酸性過マンガン酸エッチングによるプラスチックめっきプロセス

永峯 伸吾^a, 北 晃治^a

^a 奥野製薬工業(株) 総合技術研究所 (〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

Process of Plating on Plastics by Permanganic Acid Etching

Shingo NAGAMINE^a and Koji KITA^a

^a R&D Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., Ltd.(1-10-25, Hanatenhigashi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0044)

Keywords : Plating on Plastics, Chromic Acid Etching Free, Permanganate Etching, Chemical Nickel Plating Method

1. はじめに

プラスチックめっきは約 50 年前に工業化され、現在も幅広い用途で採用されている。金属光沢外観を有する軽量な部品が容易に得られ、生産効率も高く、さらにデザインとしての自由度が大きいと、自動車部品、電気・電子機器部品、水栓金具部品、アミューズメント部品などその用途は多岐にわたる。ABS 樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)は加工性に優れ、表面処理が容易かつ安価であるため、最もめっき素材として汎用性が高く^{1),2)}、プラスチックめっき市場の約 90% を占めている³⁾。

ABS 樹脂に対するめっき技術は既に確立されており大規模生産が行われている。その手法としては工業化当初より使用されてきた無電解めっきを導体化工程とする「無電解めっき法」⁴⁾と、樹脂上に直接硫酸銅めっきを施す「直接硫酸銅めっき法」(一般的にダイレクトめっきと呼ばれる)の 2 つに大別される^{5)~7)}。

ダイレクトめっきは工程数を短縮できる、無電解めっきに使用される次亜リン酸やホルマリンなどの強い還元剤を使用しないため廃水が容易であるなどの優位性から、日本では 2000 年代に入り急速に広まった。

ABS 樹脂表面に微細孔を形成させるエッチング工程については無電解めっき法およびダイレクトめっき法とも共通であり、高濃度の無水クロム酸と硫酸を含む混合水溶液が用いられてきた。しかし、エッチング液中に含まれる 6 価クロムは発癌性物質であり人体に有害であること⁸⁾、廃液・排水が深刻な環境汚染問題を引き起こす可能性があること、6 価クロムの排水基準が厳しいため、その排水処理に大きなコストと負担がかかるなどの多くの問題点がある⁹⁾。さらに昨今の欧州 ELV 指令や WEEE/RoHS 指令によりめっき皮膜中の有害物質の含有が制限され¹⁰⁾、特に REACH 規制ではさらに厳しく有害物質の使用に関して管理が要求され始めている^{11),12)}。

プラスチックめっき分野のクロムフリー化の動きとしては、最終処理である 6 価クロムめっきに関する代替技術が先行しており、「3 価クロムめっき」や「スズ系合金めっき」が実

用化され始めている^{13)~15)}。一方、エッチング工程で使用される 6 価クロムは、次工程の中和工程で洗浄されることで樹脂表面には残存しないという考え方があることに加えて、6 価クロムエッチングの代替技術が確立されていないという二つの理由から現在日本国内においては使用規制が定められていない。しかし、エッチング工程で発生する 6 価クロムを含有するミストが労働安全衛生法、および大気汚染防止法の規制対象となる。さらには前述の欧州での有害物質に関する規制に近い将来日本にも波及してくる可能性が極めて高いこともあり、欧州はもちろんのこと日本国内においてもクロムフリーエッチング技術への要望が年々高まっている。クロムフリーエッチング技術については、多くの研究・開発が報告されているが^{16)~21)}、工業的に実用化されたとの報告は見られない。

2. 6 価クロムフリーエッチングの要求事項

6 価クロムエッチング液は環境負荷物質であるが、非常に優れたエッチング性能を持ち合わせているため、工業化を目的とした代替技術を検討する場合、以下のような要求事項を満足する必要がある。

- ① 現行プロセスと同等のエッチング能力を持ち、めっき密着性が得られること。
- ② 液が安定であり長寿命であること。
- ③ 治具[†]上にめっきが析出しないこと。

3. 過マンガン酸エッチングを用いた ABS 樹脂へのめっきプロセス

3. 1 めっき処理工程

過マンガン酸エッチング液を用いた ABS 樹脂への化学ニッケルめっき処理工程(以下、「過マンガン酸エッチングプロセス」)を図 1 に示す。エッチング工程には新しく開発した硫酸酸性の過マンガン酸系エッチング液(以下、開発浴)を用いた。エッチング液中に含まれる 7 価マンガンイオン濃度は

[†] 金属の棒に絶縁性の塩化ビニルコーティングが施され、めっきを施す樹脂との接点のみ金属が露出している。

数百 mg/L 程度であり、一般的なクロム酸エッチング液中の 6 価クロムイオン濃度が 200 g/L 前後であることと比較すると非常に低濃度である。

エッチング後には樹脂表面のマンガン残渣を除去するため、塩酸による還元処理を行う。次いで触媒化工程でパラジウムとスズのコロイドを樹脂表面に吸着させ、さらに塩酸を用いた活性化工程にてスズを除去した後、次亜リン酸を還元剤とする化学ニッケルめっき浴に浸漬し樹脂表面にニッケル皮膜を析出させた。その後、硫酸銅めっきを施した。

3. 2 エッチング後の樹脂表面形態およびめっき密着性

クロム酸エッチング処理後の ABS 樹脂表面の SEM 像を図 2 (A) に示す。試験片には UMG ABS 社製の ABS 樹脂プレート(製品名 3001M)を用いた。クロム酸エッチングの処

図 1 過マンガン酸エッチングを用いた ABS 樹脂へのめっき処理工程

図 2 エッチング処理後の ABS 樹脂表面 SEM 像

クロム酸エッチング：(A) 10 分

過マンガン酸エッチング：(B) 5 分, (C) 10 分, (D) 15 分, (E) 20 分, (F) 30 分

理時間は量産ラインで標準的な 10 分とした。エッチング処理後の樹脂表面には数 μm の微細孔が多数形成している。この微細孔はクロム酸の酸化力により ABS 樹脂のブタジエン成分が選択的に酸化溶解され形成するものと考えられる。過マンガン酸エッチング処理後の樹脂表面〔図 2 (B)～(F)〕についてもクロム酸エッチングの場合と同様の表面形態を示し、エッチング時間が増加するにつれて樹脂表面に形成される微細孔の数は増加する。クロム酸エッチングの 10 分処理と同等の表面状態を得るためには過マンガン酸エッチングの場合 15～20 分程度を要する。

エッチング時間がピール強度に与える影響を図 3 に示す。5～30 分の範囲ではエッチング時間によらず、10 N/cm 以上の高いピール強度が得られた。

次に、めっき皮膜の密着性評価としてピール強度の測定に加えて冷熱サイクル試験を行った。冷熱サイクル試験はめっき処理を施した成形品について、樹脂と金属であるめっき皮膜の熱膨張係数の違いなどで起こる膨れや割れの有無を観察する試験であり、多くの自動車メーカーが採用している評価試験である²²⁾。詳細な試験条件に関しては各自動車メーカーによって異なるが、ここでは代表的な規格を基に作成した条件(図 4)で試験を行った。試験片には過マンガン酸エッチングプロセスで電気めっきまで施した ABS 樹脂成形品を用いた。試験後の成形品においても皮膜の膨れおよび割れは認められず、試験前と同じめっき外観を示した。このことから、過マンガン酸エッチングプロセスは、実用上生活環境に十分耐えるめっき密着性を有するものと考えられる。

図 3 エッチング時間がピール強度に与える影響

図 4 ヒートサイクル試験の処理条件

(電気めっき；Cu めっき 15 μm ，半光沢 Ni めっき 6 μm ，光沢 Ni めっき 4 μm ，Cr めっき 0.2 μm)

3. 3 エッチング液の安定性

6価クロムと同程度の酸化還元電位をもつ過マンガン酸はクロム酸エッチング代替物質の候補として、長らく検討されてきた²³⁾。しかし従来検討されていた酸性過マンガン酸水溶液は液安定性が低く、短時間で浴分解が発生するため連続使用ができない^{24),25)}。図5に開発浴と従来検討された単純な組成の過マンガン酸エッチング液〔98% 硫酸 400 mL/L, Mn (VII) 400 mg/L, 以下従来浴〕の放置試験結果を示す。開発浴と従来浴のそれぞれを 25℃で放置し、放置後のエッチング液中の過マンガン酸イオン濃度を測定した。従来浴では浴中の過マンガン酸イオン濃度は時間の経過とともに急激に低下し、わずか数時間の放置で過マンガン酸イオン濃度は 4% 程度にまで低下した。

これは強酸性領域において(1)式の反応が自発的かつ比較的速く進行し、過マンガン酸濃度が低下するためである。

一方、開発浴については、放置による過マンガン酸イオン濃度の低下は極めて穏やかであり、20日放置後においても建浴時の 80% 以上の濃度を維持した。

工業化を考慮した代替技術としては、エッチング液が連続

図5 過マンガン酸濃度に及ぼす 25℃ 放置時間の影響
(○)：開発した過マンガン酸エッチング液
(●)：従来の過マンガン酸エッチング液
〔98% 硫酸 400 mL/L, Mn (VII) 400 mg/L〕

使用できること、すなわちエッチング液中の過マンガン酸イオン濃度が低下することなく長時間エッチング能力を保持できることが求められる。開発浴では、安定剤成分の効果により硫酸酸性下においても過マンガン酸イオン濃度を安定に保つことが可能になった。

さらに開発浴を用いて実際に連続処理を行い、ピール強度の変化を調べた結果を図6に示す。40 L の容量に対し一度に 20 dm² の試験片を処理し、これを 2000 回連続的に繰り返すことで 1000 dm²/L まで処理を行った。ピール強度の測定は 200 回処理 (100 dm²/L) 毎に行った。1000 dm²/L まで連続処理を実施しても 10 N/cm 前後のピール強度を維持することが確認できた。

図7に建浴直後と 1000 dm²/L 処理後のエッチング表面 SEM 像を示した。連続使用による表面形態の変化はなく、安定したエッチング能力を維持できていることがわかる。

3. 4 治具上へのめっき析出

治具表面のコーティング材である塩化ビニル表面にめっきが析出した場合、皮膜は密着性に乏しく剥がれやすく、処理液中に浮遊することでめっきの外観不良につながる可能性がある。このため、めっき後に治具上に析出しためっき皮膜を剥離する必要がある。また、治具上にめっきが析出する場合、めっき成形品を別の治具に掛け替える作業が必要となり、作業効率の低下や人件費などのコスト高となり、さらにめっき

図6 1000 dm²/L 連続処理時のピール強度

図7 1000 dm²/L 連続処理前後の ABS 樹脂表面 SEM 像

(A)：建浴直後
(B)：1000 dm²/L 連続処理後

処理品を手で触れるとめっきの外観不良を起こしやすく不良率の増加につながる。治具上へのめっき析出を防止することは作業効率の向上とコスト低減の点から重要である。

クロム酸エッチングの場合は高濃度のクロム酸を使用するため、エッチングの工程で治具の塩化ビニル中へクロム酸が含浸することで後の触媒化処理時における触媒の吸着が抑制される。これは強い酸化剤であるクロム酸の働きにより、治具の界面付近でパラジウムとスズのコロイド構造が局部的に破壊され、吸着しにくいイオンの形になるためと考えられる。

一方、開発浴中の過マンガン酸イオン濃度は非常に低濃度であるため、治具表面への触媒吸着を抑制するような作用は比較的小さい。このため、クロム酸エッチングプロセスと比較すると治具上へのめっき析出を防止することは困難であると考えられてきた。しかしながら、触媒浴および化学ニッケル浴の組成を再検討し処理条件を最適化することで、従来の塩化ビニルコーティングの治具を使用した場合についても治具析出を抑制することが可能となった。

4. おわりに

ABS樹脂へのめっき処理において長年にわたり使用されてきたクロム酸エッチングであるが、より環境に優しいエッチング処理への代替が急務となっている。過マンガン酸エッチングプロセスは、エッチング液に6価クロムを含んでおらず、またエッチング液中の過マンガン酸濃度は低濃度であり、作業環境の大幅な改善が可能となる。

また、過マンガン酸エッチングプロセスは従来のめっき設備仕様と処理工程を大幅に変更する必要がない。ABS樹脂だけでなく、PC（ポリカーボネート）/ABS樹脂においても良好なめっき析出性と、10 N/cmを越えるピール強度が得られており、今後工業化への適用が期待できる。

(Received March 31, 2015)

文 献

- 1) 実用プラスチック成形加工辞典編集委員会；実用プラスチック成形加工辞典, p.557 (産業調査会, 1997)。
- 2) 大阪市立工業研究所, プラスチック読本編集委員会, プラスチッ

- ク技術協会；プラスチック読本, p.113 (プラスチック・エージ, 1987)。
- 3) Anthony Hart ; *Materials World*, 4, (5), 265 (1996)。
- 4) 日本表面処理機材工業会；現場のための表面処理技術ハンドブック, p.145 (広信社, 2007)。
- 5) 岡田 純, 片山順一；表面技術, 52, 48 (2001)。
- 6) 別所 毅；表面技術, 50, 1085 (1999)。
- 7) 中村昌博；表面技術, 53, 440 (2002)。
- 8) N. Riedel ; *Galvanotechnik*, 57, 579 (1969)。
- 9) 表面技術協会表面技術環境部会編；表面技術環境ハンドブック 2000年度版, p.161 (広信社, 2000)。
- 10) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on End of Life Vehicles, Official J. European Union, L 269/34, 21. 10. 20
- 11) 環境調和型実装技術委員会；エレクトロニクス実装学会誌, 10, 30 (2007)。
- 12) 青木正光；表面技術, 57, 813 (2006)。
- 13) 中村幾一；環境対応型表面処理技術, p.199 (テクノシステム, 2005)。
- 14) 永峯伸吾, 片山順一；第9回関西表面技術フォーラム要旨集, p.1 (2007)。
- 15) 榎本英彦；環境対応型表面処理技術, p.204 (テクノシステム, 2005)。
- 16) F. Yoshinaga, T. Bessho ; Proc. 2005 SAE World Congress, 2005-01-0618, SAE, Warrendale, PA (2005)。
- 17) 別所 毅, 田代雅彦, 杉本将治, 本間英夫；エレクトロニクス実装学会誌, 9, 472 (2006)。
- 18) 高德 誠；第113回講演大会要旨集, p.184 (表面技術協会, 2006)。
- 19) 遊佐 敦；第1回表面物性研究会テキスト, p.31 (表面技術協会関西支部, 2007)。
- 20) T. Nagao, K. Satoh, T. Tai, W. Gu, H. Omae ; *J. Appl. Surf. Fin.*, 2, 72 (2007)。
- 21) W. Sommer, K. Wang, N. Brown, J. McCaskie ; 2007 SUR/FIN Proceedings, NASF, 311 (2007)。
- 22) 日本工業規格 JIS H 8630；プラスチック上の装飾用電気めっき (2003)。
- 23) 川岸重光；工業材料, 24, (5), 15 (1976)。
- 24) 電気鍍金研究会編；無電解めっき 基礎と応用, p.133 (日刊工業新聞社, 1994)。
- 25) 吉兼祐介, 長尾敏光, 吉川純二, 奥村 元；表面技術, 59, 288 (2008)。