

千葉工業大学

博士学位論文

論文題目

樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの開発

Development of high-adhesion plating using environment-friendly
pretreatment on resins

平成 31 年 3 月

梅田泰

Yasushi Umeda

目次

第1章 序論	p. 1-16
フローチャート	p. 1
1-1 はじめに	p. 2-5
1-2 本研究の目的	p. 5-6
1-3 本論文の構成	p. 7-13
参考文献	p. 14-15
第2章 ナノ多孔化フィルムを用いたファインバブル低濃度オゾン水生成設備による ABS のめっき前処理	p. 16-34
フローチャート	p. 16
2-1 緒言	p. 17-18
2-1 装置および実験方法	p. 19-24
2-2-1 試料作製	p. 19
2-2-2 前処理条件	p.19-21
2-2-2-1 前処理装置	p. 19-20
2-2-2-2 平板試験基板への前処理条件	p. 20-21
2-2-2-3 樹脂立体成形物の前処理条件	p. 21
2-2-3 めっき条件	p. 22-22
2-2-4 樹脂改質効果	p. 23
2-2-5 密着強度	p. 23
2-2-6 表面形態	p. 24
2-2-7 表面粗度	p. 24
2-3 実験結果および考察	p. 25-32
2-3-1 樹脂改質効果	p. 25
2-3-2 密着強度	p. 25-30
2-3-2-1 Fblow 処理の温度と処理時間を変化させた密着強度	p. 26-27
2-3-2-2 Fblow 処理の pH と処理時間を変化させた密着強度	p. 28-29
2-3-2-3 立体成形物へのめっき密着性	p. 29-30
2-3-3 表面形態	p. 30-31
2-3-4 表面粗度	p. 32
2-4 結言	p. 33
参考文献	p. 34

第3章 ウルトラファインバブルオゾン水を使用しためっき前処理による密着性および樹脂改質表面性状の解析

ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を使用した ABS 樹脂の環境に優しい改質	p. 35-64
フローチャート	p. 35
3-1 緒言	p. 36-38
3-2 実験方法	p. 38
3-2-1 試験基板	p. 38
3-2-2 処理装置	p. 38-39
3-2-3 めっき工程および密着強度評価方法	p. 39-41
3-2-4 最適な処理溶媒および処理時間	p. 41
3-2-5 各種処理時間における表面形態	p. 42
3-2-6 パラジウムの吸着量	p. 42
3-2-7 各種処理時間と改質処理効果	p. 42-43
3-2-8 MSE 試験法による改質層の深さ分析	p. 43
3-2-9 断面観察	p. 44
3-3 実験結果および考察	p. 45-60
3-3-1 密着強度	p. 45-47
3-3-2 表面形態	p. 48-51
3-3-3 パラジウム吸着量	p. 52-53
3-3-4 改質処理効果	p. 53-56
3-3-5 MSE 試験法による改質層の深さ分析	p. 57-58
3-3-6 断面観察	p. 58-60
3-4 結言	p. 61
参考文献	p. 62-65

第4章 電解硫酸を用いた各種樹脂へのめっき前処理の試行

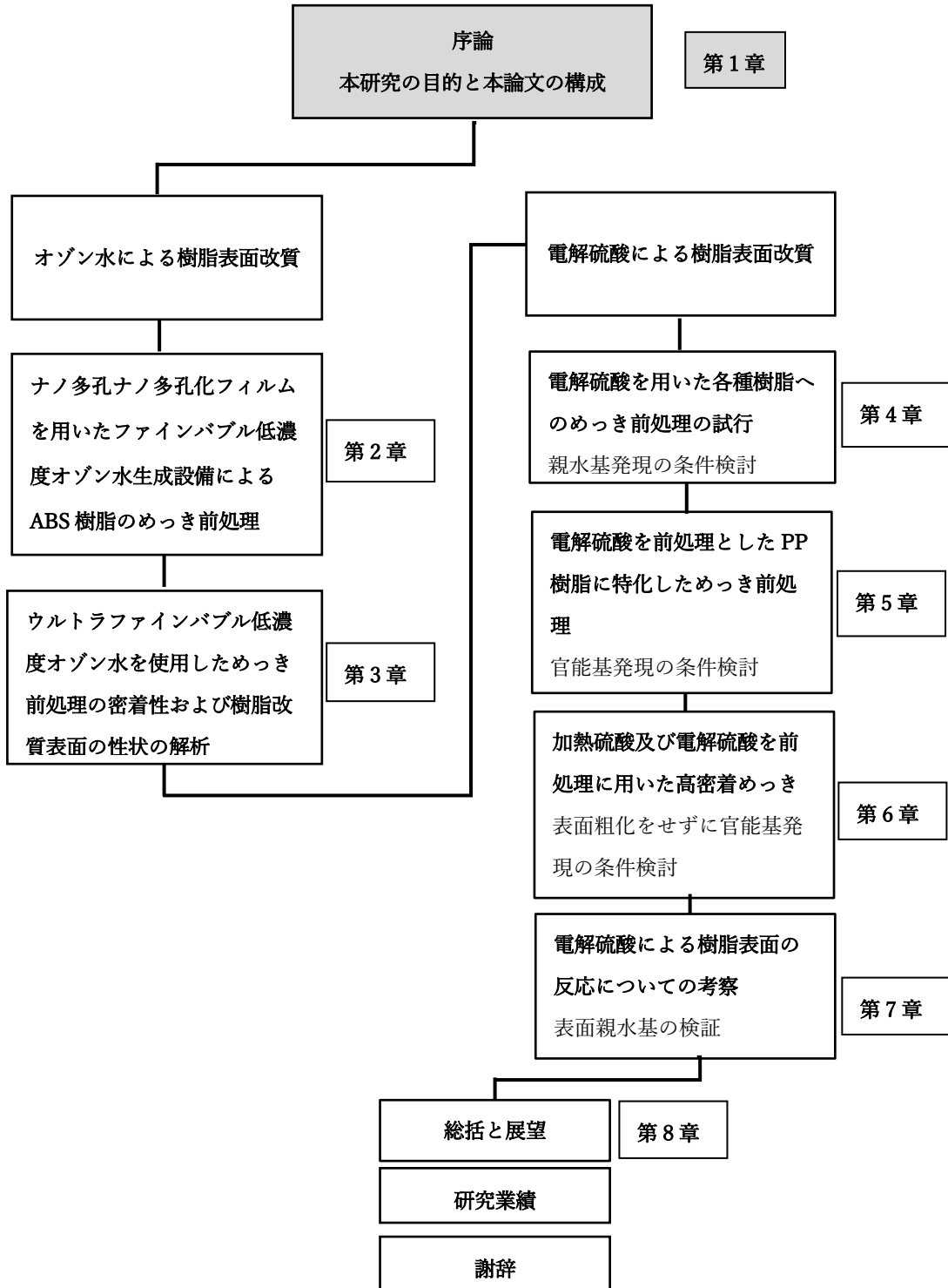
フローチャート	p. 66
4-1 緒言	p. 67-68
4-2 実験方法 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene), PP(Poly-propylene), PEEK(Poly-ether-ether-ketone) の電解硫酸による表面改質の 可能性を評価	p. 68-73
4-2-1 試料作製	p. 68-69
4-2-2 前処理条件	p. 69-70

4-2-2-1 ABS 樹脂前処理条件	p. 69
4-2-2-2 PEEK 樹脂前処理条件	p. 69
4-2-2-3 PP 樹脂前処理条件	p. 69-70
4-2-3 めっき条件	p. 70-73
4-2-4 密着強度	p. 73
4-3 実験結果および考察	p. 74-78
4-3-1 ABS, PP, PEEK への無電解ニッケルめっきおよび加熱後の外観	p. 74-75
4-3-2 めっき密着強度	p. 76-78
4-3-2-1 ABS 樹脂上のめっき密着強度	p. 76
4-3-2-2 PEEK 樹脂上のめっき密着強度	p. 77
4-3-2-3 PP 樹脂上のめっき密着強度	p. 78
4-4 結言	p. 79
参考文献	p. 80
第5章 電解硫酸を前処理とした PP 樹脂に特化したへのめっき前処理	p. 81-102
フローチャート	p. 81
5-1 緒言	p. 82-84
5-2 実験方法	p. 84-89
5-2-1 試料作製	p. 84
5-2-2 前処理条件	p. 84-85
5-2-3 めっき条件	p. 85-87
5-2-4 前処理後の樹脂表面形態	p. 87-88
5-2-5 前処理後の樹脂表面官能基	p. 88
5-2-6 密着強度	p. 88
5-2-7 断面観察	p. 89
5-3 実験結果および考察	p. 90-98
5-3-1 前処理後の樹脂表面形態	p. 90-92
5-3-2 前処理後の樹脂表面官能基	p. 93-96
5-3-3 密着強度	p. 96-97
5-3-4 断面観察	p. 97-98
5-4 結言	p. 99
参考文献	p. 100-101

第 6 章	加熱硫酸及び電解硫酸を前処理に用いた高密着めっき	p. 102-117
	フローチャート	p. 102
6-1	緒言	p. 103-104
6-2	実験方法	p. 104-107
6-2-1	試料作製	p. 104
6-2-2	前処理条件	p. 104-105
6-2-3	めっき条件	p. 105-106
6-2-4	表面形態および表面粗さ	p. 107
6-2-5	樹脂表面の官能基	p. 107
6-2-6	密着強度	p. 107
6-2-7	断面観察	p. 107
6-3	実験結果および考察	p. 108-114
6-3-1	表面形態および表面粗さ	p. 108-110
6-3-2	樹脂表面の官能基	p. 111-112
6-3-3	密着強度	p. 112-113
6-3-4	断面観察	p. 113-114
6-4	結言	p. 115-116
	参考文献	p. 117
第 7 章	電解硫酸処理による樹脂表面の反応についての考察	p. 118-138
	フローチャート	p. 118
7-1	緒言	p. 119-120
7-2	実験方法	p. 120-121
7-2-1	試料	p. 120-122
7-2-1-1	PP	p. 120
7-2-1-1	ABS	p. 121
7-2-2	分析方法	p. 121
7-3	実験結果および考察	p. 121-134
7-3-1	XPS 分析	p. 121-130
7-3-1-1	PP	p. 121-128
7-3-1-1	ABS	p. 129-130
7-3-2	FT-IR 分析	p. 130-132
7-3-3	PP 樹脂および ABS 樹脂の酸化反応	p. 132

7-3-3-1 PP 樹脂	p. 132-133
7-3-3-2 ABS 樹脂	p. 134
7-4 結言	p. 135
参考文献	p. 136-137
第 8 章 総括および今後の展望	p. 138-145
フローチャート	p. 138
8-1 総括	p. 139-142
8-2 今後の展望	p. 143
参考文献	p. 144
研究業績	p. 145-174
謝辞	p. 175

学位論文のフローチャート



第1章 序論

1-1 はじめに

近年、多くの家電製品、自動車、家庭用品、事務用品など多岐に渡って樹脂が使用されている。しかしながら樹脂は耐候性が弱く、紫外線の強い炎天下などに長期間放置すると劣化してしまう。その対策として樹脂上にめっき加工を施し、耐久性を高めている。約50年前から樹脂上のめっき加工が始まり¹⁾、従来法のめっき前処理として重クロム酸を含むエッチング液を用いて、樹脂表面を粗化し、その凹凸部分に触媒を担持し、アンカー効果によりめっきの密着性を確保してきた。

しかし、樹脂上のめっきを行う際の前処理及びめっき処理液の廃液は環境への配慮から、有毒性のある薬品への規制が厳しくなっている。これらは河川や大気汚染などを防ぐ目的であり、加工場周囲のみならず、人類全体の健康維持のために重要なことであり、積極的な改善を行う必要がある。

環境への対応は日本国内の問題だけでなく、海外からの要望も厳しくなっており、ヨーロッパ諸国ではELV指令(End of Life Vehicles), WEEE指令(Waste Electrical and Electric Equipment Directive), RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in Electrical and electronic equipment)や

REACH 規制 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)等により期限を切られ、 厳重な管理および指定薬品の不使用を要求されている。特に現状樹脂めっき前処理薬品として欠かせない 6 価クロムが規制の対象であり、 早急な対策が喫緊の課題である。

現在検討されている 6 価クロムフリーの樹脂改質代替技術を下記に示す。

湿式前処理

- ① 過マンガン酸カリウムによる表面エッチング²⁾
- ② ラジカル水による樹脂表面改質
- ③ ファインバブル低濃度オゾン水による樹脂表面改質^{3),4),5)}
- ④ 硫酸電解液による樹脂表面改質

乾式前処理

- ① UV 照射による樹脂表面改質^{6),7)}
- ② スパッタ法による下地金属コーティング

以上のような、湿式、乾式法での代替技術があり、その中で過マンガン酸カリウムは重クロム酸同様に金属であり、体内に一時蓄積されるリスクがあり、重クロム酸ほどの毒性はないが、高濃度のマンガンを長時間接触すると障害の発生があり、今後永遠に使用できることが担保されていない。その他の手法は環境への

リスクが少なく、ラジカル水、ファインバブル低濃度オゾン水、硫酸電解液、UV照射、スパッタ法は殆ど環境へのリスクがない。

しかし、ラジカル水は水温の微小な変化で改質状況が変化する問題があり、UV法ではUV光が照射できない部分の改質が出来ない。

また、スパッタ法においては、装置が高価であることと、作業を真空環境下で行う必要があり、真空引き、大気開放作業に時間が掛かること、処理する環境が埃を嫌うために、ある程度のクリーンな環境が必要であることからコスト的な問題がある⁸⁾。

本研究で使用したファインバブル低濃度オゾン水および硫酸電解液はこれらの問題について解決が出来ている。

また、樹脂表面を極力粗化することなく表面に親水性に必要な—OHの官能基、さらにイオン交換樹脂のように樹脂表面に金属を吸着させるカルボニル基C=O、カルボキシル基-COOHを発現させることで樹脂改質層に金属イオンが取り込まれ、密着性を確保する。この時、金属にめっきした際の拡散層に近似した働きが可能であると考えている。

電解硫酸法の硫酸は劇物であるが、使用後に再生が容易で、使用後に廃棄せずに再利用が可能であり、中和のみで廃棄できるので環境へのリスクは少ない。

ファインバブル低濃度オゾン水および硫酸電解はこれらの能力を用いて、樹脂上のめっきに前処理において安定化や耐久性の向上、めっき密着性などの要望を満たしていけるようになれば、環境に優しいだけでなく、今後のめっき工程に用いることが可能であると考ええる。

1-2 本研究の目的

国内の工業製品の製造において、自動車や家庭用品全般に樹脂が採用されており、車においては電動化、家庭用品ではモバイル化により、軽量化が求められている^{9),10)}。金属部品を樹脂製品に置き換えることが出来れば、比重の点から考えても十分な軽量化が可能となってくる。しかしながら製品の耐久性や剛性については更なる向上が求められており、これまで主に使用されてきた Acrylonitrile-butadiene-styrene resin (ABS)樹脂から、Polypropylene(PP)樹脂、Polyphenylenesulfide(PPS)樹脂などの軽量で、且つ、強度の高い樹脂への代替の要望がある¹¹⁾。

そこで本研究では、これらの難めっき材に環境への配慮を行ない、且つ、高密着性のある前処理法を見い出す。

金属材料上へのめっきにおいては、素材とめっき被膜を熱による拡散により、強固に密着させる方法があるが、プラスチックと金属では、金属と有機物という関係から結晶粒界内に拡散させることは困難である。

そこで、イオン交換樹脂の金属吸着機構¹²⁾を参考に樹脂表面に官能基を持たせ、吸着した金属イオンを還元することで樹脂内部に金属を浸透させ、その上に電解でめっきを行うことで強度が得られるのではないかと考え、本研究では従来のめっき前処理法に対し、ABSはもちろんのこと、PP樹脂、PPS樹脂上へ、素材表面の微細孔によるアンカー効果ではなく、低環境負荷の樹脂前処理プロセスであるファインバブル低濃度オゾン水及び電解硫酸を用いた樹脂表面改質により発現した官能基により密着の改善を行った。

密着性の目標値として、各々の樹脂とめっき膜との平均密着強度を 1kN/m 以上を目標とした。

1-3 本論文の構成

本論文は「樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの開発」と題し、検討を行い、各章に得られた結果を下記にまとめる。

第1章では序論として、環境に配慮した樹脂上めっきのための前処理の必要性について説明した。また、素材の多様性がもとめられており、多種の樹脂へめっき加工可能となる樹脂表面の官能基が得られる前処理の研究を進める目的を記した。次に本論文の構成について記した。

第2章では環境負荷を与えない樹脂めっき前処理法としてナノ多孔化フィルムを用いたマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水設備によるABS樹脂上へのめっき前処理として三次元形状の製品へのめっきについても記した。

平板以外で評価できないものについて3次元素材の代用に平板試験基板を使用した。本研究は世界に先駆けた低濃度オゾンによるめっき前処理法の研究であり、これ以前に高濃度オゾンによるめっき前処理の報告¹³⁾はあるが、ナノ多孔化フィルムを用いたマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水の改質の研究はなされていない。

実験法として、試料作製方法、平板試験基板での前処理法および前処理装置であるナノ多孔化フィルムを用いたマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水の生成装置の説明、3次元成形品の前処理条件、めっき条件およびめっき浴組成を記した。

また、前処理の効果確認として、樹脂改質効果、樹脂表面形態、表面粗度の評価方法、前処理の最終的な目的である、めっき膜と樹脂間の密着強度の評価方法について記した。

本研究では本装置による前処理で、高い密着強度が得られるか否かを処理時間により把握し、その後、密着性に影響が懸念されるオゾン濃度、処理温度、浴 pH を変化させ、変化の状況を密着強度により評価した。

前処理による樹脂表面の改質状況について、FE-SEM による改質状態を確認し、表面の粗度の変化を示し、その次に結言を示した。

後述に参考文献を示した。

第3章ではウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を前処理として使用しためっき密着性および樹脂改質表面の性状の解析として、オゾン加圧溶解法により、水中にオゾンを溶存させ、濃度約 1.5 ppm のオゾン水を加圧状態から大

気に解放した際に発生するバブルをメッシュにより分解し、マイクロバブルを形成させ、コイル状にパイプを巻き付け、気液2相旋回流を組み合わせた装置を用いてウルトラファインバブル低濃度オゾン水を生成させ、2章で達成出来なかった安定した条件で、ABS樹脂上のめっき前処理の改質効果について研究を行った。

処理装置のメカニズム、評価基板として平板試験基板の作製法について記した。

次に前処理方法、めっき工程の検討項目を記した。

本研究ではウルトラファインバブル低濃度オゾン水の溶媒を市水(電気伝導度:150 μ S)とイオン交換水(電気伝導度:0.06 μ S)とし、処理時間経過により、前処理の効果についてめっき密着強度の比較方法を記した。また、処理時間経過とともに表面の形態を走査型プローブ顕微鏡(SPM)による粗さの測定方法について記した。次に前処理効果として把握し易い方法として樹脂表面に付着する触媒量(パラジウム吸着量)があり、その評価方法について記した。

また、触媒付着に必要な樹脂表面の官能基について、フーリエ変換赤外線分光光度計(FT-IR)、X線光電子分光分析装置(XPS)を用いた評価方法を記した。これ迄の評価法は表面状態を観察する方法であるが、本研究では

MSE(Micro Slurry-jet Erosion)を用いて、前処理済みの改質層に研磨剤のスラリーを噴射し、時間別の摩耗した深さを測定することで、樹脂の改質深さを測定する方法を記した。

改質層は硬度に変化が生ずることから、硬化すれば摩耗速度が増し、軟化すれば摩耗速度が低くなることを利用した方法である。

また、改質の深さについては集束イオンビーム加工観察装置(FIB)、電解放出型透過型顕微鏡(TEM)による評価法方法についても記した。

次に実験結果および考察を示した。

溶媒の変化に対する密着強度、処理時間の経過と表面形態、パラジウム触媒付着量、処理時間と樹脂表面官能基として FT-IR、XPS の評価結果、MSE による処理時間と表面研磨速度からの改質層深さ、FIB、TEM により、金属膜と樹脂間の層間の状況について示した。後述に参考文献を示した。

第 4 章では「電解硫酸を用いた各種樹脂へのめっき前処理の試行」として、樹脂表面改質法として、ABS、PEEK、PP 樹脂を電解硫酸を用いて、めっき前処理の検討を行った。

3章までのウルトラファインバブルと低濃度オゾン水の前処理では、ABS樹脂やPI(Polyimide)樹脂へは高密着性のめっきは可能であるが、軽量化に寄与するPP、高強度化に寄与するPEEKへのめっき前処理としての効果がないため、本研究によりその効果について確認を行った。まず、電解硫酸処理の酸化力について緒言で説明し、各種樹脂の試料作製法について記した。次に樹脂種により適正温度、処理時間が異なるため、各種樹脂別の前処理方法、めっき方法を記した。評価方法としてめっき密着性をめっき加熱後の外観、析出金属膜の引き剥がし試験の密着強度試験法を示した。後述に参考文献を示した。

第5章では電解硫酸を前処理としたPP樹脂に特化しためっき前処理として、樹脂の中では比重が軽く、強度が強いPP樹脂への高密着めっきの前処理の研究を4章で得た知見を基に、電解硫酸(ESA処理: Electrolyzed Sulfuric Acid)処理の条件を絞って検証を行った。

緒言に従来法から新規法に移行する必要性および電解硫酸処理の有用性について記した。

次にめっき試験片の作製法、前処理方法、めっき方法、めっき処理薬品建浴法について記し、前処理後の FE-SEM による表面形態、レーザー顕微鏡による表面粗さ、樹脂表面官能基の測定法について記した。

実験結果として表面形態、表面粗さ、樹脂表面官能基の測定結果について示した。

次にめっき密着強度、めっき膜と樹脂の断面により改質の結果と密着強度の関係について結言に考察を示した。後述に参考文献を記した。

第 6 章では加熱硫酸および電解硫酸を前処理に用いた高密着めっきについての研究を行った。第 5 章では安定しためっき成膜が可能となったが、密着強度は低く、改善が求められていたため、その改善法について緒言に記した。

次にめっき試験片の作製法、前処理方法、めっき方法、めっき処理薬品や建浴法について記し、前処理後の FE-SEM による表面形態、レーザー顕微鏡による表面粗さ、樹脂表面官能基の測定法について記した。

第 5 章同様に、めっき密着性の評価法として引張強度測定、めっき膜と樹脂の断面観察方法について記した。

本研究結果から第5章の結果のような樹脂表面は凹凸を著しく粗面化し、樹脂自体を脆弱化することなく、触媒付与のための官能基を発現させ、表面の表面積を増やすことで密着強度が得られることを結言に示した。

第7章は電解硫酸処理による樹脂表面の反応についての考察について4章、5章、6章に関わる樹脂表面の親水性について官能基に関する分析を行った。

まずはPP樹脂、ABS樹脂の試料作製法、電解硫酸処理(ESA)処理方法について記し、次にXPSおよびFT-IRによりPP樹脂、ABS樹脂の表面官能基の分析方法を記した。

実験結果および考察としてXPSおよびFT-IRの検証結果を示した。

また、その結果からPP樹脂、ABS樹脂の酸化反応についての考察を示した。

結言に水酸基(-OH)が密着に寄与し、クロム酸代替の可能性についても示した。後述に参考文献を記した。

第8章は第1章から第7章までの総括と今後の展望について記した。

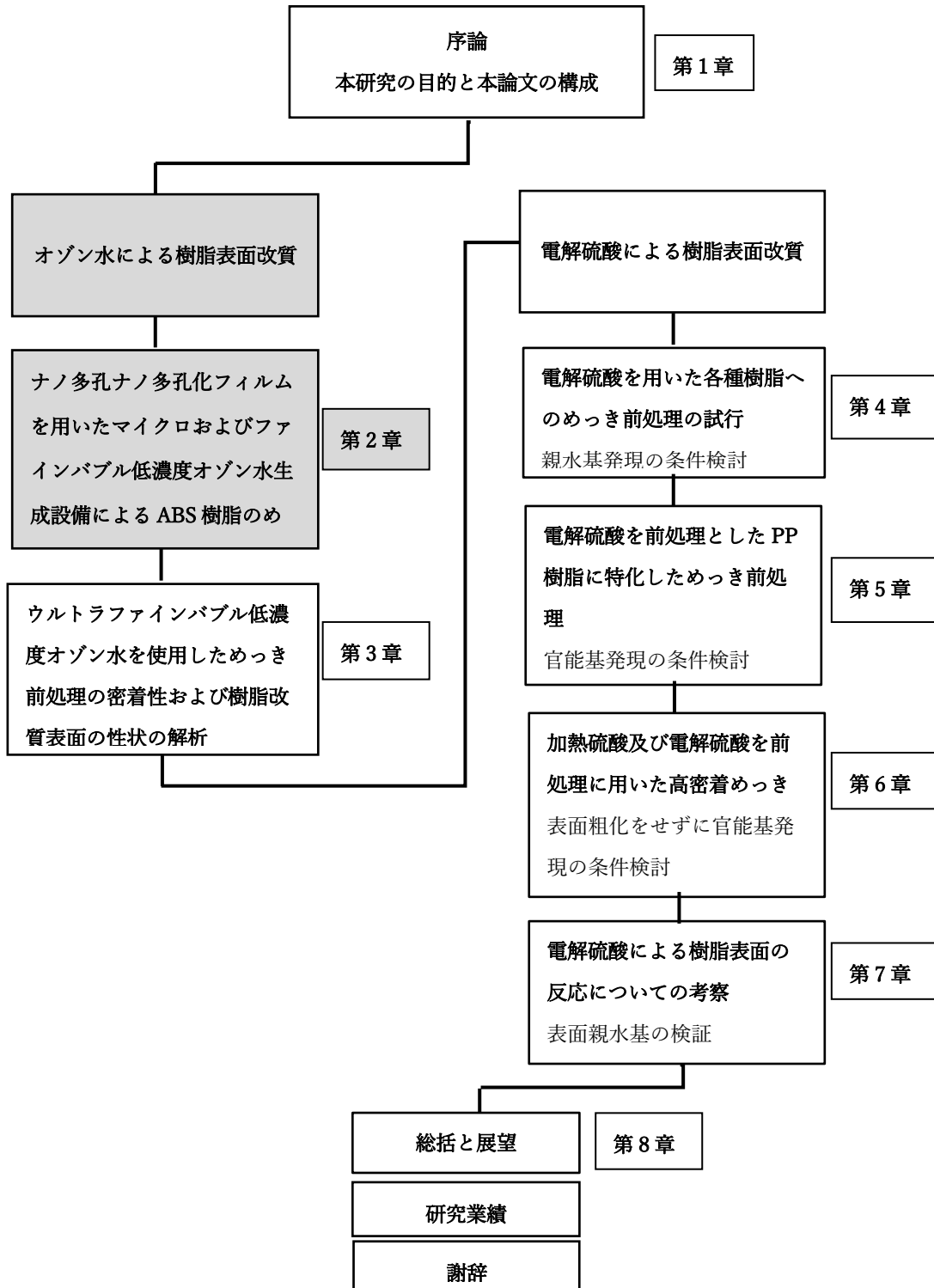
後述に参考文献を記した。

参考文献

- 1) 日高 勝司; 表面技術, **53**, (7) pp. 426-429 (2002)
- 2) 吉兼 祐介, 長尾 敏光, 吉川 純二, 奥村 元; 表面技術, **59**, (5) pp. 288-293 (2008)
- 3) 田代 雄彦, 梅田 泰, 本間 英夫; 表面技術 **66**, (5) pp. 195-200 (2015)
- 4) 田代 雄彦, 梅田 泰, 本間 英夫; 表面技術, **68**, (6) pp. 321-325 (2017)
- 5) 梅田 泰, 野村 太郎, 中川 陽代, 中林 祐稀, 田代 雄彦, 本間 英夫, 高井 治; エレクトロニクス実装学会誌, **19**, (7) pp. 492-500 (2016)
- 6) 野村 太郎, 中林 祐稀, 田代 雄彦, 梅田 泰, 本間 英夫, 高井 治; 表面技術, **68**, (11) pp. 624-629 (2017)
- 7) 田代雄彦、杉本将治、渡邊健治、別所毅、本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, **8**, (2) pp. 133-139 (2005)
- 8) 小島稔; 実務表面技術, **27**,(8) pp. 397-402 (1980).
- 9) 一般社団法人 日本産業機械工業会 プラスチック部会「プラスチックの現状と課題」平成 25 年 2 月発行
- 10) 保谷 敬夫; 化学 と教育 **54**, (4) (2006)
- 11) 本間 英夫; 実務表面技術, **33**, (12) pp. 484-488 (1986)

- 12) https://www.diaion.com/products/ion_02_02.html
- 13) 別所毅; 表面技術, **59**, (5) pp. 305-309 (2008)

学位論文のフローチャート



第2章 ナノ多孔化フィルムを用いたマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水生成設備による ABS 樹脂のめっき前処理

2-1 緒言

弾性や強靱性、寸法安定性などの特徴を有している ABS 樹脂は、車載部品、家電部品などのめっき製品の基材の 1 つとして使われている¹⁾。ABS 樹脂は、クロム酸と硫酸の混合溶液を用いて、内在するブタジエンを選択的にエッチングすることにより基材表面にマイクロレベルの凹部を多数形成し、めっき導電層と樹脂間にアンカー効果が発現することで高い密着性を得ている²⁾。しかし、近年、環境規制への対応が必須であり、毒性や環境負荷の高い物質を含んだ薬品は使用が制限される傾向にある。特に 6 価クロムは、RoHS/WEEE 指令、欧州 ELV 指令や REACH 規制により厳しく制限されることから、クロム酸を含むエッチングの代替技術が求められている³⁾。

既に、オゾン加圧溶解法により、水中にオゾンを溶存させ、濃度約 1.5 ppm のオゾン水を加圧状態から解放した際に発生するバブルをメッシュにより分解し、マイクロバブルを形成させ、コイルの様にパイプを巻き付け、気液 2 相旋回流を組み合わせた装置⁴⁾を用いて、マイクロおよびファインオゾン水を生

成し、表面を粗化することなく、ABS樹脂プレートの表面を改質し、高い密着性のめっき皮膜を形成させることに成功した⁴⁾。

本章では、機構的に単純な構造で、多数の微細孔を持つ樹脂膜^{5),6),7)} (モノトランフィルム)を使用した処理装置により生成したマイクロおよびファイン低濃度オゾン水での検討である。また、本方式は、耐薬品性の高いテフロン製のモノトランフィルムを用いることで、酸などの添加を行うことが容易となるため期待されており、本処理装置を用いて3次元成形品への適用を試み、良好な結果が得られた。

2-2 装置および実験方法

2-2-1 試料作製

めっき条件評価用として、平板試験基板のヒシプレート ABS#Y-268 (三菱ケミカル株式会社製) 2.5 mmを 50×50 mm 角に加工して用いた。

一方、立体成形物はクラシック GA-501(日本エイアンドエル)を外形 ϕ 12 mm、内径 ϕ 10 mm、長さ 50 mm の円筒状に成形加工して用いた。

2-2-2 前処理条件

2-2-2-1 前処理装置 Fblow 生成装置は Foamest プラス GE A3(ナック製)を用いた

1)。装置外観を Fig.2-1 に、Fblow 生成のメカニズム^{5),7)}を Fig.2-2 に示す。

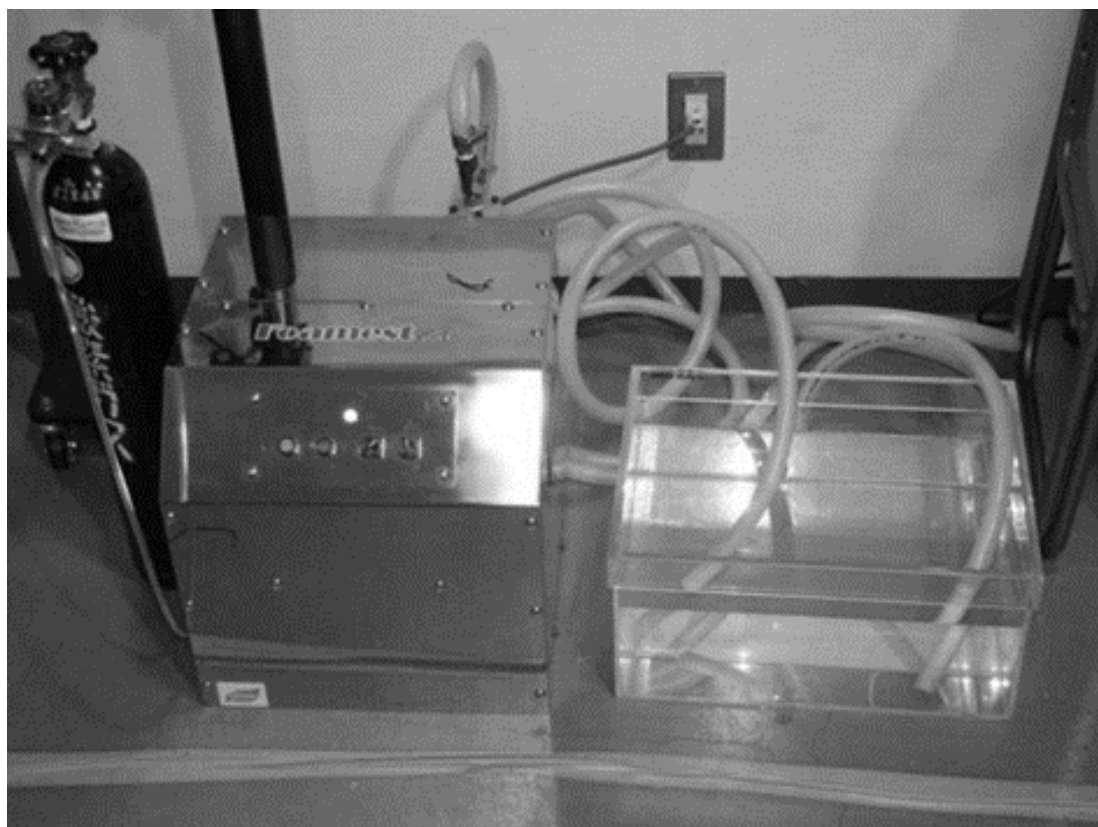


Fig.2-1 Outline of nano bubbles ozonated water generator.

本装置は、酸素ポンプから酸素をコロナ放電によりオゾン化し、クレーズドフィルムを通し、オゾンガスが水中にマイクロ・ファインバブルとして散気され、低濃度ファインバブルオゾン水が生成される。また、本装置には濃度調整機能が搭載されていないため、濃度を一定化する目的として、常時分析装置で測定し、オゾナイザーの電源を濃度に合わせるために手動で操作した。

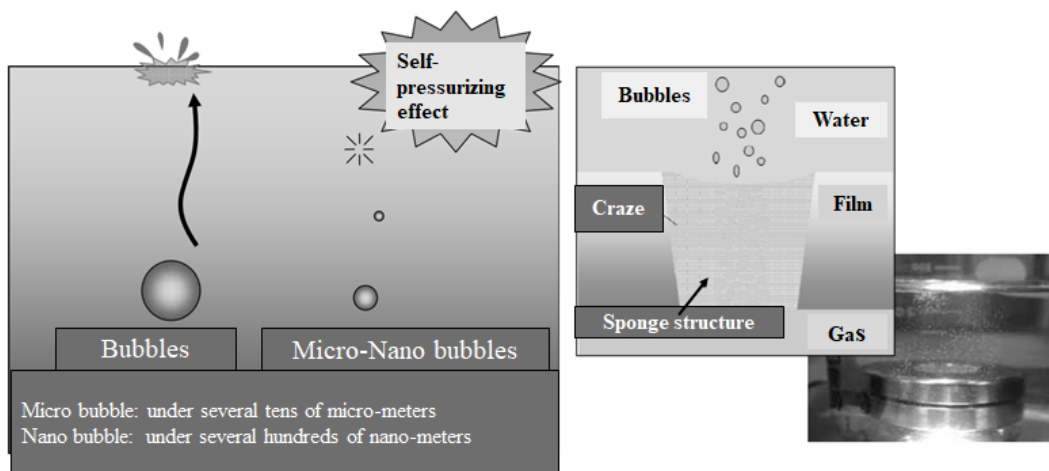


Fig.2-2 Mechanism of processing micro- nano bubbles.

2-2-2-2 平板試験基板への前処理条件

Fblow 処理条件は、処理時間を 10 分、30 分、60 分、オゾン濃度 0.3 ppm、1.6 ppm、温度 14 °C、25 °C と変化させた。基準となるマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水溶液の pH は 7.0 と、硫酸で pH3.0 に調整した溶液と比較した。処理時間は従来のクロム酸硫酸処理 15 分と比較し、従来よりも長すぎる工程では支障があるため、最大 60 分とした。

また、溶媒は純水を使用し、容量は 30 L として処理を行い、溶存オゾン濃度をポータブル水質分析計 DR/890(HACK 社製)で測定した。さらに、表面改質後に試験片を 75 °C、1 時間の熱処理を行った。

2-2-2-3 樹脂立体成形物の前処理条件 Fblow 処理条件は、浴温 25 °C、溶媒は純水で、オゾン濃度 1.5 ppm で処理を行った。処理時間は平板試験基板で検討した際に、密着性が最大値であった 60 分に合わせた。

2-2-3 めっき条件

Fblow 処理後から密着強度を測定するまでのめっき工程を Table2-1 に示す。先ず、本処理後の試験基板は、アルカリ処理により表面の濡れ性を向上させ、コンディショニング後に触媒付与および還元処理の促進化を行った。次に、Table2-2 の無電解 NiP めっき浴で約 0.2 μm めっきを施すことで導電層を形成し、成膜状態を目視にて観察した。最後に、装飾用電気銅めっき浴($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.28 mol/dm³、 H_2SO_4 : 4.13 mol/dm³、トップルチナ SF-WR : 2.5 μm³/dm³、トップルチナ : SF-B 1.0 μm³/dm³、トップルチナレベラー : 5.0 μm³/dm³)で約 20 μm まで厚膜化した。各処理間において、無電解ニッケルめっきまでは純水によるバッチ四段水洗を行った。

Table2-1 Experimental procedure.

<p>Micro and Nano-bubbles Low ozonated water treatment</p> <p style="text-align: center;">□</p> <p style="text-align: center;">Annealing 70 °C, 60 min.</p> <p style="text-align: center;">□</p> <p style="text-align: center;">Alkaline treatment: 65 °C, 2 min. (NaOH 1.25 mol/dm³)</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Conditioning: 45 °C, 2 min. (CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl₂ 300 mg/dm³)</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Accelerating: 45 °C, 1 min. (NaH₂PO₂·H₂O 0.18 mol/dm³)</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Electroless NiP plating: ca.0.2 μmt</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Thermal treatment: 70 °C, 60 min.</p> <p style="text-align: center;">□</p> <p style="text-align: center;">Acid rinse: RT, 1 min. (H₂SO₄ 1 vol%)</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Electrolytic Cu plating: 20 μmt</p> <p style="text-align: center;">▽</p> <p style="text-align: center;">Thermal treatment: 70 °C. 60 min.</p> <p style="text-align: center;">□</p> <p style="text-align: center;">Adhesion strength measurement</p>
<p>△: Running water rinsing, ▽: Circulating water rinsing, □: No rinsing</p>

Table2-2 Bath composition and operating conditions of electroless NiP plating.

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10 mol/dm ³
C(OH)(CH ₂ COOH) ₂ COOH H	0.10 mol/dm ³
H ₂ NCH ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 mol/dm ³
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.20 mol/dm ³
Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 mg/dm ³
Bi	1.0 mg/dm ³
Bath pH	8.0 ± 0.1
Bath temperature	45 ± 1 °C

2-2-4 樹脂改質効果

マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理効果の確認として平板試験基板表面の Pd 触媒吸着量を測定し、改質の効果を確認した。Table2-1 中の促進化処理後、テストピースを硝酸に浸漬し、Pd 触媒を溶解剥離し、その溶液を ICP 発光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック製、iCAP-6000、以下、ICP）を用いて、マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理前後の触媒吸着量を比較した。

2-2-5 密着強度

平板試験基板は前処理および無電解ニッケル後、銅めっきの膜厚を約 20 μm に統一し、大気中 75 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の熱処理後に 10 mm 幅の切れ込みをカッターで入れ、短冊状にしたものを 50 mm/min の速度で垂直に引き剥がし、引っ張り試験機(東洋精機製作所製、ストログラフ E2-L05)で密着強度を測定した。また、1 枚の試験基板から異なる個所で 3 点引き剥がし、その平均値を採用した。

3次元形状品については、前処理及び無電解ニッケルめっき後に、カッターナイフで半割にし、セロハンテープを製品の外側、内側に貼り付け、一気に引き剥がすテストを同一箇所を 3 回行い、剥離状況を確認した。

2-2-6 表面形態

試験基板の表面形態は、白金スパッタ後に走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-7000、以下、FE-SEM)で二次電子像を観察した。

2-2-7 表面粗度

マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理前後の表面を原子間力顕微鏡((株)日立ハイテクサイエンス製、s-image SPA400、以下、AFM)を用いて走査範囲 20 μm 角で表面粗さ Ra を測定した。

2-3 実験結果および考察

2-3-1 樹脂改質効果

未処理およびマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理(温度 25°C、オゾン濃度 1.5 ppm、処理時間 60 分)を行った基板の Pd 触媒の吸着量を比較した。未処理の Pd 吸着量は $20.2 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ であったのに対し、マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理 60 分後では $31.9 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ と約 1.5 倍の吸着量であり、マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理の改質効果を確認した。

2-3-2 密着強度

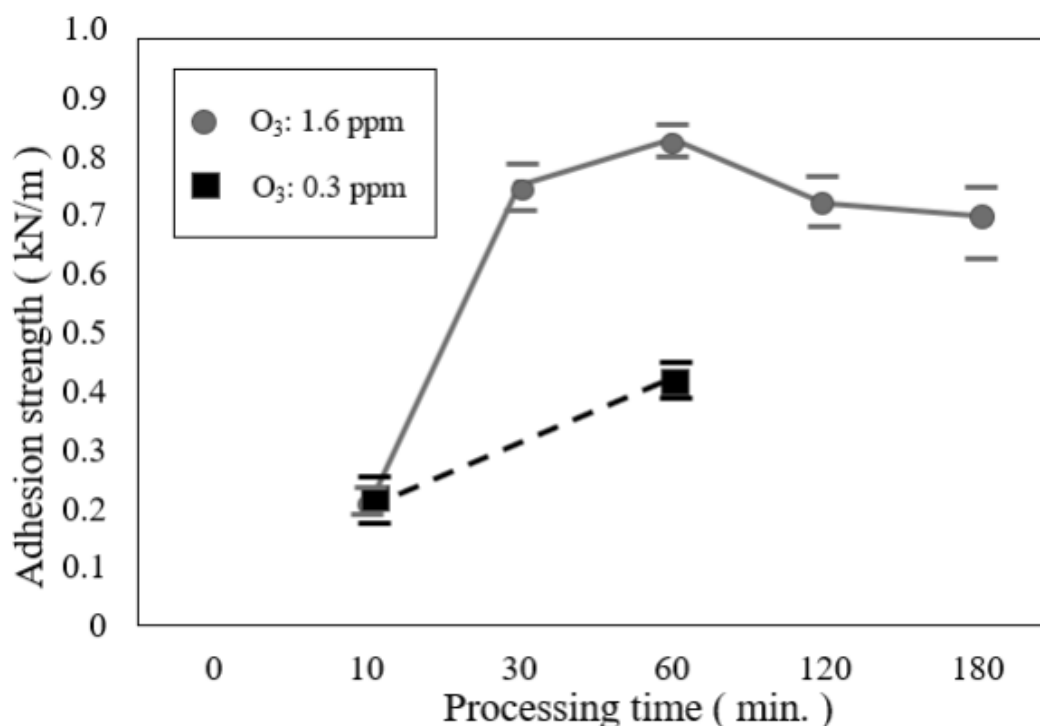


Fig.2-3 Adhesion strength varied ozone concentration and processing time.

マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理のオゾン濃度 1.6 mg/dm³ および 0.3 mg/dm³ で処理した基板における密着強度の測定結果を Fig.2-3 に示す。

オゾン濃度 0.3 ppm は、10 分で密着強度は 0.15 kN/m、60 分で 0.39 kN/m となった。一方、オゾン濃度 1.6 ppm、10 分で 0.15 kN/m、30 分で 0.75 kN/m、60 分で 0.83 kN/m とオゾン濃度および処理時間を延ばして行くと密着強度も上昇したが、処理時間 120 分、180 分では 0.72 kN/m、0.7 kN/m と密着強度は低下した。過剰な表面改質は ABS 樹脂表面を失括させ、脆弱化した。

2-3-2-1 マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理の温度と処理時間を变化させた密着強度

マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理温度を 14 °C および 25 °C と変化させ、処理時間を 10 分、30 分、60 分で比較した。処理温度はモノトラソフィルムが温度上昇とともに穴径が変化してしまうため、25 °C 以上の温度には適さない。その結果を Fig.2-4 に示す。

処理時間 10 分ではどちらの温度も差がなく、約 0.2 kN/m となり、30 分では 14 °C が 0.57 kN/m で、25 °C が 0.75 kN/m で 0.2 kN/m 程度の差となり、60

分では 14 °C が 0.75 kN/m で、25 °C が 0.83 kN/m と強度の差が少なくなっ

た。温度を変化させた際に同じ出力でオゾンが発生させているが、低温下でのオゾン濃度は溶存しやすいために⁵⁾、14 °C はオゾン濃度 1.63 ppm、25 °C では 1.56 ppm であった。

このことから、同じオゾン濃度であれば、温度が高いほうが改質は進みやすくなり密着強度が高くなるが、14 °C の条件でオゾンが溶存しやすくなり、濃度がやや高くなったことで、60 分では密着強度の差が少なくなった。

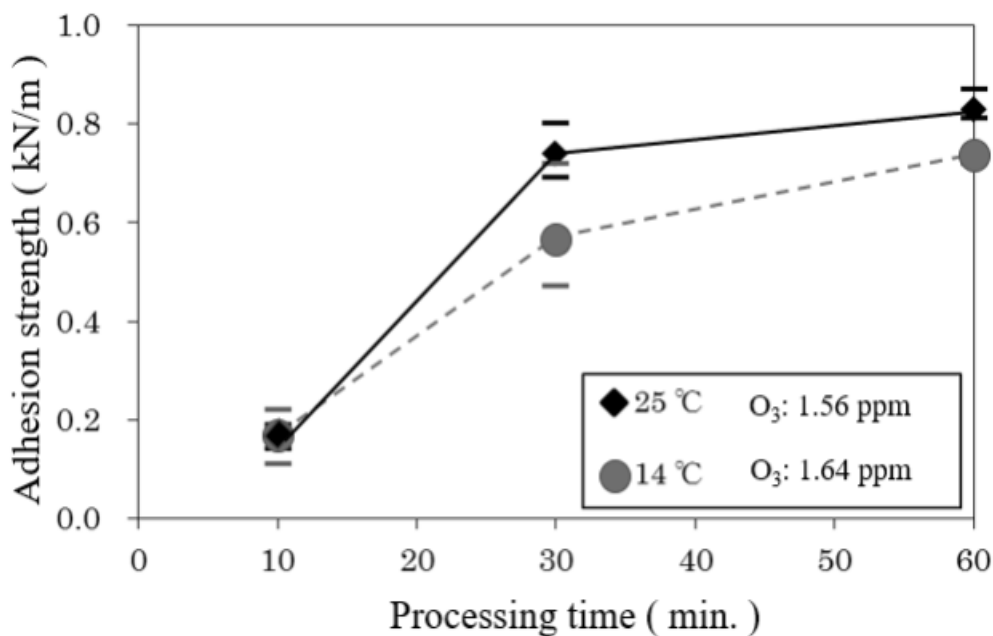


Fig.2-4 Adhesion strength varied temp. and processing time.

2-3-2-2 マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理の pH と処理時間

を変化させた密着強度

マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水の pH を 3.0、7.0 と変化させ、処理時間を 10 分、30 分、60 分で比較した。その結果を Fig.2-5 に示す。

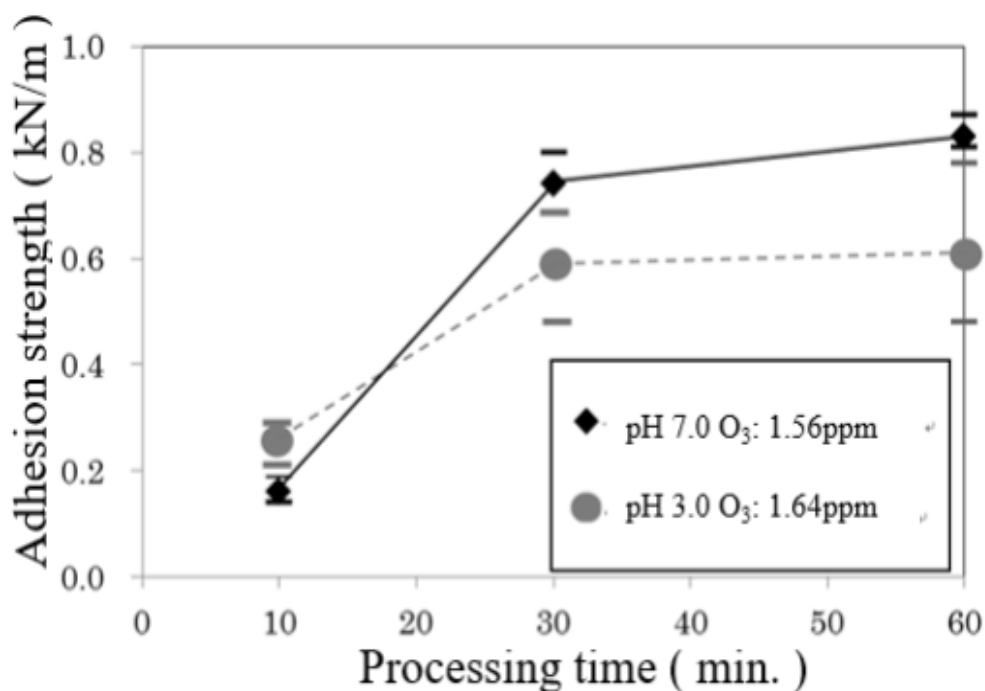


Fig.2-5 Adhesion strength varied pH and processing time.

pH3.0 でのオゾン濃度は 1.64 ppm であったのに対し、pH7.0 では 1.56 ppm となった。pH を高くするとオゾンの濃度が低下し、低くすると上昇する傾向であった⁵⁾。ま

た、pH3.0、 pH7.0 で比較した密着強度は pH3.0 が pH7.0 に比べ低くなったことを確認した。したがって、pH が酸性側になるとオゾン濃度は上昇するが、バブルサイズや数密度に変化があり、改質のための反応活性度が下がった可能性があると考えられる。

2-3-2-3 立体成形物へのめっき密着性

テープ試験の結果を Fig.2-6 に示す。未処理品は無電解ニッケルめっきの未析出があり、テープ試験で剥離が生じたが、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水後のものには未析出もなく、テープ試験での剥離は認められなかった。以上の結果から、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水は素材の形状に関わらず改質処理出来ることが確認され、パイプ形状や入り組んだ形状の三次元形状の製品にも、溶液が這いこむことが出来れば前処理が適応できることが示唆された。

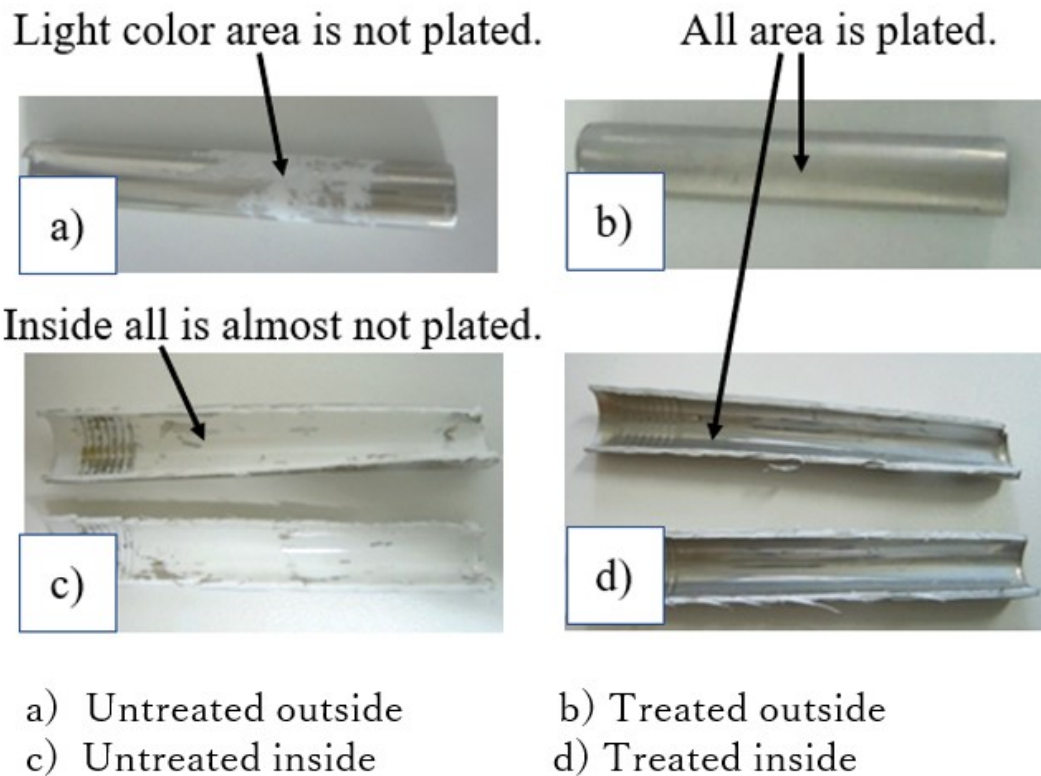


Fig.2-6 Deposition properties comparison of untreated and treated.

2-3-3 表面形態

未処理品およびマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理(温度 25 °C、処理時間 60 分、オゾン濃度 1.26 mg/dm³)の表面形態を Fig.2-7 に示す。素材は平滑であるのに対し、マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理後の微細な凹部が多数形成されることを確認した。ABS 樹脂は AS のマトリックスに球状の微細なブタジエン成分(以下、B 成分)を分散させた構造で

あるため、B成分が優先的に酸化され、溶解したことで、樹脂表面がこのように変化したと思われる。

また、この凹部に Pd 触媒が吸着し、無電解ニッケルが内部から析出することで、高い密着強度が得られているものと考えられる。

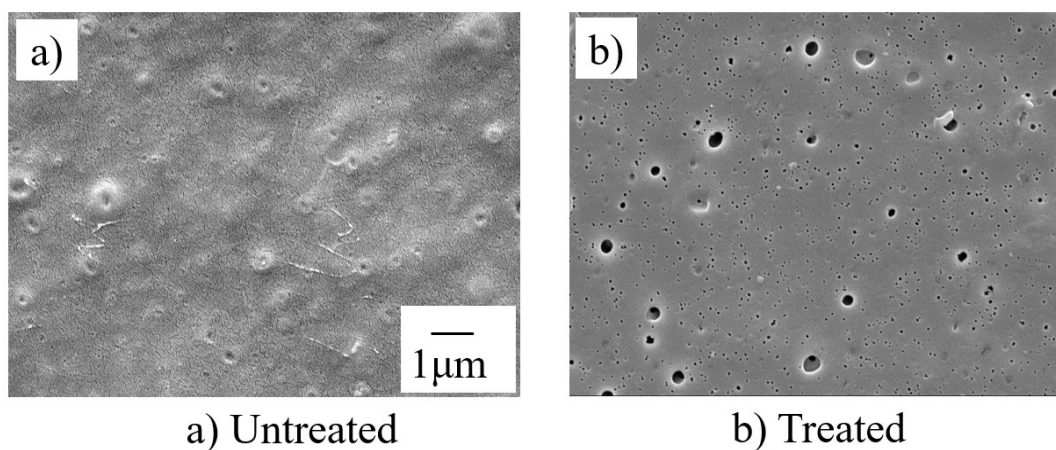


Fig.2-7 FE-SEM images; a) untreated and b) treated.

2-3-4 表面粗度

未処理品およびマイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理(温度 25 °C、オゾン濃度 1.26 ppm、pH7、処理時間 60 分、)の表面粗度を Fig.2-8 に示す。未処理品の表面粗さ Ra は 10.07 nm で、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理後は 10.43 nm であった。この結果より、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理は ABS を比較的低粗度の表面改質で密着強度を得られることを確認した。

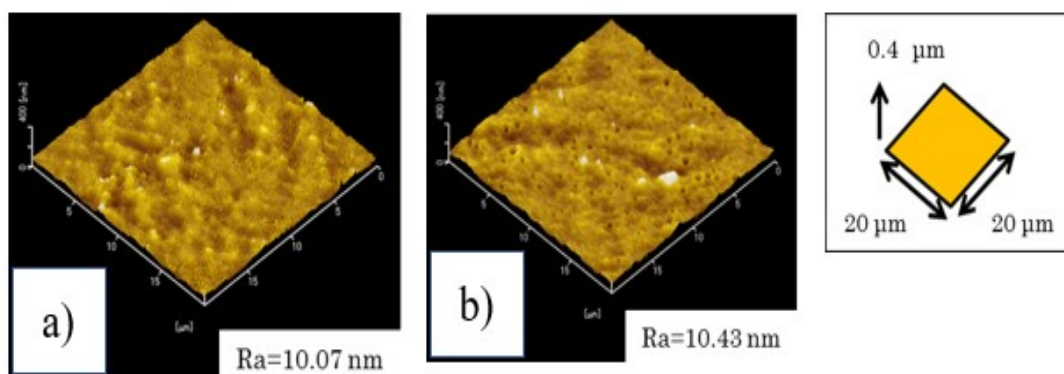


Fig.2-8 Surface roughness :

a) Non treatment、

b) Processed Fblow 60 minutes

2-4 結言

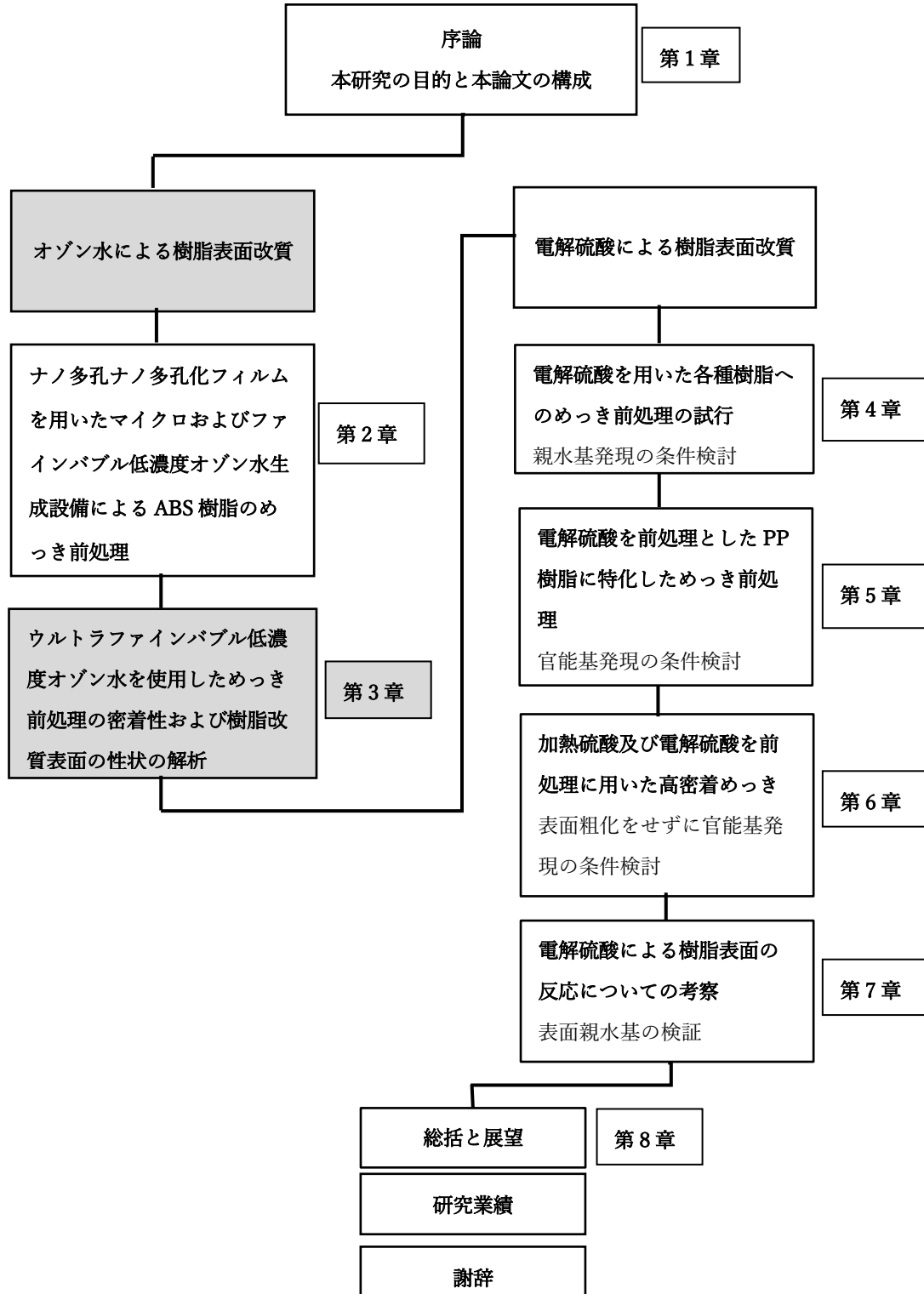
ABS樹脂へのめっき前処理法として、モノトランフィルムを用いたマイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理において以下の知見を得た。

- 1) 約 1.5 ppm という低濃度のオゾンガスをマイクロ及びナノバブル化することで、0.83 kN/m という高い密着強度が得られた。これは、ブダジエンの部分溶解によるアンカー効果が出ているものと考えられる。
- 2) マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理温度は高くなると、改質効果は大きくなり、密着強度が向上する傾向にあった。また、オゾン濃度を高くすることでも密着強度は向上するが、一定の時間を超えて処理を続けると、密着強度は低下する。
- 3) pH3.0 で一定の出力でオゾンガスを生成した場合、高いオゾン濃度を示すが、密着強度の向上は認められなかった。
- 4) マイクロおよびファインバブル低濃度オゾン水処理は、パイプ形状のような立体成形物でも表裏関係なく処理が可能で、実際の製品への前処理としても適用できることが示唆された。

参考文献

- 1) 斎藤 圃, 本間英夫, 山下嗣人: 新めっき技術, 関東学院大学出版会, pp. 244-258 (2011).
- 2) 電気鍍金研究会: 現代めっき教本, 日刊工業新聞, pp. 182-183 (2011).
- 3) 関東学院大学 表面工学研究所: 図解 最先端表面処理技術のすべて, 工業調査会, pp. 150-152 (2006).
- 4) 田代雄彦, 梅田泰, 本間英夫: 表面技術, **68**, (6) pp.321-325 (2017)
- 5) パナソニック株式会社: 特開 2013-123701
- 6) 有限会社中島工業: 特開 2015-223575
- 7) 岐阜大学 工学部 機能性材料工学科 武野明義: クレーズフィルムの口径制御並びにクレーズフィルムの応用
https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/10/1014/tokai3909.pdf

学位論文のフローチャート



第3章 ウルトラファインバブル低濃度オゾン水を使用しためっき

密着性および樹脂改質表面の性状の解析

3-1 緒言

ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂は汎用性樹脂として、家電、日用品や自動車部品などに幅広く利用されている。特に、耐衝撃性や寸法安定性に優れ、加工精度を要求される部品に多用される。しかしながら、耐候性に劣るため、外装部品には塗装やめっきが必須となる。このめっきを施す前処理工程中で、最も重要な処理がエッチング(表面粗化)である。現状、発癌性物質の6価クロムを含む無水クロム酸と硫酸の高濃度混合溶液が約半世紀前から世界的に使用されている。このエッチング液により、樹脂表面に数 μm の孔が多数形成され、そこにめっき液が浸透し、めっき金属の成長により孔内を充填することで、樹脂とめっき金属間に物理的なアンカー効果を生じ、良好な密着性が得られる¹⁾。この有害物質を含むクロム酸エッチング液の廃液・排水が環境汚染問題を引き起こす可能性が高く、且つ、6価クロムは排水基準が厳しいので排水処理コストに大きな負荷が掛かる。特に、欧州連合(EU)の規則であるREACHで

は、長期的に最も危険、有害とされる物質は、より安全なものに置き換えなければならず、高懸念物質である6価クロムはその最たるものである²⁾。したがって、有害物質を含まないエッチング液の代替が喫緊の課題である。このエッチングの代替法には、酸性過マンガン酸処理法³⁾、オゾン濃度40-150 ppmのオゾン水処理法⁴⁾、オゾン濃度50 g/ dm³の微小気泡オゾン法⁵⁾などが報告されている。しかし、過マンガン酸処理法は、クロム酸と同様に強力な酸化剤であり、高温使用とミスト飛散が課題である。

一方、後二者はオゾン製造装置が高価で、作業環境の問題などに難点があり、ブレークスルーが出来ていない状況である。

過去、有害な6価クロムフリーの代替として、TiO₂光触媒およびUV処理法⁶⁾、大気UV処理法⁷⁾、ラジカル水処理法⁸⁾及びマイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理法^{9),10)}など環境配慮型のエッチング法が提案されている。

上述の高濃度オゾン法は、オゾン濃度が極めて高いため、樹脂自体の機械的強度を低下させる可能性もあり、低濃度オゾンでの適用が望まれる。しかし、オゾン在水中に溶解する場合、泡径が大きいと直ちに大気中に逸散するため、オゾン濃度を高くする必要があった。また、オゾンガスの泡径をマイクロから

ナノサイズに微小化すると(ウルトラファインバブル)、水中での停滞時間が長く安定なオゾン供給源となる。したがって、樹脂表面に接触する頻度が増加するのでエッチング効果は増大する⁹⁾。

そこで、有害物質を含まず、近年話題のファインバブルと低濃度<2.0 ppmのオゾン水を融合した改質法であるウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理による ABS 樹脂の改質法を検討した。

3-2 実験方法

3-2-1 試験基板

試験基板のABS樹脂は、住友ベークライト製のタフエースR (1.5 mm厚) を50 mm×50 mm角に切り出し、加工による応力緩和のため75 °C、1 時間の熱処理後に使用した。また、ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理後は、一度乾燥させ、片面をマスキングし、評価に供した。

3-2-2 処理装置

本処理装置は RS テクノロジー社との共同研究により開発し、工業化に対応可能な装置である。酸素発生器(PSA : Pressure Swing Adsorption)を搭載し、空気から高濃度酸素を製造する。次に、オゾンナイザーによりオゾンを発生させ、加圧溶解法と気液二相旋回流方式を併用した機構を採用し、ウルトラファインバブルを製造する¹¹⁾。この生成した気泡径をナノ粒子解析装置 (日本カンタム・デ

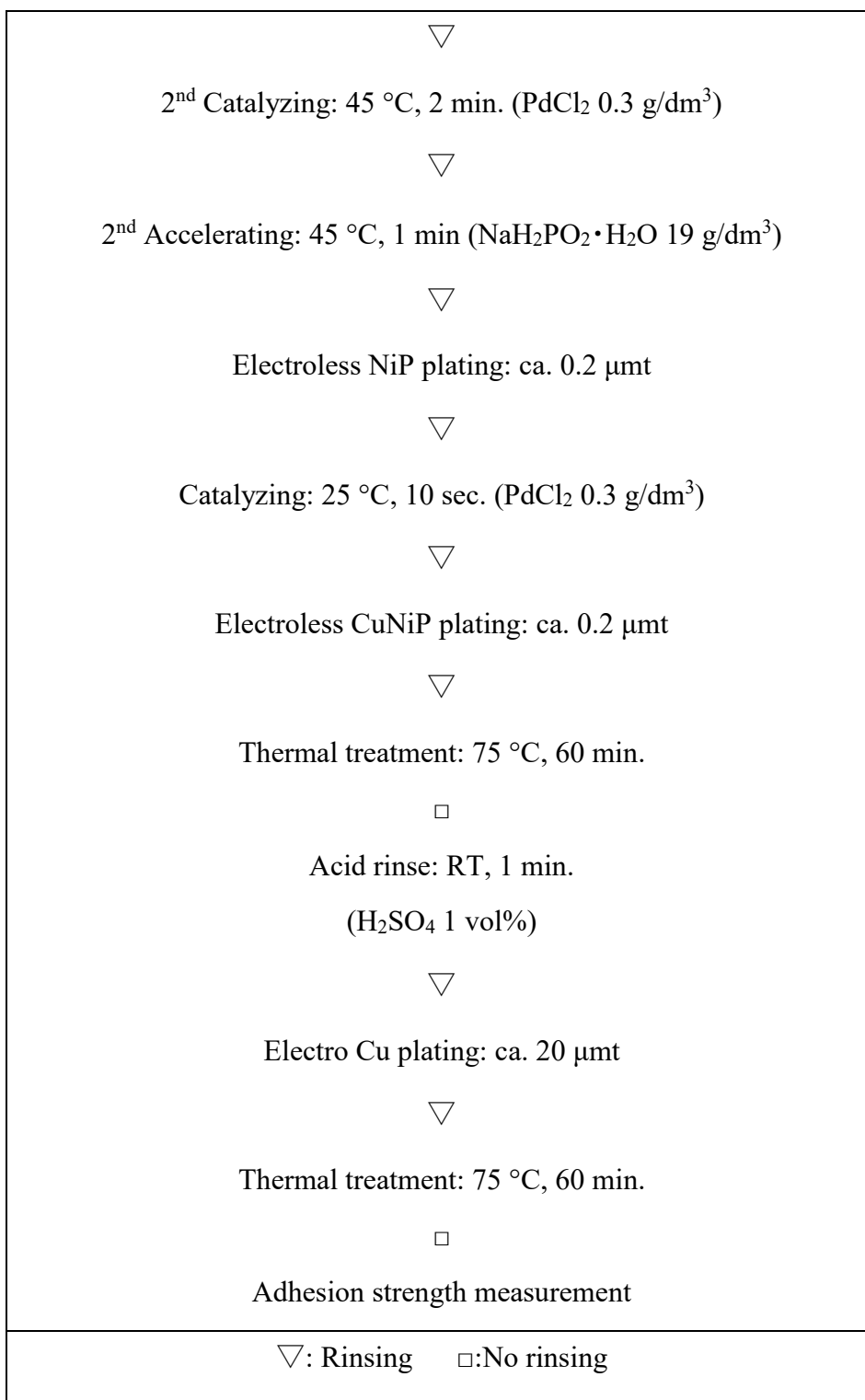
ザイン製 Nano Sight LM10) で測定したところ 60-70 nm を中心とした大きさのウルトラファインバブルであった。処理条件は浴温 25 ± 2 °C、浴量 200 dm^3 、槽内攪拌はチタンを振動板とした超振動装置 (日本テクノ製) 周波数 40 Hz で行った。また、オゾン濃度は装置に付属の紫外線吸収式オゾン水濃度計 (OKITROTEC 製 OZM-5000L) およびポータブル水質分析計 (HACK 製 DR/890) で、評価前に 1.75 ± 0.25 ppm であることをダブルチェックした。

3-2-3 めっき工程および密着強度評価方法

ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理から密着強度測定までの工程を Table3-1 に示す。

Table3-1 Experimental procedure.

Ultrafine bubbles with low ozonated water treatment
▽
Thermal treatment: 75 °C, 60 min.
□
Alkaline treatment: 65 °C, 2 min. (NaOH 100 g/dm ³)
▽
Conditioning: 45 °C, 2 min (CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)
▽
1 st Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl ₂ 0.3 g/dm ³)
▽
1 st Accelerating: 45 °C, 1 min. (NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 19 g/dm ³)



先ず、本処理後の試験基板はアルカリ処理により表面の濡れ性を向上させ、コ

ンディショニング後、触媒付与および還元処理の促進化を一回では不十分であったため、二回行った。次に、無電解 NiP めっき浴で約 0.2 μm めっきを施すことで導電層を形成し、成膜状態を目視にて観察した。完全成膜を確認した試験基板は、JIS H 8504(めっきの密着性試験方法)に規定された方法でテープ試験を行った。引き続き、剥離の無いものは、後続の電気銅めっきで NiP と Cu 間剥離を避けるため、触媒付与後、無電解 CuNiP めっきを 0.2 μm 施した。最後に装飾用電気銅めっき浴で約 20 μm まで厚膜化し、熱処理後に 10 mm 幅の切れ込みをカッターで入れ、短冊状にしたものを 50 mm/min の速度で垂直に引きはがし、引っ張り試験機（東洋精機製作所製ストログラフ E2-L05）で密着強度を測定した。1 枚の試験基板から異なる個所を 3 点引き剥がし、その平均値を採用した。本検討の試薬は市販品を除き、全て和光純薬製の試薬特級を使用した。

3-2-4 最適な処理溶媒および処理時間

始めに、ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理の溶媒および処理時間を変化させ、めっき析出性および密着強度を比較した。その溶媒には水道水およびイオン交換水を選択した。処理時間をそれぞれ 0~120 分の範囲で 9 水準変化させ、密着強度から最適な溶媒および処理時間を決定した。

3-2-5 各種処理時間における表面形態

試験基板の表面形態は電界放出形走査電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-7000F、以下 FE-SEM)を用い、Pt 蒸着後、加速電圧 5 kV で観察した。観察対象は 3-2-4 項で決定した本処理の最適処理(30 分)、それより処理時間の短い弱処理(10 分)、

また、最適処理より処理時間の長い過剰処理(120 分)の三条件の処理後およびアルカリ処理後とした。リファレンスとして未処理の試験基板も実施した。

次に、本処理前後の試験基板の表面粗度を走査型プローブ顕微鏡(セイコーインスツルメンツ製、SPI-3800N、以下 SPM)を用い、AFM モードで解析範囲 5 μm 角の測定を行った。

3-2-6 パラジウム吸着量

本処理(10、30、120 分)を施した試験基板を表 1 中の第 1 回および第 2 回促進化処理まで行い、水洗乾燥後、10 μm^3 の王水(塩酸：硝酸=3：1)に 30 分間浸漬させた。触媒であるパラジウム(Pd)をそれぞれ溶解させた後、25 μm^3 メスフラスコに移し、純水でメスアップした。それらの溶液を高周波プラズマ発光分析装置を用い、検量線法により Pd 濃度を測定した。

3-2-7 処理時間と改質処理効果

本処理前後(0、10、30、120 分)およびアルカリ処理後の基板表面のスペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製、FT/IR4100、以下 FT-IR)を用い、ATR 法にて官能基の変化を調査した。また、プリズムには Zn-Se を使用した。

次に、同様の処理条件の基板を X 線光電子分光分析装置(Kratos Analytical 社製, AXIS-ULTRA DLD, 以下 XPS)で測定した。XPS の X 線光源は Al の $K\alpha$ 線(1486.6 eV, 10.0 mA, 15 kV)である。

3-2-8 MSE 試験法による改質層の深さ分析

MSE(Micro Slurry-jet Erosion)試験法とは、固体微粒子衝突摩耗試験であり、従来の超微小硬さ計やスクラッチ試験機では評価できない薄膜等の深さ方向の表面強度を数値化する目的で研究された¹²⁾。試験片表面の同一箇所 to 一定量の微粒子を投射し、衝突によるエロージョン摩耗を発生させ、摩耗した深さを計測する。この操作を繰り返し行い、計測グラフを作成する。超精密な制御を可能にするために微粒子と水を混合したスラリーを使用し、衝突部の発熱による変質を避けることができる。また、基材表面に硬さの異なる膜が存在する場合、摩耗進行速度は材料硬さに応じて変化し、異なった傾きを持つグラフとなる。この傾きが変化した位置から表層の膜厚、傾きから材料表面強さを求める¹³⁾。

使用機種にはパルメソ製 MSE-A および触針式形状測定機(PU-EU1)を切削モードで使用し、微粒子には $D_{50}=1.2\ \mu\text{m}$ の多角アルミナを用いた。

また、投射力は非常にソフトな試験条件(1/100 エロージョン力設定)とした。評価対象は上述の三条件(10、30、120 分)およびリファレンスとして未処理基板を測定した。

3-2-9 断面観察

本処理(10、30、120 分)を適用した無電解 NiP めっき処理後の断面観察を行った。試料作製は、試料最表面保護のため、高真空蒸着装置にてカーボン膜を、集束イオンビーム加工観察装置（日立製作所製 FB2000A、FB2100、加速電圧 30 kV、以下 FIB)を用いてタングステン膜をコーティングした後、FIB マイクロサンプリングにて試料小片を摘出した。この小片を FIB 加工によりさらに超薄切片化し、電界放出形透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-2100F、加速電圧 200 kV、以下 TEM）で観察した。また、元素分析は付属の EDX 分析装置(日本電子製 JED-2300T)を用い、ビーム径 ϕ 1.0 nm で測定した。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 密着強度

ウルトラファインバブル低濃度オゾン水による表面改質効果を検討するため、溶媒に水道水およびイオン交換水を使用した。また、処理時間を未処理、5分、10分、20分、30分、40分、50分、60分、90分、120分と変化させ、無電解NiPめっき後の成膜状態を目視で観察した。その結果、未処理では、めっき未析出(被覆率0%)、5分処理の試験基板は、両溶媒共にめっき反応は認められるものの、完全成膜せず(被覆率5-10%)、10分処理以上で完全成膜(被覆率100%)を確認した。また、完全成膜した基板に対し、テープ試験を行った結果、全く剥離は認められなかった。しかしながら、両溶媒共に20分処理までは、析出しためっき膜に斑点状のムラが観察され、30分処理以上でムラ無く析出することを確認した。

次に、完全成膜した試験基板の処理時間と密着強度の関係を Fig .3-1 に示す。

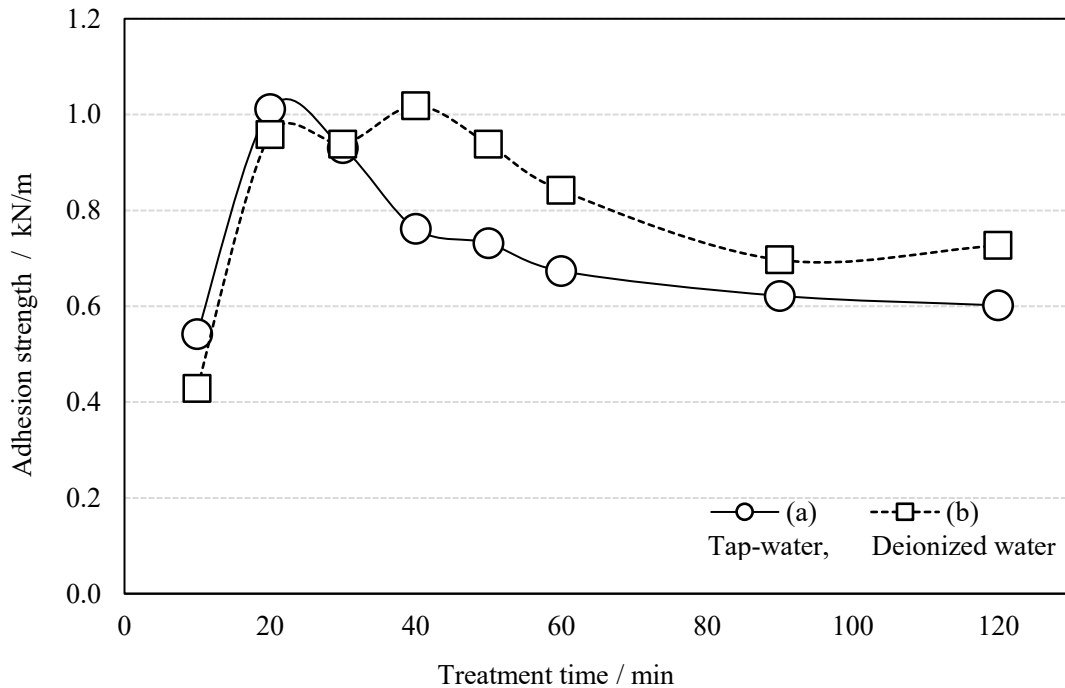


Fig.3-1 Relation between Fine-bubbles low ozonated water treatment time and plating to adhesionstrength. (a) Tap-water, (b) Deionized water

Fig.3-1中の○が水道水、□がイオン交換水を溶媒に使用した結果である。前者は処理時間20分で平均密着強度は最大となり、その後徐々に平均密着強度は低下し0.6 kN/mで安定した。一方、後者は処理時間20～40分で最大の平均密着強度を示し、その後、同様に徐々に低下し0.7 kN/mで安定した。溶媒にイオン交換水を用いた方が、塩素イオンなどが除去され、オゾンの酸化能力の低下を生じないため、高い密着強度が得られたと考えられる。しかし、処理時間20分まではABS樹脂表面の改質状態は不均質であることから、処理時間30分を最適条件に決定した。また、処理槽にイオン交換水を200 dm³充填するより、溶媒に水

水道水を用いる方がコストは安く、規定量までの流入時間も短縮できる。さらに、最適条件における密着強度も大差無いことから、以降の検討では最適な溶媒に水道水を選定した。

以上の結果から、溶媒に水道水を使用した本処理によりABS樹脂表面は改質され、処理時間10分以上でめっき膜の全面析出を実現した。また、オゾン濃度1.5～2.0 ppmと低濃度でも30分で均質に改質され、約1 kN/mの密着強度が得られた。モノトランフィルムを使用したマイクロおよびナノバブル低濃度オゾン水による樹脂改質を行った2章の結果¹⁰⁾では、ナック製装置でオゾン濃度1.59 ± 0.02 ppm、前処理の触媒付与一回、60分処理で完全成膜し、平均密着強度0.61 kN/mであった。

一方、オゾン濃度は同程度であるが、処理装置の変更によるバブル径の変化、前処理方法の改良による本処理時間の短縮および密着強度の向上を達成した。

また、イミド結合を介した共役構造を有する熱的・機械的・化学的に安定性の高いポリイミドだけでなく⁹⁾、マイクロ相分離型ポリマーアロイであるABS樹脂に対しても十分に改質効果のあることが認められた。

3-3-2 表面形態

先ず、ウルトラファインバブル低濃度オゾン水を弱処理の10分、最適処理の30分、過剰処理の120分後の各基板のFE-SEM観察を行った。その中で、未処理基板、最適処理30分の本処理後およびアルカリ処理後のFE-SEM像をFig.3-2に示す。

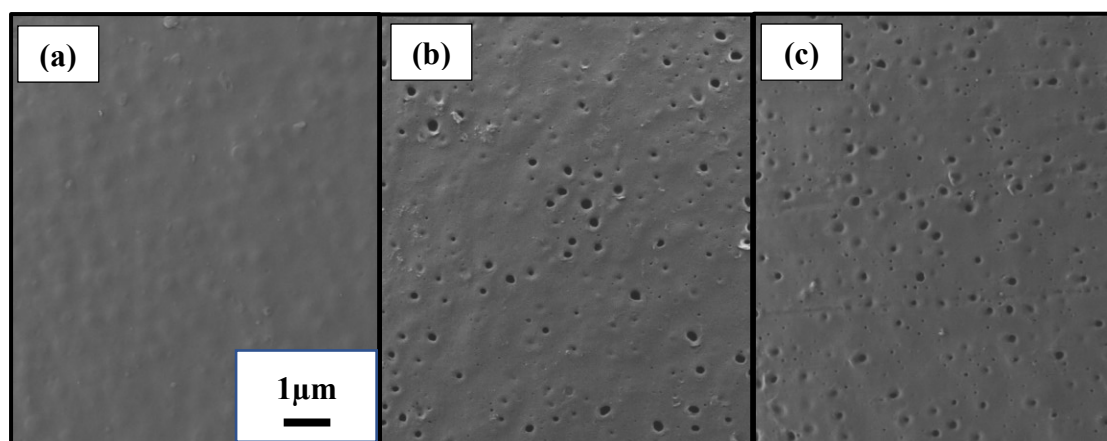


Fig.3-2 FE-SEM images of ABS resin surface showing the effect of treatment conditions.
(a) Untreated substrate
(b) After the ozone optimal treatment for 30 min.
(c) After alkaline treatment preceded by the ozone treatment for 30 min.

その結果、未処理のABS樹脂表面(Fig.3-2a)は比較的平滑であったが、10分処理以上でポリブタジエン成分(B成分)の溶出痕と考えられる100-300 nmの孔が多数観察された(Fig.3-2b)⁸⁾。次工程のアルカリ処理後の表面形態は、ほとんど変化しないことを確認した(Fig.3-2c)。また、写真では示していないが、処理時間が長くなると、孔数は若干増加する程度であるが、孔の周辺部分は滑らかにな

ることが認められた。ABS樹脂はアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(AS樹脂)をマトリックス相とし、B成分が分散相となるサラミ構造である¹⁴⁾。したがって、先ず本処理により優先的にB成分が溶出し、処理時間に伴って、その孔を起点としてAS成分も改質され、孔周辺は滑らかになり拡大することによって、アンカー効果が十分に発現せず、密着強度は低下したと考えられる。

次に、同条件の各種の基板を SPM で表面形態観察を行った結果を Fig.3-3 に示す。未処理基板では AS マトリックス中に B 成分の分散する ABS 樹脂に特有な海島構造が観察された(Fig.3-3a)。また、FE-SEM 像と同様に本処理 10 分以上で(Fig.3-3b-d)B 成分の溶出孔の形成を確認した。未処理、弱処理、最適処理および過剰処理の表面粗さ Ra は、それぞれ 7.66 nm,15.86 nm,18.94 nm および 18.32 nm であり、Rz は 71.5 nm,239.9 nm,303.3 nm および 206.8 nm であった。未処理から本処理 10 分で約 2 倍の Ra、約 3 倍の Rz を示し、この間の表面粗さの変化が最も著しい。無電解 NiP めっきは処理時間 5 分で 5-10 %の被覆率、10 分処理以上で完全成膜を示した。このことから、0-5 分で B 成分の溶出が徐々に開始され、5-10 分で B 成分はほぼ溶出することにより、触媒の吸着サイトが増加し完全成膜を達成したと考えられる。

次に、20分処理でNiPめっき膜に斑点状の外観ムラが観察されたことから、B成分の溶出は未だ不十分と考えられる。最適処理と判断した30分でB成分は完全溶出し、ASマトリックスも改質されはじめ、最大の表面粗さを示すことにより、アンカー効果も十分に発現されたと考えられる。また、過剰処理のFig.3-3dでは、Raはほとんど変わらないが、Rzは著しく減少した。これは他の処理条件(Fig.3-3a-c)に存在する最表面の成型跡が解消したことから、ASマトリックスの新生面が現れ、B成分由来の孔も減少したことが密着強度低下の原因と考えられる。

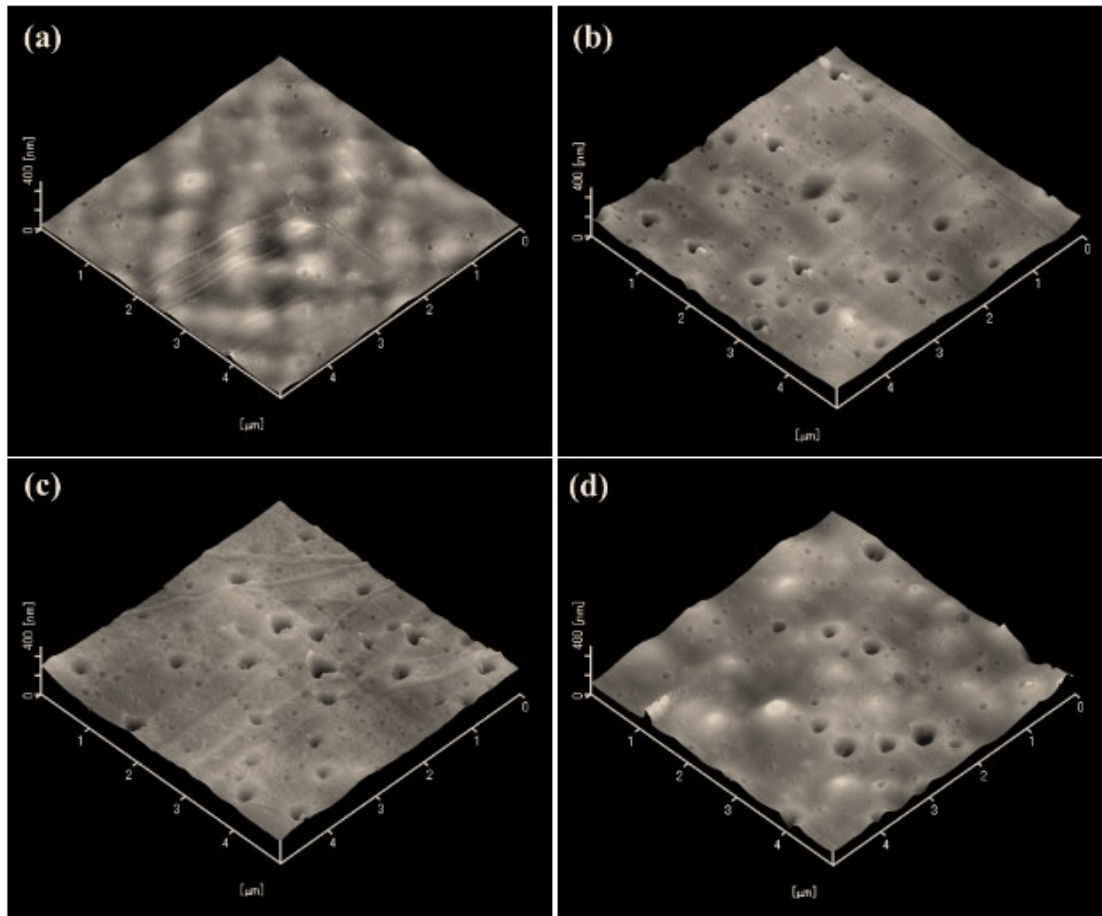


Fig.3-3 SPM images of ABS surfaces showing the effect of treatment conditions.

- (a) Untreated substrate
- (b) After the ozone week treatment for 10 min.
- (c) After the ozone optimal treatment for 30 min.
- (d) After the ozone excess treatment for 120 min.

3-3-3 パラジウム吸着量

本処理を弱処理の 10 分、最適処理の 30 分、過剰処理の 120 分を行い、

Table3-1 中の第 1 回および第 2 回促進化処理後の各基板の Pd 吸着量を ICP で

測定した。その結果を Fig.3-4 に示す。

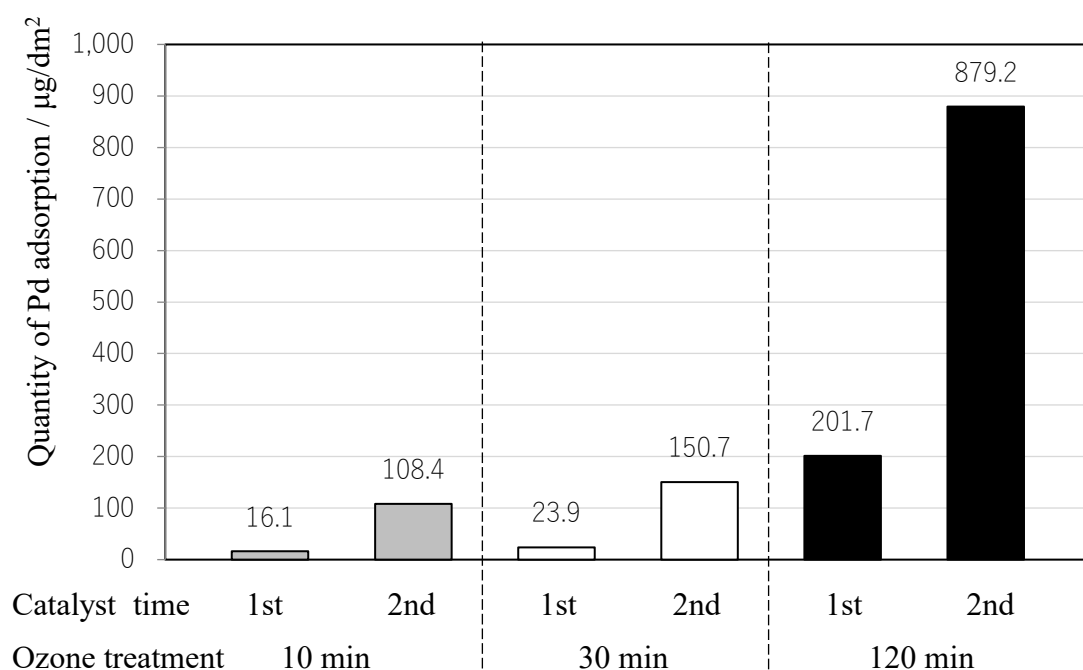


Fig.3-4 Relation on palladium adsorptive quantity and various treatment conditions.

Pd吸着量は弱処理の第1回および第2回で、それぞれ16.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ および108.4 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、最適処理でそれぞれ23.9 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ および150.7 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 、過剰処理でそれぞれ201.7 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ および879.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であった。触媒付与一回と二回では、目視でも明らかに後者のABS樹脂表面は褐色に変化しており、特に過剰処理の二回

目は著しく変色することを確認した。触媒付与一回のみでは弱処理および最適処理のPd吸着量は差無いが、過剰処理では約10倍のPd吸着量を示した。即ち、3-3-2項のB成分溶出後にその孔を起点にASマトリックスも改質され、新生表面に官能基が発現することでPdの吸着量は著しく増大したと考えられる。

次に、過剰処理での触媒付与一回および二回後の密着強度を比較すると、前者は0.66 kN/mであり、後者は0.60 kN/mであった。Pd吸着量が約200-900 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ と変化しても、触媒吸着量の相違による密着強度への影響はほとんど無いことが認められた。また、最適処理で触媒付与二回後のPd吸着量は約150 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ で密着強度は0.93 kN/mに対し、過剰処理で触媒付与一回後のPd吸着量は、ほぼ同等の約200 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ で0.66 kN/mを示すことから、この両者の密着強度の相違は表面粗さによる要因と考えられる。

3-3-4 改質処理効果

本処理前後(0、10、30、120 分)およびアルカリ処理後の基板表面の化学的変化を確認するため、FT-IRにてIRスペクトルを測定した結果を Fig.3-5 に示す。

本処理により Fig.3-5 (a) 3400 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動、Fig.3-5 (c) 1720 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動の増加がそれぞれ認められ、処理時間が長くなるほど、

これらの吸収ピークは大きくなった。また、それに伴い Fig.3-5 (c) 2800 cm⁻¹ 付近の C-H 伸縮振動の減少が認められた。ここでは示していないが、後続のアルカリ処理により 3400 cm⁻¹ 付近の O-H 伸縮振動はほとんど変化しないが、1720 cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮振動は減少することを確認した。

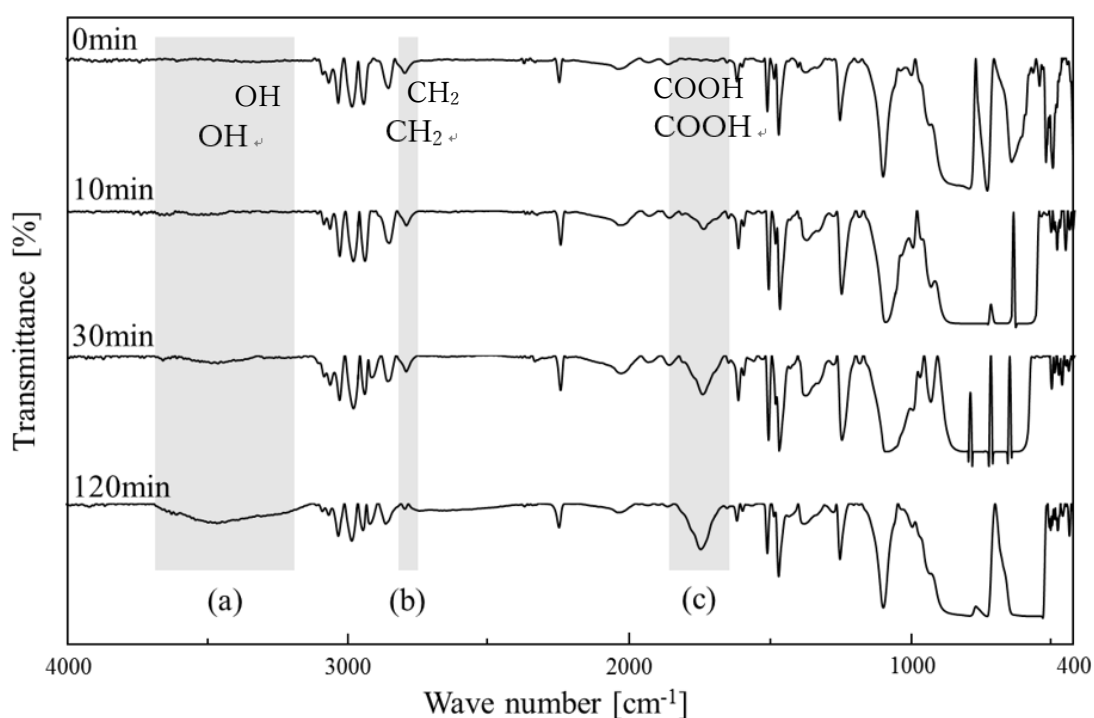


Fig.3-5 FT-IR structures of ABS resin using the ozonated water for 0min., 10 min., 30min. and 120min.. (a)-OH, (b)-CH₂, (c)-COOH.

したがって、本処理により炭素-水素結合(C-H) のピークが減少し、すなわち高分子鎖が切断され¹⁵⁾、カルボニル基(C=O)およびヒドロキシ基(O-H 基)のピーク増加により、ABS 樹脂表面は酸化されたことが分かった¹⁶⁾。

次に、後続のアルカリ処理(100 g/dm³ NaOH)によりカルボニル基のピークは

減少することから、 Na^+ が置換し弱親水基の $-\text{COOH}$ から強親水基の $-\text{COONa}$ へ変化したと考えられる¹⁷⁾。

また、前述の高分子鎖の切断により、樹脂表面は低分子化され、本アルカリ処理により脆弱な改質部分は溶出し⁷⁾、その結果、十分なアンカー効果が発現すると考えられる。

次に、同様の処理条件の基板を XPS ワイドスキャンにより算出した相対原子濃度、O/C および N/C 比を Table3-2 に示す。Table3-2(a)より、ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理時間が長くなるにしたがって、C1s の相対原子濃度は徐々に低下することを確認した。一方、O1s は徐々に増加し、樹脂表面の酸化の進行が認められた。また、N1s も僅かに増加した。すなわち、O/C および N/C 比は共に増加した。

引き続き、Table3-2(b)のアルカリ処理後では、最適処理の 30 分以降で、Na1s が検出された。

また、Table3-2(a)と比較して O/C および N/C 比共にアルカリ処理後 (Table3-2b)に低下していることから、前述のアルカリ処理により強親水化され、過剰に酸化改質された成分が溶出し除去されたことが裏付けられた。

Table3-2 Surface composition of ABS resin (a) after ultrafine bubbles with low ozonated water treatment and (b) After alkaline treatment preceded by ultrafine bubbles with low ozonated water treatment by XPS.

	Elements	Atomic concentration (at %)			
		Ultrafine bubbles with low ozonated water treatment time			
		0 min _o	10 min _o	30 min _o	120 min _o
(a)	C1s	91.1	89.9	88.3	81.2
	O1s	5.0	5.8	6.9	14.2
	N1s	3.9	4.3	4.8	4.6
	Na1s	LOD	LOD	LOD	LOD
	O/C ratio (%)	5.5	6.5	7.8	17.5
	N/C ratio (%)	4.3	4.8	5.4	5.7
(b)	C1s	89.2	90.1	89.7	85.7
	O1s	5.2	6.0	6.4	9.1
	N1s	5.6	3.9	3.7	4.8
	Na1s	LOD	LOD	0.2	0.4
	O/C ratio (%)	5.8	6.7	7.1	10.6
	N/C ratio (%)	6.3	4.3	4.1	5.6

LOD: limit of detection

3-3-5 MSE 試験法による改質層の深さ分析

リファレンスの未処理、弱処理、最適処理および過剰処理の試験基板を MSE

試験法により改質層深さを測定した結果を Fig.3-6 に示す。

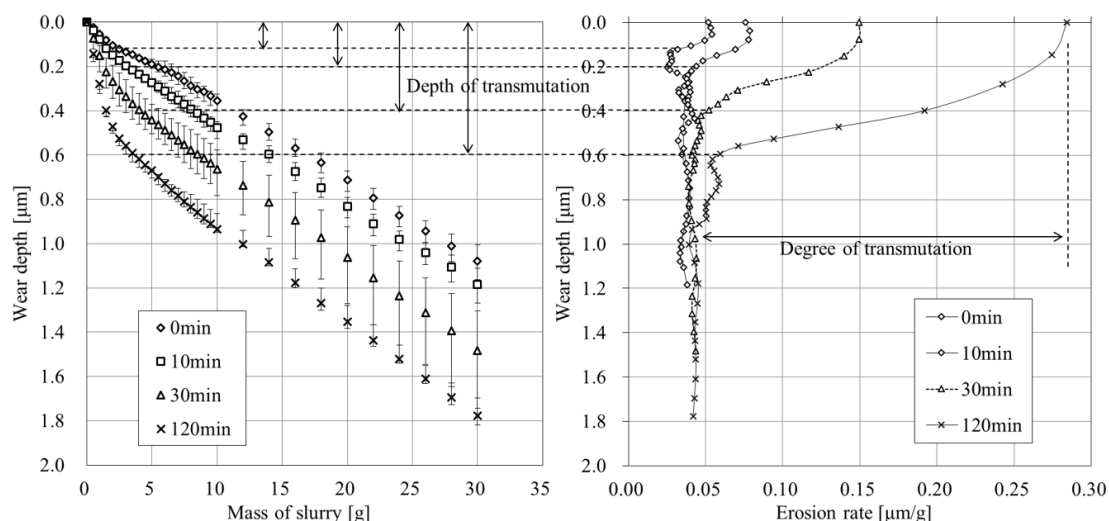


Fig.3-6 Wear curves of ABS resin using ultrafine bubbles with low ozonated water for 0 min., 10 min., 30 min. and 120 min..

本処理時間が長くなるに伴って、樹脂表面のエロージョン率は上昇する。また、基材と一致するまでの深さを変質深さと定義すると、この深さも処理時間に伴って大きくなる。樹脂材料では硬いものほどエロージョン率が大きくなる傾向にあることから¹³⁾、ABS樹脂表面は本処理時間に伴って改質され、架橋により硬化(強靱化)していると考えられる¹⁸⁾。この変質深さは未処理で0.12 μm、弱処理で0.20 μm、最適処理で0.40 μm、過剰処理で0.60 μmであった。未処理で確認された変質深さ0.12 μmは樹脂成型時のスキン層と考えられ、本処理時間が長くなるにしたがって変質深さ、即ち、改質層深さは大きくなるこ

とを確認した。また、同一試験基板の密着強度はそれぞれ弱処理で 0.60 kN/m、最適処理で 0.98 kN/m、過剰処理で 0.71 kN/m であった。

以上の結果、30 分の最適処理で最大の密着強度が得られ、そのエロージョン率は 0.15 $\mu\text{m}/\text{g}$ であり、改質層深さは 0.40 μm であった。過去我々が提案した有害な 6 価クロムフリーの報告では⁶⁾⁻¹⁰⁾、改質層中に触媒の浸透した数十 nm の触媒浸透層の存在を特定したが、MSE 試験の結果より ABS 樹脂表面はその十数倍改質されることを確認した。

3-3-6 断面観察

ウルトラファインバブル低濃度オゾン水の弱処理、最適処理および過剰処理後、Table3-1 にしたがって、無電解 NiP めっきまで施した試験基板の TEM 観察を行った。弱処理および最適処理の TEM 像では、明瞭な相違は認められなかった。

一方、過剰処理ではめっき膜の直下に、基材の ABS 樹脂とは明らかに異なる微細な粒子状の約 100 nm 厚さの灰色斑点領域が観察された。

次に、これらの EDX 元素マッピングを行った結果を Fig.3-7 に示す。Fig.3-7 中の(a),(d),(g)は STEM 像)で、(b),(e),(h)は Pd の元素マッピング像、(c),(f),(i)は Ni の元素マッピング像を示す。弱処理および最適処理により発現

した改質層上部から触媒である Pd が浸透し、約 10 nm の触媒浸透層が形成された(Fig.3-7b,e)。一方、過剰処理では約 100 nm の触媒浸透層の形成を確認した(Fig.3-7h)。上述の MSE 試験法による改質層は弱処理で 200 nm、最適処理で 400 nm、過剰処理で 600 nm であったことから、触媒は改質層の極上層部までしか浸透しないことが明らかとなった。

また、NiP めっき膜の最表面に着目すると、前二者は比較的フラットであるが(Fig.3-7a,d)、後者の表面粗さは増大することを確認した(Fig.3-7g)。これは 3-3-3 項で触媒の吸着量は 10 倍高くなったことから、無電解 NiP めっきの初期析出反応は前二者よりも著しく速くなる。通常初期析出形態は不連続で微小な粒子の集合体であるが¹⁹⁾、過剰処理では触媒吸着量が高いため、更に不連続でランダムな析出となり P も偏析し、析出膜表面はノジュール状になったと考えられる^{20),21)}。その証拠に Fig.3-7(g,i)で、ABS 樹脂の改質層とめっき膜界面にボイド状のものが観察された。これによっても、過剰処理で密着強度が低下したと考えられる。

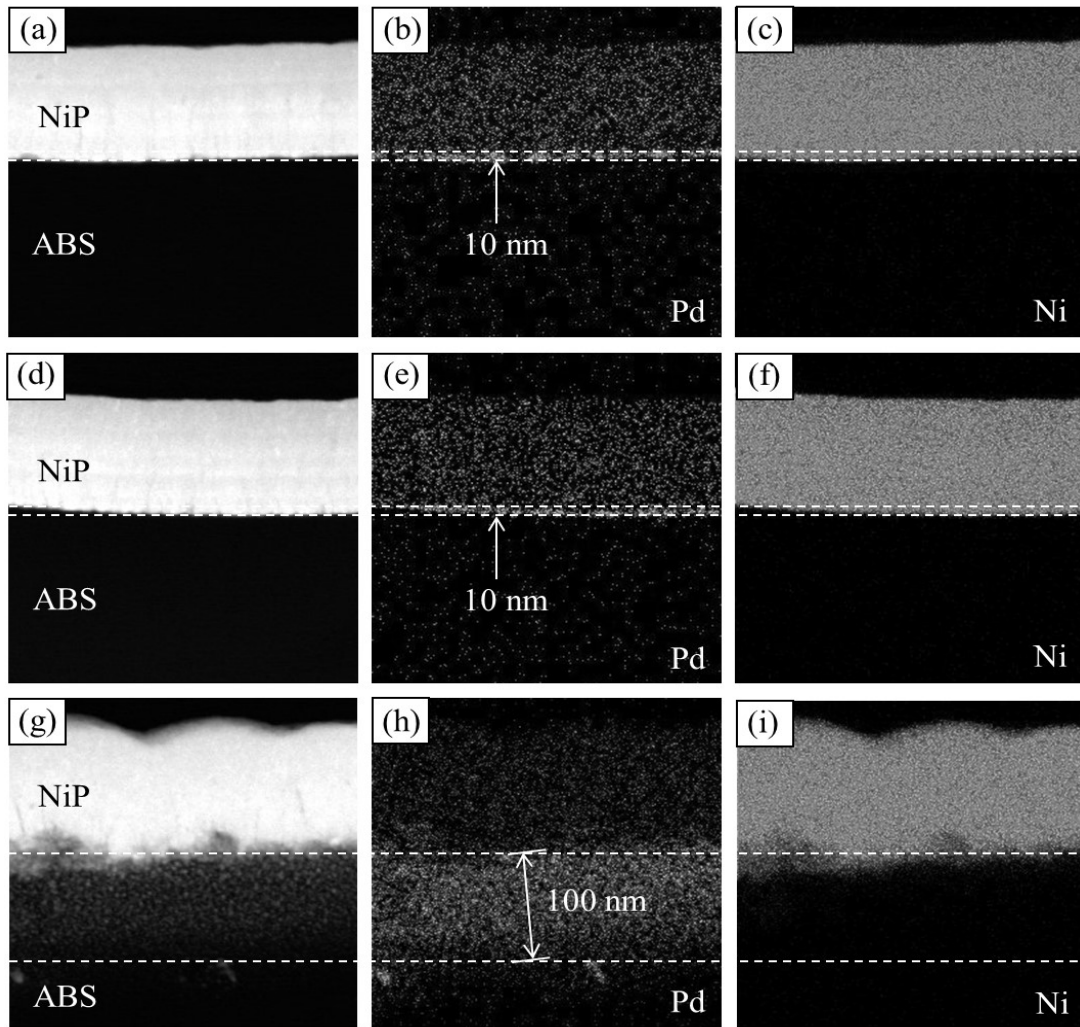


Fig.3-7 TEM-EDX mapping images for the cross section of Electroless Ni-P plating using ultrafine bubbles with low ozonated water for 0 min, 10 min, 30 min and 120 min..

3-4 結言

ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理によるABS樹脂表面の改質法を検討した結果、本処理によりABS樹脂のB成分が優先的に溶出し、100-300 nmの溶出痕が多数形成され、処理時間に伴ってその孔の周辺を起点にAS成分も改質される。また、本処理の溶媒は水道水で充分であり、最適処理時間の30分で最大の表面粗さを示し、後続のアルカリ処理後では強親水基($-\text{COONa}$)の発現も確認され、約1 kN/mの密着強度が得られた。本処理による改質層はMSE試験より最適処理で400 nmであり、めっき反応の起点となる触媒浸透層はTEMより10 nmであった。

本章では環境に優しく、従来法では必須であったクロム酸エッチング液の電解再生や廃液処理、さらに、その後の回収や中和処理を全く必要としないため、大幅な工程短縮が可能であることが分かった。また、本処理液を活性炭処理などによるリサイクルも可能であるため、サステイナブルケミストリーの特色ある新技術として工業的な活用が期待される。

しかし、ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理はABS、ポリイミド以外の樹脂の改質が出来ないため、他の改質技術の考案も必要である。

参考文献

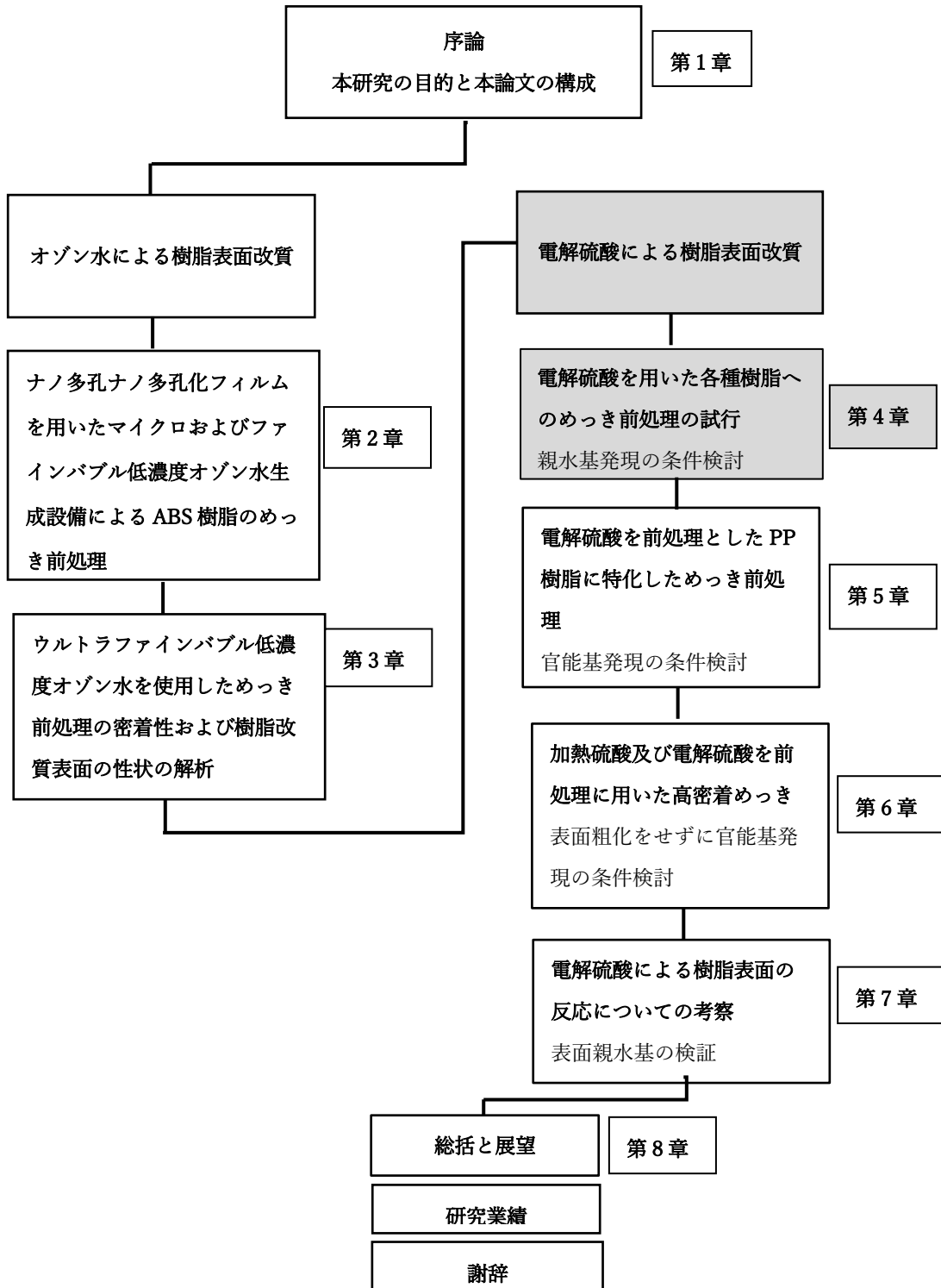
- 1) 本間英夫, 中村実: “ABS, PP 樹脂上のエッチング機構に関する一考察”, 金属表面技術, **20**, (7) pp.329-334 (1969)
- 2) 環境調和型実装技術委員会: “RoHS 対応有害物質試験法に関する国際標準化動向”, エレクトロニクス実装学会誌,**10**, (1) pp.34-37 (2007)
- 3) 永峰伸吾,北 晃治: 酸性過マンガン性エッチングによる樹脂めっきプロセス,表面技術,**66**,(5) pp.201-206 (2015)
- 4) Takeshi BESSHO, Fumitaka YOSHINAGA, Kotoku INOUE, Ichiro KOIWA, Hideo HONMA: “Pretreatment of Nickel Plating on ASA Resin Using Ozonated Water as Replacement for Chromic Acid Etching”, J. Surf. Finish. Soc Japan,**57**,(9)pp.659-663 (2006)
- 5) 小林孝行, 浅野春香, 山本周治: “微小気泡オゾンによる合成樹脂の表面改質”, あいち産業科学技術総合センター研究報告, pp.122-125 (2012)
- 6) 別所 毅,杉本将治,田代雄彦,本間英夫: “光触媒として TiO₂ を用いた ABS 樹脂めっきのクロムフリーエッチング代替処理”, エレクトロニクス実装学会誌,**9**, (6) pp.472-478 (2006)

- 7) 馬場邦人,西村宣幸,渡辺充広,本間英夫：“UV 改質を用いたシクロオレフィンポリマーフィルム上へのメタライジング”，エレクトロニクス実装学会誌, **13**, (6) pp.447-452 (2010)
- 8) 西村宣幸, 田代雄彦, 梅田 泰, 山下嗣人：“ラジカル水を用いた ABS 樹脂への表面改質”，材料の科学と工学, **50**,(4) pp.146-151(2013)
- 9)Y.NISHIMURA,S.WATANABE,K.TASHIRO,Y.UMEDA,H.HONMA,
T.YAMASHITA：“Nanoscale smooth interface maintained metallisation of polyimide using low concentration ozone micro–nano bubbles dispersed in water”, The Transactions of the Institute of Metal Finishing, 92, Issue ,p.52-58,2014
- 10)折地紗由里,横田恭子,田代雄彦,梅田泰,本間英夫,高井治：“オゾンマイクロ・ナノバブル水を用いた ABS のメタライゼーション”，
表面技術,**64**, (12) pp.687-689 (2013)
- 11)東レリサーチセンター：“ファインバブル - マイクロ・ナノバブルの基礎・
実用・新展開 - ”,東レリサーチセンター調査研究部,2 版,2015 年,pp.19-43

- 12) 岩井善郎,浅井悠,水野颯,宮島敏郎,本田知己,山本兼司,伊藤弘高：“マイクロ
スラージェットエロージョン(MSE)試験による DLC 膜の摩耗特性評価”,
日本機械学会論文集(C編),**75**, (749) pp.171-177 (2009)
- 13) 松原亨：“MSE 試験法による薄膜試験・評価”,日本工業出版,検査技術,
19, (8) pp44-50 (2014)
- 14) 陣内浩司：“トモグラフィーを用いた高分子構造観察・解析の最近の進歩”,
高分子論文集,**69**, (7) pp.358-365 (2012)
- 15) 杉村博之,中村彰宏,長田英也,金 永鍾, 一井 崇, 邑瀬 邦明：“シクロオレフ
インポリマーの酸素増感 VUV 表面改質によるパラジウム吸着表面層の形
成”,表面技術,**64**, (12) pp.662-668 (2013)
- 16) 中林祐稀,梅田 泰,田代雄彦,本間英夫,香西博明：“大気 UV 処理を用いた
ポリイミド変性エポキシ上へのメタライゼーション”,材料の科学と工学,
52, (2) pp.64-68(2015)
- 17) 縄舟秀美,西岡太郎,辻 治雄,水本省三,清田 優,日下 大：“ポリイミド樹
脂およびエポキシ樹脂の表面改質を利用する Direct Metallization に関する
基礎的研究”,エレクトロニクス実装学会誌,**2**, (5) pp.390-393 (1999)

- 18) 杉本将治,田代雄彦,別所 毅,小岩一郎,本間英夫：“UV および TiO₂を用いた
ABS 樹脂の改質効果”, 表面技術, **57**, (2) pp.162-166 (2006)
- 19) 田代雄彦,山本誠二,橋本幸雄,川島 敏,本間英夫：“不導体および導体上に
おける無電解 NiP めっきの初期析出形態”,表面技術,**53**, (7) pp.459-465
(2002)
- 20) 田代雄彦,千葉国雄,福田 豊,中尾英弘,渡辺徹：“無電解 Ni-P めっき膜のノ
ジュールの発生要因”,表面技術,**47**, (4) pp.349-355 (1996)
- 21) 田代雄彦,山本誠二,石川 薫,中里純一,本間英夫：“無電解 NiP めっき膜中
におけるリンの分布状態”,エレクトロニクス実装学会誌,**5**, (4) pp.359-364
(2002)

学位論文のフローチャート



第4章 電解硫酸を用いた各種樹脂へのめっき前処理の試行

4-1 緒言

樹脂製品は車載、家電、工業用部品に数多く使用されている。

また、プラスチック単体では耐熱性、耐候性に弱く、野外で使用されるものは表面にめっきが施されているものが多い。しかし、樹脂への密着性の高いめっきは難しく、多くの樹脂は表面を機械的、あるいはクロム酸を含む前処理薬品で粗化したのちに無電解めっきで導電層を設け、その上に装飾性を持つめっきをしている。

近年環境への問題から6価クロムを含む前処理剤は使用を禁止する規制がヨーロッパを中心として広がっており、代替技術の研究が喫緊の大きな課題である。第3章、第4章におけるファインバブル低濃度オゾン水³⁾により、樹脂表面のめっき前処理として試行しているが、多種の樹脂を密着強度の高い前処理法として見いだされていない。

そこで、強い酸化力を持つ、電解硫酸処理(EESA処理: Electrolyzed sulfuric acid)による樹脂の改質法に着目した。このEESA処理は、硫酸をダイヤモンド電極を用いて電気分解することにより、ペルオキシ二硫酸(式1としての

H₂S₂O₈)およびペルオキソ一硫酸(式 2 としての H₂SO₅)などを含む酸化剤を生成する独特な技術である⁴⁾。また、2.01 V の高い酸化還元電位を示す⁵⁾⁻⁷⁾。



この有害物質を含まない ESA 処理の酸化力に着目し、その硫酸濃度、処理温度、処理時間を変化させ、各樹脂の表面を改質することで、従来の重クロム酸や過マンガン酸カリウムのような薬品を使用せず、樹脂とめっき間の密着強度が得られるかどうかについて検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 試料作製

試験に基板は下記の 3 つの樹脂で検討した。

ABS 樹脂はヒシプレート ABS#Y-268(三菱樹脂製)を 20 mm×50 mm×5mm 角に切り出した。また、PEEK 樹脂は(Victorex 製 PEEK 150GL15)を 50 mm×20 mm×2.5 mm (t) 角に切り出した。次に、PP 樹脂は日本ポリプロ製 TX1556A (エチレンプロピレンゴム：20%、タルク：11%含有)を 100 mm×240

mm×2.5 mm (t) の大判から 50 mm×20 mm×2.5 mm (t) 角に切り出し、それぞれ試験に供した。

4-2-2 前処理条件

4-2-2-1 ABS 前処理条件

ABS 樹脂では成形後のブタジエンの分散を安定させるために温度 70 °C、処理時間 1 時間、大気中でアニール施した。その後に硫酸濃度 75 wt% で ESA 処理温度 60 °C, 70 °C では処理時間を 10 分、20 分、30 分とし、80 °C では 10 分で処理を行い、その後は Table4-1 の様に前処理およびめっきを行なった。

4-2-2-2 PEEK 樹脂前処理条件

PEEK 樹脂では硫酸濃度 92wt% で ESA 処理の温度を 110 °C, 120 °C、処理時間を 10 分、20 分、30 分とし、Table4-1 の様に前処理およびめっきを行なった。

4-2-2-3 PP 樹脂前処理条件

PP 樹脂は酸だけでは改質が不十分のため、キシレンで膨潤(80 °C, 10 分)を行い、乾燥と応力緩和のために 80 °C, 1 時間、大気中で加熱した。その後、硫酸濃度 92 wt% で ESA 処理の温度を 110 °C, 120 °C とし、処理温度 110°C では ESA 処理時間を 60 分, 90 分とし、120°C では 120 分とし、Table4-2 の様に前処理およびめっきを行なった。

ABS および PEEK 樹脂ではパラジウムイオンキャタリストを用いたが、

PP樹脂の前処理ではスズ・パラジウムのミックスキャタリストを触媒付与に用いた。

4-2-3 めっき条件

めっき工程はABS、PEEK樹脂用を Table4-1 に、PP樹脂用を Table4-2 に示した。めっき浴組成については無電解ニッケルめっきを Table4-3 に、電解銅めっきを Table4-4 に示した。

Table4-1 Experimental procedure for ABS and PP resins.

Electrolyzed Sulfuric Acid treatment
△
Ultrasonic cleaning: 60 °C, 10 min.
△
Alkaline treatment: 65 °C, 2 min. (NaOH 2.50 mol/dm ³)
△
Conditioning: 45 °C, 2 min. (CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)
△
1 st Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl ₂ 300 mg/dm ³)
△
1 st Accelerating: 45 °C, 1 min. (NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 0.18 mol/dm ³)
△
2 nd Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl ₂ 300 mg/dm ³)
△
2 nd Accelerating: 45 °C, 1 min. (NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 0.18 mol/dm ³)
△
Electroless NiP plating: ca.0.2 μm

<p>△</p> <p>Thermal treatment: 80 °C, 60 min.</p> <p>□</p> <p>Acid rinse: RT, 1 min. (H₂SO₄ 1 vol%)</p> <p>▽</p> <p>Catalyzing: 25 °C, 10 sec. (PdCl₂ 300 mg/dm³)</p> <p>▽</p> <p>Acid rinse: RT, 1 min. (H₂SO₄ 1 vol %)</p> <p>▽</p> <p>Electrolytic Cu plating: ca.20 μm</p> <p>▽</p> <p>①Thermal treatment: 70 °C, 60 min. (ABS resin)</p> <p>②Thermal treatment: 150 °C, 30 min. (PEEK resin)</p> <p>□</p> <p>Adhesion strength measurement</p>
<p>△: Running water rinsing,</p> <p>▽: Circulating water rinsing, □: No rinsing</p>

Table4-2 Experimental procedure for PP resin.

<p>Electrolyzed Sulfuric Acid treatment</p> <p>△</p> <p>Ultrasonic cleaning: 60 °C, 10 min.</p> <p>△</p> <p>Alkaline treatment: 65 °C, 2 min. (NaOH 2.50 mol/dm³)</p> <p>△</p> <p>Conditioning: 45 °C, 2 min. (CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)</p> <p>△</p> <p>1st Catalyzing: 45 °C, 3 min. (Mix Catalyst Okuno chemical)</p> <p>△</p> <p>1st Accelerating: 45 °C, 3 min. (HCl 10 vol%)</p> <p>△</p> <p>2nd Catalyzing: 45 °C, 3 min. (Mix Catalyst Okuno chemical)</p>

<p>△</p> <p>2nd Accelerating: 45 °C, 1 min. (HCl 10 vol%)</p> <p>△</p> <p>Electroless NiP plating: ca.0.2 μmt</p> <p>△</p> <p>Thermal treatment: 80 °C, 60 min.</p> <p>□</p> <p>Acid rinse: RT, 1 min. (H₂SO₄ 1 vol%)</p> <p>▽</p> <p>Catalyzing: 25 °C, 10 sec. (PdCl₂ 300 mg/dm³)</p> <p>▽</p> <p>Acid rinse: RT, 1 min. (H₂SO₄ 1 vol %)</p> <p>▽</p> <p>Electrolytic Cu plating: ca.20 μmt</p> <p>▽</p> <p>Thermal treatment: 80 °C, 60 min.</p> <p>□</p> <p>Adhesion strength measurement</p>
<p>△: Running water rinsing, ▽: Circulating water rinsing, □: No rinsing</p>

Table4-3 Electroless Ni-P plating bath composition.

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10 mol/dm ³
C(OH)(CH ₂ COOH) ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
H ₂ NCH ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 mol/dm ³
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.20 mol/dm ³
Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 mg/dm ³
Bi	1.0 mg/dm ³
Bath pH	8.0 ±0.1
Bath temperature	45 ± 1 °C

Table4-4 Electrolytic Cu plating bath composition.

CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.28 mol/dm ³
H ₂ SO ₄	4.13 mol/dm ³
Okuno: SF-WR	2.5 μm ³ /dm ³
Okuno: Leveler	1.0 μm ³ /dm ³
Okuno : SF-B	5.0 μm ³ /dm ³
Cl	50 mg/dm ³
Temperature	25 ± 1 °C

4-2-4 密着強度

銅めっきの膜厚を約 20 μm に統一し、大気中 80 °C,1 時間の熱処理後に 10 mm 幅の切れ込みをカッターで入れ、短冊状にしたものを引っ張り試験機(東洋精機製作所製 E2-L05)で 50 mm/min の速度で垂直に引き剥がし、密着強度を測定した。1 枚の試験基板から 1 点引き剥がしを行った。

4-3 実験結果および考察

4-3-1 ABS, PEEK, PP への無電解ニッケルめっき析出後および加熱後の外観

Fig.4-1, Fig.4-2, Fig.4-3 に示すように、全ての樹脂において無電解ニッケルの未析は観察されず、膨れや剥がれも見られなかった。

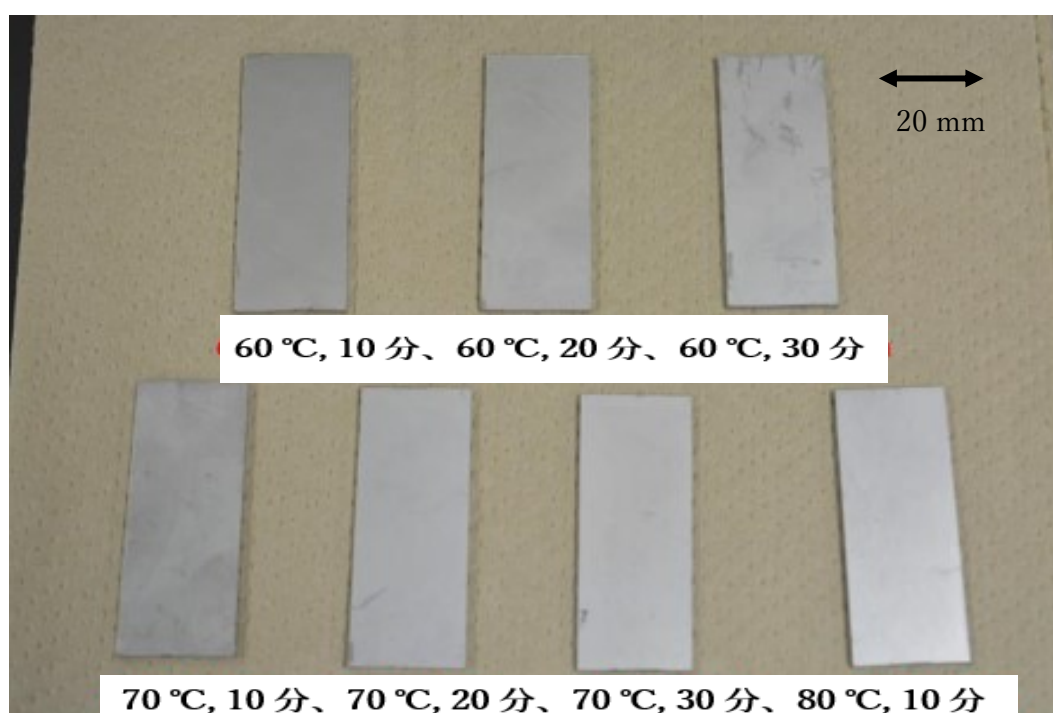


Fig.4-1 Appearance EL-Nickel plating processing on ABS resin.

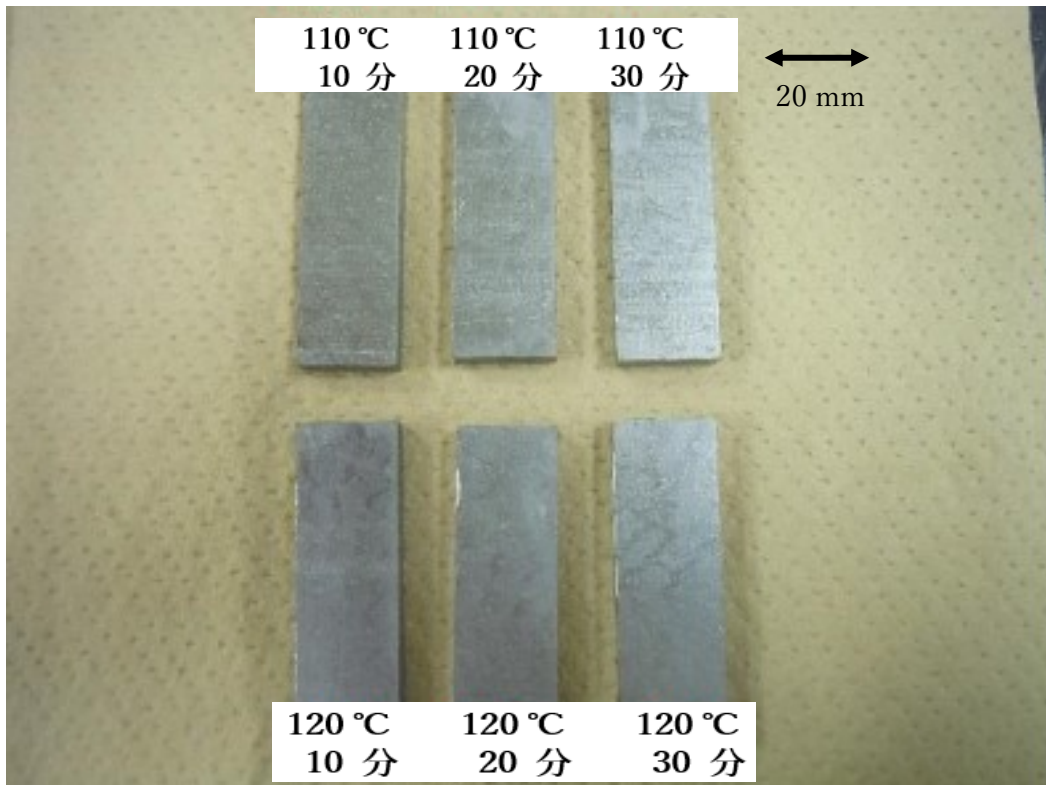


Fig.4-2 Appearance EL-Nickel plating processing on PEEK resin.

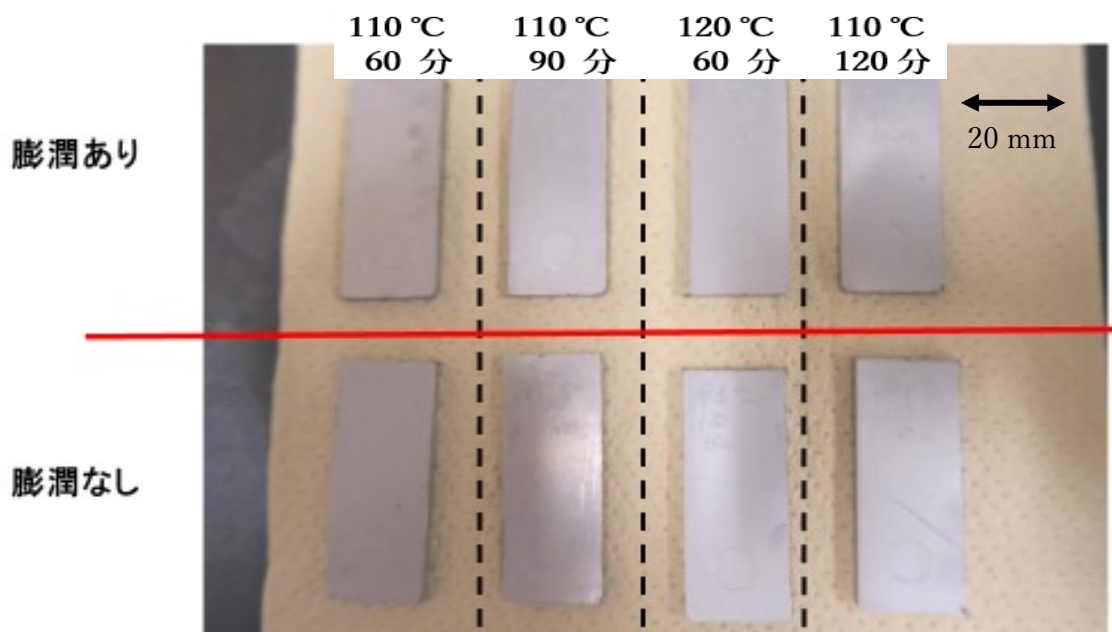


Fig.4-3 Appearance EL-Nickel plating processing on PP resin.

4-3-2 密着強度

4-3-2-1 ABS樹脂上のめっき密着強度

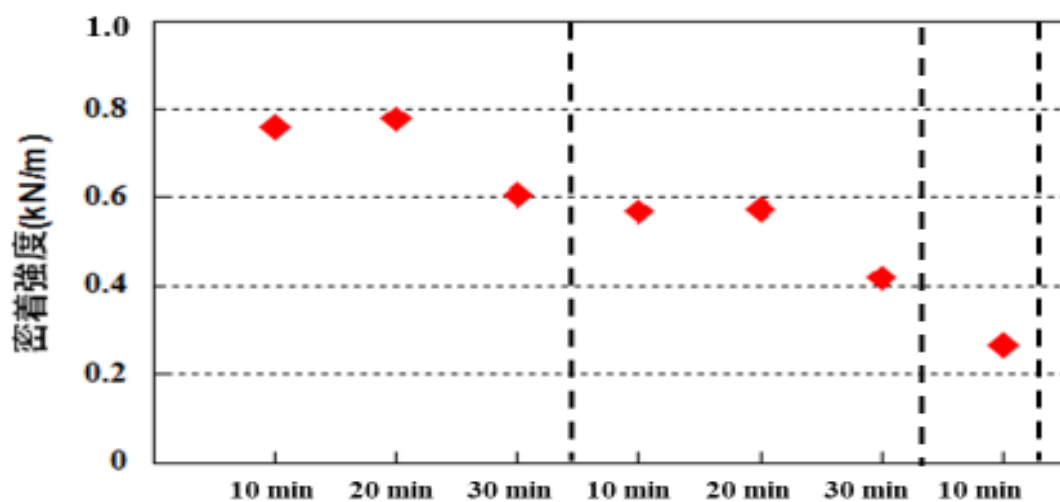


Fig.4-4 Adhesion strength in ESA processing on ABS resin.

Fig.4-4 に示すように、めっき密着強度は ESA 処理の温度が 60 °C の時に最も高く約 0.8kN/m であったが、70 °C、80 °C と上昇するとともに低い値となった。

4-3-2-2 PEEK 樹脂上のめっき密着強度

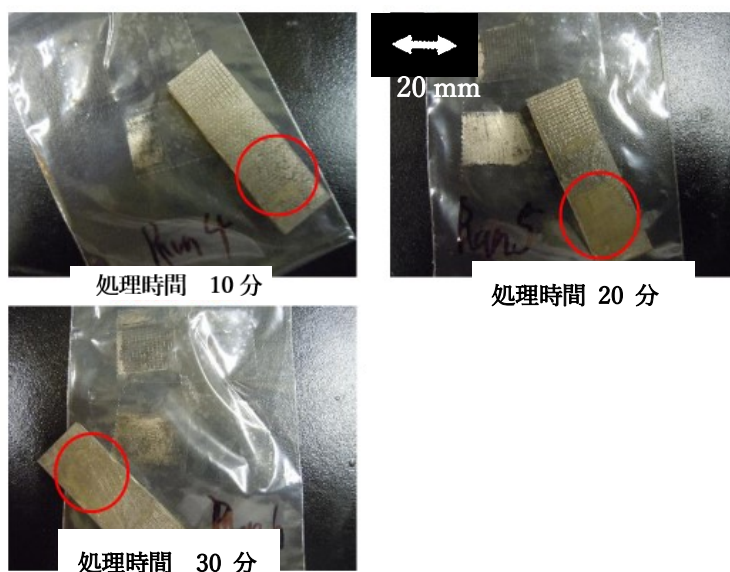


Fig.4-5 Results of tape peel test in ESAprocessing at 110 °C on PEEK resin.

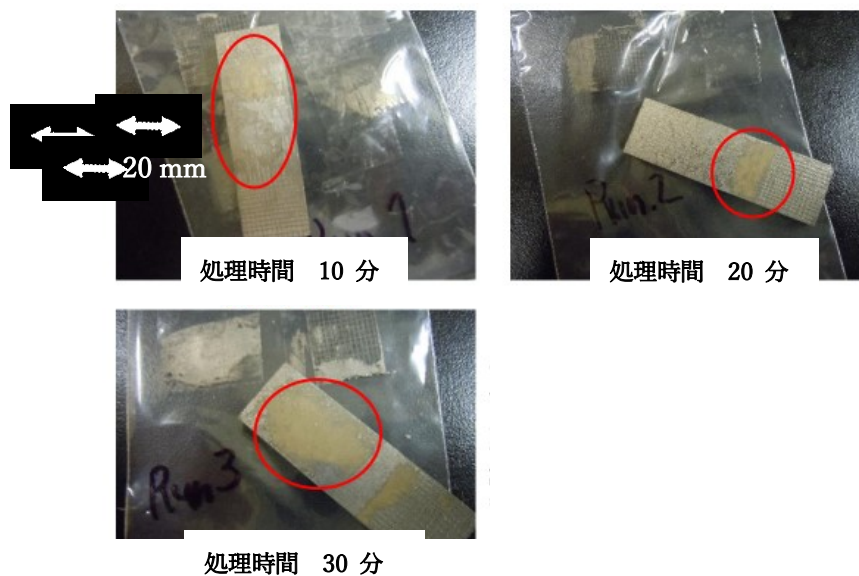
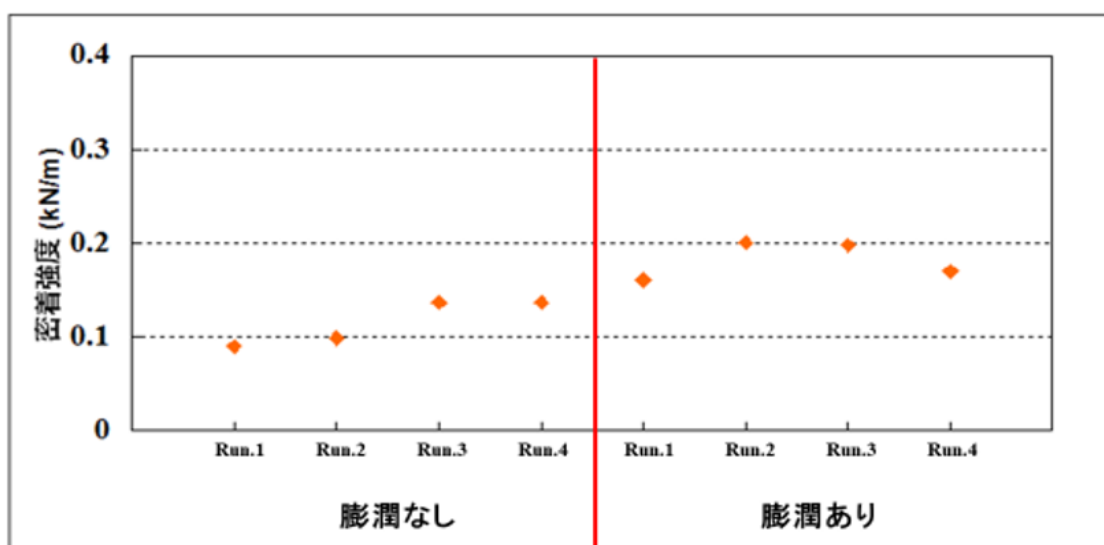


Fig.4-6 Results of tape peel test in ESAprocessing at 120 °C on PEEK resin.

PEEK の ESA 110 °C、120 °C処理では無電解めっき後に熱処理を行った後のテープピール試験で密着が得られなかった。

4-3-2-3 PP 樹脂へのめっき密着強度

Fig.4-7 に密着強度を示す。PP 樹脂へのめっき密着強度は最大で 0.2 kN/m であった。従来のクロム酸を用いためっき前処理法では密着強度 1.5 kN/m が 出ており、強度の差は明らかであるが、処理条件を最適化することでさらなる 向上が期待される。



Run. 1: ESA 92 wt%, 110 °C, 60 min., Run.2: ESA 92 wt%, 110 °C, 60 min..
Run. 3: ESA 92 wt%, 110 °C, 90 min., Run.4: ESA 92 wt%, 110 °C, 120 min..

Fig.4-7 Adhesion strength in processing ESA on ABS resin

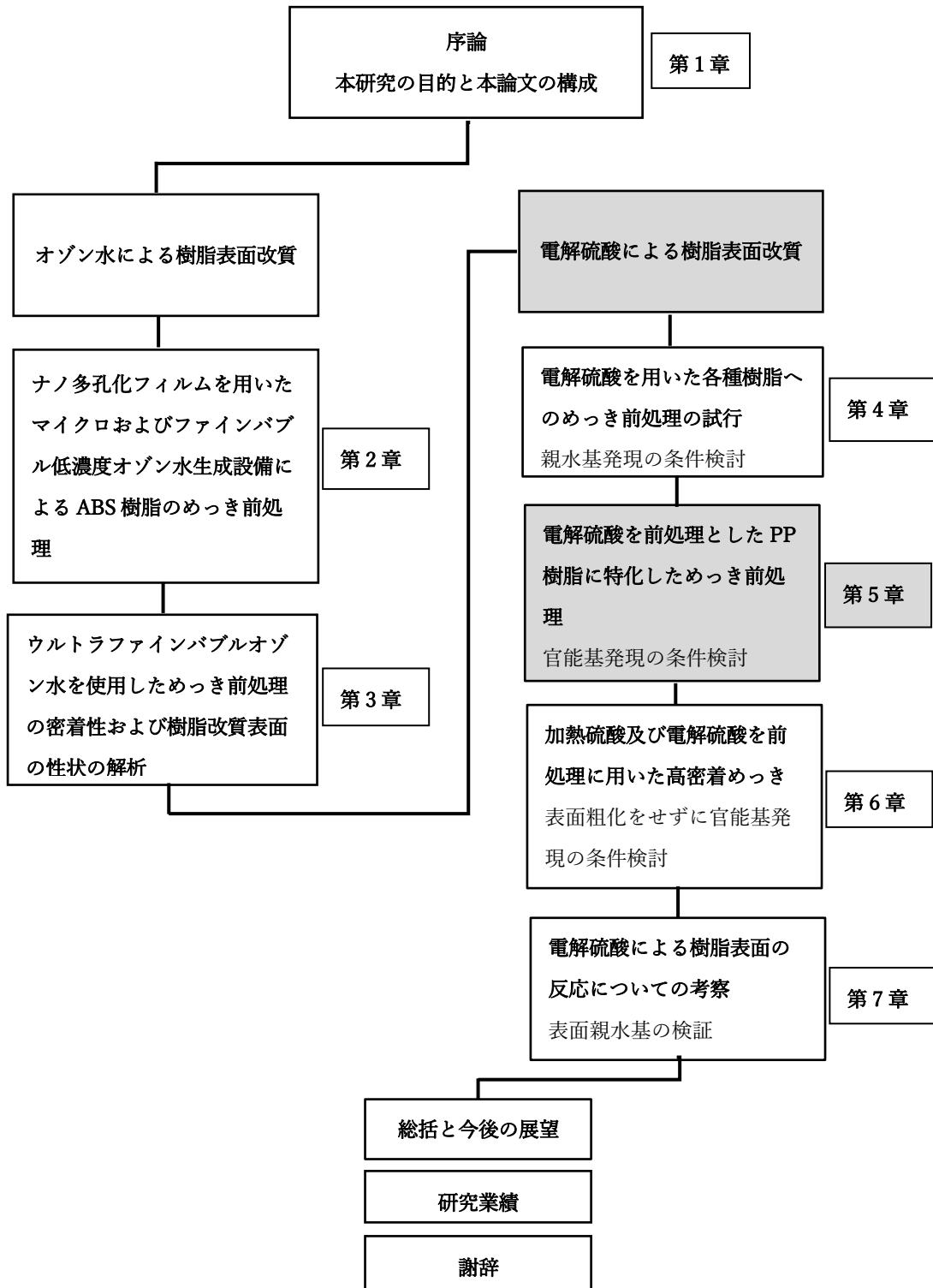
4-4 結言

ABS 樹脂、PEEK 樹脂、PP 樹脂の 3 種類の樹脂について ESA 処理によるめっき前処理としての可能性を確認したが、ABS 樹脂、PP 樹脂については密着の可能性が示唆された。一方、PEEK 樹脂については良好な条件を得ることが出来なかった。

参考文献

- 1) Junki OSHIKIRI, Atsushi KOSUGE, Yousuke IIMORI, Mitsuhiro
WATANABE, Hidio HONMA and Osamu TAKAI : Journal of The Surface
Finishing Society of Japan, **68**,(4) pp. 219-222 (2017)
- 2) 別所毅 : 表面技術, **59**,(5) pp. 305-309 (2008)
- 3) 梅田泰, 野村太郎, 中川陽代, 中林祐稀, 田代雄彦, 本間英夫, 高井治 :
エレクトロニクス実装学会誌, **19**, (7) pp. 492-500 (2016).
- 4) 永井達夫 : 表面技術協会, **67**, (8) pp. 421-426 (2016).
- 5) H. Hori, R. Manita, K. Yamamoto, S. Kutsuna, M. Kato, Journal of
Photochemistry and Photobiology A, **322**, pp. 167-173 (2017).
- 6) Y. Ogawa, M. Uchida, T. Otsu, T. Nagai and H. Morita, Solid State
Phenomena, **219**, pp. 101-104 (2015).
- 7) J. H. Ahn, P. D. Kim, S. C. Hwang, J. Seo, S. Lee, Y. Ogawa,
J. Ida, Y. Sasaki, T. Nagai and T. Otsu, ECS Trans, **77**, pp. 207-212 (2017).

学位論文のフローチャート



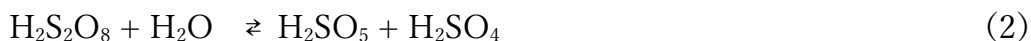
第5章 電解硫酸を前処理としたPP樹脂に特化しためっき前処理

5-1 緒言

ポリプロピレン(PP)樹脂は、成形加工性、低比重、剛性、耐薬品性および耐熱性に優れており、安価で高性能な汎用性プラスチックとして、広範な分野で利用されている¹⁾。しかし、PP樹脂単体では、耐衝撃性が低いため、ガラス繊維、タルク、カルシウム等を添加し、高強度化、強靱化が施されている²⁾。従来、この樹脂にめっき加工する際は、有機溶剤で膨潤化したのちに、6価クロムを含む無水クロム酸と硫酸の高濃度混合溶液でのエッチングが行われている²⁾。このエッチングにより、PPの海島構造の結晶が発現し、樹脂とめっき金属間に物理的なアンカー効果を生じて良好な密着が得られる^{2)、3)}。しかしながら、クロム酸エッチング液の廃液・排水が環境汚染問題を引き起こす可能性があり、含有する6価クロムの排水基準は厳しく、さらに、廃水処理コストに大きな負荷が掛かる。特に欧州連合(EU)の規則であるREACHでは、長期的に最も危険有害とされる物質は、より有害性の低いものに置き換えなければならず、高懸念物質である6価クロムはその最たるものである⁴⁾。したがって、クロム酸エッチング液を用いためっき工程の代替手法の確立が喫緊の課題である。

近年、プラスチックめっきの用途として幅広く使われる ABS 樹脂では、UV 改質法⁵⁾、オゾンファインバブル水処理⁶⁾といった環境配慮型の代替法が報告されている。UV 改質法では、PP 樹脂に対して約 0.6 kN/m の密着性が得られると報告されているが、ゴム成分の少ない PP 樹脂に対しての改質効果は小さい^{7)、8)}。湿式法では難しいためスパッタ等のドライプロセス³⁾の検討もあるが、立体成形物や大型部品への加工は問題点も多い。

一方で、半導体の製造に使われるフォトレジスト(感光性樹脂)やシリサイド金属の残渣などを強力な酸化力で分解させることが可能な電解硫酸処理(ESA: Electrolyzed Sulfuric Acid)が利用されている^{9)、10)}。この ESA 処理は、硫酸をダイヤモンド電極を用いて電気分解することにより、ペルオキシ二硫酸(式 1 としての $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)およびペルオキシ一硫酸(式 2 としての H_2SO_5)などを含む酸化剤を生成する独特な技術である⁹⁾。また、2.01 V の高い酸化還元電位を示す¹¹⁾⁻¹³⁾。



本研究では、有害物質を含まない ESA 処理の酸化力に着目し、その硫酸濃度、処理温度、処理時間を変化させ、PP 樹脂の表面を改質することで、前処理に従来の重クロム酸や過マンガン酸カリウムのような薬品を使用せず、めっき皮膜を得ることに成功した。

5-2 実験方法

5-2-1 試料作製

試験基板の PP 樹脂は、日本ポリプロ製 TX1556A (エチレンプロピレンゴム：20 %、タルク：11 %含有) を 100 mm×240 mm×2.5 mm (t) の大判から 50 mm×50 mm×2.5 mm (t) にホーザン株式会社の PCB カッターで切り出し、四隅のバリをカッターで面取りし、試験に供した。その際に素材の表裏を分かりやすくするため、裏面にケガキ線を入れて区別した。

5-2-2 前処理条件

PP は耐薬品性に優れ、常温での高濃度塩酸、硝酸、硫酸等にも耐性があるため、有機溶剤により膨潤処理²⁾をすることで非晶質な表面が結晶性となり、酸によるエッチングが容易になる。そのため、ESA 処理を行う前にキシレンでの膨潤処理(80 °C、30 分)を行い、乾燥と応力緩和のために 80 °C、1 時間、大気中で加熱した。次に、ESA 処理を浸漬時間 30 分、60 分、90 分、120 分の 4 水準、温度は 100 °C、110 °C、120 °C の 3 水準変化させ、十

分に超純水で水洗を行った後、超音波を併用した湯洗(60℃、10分)を行った。

5-2-3 めっき条件

ESA 処理から密着強度測定までの一連の工程を Table5-1 に示す。まず、ESA 処理後の試験基板はアルカリ処理により表面の濡れ性を向上させ、コンデ
イショニング後に触媒付与および還元処理の促進化を2回行った。

次に、Table5-2 の無電解 NiP めっき浴を用いて約 0.2 μm めっきを施すこと
で導電層を形成し、成膜状態を目視にて観察した。最後に、装飾用電気銅めっ
き浴(CuSO₄·5H₂O : 0.28 mol/dm³、H₂SO₄ : 4.13 mol/dm³、トップルチナ SF-
WR : 2.5 μm³/dm³、トップルチナ SF-B : 1.0 μm³/dm³、トップルチナレベラ
ー : 5.0 μm³/dm³)で約 20 μm まで厚膜化した。各処理間において、無電解ニ
ッケルめっきまでは超純水による流水水洗を行い、その後は四段水洗を行っ
た。

Table5-1 Experimental procedure.

Electrolyzed sulfuric acid treatment

△

Ultrasonic cleaning: 60 °C, 10 min

△

Alkaline treatment: 65 °C, 2 min

(NaOH 2.50 mol/dm³)

△

Conditioning: 45 °C, 2 min

(CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)

△

1st Catalyzing: 45 °C, 2 min (PdCl₂ 300 mg/dm³)

△

1st Accelerating: 45 °C, 1 min

(NaH₂PO₂ · H₂O 0.18 mol/dm³)

△

2nd Catalyzing: 45 °C, 2 min (PdCl₂ 300 mg/dm³)

△

2nd Accelerating: 45 °C, 1 min

(NaH₂PO₂ · H₂O 0.18 mol/dm³)

△

Electroless NiP plating: ca.0.2 μmt

△

Thermal treatment: 80 °C, 60 min

□

Acid rinse: RT, 1 min (H₂SO₄ 1 vol%)

▽

Catalyzing: 25 °C, 10 sec (PdCl₂ 300 mg/dm³)

▽

Acid rinse: RT, 1 min (H₂SO₄ 1 vol %)

▽

Electrolytic Cu plating: ca.20 μmt

▽

<p style="text-align: center;">Thermal treatment: 80 °C, 60 min</p> <p style="text-align: center;">□</p> <p style="text-align: center;">Adhesion strength measurement</p>
<p style="text-align: center;">△: Running water-rinsing, ▽: Circulating water rinsing, □: No rinsing</p>

Table5-2 Bath composition and operating conditions of electroless Ni-P plating.

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10 mol/dm ³
C(OH)(CH ₂ COOH) ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
H ₂ NCH ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 mol/dm ³
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.20 mol/dm ³
Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 mg/dm ³
Bi	1.0 mg/dm ³
Bath pH	8.0 ± 0.1
Bath temperature	45 ± 1 °C

5-2-4 前処理後の樹脂表面形態

ESA 処理前後の試験基板の表面状態は、3D 測定レーザー顕微鏡(オリンパス製、LEXT OSL4000)を用いて表面粗度 Rzjis を測定した。また、試料台に導電テープで試料を固定したのち、観察部の通電が十分できるように、導電テープで試料を固定し、サンヨー電子株式会社 QUICK COOL COATER SC-701MC で金スパッタを 50 nm 行い、表面形態の変化を電界放出形走査電子顕

微鏡(JEOL 製、JSM-7000F、以下 FE-SEM)を用い、加速電圧 5.0 kV で確認した。

5-2-5 前処理後の樹脂表面官能基

表面の官能基情報を調査するために赤外分光光度計(パーキンエルマー製、Spectrum One、以下 FT-IR)にて ATR 法により分析を行った。

5-2-6 密着強度

銅めっきの膜厚を約 20 μm に統一し、大気中 80 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の熱処理後に 10 mm 幅の切れ込みをカッターで入れ、短冊状にしたものを 50 mm/min の速度で垂直に引き剥がし、引っ張り試験機(東洋精機製作所製、ストログラフ E2-L05)で密着強度を測定した。1 枚の試験基板から異なる個所を 2 点引き剥がし、その平均値を採用した。

ここで、銅めっき厚は 20 μm より薄い場合には、引っ張り試験時の銅箔が樹脂表面から引き剥がされる際の角度が垂直に近くなることで、樹脂に接着している面積が小さくなることで、実際の密着力より低い密着強度の値となり、20 μm より厚い場合には、角度が小さくなることで、樹脂接着している面積が大きくなり、密着強度が高い値となるため、めっき膜厚の管理を厳密に行った。

5-2-7 断面観察

クロスセクションポリッシャー(JEOL 製、IB-19510CP)加速電圧 5.0 kV、Ar ガス流量 5.5 mL/min.、イオンビーム制御は常時オンで断面観察用試料を作製した。試料台に導電テープで試料を固定したのち、観察部に通電が十分できるように、導電テープで固定し、サンヨー電子株式会社 QUICK COOL COATER SC-701MC で金スパッタを 50 nm 行い、電界放出形走査電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-7000F、以下 FE-SEM)を用い、加速電圧 5.0 kV で断面を観察した。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 前処理後の樹脂表面形態

PP の表面粗度の測定結果を Fig.5-1 に、FE-SEM による表面観察の結果を Fig.5-2、Fig.5-3 に示す。Fig.5-1 から素材および膨潤後は表面粗度が高く、ESA 処理 30 分で低くなった。その後、ESA 処理時間の増加に伴い高くなり、処理時間 90 分を最大に低下する傾向であった。しかし、110 °Cでは 30 分と 120 分が最も粗度は高く、60 分、90 分では Rzjis で 0.1 μm 程度粗度が低くなっていた。

ESA 処理では PP 樹脂表面が溶解される為、温度が高く、表面の溶解が進行し、粗度が増加すると考えられる。

FE-SEM 観察では、素材表面は Fig.5-2a に示すように非晶質であり、膨潤処理をすることで Fig.5-2b のように一定方向の結晶性の凹凸が形成されている。

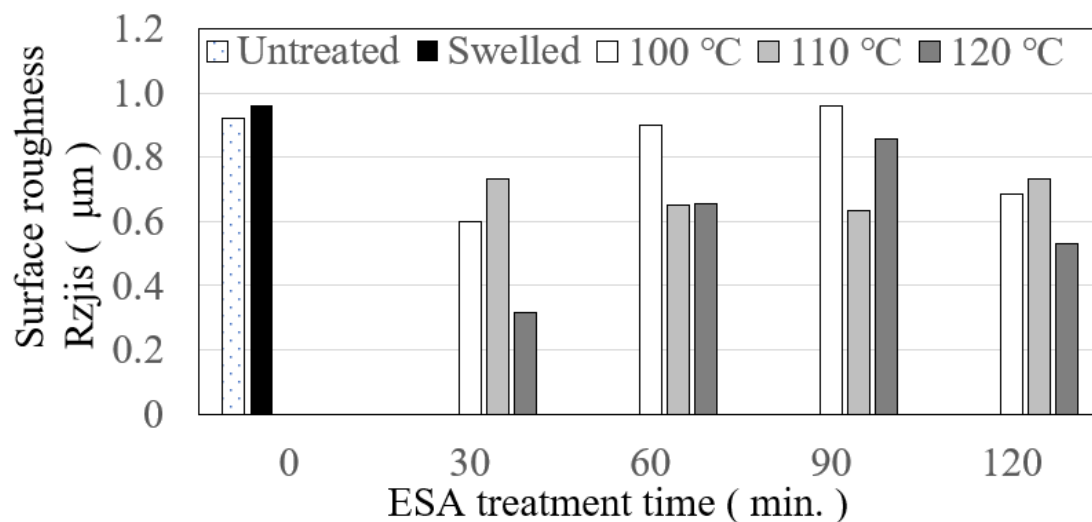


Fig.5-1 Surface roughness in processing ESA varied temp. and time.

また、Fig.5-3 に示すように ESA 処理の温度と時間により凹凸が大きくなるが、ESA 処理の 100 °C、120 分では表面が滑らかになっている。これは ESA 処理中に PP 樹脂表面が溶解し、新生面が現れ、Rzjis が低下したと考えられる。100 °C、120 °C の 30 分が最も起伏があるように観察されるが、表面粗度では低い値を示しており、深さ方向の粗さは高くない。

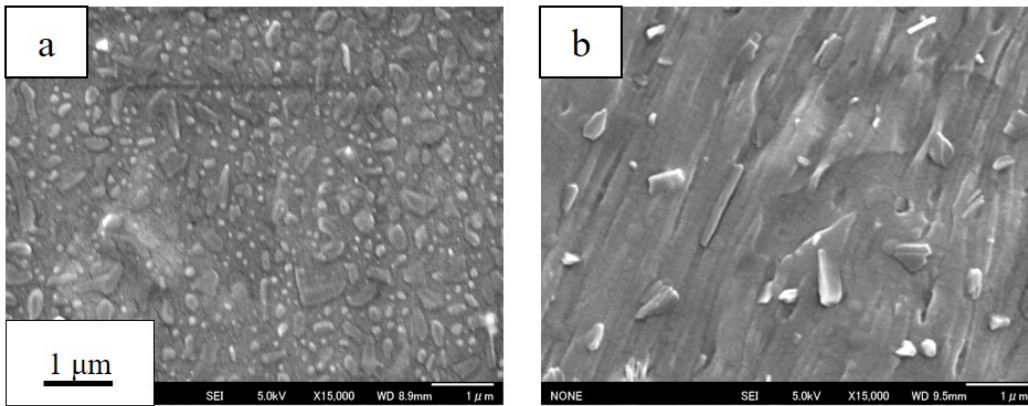


Fig.5-2 FE-SEM images on PP resin surface

a) Untreated

b) Treated using xylene

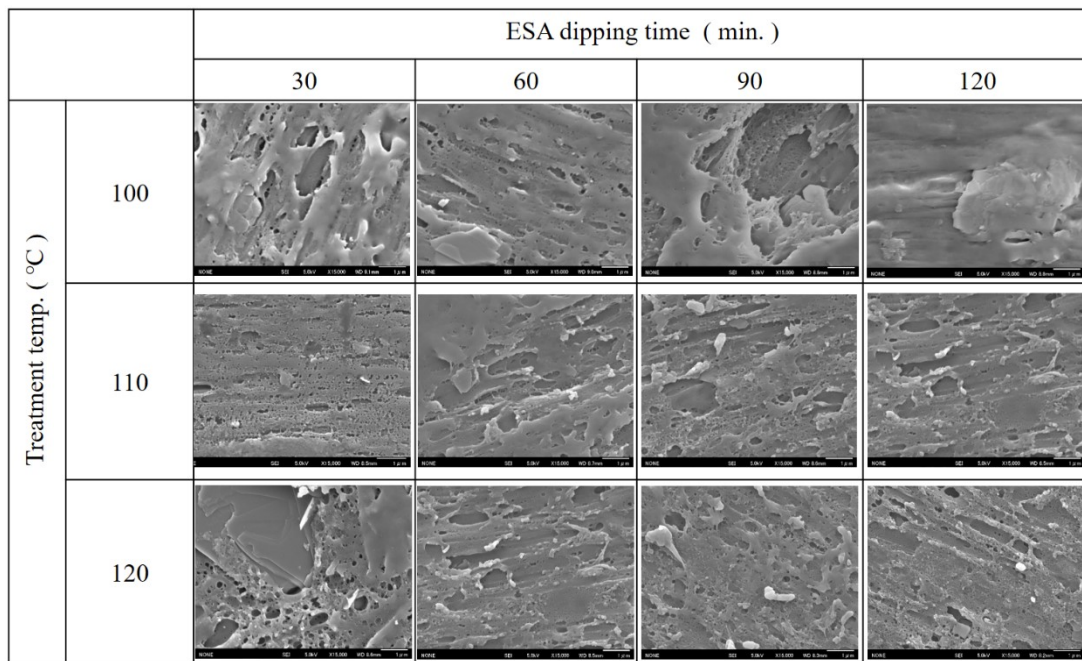


Fig.5-3 FE-SEM images on PP resin surface in Processing ESA

5-3-2 前処理後の樹脂表面官能基

ESA 処理温度、処理時間を変化させ、PP 表面の FT-IR スペクトルを測定した。その結果を Fig.5-4~5-7 に示す。Fig.5-4 は素材および膨潤処理後の結果を含めて示し、ESA 処理時間を 120 分と固定し、処理温度を変化させた結果である。

膨潤処理後は、素材と比べ 3300 cm^{-1} 付近のピークが若干高くなり、温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが著しく上昇しており、 -OH のピークを確認した。また、 1650 cm^{-1} の C=O のピーク強度が処理温度に伴って増加した。

一方、Fig.5-5 の ESA 処理温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では処理時間が長くなっても官能基に大きな変化は見られないが、Fig.5-6 の処理温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、Fig.5-7 の $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、処理時間 120 分では、 2865 cm^{-1} の C-H 伸縮のピークが減少し、 1650 cm^{-1} の C=O のピークが増加した。これは PP 樹脂表面が ESA 処理により、表面が酸化され、劣化したためであると思われる。Fig.5-6 の処理温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、Fig.5-7 の $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ では処理時間 120 分において 3300 cm^{-1} の -OH の変化は表面の濡れ性を発現させ、さらに C=O のピークの増加は樹脂表面への触媒の吸着を促進するため、密着性を得るための重要な改質であった。Fig.5-6 および Fig.5-7 にお

ける 998 cm^{-1} の高いピークが出ているが、それらはフィラーとして添加されているタルク由来のものである。

このことから ESA 処理温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、処理時間 120 分では樹脂表面が脆弱化することで密着強度が低くなっている可能性が考えられる。

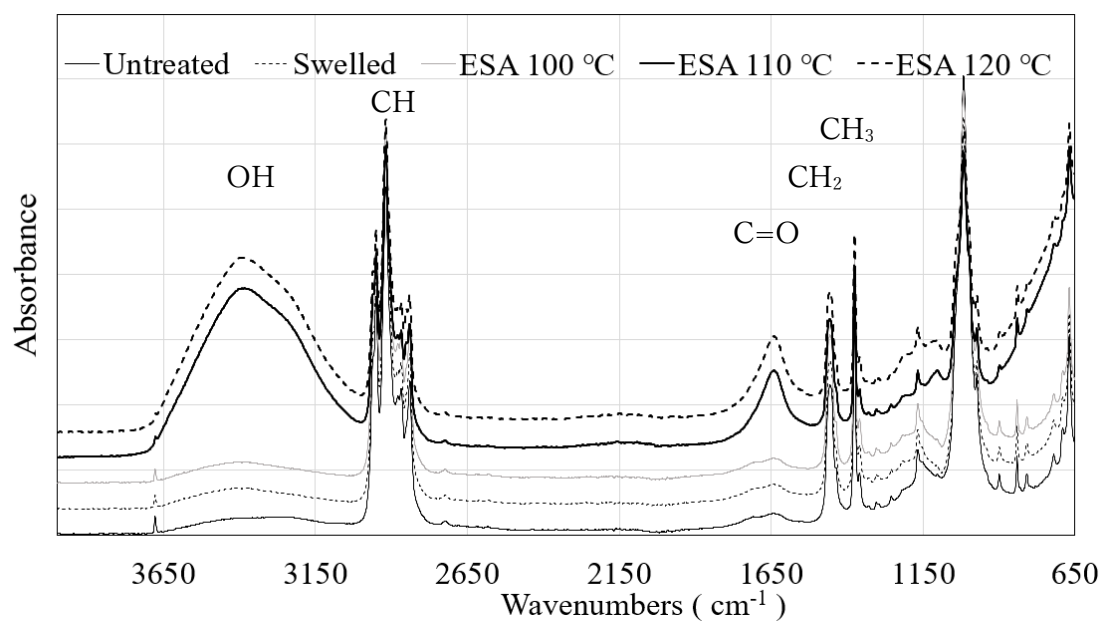


Fig.5-4 FT-IR spectra of PP resin surface in processing ESA
treatment time 120 min..

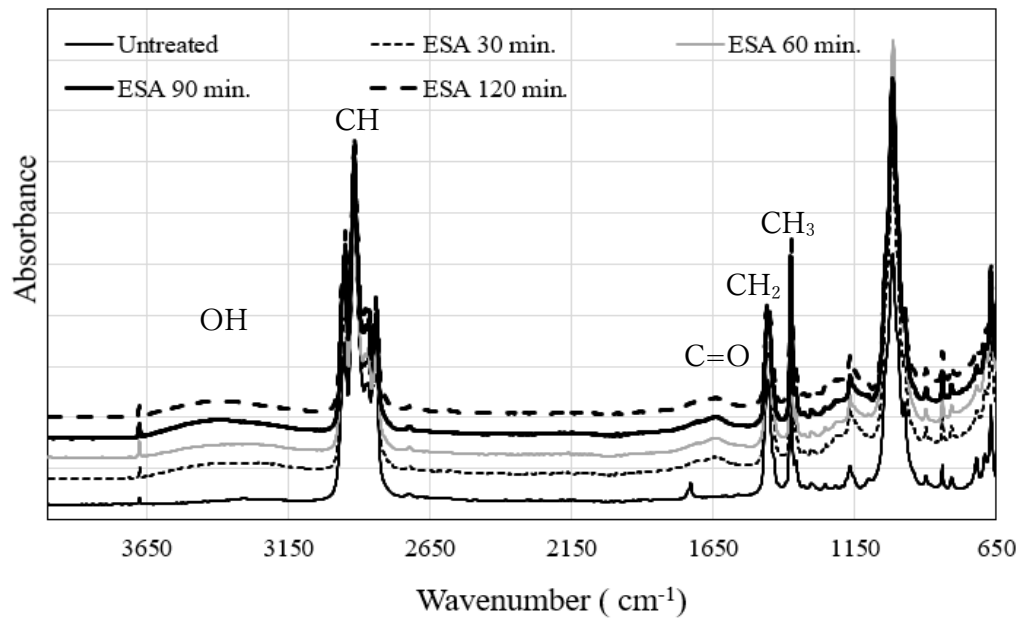


Fig.5-5 FT-IR spectra of PP resin surface in processing ESA treatment temperature 100 °C.

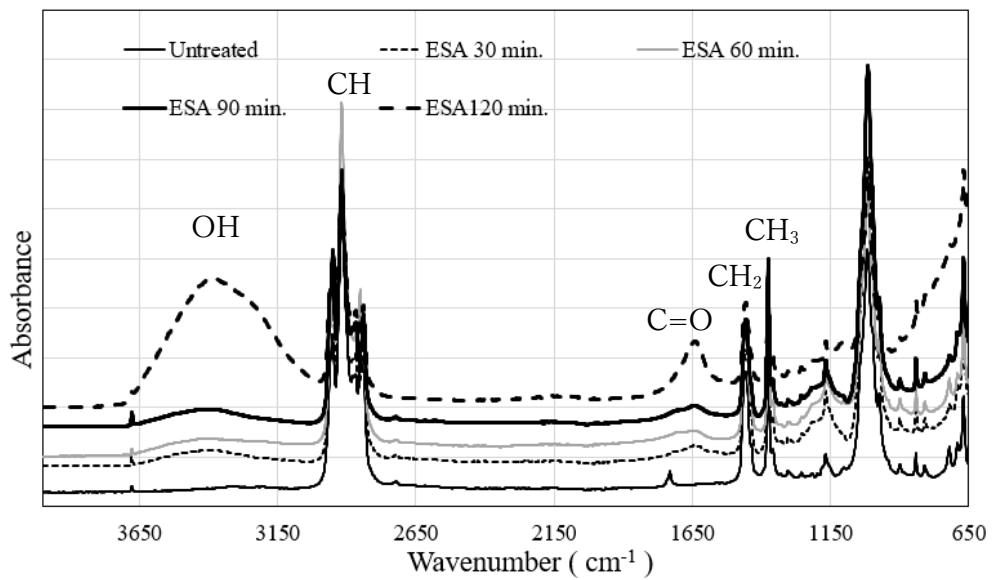


Fig.5-6 FT-IR spectra of PP resin surface in processing ESA treatment temperature 110 °C.

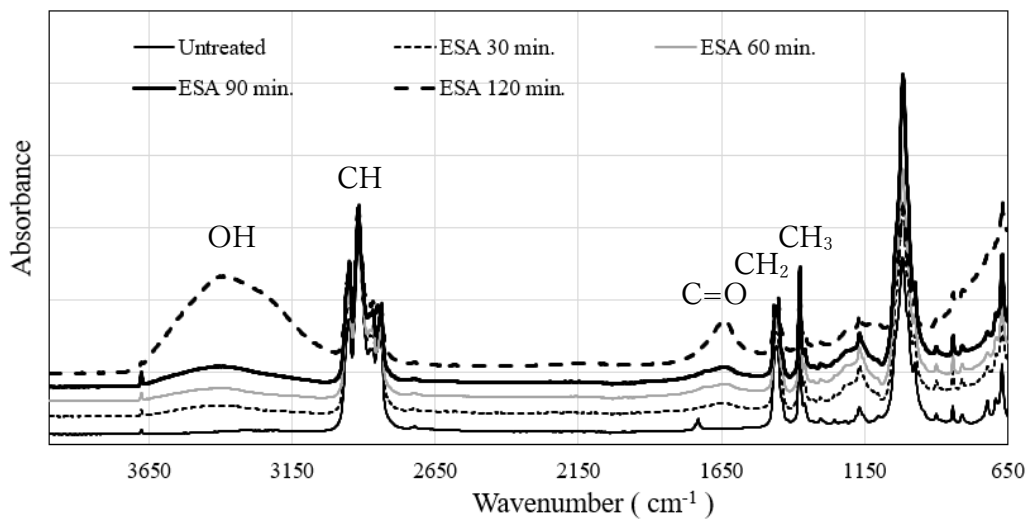


Fig.5-7 FT-IR spectra of PP resin surface in processing ESA treatment temperature 120 °C.

5-3-3 密着強度

ESA 処理の温度と時間を変化させた時の密着強度測定結果を Fig.5-8 に示す。110 °Cおよび 120 °Cの処理時間 30、60 分では、導電性付与を目的とした無電解ニッケルが析出せず、密着強度を測定することが出来なかった。

しかし、処理時間 90、120 分では最も高い 0.5 kN/m の密着強度が得られた。密着強度は後述の表面粗度と官能基の発現が関係していると考えられる。

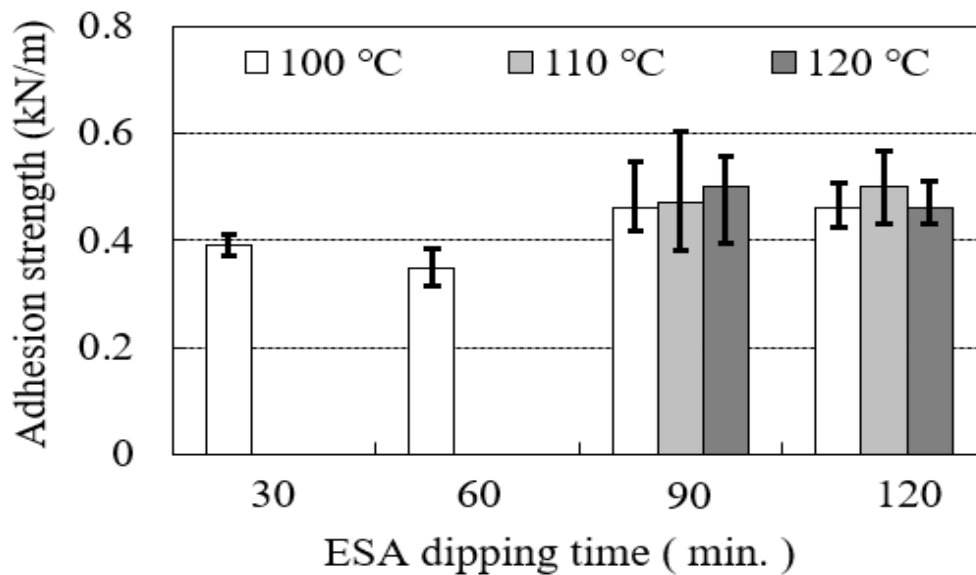


Fig.5-8 Adhesion strength in ESA processing

5-3-4 断面観察

銅めっき後の断面観察の結果を Fig.5-9 に示す。ESA 処理温度 120 °C に上昇させた際に、PP 樹脂内部にクラックの発生を確認した。一方 Fig.5-9 (a) 100 °C および Fig.5-9 (b) 110 °C では見られなかった。よって、処理温度を過剰に上昇させると素材内部にクラックが生じるため、ESA 処理温度は 120 °C 未満が望ましいと考えられる。さらに、ESA 処理温度はめっき前の PP 樹脂表面の濡れ性に大きく関わっており、100 °C では濡れ性の発現がなく、110 °C、120 °C で濡れ性が発現することから、処理温度として 110 °C 付近の条件が望ましいことが分かった。

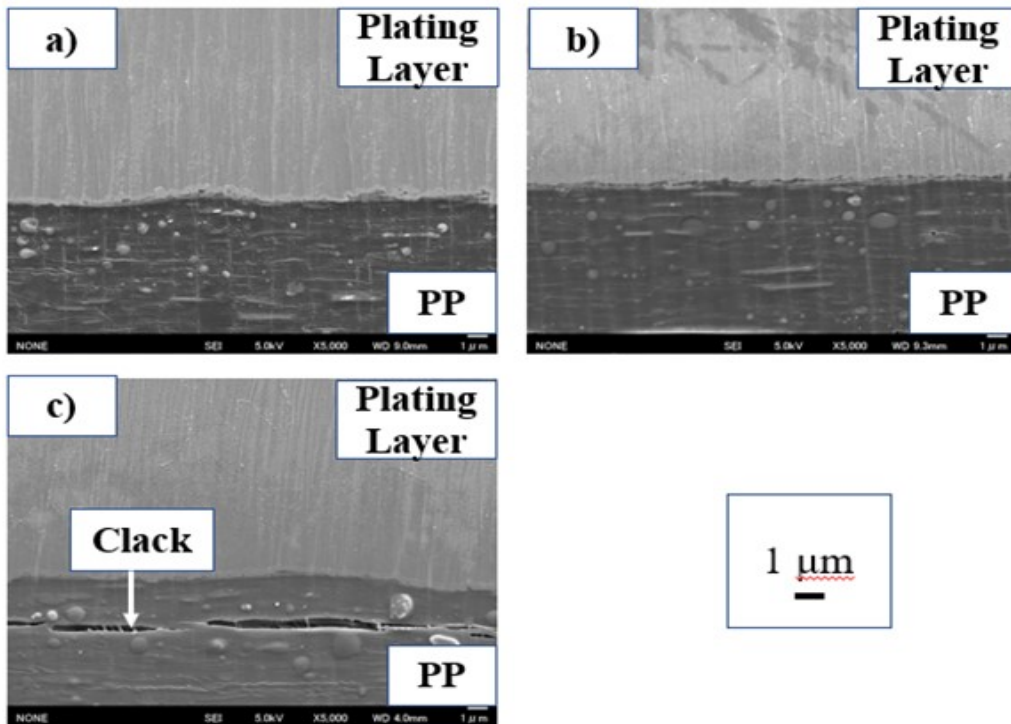


Fig.5-9 FE-SEM Images on between metalizing and PPresin in processing ESA temp. a) 100 °C, b) 110 °C, c) 120 °C, time fixed to 120

5-4 結言

ESA 処理を施した PP 樹脂における密着強度と表面粗さの関係は、表面粗度が大きくなると密着強度も高くなる傾向が見られるが、官能基との関係により、粗度との関係だけで強度が高く ESA 処理温度が 110 °C、120 °C で最も高い密着強度が得られた。断面観察では 120 °C が 100 °C、110 °C と比較し、ESA 処理が過剰となり、樹脂の酸化が過剰に進み、脆弱化している可能性がある。また、ESA 処理温度 120 °C において素材内部にクラックが発生するため、最大処理温度として 110 °C とすることが望ましいことが分かった。

めっきの成膜性に関しては、ESA 処理表面の FE-SEM 像から分かるように表面に細かい起伏が生じ、PP 樹脂表面に触媒が吸着しやすくなることで、ESA 処理温度が 100 °C であっても析出性は良好であった。

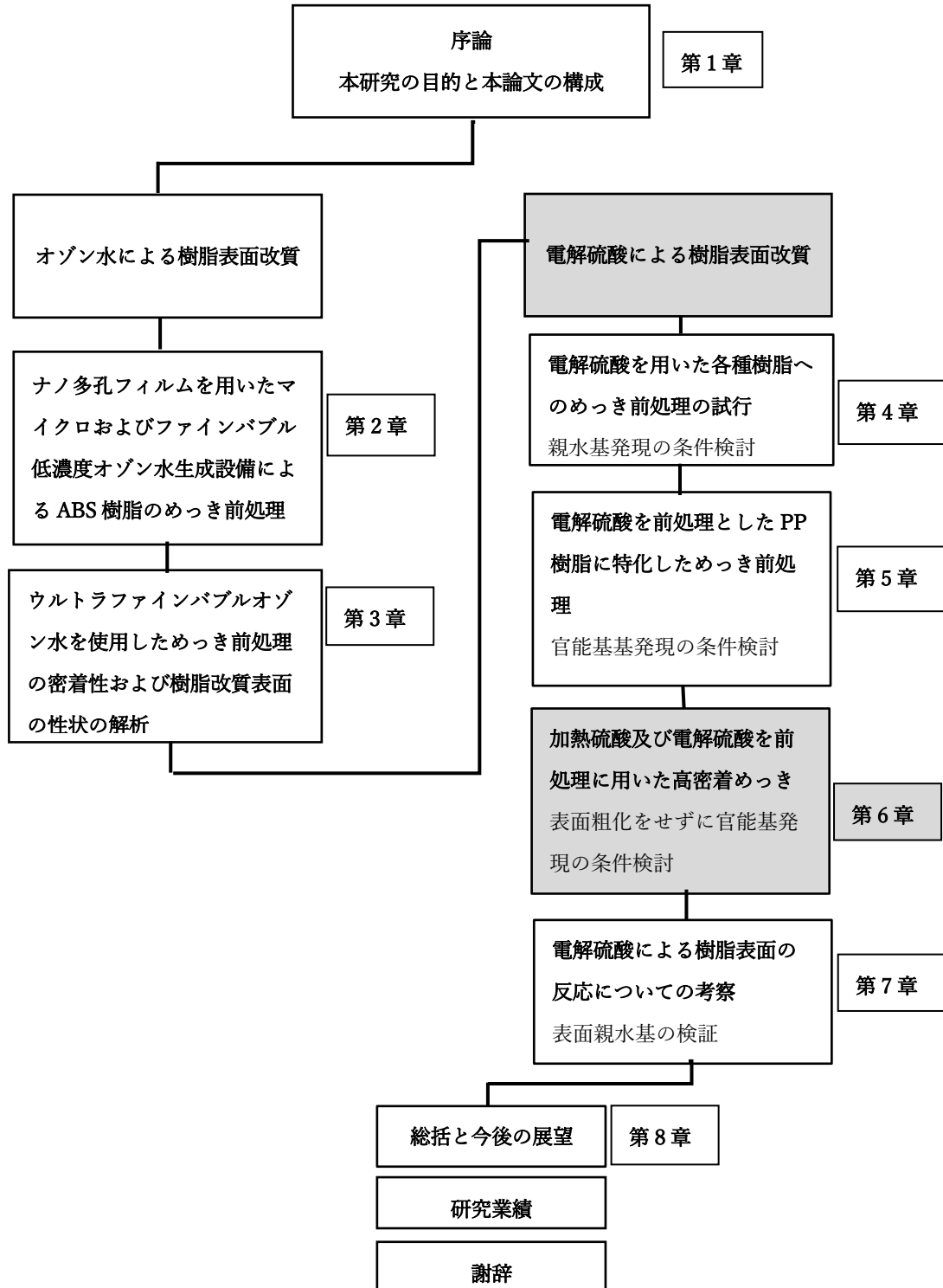
しかしながら、密着強度は低かった。これは、FT-IR の解析から、表面の官能基に変化が見られないことが影響しているものと思われる。また、ESA 処理温度 110 °C で親水基-OH とカルボニル基 C=O に吸収が見られることもめっき密着性を得られた要因であると考えられる。今後は、表面にアンカー効果を発現させる凹凸を残しつつ、析出に有効な官能基を発現させ、めっき密着強度をさらに向上させる検討が必要である。

参考文献

- 1) ネロ・パスクイーニ：新版 ポリプロピレンハンドブック,日刊工業新聞社,
pp. 394-402 (2012).
- 2) 本間英夫：表面技術,**26**,(4) pp. 178-181 (1975).
- 3) 太田川充司：実務表面技術,**27**,(11) pp. 561-566 (1980).
- 4) 長谷川達郎,成田浩久：生産加工・工作機械部門第11回講演会,日本機械学会,**D35**, pp. 235-236 (2016).
- 5) Junki OSHIKIRI, Atsushi KOSUGE, Yousuke IIMORI, Mitsuhiro
WATANABE, Hideo HONMA, Osamu TAKAI, J. Surf. Finish. Soc. Jpn.,
68,(4) pp. 219-222(2017).
- 6) 梅田泰,野村太郎,中川陽代,中林祐稀,田代雄彦,本間英夫,高井治：エレクトロ
ニクス実装学会誌,**19**,(7) pp. 492-500 (2016).
- 7) 豊田紘嗣,木村秀樹,田代雄彦,梅田泰,高井治,本間英夫：128回講演大
会要旨集,表面技術協会, pp. 214-215 (2013).
- 8) 鈴木友貴,渡辺城司,田代雄彦,梅田泰,本間英夫：131回講演大会要旨集,表面
技術協会, p235 (2015).
- 9) 永井達夫：表面技術,**67**,(8) pp. 421-426 (2016).
- 10) 速水直哉,田家真紀子：東芝レビュー,**64**, (5) pp. 38-41 (2009).

- 11) H. Hori, R. Manita, K. Yamamoto, S. Kutsuna, M. Kato, Journal of Photochemistry and Photobiology A, **322**, pp. 167-173 (2017).
- 12) Y. Ogawa, M. Uchida, T. Otsu, T. Nagai and H. Morita, Solid State Phenomena, **219**, pp. 101-104 (2015).
- 13) J. H. Ahn, P. D. Kim, S. C. Hwang, J. Seo, S. Lee, Y. Ogawa, J. Ida, Y. Sasaki, T. Nagai and T. Otsu, ECS Trans, **77**, pp. 207-212 (2017).

学位論文のフローチャート



第6章 加熱硫酸及び電解硫酸を前処理に用いた高密着めっき

6-1 緒言

ポリプロピレン(PP)樹脂は、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂に比べ耐薬品性、機械特性、低比重、耐熱性に優れることから¹⁾、²⁾、ABS樹脂の代替材料として期待されている。また、十分な密着性のあるめっき皮膜を得る際、ショットブラストのような表面粗化や重クロム酸などの酸化剤を前処理に使用するため、環境への配慮から重クロム酸を使用しない代替技術が求められている³⁾。

既に5章で電解硫酸(ESA、Electrolyzed sulfuric Acid)処理⁴⁾⁻⁸⁾を前処理に用いたPP樹脂へのめっきを検討し、めっき加工の可能な手法を得られたが、密着強度が最大でも0.5kN/mと低く、改善が求められている⁹⁾。PP樹脂上にめっきを行うためには、樹脂表面の粗化と電解めっきのシード膜となる無電解めっきを析出させる際に、触媒を適度に吸着させる官能基が重要となる⁹⁾。しかし、従来の電解硫酸だけで樹脂表面の粗化と触媒付与に必要な官能基を同時に得るには、ESA処理温度は110℃から120℃で、処理時間90分から120分が

必要であった。また、ESA 処理温度 120 °Cでは過剰な表面酸化により、素材表面にクラックが発生することが明らかとなった⁹⁾。

そこで、加熱硫酸処理(SA 処理)を行い、素材表面を粗面化し、ESA 処理により無電解めっきの初期析出に必要な触媒を付与するための官能基を得ることで、密着強度を上げ、さらに素材に与えるダメージの軽減を目指して検討した。

6-2 実験方法

6-2-1 試料作製

試験基板の PP 樹脂は、日本ポリプロ製 TX1556A (エチレンプロピレンゴム：20 %、タルク：11 %含有)を板厚 100 mm×240 mm×2.5 mm (t) の大判から 50 mm×50 mm×2.5 mm (t) 角に切り出し、使用した。

6-2-2 前処理条件

PP 樹脂は耐薬品性に優れ、酸やアルカリとの反応性が低いため、表面を有機溶剤により膨潤処理することで非晶質な表面が結晶性の表面となり、その後の酸によるエッチングが容易になる¹⁰⁾。具体的には SA 処理を行う前にキシレンで膨潤処理(80 °C、10 分)し、乾燥と応力緩和のために 80 °C、1 時間、大気中で加熱した。その後、硫酸濃度 92 wt%の SA 処理を温度 110 °C、120 °Cで、処理時間 60 分処理した。

次に、硫酸濃度 70 wt% の ESA 処理を温度 40 °C、50 °C、60 °C、70 °C で、
処理時間 15 分で処理し、ESA 処理後は十分な水洗と超音波を併用して湯洗
(60 °C、10 分) し、密着性を確認した。

6-2-3 めっき条件

ESA 処理後から密着強度を測定するまでの一連の工程を Table6-1 に示す。
先ず、本処理後の試験基板は、アルカリ処理により表面の濡れ性を向上させ、
コンディショニング後に触媒付与および還元処理の促進化を 2 回行った。

次に、Table6-2 の無電解ニッケルめっき浴で約 0.2 μm めっきを施すことで
導電層を形成し、成膜状態を目視にて観察し。最後に、硫酸銅めっきで約 20
μm まで厚膜化した。

Table6-1 Experimental procedure.

Sulfuric Acid treatment
□
Electrolyzed Sulfuric Acid treatment
△
Ultrasonic cleaning: 60 °C, 10 min.
△
Alkaline treatment: 65 °C, 2 min. (NaOH 2.50 mol/dm ³)
△
Conditioning: 45 °C, 2 min. (CC-231 Rohm and Haas 10 vol%)
△
1 st Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl ₂ 300 mg/dm ³)
△
1 st Accelerating: 45 °C, 1 min.

(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 0.18 mol/dm ³)
△
2 nd Catalyzing: 45 °C, 2 min. (PdCl ₂ 300 mg/dm ³)
△
2 nd Accelerating: 45 °C, 1 min.
(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 0.18 mol/dm ³)
△
Electroless NiP plating: ca.0.2 μm
△
Thermal treatment: 80 °C, 60 min.
□
Acid rinse: RT, 1 min. (H ₂ SO ₄ 1 vol%)
▽
Catalyzing: 25 °C, 10 sec. (PdCl ₂ 300 mg/dm ³)
▽
Electrolytic Cu plating: ca.20 μm
▽
Thermal treatment: 80 °C, 60 min.
□
Adhesion strength measurement
△: Running water rinsing, ▽: Circulating water rinsing, □: No rinsing

Table6-2 Bath composition and operating conditions of electroless NiP plating.

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10 mol/dm ³
C(OH)(CH ₂ COOH) ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
H ₂ NCH ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 mol/dm ³
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.20 mol/dm ³
Na ₂ S ₂ O ₃	2.0 mg/dm ³
Bi	1.0 mg/dm ³
Bath pH	8.0±0.1
Bath temperature	45±1 °C

6-2-4 表面形態および表面粗さ

表面形態の変化を電界放出形走査電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-7000F、以下 FE-SEM)を用い、加速電圧 5 kV で観察した。また、ESA 処理前後の試験基板の表面状態は、3D 測定レーザー顕微鏡(オリンパス製、LEXT OSL4000)を用いて表面粗さ Rzjis を 1 条件 3 点測定し、その平均値を算出した。

6-2-5 樹脂表面の官能基

表面の官能基情報を調査するために赤外分光光度計(パーキンエルマー製、Spectrum One、以下 FT-IR)にて ATR 法により、分析を行った。

6-2-6 密着強度

硫酸銅めっきの膜厚を約 20 μm に統一し、大気中 80 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の熱処理後に 10 mm 幅の切れ込みをカッターで入れ、短冊状にしたものを引っ張り試験機(東洋精機製作所製、E2-L05)で 50 mm/min の速度で垂直に引き剥がし、密着強度を測定した。1 枚の試験基板から異なる個所を 2 点引き剥がし、平均値を採用した。

6-2-7 断面観察

クロスセクションポリッシャー(JEOL 製、IB-19510CP)で断面観察用試料を作製し、マグネトロンスパッタ装置(サンヨー電子製、SC-701MC)を用い、金を 50 nm スパッタ後、電界放出形走査電子顕微鏡(JEOL 製、JSM-7000F、以下 FE-SEM)を用い、加速電圧 5 kV で観察した。

6-3 実験結果及び考察

6-3-1 表面形態および表面粗さ

未処理の素材表面の FE-SEM 像を Fig.6-1 に示し、SA 処理温度 110 °C および 120 °C とし、処理時間を 60 分処理した後、ESA 処理温度を 40 °C、50 °C、60 °C、70 °C と変化させて表面改質した PP 樹脂表面の FE-SEM 像を Fig.6-2 に示した。また、PP 樹脂表面粗さの測定結果を Fig.6-3 に示す。

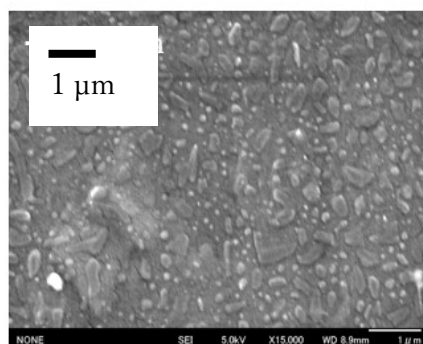


Fig.6-1 FE-SEM image of PP resin untreated surface.

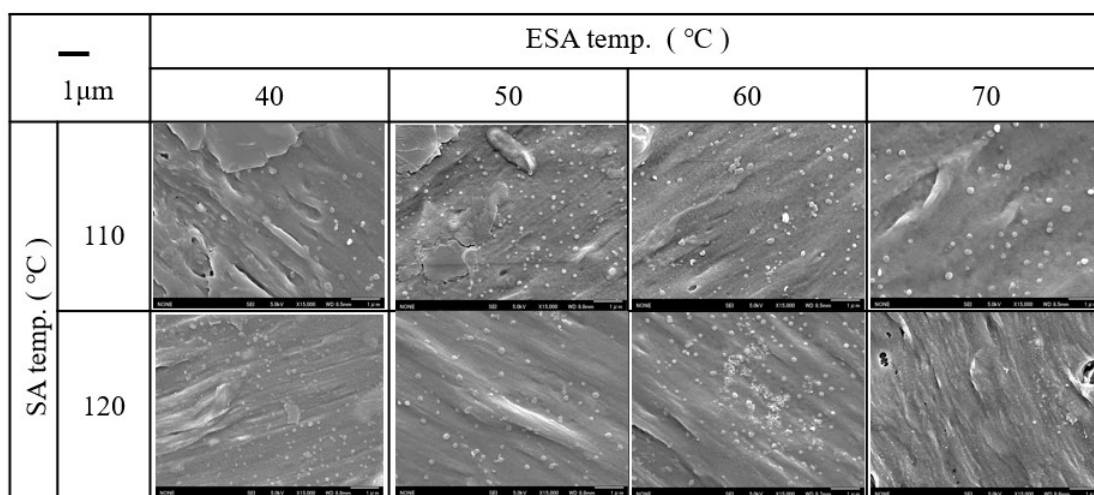


Fig.6-2 FE-SEM images of PP resin surface in SA processing and ESA processing.

Fig.6-1 および Fig.6-2 の FE-SEM 像から、未処理表面では粒状の凹凸があるが、すべての処理条件で起伏のある繊維状の結晶に変化している。これは、SA 処理、ESA 処理を行うことで PP 樹脂表面が溶解され、表面状態が変化したものと思われる。

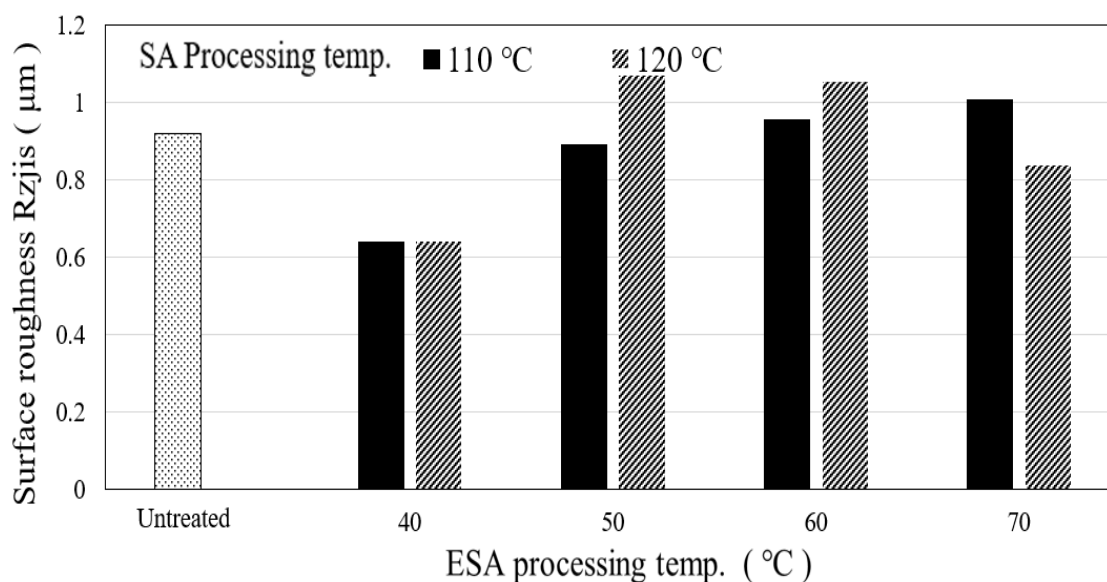


Fig.6-3 Surface roughness in processing SA and ESA varied temperature.

表面粗さにおいて Fig.6-3 から SA 処理温度 110 °C、ESA 処理温度 40 °Cでは、表面粗さは未処理素材に比べ、Rzjis で 0.3 µm ほど低くなったが、ESA 処理温度 50 °C、60 °C、70 °Cと上昇させるに従って、表面粗さも高くなった。SA 処理温度 120 °Cで ESA 処理温度 40 °Cでは表面粗さは未処理素材に比べ、

SA 処理温度 110 °Cと同様に Rzjis で 0.3 μm ほど低くなった。ESA 処理温度が 50 °Cで表面粗さは Rzjis で 0.4 μm ほど高くなったが、60 °C、70 °Cと上昇させるに従って、表面粗さは低くなった。これは、SA 処理および ESA 処理温度が上昇することで PP 樹脂表面が溶解され、表面の粗さに変化が出たものと思われる。

ESA 処理温度が 40 °Cでは表面粗さが小さく、めっき析出性が悪く、密着強度は得られなかったが、50 °C以上では表面粗さが大きくなり、めっき析出性は良好となり、密着強度も得られたことから、表面粗さの変化が、密着性に影響があることが認められた。

また、表面粗さ Rzjis が 1 μm でも、高い密着性が得られることが確認された。

6-3-2 樹脂表面の官能基

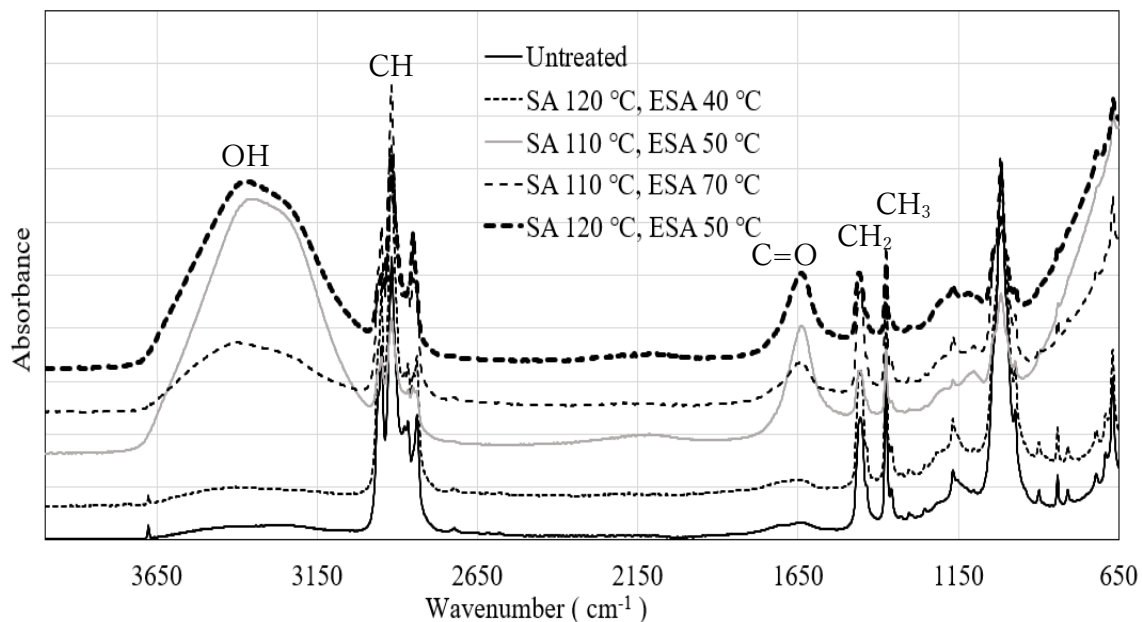


Fig.6-4 FT-IR spectra in SA processing and ESA processing.

SA 処理および ESA 処理後における PP 樹脂表面の FT-IR スペクトルを測定した結果を Fig.6-4 に示す。スペクトルデータは密着性の変化が大きかったものを示す。SA 処理 120 °C、ESA 処理 40 °C で改質した密着強度は低く、FT-IR のスペクトルにおいても、めっき密着性に重要¹¹⁾な 3000 ~ 3600 cm⁻¹ 付近の -OH、1650 cm⁻¹ 付近の C=O のピークが低かった。SA 処理温度 110 °C、120 °C で、ESA 処理温度が 50 °C 以上になると -OH、C=O のピークが著しく増加した。

一方、SA 処理 110 °Cでは 50 °Cを最大として 60 °C、70 °Cでピークは減少し、密着強度は低下した。SA 処理 120 °Cでは ESA 処理温度 50 °C、60 °C、70 °Cではピークに差はなく、密着強度の相違も少なかった。

これらの結果から、SA 処理および ESA 処理を行うことで密着強度 0.8 kN/m 以上を得られた要因は、-OH や C=O のピークが高いことで硫酸銅めっきの下地となる無電解ニッケルめっきを析出させるために必要な Pd 触媒浸透層が PP 樹脂に形成され、高い密着性を得ることができたと思われる。

6-3-3 密着強度

SA 処理および ESA 処理後の密着強度測定結果を Fig.6-5 に示す。SA 処理温度 110 °Cおよび 120 °Cの処理時間 60 分と ESA 処理温度 40 °C、50 °C、60 °C、70 °C、処理時間 15 分は無電解ニッケル及び銅めっきを行い、密着強度を確認した。

SA 処理温度 110 °C、ESA 処理 40 °C以外の条件で、全て PP 樹脂表面にめっきが析出し、SA 処理温度 120 °Cでは ESA 処理の温度が 40 °Cを除き、50 °C から 70 °C全てで強い密着強度を得た。SA 処理温度 110 °Cでは ESA 処理 50 °C、処理時間 15 分で強い密着強度を得たが、60 °C、70 °Cになるに従って密着強度は低下した。SA 処理温度 120 °C、処理時間 60 分、ESA 処理温度

50 °C、60 °C、70 °Cの処理時間 15 分で同様な高い密着強度 0.88 kN/m が得られた。

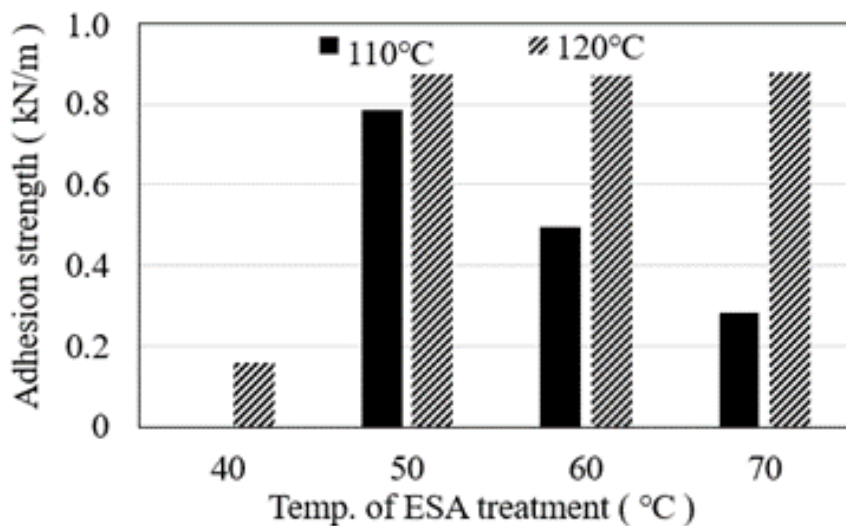


Fig.6-5 Adhesion strength in SA processing and ESA processing.

6-3-4 断面観察

ESA 処理温度 40 °Cでは密着性を得られなかったため、SA 処理温度 110 °Cおよび 120 °C、ESA 処理温度 50 °C、60 °Cおよび 70 °Cの断面観察を行った。

その結果を Fig.6-6 に示す。SA 処理温度 110 °C、ESA 処理温度 50 °Cでは密着強度は高かったが、樹脂とめっき膜の界面に大きな空隙が認められた。また、60 °Cにおいても少ないエリアだが空隙が認められた。一方、70 °Cにおいては密着強度が低いにもかかわらず、空隙部分の範囲は少なくなっていた。こ

これは、密着強度評価において引き剥がす銅薄膜の幅が 10 mm に対し、空隙部分の幅は極めて小さく、約 100 μm であり、密着強度にほとんど影響を与えないと考えている。

次に、SA 処理 120 $^{\circ}\text{C}$ では、処理温度 50 $^{\circ}\text{C}$ で界面に大きな空隙が存在し、60 $^{\circ}\text{C}$ では空隙は見られず、70 $^{\circ}\text{C}$ では 2 μm 大のボイド状の空隙が認められた。処理温度によって、欠陥は異なるが、SA 処理 110 $^{\circ}\text{C}$ と同様に、微小な空隙は密着強度に影響を与えなかった。密着強度は部分的な空隙の影響よりも、6-3-2 項の樹脂表面の官能基が最も影響している考えられる。

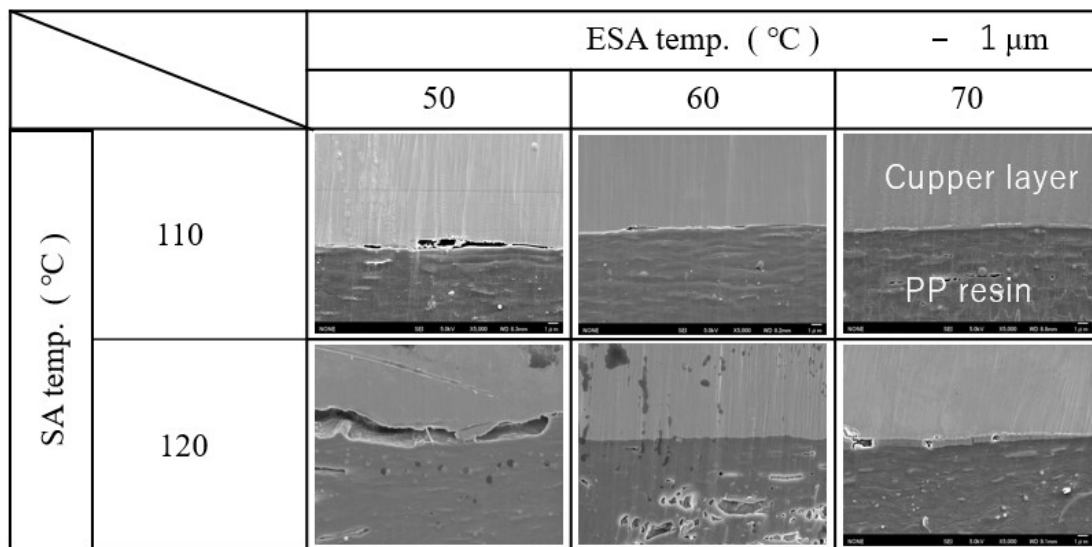


Fig.6-6 Cross sectional SEM images of PP resin after plating electroless nickel and electrolytic copper.

6-4 結言

SA 処理および ESA 処理を併用した前処理を行なうことで、0.8 kN/m 以上の高い密着強度を得ることができた。

さらに FE-SEM の観察から、表面が著しく粗化されなかったため、樹脂自体が脆弱化せずに、強い密着強度が得られることを確認した。

また、FT-IR による測定結果から、PP 樹脂表面の $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 付近の OH、 1650 cm^{-1} 付近の C=O のピーク強度の差が、密着強度に影響を与えることが分かった。これらの官能基が下地無電解ニッケルを PP 樹脂表面に密着させるために重要な Pd 触媒の浸透層を形成し¹¹⁾、密着強度が得られたものと思われる。

本研究の SA 処理を 110°C 、 120°C で 1 時間処理し、ESA 処理を 50°C 、 60°C 、 70°C の低い温度で処理することで、従来研究⁹⁾や他の研究¹²⁾のようなアンカー効果を得るための樹脂表面に多数の微細孔を形成することなく、密着強度を得ることが出来た。

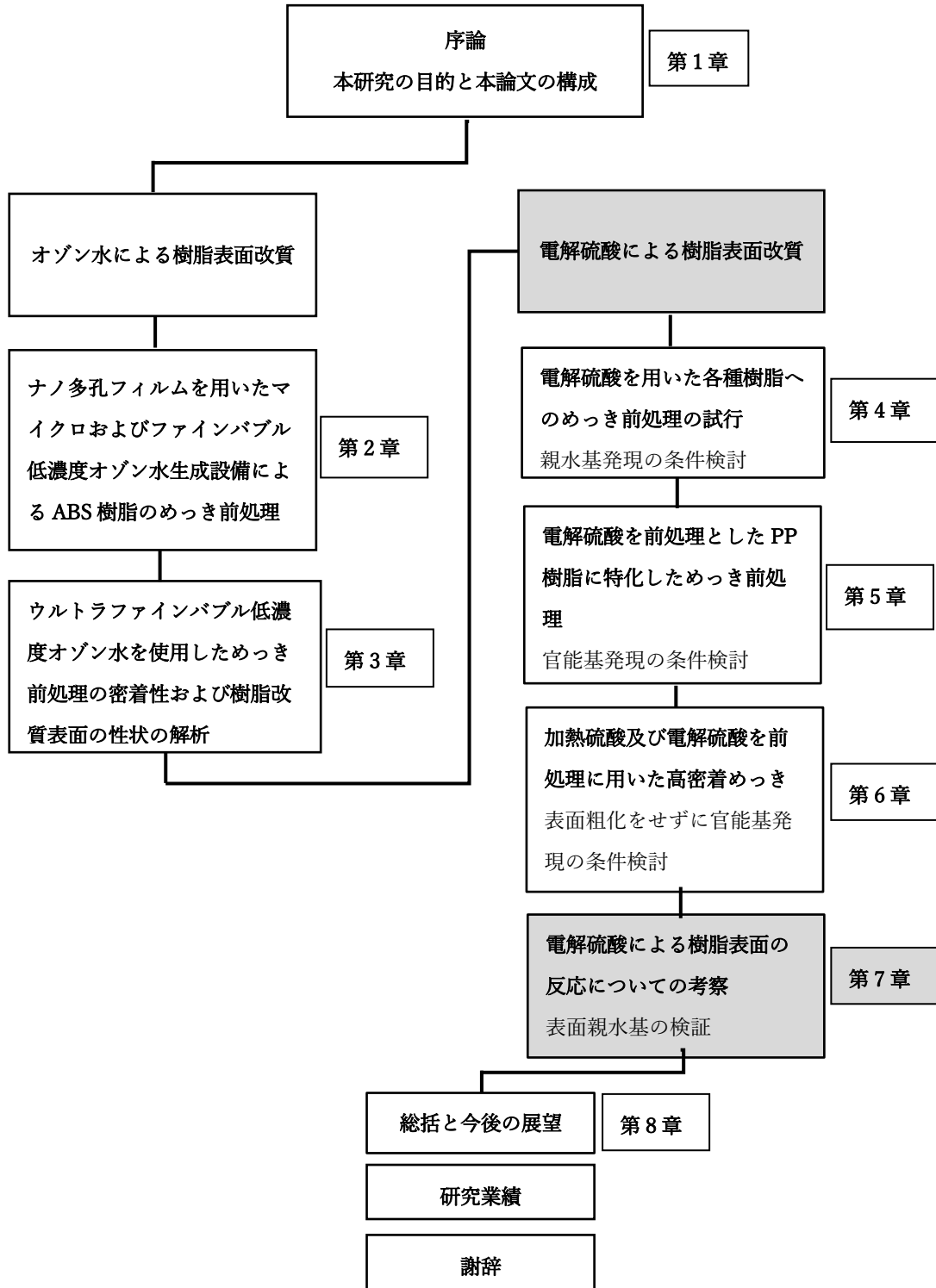
このことにより、従来のようなクロム酸エッチングで粗化された樹脂表面を平坦化するために必要である硫酸銅めっきの厚みを、薄膜化できると考えられ、工程を短縮化できる可能性も見いだされた。

今後、密着強度の改善を行い、SA 処理及び ESA 処理によるクロム酸を含む
PP 樹脂のめっき前処理代替化が期待できる。

参考文献

- 1) ネロ・パスクイーニ: ポリプロピレンハンドブック日刊工業,p.394 (2012).
- 2) 太田川充司: 実務表面技術,**11**, pp. 561-566 (1980).
- 3) 長谷川達郎, 成田浩久: 生産加工,工作機械部門第11回講演会,
日本機械学会, **D35**, pp. 235-236 (2016).
- 4) 永井達夫: 表面技術協会, **67**,(8) pp. 421-426 (2016).
- 5) 速水直哉, 田家真紀子: 東芝レビュー, **64**,(5) pp. 38-41 (2009).
- 6) H. Hori, R. Manita, K. Yamamoto, S. Kutsuna, M. Kato: Journal of
Photochemistry and Photobiology A, **322**, pp. 167-173 (2017).
- 7) Y. Ogawa, M. Uchida, T. Otsu, T. Nagai and H. Morita: Solid State
Phenomena, **219**, pp. 101-104 (2015).
- 8) J. H. Ahn, P. D. Kim, S. C. Hwang, J. Seo, S. Lee, Y. Ogawa, J.
Ida, Y. Sasaki, T. Nagai and T. Otsu: ECS Trans, **77**,(5) p. 207 (2017).
- 9) 梅田泰, 中林祐稀, 永井達夫, 田代雄彦, 本間英夫, 坂本幸弘:
日本材料科学会, **55**,(6) p.225 (2018).
- 10) 本間英夫: 表面技術協会,**26**(4) pp. 178-181 (1975).
- 11) 森河勉, 中出卓男, 横井昌幸: 表面技術, **58**,(5) pp. 267-274 (2007)
- 12) 矢島勝司, 神戸徳蔵: 金属表面技術 **24**,(2) pp. 380-385 (1973).

学位論文のフローチャート



第7章 電解硫酸による樹脂表面の反応についての考察

7-1 緒言

構造材料や部品材料として金属が用いられている部材において、軽量化、低コスト化、形状の自由さ、大量生産の容易さ等のメリットを生かし、樹脂が代替されている。現在では、装飾用のみならず、自動車の外装や内装部品、家電製品等に広く使用されている。その際、剛性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性等を向上させるため、樹脂表面にめっきを施す手法が採用されている。

樹脂は非導電性のため、めっきを施すにはまず導体となる金属皮膜を樹脂上に形成する必要がある。その方法を大きく分類すると、化学気相蒸着(CVD)、物理気相蒸着(PVD)といった乾式法、無電解ニッケルめっき、無電解銅めっきといった湿式法がある。乾式法は真空状態での成膜がほとんどで、大量生産や大型部品への適用に向かないことから、湿式法がこれまで採用されてきた。

樹脂成形品のめっき前の親水化処理としてクロム酸処理があるが、クロム酸では酸化力が弱いため、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂を親水化できるものの、ポリプロピレン(PP)樹脂表面を親水化することは困難である。また、環境への配慮から6価クロムを使用しない代替技術が求められ

ている¹⁾。過去に電解硫酸(ESA、Electrolyzed Sulfuric Acid)処理^{2)、3)}を前処理に用いたABS樹脂およびPP樹脂へのめっき手法を検討し、めっき加工が可能であることを確認している^{4)、5)}。

樹脂の疎水表面が無電解めっきを可能にする触媒を吸着できる状態になるには、樹脂表面に官能基が発現し親水化するからである。

そこで、PP樹脂およびABS樹脂表面の親水化挙動を官能基の観点から検討を行った。

7-2 実験方法

7-2-1 試料

7-2-1-1 PP樹脂

日本ポリプロ製PP樹脂プレート(50 mm×50 mm)を使用した。PP樹脂は耐薬品性に優れているため、有機溶剤により膨潤処理⁶⁾することで非晶質の表面が結晶性となり、酸によるエッチングが容易になる。そのため、電解硫酸処理を行う前にキシレンでの膨潤処理(80℃、30分)を行い、乾燥と応力緩和のために80℃、1時間、大気中で加熱したのも用意した。その後、硫酸濃度92 wt%溶液を電解し酸化剤濃度10 g/dm³を含む120℃溶液にそれぞれ60分、90分、120分浸漬処理し、分析に供した。

7-2-1-2 ABS 樹脂

住友ベークライト製 ABS 樹脂プレート (50 mm×50 mm) を、硫酸濃度 75 wt% 溶液を電解し酸化剤濃度 10 g/dm³ を含む 50 °C 溶液にそれぞれ 10 分、20 分、30 分浸漬処理し、分析に供した。

7-2-2 分析方法

ESA 処理後の試料を、X 線光電子分光分析装置 (日本電子製、JPS-90SX、以下 XPS) および赤外分光光度計 (パーキンエルマー製、Spectrum One、以下 FT-IR) の 2 種類の分析を行った。

7-3 実験結果および考察

7-3-1 XPS 分析

7-3-1-1 PP 樹脂

膨潤処理の有無の両試料について、電解硫酸処理前後の XPS 分析を行ったが、膨潤処理の影響は全くなかったため、一般的に行われている膨潤処理した試料について報告する (XPS スペクトルは省略する)。

電解硫酸処理前 (未処理) の PP 樹脂表面を分析した XPS スペクトルを、また電解硫酸処理では処理時間に関係なく同じ XPS スペクトルが得られたため、120 分処理のものを Fig.7-1 に示す。電解硫酸処理することにより、O1s (533 eV) 辺りおよび C1s (285 eV) 辺りのピークに大きな変化が生まれている。

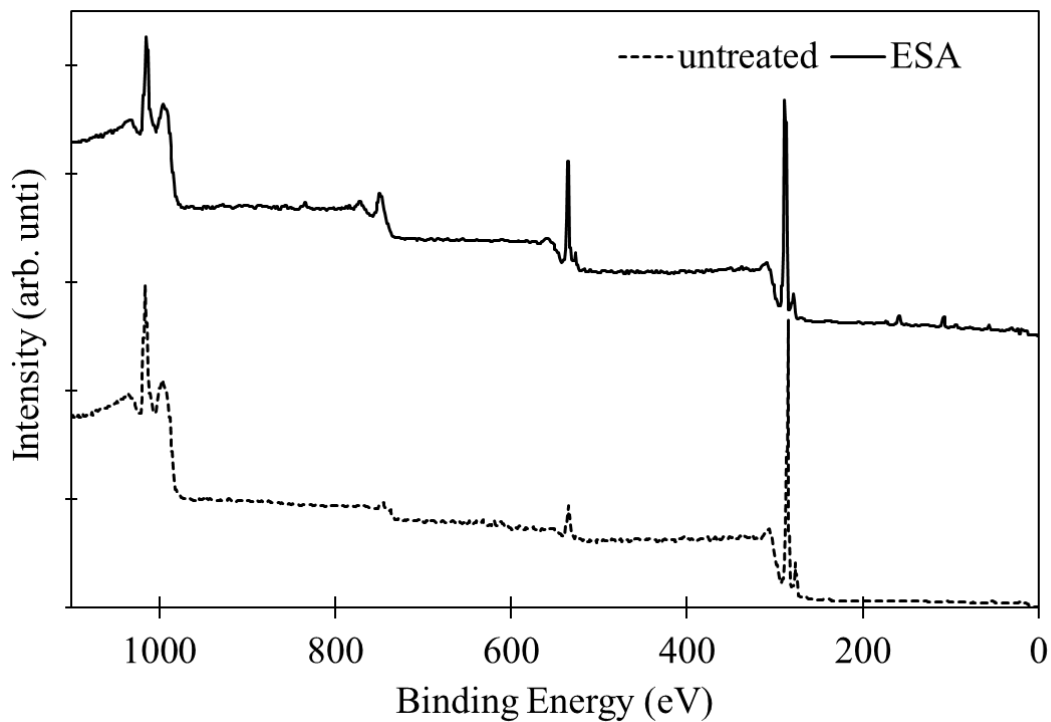


Fig.7-1 XPS spectra of untreated PP resin and PP resin surface treated for 120 minutes by ESA.

まず C1s スペクトルを精査する。この精査より、カルボキシル基-COOH やカルボニル基-C=O 等の存在を知ることができる^{7),8)}。その解析例を Fig.7-2 に示す。-C=O や-C-O が存在すると、結合エネルギーの大きい方向にピークの裾野が広がる。

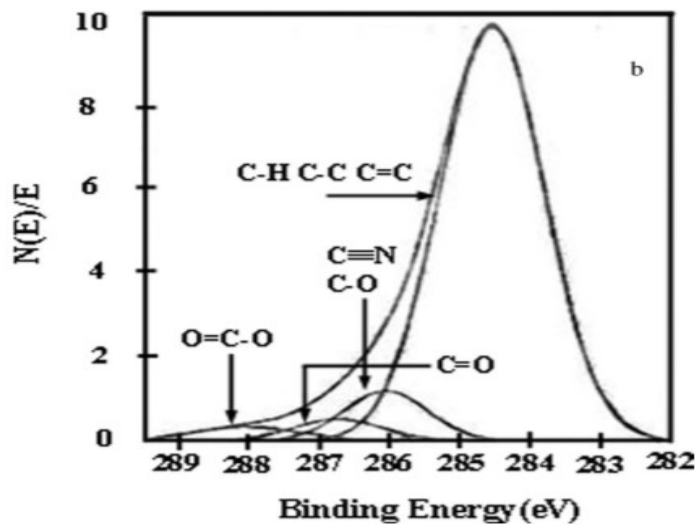


Fig.7-2 Example of C1s XPS spectra after oxidizing by Zenglin Wang et al.⁷⁾

ここで、処理前の C1s スペクトルおよび電解硫酸 120 分処理した C1s スペクトルを Fig.3 に示す。さらに処理前のスペクトルについて波形分離したものを Fig.4 に、電解硫酸処理のスペクトルについて波形分離したものを Fig.7-5 に示す。Fig.7-4 と Fig.7-5 の両スペクトルを比較すると、-C-O-結合が僅か増加し、-C=O 結合が僅か発生していることがわかる。ピーク位置、チャージアップ量ともほぼ同じであり、-COOH や-C=O 等他のピークに大きな差はない。このことより酸素(O)と化合した炭素(C)はわずかである、すなわち酸化は僅かである。また、C1s ピーク高さは電解硫酸処理することで減少、すなわち炭素

(C)濃度が低下している。これは電解硫酸処理により表面に付着していた有機物が分解除去されたと考えられる。

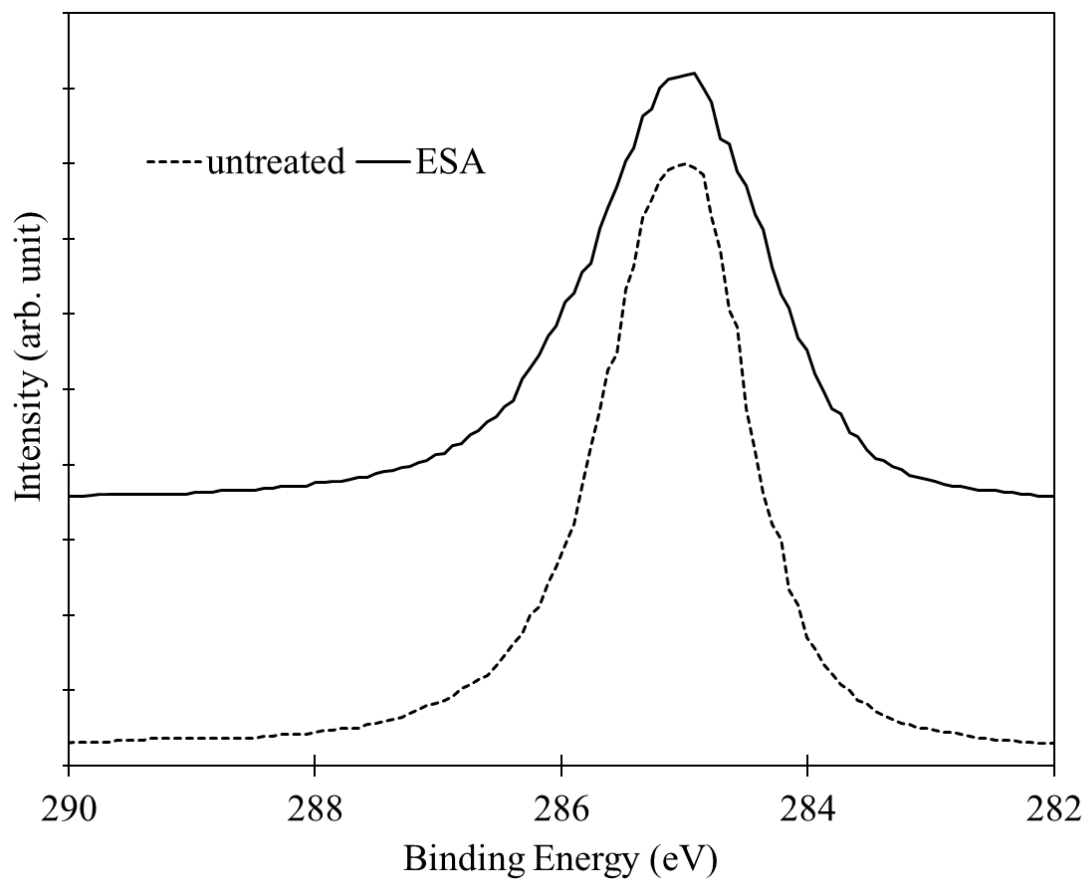


Fig.7-3 C1s XPS spectra of untreated PP resin and PP resin surface treated for 120 minutes by ESA.

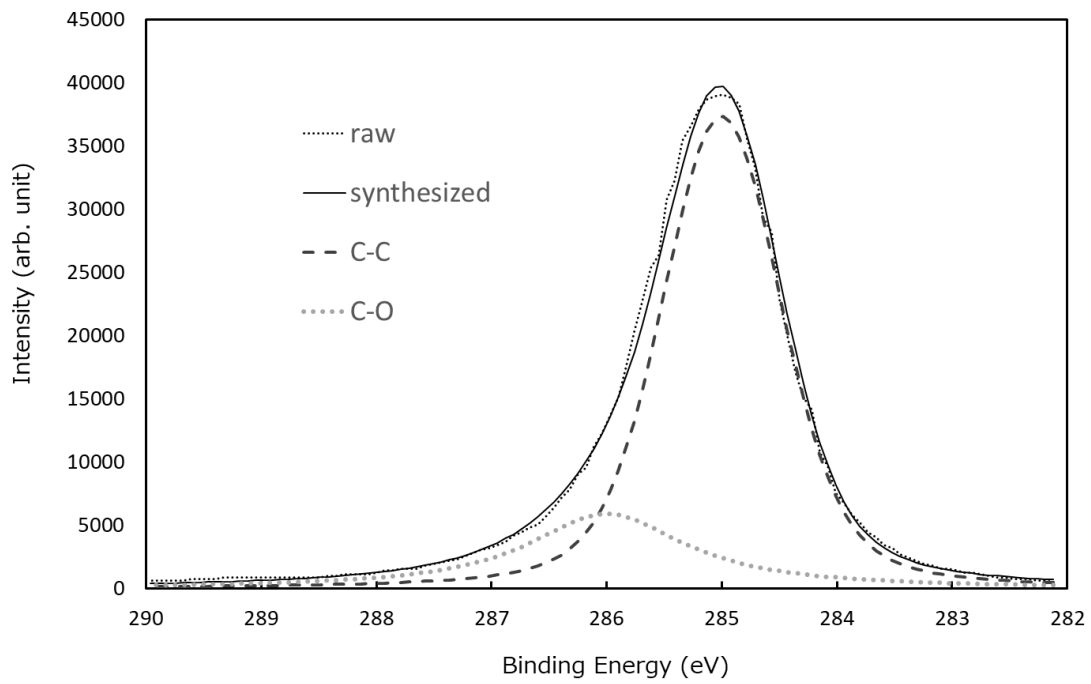


Fig.7-4 Separated C1s XPS spectra of untreated PP resin.

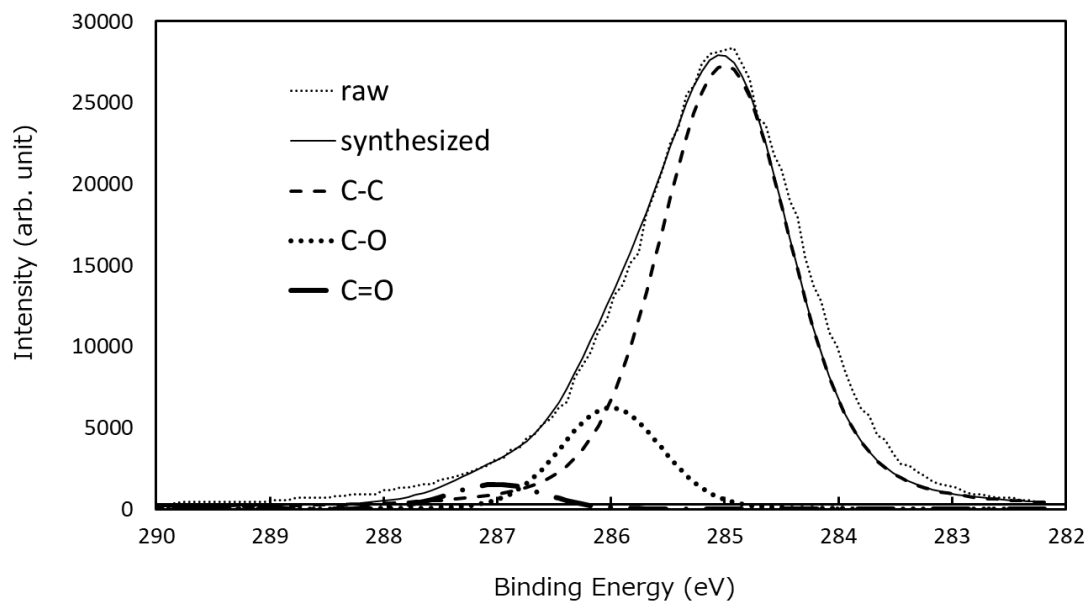


Fig.7-5 Separated C1s XPS spectra of PP resin surfaces treated for 120 minutes by ESA.

次に O1s を精査する。処理前の O1s スペクトルおよび電解硫酸 120 分処理した O1s スペクトルを Fig.7-6 に示す。さらに処理前のスペクトルについて波形分離したものを Fig.7-7 に、電解硫酸処理のスペクトルについて波形分離したものを Fig.7-8 に示す。

本来 PP 樹脂には O は含まれていないが、大気中に短時間でも放置するとどうしても水分や有機物が不純物として吸着し、それに伴い O が存在してしまう。よって、処理前の表面にも僅か O が検出されている。Fig.7-7 と Fig.7-8 の両スペクトルを比較すると、電解硫酸処理により、ピークが約 6 倍にも高くなっていることより、酸素原子(O)が増えたといえる。また、電解硫酸処理の O ピークのほとんどが水酸基(-OH)である。

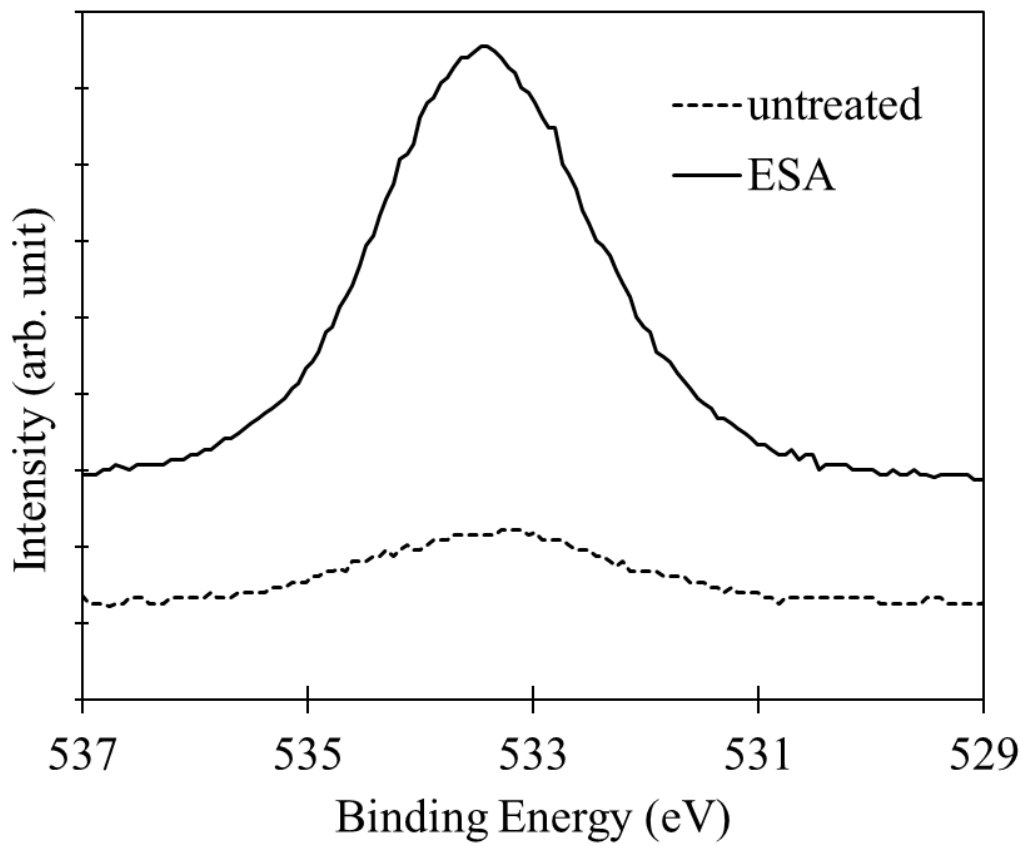


Fig.7-6 O1s XPS spectra of untreated PP resin and PP resin surface treated for 120 minutes by ESA.

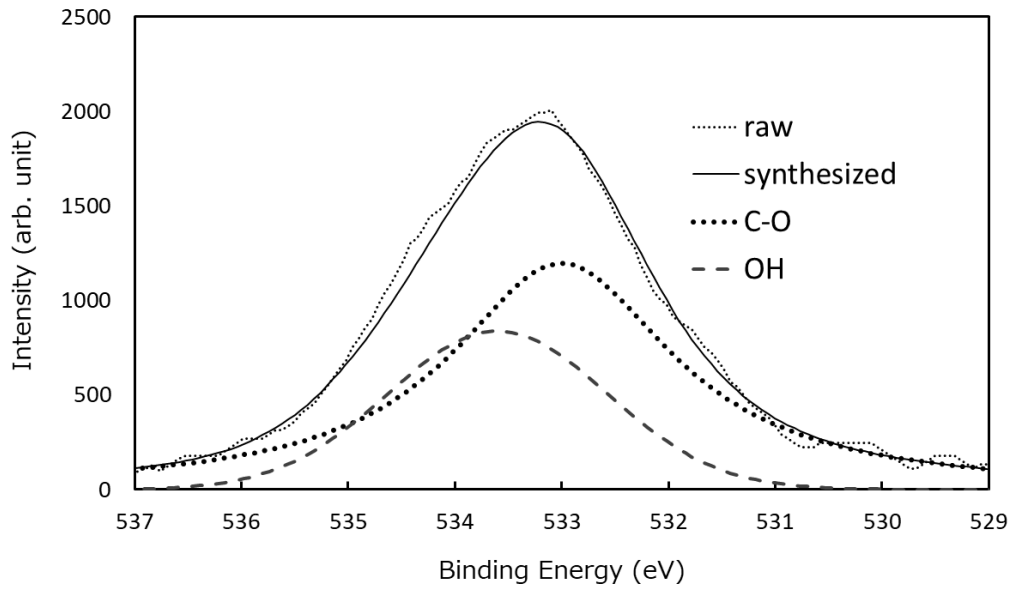


Fig.7-7 Separated O1s XPS spectra of untreated PP resin.

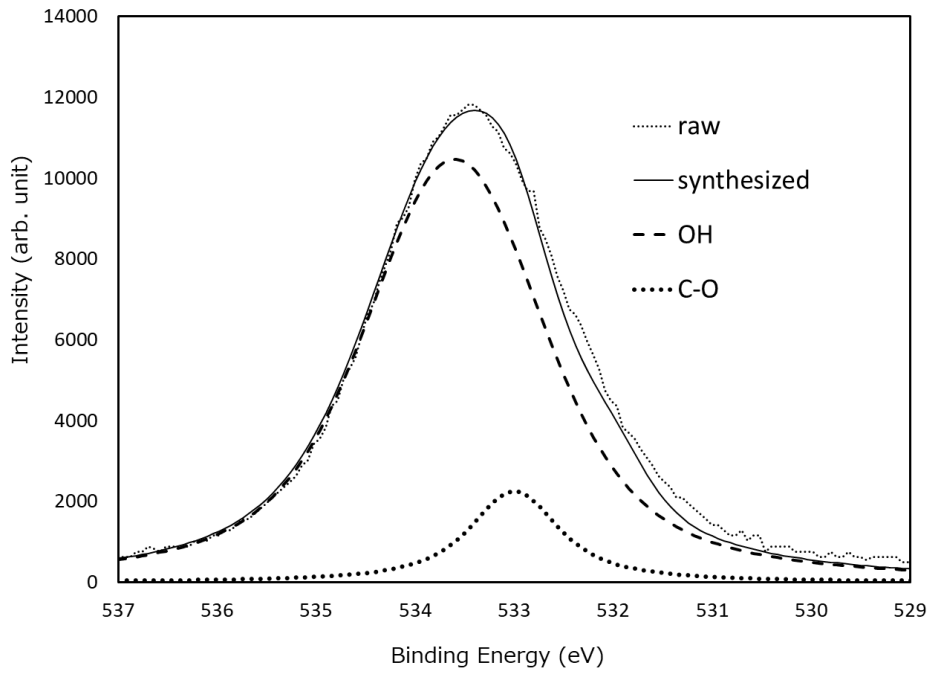


Fig.7-8 Separated O1s XPS spectra of PP resin surfaces treated for 120 min. by ESA.

7-3-1-2 ABS 樹脂

電解硫酸処理前(未処理)の ABS 樹脂表面を分析した XPS スペクトルを、また電解硫酸処理では処理時間に関係なく同じ XPS スペクトルが得られたため、30 分処理のものを Fig.7-9 に示す。電解硫酸処理することにより、PP 樹脂同様、O1s(533 eV) 辺りおよび C1s(285 eV) 辺りのピークに大きな変化が生じている。

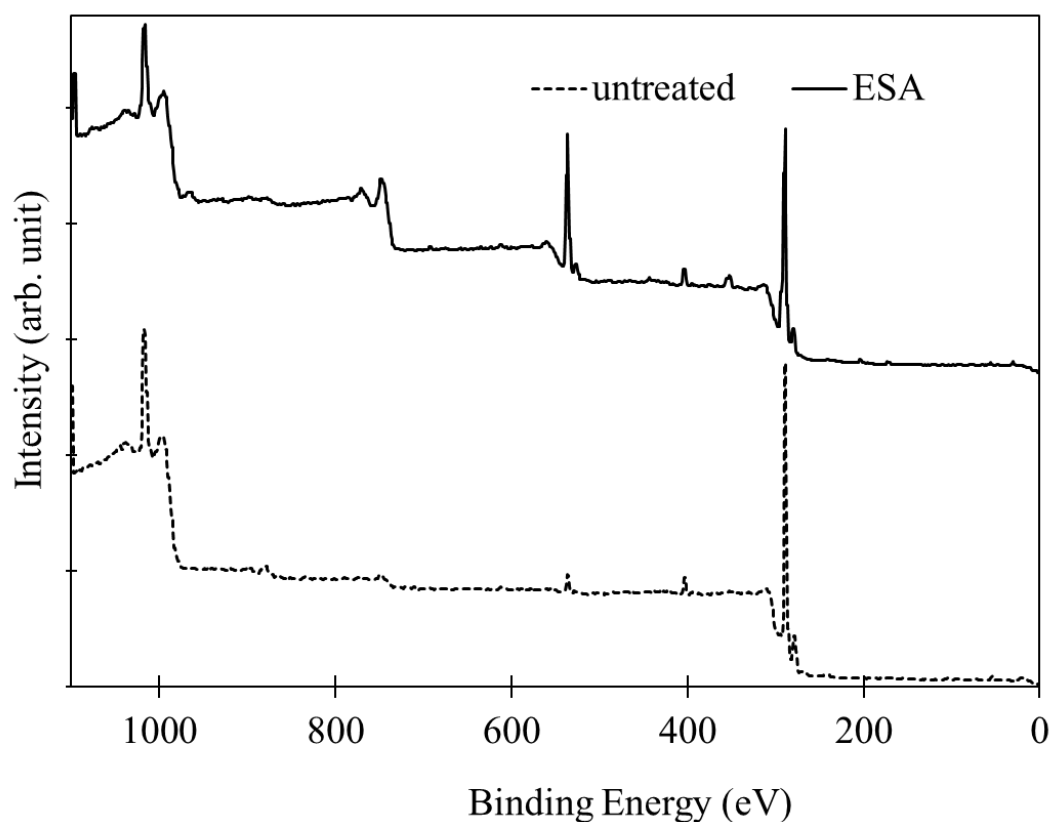


Fig.7-9 XPS spectra of untreated ABS resin and ABS resin surface treated for 30 minutes by ESA.

C1s スペクトルを精査すると、PP 樹脂同様にピーク位置、半値幅、チャー

ジアップ量ともほぼ同等であり、且つ、Fig.7-2 に示すようなカルボキシル基-COOH やカルボニル基-C=O 等他のピークが僅かしか現れていないことから、炭素(C)は酸化されておらず、C1s ピーク高さは電解硫酸処理することで減少している。これも電解硫酸処理により表面に付着していた有機物が分解除去されたためと考えられる。また、O1s スペクトルからも PP 樹脂同様、電解硫酸処理により、ピークが高くなったことより、酸素原子(O)が増えていると考えている。

7-3-2 FT-IR 分析

XPS 分析に供したものと同処理条件の PP 樹脂および ABS 樹脂表面について、FT-IR スペクトルを測定した結果を Fig.7-10 および Fig.7-11 に示す。Fig.6-1 および Fig.6-2 の FE-SEM 像から、未処理表面では粒状の凹凸があるが、すべての処理条件で起伏のある繊維状の結晶に変化している。これは、ESA 処理を行うことで PP 樹脂表面が溶解され、表面状態が変化したものと思われる。

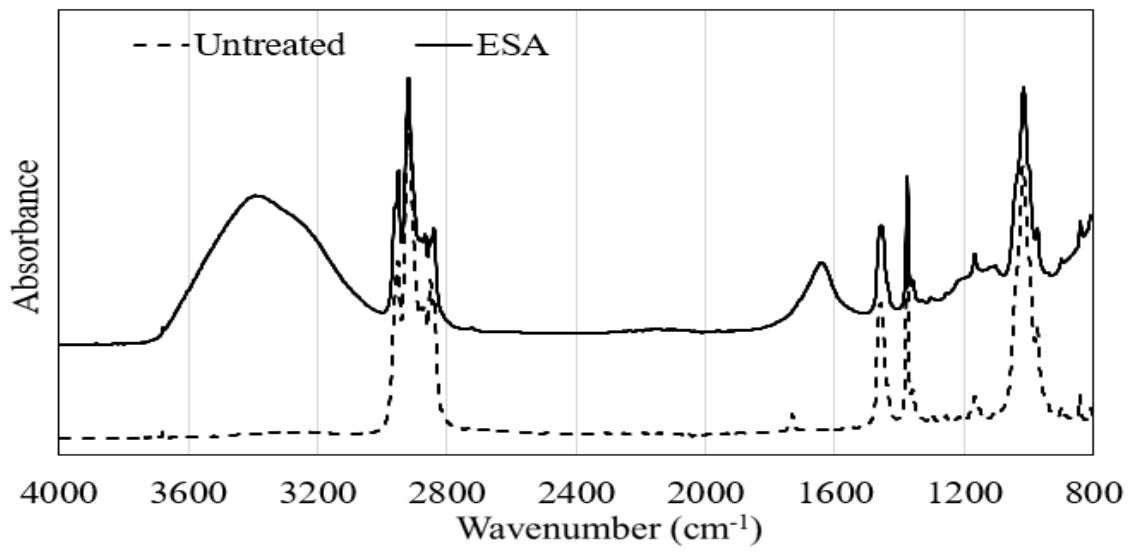


Fig.7-10 FT-IR spectra of untreated PP resin and PP resin surface treated for 120 minutes by ESA.

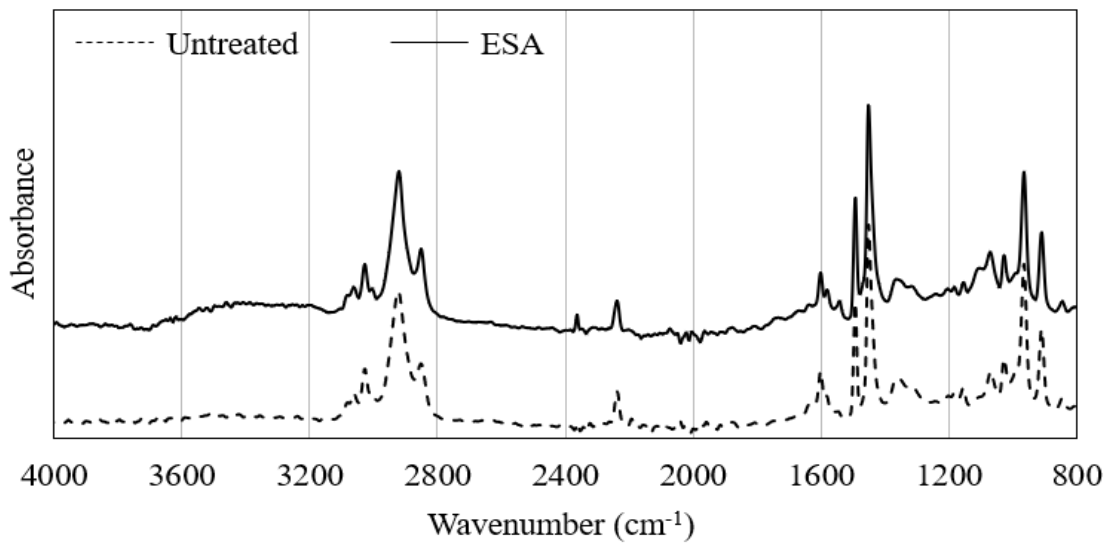


Fig.7-11 FT-IR spectra of untreated ABS resin and ABS resin surface treated for 30 minutes by ESA.

いずれの樹脂の FT-IR のスペクトルにおいても、3100-3600 cm⁻¹ 付近の -OH 基が大きく増えていることが確認された。これは XPS 分析の結果と一致する。

また、PP 樹脂においては、1650 cm⁻¹ 付近の C=O ピークが電解硫酸処理によって大きくなっている。XPS 分析での C1s スペクトルでの歪み同様 -COOH が僅かに発現している。

7-3-3 PP 樹脂および ABS 樹脂の酸化反応

XPS および FT-IR 分析より、電解硫酸処理により両樹脂とも -OH 基が発現することがわかった。これらの反応について考察する。

7-3-3-1 PP 樹脂

PP 樹脂の構造は Fig.7-12 に示す通りで、主鎖に三級炭素を有している。三級炭素は一級や二級炭素に比べ結合エネルギーが小さいことから、酸化劣化を受けやすく、主鎖が切断して分子量は低下する^{9),10)}。

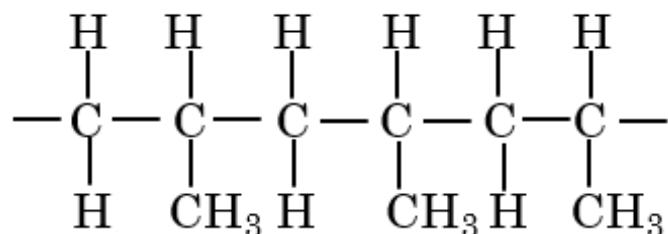


Fig.7-12 PP resin structure.

クロ相分離型ポリマーアロイである。よって、クロム酸でエッチング処理するとブタジエン部分が優先的に溶解される¹¹⁾。

アクリロニトリル-スチレン樹脂には、PP樹脂同様三級炭素が含まれるため、その炭素部位で開裂し水酸基(-OH)が発現すると考えられる。

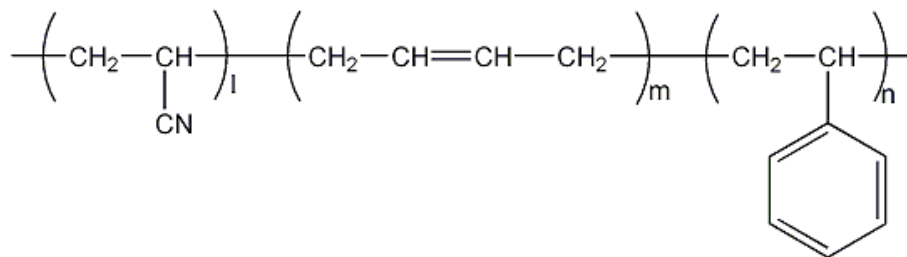


Fig.7-14 ABS resin structure.

7-4 結言

これまで実用に耐えうる密着性を有するめっきを施すことができなかった PP 樹脂および従来クロム酸エッチングによりめっき前処理されていた ABS 樹脂について、電解硫酸溶液を使用することでめっきが可能となった。その要因は、電解硫酸処理により樹脂表面を適度に親水化できたためである。その親水化挙動を、官能基の観点から検討し、水酸基(-OH)の発現が主であることがわかった。

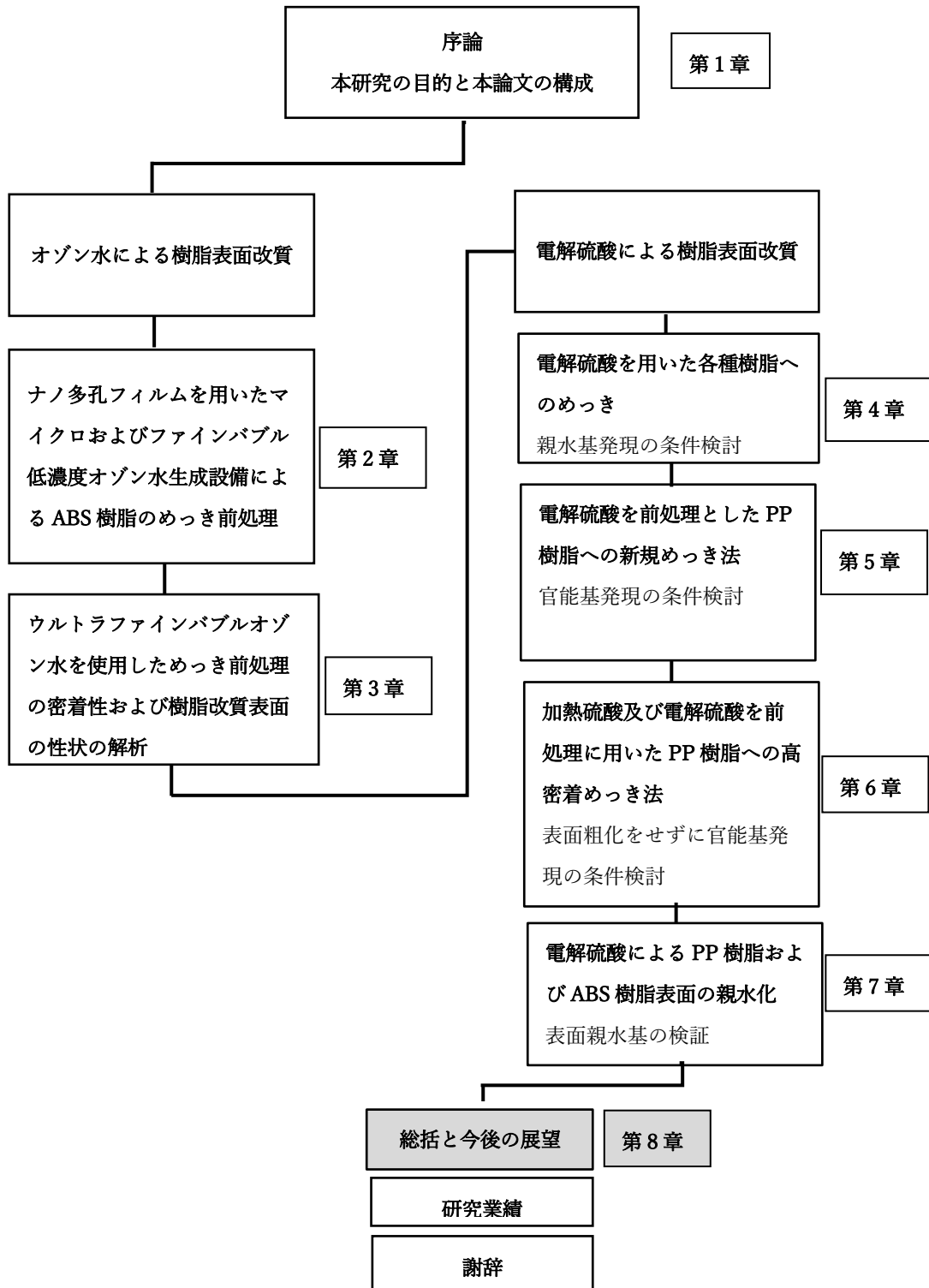
樹脂表面とめっき皮膜間に強い密着性を持たせるには、樹脂表面に凹凸を持たせることと、本稿で検討した親水化の両輪が必要である。電解硫酸処理で同時に起こるこの2つの現象をリンクさせ、他の樹脂への適用についても可能性があると考えている。

参考文献

- 1) 長谷川達郎, 成田浩久: 生産加工 , 工作機械部門第 1 1 回講演会 , 日本機械学会 , **D35** (2016)
- 2) 永井達夫, 山川晴義, 内田稔, 大津徹, 池宮範人: "SPM 洗浄法におけるレジスト剥離能力の劣化と電解硫酸液を用いたレジスト剥離技術の実証", 電子情報通信学会信学技報, **108**, (87) pp. 41-45 (2008)
- 3) T. Nagai , H. Yamakawa , M. Uchida , T. Ohtsu , N. Ikemiya , and H. Morita : "Study on Resist Removal Using Electrolyzed Sulfuric Acid Solution in Comparison with SPM", Solid State Phenomena, **187**, pp. 109-112 (2012)
- 4) Y. Nakabayashi , Y. Umeda , T. Nagai , K. Tashiro , H. Honma and H. Kouzai : Trans . Mat. Res. Soc. Japan (掲載決定)
- 5) 梅田泰, 中林祐稀, 永井達夫, 田代雄彦, 本間英夫, 坂本幸弘: 材料の科学と工学, **55**, (6) (2018)
- 6) 太田川充司: 実務表面技 , **27**, (11) pp. 561-566 (1980) .
- 7) Zenglin Wang , Zhixin Li , Yue He , and Zhixiang Wang : Study of an Environmentally Friendly Surface Etching System of ABS for Improving Adhesion of Electroless Cu film, ECS, **158**, (11) pp. 664-670 (2011)

- 8) Y. Nakayama , T. Takahagi and F. Soeda : J. Polym. Sci., Part A,**26**, pp. 559-572 (1988)
- 9) 山野井博 : マテリアルライフ学会誌,**19**,(3) pp. 103-108 (2007)
- 10) 飯塚智則 : 九州大学学位論文, (2016)
- 11) 北晃治 : 表面技術,**64**,(12) pp. 622-627 (2013)

学位論文のフローチャート



総括

本論文は樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの研究と題し、一般的に使われている自動車、家電製品、家庭用品向けの樹脂上めっきの低環境負荷の前処理を検討した。

第1章では序論として、環境対応における社会的背景を述べ、現在の低環境負荷前処理の対策事例について説明し、改善の目的として物理的アンカーだけでなく樹脂表面の改質による官能基が密着強度を得るための方法であることを示した。

第2章ではナノ多孔フィルムを用いたマイクロおよびナノバブル低濃度オゾン水生成設備によるABS樹脂のめっき前処理と題して、環境負荷の少ないマイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水により樹脂の表面を改質し、表面を過剰に粗化することなく、めっき密着性が得られる手法について検討した。

また、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水の処理時間、濃度、温度、pH条件を変化させることによるめっき密着強度の影響について検討を行い、処理時間、濃度、pHの変化が密着強度に影響のあることが分かった。

第3章ではウルトラファインバブルオゾン水を使用しためっき前処理の密着性および樹脂改質表面の性状の解析と題して、2章の検討で出来なかったオゾ

ン濃度の安定化を分かり、めっきにおける重要な品質の項目である、めっき密着性を向上させるための前処理後の樹脂表面形態、表面粗さ、樹脂表面の触媒付着量について調査し、さらにめっき後の断面を観察し、めっき面と樹脂界面の金属浸透層についても調査を行った。

次に、めっき後の試料をマイクロスラリージェットを吹き付けることで、単位時間内の摩耗量を測定し、前処理による樹脂改質深さについても検討を行った。めっき膜の密着強度に影響する官能基の発現とめっき膜と樹脂界面の樹脂内部にめっきされた金属が浸透し、密着強度が向上していることが分かった。

第4章では電解硫酸を用いた各種樹脂へのめっき前処理の試行と題し、第3章までのマイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水、あるいはウルトラファインバブル低濃度オゾン水では出来なかった多種の樹脂へのめっき前処理として可能性がある電解硫酸処理に着目し、ABS樹脂、PEEK樹脂およびPP樹脂の前処理として検討を行い、ABS樹脂、PP樹脂への密着を得た。電解硫酸が樹脂上めっきの前処理として使用可能であることが確認できた。

第5章では電解硫酸を前処理としたPP樹脂に特化しためっきと題し、ABS樹脂に変わる、各種製品の軽量化を可能とするPP樹脂に特化して、めっき密着性を向上させるための検討を行った。前処理条件を検討し、樹脂表面形態、

粗度および官能基について調査を行い、親水基である(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)などの発現により密着が向上することが分かった。

第6章では加熱硫酸および電解硫酸を前処理に用いた高密着めっきと題し、第5章で得られた知見を基に、さらなる密着強度の向上を目指した。第5章の検証から、過剰な前処理により樹脂の重合が切れ、高い密着強度が得られていないことが分った。加熱硫酸により表面をマイルドに溶解し、表面を Rzjis で 1.0 μm 程度の粗さにし、その後電解硫酸によって、めっき密着性に重要な親水基(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)を発現させるための検討を行った。この結果、表面を過剰な前処理を行わずに、表面の官能基を発現させ、高密着のめっき膜を得ることが出来た。

第7章では電解硫酸処理による樹脂表面の反応についての考察と題し、これまでの章で検討を行ってきた、電解硫酸処理後の樹脂表面の官能基について、XPS を使用し、さらなる調査を行い、樹脂表面に親水基である(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)の発現があるこ

とが分かった。さらに過剰な前処理は樹脂の重合を開裂させてしまうことも分かった。

今後の展望

序論で示したように、プラスチックは対候性が悪く、長寿命化にはめっき加工が欠かせない。

一方、自動車やモバイル機器などにおいて、軽量化の要望¹⁾があり、金属に代わる材料として、強度の高いエンジニアプラスチックへの対候性だけでなく、導電化の要望^{1), 2), 3)}があり、用途も多様化していくことが考えられる。

さらに、環境負荷低減に対する要望もあり、ファインバブル低濃度オゾン水及び電解硫酸は有用な前処理であることが本研究の結果から得られた。今後は産業界に採用され、環境負荷低減に寄与できるようにさらなる研究を行いたい。今後の展望として、低環境負荷のめっき前処理の研究は環境保全のために重要であり、今後、さらに高い密着強度を得られる条件を見出すことが必要である。

その一方で、樹脂素材において、樹脂が酸化することで劣化が進まないように、酸化防止剤が添加⁴⁾されており、前処理では表面官能基を得るために樹脂表面の酸化により、官能基を得ようとする矛盾もある。今後はこの矛盾を解決するべく、改善を進めていく必要がある。

参考文献

- 1) 本間 英夫; 実務表面技術, **33**, (12) pp. 484-488 (1986)
- 2) 佐藤 一也; 表面技術, **49**, (10) pp. 1044-1051 (1998)
- 3) 榎本 英彦, 村田 俊也; 表面技術, **59**, (5) pp. 282-287 (2008)
- 4) ネロ・パスクイーニ: 新版 ポリプロピレンハンドブック, 日刊工業新聞社,
pp. 319-334 (2012)

研究業績

2018. 10. 24 現在

著書					
番号	書名	単著、共著	発表年月	発行所	執筆担当部分
1	工業材料	単独	2014年2月	日刊工業新聞社 Vol.62, No.2	微粒子へのめっき技術
2	表面技術協会	単独	2014年7月	表面技術協会 Vol.65, No.7	半導体及び半導体部材へのめっき工程におけるトラブルとその対策
3	工業材料	単独	2016年2月	日刊工業新聞社 Vol.64, No.2	高速銅めっきとその周辺技術
4	金属	単独	2017年3月	アグネ技術センター	高速銅めっき法の研究
5	技術大全シリーズ めっき大全	関東学院大学 材料・表面工学研究所編 単著、共著	2017年6月	日刊工業新聞社	第3章 電気めっき 3.1 銅めっき pp.170-183 第4章 プラスチックめっき 4.4 環境対応型(UV, オゾン)による表面改質 pp.280-292
6	工業材料	単独	2018年2月	日刊工業新聞社 Vol.66, No.2	高電流効率、高電流密度の得られる高速硫酸銅めっき技術

学位論文に直接関係する論文					
No	題目	著者	発表学会誌名等	巻、号、発表年 月 ページ	共著の 場合の 担当区 分
研究 論文 1	オゾンマイクロ・ナ ノバブル水を用いた ABSのメタライゼー ション	共著(6名で4番 目) 折地 紗由里 横田 恭子 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	表面技術	64, (12) pp.687- 689 (2013)	全般
研究 論文 2	ファインバブル低濃 度オゾン水処理によ る絶縁樹脂への表面 改質	共著(3名で2番 目) 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	表面技術	66, (5) pp.195- 200 (2015)	全般
研究 論文 3	ウルトラファインバ ブルと低濃度オゾン 水を使用したABS樹 脂の高密着めっき法	共著(6名で1番 目) <u>梅田 泰</u> 野村 太郎 中川 陽代 中林 祐稀 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	エレクトロニクス 実装学会誌	19,(7)pp.492- 500 (2016)	全般
研究 論文 4	ファインバブル低濃 度オゾン水を用いた ABS樹脂の表面改質	共著(3名で2番 目) 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u>	表面技術	68, (6) pp 321- 325 (2017)	全般

		本間 英夫			
研究論文 5	電解硫酸を前処理に 用いた PP 樹脂への 新規めっき法	共著(6名で1番 目) <u>梅田 泰</u> 中林 祐稀 永井 達夫 田代 雄彦 本間 英夫 坂本 幸弘	材料の科学と工学	55, (6) p.255 (2018)	全般
研究論文 6	加熱硫酸および電解 硫酸を前処理に用い た PP 樹脂への高密 着めっき法	共著(6名で1番 目) <u>梅田 泰</u> 中林 祐稀 永井 達夫 田代 雄彦 本間 英夫 坂本 幸弘	材料の科学と工学	掲載決定	全般
研究論文 7	マイクロ及びファイ ンバブル低濃度オゾ ン水による立体成形 ABS 樹脂上へのめっ き法	共著(5名で1番 目) <u>梅田 泰</u> 渡邊 沙織 田代 雄彦 本間 英夫 坂本 幸弘	材料の科学と工学	掲載決定	全般
研究論文 8	Hydrophilization of PP Resin and ABS Resin by Applying Electrolyzed Sulfuric Acid	共著(6名で1 番目) <u>Y. Umeda</u> Y. Nakabayashi T. Nagai K. Tashiro H. Honma Y. Sakamoto	Transactions of the Materials Research Society of Japan	掲載決定	全般

研究論文 9	表面改質における ABS樹脂の酸化挙動	共著(4名で3番 目) 中林 祐稀 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	材料の科学と工学	55, (6) 2018 掲載予定	全般
学位論文に直接関係しない論文					
No	題目	著者	発表学会誌名等	巻 , 号 , 発 表年月 , ペー ジ	共著の 場合の 担当区 分
研究論文 1	有機酸を用いたホウ 酸フリー高速電気 Ni めっき浴の研究	共著(5名で4番 目) 加藤育洋 和久田陽平 田代雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間英夫	表面技術	63, (1) pp.41-46 (2012)	
研究論文 2	ラジカル水を用い た ABS 樹脂への 表面改質	共著(5名で4番 目) 西村 宜幸 鈴木 慎二 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 山下 嗣人	材料の科学と工学	50, (4) pp.146- 151(2013)	全般
研究論文 3	Nanoscale smooth interface maintained metallisation of polyimide using low concentration ozone micro-nano bubbles dispersed in water	共著(6名で4番 目) Y. Nishimura S. Watanabe K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma T. Yamashita	Trans IMF	92, (1) pp.52- 58 (2014)	

研究論文 4	Stress control in high speed nickel plating by use of step control current	共著(5名で2番 目) S. Kirihara <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma O. Takai	Trans IMF	92, (6) pp.290-294 (2014)	
研究論文 5	大気 UV 処理を用いたポリイミド変性エポキシ上へのメタライゼーション	共著(5名で2番 目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	材料の科学と工学	52, (2) pp.64-68 (2015)	全般
研究論文 6	塩化ニッケルを基本浴組成とした Ni-W 合金めっきの研究	共著(5名で3番 目) 桐原 聡二郎 高井 治 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫	材料の科学と工学	52, (6) pp.210-214 (2015)	全般
研究論文 7	Development of Ni-W alloy plating as a substitution of hard chromium plating	共著(6名で2番 目) S. Kirihara <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma O. Takai	Transactions of the Materials Research Society of Japan	41, (1)pp.35-39 (2015)	
研究論文 8	アルミニウムとポリイミド混在基板への選択めっき	共著(5名で2番 目) 押切 絢貴	エレクトロニクス実装学会誌	19,(6) pp.435-440 (2016)	全般

		<u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治			
研究論文 9	ジンケートレスプロセスによる半導体ウエハへの再配線加工	共著(5名で2番 目) 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	材料の科学と工学	53,(6)pp.197-201 (2016)	全般
研究論文 10	Metalisation on ABS plastics using fine-bubbles low ozanated water complying with REACH regulations	共著(6名で2番 目) T. Nomura <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kozai	Journal Materials Science and Engineering B	7, (6) pp.272-277 (2017)	全般
研究論文 11	大気 UV 処理を施したポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂へのめっき皮膜形成	共著(6名で4番 目) 野村 太郎 中林 祐稀 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	表面技術	68, (11) pp.624-629 (2017)	全般
研究論文 12	高圧 UV ランプにより改質した ABS 樹脂のメタライゼーション	共著(5名で3番 目) 野村 太郎 田代 雄彦	材料の科学と工学	54, (6) pp.193-198 (2017)	全般

		梅田 泰 本間 英夫 高井 治			
研究論文 13	Influence of Modification on the ABS Plastics Using Atmospheric UV Irradiation as Plating Pretreatment	共著(5名で2番 目) Y. Nakabasashi <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kouzai	Journal of Materials Science and Engineering B	7, (6) pp.272- 277 (2017)	全般
口頭発表およびポスター発表					
番号	題目	著者	発表学会誌名等	巻 , 号 , 発 表年月 , ペー ジ	共著の 場合の 担当区 分
口頭 1	無電解 Ni-P-SiC コンポ ジットの基礎的検討	共著 (5名で3 番目) 岡部 恭平 高木 道則 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫	表面技術協会 第125回 学術講演大会 (東京都市大学世田 谷キャンパス)	2012年3月 p.115	全般
口頭 2	SiCを分散剤とする 無電解 Ni-P めっき 液の研究	共著 (6名で3 番目) 高木 道則 岡部 恭平 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 吉野 正洋 本間 英夫	表面技術協会 第125回 学術講演大会 (東京都市大学世田 谷キャンパス)	2012年3月 pp. 116-117	全般
口頭 3	ラジカル水を用いた絶縁 樹脂の表面改質	共著 (6名で4 番目) 鈴木 慎二	表面技術協会 第125回 学術講演大会	2012年3月 p. 134	全般

		西脇 泰二 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 山下 嗣人	(東京都市大学世田 谷キャンパス		
口頭 4	PDMS(poly- dimethyl-siloxane)へ の導電膜形成	共著 (4名で2 番目) 西脇 泰二 <u>梅田 泰</u> 吉野 正洋 本間 英夫	表面技術協会 第125回 学術講演大会 (東京都市大学世田 谷キャンパス	2012年3月 pp. 137-138	全般
口頭 5	ゾル・ゲル・ナノパ による表面改質	共著 (5名で3 番目) 渡邊 沙織 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 山下 嗣人	表面技術協会 第125回 学術講演大会 (東京都市大学世田 谷キャンパス	2012年3月 pp. 139-140	全般
口頭 6	ゾル・ゲル・ナノパ によるPIの表面改質	共著 (5名で3 番目) 渡邊 沙織 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 山下 嗣人	表面技術協会 第126回 学術講演大会 (室蘭工業大学)	2012年9月 pp.15-16	全般
ポスター 7	Stress Control in High-Speed Plating with an Acetic Acid Containing Nickel- Sulfamate Bath	共著 (4名で2 番目) S. Kirihara <u>Y. Umeda</u> H. Honma K. Tashiro	International Symposium on Material Science and Surface Technology201 2 (Kanto Gakuin University)	2012年11月	全般

ポスター8	Surface modification of resin using radical water treatment	共著 (5名で3番目) S. Shinji K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma T. Yamashita	International Symposium on Material Science and Surface Technology2012、 (Kanto Gakuin	2012年11月	全般
ポスター9	SiC Dispersion Method for Electroless Ni-P Composite Plating	共著 (6名で5番目) K. Kashimura M. Yoshino M. Sone K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma	International Symposium on Material Science and Surface Technology2012、 (Kanto Gakuin	2012年11月	全般
ポスター10	Surface Modification of Polyimide Using Ozone micro / nano bubble Water	共著 (5名で3番目) S. Watanabe K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma T. Yamashita	International Symposium on Material Science and Surface Technology2012、 (Kanto Gakuin	2012年11月	全般
口頭11	不飽和ポリエステルへの表面改質	共著 (6名で4番目) 梅本 博史 渡邊 沙織 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間 英夫	第127回 表面技術協会 学術講演大会 (日本工業大学)	2013年3月 p. 265	全般
口頭12	SiCを用いたNi-Pコーティングめっき	共著 (5名で4番目) 榎村 賢治	第127回 表面技術協会 学術講演大会	2013年3月 pp. 251-252	全般

		吉野 正洋 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	(日本工業大学)		
口頭 13	ポリプロピレンへの 表面改質	共著 (6名で4 番目) 鈴木 慎二 西村 宜幸 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 山下 嗣人	第127回 表面技術協会 学術講演大会 (日本工業大学)	2013年3月 p. 264	全般
口頭 14	カップスタック型 CNTを用いた 無電解NiPコンポジ ットめっき	共著 (5名で4 番目) 土屋 佑真 岡崎 晃光 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	第127回 表面技術協会 学術講演大会 (日本工業大学)	2013年3月 p. 253	全般
口頭 15	オゾンマイクロ・ナ ノバブル水による ABSの表面改質	共著 (6名で4 番目) 渡邊 沙織 西村 宜幸 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 山下 嗣人	第127回 表面技術協会 学術講演大会 (日本工業大学)	2013年3月 pp. 262-263	全般
ポス ター 16	Stress Control in High-Speed Plating of Nickel Bath	共著 (5名で3 番目) S. Kirihara O. Takai <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	International Symposium on Highly-Controlled Nano- and Micro- Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2013	2013年4月	全般

			(Kanagawa、 Japan)		
ポスター 17	Surface Modification of SiC Particles for Composite Plating	共著 (5名で4 番目) K. Kashimura M. Yoshino K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma	International Symposium on Highly-Controlled Nano- and Micro- Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013年4月	全般
ポスター 18	Stress Control in High-Speed Plating of Nickel Bath	共著 (5名で3 番目) S. Kirihara O. Takai <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	The Second International Conference on Materials、 Energy and Environments (ICMEE)、 (Kanagawa、 Japan)	2013年8月	全般
口頭 19	UVを用いたPPへの 表面改質	共著 (6名で4 番目) 豊田 紘嗣 木村 秀樹 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間 英夫	第128回 表面技術協会 技術講演大会 (福岡工業大学)	2013年9月 pp. 214-215	全般
口頭 20	UVおよびVUV照に よる樹脂への表面改 質効果	共著 (4名で2 番目) 折地 紗由里 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間 英夫	第128回 表面技術協会 技術講演大会 (福岡工業大学)	2013年9月	全般
ポスター	オゾンマイクロ・ナ	共著 (5名で3	第128回	2013年9月	全般

ター 21	ノバブル水による PI の表面改質	番目) 横田 恭子 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間 英夫	表面技術協会 技術講演大会 (福岡工業大学)		
ポスター 22	Electroless Nickel Plating on Aluminum pads in a Zioncateless Process	共著 (5 名で 2 番目) T. Iwadate <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma O. Takai	MSST 2013、 International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013 年 11 月	
ポスター 23	Preparation and Evaluation of Ni-W-P/SiC Composite Coatings by Electroless Plating Method	共著 (6 名で 5 番目) K. Kashimura M.Yoshino M.Sone K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma	MSST 2013、 International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013 年 11 月	
ポスター 24	Hardness and abrasion-resistant study of Ni-W alloy films formed using electro-deposition	共著 (5 名で 3 番目) S. Kirihara O. Takai <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	MSST 2013、 International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013 年 11 月	全般

ポスター 25	Surface Modification of Polyimide Using Ozone micro/nano bubble Water	共著 (5名で3 番目) K. Yokota K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> O. Takai H. Homma	MSST 2013、 International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013年11月	全般
ポスター 26	Surface modification effect of resin by UV and VUV irradiation	共著 (4名で2 番目) S. Orichi <u>Y. Umeda</u> H. Honma O. Takai	MSST 2013、 International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2013 (Kanagawa、 Japan)	2013年11月	全般
口頭 27	AIとPIが混在した 基板への選択めっき	共著 (6名で3 番目) 岩館 崇広 押切 殉貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 高井 治 本間 英夫	第129回 表面技術協会 技術講演大会 (東京理科大)	2014年3月 p. 104	全般
口頭 28	UVによる各種樹脂 材料の表面改質効果	共著 (6名で3 番目) 尹 官宜 加賀爪 元 <u>梅田 泰</u> 盧 柱亨 金 榮宰 本間 英夫	第129回 表面技術協会 技術講演大会 (東京理科大)	2014年3月 p. 104	全般
口頭 29	ポリイミド変性エポ キシ上へのメタライ ジング	共著 (6名で2 番目) 中林 祐稀	第129回 表面技術協会 技術講演大会	2014年3 p. 105	全般

		<u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	(東京理科大)		
口頭 30	UV 改質によるエン ジニアリングプラス チックへのめっき	共著 (5 名で 2 番目) 塙 奨吾 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 高井 治 本間 英夫	第 129 回 表面技術協会 技術講演大会 (東京理科大)	2014 年 3 月 p. 109	全般
口頭 31	SiC コンポジット無 電解ニッケルめっき の検討	共著 (7 名で 4 番 目) 土屋 佑真 成田 丞浩 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 齋藤 隆俊 成田 章浩 本間 英夫	第 129 回 表面技術協会 技術講演大会 (東京理科大)	2014 年 3 月 p. 119	全般
口頭 32	ファインパブル低濃度ボ ン水による PI のメ タリゼーション	共著 (4 名で 2 番 目) 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間 英夫	第 5 回国際自動車 素材・加工展 東京ビックサイト	2014 年 3 月	全般

口頭 33	マイクロナノパブルゾーン水を用いた表面改質	共著 (5名で2番目) 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 盧 柱亨 高井 治 本間 英夫	日本金属学会 2014年春期大会(東京工業大学大岡山キャンパス)基調講演	2014年3月 (講演番号 S2・6)	全般
口頭 34	ポリミド変性エポキシ上への微細パターン形成	共著 (5名で2番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	平成 26 年度日本材料科学会 学術講演大会 (工学院大学 新宿キャンパス) 日本材料科学会学術講演大会	2014年6月 講演予稿集 pp.3-4	全般
口頭 35	ポリミド変性エポキシ上への UV 照射による表面改質およびクラッキング	共著 (5名で2番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	日本化学会北海道支部 2014年夏季研究発表会 (苫小牧工業高等専門学校)	2014年7月 p.118	全般
ポスター 36	Hardness and Abrasion-Resistance of Electrodeposited Ni-W Alloy Films	共著 (5名で3番目) S. Kirihara O.Takai, <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014) (福岡大学 七隈キャンパス)	2014年8月 A1-026-004	全般
口頭 37	大気 UV 処理による ABS 樹脂への表面改	共著 (5名で4番目)	表面技術協会 第 130 回講演大会	2014年9月 pp.14-15	全般

	質	古賀 敬浩 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	(京都大学)		
口頭 38	UV 改質法を用いたアルミニウムとポリイミド混在基板への選択めっき	共著 (5名で2番目) 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 高井 治 本間 英夫	表面技術協会 第130回講演大会 (京都大学)	2014年9月 p.16	全般
ポスター 39	Metalization of Polyimide modified Epoxy using UV irradiation as a surface Reforming	共著 (5名で2番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	MSST 2014 International Symposium on Materials Science and Surface Technology (関東学院大学)	2014年11月 PA04	全般
ポスター 40	Hardness and Abrasion Resistance of Electrodeposited Ni-W Alloy Films	共著 (5名で3番目) S. Kirihara O. Takai <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	MSST 2014, International Symposium on Materials Science and Surface Technology (関東学院大学)	2014年11月 PA02	全般
ポスター 41	Selective Plating for Aluminum and Polyimide Co-Existed Circuit Boards with UV Irradiation	共著 (5名で2番目) J. Oshikiri <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro Osamu Takai Hideo Honma	MSST 2014, International Symposium on Materials Science and Surface Technology (関東学院大学)	2014年11月 PA20	全般

ポスター 42	UV 照射を用いたポリイミド変性エポキシ上へのメタライゼーション	共著（5名で2番目） 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 24 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化センター)	2014 年 12 月 C-P11-015	全般
ポスター 43	UV 改質法を用いたアルミニウムとポリイミド混在基板への選択めっき	共著（5名で2番目） 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 高井 治 本間 英夫	第 24 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化センター)	2014 年 12 月 I-P11-028	全般
口頭 44	ファインパブル低濃度ゾル水による ABS 樹脂表面の改質	共著（6名で4番目） 中川 陽代 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパス)	2015 年 3 月 pp. 237-238	全般
口頭 45	PEEK 材への無電解めっき	共著（5名で3番目） 中林祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパス)	2015 年 3 月 p. 241	全般
口頭 46	高圧 UV ランプによる ABS 樹脂の表面改質およびめっき密着性	共著（5名で3番目） 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパス)	2015 年 3 月 p.236	全般

		高井 治			
口頭 47	大気 UV 照射による ポリプロピレンへの無電 解 Ni-P めっき	共著 (5 名で 4 番目) 鈴木 友貴 渡辺 城司 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015 年 3 月 p.235	全般
口頭 48	硬質クロムめっきの代替 としての Ni-W めっ きの研究	共著 (5 名で 3 番目) 桐原 聡二郎 高井 治 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015 年 3 月 p.218	全般
口頭 49	無電解 NiP コンポジット めっきの検討	共著 (5 名で 4 番目) 田代 雄彦 土谷 佑真 齋藤 隆俊 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015 年 3 月 pp.187-188	全般
口頭 50	ポリカーボネートへの大気 UV による表面改質 の検討	共著 (4 名で 3 番目) 原田 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015 年 3 月 p.74	全般
口頭 51	湿式法によるポリイミド とアルミニウム電極混在基 板への配線加工	共著 (6 名で 3 番目) 押切絢貴 中島達也 <u>梅田 泰</u> 田代雄彦 本間英夫	表面技術協会 第 131 回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015 年 3 月 p.248	全般

		高井 治			
口頭 52	アルミニウム電極へのジソケ- トレス無電解ニッケルめっき	共著 (6名で3 番目) 中島 達也 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第131回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015年3月 p.247	全般
口頭 53	高速噴流装置を用い た電気銅めっき	共著 (5名で2 番目) 坂崎 北斗 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第131回講演大会 (関東学院大学 金沢八景キャンパ ス)	2015年3月 p.202	全般
ポス ター 54	Development of Ni- W alloy plating as a substitution of hard chromium	共著 (5名で3 番目) S. Kirihara O. Takai <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	ISPlasma2015/IC- PLANTS2015, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (名古屋 大学 東山キャン パス)	2015年3月 D3-P-38	全般
ポス ター 55	Physical properties evaluation of Ni-W alloy plating	共著 (5名で3 番目) S. Kirihara	The 3rd International Symposium on	2015年5月 PA15	全般

		O. Takai Y. Umeda K. Tashiro H. Honma	Highly-Controlled Nano- and Micro- Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2015 (関東学院大学)		
ポスター 56	Metalization on polyether ether ketone using UV irradiation surface	共著 (5名で2 番目) Y. Nakabayashi Y. Umeda K. Tashiro H. Honma H. Kozai	The 3rd International Symposium on Highly-Controlled Nano- and Micro- Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2015 (関東学院大学)	2015年5月 PA06	全般
口頭 57	UV処理を用いたポリ エーテルエーテルケトン上への無 電解めっき	共著 (5名で2 番目) 中林 祐稀 梅田 泰 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	日本材料科学会 平成27年度学術講 演大会 (工学院大学]新宿キャンパス)	2015年6月 pp.17-18	全般
口頭 58	UV改質法を用いた アルミニウムとポリ イミド混在基板への 選択めっき	共著 (5名で2 番目) 押切 絢貴 梅田 泰 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	JPCA アカデミック プラザ (東京ビックサイト)	2015年6月 AP02、 (2015.6.1-3)	全般
ポスター 59	Study for Ni-W alloy plating	共著 (5名で3 番目) S. Kirihara O. Takai	MSST 2015, The 4th International Symposium on Materials Science	2015年8月 PA04	全般

		<u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	and Surface Technology 2015 (関東学院大学)		
ポスター 60	Metallization of PEEK surface using blast and UV treatment method	共著 (5名で2 番目) Y. Nakabayashi <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kozai	MSST2015(The 4th International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2015), (KGU Kannai Media Center)	2015年8月 PA08	全般
ポスター 61	Plating and Wiring on Polyimide and Aluminum Co- existed Circuit Boards	共著 (5名で2 番目) J. Oshikiri <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma O. Takai	MSST 2015 (The 4th International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2015), (KGU Kannai Media Center)	2015年8月 PA09	全般
口頭 62	湿式法によるアルミニウム とポリイミド混在基板へ の配線形成	共著 (5名で2 番目) 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第132回講演大会 (信州大学 長野(工学) キャンパス)	2015年9月 p.193	全般
口頭 63	導電性粒子を用いた 電解複合めっき浴に おけるポリエチレンリコールの効果	共著 (5名で2 番目) 渡邊 敬仁 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第132回講演大会 (信州大学 長野(工学) キャンパス)	2015年9月 p.221	全般

口頭 64	Ni-W 合金めっき浴 の電流効率の向上	共著 (5名で3 番目) 桐原 聡二郎 高井 治 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫	表面技術協会 第 132 回講演大会 (信州大学 長野(工学) キャンパス)	2015 年 9 月 p.217	全般
ポスター 65	プラスチックと UV 処理を用 いた PEEK 樹脂上へ のメタライジング	共著 (5名で2 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 25 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化セン ター)	2015 年 12 月 F1-O10-002	全般
ポスター 66	Metallizing on PPS resins using UV treatment method	共著 (5名で3 番目) T. NOMURA K. TASHIRO <u>Y. UMEDA</u> H. HONMA O. TAKAI	第 25 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化セン ター)	2015 年 12 月 F1-O9-004	全般
ポスター 67	ポリイミドとアルミ ニウム混在基板への 再配線加工	共著 (5名で2 番目) 押切 絢貴 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	第 25 回日本 MRS 年次大会 (横浜情報文化セン ター)	2015 年 12 月 F1-09-002	全般
口頭 68	ジェット噴流を用いた高 速銅めっき	共著 (4名で2 番目) 佐藤佳汰 <u>梅田 泰</u> 田代雄彦 本間英夫	表面技術協会 第 133 回講演大会 (早稲田大学 西早稲田キャンパ ス)	2016 年 3 月 p.131	全般
口頭	導電性皮膜形成を目	共著 (5名で3	表面技術協会	2016 年 3 月	全般

69	動的としたポリフェニレンサルファイト樹脂の表面改質	番目) 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	第 133 回講演大会 (早稲田大学 西早稲田キャンパス)	p.126	
口頭 70	フラインパブル低濃度ゾルン水による ABS のエッチング	共著 (5 名で 2 番目) 森 直樹 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第 133 回講演大会 (早稲田大学 西早稲田キャンパス)	2016 年 3 月 pp.123-124	全般
ポスター 71	Thermal Oxidative Degradation of ABS Resin Investigated by the Chemical Luminescence Method	共著 (5 名で 2 番目) Y. Nakabayashi <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kozai	International Symposium on Highly-Controlled Nano- and Micro-Scale Functional Surface Structures for Frontier Smart Materials 2016, (KGU kanazawa-hakkei campus)	2016 年 5 月 PA01	全般
口頭 72	表面改質を施した ABS 樹脂表面の化学発光法による酸化劣化評価	共著 (5 名で 2 番目) 中林祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	平成 28 年度日本材料科学会 学術講演大会 (産業技術総合研究所 AIST, 臨海副都心センター)	2016 年 6 月 pp.9-10	全般
ポスター 73	Preparation of High Adhesive Plated Films on PPS resin	共著 (5 名で 3 番目) T. NOMURA K. TASHIRO <u>Y. UMEDA</u>	The 5th International Symposium on Materials Science and Surface	2016年8月 PA04	全般

		H. HONMA O. TAKAI	Technology 2016 (MSST2016), (KGU Kannai Media Center, YOKOHAMA)		
ポスター ポスター 74	ABS resin oxidation detection using ultra- sensitive chemiluminescence analysis	共著 (5名で2 番目) Y. Nakabayashi <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kozai	The 5th International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2016, (KGU Kannai Media Center, YOKOHAMA)	2016年8月 PA03	全般
口頭 75	大気 UV 処理を用いた耐薬品性ゴムへのめっき	共著 (5名で3 番目) 森 正樹 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	表面技術協会 第 134 回講演大会 (東北大学)	2016年9月 pp.42-43	全般
ポスター 76	Metallization on Polyphenylene Sulfide resins using Atmospheric UV Irradiation	共著 (5名で3 番目) T. NOMURA K. TASHIRO <u>Y. UMEDA</u> H. HONMA O. TAKAI	The 19th Interfinish World Congress and Exhibition (Interfinish 2016), No. 256 (National Convention Center, Beijing, China)	2016年9月 No 256	全般
ポスター 77	Re-wiring process of the semiconductor wafer by wet method	共著 (5名で2 番目) J. Oshikiri <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro Hideo Honma	The 19th Interfinish World Congress and Exhibition (Interfinish 2016), No. 258 (National	2016年9月 No.258	全般

		Osamu Takai	Convention Center, Beijing, China)		
口頭 78	ガラス繊維非含有 PPS 樹脂へのめっき 処理	共著 (5 名で 3 番目) 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	第4回 表面・界面 の メゾスコピックサイ エンスとプロセ ッシング研究会講 演会 (東京理科大学 森戸記念館)	2016年11月 pp.41-42	全般
口頭 79	微弱化学発光を利用 した ABS 樹脂の酸化 評価	共著 (5 名で 2 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第4回 表面・界面 の メゾスコピックサイ エンスとプロセ ッシング研究会講 演会 (東京理科大学 森戸記念館)	2016年11月 pp.39-40	全般
口頭 80	大気 UV 処理を用い たフッ素ゴムへの高 密着性めっき皮膜形 成	共著 (5 名で 3 番目) 森 正樹 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	第4回 表面・界面 の メゾスコピックサイ エンスとプロセ ッシング研究会講 演会 (東京理科大学 森戸記念館)	2016年11月 pp.47-48	全般
口頭 81	高電流密度下におけ るポリエチレングリ コールの影響	共著 (5 名で 2 番目) 宮下 優史 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 4 回表面・界面 の メゾスコピックサイ エンスとプロセ ッシング研究会講 演会 (東京理科大学 森戸 記念館)	2016年11月 pp.50-51	全般
ポス ター 82	無電解めっき法を用 いた半導体ウエハへ の再配線形成	共著 (5 名で 2 番目) 押切 絢貴	第26回日本MRS年 次大会 (横浜市開講記念会	2016 年 12 月 E2-020-005	全般

		<u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 高井 治	館)		
ポスター 83	化学発光分析を用いた ABS 樹脂の改質評価	共著 (5 名で 2 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 26 回日本 MRS 年次大会 (横浜市開講記念会館)	2016 年 12 月 E2-O20-013	全般
口頭 84	ケミルミネッセンス法を用いた ABS 樹脂表面の酸化評価	共著 (5 名で 3 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	マテリアルライフ学会 第 21 回春季研究発表会 (関東学院大学 関内メディアセンター)	2017 年 2 月 pp.6-7	全般
口頭 85	外装部品に対応したファインバブル低濃度オゾン水の ABS 樹脂への適用	共著 (7 名で 3 番目) 辻野 峻 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 盧 柱亨 田代 雄彦 本間 英夫 香西博明	マテリアルライフ学会 第 21 回春季研究発表会 (関東学院大学 関内メディアセンター)	2017 年 3 月 p.5	全般
口頭 86	各種改質処理法を適用した平滑な ABS 樹脂表面へのめっき	共著 (5 名で 4 番目) 田代 雄彦 中林 祐稀 辻野 峻 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	マテリアルライフ学会 第 21 回春季研究発表会 (関東学院大学 関内メディアセンター)	2017 年 3 月 pp.12-21	全般

口頭 87	大気 UV 処理を前処理に用いた ABS 樹脂への改質効果	共著 (5 名で 3 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博昭	平成 29 年度日本材料科学会 学術講演大会 (関東学院大学, 関内メディアセンター)	2017 年 6 月 pp.7-8	全般
口頭 88	高圧 UV ランプを用いた ABS 樹脂へのめっき処理工程の検討	共著 (5 名で 3 番目) 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫 高井 治	平成 29 年度日本材料科学会 学術講演大会 (関東学院大学, 関内メディアセンター)	2017 年 6 月 pp.9-10	全般
ポスター 89	Environmentally Conscious Pretreatment Process for Plating on PPS resin	共著 (5 名で 3 番目) T. Nomura K. Tashiro <u>Y. Umeda</u> H. Honma O. Takai	IUMRS-ICAM 2017 The 15th International Conference on Advanced Materials (Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan)	2017 年 8 月 D3-O29-007	全般
ポスター 90	Characteristics evaluation of the surface layer of UV reformed ABS resin	共著 (5 名で 2 番目) Y. Nakabayashi <u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma H. Kozai	IUMRS-ICAM2017 The 15th International Conference on Advanced Materials (Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan) D3-P28-012	2017 年 8 月 D3-P28-012	全般
口頭 91	Application of ozone micro-nano bubbles water for industrial	共著 (4 名で 2 番目) K. Sano	IUMRS-ICAM2017 The 15th International	2017 年 8 月 依頼講演 D3-I29-003	全般

	materials and environmental conservation	<u>Y. Umeda</u> K. Tashiro H. Honma	Conference on Advanced Materials (Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan)		
口頭 口頭 92	高速電気銅めっきにおける膜物性の検討	共著 (5名で2番目) 宮下優史 <u>梅田 泰</u> 田代雄彦 本間英夫 香西博明	表面技術協会 第136回講演大会 (金沢工業大学 扇が丘キャンパス)	2017年9月 14C-06	全般
口頭 93	ABS樹脂上めっき工程に適用した低濃度オゾンのウルトラファインバブル水処理による改質層の解析	共著 (7名で5番目) 渡邊 健治 辻野 峻 中林 祐稀 野村 太郎 田代 雄彦 <u>梅田 泰</u> 本間 英夫	表面技術協会 第136回講演大会 (金沢工業大学 扇が丘キャンパス)	2017年9月 発表番号: 15B-19	全般
ポスター 94	ABS樹脂へのファインバブル低濃度オゾン水による処理	共著 (6名で4番目) 辻野 峻 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第7回CSJ化学フェスタ2017 (ターホール江戸川区, 東京都)	2017年10月 P3-111	全般
口頭 95	各種表面改質が及ぼすABS樹脂の表面状態への影響	共著 (6名で4番目) 中林 祐稀 辻野 峻 <u>梅田 泰</u>	第5回表面・界面のメゾスコピックサイエンスとプロセス研究会 講演会	2017年11月 pp.33-34	全般

		田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	(関東学院大学湘 南・ 小田原キャンパス)		
口頭 96	Fblow®を前処理に用 いた ABS 樹脂上めっ きへの応用	共著 (6 名で 4 番目) 辻野 峻 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 5 回表面・界面 のメゾスコピック サイエンスとプロ セッシング研究会 講演会 (関東学院大学湘 南・小田原キャン パス)	2017 年 11 月 pp.35-36	全般
口頭 97	高速電気銅めっき皮 膜の膜物性評価	共著 (5 名で 3 番目) 宮下 優史 <u>梅田 泰</u> 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 5 回表面・界面 のメゾスコピック サイエンスとプロ セッシング研究会 講演会 (関東学院大学湘 南・ 小田原キャンパス)	2017 年 11 月 p.21	全般
ポス ター 98	電解硫酸を用いた ABS 樹脂へのめっ き前処理の検討	共著 (6 名で 4 番目) 中林 祐稀 <u>梅田 泰</u> 永井 達夫 田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明	第 27 回日本 MRS 年次大会 (横浜市開港記念会 館)	2017 年 12 月 K-O7-002	全般
口頭 99	硫酸添加により酸性 化させたオゾンファ インバブル水の改質 効果	共著 (6 名で 4 番目) 中林 祐稀 辻野 峻 <u>梅田 泰</u>	日本化学会 第 98 春季年会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス)	2018 年 3 月 ROMBUNNO.2 I4-12	全般

		田代 雄彦 本間 英夫 香西 博明			
--	--	-------------------------	--	--	--

業績目録（その他；依頼講演）

番号	題 目	単著，共著	発表年月	発表学会等の名称
1	ファインバブル低濃度オゾン水によるPIのメタライゼーション	共著（4名で1番 目） 田代雄彦 <u>梅田 泰</u> 高井 治 本間英夫	2014年3月	第5回国際自動車素材・加工展 東京ビックサイト
2	マイクロ・ナノバブルオゾン水を用いた表面改質	共著（5名で1番 目） 田代雄彦 <u>梅田 泰</u> 盧 柱亨 高井 治 本間英夫	2014年3月	日本金属学会 2014年春期 大会 (東京工業大学大岡山キャンパス) 基調講演（講演番号 S2・6）

謝辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導、ご鞭撻、御助言を賜りました千葉工業大学工学部 機械サイエンス学科の坂本 幸弘 教授、井上 泰志 教授、内田 史郎 教授、機械工学科 高橋 芳弘 准教授、関東学院大学 材料・表面工学研究所 特別顧問 本間 英夫 教授、所長 高井 治 教授、田代 雄彦 教授に心よりお礼申し上げます。

また、本研究の電解硫酸を前処理に用いる研究のテーマを与えてくださり、長きにわたり実験サポートを頂いた、マイクロエース株式会社の永井 達夫 博士、栗田工業株式会社の福井 長雄 氏、山本 裕都喜 氏に深く感謝申し上げます。

論文作成のために親切にご指導、ご教授、ご教示を頂いた関東学院大学 山下 嗣人名誉教授、関東学院大学 材料・表面工学研究所 副所長 渡辺 充弘 教授、関東学院大学 材料・表面工学研究所の皆様、横浜市工業技術支援センター 志田 あづさ博士、井出 美江子氏に感謝致します。

最後に、研究活動や実験準備のサポートを頂いた千葉工業大学 工学部 機械サイエンス科の学生諸氏、関東学院大学大学院 工学研究科の中林 祐稀君をはじめ、学生諸氏に厚くお礼申し上げます。