電子機器用マグネシウム製品への 導電性陽極酸化技術の開発

日野 実¹⁾ 平松 実²⁾ 村上 浩二³⁾
西條 充司^{**} 金谷 輝人^{***}

1. はじめに

携帯電話・ノートパソコン・デジタルカメラ等の電子機器の筐体には、従来から安価で複雑形状の成形が容易なプラスチックモールド品が用いられてきた。しかし、最近、プラスチックでは実現できない軽量化・高剛性・放熱性・防振性・電磁波シールド性等の特性を活かし、これらの電子機器筐体にマグネシウム合金を適用するケースが増大している。さらにマグネシウムは、資源が豊富に存在し、人体に無害で、リサイクル性にも優れていることから、電子機器産業を中心にマグネシウム合金の需要は急速に拡大している⁽¹⁾。

このようにマグネシウム合金は数多くの優れた特徴を有する反面、実用金属の中では最も卑な電位を示し、化学的に活性で他の金属材料よりも耐食性が劣るという大きな欠点がある。そのため製品に適用する際には、表面処理が重要な課題となる⁽²⁾。さらに電子機器筐体への表面処理の特徴として、耐食性や塗膜密着性の他に、電磁波シールド性や内蔵される電子回路の帯電防止の観点より処理皮膜への導電性が要求されている。現在、これらの仕様に対してリン酸マンガン-カルシウム系およびリン酸カルシウム系などの化成処理が開発され、広く適用されている⁽³⁾。しかし、皮膜の導電性と耐食性は相反する関係にあり、防食性能に乏しく、さらに導電性のバラツキも非常に大きい。

一方、マグネシウム合金への陽極酸化処理⁽⁴⁾⁽⁵⁾は、優れた

耐食性を有しているものの、これまで実用化されている処理はいずれも得られる皮膜が絶縁性であるため、電子機器筐体への適用に大きな障害となってきた。

本報告では、著者らが新たに開発した従来法では得ることができなかったマグネシウム合金への導電性を有した陽極酸化処理について、その特性を述べる。

2. マグネシウム筐体への表面処理の現状と問題点

携帯電話などの電子機器筐体への表面処理には、前述のように耐食性や塗膜密着性ととともに導電性が要求される。導電性の規格はセットメーカーにより異なるが、一般的に表面抵抗値 0.6Ω 以下が要求されている。現在、これらの仕様に対する導電性化成処理として、リン酸マンガン-カルシウムおよびリン酸カルシウム系が広く適用されているが、導電性については仕様を十分に満足していない。

表1には、母材(AZ91D)および導電性化成処理を施したサンプルの表裏各3点での表面抵抗値の測定結果(ロレスター EP MCP-T360 2 探針式 A プローブ)を示す。処理皮膜の抵抗値における測定部位でのバラツキが非常に大きくなっている。これら化成処理は、電気化学的な反応、すなわちマグネシウムの溶解(アノード反応)とそれに対応したカソード反応によって皮膜が形成される。その際、素材である AZ91D マグネシウム合金は、マグネシウム中にアルミニウムを固溶したマトリックスと金属間化合物である $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ が混在する金属組織となっており、これら2相間では $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ が貴な電位となり⁽⁶⁾、この部分では溶解反応が抑制されてしまう。そのため析出する化成皮膜が不均一とな

表1 表面抵抗値の測定結果。

	表面抵抗値(Ω)						平均値
	0.32	0.05	0.06	0.08	0.04	0.05	0.10
母材(AZ91D)	0.32	0.05	0.06	0.08	0.04	0.05	0.10
導電性化成処理	33.0	25.3	0.66	13.8	0.35	8.1	13.5

* 岡山県工業技術センター

1) 材料技術部金属材料研究室長(研究員)

2) 材料技術部長(特別研究員)

3) 材料技術部金属材料研究室(技師)

** 堀金属表面処理工業株式会社

*** 岡山理科大学教授; 工学部機械システム工学科

Development of Conductive Anodizing on AZ91D Magnesium Products for Electronic Equipment; Makoto Hino*, Minoru Hiramatsu*, Koji Murakami*, Atsushi Saijo**, Teruto Kanadani*** (*Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefecture. **Hori Metal Finishing Ind. Ltd. ***Okayama University of Science)

2004年10月21日受理

図1 各種製造法での金属組織。
(a) チクソモールド法, (b) ダイカスト法。

図2 チクソモールド法での表面欠陥部。
(a) 巣, (b) ラップ。

り, これが表1のような抵抗値のバラツキや耐食性を低下させる要因となっている。

現在, これら電子機器用マグネシウム筐体の製造法は薄肉で複雑形状の成型が可能なチクソモールド法が最も多く適用されており, 一部, ダイカスト法による製造も行われているが, この製造方法が表面処理性に多大な影響を及ぼす。図1にマグネシウム合金 AZ91D チクソモールド品およびダイカスト品の組織写真を示す。チクソモールドおよびダイカストともに鋳造法であり, 鋳造組織特有のデンドライトが観察され, ピンホールや偏析等の材料欠陥も多く存在する。また, 図2に示したような巣・ピンホール・ラップ等の鋳造欠陥が材料表面にも数多く存在し, これらの欠陥が表面処理に悪影響を及ぼす。特にチクソモールド法では, 成型毎に金型内部に離型剤を塗布するため成型時に離型剤が素材へ巻込まれ(図2(b)参照), ダイカスト製品よりもさらに表面処理を難しくさせている⁽⁷⁾。このように多くの欠陥が存在する素材に対し, 電気化学的な反応による化成処理では, 欠陥部位での処理不良が発生しやすく, 耐食性や導電性に悪影響を及ぼす。さらに化成処理後の塗装工程において, これらの処理不良が剥離・ふくれ・ブツ等の塗装不良を誘発し, 歩留まりを低下させ, コスト上昇を招いている。

3. 導電性陽極酸化処理の特徴

マグネシウム合金への陽極酸化処理について, これまでに実用化されている主な処理としては HAE 処理および Dow17 処理がある。HAE 処理によって得られる皮膜構造は MgO および $MgAl_2O_4$ で, 一方, Dow17 処理では, MgO , Cr_2O_3 , MgF_2 , $MgCr_2O_4$ 等が得られる⁽⁵⁾。これらの皮膜は優

図3 X線回折結果。
(a) 母材(AZ91D), (b) 導電性陽極酸化皮膜。

れた耐食性および耐摩耗性を有しているものの, 絶縁性のため, いずれも電子機器筐体への適用は現在まで行われていない。

一方, 著者らは陽極酸化処理の電解液中に積極的にリン酸塩を加え, 皮膜中にリンをドーピングさせることにより, 皮膜の導電性付与に成功した。得られた皮膜および素材(AZ91D)のX線回折結果を図3に示す。皮膜に起因する明瞭な回折ピークは認められず, 皮膜の構造は非晶質あるいはガラス状で析出していると思われる。なお, これまでにITOなど他の酸化物導電体では, 特定の元素をドーピングすることにより機能向上が図られているが, 今回得られた導電性皮膜についてもリンのドーピングが導電性に重要な役割を果たしている。

図4には, 導電膜の表面SEM写真を示す。特許⁽⁸⁾上, 溶液組成や処理条件等は割愛するが, クロムやマンガンなどの重金属およびフッ化物等の有害物は全く使用しない地球環境に優しい処理が特徴で, そのため得られる皮膜への重金属の混入は全くなく, リサイクル性に悪影響を及ぼすこともない。

この処理による皮膜の表面抵抗値は, グレードにより異なるが, $0.1 \sim 0.4 \Omega$ を示し, 一般的な規格 0.6Ω 以下を十分に満足している。また, 化成処理のようなバラツキはなく, 安定した値を示す。さらに耐食性を塩水噴霧試験により評価した結果, 導電性陽極酸化皮膜では150時間以上腐食が発生しない。一方, 現行の導電性化成処理皮膜では24時間以上腐食が発生しないものはほとんどない。このように安定した導電性および優れた耐食性を有する要因として, 化成処理が電気化学的な反応を利用した処理であるのに対して, 陽極酸化処理は外部電源により強制的に皮膜を形成させるため, 均一な皮膜が得られることに起因する。

次に, 塗膜密着性についても極めて良好な結果が得られている。導電性陽極酸化皮膜にアクリル塗装1コート+クロスカットした試験片について, 塩水噴霧試験120時間後, クロスカット部からのふくれは認められず, 二次密着基盤目試験でも良好な密着性を示す。現在, 導電性化成処理に対する塗装は, 下塗り塗装(プライマー)と上塗り塗装(トップコート)の2コートもしくは3コートが行われているが, 一方, 導電性陽極酸化皮膜は十分な耐食性を有しており, さらに塗装との密着性にも優れていることからプライマーが省略でき

図4 導電性陽極酸化皮膜の表面 SEM 観察結果.

る。そのため、陽極酸化処理のコストは化成処理よりも高いが、塗装工程の削減によってトータルコストは化成処理よりも大幅に抑制できる。

さらに陽極酸化処理の特徴として、電解初期に発生する酸素ガスが離型剤等の不純物に対して極めて有効なクリーニング作用を発揮し、化成処理で発生する塗膜の剥離やふくれ等の塗装不良が抑制できる。また、図2(a)に示したような表面の巣に対してその部分に積極的に皮膜が形成されるいわゆる自己修復作用を有しており、導電性や耐食性等の機能向上に寄与している。

4. 特許および実用化状況

本開発処理は、既に国際特許⁽⁸⁾として出願し、現在、東アジアを中心に移行手続きを行っている。本処理が最初に適用されたデジタルカメラ筐体(図5)は、当初、半数が中国での生産を予定していたが、前述のように塗装工程の省略および塗装後の不良率の改善等の効果によって全て国内生産に移行され、20万セット以上の処理が行われた。その他、ロボット部品にも適用されている。また、現在は、主に携帯電話筐体(図5)への処理が中心で、これまでに適用された5機種での処理数は既に200万セットを超えており、現在もその処理は拡大傾向にあり、新規分野からの試作依頼も増加している。その中では海外大手携帯電話製造メーカーからの試作も行い、優れた評価結果が得られており、次機種から採用が予定されている。なお、ユニークな適用例として自動車用マグネシウム合金製シリンダーヘッドカバーがある。従来法では皮膜が絶縁性のため、結合部位への抵抗加熱を利用した結合が困難であった。一方、導電性を有する本開発技術は、従来法では実現できない新規な結合法を可能とし、既に一部の車種に適用されている。

最後に、現在、著者を中心としてマグネシウム製造プロセ

図5 導電性陽極酸化処理の適用例.
(岡山ミノルタ精密提供)

スについての高機能化および低コスト化等に関する研究(経済産業省平成15・16年度地域新生コンソーシアム事業)を産学官共同で取り組んでいる。その事業では、本開発技術がコアとなり、既に3件の特許出願⁽⁹⁾を行い、その中で2件の開発技術が携帯電話やデジタルカメラの筐体に適用され、意匠性の向上や大幅なコストダウンに成功している。その他にも2件の特許出願を予定しており、この2件についても携帯電話への適用が予定されている。このように産学官共同研究において、お互いに得意な部分での連携により、これまではない新規な技術が芽生えることを確信する。

5. ま と め

本報告では、電子機器筐体用マグネシウム合金への導電性を有した陽極酸化処理について紹介した。電子機器筐体へのマグネシウム合金の需要はここ数年で急速な広がりを見せており、今後も引き続き需要を拡大させるためには高品質化および低コスト化が重要な課題となる。その際、マグネシウム製品の高品質化には表面処理が必要不可欠な技術であり、本開発技術は、マグネシウム製品の最大の欠点である腐食に対して十分な防食性能を付与すると同時に、皮膜への導電性も有するこれまではない先進的な処理といえ、今後、マグネシウムの需要を拡大させる重要な技術であると確信する。

文 献

- (1) 鎌土重晴：まてりあ，**43**(2004)，263.
- (2) 日野 実，平松 実，辻川正人：鑄造工学，**76**(2004)，506.
- (3) 特開2000-96255.
- (4) 酒井宏治，日野 実，平松 実，金谷輝人：まてりあ，**43**(2004)，52.
- (5) 高谷松文：軽金属，**50**(2000)，567.
- (6) 梅原博行，高谷松文：まてりあ，**43**(2004)，281.
- (7) 芹田一夫：表面技術，**53**(2002)，176.
- (8) PCT/JP03/02981.
- (9) 特願2003-295147，特願2004-86868，特願2004-111042.