

技術論文

低密度ポリエチレンへの銅めっきの密着性

Adhesion Improvement of Cu Plating on Low Density Polyethylene

森河 務* 横井 昌幸*

Tsutomu Morikawa Masayuki Yokoi

江口晴一郎** 三刀 基郷***

Seiichiro Eguchi Motonori Mitoh

Adhesion mechanism of Cu plating on low density polyethylene (LDPE) resin was investigated by ESCA. The surface of the PE resin etched in $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution was observed to be porous and oxidized to form polar groups (CHO and COOH). Adhesion strength of Cu plating on this resin was raised to be 250~400g/cm by heating the resin on the way of Cu plating.

When one side of the Cu plated sheet was peeled off, adhesion strength of the other side of Cu plated resin was increased to 650g/cm in 2~3 days.

ESCA spectra indicated that Cu_2O was formed at the interface of resin and Cu plating, and the intensity ratio of spectra for Cu^+/Cu^0 increased with increasing of adhesion strength.

(Received Jan. 5, 1989)

1. はじめに

エンジニアリングプラスチックは自動車産業をはじめ家電、情報機器分野への利用が拡大しており、金属材料の代替や金属材料にない機能を有した高性能エンジニアリングプラスチックの開発も行われるようになっていく。従来、プラスチックへのめっきは主に装飾性の付与を目的としていたが、新しい樹脂や新しいめっき技術の開発により耐熱性、耐候性、硬さなどの機械的特性、電磁波遮蔽性などの機能を有する複合材料としてもその利用が期待されている¹⁾。

このような新しい樹脂にめっきする場合には、樹脂とめっき間の密着性が重要であり、樹脂めっきに無電解めっきをした後加熱処理をしたり、また、電気めっきをした後時効処理を行うと、めっきと樹脂の密着性が向上すると言われている。この理由については樹脂とめっき間での結合反応や界面における脱水等が関与すると言われているが明確にはなっていない。ここでは、樹脂として最も単純な化学的構造の低密度ポリエチレン樹脂（以下PE樹脂と略す）を取り上げ、めっき方法、加熱処理お

よび経時変化によるめっきの密着力の変化について報告する。

2. 実験方法

試料には市販のPE樹脂ペレットを金型温度180°Cで圧縮成形した試験片を用いた。PE樹脂へのめっきは、

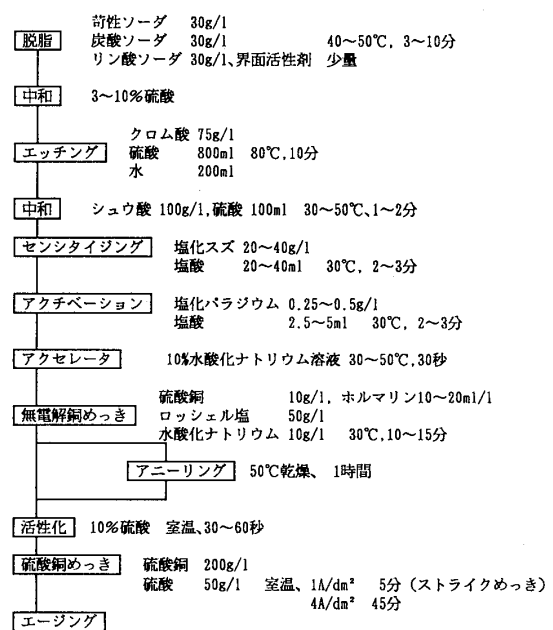


図1 PE樹脂へのめっき工程
Process of Cu plating on LDPE.

* 商品部 表面処理研究室
** 化学部
*** 化学部 高分子化学研究室

ABS樹脂やPP樹脂に用いられている方法に準じて図1に示す工程で試験面の全面に行った。

密着力の測定方法は90°剝離試験法を用いた。測定は試験片(幅25mm×長さ100×厚さ1.8mm)のめっき面に2cm幅の短冊状に切込みをいれ、試験片に対してめっき膜を直角方向に3cm/分の速度で引っ張り、その剝離強度を測定し、密着力とした。なお、試験片の電気めっきの厚さを40 μ mにした。また、めっきと樹脂の剝離面を走査型電子顕微鏡により観察するとともに、ESCAによる化学状態分析を行った。

3. 結果と考察

(1) めっきの下地処理としてのエッチング

PE樹脂は耐薬品性や耐水性に優れており、表面処理が難しく、接着や印刷のしにくい材料と言われている。樹脂表面をめっきによって金属化する場合も同様で、樹脂表面の粗面化や親水化等の処理が充分行われない場合には、めっきをしてもその密着力はほとんど期待できない。

図2にクロム酸-硫酸水溶液でエッチングを行ったPE樹脂の表面を示し、図3にエッチング時間とエッチング量の関係を示した。ABS樹脂のエッチングでは、ABS樹脂中のブタジエン成分が溶解して穴があき、穴の中までめっきが析出することによるアンカー効果が密着性

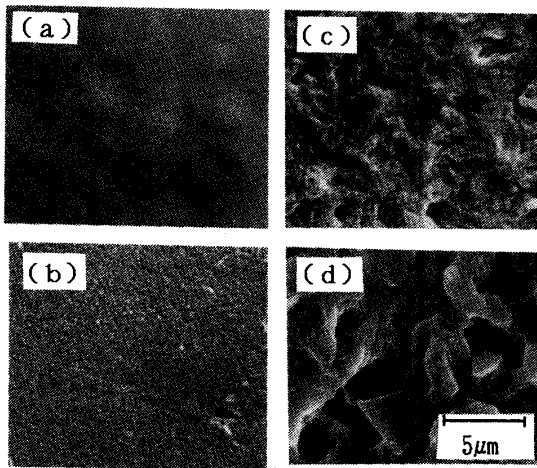


図2 PE樹脂のクロム酸-硫酸エッチングにおける表面変化

(a) エッチング前, (b) ~ (d) エッチング

(組成: CrO_3 75g/l, H_2SO_4 800ml, H_2O 200ml)

温度: 80°C, 時間 (b) 1分, (c) 10分, (d) 60分)

Scanning electron micrographs of the surface of LDPE etched in CrO_3 - H_2SO_4 solution.

etching time: (a) 0 min. (b) 1 min. (c) 10 min. (d) 60 min.

etching solution: CrO_3 75g/l, H_2SO_4 800ml, H_2O 200ml etching temperature: 80°C

の良い原因と言われている。エッチング後のPE樹脂の表面形態はABS樹脂のそれとは異なっていた。ABS樹脂においては特定の成分が溶解するのに対し、PE樹脂ではエッチングされやすい非晶質部分が溶解し表面が多孔質状になる。

エッチングの作用として、前述の表面の粗面化とともに表面の親水化作用があげられる。樹脂表面が疎水性の場合、表面が粗面化されていても感受性化工程、活性化工程およびめっき工程の薬液による濡れが悪く、樹脂とめっきの密着性は期待できない。

図4にエッチングによるPE樹脂のESCAスペクトルの変化を示した。Cl_{1s}スペクトルはエッチングにより

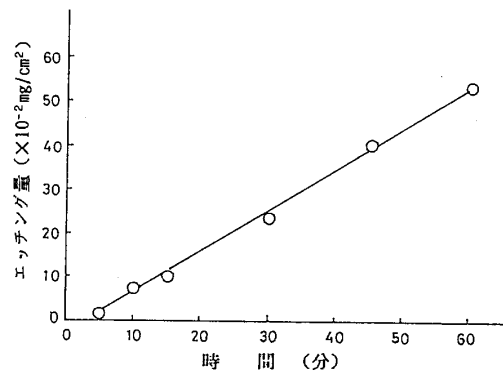


図3 PE樹脂のクロム酸-硫酸エッチングにおける処理時間とエッチング量の関係

(組成: CrO_3 75g/l, H_2SO_4 800ml, H_2O 200ml, 温度: 80°C)

Dependence of the etched amount of LDPE on etching time in CrO_3 - H_2SO_4 solution.

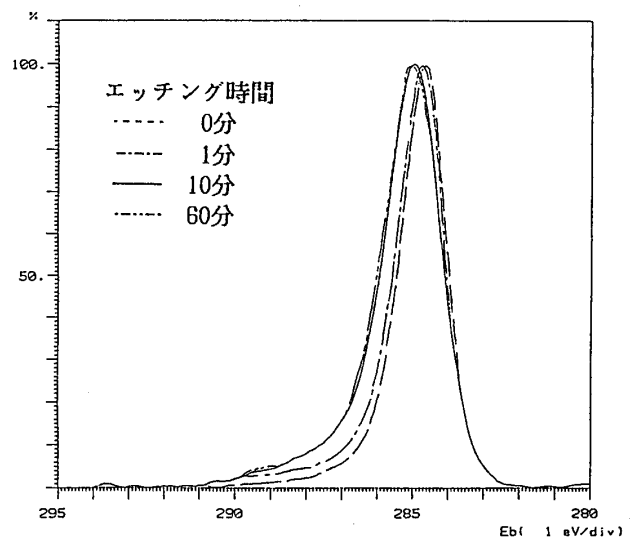


図4 PE樹脂のクロム酸-硫酸エッチングにおけるCl_{1s}スペクトル変化

(組成: CrO_3 75g/l, H_2SO_4 800ml, H_2O 200ml, 温度: 80°C)

Change in Cl_{1s} photoelectron spectra of the surface of LDPE with etching time.

285eV よりも高結合エネルギー側に膨らむことが認められ、これらのスペクトルは化学状態の異なる炭素原子に波形分離することができる。

図5は、そのような炭素原子の割合が化学エッチングの時間によって変化する様子をスペクトルの強度比で表したものである。エッチング時間の増加とともに疎水基であるC-C、C-H結合の割合が減少し、親水基であるC-OH、C-O-C結合や、COOH結合の割合は増加する。エッチング初期においてはその変化が著しいが、10分間でほぼ表面の状態は一定になる。

以上のように、エッチングはPE樹脂表面を粗面化、親水化する効果がある。

(2) めっきとPE樹脂の密着性

(A) めっきとPE樹脂の密着性改善方法

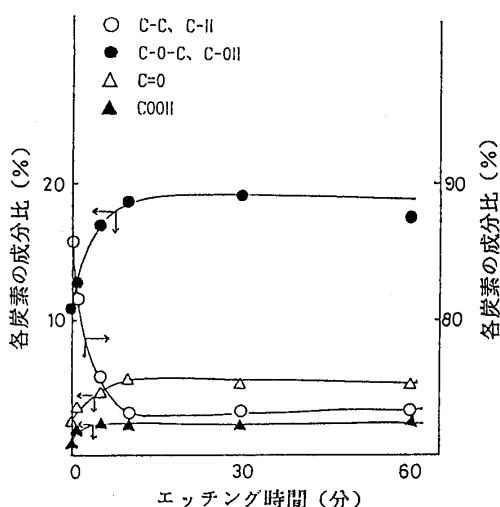


図5 PE樹脂のクロム酸-硫酸エッチングにおける炭素の状態変化

(組成: CrO₃ 75g/l, H₂SO₄ 800ml, H₂O 200ml, 温度: 80°C)

Effect of etching time on the proportion of carbons of various chemical states on LDPE measured by ESCA.

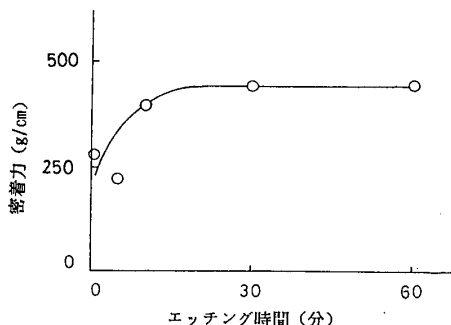


図6 エッチング時間と密着力の関係

(組成: CrO₃ 75g/l, H₂SO₄ 800ml, H₂O 200ml, 温度: 80°C, 無電解めっき後50°C, 1時間アニーリング)

Changes in the adhesion strength of the Cu plating on LDPE with the etching time of LDPE.

PE樹脂はエッチングにより粗面化ならびに親水化され、めっきの良好な密着性が期待されたが、ABS樹脂に適用される前処理のみではめっきの密着力は25~100g/cmの低い値を示し再現性も乏しかった。

エッチングによる樹脂の粗面化や親水化は、良好な密着性を得るために重要であると考えられるが、改善にはこれを活かし、アンカー効果に結びつける方法をめっき工程に導入することが必要である。エンジニアリングプラスチックのめっきでは、無電解めっき後の加熱処理により密着力が改善され、さらに電気めっき後の時効処理によって密着力が増加することが知られている¹⁾。そこで、PE樹脂へのめっきの密着力に及ぼす加熱処理、時効処理の効果について検討を行った。

(a) 加熱処理

無電解めっき後に加熱処理 (50°C, 1時間) を施したところ、めっきの密着力は250~550g/cmを示して再現性もよくなり、密着力は改善された。図6に無電解めっき後に加熱処理を行った場合におけるめっきの密着強度とエッチング時間との関係を示した。密着力はエッチング時間が長くなるにつれて大きくなり、10分間でほぼ一定の値となる。また、エッチング温度が高いものほど密着力は良くなる傾向を示した。

(b) 時効処理

PE樹脂にめっきをした後そのまま放置した場合、密着力の変化は小さく、時効処理の効果は認められなかった。しかし、密着試験を行うためにあらかじめ切り込みを入れておいた場合、切り込み部周辺のめっきは良好な密着力を示し、また試験面の裏側のめっきを剥離除去した試料においては、時効処理によってめっきの密着力が増加した。そこで、試験面の裏面のめっきを剥離した試験片について時効処理の効果を検討した。

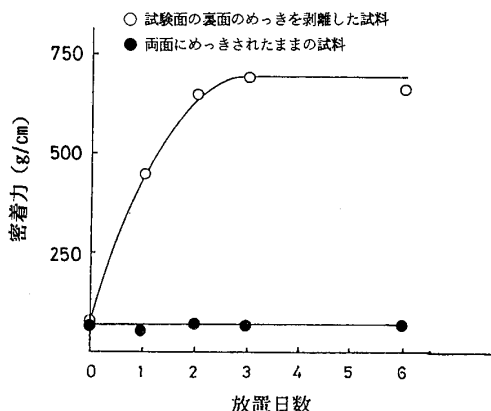


図7 めっき密着力の経時変化

(無電解めっき後アニーリングなし, 放置温度25°C)

Change in the adhesion strength of the Cu plating on LDPE with leaving time at 25°C in air.

○: with one side peeled off ●: without peeling off

表裏の両面に銅めっきした試料を加熱処理することなく、裏面のめっきを剝離して放置し、めっきの密着力の経時変化を測定した。図7に示すように、剝離直後には密着力は25~50g/cmであったが、2日後には500~650g/cmと大幅に増加することがわかる。また、剝離したPE樹脂側から銅めっきの素地面を観察すると、黒く変色する傾向が認められた。裏面のめっきを剝離しない場合では、3カ月以上経過しても密着力はほとんど変化しなかった。

図8は、無電解めっき後に加熱処理をして密着力を改善した試料について時効処理の効果を示した。裏面のめっきを剝離しない場合、ほとんど時効処理効果は認められないが、裏面のめっきを剝離した場合には密着力は増加傾向を示した。無電解めっき後に加熱処理を行った場合も時効処理により、めっきの密着力が改善されることがわかった。

(B)密着の原因

プラスチックめっきの密着機構は、樹脂表面の凹凸にめっきが析出して生じる機械的結合(アンカー効果)や樹脂表面の極性基と析出した金属との化学的相互作用によると考えられているが定説はない。ここでは今回行った実験結果をふまえ、PE樹脂へのめっきの密着性について考察する。

密着力が250g/cm以下の試料では、剝離しためっき面に樹脂の付着は目視で認められない。一方、無電解めっき後加熱処理をした試料および裏面を剝離したのち時効処理を行った試料では樹脂の部分的な付着が認められ、密着力が500g/cmを越えると剝離しためっき面にピロ

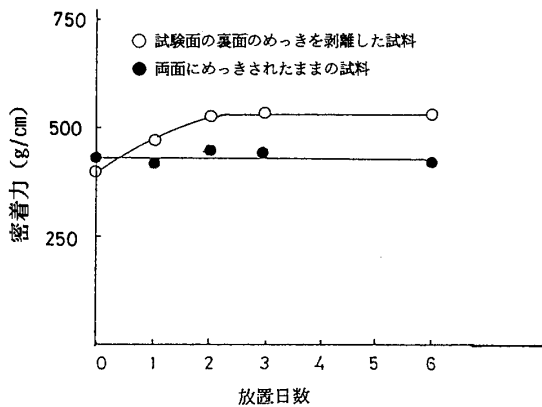


図8 無電解めっき後アニーリング処理した試料におけるめっきの密着力の経時変化

(無電解後50°C, 1時間アニーリング, 放置温度25°C)

Change in the adhesion strength of Cu plating on LDPE with leaving time at 25°C in air.

(The test pieces were annealed at 50°C for an hour between the electroless Cu plating and Cu electroplating processes.)

ード状の樹脂が認められる。図9に剝離しためっき面の表面状態を示した。また、剝離面の ESCA スペクトルを測定すると、密着力が高い試料ではめっき面も PE 面もともに銅のスペクトルを観測できないのに対し、密着力が低い試料ではめっき面、PE面の両方で銅、炭素、酸素、スズ、触媒化金属(パラジウム、銀)が認められる。これは密着力の低い試料では、破壊が樹脂とめっき界面の最も弱い部分で生じている(界面破壊)のに対し、密着力の高い試料では、界面ではなくPE樹脂内部で破壊(凝集破壊)が生じていることを示している。

密着力の高い試料から剝離しためっき面に Ar スパッ

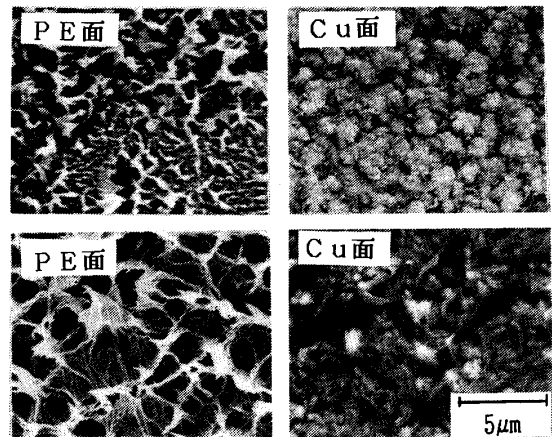


図9 剝離面の走査型電子顕微鏡写真

上:無電解めっき後アニーリングなし(剝離強度250g/cm)

下:無電解めっき後アニーリング(剝離強度650g/cm)

SEM of the surface of peeled-off Cu sheet and the LDPE substrata.

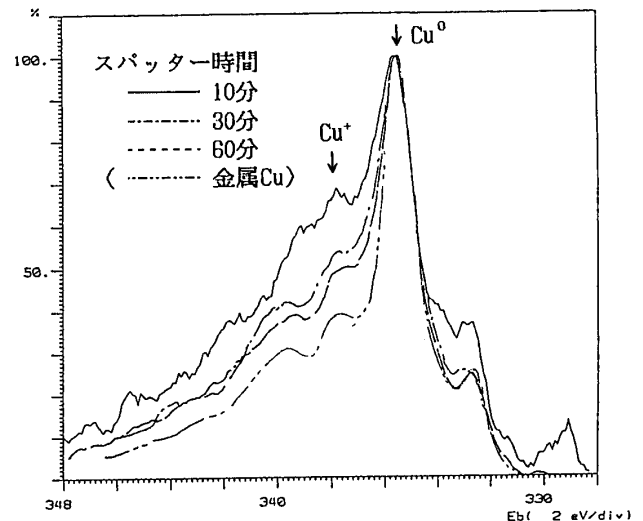


図10 密着力の良い試料を剝離した場合におけるCu面のArスパッタによるCu LMM オージェスペクトル

スパッタ条件: Ar, 2kV, 20mA 触媒化: Ag

Changes in CuLMM Auger spectra with Ar sputtering time for peeled-off Cu sheet of strong adhesion strength.

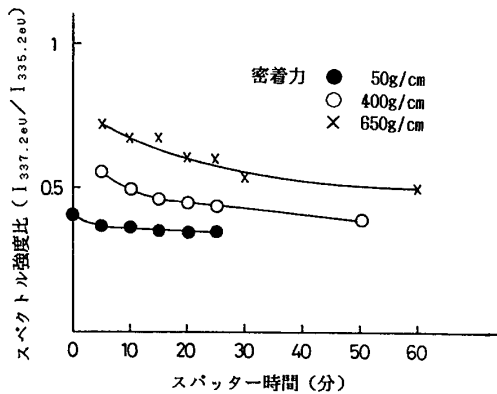


図11 Arスパッタによるスペクトル強度比の変化

Cu⁺ピーク：337.2eV, Cu⁰ピーク：355.2eV

Changes in $I_{337.2}/I_{355.2}$ with Ar sputtering time for the peeled-off Cu sheets of various adhesion strength.

タを行い、スパッタ時間によるCuオージェスペクトルの変化を図10に示した。なお、スパッタ前ではCuオージェスペクトルは観測されなかった。スパッタ初期にはCu₂O (337eV)のオージェスペクトルが認められ、内面まで酸化物が存在することがわかる。

図11は、各種の剥離しためっき面についてArスパッタに伴うイオン性のCu⁺と金属Cuスペクトル強度比の変化を示したものである。密着力の低い試料の銅面や無電解銅めっき面では約2分間程度のスパッタ時間で酸化物は認められなくなり(金属Cuの強度比=0.4)、密着力が高いほど銅酸化物層は厚いことがわかる。

加熱処理や時効処理の効果については本間²⁾がPP樹脂へのめっきを対象として考察し、この理由をエッチング後に残留している樹脂表面の吸着水や化学めっき時に吸着された水素などの拡散による一種の化学結合、副原子価による結合、あるいは水素結合によると推定している。また、一瀬³⁾はABS樹脂のめっきについて調べ、加熱処理によって界面の水が樹脂内部に拡散するためと述べている。PE樹脂においても同様のことは考えられるが、界面の水の樹脂内部への拡散だけでは、切り込みをいれた場合の部分的な密着力の向上や裏面のめっきを剥離した試験片の銅面の変色は説明しにくい。ESCAでの測定結果から、PE樹脂めっきの加熱処理や裏面のめっ

き剥離後の時効処理による密着強度の増加は、銅の酸化物の形成が関与すると考えられる。裏面のめっきを剥離した場合には酸素が樹脂内部に拡散し(PE樹脂の酸素の透過性：約850cc/m²・24hr・atm)、これが界面に到達し銅の一部が酸化する。一般に室温での銅の酸化物層の厚さは2~3nm程度であり、この程度の厚さでは密着力の改善は期待できない。しかし、樹脂界面においてはCu-Pd接触による電気化学的反応やSn水酸化物の脱水(Sn(OH)₄→SnO₂+2H₂O, Sn(OH)₂→SnO+H₂O)等により、銅の酸化が促進され酸化物層は通常より厚く成長することが可能と思われる。銅は酸化物になると体積は約1.5倍に膨張し、酸化物生成による界面でのアンカー効果の向上が期待される。また、酸化物層と樹脂の極性基との相互作用によっても密着力が増加すると考えられる。

4. まとめ

低密度ポリエチレンへの銅めっき方法とその密着力について検討を行い、以下の結論を得た。クロム酸-硫酸溶液によるエッチングでPE樹脂表面は多孔質となり、OH基やCOOHなどの親水基が増加した。エッチング処理をしてめっきをした試料の密着力は25~100g/cm程度しか示さず再現性にも乏しかった。さらに、これに加熱処理(50°C, 1時間)を行うと、密着力は250~400g/cmに増加した。密着力への時効処理(25°C)の効果はほとんど認められないが、試験面の裏側のめっきを剥離した試料では、2~3日後に密着力が約650g/cmに増加した。ESCAによって銅めっきの剥離面の化学状態を検討したところ、密着力の大きなものほど銅酸化物の量が多くなる傾向を示した。めっき後の密着力の変化は樹脂とめっきの界面における銅酸化物層の生成に起因すると考えられた。

参考文献

- 1) 実務表面技術特集号「エンジニアリングプラスチックへのめっき」, **33**, 484 (1986)
- 2) 本間英夫, 金属表面技術, **26**, 180 (1975)
- 3) 一瀬晃二, 工業材料, **31**, 35 (1983)