

平成 2 1 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「超臨界流体を利用した押し出しおよび射出成形
による複合成形体の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 2 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人京都高度技術研究所

目 次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1. 研究開発の背景及び当該分野における研究開発動向	1
1-1-2. 研究開発の高度化目標及び技術的目標値	3
1-2. 研究体制	10
1-3. 成果概要	14
1-4. 当該研究開発の連絡窓口	20
第 2 章 研究成果の詳細	21
2-1. 超臨界流体利用 インサート成形用触媒分散シートの開発	21
2-1-1. シート成形用装置の開発	21
2-1-2. インサート成形用触媒分散シートの層構成と樹脂種の選定	22
2-1-3. 積層シートの表面平滑化	25
2-1-4. 金属錯体分散シートの作成	26
2-2. 超臨界流体利用シートインサート射出成形およびめっき技術の開発	27
2-2-1. シートインサート成形法およびめっき技術の開発	27
2-2-2. 放熱材料分散射出成形技術の開発	28
2-2-3. めっき膜による高機能化評価	29
2-2-4. 高反射 Ag めっき膜の開発	37
第 3 章 総括	41
3-1. 研究成果	41
3-2. 今後の課題	41
3-3. 今後の計画	42
参考文献	42

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. 研究開発の背景及び当該分野における研究開発動向

従来のプラスチックめっきにおけるプロセスフローを図1に示す。樹脂を射出成形後、RoHS 指令対象物質である有害な六価クロムを含むクロム酸でエッチングし表面を粗化する。その後触媒となるパラジウム（Pd）を付与し無電解めっきにより導体化する。さらに、レベリング効果の高い電解めっきを成膜し、光沢感、質感の高いめっき部品を得る。

めっき用樹脂材料の種類としては、めっき市場における 85～90%程度 ABS（Acrylonitrile Butadiene Styrene）樹脂が使われている。その最大の理由は、信頼性の高いめっき膜の量産プロセスが確立されていることにある。ABS は、エッチングにより樹脂中のブタジエン成分が選択的に溶解するため、立体的な微細孔が表面に形成される。

その複雑な凹凸形状を利用しめっき膜とのアンカリング（投錨）効果が得られるため、密着性の高いプラスチックめっき部品が製造可能となっている。しかしながら、こうした従来のめっき法においては、高い環境負荷とともに工程数が多く排水や廃液コストを含め、コスト高となる問題があった。そうした背景を踏まえ、エッチングを用いないプラスチックめっきの手法が各種研究開発されている^{1)～3)}ものの、実用化されていないのが実状である。

そこで、平成18～20年度戦略的基盤技術高度化支援事業「超臨界流体付加射出成形による金型内めっき技術の開発」において、日立マクセル(株)が所有する特許（例えば、JP4187750）に基づいた新規な射出成形およびめっき技術を研

究開発している。これにより、射出成形と無電解めっきの2工程のみでプラスチックを導体化させることに成功した^{4), 6)}。

図2にプロセスの一例を示すが、従来の前処理を射出成形のみの単工程に置き

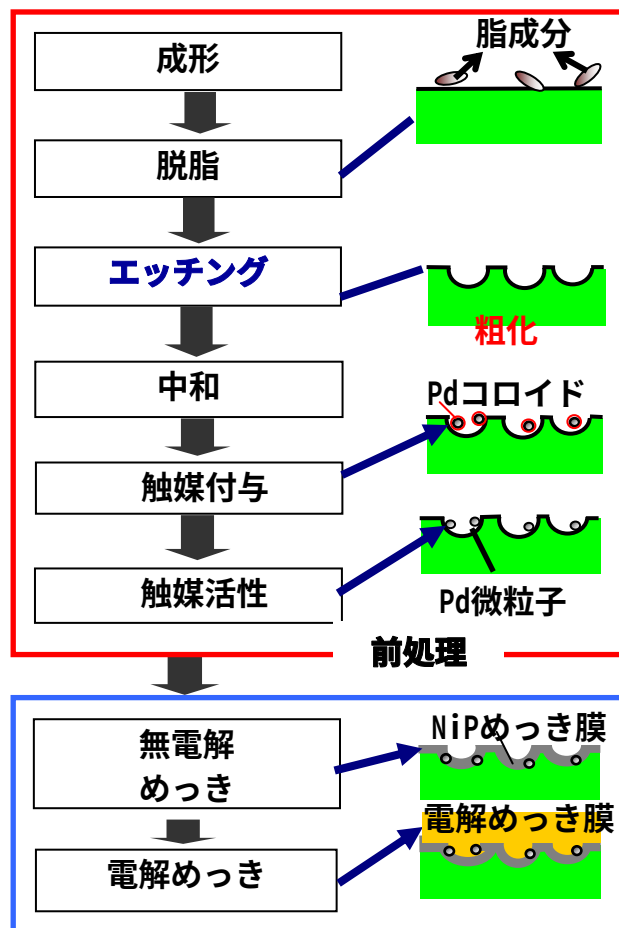


図1 従来めっき法

換えることに成功した。射出成形では、超臨界流体（超臨界二酸化炭素、以下 scCO_2 と略する）の溶媒としての性質を利用し Pd の金属錯体を溶解した scCO_2 を可塑化シリンダー内の熔融樹脂に分散させた後、金型内に射出充填すると Pd 触媒が表面近傍に分散したプラスチックが得られる。さらに、プラスチック内部にめっき膜が成長する高浸透めっき法を開発した⁶⁾。結果、高い密着強度が得られる射出成形/めっき技術が開発されている。この研究により、エッチングを不要とする射出成形およびめっき技術が開発されたものの、より競争力のある多様な産業のニーズに適合した技術に高めるためには以下の課題を解決することが必要である。

① 成形品の寸法精度、表面平滑性の向上

プラスチックに吸水性の高いナイロン（PA）を用い、めっき時に膨潤させるため、成形品の寸法精度が低下する。またプラスチック表面が大きく膨潤しめっき膜が内部に深く入り込むため、プラスチックおよびめっき膜の表面平滑性が得られにくい。

② Pd 使用量の削減

Pd が成形品表面にブリードアウトする性能を有することでプラスチック材料に対し 50～100ppm の Pd 使用量に抑えているが、従来めっきの Pd 使用量に対し、数倍程度と多くコスト高のマイナス要因となる。

③ 薄肉シートへのめっき

従来の超臨界流体利用のめっき技術では、薄肉シートに密着強度の高いめっきを成膜することが困難であった。めっき時に吸水や熱膨張によりプラスチックが大きく伸びるため、収縮時にめっき膜界面で剥離応力が働くためと推定される。

④ 高機能化

超臨界流体を溶媒として利

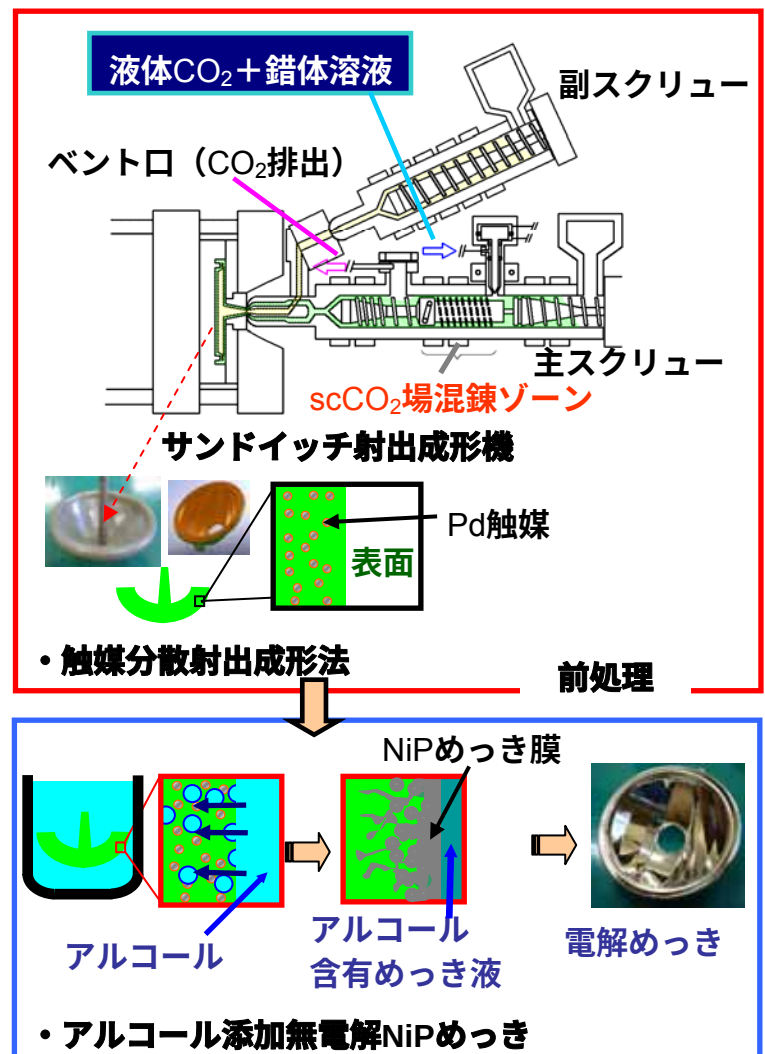


図2 超臨界二酸化炭素利用めっき法

用し、プラスチックに相溶しにくい無機材料を射出成形品表面に多く分散させることで、放熱性能を向上させる等の機能付与が期待できる。しかし、多量な機能性材料を成形体に分散させることが困難であり、めっき用触媒核のように微量で機能を発現する無機材料の分散技術に留まっている。

⑤ 多機能化

従来のめっき法においては耐熱性の低いABS樹脂を用いることと、寸法精度が低下する厚い電解めっき膜を形成することもあり、装飾以外の用途開発が十分でない。

独創性の高い差別化技術の創製を狙い、以上の課題を解決する新規な複合成形加工およびめっき技術の開発を行うことを本研究の目的とする。日立マクセル（株）が権利を持つ特許（第3914961号『成形品の製造方法、押し出し成形装置及び成形品』）を利用する。抵触特許は見当たらない。

1-1-2. 研究開発の高度化目標及び技術的目標値

下記の通り、各分野のニーズに適合した高度化目標と技術的目標値を設定した。

【高度化目標】

・川下製造業者の抱える課題及び要請（ニーズ）

(1)情報家電に関する事項

イ．環境対応 ウ．高付加価値化 エ．コスト競争力

情報家電の加飾用としてプラスチック表面に湿式めっき（以下めっきと略す）処理された部品が多く使われている。例えば図3に示す製品等である。従来、このプラスチックのめっき処理においては、有害物質である六価クロム等によるエッチング（下地処理）が必要である。これを必要としない**低環境負荷**のめっき技術のニーズに応える押し出しおよび射出成形の複合成形加工技術を実現する。従来の装飾めっきでは、エッチングしたプラスチックの表面凹凸を平滑にするため、レベリング作用のある銅（Cu）の電解めっきの膜厚を20μm以上形成している。**コスト競争力**を高め、軽量化という**高付加価値化**を達成するため、エッチングを用いることなくシート表面に平滑で



図3 プラスチックめっき品



図4 電磁波シールドシートの例

密着性の高いめっきを形成する。具体的には、Cu 膜厚を 10 μm 以下と半減しても光沢感や質感の得られる装飾めっき用複合成品、およびそれに適用するシートインサート成形用の Pd 触媒分散シートを開発する。自動車産業においても、軽量化のニーズは高く、それに応える技術とする。

• 上記を踏まえた高度化目標

オ．複合成型技術

超臨界流体にめっきの触媒核となる金属錯体を溶解させ、この流体を押し出機に注入混合させることで、金属錯体を均一に微分散させたプラスチック製シートを連続的に押し出し成形する技術開発を行う。シートを多層化し、金属錯体分散層を表層のみに形成、金属錯体の分散量およびコストを低減する多層押し出製膜技術を開発する。この金属錯体分散シートをシートインサート成型する**複合成型技術**を開発する。さらに、これらシートに密着性に優れるめっき膜を形成、従来の蒸着等の金属薄膜よりも電磁波シールド性に優れる高付加価値プラスチック部品を創製する。従来 $0.05 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗値を $<0.02 \Omega/\square$ と高性能化した電磁波シールド用シートを開発する。従来の電磁波シールドシートの事例を図 4 に示す。シート構成としてはフレキシビリティや信頼性を確保するため、例えば繊維にめっき膜をして編みこむものである。本研究の目標のように、フレキシブルなシートにめっき膜を形成した複合材料の事例はない。

• 川下製造業者の抱える課題及び要請（ニーズ）

(2)自動車に関する事項

ア．環境 エ．品質 オ．価格

自動車のヘッドライトで使用される高照度のパワーLED⁽⁴⁾ 搭載のリフレクターでは、高い反射性能および配向特性が求められる。また LED 裏面からの発熱より LED 自身の劣化を抑制するため、放熱性付与のニーズがある。現在の構成事例を図 5 に示す。プラスチック成型体表面に Al 蒸着膜を形成したリフレクターと Al 製放熱フィンの別部材からなり、製品重量が重くなる懸念がある。自動車産業では、こうした機能部品に対し**軽量化**のニーズがある。

また、Al 蒸着膜は耐熱性に優れるが、曲面形状製品へのつきまわりが悪く、反射率が 90%以下と低いため配光特性を向上させるために部品が大型化する。一方、銀(Ag)は高い反射性能を有するが、熱等で凝集劣化する問題があり、

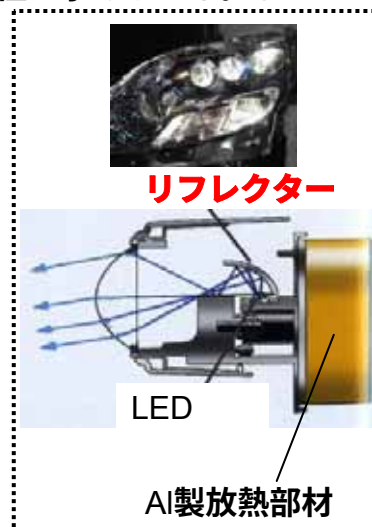


図5 現行LEDヘッドライト構造例

実用化困難であった。特につきまわりに優れるめっきでは、耐熱性や反射率の高い Ag 膜の研究開発に成功した例をみない。これらニーズに応えるため、熱伝導率の高いプラスチック部品からなり、**低環境負荷**のめっき法にて**低コスト**でリフレクター表面に**高品質**な反射膜を形成、小型化可能な複合プラスチック成形体を具現化する。パワーLED の耐熱限界でもある120～150℃の高温環境にて使用可能な高耐熱性を有し、かつ高反射率(95%以上)のリフレクターを開発する。

- 上記を踏まえた高度化目標

- ア．インサート成型品の表層部分の薄肉化技術

- オ．プラスチック部品の放熱構造の向上

- 超臨界流体を用いて触媒分散層を押し出し成型により**薄肉化**した**インサート成型用**シートの開発、高信頼性の高反射率めっきの開発により高性能のプラスチック製リフレクターを低コストで実現する。高熱伝導材料を超臨界流体利用により表層に分散させた複合射出成形体とすることで軽量な**放熱部品**を開発、複合機能を有するリフレクターを開発する。

- 川下製造業者の抱える課題及び要請（ニーズ）

- (3)光学機器に関する事項

- ア．高機能化

- 一般照明や電照式看板等にて LED 照明装置が普及するためには、指向性の強い LED の光を拡散させることが重要で、そのため LED ランプには微細発泡拡散反射シートによる反射板が必要であるが、この拡散反射シートは樹脂製であるため LED 背面から発生する熱を逃がすことが出来ない。放熱性付与のニーズに応えるため、拡散反射シート裏面に金属めっきを施し、放熱機能を備えた拡散反射シートを実現させる。表面の拡散反射率が 98% 以上、裏面に屈曲時にもクラックが生じない強固なめっき膜を形成し、放熱性を有する**高機能**フレキシブル拡散シートを開発する。

- 上記を踏まえた高度化目標

- エ．光学特性の高い超薄物部品等の開発

- 拡散反射機能を備え、成形による反射形状を設けた反射板の裏面に多層積層製膜で金属めっき可能な金属錯体含有樹脂層を設ける。裏面に金属めっきを施工し放熱機能を付与した**超薄肉**のプラスチック製複合**光学**シートを創製する。

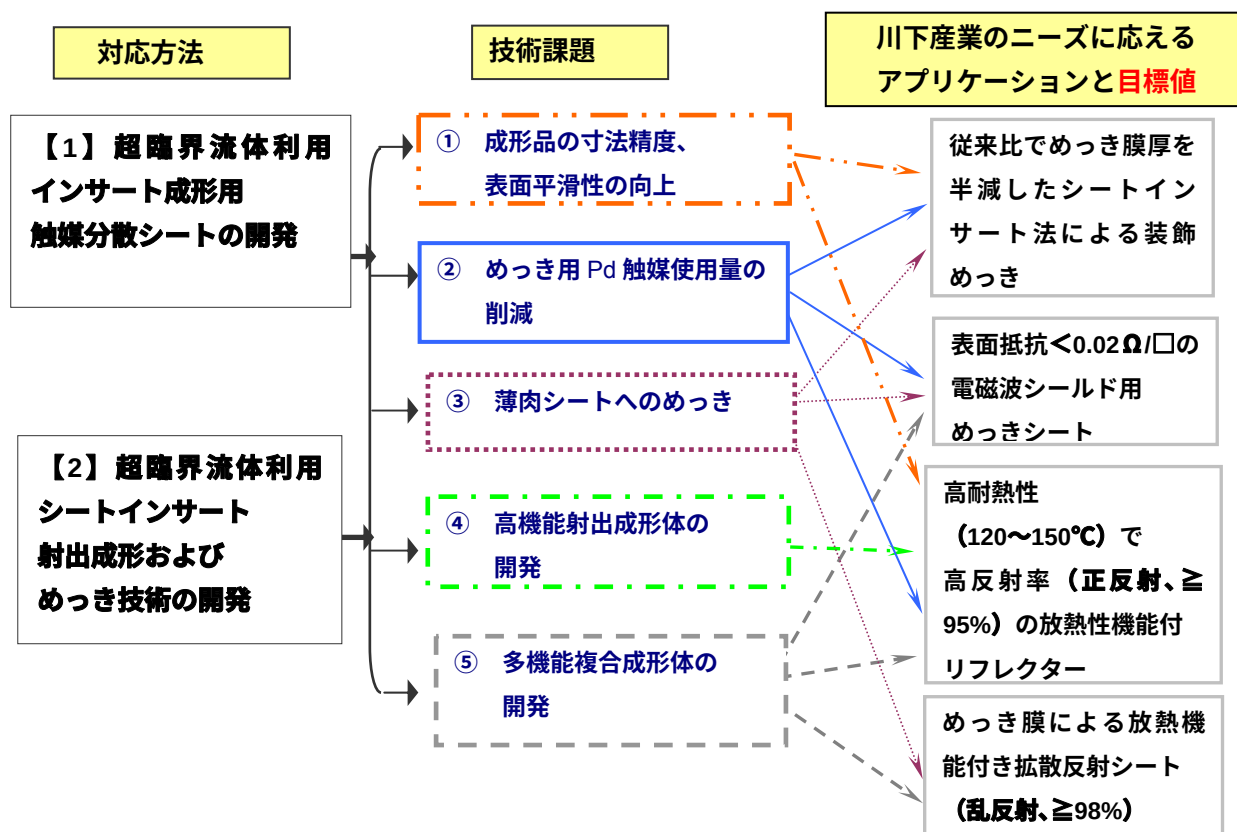


図 6 開発スキーム

本研究の開発スキームを図 6 に示す。

【技術的目標値】

超臨界流体を利用したインサート成形用押し出しシート成形およびインサート射出成形技術とめっき技術の開発を行った。それにより、技術課題を解決し、川下産業のニーズに応えるアプリケーションの数値目標を達成することを狙った。

本研究の開始前に設定した具体的対応方法および**技術的目標値**は下記の通りである。

【1】超臨界流体利用 インサート成形用触媒分散シートの開発

(株式会社デュー)

超臨界流体利用の図 7 に示す押し出し成形装置により表層に Pd 錯体分散層を有する表面平滑なシートインサート用の多層シートを開発する。

【1-1】超臨界流体と金属錯体溶解溶液の押し出し機への連続混合供給装置の開発

- 本装置では、金属錯体溶液の二酸化炭素に対する濃度を微量連続的に供給するシステムを開発する。連続混合試験に於いて、Pd 成分の**分散バラツ**

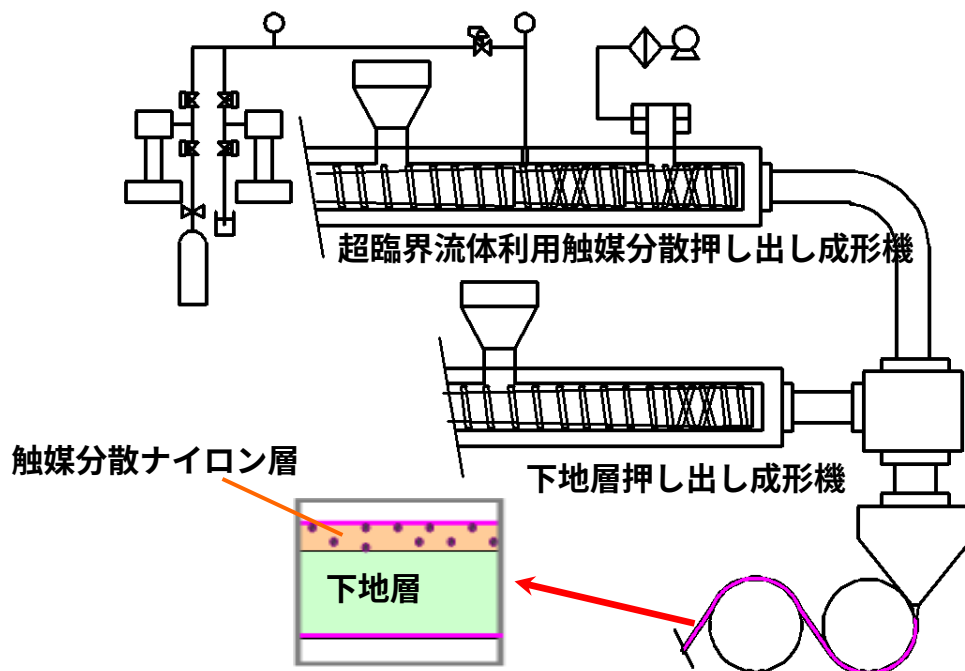


図7 超臨界超臨界流体利用押し出し成形機とPd触媒分散フィルムの断面イメージ

キ10%以内を達成する。

【1-2】金属錯体が溶解した超臨界流体の連続注入押出成形機の開発

- ・超臨界流体（二酸化炭素）を溶媒として、金属錯体（Pd触媒）を分散溶解させ、超臨界流体溶液を押出機に供給し、ポリマー中に分散させながら、溶融押出する装置を開発する。超臨界流体はポリマー中に金属錯体を均一分散させるために必要であるが、分散させた後は、押出機のベントより排出する。超臨界流体の連続注入押出機において、**吐出の安定性10%以内**を達成する。

【1-3】金属錯体分散プラスチックの連続押出シート成形技術の開発

- ・金属錯体含有したポリマーを連続的にシート成形し、均一な樹脂シートを製膜する技術を開発する。金属錯体含有層とベースポリマー層を共押出にて積層シート化させる技術を開発する。シート**製膜速度1 m/min以上**の連続製膜を達成する。

【1-4】金属錯体分散含有層およびシート全体の厚みの最適化

- ・金属錯体含有層とベース層の各層厚み、トータル厚みをインサート成形に用いるシートとして最適化する。金属錯体分散層を**厚み25 μm以下**に制御する技術を開発する。

【1-5】金属錯体分散含有連続押出シート成形における表面平滑化技術開発

- ・金属錯体含有層のシート表面について、めっき表面の仕上がりを向上させるための平滑化技術を開発する。表面粗度 R_a （算術平均粗さ）の一次目標は800 nm以下、二次目標は30 nm以下とする。

【1-6】金属錯体分散連続押出シート成形におけるポリマー材料技術の開発

- ・金属錯体含有層、ベースポリマー層の原材料を最適化し、機能にあった材料の選定を行う。ベースシート材料 2種類以上を開発する。

【2】超臨界流体利用シートインサート射出成形およびめっき技術の開発

図8に示す超臨界流体利用のサンドイッチ射出成形装置により、表層に高熱伝導性材料を分散させながら、Pd 錯体分散層を有するシートをインサート成形する。成形品表面に高付加価値反射めっき膜を形成する複合成形体の製造プロセスを開発する。

【2-1】シートインサート成形方法およびめっき技術の開発

（株）デュエラ/マケル精器(株)/日立マケル(株)

- ・触媒の分散したシートをプリフォーム成形した後インサート射出成形し、高浸透めっきを施しシート接着面のみめっき膜が成長するプロセスを開発する。シートインサート成形法によりシート Pd 分散層にめっきを成長させ、密着強度 10 N/cm以上の密着強度を得る。

【2-2】超臨界流体利用サンドイッチ成形機用スクリュの開発

（株）デュエラ/マケル精器(株)/日立マケル(株)

- ・これまで開発してきたサンドイッチ成形用スクリュは耐圧性が低く、多量の超臨界流体およびそれに溶解する機能性材料を導入することが困難であった。本研究では特にスクリュの耐圧性向上を目指す。それにより、機能性材料を多量に溶解した超臨界流体を溶融樹脂に導入しつつ、過剰の超臨界流体を減圧、ガス化して排気する。そして、機能性材料のみを析出させて樹脂内部に残存させることで、多量の機能性材料を成形品表層に分散させる成形技術を開発する。サンドイッチ成形用耐圧スクリュ開発において、超臨界流体の溶融樹脂への導入濃度 10%以上を達成する。

【2-3】超臨界流体利用サンドイッチ成形による 表面熱伝導性向上成形技術の開発

（マケル精器(株)/日立マケル(株)

- ・まず、超臨界流体に可溶であり、熱伝導性の高い無機材料を探索および開発する。例えば、Cu、Al、Ag 等の各種金属錯体、もしくは CNT（Carbon nanotube）である。マルチウォール CNT（MWCNT）等はそのままでは超臨界流体に分散しないので、超臨界流体に可溶な修飾基を化学修飾させる。

それら材料を用いて、超臨界流体に溶解した高熱伝導無機材料を超臨界流体利用サンドイッチ成形内で表層樹脂に分散させる技術を開発する。超臨界流体に分散可能な高熱伝導材料を探索、成形品表面に散させる。

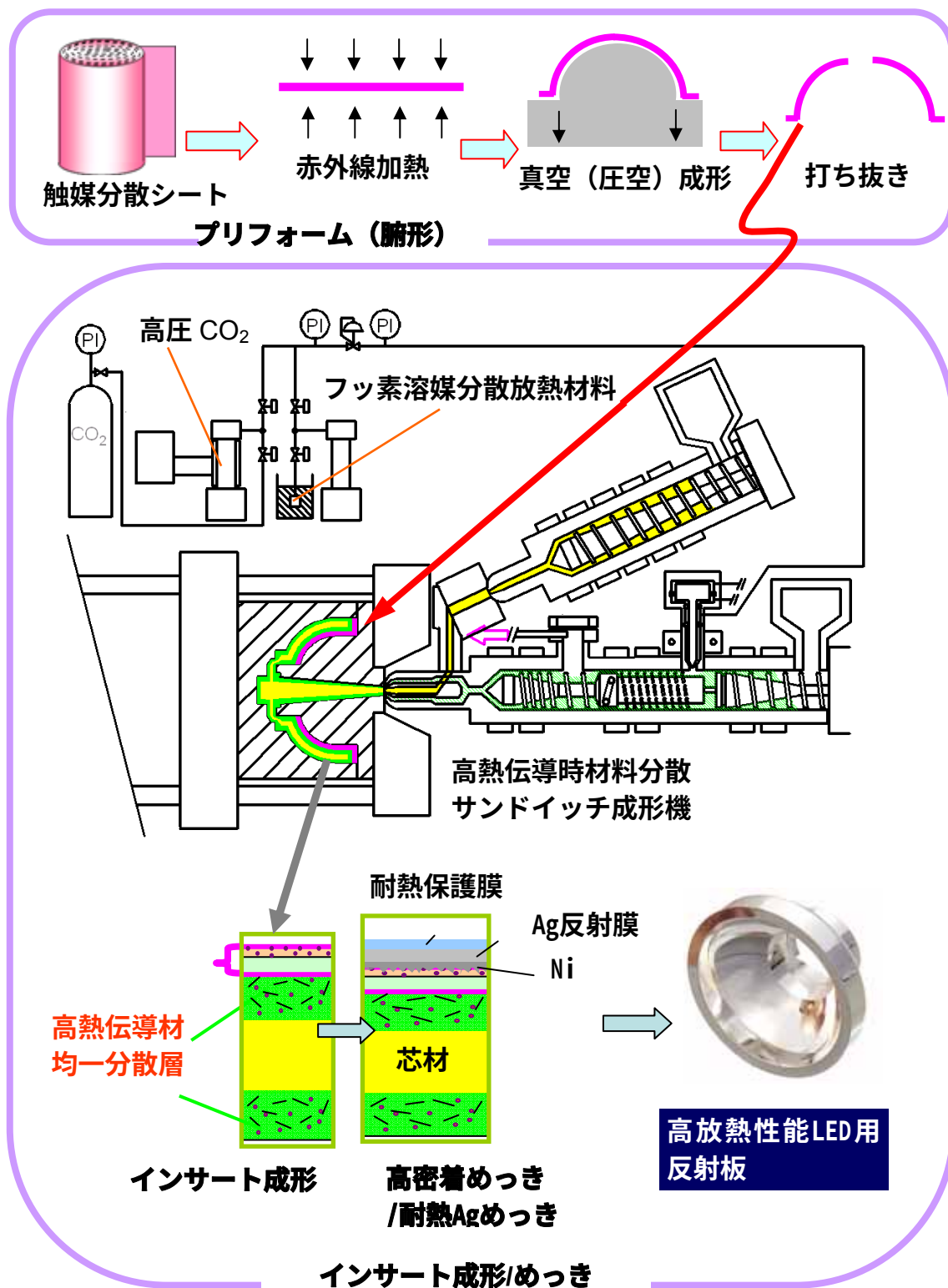


図 8 超臨界流体利用シートインサート成形およびめっき技術の概要

【2-4】高信頼性高反射率 Ag めっき膜と保護膜の成膜技術の開発

(日立マクセル(株))

- 従来の Ag 蒸着膜やめっきは、密着性や耐蝕性に課題がある。本研究では、耐候性、耐熱性を著しく改善した高反射率の Ag めっきプロセスと保護膜の成膜技術を開発する。Pd 分散シートを用いたインサート成形後に高反射膜を形成する。インサート成形品表面に、**高温多湿（50℃、85%、230HR）、高温（120℃、230hr）環境下にて反射率 $\geq$ 95%（測定波長 650nm）**の Ag めっき/保護膜形成技術を開発する。

【2-5】超臨界流体利用押し出しシート用めっき技術の開発

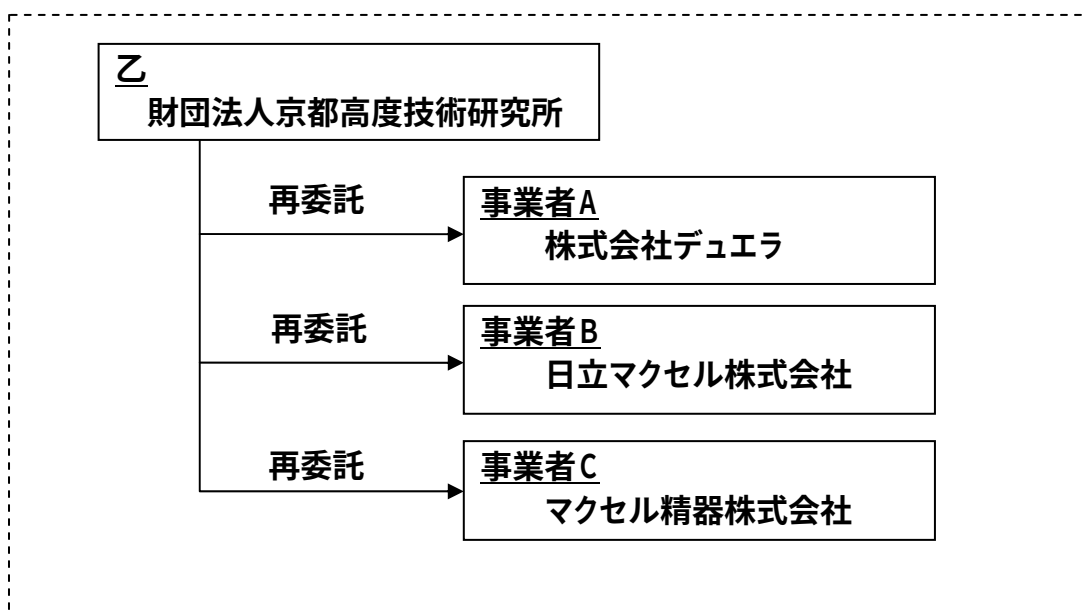
(株)デュエラ、日立マクセル(株)

- シートを多層化、表層のみ触媒分散層を設け吸水性、硬度を制御し、高浸透めっきの密着性を向上させる。Pd 分散した押出シート上に密着強度 **5N/cm 以上**のめっき膜を形成する。

1-2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



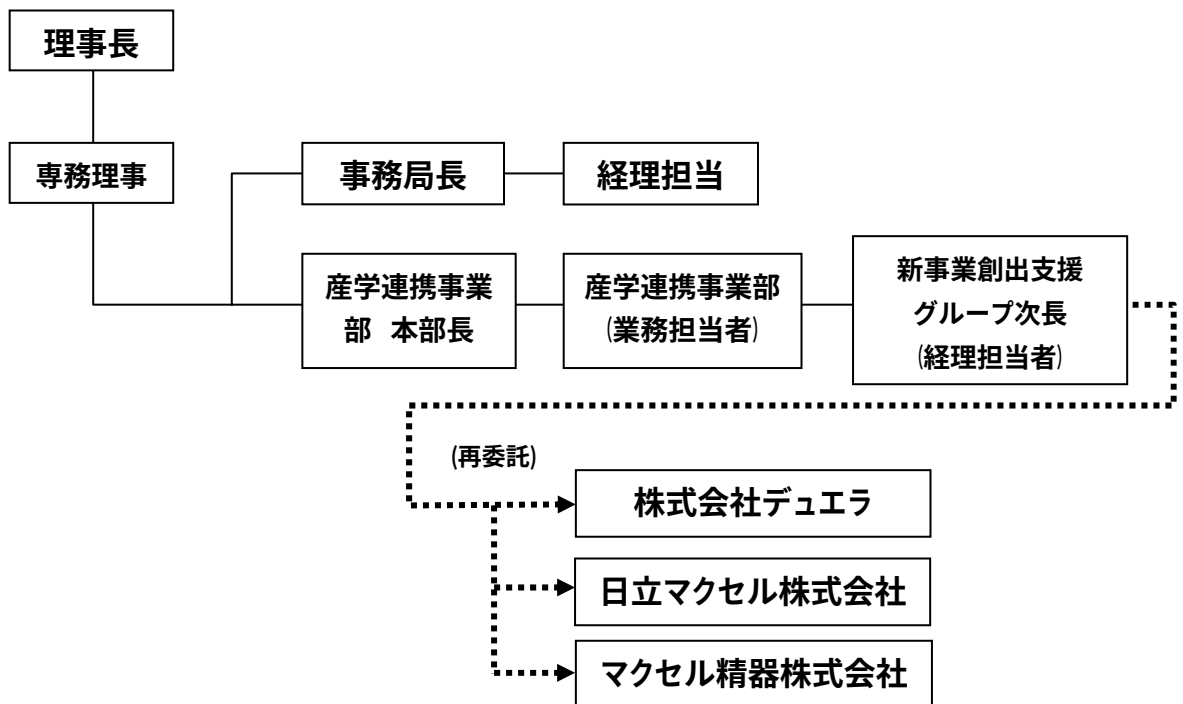
総括研究代表者 (PL)
株式会社デュエラ
代表取締役 西林 利弥

副総括研究代表者 (SL)
日立マクセル株式会社
開発本部基盤技術開発センター
主任技師 遊佐 敦

2) 管理体制

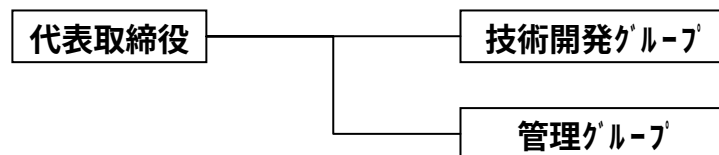
①事業管理者

[財団法人京都高度技術研究所]

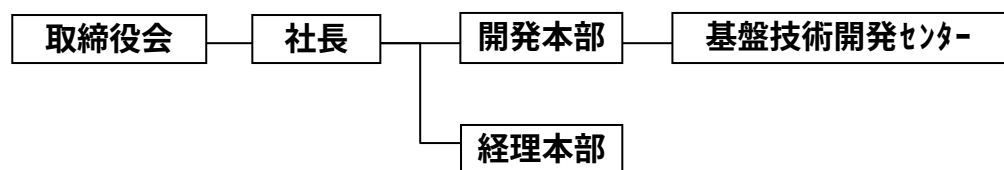


② (再委託先)

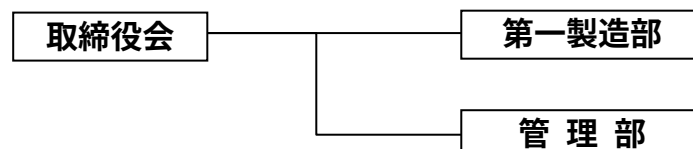
[株式会社デュエラ]



[日立マクセル株式会社]



[マクセル精器株式会社]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人京都高度技術研究所

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
孝本 浩基	産学連携事業部 部長	③
山本 麻起子	産学連携事業部 新事業創出支援グループ次長	③

【再委託先】 ※研究員のみ

株式会社デュエラ

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
西林 利弥	代表取締役	【①-1】～【①-3】
宮田 聡	技術開発グループ リーダー	①、②
青木 淳	技術開発グループ 研究員	①、②
池田 幸弘	技術開発グループ 研究員	①、②

日立マクセル株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
遊佐 敦	開発本部 基盤技術開発センター 主任技師	【②-1】～【②-4】
末永 正志	開発本部 基盤技術開発センター 主任技師	【②-4】、【②-5】
太田 寛紀	開発本部 基盤技術開発センター 技師	【②-1】
安達 和慶	開発本部 基盤技術開発センター 技師	【②-4】、【②-5】
阿野 哲也	開発本部 基盤技術開発センター 技師	【②-1】
野村 善行	開発本部 基盤技術開発センター 技師	【②-4】、【②-5】

マクセル精器株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
小寺 博之	第一製造部 製造課長	【②-1】～【②-4】
山本 智史	日立マクセル(株)開発本部出向 技師	【②-1】～【②-4】

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】 財団法人京都高度技術研究所

経理担当者	産学連携事業部 新事業創出支援グループ次長	山本 麻起子
業務管理者	産学連携事業部 部長	孝本 浩基

(再委託先)

株式会社デュエラ

経理担当者	代表取締役	西林 利弥
業務管理者	代表取締役	西林 利弥

日立マクセル株式会社

経理担当者	経理本部 部長	鈴木 啓之
業務管理者	開発本部 主任技師	遊佐 敦

マクセル精器株式会社

経理担当者	管理部 部長	藤本 和久
業務管理者	第一製造部 部長	小寺 博之

(4) その他

氏名	所属部署・役職	指導・協力事項
大嶋 正裕	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授	超臨界流体利用技術 全般

1-3. 成果概要

(1) 具体的技術目標値に対する達成状況

開発前に掲げた具体的対応方法および技術的目標値に対し、下記進捗であった。

【1】超臨界流体利用 インサート成形用触媒分散シートの開発

【1-1】超臨界流体と金属錯体溶解溶液の押し出し機への連続混合供給装置の開発

(目標) 連続混合試験に於いて、Pd錯体の分散バラツキ10%以内を達成する。

(結果) 金属錯体溶液と超臨界流体(二酸化炭素)を微量連続的に供給する装置を開発した。加圧下での送液量のばらつきはほとんどなく、Pd錯体の分散バラツキもほとんどないものと推定する。

【1-2】金属錯体が溶解した超臨界流体の連続注入押出成形機の開発

(目標) 超臨界流体の連続注入押出機において、吐出の安定性10%以内を達成する。

(結果) 金属錯体を分散、溶解した超臨界二酸化炭素(以下、scCO₂)を供給する部分と、押出機中から抜き出す部分(ベント部)を設け、金属錯体の分散、scCO₂の抜き出しに最適なスクリーを備えた押出機を開発した。ナイロン樹脂のみの吐出、ナイロン樹脂にscCO₂とPd錯体溶液を供給したときの吐出ともにばらつきは10%以内だった。詳細は2章に記載する。

【1-3】金属錯体分散プラスチックの連続押出シート成形技術の開発

(目標) シート製膜速度1m/min.以上の連続製膜を達成する。

(結果) 金属錯体含有層、接着層、ベース層の3層構成の積層シートを開発した。速度は1m/分でのシート化が可能であるが、より平面性、平滑性に優れたシートを開発すべく、シート化プロセスの検討を継続する。

【1-4】金属錯体分散含有層およびシート全体の厚みの最適化

(目標) 金属錯体分散層を厚み25μm以下に制御する技術を開発する。

(結果) 積層シート300μmのとき金属錯体分散層の厚みを40μmにすることができた。さらに薄くするために、金属錯体分散層の多層化を検討し10μmまで可能であることを確認できたが、シート全体の積層状態を均一にするためには、引き続きシート化条件の適正化が必要である。

【1-5】金属錯体分散含有連続押出シート成形における表面平滑化技術開発

(目標) 表面粗度Ra(算術平均粗さ)800nm以下。(一次目標)

表面粗度30nm以下。(二次目標)

(結果) 金属錯体含有層の表面に保護層を設けることでシート表面の平滑性が向上した。また保護層に使用する樹脂種によっても平滑性が異なること

が分かった。保護層を設けたシートの表面粗さ（Sa）が100～200nm、保護層なしの場合は800nmだった。二次目標を達成すべく、平滑化の検討を継続する。

【1-6】金属錯体分散連続押出シート成形におけるポリマー材料技術の開発

（目標）ベースシート材料 **2種類**以上を開発する。

（結果）金属錯体含有層は、めっき膜と樹脂の密着強度、インサート成型性などから、6ナイロンとポリカーボネートとした。ベース層は耐熱性、成型性からポリカーボネートが最適であった。ベース層用樹脂として芳香族ナイロンも検討したが、積層シート化のための適正条件化ができず今後の課題となった。

【2】超臨界流体利用シートインサート射出成形およびめっき技術の開発

【2-1】シートインサート成形方法およびめっき技術の開発

(目標) シートインサート成形法によりシート Pd 分散層にめっきを成長させ、
密着強度 10N/cm 以上の密着強度を得る。

(結果)

(1) バッチ法シートの検討

scCO₂ を用いて高压容器にて 6 ナイロンシート表面に Pd 錯体を浸透させた。シートは厚み 60μm の押し出しシート（ダイヤモンド C 三菱樹脂製、吸水率：3.5%、加重たわみ温度(1.8MPa)：85℃）を用いた。金属錯体はパラジウム（II）ヘキサフルオロアセチルアセトナト（アルドリッチ製）を用い、温度 120℃、処理時間 30min.の条件で金属錯体を浸透させた。次いで、シートインサート成形によりシートを基材に接着させた。金型は 40×60×3mm^tの平板形状を用いた。

射出成形の基材には芳香族ナイロン（アモデル AS-1566、ソルベイアドバンストポリマーズ製 吸水率：0.1%、加重たわみ温度（1.8MPa）：271℃）を用いた。

次いで、アルコール添加した無電解ニッケルリン（NiP）めっきにより 6 ナイロンシート表層に NiP 膜を成長させた。めっき条件の最適化を行うことにより、目標値の 10N/cm を超える密着強度 15N/cm を達成した。めっきの密着強度は垂直引っ張り試験（JIS H8630、引っ張り試験機 AGS-100NJ 島津製作所製）にて行った。引っ張り試験片およびその測定結果を図9に示す。

本めっき品は、射出成形/めっき品と比較してめっき膜表面のマイクロクラックが抑制された。射出成形品はめっき時の吸水と熱膨張により、ナイロンがマクロ的に大きく膨潤する。それに対し、表層の薄膜 PA 層のみが膨潤す

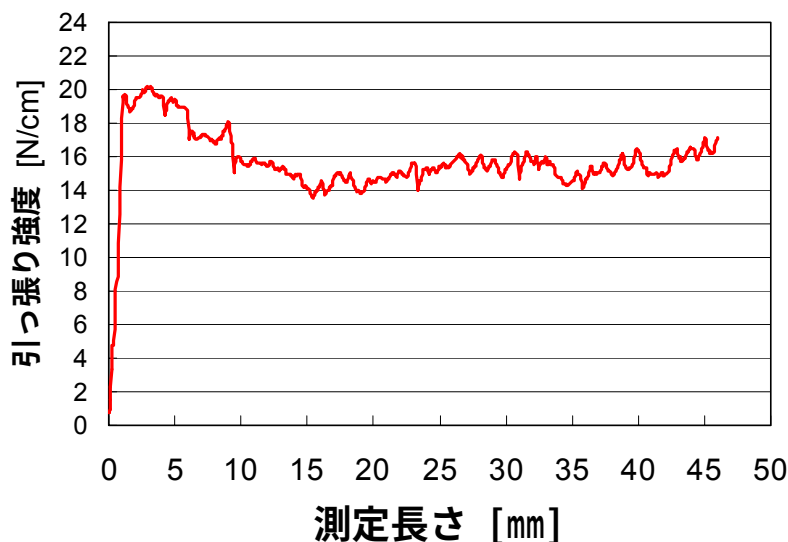


図9 シートインサート法のめっき密着強度と試験片

るシートインサート成形品はめっき後の基材の収縮量が少なくめっき膜が基材に追従しやすいものと思われる。

これより、本プロセスはめっき膜の表面平滑性が得やすく反射膜用途や装飾めっきの膜厚低減に適していることが実証された。

(2) 押し出しシートの検討

次に scCO_2 を用いた押し出し成形により Pd 触媒を分散させた PA シートを用い、インサート成形/めっきの検討を行った。PA シートには、2.1.4 項で後述するナイロン/ナイロン・ABS アロイの多層シートを使用した。

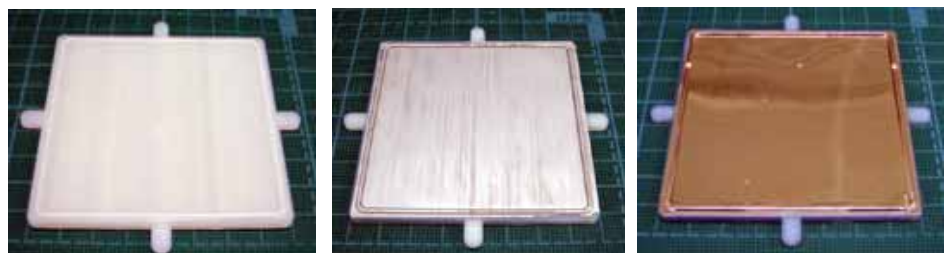
シートインサート成形における射出成形用の基材として、ガラス繊維強化 6 ナイロン（ノバミッド 1013GH10-1 吸水率 3.1%、加重たわみ温度 (1.8MPa)189°C）を用いた。金型は $80 \times 80 \times 3\text{mm}^{\dagger}$ の平板形状とした。

インサート成形後、アルコール添加の無電解めっき処理後の成形品外観をそれぞれ図 10 (a)、(b) に示す。無電解 NiP めっきの膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下である。Pd 錯体の分散された 6 ナイロンシートの表面平滑性に問題があるものの、直接無電解めっきが可能となった。さらに、電解めっき (Cu: $20\mu\text{m}$) を形成した結果を図 10 (c) に示す。良好なめっき膜が形成され、膨れや割れ等の問題は生じなかった。

これより、 scCO_2 を用いたバッチ法による Pd 触媒の分散シートと同等の性能を有するめっき用シートを直接、押し出し成形により作製できることを検証した。バッチ法を押し出し成形法に展開することにより、スループットが向上し、工業化が容易になる。さらに膨潤層の 6 ナイロンと下地腑形層の多層シートが任意に作製できる。このことより今後、密着性等の品質を制御しやすくなるものと考えられる。

【2-2】超臨界流体利用サンドイッチ成形機用スクリュの開発

(目標) サンドイッチ成形用耐圧スクリュ開発において、超臨界流体の溶融樹脂への導入濃度 10%以上を達成する。



(a) インサート成形後 (b) 無電解 NiP めっき後 (c) 電解 Cu めっき後
図 10 scCO_2 を用いた押し出しシートを用いたインサート成形/めっき品

(結果) 射出成形機は日本製鋼所製であり、型締め 180 t のサンドイッチ成形機をベースに独自の機構を開発した。高圧装置は ISCO 社製のシリンジポンプをベースに昭和炭酸と開発を行った。

本研究では、可塑化シリンダー内への CO_2 導入方法の最適化により樹

脂重量に対する CO₂ 導入量を 2wt% より 5wt% と増やすことができた。従来は、スクリュを停止させ導入していた。そのため、瞬時にガス圧が高まりベント口からの急激な脱圧が起こりやすかった。そのため圧力を保持しつつ CO₂ を導入するのに限界があった。今回、スクリュを低回転で回転させながら CO₂ 導入するプロセスに変更した。その結果、CO₂ 導入時、溶融樹脂とともに CO₂ をベント側に送り排気することにより導入量を増やすことができたと考えられる。今後、抜本的にスクリュの構造を変更し、耐圧性能を向上させる検討を行い、10wt% 以上導入の目標達成を計画している。

【2-3】超臨界流体利用サンドイッチ成形による表面熱伝導性向上成形技術の開発

(目標) 超臨界流体に分散可能な高熱伝導材料を探索、成形品表面に分散させる。

(結果)

- ① 熱伝導材料として Cu 錯体や Ag 錯体を高圧 CO₂ に溶解し、射出成形機中に溶融樹脂に分散させる検討を行った。その結果、いずれの錯体もナイロン、ポリプロピレン (PP) に対して良好に分散させることができた。詳細は 2 章に示す。
- ② プラスチック表面にめっき膜を形成した際の放熱性能を評価した。その結果、めっき膜の厚みを厚くすることにより、放熱効果を付与できることがわかった。さらに、めっきによる電磁波シールド効果を評価した。その結果、めっき膜が 1μm 以下と薄膜であっても両面に形成することにより、良好な電磁波シールド効果を得られることがわかった。これらにより、高度化目標で掲げた電磁波シールドや放熱用途のプラスチック部品が実現できることが実証された。詳細は 2 章に示す。

【2-4】高信頼性高反射率 Ag めっき膜と保護膜の成膜技術の開発

(目標) インサート成形品表面に、**高温多湿 (50°C85%R.H.230h) 高温 (120°C、230h) 環境下にて反射率 $\geq$ 95% (正反射、測定波長 650nm) の Ag めっき/保護膜形成技術を開発する。**

(結果) Ag 置換めっきによる高反射率で信頼性の高い反射膜を開発した。具体的には、下記の開発を行った。

- ① 下地の金属膜を従来の Cu から Ni に変更し、下地金属への拡散を抑制。
- ② 電気回路用途であった Ag めっきプロセスを最適化、反応速度を最適化する等により緻密な膜を形成。
- ③ 新規な保護膜を開発、耐熱性、耐候性を向上。

本研究で開発した Ag めっき/保護膜に対し高温高湿試験を行った結果を図 1 1 に示す。図 1 1 より、目標よりも厳しい湿度条件であるにも関わらず殆ど反射率は変化していないことがわかる。また、図 1 3 に高温試験の結果を示す。150°C と目標温度よりも高温環境下において

も大きな劣化はみられなかった。波長 650nm における反射率は 95.6% であり、目標値をクリアした。これにより自動車のパワーLED ヘッドライト用のリフレクターに活用できる見通しが得られたと思われる。

【2-5】超臨界流体利用押し出しシート用めっき技術の開発

(目標) Pd 分散した押し出しシート上に密着強度 5N/cm 以上のめっき膜を形成する。

(結果) 薄肉のプラスチック製シートに密着性の高いめっき膜を形成するためには、表面の接着層となるナイロンの膨潤層を極力薄くし、下地層を低吸水性とし、めっき時におけるマクロ的な寸法変化の少ないシートを作製する必要があると思われる。本研究においては、層構造の最適化まで至らず、シートめっき作製までの見極めができなかった。

今後、シート構成とめっき手法の最適化を図り、密着強度の高い薄肉腑形シート/めっきの複合部品を検証していく。

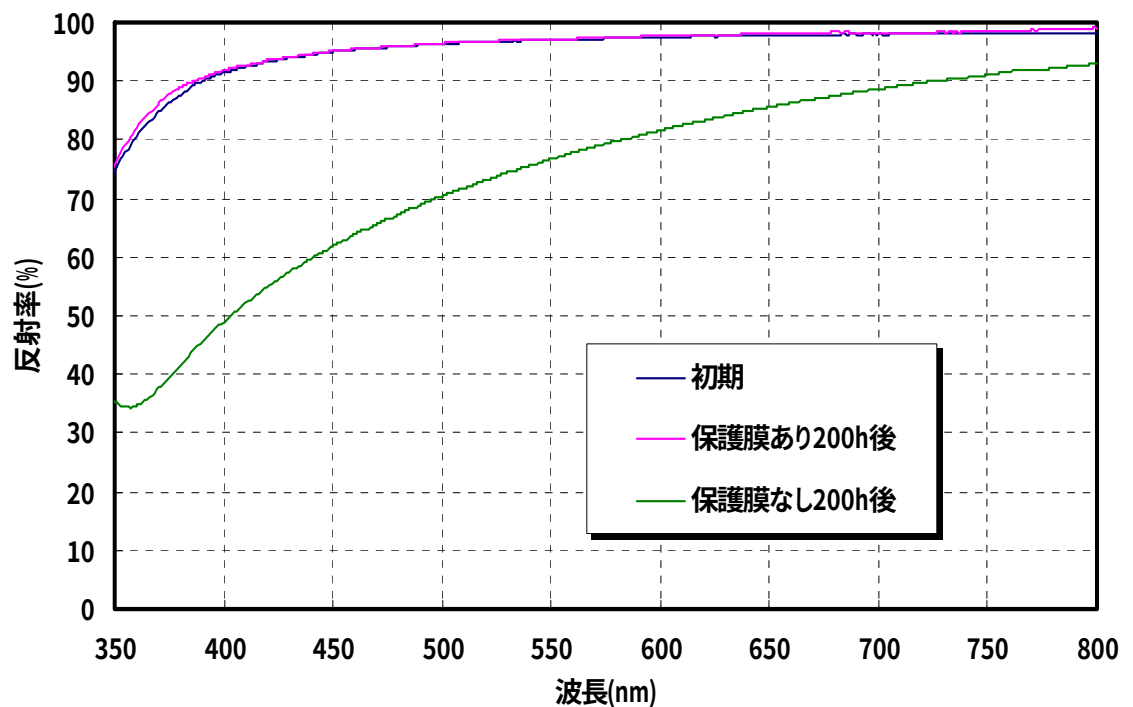


図 1 1 Ag めっき膜の高温高湿度試験結果
(試験条件：温度 80°C湿度 80%R.H.)
構成：真鍮基材/電解 Ni/Ag

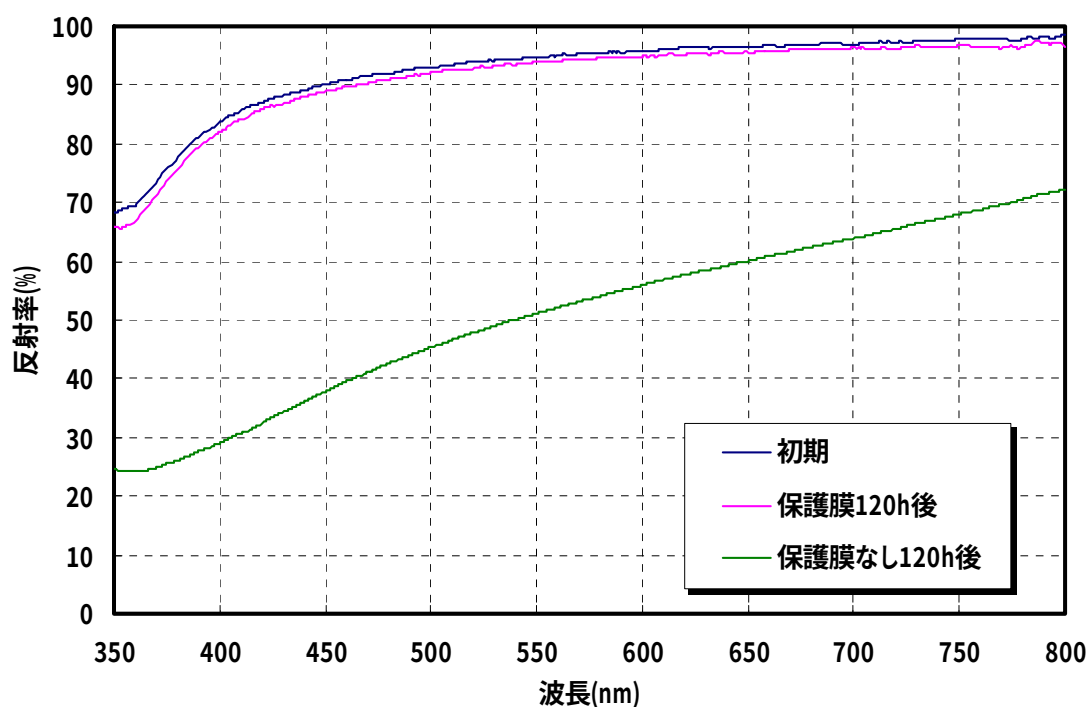


図1.2 Agめっき膜の高温試験結果
 (試験条件：温度 150°C)
 構成：真鍮基材/電解 Ni/Ag

1-4. 当該研究開発の連絡窓口

(所属・氏名・電話・FAX・E-mail)

- ・株式会社デュエラ 西林 利弥 (nishibayashi@dueller.com)
 Tel. 075-382-0525、 Fax. 075-382-0518

- ・日立マクセル株式会社 遊佐 敦 (atsushi-yusa@maxell.co.jp)
 Tel. 072-623-4792、 Fax. 072-623-9231

第2章 研究成果の詳細

2-1. 超臨界流体利用 インサート成形用触媒分散シートの開発

2-1-1. シート成形用装置の開発

(1) 超臨界流体と金属錯体溶解溶液の押し出し機への連続混合供給装置

超臨界状態の二酸化炭素（以下、 scCO_2 ）とめっき用触媒である金属錯体が溶解したフッ素系溶液を、微量かつ精度良く連続的に定量し、押出機へ供給できる混合供給装置を開発した。二酸化炭素の超臨界状態（ 37°C 、 7MPa 以上）を保つことと、押出機途中から混合溶液を供給することから、高圧下でも精度良く供給できる仕様とした。エタノールを使用した事前テストでは、供給量のばらつきは約 9%だった。

(2) 金属錯体が溶解した超臨界流体の連続注入押出成形機

本研究では、

- ・ scCO_2 と金属錯体溶液を供給する（供給部分の圧力は二酸化炭素の超臨界点である 7MPa 以上にしなければならない）
- ・ 気体の二酸化炭素を抜き出す（樹脂中の二酸化炭素を強制的に抜き出すため減圧する）

の2工程を押出機内で行う必要があり、特に樹脂圧力の制御が容易でなければならない。そこで、このような目的に適した押出機として、1段目は2軸スクリー、2段目は単軸スクリーのタンデムタイプを開発した。

scCO_2 と金属錯体溶解溶液の混合溶液を供給できる箇所、および二酸化炭素を樹脂中から抜取るベント部を設け、混合溶液の供給と二酸化炭素の抜取りの条件を最適化できるようにした。また、混合溶液を押出機に供給する部分のノズルには冷却機構を設け、熱に弱い金属錯体が金属化し、凝集することを抑制できるようにした。

開発した押出機の吐出量安定性を確認するために、金属錯体含有層に使用した6ナイロン（以下、PA6）を用い、PA6のみの吐出量、 scCO_2 と Pd 錯体溶液を添加した状態での吐出量を測定したところ、ばらつきは 10%以内だった。

表1 押出機からの樹脂吐出量測定結果

樹脂供給量 (kg/時)		4.1	6.2	6.2	6.2	4.1
scCO ₂ 供給量 (kg/時)		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Pd 錯体溶液供給量 (kg/時)		0	0	0.081	0.162	0.324
樹脂中の金属錯体濃度 (ppm)		0	0	261	522	1580
吐出量 (kg/時)	1	3.8	6.0	6.2	6.2	4.4
	2	4.0	6.2	6.2	6.6	4.2
	3	4.2	6.2	6.4	6.4	4.2
	4	4.2	6.2	6.2	6.2	4.0
	5	4.2	6.2	6.2	6.2	-
	平均	4.1	6.2	6.2	6.3	4.2
	ばらつき	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4
吐出量ばらつき (%)		9.3	3.2	3.2	6.3	9.5

2-1-2. インサート成形用触媒分散シートの層構成と樹脂種の選定

検討した主な層構成と金属錯体層の目標厚みを図13に示す。また、検討した金属錯体層、ベース層用樹脂を表2に示すが、PA6 とポリカーボネート（以下、PC）の積層では層間接着力が発現せず、両層間に接着層を設けることとなった。

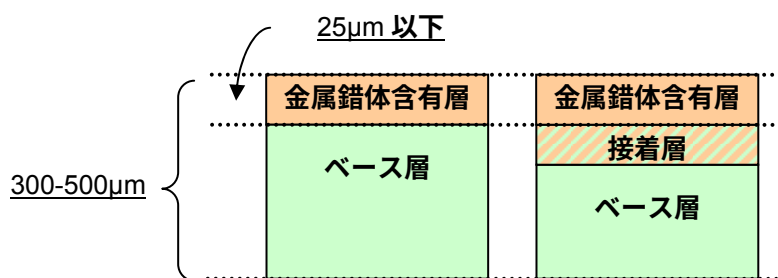


図13 検討した主な層構成

本研究で開発するシートは、めっき加工時、インサート成形時に熱や機械的なひずみを受けるため、積層シートの層間剥離によるトラブルが懸念される。層間接着力は成型品の品質に影響を及ぼす重要な要素である。

なお、本項での検討の際、金属錯体含有層には、scCO₂、金属錯体溶液は供給しなかった。

表2 検討した金属錯体含有層、ベース層、接着層用樹脂

使用する層	樹脂	主な特徴
金属錯体含有層	PA6	66 ナイロンより高吸水性、低剛性で「高浸透めっき法」、賦形に最適。
	PA6・他樹脂ブレンド (PC、PMMA、ABS)	ベース層として PC を使用した場合の層間接着性改善のため他樹脂をブレンド
	PC (ナノ炭酸カルシウム炭酸入り)	高浸透めっき法と異なる、表面多孔質化の検討を行う
ベース層	芳香族ナイロン	66 ナイロンより 40℃ほど融点が高く耐熱性に優れるが賦形性はあまり良くない。
	PC	耐熱性、賦形性に優れる。
	PC・ABS アロイ	PC 単体よりは耐熱性が劣る。接着層に ABS 系樹脂を使用する場合に適。
	PC・他樹脂ブレンド (PA6、PMMA、ABS)	金属錯体含有層に PA6 を使用した場合の層間接着性改善のため他樹脂をブレンド
接着層	ABS	ナイロン、PC とのアロイ品があり接着層として使用できる可能性あり。
	ABS・ナイロンアロイ	PA6 との接着に期待。
	接着性樹脂 (5 種)	異樹脂シートの接着剤として使用されているが耐熱性が低い。

※「～アロイ」という樹脂は市販されているものを使用した。相溶化剤によって樹脂間の相溶性を高めている。「～ブレンド」は、押出機投入前に異樹脂を一定割合で混ぜ合わせただけのものであり相溶化剤は添加していない。

(1) PA6/ABS・ナイロンアロイ/PC・ABS ブレンド

図14のように、インサート成形のプリフォームにおいても、層間剥離などの問題は生じることがなく成形加工することができ、この層構成、原料処方をインサート成形用シートの基本構成と決定した。図14のプリフォームサンプルの層構成、層比を図15に示す。なお、図14、15のサンプルには金属錯体は添加していない。



図14 積層シートのプリフォームサンプル

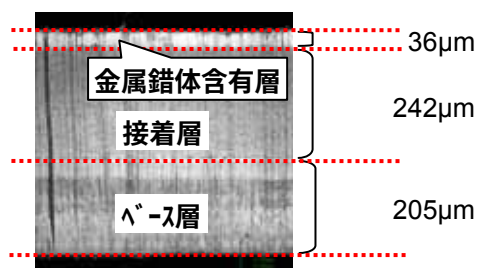


図15 積層シートの層構成、層比

※ 表面形状測定装置使用 (LEXT OLS4000 株式会社パナソニック)

金属錯体含有層とベース層の間に ABS・ナイロンアロイから成る接着層を設け、ベース層の PC には少量の ABS を添加し、各層の層間接着力を改善することができた。

接着層としては、ABS と PA6 のブレンドも検討したが、相溶化剤なしでの単純なブレンドでは不均一だったため市販のアロイ品を使用することとした。耐熱性を考慮するとナイロンリッチの方が優位ではあるが、市販品は ABS リッチしなくこれを使用した。

ベース層においては、PC・ABS アロイ品（市販品）も検討したが、接着層との接着性は両樹脂をブレンドした場合と大差なかった。

このシートのさらなる積層均一化のために、押出温度、各層吐出量（厚み）のバランスなど押出条件の最適化検討を継続する。シートの積層不均一さは、めっき厚さのばらつきや成形時の破れなどの問題を生じ、成型品の品質に影響すると考えられるためである。また、使用原料の特性上、押出機投入前の予備乾燥が重要である。樹脂に含まれる水分が樹脂中で揮発し気泡を形成したり、水分によって樹脂が劣化したりすることで、シートの特性、品質に悪影響するからである。

(2) PA6・他樹脂ブレンド／PC・他樹脂ブレンド

PA6 と PC の各層に、共通の樹脂をブレンド（PC、PMMA）し層間接着性改善を検討した。ブレンドした樹脂の添加量は 5～20wt%だったが、樹脂種によらず層間接着力を改善することはできなかった。

接着性樹脂のブレンドも検討した。接着性樹脂は、オレフィン系樹脂の末端に反応基を持つ構造のものや、低融点のものである。これらは、食品包装材において異樹脂シートの接着に使用されている実績があるが、本件の使用目的では耐熱性を必要とするために、接着性樹脂単体を接着層に使用せず、PA6、PC とブレンドすることとしたが、いずれも十分な層間接着性を得ることができなかった。さらに添加量を増やすことで改善の可能性も考えられるが、金属錯体含有層のめっき性能、ベース層の耐熱性などに影響することが懸念されたため、これ以上の検討は行わなかった。

(3) 芳香族ナイロン

耐熱性はポリカよりも高く、用途上はベース層樹脂として有力であったが、ベース層用単軸押出機（既に弊社が所有していたもの）で押出条件を適性化することができず、積層シート化することができなかった。押出機のスクリー仕様は芳香族ナイロンに不適だったことが主因と推定する。

(4) PC（炭酸カルシウムナノ粒子含有）／PC

金属錯体含有層、ベース層を同じ樹脂にすることによって層間接着の問題を解消するだけでなく、PA6 を使用する際に適用する「高浸透めっき法」とは異なる、シート表面の多孔質化の検討を行うために積層シート化を検討した。本研究では、平均粒径 80nm の炭酸カルシウムを PC に添加したマスター原料を使用した。

このシートの場合は、シート中のナノ炭カルを酸で抽出するとシート表面が微多孔質となり、シート表面に形成されるめっき膜はアンカー効果で樹脂との密着性が高まる、というもの。

本検討においては微細炭酸カルシウムの表面濃度が不十分であり、めっきのアンカー効果が発現しなかった。

2-1-3. 積層シートの表面平滑化

本研究で開発したシートをインサート成形し、めっき加工した成型品の反射率は表面状態に影響されるため、成型品の最表面に位置される積層シート表面には平滑が必要となる。一般的なシート成型においては、熔融樹脂を冷却、シート化するために金属ロールを用いるが、このロールの表面粗さだけではなく、ロールに付着した汚れ、ごみ、樹脂中に含まれる異物などもシート表面を荒らす要因となる。

本検討でのシート表面粗さは、1次目標は 800nm、2次目標は 30nm としており、特に2次目標達成のためにシート表層保護層の効果を検討することとした。

保護層付きシートの層構成を図16に示す。

保護層に用いる樹脂は、PA6 層との剥離性が良好な PC、PP を検討した。

PP を使用した場合、積層シート表面に波うちが生じ、部分的に PA6 層と剥離してしまった。PP と他層に使用した樹脂との冷却速度の違いと、PP と PA6 の剥離性から生じる問題と推定した。

PC を使用した場合、PP の場合のような問題は生じず、積層シートを得ることができた。ただし、PC 層の厚みを 50 μ m にした場合、PA6 層との剥離の際に PC 層が破れてしまい（PC 層に異物が含まれていたり、スジ状の欠点がある部分では顕著）、完全に剥離することが難しくなることが分かった。表面保護層は最終的には破棄される部分ではあるが、PA6 層の保護や PA6 層との剥離も考慮した厚みにする必要がある。厚みの適正化は今後も検討する。

PA6 層の表面に保護層を設けた結果、保護層なしの場合の Sa ; 800nm に対して、100–200nm となった。1次目標は達成できているが、2次目標達成のためには以下検討が必要と考える。

- ・ 樹脂中の異物除去（フィルターによる熔融樹脂のろ過）
- ・ 樹脂中の未熔融物の発生を防ぐ（押出条件の最適化）
- ・ 金属ロール上の汚れ、ごみの除去

→金属ロールとシートを密着させることで、汚れ、ごみを除去できる。

静電気を印加し密着させる手法を検討したが十分な効果が得られていない。

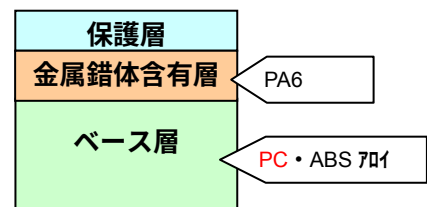


図16 保護層付きインサート成形用シートの層構成

2-1-4. 金属錯体分散シートの作成

(1) 金属錯体溶液

めっき用触媒である金属錯体には、ヘキサフルオロアセチルアセトナトパラジウム(II) (アルドリッチ製) を用いた。この錯体をフッ素溶媒に溶解させ溶液を調製した。フッ素溶媒の溶液とすることによって、金属錯体を液体-液体で安定した濃度で供給できることと、金属錯体のポリマー表面へのブリードアウトが期待できるメリットがある⁶⁾。

(2) 金属錯体添加シートの簡易めっきテスト

PA6/ABS・ナイロンアロイの2層積層シートで、PA6 層に Pd 錯体を添加したシートを作成した。作成したシートの断面写真を図17に示す。

採取したシートサンプルは、85℃に加温した無電解 NiP めっき液(ニコロン DK、奥野薬品工業製)に約10分浸し、めっき加工の可能性を確認した。なお、めっき液には浸透補助剤として高引火点のアルコールを45vol%添加した。

Pd 錯体は PA6 の重量に対して 50ppm となるよう供給したが、得られたサンプルシートにめっきされる様子は確認できなかった。金属錯体の供給量を徐々に増やし、350ppm となるように供給したサンプルシートではめっきできることが確認できた(図18)。

押出シート化プロセスに金属錯体を添加し、めっき可能なシートが得られたことは、これまでにない新規技術の開発に成功したと言える。ただし、使用する金属錯体は非常に高価であり、少量添加でめっきできることが必要である。まずは射出成型で実績のある 50ppm 添加でめっき可能なシートを得るために、引き続き以下を検討する予定である。

- ・ 金属錯体溶液を押出機に供給するノズルの冷却強化(樹脂と混合される前に金属錯体が昇華、凝集することを抑制する)
- ・ 押出温度を可能な限り低温化する
- ・ 金属錯体を熱から保護する scCO₂ 量を増量する(ベント部から二酸化炭素を抜き出し、シートが発泡しない条件検討が必要)

(3) 金属錯体添加シートのインサート成型、めっき加工

めっき可能であることを確認したサンプルをインサート成形、さらにめっき

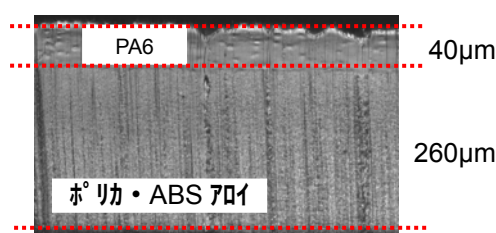


図17 金属錯体添加シートの層構成



図18 めっきした金属錯体添加シート
(左側着色部分)

加工し、いずれの加工も可能であることが確認できた（図10）。

2-2. 超臨界流体利用シートインサート射出成形およびめっき技術の開発

2-2-1. シートインサート成形法およびめっき技術の開発

(1) シートのプリフォームおよびインサート成形

本研究では、多層シートの Pd 触媒を表層に分散させためっき層には PA6 を用いる。そこで、上層に PA6 層、耐熱性に優れる非晶性樹脂を下地層に用いた多層シートのプリフォーム性を調べた。各層の接着性を考慮したナイロン/ABS・ナイロンアロイの2層シートもしくは、ナイロン/ABS・ナイロンアロイ/ABS・PC ブレンドの3層シートにて目的の形状がプリフォーム可能なことを確認した。試作品の製品図とシート試作品を図19に示す。

形状はパワーLED 用放熱ミラーを狙い、ヒートシンク構造を付与できる金型構造となっている。

(2) 高密着強度めっき技術

本研究における PA6 との密着強度を高めるめっきプロセスフローを図20に示す。高引火点のアルコールに浸漬させることで表面を膨潤させる。その後、アルコールを 45vol% 添加した無電界 NiP めっきを行う。表面張力の低減されためっき液を PA6 内部に浸透させ、めっき膜を成長させる手法である。PA6 と NiP 膜の界面を FIB (Focused Ion Beam) 加工と SEM (Scanning Electron Microscope) により断面観察した結果を図21 (a) に示す。さらに FIB-SEM 観察の繰り返しにより得られる 3 次元 SEM の観察像を図21 (b) に示す。図21に示すようにアルコールを添加しためっき液によりめっきと PA6 の混合層が形成されていることがわかる。この混合層によりめっきの密着強度が高まると思われる。

今後、触媒分散層である PA6 層を薄肉化する等により、従来のめっき法よりも触媒量を低減可能なプロセスを実現できると考えている。

2-1-4.項で検討した scCO₂ を利用し Pd 錯体を 350ppm 分散させた多層シートのシートインサート成形品に対し、本めっきプロセスを検討した。アルコール添加の無電解めっきを形成、さらに電解 Cu めっきを 40um 積層した後、めっきと

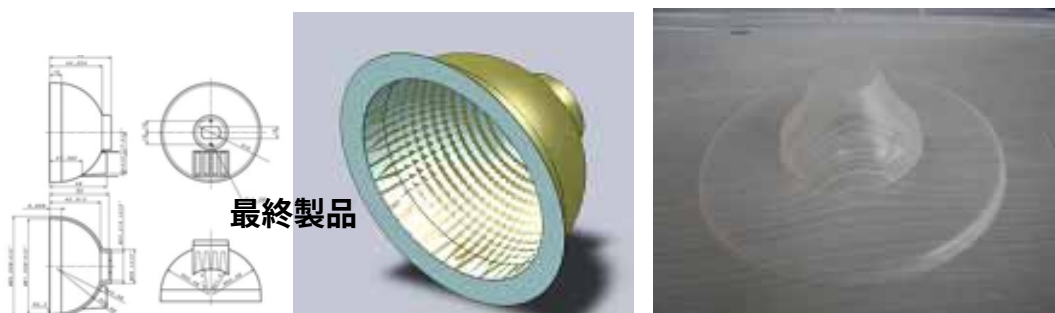


図19 プリフォームめっきシート応用の製品、金型図とシート成形品

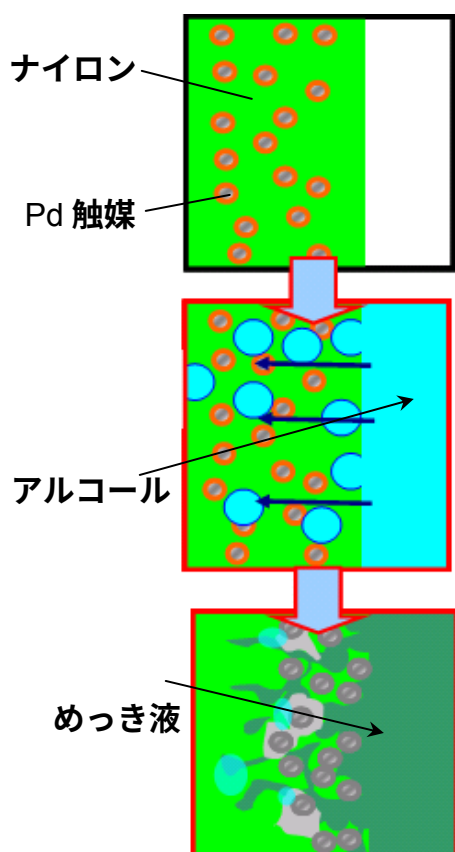
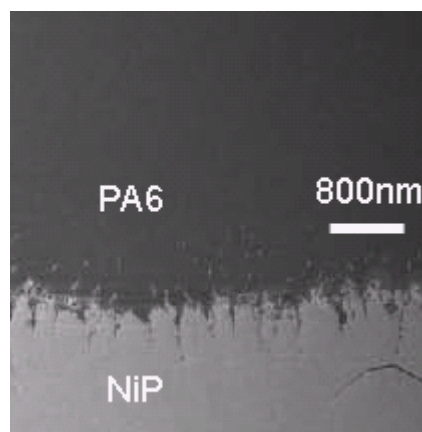
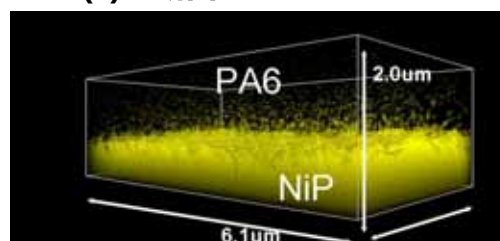


図 2 0 めっきプロセスフロー



(a) 断面 SEM



(b) 3次元 SEM

図 2 1 NiP めっき膜とナイロンの界面 SEM 像

基材の密着強度を垂直引っ張り試験にて測定した。その結果、密着強度は最大 7N/cm 程度であり、目標の 10N/cm に未達であった。今後、押し出しシート中における Pd 錯体の分散性を向上しロスを低減すること等により改善されるものと推察している。

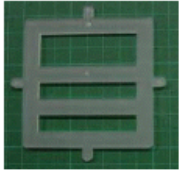
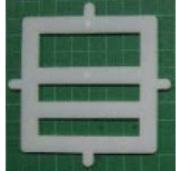
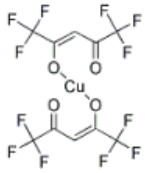
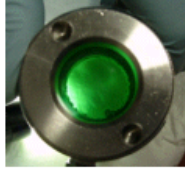
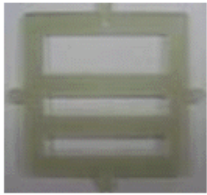
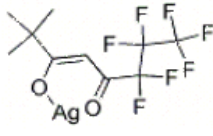
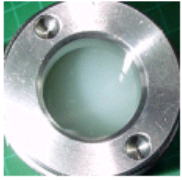
2-2-2. 放熱材料分散射出成形技術の開発

高圧 CO_2 を溶媒として成形機に導入し、 scCO_2 の分散効果により樹脂中に混練する放熱材料として熱伝導率の高い Cu および Ag の金属微粒子を検討した。

CO_2 に溶解させる金属錯体としては、銅錯体としてビス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト）銅（II）錯体、銀錯体として、6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-2,2-ジメチル-3,5-オクタジオナト銀（I）（略称 AgFOD）を用いた。

CO_2 の圧力は 11MPa、温度は常温（約 20°C ）とした。図 8 の経路途中の溶解槽中に金属錯体を混合流体の溶媒に過飽和になるように 200~500mg 程度仕込み、 CO_2 に溶解（分散）させながら成形機に導入した。可視化容器（内容積：10ml）にて金属錯体の液体 CO_2 への分散状態を確認した。その様子を表 1 に示す。銅錯体は CO_2 に対して良好に溶解し、銀錯体は溶解性が低く濁った流体となった。

表3 金属錯体の高圧流体分散状態と分散した射出成形品

化学構造	高圧容器内状態	金属錯体分散成形品	
		ポリプロピレン	ナイロン6
		金属錯体未導入 	金属錯体未導入 
銅錯体 			
銀錯体 			

scCO₂ を用いて各金属錯体を射出成形時に熔融樹脂に分散させた結果、表3に示す成形品が得られた。樹脂材料としては、PA6（ノバミット 1010CO2、三菱エンジニアリングプラスチック製）および PP（プライムポリプロ、プライムポリマー製）を用いた。溶解度の低い銀錯体においても成形品は着色された。ナイロン、PP 樹脂ともに成形品は全面均一に着色した。これより、CO₂ に対して親和性の低い金属錯体をも成形品に均一分散できることが示唆された。現状では、高熱伝導材料である金属錯体の分散濃度が低いため、放熱性能としての機能は発現していない。しかしながら、本射出成形法は、ある種の金属元素を均一分散化できるシーズとして有効な成形方法であることが明らかとなった。

2-2-3. めっき膜による高機能化評価

プラスチックシートや成形体表面にめっき金属膜を形成することにより、プラスチックの機械的強度が向上し、電磁波シールド機能や放熱機能が付与されることが期待できる。そこで、めっき膜による各種機能向上の効果を評価した。本研究で用いたプラスチック/めっき基材の構成を図22に示す。

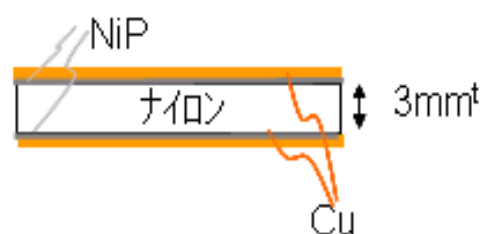


図22 評価基材の構成

scCO₂ を用いた射出成形法により Pd 錯体を分散させた 6 ナイロン成形品表面に高密着力の NiP めっきを 0.5um 程度形

成した。さらに電解 Cu めっきにより 10~50 μ m のめっき膜を積層した。ナイロンは非強化 PA6（ノバミッド 1010CO2 三菱エンジニアリングプラスチック製）を用いた。

(1) 放熱性能

LED や半導体のパワーデバイスにおいては、それら熱源に熱が蓄積されることにより誤作動や破損の要因となる。熱源の温度上昇を抑制することが、放熱材料の役割である。

一定の電力を供給した場合の熱抵抗と Cu めっきの膜厚との関係性を評価した。測定方法を図 23 に示す。測定は（独）大阪市長工業研究所の上利研究室に協力いただいた。放熱材料としては、上記と同様なめっき膜付きのナイロン基材を用いた。

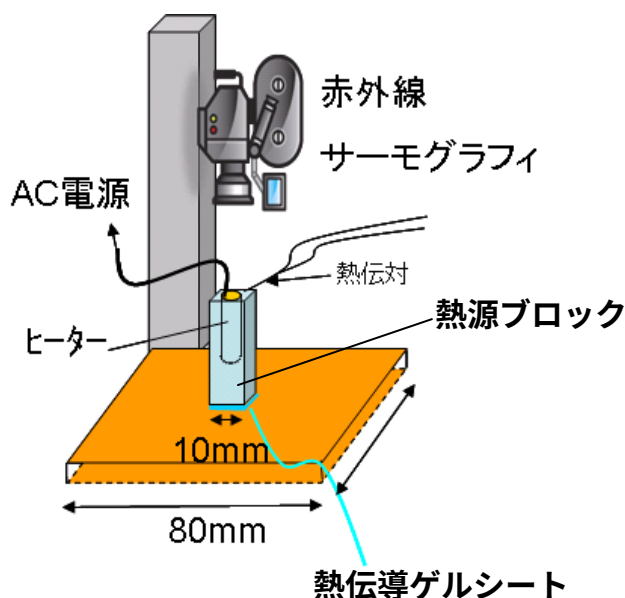


図 23 めっき膜形成基材の放熱性評価法(2)

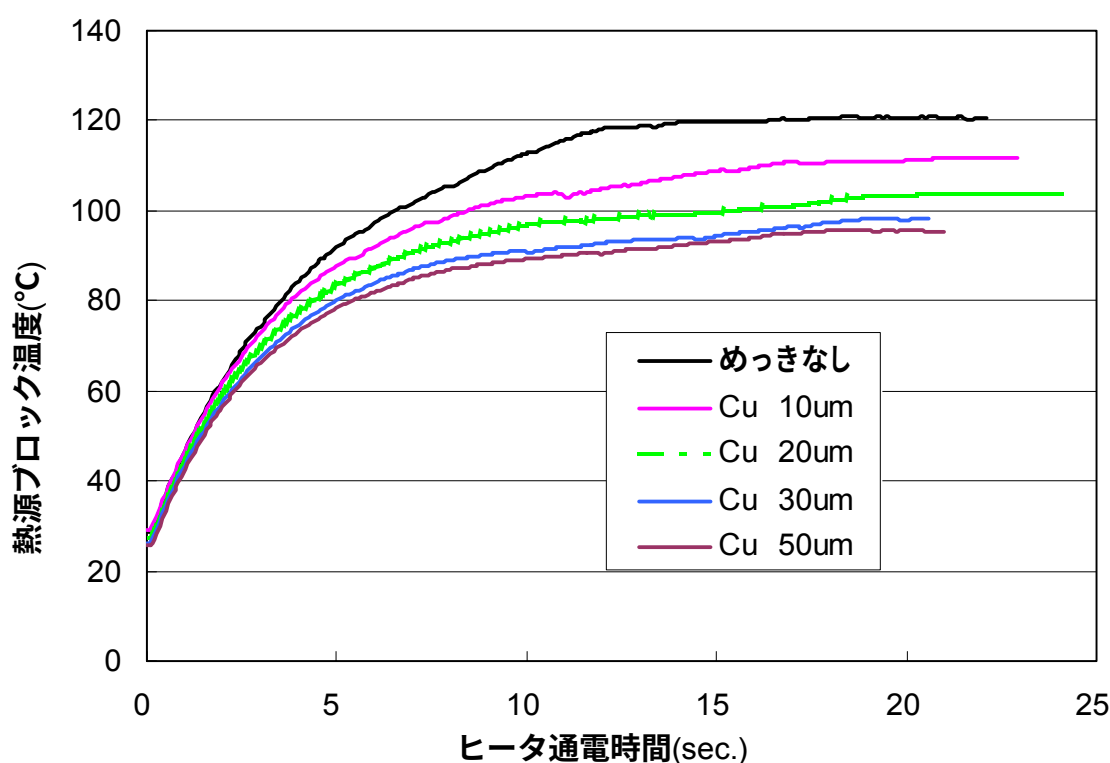


図 24 熱源ブロックの温度変化

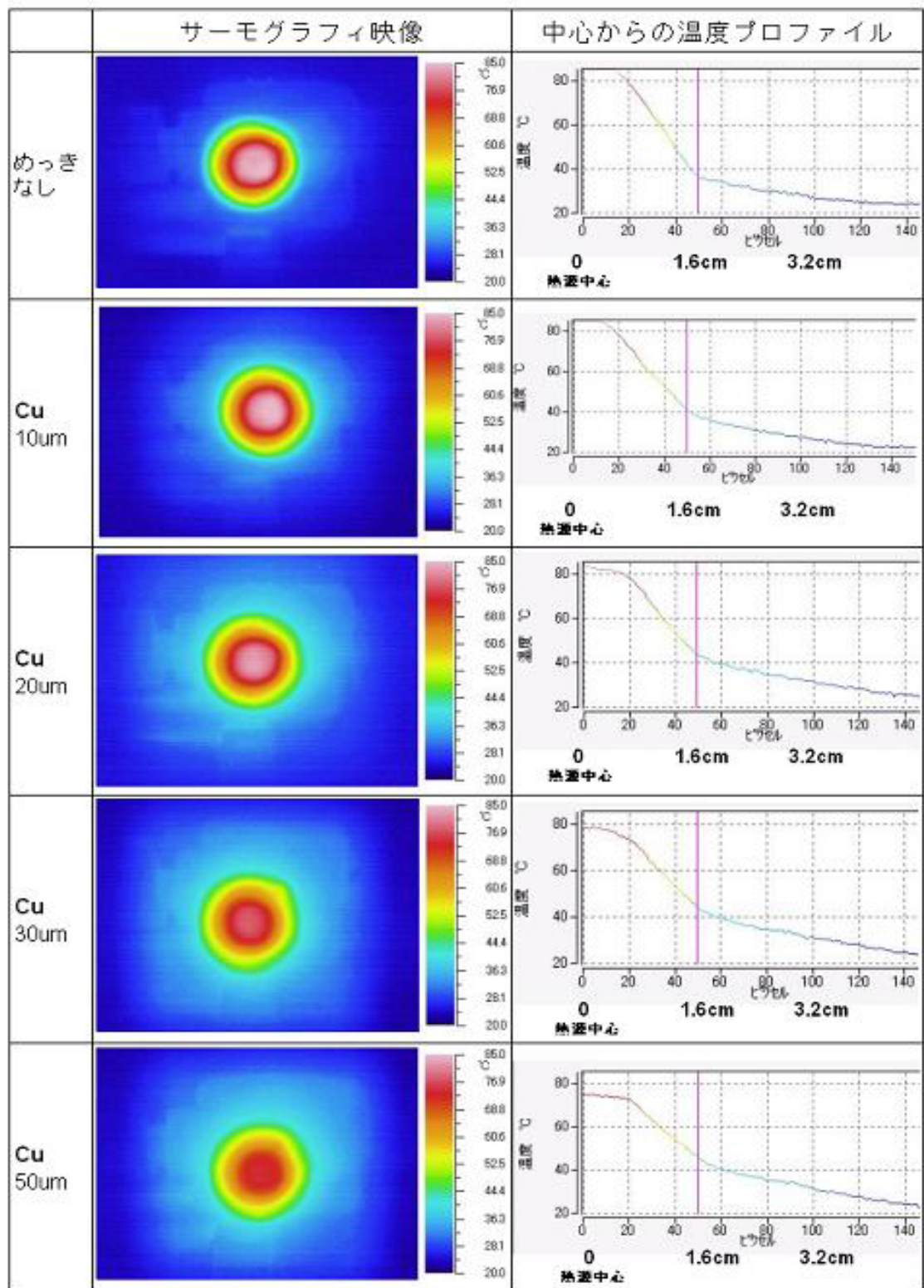


図 2 5 熱源周囲の温度プロファイル (20min.後)

Cu めっき膜の膜厚は 10,20,30,50 μm と変化させた。銅製の熱源ブロック中に内蔵させたマイクロヒーターに交流電源にて電力 6W を供給した。熱源よりの放熱性が低いと、熱源である角棒の温度は蓄熱され上昇する。熱源の温度は熱伝対でモニターし、熱源から周囲への熱の拡散は赤外線サーモグラフィ

(NeoThermo TVS-7000、日本アビオニクス製) で可視化観察した。測定は温度 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ (湿度 $50\pm 10\%\text{R.H.}$) の恒温恒湿環境で行った。図 2 4 に各サンプル基材と熱源の温度変化の関係を示す。Cu めっき膜が薄くなるほど、熱抵抗が大きくなり熱源の温度が早く高くなることがわかる。30 μm 厚みの Cu めっきにより熱源の温度を 20°C 以上低減する効果が認められた。電力供給後 20 分後には、すべてのサンプルで熱源の温度がほぼ平衡状態に達した。20 分後における各サンプルにおけるサーモグラフィによる温度分布を図 2 5 に示す。図 2 5 により、めっき膜の厚い程、基材への熱拡散が進行していることがわかる。この結果よりも、熱伝導率の高い Cu めっき膜を所望の膜厚で形成することにより放熱性を付与できることがわかった。本研究におけるめっき膜による放熱性能向上の手法は、射出成形やシートの成形性を利用し表面積拡大や形状変化による機能向上が期待できる。今後、シミュレーション含めたデータの構築により工業化への検討を推進していく考えである。さらに、 scCO_2 を用いた射出成形法により高熱伝導材料を表面分散させ、それらとめっきの相乗効果を狙った材料とプロセス開発を継続していく。

(2) 電磁波シールド性能

めっき膜による電磁波シールド効果を評価した。評価サンプルを図 2 6 に示す。 scCO_2 を用い Pd 錯体を射出成形で分散させた $100\times 200\times 3\text{mm}^{\text{t}}$ の平板 6 ナイロン基材に、前述のアルコール添加の無電界 NiP めっきを形成したものとさらに電解 Cu めっきを積層したものをを用いた。評価サンプルの構成を表 4 に示す。

図 2 7 に示す評価装置を用い、めっき膜を付与したナイロン基材の電界および磁界のシールド効果を評価した。評価は、(社) 関西電子工業振興センター (KEC) に協力いただいた。電界および磁界のシールド効果はそれぞれ、めっき基材を専用治具に挟み、任意の周波数の出力信号をオシロスコープで検出した。基材に対し垂直に電磁波を照射し、発信部と受信部の距離は 10mm とした。評価は温度 20°C 、湿度 $65\%\text{R.H.}$ の恒温恒湿室にて行った。電磁波シールド効果は式 (1) で求められる。測定周波数は 10~1000MHz の範囲とした。

$$\text{電磁波シールド効果 (dB)} = V_o - V_s \quad (1)$$

* V_o : 基材ないときの伝送レベル、 V_s : 基材あるときの伝送レベル

各サンプルにおける電界および磁界のシールド効果の評価結果をそれぞれ図 2 8、図 2 9 に示す。これらより、電界、磁界のシールド効果に関し、下記のことことが明かとなった。

- ① 無電界 NiP めっきの薄膜においても電磁波シールド効果が発現する。
- ② 導電性の高い電界 Cu めっきを形成することにより、電磁波シールド効

果は飛躍的に向上する。

- ③ めっき膜を厚くすることよりも両面にめっきを形成するほうが電磁波シールドの効率は高い。
- ④ 両面に電解 Cu めっきを形成した場合、少なくとも 5 μ m の膜厚で機能は飽和する（周波数~1GHz）。

電磁波のシールド効果の目安は表 5 に示す通りである。これより無電解 NiP めっきのみでも両面にめっき膜を形成することにより、シールド率 99% 程度の大きな効果が期待できることがわかる。

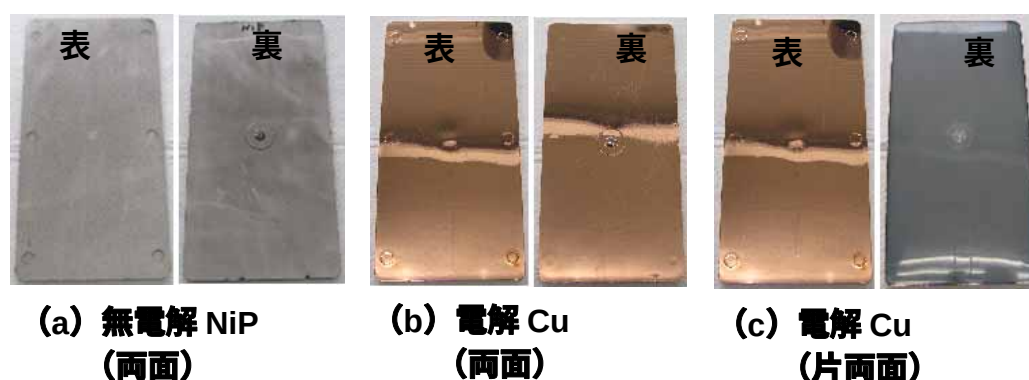


図 2 6 電磁波シールド評価めっきサンプル

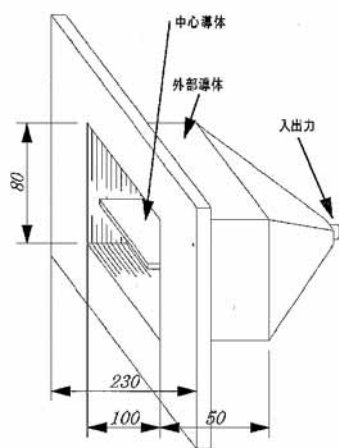
表 4 電磁波シールド評価サンプル

サンプル	めっき膜 形成面	無電界NiPめっき膜厚 (μ m)	Cu電界めっき膜厚 (μ m)
1	片面	0.5	—
2	両面	↑	—
3	↑	↑	5
4	↑	↑	10
5	↑	↑	20
6	↑	↑	30
7	片面	↑	↑

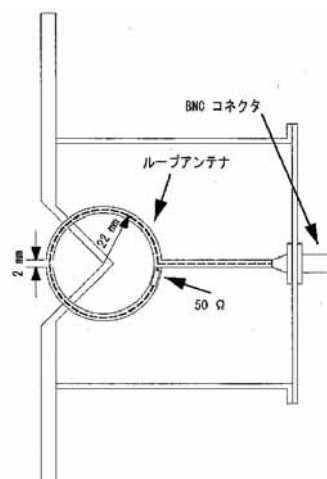
表5 電磁波シールド効果の目安

シールド効果	シールド率(%)	電磁波の強度
20dB	90	1/10
40dB	99	1/100
60dB	99.9	1/1000

以上の結果より、本研究のめっき膜を形成したプラスチック基材は放熱性能や電磁波シールド性能が付与できることが明らかとなった。プラスチック基材を押し出し成形により薄肉化および腑形することで、より一層の軽量化や高機能化が可能となると考えられる。



(a) 電界シールド効果評価治具



(b) 磁界シールド効果評価治具



(c) 電磁波シールド効果評価機器外観

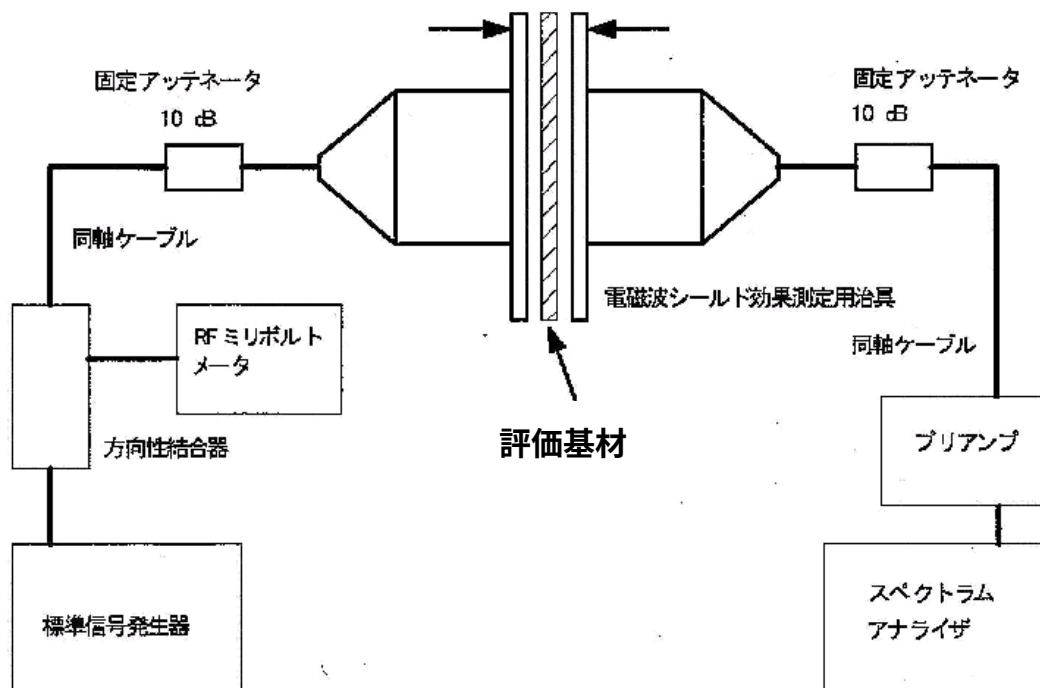


図 2 7 電磁波シールド効果評価機器

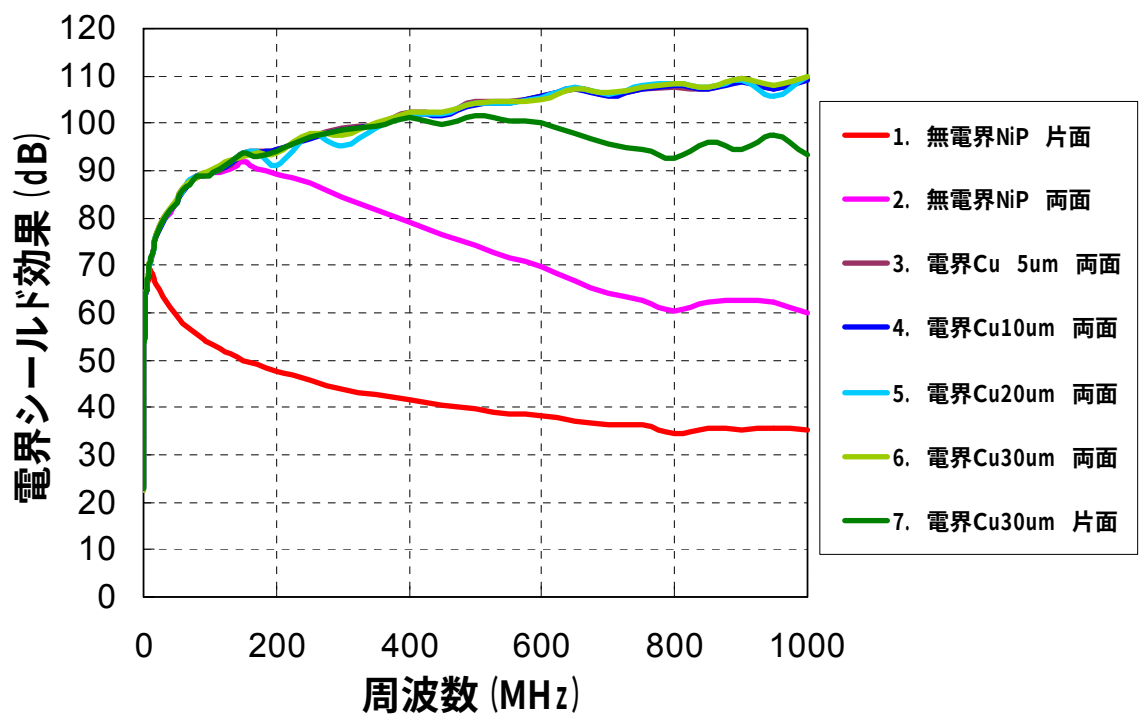


図28 めっき膜形成ナイロン基材の電界シールド性能

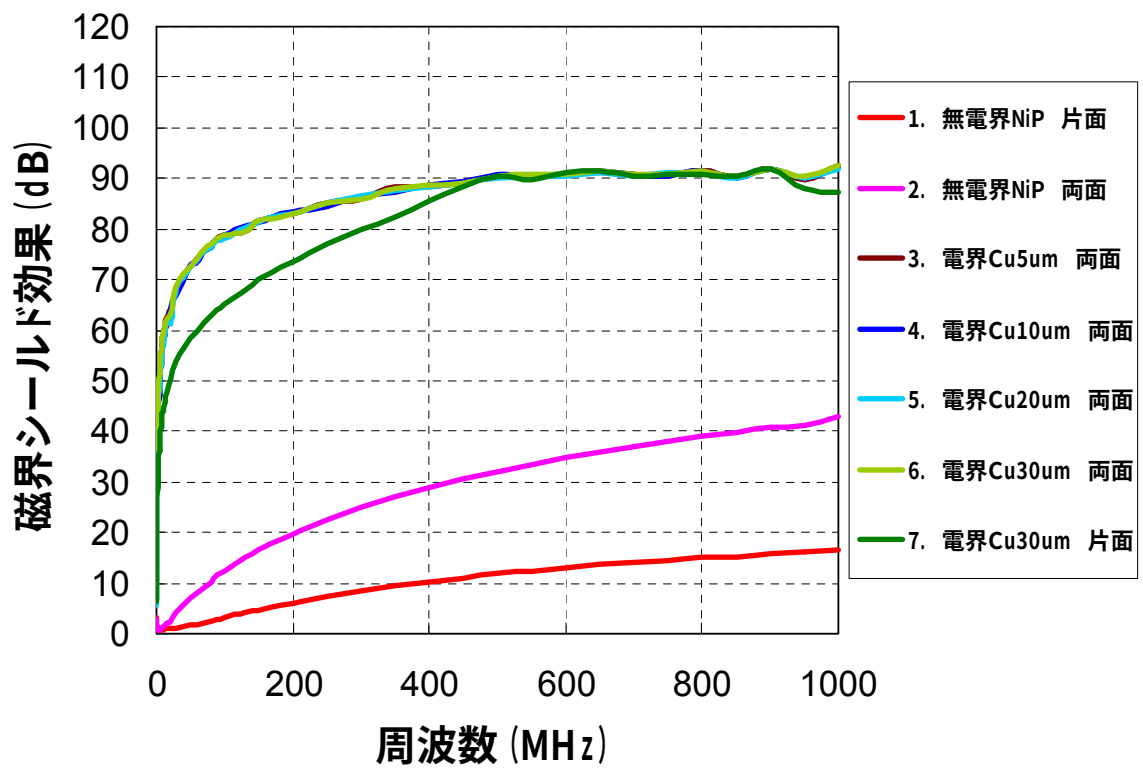


図29 めっき膜形成ナイロン基材の磁界シールド性能

2-2-4. 高反射 Ag めっき膜の開発

反射材料として広く用いられる Al と Ag は、可視光領域において高い理論反射率を有する金属であり、特に Ag は可視光の全波長領域(400~800 nm)で最も高い反射率を示す金属である。従来の反射板に採用されている金属膜は Ag もしくは Al であり、蒸着等の乾式めっき法で形成されたものが多い。本研究では、製品形状がシート等、形状自由度の高いデバイスを狙っているので、つきまわり性の高い湿式めっきにより反射膜を形成することを狙った。

Ag は標準還元電位が 0.799 V と十分高く、水溶液からの還元析出が可能な金属であり、電気めっき法および無電解めっき法とも、広く普及しためっき方法である。本研究では、可視光領域で高い反射率を有する金属として Ag を選択した。無電解 Ag めっきは、還元型無電解めっきと置換型無電解めっきに分類される。還元型 Ag めっきでは、ホルマリンやグルコース等のアルデヒドを還元剤とする銀鏡反応浴や、ヒドラジンを還元剤に使用する浴がある⁷⁾。しかし、Ag の標準電極電位は 0.799 V と高いため、めっき浴中で Ag イオンを安定化させることが困難であり、浴分解して Ag が析出し易い問題がある。さらに、Ag が析出し易く不安定なことから、部分めっき等の選択析出性に欠けるため、工業的に使用される例は限られている。

一方、置換型めっきは、下地金属との還元電位差を用いた置換反応により Ag イオンを還元析出させるめっき法であるため、めっき浴中に還元剤を含まないことから浴安定性と選択性に優れている。以上のことから、本研究では浴安定性を重視し、置換型 Ag めっき法を採用した。

本研究では、置換 Ag めっきのプロセスやめっき液の組成を最適化することにより、高反射率の Ag めっき膜を形成することに成功した。以下にその具体的な検討事例を示す。なお、本研究では自動車のランプリフレクターのように LED 等の光源を集光させる役割を果たすデバイスを狙っている。よって、反射率とは、乱反射（拡散反射）ではなく正反射率の意味である。反射率評価は、分光光度計（日本分光製 V650, 絶対反射ユニット ARSV-732）で行った。

検討事例として、下地材料の検討結果を次に示す。一般的に、置換型 Ag めっき浴は、下地金属に Cu を用いることが考慮されている。これは、Ag がプリント基板等の回路基板の最終表面処理として用いられること、また、Cu は Ag と還元析出電位が近く、置換析出反応が比較的緩やかに起こることから、平滑なめっき面が得られやすいためである。

本研究では、まず、下地金属として従来の Ag 置換めっきで採用していた Cu を用いた。高温高湿環境試験（80℃、80 %R.H., 120h）前後の反射率変化およびサンプルの膜構成を図 30 に示すが、環境試験により著しく反射率が劣化した。この原因を調べるため、試験前後の試料について、X 線光電子分析(XPS)を行った。表 6 に、XPS 分析結果を示す。試験前の試料表面においても、約 1 at.% の Cu が検出されている。これは、使用した Ag めっき浴が Cu 下地を考慮したものであり、元々めっき浴中に微量の Cu を含有しているためである。試験後、表面の Cu 濃度は約 10 at.% 近くまで増加しており、下地 Cu めっき膜から Cu が試料

表面に拡散していることが確認された。

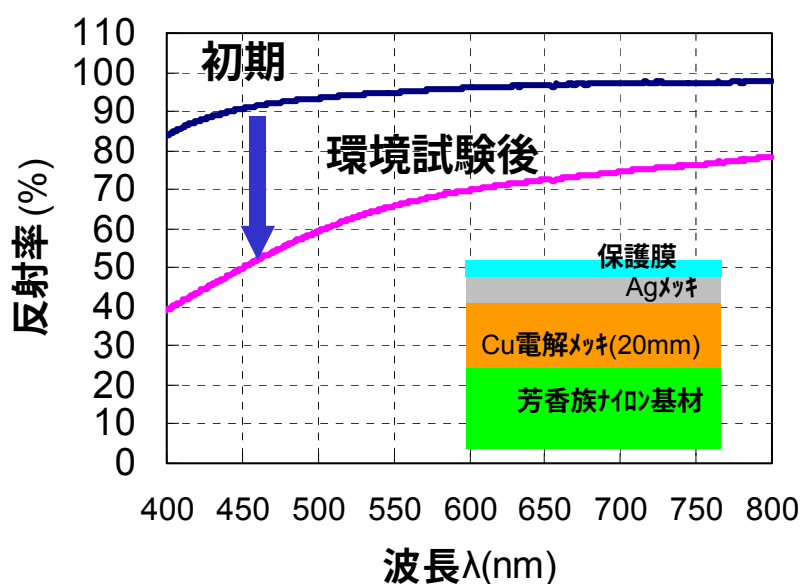


図30 高温高湿環境試験前後の反射率変化 (Cu 下地)

表6 環境試験前後の Ag めっき表面 XPS 分析結果

元素定量結果 (at.%)					
分析	C	O	S	Cu	Ag
未処理	70.2	4.5	1.8	0.9	20.3
高温多湿試験後	60.5	8.9	1.9	9.6	5.9

Cu の表面拡散を抑制するため、下地金属を Ni に変更した。一般的に Ni 上での Ag 置換反応は析出しにくいとされる。本研究では pH 等めっきプロセスの最適化等により、良好に Ag を Ni 上に析出させることができた。Cu 上に NiP 無電解めっきを積層し、さらに Ag 置換めっきを析出させたサンプルの環境試験前後における反射率変化を図31に示す。環境試験は、80°C、80 %R.H.を 120h 保持する条件とした。図31に示す通り、Ni を下地に形成することで下地金属の表面拡散が抑制でき、保護膜の採用により高い反射特性を長期的に維持できる見通しがたった。

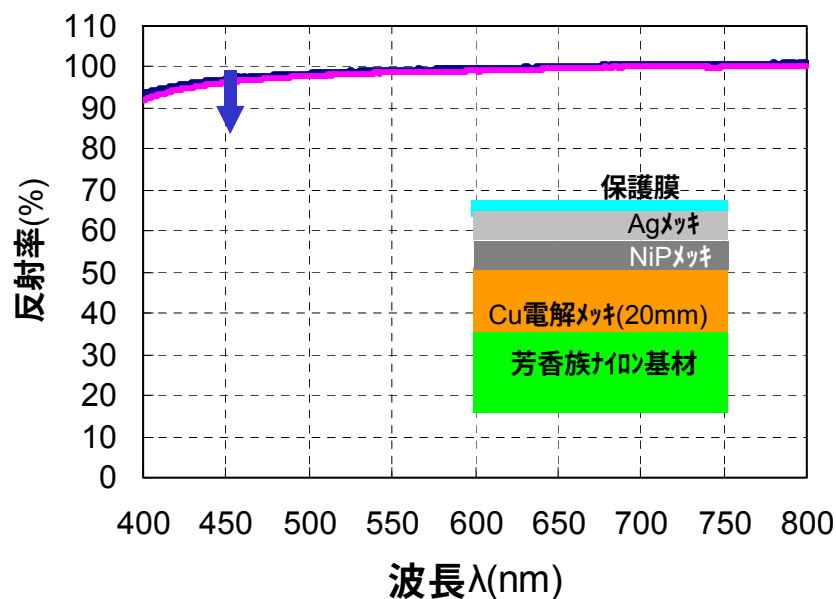
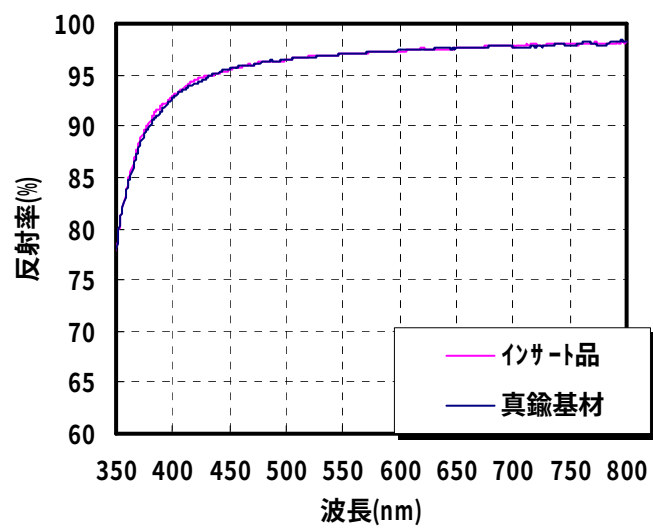


図3 1 高温高湿環境試験前後の反射率変化 (Ni 下地)

さらに、前述したように新規保護膜の開発を行うことにより、高温多湿試験、高温試験においても劣化の少ない Ag 反射膜を得ることができた。特に Ag 反射膜における大きな課題である高温時の粒径の巨大化を抑制できたことにより、実用化への道が開けたと考えられる。保護膜はディップコート等のウェットプロセスで形成可能であり、ドライプロセスと比較し安価に形成できる可能性が高い。

scCO₂ を用いて触媒を付与した PA6 シートをインサート成形し、アルコール無電解 Ni めっきにより接着層を形成、その後、下地のレベリング性能の高い光沢無電解 Ni めっき、Ag めっき膜を順に形成した。その結果、真鍮基材と同様に高い反射率を得ることができた。反射率の測定結果を図3 2、サンプル外観を図3 3に示す。本めっき法によれば、複雑形状に対しても均一にめっき膜を形成できる無電解めっき法を採用している。そのため、内筒ミラー等、従来の蒸着膜では対応できない反射部材を提供できるシーズである。



**図 3 2 インサート成形/めっき品の
の反射特性**



**図 3 3 インサート成形/NiP/Ag
めっき試作品**

第3章 総括

3-1. 研究成果

超臨界流体（scCO₂）を利用した押し出しおよび射出成形の複合成形体の研究開発を行い、下記成果を得た。

① scCO₂ 利用押し出し成形

scCO₂ の溶媒和効果を用いためっきの触媒核となる Pd 錯体を分散させる押し出し成形技術を開発した。無電解めっき可能な表層をナイロンとし、下地層をナイロン・ABS アロイ層とすること等により、両層の密着性とシートの腑形性を両立させることができた。

めっき可能な多層シートはプリフォーム可能であり、インサート成形後にめっき（無電解/電解）可能であることを確認した。

② scCO₂ 利用射出成形およびインサート成形

scCO₂ の溶媒和効果を用いた無機粒子を分散させる射出成形法により、これまでの Pd 錯体以外に Cu 錯体や Ag 錯体をプラスチックに均一分散させることができることがわかった。

③ めっき/複合成形体

上記複合成形技術により、成形体表面のシート接着部分のみにめっき可能な複合成形体の開発に成功した。

同時に開発した高い反射率を有する高信頼性 Ag めっき技術を融合することにより、湿式めっきの付きまわり性を特長とする高付加価値の反射複合材料を創製できる見通しがたった。

また、めっき膜を形成することにより、電磁波シールド効果と放熱効果が発現することを実証した。これにより、放熱性付与の反射板等、次世代にニーズにマッチしたアプリケーションを創製できるものと思われる。

3-2. 今後の課題

本研究成果によるプロセスを工業化するためには、下記の課題を解決する必要があると思われる。

① scCO₂ 利用押し出し成形

反射板に適用するためにナイロン面のシートの表面平滑性を向上する必要がある。

また、結晶性樹脂であるナイロンと腑形性の高い非晶性樹脂であるポリカーボネート等の多層シートの厚みを制御するプロセス確立が課題である。

② scCO₂ 利用射出成形

熱伝導性無機材料を多く導入可能なスクリュを開発する必要がある。

また、scCO₂ に対して相溶性の低い微粒子等の材料の成形機への安定供給法

について開発する必要がある。

さらに、めっき等との複合化技術による放熱性向上等のより特長ある機能を実証する必要がある。

③ めっき/複合成形体

薄肉シートに対し、シートの腑形性と密着性を兼ね備えためっき膜を形成する技術を開発する。そのためには、多層シートの材料構成および、めっき方法をより詳細に検討する必要がある。それにより薄肉で軽量の複合部材を創製する。

3-3. 今後の計画

scCO₂ を用いた押し出し成形および射出成形の複合成形により、フレキシブルなめっき成形体、放熱成形体、電磁波シールド成形体、反射成形体およびそれら複合部材が実現できる要素技術に見通しがたった。2011～2012 年度中には事業化を目指す。

参考文献

- 1) 山本誠二、田代雄彦、本間英夫；表面技術, 53, 256 (2002)
- 2) 別所毅、田代雄彦、杉本将治、本間英夫；エレクトロ実装学会, 9, 472 (2006)
- 3) 森邦夫、阿部四郎；表面技術, 59, 299 (2008)
- 4) 遊佐敦；機能材料, 27(1), 74-82 (2007)
- 5) 遊佐敦、野村善行、山田敦司、富田利行、大嶋正裕、堀照夫、趙摺；成形加工シンポジア'05, 47 (2005)
- 6) 遊佐敦、阿野哲也、太田寛紀、山本智史、野中智博、中津留頼弥、木下祐介、泰藤翔平、大嶋正裕；成形加工シンポジア'09 予稿集 (2009)
- 7) 下地輝明；表面技術, 58, 105 (2007)
- 8) 堀照夫；超臨界流体の最新応用技術, 233 (2004) エヌ・ティー・エス
- 8) 電気鍍金研究会編；無電解めっき基礎と応用 (1994) 日刊工業新聞社
- 9) 宗澤裕二、田村興造；機能材料, 27(12), 73 (2007)
- 10) 佐古猛監修；超臨界流体技術の開発と応用 (2008) シーエムシー出版