

スルホン化処理したポリスチレン樹脂への 銅めっきの密着挙動

Adhesion Behavior of Cu Plating Film on Sulfonated Polystyrene Resin

森河 務* 横井 昌幸**
Tsutomu Morikawa Masayuki Yokoi

(2003年7月16日 受理)

By conventional electroless copper plating process and the following acid copper plating, 40 μm thickness copper film was plated on polystyrene resin sulfonated by dipping in concentrated H_2SO_4 . Adhesion strength of copper film on the resin was measured by a peeling test as a function of treatment time of resin sulfonation and time elapsed after plating. Both the copper and resin surfaces peeled off were studied by XPS, correlated with the adhesion strength.

The sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$) determined by XPS increased in amounts on the resin surface with increasing sulfonation time. The appropriate treatment time resulted in good appearance of copper plating. Adhesion strength of Cu film immediately after plating was weak to be about 50-100 gf/cm; however, it increased up to 650 gf/cm after several days. In addition, the intensity of ESCA spectra for Cu_2O was found to increase with increased adhesion strength, indicating the importance of the chemical state of interfacial metal oxide for adhesive film formation on the resin.

キーワード：樹脂めっき，ポリスチレン，銅めっき，スルホン化，密着性

1. はじめに

エンジニアリングプラスチックやポリマーアロイなどの出現により，樹脂へのめっきは，従来の装飾めっきから，耐摩耗性・耐熱性・耐候性・電気電導性などの機能性を発揮する複合材料のめっきとして利用が拡大している¹⁻³⁾。これらの例としては，プリント基板やポリイミドフレキシブル基板への銅めっき配線，液晶ポリマーへのパターンめっき，エンジニアリングプラスチックへの電磁波シールドめっきなどがあげられる。

樹脂へのめっき皮膜がその機能を果たすには，樹脂とめっき皮膜の密着力が重要である。一般に，樹脂とめっき皮膜間の密着機構については，前処理工程のクロム酸エッチングなどによってプラスチック上に生じた微孔にめっきが析出することによる機械的接合⁴⁻⁷⁾

とプラスチックの表面に導入された官能基とめっき皮膜間の化学的相互作用による接合⁸⁻¹⁴⁾によって説明されている。

樹脂に導入された官能基によるめっき皮膜の密着性への影響については，いくつかの報告がある。Ratell⁹⁾はポリスチレン樹脂(以下，PS樹脂と略す)にクロム酸-硫酸処理あるいは硝酸-硫酸によるニトロ化処理後，アミノ化，ヒドロキシアゾ化，ジアゾ化処理を施した場合のめっき皮膜の密着性について検討を行い，クロム酸-硫酸処理時間の増加とともにめっき皮膜の密着力は大きくなり，処理時間9分間で最大密着力(360 gf/cm)を示すこと，ニトロ化処理した場合には，その処理時間とともに表面に導入された官能基の量が増加し，これに伴い密着力が大きくなり処理時間16分間で，一定値(890 gf/cm)を示すことを明らかにしている。また，Macaskie¹³⁾は，樹脂にスルホン基を導入することによって，めっき皮膜の密着力を改善できることを，Baumgartner¹⁴⁾は，導入されたスルホン基

* 評価技術部 表面化学グループ

** 業務推進部 研究調整課

の量が密着力に影響を及ぼすこと、放置された雰囲気湿度がめっき皮膜の密着力に影響を与えることなどを報告している。さらに、Burkstrand¹⁵⁾は、銅、ニッケル、クロムなどの金属を真空蒸着したPS樹脂について、樹脂と蒸着金属の界面での化学状態を調べ、金属の酸化状態と樹脂上の酸素との化学的相互作用が、その密着力に影響することを明らかにしている。

樹脂めっきにおいてめっき皮膜の密着力を向上させる方法としては、無電解めっき後の加熱処理(以下、アニーリングと呼ぶ)やめっき後の放置処理(以下、エージングと呼ぶ)が経験的に行われている¹⁾。これらの効果は、エッチングにより生成した樹脂表面変質層の水、あるいは化学めっき時の水素の樹脂内部への拡散、界面での水素結合の形成などが関係する¹⁶⁻¹⁸⁾と考えられてきた。著者らはポリエチレン樹脂をクロム酸処理によって親水化した場合における銅めっき皮膜の密着力の経時変化を調べ、密着力が時間経過とともに大きくなる理由が、界面での銅酸化物形成と樹脂に導入された官能基との親和性に関係することを明らかにした¹⁹⁾。

樹脂にめっきを施す場合、エッチングによる表面粗化は不可欠と考えられている。しかし、クロム酸-硫酸のような強いエッチング液を使用すると、樹脂表面は粗化され、これに伴って電気抵抗の増加、光沢性が低下するなどの問題が生じる。したがって、微細配線の形成においては、樹脂表面をエッチングで粗化することなく、めっき皮膜と樹脂の密着力を向上させることが必要となる。これを達成するには、樹脂表面に導入された官能基とめっき皮膜間の化学的相互作用を利用していくことが不可欠であるものの、これについてはほとんど検討されていない。

本報告では、PS樹脂の濃硫酸処理について処理時間と処理温度による樹脂表面へのスルホン基導入量と樹脂表面外観およびめっき外観を調べるとともに、スルホン処理したPS樹脂への銅めっきの密着力に及ぼす硫酸処理条件の影響、アニーリング、エージングの効果、ならびに樹脂表面の粗さの影響などを検討した。さらに、ESCA(X線光電子分光法)ならびに走査型電子顕微鏡により銅めっき剥離面の観察とその化学状態を、クロノポテンシオメトリーにより剥離した銅めっき面の酸化層の形成について調べ、樹脂上銅めっきの密着力を支配する因子について考察した。

2. 実験方法

(1) PS樹脂板の作製およびめっき方法

PS樹脂板(厚さ1.8mm)は、PS樹脂ペレット(和光

純薬工業(株)製)を金型温度200℃、圧力100kgf/cm²で圧縮成形して作製した。PS樹脂板は、成型後、一定の表面粗度を得るため、エメリー研磨紙(#320)に挟み込み込み、金型温度100℃、圧力50kgf/cm²の条件下で樹脂表面に研磨紙の表面形状を転写した。密着力に及ぼす表面粗度の影響の測定には、#320、#600、#1000、#1500のエメリー研磨紙で転写した樹脂板を用いた。表1に、転写されたPS樹脂板の表面粗さ、表面積増加率を示す。

PS樹脂板(幅25mm×長さ100×厚さ1.8mm)へのめっき工程を図1に示す。

表1 PS樹脂の表面粗さと表面積増加率
Surface roughness (Ra, Rmax, Rz) and increase in surface area of PS resins shaped by pressuring with the emery papers.

Surface features	Emery paper No(#)				
	as molded	#320	#600	#1000	#1500
Ra(μm)	0.4	7.5	4.5	3.4	2.8
Rmax(μm)	4.0	49.5	42.0	26.5	21.5
Rz(μm)	1.5	42.0	32.5	23.5	19.5
Increase in Surface area(%)	0.1	16.3	12.3	10.5	8.1

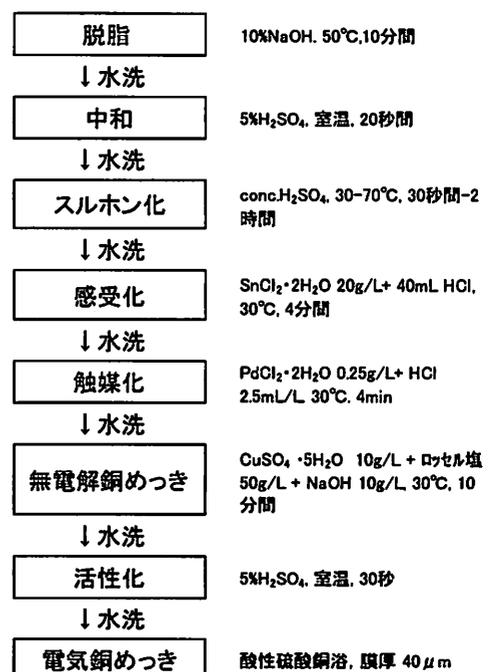


図1 めっき工程

Process of Cu plating on PS resin.

(2) めっき皮膜の密着力測定と剥離面の表面観察

めっき皮膜の密着力はJIS H8630の密着性試験法に規定されている90°剥離試験法で測定した。めっき面に10mmまたは20mm幅で短冊状の切込みをいれ、めっき皮膜の一部を試験面から剥ぎ起こした。剥ぎ起こしためっき皮膜を、試験片に対して直角方向に3cm/minの速度で引張試験機を用いて引張り、その剥離強度を測定して、これをめっきの密着力とした。

密着力へのアニーリングの効果は、無電解銅めっき後、乾燥器中60~80℃で1時間加熱し、その後、再び脱脂→酸洗浄→電気銅めっきした試験片について剥離試験を行い検討した。また、試験片の片面のみをめっきした場合、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した場合についても密着力の経時変化を調べた。

(3) 樹脂表面およびめっき剥離界面の観察

PS樹脂の表面状態ならびにめっきと樹脂の剥離界面は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 T200型)ならびにESCA装置(株)島津製作所製 ESCA850)を用いて観察、評価した。剥離面側の銅めっきの色調は、測色色差計(日本電色工業(株)製 SZ-Σ80型)を用いて測定した。

(4) クロノポテンシオメトリー測定

銅めっき剥離面の酸化状態については、KCl 0.2M, H₃BO₃ 0.1M, NaOH 0.015Mの混合溶液に剥離した銅めっき箔を浸漬し、還元電流1mA/dm²の定電流電解を行い、得られたクロノポテンシオグラムから評価した。比較として銅めっき表面の室温における酸化についても調べた。測定の温度は27℃であり、電位測定基準電極には飽和カロメル電極を用いた。

3. 結果と考察

(1) 濃硫酸処理によるPS樹脂表面のスルホン化

PS樹脂は耐水性であり、酸・アルカリに比較的強く、その表面は疎水性である。しかし、濃硫酸に浸漬すると短時間で水に対する濡れ性は大きく変化し、親水表面が得られる。

濃硫酸に浸漬した樹脂表面をESCAにより検討したところ、浸漬時間が長くなるとともに、S2pスペクトル(168eV)の強度は増加した。S2pのピーク位置は、有機スルホン酸(R-SO₃H, Rはポリスチレンのベンゼン環)のそれ一致しており、濃硫酸浸漬によってPS樹脂表面にスルホン基が導入されることが確認できた。なお、浸漬時間が長くなっても、そのスペクトルの形ならびにピーク位置には変化が見られなかった。

図2に、ESCAスペクトルの強度から計算した炭素

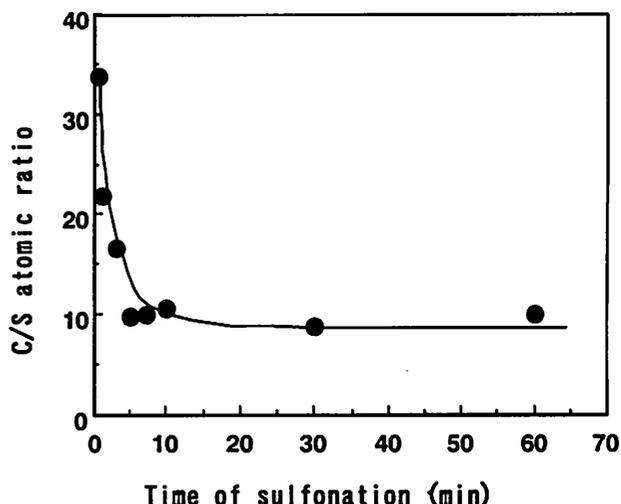


図2 スルホン化時間によるC/S原子比の変化
Changes in C/S atomic ratio of PS resin surface with the sulfonation time in conc. H₂SO₄ at 50°C.

とイオウの原子比(C/S比)の濃硫酸浸漬時間による変化を示す。C/S比は、各元素のスペクトル面積強度を、それぞれの光イオン化断面積(C1s=1, S2p=1.74)で除したものをを用いて求めた。C/S比は、50℃では約5分間の浸漬で一定値(約10)に達した。PS樹脂の構成要素であるベンゼン環全てに、1個のスルホン基が導入されるとC/S=8である。したがって、硫酸浸漬時間約5分で、ESCA分析深さ約3nm層の大部分のベンゼン環にスルホン基が導入されると考えられる。

ABS樹脂へのめっき工程で用いられるクロム酸・硫酸エッチング過程では、ABS樹脂表面のブタジエン成分が選択的に溶解され、明瞭なエッチング孔が形成され、その表面粗さRaは約0.3~0.5μm増加する。一方、PS樹脂の硫酸処理においては、処理後であっても表面粗さに変化はなく、走査型電子顕微鏡による倍率10000倍の表面観察でも、エッチング痕などの表面形態の変化は認められなかった。

(2) PS樹脂上の銅めっきの密着力

(A) スルホン化処理時間と処理温度による無電解銅めっきの析出状態の変化

スルホン化処理時間ならびにその処理温度を変化させた場合の無電解銅めっきの析出状態を表2に示す。スルホン化温度は、高いほど短時間で均一なめっき析出となる傾向が認められる。しかし、いずれの温度でも、めっきが良好な析出状態となる処理時間には最適な範囲があり、短すぎる場合には、無めっきあるいは不均一めっきとなり、長くなるとめっき皮膜に膨れが発生した。これは、スルホン化処理時間が短い場合には、樹脂表面の親水性が乏しく、センシタイジング(感受化)ならびにキャタライジング(触媒付与)によるス

表2 スルホン化処理時間および温度によるCuめっきの状態

Effects of sulfonation time and temperature on the appearance of Cu plating.

Temp. (°C) \ Time (min)	30	40	50	60	70
0.5	-	-	-	-	○
1	-	-	△	△	○
3	-	-	○	○	▲
5	-	-	○	○	▲
10	-	○	○	×	×
20	-	○	×	×	×
30	△	○	×	×	×
45	○	×	×	×	×
60	○	▲	×	×	×
120	▲	×	×	×	×

-: no deposition, △:irregular deposit, ○: uniform deposit, ▲:small number of blister, ×:large number of blisters

ズやパラジウム核の吸着量が少ないために、無電解銅めっきが析出しにくい状態であるためと考えられる。一方、スルホン化処理時間が長くなると、スルホン化がPS樹脂の内部まで進行し、表面改質層の厚み増加や膨潤、劣化ならびに含水量の増加などにより、めっき皮膜の膨れが生じたと思われる。

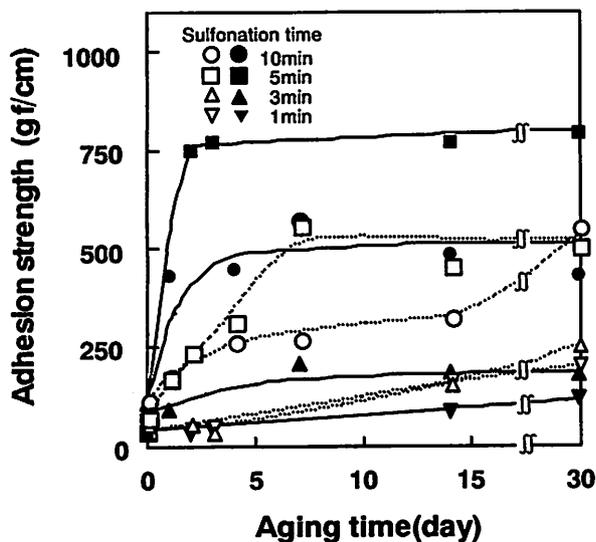


図3 Cuめっき密着力へのエージング時間の影響 (埋記号は、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した試験片の変化を示す)

Effect of aging time at room temperature on adhesion strength of Cu plating on PS resin sulfonated with various dipping time in conc. H₂SO₄ at 50°C. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

(B) スルホン化処理時間によるめっきの密着力変化

スルホン化処理温度50°Cで処理時間を変化させて作製したPS樹脂上銅めっき皮膜の密着力の経時変化を、図3に示す。密着力は、めっき直後において約100 gf/cmであった。しかし、これを1ヶ月放置した後では、その密着力は2~6倍増加した。さらに、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した試験片では、エージング効果は顕著となり、めっき後数日で約750gf/cmへと増加した。

図4に、スルホン化処理温度50°Cで処理時間を変化させた試験片でのめっき密着力の変化を示す。エージング時間が長い場合には、スルホン化処理時間が長くなるとともにめっき皮膜の密着力は向上するが、スルホン化処理時間がある一定時間を越えると逆に低下している。これより、50°Cで最大密着力を得るスルホン化処理時間は約5分間である。スルホン化処理温度が30°C, 40°Cの場合についても同様の傾向があり、その最適処理時間は、それぞれ60分間, 10分間であった。

図5に、めっき皮膜を剥離したPS樹脂面ならびに銅めっき剥離面のSEM写真を示す。また、銅めっき剥離面のESCAスペクトルを図6に示す。密着力が50gf/cmの場合には、銅めっき剥離面では、銅、炭素、酸素、スズ、パラジウムが認められた。密着力が150gf/cmの場合には、これらの元素以外にイオウが観察された。密着力が750gf/cmのものでは、銅めっきの剥離面、樹脂面のいずれでも、銅などのピークは

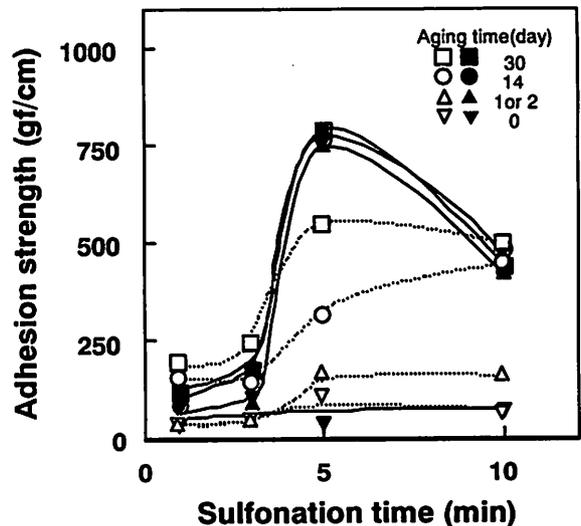


図4 Cuめっき密着力へのスルホン化処理時間の影響 Effect of sulfonation time on adhesion strength of Cu plating on PS resin sulfonated in conc. H₂SO₄ at 50°C, as a function of aging time of plated PS resin. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

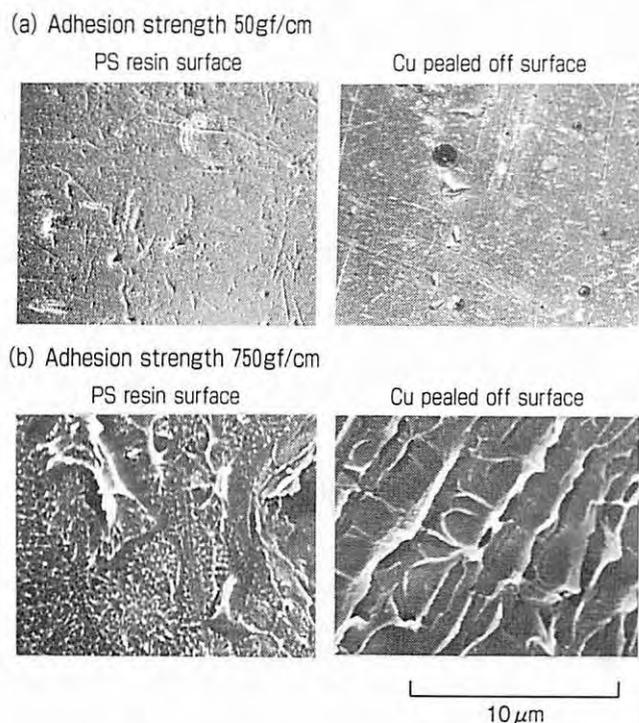


図5 剥離面の走査型電子顕微鏡写真
SEM Micrographs of peeled off surfaces of PS resins and Cu deposits.

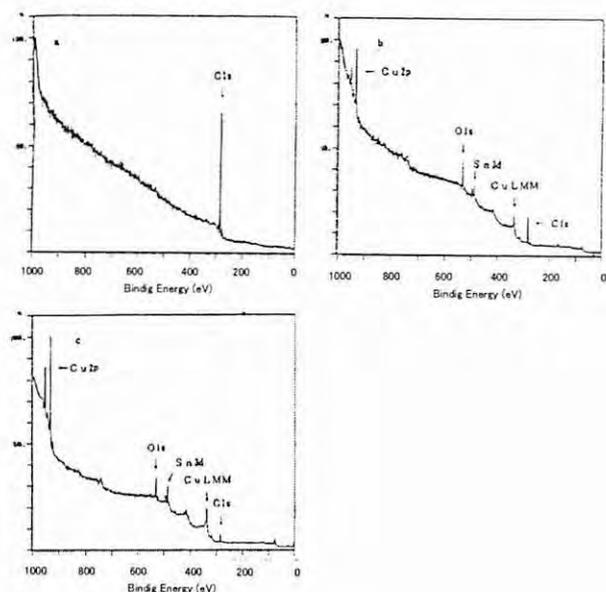


図6 銅めっき剥離面のESCAスペクトル
ESCA spectra of PS resin surface from which Cu plating was peeled off. Adhesion strength; 750gf/cm (a), 150gf/cm (b), 50gf/cm (c)

検出できず、炭素のピークのみが認められた。これらの結果より、密着力が低い場合には、樹脂と銅めっき皮膜間での界面破壊が起っており、密着力が高くなるとPS樹脂内部での凝集破壊により剥離されることがわかる。

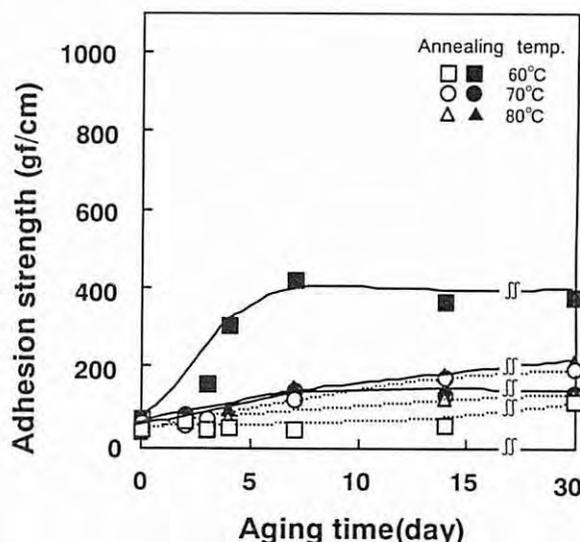


図7 アニール温度を変化させた場合におけるCuめっき密着力の経時変化

Effects of aging time on adhesion strength of Cu plating on PS resin as a function of annealing temperature. Annealing was conducted for an hour after electroless Cu plating in the course of Cu plating on PS resin. PS resin was sulfonated in conc. H₂SO₄ for 5min at 50°C. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

(C) アニールによるめっきの密着力への影響

無電解めっき後に各種温度で1時間アニールを行い、その後電気銅めっきした試験片の密着力の経時変化を、図7に示した。アニールを行わない場合の図3と比較すると、無電解めっき後のアニールによる密着力改善の効果は、ほとんど認められず、逆に低下する場合もあった。また、アクチベーション処理後のアニールについても検討したが、密着力の改善効果は認められなかった。このことよりPS樹脂への銅めっきにおいてはアニールの効果を期待できない。

(D) PS樹脂の表面粗度とめっきの密着性

図8に密着力に及ぼすPS樹脂の表面粗さの影響を示す。表面粗さが大きくなるとPS樹脂上の銅めっきの密着力は向上する傾向が認められた。しかし、樹脂表面においては投錨効果をもたらすインターロックを示す細孔は観察できなかった。PS樹脂の表面形態から計算された表面積の増加率は、表1に示すように表面粗さが増すほど大きくなっている。このことから表面粗さの増加による密着力の向上は、めっき皮膜と化学的相互作用を及ぼす樹脂表面積の増加によると考えられる。

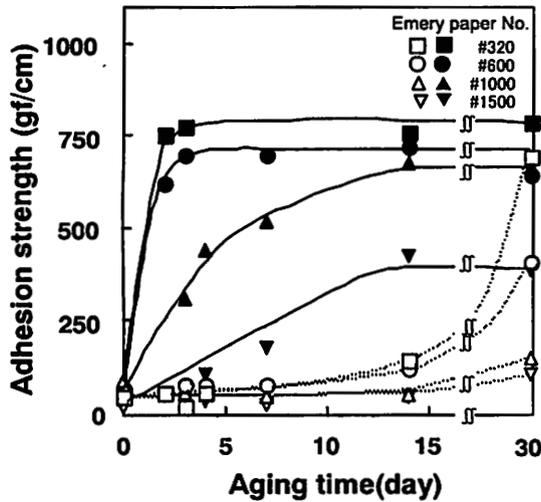


図8 表面粗さを変化させたPS試験片におけるCuめっき密着力の経時変化

Effects of surface roughness of PS resins on adhesion strength of Cu plating as a function of aging time. PS resin was sulfonated in conc. H_2SO_4 for 5 min. at $50^\circ C$. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

(E) 銅めっき剥離面の化学状態

スルホン化処理したPS樹脂へのめっきの密着力はエージングにより向上する。この場合、銅めっきの剥離面の色調は、銅色から青っぽい色そして黒っぽい色へと放置日数によって大きく変化した。図9に、剥離めっき面の色の变化を色差計で測定した結果を示す。放置日数(エージング時間増加)とともに L^* は50から43へ、 a^* は7から6へ、 b^* は11から6へと減少し、しだいに暗色になっていくことがわかる。

図10(a)に、銅めっきの剥離面について測定したクロノポテンシオグラムを示す。めっき後の放置日数が増加するに伴い、めっき面の還元に必要な電流量が増加していることがわかる。図11に、750gf/cmの密着力を持つ銅めっき剥離面の深さ方向のESCA測定でのCuオージェスペクトルを示す。アルゴンスパッタリング初期で Cu^+ (337eV)に相当するオージェスペクトルが認められ、スパッタリングの進行に伴い金属Cuのスペクトル形へ変化した。これらの事実から、エージングにより、銅(I)酸化物の薄い層が界面に形成されると考えられる。

(4) めっきの密着機構

図10, 11で示したように、めっきと樹脂の界面で銅(I)酸化物が経時的に増加したが、この変化は、密着力の経時的な増加に対応するものであり、エージングによるめっきの密着力向上の要因と考えられる。

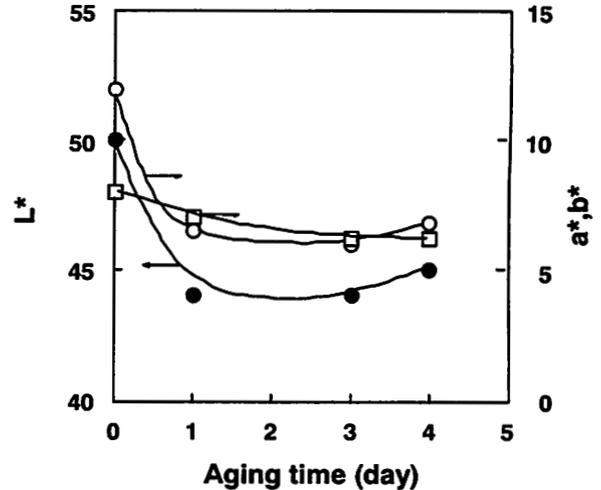


図9 剥離したCuめっき面の色調の経時変化
Changes in the color of peeled off Cu surface with the aging time of Cu plated resin.
(●: L^* , □: a^* , ○: b^*)

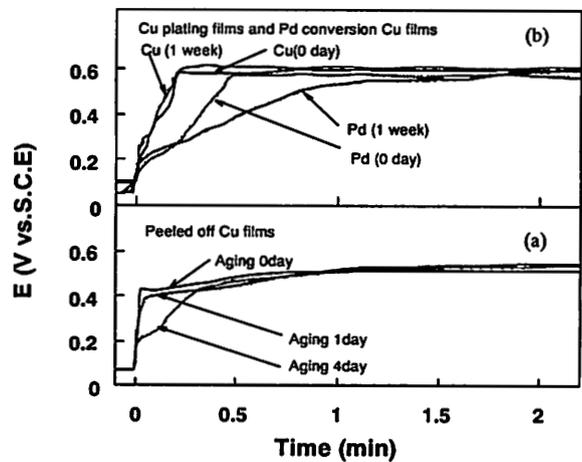


図10 Cuめっきのクロノポテンシオグラム
Chronopotentiograms of the peeled off Cu film from PS resin and Cu plating dipped in Pd solution.

試験片の反対側のめっき皮膜を剥離した試料では、めっきの密着力はより短時間で向上した。これは、片側のめっき皮膜を剥離することによって、樹脂内部へ酸素の拡散浸透が容易になり、界面の銅めっきの酸化を促進させたことによるのであろう。通常、室温放置で形成される銅酸化物層の厚さは、2~3nm程度であり、表面が変色するほどには短期間で酸化することはない。しかし、樹脂めっきでは、銅めっきと樹脂との界面に、無電解めっき工程で吸着したパラジウム核が存在しており、パラジウムと銅の異種金属接触によって銅の酸化が促進され、より速く成長すると考えられる。図10(b)に示すように、パラジウム置換をしない場合の銅めっき皮膜の酸化は、ほとんど進まないのに

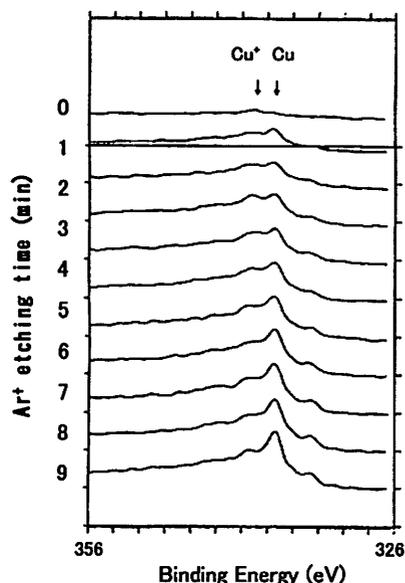
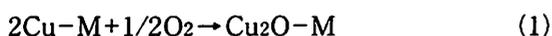


図11 Cuめっき剥離面のESCAスペクトル
Changes in ESCA spectra of peeled off Cu film
from PS resin with Ar etching time.
(Adhesion strength; 750g/cm)

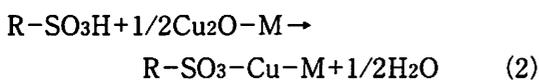
対し、パラジウム置換処理した皮膜では著しく酸化が進んでいる。これらのことから、銅めっき界面の酸化は、触媒として存在するパラジウム核によって促進されると考えられる。

以上のことから、エージングによるPS樹脂への銅めっきの密着力向上は、次の2つの反応に起因すると考えられる。

PS樹脂中を透過したO₂によるCuの酸化(Pd触媒共存下)



Cu酸化物とスルホン基との反応



(Cu-M, Cu₂O-Mは、銅(M)上の銅、酸化物を、R-SO₃Hは、PS樹脂(R)上のスルホン基を示す)

反応(2)は、脱水縮合反応であり、界面の水分子の量に影響を受けることが予想される。Baumgartner¹⁴⁾は、クロロ硫酸によってスルホン化したPS樹脂への銅めっきの密着力について検討を行っており、その密着力がエージング時の相対湿度に依存し、湿度によって可逆性を示すことを見いだしている。

4. まとめ

スルホン化処理したPS樹脂への銅めっきの密着力を検討し、次の結果を得た。

PS樹脂を、濃硫酸に浸漬すると、浸漬時間とともに

にPS樹脂表面がスルホン化され表面は親水性となり、無電解銅めっきすることができた。スルホン化したPS樹脂へのめっきの密着力は、めっき直後で50~100gf/cmであったが、その密着力はエージングによって、1ヶ月後には500~650gf/cmまで向上した。また、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離すると、密着力は数日間で向上した。さらに、クロノポテンシオメトリーならびにESCA測定により、密着力が大きい場合には銅めっきの剥離面に銅(I)酸化物の形成が確認された。したがって、めっき/樹脂界面でのスルホン基と酸化銅(I)との化学的相互作用によって密着力が向上したと考えられた。

謝辞

本研究にあたり、実験に協力していただいた大阪工業大学佐藤寿洋氏(当時、学生)、論文作成においてご助言いただいた元大阪府立産業技術総合研究所江口晴一郎博士ならびに三刀基郷博士に感謝する。

参考文献

- 1) 特集エンジニアリングプラスチックへのめっき, 実務表面技術, **33**, 12 (1986)
- 2) 特集進展するプラスチックめっき, 工業材料, **33**, 3 (1983)
- 3) 本間英夫, 榎本英彦: 昭和59年度活路開拓調査指導事業報告書, 37 (1985)
- 4) H. Ebneht, W. Klimaschewski: Galvanotechnik, **58**, 308 (1967)
- 5) K. Kato: Polymer, **8**, 33 (1967)
- 6) M. Matunaga, Y. Hajuida, K. Ito: Metal Finishg, **66**, 8 (1968)
- 7) G. Waldt: Electroplating and Metal Finishing, **22**, 33 (1969)
- 8) G. R. Logie, A. Rantell: Trans. Inst. Metal Finishing, **46**, 91 (1968)
- 9) A. Rantell: Trans. Institute of Metal Finishing, **47**, 197 (1969)
- 10) E. B. Saubestre, R. P. Khera: Plating, **58**, 982 (1971)
- 11) J. M. Burkstrand: Appl. Phys. Lett, **33** (5), 387 (1978)
- 12) T. Tsukada, N. Hosokawa: J. Vac. Sci. Technol., **16**, 348 (1979)
- 13) J. E. McCaskie, C. Tsiamis: U. S. patent 4, 520,

046 (1985)

- 14) C. E. Baumgartner: *Plating and Surface Finishing*, **79** (1), 53 (1992)
- 15) J. M. Burkstrand: *J. Appl. Phys.*, **52**, 4795 (1981)

16) 本間英夫：金属表面技術, **26**, 178 (1975)17) 一瀬晃二：工業材料, **31**, 35 (1983)18) 矢島勝司, 林博行：金属表面技術, **26**, 71 (1975)19) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 三刀基郷：大阪府立産業技術総合研究所報告, **2**, 29 (1989)