

分子接着剤を用いる
樹脂への銅めっきに関する研究

2010年9月

岩手大学大学院工学研究科
物質工学専攻

阿部 四朗

目 次

第 1 章 序 論

1.1 研究の背景	1
1.2 従来技術概要	1
1.3 従来技術の問題と研究現況	4
1.4 本研究の目的と特徴	8
1.5 本論文の構成	11
引用文献	13

第 2 章 ABS 樹脂へのめっき

2.1 緒 言	15
2.2 実 験 方 法	16
2.2.1 試薬および材料	16
2.2.1.1 ABS 樹脂	16
2.2.1.2 分子接着剤	16
2.2.1.3 触媒液	26
2.2.1.4 無電解めっき液	27

2.2.1.5 コロナ放電装置	27
2.2.2 実験操作	27
2.2.2.1 前処理	27
2.2.2.2 分子接着剤処理	27
2.2.2.3 無電解めっき工程	28
2.2.2.4 後処理	28
2.2.3 測定および分析機器	30
2.2.3.1 表面分析装置	30
2.2.3.2 剥離試験	31
2.3 結果と考察	32
2.3.1 ABS 樹脂の前処理	32
2.3.1.1 接触角測定	32
2.3.1.2 コロナ放電後の XPS 測定	33
2.3.2 ABS 基板と分子接着剤の反応	43
2.3.2.1 浸漬時間と反応量の関係	45
2.3.2.2 熱処理と反応量の関係	46
2.3.2.3 溶液濃度と反応量	50
2.3.3 分子接着剤とパラジウムの結合	53

2.3.3.1 触媒液とその特徴	54
2.3.3.2 TES-チオール基とパラジウムの反応	56
2.3.4 分子接着剤を用いた無電解めっき	61
2.3.4.1 分子接着剤の効果	62
2.3.5 TES 反応量とピール剥離強度	68
2.3.6 チオール基の酸化と剥離強度	71
2.3.7 エッチングレスめっきとの優位性	74
2.3.8 銀めっき、銀触媒めっきへの TES 処理効果	78
2.4 結 言	81
引用文献	82

第3章 各種高分子材料へのめっき

3.1 緒 言	83
3.2 実 験 方 法	84
3.2.1. 試薬および材料	84

3.2.1.1 樹脂	84
3.2.1.2 分子接着剤	85
3.2.1.3 触媒液	85
3.2.1.4 無電解めっき液	86
3.2.1.5 コロナ放電装置	86
3.2.2 実験操作	86
3.2.2.1 前処理	86
3.2.2.2 分子接着剤処理	86
3.2.2.3 無電解めっき工程	87
3.2.2.4 後処理	87
3.2.3 測定および分析機	89
3.2.3.1 表面分析装置	89
3.2.3.2 剥離試験	90
3.3 結果と考察	91
3.3.1 各種高分子材料への分子接着剤処理効果	91
3.3.2 各樹脂材料への無電解めっき性	104
3.3.3 TES 処理方法の検討	107
3.3.4 分子接着剤を用いた選択的めっき	109

3.4 結 言	114
引用文献	115

第4章 各種弾性体材料へのめつき

4.1 緒 言	116
4.2 実 験 方 法	117
4.2.1 試薬および材料	119
4.2.1.1 材料	119
4.2.1.2 分子接着剤	119
4.2.1.3 3VMS・白金触媒	119
4.2.1.4 触媒液	120
4.2.1.5 無電解めつき液	120
4.2.1.6 コロナ放電装置	120
4.2.2 実験操作	120
4.2.2.1 前処理	120
4.2.2.2 分子接着剤処理	120
4.2.2.3 無電解めつき工程	120
4.2.2.4 後処理	121

4.2.3 測定および分析機	122
4.2.3.1 表面分析装置	122
4.2.3.2 剥離試験	123
4.3 結果と考察	124
4.3.1 ゴム基板へのめっき	124
4.3.2 シリコン改質材料基板へのめっき	137
4.4 結 言	144
引用文献	145
 第5章 総 括	
5.1 本研究の総括	146
5.2 本研究成果の展望	148
 本論文に関する著者の発表論文等	 150

謝 辞

第 1 章 序 論

1.1 研究の背景

近年、プラスチック製品が軽量化、無錆性、生産性の高さ、デザインの自由度などの優れた特性を活かし、自動車部品や家電製品をはじめとして、あらゆる分野で使用されてきた。しかし、金属に比べると耐熱性、耐傷性、耐候性などに劣る課題を有している。これらの欠点を補うため、プラスチック表面を装飾する技術としてめっき(表面の金属化技術)が開発された。最初の実用化は、1962年にアメリカにおいて、自動車の部品としてABS樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂)にめっきしたものである。日本ではアメリカの情報が伝わり、めっき技術が確立されたが、量産化されたのは1964年以降である¹⁾。金属の代替材料として自動車、住宅建築、水洗製品、家電製品、電磁波シールドなどの外装分野では広く採用されてきた。基材としてはABS樹脂が主力であったが、強度、耐熱性を要求される分野では、ナイロン、カーボネートなどのエンジニアリングプラスチックにも応用されている。しかし、これらのプラスチックにはめっきがしにくいため、素材面および製膜プロセス面の両面から技術改良が重ねられているのが現状である。

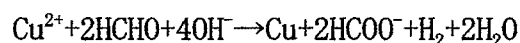
樹脂めっきは現在、密着強度を高めるために、発がん性の六価クロム酸/硫酸系混合水溶液をエッチング液²⁻⁴⁾として用いている。樹脂表面のエッチングは樹脂と金属めっき箔の密着強度を得るために不可欠な操作であり、深刻な環境汚染が心配されている。

環境負荷の低減技術の開発は、21世紀を生きる人類にとって重要課題として解決が要望されている。

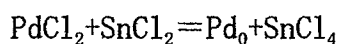
1.2 従来 of 技術概要

一般に絶縁体である樹脂にめっきを行う場合、金属に行なうめっきとは異なり「アディティブ工程」と呼ばれる導電化をおこなう操作が必要となる。この工程にはフルアディティブ、セミアディティブがあり、フルアディティブ法はアディティブ工程において導電性皮膜を形成するだけでなく、その皮膜を目的の膜厚まで成長させ、めっき生産を行なう方法である。生産性に劣るものの、コストや微細部分へのめっきにおいて優位性を持つ。一方、セミアディティブ法は導電性皮膜形成後、電気めっきによってめっき皮膜を成長させる手法であり、各種の金属層を重ね、目的の物性を持っためっき皮膜を形成できる。この導電化の手法としては、湿式法である無電解めっきと乾式法であるスパッタリング、蒸着などが挙げられるが、このアディティブ工程に用いられるのは無電解めっきが一般的である⁵⁾。

無電解めっきは、20世紀初頭から研究が始まり、ガラスに銅鏡をつける試みが起源である。銀鏡反応もこの無電解めっきの一種であり、その原理は非常に簡単な酸化還元反応を応用したものである。銅めっきを例とすると下記のような反応式で示される。



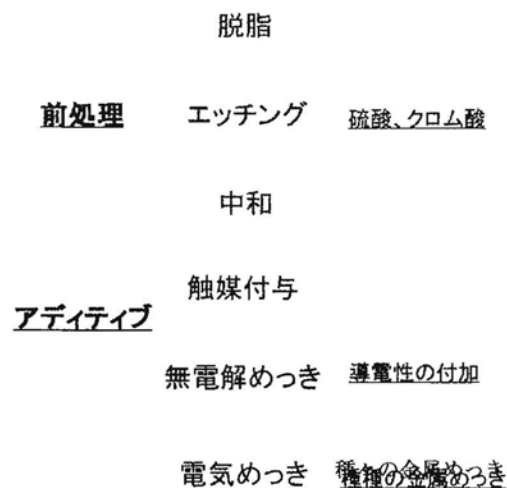
しかし、この還元反応は高い活性化エネルギーを持っているため、通常はPd、Agなどの触媒が必要とされる。触媒を核として銅イオンが金属銅として析出し、自己触媒能をもつ銅を核として、さらにめっきが析出し、皮膜が成長していく。金属パラジウムの担持は、塩化パラジウムを塩化スズによって還元するのが一般的である⁶⁾。



パラジウム触媒を用いた無電解めっきの特徴として他の導電化法であるスパッタや蒸着とは異なり、常温、常圧下で行なえること、簡便な装置、反応で制御されるため低コストで行なえるなどが挙げられる。そのため、装飾めっきの

分野では使用頻度が非常に高い。さらに、溶液中で反応が進行し、めっきが析出するので、立体製品にも使用可能であり、このためプリント配線基盤製造におけるビアホールめっき⁷⁾形成には多くの場合、この無電解めっきが使用される。絶縁体へのめっき法としては非常に優れた方法であるといえる。ただ、導電化方法全般の欠点として皮膜の成長速度が遅いため、通常はある程度皮膜を形成したのちに電気めっきで仕上げを行なう必要がある。そのため、これらの総称はめっきではなく『導電化』と呼ばれることが多い。さらに樹脂へのめっきは有機-無機材料の複合化であるため、単純に樹脂へ無電解めっきをおこなうと密着力の低い皮膜しか形成されない。これを改善するために、めっき被体となる樹脂に必ず前処理が必要となる。前処理としては近年多くの表面改質法が提案されているが、もっと利用されているのはエッチング処理である。

従来の無電解めっきの一般的な工程を示す。



エッチング処理とは、樹脂めっきのアディティブ工程においてもっとも一般的な前処理方法であり、めっき被体となる樹脂を酸などによって粗化する工程をさす。この手法が開発されるまではめっきと樹脂の密着力がほとんどなかったため、樹脂を金属で包み込むめっきが主流であったが、この処理により密着力が得られるようになり、厚付けめっき工程の大幅なコスト削減と時間短縮、

軽量化が図られた。この処理による密着力改善は表面化学状態の変化も原因のひとつとして挙げられるが、なにより、表面粗化によるアンカー効果(投錨効果)を得られることが最も大きな要因である。

粗化により、樹脂に物理吸着している触媒や銅めっき皮膜を機械的に樹脂表面にアンカリングすることができ、本来は親和性が低く、密着性に劣る有機-無機材料界面の密着力を改善することができる。また、酸などを用いず、機械的に表面をエッチングする手法もあるが、化学的なエッチングとは異なりアンカー効果をもたらすようなエッチングホールが形成されにくく、極性基も形成されないため効果は低くなってしまう。これらの手法はめっきを行なう際、汎用プラスチック、エンジニアプラスチックを問わず使用され、従来のプラスチックめっきの密着力はエッチング工程で決まるとされている⁸⁾。初めてエッチングめっきが行なわれたABS樹脂にはクロム酸エッチングが用いられたが、現在もこのクロム酸エッチングが利用されている。また、酸に強い材料には有機溶媒を用いてエッチングする方法もあるが、溶媒での粗化は機械的なエッチングに近い処理となってしまう。そのため、めっきグレードとしてABSのブタジエン成分のように有機溶媒に弱い成分を樹脂中に分散させ、アンカーホールを形成するなどの工夫がなされている。

1.3 従来技術の問題と研究現況

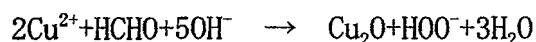
樹脂表面への金属化技術としてのめっき法は、乾式法(真空蒸着、低温スパッタリングなど)と湿式法(無電解めっき、電気めっきなど)の2つに分類することができる。乾式法は、真空状態で金属や酸化物などをガス化あるいはイオン化して樹脂表面に蒸着させるものである。硬質皮膜を得ることが可能である反面、高温処理のため、非めっき樹脂基板の種類が制限される。また、湿式方法に比較し生産性に劣るための生産コスト高、大型樹脂製品のめっきにおける装置上の制

約などの課題が挙げられる。一方、湿式法は、溶液中の金属イオンを還元して樹脂表面に金属を析出させるものである。密着性の良い均一な厚みの金属皮膜を得ることが可能であるが、廃液・廃水処理などの環境面の課題が挙げられている。

本研究は湿式法に関するものであるため、そのプロセスや研究現状などから課題を探ってみる。

無電解めっきの種類は様々で、もっとも幅広く使われているのが銅、ニッケルでありそのほかに金、銀、コバルトなどが実用的に使われている。

このようなめっきプロセスにおいて重要な課題とされてきたのは、無電解めっき液の制御とめっきの密着不良の問題である。無電解めっき液は、ホルマリンを使うことがほとんどであり、そのため下記のようなフェーリング溶液反応が起きる。



そのため、溶液中で銅の析出、成長が起こり、液の寿命や析出速度の制御が困難であった。これについては現在までの研究により、最適な安定剤の選定などがおこなわれ^{9,10)}、高い安定性を持っためっき液が開発されてきている。また、めっきの密着不良についてはエッチング処理の最適化が進み、改善されてきた。

樹脂基板と金属皮膜との密着機構は、大半がアンカー効果での物理的結合によるものである。即ち、樹脂基材表面の非晶質部分を選択的に溶解させ、効率的な凹凸形状を形成させアンカー効果を発揮させている。ABS樹脂のようにエッチング効果が大きい樹脂とエッチングのしにくいエンジニアプラスチックなどの樹脂や用途により、最適なエッチング条件を確立させる技術の確立が重要な課題となっている。特にABS樹脂についてはクロメート処理と呼ばれる、クロム酸エッチングのより有効な処理方法が開発され¹¹⁾これにより、安定した密着力を得ることが出来るようになっている。

しかしながら、新たな課題となっているのがエッチングの際に使用される六価クロムの環境負荷の問題である。大量のクロム酸使用による環境負荷は非常に高く、近年欧州を初めとしてこれの使用が制限され始めている。六価クロムの使用や排出を2007年7月の欧州廃車(ELV)指令*¹やRoHS指令*²として厳しく制限している。これに対し、様々の六価クロム酸を使用しない樹脂めっき技術が研究されている。たとえば、過マンガン酸塩をベースとしたエッチング技術⁴⁾が開発された。また、本間らもTiO₂光触媒を用いてABS樹脂表面をエッチングする技術^{1,2)}を開発している。これらの研究は六価クロム酸エッチング技術と同程度の密着強度を得ているが、いずれもエッチングにより生成した凹凸のアンカー効果によるものであり、廃水処理などに問題が残り、汎用性のある樹脂めっきとは言い難い。また、何よりも従来法における最大の欠点として、ABS樹脂に匹敵するほどの大きな成果が他のプラスチック材料では得られていないということである。この原因として、ABS樹脂のブタジエン成分が選択的にエッチングされるため、Fig. 1-1のような形でアンカー効果を得やすいという考察がなされている。

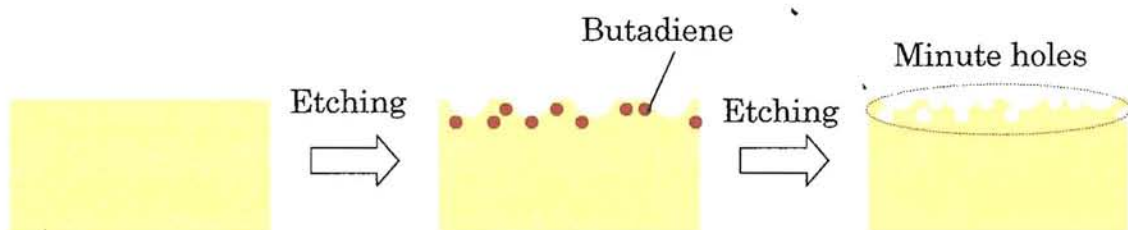


Fig.1-1 Anchor effect of ABS resin

電子産業分野に用いる際にも、エッチングによる表面の凹凸は近年の配線の細密化により高周波数化が進み、電気信号の遅延や損失の原因となっており、恒久的な解決には至っていない。

現在はより高性能な樹脂材料が開発されてきており、これらの樹脂に対応し、環境負荷を低減するようなめっき技術が必要となってきた。簡便な方法で、高い効果と安定性、低コスト化などを計れる樹脂めっきの代替え技術が要求されている。

代表的なプラスチック（樹脂）へのめっき製品は下記の通りである。

i) 自動車分野

- ・ドアハンドル・・・ナイロン樹脂、POM（ポリアセタール）樹脂
- ・センターキャップ・・・変性PP0（ポリフェニレンオキサイド）樹脂
- ・ヘッドライト筐体・・・ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂

ii) 機器分野

- ・半導体のプリント基板、コネクタ・・・EP（エポキシ）樹脂
- ・電磁波シールドコンピューター筐体・・・PC（ポリカーボネート）樹脂

iii) 日用品他分野

- ・ジャー、ポット・・・ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂
- ・時計部品・・・PC（ポリカーボネート）樹脂
- ・事務用品部品・・・ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂、PC（ポリカーボネート）樹脂
- ・ドライヤー先端部品・・・ナイロン樹脂

*¹ ELV 指令

End of Life Vehicle の略で、廃棄自動車の特定有害物質を規制するものである。EU では 2000 年 10 月に施行された。

自動車からの廃棄物発生の予防と使用済み自動車およびその部品の再利用、

リサイクルおよび他の形態での再生によって廃棄物を削減することの促進、自動車に関わる産業の環境負荷を軽減することを目的としている。

有害物質の対象物質として鉛、水銀、カドミウム、六価クロムが含まれている。特に、六価クロムは代替技術として三価クロム系等が検討されているが性能面で課題が残っている。

*² RoHS 指令・・・Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment の略で、電気電子機器への特定の有害物質の含有を制限するものである。2006年7月1日に施行された。加盟国は、上市される新しい電気電子機器には、有害物質が含まれないことを保証することを義務付けされている。

有害物質の含有制限は鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭素化ジフェニル、ポリ臭素化ジフェニルエーテルなどである。

また、樹脂への湿式めっき技術に関する特許につき、1992年から2000年までを対象にして調査したが実用化に至った技術はなかった。新技術の提案が要望されている現状であることが明らかである。

1.4 本研究の目的と特徴

本研究では、樹脂めっきにおける密着強度の発現が接着現象であることに注目し、分子接着技術¹³⁾を応用した研究を試みた。ここで使用する分子接着剤とは樹脂と金属イオンの両方と反応して、結合を生成する能力を有する化合物である^{14, 15)}。従って、密着強度は前処理を施した樹脂表面にあらかじめ分子接着剤を結合させ、しかる後に樹脂表面に無電解めっきおよび電気めっきをすることにより、樹脂と生成した金属間を分子接着剤により連結して発現されるものである。前記の課題に対応する技術として、樹脂表面の改質にシランカップリング剤を用

いることを特徴にした研究である。シランカップリング剤は、工業的に複合材料の密着力向上のための、一般的な方法となってきた。これを用いる工業分野は電子材料や歯科材料の複合化や接着剤、各種フィルムの前処理など非常に広い¹⁶⁻¹⁸⁾。

本研究では樹脂/めっき金属間を化学結合によりつなぐために、シラノール基とトリアジンチオール^{*3}からなる新規シランカップリング剤を選択し、これを用いためっきの検討を行う。またこの新規カップリング剤類を樹脂と金属間をつなぐ性質から「分子接着剤」と名づけた。また、カップリング剤は反応点として、水酸基を必要とする。水酸基を持たない樹脂表面に水酸基を形成する方法にはUV/オゾン処理やプラズマ処理などがあるが、本研究では大気下で行うことが可能で、短時間で処理が行えるコロナ放電処理^{*4}を用いることとした。分子接着剤をめっきに使用する利点として、簡便な処理や低コスト化がはかれる他に、選択的に表面をめっきすることで、部分めっきやプリント配線基板のリソグラフィなどにも応用できることも挙げられる。さらに化学結合で結ばれるのであれば、従来のめっきよりもより強固な密着力を持っためっきが行なえることも期待できる。このような、特徴をもった分子接着剤を利用しためっき技術は現在のめっき技術における問題を解決しうる可能性をもつものである。

*³ トリアジンチオール

トリアジンチオール化合物は1885年より合成が行なわれ始めたが、工業的な生産は1972年重金属の除去剤としての利用が初めてである。これはチオール基と金属との結合性を利用したものである。トリアジンチオールはチオン・チオールの互変異性体であるため、他のチオール化合物にくらべ酸化されにくい、悪臭、毒性が低いのが特徴である。合成は反応性に優れている塩化シアヌルを出発物とするのが一般的である。塩化シアヌルはアミンやアル

コールなどの塩基から、求核置換反応を受け、容易にアミノ基に置換された化合物を与える。さらに温度制御によって、選択的に置換物を誘導できると報告されている¹⁹⁾。

このことから、合成が容易となり、酸化安定性を持つチオール基がもたせることができるため、本研究で用いる分子接着剤の分子設計に用いた。

*⁴コロナ放電

コロナ放電は放電により、各種材料表面を改質する手法であり、プラズマ処理などと似た機構を有するが、大気圧下で使用可能であるため、近年注目されている。²⁰⁻²²⁾装置の電極に電圧を掛けると酸素を主としたイオンが電子との衝突により形成され、電子放電がおこる。電極間に置かれた試料が活性化され、表面に官能基が形成される。しかし、放電条件により放電効果の変化が見られるため、装置ごとの最適条件で使用する事が重要とされている。

Fig. 1-1 に本研究の概念図を示す。

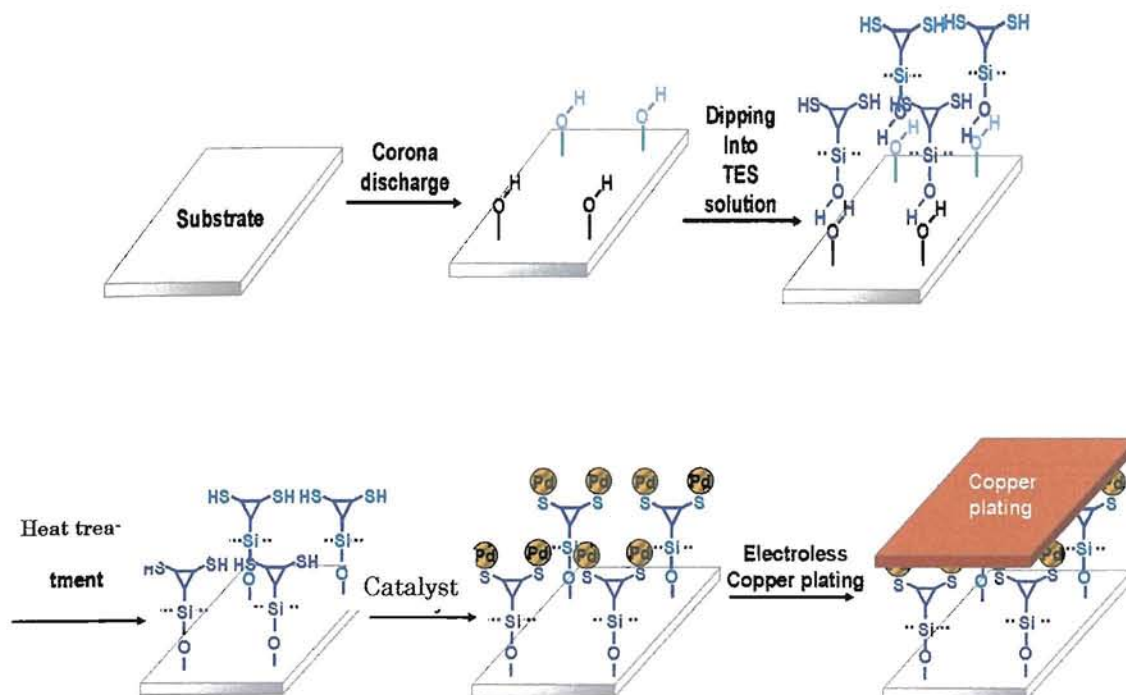


Fig. 1 -1. Model illustration of introduction of molecular adhesive onto the substrate.

1. 5 本論文の構成

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べる。

第 2 章では、分子接着剤を用いて、ABS 樹脂（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂）への無電解めっきを行ない、その効果を検討する。

ABS 樹脂はブタジエン成分が選択的エッチングされやすくアンカー効果が得やすいため、樹脂めっきの 90%以上を占めているものであり、本研究の成果を比較できる樹脂である。

第 3 章では、様々な高分子材料に対しての効果を確認する。

第 2 章での ABS 樹脂に対するめっきの効果を、他の樹脂への展開が可能かどうか

かを検討するものである。一般的な樹脂とエンジニアリングプラスチックなどを対象とする。

第4章では、弾性体であるゴム材料へのめっきを検討してその効果を確認する。

従来技術でのゴム材料へのめっきは実用例が少なく、確立された前処理方法はない。分子接着剤を用いためっきの可能性を検討する。

また、ゴム材料のみでなく、樹脂材料に弾性体成分を付与した基材への可能性をも検討する。

第5章は、総括としての各章のまとめである。

引用文献

- 1) 斎藤 圃、株式会社工業調査会、新めっき技術、(2007)
- 2) E. B. Saubestre ando L. Durney, E. Plating, **52**, 982 (1965)
- 3) H-orth-Rapp, Galvanotechnic, **57**, 688(1966)
- 4) OKUNO TOP TECHNO FOCUS (奥野製薬工業株式会社)、**31**, 16(2004)
- 5) 谷口彰敏、日刊工業新聞社編、めっき最新技術、(2006)
- 6) 千野 俊猛、日刊工業新聞社編、無電解めっきー基礎と応用ー、(2004)
- 7) 千野 俊猛、日刊工業新聞社、無電解めっきー基礎と応用ー、(2004)
- 8) 佐藤一也、TOP TECHNO FOCUS 、**11**、29 (2003)
- 9) 電気鍍金研究会編、次世代めっき技術、(2007)
- 10) 谷口 彰敏、日刊工業新聞社編、めっき最新技術、(2006)
- 11) 佐藤一也、TOP TECHNO FOCUS 、**11**、29 (2003)
- 12) 本間ら、エレクトロニクス実装学会誌、**8**、2、133(2005)
- 13) 森 邦夫、未来材料、**6**、6、52 (2006)
- 14) 森 邦夫、日本接着学会誌、**43**、242(2007)
- 15) 森 邦夫、日本ゴム協会誌、**2**、(2008)
- 16) 高橋 勝ら、サイエンス&テクノロジー(株)、シランカップリング剤の効果と使用法、(2006)
- 17) 小川 悦代ら、エヌ・ティー・エス(株)、最新高分子による表面機能設計、(2003)
- 18) 宮武 健一郎、SEI テクニカルレビュー、**171**、27(2007)
- 19) 工藤 孝広、修士論文、ワンポット法によるトリアジン含有芳香族ポリアミドの合成、(2004)
- 20) 小川 俊夫：CMC 出版、高分子の表面改質・解析の新展開、(2007)

- 21) 朽久保 文喜：電学誌、126、12(2006)
- 22) zhi fang:電学論 A, 127, 9(2007)

第2章

ABS樹脂へのめっき

2.1 緒言

ABS樹脂は、弾性、強靱性、軽量性、寸法安定性などの優れた機械的特性を持っている。プラスチックめっきはこのABS樹脂とともに発展してきたといっても過言ではなく、現在もABS樹脂のめっき製品は自動車や家電製品の外装・内装部品として広く使われている。従来はこれをめっきする場合、前処理としてクロメート処理と呼ばれるクロム酸/硫酸エッチングを行い、触媒の付与、無電解めっきを経て導電化し、各種の電気めっきが施されてきた。しかし、この方法ではエッチング工程と電気めっき工程において環境負荷の高い六価クロム酸を用いることになる。そのため近年、この方法が見直され始め、欧州においては六価クロムを含む製品は使用禁止となっている。今後これを前処理に用いているめっきについても禁止となる可能性があり、代替となる技術が必要となってきた。クロムフリー技術として近年注目を受けているのが、樹脂表面の改質によるめっきである。Omar氏はポリマー表面にめっきと親和性の高いアミノ基を形成する方法を提案した¹⁾。Tetuya氏はSi表面をシランカップリング剤にて処理する新規なめっき技術を提案している²⁾。

そこで本研究では新しい方法として、樹脂基板表面を処理し、化学結合力によりめっきを施す方法を提案する。これは新規な異種材料間の接着法として提案されている分子接着技術³⁾をめっきに応用したものである。分子接着技術による樹脂と金属の接着は複数報告されており、⁴⁾、⁵⁾めっきには特に「分子接着剤」を用いることで高い密着力をもつめっき皮膜を形成できると考えた。分子接着剤はシラノール基と金属との反応性を示すチオール基を構造に有している。ABS樹脂表面にコロナ放電により水酸基を形成させ⁶⁻⁹⁾、続いて前章で報告した分子

接着剤をカップリング反応により基板表面に反応させ¹⁰⁻¹¹⁾、チオール基を導入する。チオール基が表面にあるため、無電解めっきの触媒となるパラジウムが金属チオラート結合を形成しつつ基板上に担持される¹²⁾。このパラジウムを核として銅めっきが析出するため、樹脂基板からめっき皮膜までが化学結合により結ばれることとなる。これも本章では、ABS樹脂への化学結合によるめっき技術を検討するために、コロナ放電による表面改質、分子接着剤の導入、またその効果として銅めっきの密着力について検討を行なうものである。

2.2 実験方法

2.2.1 試薬および材料

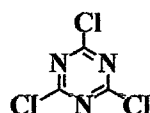
2.2.1.1 ABS樹脂 (アクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合樹脂)

三菱樹脂(株)製のものを20 x 70 x 1mmに切断して使用

2.2.1.2 分子接着剤

3種類の分子接着剤を使用した。これら分子接着剤については、以下の方法で合成したものを実験に使用した。

合成実験には下記8種類の試薬と溶媒を使用した。



塩化シアヌル

(株)東京化成製



3-アミノプロピルトリエトキシシランアミン

(株)チッソ製

第2章



トリエチルアミン

水素化カルシウムにより一晚脱水した後、減圧蒸留したものを使用



テトラヒドロフラン (THF)

金属ナトリウムとベンゾフェノンを加えて還流した後、蒸留したものを使用



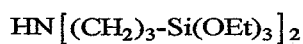
水流化ナトリウム n 水和物

エタノールにより脱水したものをそのまま使用



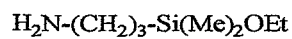
エタノール

(株) 東京化成製



ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン

(株)チッソ製

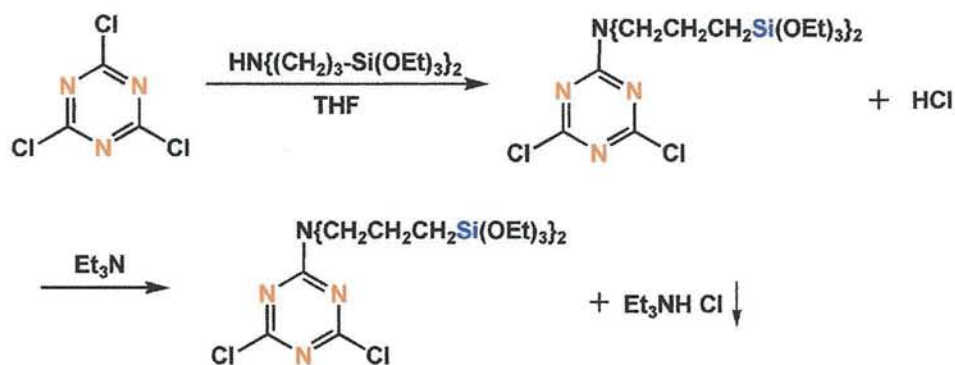


3-エトキシジメチルシリルプロピルアミン

(株)チッソ製

1) 6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES と称す)

① 6-(3-トリエトキシシラン)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドの合成



Scheme 1

〈合成方法〉

マグネット攪拌子、温度計、窒素導入管、水滴ロートを備えた 1000ml 三口に塩化シアヌル 141.2g(0.75mol) をとり、THF600ml を加え、溶解させた後に、氷浴で 0~5℃ 付近まで冷却した。この温度を保ちつつ、300ml の THF に溶解した 3-アミノプロピルトリエトキシシランアミン 176.1g(0.79mol) を窒素気流下で 2 時間を要して滴下ロートにより滴下した。続いて 300ml の THF に溶解させたトリエチルアミン 108.2g(1.05mol) を滴下ロートを用いて 1 時間を要し滴下した。滴下後、冷却を止め、室温まで昇温しつつ 16 時間攪拌を行った。反応終了後、析出した塩を濾別し、12 時間冷暗所で静置後、再び濾別した。この濾液をエバポレーターに供した。

〈合成結果〉

黄色液体の 6-(3-トリエトキシシラン)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを収率 72.4%(133.7g) で得た。

*分析条件

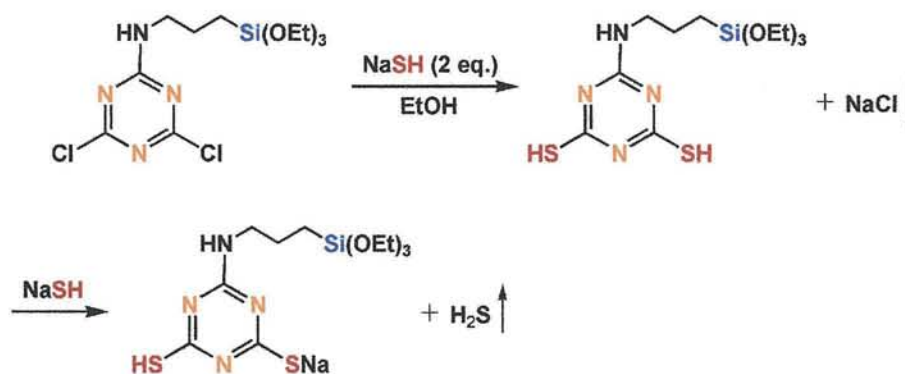
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm)

0.67(t, 2H, $J=8.0\text{Hz}$, CH_2Si), 1.24(t, 9H, $J=6.2\text{Hz}$, CH_3), 1.72~1.79(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.48~3.52 (m, 2H, CH_2N), 3.84(t, 6H, $J=5.8\text{Hz}$, CH_2O), 6.81(s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3 , ppm)

7.52, 18.13, 22.23, 43.62, 58.43, 165.00, 169.11

②6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES) の合成



Scheme 2

<合成方法>

マグネット攪拌子、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた 2000ml 三口フラスコに 6-(3-トリエトキシシラン)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド 133g(0.36mol) を取りエタノール 300ml に溶解させた。この溶液に 300ml エタノールに溶解させた水酸化ソーダ 107.8g(1.1mol) を 20 分間を要して滴下した。滴下終了後、60℃で 4 時間攪拌し、氷浴で 1 時間冷却した。析出した塩を濾別し、濾液をエバポレーターに供した。得られた黄色結晶をジエチルエーテルで洗浄

し、減圧乾燥を行なった。

<合成結果>

白色粉末状 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩を収率 66% (118.2g) で得た。

*分析条件

1H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm)

0.55 (t, 2H, J=8.5Hz, CH₂Si), 1.15 (t, 9H, J=7.0Hz, CH₃), 1.48~1.56 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.20~3.25 (m, 2H, CH₂N), 3.75 (t, 6H, J=7.0Hz, CH₂O), 7.33 (t, 1H, J=5.5Hz, NH), 11.49 (s, 1H, SH)

13C-NMR (100MHz, CDCl₃, ppm)

7.14, 18.16, 22.47, 42.72, 57.67, 155.56, 177.64, 182.36

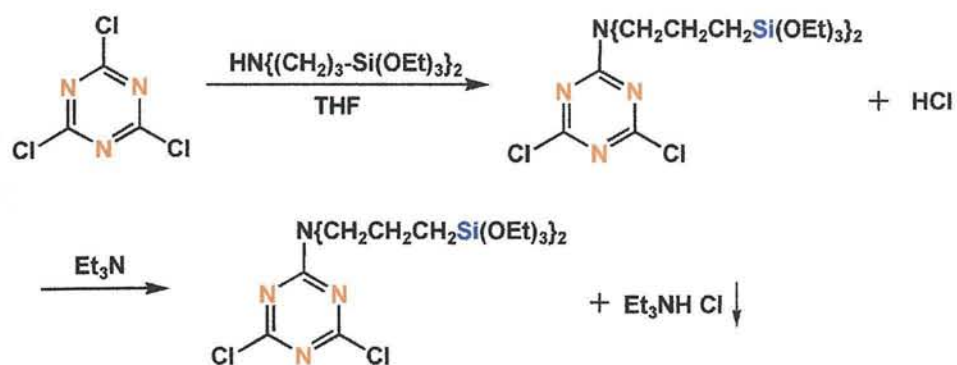
MS (FAB+) m/z 327 (M⁺+1)

Calcd for C₁₂H₂₃N₄NaO₃S₂Si: C, 37.29; H, 6.00; N, 14.49; O, 12.42;

Found : C, 37.46; H, 6.03; N, 14.44%.

2)6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (B-TES と称す)

①6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドの合成



Scheme 3

<合成方法>

200 ml の三口フラスコに攪拌子と塩化シアヌル (3.051 g; 16.54 mol) を入れ、温度計、滴下ロートを取り付けアルゴン雰囲気下にした。乾燥 THF (50 ml) を加え、 -5°C に冷却し、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン (7.6 mL; 17 mol)/THF (20 ml) 溶液を 30 分かけてゆっくりと滴下した。滴下後、トリエチルアミン (3.2 ml; 23 mol)/THF (20 ml) を 30 分かけてゆっくりと滴下し、 -10°C にて 1.5 時間攪拌した。反応後、副生成物のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、ロータリーエバポレーターにて濃縮、減圧乾燥することで粗生成物を得た。この粗生成物をクロロホルムを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製した。

<合成結果>

無色オイル 6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを収率 72% (6.863 g; 11.96 mmol) で得た。

*分析条件

6-Bis(3-triethoxysilylpropyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dichloride:
colorless oil;

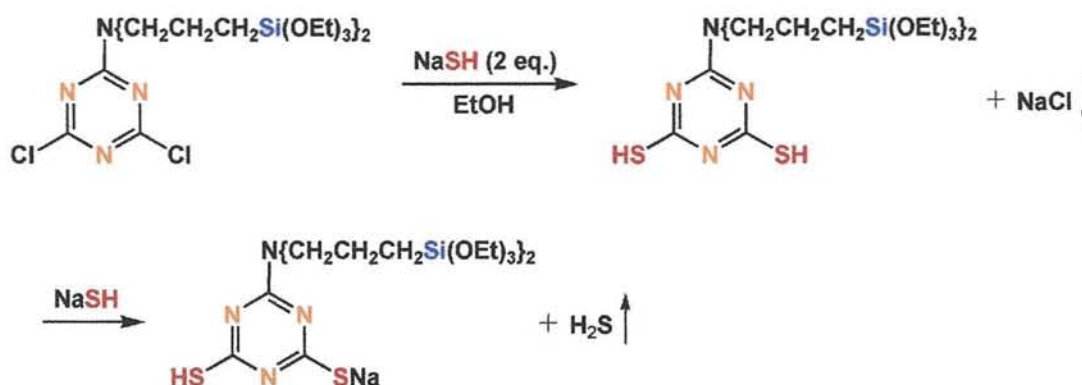
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

• 0.62 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 18H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$),
1.72 (quint, $J = 8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.55 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H, NCH_2CH_2),
3.84 (q, $J = 7.0$ Hz, 12H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$);

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3)

• 7.4, 18.1, 20.5, 50.4, 58.3, 164.2, 169.7.

② 6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール モノナトリウム塩 (B-TES)の合成



Scheme 4

<合成方法>

100 ml の三口フラスコに攪拌子と 6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド (3.231 g; 5.63 mol) を入れ、アルゴン雰囲気下にした。エタノール (30 ml) を加えた後、50 ° C に加熱した。水酸化ナトリウム (1.017 g; 18.14 mol)/エタノール (20 ml) 懸濁溶液をキャヌラーにてゆっくりと滴下し、50 ° C で 2 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、副生成物の塩化ナトリウムを濾別、濾液をローターリーエバポレタ

ーにて濃縮し、減圧乾燥した。燈色の粘張体として得られた粗生成物に脱水エーテルを加えると白色の固体が析出するので、これを濾別し、減圧乾燥した。

<合成結果>

無色固体の 6-ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール モノナトリウム塩 (B-TES) を収率 56% で得た。

*分析条件

Sodium 6-Bis(3-triethoxysilylpropyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol
salt: colorless solid;

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

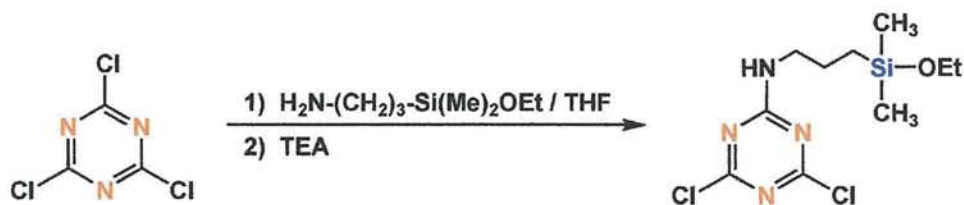
• 0.49 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.13 (t, $J=7.0$ Hz, 18H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$),
1.54 (quint, $J=8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.40 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, NCH_2CH_2),
3.74 (q, $J=7.0$ Hz, 12H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 10.3 (s, 1H, SH);

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

7.4, 18.4, 21.2, 49.2, 57.9, 159.6, 181.4

3) 6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール モノナトリウム塩 (MES)

① 6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドの合成 (Scheme 5)



Scheme 5

<合成方法>

100 ml の三口フラスコに攪拌子と塩化シアヌル (5.011 g; 27.17 mol) を入れ、温度計、滴下ロートを取り付けアルゴン雰囲気下にした。乾燥 THF (50 ml) を加え、 -10°C に冷却し、3-エトキシジメチルシリルプロピルアミン (5.1 mL; 27 mol)/THF (10 ml) 溶液をゆっくりと滴下した。滴下後、トリエチルアミン (5.3 ml; 38 mol)/THF (10 ml) 溶液をゆっくりと滴下し、 -10°C にて2時間攪拌した。反応後、副生成物のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、ロータリーエバポレーターにて濃縮、減圧乾燥した。

<合成結果>

6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを (9.231 g; 29.85 mol; quant. (NMR yield)) を無色オイルとして得た。

*分析条件

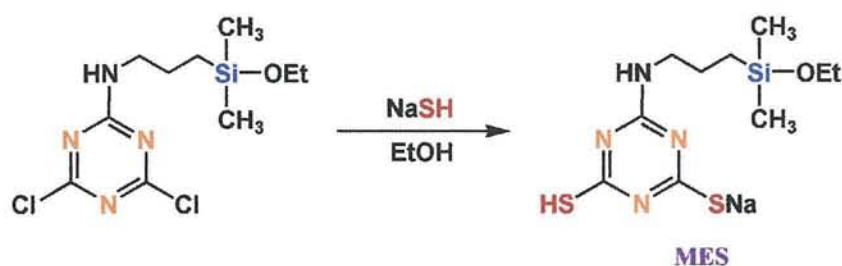
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

• 0.13 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.63 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.21 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 1.69 (quint, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.49 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H, NHCH_2CH_2), 3.68 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 6.72 (brs, 1H, NH);

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)

・ -2.2, 13.5, 18.4, 22.8, 44.0, 58.4, 165.7, 169.6, 170.9.

② 6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール モノナトリウム塩 (MES と称す)の合成 (Scheme 6)



Scheme 6

<合成方法>

エタノール (50 mL)を加えた後、 -10°C に冷却した。水硫化ナトリウム (3.521 g; 62.81 mol)/エタノール (50 mL)懸濁溶液をキャヌラーにてゆっくりと滴下し、その後室温下で3時間攪拌した。反応後、副生成物の塩化ナトリウムを濾別し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮、析出した白色固体を脱水ジエチルエーテルにて洗浄、減圧乾燥することで目的物 (4.061 g; 12.44 mol; 56%)を無色粉末として得た。

得られた生成物(4.061 g)をエタノール 25 mL に溶解させ、さらにジエチルエーテル 130 mL を加えた後、アルゴン雰囲気、冷却下にて一晩静置した。析出した白色粉末を濾別し、減圧乾燥することで精製物を得た。

<合成結果>

無色粉末の 6-(3-エトキシジメチルシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール モノナトリウム塩 (MES)を収率 44% (3.18g)で得た。

*分析条件

Sodium 6-(3-Ethoxydimethylsilylpropylamino)-1,3,5-triazine-2,4-dithiole
salt: colorless powder; mp 257.9-259.3 ° C (decomp.);

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆)

• 0.04 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.52 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂CH₂Si), 1.08 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, SiOCH₂CH₃), 1.43 (quint, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.18 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H, NHCH₂CH₂), 3.59 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, SiOCH₂CH₃), 7.27 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, NHCH₂), 10.4 (brs, 1H, SH);

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆)

• -1.8, 13.3, 18.7, 23.4, 43.2, 57.7, 160.3, 180.9, 182.6;

IR (KBr)

• 3121, 2966, 2365, 1582, 1140, 778 cm⁻¹;

MS (FAB+) *m/z* 327 (M⁺+1).

Calcd for C₁₀H₁₉N₄NaOS₂Si: C, 36.79; H, 5.87; N, 17.16%. Found C, 36.02; H, 5.75; N, 16.72%.

2.2.1.3 触媒液

①二液法触媒 (センシタイザー/アクチベーター)

上村工業㈱製のものを、メーカー推奨条件で使用

②コロイド法触媒 (プレディップ/キャタリスト/アクセラレーター)

アクセラレーター)

ローム・アンド・ハース(株)製のものを、メーカー推奨条件で使用

③ 塩基性触媒 (コンディショナー/アクチベーター/レデューサー/

上村工業(株)製のものを、メーカー推奨条件で使用

2.2.1.4 無電解めっき液

① スルカップ無電解めっき液

上村工業(株)製のものを、メーカー推奨条件で使用

2.2.1.5 コロナ放電装置

信光電気計装(株)製コロナマスターを使用

2.2.2 実験操作

2.2.2.1 前処理

ABS 基板を蒸留水でリンスした後、エタノール超音波洗浄を10分間行なった。十分にドライヤーにて乾燥させたのちに、コロナ放電処理を行なった。コロナ放電の条件は出力13kV、処理ABS基板を蒸留水でリンスし、ついで、エタノール超音波洗浄を10分間行な速度3cm/s、処理回数3回とした。

2.2.2.2 分子接着剤処理

化合物をエタノール溶液として調整した。濃度は0.1wt%とし、調整後1時間以上攪拌したものを実験に使用した。調製溶液に前処理を行なったABS基板を10分間浸漬させた。浸漬後、ドライヤーでエタノールを蒸発させた後に、80℃の乾燥機で熱処理を行った。熱処理後は、膜形成に関与していない分子を除去

するため、エタノールでリンスし、再びドライヤーで乾燥を行なった。

2.2.2.3 無電解めっき工程

①二液法

処理を行なったABS基板をセンシタイザー液に40℃で5分間浸漬させたのち、蒸留水でリンスを行なった。続いてアクチベーター液に40℃で5分間浸漬させ、リンスを行なった。再びセンシタイザー液に3分浸漬、リンス、アクチベーター液に3分浸漬、リンスを行い、室温の無電解めっき液に10分間浸漬させた。

②コロイド法

処理を行なったABS基板をプレディップ液に1分間浸漬させたあと、5分間50℃のキャタリスト溶液に浸漬した。その後、リンスを行ってアクセラレーター溶液に7分間浸漬させ再びリンスをおこなったのちに、室温の無電解めっき液に10分間浸漬させた。

③塩基性触媒法

50℃のコンディショナー溶液に7分間浸漬後、蒸留水にてリンスし60℃のアクチベーター溶液に5分間浸漬した。さらにリンスをおこない、レデューサー溶液に35℃で3分間浸漬し、再びリンス後1分間アクセラレーターに浸漬し室温の無電解めっき液に10分間浸漬した。

2.2.2.4 後処理

めっきをおこなったABS樹脂を蒸留水、エタノールでリンスし、ドライヤーで乾燥させた。また、ピール試験用サンプルは1時間以上のアニーリングまたは1日以上自然乾燥を行なった。

以上の工程を以下に示す。最適条件を検討し確認した。赤字は結果確認の方法を示す。

処理工程表



2.2.3 測定および分析機器

2.2.3.1 表面分析装置

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope ; AFM) は Digital instrument 社製 Nanoscope III を用いて行なった。X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS) は ULVACPHI 社製の PERKIN ELMER PHI 5600 ESCA SYSTEM を使用した。走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope) は S-2300 形日立走査電子顕微鏡を使用した。また、接触角の測定はエルマ(株)製のもので行なった。

各種測定条件を以下に示す。

①AFM

測定はすべてコンタクトモードで行なった。使用した探針は Si_3N_4 (バネ定数 : 0.12N/m)、カンチレバーの長さは $120\mu\text{m}$ 、共振周波数 $5\sim 50\text{kHz}$ のものを使用した。測定条件を以下に示す。

*AFM 測定条件

走査範囲 : $10\sim 100\mu\text{m}$

走査角度 : 0.0°

走査ヘルツ : $0.1\sim 2.0\text{Hz}$

I ゲイン : 2.0

P ゲイン : 4.0

②XPS

測定条件を以下に示す。

*XPS 測定条件

X線源 : $\text{AlK}\alpha$

分析範囲 : $300 \times 1000 \mu\text{m}$

光電子放出角度 : 45°

真空度 : $3.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$

帯電補正 : 基準 C_{1s} 電子 = 285.0 eV

③ 接触角

測定には、エルマ(株)製接触角測定装置 G-1 1000 を用い、恒温室に直読法により測定した。

測定条件を以下に示す。

*接触角測定条件

温度 : 25°C

湿度 : 約 30%

測定溶媒 : 蒸留水

④ SEM

測定には S-2300 形日立走査電子顕微鏡を使用した。

測定条件を以下に示す。

*SEM 測定条件

真空度 : 低真空

倍率 : 1000~5000 倍

分解能 : 4.5 nm

2.2.3.2 剥離試験

定性的な剥離試験法としてテープ剥離試験を採用した。無電解めっき後のサンプルをテープで引き剥がし残存マス数で密着力を評価した。テープはニチバ

ン製のものを使用した。

めっき剥離強度の測定には Peel 剥離試験を採用し、引っ張り試験機は島津製作所製オートグラフ P-100 を用い、めっきを垂直方向にひっぱり測定した。その他の条件については JIS-C6481 記載の方法で行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 ABS 樹脂の前処理(コロナ放電)

本項では、主にコロナ放電処理による樹脂の改質効果を確認した。また、比較として低圧水銀ランプによるオゾン UV 処理も行った。表面改質効果を見るため、接触角測定、AFM 測定、XPS 測定を行い、樹脂表面の物理及び化学特性について比較した。

2.3.1.1 接触角測定

Table 2-1 には各処理での水の接触角を示す。

Table 2-1. Contact angle of ABS resin

Process	Contact angle (degree)
Blank	80
Ethanol	65
UV/ozon	40
corona discharge	36

この結果より、UV 処理およびコロナ放電処理における接触角は Blank 時の 1/2 以下と低い値を示した。このことから、処理により樹脂の表面エネルギーが増加していることがわかり、水酸基やカルボキシル基などの官能基が樹脂表面に

形成されたことが予想できる。また処理効果は、コロナ放電のほうがより短時間で高い効果が得られることも判明した。

2.3.1.2 コロナ放電後の XPS 測定

XPS 測定の結果を Fig. 2-1, Fig. 2-2 に示す。

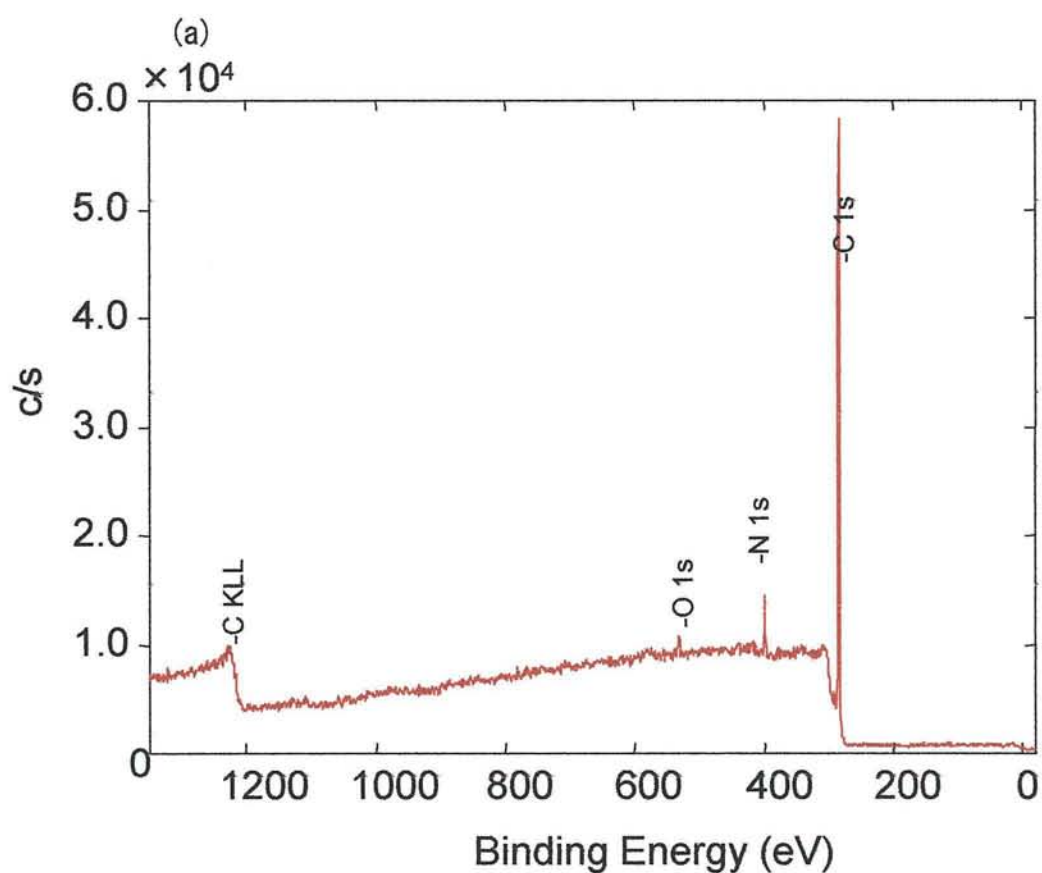


Fig.2-1. XPS survey spectrum of ABS resin.

(a)Blank

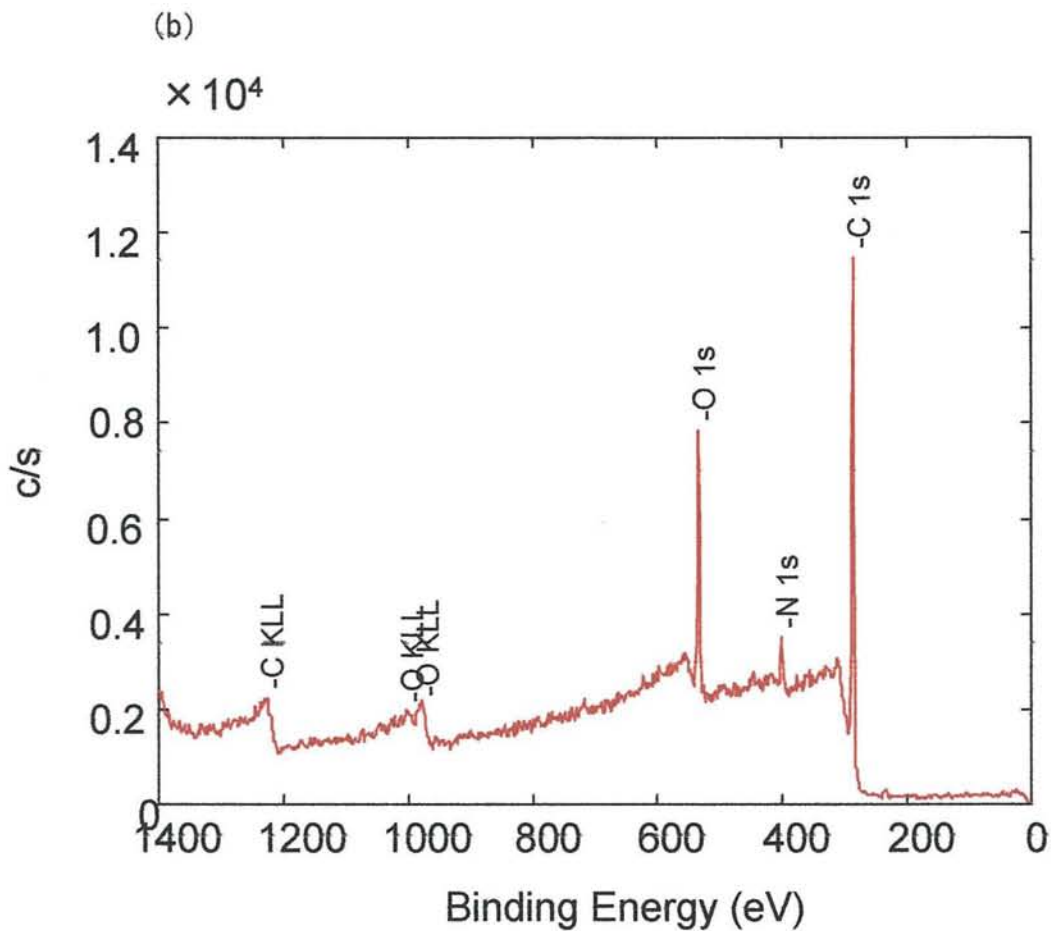


Fig. 2-2. XPS survey spectrum of ABS resin.

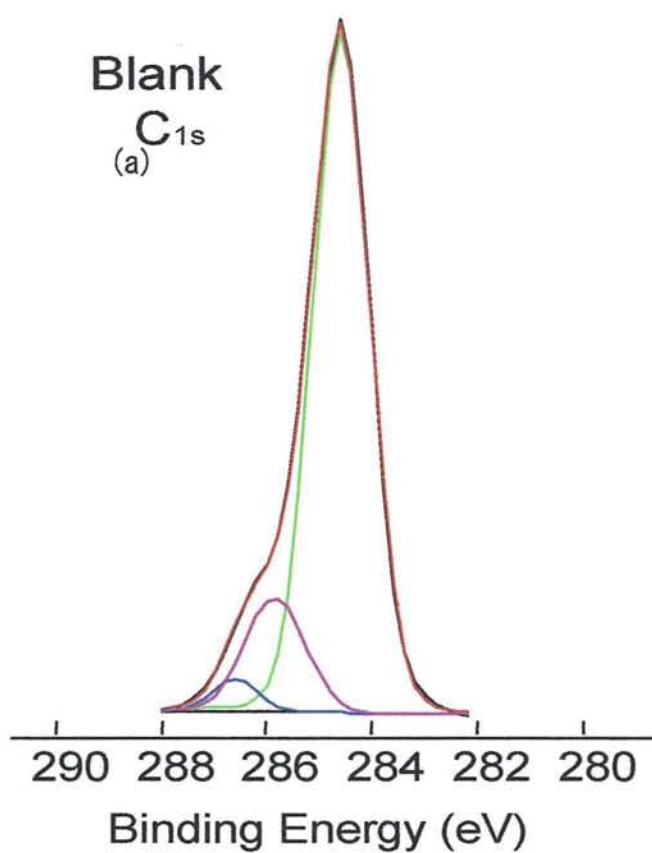
(b)corona discharge

樹脂表面へのコロナ放電は一般にC=O基、OH基、COOH基およびCN基などの極性官能基を生成するといわれている。Fig. 2-1とFig. 2-2を比較すると、コロナ放電処理後にABS表面のO1sのピーク強度が増加していることを確認できる。

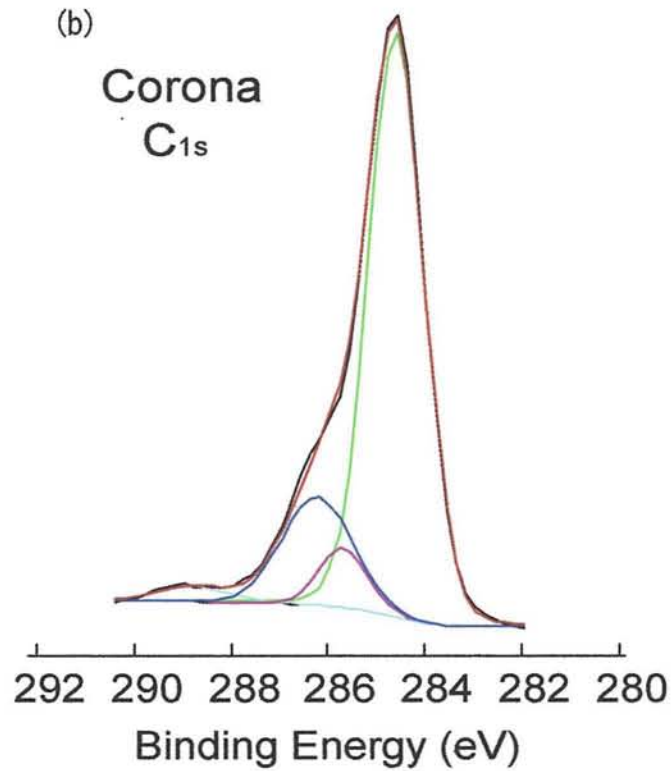
また、Table 2-2に示す280-290eV間を拡大したC1s-XPSスペクトルの波形を示す。これよりも、水酸基やカルボキシル基由来と考えられる新たなピークが高エネルギー側に見られる。

Table 2-2. Binding energy of respective bond

Binding Energy (eV)	Assignment
284.6	C-C
286.1	C-OH
286.5	C-O-C
287.9	C=O
289.3	COOH

Fig. 2-3. C_{1s}-XPS spectrum of ABS resin.

(a) blank

Fig. 2-4. C_{1s}-XPS spectrum of ABS resin.

(b)corona discharge

次に、Table2-3 に示すようにコロナ放電後には水酸基、カルボキシル基が ABS 樹脂基板表面では増加している。

Table 2-3. Intensity ratio of respective bond

Assignment	Intensity ratio (%)		
	Ethanol washing	UV/ozon	Corona discharge
C-C	83	71	74
C=N	14	13	6.5
C-OH	3	12	17
COOH	0	4	2.3

これらの結果は、接触角と同様に水酸基、カルボキシル基などが ABS 表面に

生成されたことを示唆している。

更に、表面をコロナ放電により強制的な酸化を行なっているため、基板表面のモルフォロジーを確認した。

ABS樹脂はFig. 2-5に示すように、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリルの共重合体である。

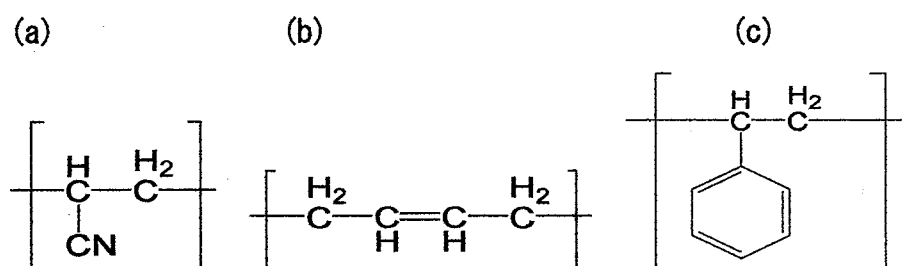


Fig. 2-5. The chemical structure of ABS resin.

(a) poly acrylic nitrile (b) poly butadiene

(c) poly styrene

ブタジエンは酸化により分解する可能性があり、またコロナ放電によりニトリル基が消失する可能性も考えられたため、基板表面の分解をAFMで確認した。

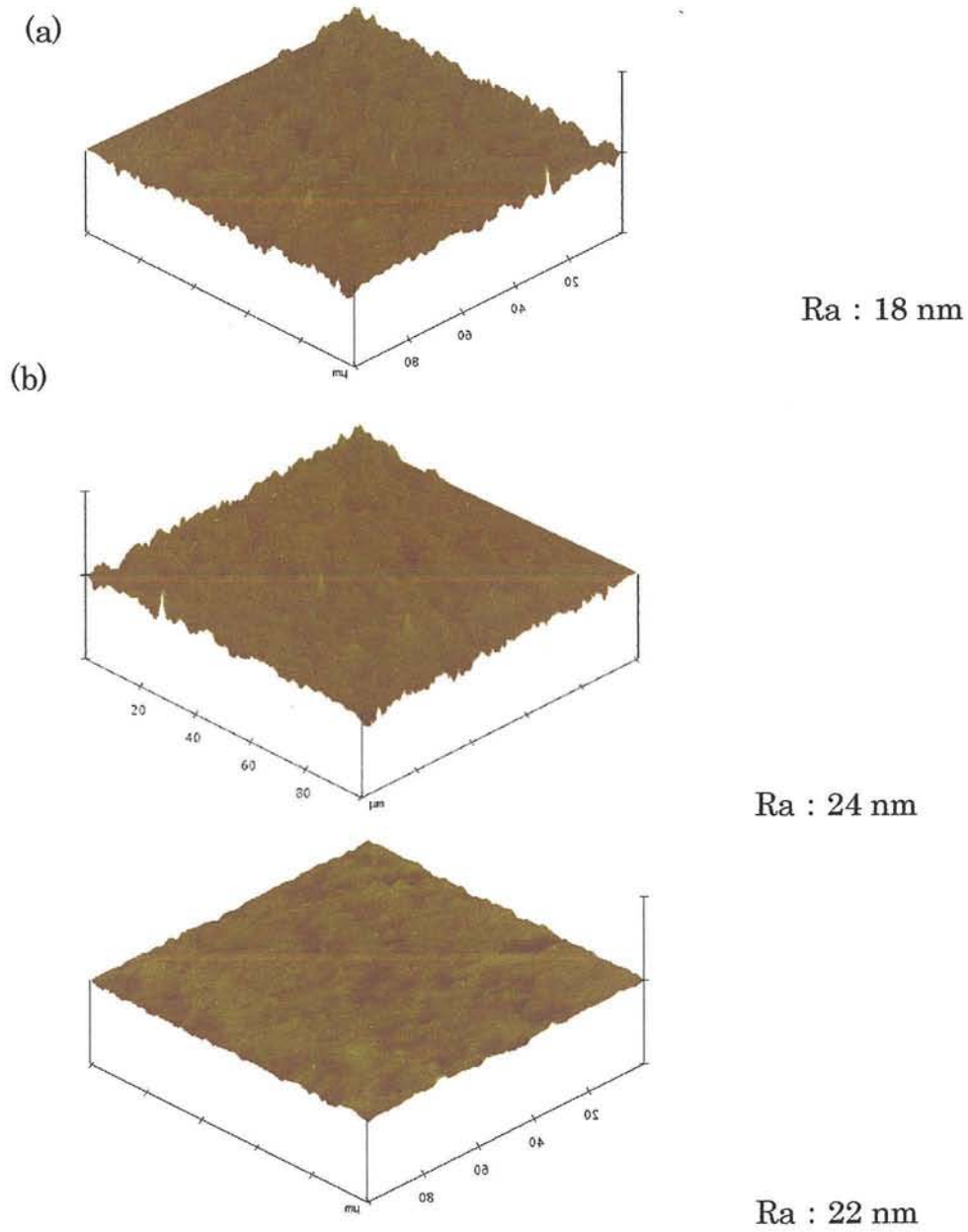


Fig. 2-5. AFM image of ABS resin.

(a) blank (b) UV/ozone (c) corona discharge

Fig. 2-5 に結果を示すが、コロナ放電による表面粗さの変化ではなく、基板へのダメージはほとんどないことが確認出来る。UV/オゾン処理についても同様

のことが言える。

また、XPS 測定についても、 N_{1s} ピークの減少も見られず、この条件におけるコロナ放電では分解よりも、極性基の形成が優先的であるといえる。

コロナ放電処理回数を増加させると Table 2-3 に示すように接触角に大きな変化はない。

Table 2- 3. Contact angle of Corona discharged ABS resin

treatment times	Contact angle (degree)
0	80
3	35.5
5	38.1
10	36.4
20	31.6

* water

しかし、Fig. 2-6 に示す XPS スペクトルからは分解が示唆されるカルボキシル基由来のピークが確認されたことより、コロナ処理回数を3回以下にする必要がある。

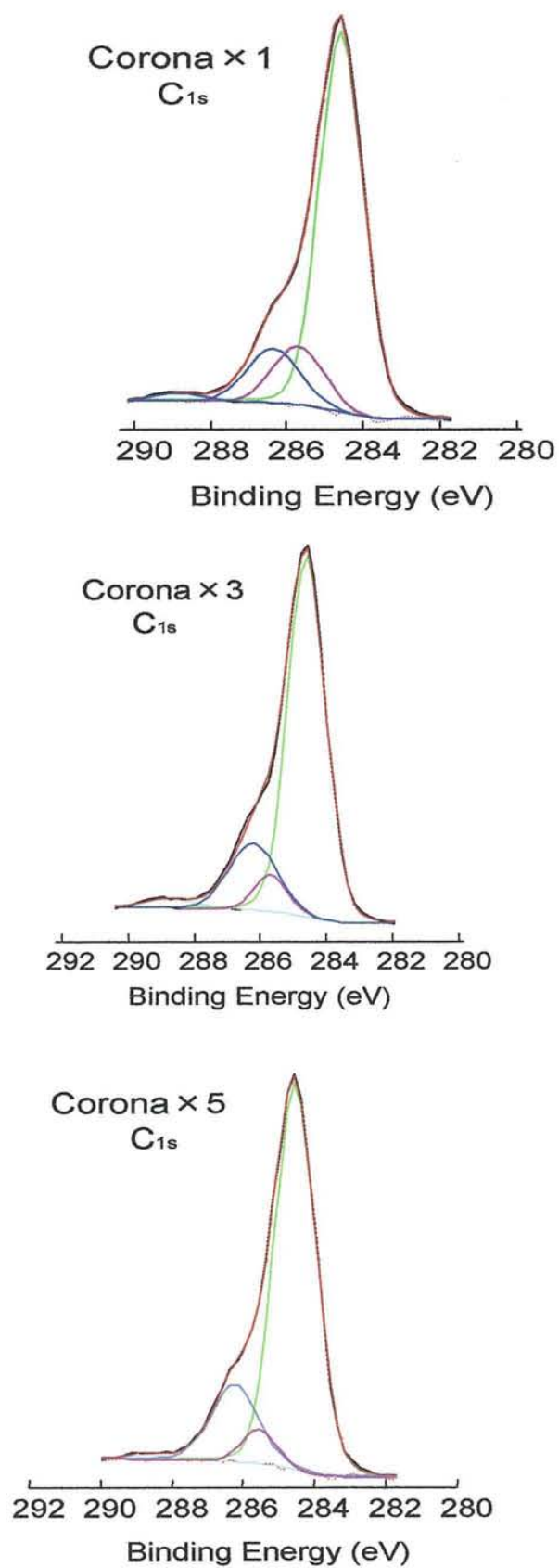
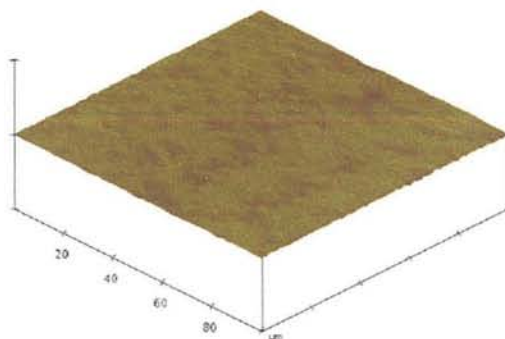


Fig. 2-6. C_{1s}-XPS spectra of corona discharged ABS resin.

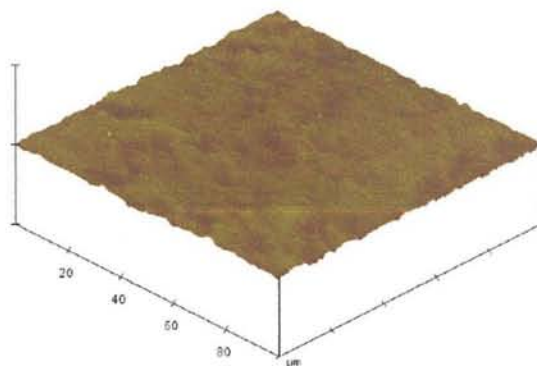
次に、表面状態を分析した。

(a) corona × 1



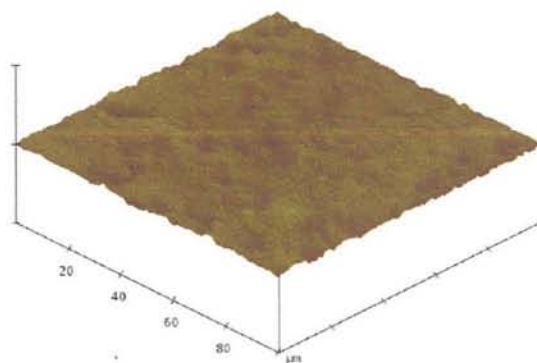
Ra : 18 nm

(b) corona × 3



Ra : 22 nm

(c) corona × 5



Ra : 19 nm

Fig. 2-7. Surface roughness of corona discharged ABS resin.

Fig. 2-7 の AFM の結果よりは大きな差はないものと認められる。

更に、コロナ放電面にテープを接着させ、剥離強度を測定した。その結果強度が増加すれば極性基の形成が優先的であるとし、強度が低下すれば分解が優先的であるとして評価した。結果を Table 2-4 に示す。

Table 2-4. Tape peel strength of corona discharge substrate

Treatment time	Substrate		
	ABS	PP	PE
0	0.28 ^{a)}	0.41	0.37
1	0.42	0.45	0.43
10	0.57	0.49	0.33
100	0.49	0.43	0.27

a) Peel strength (KN/m)

この結果より、コロナ放電を行なうとテープの接着力が増加し、回数が増加しすぎると密着力が低下して行く傾向が見られた。これは ABS 樹脂に限らず、他の高分子材料にもこの傾向が見られる。即ち、コロナ放電では初期段階において優先的に官能基が生成し、ある程度官能基が生成するとその官能基が酸化され、分解が起こるものと考えられる。

これらの結果より、本研究では分解が見られない条件である 13kV、3cm/min、処理回数 2 回 にコロナ処理条件を固定して実験を行った。

2.3.2 ABS 基板と分子接着剤の反応

コロナ放電により、ABS 表面に水酸基などの極性基が形成されることを確認した。

次に、形成した水酸基と分子接着剤を反応させ単分子あるいは多分子の膜を作り、チオール基を導入する。本項では、ABS 基板と各種分子接着剤の反応性について検討を行なった。

分析には、接触角測定、XPS、AFM を用い、ABS 基板への分子接着剤導入を確認した。

Fig. 2-8 に各種分子接着剤の構造を示す。

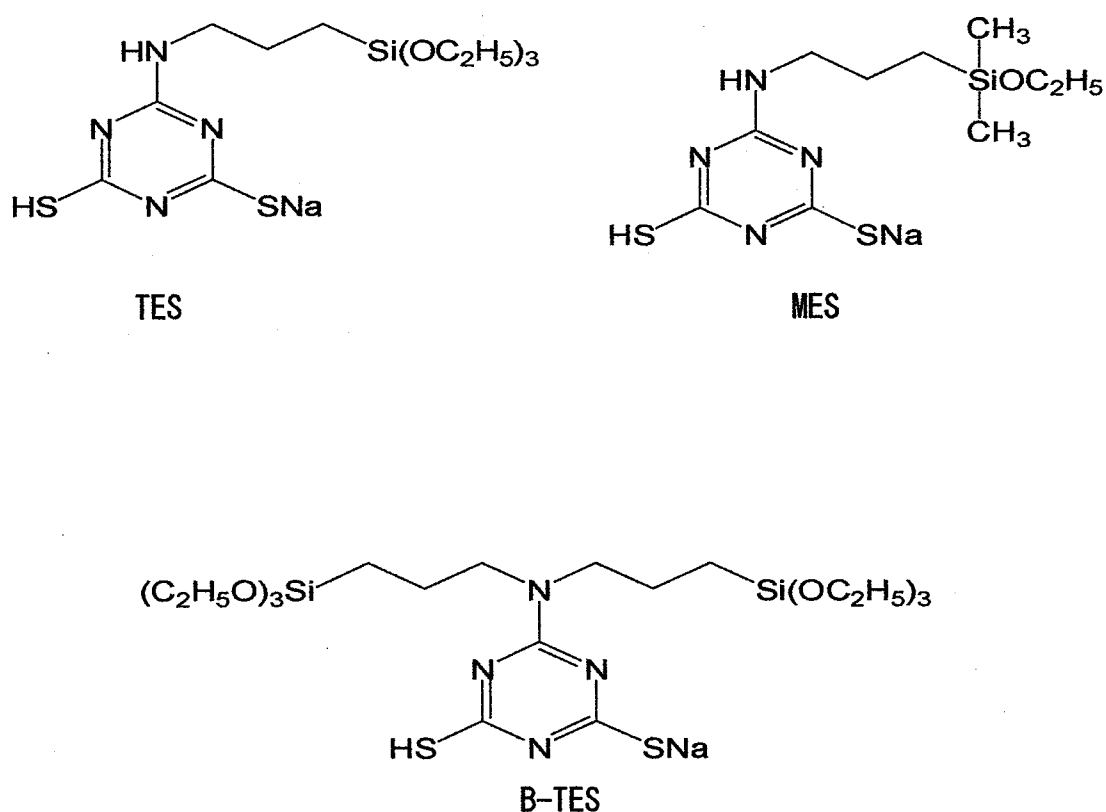


Fig. 2-8. Structure of molecular adhesives.

初めに、TES、MES を用いて、従来のカップリング剤と同様に浸漬にて基板を処理し、コロナ処理基板との反応性を XPS によって確認した。処理後 ABS 表面の XPS サーベイスペクトルを Fig. 2-9 に示す。

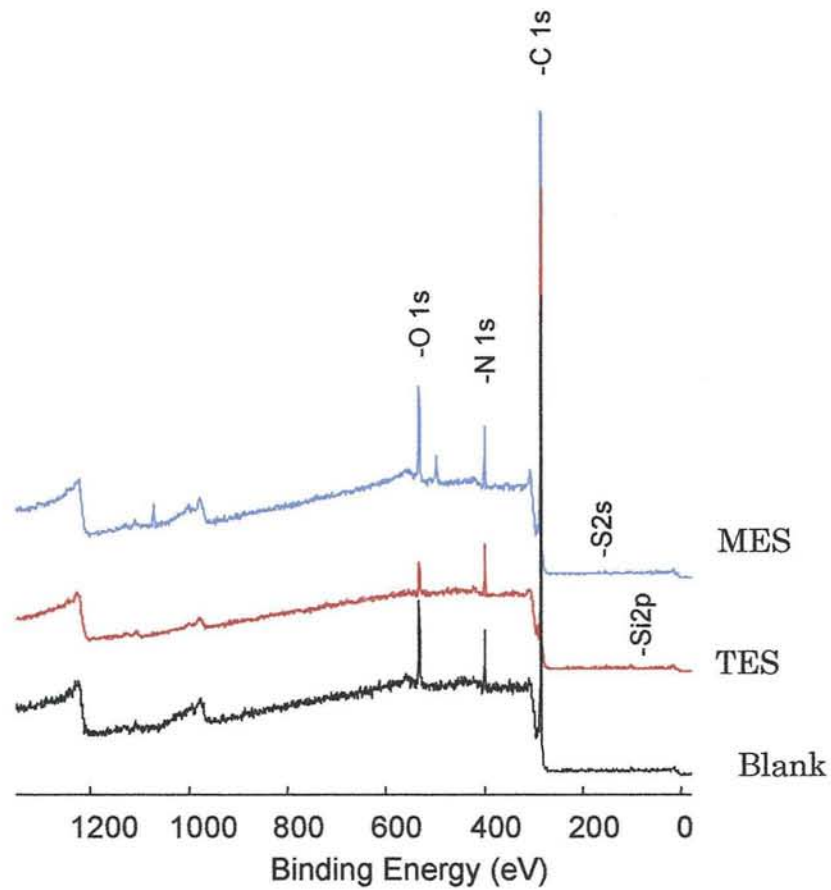


Fig. 2-9. XPS-survey spectrum of ABS resin after molecular adhesive treatment.

Dipping time: 60 min

Concentration of molecular adhesive : 0.1wt%

Dipping temperature : 20°C

コロナ処理 ABS 基板と分子接着剤処理後のピークを比較すると、チオール基の導入が示唆される S のピークが新たに現れている。しかしピーク強度は非常に弱かったため、浸漬条件の検討と、浸漬後に熱処理を行った時の TES, MES の反応性について確認した。反応量の評価は接触角と XPS 測定による ABS 表面の S 元素比にて行っている。

2.3.2.1 浸漬時間と反応量の関係

表面元素比から浸漬時間ごとに基板表面の S 濃度を比較すると、ゆっくりとではあるが増加しており基板に TES が反応していることがわかる。

結果を Fig. 2-10 に示す。

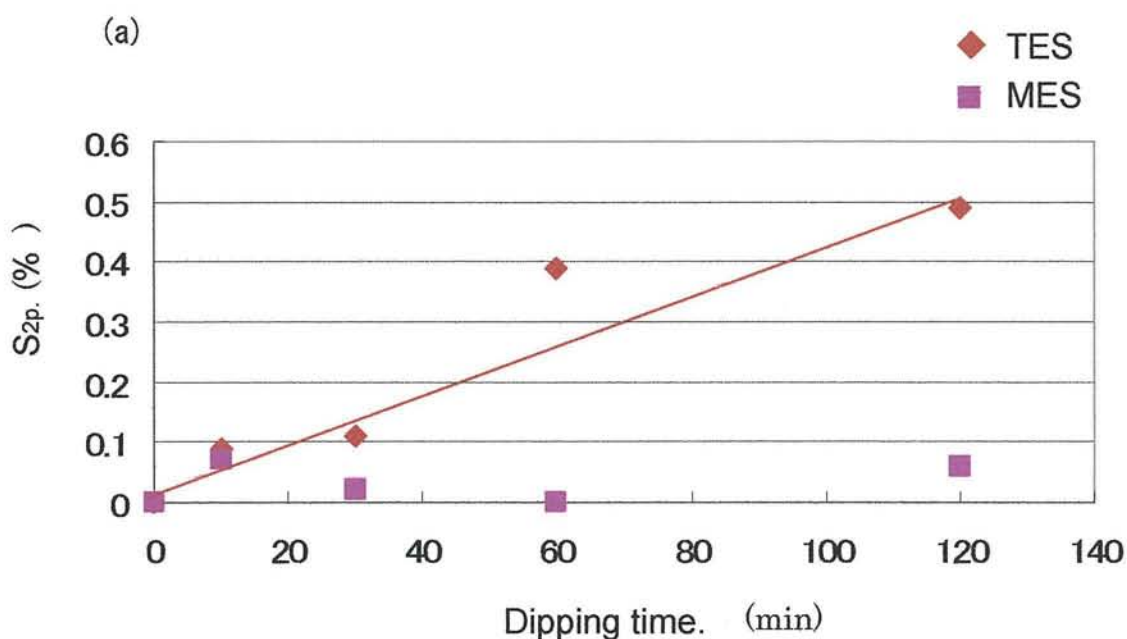


Fig. 2-10. Effect of dipping time on S_{2p} concentration at ABS resin treated by dipping into molecular adhesive solution.

Dipping temperature 20°C,

Concentration of molecule adhesive solution : 0.1wt%

しかし、MES を用いた場合はほとんど S のピークが見られず、浸漬のみでは基

板と反応しにくいことがわかった。

2.3.2.2 熱処理と反応量の関係

浸漬のみでは基板と TES の反応に多くの時間を要すること、MES との反応性が見られないことから、基板との縮合反応を促進するため、浸漬後に熱処理を行った。その結果を Fig. 2-11 に示す。熱処理の結果、S 濃度の増加が TES, MES の両方に見られ ABS 基板との反応が進むことが判明した。

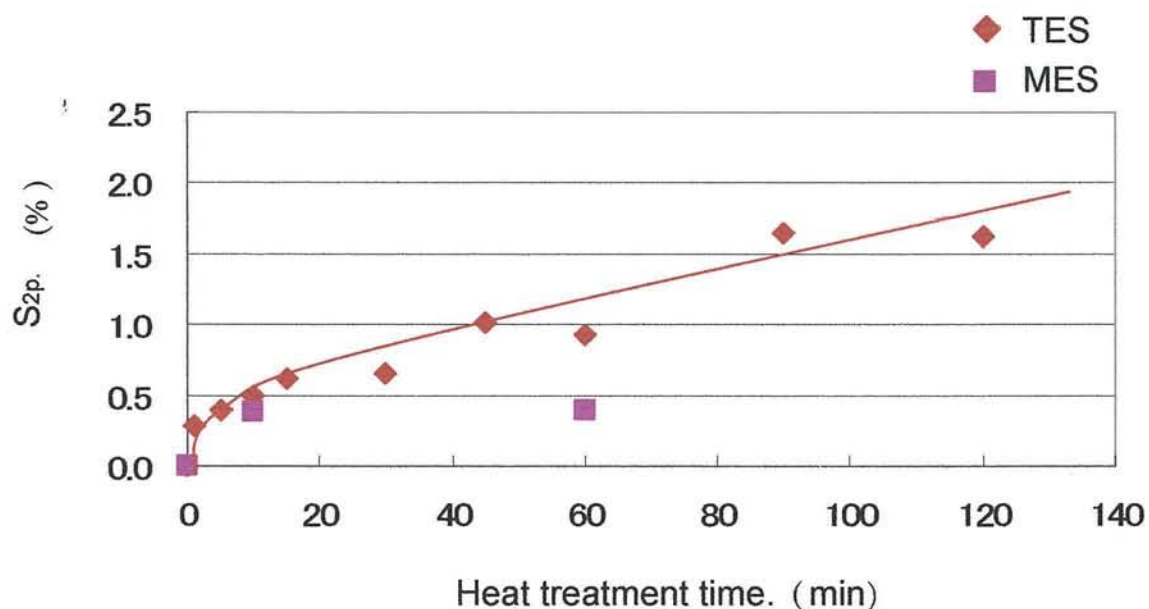


Fig. 2-11. Effect of dipping time on S_{2p} concentration at ABS resin surface treated by dipping into molecular adhesive solution.

Heating temperature :80°C,

Dipping temperature:20°C,10 min.

Concentration of molecular adhesive : 0.1 wt%

TES, MES を比較すると、TES はエトキシシリル基を3つ有しているため、三次

元化によりピークは増加し続けるが、MES はエトキシシリル基が1つであるため、早い段階で定常に達していることがわかる。

また、熱処理後の XPS サーベイスpekトルを測定し、Fig. 2-12 に示す。

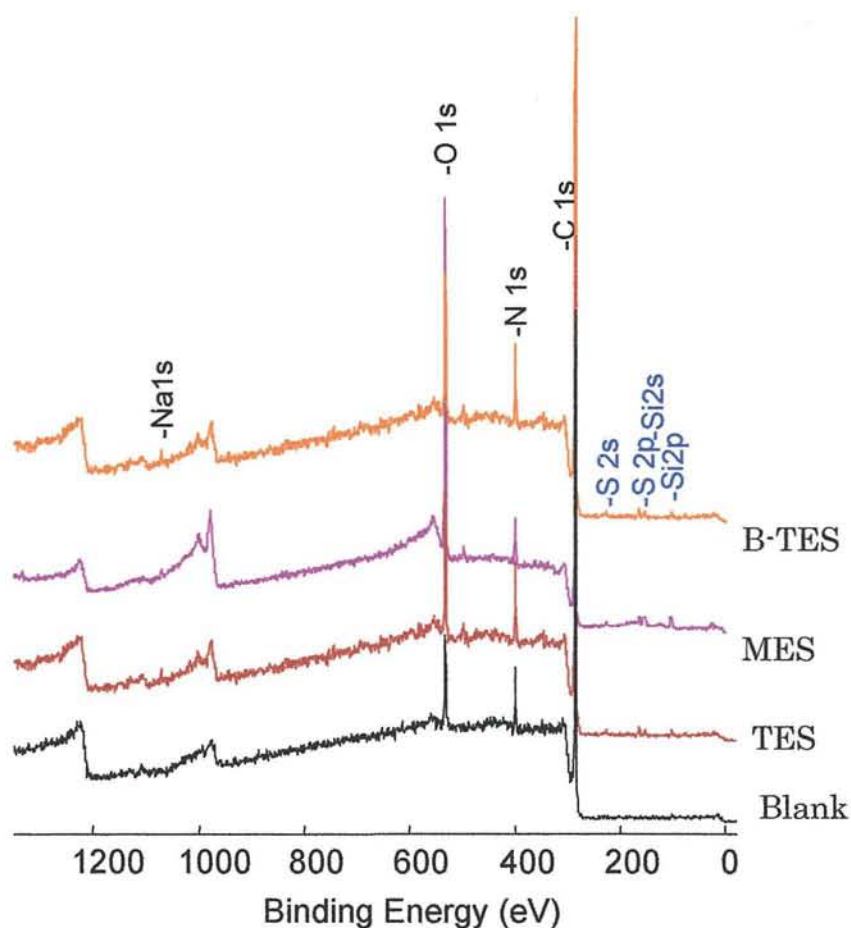


Fig. 2-12. XPS-survey spectrum of ABS resin after molecular adhesive treatment.

Heating temperature :80°C,

Dipping temperature:20°C,10 min.

Concentration of molecular adhesive: 0.1 wt%

チオール基の導入が示唆される S_{2p} のピークが、熱処理によって TES, MES, B-TES ともに認められる。

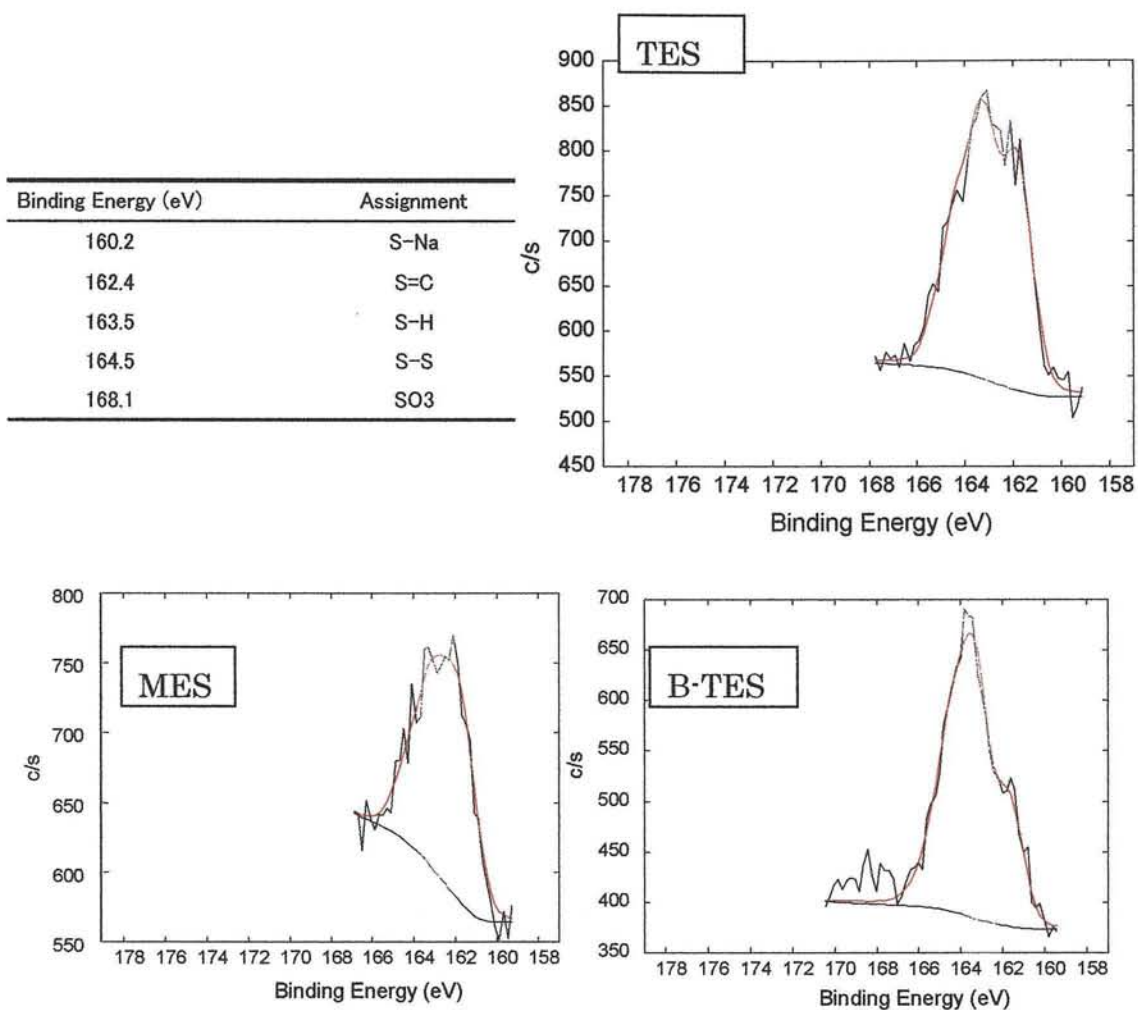


Fig. 2-13. XPS-S2p spectra of ABS resin.

Heating temperature 80°C.

Dipping temperature 20°C, 10min.

Concentration of molecular adhesive : 0.1wt%

更に、160～170eV 間を拡大して Fig. 2-13 にて確認した。これからも波形に若干の差異はあるが SH, SNa 基由来ピークが主となっており、ABS 基板と反応していることが確認できる。

同時に測定した ABS 基板表面の S 元素比を Table2-5 に示す。

Table 2-5. Atomic concentration of ABS resin by molecule adhesive treatment

Process	Atomic concentration (%)				
	C1s	O1s	N1s	Si	S
Blank	90.1	4.9	4	-	-
corona discharge	79.6	15.7	4.7	-	-
TES treatment	81.9	9.4	6.2	0.92	0.65
MES treatment	78.2	11.44	7.4	0.27	0.47
B-TES treatment	81.7	9.9	6.8	0.77	0.77

Heating temperature :80°C,

Dipping temperature:20°C,10 min.

Concentration of molecular adhesive: 0.1 wt%

この結果よりも Si, S の出現が確認でき、反応が促進したものとみてよい。

次に、熱処理後の接触角の測定結果を Table2-6 に示す

TES, B-TES では接触角が大きく変化した。しかし、MES については接触角の変化は低く、やはり基板を密に覆ってはいないものと考えられる。基板にチオール基をより多く持たせるのであれば、基板との反応とともに、三次元化を起こすトリエトキシシリル基をもった TES、B-TES を用いるほうが有効であるものと言える。

Table 2-6. Contact angle of ABS resin

Process	Contact angle (degree)
Blank	65
corona discharge	35.5
TES treatment	60.6
MES treatment	44.9
B-TES treatment	53.7

Heating temperature 80°C

Dipping temperature 20°C, 10min.

Concentration of molecular adhesive : 0.1wt%

2.3.2.3 溶液濃度と反応量

分子接着剤の溶液濃度と反応量に関し、TES, MES を用いて検討した。TES の測定結果を Table. 2-7、Fig. 2-14 に示す。

Table 2-7. Atomic concentration of ABS resin after TES treatment

TES solution concentration	Atomic concentration [%]				
	C1s	O1s	N1s	S2p	Si2p
0.20	70.3	17.4	5.8	1.18	0.57
0.15	70.2	17.9	5.6	0.95	0.62
0.10	75.3	14.7	4.9	0.75	0.46
0.06	75.8	13.9	5.4	0.72	0.41
0.03	66.9	23.9	3.9	0.66	0.49
0.01	76.7	13.7	4.9	0.57	0.31

Heating temperature :80°C

Dipping temperature: 20°C, 10min.

TES の溶液濃度が高くなると ABS 基板表面の S 量も増加していく傾向が見られる。

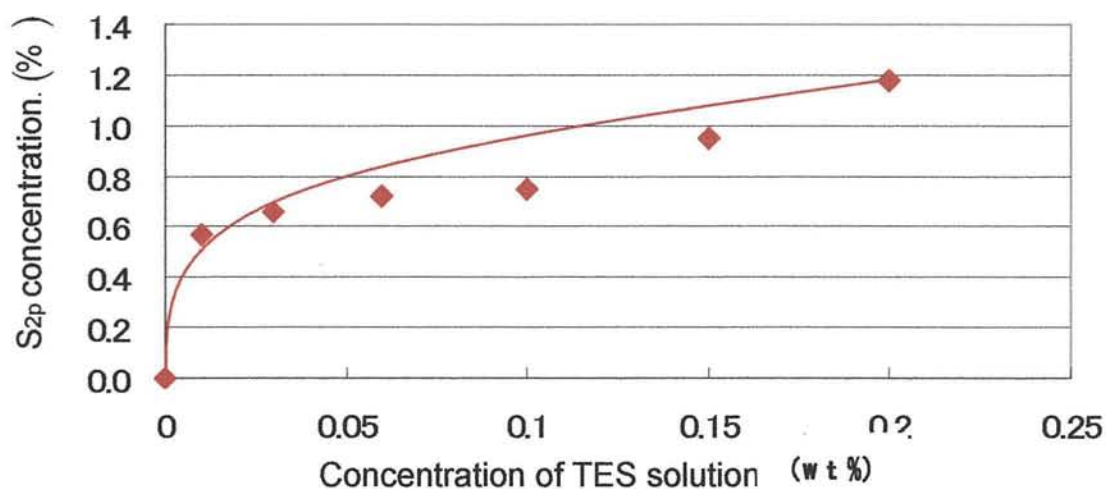


Fig.2-14 .Effect of concentration of TES solution on surface concentration of S.

Heating temperature :80°C

Dipping temperature: 20°C,10min

TES 濃度が 0.1%以上では直線的に S 濃度が増加していることを示している。

MES については Fig. 2-15 に示す。

TES と同様の傾向であると言える。

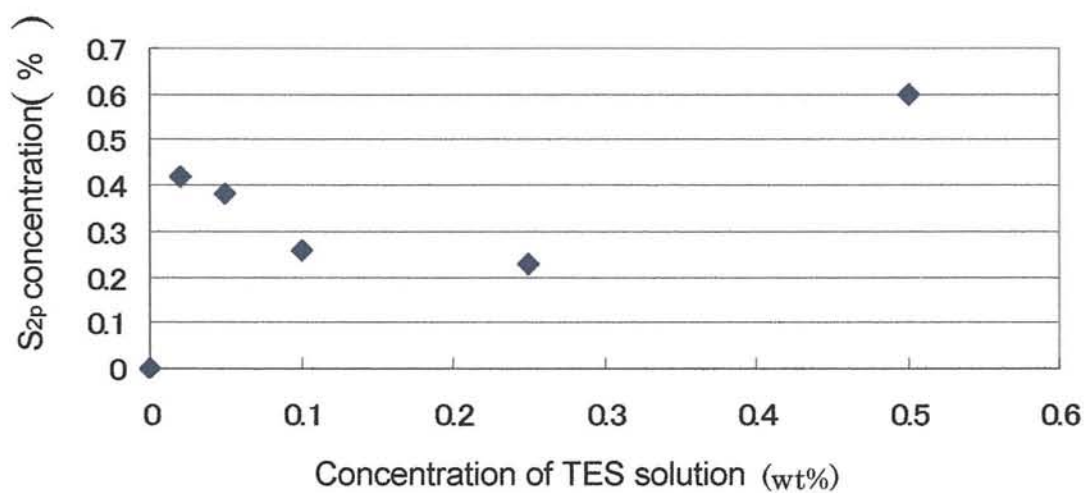


Fig.2-15. Effect of concentration of MES solution on surface concentration of S.

Heating temperature :80°C

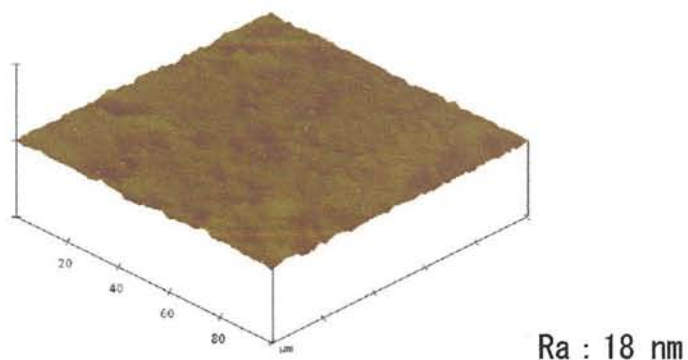
Dipping temperature: 20°C,10min

また、表面のモノフォロジーについてはAFMにより確認した。

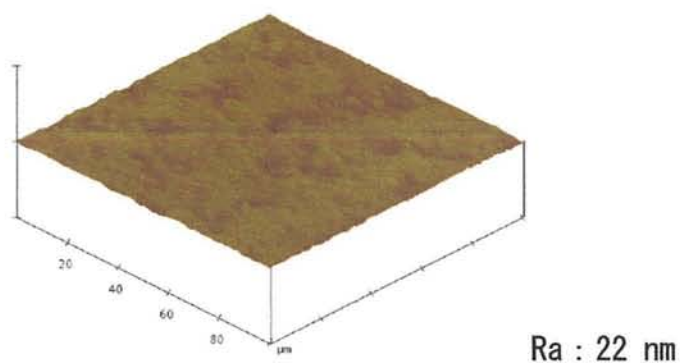
Fig. 2-16 に結果を示す。

この結果より、初期の ABS 基板と処理後の基板には差は見られなかった。

(a) blank



(b) TES treatment

**Fig. 2-16. AFM image of ABS resin treated by molecular adhesive.**

以上の検討結果より、熱処理を用いることで各分子接着剤が ABS 基板に導入されたことを確認した。

2.3.3 分子接着剤とパラジウムの結合

前項までの検討により、コロナ放電、浸漬、熱処理により分子接着剤が ABS 基板表面に導入されたことを確認した。分子接着剤を使用しためつき機構を Fig. 2-17 に示す。

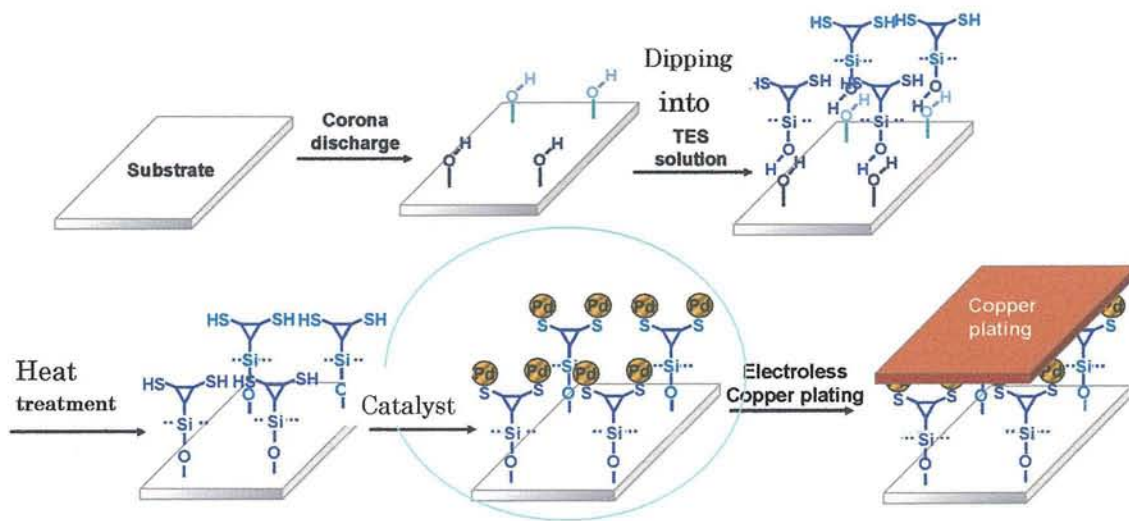


Fig. 2-17. Model illustration of introduction of molecular adhesive onto the substrate.

各分子接着剤で処理した基板はチオール基を表面に持っている。この基板に対して無電解めっき触媒である Pd を担持し、チオラート-パラジウム結合を形成しながら、パラジウムが基板に担持される。これに無電解めっきを行なうことで、基板と化学結合で結ばれためっき皮膜が形成される。ここでは、上記の図のうち、触媒担持についての詳細な検討を行った。

2.3.3.1 触媒液とその特徴

本研究では『二液法』、『コロイド法』、『塩基触媒法』の三種の触媒液について検討した。詳細については実験項に記載したが、簡単にこれらの方法を説明すると、『二液法』は塩化パラジウム、塩化スズの溶液に交互に浸漬するという最も単純な触媒化で、『コロイド法』は塩化パラジウム/塩化スズコロイド溶液浸漬後、酸にてスズを除去する方法であり、『塩基触媒法』は、塩化パラジウム

ではなくパラジウムアンモニウムイオンを用いて担持する方法である。各処理基板上の触媒化を比較した。

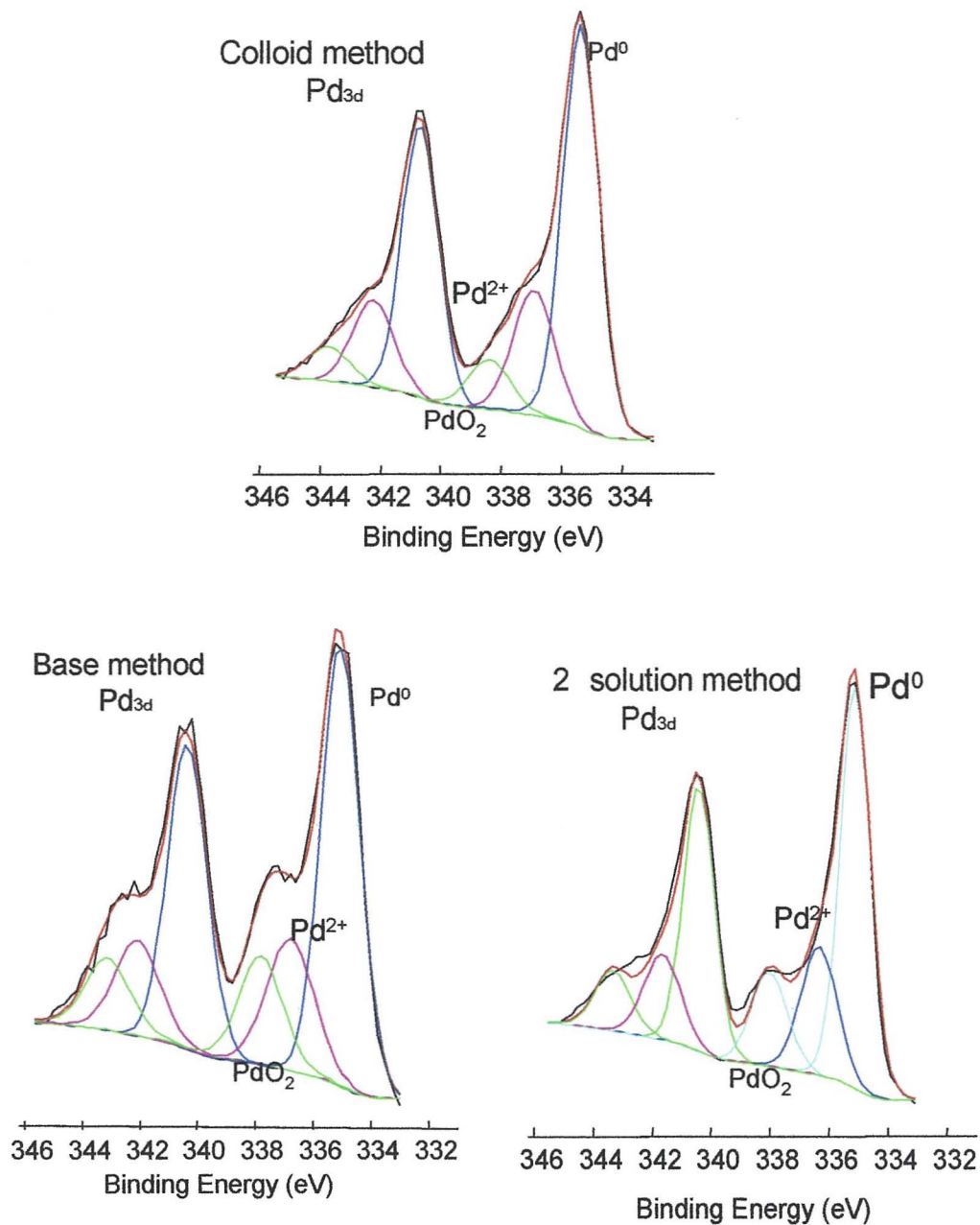


Fig. 2-18. Pd_{3d}-XPS spectra of catalyzed TES-ABS resin.

Pd の XPS スペクトルを測定し、Fig. 2-18 に示す。三種の触媒液ではパラジウムの波形に大きな差異はなかった。

次に、表面の元素比を検討した。結果を Table 2-8 に示す。

Table 2-8. Atomic concentration of catalyzed ABS resin

Process	Atomic concentration (%)						
	C	O	N	S	Si	Pd	Sn
2solution method	40.85	39.26	1.3	0.95	0.35	5.52	13.76
Colloid method	70.18	17.9	5.59	0.95	0.62	3.51	0.74
Base mesod	82.12	104	4.69	0.36	0.19	1.44	-

Table 2-8 の表面元素比では大きな違いが見られた。まず、塩基法では他に比べ、大きく Pd 存在比が少ないことが分かる。次項で詳細を述べるが、TES 処理基板上ではこの塩基法を用いた場合、めっきが析出しないことを確認している。(未処理の ABS 基板には塩基法でも析出する)二液法とコロイド法では、同じ Pd-Sn 系の触媒であるにもかかわらず、Sn 存在比は二液法が圧倒的に多く、また Pd の元素比も多かった。しかし、ここでの Pd は TES との結合とはあまり関係なく、大量に吸着した Sn の影響で吸着量が増した Pd が主となっているものと考えられる。

これらのことから、分子接着剤と触媒の結合を分析するには、コロイド法が最適と考え、次に TES 処理基板への触媒化を検討した。

2.3.3.2 TES-チオール基とパラジウムの反応性

チオール基と金属の反応性は数多く報告されているが、分子接着剤で処理した界面において、S-Pd 結合が形成されるかについて確認する必要がある。

まず、TES 処理 ABS 表面にパラジウムを担持した基板を分析した。Fig. 2-19 に触媒担持後の XPS-Pd_{3d} スペクトルを示す。

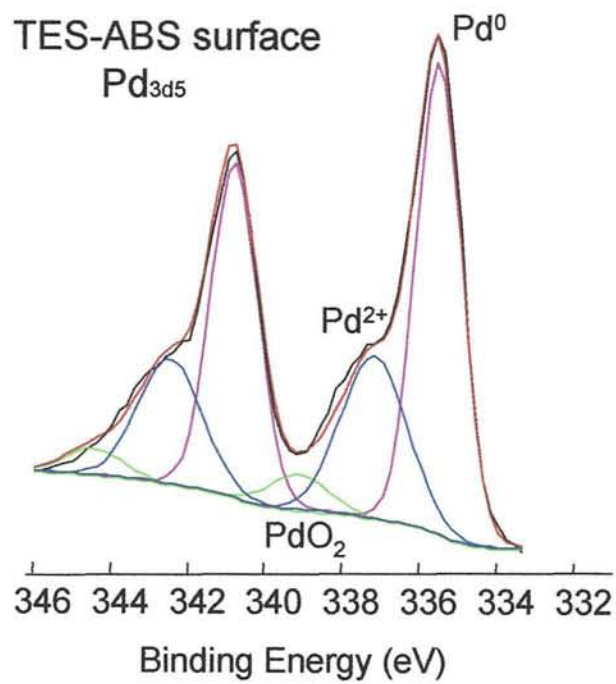
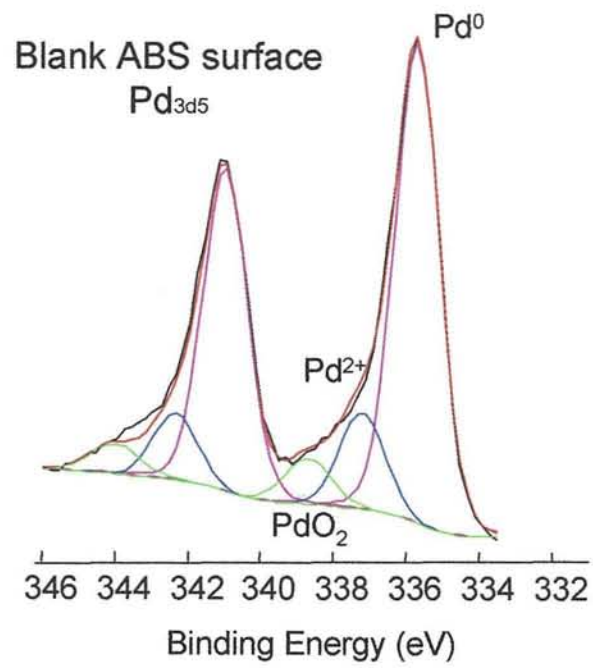


Fig. 2-19. Pd_{3d}-XPS spectra of catalyzed ABS resin.

TES 処理後の基板ではチオール基との結合と思われる Pd²⁺の増加が見られる。

また、Fig. 2-20 の触媒担持前後の XPS-S_{2p} スペクトルを見ると、触媒液が強い

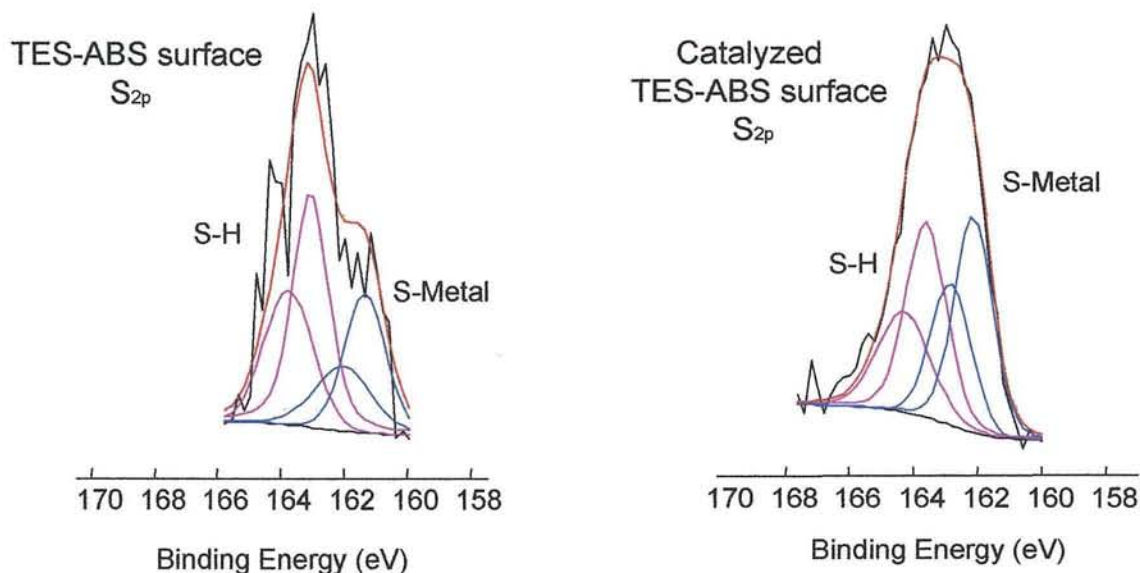


Fig.2-20. S_{2p}-XPS spectra of catalyzed ABS resin.

酸性溶液であるので、S-Na ピークが減少するはずであるが、S-metal 由来の 161eV 付近のピーク強度が増大している。これも TES のチオール基とパラジウムの結合を示唆している。

更に、S と Pd の存在比を検討した。Table 2-9 に TES 濃度と ABS 基材表面の元素比を示す。

Table 2-9. Atomic concentration of ABS resin surface catalyzed by Pd

TES solution concentration	Atomic concentration [%]						
	C1s	O1s	N1s	S2p	Si2p	Pd3d	Sn3d
0.20 (wt%)	70.3	17.4	5.8	1.18	0.57	4.1	0.7
0.15	70.2	17.9	5.6	0.95	0.62	3.5	1.2
0.10	75.3	14.7	4.9	0.75	0.46	3.4	0.54
0.06	75.8	13.9	5.4	0.72	0.41	3.3	0.47
0.03	66.9	23.9	3.9	0.66	0.49	3.2	1.2
0.01	76.7	13.7	4.9	0.57	0.31	3.1	0.59

S と Pd の存在比に相関性があり、Pd_{3d} の波形分離から求めた Pd-S の存在比と S はほぼ一致する。この結果を Fig. 2-21 に示す。

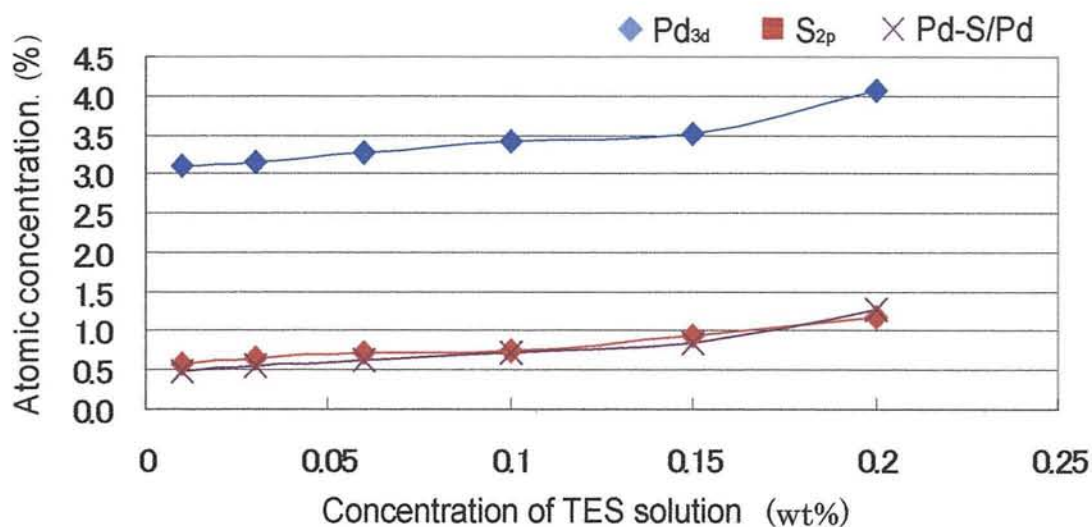


Fig. 2-21. Effect of concentration of TES solution on atomic concentration of ABS resin surface.

以上の結果より、高い可能性で TES 処理基板表面において S-Pd 結合が形成されていると考えられる。また、MES、B-TES においても同様のチオール表面は形成されるので、ここでは検討を行わず、2-3-4 にてピール強度の測定より、処理効果について検討した。なお、ここでの触媒化にはコロイド法を用いている。

次に他の触媒を用いた際の Pd 量と S 量の関係を検討し Table2-10 に示した。コロイド法以外は相関性が見にくい。

Table 2-10. Atomic concentration of TES treated ABS resin catalyzed by Pd

Concentration _{a)}	Colloid method		Base method		2 solution method	
	S _{b)}	Pd	S	Pd	S	Pd
0.20	1.18	4.07	0.38	1.43	0.84	4.11
0.15	0.95	3.51	0.36	1.44	0.95	5.52
0.10	0.75	3.41	0.46	1.45	0.75	4.28
0.06	0.72	3.28	0.39	1.52	0.64	3.51
0.03	0.66	3.15	0.28	1.57	0.66	3.84
0.01	0.57	3.13	0.36	1.45	0.57	3.7

a) TES concentration (%)

b) Atomic concentration (%)

最後に Table. 2-11 には未処理基板上へそれぞれの方法でパラジウムを担持した際のパラジウム量を比較した。

Table 2-11. Atomic concentration of no-TES treated ABS resin catalyzed by Pd

Atomic concentration	Colloid method	Base method	2solution method
	Pd	Pd	Pd
	1.57	2.49	2.79

表面状態が異なるので、断言はできないが、コロイド法、二液法では TES 処理した時の方が多く、塩基法では未処理の方がパラジウム量が多いと思われる。

また、TES 処理基板ではまったくめっきが析出しない塩基法であるが、未処理 ABS 基板ではめっきが他の方法と同様に析出することも確認している。これは塩基性下ではチオール基がナトリウム塩としてチオラートアニオンとなりアンモニウム錯体で構成され、マイナスの電荷をもつ塩基性触媒が静電的に弾かれるためだと考えられる。酸性化ではナトリウム塩もチオール基となるためこのようなことは起きない。

2.3.4 分子接着剤を用いた無電解めっき

本研究でのめっき機構について再度 Fig. 2-22 に示す。

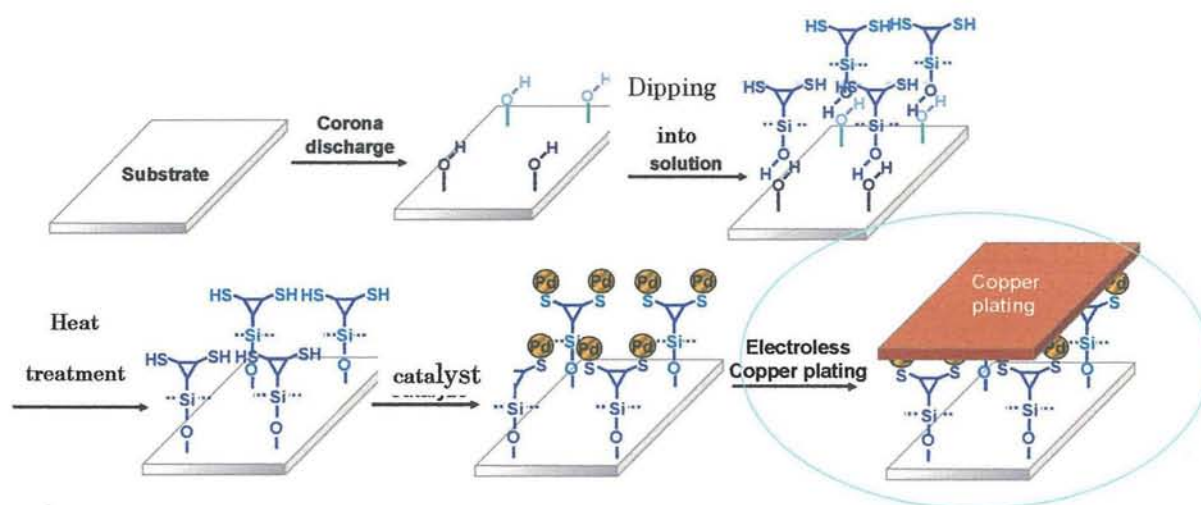


Fig.2-22. Model illustration of introduction of molecular adhesive onto the substrate.

ここまでの検討により、コロナ放電処理による極性基の形成、処理基板への分子接着剤導入、パラジウム触媒とチオール基との結合を確認してきた。これにより、基板と化学結合力を持っためっき皮膜が形成されることが予想される。

そこで、本項では実際にめっきを行い、めっきの密着力が改善されるかについて確認を行なった。密着力の評価には定性的な評価としてテープ剥離試験を行い、めっき密着力の測定にはピール剥離試験を用いる。

2.3.4.1 分子接着剤の効果

Fig. 2-23. に示す各分子接着剤を用いて、めっきを行なった。

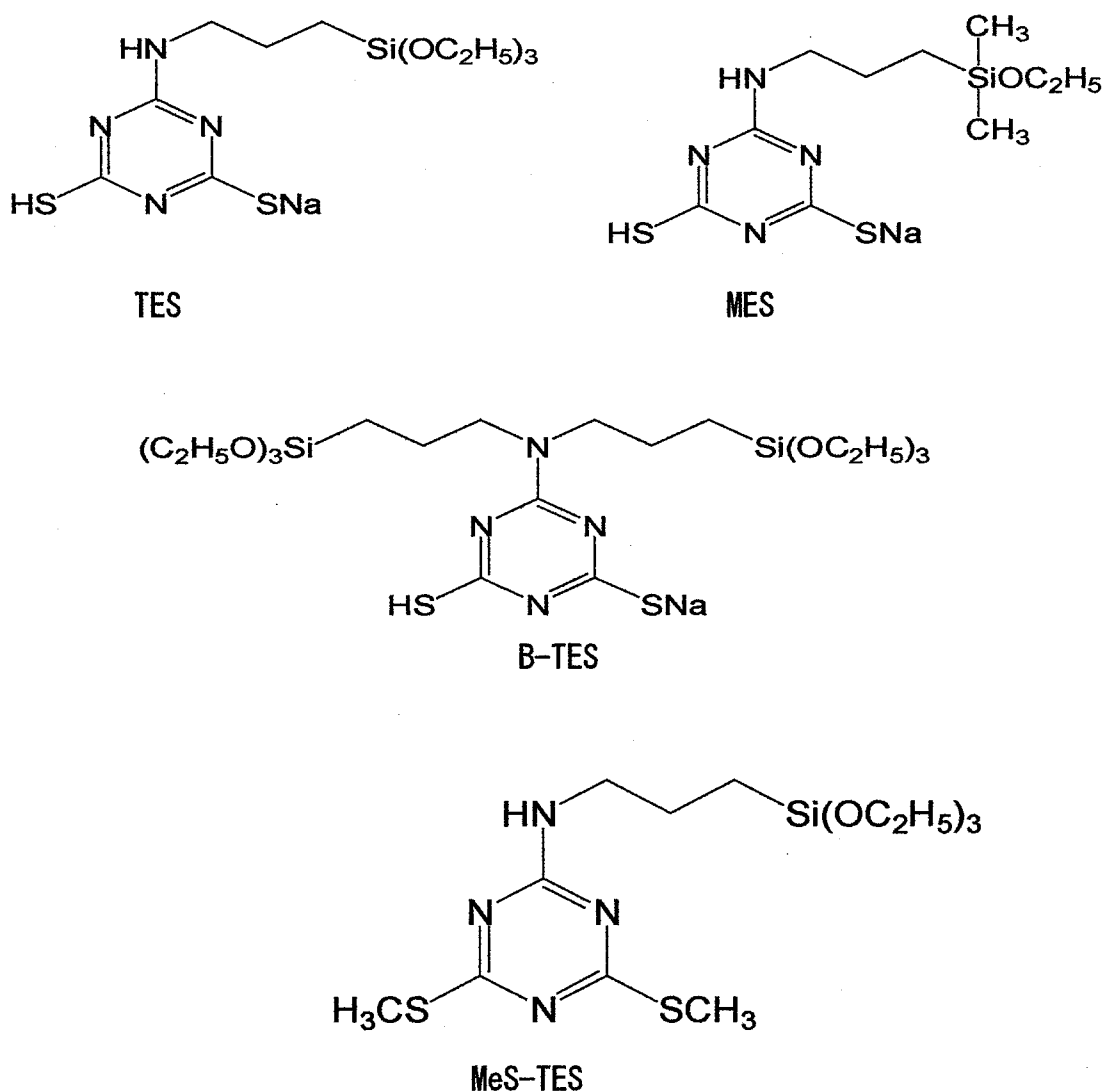


Fig. 2-23. Chemical structure of molecular adhesives.

Fig. 2-24 に示すめっき写真より、分子接着剤を用いても外観には影響を及ぼさないことがわかった。しかし、TES で処理した際に、未反応の分子の洗浄が不十分だと光沢が失われるなどの影響が出ることも確認している。

Cu plating



Ni plating



Fig. 2-24. Photographs of electroless copper and nickel plating.

次に Fig. 2-25 に示すテープ剥離試験により、密着力の改善効果を検討した。その定性的結果を Table 2-12 に示す。

Table 2-12. Result of tape peeling test

Process	Blank	Corona discharge	TES treatment	MES treatment	B-TES treatment	MeS-TES treatment
	×	○	○	○	○	×

○ : non excoriation × : all excoriation

Heating temperature : 80

Dipping temperature : 20°C, 10min.

Concentration of molecule adhesive solution : 0.1wt%

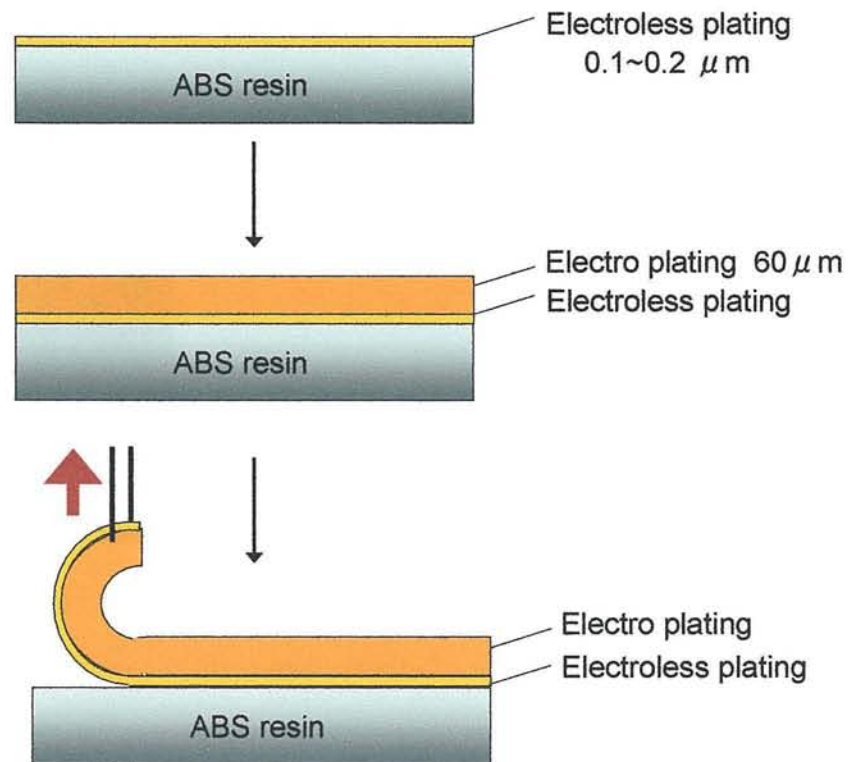


Fig. 2-25. Model illustration of peel test.

テープ剥離試験においては、コロナ処理やSH基を持っていないMeS-TESなどでも改善効果が見られた。これらは、化学結合ではなく、単純にCu、Pdなどの金属との親和性が高まったためと考えられる。(Fig. 2-26 参照)

次に、ピール強度の測定結果を Fig. 2-26 に示す。

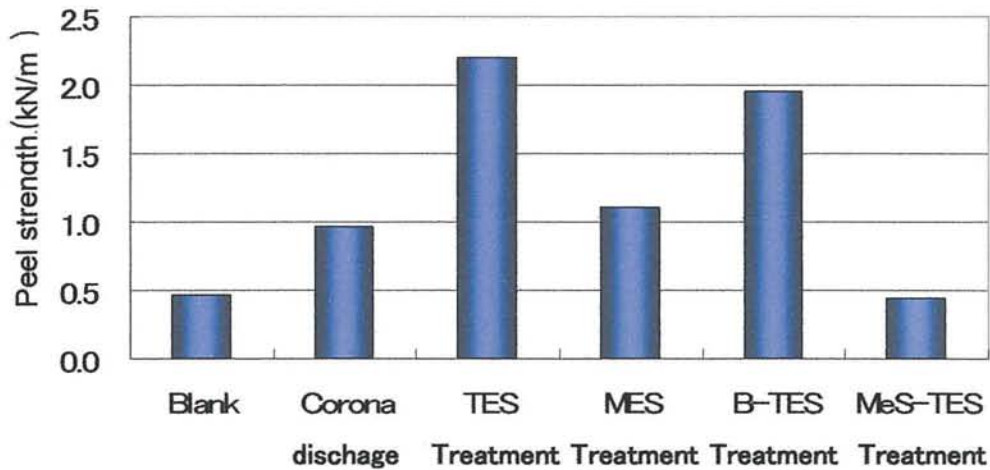


Fig. 2-26. Result of peel test by molecule adhesive treatment.

Concentration of molecule adhesion solution : 0.1wt%

Heating temperature: 80°C Heat treatment time :15min

Dipping temperature :20°C,10min.

elector plating :40 μ m

ピール試験の結果からも分かるように、明らかに TES、B-TES を使用した場合の方が密着力が強いことがわかる。TES の場合、Blank の 4 倍、コロナ処理時の 2 倍の強度を示している。

この結果より分子接着剤の処理効果が示されるとともに、チオール基とパラジウムの結合も示唆される。

また Fig. 2-27 には TES 処理めっきのピール試験後の剥離面を観察した SEM 画を示す。樹脂側、銅側とも表面に樹脂成分が見られる。

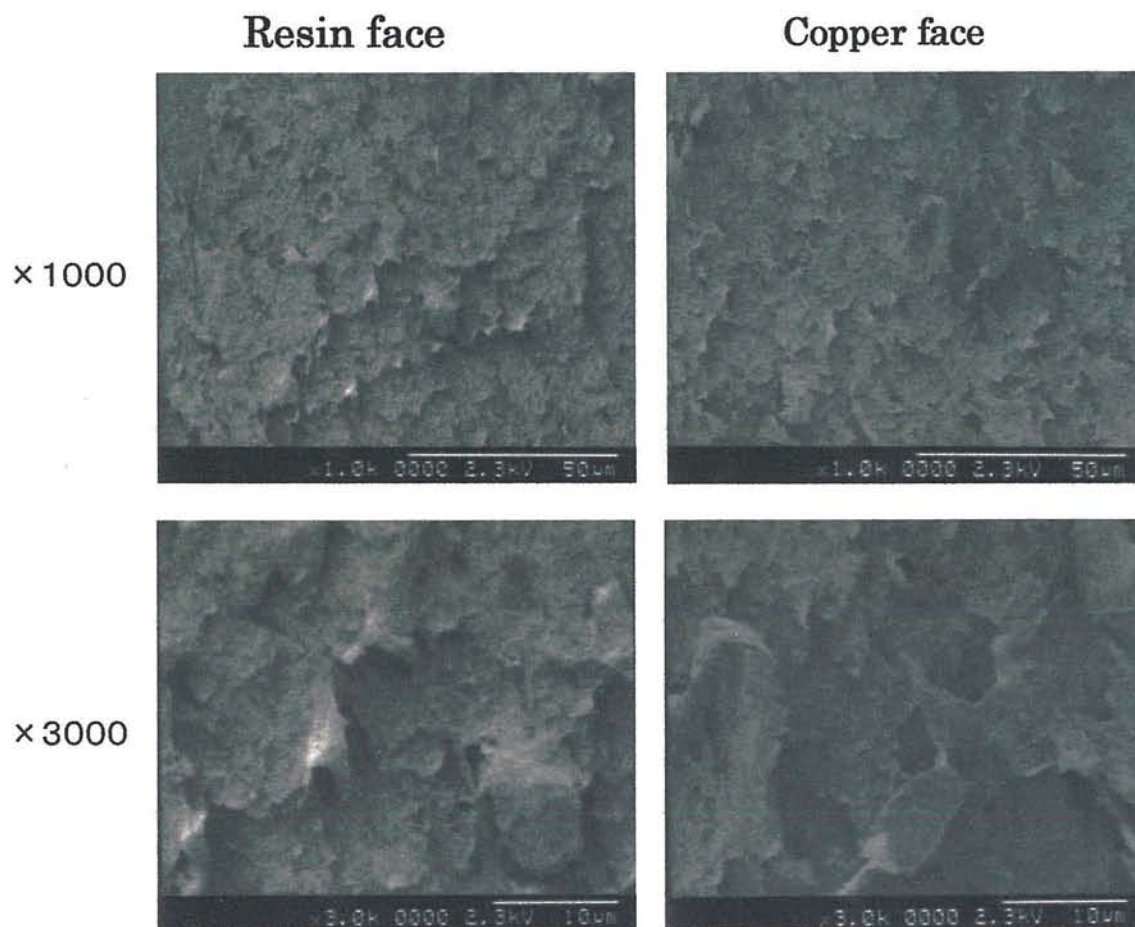


Fig. 2-27. SEM image of peeling face.

[TEST peace]

Concentration of TES solution : 0.1wt%

Dipping time :15min

Heat treatment Temperature :80°C

Heat treatment time :15min electro plating 40µm

XPS サーベイスpekトルを測定し確認した。結果を Fig. 2-28 に示す。

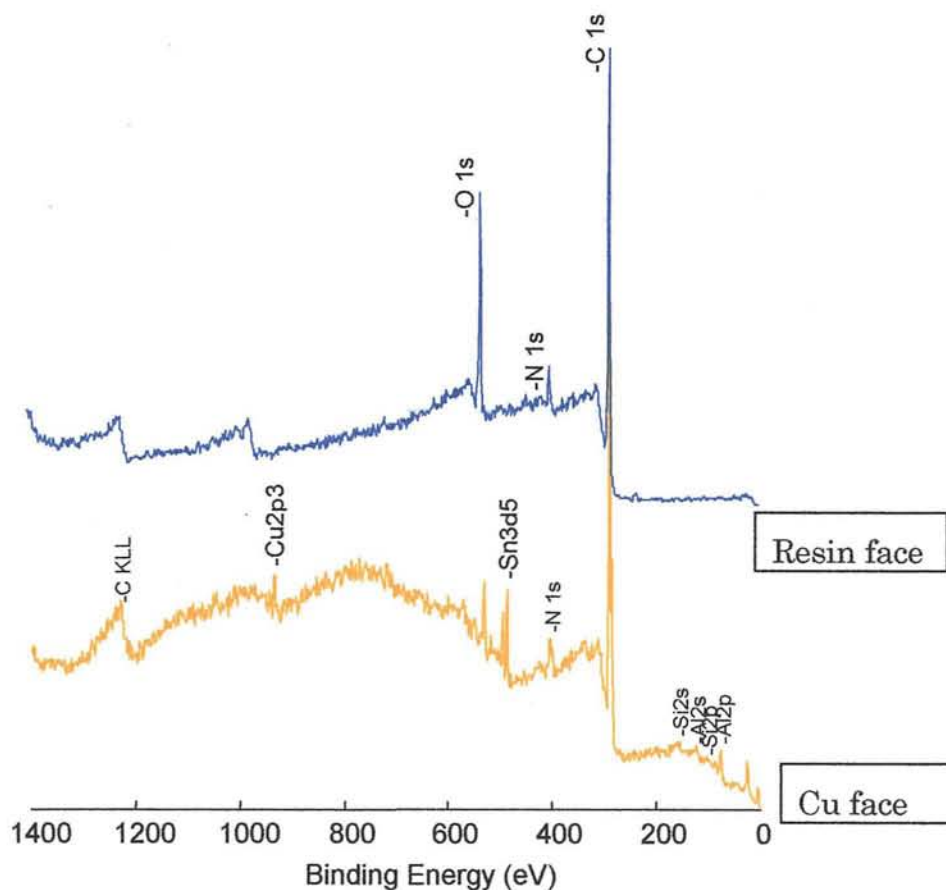


Fig. 2-28. XPS survey spectra of peeling face.

[TEST peace]

Concentration of TES solution : 0.1wt%

Dipping time :15min

Heat treatment Temperature :80°C

Heat treatment time :15min electro plating 40μm

これらで確認する限り、銅剥離面も ABS 樹脂に覆われており、明らかな材料破壊が見られる。この材料破壊は TES、B-TES を用いた場合確認され、材料の強度を上回るほど ABS-銅間が密着していることがわかる。

2.3.5 TES 反応量とピール剥離強度

TES の反応量と浸漬濃度、浸漬時間、及び熱処理時間の相関性についてはすでに確認したが、このときの TES 処理効果としてピール強度を測定し、TES の反応量と相関性があるかについて確認を行なった。

Fig. 2-29 に浸漬時間とピール強度の関係を示す。Fig. 2-30 に熱処理時間、Fig. 2-31 に浸漬濃度とピール強度の関係を示す。

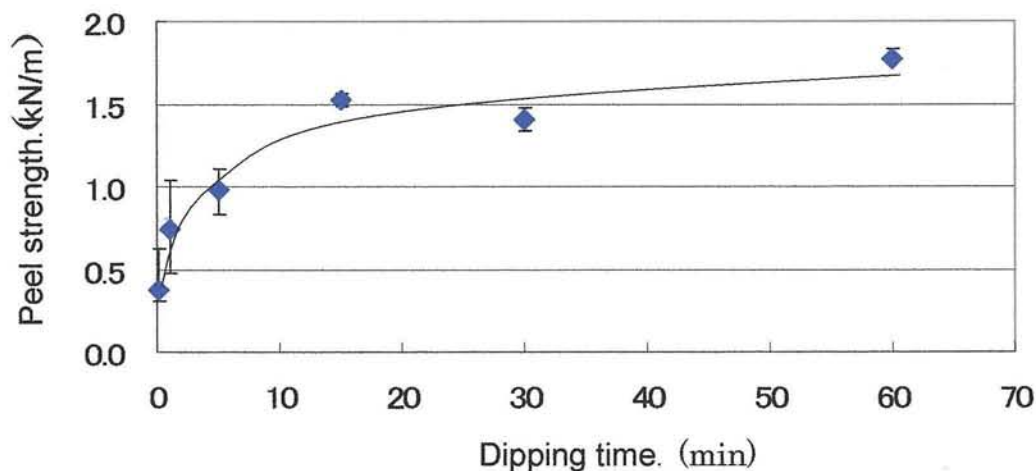


Fig. 2-29. Effect of dipping time to adhesion strength between Cu film and ABS resin treated by corona discharge.

Concentration of TES solution :0.1wt%

Heat treatment time :10min

Heat treatment Temperature :80°C

Fig. 2-29 より、浸漬時間が長くなるとピール強度が増加しており、20分を越えればほぼ一定になっている。

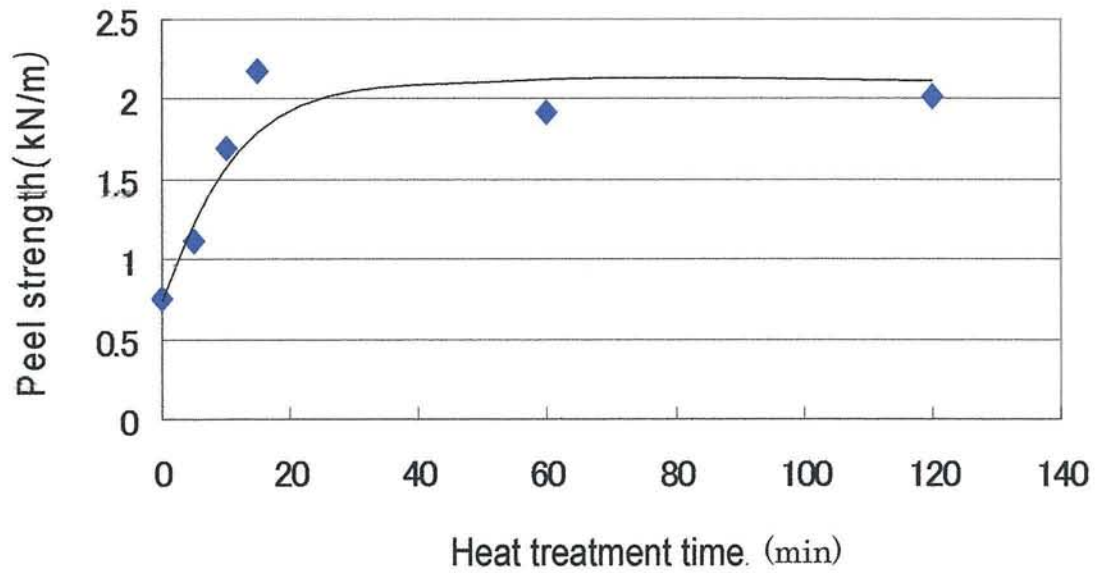


Fig. 2-30. Effect of heat time to adhesion strength between Cu-film and ABS resin treated by corona discharge.

Concentration of TES solution : 0.1wt%

Dipping time :15min

Heat treatment Temperature :80°C

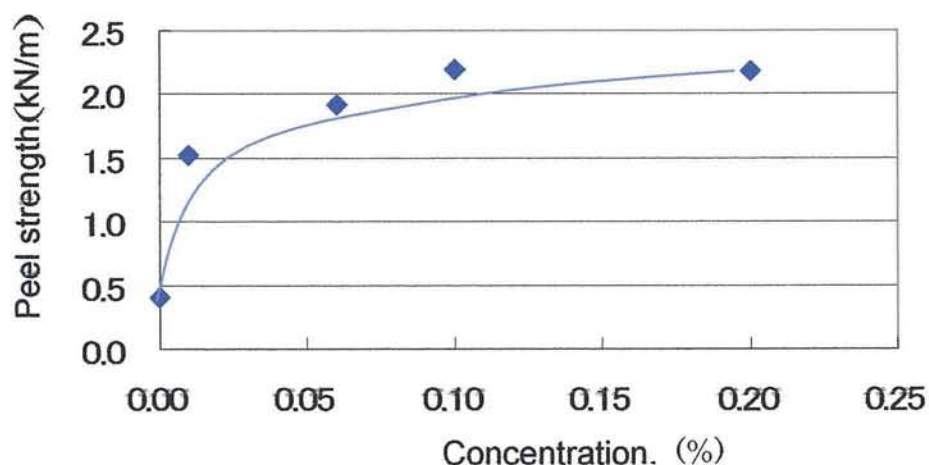


Fig. 2-31. Effect of TES concentration to adhesion strength between Cu-film and ABS resin treated by corona discharge.

Dipping time : 15min

Heat treatment time : 10min

Heat treatment temperature : 80°C

Fig. 2-31 より、浸漬濃度の増加と共にピール強度が増加してほぼ一定となることを示している。

この結果、どの場合においても TES の反応量とピール強度には相関性があり、また、ある程度処理を行なうとピール強度は定常に達することが分かった。これらの傾向は先に示した TES の反応量の結果とも一致している。つまり、ABS 樹脂表面は TES によりチオール化され、めっきの密着力が増加し、チオール基がある程度の量に達すると樹脂の強度を上回り、樹脂破壊が起こる。TES の導入量は処理時間や濃度とともに増加していったが、剥離強度は導入量に比べ早い段階で定常に達した。これは TES がある程度表面に導入されると、樹脂-金属間

の密着力が樹脂の強度を超えるため、剥離強度が樹脂の強度である 2kN/m 前後で定常に達したものと考えられる。樹脂の強度が 2kN/m であるという理由は、その強度付近に達すると剥離面に樹脂破壊が観察されること、また一般的なエッチング ABS 樹脂のめっき剥離強度が 2kN/m であることなどより言える。

2.3.6 チオール基の酸化と剥離強度

TES 処理により導入したチオール基の XPS スペクトルを再び Fig. 2-32 に示す。これを波形分離すると、処理条件によってチオール基の酸化ピークであるジスルフィド(S-S)結合と思われるピークが見られる。おそらく熱処理中に生成したものだと考えられ、80℃程度の熱処理を行う ABS 樹脂では生成量が少ないものの、高温で熱処理を行っている他の樹脂ではより多くのジスルフィドが生成している可能性が高い。ジスルフィドも金属との反応性を持つという報告もあるが¹²⁾ ここではジスルフィド量とピール強度との相関性を追い、基板と金属の反応に悪影響はないかについて考察した。

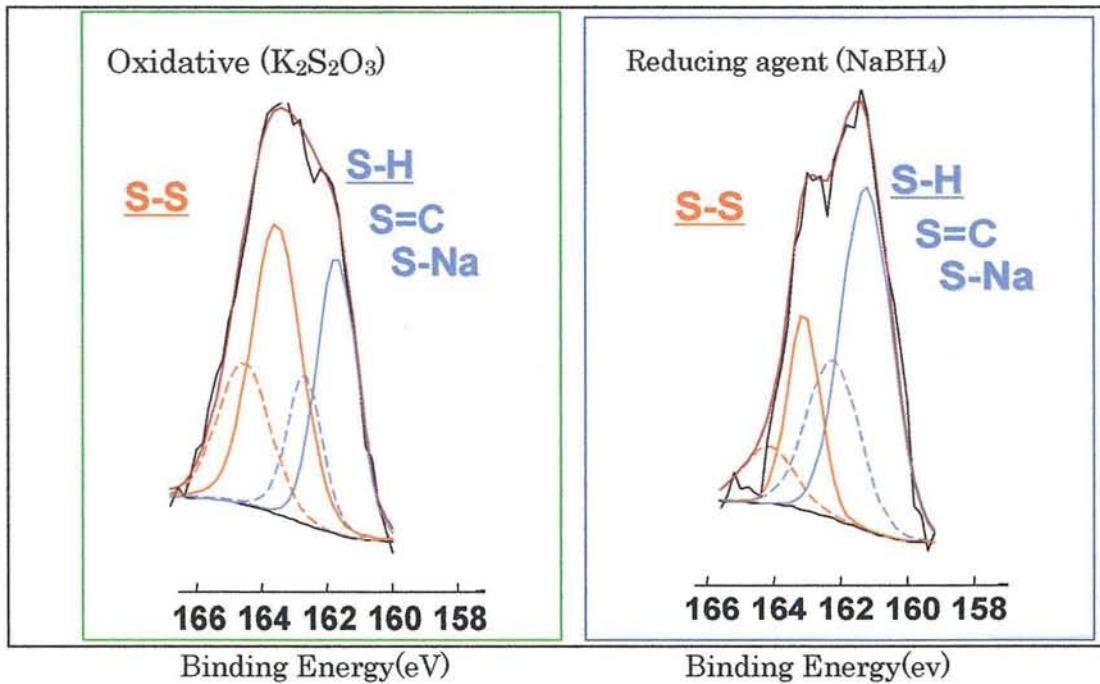


Fig. 2-32. XPS-S2p spectra of ABS resin.

Oxidizer : 1wt%、Solvent:distilled water

Reducing agent : 1wt%、Solvent:ethanol

Fig. 2-32 には過硫酸アンモニウム水溶液、ボランヒドライドエタノール溶液に ABS-TES 処理基板を 30 分浸漬したときのピークを示す。酸化/還元によりピークが変化し、波形分離からジスルフィド量が変化していることがわかる。

Fig. 2-33 にはジスルフィドと SH 基由来ピークの二つに波形分離し、このときのピール強度を測定した結果を示す。

還元後のチオール量を Fig. 2-23(上段)に酸化後のジスルフィド量を Fig. 2-23

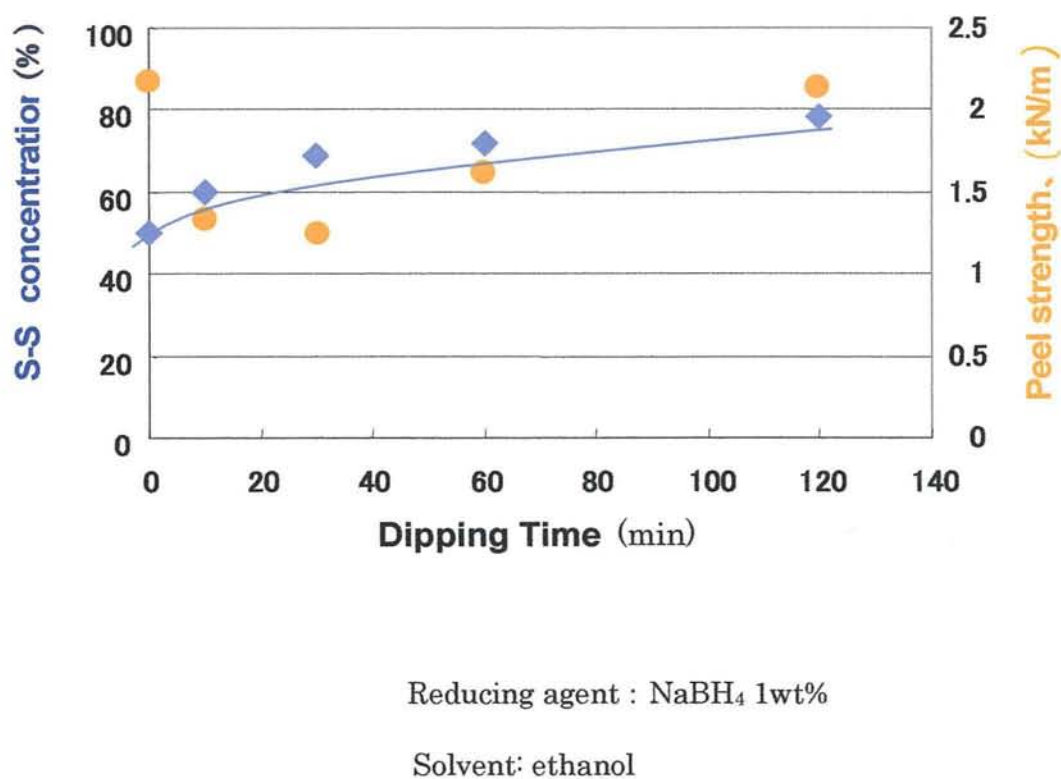
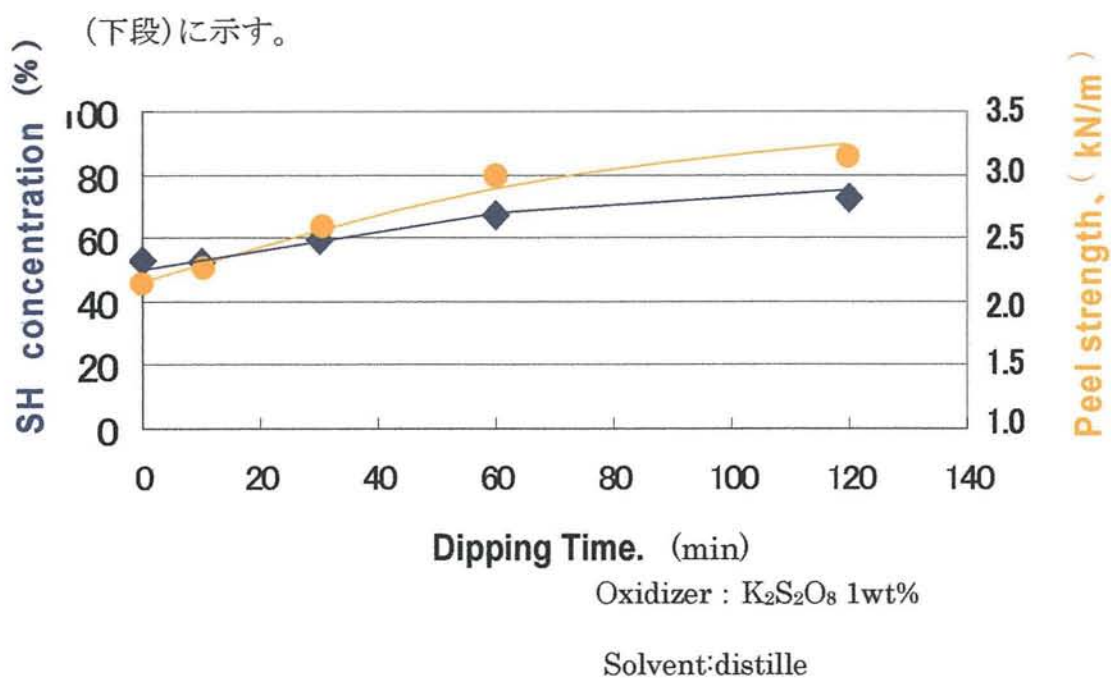


Fig.2-33. Oxidation and Reduction of ABS resin treated by TES.

還元によりジスルフィドが少なくなっていくと、ピール強度も増加していく

傾向が見られた。さらに、めっきを剥離した際の樹脂破壊が、これまでよりも激しく起こっていることから、効率的に化学結合が形成されていることが示唆される。また、酸化した場合は逆にピール強度が低下してしまったが、この場合必ずしも S-S 量とピール強度が一致するわけではなかった。この原因としては、過硫酸アンモニウムが洗浄により落ちきらず、相関性が得られないということも考えられるが、物理吸着していた TES 分子がシラノール基だけでなく、チオール基同士も反応するので、より密な三次元構造をとるために強度が増加したとも考えられる。TES と MES の比較から、高い密着力の発現には三次元構造の方が有利であることは、分かっているため、現状ではこの仮説が有力と考える。

2.3.7 エッチングレスめっきとの優位性

分子接着剤によるめっきと従来のエッチングによるめっきの外観写真を Fig. 2-34 に示す。

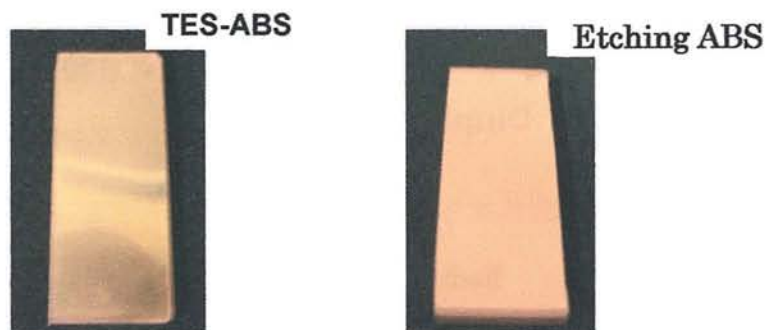


Fig. 2-34. Photographs by TES-ABS and Etching-ABS.

平滑な表面が得られ、外観上の差は認められない。

従来のエッチング ABS めっきと TES、MES を用いた際のピール強度の比較を Fig. 2-35 に示す。

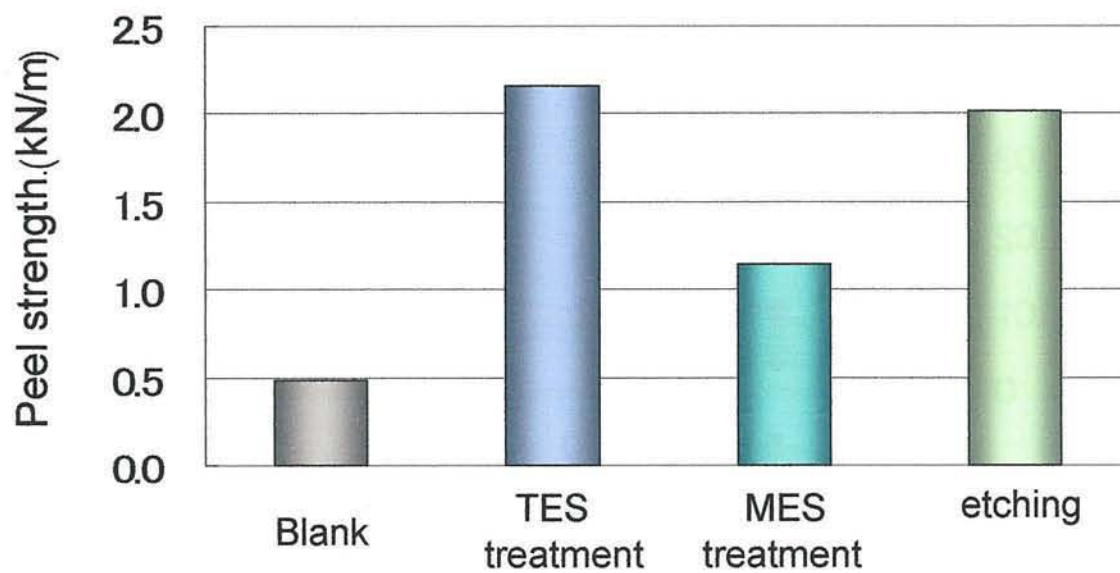


Fig. 2-35. Peel strength of ABS-copper composites.

密着力は TES 処理で 2.1 kN/m、エッチング法で 2.0 kN/m とほぼ同程度であり、樹脂破壊も双方で確認された。

めっきの析出速度に関する結果を Fig. 2-36 に示す。

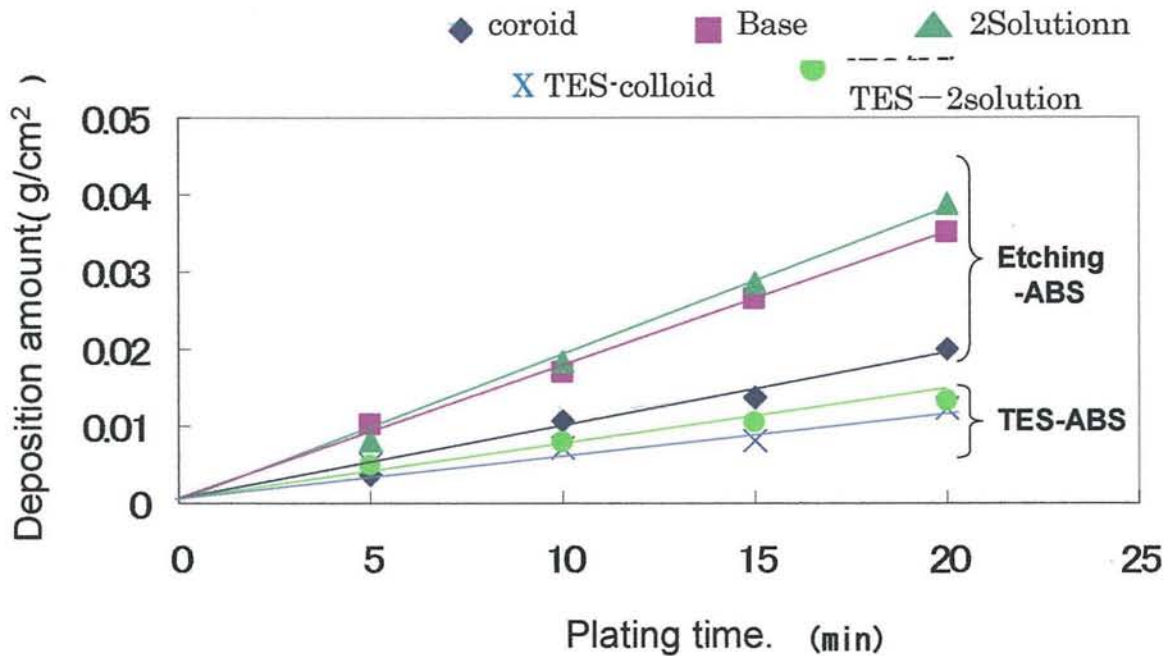
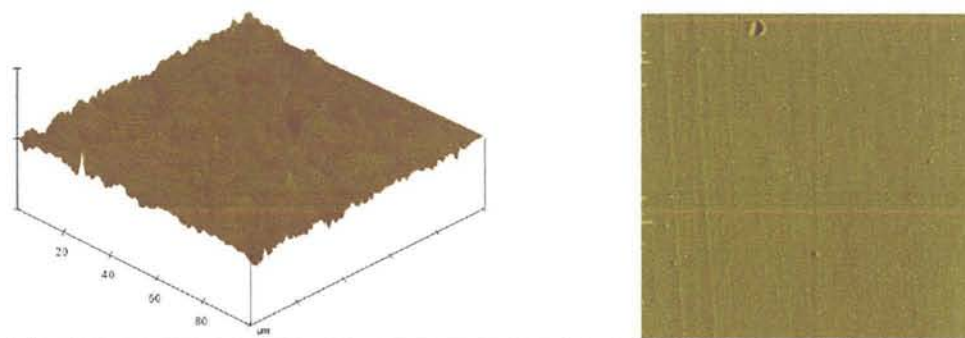


Fig. 2-36. Deposition amount by Catalyst.

エッチングによるめっきは、どの触媒液によってもエッチングレスの場合よりもめっき厚みが早く増加している。これは TES-ABS 上のめっき析出が不利なのではなく、Fig. 2-37 の AFM 画像からも分かるように、表面粗さが大きく違うため析出速度が遅く見えるものと考えられる。

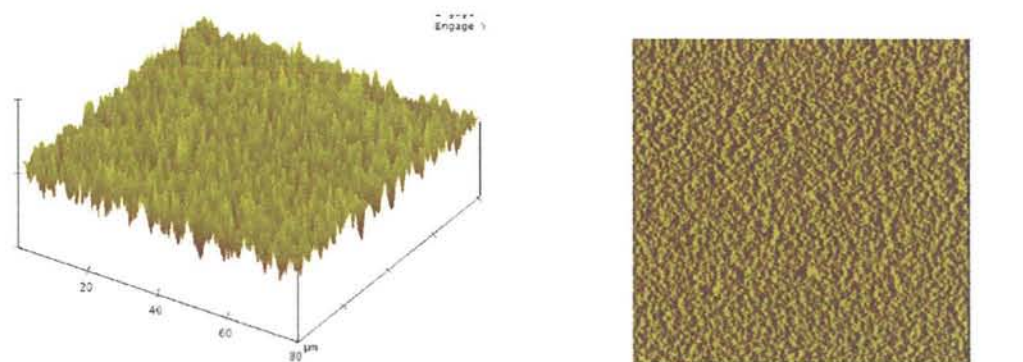
むしろ表面が平滑なために均一なめっき皮膜が得られ、無電解めっきの時点で光沢が見られた。これにより、装飾めっきを施す際、従来必要となる光沢を出すための厚付け工程が不要となり、工程の削減、コストの削減などが可能となるものと考えられる。

(a) TES 処理 ABS 基板



Ra: 22 nm

(b) エッチング ABS 基板



Ra: 169 nm

Fig. 2-37. Surface roughness of ABS resin.

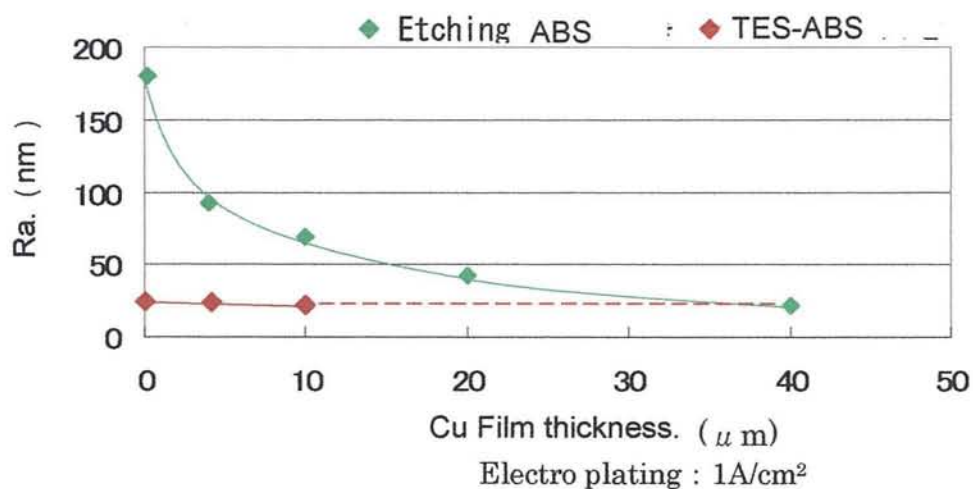


Fig.2-38. Surface roughness of Cu film thickness

2.3.8 銀めっき、銀触媒めっきへの TES 処理効果

これまで、銅めっき、ニッケルめっきへの処理効果を検討してきたが、他の金属めっきにおいても効果を示すかについて検討した。めっき皮膜に Ag を用いた場合、または Pd 触媒の代わりに Ag を触媒として用いた場合のめっきも行なった。Ag 皮膜の形成には銀鏡反応を、銀触媒の担持はパラジウム担持とほぼ同じ方法を用いた。

外観を Fig. 2-39 に示す。

Cu plating



Catalyser:Pg
(Pd :500ppm)



Catalyser:Ag
(Ag : 5000ppm . . . Left
500ppm . . . Right)

Fig.2-39. Photographs of Cu plating by Pd and Ag catalyser.

無電解ニッケルめっきは問題なく行なうことができたが、無電解Ag、Ag触媒を用いた場合は、多少むらがあった。これは触媒液濃度を10倍にするとむらはなくなるが、Pd触媒を使用した場合に比べ光沢のない粗なめっきが析出した。テープ剥離試験の結果をTable. 2-13に示す。

Table 13. Result of peeling test for electroless Ag plating and electroplating

Process	Electroless Ag plating		electro plating	
	Blank	TES treatment	Blank	TES treatment
	×	○	×	△

× : Excoriation by plating

△ : Partial excoriation

○ : Non excoriation

この結果も無電解Agめっきが良好であった。

ピール強度を Fig. 2-40 に示す。

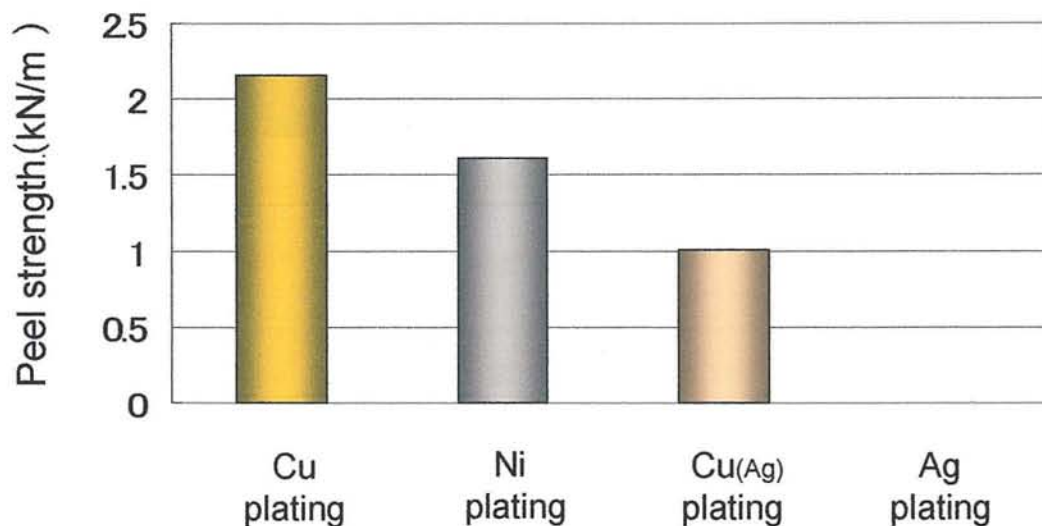


Fig.2-40. Result of peel test for ABS plating.

密着力は Ni めっき、Ag 触媒銅めっきは十分な強度を示した。銀を触媒に用いた銅めっきは多少低い値を示したが、Ag 無電解めっきはピール剥離試験が行えないほど弱かった。これは Ag めっきを銀鏡反応でめっきを行なったためだと思われる。他のめっきはどれも触媒担持工程において触媒 (Pd or Ag) 希薄溶液への浸漬などの Pd-S 結合や Pd-Ag 結合の形成を行なえる工程がある。析出速度が非常に速い銀鏡反応では単純に堆積しためっきしか得られないことが確認された。

2.4 結 言

- 1) コロナ放電処理、浸漬、熱処理により ABS 基板上に TES、MES、B-TES の三種の分子接着剤の膜を形成した。この処理による樹脂表面のモロフォロジーに変化はなく、処理後のめっきには密着力に改善が見られた。
- 2) XPS 分析から、コロナ放電後の極性基が形成されたこと、ABS 基板上的 Pd と SH 基の結合が示唆されるピークが見られたこと、コロナ放電処理なしでは TES が基板と反応しないことを確認した。これらの結果より、分子接着剤による反応機構が支持できるものと言える。
- 3) 銅-ABS 樹脂間のピール剥離強度は最大で 2kN/m 以上まで改善し、剥離界面では ABS 樹脂の材料破壊が見られた。この密着力は従来のエッチングめっきと同等以上の剥離強度である。
- 4) TES、B-TES を用いた場合はより高い密着力を持つめっき皮膜を得ることができた。MES は ABS への導入量が他に比べ少なく、効果も低かった。これにより、基板上にチオール基が導入されるだけでなく、三次元化するほうが有利であるものと考えられる。
- 5) 浸漬、熱処理時間を長くすると TES の反応量は増加し、ある程度で定常に達した。また、TES の反応量とピール強度にも相関性が見られ、導入量とともに剥離強度は増加した。さらにチオール基の還元などを行なうことで、より高い剥離強度も示した。
- 6) 装飾めっきに用いる際、エッチングレスでめっきが行なえるだけでなく、電解や無電解めっき工程でのコストや作業時間などの面での優位性を持つものとする予想される。
- 7) 基板への触媒担持工程まで同じ処理を行うため、ニッケルめっきにおいても同程度の効果が見られた。

引用文献

- 1) Omar Azzaroni, *Langmuir*, **22**, 6730-6733 (2006)
- 2) Tetuya Osaka, *Electrochimica Acta* **53**, 271-277 (2007)
- 3) 森 邦夫, *未来材料*, **6**, 52 (2006)
- 4) 福島麻衣, ポリフェニルエーテル樹脂と銅箔の接着、修士論文(2007)
- 5) 寺山公将, 次世代銅配線分子リソグラフィ、修士論文(2006)
- 6) 東芝レビューVol.61 No.8 (2006)
- 7) Lesley-ann, *Surface and interface analysis*, **33**, 617-625 (2002)
- 8) 小川俊夫, CMC 出版、高分子の表面改質・解析の新展開(2007)
- 9) 朽久保, *電学誌*. **126**, 12 (2006)
- 10) 高橋 勝ら, サイエンス&テクノロジー(株)、シランカップリング剤の効果と使用法(2006)
- 11) Tetsuya Osaka, *Electrochimica Acta*, **53**, 1, 271-277 (2007)
- 12) Lina Xu, *Applied Surface Science*, **211**, 30, 184-188 (2003)