

CFRP基板上へのドライプロセスを用いた導電性皮膜の開発

吉田 智博*1

Development of conductive films deposited on CFRP substrates by dry process

Tomohiro Yoshida*1

炭素繊維強化プラスチックは、軽量、高剛性という特性から広く産業利用が期待されている。従来の金属部材からの材料置換では炭素繊維強化プラスチックには表面導電性がないため、従来用いられてきた電気めっきによる表面処理が適用できない。本研究では、炭素繊維強化プラスチック表面への導電性付与を目的に、ドライプロセスであるRFマグネトロンスパッタを用いてプラズマによるエッチングとTiC皮膜形成を行い、電気銅めっきを形成した。TiC皮膜の密着性向上にはプラズマエッチングによるダメージ抑制と、酸化の抑止が重要であった。TiC皮膜上へのCuめっき成長においては、Cu素地へ成長させたCuめっきと類似の多結晶皮膜が得られた。

1 はじめに

炭素繊維強化プラスチック（以下、「CFRP」という。）、強化材である炭素繊維と母材である樹脂から構成される複合材料であり、軽量、高強度という性質から利用拡大が見込まれている。CFRPは炭素繊維の種類と樹脂の種類で大きく4つに分けられる。炭素繊維は低密度、高強度、高弾性率のPAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維と、比較的安価で弾性率、強度、熱伝導率が低いピッチ系炭素繊維に分類される。母材の樹脂は熱硬化性樹脂を用いたもの（CFRP）と熱可塑性樹脂を用いた（CFRTP）に分けられる^{1,2)}。現在、航空機やテニスラケット、ゴルフクラブなどスポーツ用品に広く応用されているのはPAN系炭素繊維と熱硬化性樹脂をもちいたCFRPである。富士経済が2019年に発表した報告によれば、2030年にはグローバルでの炭素繊維複合材料の市場は3兆5,800億円規模になると予想されている。応用先では、自動車を始めATMなどの機器の静電部品、ギアや軸受のような摺動部品、家電・OA製品の部品にも応用されている³⁾。これらの部品は、従来金属部材が用いられていた。CFRPと金属材料の大きな違いとして部材表面に導電性がないため、摺動部品によく用いられる電気クロムめっきを用いた硬質皮膜形成や、家電・OA製品の外装に用いられる電気亜鉛めっきなどの表面処理を直接行うことができない。従来、樹脂めっきは構造に由来する密着性を担保するため、有害である6価クロムを含むクロム酸による選択エッチングが行われており、図1に示すように複数工程からなる湿式めっきで行われている⁴⁾。CFRP

はABSのような構造由来の選択エッチングによる密着性向上が図れないこと、有害な6価クロムを排水しない表面処理技術を目指すため、本研究ではPAN系炭素繊維と熱硬化樹脂のCFRP表面にドライプロセスの1つであるスパッタリング法を用いて、良密着性の導電性皮膜を形成し、CFRP利用拡大に伴う表面処理の要素技術の開発を目指す。スパッタリング法は、化学気相成長法（CVD）や、アーキオンプレATING（AIP）のように基板が数百度の高温になることがないため、樹脂への表面処理に適した手法である。

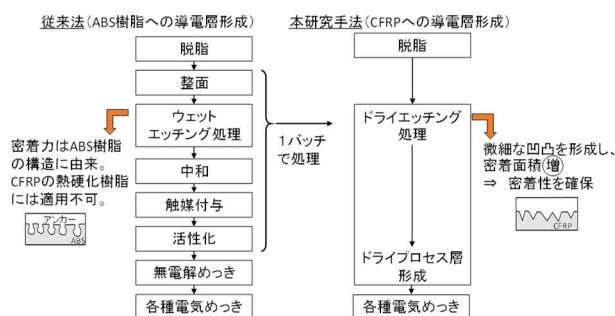


図1. 従来法と本研究手法の比較

2 実験方法

本研究には、図2に示すRFマグネトロンスパッタを用いる。真空チャンバーはロータリーポンプと、油拡散ポンプで 10^{-4} Paまで真空引きした後、Ar、O₂ガスを2~8.4 sccmの流量で導入し、圧力を5 Paに調整した。エッチングは上下可動な基板ホルダーを用い、TiCターゲット上に形成されたプラズマ中に、アセトン、エタノール、純水で各5 min超音波洗浄を行ったCFRP基板を浸漬してエッチングを行った。

その後、CFRP基板を引き上げ、Ar流量5 sccmで流入

*1 機械電子研究所

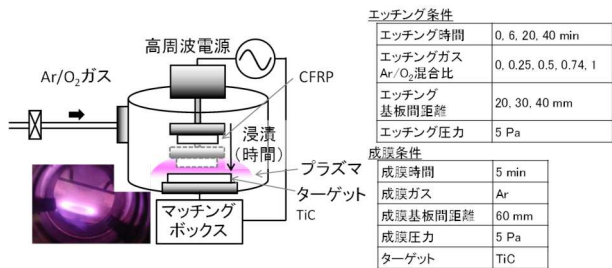


図2. 装置模式図と実験条件

し5 Paの圧力下でTiCをCFRP上に製膜した。TiC/CFRP基板上に、CuSO₄・5H₂O:200 mg/L, H₂SO₄:32.5 ml/L, 陰極電流密度:100 mA/dm², CFRP陰極面積 1 dm²で電気銅めっきを形成した。サンプルの導電率は4端子法による定電流印加で、補正係数 (RFC : Resistivity correction factor) は4.532として導電率を測定した。外観観, 組成評価にはSEM-EDX, 結晶構造評価はXRDを用いた。

3 結果と考察

図3にAr流量2 sccm, ガス圧力5 Pa, 基板間距離 20 mmの条件で, エッチングなし (0 min), エッチング時間20 min, 40 minのサンプルの(a)表面粗さと(b)導電率を示す。表面粗さはサンプル断面をCross section polisher (以下, 「CP」という。)で加工し, 1,000倍の断面視野中で最大高さを計測した。エッチング時間の

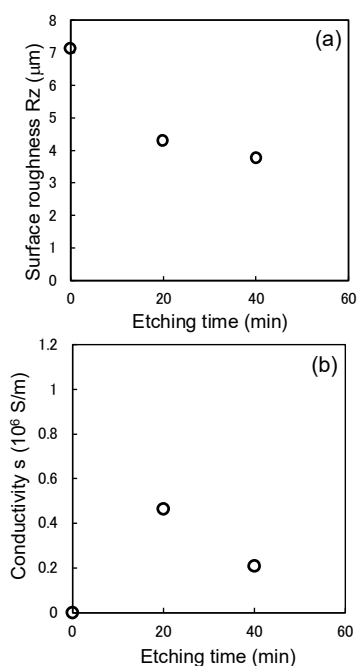


図3. CFRP 基板のプラズマエッチング時間と (a)表面粗さ, (b)導電率 (Ar 流量 2 sccm, 圧力 5 Pa, 基板間距離 20 mm)

増加により, 表面粗さは低下する傾向が見られた。導電率はエッチング時間20 minで最大値を取り, 時間増加に伴い減少した。

図4に酸素比O₂/(Ar+O₂)の流量比率を0, 0.25, 0.5, 0.74, 1とし, ガス圧力5 Pa, エッチング時間を20 minの条件で作製したサンプルの(a)表面粗さと, (b)導電率を示す。表面粗さはCPで断面を加工し, 15,000倍の断面SEM像の視野中で最大高さを計測した。表面粗さは酸素比0.25が微細な表面粗さを示し, 導電率では酸素比0.5で最大値を示した。主なプラスチックめっきであるABS基材の場合, 粒径約0.3 μmのブタジエン粒子⁴⁾の選択エッチングによるアンカー効果により密着性が確保されている。同程度の表面粗さを有しており, 導電率が高い酸素比0.25の条件について, 電気銅めっき皮膜を形成しテープ剥離による密着性の評価を行った。

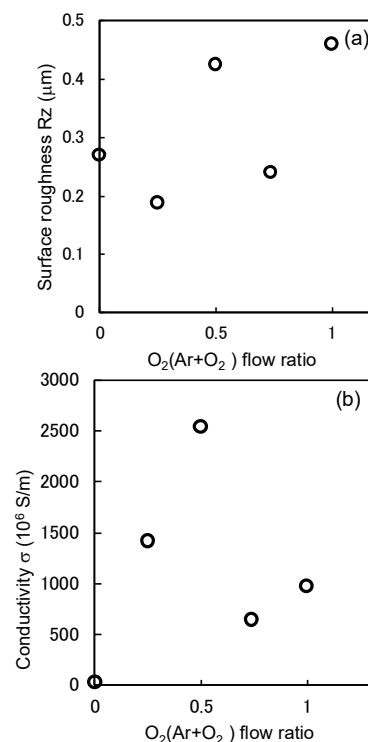


図4. エッチングガス O₂/(Ar+O₂)の流量比率と (a)表面粗さ, (b)導電率 (エッチング時間 20 min, 圧力 5 Pa, 基板間距離 20 mm)

図5に酸素比0.25の条件でエッチング, TiC皮膜を Ar3 sccmで流入させたガス雰囲気中で, 5 min製膜した上に電気銅めっきを成長させたサンプルの剥離試験前後の外観を示す。テープ剥離により, CFRP端部からCuめっき皮膜が剥離し, 剥離したCuめっき皮膜の裏面は緑青がみられた。破線部分で示す緑青部の剥離Cuめ

つき裏面のSEM像では微細な凹凸が確認でき、EDXの結果からTi, C, Oが検出されているため、剥離界面はTiC/CFRP基板界面から剥離したと考えられる。また、めっき浴組成の硫酸銅由来と考えられるSが検出されており、めっき皮膜成長過程で剥離が始まり、めっき液が残留した可能性が考えられる。また、剥離界面からは、CFRP基板もしくはAr/O₂混合ガスの残留に由来すると考えられるOが検出されている。CFRPのマトリックスであるエポキシ樹脂は160 °C程度が耐熱温度であるため、エッチング中にエポキシ樹脂が劣化した可能性が考えられる。

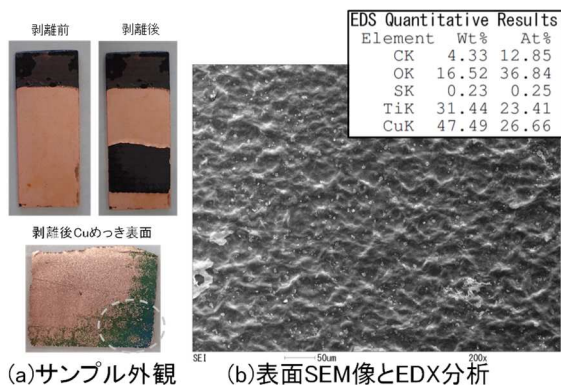


図5. テープ剥離前後のサンプル外観とSEM表面像
EDX分析 (エッチング:酸素比0.25, 時間20 min,
圧力5 Pa, 基板間距離20 mm, 製膜: Ar 3 sccm,
時間5 min)

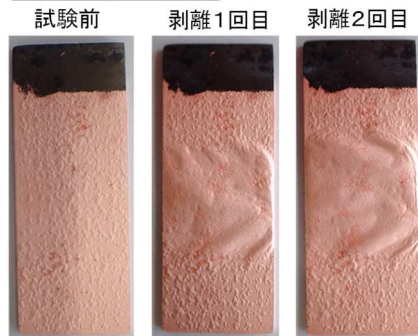
熱影響の軽減のため(1)エッチング時間の短縮, 残留酸素ガス影響除去のため(2) Ar/O₂混合ガスとArガスプラズマの2段階処理, (3)Arガスプラズマのみでのエッチングを実施し、テープ剥離試験を行った結果を図6に示す。(1)から(3)の処理条件変更により、2回の剥離試験でも剥離ないCuめっきが形成できており、密着性の低減にはCFRPの劣化, CFRPエッチングガス由来のO, CFRPを構成するOの放出による酸素の混入により密着性が低下した可能性が考えられる。

更に厳しい条件で密着性評価を行うため、1mmピッチ5×5のクロスカットを施したCuめっき/TiC皮膜/CFRP基板に対して、テープ剥離試験を実施した結果を図7に示す。プラズマによる損傷低減のため、TiC基板上からの距離を20, 30, 40 mmと距離(T-S : Target-substrate)を遠ざけエッチングを実施した。2回のテープ剥離試験で剥離が見られなかったT-S20 mmのサンプルでは剥離がみられ、T-S 30mmで剥離のないCuめっきが形成できた。一方で、T-S 40mmのサンプルではわずかな剥離がみられた。

(1)エッチング時間短縮(20→6 min)→TiC成膜



(2)Ar/O₂プラズマ後→Arプラズマ浸漬(各3min)→TiC成膜



(3)Arプラズマ処理(6min)→TiC形成

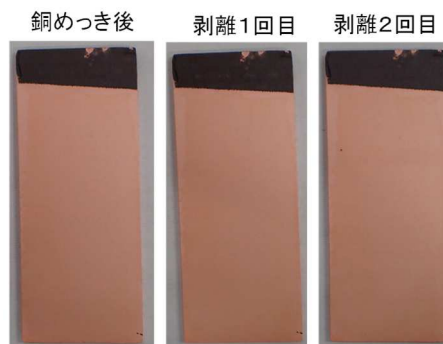


図6. エッチング時間の短縮, プラズマ処理工程変更によるテープ剥離前後のサンプル外観(エッチング:圧力5 Pa, 基板間距離20 mm, 製膜: Ar 3 sccm, 時間5 min)

距離(T-S)	20 mm	30 mm	40mm
試験前			
試験後			

図7. クロスカット剥離試験サンプル外観(エッチング:時間6 min, 圧力5 Pa, 製膜: Ar 3 sccm, 時間5 min)

図8にクロスカット剥離試験後のCFRP基板側の表面SEM像と、線で囲った部分のEDS分析結果、比較のためCFRP基材の結果を示す。剥離のなかったT-S 30 mmのサンプルは強制的に剥離を行った。剥離がなかったT-S 30mmのサンプルでは、検出されたOが約26 at%でT-S 20 mm, 40 mm は30 at%以上検出された。

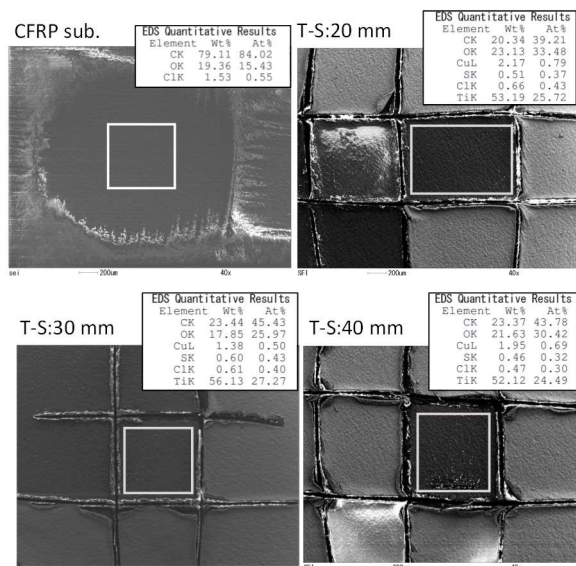


図 8. クロスカット剥離後試験サンプルの表面 SEM 像と EDS 分析

図9にCuめっき/TiC/CFRP基板のXRD 2 θ - θ , 2 θ パターンを示す。2 θ - θ パターンは、基板面直方向に配向した結晶面、2 θ には面直方向以外の結晶面に由来するピークがあらわれる。CFRP基板からは25°付近にカーボンファイバーに起因するgraphite 002ピークが現れた^{5,6)}。2 θ - θ , 2 θ パターン共にCu 111, 200, 220ピークがみられた。銅素地上への電気銅めっきにおけるXRDパターンについても、同様にCu 111, 200, 220ピークが報告されており⁶⁾、TiC上へのCuめっきにおいても銅素地と同様の多結晶構造を有する皮膜が成長したと考えられる。

4 まとめ

表面導電性がないCFRPに対して、ドライプロセスであるRFマグネトロンスパッタを用いてTiC導電性皮膜を形成して、表面粗さ、密着性の評価を行った。その後、電気銅めっきを施し、密着性評価を行った。エッチング時間の増加、プラズマのガスをArとO₂の混合ガスとすることで、エッチング効果が見られたものの、CFRP基板へのプラズマによる基板のダメージによる密着性の低下が見られた。密着性が良かったArプラズマの条件下で、プラズマまでの距離をパラメータとして

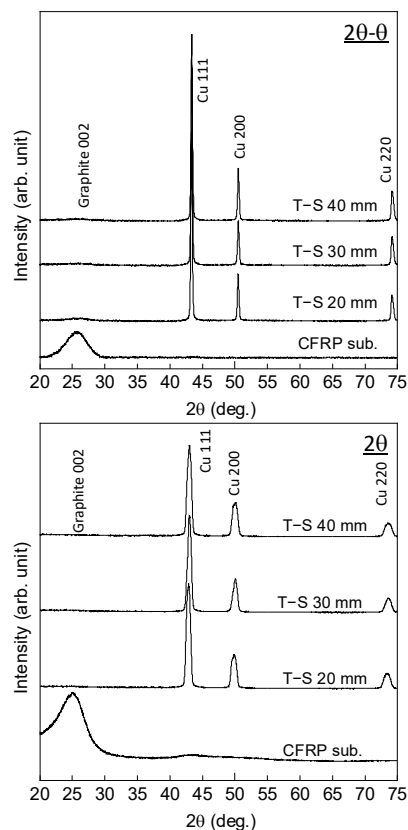


図 9. Cuめっき/TiC/CFRP サンプルの XRD パターン

サンプルを作製し、電気銅めっき後の密着性評価では、CFRPへのダメージとTiCの酸化が密着性に影響を与えることがわかった。TiC上へのCuめっきの結晶性においては、Cu素地上への電気銅めっきと似た多結晶構造を有する皮膜が確認された。

5 参考文献

- 1) 本塚智, 橋本了哉, 多賀谷基博, 小林高臣: 高分子論文集, Vol. 70, No. 6, pp. 242-252(2013)
- 2) 西本幸雄: 繊維機械学会誌, Vol.55, No.11, pp15-22, (2002)
- 3) 富士経済: 炭素繊維複合材料(CFRP/CFRTP)関連技術・用途市場の展望, (2019)
- 4) 北晃治: 表面技術, Vol. 64, No.12, pp622-627 (2013)
- 5) 原弘幸, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏: 炭素, No.255, pp245-253 (2012)
- 6) 松村一輝, 原弘幸, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏: 炭素, No.274, pp125-131(2016)
- 7) 津留豊, 蒲地耕三, 徳永純一: 表面技術, Vol.55, No.6, pp423-427, (2004)