

大気圧プラズマ処理を用いた 難接着樹脂同士の直接接合

Direct Bonding of Resin Materials with Poor Adhesibility by Atmospheric-Pressure Plasma Treatment

接着剤を使用しない直接接合技術で、これまで実現できなかった 難接着樹脂同士の接合を実現

大気圧プラズマ処理は、汎用装置が製品化されたことで、金属材料表面の清浄化や樹脂材料表面の改質など、様々な用途で使用されています。今回、東芝は、大気圧プラズマ処理による表面改質で、接着剤を用いることなくシリコン樹脂同士を直接接合する技術を開発しました。ゴムとゲルのような、特性の異なるシリコン樹脂同士でも接合でき、一体化することで新しい価値の創出が期待できます。

今後、IoT (Internet of Things) デバイスなどに求められる、柔らかくて曲がる筐体 (きょうたい) の実現を目指すとともに、シリコン樹脂と同様に難接着材料であるフッ素樹脂との直接接合の検討も進めます。

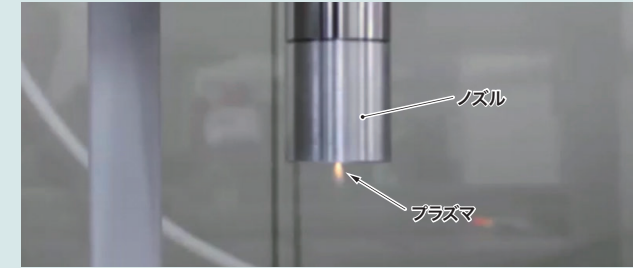


図1. ジェット方式プラズマ装置
ノズルから放出する低温で活性なプラズマにより、表面改質処理を行います。

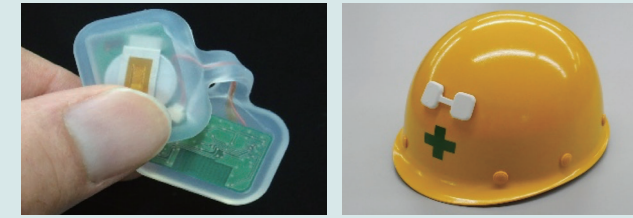


図3. 曲がって貼れるPDMS筐体
PDMSゴムとPDMSゲルシートを接合して電子部品を封止すれば、自在に曲がり、様々な物に容易に着脱できます。

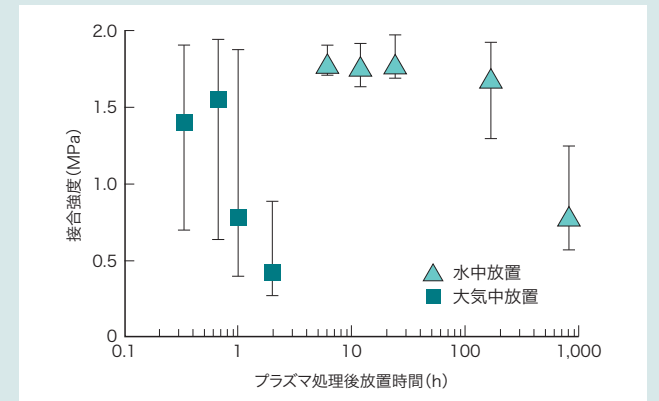


図2. プラズマ照射後の周囲環境の違いによる接合強度の経時変化
水中での保持により、改質寿命が改善して接合強度が維持されることが分かりました。

大気圧プラズマ処理の動向

プラズマは、気体分子の電離によって中性分子や、正イオン、電子などの粒子が混在した、物質の第4の状態、主に気体の放電現象によって発生させることができます。電極間の高い電圧で加速された電子が気体分子と衝突を繰り返すことで、気体分子が電離します。低圧下では、電子はほかの粒子との衝突確率が低いため、電子だけが高温となる熱非平衡状態の低温プラズマになります。この低温プラズマは、物質表面の清浄化や改質など、様々な用途での処理に利用できますが、低圧下では大きな対象物の処理は困難です。一方、大気圧下では、電子はほかの粒子との衝突頻度が高いため、エネルギー交換によって温度は低下し、熱平衡状態に近づきます。そして、放電を持続するために印加電圧を上昇させると、入力電力の増大で系全体の温度が上昇し、高温プラズマになりやすくなります。そのため、大気圧下で低温プラズマを得ることは困難と言われていましたが、1988年に、電極間に絶縁体を挿入して数kHz以上の交流電圧を印加することで、安定したグロー放電を発生させることが明らかになり⁽¹⁾、大気圧プラズマ装置の開発が加速されました。大気圧プラズマ装置は、真空機器が不要なため装置コストを抑制でき、大きな対象物の処理が可能です。また、減圧する必要がないため処理時間が短く、液体や生体など低圧下では不安定な対象物も処理できます。

大気圧プラズマ装置は、多くのメーカーから製品化されており、ダイレクト方式とジェット方式に大別されます。前者は、対向する電極間でプラズマを発生させて対象物を通過させる方式で、プラズマが照射される距離が短いため、対象物は平面状である必要があります。一方後者は、電極間を通過させる処理用ガスをプラズマ化して対象物に照射する方式で、ダイレクト方式よりもプラズマの到達距離が長く、対象物の制約が少ないというメリットがあります。このため、近年、樹脂材料を多用している自動車業界では、金属材料表面の清浄化や、樹脂材料表面の改質を行う接着工程の前処理として、ジェット方式の大気圧プラズマ装置が多数導入されています。

大気圧プラズマ処理によるシリコン樹脂の直接接合

この大気圧プラズマ処理によって、接着剤を用いずに樹脂同士を直接接合することができれば、樹脂自体の強度に近い接合強度が得られることが期待できます。

大気圧プラズマ装置は、放電方式や使用するガス種でプラズマ密度や発生するイオン種が異なるため、対象物や目的に応じたプロセス条件の適性化が重要です。過度な処理を行うと、接合界面近傍の樹脂の主骨格が脆弱 (ぜいじゃく) になり、結果として接合強度が低下します。

現在、耐熱性、柔軟性に優れ、パッキン材や封止材として多くの製品に使用されている代表的なシリコン樹脂の

PDMS (Polydimethylsiloxane) を大気圧プラズマ処理し、直接接合する研究を進めています。PDMSの分子構造の主骨格はシロキサン結合 (-Si-O-Si-) で、側鎖にメチル基 (-CH₃) が結合しています。図1に示すジェット方式の大気圧プラズマ装置で、処理用ガスにN₂ (窒素) を用いてPDMS表面にプラズマ処理を行うことで、-CH₃の減少と反応性の高いシラノール基 (-Si-OH) が新たに形成されることが分かりました。その後、プラズマ処理面同士を接触させ、常温下又は100℃で一定時間、一定の圧力で保持することで、接合体を形成できました。高温ほど短時間で接合することから、-Si-OH間の脱水縮合反応でPDMS固体間に-Si-O-Si-が形成されたと考えられ、市販のPDMS用接着剤の3倍 (1.5 MPa) 以上の接合強度が得られています。

一方、プラズマ処理で表面が活性化された状態は、時間経過に伴い失活することが知られています⁽²⁾。プロセスマージンを確保するには、改質寿命の向上が必要です。PDMSの場合、大気中で1h放置すると接合強度が半減することが分かり、-Si-OHが消失して-Si-O-Si-が形成されることを確認しました。改質寿命の改善を目的に、周囲環境の影響を調査し、失活メカニズムを考察しました。図2に、プラズマ処理後、大気中及び水中で保持した後に作製したPDMS接合体の接合強度を示します。水中で保持することで、168h後もプラズマ照射直後と同等の接合強度が得られることが分かりました。水中では、水分子が-Si-OHに

配向し、照射面内で-Si-O-Si-を形成する失活反応を抑制していると推測しています。

今後の展望

架橋度の調整や充填材添加によって硬さを変えたPDMS同士も、大気圧プラズマ処理で接合が可能です。例えば、IoTデバイスでは柔らかくて曲がる筐体が求められますが、ゴム筐体とゲルシートを接合して電子部品を封止することで、図3に示すような、自在に曲げられ様々な物に着脱できるIoTデバイスが実現できます。

今後、国立大学法人 大阪大学と連携し、この手法と熱アシストプラズマ処理⁽³⁾を組み合わせ、PDMSと同様に難接着なフッ素樹脂との直接接合も検討していきます。

文献

- (1) Kanazawa, S. et al. "Carbon Film Formation and Surface Modification by Cold Plasma at Atmospheric Pressure". Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chem. 3. Tokyo, 1987-09, Int. Union of Pure and Appl. Chem. 1987, p.1839-1844.
- (2) Murakami, T. et al. Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment. J. Colloid Interface Sci. 1998, 202, 1, p.37-44.
- (3) 大久保雄司. フッ素樹脂の接着性を劇的に改善する熱アシストプラズマ処理の開発. 日本接着学会誌. 2018, 54, 1, p.4-16.

小松 出

生産技術センター 電子機器・実装・制御技術領域 実装技術研究部
日本接着学会会員