ステンレス鋼とポリエチレンテレフタレートとの レーザ直接接合と信頼性評価*

川人 洋介**, 丹羽 悠介***, 片山 聖二**

Laser Direct Joining between Stainless Steel and Polyethylene Terephthalate Plastic and Reliability Evaluation of Joints*

by KAWAHITO Yousuke**, NIWA Yusuke*** and KATAYAMA Seiji**

Metals and plastics have been widely used in industrial applications, and joining of a metal to a plastic is necessary and important from a manufacturing viewpoint. Therefore, we have developed laser-assisted metal and plastic joining (LAMP joining) as an innovative rapid laser direct joining without adhesives or glues. In this research, the joining between a Type 304 stainless steel plate of 3 mm thickness and a polyethylene terephthalate (PET) plastic sheet of 2 mm thickness was exploited at several traveling speeds with a diode laser beam of line profile at 170 W power. The joints of 30 mm in width possessed extremely strong tensile shear loads of approximately 3,000 N at the maximum. Transmission electron microscope photographs (TEM) of the joints demonstrated that Type 304 and PET were bonded together on the atomic or molecular level through a Cr oxide film of stainless steel. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOE-SIMS) analysis indicated the possibility of chemical bonding between hydrocarbon and metal through oxygen. Concerning reliability evaluation for the LAMP joints, some joints could have high shear tensile loads of approximately 3,000 N even after heat cycle test and show superior airtightness in helium leak test. Consequently, it was confirmed that the LAMP joining of SUS304 and PET plates could produce a sound joint of high strength, nanostructural binding through the oxide film and fundamental reliability for practical use.

Key Words: Metal, Plastic, Laser direct joining, Shear strength, Reliability evaluation

1. 緒 言

金属およびプラスチックは、自動車、航空機、エレクトロニクスなどの種々の産業分野で広く利用されており、それらの接合は、ものづくりには必要不可欠な基盤技術である。一般的な接合法として、接着剤による接着、リベットやボルトなどによる機械的な締結が用いられる。しかしながら、接着では、揮発性有機化合物 (VOC) の排出、長い接着時間、厳密な保管・品質管理など、解決すべき課題が多く、一方、機械的な締結では、別の機械加工工程や接合用部品が必要となり、設計自由度の制限、重量増加などの課題が存在する。

レーザは、パワー密度が自由に調整でき、どのような材料でも、加熱、溶融、蒸発させ、溶接・接合が可能である¹⁻⁴⁾。著者らは⁵⁾、一般的に使用される Nd: YAG レーザおよび半導体レーザを用いて、金属とプラスチックのレーザ直接接合法 (LAMP 接合法: Laser-asisted metal and plastic joining

method) を開発した。本 LAMP 接合法では、Fig. 1 に示すように金属とプラスチックとを重ねて、プラスチックのレーザ透過性および金属でも局所的に十分に加熱できるレーザの高パワー密度を利用し、プラスチック側 (または金属側) からレーザ照射し、選択的に金属材料と接しているプラスチックを溶融させ、さらに分解温度以上に瞬時に加熱することで、接合部周辺の融液に気泡を発生させる。その時、急速な加熱により発生した気泡の膨張によって、高温で活性化した融液が金属表面に押しつけられ、密着し、接合部が形成されると考えられる。

これまでに、ステンレス鋼薄板と非結晶性ポリアミド (PA) 薄板との LAMP 接合が可能であり、ライン状のビーム形状を用いることで、最大せん断引張荷重は 3,300 N を超える高い接合強度が得られ、継手の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果から、金属とプラスチックとがサブミクロンレベルでの密着した接合であることを報告した⁵⁾。しかしながら、PA 以外のエンジニアリングプラスチックにおける LAMP 接合の可能性、化学的結合を含む原子・分子レベル

Fig. 1 Schematic illustration of LAMP joining process.

*受付日 平成21年7月17日 受理日 平成21年12月25日 平成19年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 接合科学研究所 Member, Joining and Welding Research Institute, Osaka University

***学生員 大阪大学 工学研究科 Student Member, Graduate School of Engineering, Osaka University

での LAMP 接合状態, 実用継手としての信頼性など, 明らかにしていかなければならない課題が存在する。

そこで, 本研究では, 金属であるステンレス鋼板上に, 一般的なエンジニアリングプラスチックのひとつであるポリエチレンテレフタレート (PET) を重ねたサンプルに対し, ラインビーム形状の半導体レーザー光を PET 側から照射し, LAMP 接合の可能性について検討した。得られた接合継手に関しては, セン断引張試験を行い, 継手強度を評価した。特に, 高強度の継手については, 走査型電子顕微鏡 (SEM) だけでなく, 透過型電子顕微鏡 (TEM) による接合部の高倍率観察を行った。さらに, X 線光電子分光 (XPS) や飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による化学的な結合状態の同定を行い, LAMP 接合機構の解明も試みた。また, 実用継手の評価として, ヒートショック試験およびブリーク試験を行い, LAMP 接合部の信頼性調査を実施した。

2. 供試材, 実験装置および実験方法

使用した金属は, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 であり, サイズは $70 \times 30 \times 3$ mm である。一方, 使用したプラスチックは, サイズが $70 \times 30 \times 2$ mm の PET で, ペットボトル等に使用される代表的なエンジニアリングプラスチックで, レーザ透過性を有する。その分子構造, 温度特性, 光学特性などをまとめて Table 1 に示す。試料表面形状について接触式の表面粗さ測定を実施した結果, SUS304 および PA の平均粗さ R_a は, それぞれ $0.16 \mu\text{m}$ および $0.06 \mu\text{m}$ であった。使用したレーザーは, 最大出力 200 W, 波長 807 nm の半導体レーザーであり, 焦点位置でのビーム形状は Fig. 2 (a) に示すようなライン状である。実験状況を Fig. 2 (b) に示す。SUS304 の薄板に PET の薄板を重ねて, その接合界面が, 焦点位置になるように固定し, PET 側から半導体レーザーを出力 170 W で照射し, 1.8 mm/s から 6.5 mm/s までの様々な移動速度において LAMP 接合の可能性を検討した。いずれも表面状態は受入れ材のままで, 脱脂処理を行った後に用いた。シールドガスは, ゴミの付着防止およびプラスチックの冷却を目的として, 水平から斜め 30 度傾け

た 0.2×20 mm の長方形ノズル口から, 窒素 (N_2) ガスを流量 35 L/min で吹きつけた。また, 試料の固定方法としては, 試料の照射位置から約 10 mm 離れた位置に押え板を設置して規定トルクで締め付け, SUS304 薄板と PET 薄板とを密着させた。なお, 締め付け時の圧力は約 0.5 N/mm^2 であった。

得られたサンプルに関しては, 引張速度 1 mm/s で, セン断引張荷重で評価した。なお, 接着剤を利用した継手のセン断引張試験では, 破壊強度が接着面積および接着端面の強さで決定され, 接合部の幅に単純に比例して大きくならないことが知られている⁹⁾ので, 引張強度特性としては, 30 mm 幅の決められた試験片の大きさで得られたセン断引張荷重で評価することにした。

高強度の LAMP 接合継手の詳細については, 接合界面およびその周辺を, SEM および TEM により高倍率に観察し, TEM の電子回折パターンにより形成相の同定を行った。なお, TEM における薄膜の回折パターンは, 加速電圧 200 kV の電子線を用いて行った。

また, XPS や TOF-SIMS により化学結合の状態を計測した。XPS 計測では, 表面粗さが問題となるため, Cr を真空蒸着させたシリコン (Si) ウェハと PET との LAMP 接合継手を作製し, 機械的に剥離させ, 溶剤で PET を溶解させたものを測定対象とした。そして, 加速電圧 14 kV の $\text{MgK}\alpha$ 入射 X 線を用い, 真空中 10^{-8} Pa で, Ar^+ エッチングをしながら深さ方向の計測を行った。一方, TOF-SIMS でのサンプルとしては, SUS304 板と PET 薄板との良好な異材継手を (後掲の Fig. 4 と同条件で) 作製し, 物理的に PET を除去し, さらに SUS304 表面に付着している PET を溶剤で溶かし, 界面を露出させたものを使用した。そして, 一次イオン Au^+ を 30 kV で用いて, イオン電流約 0.32 pA で計測し

(a) Beam profiles of LD beam at focused point

(b) experimental set-up of LAMP joining

Table 1 Molecular formula, sheet size, and thermal and optical properties of PET sheet used.

Engineering plastic (Molecular formula)	Polyethylene terephthalate
Size	$70 \times 30 \times 2$ mm
Glass-transition temperature	348 K
Decomposition temperature	538 K
Transmissivity at 807 nm	90 %

Fig. 2 Schematic experimental set-up of LAMP joining with LD beam, and its shape measured at 170 W laser power.

(a) Heat cycle in heat shock test

(b) Schematic experimental set-up of leak test

Fig. 3 Reliability evaluation tests of LAMP joints between SUS304 and PET plates.

た。

さらに、Fig. 3 (a) に示すように、それぞれサンプルの周辺温度を1時間毎に233 Kの低温環境と313 Kの高温環境に複数回変化させるヒートショック試験を実施し、LAMP接合部の信頼性を評価した。一方、接合部に求められる性能は、強度ばかりではなく、気密性も求められることがあるので、空気中には微量しか存在せず、分子サイズが小さく容易に進入しやすいヘリウム (He) を吹きかけ、サンプル内部を真空ポンプで減圧することで、Fig. 3 (b) に示すリークテストも実施した。使用したサンプル形状は、縦100 mm、横100 mm、厚み3 mmで、真空引き用の穴が中央部に開けてあるSUS板に、SUS板と縦横同サイズで、厚みが2 mmのPET薄板を重ね、6サンプルについて環状にLAMP接合部を作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 ステンレス鋼とエンジニアリングプラスチック PET とのレーザー直接 (LAMP) 接合

Fig. 2 に示した実験構成で、半導体レーザーを出力170 Wで照射し、1.8 mm/s から6.5 mm/s までの移動速度で、SUS304 とPETのレーザー直接 (LAMP) 接合を試みた。移動速度3 mm/s で得られたLAMP接合継手の外観をFig. 4に示す。SUS304 とPETのレーザー直接接合継手を作製されたことが確認される。その特徴としては、重ね接合界面近傍のPET内に溶融痕とその内部に1 mm以下の小さな気泡の生成が確認できることである。なお、金属では、液相中にある空孔を気泡、固相中にある空孔を気孔と呼ぶが、プラスチックでは、固相中にある空孔も一般的に気泡と呼ばれているので、本論文では、気泡という用語を用いる。

次に、各移動速度で得られたLAMP接合部を拡大した写

Fig. 4 Typical LAMP joint produced at 170 W power and 3 mm/s welding speed, possessing bubbles.

Fig. 5 Magnified surface appearances of LAMP joints obtained at several traveling speeds.

Fig. 6 Tensile shear loads (strengths) of LAMP joints obtained at 170 W power as function of traveling speed.

真をFig. 5に示す。なお、接合部を明確にするため、接合部と未接合部との境界を白線で描いている。本溶接条件では、すべての接合領域内に気泡を含むLAMP接合部が形成されることが確認された。移動速度1.8 mm/s から4 mm/s までは、端から端までLAMP接合部が形成されたが、速度6.5 mm/s では、一部未接合の領域が存在した。また、白線で囲まれた接合領域は、移動速度の増加とともに縮小することがわかった。たとえば、移動速度6.5 mm/s では、1.8 mm/s と比べて、接合面積が35%程度に減少した。

様々な移動速度でのLAMP継手に対し、せん断引張試験を行った。その結果をFig. 6に示す。なお、継手の幅は30 mmである。横軸は移動速度で、縦軸はせん断引張荷重である。せん断引張荷重は、移動速度の増加とともに、2,950 N から1,300 N 程度にまで減少することがわかった。これは、接着剤での破壊強度が接着面積および接着端面の強さに依存することと同様と考え、先に述べた速度増加に伴う接合領域の低下と接着端面にかかる荷重の減少によるものであると考えられる。特に、移動速度が3.5 mm/s 以下で、2,800 N 前後の高いせん断引張荷重が得られるサンプルの中には、Fig. 7 に示すように、母材PETが伸ばされる程の高強度継手が存在し、SUS板とPETとのLAMP接合

Fig. 7 LAMP joint between PET and austenitic stainless steel Type 304 before (a) and after (b) tensile shear test, showing that the base PET on Type 304 is elongated, leading to the production of a strong joint.

が十分な接合強度があることわかる。しかしながら、同じ接合条件でも、サンプル間でせん断引張荷重にバラツキがあった。これは、接合面積や接合部端面の強さの僅かな違いにより、引張せん断試験において曲げモーメントのかかり方に違いがあるためと推察される。

3.2 LAMP 接合部の高倍率観察および化学結合の同定

せん断引張試験において PET 母材が伸びる程の十分な接合条件（移動速度 3 mm/s）の継手について、SEM および TEM を用いた LAMP 接合部の高倍率観察を行った。典型的な一例を Fig. 8 に示す。Fig. 8 (a) の SEM 像から、接合部付近には、20 μm 程度の細かい気泡が存在し、ステンレス鋼板と PET 薄板がサブミクロンレベルで密着していることが観察される。さらに、Fig. 8 (b) に示す TEM 像では、原子・分子レベルで、しっかりと接合されていることが確認される。これらの観察結果から、LAMP 接合機構としては、アンカー効果による機械的結合だけでなく、原子・分子レベルでの物理的結合（ファンデルワールス力）や化学的結合が関与することが期待される。また、Fig. 8 (b) の TEM 像の領域 I および領域 II からの回折パターンより生成相の同定を行った。その結果を Fig. 8 (c) に示す。TEM 像の右写真から、領域 II を含む黒色領域はステンレス鋼 SUS304 で、その上の灰色の層は、クロム酸化物 Cr_2O_3 であり、それと密着して PET が存在することが判明した。これは、LAMP 接合が、金属の酸化皮膜を介して、プラスチックと接合していることを示す新しい知見である。

次に、XPS を用い、LAMP 接合部における分子の結合状態および官能基サイズの化学構造を調査した。得られた XPS 計測結果を Fig. 9 に示す。 Ar^+ エッチング前のサンプルでは、CO 基、COO 基や炭化水素 (C_xH_y) のピークが C の 1s 軌道で計測され、PET の層であることがわかる。また、30 s エッチング後 (Cr 等量換算では 2 nm 深さ) では、Cr および CrO のピークが Cr の 2p 軌道で読み取れ、クロム酸

(a) SEM photo

(b) TEM photo

(c) Electron diffraction patterns

Fig. 8 SEM photo (a), TEM photo (b) and electron diffraction patterns (c) of LAMP joint of SUS304 and PET.

Fig. 9 XPS results from plastic surface, subsurface and steel surface.

化物の層であると考えられる。その間である 18 s エッチング後 (Cr 等量換算では 1.2 nm 深さ) は、LAMP 接合部の層と考えられ、Cr の 2p 軌道で僅かな Cr および CrO のピークが、C の 1s 軌道でも小さいながら CO 基、COO 基のピークが読み取れ、O の 1s 軌道では、PET の層と酸化膜の層のピークが混在した結果となり、CO 基を通じた金属とプラスチックとの化学結合の可能性が推察される。

そこで、より詳細な分子の結合状態および官能基サイズ

Fig. 10 TOF-SIMS result from LAMP joint produced between SUS304 and PET.

Test sample	25-cycles heat shock			50-cycles heat shock		
Surface appearances						
Joint part area	270 mm ²	259 mm ²	68 mm ²	297 mm ²	231 mm ²	55 mm ²

Fig. 11 Magnified surface appearances of LAMP joints obtained at 170 W and 3 mm/s after heat shock test.

の化学構造を調査するために、TOF-SIMS を用いた計測を実施した。負イオン検出結果を Fig. 10 に示す。サンプル表面におけるスペクトルおよび PET の標準スペクトルとの比較を行った結果、 C_6H_7OCr (147 amu) と考えられるピークが計測された。Cr と PET の構成原子が酸素を介して結合した化学構造であると考えられる。また、このような金属と高分子の系についての他の研究報告もあり⁷⁻⁹⁾、本 LAMP 接合部がプラスチックの CO 基と金属酸化皮膜が化学結合をしている可能性が十分に考えられる。

3.3 LAMP 接合部の信頼性評価

継手の信頼性は実用化する上で最も重要な検討事項のひとつである。そこで、良好な LAMP 接合継手に対してヒートショック試験を行い、その試験後のサンプルの接合強度をせん断引張試験で評価した。ヒートショック試験後に得られたサンプルの外観を Fig. 11 に示す。25回および50回のヒートショック試験を通じて、試験を実施していないサンプルと同様に、白線で囲まれた接合面積が端から端まで形成できている良好な継手の他、一部しか接合していない継手や円状の亀裂が入った継手も存在することがわかる。次に、せん断引張試験を行った結果を Fig. 12 に示す。なお、参考のために、同条件下で LAMP 接合部を作成し、ヒートショック試験していないサンプルの引張試験結果も併記しておく。25回および50回ヒートショック試験の結果とも、試験後剥がれてしまったサンプルはなかったが、せん断引張荷重が 500 N 以下に低下したサンプルが存在した。一方、引張試験前と同等な強度を有するサンプルが存在することも明らかになった。これらのせん断引張荷重が低い継手は、白線で囲まれた接合領域も小さく、荷重と接合領域にある程度の相関が見られた。また、50回ヒートショック試験は、

Fig. 12 Tensile shear loads of LAMP joints obtained at 170 W and 3 mm/s after 25 or 50 cycles heat shock tests.

12サンプルに対して実施しており、6サンプルが 2,500 N を超えていることもわかった。以上の結果から、本接合条件下では、温度変化に十分対応できる継手作製の可能性があることが判明した。

接合部に求められる性能は、強度ばかりではなく、気密性も求められることがある。ヘリウムリークテストを実施した。接合条件は、170 W 出力、3.6 mm/s 移動速度、集光レンズから遠ざかる方向に 10 mm 焦点はずした条件である。なお、レーザ照射開始点と終了点は、一部オーバーラップする位置配置である。得られたサンプル外観を Fig. 13 に示す。なお、参考のため、同条件で一部 LAMP 接合をしていない部分を有するサンプルも作製し、Fig. 13 (c) に示す。Fig. 13 (a) および (b) では、環状に LAMP 接合部が形成され、

Fig. 13 Surface appearances of LAMP joints for leak test.

LAMP 接合特有の気泡が全体にほぼ均等に発生していることが確認される。一方, Fig. 13 (c) では, 2mm 程度 LAMP 接合がされていない箇所を作成している。ヘリウムリーク試験を行った結果を Table 2 に示す。一部 LAMP 接合ができていないサンプルに比べて, 環状の LAMP 接合を有するサンプルは 2 桁程度リーク量が少なく, $1.0 \times 10^{-8} \text{ Ps} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ の値であった。LAMP 接合部には多数気泡が形成されるため, 気密性の低下が懸念されたが, ヘリウムリークテストの結果, 高真空装置の許容リーク量¹⁰⁾を満足する良好な結果であると判定された。

4. 結 言

本研究では, 厚み 3mm の SUS304 板上に, 厚み 2mm の PET 板を重ねたサンプルに対し, ラインビーム形状の 170W 出力半導体レーザー光を照射し, 種々の移動速度で LAMP 接合継手を作製し, その特性を各種試験法で評価した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) LAMP 接合部の最大引張せん断荷重は, 約 3,000N であり, PET 母材が大きく伸びる十分な強度であった。
- 2) SEM および TEM による高強度接合部の高倍率観察を行った結果, 原子・分子レベルで, 金属の酸化皮膜を介して接合されていることが判明した。
- 3) XPS および ToF-SIMS を用いた化学結合状態の測定結果では, 酸化皮膜の Cr と PET 構成原子が O を介して化学結合している可能性が示唆された。
- 4) ヒートショック試験結果では, 温度変化に十分対応できる LAMP 接合継手の作製が可能であることがわかった。

Table 2 Leak test results obtained among six samples.

	Complete circle	Incomplete circle
Leak	$1.0 \times 10^{-8} \text{ Ps} \cdot \text{m}^3/\text{s}$	$2.0 \times 10^{-6} \text{ Ps} \cdot \text{m}^3/\text{s}$

- 5) ヘリウムリーク試験では, LAMP 接合部は気密性があることが確認された。
- 6) 以上の結果より, 本 LAMP 接合法による SUS304 板と PET 薄板との異材継手は, ナノレベルで酸化皮膜を通じて結合しており, 十分な高接合強度を示し, 実用上必要な信頼性を有する継手作製の可能性が明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 産業技術研究助成事業 (若手研究 Grant) “レーザ適応制御法による高品質金属樹脂直接レーザ接合技術の実現”の一環として行った研究であり, 関係各位に感謝申し上げます。また, 本研究遂行にあたり実験に協力して頂いた東洋紡績株式会社総合研究所 久保田修司氏および愛知時計電機株式会社 吾妻幸一氏に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Katayama: Laser welding, J. Jpn. Weld. Soc., 78-2, (2008), pp. 40-54.
- 2) E. Beyer, B. Brenner, A. Klotzbach and S. Nowotny: Laser Macro Processing - Today and Tomorrow (LAMP 2006), Online Proc. of LAMP2006, JLPS, Kyoto, (2006), #06-1.
- 3) H. Nakamura, M. Terada, M. Hirata and T. Sakai: Application to the plastic parts welding of diode laser, The 59th Laser Materials Processing Conference, (2003), pp.1-7.
- 4) T. Kurauchi and Y. Senzaki: Technology of laser welding, Toyoda Gosei Technical Review, Vol.45 No.1, (2003), pp.31-32.
- 5) S. Katayama, Y. Kawahito, Y. Niwa, A. Tange and S. Kubota: "Laser Direct Joining between Stainless Steel and Amorphous Polyamide Plastic", Q. J. Jpn. Weld. Soc. 25-2, (2007), pp.316-322.
- 6) A. Matsumoto: Polymers for adhesion and removal, CMC Publishing, p. 12.
- 7) P. C. Wong, Y. S. Li and K. A. R. Mitchell: "Investigation of the interface between magnesium and polyethyleneterephthalate by X-ray photoelectron spectroscopy", Appl. Surf. Sci. 84, (1998) pp. 245-252.
- 8) A. Calderone, R. Lazzaroni, J. L. Bredas, Quoc Toan Le and J. J. Pireaux: "The aluminum/polyethylene terephthalate interface: A joint theoretical and experimental study", J. Chem. Phys. 102-10, (1995), pp. 4299-4307.
- 9) S. Iwamori, T. Miyashita, S. Fukuda, N. Fukuda and K. Sudou: "Change of Chemical Bonding State at Interface between Cu Thin Film and Polyimide Substrate after Heat Treatment", J. Vac. Soc. Jpn. 39-1, (1996), pp.7-10.
- 10) 石井, 中山: 真空技術講座 (第3) 真空度測定, 日刊工業新聞社 (1964), 168.