

# SD（金属ナトリウム分散体）を用いた PTFE の表面改質技術

## Surface modification of Polytetrafluoroethylene (PTFE) with sodium dispersion



片山裕美子\*  
Yumiko Katayama



村上吉明\*  
Yoshiaki Murakami



坪内 源\*  
Gen Tsubouchi

金属ナトリウム分散体（SD）は微粒化した金属ナトリウムを油中に分散させたスラリー状の流体であり、これまで当社ではポリ塩化ビフェニル（PCBs）を処理するための薬剤として用いてきた。SD を PTFE の表面改質に用いると有機化合物の中で最も強い結合である C-F 結合を親水化することが可能である。この性質を利用し、化学的に安定で加工に制約のあるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の表面改質への適用を検討した。この方法は従来の方法に比べて改質後の表面状態を平滑に保つことができるうえ、作業者の健康保持の観点からも優れている。さらには表面改質後の PTFE に銅めっきを付けることで高速通信分野において注目されている PTFE 基板を製造することができるを見出した。

Sodium dispersion (SD), a slurry-like fluid in which particulate metallic sodium is dispersed in oil, is often used as a chemical for treating polychlorinated biphenyls (PCBs). The use of SD makes it possible to hydrophilize the C-F bond, which is the strongest bond among organic compounds. Taking advantage of this property, we investigated the application of polytetrafluoroethylene (PTFE), which is chemically stable and restricts processing and surface modification. This method can keep the surface condition smoother than the conventional method and is excellent in terms of maintaining the health of the worker. Furthermore, by attaching copper plating to the surface-modified PTFE, it is possible to manufacture PTFE printed circuit boards, which are gaining attention in the field of high-speed communications.

### Key Words :

金属ナトリウム分散体	Sodium dispersion (SD)
ポリテトラフルオロエチレン	Polytetrafluoroethylene (PTFE)
表面改質	Surface modification
プリント基板	Printed circuit board (PCB)
伝送損失	Transmission loss (TL)

### 【セールスポイント】

- ・ SD を用いると、PTFE の平滑性を維持しながら最表面を親水化可能。
- ・ 表面改質した PTFE に銅めっきを行うことで電気回路を形成できる。
- ・ 誘電特性に優れた PTFE を用いたプリント基板を製造可能。

\*技術開発センター 新技術インキュベーション部

## まえがき

近年のデジタルトランスフォーメーション（DX）社会の広がりにより、情報通信量が急速に増加している<sup>1)</sup>。より多くの情報を短時間で伝達する、すなわち情報通信速度を増加させるには、高周波信号を用いる必要がある<sup>2)</sup>。特に、近年実用化が進みつつある第5世代移動通信システム（5G）やミリ波レーダーにおいては、24 GHz以上の高周波信号が用いられる<sup>3)</sup>。しかし、特に高周波領域においては、基板材料と交流電流との相互作用によって電気信号が減衰してしまう。電気信号が減衰する割合は基板材料の材質や表面粗さによって定まり、より高性能な材料が求められてきた。高性能な基板材料として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）が特に注目されている<sup>4)</sup>。

当社はこれまでに中間貯蔵・環境安全事業株式会社や中国電力株式会社絶縁油リサイクルセンター向けにPCBs処理技術を提供してきた。当社が保有するPCBsの脱塩素化技術（SPプロセス）は、PCBsを金属ナトリウム分散体（Sodium Dispersion：SD）及びプロトン供与体と反応させることで、無害なビフェニル類に変化させる<sup>5)</sup>。

SDは10 μm程度まで微粒化させた金属ナトリウムを油中に分散させたもので、写真1のようなスラリー状の物質である。金属ナトリウムと比較して安全性、反応性、操作性に優れるというメリットを有する<sup>6)</sup>。



写真1 SDの外観

当社はこれまでPCBs処理用途に用いてきたSDの新たな用途検討を通じて、PTFE表面を改質した上でさらに銅めっきを可能とする方法を見出した。以下では当社のPTFEへの表面改質技術について報告する。

## 1. 高周波回路材料について

高速通信においては短時間でより多くの情報伝達が求められるが、情報量を増加させるためには信号の周波数を高める必要がある。しかし、周波数を高めると信号は減衰しやすくなる。信号の減衰は基板材料である絶縁体と導体の双方によって引き起こされる。

### 1.1 信号減衰のメカニズム<sup>4)</sup>

一般的な電気回路は銅張積層板から製造される。銅張積層板は絶縁体で作られる基板材料の両面に電解銅箔を熱圧着することにより製造されている<sup>7)</sup>。基板材料と電解銅箔との密着性を高めるため、銅箔の表面は小さな凹凸を持っている<sup>8)</sup>。回路上における電気信号は以下の2つの要素によって減衰する。

#### (1) 絶縁体による損失

電気信号の減衰のうち、誘電損失の寄与は以下の式によって与えられる。

$$(\text{減衰}) \propto (\text{周波数}) \times (\text{誘電正接}) \times (\text{比誘電率})^{1/2}$$

つまり、高周波信号を遠方まで伝達するには、比誘電率や誘電正接の小さな素材が求められる。図1に主要な基板材料の比誘電率と誘電正接を示す。フッ素樹脂は比誘電率と誘電正接が小さいため、近年高周波基板材料として注目されている。中でもPTFEは比誘電率、誘電正接などの物性値が固体としては最も小さい値を示す<sup>4)</sup>。

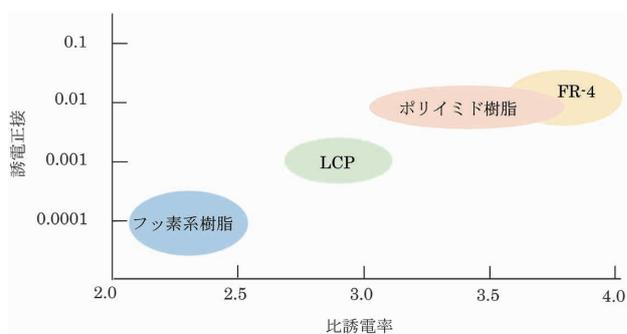


図1 プリント基板材料の誘電特性<sup>9)</sup>

#### (2) 導体による損失

導線に交流電流を流すと、導線表面付近の電流密度が増加する。これは表皮効果と呼ばれ、周波数が高くなるほど顕著になる。例えば、銅線に異なる周波数の電流を流すと、図2に示す通り周波数の増加に従って表皮厚みが低下する<sup>10)</sup>。電流は表皮厚みの領域に集中して流れるため、銅線のうち導体領域として利用できる範囲が狭くなり電気抵抗の増加につながる。また、導体表面に小さな凹凸があると特に高周波において信号が減衰してしまうことが明らかになっている（散乱損失<sup>11)</sup>）。

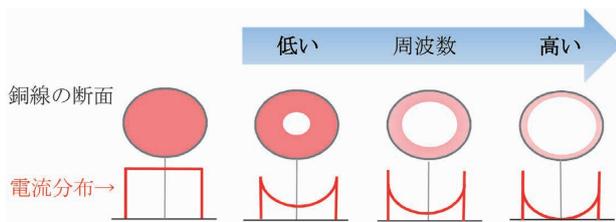


図2 表皮効果

上記の通り、高周波信号は非常に減衰しやすいため、比誘電率、誘電正接が小さな材料であることに加え平滑な導体表面を持つことが求められている。

## 1.2 PTFE 製銅張積層板の製造方法

既存の PTFE 製銅張積層板の製造方法を以下に示す。PTFE ディスパーションの中にガラスクロスを通した後、焼成乾燥炉で焼き付けを行うことで PTFE が含浸したガラスクロスを製造する<sup>12)</sup>。さらに PTFE 含浸ガラスクロスに電解銅箔を熱圧着することにより、PTFE 製の銅張積層板が製造されている。銅張積層板の母材はガラスクロスを含む複合材料であるため、比誘電率や誘電正接は PTFE 以外の素材に大きく影響を受ける。更に接着性が乏しい PTFE に電解銅箔を熱圧着によって接合させるため、散乱損失による減衰も大きくなる。そのため、PTFE 製銅張積層板は優れた物性値を有するものの、高周波特性の観点ではその特性を十分には活かしきれていない。

## 2. PTFE 表面改質技術

当社は SD の新規用途開拓に向けた実験中に、SD が PTFE を速やかに変色させる条件を偶然発見した。変色した PTFE は表面がザラザラしており、水への濡れ性も向上していたことからメカニズムを検討した結果、当社の表面改質により PTFE 表面の官能基を高い自由度で変換できることが明らかになった(以下、SD 法)。

### 2.1 PTFE の化学構造

元々 PTFE は図3に示すように C-C の単結合でつながった炭素原子にそれぞれ2つのフッ素原子が結合した構造を繰り返すポリマーである。

### 2.2 既存の PTFE 表面改質技術との比較

PTFE 表面改質技術には主に (1) 金属ナトリウムを用いる方法、及び (2) プラズマを用いる方法、の2種類が知られている。

#### 2.2.1 金属ナトリウムを用いる方法

金属ナトリウムを用いる PTFE 表面改質技術には、液体アンモニア中に金属ナトリウムを溶解させる方法(アンモニア法)およびナフタレンを溶解させたエーテル溶媒中に金属ナトリウムを溶解させる方法

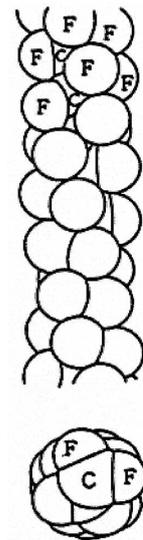


図3 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)<sup>13)</sup>

(ナフタレン法)が存在する。金属ナトリウムが溶解すると溶液が変色する。変色した溶液に PTFE を浸漬させると、PTFE 表面のフッ素原子をフッ化ナトリウムとして取り除くことができる。金属ナトリウムを用いて表面改質された PTFE は改質した面に粘着剤などを塗布することによって“貼れる PTFE”として PTFE の摺動性や電気絶縁性などが求められる用途に用いられている。

#### (1) アンモニア法

液体アンモニア中に金属ナトリウムを溶解させると青紫色に変色する。液体アンモニア中では電子を放出したナトリウムイオンと放出された電子とがそれぞれアンモニアに取り囲まれて安定化される。この溶液の中に PTFE を浸漬するとフッ素が除去され、Na-C 結合が生成する。さらに液体アンモニアがプロトンを放出することにより PTFE 表面はプロトン化され、アンモニアはナトリウムアミドに変化する。



PTFE 表面のナトリウムがプロトンに置き換わると PTFE 表面の炭素原子は電氣的に中和される。すると電子はより深い場所にも入り込むことが可能になり、更に深い場所のフッ素原子も除去されていく。フッ素原子はより原子サイズの小さなプロトンに置換されるため、PTFE 表面は写真2に示すような多孔質状になる。

ただし、アンモニアは沸点が $-33^\circ\text{C}$ と非常に低く、利用には冷凍装置が必要である。更に悪臭物質であることに加え、高圧ガス、劇物にも該当する。そのため、利用に際してのハード面、ソフト面のハードルが高い。また、アンモニア法で処理した PTFE には銅めっきを密着させることが困難である。

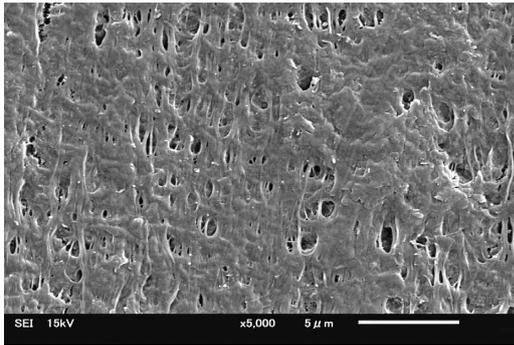


写真2 アンモニア法で表面改質した PTFE の SEM 画像 (5 000倍)

## (2) ナフタレン法

ナトリウムはナフタレン (Nap) と反応してナトリウムナフタレニド (NaNap) を形成する<sup>14)</sup>。



ナトリウムナフタレニドは、ナトリウムから電子を PTFE に渡すことにより PTFE からフッ素原子を引き抜いていく。ナフタレン法で表面改質した PTFE を顕微鏡で観察すると、アンモニア法と同様に表面に凹凸が観察される。ナトリウムナフタレニドを用いた PTFE の表面改質剤はいくつか商品化されているが、ナトリウムナフタレニドにより改質した PTFE への銅めっきの密着強度は低い。さらに、アンモニア法と同様に表面が荒れた状態になる。

### 2.2.2 プラズマを用いる方法

酸素やアルゴンなどに高周波電圧を印可してプラズマ化し PTFE 表面のフッ素原子を除去する方法である。プラズマ処理とグラフト重合(親水膜の形成)の組み合わせ技術<sup>15)</sup>、あるいは熱アシストプラズマ<sup>16)</sup>によって PTFE 表面へのめっきが可能であることが示されている。PTFE 基板のスルーホールにめっきを行うための前処理として実用化されているが、プラズマ処理からめっき処理までを30分以内に行う必要があるなど課題が残っている。

### 2.2.3 SD 法による PTFE 表面改質

SD による PTFE 表面の官能基化については、以下のように考えている。SD 法では1つの炭素原子に対して1つのナトリウム原子が結合した中間体となる。この中間体ではナトリウム原子が正に帯電し、炭素原子が負に帯電している。ここに電子親和性の高い求電子剤と呼ばれる反応剤を加えれば、PTFE を官能基化することができる。例えば求電子剤に水を用いれば、正に帯電している水の水素原子(以下、プロトン)が負に帯電している PTFE 表面の炭素原子に近づき、PTFE 表面上のナトリウム原子がプロトンと置き換わる。

SD 法による PTFE 表面改質では、PTFE 表面のフッ素を選択的に親水化が可能であることを観測している。また、表面改質後の PTFE は写真3に示す通り物理的に粗化されない。表面粗度は改質前と同等以下であり(表1)、従来の金属ナトリウムを用いた方法と比較しても凹凸が少ない。反応条件も常温常圧である上に発がん性物質や劇物等の使用も不要であるというメリットを有する。

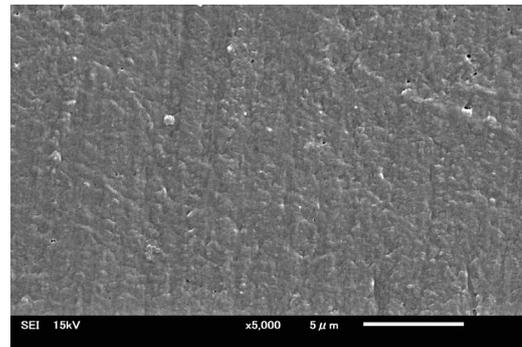


写真3 SD 法で表面改質した PTFE の SEM 画像 (5 000倍)

表1 表面粗度

	ブランク	改質済
Ra (μm)	0.88	0.13

表2に表面改質した PTFE の物性値を示す。SD 法により表面改質した PTFE の比誘電率と誘電正接はブランク状態の PTFE に近い値を示した。

表2 10 GHz における誘電特性

	厚さ (mm)	比誘電率	誘電正接
ブランク	0.1	1.93	0.00020
	0.4	1.92	0.00017
	1.0	1.88	0.00014
改質済	0.1	1.98	0.00034
	0.4	1.92	0.00022
	1.0	1.91	0.00016

## 3. 表面改質後の PTFE への銅めっき

SD 法の応用先として、PTFE への銅めっきによる高周波回路分野への応用を検討した。PTFE への直接めっきが可能になれば、誘電損失や導体損失の観点において、従来の PTFE 基板よりも優れた高周波特性を有することが期待される。

### (1) PTFE 平面への銅めっき

表面改質した厚さ0.1 mm の PTFE フィルムに無電解銅めっき並びに電解銅めっきを行った。電解銅めっきの厚みは25 μm とした。銅をめっきした PTFE の外観を写真4に示す。



写真4 銅めっき後の PTFE

密着強度の測定は、JIS C 6471に準拠して実施した。ピール強度は目標値として設定した1 N/mmを満たしており、PTFEのフィルムに直接銅をめっきできるため、PTFEフィルムを母材にしたフレキシブル基板等多くの用途展開が期待できる。ただし、ピール強度の安定性は本技術の実用化において必須であり、引き続き向上させる必要がある。SD法で改質したPTFEフィルムに無電解銅めっきを行い、エッチングによって電磁波シールドのパターンを形成したものを写真5に示す。

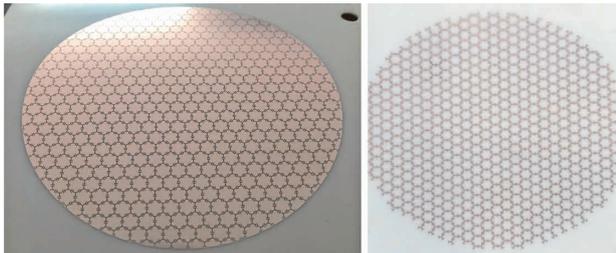


写真5 電磁波シールド回路

## (2) スルーホールへの加工性検討

厚さ1.0 mmのPTFEにφ0.3 mmの孔を開けたものを試料としてSD法による表面改質を行った上で無電解銅めっきと電解銅めっきを行った。めっき厚みは25 μmとした。写真6に電解めっき後のスルーホールの断面を示す。スルーホール断面も綺麗にめっきできており、平面のみならずスルーホールへのめっきも可能である。また、スルーホールにおけるスローイングパワー（均一電着性）、すなわち（スルーホールの銅の厚み）÷（平面部の銅の厚み）は0.8となった。スローイングパワーはプリント基板全体を有効に利用する上で重要なパラメーターであり、SD法によって改質したPTFEから回路を製作すれば、優れたスローイングパワーを有する回路になることが期待できる。

また、SD法を用いると図4示すような方法でプリント基板を製造することが可能になる。すなわち、任意の厚みのPTFEに予めスルーホールに相当する

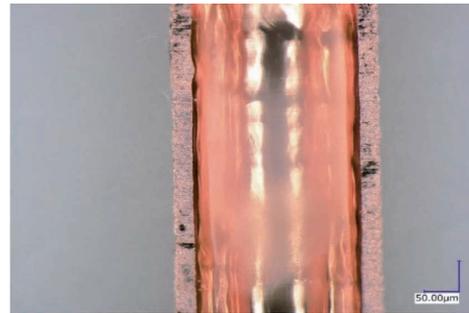


写真6 スルーホール断面

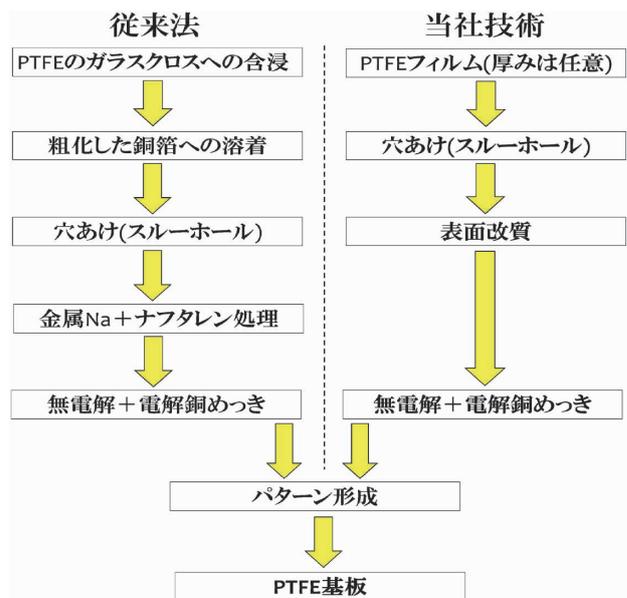


図4 PTFEフィルムからのPTFE基板製造方法のイメージ

穴をあけておいた上で表面改質と銅めっきを行う。すると、スローイングパワーに優れあらかじめ目的の位置にスルーホールを持つ銅張積層板となりうる。この方法はフレキシブル基板製造におけるセミアディティブ法と呼ばれる方法と親和性が非常に高いと考えられる。前述した不要な銅を取り除いていく方法はサブトラクティブ法と呼ばれ、通常のプリント基板製造では最も一般的に用いられている技術である。一方、セミアディティブ法とは、基板上にシード層と呼ばれる薄い銅箔の層を形成しておき、回路として必要な箇所のみ電解めっきを行った後

に不要な銅を取り除く方法である<sup>17)</sup>。セミアディティブ法は除去する金属層が薄く、エッチングに伴う銅線の断面形状に与える影響が小さい。そのため、セミアディティブ法は微細なパターンの形成に用いられる手法である。すなわち、PTFEに電解銅めっきまで行った上で不要な箇所を除去していけばサブトラクティブ法による基板製造となり、無電解銅めっきまで行ったPTFEフィルムを基板材料として用いればセミアディティブ法と同様の方法によって回路形成が可能になる。

## むすび

本技術はまだ開発途上であり、銅めっきのピール強度をはじめ解決すべき課題は多いが、世の中のニーズにもマッチしているうえ、PTFE表面のフッ素樹脂表面のフッ素原子を種々の官能基に置換することが可能な有望な技術である。引続き、実用化に向けて更なる技術開発を行っていく所存である。

## 謝辞

最後に、本研究で多くの助言をいただきました岡山大学大学院自然科学研究科高井和彦特命教授および理化学研究所の浅子壮美上級研究員、並びにご協力いただきました関係者各位に深く感謝の意を表します。

## [参考文献]

- 1) 令和3年 情報通信白書 第1部 第2節
- 2) 令和2年 情報通信白書 第1部 第1節
- 3) 3GPP, 38101-2-h40 (Release17), (2022), p21
- 4) 技術情報協会：高周波対応部材の開発動向と5G, ミリ波レーダーへの応用 (2019), p.87, 214, 241-242
- 5) 川井ら：神鋼パンテック技報, Vol.41 (2), (1998) p90-97
- 6) 村上ら：神鋼環境ソリューション技報, Vol.16, No1 (2019), p2-8
- 7) 石田 薫：工業材料, Vol.69, No5 (2021), p48-52
- 8) 間瀬一夫：サーキットテクノロジー, Vol.8, No.3 (1993), p234-242
- 9) 日系エレクトロニクス 2017年8月号
- 10) 霜田光一：物理教育, Vol.61, No1 (2013), p18-20
- 11) 小栗ら：プリント基板上高速信号伝送における信号損失要因, 第29回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 (2015), 16P1-17, 2015年3月16日
- 12) JFIA 日本フッ素樹脂工業会：フッ素樹脂ハンドブック改訂13版 (2014) p61-62
- 13) 里川孝臣 (編)：ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1991), p34
- 14) Kiryong Ha et al.:J.Adhsion, Adhesion to Sodium Naphthalenide Treated Fluoropolymers Part I-Analytical Methodology Vol.33 (1991), p169-184
- 15) 大久保雅章：日本接着学会誌, Vol.46, No3 (2010), 116-121
- 16) 大久保雄司ら：エレクトロニクス実装学会誌, Vol.19, No.2 (2016), p127-131
- 17) 田嶋和貴：表面技術, Vol.65, No.8, (2014), 357-362