

プラズマ照射による樹脂表界面の新規改質技術の開発

機械電子科 高木 誠 井出達樹 本間信行
神谷理研株式会社 小玉大雄

Development of a new surface modification technology for plastic by plasma irradiation

TAKAGI Makoto, IDE Tatsuki, HONMA Nobuyuki and KODAMA Daiyu

Plastic plating is a technique in which a thin metal film (Cu, Ni, etc.) is coated on plastic surfaces. It is widely used in industrial products, for example in automobiles, home appliances and ICT (information and communication technologies) equipment.

However, an alternative technology has become necessary, to end the use of harmful chromic acid in the plating process. We have developed a plating technology with a low environmental load using a molecular bonding agent developed at Iwate University and plasma irradiation.

Keywords : Plasma irradiation, Plastics, Plating, Molecular bonding, Triazine-Thiol

樹脂めっきはプラスチック表面に金属（銅やニッケル）膜を付ける技術であり、自動車や家電、情報機器など工業製品に幅広く利用されている。しかし、めっき工程で有害なクロム酸を使用するため代替技術が求められている。我々はプラズマ照射と岩手大学で開発された分子接合剤の併用による、環境負荷の少ないめっき技術の開発に取り組んだ。

キーワード：プラズマ照射、プラスチック、めっき、分子接合、トリアジンチオール

1 はじめに

樹脂めっきは樹脂表面に金属膜を付ける技術であり、軽量化、自由な形状、低コスト化が可能なため金属部材から樹脂部材への代替技術として利用が進んできた。装飾性付加以外にプリント基板の回路製作にも利用され、輸送機器・情報機器・家電・産業機械等の広い分野で利用されている。しかし、樹脂表面に金属を析出・固定するためにクロム酸によるエッチング工程が必要である¹⁾。環境問題に対して厳しい目が向けられる現在、有害なクロム酸を代替する手段が求められ、各種研究が進んでいる。その手段の一つとされるのがプラズマ照射である²⁾。

富士工業技術支援センターでは平成29～31年にかけて静岡県新成長戦略研究「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発」に取り組んできた。この研究において低コスト・短プロセスタイム・大容量の低圧プラズマ照射装置（写真1）を開発し、特に樹脂の接着性向上処理に効果があることを実証した³⁾。接着は2つの材料を表面を介して接合する技術だが、一方が金属薄膜であればめっきとなる。プ

ラズマ照射技術の応用拡大の一環として、樹脂めっきへの応用を行った。

2 試験方法

従来からの方法では、プラズマ照射を樹脂めっきの前工程でクロム酸エッチングに代えることは困難で

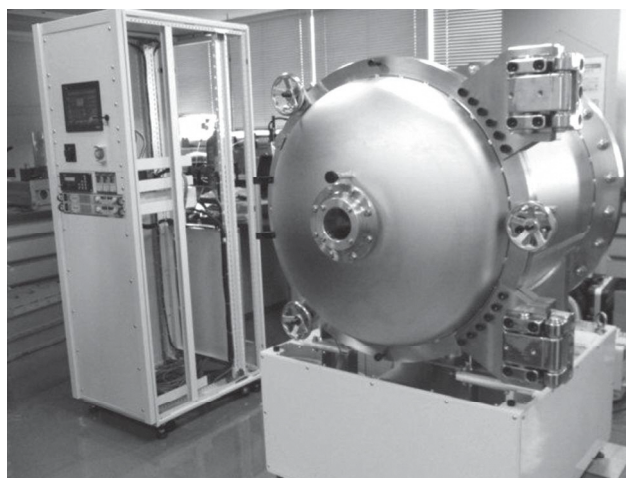


写真1 新型プラズマ照射装置

右がプラズマ照射用真空チャンバー、左が制御系

ある。クロム酸は樹脂表面を溶かして粗化し、その細孔にめっき析出用のパラジウム触媒粒子を固定する。そこに析出しためっき膜は細孔によるアンカー効果で密着力を得る。つまりめっき膜の形成には表面粗化が鍵となるが、プラズマ照射は表面を粗化しない表面改質技術であるため、パラジウム触媒の固定やめっき膜密着にも適さない。そこで解決の方策として分子接合剤（Molecular bonding agent:以下MB）の併用を行うこととした。

MBは金属との結合性に優れるトリアジンチオール基を分子鎖末端に持つカップリング剤の一種である。カップリング剤、特にシランカップリング剤は異種材料間接着の表面改質剤としてよく利用されている⁴⁾。トリアジンチオール基によって金属との結合性を上げたのがMBであり、岩手大学の森邦夫教授が開発し⁵⁾、現在は岩手県の大学や岩手県内企業で応用研究が進められている。図1はそのメカニズムを模式的に示したものである。トリアジンチオール基は金属との結合性に優れることから、MBはカップリング剤として親水性表面にパラジウム触媒を固定することができる。よって、樹脂表面をプラズマ照射して親水化し、MBを付着出来れば樹脂めっきが可能になると考えた。

MBを使用する方法はクロム酸フリーだけでなく、表面粗化されていない樹脂へのめっきであるため、装飾めっきに必要なめっき膜の平滑化（レベリング）工程が不要、または削減できる利点もある。我々は岩手県工業技術センターの協力を得て、プラズマ照射とMBを併用した樹脂めっきに取り組むことにした。また、MBは岩手県工業技術センターから紹介された

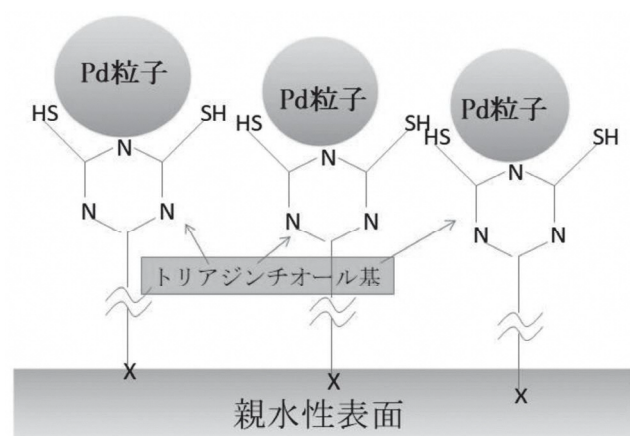


図1 分子接合剤によるめっきの原理

トリアジンチオールがパラジウム触媒粒子と結合し、親水性表面に固定する

(株)いおう化学研究所より入手している。

なお、実験はプラズマ照射からMB処理までめっき膜の分析評価を富士工業技術支援センターで行い、触媒付与以降のめっき作業を神谷理研(株)で行っている。実験に用いた樹脂試料は現行技術との比較が容易なアクリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）である。サイズは、めっきの各工程と耐久試験に対応しやすい短冊状 100×30×2(mm)で、フィラー等は無添加のものを使用した。

プラズマ照射条件は、発振器出力(18W : 60V、0.3A)、バイアス電圧 (-600V)、プラズマガス源（空気）、の3項目は固定し、プラズマ照射量のパラメータとして照射時間を変えて最適条件を決定していった。プラズマ照射は樹脂表面に親水基を導入することでMBを固定できる様に表面を改質する。理想的にはMBが面をくまなく被覆する状態が望ましい。しかし、MBの被覆状態を測定する手段を有していないため、その後の無電解めっきの析出状態を確認して十分なめっきが可能になる照射時間を120sと決めた。

めっきの工程は次の通りである。まず、分子接合剤処理を行った試料を水洗後、塩酸に漬け、続いてスズ-パラジウム触媒コロイド溶液に漬ける。この触媒を活性化するため塩酸に漬けてスズを溶かす。この後、通電のための無電解ニッケルめっきを行い、電気銅めっきを行う。この手順を標準として、結果に応じて各工程のパラメータの調整を行っている。クロム酸エッチングとは異なり、プラズマ照射+MBはめっき析出まで状態を確認することができない。そして樹脂めっきの工程は処理が多く、各パラメータを調整する必要がある。よって、一通り工程を試し、問題が生じる都度前工程を確認していくこととなった。

3 結果と考察

当初生じた問題はめっき膜が定着せず剥離していくことであった。剥離状態の観察結果からめっきの膜内応力に原因があると考え、無電解Niめっきの膜厚を薄くしたところ、剥離の問題は大きく改善された。このめっき膜の応力問題はその後問題として残った。

めっき膜の析出・固定条件がほぼ定まった段階で問題となったのが表面の荒れである。めっき膜の表面に模様が生じ、程度によっては剥離が生じる。装飾用めっきでは致命的であるため原因解明と改善が必要であった。この模様部分ではわずかに膜が剥離

して浮いていたことから、模様はめっき析出量の違いではなく、部分的な密着性不良が原因と推察された。また、写真2のように密着性不良部分の形状が洗浄工程で乾燥時に生じる水痕に似ていたことから、MB処理時の溶液残りが密着性不良の原因ではないかと考えた。つまり、MBは親水性表面に結合し、トリアジンチオール基が外へ向く単分子膜構造となって金属原子と結合するが、残渣の存在がそれを阻害する、と推測された。対策として水痕が付かない処理方法が必要となったが、プラズマ照射条件、MBの塗布、洗浄、乾燥法などを見直したところ大きな改善は図れなかった。結果としてMB濃度を原液の0.1mol%から1/10まで薄め、浸漬した後にエアブローによって液を吹き飛ばす方法が、乾燥時の残渣を減らすには効果的であった。このことから、写真3のように低濃度で

も十分な量のMB分子が表面に付着することがわかった。さらに1/30の低濃度でも均一性の高いめっきが析出することを確認したが、十分な密着性を得ることができるのかの確認が必要となった。

密着性の評価として写真4のようにJIS H 8630で規定された剥離試験を行った⁶⁾。幾つかの試料を試験した結果が図2である。特徴として、剥離初期は基準値である5N/cm以上となるが、徐々に低下して基準値を下回り、再び増加する傾向が見られた。試験を行った試験片全てにおいてこの傾向が見られた。この結果から、電気めっきの通電状態が影響していると予想された。



写真2 試料外観 基材はABS

上: 模様の生じた銅めっき 下: 人為的に色を付けた水痕



写真3 試料外観 基材はABS

下が平滑度の高い銅めっき

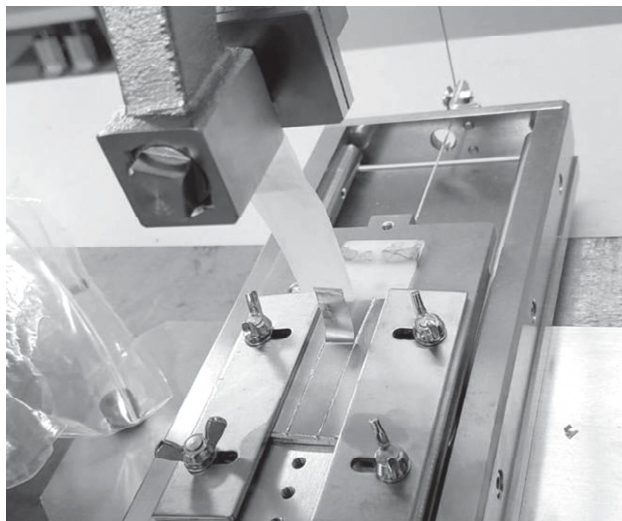


写真4 めっき剥離試験の様子

条件はJIS H 8630に規定されたもの

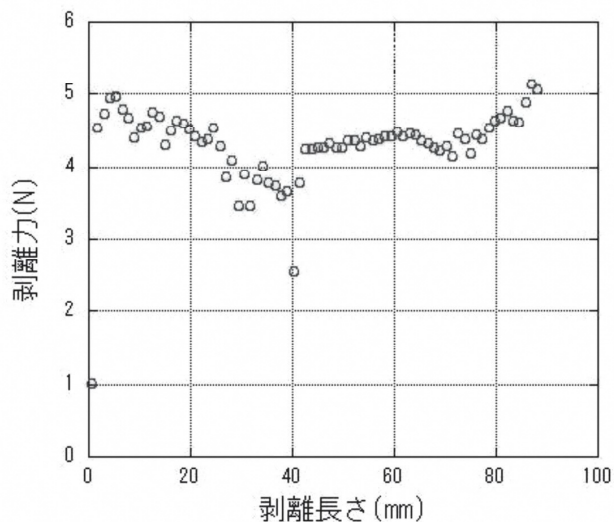


図2 めっき膜剥離試験

基材中央部で剥離力が低下している

○ 剥離力

ABS以外の樹脂に対してもめっきをテストした。行ったのは、汎用性が高く装飾用めっきの需要が見込まれるポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルである。ABSと同じく短冊状でサイズは100×25×2(mm)で、ファイラー等は無添加のものを利用した。その結果は、いずれもめっきが析出して試料を全面被覆することができたが、密着強度は0.1N/cm程度の低い値であった。めっきとしては実用に耐えるレベルまで到達していない。

ABSとその他の樹脂との差について興味深い点が2つある。1つはABSのめっき膜剥離面はむしり取られたような荒れた表面になること、もう1つはABSへのめっき膜は大きな引張応力を持つが、それ以外へのめっき膜は応力が小さいことである。通常樹脂めっきのめっき膜剥離面はクロム酸エッチングの粗面化処理のため荒れているのが通常だが、MBによるめっきでも面が荒れるのは樹脂表面と分子接合剤の接合が十分に大きいと考えられる。したがって、ABS以外の樹脂でも十分な量のMBを作用させることが出来れば、めっき密着強度は上がると予想される。

4. まとめ

プラズマ照射と分子接合剤の組み合わせによってクロム酸を用いないABS樹脂めっきが可能であることを確認した。他の樹脂でもめっきは可能だが条件を最適化する必要がある。

参考文献

- 1) 齊藤 困, 本間 英夫, 山下 嗣人, 小岩 一郎 : 第6章 プラスチックへのめっき, 「入門新めっき技術」, 初版 (工業調査会), pp.248-262 (2007)
- 2) 石田 修一 他 : 「低温プラズマ処理を利用したプリント基板材料用PPO樹脂の銅めっき密着性向上に関する研究」. 日本機械学会論文集 A編, 第70巻, 第689号, 155-161 (2004)
- 3) 稲葉 彩乃 他 : 「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発 (第4報)」. 静岡県工業技術研究所研究報告, 第12号, 87-90 (2019)
- 4) 中村 吉伸, 永田 員也 : 第1章 シランカップリング剤の機能, 「シランカップリング剤の効果と使用法」, 初版 (S&T出版), pp.3-12 (2012)
- 5) 森 邦夫 : トリアジンチオールを用いる “有機めっき” と応用技術. 表面技術, 51(3), 52-59 (2000)
- 6) プラスチック上への装飾用電気めっき, 「JISハンドブック 41 金属表面処理」, 第1版 (日本規格協会), pp.258-269 (2020)