

表面活性化接合法を用いた Al / Alクラッド材の密着性調査

劉 華南*・南部光司*・岡山浩直*²

Investigation of Adhesion in Al / Al Clad Materials by Surface Activated Bonding Method

Huanan LIU, Kouji NANBU and Hironao OKAYAMA

Synopsis : We have developed a new cladding process by the surface activated bonding (SAB) method. In this process, the surface of materials to be bonded are cleaned and activated by argon (Ar) ion sputter etching, and then immediately rolled together with low distortion at room temperature in a vacuum condition.

In this study, we prepared aluminum (Al) foil of 27 μ m thickness and an Al sheet of 1 mm thickness as raw materials and fabricated a series of clad samples with different Ar ion etching time and rolling load conditions in a constant vacuum degree.

It was found that the bonding strength of the Al / Al clad samples increased with increasing the Ar ion etching time and rolling load. In the observation of the interface between Al foil and Al sheet by means of focused ion beam (FIB) and transmission electron microscope (TEM), an amorphous-like oxide layer with 20nm to 40nm thickness was formed in the case of the clad samples clad under the conditions that the Al oxide layer on the raw materials remained. It is considered that adherence between Al and Al oxide or between Al oxide and Al oxide occurs when only the adsorption layers on the surfaces to be bonded are removed by Ar ion etching.

Keywords : clad, roll, vacuum, aluminum, bonding strength, interface

1. 緒言

クラッド材は、材質が異なる金属を接合し、それにより新しい機能を付加させた材料であり、古くから電子機器や耐食用途など多くの分野で多用されている¹⁾。

従来のクラッド製造方法、例えば熱間圧延法、冷間圧延法、拡散接合法、溶接肉盛り法及び爆着法等では、金属それぞれの特性を十分に活かしたクラッド材の製造が困難なことが多い。この問題を克服するために、当社では低歪み常温接合によるクラッド材を開発した^{2~5)}。これは真空中で材料の表面を活性化処理した後に、低歪みで圧接する工法であり、特長として(1)クラッド前後での素材の機械的特性を維持することが出来る、(2)接合界面が平坦、(3)界面に合金相が形成しない等が挙げられ、現在様々な金属を組合せたクラッド材が製造されている。

本工法では、材料の組合せによってクラッド装置内の真空度、圧接前の表面活性化処理、クラッド圧接条件等の製造条件を最適化している。そのため、各素材の諸特性や材料間の密着状態を把握しておくことは、クラッド密着性を十分確保し、安定した製造を行っていく上で重要なことである。

本研究では、アルミニウム箔(Al箔)とアルミニウム板(Al板)を用い、クラッド材の製造プロセスである表面活性化処理及びクラッド圧接荷重が密着性に及ぼす影響、及びこのクラッド材の密着メカニズムについての調査を行った。

2. 実験

2.1 供試材

クラッド素材には厚み27 μ mのAl箔 (JIS A1050) 及び厚み1mmのAl板 (JIS A3003) を用いた。

* 技術研究所 副主事

*² 技術研究所 グループリーダー

2.2 クラッドサンプルの作製方法

クラッド材の作製はFig. 1に示すような単板式クラッド装置を用いた。この装置は高周波イオンエッチング室と圧接室から構成されている。用意したA4サイズのAl箔及びAl板をアセトンにて洗浄後、それぞれカセットに装着し、上電極及び下電極に取り付けた。その後真空引きを行い、 1×10^{-3} Paに到達した所で装置内に0.3PaのArガスを導入し、Al箔、Al板の両サンプルともRF (Radio Frequency) 出力を700Wに設定してプラズマエッチングを行った（以下、RFプラズマエッチングをエッチングとする）。尚、本装置を用いて、Arガス圧が0.3Pa、エッチング出力が700Wの条件でのAlのエッチングレートは約1 nm / min. である。エッチング終了後、Arガス導入を停止、上電極側カセットを下降し、上下カセットを重ね合わせて圧接室へ移動し、カセット内に装着してあるAl箔/ Al板サンプルをクラッド圧接した。圧接後は装置内を大気開放、クラッドサンプルを取り出し、種々の形状に加工後各測定に供した。本研究においては、エッチング時間及びクラッド圧接時の圧接荷重を変化させ、クラッドの密着性への影響を調査した。

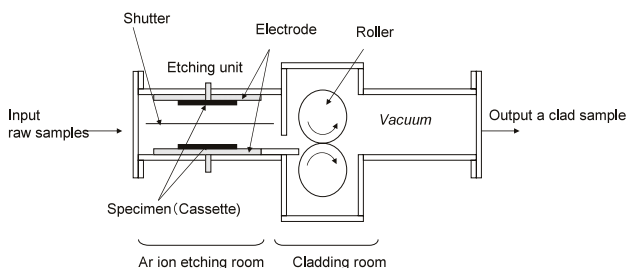


Fig. 1 Schematic of cladding equipment

2.3 評価方法

2.3.1 オージェ電子顕微鏡及びX線光電子分光分析による深さ方向の元素分析

使用したAl箔及びAl板サンプルの酸化皮膜厚みや化学結合状態を分析するため、オージェ電子顕微鏡 (AES: Auger Electron Spectroscopy, 日本電子(株)製JUMP-7000) 及びX線光電子分光分析装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, 日本電子(株)製JPS-9200) を用い、深さ方向の元素分析及び化学結合状態を分析した。

2.3.2 ピール強度測定

Al / Alクラッド材の密着力評価として、180°ピール試験 (JIS C 6471) を行った。

2.3.3 電子顕微鏡観察

集束イオンビーム加工観察装置 (FIB: Focused Ion Beam, 日本電子(株)製JEM9320FIB) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM:

Transmission Electron Microscope, 日本電子(株)製JEM-2010F) により、Al / Alクラッドの界面観察を行った。TEMにおいては、付随のエネルギー分散型X線分析装置 (EDX: Energy Disperse X-ray) により、元素分析を行った。

2.3.4 接合面の変形調査

クラッド後における接合界面の形状 (圧接後のAl箔とAl板の表面形状) を確認するため、クラッド圧接機を通したAl箔及びAl板の接合側の表面粗度をレーザー式超深度形状測定顕微鏡 (倣キーエンス製VK-8510) にて測定した。また表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, 日本電子(株)製JSM-840A) を用いた。尚、本実験では、圧接後のAl箔とAl板の表面粗度の変化を調査することが目的であり、圧接後にAl箔とAl板を分離できなければならない。従って、クラッド前のエッチング処理を行わずに、Al箔とAl板を重ねた状態で圧接ロールを通してサンプルを作製した。また接合面観察用には、予めAl板表面に12nm及び30nm厚の金 (Au) 蒸着を施したものを、上記表面粗度調査のサンプルと同様の方法でサンプルを作製し、通板後の蒸着膜の変形状態を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Al素材の表面調査

Fig. 2はAl箔及びAl板表面のオージェ電子分光分析による深さ方向の元素分析 (Depth profile (デプスプロファイル)) 結果を示している。両材料とも表面からカーボン (C)、酸素 (O) 及びAlが存在する。Cについては、2 nm深さまでに強度は低下し、以後一定の値となる。これは表層に付着しているコンタミネーション (contamination) であると考えられる。Oはその影響で強度が一旦上昇するが、Cの消滅後は深さ方向に進むにつれ低下する。一方Alは深さ方向に進むにつれ、その強度は上昇する。また両材料においてO、Alともに、約40nm深さでその量は一定となり、本実験に使用したAl材のAl酸化皮膜厚みは約40nmであるものと推定される。Fig. 3には代表としてXPSによるAl板表面の結合ピーク測定結果を示す。表層から深さ方向にかけて、結合エネルギー75.8eVの位置に化学結合でAlO (OH) と推定されるピークとAl金属結合ピーク (72.7 eV) が確認される⁶⁾。AlO (OH) ピークは、エッチング時間とともに低下する。一方Al金属結合ピークは増加していく。一般にAl表面は、金属素地に1 nm厚のAl₂O₃ バリヤー層ができ、その上に大気中の水分などを吸収して成長した自然酸化皮膜が形成されることが知られており⁷⁾、本実験使用材においても水和物を有する皮膜が形成されていることがわかる。また、この皮膜を深さ方向に見ていくと、AlO (OH) 結合ピークが減少し、Al金属結合ピークが増

加していく。これは、自然酸化皮膜は金属過剰型のn型半導体で、過剰金属イオン濃度は金属素地側で多くなる濃度勾配を持っていると考えられており⁸⁾、本分析結果においても、使用したAl材料表面の酸化皮膜は、そのような形態になっているものと考えられる。

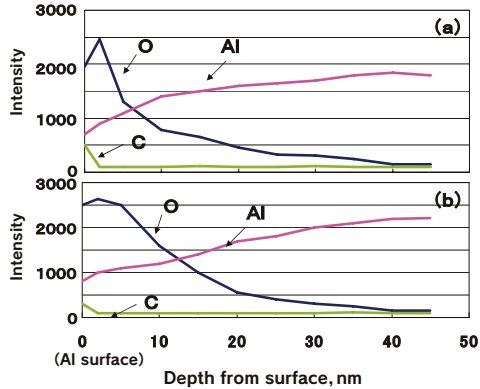


Fig. 2 Depth profiles of Al raw materials obtained by AES : (a)27 μ m thickness Al foil and (b)1mm thickness Al sheet

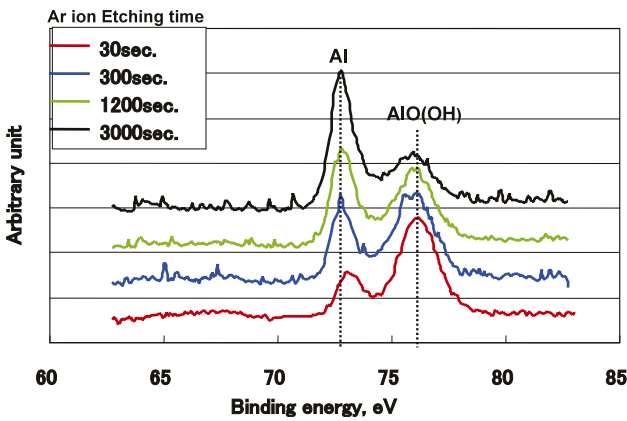


Fig. 3 Transitions of Al binding energy peaks obtained by XPS analysis on 1mm thickness Al plate surface

3. 2 エッチング処理時間が密着性に及ぼす影響

Fig. 4に、エッチング出力が700W、圧接荷重が0.58kN/mmで作製したAl / Alクラッドサンプルのエッチング時間とピール強度との関係を示す。Fig. 4中の横軸のエッチング時間表示下には、併せてそのときの残留酸化皮膜厚みも表示している。エッチング時間が5min.の場合、ピール強度は6.0N/cmであったが、処理時間を長くするとともにピール強度は上昇し、表面酸化皮膜を完全除去した45min.では11.3N/cmと約2倍に上昇した。

またFig. 5に、これらサンプルの接合面付近をAESによって酸素のデプスプロファイルを取った結果を示す。エッチング時間が5, 15min.で作製したクラッド材の接合界面では、酸素のピークが確認できるが、エッチング時間が長い45min.で作製したサンプルでは、酸素ピークは消滅した。また残留酸素の界面の分布領域は200~400

nmであるが、これはAl板の表面粗度Raが380nmとほぼ同程度であり、表面粗さに起因した幅が現れているものと考えられる。このように、表面酸化皮膜を完全に除去して露出した金属面同士の接合では高いピール強度を示す。一方エッチング時間が5~15min.とAl表面に酸化皮膜が十分残っている状態での接合でもピール強度は低いものの密着することがわかった。

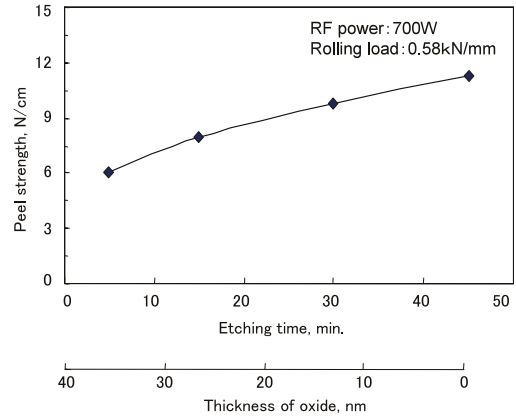


Fig. 4 Relationship between peel strength of Al / Al clad materials and Ar ion etching time. The thickness of the residual Al oxide layer after etching is shown on the horizontal axis

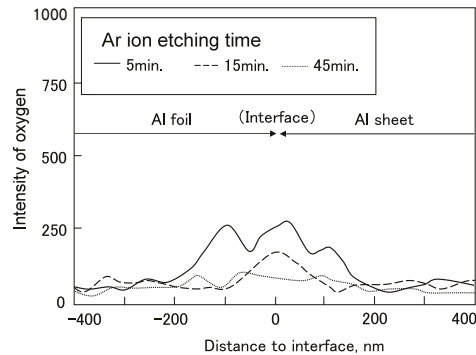


Fig. 5 Depth profiles of oxygen concentration at the interface of Al / Al clad materials treated by different etching time, measured by AES

3. 3 圧接荷重が密着性に及ぼす影響

Fig. 6にエッチング出力が700W、エッチング時間5min. (Al酸化皮膜残留厚み約30nm)でのAl / Alクラッドサンプルの圧接荷重とピール強度との関係を示す。圧接荷重が0.34kN/mmの場合、ピール強度は0.91N/cmであったが、圧接荷重が高くなるとともにピール強度は上昇し、0.77kN/mmでは9.41N/cmとなった。このようにAl表面に酸化皮膜が残っている状態での密着力は、圧接荷重の上昇とともに向上していく。Fig. 7にFig. 6で作製したサンプルの圧接による伸びと圧接荷重との関係を示す。荷重が0.42kN/mmの場合、伸びは1%以下であり、0.77kN/mmの場合においても伸びは3.6%であった。

このようにサンプルの伸びは、圧接荷重の増加に伴い増

加し、これに伴いピール強度も上昇することになる。この傾向は、加工度の増加とともに接合面において金属活性面、いわゆる新生面の発現が増加するためと予想される。しかし本実験での圧接荷重は最大でも0.77kN/mmであり、伸びも3.6%と小さい。よってこの単純な伸びで発現する新生面は僅かと考えられる。

そこで、圧接時の接合面の変形状態について調査を行った。

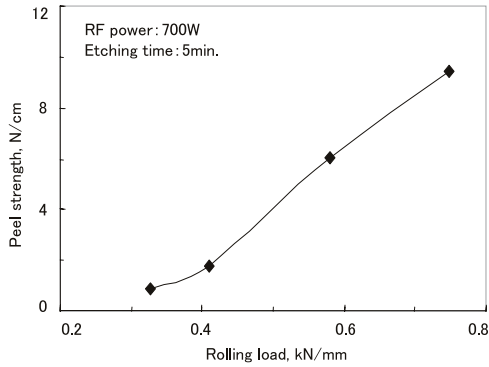


Fig. 6 Relationship between peel strength of Al / Al clad materials and rolling load during cladding process

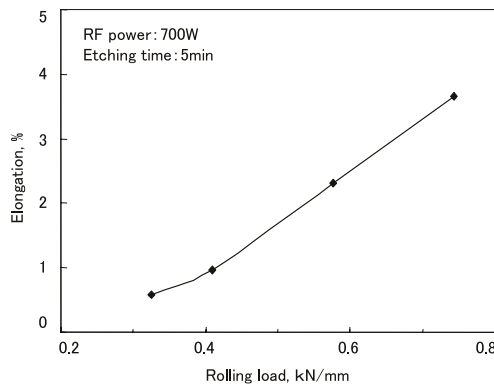


Fig. 7 Relationship between elongations of Al / Al clad materials occurred by rolling and the rolling loads during the clad process

3. 4 Al / Alクラッド材圧接時の接合面変形調査

Fig. 8にAl箔 / Al板圧接後の接合面の表面粗度と圧接荷重との関係を示す。Al箔のクラッド圧接前の表面粗度はRaで0.8 μ mと比較的大きく、また硬度はビッカース硬度でHv20と非常に低い。一方Al板はRaで0.38 μ mとAl箔に比べ表面粗度は小さく、また硬度はHv67と高い。圧接荷重の増加とともに、Al箔の表面粗度は低下するが、Al板は0.38 μ mのままであり、圧接荷重が0.34kN/mmでAl箔の表面粗度はAl板と同値となった。これはAl箔表面がAl板表面に追従、変形して密着するためと考えられる。Fig. 9にAl箔とAu蒸着を行ったAl板を重ね合わせて、0.34kN/mm(伸び0.5%)及び0.77kN/mmの圧接荷重(伸び3.6%)にて通板したときの接合面のSEM像を示す。Au蒸着膜厚が30nmで、圧接荷重を0.34kN/mmで通板させた場合(Fig. 9(a))、Au蒸着膜面にほとんど変化は見られないが、同じ蒸着膜厚で圧接荷重を0.77kN/mmで通板させた場(Fig. 9(b))、面積では僅かな範囲であるが、圧延方向に沿って、蒸着膜の剥離が観察された。またAu蒸着膜厚を12nmと薄くし0.77kN/mmで通板した場合(Fig. 9(c))、剥離した

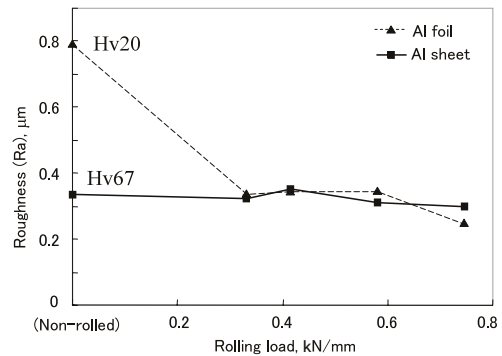


Fig. 8 Transitions of surface roughness of 27 μ m thickness Al foil and 1mm thickness Al sheet by the change of rolling load

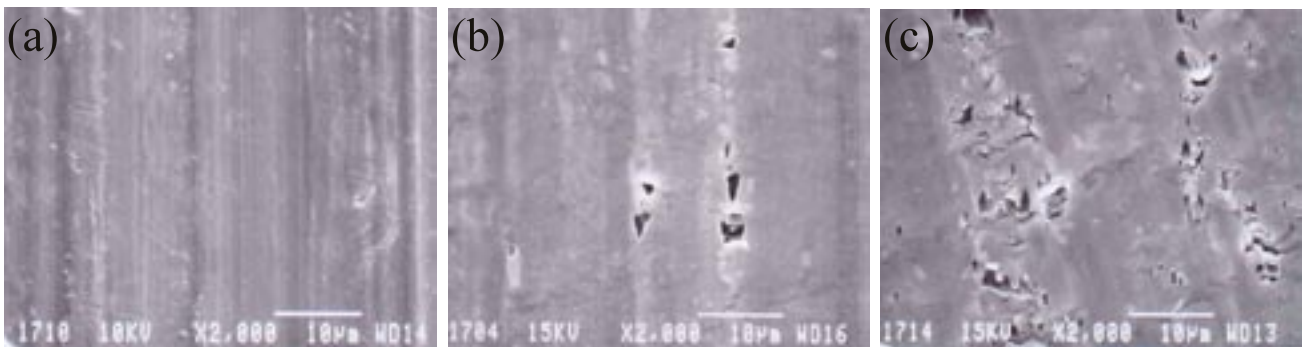


Fig. 9 SEM images of the inner side surface of Au deposited Al sheet after rolling with Al foil. The samples were produced without Ar ion etching before rolling because of peeling the Al foil from the Al sheet easily
 (a)30nm thickness of Au deposition and rolled at the load of 0.34kN/mm.
 (b)30nm thickness of Au deposition and rolled at the load of 0.77kN/mm.
 (c)12nm thickness of Au deposition and rolled at the load of 0.77kN/mm.

面積は30nm厚のときと比べ増加した。これはクラッド圧接時、接合面同士の擦れにより起こったものと考えられる。低圧接荷重ではその力は弱く、接合面に変化はないが、圧接荷重が増加すると剥離が発生し始める。また膜厚が薄くなるとその剥離領域は増加しており、このような現象は、Al酸化皮膜の場合においても起こっていると考えられる。つまりクラッド圧接条件であるエッチング時間や圧接荷重が増加していくと、一部の領域に酸化皮膜の脱離、剥離が起こり、それにより金属新生面が出現していることが予想される。しかしながら本実験のような最大伸びで3.6%程度の低荷重条件において、新生面の発生が広い領域で起こっているとは考え難い。本実験のAl / Al接合界面では、金属面同士 (Al / Al)、金属/酸化皮膜 (Al / O-Al) 及び酸化皮膜同士 (Al-O / O-Al) の3種類の接合が考えられるため、それらの接合強度についての比較調査を行った。

3. 5 酸化皮膜がピール強度へ及ぼす影響

Fig. 10は酸化皮膜の残留がピール強度へ及ぼす影響を示している。左側の値はAl箔、Al板両表面の吸着層及び酸化皮膜をエッチングで完全に除去してクラッド圧接した、つまり金属面同士による接合 (Al / Al) のピール強度を示す。中央の値は、Al板表面は完全に酸化皮膜まで除去し、一方Al箔表面は吸着層のみ除去する程度のエッチングを行い、酸化皮膜を残した状態で圧接 (Al / (O-Al)) したピール強度を、また右の値はAl箔、Al板両表面の酸化皮膜を残し圧接 ((Al-O) / (O-Al)) したときのピール強度を示す。Al / Alのピール強度は11.3N / cmと高い値を示す。(Al-O) / (O-Al) 及びAl / (O-Al) のピール強度も、それぞれ2.3及び8 N / cmと金属活性面同士の接合に比べると低い値ではあるが、エッチング、即ち表面活性化処理を施すと、密着力があること、特にAl / (O-Al) 接合は比較的高いピール強度を持つことがわかった。

これらの結果から、酸化皮膜が残留した状態でクラッド圧接した場合の密着状態は、金属面同士、金属と酸化皮膜及び酸化皮膜同士の結合が混合した状態になっていることが予想される。特に本実験のような低圧接荷重条件では、

金属/酸化皮膜や酸化皮膜同士の結合が支配的になるものと考えられる。

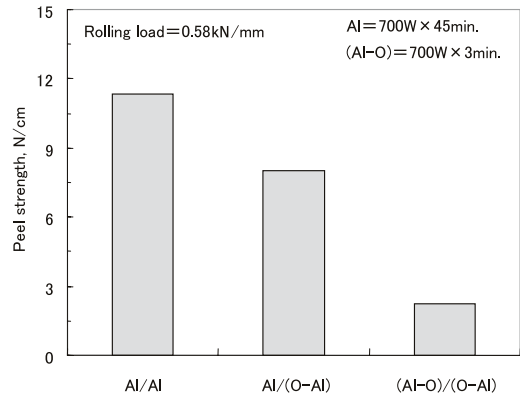


Fig. 10 Comparison of peel strength of Al / Al, Al / Al oxide and Al oxide / Al oxide clad materials

3. 6 接合面観察

Fig. 11は、Al箔、Al板のエッチングを(a), (b)それぞれ700Wで5min. 及び45min. 行った後、0.34kN / mmの荷重で圧接したサンプルのFIB観察結果を示す。何れの接合界面も低荷重による圧接のため平坦である。45min.エッチング処理材 (Fig. 11(b)) では接合界面はAl箔とAl板が直接接合しており、金属面同士の接合が成立していると考えられる。一方5min. エッチング処理材の接合界面 (Fig. 11(a)) には数十nm厚の白色層が確認される。Fig. 12にエッチング条件700W x 5 min., 圧接荷重0.77kN / mmで作製したサンプルのクラッド界面のTEM観察結果を示す。界面には20nm~40nm厚の界面層の存在が確認される。この界面層中には、一部酸化皮膜が脱離したと見られる島状の固まりも観察される。Table 1にEDX分析の結果を示す。界面層はAl箔やAl板の位置に比べ酸素濃度が約12at%と高い値を示している。しかし、この酸素濃度の値は、Al酸化皮膜 (AlO(OH)) の組成を考慮すると化学量論的には50 at%以上の高い値を示すはずであるが、そこまでは至っていない。これは酸化被膜中に過剰Alイオンが存在してい

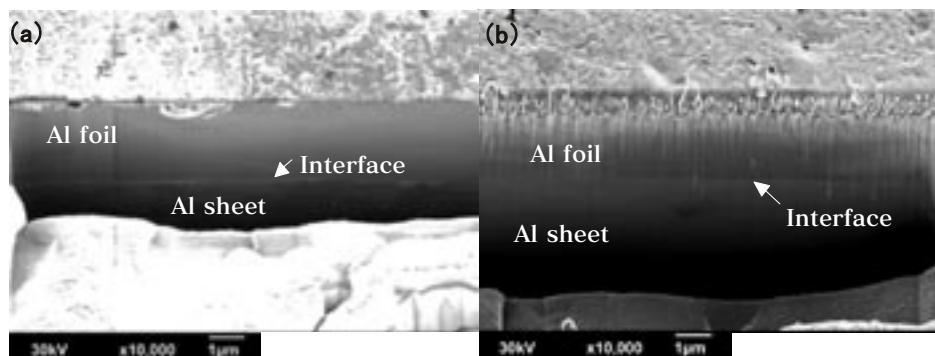
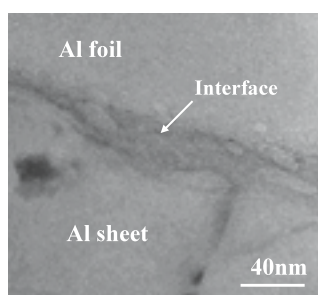


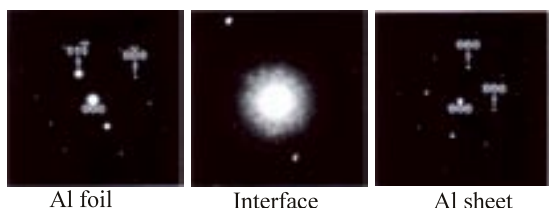
Fig. 11 Cross sections of Al / Al clad materials observed by FIB : (a) etched for 5min. before cladding and (b) for 45min

ることもあるが、観察サンプル作製時、薄膜化のため長時間行ったArミリングによる損傷なども考慮される。また電子線回折像では、Al箔及びAl板領域では明確な回折スポットが現れるのに対し、界面層では非晶質特有のハロー回折パターンを示している。

高橋らは、 10^{-5} Paオーダーの高真空中でAl / Al接合を行い、プラズマエッチング中、Al表面には残留H₂Oの巻き込みによる変質層（非晶質層）が形成され、強度は低下するものの密着することを報告している⁹⁾。本実験においては、真空度がさらに低真空の 10^{-3} Paオーダーであること、また酸化層が元々の素材が持つ自然酸化皮膜であるなど実験における相違点はあるが、界面層の形成、また密着の成立など類似した現象と考えられる。



Bright-field image of the interface of the Al/Al clad material



Electron beam diffraction patterns

Fig. 12 Bright-field image of the interface of the Al foil / Al sheet clad material and electron diffraction patterns by TEM

Table 1 Results of EDX analysis around the interface of Al foil / Al sheet clad material

Unit: at%

element Point	Al	O	others
Al foil	96.1	3.2	0.7
Interface layer	86.7	11.9	1.4
Al sheet	96.4	3.3	0.3

4. 結 言

一般に市販されているAl箔及びAl板を用い、表面活性化接合法によるAl / Alクラッド材をエッチング処理時間やクラッド圧接荷重の条件を変え作製した。そのピール強度の変化を180°ピール試験で、また接合界面の状態をAES, FIB及びTEMなどで観察、解析した結果、以下のよ

うな知見が得られた。

- (1) 10^{-3} Paオーダーの高真空状態で、且つ材料表面の酸化皮膜を十分に除去できていない状態で圧接してもAl箔/Al板は接合し、そのピール強度はエッチング時間及び圧接荷重の増加とともに上昇する。
- (2)Al箔/Al板クラッド圧接の場合、高表面粗度で低硬度のAl箔が低表面粗度で高硬度のAl板表面に沿って低荷重で変形、密着する。酸化皮膜が残留している場合、圧接荷重やエッチング時間の増加とともに、接合面の一部に酸化皮膜の脱離や剥離が起こり、それによる金属新生面の出現が予想される。
- (3)表面活性化接合法によるAl箔/Al板クラッドでは、従来から考えられている金属面同士の表面活性化接合が成立した場合、強い密着力を持つ。しかしAl金属面と残留酸化皮膜間や残留酸化皮膜同士でも、強度は金属面同士の表面活性化接合に比べ低いものの、酸化皮膜をベースとして形成される界面層を介し密着する。特に酸化皮膜が厚く残留した状態の接合では、Al金属/酸化皮膜、または酸化皮膜同士の結合への依存が高くなる。

引 用 文 献

- 1) 西條謹二：塑性と加工, 42 (2001), 191
- 2) 大澤真司・吉田一雄・岡本浩明・磯部剛彦・西條謹二：東洋鋼鋅, 32 (2000), 41
- 3) 大澤真司・吉田一雄・西條謹二：エレクトロニクス, 3 (2002), 223
- 4) 須賀唯知：日本金属学会会報, 35 (1996), 496
- 5) 西條謹二・吉田一雄・磯部剛彦：溶接学会誌, 66 (1997), 571
- 6) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy JEOL p189
- 7) 世利修美・境昌宏：空気調和・衛生工学, 第79巻 第9号 (2005), 69
- 8) アルミニウム表面技術便覧 軽金属出版, p996
- 9) 高橋 裕・高木秀樹・須賀唯知・B.Gibbesch・G.Ellsner・坂東義雄：日本金属学会誌, 55 (1991), 1002