

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「大気圧プラズマ技術による次世代自動車用ポリマー繊維導電材の
製造技術開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成26年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人名古屋産業振興公社

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2 研究体制	5
1-3 成果概要	11
1-4 当該研究開発の連絡窓口	14
第2章 本論	
①大気圧プラズマ処理によるポリマー繊維表面のアミノ化とその効率化	
2-1 ①-1大気圧プラズマ処理によるアミノ化技術の開発	15
2-2 ①-2アミノ化の最適化と繊維開繊技術の開発	15
②めっきプロセスの最適化	
2-3 ②-1めっきプロセスの効率化	16
2-4 ②-2柔軟性の高い銅めっき技術の開発	23
③連続プロセスめっきラインの構築	
2-5 ③-1連続めっきラインの開発	24
2-6 ③-2アミノ化工程の追加と連続プロセスめっきラインの最適化と検証	25
④ポリマー繊維導電材のめっき密着性評価方法の標準化	
2-7 ④-1基礎データ蓄積・整理	27
2-8 ④-2密着性評価方法の標準化	27
2-9 ⑤事業化の検討	27
2-10 ⑥プロジェクトの管理運営	28
第3章 全体総括	
3-1 複数年の研究開発成果	29
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	29

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

自動車をはじめとする輸送機器は世界的なエネルギー事情の逼迫により燃料消費の少ない車両の開発に各社しのぎを削っている。そのために最も効果的な手段として車両の軽量化が考えられる。自動車を例にとると例え 1 グラムの軽量化でも渴望されているのが現状である。こうした事情に鑑み本研究はこれらの社会的ニーズに応えるため、従来金属線で構成されている電線を樹脂繊維にめっきしたもので車両の軽量化を通じ、燃費改善に寄与しようとするものである。

さらに近年のめっき業は開発途上国の低賃金による激しい攻勢で国内のものづくり基盤がゆらぎ、企業存亡の危機にある。そのためにも国内でしかできない、新しく付加価値を持った新規用途開発をして生き残りをかけていく必要がある。

本研究は樹脂繊維にめっきすることにより樹脂と金属の両特性を備えた金属線、樹脂線それぞれにはないハイブリッド材料を提供することにより、新たな用途開発に資するようにする。

表 1 従来の電線「金属線」と本研究開発で開発する新電線「ポリマー繊維導電材」

	従来技術	新技術
電線素材	<p>金属線 被覆(樹脂)</p>	<p>ポリマー繊維導電材 金属(めっき) 被覆(樹脂)</p> <p>ポリマー繊維(直径数十μmの素線が、数百本のバンドルを形成)</p>
	課題	特徴
重量	重い	軽い
素材の比重	銅：8.9g/cm ³ アルミニウム：2.7g/cm ³	0.9～1.6g/cm ³
耐久性	低(金属疲労による断線)	高(線膨張率がゼロ)
屈曲性(柔軟性)	低	高
引張強度	銅：220～240MPa アルミニウム：70～120MPa	～340MPa

(2) 研究の目的・目標

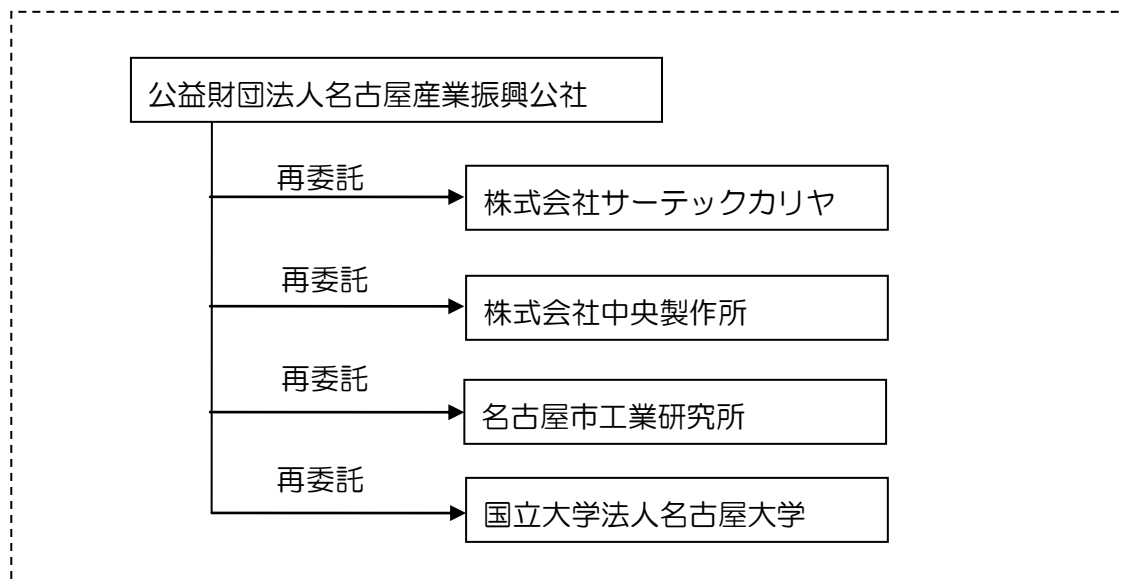
金属材を凌駕する軽量、高耐久性、高柔軟性、高強度の電線「ポリマー繊維導電材」を開発する。本研究は自動車等に用いられる信号線として直径 20 μm ほどの合成樹脂繊維の細線に銅めっきを施し、軽量化に寄与させる。これまで従来技術であれば樹脂へのめっきは前処理としてクロム酸等を使用し表面をエッチング粗化及び親水化したうえでパラジウム貴金属を触媒として吸着させ、そこに銅などを無電解めっきして電気伝導性を与え、電気めっきを行うのが通例である。この場合、クロム酸を用いるため排気設備の設置・確実な排水処理など環境保全に配慮が必要となるため、本研究では繊維に環境に優しいプラズマ処理を施し、素線表面を触媒吸着に親和性の高いものにし、繊維の強度低下を最小限にとどめ、かつ環境に優しいめっき前処理プロセスとするものである。

表 2 研究開発の目標

	従来技術	新技術
製造コスト ・プラズマ処理 ・繊維移動速度	減圧プラズマ (バッチ処理：5分)	大気圧プラズマ 1m/分以上
めっき密着性		
・テープ剥離試験	剥離率 5%~10%	剥離率 5%以下
・屈曲試験	(未試験)	耐折寿命(MIT)6万回以上
・摩擦堅ろう度試験	(未試験)	4以上
・引張試験	(未試験)	伸縮率 1%で剥離なし
・全般	—	密着性評価方法の標準化を行う
繊維強度	原糸の 90%以上	原糸の 90%以上
抵抗値ばらつき	10%~20%(部分的に異常値あり)	10%以下

1-2 研究体制（研究組織及び管理体制）

(1) 研究組織（全体）



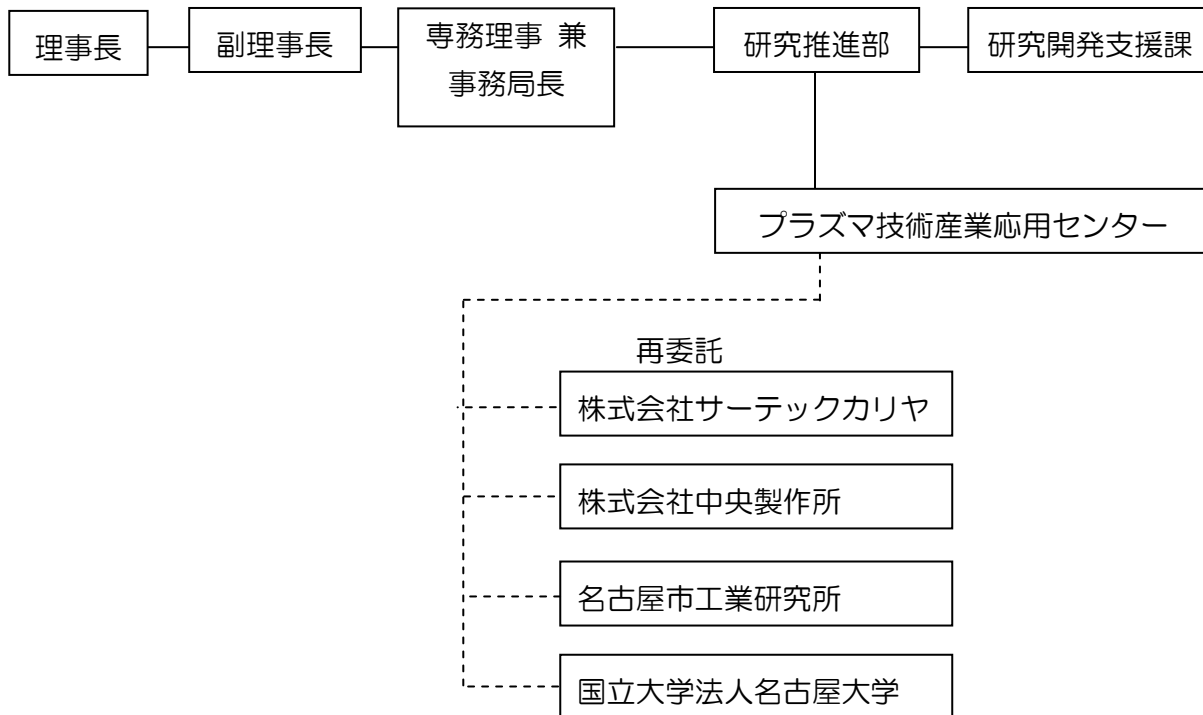
総括研究代表者（PL）
株式会社サーテックカリヤ
取締役会長 竹内 克弘

副総括研究代表者（SL）
公益財団法人名古屋産業振興公社
プラズマ技術産業応用センター
エグゼクティブアドバイザー
久米 道之

(2) 管理体制

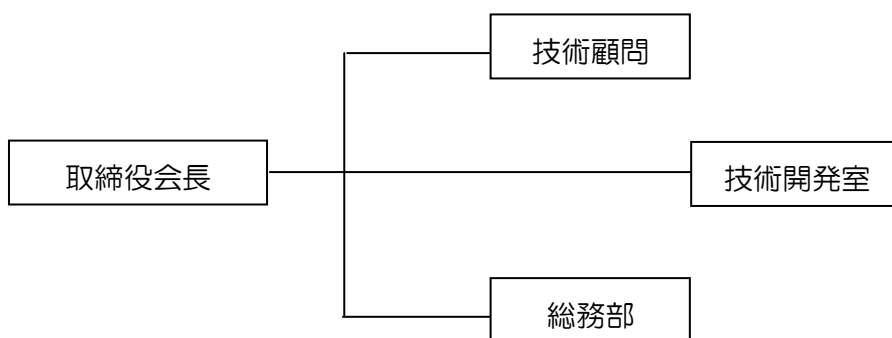
①事業管理機関

公益財団法人名古屋産業振興公社

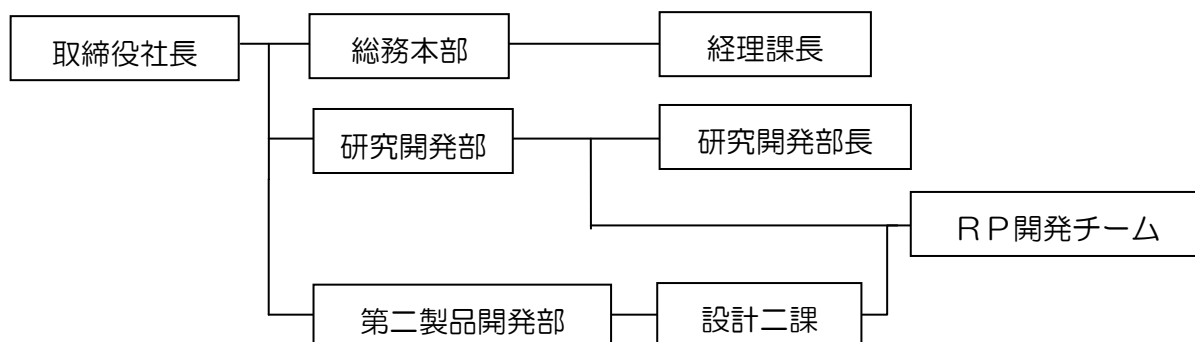


②再委託先

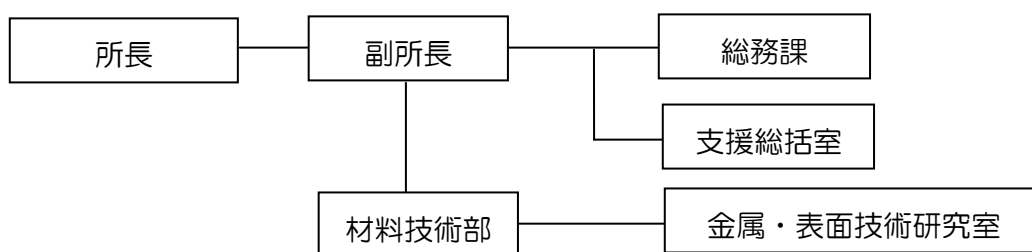
株式会社サーテックカリヤ



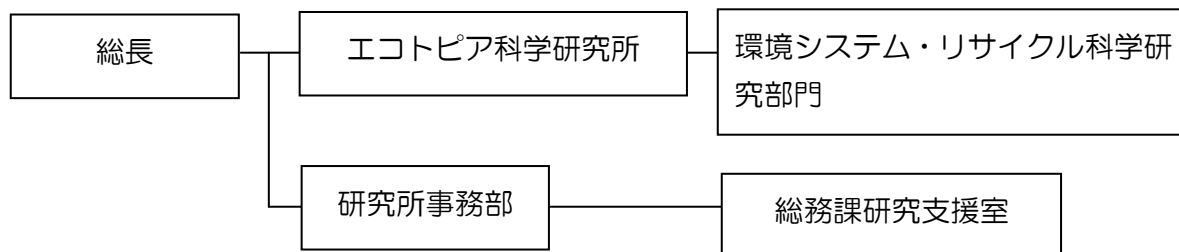
株式会社中央製作所



名古屋市工業研究所



国立大学法人名古屋大学



③ 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人名古屋産業振興公社
管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山田 範明	産学連携・プラズマ産業応用担当部長	⑥
高島 成剛	産業応用担当課長	⑥
近藤 美紀	研究推進部研究開発支援課	⑥
原田 ひとみ	研究推進部研究開発支援課	⑥

研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
久米 道之	プラズマ技術産業応用センター エグゼクティブアドバイザー	①-2、②-1、 ②-2、③-2、 ④-2、⑤
浅見 悦男	技術移転コーディネーター	①-2、②-1、 ②-2、③-2、 ④-2、⑤
高島 成剛	産業応用担当課長	①-2、②-1、 ②-2、③-2、 ④-2、⑤
早川 雅浩	テクニカルコーディネーター	①-2、②-1、 ②-2、③-2、 ④-2、⑤
伊藤 美智子	サブテクニカルコーディネーター	①-2、②-1、 ②-2、③-2、 ④-2、⑤

【再委託先】

研究員

株式会社サーテックカリヤ

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
竹内 克弘	取締役会長	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤
原 英樹	技術開発室 部長	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤
大島 勝英	技術開発室 顧問	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤

松下 巖	技術開発室	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤
田中 秀和	技術開発室	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤
加藤 雅也	技術開発室	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤
和田 慎平 ^{※1} 堀江 章文 ^{※2}	技術開発室	①-2、②-1、 ②-2、③-1、 ③-2、④-1、 ④-2、⑤

※1：平成 24 年度担当

※2：平成 25 年度担当

株式会社中央製作所

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
柘植 良男	研究開発部長	①-2、③-1、 ③-2、⑤
木野 泰	研究開発部 課長補佐	①-2、③-1、 ③-2、⑤
小崎 崇	研究開発部 課員	①-2、③-1、 ③-2、⑤
堀田 裕満	研究開発部 課員	①-2、③-1、 ③-2、⑤
宮崎 稔久	第二製品開発部設計二課 課員	①-2、③-1、 ③-2、⑤
高松 輝	第二製品開発部設計二課 課員	①-2、③-1、 ③-2、⑤

名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
松本 宏紀	材料技術部 金属・表面技術研究室 研究員	①-2、②-1、 ③-2、④-1

国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
市野 良一	エコトピア科学研究所 教授	②-1、②-2、 ④-1、④-2

アドバイザー

代表者等	所属・役職
沖 猛雄	国立大学法人名古屋大学 名誉教授
別所 毅	トヨタ自動車株式会社 先端材料技術部 主査
間 真司	株式会社デンソー ガソリン噴射技術 1 部 第 2 技術室 室長
細川 武広	株式会社オートネットワーク技術研究所 電線・材料研究部 部長

1-3 成果概要

①大気圧プラズマ処理によるポリマー繊維表面のアミノ化とその効率化

①-1 大気圧プラズマ処理によるアミノ化技術の開発

本事業の基礎となる大気圧プラズマ処理によるアミノ化技術の開発を行い、装置化することができた。

①-2 アミノ化の最適化と繊維開繊技術の開発

アミノ化の最適化としては、大気圧プラズマ装置の処理面積倍増、プラズマ処理後の界面活性剤処理による2段階アミノ化を実施し、目標である繊維送り速度 1m/分でのポリマー繊維への無電解銅めっきに適したアミノ化を実現した。

繊維開繊技術の開発としては、処理効率向上のために開繊ポリマー繊維の使用の検討と処理前洗浄の検討を行い、アミノ化の最適化技術と合わせることで良好な無電解銅めっき析出と密着力を実現した。

② めっきプロセスの最適化

②-1 めっきプロセスの効率化

触媒担持液、触媒活性化液、無電解銅めっき液について種々の薬液の検討を行い、本事業のめっきプロセスにおいて、より効率的に Pd 触媒を担持できる薬液を選定した。さらに、①-2項で開発したアミノ化技術により、無電解銅めっき液はホルマリンタイプでもホルマリンフリータイプでもどちらであっても良好なめっき析出と密着力を発揮できるプロセスを実現した。

無電解銅めっき及び電気銅めっきを行ったポリマー繊維の走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察の結果、結晶構造は微細で繊維と密着しており、繊維の屈曲による割れの可能性は低いと考えられる。また、繊維フィラメントの周囲を銅めっきがほぼ均一に被覆していることが判明した。

過マンガン酸を主成分とするエッチング液を用いて、エッチングの影響によるポリマー繊維の粗化について SEM を用いて観察した。断面の観察により繊維の表層には熱処理によるものと思われる数十 nm の厚さの変質層が観察され、表面にエッチングによる微細な穴が認められた。一方、大気圧プラズマ処理によるポリマー繊維表面には目立った穴は認められず、大気圧プラズマ処理による密着性は、一般的なアンカー効果によるものではないことが示唆された。

めっきを行ったポリマー繊維に対し剥離試験を途中で止めて、剥離した銅とフィラメントの界面を SEM で観察すると、ポリマー繊維のものと思われるササクレができていた。これは剥離が銅めっき皮膜とフィラメント界面ではなく、ポリマー繊維の表層を伴って生じたことを示すものであり、銅めっき皮膜とポリマー繊維との良好な密着性を示す証しである。

②-2 柔軟性の高い銅めっき技術の開発

電気銅めっき箔膜の引張試験、硬さ試験、X線回折分析、表面・断面のSEM観察および銅めっきポリマー繊維のMIT試験による抵抗測定を行い、添加剤有無の影響を比較検討した。その結果、適切な添加剤を添加することにより柔軟性の高い銅めっきを実現できた。

③連続プロセスめっきラインの構築

③-1 連続めっきラインの開発

①-2、②-1、②-2項で開発・検討した要素技術をひとつの連続プロセスめっきラインに集約させ、ピーカーワークでできた良好な結果の実ラインプロセスでの再現・最適化を行った。繊維搬送条件の最適化、乾燥工程の追加、添加剤消耗への対策により、良好なポリマー繊維導電材のラインでの作製を実現した。

③-2 アミノ化工程の追加と連続プロセスめっきラインの最適化と検証

各工程のポリマー繊維の開繊技術を検討し、繊維搬送条件の最適化、乾燥工程の追加、添加剤消耗への対策により、繊維移動速度 1m/分以上で各繊維フィラメントへの均一厚さ 3 μ m の銅めっきをボビン to ボビンで作製することができる長尺のポリマー繊維の連続めっき装置を開発し、信号用電線として使用可能なめっき導電材を実現した。

触媒付与中のPd処理溶液中でフィラメントを揺動させる効果を検討するため、X線分析顕微鏡装置によりPd量の調査を行った。揺動しない方が揺動する場合よりもPdが多く付与されていることが判明した。

④ ポリマー繊維導電材のめっき密着性評価方法の標準化

④-1 基礎データ蓄積・整理

粘着力の異なる3種類の両面テープでめっき密着力を評価した。粘着力最大の両面テープでの試験においても、剥離率は0.1%であり、良好な密着力を示した。繊維強度、抵抗値のばらつきについても目標である90%以上保持、10%以下を達成した。

④-2 密着性評価方法の標準化

アドバイザーと密着性評価方法の標準化について意見交換を行い、最初に設定した評価項目ではポリマー繊維導電材の評価は困難であると判断し、新たに評価条件を設定した。最終的に、ラインで作製した試料において、MIT形耐折度試験で64,800回屈曲後もほぼ抵抗値の変化していないポリマー繊維導電材を作ることができた。さらに、ポリマー繊維導電材に荷重をかけて、屈曲での疲労の評価としてクラック観察を行った。めっき表面は最初、無傷であるが、屈曲試験を行って抵抗値が増加すると部分的にクラ

ックが発生し、64,800 回屈曲を行うと、めっきが剥離してしまう部分が現れた。しかしながら、クラックや剥離が発生するのは一部であり、抵抗値は上昇して行くものの、64,800 回屈曲後も導通はなくならなかった。

密着性に関しては、テープ剥離試験で良好なものを強制剥離した界面の SEM 観察から、繊維の表層を伴って剥離していることが判明しており、一応の相関性が認められた。また、柔軟性に関しては、MIT 試験による屈曲時の抵抗測定から、初期抵抗が低く、長時間の試験中の抵抗値の上昇が少ないものは柔軟性に優れることが分かった。いずれもまだ定量的な相関関係の確立には至っていないが、今後さらに検討を加えて標準化に繋げたい。

⑤事業化の検討

開発したポリマー繊維導電材の用途は第一義的に自動車用の信号線である。開発材のユーザーであるアドバイザー企業と信号線化に向けた打合せをしており、当該企業で電線化について検討するために、長尺ものを作製し提供した。今後も連携して、課題をクリアしながら事業化を進める。現時点では、銅線に比べて生産コストが厳しいが、製造ラインの最適化や薬品代の低減などコスト削減に向けて努める。また、繊維めっきの利用についてより付加価値の高い分野での展開を視野に入れ、事業化への道筋を探る。

⑥プロジェクトの管理・運営

アドバイザーを交えた「研究開発委員会」を7回実施し、研究開発における問題点や課題などを協議して進捗状況や開発状況を管理した。また、平成25年度は、各機関の研究員が集まって現在起こっている研究開発の問題点や進捗状況を話し合う「技術検討会議」を月1回実施した。これらにより研究計画の円滑なスケジュール管理を行った。各研究実施機関と緊密に連携し、成果をまとめて、成果報告書を作成した。開発した成果を基に、特許出願を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

総括研究代表者（PL）；

株式会社サーテックカリヤ 取締役会長 竹内 克弘

TEL：0566-21-3541

FAX：0566-21-0748

副総括研究代表者（SL）；

公益財団法人名古屋産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター エグゼクティブ
アドバイザー 久米 道之

TEL：052-739-0680

FAX：052-739-0682

事業管理者；

公益財団法人名古屋産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター 山田 範明、
高島 成剛、近藤 美紀、原田 ひとみ

TEL：052-739-0680

FAX：052-739-0682

第2章 本論

①大気圧プラズマ処理によるポリマー繊維表面のアミノ化とその効率化

2-1 ①-1大気圧プラズマ処理によるアミノ化技術の開発

ポリマー繊維導電材のボビン to ボビンによる製造技術の開発のため、減圧プラズマによるアミノ化を大気圧プラズマで実現するための研究開発を行った。

大気圧プラズマによるアミノ化のため、誘電体バリア放電によるリモート型大気圧プラズマ装置を用いた。長さ約300mmのポリマー繊維は、プラズマ源本体下方にある移動ステージに設置して処理した。プラズマ源とポリマー繊維、下部ステージの配置(空間制御)の最適化により、開放系での大気圧プラズマ処理で表面アミノ化に成功した。

ポリマー繊維への大気圧プラズマによるアミノ化のための、新規なプラズマ源を開発した。ガラスパイプに電極を付け、プラズマ中にポリマー繊維を通すダイレクト型である。大気圧パイププラズマによるアミノ化を行ったポリマー繊維において、めっき析出を確認した。

2-2 ①-2アミノ化の最適化と繊維開繊技術の開発

(1) アミノ化の最適化としては、大気圧プラズマ装置の処理面積の拡大のため、二連結型大気圧プラズマ装置を開発した。図1に二連結型大気圧パイププラズマの外観と概略図を示す。また、プラズマ処理後の界面活性剤処理による2段階アミノ化を実施し、目標である繊維送り速度1m/分でのアミノ化を実現した。

繊維開繊技術の開発としては、処理効率向上のためにフィラメント間の膠着の無いポリマー繊維「開繊ポリマー繊維」使用の検討と処理前洗浄の検討を行い、アミノ化の最適化技術と合わせることで良好な無電解銅めっき析出と密着力を実現した。

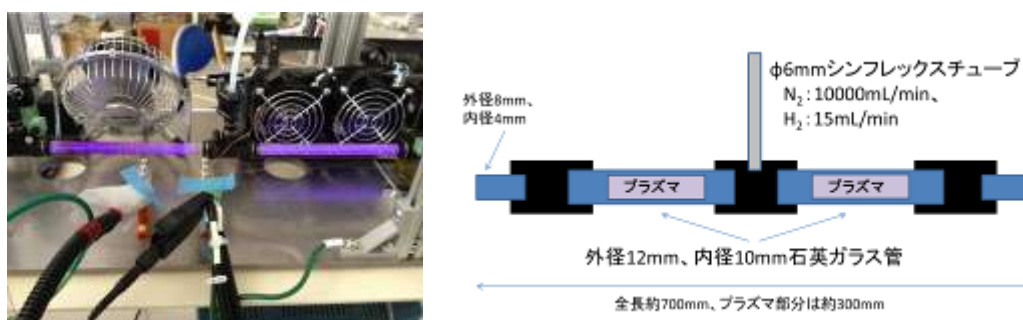


図1 二連結型大気圧プラズマ装置、(左)外観、(右)概略図

(2) 繊維の表面のアミノ化を実現するための大気圧プラズマ処理は、フィラメント表面になるべく均一に照射することが望ましいので、フィラメント同士が膠着した繊維の開繊を行う開繊機構付きアキュムレーターを開発した。

(3) 開織の程度は硫酸銅めっきしたときのワークの断面を観察し開織率を測定した。
電気銅めっきでの揺動の違いはあるが、膠着有りのワークは、膠着無しのワークと同レベルの開織率となった。

(4) Pd 担持量評価

ポリマー繊維のアミノ化後、Pd 担持させた繊維について5cm長に切断し、濃硝酸に浸漬後、50mlに調整した溶液をICP発光分光法で分析した。340.458nmにおいて検量線を作製し、測定を行ったが、検出限界以下の結果であった。

そこで1-ニトロソ-2-ナフトールによる比色分析を検討した。1-ニトロソ-2-ナフトールは水溶液中でPdと反応し、赤褐色の沈殿を生成することが報告されている¹⁾。Pd担持させた繊維50cmを王水中で反応させ、Pdを溶解した後、pHを1に調整して1-ニトロソ-2-ナフトールを添加した。しかし、Pd担持繊維サンプルの溶解試料からは赤褐色の沈殿は生成せず、比色分析においてもPd担持量の定量は困難だった。

1) 実験化学講座 15・3 p361

② めっきプロセスの最適化

2-3 ②-1 めっきプロセスの効率化

本事業のめっきプロセスにおいて、触媒担持液、触媒活性化液、無電解銅めっき液について種々の薬液の検討を行い、より最適な薬液を選定した。さらに、①-2項で開発したアミノ化技術により、無電解銅めっき液はホルマリンタイプでもホルマリンフリータイプでもどちらであっても良好なめっき析出と密着力を発揮できるプロセスを実現した。

(1) 最適無電解銅めっきプロセスの検討

触媒付与工程、還元工程も含めて最適な組み合わせについて析出性の観点から、各種無電解銅めっき液の実験を行った。その結果ホルマリン含有タイプは良好な結果を示した。

ホルマリン（発がん性物質[WHO 外部組織国際がん研究機関 (IARC) が指定]）は、特定化学物質障害予防規則（厚生労働省令第155号により規制 [0.1ppm 以下]）により換気装置（ダクト）設置・作業者の健康診断等細部措置を義務付けされており、可能な限りホルマリンフリータイプとしたい。ホルマリンフリータイプの析出性向上検討、還元剤添加量、pH、浴温を変化させて析出性が良好な条件を見出した。液安定性を含めた生産時課題の有無を確認した。

基本方針をホルマリンフリータイプとしバックアップ剤をホルマリン少タイプとする

(2) 密着性の検討[評価]

プラズマ処理前に過マンガン酸処理を行った繊維にめっきを行い、テープ試験で密着性を評価した結果、処理を行った方が密着性が向上することを確認した。しかし、定量的でなく、評価基準をどのようにするか検討の必要がある。そこで、屈曲試験（MIT形耐折度試験機）にて評価した。試験条件は、折り曲げ回数：90回/分、折り曲げ角度：135°、荷重：4.9N(500g)、電気抵抗が1Ωを超すまでの折り曲げ回数で評価した。その結果、繰り返しバラツキが大きかった。めっき膜厚、めっき液種による差は繰り返し誤差の範囲内で認められなかった。屈曲試験後は、いずれもワレが発生している。

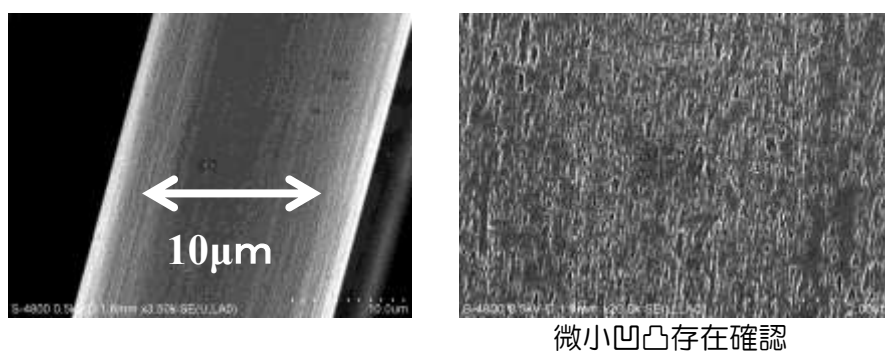


図 2 酸化処理品（SEM 観察）

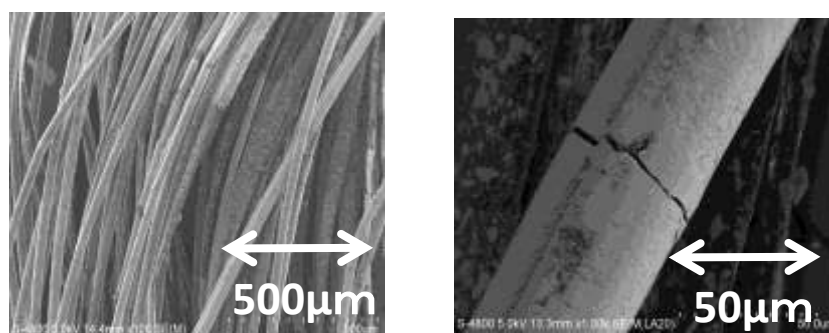


図 3 屈曲部直近部位 SEM 観察

比較として、銅線の屈曲試験を行った。

[銅線の屈曲試験（12本撚り線 0.5φ 被覆なし）]

屈曲条件 繊維と同一条件

[結果]

- ・初期抵抗 0.0022~0.0027Ω
- ・破断回数 23~88回
- ・12本の銅線がすべて切れなくても一部断線により「破断」と認識するものが多い。本試験の折り曲げ負荷条件は過酷過ぎると考えられる。

(3) 繊維めっきパイロットライン運転テスト

本事業で開発した繊維めっきラインを用いて、無電解銅めっき、電気銅めっきのテスト処理を行った。

[無電解銅めっき結果]

- ・搬送速度 0.5m/分以下で見ただ目では全体に析出した。一部に薄いところがあった。
- ・ピーカーワークと同析出量とするためには搬送速度 1m/分ではめっきが付かず、搬送速度半減で同じレベルとなった。
- ・一般的な無電解銅めっきで得られる無電解めっき析出量 0.5~0.6 μm するには搬送速度を 0.25m/分以下にする必要があった。
- ・アルカリ脱脂に界面活性剤を添加したのみでは付着性の改善にならなかった。
- ・水洗を間欠運転したものは連続運転したものとは比べ、付着量が若干向上したが期待されたほどではなかった。

[電気銅めっき結果]

- ・断続的にめっき未着が認められ無電解銅めっきもなかった。初期電流密度を下げて程度はよくなったが皆無にはならなかった。
- ・繊維束のうち、内部の繊維が白髪状に銅未着（無電解銅めっきもない）となっていた。開織が不十分で繊維束の内部が処理されないと推測される。浸透性を良くするためプラズマ工程前に界面活性剤添加により濡れ性を向上させたが、効果は期待したほどでなかった。
- ・外観が銅色でなく濃褐色を呈していた。電流密度が過大のためと考え、電流密度を下げたが元来の銅色にまでならなかった。
- ・銅めっき層が手に付着してくるものがあった。無電解銅めっきの表面の一部に、局所的な電流密度過大によるものと考えられる粉っぽいものがあった。



断続的銅未着



白髪状一部長手方向連続的銅未着

図 4 電気銅めっき後の外観

上記現象は無電解銅めっきが不均一で、電気銅めっき処理時に所要の平均電流密度で通電させるため、一部無電解銅めっきの薄い部分に過電流が流れ、断線しバイポーラ現象によって電氣的に繋がっていない部分の銅めっきの溶解が進んだものと思われる。無電解めっきの不均一性は開繊不十分(束が絞られた状態で搬送される)によるものと考えられる。

(4) 繊維めっき無電解銅めっき手付けテスト結果

・手付けではラインでめっきしたものにみられた断続的未着および白髪状連続的銅未着は発生しなかった。また表面からの銅の一部粉状の離脱もなかった。

- ・繊維を引っ張った状態でめっきしたものに白髪状銅未着が再現した。
- ・表面調整、プレディップを適用したがPd付着量は増加しなかった。
- ・過マンガン酸処理したものは密着がよかった。
- ・触媒濃度を2倍にしたものでも付着量はそれほど増加しなかった。

→表面調整、プレディップを適用したものおよび触媒濃度を2倍にしたものでパラジウムの付着量にほとんど差がなかった。(ICPによる測定 0.023~0.027mg/dm² ただし通常は無電解めっきでのパラジウム付着量の0.05mg/dm²と比較して少ない)

(5) 信号線として使用可能な素線とするため下記の検討事項を検討した。(ピーカーワークの再現)

- a) 開繊性向上
- b) 擦れ改善策
- c) 液負荷の影響度調査
- d) ライン処理品のパラジウム付着状況調査
- e) 濡れ性向上

を改善することにより均一なめっきが連続的にできるようになった。

めっき密着性試験を引きはがし試験により行い37.6 N/cm以上あることを確認した。

(6) 電気銅めっき光沢剤消費対策の検討

電気銅めっきのライン運転で光沢剤の消費が異常に多く経済性のみならず連続して安定なめっき品質を確保する意味でも光沢剤の消費を抑え、かつ適切な光沢剤管理法を探る実験を行ない、陽極にアノードバッグをつけることにより光沢剤消費を大幅に抑制した。

(7) 原子間力顕微鏡 (AFM) によるプラズマ照射による繊維表面の変化の観察

プラズマ照射による繊維表面の変化は非常に小さいため、微小な部分の形状を観察できる原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて繊維表面の観察を行った。プラズマ照射前およびプラズマ照射後の繊維表面の3D-AFM 像 (軸スケール 500nm) を図 5 に示す。

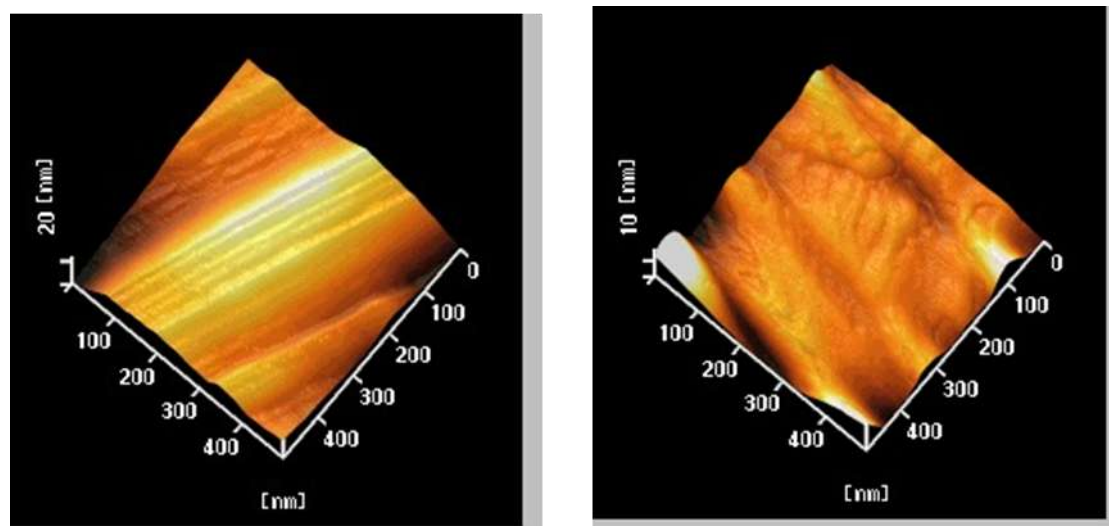


図 5 プラズマ照射前およびプラズマ照射後の繊維表面の3D-AFM 像 (軸スケール 500nm)

プラズマ照射によりわずかに表面の荒れが発生しているが、平均粗さの差は 1 nm 以下と非常に小さく、プラズマ照射による構造変化は非常に小さいことが判明した。従って、プラズマ照射による繊維表面の物理的な形状変化がめっきの密着性向上に与える影響は少なく、エッチングによる繊維の物理的強度の低下はほとんどないと考えられる。

(8) 繊維断面の SEM 像観察

繊維上めっき断面の SEM 像観察はめっきされた繊維をエポキシ樹脂に埋め込み、粗研磨後、イオンミリングにより断面サンプルを作製し、走査型電子顕微鏡により SEM 像 (二次電子 (SE) 像及び反射電子 (BSE) 像) を観察した。

無電解銅めっきの選択について断面の構造の差異から検討を試みた。めっき時間の増加に伴い、無電解銅めっきの膜厚は増加しており、ATS アドカッパーCT によるめっきは化学銅 500 よりも膜厚が厚くなった。しかしこの条件では銅の組織を観察することが困難であったため、無電解銅めっき上に電気銅を施したサンプルについて観察を試みた。

繊維上にプラズマ処理後、化学銅 500、ATS アドカッパーCT 及び OPC アドカッパーAF による無電解銅めっきを行い、電気銅めっきを行ったサンプルの断面 BSE 像を図 6~図 8 に示す。

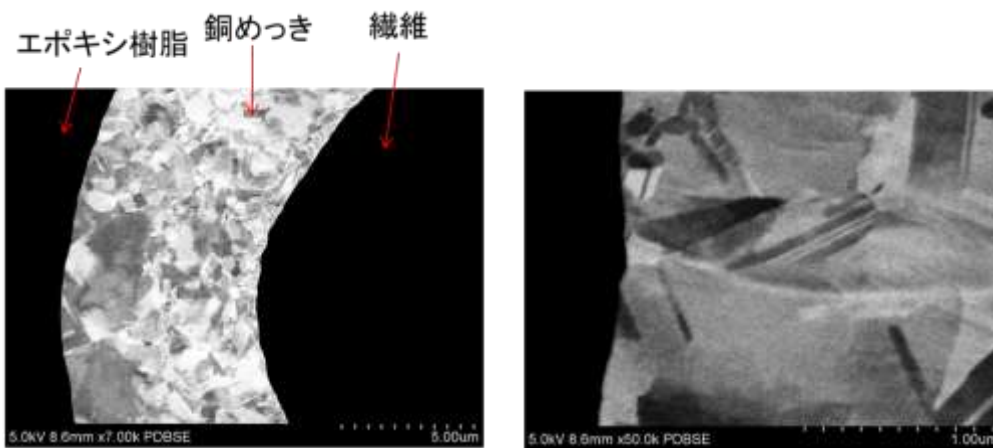


図 6 繊維上にプラズマ処理—化学銅 500—電気銅めっき工程サンプルの断面 BSE 像

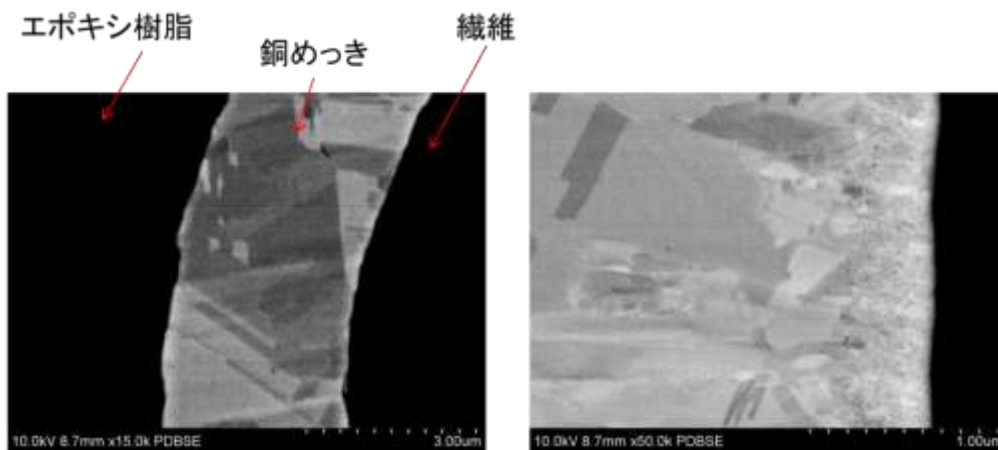


図 7 繊維上にプラズマ処理—ATS アドカッパー—CT—電気銅めっき工程サンプルの断面 BSE 像

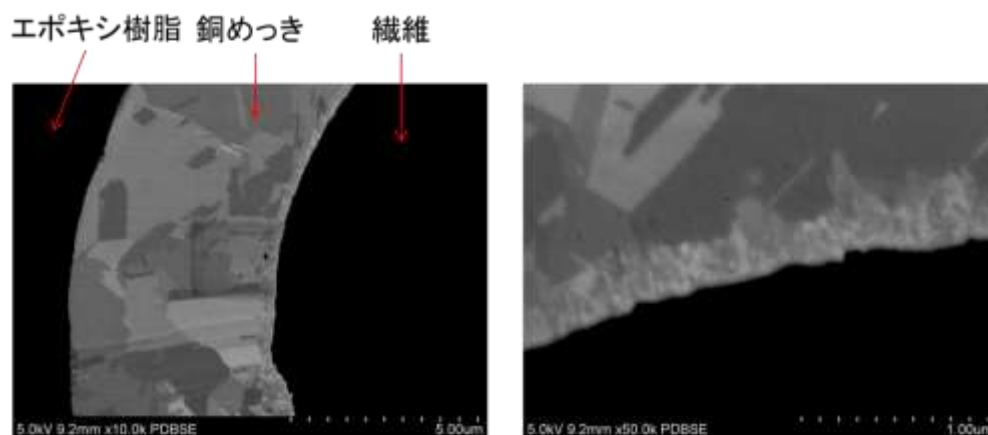


図 8 繊維上にプラズマ処理-OPC アドカッパー-AF-電気銅めっき工程サンプルの断面 BSE 像

いずれのめっき条件においても結晶構造は微細で繊維の屈曲による割れの可能性は低いと考えられる。また、密着性についても繊維との界面に大きな差がなくめっきの種類による優位差はないものと考えられる。

次に、実ラインで作製したサンプルの断面 BSE 像を図 9 に示す。

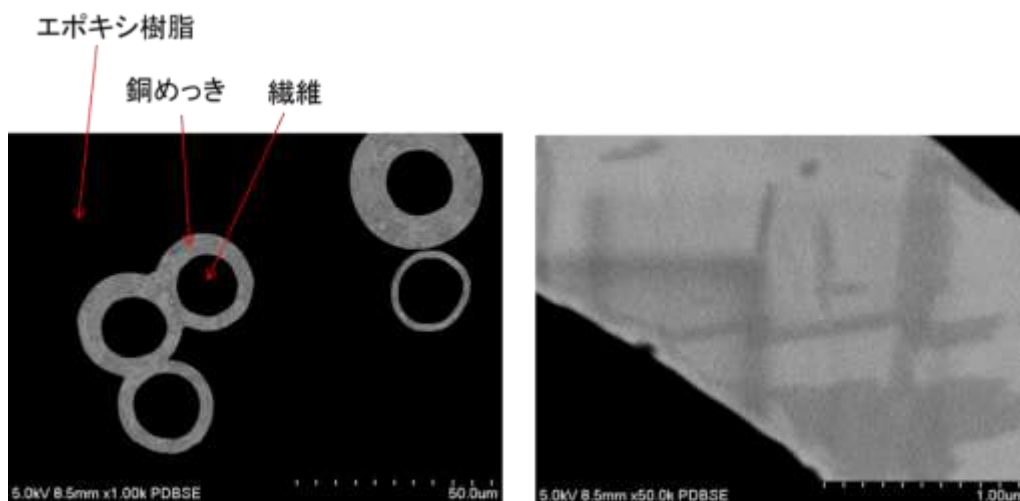


図 9 実ラインサンプルの断面 BSE 像

無電解銅めっきと電気銅めっきの界面は確認できなかったが、繊維を銅めっきがほぼ完全に被覆していることが判明した。ラボレベルのサンプルと実ラインの繊維断面の実体顕微鏡像での比較により、実ラインサンプルは各繊維にめっきが被覆されており、繊維の膠着による無めっき部分が少ないことが判明した。したがって、導電材として優れた材料を実ラインで作製したことを示した。各繊維でめっきの膜厚のばらつきは今後の課題となると思われる。

(9) 大気圧プラズマ処理の効果

非伝導性の高分子材料上へのめっきは、無電解めっきを施した後に電気めっきを行うのが一般的であるため、無電解めっきの密着性が重要なカギとなる。めっき前処理の諸条件を最適化することにより無電解めっき皮膜の密着性が向上した。とくに大気圧プラズマの最適化が重要な因子であり、テープ剥離試験によってもほとんど剥離しないものが得られた。わずかに剥離した部分を観察すると、高分子表面がささくれ立っている様子を呈しており、この部分が密着性の向上に寄与しているものと考えられる。

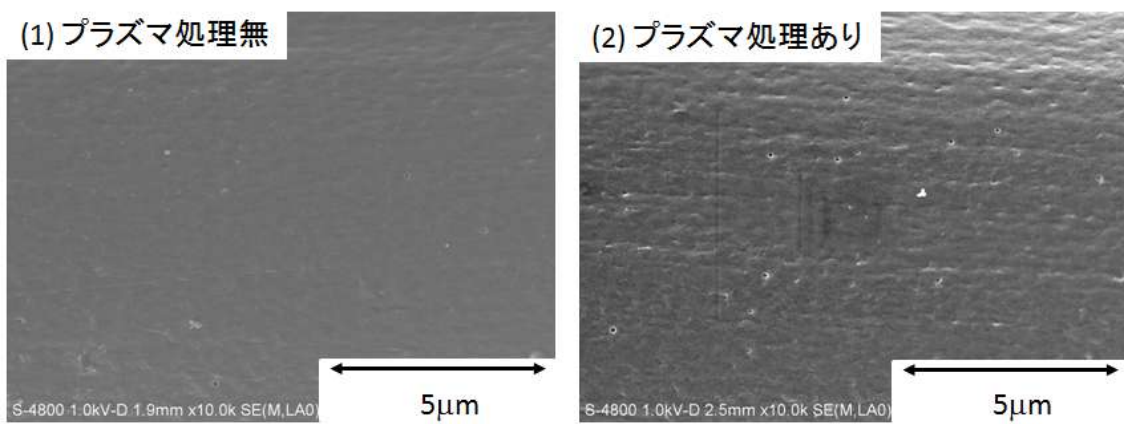


図 10 めっき前の表面状態

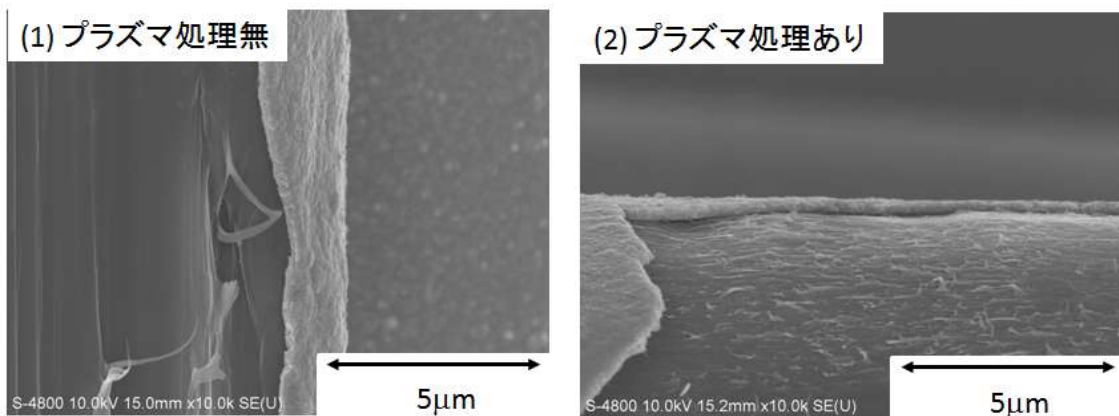


図 11 剥離試験後の剥離面

2-4 ②-2 柔軟性の高い銅めっき技術の開発

ステンレス板上に析出させた電気銅めっき膜を剥離し、評価に用いた。電気銅めっき箔の引張試験、硬さ試験、X線回折分析、表面・断面のSEM観察および銅めっきポリマー繊維のMIT試験による抵抗測定を行い、添加剤有無の影響を比較検討した。引張試験による結果から、添加剤ありの方が伸びが大きいことがわかった。XRD測定

の結果から、添加剤なしでは強い(110)面配向性を示すが、添加剤ありでは低指数面が消失し、(311)の結晶面からのみのピークが検出された。表面・断面のSEM 観察から、添加剤なしでは凹凸のある柱状晶であるが、添加剤ありでは平滑な微細結晶であった。硬さ測定の結果、添加剤なしでは 33~39Hv、添加剤ありでは 55~100Hv であった。MIT 試験による抵抗測定から、添加剤として抑制剤、光沢剤、平滑剤を組み合わせることにより、屈曲試験を継続しても抵抗値の変化が少ない、柔軟性に優れる銅めっきポリマー繊維が得られることが分かった。

適切な添加剤を添加することにより柔軟性の高い銅めっきを実現した。

③連続プロセスめっきラインの構築

2-5 ③-1 連続めっきラインの開発

ボビンに巻かれた樹脂製のファイバー束を、繊維送出し装置から水平に移動させながら、ファイバー表面に、触媒担持→水洗→触媒活性化→水洗の前処理をして無電解銅めっき→水洗→乾燥をした後、繊維巻取り装置に一旦巻取り、あらためて、繊維送出し装置→電気銅めっき→水洗→電気すすめっき→乾燥をして繊維巻取り装置に巻き取る繊維連続めっき装置を開発した。無電解銅めっきの前処理工程として、エッチング、大気圧プラズマ処理、表面調整、プリディップ工程を組み込んで、全体を連続自動制御ラインとした。

- ・ワーク寸法：直径 20 μm ×300 本（ベクトラン） 膠着有り
直径 17 μm ×600 本（ベクトラン） 膠着無し
- ・搬送速度：0.1~2.0m/min（装置能力）；連続あるいは Go-Stop 搬送を選択できる。

(1) 装置構成

無電解銅めっきラインと、電気銅めっきラインで構成する。

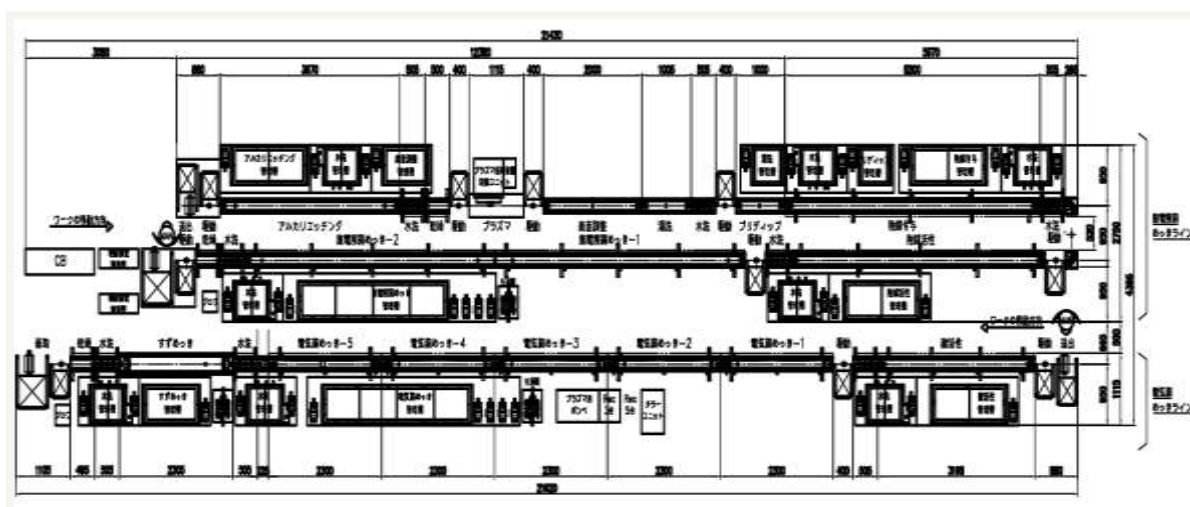


図 12 配置図

(2) 搬送方法

搬送は、「連続搬送」と「Go-Stop 搬送」ができる。

各処理工程を牽引するフィードローラと、搬送速度を平均化するための調整機能を持つアキュムレーターを設けた。

2-6 ③-2アミノ化工程の追加と連続プロセスめっきラインの最適化と検証

①-2、②-1、②-2項で開発・検討した要素技術をひとつの連続プロセスめっきラインに集約させ、ピーカーワークでできた良好な結果の実ラインプロセスでの再現・最適化を行った。繊維搬送条件の最適化、乾燥工程の追加、添加剤消耗への対策により、良好なポリマー繊維導電材のラインでの作製を実現した。

(1) 制御盤

制御盤によりラインの自動運転と、以下の各機器の自動運転及び、手動運転を行う。

(2) 硫酸銅めっきのめっき電流の最適化

(2-1) 5槽ある硫酸銅めっき槽の各槽のめっき電流を決定した。

No.1槽は無電解銅皮膜に通電するため、電流を1Aとした。その後、めっきにヤケを生じさせないよう電流を上昇させ、平均膜厚が目標3 μ mとなるよう電流値を設定した。

表 3 硫酸銅めっき槽の整流器の設定電流

槽 No.	1	2	3	4	5
電流 (A)	1	2.5	3.5	7	8

(2-2) 整流器の電流、電圧記録

硫酸銅めっきとスズめっきの電流と電圧の記録をデータとして保存できるようにした。

めっき中の電流異常、電圧異常を確認できる。

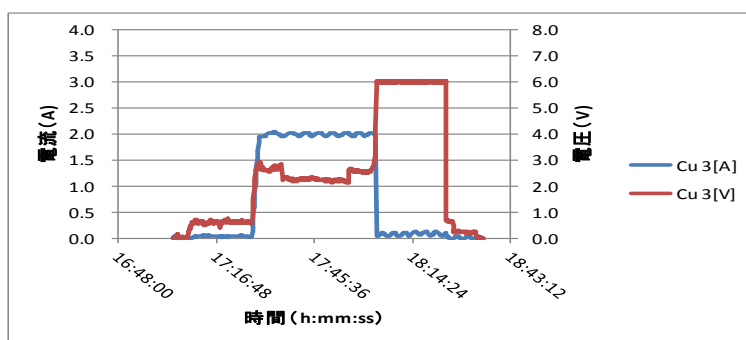


図 13 電流・電圧記録グラフ

(3) 給電ユニット補助駆動

硫酸銅めっき槽（槽長2m）は5槽あり、各槽に給電ユニットを設けているが、1台のフィードローラで牽引すると張力が大きくなりすぎるため、各硫酸銅めっき槽での張力を緩和するよう給電ローラの回転を補助するモータを設置した。

(4) 上下揺動ユニットの効果

搬送 Stop 時にワークを槽内で上下に動かす上下揺動ユニットを各処理槽に設けた。

表 4 上下揺動の効果（無電解銅めっき）

No.	搬送速度 (m/min)	揺動	抵抗値 (Ω /300mm)	外観
1	0.35	1回/25sec	35~80	皮膜にムラがある。
2	0.35	無し(ローラ有り)	18~35	皮膜にムラが殆ど無い。
3	0.25	無し(ローラ有り)	8~13	皮膜にムラが無い。
4	0.25	無し(ローラ無し)	5~7	皮膜にムラが無い。

上下揺動しないことが、ワーク表面に付着したパラジウムの離脱を少なくし、無電解銅めっきのムラを無くする結果となったと推測される。

(5) 搬送方法のめっき皮膜への影響

無電解銅めっきラインの搬送方法は、Go（34秒）-Stop（34秒）運転より、連続搬送の方が、無電解銅めっきのムラの少ないこと、及び抵抗値が低いことが確認された。

表 5 Go-Stop 搬送と連続搬送

No.	搬送速度 (m/min)	Go: 10sec Stop: 10sec	抵抗値 (Ω /300mm)	外観
5	0.25	有り	12~13	皮膜に少しムラがある。
6	0.25	無し(連続)	9~10	皮膜にムラが無い。

無電解銅めっきラインでのワークは連続搬送することにした。

陽極の電流分布が改善された。

④ポリマー繊維導電材のめっき密着性評価方法の標準化

2-7 ④-1 基礎データ蓄積・整理

粘着力の異なる3種類の両面テープでめっき密着力を評価した。粘着力最大の両面テープでの試験においても、剥離率は0.1%であり、良好な密着力を示した。繊維強度、抵抗値のばらつきについても目標である90%以上保持、10%以下を達成した。

2-8 ④-2 密着性評価方法の標準化

アドバイザーと密着性評価方法の標準化について意見交換を行い、申請時に設定した評価項目ではポリマー繊維導電材の評価は困難であると判断し、新たに評価条件を設定した。最終的に、ラインで作製した試料において、MIT形耐折度試験で64,800回屈曲後もほぼ抵抗値が変化しないポリマー繊維導電材を作ることができた。さらに、ポリマー繊維導電材に荷重をかけて、屈曲での疲労の評価としてクラック観察を行った。めっき表面は最初、無傷であるが、屈曲試験を行って抵抗値が増加すると部分的にクラックが発生し、64,800回屈曲し続けると、めっきが剥離した部分が現れた。しかしながら、クラックや剥離が発生するのは一部であり、抵抗値は上昇して行くものの、24時間後も導通はなくならなかった。

合成繊維上にめっきして作製する開発材は新しいものであり、まだ工業規格はない。今後工業材料として普及させるためには評価の標準化が必要である。非導電体である合成繊維上の金属めっきであるので、素地繊維とめっき膜の密着性が最も重要であり、信号線として長期間にわたって信頼性を維持するためには、断線しないように、めっき膜に一定の強度、柔軟性が求められる。密着性に関しては、テープ剥離試験で良好なものを強制剥離した界面のSEM観察から、繊維の表層を伴って剥離していることが判明しており、一応の相関性が認められた。また、柔軟性に関しては、MIT試験による屈曲時の抵抗測定から、初期抵抗が低く、長時間の試験中の抵抗値の上昇が少ないものは柔軟性に優れることが分かった。いずれもまだ定量的な相関関係の確立には至っていないが、今後さらに検討を加えて標準化に繋げたい。

2-9 ⑤事業化の検討

約550mの長尺繊維めっきを作製し、電線メーカーに提供し電線化テストを依頼した。樹脂被覆のテストを行ない、電線化を検討している。現時点では、銅線に比べて樹脂繊維めっき線は生産コストが厳しい。製造ラインの最適化や薬品代の低減などコスト削減に向けて努める。また、繊維めっきの利用についてより付加価値の高い分野や屈曲に強いという特性を生かした分野での展開を視野に入れ、事業化への道筋を探る。

2-10 ⑥プロジェクトの管理・運営

アドバイザーを加えた「研究開発委員会」を、平成24年度に3回、平成25年度に4回の、計7回実施した。委員会では、問題点や課題などを協議して進捗状況や開発状況を管理した。また、平成25年度は、月に1回、研究実施機関が集まり、研究の進捗状況の報告、実施内容の整合を管理する技術検討会議を実施した。さらに、適宜、臨時技術検討会議、各協力機関へ出張・調査などを実施し、研究計画の円滑な推進を図った。

研究成果を成果報告書にまとめた。開発した成果を基に、特許出願を4件行った。

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

- ・電線素線として必要な基本特性を備えたポリマー繊維導電材を開発することが出来た。
- ・大気圧プラズマ処理によるアミノ化技術の開発を行い、装置化することができた。
- ・大気圧プラズマ処理を用いた、環境に優しく、省スペース化を実現できる新規なめっき前処理技術を開発した。
- ・設計目標値の平均膜厚 $3\ \mu\text{m}$ の銅めっき皮膜を樹脂繊維に連続的に生成させることができる連続めっき装置を開発し、自動化した。
- ・開発委員会の技術検討による改善項目を反映させて、装置の最適化をはかった。
- ・次世代自動車用ポリマー繊維導電材の製造技術開発として最初に掲げた目標のうち、電気めっき速度と繊維へのめっきに対する定量的なめっき密着力評価方法の確立以外はすべて達成することができた。
- ・開発した成果を基に、特許出願を4件行った。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

- ・連続めっき設備の設置に1年半を要し、実質の開発業務に割く時間が短く実用化までこぎつけることが出来なかった。また、連続めっきラインの搬送速度については、無電解銅めっきラインでは、 $1\ \text{m}/\text{min}$ を達成したが、電気銅めっきラインではめっき皮膜の光沢を失わずに、めっき電流を上げることが困難なため、 $0.5\ \text{m}/\text{min}$ となった。これは無電解めっきのPd触媒の形態・量・分布等に関する評価ができていないことにも一因がある。この点が明らかになると、めっきプロセスの効率化に寄与できるものと考えている。
- ・安定して所定の品質が維持できるよう工程管理条件を確立する必要がある。
- ・電線素線として必要な基本特性を備えたポリマー繊維導電材を開発することが出来たが、実際の電線にするには端末処理など実際に用いる際の技術的な課題を解決して行かなくてはならない。ユーザーであるアドバイザー企業と連携して、電線を構成する場合の素線の課題を掌握し、製品化に繋げる。
- ・事業化につなげるためには製造コストの壁をクリアしなければならない。コスト試算の精度を高め、Pd触媒を含めた薬品代の低減など実用化を前提とした課題を明確にする。
- ・本研究では、各種処理条件を検討するために、無電解銅めっきラインと電気銅めっきラインの2本の装置に分けたが、事業化に当たっては、装置の製作コストを抑えるために2ラインを分離せず、1ラインとすることを検討する。
- ・本技術を活用し新事業分野での新たな機能商品を開発する可能性が出てきた。この点も踏まえて量産化のためのフィージビリティスタディーを行う。
- ・大気圧プラズマプロセスを用いる、非導電体の導電化技術は部分めっきを始め、今後

エレクトロニクス他、多方面での応用が期待されるので、普及に努め、新たな展開を図りたい。