

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5652818号
(P5652818)

(45) 発行日 平成27年1月14日(2015.1.14)

(24) 登録日 平成26年11月28日(2014.11.28)

(51) Int.CI.

C23F 1/36 (2006.01)

F 1

C 2 3 F 1/36

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-233675 (P2010-233675)
 (22) 出願日 平成22年10月18日 (2010.10.18)
 (65) 公開番号 特開2011-195949 (P2011-195949A)
 (43) 公開日 平成23年10月6日 (2011.10.6)
 審査請求日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-37633 (P2010-37633)
 (32) 優先日 平成22年2月23日 (2010.2.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000114488
 メック株式会社
 兵庫県尼崎市東初島町1番地
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 大串 亮
 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
 会社内
 (72) 発明者 王谷 稔
 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
 会社内

審査官 伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニウムの表面粗化剤及びそれを用いる表面粗化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウムの表面粗化剤において、

N a O H 及び K O H から選択される少なくとも 1 種のアルカリ源と、Z n イオン、P b イオン、S n イオン、S b イオン及びC d イオンから選択される少なくとも 1 種の両性金属イオンと、硝酸イオンと、チオ硫酸イオン、チオ尿素、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸、チオグリセロール、L - チオプロリン、ジチオジグリコール酸、，' - チオジプロピオン酸、N , N - ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・3水和物、3 , 3 ' - ジチオジプロピオン酸、3 , 3 ' - ジチオジプロパノール、2 , 2 ' - ジチオジピリジン、o - チオクレゾール及びp - チオクレゾールから選択される少なくとも 1 種のチオ化合物とを含有する水溶液からなることを特徴とする表面粗化剤。

【請求項2】

前記チオ化合物の含有量が、0 . 0 5 ~ 2 5 . 0 重量%である請求項1に記載の表面粗化剤。

【請求項3】

前記アルカリ源の含有量が、水酸化物イオンとして0 . 6 0 ~ 2 2 . 8 0 重量%である請求項1又は2に記載の表面粗化剤。

【請求項4】

前記両性金属イオンの含有量が、0 . 2 ~ 6 . 0 重量%である請求項1 ~ 3 のいずれか1項に記載の表面粗化剤。

10

20

【請求項 5】

前記硝酸イオンの含有量が、0.5～10.0重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載の表面粗化剤。

【請求項 6】

アルミニウムの表面粗化方法において、

アルミニウムの表面を請求項1～5のいずれか1項に記載の表面粗化剤で処理する表面粗化工程を有することを特徴とする表面粗化方法。

【請求項 7】

前記表面粗化工程後に、硝酸水溶液、硫酸水溶液、及び硫酸と過酸化水素とを含有する水溶液から選択される一種以上の水溶液で粗化面を処理する請求項6に記載の表面粗化方法。10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルミニウムと樹脂を接着させる際のアルミニウム表面の前処理等に有用な表面粗化剤及びそれを用いる表面粗化方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来のアルミニウム素材の粗化処理や梨地化処理としては、プラスト法、スクラッチ法、陽極電解法、ウェットエッチング法などがあった。しかしながら従来の方法では、大掛かりな設備、高コスト、高温処理、高エッチング量などの課題があり、条件によっては、処理できるアルミニウムの材質や大きさ等に制約があった。20

【0003】

また、特許文献1には、フッ化物イオンを含む組成物を用いてアルミニウム表面を処理し、多孔質化する方法が開示されている。しかしながら、前記組成物はフッ化物イオンを含むので、アルミニウムを処理した後の廃液には安定なフッ化アルミニウムが溶解している。そのため、廃液処理が複雑となり、低コスト化が困難であった。

【0004】

また、特許文献2には、アルカリ源、両性金属イオン、硝酸イオン及びグルコン酸ソーダを含有する化学処理液を用いて、装飾目的で化学的にアルミニウム表面を梨地化処理する方法が開示されている。しかし、特許文献2に記載の方法では、50以上の中温で処理するためエッチング量が多く、また装飾目的のため粗化形状も緻密なものではない。30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】米国特許第5895563号明細書

【特許文献2】特公昭43-414号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

一方、電子機器に搭載されるプリント配線板のうち、放熱性が要求される用途には、アルミコア基板という特殊なプリント配線板が使用されている。一般的なプリント配線板は、絶縁層（ガラス布基材エポキシ樹脂含浸材など）と導電層（銅）との積層体であるが、アルミコア基板はその積層体の中にアルミニウム板が配置されたものであり、アルミニウムの高熱伝導性によって実装部品が発する熱を拡散させることができる。40

【0007】

前記アルミニウム板は絶縁層を構成する樹脂と接しているため、表面を陽極酸化することによって樹脂との接着性を向上させているが、陽極酸化では、アルミニウムと樹脂との間の密着性を向上させることは不十分であった。

【0008】

10

20

30

40

50

また、上記特許文献2の化学処理液を用いてアルミニウム表面を粗化処理しても、緻密な粗化形状が得られないため、アルミニウムと樹脂との間の密着性を向上させることは困難であった。

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、表面粗化工程の低コスト化が容易となる上、アルミニウムと樹脂との間の密着性を向上させることができるアルミニウムの表面粗化剤及びそれを用いる表面粗化方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の表面粗化剤は、アルミニウムの表面粗化剤において、アルカリ源と、両性金属イオンと、硝酸イオンと、チオ化合物とを含有する水溶液からなることを特徴とする表面粗化剤である。 10

【0011】

本発明の表面粗化方法は、アルミニウムの表面粗化方法において、アルミニウムの表面を上記本発明の表面粗化剤で処理する表面粗化工程を有することを特徴とする表面粗化方法である。 20

【0012】

なお、上記本発明における「アルミニウム」は、アルミニウムからなるものであってもよく、アルミニウム合金からなるものであってもよい。また、本明細書において「アルミニウム」は、アルミニウム又はアルミニウム合金をさす。 20

【発明の効果】

【0013】

本発明の表面粗化剤及び表面粗化方法によれば、簡易な設備（浸漬処理装置、スプレー処理装置等）が使用できる上、環境への悪影響の大きい化合物を使用しておらず、廃棄処理が容易なため、表面粗化工程の低コスト化が容易となる。また、チオ化合物を配合することによって、緻密な粗化処理が可能となるため、アルミニウムと樹脂との間の密着性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の表面粗化剤に配合される成分について説明する。 30

【0015】

（アルカリ源）

アルカリ源としては、特に限定されないが、低コストかつ十分なアルミニウムの溶解量を得るという観点から、NaOH、KOHが好ましい。アルカリ源の含有量は、良好な粗化形状を得るという観点から、水酸化物イオンとして0.60重量%以上であることが好ましく、1.45重量%以上であることがより好ましく、2.50重量%以上であることが更に好ましい。また、適切な粗化処理速度を得るという観点から、アルカリ源の含有量は、水酸化物イオンとして22.80重量%以下であることが好ましく、16.30重量%以下であることがより好ましく、12.25重量%以下であることが更に好ましい。

【0016】

（両性金属イオン）

両性金属イオンとしては、Alイオン以外であれば特に限定されず、Znイオン、Pbイオン、Snイオン、Sbイオン、Cdイオン等が例示でき、アルミニウムと樹脂との間の密着性向上の観点、及び環境負荷の低減の観点からZnイオン、Snイオンが好ましく、Znイオンがより好ましい。両性金属イオンの含有量は、良好な粗化形状を得るという観点から、0.2重量%以上であることが好ましく、0.5重量%以上であることがより好ましく、1.0重量%以上であることが更に好ましい。また、適切な粗化処理速度を得るという観点から、両性金属イオンの含有量は、6.0重量%以下であることが好ましく、4.4重量%以下であることがより好ましく、3.5重量%以下であることが更に好ましい。 40

【0017】

両性金属イオンは、両性金属イオン源を配合することによって、表面粗化剤中に含有させることができる。両性金属イオン源の例としては、Znイオン源の場合は、硝酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、臭化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛等が挙げられる。また、Snイオン源の場合は、塩化錫(IV)、塩化錫(II)、酢酸錫(II)、臭化錫(II)、二りん酸錫(II)、しゅう酸錫(II)、酸化錫(II)、ヨウ化錫(II)、硫酸錫(II)、硫化錫(IV)、ステアリン酸錫(II)等が挙げられる。

【0018】

(硝酸イオン)

本発明の表面粗化剤には、アルミニウムの粗化処理中にアルミニウムとの置換反応で表面粗化剤中に析出する両性金属を再溶解するために、硝酸イオンが含有される。硝酸イオンの含有量は、両性金属の再溶解性の観点から、0.5重量%以上であることが好ましく、1.0重量%以上であることがより好ましく、2.0重量%以上であることが更に好ましい。また、良好な粗化形状を得るという観点から、硝酸イオンの含有量は、10.0重量%以下であることが好ましく、8.4重量%以下であることがより好ましく、6.0重量%以下であることが更に好ましい。

10

【0019】

硝酸イオンは、硝酸イオン源を配合することによって、表面粗化剤中に含有させることができる。硝酸イオン源の例としては、硝酸、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸アンモニウム、硝酸亜鉛等が挙げられる。

20

【0020】

(チオ化合物)

本発明の表面粗化剤には、緻密な粗化処理を行うことによってアルミニウムと樹脂との間の密着性を向上させるために、チオ化合物が含有される。チオ化合物の含有量は、アルミニウムと樹脂との間の密着性をより向上させるためには、0.05重量%以上であることが好ましく、0.1重量%以上であることがより好ましく、0.2重量%以上であることが更に好ましい。同様の観点から、チオ化合物の含有量は、25.0重量%以下であることが好ましく、20.0重量%以下であることがより好ましく、15.0重量%以下であることが更に好ましい。

30

【0021】

チオ化合物としては、特に限定されないが、アルミニウムと樹脂との間の密着性をより向上させるためには、チオ硫酸イオン及び炭素数1～7のチオ化合物から選択される一種以上であることが好ましく、チオ硫酸イオン及び炭素数1～3のチオ化合物から選択される一種以上であることがより好ましい。このうち、チオ硫酸イオン等のイオンは、そのイオン源を配合することによって、表面粗化剤中に含有させることができる。

【0022】

上記炭素数1～7のチオ化合物としては、チオ尿素(炭素数1)、チオグリコール酸アンモニウム(炭素数2)、チオグリコール酸(炭素数2)、チオグリセロール(炭素数3)、L-チオプロリン(炭素数4)、ジチオジグリコール酸(炭素数4)、，'-チオジプロピオン酸(炭素数5)、N,N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・3水和物(炭素数5)、3,3'-ジチオジプロピオン酸(炭素数6)、3,3'-ジチオジプロパノール(炭素数6)、o-チオクレゾール(炭素数7)、p-チオクレゾール(炭素数7)等が挙げられる。

40

【0023】

本発明の表面粗化剤には、指紋などの表面汚染物による粗化のむらを防ぐために界面活性剤を添加してもよく、必要に応じて他の添加剤を添加してもよい。

【0024】

本発明の表面粗化剤は、前記の各成分をイオン交換水などに溶解させることにより容易に調製することができる。

【0025】

50

次に、前記表面粗化剤を用いる本発明の表面粗化方法を説明する。

【0026】

処理対象物のアルミニウム表面に機械油などの著しい汚染がある場合は、脱脂を行なった後、本発明の表面粗化剤による処理を行なう。前記処理としては、浸漬、スプレーなどによる処理が挙げられる。なかでも、浸漬処理を採用する場合は、処理対象物の形状に合わせて処理槽を設計することによって、平らな板状のものだけでなく、複雑な形状の構造物の処理も可能である。処理温度は20～40℃が好ましく、処理時間は30～300秒程度が好ましい。

【0027】

前記処理により、アルミニウム表面が凹凸形状に粗化される。この際のアルミニウムの溶解量（深さ方向のエッティング量）は、溶解したアルミニウムの重量、比重および表面積から算出した場合、0.5～15μm程度である。特に、溶解量が0.5～3μmの場合は、アルミニウムと樹脂との間の密着性をより向上させることができるため好ましい。溶解量は、処理温度や処理時間等により調整できる。前記処理後は、通常水洗、乾燥が行なわれる。

10

【0028】

本発明の表面粗化方法では、前記表面粗化工程後に、硝酸水溶液、硫酸水溶液、及び硫酸と過酸化水素とを含有する水溶液から選択される一種以上の水溶液で粗化面を処理することが好ましい。アルミニウム表面に析出した両性金属の除去と、アルミニウム表面の再不働態化を同時に行なうことができるため、アルミニウムと樹脂との間の密着性をより向上させることができるからである。前記水溶液の処理としては、浸漬、スプレーなどによる処理が挙げられる。処理温度は20～40℃が好ましく、処理時間は5～40秒程度が好ましい。前記処理後は、通常水洗、乾燥が行なわれる。

20

【0029】

硝酸水溶液を用いる場合は、両性金属の除去性能とアルミニウムに対する腐食性の観点から硝酸の濃度が5～65重量%であることが好ましく、25～45重量%であることがより好ましい。硫酸水溶液を用いる場合は、両性金属の除去性能とアルミニウムに対する腐食性の観点から硫酸の濃度が5～60重量%であることが好ましく、20～40重量%であることがより好ましい。

30

【0030】

硫酸と過酸化水素とを含有する水溶液を用いる場合は、両性金属の除去性能とアルミニウムに対する腐食性の観点から硫酸の濃度が5～60重量%であることが好ましく、20～40重量%であることがより好ましい。同様の観点から過酸化水素の濃度が1～40重量%であることが好ましく、5～30重量%であることがより好ましい。

【0031】

本発明の表面粗化方法では、上述したように硝酸水溶液、硫酸水溶液、及び硫酸と過酸化水素とを含有する水溶液から選択される一種以上の水溶液で粗化面を処理した後、更に該処理面の耐食性を向上させるために陽極酸化処理（アルマイド処理）してもよい。

【0032】

本発明の処理により得られる粗化表面は、従来からアルミコア基板に用いられているエポキシ樹脂のみならず、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などの高耐熱性熱可塑性樹脂に対しても優れた接着性を有する。

40

【0033】

本発明の表面粗化剤及び表面粗化方法は、例えば、LEDや車載用途等の高い放熱特性が要求される分野のアルミコア基板、アルミベース基板等を製造する際のアルミニウム表面の前処理剤として有用である。

【実施例】

【0034】

次に、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は下記の実施例

50

に限定して解釈されるものではない。

【0035】

<表面粗度(明度による評価)>

表1に示す組成の水溶液を調製した。得られた水溶液(30%、ただし比較例1のみ60%)中に、JIS H 4000に規定された合金番号1050のアルミニウム板(40mm×40mm、厚さ0.3mm)を浸漬して揺動させ、深さ方向に2μm(アルミニウムの減少した重量から算出)溶解させた後、水洗を行い、35重量%の硝酸水溶液(30%)中に浸漬して、20秒間揺動させ、水洗、乾燥した。乾燥後のアルミニウム板の明度(L^* 値)を、コニカミノルタセンシング社製、色彩色差計CR-400にて測定した。結果を表1に示す。なお、表面粗度については、粗度が大きくなるに従ってアルミ表面の色合いが銀色から灰色へと変化していくため、明度(L^* 値)を代替指標として評価した。明度(L^* 値)が小さいほど表面粗度が大きく、明度(L^* 値)が大きいほど表面粗度が小さいことを示す。
10

【0036】

<ピール強度>

表1に示す組成の水溶液を調製した。得られた水溶液(30%、ただし比較例1のみ60%)中に、JIS H 4000に規定された合金番号1050のアルミニウム板(40mm×40mm、厚さ0.3mm)を浸漬して揺動させ、深さ方向に2μm(アルミニウムの減少した重量から算出)溶解させた後、水洗を行い、35重量%の硝酸水溶液(30%)中に浸漬して、20秒間揺動させ、水洗、乾燥した。得られたアルミニウム板の片面に、日立化成社製、FR-4グレードプリプレグ(GEA-679FG)を重ね合わせて、170℃で90分間プレスした後、JIS C 6481に基づき、プリプレグとアルミニウム板の界面での引き剥がし強度(ピール強度)を測定した。結果を表1に示す。
20

【0037】

【表1】

	配合組成			明度 (L*値)	ピール強度 (N/mm)
	アルカリ源	両性金属イオン源	硝酸イオン源		
実施例1 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	53.0	1.2
実施例2 NaOH(6.38重量% ³⁾)	硝酸亜鉛(12.5重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	52.6	1.1
実施例3 KOH(2.12重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	60.1	0.9
実施例4 KOH(1.16.15重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	67.9	1.0
実施例5 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(0.6重量%、Znイオン0.5重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	68.3	1.0
実施例6 NaOH(6.38重量% ³⁾)	酸化亜鉛(5.5重量%、Znイオン4.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	58.2	0.9
実施例7 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸カルシウム(21.9重量%、硝酸イオン1.0重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	60.7	1.0
実施例8 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸カルシウム(22.8重量%、硝酸イオン8.4重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	67.0	0.9
実施例9 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオグリセロール(0.05重量%)	61.1	0.8
実施例10 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオグリセロール(25.0重量%)	67.3	0.9
実施例11 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオグリセロール(0.04重量%)	70.4	0.6
実施例12 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオグリセロール(26.0重量%)	71.1	0.5
実施例13 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	3,3'-ジチオジブロノール(10.0重量%)	69.0	0.8
実施例14 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	2,2'-ジチオジブロノール(10.0重量%)	72.5	0.6
実施例15 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化錫(IV)(5.7重量%、Smイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	チオ硫酸イオン ¹⁾ (10.0重量%)	69.7	0.6
比較例1 NaOH(2.13重量% ³⁾)	硫酸亜鉛(0.004重量%、Znイオン0.0001重量%)	硝酸ナトリウム(0.1重量%、硝酸イオン0.07重量%)	-	76.6	0.05以下
比較例2 ²⁾ -	-	-	-	79.1	0.05以下
比較例3 NaOH(6.38重量% ³⁾)	塩化亜鉛(5.2重量%、Znイオン2.6重量%)	硝酸ナトリウム(5.0重量%、硝酸イオン3.6重量%)	-	64.7	0.3

1) チオ硫酸ナトリウムとして配合
2) 硫酸15.0重量%、塩化第2鉄0.16重量%及び塩化アンカ・4水和物1.5重量%を含む水溶液
3) 水酸化物イオンとしての含有量

【0038】

表1に示すように、実施例1～15は、比較例1～3に比べ、いずれもピール強度が向上していた。

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭43-000414(JP,B1)
特開昭61-030684(JP,A)
特開2001-064784(JP,A)
特開平11-293476(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23F 1/00 - 4/04