

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：33919

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18619

研究課題名（和文）プラズマ気液界面反応制御による新規プラズマ/溶液ハイブリッド接合プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of a plasma bonding process by reaction control of plasma-liquid interface

研究代表者

内田 儀一郎（Uchida, Giichiro）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：90422435

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：独自に開発した高密度高周波（60 MHz）プラズマジェットを各種樹脂（PC, PA, PE, PS, PP）と金属（SUS304, 鋼板）に照射して熱接合するプラズマ熱圧着法を開発した。その結果、全樹脂で従来熱接合と比べ高い接合強度が得られ、金属表面にシランカップリング溶液を塗布したプラズマ溶液ハイブリッドプロセスでさらに接合強度は増強した。最終的に樹脂/ステンレス接合で従来熱接合の3～12倍、樹脂/鋼板接合で2～4倍の高強度接合を達成した。本研究で、シランカップリング溶液と高周波プラズマジェットとの反応を利用したプラズマ/溶液ハイブリッド接合法が樹脂/金属接合に有効であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素繊維強化プラスチックの応用展開において、マトリックス材の樹脂と金属との接合が重要な技術となる。従来の金属/樹脂間の熱圧着は基本的に極性官能基を有する樹脂にのみ適用可能であった。本研究の社会的意義は、高周波プラズマジェットを熱源とする新たな熱圧着法を開発することにより、広範囲の熱可塑性樹脂に熱接合の適用範囲を拡大し、さらに従来熱圧着法よりも高い接合強度を達成した点にある。また、本研究の学術的意義は、シランカップリング溶液と高周波プラズマジェットとの気液界面での化学反応を利用した新たなプラズマ溶液ハイブリッド接合法が樹脂/金属接合に有効性であることを実証した点にある。

研究成果の概要（英文）：We have developed a plasma thermo-compression bonding method for thermally bonding various resins(PC, PA, PE, PS, PP) and metals(SUS304, steel plate) by irradiating their surfaces with a high-density high-frequency (60 MHz) plasma jet. As a result, higher bonding strength was obtained for all resins compared to conventional thermal bonding. The bonding strength was further enhanced by the plasma solution hybrid process in which a silane coupling solution was applied to the metal surface. Finally, resin/stainless steel bonding was 3 to 12 times stronger than conventional thermal bonding, and resin/steel sheet bonding was 2 to 4 times stronger than conventional thermal bonding. This study demonstrates that the plasma/solution hybrid joining method using the reaction between silane coupling solution and high-frequency plasma jet is effective for resin/metal joining.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：プラズマジェット 金属/樹脂接合 プラズマ気液界面 活性酸素種 シランカップリング溶液

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、金属の代替材料として軽量かつ高強度が特徴の炭素繊維強化プラスチック(CFRP、CFRTP)の利用が広く展開されている。特に航空機への利用や自動車への展開が積極的に進められており、生産量も飛躍的に増大している。この CFRP や CFRTP の応用展開において、母材の炭素繊維を固定しているマトリックス材の樹脂と金属との接合が極めて重要な技術となる。この要望に対し、図 1 に示すように接着剤を用いる方法やリベットやボルトで機械的に接続する締結法が主に用いられている。問題点としてリベットなどの消耗品を大量に使用する点、また、接着剤の劣化などが指摘されている。これに対し、様々な熱源を用いて樹脂を熔融し金属と圧接して接合する熱圧着法の開発が精力的に進められている。熱圧着法は基本的に極性官能基である水酸基やアミノ基などを含む樹脂にのみ適用可能であり、例えばポリアミドなどの特定の樹脂にのみ適用可能な接合法であった。

2. 研究の目的

このような従来の樹脂/金属間の熱圧着法に対し、本研究では本研究グループが独自に開発した 60 MHz の高周波電圧で駆動する大気圧プラズマジェットを熱源とした新たな樹脂/金属熱圧着法を開発する。高周波プラズマジェットの特徴は図 2 に示すように従来の kHz の低周波電圧で駆動する大気圧プラズマジェットに比べ、原子状酸素密度が 2 桁程高く生成でき、樹脂と金属表面に活性酸素種を高密度に供給できる点である。また、高周波を利用することで高密度プラズマが生成されるため、荷電粒子と中性ガスとの衝突頻度が格段に上昇し、ガス温度がプラズマ投入電力により室温から 300 程度までの範囲で制御可能である。このような高周波大気圧プラズマジェットを新規熱源として利用することにより、接合時に材料表面に活性酸素種を高密度に供給できる。さらに本研究では高周波プラズマジェットと溶液を併用させた新たなプラズマ/溶液ハイブリッド熱圧着法を開発し、極性官能基を持たない樹脂にも接合の適用範囲を拡大し、また従来法よりも高い接合強度を実現することを研究目的とする。

		方法
従来法	接着法	接着剤
	機械的締結法	リベット, ボルト, かしめ
	熱圧着法	高周波加熱 超音波加熱 レーザー加熱 抵抗加熱 摩擦発熱
本研究	プラズマ熱圧着法	プラズマ照射 表面処理 + 加熱 が可能な新規熱源

(特願2018-96385)

図 1: 従来樹脂/金属接合法とプラズマ熱圧着法の比較。60 MHz 高周波プラズマジェットを熱源とした新たな熱圧着法を開発した。

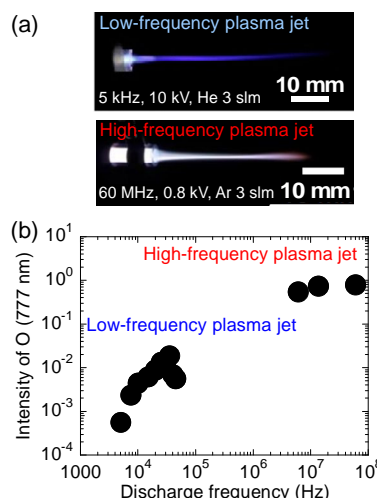


図 2: 従来の kHz 低周波プラズマジェットと本グループで開発した 60 MHz の高周波プラズマジェットの比較。2 桁高い原子状酸素密度を実現した。

3. 研究の方法

プラズマ熱圧着法のプロセスは、樹脂表面と金属表面に高周波プラズマジェットを照射し、その後、2-4 MPa 程度の圧力で両者を圧接する 2 段階の工程となっている。実験では金属表面に高周波プラズマジェットを照射する際、熱電対(温度センサー)を金属に設置し、温度が樹脂の融点以上になるまでプラズマジェットを照射した。プラズマジェットが噴射するガラス管の内径は 4 mm であり、工業用 Ar ガスを 3-5 slm 流すことにより、図 2(a)の写真に示すようにプラズマジェットは約 40 mm 程度まで伸張する。また、プラズマ生成のためにガラス管の外周に設置した電極に 60 MHz 高周波電力を 100 W 程度投入した。図 3 に示すように樹脂と金属のサンプルは幅 15 mm、長さ 50 mm の試験片であり、接合面積は 15 mm×10 mm の四角領域とした。また、樹脂表面と金属表面に高周波プラズマジェットを照射し、その後、通常の抵抗加熱式カートリッジヒーターを用いて熱圧着する方法でも適宜試験した。接合強度は引っ張り試験器(AGS-X 10kN、

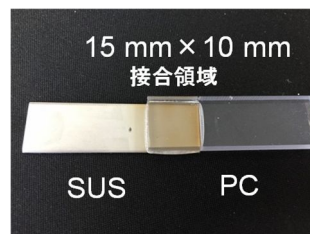


図 3: 樹脂/金属接合サンプル例。

Shimazu)を用いて接合した重ね継ぎ手試験片を上下方向に引っ張り、接合部分のせん断破断強度(N)を測定し接合強度とした。測定した接合強度(N)を接合面積で除することにより MPa の単位で接合強度を比較した。接合樹脂は熱により軟化する熱可塑性樹脂を対称とし、エンジニアリングプラスチックのポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)、汎用プラスチックのポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)について接合試験を行った。金属はステンレス(SUS304)と鋼板(SPC980)を対称とした。比較のための接着に関してはエポキシ系接着剤(スリーボンド 2087)を使用した。また、プラズマ溶液ハイブリッド接合のための溶液として、シランカップリング剤(東レ Z-6011 SILANE)を金属に塗布してプラズマ熱圧着法を行った。

4. 研究成果

図 4 にエンジニアリングプラスチックである(a)ポリカーボネートと(b)ポリアミドとステンレス(SUS304)の各種接合法での強度比較を示す。プラズマ熱圧着法(赤)においては、ポリカーボネートで 10 MPa、ポリアミドで 8.1 MPa と従来の熱圧着法(青)を超える接合強度となった。また、プラズマ溶液ハイブリッド接合として、シランカップリング溶液を金属(SUS304)表面に塗布してプラズマ熱圧着法を行ったところ、接合強度はさらに増強され、ポリカーボネートで 13 MPa、ポリアミドで 11 MPa となった。これは、シランカップ剤とプラズマとの化学反応を利用したプラズマ溶液ハイブリッド接合法が、樹脂/金属接合に有効であることを示唆する結果である。また、同様にステンレス(SUS304)と汎用プラスチックである(c)ポリエチレンと(d)ポリスチレンについてもプラズマ熱圧着実験を行った。その結果、図 5 に示すようにシランカップリング剤を用いたプラズマ溶液ハイブリッド接合法で最も高い接合強度が得られ、本提案のプラズマ溶液ハイブリッド接合法が汎用プラスチック/金属間の高強度接合にも有効であることが明らかになった。

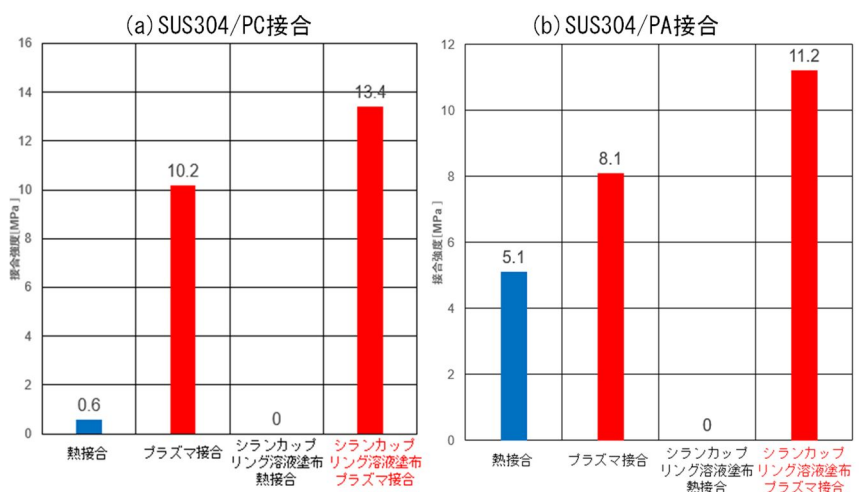


図 4: エンジニアリングプラスチック(a)ポリカーボネート PC、(b)ポリアミド PA とステンレス(SUS304)の各種接合法での強度の比較。プラズマとシランカップリング溶液を併用したハイブリッド接合法で高い強度が得られた。

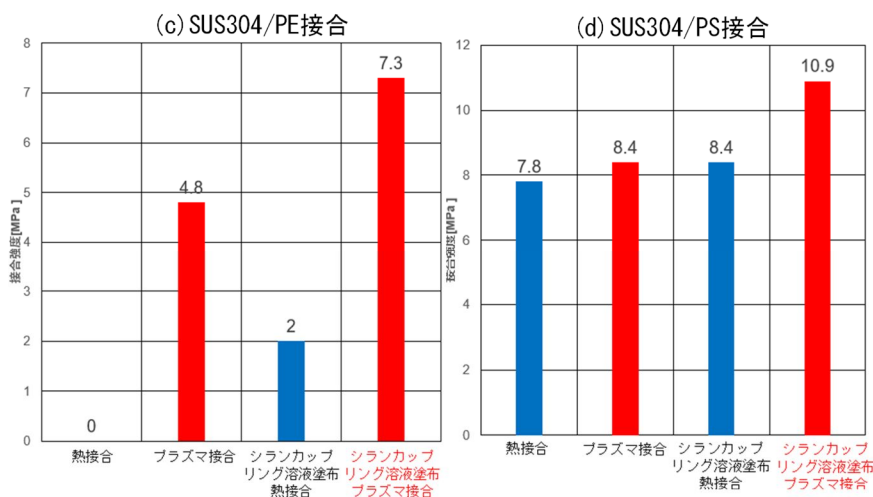


図 5: 汎用プラスチック(a)ポリエチレン PE、(b)ポリスチレン PS とステンレス(SUS304)の各種接合法での強度の比較。プラズマとシランカップリング溶液を併用したハイブリッド接合法で高い強度が得られた。

プラズマと溶液との相互作用を利用した接合において、接合時の湿度(水蒸気)の影響は重要な因子となる。そこで、プラズマ熱圧着時の雰囲気湿度を制御して(a)ステンレス/ポリカーボネートと(b)鋼板/ポリカーボネートに関する接合実験を行った。その結果、図 6 に示すように両接合サンプルにおいて湿度の上昇にともない接合強度は大幅に上昇し、湿度 90%で最大強度となった。同時にこの時の高周波プラズマジェットの発光スペクトルを分光器(FLAME, オーシャンオプティクス)で測定し、活性酸素種の変化について解析した。その結果、図 7 に示すように湿度の上昇にともないOHラジカルに起因する 308 nm 近辺の発光ピーク強度比の上昇が観測され、接合強度の増大は樹脂表面の改質に有効な活性酸素種の増加に起因することが示唆された。また、実際にプラズマ照射前と照射後で樹脂表面の化学結合の変化を FTIR 分光法で測定したところ、図 8 に示すようにプラズマ照射後の表面から酸素に起因するピークが新たに観測された。これより高密度である高周波プラズマジェットに水蒸気をさらに添加することにより、短時間で樹脂表面が大きく改質されることが明らかになった。

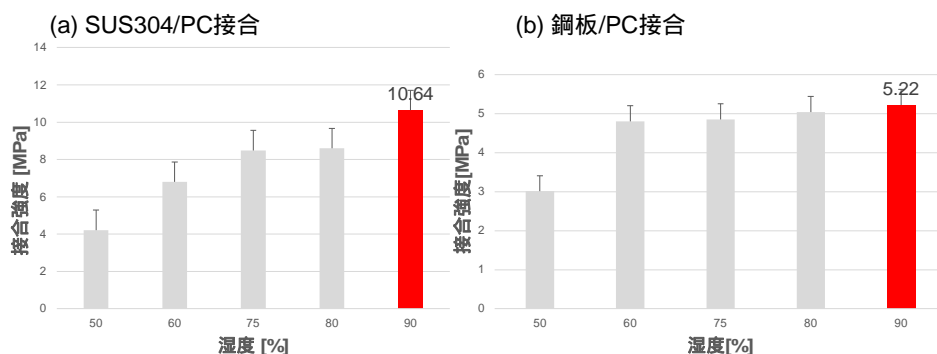


図 6: プラズマ熱圧着法の接合時における湿度の影響。湿度 90%で最大接合強度となった。

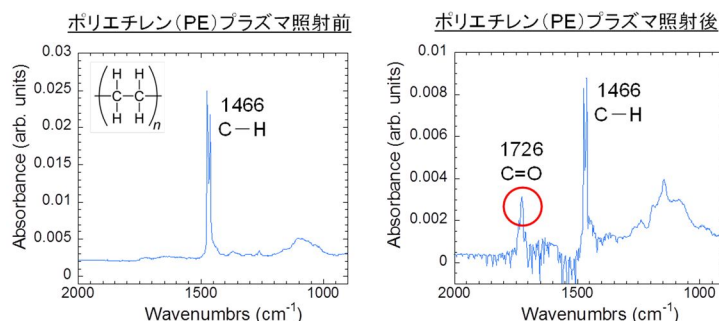
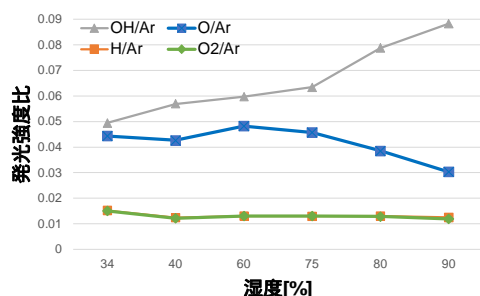


図 7: プラズマ発光強度比の湿度依存性。

図 8: 樹脂表面の FTIR スペクトルのプラズマ照射前と後の変化。

高い接合強度が得られた湿度 90%の環境下で、シランカップリング溶液を併用したプラズマ溶液ハイブリッド接合を行った。図 9(左)に示すように、湿度 90%においても接合強度があまり高くない鋼板/樹脂接合において、シランカップリング溶液を併用することにより接合強度が飛躍的に増大した(図 9(右)参照)。特に赤で示した汎用プラスチックのポリプロピレン、ポリエチレン、エンジニアリングプラスチックのポリアミドで約 5 MPa 程度までの接合強度が得られた。

鋼板/各種樹脂接合(湿度90%環境下)

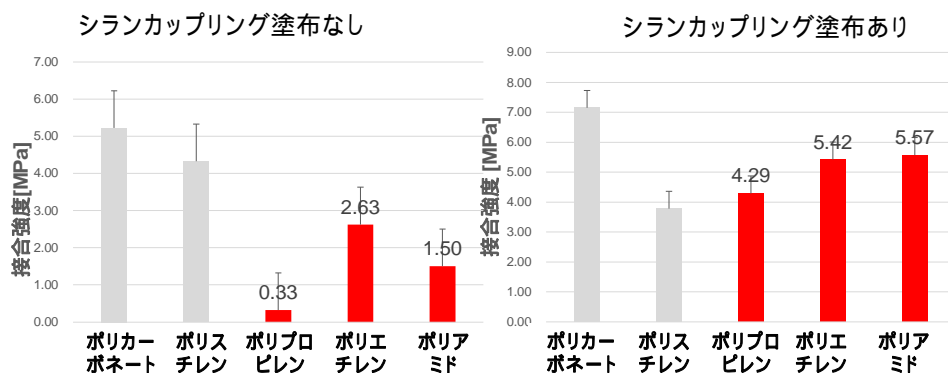


図 9: 湿度 90%環境下でのプラズマ溶液ハイブリッド接合結果。シランカップリング溶液を併用することで接合強度が飛躍的に増大した。

最後に炭素繊維強化プラスチック(CFRP)と金属の接合に関して高周波プラズマジェット処理を展開した。使用した CFRP は熱で硬化するポリイミド樹脂を使用しているため熱圧着法での接合は適用できない。そこで本研究ではエポキシ系接着剤を用いて高周波プラズマジェット処理の効果を検証した。具体的には接着剤塗布前に金属表面と CFRP 表面に高周波プラズマジェットを照射し、その後接着剤を用いて接合サンプルを作製した。図 10 に高周波プラズマジェット処理ありとなしの接着強度結果を示す。(a)ステンレス、(b)鋼板の両接合サンプルにおいて、高周波プラズマジェットで処理を行うことにより、10 MPa 以上の高い接着強度が得られた。この結果は、高密度な高周波プラズマジェットでの処理により、エポキシ系樹脂と CFRP ならび金属との化学結合が促進されたためと考察される。

またマトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)についてもプラズマ熱圧着法を適用した。図 11 に示すように(a)ポリカーボネートを用いた CFRTP、(b)ポリアミドを用いた CFRTP のどちらにおいても従来の熱圧着を超える高い接合強度となり、本研究で開発した高周波プラズマ熱圧着法が炭素繊維強化プラスチック(CFRP, CFRTP)と金属との接合に有効であることが明らかになった。

本研究では、プラズマ気液界面での化学反応を接合技術へと応用展開した新規接合法”プラズマ/溶液ハイブリッド接合”を開発し、高強度樹脂/金属接合を実現することを目的とした。その結果、プラズマ熱圧着法が樹脂/金属接合に極めて有効であることを実証した。最終的に樹脂/ステンレスの接合で従来熱接合の 3~12 倍、樹脂/鋼板の接合で 2~4 倍の高強度接合を達成した。現在、高密度プラズマジェットの照射領域を拡大するために図 12 の写真に示すような幅 10 mm 以上の幅広の高周波プラズマジェットを開発している。今後、プラズマ熱圧着法を大面積、高速処理へと展開していく予定でいる。

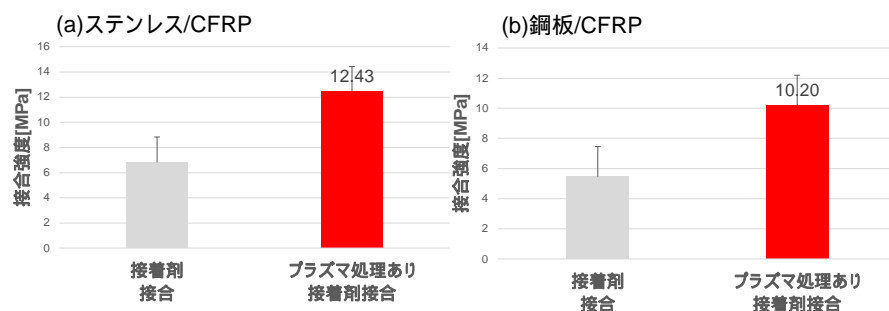


図 10: CFRP/金属間のエポキシ系接着剤での接着におけるプラズマ処理の効果。

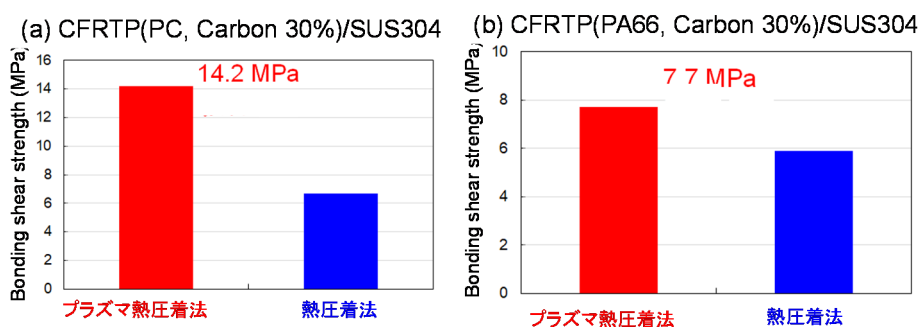


図 11: CFRTP/金属間のプラズマ熱圧着法の接合強度結果。

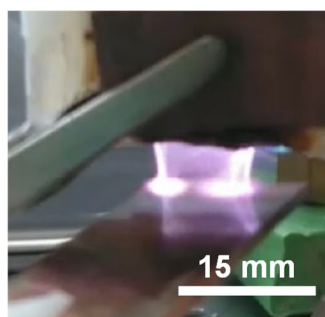


図 12: 幅広高周波プラズマジェットを開発。プラズマ熱圧着法を大面積、高速処理へと展開。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kosuke Takenaka, Rikuro Machida, Tetsuya Bono, Akiya Jinda, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Yuichi Setsuhara	4. 巻 75
2. 論文標題 Development of a non-thermal atmospheric pressure plasma-assisted technology for the direct joining of metals with dissimilar materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Manufacturing Processes	6. 最初と最後の頁 664 ~ 669
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmapro.2022.01.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 内田儀一郎、竹中弘祐、節原裕一
2. 発表標題 樹脂/金属異材接合のためのプラズマジェット熱圧接法の開発
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陣田亮哉、中本壮太郎、都甲将、竹中弘祐、内田儀一郎、節原裕一
2. 発表標題 大気圧RFプラズマジェットを用いた異材接合プロセスの開発
3. 学会等名 第39回プラズマプロセス研究会/第34回プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Giichiro Uchida, Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara
2. 発表標題 Development of a new bonding process for a plastic-to-metal joining by using a high-frequency plasma jet
3. 学会等名 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田儀一郎
2. 発表標題 新規大気圧プラズマ源の開発と応用展開
3. 学会等名 第70回プラズマが拓くものづくり研究会(名古屋市、名古屋産業振興公社主催) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹中弘祐、中本壮太郎、小鐘亮輔、都甲将、内田儀一郎、節原裕一
2. 発表標題 大気圧非平衡プラズマジェットを用いた有機材料 - 金属異材接合技術の開発
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田儀一郎
2. 発表標題 大気圧プラズマの可視化研究
3. 学会等名 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会155回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	節原 裕一 (Setsuhara Yuichi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	竹中 弘祐 (Takenaka Kosuke)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関