異種水酸化物の凝集コロイドを利用する無電解めっきについて

岩井正雄*, 栗倉泰弘**, 広瀬茂行***, 笹野益生****, 真嶋 宏**

Electroless Plating of Plastic and Graphite Activated with Colloid Aggregates

Masao IWAI*, Yasuhiro AWAKURA**, Shigeyuki HIROSE***,
Masuo SASANO**** and Hiroshi MAJIMA**

The applicability of a method of activation using colloid aggregates of $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ was examined for various plastics and for flake-like natural graphite. Furthermore, this activation method was applied to the electroless plating of nickel, cobalt, and nickel-cobalt alloy onto ABS plastic. The main results were as followed: The plastics, including polypropylene, polystyrene, polycarbonate, polyethylene, and polyvinyl chloride, and the flake-like natural graphite containing ash were satisfactorily activated with colloid aggregates of $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ for electroless plating of copper. These results suggest that the surface-electrochemical mechanism of the activation process previously proposed by the authors is reasonable. When ABS plastic was activated with the colloid aggregates of $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ prepared at high concentration ratios of $\text{Ni}(\text{II})$ to $\text{Cu}(\text{II})$, the Ni films formed on the ABS plastic were amply competitive with those activated by a conventional $\text{SnCl}_2\text{-PdCl}_2$ method. Similar results were obtained for the electroless plating of cobalt on ABS plastic using the colloid aggregates of $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$. This activation method was also found to be applicable to the electroless plating of nickel-cobalt alloy on ABS plastic.

Key Words: Electroless Plating, Colloid Aggregates, Activation of Plastic, Activation of Graphite

1. 結 言

著者らは先にABS樹脂の無電解銅めっきの際の活性化処理に SnCl_2 と PdCl_2 を用いる代わりに $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ の凝集コロイドを用いても、良好な銅めっきが可能であることを見出し、その結果については既に報告した¹⁾。このような安価な金属塩を用いる無電解めっきの活性化処理がABS樹脂の銅めっきだけでなく例えばニッケルめっきやコバルトめっきにも適用できるのであれば、またさらに銅めっきであってもABS樹脂以外の樹脂にも適用できるのであれば、この活性化処理法の実用化へ向けての期待は大幅に拡張されることになる。

本研究ではこのような観点からABS樹脂以外の樹脂の無電解銅めっき、小型直流モーターブラシ用グラファイトの無電解銅めっき、並びにABS樹脂に対する無電解ニッケルめっき及び無電解コバルトめっきの際の活性化処理への $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ 凝集コロイドの利用を目的として実験を行っ

たのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試試料

本研究に使用しためっき素材は、主としてABS樹脂であるが、他のプラスチック素材に対する異種水酸化物凝集コロイドを利用する活性化処理の適用性を検討するため、ポリプロピレン (PP), ポリスチレン (PS), ポリカーボネート (PC), ポリエチレン (PE), ポリ塩化ビニル (PVC), ナイロン (PA) 樹脂を用いた。いずれの試料も $50\text{h} \times 20\text{w} \times 3\text{t}$ の寸法に切り試験片とした。

また、本活性化法を利用してグラファイトへの無電解銅めっきを行った。めっき素材として使用した3種類のリン片状天然グラファイトは(株)中越黒鉛工業所より入手したもので、それらの灰分含有料はそれぞれ12wt%, 8wt%, 及び2wt%である。また、灰分の組成はいずれも SiO_2 50wt%, Al_2O_3 28wt%, Fe_2O_3 8wt%, その他炭化ケイ素等である。

2. 2 エッチング液

プラスチック表面のエッチングに用いた液の組成は、特に断らない限り、 H_2SO_4 500 cm^3 , H_3PO_4 150 cm^3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25g, H_2O 350 cm^3 であるが、プラスチックの種類によっては、キシレンあるいはジメチルホルムアミドなどによる予備エッチングも行った。

2. 3 活性化液

金属水酸化物コロイドを含む活性化処理液は、0.2 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の金属硫酸塩溶液に自動滴定装置を用いて

* 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 (23, 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)

*** 京都大学大学院 (〒606 京都府京都市左京区吉田本町)
Graduate School, Kyoto Univ. (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

**** 三菱金属(株)中央研究所 (〒330 埼玉県大宮市北袋町1-297)
Central Lab., Mitsubishi Metal Co. (1-297, Kitabukuro-cho, Oomiya-shi, Saitama 330)

Table 1 Bath compositions and plating conditions of electroless plating of Cu, Ni, and Co.

Cu plating bath	Ni plating bath	Co plating bath
Solution A : CuSO ₄ · 5 H ₂ O 24g dm ⁻³ HCHO (37%) 60cm ³ dm ⁻³	NiSO ₄ · 6 H ₂ O 25g dm ⁻³ Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O 50g dm ⁻³ NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O 25g dm ⁻³	CoSO ₄ · 7 H ₂ O 15g dm ⁻⁴ Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ 140g dm ⁻³ NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O 20g dm ⁻³ (NH ₄) ₂ SO ₄ 66g dm ⁻³
Solution B : Rochelle salt 110g dm ⁻³ NaOH 25g dm ⁻³ A : B : H ₂ O = 1 : 1 : 1 Temp : 313K	pH 10.5 with NH ₃ Temp : 343K	pH 9.2 with NH ₃ Temp : 353K

0.2mol · dm⁻³ NaOH溶液を10秒間隔で間欠的に滴下してpH 7.8に調整した。

2. 4 還元溶液

本実験に用いた還元溶液は1g · dm⁻³ KBH₄溶液であり、これを使用10分前に調整して準備した。pHの調整は特に行わなかった。

2. 5 無電解めっき液

本実験においては銅、ニッケル及びコバルトのめっき液として、それぞれ表1に示した組成のものを用いた。またニッケル-コバルト合金めっき液には通常よく用いられるアンモニアアルカリ性クエン酸浴（A-C浴）を用いた²⁾。

2. 6 実験方法

脱脂、洗浄した所定寸法のプラスチック試験片をシリコンゴム製のコネクターに取り付け、エッチング溶液200cm³中に浸し、液温343Kにおいて約100r · min⁻¹で10分間回転させ被めっき表面のエッチングを行った。エッチング終了後、流水で十分洗浄し、室温乾燥後、活性化処理工程に供した。特に断らない限り、液温313Kに保持した水酸化物コロイド溶液約150cm³中で、試験片を200r · min⁻¹で回転させ、所定時間活性化処理を行った。その後純水で軽く水洗し、298Kに保持したホウ水素化カリウム液中に浸し、10分間還元処理を行い、軽く純水で洗浄した後、直ちに無電解めっきを行った。なお無電解めっきに際しては各回新浴を使用した。めっき中は、特に液のかく拌は行わなかった。なお、グラファイトの無電解めっきではエッチング処理も行わなかったが、他の操作はプラスチックの場合と同様である。

2. 7 吸着量及びめっき膜厚の測定

試験片の所定面積上に吸着、及び析出した金属を3mol · dm⁻³硝酸水溶液で溶解させ、溶出金属イオンを原子吸光光度法により分析した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 水酸化物を利用した活性化処理による無電解銅めっき

表2は種々の水酸化物コロイド溶液を用いて、ABS樹脂に活性化処理を施し、その後無電解銅めっきを行った場合のめっきの可否を示したものである。表からわか

Table 2 Possibility of electroless plating of copper onto ABS plastic activated with colloidal solution of metal hydroxides. (Etching time : 20min, activation time : 20min)

Colloid solution of hydroxide	pH	Ni/Co atomic ratio	Possibility of plating
Cu(OH) ₂	7.8	—	Fail
Ni(OH) ₂	7.8	—	Poor
Co(OH) ₂	8.0	—	Poor
Ni(OH) ₂ -Cu(OH) ₂	7.8	1 : 2	Good
Co(OH) ₂ -Cu(OH) ₂	8.0	1 : 2	Good
Ni(OH) ₂ -Co(OH) ₂	8.0	1 : 2	Good

Fig. 1 Electroless plating rate of copper onto ABS plastic. Etching time : 15 min, Activation time with colloidal aggregates of Ni(OH)₂-Cu(OH)₂ : 15min.

るように、水酸化銅コロイド溶液による活性化は不可能であった。ニッケル、あるいはコバルトの水酸化物コロイド溶液により活性化したものは、局部的にめっきされない部分が残る、必ずしも満足するものではなかった。一方これらの金属塩を混合して調製した混合水酸化物コロイド溶液を用いて活性化処理を行った場合、極めて良好な銅めっき皮膜が得られた。実際Cu(OH)₂-Ni(OH)₂混合水酸化物コロイド溶液で活性化処理したABS樹脂表面には約1 × 10⁻⁷ ~ 10⁻⁶ g · cm⁻²の銅が吸着していることが原子吸光分析により確認された。このことはCu(OH)₂単独ではABS樹脂表面への吸着が起こらないけれども、これらの混合水酸化物凝集コロイドを使用することにより、Cu(OH)₂の吸着が可能となり、良

好な活性化が行われていることを示すものと考えられる。

図1に、表2に示した $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 混合水酸化物コロイド溶液で活性化したときのABS樹脂に対する無電解銅めっきの析出速度曲線を示した。析出速度はABS樹脂のエッチングの程度と密接な関係を有するため厳密な意味で定量化することは困難であるが、本実験結果ではめっき速度 $3.2\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ の値が得られ、また析出状態及び密着性においても塩化パラジウムを用いる従来法と比較しても見劣りしないものであった。

3.2 異種水酸化物凝集コロイドによる活性化処理の各種プラスチック素材に対する適用性について

前報¹⁾において著者は、pH7.8で負に帯電するABS樹脂が正に帯電した凝集水酸化物コロイドで被覆され、その結果めっきが可能になることを明らかにした。このような考え方によればpH7.8で負に帯電する他の物質に対しても本法による活性化処理により無電解銅めっきが可能ははずである。そこでこのpHの値で負に帯電するPP, PS, PE, PVC, PC, およびPA樹脂を選び $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 凝集コロイドによる活性化処理法を適用し無電解銅めっきを試みた。その結果、PSについてはこれまで述べた方法によって良好な銅めっき皮膜が得られたが、PVC, PC, PE, PPおよびPAでは銅めっき皮膜の素材への密着性が悪く、各所にめっき皮膜のふくれが生じた。しかしながら、PPについては2.2で述べたエッチング液による処理の前に温度343Kで15分間キシレンによる予備エッチングを行うことにより、比較的密着性の良い銅めっき皮膜を得ることができた。また、PCについては2.2で述べたエッチング液による処理の代わりに、温度298Kで1.5分間ジメチルホルムアミドによる予備エッチングを行い、さらに組成 H_2SO_4 9 cm^3 , H_3PO_4 15 cm^3 , CrO_3 6 g, H_2O 175 cm^3 の比較的酸化力の弱いエッチング液を用いて、温度343Kで5分間処理することにより、比較的密着性の良いめっき皮膜を得ることができた。さらに、PEおよびPVCについては、これらの素材の耐薬品性が強いので、2.2に述べた組成のエッチング液の代わりに、組成 H_2SO_4 80 cm^3 , H_2O 20 cm^3 の CrO_3 飽和溶液を用いて、温度343Kで30分間エッチング処理を行う他、めっき温度を低く(298K)保ち、めっき後温度353Kで熱乾燥することにより、めっき皮膜のふくれを防止し、素材への密着性を改善することが可能であった。

このようにエッチング工程やめっき工程での改善を行えばめっき皮膜の密着性も改善されることから考えて、基本的には本活性化法は有効であると総括できよう。

3.3 異種水酸化物凝集コロイドを利用した活性化処理による無電解ニッケルおよびコバルトめっき

ニッケルまたはコバルトのめっきはその析出電位が銅よりもかなり卑であるため、プラスチック表面に活性化

処理した金属の活性度が特に重要である。ABS樹脂を混合水酸化物コロイドで活性化処理した後、水洗することなくただちに KBH_4 溶液により還元処理を施し、無電解ニッケルめっきを行って得られるニッケルめっき皮膜は表面に縞模様がみられたり光沢に劣るなど、必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、 $\text{Ni}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ 比を広い範囲(0.02~50)に変化させて調製した混合水酸化物コロイドで活性化処理を行い、 KBH_4 による還元後ただちに無電解ニッケルめっきを試みた。その結果、 $\text{Ni}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ 比約10の混合コロイドでABS樹脂を活性化処理することにより、密着性及び光沢において $\text{SnCl}_2\text{-PdCl}_2$ を用いる従来法によるものと比較しても見劣りしないニッケルめっき皮膜を得ることができた。

無電解めっきの際の温度が358Kになるとめっき速度が大となり表面に割れが観察されること、また323Kではやや光沢において劣るなど今後解決すべき問題はあがあるが、基本的にはニッケルの無電解めっきは可能と結論できる。同様に $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 凝集コロイドを用いることにより、ABS樹脂上にCoめっきを行うことが可能である。このような方法により得た、Ni, Coのめっき速度曲線を図2に示す。

3.4 ニッケル-コバルト合金めっき^{*1}

前節で、ニッケル及びコバルトの単独めっきが可能であることが明らかになったので、引き続き高保磁力媒体として、近年ハードディスクに用いられているニッケル-コバルト合金の無電解めっきに対する本活性化処理法の適用性について検討を行った。

表3は、すでに示したNi-Co合金めっき浴²⁾中の硫酸

*1 本実験では次亜リン酸を還元剤として用いているので、正しくはNi-Co-P合金めっきとすべきであるが、本研究ではその目的からリンについては特に考慮しなかった。

Fig. 2 Electroless plating rate of nickel or cobalt onto ABS plastic.
Etching time : 15min, Activation time with colloid aggregates of $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ or $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$: 30min.

Table 3 Chemical composition of Ni-Co alloy films electroless-plated onto ABS plastic.
Etching : 343K, 20min, Activation : 313K, 20min,
Reduction : 298K, 10min, Plating time : 30min.

Bath composition (mol dm ⁻³)		Amount of deposit (g cm ⁻²)		Content in deposits (%)	
NiSO ₄	CoSO ₄	Ni	Co	Ni	Co
0.05	0.05	2.21×10^{-5}	1.75×10^{-5}	55.8	44.2
0.02	0.08	1.15×10^{-5}	2.31×10^{-5}	33.2	66.8

ニッケルと硫酸コバルトの濃度比を変化させて、めっきを行った場合のめっき皮膜中のニッケル及びコバルトの割合を示したものである。

表から明らかなように、めっき浴中のNi/Co濃度比を変化させることにより、めっき皮膜中のNi/Co析出比を変化させることが可能である。Cu(OH)₂-Ni(OH)₂凝集コロイドを用いる活性化処理法がABS樹脂のニッケル-コバルト合金めっきに対しても適用できることは興味深い。

以上、ABS樹脂に対して無電解ニッケルめっき、無電解コバルトめっき及び無電解ニッケル-コバルト合金めっきを試みた結果、Cu(OH)₂-Ni(OH)₂凝集コロイド液で活性化処理を行い、KBH₄溶液で還元後水洗することなく、ただちにめっき工程に供することにより、ニッケル、コバルト及びニッケル-コバルト合金めっきが可能であることを示した。なおKBH₄溶液で還元後、水洗し、乾燥した後でも、めっき直前に数秒間KBH₄溶液にABS樹脂を浸せきし、再還元処理を施し、表面に吸着した金属粒子を活性化することにより、めっきは可能であった。したがって異種水酸化物の凝集コロイドを活性化剤に利用する無電解めっき法のフローシートとして、図3を考えることができる。

この方法ではめっきの初期皮膜中にホウ素が痕跡量まきこまれる可能性が考えられる*2。このことから今後は、従来法による活性化処理で作製しためっき皮膜と本法による活性化処理で作製しためっき皮膜の電気的、機械的性質の相違について検討する必要がある。

3. 5 天然グラファイト粒子の無電解銅めっき

グラファイトへの無電解銅めっきに従来法の代りにCu(II)/Ni(II)比2のCu(OH)₂-Ni(OH)₂凝集コロイドを用いた活性化処理法の適用性を検討した。

そこで直流モーターのブラシに汎用されるグラファイトと同じ程度の灰分含有量である灰分12%のリン片状天然グラファイトを用いて、Cu(OH)₂-Ni(OH)₂凝集コロイドによる処理を行い、水洗後KBH₄で還元し、無電解銅めっきを行ったところ、肉眼的には、めっき皮膜の

*2 めっき皮膜中へのホウ素の混入は、皮膜の電気的、磁氣的並びに機械的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている。

Fig. 3 Flowchart of the electroless plating of Cu, Ni, Co, and Ni-Co alloy on plastic substrates.

Fig. 4 Scanning electron microphotograph of the surface of flake-like natural graphites coated with electroless copper deposit. Ash content in the graphite : 12wt.%, Temperature of plating bath : 313K, Plating time : 10min.

- a) Before plating
- b) Activated with colloid aggregates of Ni(OH)₂-Cu(OH)₂ for 10 min.
- c) Activated with SnCl₂-PdCl₂ for 10min.

均一性、光沢性において従来法と比べてほとんど差異のないめっき皮膜が得られた。

図4は供試体である無処理のリン片状天然グラファイト並びに凝集コロイドおよび SnCl_2 - PdCl_2 による活性化処理後に無電解銅めっきを施したグラファイト粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。この写真に見られるように両活性化法ともグラファイト表面には均一な銅めっき皮膜を形成するが、 SnCl_2 - PdCl_2 法の方が、やや三次元的な銅成長を示しているように見られる。

先にも述べたように本活性化法では正の荷電を持つ凝集コロイドを吸着するためにはグラファイト粒子が逆の符号の電荷をもつ必要があるが、高純度グラファイトでは本法による活性化が困難であり、グラファイト中に、pH7.8で負に帯電する灰分の存在が必要と考えられる。灰分の主成分をなす SiO_2 のPZC値は3.6であり³⁾、凝集コロイドの吸着が可能である。

灰分2%、8%および12%のリン片状天然グラファイトを凝集コロイドで処理した後の無電解銅めっきした結果は8%及び12%灰分のグラファイトでは十分なめっき皮膜の形成が認められるのに対し、2%灰分のそれでは満足なめっき皮膜が得られなかった。

図5は無電解銅めっきしたこれら試料の走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。灰分12%の試料には全体的にめっき皮膜が形成されているのに対し、灰分2%の試料ではめっき皮膜の形成されていない部分が見られる。

これに関し、グラファイト試料のSEM観察並びにSi, Al, およびFeの分布をX線マイクロアナライザーを用いて分析した結果、灰分はグラファイト中に偏在し、Si, AlおよびFeはいずれも同一場所に集まっており、灰分上に形成されためっき核を中心に銅めっき皮膜が生長するものと推察される。

4. 結 言

著者らにより開発され、前報で報告したABS樹脂の無電解銅めっきの活性化処理法として有効な異種金属の水酸化物凝集コロイドを利用する方法のABS樹脂以外の各種プラスチック及びリン片状天然グラファイトへの適用性を検討した。さらに、ABS樹脂へのニッケルおよびコバルトの単独無電解めっき、あるいはニッケル-コバルト合金の無電解めっきへの本活性化処理法の応用を試みた。得られた主な結果は次の通りである。

1) 正に帯電した水酸化物コロイドの負に帯電した被めっき体上への吸着及び KBH_4 による還元からなる活性化処

Fig. 5 Scanning electron microphotograph of the surface of flake-like natural graphites coated with electroless copper deposit. Activated with colloid aggregates of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ for 10min. Temperature of plating bath : 313K, Plating time : 10min. a) Ash content of 2 wt.%, b) Ash content of 12 wt.%.

理を行うことにより、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレン及びポリ塩化ビニール並びに灰分を2~12%含有するリン片状天然グラファイトへの無電解銅めっきが可能であった。これらの事実は前報で述べた本活性化処理法の界面電気化学的機構を支持するものである。

2) ABS樹脂の無電解ニッケルめっき及び無電解コバルトめっきにおいても、凝集コロイド調製時の $\text{Ni}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ 及び $\text{Co}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ の濃度比を大きくすることにより、めっきが可能であった。さらに、ABS樹脂の無電解ニッケル-コバルト合金めっきにも本活性化処理法が適用しうることを認めた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、その研究費の一部は昭和63年度文部省科学研究費試験研究(2) (課題番号63850145) によった。ここに記して謝意を表す。また、本研究で用いたリン片状天然グラファイトは(株)中越黒鉛工業所より提供をうけたものであり深謝の意を表す。

(1989-9-4 受理)

文 献

- 1) 岩井正雄, 真嶋 宏, 粟倉泰弘; 金属表面技術, 38, 234 (1987)
- 2) 神戸徳蔵; 無電解めっき, p.93 (1984, 槇書店)
- 3) 虫明克彦, 増子 昇; 生産研究, 29, 2 (1977)