

異種材料接合に向けた

高密度・非平衡プラズマによる金属表面処理技術の開発

大阪大学 大学院工学研究科 物理学系専攻
准教授 大参 宏昌

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021014-B2)

キーワード：低温接合，プラズマ，表面処理

1. 研究の目的と背景

金属と樹脂ならびに異種金属間の低温接合技術に注目が集まっている。これは、近年の脱炭素化のトレンドに則り、自動車や飛行機などの輸送機器においては、その燃費向上のため輸送体の軽量化が喫緊の課題となっており、構造材料としてCFRPや樹脂などを、適材適所に用いたマルチマテリアル構造化が一層求められているためである。また、輸送体とスケールの異なる電子デバイスの分野においても、電子素子の冷却効果促進や電子チップの三次元積層による高集積化に向けて、金属間の低温接合が強く求められている。この様な背景から、種々の低温接合法の適用が試みられており、金属材料では非溶解性の接合である拡散接合、摩擦圧接、ならびに摩擦攪拌接合、さらには中間材・副資材を利用したろう付け、半田付け、接着が、金属樹脂間接合では、接着、投錨、埋め込み法が注目されている。ここで、いずれの低温接合法を用いる場合でも、被接合材の表面を活性化させる（高いエネルギー状態にする）ことは非常に重要である。

一般的に金属等のナノ構造体では、表面エネルギーが増大するとともに、化学反応性が向上、局在表面プラズモンが励起される等、バルク金属にない特性を出現させることができることが知られている。このため、触媒、化学センサーなどへ応用するため、その簡便な処理・形成プロセスが必要とされている。またナノ構造を付与した金属表面を金属樹脂接合に応用した場合、マクロな凹凸によるアンカー効果に加えて、ナノアンカー効果が発現し、一層強固な接合が得られることが知られている。またナノ粒子化した金属では、融点が低下するとともに、低温下での焼結性が発現するため、電子デバイスの配線接合やヒートシンクとの接合に用いられている。しかし、これらナノ構造の形成には環境負荷の大きな化成品や大掛かりな装置が必須となる。

一方、我々はこれまで圧力100 Torr 近傍の水素とHeからなる狭ギャップ高密度プラズマに貴金属Ag表面を曝露することで、直径が数十nm以下の繊維状ナノ構造（ナノファズ構造）が形成されることを見出している¹⁾。

本研究では、この簡便な手法により得られる3次元金属ナノ構造を、ポリプロピレン（PP）などの難接着樹脂と金属等の異種材接合に応用することを目的としている。

今回は、形成されるAg表面のナノ構造が、種々の処理

パラメータにどのような依存性を示すかを調査し、種々の表面ナノ構造を持つAgとPPの加圧接合を行い、表面ナノ構造と接合特性の相関を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ処理の概要

図1に実験装置の概略図を示す。金属試料には、純度99.98%、300°Cで1時間焼鈍した厚さ200 μ m、2 \times 2cm²の銀板（板状試料）、ならびに直径5mmの銀棒、ならびに銅棒を用いた。接合試験において板状試料は、樹脂金属間の異種材接合に用い、丸棒試料は、金属間の低温接合試験に用いた。板状試料は、循環冷媒による冷却、ならびにヒーターによる加熱が可能なステージ上に固定した。循環冷媒温度は、チラーにより-20~20°Cの範囲で制御可能である。板状試料のプラズマ処理には、外径1mm、内径0.7mmのパイプ型ニードル電極を用いた。試料を試料台上に設置した後、チャンバー内をドライポンプとターボ分子ポンプで8 \times 10⁻⁷ Torrまで排気後、HeならびにH₂をプロセスガスとして電極中心から所定の流量でプラズマ中へ供給した。各ガス流量は、それぞれのマスフローメータで所定の値に制御し、排気バルブのコンダクタンス調整により実験中の全圧を100 Torrに維持した。試料台が設置されたZ軸ステージにより基板電極間ギャップを0.7mmとし、マッチングボックスを介して150MHzの高周波電力を投入することで、プラズマを生成した。本研究では、試料温度、プロセ

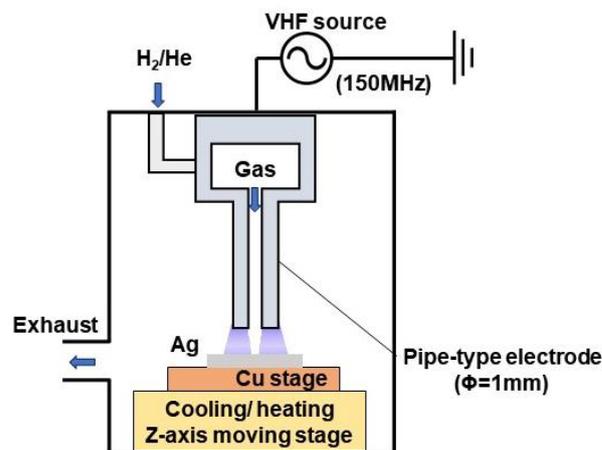


図1. プラズマ処理装置の概略

スガスにおける H₂ 濃度，投入電力を変化させて表面処理を行い，形成されるナノ構造の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM)，断面形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察・評価した。

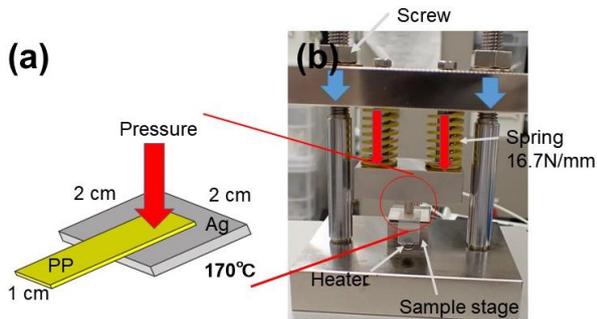


図 2. 樹脂/金属接合の概略
(a) 試料形状，(b) 自家製圧接装置

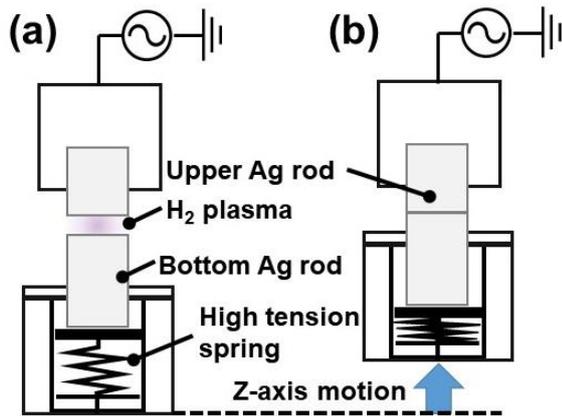


図 3. 金属低温接合のプラズマ処理方法 (a) および接合方法 (b) の概略。

2. 2 接合試料の作製と評価

また，表面処理による異種材接合への効果は，難接着性高分子材であるポリプロピレン (PP) を接合樹脂として選択し，ナノ構造形成金属と PP との接合は，大気圧下で 170°C まで昇温し，20 min，それぞれ 0 (無加圧)，3 MPa の圧力で加熱圧接を図 2 に示す装置で行った。接合処理を実施した後，引張試験により接合材の剪断強度を測定した。さらに接合破断後の破断面についても SEM 観察を行い，表面構造が接合に及ぼす影響を考察した。一方，金属間接合では図 3 (a) に示す様に金属棒を高周波印加電極，ならびに接地電極として対向して設置し，板状試料の際と同様の真空排気とガス置換により純水素雰囲気下にて，投入電力 100 W，放電ギャップ 0.7 mm，雰囲気圧力 200 Torr，ガスを連続供給すること無くプラズマ処理を 20 min 行った。プラズマ処理後の Ag，ならびに Cu 試料に対して低温接合を二通りの方法で実施した。一つめの接合法 (接合法 I) は，20 min のプラズマ処理後，プラズマを生成したまま電力印加金属棒，ならびに設置側金属棒の端面同士を Z 軸ステージの移動機構を利用して接触させ，ステージに内蔵したバネにより 20 MPa の接合圧力を印加し，5 min 間

圧接を行った (図 3 (b))。この方法では，金属間が接触した瞬間プラズマは消滅する。ここで金属丸棒は，接合直前の温度はプラズマ加熱により 250°C 程度となり，プラズマ消滅後 10 s 程度で 50°C 程度まで急冷されることが分かっている。このため接合温度は，最大でも 250°C 程度といえる。また，もう一つの接合法 (接合法 II) は，先の試料と同一条件で水素プラズマ処理後に消灯し，ステージの上昇により試料を先の条件と同一の条件で圧接した。試料を圧接したまま水素を排気後大気開放し，圧接されている試料を，外部ヒーターにより概ね 350°C に加熱した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 He 希釈における水素濃度依存性

希釈ガスとして He を選択し，水素濃度を 0，13，33，100% と変化させてプラズマ処理を行った試料の表面 SEM 観察像を図 4 に示す。図 4 より水素 100% での試料表面には，直径 100 nm 以下の細孔が処理表面全体に確認できるが，水素濃度の減少に伴い，付着物のように観察される繊維状ナノ構造 (以降ナノファズ構造と呼称) の形成が顕著になることがわかる。一方，100% He プラズマ処理した表面には，若干の微細孔の形成のみみられるものの，無処理基板とほぼ同一の表面形態が確認された。観察されたナノファズ構造は He に起因し，ナノ細孔は水素に起因していると考えられるが，図 4 に示す 100% He プラズマの試料には，ナノファズ構造は一切観察されない。また，混合気中の He 濃度の上昇とともに，プラズマ体積が増加する様子が確認され，とりわけ 100% He プラズマは，他の濃度に比べて各段に大きな体積に発生することが確認された。この様に，雰囲気中に水素が存在することで針電極先端近傍に電力が集中し高密度プラズマが生成されるが，100% He プラズマの場合，プラズマギャップへの局在が難しく高密度プラズマの生成が困難となる。このことから，単に He プラズマを曝露するのみではナノ繊維構造は形成されず，高

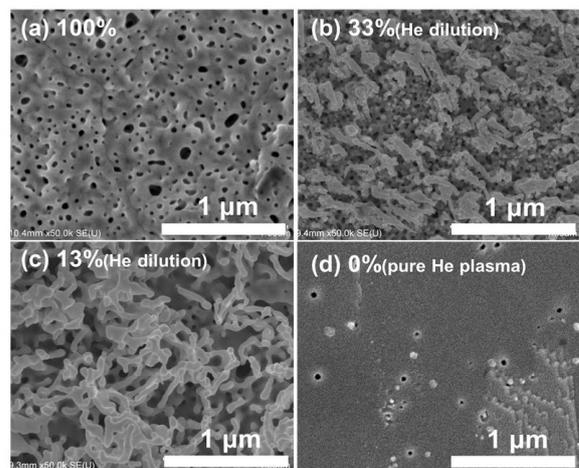


図 4. 水素/He 混合ガス中の水素濃度が表面形態に及ぼす影響。

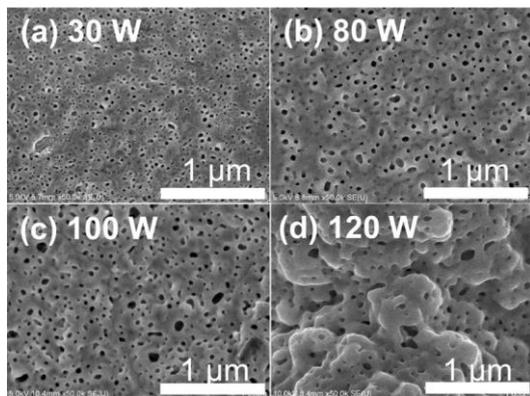


図5. プラズマ投入電力がナノ細孔形成挙動に及ぼす影響.

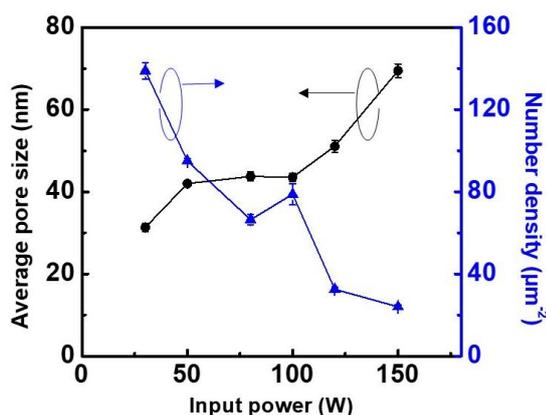


図6. プラズマ投入電力と平均細孔径／細孔数密度の相関

密度プラズマを試料に曝露することが重要であることが明らかとなった. ここで, 繊維状ナノ構造が形成された試料表面をピンセットで擦り繊維状ナノ構造を除去すると, 現れた Ag 表面には, ナノ細孔が確認された. このことから, 混合ガスに含まれる水素ならびに He ガスは, それぞれ独立したメカニズムでナノ構造の形成に寄与することが示唆された.

3.2 水素プラズマによるナノ細孔構造の形成特性

前節の結果より, ナノ細孔表面を形成するためには原子状水素が重要な働きをしていることが示唆された. この原子状水素密度は, プラズマへの投入電力により変化するため, 投入電力依存性を調べた. 各電力にて処理した後の試料表面形態を図5に, SEM像から取得した孔径・面密度を図6に示す. 表面形態は, 電極壁面直下の位置のものを観察した. 図5より, いずれの電力で処理した試料にも細孔の形成が確認され, 30 W の処理試料の平均孔径は 30 nm 程度であり, 120 W の処理試料では 50 nm 程度となり, 電力増加に伴い孔径が増大することがわかった. また, 電力の増加に伴い孔径の分散が大きくなり, 表面粗さの増大も観察される. 一方, ナノ細孔の数密度は 30 W の試料は $140/\mu\text{m}^2$ 程度であるが, 120 W の試料は $30/\mu\text{m}^2$ 程度であり, 電力増加に伴い減少することが明らかとなった.

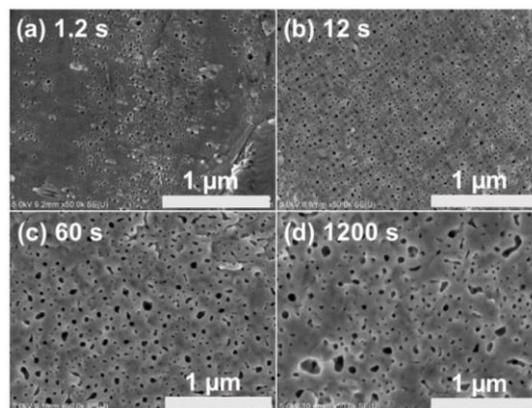


図7. プラズマ曝露時間がナノ細孔形成挙動に及ぼす影響.

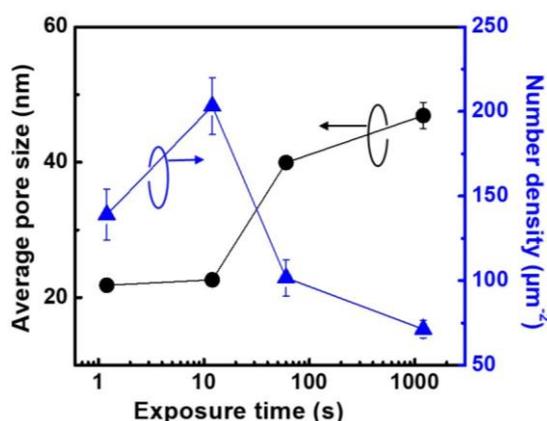


図8. プラズマ曝露時間がナノ細孔の平均孔径, および細孔数密度に及ぼす影響

本手法によるナノポーラス構造の形成挙動を調査するため, 表面形態のプラズマ曝露時間依存性を調べた. 各曝露時間でプラズマ処理した試料の表面 SEM 像および SEM 像から取得した平均孔径と数密度の曝露時間依存性を, それぞれ図7, および図8に示す. 図より, 曝露時間が 1.2 s から 12 s へ増加すると, およそ 20 nm の孔径を維持したまま, 孔の数密度が増加することがわかる. また, 曝露時間を 60 s に増加すると, 孔径は 40 nm に増大する一方, 数密度は減少することが分かる. また 60 s から 1200 s にプラズマ曝露時間を増加させると, 処理時間が 20 倍になっているにも拘わらず, 孔径は微増し, 数密度は微減するのみであった. 以上から, プラズマ曝露 20 min の処理で確認される銀表面のナノ多孔構造は, プラズマ曝露の初期段階で孔径 20 nm 程度のナノ細孔が多数形成された後, 数十秒程度の間に, それらが凝集することで孔径が粗大化しほぼ完成していると考えられる.

銀原子の拡散は温度上昇により活性化されるため, プラズマ処理の際の基板温度はナノ細孔構造の形態に大きく関わるパラメータと予想される. そこで, ステージ温度依存性を取得した. ここでは, プラズマによる基板表面の昇温を最小限に抑えるため, 投入電力 50 W でプラズマ曝露

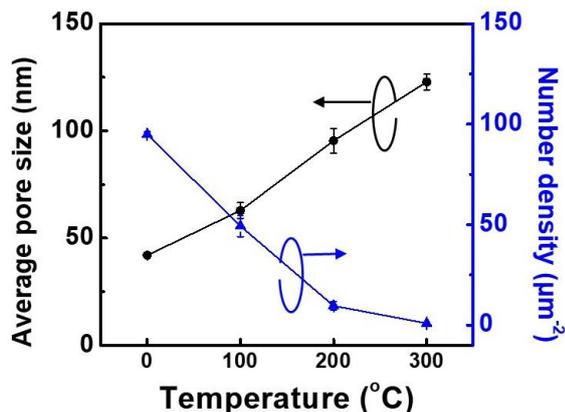


図9. ナノ細孔の平均孔径, および数密度の基板温度依存性.

を行った. 各ステージ温度でプラズマ曝露した試料の表面 SEM 像から取得した平均孔径・数密度の温度依存性を図9に示す. 図9より, ステージ温度 100°C でプラズマ曝露した試料では, ステージ温度 0°C の場合と比べ孔径が増大し数密度が減少していることがわかる. これは, 基板温度の上昇により銀の拡散が促進され, 複数の細孔同士の凝集が促進されたことによると考えられる. さらにステージ温度 200°C, 300°C でプラズマ曝露した試料では, 孔径の増大と数密度の減少が顕著となり, 平均孔径は百 nm 以上となるのに対して, 孔の数密度は急激に減少していることが分かる. この結果から, プラズマ曝露時の試料温度は, 孔径, 数密度で表されるナノポーラス構造の形態を制御する重要なパラメータであることが明らかとなった.

3.3 He 混合プラズマによるナノファズ構造の形成特性

これまで, W や Mo などの高融点金属においてヘリウムイオンを照射した場合, 今回本研究で示した様なナノファズが形成されることが報告されており²⁾, そこで用いた金属の融点を T_m としたとき, ファズ構造が形成される試料温度 T_s は, $0.25 < T_s/T_m < 0.6$ の範囲内である必要があるとされている³⁾. これを銀 ($T_m = 1235$ K) に適用すると, ファズ形成が見られる温度範囲は, $36^\circ\text{C} < T_s < 468^\circ\text{C}$ となる. そこで, ステージ温度を 0°C から 500°C に変化させ実験を行った. 図10に各ステージ温度でのプラズマ曝露後の表面 SEM 像を示す. 図より, 0°C から 400°C まで温度上昇させると, 表面を被覆するファズの直径が 100°C 以上への上昇に伴い顕著な増大が確認され, 反して被覆量は減少する様子が確認できる. 一方で, ステージ温度 500°C の試料では, 処理表面にファズ構造は一切確認されず, ドメイン化した突起形状のみが存在していることがわかる. また, 処理試料の表面にはナノ細孔も見られなかった. この結果から, Ag においてナノファズ構造を形成するためには, 適切な温度範囲が存在することが分かった. ステージ温度 500°C の試料表面温度は, ナノファズ構造の形成が可能とされる上限温度 468°C を超えている. この昇温に伴い, Ag バルク内でのヘリウムバブルの形成が W や Mo 等の高融点

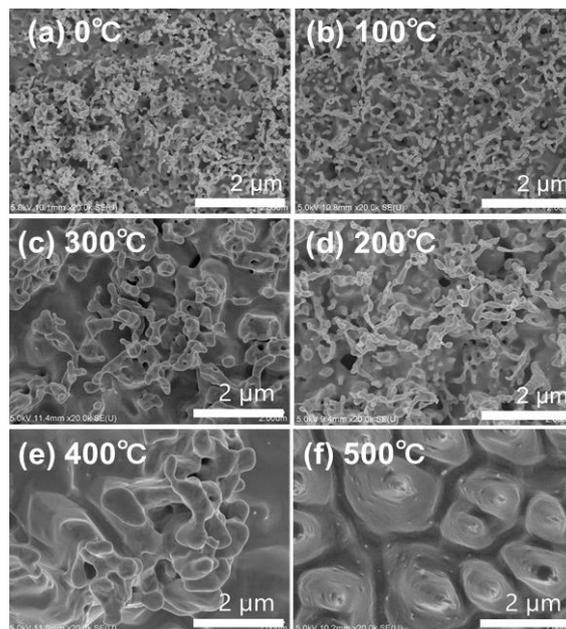


図10. 基板温度がナノファズ構造形成挙動に及ぼす影響.

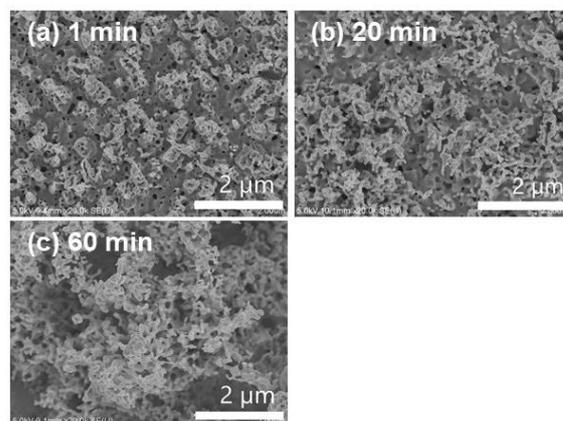


図11. プラズマ曝露時間がナノファズ構造形成挙動に及ぼす影響.

金属で報告されている機構⁴⁾により妨げられ, ナノファズ構造の形成が生じなかったといえる. 一方, 0°C から 400°C への温度上昇に伴いナノファズの繊維直径が増大したのは, Ag 原子の表面拡散が促進され, 繊維同士の凝集が顕著となるためと考えられる. とりわけ, 100°C を超えるとファズ繊維直径の変化が顕著となることから, 100°C 程度の低温から Ag 原子の拡散が顕著に生じていることを示唆している. 以上の結果より, 試料温度は, ファズ直径とその密度を変化させる重要因子であることが明らかとなった.

プラズマ曝露時間による試料表面形態を, 図11に示す. 図より, 1 min のプラズマ処理試料では, ナノファズ構造が確認できるが, SEM 像の視野内においても形成領域に偏りがありファズ形成密度は疎であり, 視野全面での形成には至っていない. 一方, 曝露時間の増加に伴い, ナノファ

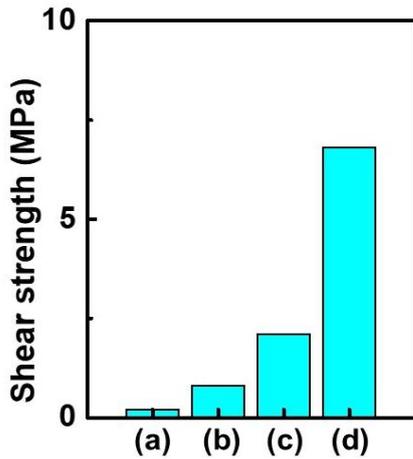


図 1.2. 各種表面処理 Ag 試料とポリプロピレン樹脂の異材接合試料における剪断強度. (a) 未処理, (b) #7000 サンドペーパー, (c) 水素プラズマ処理, (d) He+H₂ 混合ガス処理した Ag 試料.

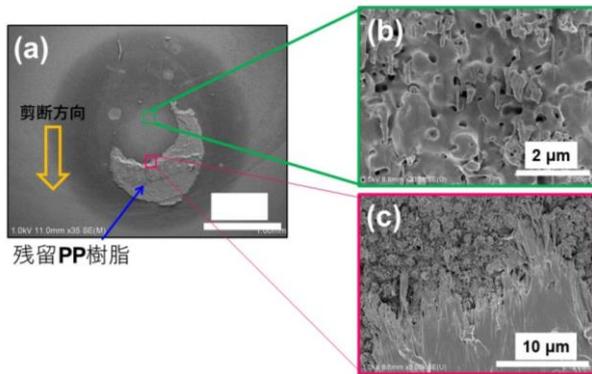


図 1.3. Ag/PP 接合試料の引張試験後破断試料の破断面の SEM 像. (a) 全体観察像, (b) PP の残留が少なかった部分の拡大図, (c) 残留 PP が多量に観察された部分の境界領域の拡大図.

ズ構造により被覆される領域の面積が増大し、60 min の試料では、表面全域がファズで覆われ、ファズ形成層の厚みも増大していることが、SEM 像における基板の焦点のぼけから示唆される。また、Ag 表面のファズ構造の被覆率を定量的に評価すると、1 min、20 min、60 min において、それぞれ約 33%、71%、89%と増大することが分かった。ここで、1 min で被覆率が 33%、20 min での被覆率が 71% 程度であることを考えると、ナノファズ構造は、プラズマ曝露と同時に、基板表面のランダムな位置に急激に形成されるが、He イオンは、被覆率を増加させるだけでなく、初期にできたファズ層の厚みの増加にも寄与するため、時間の経過とともに被覆率の増大が緩やかになることが予想される。加えて、各曝露時間で形成されたファズ繊維の直径は、いずれも約 80 nm であり、曝露時間に依存しないことがわかった。これより、ファズ形成の起因となる He バブルの直径は、照射時間により変化せず常に一定のバブル

が金属内で生成され、形成されたバブルは相互に合体することなく、即座にファズ形成に寄与していることが予想される。

3.4 ナノファズ構造 Ag 試料と PP の接合強度評価

Ag 試料に PP を加熱圧接により接合した試料の剪断強度を図 1.2 に示す。図 1.2 に示す試料は、それぞれ (a) 無処理、(b) #7000 のサンドペーパーで傷つけ処理したもの、(c) H₂ プラズマ、および (d) H₂+He プラズマ処理したものである。図 1.3 に示す接合試料の接合圧力は、いずれも無加圧、即ち自重のみである。得られた試料の接合強度は、プラズマ曝露を行っていない無処理基板ではわずかに 0.2 MPa であるのに対し、H₂+He プラズマ曝露した試料においては無加圧で 6.8 MPa まで上昇した。さらに 3 MPa で圧接した試料では、79.9 MPa の接合強度を示した。ここで、傷つけ処理をした試料の接合強度は、無処理基板と同程度の 0.8 MPa であったことから、プラズマ処理による接合強度の大幅な上昇は、微細なナノ構造の付与によるものと考えられる。

79.8 MPa の接合強度が得られた Ag 試料の破断後の接合形成面を SEM により観察した。その結果を図 1.3 に示す。図 1.3 (a) では、直径 2.6 mm の円形状のプラズマ加工痕、ならびに赤い枠線内に PP が三日月状に残留している様子が確認される。一般的な PP の引張強度は、22-35 MPa と報告されており⁵⁾、観察結果と報告値の値から、PP が母材破壊することで接合破断したことを示しており、接合強度が PP 母材強度を上回っていることが示唆される。また、図 1.3 (b) よりサブ μm サイズの細孔に PP が入り込み剪断方向に引き延ばされている様子が確認できる。このようにナノ細孔に PP が複雑に入り込むアンカー効果が発現したことが、剪断強度が大幅に増加した要因の一つ目であると考えられる。さらに図 1.3 (c) は、残留した PP と銀表面が露出している境界近傍の拡大像であり、Ag 表面に PP が厚く附着している様子が確認される。さらに拡大すると、Ag の繊維状構造の隙間に PP が入り込み、引張試験により PP が剪断方向に引き延ばされた様子が確認できる。この様に、ナノファズ構造と PP が高密度に絡み合うアンカー効果が発現したことが、剪断強度の大幅な増強のもう一つの原因であると考えている。以上から、プラズマ処理により得られるサブ μm スケールの細孔及び繊維状構造は Ag-PP の強固な接合に適用可能であることが分かった。

3.5 ナノ細孔処理 Ag/Cu 試料の低温接合

実験方法で述べた各接合により得られた金属試料の観察像を図 1.4 に、それぞれの方法での接合の成否を表 I に示す。なお、比較対象として、プラズマ処理を全く行わなかった金属試料を接合法 II により、接合を試みた結果も表 I に記載している。

図 1.4 に示すとおり、今回プラズマ処理を行った Ag ならびに Cu 試料では、前述の接合法 I、ならびに接合法 II のどちらを用いても、金属丸棒が接合されていることが分かる。一方、水素プラズマ処理を行わなかった試料では、

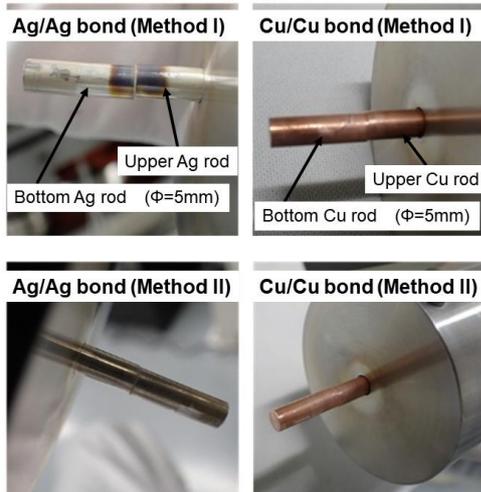


図 1 4. H₂プラズマ処理後、各圧接条件で固相接合を試みた Ag および Cu 試料の観察像。

表 I. 金属間接合の成否表⁶⁾

Sample/ Method	Ag/Ag	Cu/Cu
Untreated sample/ Hot pressure bonding in air	×	×
H ₂ plasma-treated sample/ Cold pressure bonding in H ₂ *	○	○
H ₂ plasma-treated sample/ hot pressure bonding in air**	○	○

*Pressure 20 MPa, Temperature << 250°C, 5min
** Pressure 20 MPa, Temperature 350°C, 5min

接合が確認されなかった。ここで、プラズマを生成しながら接触させる接合法 I では、試料接触時に視覚では感知できない異常放電により、部分溶接が生じている恐れがあるが、プラズマ消滅後接合させた接合法 II においても接合が確認されたことから、水素プラズマ処理は金属の低温固相接合に有効であることがわかる。また、空气中で 350°C 程度に加熱される Ag では、熱力学的に表面酸化膜が安定に存在し得ないため、空气中加熱を行う接合法 II でも接合が可能なことは理解しやすい。しかしながら、空气中加熱により安定な酸化膜が形成され、接合の形成を妨げやすい銅を用いても、両接合法で接合が出来た。金属中に溶解した水素が再放出される際、表面に形成される酸化物を還元し、清浄な金属表面が維持されていることが予想される。

なお、接合法 II で得られた接合 Ag 試料の荷重変位曲線を図のグラフとして示すが、現有の引張試験機では、測定の途中で試料固定ジグと試料の間で滑りが発生してしま

うため、正確な接合強度の評価は不可能であったが、少なくとも 137 N 以上の接合強度はある。

4. 結 言

低環境負荷な水素ガスを主体に用い、中圧域高密度プラズマ曝露により形成されるナノ構造の形成挙動を明らかにするとともに、得られた金属ナノ構造を樹脂金属接合および金属間の低温接合に適用することを試みた。その結果、樹脂/金属接合では、プラズマ処理により得られるナノ構造に起因したアンカー効果により、接合強度の向上が確認された。また、水素プラズマ処理した Cu および Ag 試料では、250°C 以下の低温で接合できることが分かった。今後は、ナノ構造創成挙動をより詳細に調査するとともに、金属間接合についてはより一層の低温化を、樹脂接合については He 使用量の低減を目指し改良を行う必要がある。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの研究助成のもと実施された。ここに謝意を表す。また、本研究の遂行に当たり、大阪大学大学院工学研究科の関戸拓郎氏、中村航己氏、ならびに安田怜央氏に、ご助力いただきました。ここに深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 関戸拓郎, 中村航己, 垣内弘章, 大参宏昌, “低温高密度プラズマ処理による銀ナノフェーズ構造の形成”, 2022 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2022), 80. 「ベストプレゼンテーション賞」受賞 https://doi.org/10.11522/pscjspe.2022S.0_80
- 2) P. Fiflis, et al., “Experimental mechanistic investigation of the nanostructuring of tungsten with low energy helium plasmas” J. Nucl. Mater. **482**, (2016) 201-209.
- 3) S. Kajita, et al., “Fuzzy nanostructure growth on precious metals by He plasma irradiation”, Surf. Coat. Tech. **340**, (2018) 86-92.
- 4) J. Wang, et al., “Molecular dynamics study on the origin of fuzz structure on tungsten surface”, J. Nucl. Mater. **547**, (2021) 152835.
- 5) H. A. Maddah, “Polypropylene as a Promising Plastic: A Review”, Am. J. Polym. Sci. **6**, (2016) 1-11.
- 6) 大阪大学, 大参宏昌, 接合部材の製造方法および接合装置, PCT/JP2024/ 11025.