ゾル・ゲル法を用いる各種繊維の無電解めっきの前処理

福井大学大学院工学研究科 水囊 満・高木 努・廣垣和正・堀 照夫

Sol/gel Pretreatment of Various Fabrics for Electroless Plating

Mitsuru Mizuno^{*1}, Tsutomu Takagi^{*1}, Kazumasa Hirogaki^{*1}, and Teruo Hori^{*1}

^{*1} Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering, University of Fukui,
3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8057, Japan

Abstract : 3-aminopropyl triethoxysilane was hydrolyzed in water or water and ethanol mixture for several hours to produce its trihydroxysilane (silanol) derivative. This silanol derivative was then fixed on the surfaces of cotton, vinylon, and oxygen-plasma-pretreated PP and PET fabrics by pad-cure method. The fixation of hydrolyzed APS on the fabrics was confirmed by XPS analysis. APS-fixed fabrics were easily metalized by usual electroless copper plating. The amount of plated copper and the electric resistivity of the Cu-plated fabrics were measured. The electric resistivity in the cases of the Cu-plated PP and PET fabrics was kept even after washing.

(Received 24 November, 2011 ; Accepted 27 December, 2011)

1. 緒 言

金属を付与した導電性繊維は柔軟で軽量という特長がある。製造法として繊維にあらかじめ導電性材料を繊維の紡糸時に練り込む方法と汎用繊維表面への金属めっき法がある。今後、eテキスタイルの発展に伴い、十分な導電性と耐久性の高い導電性繊維が必要とされる[1]。

本研究ではシランカップリング剤が水酸基を有する繊維と強固に結合する[2]ことを利用し、必要に応じてシランカップリング剤の反応座席を設けるために酸素プラズマも併用する新しい無電解めっき前処理法を検討した。

酸素プラズマ照射を行うことでポリプロピレン(PP)などの極性基を有しない高分子に酸素原子を導入できることはすでによく知られている[3]。ポリエステル(PET)でも酸素プラズマ照射により酸素原子の含量が増え、シランカップリング剤の反応基の対象となる可能性がある。

アミノ基を分子末端に有するシランカップリング剤が繊維に固定できれば、このアミノ基にSn/Pdコロイドなどの無電解めっき用触媒を作用させることでPdを強固に結合できる。その後、Pd上に無電解めっきを行うことで強固なめっき層が形成できると期待できる。

以上の原理で各種織物のシランカップリング剤の固定を介した耐久性の高い繊維のめっきを行った。繊維としては、本来十分な水酸基を有し、シランカップリング剤が反応できる綿、ビニロンの他に、水酸基を有しないか、またはその量が非常に少ないPPおよびPETは予め酸素プラズマで前処理して使用した。

2. 実 験

2.1 試料

シラン化合物としては末端にアミノ基有する3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)(信越化学、図1左参照)を用いた。

布帛の加工においてはAPSを加水分解し、シラノールタイプに変換したもの(図1右)を用いた。シラノール化合物は-OH間で一部は縮合し、高分子化されていると思われる。詳細は後述する。

繊維材料には綿ブロード(㈱色染社)、ビニロン(㈱クラレ提供)、ポリプロピレンタフタPP(㈱色染社)およびポリエチレンテレフタレートタフタPET(㈱色染社)をそれぞれ、アセトン、エタノール、水の各浴に順に浸漬して洗浄して用いた。

無電解用めっき触媒として市販のSn/Pdコロイド液OPC-80キャタリストおよびOPC-SAL-Mを、触媒の活性化剤としてOPC-500アクセレーターMX-1を、そして無電

Fig. 1 Silane compound used and its hydrolyzed compound, which may be condensed and polymerized more or less.

解銅めっき液として ATS-アドカッパー IW-A, IW-M, C を用いた。これらの試薬はいずれも奥野製薬工業(株)から購入したものをそのまま用いた。

2.2 プラズマ前処理

PP および PET 布帛については、Yamato 製、Plasma Reactor PR300 を用いて酸素プラズマによる前処理を行った。照射は 100W の出力で 3～60 秒、時間を変えて照射した。

2.3 シランカップリング剤の反応

シランカップリング剤の固定原理と工程を図 2 に示した。エタノール/水(モル比 1:1)、または水に溶解させた APS 1% 溶液を室温で 24～48 時間攪拌することで、加水分解させ、エトキシ基の部分をシラノール基に変えた。この場合、生成したシラノール化合物の-OH 基同士が脱水縮合し、一部は重合が進むと言われているが、本研究では重合の確認は特に行わず、この溶液に各種布帛を浴比 1:100 で浸漬させた後、余分な溶液を除去し、25、80 および 130℃ で 30 分加熱処理することでシラノール化合物を繊維表面に固定化した。

2.4 めっき処理

繊維への銅めっき工程は無電解めっき法で行った。PP と PET 布については酸素プラズマ処理によって表面に酸素原子を導入したもの、綿、ビニロンはそのまま 2.3 に示した方法で加水分解させた APS を固着させた後、めっき触媒となる Sn/Pd 溶液に加工布を浸漬し、次でアクセレータ溶液によって Pd を活性させた後、無電解銅めっきによって銅めっきを行った。

2.5 各種分析と物性評価

2.5.1 プラズマ照射および APS 固定試料の表面分析

プラズマ照射前後の PP および PET 繊維の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) S-2600H (日立(株)) で観察し、X 線光電子分光法 (XPS) (日本電子(株)) を用いて成分の分析を行った。

Fig. 2 Mechanism of silanol compound fixation on the surface of fibers having -OH groups.

いずれの場合も、酸素プラズマ照射によりどの程度酸素原子の取り込みが行われているか確認するため元素組成も調べた。

また、繊維上での APS の反応および固定は FT-IR (4100 型、日本電子(株)) の ATR 法と上記の XPS で確認した。

2.5.2 めっき繊維の導電性および耐洗たく性評価

めっきした布帛の表面抵抗率は Loresta AP (三菱油化(株)) を用いて、4 端子法で 5 回以上測定し、その平均値を求めた。

めっき布帛は JIS L 1096 の 103 法に従って 10 回洗たくした。洗たく後乾燥し、再度表面抵抗率を測定した。

なお、めっきの密着性については JIS H 8504 めっき密着性試験法のテープ試験法に準じて評価した。

3. 結果と考察

3.1 酸素プラズマ処理による PP および PET の改質

図 3、図 4 にそれぞれ酸素プラズマ照射前後の PP および PET 繊維の XPS スペクトルを示した。PP では酸素プラズマ照射により、C-O および O=C-O 結合に基づくピークが新たに現れ、PET ではこのピークが大きくなっていることが確認され、酸素原子が取り込まれていることがわかる。ピーク高さから求めた元素比率では、PP では C-O および O=C-O 由来の炭素成分がそれぞれ 0.3、0.4 (恐らく PP に吸着していた酸素に由来すると思われる) から 4.0% および 14.6% 増加した。また、PET では C-O および O=C-O 由来の炭素成分は 15.4% が 22.0%、19.7% が

Fig. 3 XPS narrow scan spectrum of untreated, (a) and O₂-plasma treated (b) PP fiber.

Fig. 4 XPS narrow scan spectrum of untreated, (a) and O_2 -plasma treated (b) PET fiber.

35.2%にまで増加していることが解った。また、SEM 観察の結果、繊維の表面の荒れはわずかであった。

3.2 APS の加水分解・縮合反応の確認

図5に、2.3の方法で24時間加水分解したAPS溶液に酸素プラズマ処理したPP布帛を浸漬し、風乾後、25、80および130℃で30分熱処理した後の繊維表面をFT-IRのATR法(KRS-5プリズム使用)で測定した結果を示した。1020 cm^{-1} にSi-O-Si伸縮振動に基づく吸収が、また1590 cm^{-1} には-NH₂の変角振動に基づく吸収が確認され、APS加水分解物が酸素プラズマ処理したPP布帛と酸素原子を介して結合していることがわかる[4]。48時間加水分解したAPSを用いた場合は1020 cm^{-1} のピークが若干大きくなったが、その他のピークの高さの変化や新しいピークは観察されなかった。このことから、24~48時間程度の熟成(APSの加水分解)後は、25~130℃のいずれの温度でも繊維と十分反応できる状態に加水分解されていることがわかった。

3.3 APS 固定繊維の表面分析

APSを固定した各布帛を洗浄後、乾燥し、加工表面のXPS分析を行った。一例として、酸素プラズマで30秒間前処理し、APSで加工したPPのWide scanスペクトルを図6に示す。APSを固定したその他の布帛についても同様な測定を行い、元素分析の結果をまとめて表1に示した。

いずれの処理布においても本来の繊維にも存在しないNおよびSi元素が確認されたことから、APSは繊維とシ

Fig. 5 ATR spectra of 24h hydrolyzed APS reacted PP Fabric. PP fabric was pretreated for 30s with O_2 Plasma. From the bottom to top, spectra are for untreated and for reaction temperature at 25, 80 and 130 $^{\circ}C$, respectively.

ラノール結合により結合しているものと判断した。綿においてNとSiの存在比が比較的低いのは、綿の繊維構造が粗であるため、APSが単繊維内部にまで入り込んでおり、最表面のみが測定範囲となるXPSでは存在比が低くなったものと考えられる。

3.4 めっき繊維の物性および形態評価

APSを固定化した後、2.4で示した方法により各繊維の

Fig. 6 XPS wide scan spectrum of APS-fixed PP fabric, which was pretreated for 30s with O_2 plasma.

Table 1 Atomic content of APS-treated fabrics.

Fabric	Treatment	Atomic content %			
		C	O	N	Si
PP	untreated	93.8	5.3	-	1.2
	-Plasma ^{a)} -APS	67.5	18.9	5.2	8.4
PET	untreated	67.9	32.1	-	-
	-Plasma ^{a)} -APS	66.9	29.2	1.4	2.5
cotton	untreated	58.7	41.3	-	-
	-APS	62.5	35.6	0.8	1.1
vinylon	untreated	75.3	24.7	-	-
	-APS	71.6	24.7	1.5	2.2

a) PP and PET fabrics were pretreated for 30s with O_2 plasma.

無電解めっきを行った。図7には未処理PP、エタノール/水および水のみを媒体としてAPS処理を行った布帛に対し、めっき量、電気抵抗率への影響を示した。左の縦軸が表面電気抵抗率、右軸はめっきによる重量増加率を示す。棒グラフの左は、酸素プラズマ処理を30s行ったPP布帛、中央がその後エタノール水溶液でAPS処理したもの、右が水溶液でAPS処理したものである。エタノール水溶液はAPSの良溶媒として用いられているが、本研究結果ではむしろ水溶液を用いた方が表面抵抗率も低くめっき性が良いことがわかる。

酸素プラズマ処理後めっきした布帛では、めっき量は多いが、表面抵抗率は高い。また、テープ試験の結果では酸素プラズマ処理後めっきしたPPのめっき密着性は十分でなく、酸素プラズマ処理後、水系でめっきしたPP布帛ではほとんどめっきは剥がれなかった(図8参照)。

酸素プラズマ処理後めっきしたPP布帛では、表面に酸素原子が取り込まれ、表面自由エネルギーが低下して触媒が繊維表面に付着されやすくなり、めっき量が増したと思われるが、触媒の吸着は単なる物理吸着のため、容易にめっきが剥がれたものと考えている。これに対し、酸素プラズマ処理後、APS処理したものでは(溶媒がエタノール系と水系の両方とも)めっき試料のテープ試験での銅の剥離はなく、電気抵抗率も低い値を示した。このことから、酸素プラズマ処理後APS処理することでAPSは繊維と共有結合で結合し、この分子の末端アミノ基に強

Fig. 7 Amount of Cu plating and resistivity of Cu-plated PP fabrics after plasma and APS treatments.

Fig. 8 Peeling test of Cu-plated PP fabrics. (a) only O₂-plasma treated PP: significant amount of Cu was peeled off and (b) O₂-plasma and then APS treated PP: almost no Cu peeled off after peeling test.

固にPdが配位したため、高い密着性の銅めっきができたものと考えられる。

PET布帛についての結果を図9に示す。試料はめっきの前処理として、左から前処理なし、プラズマ処理60sのみ、エタノール/水系でAPS処理、プラズマ処理60s後エタノール/水系でAPS処理、水系でAPS処理、プラズマ処理後水系でAPS処理したものを示す。

めっきしたPET布に対してめっき密着性をテープ試験によって評価した結果、PPとほぼ同じように、セロハンテープにはほとんど銅が付着せず、高い密着性を有していた。一方、APS処理後にめっきした試料はめっき量が抵抗率に依存しており、プラズマ処理によってめっき量が増加していることがわかった。

前処理によるめっき試料断面の変化をSEMによって観察した。その結果の一例を図10に示した。左の画像が酸素プラズマ処理後めっきしたPP布、右が酸素プラズマ後さらにAPS処理してめっきしたPP布帛の断面である。白く見える部分は銅めっきされた部分で、両者に大きな差は見えないが、右のめっき部は左より幾分厚く見える。酸素プラズマとAPS処理によって繊維表面に均一にAPSが固定されたためと考えられる。

PET布帛においても類似の観察ができた(写真は省略)。酸素プラズマ照射し、APSで処理した場合、めっき層は厚く、フィラメント1本1本が斑なく均一にめっきされていることがわかる。

次に、綿、ビニロン布帛について、APS未処理および

Fig. 9 Amount of Cu plating and resistivity of Cu-plated PET fabrics.

Fig. 10 SEM images of cross section of Cu plated PP fabric. Left: O₂-plasma pretreated and Cu plated. Right: O₂-plasma pretreated, APS-fixed and Cu plated.

APS 処理した場合について、めっき量と表面抵抗率への影響を表2にまとめた。APS をエタノール/水系または水系で作用させた場合、綿およびビニロンの両布帛において、未処理布を直接めっきした場合に比べ、めっき量は2倍以上増加し、表面抵抗率も大きく低下しており、APS による前処理がめっきに非常に効果的であることがわかる。

また、APS 処理後にめっきした試料はテープ剥離試験で繊維くずの付着は見られたが、銅の剥離は全く確認されなかった。さらに、この試料の断面のSEM観察で繊維一本一本にめっきされていることが分かる。これは先程のPP、PET布の場合と同様、APS 処理によって繊維表面に均一にAPSが固定されたためと考えられる。

3.5 めっき繊維の洗たく耐久性

PP、綿、ビニロン布帛について、洗たく10回による耐久性を評価した。10回洗たく後のめっき表面の写真を図12に示す。いずれも10回洗たくしたとは思えないほどめっきの剥離が少ない。しかし、表面抵抗は(a)では洗たく前が $0.29\Omega/\text{sq}$ であったものが、 $5.04\Omega/\text{sq}$ に、(b)では 0.087 から $0.41\Omega/\text{sq}$ に、(c)では 0.38 から $6.61\Omega/\text{sq}$ に、また(d)では 0.15 から $14.9\Omega/\text{sq}$ に上昇している。酸素プラズマ処理後APSを固定化してめっきしたPP布帛では洗たく後(b)も $0.41\Omega/\text{m}$ と低い値を示し、高い導電性を維持していることがわかる。ここでは写真は示さないが、PET布帛についてもPPの場合と同様に酸素プラズマ処理後APS固定化してめっきしたものは高い洗たく耐久性を示した。

綿やビニロン布帛で10回洗たく後の表面低効率の上昇が大きいのは、繊維が親水性のため洗濯中に大きく膨潤し、めっき層に亀裂が入り、一部めっき剥がれが起きた

Table 2 Amount of Cu and electric resistivity of cotton and vinylon fabrics treated by APS and then plated by Cu.

fabric	untreated		APS-treated in EtOH		APS-treated in H ₂ O	
	Cu ^{a)}	R ^{b)}	Cu ^{a)}	R ^{b)}	Cu ^{a)}	R ^{b)}
cotton	12.0	5.11	29.0	0.19	32.8	0.38
vinylon	10.5	over	22.3	0.18	22.9	0.15

a) Increment in weight after Cu-plating in wt%.

b) Electric resistivity in Ω/sq .

Fig. 11 SEM images of cross section of Cu-plated cotton (left) and vinylon fabric (right).

Fig. 12 Surface of Cu-plated fabrics after 10 times washing. (a) PP treated by O₂ plasma and then Cu-plated, (b) PP treated by O₂-plasma and APS and then Cu-plated, (c) cotton treated by APS and then Cu-plated and (d) vinylon treated by APS and then Cu-plated.

ものと思われる。それでも、これらの繊維が10回洗たく後もこれだけのめっきを保持していることは、本手法によるめっきの密着性がいかに高いかを示している。

4. 結 論

本研究ではシランカップリング剤が水酸基を有する繊維と強固に結合することを利用し、必要に応じてシランカップリング剤の反応座席を設けるために酸素プラズマも併用する新しい無電解めっき前処理法を検討した。

アミノ基を分子末端に有する3-アミノプロピルトリエトキシシランを加水分解してシラノール誘導体とした後、これを4種の布帛に対して固定化した。PPとPET布帛では予め酸素プラズマ処理することで酸素原子を導入したもの、および十分量的の水酸基を有する綿とビニロンに対し、シラノール誘導体は固定することができた。シラノール誘導体の末端のアミノ基にはめっき触媒のPdが配位し、この強固な触媒付与により、容易に無電解めっきができた。

また、この方法で銅めっきした布帛は10回の洗たく後も依然高い導電性を示した。

文 献

1. S. Sakka, "Development of Fluorine Materials", (Japanese), CMC, Tokyo(1997).
2. S. Sakka, "Application of Sol-Gel Method" (Japanese), Agne Shofusha, Tokyo(1997).
3. K. Sattoh, H. Nakazumi, *Textile Res. J.*, **74** 1081 (2004).
4. Y. Yu, M.Z. Rong, M.Q.Zhang, *Polymer*, **51**, 492 (2010).