アルミニウム/鋼，銅/鋼の表面活性化常温加圧接合性におよぼす露出雰囲気の影響

西 條 謹 二 吉 田 一 雄

東洋鋼板株式会社技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 3 (2005), pp. 291-297
© 2005 The Japan Institute of Metals

The Influence of Atmospheric Exposure after Surface Activation on the Low-temperature Pressure Bonding [TGP1] of Aluminum/Steel and Copper/Steel

Kinji Saijo and Kazuo Yoshida

Technical Research Laboratory Toyo Kohan Co., LTD., Kudamatsu 744-8611

The influence of atmospheric exposure on the low-temperature bonding of surface-activated aluminum, copper and mild steel sheets was studied in a high vacuum. The previous report showed that tight bonding was achieved in high vacuum with a surface activation bonding technique. However, a considerable amount of residual gases, such as water, hydrocarbons and carbon dioxide, remained in the atmosphere. Therefore the activated surface could immediately be contaminated with these gases.

Bonding strengths were examined after exposure to various air pressures after surface activation. This decreased the bonding strength of Al after a threshold value of approximately $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ was reached at various pressures. The bonding strength of Cu was decreased after an exposure of $10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. XPS analysis revealed that the activated surface of Al was immediately oxidized by atmospheric exposure. However tight bonding was still attainable up to an exposure of $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. In contrast, the activated surface of Cu was not oxidized by atmospheric exposure, and only adsorption of residual gases was observed, but the bonding strength decreased with a smaller exposure compared with Al.

(Received August 23, 2004; Accepted December 28, 2004)

Keywords: low temperature pressure bonding, surface activated bonding, plasma ion etching, aluminum, copper, mild steel, atmosphere exposure

1. 緒 言

いままでの研究により，市販の油拡散ポンプによる排気系で容易に得られる $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 程度の真空度で市販の冷間圧延材の低ひずみ表面活性化常温接合が可能であることが確認された¹⁾。しかし，油拡散ポンプによる排気の真空中の残留ガスの大半は水蒸気と炭化水素系で占められ²⁾，活性化された金属表面に短時間で吸着するため，活性化処理後の清浄表面の維持は困難であることが予想された。 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空では，劈開面でも残留ガスによる汚染の影響があることは，真空蒸着では確認され³⁾，圧接でも影響を受けることが考えられるが^{4,5)}，Gilbreath は超高真空槽内で破壊した材料の再加圧接合性におよぼす雰囲気露出の影響を調査し，およそ $1 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の露出で急激に接合性が低下するが，この露出量以下では接合強度の低下は極めて少ないことを報告している⁴⁾。この雰囲気露出より少ない露出でも金属表面は吸着層で全面覆われるものと推測され，少量の吸着層が存在しても，表面活性化接合が可能であることを示唆している。この研究では破断面の再接合で接合面の比較的整合性の高い面の同じ金属の圧接であるのに対し，ミクロ的には比較的大きな塑性変形を伴う異種金属の接合と異なることが予想される

ため，ここでは，Al 板，Cu 板と冷延鋼板の高真空槽内で表面活性化処理後の雰囲気露出の接合性におよぼす影響を調査した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料は市販の圧延板材を用いた。鋼板としては表面粗さ $0.16 \mu\text{mRa}$ の 0.23 mm 厚の Al キルド低炭素冷延鋼板，Al 板は 0.007 と 0.4 mm 厚の純 Al 系 103N 箔，1050 の圧延材，Cu 板は 0.3 mm 厚の C1100 圧延板を用いた。 0.4 mm 厚の Al 板は，予め $10\% \text{ NaOH}$ の熱アルカリにより脱脂洗浄したものを試験に供した。試料は 57 mm 径， 49 mm 径の円盤に打ち抜きアセトン洗浄して接合試験に用いた。

2.2 接合試験

接合装置は，Fig. 1 に示すような接合装置本体，真空排気系(油回転ポンプ，油拡散ポンプ，液体窒素トラップ)，加圧系(油圧装置)，高周波電源および不活性ガス精製装置からなっている。装置本体は SUS304L でできており，内面はバフ仕上げとなっている。加圧ロッドは高周波プラズマイオンエッチング電極になっており，先端は水冷硬質 Cr 銅で超硬合

Fig. 1 Illustration of bonding test equipment.

金が取り付けられている。この部分に円盤に打ち抜いた試片が装着できるような構造である。また、ロッドおよび硬質Cr銅は水冷され先端部以外はシールドカバーで覆われている。シールドカバーと電極の間隙は1~2 mmとなっている。

上電極は上下に昇降できる油圧シリンダーを取り付けてある。シールドカバーは真空チャンバーに取り付けられ、電極のみが昇降する。上下電極間にはそれぞれのスパッター粒子による汚染を防止するために、可動式シャッターを取り付けてある。真空排気は主排気を4インチの油拡散ポンプ、補助排気を $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ の油回転ポンプを用いて行った。表面活性化処理はRFプラズマイオンエッチング法を適用した。高周波は13.56 MHz 500 Wの電源を用いて供給した。イオンエッチングに用いたArガスは不活性ガス精製装置により99.9999%以上に精製して用いた。接合は上電極に57 mm径の試片を、下電極に49 mm径の試片を装着、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下に排気し、Arガスを $6.7 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ になるように導入し、所定時間RFプラズマエッチングを行った。なお、イオンエッチングはエッチング速度が接合領域でAl換算0.17 nm/sとなるような条件で行い、エッチング量は全て300 nm相当である。エッチング後Arガスを止め、バイアブルリークバルブにより所定に圧力になるように大気を導入し所定時間露出した。その後、Al板は495 MPa、Cu板は735 MPaで加圧接合しTピール剥離強度を測定した。

2.3 X線光電子分光装置(XPS)による表面調査

XPSの試料準備室を接合試験装置と同じ排気系のチャンバーに改造し、チャンバー内にバリアブルリークバルブにより大気導入できるようにした。接合試験に用いた試片と同じ材料をXPS付属のイオン銃により、表面を清浄にし、その後、所定圧、所定時間露出し、表面の変化を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 接合強度におよぼす雰囲気露出の影響

常温圧接強度に及ぼす表面活性化処理後の雰囲気露出の影響を調べるため、あらかじめAl板を300 nm、冷延鋼板を100 nmイオンエッチングした後、大気を導入し、所定時間露出後圧接し剥離強度を測定した。その結果をFig. 2に示

Fig. 2 Effect of exposed time to various pressure of air on the peel strength of aluminum and steel. 300 nm of ion etched aluminum and 100 nm ion etched steel specimens were exposed. Bonding load: 495 MPa

Fig. 3 Effect of exposure to various pressure of air on the peel strength of aluminum-steel and copper-steel bonding. 300 nm of ion etched aluminum and copper and 100 nm ion etched steel specimens were exposed. Al-steel bonding load: 495 MPa. Cu-steel bonding load: 735 MPa.

す。1×10⁻² Paの雰囲気露出では1.2 ksの露出までAl母材が破断する接合強度が得られるが、その後露出時間の増加に伴い接合強度は低下する。5×10⁻¹ Pa雰囲気露出では、300 sの露出で15 kN/mまで剥離強度は低下する。高い圧力の場合、より短時間で接合強度が低下した。Al/鋼とCu/鋼の実験結果を、露出量で整理するとFig. 3のようになる。Alと鋼の接合ではほぼ10² Pa·sで接合強度の低下する。また、圧力が低いほど、強度低下が大きくなる傾向を示した。これは、露出した雰囲気が真空ポンプで排気しながら大気を導入し所定の圧力を維持しているため、排気速度がガスの種類により異なり、残留ガス組成が空気とは異なるものになっていることによるものと推測される。Gilbreathのデータと比較すると、圧接係数の低下は1×10⁻¹~10⁻⁰ Paとなっており、本実験の場合の1×10² Pa·sと2桁異なる。一方、

Cu/銅の接合では、 1×10^{-2} Pa 以上の雰囲気露出すると接合強度が得られない。 1×10^{-3} Pa の雰囲気露出では Fig. 3 に示すように $1 \times 10^{-1} \sim 1$ Pa・s で接合強度が低下する。この値は Gilbreath のデータとほぼ一致する。

本実験の結果と Gilbreath の結果との違いは、本実験では圧延した異なる表面形状の異種金属の接合であるのに対して、Gilbreath は整合性が良い破断面をそのまま接合した同一金属の接合であること、また、接合荷重は 495 MPa と Gilbreath の荷重に比べ 1 桁大きく加圧接合時の塑性変形挙動が異なるためと考えられる。

また、 1.3×10^{-3} Pa の真空度である本実験では、残留ガスの主成分は水蒸気と推測されるが、活性化処理された表面に単分子層の吸着層を形成するために要する露出量は 1.3×10^{-4} Pa・s 程度と考えられる。本実験の結果では急激な接合強度の低下が起こり始める露出量はおよそ $10^{-1} \sim 1$ Pa・s となっており、ある程度の吸着や酸化があっても接合ができることを示している。また、Al/銅と Cu/銅の組み合わせでは強度低下が起こる露出量が異なることは、強度低下をもたらす吸着量に材料組み合わせにより異なるしきい値があることを示唆している。

3.2 雰囲気露出による活性化表面の変化

Al, Cu, 鋼板を Ar イオンエッチングにより活性化処理を施した後、 4×10^{-1} Pa の大気に 2.4 ks 曝した後の XPS による厚み方向の分析結果を Fig. 4~6 に示す。

Al 板では、2.4 ks の露出で Fig. 5 に示すように表面の O 濃度は高く、多量の吸着があることを示している。表面酸素量はおよそ 40% となり、この酸素ピークが消失するには約 15 nm のイオンエッチングが必要である。酸素ピークの離脱深さを考慮すると表面は酸素あるいは水蒸気で覆われているものと推測される。しかし、表面酸素量が 40% と高いにも拘わらず、接合強度は約 20 kN/m と母材が破断する強度の約 1/2 の強度を示す。既報¹⁾で報告したように、イオンエッチング量と接合強度の関係では、表面酸素濃度が 5% 以下まで少なくならなければ、20 kN/m 程度の接合強度は得られ

ない。このことは、真空槽内で水蒸気の吸着により形成される酸化膜(あるいはゆるやかな化学結合種)と通常の Al 板製造工程で形成される酸化膜では接合時に果たす役割が異なることを示唆している。

Fig. 7 に雰囲気露出した場合の Al の変化を示す。イオンエッチングにより清浄になった Al を 4×10^{-2} Pa に 60 s 露出ただけで、表面では酸化が進んでいること判る。露出の増加に伴い酸化は進行し、86.4 ks で金属 Al と酸化 Al の強度がほぼ等しくなる。

Fig. 8 および Fig. 9 に O1s および C1s の変化を示す。Al 板はアルカリ洗浄処理を施しているため、表面酸化膜は Al_2O_3 のような酸化物ではなく、水酸化物もしくはオキシ水酸化物と推測される。O1s ピークの場合、Al-O で 530.4 eV, Al-OH で 531.5 eV および H_2O で 532.9 eV として考慮すると、アルカリ洗浄後の表面は主に OH と H_2O で形成されていることを示唆している。イオンエッチング後の雰囲気露出した場合の O1s ピークは低結合エネルギー側にシフト

Fig. 5 The depth-profiles of aluminum sheet measured by XPS. As rolled specimen and an exposed specimen to the air after cleaning by ion etching.

Fig. 4 The depth-profiles of mild steel sheet measured by XPS. As rolled specimen and an exposed specimen to the air after cleaning by ion etching.

Fig. 6 The depth-profiles of copper sheet measured by XPS. As rolled specimen and an exposed specimen to the air after cleaning by ion etching.

Fig. 7 Changes of Al2p peak of ion etched aluminum by exposing to the air.

Fig. 8 Changes of O1s peak of ion etched aluminum by exposing to the air.

Fig. 9 Changes of C1s peak of ion etched aluminum by exposing to the air.

しており、更に、530.4 eV 成分は増加していないことから、アルカリ洗浄表面に比べ H_2O が少ない水酸化物と推測される。即ち、この雰囲気露出では酸素ガスによる酸化と言うよりは、残留ガス中の水蒸気による酸化が活性化処理された Al の変化を支配していることを示唆している。また、C1s についてもアルカリ洗浄後のスペクトル、および雰囲気露出試片共に通常雰囲気に曝した表面と同様に炭化水素系のピークと少量の炭酸ガスと推測されるピークが認められる。

一方、Cu 板のスペクトルは Fig. 10 に示すように活性化処理前の Cu2p ピークでは金属 Cu のピークと Cu-O のピークが観察される。Al の場合と異なり、活性化処理を施した後に雰囲気に曝しても、酸化の進行は極めて少ない。先の Al 板の結果で示したように、本実験の雰囲気露出での酸化は残留水蒸気によると考えられ、酸化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係から明らかなように Al は水により酸化されるが純 Cu は常温では酸素がなければ水蒸気と反応しない⁶⁾。雰囲気露出で Cu の酸化がほとんど進行していないことから、本実験で導入された大気中の酸素は排気され表面反応に寄与していないものと推測される。活性化処理後の雰囲気露出により吸着した水蒸気は Al に比べ少なく、Fig. 6 に示すようにイオンエッチングで短時間に除去される。また、 4×10^{-2} Pa の雰囲気に曝され表面に吸着したガスは、XPS の超高真空内で離脱しやすいためか、O1s の強度は低く、また、ピーク位置も安定しない。C1s については Al 板の場合とはほぼ同じであった。このように、Cu では活性化処理された表面には酸化物は形成され難く、吸着だけが起る。表面酸化物は Al に比べ少ないにも拘わらず、雰囲気露出で接合強度の低下が著しい。これは、Al に比べ Cu の変形抵抗が大きいため接合時の塑性流動挙動が異なることによるものと考えられる。

上で述べたように、 10^{-3} Pa 程度の真空では、表面活性化処理としてイオンエッチングを施しても清浄な表面の維持が困難で表面は XPS で 50% 程度の濃度で酸素が検出され表面は全面水と水酸化物で覆われることを示唆している。活性化

Fig. 10 Changes of Cu2p peak of ion etched copper by exposing to the air.

処理を施しても、イオン照射をやめると Al 表面は直ちに酸化されるものと推測される。しかし、Fig. 3 の結果に示すように、明らかに酸化が進行した 60 s 露出の場合でも、母材破断に至る接合強度が得られる。これに対し、Cu の場合は、残留ガスである水蒸気による酸化はほとんど認められないにも拘わらず、吸着により接合強度は著しく低下する。本実験の圧接の場合、加えられる荷重は 1 軸荷重であるが表面の凹凸のため、界面での塑性流動が複雑になることが予想される。本実験の Al 板の表面活性化接合では活性化された清浄表面は直ちに酸化され、全面酸化膜と吸着層で覆われているものと推測される。本実験では接合に要する塑性変形量を正確に測定することができなかったが、既報の実験では薄い板材と薄い板材の接合では 0.5% 以下の変形で接合できることが確認されている¹⁾。このため、接合時の塑性変形は新生面を形成するほど大きくないことから、単純な接合面の密

Fig. 11 Changes of O1s peak of ion etched copper by exposing to the air.

Fig. 12 Changes of C1s peak of ion etched copper by exposing to the air.

着では表面の酸化膜や吸着層が接合を阻害するはずである。しかし、実際の接合では、Al の破断に至る接合強度で接合する。これは接合時の変形過程で表面の酸化膜や吸着種が界面から除去され金属同士が密着する現象が起きていることを示唆している。池らは凹凸のある金属表面が押しつぶされる過程を弾塑性解析により調べ、表面の凹凸が押しつぶされるとき、界面に沿った塑性流動が起こることを示唆している⁷⁻⁹⁾。このため、圧接時に、吸着したガスや極めて薄い酸化膜は接合界面に沿ったミクロ的な塑性流動により接合界面近傍のバルク中に巻き込まれることが予想される。接合面で凝着を起こしながら吸着種を内部(表層近傍)に取り込みながら、密着が進む過程で接合強度に及ぼす雰囲気露出量にしきい値が存在することは、表面吸着種の量が密着の進行過程に変化を及ぼしているものと考えられる。

須賀らは、低真空度での Al の常温接合界面に 1 nm 程度の Al の非晶質が存在することを電子顕微鏡により確認している^{4,10)}。これは、低真空での接合時に認められ、超高真空での接合界面には認められないと報告している。この非晶質層が接合時の塑性流動によるミキシングにより形成された可能性も示唆している。また、Al 板と銅板の接合の場合、表面活性化処理で表面酸素濃度が 5% 以下になるまでイオンエッチングを施さなければ、母材強度の 1/2 程度の接合強度が得られない¹¹⁾。これに対し、残留ガスの吸着の影響は小さく、本研究に用いた、接合装置の真空度では、直ちに、表面に残留ガスの主成分である水蒸気が吸着し、再酸化が起こり、表面酸素濃度は XPS で 50% 程度まで増加するにも拘わらず、材料破断に至る接合強度が得られる。これは、表面酸化膜の物性の違いにより、圧接時の接合界面での塑性流動(凝着過程)で表面酸化膜が金属中に巻き込まれる場合と巻き込まれない場合があるためと推測される。

3.3 界面のグロー放電分光装置(GDS)による分析

油拡散ポンプによる排気では真空槽内の残留ガスの主成分は水蒸気である、このため、活性化処理を施しても、イオン照射をやめると Al 表面は直ちに酸化されるものと推測される。しかし、前の結果に示すように、明らかに酸化が進行した、60 s 露出の場合でも、母材破断に至る接合強度が得られる。

接合界面に取り込まれた、吸着ガスを確認するため Al 箔を各種材料に接合し、GDS により分析を行った。結果は Fig. 13 に示す。この試料は表面活性化処理後、直ちに接合した試片である。この depth-profile で O, C, H の値は検出器の感度を最大にして測定した結果を示す。接合界面には微量であるが、残留ガスの組成である C, O, H が検出される。

同様の GDS による分析を極薄 Cu 箔の接合試片を用いて行ったが、接合界面での O, C, H の明瞭なピークは得られなかった。これは、GDS の測定は Ar のプラズマにより表面をスパッタしてプラズマの分光を行うものであるため、スパッタの結晶方位依存性の大きな Cu では均一にスパッタすることができず界面が不明瞭になったためと推測される。

以上に示したように 1.3×10^{-3} Pa 領域の高真空中での表面活性化常温接合は超高真空中における接合と大きく異なる

り、表面での吸着あるいは表面酸化の影響は免れない。このため、従来の表面活性化接合のプロセスとは異なる、接合過程を考慮する必要がある。 1×10^{-3} Pa 領域の真空中での表面活性化常温圧接の接合モデルを Fig. 14 に示す。このモデルでは Al の変形抵抗が鋼に比べ小さいため界面の密着過程での塑性変形の大部分は Al が受け持つ。Ar イオンにより活性化された Al および鋼表面は雰囲気中の残留ガスにより表面は直ちに、酸化および吸着が起り、表面は汚染される。先に述べた、表面汚染のしきい値以下の露出では Case 1 に示されるように、加圧により吸着層および薄い酸化膜を Al バルク内に巻き込みながら表面の密着が進行し、鋼に Al は全面凝着し接合すると考えられる。これに対し、表面汚染がしきい値よりも大きな場合の Case 2 では、表面は多量の吸着ガスで覆われるため、加圧による鋼と Al の密着過程で吸着ガスによる摩擦の軽減効果により、吸着層および薄い酸化膜を Al バルク内に巻き込むミキシングが抑制される。このため、鋼と Al の凝着が起らず密着が進行し、接合しない

ものと考えられる。 1×10^{-3} Pa 領域の真空中での表面活性化常温圧接の接合のメカニズムに関しては、不明な点が多い。

しかし、拡散接合などで適用される 1.3×10^{-3} Pa 領域の真空中で表面活性化処理の効果は顕著に認められ、活性化処理後の雰囲気露出時間を短くすると、接合面を密着させることにより十分な強度で接合し、市販の金属板の接合方法として有効な方法であることが明らかとなった。

4. 結 言

本研究では表面活性化処理後の雰囲気露出の影響を調査した。本研究で行った表面活性化常温接合は 1.3×10^{-3} Pa 程度の真空中であるため、イオンエッチングにより表面の清浄化処理を行っても、残留ガスにより表面は直ちに汚染されることが予想されるため、イオンエッチングにより表面活性化処理を施した後に大気を導入した雰囲気へ露出し接合強度の変化および表面の変化を調査した。

(1) Ar イオンエッチングにより表面を清浄にした Al 表面は真空槽内で露出経時すると直ちに、酸化が進行する。しかし、Al の場合、雰囲気露出量が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ までは残留ガス中の水蒸気により表面の酸化は進むが Al 母材の破断強度に至る接合強度が得られる。さらに露出を増すと接合強度は急激に低下する。

(2) Cu の場合、イオンエッチング後、雰囲気露出しても表面吸着は認められるが表面の酸化はほとんど進まない。しかし、露出が増加すると $10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を越えると接合強度は急激に低下した。この雰囲気露出による接合強度の急激な低下は Al と鋼では $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、Cu と鋼では $10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と大きく異なり、接合材料の組み合わせにより異なるしきい値があることを示唆している。

(3) 本実験で接合した接合界面には C, O, H が検出され接合界面には吸着あるいは酸化膜が接合時巻き込まれていることが確認され、低真空中における表面活性化接合の場合表面吸着層存在下における接合プロセスを考慮する必要がある。

Fig. 13 The depth-profiles of steel sheet bonded with $7 \mu\text{m}$ aluminum foil measured by GDS analysis.

Fig. 14 Bonding model of surface activated bonding of aluminum with steel in 1×10^{-3} Pa range of vacuum.

文 献

- 1) K. Saijo, K. Yoshida, Y. Isobe, A. Miyachi and K. Koike: *Material Japan* **39**(2000) 172-174.
- 2) NihonSinkuu Gijyutu Kabusiki Kaisya: *Sinkuu Handbook* (1992) pp. 32-34.
- 3) *Hakumaku·Kaimengensyou*, (Asakura Syoten, 1969) pp. 18-21, pp. 228-231.
- 4) W. P. Gilbreath: ASTM STP 431 Am Soc. Testing Mats., (1967) pp. 128-148.
- 5) Y. Takahashi, H. Takagi and T. Suga, B. Gibbesh, G. Elssener and Y. Bando: *J. Japan Inst. Metals* **55**(1991) 1002-1010.
- 6) The Japan Institute of Metals: *Kinzoku Data Handbook*, (Maruzen, 1971) pp. 90.
- 7) H. Ike, A. Makinouti and M. Kimura: *Proceedings of the 36th Japanese Joint Conference for the Technology of Plasticity* (1985) pp. 5-9.
- 8) H. Ike, A. Makinouti and M. Kimura: *Proceedings of the 1986 Japanese Spring Conference for the Technology of Plasticity* (1986) pp. 127-129.
- 9) H. Ike, A. Makinouti and M. Kimura: *Proceedings of the 1988 Japanese Spring Conference for the Technology of Plasticity* (1988) pp. 533-536.
- 10) T. Suga, K. Miyazawa and H. Takagi: *J. Japan Inst. Metals* **54**(1990) 713-719.
- 11) K. Saijo, K. Yoshida and H. Hiramatu: *Collected Abstracts of the 1990 String Meeting of the Japan Inst. Metals* (1990) pp. 462.