

# 真空紫外光によるプラスチックの表面改質

福永 出<sup>1)</sup>・陣内 大輔<sup>2)</sup>・横谷 篤至<sup>3)</sup>

## Study of Surface Modification Technology of Plastics Using Vacuum-Ultraviolet Irradiation

Izuru FUKUNAGA, Daisuke JINNAI, Atsushi YOKOTANI

### Abstract

Plastics coated with metal have been widely used in our daily life. The main reason is that they have both the property of plastics and metals. The metal coatings on the plastics are mainly formed by nonelectrolytic plating technique. But, there are two problems on the surfaces of plastics against the plating process. One is hydrophobic property of plastic and surface roughness. To achieve the good surface condition, a lot of hazardous chemicals are needed.

So, we have carried out the investigation in order to solve these problems by surface modification technology using Vacuum-Ultraviolet irradiation. We concentrated on acrylic resin and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin. Hydrophilic property of acrylic resin and ABS resin has been developed by Vacuum-Ultraviolet irradiation. Besides, it was found that the surface roughness became larger by Vacuum-Ultraviolet irradiation in the case of acrylic resin, but very small effect in the case of ABS resin. As a result, we found that plating process in which hazardous chemicals such as chromic anhydride are not needed.

It can be said that we have successfully developed a new basic technology that solves the problems on the plating for plastics using Vacuum-Ultraviolet irradiation.

### Key Words:

Vacuum-Ultraviolet irradiation, The plating process, Hydrophobic property, Surface roughness

### 1. はじめに

プラスチックに金属めっきを施すことにより、軽量で成形しやすいプラスチックの特性と導電性、金属光沢などの金属特性の両方を持ち合わせたものができる。そのため、めっきしたプラスチック製品は、生活の中に広く普及している。具体的には、フレキシブル基板などの電子部品や自動車のネームプレート、家庭用家電製品のツマミなどの機械部品である。電子部品には、絶縁性、耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチック

が使われ、機械部品には、成形性や耐衝撃性に優れた汎用プラスチックが使われている。

現在、プラスチックのめっき処理には、プラスチック表面の親水性と粗面化のため、環境に悪影響を与える有害性の高い薬品を多用しているという問題がある。我々は、2種類のプラスチックに注目した。

1つは、アクリル系樹脂である。電子機器の小型化・高性能化に伴い、デバイス間を高速・高密度で接続できるコネクタの高性能化も求められている。電極の細径化に伴い、機械的強度と電極特性を両立させるため、プラスチック絶縁層をベース金属と電極の異種金属の間に挟む構造が考えられている。その絶縁層としてアクリル系樹脂が検討されており、その表面に電極としてめっきで銅をつける技術が必要とされている。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科教授

もう1つは、ABS樹脂である。汎用プラスチックとして、成形性、加工性に優れており、年間国内需用が40万トンを持っている。

我々は、アクリル系樹脂及びABS樹脂に対し、真空紫外光照射を用い、有害性の高いクロム酸プロセスや高温・高濃度の強酸を使用しない新しいめっき技術の開発を目的として研究した。

## 2. 実験装置及び方法

真空紫外光照射装置を図1に示す。光源として、 $\lambda = 126 \text{ nm}$ の $\text{Ar}_2^*$ ランプ、 $\lambda = 172 \text{ nm}$ の $\text{Xe}_2^*$ ランプを用い、真空4 Pa、水分圧6 Pa、及び $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ の雰囲気中でランプ照射を行った。ランプ照射後、サンプルの表面を光学顕微鏡及びAFMにより観察し、親水性は水接触角測定機を用いて測定した。

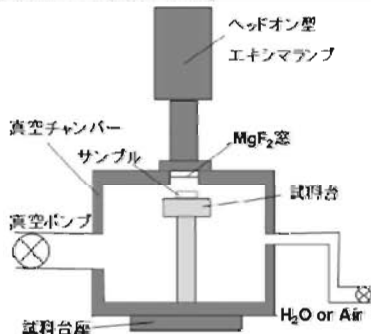


図1 真空紫外光照射装置。

また、ランプ照射後、めっき処理を行い、金属めっきの膜形成状態を観察した。ランプ照射は、危険性の高い無水クロム酸や高温の濃硫酸を使用した従来のエッチング処理の代わりとして用いた。本研究で行った真空紫外光を用いたアクリル系樹脂及びABS樹脂のめっき処理工程をそれぞれ図2、3に示す。

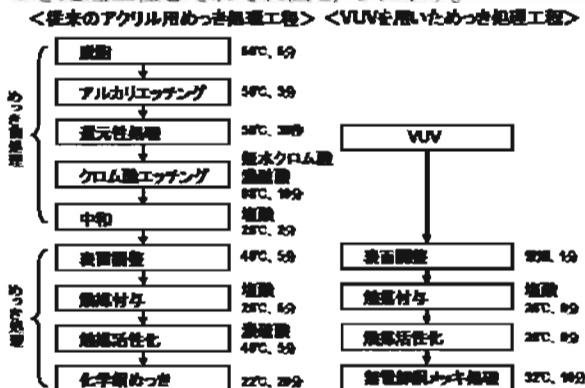


図2 アクリル系樹脂における真空紫外光を用いためっき処理工程。

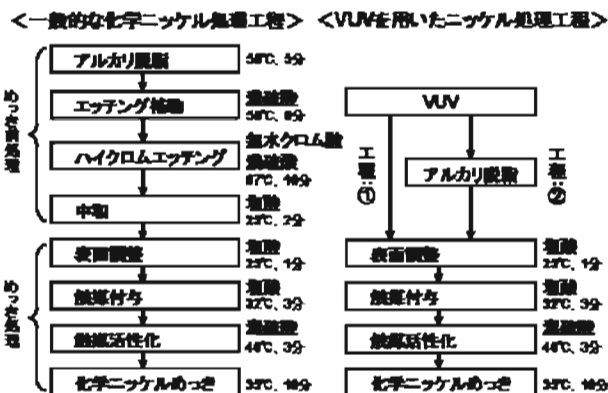


図3 ABS樹脂における真空紫外光を用いためっき処理工程。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 真空紫外光照射による親水性の変化

アクリル系樹脂及びABS樹脂における各照射雰囲気での水接触角の変化を図4、5に示す。

アクリル系樹脂及びABS樹脂共に、真空紫外光を照射すると水接触角は小さくなり、親水性の向上が見られた。また、過去の研究からPIなど種々の材料に対して、最も有効であった水雰囲気での照射においても親水性の向上は見られたが、それよりも、アクリル系樹脂及びABS樹脂共に、 $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ でのランプ照射の方が、効果がより大きいものであった。このことから、親水性の向上は、水雰囲気でのランプ照射により生じた水のフラグメントよりも、 $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ でのランプ照射により活性化された酸素による影響の方が大きいと推定される。

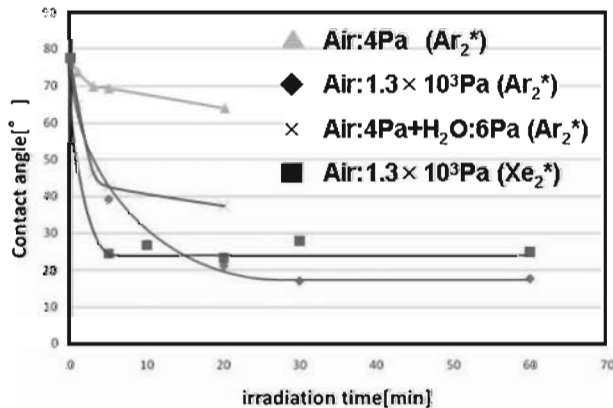


図4 アクリル系樹脂におけるランプ照射時間と水接触角の変化。

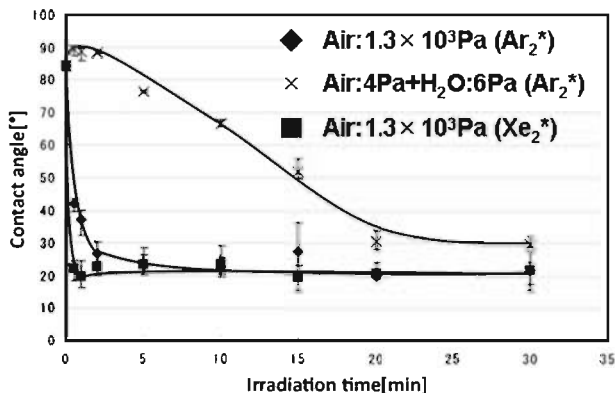


図5 ABS樹脂におけるランプ照射時間と水接触角の変化。

### 3.2 真空紫外光照射による表面形状の変化

AFMにより  $1.3 \times 10^3$  Pa でランプ照射後のアクリル系樹脂及びABS樹脂の表面形状を測定した結果を図6, 8に示す。また、表面の粗さとしてRMS値をとり、ランプ照射時間による表面粗さの変化を図7, 9に示す。

アクリル系樹脂においては、 $Ar_2^*$ 、 $Xe_2^*$ 共に、ランプ照射することで、表面が粗くなるのが分かった。また、短時間のランプ照射では、 $Xe_2^*$ ランプの方が表面が粗くなるが、長時間のランプ照射では、 $Ar_2^*$ ランプの方が表面が粗くなることも分かった。最終的には、光源に  $Ar_2^*$ ランプを用いたとき、最も効果的であった。

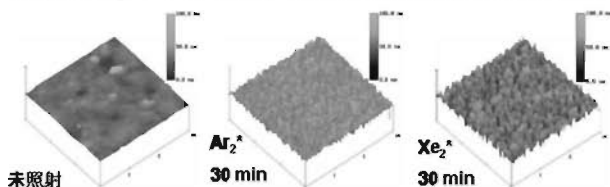


図6 アクリル系樹脂の表面形状。

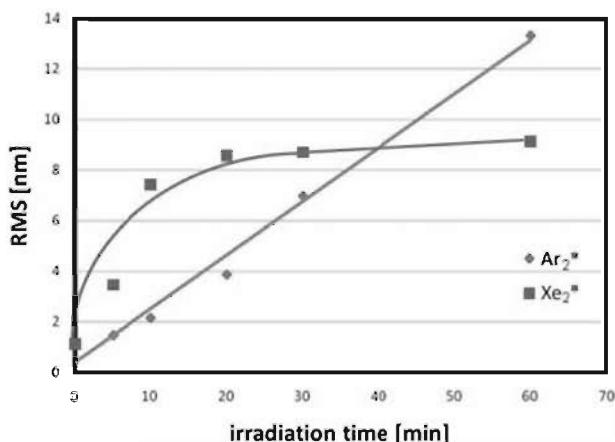


図7 アクリル系樹脂におけるランプ照射時間と表面粗さの変化。

ABS樹脂においては、AFMの測定結果からランプ照射により、表面が粗くなったように見えるが、RMS値の結果から、表面の粗さの変化は、ほとんど見られず、粗面化の効果は、小さいものであった。

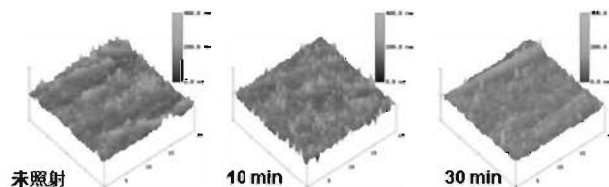


図8 ABS樹脂の表面形状。

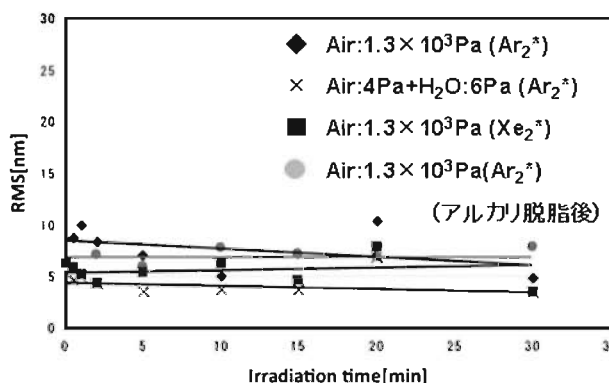


図9 ABS樹脂におけるランプ照射時間と表面粗さの変化。

### 3.3 付着した金属めっきの評価

ランプ照射後、めっき処理したアクリル系樹脂の様子について、サンプル全体の様子とめっき部分を光学顕微鏡で拡大した結果を図10に示す。

未照射では、黒ずんだヒビのある金属箔が付いたが、非常に剥がれ易く、めっきは密着していなかった。 $Ar_2^*$ ランプ照射後のめっきは、部分的に白濁している所があったが、全体に均一なめっきが付いていた。 $Xe_2^*$ ランプ照射後のめっきは、全体的に色は均一であったが、気泡が広く確認された。 $1.3 \times 10^3$  Pa で  $Ar_2^*$ ランプを30分間照射したとき、割れや凹凸の小さい良質な膜が形成された。

$Ar_2^*$ ランプ照射後のめっきにおける白濁部分をSEM及びEDXを用いて分析した。図11は、白濁部と金属光沢部をそれぞれSEMで観察した結果である。光沢部には、柱状の結晶が多く見られ、白濁部には、球状の粒子が多く見られた。それぞれをEDXで分析した結果、光沢部はほとんど銅で、白濁部は銅の他カルシウムが含まれていた。カルシウムは、本研究で使用したアクリル系樹脂に元々含まれていたため、ランプの過度の照射によって、析出したものだと考えられる。また、

白濁部が部分的であることに関しても、ランプの照射不均一によるものだと思われる。

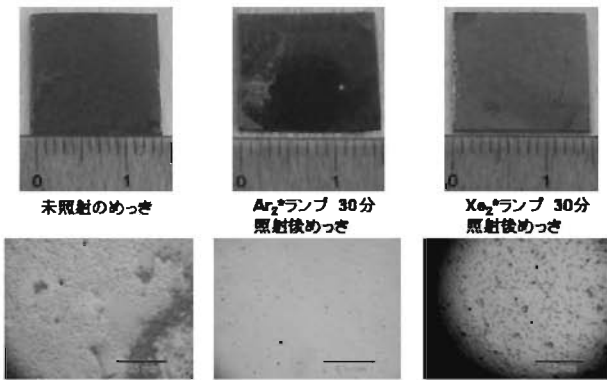


図10 アクリル系樹脂における電極用銅めっきの様子.

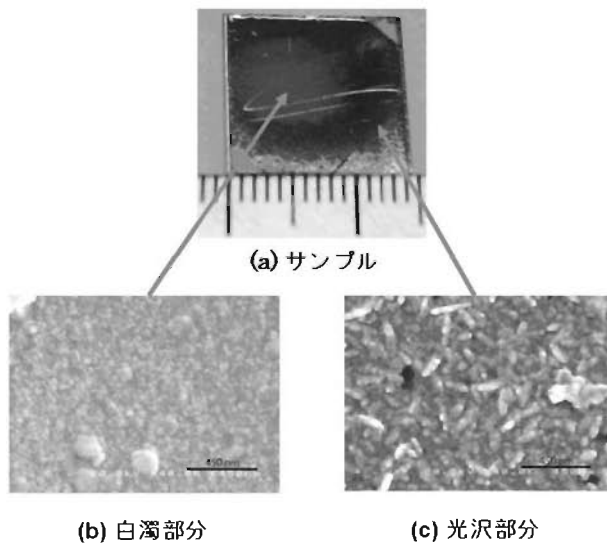


図11 SEMによる電極用銅めっき表面の観察.

真空紫外光を用いためっき処理を行ったときのABS樹脂の様子を図12, 13に示す。図12は処理工程①, 図13は処理工程②を行ったときの結果である。処理工程①では、ニッケルめっきは付着しなかったが、処理工程②では、 $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ でAr<sub>2</sub>\*ランプを10分以上照射したとき、照射面のみ、めっきが形成されていた。

付着したニッケルめっきの表面を光学顕微鏡で観察した結果を図14に示す。図14の(a)は、未処理のABS樹脂表面で、(b)は、付着したニッケルめっきの表面である。付着したニッケルめっきには、下地であるABS樹脂の筋の他に、新たな筋があることが分かった。この新たな筋に関して、SEMで観察した結果を図15に示す。結果から、新たな筋は溝であることが分かり、付着したニッケルめっきには、亀裂が生じていること

が分かった。このことから、付着したニッケルめっきには、引っ張り応力が働いていることが分かり、気泡のない(ブリストアフリーの)金属皮膜が形成されていると考えられる。

また、付着したニッケルめっきの膜厚を測定した。AFMによりめっきが付着した堺目を観察した結果を図16に示し、その結果から測定しためっきの膜厚の変化を図17に示す。めっきの膜厚は、ランプ照射時間に関わらず、ほとんど一定で約440~550nmであった。

このことから、ランプ照射による効果は、表面改質のみであることが分かった。



図12 ABS樹脂におけるニッケルめっきの様子(処理工程①).

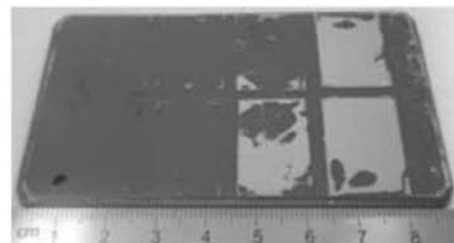
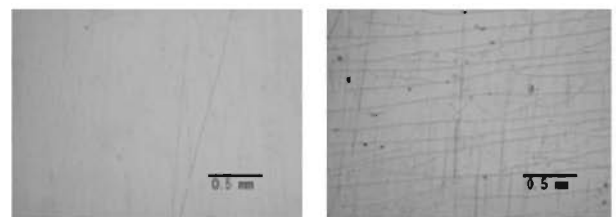


図13 ABS樹脂におけるニッケルめっきの様子(処理工程②).



(a)未処理のABS樹脂表面 (b)ニッケルめっき表面

図14 光学顕微鏡による表面観察.

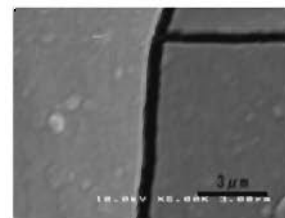


図15 めっき表面に見られた新たな筋の観察.

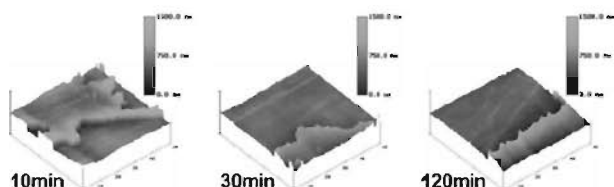


図 16 めっき付着部分との境目の観察。

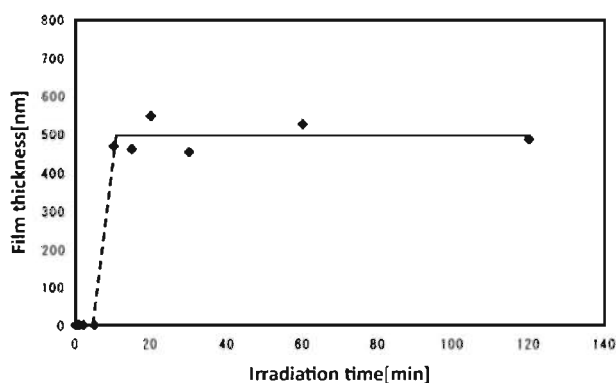


図 17 ランプ照射時間と付着しためっき膜厚の変化。

#### 4. まとめ

我々は、真空紫外光照射による表面改質技術を応用し、従来のプラスチックのめっき処理における表面の親水性と粗面化、有害性の高い薬品の多用などの問題を解決した新しいめっき技術の開発を目的として研究を行った。

真空紫外光照射による表面改質の効果は、次のようになった。

親水性に関しては、ランプ照射によりアクリル系樹脂、ABS樹脂共に、親水性は向上した。また、水雰囲気での照射より、 $1.3 \times 10^3$  Paでの照射の方が効果が大きいため、親水性の向上は、水のフラグメントよりも、活性酸素による影響が大きいものと考えられる。

粗面化に関しては、アクリル系樹脂のみ有効であり、Ar<sub>2</sub>\*ランプを用いた方がもっとも効果的であった。ABS樹脂においては、ランプ照射による表面形状の変化はほぼ見られず、粗面化の効果は小さいものであった。アクリル系樹脂においては、親水性の向上と粗面

化両方に効果があったが、ABS樹脂においては、親水性の向上のみに効果があった。

また、ランプ照射処理を導入することで、有害性の高い無水クロム酸や高温の濃硫酸を使用せず、めっきを行うことが出来た。このことから、真空紫外光照射によるプラスチックの表面改質は、めっき処理において有効な技術であると言える。

今回の研究結果から、従来のめっきプロセスの簡略化や有害な薬品の使用を減らすなど、環境に配慮した新しいめっき技術の基礎となる見解を得ることができた。

更に今後も研究していくことで、より実用的な技術へと高めていきたい。

#### 参考文献

- 1) 沖山聰明：プラスチックフィルム—加工と応用—（第二版），技報堂出版株式会社，1995
- 2) 本山卓彦，平山順一：トコトンやさしいプラスチックの本，日刊工業新聞社，2003
- 3) 伊保内賢：エンジニアリングプラスチック事典，技報堂出版株式会社，1988
- 4) 日本接着学会，越智光一：表面解析・改質の化学，日刊工業新聞社，2003
- 5) 社会法人日本化学会，佐久間裕三：めっきとハイテク，大日本図書株式会社，1992
- 6) 三刀基郷：トコトンやさしい接着の本，日刊工業新聞社，2003
- 7) 社会法人日本化学会，中前勝彦，水町浩，浦濱圭彬：接着・粘着の化学と応用，大日本図書株式会社，1998
- 8) 社会法人日本化学会，山田猛：化学総説 No.44 表面の改質，株式会社学会出版センター，1984
- 9) 「プラスチック・機能性高分子材料事典」編集委員会：プラスチック・機能性高分子材料事典，産業調査会事典出版センター，2004
- 10) 半導体新技術研究会，早瀬仁則：最先端高密度配線銅めっき技術，株式会社シーエムシー出版，2009