【ノート】

欠陥レスで高密着な樹脂めっきの作製

― 環境に配慮したポリカーボネート樹脂に対するエッチング技術の検討 ―

金属材料科　　綿野哲寛*　鈴木洋光　長谷川和宏

Preparation of defect-free and high adhesion resin plating required

― Examination of environmentally-friendly etching technology for polycarbonate resin ―

WATANO Tetsuhiro, SUZUKI Hiromitsu and HASEGAWA Kazuhiro

Keywords : resin plating, etching, chromic acid, ozone, polycarbonate
キーワード：樹脂めっき、エッチング、クロム酸、オゾン、ポリカーボネート

1　はじめに

EV シフトによる車体軽量化のため、金属から樹脂へ置き換える動きが加速している。樹脂材料に高品質なめっきを施すことが出来れば耐久性、意匠性や電磁シールド性を付与でき、樹脂材料の用途拡大が期待できる。しかし、現行技術はクロム酸を用いた前処理（エッチング）の環境負荷が大きいことや、ABS 樹脂以外の樹脂へのめっきが難しいこと、めっき欠陥（ピットやピンホール）による機能性低下が普及の課題となっている。

本研究はポリカーボネート（以下、PC と略す。）樹脂を対象に、環境負荷の少ないエッチング法の探索を行った。

2　方法

PC 樹脂に対して、現行法と開発法によるエッチングを行った（図1）。開発法は現行法のクロム酸エッチングをオゾン酸化、プラズマ照射、紫外線照射に置き換え、その他工程は現行法と同様のプロセスでエッチングを行った。エッチングの評価は、Pd-Sn 触媒吸着に影響を与える濡れ性を接触角計（Attension 製 Theta）で、めっきの密着力を生み出す表面粗さを白色光干渉計（アメテック㈱製 Talysurf CCI HD）により行った。

3　結果および考察

3.1　濡れ性

オゾン酸化は、暴露1時間でクロム酸エッチングよりも濡れ性が向上し、暴露時間をさらに長くすると、高い濡れ性を示すことが分かった（図2）。オゾンは強い酸化力を持つため、PC 樹脂の加水分解を時間と共に促したと考えられる。プラズマ照射はオゾン酸化に比べて短時間で高い濡れ性を示した（図3）。酸素イオン、電子、ラジカル等が PC 樹脂表面に接触することにより、効率良く化学結合を切断し、親水性の官能基が形成された可能性が考えられる。紫外線照射は2種類の紫外線波長（254nm、365nm）、照射時間、照射距離等の検討を行ったが、クロム酸エッチングよりも濡れ性は向上しなかった（図4）。

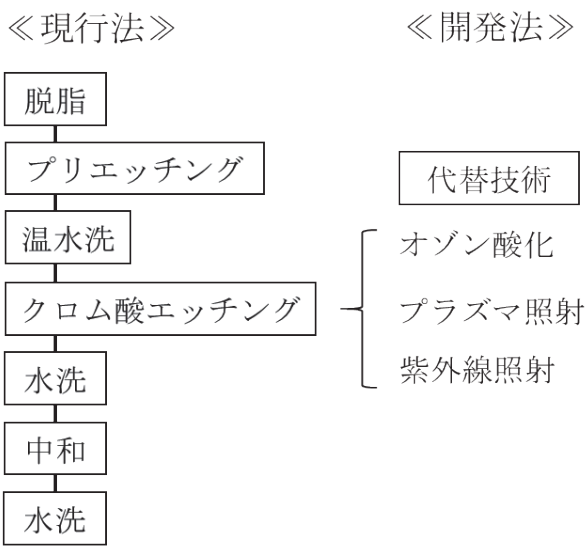

図1　実験方法

* 現　環境衛生科学研究所

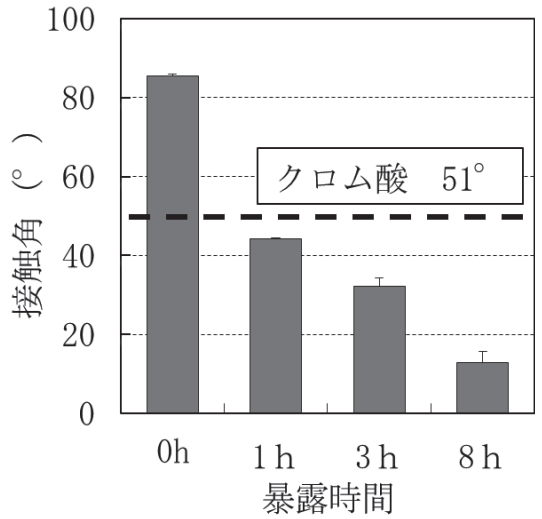

図２　オゾン酸化による濡れ性

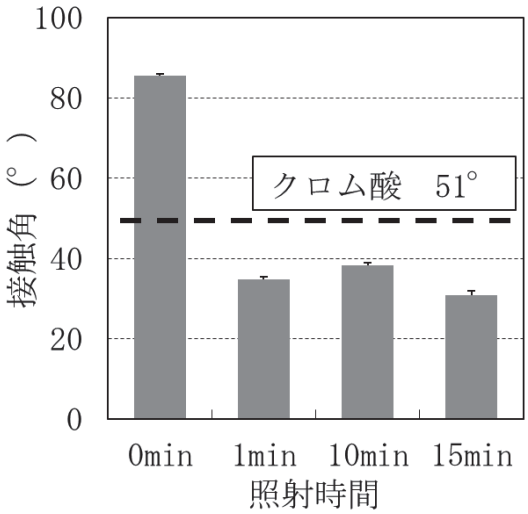

図３　プラズマ照射による濡れ性

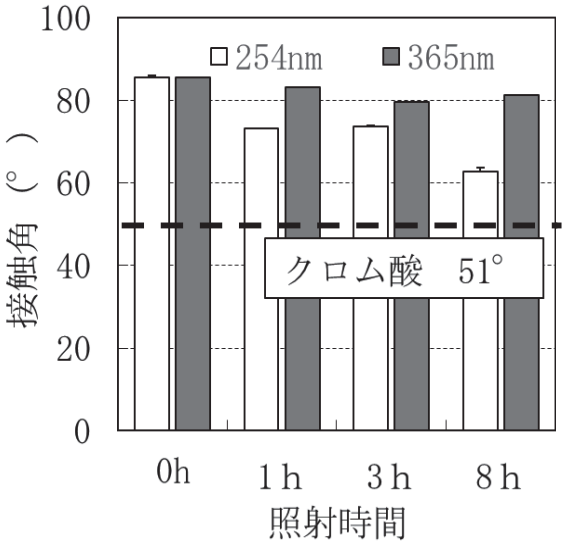

図４　紫外線照射による濡れ性

3.2　表面粗さ

白色光干渉計の分析結果を図5に示す。オゾン酸化は8時間連続で暴露すると表面の凹凸形成以外にオゾンクラックを生成し（図5(2)）、クロム酸エッチングよりも高い表面粗さを示した。オゾンが時間と共に樹脂内部まで浸透し、加水分解を促したと考えられる。プラズマ照射（図5(3)）はクロム酸エッチングと同等の表面粗さを示した。また、紫外線照射（図5(4)）は照射前の表面粗さとほとんど変わらなかった。紫外線照射については、図1のプリエッチング（有機溶媒による膨潤）を含めた最適な処理条件の検討を行う必要があると考えられる。

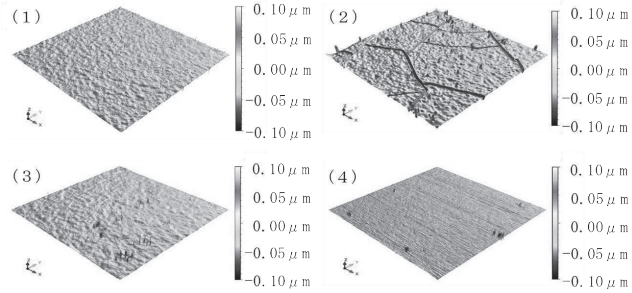

図５　表面粗さの三次元鳥瞰図

(この測定結果から、Sa 算術平均高さ、Sdr 界面の展開面積比を算出した。)

(1) クロム酸（Sa 3.8nm、Sdr 0.0038%）
(2) オゾン酸化 8h（Sa 8.5nm、Sdr 0.0336%）
(3) プラズマ照射 15min（Sa 3.5nm、Sdr 0.0063%）
(4) 紫外線照射　254nm、8h (Sa 1.8nm、Sdr 0.0017%)

4　まとめ

オゾン酸化は濡れ性、表面粗さ共にクロム酸エッチングよりも優れた結果を示した。但し、オゾンクラック抑制のため暴露時間を短縮させる方法を考える必要がある。プラズマ照射はクロム酸エッチングと同等の表面粗さを達成し、濡れ性は大きく向上した。紫外線照射はクロム酸エッチングよりどちらも劣る結果となった。

成形機部材金属と樹脂の剥離荷重に関する研究

化学材料科　　小泉雄輔　志田英士*　菅野尚子　木野浩成

Research for separating load of melted resin and metal material in a molding machine

KOIZUMI Yusuke, SHIDA Eiji, KANNO Naoko and KINO Hironari

Keywords : separating load, metal, resin
キーワード：剥離荷重、金属表面、樹脂、界面

1　はじめに

自動車部品向けの射出成形では、照明の LED 化に伴い、導光レンズやアウターレンズ用の透明樹脂部品の需要が増加している。これらは輝度の高い光源付近で使用されるため、欠陥が微小でも目立ちやすく、高い良品基準が要求される。射出成形では、成形機内部で炭化した樹脂が成形品に混入する「黒点」と呼ばれる不良があり、これは成形機内に樹脂が長期間滞留し、加熱され続けることで生じると考えられている。そのため、樹脂の張り付きにくさ、すなわち成形機内の金属部材に対する樹脂の剥離性を調べる必要があるが、両者の相関に関する評価方法が確立されておらず、剥離性に関するデータがない[1)]。そこで、金属部材と樹脂の剥離性向上を目指した材料や表面処理法の探索を目的として、金属部材と樹脂の剥離性を評価する方法を確立し、実製品部材に対する樹脂の剥離性を評価したので報告する。

2　方法

2.1　試験機の改良

剥離性評価試験機（写真1、図1、表1）を用いることで、樹脂の剥離荷重を測定できる（図2a、図2b）が、当初の構成では押付時間を制御できなかったため、押付時間を制御できる制御計測用ソフトウェアを開発した。また、剥離性評価試験機による剥離荷重の測定精度を確認するため、本装置と精密万能試験機（㈱A&D 製 RTC-2410）で、ばねの引張試験を行い（写真2）、得られたばね定数を比較した。

2.2　剥離荷重測定

2.1 で改良した試験機を用いて、樹脂片と金属板の間に生じた剥離荷重を測定した。条件は表2のとおりとし、加熱した金属板を樹脂片に押しつけ、剥離させた時の剥離荷重を測定した。

写真１　剥離性評価試験機

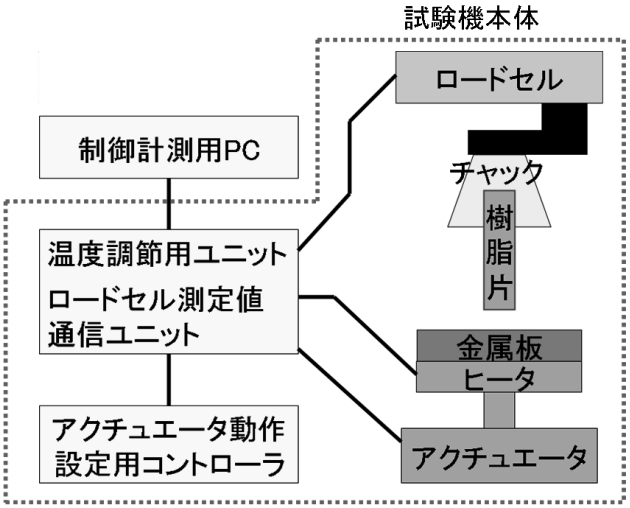

図１　剥離性評価試験機模式図

＊現　商工振興課

表１　剥離性評価試験機の仕様

制御計測用 PC	OS：Windows XP
ロードセル	㈱エー・アンド・デイ製　LCB03
アクチュエータおよび アクチュエータ動作設定用 コントローラ	㈱ダイアディックシステムズ製 SCN6-050
温度調節用ユニット	㈱オムロン製　E5CN
ヒータ	㈱高木製作所製　銅製ヒータプレート　HU-200C

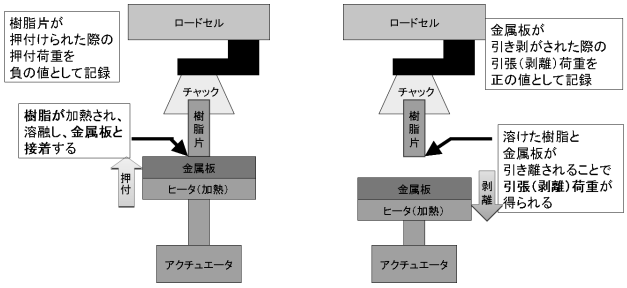

図２　剥離性評価試験機の動作

（a：押付動作、b：剥離動作）

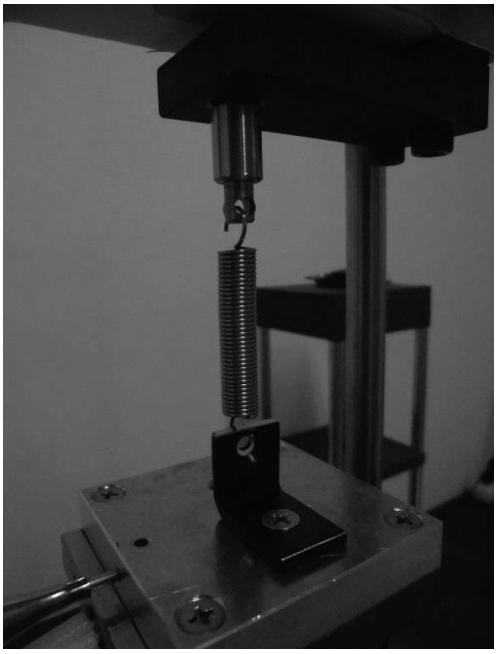

写真２　ばね荷重測定の様子

表２　剥離荷重測定条件

樹脂片	アクリル樹脂 PMMA（接触面 20×3mm）
金属板	SCM440 ハードクロムめっき処理済み SCM440 ダブルクロムめっき処理済み SCM440
押付速度	1.5mm/s
押付(保持)時間	30s
剥離速度	1.5mm/s
金属板設定温度	110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃

3　結果

3.1　試験機の改良

制御計測用ソフトウェアを開発（図3）し、再現性のある測定が可能となった。また、本試験機で得られたばね定数を比較した結果、精密万能試験機との差は2％程度であり、本試験機は評価に十分な測定精度を有することを確認した（表3）。

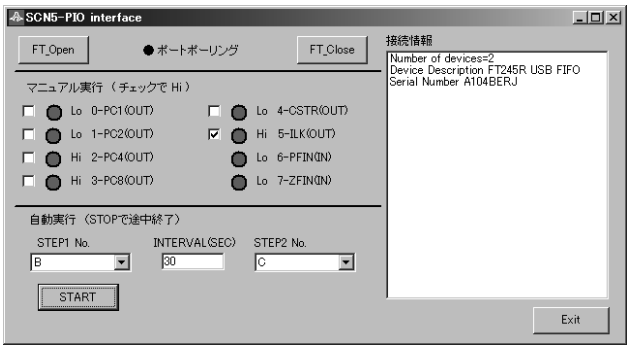

図３　開発した制御計測用ソフトウェア

図3　中の左下

（自動実行　STOP で途中終了）の箇所で、押付動作、押付時間、剥離動作を設定することが可能。

STEP 1 No.：押付動作を設定（画像内の B）

INTERVAL（SEC）：押付時間の設定（画像内の 30）

STEP 2 No.：剥離動作を設定（画像内の C）

表３　得られたばね定数

試験機および測定回	ばね定数(N/mm)
剥離性評価試験機（1 回目）	0.423
剥離性評価試験機（2 回目）	0.427
剥離性評価試験機（3 回目）	0.427
剥離性評価試験機（平均）	0.426
精密万能試験機	0.433

3.2　剥離荷重測定

PMMAとSCM440およびクロムめっき処理したSCM440の剥離荷重を測定した結果、クロムめっき処理により、高温時の剥離荷重が低下する傾向が確認された（図4）。

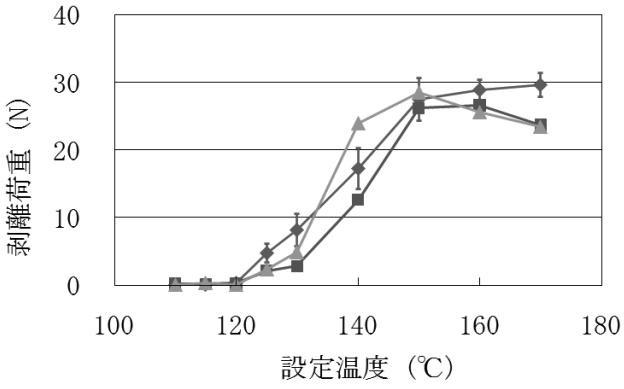

図４　剥離荷重測定結果

◆：SCM440（N=10）
■：ハードクロムめっき処理済みSCM440（N= ３）
▲：ダブルクロムめっき処理済みSCM440（N= ３）
SCM440の測定結果のみエラーバー(標準偏差)を示した。

4　考察

クロムめっき処理の有無によって剥離荷重に差が生じたのは、表面粗さや化学種などが異なり、表面性状に差があったためと考えられる。金属板の表面粗さについては今後の検討課題とする。

5　まとめ

制御計測用ソフトウェアの開発により、押付時間を制御した測定が可能となった。また、金属表面にクロムめっき処理を施すことで剥離荷重が低下する傾向を確認した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、樹脂片と金属板を提供くださいました県内成形加工機メーカ様に、御礼申し上げます。

参考文献

1）竹堂公貴　他：溶融樹脂の塗布を用いた熱可塑性樹脂と金属との粘着力測定方法の開発．（一社）プラスチック成形加工学会要旨集，235-236（2018）．