

(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
2017年11月16日(16.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/195805 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 26/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
B32B 3/14 (2006.01) C22C 21/02 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C22C 21/06 (2006.01)
B32B 15/092 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) C22F 1/05 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017621

(22) 国際出願日: 2017年5月10日(10.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-094919 2016年5月10日(10.05.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 高橋 佑輔 (TAKAHASHI Yusuke). 高田 悟 (TAKADA Satoru).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

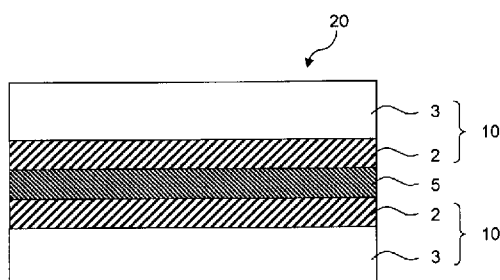
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: ALUMINUM ALLOY MATERIAL, ALUMINUM ALLOY MATERIAL PROVIDED WITH ADHESIVE RESIN LAYER, JOINED BODY, AND PRODUCTION METHOD FOR ALUMINUM ALLOY MATERIAL

(54) 発明の名称: アルミニウム合金材、接着樹脂層付きアルミニウム合金材、接合体、及びアルミニウム合金材の製造方法

[図5]



(57) Abstract: The present invention relates to an aluminum alloy material that comprises: an aluminum alloy base material; and a coating film that is formed on at least one portion of the surface of the aluminum alloy base material and that comprises an oxide of aluminum that includes silicon. Over a pre-and-post-coating difference spectrum obtained by Fourier-transform infrared spectroscopy using parallel polarized light that is incident at an angle of 75°, the coating film has two absorption bands in the wavenumber range of 1000-1300 cm⁻¹, and the two absorption bands are in the wavenumber ranges of 1080-1140 cm⁻¹ and 1180-1240 cm⁻¹. The Si content of the coating film is at least 20 at% but less than 70 at%, the Mg content of the coating film is at least 0.1 at% but less than 30 at%, and the Cu content of the coating film is restricted to less than 0.6 at%.

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、アルミニウム合金基材と、前記アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に形成された、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を備えるアルミニウム合金材であって、前記皮膜は、フーリエ変換式赤外分光法により入射角 75° の平行偏光を入射して得られる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に2つの吸収帯を有し、前記2つの吸収帯は波数 $1080 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、かつ、前記皮膜は、Siを20原子%以上70原子%未満及びMgを0.1原子%以上30原子%未満含有するとともに、Cuが0.6原子%未満に規制されているアルミニウム合金材に関する。

明 細 書

発明の名称：

アルミニウム合金材、接着樹脂層付きアルミニウム合金材、接合体、及びアルミニウム合金材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金材、接着樹脂層付きアルミニウム合金材、アルミニウム合金材ないし接着樹脂層付きアルミニウム合金材を用いた接合体、及び、アルミニウム合金材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車、船舶及び航空機などの輸送機に用いられる部材の軽量化の観点から、炭素繊維やアルミ合金、鉄鋼材料といった、強度、材質、質量等の異なる異種材料を接合する技術の開発が注目されている。特に、接着樹脂（樹脂接着剤）は、電食による材料の腐食がなく、多様な材料を腐食せずに接合可能なことから、近年積極的に研究されている。しかしながら、高温環境下では、金属と接着樹脂の界面に水分が浸入し、金属表面の腐食・劣化が起こり、金属と接着樹脂の界面で容易に剥離するため、接着強度が著しく低下してしまう。そのため、金属と接着樹脂の界面を腐食から保護し、湿潤環境下でも接着強度を低下させないような前処理が、接着耐久性を左右する重要な因子となる。

[0003] ここで、接着用前処理としては、防食の観点から、金属表面の耐食性や塗料密着性を向上させるための表面処理が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1には、テトラエチルオルソシリケート等のテトラアルキルシリケートと、シリカゾル等の水和酸化物ゾルを含む水性組成物でアルミニウム等の金属を処理することにより、その上に形成される接着剤などの塗膜の初期密着性や密着性の長期安定性を向上させる手法が記載されている。

[0005] また、特許文献2には、亜鉛めっき鋼板の表面をケイ酸塩化合物を含む酸

性の水溶液で処理することにより、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をもつ皮膜を生成させると同時に、 $\text{Si}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合量比をIRスペクトルの強度比で特定値以上に規定することで、耐食性および塗装二次密着性を向上させる手法が記載されている。

[0006] また、特許文献3には、亜鉛メッキ鋼板の表面をケイ酸化合物を含む水溶液でリンスした後、シランカップリング剤で処理することで耐食性を向上させる方法が記載されている。

[0007] また、特許文献4には、ケイ酸エステル、アルミニウム無機塩及びポリエチレングリコールを含有し、シランカップリング剤をさらに含有させた溶液を、亜鉛系めっき鋼板上に塗布、乾燥して皮膜を形成させることで、塗料密着性及び耐白錆性を向上させる手法が記載されている。

[0008] また、特許文献5には、ナトリウム水ガラス等の水ガラスと、アミノシラン等のシランを含む水溶液により、アルミニウムやアルミニウム合金等の金属材料の表面を処理することで、塗料密着性を向上させる手法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特表平10-510307号公報

特許文献2：日本国特許第5130496号公報

特許文献3：米国特許第5108793号明細書

特許文献4：日本国特許第3289769号公報

特許文献5：日本国特表2014-502287号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1に記載の手法では、長期の湿潤劣化試験により接着強度が著しく減少してしまうため、接着耐久性は十分なものとはいえない。

[0011] また、特許文献2～特許文献5に記載の手法は、あくまで金属表面の防食や塗料の密着性の改善を目的とするものである。したがって、形成される皮膜は肉厚となるが、肉厚な皮膜では皮膜自身の機械強度が低く、張力や応力に対して脆くなり、高い接着強度を得ることができない。

[0012] 以上のような問題点を鑑みて、本発明は、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたアルミニウム合金材、接着樹脂層付きアルミニウム合金材、アルミニウム合金材ないし接着樹脂層付きアルミニウム合金材を用いた接合体、及び、アルミニウム合金材の製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、前述した課題を解決するために、鋭意実験検討を行った結果、アルミニウム基材表面に、Mg量、Si量及びCu量が特定の範囲内であり、かつFT-IRスペクトルにおいて特定の吸収を有する、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を形成することで、優れた接着耐久性が得られることを見出し、本発明に至った。

[0014] 即ち、本発明は、アルミニウム合金基材と、前記アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に形成された、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を備えるアルミニウム合金材であって、前記皮膜は、フーリエ変換式赤外分光法により入射角 75° の平行偏光を入射して得られる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲に2つの吸収帯を有し、前記2つの吸収帯は波数 $1080\sim1140\text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180\sim1240\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、かつ、前記皮膜は、Siを20原子%以上70原子%未満及びMgを0.1原子%以上30原子%未満含有するとともに、Cuが0.6原子%未満に規制されているアルミニウム合金材を提供する。

[0015] ここで、前記皮膜中のSi量、Mg量、及びCu量は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES：Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy）により測定した値である。

[0016] 本発明のアルミニウム合金材においては、前記皮膜は、直径 1 nm 以上の粒子状の無機化合物を実質的に含まないことが好ましい。

また、上記アルミニウム合金材は、皮膜に接着樹脂を直接接合して用いられてもよい。

[0017] また、本発明は、上記アルミニウム合金材の皮膜上に、接着樹脂層が直接形成されている、接着樹脂層付きアルミニウム合金材をも提供する。

[0018] 本発明の接着樹脂層付きアルミニウム合金材においては、接着樹脂層が有機-無機カップリング剤を含んでいることが好ましい。

[0019] また、本発明の接着樹脂層付きアルミニウム合金材においては、接着樹脂層がエポキシ系樹脂を含んでいることが好ましい。

[0020] さらに、本発明は、上記アルミニウム合金材と他の部材とを、接着樹脂を介して接合させた接合体をも提供する。

[0021] さらに、本発明は、上記接着樹脂層付きアルミニウム合金材と他の部材とを、接着樹脂層を介して接合させた接合体をも提供する。

[0022] さらに、本発明は、アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部にケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を形成する皮膜形成工程を備えるアルミニウム合金材の製造方法であって、前記皮膜形成工程は、前記アルミニウム合金基材の表面に酸化皮膜を形成させる加熱処理段階と、前記加熱処理段階後のエッチング処理段階及びシリケート処理段階とを含み、前記シリケート処理段階は前記エッチング処理段階より後あるいは前記エッチング処理段階と同時であり、前記シリケート処理段階として、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを 0.02 質量%～2 質量%含む水溶液で前記酸化皮膜を処理する、アルミニウム合金材の製造方法をも提供する。

[0023] 本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記水溶液による処理の後には、水洗を行わないことが好ましい。

[0024] 本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記水溶液は直径 1 nm 以上の粒子状の無機化合物を実質的に含まないことが好ましい。

[0025] 本発明のアルミニウム合金材の製造方法においては、前記エッチング処理

段階におけるエッチング量を700nm未満に制御することが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、高温湿潤環境に曝されても、接着強度が低下し難く、接着耐久性に優れたアルミニウム合金材を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係るアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示すアルミニウム合金材の製造方法を示すフローチャート図である。

[図3]図3は、本発明の第1の実施形態の変形例に係る接着樹脂層付きアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、図3に示す接着樹脂層付きアルミニウム合金材の製造方法を示すフローチャート図である。

[図5]図5は、本発明の第2の実施形態に係る接合体の構成例を模式的に示す断面図である。

[図6A]図6Aは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図6B]図6Bは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図8A]図8Aは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図8B]図8Bは、本発明の第2の実施形態に係る接合体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

[図9A]図9Aは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す側面図である。

[図9B]図9Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0029] (第1の実施形態)

まず、本発明の第1の実施形態に係るアルミニウム合金材について説明する。

本実施形態に係るアルミニウム合金材は、アルミニウム合金基材と、前記アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に形成された、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を備えるアルミニウム合金材であって、前記皮膜は、フーリエ変換式赤外分光法により入射角 75° の平行偏光を入射して得られる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲に2つの吸収帯を有し、前記2つの吸収帯は波数 $1080\sim1140\text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180\sim1240\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、かつ、前記皮膜は、Siを20原子%以上70原子%未満及びMgを0.1原子%以上30原子%未満含有するとともに、Cuが0.6原子%未満に規制されているアルミニウム合金材である。

[0030] 図1は本実施形態のアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態のアルミニウム合金材10は、アルミニウム合金基材3（以下、基材3ともいう）の表面の少なくとも一部に皮膜2が形成されている。

[0031] [基材3]

基材3は、アルミニウム合金からなる。基材3を形成するアルミニウム合金の種類は、特に限定されるものではなく、加工される部材の用途に応じて、JISに規定される又はJISに近似する種々の非熱処理型若しくは熱処理型のアルミニウム合金から適宜選択して使用することができる。ここで、非熱処理型アルミニウム合金としては、純アルミニウム（1000系）、Al-Mn系合金（3000系）、Al-Si系合金（4000系）及びAl-Mg系合金（5000系）がある。また、熱処理型アルミニウム合金としては、Al-Cu-Mg系合金（2000系）、Al-Mg-Si系合金（

6000系)及びAl-Zn-Mg系合金(7000系)がある。

[0032] 例えば、本実施形態のアルミニウム合金材10を自動車用部材に用いる場合は、強度の観点から、基材3は0.2%耐力が100MPa以上であることが好ましい。このような特性を満足する基材を形成可能なアルミニウム合金としては、2000系、5000系、6000系及び7000系などのように、マグネシウムを比較的多く含有するものがあり、これらの合金は必要に応じて調質してもよい。また、各種アルミニウム合金の中でも、時効硬化能に優れ、合金元素量が比較的小なくスクラップのリサイクル性や成形性にも優れていることから、6000系アルミニウム合金を用いることが好ましい。

[0033] [皮膜2]

皮膜2は、基材3の表面の少なくとも一部に形成される、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜である。本実施形態のアルミニウム合金材10において、皮膜2は、フーリエ変換式赤外分光法(FT-IR)により入射角75°の平行偏光を入射して得られる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数1000~1300cm⁻¹の範囲に2つの吸収帯を有し、前記2つの吸収帯は波数1080~1140cm⁻¹および波数1180~1240cm⁻¹の範囲にあり、かつ、皮膜2は、Siを20原子%以上70原子%未満及びMgを0.1原子%以上30原子%未満含有するとともに、Cuが0.6原子%未満に規制されているものである。この皮膜2は、通常のアルミニウムの酸化皮膜と比較して、緻密で耐食性に富む皮膜であり、接着剤との接合強度を高くするとともに、接着耐久性の向上を図るために設けられている。以下、皮膜2に含まれる各成分量の好適な範囲について説明する。なお、図1に示されるアルミニウム合金材では、基材3の一方の表面の全部に皮膜2が形成されているが、本実施形態はこれに限定されるものではない。例えば、基材3の表面の一部のみに皮膜2が形成されていてもよい。また、基材3の両面に皮膜2が形成されていてもよい。

[0034] <FT-IRスペクトル>

テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーに由来する薄膜は、波数 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の非対称性伸縮振動に由来する異なる2つの吸収帯を有し、これら2つの吸収帯は、それぞれ波数 $1080 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在する。ただし、この2つの吸収帯は、皮膜が分厚くなるにつれてピークが平均化され、単一のブロードなピークとなる。ここで、皮膜が分厚くなると、機械的強度の低い脆弱な皮膜となり、高い接着耐久性を得ることができなくなる。そのため、当該領域に異なる2つの吸収帯を有することが、接着耐久性に優れた適切な皮膜であるかにおいて重要となる。本実施形態のアルミニウム合金材10において、皮膜2は、FTIRによる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーに由来する波数 $1080 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に2つの吸収帯を有しており、皮膜が十分に薄いため、高い接着耐久性を有する。なお、本明細書において、「ある波数の範囲に吸収帯を有する」とは、その波数の範囲に極大吸収波長を有することを表す。吸収帯の形状としては、変曲点を有していればよく、ピークであってもよく、ショルダーであってもよい。

[0035] FTIRによる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて上述した2つの吸収帯を有する皮膜は、例えば、アルミニウム合金基材上に形成された酸化皮膜に対して、後述するシリケート処理を行うことによって形成することができる。ここで、本明細書においては、シリケート処理とは、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを用いた処理を表す。テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを用いてアルミニウム合金基材上の酸化皮膜をシリケート処理した場合、処理後の皮膜が薄い場合には、FTIRによる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1080 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に吸収帯を有することとなる。

なお、皮膜処理前後での差スペクトルとは、皮膜が形成されたアルミニウム合金材の、皮膜が形成されている表面の吸収スペクトルと、皮膜が形成さ

れていないアルミニウム合金基材の吸収スペクトルとの間の差である。

[0036] 本実施形態においては、皮膜 2 が直径 1 nm 以上の粒子状の無機化合物（以下、単に「粒子状無機化合物」ともいう）を含むと、皮膜が肉厚となり接着強度及び接着耐久性が低下するおそれがある。したがって、皮膜 2 は、粒子状無機化合物を実質的に含まないことが好ましい。なお、「皮膜が粒子状無機化合物を実質的に含まない」とは、粒子状無機化合物を全く含まない態様に限定されるものではなく、粒子状無機化合物を不純物レベルで含有することは許容される。具体的には、皮膜全体に対して、粒子状無機化合物が 5 質量%以下まで含有されることは許容される。また、粒子状無機化合物としては、シリカやアルミナといった無機酸化物のゾル等が挙げられる。なお、粒子状の無機化合物の直径は、処理液乾燥後の固形分の透過型電子顕微鏡（TEM）による観察や、希釈した処理液を液中パーティクルカウンターにより測定される直径を表す。

[0037] <Mg 含有量：0.1 原子%以上 30 原子%未満>

アルミニウム合金材の基材を構成するアルミニウム合金には、通常、合金成分としてマグネシウム（Mg）が含まれており、このような基材 3 の表面にアルミニウムとマグネシウムの複合酸化物である酸化皮膜を形成すると、表面にマグネシウムが濃化した状態で存在することとなる。このため、酸化皮膜上に接着樹脂を形成すると、表面のマグネシウムが接着界面の弱境界層となり、初期の接合強度が低下する。

[0038] また、水分、酸素などが浸透してくる高温湿潤環境においては、接着樹脂との界面の水和や基材の腐食の原因となり、アルミニウム合金材の接合強度を低下させる。具体的には、皮膜中の Mg 含有量が 30 原子%以上になると、アルミニウム合金材の接合強度が低下する傾向がある。そこで、本実施形態のアルミニウム合金材 10 では、皮膜 2 における Mg 含有量を 30 原子%未満に規制する。これにより、接着耐久性を向上することができる。皮膜 2 の Mg 含有量は、接着耐久性向上の観点から、25 原子%未満が好ましく、20 原子%未満がより好ましく、さらに好ましくは 10 原子%未満である。

[0039] 一方、皮膜2のMg含有量の下限值は、経済性の観点から0.1原子%以上とする。なお、ここでいう皮膜2中のMg含有量は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES）により測定することができる。

[0040] 皮膜2のMg含有量を調整する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、硝酸、硫酸及びフッ酸などの酸若しくは混酸等の酸性溶液、又は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸塩及び炭酸塩などを含むアルカリ溶液で表面処理する方法を適用することができる。この方法は、マグネシウムを酸又はアルカリ溶液に溶解させることにより、皮膜2のMg含有量を調整するものであり、処理時間、温度、表面処理液の濃度やpHを調整することで、皮膜2中のMg量を前述した範囲にすることができる。なお、不純物元素程度にMgが含有されている場合であっても、調質で高温の熱処理が行われるとMgが皮膜2中に濃化する場合があります、酸やアルカリでの表面処理による調整が適宜必要である。また、表面処理の薬液中にMgイオンを含有させて調整することも可能である。

[0041] <Si含有量：20原子%以上70原子%未満>

ケイ素は、皮膜2の耐食性を向上させ湿潤環境下で安定化させる効果があるため、皮膜2にケイ素を含有させることにより、接合強度の低下を抑制することが可能となる。

[0042] ただし、皮膜2におけるSi含有量が20原子%未満の場合、前述した効果が小さくなる傾向があり、また、Si含有量が70原子%以上であると、スポット溶接性や化成処理の均一性が低下する傾向にある。そこで、本実施形態のアルミニウム合金材10では、皮膜2におけるSi含有量を、20原子%以上70原子%未満とする。

[0043] 接着耐久性向上の観点から、皮膜2におけるSi含有量は、25原子%以上であることが好ましく、30原子%以上であることがより好ましい。また、スポット溶接性や化成処理の均一性の観点からは、皮膜2におけるSi含有量は、65原子%未満であることが好ましく、60原子%未満であることがより好ましい。

[0044] 皮膜2中のS i含有量は、例えば、M g量を調整する方法として記載したものと同様に、酸やアルカリによる表面処理を行うことによって調整される。また、後述する、シリケート水溶液による処理の条件によって調整される。

[0045] <C u含有量：0.6原子%未満>

皮膜2を形成する際に基材3に対して脱脂工程や酸洗工程などにより過剰なエッチングを行うと、基材3に含まれるC uが表面に濃化し、皮膜2のC u含有量が増加する。皮膜2の表面にC uが存在すると、皮膜2の表面上に直接接合される接着樹脂との密着力が低下する。

[0046] そこで、本実施形態のアルミニウム合金材では、皮膜2中のC u含有量を0.6原子%未満に規制する。なお、皮膜2におけるC u量は、接着樹脂との密着性向上の観点から、0.5原子%未満であることが好ましい。

[0047] 皮膜2中のC u含有量の制御には、前処理によるエッチング量を調整する必要があるが、エッチング方法は限定されるものではなく、例えば、M gの数値限定で記載したのと同様の処理方法を適用することができる。すなわち、例えば、酸又はアルカリ溶液による処理によりエッチングを行うことができる。

[0048] ここで、皮膜2中のM g量、S i量、及びC u量等の元素濃度は、例えば、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES：Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy）により測定することができる。本実施形態においては、GD-OESにより、基材3の厚さ方向に、酸素（O）、窒素（N）及び炭素（C）を除く各元素、具体的にはアルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、鉄（Fe）及びチタン（Ti）などの金属元素並びに珪素（Si）などの元素を測定し、その結果からMg、Si、Cu、Al等の含有量を百分率で算出した値を各元素の量とする。

[0049] <膜厚>

皮膜2の膜厚は、1～30nmであることが好ましい。皮膜2の膜厚が1nm未満の場合、基材3を作製する際に使用される防錆油やアルミニウム合

金材 10 から接合体又は自動車用部材を製造する際に使用されるプレス油中のエステル成分の吸着が抑制される。このため、皮膜 2 を設けなくても、アルミニウム合金材 10 の脱脂性、化成処理性及び接着耐久性を確保することができる。しかしながら、皮膜 2 の膜厚を 1 nm 未満に制御するには、過度の酸洗浄などが必要となるため、生産性が劣り、実用性が低下しやすい。また、アルカリ脱脂や酸による過剰なエッチングは基材 3 に含有される Cu が表面濃化する原因となり、接着耐久性の低下の原因となる。

[0050] 一方、皮膜 2 の膜厚が 30 nm を超えると、皮膜量が過剰となり、表面に凹凸ができやすくなる。そして、皮膜 2 の表面に凹凸が生じると、例えば自動車用途において塗装工程の前に行う化成処理の際に化成斑が生じやすくなり、化成性の低下を招く。なお、皮膜 2 の膜厚は、化成性及び生産性などの観点から、2 nm 以上 20 nm 未満であることがより好ましい。

[0051] [製造方法]

次に、本実施形態のアルミニウム合金材の製造方法について説明する。図 2 は、図 1 に示される本実施形態のアルミニウム合金材 10 の製造方法を示すフローチャート図である。図 2 に示すように、本実施形態のアルミニウム合金材 10 を製造する際は、基材作製工程 S1 と、皮膜形成工程 S2 を行う。以下、各工程について説明する。

[0052] <ステップ S1：基材作製工程>

基材の形状は特に限定されるものではなく、アルミニウム合金材を用いて作製する部材の形状等に応じて、板状の他、鑄造材、鍛造材、押し出し材（例えば、中空棒状等）等としてとりうる任意の形状であってもよい。基材作製工程 S1 では、例として板状の基材（基板）を作製する場合には、例えば下記の手順で、基板を作製する。まず、所定の組成を有するアルミニウム合金を、連続鑄造により溶解し、鑄造して鑄塊を作製する（溶解鑄造工程）。次に、作製した鑄塊に均質化熱処理を施す（均質化熱処理工程）。その後、均質化熱処理された鑄塊に、熱間圧延を施して熱延板を作製する（熱間圧延工程）。そして、この熱延板に 300～580℃で荒焼鈍又は中間焼鈍を行

い、最終冷間圧延率5%以上の冷間圧延を少なくとも1回施して、所定の板厚の冷延板（基板）を得る（冷間圧延工程）。

[0053] 冷間圧延工程では、荒焼鈍又は中間焼鈍の温度を300℃以上とすることが好ましく、これにより、成形性向上の効果がより発揮される。また、荒焼鈍又は中間焼鈍の温度は、580℃以下とすることが好ましく、これにより、バーニングの発生による成形性の低下を抑制しやすくなる。一方、最終冷間圧延率は、5%以上とすることが好ましく、これにより、成形性向上の効果がより発揮される。なお、均質化熱処理及び熱間圧延の条件は、特に限定されるものではなく、熱延板を通常得る場合の条件で行うことができる。また、中間焼鈍は行わなくてもよい。

[0054] <ステップS2：皮膜形成工程>

皮膜形成工程（ステップS2）では、ステップS1の基材作製工程で作製された基材の表面の少なくとも一部（すなわち、一部又は全部）に、皮膜を形成する。本実施形態において、皮膜形成工程（ステップS2）は、具体的には、例えば、基材3を加熱処理して酸化皮膜を形成する加熱処理段階と、当該加熱処理段階後のエッチング処理段階及びシリケート処理段階とを備える。ここで、シリケート処理段階としてテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを含む水溶液で処理する。これにより、皮膜中のMg量、Si量、及びCu量が特定の範囲になるように、また、FT-IRスペクトルにおいて特定の吸収を有するように、皮膜を形成する。

[0055] 加熱処理段階における加熱処理としては、基材3を、例えば400～580℃の温度に加熱して、基材3の表面に酸化皮膜を形成する。また、加熱処理は、アルミニウム合金材10の強度を調整する効果もある。なお、ここで行う加熱処理は、基材3が熱処理型アルミニウム合金で形成されている場合には溶体化処理であり、基材3が非熱処理型アルミニウム合金で形成されている場合には、焼鈍（最終焼鈍）における加熱処理である。

[0056] この加熱処理は、強度向上の観点から、加熱速度100℃/分以上の急速加熱とすることが好ましい。また、加熱温度を400℃以上に設定して急速

加熱することで、アルミニウム合金材 10 の強度や、そのアルミニウム合金材 10 の塗装後加熱（ベーキング）した後の強度を、より高めることができる。一方、加熱温度を 580℃以下に設定して急速加熱することにより、ベーキングの発生による成形性の低下を抑制することができる。更に、強度を向上させる観点からは、加熱処理における保持時間は 3～30 秒とすることが好ましい。このように基材 3 を、加熱温度 400～580℃で加熱すると、基材 3 の表面に、例えば、膜厚が 1～30 nm の酸化皮膜が形成される。なお、加熱処理の前には、必要に応じてアルカリ脱脂等を行ってもよい。

[0057] 加熱処理後のエッチング処理段階においては、基材 3 上に形成された酸化皮膜の表面の一部又は全部に対して、酸性溶液による処理（酸洗）及びアルカリ溶液による処理（アルカリ洗浄、アルカリ脱脂）のうちの少なくとも 1 つを行う。酸洗の際に用いる薬液（酸洗剤）は、特に限定されるものではないが、例えば、硫酸、硝酸及びフッ酸から選ばれる群からなる 1 種以上を含む溶液を用いることができる。また、酸洗剤には、脱脂性を高めるために界面活性剤を含有させてもよい。また、酸洗の条件は、基材 3 の合金組成や酸化皮膜の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、たとえば、pH が 2 以下、処理温度 10～80℃、処理時間 1～120 秒の条件を適用することができる。

[0058] また、アルカリ洗浄（アルカリ脱脂）の際に用いる薬液も、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから選ばれる群からなる 1 種以上を含む溶液を用いることができる。また、アルカリ溶液による処理の条件は、基材 3 の合金組成や酸化皮膜の厚み等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、pH が 10 以上、処理温度 10～80℃、処理時間 1～120 秒の条件を適用することができる。

[0059] なお、アルカリ洗浄を行う場合においては、アルカリ洗浄よりも後に、酸洗を行うことが好ましい。この理由は以下のとおりである。すなわち、アルカリ洗浄では、基材表面の Mg を除去することが難しく、基材表面の Mg の

存在によりエッチング量を増やす必要がある。しかしながら、エッチング量が増えるとCuの濃化の原因となることから、酸洗でMgを除去する必要があるためである。

[0060] また、各薬液での洗浄後にはリンスを行うことが好ましい。リンスの方法は特に限定されないが、例えば、スプレー、浸漬等が挙げられる。また、リンスに用いられる洗浄液としては、例えば、工業水、純水、イオン交換水等が挙げられる。

[0061] なお、銅を含むアルミニウム合金の過多のエッチングは、表面において銅の濃化を引き起し、劣化環境である高温湿潤環境において、接着樹脂の劣化の原因となる。したがって、酸化皮膜のエッチング量が、好ましくは700 nm未満、より好ましくは500 nm未満となるように処理条件を調整する。

[0062] ここで、本願明細書中におけるエッチング処理段階におけるエッチング量とは、酸化皮膜や酸化皮膜を含む基材の溶解量であり、エッチング処理前後の重量の減少量を測定し、それを厚み（膜厚）として見積もることができる。なお、重量の減少量から膜厚への換算は、便宜上、アルミニウムの密度： 2.7 g/cm^3 を用い、アルミニウムの厚みとして計算することにより行うものとする。また、酸化皮膜に加えて、酸化皮膜下の基材の一部もエッチングされる場合には、酸化皮膜と基材のエッチング量の合計を、上記エッチング量とする。

[0063] また、シリケート処理段階として、酸化皮膜を有する基材を、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを含む水溶液（以下、シリケート水溶液ともいう）で処理する。ここで、シリケート水溶液による処理には、シリケート水溶液の塗布の他、シリケート水溶液中への浸漬等も包含される。シリケート水溶液による処理を行うと、アルミニウムの酸化皮膜がケイ素を含んだ緻密で耐食性に富む皮膜となり、皮膜自体の強度が向上するとともに、耐食性も向上する。なお、シリケート処理段階は、皮膜形成工程の実質的な膜形成の最終段階として行われるものであり、シリケート水溶液による処理

の後に酸洗は行わない。ただし、シリケート水溶液による処理の後の乾燥および必要に応じて行う水洗は、当該シリケート処理段階に含まれるものとする。

[0064] 酸化皮膜に塗布するシリケート水溶液中のテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーの濃度は、0.02質量%以上2質量%以下であることが好ましい。シリケート水溶液中のテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーの濃度が0.02質量%以上であると、皮膜が緻密となり、強度と耐食性に優れた皮膜を形成することができる。同様の観点から、シリケート水溶液中のテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーの濃度は、より好ましくは0.03質量%以上であり、さらに好ましくは0.08質量%以上である。一方、シリケート水溶液中のテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーの濃度が過度に高いと、皮膜が厚くなりすぎ、接着耐久性が著しく低下するおそれがある。したがって、これを防止する観点から、シリケート水溶液中のテトラアルキルシリケートの濃度は、2質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下であり、さらに好ましくは0.8質量%以下である。

[0065] なお、シリケート水溶液を調整する際には、まずエタノールに所定量のテトラアルキルシリケートを加えた後、水で所定の濃度に薄めることが好ましい。このようにすることにより、均一な水溶液を調整しやすくなる。エタノールの量としては、水に対して5～20vol%とすることが好ましい。

[0066] また、テトラアルキルシリケートは塩基性条件下で過剰に重合するため、安定性の観点から、シリケート水溶液は中性～酸性領域のpHとする必要がある。したがって、シリケート水溶液のpHは、7以下であり、好ましくは6.5以下であり、より好ましくは6以下である。一方、シリケート水溶液のpHの下限は特に限定されないが、例えば1以上である。また、pH調整剤としては特に限定されず、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸や、酢酸のようなカルボン酸を用いることができるが、揮発性や基材への腐食性を考慮すると、酢酸が望ましい。

[0067] シリケート水溶液に含まれるテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーとしては、反応後に皮膜の腐食や接着樹脂の劣化の原因となるような副生成物を生じないテトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーが好ましい。この観点からは、例えば、テトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケート、テトライソプロピルオルソシリケート等、またはそれらのオリゴマーが好ましく、中でも、経済性や安全性の観点からは、テトラエチルオルソシリケートまたはそのオリゴマーが好ましい。ここで、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーとしては、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0068] また、シリケート水溶液は直径1 nm以上の粒子状の無機化合物（粒子状無機化合物）を実質的に含まないことが好ましい。ここで、粒子状無機化合物としては、シリカやアルミナなどの無機酸化物ゾルなどが挙げられる。シリカなどの粒子状無機化合物はテトラアルキルシリケート皮膜の緻密化、膜厚均一化のために汎用的に用いられるが、生成する皮膜が肉厚となる。一方、本発明では薄肉の皮膜を形成するため、このような効果を及ぼすシリカゾル等の使用は望ましくない。なお、「シリケート水溶液が粒子状無機化合物を実質的に含まない」とは、粒子状無機化合物を全く含まない態様に限定されるものではなく、粒子状無機化合物を不純物レベルで含有することは許容される。具体的には、シリケート水溶液に、粒子状無機化合物が0.05質量%以下まで含有されることは許容される。

[0069] なお、シリケート水溶液は、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマー以外にも、所望により、安定剤、補助剤等の1つ以上をさらに含んでもよい。例えば、安定剤として、ギ酸、酢酸等の炭素数1～4のカルボン酸や、メタノール、エタノール等の炭素数1～4のアルコール等の有機化合物等を含んでもよい。

[0070] シリケート水溶液の塗布方法としては、浸漬処理、スプレー、ロールコート、バーコート、静電塗布等が挙げられる。

[0071] また、酸化皮膜をシリケート水溶液で処理した後は、水洗（リンス）を

行わないことが好ましい。水洗（リンス）を行うと、皮膜の表面に残存する未反応のシリケートが除去されるため、緻密な皮膜が得られなくなるおそれがある。

[0072] シリケート水溶液による処理後には、シリケート水溶液を乾燥させる。乾燥温度は、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上である。また、乾燥温度が高すぎると、アルミニウム合金の特性に影響を及ぼすため、当該乾燥温度は、好ましくは220℃以下、より好ましくは200℃以下、更に好ましくは190℃以下である。また、乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、好ましくは2秒以上であり、より好ましくは5秒以上であり、さらに好ましくは10秒以上である。また、当該乾燥時間は、好ましくは20分以下、より好ましくは5分以下、さらに好ましくは2分以下である。

[0073] シリケート水溶液の塗布量は、上記したFT-IRスペクトルを有する皮膜を形成し、十分な接着耐久性の向上効果を得る観点から、乾燥後の皮膜量が1mg/m²以上20mg/m²以下となるように調整することが好ましい。また、乾燥後の皮膜量が、より好ましくは1.5mg/m²以上15mg/m²以下、さらに好ましくは2mg/m²以上10mg/m²以下となるように調整する。シリケート水溶液の塗布量が少なすぎると、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーの量が少なくなりすぎ、良好な接着耐久性を得られない場合がある。また、シリケート水溶液の塗布量が多くなりすぎると、形成される皮膜が厚くなりすぎて皮膜内で剥離がおこり、接着耐久性が損なわれる場合がある。

[0074] なお、上記したステップS1の皮膜形成工程では、エッチング処理段階の後にシリケート処理段階を行っているが、これらを1回の処理で行ってもよい。具体的には、例えば、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを含む、中性又は酸性の水溶液を用いて酸化皮膜を処理してもよい。

[0075] <その他の工程>

本実施形態のアルミニウム合金材10の製造方法では、前述した各工程に

悪影響を与えない範囲において、各工程の間又は前後に、他の工程を含めてもよい。例えば、皮膜形成工程 S 2 後に、予備時効処理を施す予備時効処理工程を設けてもよい。この予備時効処理は、72 時間以内に 40～120℃で、8～36 時間の低温加熱することにより行うことが好ましい。この条件で予備時効処理することにより、成形性及びベーキング後の強度向上を図ることができる。その他に、例えばアルミニウム合金材 10 の表面の異物を除去する異物除去工程や、各工程で発生した不良品を除去する不良品除去工程などを行ってもよい。

[0076] そして、製造されたアルミニウム合金材 10 は、接合体の作製前又は自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油が塗布される場合がある。プレス油は、エステル成分を含有するものが主に使用される。アルミニウム合金材 10 にプレス油を塗布する方法や条件は、特に限定されるものではなく、通常のプレス油を塗布する方法や条件が広く適用でき、例えば、エステル成分としてオレイン酸エチルを含有するプレス油に、アルミニウム合金材 10 を浸漬すればよい。なお、エステル成分もオレイン酸エチルに限定されるものではなく、ステアリン酸ブチルやソルビタンモノステアレートなど、様々なものを利用することができる。

[0077] 以上詳述したように、本実施形態のアルミニウム合金材の製造方法によれば、シリケート水溶液による処理後の水洗や、シランカップリング剤による処理等の処理を行わなくとも高い接着耐久性を与える皮膜が得られるため、プロセス全体を縮小化でき、生産効率の観点からも非常に有用である。

[0078] 本実施形態のアルミニウム合金材は、皮膜に接着樹脂を直接接合して用いられてもよい。ここで、上述したように、アルミニウム合金材の表面には、プレス油が塗布される場合があるが、本明細書においては、プレス油を塗布したアルミニウム合金材に接着樹脂を接合して用いる場合も、アルミニウム合金材の皮膜に接着樹脂を直接接合して用いることに包含されるものとする。

[0079] (第 1 の実施形態の変形例)

次に、本発明の第1の実施形態の変形例に係る接着樹脂層付きアルミニウム合金材について説明する。図3は本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材の構成を模式的に示す断面図である。なお、図3においては、図1に示すアルミニウム合金材10の構成要素と同じものには同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。図3に示すように、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11は、前述した第1の実施形態のアルミニウム合金材における皮膜2を覆うように、接着樹脂層4が直接形成されている。

[0080] [接着樹脂層4]

接着樹脂層4は、接着樹脂等からなり、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材11は、この接着樹脂層4を介して他の部材と接合される。なお、他の部材には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材11と同様に皮膜が形成されている別のアルミニウム合金材、酸化皮膜が形成されていないアルミニウム合金材、樹脂成形体等が包含される。

[0081] 接着樹脂層4を構成する接着樹脂は、特に限定されるものではなく、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ニトリル系樹脂、ナイロン系樹脂、アクリル系樹脂など、従来からアルミニウム合金材を接合する際に用いられてきた接着樹脂を用いることができる。なかでも、接着力の観点からは、エポキシ系樹脂が好ましい。また、接着樹脂は1種のみを用いてもよく、あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

[0082] カップリング剤の種類は特に限定されないが、例えば、接着樹脂層4の厚さも、特に限定されるものではないが、10～500 μ mが好ましく、50～400 μ mがより好ましい。接着樹脂層4の厚さが10 μ m未満の場合には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材11と、他の接着樹脂層を備えていないアルミニウム合金材とを接着樹脂層4を介して接合する場合に、高い接着耐久性が得られないことがある。一方、接着樹脂層4の厚さが500 μ mを超える場合には、接着強度が小さくなる場合がある。

[0083] また、接着樹脂層4（接着樹脂）は、有機－無機カップリング剤をさらに含有していてもよい。接着樹脂層4（接着樹脂）に含まれる有機－無機カッ

プリング剤の種類は特に限定されないが、例えば、シランカップリング剤の他、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤やホスフェート系カップリング剤などが使用可能である。また、シランカップリング剤としては、接着樹脂と反応性の高いビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基等の官能基を少なくとも一つ以上有するシランカップリング剤を使用することが好ましい。シランカップリング剤の有する官能基の好適な具体例としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基等が挙げられる。ここで、有機―無機カップリング剤としては、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] [製造方法]

次に、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材１１の製造方法について説明する。図４は、図３に示される本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材１１の製造方法を示すフローチャート図である。図４に示すように、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材１１を製造する際は、前述したステップＳ１～Ｓ２に加えて、接着樹脂層形成工程Ｓ３を行う。

[0085] <ステップＳ３：接着樹脂層形成工程>

接着樹脂層形成工程Ｓ３では、皮膜２を覆うように、接着樹脂層４を形成する。接着樹脂層４の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、接着樹脂が固体である場合には、熱を加えて圧着したり、これを溶剤に溶解させて溶液とした後に、また、接着樹脂が液状である場合にはそのまま、皮膜２の表面に噴霧したり塗布する方法が挙げられる。

[0086] また、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材１１においても、前述した第１の実施形態と同様に、皮膜形成工程Ｓ２及び／又は接着樹脂層形成工程Ｓ３の後に、予備時効処理を施す予備時効処理工程を設けてもよい。

[0087] 本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材においては、接着樹脂層をあらかじめ備えるため、接合体や自動車用部材を作製する際に、アルミニウム合金材の表面に接着樹脂を塗布するなどの作業を省略することができる。

なお、本変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材における上記以外の構成及び効果は、前述した第１の実施形態と同様である。

[0088] (第２の実施形態)

次に、本発明の第２の実施形態に係る接合体について説明する。本実施形態の接合体は、前述した第１の実施形態のアルミニウム合金材又はその変形例の接着樹脂層付きアルミニウム合金材を用いたものである。図５～８Ｂは本実施形態の接合体の構成例を模式的に示す断面図である。なお、図５～８Ｂにおいては、図１及び３に示すアルミニウム合金材１０、接着樹脂層付きアルミニウム合金材１１の構成要素と同じものには同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。

[0089] [接合体の構成]

本実施形態の接合体は、例えば、図５に示す接合体２０のように、図１に示す２枚のアルミニウム合金材１０を、皮膜２が形成されている面同士が対向するように配置し、接着樹脂５を介して接合した構成とすることができる。即ち、接合体２０では、接着樹脂５は、一面が一方のアルミニウム合金材１０の皮膜２側に接合され、その他面が他方のアルミニウム合金材１０の皮膜２側に接合されている。

[0090] ここで、本実施形態の接合体における接着樹脂５は、前述した接着樹脂層４を構成する接着樹脂と同様のものを使用することができる。具体的には、接着樹脂５は、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ニトリル系樹脂、ナイロン系樹脂、アクリル系樹脂などを使用することができる。また、接着樹脂５の厚さは、特に限定されるものではないが、接着強度向上の観点から、１０～５００μｍが好ましく、より好ましくは５０～４００μｍである。

[0091] 接合体２０では、前述したように、接着樹脂５の両面が、第１の実施形態のアルミニウム合金材１０の皮膜２であるため、自動車用部材に用いた際、高温湿潤環境に曝されても、接着樹脂５と皮膜２との界面の接着強度が低下しにくく、接着耐久性が向上する。また、本実施形態の接合体２０では、接着樹脂５の種類に影響されず、従来からアルミニウム合金材の接合に用いら

れている接着樹脂全般において界面での接着耐久性が向上する。

[0092] また、図 6 A に示す接合体 2 1 a 又は図 6 B に示す接合体 2 1 b のように、図 1 に示すアルミニウム合金材 1 0 の皮膜 2 が形成されている面に、接着樹脂 5 を介して、皮膜 2 が形成されていない他のアルミニウム合金材 6 又は樹脂成形体 7 を接合した構成とすることもできる。

[0093] ここで、皮膜 2 が形成されていない他のアルミニウム合金材 6 には、前述した基材 3 と同様のものを使用することができ、具体的には、J I S に規定される又は J I S に近似する種々の非熱処理型若しくは熱処理型アルミニウム合金からなるものを使用することができる。

[0094] また、樹脂成形体 7 としては、例えば、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）、ボロン繊維強化プラスチック（BFRP）、アラミド繊維強化プラスチック（AFRP, KFRP）、ポリエチレン繊維強化プラスチック（DFRP）及びザイロン強化プラスチック（ZFRP）などの各種繊維強化プラスチックにより形成した繊維強化プラスチック成形体を用いることができる。これらの繊維強化プラスチック成形体を用いることにより、一定の強度を維持しつつ、接合体を軽量化することが可能となる。

[0095] なお、樹脂成形体 7 は、前述した繊維強化プラスチック以外に、ポリプロピレン（PP）、アクリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリウレタン（PU）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフタルアミド（PPA）などの繊維強化されていない樹脂を使用することもできる。

[0096] 図 6 A 及び図 6 B に示す接合体 2 1 a, 2 1 b では、接着樹脂 5 の片面がアルミニウム合金材 1 0 の皮膜 2 側に接合されているため、前述した接合体 2 0 と同様に、自動車用部材に用いた際、高温湿潤環境に曝されても、接着樹脂の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。また、図 6 B に

示す接合体 21b は、アルミニウム合金材 10 と樹脂成形体 7 とを接合しているため、アルミニウム合金材同士の接合体に比べて軽量であり、この接合体 21b を用いることにより自動車の更なる軽量化を実現することができる。なお、図 6A 及び図 6B に示す接合体 21a, 21b における上記以外の構成及び効果は、図 5 に示す接合体 20 と同様である。

[0097] 更に、図 7 に示す接合体 22 のように、図 3 に示す接着樹脂層 4 を備えた接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 と、図 1 に示す接着樹脂層 4 を備えていないアルミニウム合金材 10 とを接合した構成とすることもできる。具体的には、接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の接着樹脂層 4 側に、アルミニウム合金材 10 の皮膜 2 側が接合されたものである。その結果、アルミニウム合金材 10 の皮膜 2 と接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の皮膜 2 は、それぞれ接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の接着樹脂層 4 を介して、互いに対向するように配置された構成となっている。

[0098] 接合体 22 では、接着樹脂層 4 の両面がアルミニウム合金材 10 の皮膜 2 と接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の皮膜 2 にそれぞれ接合されているため、前述した接合体 20 と同様に、接合体 22 を自動車用部材に用いた際に、高温湿潤環境に曝されても、接着樹脂の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。なお、図 7 に示す接合体 22 における上記以外の構成及び効果は、図 5 に示す接合体 20 と同様である。

[0099] 更に、図 8A に示す接合体 23a 又は図 8B に示す接合体 23b のように、図 3 に示す接着樹脂層 4 を備えた接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の接着樹脂層 4 側に、皮膜 2 が形成されていない他のアルミニウム合金材 6 又は繊維強化プラスチック成形体などの樹脂成形体 7 を接合した構成とすることもできる。これら接合体 23a, 23b では、接着樹脂層 4 の片面が接着樹脂層付きアルミニウム合金材 11 の皮膜 2 側に接合されているため、前述した接合体 20 と同様に、接合体 23 を自動車用部材に用いる際、高温湿潤環境に曝されても、接着樹脂の種類に影響されず、界面での接着耐久性が向上する。

[0100] また、図 8 B に示す接合体 2 3 b は、接着樹脂層付きアルミニウム合金材 1 1 と樹脂成形体 7 とを接合しているため、アルミニウム合金材同士の接合体に比べて軽量であり、軽量化が求められている自動車や車両の部材に好適である。なお、図 8 A 及び図 8 B に示す接合体 2 3 a, 2 3 b における上記以外の構成及び効果は、図 5 に示す接合体 2 0 と同様である。

[0101] [接合体の製造方法]

前述した接合体 2 0 ～ 2 3 の製造方法、特に接合方法は、従来公知の接合方法を用いることができる。そして、接着樹脂 5 をアルミニウム合金材に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、予め接着樹脂 5 によって作製した接着シートを用いてもよいし、接着樹脂 5 を皮膜 2 の表面に噴霧または塗布することによって形成してもよい。なお、接合体 2 0 ～ 2 3 は、アルミニウム合金材 1 0 や接着剤層付きアルミニウム合金材 1 1 と同様に、自動車用部材への加工前に、その表面にプレス油を塗布してもよい。

[0102] また、図示しないが、本実施形態の接合体に、両面に皮膜が形成された（接着樹脂層付き）アルミニウム合金材を用いた場合、接着樹脂又は接着樹脂層を介して、これらの（接着樹脂層付き）アルミニウム合金材、皮膜が形成されていない他のアルミニウム合金材又は樹脂成形体を、さらに接合することが可能となる。

[0103] （第 3 の実施形態）

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る自動車用部材について説明する。本実施形態の自動車用部材は、前述した第 2 の実施形態の接合体を用いたものであり、例えば、自動車用パネルなどである。

[0104] また、本実施形態の自動車用部材の製造方法は、特に限定されるものではないが、従来公知の製造方法を適用することができる。例えば、図 5 ～ 8 B に示す接合体 2 0 ～ 2 3 b に切断加工やプレス加工などを施して所定形状の自動車用部材を製造する。

[0105] 本実施形態の自動車用部材は、前述した第 2 の実施形態の接合体から製造されるため、高温湿潤環境に曝されても、接着樹脂又は接着樹脂層と、皮膜

の水和の影響をほとんど受けることなく、アルミニウム合金基材の溶出も抑制できる。その結果、本実施形態の自動車用部材では、高温湿潤環境に曝された場合の界面剥離を抑制し、接着強度の低下を抑制することが可能となる。

実施例

[0106] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、以下に示す方法及び条件で、アルミニウム合金材を作製し、その接着耐久性などを評価した。

[0107] <実施例 1>

J I S 6 0 1 6 (M g : 0 . 5 4 質量%、S i : 1 . 1 1 質量%、C u : 0 . 1 4 質量%) の 6 0 0 0 系アルミニウム合金を用いて、板厚 1 m m のアルミニウム合金冷延板を作製した。そして、この冷延板を長さ 1 0 0 m m 、幅 2 5 m m に切断して基材とし実体到達温度 5 5 0 °C まで加熱処理し、冷却した。続いて、基板を水酸化カリウムを含む p H 1 3 の水溶液で 5 0 °C にて 4 0 秒アルカリ脱脂し、さらに、硫酸及びフッ酸を含む p H 1 の溶液で 5 0 °C にて 4 0 秒酸洗した。その後テトラエチルオルソシリケート（以下、T E O S ともいう）0 . 0 2 6 質量%含む水溶液（以下、T E O S 水溶液ともいう）をバーコーターで表面に均一に塗布した。その後、1 0 0 °C で 1 分間加熱乾燥させて、表面に皮膜を有する実施例 1 のアルミニウム合金材を得た。

[0108] <実施例 2>

T E O S 水溶液中の T E O S 濃度を 0 . 0 6 5 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 のアルミニウム合金材を得た。

[0109] <実施例 3>

T E O S 水溶液中の T E O S 濃度を 0 . 1 3 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 のアルミニウム合金材を得た。

[0110] <実施例 4>

T E O S 水溶液中の T E O S 濃度を 0 . 3 2 5 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 のアルミニウム合金材を得た。

[0111] <実施例 5>

TEOS 水溶液中の TEO S がオリゴマー（重合度 10～20）であり、その濃度を 0.25 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 のアルミニウム合金材を得た。

[0112] <実施例 6>

TEOS 水溶液中の TEO S 濃度を 0.325 質量%とし、塗布後に基材を水洗した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 のアルミニウム合金材を得た。

[0113] <比較例 1>

TEOS 水溶液中の TEO S 濃度を 2.5 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 のアルミニウム合金材を得た。

[0114] <比較例 2>

TEOS 水溶液中の TEO S 濃度を 0.013 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 のアルミニウム合金材を得た。

[0115] <比較例 3>

TEOS 水溶液中の TEO S 濃度が 0.13%であり、さらに粒径 5 nm のシリカゾルを 0.1 質量%含む以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 のアルミニウム合金材を得た。

[0116] <比較例 4>

アルカリ脱脂及び酸洗を行わず、TEOS 水溶液中の TEO S 濃度を 0.065 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 のアルミニウム合金材を得た。

[0117] <比較例 5>

酸洗時間を 300 秒とし、TEOS 水溶液中の TEO S 濃度を 0.13%とした以外は実施例 1 と同様にして、比較例 5 のアルミニウム合金材を得た。

[0118] （IR スペクトル測定）

表面に皮膜を有する各実施例及び比較例に係るアルミニウム合金材につい

て、入射角 75° の平行偏光を使用して、FT-IR（フーリエ変換式赤外分光光度計：Nicolet社製 Magna-750 spectrometer）分析することによりIRスペクトルを測定し、皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在する吸収帯を読み取った。表1に、各吸収帯の吸収の極大点を示す。

[0119]（皮膜成分の元素濃度測定）

皮膜中の元素成分濃度は、高周波グロー放電発光分光分析法（GD-OES：ホリバ・ジョバンイボン社製型式JY-5000RF）により膜厚方向にスパッタしながら測定し、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、銅（Cu）、鉄（Fe）及びチタン（Ti）等の金属元素、及び酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ケイ素（Si）及び硫黄（S）等の元素について、各成分量の測定を行った。マグネシウム（Mg）、銅（Cu）及びケイ素（Si）については、皮膜中の最大濃度を、その皮膜中の皮膜濃度とした。アルミニウム（Al）については、基材と皮膜との界面近傍では基材の影響を受けるため、最表面の濃度をアルミニウム（Al）の皮膜濃度とした。ここで、これら各元素の濃度の算出において、特に酸素（O）及び炭素（C）は最表面やその近傍でコンタミの影響を受けやすい。以上のことから、各元素の濃度計算では、酸素（O）及び炭素（C）を除いて、濃度を算出した。なお、酸素（O）は、最表面及びその近傍ではコンタミの影響を受ける可能性が高く、正確な濃度を測定することは難しいが、すべてのサンプルの皮膜には酸素（O）が含まれていることは明確であった。結果を表1に示す。

[0120]（皮膜量測定）

皮膜量は、蛍光X線によって測定した。具体的には、蛍光X線によって皮膜中のケイ素量を測定し、校正曲線を用いて、蛍光X線の強度と皮膜量の換算を行い、さらに基材に含まれるケイ素量を差し引くことにより算出した。結果を表1に示す。

[0121]＜エッチング量の測定＞

エッチング量は、酸化皮膜や酸化皮膜を含む基材の溶解量であり、エッチング処理前後の重量の減少量を測定し、それを厚み（膜厚）として見積もった。なお、重量の減少量から膜厚への換算は、便宜上、アルミニウムの密度： 2.7 g/cm^3 を用い、アルミニウムの厚みとして計算することにより行った。

[0122] <凝集破壊率（接着耐久性）>

図9A及び図9Bは凝集破壊率の測定方法を模式的に示す図であり、図9Aは側面図であり、図9Bは平面図である。図9A及び図9Bに示すように、構成が同じ2枚の供試材31a, 31b（25mm幅）の端部を、熱硬化型エポキシ樹脂系接着樹脂によりラップ長10mm（接着面積：25mm×10mm）となるように重ね合わせ貼り付けた。

ここで用いた接着樹脂35は熱硬化型エポキシ樹脂系接着樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂量40～50質量%）である。また、接着樹脂35の厚さが250 μm となるように微量のガラスビーズ（粒径250 μm ）を接着樹脂35に添加して調節した。

重ね合わせてから30分間、室温で乾燥させて、その後、170℃で20分間加熱し、熱硬化処理を実施した。その後、室温で24時間静置して接着試験体を作製した。

[0123] 作製した接着試験体を、40℃、濃度5%の塩化ナトリウム水溶液に20日間浸漬後、引張試験機にて50mm/分の速度で引張り、接着部分の接着樹脂の凝集破壊率を評価した。凝集破壊率は下記数式1に基づいて算出した。なお、下記数式1においては、接着試験体の引張後の片側を試験片a、もう片方を試験片bとした。

[0124] [数1]

$$\text{凝集破壊率(\%)} = 100 - \left\{ \frac{(\text{試験片aの界面剥離面積})}{(\text{試験片aの接着面積})} \times 100 + \frac{(\text{試験片bの界面剥離面積})}{(\text{試験片bの接着面積})} \times 100 \right\}$$

[0125] 各試験条件とも3本ずつ作製し、凝集破壊率は3本の平均値とした。また、評価基準は、凝集破壊率が60%未満を不良（×）、60%以上70%未

満をやや良好 (△)、70%以上90%未満を良好 (○)、90%以上を優れている (◎) とした。その結果を表1に示す。

[0126] [表1]

	Mg (at%)	Si (at%)	Al (at%)	Cu (at%)	エッチン グ量 (mm)	IR (cm ⁻¹)	液組成	皮膜量 (mg/m ²)	凝集破 壊率 (%)	評 価
実施 例 1	1.1	20	73	0.2	220	1085 1180	TEOS	1.0	68	△
実施 例 2	1.5	26	69	0.2	201	1090 1185	TEOS	1.4	75	○
実施 例 3	1.8	38	57	0.1	199	1100 1187	TEOS	2.3	84	○
実施 例 4	1.1	64	33	0.1	206	1100 1220	TEOS	8.7	95	◎
実施 例 5	1.2	53	39	0.2	213	1130 1215	TEOS オリゴマー	6.4	90	◎
実施 例 6	2.5	21	74	0.1	195	1085 1182	TEOS	1.5	71	○
比較 例 1	1.9	75	18	0.1	222	1100 1220	TEOS	21	40	×
比較 例 2	0.8	15	79	0.2	214	1100 1160	TEOS	0.7	51	×
比較 例 3	5	61	31	0.2	207	1128 1170	TEOS+ シリカゾル	11	30	×
比較 例 4	32	27	36	0.1	-	1100 1220	TEOS	3.1	42	×
比較 例 5	1.1	36	60	0.8	769	1100 1187	TEOS	2.2	31	×

[0127] 表1に示されるように、比較例1のアルミニウム合金材は、皮膜中のSi濃度が本発明に規定の範囲よりも高いものであり、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例2のアルミニウム合金材は、皮膜中のSi濃度が本発明に規定の範囲よりも低く、また、吸収帯の一つが本発明に規定の波数の範囲外であり、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例3のアルミニウム合金材は、吸収帯の一つが本発明に規定の波数の範囲外であり、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例4のアルミニウム合金材は、皮膜中のMg濃度が本発明に規定の範囲よりも高いものであり、接着耐久性に乏しかった。

また、比較例5のアルミニウム合金材は、皮膜中のCu濃度が本発明に規

定の範囲よりも高いものであり、接着耐久性に乏しかった。

[0128] 一方、本発明に規定の各要件を満足する実施例 1～6 のアルミニウム合金材は、高温高湿環境下での良好な湿潤耐久性を有していた。

[0129] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2016 年 5 月 10 日付けで出願された日本特許出願（特願 2016-094919）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0130] 2 皮膜
 3 基材
 4 接着樹脂層
 5、35 接着樹脂
 6、10 アルミニウム合金材
 7 樹脂成形体
 11 接着樹脂層付きアルミニウム合金材
 20、21a、21b、22、23a、23b 接合体
 31a、31b 供試材

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム合金基材と、
- 前記アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部に形成された、ケイ素を含むアルミニウムの酸化物からなる皮膜を備えるアルミニウム合金材であって、
- 前記皮膜は、フーリエ変換式赤外分光法により入射角 75° の平行偏光を入射して得られる皮膜処理前後の差スペクトルにおいて、波数 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に2つの吸収帯を有し、前記2つの吸収帯は波数 $1080 \sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ および波数 $1180 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、かつ、前記皮膜は、Siを20原子%以上70原子%未満及びMgを0.1原子%以上30原子%未満含有するとともに、Cuが0.6原子%未満に規制されているアルミニウム合金材。
- [請求項2] 前記皮膜は直径1 nm以上の粒子状の無機化合物を実質的に含まない請求項1に記載のアルミニウム合金材。
- [請求項3] 前記皮膜に接着樹脂を直接接合して用いられる請求項1に記載のアルミニウム合金材。
- [請求項4] 請求項1に記載のアルミニウム合金材の前記皮膜上に、接着樹脂層が直接形成されている、接着樹脂層付きアルミニウム合金材。
- [請求項5] 前記接着樹脂層が有機-無機カップリング剤を含む請求項4に記載の接着樹脂層付きアルミニウム合金材。
- [請求項6] 前記接着樹脂層がエポキシ系樹脂を含む請求項4に記載の接着樹脂層付きアルミニウム合金材。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項に記載のアルミニウム合金材と他の部材とを、接着樹脂を介して接合させた接合体。
- [請求項8] 請求項4～6のいずれか1項に記載の接着樹脂層付きアルミニウム合金材と他の部材とを、前記接着樹脂層を介して接合させた接合体。
- [請求項9] アルミニウム合金基材の表面の少なくとも一部にケイ素を含むアル

ミニウムの酸化物からなる皮膜を形成する皮膜形成工程を備えるアルミニウム合金材の製造方法であって、

前記皮膜形成工程は、前記アルミニウム合金基材の表面に酸化皮膜を形成させる加熱処理段階と、前記加熱処理段階後のエッチング処理段階及びシリケート処理段階とを含み、前記シリケート処理段階は前記エッチング処理段階より後あるいは前記エッチング処理段階と同時であり、

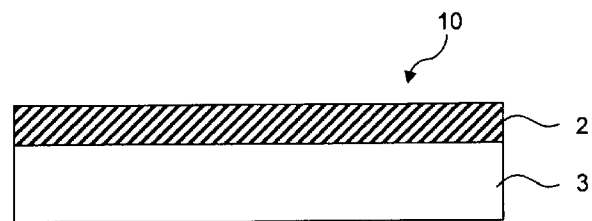
前記シリケート処理段階として、テトラアルキルシリケートまたはそのオリゴマーを0.02質量%～2質量%含む水溶液で前記酸化皮膜を処理する、アルミニウム合金材の製造方法。

[請求項10] 前記水溶液による処理の後には水洗を行わない請求項9に記載のアルミニウム合金材の製造方法。

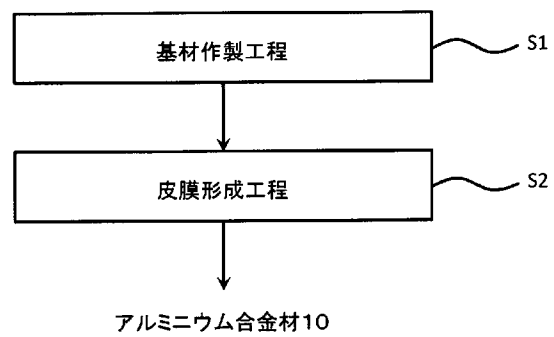
[請求項11] 前記水溶液は直径1 nm以上の粒子状の無機化合物を実質的に含まない請求項9に記載のアルミニウム合金材の製造方法。

[請求項12] 前記エッチング処理段階におけるエッチング量を700 nm未満に制御する請求項9～11のいずれか1項に記載のアルミニウム合金材の製造方法。

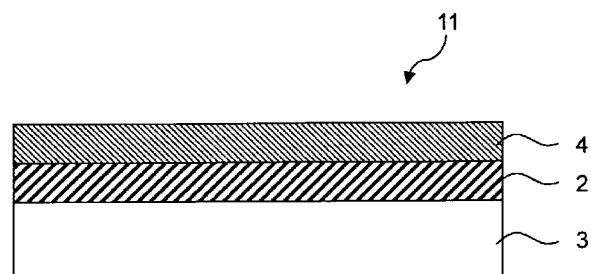
[図1]



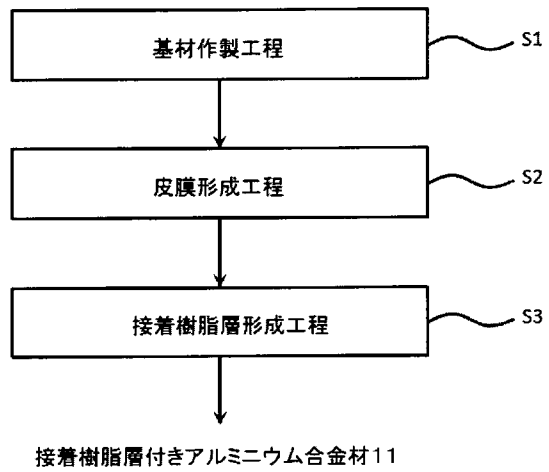
[図2]



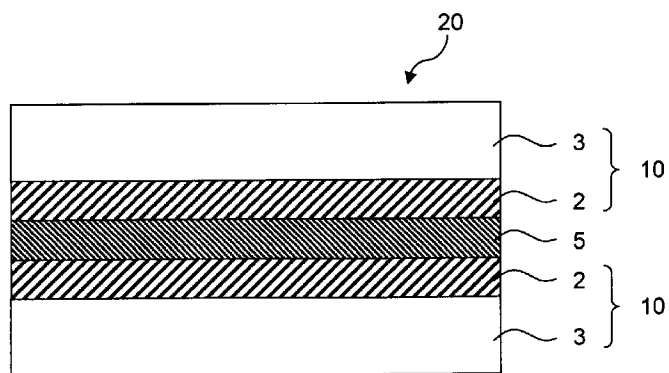
[図3]



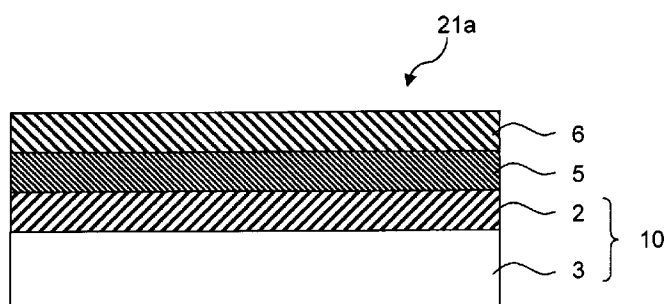
[図4]



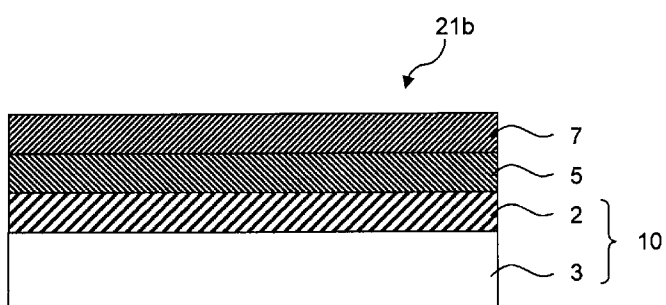
[図5]



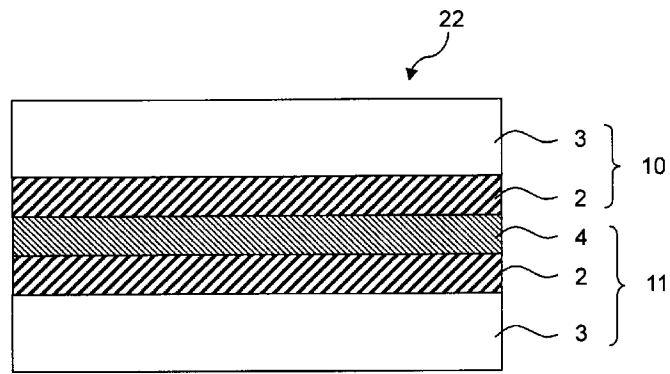
[図6A]



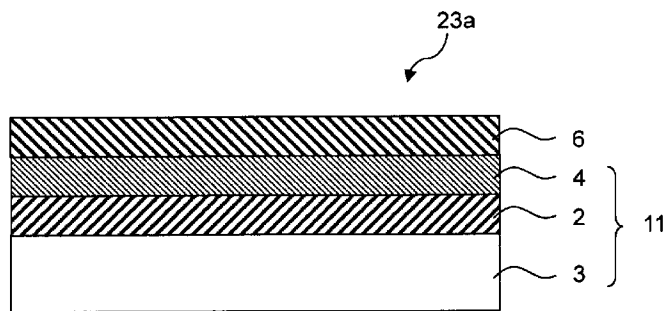
[図6B]



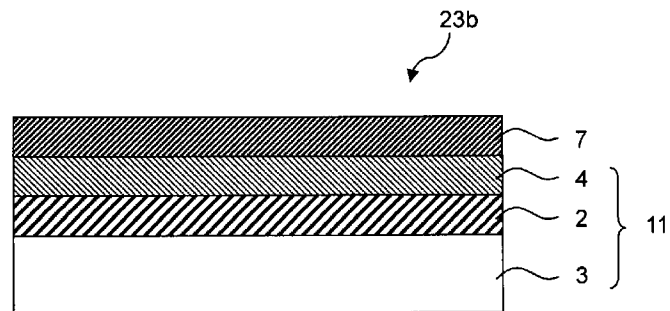
[図7]



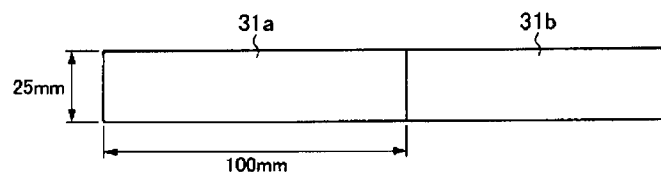
[図8A]



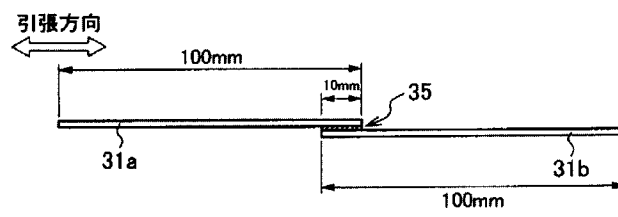
[図8B]



[図9A]



[図9B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C26/00(2006.01)i, B32B3/14(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/092 (2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i,		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C26/00, B32B3/14, B32B9/00, B32B15/092, B32B15/20, C09J11/06, C09J163/00, C22C21/02, C22C21/06, C22F1/00, C22F1/05 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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 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	WO 2014/189090 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 27 November 2014 (27.11.2014), claims; paragraphs [0018] to [0034], [0084] to [0090]; fig. 1 to 4, 9 & US 2016/0082702 A1 claims; paragraphs [0037] to [0057], [0117] to [0123]; fig. 1 to 4, 9	1-12
A	JP 2006-299356 A (Chubu Chelest Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraphs [0008] to [0029] (Family: none)	1-12
☒ 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 15 June 2017 (15.06.17)		Date of mailing of the international search report 27 June 2017 (27.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017621

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 2014-508828 A (The University of Akron), 10 April 2014 (10.04.2014), paragraphs [0006] to [0012], [0014], [0021] to [0025], [0031] to [0051]; fig. 3 to 4 & US 2012/0201965 A1 paragraphs [0006] to [0012], [0014], [0045] to [0049], [0055] to [0085]; fig. 3 to 4	1-12
A	JP 2009-163228 A (Canon Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims; paragraphs [0014] to [0086]; fig. 1, 14, 15 & US 2010/0255280 A1 claims; paragraphs [0030] to [0101]; fig. 1, 14, 15	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017621

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C22F1/05(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i, B32B3/14(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, B32B15/20(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/05(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（I P C））

Int.Cl. C23C26/00, B32B3/14, B32B9/00, B32B15/092, B32B15/20, C09J11/06, C09J163/00, C22C21/02, C22C21/06, C22F1/00, C22F1/05

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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	WO 2014/189090 A1（株式会社神戸製鋼所） 2014.11.27, 請求の範囲, 段落[0018]-[0034], [0084]-[0090], [図 1]-[図 4], [図 9] & US 2016/0082702 A1, 特許請求の範囲, 段落[0037]-[0057], [0117]-[0123], 図 1-4, 9	1-12
A	JP 2006-299356 A（中部キレスト株式会社） 2006.11.02, [特許請求の範囲], 段落[0008]-[0029] (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

1 5 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

宮本 靖史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 7 6 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2014-508828 A (ザ ユニバーシティ オブ アクロン) 2014. 04. 10, 段落[0006]-[0012], [0014], [0021]-[0025], [0031]- [0051], [図 3]-[図 4] & US 2012/0201965 A1, 段落[0006]-[0012], [0014], [0045]-[0049], [0055]-[0085], 図 3-4	1-12
A	JP 2009-163228 A (キヤノン株式会社) 2009. 07. 23, [特許請求の範囲], 段落[0014]-[0086], [図 1], [図 14], [図 15] & US 2010/0255280 A1, 特許請求の範囲, 段落[0030]-[0101], 図 1, 14, 15	1-12