

平成 29 年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「複雑形状難めっき材料への六価クロムフリー
メタライジング法の開発」

研究開発成果等報告書

平成 30 年 3 月

担当局
補助事業者

中部経済産業局
東洋理工株式会社

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	・・・ 10
（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	
1－3 成果概要	・・・ 11
1－4 当該研究開発の連絡窓口	・・・ 16
第2章 本論	
・【1】整面技術の開発	・・・ 19
・【2】樹脂基板上へのめっき種の導入	・・・ 36
・【3】無電解めっき技術の確立	・・・ 42
・【4】評価技術の確立	・・・ 46
・【5】量産技術の確立	・・・ 54
最終章 全体総括	・・・ 71

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

研究開発の背景

近代の情報化社会において工業・産業分野はもちろん、日常生活上でも、携帯電話やパーソナルコンピュータ、各種タブレット端末に代表される電子機器は必要不可欠であり、我々はそれらを活用して膨大な量の情報伝達や情報管理を行っている。それら電子機器の歴史を紐解いてみると、パーソナルコンピュータが登場した1980年代には重厚長大であったそれらが微細加工技術の進歩に伴い目覚ましいスピードで発展し、当時の最高峰のコンピュータでさえ、現在ではポケットに収納出来るほど軽薄短小化が進んでいる。



図1. 電子機器の軽微短小化の歩み

それら軽薄短小化がもたらすものは、ポータブル性のみならず、省資源・省エネルギー化の面でも大きな意味がある。限りある地球の資源およびエネルギーを有効且つ長きにわたり使用していくためにも、更なる軽薄短小化技術の確立が望まれている。

具体的な手段としては材料の小型化・緻密化と機能の複合化が挙げられる（図2）。機能の複合化は製品を構成する別々の機能を有する部品を一部品に統合する事で小型化のみならず部品増数の削減によるコスト低減効果も期待できる。

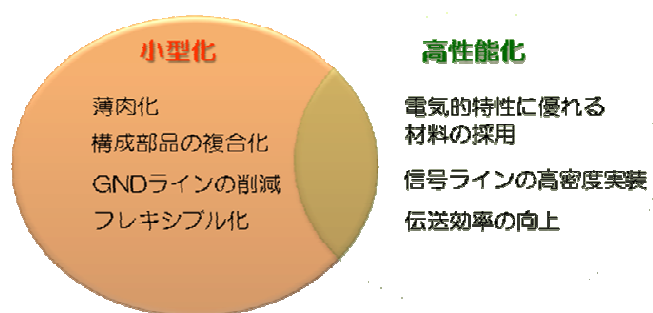


図2. 電子製品の小型化・高性能化の具体的な手段

我々は緻密な電子部品に電磁波シールドを目的としためっき処理を施す事で上記の電子製品構成部品の小型化および機能の複合化が可能ではないかと考えた。近年成長が目覚ましいスマートフォン並びにタブレット市場はいずれ成熟していくとみられており、電子部品業界は自動車や医療・ヘルスケアとITの融合技術による事業開拓に注力している。その中でも自動車業界では、今後更なる普及が予想されるハイブリットカーや電気自動車等のエコカーに使用されるECU（電子制御装置）の小型化や、自動ブレーキ等の先進安全システム向けの高速度画像処理や通信向け部品の需要拡大が期待されるため、自動車業界の発展のためにも本事業に取り組む意義は大きい（図3）。

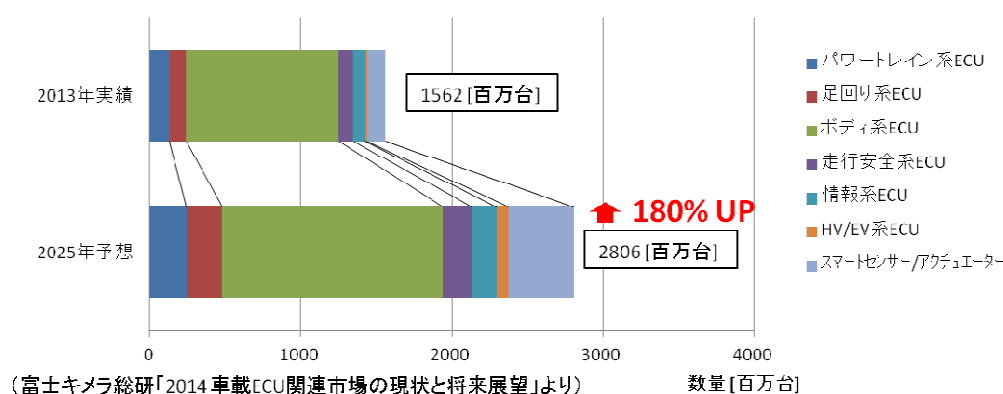


図3. 車載ECUの市場規模と今後の展望

研究の目的

電子基板の材料として重要になるファクターは低誘電率および低誘電正接である。現在の主流であるフェノールやエポキシ系の材料より、それらの特性に優れる材料を使用する事で電子ユニット全体の軽薄短小化および高性能化が達成可能であり、精力的に研究が進められている。その中でもテフロンは誘電率が既存の材料の6割程度、誘電正接では25～50分の1と極めて電気特性に優れている（表1）が、材料のコストが高く、化学的安定性に優れる材料であるため、めっき処理等の加工が極めて難しいという欠点を有している。次世代の電子基板の材料として着目されているのは、液晶樹脂（以下 LCP）やポリプロピレン樹脂（以下 PP）が挙げられる。前者は電気特性の他に成形性に優れ、複雑形状化も可能であるために基板構造の最適化が可能であり、後者は高い電気特性と共に圧倒的な低コスト化が見込める。しかしながらそれらの材料は化学的安定性が高く、安定した

めっき処理方法が今日に至るまで開発されていない。

また、プラスチックめっきを行う上で樹脂基板とめっき皮膜との密着強度を確保するためには「エッチング」と呼ばれる樹脂材料表面に微細な凹凸を形成する工程が必要となる。

エッチング工程は通常強力な酸化力を有する無水クロム酸の水溶液が使用されるが、6価のクロムである無水クロム酸は環境や人体に対する危険性が指摘されている。そのため、欧州では製造工程を含め6価クロムの使用を規制する動きが近年活発に見られ、従来の6価クロムを使用しないプラスチックめっき前処理技術の確立が強く望まれている。

以上の背景を踏まえ、本事業では TES による分子接着接合を技術シーズとした、LCP や PP をターゲットとした金属皮膜の平滑性に優れ、六価クロムを使用しない環境調和型機能めっき法の確立を目指す。

表 1. 基板材料の電気的特性

	既存電子基板材料			代替材料例	
ファクター	紙・フェノール (FR-1)	ガラス・エポキシ (FR-3)	テフロン (R-4737)	ポリプロピレン	液晶樹脂
誘電率 (信号の高速化)	4.6	4.8	2.9	2.4	3.8
誘電正接 (信号損失の低減)	0.034	0.015	0.0006	0.001	0.030
コスト	○	△	×	◎	△

研究開発の目標および技術的目標値

【1. 整面技術の開発】

【1-1】 脱脂条件の確立

樹脂基材の脱脂剤への溶出なきこと。無電解めっき時にめっき未析出部位のなきこと。

【1-2】 WBL (Weak Boundary Layer) 対策

平坦部が多い形状物についてはめっき後の樹脂基材とめっき皮膜との密着強度をピーリング試験により評価し、0.5 kg/cm 以上である事。複雑形状物についてはピーリング試験が可能な平坦部に乏しいため、耐熱リフロー試験を行い有効性を評価する。

めっき処理を行った複雑形状物に対し耐熱リフロー試験(260℃, 30 秒 × 3 サイクル)を実施し、めっき皮膜の膨れ等の不具合を生じない事を目標とする。

【2. 樹脂基板上へのめっき種の導入】

【2-1】 樹脂基板への TES 溶液の吹付/浸漬条件の検討

スルーホールを有する樹脂基板の平坦部および微細孔部に TES が導入されていること。XPS による定性評価により TES が樹脂基板上に導入されているかどうかを判断する。具体的には微細孔部へ導入された TES の量を XPS 分析で解析した際、TES に由来する窒素が原子組成率で 7%以上ある事。また、めっき処理後に未着部位が発生しない事。

【2-2】 UV 照射による TES 活性化条件の検討

【2-1】に基づいた TES 導入に係る定性分析で TES が問題なく導入されている事、および【1-2】に基づいたピーリング試験で密着強度が 0.5 kg/cm 以上である事。平坦部の少ない複雑形状物については耐熱リフロー試験(260℃, 30 秒 × 3 cycle)を実施し、めっき皮膜の膨れ等の不具合発生がない事。

【3. 無電解めっき技術の確立】

【3-1】パラジウム触媒の付与

スルーホールを有する樹脂基板の平坦部および微細孔部にパラジウムが導入されていること。XPS による定性評価によりパラジウムが樹脂基板上に導入されているかどうかを判断する。また、生産コストの低減のため、現在の金属パラジウム濃度は 70ppm 以下で維持する。

【3-2】無電解ニッケルめっき

複雑形状物の有する微細孔部に無電解ニッケルめっき皮膜および金めっき皮膜が未着なく均一に形成されている事。必要であれば金めっき後にピンホール防止の封孔処理を実施し、

高温高湿(85℃85%)試験を 48 時間実施し腐食の発生なき事を目標とする。

【3－3】部分めっき法の検討

TES が塗布されなかつUV照射を経てTESが活性化した箇所のみ選択的にめっきが析出する事。すなわち、UVを照射した領域には未着なく 100%めっきが析出しており、UVを照射しなかった領域はめっきの析出が発生しない事。具体的には複雑形状物に対し、めっきを析出させたい箇所のみ樹脂素地が露出する遮光マスクを作成し、遮光マスクを装着した複雑形状物にUV照射を行い、露光した微小孔を有する領域のみめっき処理なされる事を目標とする。

【3－4】めっき皮膜の部分剥離法の検討

均一にめっき処理した複雑形状物に対し、めっきを残したい領域のみマスキングする専用治具を装着し、無電解めっき皮膜を溶解させる薬液に浸漬してめっきが不要な領域の金属皮膜のみ剥離される事。ターゲット製品に求められる必要な箇所のみめっき処理する技術は、【3－3】部分めっき法で達成可能であり、工程削減等によるコストメリットも同工法が優位であるため、【3－3】の工法開発を優先し、工法確立が困難である場合本手法をとるものとする。

【4. 評価技術の確立】

【4－1】整面技術の評価

【1. 整面技術の開発】に係る効果、即ち樹脂材料表層の脆弱層(WBL)の除去・改質度合いを、表面粗さ計による表面粗さ測定、および樹脂表面と樹脂断面のFE-SEM解析により定性的・定量的に評価する。

【4－2】めっき種の導入評価

【2. 樹脂基板上へのめっき種の導入】に係る効果の分析を、XPSにより定性的・定量

的に評価する。具体的にはTES塗布方法やUV積算露光量により異なる樹脂基板上へのTES導入量を前述XPSにより数値化した後、無電解めっきが均一に析出するのに必要なTES導入量を求めると共に、得られた情報からめっき種の導入に係る量産を考慮した処理・管理条件を決定する。

【4－3】無電解めっき技術の評価

【3. 無電解めっき技術の確立】に係る効果の分析を、XPS および ICP により定性的・定量的に評価する。また、複雑形状物の有するスルーホール部等、微小な部位へのパラジウムを導入、および無電解めっき皮膜の析出等は電子顕微鏡用元素分析装置により評価し、無電解めっき皮膜の未析出部位がない事を目標とする。

耐熱リフロー試験(260℃,30 秒× 3 サイクル)で皮膜の膨れおよびクラックのなき事、あるいは冷熱衝撃試験(100℃～-40℃ × 1000 cycle)実施後皮膜の膨れおよびクラックのなき事。

【4－4】各工程の薬品および不純物の定量分析手法の確立

TES 応用めっきプロセスの全工程の薬品について、定性的・定量的に分析可能である事。

【5. 量産技術の確立】

【5－1】治具開発

無電解ニッケルプロセス後に治具に対するめっき析出のなき事。全プロセスを 30 回同一治具で試行し、治具へのめっき析出および、工程内薬液中への治具コーティング剤の溶出や治具コーティング剤の劣化のなきこと。評価には FT-IR および FE-SEM による表面解析を実施する。

【5－2】TES のリサイクル・リユース技術の開発

【2－1】樹脂基板への TES 溶液の吹付/浸漬条件の検討に係るプロセス後に回収する無

電解めっきに寄与しない TES のうち 50%以上が再利用可能であること。具体的にはターゲットとする複雑形状物が有する微小孔内部に多くの薬液が取り込まれ、その汲出量は 2.50 ml/dm² にも達するが、複雑形状物に適した液切り法を開発する事により、これを 90%削減する。回収した TES に関しては再利用可能かどうかを紫外可視分光分析による機器分析と無電解めっきの析出性により評価する。また、TES 溶液の回収法の検討と並行して TES 塗布液中に含まれる TES 濃度の低減についても検討を行う。

【5-3】設備設計

六価クロムを全プロセスで使用しない事。【5-2】TES のリサイクル・リユース技術の開発に係る TES 回収プロセスを組み込んでいる事。

【5-4】テストライン導入

【5-3】設備設計に係る要件と同一。

【5-5】テストライン評価

テストラインの稼働により、少なくとも 100 サイクル以上の量産を想定したプロトラインの耐久試験試験を実施し、各工程の薬剤管理濃度および前工程液の持込限界濃度を明確にする事。また、高価なTESやパラジウム含有薬液について、エアブローや遠心分離等の液切り方法の検討を行い、現状 2.5 ml/dm² ある汲出量を 50%低減する。また、テストラインで用いるロボットについて量産運用の際に生じる安全面での対策を検討するため、位置制御や誤作動防止機構を盛り込み、評価していく。

1－2. 研究開発の実施体制

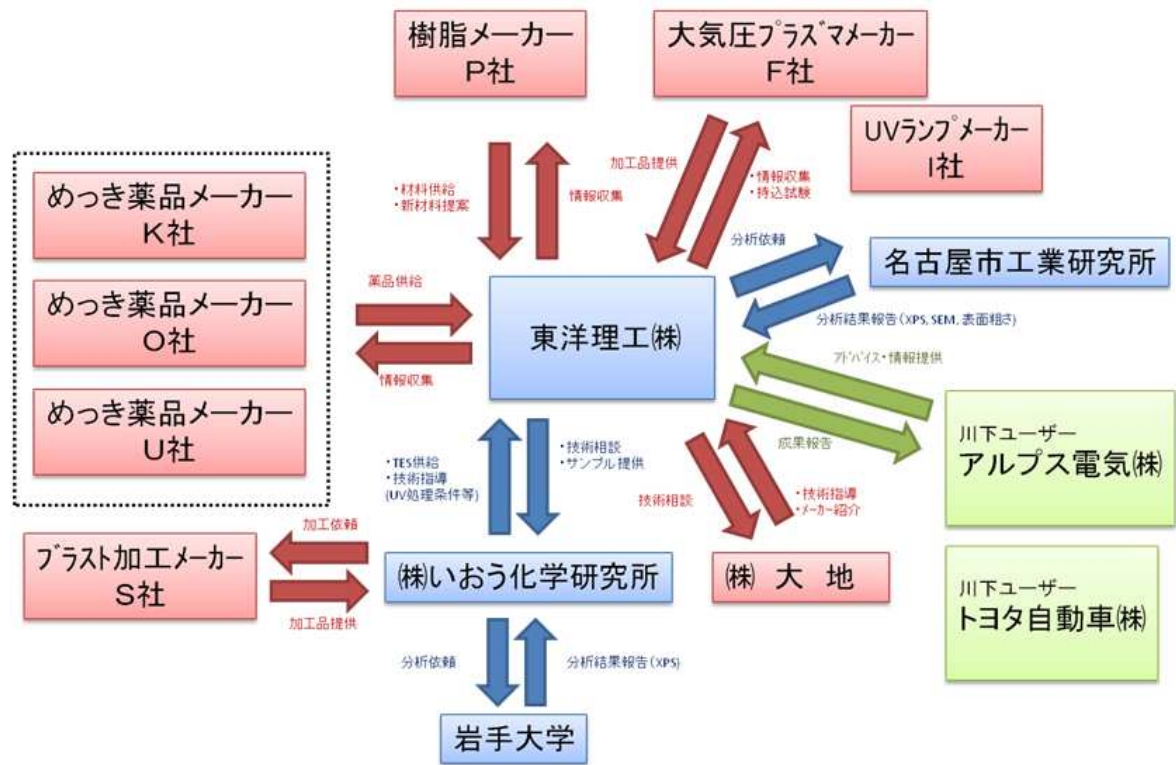


図4. 本研究開発の実施体制図

研究等実施機関

機関名 東洋理工株式会社

研究者氏名 技術開発室サブリーダー 原田 旭大 (P L)

役割 本事業における主要な工法開発に従事した

機関名 株式会社いおう化学研究所

研究者氏名 代表取締役社長 森 邦夫 (S L)

副社長 工藤 孝廣

役割 本事業に係る主要技術の開発および東洋理工株式会社への技術指導

機関名 国立大学法人岩手大学
研究者氏名 工学部 応用化学・生命工学科 教授 大石 好行
工学部 応用化学・生命工学科 教授 平原 英俊
役割 本事業で開発した技術および試作サンプルの分析・評価

機関名 名古屋市工業研究所
研究者氏名 材料技術部 金属・表面技術研究室 松本 宏紀
役割 本事業で開発した工法および試作サンプルの分析・評価

事業管理機関

機関名 公益財団法人名古屋産業科学研究所
担当者名 中部 TLO 大森 茂嘉
中部 TLO 丑山 好夫
役割 研究開発委員会の企画・運営および補助事業全般のサポート

アドバイザー

機関名 アルプス電気株式会社
担当者名 技術本部 材料技術部第2G 菅野 広之
役割 本事業で開発する技術および試作サンプルの評価、技術・工法に関する助言

機関名 トヨタ自動車株式会社
担当者名 無機材料技術部 別所 毅
役割 本事業で開発する技術および工法に関する評価、助言

1－3. 成果概要

平成 27 年度より開始した本事業は下記スケジュール(図 5)に沿って基礎研究開発の実施、めっき条件の決定、複雑形状物への応用、そしてテストラインでの量産技術の確立と段階を経て開発を行い、以下の成果が得られた(表 2)。

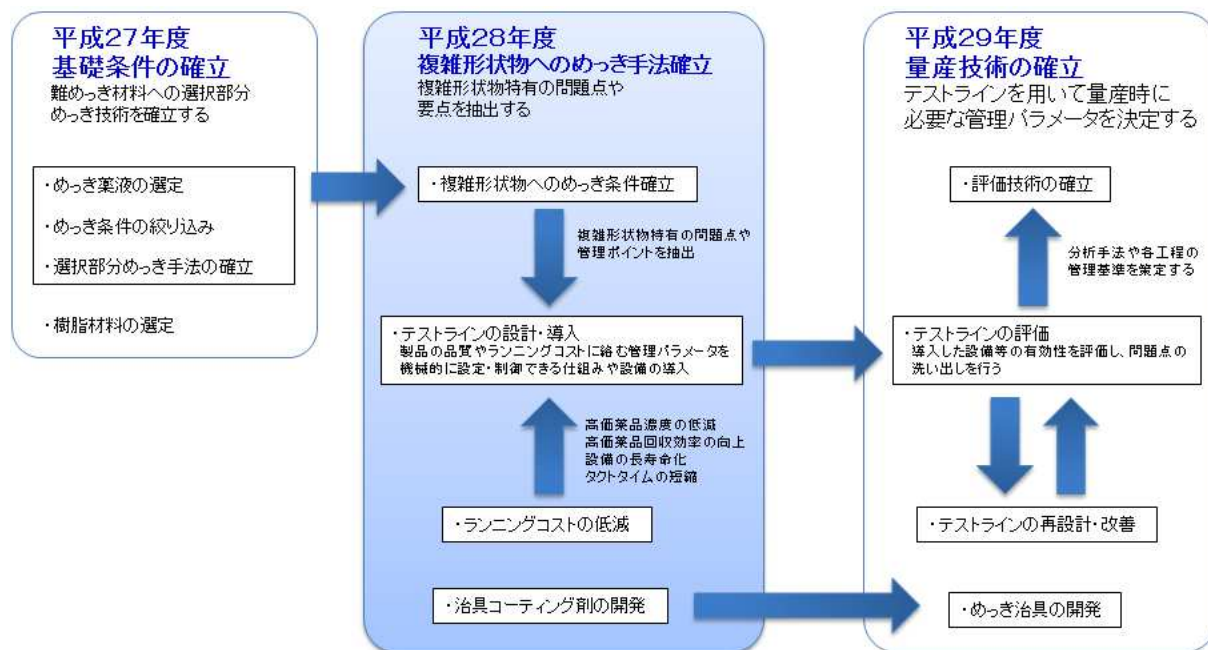


図 5. 研究開発スケジュールと各年度における解決課題

表 2. 各研究開発項目の技術的目標値およびその達成状況

項目	技術的目標値	達成状況	達成率
【1】 整面技術の開発	密着強度 0.5 kg/cm 以上	液晶樹脂0.43 kg/cm PP 1.50 kg/cm, PPS 0.58 kg/cm	100 %
	耐熱リフロー 試験クリア (260℃, 30秒 × 3 cycles)	達成 (アルプス電気様評価)	100 %
	ヒートショック試験 100℃ → -40℃ × 1000 cycle	実施完了 1000/1000 めっき膨れ等の不具合なし	100 %
【2】 樹脂基板上へのめっき種の導入	複雑形状物へのめっき未着なし	達成 (n = 15)	100 %
【3】 無電解めっき技術の確立	Pd濃度70 ppm以下	Pd = 50 ～ 60 ppm	100 %
	UV照射箇所のみ選択的にめっきが析出する	達成 (n = 15)	100 %

項目	技術的目標値	達成状況	達成率
【4】 評価技術の確立	各工程中使用する薬品の定量分析法を確立する	TES塗布 … 紫外可視分光分析 Pd濃度 … 原子吸光度計 その他薬剤 … 滴定分析	100 %
	めっき皮膜形成に必要なTES導入量をXPSにより数値化する	N = 5 ～ 7 atom% Pd = 0.4 ～ 0.5 atom%	100 %
【5】 量産技術の確立	めっき用治具 30cycle以上繰り返し使用可能	30cycle までめっき未着なし	100 %
	選択部分めっき テストラインを使用しためっき加工で複雑形状物にめっき未着なし	達成	100%
	テストライン 耐用性 100 cycle 以上の耐久試験をクリアする	取組中 50/100	50%
	TESの消耗量50%低減 めっき液の汲出し量1.25 ml/dm ² 以下	TES濃度50% cut 0.64 ml/dm ² まで低減	100%

研究実施機関における開発技術および工法の評価は1－1項で説明した技術的目標値に沿って行った。【1】～【5】の研究開発テーマにおいて、概ね技術的目標値を達成することができた。試作しためっきサンプル2種をアルプス電気株式会社様に提出し、耐熱リフロー試験等のテストをクリアし、良好な評価を頂いている。

【1. 整面技術の開発】では樹脂基板とめっき皮膜との間の密着強度が目標値0.5 kg/cmに対し、液晶樹脂では0.43 kg/cmで達成率は86%となったが、PPに対しては1.5 kg/cm、PPSに対しては0.58 kg/cmと目標値を上回る事が出来た。さらに、耐熱リフロー試験および冷熱衝撃試験においても目標を達成出来た。

【2. 樹脂基板上へのめっき種の導入】では複雑形状物へのめっき未着無しの目標に対し、複雑形状物の有する微小孔部を含め、めっき未着が発生しないめっき手法を確立した。

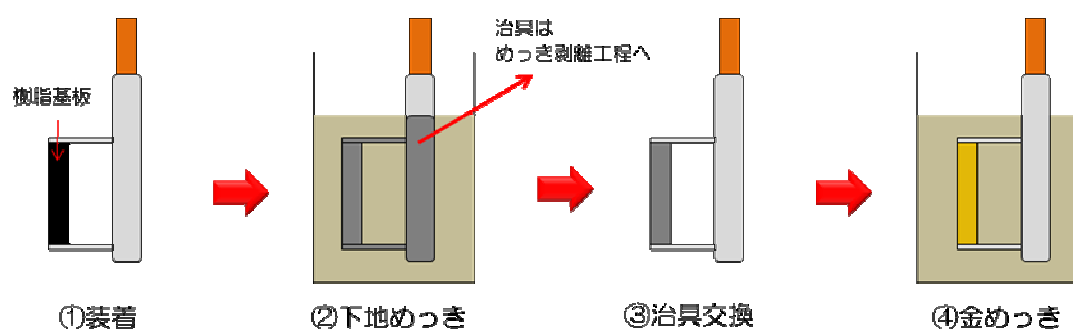
【3. 無電解めっき技術の確立】では希少金属であり高価であるパラジウム金属の使用量の低減を目標に掲げ、70 ppm以下の目標値に対し50－60 ppmでのめっき処理を達成した。また、必要な箇所にのみめっきを析出させる選択部分めっき工法についても薬剤を樹脂基板に塗布後、めっきが必要な箇所にのみUV露光を行う事で達成できた。

【4. 評価技術の確立】では各工程で使用する薬品の定量分析手法の確立を目標として掲げ、中和滴定等の手分析や紫外可視分光分析器等を使用する機器分析により、めっき工程

で使用する全ての薬品について定量分析方法を確立した。また、本技術は樹脂基板上に後述の特殊な薬剤（以下T E S）を塗布し、それを核として無電解めっき皮膜形成に必須となるパラジウム金属を吸着する。そのため、樹脂基板上に導入されたT E Sの量は健全なめっき皮膜の形成において重要なファクターであることから、X線光電子分光分析（X P S）によりめっきの形成に必要なT E S導入量を調査した。その結果樹脂基板表層の窒素原子濃度が5%以上であれば問題なくめっきの形成が可能であることが分かった。

【5. 量産技術の確立】ではめっきの前処理からめっき処理まで一貫して使用可能な治具の開発を行った。図6に示す通り、めっき用治具にめっきが析出すると金属材料の消耗量が増加するとともに、めっき治具の交換が工程中に必要となる。そのため、めっき析出を抑制あるいは発生しない治具コーティング剤の検討を行い、テストラインを使用しためっきサイクルにおいて30サイクルもの間、めっき析出を発生させず選択的に樹脂基板にめっき皮膜を形成させる事に成功した。テストラインの耐用試験についても50サイクルでの問題の発生が見られないため、今後も継続して行い100サイクル達成を目指す。

通常の治具



開発した治具

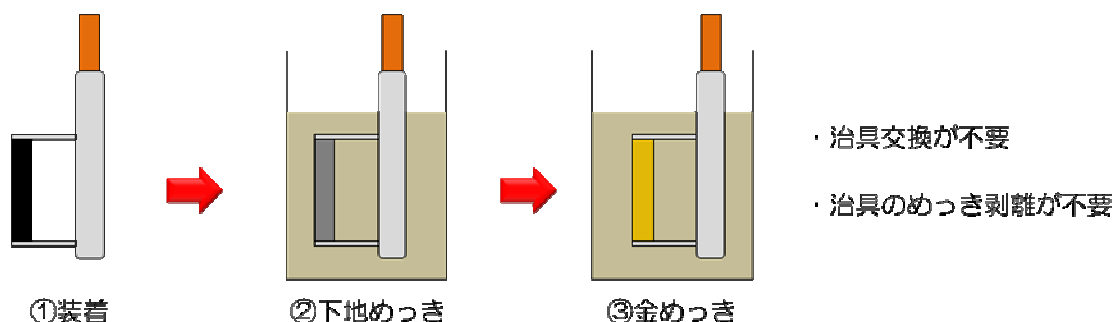


図6. 従来の治具と開発治具の比較

また、本研究項目ではテストライン（図7）を用いた選択部分めっきの量産対応技術開発を行った。その結果、【3. 無電解めっき技術の確立】で得られた選択部分めっきと同等の品質を得るために必要なめっき薬液および機械装置の管理条件を決定し、選択部分めっきにおいて【3】項と同等の結果が得られた。さらにテストラインを用いた耐久試験を行い、少なくとも50サイクルの間、選択部分めっき等に関する性能の劣化は見られなかった。また、ランニングコスト低減を目的としたT E S使用量の50%削減の技術目標値に対し、薬液濃度を半分とする事によりこれを達成した。



図7. 本事業で導入しためっき試作用テストラインの外観

1－4. 当該研究開発の連絡窓口

東洋理工株式会社

技術開発室サブリーダー 原田 旭大

TEL： 0566-99-1512

FAX： 0566-99-1355

E-mail：a_harada@toyoriko.co.jp

公益財団法人名古屋産業科学研究所

中部TLO 担当顧問 大森 茂嘉

TEL： 052-783-3580

FAX： 052-788-6012

E-mail：oomori@nisri.jp

第二章 本論

本項では【1】～【5】の研究開発テーマに関する研究開発の成果について報告する。各研究項目ごとの成果に入る前に研究開発成果に関わる重要なファクターについて解説する。

トリアジンチオール誘導体（TES）

TES（図8）は従来工法ではめっきが困難な高機能性プラスチックにめっき処理するために必要不可欠な分子接着剤である。樹脂基板上に塗布されたTESはUV露光を受けると活性化し、樹脂基板およびめっき皮膜との間に強固な分子結合を形成する（図9）。

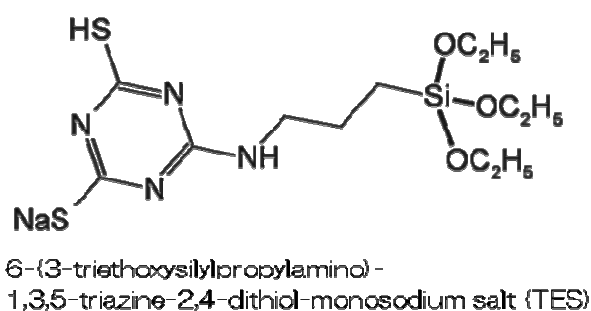


図8. トリアジンチオールTESの構造式

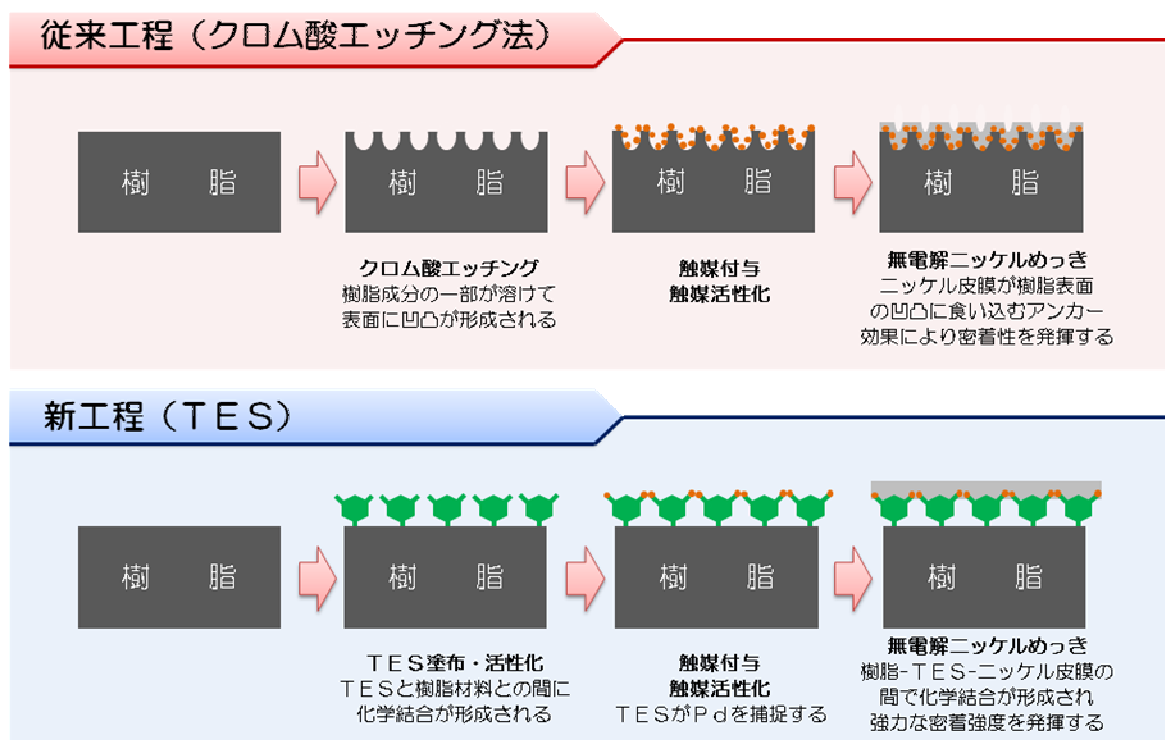
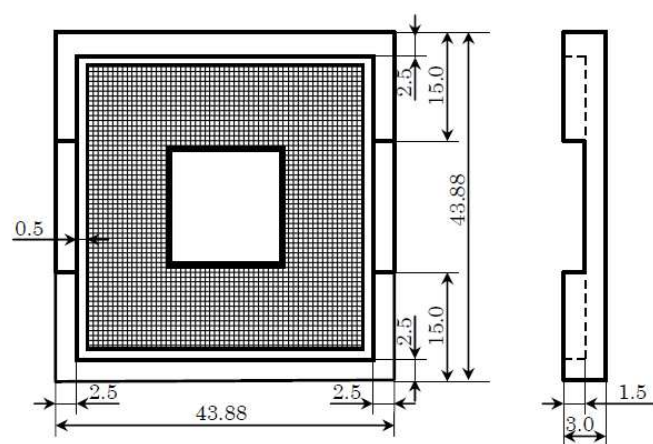


図9. 従来（クロム酸エッチング）工法とTES工法の違い

複雑形状物

本事業においてめっき処理を行う複雑形状物（図１０）とは以下の特長を有する。

- ・ 開口部 $1 \times 1 \text{ mm}$ で深さが $1.5 \sim 3 \text{ mm}$ の微小な孔を $1000 \sim 2000$ 個有する樹脂成形品である
- ・ 当該成形品表層に外周部を除き $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のめっき皮膜を形成する事を目的とする
- ・ 樹脂原材料として流動性に優れる Polyplastics 社の液晶樹脂ラペロス(E-481i)を使用



- ・外形サイズ ; $43.88 \text{ mm} \times 43.88 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$
- ・ピッチ ; 1.0 mm
- ・メッシュ幅 ; 0.12 mm
- ・メッシュ部厚み ; 1.5 mm

図１０．研究開発の評価に使用した複雑形状物の形状

パラジウム触媒

下地めっき皮膜形成に必要な遷移金属触媒となる。通常他元素と錯体あるいは塩構造で水に溶解している。浸漬により樹脂基板上に導入されたパラジウム金属は、近傍でのニッケル等の金属の還元反応を促進する媒体として働く事から触媒と称される。希少金属に分類されグラム当たりの市場末端価格は2017年実績で大凡3,600円と非常に高価であり、パラジウム触媒の使用量の削減は実用化に際しランニングコスト低減を行う上で必須となる。

【1. 整面技術の開発】

【1－1】脱脂条件の確立

めっき処理を行うにあたり、T E Sと樹脂基板との化学結合の形成を阻害する可能性のある油脂等の汚れを除去する方法について検討した。液晶樹脂表面に発生し得る汚れとしては成形時に付着する油脂や金型に塗布された離型剤、および作業員らの皮脂等が考えられ、それらは全て有機物である。ここではそれらの有機物の効果的な除去方法について検討を行った。

実験1

実験条件

エタノールあるいは市販の対有機汚れ用のアルカリ脱脂剤中に樹脂基板を5分浸漬し、無電解めっき皮膜形成後にめっき未着箇所を有無を目視にて確認した。また、比較として大気圧プラズマ照射およびレーザー照射のDRYプロセスでの脱脂方法も検討した。

材料

樹脂基板 . . . 20×50×2mmの液晶樹脂 (Polyplastics 社 E-481i)

脱脂剤 . . . 甘糟化学産業株式会社 1級エタノール (99.5%)
上村工業株式会社 アサヒクリーナー

大気圧プラズマ . . . 富士機械製造株式会社製 Tough Plasma TYPE II
照射距離10mm 走査速度0.2mm/秒

レーザー . . . PCL 株式会社製 レーザークリーナー (PCLC-20)
出力50% 走査速度12.1mm/秒

結果

WETプロセス、DRYプロセス共にめっき未着を発生させる事無くめっき皮膜を形成させる事ができた (表3)。ランニングコストを考慮すればレーザー脱脂が最も安価となる。

表3. 脱脂条件の検討結果

No.	プロセス	めっき析出	消費資源	対コスト
1	エタノール浸漬	OK	エタノール	×
2	市販脱脂剤	OK	脱脂剤・熱・電気	△
3	大気圧プラズマ	OK	窒素ガス・電気	○
4	レーザー	OK	電気	◎

【1－2】WBL(Weak Boundary Layer) 対策

液晶樹脂全般の特性として樹脂の状態を問わず結晶性を有するという特性上、成形品表面には極めて脆い Weak Boundary Layer（以下WBL）と呼ばれる脆弱層を有する（図11）。これら脆弱層の上からめっき処理を施すとWBL内部で容易に壊裂が起こり、十分なめっき密着強度が得られない（図12）。

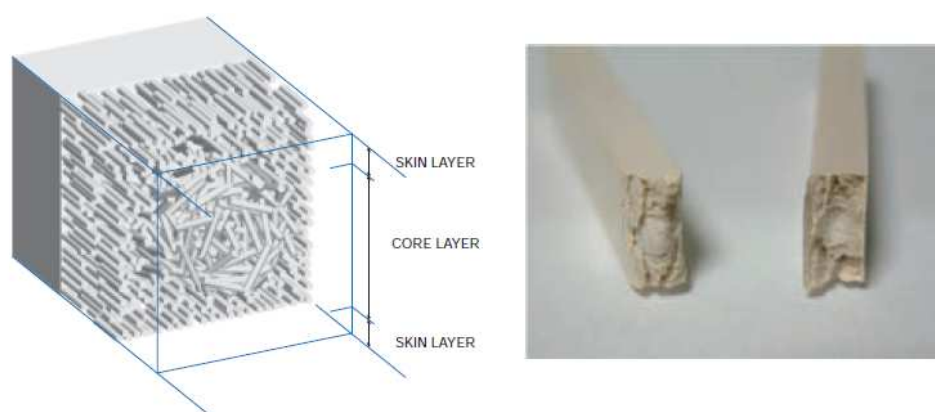


図11. 液晶樹脂表面の脆弱層。SKIN LAYER部は結晶の配向が一定であるゆえに脆いという特徴を持つ

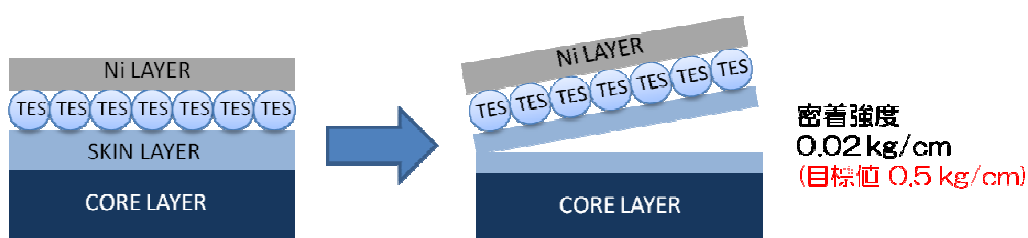


図12. WBL上にめっき処理した場合。WBL内で壊裂が起こり十分な密着強度が得られない

以上より、液晶樹脂にめっき処理を行うにあたり十分な密着強度を確保するために表層のWBLを除去する必要がある。具体的には以下の方法を検討した。

I) 化学的除去

高アルカリ水溶液に浸漬しWBLを溶解・除去する方法

II) 機械的除去

ブラストや大気圧プラズマ、レーザー照射等により機械的にWBLを除去する方法

III) 補強

シランカップリング剤等でWBLの強度の底上げを図る方法

I) 化学的除去法の検討

化学的除去法を選ぶメリットとしては、エッチング液への浸漬という手段をとるために、形状の如何に関わらず均一にWBLの除去が可能である点である。欠点としては後のTES塗布工程前に一度樹脂基板を完全に乾かすため、乾燥工程および乾燥炉が別途必要となる。また、薬剤が消耗するため薬品の補給や薬液の更新が定期的に必要である。

実験2

実験条件

脱脂処理をした樹脂基板をエッチング液に浸漬し、めっき処理を行った。めっき後ピーリング試験および耐熱リフロー試験を行い有効性を評価した。

材料

アルカリエッチング・・・水1Lに米山薬品製水酸化ナトリウムを600g/L加えて完全に溶解させた。浸漬時の浴温は $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。

ピーリング試験・・・島津製作所製引張試験機（EZ-S 500N）を使用銅めっき（ $20\mu\text{m}$ ）形成後24時間以上静置してから測定を行った。

耐熱リフロー試験 ・・・ 株式会社シンアペックス製 卓上リフロー炉（STR-3100RC）を使用。260℃， 30秒×3サイクル

樹脂基板 ・・・ 20×50×2mmの液晶樹脂（ラペロス E-481i）

結果

アルカリエッチング処理時間が伸びるほど密着強度は向上したものの、溶解による樹脂の削れ値も大きく、ピッチ間の肉厚が0.12mmである事を考えると25%以上の摩耗は機械的な強度が維持できないため、アルカリエッチングにおける最適条件は浸漬時間が10分（表4，No. 7）であった。

表4. アルカリエッチング浸漬時間と評価試験結果

No.	浸漬時間 [分]	密着強度 [kg/cm]	メッシュ部 摩耗度 [%]	耐熱リフロー試験
5	0	0.02	0	NG
6	5	0.28	1.5	OK
7	10	0.35	3.0	OK
8	20	0.55	28.3	OK
9	40	0.58	50.8	OK

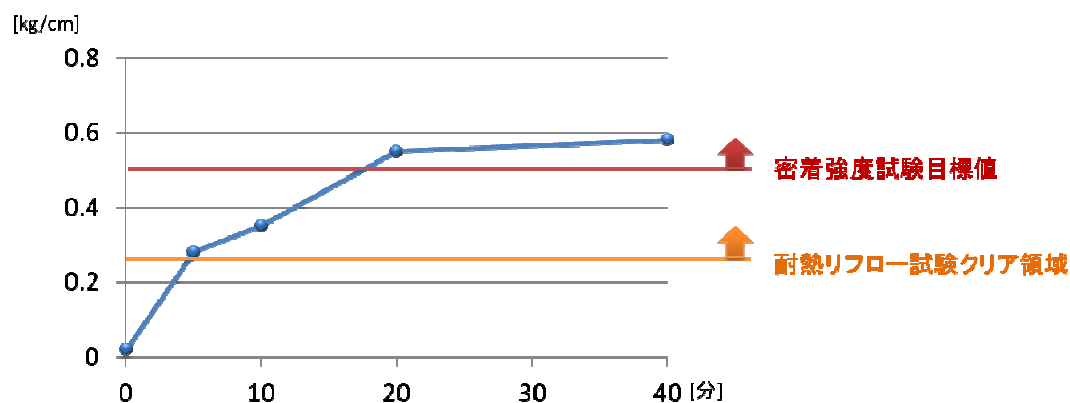


図13. アルカリエッチング浸漬時間とめっき密着強度の関係

Ⅱ) 機械的除去方法の検討

機械的除去方法のメリットはDRYプロセスであることでTESの塗布工程までに乾燥を行う必要がないため、Ⅰ)のアルカリエッチング方に比べ工数の短縮が可能である(図14)。デメリットとしてはガス状である大気圧プラズマを除き、複雑形状物の微小孔部へのアクセスが難しい点と、複数個の同時処理が難しいため短いタクトタイムでエッチングできる事が重要なファクターとなる。

実験3

実験条件

液晶樹脂基板に対しブラスト、大気圧プラズマおよびレーザー照射による整面処理を行った後、めっき処理を行いめっき密着強度の測定で有効性を評価した。

材料

樹脂基板・・・20×50×2mmの液晶樹脂(ラペロス E-481i)

ブラスト条件



図14. ブラスト処理の様子

処理条件

エアー圧 : 0.10 – 0.30 MPa
ノズル径 : 30 mm (スリット幅 0.7 mm)
ノズル往復速度 : 8 m/分
ワーク移動速度 : 60 mm/分



図15. めっき後の外観
UV照射(左)と未照射(右)

結果

ブラストエッチングではDRY、WE T 関わらずアルカリエッチング程の密着強度の向上効果は見られなかった（表5）。

表5. ブラストエッチング法の効果

No.	研磨剤	方式	エア圧 [MPa]	密着強度 [kg/cm]
10	アルミナ#2000	DRY	0.10	0.07
11	アルミナ#2000	DRY	0.12	0.07
12	アルミナ#2000	DRY	0.15	0.09
13	アルミナ#800	WE T	0.15	0.15
14	アルミナ#800	WE T	0.30	0.17
15	アルミナ#320	WE T	0.15	0.18
16	アルミナ#320	WE T	0.30	0.20
17	ジルコニア#120	WE T	0.15	0.11
18	ジルコニア#120	WE T	0.30	0.09



No. 13



No. 14



No. 15



No. 16



No. 17



No. 18

図16. ブラストエッチング試験片の選択部分めっき後外観

実験4

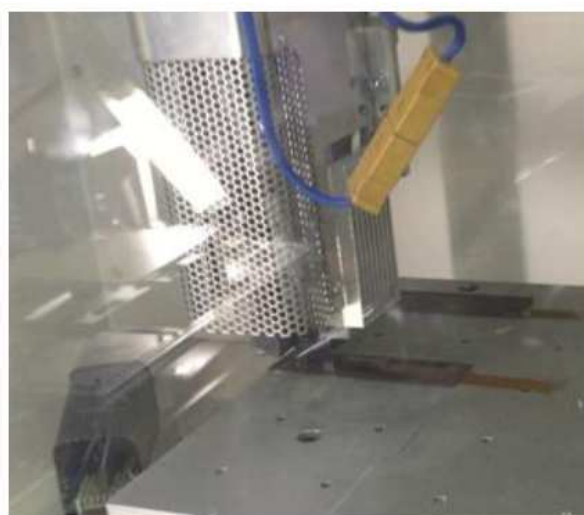
実験条件

液晶樹脂基板に対し以下条件で大気圧プラズマ照射を行い、銅めっき処理を施した。その後ピーリング試験により有効性を評価した。

材料

樹脂基板 . . . 20×50×2mmの液晶樹脂（ラペロス E-481i）

大気圧プラズマ照射条件



処理条件

富士機械製造(株) Tough PLASMA

《プラズマ照射方法》

照射試料	試料 1、2
使用ヘッド	TYPE II (N2)
ノズル形状	20mm スリット(6 穴)
ヒーター	ON
使用ガス	窒素+Air
ガス流量	窒素: 60.0L/min Air: 0.6L/min
反応距離	10mm
照射速度	100mm/s
照射方法	20mm×1 ライン

図17. 大気圧プラズマエッチング中の様子

結果

大気圧プラズマ照射による密着強度の向上はブラスト処理以上アルカリエッチング未満となった。めっき後アニーリング（180℃、2時間）を行う事により大幅に密着強度は改善した。大気圧プラズマ照射はアルカリエッチング法やブラスト処理法に比べ、脱脂処理が不要であることや、活性ガスによるエッチングのため複雑形状物への対応がDRYプロセスの中でも容易である事、エッチングの際に副生成物を生じない事等メリットが数多く挙げられるため、複雑形状物に対する性能評価を通して最終的な採用可否を判断した。

表6. 大気圧プラズマエッチング法の効果

No.	照射距離 [mm]	走査速度 [mm/s]	走査回数	所要時間 [秒]	密着強度 [kg/cm]
19	10	50	30	57	0.10
20	10	50	60	112	0.13
21	10	10	12	92	0.14
22	5	50	60	112	0.11
23	5	0.2	1	360	0.14
24 ※1)	5	0.2	1	360	0.33

※1) No.23 のサンプルをめっき後アニーリング(180℃, 2 時間)したもの

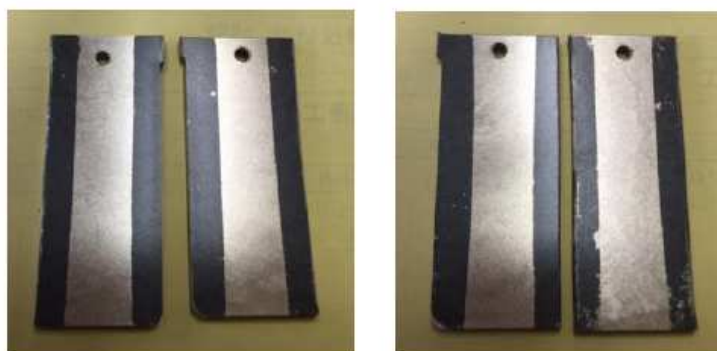


図18. 選択部分めっき後の外観（左 = No.19, 右 = No.21）

実験5

実験条件

液晶樹脂基板に対しレーザー照射を行った後、銅めっき処理を施した。ピーリング試験および耐熱リフロー試験によりめっき密着強度を測定し、有効性を評価した。

材料

液晶樹脂基板 20×50×2mm（ラペロス E-48li）



使用機器
PCL 株式会社製レーザークリーナー
PCLC-20

出力 : 10W
照射距離 : 250 mm
走査速度 : 15 mm/秒
走査回数 : 1-5 回
振動数 : 60 kHz

図19. レーザークリーナー外観

結果

レーザーエッチング法は部分的にアルカリエッチング法を超える高い密着強度が得られた（表7）。処理時間も短いため量産に適しているが、複雑形状物への対応がプラズマ処理に比べ工夫を講じる必要がある。

表7. レーザーエッチング法の評価結果

No.	走査回数	密着強度 [kg/cm]	耐熱リフロー試験
25	1	0.32	OK
26	2	0.38	OK
27	3	0.42	OK
28	4	0.43	OK
29	5	0.43	OK

表8. WBL 除去方法と密着強度結果まとめ

エッチング方法	密着強度 [kg/cm]	耐熱リフロー試験
アルカリエッチング	0.35	OK
ブラスト照射	0.20	OK
大気圧プラズマ照射	0.33	OK
レーザーエッチング	0.43	OK

結論および複雑形状物（図10）への対応能力

プレート型の試験片を使用した評価試験ではアルカリエッチング法およびレーザーエッチング法の密着強度が良好であり、次いでアニール処理をした大気圧プラズマ処理となった。液晶樹脂に対するめっき密着強度は表8の通り目標値の0.5 kg/cm以下であるが、その他樹脂に対してはPP（1.5 kg/cm）、PPS（0.58 kg/cm）と良好なめっき密着強度が得られた。

また、量産対応を視野に入れば密着強度の他に複雑形状物への対応能力の他、予想される市場規模よりターゲット製品1個当たりにかかる所要時間は22秒程度とする必要がある。さらに整面処理後のめっき工程に係る影響力も重要なファクターとなる。

（1）アルカリエッチング法

複雑形状物への対応

プレート状の樹脂基板と比べ微小孔内部に気泡が溜まり、めっき未着や密着不足の不具合を引き起こす事が分かった（図20）。対策として浸漬時に複雑形状物を保持する治具を揺動させ、気泡を取り除く必要があった。

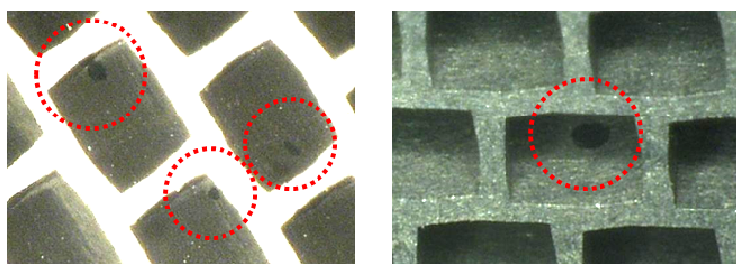


図20. 気泡だまり発生箇所が生じためっき未着の様子

複雑形状物に形成されためっき皮膜の評価は耐熱リフロー試験（260℃、30秒×3サイクル）で行った（表9）。アルカリエッチング時間が5分以上であれば耐熱リフロー試験においてめっき皮膜の膨れ等の不具合は観察されなかった。

表9. アルカリエッチングを介した複雑形状物めっき品の性能評価結果

No.	浸漬時間 [分]	耐熱リフロー試験
30	0	NG
31	5	OK
32	10	OK

生産タクト

アルカリエッチング法のキャパシティは槽の大きさに依存する。アルカリエッチング時間を10分とした場合、28個製品が浸漬できる槽があれば量産に対応できる。

ただし、高濃度の水酸化ナトリウムを用いる他、浴温も70℃と高いため相応の管理体制が必要となる。

めっき工程への影響

整面処理後のTES塗布工程において、アルカリ成分がTES塗布液に混入するとTES成分の分解反応が発生し、選択部分めっき性が著しく落ちる問題があった。また、水の持ち込みも同様の危険性があるため、エッチング後には複数回の水洗を行い、しっかりと乾燥させる必要があった。

めっき工程への影響についてはアルカリエッチングにより液晶樹脂表面が親水化されるため、樹脂基板の濡れ性は向上する傾向が観察された。これはめっき工程中に微小孔内部に気泡だまりが発生し難くなる効果がある。実際に複雑形状物を浸漬させた際、エッチングしないサンプルと比較して60%もの気泡だまりの削減効果があった。

(2) 大気圧プラズマ法

複雑形状物への対応

プラズマの照射量が少ない場合、耐熱リフロー試験後に微小孔内部でめっき膨れが生じた。また、大気圧プラズマは活性ガスを樹脂基板に対し噴射する機構であることが幸いし、照射時に樹脂基板を固定する台座と樹脂基板との間に2～3mmの隙間を設ければ樹脂基板両面のエッチングを一度に行える事が分かった（表10）。

問題点は1個あたりの処理に非常に時間を要する事で、量産化の際には複数台の大気圧プラズマ装置導入が必要となる

表10. 大気圧プラズマエッチングを介した複雑形状物めっき品の評価

No.	照射距離 [mm]	照射速度 [mm/s]	走査回数	所要時間 [秒]	耐熱リフロー試験
33	5	0.2	1 (両面)	1370	OK
34	5	0.2	1 (片面)	680	OK
35	5	0.6	1 (両面)	150	NG
36	5	1.0	1 (両面)	95	NG

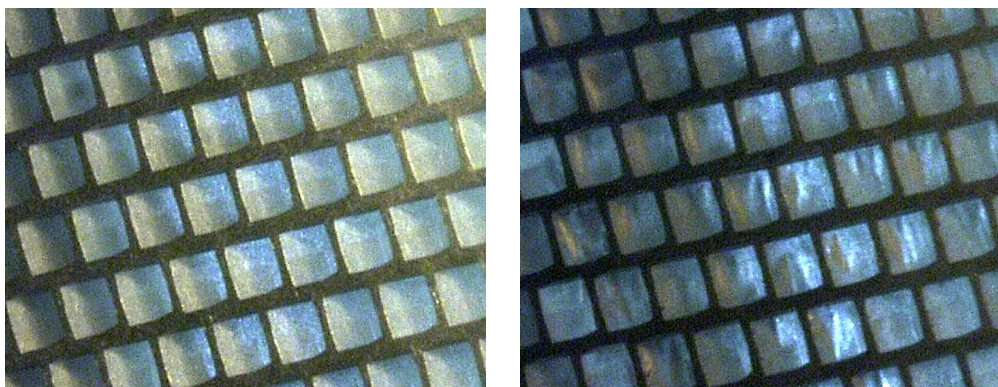


図 2 1. リフロー試験後微小孔部の No.34 (左)と No.36 (右)の様子

生産タクト

同じDRYプロセスのレーザーエッチング法と比べ、ターゲット製品 1 個当たりの処理時間は長大である。量産対応をするのであれば 3 1 台もの大気圧プラズマ発生装置が必要となる。現時点で試験に用いた大気圧プラズマ発生装置より高出力の機種が存在しないため生産タクトの短縮は困難である。

めっき工程への影響

エッチングの際に除去されたWBLは有機性ガスとなって気化するため、樹脂基板上に副生成物等が残らない。DRYプロセス且つ脱脂の必要もないことから、アルカリエッチング法に比べ大幅に工程短縮が可能である。さらに樹脂基板全体が親水化されるため、水を媒体とする浸漬のめっき工程と相性が良く、アルカリエッチング法と比較してさらに複雑形状物微小孔部への気泡だまりが発生し難く、基板全体の90%以上の気泡だまりが簡単な揺動で除去可能である。

（３）レーザーエッチング法

複雑形状物への対応

同じDRYプロセスの大気圧プラズマに比べ、光学エネルギーで直接的にWBLを除去するレーザーエッチングは複雑形状物の有する微小孔内部をエッチングする際には、光源に対し傾きを設ける必要がある（表１１）。

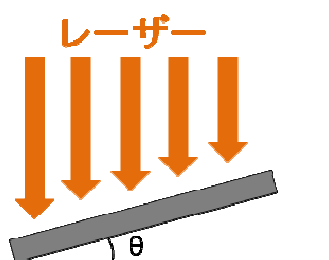


表１１．光源に対する傾きとその効果

No.	傾き（ θ ）	耐熱リフロー試験
37	0°	NG
38	5°	NG
39	15°	OK
40	30°	OK

生産タクト

27P 実験５の条件でターゲット製品１個当たりの所要時間は６０秒。量産時には３台で賄える計算となるが、レーザークリーナーは本実験で用いた２０Ｗモデルより高出力な市販の５０Ｗ、６０Ｗモデルもあるため、生産タクトの短縮化は容易である。

めっき工程への影響

大気圧プラズマと同様、除去されたWBLは有機性のガスとなって飛散するため樹脂基板上に副生成物等が残らない。その為めっき液の性能の低下させる等の不具合は発生し得ないが、大気圧プラズマやアルカリエッチング法のような樹脂表面の親水化は起こらないため気泡だまりが発生し易いというデメリットがある。

（４）その他のWBL除去方法

大気圧プラズマの利点である活性ガス由来の形状物への対応能力と、親水性の付与によるめっき工程時の気泡だまりの抑制効果を活かし、デメリットである生産性の向上を改善すべく、バッチ式の低圧プラズマ処理によりエッチング処理ができないか検討した。

使用機器 : Diner 社 卓上低圧プラズマ装置「Pico」
高周波 : 40 kHz
出力 : 100 W
酸素流量 : 10 SCCM
処理時間 : 30 分

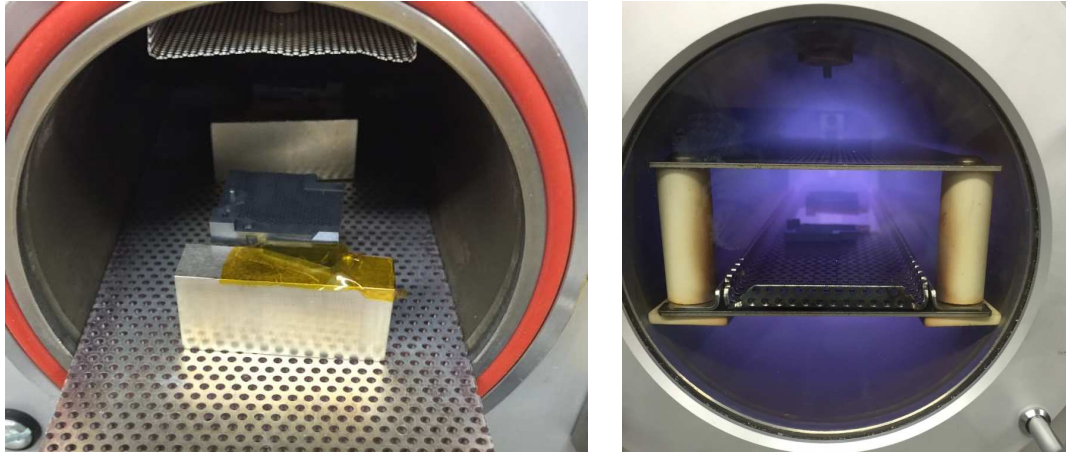


図26. 複雑形状物への低圧プラズマ処理前（左）と処理中（右）の様子

結果

めっき直後は問題なかったが、耐熱リフロー試験（260℃、30秒×3サイクル）後にめっき膨れを生じた。処理時間を延長すれば改善する余地はあるものの、当初期待していたほどの生産性向上にはならなかった。

結論

上記（1）～（3）のWBL除去方法の特長を表12に示す。

WE Tプロセスであるアルカリエッチングは別途乾燥工程が必要な上（図22）、TES塗布工程へアルカリ成分あるいは水が持ち込まれると選択部分めっき形成に著しく悪影響を及ぼすことから候補から除外した。大気圧プラズマはメリットが多いが生産性が悪く、量産対応が困難であることからWBLの除去方法としてレーザーエッチングを採用し、量産対応技術の開発を行った。

表12. 各WBL除去方法のメリット・デメリット

WBL 除去方法	形状物への 対応	生産性	めっきへの 影響度	イニシャル コスト	ランニング コスト
アルカリエッチング	◎	◎	△	◎	△
大気圧プラズマ	○	×	◎	△	○
レーザーエッチング	△	○	○	○	◎

めっき前処理工程（脱脂 ～ 未反応TES除去）

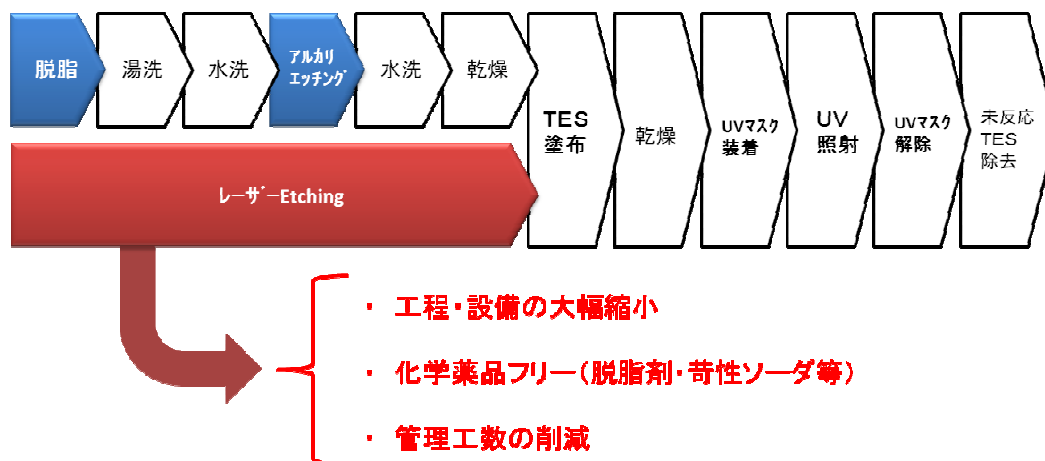


図22. アルカリエッチング法とレーザーエッチング法のめっきフロートチャート

【2. 樹脂基板上へのめっき種の導入】

【2-1】樹脂基板へのTES 溶液の吹付/浸漬条件の検討

複雑形状物へのTES塗布条件の検討

実験6 複雑形状物へのTES塗布は以下の手順で行った。

- (1) 0.1 wt% TESエタノール溶液への浸漬 (常温、20秒)
- (2) エアブローによるTES液の回収
- (3) 恒温槽で乾燥 (80℃、5分)

上記手順でTES塗布を行った際、微小孔内部を中心とした大規模なめっき未着が見られた。未析出箇所を観察するとNi粒子が付着しておらず、(図23) また、XPSによる解析結果からTESが正常に導入されていない事が分かった(図24)。

これは、TESの液晶樹脂に対する親和性よりもエタノールに対する親和性が高いために、上記(2)手順のエアブローの際にTES液が樹脂基板から脱落してしまうと推定される。

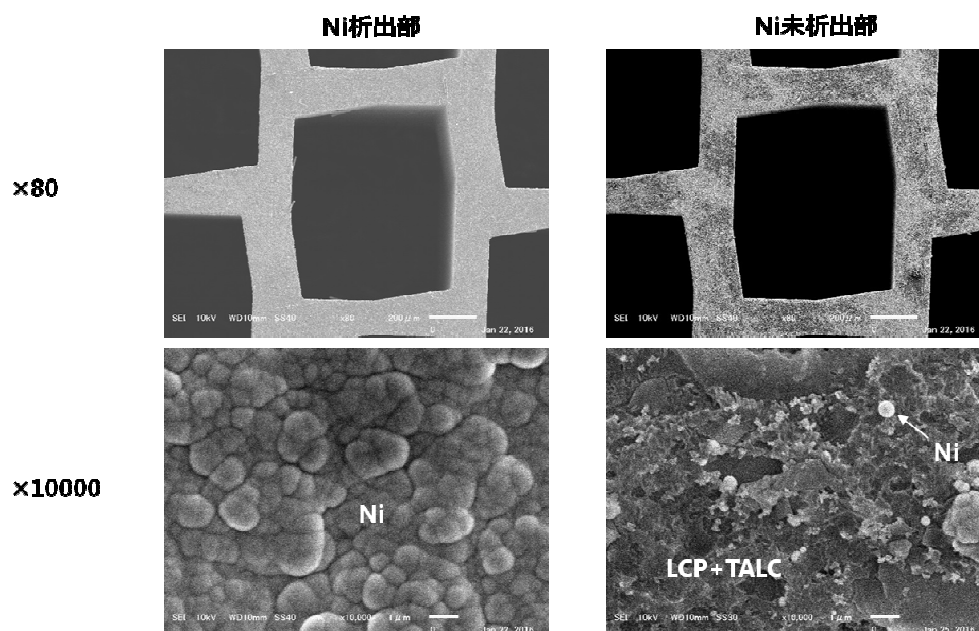
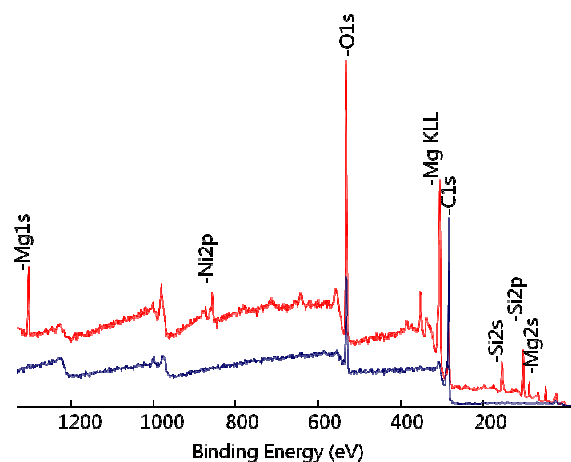


図23. めっき析出と未析出箇所の観察結果



試料	C1s	N1s	O1s	Mg2s	Si2p	Ni2p
Ni未析出部	35.3	0.0	45.1	6.6	11.0	2.1
	分子接合剤なし			TALC由来		
LCP blank	77.7	0.0	22.3	0.0	0.0	0.0

※XPS測定範囲の関係上、Ni未析出箇所の測定は一部Ni析出部を含んだ結果となっている

図24. めっき未析出箇所のXPS解析結果

TESに由来する窒素（N）の吸収スペクトルが観察されなかった。

実験7

上記結果を踏まえ、TES液浸漬後にエアブローを行わずめっき処理を試みた。

微小孔部にTES液が残るため、80℃での乾燥の場合15分もの時間を要した。

めっき処理後、実験6で見られたような目視ですぐ判明するレベルのめっき未着は発生しなかった。この結果からエアブローによる液切りは樹脂基板上からのTES脱落を促進する危険性があることが分かった。

実験8

実験7でめっきの未着に関して大幅な改善が実現できたが、めっき後にUVが露光されていない箇所にもめっき析出が発生している事が分かった。この場合原因としてはUVが遮光マスクから漏れているか、UV照射後の未反応TES除去が十分でないケースが考えられる（図25）。

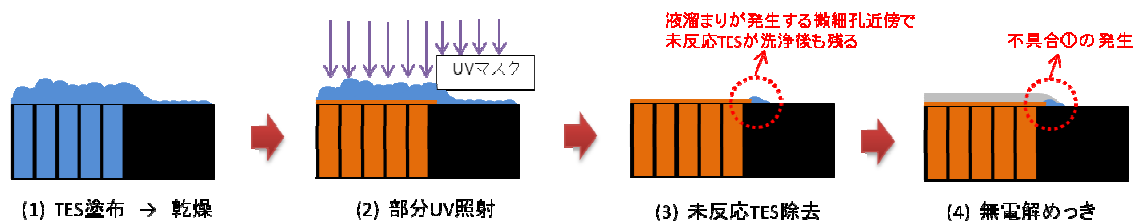


図 2 5. 未反応 T E S が選択部分めっきに及ぼす悪影響

未反応 T E S を完全に除去するために、UV による活性化の後に硫酸洗浄を行い樹脂基板上に残留していた未反応 T E S を硫酸塩として取り除く実験を行った。硫酸水溶液により未反応 T E S が除去される反応機構は図 2 6 に沿い起こると推定される。ここでは硫酸水溶液の pH と浸漬時間が選択部分めっきに与える影響について調査した（表 1 3）。



図 2 6. 硫酸水溶液洗浄による未反応 T E S 除去メカニズム

表 1 3. 硫酸洗浄液の pH および浸漬時間が及ぼす選択部分めっきへの影響

No.	硫酸洗浄液 pH	浸漬時間 [分]	めっき皮膜形成度	
			UV照射部	UV非照射部
41	2.0	3	100 %	5 %未満
42	4.0	3	100 %	5 %未満
43	2.0	6	100 %	20 %
44	4.0	6	100 %	20 %
45	2.0	12	100 %	80 %
46	4.0	12	100 %	80 %
47	4.0	1	100 %	5 %未満

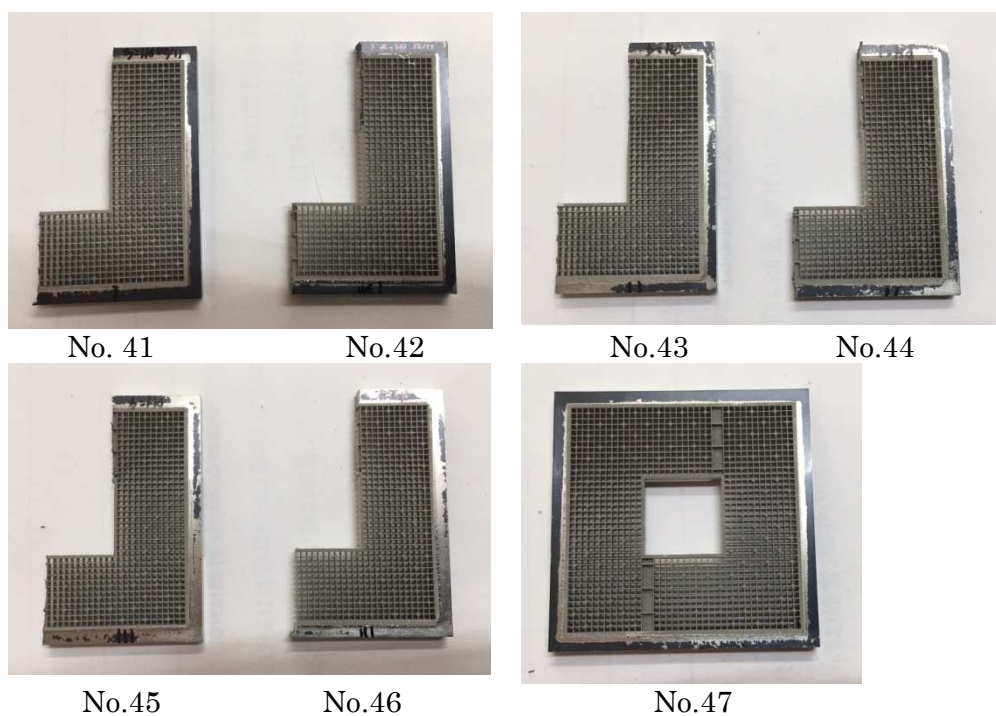


図27. 実験8 無電解めっき形成後の外観

硫酸洗浄を行う事によりUV未照射箇所へのめっき析出は明らかに抑制された。pH 値は選択部分めっき形成に影響しないが浸漬時間が6分以上の時、UV未照射箇所へのめっき析出が観察された。これは、液晶樹脂に含まれるガラス繊維とTESとが酸性雰囲気化で結合するためと考えられる（図28）。

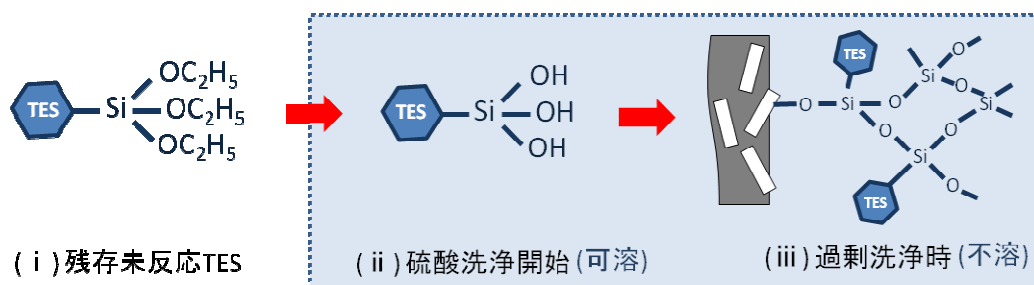


図28. 硫酸過剰洗浄時のTESーガラス繊維結合メカニズム

【2－2】UV照射によるTES活性化条件の検討

平滑な樹脂基板上に塗布したTESを活性化する際のUV照射条件は以下の通りである。

光源 ： 低圧水銀ランプ（16W）

照射距離 ： 光源より100mm

積算露光量 ： 200 mJ/cm²

実験9

上記条件でそのまま複雑形状物に対しUV照射を行ったところ、微小孔内部にはほとんどめっきが析出しなかった（図29）。原因は光源に対し直角に露光される平滑面に対し光の向きと並行に位置する微小孔壁面にはUVがほとんど当たっていないためと考えられる。



図29．実験9で生じた微小孔内部のめっき未着の様子
金めっきが析出せず、黒い素地が露出している

実験10

複雑形状物の微小孔壁面に対し直接的にUVを照射するために、UV光源に対して複雑形状物を15°傾くように保持し、且つ市販のロータリーテーブルを用いて微小孔壁面が均一に露光される条件で再度実験を行った（図30）。また、微小孔壁面は平滑部に比べ露光量が少なくなる事が予想されるため、実験9より積算露光量を増やし1600mJ/cm²/面とした。またUV照射の折には専用の遮光治具で製品外周部を覆い、遮光部でのTESの活性化を抑制している。

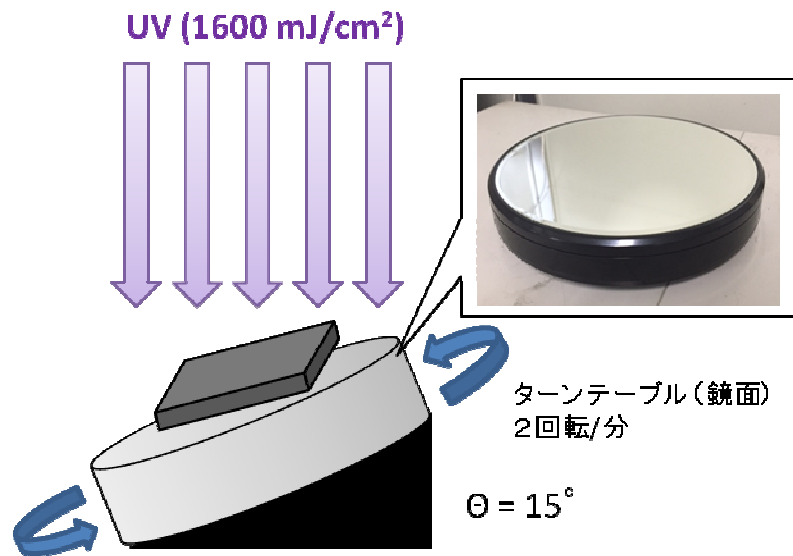


図30. 実験10 露光方法模式図

結論

実験9に比べ微小孔壁面に対するめっき析出性は大幅に改善した(図31)。

以上の結果から複雑形状物に対し均一なめっき処理を行うためにはUV光源に対しターゲット製品に傾きを設け微小孔壁面を直接的に露光する必要がある。

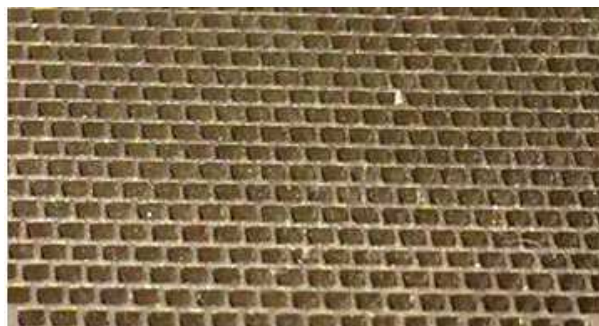


図31. 実験10 微小孔内部の様子

【3. 無電解めっき技術の確立】

【3-1】パラジウム触媒の付与

平坦なプレート材とは異なり、複雑形状物では開口部が大凡1 mm四方の微小孔を複数個有しているため、平坦部と同じようにめっき処理を行うと、前述微小孔内部にめっき液が循環せず、結果的にめっき未着となって表れてしまう（図32）。ここでは微小孔部にめっき液を循環する方法について検討を行った。

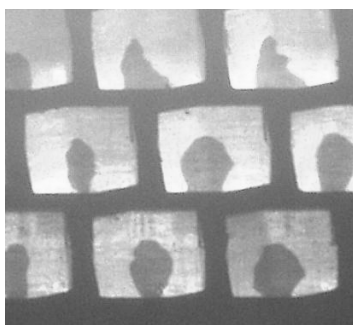


図32. 微小孔部のめっき未着の様子

実験11

パラジウム触媒付与工程において以下二種類の揺動をもって、微小孔内部へのめっき液循環を試した（図33）。

- （1）攪拌子によるパラジウム付与液の攪拌
- （2）浸漬中の複雑形状物を上下に揺動させる
- （3）パラジウム付与液をポンプで循環させる

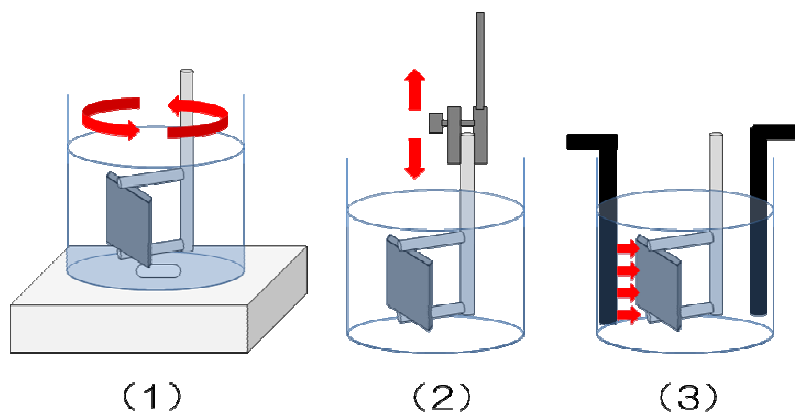


図33. 複雑形状物微小孔部へのめっき液循環方法

結果

(1)～(3)のいずれの方法にも効果があり、微小孔内部でのめっき未着は大きく改善された。移行は量産化を考慮して機械制御が容易な(2)および(3)の手法を選択した。

表14. パラジウム付与液およびワークの揺動とめっきへの効果

No.	揺動方法	揺動条件	微小孔内部 めっき未着
48	なし		あり
49	(1)	60 rpm	なし
50	(1)	120 rpm	なし
51	(2)	2 秒/往復、往復幅 100 mm	なし
52	(3)	400 ml/分、液量 7.4 L	なし
53	(3)	600 ml/分、液量 7.4 L	なし

【3-2】無電解ニッケルめっき

【3-3】部分めっき法の検討

液晶樹脂へのめっき皮膜形成とTESが塗布され、且つ活性化された箇所へのみめっきを析出させる選択部分めっき技術は互いに大きく関わりのある課題であるため、本項では【3-2】および【3-3】の研究成果を併せて報告する事とする。

パラジウム液の選定

研究を進めていく中でターゲット製品の構成材料である液晶樹脂（Polyplastics 社製 ラペロス E-481i）はパラジウム触媒を誘引する成分が含まれており、通常の装飾めっき用パラジウム付与液を使用した場合、TESの有無に関係なくめっきが析出してしまいう事が分かった。我々は各々の薬品メーカーの販売する用途や構成材料の異なるパラジウム付与液の中からTES応用めっきを用いた選択部分めっき形成に適した薬液の選定を行った。

結果

試験した中で唯一 No.55 で使用したパラジウム付与液がUV照射部にのみめっき析出が起こり、未照射部にめっきが析出しなかったため、No.55 のパラジウム付与液を採用した。

表 15. パラジウム付与液の種類と選択部分めっき性能の評価

No.	用途	反応性	めっき析出	
			UV照射部	UV未照射部
54	装飾めっき	高い	あり	あり
55	装飾めっき	低い	あり	なし
56	プリント基板用	高い	あり	あり
57	プリント基板用	やや高い	あり	あり

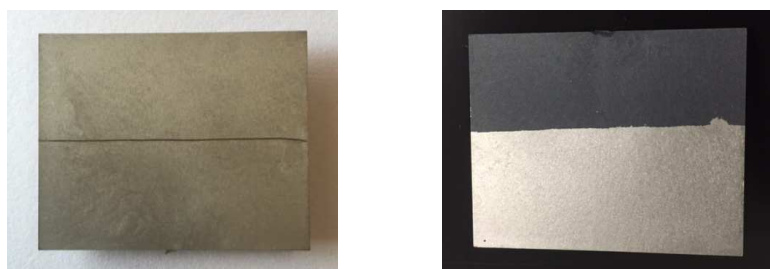


図 34. めっき後の No.54(左)と No.55(右) 試験片の下半分のみUV露光を行っている

パラジウム付与液への浸漬条件の検討

パラジウム触媒が樹脂基板上に塗布された T E S に吸着される際、影響がある因子としては液中に存在するパラジウムの濃度とパラジウム液の浴温が挙げられる。ここではパラジウム濃度と浴温度を変更し、選択部分めっきに最適な条件を決定した。

結論

パラジウム濃度が増えると前述した液晶樹脂の特性によりパラジウム触媒を吸着してしまい、UV未照射箇所にもめっきが析出してしまいう現象が確認できた。具体的には金属パラジウム濃度が40～120ppmの時UV照射箇所により選択的にめっきが析出したが、UV180ppm以上となるとUV非照射箇所にもめっきが析出し、30ppm以下になるとパラジウムの吸着量が下がりUV照射箇所にもめっき未着が発生した。また、浴温に関しては高いほどパラジウム付与液が活性化される事が分かった。

以上の結果よりパラジウム付与液は金属パラジウム濃度が 55 ± 5 ppm、浴温は60℃で管理する事を決定した。

表16. 液中の金属パラジウム濃度と浴温の効果

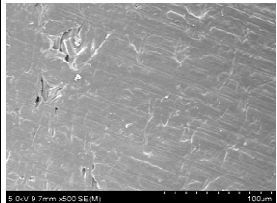
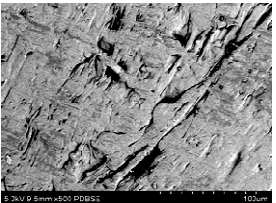
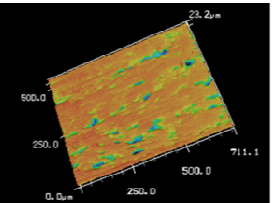
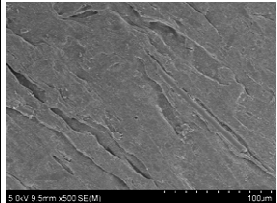
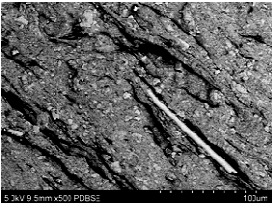
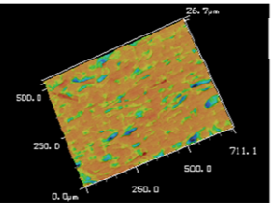
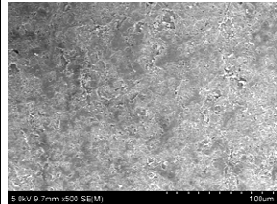
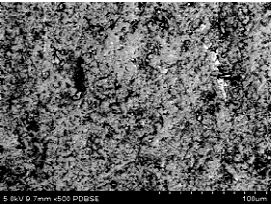
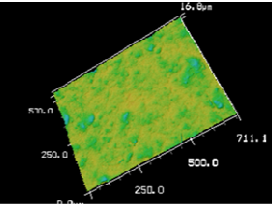
No.	パラジウム濃度 [ppm]	浴温 [℃]	めっき析出度 [%]	
			UV照射部	UV未照射部
58	300	60	100	95
59	240	60	100	80
60	180	60	100	40
61	120	60	100	0
62	90	60	100	0
63	60	60	100	0
64	50	60	100	0
65	40	60	100	0
66	30	60	98	0
67	20	60	90	0
68	60	40	75	0
69	120	40	95	0

【4. 評価技術の確立】

【4-1】 整面技術の評価

【1. 整面技術の開発】で開発した整面処理技術について名古屋市工業研究所様の御協力の元、表面粗さ測定および表面・断面の電子顕微鏡（SEM）解析により評価した。

表17. アルカリエッチングおよびブラスト処理による整面効果の検証

	SEM像 (×500)	BSE像 ^(※1) (×500)	表面粗さ測定
未処理			 Ra = 1.408 μm めっき密着強度 0.02 kg/cm
アルカリエッチング 5分			 Ra = 1.779 μm めっき密着強度 0.78 kg/cm
ブラスト処理			 Ra = 1.273 μm めっき密着強度 0.09 kg/cm

※1) 反射電子(BSE)像で解析したもの。SEM 像に比べ元素によって色彩の明暗に違いが出る事を特徴とする

液晶樹脂に対しアルカリエッチングを行うと樹脂内部に埋没していたガラス繊維や無機添加物由来の白色の塊が露出している事がBSE像で確認できた。これにより表面のWBLが除去されるとともに未処理品のものよりも表面粗さが微増しているため、アンカー効果により密着強度が向上していると考えられる。

ブラストによる整面処理はガラス繊維や無機添加物の露出が見られず、表面粗さの数値からWBLごと表面を平滑に慣らされていると考えられる。表層にWBLが残っているために、めっき密着強度がアルカリエッチング品に比べ上昇しなかったと推定される。

表18. 大気圧プラズマ・レーザーエッチングによる整面効果の検証

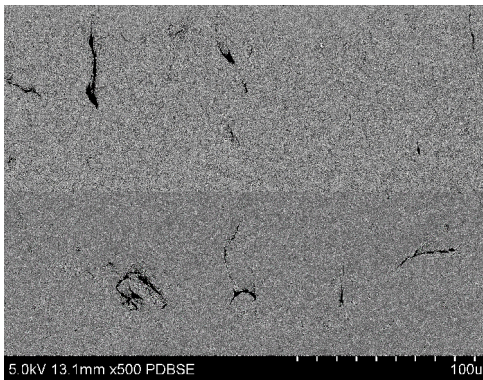
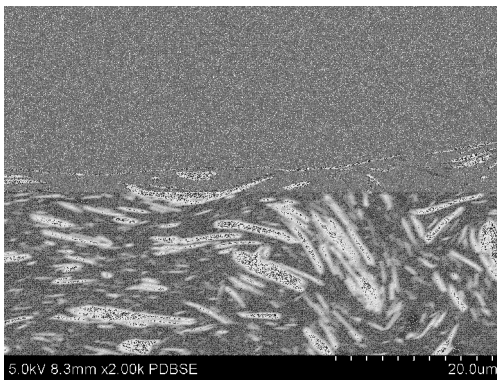
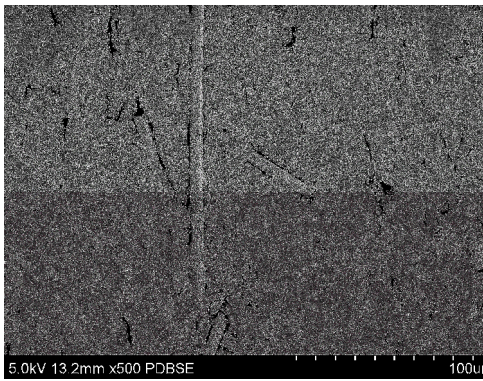
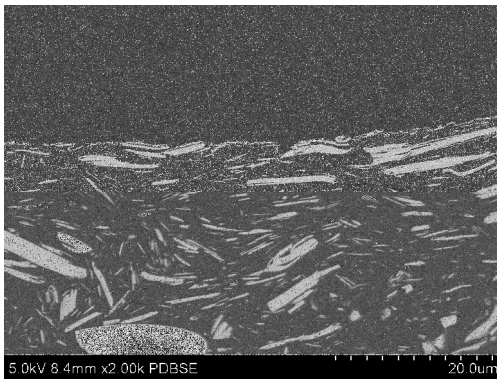
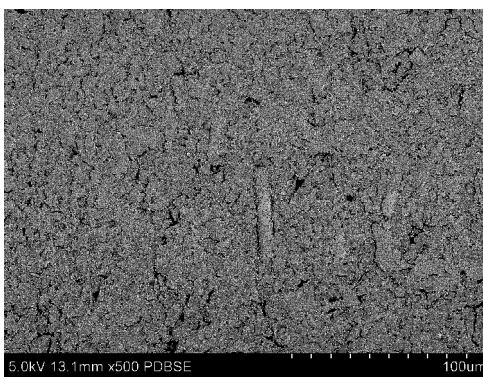
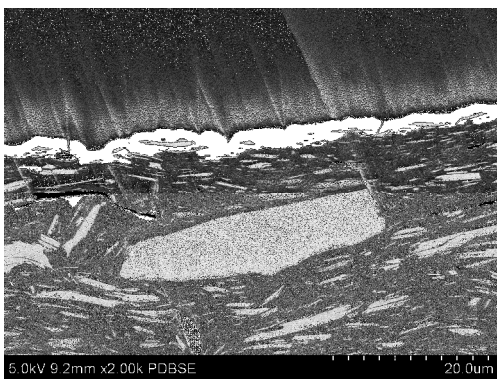
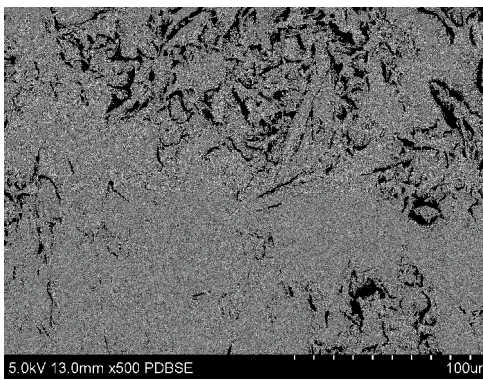
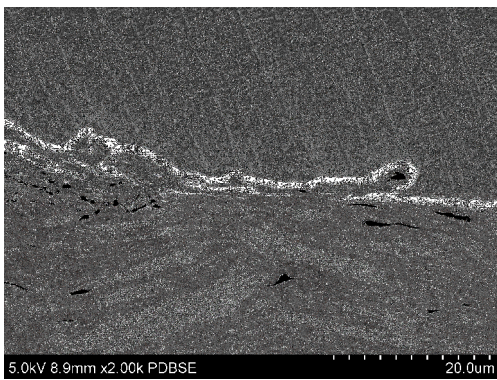
エッチング 方法	表面 (BSE × 500)	断面 (BSE × 2000)
なし		
アルカリ エッチング		
大気圧 プラズマ エッチング		
レーザー エッチング		

表18に示す整面処理方法は各々表層が削られており、めっき密着強度が向上したデータの裏付けがなされた。大気圧プラズマエッチングの特徴はアルカリエッチング以上に均一で深い表面粗化が発生する点で、プラズマガスにより表層有機成分が気化しているためか、アルカリエッチング処理に比べガラス繊維や無機添加剤に由来する色彩の露出が目立つ。T E S末端が有機物と化学結合して強固なめっき密着強度を得るという機構上、最も綿密な表面粗化が得られていながらT E Sとの結合がうまく形成されず、めっき密着強度が向上しなかったと推定される（表6 No.19 ～ 23）。

レーザーエッチングでは局所的に大気圧プラズマエッチングよりも深い粗化が得られるものの、粗化部分と非粗化部分に偏りが生じる。しかし、ピーリング試験による密着強度測定結果や耐熱リフロー試験の結果は最も良好であるため（表8）、前述の粗化の偏りはめっき製品の品質を損ねるものでないと考えた。

【4-2】樹脂基板上へのめっき種導入技術の評価

樹脂基板上に導入されたT E SはUVで露光する事により樹脂との間に化学結合が形成され、樹脂とめっき皮膜を強固に接着する。従って健全なめっき皮膜の形成に当たり、樹脂基板上に導入されたT E Sの量とUV露光量は重要なファクターと言える。ここではX P S等の解析によりめっき皮膜形成に必要なT E S導入量と、UV露光量とめっき密着強度との関係をいおう化学研究所、岩手大学の協力のもと評価を行った。

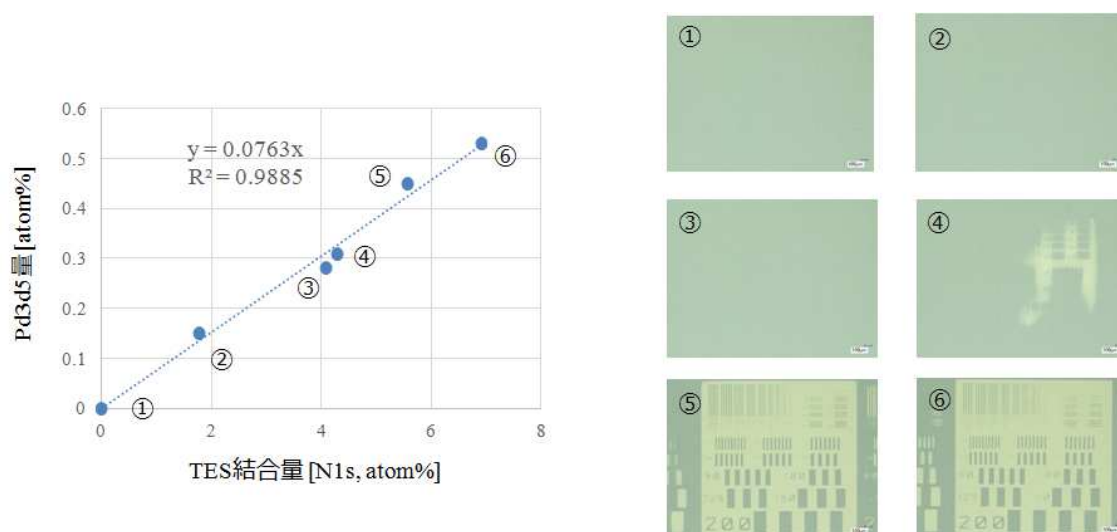


図35. 樹脂基板上のT E SおよびP d導入量とめっきの析出性の関係

図45に示す通り、TESの結合量（窒素原子）とパラジウム量は比例の関係にある。

これは、TESが結合した箇所にパラジウム触媒が取り込まれている事を意味する。

また、めっきの析出性を見るとTES導入量（=N atom%）が4.3%未満の時には均一なめっき皮膜の形成が見られなかった。図35 ⑤の条件の時、樹脂基板上に均一なめっき皮膜の形成が確認された。以上の結果より、無電解ニッケルめっき処理にはTES結合量として $N = 5.5 \text{ atom\%}$ 、パラジウム量として $Pd = 0.45 \text{ atom\%}$ が必要であることを見出した。

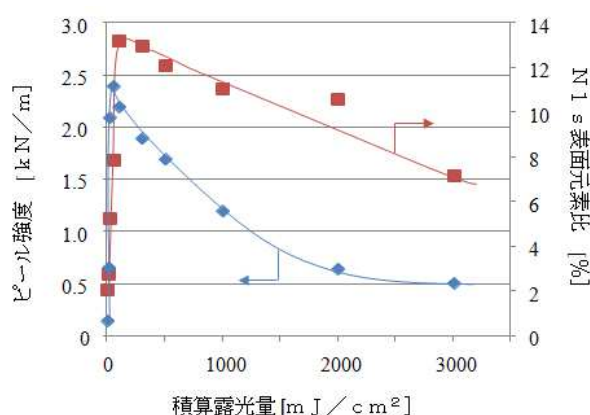


図36. UV積算露光量とめっき密着強度の関係（ABS樹脂）

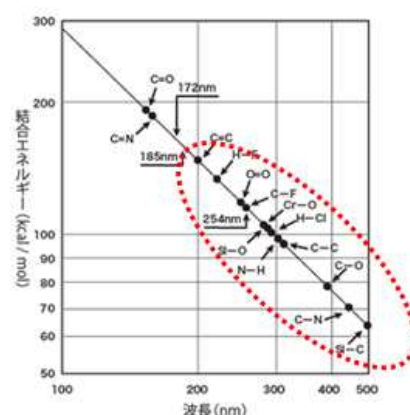


図37. UVエネルギーと分子結合エネルギーの関係

図36はTES塗布後のUV積算露光量とめっき後のピーリング試験の結果の関係を示している。UV積算露光量が 200 mJ / cm^2 まではめっき密着強度は増加するが、それ以降は積算露光量の増加と共にめっき密着強度は緩やかに低下する。また、それに比例して樹脂基板表面のTES結合量も低下している事が分かった。これは、低圧水銀ランプの放つ高エネルギーの 185 nm および 254 nm 領域波長がTESおよび樹脂表層の分子結合を切断している事が原因と考えられる。実際に複雑形状物にUV塗布後、微小孔内部にUVを露光しようとして平坦部の積算露光量が 4000 mJ / cm^2 を超えた時、めっき処理後すぐにめっき皮膜の膨れが生じてしまった。以上の結果から、複雑形状物への露光時は平坦部の積算露光量が 2000 mJ / cm^2 を超えないよう調整をする事とした。

【4－3】無電解めっき技術の評価

複雑形状物は平坦部がほとんどなく、ピーリング試験での性能評価は難しい。また、ターゲット製品はリフロー炉によるはんだ付け等の環境に曝される事が想定されるため、ここでは複雑形状物めっき品に対し、耐熱リフロー試験および冷熱衝撃試験を行う事により性能を評価した。

卓上リフロー炉による耐熱リフロー試験

機器：株式会社シンアペックス製 卓上リフロー炉（STR-3100RC）

試験条件：下記図38の通り

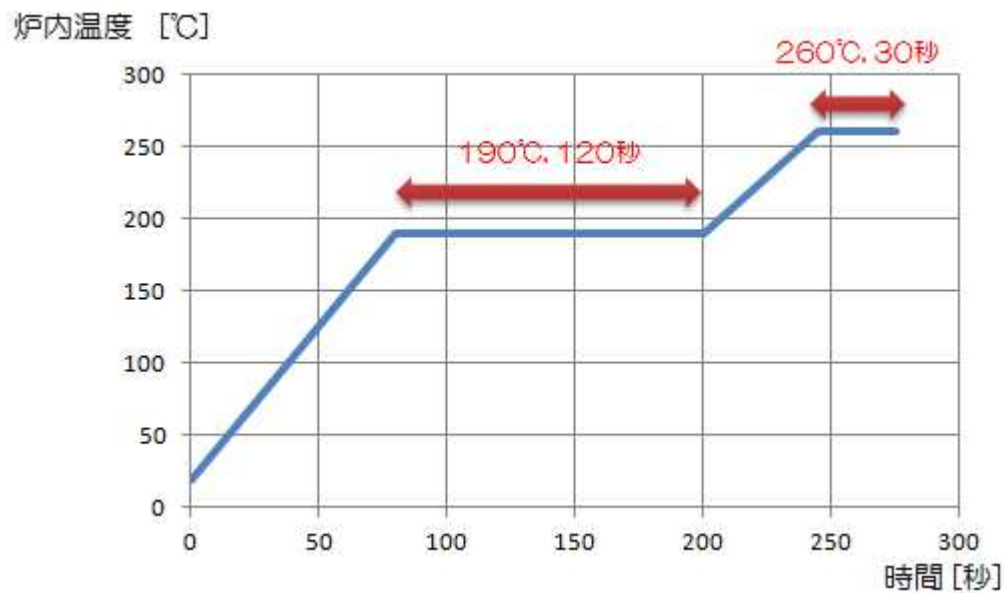


図38. 耐熱リフロー試験の実施条件



図39. 卓上リフロー炉外観

冷熱衝撃試験

機器： エスベック株式会社製冷熱衝撃試験機 TES-11-A-S

試験条件： 100℃（30分） → -40℃（30分） × 1000サイクル
試験後めっき試験品にめっき皮膜の膨れや割れ等の不具合なきこと

WBL除去： レーザーエッチング（表7、No.28 と同条件）

実験項目【1】～【3】で決定した最適条件下で複雑形状物にめっき処理を行い、上記条件で冷熱衝撃試験を行った。試験前後でめっき試験品の外観に変化はなく、TES応用めっきが十分な性能を有している事の証左となった。



図40. 冷熱衝撃試験機（左）と試験中の様子（右）

【4-4】各工程薬液の定量分析法の確立

量産化するにあたりめっき製品の品質を維持・管理する事は必要不可欠である。めっき工程を維持するには各工程のめっき液に含まれる薬品を正確且つ迅速に分析し、その結果を現場にフィードバックする事が理想である。ここではTES塗布工程を含む全ての工程において使用する薬品の定量分析法について検討を行った。

(1) レーザーエッチング

薬品の使用はなし。目視によるレーザー照射の確認および焦点の調整が必要。

(2) T E S塗布

エタノールに溶解しているT E Sの濃度および純度の管理が必要

濃度 : 紫外可視分光光度計を用い 235 nm に現れる吸収スペクトルの吸光度により、T E Sの濃度を決定する(図4 1)。

純度 : 高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により、T E S塗布液に含まれるT E S純成分、加水分解生成物や未結合T E S等を分類しその比率からT E Sの純度を決定する(図4 2)。

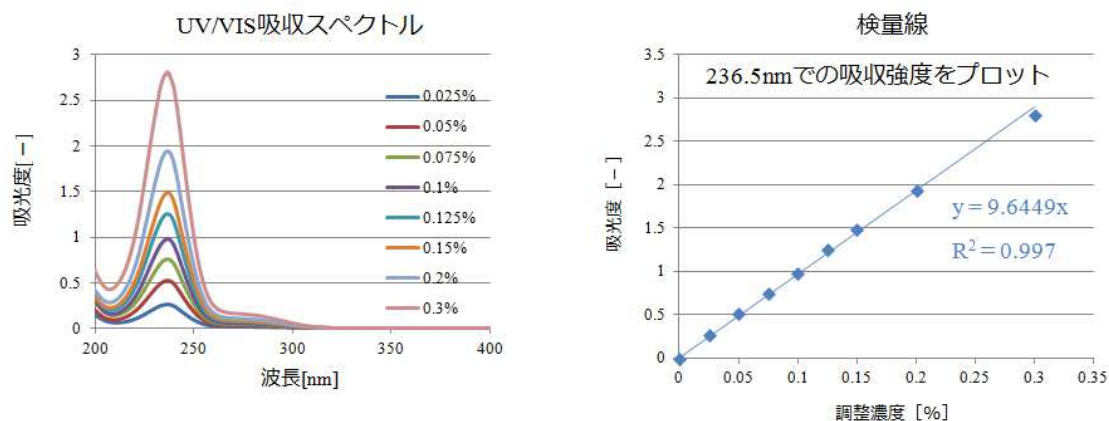


図4 1. 紫外可視分光分析によるT E Sの定量分析方法

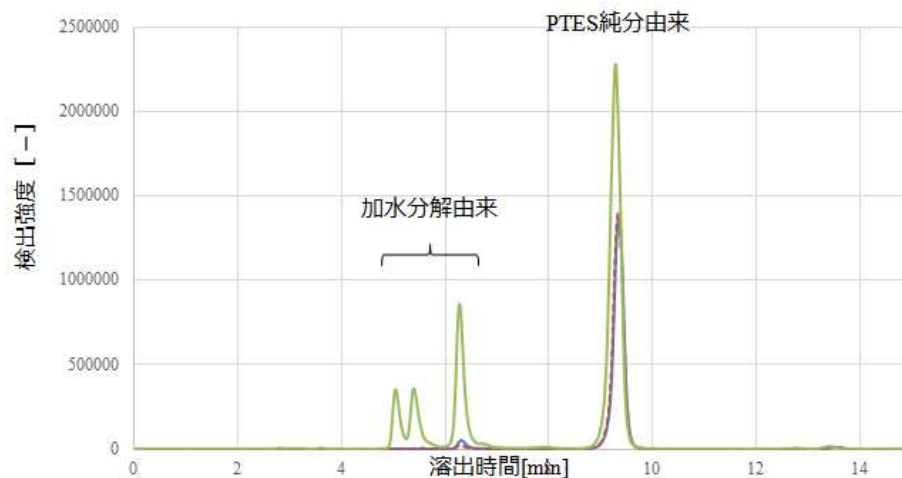


図4 2. H P L CによるT E S純度の分析

(3) T E S活性化

薬品の使用はなし。UVランプの照射強度は254nm用のUVメーターで測定する(図43)。UV照射強度に露光時間をかけ合わせれば積算露光量を算出できる。

$$\text{積算露光量} = \text{UV照度} \times \text{露光時間}$$



図43. UVメーター

(4) 硫酸洗浄

使用薬品は硫酸のみ。水酸化ナトリウム水溶液とpH指示薬あるいはpHメーターを用いた中和滴定により濃度を求める事が出来る。

(5) パラジウム付与

溶液に含まれるパラジウム濃度を原子吸光光度計により分析する。
またパラジウム付与液のpH管理も必要で、pHメーターにより維持管理を行う。

(6) パラジウム触媒活性化

溶液に含まれるパラジウム活性化剤の濃度を指示薬を用いた滴定分析により求める。
当該工程の薬液は市販品であるので、分析マニュアルに沿って定量を行う。

(7) 無電解ニッケルめっき

溶液に含まれるニッケル量および、還元剤の量を指示薬等を用いた滴定分析により求める。当該工程の薬液は市販品であるので、分析マニュアルに沿って定量を行う。

(8) 置換金めっき

溶液に含まれる金濃度を原子吸光光度計により分析する。

【5. 量産技術の確立】

【5-1】治具開発

治具開発を行うにあたり、以下の点に留意した。

- (1) めっき工程後に治具コーティング上にめっき析出なきこと
- (2) めっき液の汲出し量を1.25 ml/dm²以下とする
- (3) 簡単に製品の保持が可能であること

治具コーティング剤の選定

14ページ図6に示す通り製品にのみめっき析出をさせる事は数多くのメリットがある。また、めっき汲出し量が多いと次工程に持ち込んだ際めっき液性能低下の原因となったり、高価であるパラジウムや金溶液の消耗量が増えるため、ランニングコストが増加する。また、最終的にはめっき治具への製品保持を含めて生産工程を自動化する事を考えているため、製品の保持方法は簡便である事が望ましい。

我々はめっき工程が水溶液を介した湿式であることに着目し、極めて高い撥水効果を有するフッ素化合物でめっき治具をコーティングし、上記目標の達成を図った。

表19. フッ素コーティング剤の種類とめっき耐久性の結果

No.	フッ素化樹脂	構造式	膜厚 [μm]	耐久めっき サイクル数
70	ETFE	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	500	1
71	PTFE	$\begin{array}{cccccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \end{array}$	20	3
72	PFA	$\begin{array}{cccccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{O} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & & & \\ & & \text{C}_3\text{F}_7 & & & \end{array}$	200	4
73			20	1

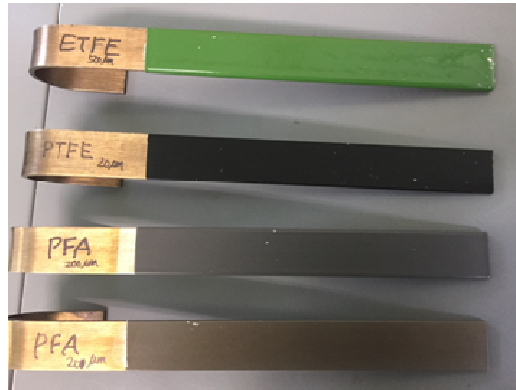


図44. テフロンコーティングされたSUS材外観
上からETFE、PTFE、PFA（200 μ m）、PFA（20 μ m）

結論

最も良い耐久性が見られたのはPFA（200 μ m）コーティングのものだった。治具へのめっき析出ではパラジウム付与や無電解ニッケルめっき条件でも抑制可能であるため、治具コーティング剤としてPFAを採用し、めっき耐久性の向上はめっき条件の調整による改善を目指した。

治具形状の決定

治具形状の選定は下記図45に示す4種の治具を試作し、複雑形状物を保持した際の水のくみ出し量が最も少ないものを選定する事とした。結果を表20に示す。



図45. 試作した4種の治具の外観

表20. 治具形状と水汲出し量の評価結果

No.	治具	エアブロー	汲出し量 ※1)		製品保持力
			個当たり	dm ² 当たり	
74	I 型	なし	1.95	2.16	ガタ付き・製品落下なし
75	II 型	なし	3.13	3.48	ガタ付き・製品落下なし
76	III 型	なし	1.83	2.03	ガタ付き・製品落下なし
77	IV 型	なし	1.74	1.93	ガタ付き・製品落下なし
78	IV 型(45°)	なし	2.68	2.98	ガタ付き・製品落下なし
79	IV 型	20 秒	0.58	0.64	ガタ付き・製品落下なし
80	IV 型	40 秒	0.48	0.53	ガタ付き・製品落下なし
81	IV 型	60 秒	0.40	0.45	ガタ付き・製品落下なし

※1) 水を基準とした重量変化で算出。引き上げ後10秒静置してから秤量した

結論

薄肉水平保持型のIVが最も汲出し量が少ない結果となった。浸漬後にエアブローを行えば液の汲出し量は0.6 ml/dm²まで低減できる。且つ治具への製品保持も片手で簡単に可能である事に加え、製品落下もし難い保持の仕方である事から、IV型の治具を採用しフッ素樹脂（PFA）コーティングを行った（図46）もので量産対応技術の開発を行った。評価結果については後述の【5-5】項に記す。

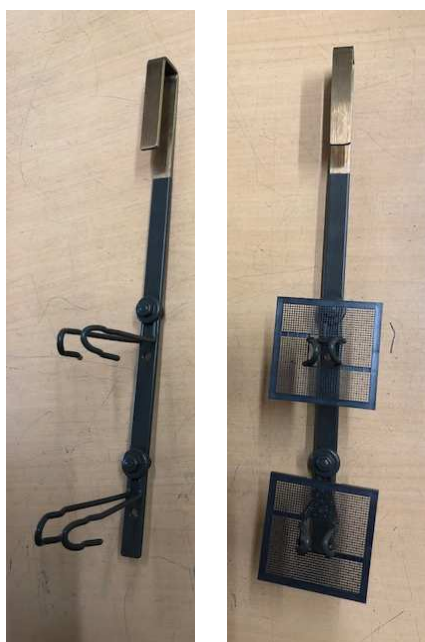


図46. PFAコーティングしたIV型治具

【5-2】TESのリサイクル/リユース技術の開発

本技術の要であり、高価な薬品でもあるTESの回収・再利用を行い、TES消費量50%低減を目指す。検証は株式会社いおう化学研究所で実施した。

実験12

TESを塗布した試験片にUV照射を行い、照射後試験片をエタノールで洗浄した。
エタノール洗浄液1L当たり100dm²分洗浄を行った段階で、洗浄液内に含まれるTES由来成分の総量と、その中で再利用可能なTES純成分の定量分析を行った。
結果を図47に示す。

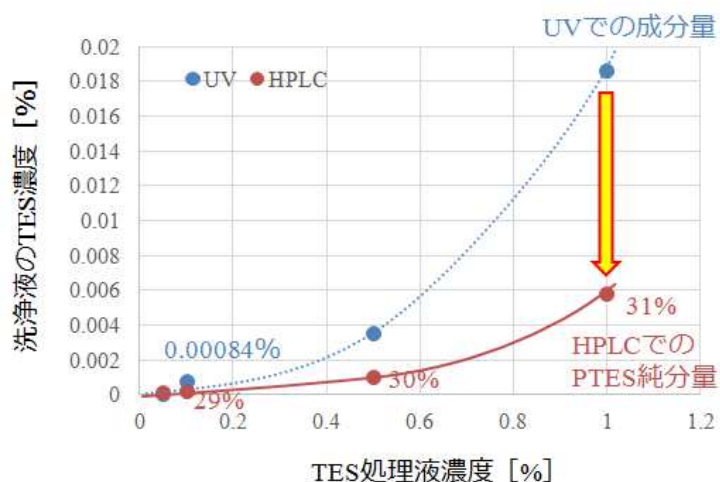


図47. エタノール洗浄液中に含まれるTES純成分の割合

結論

TES塗布液の濃度に関わらず、洗浄液に溶解するTES由来成分のうち大凡30%が再利用可能なTES純成分であった。しかしその濃度は、100dm²/L処理した洗浄液であっても、元のTES塗布液に含まれるTES純成分の1000分の1未満であった。
洗浄液からカラムクロマトグラフィー等の手段を用いてTES純成分を抽出する工数を考慮すると回収を行うコストメリットは残念ながらほとんどない。さらに有機溶剤をしようする工程は量産時に防爆仕様とする必要があるため、設備的なコストもかかってくる。
以上の結果から、洗浄液からTES回収に代わり、TES塗布液中のTES濃度を低減する事で低ランニングコスト化を実施した。

実験13

T E S塗布液をエタノールで希釈し、T E S消費量の低減を図った。

結果を表21に示す。

表21. T E S濃度の低減とめっき析出性の評価

No.	T E S濃度 [%]	削減率 [%]	めっき析出評価
82	0.1	0	OK
83	0.05	50	OK
84	0.025	75	NG
85	0.0125	87.5	NG



No.83



No.84



No.85

図48. 実験13後の試験片

結果

T E S濃度を50%まで低減してもめっき析出性を損ねる事がなかった。

以上の結果から、T E Sのリサイクル・リユースではなく、T E S塗布液中のT E S濃度低減によって目標のT E S消費量50%低減を達成した。

【5－3】設備設計

【5－4】テストライン導入

量産技術の確立を目的とするテストラインの導入を平成28年度に実施した。

また平成29年度では量産対応を考慮した際に必要となる安全機構やめっき槽への投入を補佐する位置制御機構搭載等の改良を加えている。

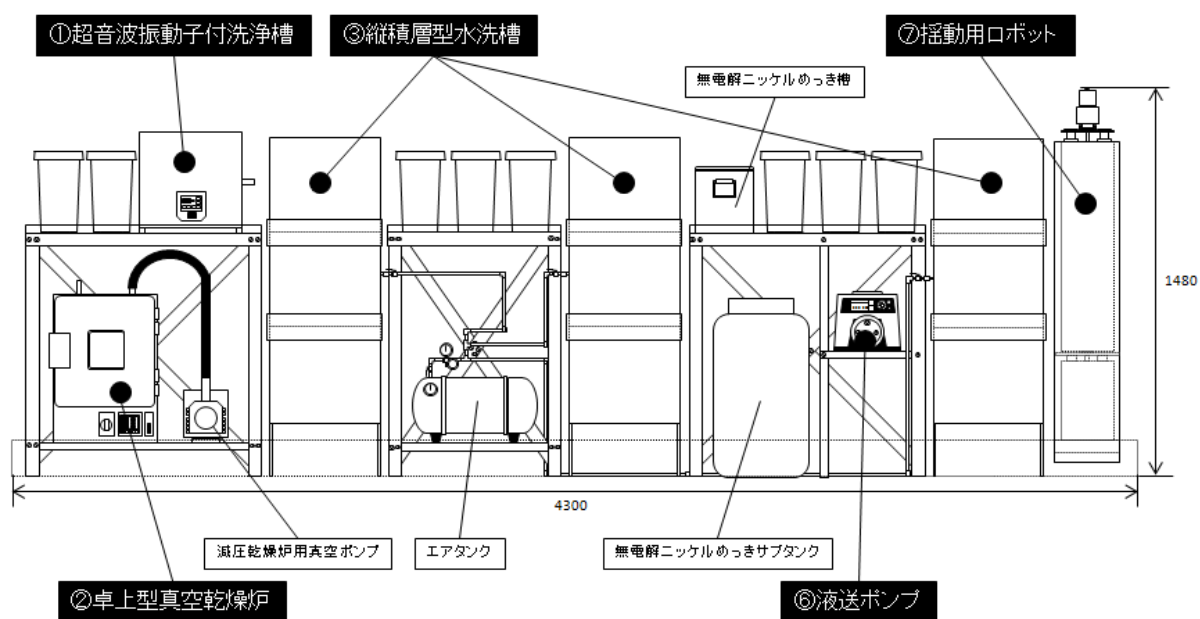


図49. 平成28年度に設計したテストライン概要図

導入設備

UV-LED照射装置（東洋理工株式会社で導入）

樹脂基板上に塗布したT E Sを活性化するために活用する。従来の低圧水銀ランプに比べ20倍以上の出力を誇り、照射位置による露光量の差が極めて少ない。また、寿命も10000時間以上と長いため、量産化に適している。



図50. UV-LED照射器

縦積層型水洗槽（東洋理工株式会社で導入）

本事業で手掛ける複雑形状物は微小孔部を複数個有するため、微小孔内部に薬液を滞留し易い構造となっており、パラジウムや金等を含有する高価な薬液の消耗量増加が懸念される。そのため、そういった高価な貴金属を含有する薬液を使用する工程後は洗浄効率を高め、貴金属の回収を行うことでランニングコストの低減が見込める。また、従来のめっき工法において高い洗浄効果を得るためには水洗工程を複数回繰り返す「向流多段水洗方式」が一般的であるが、この方法は設置スペースを大きくとる必要があった。本年度は上記二点の問題の解決を目的として浸漬水洗、シャワー水洗、液切りの3つの工程を一槽で行う「縦積層型水洗方式」を導入した。



図51. 縦積層型水洗槽

超音波振動子付洗浄槽（東洋理工株式会社で導入）

本事業で扱う複雑形状物は微小孔部を複数個有するため、薬液への浸漬を繰り返すめっき工程においては気泡だまりが発生し易く、それら気泡だまりがめっき未着やめっき皮膜の膨れ等の不具合を引き起こす。本装置を用いる事により複雑形状物の微小孔部に付着した気泡だまりを効率的に除去可能である。また、本装置は構成部品のほとんどが薬品に強いSUS304材を使用しており、温調機能もついているため、テストラインを用いた量産技術の開発に適した仕様となっている。



図5 2. 超音波振動子付洗浄槽

角型真空乾燥炉（東洋理工株式会社で導入）

T E S応用めっき工程ではW E TエッチングおよびT E S塗布後に樹脂基板を乾燥させる工程が必要である。本装置を用いる事により、それらの乾燥時間の大幅な短縮が可能である。



図5 3. 角型真空乾燥炉

送液ポンプ（東洋理工株式会社で導入）

複雑形状物の有する微小孔部はめっき液が循環し難いが、めっき液に流動性を持たせる事で微小孔部の均一なめっき析出が可能となる。本装置はめっき液の汲み上げ・放出の流量を制御する事が可能であり、複雑形状物に適しためっき液循環条件の絞り込みに大きく寄与する。



図54. デジタル送液ポンプ

テストライン用ロボット（東洋理工株式会社で導入）

複雑形状物の持つ微小孔部へ均一なめっき析出を行うためには、めっき液に流動性を持たせると共に、樹脂基板もめっき液中で揺動・攪拌させる事が望ましい。本装置はめっき液中の樹脂基板の揺動を行うと共に、縦積層型水洗槽において浸漬水洗、シャワー水洗、液切りの工程に適した動作を行う事が可能であるため、量産対応技術開発において重要な役割を果たす。



図55. テストライン用ロボット

テストライン用架台およびロボット稼働レール（東洋理工株式会社で導入）

ロボットの稼働を手動で制御するために必要なテストライン用の架台およびテストラインロボット用の稼働レールを導入した。

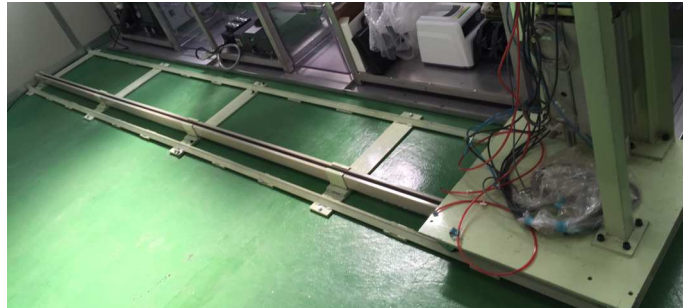


図56. テストライン用稼働レール

テストライン用位置制御センサー（東洋理工株式会社で導入）

テストライン用ロボットを使用した際に常に同じ位置でめっき処理を行う事が望ましいため、ロボット架台およびめっき槽架台に位置制御機構を設けた。



図57. 位置制御センサー

テストライン用治具揺れ防止シャフトおよび縦積層型水洗槽連動型電磁弁

（東洋理工株式会社で導入）

縦積層型水洗槽に製品を投入する際、エアシリンダー稼働時の振動で軸ブレが発生し、水洗槽内の配管に接触する恐れがあったため、ロボットのアーム部に軸ブレ防止シャフトを取り付けるとともに、縦積層型水洗槽投入時の動きと連動して水あるいはエアーが噴射されるよう、電磁弁を取り付けた。



図58. テストライン用軸ブレ防止シャフトおよび縦積層型水洗槽用電磁弁

テストライン用排気設備（東洋理工株式会社で導入）

めっき工程のなかには酸を含むものがあり、大気中に腐食性ガスとして飛散する可能性があった。テストラインに設置されている機械装置を保護する目的で腐食性ガスを発生させる可能性のあるめっき槽側面に排気設備を設けた。



図59. テストライン用排気設備

【5－5】量産技術の開発

【5－4】で導入したテストラインを用いて量産化に関わる要素技術の確立を目指した。

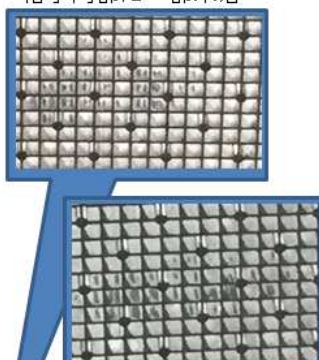
（１）複雑形状物めっき処理に関する耐久性の検証

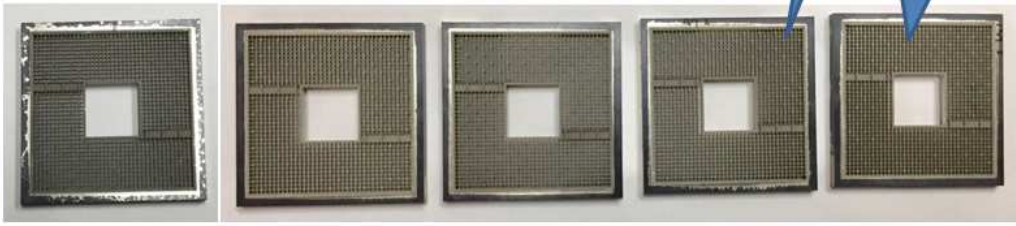
テストラインでの複雑形状物の選択部分めっき処理を繰り返し行っていたところ、徐々に選択部分めっき性が低下し、UV非照射箇所にもめっきが析出してしまうようになった。各工程の薬品濃度等を分析して原因を調べたところ、パラジウム付与液のpHが上昇している事が分かった。水洗水の持ち込みにやパラジウム付与液中の酸の気化が原因と推定されるが、再現性を見るためにパラジウム付与液のpHが選択部分めっき形成に与える影響を確認した。結果を表22に示す。

表22. パラジウム付与液のpHが選択部分めっきに及ぼす影響の評価結果

No.	Pd付与液 pH	Niめっき浴温 [℃]	めっき析出率 [%]	
			UV照射部	UV非照射部
86	2.8	79	100	30
87	2.2	80	100	0
88	1.6	80	100	0
89	1.2	80	>95	0
90	0.8	80	>95	0

格子内部に一部未着





No.86
No.87
No.88
No.89
No.90

結論

パラジウム付与液のpHは極めて重要なファクターである事が分かった。pHが上昇するとUV未照射箇所にめっきが析出し易くなり、pHが下がりすぎるとUV照射部内でめっき未着が発生し易くなる事を見出した。以上の結果から耐久試験時はパラジウム付与液のpHも管理項目に盛り込み、50サイクルもの耐久試験後も品質に変化がなかった。

治具の耐久試験

研究開発項目【５－１】で最も結果の良かったP F Aコーティングを施した図５７に示すめっき用治具を用いて治具の耐久試験を行った。治具コーティング剤の選定を行っていた時のめっき条件に比べ、テストライン運用時のめっき条件は選択部分めっき性を重視した条件設定となっていたため、３０サイクルめっき環境に曝しても治具に対するめっき析出は観察されなかった。また、治具の外観もひび割れや色調の変化等耐久試験実施前後での変化は見られなかった。また耐久試験時、複雑形状物はめっき治具にしっかりと保持され、めっき工程途中での複雑形状物の落下は発生しなかった。

表２３．治具耐久試験結果

耐久サイクル数	製品落下	試験後の治具 変色有無	試験後の治具 ひび割れ有無	試験後の治具 ベタツキ有無
50 回	0 回	なし	なし	なし

縦積層型水洗槽の評価試験

縦積層型水洗槽は従来の多段式水洗方式に比べ、設置スペースが３分の１程度で良いという利点を有している。ここでは洗浄能力について従来の多段式水洗法と比較し、有効性を評価した。

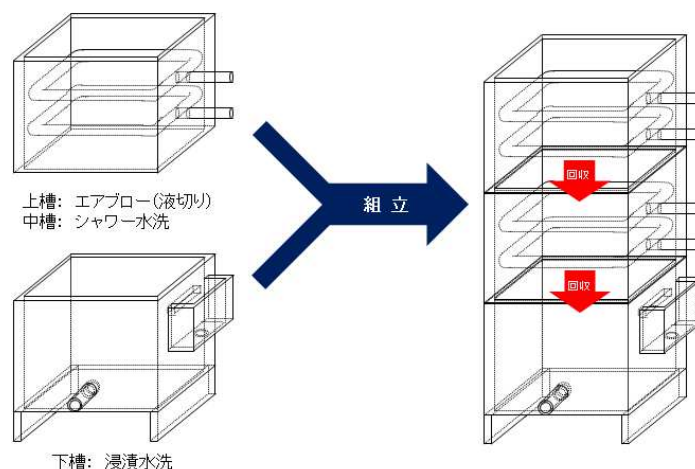


図６０．縦積層型水洗槽の構成

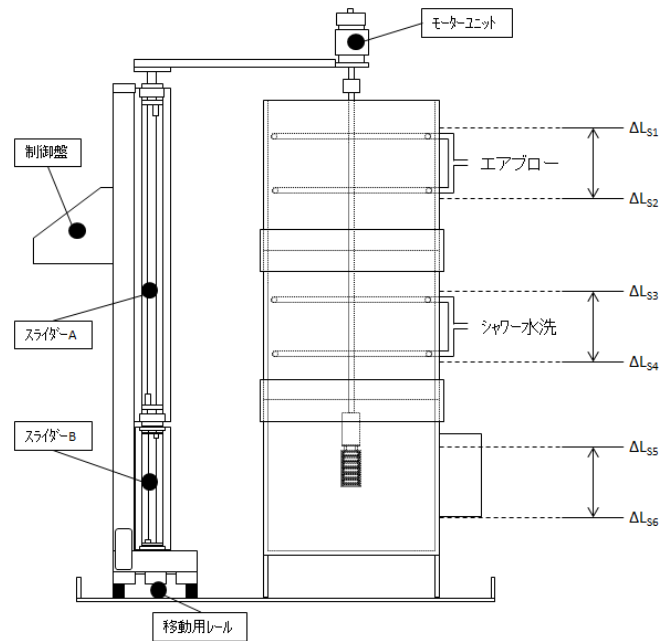


図6 1．縦積層型水洗槽内でのロボット動作

エアシリンダーによる水平揺動の他、エアモータによる回転揺動も可能

実験

5wt %硫酸水溶液中に複雑形状物を2個保持した図4 6の治具を浸漬し、図6 2 A～Cの方法で洗浄を行った。その後2 Lの水で治具を洗浄し、洗浄液のpHの推移を調査した。

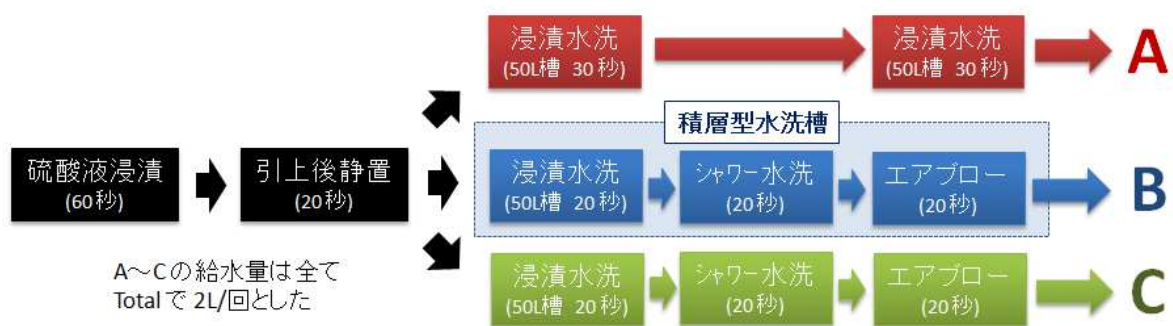


図6 2．縦積層型水洗槽評価試験フローチャート

結論

評価試験結果を図6 3に示す。縦積層型水洗槽の洗浄能力は従来の多段式水洗槽と同等程度である事がわかった。

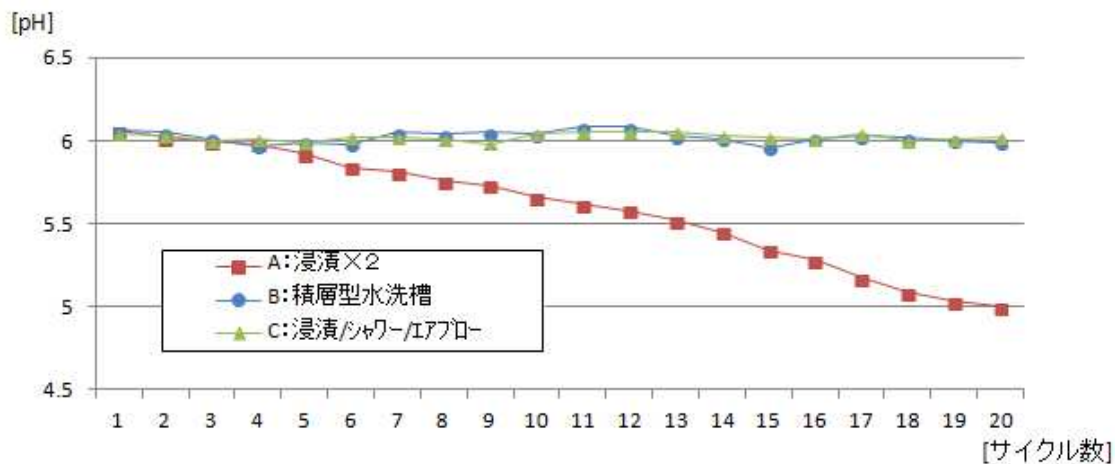


図63. 縦積層型水洗槽評価試験結果

シャワーノズルの選定

水/エアシャワー部に取り付けるノズルは図64に示す2種より選定を行った。選定は治具に保持された複雑形状物の濡れ具合（洗浄能力）と複雑形状物の有する微小孔部への水の浸透度合（エアポケット対策）の二点を基準とした。

二種のノズルの特徴は以下の通り

ノズルA . . . 噴射口が1箇所で水圧が強力なタイプ

ノズルB . . . 噴射口が8箇所で噴射時の水の拡散領域が広いタイプ



図64. 選定に用いたノズル二種



図65. シャワー噴霧中の様子

表 2 4. 縦積層型水洗槽用ノズル評価結果

	洗浄能力	微小孔内部 水浸透率 [%]
ノズルA	OK	100
ノズルB	OK	20 ～ 30

結論

ノズルAを使用した時、複雑形状物の全ての微小孔内部に水が浸透し、その後のめっき処理にエアポケットを生じることなくスムーズに移行することが可能であった。よって、縦積層型水洗槽用のシャワー/エアノズルはA型を選定した。

QC工程表の作成

テストラインを使用した試験を含め、これまで実施した試験結果をもとに複雑形状物への選択部分めっき形成を行うためのめっき液条件、機械装置設定、維持管理法等のノウハウを集約し、QC（Quality Control）工程表を作成した。その内容に沿って複雑形状物への選択部分めっき耐久試験を実施し、50サイクルまでめっき品質を維持したままめっき加工をする事に成功した。

最終章 全体総括

平成27年度より取り組んできた「複雑形状難めっき材料への六価クロムフリーメタライジング法の開発」は平成30年3月をもって、高い電気的特性を有する複雑形状液晶樹脂成形品への選択部分めっき形成工法を確立し、量産化に向けた準備を終えた。

本事業期間中に得られた研究成果は当初想定していた電界シールド付き電装コネクタの他にも数多くの分野・製品に応用できる可能性を有しているし、環境や人体に対する保全を目的とした製品や製品製造工程の環境対応化が求められている近年の時代背景および市場ニーズの観点からも優れた点を有している。

第一に本技術では環境や人体にとって有害な六価クロムを使用しない点が挙げられる。現状装飾・機能等の用途に限らず、プラスチック上にめっき皮膜を形成するためには六価クロムを含有する酸性液に浸漬する整面処理が必要である。しかし六価クロムは発がん性が懸念されていると共に、欧州においては環境に対する影響度の大きさから欧州連合（EU）における化学品の登録・評価・認可および制限についての規則、所謂 REACH 規制における使用禁止物質の一つに挙げられている。規制開始の期限は2017年9月からとなっていたが、現状プラスチックめっきにおいて六価クロムを使用しない整面処理に関する工法が欧州において明確に確立されていないために、限定的に使用が黙認されている状況となっている。そのため、欧州における六価クロムの使用は何時規制されてもおかしくなく、欧州内での規制が始まれば環境保全施策として日本国内でも六価クロムの使用制限が実施される可能性は極めて高い。上記の背景から事業期間中に確立したプラスチックめっきにおける六価クロムフリー整面処理技術は、近年の環境保全動向に対して高い技術的優位性を有する。

上記は環境面での研究開発成果となるが、性能面・機能面においても本技術は有用である。例えば、本事業における成果の一つに樹脂基板上に塗布したTESに対し部分的なUV露光を促す事で、UVが照射された箇所のみめっき形成が可能とする技術があるが、これはプリント基板上の回路形成に応用が期待できる。プリント基板の回路形成は銅箔が貼られた樹脂基板にレジスト処理を施し、回路部分を残して不要な部分を溶解させて取り除く手法が一般的であるが、TESによる選択部分めっき法を用いれば樹脂基板上に直接回路を付与する事が可能であるため、工程の短縮化が出来る。また銅箔を溶かした際の銅廃液やレジストに

関する廃棄物の発生もないため環境配慮の面でも優位性がある。

複雑形状物へのめっき方法を確立した点についても、M I Dや将来の電磁波シールド機能を有する精密部品等に応用ができる。

また、T E Sを用いればめっき処理が困難な高機能材料にもめっき処理が可能となるため、次世代の軽量材料として自動車分野での更なる発展が期待できるC F R Pへの装飾めっきや、車載E C U用のP P SやP B T等への電磁波シールドめっき形成等、本事業で得られた研究成果は様々な分野で応用・事業化出来るポテンシャルを持っており、本事業を通して研究開発に取り組んできた意義は大きい。実際に事業完了後も川下ユーザーとの積極的な情報交換を行い、ヘルスケア製品や電磁波シールド性機能部品への応用を検討中で研究開発成果を活かした早期事業化を推進している。



図66. 研究開発成果と事業化イメージ図