

# ナノ秒パルスを利用した金属表面熱変性による接着強度増加

産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター

主任研究員 鈴木 大地

(2022 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2022244-C2)

キーワード：接着接合、金属表面処理、熱変性

## 1. 研究の目的と背景

令和3年6月、脱炭素化に向けた国家戦略として「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定された。このうち、マテリアル、特に金属素材においてはマルチマテリアル化に不可欠な接着・接合技術の開発が重点課題の1つとして明記されており、接着の強度や寿命、耐環境性を向上させる技術の研究開発が産官学において取り組まれている【出典：(11) カーボンリサイクル・マテリアル産業 ii) マテリアル ①革新的な金属素材】。異種材料を接合させる技術の1つが接着剤を介した接着接合であり、高い機械的強度を有する様々な構造用接着剤が開発されている。しかし、高い接着強度を実現するためには接着剤強度を高めるだけでなく、接着剤と被着体の界面接着強度を高める必要がある。破壊挙動が接着剤自体の破壊である凝集破壊の場合は、接着強度は接着剤強度に依存するため、バラつきの少ない高く安定な接着強度を実現することができる。一方、破壊挙動が被着体から接着剤が剥がれる接着界面破壊の場合、接着剤が有する本来の接着強度を示す前に破壊が発生してしまう。このようなバラつきの大きな不安定な破壊である接着界面破壊を抑制することが高い接着強度の実現に重要である。そこで、接着剤と被着体の接合メカニズムについて着目してみる。接着剤と被着体は機械的結合（アンカー効果）、物理的結合（分子間力）、化学的結合（化学接合）により接着しているため、これら結合力を高めるために被着体の表面処理がとても重要となる。接着接合の強度を上げるための表面処理技術としては、プラズマによる金属表面親水化や超短パルスレーザによるグリッド構造加工で接着強度を増加させる技術が報告されており、レーザプロセッシングによる材料表面処理は強固な接着強度を実現するための強力な技術であるといえる。一方、レーザプロセッシングによる表面処理と接着強度の関係については未だ解明されていない部分が多くある。大筋としてはレーザプロセッシングで被着体表面に凹凸を形成し、接着剤が被着体表面の凹凸や隙間を埋めて硬化することで密着性が向上する効果（アンカー効果）が接着強度增加のメカニズムとされている。しかし、凹凸のサイズや構造、加工パターン、表面処理から接合までの時間経過といった①被着体の表面構造が接合強度に与える影響については精査されていない。また、従来研究では1000万円を超える高価な超短パルスレーザ等が使用されており②導入コストが高く汎用化が難しいという課題がある。

そこで本研究では上記①②の課題解決を目的とし、低出力ナノ秒パルスレーザを利用した接着・接合技術の開発に挑む。超短パルスレーザと比べた際のナノ秒パルスレーザの長所は、コスト面で技術導入が容易な点と、熱変性を利用してナノ～マイクロサイズの凹凸構造を形成できる点にある。微細加工用途では避けるべきこの熱影響領域こそが接着接合にとって重要であり、微細隆起構造に接着剤が入り込んでのアンカー効果で高い接着強度を実現することが可能となる。本目的の元、我々はナノ秒パルスレーザを用いた金属表面熱変性と、各種加工条件における接着強度の関係性解明に取り組む。レーザの照射径やオーバーラップ率、加工パターン等の加工条件が接着強度に与える影響を解明するとともに、接着界面破壊を抑制する最適なレーザ表面処理条件を明らかにする。

## 2. 実験方法

### 2・1 ナノ秒パルスレーザ光学系

図1に、本助成金で構築したナノ秒パルスレーザ光学系の概要を示す。光源にはナノ秒パルスレーザ（Cobolt 社製 TorXS）を使用。ビームエキスパンダにてレーザ径を調整後 $\lambda/2$  波長板を使い偏光方向を制御する。その後偏光ビームスプリッタにより2方向にビームを分岐する。片方は集光レンズ（アクロマティックレンズおよび対物レンズ）を介した集光光学系に導入され、もう片方は $f-\theta$  レンズ・

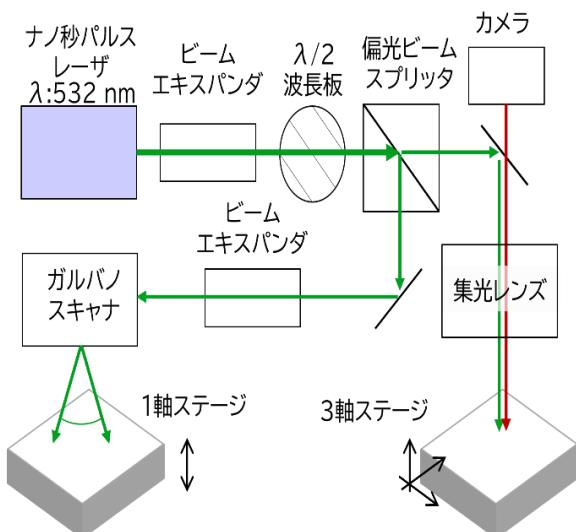


図1 既存の非破壊計測手法の課題（上段）と本研究

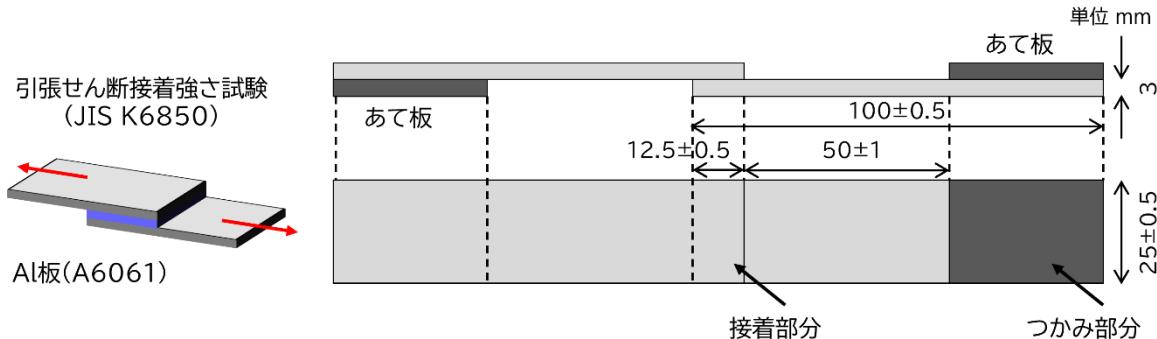


図2 引張せん断接着強さ試験片

ガルバノスキャナ（Shenzhen Ouya Laser Intelligent Technology 社製 G07-532-10-B）を介したスキャン加工系に導入される。集光光学系ではカメラが同軸落射され、加工位置の観察ができる。加工パラメータについて、レーザエネルギーは波長板により調整、照射径はレンズを変えることで調整、オーバーラップ率は自動ステージの移動速度およびスキャナの掃引速度を変えることで 10, 75, 90% で調整、加工パターンは全面、ライン:スペースで 75:25 μm, 50:50 μm の 3 パターンで調整、フルエンスは全ての照射径において一定になるように調整した。

## 2・2 接着強度試験片

接着強度の試験片として、被着体にはアルミ板 (Al6061) を、接着剤には 2 液エポキシ接着剤であるナガセケムテックス社製デナタイト 2204 を使用した。図 2 に示す通りアルミ板の寸法は日本産業規格 引張せん断接着強さ試験 (JIS K6850) に沿った  $100 \times 25 \times 3$  mm とし、先端の  $12.5 \times 25$  mm の範囲をナノ秒パルスレーザにより表面処理する。レーザ表面処理後、エタノール溶液で超音波洗浄を 2 回行い、表面処理で発生した残留物を除去する。その後接着剤を塗布し表面処理部分同士を接着接合させる。接着剤の膜厚は  $200$  μm 程度とし、クリップで機械的に固定しながら  $100^{\circ}\text{C}$  の恒温槽で 30 分間乾燥させる。その後室温で 30 分

以上冷却を行った。レーザ表面処理後の算術平均高さやナノ構造等は共焦点レーザ顕微鏡（キーエンス社製 VK-X1000/1050）や走査型電子顕微鏡 SEM（日立ハイテク社製 SU8700）等により観察した。

## 2・3 引張せん断接着強さ試験

引張せん断接着強さ試験には引張試験機（島津製作所社製オートグラフ AG-Xplus 50kN）を使用した。引張速度は  $5$  mm/min、目標値は  $20,000$  N とし、破断が発生するまでの荷重-ストローク線図を測定する。試験片ごとに最大荷重を接着面積で割ることで最大応力を算出した。

## 3. 実験結果

### 3・1 ナノ秒パルスレーザ処理による表面構造変化

アルミ板の表面処理に用いた各種レーザ加工条件と SEM 像を表 1 および図 3, 4 にまとめる。なお、本報告書においては知財の関係上フルエンスおよび照射径の具体値は伏せて報告する。照射径が小さくなるにつれ、深く高密度なマイクロサイズの凹凸構造が形成されている（図 3(a, b, c)）。同じ照射径においても、オーバーラップ率が大きいほど単位面積当たりの受光エネルギー量が増えるため凹凸構造は大きくなる（図 3(b, d, e)）。また、この時形成される凹凸構造を高倍率 SEM で観察してみる。図 4 に条

表1 試験片レーザ加工条件

No.	照射径 (μm)	オーバーラップ率 (%)	加工パターン	算術平均高さ (μm)	加工時間 (h)
0	-	-	-	-	-
1	a	75	全面	2.80	82
2	b	75	全面	1.03	6
3	c	75	全面	2.11	4
4	b	10	全面	1.82	2
5	b	90	全面	0.50	16
6	b	10	75:25 μm	1.82	1
7	b	10	50:50 μm	1.82	0.5

※ 照射径については知財の関係上記号で表現。

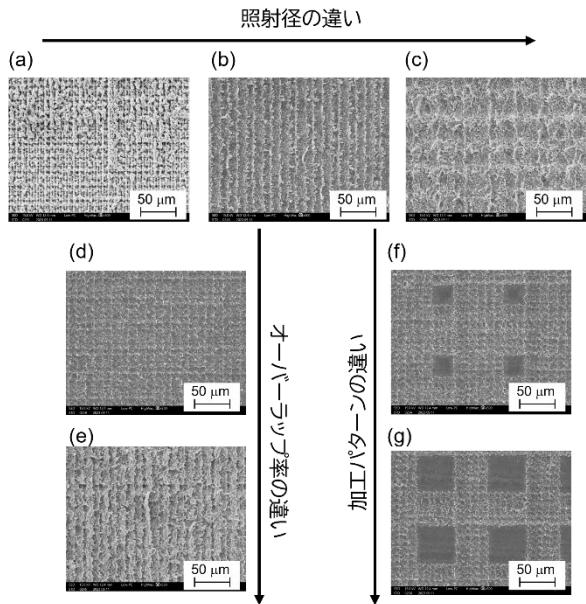


図3 レーザ加工後のアルミ板表面の様子（倍率500倍）。(a)～(g)はそれぞれ加工条件1～7に対応。

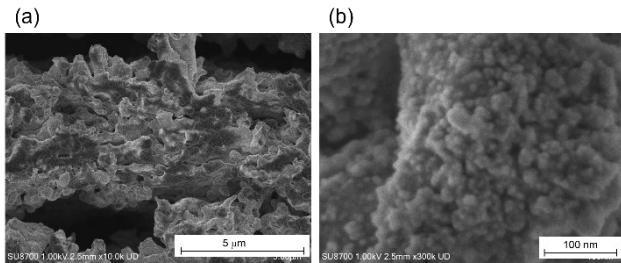


図4 条件1の高倍率像。(a)10k倍,(b)300k倍。

件1で加工したアルミ板表面の高倍率SEM像を示す。倍率10k倍においては照射径に対応したマイクロサイズの凹凸構造が形成されている(図4(a))。さらに倍率を300k倍に増やすと、マイクロサイズの凹凸構造の表面に粒径<100 nm程度のナノサイズの凹凸構造がびっしりと形成されているのが分かる(図4(b))。前述のマイクロ凹凸構造は照射径等の加工条件に依存して変化していたが、ナノ凹凸構造は全ての加工条件において同様に形成されていた。

### 3・2 各試験片の接着強度評価

作製した各試験片を接着剤で接合し、引張試験機を用いてせん断強さを評価した。初めに、表面処理無しの試験片と表1におけるレーザ条件1で表面処理を施した試験片の引張せん断接着強さ試験の結果を図5に示す。応力-ストローク線図をみると、表面処理無しの試験片は11.53 MPaの応力印加で接着破壊が発生している。一方、レーザ表面処理を施した試験片についてはせん断強さが約2倍の20.17 MPaまで増加している。ここで最も注目すべきは破壊挙動の違いである。接着破壊後の破面(図5(b), (c))を観察すると、表面処理無しの試験片については接着剤がア

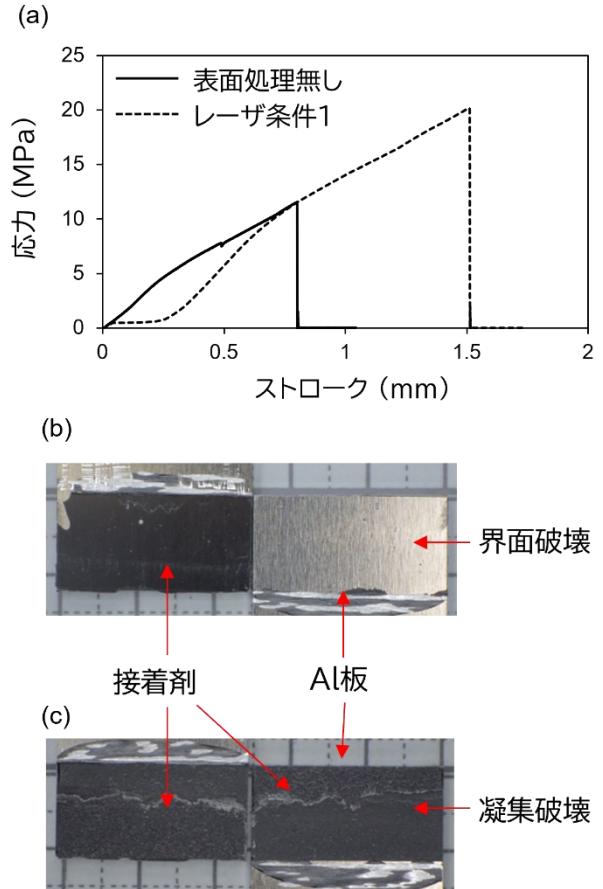


図5 引張せん断接着強さ試験結果。(a)応力-ストローク線図。実線は表面処理なし、破線はレーザ条件1で表面処理を施した試験片。(b)表面処理無しおよび(c)表面処理を施した試験片の破面。

ルミ板から剥がれ落ちる界面破壊が破壊挙動であるのに対し、レーザ表面処理後の試験片はアルミ板の両面に接着剤が残留していることから凝集破壊(接着剤自身の破壊)が破壊挙動であることが分かる。すなわち、レーザ表面処理を行った試験片においては、接着剤が有する強度に依存したバラつきの少ない破壊が起きている。背景にて前述の通り、バラつきが多く不安定な界面破壊を抑制することが重要であり、本結果からレーザ表面処理をすることで界面破壊を抑制できることが明らかとなった。

次にレーザ加工条件が接着強度に与える影響について比較する。図6および表2に各レーザ加工条件で作製した試験片のせん断強さ・破壊挙動をまとめる。まず照射径およびオーバーラップ率について比較する。照射径の異なるNo.1, 2, 3、およびオーバーラップ率の異なるNo.2, 4, 5においては形成されるマイクロ凹凸構造の深さ・間隔が全く異なっていた(図3(a-e))。しかし破壊挙動を見ると全てが凝集破壊であり、21 MPa近傍の同程度のせん断強さを示す結果となった。この結果は、接着接合における強度がマイクロサイズの凹凸構造ではなくナノサイズの凹凸構造により支配されていることを示唆している。また、

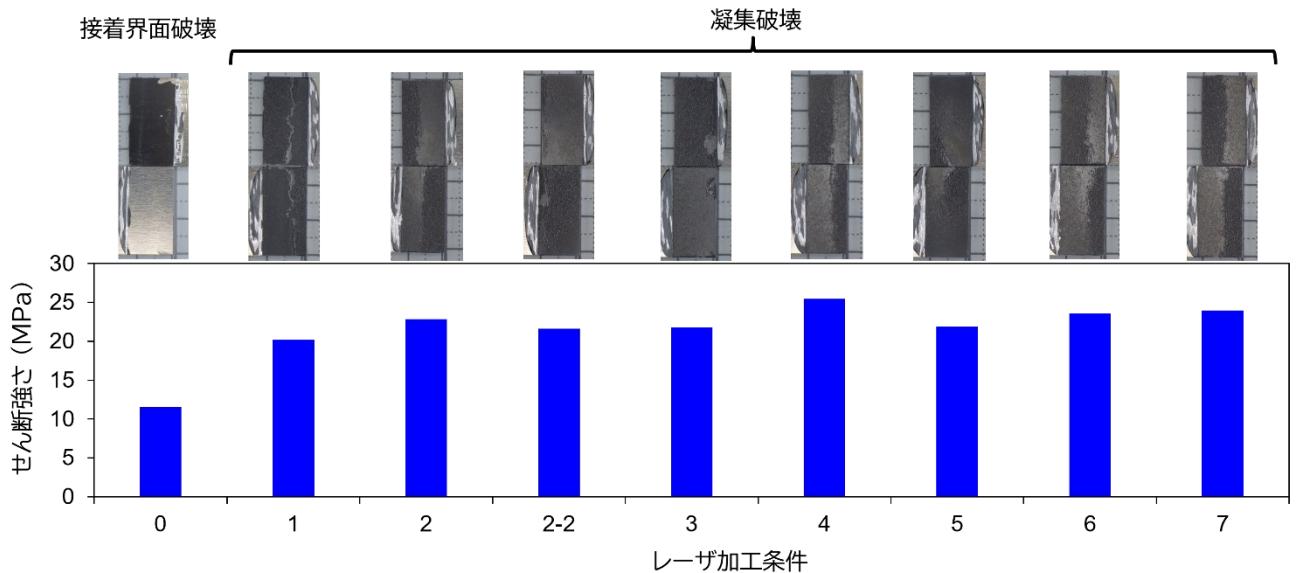


図6 各種レーザ加工条件におけるせん断強さと破面

表2 せん断強さ一覧

No.	せん断強さ (MPa)	破壊挙動	補足
0	11.53	接着界面破壊	表面処理無し
1	20.17	凝集破壊	照射径
2	22.86	凝集破壊	照射径
2-2	21.60	凝集破壊	条件2で加工後 6か月大気暴露
3	21.81	凝集破壊	照射径
4	25.46	凝集破壊	オーバーラップ率
5	21.89	凝集破壊	オーバーラップ率
6	23.96	凝集破壊	加工パターン
7	23.60	凝集破壊	加工パターン

レーザ表面処理後すぐに接着剤を塗布した試験片 (No. 2) とレーザ表面処理後 6 か月大気暴露した後に接着剤を塗布した試験片 (No. 2-2) を比較したところ、同じような凝集破壊・せん断強さであった。このことから、レーザ表面処理したアルミ板は数か月保管した後も安定した接着強度を示すことが判明した。最後に、加工パターンについて比較する。アルミ板の全面を加工した試験片 (No. 4) と加工領域を 75:25  $\mu\text{m}$ , 50:50  $\mu\text{m}$  に縮小した試験片の接着強度を比較したところ、こちらについても同じような凝集破壊・せん断強さであった。このことから、界面破壊を抑制するためには接着面全域の表面処理が必須というわけではなく、総面積の 3/4 を処理すれば十分な接着強度を実現できることが判明した。

#### 4. 結論

本研究では、①接着強度増加に資する表面処理法と②導入の容易化を目的とし、ナノ秒パルスレーザを用いた金属表面熱変性と各種加工条件における接着強度の関係性解明に取り組んだ。照射径・オーバーラップ率・加工パターン等を変えて表面処理を施した試験片について接着強度を比較したところ、ナノ秒パルスレーザによる熱変性に由来するナノ凹凸構造を導入することで接着剤・アルミ板間の界面接着強度を増加させ接着界面破壊を抑制できることが分かった。加えて、接着面の全域を加工しなくても接着界面破壊を抑制するのに十分な接着強度を実現できることが分かった。加工面積が少なくて済むということはプロセス時間を短縮することができるということであり、今回の実験系においては表1記載の通り最大 82 時間かかったプロセス時間を 1/164 倍の 0.5 時間に短縮できた。これは生産性向上に直結する成果であり、レーザ表面処理技術の導入を容易にするものである。超短パルスレーザと比較して安価なナノ秒パルスレーザで高速表面処理を実証した本研究成果は、船舶・自動車・航空宇宙機器における接着強度増加に直結する技術であり、ナノ秒パルスレーザの技術導入・普及展開を強く推進することが期待される。

#### 謝 辞

本研究の遂行にあたりご支援いただきました公益財団法人天田財団に厚くお礼申し上げます。また実験に協力をいただきました産業技術総合研究所センシングシステム研究センターの寺崎正チーム長、平川璃織氏、平川智恵子氏、坂本洋子氏に感謝いたします。