小特集：環境対応型プラスチックめっきの動向

自動車におけるプラスチックめっきの動向

別 所 毅*

*トヨタ自動車(株) 車両技術本部(〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地)

The Trend of Plating on Plastics for Automobile Parts

Takeshi BESSHO*

*Vehicle Engineering Group, TOYOTA MOTOR CORPORATION (1, Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi 471-8572)

Keywords : Plating on Plastic, Etching, Environment-Friendly, Automobile Parts

1. はじめに

自動車におけるプラスチック上へのめっき(以下、樹脂めっきと称す。)といえばラジエターグリルをはじめとするABS樹脂上への金属調意匠を付与するためのめっき技術が最も汎用的に現在使用されている。(以下、装飾めっきと称す。)この樹脂めっきは1962年ABS樹脂へめっきが適用されたのが始まりであるが、自動車部品としては1964年トヨタ自動車製コロナ車の内装品に採用されたのが初めてである¹⁾。

ABS樹脂はAS(アクリルニトリルスチレン)ポリマーの中にB(ブタジエン)ゴム粒子が分散した構造の三元ポリマーである。現状、装飾めっきでは、樹脂としてこのABS樹脂を用い、6価クロムを含むクロム酸によるエッチング処理で、ブタジエンゴム粒子を溶解、これにより形成したマクロな凹凸を利用して、その穴の中に触媒、無電解めっきさらに電気めっきをほどこすことによって、めっきを充填析出させアンカー効果による密着力のある皮膜を作成している。

樹脂めっきの利点である軽量性、デザイン自由度および生産性のメリットから装飾めっきは自動車の内外装部品に広く採用されている。また、樹脂上へのめっきは、この装飾めっきの他に、導電性を付与することができることからエレクトロニクス分野を中心に高機能なファインプレーティングとして注目され応用展開も広がっている。具体的には、電子回路用のプリント基板における樹脂めっきなどである。プリント基板では樹脂としてエポキシ樹脂が用いられており、同じく過マンガン酸などでエッチングすることにより樹脂と銅めっき(導電層)をアンカー効果で密着させ回路を形成している。自動車においても、IT・ITS技術の進化、安全対応によって、カーエレクトロニクスが伸展してきており、エレクトロニクス分野での樹脂めっき技術に対して、小型化や耐久性向上などの要求、課題も一層高まってきている(図1)。

一方、環境保全への対応として日本において使用済み自動車の再資源化、再利用を促進し廃棄物の低減を目的としたリサイクル法(再生資源の利用の促進に関する法律)があり、こ

の中で自動車の設計において材料、構造、分別に係わる工夫を行うよう定められている。また、廃棄物の処理および清掃に関する法律では廃棄物の処理方法および対象物質が規定されている。めっき処理においても排水処理規制強化や無電解めっき液の海洋投棄禁止などに対応する必要があった。また、環境課題への対応はWEEE/RoHS指令に代表されるように、世界的地球規模的に重要なテーマとなっている。特に、自動車における6価クロムを中心とする表面処理技術ではEUのELV指令の環境負荷物質削減が大きな課題となった。これらの規制により関係する部品は、2007年7月以降、EU域内での6価クロムの使用が原則禁止となり、我が国でも、PRTR法、家電リサイクル法や自動車リサイクル法などの厳しい環境規制が施され、製品からの排除が進められた。また、将来的には前処理工程からも6価クロムなどの有害物質を使用しない環境調和型のメタライジング技術に変更する必要性に迫られるであろう。このエッチング処理工程のクロム酸、過マンガン酸についても専用の廃液処理工程が必要となり今後の環境保全の観点から代替となる前処理方法の開発が急務である。また、電子基板では小型化、高性能化のため導体層、絶縁層間隔を狭くするファインピッチ化が求められて

図1 樹脂へのめっき技術

いるが、アンカー効果を得るための凹凸により高周波特性が悪くなることや銅残りによる絶縁信頼性悪化のためファインピッチ化が困難であり高機能化の障壁となっている。

本稿ではこれら自動車の「装飾めっき」を中心に、エレクトロニクス技術を支えている「機能めっき」にもスポットをあて、いままでの取り組みとして、無電解めっき工程を省くことができるダイレクトめっき技術、および今後の動向として、クロム酸などによるエッチング工程を用いない酸化処理法によるめっき析出技術について概説する。

2. ダイレクトめっき技術

装飾めっきは金属と同様の外観を得るといった目的であるが、樹脂めっきは他に機械特性や耐食性、耐候性といったさまざまな性能を向上させるため、幅広く行われている。このため自動車用途では耐久性向上および導電性のないABS樹脂に電気めっきを施すために、前処理によって樹脂表面を導電化する必要があり、通常は図2に示すような複雑な工程を必要とする。このプロセスを簡略化するために技術探索をした結果、95年頃よりドイツを中心としたヨーロッパで主に家庭用水洗金具や小物部品へのめっき用前処理プロセスとして無電解めっき、ストライクめっきを必要としない新しいプロセスが採用されていることが分かった。このプロセス適用によるメリットはコストおよび環境面で大きいものと考えられるが、形状が複雑で高い耐久性・外観品質が要求される自動車部品への適用は難しく、プロセス適用には高い信頼性の確保が必要と考え基礎からの検討を行い、量産処理工場への実働ライン導入を行ったので紹介する²⁾。

2.1 ダイレクトめっきプロセスの特徴

電気伝導層としての無電解めっき皮膜を必要としないため、一般的な無電解銅めっき浴に用いられているホルマリン、EDTA、無電解ニッケルめっき浴における次亜リン酸ソーダ、ニッケル塩などを使用しない。したがって今後、厳しくなることが予想される排出規制において有利な環境対応型プロセスである。図3³⁾に従来プロセスとの処理工程比較を示した。直接電気めっきを行うため、無電解めっき・ストライクめっきまでの処理工程が不要となる。実働ラインにおける処理工程数(水洗槽含む)は、従来26工程から18工程まで短縮されている。(処理時間も26分から19分への短縮が可能であった。コストについてはPdの価格変動を受けるが導入時点ではコスト低減が可能であった。)さらに浴管理の難しい

図2 樹脂めっきの工程

無電解めっき、ストライクめっきを使用しないため、生産性の向上につながる。また、従来法におけるめっき不良原因の幾つかは無電解めっき処理に起因する。たとえば、外観不良の代表的なものであるピットやザラは、無電解めっきがザラを発生しやすいことが原因であり、また、無電解ニッケルめっき皮膜は酸化皮膜を形成しやすく、電気銅めっき皮膜との間で経時変化による腐食フクレ発生の可能性がある。(実働ラインに導入した結果として後述する電気接点数のかねあいもあると思われるがめっき未着などの不良率低減効果もあった。)

直接電気めっきを行うダイレクトめっきプロセスでは、上記のような無電解めっき工程に起因する不良を回避することができる。

2.2 ダイレクトめっきプロセスにおける析出機構

ダイレクトめっきプロセスは主にエッチング、触媒付与、導体化、硫酸銅めっきの4工程からなる。各処理工程について以下に述べる。エッチング工程は、ダイレクトめっきプロセスにおいて最も重要な工程であり、加温した高濃度のクロム酸/硫酸溶液中に浸漬することによりABS樹脂の表面粗化を行う。図4にエッチング処理後のABS樹脂表面のSEM像を示す。エッチング処理により樹脂表面ではブタジエンゴムの選択的な溶解が生じており、樹脂めっきにおいて高い密着強度を保持するために重要とされるアンカー部分の形成が認められる。エッチング処理は、第一に、このような表面粗さを増大させる物理的效果が認められる。さらに、ダイレクトめっきにおけるエッチングの重要な効果としては、化学的效果である樹脂表面の化学結合状態変化が挙げられる。エッチング前後におけるABS樹脂表面の状態変化を、XPSを用いて評価した結果、エッチング処理後のABS樹脂表面では新たなピークの存在が認められた。このピークは結合エネルギー値からO-C=O結合(カルボキシル基)の存在によるものと考えられ、ABS樹脂表面におけるエッチング処理前後の化学結合状態に明確な変化が認められた。ダイレク

図3 ダイレクトめっき工程

トめっきでは従来法と比較してより高い触媒吸着量を必要とする。カルボキシル基は金属に対する強力な配位子であり、ABS樹脂表面において触媒の吸着場として作用しているものと考えられる。次に、触媒付与工程についても処理方法は従来法と同様であり、キャタリスト溶液にABS樹脂を浸漬することにより行う。ダイレクトプロセスでは、従来品と比較して高い吸着能を有するPd/Snコロイドタイプのキャタリストを使用した。先に述べたようにABS樹脂表面にエッチング処理によって多くの触媒吸着場を形成した後、高い吸着能を有するキャタリストを使用することにより緻密な触媒付与層を形成し、直接、電気銅めっきを可能にできたものと考えられる。さらに、触媒付与工程でABS樹脂表面に高密度の触媒核を吸着させた後、弱い還元剤と銅塩を含有するセクター（導体化処理浴）に浸漬を行う。セクターへの浸漬により触媒層中に銅が取り込まれ樹脂表面に付与された触媒層の電気伝導性は大きく向上する。このように導体化処理によって電気伝導性を形成することで直接電気めっきを可能としている。図4にABS樹脂アンカー部分における導体化処理後の断面TEM像を示す。エッチング処理により生じた微細なアンカー部分に沿って、均一に形成された厚さ20nm程度の導体化層が観察される⁴⁾。このように電気めっき時に電気伝導層として作用する導体化層はABS樹脂の微細なアンカー内部にまで均一に形成されていることが認められた。

図4 エッチング後の樹脂表面 (SEM 観察)

最後に、硫酸銅めっき工程であるが、この電気銅めっきについても処理方法は従来と同様である。ただし、ダイレクトめっきでは電気めっき皮膜は接点部分より成長するため、より均一な膜厚分布を実現するためには従来法と比較して電気接点数を増やす必要がある。

2.3 ダイレクトめっきプロセスの性能

ダイレクトプロセスでは、電気めっき工程の際に接点部分より皮膜成長が起こるため、めっき皮膜の成長速度は樹脂の表面粗さに大きく影響される。エッチング処理時間が長くなることにより、樹脂の表面粗さは $Ra=50\text{nm}$ まではほぼ直線的に増加している。また、樹脂の表面粗さが増加することにより、みかけのめっき皮膜の成長速度は低下している。表面粗さ(Ra 値)の増加は実質的な表面積の増加につながり、被覆する実質面積の増加が目視による成長速度低下として観察される。

ダイレクトプロセスにおいて電気めっき時に良好な析出性を得るためには、従来と比較して高い触媒吸着量を必要とし、その目安はPd吸着量として 0.3mg/dm^2 である。必要量の触媒吸着量が得られない場合、ち密な触媒付与層の連続皮膜が完全に形成されず、そのために電気銅めっき皮膜の平滑性が失われ、さらには未析出部分の発生につながる。

2.4 密着性

表面粗さと密着強度の関係を図6に示す。従来、樹脂めっきにおけるエッチング処理工程では、表面粗化に見られる物理的效果が主に注目されていた。また、樹脂素材とめっき皮膜間の密着性はABS樹脂の選択溶解に起因するアンカー効果による影響が大きいとされていた。このことから、一般的なエッチング浴には比較的クロム酸濃度の高いものを使用し、表面粗さを大きくするエッチング処理条件が用いられてきた。しかし、ダイレクトプロセスでは、非常に表面粗さの小さい($Ra=20\text{nm}$ 程度)エッチング条件においても高い密着強度が得られる。また、耐食性においても従来法と差がないことが確認できている。

以上、冒頭でも述べたようにダイレクトめっきプロセスは環境負荷の小さい環境対応型の樹脂めっきプロセスとして広い範囲での応用が期待される技術である。

図5 銅めっき後の皮膜断面 (TEM による断面観察)

3. 酸化処理によるめっき析出技術

先に述べたように樹脂めっきの重要工程であるエッチング工程では使用される液中の6価クロムの環境問題を抱えており、それらに対応するための基礎研究を進める必要がある。エポキシ樹脂で用いられている過マンガン酸処理によるエッチングなど色々な検討が進められているが、ここでは新しい前処理技術として酸化処理を用いた技術を2例紹介する。

3. 1 光触媒 TiO₂ を利用した紫外線照射による表面改質

従来法である酸処理エッチングによるマクロな凹凸によらず、平滑な面で高密着性を発現させることを目的に、1972年に藤嶋ら⁶⁾により報告された酸化チタン半導体を利用した光触媒技術に着目し、環境に優しい代替処理としてTiO₂およびUVを適用した処理⁶⁾が検討されている。

このTiO₂およびUVを適用したエッチング代替処理(以下、親水化処理)により、ABS樹脂には無電解NiPめっき膜を成膜、また、エポキシ樹脂には無電解Cuめっき膜を成

膜し、テープはく離試験において良好な密着性を示したこと、また、従来法の酸によるエッチングではサブミクロンから数ミクロンの複雑なエッチング痕が形成されているのに対し、本手法を適用することにより、著しく平滑な表面上にめっき析出が得られることが報告されている。

TiO₂は、化学的に安定で無害な物質であり、バンドギャップが3.2eVである。そのため、紫外線を照射すると光電効果により、電子正孔対が生成し、それらは表面に拡散して電子は吸着酸素に、正孔は吸着水に移行し、スーパーオキサイドアニオン($\cdot\text{O}^{2-}$)およびヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)を生成する。さらに、前者は水の存在下ではプロトン(H^+)と結合し、ペルオキシラジカル($\text{HO}_2\cdot$)を生成する。これらのラジカルは塩素や過酸化水素、オゾンにも勝る著しく強い酸化力を有するとされている。

本改質処理、および過マンガン酸法を用いた樹脂基板に対して、レジストを塗布し、露光・現像を行い、電気銅めっきにより厚付けし、レジストはく離後、無電解めっき層をエッチング除去することによって、回路を形成するセミアディティブ法によりL/S=10 μm /10 μm の回路形成を行った。その結果、過マンガン酸によるエッチングでも回路形成は可能であったが、樹脂基板表面には数 μm 程度の凹凸が形成されており、リードの直進性が劣る様子が観察された。一方、本改質処理を用いると樹脂平滑面上に回路が形成できるので、より微細な回路形成が可能である。また、SEMによる反射電子像観察結果を図7⁷⁾に示したが、過マンガン酸法を用いた樹脂基板では、回路周辺部に銅の残渣が確認されたのに対し、本処理を用いた樹脂基板では回路周辺部に銅の残渣は確認されていない。さらに、EDX Mappingにより回路周辺部の組成分布状態の確認を行ったが、反射電子像観察と同様に回路周辺部に銅の分布は確認されていない。本親水化処理を用いれば微細配線形成が可能となると期待される。微細配線

図6 エッチングと密着性

図7 回路形成結果

をはじめとする高密度実装技術により、民生はもちろん、より一層高い信頼性が求められる自動車用においても電子基板の小型化が進展していくと考えられる。

3. 2 オゾン水処理を利用した表面改質

述べてきたように現状、装飾めっきの前処理では、アンカー効果による密着を得るため、環境負荷の高い6価クロムを含むクロム酸処理を使用している。環境への配慮の社会的ニーズが増大する中、代替法として高濃度オゾン水処理による酸化処理新プロセス⁹⁾を検討した。

従来法であるクロム酸処理ではABS樹脂表面を1 μ m程度粗化しないとめっき皮膜との間で高密着が得られないのに対して、高濃度オゾン水では樹脂をABSからASAに変更することにより、平滑でありながら高密着が得られた。また、この密着強度の違いは樹脂表面強度の違い(劣化の有無)であることがわかっている。さらに、平滑樹脂面上でのめっき密着メカニズムを解明するために、各樹脂めっき工程後において主に化学分析および断面観察を行った。その結果、まず高濃度オゾン水処理後の樹脂表面には、極性基の生成が確認され樹脂表層は改質されていることが分かった。そして触媒化処理をすることにより触媒粒子が改質された樹脂表層に拡散・吸着し(図8)、その後のめっき処理により金属ナノ粒子が樹脂表層に入り込み、分散していることが確認された(図9)。以上の結果より従来のアンカー効果とは全く異なり、ナノレベルの改質層を得ることにより、密着力を確保していることがわかった。このように、過マンガン酸法を用いると

図8 触媒処理後の樹脂断面 TEM 写真

図9 樹脂金属界面の断面 TEM 写真

数 μ m程度の粗雑な樹脂表面上に銅皮膜が成膜されるのに対して、本改質処理法では、平滑性に優れた樹脂表面上に銅皮膜を成膜でき、さらなる微細配線の形成が可能であると考えられる。

4. その他の環境対応型樹脂上めっき技術

4. 1 銅レス装飾めっき技術

リサイクル性に配慮するために銅レスのめっき技術が検討されている。具体的には樹脂めっき製品は廃車時にシュレッダーされ埋め立て処分されているが、今後のリサイクル率向上に向けて、樹脂と金属を分離回収しそれぞれを独立して扱う必要がある。そのときに金属中に銅が含まれているとリサイクルが難しくなってくる(鉄鋼材では銅は不純物であり、強度面への課題が発生)。そのため、銅レス技術が検討されており、「銅」の役割であるレベリング性と柔軟性をニッケルめっき側で受け持たせるめっきの開発が進んでいる。

4. 2 3価クロムめっき

装飾Crめっきの場合、最表層が6価のクロムめっき浴から金属クロムめっきを実施しているが、環境負荷物質である6価クロムの使用を減らすべく3価クロムなどを用いた代替検討が行われている⁹⁾。3価クロムの場合、6価クロムと比べて従来では耐食性や色調の点で課題があったが、最近の検討により6価クロムに近いものが開発されてきている。

5. まとめ

以上、自動車のプラスチックめっきについて、ダイレクトめっきと現状の6価クロムを用いたエッチング工程からの6価クロム排除と微細配線が可能となる平滑面上樹脂めっき技術について述べてきたが、自動車用途ではコスト低減はもとより、地球環境保全の点からの開発を進めていく必要がある。無電解めっき工程の削減としてのダイレクトめっき、6価クロムの廃止のためのエッチング工程代替処理などますます、めっき技術における環境負荷をゼロにする技術の進展が必要である。

(2008-3-14 受理)

文 献

- 1) 中村 実; 為せば成る, p. 134 (1997).
- 2) M. Nakamura; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 53, 440 (2002) (in Japanese).
- 3) 別所 毅; 図解最先端表面処理技術のすべて, p. 111 (工業調査会, 2006).
- 4) S. Ono; *Hyomen Gijutsu*, 49, 625 (1998) (in Japanese).
- 5) A. Fujishima and K. Honda; *NATURE*, 238, 37 (1972).
- 6) M. Sugimoto, K. Tashiro, T. Bessho, I. Koiwa and H. Honma; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 57, 162 (2006) (in Japanese).
- 7) T. Bessho, K. Inoue, I. Koiwa and H. Honma; *Electrochemistry*, 74, 4, 299 (2006).
- 8) T. Bessho, F. Yoshinaga, K. Inoue, I. Koiwa and H. Honma; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 57, 659 (2006).
- 9) K. Watanabe; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 56, 322 (2005).