ファインバブル低濃度オゾン水を用いた ABS 樹脂の表面改質

田代 雄彦^{a,b}, 梅田 泰^{a,b}, 本間 英夫^{a,b}

^a 関東学院大学 総合研究推進機構 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^b 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒 250-0042 神奈川県小田原市荻窪 1162-2)

Surface Modification of ABS Resin Using Low Concentration Ozone Fine Bubbles Dispersed in Water

Katsuhiko TASHIRO^{a,b}, Yasushi UMEDA^{a,b} and Hideo HONMA^{a,b}

^a Research Advancement and Management Organization, Kanto Gakuin University(1-50-1, Mutsurahigasi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

^b Materials and Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University(1162-2, Ogikubo, Odawara-shi, Kanagawa 250-0042)

Keywords : Fine Bubble, Low Concentrate Ozone, Environmental Friendly Process, Surface Treatment System, ABS Resin

1. はじめに

ファインバブル技術とは 100 μm 以下の微細な気泡を扱う技術であり、1~100 μm の目視で白く濁るマイクロバブルと 1 μm 以下の目視で透明なウルトラファインバブルに大別される。また、ファインバブル技術は応用範囲が非常に広く、洗浄や水処理分野だけでなく、水産業、農業、医療や化学工業など様々な分野で応用されている。例えば、カキやホタテなどの養殖に、微細な気泡を散気することで生育を促進させる効果がある¹⁾。また、空気ファインバブルの導入により、微生物の大腸菌・サルモネラ菌・黄色ブドウ球菌などの増殖が抑制される。これは高酸素暴露による殺菌・静菌作用である²⁾。

これまでわれわれは絶縁樹脂材料に対し、有害物質フリーの TiO_2 光触媒および UV 処理法³⁾、大気 UV 処理法⁴⁾、ラジカル水処理法⁵⁾、マイクロ・ナノバブル低濃度オゾン水処理法^{6,7)}など環境配慮型のエッチング法を提案してきた。

そこで、本報ではファインバブルをめっき前処理に適用し、低濃度のオゾンと融合したウルトラファインバブル低濃度オゾン水による新しい ABS 樹脂のエッチング法を詳説する⁸⁾。

2. ABS 樹脂の特徴と現行のめっき法

ABS 樹脂は構成成分であるアクリロニトリル (Acrylonitrile), ブタジエン (Butadiene) およびスチレン (Styrene) の頭文字をとって ABS と呼ばれる。ABS 樹脂は、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂 (AS) をマトリックス相とし、ポリブタジエンラバーが分散したミクロ相分離型ポリマーアロイである。一般的に、B 成分は 10~30% 含有しており、粒子径は 0.1~1 μm 程度である。図 1 に現行法であるクロム酸エッチング処理後の ABS 樹脂表面の SEM 像 (a) およびめっき品の断面 TEM 像 (b) を示す。表面 SEM 像からクロム酸エッチングによりサブミクロンから数ミクロンの複雑なエッチング痕が観察され、表面粗さは著しく大きいことが分かる。また、

図 1 現行法のクロム酸エッチング処理した ABS 樹脂像
(a) エッチング後の表面 SEM 像
(b) めっき品の断面 TEM 像

TEM 像中の白色に見える箇所が AS マトリックス相であり、灰色の箇所が B 成分で、特徴的なサラミ構造を示す。このような構造の ABS 樹脂は耐衝撃性、耐化学薬品性、耐油性や寸法安定性などに優れる最も汎用性の高い樹脂であり⁹⁾、家電、日用品や自動車部品などわれわれの身の周りに多数使用されている。しかしながら、耐候性に劣るため、外装部品には塗装やめっきが必須となる。このめっきを施す前処理工程中で、最も重要な処理がエッチング (表面粗化) である。

現状、発癌性物質の 6 価クロムを含む無水クロム酸と硫酸の高濃度混合溶液が ABS 樹脂のエッチング液として世界的に使用されている。このエッチング液により、樹脂表面に前述の孔が多数形成され、そこにめっき液が浸透し、めっき金属の成長により孔内を充填することで、樹脂とめっき金属間に物理的なマイクロレベルのアンカー効果を生じ、良好な密着性が得られる¹⁰⁾。

3. ファインバブル低濃度オゾン水改質処理法

3. 1 本処理の特徴

オゾン水を作製する場合、オゾンは難溶性であるため水中

への溶解量が少ない。そのため、オゾン水処理におけるオゾンの有効利用の観点から、オゾンの水中への溶解や水溶液中での自己分解に関する情報は不可欠である。これらに影響を及ぼす因子には、温度、pH、光、金属などが挙げられ¹¹⁾、オゾン水処理では工業的に安定な樹脂の表面改質は難しい。

そこで、われわれは1.5~2.0 mg/Lの低濃度オゾンとファインバブルを融合した水によるファインバブル低濃度オゾン水改質処理法を考案した^{6)~8)}。オゾン在水中に溶解する場合、泡径が大きいと直ちに大気中に逸散するため、オゾン濃度を高くする必要があった。しかしながら、オゾンガスの泡径をマイクロからナノサイズに微細化すると、水中での停滞時間が長くなりオゾンは安定化する¹²⁾。したがって、樹脂表面に接触する頻度が増加するので改質効果は大きくなると考えられる。また、オゾンガスをファインバブル化することにより上述のオゾンへの影響を小さくすることが期待できる。

オゾンの酸化還元電位は2.07 eVであり、重クロム酸イオン(1.33 eV)や過マンガン酸イオン(1.70 eV)よりも高く、強力な酸化作用を示す。そのため高濃度では猛毒であり、15~20 mg/Lで小動物は2時間以内に死亡し、50 mg/Lでは人間も1時間で生命に危険が及ぶ。しかしながら、オゾンは空気中で酸素に自然分解し残留性は無いため、本法のように低濃度であれば安心安全である。

3.2 本処理装置の紹介

水は表面張力が強い物質であるため、水中で気体を強力にせん断しても100 μm 以下の微小気泡には成り難い。また、フィルターなどの微少な孔を介して水中に気体を送り込んでも、風船が膨らむように気泡となるためマイクロバブルにはならない¹³⁾。マイクロバブル発生法は、加圧溶解法と気液二相流旋回法の大きく二つに分類され、我々が現在検討している工業化を目的としたファインバブル低濃度オゾン水製造装置は、両法を併用してファインバブルを生成する。図2に示す酸素発生器(PSA: Pressure Swing Adsorption)を搭載し、空気から高濃度酸素を製造し、オゾン発生器(OZGen)によりオゾンを発生させる。オゾン溶存棟(OZPot)で圧力を掛けながら高濃度溶存オゾンを製造し、その後、ノズル(OZNoz)から吹き出させる。その時、4気圧の圧力が掛かり溶存していたオゾンが、ノズルで大気圧に開放されるため気泡化する。同時にメッシュにより気泡を微細化することで、バブル径

図2 フープ材のFblow®改質処理例

20 μm 以下のマイクロバブルを発生させ、ナノバブル反応棟(ナノ化棟)にてマイクロバブルからナノバブルへ変化させる。引き続き、ナノバブル反応棟から処理槽に移動する際に、大きなマイクロバブルが可能な限り入り込まないようにバブル除去棟を通す。また、オゾン溶存棟以降のラインは処理槽を循環し、オゾン濃度が一定になるように制御するシステムであり、オゾン濃度が安定化するまでの時間はおよそ30分である。

本装置はFblow® (Fine bubbles low ozonated water) システムと呼称している¹⁴⁾。RSテクノロジー社との共同研究により開発され、処理条件として溶媒に水道水を使用し、室温にて稼働する。また、ナノ粒子解析装置(日本カンタム・デザイン製 Nano Sight LM10)により60~70 nmを中心とした大きさのウルトラファインバブルを生成することが分っている。

4. ABS樹脂へのフィンバブル低濃度オゾン水の適用

4.1 本処理法の密着強度と表面観察

本処理によるABS樹脂表面への改質効果を検討するため、処理時間を変化させ、表1の触媒付与および促進化を二回繰り返し一連の処理後の成膜状態を比較した。その結果、未処理では無電解NiPめっき未析出であり(被覆率0%)、5分処理では、被覆率5~10%、10分処理以上で完全成膜(被覆率100%)を確認した。しかしながら、20分処理までは、析出しためっき膜に斑点状の外観ムラが有り、30分処理以上でムラ無く析出することが分かった。また、完全成膜した基板に対し、テープ剥離試験を行ったが、全く剥離は認められなかった。

次に、完全成膜した試験基板の処理時間と密着強度の関係を図3に示す。その結果、処理時間20分で密着強度は最大

表1 ファインバブル低濃度オゾン水処理のめっき工程

ファインバブル低濃度オゾン水処理	
▽	アルカリ処理: 65℃, 2 min (NaOH 50 g/L)
▽	コンディショナー: 45℃, 2 min (CC-231 Rohm and Haas)
▽	触媒付与(1回目): 45℃, 2 min (PdCl ₂ 0.3 g/L)
▽	促進化処理(1回目): 45℃, 1 min (NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O 30 g/L)
▽	触媒付与(2回目): 45℃, 2 min (PdCl ₂ 0.3 g/L)
▽	促進化処理(2回目): 45℃, 1 min (NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O 30 g/L)
▽	無電解NiPめっき処理: 0.25 μm
▽	熱処理: 75℃, 60 min
□	酸処理: RT, 0.5 min (H ₂ SO ₄ 1 vol%)
▽	電気Cuめっき: 20 μm
▽	熱処理: 75℃, 60 min
▽: 水洗(4回) □: 水洗無し	

となり、その後徐々に低下し 0.6 kN/m で安定した。しかしながら、処理時間 20 分までは ABS 表面の改質状態は不均質であることから、30 分を最適条件に決定した。

したがって、本処理により ABS 樹脂表面は改質され、処理時間 10 分以上でめっき膜の全面析出を実現した。また、オゾン濃度 1.5~2.0 mg/L と低濃度でも 30 分で約 1 kN/m の密着強度が得られ、均質に改質されることを確認した。

そこで、弱処理の 10 分、最適処理の 30 分、過剰処理の 120 分後の各基板の FE-SEM 観察を行った。ここでは示さないが、未処理の ABS 表面は比較的平滑であったが、10 分処理以上で B 成分の溶出痕と考えられる 100~300 nm の孔が多数観察された。また、次工程のアルカリ処理後の表面形態は、ほとんど変化しないことを確認した。次に、本処理時間が長くなると、孔数は若干増加する程度であるが、孔の周辺部分は滑らかになることが認められた。前述したように ABS 樹脂は AS をマトリックス相とし、B 成分が分散相となるサラミ構造である。したがって、まず本処理により優先的に B 成分が溶出し、処理時間に伴って、その孔を起点として AS 成分も徐々に溶出し、孔周辺は滑らかになり拡大する。よって、十分なアンカー効果は得られず、図 3 の密着強度は低下したと考えられる。

次に、同条件の各種の基板を SPM で表面形態観察を行った結果を図 4 に示す。未処理基板では AS マトリックス中に B 成分の分散する ABS 樹脂に特有な海島構造が観察された (図 4 a)。また、FE-SEM 像と同様に本処理 10 分以上で (図 4 b-d)、50~500 nm の B 成分の溶出孔の形成を確認した。未処理、弱処理、最適処理および過剰処理の表面粗さ Ra は、それぞれ 7.66 nm, 15.86 nm, 18.94 nm および 18.32 nm であり、Rz は 71.5 nm, 239.9 nm, 303.3 nm および 206.8 nm であった。未処理から本処理 10 分で約 2 倍の Ra, 約 3 倍の Rz を示し、この間の表面粗さの変化が最も著しい。上述した無電解 NiP めっきは処理時間 5 分で 5~10% の被覆率、10 分処理以上で完全成膜を示した。このことから、0~5 分で B 成分の溶出が徐々に開始され、5~10 分で B 成分はほぼ溶出することにより、触媒の吸着が促進され完全成膜を達成したと考えられる。次に、20 分処理で NiP めっき膜に斑点状の外観ムラが観察されたことから、B 成分の溶出は未だ不完全と考えられる。最適処理と判断した 30 分で B 成分は完全溶出し、AS マトリックスも溶出しはじめ、最大の表面粗さを示す。その

図 3 Fblow® 改質処理時間と密着強度の関係

結果、この溶出孔周辺で NiP めっきと ABS 間にサブミクロンオーダーのアンカー効果が発現し、最大の密着強度を示したと考えられる。また、過剰処理の図 4 d では、Ra はほとんど変わらないが、Rz は著しく減少した。これは他の処理条件 (図 4 a-c) に存在する最表面の成型跡が解消し、平滑化したことから、AS マトリックスの新生面が出現し、B 成分由来の溶出孔も減少することで密着強度の低下を招いたと考えられる。

4. 2 本処理法の断面観察

弱処理、最適処理および過剰処理後の無電解 NiP めっきまで施した ABS の断面 TEM 観察を行った。弱処理および最適処理の TEM 像では、明瞭な相違は認められなかった。一方、過剰処理ではめっき膜の直下に、基材の ABS とは明らかに異なる微細な粒子状の約 100 nm 厚さの灰色斑点領域が観察された。そこで、これらの EDX 元素マッピングを行った結果を図 5 に示す。図上段の (a), (c), (e) は高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像 (STEM 像) で、下段の (b), (d), (f) は Pd の元素マッピング像を示す。弱処理および最適処理により発現した改質層上部から触媒である Pd が浸透し、約 10 nm の触媒浸透層が形成され (図 5 b, d)、過剰処理では約 100 nm 形成された (図 5 f)。

次に、MSE (Micro Slurry-jet Erosion) 試験法により改質層厚さを求めた。この試験は、個体微粒子衝突摩耗試験であり、従来の超微小硬さ計やスクラッチ試験機では評価できない薄膜等の深さ方向の表面強度を数値化する目的で開発された¹⁵⁾。試験片表面の同一箇所 に一定量の微粒子を投射し、衝突によるエロージョン摩耗を発生させ、摩耗した深さを計測する。この操作を繰り返し行い、計測グラフを作成する。超精密な制御を可能にするために微粒子と水を混合したスラリーを使用し、衝突部の発熱による変質を避けることができる。また、基材表面に硬さの異なる膜が存在する場合、摩耗進行速度は材料硬さに応じて変化し、異なった傾きを持つグラフとなる。

図 4 Fblow® 改質処理前後の ABS 樹脂表面の SPM 像

- (a) 未処理
- (b) Fblow® 改質処理 10 分後 (弱処理)
- (c) Fblow® 改質処理 30 分後 (最適処理)
- (d) Fblow® 改質処理 120 分後 (過剰処理)

この傾きが変化した位置から表層の膜厚、傾きから材料表面強さを求める¹⁶⁾。使用機種にはパルメソ製 MSE-A および触針式形状測定機(PU-EU1)を切削モードで使用し、微粒子には $D_{50}=1.2\ \mu\text{m}$ の多角アルミナを用いた。また、投射力は非常にソフトな試験条件(1/100 エロージョン力設定)とした。リファレンスの未処理、弱処理、最適処理および過剰処理の試験基板の改質層深さを測定した結果を図6に示す。本処理時間が長くなるに伴って、樹脂表面のエロージョン率は上昇する。また、基材と一致するまでの深さを改質深さと定義す

ると、この深さも処理時間に伴って大きくなる。樹脂材料では硬いものほどエロージョン率が大きくなる傾向にあることから、ABS樹脂表面は本処理時間に伴って改質され、架橋により硬化(強靱化)していると考えられる¹⁷⁾。この変質深さは未処理で約120 nm、弱処理で約200 nm、最適処理で約400 nm、過剰処理で約600 nmであった。未処理で確認された変質深さ(約120 nm)は樹脂成型時のスキン層と考えられ、本処理時間が長くなるにしたがって変質深さ、即ち、改質層深さは大きくなることが認められた。また、同一試験基板の密着

図5 各種 Fblow[®] 処理後に無電解 NiP めっきを施した ABS 樹脂の STEM 像と元素マッピング

- (a) Fblow[®]10 分処理後の STEM 像
- (b) (a)に相当する Pd 元素マッピング
- (c) Fblow[®]30 分処理後の STEM 像
- (d) (c)に相当する Pd 元素マッピング
- (e) Fblow[®]120 分処理後の STEM 像
- (f) (e)に相当する Pd 元素マッピング

図6 Fblow[®] 改質処理に伴う MSE 試験結果

- (a) エロージョン進行グラフ
- (b) エロージョン率分布グラフ

図7 各種 Fblow[®] 処理後に無電解 NiP めっきを施した ABS 樹脂の明視野像

- (a) Fblow[®] 改質処理 10 分後(弱処理)
 (b) Fblow[®] 改質処理 30 分後(最適処理)
 (c) Fblow[®] 改質処理 120 分後(過剰処理)

強度はそれぞれ弱処理で 0.60 kN/m, 最適処理で 0.98 kN/m, 過剰処理で 0.71 kN/m であった。

したがって, 30 分の最適処理で最大の密着強度が得られ, そのエロージョン率は $0.15 \mu\text{m/g}$ であり, 改質層深さは約 400 nm であった。過去われわれが提案した有害な 6 価クロムフリーの報告では^{3)~7)}, 改質層に触媒の浸透した数十 nm の触媒浸透層の存在を明らかにしたが, MSE 試験より ABS 樹脂表面はその十数倍改質され, 触媒は改質層の極上層部までしか浸透しないことが分かった。

前述の SPM では ABS 表面に 50~500 nm の B 成分の溶出痕を確認したが, TEM では試料有効面の中心部分の任意な個所をサンプリングしたため, AS マトリックス部分を観察していると考えられる。その証拠に ABS と NiP めっき界面が溶出孔と比較して著しく平滑である。そこで, 最適処理を低倍率で観察すると(図 7 b), ABS と NiP めっき界面に B 成分由来の溶出孔と考えられる 300~400 nm 程度のボイドが認められた。そのボイドからはめっき工程に由来する Pd, Ni, P が, 断面調整由来の Ga, W, C などが検出された。しかしながら, 弱処理(図 7 a)はそれら界面にボイドは観察されず(界面より下方に白色の B 成分が存在), 過剰処理(図 7 c)では触媒浸透層中やその直下にボイドが観察された。

以上の結果から, 最適処理は ABS の AS マトリックス部分で厚さ 10 nm 程度の触媒浸透層を起因とした NiP めっきと樹脂界面でナノレベルのアンカー効果を発現する。また, B 成分溶出後に形成された最大表面粗さの要因である溶出孔により, サブミクロンレベルのアンカー効果も同時に発現する。したがって, 樹脂と NiP めっき界面に発現するナノおよびサブミクロンオーダーのアンカー効果の同時発現によって, 現行法のクロム酸エッチング処理と同等の高い密着強度が得られたと考えられる。

5. おわりに

ABS 樹脂のエッチング処理に有害物質を使用しないウルトラファインバブル低濃度オゾン水を適用することにより, 素材表面を著しく粗らさずに比較的良好な密着強度を示す環境に優しいめっきプロセスが現実的となった。今後種々の改良を行い, 処理時間の短縮化, 密着強度の改善および信頼性

試験などの検討を進める計画である。

本法は環境に優しく, 従来法では必須であったクロム酸エッチング液の電解再生や廃液処理, さらに, その後の回収や中和処理を全く必要としないため, 大幅な工程短縮が可能である。また, 本処理液は活性炭処理などによるリサイクルも可能であり, 様々な絶縁樹脂への応用も期待される。さらに, 有害物質を使用しないサステナブルケミストリーの特色ある新技術として工業的な代替処理プロセスに有力である。

(Received April 27, 2017)

文 献

- 1) ファインバブル学会連合; <http://fb-union.org/>
- 2) 寺坂宏一, 氷室昭三, 安藤景太, 秦 隆志; ファインバブル入門, p.152 (日刊工業新聞社, 2016)。
- 3) 別所 毅, 杉本将治, 田代雄彦, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, **9**, (6), 472 (2006)。
- 4) 馬場邦人, 西村宣幸, 渡辺充広, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, **13**, (6), 447 (2010)。
- 5) 西村宣幸, 田代雄彦, 梅田 泰, 山下嗣人; 日本材料科学会誌, **50**, (4), 146 (2013)。
- 6) Y. Nishimura, S. Watanabe, K. Tashiro, Y. Umeda, H. Honma, T. Yamashita; *The Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **92**, 52 (2014)。
- 7) 折地紗由里, 横田恭子, 田代雄彦, 梅田 泰, 本間英夫, 高井 治; 表面技術, **64**, 687 (2013)。
- 8) 梅田 泰, 野村太郎, 中川陽代, 中林祐稀, 田代雄彦, 本間英夫, 高井 治; エレクトロニクス実装学会誌, **19**, (7), 492 (2016)。
- 9) 北 晃治; 表面技術, **64**, 622 (2013)。
- 10) 本間英夫, 中村 実; 金属表面技術, **20**, 329 (1969)。
- 11) 高橋信行, 香月 収; 日本化学会誌, **1981**, (4), 486 (1981)。
- 12) 松本洋一郎; マイクロバブル最前線, p.42 (共立出版, 2009)。
- 13) 高橋正好; マイクロバブルおよびナノバブルに関する研究, **2** (2009)。
- 14) 学校法人関東学院; 登録第5704104号(2014)。
- 15) 岩井善郎, 浅井 悠, 水野 顕, 宮島敏郎, 本田知己, 山本兼司, 伊藤弘高; 日本機械学会論文集(C編), **75**, (749), 171 (2009)。
- 16) 松原 亨; 検査技術, **19**, (8), 44 (日本工業出版, 2014)。
- 17) 杉本将治, 田代雄彦, 別所 毅, 小岩一郎, 本間英夫; 表面技術, **57**, 162 (2006)。