

(様式第 5 号)

側鎖結晶性ブロック共重合体の無電解めっき前処理への利用
The possibility of alternative process by PE surface modification ability of Side
Chain Crystalline Block Co-polymer (SCCBC) as etching process of electroless
plating

中野涼子、八尾滋、深谷光貴、内野智仁
Ryoko Nakano, Shigeru Yao, Kouki Fukaya, Tomoaki Uchino

福岡大学工学部化学システム工学科
Fukuoka university, the Department of Chemical Engineering

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

従来使用されている無電解めっきの前処理(エッチング)で使用されている薬品には、アルカリ金属をはじめ、強酸、クロム酸(VI)含有等環境負荷が大きなものが多い。そこで、予めめっき基材表面を金属イオンの吸着が可能なように改質することで、これらの薬品の使用を削減することが期待できる。本研究では、ポリエチレン(PE)改質機能を有する側鎖結晶性ブロック共重合体(SCCBC)によって金属担持能を付与した各種 PE 基板に無電解銅めっきを施したサンプルを作成した。作成しためっきサンプルの基板(もしくは SCCBC)との結合状態を観察するため、また金属量の定量評価を実施するために XPS 分析を実施した。その結果、結晶化度の異なる PE 上における銅の析出状態に違いがある可能性が見出された。

(English)

In generally, the substance of concern (like ‘alkali metal’, ‘strong acid’ and ‘Crome (VI)’) has used in etching process as the pre-treatment of electroless plating substance. From this problem, we advance the new approach that the substance surface modified to adsorbable of metal ion for alternative procedure that the etching process of electroless plating. This approach has aimed that the reduction of harmful substances. In this study, we made the electroless Cu plating sample with the use of modified substrate (polyethylene: PE) by side chain crystalline block co-polymer (SCCBC), that has the possibility of the modification effect for PE. The XPS has conducted for the plating samples to observe the PE (or SCCBC)-Cu bonding state, and to determine quantity of metal Cu. The results showed that the possibility of differentiate of Cu precipitation behavior on the PE with different degrees of crystallinity.

2. 背景と目的

ポリエチレン(PE)はアルカン鎖 $-(CH_2-CH_2)_n-$ の繰り返し構造から成る構造体で、結晶性の高さから酸やアルカリ耐性が高く、耐溶媒性に優れていることが知られている。しかし、このような特徴であるが故に、表面への官能基の導入が容易ではない。一般的な手法として、プラズマ処理が用いられ

ているものの、活性点の保持は難しい。さらに、この手法は基材表面の分子鎖を直接切断するものであるため、薄膜状の基材に使用した場合に基材の物理強度の低下が懸念される。また、プラズマは直進するため、改質基材が複雑な意匠であった場合、陰になる箇所の改質は不可能である。そこで、新たな改質方法として、改質基材表面に結晶性側鎖を有する共重合体を塗布する改質手法を提案する。この共重合体は、A-B型の側鎖結晶性ブロック共重合体(Side Chain Crystalline Block Co-polymer: SCCBC)であり、PEと同様のアルカン鎖 $-(CH_2-CH_2)_n-$ を有しているため PE 表面と吸着し、擬結晶を形成する。その結果、PE 表面と親和性の低い対モノマーで覆われたような状態となり、機能発現としての役割を果たす。その際、目的に応じて任意のモノマーを選択し、SCCBC を重合することが可能である。

SCCBC による改質を施した PE は親水化付与や接着剤との親和性の向上等、様々なものがあるが、本課題で取り上げる機能は「水中の金属イオンの吸着」である。この機能を利用し、強酸や強アルカリ等を使用している無電解銅めっきの前処理技術の代替手段として、SCCBC を用いた PE 表面改質を検討した。本実験は、この手法で作成したサンプルの表面上に吸着した金属成分を分析し、定性もしくは定量評価することを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3.1 試料

無電解めっきの基板として、高結晶性ポリエチレン(HDPE)および低結晶性ポリエチレン(LDPE)を用いた。また、金属触媒およびめっき液はメルテックス(株)製の試薬を用いた。なお、各PE基板表面を改質するSCCBCは、BHA-TBAEMA(Fig.1 参照)を用いた。

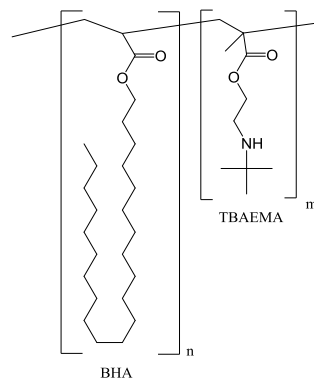


Fig.1 SCCBC構造式 (BHA-TBAEMA).

3.2 実験方法

各種PE基板表面を予めアセトンで脱脂し、BHA-TBAEMAの0.1wt%酢酸ブチル分散液に浸漬することで、改質PE基板を得た。その後、Sn-Pdコロイド溶液に10分浸漬、水洗後にアクセレーターに1分浸漬することで、Pd担持PE基板を得た。その後、銅めっき液に20分浸漬し、水洗することで無電解銅めっきを施した各種PEを得た。

3.3 解析方法

BL12にて、銅めっきサンプルの分析を実施した。測定サンプルは以下に示す。

- HDPE_Pd_Cu
- LDPE_Pd_Cu
- LDPE_Pd
- LDPE_Pd_5min
- LDPE_Pd_1h
- LDPE_Pd_24h

なお、放射光ではなく $AlK\alpha$ による測定を実施し、25サイクル積算した。なお、サンプル測定数は3サンプル/日である。

4. 実験結果と考察

4.1 基板の違いによる比較

本項では各 PE 基板の結晶性の違いによる違いについて検討する。

まずは放射光にて測定したが、基板が PE であるためチャージアップがひどい結果となった。そのため、AlK α に変更した結果、900eV 付近に Cu2p 由来のピークを確認した。例として、LDPE_Pd_Cu の広域スペクトルを Fig.2 に示す。

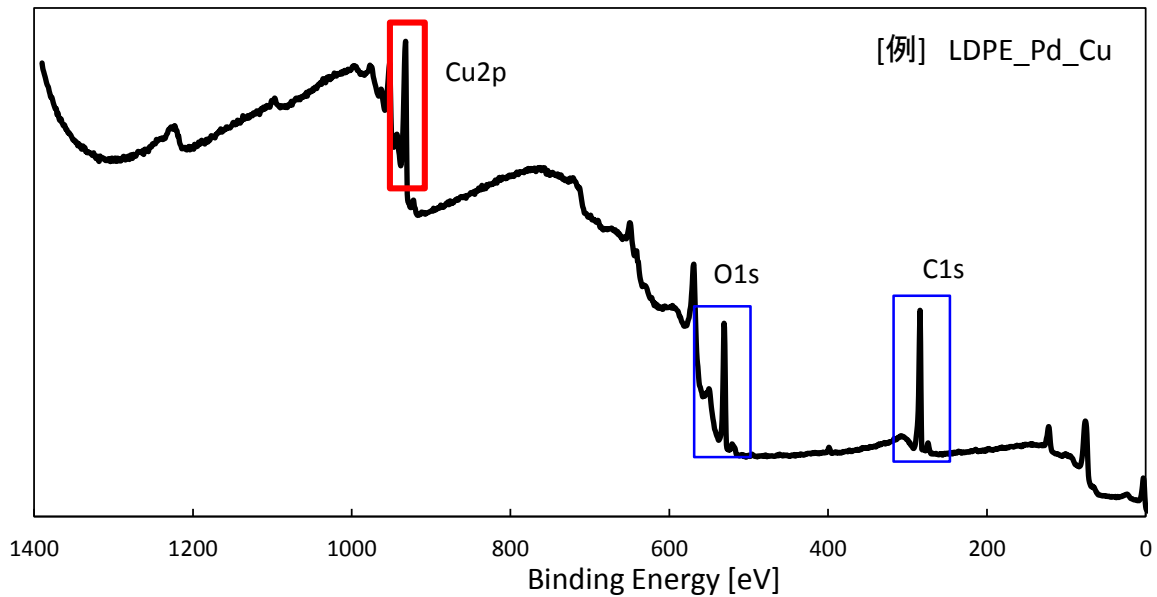


Fig.2 XPS 広域スペクトル (LDPE_Pd_Cu).

Fig.2 中の Cu2p ピークを拡大し、基板の違いで比較した。結果を Fig.3 および Table 1 に示す。

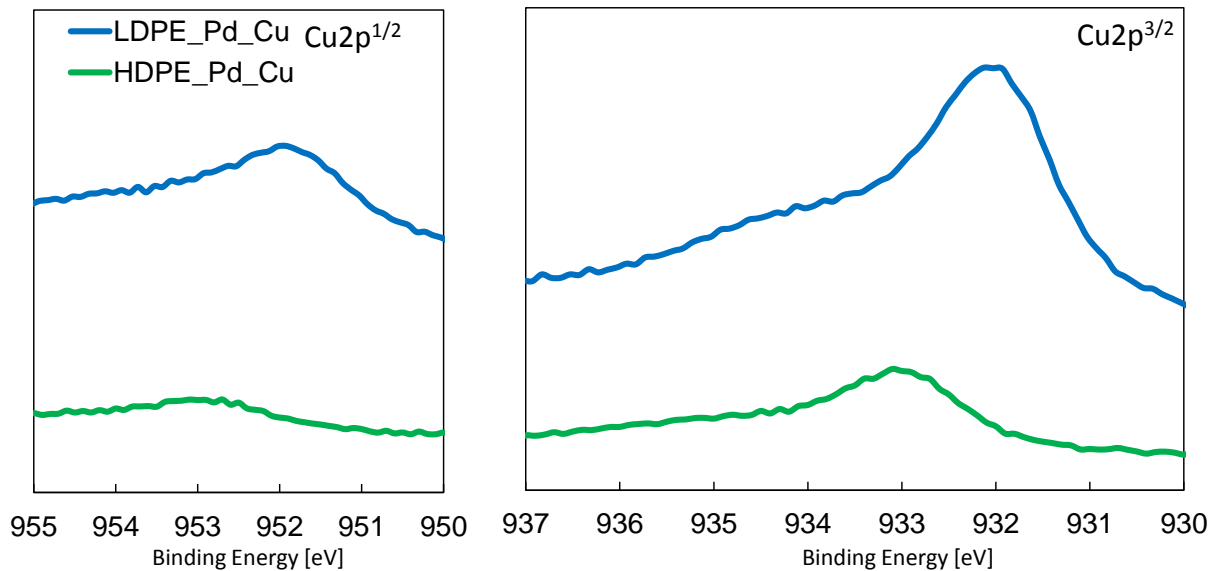


Fig.3 基板の違いによる Cu ピークのシフト状態の比較

Table 1 ピークシフトの比較(※C1s を基準にピーク位置補正済み)

	Cu2p ^{1/2} [eV]	Cu2p ^{3/2} [eV]
LDPE_Pd_Cu	952.1	932.1
HDPE_Pd_Cu	953	933.4
文献値*	953	933

Fig.3 より、PE 基板(特に LDPE)ではピークが右にシフトしていることがわかる。一般に XPS は表面分析であるため、サンプル表面の状態が結果に反映される。また、測定サンプルの結晶構造が異なる場合にピークシフトのずれが確認されるが、基板の結晶化度の違いが直接銅の結晶状態に反映しているとは考えづらい。可能性として、結晶化の違いによって基板上における SCCBC 吸着量が異なり、結果的に金属触媒である Pd の吸着量に差が生じた結果、析出する銅の状態に影響を及ぼしたことが考えられる。しかし、今回の測定では積算数が 25 回となっており、詳細な検討をおこなったとしてもその結果を十分に保証できない。同様の理由で、LDPE_Pd_Cu (Cu2p^{3/2})の 934~935 eV のショルダーについても何かしらの結合種の違いが考えられるが、ピーク分離を実行できない。

以上より、今回の測定結果では「SCCBC で改質した結晶化度の異なる PE 表面上に形成した Cu の結合状態に違いがある可能性は否定できない」ということは言えるのではないかと。

4.2 改質時間の違いによる比較

4.1 の結果より、放射光ではなく AIK α による測定を実施した。広域スペクトルの例として、Fig.4 に LDPE_Pd_5min を示す。

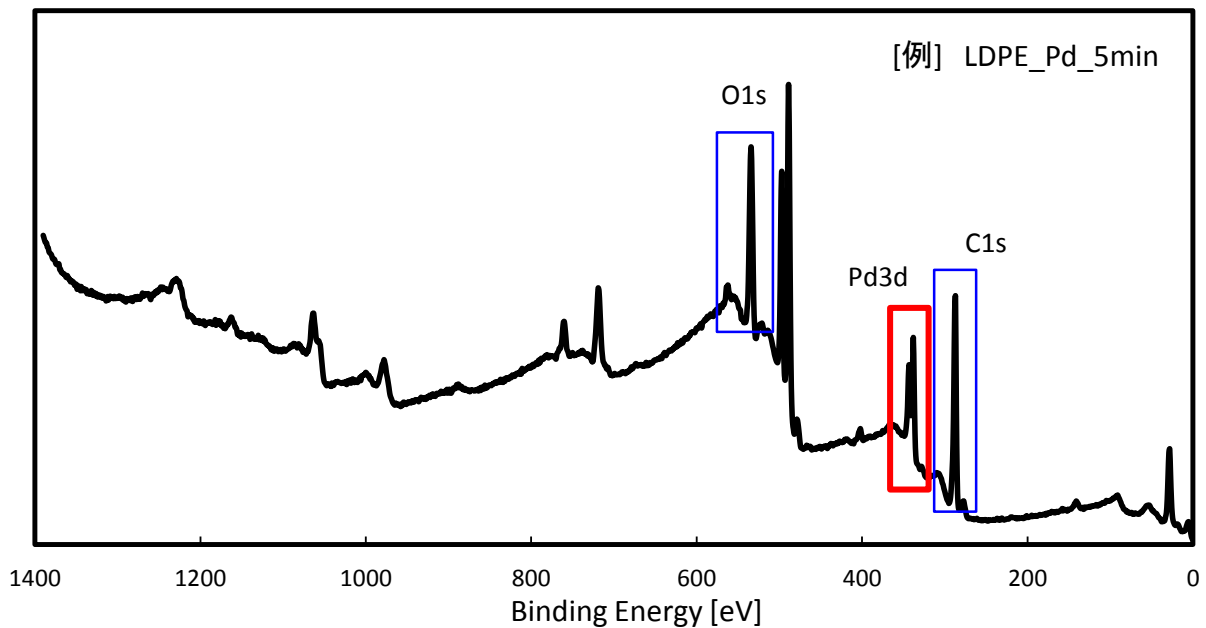


Fig.4 XPS 広域スペクトル (LDPE_Pd_5min).

Fig.4 中の Pd ピークを拡大し、改質時間で比較した。結果を Fig.5 および Table 2 に示す。

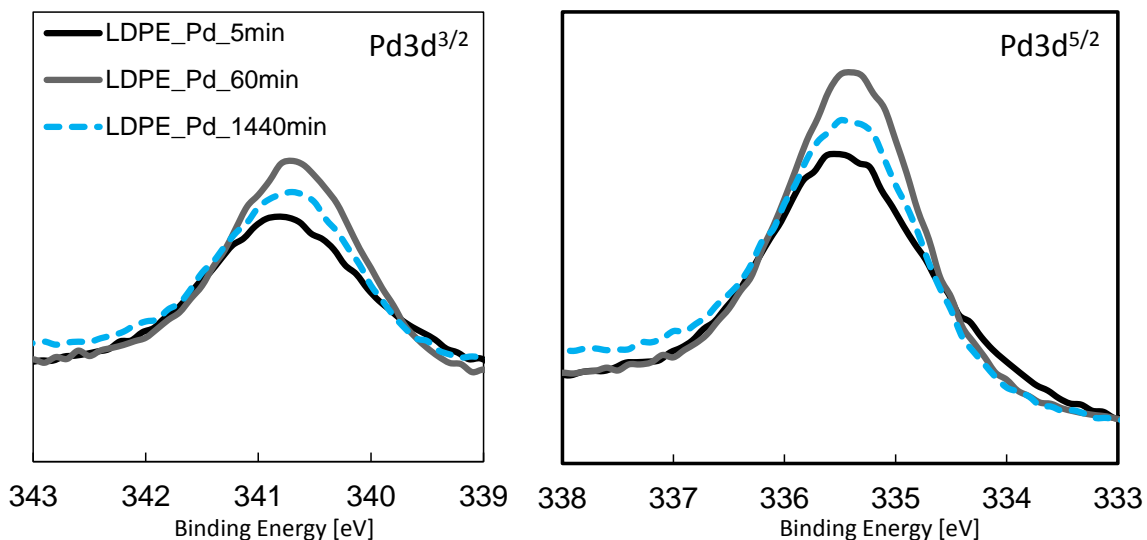


Fig.5 改質時間の違いによる Pd ピークのシフト状態の比較

Table 2 ピークシフトの比較(※C1sを基準にピーク位置補正済み)

	Pd3d ^{3/2} [eV]	Pd3d ^{5/2} [eV]
LDPE_Pd_5min	340.8	335.4
LDPE_Pd_60min	340.6	335.4
LDPE_Pd_1440min	340.9	335.5
文献値*	340	335

Fig.5 より、改質時間が長いほどピーク強度が強くなっていることが確認できる。一方で、最大値が改質時間 1 時間～24 時間未満であることがわかる。さらに、ピークの立ち上がり勾配も改質時間 5 分の条件と比べて 1 時間、24 時間の条件が急になっていることからサンプル表面上の銅の総量に変化があった可能性が考えられる。

5. 今後の課題

本課題で測定したサンプルは、積算量が十分でなくピーク分離を実施することができなかった。しかしピーク形状から、PE の結晶化度の違いおよび SCCBC 改質時間の違いによって表面に析出する銅の結晶形態に違いがあることが示唆される結果を得た。

次回以降は測定サンプル数を絞り込んで積算数を増やしたうえでピーク分離解析等を実施する必要がある。

6. 参考文献

- 「側鎖結晶性ブロック共重合体による超分子機能 -濃厚ポリエチレン粒子分散系の分散剤効果と熱レオロジー効果-」大熊徹，八尾滋，中野涼子，関口博史，市川賢，巽大輔，電子情報通信学会技術報告，113/167，81-82 (2013)
- “Solid Electrolyte Function of a Polyethylene Porous Membrane Filled with Side-Chain Crystalline Block Co-Polymer by Using Its Crystalline Supramolecular Interaction” Yusuke Sano, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, International Journal of Materials Science and Applications, 3/6, 339-403 (2014)
- “Polyethylene Surface Modification by Side Chain Crystalline Block Copolymer” Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, Macromolecular Symposia, 349/1, 44-50 (2015)
- “Crystalline Supramolecular Interaction of Crystalline side chain and its application” Ryoko Nakano, Ai Maeda, Hideaki Obuchi, Yuriko Tateishi, Yuri Kanazawa, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, Proceedings of the 32nd International Conference of POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS-32), 219-313 (2016)
- 「側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた動脈血管塞栓機能を有する熱レオロジー流体の創製と評価」平井翔，武田誠，新田哲久，中野涼子，関口博史，八尾滋，高分子論文集 (accepted) (2017)
- “Influence of chemical structure of side chain crystalline monomer on TR fluid behavior” Yusuke Hasebe, Yuri Kanazawa, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, Proceedings of the 10th JFPS International Symposium on Fluid Power (accepted) (2017)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 特開 2015-229725 「表面修飾材料、表面修飾用組成物、および復元方法」(発明者：八尾滋、中野涼子)
- 特願 2016-162983 「ポリエチレン樹脂の成形品の改質方法およびポリエチレン系樹脂の改質剤、並びにポリエチレン系樹脂の完成品」(発明者：八尾滋、中野涼子、深谷光貴、大矢修生)
- 特願 2017-213035 「共重合体および共重合体の製造方法、ならびに前記共重合体含有するメッキ助剤」(発明者：八尾滋、中野涼子、内野智仁)

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

ブロック共重合体、表面改質、ポリエチレン、無電解めっき

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2019 年 10 月）