UV 照射を用いた樹脂表面改質における めっき密着メカニズム

杉 本 将 治*, 本 間 英 夫**,

*例関東学院大学表面工学研究所 (〒 239-0806 神奈川県横須賀市池田町 4-4-1)

**関東学院大学 工学部 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

Adhesion Mechanism of Plating on Surface Reformed Resin by UV Irradiation

Masaharu SUGIMOTO* and Hideo HONMA*,**

*Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute (4-4-1, Ikeda-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0806)

**Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsuura-Higashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Keywords: UV Irradiation, Photocatalyst, Wave Length, Nano Anchor Effect

1. はじめに

各種樹脂上にめっきを施す際は、一般に強力な酸化剤を含むエッチング液に浸漬し、基材表面に極性基ならび数 μm の微細孔を形成させる。これらの形成により、樹脂表面の濡れ性を向上し、微細孔内部に触媒およびめっきが入り込み、物理的なアンカー効果によって樹脂とめっき膜間に良好な密着性が得られている。ここで使用されるエッチング液は、対象とする基材によって異なる。たとえば、ABS 樹脂では CrO_3 および H_2SO_4 の混合液¹⁾、エポキシ樹脂では過マンガン酸、ポリイミドでは高濃度のアルカリ溶液などが主に使用されている。しかしながら、環境に対する問題が多様化・複雑化するにともない、これに対応した法律・条約の整備が国内および国際レベルで求められるようになった。近年、環境負荷低減への取り組みは益々強まり、欧州においては RoHS/WEEE 指令や欧州 ELV 指令、REACH 規則などにより有害物質が厳しく規制されている^{2),3)}。日本においても、PRTR 法や家電・自動車・建設資材などのリサイクル法、グリーン購入法などの環境規制が施されている。したがって、今後、上述した環境負荷の高い酸化剤を含んだエッチング液等は工程内において使用できなくなることが予想される。

そこで、われわれは環境対応型のエッチング代替処理として、UV を用いた手法を検討してきた。その中で、ABS 樹脂において UV と光触媒(以下、 TiO_2)を組み合わせた表面改質(以下、改質処理)^{4),5)}や TiO_2 を用いず、大気下において UV 照射のみで表面改質(以下、大気 UV 処理)^{6),7)}を行う手法を報告してきた。本報では、これら UV を用いた表面改質方法とその従来とは異なる表面改質およびめっき密着メカニズムについて、基材として ABS 樹脂およびシクロオレフィンポリマー(以下、COP)を例に挙げて解説する。

2. 光触媒を併用した方法

2. 1 光触媒反応の原理

光触媒である TiO_2 の反応原理については 1972 年に藤嶋らにより報告されている⁸⁾。 TiO_2 は、化学的に安定で無害な物質であり、バンドギャップが 3.0-3.2 eV である。そのため、波長 380 nm 以下の UV を照射すると、光電効果により電子正孔対が生成する。それらは TiO_2 の粒子表面に拡散し、電子は吸着酸素に、正孔は吸着水に移行し、活性酸素であるスーパーオキシドアニオン($\cdot\text{O}_2^-$)およびヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を生成する。さらに、前者は水の存在下ではプロトンと結合し、ヒドロペルオキシラジカル($\text{HO}_2\cdot$)を生成する。これらラジカル種は塩素や過酸化水素、オゾンなどに匹敵する強い酸化力を有している⁹⁾。

2. 2 試験基板の作製

供試材には ABS 樹脂(UMG ABS 製 3001 M)、原料には ABS 樹脂を構成する単種成分としてポリアクリロニトリル(Sigma-Aldrich Co. 製、以下 PAN)、1,4-ポリブタジエン(JSR 製 JSR RB 150、以下 1,4-PB)およびポリスチレン(和光純薬工業製、以下 PS)を用い、それらを 2 種含む樹脂またはゴムとして、ニトリル-ブタジエンゴム(JSR 製 JSR N 240 S、以下 NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(JSR 製 JSR 1502、以下 SBR)およびアクリロニトリル-スチレン樹脂(Polysciences Inc. 製、以下 AS)の計 7 種類を用いた。これらは必要に応じて精製を行った¹⁰⁾。その精製方法は溶媒にベンゼンを用い、供試原料の適量をソックスレー抽出器にて 24 時間連続抽出を行い、得られた溶液をエバポレーターで濃縮後、濃縮液の約 10 倍量のメタノールに投入し、生じた沈殿をろ過により回収し、減圧乾燥した。

上記の方法で得られた精製物もしくは原料 3.5 g をクロロ

ホルム 100 cm³ に溶解し、その溶液をガラス製のシャーレにキャスト後、一晚風乾し、フィルム化した。このフィルムを 50 mm×8 mm (t=約 0.2 mm) に切り出し、これを試験基板として実験に供した。しかしながら、PAN は揮発性の有機溶剤に不溶で、フィルム化が困難であったため、その後の検討から除外した。

2. 3 改質処理方法

まず、作製した試験基板をテープでスライドガラスに固定し、そのガラスを両面テープでガラスシャーレに設置した。そこに処理溶液として超純水もしくは改質処理溶液(超純水中に 10 mg/dm³ の TiO₂ を超音波照射により均一分散させた懸濁溶液)を液面から試験基板表面までの距離が 4.5 mm になるように約 50 cm³ 注入した。TiO₂ には和光純薬工業製和光一級のアナターゼ型を使用した。また、この TiO₂ の平均粒径は約 0.5 μm であった⁴⁾。次に、シャーレを試験基板表面と UV ランプ表面までの距離が 54 mm となるように UV 照射装置内で調節し、上方より UV 照射を施した。この UV 照射装置には高出力低圧水銀灯(主波長 253.7 nm)を備えた PHOTO SURFACE PROCESSOR(セン特殊光源製 UVE-200 J)を使用した。また、UV 照射前に UV METER(浜松ホトニクス製, Model C 6080-02)を用い、照射強度を測定し、約 9.0~10.0 mW/cm² で安定した状態であることを確認している。

UV 照射後の試験基板は基板表面に付着した TiO₂ の除去を目的に、超純水中で 28 kHz, 45 kHz および 100 kHz の周波数でのおおの 5 秒間超音波洗浄を繰り返し、合計 300 秒処理した。その後、基板を大気雰囲気下で 60°C, 1 時間乾燥した。

ここで、本検討で用いた改質処理条件は既報⁴⁾において ABS 樹脂の密着強度が最も良好な条件を採用した。

2. 4 評価方法

2. 4. 1 FT-IR 測定

改質処理前後の試験基板表面の官能基変化を検討するため、赤外分光分析装置を用い、ATR 法にて測定した。この測定は任意に 5 箇所を測定し、それらの平均スペクトルを採用した。

ABS 樹脂を超純水および改質処理溶液中で UV 照射を 20 分間行なった。その結果、3450 cm⁻¹ 付近に O-H 伸縮振動に起因する吸収および 1680 cm⁻¹ 付近に C=O 伸縮振動に起因する吸収を確認した。また、ABS 樹脂と同様の变化を 1,4-PB, NBR および SBR においても確認した。一方、AS では 1,4-PB などに比べ小さな変化ではあるが、同様の变化を確認した。PS においてはスペクトルに変化は見られなかった。大きな変化が見られた基板には、共通してブタジエン成分を含んでいることが分かる。したがって、超純水および改質処理溶液中で 20 分間 UV 照射を行うことにより、ブタジエン成分の優先的な改質が生じ、樹脂表面に親水性の-OH 基や-COOH 基が導入されたと考えられる。本研究ではブタジエン成分に注目し検討を進めた。

前述のスペクトルに変化の見られたブタジエン含有試験基板に、改質処理を 5, 10, 20, 30, 45 および 60 分間行なった。一例として、1,4-PB の改質処理前後の FT-IR 測定結果を

図 1 に示す。ABS 樹脂と同様に 3400 cm⁻¹ 付近および 1700 cm⁻¹ 付近に吸収を確認した。これら吸収は処理時間が長いほど吸収強度が高くなることを確認した。また、NBR および SBR においても同様の变化であった。

さらに、1,4-PB(図 1)においては C=C に起因する吸収が 1830 cm⁻¹ 付近に見られるが、改質処理前後で変化は認められなかった。

2. 4. 2 各種有機溶媒を用いた溶解テスト

改質処理前後の化学的な物性変化を検討するため、溶解テストを行った。溶媒にはメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン(以下、THF)および *N,N*-ジメチルホルムアミド(以下、DMF)の計 7 種類を使用した。溶解テストは改質処理前後の試験基板 50 mg を上述の有機溶媒 5.0 cm³ に 24 時間浸漬した。

未処理基板および改質処理を 20 分間行なった試験基板に対し、種々の有機溶媒を用い、溶解テストを行った結果を表 1 に示す。表中の○は完全溶解、□は膨潤、△は部分的に不溶、×は完全に不溶であったこと示す。1,4-PB において未処理のものはクロロホルム、ベンゼンおよび THF に完全溶解、ヘキサンに膨潤、メタノール、アセトンおよび DMF には完全に不溶であった。一方、NBR および SBR では、1,4-PB と比較して、唯一ヘキサンへの溶解度に違いがあり、膨潤せず完全に不溶となった。これらの溶解性の差は、単成分と二成分系の相違によるものと考えられる。

次に、改質処理後の基板に対し、未処理基板を完全溶解したクロロホルム、ベンゼンおよび THF のみ溶解テストを行った。その結果、すべての基板で改質処理面側の薄い層の

図 1 各改質処理時間における 1,4-PB の IR スペクトル

表 1 1,4-PB, NBR および SBR の改質処理前後の溶解性

試験基板 有機溶媒	1,4-PB		NBR		SBR	
	未処理	処理後	未処理	処理後	未処理	処理後
メタノール	×	×	×	×	×	×
アセトン	×	×	×	×	×	×
ヘキサン	□	□	×	×	×	×
クロロホルム	○	△	○	△	○	△
ベンゼン	○	△	○	△	○	△
THF	○	△	○	△	○	△
DMF	×	×	×	×	×	×

○；完全溶解，□；膨潤，△；部分的に不溶，×；不溶

み不溶性を示した。さらに、不溶成分を乾燥したところゴム状の弾性を示すことを確認した。ここで、ABS樹脂に対しても同様の検討を行ったところ、不溶成分の薄層が得られた。その薄層は目視で観察できることから、改質処理時間20分で数〜数十 μm 形成され则认为られる。

以上の結果、改質処理後の基板は改質処理面側の薄層のみ有機溶媒に対して不溶性を示したこと、またその不溶性部分の薄層は弾性を示したことから、架橋が起きているものと考えられた。

2. 4. 3 DMA による測定

前項において改質処理により、架橋が起こっている可能性が示唆された。そこで、1,4-PBの架橋密度を調べるため、DMA測定を行った。装置には、動的粘弾性測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー製DMS 6100, 以下DMA)を用いた。測定条件は試験基板を20 mm $\times$ 8 mm(t =約0.2 mm)に切り出し、引張りモードで昇温速度を2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、測定周波数を1.0 Hzとした。その結果、貯蔵弾性率(E')において、約5 $^{\circ}\text{C}$ 付近からゴム状平坦領域が見られた。その領域では、改質処理時間によって E' 曲線に差が見られる。これは、架橋密度が変化していることが原因である¹¹⁾。そこで、ゴム状平坦領域の始まりの E' 値を採用し、 $n=E'/3RT$ の式¹¹⁾を用いて1,4-PBの架橋密度を数値化し、図2に示した。ここで、 n は架橋密度($\times 10^4\text{mol}/\text{dm}^3$)、 E' は貯蔵弾性率(Pa)、 R は気体定数(8.314 J/mol $\cdot$ K)および T は温度(K)である。図2より、1,4-PBは改質処理時間が長くなるほど架橋密度が増大していることが分かる。すなわち、改質処理後の基板は改質処理面側の薄層に架橋による網目構造を形成していることが明らかとなった。

2. 4. 4 TEM による断面観察

ABS樹脂の未処理基板および改質処理を適用した基板の触媒付与後の断面観察を行うため、任意の箇所をウルトラミクロトームで切断し、超薄切片を得た。カーボン蒸着後、加速電圧200 kVで透過電子顕微鏡(以下、TEM)を用いて観察し、付属のEDXによる元素分析も行った。

ABS樹脂の(a)未処理基板および(b)改質処理を適用した基板の触媒付与後の断面観察像を図3に示す。(a)で見られる黒色部分をEDXで分析したところ、Pd層であることを確認した。また、その厚さは5 nm程度であった。同様に、

(b)で見られる黒色部分もPdであったが、それは(a)の未処理基板とは異なり、30〜40 nmの幅で存在していた。

以上の結果、架橋により形成された網目構造内に触媒が浸透し、改質層内部からめっきが析出することで、いわゆるナノオーダーのアンカー効果により良好な密着強度が得られたとえられる。

2. 5 改質メカニズム

本改質処理を適用することで、官能基導入および架橋による網目構造の形成が確認された。これらの結果から改質メカニズムを図4のように推定した。

まず、波長380 nm以下のUV光をTiO₂に照射することで最終的にスーパーオキシドアニオン($\cdot\text{O}_2^-$)およびヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を生成する。さらに、前者は水の存在下ではプロトン(H^+)と反応し、ヒドロペルオキシラジ

図3 触媒付与後の(a)未処理と(b)改質処理したABS樹脂の断面TEM像

図2 1,4-PBにおけるUV照射時間と架橋密度の関係

図4 改質処理メカニズム

カル($\text{HO}_2\cdot$)を生成する⁸⁾。次に、生成したこれらラジカルや UV は、FT-IR の結果から 1,4-PB 構造中の二重結合の隣の炭素(α -メチレン炭素)に作用し、ラジカルが導入される。ここから、2つの反応経路が考えられる。図中の反応経路 A は、一般的な自動酸化反応で生成したラジカルに酸素(もしくはオゾン)が反応し、主鎖が開裂する。これにより、ヒドロキシ基($-\text{OH}$)およびアルデヒド基($-\text{CHO}$)が生成する。さらに $-\text{CHO}$ 基は酸化されてカルボン酸($-\text{COOH}$)となる。一方、反応経路 B では生成したラジカルを持つ2分子同士が反応し、新たな結合である架橋が生じ、網目構造を形成する¹²⁾。

したがって、改質処理により優先的にブタジエン成分が改質されるため、ABS 樹脂においても上述に近似したメカニズムで改質が進行していると考えられる。

3. 大気下で UV 照射のみを用いた方法

3.1 試験基板

試験基板の COP には、日本ゼオン製を用い、 $20\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 3.0\text{ mm}$ に切り出した。切り出した基板は改質処理前に 50 g/dm^3 水酸化ナトリウム溶液にて 50°C で2分浸漬脱脂後、十分に水洗し、実験に供した。

3.2 大気 UV 処理方法

UV ランプ表面から試験基板表面までの距離が 30 mm となるように UV 照射装置内で調節し、大気 UV 処理を行った。UV 装置には、2.3 項と同様の装置を使用した。また、照射強度は、約 $9.0\sim 10.0\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ で安定した状態であることを確認している。

3.3 各種表面改質処理の評価

3.3.1 FT-IR 測定

大気 UV 処理の効果を確認するため、2.4.1 項と同様に測定した。処理前後の試験基板における FT-IR 分析の結果を図 5 に示す。実線が未処理および点線が UV 処理 30 分である。その結果、UV 処理においては 3445 cm^{-1} 付近に $-\text{OH}$ 基に起因する吸収および 1714 cm^{-1} 付近に $-\text{C}=\text{O}$ 基に起因する吸収の増加が確認できた。また、 2900 cm^{-1} 付近に見られる $\text{C}-\text{H}$ 結合に起因する吸収の減少が確認できた。

以上のことから、大気 UV 処理では、UV が COP 分子構造中の $\text{C}-\text{H}$ に作用し、結合が切断され、新たに $-\text{OH}$ 基が形成され、表面改質されると考えられる。

図5 大気 UV 処理前後の IR スペクトル

3.3.2 表面および断面観察

大気 UV 処理前後の表面形態観察を走査型電子顕微鏡(以下、SEM)より行った。その結果、UV 処理 30 分において、表面に直径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細孔の形成を確認した。これは、上述の IR の結果と同様に、COP に UV が作用することで、分子の一部の結合が切断され、新たな官能基が発現すると同時に、構造の分解も進行することで生じた微細孔であると考えられる。

また、超深度形状測定顕微鏡(以下、レーザ顕微鏡)を用いた表面粗さおよび断面観察から、改質処理前後の十点平均粗さ(Rz)は未処理および UV 処理 30 分において、それぞれ 0.53 および $0.96\text{ }\mu\text{m}$ であった。粗化処理を施した銅箔の Rz は $5.0\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるため、本処理法は非常に低粗化であることが分かる。

3.3.3 めっき皮膜評価方法

改質処理後の試験基板に無電解銅めっきを用いて、無電解銅めっきを約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、続いて、電気銅めっきを約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 施し、密着性評価をテープ試験もしくはピール試験機で測定を行った。この密着強度測定は JIS 規格 C 6481 に準拠し、 90° ピール試験にて行った。無電解銅めっきにはグリオキシル酸浴¹³⁾ および次亜リン酸浴^{14),15)} の2種類の浴について検討を行った。また、電気銅めっきにより、約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚付け後、ピール強度を測定した。その結果、ピール強度は 0.53 kNm^{-1} であった。さらに、無電解銅めっき浴を次亜リン酸浴に変更してめっきを施し、ピール試験を行った結果、ピール強度は 0.68 kNm^{-1} に向上した。

次に、最適条件を検討するために、UV 処理において、UV 照射時間を 10, 20, 30 および 45 分と変化させた。各処理時間における Rz はそれぞれ 0.51 , 0.72 , 0.96 および $0.89\text{ }\mu\text{m}$ であった。UV 照射後、無電解銅めっき浴に次亜リン酸浴を用いて約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 成膜し、続いて電気銅めっきで約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚付けし、ピール試験機を用いて測定を行った。その結果、各処理時間におけるピール強度はそれぞれ 0.79 , 0.80 , 0.68 および 0.61 kNm^{-1} であった。

以上の結果、COP の最適改質処理条件は、大気 UV 処理 10~20 分 無電解銅めっき浴に次亜リン酸浴を用いることで、良好な密着性が得られることが分かった。また、表面粗さとピール強度に相関性はないと考えられる。

さらに、めっき後の断面をレーザ顕微鏡により観察した結果、試験基板とめっき皮膜の界面には $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凹凸しか見られず、非常に平滑であることが確認された。

3.3.4 回路形成およびその評価方法

3.3.3 項において、得られた最適条件により作製した試験基板に対し、サブトラクティブ法¹⁶⁾にて $L/S=50$, 75 および $100\text{ }\mu\text{m}$ のくし型パターンの回路形成を行った(図 6)。回路形成後、初期の絶縁抵抗を超絶縁抵抗計を用い、印加電圧 100 V で測定した。

一連の回路加工工程において、剝離や外観異常などの不具合は認められなかった。櫛形パターンの回路を用いて、初期の絶縁抵抗を測定した結果、 $L/S=50\text{ }\mu\text{m}$ において、印加電圧 100 V 測定で $1.7\times 10^{13}\Omega$ と十分な初期抵抗値を示した。

図6 絶縁抵抗測定用串型パターン基板

4. 結 言

本報ではUVを用いた樹脂の表面改質法とその改質メカニズムについて解説した。改質メカニズムは、UVもしくは TiO_2 などから生成するラジカルが各種樹脂における特定の化学構造にアタックし、結合の切断、さらには親水性官能基の導入が進行する。また、それと同時に結合切断部の分子内結合により、架橋反応も進行する。このように形成したスポンジ状の改質層に触媒およびめっきが浸透し、析出することで樹脂とめっきが密着している。これは、従来法のような数 μm の凹凸による物理的なアンカー効果とは異なり、ナノオーダーのアンカー効果であると言える。さらに、改質後の樹脂表面は非常に平滑であるため、エレクトロニクス分野における信号の高速化や高周波化への対応する技術として期待できる。最後に、本手法は強力な酸化剤は一切使用せず、環境対応型の前処理である。

謝 辞

本研究で使用したUVランプの取扱いなどについて、江東電気㈱の小菅 篤様にご指導頂きましたので、謝意を表します。また、本研究は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業(平成17年度～平成22年度)による私学助成を得て行われた。

(2008-3-6 受理)

文 献

- 1) 本間英夫, 中村 実; 金属表面技術, 20, 329 (1969).
- 2) 國枝直宏; 表面技術, 54, 512 (2003).
- 3) 市川芳明; 新たな規制をビジネスチャンスに変える環境経営戦略, p. 23 (中央法規出版, 2004).
- 4) 田代雄彦, 杉本将治, 渡邊健治, 別所 毅, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, 8, 133 (2005).
- 5) 杉本将治, 田代雄彦, 別所 毅, 本間英夫; 表面技術, 57, 162 (2006).
- 6) 渡辺充広, 松井貴一, 杉本将治, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, 10, 229 (2007).
- 7) 渡辺充広, 飯森陽介, 松井貴一, 石田卓也, 杉本将治, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, 11, (3), 掲載予定.
- 8) A. Fujishima and K. Honda; *NATURE*, 238, 37 (1972).
- 9) 入江 寛, 橋本和仁; 光触媒技術の現状と今後の展開, まてりあ, 41, 242 (2002).
- 10) ISO 23529: 2004. ゴム—物理試験方法のための試験片の調整及び状態調整のための一般手順.
- 11) 粘弾性スクールテキスト, p. 22 (セイコーインスツルメンツ㈱ 科学機器事業部, 2003).
- 12) 山下晋三; 日本ゴム協会誌, 42, 661 (1969).
- 13) J. Darken; Printed Circuit World Convention, 5, 12-15 (1990).
- 14) 本間英夫, 藤波知之; サーキットテクノロジー, 6, 209 (1991).
- 15) 渡辺充広; 無電解めっき法によるハローレス内層処理, 表面実装技術, p. 19 (日刊工業新聞社, 1992).
- 16) 藤平正気, 藤森秀信; 多層プリント配線板ステップ 365, p. 194 (㈱工業調査会, 2003).