プラスチックの無電解銅めっきにおける コロイド溶液による活性化処理

岩井 正雄*, 真嶋 宏**, 栗倉 泰弘**

Activation of Plastic with Mixed-Colloid Solutions in the Electroless Plating of Copper

Masao IWAI*, Hiroshi MAJIMA** and Yasuhiro AWAKURA**

The applicability of an activation method utilizing solutions of mixed hydroxide colloids was examined for the electroless plating of copper onto ABS plastic surfaces or sintered MgO disks. The main results are as follows :

- 1) The activation of ABS plastic with colloid solutions of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ or $\text{Cu}(\text{OH})_2$ at pH 7.8 was found to be insufficient or unattainable, whereas activation with mixed-colloid solutions of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was satisfactory.
- 2) The addition of neutral salts, such as MgCl_2 and NaCl , to mixed-colloid solutions of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ enhanced the activation. By contrast, the addition of MgSO_4 or Na_2SO_4 had no effect on activation.
- 3) Copper films formed on ABS plastic, pre-activated with mixed-colloid solutions of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$, were sufficiently competitive to those activated by an ordinary SnCl_2 - PdCl_2 method.
- 4) The activation method using mixed-colloid solutions requires adequate adsorption ability of colloids onto the substrate and the adequate reducibility of colloids to metallic state using a reducing agent such as KBH_4 .
- 5) The mechanism of the process of activation of ABS plastic or sintered MgO disks can be explained by surface electrochemistry.

Key Words : Electroless Plating, Copper, Activation, Mixed Colloids

1. 緒 言

無電解銅めっきにおける活性化処理法^{*1}として SnCl_2 および PdCl_2 溶液を用いる方法が広く使用されている¹⁾。この方法は簡単でしかも確実な処理法であるが、強いて言えば使用する試薬が高価であり、また SnCl_2 溶液がかなり不安定であることが難点といえよう。

このような SnCl_2 - PdCl_2 系の活性化処理に対して、 NiCl_2 の加水分解により調製したコロイド溶液を用いる活性化処理法が提案されている²⁾。しかし著者らの追試によれば、この活性化法により処理したプラスチック表面に生成した無電解銅めっきは必ずしも満足できるものではない。また、安価な金属の水酸化物コロイドを利用するという考え方自体は興味深いものであり、今後の研究の進展如何によっては、工業的な実用化の可能性も考えられる。

このような観点から、著者らは無電解銅めっきの活性化処理法として2種の金属水酸化物コロイドの協同効果を利用した活性化処理法を開発した。

本報文は、このような活性化処理法に関する研究結果について詳述したものである。

2. 実験方法

本研究で行った試料の無電解銅めっき工程は、特に断わらない限り図1に示したフローチャートに従った。すなわち、エッチング、活性化処理、還元ならびに無電解銅めっきからなる。

供試体としては市販のABSプラスチックおよびMgOの焼結体を用いた。

所定寸法のABSプラスチック(厚さ3mm)をシリコンゴム製のコネクタに取り付け、これを95% H_2SO_4 500 cm^3 , 85% H_3PO_4 150 cm^3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 g, H_2O 350 cm^3 の組成のエッチング液 200 cm^3 に浸せきし、液温 343 K において、約 100 $\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で20分間回転させる。エッチング終了後水道水で十分に洗浄し、室温で乾

* 富山工業高等専門学校 (〒930 富山県富山市本郷町13)
Toyama National College of Technology (13, Hongo-cho, Toyama-shi, Toyama 930)

** 京都大学工学部 (〒606 京都府京都市左京区吉田本町)
Fac. of Eng., Kyoto Univ. (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

*1 本報では、鋭敏化および活性化処理を併せて活性化処理と呼ぶ。

Fig. 1 Flowchart of the electroless plating of copper employed in this study

乾燥活性化処理工程に供した。一方 MgO 焼結体の場合には上記エッチング液では表面が荒れすぎるため、特にエッチングは行わなかった。

活性化処理は、次の操作で作製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の混合コロイド溶液を用いて以下の順序で行った。すなわち $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4 (または NiCl_2) および $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 (または CuCl_2) 溶液を体積比で 1 : 2 の割合で混合し、自動滴定装置で $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH を 10 秒間隔で間欠的に pH 7.8 になるまで滴下する。このように調製した混合コロイド溶液の 100 cm^3 を入れたビーカーを液温 313 K に保持した恒温槽に入れ、試料片を $200 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ で回転させ 20 分間活性化処理を行う。その後純水で洗浄し、還元 5 分前に予め調製し 298 K に保持した $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ KBH_4 を含む pH 10.6 の溶液中に浸せきして、2 分間還元処理を行った後脱イオン水で洗浄する。このようにして得た試料にホルマリンを還元剤とする銅めっき浴^{*)2}を用いて液温 303-318 K で無電解銅めっきを施した。なお、めっき中は特に液のかくはんおよび循環は行わなかった。得られた無電解銅めっき表面は走査電顕を用いて観察した他、目的によっては活性化処理後の表面の元素分析も行った。また試料体の表面電荷の測定には三田村理研研製顕微鏡

電気泳動装置を使用した。

3. 実験結果

3.1 ABS プラスチックの活性化処理

ABS プラスチックをエッチング、水洗後、別に $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4 にアルカリを加えて pH 7.8 に調整した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ コロイド溶液中で、液温 313 K において 20 分間活性化処理を行い、 KBH_4 で還元した表面の分析結果を図 2 に示す。プラスチック表面への Ni の沈着は認められるが、沈着量は僅かであり、かつ偏在している。またこのような処理を施した表面に無電解銅めっきを施して得られためっき皮膜は部分的なものであって、試料全面を被覆していない。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 処理によるこのような不完全なめっき皮膜は、コロイド調製時のニッケル塩濃度の増大 ($>0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4) や液温の上昇^{*)3}によって改善しうることが実験の結果明らかになったが、得られためっき皮膜は依然として満足できるものではない。

これに対し、同じコロイド溶液でも $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 から調製した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 単一のコロイド溶液による活性化処理では、還元後 Cu の生成は全く認められず、従って無電解銅めっきの生成も認められなかった。

一方 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4 および $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液を体積比 1 : 2 で混合して調製した

Fig. 2 Surface analysis of Ni on the surface of ABS plastic reduced with KBH_4 , which was pre-activated with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ colloid solution

- *2 A液: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $24 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{HCHO}(37\%)$ $60 \text{ mL} \cdot \text{dm}^{-3}$
 B液: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $110 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
 NaOH $25 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
 A液: B液: $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ (体積比)

- *3 液温の上昇は活性化処理には良好な結果をもたらすが、銅めっき浴の液温が 323 K になると浴自体の分解が速くなり実用上好ましいものではない。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の混合コロイド溶液により、前述と同じ条件下で活性化処理したプラスチック表面の還元処理後の表面分析および銅めっき後の電顕写真を図 3 に示す。混合コロイド処理により極めて良好なめっき皮膜が得られたことは写真に見られる通りであるが、皮膜のはく離試験の結果も優れたものであった。このような混合コロイド溶液による活性化処理効果は CuSO_4 と

NiSO_4 の代わりに CuCl_2 と NiCl_2 の混合塩化物溶液から調製したコロイド溶液を用いてもよい。しかし、いずれの方法で調製した混合コロイド溶液であっても、活性化時の液温をたとえば 298 K と室温近く下げると、めっき皮膜の生成は部分的な不完全なものとなる。一方、 CuCl_2 - NiCl_2 混合溶液に $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ MgCl}_2$ を添加した場合には、添加しない場合と比べ良好なめっき皮膜が生成されたが、このことは MgCl_2 添加によるコロイドの凝析効果によるものと思われる。 MgCl_2 の代わりに NaCl を添加した場合その効果は認められるものの、その程度は小さいものであった。これに対し、同じ可溶性の塩類であっても Na_2SO_4 や MgSO_4 の添加の場合には、その影響は認められない。

3.2 ABS プラスチック表面への銅めっきにおける混合コロイド溶液による活性化処理法と従来法との比較

プラスチック表面に無電解銅めっきする場合、従来は SnCl_2 と PdCl_2 を用いて活性化することが広く行われ、良好なめっき皮膜が得られることが知られている¹⁾。本研究における混合コロイド活性化処理法で得られるめっき皮膜が、従来法のそれと比較してそんな色のないものであれば、混合コロイド法はその簡便さのために実用化も可能と考えられる。この点について検討を進めるため、両法で得られためっき皮膜を比較した。

図 4 は、混合コロイド活性化処理法および従来法で活性化処理した後、同一条件で無電解銅めっきした ABS プラスチック表面の電顕写真を示したものである。活性化処理およびめっき処理条件は写真の下に記載した通りであるが、混合コロイド活性化処理法によるものは、(c)で示した従来法のそれと比べ、(a)のものが光沢において劣るものの、エッチング時間を10分間に短縮した(b)のものはむしろ良好であり、スコッチテープを銅めっき表面に張り付けそれをはがす定性的なはく離試験に

Fig. 3 (a) Surface analysis of Ni and Cu of the surface of ABS plastic reduced with KBH_4 , which was pre-activated with a mixed-colloid solution of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (b) a scanning electron micrograph of the surface electroless-plated with copper

Fig. 4 Scanning electron micrograph of the surface of ABS plastic electroless-plated with copper
Temperature of plating bath : 313 K, Time of plating : 10 min
(a) Pre-activated with a mixed-colloid solution of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Etching time : 20 min)
(b) Pre-activated with a mixed-colloid solution of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Etching time : 10 min)
(c) Pre-activated with SnCl_2 and PdCl_2 (Etching time : 20 min)

においてもその色がなく従来法と同様に使用しうると考えられる。

3.3 活性化可能なコロイドの組合せ

前述の3.1および3.2において、Cu(OH)₂とNi(OH)₂の混合コロイド溶液を用いることにより、プラスチックが効果的に活性化されることを示したが、Cu(OH)₂-Ni(OH)₂以外の組合せについてその可能性を知ることが重要と考えられる。

そこですべての金属塩濃度を0.2 mol・dm⁻³に保ち、2種の金属塩を等量になるように加え、上記の方法で混合コロイド溶液を調製し、その中で液温313Kにおいて20分間活性化処理したABSプラスチック表面に前述の方法で無電解銅めっきし、表面観察により活性化処理の可能性を検討した。実験結果を表1に示す。表に明らかのように、Ni(OH)₂-Cu(OH)₂、Ni(OH)₂-Co(OH)₂、Co(OH)₂-Cu(OH)₂の組合せで活性化が可能であり、Cu(OH)₂-Zn(OH)₂、Cu(OH)₂-Mn(OH)₂、Cu(OH)₂-Al(OH)₃等では不可能であった。

3.4 MgO 焼結体上への無電解銅めっきにおける混合コロイド活性化処理法の適用

混合コロイド活性化処理法がプラスチックに有効に適用できることは前述の通りであるが、この方法がプラスチック以外の材質へも適用可能であるか否かを知ることが、その適用範囲を知るうえで重要である。そこで

Table 1 Combination of the mixed-colloid solution of metal hydroxides in the electroless plating of copper onto ABS plastic and the quality of plating

	Cu	Pb	Ni	Co	Cd	Zn	Mn	Al
Cu	×							
Pb	△	×						
Ni	◎		○					
Co	◎		◎	○				
Cd	△	×			×			
Zn	×	×	×	×	×	×		
Mn	×		×	×			×	
Al	×		×	×				×

◎ : Good, ○ : Poor, △ : Very poor, × : Fail

Table 2 Possibility of electroless plating of copper onto the sintered disk of MgO pre-activated with colloid solution (without etching)

Sample	Activation treatment of solution	Possibility of electroless plating of copper
Sintered disk of MgO	Ni (OH) ₂ colloid solution pH 7.8	Almost impossible
	Cu (OH) ₂ colloid solution pH 7.8	Possible but poor
	Ni (OH) ₂ -Cu (OH) ₂ mixed-colloid solution, pH 7.8	Possible but poor

MgOの焼結体を選び、前述の方法と同じ混合コロイド活性化処理を行い、液温313K、めっき時間15分の条件下で無電解銅めっきを行い、表2に示す結果を得た。すなわちエッチングを施さないMgOをNi(OH)₂コロイド溶液で活性化した場合にはほとんどめっきされないのに対し、Cu(OH)₂単一あるいはNi(OH)₂-Cu(OH)₂混合コロイド溶液で活性化した場合には不完全ながらめっきが可能であった。

4. 実験結果の検討

温度313K、pH 7.8のNi(OH)₂コロイド溶液により20分間活性化処理し、水洗したプラスチック表面をKBH₄で還元後通常の無電解銅めっきを行ったが、このような処理によって貧弱ではあるが皮膜が得られ、また還元後の試料表面の分析結果もNiの存在を示していた。Ni(OH)₂のゼロ電荷点(pzc)としてはpH値で9.85-11.3の値が報告されている⁴⁾。また著者らは電気泳動法により供試プラスチックの表面電位を測定し、pH 7.8では負に帯電していることを明らかにした。従って活性化処理過程でNi(OH)₂コロイドがプラスチック表面上

Fig. 5 Potential-pH diagram of the metal water systems (aM⁺ = 0.2)

に静電的に凝集沈着した可能性が考えられる。しかし図 5 に示した電位-pH 図^{*4}からも予測できるように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の Ni への還元電位が低いことから KBH_4 による還元後の試料表面上への Ni 析出量は必ずしも十分ではないと考えられる。事実表面分析の結果もこのような考え方が妥当であることを示している。また $\text{Ni}(\text{OH})_2$ コロイド自体と試料表面との結合力も水和コロイドを考えれば比較的弱いと考えられる。この結合力の増強には液温の上昇、コロイド濃度の増大、金属塩添加による凝析効果の増強などの利用が有効と考えられる。事実、たとえば 0.1 あるいは $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液を pH 7.8 に調整したコロイド溶液により、液温 313K で活性化処理した場合に得られる銅めっき皮膜は不完全であるのに対し、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NiSO_4 の溶液から調製したコロイド溶液を使用した場合には比較的良好なめっき皮膜が得られた。また活性化処理時における液温の上昇、あるいは MgCl_2 添加も有効であることを確かめているが、これらの事実は表面電気化学的な考え方の妥当性を支持するものであろう。

一方、pH 7.8 で調製した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ コロイド溶液により処理したプラスチック上には、 KBH_4 による還元後の表面分析でも Cu の生成は認められず、また銅めっきも不可能であった。 CuO の pzc は pH で 6.9 と報告されており⁴⁾、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のそれが CuO に対する値とほぼ同一と仮定すれば、これらの結果も表面電位的な考え方で説明できる。

これに対し NiSO_4 と CuSO_4 (または NiCl_2 と CuCl_2) を用いて pH 7.8 で調製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 混合コロイド溶液で処理後、水洗、還元したプラスチック試料上には図 3 にみられるように、明らかに Ni および Cu の生成が観察された。また得られためっき皮膜も良好であった。このような協同効果は pH 7.8 の溶液中で正に帯電した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ コロイドと負に帯電した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ がヘテロ凝集し、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の pzc がかなり大きい値であることから全体として正の電荷をもち、これが負に帯電した試料表面上に沈着したと考えれば無理なく理解できる。活性化処理におけるこのような協同効果は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^{*5} の混合コロイド溶液による活性化処理によっても認められた。

さらに、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 系混合コロイド溶液を用いて pH 7.8 で活性化処理しても、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 単一のコロイド溶液の場合よりも良好な活性効果が得られることを見いだしているが、このような系の活性効果は

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 系や $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 系のそれとは異種の協同効果と考えられる。すなわち $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ は共に pH 7.8 で正に帯電しているはずであり、これはプラスチック試料のそれとは異種の帯電である。このことは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ の両者とも試料表面に沈着する可能性を示唆しているが、それらの共沈着の結果活性化効果が現れたとすれば、これも一種の協同効果と考えるべきであろう。

一方、表 1 に示したように $\text{Co}(\text{OH})_2$ と近い pzc 値をもつ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁴⁾ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ との混合系、あるいは $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 系などでは協同効果は認められない。これは、図 5 に示した電位-pH 図からもわかるように $\text{Al}(\text{OH})_3$ の Al への還元電位が低過ぎるために KBH_4 によっては還元されず、むしろ $\text{Al}(\text{OH})_3$ が $\text{Co}(\text{OH})_2$ や $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の吸着サイトを占めるため、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ や $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の単一コロイドの場合よりも活性化を妨害するためと考えられる。さらに $\text{Pb}(\text{OH})_2$ コロイド溶液ではたとえ吸着が起こったとしてもこれが触媒毒として働くため効果が現れなかったことも考えられる。

このような考え方の妥当性を検討するために、ABS プラスチックの代わりに pzc 値が 13.4⁴⁾ の MgO 焼結体上への、pH 7.8 に調製した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ コロイド溶液を用いて活性化処理したところ無電解銅めっきが不可能であったのに対し、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ または $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ コロイド溶液による処理は不十分ながら可能であった。この結果はこれらの活性化処理により $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が吸着し、 KBH_4 により還元され、銅めっきの基盤を築いたと考えると前述の考え方と矛盾しない。

次に $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合コロイド溶液による活性化処理に際して、可溶性塩として NaCl を添加した場合には僅かではあるが活性効果が改善されるのに対し、 MgCl_2 の添加はその影響が大きい。このような現象は可溶性塩添加によるコロイドの凝析効果として考えれば納得しうるものである。これに対し Na_2SO_4 または MgSO_4 を添加しても活性作用には特に効果が現れない。これは、これらの硫酸塩の安定度定数としてイオン強度 0 においてかなり大きな値が報告されている⁶⁾ ように、 Na_2SO_4 や MgSO_4 が安定であることならびに金属水酸化物粒子が SO_4^{2-} を特異吸着することにより pzc が変化する⁷⁾ ことによると考えられる。

5. 結 言

プラスチックの無電解銅めっきの際の活性化処理法として、2 種の金属水酸化物混合コロイドの協同効果を利用する方法を開発し、その適用性について検討した結果次の諸点を明らかにした。

1. ABS プラスチックを pH 7.8 に調整した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ または $\text{Cu}(\text{OH})_2$ コロイド溶液を用いて活性化処理する

*4 この電位-pH 図の作成にあたっては Latimer の成書⁹⁾に記載の熱力学的数値を使用した。

*5 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の pzc として pH8.3-11.4 の値が報告されている⁹⁾。

と、活性化は不十分または不可能であったのに対し、両者の混合コロイド溶液を用いた場合にはその活性効果は十分に満足できるものであった。

2. ABS プラスチックを $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 混合コロイド溶液で活性化する場合、 MgCl_2 のような中性塩の添加は活性化作用を強めるのに対し、同じ中性塩であっても Na_2SO_4 や MgSO_4 の添加は効果的でない。

3. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 混合コロイド溶液で活性化した ABS プラスチック表面に生成させた銅めっき皮膜は、 SnCl_2 - PdCl_2 を用いる従来法で活性化後無電解めっきしためっき皮膜と比較してその色のあるものではない。

4. 混合コロイド溶液による活性化処理法の具備すべき条件としては、コロイドの基体への吸着性と吸着コロイドの KBH_4 のような還元剤による還元性が共に良好なことが挙げられる。

5. ABS プラスチックや MgO 焼結体の混合コロイド溶液による活性化機構は表面電気化学の立場から説明しうると考えられる。

謝 辞

本報文の作成に当たり、東北大学選鉱製錬研究所 白井進之助教授ならびに姫路工業大学 鷹野修教授より有益なご助言を賜った。ここに記して深謝の意を表す。

(1986-11-19 受理)

文 献

- 1) 友野理平；プラスチックめっき実務読本，p. 91（オーム社，1969）
- 2) N. Feldstein；U.S. Pat. 4, 048, 354（1977）
N. Feldstein；U.S. Pat. 4, 131, 699（1978）
N. Feldstein；U.S. Pat. 4, 180, 600（1979）
- 3) 松永正久，萩生田善明，伊藤 候；金属表面技術，**19**，223（1968）
- 4) 虫明克彦，増子 昇；生産研究，**29**，(1)，2（1977）
- 5) W.M. Latimer；Oxidation Potentials（2nd ed.）（Prentice Hall，1952）
- 6) Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part A - Inorganic Ligands, IUPAC Chemical Data Series, (21), 164（Pergamon Press, 1982）
- 7) D.W. Fuerstenau and H.J. Modi；*J. Electrochem. Soc.*，**106**，336（1959）
D.W. Fuerstenau and H.J. Modi；*J. Phys. Chem.*，**61**，640（1957）