

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月20日現在

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 Super Critical Carbon dioxide

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

研究成果の概要（和文）：

軽量で、高強度の導電性繊維およびプラスチックの製造を目的に、超臨界二酸化炭素流体の特徴を生かし、無電解めっきの核となる触媒の付与を検討した。超臨界二酸化炭素に比較的良く溶解する有機金属錯体の中から適切なものを数種選び、最初にこれらの錯体の単独での溶解性、2種類を混合した時の溶解性と相互作用について調べた。繊維・高分子としては高強度・高弾性で耐熱性の高いものを対象とした。アラミド繊維およびこのフィルムはジヘキサフロアセチルアセテネートパラジウムなどを用い、錯体を注入した後、高温で乾熱処理することで高いめっき密着性が達成できた。

液晶高分子である LCP やエポキシについては密着性の向上に工夫を要した。解決法の一つは構造の類似な2種の錯体を混合使用する方法で、これにより超臨界流体に対する溶解性が向上し、めっき触媒であるパラジウムを強固に高分子表面に固定できた。その他に高分子表面を電子線加工する方法、プラズマ処理する方法、レーザー照射する方法等も効果があることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In order to prepare some new types of electro conductive wires and devices using organic fibers and plates having very light, but very strong properties an attempt has been investigated applying supercritical carbon dioxide. To improve the adhesion properties of metal plating on the fibers and plates, suitable organic metal complexes were selected as catalyst for plating. The behaviors of each pure complex and the complex mixtures were first investigated by measuring the solubility and affinity on the fiber and plate materials. Enough high Cu plating has been done by using complex mixtures and treating at higher temperature after complex impregnation.

Some special treatments have been done for liquid crystal polymer LCP and epoxy polymer plate; one of them the impregnation of complex mixtures and the other one is application of electron beam, plasma and laser irradiation before complex impregnation using supercritical carbon dioxide.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：超臨界二酸化炭素、有機金属錯体、液晶高分子、プラズマ処理、レーザー処理、密着強度、導電性

1. 研究開始当初の背景

製品の電子化が進む中、耐久性の高い部品の製造が不可欠となっている。高強度・高弾性繊維や液晶高分子 (LCP) 材料は腐食せず、軽量で強度にも優れるが、これらに導電性を付与することはこれらの材料が結晶性、配向性が高いため容易ではない。いわゆる通常のめっきでは耐久性のあるものは得られない。これらの繊維・高分子表面に金属が強固に被覆して銅線並みの電気伝導度が得られれば、導電性ワイヤーや新しいプリント配線材料として全く新しい用途開発が期待できる。

2. 研究の目的

本研究ではメッキ対象をアラミド繊維などの液晶繊維や高耐久性エポキシ高分子などの超強力繊維・高分子に応用することで、従来の銅電線にとって代わる超軽量で高性能な導電性ワイヤーの開発を目指す。これらの超強力繊維はガラス転位温度 T_g が高く、高結晶性、高配向性のため加工が非常に困難であったが、我々が数年前から取り組んでいる超臨界二酸化炭素流体を用いることでこれを可能とする。具体的には次のステップで研究を進める。

これまでの研究成果を元にアラミドやPBO繊維について必要に応じて適量の第2成分 (モディファイアー) を添加すること、また新規に開発した金属錯体やこれを混合して用いることで、これらの超強力繊維もメッキができる方法を確認する。

また、無電解めっきが非常に困難とされている液晶ポリマーやエポキシプレートのについては以上の成果を利用した錯体の混合使用の他に、電子線加工、プラズマ照射およびレーザー照射による表面改質を利用したメッキの密着性向上を目指した。

3. 研究の方法

研究の具体的方法は以下に示す。

- ① 繊維の内部まで金属錯体を注入し、その後の簡単な操作で繊維内に注入した錯体を還元し、金属を遊離させる条件の検討
 - 1) 注入条件では安定で、その $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度高い温度で分解して金属を遊離するような新しい金属錯体の検索と新規合成 (パラジウムではすでに見出している)。分解温度はDSC、XPSで分析する。
 - 2) 金属錯体の超臨界処理条件の検討：モディファイアー添加系での繊維内への金属錯体注入条件を調べる。金属の注入状態お

よび錯体の存在状態についてSEM、XPSおよびICPなどを用いて分析する。

- 3) PBO、LCPについてより親和性の高い金属錯体を用いて錯体注入し、必要に応じて水素還元により錯体を還元し、高分子内での金属析出の効率アップを目指す。還元の実行度は主にXPSなどの分析により正確に確認する。また、より安全で、より安価な錯体を探索するために2種類の錯体を混合する方法についても同様に検討する。混合錯体の場合は熱分析により錯体間の相互作用についても検討する。
- ② めっき強度の向上のためにさらに、レーザー照射、プラズマ照射などによる高分子表面の物理的粗化および官能基導入も併せて検討する。

4. 研究成果

4.1 錯体の挙動とめっき性

これまでの研究で繊維・高分子のめっき前処理としてPd錯体が有効であることを見出している (Fig. 1)。錯体注入後のめっきの密着性には色々と問題があったが、錯体注入時の高温での乾熱処理、めっき後の乾熱処理等でめっき性能が向上することは論文①、②にまとめた。

LCPはガラス転移温度および結晶化度が高く、 scCO_2 を用いても錯体注入は容易ではない。そこで、まず予備実験として scCO_2 を用いたPd錯体処理によりLCP基板にPdの析出と銅めっきが可能かどうかの確認を行った。注入条件としてはエポキシ基板への錯体注入を参考とした。錯体としてPd(II)hexafluoroacetyl acetonate (錯体 A, Aldrich社)、Bis-acetylacetonate Pd(II) (錯体 B, 東京化成製)、Pd(II)acetate (錯体 C, Aldrich製)を用い、超臨界処理条件は予備実験の結果から 140°C 、 15MPa 、60分間の注入処理を標準とした (これを試料(3)とする)。比較として、未処理のLCP基盤(1)、LCP基板にPd錯体を添加せず scCO_2 処理のみを行った試料(2)も作成した。

錯体を注入後、LCP基盤を熱還元し、析出したPdを核として無電解めっきを行った。

1) 液晶ポリマーのめっき (論文⑤、⑥)

まず錯体Aを用い、予備的に scCO_2 を用いて錯体がLCPフィルムに注入されているかを確認した (Fig. 2)。試料(3)にのみPdのピークが認められ、LCP表面にPdが存在していることがわかる。この3種類のLCPフィルムに

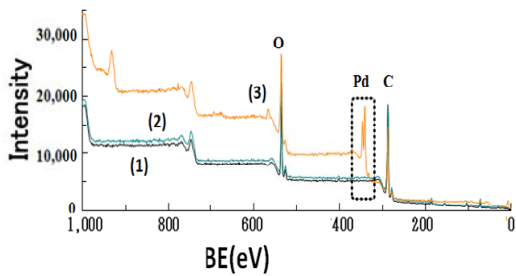


Fig. 2 XPS Analysis results before Cu plating test. Sample (1): no treated scCO₂, sample (2): treat scCO₂ without complex, sample (3): treat scCO₂ with complex.

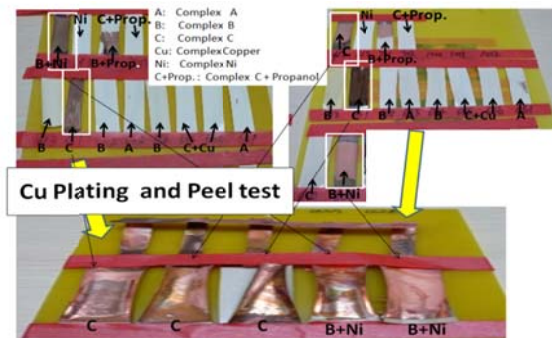
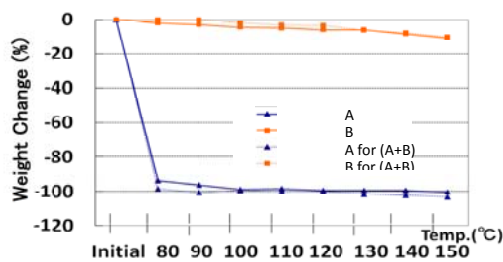


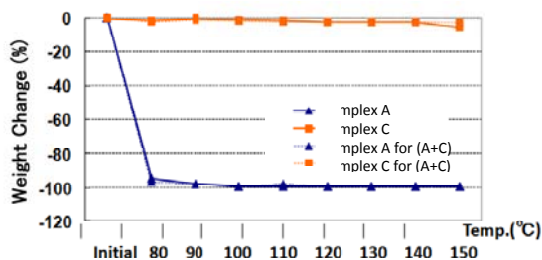
Fig. 3 Appearance of some Cu-plated LCP films by metal complex impregnation using scCO₂.

銅めっきをした結果、試料(1)および(2)では全くめっきがつかないのに対し、(3)ではLCP基板表面に銅めっきができた。

予備実験の結果を受け、各種有機金属錯体の中からLCP基板に対し親和性の高いと思われる錯体数種を選択した。上述の錯体Aの他に、リガンドの異なる他のPd錯体およびこれらの混合使用についても検討した。Pd錯体



(-) complex A+B



(-) complex A+C

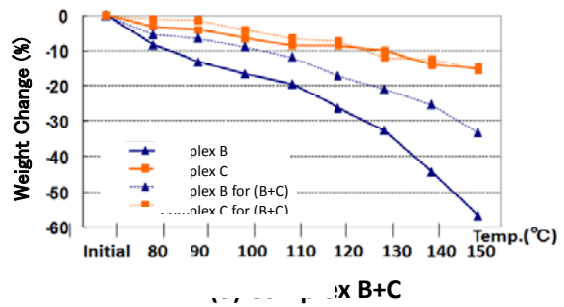


Fig. 4 Sublimation property of complex A, B and C, and mixtures B+C, A+B and A+C.

の他にNiおよびCu錯体(全てAldrich製)を調査した。scCO₂を媒体とし、金属錯体を用いて核付けし、無電解・電気めっきする方法にめっきを行った。Fig. 3に銅めっきの例を示した。いずれもめっきが可能であることがわかる。

次に、錯体の混合使用について検討した。3種類の錯体について、それぞれをガラス濾紙で挟み、単独または2つの錯体を濾紙で仕切って超臨界装置(10mlカラム)にセットし処理した。処理前後のそれぞれの錯体の重量を測定した。圧力25MPa、処理温度80°C~150°Cの範囲で10分間ずつ処理した。結果の一例をFig. 4に示した。実線は単独の錯体の各温度での重量変化、波線は混合した時の結果である。錯体AとBの混合(1)および錯体AとCの混合(2)では重量変化は単独の場合とまったく同じ(線が重なっている)のに対し、錯体BとCの場合(3)では、明らかに混合錯体の場合の重量変化は単独の場合より小さい。これは錯体BとCの錯体が混合状態で両者が互いに相互作用し合っているためと思われる。この効果は後述するようにscCO₂でのLCP基板へのめっき核生成の効率にも影響を与える。すなわち両者の混合物は個溶体を形成し、CO₂に溶けた場合もLCP基板への注入及び分配に影響を及ぼしていると考えられる。

この現象について、次いで3種の錯体について単独および混合状態の熱分解挙動を調べた。

混合物は乳鉢でよく練ることで調整した。TG-DTA 6200を使用し、ガス流量100ml/min、加熱速度10°C/min、温度範囲40~300°Cで測定し、結果をFig. 5に示した。Fig. 5(1)では錯体AとBの相互作用は全く観察されず、単に2つの化合物が物理的に混合された状態の融解挙動を示した。AとCの混合物(Fig. 5(2))も同様な挙動を示した。これに対し、scCO₂中において相互作用が予想された錯体BとCの混合物では単一の融解ピークが観察され、両錯体が固溶体を形成しているものと考えられる。現状ではこのような現象が生ず

る理由は明確ではなく、更なる検討が必要。

次にそれぞれ2種類の錯体の配合比率を等モル混合して使用し、scCO₂中で処理してめっきの核付けを行い、無電解および電解めっき法によりCuめっきを行った。これらについてめっきピール強度を調べた結果を Fig. 6 にまとめた。それぞれ円は錯体 A, B および C によるピール強度測定値 (5 回以上の値) を示してある。円が重なる部分は錯体を混合して用いた場合の結果である。特に、混合錯体 A+C では高いピール強度が得られた。エポキシ基板の場合は、混合錯体 A+C の方が高いめ

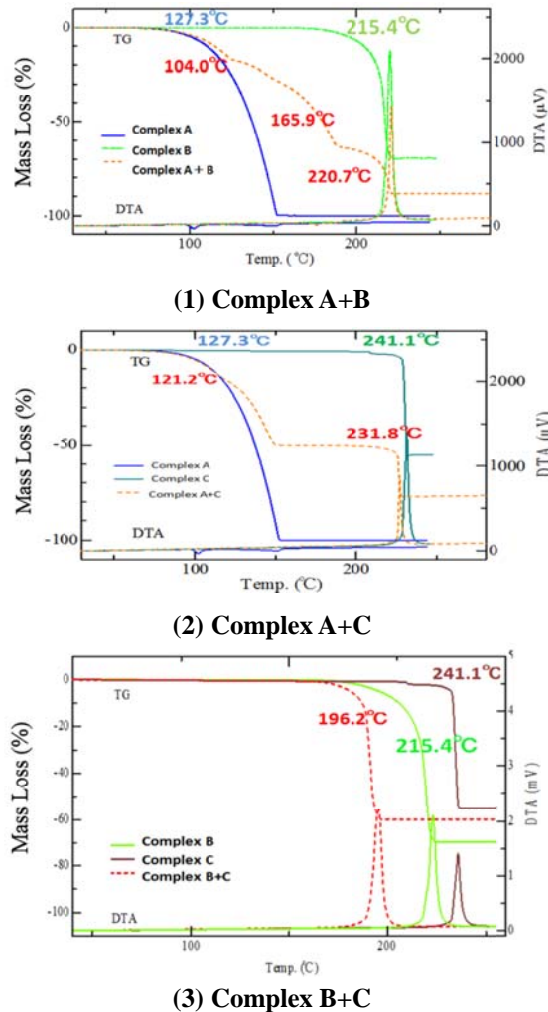


Fig. 5 Melting behavior of mixtures of complex A and B (1), A and C (2) and B and C (3).

っきピール強度が確認されているが、この違いは錯体の高分子に対する親和性の違いに基づくと思われるが、詳細は明確でない。

LCP 基板に錯体を注入する scCO₂ の圧力、温度、時間を可変した結果、めっきピール強度への影響は温度が最も敏感であることが確認できた。最適処理条件を求めた結果を

Fig. 7 にまとめた。この結果、温度 100~110°C、圧力 25MPa、時間 120 分が最適であることがわかった。

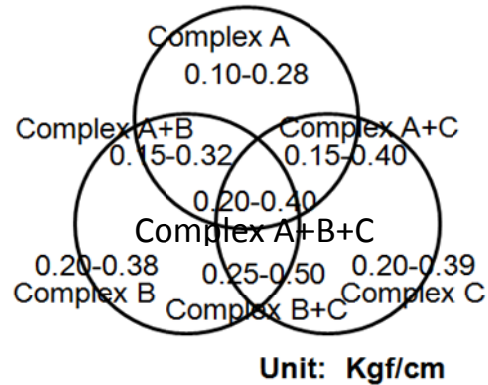


Fig. 6 Peel strength deviation with three complexes combinations. Complex B+C is the strongest.

4.2 Pd 注入状態の解析

4.2.1 XPS 分析

scCO₂ を媒体とし、Pd 錯体を LCP 基板に注入していた際の錯体の分布状態解析を XPS を用いて行った。測定には、LCP 基板の表面及び Argon ガスにより数十 Å の深さまでエッチングを行ない、元素分布状態を比較した。表面での Pd が多いのは錯体 C であり、2 番目に多いのが錯体 A であった。また錯体 A はエッチングによる表層下においてもその注入量は最大となった。

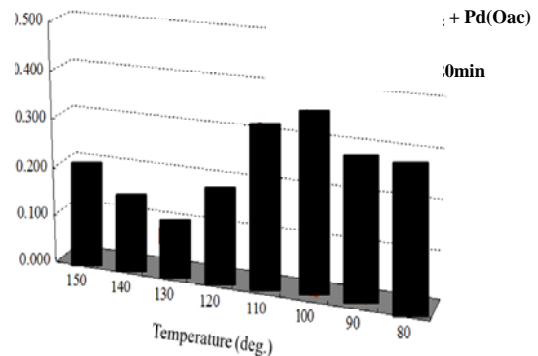


Fig.7 Temperature dependence of scCO₂ treatment to peel strength of Cu plated LCP prepared under several conditions indicated in figure.

比較用に Cu 錯体を用いたが Pd 系の錯体注入量よりも「絶対値として大きいとは言えない。LCP 表面における Pd 濃度の大きさは、錯体 C>錯体 A>錯体 B>> Cu 錯体の順位で、数十 Å 下の状態は錯体 A>錯体 C>錯体 B>>錯体 Cu の順位であった。錯体固定量はそれぞれの錯体の scCO₂ に対する溶解性と親和性が

関与するが、めっき性能の向上にはLCP表面に残存するPd量が多いものほど効果的である。

4.2.2 EDX分析

scCO₂によるLCP基板へのPd注入状態をEDX分析で解析した。錯体BとCを等モル混合し、110°C、25MPaで120分間、scCO₂中で処理したLCP表面のXPS測定結果から、表面にはPd原子はほぼ均一に分布していることが確認できた。

Fig. 9はPd錯体注入後のLCPフィルム断面のEDX解析結果である。Pdは表層部(aの部分)に集中して存在し、フィルム内部(bの部分で、表面から約20μm深さの部分)にはPdは存在していない。

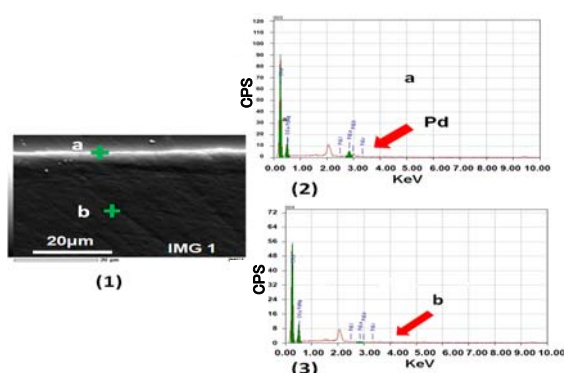


Fig. 9 EDX cross-sectional analysis of Pd. (1) shows cross-sectional view and observed positions. (2) shows spectrum of film surface area “a” and (3) shows that of position “b”.

4.2.3 TEM分析

断面方向のPd分布状態をより詳細に調べるためにTEM分析を行った結果(写真省略), Pd錯体は表面から深さ20nmにわたり高濃度に存在しており, LCP基板内部に濃度勾配を持って深く注入した状態ではなく, LCP基板の両表面(裏面は粗面, 表面は鏡面になっている)にいずれにも高密度のPdが注入されていることが確認できた。

4.3 Pd金属比率のめっきピール強度への影響

先の混合比率の条件で3種類のPd錯体でLCP基板にPdを注入し, このPdを核とし, 基板を無電解銅めっきし, 次いで電解銅めっきを行った。

Fig. 11はLCP基板の粗面のめっきピール強度比較である。用いた錯体によりPd注入量は異なり, これに比例するようにめっきのピール強度も高くなる傾向が解る。中でも混合錯体B+Cを用いた場合, 特に強いピール強

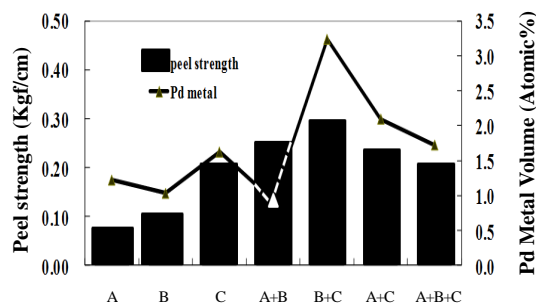


Fig. 11 LCP matte surface peel strength and Pd metal volume trend for Cu plated LCP prepared using several kinds Pd of complex(es).

度を示した。鏡面については評価できる高い強度は得られなかった。

4.3 めっき向上法について

めっき強度の向上のためにさらに、酸素および窒素プラズマ照射などによる高分子表面の物理的粗化および官能基導入も併せて検討し、酸素プラズマ処理することで高分子表面近辺と錯体の親和性が向上し、めっきの密着強度が向上することも見出した。特にめっきが困難であると言われてきたポリプロピレン、ポリアリレート繊維、液晶高分子LCPについて、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が特に有効であることを見出した。

4.4 バサルト繊維

高耐熱性、高強度繊維として注目されている玄武岩繊維(バサルト繊維)を含む多くの汎用繊維についてアミノ基を有するシランカップリング試薬で前処理し、Pd触媒を作用させると、密着強度の高い導電性繊維が製造できることも見出した(論文⑦)。

5. 主な発表論文等

(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7件)

- ① Magali Belmas, Isao Tabata, Kenji Hisada, Teruo Hori, Supercritical Fluid-assisted Electroless Copper Plating of Aramid Film : The Influence of Surface Treatment, SEN'I GAKKAISHI (査読有), Vol.66, No.9, 215-221, 2010
- ② Magali Belmas, Isao Tabata, Kenji Hisada, Teruo Hori, Application of Dithiol Compounds in Supercritical Carbon Dioxide to Improve the Adhesive Properties of Copper-Plated p-Aramid Fibers, SEN'I

- GAKKAISHI (査読有), Vol.66, No.10, 229-235, 2010
- ③ Nora Martinez, Kenji Hisada, Isao Tabata, Kazumasa Hirogaki, Susumu Yonezawa, Teruo Hori, The effectiveness of thermal treatment for development of conductive metalized aramid fiber using supercritical fluid carbon dioxide-Fiber-metal adhesive strength improvement, The Journal of Supercritical Fluids, Vol.56, Issue3, 322-329, 2011
- ④ Satoko Okubayashi, Takayuki Suzuma, Chuan Zhao, Keisuke Miyazaki, Kazumasa Hirogaki, Isao Tabata, Teruo Hori, Supercritical Dyeing of Polyester Fibers in a Mini-Plant Possessing Internal Circulator, SEN'I GAKKAISHI (査読有), Vol.67, No.2, 27-33, 2011
- ⑤ Hidebumi Onuki, Shinji Takaku, Kazumasa Hirogaki, Teruo Hori, Increased Peel Strength of Copper Plating Using Supercritical Fluid Method for Epoxy Printed Circular Boards Sen-I Gakkaishi (査読有) 67, No.11, 241-244 (2011)
- ⑥ 大貫秀文、高久真治、廣垣和正、角真司 堀照夫、超臨界二酸化炭素による金属錯体注入と銅めっき密着性—液晶ポリマープリント基板—、繊維学会誌 (査読有)、67, No.11, 245-251 (2011) 繊維学会誌 (査読有)、67, No.11, 245-251 (2011)
- ⑦ 水囊満、高木努、廣垣和正、堀照夫、ゾルゲル法を用いる各種繊維の無電解銅めっきの前処理、繊維学会誌、68, No.4, 28-32 (2011)

[学会発表] (計 25 件)

- ① 堀照夫、超臨界流体を用いる繊維・高分子の機能加工、化学工学会中部支部研究発表会、2011年10月21日、ホテルフジタ (福井) など

[図書] (計 1 件)

- ① 堀照夫「半導体・MEMS のための超臨界流体」、(株)コロナ社、分担執筆、印刷中

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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：90002832

(2) 研究分担者

久田研次 (HISADA KENJI)
 福井大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：60283165

(3) 連携研究者

()

研究者番号：