

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 9 月 27 日 (27.09.2007)

PCT

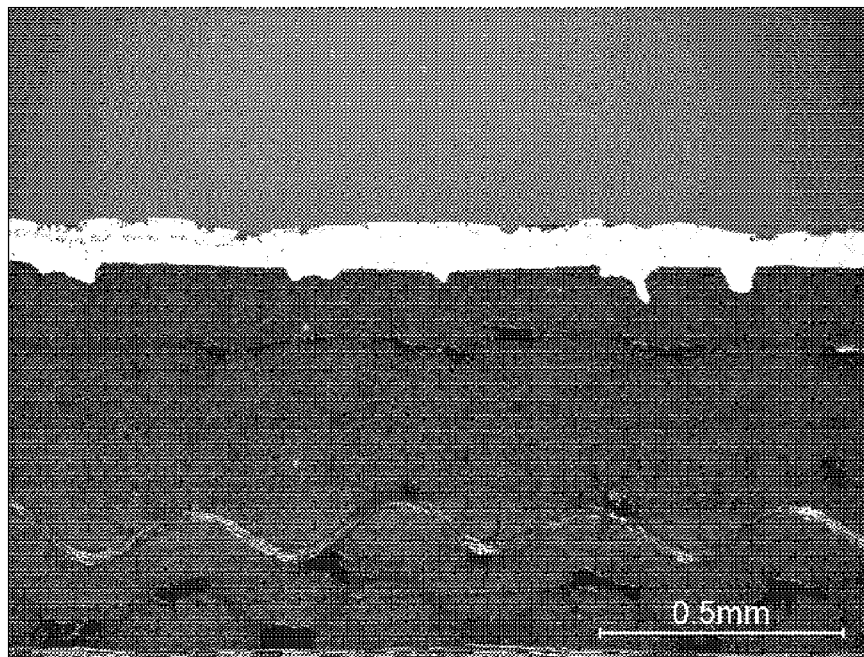
(10) 国際公開番号
WO 2007/108247 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 24/04 (2006.01) C08J 7/06 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052359
- (22) 国際出願日: 2007 年 2 月 9 日 (09.02.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-070795 2006 年 3 月 15 日 (15.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小栗 和幸 (OGURI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒4558515 愛知県名古屋市港区大江町 1 0 番地 三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所内 Aichi (JP). 関川 貴洋 (SEKIGAWA, Takahiro) [JP/JP]; 〒4558515 愛知県名古屋市港区大江町 1 0 番地 三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所内 Aichi (JP). 井上 明子 (INOUE, Akiko) [JP/JP]; 〒4558515 愛知県名古屋市港区大江町 1 0 番地 三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所内 Aichi (JP). 神谷 昌美 (KAMIYA, Masami) [JP/JP]; 〒4558515 愛知県名古屋市港区大江町 1 0 番地 三菱重工業株式会社 名古屋航空宇宙システム製作所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 藤田 考晴, 外 (FUJITA, Takaharu et al.); 〒2200012 神奈川県横浜市区西区みなとみらい 3-3-1 三菱重工横浜ビル 2 4 F Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MAKING MOLDING SURFACE CONDUCTIVE AND MOLDED OBJECT WITH SURFACE CONDUCTIVITY

(54) 発明の名称: 成形体表面の導電化方法及び表面導電性成形体



(57) Abstract: A metal coating having excellent adhesion is formed on a surface of a molding comprising a resin by a simple method to make the molding conductive. Metal particles are shot by the cold spraying method toward at least part of the surface of a molding comprising a resin to form a metal coating.

(57) 要約: 樹脂を含む成形体の表面に、簡易な方法により密着性に優れた金属皮膜を形成して、この成形体を導電化する。樹脂を含む成形体の表面の少なくとも一部の面に、コールドスプレー法により金属粒子を投射し、金

[続葉有]

WO 2007/108247 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

成形体表面の導電化方法及び表面導電性成形体

技術分野

[0001] 本発明は、成形体表面の導電化方法及び表面導電性成形体に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化プラスチック等の樹脂を含む樹脂基複合材は、軽量で高強度であるため、航空機、自動車、船舶等の構造部材として広く用いられている。このような樹脂基複合材は、導電性の低い樹脂をマトリックスとして含んでいるため、例えば航空機主翼構造体として用いる場合、耐雷性を持たせるために表面に導電性を付与する必要がある。複合材の表面に導電性を付与する方法としては、複合材の成形と同時に銅箔を加熱接着成形することにより、複合材表面に銅箔を露出させる手法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1：特開平11－138669号公報

発明の開示

[0004] しかしながら、樹脂基複合材の表面に銅箔を同時加熱接着成形する上記の方法は、熱膨張係数の大きく異なる樹脂と銅箔とを貼り合せることから、密着性に劣る問題があった。また、樹脂と銅箔とでは熱膨張係数が異なることから、樹脂基複合材表面の広い面積に銅箔を貼り合わせることも困難であった。また、薄い銅箔を樹脂基複合材に表面に貼り合せ作業は、技術的に困難であった。

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、樹脂基複合材等の樹脂を含む成形体を形成後に、その表面に簡易な方法により密着性に優れた金属皮膜を形成して、前記成形体を導電化する方法及び樹脂を含む成形体の表面に密着性に優れた金属皮膜を設けた表面導電性成形体を提供することを目的とする。

[0006] 上記課題を解決するために、本発明の成形体表面の導電化方法は、樹脂を含む成形体の表面の少なくとも一部の面に、コールドスプレー法により金属粒子を投射し、金属皮膜を形成する方法とした。

この方法によれば、成形体表面に直接金属粒子を投射する簡易な方法により、密

着性に優れた金属皮膜を形成して、成形体を導電化することができる。

- [0007] また、本発明の表面導電性成形体は、樹脂を含む成形体と、該成形体表面の少なくとも一部の面にコールドスプレー法により形成された金属皮膜とを有する構成とした。

この表面導電性成形体は、成形体表面に直接金属粒子を投射する簡易な方法により製造され、密着性に優れた金属皮膜を有する。

- [0008] 本発明によれば、複合材等の樹脂成形体表面の凹凸に金属粒子が高速で衝突して金属皮膜を形成することから、簡易な装置を用いて、密着性に優れた金属皮膜を成形体表面に直接形成することにより、成形体表面を導電化することが出来る。また、本発明によれば、密着性に優れた金属皮膜を有する表面導電性成形体が簡易な方法により得られる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施例1の導電化により得られた表面導電性成形体の断面写真である。
[図2]実施例2の導電化により得られた表面導電性成形体の断面写真である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下に、本発明の成形体表面の導電化方法及び表面導電性成形体にかかる実施形態について説明する。
- [0011] 本発明において表面に金属皮膜が形成される樹脂成形体としては、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維又はボロン繊維等の無機繊維やナイロン繊維、ビニロン繊維、又はアラミド繊維等の有機繊維を不飽和ポリエステル又はエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に配合させた繊維強化プラスチック(FRP)や、前記各繊維をポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、又はABS樹脂等の熱可塑性樹脂に配合した熱可塑性強化プラスチック(FRTP)等の、樹脂をマトリックスとした複合材料が好適に採用される。特に耐雷性を付与した航空機主翼構造体等に本発明を適用する場合は、樹脂成形体として炭素繊維強化プラスチック(CFRP)、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)を用いるのが好ましい。ただし、本発明はこれに限定されず、樹脂のみからなる成形体も本発明の導電化の対象となり得る。

- [0012] 前記樹脂成形体は、成形後、金属皮膜を形成する前処理として、微粒子を用いたショットブラストにより表面を粗面化しておくことが好ましい。ショットブラストにおいて用いられる粒子(投射材)としては、金属、セラミックス、ガラス等の硬質粒子が挙げられ、なかでもアルミナ、シリカ、炭化ケイ素、ジルコニア粒子等のセラミックス粒子を好適に用いることができる。ショットブラストに用いられる粒子の形状は特に限定されず、略球形の粒子を用いてもよいし、また前記アルミナ、炭化ケイ素粒子等の尖鋭な稜角を有する粒子を用いてもよい。
- [0013] また、投射材の平均粒径は $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。投射材の平均粒径が $200\ \mu\text{m}$ より大きいと、投射材粒子の過大な運動エネルギーにより成形体表面を損傷してしまい、特に成形体が前述の複合材料の場合は内部の繊維を損傷してしまうので、好ましくない。また、投射材の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ より小さいと、安定した噴射状態を得ることが困難となる。
- [0014] 前記投射材粒子を、樹脂を含む成形体の表面の少なくとも一部の面に投射することにより、ショットブラストによる成形体表面の粗面化が行われる。ショットブラストの際の噴射速度は、例えば圧縮空気の噴射圧力により規定される。本発明において金属皮膜を形成する前処理としてショットブラストを行う際の噴射圧力は 0.1MPa 以上 1MPa 以下が好ましく、 0.3MPa 以上 0.6MPa 以下がより好ましい。噴射圧力が 1MPa より大きいと、投射材粒子の過大な運動エネルギーにより成形体表面を損傷してしまい、特に成形体が前述の複合材料の場合は内部の繊維を損傷してしまうので、好ましくない。また、噴射圧力が 0.1MPa より小さいと安定した噴射状態を得ることが困難となる。
- [0015] 本発明において、ショットブラストのカバレッジは、好ましくは 100% 以上 1000% 以下、より好ましくは 100% 以上 500% 以下である。カバレッジが 100% 未満では、成形体表面が十分に粗面化／活性化されず、成形体の被処理面と接着対象物又は塗膜との密着性の向上効果が得られない。また、カバレッジが 1000% を超えると、成形体表面を損傷してしまい、特に成形体が前述の複合材料の場合は内部の繊維を損傷してしまうので、好ましくない。
- [0016] 上記の条件で前処理を行った成形体の被処理面の算術平均表面粗さ R_a は、 0.3

μm 以上 $2\mu\text{m}$ 以下となることが好ましい。被処理面の表面粗さが $0.3\mu\text{m}$ より小さいと、成形体表面が十分に粗面化/活性化されず、成形体の被処理面と接着対象物又は塗膜との密着性の向上効果が得られないので好ましくない。また、被処理面の表面粗さが $2\mu\text{m}$ より大きいと、前述の複合材料の場合は内部の繊維を損傷してしまうので好ましくない。

[0017] こうして必要に応じて樹脂成形体の表面を粗面化するための前処理を行った後に、樹脂成形体表面にコールドスプレー法により金属粒子を投射して金属皮膜が形成される。

コールドスプレー法は、皮膜材料粒子を、その融点又は軟化温度より低い温度に加熱し、噴射ガスにより超音速で噴射して、固相のまま基材に打ち付けて皮膜を形成する技術である。基材に打ち付けられた粒子は、塑性変形を起こして基材表面に堆積し、皮膜を形成する。

本発明においては、皮膜材料粒子として比較的軟質の金属粒子を用いる。このような金属粒子としては、例えばスズ、銅、亜鉛及びこれらの合金等の粒子を採用することができる。中でもスズ粒子又は亜鉛粒子を用いて形成した皮膜は樹脂成形体との密着性が良好なので、スズ粒子又は亜鉛粒子を用いたコールドスプレーを少なくとも初期の皮膜形成として行うことが好ましい。これらの中でも、スズ粒子が特に好ましい。

金属粒子の粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下程度とすることが好ましい。粒径が $10\mu\text{m}$ 未満では、安定した噴射状態が得られないので好ましくない。また、粒径が $50\mu\text{m}$ を超えると、粒子が堆積しにくくなるため好ましくない。

[0018] 金属粒子を噴射するために用いられる噴射ガスとしては、ヘリウム、窒素、空気等を用いることができるが、実機施工を考慮すると、操作性に優れ安価な空気を用いることが好ましい。但し、状況によっては、金属粒子の酸化や変質を起こしにくいことから不活性ガスを用いることが好ましい。その場合、ヘリウムは高い流速が得られることから特に好ましい。

噴射した粒子の衝突速度が一定速度以上になると、粒子の運動エネルギーにより粒子が塑性変形して皮膜を形成し始める。この一定速度のことを臨界速度という。こ

の臨界速度は、粒子と基材の材料、粒径などによって異なる。本発明において、上記噴射ガスの噴射圧力は金属粒子の成形体へ衝突速度が臨界速度に達する範囲で選択され、例えば、0.5～0.6MPa以上とすることができる。

上記金属粒子を含む噴射ガスの加熱温度は、その材料に応じて適宜選択されるが、例えば100℃以上500℃以下とされる。

[0019] 上記の方法により、成形体表面の少なくとも一部の面に金属皮膜が形成され、成形体表面が導電化される。

こうして得られた表面導電性成形体において、金属皮膜の厚さは30 μ m以上2mm以下とされる。特に表面導電性成形体を耐雷性を有する航空機主翼構造体として用いる場合には、金属皮膜の厚さを50 μ m以上500 μ m以下とすることが好ましい。

金属皮膜は1層からなる皮膜でもよいが、2種類以上の層を積層した構成としてもよい。この場合は、樹脂との密着性が優れたスズ又は亜鉛を成形体基材側の層とすることが好ましく、スズを成形体基材側の層とすることが特に好ましい。特に高い導電性を得るためには、スズ又は亜鉛を成形体基材側の層として本発明の導電化方法により形成し、その上に銅の層を本発明の導電化方法により形成することが好ましい。

以上、本発明の成形体表面の導電化方法及び表面導電性成形体の実施の形態について説明したが、本発明においては、上記「コールドスプレー法」に代えて溶射法等のスプレー法を採用することも可能である。

[0020] 以下、実施例によって本発明をさらに詳述する。

[実施例1]

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)からなる成形体に対して以下の条件でコールドスプレー処理を行い、成形体表面の導電化を行った。

金属粒子：スズ粒子、平均粒径40 μ m

噴射条件：噴射圧力0.5MPa、ガス加熱温度300℃

[0021] 上記導電化により得られた表面導電性成形体の断面写真を図1に示す。

図1より、成形体表面の凹凸に追従してスズ皮膜が形成されていることが分かる。

[0022] [実施例2]

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)からなる成形体に対して以下の条件で2段階

のコールドスプレー処理を行い、成形体表面の導電化を行った。

(第1コールドスプレー処理)

金属粒子: スズ粒子、平均粒径 $40\mu\text{m}$

噴射条件: 噴射圧力 0.5MPa 、ガス加熱温度 300°C

(第2コールドスプレー処理)

金属粒子: 銅粒子、平均粒径 $30\mu\text{m}$

噴射条件: 噴射圧力 0.6MPa 、ガス加熱温度 400°C

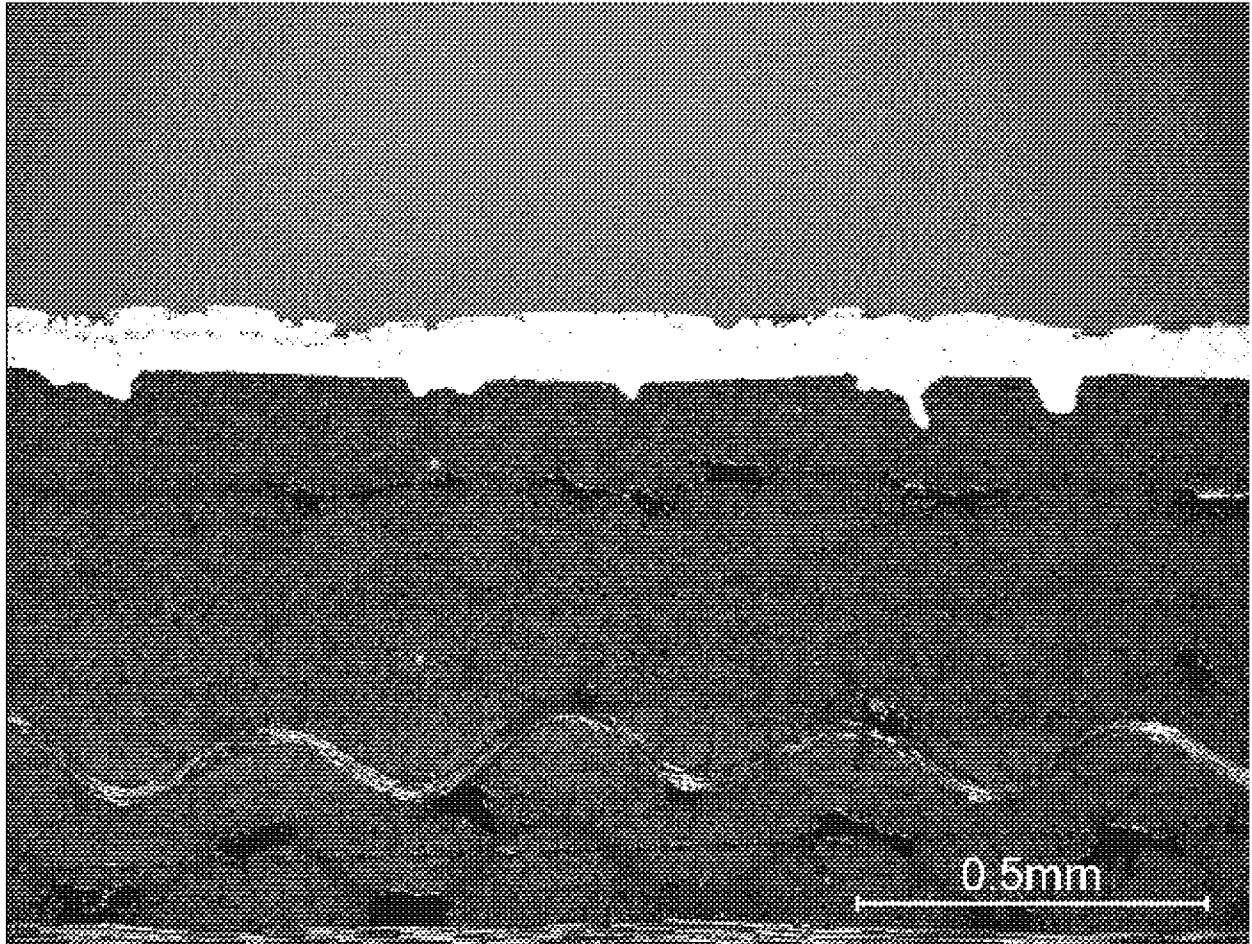
[0023] 上記導電化により得られた表面導電性成形体の断面写真を図2に示す。

図2より、成形体表面の凹凸に追従してスズ皮膜が形成され、さらにその上に銅皮膜が形成されていることが分かる。

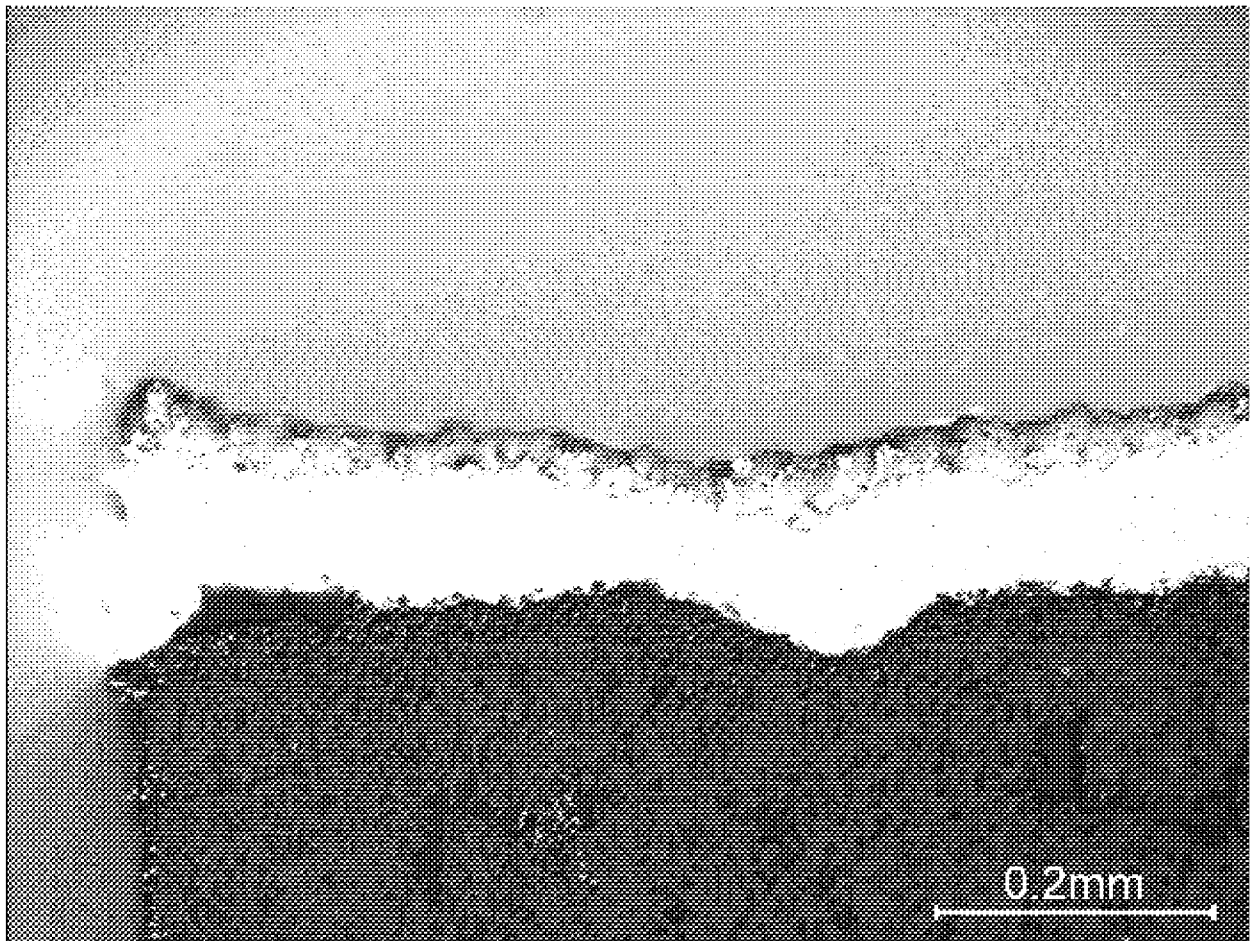
請求の範囲

- [1] 樹脂を含む成形体の表面の少なくとも一部の面に、コールドスプレー法により金属粒子を投射し、金属皮膜を形成する成形体表面の導電化方法。
- [2] 樹脂を含む成形体と、
該成形体表面の少なくとも一部の面にコールドスプレー法により形成された金属皮膜とを有する表面導電性成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C24/04(2006.01) i, B32B15/08(2006.01) i, C08J7/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C24/04, B32B15/08, C08J7/06, B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-281977 A (Yazaki Corp.), 07 October, 2004 (07.10.04), Par. Nos. [0008] to [0028] (Family: none)	1, 2
X	JP 2001-094235 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Kabushiki Kaisha Fuji Seisakusho), 06 April, 2001 (06.04.01), Par. Nos. [0050] to [0076] (Family: none)	1, 2
X	JP 11-342560 A (Toto Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Par. Nos. [0004] to [0009] (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2007 (27.02.07)

Date of mailing of the international search report
06 March, 2007 (06.03.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C24/04(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08J7/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C24/04, B32B15/08, C08J7/06, B05D1/00-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-281977 A (矢崎総業株式会社) 2004. 10. 07, 段落【0008】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2001-094235 A (日本合成化学工業株式会社、 株式会社不二製作所) 2001. 04. 06, 段落【0050】 - 【0076】 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 11-342560 A (東陶機器株式会社) 1999. 12. 14, 段落【0004】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 E

3 5 4 8

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5