

## &lt; 総 説 &gt;

（受理：平成 30 年 3 月 23 日）

## 異種材料接着・接合の機構と応用技術

鈴木 靖 昭\*

## 要 旨

最近、金属、CFRP、セラミックス、および樹脂など多くの異種材料の接着・接合技術の必要性が高まっている。被着材表面に微細な凹凸を生じさせ樹脂を直接射出成形する方法、接合界面付近の樹脂を熔融して接合する方法、および分子接着剤により処理した金属と樹脂を化学結合させる方法、接着剤を用いない化学接合法などが開発されている。それらの接合法について、接合原理ごとに分類して概説する。

## 1. はじめに

最近、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、および樹脂など多くの異種材料の接着・接合技術の必要性が高まっており、多様な接合技術が開発されている。

接着剤を使用する従来の接合法は、被着材の固定や接着剤の硬化時間などの工数を必要とする。また、エンジニアリングプラスチック（熱可塑性）のほとんどは結晶性であり後述の理由で接着性が劣るので、それらを解決するため、最近では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熔融して接合する方法、および分子接着剤トリアジンチオール類により処理した金属と樹脂を射出成形あるいは両者の加圧加熱により化学結合させる方法などが開発された。

それらにおいては熔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利点がある。

さらに、接着剤を用いない化学接合法として、「カップリング反応による方法」、「ガス吸着異種材料接合法」、および「水蒸気－真空紫外線接合法」などが開発された。

それらの主な接合法について、接合原理ごとに分類して概説する。

## 2. 接着接合の原理

## 2.1 化学的接着説（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いて、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。これらの引力は、イオン結合、共有結合などの一次結合、水素結合、および van der Waals 力に分類され、Fig. 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<sup>1,2)</sup>。いずれの結合も、原子・分子間距離がおおよそ 0.6nm 以下に接近しないと生じない。

水素結合エネルギーは共有結合の場合のおおよそ数分の 1 ～十分の 1、van der Waals 結合エネルギーは水素結合の半分～十分の 1 程度である。

## 鈴木 靖 昭



経歴：1965 年名古屋工業大学 工業化学科卒業。同年日本車輛製造株式会社入社。技術研究所～開発本部に所属。高圧発電機絶縁用エポキシ樹脂の開発、FRP・CFRP の応用研究、有機材料の故障解析、鉄道車両用接着継手の強度・破壊条件・耐久性に関する研究等に従事。名城大学および中部大学非常勤講師を経て、（公財）新産業創造研究機構 顧問および（公財）名古屋産業振興公社等の技術アドバイザーを務める。工学博士（名古屋大学）。

\* 鈴木接着技術研究所  
愛知県一宮市千秋町浮野字屋敷 131 〒491-0806

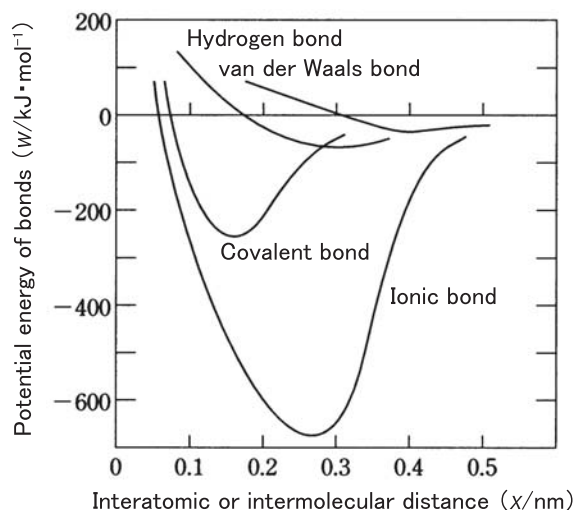


Fig. 1 Potential energy of chemical bonds

Fig. 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、被着材表面は、Fig. 2のようにたとえ同一材料の破断面同士であってもnmオーダーよりはるかに大きな隙間が生じているため、液体状接着剤あるいは溶融した樹脂を隙間に充填し、被接合材表面との間隔を0.6nm以下とした後固体化し、分子間引力を生じさせる必要がある。

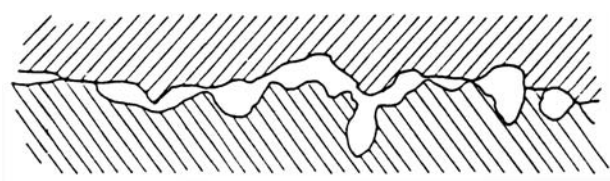


Fig. 2 Contact model between adherend surfaces

## 2.2 機械的接合説

Fig. 3のように被着材表面に凹凸が多ければ<sup>4)</sup>、そのくぼみ内へ接着剤が入り込み、錨を打ち込んだような効果（投錨効果、アンカー効果）が生じるとともに、接着面積も増加して、接着力が増すというよく知られた説である。アンカー効果は、接着強度の向上だけでなく接合部の環境耐久性向上に対しても重要であり後述する。

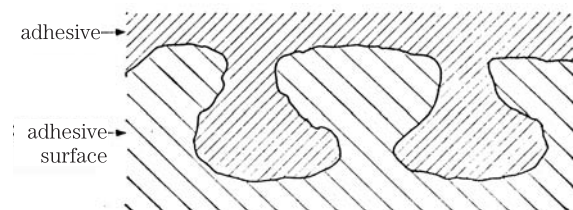


Fig. 3 Anchor effect

## 2.3 からみ合いおよび分子拡散説

Voyutskii が提唱したのが拡散説<sup>5,6)</sup>で、未加硫ゴムを

重ね合わせておくとくっつくという現象を指している。Fig. 4は、ポリイソブチレン同士を接触させたときの経過時間とはく離荷重との関係で、時間とともにく離強度が大きくなることを示している<sup>5,6)</sup>。また圧力が高いほどく離強度が大きくなることが明らかにされている。

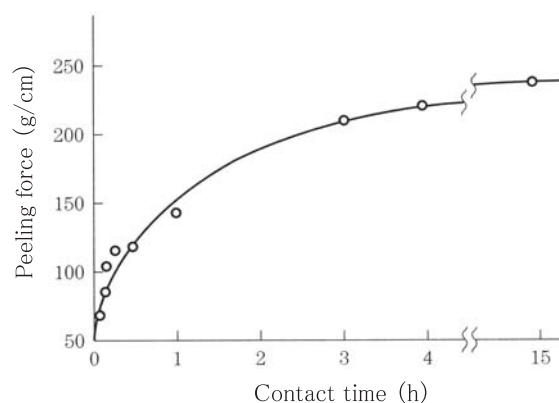


Fig. 4 Relationship between contact time and peel strength of polyisobutylene plates

## 2.4 接着仕事と接着強度との関係

接着力発現の原理として、接着仕事の概念がある。すなわち、Fig. 5において、表面自由エネルギー（表面張力）が $\gamma_s$ の固体の表面上に表面自由エネルギー（表面張力） $\gamma_L$ の液体の一滴を載せた時、両者の界面の自由エネルギー（界面張力）を $\gamma_{SL}$ とする。液滴端の固体表面とのなす角（接触角）を $\theta$ とすれば、

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \cdots \text{Young の式 (1)}$$

接着仕事を $W_a$ とすれば、

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \cdots \text{Dupré の式および Young-Dupré の式 (2)}$$

となる。式(2)により、接触角 $\theta$ が小さいほど被着材は接着剤により濡れやすく、接着仕事 $W_a$ が大きくなり、それによってもって接着強度が大きくなるものと考えられる。

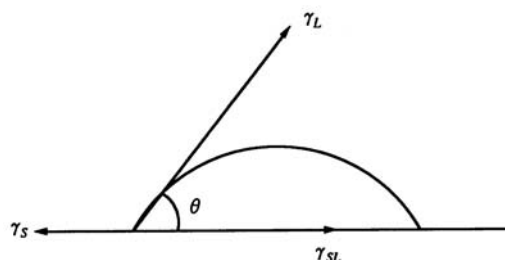


Fig. 5 Contact angle of droplet

Fig. 6は4種類の高分子に対する、種々の表面張力を持った液体の接触角 $\theta$ の実験値から式(2)のYoung-Dupréの式により得られた接着仕事 $W_a$ の計算値<sup>7)</sup>であり、放物線状となっている。

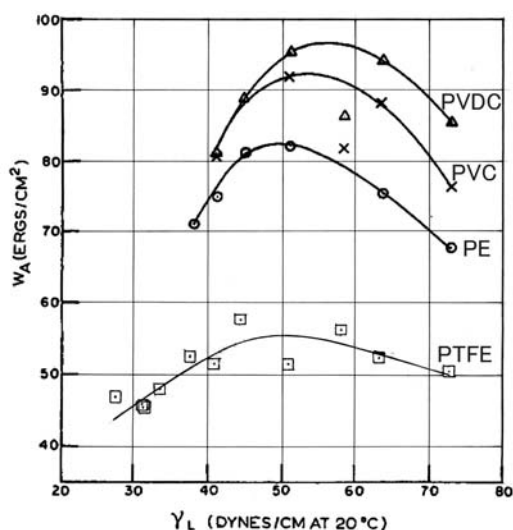


Fig. 6 Effect of liquid surface tension  $\gamma_L$  on work of adhesion  $W_a$  for some polymers

Table 1 には、鋼、PVC、PE および PTFE をエポキシ系接着剤 ( $\gamma_L = 50 \text{ mJ/m}^2$ ) により接着した場合の接着仕事  $W_a$  を示す<sup>8)</sup>。 $W_a$  の値は、鋼については拡張 Fowkes の式による  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  およびエポキシ樹脂の表面自由エネルギーを用いた計算値<sup>9)</sup>、その他の樹脂については、Fig. 6 においてエポキシ樹脂の  $\gamma_L = 50 \text{ mJ/m}^2$  に対する値である。

また、Fig. 1 から、接着部を 1nm 引き離せば破壊すると考えられるので<sup>10)</sup>、Table 1 には、その時の平均応力 =  $W_a/1\text{nm}$  を接着強度計算値 (理想値) として示すとともに、各継手の接着強度実測値例および実測値例 / 計算値の値を示した。

実測値例 / 計算値の値は、鋼の継手の場合 1/10 ~ 1/20 となっており、他の継手においても被着材の  $\gamma_s$  と接着剤の  $\gamma_L$  ( $50 \text{ mJ/m}^2$ ) との差が大きくなるほどその値が小さく、1/18 ~ 1/110 となっている。

これらの相違の理由は、2 原子面間の分離に要する仕事から求めた理想的へき開破壊強度 (ヤング率  $E$  の約 1/10) に対し、材料の実際の引張強度が、そのおよそ 1/100 ~ 1/10 である<sup>11)</sup> ことと同様に、接着部に存在する微細な欠

陥、亀裂、ポイド等の存在によるもの、すなわち強度の組織敏感性<sup>12)</sup> によるものと考えられる。

Fig. 5 において、PE および PTFE の接着強度の実測値と計算値の比が、1/38 および 1/110 と小さかったのは、両者の  $\gamma_c$  が 31 および 18.5 (dyne/cm) とエポキシ接着剤の  $\gamma_L = 50$  (dyne/cm) との差が大きいため接着剤が被着材を十分濡らさない (接着剤が被着材の微細な凹部まで浸入できない) こと、次項で述べるように表面張力と相関がある SP 値については差が開くと相溶性が悪くなり接着強度が小さくなるという結果が得られていること、および両被着材樹脂が結晶性で接着性が悪いこと (次項参照) によるものと考えられる。

## 2.5 溶解度パラメーターと接着強度との関係

物質の単位体積当たりの凝集エネルギーすなわち凝集エネルギー密度 CED ( $\text{cal/cm}^3$ ) は、次式で表わされる<sup>13)</sup>。

$$\text{CED} = (\Delta H - RT) / V \quad (3)$$

ここで、 $\Delta H$ : 蒸発潜熱、 $T$ : 絶対温度、 $V$ : その温度における 1 モルの容積、 $R$ : 気体定数 ( $1.982 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ ) である。

Hildebrand は CED の平方根を溶解度パラメーター (SP 値) と名付け<sup>14)</sup>、記号  $\delta$  で表わした。SP 値が近い物質どうしは混合しやすいといわれるが、それは以下の理由による<sup>13)</sup>。液体 1 と液体 2 を混合した時のエンタルピー変化量を  $\Delta H$ 、液体 1、液体 2、および混合後のエンタルピーをそれぞれ  $H_1$ 、 $H_2$ 、および  $H_{12}$  とすれば、

$$\Delta H = H_{12} - (H_1 + H_2) = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

ここで、 $\phi_1$  および  $\phi_2$  は液体 1 および液体 2 の容積の割合 ( $\phi_1 + \phi_2 = 1$ )、 $V$  は混合後の液体の容積である。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

自由エネルギー変化  $\Delta G$  は負の値でなければ液体同士が混合するという変化が進行しない。混合によるエントロピー変化  $\Delta S$  は常に正の値であり、 $-T\Delta S$  の値は常に負であるから、両液体の混合が十分に進むためには、 $\Delta H$  ができるだけ小さくなり、 $\Delta G$  の絶対値ができるだけ大きくなるのが望ましい。 $\Delta H$  ができるだけ小さくなるためには、式 (4) から、液体 1 と液体 2 の SP 値ができるだけ近

Table 1 Comparison of adhesive strength calculated from adhesive work  $W_a$  and actual adhesive strength

| Adherend                          | $\gamma_c$      | $\gamma_s$      | Work of adhesion $W_a$ | Adhesive strength MPa |                            | Adhesive strength ratio |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|
|                                   | $\text{mJ/m}^2$ | $\text{mJ/m}^2$ | $\text{mJ/m}^2$        | A: Calculated value   | B: Typical measured values |                         |
| Steel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | —               | 1,357.0         | 291                    | 291                   | 15~30                      | 1/20~1/10               |
| PVC                               | 39              | 44.0            | 92                     | 92                    | 5.1                        | 1/18                    |
| PE                                | 31              | 35.6            | 83                     | 83                    | 2.2                        | 1/38                    |
| PTFE                              | 18.5            | 21.5            | 55                     | 55                    | 0.5                        | 1/110                   |

Note1. Adhesive: epoxy type,  $\gamma_L = 50 \text{ mJ/m}^2$ .

Note2. Calculated adhesive strength: The average stress assuming to be fractured by separating adhesive and adherend by 1 nm.

Note3. The work of adhesion  $W_a$  in the case of steel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is calculated by Expansion Fowkes equation.

いことが要求される。固体と液体の間でも同様のことがいえる。

Iyenger らは、マイラーシート (PET フィルム、急冷により非晶質、SP 値 : 10.3) を種々の SP 値の接着剤により接着したとき、はく離強度が接着剤の SP 値 = 10.3 で最大値を示すという実験結果を得ており<sup>15)</sup>、接着剤の選定にあたり式 (4) および式 (5) の有効性が示された。

一方、結晶性材料が液体に溶解する条件は、結晶が融解して非結晶になる時のエネルギー  $\Delta H_m$  を式 (5) に加えた次式、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta H_m \quad (6)$$

で考えなければならない<sup>16)</sup>。

融解熱はかなり大きな正の値であり、PE、PP のほか、エンジニアリングプラスチックの PEEK、PPS、PBN、PET、PBT、POM、PA、PTFE、ポリイミドなどが一般的に接着しにくいといわれるのは、これらが結晶性樹脂であり、溶解性を式 (6) により考えなければならないためである。

これらの結晶性樹脂を接着するためには、コロナ放電処理<sup>17)</sup>、プラズマ処理<sup>18)</sup>、UV/オゾン処理<sup>19)</sup>などの方法で樹脂の表面をかなりの程度まで酸化して、アミド基、カルボニル基、カルボキシル基などの極性基 (官能基) を生成させること (改質) が必要である。

Table 2 には、種々のプラスチックの結晶化度を示す<sup>20)</sup>。結晶化度 100% の樹脂はないので、結晶性樹脂でもある程度の接着性は示す。

また、結晶性熱可塑性樹脂の接着性が劣ることをカバーするのが第 3 節で述べる微細凹凸形成による実接着面積増加および融着法である。

Fig. 7 は PET フィルムを用いて銅を溶融接着した場合

の接着強度であるが、急冷により結晶化が妨げられて大きな接着強度を示している<sup>21)</sup>。しかし、この引張接着強度は 110℃ の熱処理 (アニール) により急速に低下するという結果が得られており<sup>21)</sup>、これは加熱による結晶化度の増加によるものと考えられ、注意が必要である。

### 3. 主な異種材料接着・接合法の接合原理

#### 3.1 射出成形、レーザー加熱、摩擦加熱、および超音波加熱による接合法における接着力発現の原理

##### 3.1.1 接着・接合力が向上するメカニズム<sup>22)</sup>

微細凹凸中へ接着剤や樹脂が流入することにより接着・接合強度が向上する理由は、通常 Fig. 3 のアンカー効果、すなわち機械的な拘束力によって生じるとされているが、微細凹凸形成による接着強度向上の効果はそれだけによるものではないと考えられる。ここでは、凹部の形状を Fig. 8(a) のような逆円錐状または Fig. 8(b) のような円柱状に

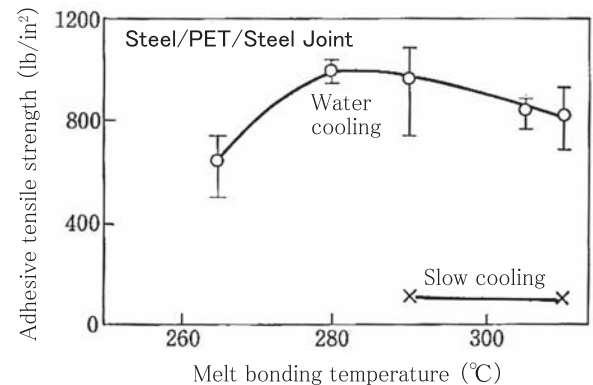


Fig. 7 Effect of quenching (water cooling) on melt adhesive strength of PET

Table 2 Crystallinity of various plastics

| 0                 | 10                     | 20 | 30  | 40       | 50 | 60   | 70                     | 80 |
|-------------------|------------------------|----|-----|----------|----|--|------------------------|----|
| SBR<br>NBR<br>IIR | PF<br>EP<br>PMMA<br>PS | EC | PVC | PS<br>PC | PE | PA<br>PET<br>PAR (Polyarylate resin)<br>PVDF<br>PTFE | POM (Polyacetal resin) |    |

(PF: Phenolic resin, EP: Epoxy resin, EC: Ethyl cellulose)  
(SBR: Styrene butadiene rubber, NBR: Nitrile rubber, IIR: Butyl rubber)

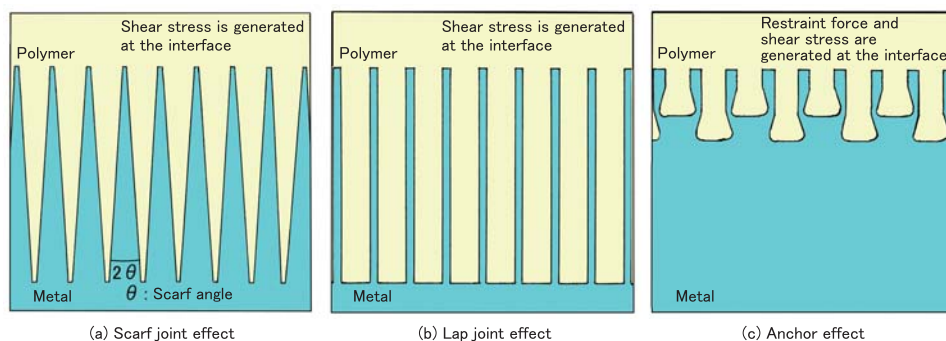


Fig. 8 Effects of adherend etchings



単純化して、多数の微細なスカーフジョイントまたはラップジョイントが形成されたものとして考察する。

Fig. 9 はぜい性接着剤によるスカーフ継手のスカーフ角  $\theta$  と接着強度 (破断荷重 / 荷重方向に垂直な継手の断面積) との関係<sup>23)</sup> であるが、 $\theta$  が  $90^\circ$  すなわちバット継手の接着強度 (≒ 接着剤の引張強度) に比べて  $\theta$  が  $15^\circ$  の場合の接着強度は約 2.7 倍となっている。実際には Fig. 8 の紙面に垂直方向にも二次元的に微小スカーフジョイントが分布するので、 $\theta = 90^\circ$  の場合に対し  $\theta = 15^\circ$  の場合は数倍 (≒ 2.7<sup>2)</sup>) 接着強度が大きくなり、またスカーフ角が小さい (穴が深くなる) ほど接合強度がさらに増加するものと考えられる。

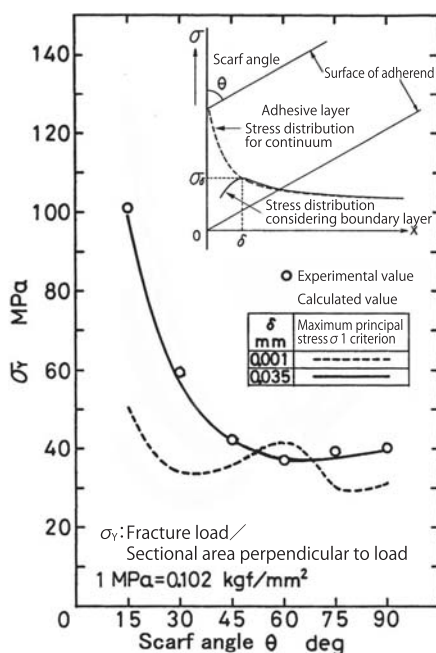


Fig. 9 Comparison of experimental and calculated relations of adhesive tensile strengths and scarf angles for brittle adhesive

なお、Fig. 9 のように、ぜい性接着剤においてさえも、接着層端面および接着面からの距離が微小長さ (境界層厚さ  $\delta$ : 0.035mm) 以下の領域における応力集中は、接着層の静的破壊強度に影響を与えないという結果が得られているので<sup>23)</sup>、Fig. 8 において微小領域の応力集中は静的破壊強度にほとんど影響を与えず、継手接合強度は実質接着面積の増加により比例的に増大するものと考えられる。

また、Fig. 8(b) のラップジョイント効果においても、穴の深さおよび数に比例して実質接着面積が増加し、継手接合強度が増大するものと考えられる。

なお、延性接着剤使用のスカーフジョイントにおいては、スカーフ角  $\theta \leq 60^\circ$  の場合、接着層が延性破壊するという結果が得られており<sup>24)</sup>、ラップジョイントにおいても当然延性破壊する。したがって、スカーフジョイント (効果) およびラップジョイント (効果) の接合部においては引張

荷重をせん断応力により負担するため継手が安定化する。

Fig. 8(c) のアンカー効果による接合強度 (破断荷重) の最大値は、樹脂と金属との突合せ接着部 (穴が存在しない箇所) による強度を除けば、

$$\text{穴の数} \times \text{被着材表面位置における穴の平均断面積} \times \text{母材樹脂の引張強度} \quad (7)$$

であり、これは、被着材と樹脂間の接着強度に対応した穴の深さを取れば、Fig. 8(a) スカーフジョイント効果および Fig. 8(b) ラップジョイント効果についても同様である。

以上のように、実質接着面積を増加させること + アンカー効果により、結晶性樹脂の異種材料に対する接合強度が劣ることをカバーすることができる。すなわち単純化すれば、

$$\text{実質接着面積} \times \text{接着強度} + \text{アンカー効果} \geq$$

$$\text{母材樹脂の断面積} \times \text{母材樹脂の引張強度} \quad (8)$$

となり、接着強度が小さくても実質接着面積を見かけの接着面積の数倍～数十倍と大きく取ることとアンカー効果により、接合強度が母材樹脂の強度を上回り、母材破壊が生じるものと考えられ、実際にも次節において紹介する異種材料継手のほとんどが母材樹脂の破壊により破断している。

アンカー効果の存在は、接合部が母材樹脂破断するために必要な実質接着面積を減少させる効果がある。

エラストマーの場合でも被着材をエッチングすることにより接着強度が向上することは、機械的な引っ掛かりによるアンカー効果だけでは説明が難しいが、式 (8) によれば理解できる。

### 3.1.2 耐久性が向上するメカニズム<sup>22)</sup>

接着層の劣化は、主として外部から接着界面に沿って水分が侵入し接着剤および被着材を酸化劣化させることにより生じるが、実質接着面積が見かけの接着面積の数倍～数十倍に増加すれば、それにとまって劣化速度が数分の 1～数十分の 1 となり、耐久性が非常に向上することになる。

アンカー効果が発揮される構造でも、樹脂と金属との間には一定の接着強度を有しており、仮にそれが 0 の場合、接合部に荷重が負荷されれば、樹脂のわずかな変形により界面に急速に水分が侵入することが明らかであり、接合部の耐久性確保のためには、樹脂と金属との間の接着強度が大きな役割を果たしている。

また、接着層界面の劣化は接着層への応力負荷により加速されるが<sup>25)</sup>、実質接着面積が数倍～数十倍に増加すれば実質応力がその比に逆比例して小さくなるため、接着層界面の耐久性が非常に向上するとともに、前記の水の侵入速度の減少との相乗効果により耐久性が飛躍的に向上する。

なお、接合部の耐久性は、そのほか被着材と樹脂 (接着層) 間の水分に対する熱力学的安定性にも影響を受ける<sup>26)</sup>。

### 3.2 樹脂どうしの融着による接合の場合の接着強度発現の原理<sup>22)</sup>

#### 3.2.1 一方の樹脂のみが溶融する場合

この場合は、溶融しない側の樹脂が被着材、溶融する側の樹脂が接着剤とみなされ、第2節で述べた両者の関係から接着強度が決まる。

#### 3.2.2 両方の樹脂が溶融する場合

この場合は、結晶性樹脂においても溶融状態となり、二つの樹脂にある程度相溶性がある場合は、互いに流動して部分的には混合するため、2.5項式(6)の融解熱 $\Delta H_m$ を考慮する必要がなく、SP値を基準にして両樹脂の相溶性を検討することができる。

Fig. 10は、スチレン系熱可塑性エラストマーをインサート材として用いたPAとのレーザー接合部の断面写真<sup>27)</sup>で、(a)は未変性インサート材の場合で極性が小さいためPAとよく密着しているにもかかわらず相溶性が少なく接着強度が小さかったが、(b)の場合は極性基COOH変性のインサート材であり、部分的にインサート材とPAとが混合し

ているため、大きな接合強度〔(a)の3倍以上で母材破壊〕が得られている<sup>27)</sup>。これは、2.3項のからみ合いおよび分子拡散説に該当するものと考えられる。

## 4. 主な異種材料接着・接合法

Table 3には、主な異種材料接着・接合技術を原理別に分類して示した<sup>8, 22)</sup>。

### 4.1 金属の湿式表面処理 - 接着法

#### 4.1.1 ケミブラスト®〔日本パーカライジング(株)〕

金属の化成処理において、表面にポーラスな不動態皮膜を形成し、まだ皮膜形成されていない個所がエッチングされて、塩酸などによる処理に比べてより深い多数の細孔を生成する方法である。Fig. 11は鉄鋼にケミブラストを適用した場合および塩酸酸洗の場合の断面であり<sup>28, 29)</sup>、前者は後者の約3倍の $26.5 \text{ (m}^2/\text{m}^2)$ 比表面積を持っており、次項の式(1)により大きな接着強度が生じるものと考えられる。

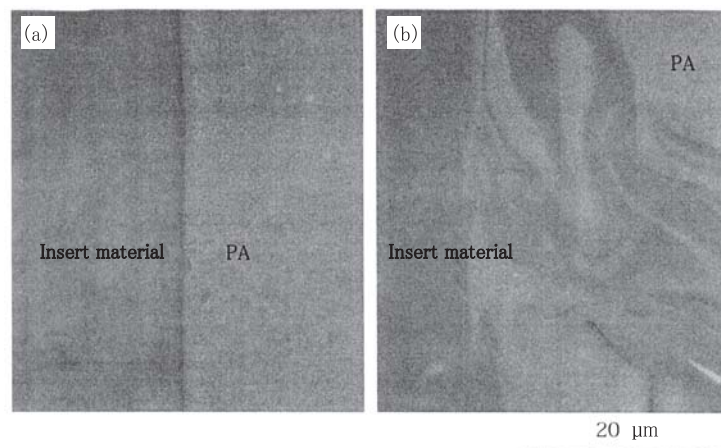


Fig. 10 Backscattered electron images of sections of laser bonded insert material and PA  
〔(a) Between unmodified insert material and PA (b) Between COOH modified insert material and PA〕

|  | Optical microscope [×495] | SEM [×3000] | Surface area ratio                     |
|--|---------------------------|-------------|--|
| Chemiblast® processing<br>↓<br>Film removal                |                           |             | 26.5<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> |
| Hydrochloric acid pickling<br>↓<br>Electrolytic desmutting |                           |             | 9.21<br>m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> |

Fig. 11 Magnified photographs of sections of SPHC processed by Chemiblast® or hydrochloric acid pickled

Table 3 Main adhesive bonding method of dissimilar materials (1)

| Bonding Method  | No  | Name<br>[Developer]   | Figure<br>No.    | Source<br>No.              | Adherent 1   |   |  | Surface roughness   | Adherent 2  | Bonding method   | Remarks |
|---|---|---|------------------|----------------------------|--|---|--|---|---|--|---------|
|   |   |   |                  |                            | Material   | Surface treatment   | Material   |   |   |  |         |
| 4.1<br>Wet surface treatment<br>of metal – Adhesion<br>method                             | 1   | Chemiblast®<br>[Nihon Parkenzing Co.Ltd.]                           | Fig.11           | 28<br>29                   | Metal : Steel,<br>Stainless, Al, Ti,<br>Cu, Cu Alloy             | Wet<br>Formation of porous<br>film on metal surface,<br>Etching, Film removal                           | Several μm   | Metal<br>Resin<br>Rubber                                    | Adhesion Vulcanization<br>Injection molding   | Base isolation rubber, Rubber<br>bearing fittings for bridges, Various<br>oil seals, Rubber fittings for home<br>appliances.   |         |
|   | 2   | NAT<br>[Taiseiplas Co.Ltd.]   | Fig.12<br>Fig.13 | 30<br>31<br>32<br>33<br>34 | Metal : Al, Mg, Cu,<br>Steel, Stainless, Ti                      | Wet<br>New NMT processing:<br>Degreasing<br>Chemical etching<br>Ultrasonic etching<br>Surface hardening | Convex surface having a<br>period of 1~10 μm<br>(preferably 2~3 μm), and<br>has ultrafine asperity of 10<br>~ 300 nm (preferably 50~<br>100 nm) period. The entire<br>surface is formed with a<br>thin layer of metal oxide or<br>metal phosphorous oxide. | CFRP (Carbon<br>fiber reinforced<br>thermosetting<br>resin) | Co-cure adhesion of prepreg<br>or adhesion of CFRP (Co-<br>bonding) with epoxy adhesive | NAT : Nano Adhesion Technology   |         |
|   | 1   | NMT<br>[Taiseiplas Co. Ltd.]  |                  | 30<br>31<br>32<br>33<br>34 | Metal : Al, Mg, Cu,<br>Brass, Steel,<br>Stainless, Ti            | Wet<br>Alkali treatment<br>Acid treatment<br>T treatment<br>Washing and drying                          | Dimples with diameters of<br>10 ~40 nm and depths of<br>10 ~ 20 nm are formed.<br>In the case of aluminum, an<br>aluminum oxide layer having<br>a thickness of about 7 nm is<br>formed on the entire<br>surface.   | Resin : PPS,<br>PBT, PA6, PA66,<br>PPA, PEEK                | Injection molding of resin  | NMT: Nano Molding Technology<br>T treatment: Forming ultrafine<br>irregularities on the surface of metal<br>(T: initials of Taiseiplas)<br>Japanese Patent No. 3954379<br>(2007)<br>Japanese Patent No. 4452220<br>(2010)                                  |         |
|   | 2   | New NMT<br>[Taiseiplas Co.Ltd.]                                     | 30               | Same as above              | Wet<br>Identical to NAT  | Identical to NAT  | Thermoplastic<br>resin   | Injection molding of resin                                  | New Nano Molding Technology   |  |         |
| 4.2<br>Wet surface treatment<br>of metals – resin<br>injection integral<br>molding method | 3   | PAL-fit®<br>[Nippon Light Metal Co.Ltd.]<br>[Polyplastics Co. Ltd.] | Fig.14           | 35<br>36                   | Metal :Al  | Wet<br>Anodizing treatment<br>with sulfuric acid or<br>oxalic acid                                      | 0.1~0.7 μm   | Thermoplastic<br>resin                                      | Injection molding of resin  |  |         |
|   | 4   | AMALPHA®<br>[MEC Co., Ltd.]   | Fig.15           | 37<br>38                   | Metal :Cu, Al, etc.  | Wet<br>Degreasing, Etching by<br>immersion,<br>Desmutting   | Diameter: several tens nm<br>to several μm   | PPS, PA6, Phenol<br>resin                                   | Injection molding<br>Transfer molding<br>Thermocompression bonding                      | In the tensile shear test of Cu-PPS,<br>Al-PA6, Al-PPS junction, the base<br>material resin broke.   |         |
|   | 4.3<br>Resin injection integral<br>molding method of<br>untreated metal | Quick-10<br>[Polyplastics Co. Ltd.]                                 | Fig.16           | 39                         | Carbon Steel,<br>Stainless, Al, Cu                               | No treat-<br>ment<br>Use fine irregularities<br>present on the metal<br>surface to anchor<br>effect     | Surface roughness: a few μm  | Thermoplastic<br>resin                                      | Injection molding of resin  | Heat the insert metal to 210°C or<br>higher, and allow the resin to<br>sufficiently flow into the fine<br>irregularities on the metal surface.<br>The insert metal is heated and<br>cooled at a high speed by using the<br>heat exchanger insertion piece. |         |
|   |   | Laseridge®<br>[YAMASE Group Co., Ltd.]<br>[Polyplastics Co. Ltd.]   | Fig.17           | 40                         | Metal :Stainless,<br>Al, Mg, Ti, Brass,<br>etc.                  | Dry<br>Forming fine<br>irregularities on the<br>metal surface by laser<br>treatment                     | Diameter: 20~30 μm   | Resin :POM, PBT,<br>PPS, PA, PC,<br>ABS, PP, TPE,<br>etc.   | Injection molding of resin<br>(Insert molding of metal)                                 | Laseridge: Laser + ridge<br>Improve air-tightness. Reduce the<br>number of parts. Reduce cost by<br>shortening process time. Reduce<br>environmental burden by not using<br>chemicals / chemical products.<br>Complete dry process                         |         |
| 4.4<br>Laser surface<br>treatment – resin<br>injection integral<br>molding method         | 1   | D LAMP<br>[Daicel Co., Ltd.]  | Fig.18<br>Fig.19 | 41                         | Metal :Al, Al die<br>casting material,<br>Stainless, Mg,<br>SPCC | Dry<br>Same as above  | Pore size: 20~200 μm<br>(Hole shape: elliptical shape)   | Resin :PA66, PA6  | Injection molding of resin<br>(Insert molding of metal)                                 | High joint strength, airtightness, heat<br>resistance, heat cycle resistance<br>achieved by forming a stitch anchor<br>(sewing structure).<br>Inexpensive running cost, waste<br>liquid etc does not occur.  |         |
|   | 3   | AKI-Lock<br>[Polyplastics Co. Ltd.]                                 | Fig.20           | 42<br>43                   | Glass fiber (Carbon<br>fiber) reinforced<br>PBT, PPS, PBT        | Dry<br>Infrared laser treatment   | Surface groove depth:<br>several hundred μm  | POM, Elastomer,<br>PBT                                      | Injection molding of resin  | Reinforced fiber exposed by laser<br>treatment of primary material acts<br>as anchor of secondary material.<br>No choice of resin material.  |         |



Table 3 Main adhesive bonding method of dissimilar materials (2)

| Bonding Method                 | No | Name<br>[Developer]   | Figure<br>No. | Source<br>No.  | Adherend 1  |  |   | Adherend 2<br>Material   | Bonding method   | Remarks   |
|--------------------------------|----|---|---------------|----------------|---|--|---|--|--|---|
|                                |    |   |               |                | Material  | Surface treatment  | Surface roughness   |  |  |   |
| 4.5<br>Laser bonding method    | 1  | LAMP<br>(Laser bonding)<br>[Osaka University]   | Fig.21        | 44<br>45       | Metal: Stainless,<br>Al, Carbon Steel,<br>Ti, Galvanized steel<br>plate |  |   | Resin: PET,<br>Amorphous PA,<br>CFRTP (PA)                             | Laser beam is irradiated from<br>the resin side (from the metal<br>side in the case of CFRTP).<br>High pressure bubbles are<br>generated in the resin near<br>the interface, and fine<br>unevenness is generated on<br>the metal surface.          | LAMP: Laser-Assisted Metal and<br>Plastic Joining<br>Bonded by chemical bonding,<br>physical bonding (van der Waals<br>force) and mechanical bonding<br>(anchor effect) between metal and<br>resin.                                 |
|                                | 2  | Anodizing treatment/Laser<br>bonding<br>[Nagoya Institute of<br>Technology]   | Fig.22        | 46<br>47       | Metal: Al, Ti<br>Plastic  | Wet<br>Al: phosphoric acid<br>anodization<br>Ti: sodium hydroxide<br>anodization   | Al: 0.3~0.5 $\mu$ m<br>Ti: 0.2 $\mu$ m                                      | Resin: PMMA  | Metal and PMMA are<br>overlapped and laser beam is<br>irradiated from the resin side.  | The locally softened or molten resin<br>flows into the fine irregularities of<br>the metal.<br>Different resins and homogeneous<br>resins can be joined together.   |
|                                | 3  | PMS treatment/<br>Laser bonding<br>[Kisoh Co.Ltd.]  | Fig.23        | 48<br>49       | Metal: Al, Steel  | Dry<br>PMS treatment:<br>Formation of a raised<br>microstructure on the<br>surface of the metal<br>substrate by laser<br>irradiation and<br>functional group<br>formation by plasma<br>irradiation | Unevenness Height: a few<br>tens of nm ~ several tens<br>of $\mu$ m         | PA6, PP, CFRTP   | Atmospheric pressure plasma<br>irradiates the resin surface to<br>generate chemical functional<br>groups, and laser beam is<br>irradiated from the resin side<br>(from the metal side in the<br>case of CFRTP).                                    | Bonded by positive anchor effect<br>developed between the resin and<br>fine irregularities on the metal<br>surface and the chemical bonding of<br>functional group on the resin<br>surface to the OH group on the<br>metal surface. |
|                                | 4  | Laser bonding method using<br>insert material<br>[Industrial Technology Center of<br>Okayama Prefecture]<br>[HAYAKAWA Rubber Co., Ltd.]<br>[Okayama University] | Fig.24        | 50<br>51       | Metal: Al, Stainless<br>Plastic: PP, PA66                               | Wet<br>Al surface treatment:<br>Emery paper treatment,<br>Acid treatment,<br>Alkali treatment,<br>Anodizing treatment,<br>etc.   |   | Resin: PP, PA 66,<br>CFRTP<br>(Material 1: Metal)                      | Metal and insert material are<br>joined due to the large polarity<br>of the latter.<br>The PA and the insert<br>material are partially<br>compatible with each other<br>due to the polarity of the<br>latter and are joined by<br>secondary bonds. | Insert material: Styrene elastomer<br>whose main chain is modified with<br>COOH group.  |
| 4.6<br>Friction joining method | 1  | Friction lap joining method (FLJ)<br>[Osaka University]   | Fig.25        | 52<br>53<br>54 | Al, Stainless   | Wet<br>Wet polishing using<br>emery paper (# 800 to<br># 2000)   | Bonding strength by the use<br>of the silane coupling agent<br>is 1.8 times | CFRTP (PA6)<br>EAA(Ethylene<br>acrylic acid<br>copolymer resin),<br>PE | Using a friction stir welding<br>(FSW) apparatus, joined by<br>tool steel SKD tool   | Bonded by anchor effect, van der<br>Waals force and hydrogen bond<br>between oxide on the Al surface and<br>polar groups in the resin.  |
|                                | 2  | Lap friction stir welding method<br>[Nihon University]  | Fig.26        | 55             | Al  |  |   | PMMA, PC, ABS  | Using a friction stir welding<br>(FSW) apparatus, joined by a<br>tool steel SKD61 probe.   | The resin side is also slightly<br>agitated by the sub probe.   |
| 4.7<br>Welding method          | 1  | Electric resistance welding<br>method<br>[ShinMaywa Industries, Ltd.]   | Fig.27        | 56<br>57       | CFRTP (Matrix resin<br>: PPS)   |  |   | CFRTP (Matrix:<br>PPS)   | Pressure heating welding with<br>a heating element such as a<br>metal mesh in between.   | Heating element: Stainless<br>conductor wire - Mesh - Expanded<br>metal, Carbon fiber, Conductive<br>coated glass fiber.  |
|                                | 2  | High-frequency induction heating<br>[Polyplastics Co. Ltd.]   | Fig.28        | 58<br>59<br>60 | Plastic: POM,<br>PBT, PPS, PA,<br>Soft PVC, PU,<br>CFRTP                |  |   | Resin: POM, PBT,<br>PPS, PA,<br>Soft PVC, PU,<br>CFRTP                 | A special metal foil is<br>sandwiched between dissimilar<br>materials to be joined, and a<br>high frequency current is<br>passed through the external<br>induction coil.   | The metal foil generates heat, the<br>resin surface softens and melts, and<br>the metal foil and the resin are<br>firmly bonded. Joining is completed<br>in a few seconds.  |
|                                | 3  | Ultrasonic bonding apparatus  | Fig.29        | 59<br>61       | Al, PA, PP, PET,<br>CFRTP   |  |   | PA, PP, PET,<br>CFRTP  | By ultrasonic vibration and<br>pressure to fuse to generate<br>frictional heat at the junction<br>interface.   | High speed bonding is possible.<br>Frequency of 15 kHz or more,<br>amplitude of 100 $\mu$ m or less, about<br>1 second.   |
|                                | 4  | Hot plate fusion [New Energy and<br>Industrial Technology<br>Development Organization<br>(NEDO)]  | Fig.30        | 62             | PP, PA, CFRTP   |  |   | PP, PA, CFRTP  | A joining method in which the<br>surfaces of both joint portions<br>are heated and melted by a<br>hot plate and pressed and<br>bonded at superposition.  | It is a relatively simple device, it can<br>be used for complex shapes, so it<br>has wide application.  |



Table 3 Main adhesive bonding method of dissimilar materials (3)

| Bonding Method  | No   | Name<br>[Developer]   | Figure<br>No.    | Source<br>No. | Adherent 1   |                   | Adherent 2  |   | Bonding method   | Remarks   |
|---|------|---|------------------|---------------|--|-------------------|---|---|--|---|
|   |      |   |                  |               | Material   | Surface treatment | Surface roughness   | Material  |  |   |
| 4.8<br>Molecular adhesive<br>usage method   | 1    | Molecular adhesive<br>[Iwate University]<br>[Sulfur Chemical Laboratory<br>Inc.]  | Fig.31<br>Fig.32 | 63<br>64      | Metal: Al, Steel,<br>Stainless, Mg, Cu<br>Plastic: Epoxy<br>resin, PI, PET,<br>PPS<br>Ceramics   | Wet               | After generating the OH group on the surface of the material surface by corona discharge treatment, the reaction is carried out by immersing the ethanol solution of the molecular adhesive TES.  | Adherent1, and<br>EPDM, Silicone<br>rubber  | If the material 2 is a hard material as in the case of the material 1, it is treated with TES, then joined by applying pressure and heat. Intervening PE or a crosslinked silicone rubber bonded with TES on its surface, or bonded with an adhesive that reacts with TES (ex. Epoxy type, PU type. Unsaturated polyester type, etc.). When the material 2 is an elastomer, if it reacts with TES directly, if not reacting after TES treatment, join by heating and pressurizing. | CB: Chemical Bonding<br>Heat fusion method by impulse heater, hot plate, laser etc. can also be applied.<br>Applicable to adhesive base treatment, PP, PE, fluororesin, POM must be modified or compounded so that it can react.<br>Japanese Unexamined Patent Publication No. 2011-52292 |
|   |      |   |                  |               | Metal: Al, Steel,<br>Stainless, Ti, Mg<br>alloy, Cu alloy, Au,<br>Ag, Ni, Zn<br>Plastic: Epoxy<br>resin, Unsaturated<br>polyester PI,<br>PET, PC, PA, PBT<br>Glass, Ceramics |                   | After the surface of the material 1 is cleaned, it is treated with a chemical to form a reactive functional group (OH group, etc.). Next, a molecular bonding compound having both reactivity with this group and resin of material 2 is selected, and it is chemically bonded to reactive functional groups of both materials.                                     | Adherent1,<br>Thermoplastic<br>resin (Molded<br>article, Film, etc.),<br>Thermosetting<br>resin (Prepreg,<br>SMC, Adhesive) |  |   |
|   | 2    | CB Processing<br>[Advanced Technologies, Inc.<br>(ATI)]   | Fig.33           | 65<br>66      |  |                   |   |   |  |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
| 4.9<br>Chemical bonding method<br>using the rubber and resin<br>crosslinking reaction               | 3    | TRI<br>[TOAdenka Co.Ltd]  | Fig.34           | 67            | Metal: Cu, Cu<br>alloy, Al, etc.   | Wet               | Formation of nanoscale<br>bonding film on metal<br>surface  | Resin: PPS, PBT,<br>PA6   | Injection molding of resin<br>(The bonding film of the metal<br>surface reacts with the resin<br>and it is firmly bonded)  | TRI Technologies Rise from Iwate  |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
|   | 4    | In-mold injection forming process<br>of the triazine thiol treated metal<br>[Fujitsu Ltd.]  | Fig.35           | 68<br>69      | Metal: Al  | Wet               | Wash with solvent, remove oxide film with dilute sulfuric acid, immerse in triazethiol solution, wash with water, ethanol, then dry.  | Resin: ABS, PA,<br>ABS/PC, PPS  | The surface-treated metal is set in a metal mold, and an epoxy or polystyrene rubber or a resin to which triazethiol is added is injection-molded.<br>Japanese published unexamined patent application Heisei 8-25409  |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
| 4.10<br>Direct chemical bonding<br>method of polymer material<br>without adhesive                   | 4.9  | Radicalcok <sup>®</sup><br>[Nakano-Works Co. Ltd.]  | Fig.36           | 70            | EPDM, X-NBR,<br>N-NBR, PU<br>Fluororesin, Silicone   | Dry               | A proprietary compounding agent that promotes the crosslinking reaction with the resin is added to the material 1 (rubber, elastomer)   | Modified<br>polyphenylene<br>ether (m-PPE),<br>PA12, PA612, etc.  | Molded resin material made of material 2 is loaded in a mold, material 1 is injected to form an integrated composite part.   |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
|   | 4.10 | Direct bonding of polymeric<br>material by coupling reaction or<br>addition reaction<br>[Osaka University]  | Fig.37           | 71            | Polymer material   | Wet               | Introducing phenylboronic acid and an iodide aryl group for the Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, an azide group and a terminal ethynyl group for the azido-alkyne cyclization addition reaction, and an aryl iodide group and a terminal ethynyl group for the Sonogashira coupling reaction, a pair of polymer gels were synthesized and bonded each other. | Polymer material,<br>Glass, Ceramics  | Using the same polymer gel (a pair of reactive groups) as the material 1, covalent bonds were produced by each chemical reaction and bonded.<br>The surface of the glass of the adherend 2 was treated with ozone and a silane coupling agent prepared by introducing a phenylboron group or an aryl iodide group into the end of the functional group was bonded, and then bonded to the polymer gel by the Suzuki-Miyaura cross coupling reaction.                               |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
| 4.11<br>Atmospheric pressure<br>plasma graft polymerization<br>treatment - adhesion<br>technology   | 4.11 | Atmospheric pressure plasma<br>treatment - graft polymerization<br>film formation / adhesion method<br>[Osaka Prefecture University]  | Fig.38           | 72            | Hard-to-adhere<br>resin: PTFE, PFA,<br>PCTFE, etc.   | Dry               | Radiation is generated on the resin surface by irradiation with argon gas atmospheric pressure plasma and graft polymerization of the acrylic acid monomer vapor flowed into or generated in the resin surface forms a polyacrylic acid resin film.   | Metal, Resin  | The formed polyacrylic acid resin film is bonded to the metal or resin of the adherend with an adhesive such as epoxy group.<br>Adhesive strength comparable to tetra-etch treatment is obtained.<br>Electroless Ni plating is possible on the treated membrane side of PTFE.  |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
|   | 4.12 | Plasma processing of adsorbed<br>water vapor / substrate -<br>pressurizing and heating-chemical<br>bonding method<br>[Chubu University]   | Fig.39           | 73            | Polymer material,<br>Glass   | Dry               | Glycidoxypolytrimethoxysilane is supplementarily adsorbed to the polymeric material and aminopropyltriethoxysilane (both gases) to the glass, and plasma treatment is carried out together with the adsorbed water vapor to form a coating on the surface of the polymeric material OH group, and Si-OH group is formed on the glass surface.                       | Polymer material  | Both bonding surfaces are overlapped and pressurized to 1 MPa or less by a laminator and then heated at 60 to 150°C for 5 minutes, whereby C-O-C bonds or Si-O-C bonds are generated and bonded.   |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |
| 4.13<br>Low temperature<br>atmospheric organic /<br>inorganic material hybrid<br>bonding technology | 4.13 | Formation and bonding<br>technology of hydrophilic<br>crosslinked coating by irradiation<br>with vacuum ultraviolet light<br>under atmospheric pressure<br>humidification condition<br>[National Institute for Materials<br>Science (NIMS)] | Fig.40           | 74<br>75      | Polymer material,<br>Glass, Quartz,<br>Graphite, Cu, Ti  | Dry               | Vacuum ultraviolet light VUV (172 nm) is irradiated in a humidified nitrogen atmosphere (0.9 atm) to clean the initial surface of the material, and a part of the oxide is reduced and a hydrate crosslink is formed.   | Polymer material,<br>glass, quartz,<br>graphite, Cu, Ti   | After the surface treatment, bonding surfaces are overlapped and pressurized, heated to 100°C to 300°C, and a strong chemical bonding force is generated by hydrogen bond and dehydration condensation reaction occurring between the hydrophilic functional groups. Strength comparable to fracture of the base material was obtained.  |   |
|   |      |   |                  |               |  |                   |   |   |  |   |

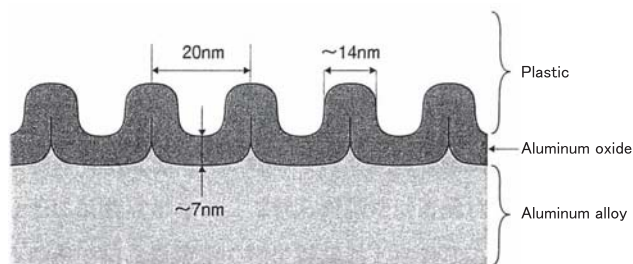


Fig. 12 Schematic diagram of cross section of joined part by NMT method

#### 4.1.2 NAT [大成プラス(株)]

NAT 処理 = 新 NMT 処理は, Table 3 のように数  $\mu\text{m}$  と数十 nm の二重の周期の超微細凹凸を形成させる表面処理法で<sup>30)</sup>, A7075 板の接着において, NAT 処理しない場合に比して約 3 倍という大きな引張せん断接着強度が得られている<sup>31)</sup>。

### 4.2 金属の湿式表面処理 - 樹脂射出一体成形法

#### 4.2.1 NMT [大成プラス(株)]

NMT 処理は, Table 3 に示す工程により, Fig. 12 のような径 10 ~ 40nm, 深さ 10 ~ 20nm のディンプルを形成した金属に対し, 熱可塑性樹脂を射出成形する方法であり<sup>30~33)</sup>, Fig. 13 は NMT 処理後のアルミニウム表面の SEM 写真<sup>32)</sup> である。接合部は引張強度試験において, すべて母材樹脂の破壊により破断しており, PPS-Al 接合部のせん断接合強度は 40 ~ 45MPa という大きな値が得られている<sup>31)</sup>。この接合部は, 85°C/85% RH という条件下 (ISO19095-4) で 8,000 時間後において, 初期接着強度の 87 ~ 98% の強度を示している。

#### 4.2.2 新 NMT [大成プラス(株)]

前記の新 NMT 処理した金属に対し, 熱可塑性樹脂を射出成形する方法である<sup>30)</sup>。

#### 4.2.3 PAL-fit<sup>®</sup> [日本軽金属(株)ーポリプラスチック(株)]

Al に対し, 酸を用いる陽極酸化処理により 0.1 ~ 0.7 $\mu\text{m}$  の凹部を設け, 射出成形により樹脂と結合する方法である<sup>35, 36)</sup>。Fig. 14 は Al/PPS 接合曲げ試験片の破面写真である<sup>36)</sup>。この方法による接合部は, 接触面積の増加とともに接合強度が増加しており, 3.1.1 項で述べたことが裏付けられている。

#### 4.2.4 アマルファ [メック(株)]

金属を脱脂し, 浸液によりエッチングした後, スマットを除去し, Fig. 15 のような微細孔を形成させたところへ樹脂を射出成形, 移送成形, または熱圧着して接合する方法である<sup>37, 38)</sup>。微細孔内部にまで樹脂が充てんされ, アンカー効果が発現する。

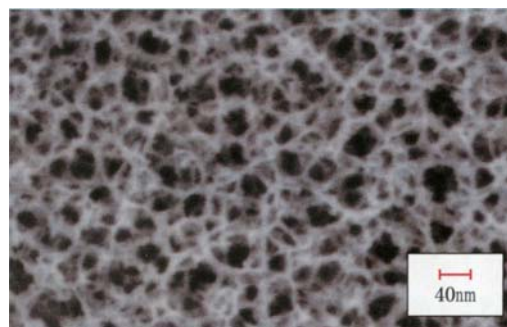


Fig. 13 SEM photograph of aluminum surface after NMT treatment

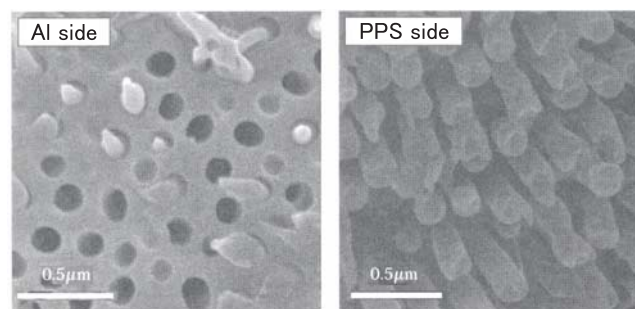


Fig. 14 Fracture surfaces after strength test of PAL-fit<sup>®</sup> joint

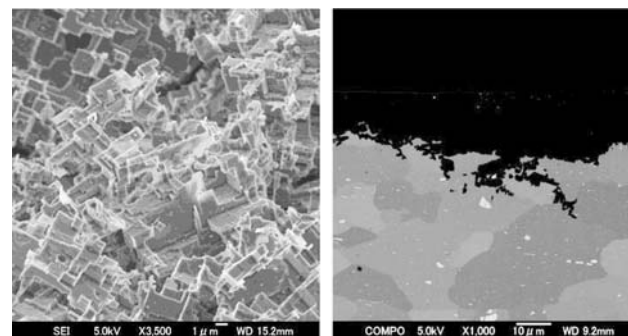


Fig. 15 Surface and cross-sectional SEM photographs of A5052 treated with AMALPHA<sup>®</sup>

### 4.3 無処理金属の樹脂射出一体成型法 Quick-10<sup>®</sup> [ポリプラスチック(株)]

研磨および表面処理を行わない金属の表面に存在する微細な凹凸を利用し, インサート金属表面の微細凹凸中に, 低粘度の樹脂を低固化速度技術 (インサート金属を約 210°C 以上に加熱して固化の遅延を図った後, 冷却する) により射出成形し流入させて接合する方法である<sup>39)</sup>。Fig. 16 は微細凹凸中へ樹脂が流入した金属表面である<sup>39)</sup>。



Resin flowed into fine irregularities Resin flowed into fine irregularities

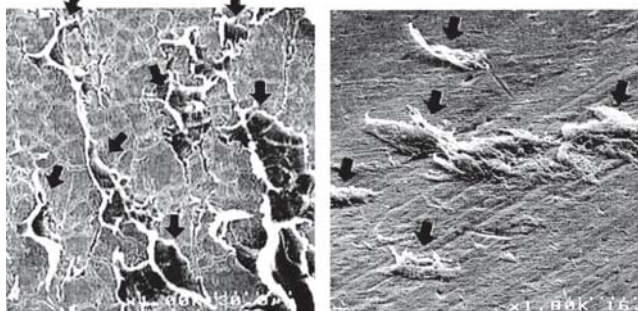


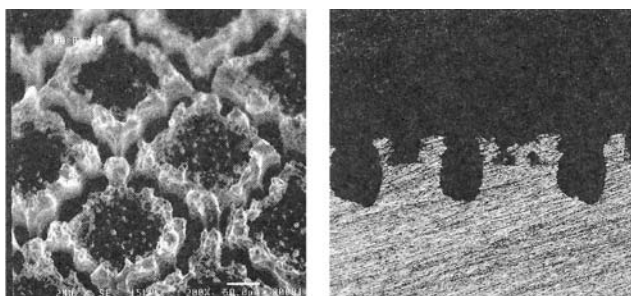
Fig. 16 Metal surfaces inflow of resin

[Polyplastics Co., Ltd. provides (copyright is attributable to the company)]

#### 4.4 被接合材表面のレーザー処理－樹脂射出一体成形法

##### 4.4.1 レザリッジ®〔ヤマセ電気(株)－ポリプラスチックス(株)〕

レーザー処理により金属表面に径 20 ～ 30 $\mu\text{m}$  の微細な凹凸を形成し、樹脂を射出成形する方法で、化学薬品を使用しないドライプロセスであるため、環境負荷の低減が可能である<sup>40)</sup>。Fig. 17 はレザリッジによる金属の表面状態および断面であり<sup>40)</sup>、処理された金属表面は単純な凹凸形状ではなく、流入した樹脂によりアンカー効果が発現されやすい構造となっているため、破面はほとんど母材樹脂が破壊している。



(a) Surface case

(b) Cross sectional case

Fig. 17 Surface and cross-sectional photographs of Laseridge® treated aluminum die casting material ADC12

##### 4.4.2 D LAMP®〔株ダイセル〕<sup>41)</sup>

前項と同様レーザー処理により金属表面に径 20 ～ 200 $\mu\text{m}$  の微細な凹凸を形成し、樹脂を射出成形する方法である。Fig. 18 に表面処理形状, Fig. 19 に接合断面図を示す<sup>41)</sup>。Fig. 19 の微細空隙は内部でつながっており、浸入した樹脂が縫い込まれたような構造（ステッチアンカー）を形成している<sup>41)</sup>。

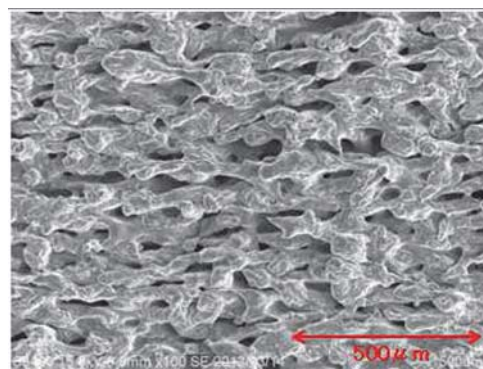


Fig. 18 Surface treated shape by D LAMP®

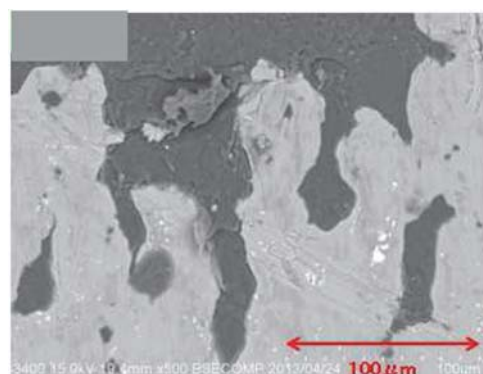


Fig. 19 Cross-sectional view of D LAMP® joint

##### 4.4.3 AKI-Lock®〔ポリプラスチックス(株)〕<sup>42, 43)</sup>

ガラス繊維（炭素繊維）強化 PBT, PPS, PBT に対し、赤外線レーザー処理により深さ数百  $\mu\text{m}$  の溝を形成して強化繊維を露出させ、それをアンカーとして他の樹脂やエラストマーを射出成形する方法である。Fig. 20 は AKI-Lock 処理した FRP の表面状態である。既存の接着法および無処理二重成形法では強度が出ないが、AKI-Lock 処理材では十分な接合強度が得られている。

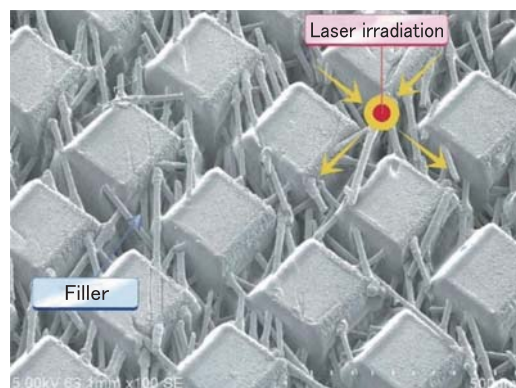


Fig. 20 Surface condition of AKI-Lock® laser-treated glass fiber reinforced resin

[Polyplastics Co., Ltd. provides (copyright is attributable to the company)]



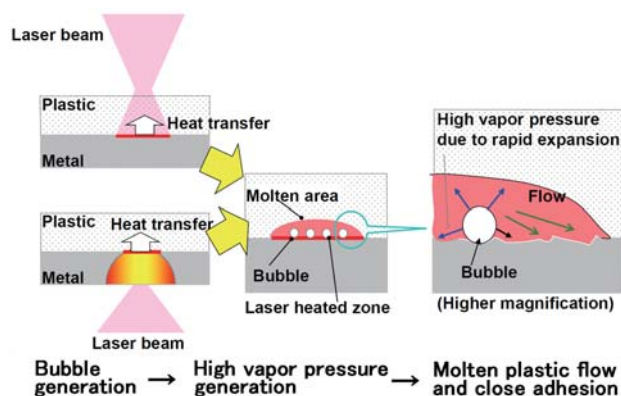


Fig. 21 LAMP joining method

## 4.5 レーザー接合法

### 4.5.1 LAMP [大阪大学]<sup>44, 45)</sup>

Fig. 21 のように、金属と重ね合せて樹脂側から（CFRTP の場合は金属側から）レーザー光を照射すると、界面付近の樹脂に高圧の気泡が発生して金属表面に微細な凹凸を形成し、生成した金属酸化物と樹脂との間の水素結合および van der Waals 力、ならびに微細な凹凸によるアンカー効果により結合する<sup>44, 45)</sup>。LAMP 接合による引張せん断試験では、すべて母材樹脂が破壊または延伸している<sup>44)</sup>。

### 4.5.2 レーザー接合法 [名古屋工業大学]<sup>46, 47)</sup>

Al の場合はりん酸陽極酸化、Ti の場合は NaOH 陽極酸化処理を行い、PMMA と重ね合せて、Fig. 22(b) のように樹脂側からレーザー光照射を行って接合する<sup>46, 47)</sup>。Fig. 22(a) のように異種樹脂の接合および微細凹凸によってレーザー

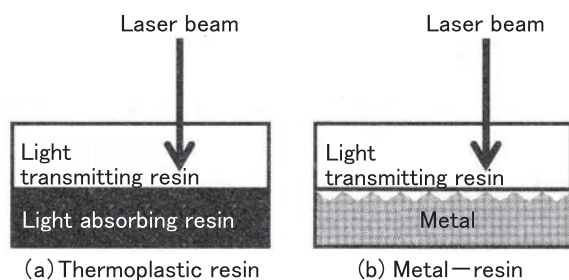


Fig. 22 Principle of laser bonding

光吸収率が增大することを利用して透明樹脂同士の接合も可能である<sup>46, 47)</sup>。Al-PMMA の接合強度は PMMA 母材の強度に匹敵する値が得られている。

### 4.5.3 金属の PMS 処理 - 金属・樹脂の大気圧プラズマ処理 - レーザー接合 [輝創株]<sup>48, 49)</sup>

金属基材表面に対しては、PMS 処理材を用いてレーザー照射により凹凸高さが数十 nm ～数十 μm の「隆起微細構造」を形成するという処理を行った後、大気圧プラズマ照射により官能基を生成する。樹脂に対しては、大気圧プラズマ照射により化学官能基を生成させ、Fig. 23 のように樹脂側（CFRTP の場合は金属側）からレーザー照射を行い、「ポジティブアンカー効果」の発現と化学官能基間の化学結合により接合する<sup>48, 49)</sup>。A5052 - PA 接合部において 25MPa の強度が得られている<sup>49)</sup>。

### 4.5.4 インサート材使用のレーザー接合 [岡山県工業技術センター、早川ゴム(株)、岡山大学]<sup>50, 51)</sup>

金属が Al の場合、エメリー紙処理、酸処理、アルカリ処理、陽極酸化処理などの表面処理を行い、主鎖を COOH 基で変性して極性を大きくしたスチレン系エラストマーをインサート材として挟んで、PP、PA などと重ね合せて、Fig. 24 のように半導体レーザー照射により接合する<sup>50, 51)</sup>。

Al と PP とのレーザー接合強度は、エメリー紙による Al の研磨面の実表面積にほぼ比例しており、これは 3.1.1 項で述べていることに通じる。

## 4.6 摩擦接合法

### 4.6.1 摩擦重ね接合 (FLJ) [大阪大学]<sup>52 ~ 54)</sup>

エメリー紙 (#800) を使用して湿式研磨した A5052 材と CFRTP (PA6 マトリクス) を摩擦撹拌接合 (FSW) 装置を用いて、工具鋼 SKD 製ツールにより接合する。研磨の効果は大きく、アンカー効果ならびに Al 表面の酸化物等と樹脂中の極性基との間の van der Waals 力および水素結合により結合する。Fig. 25 は接合方法である。

A5052 材において、#800 湿式研磨のみの場合に比べて、シランカップリング剤水溶液を塗布乾燥後の場合の

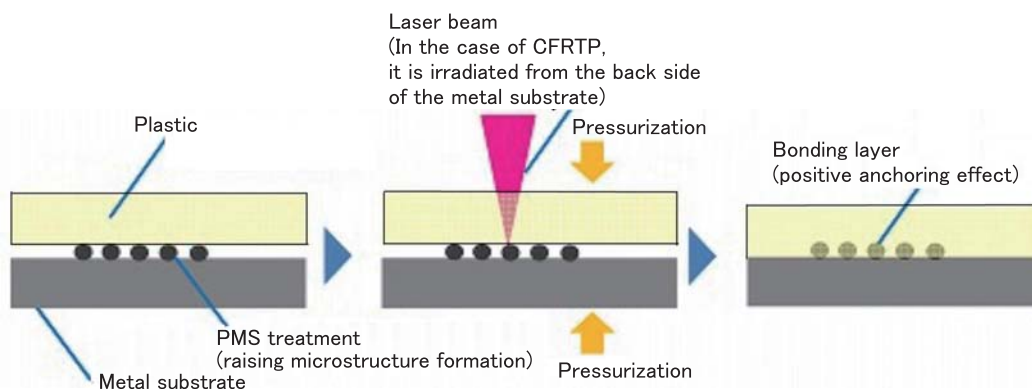


Fig. 23 Laser bonding of metal and resin by PMS treatment

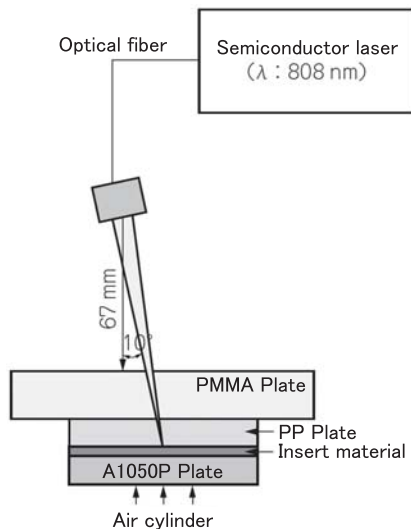


Fig. 24 Laser bonding method using insert material

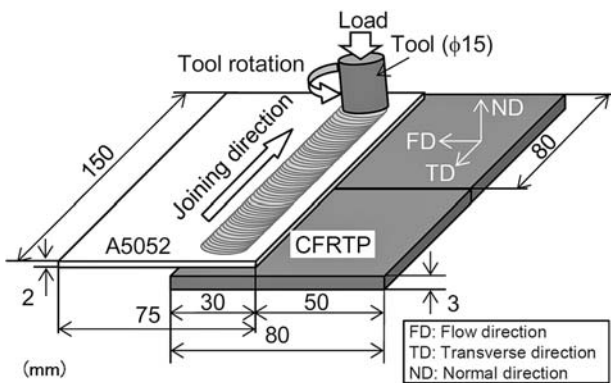


Fig. 25 Al-CFRTP friction lap joining method (FLJ)

CFRTP との接着強度は、シランカップリング剤と A5052 材および PA6 との共有結合力（化学結合力）および水素結合力が加わり<sup>54)</sup> 約 1.8 倍の接着強度を示しており、シランカップリング剤の使用が接着強度の増加に極めて有効であることが示された。

#### 4.6.2 摩擦撹拌接合 (FSJ) [日本大学]<sup>55)</sup>

全自動摩擦撹拌接合機を用いて A3003 材と PMMA, PC, ABS などの樹脂との接合が行われている<sup>55)</sup>。メインプローブの先端には樹脂をわずかに撹拌させるためのサブプローブが設けられている<sup>55)</sup>。Fig. 26 は接合部断面であり、サブプローブが PC 側に挿入されることにより生じた空間に PC が流入している<sup>55)</sup>。

### 4.7 溶着法

#### 4.7.1 電気抵抗溶着 [新明和工業(株)]<sup>56, 57)</sup>

Fig. 27 のように、2 枚の CFRTP の間に金属メッシュなどの発熱体を挟んで加圧し通電により加熱して融着を行う。発熱体メッシュは、アルミメッシュを陽極酸化により電気絶縁したもので、炭素繊維へ漏電しないように配慮し

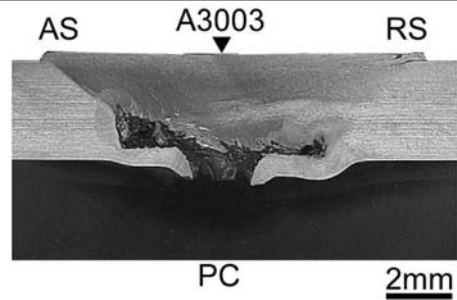


Fig. 26 Macrostructure of lap friction stir welding joint

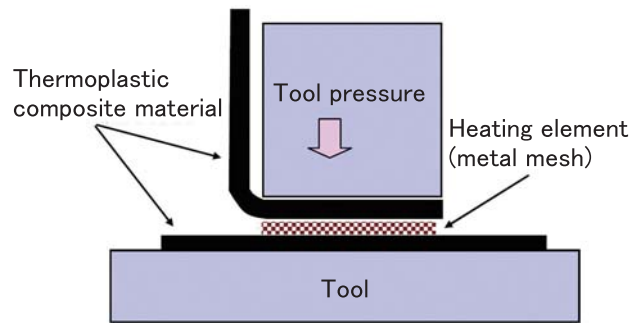


Fig. 27 Electric resistance welding method

である<sup>56)</sup>。

#### 4.7.2 高周波誘導加熱 [ポリプラスチックス(株)]<sup>58)</sup>

Fig. 28 のように、接合される異種材料間に特殊な金属箔を挟んで、外部誘導コイルに高周波電流を通じると、金属箔が発熱して樹脂表面が軟化・熔融するとともに、金属箔と樹脂が強固に結合する。数秒で接合が完了する<sup>58)</sup>。

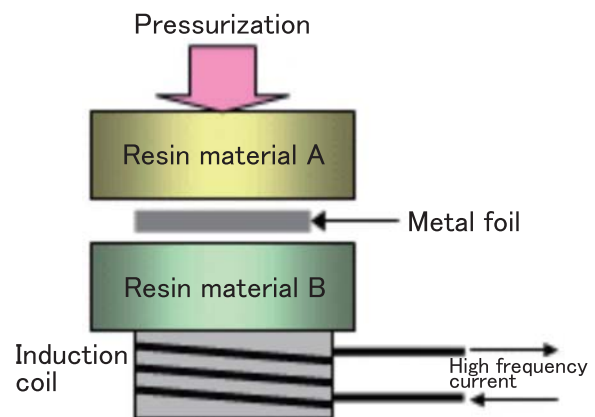


Fig. 28 High-frequency induction heating  
[Polyplastics Co., Ltd. provides (copyright is attributable to the company)]

なお、Fig. 28 において、樹脂材料 A の上部にも誘導コイルを配置し、金属箔の代わりに磁性物質を含んだ接着剤を充填するか、あるいは一方の被着材を金属として両被着材間に接着剤を充填した状態で高周波電流を印加することにより接着剤を加熱硬化させて接着することもできる<sup>59, 60)</sup>。

### 4.7.3 超音波接合

Fig. 29 のような超音波接合装置を用いて、超音波振動と加圧力により、接合部界面に摩擦熱を発生させ融着する方法である<sup>59, 61)</sup>。周波数 15kHz 以上、振幅 100 $\mu$ m 以下で、1 秒程度的高速接合が可能である。フィルム状、ペレット状、ひも状、テープ状、B ステージ状接着剤を被着材間に挟み込み振動溶着が可能である<sup>61)</sup>。

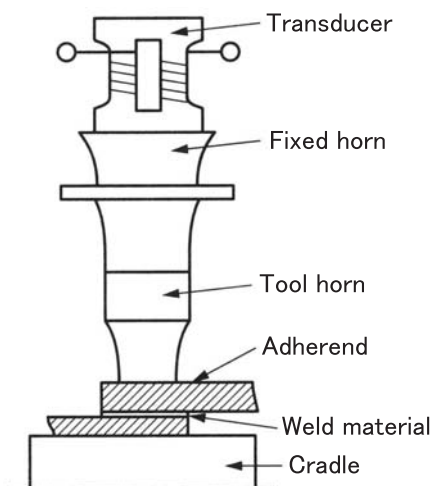


Fig. 29 Ultrasonic bonding apparatus

### 4.7.4 熱板融着〔新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)〕<sup>62)</sup>

Fig. 30 のように、接合部を熱板により加熱熔融させ、熱板を取り去った後、両接合部を押し付けて融着するという接合法である<sup>62)</sup>。比較的簡便な装置で、複雑な形状にも対応可能なため、用途が広い。

## 4.8 分子接着剤利用法

### 4.8.1 分子接着剤〔岩手大学工学部-（株）いおう化学研究所〕<sup>63, 64)</sup>

Fig. 31 中に示す分子接着剤 TES，すなわち 6-(トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール・モノナトリウム塩<sup>63)</sup>は、トリアジンジチオール系の官能基を持ったシランカップリング剤とみなされる化合物である。チオール基 (SH) は、Ag, Cu, Ni, Fe, Zn,

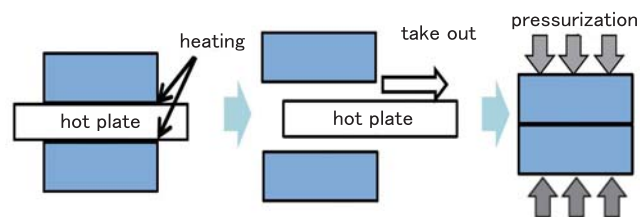


Fig. 30 Hot plate fusion

〔Source : New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)〕

Pd などの金属とメルカプチド結合し、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などと直接結合するとともに、酸素、過酸化水素などの酸化剤によって容易に酸化され、アルキル基が対称なジスルフィド結合 (R-S-S-R) を形成する<sup>64)</sup>。

また Fig. 31 のように、TES 中のトリエトキシシリル基は加水分解後、固体表面の OH 基と脱水縮合して結合し、シランカップリング剤としての機能を果たす<sup>63)</sup>。樹脂に対してはコロナ放電処理やプラズマ処理などにより OH 基を生成させるとともに、もともと OH 基が存在するセラミックスおよび金属には同処理により洗浄を行い、シランカップリング剤としての反応を行わせる<sup>63)</sup>。

Fig. 32 は、加熱・加圧により材料 B が流動・変形して、材料 A の表面粗さを吸収して化学反応できる場合の接着方法である<sup>64)</sup>。

材料 A および B ともに表面粗さを解消できない場合は、間に TES 処理したエントロピー弾性体を挟み加熱圧着するかあるいは SH 基と反応する接着剤を用いて接合する。金属 (Al, SUS) と樹脂 (PE, PP, PA) との接合体のはく離試験において、樹脂が母材破壊する<sup>64)</sup>。

### 4.8.2 CB 処理〔新技術研究所 (ATI)〕<sup>65, 66)</sup>

材料 1 の表面を清浄化し、材料 1 に適した薬剤処理をして、「反応性官能基 (OH 基など)」を形成する。この「反応性官能基」と反応性を持つ化学構造および材料 2 の樹脂と反応性を持つ化学構造とを併せ持つ「分子接合化合物」を選択し、密着加圧し、樹脂の軟化点、ガラス転移点以上に加熱して化学結合させる<sup>66)</sup>。Fig. 33 は化学的結合のメカニズムであり、すべて樹脂の凝集破壊 (母材破壊) が生じている<sup>66)</sup>。

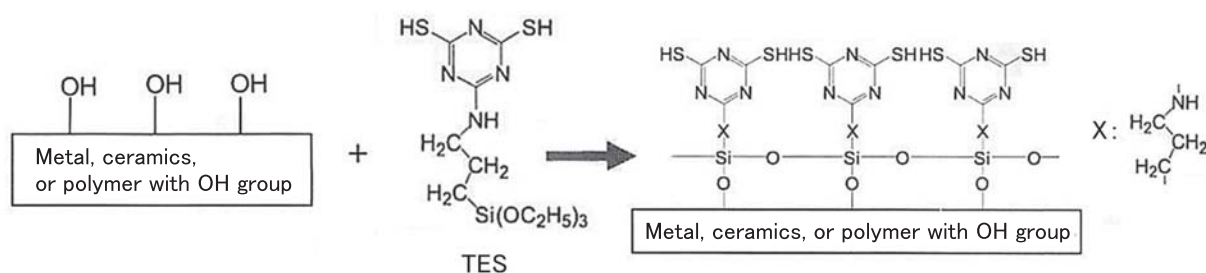


Fig. 31 Reaction of TES with solid material with OH group



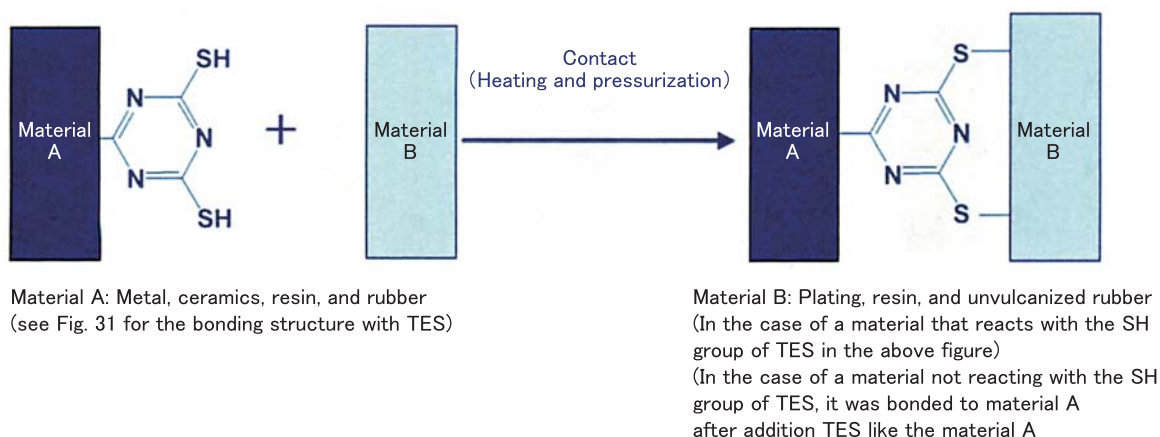


Fig. 32 Elastic body bonding when can solve the surface roughness

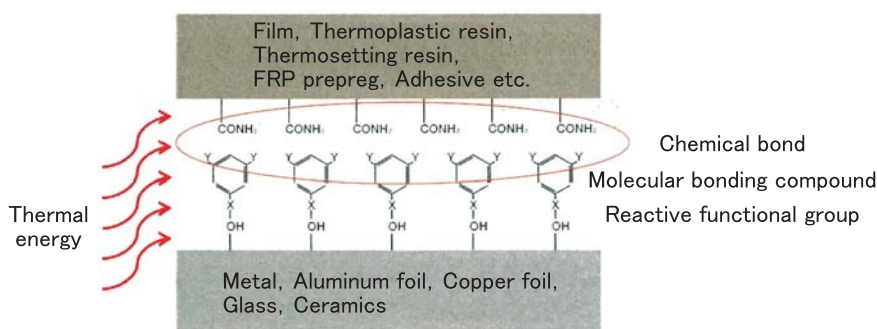


Fig. 33 Chemical bonding mechanism of CB technology

#### 4.8.3 TRI [(株)東亜電化, (株)トーノ精密, 岩手県工業技術センター, 岩手大学]<sup>65, 67)</sup>

湿式処理により金属表面にナノスケールの結合膜を形成し、そこへ樹脂を射出成形することにより、結合膜と樹脂が反応して強固に結合するという方法である<sup>67)</sup>。Fig. 34は金属と樹脂の化学結合メカニズムである。接合部は、大部分が母材樹脂または母材金属が破断する<sup>65)</sup>。

#### 4.8.4 トリアジンチオール処理金属のインモールド射出一体成形法〔富士通(株)]<sup>68, 69)</sup>

トリアジンチオールの有機溶媒溶液中に浸漬処理したアルミニウム等のインサート金属を金型内に設置し、エポキシ系またはポリスチレン系ゴム、あるいはトリアジン

チオールを添加した樹脂を射出成形する方法である<sup>68, 69)</sup>。

Fig. 35はこの方法の工程流れ図である<sup>68)</sup>。

#### 4.9 ゴムと樹脂の架橋反応による化学結合法ーラジカロック〔中野製作所]<sup>70)</sup>

予め成形した m-PPE, PA12, PA612, 等の樹脂製部品を金型に装填し、樹脂との架橋反応を促進する独自の配合剤を添加した EPDM, NBR, PU, ふっ素樹脂, シリコンゴム, などのエラストマーを注入して一体化して複合部品を成形する方法である<sup>70)</sup>。

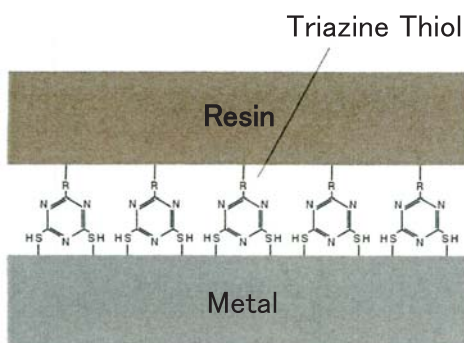


Fig. 34 Molecular bonds in TRI system

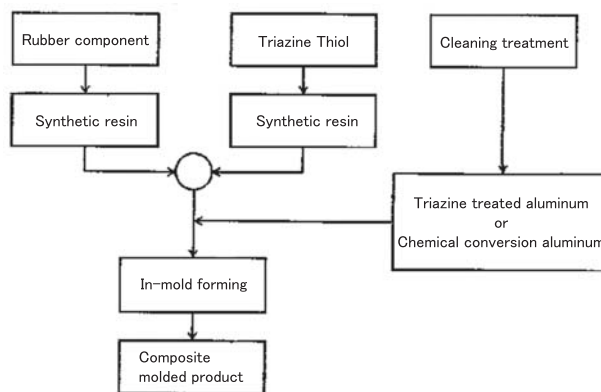
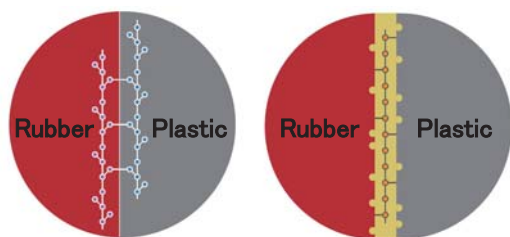


Fig. 35 In-mold forming process diagram of aluminum



(a) Direct adhesion by Radicalock® (b) Indirect bonding using adhesive

Fig. 36 Explanation drawing of Radicalock® and adhesive bonding

Fig. 36 は従来の接着剤を使った接合法と比較した結合模式図である<sup>70)</sup>。従来の製造法に比べてこの接合法は大幅に工程が簡略化されるとともに、外部に排出される環境負荷物質が低減化される<sup>70)</sup>。

#### 4.10 接着剤を用いない高分子材料の直接化学結合法 [大阪大学]<sup>71)</sup>

鈴木-宮浦カップリング反応のためにアクリルアミド系高分子ゲルの主鎖にフェニルボロン酸 (PB) とヨウ化アリール (I) の側鎖を導入, アジド-アルキン環化反応のためには, 同じくアクリルアミド系高分子ゲルの主鎖にアジド基 (Az) および末端エチニル基 (E) の側鎖を導入, また, 菌頭反応のために有機溶媒にて膨潤した架橋ポリスチレン系オルガノゲルの主鎖にヨウ化アリール基 (I) および末端エチニル基 (E) を導入し, それぞれの反応によりゲルを結合させることに成功した<sup>71)</sup>。それらの結合は共有結合であり, 対水安定性および対有機溶剤安定性が優れていた。Fig. 37 は鈴木-宮浦カップリング反応による結合である。また, 前記の各反応の一対の側鎖により修飾したシランカップリング剤を用いれば, 表面に OH 基を有する材料の化学結合が可能となる<sup>71)</sup>。

#### 4.11 大気圧プラズマグラフト重合処理-接着技術<sup>72)</sup> [大阪府立大学]

PTFE, PFA, PCTFE などの難接着性樹脂にアルゴンガス大気圧プラズマを照射することにより樹脂表面にラジカルを発生させ, そこへ流入または発生させたアクリル酸モノマー蒸気をグラフト重合させて, ポリアクリル酸樹脂膜を形成する<sup>72)</sup>。Fig. 38 はアクリル酸モノマー流入形プラズマグラフト重合処理装置である<sup>72)</sup>。ポリアクリル酸樹脂膜と金属, 樹脂などの他の被着材とは, エポキシ系接着剤などにより接着する<sup>72)</sup>。このプラズマグラフト重合 PTFE フィルムとステンレス板のエポキシ系接着剤による接合部は, 54N/25mm という 90° はくり接着強度が得られている。

#### 4.12 ガス吸着異種材料接合技術<sup>73)</sup> [中部大学]

高分子材料にはグリシドキシプロピルトリメトキシシ

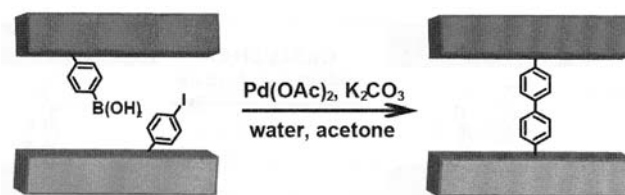


Fig. 37 Direct covalent bond formation using a Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

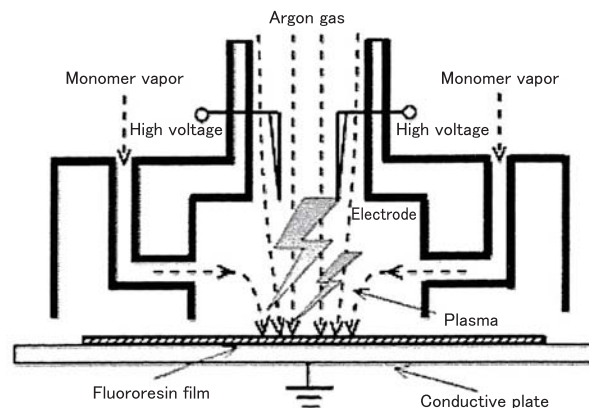


Fig. 38 Outline of plasma graft polymerization treatment apparatus (Vapor side injection method)

ラン, ガラスにはアミノプロピルトリエトキシシラン (いずれも気体) を補助的に吸着させ, 吸着している水蒸気とともにプラズマ処理して, 高分子材料表面には OH 基, ガラス表面には Si-OH 基を生成させる<sup>73)</sup>。両接合面を重ね合わせて, ラミネーターにより 1MPa 以下に加圧後, 60 ~ 150℃ で 5 分加熱することにより, C-O-C 結合または Si-O-C 結合が生じて接合される<sup>73)</sup>。この接合法によるシクロオレフィンポリマーとホウケイ酸ガラスの接合部は, 20N/25mm の接合力が出ている (Fig. 39)。

#### 4.13 水蒸気-真空紫外光 (VUV) 接合技術<sup>74, 75)</sup> [(国法)物質・材料研究機構 (NIMS)]

加湿窒素雰囲気 (0.9atm) 中で真空紫外光 VUV (172nm) を照射し, 材料初期表面を清浄化し, 酸化物の一部を還元するとともに水和物架橋を形成させる<sup>74, 75)</sup>。

表面処理後の接合面を重ね合わせて加圧し, 100℃ ~ 300℃ に加熱し, 親水性官能基間で発生する水素結合と脱水縮合反応により強固な化学結合力が生じる。母材破断に匹敵する強度が得られた<sup>74, 75)</sup>。Fig. 40 はこの方法の概要である<sup>74, 75)</sup>。

#### 5. おわりに

以上最近の各種接着・接合法の概要をご紹介した。ご参考になれば幸いです。多くの図表等を引用させていただいた著者各位に厚くお礼申し上げます。

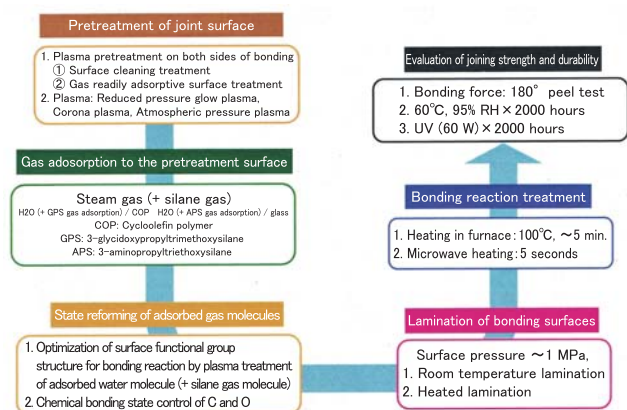


Fig. 39 Gas adsorption bonding process

## 文 献

- 1) 畑 敏雄, 斎藤隆則, 日本接着学会編, “接着ハンドブック 第3版”, 日刊工業新聞社, p. 5 (1996).
- 2) K. W. Allen, *Analytical Proceedings*, **29**, 389 (1992).
- 3) 井本立也, 工業材料, **31-2**, 122 (1983).
- 4) R. J. Schliekelmann, 林 毅 監訳, “接着金属構造”, 日刊工業新聞社, p. 8 (1977).
- 5) S. S. Voyutskii, “Autohesion and Adhesion of High Polymers”, Interscience Publ. (1963).
- 6) 三刀基郷, 日本接着学会編, “接着ハンドブック第4版”, 日刊工業新聞社, p. 13 (2007).
- 7) W. A. Zisman, Contact Angle, Wettability and Adhesion (Advances in Chemistry Series, No. 43, American Chemical Society), p. 1 (1964).
- 8) 鈴木靖昭, “樹脂-金属・セラミックス・ガラス・ゴム 異種材料接着 / 接合技術 (落合杏月編)”, サイエンス&テクノロジー, p. 11, p79-118 (2017).
- 9) A. J. Kinloch, L. S. Welch, H. E. Bisop, *J. Adhesion*, **16**, 165 (1984).
- 10) 竹本喜一, 三刀基郷, “接着の化学”, 講談社, p.69 (2010).
- 11) 横堀武夫, “材料強度学 第2版”, 岩波書店, p.5 (1986).
- 12) 横堀武夫, “材料強度学”, 技報堂, p.1 (1966).
- 13) 井本 稔, 黄 慶雲, “接着とはどういうことか”, 岩波新書, p.33 (1980).
- 14) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes 3rd ed., Reinhold, New York (1958).
- 15) Y. Iyengar, D. E. Erickson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2311 (1967).
- 16) 小川俊夫, “高分子材料化学”, 共立出版, p. 49 (2009).
- 17) 小川俊夫, “接着ハンドブック 第4版”, 日刊工業新聞社, p. 797 (2007).
- 18) 小長谷重次, 山中淳彦, 日本接着学会編, “接着ハンドブック 第4版”, 日刊工業新聞社, p. 673 (2007).
- 19) 菊池清, 水町浩・鳥羽山満 監修, “表面処理ハンドブック”, エヌ・ティー・エス, p. 526 (2000).
- 20) 伊保内賢, 日本接着学会編, “接着ハンドブック 第3版”, 日刊工業新聞社, p. 835 (1996).
- 21) 中尾一宗, 高分子, **19**, 472 (1970).
- 22) 鈴木靖昭, 金子哲也編, “異種材料接着・接合技術 ~樹脂・樹脂 / 樹脂・金属 / 金属・金属・セラミックスなど~, R&D 支援センター, p. 1-44 (2016).
- 23) 鈴木靖昭, 日本機械学会論文集, **50**, No. 451, A 編, p.526 (1984).
- 24) 鈴木靖昭, 日本機械学会論文集, **51**, No. 463, A 編, p.926 (1985).
- 25) 鈴木靖昭, “長期信頼性・高耐久性を得るための接着 / 接合

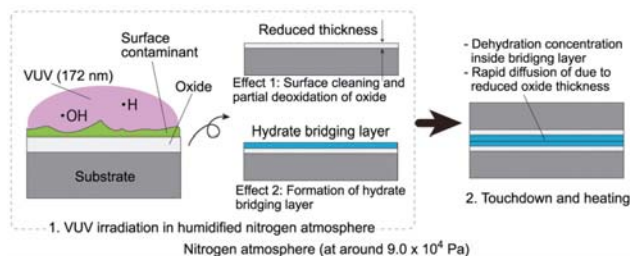


Fig. 40 Outline of vapor-assisted VUV joining method

における試験評価技術と寿命予測”, サイエンス&テクノロジー, p. 143 (2013).

- 26) A. J. Kinloch, L. S. Welch, H. E. Bishop, *J. Adhesion*, **16**, 165 (1984).
- 27) 水戸岡 豊, “樹脂と金属の接着・接合技術”, 技術情報協会, p. 136 (2012).
- 28) 川口 純, 日本パーカライジング技報, No. 16, p. 31 (2004).
- 29) 日本パーカライジング(株)「ケミブラス処理」カタログ (2015).
- 30) 安藤直樹, “接着耐久性の向上と評価 劣化対策・長寿命化・信頼性向上のための技術ノウハウ”, 情報機構, p. 372 (2102).
- 31) 小川典孝, “異材接着・接合界面における信頼性評価と劣化・破壊対策セミナーテキスト”, 技術情報協会, p. 1 (2014).
- 32) Technical Book “Nano Molding Technology”, 大成プラス(株), p. 7 (2014).
- 33) 板橋雅巳, 表面技術, **66**, 359 (2015).
- 34) 堀内 伸, (公財)科学技術交流財団主催 平成 27 年度 第 3 回異種材料接合技術研究会 講演テキスト (2016).
- 35) 遠藤正憲, *Japan Energy & Technology Intelligence*, **60**, 65 (2012).
- 36) 遠藤正憲, “樹脂-金属接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価”, 技術情報協会, p. 207 (2014).
- 37) 林 知紀, 秋山大作, 表面技術, **66**, 352 (2015).
- 38) 林 知紀, 秋山大作, 日本接着学会 第 53 回年次大会 講演要旨集, p. 120 (2015).
- 39) 望月章弘, プラスチックエージ, 3月号, p. 105 (2008).
- 40) 佐藤昌之, “樹脂-金属接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価”, 技術情報協会, p. 137 (2014).
- 41) 柴田 悟, (公財)科学技術交流財団 平成 28 年度異種材料接合技術研究会講演テキスト (2016.12.20).
- 42) ポリプラスチックス(株), 「AKI-Lock™」カタログ (PLAMOS) (2015).
- 43) 宮下貴之, 樹脂-金属・セラミックス・ガラス・ゴム 異種材料接着 / 接合技術 (落合杏月編), サイエンス&テクノロジー, p.144 (2017).
- 44) 川人洋介, 大阪大学新技術説明会資料, (2013.7.19).
- 45) 片山聖二, “樹脂と金属の接着接合技術”, 技術情報協会, p. 124 (2012).
- 46) 早川伸哉, “接着・粘着製品の分析・評価事例集”, 技術情報協会, p. 231 (2012).
- 47) S. Hayakawa, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **50**, 170 (2014). (早川伸哉, 日本接着学会誌)
- 48) 前田知宏, 輝創株式会社 技術資料「Laser & Plasma を利用した異種材料接合技術」(2015).
- 49) 前田知宏, (公財)科学技術交流財団主催 平成 27 年度第 3 回異種材料接合技術研究会 講演テキスト (2016).
- 50) 日野実, 水戸岡豊, 村上浩二, 浦上和人, 永瀬寛幸, 金谷輝一, 軽金属, **60**, 225 (2010).
- 51) 日野実, 水戸岡豊, 村上浩二, 浦上和人, 高田潤, 金谷輝一, 軽金属, **59**, 236 (2009).
- 52) 永塚公彬, 吉田昇一郎, 土谷敦岐, 中田一博, 溶接学会 平成



- 26 年度秋季全国大会 講演概要 (2014).
- 53) 永塚公彬, 田中宏宜, 肖 伯律, 土谷敦岐, 中田一博, 溶接学会 平成 27 年度秋季全国大会 講演概要 第 97 集 (2015).
  - 54) 永塚公彬, 田中宏宜, 肖 伯律, 土谷敦岐, 中田一博, 溶接学会論文集, **33**, p.315 (2015).
  - 55) 小澤崇将, 加藤数良, 野本光輝, 前田将克, 溶接学会 平成 26 年度秋季全国大会 講演概要 (2014).
  - 56) 三宅重之, 新明和技報, No. 33, 2 (2011).
  - 57) 株式会社三菱化学テクノロジー, 平成 24 年度中小企業支援調査 - 炭素繊維複合材料の加工技術に関する実態調査 - 調査報告書, p. 72 (2013).
  - 58) 鈴木靖昭, “樹脂 - 金属・セラミックス・ガラス・ゴム 異種材料接着 / 接合技術 (落合杏月編)”, サイエンス&テクノロジー, p. 103 (2017).
  - 59) 若林一民, “接着ハンドブック第 4 版”, 日刊工業新聞社, p. 944 (2007).
  - 60) 齊藤勝義, 工業材料, **33**, 189 (1985).
  - 61) 齊藤勝義, “接着便覧 (第 14 版)”, 高分子刊行会, p. 279 (1985).
  - 62) 新エネルギー・産業技術総合研究開発機構 (NEDO)「サステナブルハイパーコンポジットの技術開発」事業原簿〔公開〕, III -2.3-10 (2014).
  - 63) K. Mori, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **43**, 242 (2007). (森 邦夫, 日本接着学会誌)
  - 64) 森 邦夫, (公財) 科学技術交流財団 平成 27 年度第 1 回異種材料接合技術研究会, 講演資料, p. 10 (2015).
  - 65) 日経ものづくり編, “異種材料接合「何でもくっつける」技術が設計を変える”, 日経 BP 社, p.46 (2015).
  - 66) 平井勤二, 塗布と塗膜, **1**, 22 (2012).
  - 67) 東亜電化㈱技術資料, TRI System ~ 金属と樹脂の一体接合技術 ~
  - 68) 公開特許公報 特開平 8-25409
  - 69) 榊井捷平, MTO 技術研究所, 金属と樹脂の接合 (ハイブリッド) 技術資料
  - 70) 中山義一, (公財) 科学技術交流財団 平成 28 年度異種材料接合技術研究会テキスト (2016).
  - 71) Y. Takashima, A. Hashizume, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **51**, 472 (2015) (高島義徳, 橋爪章仁, 山口浩靖, 原田 明, 日本接着学会誌).
  - 72) 大久保雅章, “樹脂 - 金属接着接合部の応力解析と密着性・耐久性評価”, 技術情報協会, p. 273 (2014).
  - 73) 多賀康訓, 金子哲哉編 “異種材料接着・接合技術 ~ 樹脂・樹脂 / 樹脂・金属 / 金属・金属・セラミックスなど ~”, R&D 支援センター, p. 63 (2016).
  - 74) 重藤暁津, (独) 日本学術振興会, プラズマ材料科学第 153 委員会, プラズマ材料科学スクール資料, p. 27 (2018).
  - 75) A. Shigetou, J. Mizano, and S. Shoji, Proc. 65th IEEE ECTC, p. 1948-1501 (2015).

## <Review>

# Mechanism of Bonding of Dissimilar Materials and Applied Technology

Yasuaki SUZUKI\*

\* Suzuki Adhesion Institute of Technology

131, Aza-yashiki, Ukino, Chiaki-cho, Ichinomiya-city, Aichi-pref., 491-0806, Japan

(Accepted for publication : March 23, 2018)

## Abstract

Recently, in order to reduce weight and cost of automobiles, smartphones, digital cameras, etc. as well as aircraft, the necessity of adhesion and bonding technology of many different materials such as metal, CFRP, ceramics, resin and the like has increased, and various bonding technologies have been developed.

Conventional joining methods using adhesives require man-hours such as fixation of adherends and curing time of the adhesive. Also, most of engineering plastics are crystalline and poor in adhesion. In order to solve these problems, recently, a method of generating fine irregularities on the surface of the adherend by wet etching or laser treatment and directly injection-molding the resin thereon, a method of melting and bonding the resin in the vicinity of the bonding interface with irradiating with laser beam, friction of the adherend metal, ultrasonic waves, a hot plate or the like, and a method of chemically bonding the metal and the resin treated with the molecular adhesive by injection molding or pressurizing and heating, were developed.

In these cases, the molten resin plays a role of an adhesive and does not require heating for curing as in the case of adhesion, and the resin is solidified by cooling, so that there is an advantage that it can be joined in a short time.

In addition, as a chemical bonding method without using an adhesive, methods such as "coupling reaction method", "gas adsorption dissimilar material bonding method", and "water vapor-vacuum ultraviolet bonding method" were developed. The main joining methods of these are classified according to the joining principle and outlined.

**Key words :** Bonding of dissimilar materials, Injection molding, Laser bonding, Friction joining, Chemical bonding method