

## 論 文

## 非平衡プラズマプロセスによる乾式アルミ表面処理

山本俊昭<sup>\*1</sup>, 吉崎淳人\*, 黒木智之\*, 大久保雅章\*

(2003年9月11日受付; 2003年12月4日受理)

## Dry Aluminum Surface Treatment Using Nonthermal Plasma Process

Toshiaki YAMAMOTO<sup>\*1</sup>, Atsuhito YOSHIZAKI\*, Tomoyuki KUROKI\* and Masaaki OKUBO\*

(Received September 11, 2003; Accepted December 4, 2003)

The conventional process for treating aluminum surface employs a series of wet processes: grease or organics removal followed by drying, chromate process followed by drying, and finally chemical treatment to achieve hydrophilic property. However, the use of chromium ( $\text{Cr}^{+6}$ ) in the chromate process creates an environmental problem. A simple and economic dry process was investigated to replace the conventional aluminum surface treatment, i.e., nonthermal plasma followed by the chemical process. The adhesive characteristics between the aluminum surface and the corrosion-resistant chemical were evaluated by the accelerated corrosion test. Among several plasmas, RF plasma with more than 30 seconds of exposure time followed by the epoxy-type corrosion-resistant coating showed the best performance over the conventional chromate wet process.

## 1. はじめに

プラズマを用いた表面改質、洗浄に関する多くの研究があるが、我々は非平衡プラズマを用いた新しい乾式プロセスによるアルミ表面処理技術を試みた。製造元から届いたアルミニウムは剥離性を良くするためにグリース等の有機物が塗布されており、これを種々の機械部品とするために親水性、耐腐食性を持つ表面に改質する必要性がある。従来プロセスは図1に示すような湿式プロセス（有機物除去後200°Cで乾燥、耐腐食性クロメートプロセス後200°Cで乾燥、親水性保持のケミカルプロセス）から成り立っている。この従来プロセスでは、クロム（ $\text{Cr}^{+6}$ ）使用が環境問題となっている。我々は $\text{Cr}^{+6}$ を使用せず、常温常圧非平衡プラズマ処理した表面に耐腐食剤を塗布し、密着性を向上させるシンプルで経済的な乾式方式を開発した。最終的なアルミ表面断面図の比較を図2に示す。非平衡プラズマを用いた表面改質を行った報告書は多々あるが<sup>1-9</sup>、アルミ表面改質へのプロセスに応用した報告書は限られている<sup>7-9</sup>。ここで、60 Hz AC, RF, パルスコロナの3種類のプラズマ発生装置を用い、有機物除去とアルミニウム

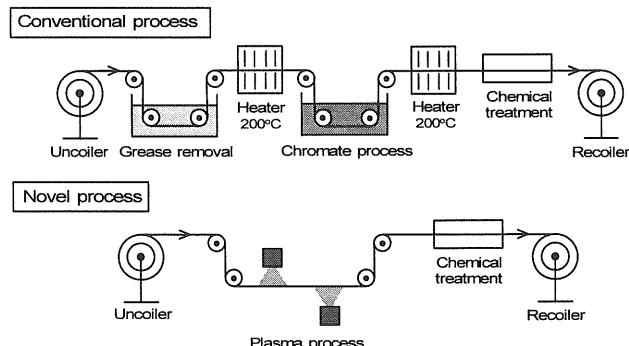


図1 従来式湿式アルミ表面処理と新しいプラズマ乾式プロセス

Fig. 1 Conventional wet process and novel process for aluminum surface treatment.

表面の活性化による耐腐食剤エポキシ樹脂の密着性を向上することを目的とし、CASS腐食試験により評価を行った。

## 2. 実験

プラズマジェットの断面図を図3に示す。60 Hz AC電源（10 kV, 0.06 A, Corotec Co.）により、空気を用いたプラズマジェットは、出口部で空気によるジェット流をプラズマ化し、サンプルに吹き付けている。ジェット出口とアルミ表面距離を10 mmと設定している。図4はRF電源（3 kVA, 13.56 MHz,

**キーワード：**表面処理、耐腐食性、密着性、非平衡プラズマ\* 大阪府立大学大学院工学研究科エネルギー機械工学分野  
(599-8531 堺市学園町1-1)

Department of Energy Systems Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

<sup>1</sup> yamamoto@energy-aosakafu-u.ac.jp

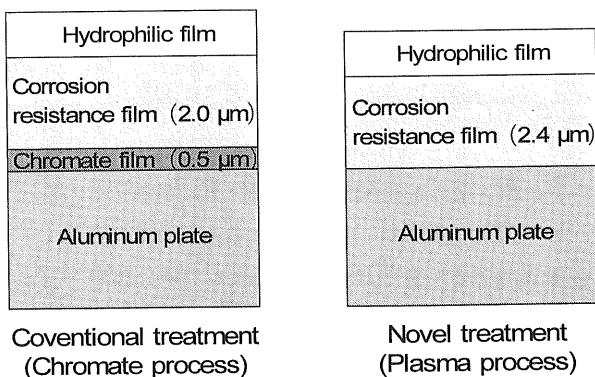


図2 アルミ表面の断面図

Fig. 2 Cross-section of the aluminum surface.

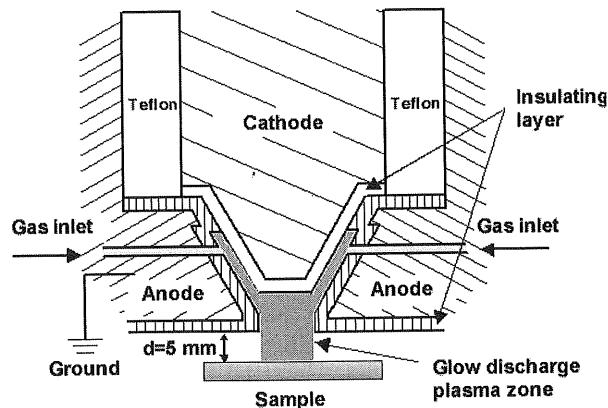


図4 ヘリウムを用いたRFプラズマの断面図

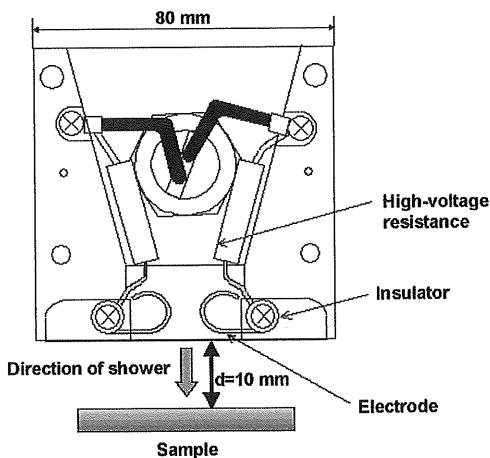
Fig. 4 Cross-section of RF plasma jet using He ( $d=5$  mm).

図3 空気を使用した60Hzプラズマジェットの断面図

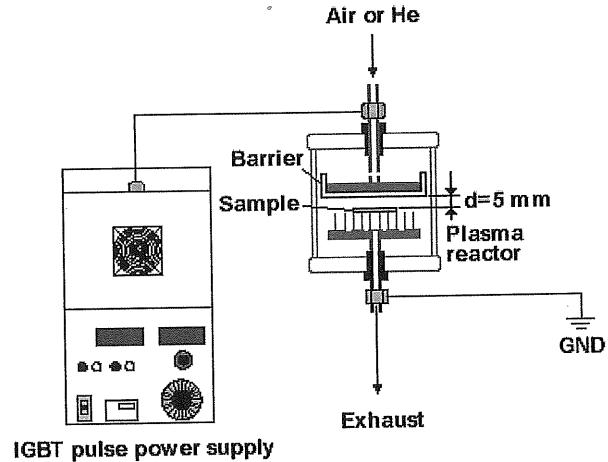
Fig. 3 Cross section of 60 Hz plasma jet using air ( $d=10$  mm).

図5 空気/ヘリウムを用いたパルスプラズマの断面図

Fig. 5 Experimental setup using the pulse plasma using air or He ( $d=5$  mm).

Pearl Kogyo Co.)を用い、ヘリウムガスを1.0 L/min、電力250 W、ジェット出口とアルミサンプル間距離を5 mmとしてプラズマ照射を行った。RF電源はプラズマのRF電力の反射を最小となるようにマッピングボックスとチューナーから構成されている。第3番目の電源として電磁圧縮スイッチを伴ったIGBTパルス電源(Masuda Research, Inc.)を用いたりアクタを図5に示す。ここで、パルス幅200 ns, 30 kV, 300 Hzと設定した。図5に示すようにアルミサンプルは10のナイフエッジ上に設置し、厚さ3 mmの誘電体バリアで覆われた円盤状電極との距離を5 mmに設定した。ここでは、ヘリウムや空気を媒体として使用し、流量は1.0 L/min, 4.5 Wでプラズマ照射を行った。

有機物除去に関しては接触角計(協和界面科学、CA-DT)を

用いて接触角により評価した。プラズマ照射後、特殊ローラーにより、厚さ2.4 μmの耐腐食性エポキシ樹脂を塗布した。アルミ表面と耐腐食剤エポキシ樹脂の密着性の評価は、最初に、プレッシャークリッパー(高度加速寿命)試験、つまり、サンプルを130°C, 100% RH, 2.755 kg/cm<sup>2</sup>の雰囲気下で長期試験行ったが、全てのサンプルで腐食は起らなかったので、より厳しいテストとして、Copper-Accelerated Acetic Acid Salt Spray (CASS) 腐食試験(JIS-H8520)により評価した。これは、NaClとCuCl<sub>2</sub>混合液をpH=3.0、温度を63±2°Cに保持して8時間噴霧する非常に厳しい酸性雰囲気下でのテストである。ここで全てのアルミサンプルは80×30 mmに準備し、アルミ表面の腐食はSEMで観察し、コンピュータに取り込み分析した。

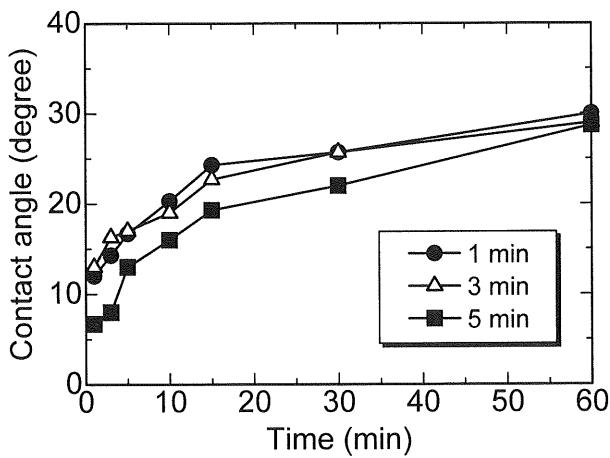


図 6 AC プラズマによる 60 分間の接触角経時変化

Fig. 6 Contact angle measurement as a function of elapsed time up to 60 min for AC plasma.

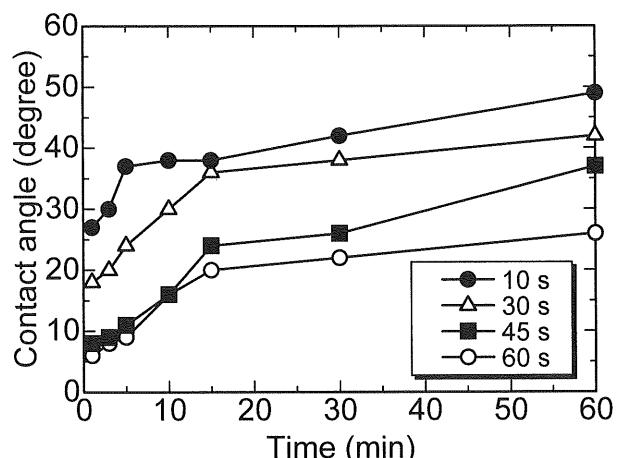


図 8 RF プラズマ照射時間による接触角経時変化

Fig. 8 Contact angle vs. elapsed time as a parameter of plasma exposure time (10, 30, 45 and 60 s) for RF plasma.

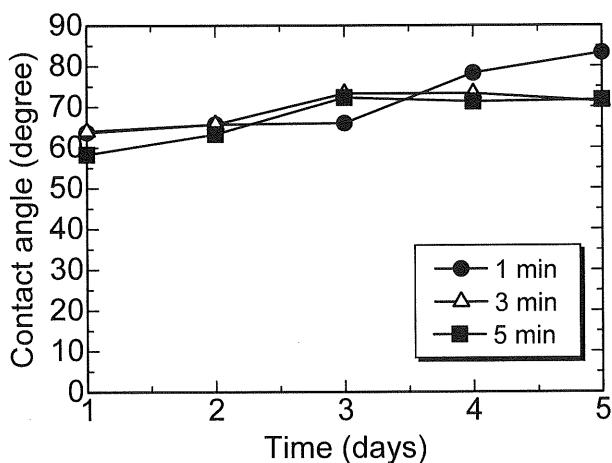


図 7 AC プラズマによる 5 日間の接触角経時変化

Fig. 7 Contact angle measurement for a long range up to 5 days for AC plasma.

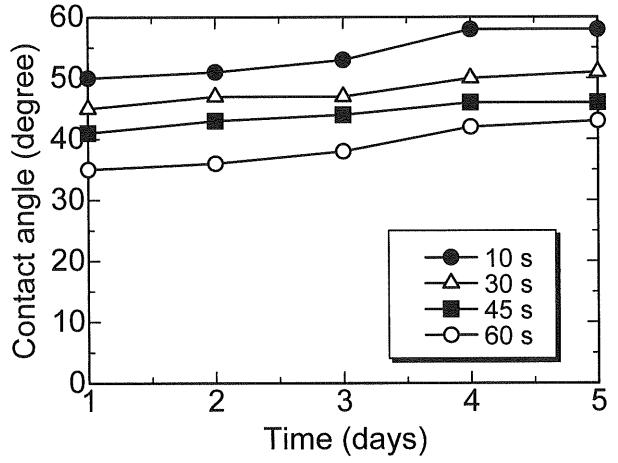


図 9 RF プラズマ照射による 5 日間の接触角経時変化

Fig. 9 Long-range contact angle measurement up to 5 days for RF plasma.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 60Hz プラズマ

製造元からのアルミコイルには有機物が塗布されており、そのときの接触角は 90~98 度である。これらをオーブン内で 10 分間、500°C に保持すると、有機物は完全に除去され、接触角は 65~70 度となる。

最初に、有機物が塗布されたアルミにプラズマを 1, 3, 5 分間照射したときの初期 60 分間の接触角経時変化を図 6 に示す。図 7 には 5 日間の接触角経時変化を示す。初期接触角は 照射時間により 7~12 度となり、表面は親水性となる。時間の経過とともに接触角は増加し、60 分後には 30 度、5 日後には 70~80 度となる。この結果、時間とともにアルミ

表面の親水性は失うが、プラズマにより有機物が完全除去されることがわかる。

AC プラズマを用いたときのアルミ表面温度は、照射時間 3 分、照射距離 10 mm において 97.8°C であり、3 分以上照射した場合においても 100°C を超えなかった。また、アルミ材を 100°C の炉に 10 分間入れ、有機物除去を試みたが、有機物は全く除去されなかった。従って、有機物の除去に対する温度の影響は考慮しなくてよいと判断した。

プラズマによる親水性はアルミ表面の OH ラジカル形成に起因し、時間経過と共に OH ラジカルは空気中の酸素と反応し、親水性の機能を失うものと考えられる<sup>4,7)</sup>。

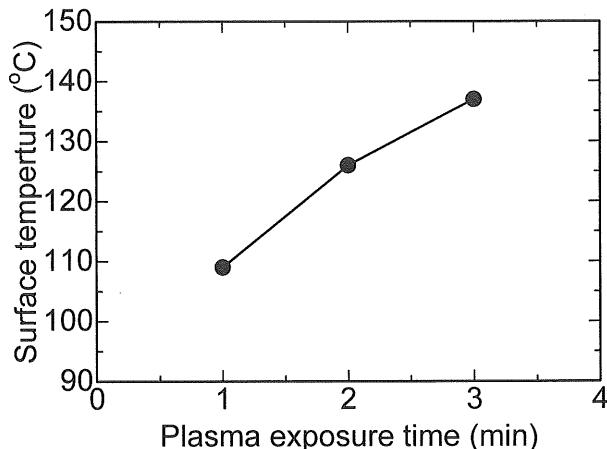


図 10 RF プラズマ照射時間によるアルミ表面温度  
Fig. 10 Aluminum surface temperature for various plasma exposure time of RF plasma.

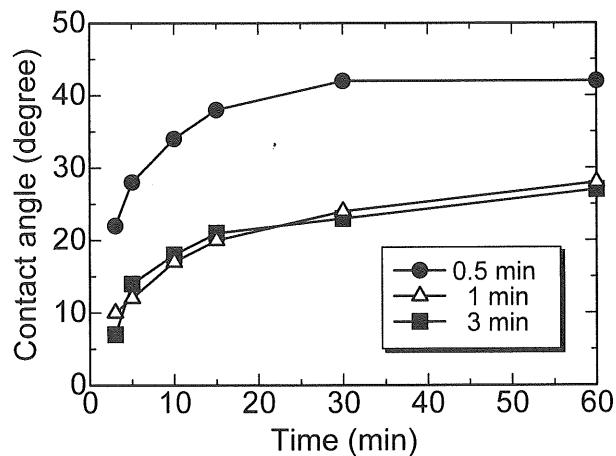


図 11 パルスプラズマ照射時間による接触角経時変化  
Fig. 11 Contact angle measurements vs. elapsed time as a parameter of plasma exposure time (0.5, 1 and 3 min) for the pulsed corona.

### 3.2 RF プラズマ

RF プラズマジェットを用いた場合、照射時間を 10, 30, 45, 60 秒と変化した時、初期 60 分間の接触角経時変化を図 8 に示す。5 日間の接触角経時変化を図 9 に示す。これらの図から明らかなように、初期接触角は 照射時間が 45 秒以上で 6~8 度となる。接触角は時間の経過とともに増加するが、5 日間では照射時間の影響が顕著に現れ、43~58 度となり、60Hz プラズマジェットよりも大幅な接触角の減少がみられる。

また、RF プラズマを用いたときのアルミ表面温度は、照射時間 3 分、照射距離 5 mm において図 10 に示すように 137°C となった。そこでアルミ材を 140°C の炉に 10 分間入れ、有機物除去を試みたが、有機物は全く除去されなかった。従って、AC プラズマ同様に有機物の除去に対する温度の影響は考慮しなくてよいと判断した。

接触角の減少の理由は、OH ラジカル形成とアルミ表面へのスパッタリングにより表面荒さが増加したことによるものと考えられる。しかしながら、これらのプラズマ発生装置では電子の直接的基盤衝突はないので二次的要素と考えられる。30 秒以下のプラズマ照射では親水性の効果が減少するが、有機物除去には 10 秒程度のプラズマ照射でも有効に行われている。

### 3.3 パルスコロナ

図 11 にはパルスコロナプラズマを用いた場合で、照射時間を 30, 60, 180 秒と変化させた時、初期 60 分間の接触角の経時変化を示す。図 11 から明らかなように、接触角は 60

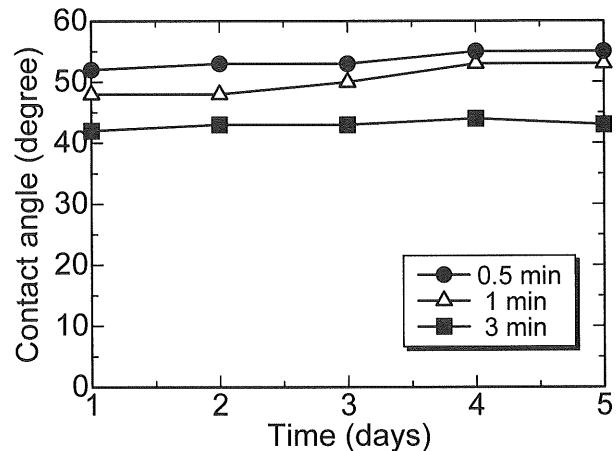


図 12 パルスプラズマを用いた 5 日間の接触角経時変化  
Fig. 12 Long-range contact angle measurements up to 5 days for the pulsed corona.

秒以上では 10 度以下となる。図 12 には 5 日間の接触角の経時変化を示す。接触角は時間の経過とともに増加するが、5 日後では照射時間の影響により、43~55 度となり、RF プラズマと同程度の傾向となる。

パルスコロナを用いたときのアルミ表面温度は、照射時間 3 分、照射距離 10 mm においてほとんど温度変化はみられなかった。

接触角の減少、親水性のメカニズム、有機物除去の理由は、RF プラズマと同様と考えられる。これらのことから、3 種類

表1 600 mm<sup>2</sup>における全腐食面積と腐食面積比

Table 1 Total corroded area and corroded ratio with 600 mm<sup>2</sup> on each condition.

	Total corroded area (mm <sup>2</sup> )	Corroded area ratio (%)
500°C for 10 min in oven	2.33	0.39
Alkali cleaning	2.77	0.46
AC plasma cleaning	2.22	0.37
RF plasma cleaning	0.67	0.11
Alkali cleaning + AC plasma cleaning	1.71	0.29
Pulsed plasma cleaning	1.31	0.22
Conventional chromate treatment	1.35	0.22

\* Exclude corroded area under 0.01 mm<sup>2</sup>

表2 600 mm<sup>2</sup>における全腐食面積と腐食面積比

Table 2 Total corroded area and corroded ratio with 600 mm<sup>2</sup> on RF plasma exposure time.

	Total corroded area (mm <sup>2</sup> )	Corroded ratio (%)
RF plasma exposure time 10 s	1.74	0.29
RF plasma exposure time 28 s	0.67	0.11
RF Plasma exposure time 45 s	0.11	0.07
Conventional chromate treatment	1.35	0.22

\* Exclude corroded area under 0.01 mm<sup>2</sup>

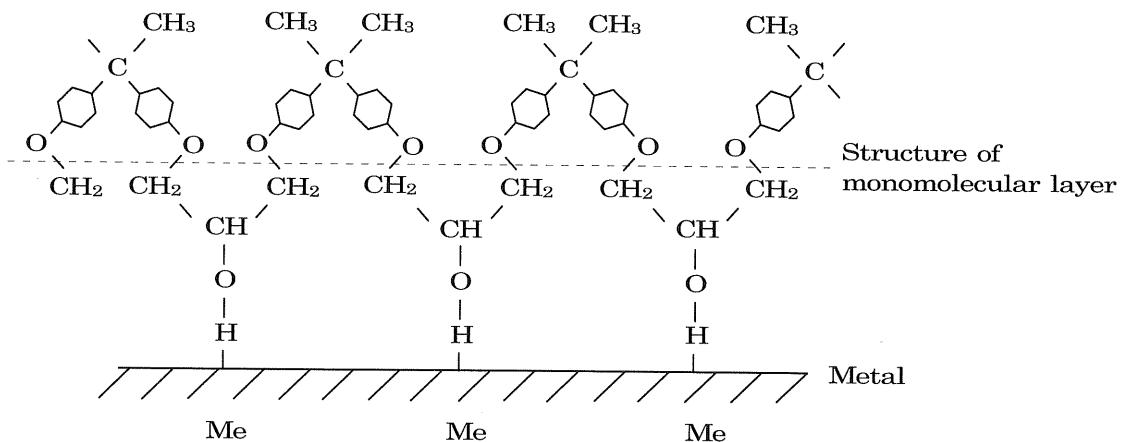


図13 プラズマ処理された金属表面におけるエポキシ樹脂の分子構造  
Fig. 13 Structure of plasma treated metal coated on resins.

のプラズマにより、適切な照射時間のもとに、有効に有機物を除去できることが判明した。

### 3.4 耐腐食試験

有機物を除去する方法として、次の7つの洗浄法と耐腐食剤塗布を試みた。(1) 10分間オーブン内で500°Cに加熱、(2) アルカリ洗浄、(3) AC プラズマ洗浄、(4) RF プラズマ洗浄、(5) アルカリ洗浄と AC プラズマ洗浄、(6) パルスコロナ洗浄、(7)

従来型のクロメート処理によるCASS腐食試験による密着性、耐腐食性の評価を行った。ここで、従来型エポキシ樹脂の厚さは2.5 μmであるが、今回の実験では全て2.4 μmで行った。サンプルは各条件下で3枚、トータルでは21枚を行い、その平均値で評価を行った。CASS試験後、表面腐食状況をコンピュータで取り込み、600 mm<sup>2</sup>アルミ表面の腐食面積として計算した。その結果を表1に示す。

この表から明らかなように、腐食面積は照射時間 28 秒の RF プラズマが従来クロメート処理より大幅に少ない。このことから、クロメート処理を使った従来方式よりも RF プラズマ洗浄を行った方がアルミ表面と耐腐食剤エポキシ樹脂との密着性が格段と優れていることがわかる。同時に、パルスコロナ洗浄を用いた場合は従来クロメート処理と同程度となり、アルカリ洗浄+AC プラズマ、AC プラズマ、アルカリ洗浄のオーダーとなった。このことは、単位面積あたりのプラズマ強度に依存したものと考えられる。

RF プラズマとエポキシ樹脂被膜が最大の耐腐食性を示したので、最適条件を探るために RF プラズマの照射時間を 10, 28, 45 秒と変化させた。その結果を表 2 に示す。プラズマ照射時間の増加とともに腐食面積は減少するが、プラズマ照射時間が 30 秒以上であればエポキシ樹脂被膜が最適な耐腐食性、密着性を示し、従来クロメート湿式プロセスと比べ、シンプルで経済的な乾式プロセスに変換できることを確認した。

エポキシやフェノールのような極性を持つ樹脂はガラスや金属表面と強力な付着力を持つことが知られている。これは金属やエポキシ樹脂間の水素結合によるものと考えられる。従って、-COOH, -OH, =CO ラジカルを持つ樹脂は強力な密着性を持つことが考えられ、プラズマによるアルミ表面上への OH ラジカル生成が、さらに親水性、密着性、耐腐食性を向上させていると考えられる。図 13 にはプラズマ処理された樹脂被膜した金属表面の分子構造を示す<sup>8)</sup>。プラズマによるエッティングやスパッタリングによる粗面効果よりも、水素結合の方がより支配的な密着性向上のメカニズムと考えられる。

#### 4. 結論

アルミ表面処理において従来型湿式クロメートプロセスに取って替わる新しい、シンプルで経済的なプラズマ乾式プロセスの確証実験を行った。非平衡プラズマはアルミ表面の有機物を効率よく除去できるが、30 秒以上の RF プラズマ洗浄と厚さ 2.4 μm エポキシ樹脂被膜がより強力な耐腐食性、密着性を示し、従来クロメートプロセスよりも大幅に耐腐食性、密着性が向上した。パルス洗浄は従来プロセスと同程度、アルカリ洗浄+AC プラズマ、AC プラズマ洗浄、アルカリ洗浄のオーダーとなった。極性を持つエポキシ樹脂は金属表面と強力な付着力を持ち、プラズマによるアルミ表面上への OH ラジカル生成が、より親水性、密着性、耐腐食性を向上させている要因と考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. Karube and R. Haku: J. Surface Finishing Soc. of Japan, **53**, 6 (2002) 368
- 2) W.W. Balwanz: *Surface Contamination Genesis, Detection and Control*, I, p.255 (1979)
- 3) I, Jacob N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press Ltd. (1992)
- 4) M. Kogoma: J. Surface Finishing Soc. of Japan, **51**, 2 (2000) 21
- 5) H.F. Webster and J.P. Wrightman: J. Adhesion Sci. Tech. **5**, 1 (1991) 93
- 6) K.L. Mittal and W.J. van Ooij: J. Adhesion Sci. Technol., Special Issue on Plasma Surface Modification, 7(10) (1993)
- 7) T. Yamamoto, J.R. Newsome and D.S. Ensor: IEEE Trans. Ind. Appl., **31**(1995) 494
- 8) H.P. Godard: J. Electrochem. Soc., **114**(4)(1967) 354
- 9) T. Yamamoto, A. Yoshizaki, T. Kuroki and M. Okubo: Proc. of ESA-IEEE Joint Meeting, June 24-27, p.846 (2003)