



# 光触媒表面改質法を用いた 導電粒子の作製

## The Preparation of Electro-conductive Particles Using a Photo-catalytic Process for Surface Modification

田中 公崇，稲葉 裕之，阿部 真二，本間 英夫  
Kimitaka TANAKA, Hiroyuki INABA, Shinji ABE and Hideo HONMA

### 1 緒 言

2005年8月に施行された欧州 WEEE ( Waste Electrical and Electronic Equipment ) 指令および、鉛や6価クロムなどの有害6物質の使用を禁止する RoHS ( Restriction of Hazardous Substances ) 指令が2006年7月に施行されるため、エレクトロニクス分野に限らず対環境の観点から様々な研究開発が行われている<sup>1)</sup>。

近年、エレクトロニクス分野で実用化されている代替技術は、はんだの鉛フリー化である。はんだは錫と鉛の合金で最も一般的な接続材料であるが、鉛が RoHS 指令で指定され、様々な鉛フリーはんだが開発・実用化されている<sup>2)</sup>。

RoHS に指定された6価クロムは主に無電解めっきの前処理に使用される。高分子粒子を含めた絶縁樹脂に無電解めっき法で金属を成膜する場合、クロム酸(6価クロム)や過マンガン酸等の強力な酸化剤を用いてエッチングする。エッチングは被めっき物に親水性を付与するため、または樹脂表面を粗化し金属膜との強固な機械的密着性をえるために行う<sup>3)</sup>。しかしながら、これら酸化剤は環境負荷が大きく、製造工程で使用すれば専用の廃液処理施設が必要となる<sup>4)</sup>。また、クロムやマンガンは適切な還元、洗浄処理により被めっき物に残留することは少ないが、完全な除去は難しい。更に対象物質を製造工程に使用すること自体懸念されている場合も多く、マンガンなどの環境負荷物質も今後規制が厳しくなると予想される。

そこで我々は、1972年に藤嶋らによって発見された酸化チタン(以下 TiO<sub>2</sub>)の光触媒技術に着目し、光触媒反応によって生じるアニオンやラジカルが、ABS、エポキ

シ、ポリイミド等の絶縁樹脂の表面改質に有効であり、無電解めっきの前処理法として適用可能と報告した<sup>5-7)</sup>。

本報では TiO<sub>2</sub> による表面改質を樹脂粒子へ適用することを目的とした。クロム酸等の強力な酸化剤で処理し、無電解めっきで表面を金属化した樹脂粒子は異方性導電膜( Anisotropic Conductive Film : ACF ) の導電粒子として使用される<sup>8)</sup>。

[ 光触媒反応 ]<sup>9)</sup>

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> に波長 380 nm 以下の紫外線(以下 UV) が当たると光電効果により、伝導帯と価電子帯に電子と正孔を生じる。生じた電子は酸素と反応してスーパーオキシドアニオン(  $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$  ), さらに水中のプロトンと反応してペルオキシラジカル(  $\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2 \cdot$  ) に、正孔は水と反応してヒドロキシラジカル(  $h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH$  ) を生成する。生じるアニオンやラジカルは強い酸化力を有しているため、TiO<sub>2</sub> は脱臭、防汚、抗菌などを目的とした用途に使用されている。

### 2 実 験

#### 2.1 表面改質処理

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ( 平均粒径 0.5 μm ) - 水の懸濁溶液と UV を用い、平均粒子径 30 μm のポリスチレン系粒子( 比重 : 1.05 ) の表面改質処理を行った。UV 照射には、光源に主波長 254.7 nm, 入力電力 140 W の低圧水銀灯を用いた UV 照射装置( Photo Surface Processor : セン特殊光源製 : 型番 UVE-110-1H ) を使用した。TiO<sub>2</sub> 懸濁溶液 0.1 dm<sup>3</sup> と粒子 0.5 g をステンレスシャーレで混合し光源と液面との距離を 63 mm に固定して UV を照射した。

## 2.2 無電解めっきおよび表面改質処理の評価

表面改質処理した粒子と  $\text{TiO}_2$  を分離した後、粒子に触媒を付与し無電解めっきを行い、Ni-P 皮膜を  $0.5\ \mu\text{m}$  成膜した。めっき後の粒子は金属顕微鏡 (Olympus 製: 型番 BX51) で観察した。Ni-P 皮膜が形成された粒子、およびめっき剥離片は落射光観察では光を反射して金属光沢を示し、透過光観察では黒色を呈す。以上の観察方法でめっき膜の析出の有無を確認した。密着性は市販のセロテープにめっきした粒子を分散し、別のセロテープで引き剥がして、テープ上のめっき剥離片を金属顕微鏡で観察し評価した。

## 3 結果および考察

### 3.1 光触媒を利用した表面改質

光触媒を利用した表面改質処理において、UV は空气中で強い酸化力のある  $\text{O}_3$  を発生させるため、絶縁樹脂の表面を改質する検討も行われている。本報では  $\text{TiO}_2$  の光触媒効果の有効性を確認するために、A. 未処理、B. UV 照射、C. UV 照射 + 水、D. UV 照射 +  $\text{TiO}_2$  懸濁溶

液 ( $\text{TiO}_2 = 0.40\ \text{g}/\text{dm}^3$ ) の 4 条件で粒子を処理した。Fig.1 に A ~ D の各条件で処理した後、触媒を付与し無電解めっきを施した粒子の金属顕微鏡写真 (落射光) を示す。

Fig.1-A に見られるように、未処理ではめっき皮膜の形成は不可能であった。Fig.1-B, 1-C の UV, または UV + 水では、めっきが析出している粒子もわずかにあるが、多くの未析出の粒子が存在した。一方、Fig.1-D の UV +  $\text{TiO}_2$  懸濁溶液では、ほとんどの粒子に成膜が可能であった。Fig.1-B, 1-C のめっきの析出は、UV による樹脂の直接改質や発生した  $\text{O}_3$  の表面改質効果によると考えられるが、未析出粒子が多いことから十分な改質効果を与えない。さらに粒子 1 粒で見ても均一析出性に乏しい。一方、 $\text{TiO}_2$  存在下の 1-D では全ての粒子が均一に成膜されており、十分な表面改質効果を確認した。まためっき後の皮膜はテープ剥離試験で剥離せず、十分な密着性を有していた。以上の結果、 $\text{TiO}_2$  光触媒による表面改質処理効果がポリスチレン系粒子のめっき前処理法として有効であった。

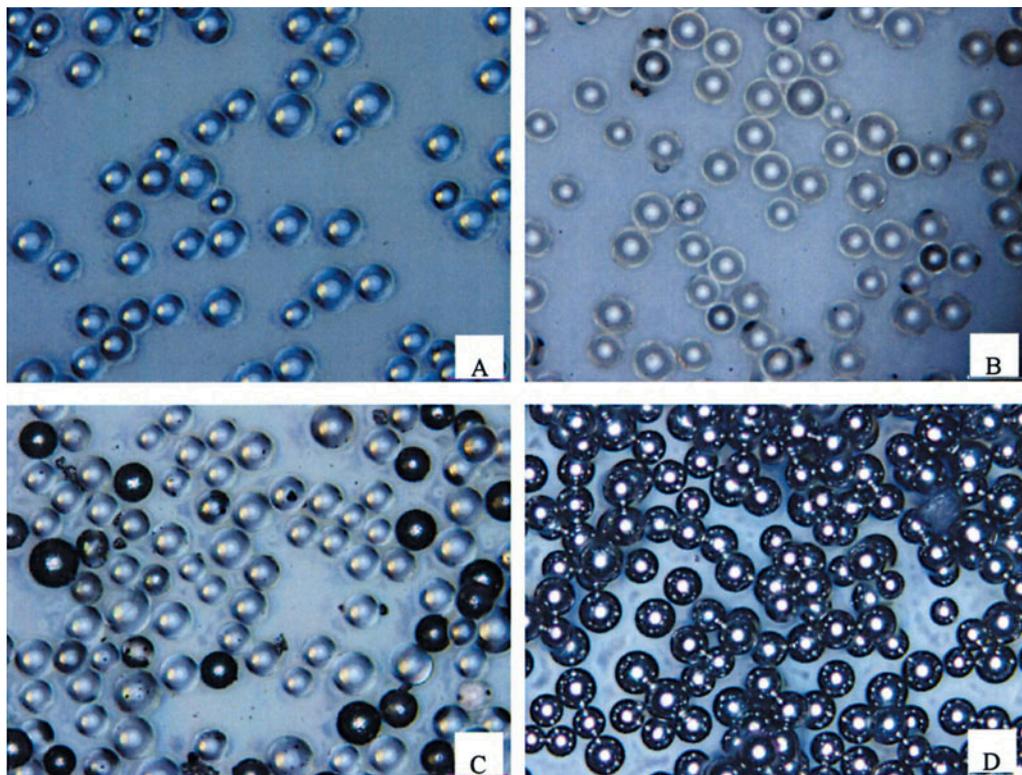


Fig.1 Microscope photographs of plated particles in different pretreatments.

- A: Non-pretreatment
- B: UV
- C: UV +  $\text{H}_2\text{O}$
- D: UV +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{TiO}_2$

### 3.2 懸濁溶液の TiO<sub>2</sub> 濃度

UV の照射時間を 15 分に固定し、TiO<sub>2</sub> 濃度と成膜状態の関係を調査した。TiO<sub>2</sub> スラリー濃度を 0.01, 0.02, 0.10, 0.20, 0.40, 0.55 g/dm<sup>3</sup> の 6 点で表面改質処理した後、めっき処理した。顕著な差異が見られた TiO<sub>2</sub> 濃度条件 0.10 g/dm<sup>3</sup> と 0.40 g/dm<sup>3</sup> のめっき後の金属顕微鏡写真(透過光)を Fig.2 に示す。Fig.2-B に見られるように、TiO<sub>2</sub> 濃度 0.40 g/dm<sup>3</sup> では全ての粒子に均一に成膜されていたが、その他の条件では Fig.2-A の白丸で示す

粒子の様に、めっきが未析出の粒子が存在し且つ成膜は不均一であった。

0.40 g/dm<sup>3</sup> よりも低い TiO<sub>2</sub> 濃度条件で未析出の粒子が発生した原因は、低濃度 TiO<sub>2</sub> スラリーでは粒子に対する光触媒効果が十分にえられなかったためと考えられる。一方 0.55 g/dm<sup>3</sup> の条件で未析出の粒子が発生した原因は、高濃度 TiO<sub>2</sub> スラリーでは UV が液中を透過しにくく、懸濁液内部で光触媒効果にばらつきが生じ、表面改質されない粒子が発生したためと考えられる。

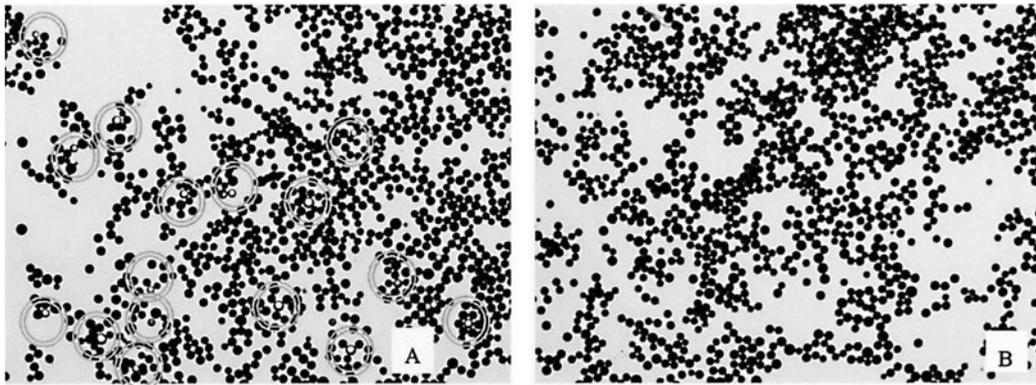


Fig.2 Microscope photographs of plated particles in different TiO<sub>2</sub> concentrations.  
A: TiO<sub>2</sub> concentration 0.10 g/dm<sup>3</sup>  
B: TiO<sub>2</sub> concentration 0.40 g/dm<sup>3</sup>

### 3.3 UV 照射時間の検討

懸濁液の TiO<sub>2</sub> 濃度を 0.40 g/dm<sup>3</sup> に固定し、UV 照射時間と成膜状態の関係を調査した。UV 照射を 0 ~ 30 分の各設定時間で表面改質処理し、めっき処理した。光学顕微鏡でめっき粒子を観察し、めっきされない粒子と視野内の粒子数により析出率を算出した。結果を Table 1 に示す。

Table 1 から、UV 照射 0 分では析出率は 0% であるが、1 分で 30%、2 分で 99% を超えることから、粒子の表面改質は短時間で急激に進行していると考えられる。一方、UV 照射 30 分では UV の過剰な照射で樹脂表面に形成された改質層を分解してしまったため、析出率の低下を引き起こしたと推測される。また 100% 析出した条件の皮膜の密着性を調査するためテープ剥離試験を行ったところ、全ての粒子で良好な密着性を示した。

Table 1 Relationship between UV irradiation times and particles plating rate.

UV irradiation time /min	plating rate /%
0	0
1	30
2	99.1
5	99.6
10	100
15	100
20	100
30	96

## 4 結 論

光触媒による表面改質処理法を樹脂粉体へのめっき前処理に適用したところ、TiO<sub>2</sub>濃度 0.40 g/dm<sup>3</sup>、UV 照射時間 10～20 分で密着性良好なめっき皮膜の形成が可能であった。本処理法は、環境負荷物質であるクロム酸や過マンガン酸を使用するエッチングの代替技術として有用であると考えられる。

## 文 献

- 1) 松浦徹也, “表面技術”, 54, 585-592(2003)
- 2) 菅沼克昭, “エレクトロニクス実装学会誌”, 6, 369(2003)
- 3) 小林健, 石橋純一, 入澤宏樹, 本間英夫, “エレクトロニクス実装学会誌”, 1, 483(1998)
- 4) 渡邊和夫, “表面技術”, 56, 320(2005)
- 5) 渡邊健治, 藤村翼, 西脇泰二, 田代雄彦, 本間英夫, “エレクトロニクス実装学会誌”, 7, 136(2004)
- 6) 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, 133(2005)
- 7) 田中公崇, 田代雄彦, 伊藤信幸, 春田裕一, 本間英夫, “第18回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集”, 19A-05(2004)
- 8) 渡辺伊津夫 “エレクトロニクス実装学会誌”, 4, 346(2005)
- 9) 藤嶋昭, 渡部俊哉, 橋本和仁, “光触媒のしくみ” 日本実業出版社(2000)



著 者  
氏名 田中 公崇  
Kimitaka TANAKA  
所属 関東学院大学  
工学研究科  
博士前期過程



著 者  
氏名 稲葉 裕之  
Hiroyuki INABA  
所属 電材事業本部  
電材研究部  
回路材料グループ



著 者  
氏名 阿部 真二  
Shinji ABE  
所属 電材事業本部  
電材研究部  
回路材料グループ



著 者  
氏名 本間 英夫  
Hideo HONMA  
所属 関東学院大学  
工学部  
教授