(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/128595 A1

(51) 国際特許分類:
C23F 1/00 (2006.01) *B29C 45/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055089

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社　京信 **(KEISHIN Co., Ltd.)** [JP/JP]; 〒3840503 長野県南佐久郡佐久穂町大字海瀬４４８－１ Nagano (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池　秀昭 **(KIKUCHI, Hideaki)** [JP/JP]; 〒3840503 長野県南佐久郡佐久穂町大字海瀬４４８－１　株式会社京信内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 松尾　誠剛 **(MATSUO, Nobutaka)**; 〒3990214 長野県諏訪郡富士見町落合９８６２番地６０　めぶき特許事務所 Nagano (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))

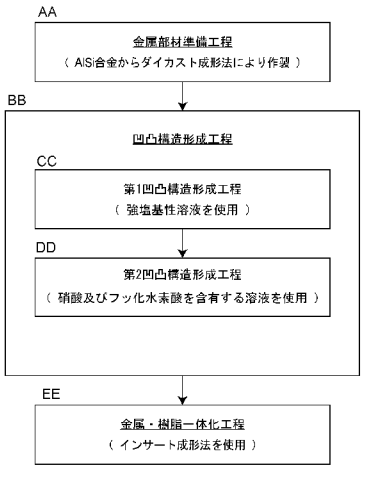
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL-RESIN COMPOSITE, AND METAL-RESIN COMPOSITE

(54) 発明の名称 : 金属・樹脂複合体の製造方法及び金属・樹脂複合体

[図1]



AA Step for preparing metal member (prepared by die cast molding method using Al-Si alloy)
BB Step for forming concave-convex structure
CC Step for forming first concave-convex structure (using strongly basic solution)
DD Step for forming second concave-convex structure (using solution containing nitric acid and hydrofluoric acid)
EE Step for integrating metal member with resin (using insert molding method)

(57) Abstract: A method for manufacturing a metal-resin composite having a structure wherein a metal member has been integrated with a resin, said method comprising a step for preparing the metal member, a step for forming a concave-convex structure and a step for integrating the metal member with the resin. The metal member is produced by a die cast molding method using an Al-Si alloy containing 6-18 wt% inclusive of Si. The step for forming a concave-convex structure comprises a step for forming a first concave-convex structure wherein the first concave-convex structure is formed on the surface of the metal member by an etching treatment using a strongly basic solution, and a step for forming a second concave-convex structure wherein Si grains exposed to the inner face of the first concave portions in the first concave-convex structure are selectively removed, either entirely or partly, by etching to form the second concave portions that are finer than the first concave portions. According to the method, a metal-resin composite, wherein a metal member has been integrated with a resin with a high bonding strength, can be manufactured without using an aqueous solution containing one or more members selected from among hydrazine, ammonia and a water-soluble amine compound or conducting a blast treatment.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/128595 A1

金属部材準備工程と、凹凸構造形成工程と、金属部材・樹脂一体化工程とを含み、金属部材と樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体を製造するための金属・樹脂複合体の製造方法。金属部材は、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡＩＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材である。凹凸構造形成工程は、強塩基性溶液を用いたエッチング処理により、金属部材の表面に第１凹凸構造を形成する第１凹凸構造形成工程と、第１凹凸構造における第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去して、第１凹部よりも微細な第２凹部を形成する第２凹凸構造形成工程とを含む。　ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造することが可能となる。

明　細　書

発明の名称 ： 金属・樹脂複合体の製造方法及び金属・樹脂複合体

技術分野

[0001] 本発明は、金属・樹脂複合体の製造方法及び金属・樹脂複合体に関する。

背景技術

[0002] 金属部材と樹脂とを一体化した金属・樹脂複合体は、自動車部品、家電製品、携帯用電子機器、産業機器の部品、内装用部材、外装用部材などの分野において広く用いられている。そのような金属・樹脂複合体のなかでも、近年、組み立て工程を煩雑化するねじや経時的な強度低下を伴う接着剤を使用することなく、金属部材と樹脂とを直接一体化した金属・樹脂複合体が開発されている（例えば、特許文献１～３参照。）。

[0003] 図１２は、特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。図１３は、特許文献２に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。図１４及び図１５は、特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。特許文献１～３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法はいずれも、図１２～図１５に示すように、金属部材を準備する金属部材準備工程と、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する凹凸構造形成工程と、金属部材と樹脂とを一体化させる金属部材・樹脂一体化工程とをこの順序で含む。

[0004] 特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法は、図１２に示すように、金属部材準備工程においては、鋼材、アルミニウム合金、マグネシウム合金、銅合金、チタン合金、ステンレス鋼などからなる金属部材を準備している。また、凹凸構造形成工程においては、苛性ソーダ水溶液を用いたエッチング処理により、金属部材の表面にミクロンオーダーの微細凹凸構造（第１凹凸構造）を形成する微細凹凸構造形成工程（第１凹凸構造形成工程）と、金属部材を硝酸水溶液に浸漬した後超音波をかけた水槽内に浸漬するこ

とにより、銅分、珪素分等からなる微粒子の黒色スマットを除去する中和工程と、金属部材をヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液に浸漬して、第１凹凸構造における第１凹部内面に第１凹部よりも微細な超微細凹部（第２凹部）を形成する超微細凹凸構造形成工程（第２凹凸構造形成工程）とをこの順序で実施している。また、金属部材・樹脂一体化工程においては、インサート成形法を用いて金属部材と樹脂とを一体化させている。

[0005] 特許文献２に記載された金属・樹脂複合体の製造方法は、図１３に示すように、金属部材準備工程においては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅又は銅合金のいずれかの金属を準備している。また、凹凸構造形成工程においては、苛性ソーダを用いたエッチング処理工程及び中和処理工程（スマット除去工程）を含む前処理工程を行った後、温水に５分間浸漬して金属の表面に微多孔質の水酸基含有皮膜を形成する温水工程を実施している。また、金属部材・樹脂一体化工程においては、インサート成形法を用いて金属部材と樹脂とを一体化させている。

[0006] 特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法は、図１４に示すように、金属部材準備工程においては、ＡＩＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を使用している。また、凹凸構造形成工程においては、ブラスト処理により金属部材の表面を粗面化する第１凹凸構造形成工程を実施した後に、塩酸溶液に塩化アルミニウムを添加して調整したエッチング液を用いたエッチング処理により、金属部材の表面に、凹状部の内部にシリコン結晶が突出析出した凸部が形成された凹凸構造を形成する第２凹凸構造形成工程を実施している。また、金属部材・樹脂一体化工程においては、インサート成形法を用いて金属部材と樹脂とを一体化させている。なお、特許文献３には、第１凹凸構造形成工程を実施することなく第２凹凸構造形成工程を実施してもよいことも記載されている（図１５参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００９－２９８１４４号公報

特許文献2：特開２００８－１６２１１５号公報

特許文献3：特開２０１０－１７４３７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法においては、第２凹凸構造形成工程で用いる薬品のうちヒドラジンは毒性が強く、また、アンモニア及び水溶性アミン化合物の多くは刺激臭が強いため、いずれの場合も安全環境面で好ましくないという問題がある。

[0009] また、特許文献２に記載された金属・樹脂複合体の製造方法においては、後述する試験例からも分かるように、実際上、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが困難であるという問題がある。なお、特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法においては、凹凸構造形成工程が、第１凹凸構造形成工程、中和工程及び第２凹凸構造形成工程の３つの工程を含むことから工程が長いという問題もある。

[0010] また、特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法においては、図１４に示す方法を用いた場合には、予備凹凸構造形成工程を実施中に金属部材の表面が粗い梨地状になることから、金属・樹脂複合体の産業上利用可能範囲が制限されるという問題があり、図１５に示す方法を用いた場合には、後述する試験例からも分かるように、実際上、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが困難であるという問題がある。

[0011] そこで、本発明は、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造可能な金属・樹脂複合体の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体であって、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく製造可

能な金属・樹脂複合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] ［１］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法は、金属部材を準備する金属部材準備工程と、前記金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する凹凸構造形成工程と、前記金属部材と樹脂とを一体化させる金属部材・樹脂一体化工程とを含み、前記金属部材と前記樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体を製造するための金属・樹脂複合体の製造方法であって、前記金属部材準備工程において準備する金属部材は、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡＩＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材であり、前記凹凸構造形成工程は、強塩基性溶液を用いたエッチング処理により、前記金属部材の表面に第１凹凸構造を形成する第１凹凸構造形成工程と、前記第１凹凸構造における第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去して、前記第１凹凸構造における第１凹部内面に前記第１凹部よりも微細な第２凹部を形成する第２凹凸構造形成工程とを含むことを特徴とする。

[0013] ［２］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液を用いたエッチング処理により前記第２凹凸構造形成工程を実施することが好ましい。

[0014] ［３］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、硫酸及び硝酸を用いたエッチング処理により前記第２凹凸構造形成工程を実施することも好ましい。

[0015] ［４］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、前記第２凹凸構造形成工程においては、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることなく第２凹部を形成することが好ましい。

[0016] ［５］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、前記第２凹凸構造形成工程においては、超音波照射を行うことなく前記Ｓｉ粒子の全部又は一部をエッチング除去することが好ましい。

[0017] ［６］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、前記１凹凸構造形成工程においては、ブラスト処理を実施することなく第１凹部を形成することが好ましい。

[0018] ［７］本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、前記金属部材・樹脂一体化工程においては、インサート成形法を用いて、前記金属部材と前記樹脂とを一体化させることが好ましい。

[0019] ［８］本発明の金属・樹脂複合体は、金属部材と、樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体であって、前記金属部材は、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造が形成されたものであり、前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面についてＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による元素分析を行ったとき、Ｓｉの含有量が前記ＡｌＳｉ合金におけるＳｉの含有量よりも低いことを特徴とする。

[0020] ［９］本発明の金属・樹脂複合体においては、前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面についてＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による元素分析を行ったとき、Ｓｉの含有量が４重量％以下であることが好ましい。

[0021] ［１０］本発明の金属・樹脂複合体においては、前記金属部材が、初晶Ａｌ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有するとともに、前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観測したとき、当該Ａｌ－Ｓｉ共晶におけるＳｉ粒子の全部又は一部が除去された構造を有することが好ましい。

[0022] ［１１］本発明の金属・樹脂複合体においては、前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観測したとき、粒径１μｍ以上のＳｉ粒子が存在しないことが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明の金属・樹脂複合体の製造方法によれば、後述する試験例からも分

かるように、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となる。その理由は以下の通りである。すなわち、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を用いることとしていることから、凹凸構造形成工程実施前のＡｌＳｉ合金は、初晶Ａｌ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有する。従って、第１凹凸構造形成工程により金属部材の表面を粗面化した後の金属部材の表面（特に第１凹部内面）には複数の微細なＳｉ粒子が露出することとなる。そこで、このような状態の金属部材に対して第２凹凸構造形成工程を実施することにより、第１凹部内面に露出する微微なＳｉ粒子の全部又は一部が選択的にエッチング除去される結果、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成することが可能となる（後述する図３、図９及び図１０参照。）。その結果、アンカー効果などにより、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となるのである。

[0024] また、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第２凹凸構造形成工程において、第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去することにより第２凹部を形成することとしているため、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いる必要がなくなる。また、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第１凹凸構造形成工程において、強塩基性溶液を用いたエッチング処理により第１凹凸構造を形成することとしているため、ブラスト処理を実施する必要がなくなる。

[0025] その結果、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法は、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造可能な金属・樹脂複合体の製造方法となる。

[0026] なお、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法においては、後述する各実施

形態からも分かるように、硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液を用いたエッチング処理により第２凹凸構造形成工程を実施することもできるし、硫酸及び硝酸を用いたエッチング処理により第２凹凸構造形成工程を実施することもできる。

[0027] 本発明の金属・樹脂複合体は、後述する試験例からも分かるように、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体となる。また、本発明の金属・樹脂複合体は、後述する各実施形態及び後述する試験例からも分かるように、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法により製造可能であることから、ヒドラジン及びアンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることなく、かつ、ブラスト処理を実施することなく製造可能である。

[0028] その結果、本発明の金属・樹脂複合体は、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体であって、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく製造可能な金属・樹脂複合体となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

[図2]金属部材準備工程を説明するために示す図である。

[図3]凹凸構造形成工程を説明するために示す図である。

[図4]金属部材・樹脂一体化工程を説明するために示す図である。

[図5]実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

[図6]試験例の条件及び結果を示す図表である。

[図7]引張り試験を説明するために示す図である。

[図8]引張り破断強度を示すグラフである。

[図9]実施例１における金属部材の分析結果を示す図である。

[図10]実施例２における金属部材の分析結果を示す図である。

[図11]比較例１における金属部材の分析結果を示す図である。

[図12]特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

[図13]特許文献２に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

[図14]特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

[図15]特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法及び金属・樹脂複合体について、図に示す実施の形態に基づいて説明する。

[0031] ［実施形態１］

図１は、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。図２は、金属部材準備工程を説明するために示す図である。図２（ａ）～図２（ｅ）は各工程図である。図３は、凹凸構造形成工程を説明するために示す図である。図３（ａ）は凹凸構造形成工程を実施する前の金属部材の表面状態を示す図であり、図３（ｂ）は凹凸構造形成工程を実施した後の金属部材の表面状態を示す図であり、図３（ｃ）は図３（ｂ）の拡大図であり、図３（ｄ）は金属部材・樹脂一体化工程を実施して得られる金属・樹脂複合体における接合部分を拡大して示す断面図である。図４は、金属部材・樹脂一体化工程を説明するために示す図である。図４（ａ）～図４（ｄ）は各工程図である。

[0032] 実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法は、金属部材と樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体を製造するための金属・樹脂複合体の製造方法であって、図１に示すように、金属部材を準備する金属部材準備工程と、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する凹凸構造形成工程と、金属部材と樹脂とを一体化させる金属部材・樹脂一

体化工程とを含む。以下、工程順に説明する。

[0033] １．金属部材準備工程

金属部材準備工程においては、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を準備する。

[0034] 金属部材準備工程は、例えば、以下のようにして行う。まず、図２（ａ）に示すように、ダイカスト成形用金型の湯口部分に、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からなる湯を供給する。次に、図２（ｂ）に示すように、ダイカスト成形用金型のキャビティに湯を射出した後これを冷却して湯を固化させる。次に、図２（ｃ）及び図２（ｄ）に示すように、ダイカスト成形用金型を開いた後、固化したＡｌＳｉ合金をダイカスト成形用金型から取り外す。最後に、図２（ｅ）に示すように、固化したＡｌ合金を整形して金属部材とする。

[0035] 金属部材準備工程において、Ｓｉの含有量を６重量％～１８重量％の範囲内としたのは、Ｓｉの含有量が６重量％未満の場合には、後述する第２凹凸構造形成工程で形成される第２凹部の形成割合が小さくなりすぎて、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが困難となる場合があるからであり、Ｓｉの含有量が１８重量％を超える場合には、上述した第２凹凸構造形成工程で形成される第２凹部の形成割合が大きくなりすぎて、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが困難となる場合があるからである。

[0036] また、金属部材準備工程において、ＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を準備することとしたのは、ＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材は、初晶Ａｌ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有することから、後工程の凹凸構造形成工程を実施することにより、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成することが可能となるからである。

[0037] なお、金属部材準備工程においては、準備する金属部材の形状、大きさ、構造などは、特に限定されるものでなく、種々の形状、大きさ、構造の金属材料を用いることができる。また、金属部材準備工程においては、ダイカス

ト成形法を用いて作製した金属部材を用いてもよいし、ダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を外部から購入して用いてもよい。なお、金属部材準備工程においては、初晶ＡｌＩ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有する金属部材が作製されるような一般的なダイカスト成形条件（冷却速度５０℃／秒～８００℃／秒）でダイカスト成形を行うことが好ましい。

[0038] ２．凹凸構造形成工程

凹凸構造形成工程は、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する工程であって、金属部材の表面に第１凹凸構造を形成する第１凹凸構造形成工程と、第１凹凸構造における第１凹部内面に第１凹部よりも微細な第２凹部を形成する第２凹凸構造形成工程とを含む。これにより、金属部材は、当初図３（ａ）に示すような表面状態を有していたものが、図３（ｂ）又は図３（ｃ）に示すような表面状態（複雑化された凹凸構造が形成された状態）を有するようになる。その結果、後工程の金属部材・樹脂一体化工程を実施後には、金属部材の表面に形成された「複雑化された凹凸構造」の凹部に樹脂が入り込むことにより、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となる。

[0039] 凹凸構造形成工程においては、少なくとも樹脂との接合面となる部分に複雑化された凹凸構造を形成することが必要であり、金属部材の表面の全部に複雑化された凹凸構造を形成してもよいし、金属部材の表面の一部に複雑化された凹凸構造を形成してもよい。

[0040] ２－１．第１凹凸構造形成工程

第１凹凸構造形成工程は、金属部材の表面を粗面化する工程であって、強塩基性溶液を用いたエッチング処理により、金属部材の表面に第１凹凸構造を形成する工程である。

[0041] 第１凹凸構造形成工程においては、強塩基性溶液としては、特に限定されるものではないが、例えば、苛性ソーダ水溶液、苛性カリ水溶液を好適に用いることができる。強塩基性溶液の温度、処理時間なども特に限定されるも

のではない。

[0042] ２－２．第２凹凸構造形成工程

第２凹凸構造形成工程は、第１凹凸構造における第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去して、第１凹凸構造における第１凹部内面に第１凹部よりも微細な第２凹部を形成する工程である。

[0043] 実施形態１においては、硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液を用いたエッチング処理により、第２凹凸構造形成工程を実施する。これにより、第１凹凸構造における第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去することが可能となる。

[0044] 硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液の濃度、硝酸及びフッ化水素酸の配合比率は、特に限定されるものではない。硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液の温度、処理時間なども特に限定されるものではない。

[0045] ３．金属部材・樹脂一体化工程

金属部材・樹脂一体化工程は、金属部材と樹脂とを一体化させる工程であって、実施形態１においては、インサート成形法を用いて金属部材と樹脂とを一体化させることとしている。

[0046] インサート成形法は、例えば、以下のようにして行う。まず、図４（ａ）及び図４（ｂ）に示すように、樹脂成形用金型の内部における所定位置に、少なくとも樹脂との接合面となる部分に複雑化された凹凸構造を有する金属部材を配置する。次に、図４（ｃ）に示すように、樹脂成形用金型を閉じた後、樹脂成形用金型のキャビティに溶融樹脂を射出した後冷却して樹脂を固化させる。次に、図４（ｄ）に示すように、樹脂成形用金型を開いた後、一体化された金属・樹脂複合体を樹脂成形用金型から取り出す。最後に、取り出した金属・樹脂複合体に必要な整形処理を施して、実施形態１に係る金属・樹脂複合体とする。

[0047] 以上の工程を実施することにより、実施形態１に係る金属・樹脂複合体を製造することができる。

[0048] 実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、後述する試験例

からも分かるように、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となる。その理由は以下の通りである。すなわち、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法においては、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材を用いることとしていることから、凹凸構造形成工程実施前のＡｌＳｉ合金は、初晶Ａｌ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有する。従って、第１凹凸構造形成工程により金属部材の表面を粗面化した後の金属部材の表面（特に第１凹部内面）には複数の微細なＳｉ粒子が露出することとなる。そこで、このような状態の金属部材に対して第２凹凸構造形成工程を実施することにより、第１凹部内面に露出する微微なＳｉ粒子の全部又は一部が選択的にエッチング除去される結果、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成することが可能となる（図３並びに後述する図９及び図１０参照。）。その結果、アンカー効果などにより、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となるのである。

[0049] また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第２凹凸構造形成工程において、第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去することにより第２凹部を形成することとしているため、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いる必要がなくなる。また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第１凹凸構造形成工程において、強塩基性溶液を用いたエッチング処理により第１凹凸構造を形成することとしているため、ブラスト処理を実施する必要がなくなる。

[0050] その結果、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法は、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造可能な金属・樹脂複合体の製造方法となる。

[0051] また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第２凹凸

構造形成工程においては、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることなく第２凹部を形成することが可能となるため、特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法が有していた、安全環境面で好ましくないという問題を解消することができる。なお、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法で用いるフッ化水素酸も、ヒドラジンと同様に毒性を有する薬品であるが、半導体装置や液晶表示装置の製造過程で一般的に用いられている薬品であり、その取り扱い方法も工業的なレベルで確立されていることから、ヒドラジンに比較して安全環境面の問題は小さいものである。

[0052] また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第２凹凸構造形成工程においては、Ｓｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去して第２凹部を形成することとしているため、超音波照射を行うことなくＳｉ粒子の全部又は一部をエッチング除去することが可能となる。

[0053] また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、第１凹凸構造形成工程及び第２凹凸構造形成工程の２工程で、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成することが可能となることから、特許文献１に記載された金属・樹脂複合体の製造方法の場合よりも工程を短くすることができる。

[0054] また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法によれば、１凹凸構造形成工程においては、ブラスト処理を実施することなく第１凹部を形成することとしているため、特許文献３に記載された金属・樹脂複合体の製造方法が有していた、金属部材の表面が粗い梨地状になることがなくなり、金属・樹脂複合体の産業上利用可能範囲が制限されるという問題を解消することができる。

[0055] 一方、実施形態１に係る金属・樹脂複合体は、後述する試験例からも分かるように、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体となる。また、実施形態１に係る金属・樹脂複合体は、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法により製造されたものであることから、当然に、

ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることなく、かつ、ブラスト処理を実施することなく製造可能である。

[0056] その結果、実施形態１に係る金属・樹脂複合体は、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体であって、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく製造可能な金属・樹脂複合体となる。

[0057] ［実施形態２］

図５は、実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法を説明するために示すフローチャートである。実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法は、基本的には、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の工程を含むが、図５に示すように、第２凹凸構造形成工程の内容が実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法とは異なる。

すなわち、実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法においては、硫酸及び硝酸を含有する溶液を用いたエッチング処理により第２凹凸構造形成工程を実施することとしている。

[0058] このように、実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法は、第２凹凸構造形成工程の内容が実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法とは異なるが、金属部材を準備する金属部材準備工程と、金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する凹凸構造形成工程と、金属部材と樹脂とを一体化させる金属部材・樹脂一体化工程とを含むため、実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法の場合と同様に、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造することが可能となる。

[0059] なお、実施形態２に係る金属・樹脂複合体の製造方法においては、硫酸及び硝酸を含有する溶液を用いたエッチング処理に代えて、硫酸水溶液によるエッチング処理及び硝酸水溶液によるエッチング処理を順次行うエッチング

処理により第２凹凸構造形成工程を実施してもよい。

[0060] ［試験例］

本試験例は、「本発明の金属・樹脂複合体の製造方法によれば、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造することが可能となる」ことを示す試験例である。

[0061] 図６は、試験例の条件及び結果を示す図表である。図７は、引張り試験を説明するために示す図である。図７（ａ）は試験例により製造する金属・樹脂複合体（試験片）の平面図及び当該試験片における金属部材の樹脂との接合面を示す図であり、図７（ｂ）は当該試験片について引張り試験を行っている際の様子を示す図である。図８は、引張り破断強度を示すグラフである。図９は、実施例１における金属部材の分析結果を示す図である。図１０は、実施例４における金属部材の分析結果を示す図である。図１１は、比較例１における金属部材の分析結果を示す図である。

[0062] １．試料の調整

（１）実施例１

基本的には実施形態１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、実施例１に係る金属・樹脂複合体を製造した。具体的には以下の通りである（図６参照。）。

[0063] （１－１）金属部材準備工程

金属部材として、ダイカスト成形法を用いて、図７（ａ）に示すような形状の金属部材を作製した。金属部材における樹脂との接合予定面の形状は、幅１．５ｍｍ、長さ１２．５ｍｍ、面積１８．７５ｍｍ^{2}の長方形とした（ＪＩＳ－Ｚ－２２０１　１３号の試験片を参考にした。）。ＡＩＳｉ合金として、ＡＤＣ１２（ＡＩＳｉ合金、Ｓｉの含有量が１１重量％）を用いた。

[0064] （１－２）凹凸構造形成工程

金属部材を、５重量％の苛性ソーダ水溶液（５０℃）からなる強塩基性溶

液の水槽に２０秒浸漬することにより第１凹凸構造形成工程を行った（図６中、塩基処理と表示。）。次に、金属部材を、硝酸（６７．５％硝酸）及びフッ化水素酸（５５％フッ化水素酸）をこれらが体積比で９：１になるように配合したエッチング液に２０秒浸漬することにより第２凹凸構造形成工程を行った（図６中、酸処理１と表示。）。

[0065] （１－３）金属部材・樹脂一体化工程

金属・樹脂複合体として、図７（ａ）に示すような形状の金属・樹脂複合体を作製した。樹脂として、ＰＰＳ（ポリフェニレンサルファイド）を用いた。

[0066] （２）実施例２

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、実施例２に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、金属部材として、ＨＴ－１（ＡＩＳｉ合金、Ｓｉの含有量が１３重量％）を用いた。

[0067] （３）実施例３

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、実施例３に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、金属部材を、硝酸（６７．５％硝酸）及び硫酸（９８％硫酸）をこれらが体積比で９：１になるように配合したエッチング液に４０秒浸漬することにより第２凹凸構造形成工程を行った（図６中、酸処理２と表示。）。

[0068] （４）実施例４

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、実施例４に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、樹脂としてＰＡ（ポリアミド）を用いた。

[0069] （５）比較例１

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例１に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、第２凹凸構造形成工程を省略した。

[0070] （６）比較例２

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例２に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、金属部材としてＡ５０５２（アルミニウム合金）を用いた。

[0071] （７）比較例３

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例３に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、金属部材としてＤＭＳ４（ＡＩＳｉ合金、Ｓｉの含有量が１重量％）を用いた。

[0072] （８）比較例４

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例４に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、第１凹凸構造形成工程を省略した。また、特許文献３に倣って、金属部材を、塩酸と塩化アルミニウム六水和物を含むエッチング液に１５分浸漬することにより第２凹凸構造形成工程を行った（図６中、酸処理３と表示。）。

[0073] （９）比較例５

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例５に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、第１凹凸構造形成工程を実施後、金属部材を３重量％の硝酸水溶液に１分間浸漬することにより中和処理工程（スマット除去工程、図６中、中和処理１と表示。）を実施するとともに、第２凹凸構造形成工程を省略した。

[0074] （１０）比較例６

基本的には実施例１に係る金属・樹脂複合体の製造方法と同様の方法によって、比較例６に係る金属・樹脂複合体を製造した。但し、図６に示すように、金属部材としてＡ５０５２（アルミニウム合金）を用いた。また、第１凹凸構造形成工程を実施後、金属部材を、硝酸（６７．５％硝酸）及び硫酸（９８％硫酸）をこれらが体積比で９：１になるように配合したエッチング

液に４０秒浸漬することにより中和処理工程（スマット除去工程、図６中、中和処理２と表示。）を実施し、その後、第２凹凸構造形成工程を実施することなく、金属部材を７０℃の温水に５分間浸漬する温水処理工程を行った。

[0075] ２．評価

（１）評価項目１

上記方法により得た各金属・樹脂複合体（各例１０個）における引張り破断強度を、金属材料引張り試験機（島津製作所製／精密万能試験機ＡＧＳ－Ｘ）を用いて、１ｍｍ／分の引張り速度で静的垂直引張り荷重を加えながら破断点応力を測定することにより測定した。その後、上記方法により得た各金属・樹脂複合体（各例１０個）における引張り破断強度から平均引張り破断強度（Ａｖｇ）を算出した。その結果、２０ＭＰａ以上の平均引張り破断強度（Ａｖｇ）が得られた場合に「○」の評価を与え、２０ＭＰａ以上の平均引張り破断強度（Ａｖｇ）が得られなかった場合に「×」の評価を与えた。なお、金属部材と樹脂とが接合しなかった場合には「接合せず」の評価を与えた。

[0076] （２）評価項目２

上記方法により得た各金属・樹脂複合体（各例１０個）における引張り破断強度から引張り破断強度のばらつき（３σ）及びこれを平均引張り破断強度（Ａｖｇ）で除して「引張り破断強度のばらつき（３σ／Ａｖｇ）」を算出した。その結果、「引張り破断強度のばらつき（３σ／Ａｖｇ）」が５０％以内に収まった場合に「○」の評価を与え、「引張り破断強度のばらつき（３σ／Ａｖｇ）」が５０％以内に収まらなかった場合に「×」の評価を与えた。なお、金属部材と樹脂とが接合しなかった場合「接合せず」の評価を与えた。なお、図８に、評価項目１及び２についての結果をグラフにして示した。

[0077] （３）評価項目３

ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含

む水溶液を用いることなく第２凹凸構造形成工程を行った場合に「○」の評価を与え、ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることにより第２凹凸構造形成工程を行った場合に「×」の評価を与えた。

[0078] （４）評価項目４

ブラスト処理を実施することなく第１凹凸構造形成工程を行った場合に「○」の評価を与え、ブラスト処理を実施することにより第２凹凸構造形成工程を行った場合に「×」の評価を与えた。

[0079] （５）総合評価

上記した評価項目１～４についての各評価がすべて「○」の場合に「○」の評価を与え、各評価項目のうち１つでも「×」又は「接合せず」がある場合に「×」の評価を与えた。

[0080] ３．評価結果

図６からも分かるように、第２凹凸構造形成工程を省略した比較例１、アルミニウム合金を用いた比較例２、Ｓｉ含有量の低いＡＬＳｉ合金を用いた比較例３、第１凹凸構造形成工程を省略した比較例４、中和処理工程（スマット除去工程）を実施するとともに第２凹凸構造形成工程を省略した比較例５及び中和処理工程（スマット除去工程）を実施し第２凹凸構造形成工程を省略するとともに温水工程を実施した比較例６に係る金属・樹脂複合体はいずれも、評価項目１及び２について「×」又は「接合せず」の評価が得られた。

[0081] これに対して、実施例１～４に係る金属・樹脂複合体はいずれも、すべての評価項目（評価項目１～４）について「○」の評価が得られた。以上の結果、実施例１～４に係る金属・樹脂複合体の製造方法はいずれも、「ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いたりブラスト処理を実施したりすることなく、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を製造可能な」金属・樹脂複合体の製造方法であることが分かった。

[0082] ４．その他の評価

（１）ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）による評価

実施例１、３及び比較例１について、凹凸構造形成工程終了後の金属部材の表面（複雑化された凹凸構造が形成された面）をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観測した。

[0083] その結果、図９（ａ）～図１１（ａ）から分かるように、実施例１、３及び比較例１で得られる金属部材は、初晶ＡｌＳｉ固溶体のデンドライト結晶とＡｌ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有することがわかった。また、実施例１、３で得られる金属部材は、Ａｌ－Ｓｉ共晶におけるＳｉ粒子の全部又は一部が除去された構造を有することが分かった。

[0084] （２）ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による評価

実施例１、３及び比較例１について、凹凸構造形成工程終了後の金属部材の表面（複雑化された凹凸構造が形成された面）について、ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による元素分析を行った。

[0085] その結果、図９（ｃ）～図１１（ｃ）から分かるように、実施例１、３で得られる金属部材においては、粒径１μｍ以上のＳｉ粒子が存在しないことが分かった。

[0086] また、図９（ｄ）～図１１（ｄ）から分かるように、実施例１、３で得られる金属部材においては、Ｓｉの含有量が前記ＡｌＳｉ合金におけるＳｉの含有量よりも低いことがわかった。また、実施例１、３で得られる金属部材においては、Ｓｉの含有量が４重量％以下であることが分かった。

[0087] 以上、本発明の金属・樹脂複合体の製造方法及び金属・樹脂複合体を上記の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

[0088] （１）上記した各実施例においては、ＡｌＳｉ合金として、ＡＤＣ１２及びＨＴ－１を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。ＡｌＳｉ合金として、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金を用いること

ができる。このようなＡＩＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて金属部材を作製することにより、作製される金属部材は、初晶ＡＩ固溶体のデンドライト結晶とＡＩ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有する金属部材となる。そして、このような金属部材においては、第１凹凸構造形成工程により金属部材の表面を粗面化した後の金属部材の表面（特に第１凹部内面）には複数の微細なＳｉ粒子が露出することとなる。

[0089] （２）上記した各実施例においては、樹脂として、ＰＰＳ（ポリフェニレンサルファイド）及びＰＡ（ポリアミド）を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。ＰＰＳ及びＰＡ以外の種々の樹脂を用いることができる。

[0090] （３）本発明においては、第２凹凸構造形成工程の後に、金属部材に対して温水処理を施してもよい。これにより、金属部材と樹脂との間のアンカー効果に加えて、金属部材と樹脂との間の化学的な作用により、金属部材と樹脂とを高い接合力で一体化することが可能となる。

[0091] （４）本発明においては、第２凹凸構造形成工程の後に、金属部材に対して防錆処理を施してもよい。これにより、凹凸工程形成工程を実施してから金属部材・樹脂一体化工程を実施するまでの間に金属部材の表面状態が変化し難くなり、金属部材と樹脂とが高い接合力で一体化された金属・樹脂複合体を安定して製造することが可能となる。

請求の範囲

［請求項1］ 金属部材を準備する金属部材準備工程と、

前記金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造を形成する凹凸構造形成工程と、

前記金属部材と樹脂とを一体化させる金属部材・樹脂一体化工程とを含み、

前記金属部材と前記樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体を製造するための金属・樹脂複合体の製造方法であって、

前記金属部材準備工程において準備する金属部材は、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡＩＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材であり、

前記凹凸構造形成工程は、

強塩基性溶液を用いたエッチング処理により、前記金属部材の表面に第１凹凸構造を形成する第１凹凸構造形成工程と、

前記第１凹凸構造における第１凹部内面に露出するＳｉ粒子の全部又は一部を選択的にエッチング除去して、前記第１凹凸構造における第１凹部内面に前記第１凹部よりも微細な第２凹部を形成する第２凹凸構造形成工程とを含むことを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項2］ 請求項１に記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液を用いたエッチング処理により前記第２凹凸構造形成工程を実施することを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項3］ 請求項１に記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

硫酸及び硝酸を用いたエッチング処理により前記第２凹凸構造形成工程を実施することを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項4］ 請求項１～３のいずれかに記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

前記第２凹凸構造形成工程においては、水和ヒドラジン、アンモニア及び水溶性アミン化合物のいずれか１つ以上を含む水溶液を用いることなく第２凹部を形成することを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項5］ 請求項１～４のいずれかに記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

前記第２凹凸構造形成工程においては、超音波照射を行うことなく前記Ｓｉ粒子の全部又は一部をエッチング除去することを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項6］ 請求項１～５のいずれかに記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

前記１凹凸構造形成工程においては、ブラスト処理を実施することなく第１凹部を形成することを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項7］ 請求項１～６のいずれかに記載の金属・樹脂複合体の製造方法において、

前記金属部材・樹脂一体化工程においては、インサート成形法を用いて、前記金属部材と前記樹脂とを一体化させることを特徴とする金属・樹脂複合体の製造方法。

［請求項8］ 金属部材と、樹脂とが一体化された構造を有する金属・樹脂複合体であって、

前記金属部材は、Ｓｉを６重量％～１８重量％含有するＡｌＳｉ合金からダイカスト成形法を用いて作製された金属部材の表面の全部又は一部に複雑化された凹凸構造が形成されたものであり、

前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面についてＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による元素分析を行ったとき、Ｓｉの含有量が前記ＡｌＳｉ合金におけるＳｉの含有量よりも低いことを特徴とする金属・樹脂複合体。

［請求項9］ 請求項８に記載の金属・樹脂複合体において、

前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面についてＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）による元素分析を行ったとき、Ｓｉの含有量が４重量％以下であることを特徴とする金属・樹脂複合体。

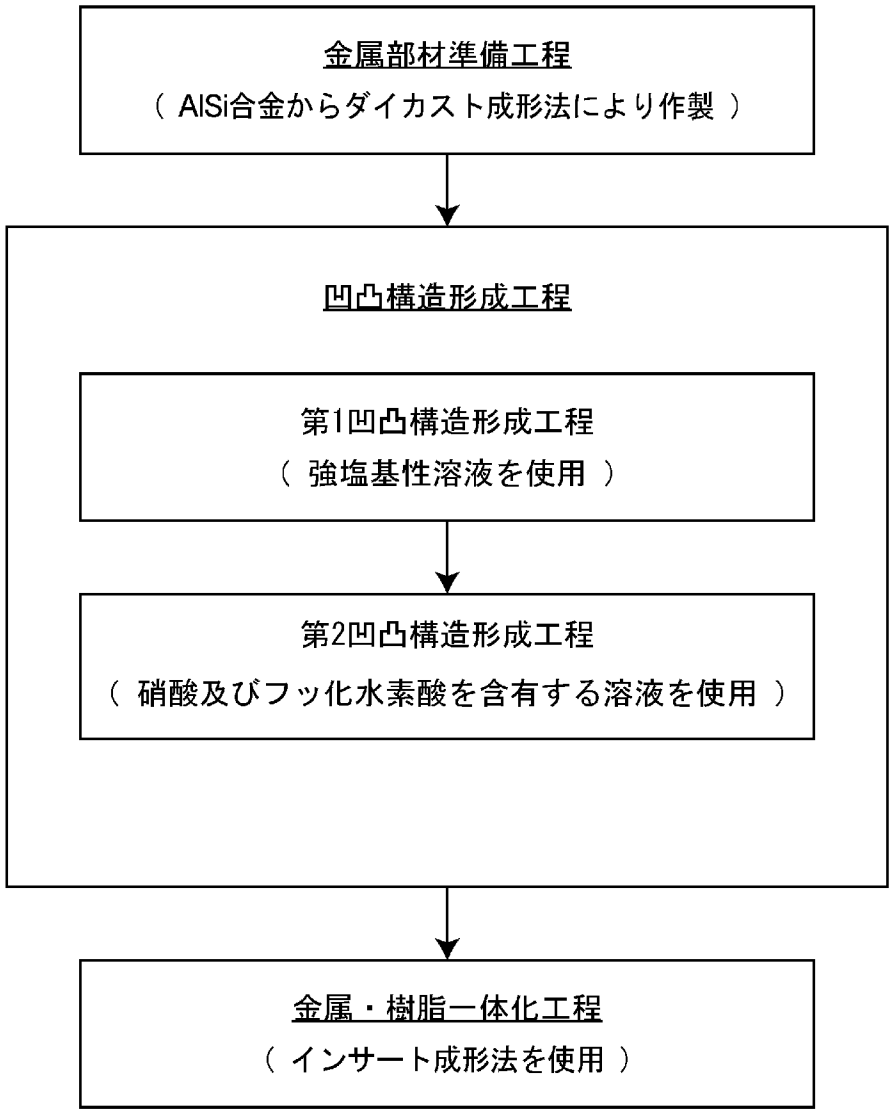
［請求項10］ 請求項８又は９に記載の金属・樹脂複合体において、

前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観測したとき、前記金属部材が、初晶ＡＩ固溶体のデンドライト結晶とＡＩ－Ｓｉ共晶とで構成された構造を有するとともに、当該ＡＩ－Ｓｉ共晶におけるＳｉ粒子の全部又は一部が除去された構造を有することを特徴とする金属・樹脂複合体。

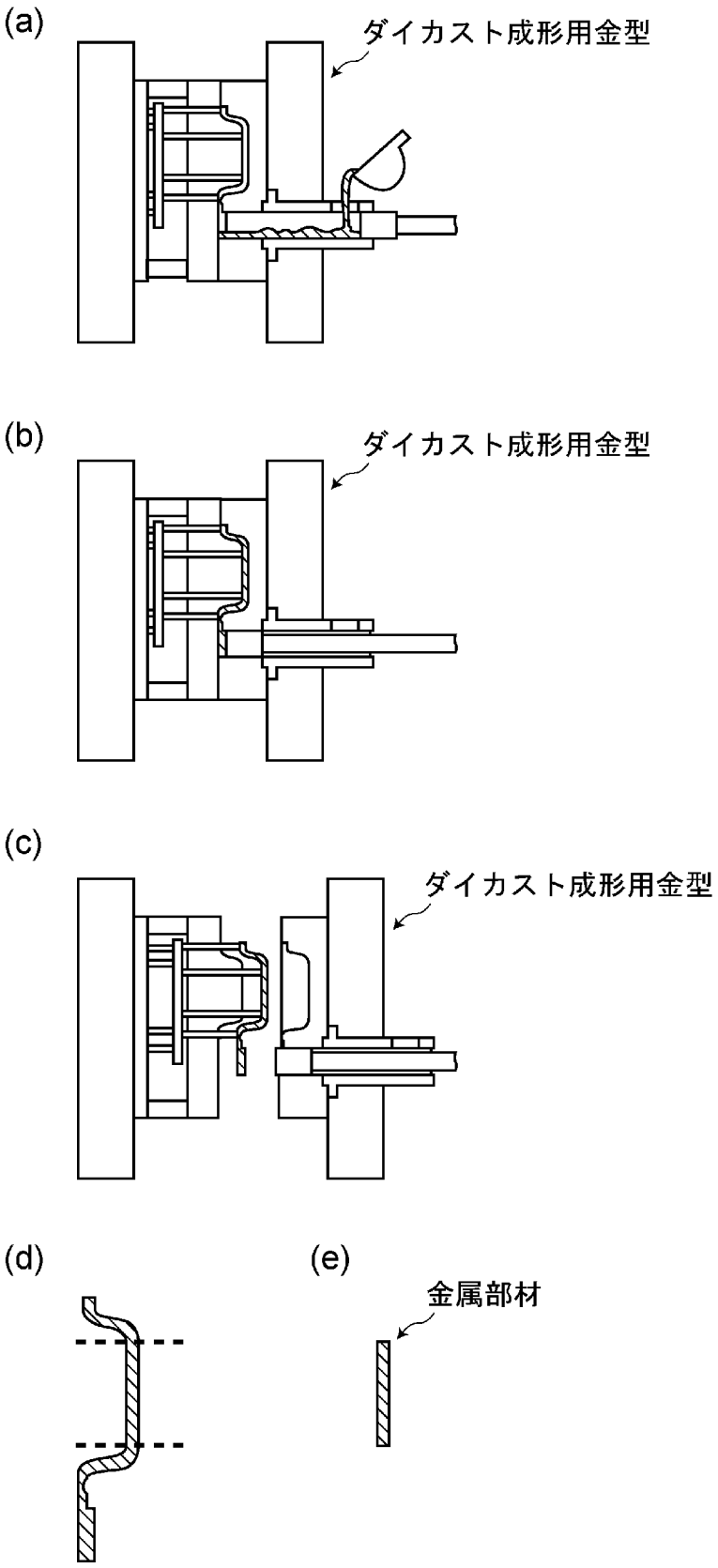
［請求項11］ 請求項８～１０のいずれかに記載の金属・樹脂複合体において、

前記金属部材における複雑化された凹凸構造が形成された面をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観測したとき、粒径１μｍ以上のＳｉ粒子が存在しないことを特徴とする金属・樹脂複合体。

[図1]

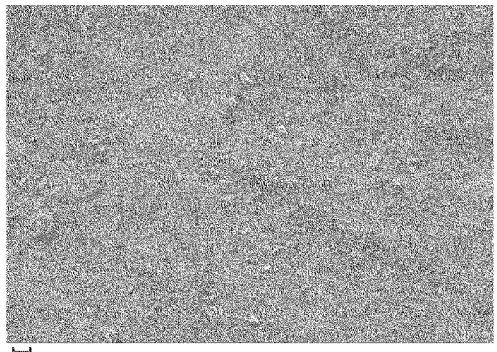

金属部材準備工程
（ AlSi合金からダイカスト成形法により作製 ）
凹凸構造形成工程
第1凹凸構造形成工程
（ 強塩基性溶液を使用 ）
第2凹凸構造形成工程
（ 硝酸及びフッ化水素酸を含有する溶液を使用 ）
金属・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

[図2]



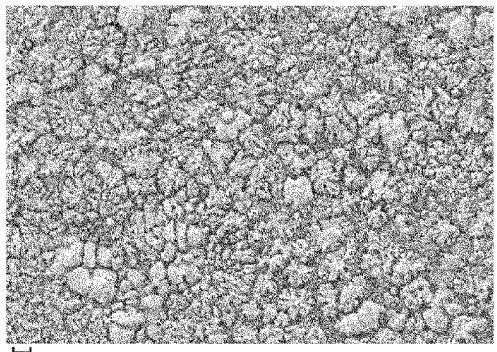
[図3]

(a)



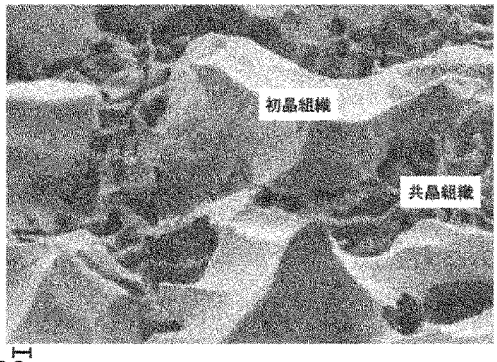
2μm

(b)



2μm

(c)



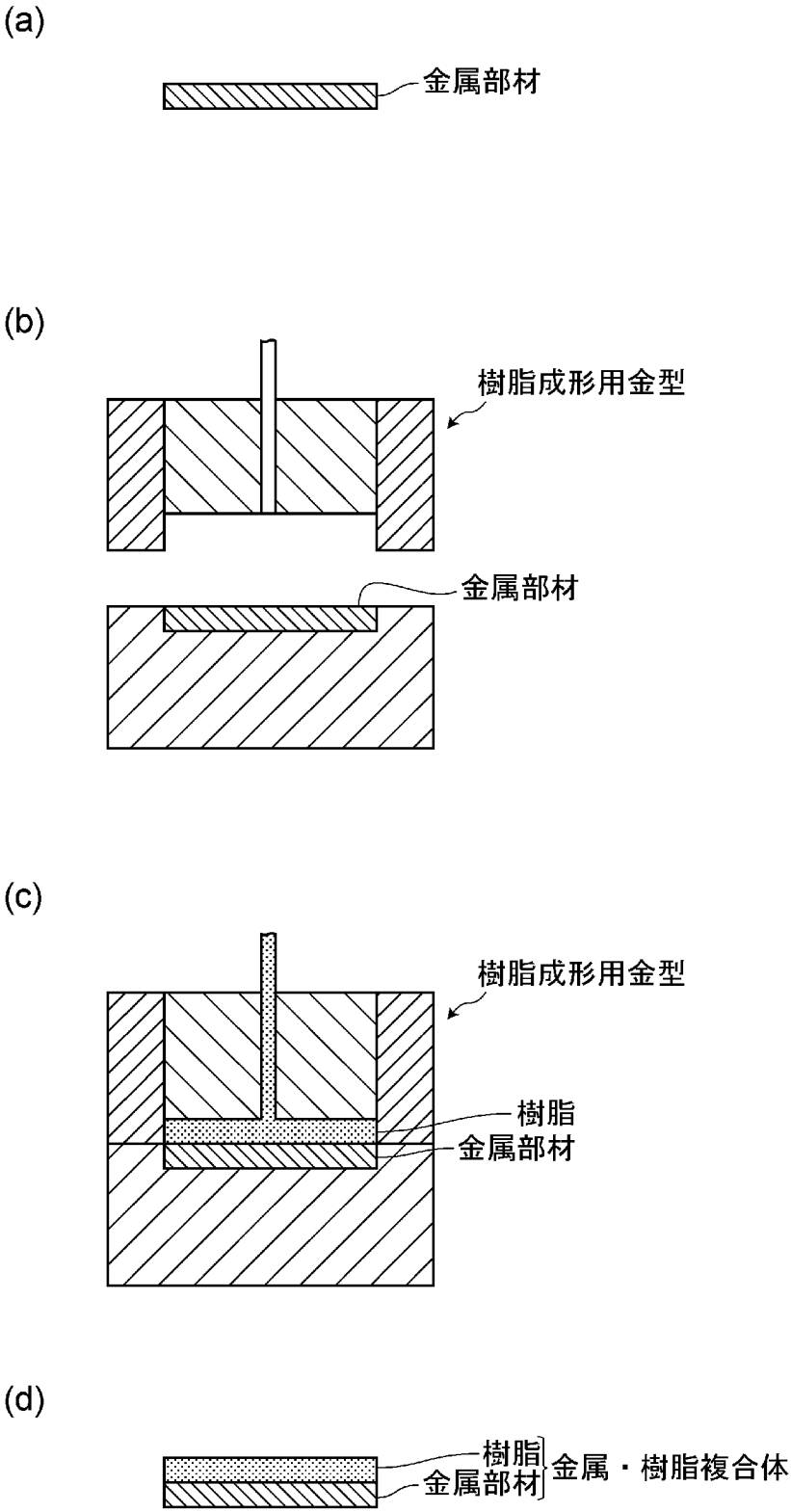
200nm

(d)

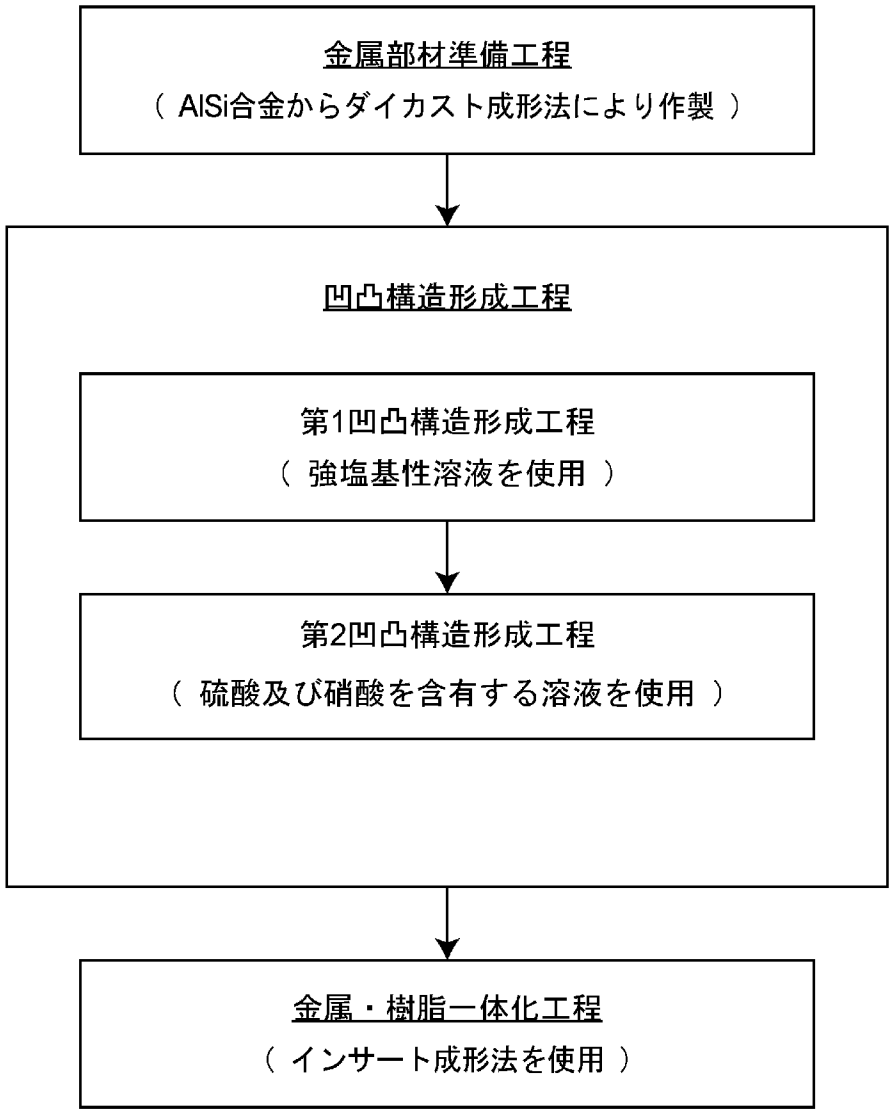


2μm

[図4]



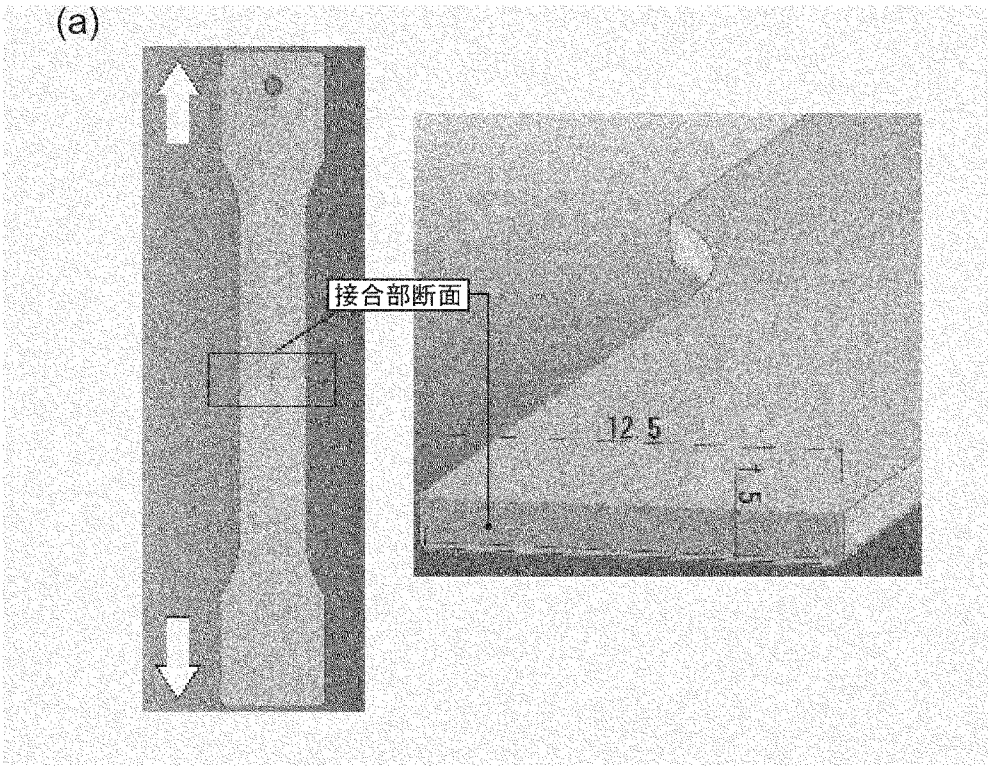
[図5]

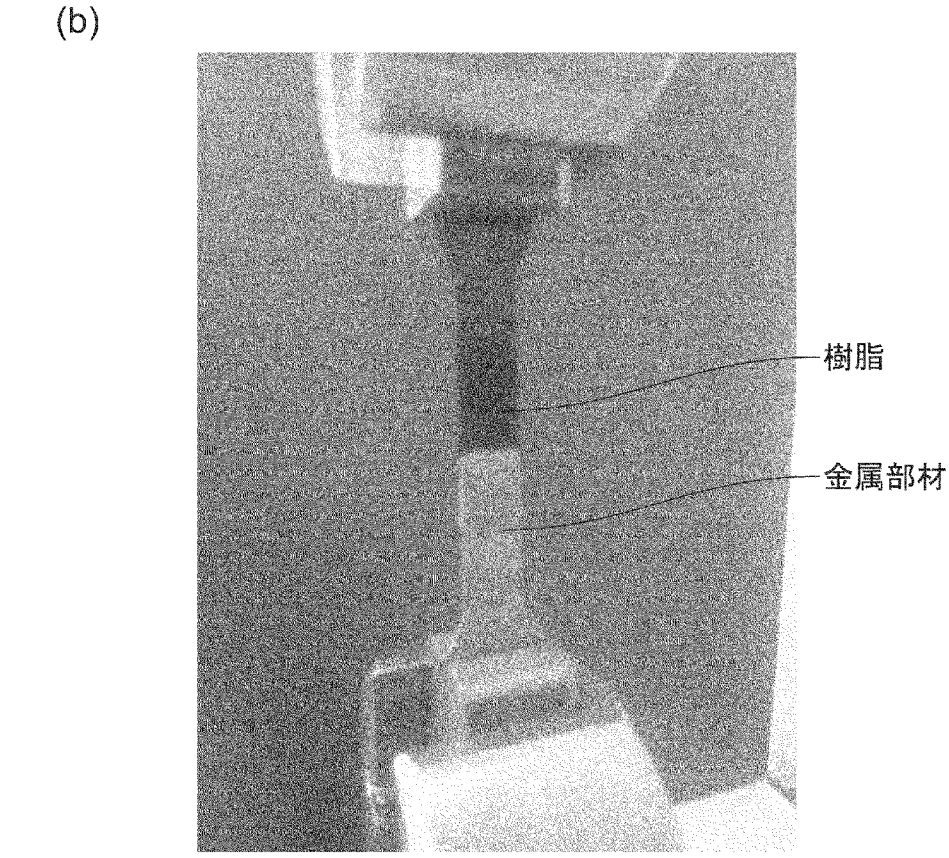

金属部材準備工程
（ AlSi合金からダイカスト成形法により作製 ）
凹凸構造形成工程
第1凹凸構造形成工程
（ 強塩基性溶液を使用 ）
第2凹凸構造形成工程
（ 硫酸及び硝酸を含有する溶液を使用 ）
金属・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

[図6]

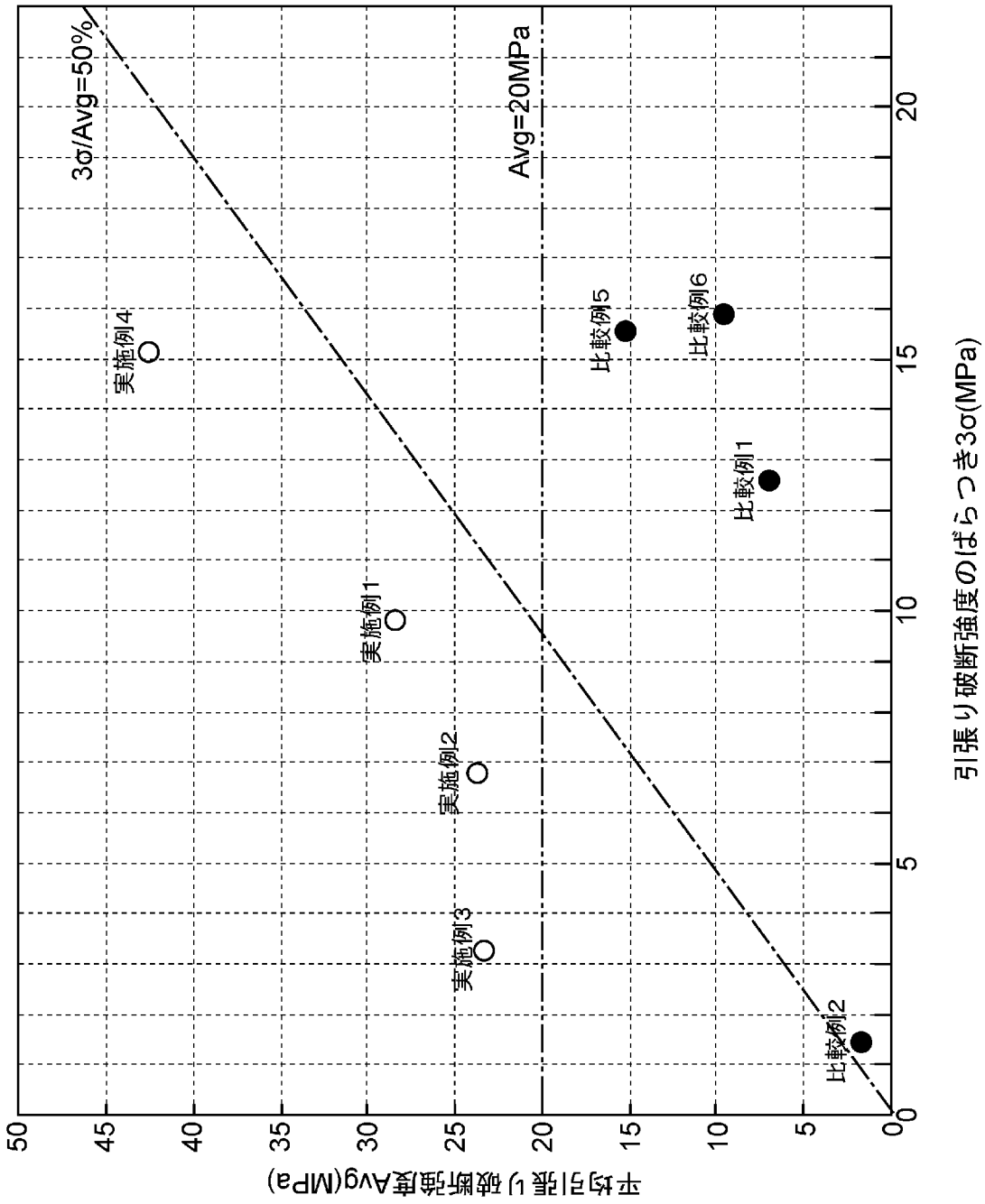
実施例／比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
部材	金属部材	ADC12	HT-1	ADC12	ADC12	ADC12	A6062	DMS4	ADC12	ADC12	A6062
	樹脂	PPS	PPS	PPS	PA	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
工程	第 1凹凸構造形成工程	塩基処理	塩基処理	塩基処理	塩基処理	塩基処理	塩基処理	塩基処理	-	塩基処理	塩基処理
	中和工程	-	-	-	-	-	-	-	-	中和処理 1	中和処理 2
	第 2凹凸構造形成工程	酸処理 1	酸処理 1	酸処理 2	酸処理 1	-	酸処理 1	酸処理 1	酸処理 3	-	-
	その他の工程	-	-	-	-	-	-	-	-	-	温水処理
引張り破断強度 (Mpa)	Avg	28.42	23.70	23.11	42.57	7.02	1.59	接合せず	接合せず	15.55	9.60
	3σ	9.83	6.77	3.26	15.12	12.60	1.46	接合せず	接合せず	14.49	15.91
	3σ／Avg	35%	29%	14%	36%	180%	92%	接合せず	接合せず	93%	166%
評価 1 (引張り破断強度)		○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
評価 2 (引張り破断強度のばらつき)		○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
評価 3 (ヒドラジン等の不使用)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価 4 (プラスト処理の不実施)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価		○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

[図7]

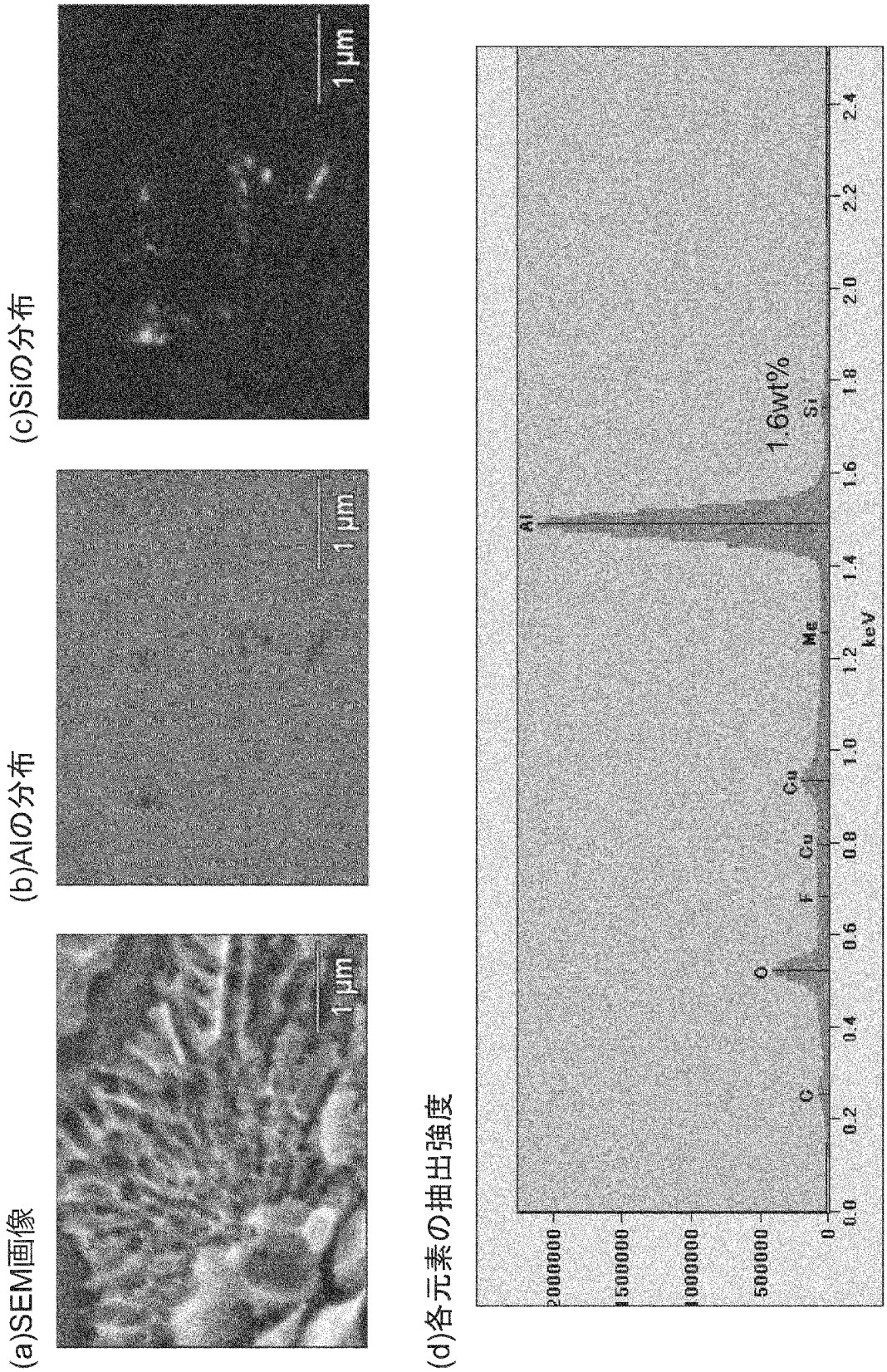




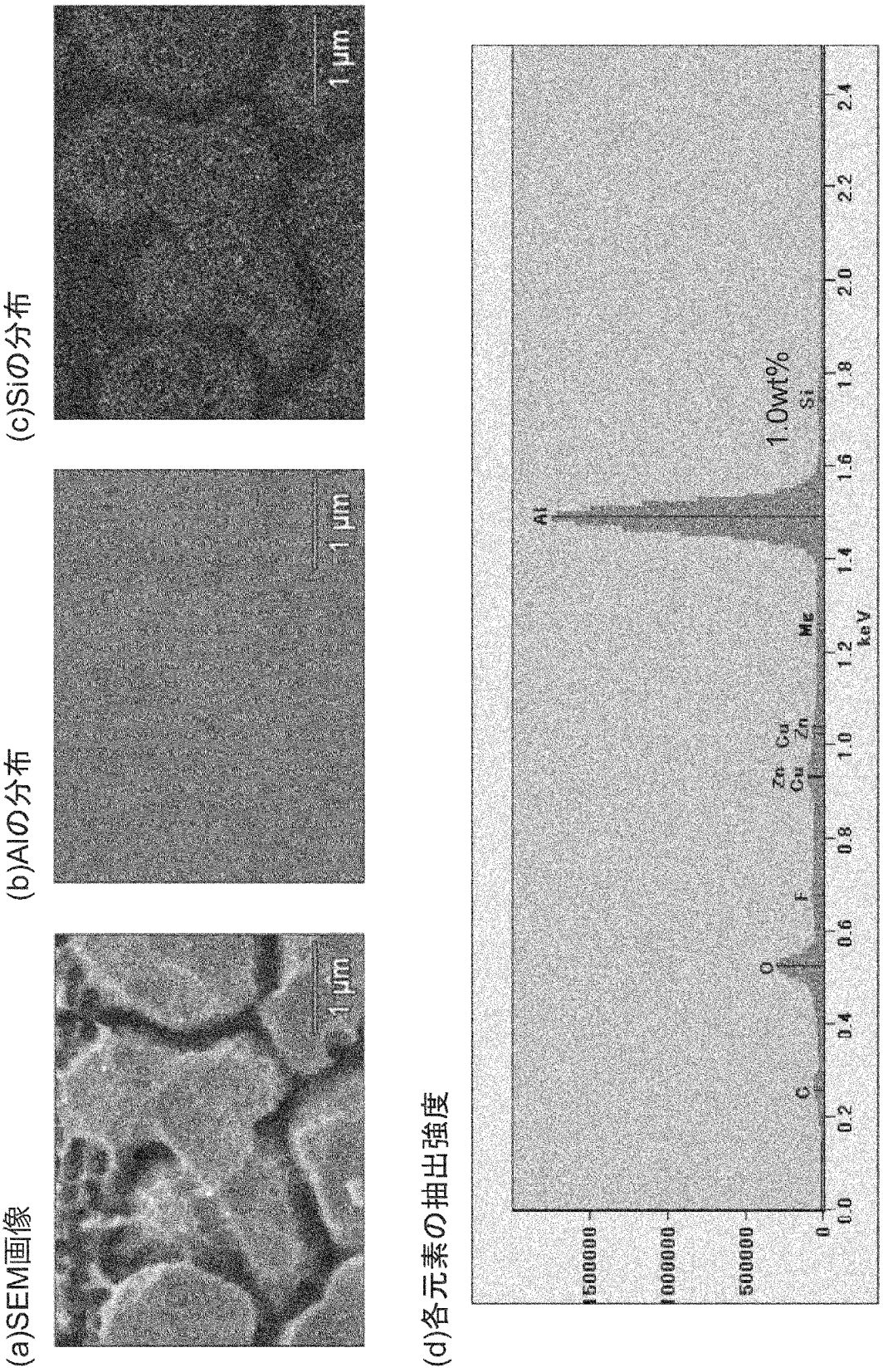
[図8]


3σ/Avg=50%
Avg=20MPa
実施例4
実施例1
実施例2
実施例3
比較例5
比較例6
比較例1
比較例2
平均引張り破断強度Avg(MPa)
引張り破断強度のばらつき3σ(MPa)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

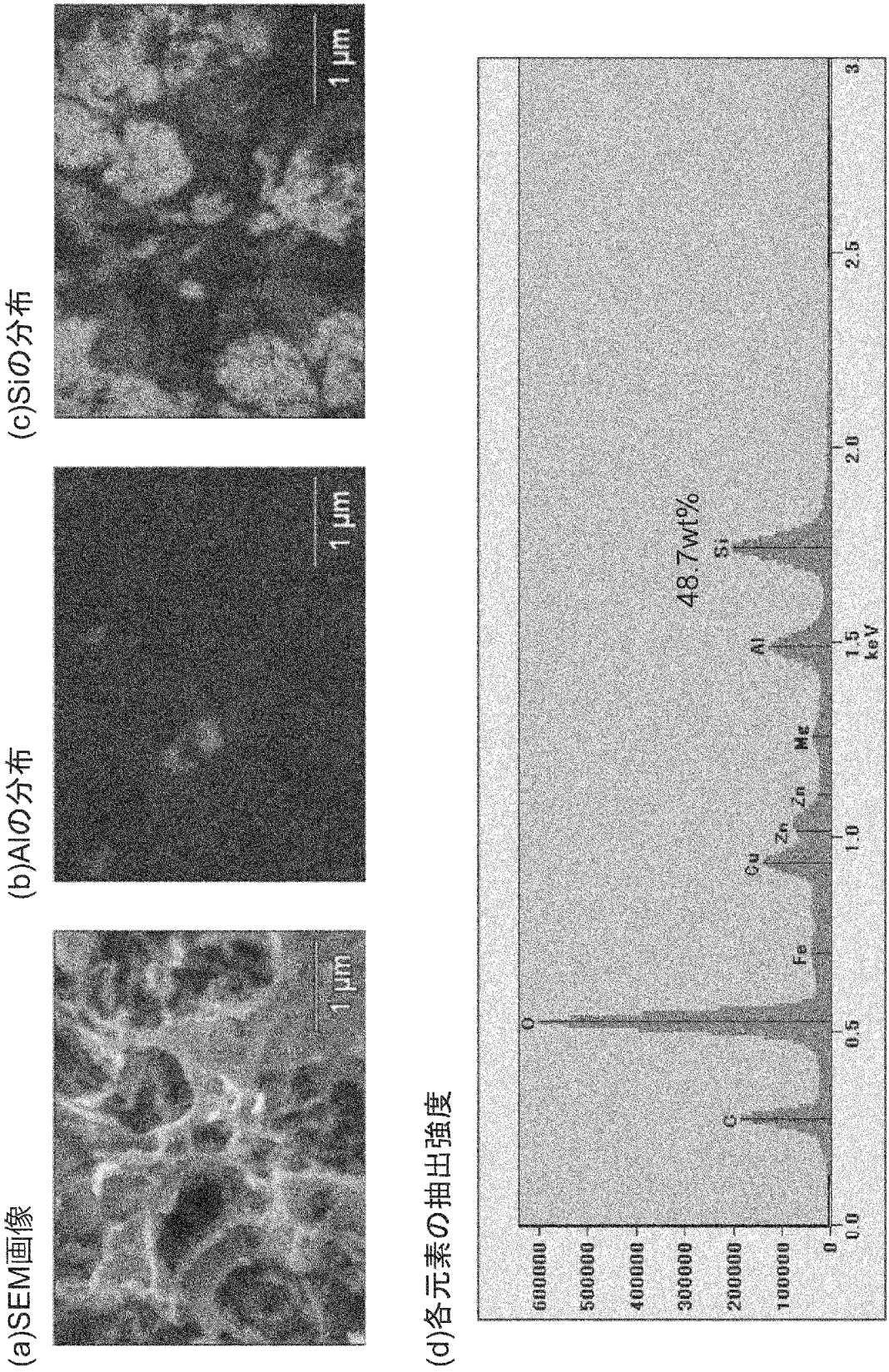
[図9]


(a)SEM画像
(b)Alの分布
(c)Siの分布
1 μm
1 μm
1 μm
(d)各元素の抽出強度
C
O
F
Cu
Cu
Mg
Al
Si
1.6wt%
keV
0
500000
1000000
1500000
2000000
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4

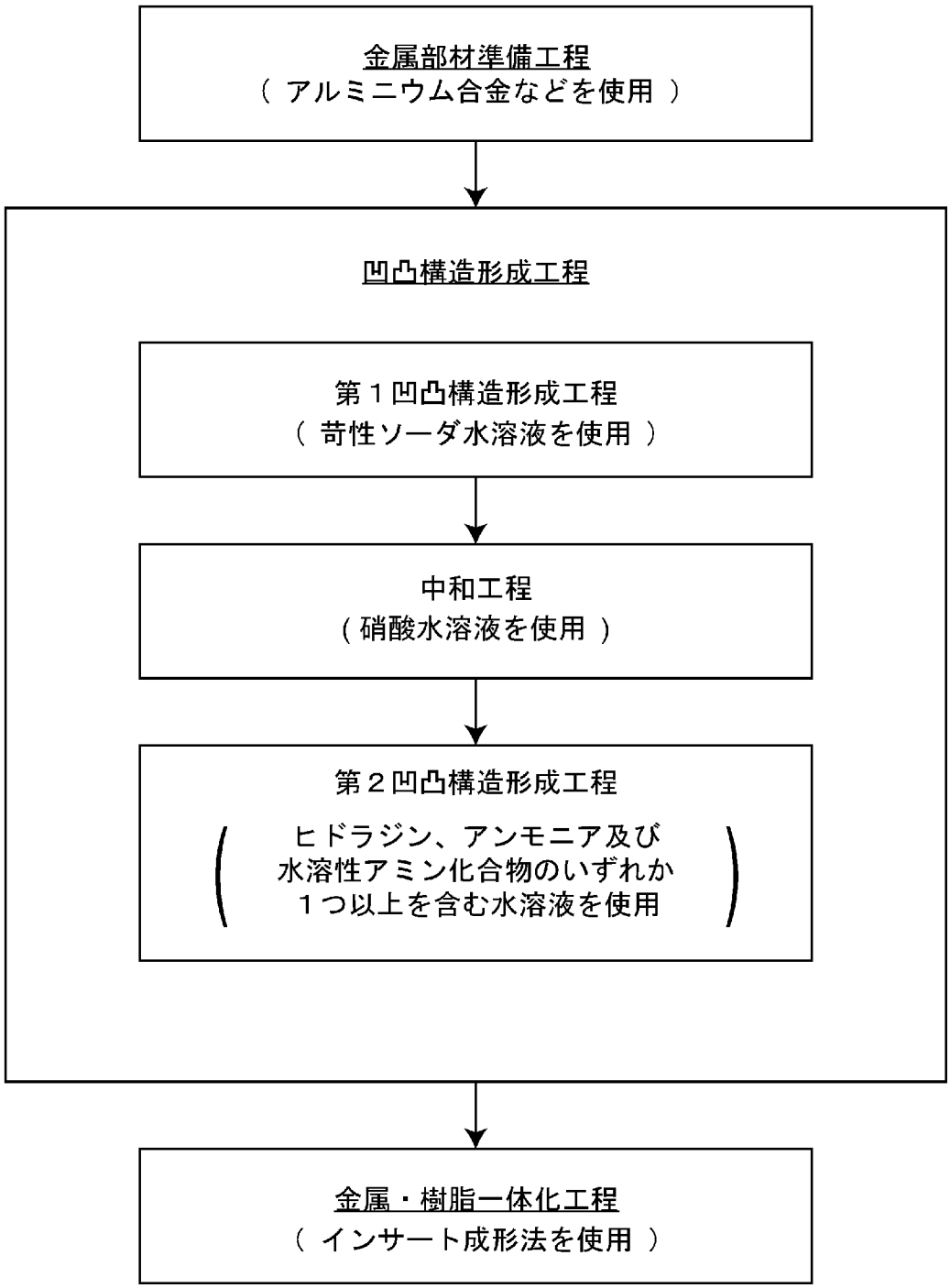
[図10]


(a)SEM画像
(b)Alの分布
(c)Siの分布
1 μm
(d)各元素の抽出強度
C
O
F
Zn
Cu
Zn
Cu
Mg
Al
Si
1.0wt%
keV
0
500000
1000000
1500000
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4

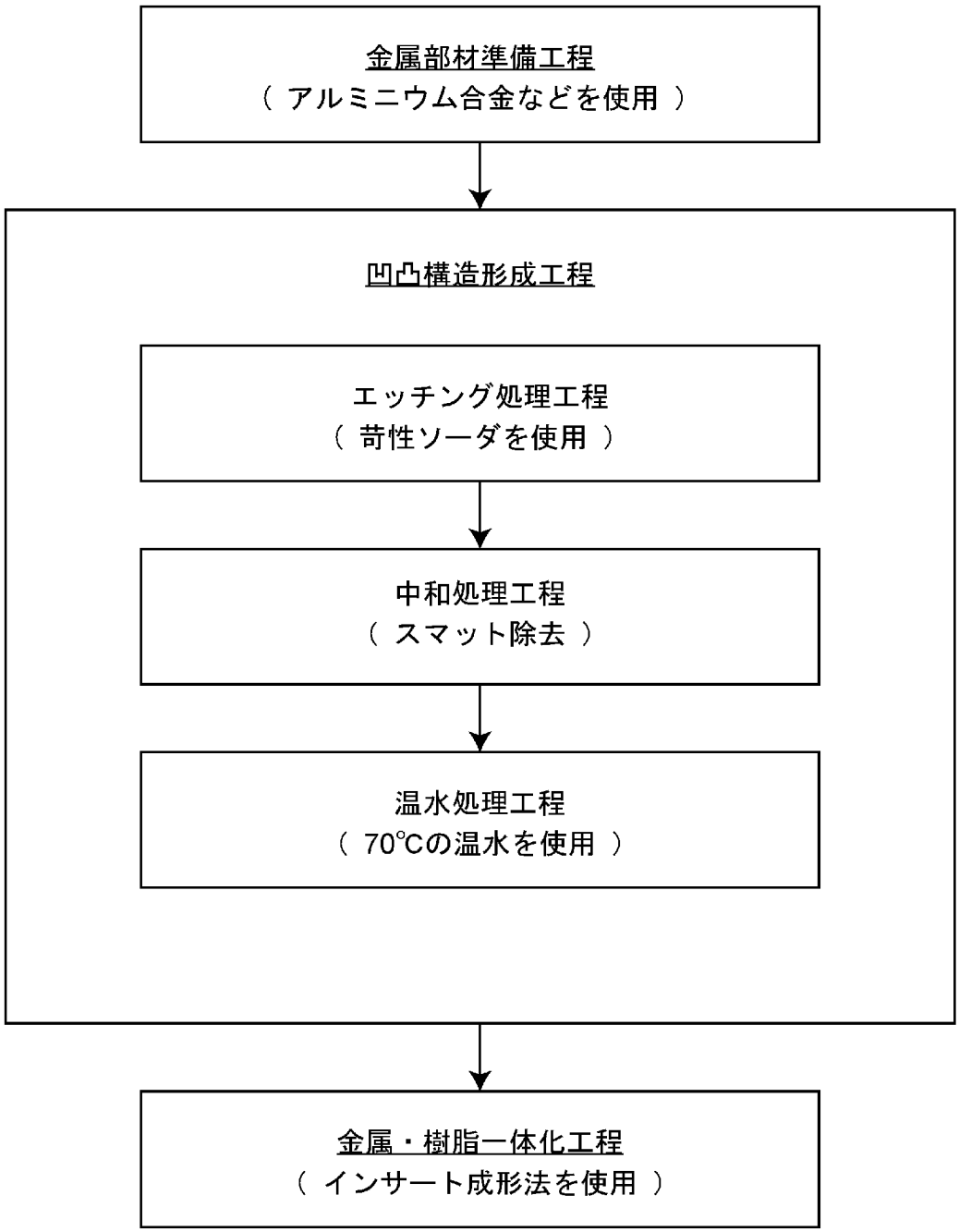
[図11]


(a)SEM画像
(b)Alの分布
(c)Siの分布
1 μm
(d)各元素の抽出強度
48.7wt%
O
C
Fe
Cu
Zn
Zn
Mg
Al
Si
keV

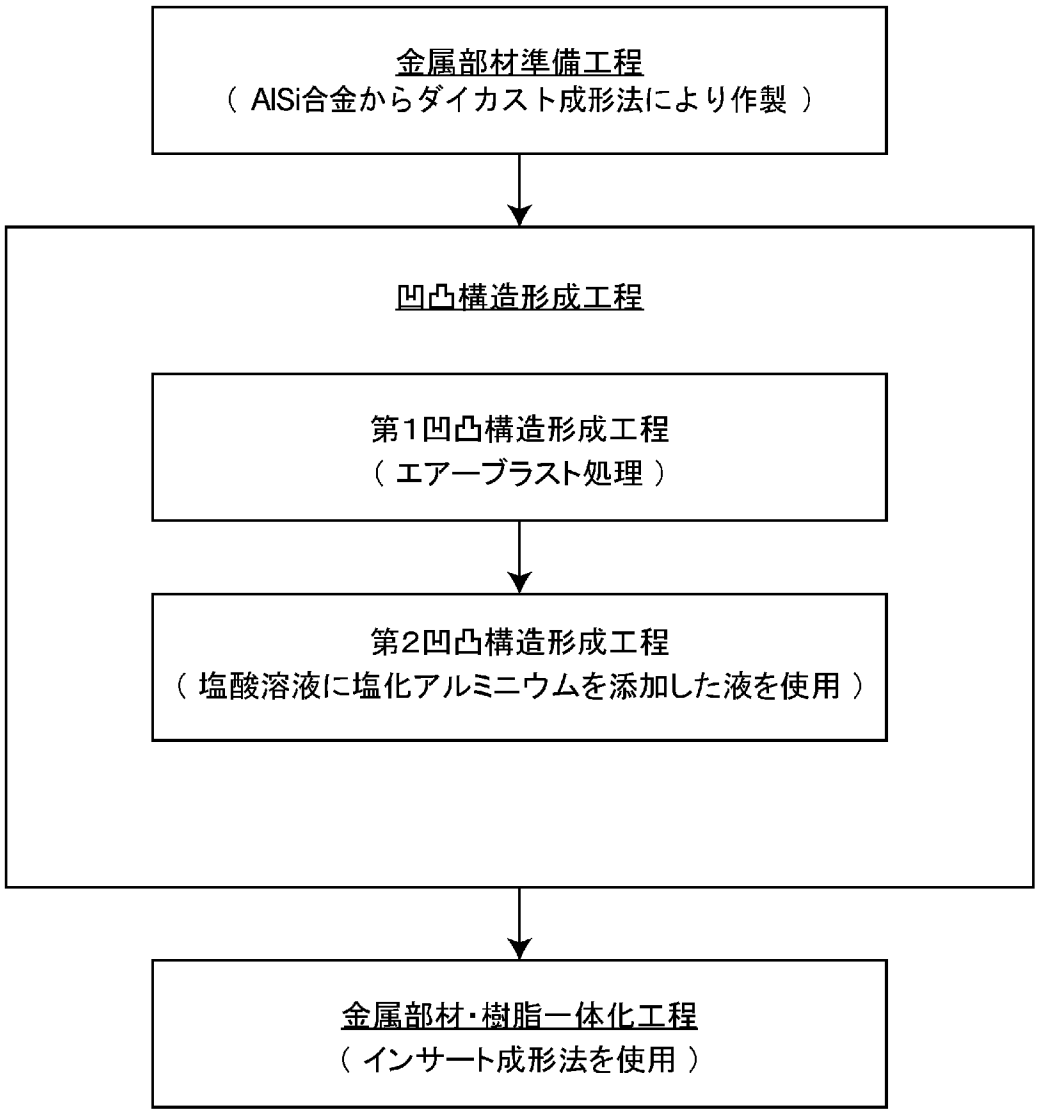
[図12]


金属部材準備工程
（ アルミニウム合金などを使用 ）
凹凸構造形成工程
第１凹凸構造形成工程
（ 苛性ソーダ水溶液を使用 ）
中和工程
（硝酸水溶液を使用 ）
第２凹凸構造形成工程
ヒドラジン、アンモニア及び
水溶性アミン化合物のいずれか
１つ以上を含む水溶液を使用
金属・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

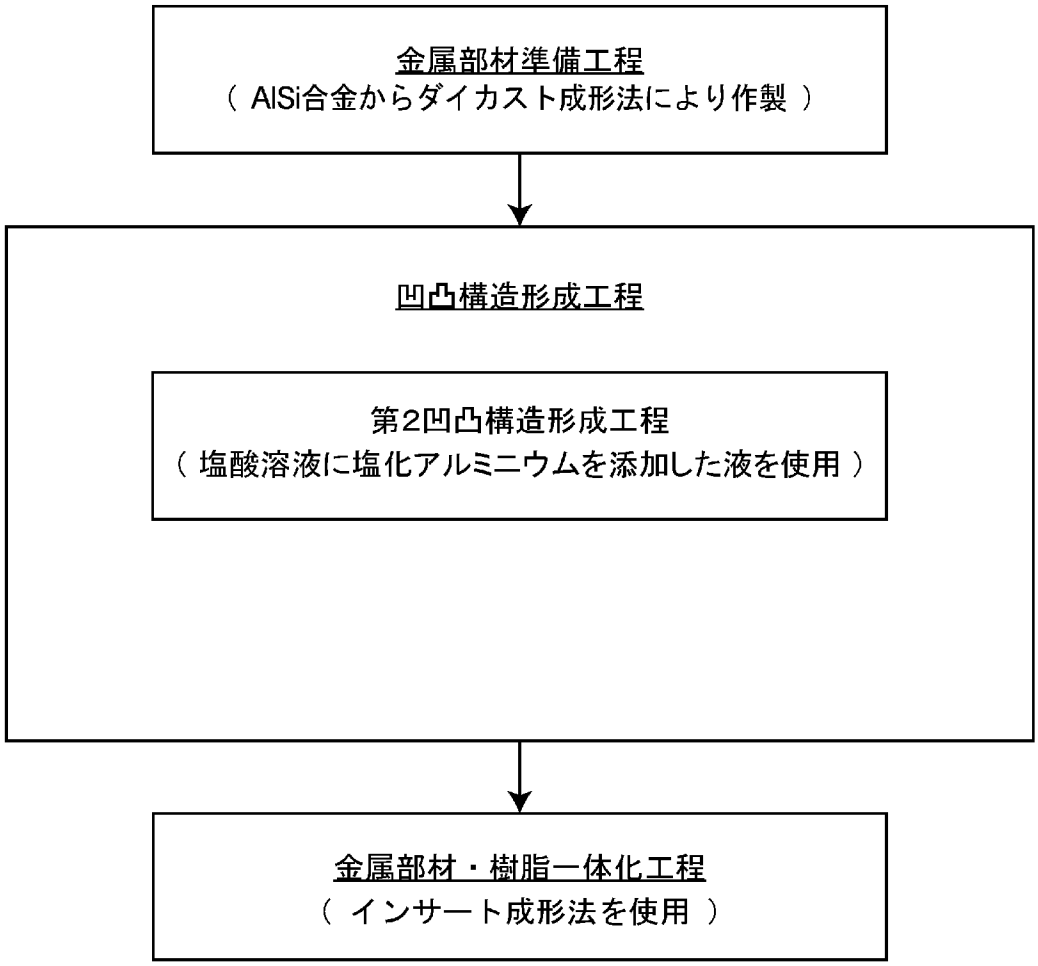
[図13]


金属部材準備工程
（ アルミニウム合金などを使用 ）
凹凸構造形成工程
エッチング処理工程
（ 苛性ソーダを使用 ）
中和処理工程
（ スマット除去 ）
温水処理工程
（ 70℃の温水を使用 ）
金属・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

[図14]


金属部材準備工程
（ AlSi合金からダイカスト成形法により作製 ）
凹凸構造形成工程
第1凹凸構造形成工程
（ エアーブラスト処理 ）
第2凹凸構造形成工程
（ 塩酸溶液に塩化アルミニウムを添加した液を使用 ）
金属部材・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

[図15]


金属部材準備工程
（ AlSi合金からダイカスト成形法により作製 ）
凹凸構造形成工程
第2凹凸構造形成工程
（ 塩酸溶液に塩化アルミニウムを添加した液を使用 ）
金属部材・樹脂一体化工程
（ インサート成形法を使用 ）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23F1/00(2006.01)i, *B29C45/14*(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)
C23F1/00-4/04, B29C45/14, B32B15/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-174372 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text & WO 2010/076892 A1	1-11
A	JP 2009-006721 A (Taisei Plas Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text & US 2006/0127684 A1 & EP 1559541 A1 & WO 2004/041532 A1	1-11
A	JP 03-024945 A (Showa Aluminum Corp.), 01 February 1991 (01.02.1991), entire text (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 March, 2012 (26.03.12)	03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-052376 A (Tokico, Ltd.), 15 March 1986 (15.03.1986), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５５０８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23F1/00(2006.01)i, B29C45/14(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23F1/00-4/04, B29C45/14, B32B15/08

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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	関連する請求項の番号
A	JP 2010-174372 A (日本軽金属株式会社) 2010.08.12, 全文 & WO 2010/076892 A1	1-11
A	JP 2009-006721 A (大成プラス株式会社) 2009.01.15, 全文 & US 2006/0127684 A1 & EP 1559541 A1 & WO 2004/041532 A1	1-11
A	JP 03-024945 A (昭和アルミニウム株式会社) 1991.02.01, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０３．２０１２	０３．０４．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｅ　３５４８
市枝　信之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
A	JP 61-052376 A（トキコ株式会社）1986.03.15，全文 (ファミリーなし)	1-11