

水素等で作る活性な金属表面を 利用した接合技術

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

2024年1月30日

水素を主体としたユビキタスガスだけで
プラズマ材料プロセス（成膜・加工）を実現できるか？
実現できるとすれば、そのプロセスはどんなものか？

H₂ガス

廉価（SiH₄14.4円/L、H₂ 0.05円/L、Ar 0.11円/L、CO₂0.05円/L、NH₃0.09円/L）

超高純度化しやすい

無毒性

再エネの国内普及でユビキタス化の予定（P2Gの普及）

水素ベースのプラズマ成膜・加工プロセスを開発

【用いるプロセスツール＝大気圧に近い水素プラズマ】

- 従来の非平衡プラズマに比べ高粒子密度な圧力域での
非平衡プラズマ ($T_{\text{gas}} \neq T_e$) (汎用的な金属を溶かすほど高温ではない。)

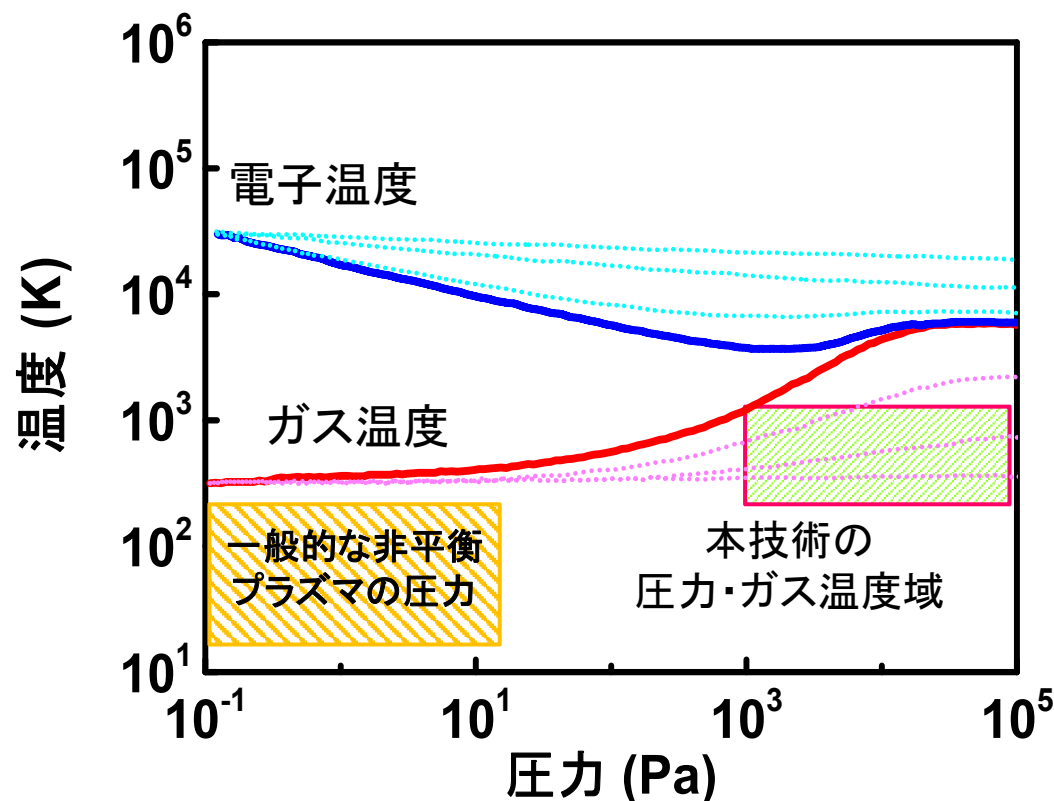


Fig. プラズマの圧力・温度(ガス・電子)の相関

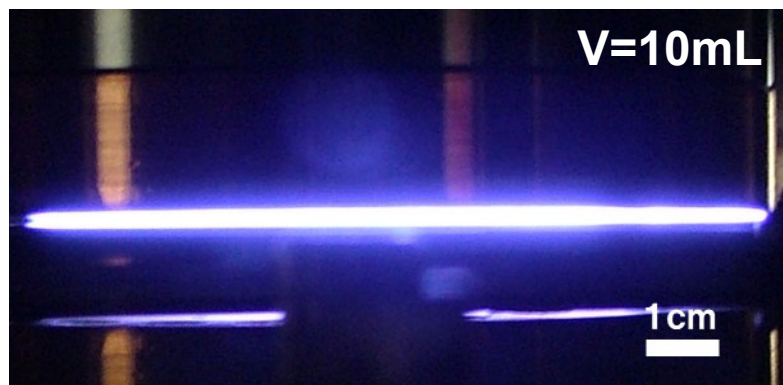
プロセス雰囲気の高圧化の効果

- 原子状水素の親分子(H_2)を大量供給
- 狭電極間ギャップ中に安定なプラズマを生成
- プラズマの局在化
 - ➔ 容器壁からの不純物混入の抑止
 - ➔ 容器壁へのダメージ低減
 - ➔ 反応容器の最小化
 - ➔ 反応時間の精密制御
- 比表面積の大きなプラズマの実現

【紹介】 用途に応じた高密度プラズマ生成

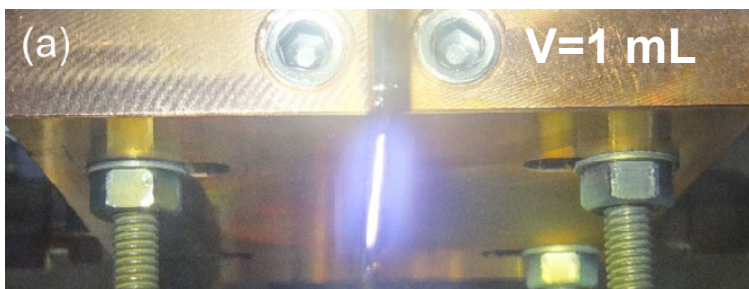
【成膜】 面状

シラン系原料ガスを必要としないCVD成膜



- H. Ohmi et al., *J. Appl. Phys.* **102**, (2007) 023302 1-8.
- H. Ohmi, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, (2008) 195208 (8pp).
- D. Kamada, et al., *Surf. Interface Anal.* **40**, (2008) 979-983.
- H. Ohmi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **95**, (2009) 181506 1-3.
- H. Ohmi, et al., *Thin Solid Films* **519**, (2010) 11-17.
- H. Ohmi, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, (2011) 235202(8pp).
- H. Ohmi, et al., *J. Appl. Phys.* **118**, (2015) 045301.

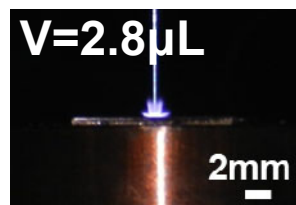
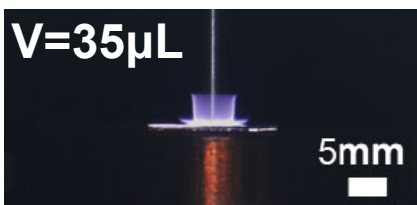
【半導体ガス生成・改質】 線/点状



半導体エッチングガス/ SiH_4 のオンサイト生成

- H. Ohmi, et al., *Chem. Eng. Sci.* **229**, (2021) 116125.
- K. Hamanaka, et al., *Plasma Process Polym.* **17**, (2020) e1900198 1-11
- N. Takei, et al., *J. Phys D: Appl. Phys.* **51**, (2018) 245203 (10pp).
- H. Ohmi, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, (2016) 035202(10pp).
- D. Iino, et al., *Jpn J. Appl. Phys.* **60**, (2021) 050904

【加工】 点状



シリコンの薄化加工/金属のドライエッチング

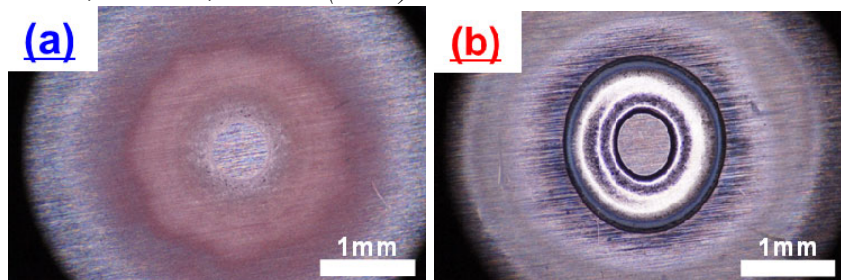
- T. Nomura, et al., *J. Appl. Phys.* **133**, 163301 (2023).
- H. Ohmi, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* **129**, (2021) 105780. H_2 プラズマジェット
- H. Ohmi, et al., *ACS Omega* **4**, (2019) 4360-4366.
- H. Ohmi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, (2016) 211603-1-5.



【紹介】高密度水素プラズマ—金属間反応例

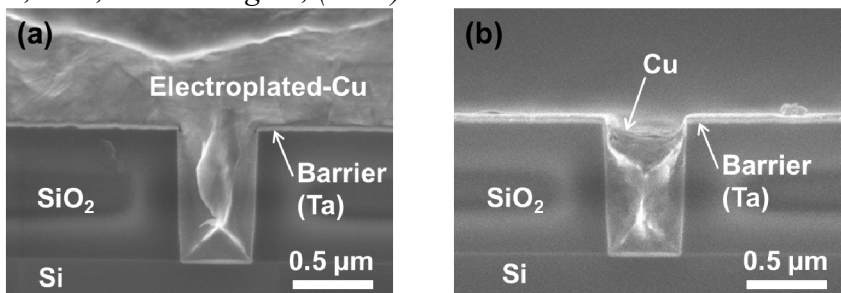
金属のドライエッチングが可能

H. Ohmi et al., APL 109, 211603 (2016)



加工後Cu試料の外観(a)pure H₂ (b)N₂10%添加プラズマ

H. Ohmi, et al., ACS Omega 4, (2019) 4360–4366.

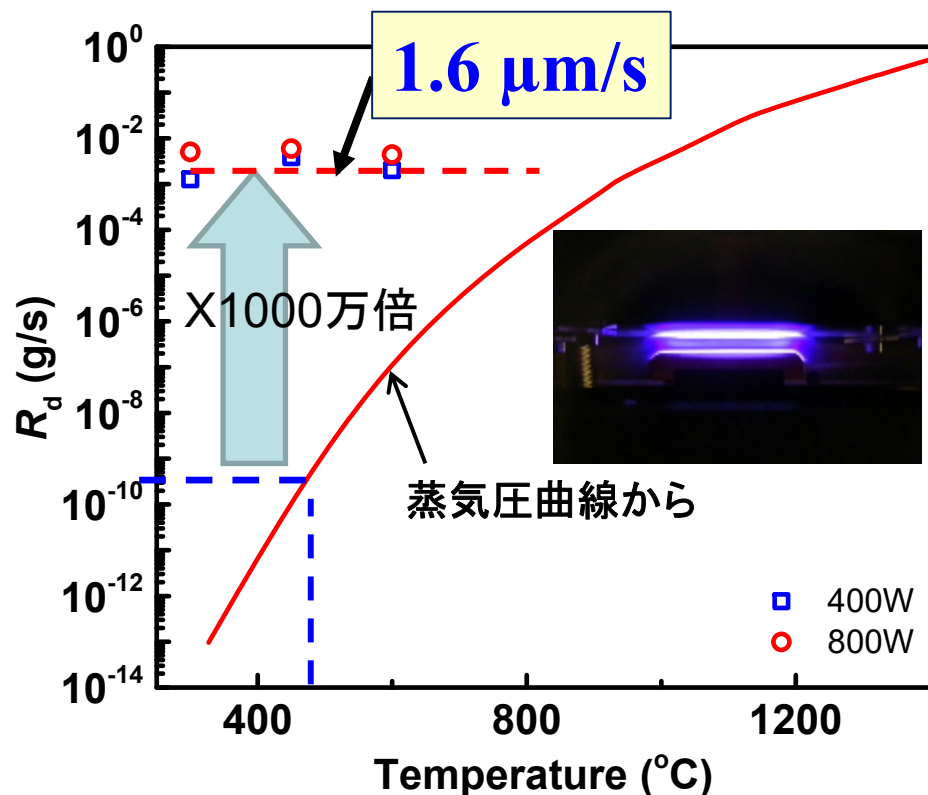
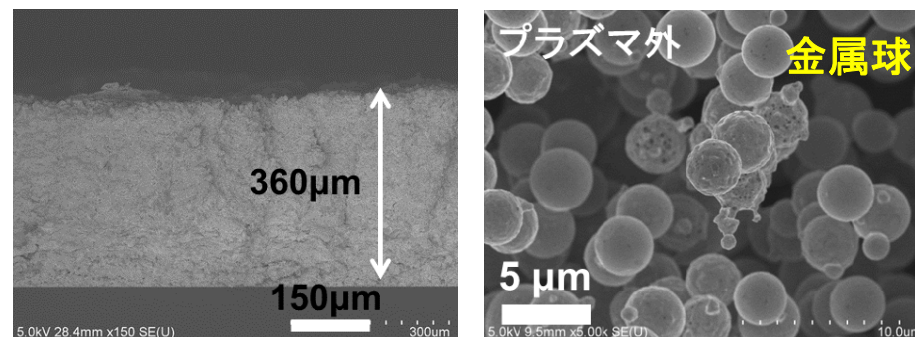


Si上埋め込みCu配線の加工前(a)、加工後 (b)の断面SEM像

表: 各種金属のドライエッチングレート 単位 nm/min

Metal	Pure H ₂ plasma	H ₂ O + H ₂ plasma
Cu	450	7100
Al	220	1370
W	0	1300
Mo	0	720
Ag	72	14000
Si	100000	1800

液体金属の高速蒸発を生起



H. Ohmi et al. / J. Alloys Compd 728 (2017) 1217e122

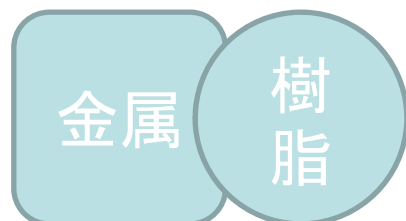
数百ミクロン厚の金属膜を数分で形成

主題：接合のためのプラズマによる金属表面処理方法

- 技術開発の背景
異種材接合に焦点を当てた従来法について
- 新技術の紹介
新技術の概念、特徴、現状
従来法との比較
- 用途・課題・期待など

個々の材料がもつ種々の機能を適所利用

マルチマテリアル化に向けて



- 素材の機能の向上
- 素材に新たな機能を付与
- 高級材の使用量減

例)

★金属/樹脂接合

自動車 飛行機 輸送機の構造材 軽量化 ⇒ 燃費向上
モバイル機器の構造材 ⇒ 軽量化 ⇒ 可搬性向上

★異種金属低温接合

電子素子の低温接合 素子の熱ダメージを回避しつつ
良好な放熱性/電気伝導性/耐熱性を実現達成

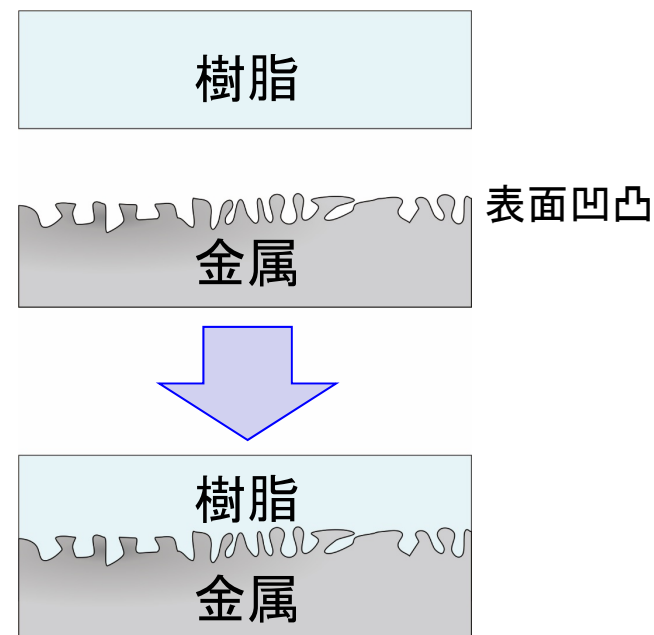
金属/樹脂間接合技術の例

- 機械的締結法
リベット、ボルト、かしめ等
- 接着剤
- 投錨接合
- 埋め込み接合（インサート成形）
- 熱溶着法（加熱圧着法）

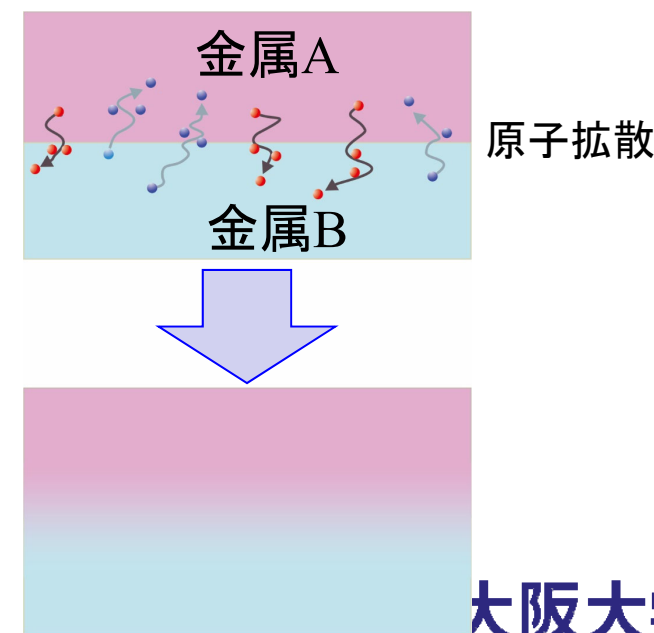
固相金属接合技術の例

- 熱間圧接法
- 冷間圧接法
- 拡散接合法
- 摩擦攪拌接合法

原子拡散を伴う



図：アンカー効果



図：拡散接合

ウェット化成法での粗面化

劇・毒物に相当する薬品が必要

Al: 水酸化ナトリウム、リン酸、硫酸、硝酸、フッ酸、クロム酸等

Cu: 過酸化水素、硫酸、テトラゾール添加等

SUS: 塩化第二鉄

金属イオンを含む廃液の発生

洗浄前処理

レーザー照射処理

事前表面処理(レーザーを吸収)が必要

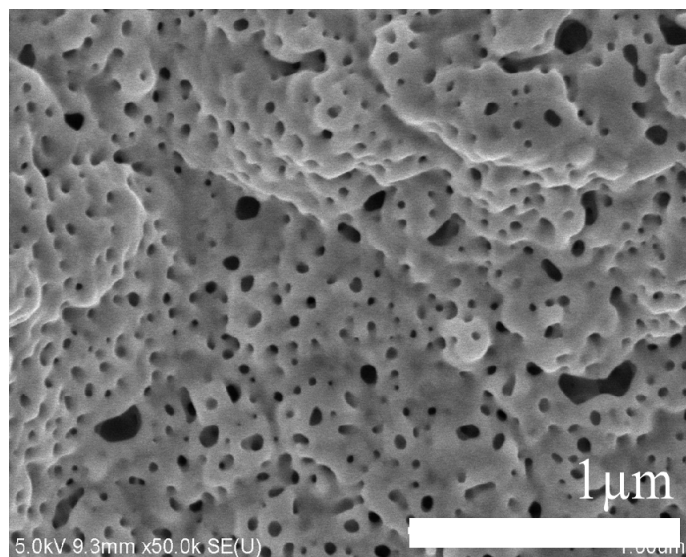
凹凸サイズが数十 μm に及ぶ場合あり。

処理面積の拡大に伴い処理時間が増加

高密度プラズマを用いた金属表面ナノ構造の創成

ナノ細孔構造

ナノサイズの孔を持つ多孔質金属表面



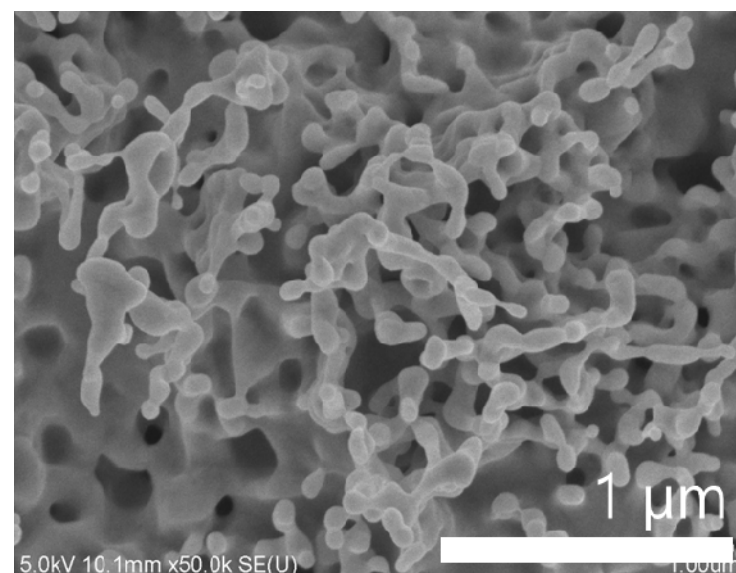
水素プラズマによる
ナノ細孔形成

プロセスガス

☐ 水素

ナノ繊維(ナノファズ)構造

ナノサイズの突起物を有した繊維状構造



He混合水素プラズマによる
ナノ繊維化

プロセスガス

☐ 水素

☐ ヘリウム

□ 金属/樹脂接合



ナノ構造の形成が困難
高環境負荷の薬品の利用

従来法

□ 金属低温接合

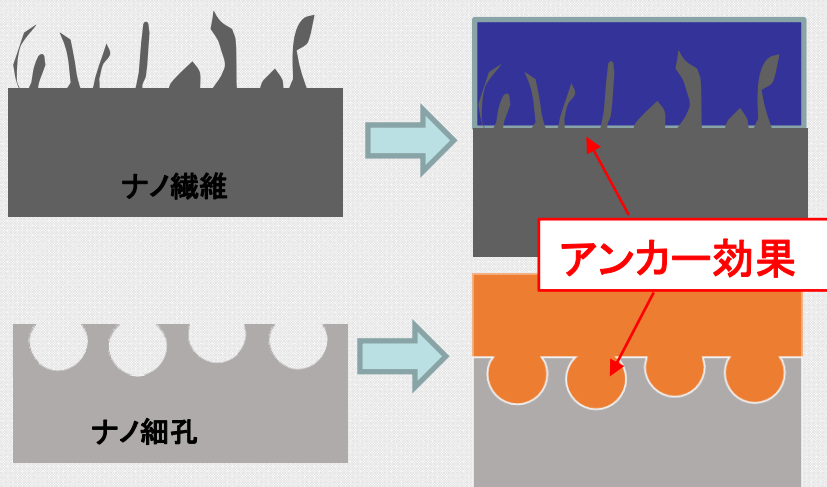
金属ナノ粒子ペースト等の利用



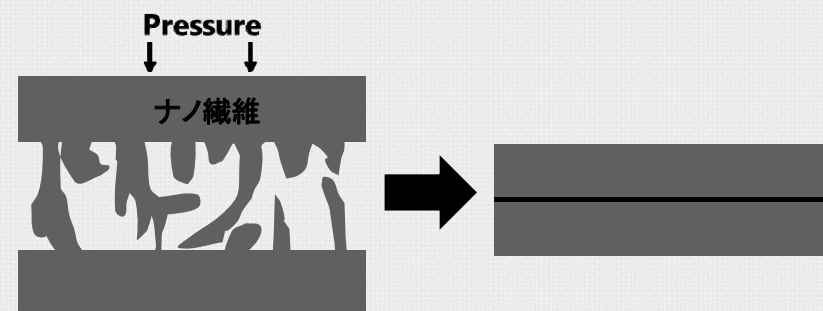
比較的高価
分散材・安定剤が必要
有機物残留

高密度プラズマを用いた金属ナノ構造の創成

金属ナノ構造を用いた金属樹脂接合



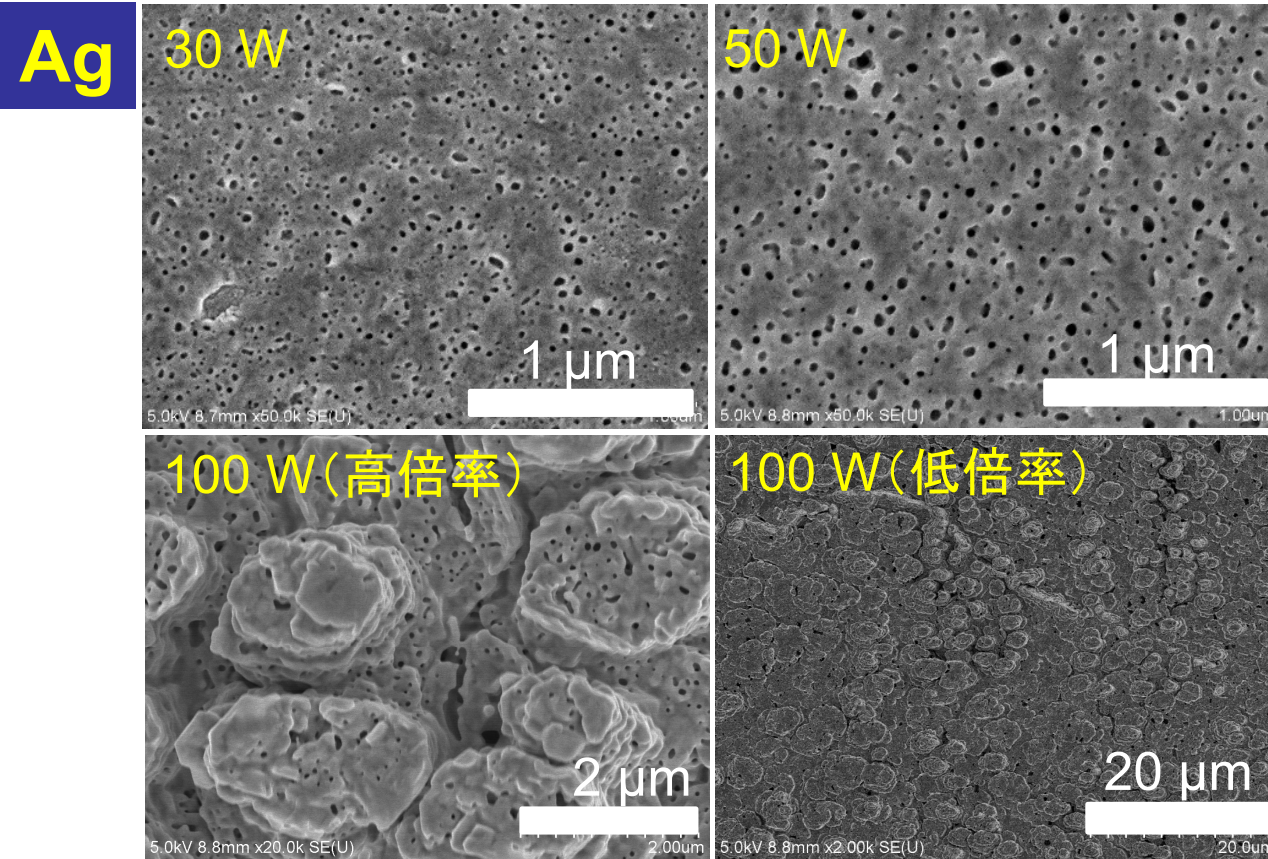
金属ナノ構造を用いた低温接合



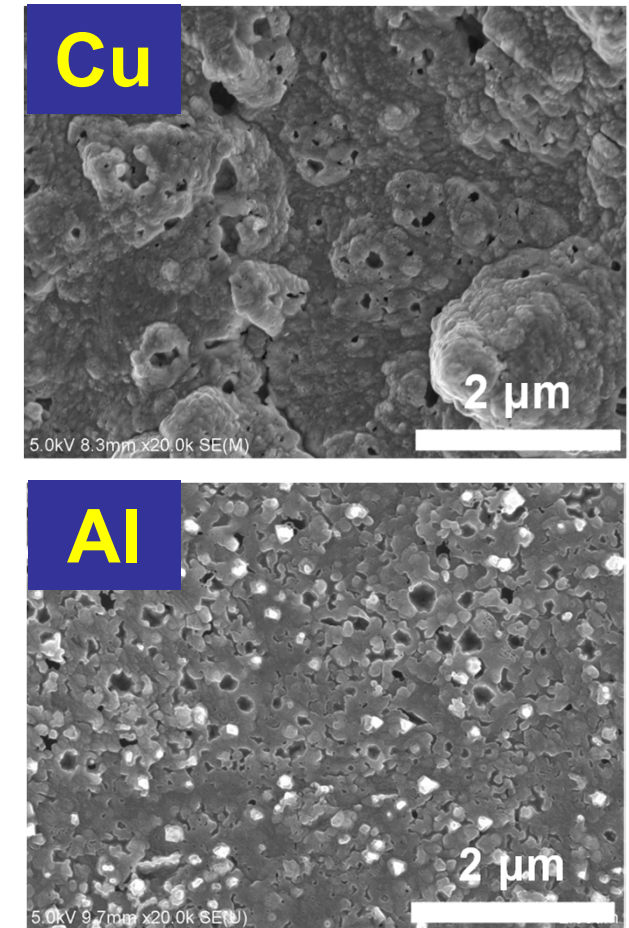
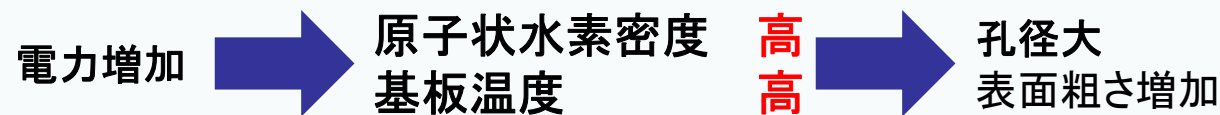
ナノ構造の低温焼結性の利用
水素含有金属の易拡散性の利用

金属ナノ構造の低温接合、異種材接合への応用

ナノ細孔の形成(水素プラズマ)



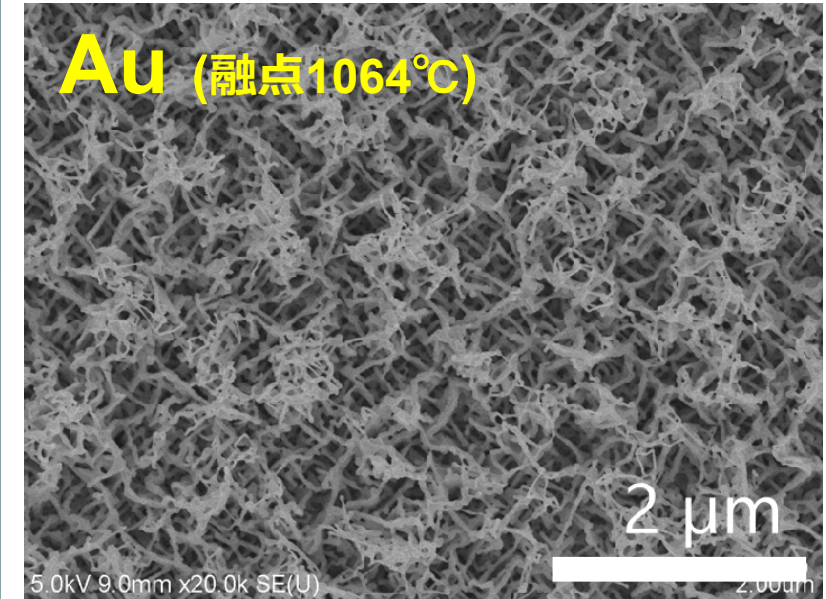
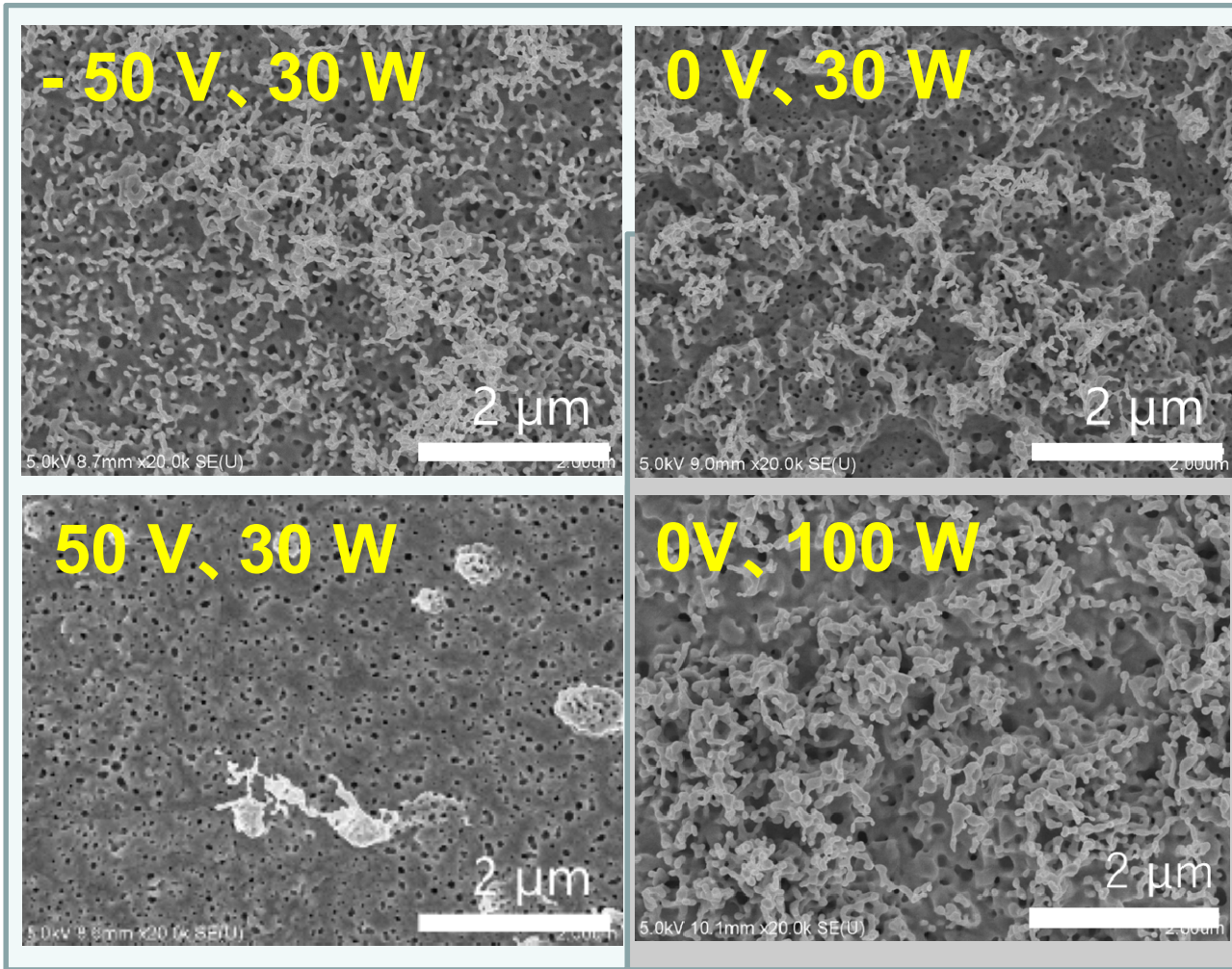
プラズマ曝露後の銀表面SEM像の電力依存性
プロセスガス圧力 100 Torr で実施



Cu、Alへナノ細孔形成可能

プラズマ処理条件により孔径・数密度の制御可能
マイクロサイズの粗さとサブミクロンの細孔を一括形成

ナノ繊維の形成(He+H₂プラズマ)



Auでもナノ繊維形成可能

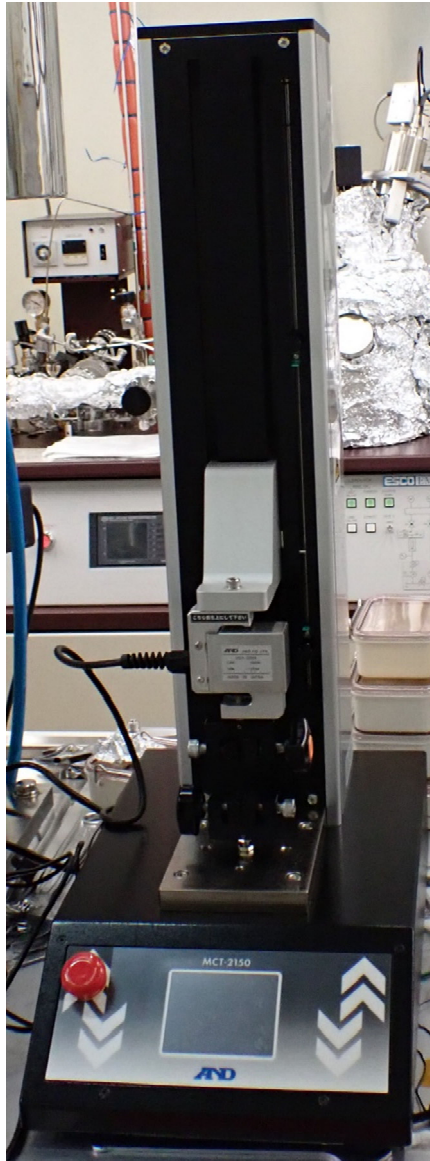
Heイオン入射

あり
なし

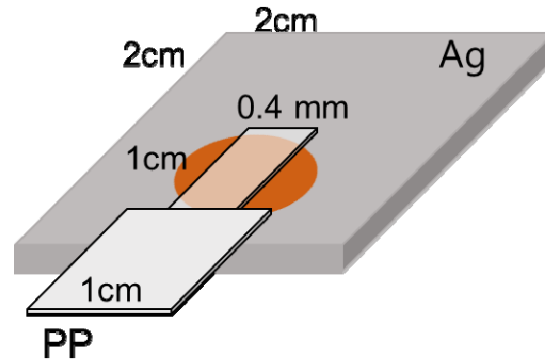
ナノ繊維構造
ナノ細孔構造

繊維形成はHeイオンによる
(100WのHe⁺フラックス $10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

◆ 接合試料の作製と評価



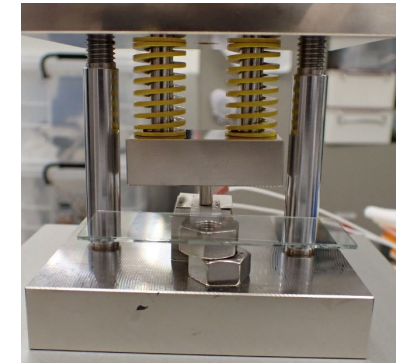
引張試験機



PP: ポリプロピレン
接着しにくい樹脂材料

接合条件

試料	PP
雰囲気	大気
接合圧力	0-3 MPa
温度	170°C
時間	20min



自家製接合装置

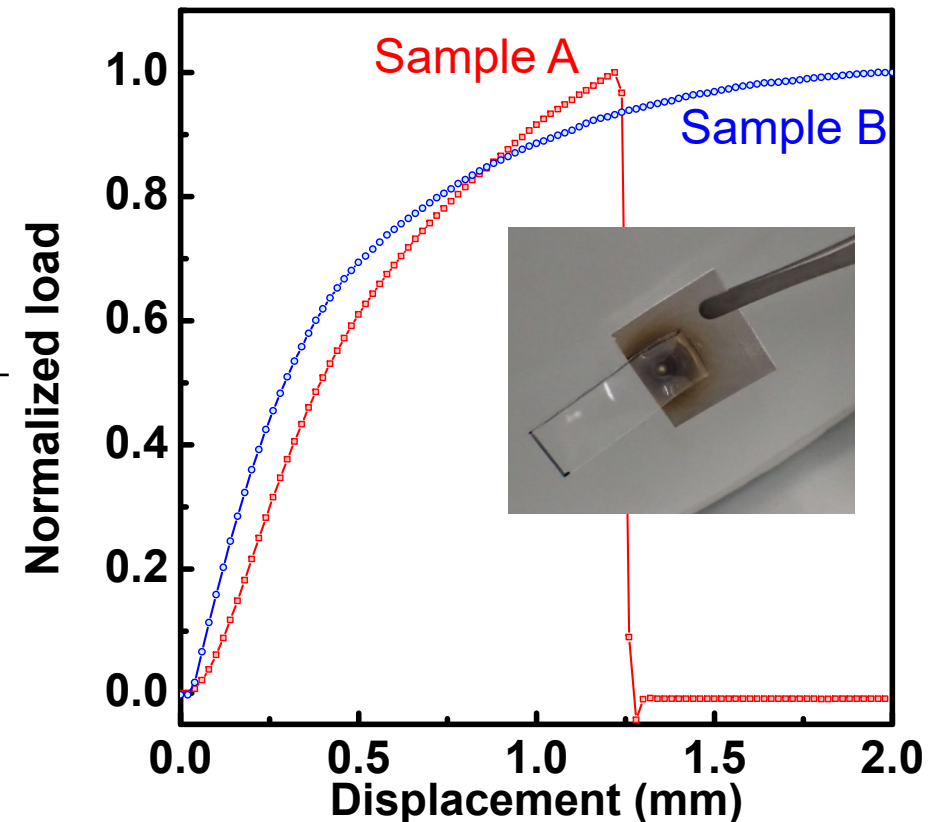
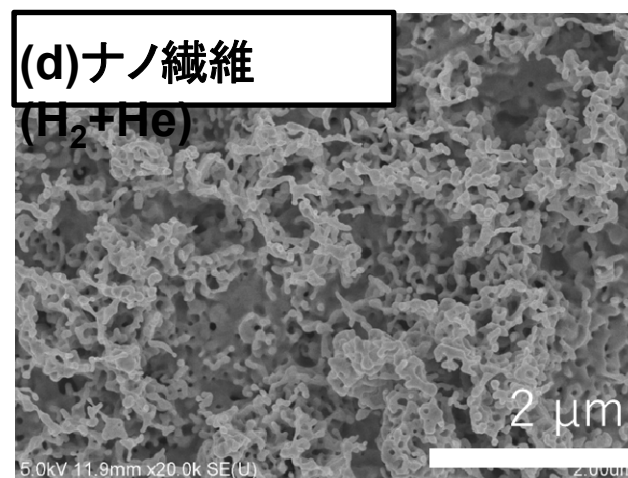
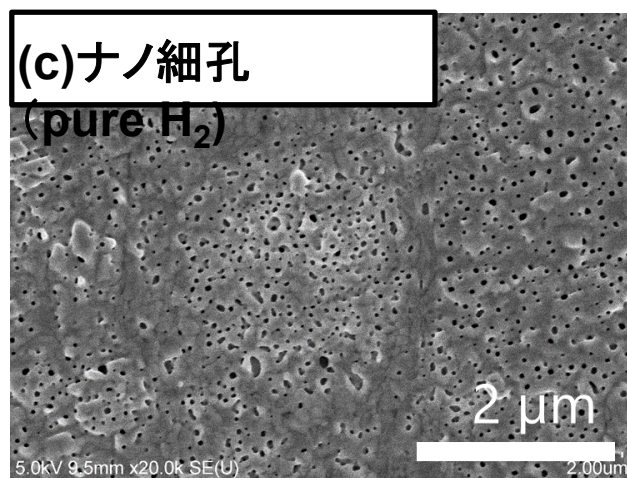
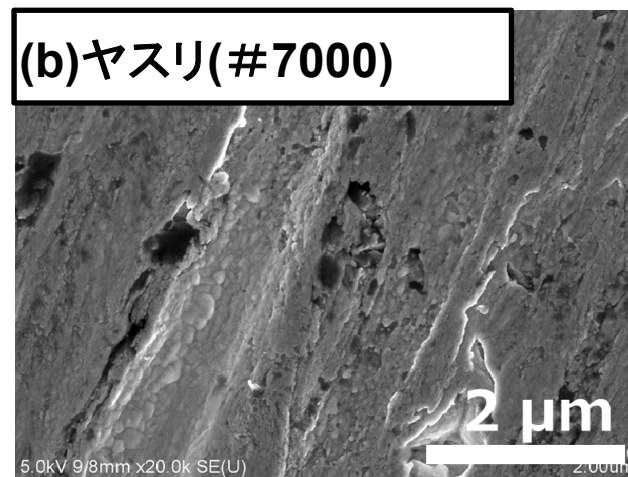
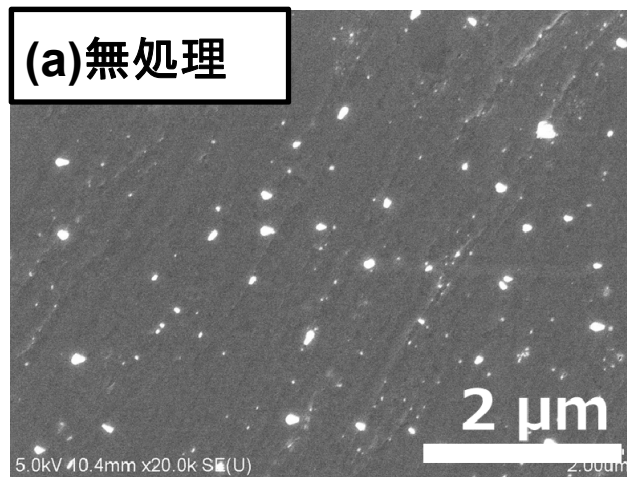


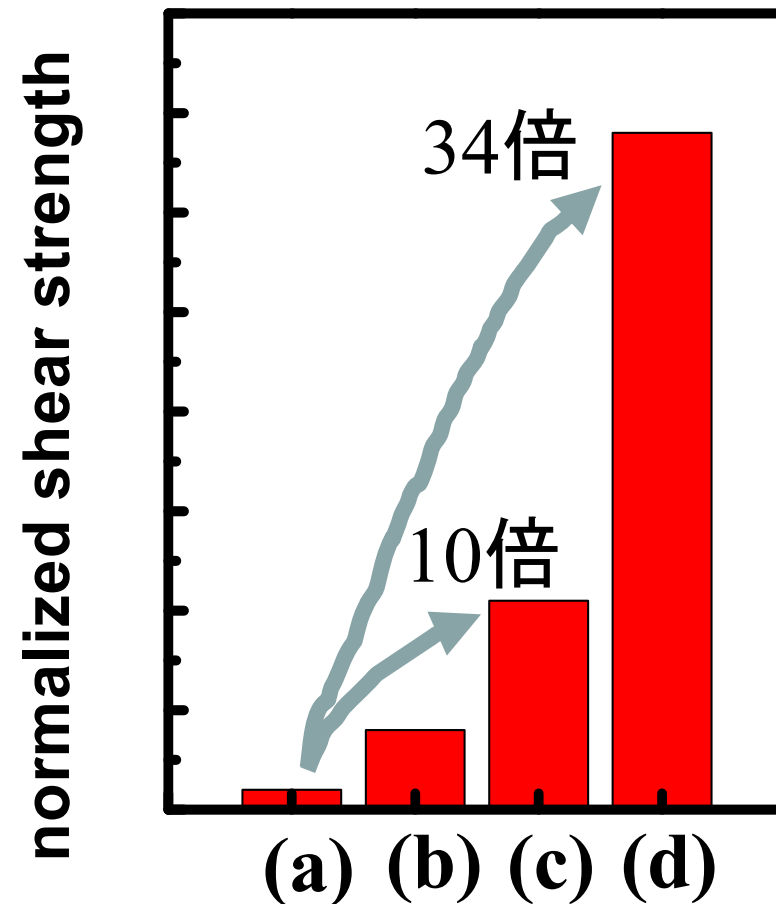
図 荷重変位曲線の例

Ag-PP樹脂の接合



接合前試料表面SEM像

加熱溶着(圧力条件0MPa)



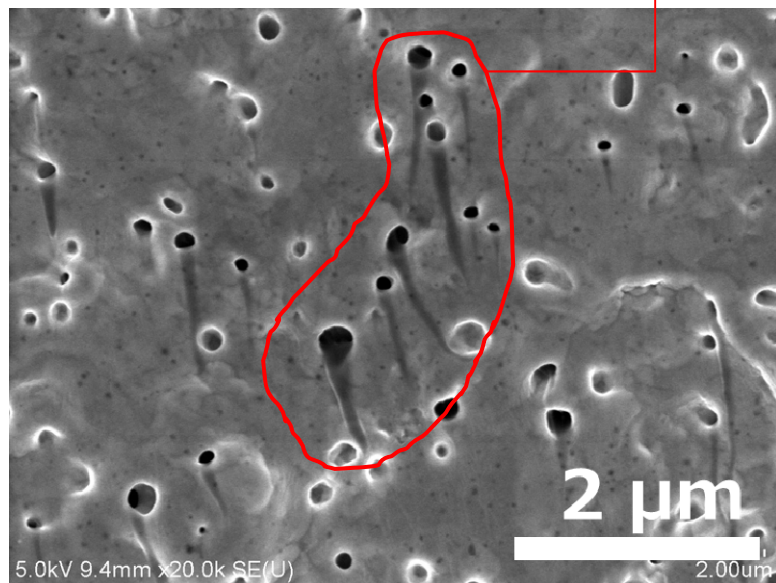
図：無加圧でPP溶着後の剪断強さ

プラズマ粗面化処理は接合に寄与

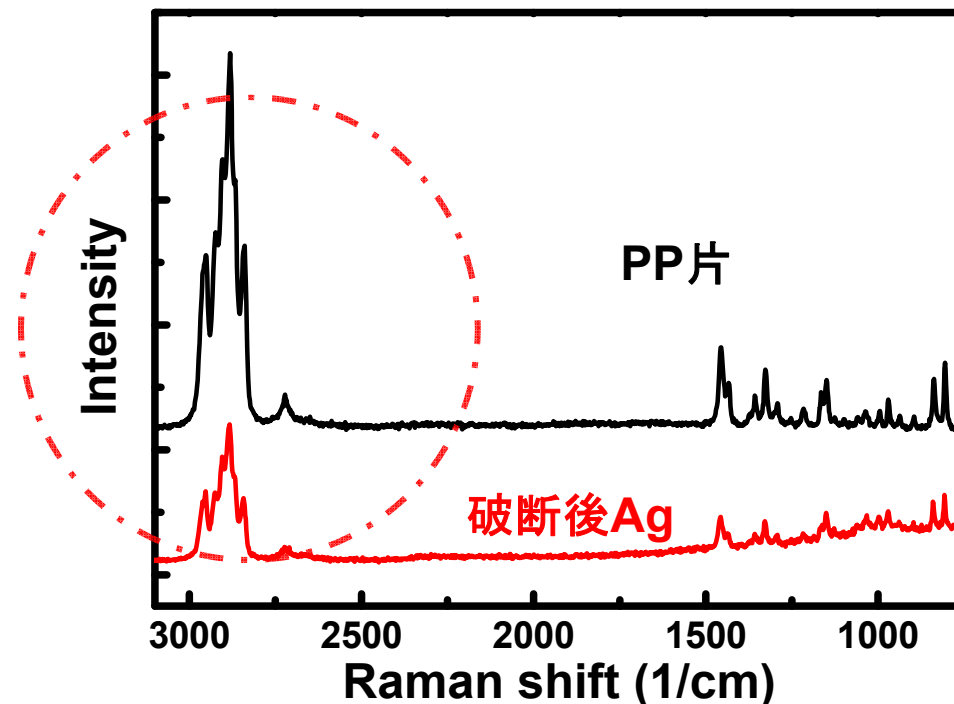
ナノ細孔Ag-PPの破断面

◆ Ag(ナノ細孔)-PP

細孔に入り込むPP



PP破断後のナノ細孔AgのSEM像



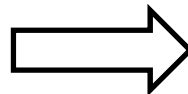
ラマン散乱スペクトル

ナノ細孔のSERS効果により孔内のPPを検出可能

ナノ細孔にPPが入り込むアンカー効果の発現

今後の課題

全細孔に入っていない

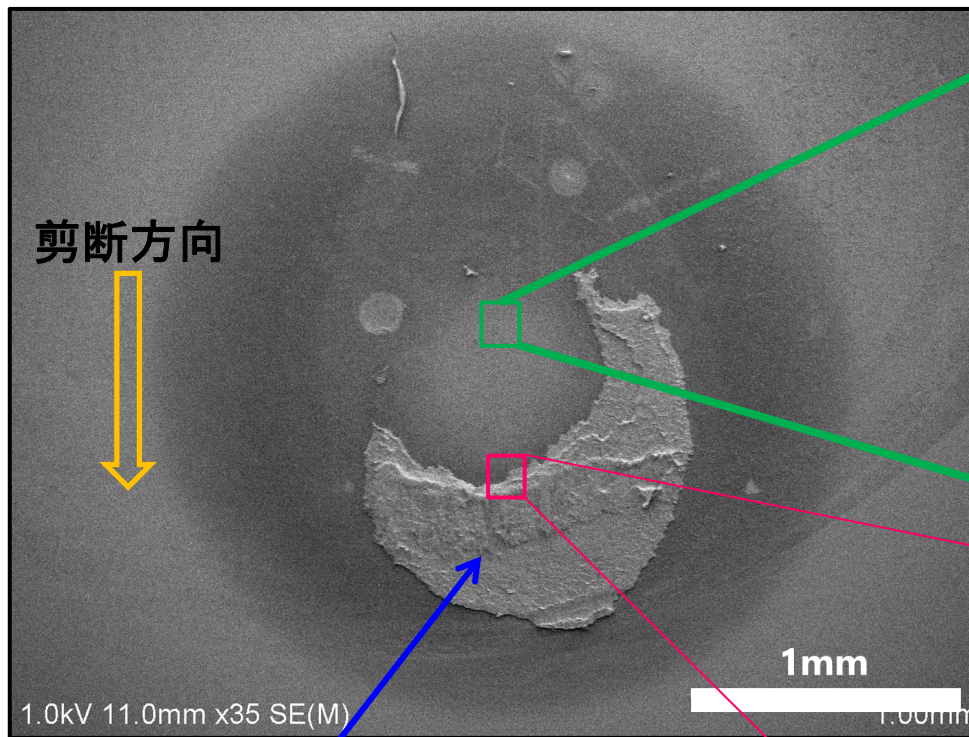


接合条件の最適化

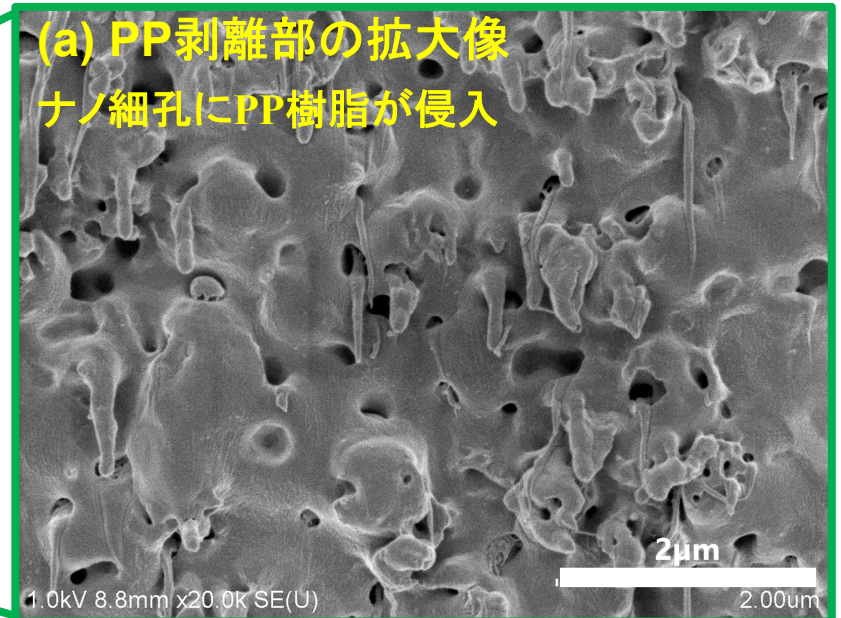
細孔表面形態の最適化

細孔密度、細孔の大きさ

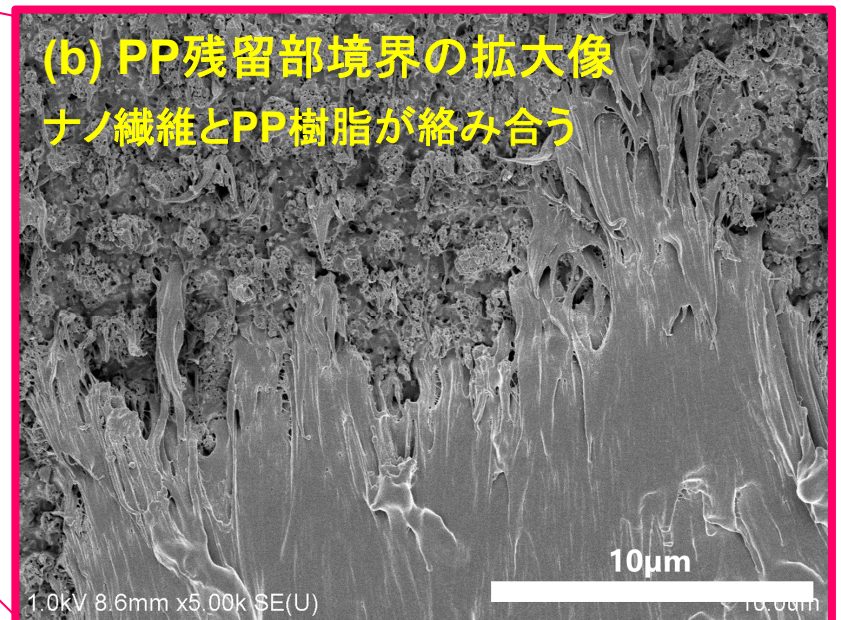
ナノ繊維Ag破断面の観察 (3MPa圧接)



(a) PP剥離部の拡大像
ナノ細孔にPP樹脂が侵入



(b) PP残留部境界の拡大像
ナノ繊維とPP樹脂が絡み合う



残留PP樹脂

残留面積から算出される

剪断強度: **79 MPa以上** > PPの引張強さ: **31-41MPa**

☺ PP樹脂: Ag表面に残留 & 母材破壊

水素+Heプラズマ粗面化処理は接合強度の改善に寄与

- 従来化成法に用いられてきた毒性の強い薬品・廃液を必要としないナノ粗面化に成功した。
- Heイオンにより金属表面に複雑な三次元隆起ナノ構造を形成することが可能となり、樹脂との接合強度の向上が可能となった。
- 電極形状の工夫により、粗面化を望む箇所のみを一括処理可能となり、洗浄、前処理、廃液コストの削減が期待される。

- 金属表面処理技術(ナノ粗面化)として適用することで、接合強度増大や環境負荷低減の効果大と考えられる。
- 金属原子の拡散促進効果による低温金属接合が期待される。
- ナノ粗面化表面の光応答特性に着目すると、微量化学物質の検出用基板等の用途に展開することも可能。

- 現在、PPとAgの接合強度の向上に効果があることを確認済み。しかし、処理面内均一性の向上が必要である。
- 種々の金属の処理特性と金属/樹脂、ならびに金属/金属の接合データを取得し、より強固な接合を得るための条件探索を行っていく。
- 実用化に向けて、処理面積の拡大と均一性について向上できるよう技術を確立する必要もあり。

- 水素ベースのプラズマ材料技術の利用拡大にご協力いただける企業様を希望します。
 - ✓ 金属配線の低温接合にご興味のある企業
 - ✓ 金属/CFRP等の異種材接合にご興味のある企業
- プラズマ処理装置や複合材料など輸送機器構造材の製造に実績のある企業様には、意見交換や試験等のご協力をお願いします。
- 接合以外の用途も種々ありますので、現在お抱えのニーズをお寄せ下さい。

- 発明の名称 : 接合部材の製造方法
および接合装置
- 出願番号 : 特願2023- 048757
- 出願人 : 大阪大学
- 発明者 : 大参宏昌

お問い合わせ先

大阪大学

共創機構 イノベーション戦略部門 知的財産室

<TEL> 06-6879-4861

<e-mail> tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp