

第1章

各種異種材料接着・接合法の 分類、概説と接着力発現のメカニズム

鈴木接着技術研究所 鈴木 靖昭

1. はじめに

最近では航空機だけでなく、自動車の軽量化、スマートフォン、携帯電話、デジタルカメラなどの軽量化、低価格化、エレクトロニクス実装のために、金属、CFRP、セラミックス、および樹脂など異種材料（マルチマテリアル）の接着・接合技術の必要性が高まっており、多種多様な接合技術が開発されている。

ここでは、まず従来からの接着・接合力発現の原理およびそれに基づく接着剤・表面処理法の選定法について解説する。

また、以下に紹介する異種材料接着・接合の射出成形および融着における接着力発現のメカニズムが、従来からの接合原理のいずれかに該当することを明らかにするとともに、その耐久性向上のメカニズムについても解説する。

次いで、最近異種材料の接着・接合法として、湿式エッチングまたはレーザー処理により被着材表面に微細な凹凸を生じさせ、そこへ樹脂を直接射出成形する方法（接着面積の増加およびアンカー効果の発現）、レーザー光照射、被着材金属の摩擦、高周波、超音波、熱板などにより接合界面付近の樹脂を溶融して接合する方法などが開発され、それらにおいては溶融した樹脂が接着剤の役割を果たしているとともに、接着の場合のように硬化のための加熱を必要とせず、冷却により樹脂が固化するため短時間で接合できるという大きな利点があることを紹介する。

そのほか、被着材に対し分子接着剤トリアジンチオール類を結合させ、加圧加熱または射出成形により化学結合させる方法などが開発、実用化されていることを解説するとともに、ごく最近開発された、被着材高分子にカップリング反応などのために必要な化学基を導入し、共有結合のみにより接合する方法を紹介する。

2. 接着力発現の原理およびそれに基づいた接着剤の選定法

接着力発現の原理としては諸説があるが、その中で有力な化学的接着説、機械的接合説、ならびにからみ合いおよび分子拡散説を紹介するとともに、熱力学に基づいた被着材に適する接着剤の選定法について述べる。

2.1 化学的接着説¹⁾

2.1.1 原子・分子間引力発生のメカニズム

緊密に接触した界面における原子間および分子間の引力相互作用により接着するという説である。原子間・分子間引力は、イオン結合、共有結合などの一次結合、および水素結合、van der Waals 力などの二次結合に分類され、**図 1** にそれらの結合のポテンシャルエネルギーと原子・分子間距離との関係を示す^{1,2)}。イオン結合および共有結合は化合物内の結合であり、シランカップリング剤使用および後述の分子接合化合物使用の場合などのように接着力がこの一次結合により生じる場合もあるが、大部分の接着力は水素結合および van der Waals 力により生じる。

水素原子は極めて小さいので、電子吸引性の大きい酸素や窒素原子に非常に接近することができ、その結果大きく正に帯電するとともに、酸素や窒素原子は逆に負に帯電し、両者の間には大きな引力が生じる。これが水素結合であり³⁾、一般的に van der Waals 力より大きい。水酸基を持つエポキシ樹脂系接着剤が、金属など表面エネルギーの大きい被着材に対し強い接着力を発揮するのは、水素結合による。

また、van der Waals 力には、①配向力（分極された分子どうしの相互作用）、②誘起力（分極された分子によって誘起される）、および③分散力（瞬間的に生ずる非対称性による）の3種類がある³⁾。水素結合力は遠方まで及び、van der Waals 力は接着剤と被着体とがかなり接近した時のみ大きく寄与することが示されている³⁾。

2.1.2 接着剤の役割

図 1 に見られるように、原子・分子間引力が生じるためには、その間の距離を 0.2~0.6nm にする必要があるが、被着材の表面は、たとえ一つの物体の破断面間であってもミクロ的に見れば**図 2** のようにすき間だらけであるため⁴⁾、その間へ液体状の接着剤を充てんした後、固体化させ

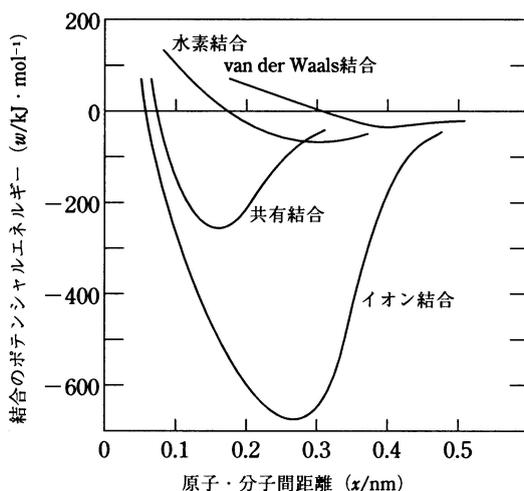


図 1 化学結合のポテンシャルエネルギー^{1,2)}

第2章

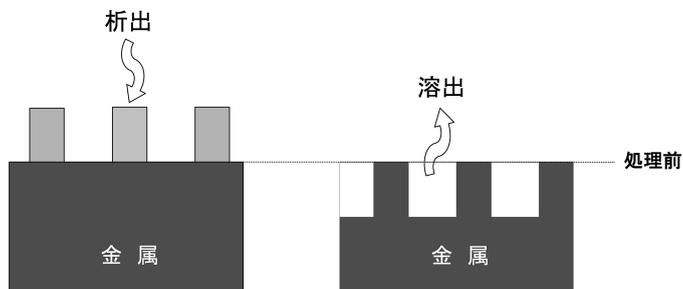
化成反応を利用した金属の 湿式粗面化処理【ケミブラスト】

日本パーカライジング株式会社 森 和彦

1. はじめに

金属材料と樹脂・ゴムなどの異種材料との接合は様々な素材、分野で行われており、例えば鉄鋼材料と異種材料との接合技術は、自動車などの輸送機器をはじめ、橋梁、免震ビルには高強度の鋼板と伸縮性に優れたゴムの接合体が防振、制振材料として現在では不可欠なものとなっている。また、銅の粗面化技術はプリント配線板と絶縁樹脂層との接合に幅広く使用されている。近年では、地球温暖化対策として省エネルギーの要求が高まり、自動車業界や電機業界における製造工程や部品点数の削減のための異種材料部品の一体化や材料の見直しによる小型化・軽量化が進められている。部品の一体化では、強度や耐久性に優れた金属材料と加工性に優れた樹脂材料との複合化により効果を挙げている。一方、材料の見直しでは、鉄や銅に代表される重金属からアルミニウムやチタンなどの軽金属、さらに比重の小さい炭素繊維強化樹脂などが代替候補とされている。

これらの接着、接合力を強固なものとして接着信頼性を高めるための前処理として、あらかじめ金属側の表面に微細な凹凸を形成する各種の粗面化表面処理とその応用技術が広く用いられている。粗面化処理としては、物理的手法として、投射材を加工物にあてるショットブラストや研磨などの物理的方法が旧来から用いられているが、加工物に投射材が残り、接着性低下などの不良原因となるだけでなく、衝撃力が大きいため箔や微小部品など、薄く低強度の材料への適用が困難など問題点も多い。このような場合、化学的表面処理技術を利用した粗面化表面処理技術が用いられる。化学的粗面化の方法としては表面処理液体と接触させる湿式法が一般的に用いられ、基本的には図1のように基材表面上に電気めっき等により粒子や突起を析出させ、凹凸面を得るボトムアップ型の方法と、金属基材表面を溶解させる湿式エッチングを利用したトップダウン型の方法があるが、さらに第三の方法として、基材金属の溶解反応と処理液中成分との化成反応により表面に凹凸形状を持つ化合物層を形成させ、これを接着中間層として利用する化成処理法がある。化成処理法は、中間層の効果により接着性だけでなく耐食性・耐久性も同時に付与できることから簡便で実用性の高い方法であり、特に自動車、機械部品、建材など長期の耐食性が必要な部材に適している。本稿では、これらの技術の具体例を示してその原理と接着性への効果、および適用例について概説する。



i) ボトムアップ型

(めっき法、他)

ii) トップダウン型

(エッチング法、他)

図1 金属の湿式粗面化の手法

2. 金属材料表面の粗面化が接着性に及ぼす効果

Arrowsmithらは、表1に示すように、銅箔表面に電気銅めっきによりデンドライト状金属銅を成長させて異なる断面形状の銅粗化面を形成し、エポキシ樹脂との接着力を測定し、凹凸を持った酸化皮膜や一定の深さを持った複雑形状の粗面が高い接着力を示すこと¹⁾を報告している。実際の粗化面の断面形状は様々であり、形状の効果を定量的に議論するのは難しいが、底部が入口部よりも狭いインクボトル形状を持った凹部や、基材と接合したネック部が細い球状

表1 電気めっきされた銅の表面粗さと、それをエポキシ樹脂で接着したときの実際の接着強さのレベルとを関係づける Arrowsmith の実験結果

銅フォイルの表面トポグラフィー		平均剥離荷重
トポグラフィー	概略図	lb/in
フラット		3.75
フラット+0.3μm デンドライト		3.8
フラット+0.3μm デンドライト +酸化物		4.4
3μm ピラミッド (高角)		5.9
2μm 低角ピラミッド +0.3μm デンドライト		7.3
2μm 低角ピラミッド +0.2μm デンドライト+酸化物		8.8
3μm 高角ピラミッド +0.2μm デンドライト+酸化物		13.5