

平成21年度補正予算事業戦略的基盤技術高度化支援事業

「超臨界CO₂複合システムによる有害物質フリーめっき前処理技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年9月

委託者 東北経済産業局
委託先 財団法人いわて産業振興センター

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	P-1
1-2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	P-2
1-3	成果の概要	P-5
1-4	当該プロジェクト連絡窓口	P-5

第2章 本論

2-1	超臨界CO ₂ 複合装置の開発	P-6
2-1-イ	超臨界CO ₂ 環境下における超音波処理技術の検討	P-7
2-1-ロ	超臨界CO ₂ 循環装置による検討	P-8
2-1-ハ	UVエキシマ処理技術の検討	P-13
2-1-ニ	超臨界CO ₂ 複合装置の製造に係る検討	P-14
2-1-ホ	超耐圧超音波発振子/超耐圧アマルガムランプの決定	P-15
2-1-ヘ	めっき前処理プロセスの検討	P-16
2-2	表面粗化・表面活性化条件の検討結果	P-18
2-2-イ	性能評価	P-19

第3章 全体総括

3-1	自動車実装部品/めっき前処理のテスト実施	P-20
3-1-イ	外装めっき部品のテスト1	P-20
3-1-ロ	外装めっき部品のテスト2	P-21
	まとめ	P-21

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

自動車や家電などに広く使用されているABS樹脂めっき品は、めっき製造プロセスにおいて前処理（エッチング工程）とめっき工程との大きく2つに区分される。形状が複雑で機械特性や高い耐食性・耐候性というような多様な性能を必要とする為、前処理工程における脱脂とエッチングは重要な工程であり、脱脂/水洗浄や乾燥工程を繰り返し行う必要があるが、この工程には環境負荷の高い有害物質(六価クロム、塩化メチル、過マンガン酸、シアン、硫酸 etc) が用いられている。

一方、WEEE/RoHS 指令における有害物質フリーの要請により六価クロム等を含む製品の製造、販売及び流通が禁止され、めっき製造工程においても六価クロム等を用いないプロセスでの製造が求められている。自動車における樹脂めっきはABS樹脂上への金属調意匠を付与するためのめっき技術が最も汎用的に使用されているが、工程の簡略化や有害物質、環境汚染物質の使用を削減するためにダイレクトめっき技術等が開発され量産処理工場へ導入されている。

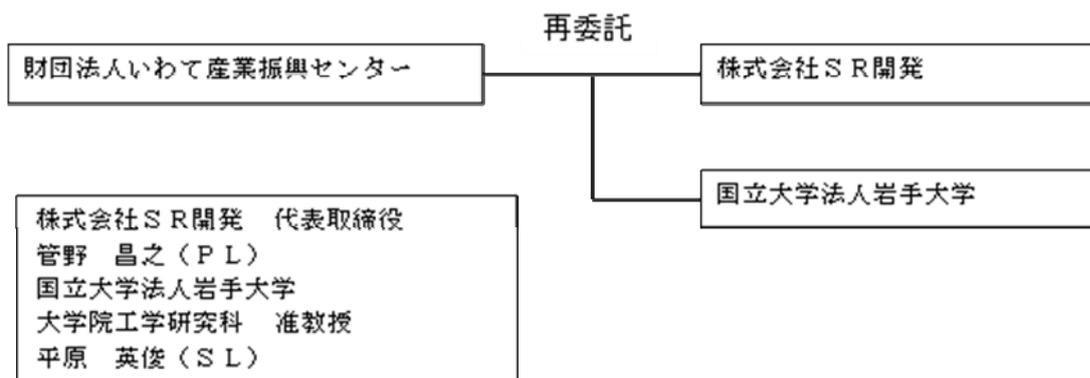
しかし、前処理としては、従来どおり六価クロムを含むクロム酸/硫酸溶液を用いる必要があり、今後はこの前処理工程においても有害物質を使用しない技術の開発が求められ情報家電等においては、製品のダウンサイジング化が進んでいる。ダウンサイジング化により製品部材にはこれまで以上に高い寸法精度が要求されているが、クロム酸や硫酸による化学エッチングでは濃度や温度管理が複雑となる問題があり、その為寸法精度の要求を満たす簡易な前処理工程の開発が求められ、また、表面部材においては、表面の滑らかさ、均一性などの装飾性の向上も求められている。樹脂めっきの重要工程であるエッチング工程において六価クロムを使用しない技術として、過マンガン酸処理、光触媒酸化チタンを利用した紫外線照射による表面改質、オゾン水処理などを利用した表面改質処理等の検討が行われているが、六価クロム使用を代替するまでには至っていない。

本プロジェクトでは、めっき前処理工程における低環境負荷を実現するため超臨界CO₂ 複合装置の開発を行い、超臨界CO₂による脱脂と超音波を併用したエッチング、UVエキシマ容射による表面改質により密着強度を表面の粗さによる物理的効果と樹脂表面の化学結合効果による相乗効果による、六価クロム等を用いないプロセスを実現し、かつ、廃液排水処理のないめっき前処理技術を開発することを目的とする。

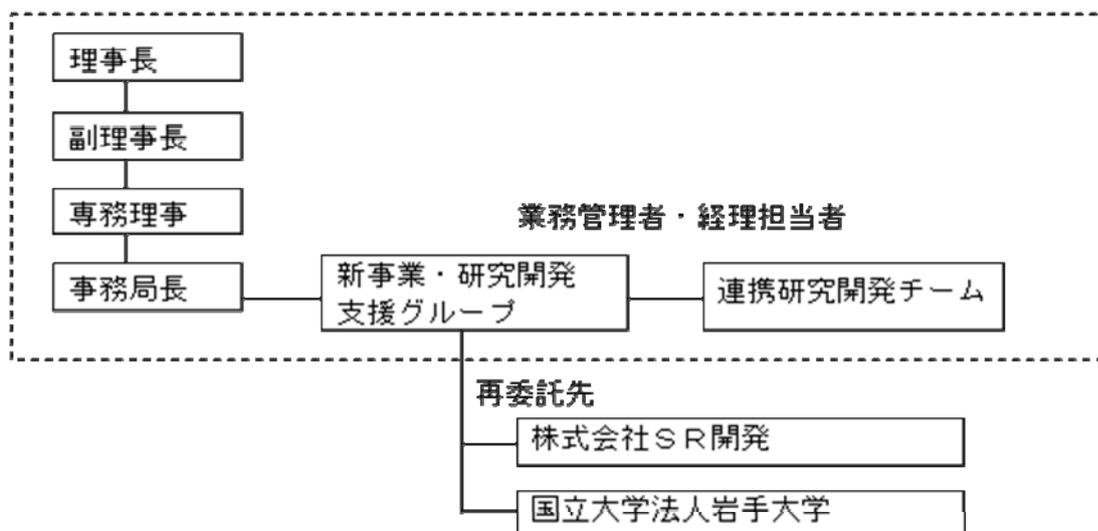
1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1) 研究組織 (全体)



管理体制



(2) 研究員及び管理員 (役職・実施内容別担当)

【事業管理者】財団法人いわて産業振興センター

②管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
長谷川 英治	人材・技術開発支援グループ リーダー	④
岸 敦	人材・技術開発支援グループ 主査	④
菊池 修二	人材・技術開発支援グループ 主査	④

阿部 恵一	人材・技術開発支援グループ 主査	④
高館 睦	人材・技術開発支援グループ 主事	④
山本 忠	人材・技術開発支援グループ コーディネーター	④
熊谷 和彦	人材・技術開発支援グループ アシスタントコーディネーター	④

【再委託先】

株式会社SR開発

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
管野 昌之	代表取締役	①、②、③
芦名澤 浩幸	主任研究員	①、②、③
佐藤 吏	盛岡研究所長兼副主任研究員	①、②、③
山田 和幸	研究員	①、②、③
赤松 彰人	研究員	①、②、③
杉沢 トヨ	研究助手	①、②、③

岩手大学

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
平原 英俊	大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 准教授	②、③
ヤンオラベッツ	—	②、③

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

財団法人いわて産業振興センター

(経理担当者) 人材・技術開発支援グループ 主査 岸 敦

(業務管理者) 人材・技術開発支援グループ グループリーダー 長谷川 英治

【再委託先】

株式会社SR開発

(経理担当者) 研究助手 杉沢 トヨ

(業務担当者) 代表取締役 管野 昌之

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外部資金管理グループ 主任 佐藤 光明

(業務担当者) 大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 准教授 平原 英俊

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
山本 忠	財団法人いわて産業振興センター コーディネーター	委
管野 昌之	株式会社SR開発 代表取締役	PL、委
平原 英俊	国立大学法人岩手大学大学院工学研究科フロンティア 材料機能工学専攻 准教授	SL、委
森 邦夫	株式会社いおう化学研究所 所長	アドバイザー
別所 毅	トヨタ自動車株式会社HV材料技術部	アドバイザー
田口 好弘	アルプス電気株式会社仙台開発センター	アドバイザー
黒坂 猛史	黒坂鍍金工業株式会社 社長	アドバイザー

アドバイザー	主な指導・協力事項
森 邦夫	めっき前処理技術の総合指導
別所 毅	自動車テストピース&実装用部品の協力と指導
田口 好弘	家電テストピース&実装用部品の協力と指導
黒坂 猛史	家電テストピース&実装用部品の協力と指導

1-3 成果の概要

めっき前処理工程における低環境負荷を実現する為、めっき業界初の超臨界CO₂複合システムとして100L実用大型洗浄装置の開発に成功。

本研究開発は、めっき前処理の工程に於いて脱脂/水洗浄や乾燥工程を繰り返し行う必要があり大量に使用されている工業洗浄水を全く使用しない事と、環境汚染源の有機溶媒を無使用とした超臨界CO₂複合システムを完成させた。

従来技術めっき業界が長年に渡り環境汚染で悩んでいた土壌や地下水河川汚染などの諸問題を解決し、かつ、開発した実用大型洗浄装置は廃液排水処理設備がなく本システムは環境汚染防止上からも国際的に緊急性が高まり、地球汚染防止に貢献できる。

一方、本システムは樹脂めっき加工部品の最重要工程であるクロム酸/硫酸溶液等の環境汚染物質を用いず、従来技術のような樹脂脱脂エッチング工程において六価クロム等を全く使用しないプロセスで表面改質（OH基：ヒドロキシル基やCOOH基：カルボキシル基の生成）に、超臨界CO₂による脱脂と超音波を併用したエッチング、UVアマールランプ容射による表面改質技術を達成し、めっき工程（後工程）との組み合わせで六価クロムを使用した従来手法と同等以上の密着強度を達成する技術を確認し成功した。

日本輸出企業の大問題であった欧州ELV指令・WEEE/RoHS指令における 製造や販売に適合する。

めっき前処理技術において、日本輸出企業の情報家電～自動車関連企業を中心に幅広い分野にて最大貢献する事が可能となった本実用大型超臨界CO₂複合システム洗浄装置の開発意義は大きい！

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(1) 財団法人いわて産業振興センター

担当者 主査 岸 敦

電話 019-631-3827 FAX 019-631-3830

E mail a_kishi@joho-iwate.or.jp

(2) (株)SR開発（岩手県花巻市二枚橋5-6-23）

担当者 代表取締役 管 野 昌 之

電話 0198-26-1801 FAX 0198-26-1802

E mail webinf@srkaihatsu.co.jp

第2章 本論

2-1 超臨界CO₂複合装置の開発（株）SR開発）

超精密半導体フィルター製造洗浄工程で成功実績のある超臨界CO₂流体洗浄装置をベースに、高圧雰囲気下で作動可能な超耐圧超音波発振子、超耐圧UVアマルガムを組み込んだ超臨界CO₂複合システムの設計と開発を行った。

本研究開発では、めっき前処理工程における低環境負荷を実現するためクロム酸／硫酸溶液等の環境汚染物質を使用せずに脱脂、樹脂表面のエッチング、表面改質（OH基：ヒドロキシル基やCOOH基：カルボキシル基の生成）、超臨界CO₂による表面改質技術を開発し開発する装置は、処理時間、処理温度、圧力条件が自動コントロール可能で、廃液・廃水処理を必要としない洗浄水の廃棄のない、かつ、洗浄廃棄物の極めて少ないめっき前処理工程を開発した。

樹脂めっきの最重要工程であるエッチング工程において六価クロムを使用せず、岩手大学にお願いした、めっき工程（後工程）との組み合わせで六価クロムを使用した従来手法と同等以上の密着強度を達成する技術を確立した。

既存ABS樹脂めっきの前処理行程では、製品に付着している汚れ（汚れの主成分は、脂肪酸エステル＝動植物性の油と炭化水素類＝鉱物系の油に大別される）を有機溶剤による溶剤脱脂、アルカリ塩を複数組み合わせたアルカリ性液によるアルカリ脱脂等により除去し、その後六価クロムを含むクロム酸／硫酸溶液中に浸漬することにより表面粗化を行い、表面に凹凸をつくることで密着性を確保（アンカー効果）していた。

一方、本研究技術開発では、超臨界CO₂複合装置ベッセル内の製品（対象物）を超臨界CO₂環境下に置き、製品に付着した汚れを除去（製品から除去した汚れはCO₂循環過程でフィルターにより除去され常にきれいなCO₂が循環する）することができた。また、この超臨界CO₂洗浄時に、超音波による物理的刺激を与えることにより樹脂表面を粗化する超臨界CO₂複合装置を開発した。更に粗化された表面にOH基を生成し、このOH基と分子接着剤そしてパラジウムの化学結合により密着性を高める（アンカー効果と化学結合による効果の相乗効果により密着性を確保する）ことに成功した。又、紫外線はABS樹脂表面の活性化効果が高いことが期待され、表面活性化効果が高まることにより表面の滑らかさ、均一性などの装飾性の向上を図った。

超臨界CO₂による脱脂と超音波を併用したエッチング、UV容射による表面改質により密着強度を表面の粗さによる物理的效果と樹脂表面の化学結合効果による相乗効果による、六価クロム等を用いないプロセスを実現し完成した。

既存の樹脂メッキ技術

大きく分けて前処理工程(黄色部)とめっき処理工程(黄緑部)

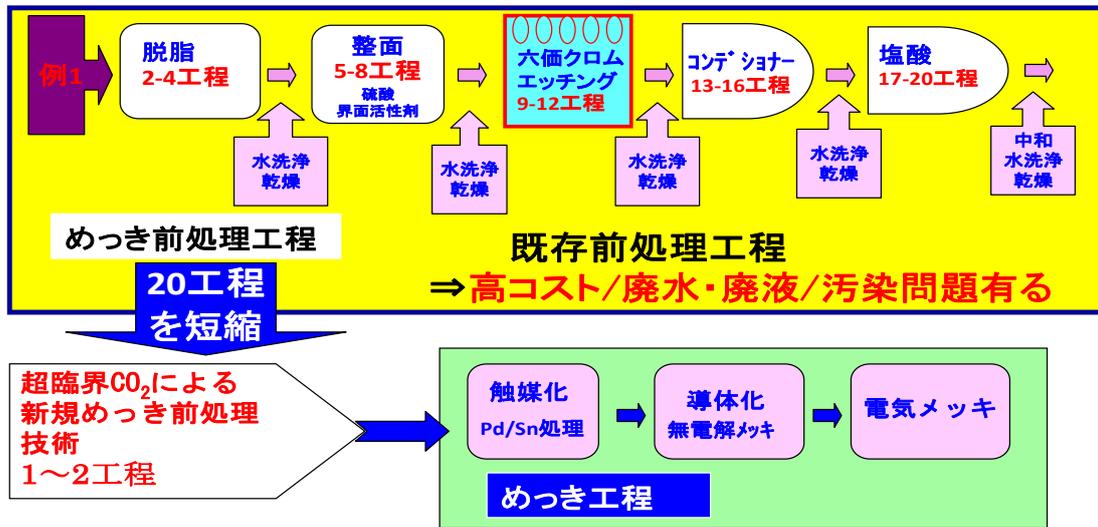


図 1 既存のめっき前処理と新規めっき前処理との比較

2-1-1 超臨界CO₂環境下における超音波処理技術の検討

高圧初の試みである超臨界CO₂装置に組込んだ超音波には脱脂洗浄の効果と、溶液中に超音波溶射するとラジカルを発生させる原理を利用し、失敗等々難題を克服し超音波によるエッチングや樹脂の表面改質が可能となる超臨界CO₂複合システム装置として完成した。

常圧下水中に於いて超音波には従来からの脱脂洗浄の効果と、溶液中に超音波溶射するとラジカルを発生させる原理を利用し液体に溶射すると局部的に激しい振動が生じ、この振動の強さがある限界以上になるとそこにキャビテーションができ、周囲の液体に押しつぶされる時に非常に高い圧力と温度を発生する。この温度と圧力が化学反応に影響を及ぼすと考えられており、技術的にはポリアルキルベンゼンのトランスアルキル化反応に対する超音波溶射効果などが知られている。

本超臨界CO₂技術の特徴は上記超音波ラジカルの一部波長によるエッチングや表面改質効果は一定の成功を確認したが、超音波自身を開始剤とした重合活性化も期待でき、特に超臨界流体超高压下の環境に於いては発表文献が少なく、まだまだ未知の分野が多々ある。

二酸化炭素はプラスチックなど熱可塑性樹脂に溶解する(共重合反応による樹脂族ポリカーボネート合成技術)特異性もあり、今回初の試みであるが本開発研究成果で超臨界CO₂流体中に超音波を照射しABS樹脂表面が粗化エッチングや触媒官能基・高分子重合反応の効果が増大すると期待立証された。

2-1-0 超臨界CO₂循環装置による検討

※同上小型超臨界 CO₂ 循環装置により表面粗化・改質実験

小型超臨界 CO₂ 循環装置に超音波を用いて、ABS 樹脂テストサンプル(トヨタ社提供)を各条件で処理した後、カラー3Dレーザー顕微鏡で樹脂表面の測定を行った。

ABS樹脂テストサンプルによる洗浄・前処理実験

1) 処理条件

表 1 洗浄テスト処理条件

番号	超音波	処理時間	触媒使用	圧力	温度
No,1	A	5分	無	5.5MPa	14.6℃
No,2	A	10分	無	5.0MPa	11.8℃
No,3	A	30分	無	5.0MPa	11.8℃
No,4	A	5分	有	4.9MPa	9.5℃
No,5	A	10分	有	4.9MPa	9.8℃
No,6	A	30分	有	5.0MPa	12.7℃
No,7	B	5分	有	4.9MPa	10.9℃
No,8	B	10分	有	4.9MPa	10.5℃
No,9	B	30分	有	4.8MPa	11.2℃
No,10	A	60分	無	5.2MPa	13.0℃
No,11	無	5分	無	4.5MPa	7.1℃
No,12	無	10分	無	4.4MPa	8.2℃
No,13	無	30分	無	4.5MPa	9.7℃
No,14	無	60分	無	4.5MPa	10.9℃

◆測定結果

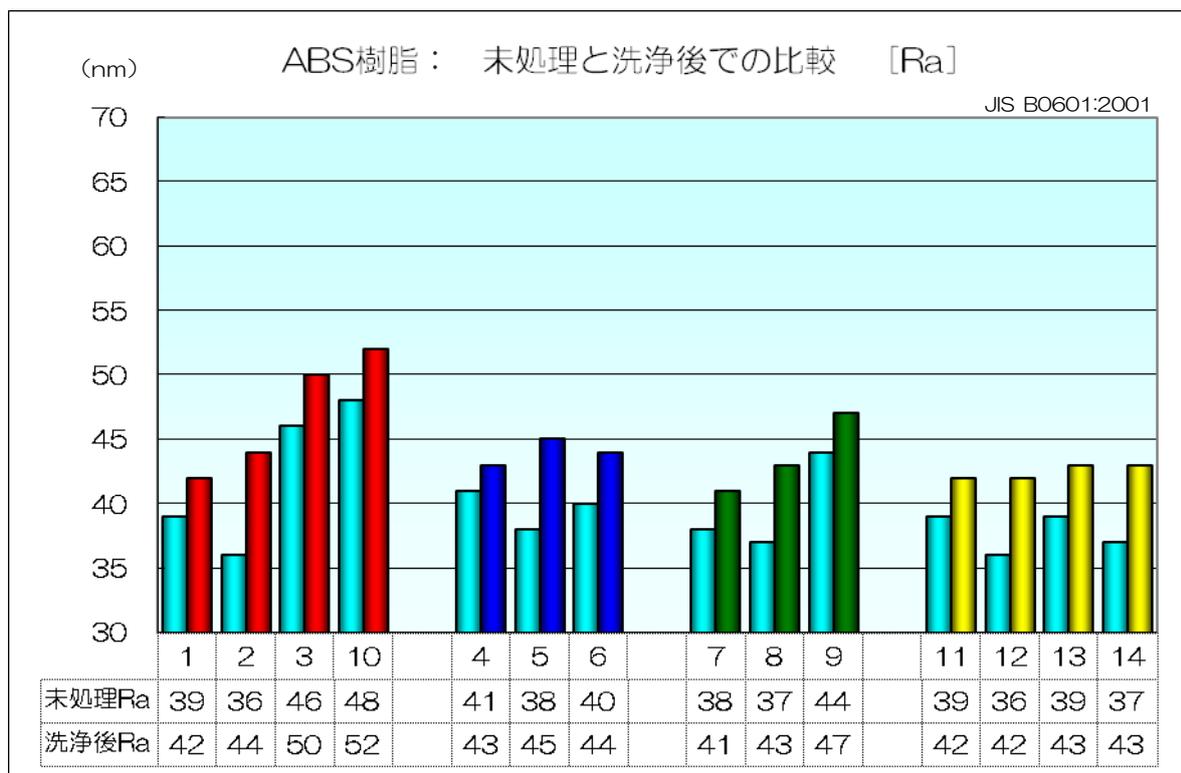


図 2-1 ABS 樹脂表面の測定

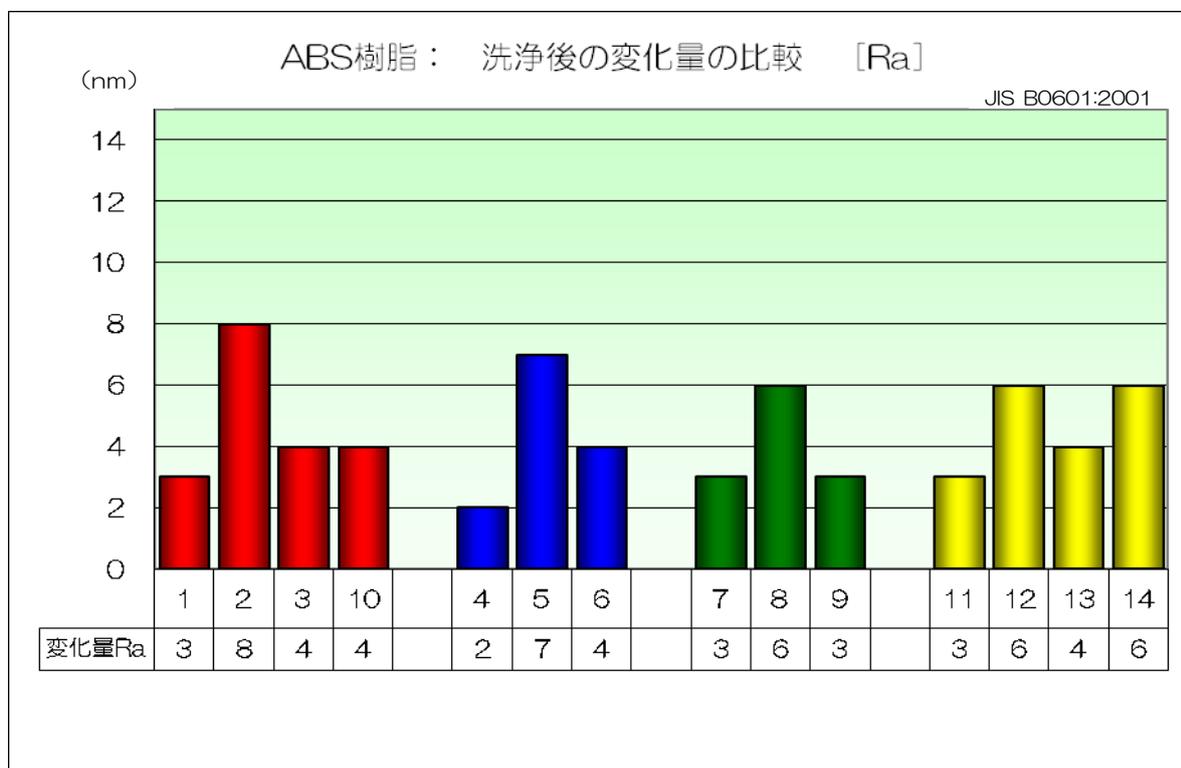


図 2-2 ABS 樹脂表面の測定

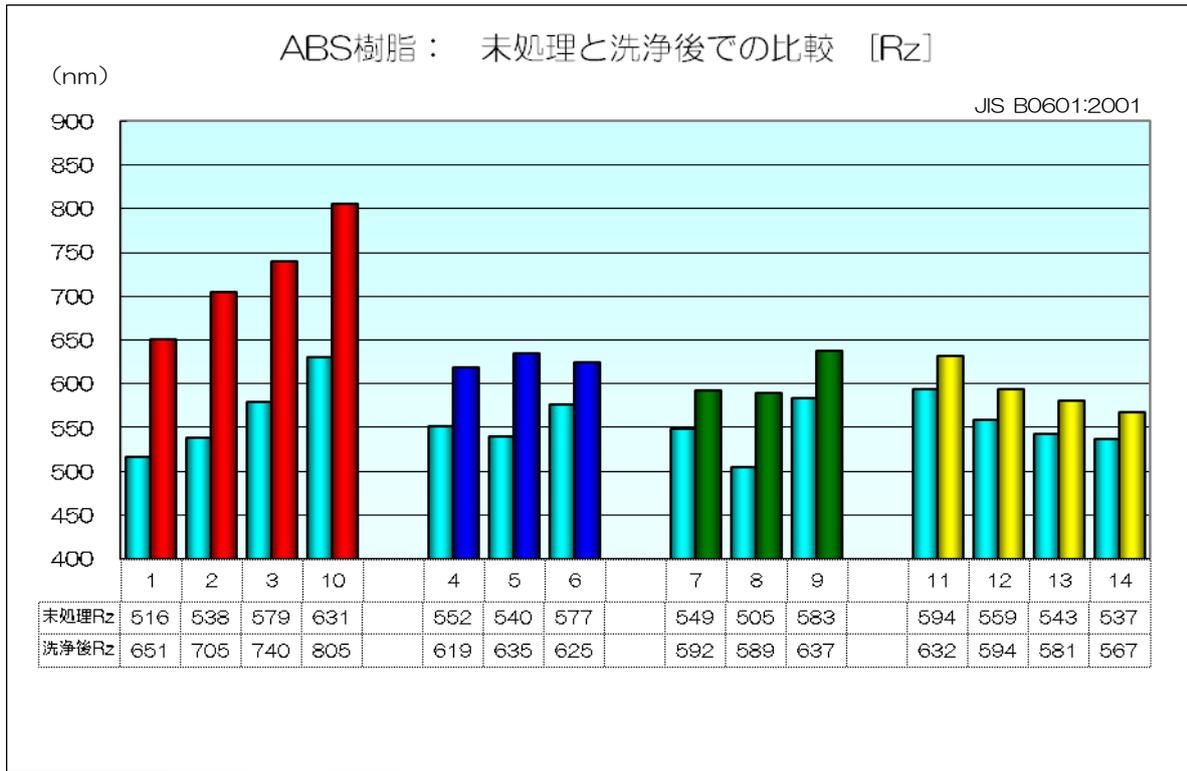


図 2-3 ABS 樹脂表面の測定

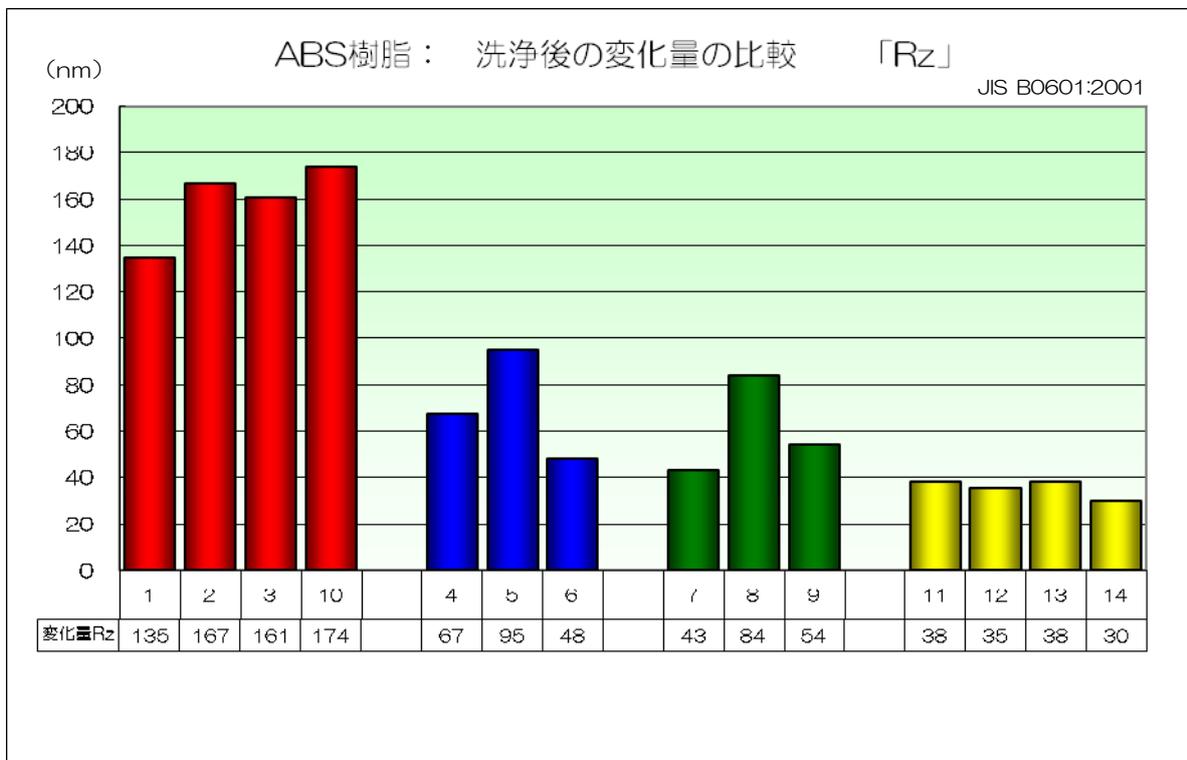


図 2-4 ABS 樹脂表面の測定

結果と考査

カラー3Dレーザー顕微鏡にて測定した結果。図2より表面粗さ:RaについてはNo.2(超音波A10分 触媒無)の変化量が最大で8nmという値を示した。最大高さ:RzについてはNo.10(超音波A60分 触媒無)の変化量が最大で174nmという値を示した。表面粗さ:Raは全体を見ても2~8nmと微量な変化に対して、最大高さ:Rzは変化量が30~174nmと表面粗さ:Raに比べてエッチング効果が見られた。又、表面粗さ:Raは傾向的な違いが見られないが最大高さ:Rzにおいては、変化量が(超音波無く超音波有+触媒<超音波有)の処理条件順に大きく、Rz値が増加する傾向が確認された。これはCO₂中の高圧力下において、ABS樹脂表面に超音波を容射する事で、樹脂表面にエッチング効果があると立証した。表面の凹凸サイズの目標値である20~100nmに対して、最大高さ:Rzにおいては目標値以上の数値を得ることが確認された。

尚、超臨界CO₂流体雰囲気中の超音波溶射技術文献は見当たらず、今後新たな無公害技術エッチング方法として注目される事は必定である。

岩手大学・分析/評価

超臨界CO₂処理によるABS樹脂のエッチングを確認するために、表面改質(OH基、COOH基)の形成をX線光電子分光装置(XPS)によって分析した。図3はXPSによって超臨界CO₂処理されたABS樹脂C1sスペクトルである。そして表2は図3のXPSによるC1sスペクトルから官能基を波形分離した。この結果から超臨界CO₂処理によりABS樹脂の表面はOH基、COOH基の形成が明らかとなった。

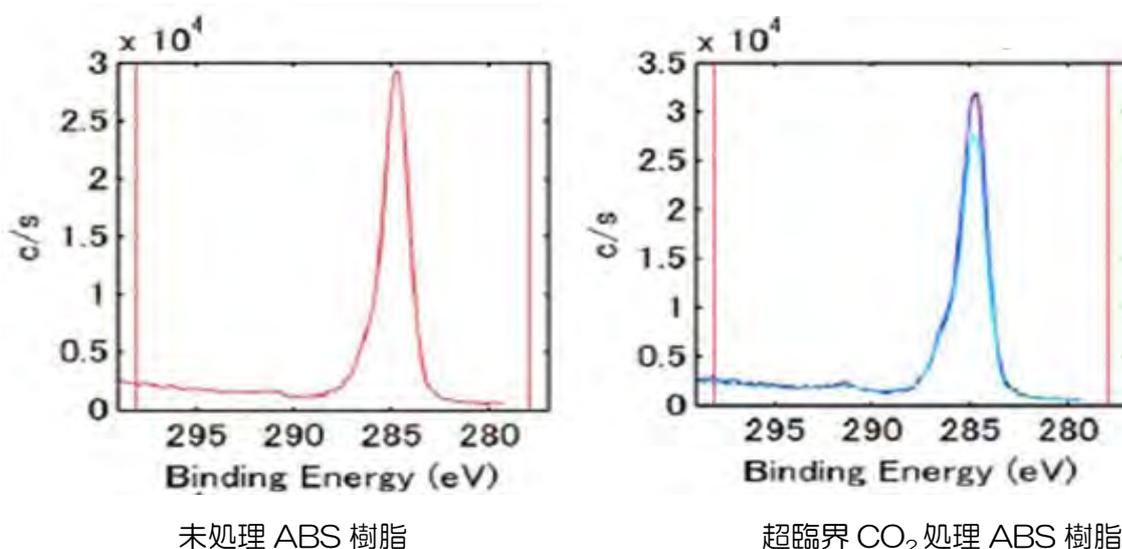


図3 超臨界CO₂処理されたABS樹脂のC1sスペクトル

表2 XPSによる超臨界CO₂処理されたABS樹脂の官能基分析

官能基	ABS
C*H,C*-C	284.6 (68.5)
>C*OH	286.4 (21.9)
>C*=O	288.0 (2.1)
O=C*OH	289.6 (4.1)

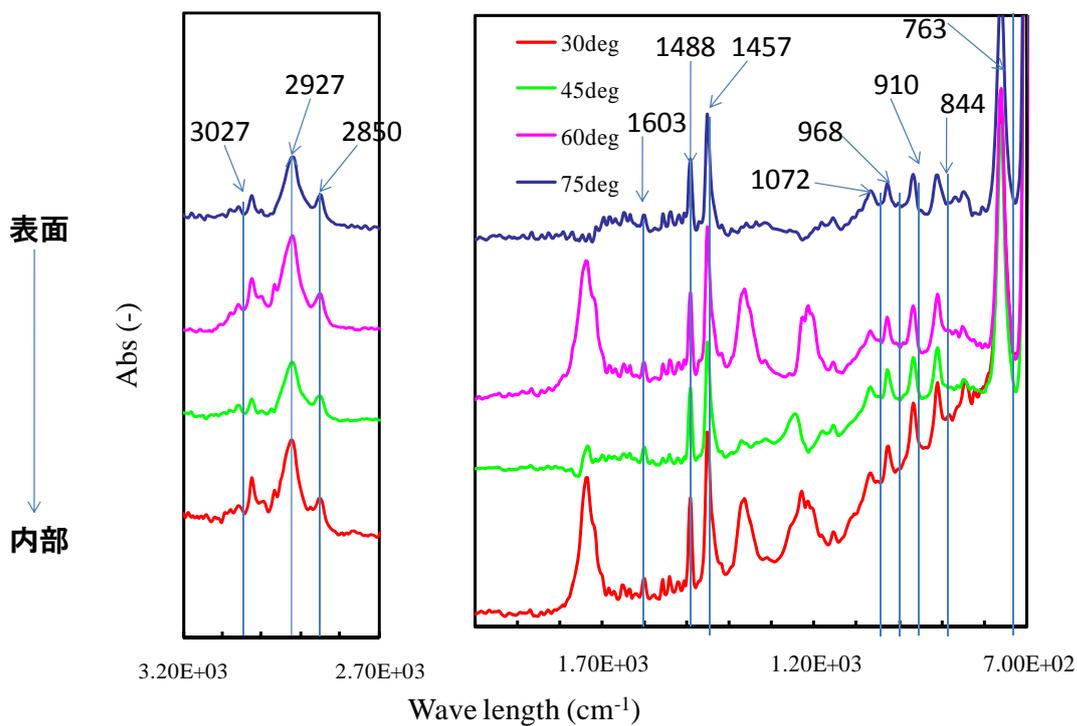


図4 超臨界CO₂処理したABS樹脂の高感度反射測定赤外分析

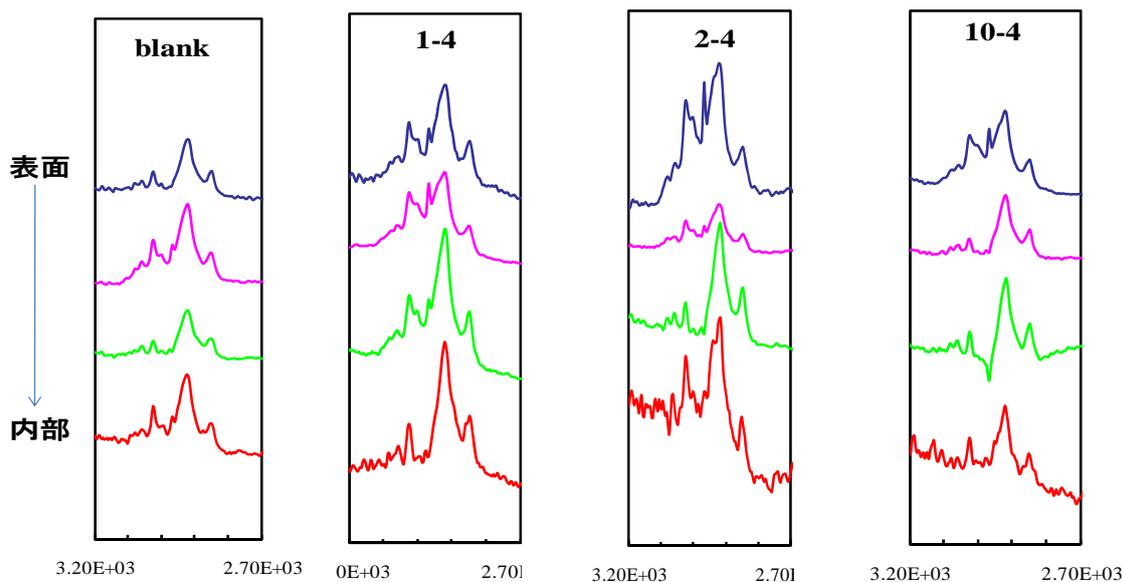


図5 超臨界CO₂処理したABS樹脂の高感度反射測定赤外分析

図4は超臨界CO₂処理したABS樹脂の高感度反射測定赤外分析した結果である。本プロジェクトで購入した高感度反射測定赤外分析装置によって測定し、超臨界CO₂処理よりABS樹脂の表面は1600cm⁻¹付近に現れるC=Oスペクトルを観察することができ表面改質することができた。そして図5から超臨界CO₂処理したABS樹脂の表層部と内部のスペクトルの違いから表面改質されていることが明らかとなった。

2-1-ハ UVエキシマ処理技術の検討

※UV溶射テスト

◆UVの波長/溶射時間の変化による樹脂表面の変化について実験を行った。

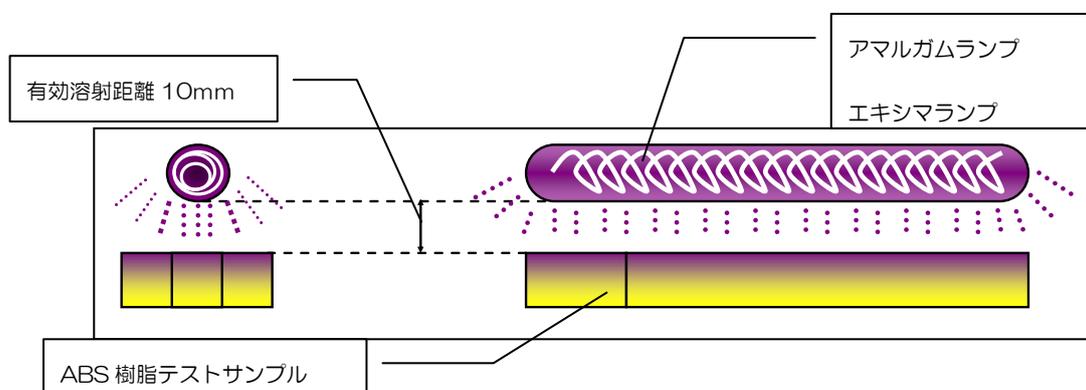


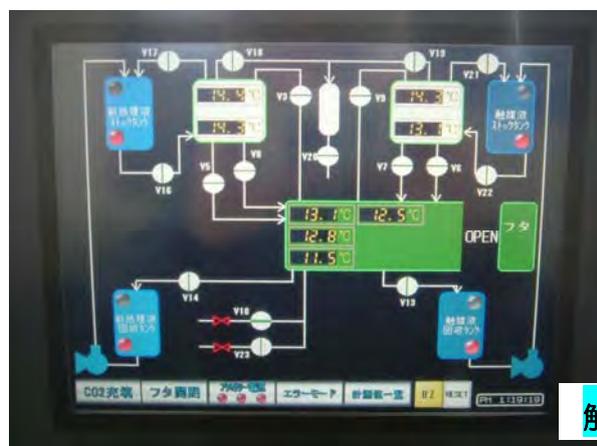
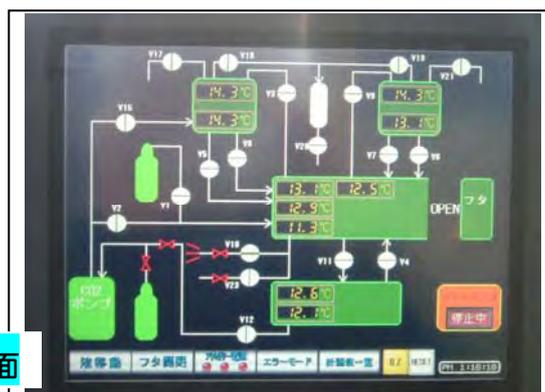
図6 UV溶射テスト概略図

2-1-2 超臨界 CO₂ 複合装置の製造に係る検討



図7 タッチパネル式自動・手動切替運転装置

CO₂循環画面



触媒液循環画

図8 タッチパネル画面

システム緊急自動停止機能

機能構成： 誤進入者等の監視

監視方法： 進入エリア自動設定/ソフト管理



図 9 エリアセンサーおよび警報画面

2-1-ホ 超耐圧超音波発信子・超耐圧アマルガムランプの決定



図 10 耐圧超音波発振子/耐圧アマルガムランプの動作確認

2-1-8 めっき前処理プロセスの検討

図11には超臨界CO₂複合装置によるめっき前処理の概略図を示した。

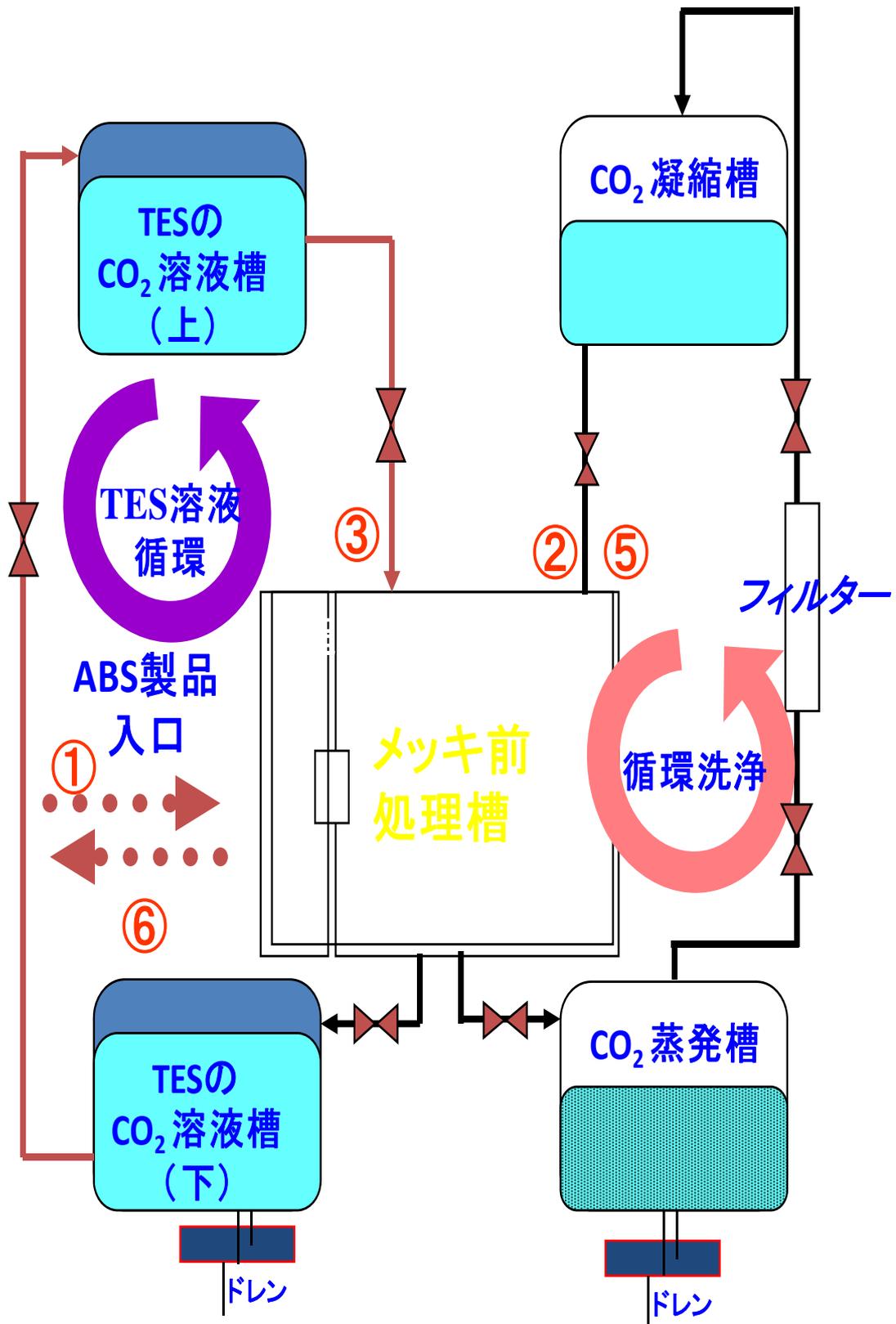


図11 超臨界CO₂複合装置の概略図

★めっき前処理方法を2工程と決定

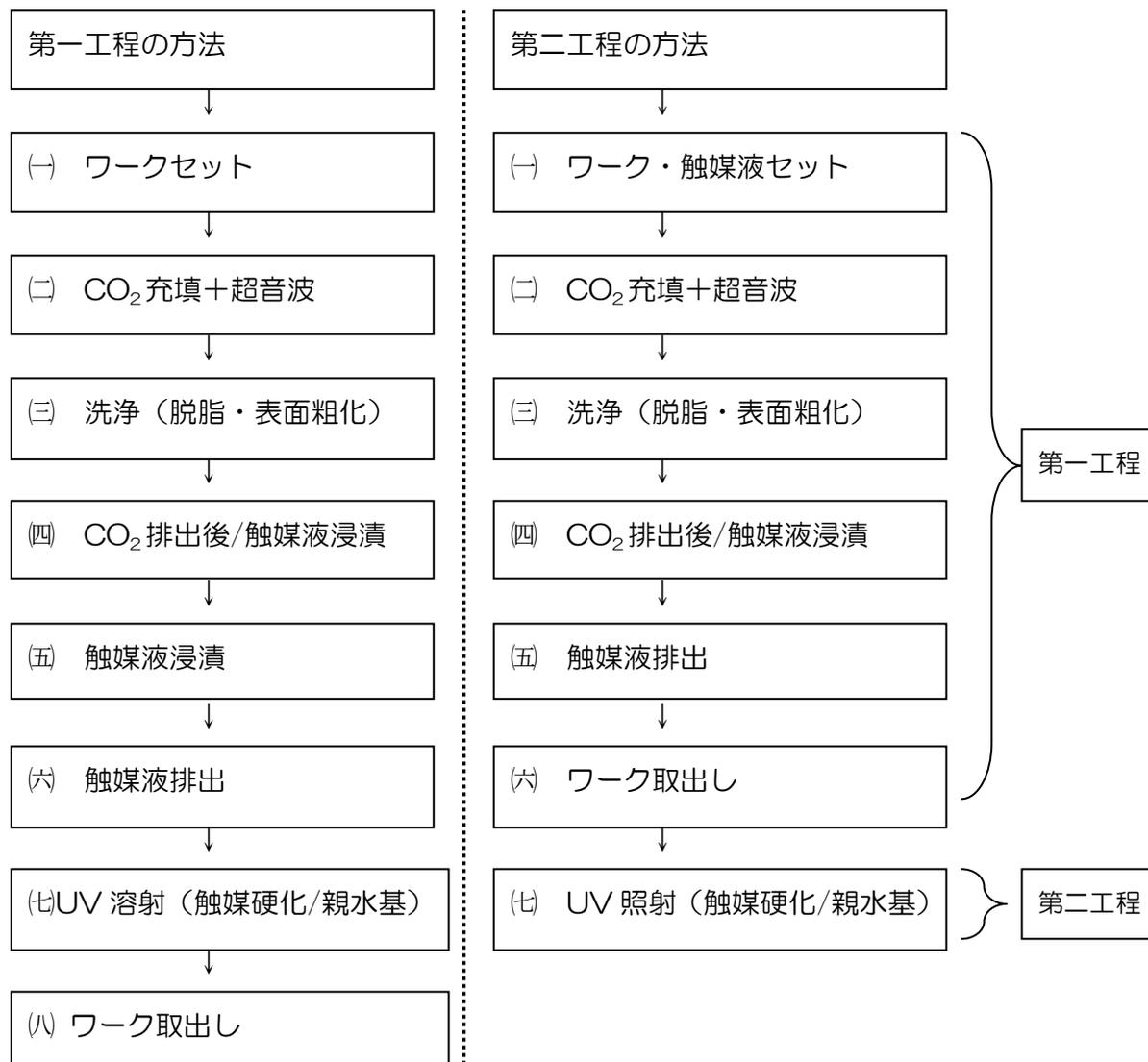


図 12 めっき前処理プロセス工程/検討簡易図

2-2 表面粗化・表面活性化条件の検討結果

(株SR 開発、国立大学法人岩手大学)

超臨界 CO₂ 複合装置においてABS樹脂の表面粗化や表面活性化の最適条件を検討し、超音波処理による相乗効果のエッチング状態とUV 溶射による表面改質を調査して、各々の出力強度等の条件設定を確立するための実験を行った。

上記に伴い、以下の実験比較を行った。

1) 超臨界 CO₂ 洗浄圧力・温度・時間と超音波溶射の相乗効果によるエッチング効果

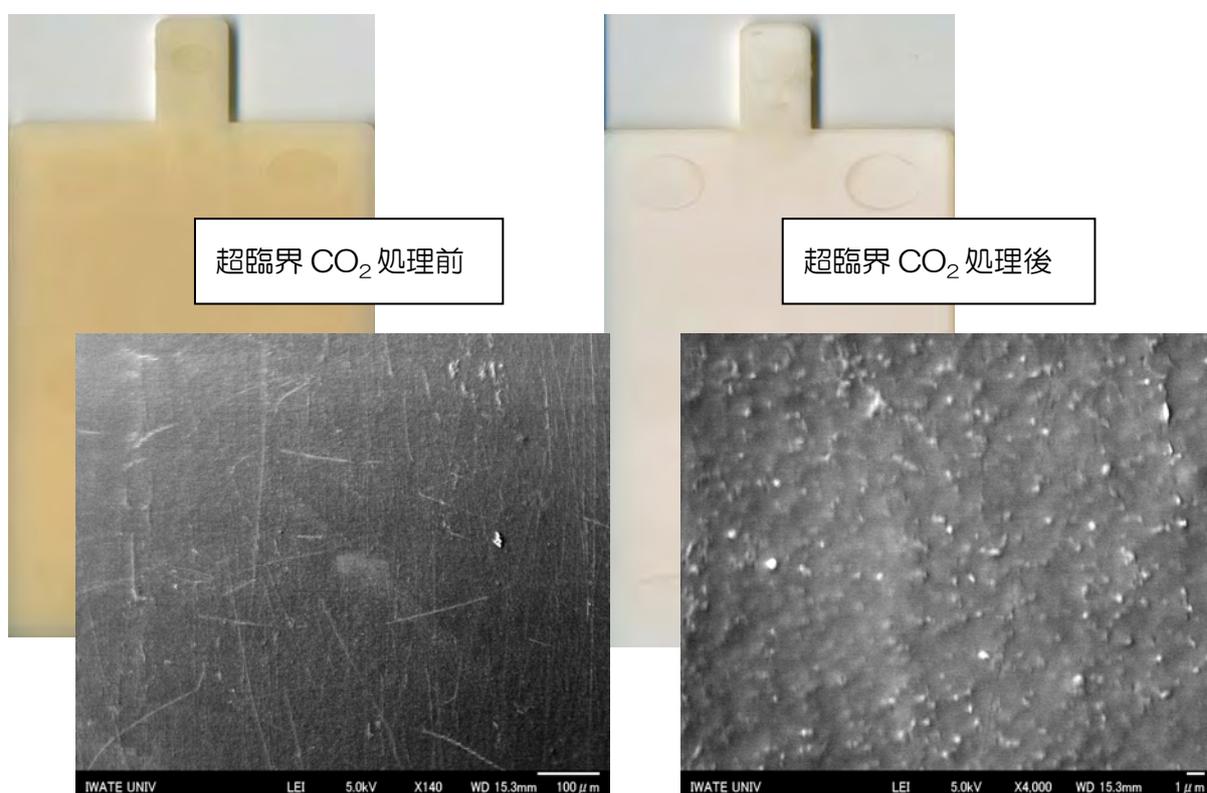


図 13 SEM による ABS 樹脂の超臨界 CO₂ 処理前後画像

試験の結果、洗浄温度と圧力を変化させた場合のエッチング効果に関しては、洗浄温度が 20℃の 때가 Ra・Rz 共に最大の値を示したが洗浄温度が 25℃においても変化の差が少ない為、最適洗浄温度は 20℃～25℃で洗浄圧力は 5.5～6.5MPa、洗浄時間（超音波処理を兼ねる）については 5～30 分程度が最適であると判段した。

超音波効果に関しては、超音波処理が浸漬処理に比べて Ra・Rz とともに高い値を示した、超臨界 CO₂ と超音波の相乗効果は ABS 樹脂表面のエッチングを立証した。

2-2-1 性能評価 (株SR開発、国立大学法人岩手大学)

超臨界 CO₂ 複合装置によるABS樹脂のエッチング後のめっきプロセスを図 12 に示した。ABS樹脂めっき製品の性能評価は超臨界 CO₂ 複合装置により ABS 樹脂を表面改質後、分子接着剤と反応させて Pd-Sn 触媒化を行い、無電解銅めっき約 0.5 μm 成膜後、電解銅めっきにより約 30 μm 厚付けし、24 時間乾燥後インストロンテスターにより垂直引き剥がし試験(めっき密着強度測定)を行い、超臨界 CO₂ 処理の条件とめっき密着強度を比較検討した。

まず、XPS による表面分析によって Pd の吸着量を測定した。しかしながら、Pd の吸着量としては表されないので、水晶共振子マイクロバランス(QCM)を用いて分子接着剤量と Pd の吸着量を測定することとした。



図14 無電解銅めっき約0.5 μm成膜でのABS樹脂と銅めっきの密着性/OK

図15には大きいABS樹脂に各種条件で超臨界CO₂処理した後めっきを行った状態を示した。1-3は銅めっき 密着しなかった。2-2は銅めっきが形成されたが密着不良による膨れが発生した。2-3ではABS樹脂板の全面を銅めっきすることができ成功した。



図 15 無電化銅めっき約 0.5 μm成膜での ABS 樹脂と銅めっきの密着性/全面

第3章 全体総括

3-1 自動車実装部品/めっき前処理のテスト実施

②超臨界CO2複合システムによるABS樹脂のエッチングプロセスの確立

超音波装置のABS樹脂実験



図 16 超臨界 CO2 複合装置による前処理

※ ABS 樹脂射出品エンブレムを釜に挿入 ⇒ めっき前処理 20 分

3-1-1 外装めっき部品のテスト 1



図 17 ABS 樹脂エンブレム⇒めっき前処理後⇒黒坂鍍金工業所(株)めっき処理

3-1-0 外装めっき部品のテスト 2



図 18 ABS 樹脂射出成型品へめっき前処理後⇒黒坂鍍金工業所(株)めっき処理

まとめ

本プロジェクトでは、超臨界 CO₂ による脱脂と超音波を併用したエッチングにより実現する技術について検討し、六価クロム等の有害物質を使用せず、かつ廃液・排水処理のない自動車～情報家電など小型/軽量化に不可欠な、めっき前処理技術として環境汚染問題を解決し、脱脂/水洗浄や乾燥工程を繰り返す必要もなくしたシステム技術開発が整い、短期間でしたが研究開発事業の目的とした実用大型 100L 超臨界 CO₂ 複合装置を完成いたしました。

研究開発に辿りトヨタ自動車(株)様から ABS 樹脂テストピースを提供戴き実験棟で各種研究・実験を重ねて、めっき前処理工程を経て岩手大学にてめっき後処理工程を付与し検討・評価を頂きました、当初目標の従来技術同等以上の数値を達成し関係各位の協力で達成しました。

本委託事業にアドバイザー森邦夫博士・アルプス電気田口博士・黒坂鍍金工業所黒坂社長・トヨタ自動車(株)別所博士、管理法人いわて産業振興センター様の絶大な協力無しでは出来なかった事を添え関係者各位に謹んで御礼と感謝をいたします。

P L 管野昌之