

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20560668

研究課題名（和文） 超臨界二酸化炭素を用いる繊維・高分子のめっき

研究課題名（英文） Metal plating of fiber and polymer materials using supercritical Fluid

研究代表者 堀 照夫 (Hori Teruo)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90092832

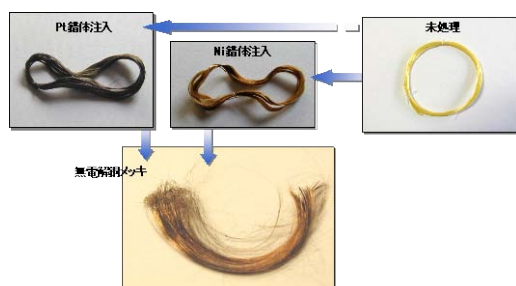
研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料化学・材料加工・処理

キーワード：超臨界二酸化炭素、繊維、高分子、金属錯体、無電解めっき、密着強度

## 1. 研究計画の概要

超臨界二酸化炭素流体 (scCO<sub>2</sub>) の繊維関連への応用研究は1991年のドイツにおける繊維の染色用の媒体として利用する研究から始まった。我々はこの原理を応用し、繊維内部への染料以外の機能性物質の注入・固定について研究し、従来にない新規な機能加工が可能であることをできることを見出してきた。この一連の研究において、scCO<sub>2</sub>に有機金属錯体を溶解させ、この浴で繊維を処理することで繊維内に錯体が注入・固定され、これを還元すれば、繊維内で金属が析出し、これを核として容易に無電解メッキできることを見出した。めっきの厚さはめっき時間を制御することで増加することが可能で、また従来のメッキまたは金属化に比べ接着強度が格段に向上することを確認している（下図参照）。



しかし、この方法は全ての繊維・高分子材料に万能ではなく、高ヤング率、高弾性、高ガラス転位温度を有する高分子、高結晶性、高配向性繊維などはめっきが容易でない。

本研究では超臨界二酸化炭素流体を用いる高分子材料及び繊維のめっきをより簡単にまた高いめっきの密着強度を得る方法の確立を目指している。芳香族ポリアミド（アラミド）繊維やポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）繊維の他新しい電子基板材料として注目されるポリイミドプレートなどを対象に、これらの優れた物理物性に加えて、

従来の送電用電線にとって代わる導電性ワイヤー、新規電気抵抗体（発熱材料）、さらには電子基板への応用展開を目的に、研究を展開する。

## 2. 研究の進捗状況

超臨界二酸化炭素を用い、各種繊維・高分子材料に有機金属錯体を注入し、これを繊維・高分子内部で還元分解させ、金属を析出させると、金属は内部でナノ粒子となって存在し、表面にまで露出する。これを核として利用することで容易に無電解めっきができる。

これまでにパラジウム錯体を中心にポリエステル、ナイロンなどの繊維や高分子プレートについて上記方法で銅めっきについて成功してきたが、本研究では工業的なメリットを考慮し、高強度、高抗張力繊維アラミドのめっき条件を追求している。アラミド繊維は高結晶性でガラス転移温度も高く、錯体の注入にはより強い注入条件が必要であることが分かった。21年度の研究ではできるだけ注入しやすい金属錯体をとる注入条件を徹底的に追求した。具体的には用いる超臨界流体装置の限界である150℃、25MPaで30分以上注入させ、その後、さらに取り出した試料を190℃の高温で乾熱処理する方法を見出した。また、フッ素を含むパラジウム錯体 (Pd(fha)) とフッ素を含まない錯体 (Pd(acac)) との違いについて、特に超臨界二酸化炭素に対する溶解性、アラミド繊維に対する親和性の大きな違い、さらに還元性の差を明らかにした。

得られた成果をエポキシや液晶ポリマー材料のめっきの応用にも展開した。いずれも従来方法では強固なめっきができなかったが、今回見出した超臨界二酸化炭素流体を用いる金属錯体注入法による銅めっきが十分可能で可能であることを見出した。また、金属錯体を2種混合することによる効果、水素還元による金属析出率の向上およびこの効果によるめっき密着性の向上などの成果を確認した。

### 3. 現在までの達成度

#### ②おおむね順調に進展している。

(理由) 密着強度の高い繊維・高分子材料への金属めっきを確立するために超臨界二酸化炭素を用い、材料に有機金属錯体を注入し、これを材料内部で還元分解させて金属を析出させる。金属は材料内部でナノ微粒子としてクラスターを形成し、表面にも一部露出する。これを核として利用することで容易に無電解メッキできる。

今年度は特にめっきが困難であると言われてきたアラミド、ポリプロピレン、エポキシおよび液晶高分子LCPについて、また錯体として昨年までに見出してきたパラジウム錯体についていくつかの錯体を混合使用する場合の効果も検討した。また、めっき密着性を向上させるため、プラズマや電子線による前処理も検討した。

ポリプロピレン繊維は分子内にC, H以外の元素がなく金属錯体に対する親和性がないため酸素プラズマで前処理することで分子内にカルボニル基などが生成し(XPS分析により確認)、また表面が一部エッチングされ、めっきの密着性能が大きく向上した。エポキシやLCP樹脂の場合プラズマや電子線照射の効果は顕著ではなかったが、シャイニー面よりマット面の方が高密着性が得られたことから、表面を荒らす方法が有効であること、またヘキサフロアセチルアセテネートPdとアセチルアセテネートPdを混合使用することで、密着強度が向上することを見出した。

### 4. 今後の研究の推進方策

各種繊維、高分子材料のほとんどが密着性良くめっきできる方法をほぼ開発できた。しかし、材料によってめっき後の電気抵抗・導電性にはかなりの差があり、この理由が不明な点が多い。使用目的によってはより高い導電性が求められ、次には無電解めっき後に電解めっきを併用する、カーボンナノチューブを付与するなどの方法でより電気抵抗の低い材料の創成を目指す。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

- 1) T. Baba, K. Hirogaki, I. Tabata, S. Okubayashi, K. Hisada, T. Hori, Impregnation of chitin/chitosan into polyester fabric using supercritical carbon dioxide, Sen-i Gakkaishi, 66, 63-69(2010)
- 2) 堀照夫, 馬場俊之, 久田研次, 廣垣和正, 田畑 功, 奥林里子, 超臨界二酸化炭素を媒体とする繊維内への高分子化合物の注入, 繊維学会誌, 66, 70-73(2010)
- 3) M. Belmus, I. Tabata, K. Hisada and T. Hori, Supercritical fluid-assisted electroless copper plating of aramid film: the influence of surface treatment, Sen-i Gakkaishi, 66,

215-219(2010)

- 4) N. Martinez, K. Hisada, I. Tabata, K. Hirogaki, S. Yoneda and T. Hori, The effectiveness of thermal treatment for development of conductive metalized aramid fiber using supercritical fluid carbon dioxide - Fiber-metal adhesion strength improvement, Journal of Supercritical Fluids, 56, 322-329 (2010) など

〔学会発表〕(計12件)

- 1) Teruo Hori, Functional modification of fiber materials using supercritical fluid and electron beam irradiation techniques, Egypt -Japan Seminar, JAIST, 2010年12月6日, Cairo University
- 2) M. Belmas, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, Thermal Treatment for Aramid Films Impregnated with Metal Complex Using Supercritical Carbon Dioxide, 平成21年度繊維学会年次大会、東京、2009年6月16日、タワーホール船堀 など

〔図書〕(計1件)

「超臨界流体入門」、化学工学会超臨界流体部会編、分筆、p172-180、丸善株式会社、2009年12月

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称：耐光性に優れたポリエステル不織布の製造方法

発明者：堀照夫、井上敏夫

権利者：福井大学、新日本石油㈱

種類：特許

番号：特願2010-136210

出願年月日：H22年6月15日

国内外の別：国内

など

○取得状況(計1件)

名称：高分子繊維材料のメッキ前処理方法、メッキ方法及び被膜形成方法並びに導電性繊維材料の製造方法

発明者：堀 照夫、趙習

権利者：福井大学

種類：特許

番号：特許第4314370

取得年月日：平成21年5月25日

国内外の別：国内

〔その他〕

なし