

高密着な樹脂めっきの作製

— ポリカーボネート、PP/CNF 複合材へのめっき技術の検討 —

金属材料科 田中宏樹 望月玲於
丸長鍍金株式会社 篠原恵吾

Preparation of highly adherent resin plating

— Examination of plating on polycarbonate, polypropylene, and polypropylene/cellulose nanofiber composites —

TANAKA Hiroki, MOCHIZUKI Reo and SHINOHARA Keigo

In this paper, the authors examine an alternative plating method that involves the use of low environmental load etching without chromic acid treatment on polycarbonate (PC), polypropylene (PP), and polypropylene/cellulose nanofiber composites (PP/CNF composites).

When PC plating was performed by using a plating method that included chromic acid treatment as a reference experiment, the average adhesion strength was about 12 N/cm. When a plating method that included both ozone gas treatment and alkali treatment was employed as an alternative to chromic acid treatment, the maximum adhesion strength was about 3 N/cm. Furthermore, when a plating method that included alkali treatment was employed, the maximum adhesion strength was about 12 N/cm, although the measurement error was large in this case.

The results of an examination of the plating method that included ozone gas treatment on PP and PP/CNF composites showed that the CNF compounding tends to improve plating adhesion. The authors obtained a maximum plating adhesion strength of about 1 N/cm by applying an aging treatment after electroless plating.

The results obtained in this paper are expected to be utilized in the commercialization of automotive parts by employing PC and PP plating that involves the use of low environmental load etching.

Keywords : plating, polycarbonate, polypropylene, cellulose nanofiber, ozone

本研究では、ポリカーボネート (PC)、ポリプロピレン (PP) 及びPPとセルロースナノファイバーの複合材 (PP/CNF 複合材) へクロム酸を用いない低環境負荷のエッチングによる高密着なめっき法を検討した。

PCにおいて、対照実験として行ったクロム酸処理を含むめっき法で平均約12 N/cm、クロム酸処理の代替としてオゾンガス処理及びアルカリ処理を用いためっき法では最大約3N/cm、クロム酸処理の代替としてアルカリ処理を用いためっき法では、ばらつきが大きいものの最大約12 N/cmの密着強度のめっき試料が得られた。

また、PP、PP/CNF 複合材において、オゾンガス処理を用いためっき法を検討した結果、CNF 複合化によってめっき密着力が向上する傾向が見られ、無電解めっき後のエイジングによって最大約1N/cm程度のめっき密着強度が得られた。

本研究で得られた知見は、低環境負荷のエッチングを用いてめっきを施したPCやPPを材料とした自動車部品等の製品化への貢献が期待される。

キーワード : めっき、ポリカーボネート、ポリプロピレン、CNF、オゾン

1 はじめに

EVシフトによる車体軽量化のため、自動車部品の材料を金属から樹脂へ置き換える動きが加速している。樹脂材料に高品質なめっきを施すことが出来れば、耐久性、意匠性や電磁シールド性を付与でき、樹脂材料の用途拡大が期待できる。しかし、現行技術ではクロム酸等を用いた前処理（エッチング）の環境負荷が大きいことや、ABS樹脂以外の樹脂へのめっきが難しいことが普及の課題となっている。

ポリカーボネート（PC）は軽量、高靱性、成型加工性に優れるという利点からガラスの代替として検討されており¹⁾、蒸着等によって表面に金属薄膜を形成させることでミラー材料としての活用も期待されてい

る。また、透明PCを用いてめっきをすることにより、ハーフミラーや透光性のあるフィルタを作製することができる²⁾。

ポリプロピレン（PP）は、樹脂の中では比重が小さく、優れた機械物性や成形加工性等を持つことから、自動車部品用の樹脂材料の約半分を占め、自動車用樹脂材料の主流となっている³⁾。また、近年、自動車業界ではPPのさらなる機械特性の向上や化石資源由来原料の使用量削減等を目的として、植物由来であり、鉄鋼に対して5倍程度の引張強度を持つとされる、セルロースナノファイバー（CNF）をPPに複合化する技術への取組みが盛んになっている⁴⁾。

本研究ではPC、PP及びPP/CNF複合材を対象

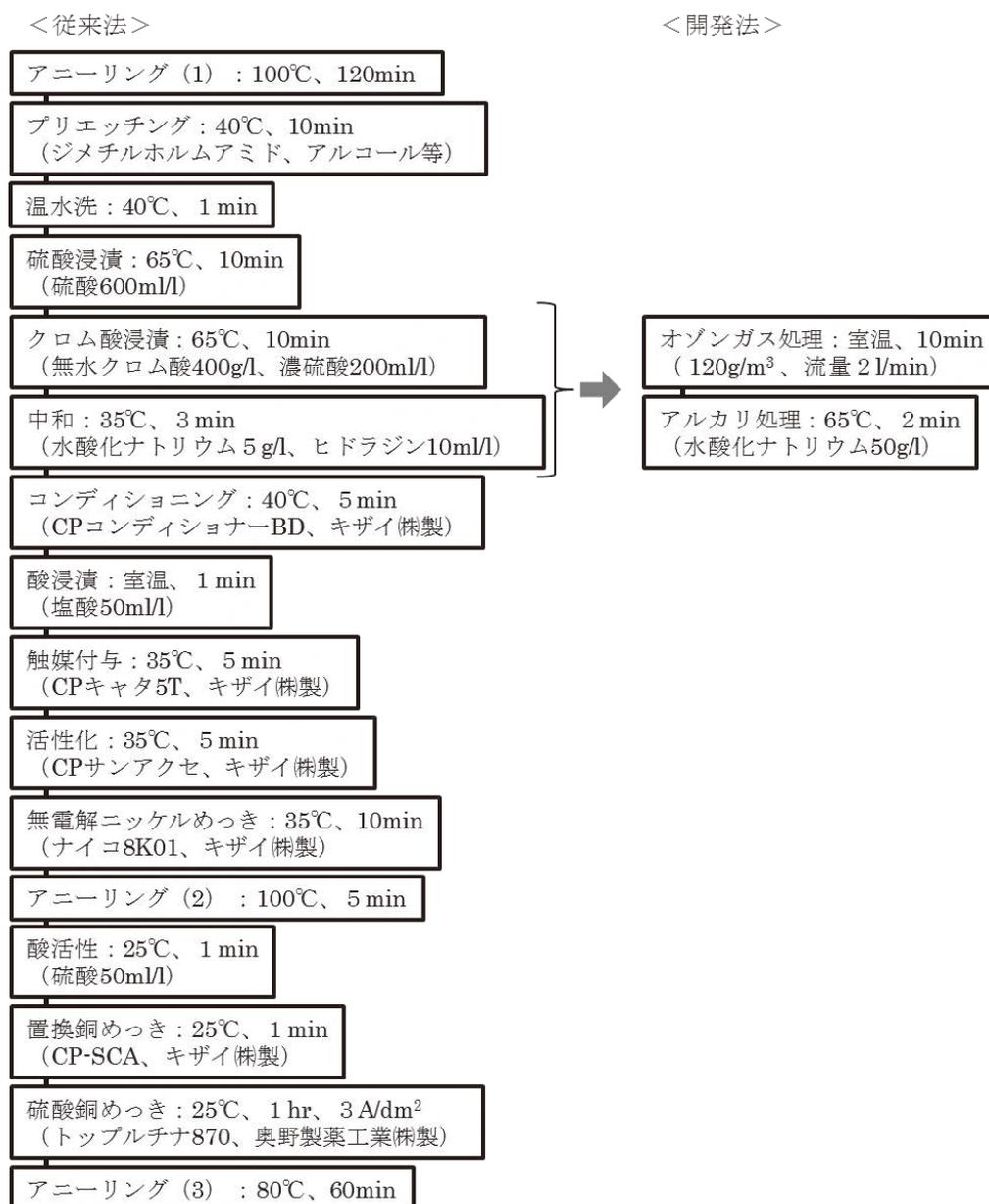


図1 PCの標準めっき工程

に、環境負荷の少ないエッチング法による高密着なめつき技術の開発を目指した。

2 方法

2.1 低環境負荷のエッチング法での樹脂へのめつき作製方法

(1) PC へのエッチング方法とめつき作製方法

PC へのめつき法は、エッチング処理としてクロム酸を用いためつき法（従来法）、並びにエッチング工程の環境負荷の低い方法としてオゾンガス処理及びアルカリ処理を用いためつき法（開発法）を検討した（図1）。

従来法では、アニーリング（1）による応力除去の後、表面改質のために有機溶剤浸漬（プリエッチング）、温水洗、硫酸浸漬及びクロム酸浸漬を行った。なおプリエッチングの液組成は佐藤らの報告⁵⁾を参考とした。その後、中和、コンディショニング、酸浸漬、触媒付与、活性化及び無電解ニッケルめつきを実施した。さらに、酸活性、置換銅めつき及び硫酸銅めつきを実施した。無電解ニッケルめつき及び硫酸銅めつき後には、めつき時に付着した水分及び水素ガス除去等のためにアニーリング（2）及び（3）を行った。

開発法では、従来法を基本として、硫酸浸漬後にオゾンガス処理を実施し、その後、梅田らの条件⁶⁾を参考としてアルカリ処理を実施した。プリエッチング、硫酸浸漬及びオゾンガス処理の処理時間を変化させてめつきを施し、めつき密着強度試験用の試料とした。

(2) PP/CNF 複合材の樹脂調製方法

PP/CNF 複合材は、PP、CNF10wt%及び相溶化剤を混練して樹脂板を調製した。混練には2軸混練押出機（テクノバル株式会社 KZW20TW-45MG-NH-1100-SKG）を用いた。混練時のスクリー回転数は200rpm、温度は180℃として押出を行いフィラメントとし、ペレタイザを用いてペレット調製した。ペレットは80℃で8時間以上乾燥したのちに、樹脂プレス機を用いて、180℃、4.1kPa、5分の条件でプレス成型を行って樹脂板とした。

(3) PP 及び PP/CNF 複合材へのめつき方法

PP 及び PP/CNF 複合材へのエッチングはオゾンガス処理及びアルカリ処理を用いた（図2）。プリエッチング およびオゾンガス処理の処理時間を変化させた各条件でオゾンガス処理の工程まで行った後、表面改質効果を評価した。また、同様に処理時間を変化させてめつきを施し、めつき密着強度試験用の試料とした。

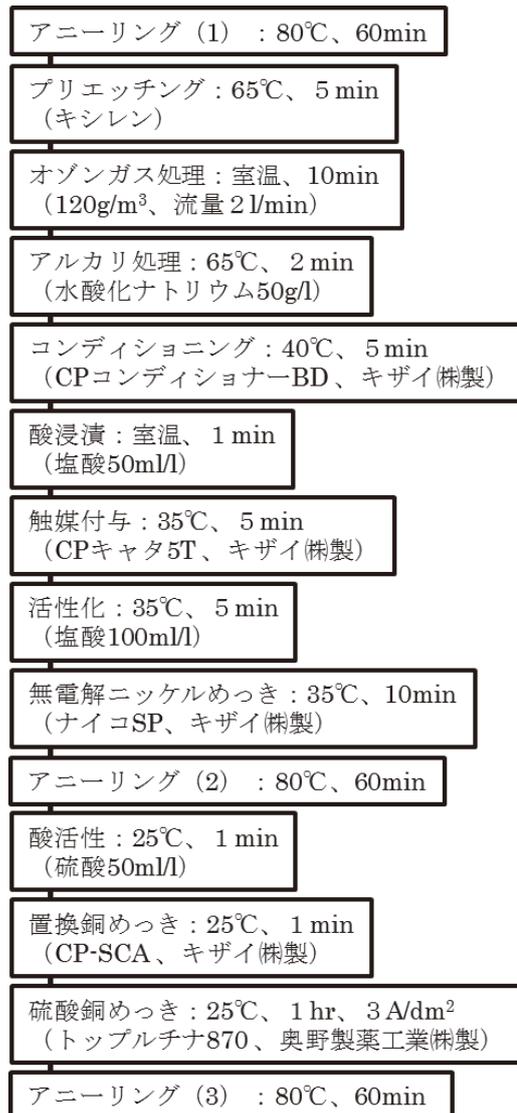


図2 PP 及び PP/CNF 複合材の標準めつき工程

2.2 評価方法

(1) 表面改質効果の評価

2.1 (3) の試料を用いて、表面粗さ（面の算術平均高さ Sa）及び試料表面の濡れ性（水滴接触角）を評価した。Sa は白色光干渉計 Talysurf CCI HD（アメテック株式会社）、水滴接触角は接触角計測装置 Theta（Biolin Scientific 社製）を用いて評価した。

(2) めつき密着力の評価

2.1 (1)、2.1 (3) のアニーリング（2）の後の試料（図1）を用いて、めつき密着力の評価として、テープ剥離試験及び密着強度試験を行った。テープ剥離試験においてめつきの剥離量が少なかった条件に対して、さらに硫酸銅めつき及びアニーリング（3）まで行い、その後、密着強度試験を実施し密着力を評価した。密着強度の目標値は JIS H 8630 で必要とされる

5.0 N/cm とした。

テープ剥離試験は、無電解ニッケルめっき及びアニーリング (2) 後の試料について、セロハンテープ (JIS Z 0237 に従い測定した粘着力 3.93 N/cm) を密着させた後に引き剥がし、剥離した無電解ニッケルめっきの面積を解析ソフトを用いて算出し、めっきの剥離面積が小さいほどめっきの密着力が高いとして評価した。

密着強度試験は、硫酸銅めっき及びアニーリング (3) 後の試料へ幅 10mm の切れ込みを入れて皮膜の一部を試料から引き剥がし、専用の治具で掴み、90° 方向へ、引き剥がし速度 0.40mm/s で剥離した際の密着強度 (引きはがし強度) を 精密万能試験機 AG-X plus (梶島津製作所製) を用いて測定した。測定の間隔は 0.1s とし、密着強度の平均値、最大値、最小値を求めた。

3 結果および考察

3.1 PC のめっき密着力の評価

従来法において、無電解ニッケルめっき後の剥離はなく、密着強度は平均 11.7N/cm、最大 12.7N/cm、最小 10.3N/cm であり、目標値以上となった。

オゾンガス処理及びアルカリ処理を用いためっき法においてプリエッチング液の処理時間を検討した結果、プリエッチング時間が6分の場合無電解めっき後のテープ剥離試験においてめっき皮膜の剥離がほぼ見られず、最もめっき密着力が高い傾向が見られた (図3)。このことから、プリエッチング時間を6分、オゾンガス処理時間を 10 分に固定して硫酸浸漬時間を変化させて密着強度試験を行った結果、処理時間7分以上でめっき密着強度が上昇する傾向が見られた (図4)。ポリスチレンの硫酸への浸漬処理によりめっき密着力が向上するとともにスルホ基が形成されるという報告⁷⁾ や、ポリイミドの水酸化カリウム水溶液への浸漬処理によりめっき密着力の向上とともにカルボキシル基及びカルボキシラートイオンが形成されるという報告⁸⁾ があり、これらの官能基は樹脂表面の濡れ性を向上させる効果がある。本研究でも同様の処理を行っているため、処理後の PC にこれらの親水基が形成され、めっき密着力が向上した可能性がある。

さらに硫酸浸漬時間を 10 分に固定し、オゾンガス処理時間を 0～10 分に変化させた。オゾンガス処理0分の場合の密着強度は平均約 8N/cm、最大約 12N/cm、

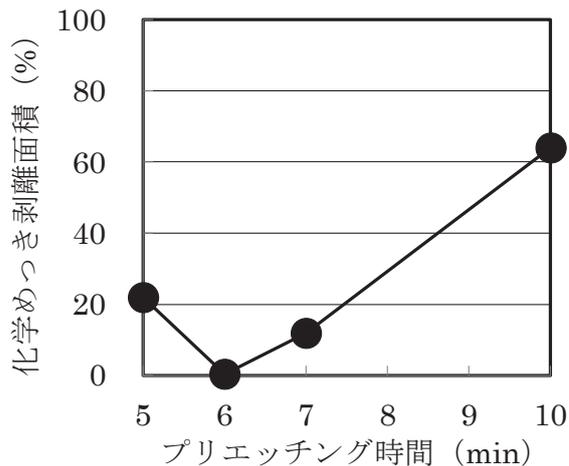


図3 プリエッチング時間とめっき密着性 (PC)

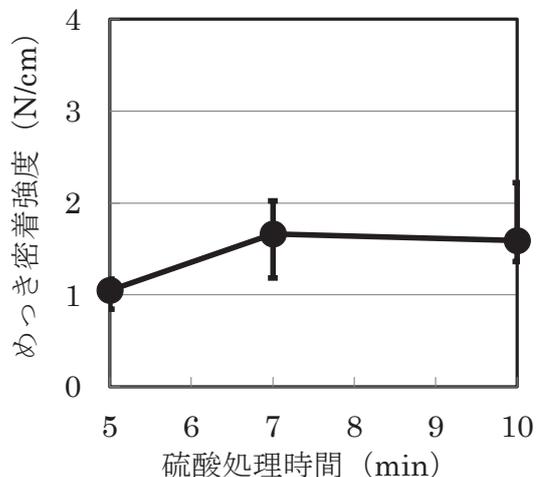


図4 硫酸処理時間とめっき密着力 (PC)
エラーバー：最大値及び最小値

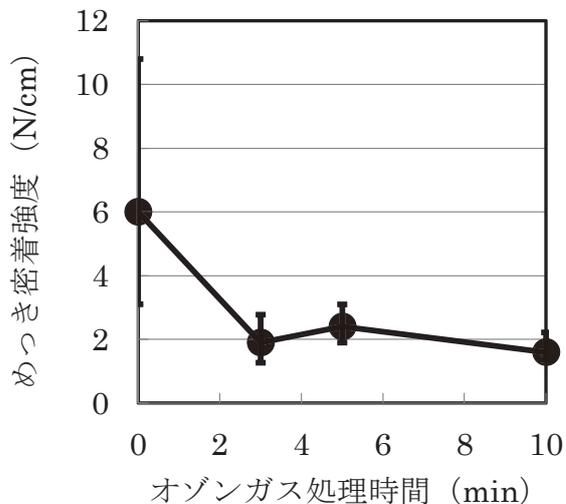


図5 オゾンガス処理時間によるめっき密着強度 (PC)
エラーバー：最大値及び最小値

最小約3N/cmであり、めっき密着強度のばらつきは比較的大きいが、最も従来法に近いめっき密着強度が得られた(図5)。オゾンガス処理を実施した場合はいずれもめっき密着力が低下する傾向がみられた(図5)。硫酸浸漬処理により形成された官能基(スルホ基等)がオゾンガス処理により消失したことで、めっき密着力が低下したことが考えられる。オゾンガス処理により樹脂表層の強度が低下し、めっき密着力の低下を引き起こした可能性も考えられる。

3.2 PP及びPP/CNF複合材の表面改質効果の検討

めっき密着力へ影響すると考えられている樹脂表面改質効果(表面粗さの増加及び濡れ性の向上)を評価した。表面粗さが大きい程アンカー効果の発生等によりめっき密着力が向上すると考えられている⁹⁾。また、水滴接触角が小さい程濡れ性が高いと考えられ、これによる触媒付着量の増加並びにめっき金属及び樹脂間の化学結合力の向上によりめっき密着力が向上すると考えられている^{9, 10)}。

ブリエッチングを0~30分に変化させ、オゾンガス処理5分後の表面粗さ(Sa)を図6に、水滴接触角を図7に示す。また、ブリエッチングを5分とし、オゾンガス処理時間を0~60分に変化させた際の表面粗さを図8に、水滴接触角を図9に示す。

図6より、PP/CNF複合材の表面粗さはブリエッチング処理5分以上で上昇する傾向が見られた。また、図7より、PP、PP/CNF複合材ともに、水滴接触角は処理時間の増加に伴い上昇する傾向がみられた。これは、ブリエッチングによる樹脂の膨潤が影響したと考え

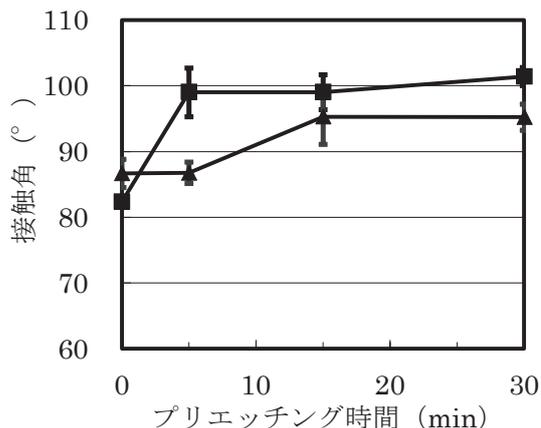


図7 プリエッチング時間と接触角
(オゾンガス5 min)

エラーバー：標準偏差 (N=3) ▲: PP ■: PP/CNF 複合材

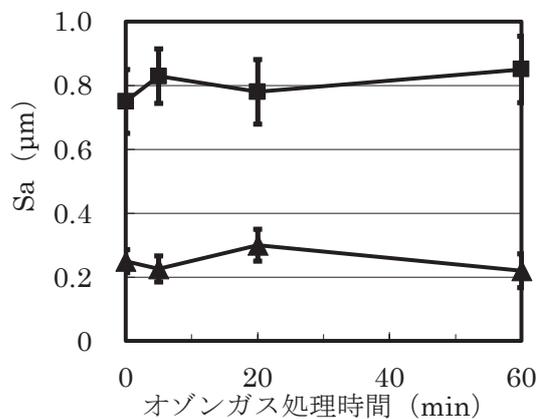


図8 オゾンガス処理時間と表面粗さ
(ブリエッチング5 min)

エラーバー：標準偏差 (N=3) ▲: PP ■: PP/CNF 複合材

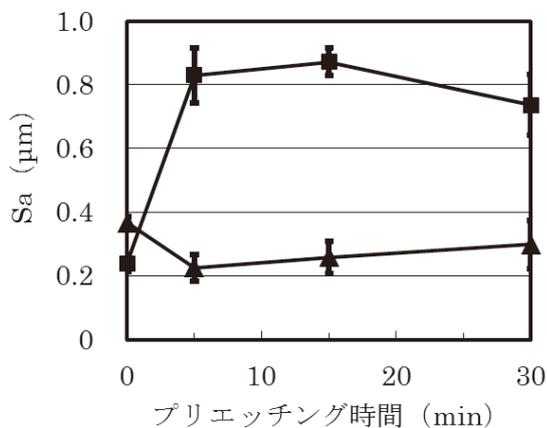


図6 プリエッチング時間と表面粗さ
(オゾンガス5 min)

エラーバー：標準偏差 (N=3) ▲: PP ■: PP/CNF 複合材

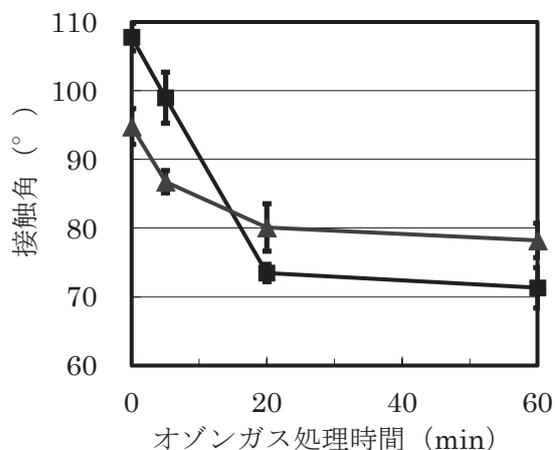


図9 オゾンガス処理時間と接触角
(ブリエッチング5 min)

エラーバー：標準偏差 (N=3) ▲: PP ■: PP/CNF 複合材

られる。

図8より、PP、PP/CNF 複合材ともに、表面粗さについてはオゾンガス処理時間による大きな差は見られなかった。図9より、PP、PP/CNF 複合材ともに、水滴接触角はオゾンガス処理によって低下し、濡れ性が向上する傾向が見られた。

3.3 PP 及び PP/CNF 複合材のめっき密着力の評価

PP 及び PP/CNF 複合材へプリエッチング時間に対するめっき密着力の変化を図 10 に、オゾンガス処理時間に対するめっき密着力の変化を図 11 に示す。PP は

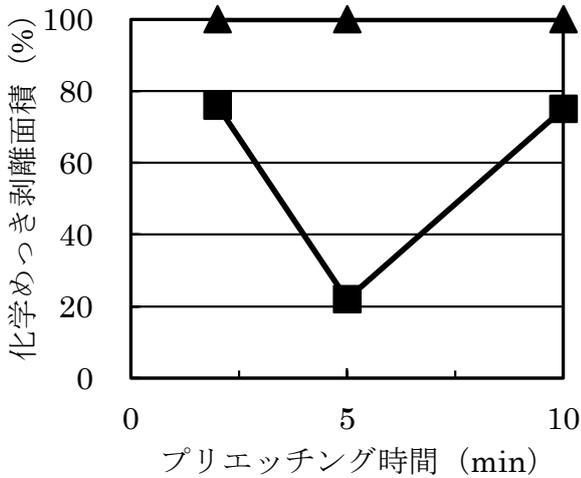


図 10 プリエッチング時間による密着性 (オゾンガス 10 min)

▲ : PP ■ : PP/CNF 複合材

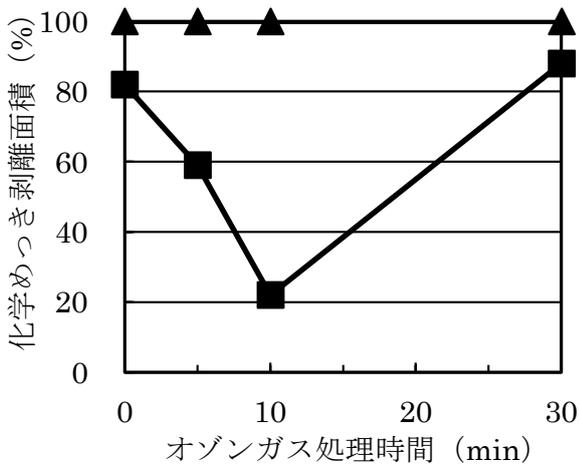


図 11 オゾンガス処理時間による密着性 (プリエッチング 5 min)

▲ : PP ■ : PP/CNF 複合材

無電解めっき後のテープ剥離試験でいずれのプリエッチング時間及びオゾンガス処理時間でも全面剥離し、密着力が得られなかったが、PP/CNF 複合材ではいずれの条件でも PP よりも剥離面積が減少し、PP は CNF 複合化によってめっき密着力が向上することがわかった。また、プリエッチング時間 5 分、オゾンガス処理時間 10 分で最も剥離面積が減少し、密着力が高いことがわかった。PP/CNF 複合材はプリエッチング 5 分以上で PP と比べて表面粗さが大きく上昇していることから (図 6)、プリエッチングによるアンカー効果の向上がめっき密着力の向上に寄与した可能性が示唆された。また、プリエッチング 5 分、オゾンガス処理 10 分でさらに無電解めっき後にエイジング処理を実施し、その後硫酸銅めっきを実施した結果、エイジング時間が長いほどめっきの密着力は上昇し、72 時間のエイジング処理で約 1 N/cm の密着強度のめっき試料を得た (図 12)。PP へのクロム酸処理を用いためっきに関する既報¹¹⁾においても考察されているとおり、エイジング処理によって、無電解めっきと樹脂間に存在する水分の除去や無電解めっき処理時に発生する水素等の気体が除去され、無電解めっき皮膜と樹脂間の空隙が減少することで、接触面積が増加し、アンカー効果及び化学結合によって密着強度が向上したことが考えられる。さらなるめっき密着力の向上のためには、于建らの報告にて実施されている¹²⁾ように、クロロホルム等の有機溶媒を用いためっき前処理や、オゾンガス濃度の検討が考えられる。

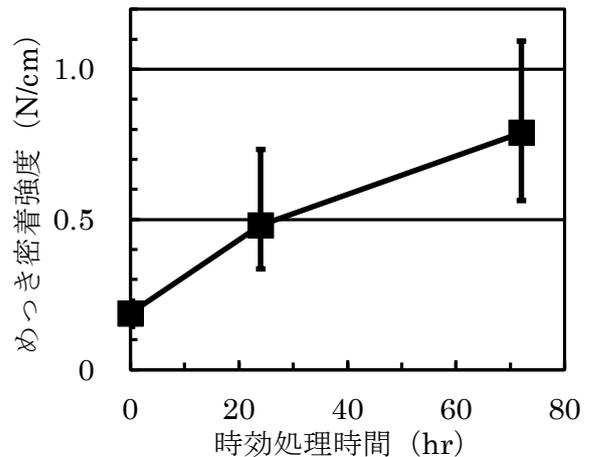


図 12 エイジングによる PP/CNF 複合材のめっき密着強度 (プリエッチング 5 min、オゾンガス 10min) エラーバー：最大値及び最小値

4 まとめ

本研究では、PC、PP及びPP/CNF複合材に対してクロム酸を用いないエッチングによる高密着な樹脂めっきの作製条件を検討した。その結果、PCについては、硫酸及びアルカリ処理（プリエッチング6min及び硫酸処理10min）で、めっき密着強度のばらつきは比較的大きいが、最も従来法に近いめっき密着強度が得られた。

また、PPはCNF複合化によってめっき密着力が向上する傾向がみられた。PP/CNF複合材については無電解めっき後にエイジングを行うことでめっき密着力が向上する傾向がみられた。本研究で得られた知見は、低環境負荷のエッチング法でめっきを施したPCやPPを材料とした自動車部品等の製品化への貢献が期待される。

参考文献

- 1) 福井博之：ポリカーボネート樹脂自動車窓ガラス 欧州の現状と開発動向. NEW GLASS, 25 (1), 24-26 (2010).
- 2) 上村善一 他：ポリカーボネート (PC) へのめっき. 実務表面技術, 33 (12), 7-15 (1986).
- 3) 藤田祐二：自動車用ポリプロピレンの開発現場. Polyfile, 46 (539), 32-34 (2009).
- 4) 秋山宏介 他：ナノセルロース1本の弾性率と引張強度, ポリプロピレンとセルロースナノファイバーの複合方法, 「図解よくわかるナノセルロース」, 初版, (株)日刊工業新聞社, 東京), ナノセルロースフォーラム 編集, pp. 114-115, 158-159 (2015).
- 5) 佐藤一也：各種プラスチックのエッチング技術. 表面技術, 49 (19), 16-23 (1998).
- 6) 梅田泰 他：ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を使用したABS樹脂の高密着めっき法. エレクトロニクス実装学会誌, 19 (7), 492-500 (2016).
- 7) 森川務 他：スルホン化したポリスチレン樹脂への銅めっきの密着挙動. 大阪府立産業技術総合研究所報告, 17, 113-120 (2003).
- 8) 高德誠：平滑樹脂表面／めっき皮膜間の密着力向上 関東学院大学大学院工学研究科 博士学位論文 (2016).
- 9) 森川務 他：めっき皮膜の密着力とその改善方法 表面技術, 表面技術, 58 (5), 9-16 (2007).
- 10) 北晃次：ABS樹脂の前処理方法. 表面技術, 64 (12), 12-17 (2013).
- 11) 本間英夫：ポリプロピレン樹脂に対するプリエッチング液およびエッチング液の作用について. 金属表面技術, 26 (4), 22-25 (1975).
- 12) 于建 他：ポリプロピレンのオゾン処理による低温ニッケルめっき. 表面技術, 40 (11), 106-110 (1989).