

## 光硬化エポキシ樹脂への無電解ニッケルめっきの前処理

鈴木 一孝\*、小向 隆志\*

光硬化エポキシ樹脂へ無電解ニッケルめっき処理を行う前処理について検討した。その結果、化学エッチング処理前に、光硬化エポキシ樹脂に対し膨潤度の高い有機溶剤に浸漬処理するとめっき膜を厚く成膜出来ることがわかった。これは有機溶剤に浸漬処理し、化学エッチング処理することにより光硬化エポキシ樹脂の表面に均一な微細孔が形成されたためと考えられる。

キーワード：エポキシ樹脂、無電解めっき、ニッケル、有機溶剤

## Pre-treatment Process of Electroless Nickel Plating on Epoxy Resin cured by Laser Beam

SUZUKI Kazunori and KOMUKAI Takashi

Pre-treatment of Electroless nickel plating of Epoxy resin cured by laser beam is investigated. It is found that thickness of plating film is grown up on its resin dipped into organic solvent before chemical etching treatment, and that is able to swell the best of all. The reason is that uniform micro holes are formed on surface of it's resin after dipping into the organic solvent and chemical etching treatment. As a result, the surface treatment of the resins is provided with a new developed method for Electroless nickel plating.

Key word : epoxy resin, electroless plating, nickel, organic solvent

### 1 緒 言

近年の小ロット、短納期生産の市場ニーズから、光造型装置による簡易樹脂型の製品製造が試みられているが<sup>1)</sup>、この簡易樹脂型には、製品精度を左右する型冷却に必要な熱伝導性および中ロット生産を考慮した耐久性を付与することが求められており、その解決技術として、この光硬化性樹脂へのめっき技術の確立が望まれている。樹脂めっきにおいて、樹脂とめっき膜の良好な密着性を得ることが課題となる。この樹脂めっきの密着性は、表面の微細粗面の投錨効果に影響されるため、樹脂表面の粗面化技術が重要であることが知られており<sup>2)</sup>、各種樹脂表面の酸やアルカリによる化学エッチング処理等の手法が研究、確立されている<sup>3)</sup>。しかしながら簡易樹脂型としての光硬化性樹脂は、化学的に安定なエポキシ樹脂が使われ、化学エッチング処理による樹脂表面の粗面化は難しい材料の一つとされている。

そこで著者らは光硬化性エポキシ樹脂の化学エッチング処理を効果的にするための前処理として有機溶剤浸漬処理について検討し、化学エッチング処理を行ったところ、これまででない無電解めっき処理に有効な微細粗面を有する樹脂めっき表面を得ることができたので、その結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 めっき供試材料

旭電工工業(株)製の商品名アデカキュア HS-661をモノマー原料とし、He-Cd レーザ光(波長325nm)を照射し硬化したエポキシ樹脂材料を試験片とした。試料サイズは約30mm×20mm×1mmである。

#### 2-2 めっき前処理

光硬化エポキシ樹脂試験片へのめっき前処理は表1のフローに従った。脱脂洗浄はアセトン及びメタノールで

それぞれ室温で10分間浸漬し、エッチング前処理は室温状態の各種有機溶剤に所定の時間浸漬した。エッチングは液切りした後すぐに、60℃のクロム混酸溶液に、所定の時間攪拌処理し、5%NaOH水溶液で中和、水洗をおこなった。次いで、塩化スズ液による感受性化処理、塩化パラジウム液による活性化処理をそれぞれ2回繰り返して触媒付与をおこなった。

表1 無電解めっき処理の前処理フロー

① Cleaning	: Dipping with Acetone and Methanol
② Pre-etching	with Organic solvents
③ Etching	: CrO <sub>3</sub> 100g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 500g/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100g/l
④ Neutralization cleaning	
⑤ Sensitized treatment	: SnCl <sub>2</sub> 10g/l HCl 40ml/l
⑥ Activated treatment	: PdCl <sub>2</sub> 0.6g/l HCl 15ml/l
⑦ Cleaning by water	

2-3 無電解ニッケルめっき

めっき浴組成およびめっき条件を表2に示した。めっき浴の基本浴成分として金属塩は硫酸ニッケル、還元剤は次亜リン酸ナトリウムからなるBrenner浴を用いた。<sup>2)</sup> 前処理を行った試験片を浴温60℃のめっき浴に浸漬し、スターラーにより攪拌しながらめっき膜を析出させた。所定時間めっき処理した後、温水洗浄し、めっき膜試験片とした。

2-4 表面状態およびめっき膜厚の測定

溶剤処理後及びエッチング処理後の試験片は十分乾燥し、走査電子顕微鏡により表面状態を観察した。また、時間管理されためっき試験片をJIS H 8504 規定のテープ試験により引き剥がし評価を行い、剥離しない試験片の断面をSEM観察し、めっき膜厚を求めた。

表2 めっき浴

Nickel sulfate	40g/l
Sodium hypophosphite	20g/l
Sodium tartrate	24g/l
Sodium acetate	14g/l
Ammonium chloride	5g/l

2-5 有機溶剤処理による膨潤度の測定

予め重量測定した試験片(Ws)を、所定時間各種有機溶剤に浸漬した後、表面に付着した溶剤を濾紙で拭き取り、秤量瓶にて膨潤後試験片重量を求め(We)、Equation 1により膨潤度を算出した。<sup>4)</sup>

Equation 1

$$\text{Degree of swelling (\%)} = 1 / \Phi_P \times 100$$

$$= \rho_P / \rho_S (W_e / W_s - 1) \times 100$$

$\Phi_P$ : Volume fraction of polymer

$\rho_P$ : Density of polymer

$\rho_S$ : Density of solvent

$W_e$ : Weight after swelling

$W_s$ : Weight before swelling

3 実験結果および考察

3-1 有機溶剤処理によるめっき膜厚

樹脂の膨潤、溶解作用のある有機溶剤を選択する指針として溶解度パラメーターが用いられる。エポキシ樹脂の溶解度パラメーター( $\delta$ )は実験的に $10.9 \pm 2.4$ であることが報告されており、<sup>5)</sup> この値に近い有機溶剤を選択する必要がある。表3に代表的な溶剤とBurrellらにより計算されたその溶剤の溶解度パラメーターを示した。

表3 各種有機溶剤の溶解度パラメータ

Organic Solvents	Solubility parameter ( $\delta$ )
Ethanol (Eol)	12.7
N,N-dimethylformamide (DMF)	12.1
Acetonitryl (AN)	11.9
Pyridine (Py)	10.7
Acetone (Ace)	10.0
Chlorobenzene (ClB)	9.5
Ethylacetate (EA)	9.1
Toluene (Tol)	8.9

この溶剤にそれぞれ30分間浸漬した後、エッチング処理し、無電解ニッケルめっき処理を行った。Fig 1に得られためっき膜厚を示す。図1よりジメチルホルムアミドがめっき膜厚を最も厚く処理できることがわかる。クロロベンゼンと酢酸エチルで処理した以外は、ジメチルホルムアミドまでは文献値<sup>5)</sup>で与えられた溶解度パラメーターの大きい順に、めっき膜厚が厚くなり、その後は溶解度パラメーター値が大きくなっても溶剤の影響がないことがわかる。

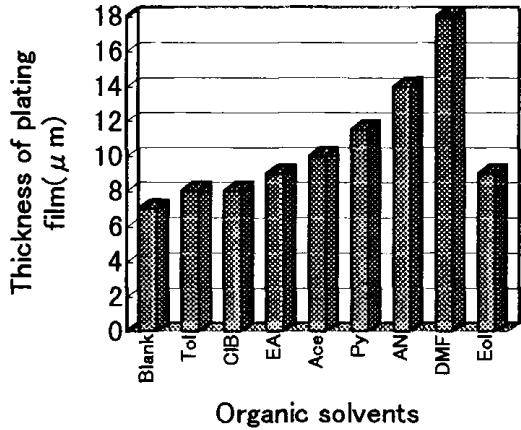


図1 各種有機溶剤処理によるめっき膜厚への影響

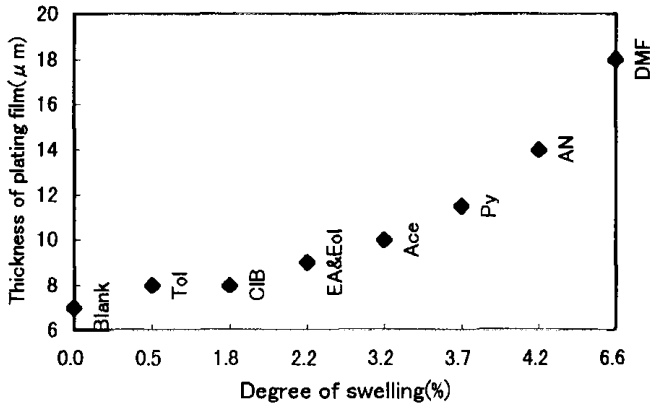


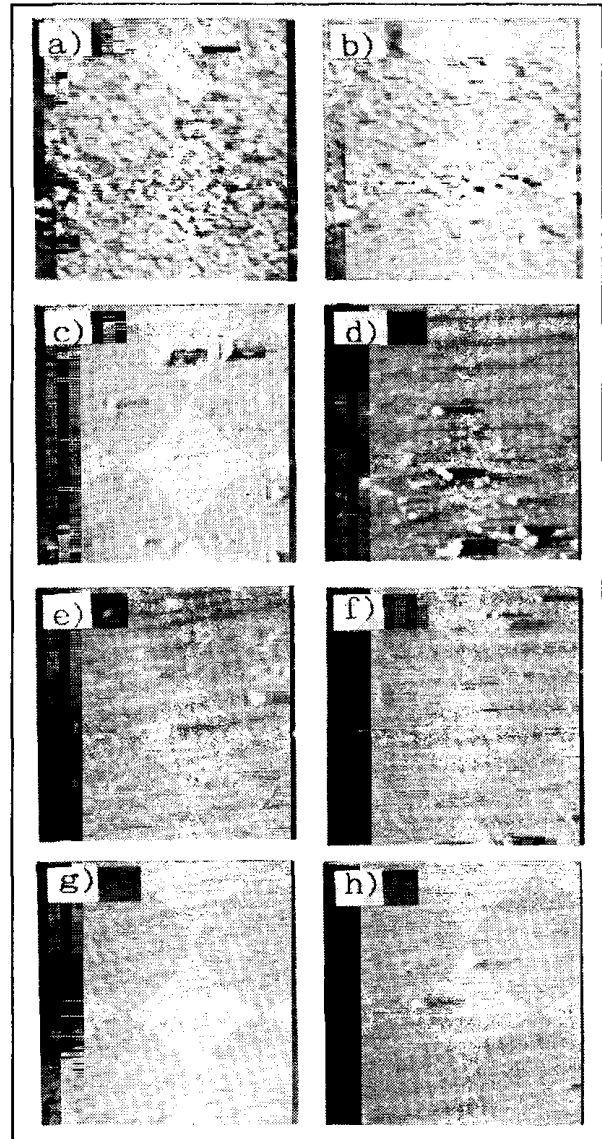
図2 膨潤度とめっき膜厚の関係

また、各有機溶剤に30分間浸漬した時の膨潤度とめっき膜厚の関係を図2に示す。めっき膜厚の厚さと膨潤度の関係は2次の比例関係であることがわかる。このことは、光硬化エポキシ樹脂の溶解度パラメーターがジメチルホルムアミドの12.1に近似することを示し、最も膨潤作用がある溶剤が、めっき膜厚を厚くできる効果があることを示している。さらに、クロロベンゼンと酢酸エチルの表3に示した溶解度パラメーターの順序と実測した膨潤度の順序が逆転したのは、酢酸エチルの方が、水素結合による極性基効果がクロロベンゼンより光硬化エポキシ樹脂に対して大きいため膨潤作用が大きくなったことによると考えられる。

### 3-2 溶剤浸漬処理後の表面状態

膨潤作用により光硬化エポキシ樹脂表面がどのような変化をしているかを確認するため、有機溶剤に浸漬処理したままの試験片の表面状態をSEMで観察した。結果を図3に示す。最も膨潤作用のあるジメチルホルム

アミドに浸漬した樹脂表面には、次に膨潤作用のあるアセトニトリルと共に、溶解による微細な粗面を形成されていることが確認される。また、その次に膨潤作用のあるピリジン、アセトンにも、わずかながら、表面の荒れが確認できるがそれ以外の有機溶剤では未処理表面と差が見られないことがわかる。



a) Dimethylformamide b) Acetonitrile c) Pyridine  
d) Acetone e) Ethylacetate f) Chlorobenzene  
g) toluene h) blank ( — 5 μm)

図3 有機溶剤による膨潤処理後の

光硬化エポキシ樹脂の表面状態

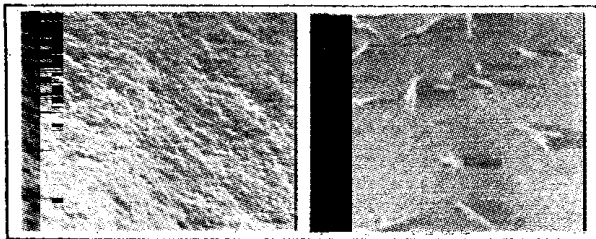
### 3-3 エッチング処理後の表面状態

最も膨潤作用のあるジメチルホルムアミドによる溶剤処理後にクロム混酸処理した後の樹脂表面と溶剤処理しない従来の処理方法後の表面状態にどのような変化が見られるかをSEMで確認した。結果を図4に示

す。

溶剤処理した後にクロム混酸液で3分間エッチング処理した光硬化エポキシ樹脂表面には、均一に分散した微細孔が形成されていることが確認される。この均一な微細孔に触媒が付与されるため、めっき膜成長が容易に行われると共に、めっき膜応力による剥離防止力が投錨効果により発揮され、めっき膜を厚く成膜する要因と考えられる。

一方、溶剤処理せず、クロム混酸でエッチング処理しためっき前の樹脂表面は不均一で亀裂型の荒れた表面状態であることが確認された。この試験片にめっきすると、めっき膜厚8 $\mu$ mのめっき膜の剥離が生じる。これはSEMで確認されるように、十分に表面の粗面化がなされていないため投錨効果による密着力が十分確保されないためであると考えられる。



Dimethylformamide

Blank

(—— 5 $\mu$ m)

図4 DMFで膨潤処理した後エッチング処理した樹脂表面と従来のエッチング処理後の表面状態

#### 4 結論

光硬化エポキシ樹脂へ無電解ニッケルめっきを行う前処理として、クロム混酸によるエッチング処理の前に、有機溶剤に浸漬処理する方法を採用すると、厚膜めっきが可能となる。これは、有機溶剤による浸漬処理は膨潤、溶解作用により光硬化エポキシ樹脂表面を荒らし、次工程のクロム混酸による液の濡れ性向上等により均一な粗面化を促進させる効果があるためであり、特にジメチルホルムアミドが有用である。

また、従来のエッチング後の樹脂表面は不均一な亀裂を伴う荒れた状態となるが、厚膜めっきはできない。一方、溶剤浸漬処理した後に、エッチングした光硬化エポキシ樹脂の表面には、従来ではできない均一分散した微細孔が形成されるため、厚膜めっきが可能となる。

本研究成果は、光硬化エポキシ樹脂以外の一般市販材料への容易なめっき方法確立の可能性を示唆するものである。

本研究は平成8年度特定中小企業集積支援技術開発事業により実施した。

#### 文 献

- 1) 山田眞次郎：設計, 試作, 金型製作への光造型技術の応用, 合成樹脂 vol. 41 No. 10 p19 1995
- 2) 金属表面技術講座9：無電解メッキ 朝倉書店
- 3) 本間英夫：エンジニアリングプラスチックへのめっき 実務表面技術 vol. 33 No. 12 p2 1986
- 4) 片山将道：高分子概論 日刊工業新聞社
- 5) 材料技術研究協会編：プラスチックのコーティング技術総覧 (株) 産業技術サービスセンター