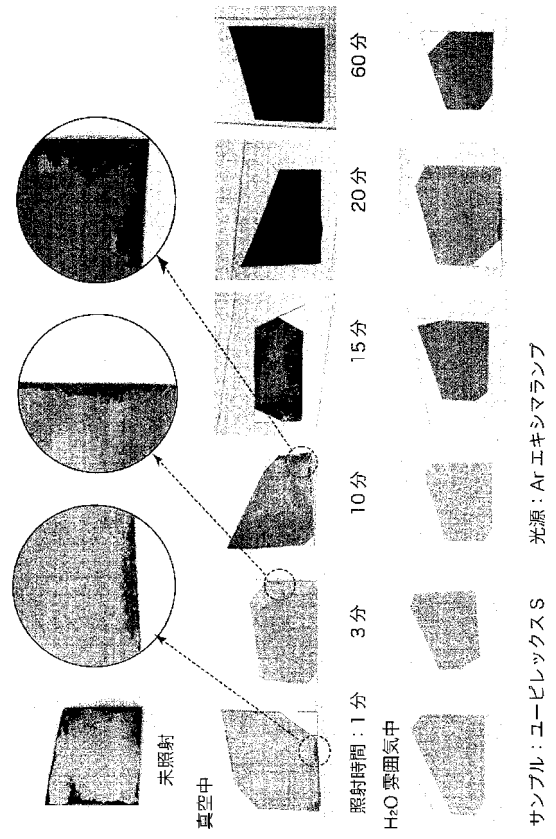
Ar2* ランプ照射時間変化による水接触角の変化

【 図 3 】



原子間力顕微鏡により観察したポリイミドの表面状態

【 図 4 】



サンプル：ユーピレックスS