

平成21年度補正予算事業 戦略的基盤技術高度化支援事業

「車載用リチウムイオン電池封口板向け高気密接合封止技術の確立」

研究開発成果等報告書

平成22年9月

委託者 東北経済産業局
委託先 地方独立行政法人岩手県工業技術センター

目次

第1章 研究開発の概要	2
(1) 研究開発の背景・研究目的及び目標	
(2) 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
(3) 成果概要	
(4) 当該研究開発の連絡窓口	
第2章 本論	5
(1) 金属表面へ高気密・高耐久性を発現する新規接合被膜形成技術の開発	
(1)－1. アルミ表面への被膜形成技術の開発	
(1)－2. 銅表面への被膜形成技術の開発	
(2) インサート射出成形接合技術の開発	
(2)－1. 新規接合被膜と樹脂の接合反応を増大するインサート射出成形 接合技術の開発	
(2)－2. 成形接合製品のひずみを低減する技術の開発	
(3) 新規接合封止技術を用いて作成したサンプルの耐久性試験	
第3章 全体総括	27

第1章 研究開発の概要

(1) 研究開発の背景・研究目的及び目標

(研究背景)

近年、地球温暖化現象が大きな問題となり、温室効果ガス特にCO₂の排出量削減が急務となっている。その対策の一つとして自動車業界ではハイブリット自動車等の開発・普及を進めている。これらの自動車においては、2次電池が重要なコアの一つになっており、2次電池の性能向上のためリチウムイオン2次電池に着目しその開発を進めている。

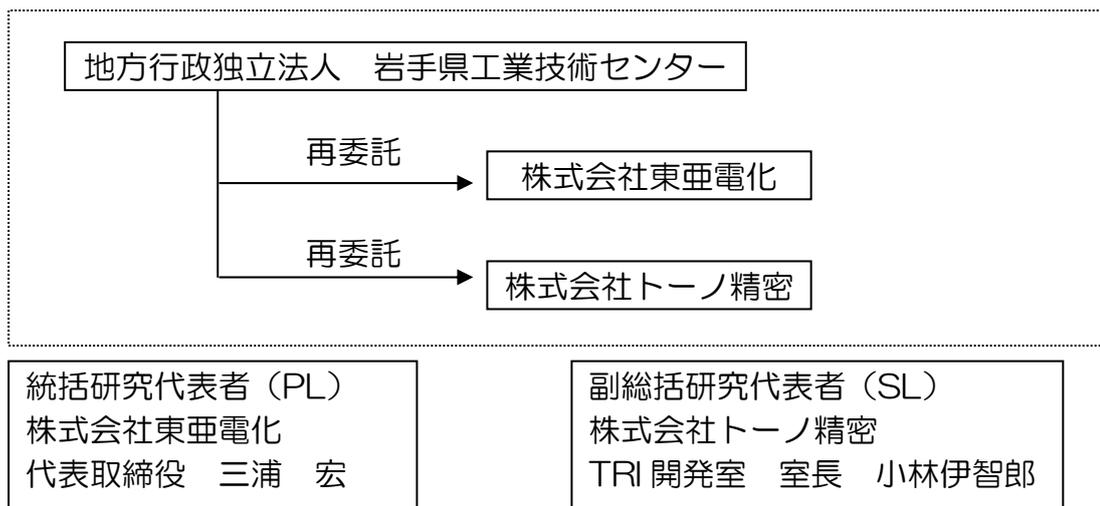
車載用リチウムイオン電池における封口板の封止部（金属と絶縁用樹脂の接合部）は、小型化、長寿命化への対応が課題となっており、現在の接合封止技術である「カシメ」では対応できない。

(研究目的及び目標)

新たな接合封止技術として、表面処理技術とインサート成形技術を併用した金属と樹脂の接合封止技術を開発し、川下企業ニーズである15年経過後の金属・樹脂間の「推定剥離長0mm」を可能とする封口板製造技術を確立する。

(2) 研究体制

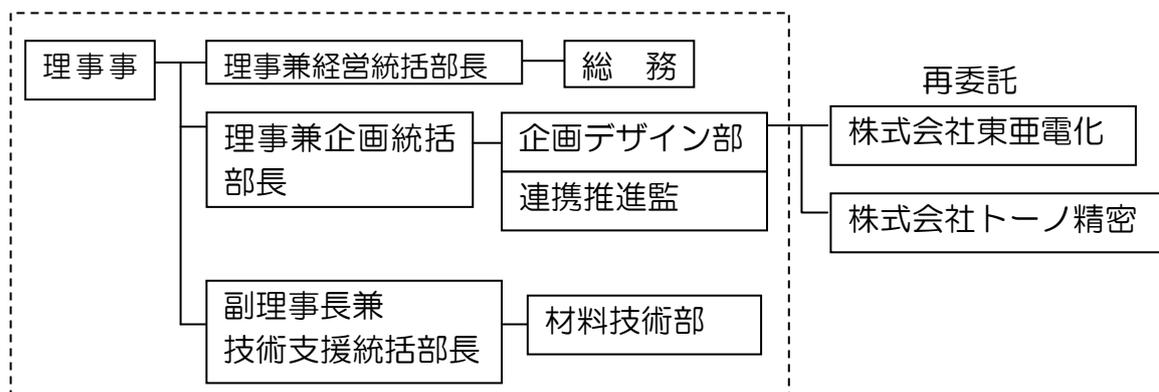
1) 研究組織（全体）



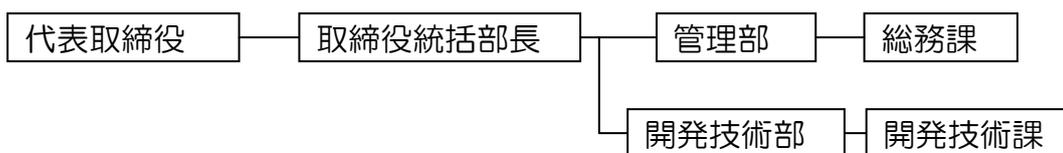
2) 管理体制

①事業管理者

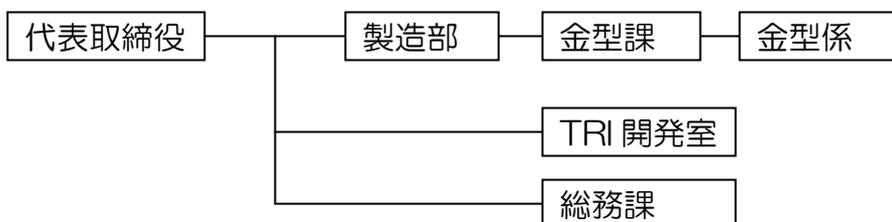
〔地方独立行政法人岩手県工業技術センター〕



②再委託先
〔株式会社東亜電化〕



〔株式会社トーノ精密〕



3) 管理員及び研究員

【事業管理者】 地方独立行政法人岩手県工業技術センター

① 研究員

氏名	所属・役職
佐々木英幸	材料技術部 部長
鈴木 一孝	材料技術部 上席専門研究員
藤原 真希	材料技術部 専門研究員
阿部 奈津子	材料技術部 期限付臨時職員
高橋 信博	材料技術部 期限付臨時職員

② 管理員

氏名	所属・役職
高村 利哉	企画デザイン部 主査
茨島 明	企画デザイン部 上席専門研究員
菊池 仁	企画デザイン部 主任主査
小原 彰浩	企画デザイン部 主任
赤岩 正昭	総務部 主査

【再委託先】

株式会社東亜電化

氏名	所属・役職
藤尾 利幸	開発技術部 開発技術課 係長
伊藤 裕	開発技術部 開発技術課 主任
藤村 鉄也	開発技術部 開発技術課 研究員
勝又 哲	開発技術部 開発技術課 研究員
佐藤 節子	開発技術部 開発技術課 研究員
三浦 一典	開発技術部 開発技術課 研究員
田村由美子	開発技術部 開発技術課 研究員
成田 祐介	開発技術部 開発技術課 研究員

株式会社トーノ精密

氏名	所属・役職
小林伊智郎	TRI開発室 室長
菅野 隆志	製造部 金型課 金型係

(3) 成果概要

本研究開発により、次のような成果を得ることができた。

1) 金属表面へ高気密・高耐久性を発現する新規接合被膜形成技術の開発を行った。アルミニウム金属は、被膜劣化を促進させる酸根が含有しない接合被膜を形成するための被膜形成条件の最適化、また量産化に向けた処理条件を確立した。銅金属は、被膜劣化を促進させる酸根が含有せず、銅表面を保護する接合被膜を形成するための「被膜工程」、および絶縁性樹脂との反応性を向上させる「表面改質工程」の最適化、また量産化に向けた処理条件を確立した。

2) インサート射出成形接合技術の開発を行った。新規接合被膜と樹脂の接合反応を増大するインサート射出成形接合技術の開発では、成形時のCuとAlの金属とPPS樹脂の接合反応を増大するため、金属部品だけを加熱する金型を用い、接合反応が最も高くなる条件を確立した。接合面積36mm²において、1000N以上の接合強度を達成した。また、接合面積320mm²において接合部で剥離発生ゼロを達成した。

成形複合製品のひずみの低減技術開発では、接合試験片でひずみ（残留応力）が最大となる所のPPS樹脂に対して局所的に熱プレスし永久伸びひずみを与えることにより、金属基板表面でのひずみ（残留応力）をほぼ0にすることができた。また、熱プレスした接合試験片は、60℃、95%hum.の条件で3000hの連続高温高湿試験でも剥離が認められなかった。

3) 新規接合封止技術を用いて作製したサンプルの耐久性試験を行った（高温高湿試験：60℃、95%、500h、電解液蒸気曝露試験：70～80℃、500h）。2006年に行った耐久試験での15年経過後（走行距離15万km）の推定剥離長は5～10mmであった（高温高湿試験2000h、電解液蒸気曝露試験2000h）。本事業で開発した新規接合封止技術で作成した場合、500h時点での剥離長は0mm、または部分的に0.5mmであり、大幅な改善効果が確認された。継続して2000hの耐久試験を進める。

本研究により、前述のような研究成果を得ることができたが、今後、T社のハイブリット社のリチウムイオン電池に本封止技術が採用されることを目標に市場展開を行う。また、リチウムイオン電池は他自動車メーカーや車載用以外のリチウムイオン電池にも適用可能であることから、電気メーカーや電力メーカーへの市場開拓も進める。

(4) 当該研究開発の連絡窓口

法人名：地方独立行政法人岩手県工業技術センター

住所：〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

連絡担当者・所属役職：企画デザイン部 主任主査 菊池 仁

TEL：019-635-1115 FAX：019-635-0311

E-mail：CDO002@pref.iwate.jp

第2章 本論

(1) 金属表面へ高気密・高耐久性を発現する新規接合被膜形成技術の開発

(1) - 1. アルミ表面への被膜形成技術の開発

はじめに

これまで開発したアルミ表面の接合被膜は、酸化アルミニウムを主成分としていた。この接合被膜は、被膜形成時に含有した酸根が接合被膜の水和物化を促進し、劣化することが判明している。

これまでの開発品は電解液 A で形成した接合被膜であるが、より高気密・高耐久性を実現するため、新規手法により被膜劣化を促進させる酸根が存在しない接合被膜を形成するための被膜形成条件を決定し、被膜形成技術の確立を目指す。

実験方法

- ①新電解液の選定：ビーカーに作製した電解液 B~H を用い、処理条件を変化させ被膜形成を行った。
- ②新電解液の被膜形成工程の処理条件の確立：セミ量産ラインで新電解液濃度や温度等、処理条件を変化させ最適条件、および適正範囲の設定を行った。
- ③量産化に向けた処理条件の確立：新電解液の最適条件で20ラックまで処理し、ラック内、ラック毎のバラツキ調査、および電解液濃度を分析し、濃度管理範囲の設定を行った。

- ・金属：アルミニウム板 (A1050 (JIS 規格)、12mm×40mm×3mm)
接着面積 (12mm×3mm) 36mm²
- ・樹脂：PPS 樹脂
- ・接着強度測定機：アイコーエンジニアリング株式会社製：MODEL-1840M
引っ張り速度：5mm/min
- ・初期、および高温高湿試験 (80℃、95%、200H) 後の接着強度を測定

実験結果と考察

①新電解液の選定

電解液 B~H を用いて被膜形成を行い、初期、高温高湿試験後の接着強度を測定した。電解液 A は初期強接着度 41MPa、高温高湿試験後の接着強度 30MPa であったが、電解液 B、C、G、H は初期接着強度が 40MPa 以上、高温高湿試験後接着強度は電解液 B、H で 40MPa 以上の良好な結果であった。

被膜形成により得られるアルミ金属の表面状態を SEM で観察し、また FT-IR 測定、酸根の有無の最終確認を XPS 測定で行った結果、新電解液に電解液 B を選定した。

②新電解液の被膜形成工程の処理条件の確立

セミ量産ラインで、電解液 B の被膜形成工程の処理条件の最適化を行い、最適条件、および適正範囲の範囲を確率した。

③量産化に向けた処理条件の確立

新電解液 B の最適条件で20ラックまで処理し、ラック内、ラック毎のバラツキ調査、および処理後の電解液濃度を調査し濃度管理範囲の設定を行った。処理回数は20ラックまで実施した。

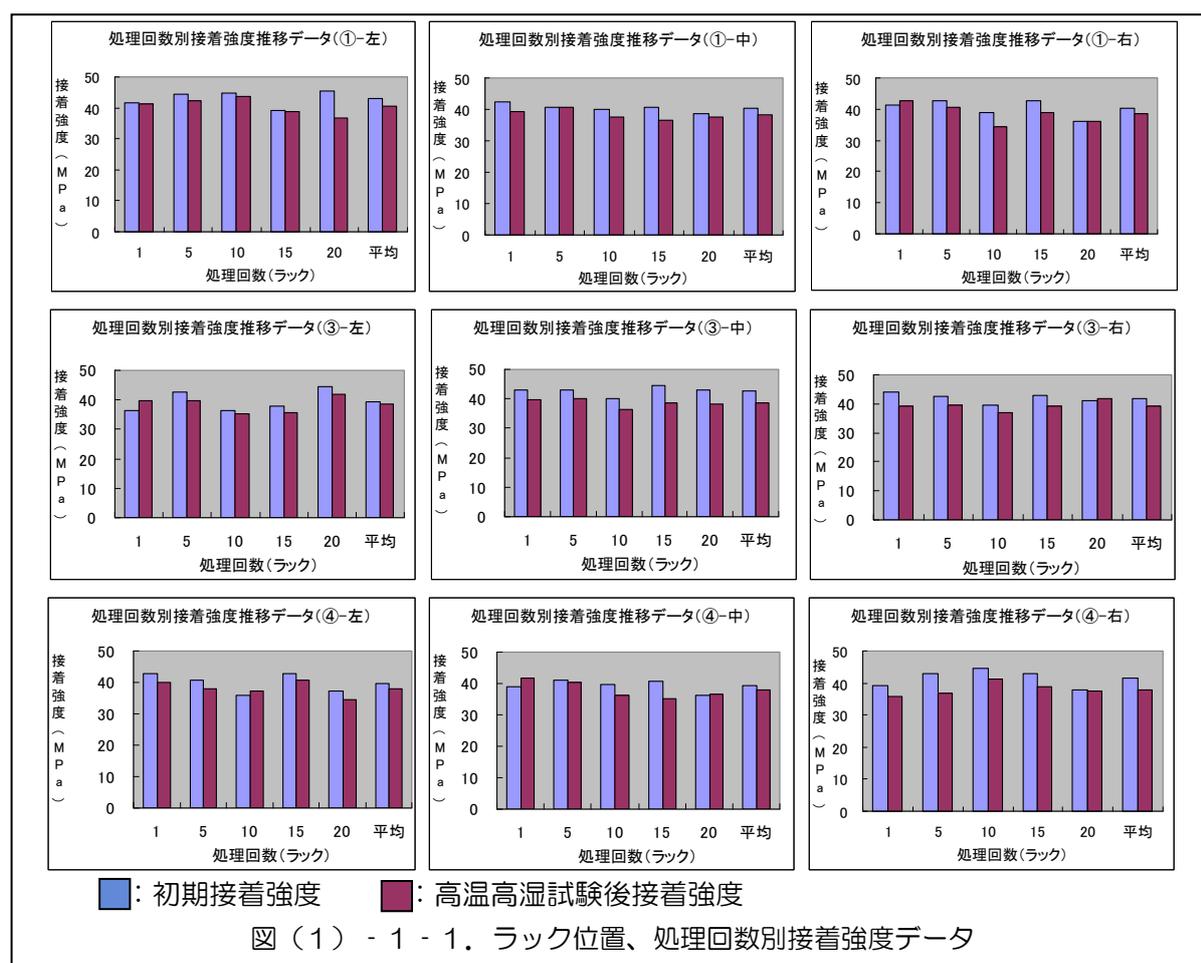
ラッキング位置、および処理回数別による初期、高温高湿試験後の接着強度は大

きな差はなく、全ての条件で35MPa以上の接着強度があり、安定した量産が可能であることが分かった。(図(1)-1-1)。

	左側						中側						右側																	
1段目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
2段目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
3段目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4段目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

赤：評価用サンプル

表(1)-1-1. ラッキング配置図



20ラック処理後の電解液 B の濃度推移を調査した結果、濃度変化は小さく、適正範囲内であることを確認した。

まとめ

被膜形成工程に電解液 B を選定し、被膜形成工程の最適化、および適正範囲を確立した。この工程で得られる接合被膜は、劣化の原因である酸根が存在せず、また、高温高湿後の接着強度は電解液 A と比較し大幅に向上したことから、耐久性の向上も見込まれる。

更に、量産化に向け 20 ラックまで処理を行った結果、ラック内、ラック毎の初期、高温高湿試験後の接着強度は大きな差がなかった。また処理後の濃度変化が小

さく適正範囲内であることが明らかになった。このことから、大量生産において処理液管理が可能であると考えられ、被膜形成工程を確立することができた。新規に開発した電解液 B で形成した被膜は、従来開発した電解液 A で形成した接合被膜より優れていると考えられ、今後電解液 B で形成した接合被膜の提案を進めていく。

(1) - 2. 銅表面への被膜形成技術の開発 はじめに

これまでに開発した銅表面の接合被膜は、被膜形成時に含有した酸根が酸化銅や銅素材と反応し被膜を破壊するため、劣化することが判明している。

今回の開発は、銅表面を保護する目的で緻密な接合被膜を形成させる「被膜形成工程」、且つ絶縁性樹脂との反応性を向上させる目的の「表面改質工程」の条件の確立を目指す。「表面改質工程」は従来の湿式処理に加え、新規手法による乾式処理も検討を行い、従来開発した処理条件より優れた接合被膜を形成する被膜形成技術の確立を目指す。

実験方法

①被膜形成工程の処理条件の確立

セミ量産ラインで、「被膜形成工程」の処理条件を変化させ最適条件、および適正範囲の設定を行った。

②表面改質工程の処理条件の確立

②-1、乾式処理条件の確立

大気圧プラズマ照射、真空プラズマ照射、紫外線照射を実施した。

②-2、湿式処理条件の確立

選定した処理液 b~e をピーカーに作製し、従来の処理液 a と比較して処理液を選定し、最適化および適正範囲の設定を行った。

③量産化に向けた処理条件の確立

確立した最適条件で20ラックまで処理し、ラック内、ラック毎のバラツキ調査、および処理後の処理液濃度を分析し、濃度管理範囲の設定を行った。

- ・金属：銅板 (C1100 (JIS 規格)、12mm×40mm×3mm)

接着面積 (12mm×3mm) 36mm²

- ・樹脂：PPS 樹脂

- ・接着強度測定機：アイコーエンジニアリング株式会社製：MODEL-1840M
引っ張り速度：5mm/min

- ・初期、および高温高湿試験 (80℃、95%、200H) 後の接着強度を測定

実験結果と考察

① 被膜形成工程の処理条件の確立

被膜形成工程の処理条件の最適化を行い、最適条件、および適正範囲を確立した。

②表面改質工程の処理条件の確立

②-1、乾式処理条件の確立

大気圧プラズマ、紫外線照射、真空プラズマの3種類を実施した。接合被膜は、大気中に放置すると経時で劣化し接着強度が低下することが分かっている。セミ量産ラインで「被膜形成工程」の最適条件で被膜形成を行ったテスト金属を大気中に保管 (3~7日) し、劣化させた状態で乾式処理を行い、初期接着強度を測定した。

接着強度の改善の有無によって接合被膜の改質状況を調査した。

大気圧プラズマ、紫外線照射は、接着強度が改善する条件は見られなかった。また真空プラズマは接着強度が改善する条件があるが、FT-IR スペクトル測定から接合被膜が減少していることが推測され、銅表面を保護できなくなる可能性があることから、本事業では乾式処理についてはやむを得ず検討を中断し、湿式処理条件の確立を行った。

②-2、湿式処理条件の確立

選定した処理液 b~e をピーカーに作製、湿式処理を行い、初期、高温高湿試験後の接着強度を測定した。また銅金属の表面状態は SEM で観察し、FT-IR 測定、硫酸根の有無の最終確認を XPS 測定で行った結果、処理液 e を選定した。

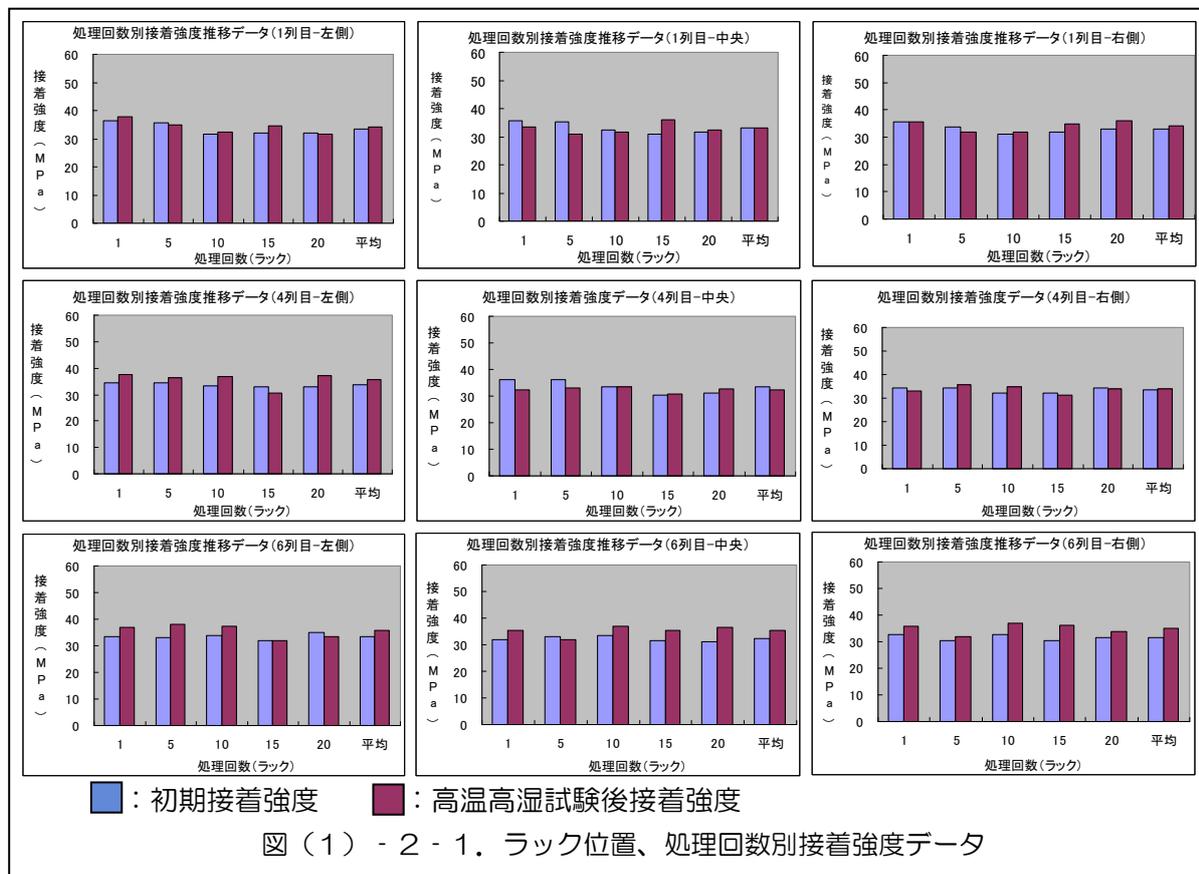
更に処理条件の最適化を行い、最適条件、および適正範囲の範囲を確立した。

② 量産化に向けた処理条件の確立

	左側						中央						右側																	
1列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
2列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
3列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
6列目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

赤：評価用サンプル

表(1)-2-1. ラッキング配置図



被膜形成工程と表面改質工程の最適条件で20ラックまで処理し、ラック内、ラック毎のバラツキ調査、および処理後の液濃度を調査し濃度管理範囲の設定を行った。

図(1) - 2 - 1の結果から、ラッキング位置、および処理回数別による初期、高温高湿試験後の接着強度に大きな差はなく、全ての条件で30MPa以上の接着強度があり、安定した量産が期待できることが分かった。

また20ラックまで処理した場合の「被膜形成工程」の濃度、および「表面改質工程」の処理液 e の濃度を調査した結果、濃度変化は小さく、適正範囲内であることを確認した。

まとめ

被膜形成工程、および表面改質工程の検討を行った結果、被膜形成工程は最適条件、および適正範囲を確立した。表面改質工程は乾式処理と湿式処理の検討を行い、乾式処理は良好な結果が得られず本事業では中断せざるを得なかった。しかし湿式処理では処理液 e を選定し、最適条件、および適正範囲を確立することができた。

本事業で確立した表面改質工程は被膜劣化を促進させる酸根が存在せず、従来の処理液 a の条件と比較し、初期、高温高湿試験後の接着強度が大幅に向上したことから、より優れた接合被膜が形成されたと考えられる。

更に、量産化に向け 20 ラックまで処理を行った結果、ラック内、ラック毎の初期、高温高湿試験後の接着強度に大きな差はなかった。また被膜形成工程の濃度、表面改質工程の処理液 e の処理後の濃度変化が小さく適正範囲内であり、安定した量産が可能であることが明らかとなった。このことから、大量生産において処理液管理が可能であると考えられる。

新規に開発した接合被膜は、従来開発した接合被膜より優れていると考えられ、今後最適条件で形成した接合被膜の提案を進めていく。

(2) インサート射出成形接合技術の開発

(2) - 1. 新規接合被膜と樹脂の接合反応を増大するインサート射出成形接合技術の開発

はじめに

金型内に挿入した金属部品の急加熱・冷却が可能な金型を製作し、金型内での樹脂の熔融状態を制御することにより、上記①で形成した被膜と成形樹脂と接合効率を向上させる成形技術を開発する。

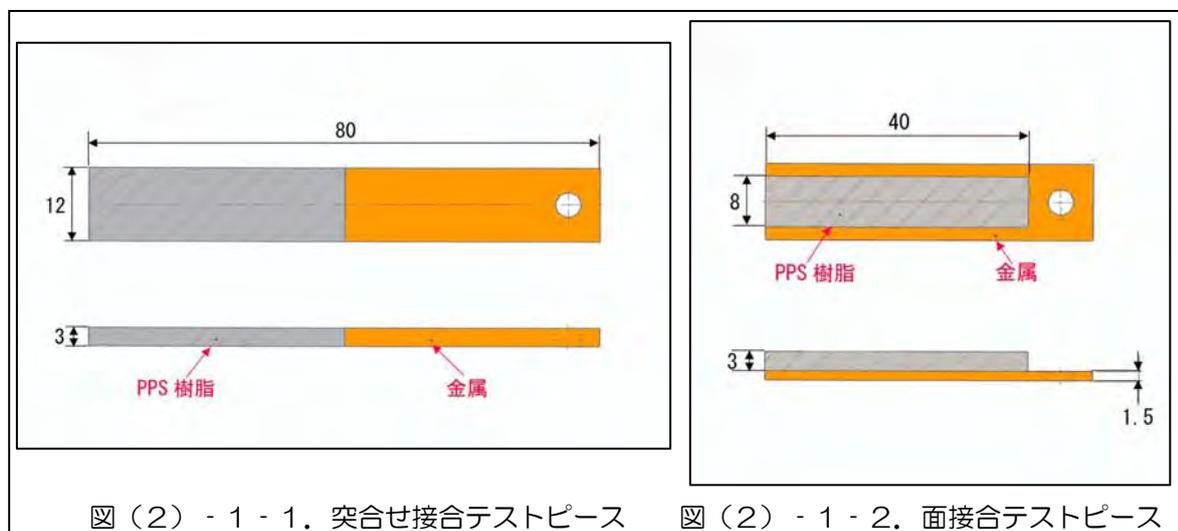
また、線膨張係数の違いによる接合面のひずみ（残留応力）を低減するために、接合成形品の熱処理技術を開発する。

実験方法

成形時の Cu と Al の金属と PPS 樹脂の接合反応を増大するため、金属部品だけを加熱する金型を用い、金属部品の温度や時間、加熱タイミングの条件を検討し、作成した接合サンプルの強度比較検討（接合強度測定）を行う。接合反応が最も高くなる条件を見出し、現状の 100mm^2 の接合面積における接合荷重 1000N に対し、半分の 50mm^2 の接合面積において、同等の接合強度の達成を目標とする（目標接合強度 $20\text{MPa}=1000\text{N}/50\text{mm}^2$ ）。また、接合面積が広いサンプルにおいて

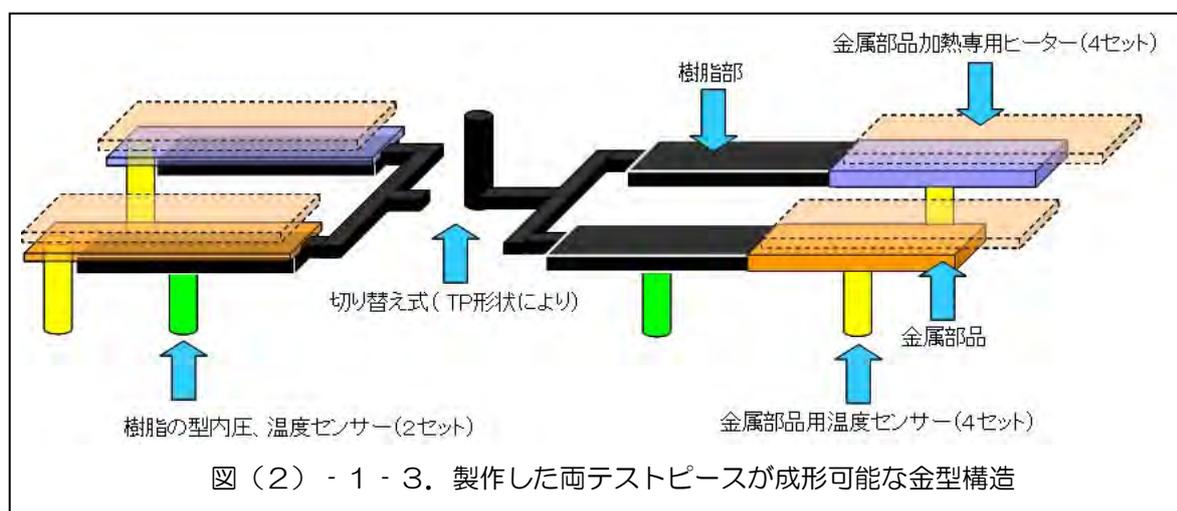
(300mm²以上)、成形接合後の接合部で剥離発生ゼロを目標とする。

前述の目標に対し、金属とPPS樹脂の接合面積が50mm²よりも低面積の36mm²の突合せ接合サンプル(図(2)-1-1)と接合面積320mm²の面接合テストピース(図(2)-1-2)のサンプルの設計を行った。



図(2)-1-1. 突合せ接合テストピース 図(2)-1-2. 面接合テストピース

突合せテストピースと面接合テストピースの双方を成形可能で、成形時の金属とPPS樹脂の接合反応を増大するため、金属部品を加熱する機構を備えた金型を図(2)-1-3の通り、設計し、製作した。また、金型内への樹脂流入時の樹脂の状態を数値化するため、それぞれのテストピースに圧力センサと温度センサを設置し、測定に用いた。



図(2)-1-3. 製作した両テストピースが成形可能な金型構造

金属とPPS樹脂の接合反応を増大するための金属部品加熱制御を備えた成形機(日精樹脂工業製 TNS50RE5VE)をリースし、2種類のテストピースの成形を行った。また、金属部品加熱制御の他、成形に関する条件を変更し、テストピースの成形を行った。

表面処理した金属部品を金型に装着し、射出成形機で樹脂を射出し、金属とPPS樹脂の接合サンプルを成形した。作成した接合サンプルの内、突合せテストピース

すは、金属とPPS樹脂の接合強度測定に用いた。接合強度測定には引張試験機（島津製作所製 AGS-10KNB）を用い、接合最大荷重（N）を測定し、この値を接合面積（mm²）で除して接合強度（MPa）を求めた。また、面接合サンプルは、金属とPPS樹脂との間に生じる隙間測定に用いた。

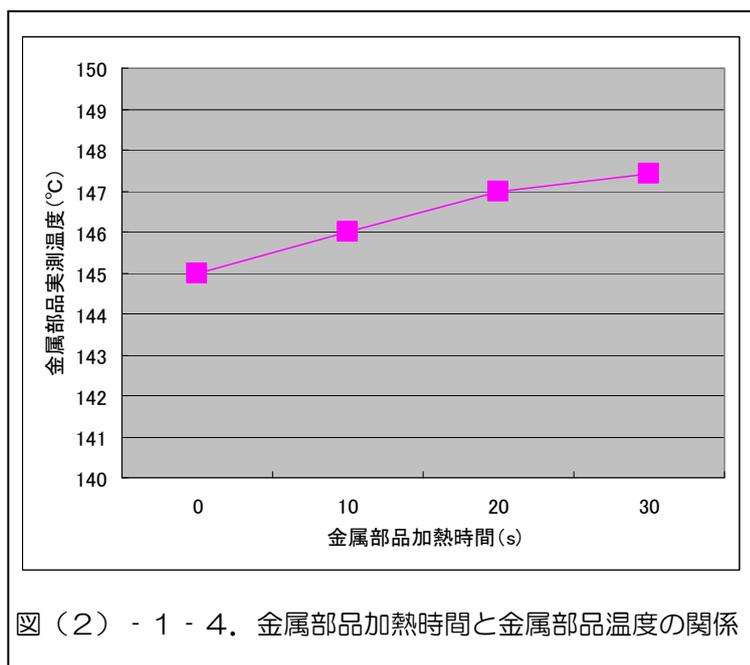
従来からの金属と樹脂の接合サンプル作成時の条件を参考に条件調整を行い、突合せテストピースと面接合テストピースの標準テストピースの作成を行った。

成形条件(標準条件・両テストピース)

射出時間	6s
冷却時間	20s
射出速度	30mm/s
射出圧力	179MPa
保圧	62.5MPa
金型温度	140°C(設定、実測)
シリンダー温度(ノズルから)	310、300、290、280°C

金属部品加熱制御により、加熱の有無、加熱時間による、金属部品の温度変化の測定を行った。金属部品を加熱した場合の金属部品の表面温度を温度計で測定した。また、実際の成形時の金属部品近傍の温度を金型に設置した熱電対で測定した。

実験結果と考察



金属部品の加熱を行うことにより、図(2) - 1 - 4の様に加熱時間と共に温度上昇することを確認した。また、金属部品加熱時の成形時の金属部品近傍温度は、金型の設定温度に対し、5°C上昇することを確認した。

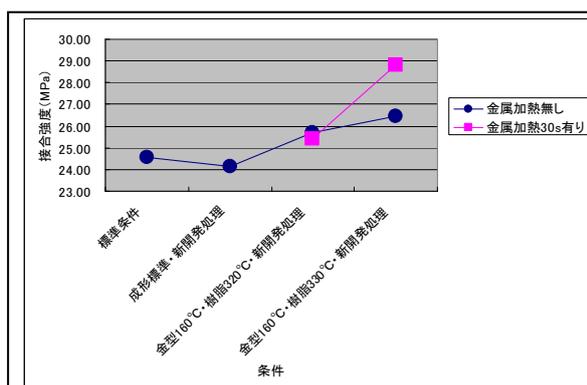
成形条件を変更すると共に、金属部品加熱を用いて突合せテストピースを成形し、接合反応増大性を、接合強度を指標にして、比較検討を行った。また、成形時の金型内の樹脂圧力（以下、型内圧）や金型内での樹脂表面温度を測定し、接合反応増大の因子の確認を行った。

金属部品加熱条件変更した接合サンプルでは、金属部品加熱を行わないサンプルに対し、10sの加熱においても接合強度が高くなる効果があることが確認された。

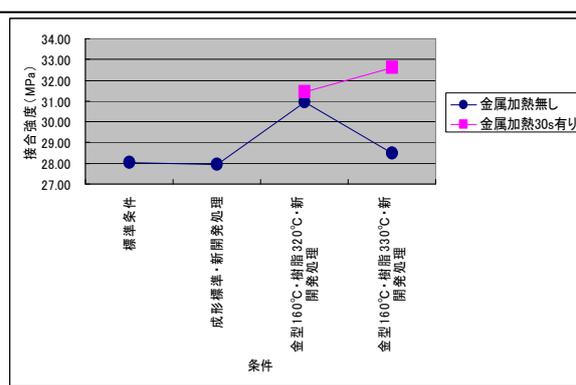
金属部品加熱や加熱タイミング遅延の有無による型内圧や樹脂表面温度の差は無かった。金型温度条件を変更した接合サンプルでは、金型温度が高い程、接合強度が高くなる傾向があった。金型温度を変更したときの型内圧は、金型温度が高い程、樹脂固化までの時間が長くなり、また型内樹脂表面温度は高くなる傾向があり、樹脂固化時間が、金属と樹脂の接合反応増大に関係していることが確認された。保圧条件を変更したサンプルの接合強度は、12.8MPa の条件では低いが、25.5MPa 以上では、ほとんど差の無い結果であった。射出速度を変更したサンプルの接合強度は、15mm/s~75mm/s の範囲において、ほとんど差が見られなかった。また、このときの型内圧や樹脂表面温度にも変化が見られず、射出速度条件変更による接合反応増大性に変化は無い結果となった。樹脂温度を変更したサンプルの接合強度は、標準条件 310℃（ノズル部）よりも 320℃の条件で接合性が上昇することを確認した。

検討の結果、金型温度、樹脂温度の温度条件が高い程、金属と樹脂の接合増大性が高くなることを確認した。また、金属部品加熱が接合増大性を高くすることを確認した。

以上の結果を受けて、東亜電化で新規開発した表面処理法と高金型温度、高樹脂温度、金属加熱条件における金属とPPS樹脂の接合サンプルを作成し、その接合性の確認を行った（図（2）- 1 - 5、図（2）- 1 - 6）。

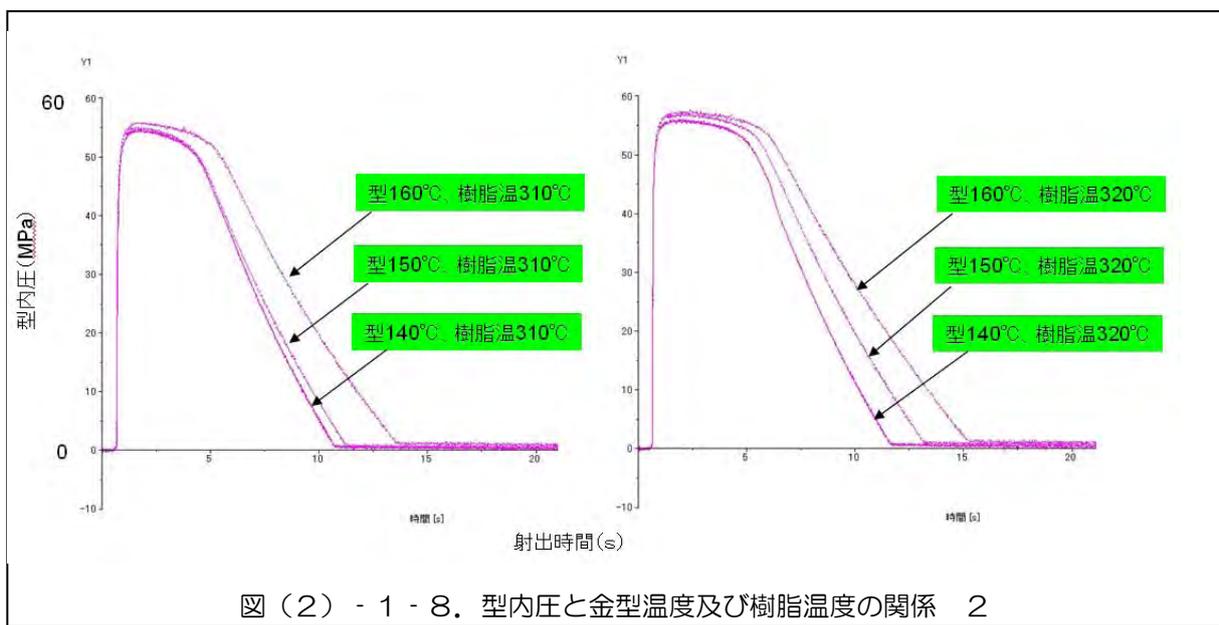
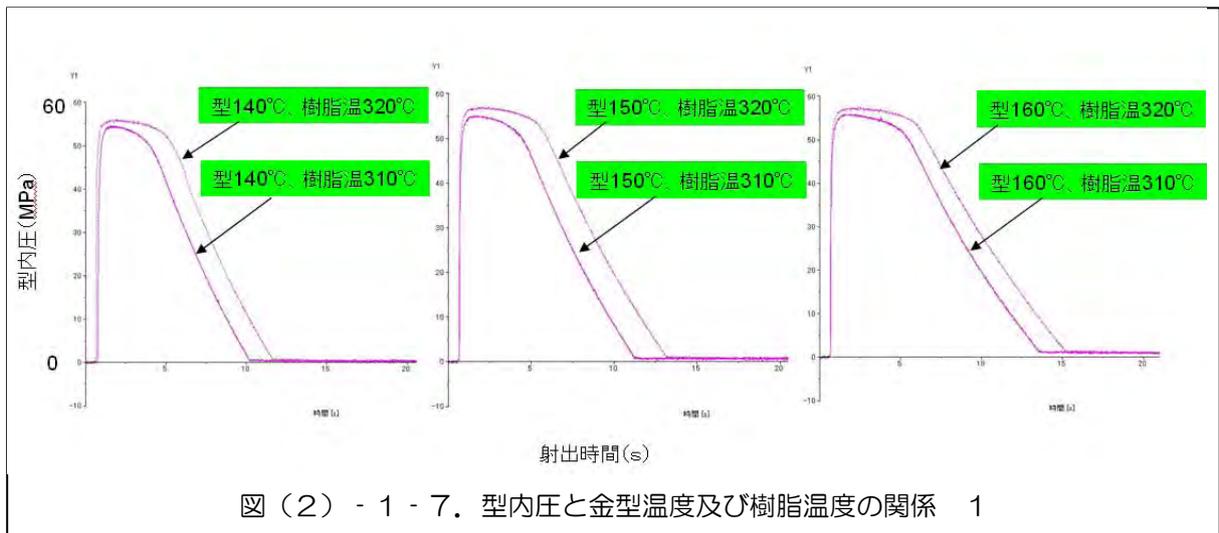


図（2）- 1 - 5. 金型温度、樹脂温度、金属加熱条件と新規開発処理の銅と PPS 樹脂の接合強度の関係



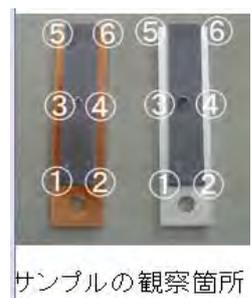
図（2）- 1 - 6. 金型温度、樹脂温度、金属加熱条件と新規開発処理のアルミと PPS 樹脂の接合強度の関係

以上の結果より、射出成形時の温度に関係した条件を高くすることにより、金属の樹脂の接合性が增大することが確認された。また金属を加熱することによって、金属と樹脂の接合性がさらに増大することが確認された。また、温度に関係した条件を高くすることにより射出成形時の型内圧は、圧損が少なくなることで高くなり（図（2）- 1 - 7）、また固化までの時間が長くなった（図（2）- 1 - 8）。また、本結果より、開発目標値は高い数値で達成することができた。



各成形条件の変更並びに金属部品加熱を用いて面接合テストピースを成形した。接合反応性について、デジタルマイクロスコブを用い観察すると共に、隙間の寸法測定を行い、接合性の指標にして比較検討を行った。

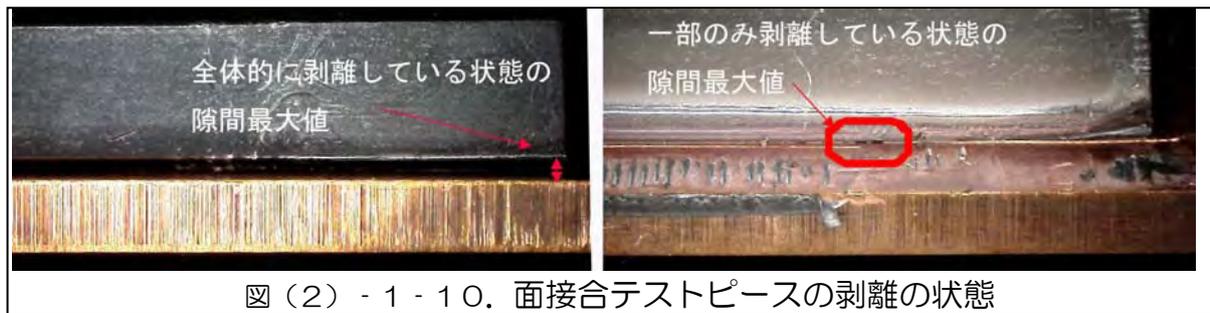
結果からは、保圧 25.5MPa 以下条件 (Cu、Al 共に)、金型温度 135℃以下条件 (Cu のみ) のみで金属と樹脂間で隙間が確認され



たが、他の条件では剥離ゼロの結果となった。本結果からは、特に金型温度の金属と樹脂の接合への影響が大きいたことが確認された。

図 (2) - 1 - 9. デジタルマイクロスコブ観察箇所

ほとんど条件で剥離ゼロと良好な結果が得られたが、隙間が確認された条件のサンプルについて、隙間寸法をデジタルマイクロスコブで測定すると共に、剥離状態の確認を行った。隙間の観察の結果、2通りの状態が確認され、全体的に剥離する条件と一部のみ剥離する条件があり (図 (2) - 1 - 10)、各々の隙間の最大値をデジタルマイクロスコブで測定した。



・ 結果

- 1) Cu 保圧0%条件 全体剥離 隙間最大値 0.12mm
- 2) Cu 保圧5%条件 全体剥離 隙間最大値 0.23mm
- 3) Cu 保圧10%条件 全体剥離 隙間最大値 0.11mm
- 4) Al 保圧5%条件 一部剥離 隙間最大値 0.17mm
- 5) Cu 金型温度125℃条件 一部剥離 隙間最大値 0.05mm
- 6) Cu 金型温度130℃条件 一部剥離 隙間最大値 0.10mm
- 7) Cu 金型温度135℃条件 一部剥離 隙間最大値 0.11mm

以上の結果より面接合における接合性は、Cu より Al の方が高く、温度条件と保圧条件の影響を受けることが確認されたが、剥離が生じた条件以外の多くの条件において、300mm²以上の接合面積で目標値の剥離ゼロを達成することができた。

まとめ

加熱した金属と樹脂の接合サンプルは、加熱を行わないサンプルに対し接合強度が高くなり、また、金型温度、樹脂温度の温度条件が高い程、金属と樹脂の接合増大性が高くなることを確認した。

温度に関連した成形条件設定値を高くし、さらに金属を加熱することによって、金属と樹脂の接合性がさらに増大することを確認した。また、これらの条件で、目標値の50mm²の接合面積で1000N以上の接合強度を達成することができた（目標接合強度20MPa=1000N/50mm²）。

Cu、Alと樹脂の接合において保圧25.5MPa以下条件で、またCuと樹脂の接合において金型温度135℃以下条件で金属と樹脂間で隙間が確認されたが、他の条件では剥離ゼロの結果となった。また、目標値の300mm²以上の接合面積で剥離ゼロを達成することができた。

(2) - 2 成形接合製品の歪みを低減する技術の開発

はじめに

約140~150℃の金型内で接合されたPPS樹脂と金属には、室温付近まで冷却される間に収縮率（熱膨張率）の違いによりひずみ（すなわち残留応力）が発生する。このひずみ（残留応力）は金属と樹脂の界面で特に顕著に発生する。一般に樹脂の線膨張係数は金属に比べ1桁程度大きいため、高温時に同じ長さであれば、冷却により樹脂は金属よりも小さくなる。このためこの両者が接合した場合、冷却により樹脂側では本来の収縮よりも大きめに抑えられる方向に、金属側では本来よりもさらに収縮する方向に力が働く。すなわち、樹脂側では引張方向の、金属側では

圧縮方向の逆向きの応力が発生する。これは、LIB 封口板の長期使用において金属と樹脂間の剥離を促進する原因となる。

本研究では、成形後の金属とPPS樹脂の接合面に生じるひずみ（残留応力）を低減するため、成形接合品のひずみ（残留応力）解析を行うとともに、適正な熱処理方法について検討した。

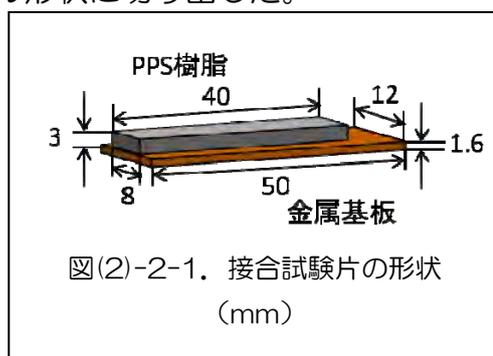
実験方法

①材料

成形接合用樹脂はエラストマー成分を含有したポリフェニレンサルファイド樹脂（以下 PPS 樹脂）を用いた。銅基板（以下 Cu 基板）は JIS C 1100 の、アルミニウム基板（以下 Al 基板）は JIS A 1050 の圧延板を用いた。但し引張強度測定用の金属基板は、同じ JIS 規格で銅の場合は厚さ 0.5mm のアルミニウムの場合は 1mm の圧延板から、1A 型試験片と同じダンベル形状に切り出した。

②接合試験片の作製

接合成形試験片（以下接合試験片）は、(株)東亜電化で TRI 処理した Cu 基板および Al 基板を用い、(株)トーノ精密でシリンダ温度 310℃、金型温度 140℃、射出速度 11.4cm³/s、保持圧力 62.5MPa の条件でインサート射出成形を行って図(2)-2-1 に示す形状に作製した。なお、TRI 処理条件および成形条件は、本研究開発を開始する以前の条件である。



図(2)-2-1. 接合試験片の形状 (mm)

③測定および分析

PPS 樹脂は熱膨張率、転移温度、比熱容量を、熱膨張率測定装置および示差走査熱量分析装置で測定した。熱伝導率は、キセノンフラッシュアナライザーを用いて測定した熱拡散率に各温度での比熱容量を乗じて求めた。動的粘弾性は、トーション法により 25~260℃の範囲を 1Hz で測定した。比容積の温度・圧力依存性は、低温変圧法により 320℃~100℃まで降温方向に測定した。溶融粘度は、高せん断レオメータを用い、長さ(L)/穴径(D)が異なる 6 種類のキャピラリで測定し、バーグレー補正、ラビノビッチ補正を行い真の粘度（補正粘度）を求めた。PPS 樹脂および金属基板の引張強度、弾性率およびポアソン比はダンベル試験片を用い、試験片の中央部に歪みゲージを貼り付け測定した。

金属基板の表面は FT-IR と X 線光電子分光分析装置（XPS）を用いて分析した。FT-IR は反射吸収法で、XPS は Al-k α 線を励起 X 線として分析した。XPS スペクトルは、表面汚染の炭素（284.8eV）を基準として補正した。

接合試験片は、レーザー三次元測定器で金属基板のたわみ量を測定した。また、簡易的にデジタルゲージを用いて試験片凸面の最高高さの変化量からたわみの変化量を求めた。

④樹脂流動解析およびひずみ・応力解析

樹脂流動解析には Autodesk 社 Moldflow Insight 2011 を用いた。また、ひずみ・応力解析は Cybernet 社の Ansys 12.0 を用いた。解析に必要な溶融粘度、比容積、熱伝導率、強度、弾性率、ポアソン比などの物性データは前項で測定した値を用いた。

⑤接合試験片の熱処理

接合試験片の熱処理には、ホットプレート、オイルバスおよび循環型オーブンを
用いた。また、熱プレスには島津製作所(株)製恒温槽付き万能試験機のほかアズワン
(株)の卓上型熱プレス機に油圧装置を取り付け改良したプレス機を用いた。

⑥高温高湿試験

接合試験片の高温高湿試験は、恒温恒湿器を用い 60°C95%hum.の条件で行った。

実験結果と考察

①PPS 樹脂の熱的性質

DSC 分析 (昇温) では、270°C付近に融解開始温度 (外挿)、284°C付近に融解
ピークが認められた。また、25°C付近から 100°Cにかけて緩やかな吸熱ピークが
認められた。270°Cからの吸熱ピークは PPS 成分の融解、低温側の吸熱ピークは
エラストマー成分の融解と考えられる。約

比熱容量は約 $1.5 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 前後、熱伝導率は $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 前後であったが温度に
よって変化し、特に相転移のあるところで大きな変化を示した。また、線膨張係数
は約 $120 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ で、Al の約 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、Cu の約 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ よりも約
一桁大きい結果であった。

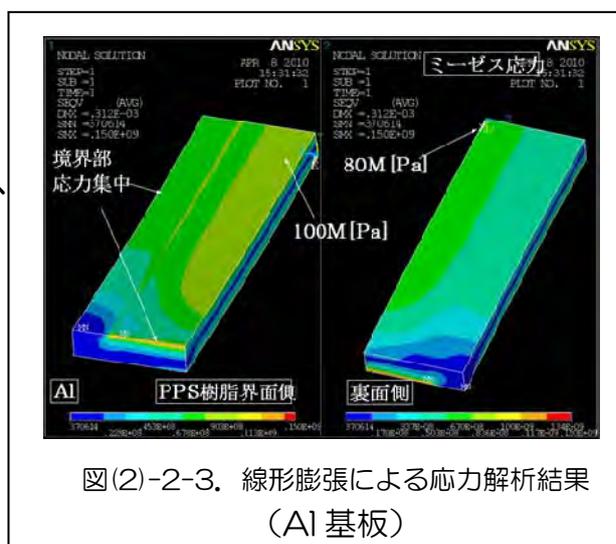
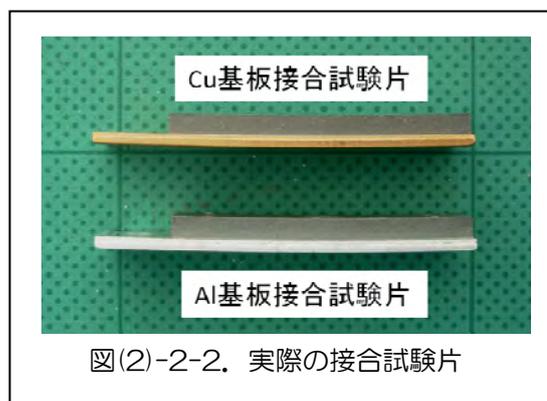
PVT 測定結果は、温度圧力によって比容積
が約 $0.97 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ から $0.78 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ まで変
化し、約 275°C付近で固化 (結晶化) による
階段状変化 (減少) を示した。また、圧力の
増加により固化 (結晶化) 温度が高温側へシ
フトするとともに、比容積が減少することも
示した。

②接合試験片の歪み (残留応力)

金型温度 140°Cで接合成形した試験片は、
室温付近まで冷却される間に膨張率の違いにより樹脂側が金属よりも収縮し、図
(2)-2-2 に示すように金属側に凸の変形を起こす。このとき、樹脂と接している金
属表面には圧縮応力が、また樹脂には引張応力が作用していると考えられる。この
現象について Al 基板接合試験片で線形熱
膨張解析した結果を図(2)-2-3 と図(2)-
2-4 に示す。

なお、試験片が対象構造であることから、
解析は 1/4 分割構造で行った。また、Al
および Cu の弾性率は、本実験で用い
た Al 基板および Cu 基板の実測値
58GPa (Al) および 89GPa (Cu) を
用いた。

解析結果は、Al 基板の場合、PPS 樹脂
の接合面に最大 22MPa の引張応力が、
Al 基板の樹脂側表面に最大 100MPa の
圧縮応力が、Al 基板の裏側表面に最大
80MPa の引張応力を示した。なお、解



析は物性値の温度依存性を考慮していないため、この時のたわみ量は $293\mu\text{m}$ と計算され、後述する実測値よりも大きい結果であった。また、Cu 基板の場合は、たわみ量が $255\mu\text{m}$ と実測値より遙かに高く、PPS 樹脂に 25MPa の最大引張応力、Cu 基板の樹脂側に 120MPa の最大圧縮応力、Cu 基板の裏側に 100MPa の最大引張応力が示された。さらに、樹脂、基板ともに境界部分はその外部に応力を伝播できないため、応力が最も集中することも示された。従って、剥離が境界部分から始まることは容易に予想される。

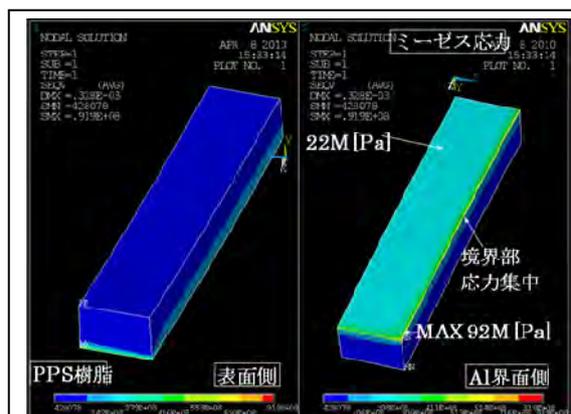
一方、この現象は、金属基板に着目した場合、図(2)-2-5 に示すように樹脂側表面に圧縮応力、反対側表面に引張応力が発生することから、三点曲げにおける応力の発生と同様に考えることができる。このとき発生する応力は式(1)から求めることができる。すなわち、たわみ量と金属の弾性率から、界面での歪みと残留

応力を計算することができる。実測したたわみ量と弾性率から接合試験片金属基板の接合界面での応力とひずみを計算した結果を表(2)-2-1 に示す。なお、数値はそれぞれ $n=11$

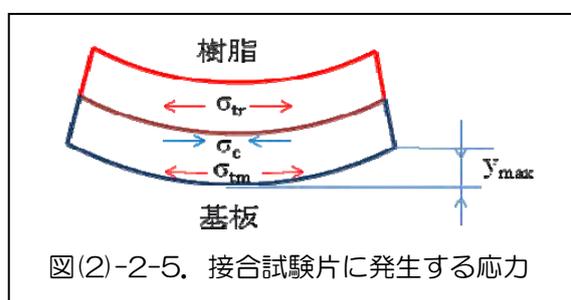
の平均値である。また、たわみ量は Cu 基板で約 $\pm 5\mu\text{m}$ の、Al 基板で $\pm 10\mu\text{m}$ のバラツキがあった。

金属基板の樹脂側表面には Cu 基板で約 85MPa の Al 基板で 81MPa の最大圧縮応力が発生することが示された。線形熱膨張解析よりも数値が低いのは、PPS 樹脂の粘弾性の温度依存性や解析条件との密度（比容積）の違いなどが影響しているためである。なお、Cu 基板、Al 基板の弾性ひずみ（弾性限界応力）が、それぞれ約 0.0012 （約 95MPa ）、 0.00144 （約 84MPa ）であることから、基板はほぼ弾性変形領域内にあると考えられる。

いずれにしても、これらの解析および計算結果から接合界面で金属基板表面には 80MPa 以上の圧縮応力が、また PPS 樹脂には最大 20MPa 程度の引張応力が発生していると考えられる。



図(2)-2-4. 線形膨張による応力解析結果 (PPS 樹脂)



図(2)-2-5. 接合試験片に発生する応力

$$\sigma_c = \frac{6 \cdot y_{\max} \cdot h \cdot E}{l^2} \quad (1)$$

$$\epsilon_c = \frac{6 \cdot y_{\max} \cdot h}{l^2} \quad (2)$$

$$(\sigma_c = \sigma_{tm} + \sigma_n)$$

σ_c ; 金属基板の最大圧縮応力
 ϵ_c ; 金属基板の最大歪み
 y_{\max} ; 最大たわみ
 h ; 金属板の高さ
 E ; 弾性率
 l ; 支点間距離=樹脂接着長さ
 σ_{tm} ; 金属基板の最大引張応力
 σ_n ; PPS樹脂の最大引張応力

Cu 基板			Al 基板		
平均たわみ量 (μm)	平均最大残留応力 σ_c (MPa)	平均最大ひずみ ε_c	平均たわみ量 (μm)	平均最大残留応力 σ_c (MPa)	平均最大ひずみ ε_c
163	84.9	0.00098	232	80.9	0.00140

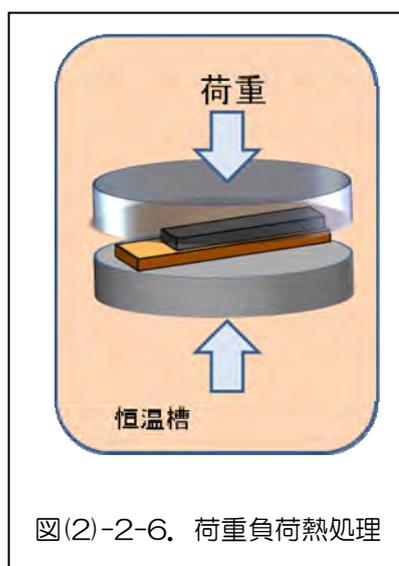
表(2)-2-1. 接合試験片（金属基板）の平均たわみ量と平均最大残留応力および平均最大残留歪み

式(1)からこの接合試験片はたわみ量が減少すると接合界面での歪みおよび残留応力が減少することが分かる。従って、たわみ量を指標として残留応力の低減方法を検討することとした。本研究では、たわみすなわちひずみ（残留応力）の半減が目標である。

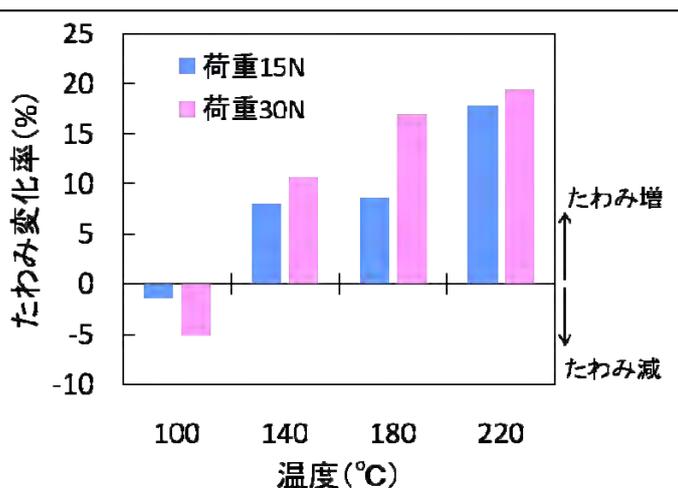
③接合試験片の熱処理

前項で示したように金属基板の樹脂側には圧縮応力が、また反対側には引張応力が働いている。この応力が線形領域内で、PPS 樹脂に流動が起これば、金属基板の弾性回復力により歪みは低減すると考えられる。PPS 樹脂はエラストマー成分が含まれており、DSC 測定では約 80~90°C にエラストマー成分の融点と考えられる吸熱ピークが認められる。このことから、100°C 以上に加熱すると PPS 樹脂中にミクロに分散されたエラストマー成分が流動する可能性がある。

Cu 基板接合試験片を温度 100°C および 180°C の大気循環型の恒温槽中で 1 時間熱処理を行った。その結果、たわみ量は 100°C ではほとんど変わらず、180°C では加熱したことにより逆にたわみが 10~20 μm 増加した。これは、PPS 成分が結晶性でありこの結晶部分が熱硬化性樹脂の架橋点のように作用し、エラストマー成分が熔融状態にあっても流動しにくいと考えられる。また、100°C を超えると特に Cu 基板で表面が著しく酸化されることが IR スペクトルおよび XPS スペクトルで確認された。



図(2)-2-6. 荷重負荷熱処理



図(2)-2-7. 荷重負荷熱処理によるたわみの変化
加熱時間；30分、Al 基板接合試験片

次に、プラスチック成形品の形状矯正のための熱処理では、一般に応力を負荷する方法が用いられる。そこで、図(2)-2-6 に示すように所定温度の恒温槽中で 30 分間一定荷重を加えてたわみ量の変化を検討した。その結果を図(2)-2-7 に示す。ここで、たわみ変化率は、 $[(\text{熱処理後のたわみ量} - \text{熱処理前のたわみ量}) \div \text{熱処理前のたわみ量}] \times 100 (\%)$ を示す。したがって、変化率の(+)はたわみの増加を、(-)はたわみの減少を意味する。100℃では荷重を加えることにより 5%程度(10 μ m 程度)たわみが減少するが、目標値(変化率で-50%以下)に遙かに及ばず、また 140℃以上の高い温度では逆に増加する結果であった。なお、たわみが増加した原因は、成形加工時に流動配向した分子鎖が収縮したためと考えられる。

また、100℃の恒温槽中で 15N の荷重をかけながらたわみの時間変化を検討したが、熱処理約 8 時間まではたわみの減少が認められるが、その後はたわみ変化率が-20%で一定となり、目標のたわみ半減(-50%以下)には至らなかった。

ねじり振動による動的粘弾性の温度依存性では、融点近くまで貯蔵弾性率(PPS 樹脂の弾性的性質)が損失弾性率(PPS 樹脂の粘性的性質)を 1 桁ほど上回っており、ガラス転移点(約 90℃)をこえても流動しにくいことが示された。また、100℃以上に加熱した場合は、冷却過程において樹脂の収縮が金属のそれよりも遙かに大きいため、たわみの減少はあまり期待できないことが予想された。

次に、接合試験片の樹脂表面に引張応力を与えるために、三点曲げの要領で接合試験片の樹脂側を下(支点側)にし、圧子で金属側から約 500 μ m 押し込みながら所定温度で 30 分間負荷を与えた場合のたわみ量の変化について検討した。その結果、室温でも約 50 μ m たわみ量が減少し、また温度とともにたわみ減少量が大きくなることが分かった。これは、樹脂表面の中央で最も大きく作用した引張応力により、樹脂が長手方向に伸長すなわち塑性変形したためであり、樹脂を伸長させることが接合界面での応力およびひずみの低減に繋がることを示唆する。しかし、三点曲げのような方法では金属基板への負荷が大きく、また 100℃以上では金属基板の酸化が問題となり実用的ではない。従って、100℃以下で樹脂のみを効率よく塑性変形させる方法が求められる。

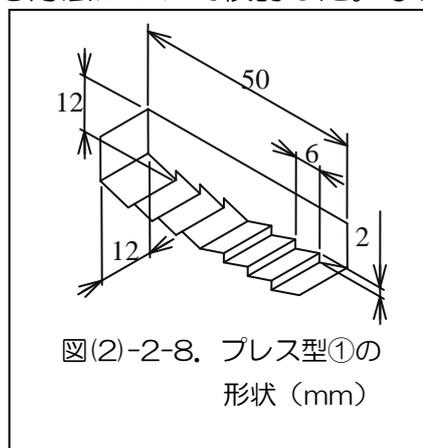
④熱プレスによる PPS 樹脂の塑性変形

PPS 樹脂に対して効率の良い塑性変形を行うため、いろいろな形状の型を用いて加熱しながら加圧処理する方法すなわち熱プレスについて検討した。

まず、樹脂全体を伸ばす(塑性変形させる)ことを目的に、図(2)-2-6 と同様に温度を変えながら荷重 8kN 負荷し平板で熱プレスする方法について検討した。なお、プレス時間は 1s 以内である。

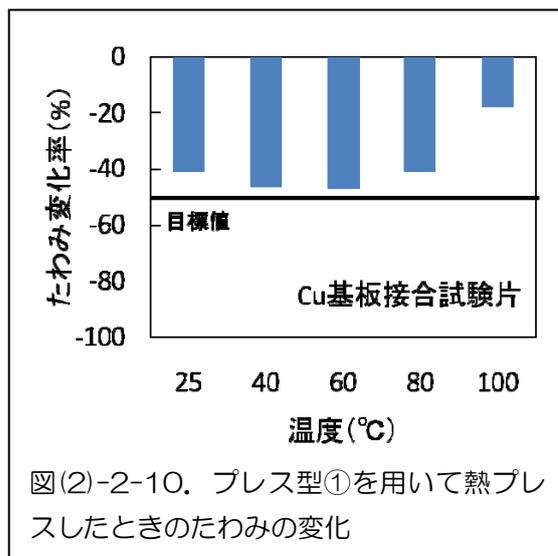
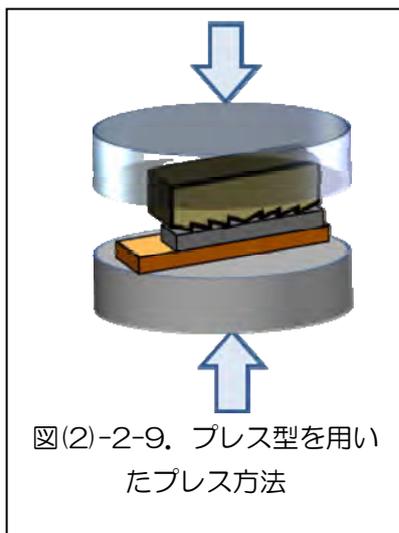
その結果 Cu 基板の場合 25~80℃まではたわみの減少が約数%程度であり、100℃では逆に増加した。また Al 基板でも同様であり、遙かに目標(たわみ量半減)に届かない結果となった。これは、平板では圧力が樹脂全面に掛かり分散するためこの程度の圧力では塑性変形しにくいことによる。

次に、図(2)-2-8 に示すような中央で対称となる鋸山形状のプレス型(以下プレス型①)を用いて図(2)-2-9 のように数力所に応力を集中して熱プレス



した。これはプレス型の勾配面で樹脂を長手方向に伸長（塑性変形）させることを目的とした。

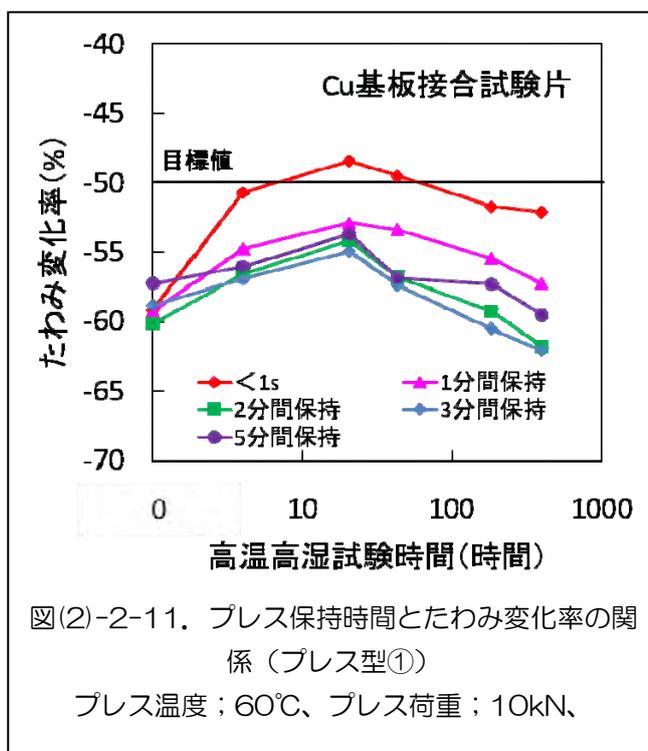
その結果を図(2)-2-10示す。熱プレスの条件は、平板プレスと同じである。Cu基板、Al基板ともに25℃でも40%程度たわみが減少し、60℃で最も大きく減少す



図(2)-2-10. プレス型①を用いて熱プレスしたときのたわみの変化

る結果であった。このことから、応力を集中して樹脂を塑性変形（伸長）させると効率よくたわみを低減できること、すなわち残留応力を半減できることが示唆された。80℃以上でたわみの減少が少なくなるのは、前述したように、温度が高くなると熱膨張率の違いによる影響（樹脂と金属の収縮差によるたわみ）が出てくるためと考えられる。

図(2)-2-11には、プレス型①を用いて、プレス温度60℃、荷重10kNの条件でプレス保持時間を変化させた接合試験片を60℃95%hum.の条件で高温高湿試験したときのたわみ変化率を示す。試験時間0hは熱プレス直後のたわみ変化率を示す。荷重



図(2)-2-11. プレス保持時間とたわみ変化率の関係 (プレス型①)

プレス温度；60℃、プレス荷重；10kN、

10kNで熱プレスすることにより、プレス直後はCu基板、Al基板ともにたわみが半分以下になることがわかる。また、どの試験片も高温高湿試験開始後短時間で約5~10%程度たわみが戻る（増加する）が、プレス時に圧力を保持した方がたわみの戻りが少ないこともわかる。さらに試験時間が長くなると再度徐々にたわみが減少した。

高温高湿試験開始後短時間でたわみが戻る現象は、プラスチックに特有の遅延弾性変形（あたかもひずみが凍結されていたかのように時間とともに徐々に元に戻る現象）が原因と考えられ、プレスを保持することにより凍結弾性ひずみが小さくなるためである。その後のたわみ減少は吸湿に起因すると考えられるものの、さらに検討する必要がある。

次に、プレス型形状とたわみ変化率の関係について検討した。プレス型は前述の①に加えて図(2)-2-12 に示すプレス型②～⑤を用いた。結果を図(2)-2-13 に示す。

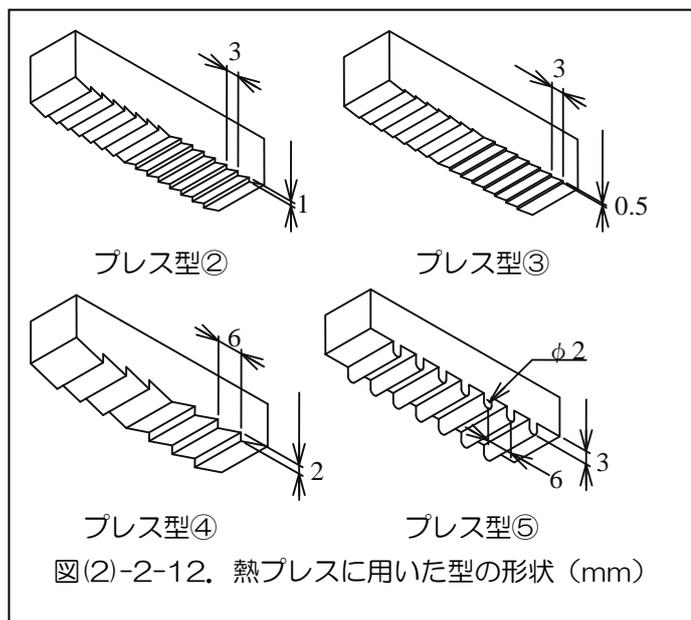
たわみの変化率は、プレス型形状によって異なり、鋸山の勾配が高くなるほど大きいことがわかる。また、ピッチ間隔が狭くなるとプレス応力が分散し、たわみ変化率が小さくなる。プレス型④が最もたわみ減少に効果があるが、荷重を 15kN にした場合はプレス型⑤も同程度に効果が認められる。なお、15kN で変化率-100%以下の試験片は金属基板側が凹になる逆たわみとなった。

以上のことから、数力所に応力を集中して熱プレスすることにより、効率よくたわみを減少できることがわかった。また、熱プレスの条件としては温度 40～60℃で 1 分以上のプレス保持時間が適正であることもわかった。

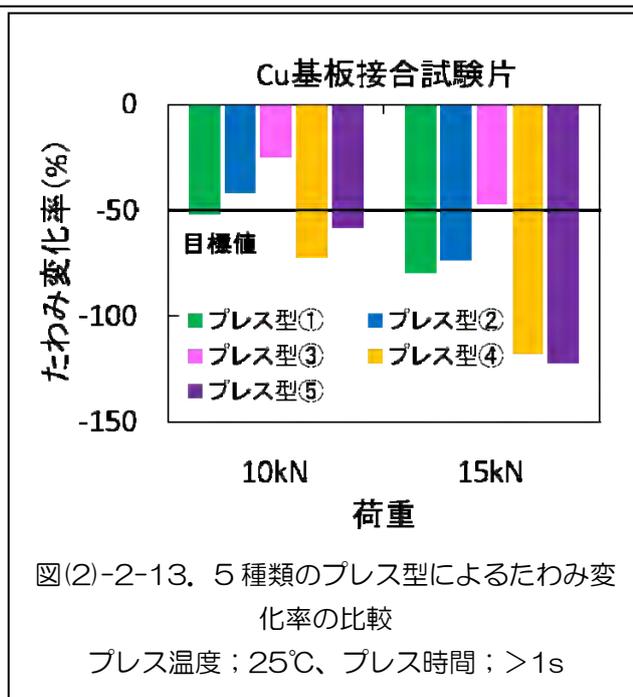
⑤PPS 樹脂の塑性変形とたわみ減少の解析

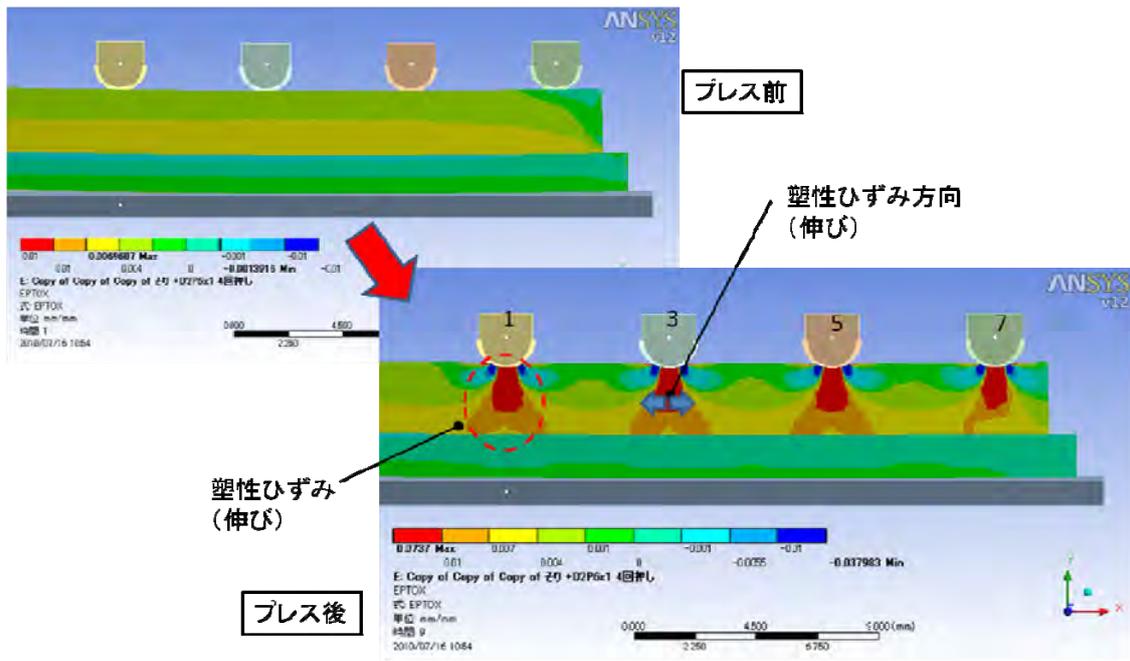
プレスによる樹脂の塑性変形と界面の応力減少について、図(2)-2-12 のプレス型⑤をモデルに解析を行った。なお、解析は接合試験片が対象構造であることから 1/2 モデルで行った。ひずみ解析の結果を図(2)-2-14 に示す。PPS 樹脂内部ではプレスにより X 軸方向 (PPS 樹脂の長手方向) に伸びが生じることが示された。また、界面付近ではプレス型中心よりも

1.5mm ほど両側にひずみ (伸び) が生じることが示された。プレス位置 7 は樹脂の端部から 2mm の位置であり、もともと応力が小さくたわみも少ない場所であることから、プレスしてもたわみ減少の効果が少ない。

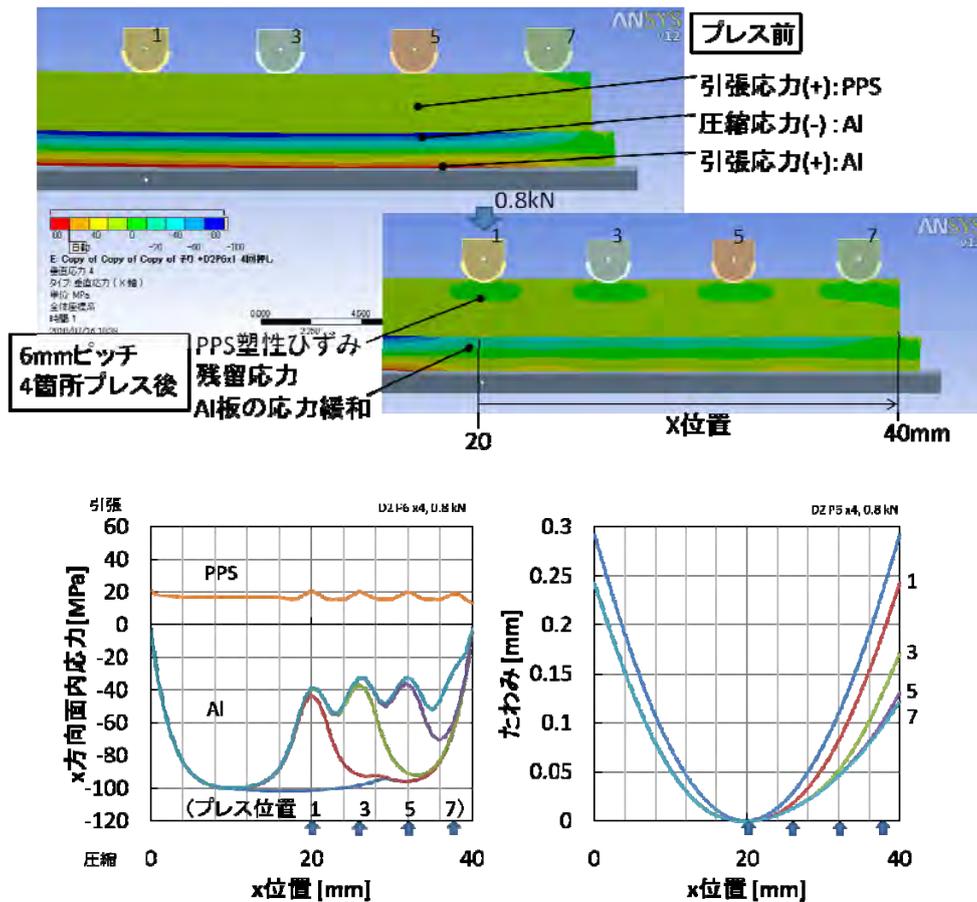


図(2)-2-12. 熱プレスに用いた型の形状 (mm)





図(2)-2-14. プレスによるPPS樹脂の塑性ひずみ解析結果プレス荷重；0.8kN／箇所



図(2)-2-15. 6mm 間隔でプレスしたときの残留応力とたわみ解析結果
プレス荷重；0.8kN／箇所

図(2)-2-15には、Al基板接合試験片をプレスしたときの残留応力の変化を解析した結果を示す。プレス前の接合試験片はAl基板の樹脂側表面に圧縮応力（青色表示）が、その裏面には引張応力が作用していることを示す。この試験片を荷重0.8kN、6mm間隔で4箇所プレスすることにより、Al基板のたわみが約1/3に、圧縮応力が約40MPaまで減少することが示唆されている。同様に荷重0.8kN、3mm間隔で7箇所プレスしたときには、たわみ（すなわちひずみ）および残留応力ともにほぼ0になることが示唆された。

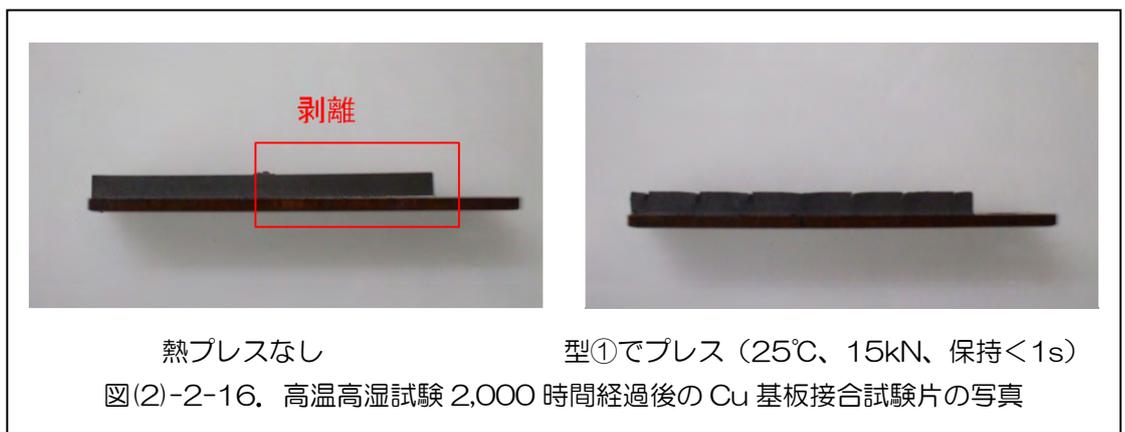
実際の接合試験片で、荷重を1kNとし6mmおよび3mm間隔でプレスしたときのたわみ変化率はそれぞれ約-40%および-60%であり、プレス間隔の効果は解析結果と一致した。解析結果と接合試験片の変化量（率）の違いは、樹脂の粘弾性が考慮されていないためである。

以上のことから、適正にプレスすることにより樹脂内部に伸び（塑性変形による永久のびひずみ）が生じ、金属基板表面でのひずみ（残留応力）が減少することがわかった。

⑥高温高湿試験

熱プレスを行わないCu基板の接合試験片では、60°C、95%の高温高湿において2,000時間経過時点で21本中5本に剥離が認められた（剥離率24%）。これに対して、プレス型①を用い熱プレスした接合試験片は10本中0本の剥離（剥離率0%）であった。最終的に3,000時間を超える高温高湿試験を行い、熱プレスのないCu基板接合試験片が21本中12本剥離（剥離率57%）であるのに対し、熱プレスした接合試験片は10本中0本の剥離（剥離率0%）であった。その接合試験片の写真を図(2)-2-16に示す。なお、熱プレスの条件は、プレス温度室温、荷重15kN、保持時間<1sである。また、Al基板については熱プレスの有無に関わらず、3,000時間経過後も剥離率は0%であった。

剥離した接合試験片のCu基板表面には、IRスペクトルで酸化銅（Cu₂OおよびCuO）の



図(2)-2-16. 高温高湿試験 2,000 時間経過後の Cu 基板接合試験片の写真

存在が確認された。Cu₂O は樹脂と接合していた箇所で、CuO はそれ以外の箇所で確認された。しかし、TRI 処理で確認されたトリアジン化合物のピークは確認できなかった。このことは、剥離が TRI 処理膜と Cu 基板の間で起こったことを示唆する。従って Cu 基板で剥離が起こった原因は、高温高湿下で TRI 処理膜とその下の銅との間で酸化が進行し、結合力の弱い層ができたことが原因の一つと推察される。銅の酸化は Cu→Cu₂O→CuO の順に進行するが、樹脂との接合面ではこの界面での酸素の拡散が酸化速度を支配するため進行が非常に遅く Cu₂O のみが検出された

と考えられる。しかし、残留応力が高いと若干の結合力の低下でも剥離に至ると考えられる。

まとめ

PPS 樹脂と銅およびアルミニウム金属基板との射出成形接合成形品のひずみ（残留応力）を低減する方法について検討した。膨張率の違いから接合成形品の金属基板の樹脂側表面には圧縮ひずみ（残留圧縮応力）が、その裏面には引張ひずみ（残留引張応力）が、また PPS 樹脂には引張ひずみ（残留引張応力）が生じる。このひずみ（残留応力）は、単なる熱処理では低減できず、100℃以上の熱処理では逆に増加した。これは PPS 樹脂の弾性的性質が強すぎることで配向分子の収縮によるためと考えられた。

そこで、熱プレスで PPS 樹脂を塑性変形させる方法について検討した。その結果、ひずみ（残留応力）の低減には、PPS 樹脂の局所的な塑性変形が有効であることがわかった。すなわち、ひずみ（残留応力）が最大となる所の PPS 樹脂に対して局所的に熱プレスし永久伸びひずみを与えることにより、金属基板表面でのひずみ（残留応力）をほぼ0にできることがわかった。熱プレスの条件は、温度 40～60℃で、プレス保持時間 1 分以上が適正であった。熱プレスした接合試験片は、60℃、95%hum.の条件で 3000h の連続高温高湿試験でも剥離が認められなかった。

しかし、接合面に影響を及ぼすと考えられるプレス速度（ひずみ速度）については全く検討していないことから、プレス型形状のさらなる検討とともに今後の課題となる。

（3）新規接合封止技術を用いて作成したサンプルの耐久性試験

はじめに

（1）、（2）で開発した表面処理条件、インサート成形条件で、封口板を作成し以下の2つの耐久性試験をT社に依頼し実施する。

- ①、高温高湿試験（60℃、95%、500h）
- ②、電解液蒸気曝露試験（70～80℃、500h）

試験後の封止部の剥離長を測定し、15年経過相当後の推定剥離長を求める。なお、2000hの耐久試験は引き続き実施する。

実験方法

試験用サンプルは、金属端子部（Cu か Al）と Al カバーから成る擬似封口板のリークテストピースと面接合テストピースを用いた。耐久試験時間は 500h、2000hを実施し、今回は500hの試験結果から、推定剥離長を評価する。

・試験条件詳細

- ①、高温高湿試験（60℃、95%、500h）

評価項目	剥離長距離、接合残存率で数値化
目標値	剥離長 0、接合残存率 100%（15年経過走行時推定剥離長）

- ②、電解液蒸気曝露試験（80℃、500h）

評価項目	剥離長距離、接合残存率で数値化
目標値	剥離長 0、接合残存率 100%（15年経過走行時推定剥離長）

実験結果と考察

1) リークテストピースにおける高温高湿試験結果

金属部品	剥離長測定箇所	平均剥離長(mm)
Cu	上部	0.02
Cu	中央部	0.00
Cu	下部	0.53
Al	上部	0.03
Al	中央部	0.00
Al	下部	0.50
Al	蓋部	0.00

2) リークテストピースにおける電解液曝露試験結果

金属部品	剥離長測定箇所	平均剥離長(mm)
Cu	上部	0.00
Cu	中央部	0.00
Cu	下部	0.23
Al	上部	0.00
Al	中央部	0.00
Al	下部	0.53
Al	蓋部	0.00

3) 面接合テストピースにおける高温高湿試験結果

金属部品	テストピース形状	接合残存率(%)
Cu	通常形状	96.91
Cu	プレス後形状	94.35
Al	通常形状	96.82
Al	プレス後形状	96.35

4) 面接合テストピースにおける電解液曝露試験結果

金属部品	テストピース形状	接合残存率(%)
Cu	通常形状	97.04
Cu	プレス後形状	92.48
Al	通常形状	97.38
Al	プレス後形状	97.59

従来品の2000hの耐久試験で5~10mmの剥離長であったのに対し、本技術で作製したリークテストピースにおける耐久試験は、上部、蓋部においては、ほぼ剥離長ゼロで劣化が進行しておらず、良好な結果であった。また、下部においては約0.5mmの剥離があった。今回の結果から、下部の0.5mmの剥離部分は2000h経過後(15年経過後)の剥離長が約2.0mm程度と考えられ(図(3)-3)、本技術により大幅に性能向上した結果となった。上部と下部で剥離長に差が生じたのは、ゲート(樹脂の流入口)が下部側にあることから、上部と下部では樹脂流動が異なることや樹脂形状の違いがあることが考えられ、今後、流動解析と接合強度の関係を調査することによって、さらに気密性の高い封口板の設計や金型製作

が行える。

また、面接合テストピースによる結果は、目標値に達しなかったもののほぼ 95% 以上の接合残存率の結果となった。接合面積が大きく、接合部に残留応力が存在する状態にも関わらず本結果となったことは、リークテストピースの結果同様に以前の接合に比較して性能が向上し、T社での評価も高いものとなった。

まとめ

高温高湿試験、電解液暴露試験による耐久評価は、一部に約 0.5mm の剥離や接合残存率が約 95%レベルの結果も見られたが、剥離長 0mmとなる箇所が多くあり、本技術により大幅に性能が向上した。一部で剥離が発生した理由として、樹脂流動が異なることや樹脂形状の違いがあることが要因に考えられる。今後は引き続き 2000h 後の剥離長、接合残存率の確認を行うと共に、今後流動解析と接合強度の関係を進める予定である。

第3章 全体総括

車載用リチウムイオン電池の封口板の技術開発にあたり、表面処理を株式会社東亜電化、インサート成形を株式会社トーノ精密、ひずみ除去を地方行政独立法人岩手県工業技術センターで開発を進めた。

表面処理は、新規被膜形成工程技術の開発を行なった。金属がアルミニウムの場合は新電解液を選定し最適条件、および適正範囲の設定をすることができた。金属が銅の場合は被膜形成工程と表面改質工程の最適化、および適正範囲を設定することができた。また量産化に向け、20ラックまで処理し初期、高温高湿試験後接着強度に大きな差がなく、また処理液の濃度変化が小さいことが分かり、処理条件を確立できた。

インサート成形は、金型や樹脂温度を検討し、接合被膜と樹脂の接合反応を増大する射出接合技術を確立できた。また、成形接合製品のひずみを低減するため、熱プレスでPPS樹脂を塑性変形させることでひずみを低減することができた。

本技術でサンプルを作成し、高温高湿試験、電解液蒸気曝露試験を行った結果、測定場所によって異なるものの、0～0.5mm（耐久試験時間500h）の結果が得られた。この結果から、耐久試験2000h経過（15年経過時）した場合の推定剥離長は0～2.0mm程度と推定され、従来の耐久試験2000h経過時の推定剥離長5～10mmと比べて、大幅に性能が向上した。一方、部分的に剥離が見られるが、樹脂流動が異なることや樹脂形状の違いが要因として考えられることから、今後の検討課題として挙げられる。

本研究により、前述のような研究成果物を得ることができたが、今後、ハイブリット車のリチウムイオン電池に本封止技術が採用されることを目標に市場展開を行う。また、リチウムイオン電池は他自動車メーカーや車載用以外のリチウムイオン電池にも適用可能であることから、電気メーカーや電力メーカーへの市場開拓も進める。