

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「トリアジンチオールを用いたクロム不要樹脂装飾めっき技術の開発」

成果報告書成果等報告書概要版

平成23年 9月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人中部科学技術センター

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	1
1-2	研究体制	4
1-3	成果概要	8
1-4	当該研究開発の連絡窓口	8

第 2 章 本論

2-1	樹脂表面の OH 基等の親水基生成方法の検討	9
2-2	TES 処理の手法、技術に関する研究開発	14
2-3	クロム不要めっきシステムの開発	21

最終章	全体総括	25
-----	------	----

第 1 章 研究開発の概要

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

1-1-1 背景

現在の樹脂装飾めっき製造においては、電気めっきの前処理工程として、クロム酸を用いたエッチング処理工程が必要不可欠である。このため、このエッチング処理工程の代替として、今後積極的な活用が期待されるトリアジンチオールに係る分子接着技術を樹脂装飾めっき製造に応用することで、欧州における RoHS 指令及び ELV 指令等により国際的に要請されている有害物質フリーの課題に応える六価クロムを用いないエッチング処理技術を開発し、より環境に配慮しためっき技術を開発研究する。

クロム酸を用いたエッチング処理工程では、六価クロムを高濃度で含有し高温で処理されるためミストの発生等による不良品の発生、作業環境の安全性、さらには廃液・排水による環境負荷についても懸念されている。このため、トリアジンチオールに係る分子接着技術を用いた樹脂装飾めっき技術を開発し、不良品発生率の低減、環境負荷の低減を図る。

現行のクロム酸を用いたエッチング処理用の高価なめっきグレード樹脂材料以外の安価な樹脂材料等の樹脂装飾めっきが困難な様々な種類の樹脂についてもトリアジンチオールに係る分子接着技術を用いた樹脂装飾めっき技術が適用できるよう研究開発し、樹脂装飾めっきのコストダウンや様々な需要への対応を図る。

六価クロムを用いたエッチング工程の代替技術として本開発技術は、過マンガン酸を用いた方法など競合技術と安全性及び環境負荷等の観点から比較すると表 1-1 に示すように幾つかの課題はあるものの高い優位性を持つ。

表 1-1 従来技術との比較

各技術	安全性	環境負荷	汎用性	生産性	形状自由度	エネルギー	コスト	総合評価
現行技術 クロム酸	×	×	△	○	○	△	○	×
競合技術 1 過マンガン酸	△	△ (排水有)	△	○	○	△	△	△
競合技術 2 TiO ₂ (光触媒)	○	○	×	△	△	○	△	△
競合技術 3 超臨界 CO ₂ +触媒	△ (高压)	○	×	△	○	△	△	△
本開発技術 TES 処理	○	○	△~○ (課題 1)	△ (課題 2)	△ (課題 3)	○	○	○

1-1-2 目的

現在の樹脂装飾めっき製造における前処理工程の 1 つであるクロム酸エッチング工程の代替として、今後積極的な活用が期待されるトリアジンチオールに係る分子接着技術を樹脂装飾めっき製造に応用して、国際的に要請されている有害物質フリーの課題に応えるより環境に配慮した六価クロムを用いない樹脂めっき技術を開発する。

1-1-3 技術的目標値

本研究開発は、現行の六価クロムを用いたエッチング工程を、トリアジンチオールを用いた TES 処理による樹脂めっき技術に代替するものであって、基本的には、現行のめっき製品について要求される技術的数値を、技術目標値とし、表 1-2 に示す。

表 1-2 技術目標値

項目	目標値
めっき密着力(剥離強度) ¹⁾	実製品にて 0.8kN/m 以上
冷熱繰り返し試験 ²⁾	4 サイクル以上
キヤス試験 ³⁾	60 時間後、RN9.0 以上
コロドコート試験 ³⁾	48 時間以上
無電解ニッケルめっきまでの所要時間	60 分未満
不良品発生率	現行平均不良発生率 8%から 6%

1)JIS H 8630 2006 附属書 1 に準拠

2)JIS H 8630 2006 附属書 A に準拠

3)JIS H 8502 に準拠

1-1-4 事業化に向けた取り組み

六価クロムを不要とする新たな樹脂装飾めっき技術及び当該技術を用いることで六価クロムを用いるエッチング処理工程以降の現行の製造ラインをそのまま活用可能とする新製造ラインを並行して技術開発し、新技術の製品への応用及び新製造ラインの事業化を図る。

事業化の進め方については、本研究開発の成果によって製造プロセスにおいても六価クロム不要が図られた製品を、本研究開発の成果を東洋理工(株)、小川工業(株)の従来の取引先である自動車部品メーカー等に広く情報提供することにより、新たな市場の獲得を目指す。

また、名古屋市工業研究所を通じて、フォーラム及びセミナー等を活用し、本研究開発の成果を広く情報提供することにより、新たな樹脂装飾めっき技術を有するメーカーとしての参加企業の知名度が高め、自動車及び二輪車部品等以外の産業を含む新規の顧客開拓を直接・間接的に実施していく。

なお、ターゲットとする市場及びスケジュールについては、当初以下の様に想定していたが、リーマンショック以降の昨今の経済状況や大手自動車メーカーのリコール問題から、新規立ち上がり製品の減少や性能品質の信頼性向上が求められてきており、見直しを迫られてきている。

終了後 1 年目・・・現在、県内生産額 840 億円/年の自動車関連樹脂めっき市場において、5%のシェア獲得を目指す。

終了後 2 年目・・・自動車関連樹脂めっき市場に加え、県内の水栓金具やパチスロ関連等のアミューズメント分野等の樹脂めっき市場の 8%のシェア獲得を目指す。

終了後 3 年目～・・・「六価クロム不要樹脂めっきライン」のライセンス供与を開始。

全国の自動車関連同業者 140 社中、5 社との契約を目指す。

樹脂めっき産業の規模は全国で凡そ月産 500 億円で愛知県内が 100 億円／月、自動車関連はその内約 7 割である。また事業者数では樹脂めっきでは全国約 180 社で愛知県内は約 15 社(25 ライン)、そのうち自動車関連は 10 社(20 ライン)である

そこで当初は、小物製品 1～2 部品の事業化を目指し推進していき、信頼性の確保を進めると共に、川下ユーザーや市場に情報発信を行い、順次事業化部品の適用範囲を拡大し、最終的には当初の計画通り、樹脂めっき市場の 8%のシェア獲得を目指すとともに「六価クロム不要樹脂めっき技術」の技術供与を開始し、全国の自動車関連同業者 140 社中、5 社との契約を目指す。

1 - 1 - 5 研究開発項目

1 - 1 - 5 - 1 樹脂表面の OH 基生成の課題への対応

- ・ UV 照射手法、照射技術等に関する研究開発

1 - 1 - 5 - 2 TES 処理の課題への対応

- ・ TES 処理の手法、技術に関する研究開発
- ・ TES 結合状況の分析、触媒吸着性能のデータ収集及び分析、評価

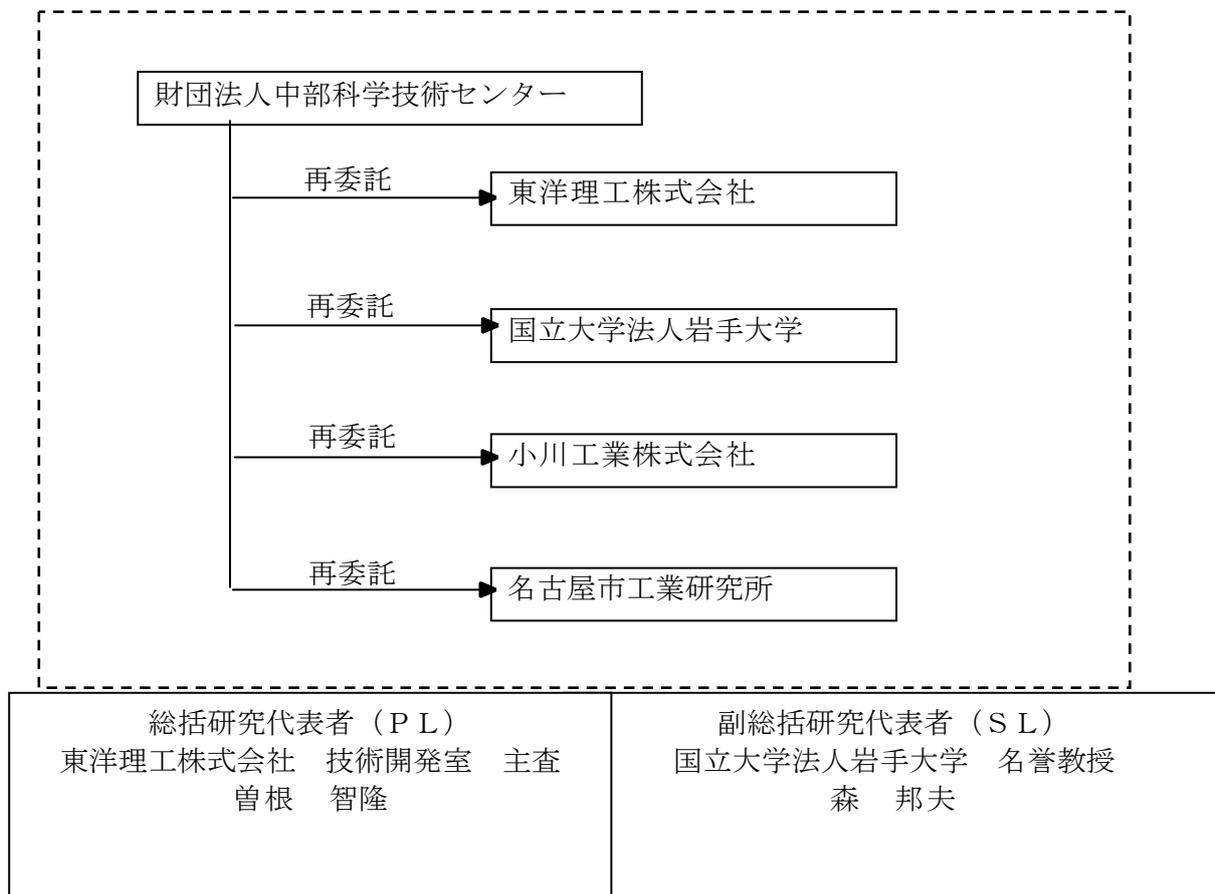
1 - 1 - 5 - 3 クロム不要めっきシステムの開発の課題への対応

- ・ トリアジンチオールを用いたクロム不要樹脂装飾めっきに係るプロトタイプのめっきラインの試作

1 - 2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

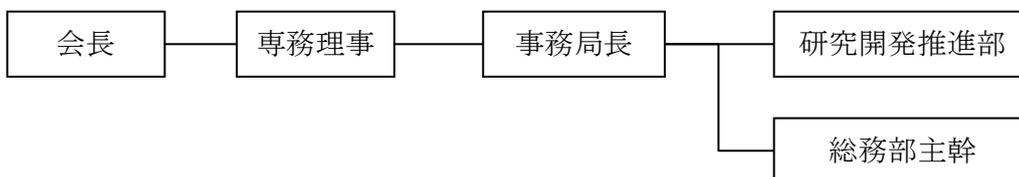
1 - 2 - 1 研究組織 (全体)



1 - 2 - 2 管理体制

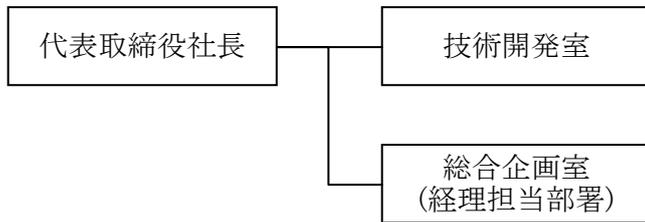
① 事業管理者

財団法人中部科学技術センター



② (再委託先)

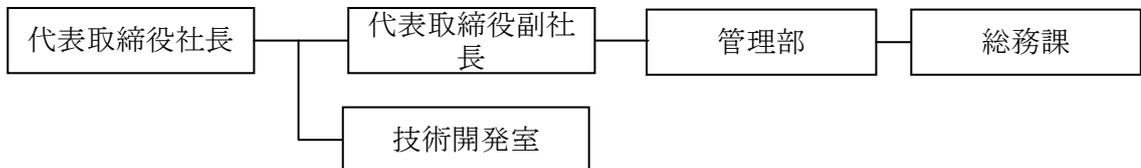
東洋理工株式会社



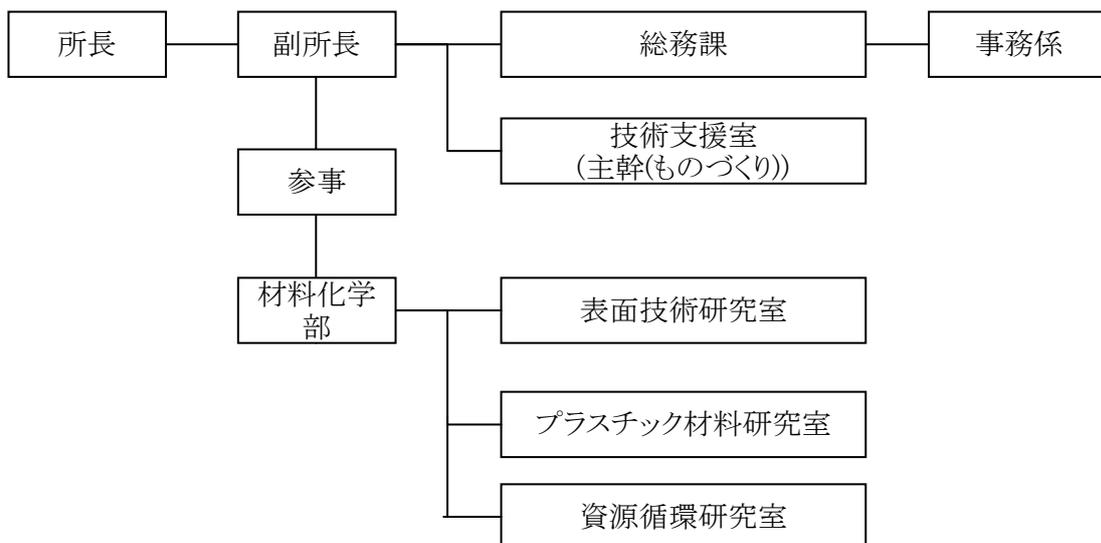
国立大学法人岩手大学



小川工業株式会社



名古屋市工業研究所



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人中部科学技術センター

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
永田 達也	研究開発推進部長	④
福嶋 昭	研究開発推進部 担当部長	④
大澤 秀敏	研究開発推進部 担当部長	④
平澤 進	研究開発推進部 主幹	④
高須 容功	研究開発推進部 主任	④
宮島 和恵	研究開発推進部 主任	④

② 研究員

【再委託先】

東洋理工株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
横山真喜男	代表取締役社長	①、②、③
鳥山 直樹	取締役 技術開発室室長	①、②、③
曾根 智隆	技術開発室主査	①、②、③
米津 康隆	技術開発室	①、②、③
石川 英樹	技術開発室	①、②、③
原田 旭大	技術開発室	①、②、③

国立大学法人岩手大学

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
森 邦夫	工学部 名誉教授	①、②
小川 智	工学部 応用化学科 教授	①、②

小川工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
伊藤 暢	技術開発室 室長	①、②、③
藤井 志帆	技術開発室	①、②、③
谷口 紘一	技術開発室 顧問	①、②、③

名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
三宅 卓志	参事（企画調整）	①、②
平野 幸治	参事（共同研究）	①、②
小田三都郎	プラスチック材料研究室研究員	①、②
三宅 猛	表面技術研究室研究員	①、②
柘植 弘安	表面技術研究室研究員	①、②
山中 基資	資源循環研究室研究員	①、②

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人中部科学技術センター

(経理担当者) 総務部 主幹 田村 幸司

(業務管理者) 研究開発部長 永田 達也

(再委託先)

東洋理工株式会社

(経理担当者) 総合企画室チームリーダー 筒木 啓示

(業務管理者) 技術開発室主査 曾根 智隆

国立大学法人岩手大学

(経理担当者) 研究交流部研究協力課 主査 石田 満

(業務管理者) 工学部長 堺 茂樹

小川工業株式会社

(経理担当者) 管理部 総務課 小嶋 良一

(業務管理者) 技術開発室長 伊藤 暢

名古屋市工業研究所

(経理担当者) 総務課 事務係 浅井 尚

(業務管理者) 技術支援室主幹(ものづくり基盤技術支援)林 幸裕

1-3 成果概要

東洋理工株式会社及び小川工業株式会社にプロトタイプのめっきラインを構築し、300mm×200mm～1500×300mmの製品に対して、本研究開発技術であるTES処理による装飾めっきが可能であることが確認できた。また、n増し確認により、検証を行った結果、研究目標である0.8kN/mを満足できない場合もあり、実生産レベルにおいて更に研究を進める必要がある。

その他の技術目標である無電解ニッケルめっきまでの所要時間は、処理時間のみで25～30分であるため、現行の前処理時間に比べやや短く、実用化した際に水洗工程などを行っても、当初目標である60分以内は可能と判断する。不良率の評価は実質的にできていないが、クロム酸による不具合(触媒不活性化によるめっき未着)は、確実にゼロ化できるため、当初目標の不良率現行8%から6%への低減は、十分に可能と考える。キャス試験やコロドコート試験については、電気めっきは現行と全く同じ工程で処理を行えるため、十分目標を満足できる。

TES処理の条件によるめっき性に対する影響度や樹脂素地の影響度等のめっき性に関する知見も多く得られ、今後の実用化に向けての基盤技術の強化ができた。

素材の樹脂の種類についても、現在一般的に使用されているABS樹脂だけでなく、様々な種類の樹脂に対して処理可能であることがわかり、PAやPCについては、通常成形品において川下ユーザーの性能規格を満足するものが得られた。さらに、ABS樹脂の代替え材料として有望視されているPP樹脂について、実験レベルでは十分な密着力が得られたので、今後、実生産レベルでのn増しを行い、各種条件を研究し、実用化に向けて推進していく。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人中部科学技術センター

研究開発部 主任 高須 容功

TEL : 052-231-3549

FAX : 052-204-1469

e-mail : y.ogawa@cstc.or.jp

東洋理工株式会社

技術開発室 主査 曾根 智隆

TEL : 0566-99-1512

FAX : 0566-99-1355

e-mail : t_sone@toyoriko.co.jp

小川工業株式会社

技術開発室 室長 伊藤 暢

TEL : 052-381-7000

FAX : 052-382-9474

e-mail : t.itou@ogawa-j.co.jp

第2章 本論

第2章 本論

2-1 樹脂表面の OH 基等の親水基生成方法の検討

2-1-1 プロジェクト全体における本研究開発の位置づけ

複雑な形状の立体物に対して、数分のオーダーで均一に OH 基等の親水基を生成させる有効な手法は、明らかになっておらず、コロナ放電照射器具・手法のアプローチは十分なされていないため、従来のコロナ放電照射と併せて、OH 基等の親水基を生成させる樹脂表面改質能力のある他の放電方式による大気圧プラズマ処理、UV 照射処理の 3 手法について、複雑な形状の立体物に対するそれぞれの照射器具・手法について比較検討することにより、工業化に適した OH 基等の親水基の生成手法の確立を図る。

2-1-2 目的と目標

前年度までに ABS 樹脂に対する UV 照射処理については、照射方法、機器、レイアウトを決定できた。

また、ABS 樹脂(ABS)の表面に OH 基を生成させるため、コロナ放電、大気圧プラズマ、UV 照射処理を行い、その時の親水基の生成状態を接触角および赤外分光(IR)スペクトルから検討してきた。その結果、UV 照射による TES 処理が最も効果が高いことが、触媒処理後に施しためっき膜の剥離強度からわかった。また、ABS の種類の違いにより、得られるめっき膜の剥離強度に差がみられた。そのため、ABS の組成、構造を様々な分析手法を用いて検討したところ、ブタジエン成分がめっき膜の剥離強度に影響を与えることが示唆された。

今年度は、プロトラインでの試作のフィードバックを行うのと共に、ABS 樹脂以外の樹脂に対して、TES 処理をおこないめっき性能評価をした。難めっき性樹脂素材にもさらに広範に適合できるようにするため、OH 基等の親水基の生成を増加させる手法を検討した。

また、剥離試験に用いられるような平板試料ではなく、実際に製造されている凹凸を有する複雑な形状の成形品を対象として検討した。射出成形においては、成形品の部位により、表面の樹脂流れが異なる、UV 照射が均一に実施できないなど、めっきに至るまでの条件が異なっている。そのため、親水性(OH)基の生成に関与する樹脂組成について、複雑形状の成形品を用い、その異なる部位の表面を分析、評価した。また、樹脂の違いによる影響を PC、PA の成形品から検討した。

2-1-3 実験方法 1

種々の樹脂素材の試験片に TES 処理を施し、硫酸銅めっきまでめっきを行った後、JIS H 8630 2006 附属書 1 に準拠してめっき皮膜の密着強度を測定した。TES 処理方法は、コロナ放電法、UV 照射法を比較評価した。

2-1-4 結果と考察 1

密着力の測定結果、各種樹脂素材に対して 0.8kN/m 以上のめっき密着力を有しており、本研究手法が有効であることが確認できた。UV 照射法はコロナ放電法に比べ高い密着

性を有していたが、ゴム素材に対してはコロナ放電法の方が有効であった。

2-1-5 実験方法2

前項の実験結果から、東洋理工株式会社にて実際に生産している PA 及び PC の素材を用い、TES 処理をおこない、それぞれの樹脂にあわせてめっき前処理をおこなった。その後、電気めっきにて、銅、ニッケル及びクロムをめっきした。

めっきの密着性を評価する試験である、冷熱サイクル試験を行い、川下ユーザーが満足する性能があるか評価した。

2-1-6 結果と考察2

写真2-1-1、写真2-1-2に示したように、現行流動品の素材を用いてもめっきすることができた。

また、それぞれの川下ユーザーの評価規格で冷熱サイクル試験を行い、規格を満足することを確認した。

今後、まずは樹脂めっきにおいて現在主力である ABS 樹脂めっきの TES 処理方法の確立を目指し、その後その知見を水平展開し PA や PC の条件を更に見極めていく。ただし、川下ユーザーや市場ニーズなどで、ABS 樹脂以外の強いニーズが発生した場合には、随時対応していく。



写真2-1-1 PC樹脂試作品



写真2-1-2 PA樹脂試作品

2-1-7 実験方法3

ABS樹脂以外の樹脂についてABS代替え材として期待されているポリプロピレン樹脂(PP)を用いて実際の成形品で検討した。

PP材のOH基等の親水基生成手法として、コロナ放電照射を行った後、UV照射を行う併用方式も検討した。

評価方法としては、実際に生産している実製品で、素材はABS樹脂成形品(写真2-1-3(a))、PP樹脂成形品(写真2-1-3(b))を選定し、同一樹脂材料の試験片にて特に必要な密着強度を測定した。

小川工業と岩手大学で、クロスチェックによる相互の差異が確認できるように実験を行った。小川工業と岩手大学の相互で処理し、密着強度の差異を調べた。

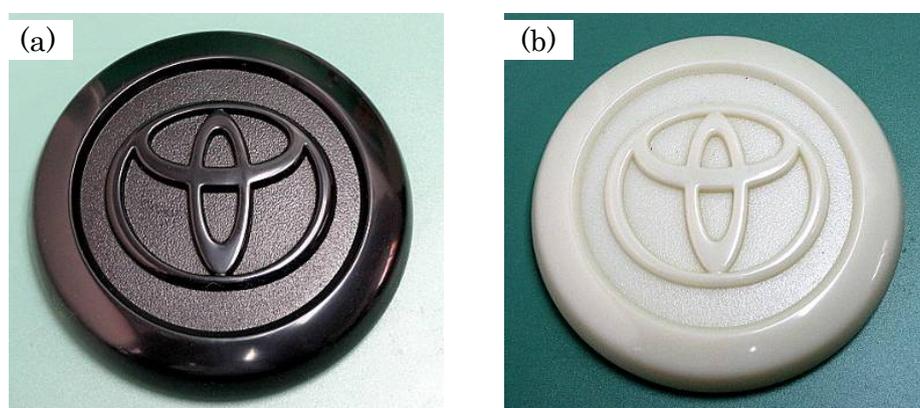


写真2-1-3 (a)ABS樹脂成形品、(b)PP樹脂成形品

2-1-8 結果と考察3

PP樹脂はABS樹脂と比較し、UV処理単独であると密着強度が劣るものの、コロナ放電処理を併用する事により、ABS樹脂と同等以上の密着強度を得られた。

ABS樹脂と同一工程では密着強度が弱い為、コロナ放電照射が必要であることがわかったので、PP樹脂については、さらに研究が必要である。

2-1-9 実験方法4

TES処理によってめっきしづらい素材は、コロナ放電やUV照射処理によって素材表面を親水化してもOH基の発生量が少ないものである。そこで、種々の樹脂素材に対応できるようにOH基を増幅させるため、OH増感剤について検討した。

2-1-10 結果と考察4

XPSで測定した。今後、この増感剤の検討を更に進め、TES処理によるめっき前処理技術の汎用性を高めていく。

2-1-11 実験方法5

実験に用いた複雑形状のABS射出成形品を写真2-1-20に示す。成形品から特

微的な部位表面で削り出し、測定用試料とした。

また、樹脂の違いによる親水化、TES 導入の効果を検討するため用いた射出成形品については後述する。

組成分析については、分子量分布測定を行った。なお、試料量が少ない場合の秤量には、試料の帯電等による飛散を防ぐためイオナイザーを使用した。成形品表面の元素分析は X 線光電子分光(XPS)測定により行った。

2-1-1-2 結果と考察 5

2-1-1-2-1 IR スペクトルからの ABS 組成評価

ABS 射出成形品の表面(先端、側面、中央)を ATR 法によって測定した。

ABS 成形品の先端、中央、側面といった部位の違いによる差はほとんど見られなかった。また、他の ABS と比較しても、その値はほとんど変わらなかった。

2-1-1-2-2 NMR スペクトルからの ABS 組成評価

^1H NMR 測定により、ABS の成分の組成比を調べた。

NMR 測定に用いる重溶媒を選択するために、アセトン、メタノール、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、クロロホルムでの溶解性を検討した。いずれの溶媒でも完全には溶解しなかったため、最も良い溶解性を示したクロロホルムを用いて、膨潤状態(不溶部を含む)での測定を行った。

2-1-1-2-3 熱分解 GC/MS 測定からの ABS 組成評価

各部位を熱分解 GC/MS で測定したところ、ABS に特徴的なピークが観察された。そめっき膜の密着性との関係を考えると、値の差に有意性があるとは考え難い。IR、NMR との結果も考慮すると、今回の成形品では部位による組成の差はほとんどないものと考えられる。

2-1-1-2-4 GPC 測定による ABS の分子量評価

ABS の構造(分子鎖)が与える影響を分子量分布から検討した。各部位をクロロホルムに溶かし、不溶成分をメンブランフィルターでろ過した可溶部を測定した。

部位の違いによる分子量の差はなかった。また、その分子量はめっき密着性の良い HP に近く、高分子量であることと、分子量分布が小さいということがわかった。

2-1-1-3 ABS 以外の樹脂成形品の評価

2-1-1-3-1 実験方法

ABS 以外の樹脂について、UV、TES 処理をした場合の親水(OH)基の生成について検討した。樹脂として、PC、PA の複雑形状の成形品を試料とした。写真 2-1-27 に用いた樹脂の射出成形品を示す。



写真 2-1-27 成形品(a)ABS 樹脂、(b)PC 樹脂、(c)PA6 樹脂

2-1-13-2 結果と考察

ABS、PC、PA の各成形品表面の IR スペクトルを UV、TES 処理前後で比較検討してみると、その前後に違いはみられず、親水化に関連する明確な知見は得られなかった。

そこで、成形品表面の XPS 測定を行い、最表面の元素分析を行った。

UV、TES 処理、触媒処理を経て作製されるめっき膜が成形品形状、部位、樹脂の違いにかかわらず、良好な密着性が得られることから、UV、TES 処理は TES との結合に関与する OH 基の生成に有効であると考えられる。

ABS の複雑な形状の射出成形品を用いて、その部位の違いによる樹脂組成を検討した。その結果、ABS の成分組成に大きな差はみられないことから、めっき膜の密着性への影響はほとんどないものと考えられる。密着性に対しては、めっき膜作製の前工程である UV、TES 処理(OH 基の生成)が関与しているため、TES 処理時の UV 照射を効果的に行うことが重要である。

また、本方法は ABS と同様に PC、PA にも有効であることが示唆された。

2-2 TES 処理の手法、技術に関する研究開発

2-2-1 プロジェクト全体における本研究開発の位置づけ

分子接着剤(TES=アルコキシシリルプロピルアミノトリアジンジチオール)は、第一段階として OH 基と反応するアルコキシシリル基と、もう一方に第二段階として様々な材料と反応するチオール基を有する。それぞれの段階における課題に対して、以下の研究開発に取り組む。

2-2-2 目的と目標

本テーマは、第一段階のアルコキシシリル基が十分反応するよう、上記 2-1 により均一に OH 基(親水基)が生成された様々な樹脂について、TES 処理前処理の有効手法を確立するとともに、TES 処理の手法についても最適化を図る。

昨年度は、主に TES 処理前処理として、脱脂に使用する薬品の選定、超音波の利用、前処理剤の選定などの検討を更に進め、プロトタイプを念頭に置いた前処理条件を確立した。今年度は、後記 2-3 のテーマを行っていくのにあわせて、ライン試作での不具合が発生した場合に、必要に応じて TES 処理溶液の濃度や塗布方法を検討するなどして、プロトタイプでの生産性・品質の向上等を図る。

2-2-3 TES 処理条件の検討

2-3 をおこなうに当たり、ABS 樹脂への処理についてプロトラインにて試作しためっき品の密着力が悪く、冷熱サイクル試験においてめっき皮膜の剥がれ・うき(フクレ)が発生したため、ビーカースケールとの相違条件を検討した。また、ABS 樹脂以外の樹脂について、ABS 樹脂と比べ、処理方法を変える必要を認めたので、前処理条件の検討を行った。

2-2-3-1 実験方法 1

ビーカースケールとプロトラインでの相違を確認するため、前処理と電気めっきを交錯させてクロスチェックを行った。プロトライン試作では、電気めっきは量産の樹脂めっきラインにて混載して行った。

2-2-3-2 結果と考察 1

電気めっきをプロトライン(量産ラインに混載)した方だけがめっきの密着が悪くなった。

電気めっき初期における電気の流れ方にバラツキが発生し、正常な皮膜形成がされなかったため、密着力が低下したということが考えられる。

2-2-3-3 実験方法 2

上記結果から、プロトラインにて前処理を行ったものをビーカーにて薄く電気めっき(ストライクめっき)を施し、その後量産ラインにて量産品と混載で電気めっきを施した。

2-2-3-4 結果と考察2

冷熱サイクル試験においてフクレの発生もなく良好な結果となった。試作品に単独でストライクめっきを施すことにより、下地めっき皮膜が補強されて正常なめっき皮膜が形成され、密着力が確保できたものと考えられる。

2-2-4 TES 結合の状況を分析、触媒吸着性能のデータ収集及び分析、評価

量産時を想定して TES 溶液の長期安定性と TES 処理後の製品の長期保管性の評価を行うため、TES 溶液の経時変化の測定、及び、長期保管した際の密着力の変化を測定した。

また、これまでに、ABS 樹脂(ABS)の組成、特にブタジエン成分が UV 照射による樹脂表面での親水(OH)基の生成に関与する可能性を示した。UV 照射により生成する樹脂表面の親水基は TES と結合するとともに、結合した TES はパラジウム(Pd)を吸着する機能を有する。その Pd を触媒として、めっきが行われる。今年度は複雑な形状の樹脂成形品での TES 処理能と触媒吸着性能について検討した。ABS に加え、PC、PA の成形品について、未処理の成形品、成形品の表面を UV、TES 処理した試料、さらにそれを触媒付与した試料という各処理工程で得られる試料の表面状態を分析した。

2-2-4-1 実験方法1

TES の溶液中での安定性を確認するため、経時変化を UV スペクトル測定により観察した。

2-2-4-2 結果と考察1

UV 可視吸収スペクトルをみた結果、溶媒による依存性はないため、より安価な溶媒を使用することができることが確認できた。また、溶液状態で保存する場合でも、長期間劣化することなく保管できることが確認できた。

2-2-4-3 実験方法2

TES 処理した ABS 樹脂の保存安定性を確認するため、TES 処理まで施した試験片を常温で室内放置し、その後硫酸銅めっきまで施しめっき皮膜の密着強度の測定を行った。

2-2-4-4 結果と考察2

測定した結果、放置したものまで測定したが、密着強度は安定していた。

TES 処理後の製品を長期間にわたり放置しても問題ないことになり、事業化に際して TES 処理工程とめっき工程が離れた場所にあっても良いことが確認できた。

2-2-4-5 実験方法3

TES 処理の原価を算出する基礎データを収集するため、TES 処理前後の重量を測定することにより、素材に吸着する TES の量を算出した。

素材は ABS 樹脂の試験片を用い、重量変化を測定した。

また、溶液中の TES 濃度を UV 分光光度計により測定し変化量を確認した。

2-2-4-6 結果と考察3

測定の結果、試験片で、非常に微量であった。

このことから TES の原価への影響度は軽微であると考えられる。

2-2-5 実験方法4

樹脂として、ABS、PC、PA の3種類(めっきグレード)を用い、凹凸を有する複雑な形状の成形品を射出成形により作製した。その成形品を UV、TES 処理、さらに触媒付与処理を施し、XPS 測定用の試料とした。成形品については樹脂表面の汚れを考慮して、スパッタ処理した試料も測定した。

2-2-6 結果と考察4

写真2-2-4に ABS、写真2-2-5に PC、写真2-2-6に PA、それぞれの成形品、及びそれらを UV、TES 処理、さらに触媒処理した試料を示す。外観の観察から、淡色の PC、PA は UV、TES 処理、触媒処理と工程が進むにともない、濃色(灰色)になった。

ABS 成形品の UV、TES、触媒処理にともなう表面の XPS 分析を行った

結果は昨年度実施した ABS の平板成形品の結果と一致していることから、UV、TES 処理方法を工夫すれば成形品の形状には影響されずに UV、TES 処理が可能であることが考えられる。

複雑形状の ABS 成形品でも UV、TES 処理を経て表面に Pd 触媒を吸着させることが可能であることが明らかになった。





写真 2 - 2 - 4 ABS 樹脂成形品(a)素材、(b)TES 処理、(c)触媒付与後



写真 2 - 2 - 5 PC 樹脂成形品(a)素材、(b)TES 処理、(c)触媒付与後

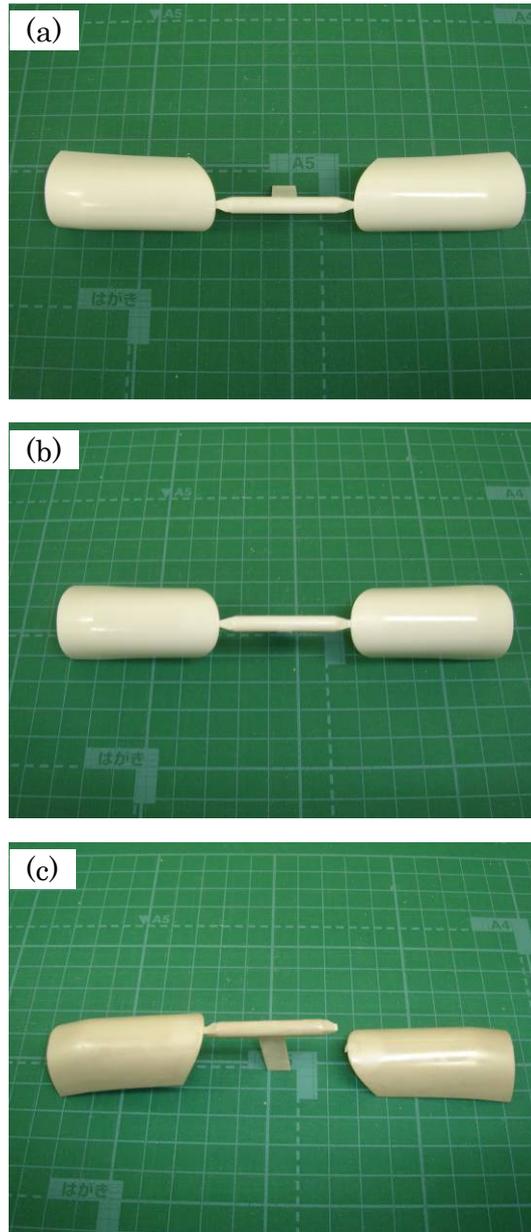


写真 2 - 2 - 6 PA6 樹脂成形品(a)素材、(b)TES 処理、(c)触媒付与後

UV、TES 処理、触媒処理をした成形試料表面における XPS 測定により、ABS では成形品の形状によらず、UV、TES 処理、触媒処理ができることがわかった。そこで、他の樹脂にも本処理方法が適用できるか同様に検討した。

本処理を用いれば、PC、PA にもめっきを施すことができるようになり、そのめっき膜の密着性は PC、PA とも剥離強度として 1.2kN/m の値を得ることができる。この値は、昨年度に検討した ABS のなかで最も大きな剥離強度を示す試料 HP の値 2.6kN/m の半分程度の密着力を示している。

XPS 測定により、UV、TES 処理、触媒処理により Pd が樹脂成形品の表面に担持されることがわかった。そこで、Pd が成形品表面でどのように分散しているか検討した。

PC 成形品の UV、TES 処理、触媒処理を施した試料表面の SEM 像と、Pd の分布の結果、SEM 像の範囲内で、Pd が均一に分布していることが観察され、これは先の ABS

の結果と一致している。

PA 成形品の UV、TES 処理、触媒処理を施した試料表面の触媒 Pd が、ABS、PC の場合と同様に、SEM 像範囲内で均一に分散していることがわかった。

これらの結果から、ABS、PC、PA と使用する樹脂が変わっても、本方法による UV、TES 処理、触媒付与処理を施すことにより、触媒である Pd が均一に分散して表面に吸着される。そのため、良好なめっき膜の密着性がこれら成形品で得られるものと考えられる。

ABS、PC、PA 成形品について、UV、TES 処理、触媒付与処理について、各工程の効果を検討するため、XPS、X 線分析機能付高分解能走査電子顕微鏡を用いた成形品表面の分析を行った。UV、TES 処理前後の XPS スペクトル等から、UV 処理による親水性(OH)基の生成や、TES の ABS、PC、PA 表面への導入が示唆された。また、樹脂の違いに関わらず、成形品表面に触媒の Pd が吸着されることが明らかになった。

2-2-7 ダイレクトプレーティングへの適用確認

通常樹脂へのめっきは、Pd/Sn コロイド触媒を吸着させ、Pd 触媒を活性化し、無電解銅めっきや無電解ニッケルめっきにより $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度の導電性の金属皮膜を形成した後、電気めっきによって金属皮膜を成長させる。

ダイレクトプレーティングでは、Pd/Sn コロイド触媒化処理し、微還元性の導体化剤により導電性皮膜を形成した後、直接電気めっき(硫酸銅めっき)ができるめっき方法である。

ダイレクトプレーティングの特徴は、無電解めっきを使用しないため、無電解銅めっきに使用されるホルムアルデヒドや無電解ニッケルめっきに使用されるリン化合物やアンモニアのような窒素化合物を使用しない。このため、排水負荷の低減、作業環境の改善やめっき液メンテナンスの低減が図れる。また、化学 Ni 下地が原因となるめっきのフクレが発生しない、導体化液の寿命が長いなどの特長がある。近年ではラインの新設や更新時にはよく採用される環境負荷低減プロセスの 1 つであることから、本研究手法が展開可能か実験を行った。

2-2-7-1 実験方法 1

まずは、ダイレクトプレーティングの国内で市販されているプロセスで 2 社の薬品を選定し、優位性があるかどうかそれぞれのプロセスを比較検討した。

試験片は従来のクロム酸・硫酸の混酸エッチングで処理したものをを用いた。

2-2-7-2 結果と考察 1

クロム酸・硫酸エッチング処理をした ABS 樹脂では、無電解めっきを用いる従来工法と同等の密着強度($1.0\sim 1.3\text{kN/m}$)を得ることが分かった。

いずれのプロセスでもめっき性能上に大きな差異はないものと考えられる。

2-2-7-3 実験方法 2

前項の実験から薬品メーカーによる差異はほとんどなかったため、本実験では TES

処理がダイレクトプレーティングに応用できるかを確認した。TES 処理はコロナ放電法と UV 照射法で検討した。

処理の途中で XPS 測定及び表面抵抗を測定し、硫酸銅めっき後に、めっき皮膜の剥離強度を測定した。

2-2-7-4 結果と考察2

ダイレクトプレーティング各工程における XPS 測定を行い、抵抗値、およびダイレクトめっき後のめっき皮膜密着強度を測った。

また、無電解めっき工程での触媒化後の表面の元素組成比と密着強度を測った。

本研究技術は現在主流になりつつあるダイレクトプレーティングにも対応可能であると判断できる。今後の課題として、ダイレクトプレーティングの触媒化および導体化の温度を変化させた場合の、基板表面の抵抗値の変化、Pd 結合量の変化などを確認していく。

2-3 クロム不要めっきシステムの開発

2-3-1 プロジェクト全体における本研究開発の位置づけ

本テーマは、TES 処理工程を従来めっき工程ラインに適用可能とするための治具と、多様な形状・組成の素材に適用可能とするための設備を研究開発し、トリアジンチオールを用いたクロム不要樹脂装飾めっきに係るプロトタイプのみっきラインを試作しようというもの。

2-3-2 目的と目標

昨年度までで、東洋理工株式会社において、幅 300mm、高さ 200mm 程度まで(小物)の製品を対象としたプロトタイプのラインを検討した。また、小川工業株式会社において、幅 1,500mm、高さ 300mm 程度まで(大物)の製品を対象としたプロトタイプのみっきラインを開発し、UV 照射装置を配したプロトラインにて試作品を作成した。

今年度は、昨年度までの結果を踏まえ、新たにプロトタイプのラインを完成させ、試作して、性能評価や外観評価を行う。評価については、めっき密着力測定、冷熱サイクル試験及び TES との反応性を評価検討し、量産に即した複雑形状物に対する性能・品質等のばらつきを確認する観点から行う。

また、ABS 樹脂製以外の樹脂製大物品への処理検討を実施し、川下ユーザーに試作品を納入した。

2-3-3 実験方法 1

プロトラインにて、写真 2-3-1 に示す現行流動品を同一条件で、数日にわたって、複数回 TES・めっき処理をおこないその後量産ラインにて硫酸銅めっき、ニッケルめっき、クロムめっきを施した。

めっき終了後、JIS H 8630 2006 附属書 A に準拠して冷熱サイクル試験を行い、密着性の評価をした。



写真 2-3-1 試験成形品

2-3-4 結果と考察 1

ヒートサイクル試験の結果、数サイクルでめっき皮膜の剥離(フクレ)が発生した。

ビーカースケールとプロトラインとの条件の相違を 2-2 において確認した。

また、プロトラインにおいては、めっき処理条件等のばらつきによるめっき密着強度への影響調査をおこなった。

2-3-5 実験方法2

TES 処理・めっき前処理条件の時間を変化させて、プロトラインにてめっきを施し、JIS H 8630 2006 附属書1に準拠して硫酸銅めっきを施した後にめっき皮膜の剥離強度を測定した。

2-3-6 結果と考察2

UV 照射時間を長くしたり、TES 塗布後の放置時間を長くしたものでめっきの密着力が弱くなった。めっき前処理条件では、めっきが析出しづらい方に振ったもので密着の低下が起こった。

処理時間は大きくずれることは考えにくいですが、めっき液組成は処理のたびに変動するため、バラツキの中で全体的にめっきが析出しづらい方に振れることは十分に考えられる。

従って、2-2の結果とあわせ、プロトラインにストライクめっき槽を構築し、無電解ニッケルめっきの処理時間を延ばすことでバラツキを抑制する。

2-3-7 実験方法3

プロトラインにて、現行流動品を同一条件で、数日にわたって、複数回 TES・めっき処理をストライクめっきまでおこないその後、量産ラインにて硫酸銅めっき、ニッケルめっき、クロムめっきを施した。

めっき終了後、JIS H 8630 2006 附属書 A に準拠して冷熱サイクル試験を行い、密着性の評価を行った。

2-3-8 結果と考察3

目標である4サイクル以上はクリアーしているが、10サイクルあたりからフクレが発生してきた。このフクレは、非常に微小であり、一般に密着力がないときに膨れやすい裏面にはフクレが発生していないことから、TES 処理の不均一さや作業の不具合(接触やキズ等)に起因するものと考えられる。

2-3-9 実験方法4

ABS 樹脂に、同一工程、同一処理での処理を100回行い、密着強度を測定した。

また、冷熱サイクル試験についても恒温恒湿機を用い、試験した。

2-3-10 結果と考察4

研究目標である 0.8kN/m に対して、岩手大学においては達成しているものの、小川工業のプロトラインにおいてはわずかに未達であるので、更なる研究が必要である。

今後、実生産を行うためのシステム開発に際して、より一層向上させる為に検討を行う。

冷熱サイクル試験の結果をについて、研究目標値である川下ユーザーの規格を満足するものとなり、実使用上の性能は十分に満足していると判断される。

2-3-1-1 実験方法5

実生産工程内で TES 処理反応が適切に行われているかを迅速に判定する為に、表面改質センサーが利用できるかどうか、検討した。TES を反応させた樹脂表面から発生する蛍光量を測り、ABS樹脂での TES 浸漬濃度と密着力の関係に及ぼす露光量を示すデータとの相関を評価した。

2-3-1-2 結果と考察5

表面改質センサーおよび接触角計による測定、ABS樹脂での TES 溶液濃度、密着強度と露光量に関し、最もピール強度が得られる露光量 $100\sim 120\text{mJ}/\text{cm}^2$ においてピークが確認され、照射量、表面改質センサー値と密着強度の相関が得られ、インラインで表面状態を確認できることがわかった。

2-3-1-3 実験方法6

川下ユーザーより ABS樹脂以外の製品へのめっき依頼があったため、プロトライン等の設備を用いて試作した。本製品に対する川下ユーザーの品質要求項目は、密着強度約 $0.5\text{kN}/\text{m}$ ($5\text{kg}/\text{cm}^2$)以上を確保していることであった。

2-3-1-4 結果と考察6

試作品について、製品全体に均一にめっきすることができた。また、密着力測定結果においては、密着強度は、 $0.1\sim 0.41\text{kN}/\text{m}$ (平均 $0.27\text{kN}/\text{m}$)と目標値である $0.5\text{kN}/\text{m}$ に届かなかったものの、難めっき材へのめっき処理が可能であり、装飾めっき以外に機能性を持たせる事が可能であることがわかった。(写真2-3-2、3)

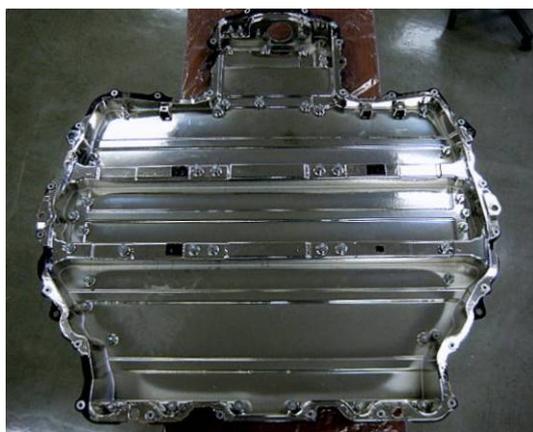


写真2-3-2 試作品1

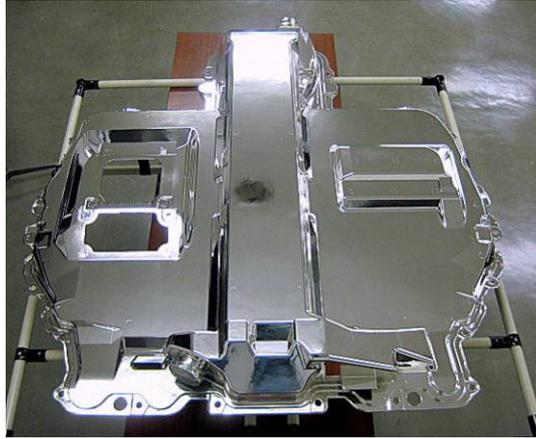


写真 2 - 3 - 3 試作品 2

第 3 章 全体総括

第3章 全体総括

東洋理工株式会社及び小川工業株式会社にプロトタイプのめっきラインを構築し、300mm×200mm～1500×300mmの製品に対して、本研究開発技術であるTES処理による装飾めっきが可能であることが確認できた。また、n増し確認により、検証を行った結果、研究目標である0.8kN/mを満足できない場合もあり、実生産レベルにおいて更に研究を進める必要がある。

素材の樹脂の種類についても、現在一般的に使用されているABS樹脂だけでなく、様々な種類の樹脂に対して処理可能であることがわかり、PAやPCについては、通常成形品において川下ユーザーの性能規格を満足するものが得られた。さらに、ABS樹脂の代替え材料として有望視されているPP樹脂について、実験レベルでは十分な密着力が得られたので、今後、実生産レベルでのn増しを行い、各種条件を研究することが必要である。

「研究開発後の課題・事業化展開」

- ① ABS樹脂に対して、現状、東洋理工株式会社と小川工業株式会社ではまだ川下ユーザーの要求品質を安定的に満足することができていないため、今後とも、岩手大学および名古屋市工業研究所とも連携をとりつつ、プロトラインを使い安定的に生産可能な条件・設備等をさらに検討を進め、要求品質レベルの低い、日用品やアミューズメント関連部品を当初のターゲットと考えて事業化を目指す。
- ② ABS樹脂以外(PA、PC、PP樹脂など)に対しては、岩手大学による実験レベルでは広範な樹脂へのめっきが可能であることは確認できているので、ABSと同様に東洋理工株式会社と小川工業株式会社でプロトライン等を使い、岩手大学および名古屋市工業研究所とも連携をとりつつ、研究を繰り返し、実用に足るレベルまで、今後進める。
- ③ 本研究開発の主題は装飾めっきとしているが、装飾めっき以外の機能性が必要な用途にも応用できることがわかったため、今後、装飾めっきにこだわることなく、本研究技術を用いて機能性を求められる製品や、部品の川下ユーザーのニーズを調査し、開発を推進し、事業化を目指す。