

## 第3章

## 各種高分子材料へのめっき

## 3.1 緒言

無機-有機界面の親和性、密着力の向上にはシランカップリング剤が広く用いられている<sup>1-3)</sup>。本研究ではトリアジンチオール含有新規シランカップリング剤を「分子接着剤」と名付け、これを用いた ABS 樹脂の改質および、めっきを行ってきた。分子接着剤を用いた際の ABS 樹脂めっきモデルを Fig.1 に示す。これにより、めっきと樹脂間に化学結合が生じ、強固な密着力を持っためっき皮膜が形成される。

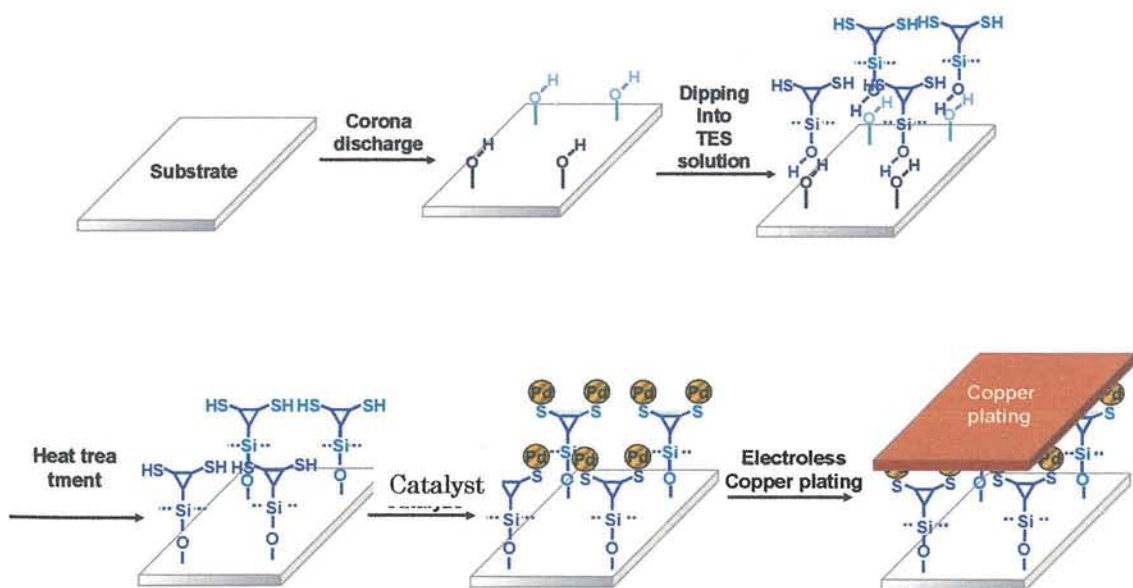


Fig.3-1. Model illustration of introduction of molecular adhesive onto the substrate.

チオール基がめっきやパラジウムと結合し<sup>4)</sup>、エトキシ基が樹脂表面の水酸基と反応性を持つ。ここで注目する点は、樹脂表面に本来存在しない水酸基を形成し、カップリング反応させている点である。つまり、ここで用いた表面改質法は前章で報告した ABS 樹脂に限らず、炭素を主鎖とする高分子材料全般に応用できると考えられる。従来のエッチングによるめっき法では、ABS 以外の樹脂に対して難しく、多段階の処理やめっきグレードの樹脂を作成するなどの手法が必要であり<sup>5)</sup>、実際に利用されている機会は少ない。しかし、これらの樹脂に簡便な処理で ABS 樹脂と同程度の密着力をもつめっきが行えれば、重要な技術となりえる。そこで、本章では ABS 以外の樹脂に対して、分子接着処理を行い、その反応性やめっきとの密着力改善効果について検討した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試薬および材料

##### 3.2.1.1 樹脂

前章で検討した ABS 樹脂を含め 8 種類の高分子材料を使用した。

##### ①ABS 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

##### ②PE 樹脂 (ポリエチレン樹脂)

日本ポリエチレン (株) から購入したものを使用

##### ③PP 樹脂 (ポリプロピレン樹脂)

日本ポリプロピレン (株) から購入したものを使用

##### ④EP 樹脂 (エポキシ樹脂)

日立化成(株)製のものを 20 x 70 x 1mm に切断して使用

##### ⑤PVC 樹脂 (ポリ塩化ビニル樹脂)

積水型形工業(株)製の(製品名エスピロン)を 20 x 70 x 1mmに切断して使用

⑥PC 樹脂 (ポリカーボネート樹脂)

帝人化成(株)製の(製品名パンライトシート)を 20 x 70 x 1mmに切断して使用

⑦PMMA 樹脂 (ポリメチルメタアクリレート樹脂)

三菱レーヨン(株)製のものを 20 x 70 x 1mmに切断して使用

⑧PET フィルム (ポリエチレンテレフタレートフィルム)

東洋紡 (株) から購入したものを使用 20 x 70mm に切断して使用

### 3.2.1.2 分子接着剤

①6- (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)

前章で使用したものと同一

②6-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)

前章で使用したものと同一

③6-(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)

前章で使用したものと同一

### 3.2.1.3 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(株)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)

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

#### 3.2.1.4 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

#### 3.2.1.5 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

### 3.2.2 実験操作

#### 3.2.2.1 前処理

各種材料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、処理各種材料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。

#### 3.2.2.2 分子接着剤処理

化合物をエタノール溶液として調製した。濃度は 0.1wt%とし、調製後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各種材料基板を 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。

### 3.2.2.3 無電解めっき工程

#### ①二液法

処理を行なった各種材料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

処理を行なった各種材料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後に室温の無電解めっき液に 10 分間浸漬した。

### 3.2.2.4 後処理

めっきをおこなった各種材料基板を蒸留水、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。

### 処理工程表



### 3.2.3 測定および分析機器

#### 3.2.3.1 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 ULVAC PHI 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (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 5~50kHz 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 : 10~100  $\mu\text{m}$

走査角度 : 0.0°

走査ヘルツ : 0.1~2.0Hz

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 : AlK $\alpha$

分析範囲 : 300 $\times$ 1000  $\mu$ m

光電子放出角度 : 45 $^{\circ}$

真空度 : 3.0 $\times$ 10 $^{-6}$  Pa

帯電補正 : 基準 C<sub>1s</sub> 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 $^{\circ}$ 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

### 3.2.3.2 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



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 記載の方法で行なった。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 各種高分子材料への分子接着剤処理効果

前章では高分子材料に ABS 樹脂を用いたが、ここでは脂肪族系の樹脂としてポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、芳香族系としてポリエチレンテレフタレート(PET)、エポキシ樹脂(EP)を用いて検討をおこなった。各種の高分子材料について、分子接着剤との反応性、およびめっき皮膜と樹脂間の密着力の改善効果について検討した。まず、接触角測定から、TES 処理後の各基板表面状態の変化を確認し Table3-1 の結果を得た。

Table 3-1. Contact angle of resin surface

Substrate	Process (degree)		
	Blank	corona discharge	TES treatment
PE	100.4	46.8	58.8
PP	100.6	56.0	69.0
PET	68.0	42.4	55.6
EP	59.8	38.5	49.0

a) water

Table3-1 より、どの樹脂基板を使用した場合でもコロナ放電により接触角が

低下し、さらに TES により処理することで接触角が再び増加する傾向が見られた。この結果より、コロナ放電による極性基の形成、及び TES 皮膜の形成が示唆される。各基板の接触角の値が一致しないのは、コロナ放電や TES 処理で OH 基や SH 基が表面に形成されるが、密に覆われてはおらず、表面での存在量が異なるためだと思われる。特に PP は分解性表面といわれ、コロナ放電などによるラジカル反応での分解が起きやすい<sup>6)</sup>。そのため、接触角は PE にくらべ高い値となっている。芳香族、脂肪族の差よりも、このような表面分解の影響の方が大きいものと考えられる。

接触角測定により、各樹脂基板と TES の反応が示唆されたため、次に XPS 分析を行った。結果を Table3-2, Fig. 3-2 に示す。

Table 3-2. Intensity ratio of respective bond

Process	Atomic concentration (%)					
	C1s	N1s	O1s	S2p	Si2p	
PE	Blank	76.3	3.1	20.6	—	—
	TES	63.8	9.0	21.2	3.4	2.6
	MES	62.7	8.6	20.9	3.4	4.5
	B-TES	55.9	12.3	21.8	4.8	5.2
PP	Blank	99.9	—	0.1	—	—
	TES	82.9	1.8	12.3	0.70	2.6
	MES	81.0	0.7	15.2	0.31	2.7
	B-TES	84.6	1.3	11.8	0.37	1.9

分子接着剤処理により、トリアジンチオールを導入を示す S2p は PE の方が PP より比率が多い。

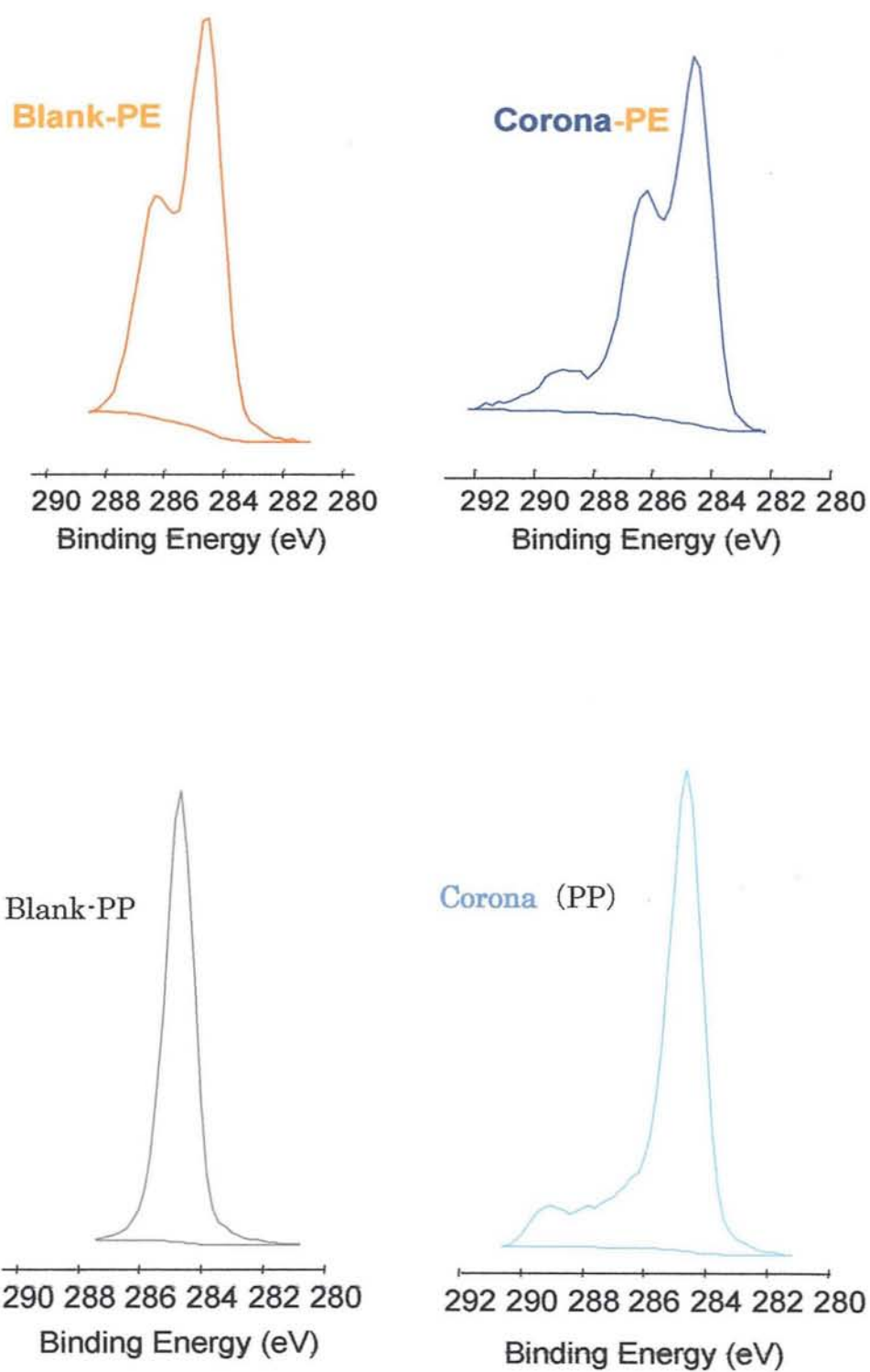


Fig.3-2. C1s-XPS spectra of corona discharged PE · PP resin.

Table 3- 3. 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.3-2 および Table3-3 よりコロナ放電処理後、OH 基、C=O 基、COOH 基などが生成しているが、PE と PP を比較すると定量はできないものの、同じ炭素鎖のみで構成された PP の方が、水酸基が形成しにくいものと考えられる。

また、Fig. 3-3 にて TES 処理後のピークを比較すると、Table3-4 の 160-168eV 間に分子接着剤由来の S, Si のピークが認められる。

どの樹脂においても TES 処理後において、TES 由来の S、Si ピークが確認されており、TES の導入ができたものとする。

Table 3-4. Binding energy of respective bond

Binding Energy (eV)	Assignment
160.2	S-Na
162.4	S=C
163.5	S-H
164.5	S-S
168.1	SO3

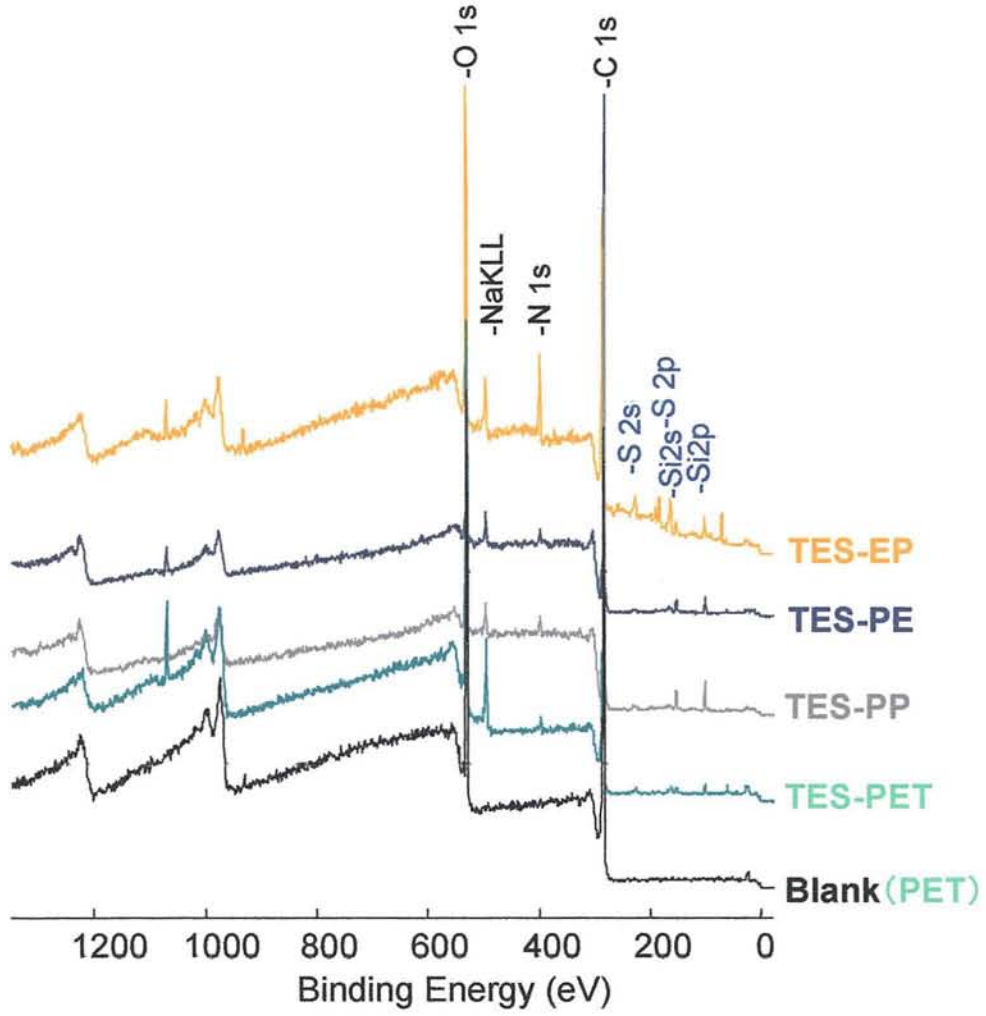


Fig.3-3. XPS-survey spectra of test resins prepared by molecular adhesive treatment.

Dipping time: 60 min

Concentration of molecule adhesion solution : 0.1wt%

Dipping temperature : 20°C

表面元素比を Table3-5 に示す。TES 処理により TES 由来の S2p, Si2p が樹脂間では差があるが付与されていることが分かる。

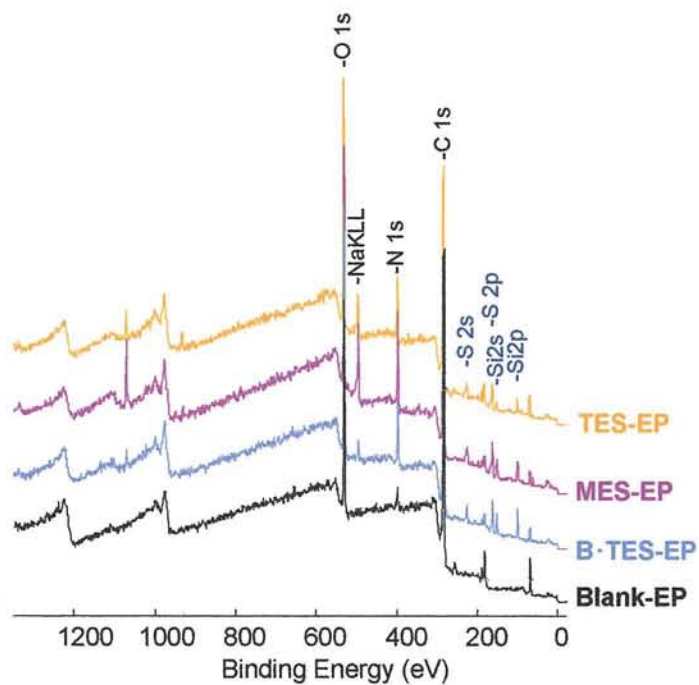
**Table 3-5. Atomic concentration of test resins by TES treatment**

Substrate	Atomic concentration (%)				
	C1s	N1s	O1s	S2p	Si2p
EP	63.8	9.0	21.2	3.44	2.6
PE	82.9	1.8	12.3	0.70	2.3
PP	80.4	1.9	13.6	0.65	3.5
PET	62.1	1.8	34.4	0.66	1.0

これらのことより、ABS 同様に樹脂表面へ TES の導入が確認された。

さらに EP、PE には他の分子接着剤との反応性も確認した。

Fig. 3-4 に結果を示すが、どの分子接着剤でも S, Si のピークが発生しており TES 同様に MES, B-TES も基板と反応していることがわかる。



**Fig.3-4. XPS-survey spectra of EP resin prepared by molecular adhesive treatment.**

Dipping time: 60 min

Concentration of molecule adhesion solution : 0.1wt%

Dipping temperature : 20°C

**Table 3- 6. Atomic concentration of EP・PE resin  
prepared by TES treatment**

Process		Atomic concentration (%)				
		C1s	N1s	O1s	S2p	Si2p
EP	Blank	76.3	3.1	20.6	—	—
	TES	63.8	9.0	21.2	3.4	2.6
	MES	62.7	8.6	20.9	3.4	4.5
	B-TES	55.9	12.3	21.8	4.8	5.2
PE	Blank	99.9	—	0.1	—	—
	TES	82.9	1.8	12.3	0.70	2.6
	MES	81.0	0.7	15.2	0.31	2.7
	B-TES	84.6	1.3	11.8	0.37	1.9

この時の表面元素比を Table. 3-6 に示すが、基板表面に S2p, Si2p が認められており、同様の結果を得た。

続いて TES 処理を行った基板にめっきを行った。Fig. 3-6 に TES 処理を行った各基板のめっき写真を示す。

TES 処理によってめっきの外観が損なわれるようなことはなかった。





PE



PP



EP



PET

Fig. 3-5. Photographs of copper plating .

次に、めっき皮膜と樹脂間の密着力の改善効果を確認した。結果を Table3-7 に示す。

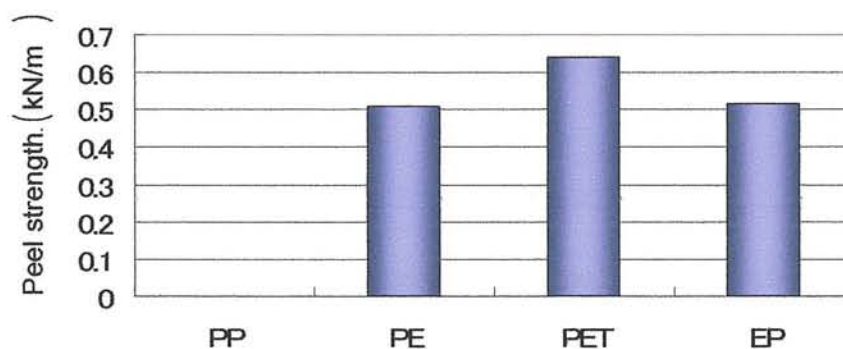
テープ剥離試験においては TES による改善効果が確認された。

**Table 3- 7. Result of tape test**

Process	Substrate			
	PE	PP	PET	EP
Blank	-	-	-	-
corona	-	-	○	-
TES	○	△	○	○

-:All excoriation △:Partial excoriation ○: Non excoriation

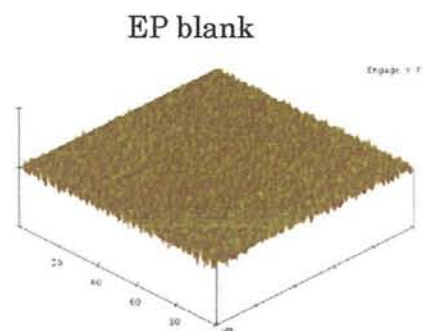
しかし、ピール剥離強度を測定したところ、TES 処理による改善効果はどの樹脂においても確認できているが、Fig. 3-6 に示すように、樹脂ごとに剥離強度の値が大きく異なることがわかる。



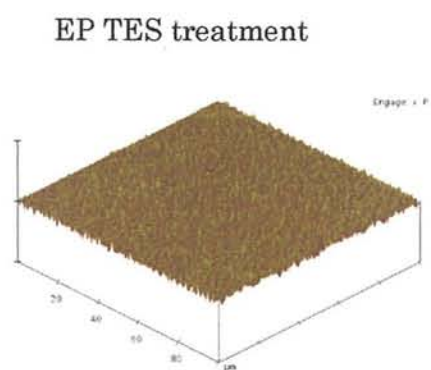
**Fig. 3-6 . Effect of TES treatment to adhesion strength between Cu film and resin.**

これは前述のように樹脂ごとに表面に形成される水酸基の量や TES の反応量が異なり、処理効果が得られにくいものもあると考えられる。

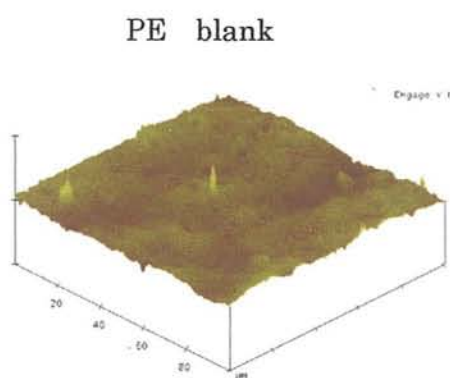
また、TES 処理による表面モロフォロジー変化を AFM によって確認したが、Fig. 3-7 に示すように変化は見られず、物理的な要因(アンカー効果など)による密着力の改善効果はないものと考えられる。



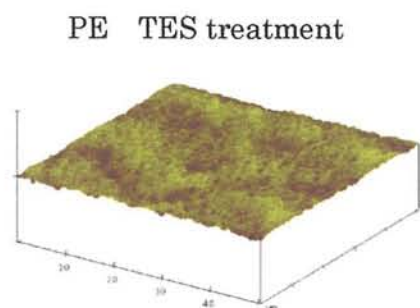
Ra: 58 nm



Ra: 52 nm



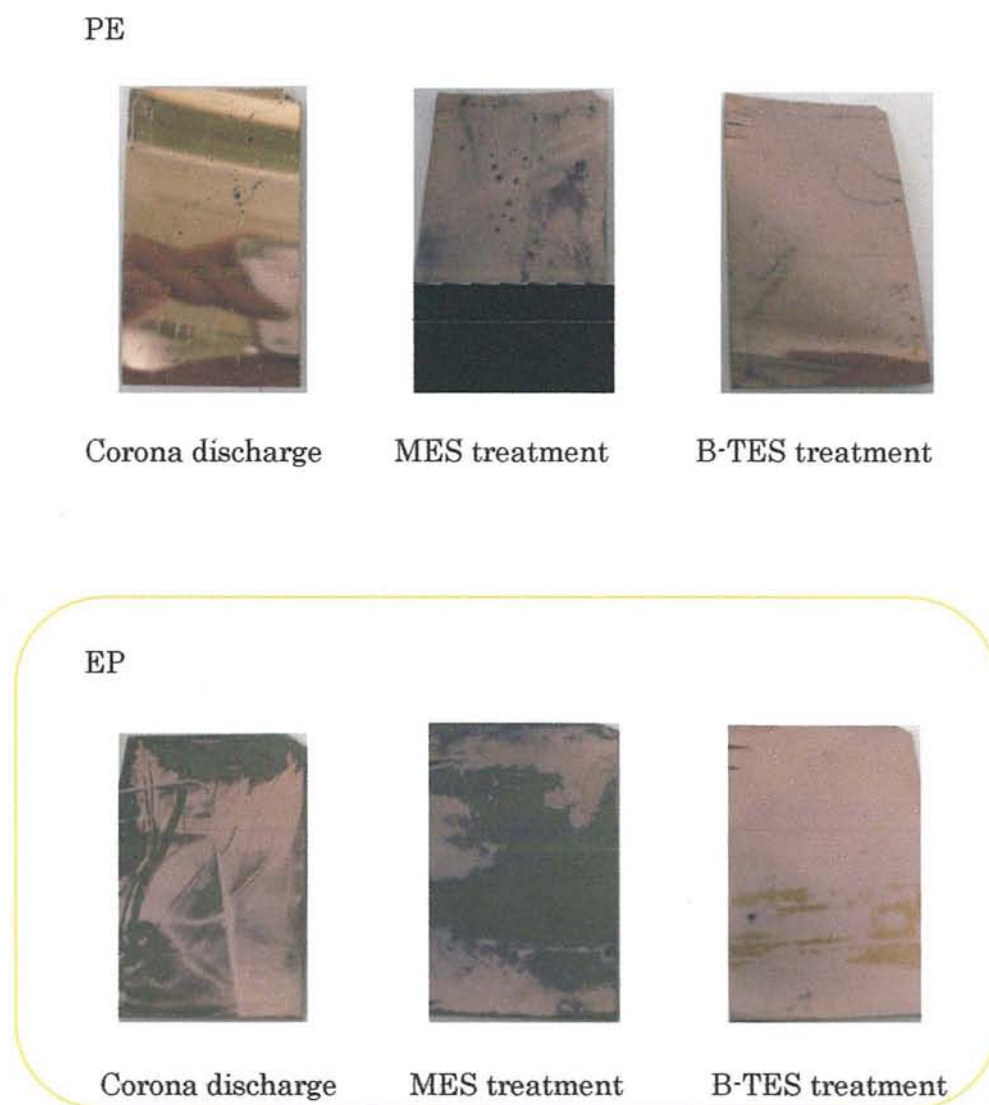
Ra: 25 nm



Ra: 16 nm

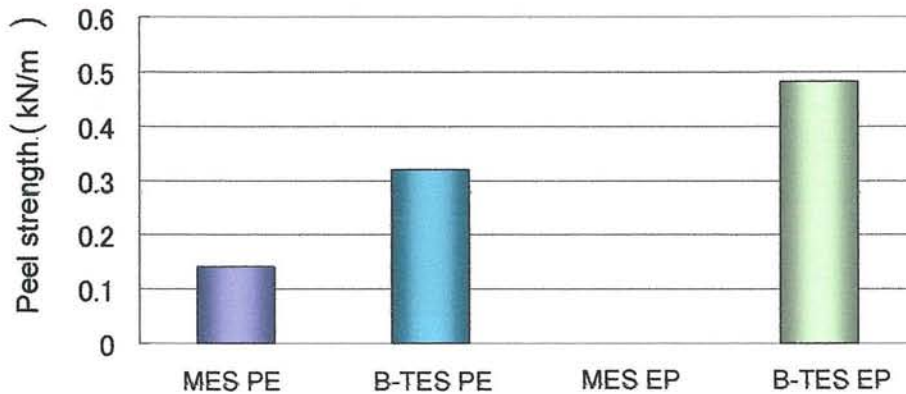
Fig. 3-7. AFM image of test resins treated by molecular adhesive.

次に、MES、B-TES を用いた場合の効果をポリエチレン(PE)エポキシ樹脂(EP)に処理し、剥離試験を行った。無電解めっき後の外観を Fig. 3-8 に示す。



**Fig.3-8. Photographs of copper plating prepared by molecular adhesive treatment.**

処理なし(コロナ放電のみ)、MES 処理のものではめっきが析出しないことがわかる。また、剥離試験の結果、前章の ABS 樹脂を用いた結果と同様に MES は効果が低く、B-TES は TES と同程度の効果であった。Fig. 3-9 に結果を示す。



**Fig.3-9. Effect of MES and B-TES treatment to adhesion strength between Cu film and resin.**

### 3.3.2 各樹脂材料への無電解めっき性

3.3.1 の結果より、分子接着剤の効果は多くの樹脂材料への適応性が見られた。そこで、新たな汎用性樹脂、エンジニアリングプラスチック、ゴム材料への応用として、TES を用いためっき性能を検討した。めっき後の写真を Fig. 3-10 に示す。この時のテープ試験結果を Table3-9 に示す。



PC



PMMA



PVC



PI



PS



COP

Fig.3-10. Photographs of copper plating.

Table 3-8. Tape test results of other resins

Resin/Rubber	ABS	PE	PP	EP	PVC	COP/B	PMAA	PET	Si
Blank	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TES Treatment	○	○	○	○	△	○	—	○	○

— : All excoriation    △ : Partial excoriation

○ : Non excoriation

COP/B : Cyclo olefin polymer + Butadiene rubber

Table 3-9. Peel strength of TES treatment resins

Resin/Rubber	ABS	PE	PP	EP	PVC	COP/B	PMMA	PET	Si
Peel Strength (KN/m)	2.0	0.5	1.0	0.7	0.3	0.4	—	0.6	>2.0

Table3-8 に定性試験結果、Table3-9 に定量試験結果を示す。アクリル系の樹脂以外どの樹脂についても、TES 処理による効果が確認された。アクリル系の樹脂に関しては、Young 氏らの報告<sup>6)</sup>によると、無電解めっきはアクリル系のものに特に付きが悪いことが報告されている。TES は基板に形成した水酸基と反応後、三次元化し樹脂表面を覆うが、基板表面が完全に被服されているわけではない。



そのため、めっきの密着力は樹脂本来の性質にも大きく左右されてしまうものと考えられる。

シリコンゴムやゴム系に対して TES を用いると、ピール剥離試験が困難なほどの強固な密着力が見られる。これは弾性体に TES が反応しやすいという結果は XPS 測定などから得られていないため、電気めっきや無電解めっき時の内部応力を弾性成分が緩和するためだと考察する。詳細は次章で述べるが、密着力が低いシクロオレフィンポリマー (COP) が弾性成分を含むことで大幅な TES 処理効果が見られること、また Young 氏は ABS 樹脂の密着機構を解明するため AS、AB、BS 樹脂にめっきを行ったが、AS にはめっきのつきが悪いことが報告されており<sup>9)</sup>。樹脂表面に少量の水酸基を形成し、それを反応点とする分子接着では通常のめっきよりも内部応力が集中しやすく、応力に弱い可能性があるものと考察する。

### 3.3.3 TES 処理方法の検討

前章において、TES 処理条件の最適化によりめっきの強度が増加することは報告した。しかし、本章での樹脂材料については熱処理温度、熱処理時間、浸漬時間、浸漬濃度の条件を変えても、強固な密着力には至らないものもあった。使用目的によるが、めっきの密着力は最低でも 0.7kN /m 程度はないと実用化が難しい。そこで、より密着力を増加させる新たな TES 処理方法の検討を行った。基板にはエポキシ樹脂を用いた。まず、これまでの検討より、熱処理が有効であったので熱処理方法の検討として、真空加熱および、真空加圧・加熱を行った。これは熱処理時間を増加させ過ぎると、密着力が低下するという報告もあったため<sup>4)</sup>、熱処理温度を上げずにカップリング反応を進行しやすくする方法として真空状態での加熱を行った。結果を Fig. 3-11 に示す。

この結果よりは真空による効果は見られなかった。

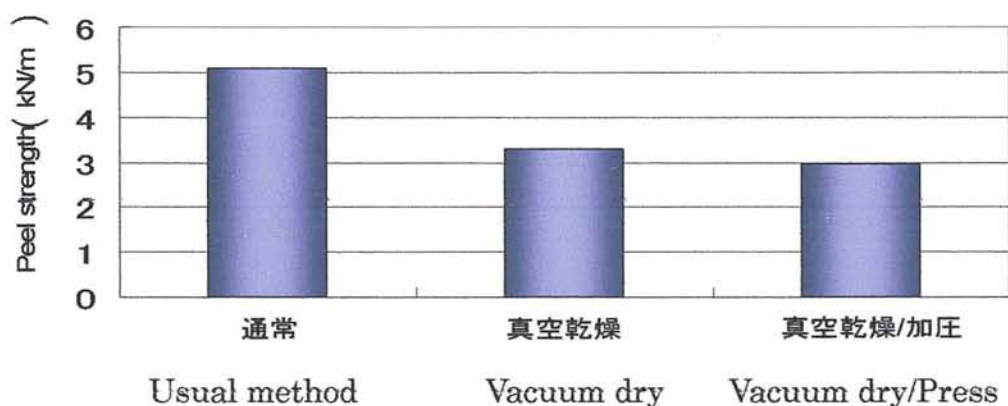


Fig. 3-11. Effect of heat treatment method for peel strength.

次に、複数回浸漬→熱処理を行う多段階処理を行った。これは、自己縮合反応を起こさず、三次元構造を取らない分子接着剤 MES を用いた場合、非常に低い処理効果しか得られなかったため、意図的に三次元化を引き起こす条件として、これを行った。これについても大きな効果は得られなかった。しかし、複数回処理することで安定した処理効果が得られるようになるほか、PCやPMMAなどの樹脂がテープ剥離試験において剥離しなくなるなどの効果は確認され、若干の改善は見られた。さらに、TES 溶液への長時間浸漬のみで反応させた場合の密着力を測定した。最大で48時間の浸漬によりTESの製膜を行ったが、密着力は熱処理時に及ばなかった。また、これらの検討中に明らかとなったことであるがTESを用いた無電解めっきは従来のものと異なり、表面が平滑であるほうが有利であった。表面粗さとピール強度の関係をFig. 3-12に示す。

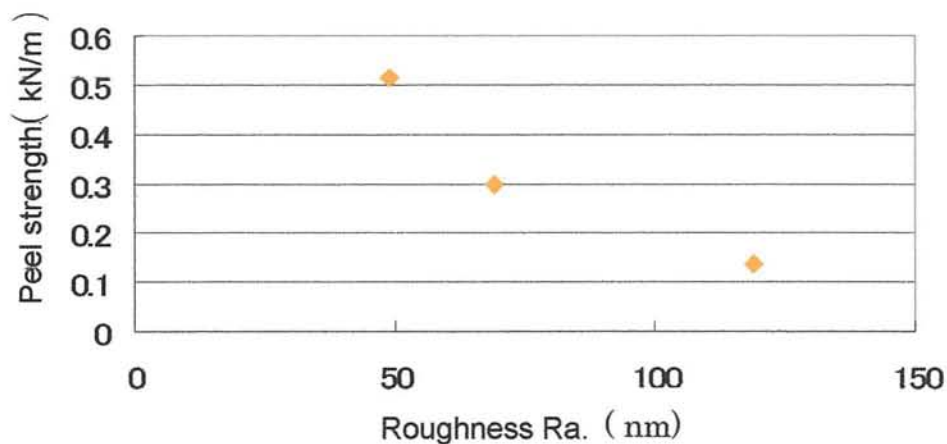


Fig.3-12. Relationships between peel strength and Ra.

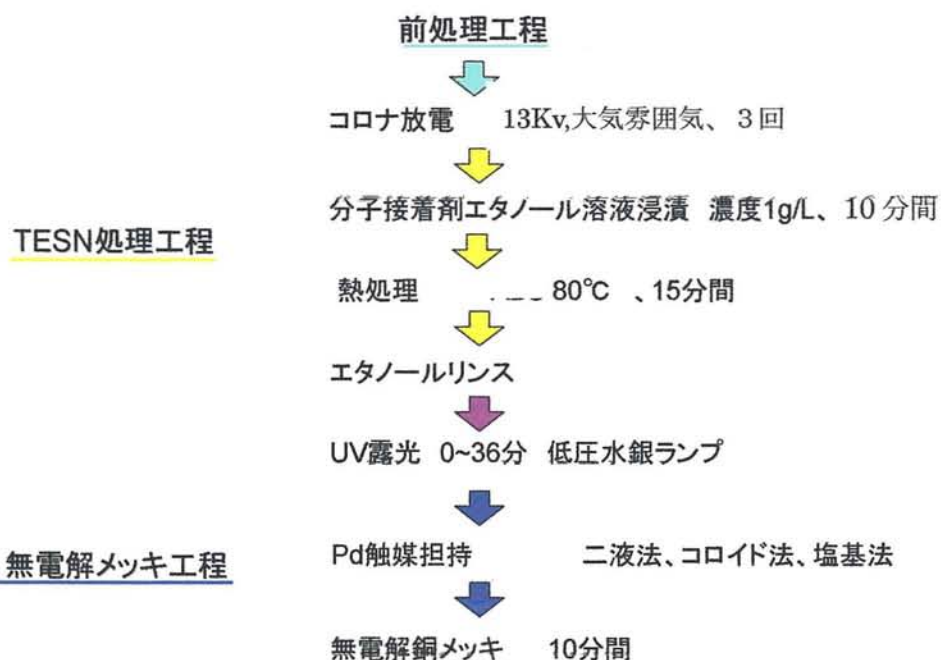
Substrate :EP(A,B,C)

ただし、これはアンカー効果が得られない程度の表面粗さの場合に言えることであり、過度の粗化は当然、機械的な密着力を生むことになる。

#### 3.3.4 分子接着剤を用いた選択的めっき

分子接着剤を用いることで、エッチング処理などを行わずに高い密着力が得られることがわかった。ここでは、密着力ではなくその他の特性として、部分めっきへの応用を考慮し、選択的なめっき方法の検討を行なった。めっき工程は次頁に示す。

## 処理工程表



選択的な無電解めっき方法はイオンビームやマイクロコンタクトプリントなどが報告されているが<sup>6-8)</sup>、本研究ではUVで基板表面の分子接着剤を分解することで選択的なめっきを行った。樹脂材料基板にはCOP、COP/Eを例として用いた。

実際の方法を Fig. 3-14 に示す。めっきを析出させる部分をマスクで覆いUVにて分子接着剤を除去した。これにより非露光部のみにめっきが析出することになる。

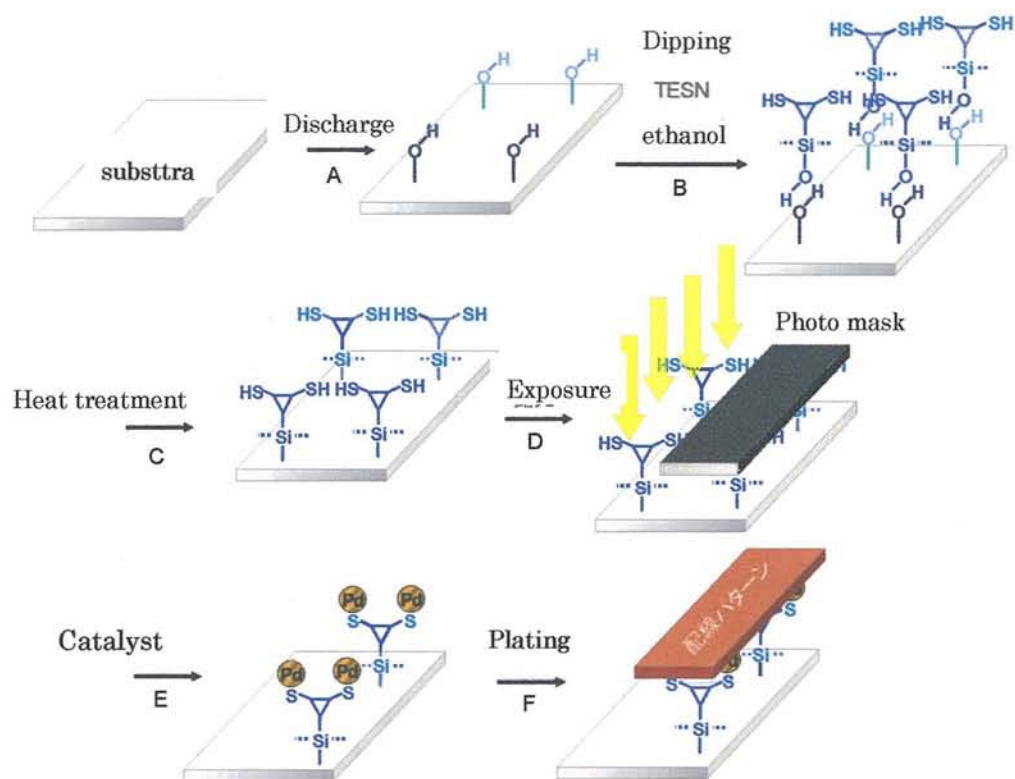


Fig. 3-13. Patterning using TES .

露光時間とめっきの析出の関係を Table 3-10 に示す。

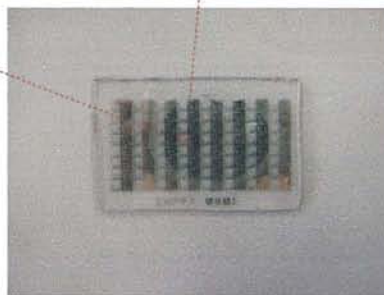
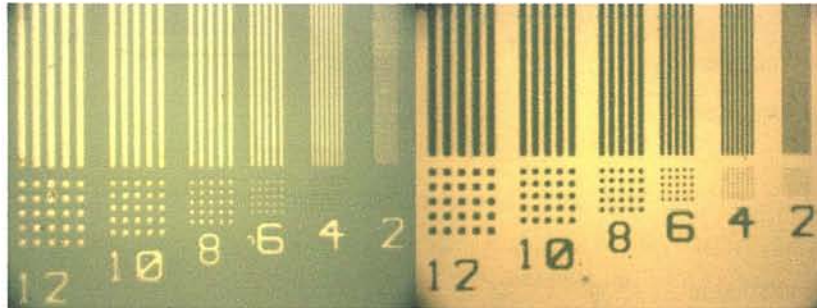
Table 3-10. UV exposure time and plating deposition

UV irradiation				
Time	6 min	12 min	24 min	36 min
Plating deposition	○	△	×	×

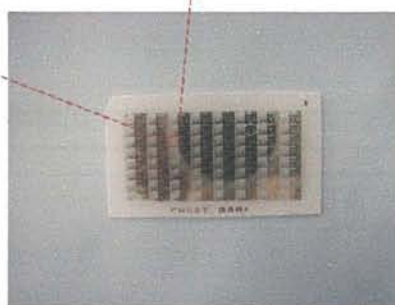
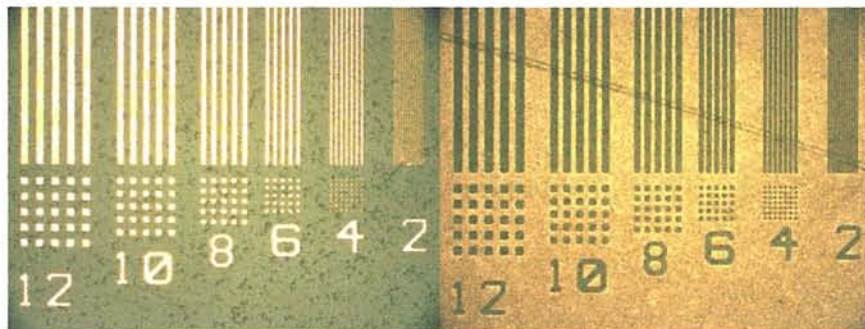
COP では低圧水銀ランプ約 20 分程度の露光でめっきが析出しなくなった。他の材料でも試みたが、この値は材料により若干異なるものの、大きな差はなか

った。Fig. 3-14 にはパターニングしためっき写真を示す。

COP



COP/era



**Fig. 3-14. Photograph of patterning.**

TES discharge : This method

UV exposure time : 21min.

Electroless plating : 5min.

数マイクロ程度まで高精度パターニングが可能であった。COP を例としたが、他の多くの樹脂でもパターニングが可能であった。

更に、銅およびニッケルの電気めっきを行い、めっきの強度を測定した。Fig. 3-15 に結果を示すが、銅メッキで約 0.3KN/m, ニッケルで約 5 KN/m のピール強度を示した。

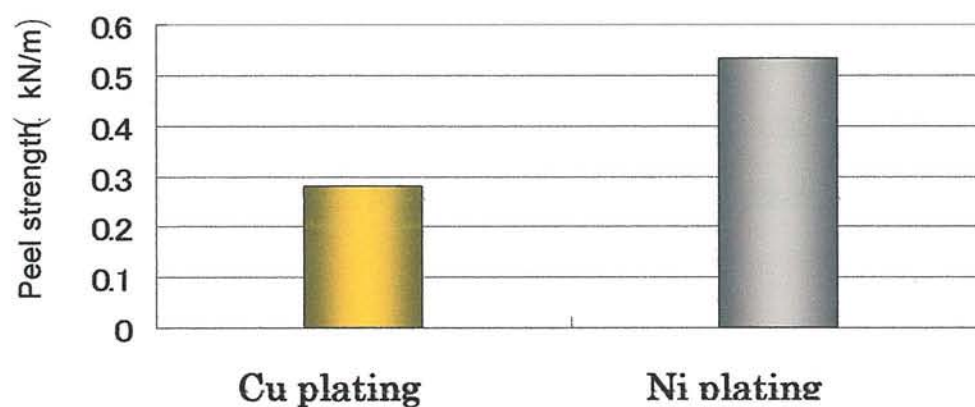


Fig. 3-15. Peel strength of Cu and Ni plating of COP/ela resin.

Electro plating : 2 A/m, 1h

## 4-4 結 言

本章では様々な高分子材料に対して分子接着剤を用いためっきを行ない、次の結論を得た。

- 1) ABS 樹脂同様に各種の樹脂に、コロナ放電、分子接着剤を用いることで基板上に分子接着剤を導入することが可能であった。また、処理後の基板にめっきを行なうことでめっきの密着力やめっき皮膜の形成に改善が見られた。
- 2) TES 処理後の UV 照射により、分子接着剤を分解し、めっきを選択的に析出させることが出来た。また、この際のパターンの精度は高く、数マイクロオーダーでのパターニングが可能であった。これらの結果より、配線パターンの形成や、部分めっきへの応用も期待できるものと考えられる。



## 引用文献

- 1) 中村 吉伸、サイエンス&テクノロジー株式会社、シランカップリング剤の効果と使用法、(2006)
- 2) Jae-Young Lee、Thin Solid Films, 31, 7798-7804 (2007)
- 3) 日野 実, 表面技術, 57, 860 (2006)
- 4) 寺山 公将, 次世代配線分子リソグラフィー、修士論文、(2007)
- 5) Lina Xu, Applied Surface Science, 211, 30, 184-188 (2003)
- 6) Jae-Young Lee, Thin Solid Films, 31, 7798-7804 (2007)
- 7) Paula T. Hammond, Chem. Mater, 15, 24, 4583 -4589 (2003)
- 8) Omar Azzaroni, Langmuir, 22, 16, 6730 -6733 (2006)

## 第4章

## 各種弾性体材料へのめっき

## 4.1 緒言

近年、様々な特性を兼ね備えた高分子材料が開発され、それとともにそれらのより付加価値の高い材料へのめっき法が求められている。しかし、現在広く使われている材料表面のエッチングによるめっきでは、エンジニアリングプラスチックへの応用が通常の酸処理では難しく<sup>1)</sup>、可能であったとしても多くの前処理工程を必要とするため、より簡便な方法が必要である。そこで、新規なめっき方法として分子接着技術に着目した<sup>2)</sup>。分子接着剤とは、金属・樹脂間や金属・ゴム間などの複合化する際の前処理に使用される新規のシランカップリング剤である。その構造はシラノール基と金属やゴムとの反応性を示すトリアジンチオール構造を有するものが多い。カップリング剤であるため、水酸基を有する材料と反応し、チオール表面を形成することが可能である。従って、もう一方の材料がチオール基との反応性を有していれば、化学結合により材料間を結ぶことができ、簡便な処理で強力な密着力が得られる。これまでの報告ではゴム材料と各種材料との接着において大きな効果が確認されている。チオール基は金属との反応性を有するため、めっきへの応用も期待できるものとする。

分子接着剤で材料表面を処理することで、チオール基を形成する。チオール基と金属の結合力により、樹脂表面に高い密着力を持っためっき皮膜が形成されるという機構である。

これをめっきに用いた際の機構を Fig. 4-1 に示す。

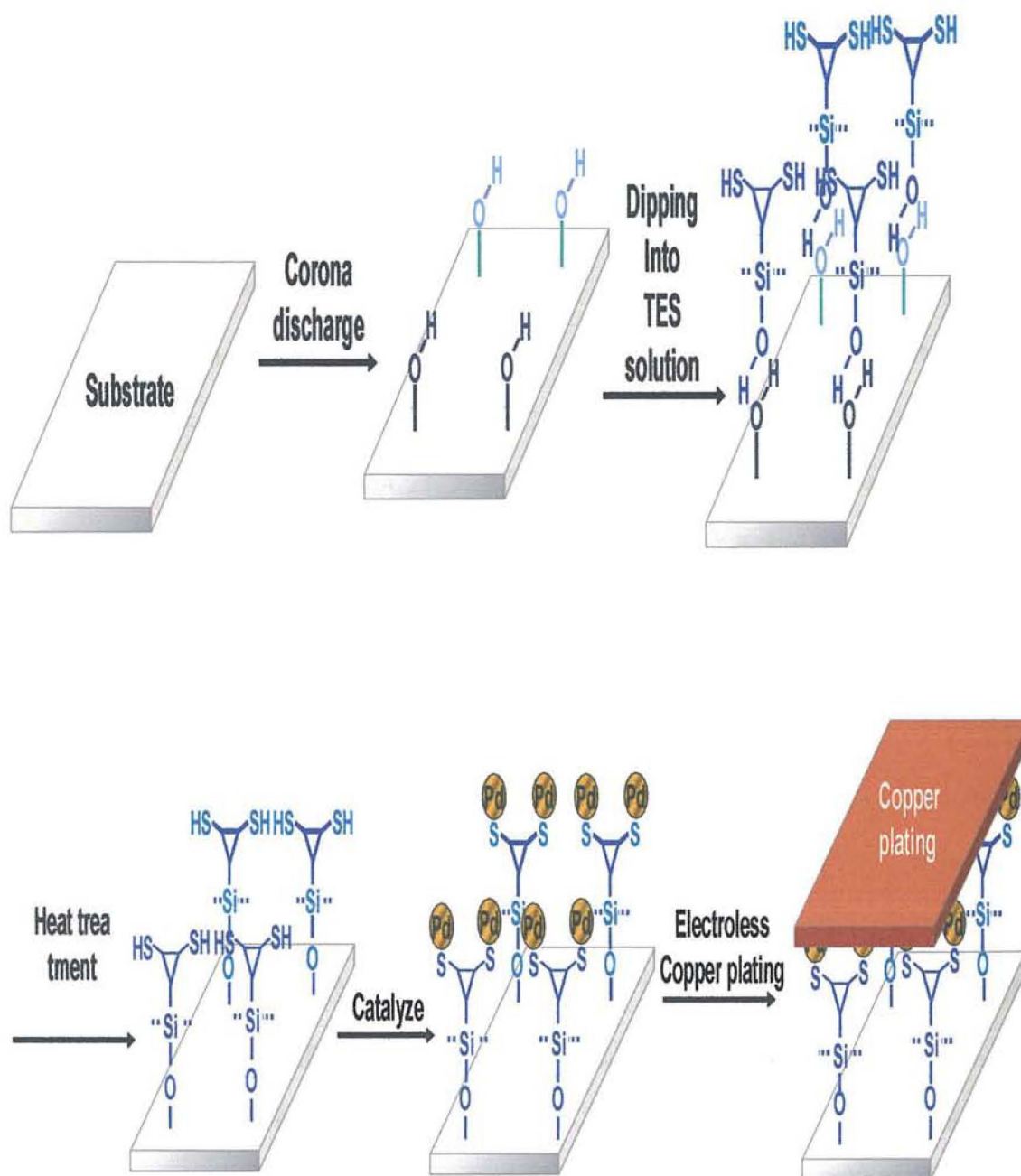


Fig.4-1. Model illustration of introduction of molecular adhesive onto the substrate.

さらに、この方法でのめっきは、表面を改質しているため、多くの高分子材料へ応用できることも期待できる。しかしながら、これまでの検討から、分子接着を用いためっき法は、多くの樹脂に対し効果があるものの、全てが实用強度(0.7kN/m)を超えるほどの高い密着力を示さなかった。そこで、本章では、材料ごとに効果が異なる原因の解明と、この問題を解決し、分子接着により多くの樹脂に対してめっきを行う方法を検討した。

この検討を行うために、3章では樹脂材料に対してめっきを行ってきたが、ここでは、弾性体、つまりゴム材料へのめっきを主に行なう。ゴムへのめっきは樹脂材料に比し実用例は少ないものの、低摩擦係数、低摩耗性、耐ガス透過性、電磁波吸収などの性質がゴム材料に要求されており、これに対応したコーティング技術の開発が期待されている<sup>4)</sup>。これらの性質は金属化することでも付加できるため、ゴムへのめっきは重要な技術となり得る。しかし、ゴム材料もまた、樹脂同様めっきが難しく、様々な前処理が試みられているが、確立された前処理方法はまだない。分子接着剤を用いてゴムに適切なめっきを行なえば、ゴムへのめっきが行なえるという新たな知見が得られるだけでなく、新規コーティング技術への応用も期待される。

さらに、分子接着技術を用いることで、シリコンゴム(Q)と各種の樹脂基板を接着することも可能である。この接着技術とめっき技術を併用し、シリコンゴムを樹脂とめっきのバインダーとして使用しためっき方法の検討も行なう。この方法により、第3章で密着力が低かった樹脂にも高い密着力を持っためっきを形成できるものと考え。この方法としては、密着力の低い樹脂材料に対し、弾性成分を付与した材料に変性してその効果を検討する。

従来、ゴム材料へのめっきは不可能とされてきた分野に対し、技術展開が可能になる可能性を持つものと考え。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試薬および材料

#### 4.2.1.1 材料

①二液縮合型シリコーンゴム(Q)

東レダウコーニング (株) 製 (SE-6721 A&B) をホットプレスに 30×50mm に成型して使用。

②フッ素ゴム (FKM)

朝日ラバー (株) 製のものをホットプレスにて 30×50mm に成型して使用

③LPE、HPE(低密度および高密度ポリエチレン樹脂)

日本ポリエチレン(株) 製を 30×70mm に切断して使用

④EP 樹脂 (エポキシ樹脂)

日立化成(株)製日立 FR-4 を平滑化し、30×70mm に切断して使用

⑤PET フィルム

東洋紡 (株) 製を使用

⑥COP、COP/era

日本ゼオン (株) 製を 30×70mm に切断して使用

#### 4.2.1.2 分子接着剤

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-ジチオールモノソジウム塩 (TES)

前章で使用したもの

#### 4.2.1.3 VMS・白金触媒

①アズマックス(株)製を使用

#### 4.2.1.4 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(株)製のものをメーカー推奨条件で使用

#### 4.2.1.5 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

#### 4.2.1.6 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

### 4.2.2 実験操作

#### 4.2.2.1 前処理

各種材料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った。コロナ放電の条件は出力13kV、処理速度3cm/s、処理回数3回とした。

#### 4.2.2.2 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。調整溶液に前処理を行なった各種材料基板を15分間浸漬させた。浸漬後、ドライヤーでエタノールを飛ばした後に、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。

#### 4.2.2.3 無電解めっき工程

コロイド法にて行なった。

処理を行なった各種材料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レラレータ溶液に 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。

#### 4.2.2.4 後処理

めっきをおこなった各種材料基板を蒸留水、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 日以上自然乾燥をおこなった。

工程表を示す

#### 処理工程表



### 4.2.3 測定及び分析器機

#### 4.2.3.1 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。

##### ① AFM

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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (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 5~50kHz 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	: 10~100 $\mu\text{m}$
走査角度	: 0.0°
走査ヘルツ	: 0.1~2.0 Hz
I ゲイン	: 2.0
P ゲイン	: 4.0

##### ② XPS

測定条件を以下に示す。

##### \*XPS 測定条件



X線源 : AlK $\alpha$   
分析範囲 : 300×1000  $\mu$ m  
光電子放出角度 : 45°  
真空度 : 3.0×10<sup>-6</sup> Pa  
帯電補正 : 基準 C<sub>1s</sub> 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 : 1 000~5000 倍  
分解能 : 4.5 nm

### 4.2.3.2 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

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。

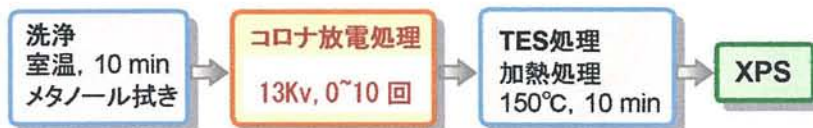
めっき剥離強度の測定には Peel 剥離試験を採用し、引っ張り試験機は島津製作所(株)製オートグラフ P-100 を用い、めっきを垂直方向にひっぱり測定した。その他の条件については JIS-C6481 記載の方法で行なった。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 ゴム基板へのめっき

フッ素ゴム、シリコーンゴムの 2 種類の材料に TES を用いためっきを行い、その詳細な検討を行なった。化学構造の大きく異なる二種類の弾性体を用いることで、化学構造が関与しているものか、あるいは弾性を示すその物理特性が関与しているかについて考察した。

測定条件は下記の通りである。



まず、基板表面のコロナ放電による改質条件を検討した。

コロナ処理回数と水の接触角、コロナ処理回数と接触角/TES 処理時の導入量の関係を Fig.4-2 および Fig. 4-3 に示す。

通常の樹脂と異なり、これらの材料では数回から十数回のコロナ放電処理が必要であった。

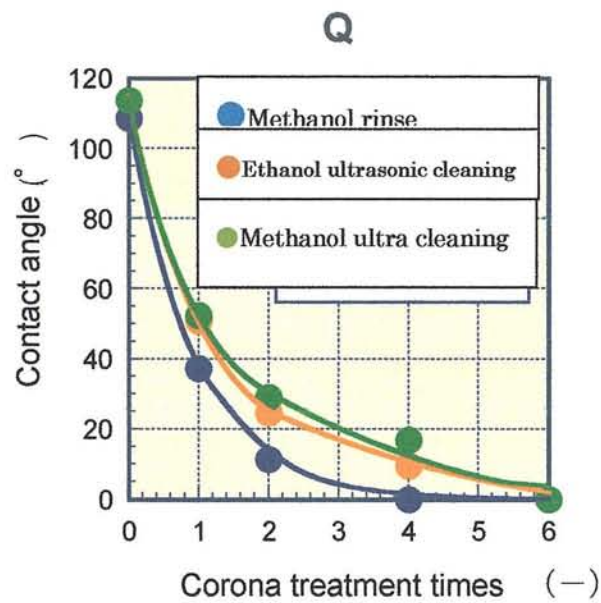
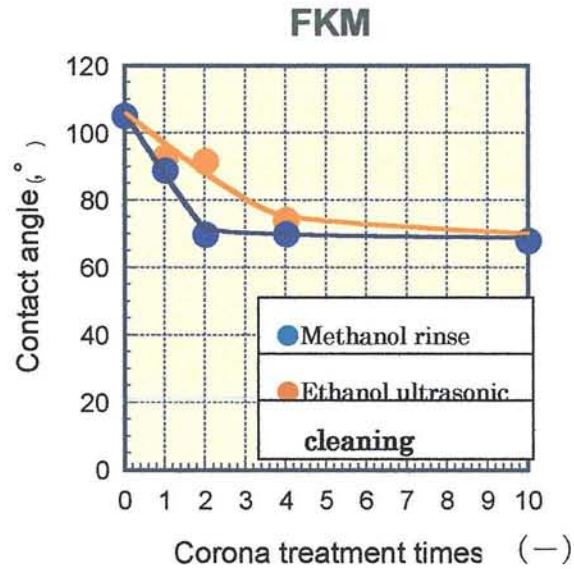








Fig. 4-2 Contact angle of corona discharged FKM and Q .

FKM(フッ素ゴム)は4回、Q(シリコーンゴム)は6回程度の処理で、接触角が定常に達し、Qにおいては拡張濡れとなることが分かった。

Qにおけるコロナ処理回数等の条件による水の接触角の差を Table4-1 に示す。

Table 4-1. Contact angle of Q substrate.

No	Process	Contact angle	
1	Blank	104°	
2	Alkaline degresing	104°	
3	UV/ozon	67°	
4	Corona×5	35°	
5	Corona×10	31°	
6	メタノール→Corona×10	0°	

処理回数の増加により接触角も減少しており、分子接着剤の導入が容易となる  
 ことが分かる。

XPS 測定による S/C 量と接触角の値には Fig.4-3 のように相関性があることが  
 分かった。

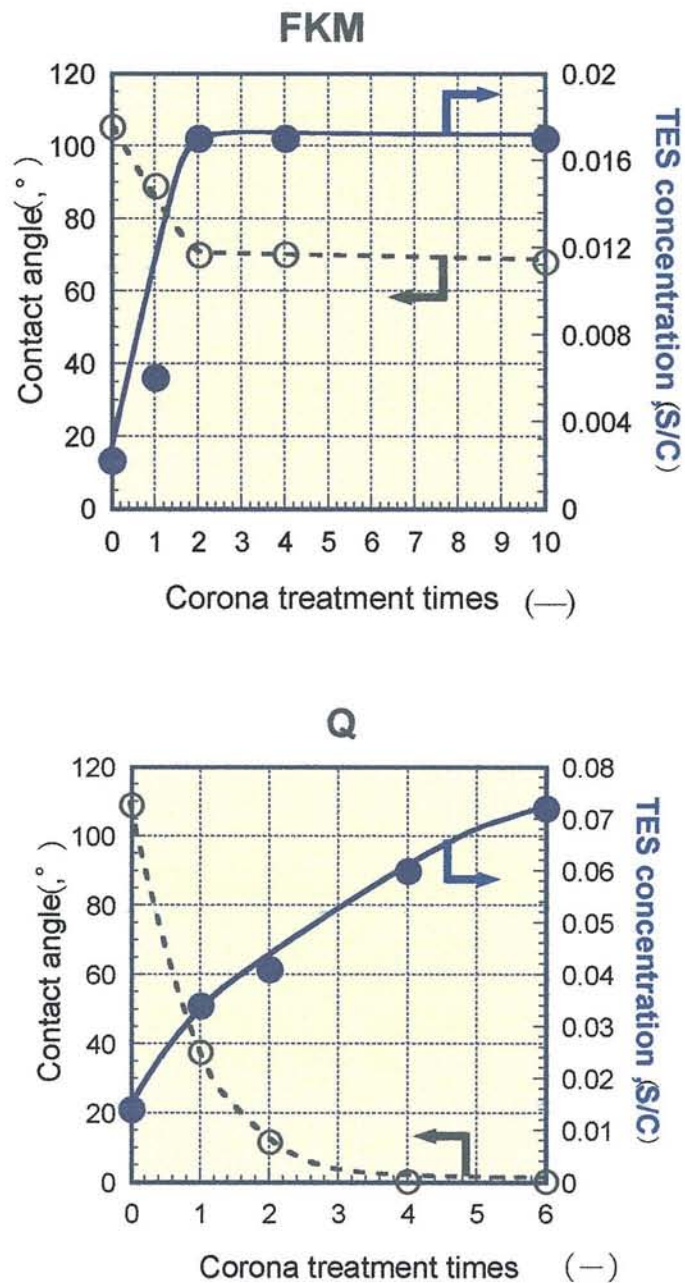


Fig.4-3 .Contact angle of corona discharged elastomer substrate and TES concentration of TES treatment elastomer surface.

Fig.4-3 より、コロナ放電により Q 表面では拡張濡れになってからも、さらに水酸基が形成されているので、TES 導入量が増加し続けているものと考えられる。Q が FKM や他の樹脂に比べコロナ放電効果が高いのは、Fig.4-4 に示すように C-OH 結合が形成されるのではなく、Si-CH<sub>3</sub> 部分が Si-OH になるためだと考えられる。Si-O-Si 部分の結合が切れる可能性もあるが、これだと Q の主鎖が切れることになるので表面が分解してしまう。コロナ放電により分解されやす

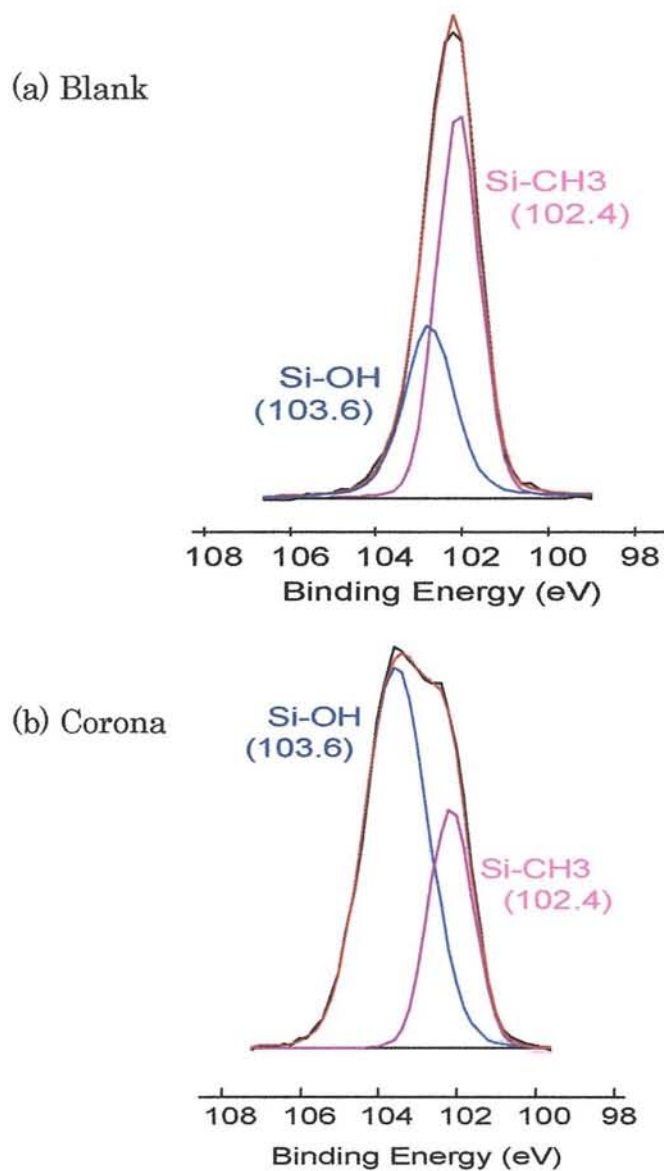
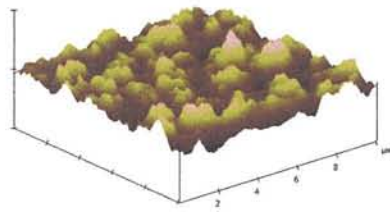


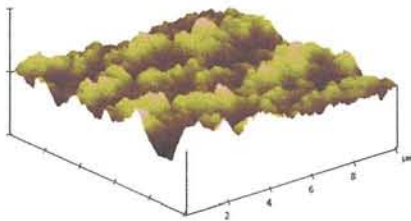
Fig. 4-4. C1s-XPS spectra of corona discharged elastomer surface.

いPP表面では<sup>3)</sup>分解層が形成し、数 $\mu$ 程度の小丘が生成するが、Fig.4-5のAFM画像では、コロナ放電後も特に表面が分解しているような様子は見られなかった。FKMも同様に分解は見られない。



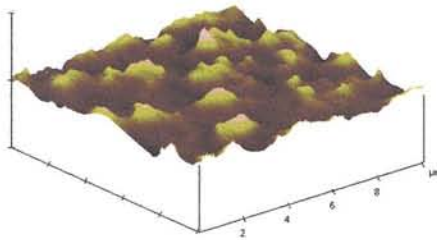
**FKM/Blank**

Ra 77nm



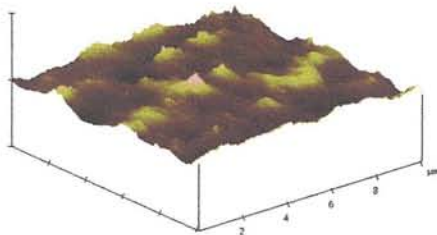
**FKM/corona discharge**

Ra 74nm



**Q/Blank**

Ra 43

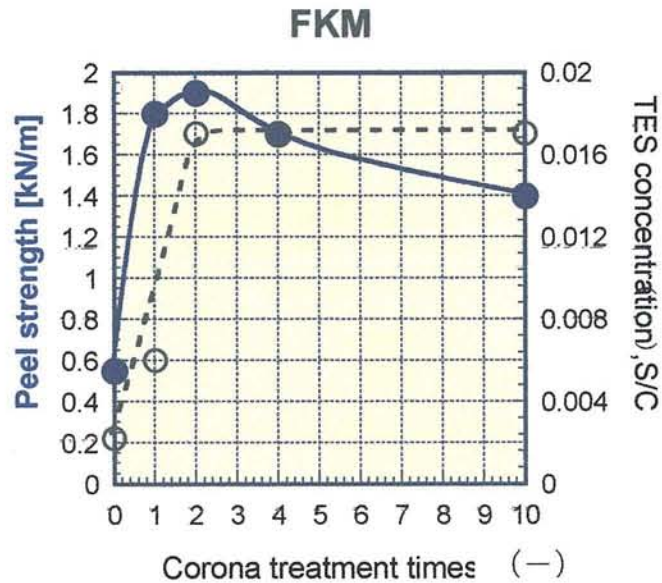


**Q/corona discharge**

Ra 44

**Fig. 4- 5. AFM image of elastomer surface.**

FKMにおけるコロナ放電回数とピール剥離強度の関係を Fig.4-6 に示す。



※ Q は剥離強度が高すぎ、測定不能

**Fig.4-6. Peel strength and TES concentration of TES treated elastomer.**

TES がより多く導入される条件のほうが高いピール強度を示した。Q については剥離強度があまりに強いため、強度を測定することができなかったが 11km 以上であることは確認した。

テスト状況を Fig.4-7 に示す。





Fig. 4-7. Photographs of peeling test for elastomer plating.

この時のピール強度を Table4-2 に示す。Q は 11kN/m 以上であった。

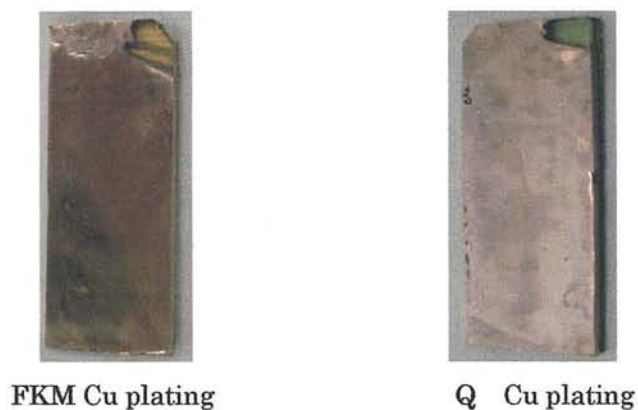
Table 4-2 . Result of peeling test of elastomer plating

	Corona treatment times	Peel strength [kN/m]	
		Ave	Max
FKM	2	5.4	7.0
Q	4	—	11.4<

処理条件を下記に示す。



また、このときのめっき写真を Fig.4-8 に示す。ブランクではめっきが析出せず、コロナ放電のみでは非常にめっきの密着力が弱く、めっき中に剥離してしまうため、TES 処理めっきの写真のみ記載する。



**Fig.4-8 .Photographs of electroless copper plating on elastomers.**

TES 処理によりめっきが行えることを確認した。

TES 処理条件と TES 導入量およびピール剥離強度の関係を Fig.4-9、Fig. 4-10 に示す。

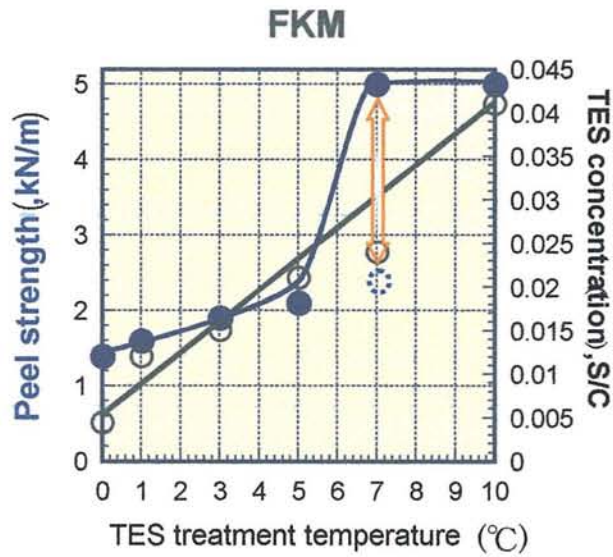
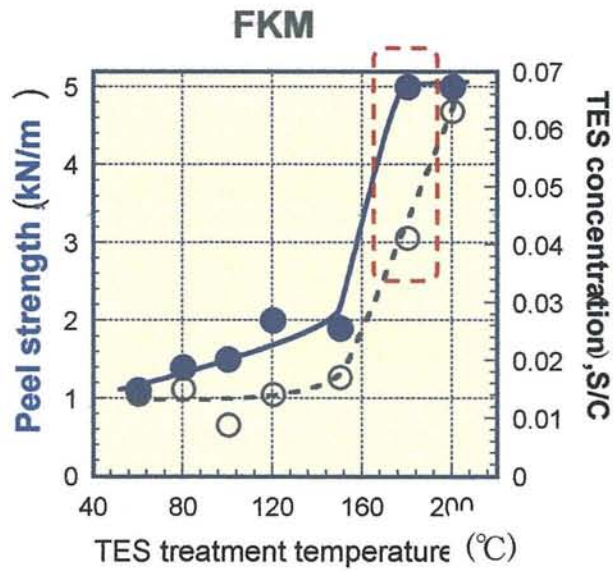


Fig.4-9. Peel strength and TES concentration of TES treated elastomer.

※ Q は剥離強度が高すぎて測定不能

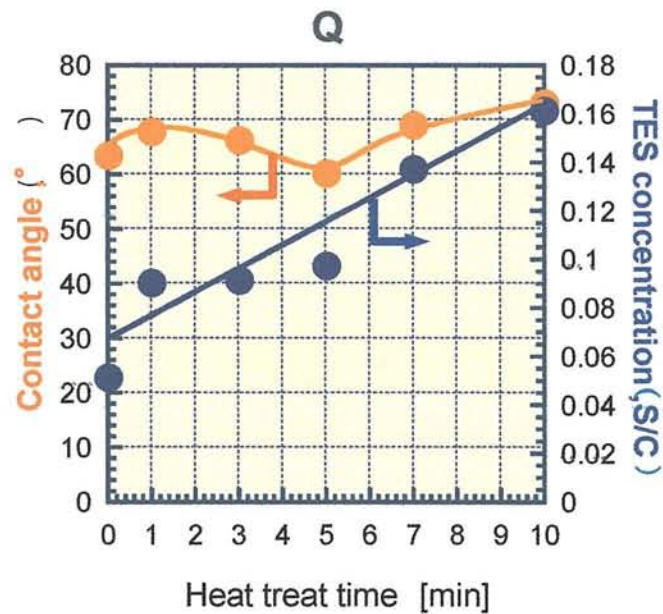
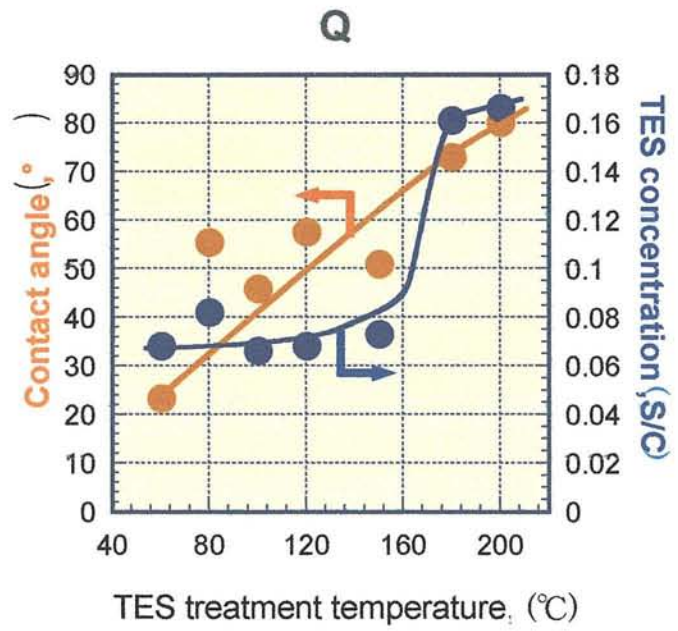


Fig.4-10. Contact angle of corona discharged elastomer substrate and TES concentration of TES treated elastomer surface.

Fig.4-9 より、FKM では TES 量の導入が多いほどピール強度も増加し、熱処理温度は 180°C から、熱処理時間は 7 分から強度の増加が急激であった。これらのことより、処理条件を確立した。処理条件を下記に示す。



Q については剥離強度が測定できないため、TES 導入量と接触角との相関性を示した。やはり、FKM と同様により高い温度、長時間の処理で導入量が増加することが分かった。

最適条件における各弾性体および弾性成分を含む基板でのめっきピール剥離強度を Table4-3 に示す。

**Table 4-3. Peel strength of TES treated rubbers and resins**

	rubber		Resin						
	Q(Si)	FKM(F)	COP	COP+Ela <sup>a)</sup>	HPE <sup>b)</sup>	LPE <sup>c)</sup>	EP	EP+Ela <sup>a)</sup>	EP <sup>d)</sup>
Peel strength (kN/m)	>11	5.6	—	0.4	0.51	3.9	0.52	0.98	2.35

a) Including elastomer b) High density PE c) Low density PE d) Elastic EP

ゴムだけでなく、低密度ポリエチレンや柔軟な EP にでも高いピール強度を持っためっきが得られることがわかる。通常のポリエチレンやエポキシではこれほどの強度は得られなかったことから、化学構造によるものではなく、物理

的な特性の違いによりめっきの密着力に差が生じたと考えられる。

Fig. 4-11 にそのモデルを示す。

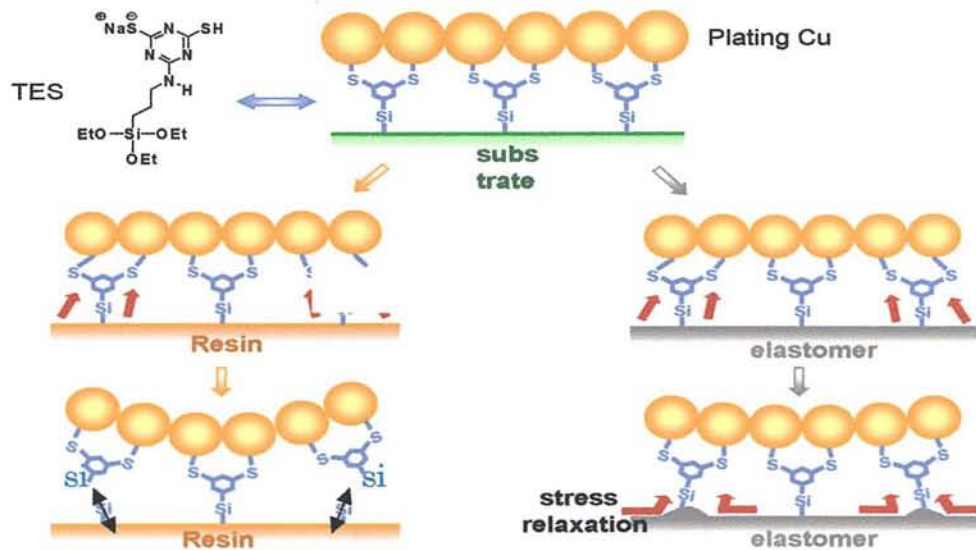


Fig.4-11 . Model of stress relaxation.

無電解めっきや電気めっきを行うと必ず発生するのが内部応力である。応力があるため、分子接着した部分には大きな負荷が生じるものと考えられる。この応力を上回るほどに樹脂と金属間に化学結合が形成されれば、強固なめっき皮膜が得られると考えられるが、第2章および第3章の結果より、実際はそこまで高密度でTESと基板が反応していないと考えられる。むしろ、この負荷が緩和されれば、化学結合が保持されたままのめっき皮膜が形成され、表面が柔軟で応力を緩和できるゴム材料、あるいは弾性成分を含むABS樹脂などでは高い密着力を持っためっき皮膜が得られるものとする方が妥当といえる。

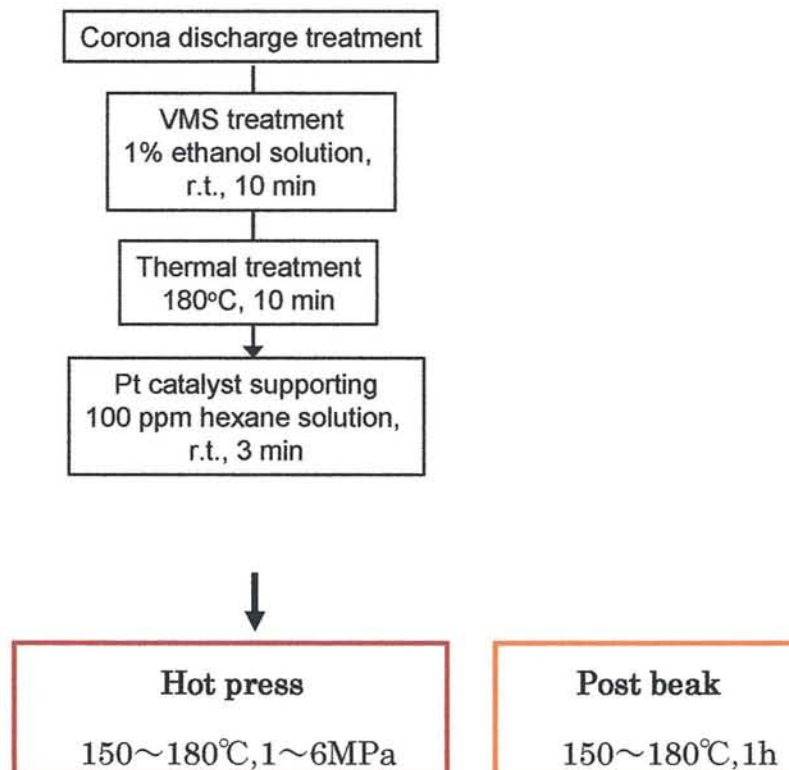
### 4.3.2 シリコン改質材料基板へのめっき

分子接着剤を用いることで高い密着力を持っためっき皮膜が弾性体表面へ行なえることを確認した。特に高いピール剥離強度を示した Q(シリコンゴム) は、難接着性と言われているが、分子接着剤技術により様々な樹脂と接着させることも可能である。つまり、この二つの分子接着法を用いることで、Q をバインダーとした各種樹脂へのめっきが可能である。

以下に示す方法でシリコンゴムを基材と接着させる。

《操作》

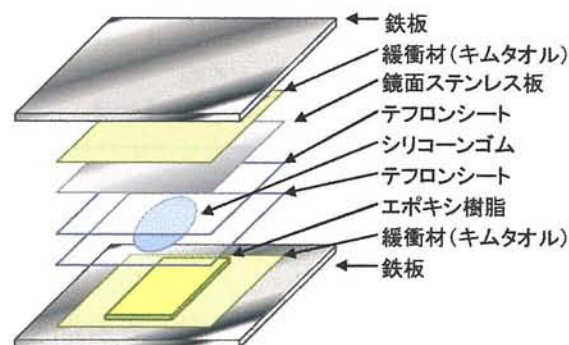
・基板表面のシリコン化・



ここで使用する VMS とは、二液縮合型シリコンゴムと架橋し、化学的な接

着力をもたらす分子接着剤である。これを TES と同じ方法で基板と反応させ、この表面にシリコンゴムを塗布し、ホットプレスにて架橋を行なう。ホットプレス方法は次に示す。

・ホットプレス方法・



基板と Q を VMS にて接着させた後に、Q 表面に TES を用いてめっきを行なう。これは 4.3.1 で用いた方法と同様の工程で行なった。



Fig. 4-12. Illustration of plating for improved Q

結果を Table 4-4 に示す。



Table 4-4. Peel strength of Q reformed plating on substrates

sub	Post bake Temp. (°C)	Process	Peel strength (Kn/m)
PI	180	90° Peel test	3.5
PI	180	180° Peel test	2.5
PET	150	180° Peel test	1.6
Glass	180	90° Peel test	>3.5
EP	180	90° Peel test	2.8

どの樹脂も高い密着力を示した。また、このときの剥離強度は密着力が非常に強いため、Q の強度に依存する。したがって、十分な強度を出すため、Q 架橋反応を促進するポストバークをどの樹脂においても行っている。PET の密着力がやや低いのは、ホットプレス温度やポストバーク温度が低いため、架橋が不十分であったものと考えられる。

また、Q の強度に依存するということは、Q の膜圧が剥離強度に大きく関与する。Fig.4-13、Table 4-5 にはプレス圧力と膜圧の関係およびピール剥離強度の関係を示す。

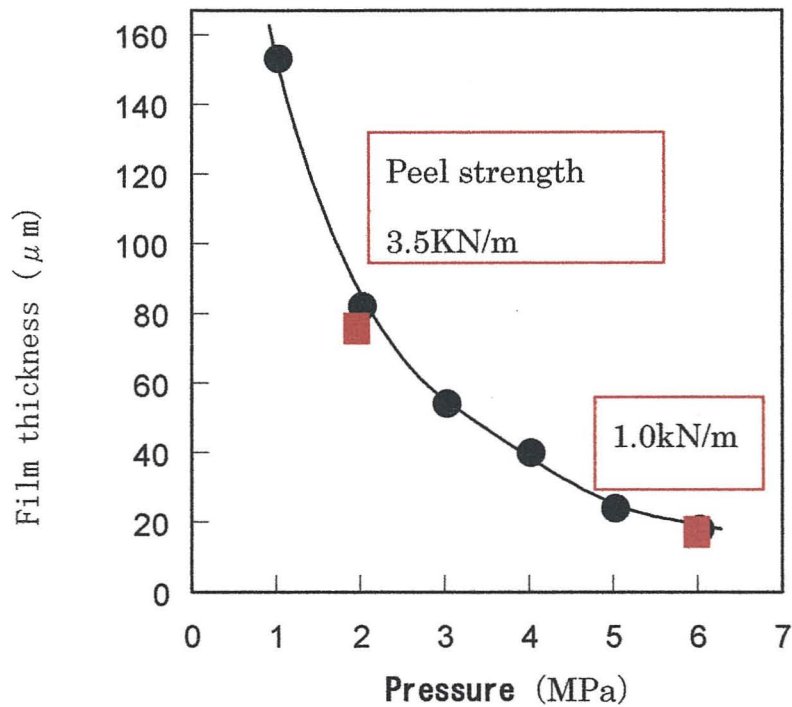


Fig.4-13. Effect of press pressure to Q film thickness.

Table 4-5. Effect of press pressure on Q film thickness

プレス圧 (MPa)	最小膜厚 (μm)	最大膜厚 (μm)	平均膜厚 (μm)
1.0	141	160	153
2.0	64	99	82
3.0	43	60	54
4.0	27	50	40
5.0	11	29	24
6.0	11	24	18

剥離強度は Q フィルム が厚い方が高かったが、プレス圧が低すぎると膜厚は

100  $\mu\text{m}$  を超える。中間層としてはかなり厚くなってしまったため、用途や必要なピール強度に合わせた膜圧の制御が必要となる。

Fig.4-14 および Table4-6 に耐熱試験結果を示す。

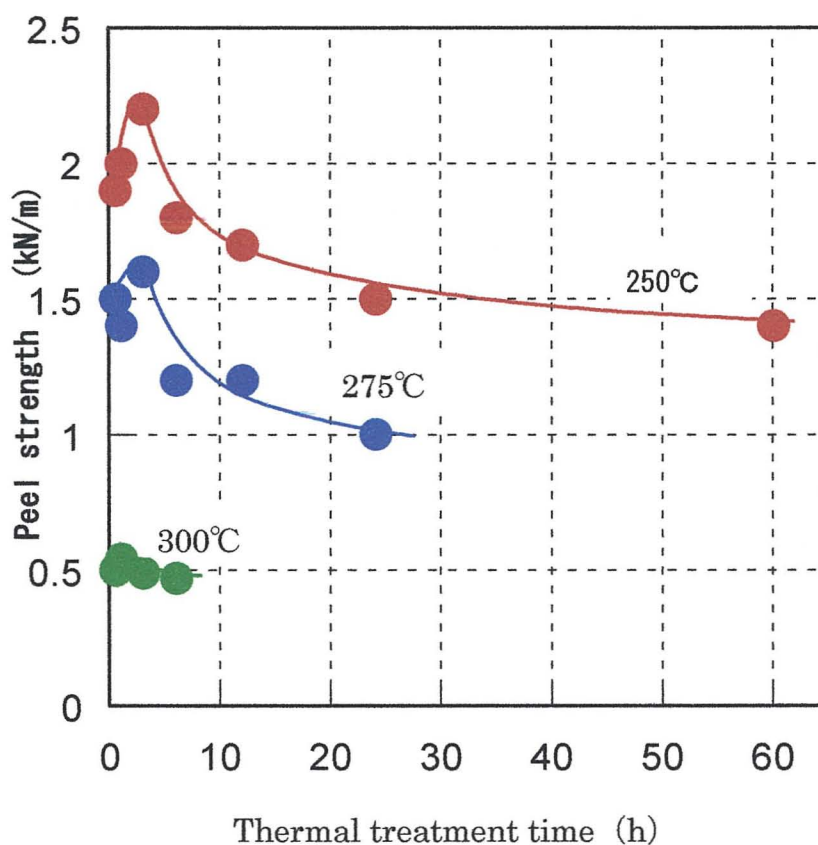


Fig.4-14. Result of heat resistance test.

この方法で行なっためっきは耐熱性も高く、250°C、60h の条件でも 1.4KN/m の密着力が保たれた。300°C以上では急激な剥離強度の低下が見られたが、これは Fig.4-15 の熱分解温度の測定から Q の分解温度を超えていることが言える。

Table 4-6. Result of heat resistance test

Thermal treatment time (h)	Peel strength (kN/m)		
	250°C	275°C	300°C
0.5	1.9	1.5	0.50
1	2.0	1.4	0.54
3	2.2	1.6	0.49
6	1.8	1.2	0.47
12	1.7	1.2	-
24	1.5	1.0	-
60	1.4	-	-

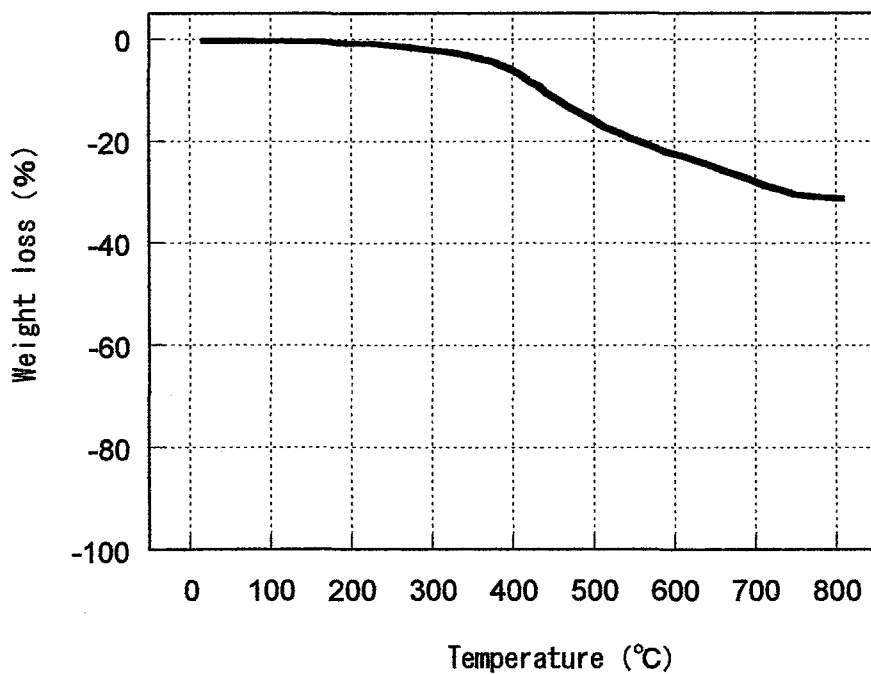
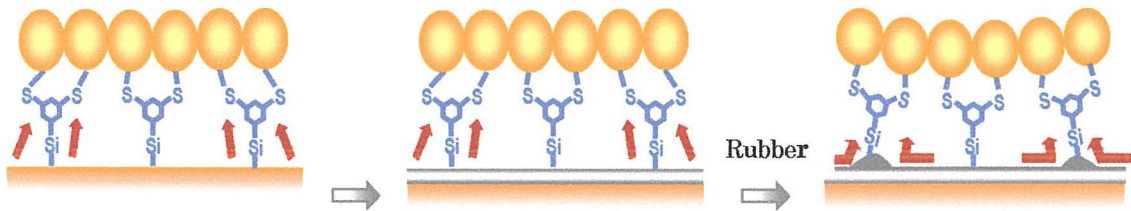


Fig.4-15 . Result of TGA for Q.

以上より、弾性体の応力緩和は Fig.4-16 に示すモデルと考えられる。



**Fig.4-16. Model illustration of stress relaxation on Q reformed plating.**

## 4.4 結言

本章では、弾性体であるシリコンゴム [Q]、フッ素ゴム [FKM] に対して分子接着剤 TES を用いためっきを行ない、下記点を確認した。

- 1) シリコンゴム [Q]、フッ素ゴム [FKM] は TES 処理を行なうことで、無電解めっきがゴム表面に析出するようになり、このときのピール剥離強度は剥離試験が困難なほど強固であった。
- 2) シリコンゴム [Q]、VMS、TES を用いることで Q をバインダーとした高い密着力を持つ樹脂めっきが可能となった。この方法でのめっきは、多くの樹脂材料に対して応用が可能であり、このときの剥離強度はどの樹脂においても実用強度を超える値を示した。
- 3) Q 改質めっきの剥離強度は基材破壊が起こらない場合、Q の強度に依存する。そのため、用途に応じた Q 膜圧の制御が必要である。
- 4) 炭素、珪素を主鎖とする弾性体のどちらにも効果があったこと、EP や PE が弾性をもつことでめっきとの密着力が増加したことなどから、化学構造よりも弾性を持つ特性が TES を用いためっきにおいて密着力の発現に関与していると思われる。この考察として、弾性を示す材料にめっきの密着力が大きいのめっき中に生まれる内部応力を緩和できるためだと考える。

## 引用文献

- 1) 佐藤一也、TOP TECHNO FOCUS 、11、29、(2003)
- 2) 森 邦夫、未来材料、6、6、52 (2006)
- 3) 小川 俊夫、CMC 出版、高分子表面の改質・解析の新展開、(2007)
- 4) 電気鍍金研究会、日刊工業新聞社、次世代めっき技術、(2007)
- 5) 島 健太郎、CMC 出版、ナノハイブリット材料の最先端技術、(2005)

## 第5章 総括

### 5.1 本研究の総括

本研究では、新規シランカップリング剤である分子接着剤を用いて、高分子材料および弾性体材料を処理し、その反応性を確認した。続いて、無電解めっきを行い、分子接着剤によるめっき密着力の改善効果について検討した。

第2章では、ABS樹脂に対しコロナ放電処理、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ABS樹脂表面に形成した。実験に使用した分子接着剤は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)、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)、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)で合成より得られた。

この分子接着剤処理による樹脂表面のモロフォロジーに変化はなかったが、処理後のめっきには密着力に改善が見られた。このときの樹脂銅-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程度かそれ以上の剥離強度であった。

また、XPS分析から、コロナ放電後の極性基が形成されたこと、ABS基板上の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。これらの結果は、本研究で示した反応機構を支持する結果であると言える。TES、B-TESを用いた場合、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、分子接着剤を用いためっきは基板上にチオール基が導入されるだけでなく、三次元化する方が有利であると考え



られる。

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ていった。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。さらに、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、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考えられる。

第3章では、各種高分子材料（樹脂）に、コロナ放電、分子接着剤を用いることで基板上に分子接着剤を導入することができた。また、処理後の基板にめっきを行なうことで、めっきの密着力やめっき皮膜の形成に改善が見られた。弾性体または弾性成分を含む材料に TES を用いためっきを行なうと、密着力の改善効果が大きかった。逆に、アクリル系樹脂にはあまり効果が見られなかった。また、TES 処理後の UV 照射により分子接着剤を分解し、めっきを選択的に析出させることができた。また、このときのパターンの精度は高く、数マイクロオーダーでのパターニングが可能であった。これにより、配線パターンの形成や、部分めっきへの応用も期待できるものとする。

第4章では、各種弾性体へのめっきを行なった。シリコーンゴム、フッ素ゴムに TES 処理を行なうことで、無電解めっきがゴム表面に析出するようになり、このときのピール剥離強度は剥離試験が困難なほど強固であることを確認した。シリコーンゴム (Q)、VMS、TES を用いることで Q をバインダーとした高い密着力を持つ樹脂めっきが可能となった。これはほとんどの樹脂材料に対して応用が可能であった。シリコーンゴム改質めっきの耐熱性は非常に高く、250°C、60h まで良好な密着力が見られた。しかし、シリコーンの耐熱温度を超え

る 300°Cでの試験では、化学結合も切れるため密着力も大きく低下した。シリコーン改質めっきの剥離強度は、改質層のシリコーンの強度に依存する。そのため、用途に応じ、改質層膜圧の制御が必要であるものと考えられる。

炭素、珪素を主鎖とする弾性体どちらにも効果があったこと、EP や PE が弾性をもつことでめっきとの密着力が増加したことなどから、化学構造よりも弾性を持つ特性が TES を用いためっきにおいて密着力の発現に関与していると思われる。この考察として、弾性を示す材料にめっきの密着力が大きいのはめっき中に生まれる内部応力を緩和できるためだと考える。

### 5.2 本研究の成果と展望

21世紀のキーワードは「環境・創造・情報」と言われている。めっき技術は素材表面に各種機能特性を付与する技術であり、自動車産業、エレクトロニクス産業においても重要な要素技術である。

本研究は従来のめっき技術と比較して、全く異なる発想を出発点としたものである。即ち、樹脂めっきにおける密着強度の発現が接着強度であることに注目し、分子接着技術の応用を試みた点に特徴を有している。

樹脂材料へのめっきは従来のエッチング法ではABS樹脂のみに有効であった。1970年代に開発されたエンジニアリングプラスチック（エンプラ）は、金属代替・工業用途としてのめっきエンプラの需要が増加している。このめっき技術も基本的にエッチング処理を前提としており、表面のアンカー効果により密着性が確保されるものである。ABS樹脂と異なり耐薬品性に優れているため、エッチング剤や処理条件が重要課題で、確立された技術とは言い難い。本研究の成果を応用できる分野と思われる。

また、ゴム材料は軟質で高弾性という特徴を持っており、産業界での用途が拡大されている。最近、機能向上のニーズとして、低摩擦係数、低摩耗特性、

電磁波吸収、耐ガス透過性などの機能向上があがっている。これらの要望に対し、ゴムへのコーティング技術の開発が期待されている。この分野においても本研究の成果の応用が有望と考えられる。

六価クロムを使用しないエッチング工程を必要としない本研究の樹脂めっきの研究成果は、単にめっき産業の環境問題の解決だけでなく、接着技術を必要とする全ての分野へ進出することが可能と考えられる。

前述の自動車・エレクトロニクス産業以外では、住宅建築、家電、電磁波シールドなどでの応用検討もすでに始まっており、今後の研究成果を期待したい。

## 本論文に関する著者の発表論文

1. 六価クロムフリーABS樹脂めっき、阿部四朗、工藤孝弘、大石好行、森 邦夫、高分子論文集、Vol. 65, No. 4, 283-287 (2008)
2. 六価クロムフリー樹脂めっき—分子接着法—、森 邦夫、阿部四朗、表面技術、Vol. 59, No5, 299-304 (2008)

## 謝 辞

本研究は、岩手大学教授 大石 好行博士のご懇薦なるご指導とご教授を賜り遂行されたものであり、先生に対し謹んで感謝の意を表します。

本研究の機会を与えて頂き、また遂行するにあたって、全面的なご指導とご助言を賜りました岩手大学名誉教授 森 邦夫博士（現 株式会社いおう化学研究所所長）に深く感謝申し上げます。

本研究期間中、ご指導を賜りました岩手大学工学部教授 熊谷 直昭博士ならびに同準教授 平原 英俊博士に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたって、多大なるご協力をいただきました株式会社いおう化学研究所（代表取締役社長 前田雅也氏）研究開発マネージャー松野 祐亮氏、同主任研究員工藤 孝廣博士、同主任研究員森 克仁修士および研究スタッフの各位ならびに事務担当内山あゆみさんに厚く御礼申し上げます。

この研究に当たり、岩手大学への推薦状を賜りました財団法人いわて産業振興センターグループリーダー（現 科学技術コーディネーター）山本 忠氏に心から感謝申し上げます。