

# KO処理表面と樹脂との密着メカニズム

## Resin Bonding Mechanism onto the KO Treated Surface

長谷川 真一  
Shinichi Hasegawa

三村 達矢  
Tatsuya Mimura

本川 幸翁  
Yukio Honkawa

兒島 洋一  
Yoichi Kojima

### 1. はじめに

アルミニウム合金は、それ自体が軽量、錆びにくく美麗などの特性を備えており、このような特性が重宝されて、幅広い分野で使用されている。アルミニウム合金に塗装を施す、またはアルミニウム合金と他材料とを接着するなどの複合化技術を用いて作製された材料は、アルミニウム合金単味による材料よりも上述の特性が向上したり、新たな特性が付加されたりすることで、その用途は単味材料より広がる。塗装や接着に際しては、下地処理を施すことにより、塗膜や接着材料との密着性を高めることができる。この下地処理としては、各種化成処理や陽極酸化処理（アルマイト処理）などが多く行われてきた。近年、こうした下地処理技術に対して、より多様化する複合化の組み合わせへの対応、複合化材料のさらなる信頼性向上、そして処理プロセスの環境負荷低減などを求める声が高まっている。こうした技術的・社会的要請に応えるべく開発された下地処理が「KO処理」である<sup>1)</sup>。このKO処理を施されたアルミニウム合金板は、高性能プリント配線基板用としての使用が拡大している。特に、車載用としても普及が進んでいるLED照明のプリント配線基板には、良好な放熱性および絶縁層との密着に対する高信頼性から多く採用されている。本稿では、KO処理された表面が各種樹脂に対して高い密着性を発揮するメカニズムについて述べる。

### 2. KO処理の特徴

#### 2.1 皮膜形状

KO処理のプロセスを図1に示す。このようにアルミニウム合金をアルカリ性電解液中で交流電解処理することで、独特の形状を持つ酸化皮膜が形成される。この酸化皮膜のFE-SEM像を図2に、断面TEM像を図3にそれぞれ示す。複雑な多孔質および樹枝状構造を有しており、孔径は10～30 nm、厚みは100～300 nmである。通常の陽極酸化処理皮膜の厚みである2～10 μmと比較

して非常に薄いため、陽極酸化処理材に比べて熱伝導性に優れるほか、切断加工や穴あけ加工などにおける加工追従性も有している。

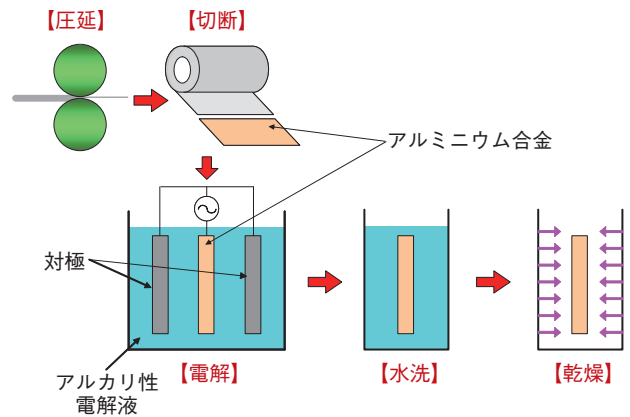


図1 KO処理のプロセス

Fig. 1 Schematic illustration for the stages of the KO treatment.

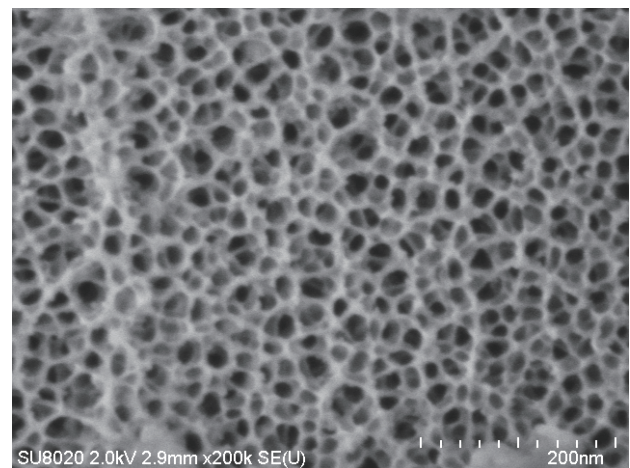


図2 KO処理されたアルミニウム合金表面のFE-SEM像  
Fig. 2 FE-SEM image for the KO treated aluminum alloy surface.

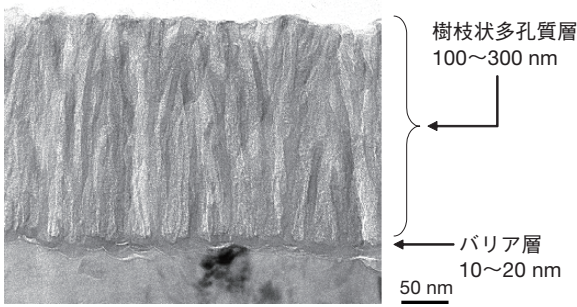


図3 KO処理されたアルミニウム合金表面の断面TEM像  
Fig. 3 TEM image for the cross section of the KO treated surface film.

2.2 高密着性および耐熱性

下地処理として、KO処理、硫酸アルマイト処理、およびリン酸クロメート処理を施したアルミニウム合金板とプリント配線板用接着剤との密着性を、Tピール剥離強度により評価した結果を図4に、また銅箔と接着した複合板サンプルを260℃の溶融はんだに浮かべ、銅箔と剥離するまでの時間により評価した結果を図5にそれぞれ示す。これらの図には、接着まま、および121℃の水蒸気中で32時間保持した後にこれらの試験に供した結果を併せて示している。いずれの密着性劣化促進試験においても、KO処理は他の下地処理よりも良好な結果が得られている。こうした試験例のごとく、KO処理されたアルミニウム合金は、樹脂、接着剤、および塗膜などの密着性が極めて良好で、その密着強度が加熱の影響を受けにくいという特性を有する。

2.3 低環境負荷

KO処理の電解液は、重金属イオンなどを含まず、処理工程および処理製品の環境負荷が小さい。KO処理および硫酸アルマイトによる皮膜成分のXPS分析結果を表1に示す。KO処理により生成した表面皮膜は、電解液成分の取り込みが少なく、また皮膜成分の化学量論的組成も酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に近いことから、純度の高いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で構成されていると考えられる。

2.4 高信頼性

KO処理されたアルミニウム合金を室温大気中に一定期間保管した後に、アクリル系粘着剤ポリエステルテープとの剥離強度を測定した結果を、処理後の保管期間の剥離強度に与える影響として図6に示す。6ヶ月間、テープ剥離強度はほとんど変化しなかった。各種化成処理や陽極酸化処理などの下地処理を施されたアルミニウム合金は、大気中での保管により急激に密着性が低下するのに対し、KO処理では経時劣化が起りにくい。こうした特性は、自動車の重要保安部品のような高い信頼性を要求される部位への適用に好適である。

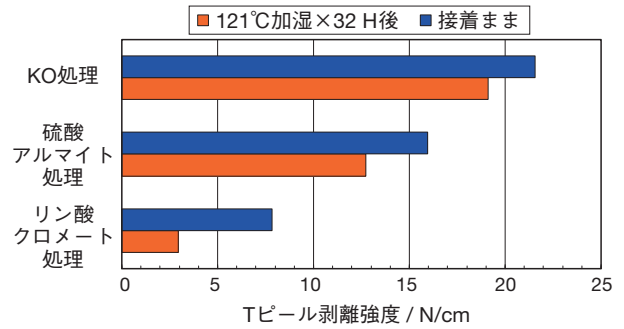


図4 各種下地処理アルミニウム合金と接着剤との剥離強度  
Fig. 4 Peel strength for various surface pre-treated aluminum alloy.

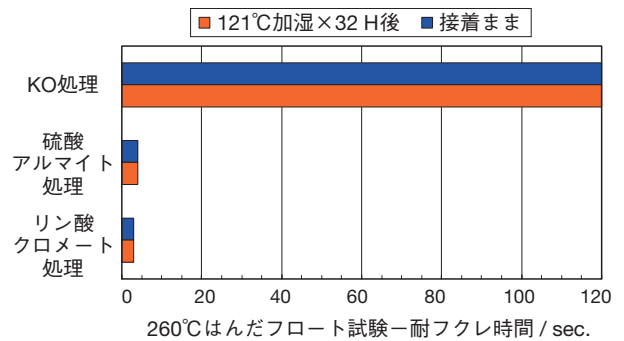


図5 各種下地処理アルミニウム合金と接着剤との密着強度の耐熱性  
Fig. 5 Heat resistance of bonding strength for various surface pre-treated aluminum alloy.

表1 KO処理と硫酸アルマイト処理の表面皮膜の化学成分  
Table 1 Chemical composition of surface films for KO treatment and sulfuric acid anodizing.

	(atm%)		
	Al	O	その他
KO処理	40.7	58.2	1.1
硫酸アルマイト処理	32.0	64.0	4.0

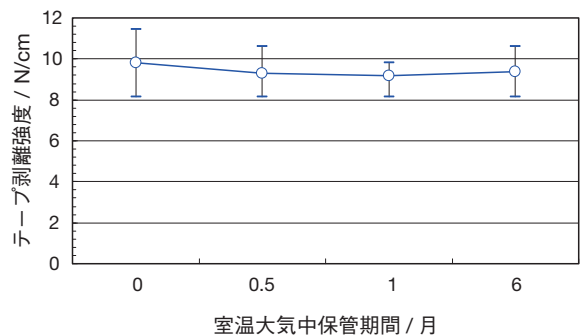


図6 KO処理されたアルミニウム合金に関するテープ剥離強度の処理後大気中保管期間の影響  
Fig. 6 Relation between the holding period in the air and the tape peel strength.

### 3. 密着メカニズム

#### 3.1 PP樹脂との熱圧着

KO処理されたアルミニウム合金とPP樹脂を接着剤を使用せずに直接熱圧着し、その密着性の詳細を検討した。KO処理された板厚1.0 mmのA5052-H34を幅10 mm、長さ130 mmに切断したものを2枚準備し、その間に幅10 mm、長さ100 mm、厚さ3 mm、融点165℃のPP樹脂を挟んで三辺を揃え、ホットプレスにて170～230℃、1 MPaに1 min保持した。ただし、この温度はホットプレスの設定温度である。取り出して空冷後、はみ出したPP樹脂をカッターナイフで除去した。内側にPP樹脂のない部分の5052板をそれぞれ外側に90°折り曲げてT字型とし、折り曲げ部を引張試験機にて引張速度100 mm/minで引張り、その剥離強度を測定した。その結果を未処理板を用いて同様の試験をした結果とあわせて図7に示す。未処理の剥離強度はほぼ0 N/cm<sup>2</sup>であるが、KO処理の場合、170℃における剥離強度が0.9 N/mmで、温度とともに増大し、210℃では2.4 N/mmに達した。210℃以上では凝集破壊が生じており、剥離強度の測定値としては頭打ちとなった。

#### 3.2 熱圧着界面

収束イオンビーム (FIB) にて3.1節で作製した熱圧着界面の断面を切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) にてEDS元素マッピングを行った。210℃の接合界面の分析結果を図8に示す。酸化皮膜を挟んで下側がアルミニウム合金、上側がPP樹脂となっている。ここで酸化皮膜部分に着目すると、PP樹脂に由来するCと、酸化皮膜に由来するAlおよびOのいずれの元素も検出されている。このことから、ホットプレス工程において溶融し、多孔質酸化皮膜に流入したPP樹脂が、冷却凝固することで強力なアンカー効果を発揮しているものと考えられる。供試したPP樹脂の融点が165℃であることから、170～190℃における剥離強度が比較的低かったのは、PP樹脂の溶融が不十分であり、また低温ゆえに溶融PP樹脂の流動性が低かった結果、酸化皮膜への樹脂流入が少なく、前述のアンカー効果が十分に発揮されなかったためと推測される。

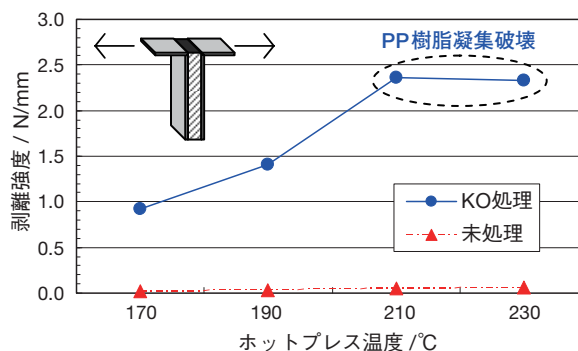


図7 剥離強度に及ぼすプレス温度の効果  
Fig. 7 Effect of press temperature on peel strength.

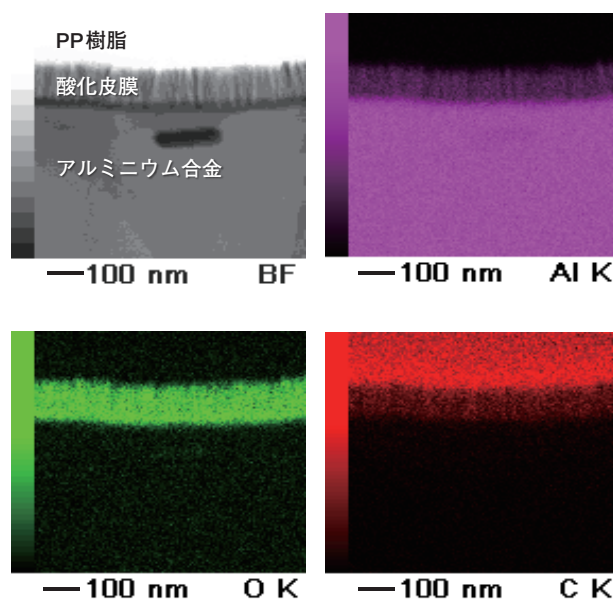


図8 210℃熱圧着KO処理—樹脂界面のTEM-EDS分析像  
Fig.8 TEM-EDS images for the cross section of the interface junction between the KO treated sheet and resin formed by hot press at 210°C .

### 4. おわりに

KO処理されたアルミニウム合金における高密着性は、多孔質酸化皮膜に樹脂が浸透し、アンカー効果が生じることで発揮されるものと考えられる。このことから、接着剤を使用せずに各種樹脂を直接接合し、アルミニウム合金—樹脂複合材料を作製する有力な手法として、今後の各種用途への展開が期待される。

#### 参考文献

- 1) Furukawa-Sky Review, 1 (2005) , 44.



長谷川 真一 (Shinichi Hasegawa)  
技術研究所



三村 達矢 (Tatsuya Mimura)  
技術研究所



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)  
技術研究所



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)  
技術研究所