



S. Matsusaka

レーザー誘起表面微細周期構造を有する 金属材料の常温接合特性

松坂 壮太*

1. はじめに

近年、電子デバイスの高機能・高密度化が進んでおり、その実装工程における各種素子等への負担を軽減するため、低温・低荷重で実施可能な固相接合方法の確立が求められている。しかしながら、低温・低荷重条件下では金属表面の酸化被膜や汚染層の破壊・除去が容易ではなく、一般的な固相接合方法によって、被接合材の新生面を露出させ、直接的な金属結合を形成することは困難である。そのため、例えば小山ら¹⁾は、接合前に銅をギ酸等の溶液中で煮沸処理を行うことで接合可能温度の低下や接合強度の向上を図っている。また、高真空中で試料表面の汚染層を除去し活性化させることで、接合温度の低下を図り、常温での接合を可能とする試みも広く行われている²⁾。しかし常温においては、金属の変形能が低く、また接合界面における原子の拡散が起こりにくいことから、十分な接合面積・強度が得られないことが問題となる。

一方、筆者ら³⁾、高橋ら⁴⁾はこれまで、アルゴンイオンビームによって表面活性化させた金の細径ワイヤと金箔の常温接合において、ワイヤ径が微細になるにつれて、凝着力の影響が顕著になり接合率が上昇すること、また接合界面における原子の拡散が促進され、接合強度が上昇することを明らかにしている。したがって、あらかじめ接合面全体に微細な凹凸を形成することが可能となれば、常温付近の比較的低温環境下においても接合面積の増加や接合強度の向上が期待できる。本研究では、このような接合面への微細構造の形成をレーザー照射によって実現する。これまでの研究により、被加工材に対して、パルス幅がフェムト秒やピコ秒の超短パルスレーザー光を加工閾値近傍のエネルギー密度で照射した場合、入射光の偏光方向と垂直の方向に、レーザー波長と同程度、またはそれ以下の周期を有する構造が形成されることが知られている⁵⁾。この構造は、レーザー誘起表面微細周期構造(Laser-Induced Periodical Surface nano-Structure: LIPSS)として知られており、接合面に対して比較的容易に、溝幅、溝深さがそれぞれ数百 nm の微細凹凸を形成可能である。

本稿では、このような微細周期構造を有する銅表面に対し、高真空中でのアルゴンイオンビーム照射による表面活性化を行い、2つの表面間の常温接合性を調査した結果について報告する。

2. 微細周期構造が接合性に与える影響

2つの弾性体間の接触問題はHertzによって解かれた⁶⁾。半径 R_1 、 R_2 の2つの球体に荷重 F が負荷された場合の接触半径 a_0 は、式(1)で与えられる。

$$a_0^3 = \frac{3FR}{4K} \quad (1)$$

ここで、

$$\frac{1}{K} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (2)$$

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (3)$$

E_1 、 E_2 は球1、球2のヤング率、 ν_1 、 ν_2 は球1、球2のポアソン比である。その後、Johnsonらは、凝着エネルギー $\Delta\gamma$ (表面と界面とのエネルギー差)を考慮した理論(JKR理論と呼ばれる)を提案し、Hertzの解を式(4)のように修正した⁷⁾。

$$a^3 = \frac{3R}{4K} \left(F + 3\Delta\gamma\pi R + \sqrt{6\Delta\gamma\pi R F + (3\Delta\gamma\pi R)^2} \right) \quad (4)$$

$$\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5)$$

ここで、 a は凝着領域の半径、 γ_1 、 γ_2 は球1および2の表面エネルギー、 γ_{12} は凝着時の界面エネルギーである。一般的に $\Delta\gamma > 0$ であるため、JKR理論から計算される接触面積は、Hertzの理論から計算される接触面積に比べて大きくなる(図1)。ただし、力の釣り合いを保つために面

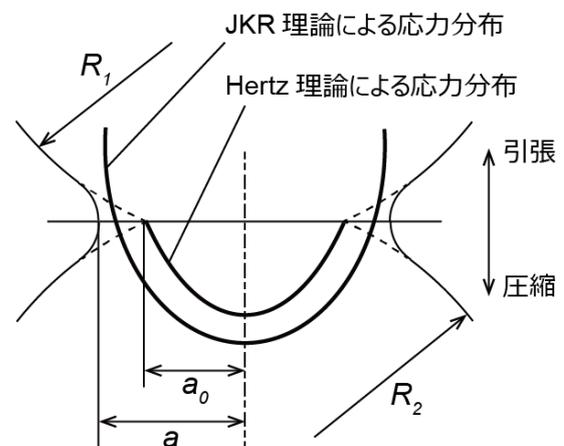


図1 Hertz理論とJKR理論による接触面積の差異

*千葉大学大学院工学研究院 機械工学コース 准教授

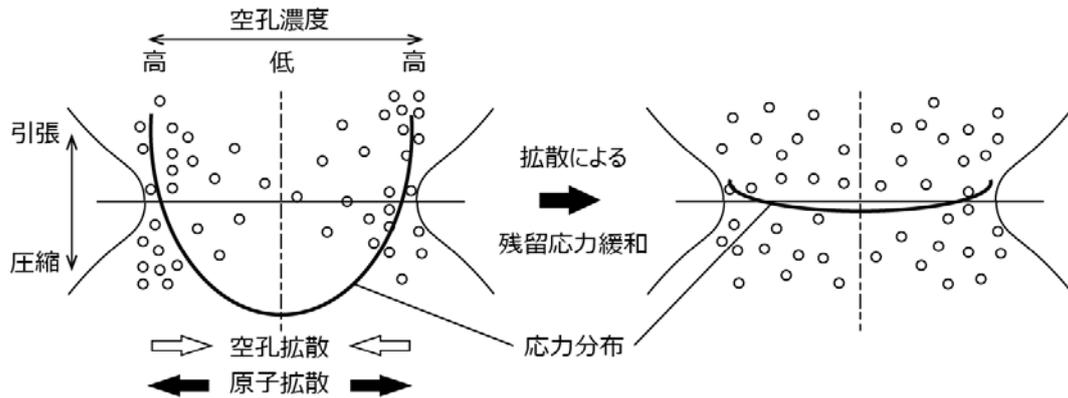


図2 残留応力による接触界面での空孔拡散の模式図

積の増加部分には、大きな引張応力が生じることになる⁸⁾。ここで、この接触した2物体間に金属結合が形成されたと仮定すると、接合界面には、中央部で圧縮、両端部で引張の残留応力分布が形成されることになる。

一方、筆者らは接合界面に応力分布が存在する場合、応力の勾配に起因した空孔拡散とそれともなう応力変動の相互作用によって、残留応力分布が緩和され、最終的に接合強度が向上することを明らかにした³⁾。その応力緩和機構は概ね以下の通りである。物体内のある場所における空孔濃度 C と過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu$ 、およびその場所に加わる圧力 P との間には次式が成り立つ。

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{P\Omega}{kT}\right) \quad (6)$$

ここで、 C_0 ：平衡空孔濃度、 Ω ：原子空孔体積、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度である。式(6)より、圧縮応力の働く界面の中央部では空孔濃度が低く、引張応力の働く界面端部では空孔濃度が高い状態が生まれる(図2)。この空孔濃度の勾配を駆動力として、界面に沿った原子の拡散が生じ、応力分布が時間とともに変化する。空孔拡散に起因した応力緩和現象に必要な時間は、温度が低下するほど指数関数的に増加することが知られている。したがって、常温における短時間での応力緩和は困難であると予想されるが、被接合材表面に微細な凹凸を有する場合、空孔の拡散距離が短くなることから、従来に比べて急速な応力緩和とそれに伴う接合強度の上昇が期待できる。

本研究においては、表面にサブミクロンサイズのLIPSSを形成し、かつイオンビーム照射によって表面を活性化した被接合材同士を接合することで、凝着エネルギーの効果による接合面積の拡大と、拡散距離の低減による残留応力緩和により接合強度の向上を図ることができると予想される。

3. 実験方法

3.1 接合面へのLIPSSの形成

レーザー光源としてパルス幅150 fs、波長775 nmのフェムト秒レーザー(Clark-MXR社製 CPA-2110i)を使用し、試料表面に垂直にレーザー光を照射しながら試料ステージを

移動させることにより、接合面全面にLIPSSを形成した。また、供試試料として銅箔(15 mm × 15 mm × 0.010 mm)と銅棒(φ10 mm × 6.6 mm)を用いた。表1にレーザー照射条件、ステージ走査条件を示す。

適切なレーザー照射条件として、ステージスキャン速度：4 mm/s、スキャンピッチ：30 μm、レーザーエネルギー密度：0.8 J/cm²の条件を選択し、銅棒、銅箔の被接合面全面にLIPSSを形成した。形成したLIPSSのSEM写真を図3に、AFMによる計測結果を図4に示す。同図より形成したLIPSSは周期が約700 nm、高さが約150 nmであることが分かった。

3.2 常温接合方法

まず、アルゴンイオンビーム照射による被接合面の活性化と、その後の接合を1つの容器内で実施可能な真空装置の製作を行った。製作した接合用真空装置の概略図を図5に示す。同図に示すように、本装置は、真空排気系、試料洗浄用アルゴンイオン銃(PSP社製電子振動型イオン源ISIS300)、接合ツール押込み機構、接合用治具などから構

表1 レーザー照射条件

項目	単位	値
繰り返し周波数	kHz	1
スポット径	μm	60
エネルギー密度	J/cm ²	0.7 ~ 1.5
スキャン速度	mm/s	1, 2, 3, 4
スキャン間隔	μm	10 ~ 60

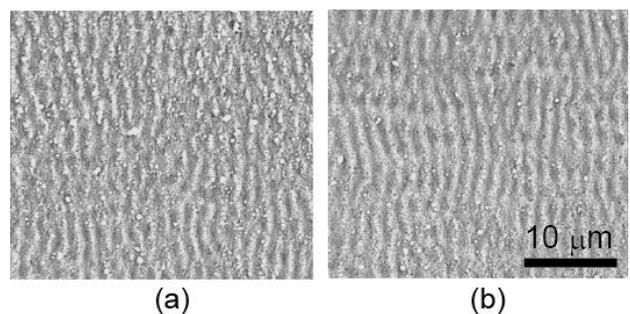


図3 フェムト秒レーザー照射によって銅棒(a)および銅箔(b)に形成されたLIPSSのSEM写真。

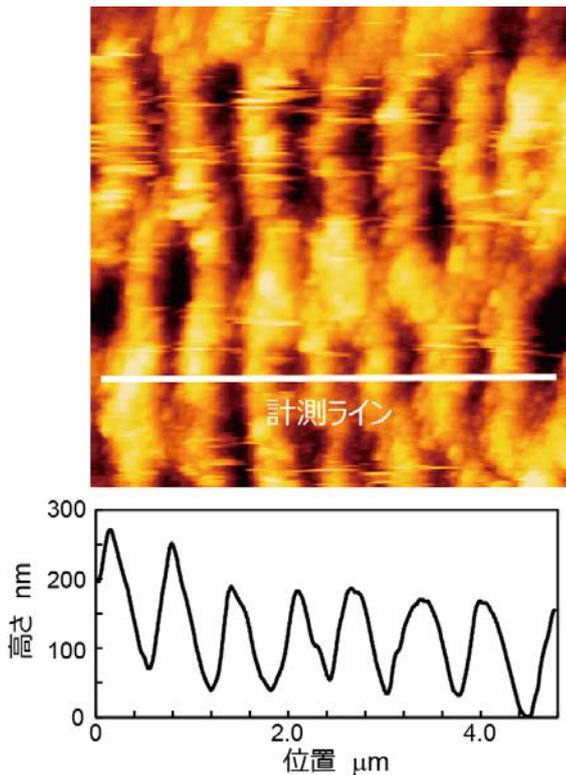


図4 LIPSS 形成表面の AFM 測定結果

成されている。本装置の最高到達圧力は 1.0×10^{-6} Pa である。文献⁹⁾によれば、清浄な表面上に気体の単分子層が形成されるまでの時間 t は表面の気体補足率を最大値の 1 と仮定した場合、次式で表される。

$$t = 1.20 \times 10^{-5} \times \frac{\sqrt{MT}}{Pr^2} \quad (7)$$

ここで、 M : 分子量、 T : 温度(K)、 P : 圧力(Pa)、 r : 分子半径(Å)である。温度を 300 K とし、酸素分子を例として t を求めると、 1.0×10^{-6} Pa においては、活性化状態の接合面を約 130 s 間保つことが可能であると考えられる。なお、本接合装置において、接合圧力は約 2~15 MPa に制御可能である。

上述の接合装置と、被接合面へ LIPSS を形成した試料を用いて常温接合実験を行った。実験装置を 1.0×10^{-6} Pa まで排気後、超高純度アルゴンガスを 8.6×10^{-3} Pa まで導入し、装置左右の治具に設置した被接合面（鏡面研磨した銅棒と銅箔）に対して、照射時間 1 h、加速電圧 2.0 kV、照射角度 45 deg. の条件でアルゴンイオンビーム照射を行った。その後、活性面に酸化膜等が再付着すると考えられる約 130 s 以内に、活性化面が重なるように試料を移動・回転し、上から接合治具によって 10 MPa の圧力を負荷し常温で接合を行った。また、常温で接合した試料の他に、これを熱処理した試料を作製した。これらの試料を引張試験に供するとともに、SEM による破断面の観察を行った。また、得られた接合面積・接合強度に対し、接合面の LIPSS の有無や熱処理の効果について比較・考察した。試料表面条件、熱処理条件を表 2 に示す。

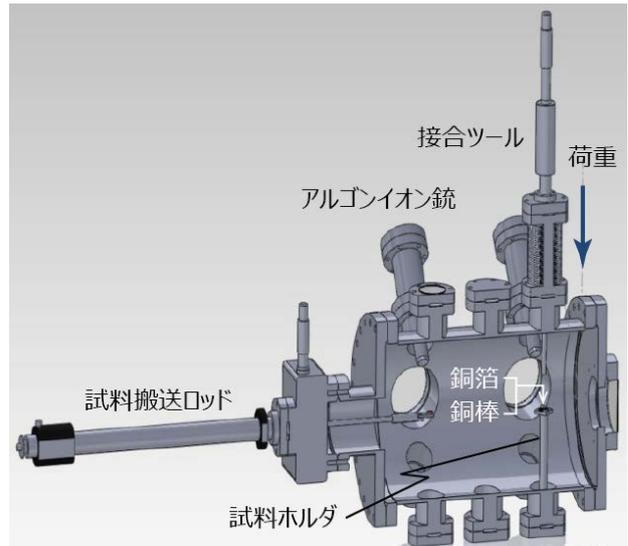


図5 表面活性化常温接合装置の概要

表2 表面処理および熱処理条件

条件	銅棒 (LIPSS)	銅箔 (LIPSS)	熱処理
(a)	無し	無し	無し
(b)	無し	無し	473 K, 1 h
(c)	無し	無し	473 K, 2 h
(a)'	有り	無し	無し
(b)'	有り	無し	473 K, 1 h
(c)'	有り	無し	473 K, 2 h

4. 実験結果と考察

まず、アルゴンイオンビーム照射後の試料に対して、AFM による形状測定を行い、ビーム照射が LIPSS 形状に与える影響を調査した。その結果、周期は 700 nm と照射前と変化はなかった一方、イオンビームのスパッタリング効果により、高さが 120 nm と約 30 nm 減少していた。

図 6 に、各接合条件における銅棒側の破断面の代表的な外観写真を示す。同図から分かるように、熱処理を行わなかった試料(a)、(a)'については、LIPSS の有無にかかわらず、明瞭な接合部は観察されなかった。一方、熱処理を行った試料については、銅棒表面に存在する僅かなうねりや、接合ツールの面精度の不足により、試料全面での接合は困難であったものの、部分的には接合が達成されていた。熱処理前には明確な接合部が見られなかったにもかかわらず、熱処理後には接合部が形成されていることから、熱処理前の試料では清浄な面同士が密着してはいるものの、十分な強度を有した接合部は形成されておらず、熱処理に伴う原子拡散の促進と界面での残留応力の緩和³⁾により、強固な接合部が形成されたことが示唆される。図 7 は、図 4 中の(b)および(b)'の破断面の SEM 観察像である。図 7 から分かるように、破断面に LIPSS の有無による違いは認められず、いずれにおいても銅棒（紙面奥）に接合された

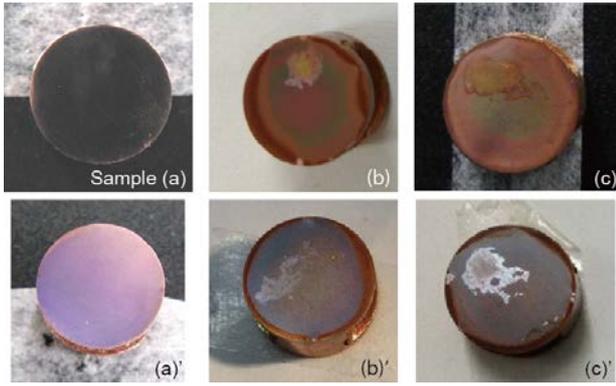


図 6 銅棒側破断面の外観

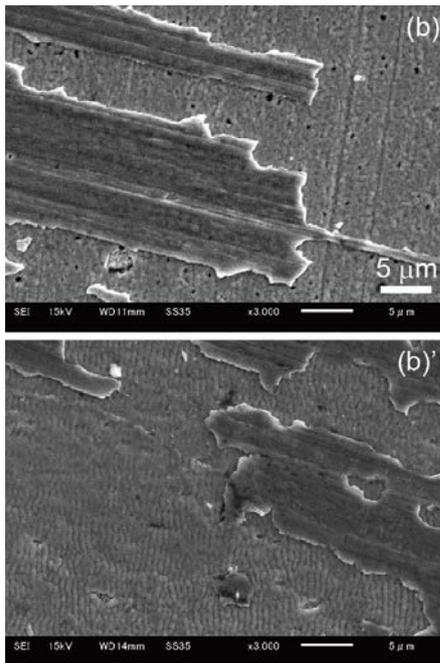


図 7 銅棒側破断面の SEM 写真

銅箔（紙面手前）の表面が剥がれたような破断形態が観察された。なお、今回の銅棒、銅箔の表面観察においては、それらの接合界面で破断したと思われる部位は観察されず、全て図 7 のような破断形態となっていた。そのため、銅箔と銅棒間の真実接触領域については、観察を行うことができなかった。

図 8 に、図 6 の各試料から計測した見かけの接合面積を示す。同図より、LIPSS の有無による試料間の違いはほとんど見られず、熱処理時間に比例して接合面積が増加していることが分かる。図 9 は、各接合試料の引張試験の結果と図 8 の見かけの接合面積から算出した引張強度である。なお、条件(a), (a)', (b)'の試料については、接合強度が低く、強度測定が困難であったため、ここには記載していない。図 9 より、200 K 程度の熱処理により、接合強度が大きく向上していることが分かった。また、図 8 と図 9 の(b)および(c)に着目すると、熱処理時間を 2 倍にすることによって接合面積が約 2 倍に増加する一方、接合強度は約 5 倍に増加している。このような接合部の強化は、前述のよ

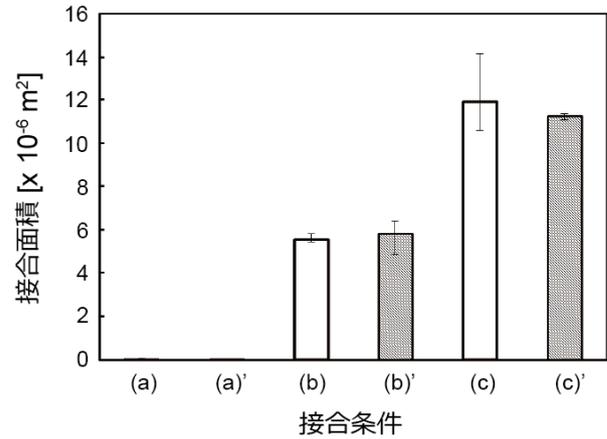


図 8 LIPSS 形成や熱処理の有無が接合面積に及ぼす影響

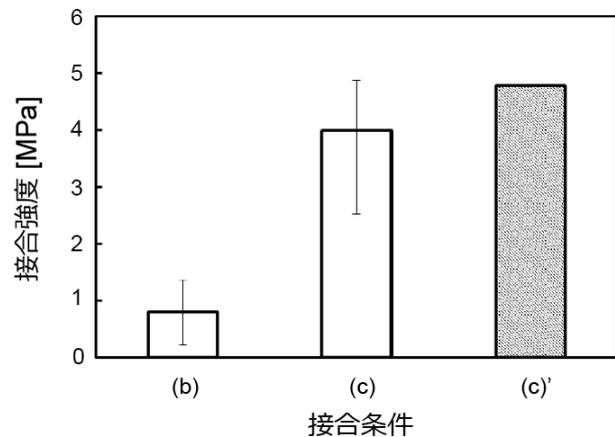


図 9 LIPSS 形成や熱処理の有無が接合強度に及ぼす影響

うに熱処理による原子拡散の促進と、それに伴う内部残留応力の緩和に起因するものと考えられる。

なお、今回の実験結果においては、LIPSS の有無の接合強度への影響は小さかった。その原因として、接合部の破断が銅箔の表面近傍で生じており（図 7）、銅棒と銅箔との界面強度が正確に測定できなかった点が挙げられる。今回の実験では、接合面間の接触を重視したため、片側の試料として銅箔を使用したが、今後は十分な面精度を有する銅棒同士の接合を行うことによって、正確な界面強度を把握する必要がある。

5. おわりに

本研究では、銅箔と銅棒との常温接合において、被接合面への LIPSS の形成が接合性に与える影響について検討した。まず表面活性化と接合実験を 1 つの容器中で実施可能な真空装置の製作を行った。また、フェムト秒レーザーを用いて表面に幅 700 nm、高さ 150 nm 程度の LIPSS を形成した銅棒と銅箔との常温接合実験を行った。接合試料を引張試験に供し、LIPSS の有無や熱処理が接合強度に与える影響を検討した。その結果、473K、2 h の熱処理により、接合強度が大きく向上することが分かった。その一方で、

LIPSSの有無が接合強度に与える影響は小さかった。これは、銅箔試料の強度が小さく、界面強度を正確に測定できていなかったことが一因と考えられる。今後は、接合試料や接合ツールの精度向上を図り、LIPSS形成の有無が接合プロセスに与える影響を詳細に検討する予定である。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、天田財団より一般研究開発助成(AF-2011214)を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、レーザ加工実験にご協力頂いた大阪大学接合科学研究所 阿部信行先生、塚本雅裕先生、研究内容全般にわたりご指導頂いた同研究所 高橋康夫先生に心より御礼申し上げます。また接合実験にご協力頂いた、千葉大学大学院 梅翔午氏(現 旭化成(株))に感謝致します。

参考文献

- 1) S. Koyama et al, Jpn. J. Appl. Phys., **54** (2015) 030216.
- 2) 須賀唯知, 溶接学会誌, **64** (1995) 282.
- 3) 松坂壮太他, 溶接学会論文集, **17** (1999) 583.
- 4) Y. Takahashi et al, Acta Mater., **51** (2003) 2219.
- 5) A. Borowiec et al, Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 4462.
- 6) K. L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge Univ. Press (1987) 84.
- 7) K. L. Johnson et al, Proc. R. Soc. Lond. A, **324** (1971) 301.
- 8) Y. Takahashi et al, J. Adhesion. Sci. Tech., **17** (2003) 435.
- 9) 加柴良裕他, 溶接学会誌, **59** (1990) 100.