常 温 接 合

須 賀 唯 知*

1. 緒 言

金属・セラミックスの接合は、ロウ接にせよ拡散接合にせよ常温以上、接合法によっては1273 Kを越える高温で行われる。そもそも結合を作りにくい金属・セラミックスに対して高温で両者の間に反応を生じさせ、その結果界面領域に何らかの組織変化ないしは組成変化を伴うのが一般的な金属・セラミックス接合である。これに対し、この接合を常温で実現しようとするのが常温接合である。

金属の溶接技術の1つとしては、常温接合に相当するものに冷間圧接がある。冷間圧接は、一般には、被接合材の表面に存在する酸化皮膜を圧接時の機械的な塑性変形によって除去し、清浄な金属表面を露出させてそのまま相互に密着接合させる方法である。これに対し、ここで紹介する手法は、接合面の清浄化にイオン衝撃などの物理的な手法を採用し、またその清浄表面の保持に超高真空といった雰囲気制御を行う点など、金属清浄面の活性をより積極的に制御し利用しようとするもので、従来のプロセッシングと区別する意味で取り敢えずこれを“表面活性化による常温接合(Surface Activation Method)”と称している。

超高真空中で異種金属が凝着を起し接合してしまうという現象自体は古くから知られているが、超高真空中で使われる機器の摺動部の摩耗の問題や宇宙空間での異物質の付着などの観点から、どちらかというとながティブな現象として捉えられることが多かった。したがって、超高真空中での凝着現象を接合として利用しようとするのはごく最近のことである。加熱を要しないある意味で夢の接手法としての期待もさることながら、現象自体が接合の本質とは何かというような素朴な疑問を喚起する単純で魅力的な現象であり、接合の原点としての関心も高い。特に近年この手法が異種金属間の接合のみならず金属・セラミックスのように結合様式の異なった材料間にも適用可能であることが筆者らにより示され⁽¹⁾、現在内外のグループで同様の研究が進められている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。本稿では、この常温接合の研究の現状と問題点を簡単に紹介する。

2. 常温接合の系譜

常温接合は前述のように冷間圧接をその原理に忠実に表面の清浄性・活性のコントロールによって行おうというものである。冷間圧接が接合技術として実用化されたのは古く1940年代後半から1950年代に遡る⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。むしろこれは金属の表面をワイヤブラッシングなどの機械的手段により清浄化し、圧延などの手段によって圧接するものであり、接合技術としてはクラッド材の製造法の1つとして現在に至っている。一方、清浄な金属間で凝着現象が生じることは、真空中での摩擦や凝着現象としてこれもまた古くから知られており、Bowden-Taborのレビュー⁽⁹⁾で既に摩擦における分子間力と真実接触面積という基本的な概念が明確に説明されている。1960年代に入ると超高真空技術の発達によって、清浄面での凝着現象を実験的に扱うことが可能となり、宇宙開発からの要請もあって超高真空中での付着・凝着実験がBuckleyを始めとしたNASAの研究者により盛んに行われるようになった⁽¹⁰⁾。これらの実験はその後も着実に進められ、各種表面分析手段の発達も相まって、金属同士のコンタクトについては各種金属間の接合性、結晶方位の関連、雰囲気の影響など基礎的なデータが集積されている。しかしながら、これらの実験は、凝着摩耗のメカニズムを調べるという観点から「ピン-オン-ディスク」タイプの静的な付着破断実験、あるいは摩擦後の破断実験を行い付着係数(coefficient of adhesion)を求めるといった形式のものが多く、積極的に接合技術を意図したものは少なかったようである。特に金属・セラミックス系については、Buckleyらによる超高真空中での摩擦に関する一連の研究や⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、Rugeらの超高真空中での破断面に対して接合を行った実験⁽¹³⁾などが知られているのみであり、常温接合という観点からのデータは極めて限られているのが現状である。

3. 金属・セラミックスの常温接合

金属とセラミックスの常温接合では、金属同士の場合と異なり、常に安定な結合を作るとは限らない。何がそのガイドラインとなるのか、濡れ・反応などの高温での熱力学的諸元がどの程度その役割を果たすのかなど疑問の点も多い。

* 東京大学助教授；工学部精密機械工学科
Room Temperature Bonding; Tadatomo Suga (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: room-temperature bonding, joining, ceramics, interface, transmission electron microscopy
1990年5月14日受理

Buckley, Miyoshi らは超高真空中(10^{-8} Pa)で Ti, Zr, V, Ta, Nb, Cr, Co, Fe, Ni, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Rh などの遷移金属と SiC, フェライト, BN, ダイヤモンドとの摩擦実験を行い、摩擦係数は遷移金属の d 軌道特性で整理されたとした⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。すなわち、d 軌道の詰まった Ru, Rh は反応性が低く摩擦係数は小さいのに対し、d 電子密度の小さい Ti, Zr は反応性が高く、従って摩擦係数も大きい。ただ、この d 軌道特性によるこれら遷移金属のランク付けの結果は、その遷移金属の酸化物の生成自由エネルギーの順になっている点に留意する必要がある。これは少なくとも酸化物に対しては、遷移金属と酸素の結合が生じていることを示唆している。実際、Pepper らはサファイア-金属の凝着実験で、その剪断力と金属の酸化物生成自由エネルギーとがよく相関することを示しており⁽¹⁴⁾、一方、香山らはサファイア-3d 遷移金属吸着系の界面電子構造の計算を行い、酸素の非結合 p 軌道と遷移金属 d 軌道との混成による結合の形成を明らかにしている⁽¹⁵⁾。

これらの実験や計算から直接、接合強度に関する知見を得ることは困難であるが、超高真空中での摩擦係数が金属同士では数十を越える値であるのに対し、遷移金属-セラミックスでは 1 以下であることを考えると、接合強度が実際の程度であるのか問題となるところである。

一方、Pries, Ruge ら⁽¹³⁾は Si, SiC, Si_3N_4 , SrTiO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 と Mg, Al, Zn, Cd, Sn, Cu, Ag, Au の組み合わせで実験を行い、接合性がセラミックスのイオン結合性(誘電率)、およびこれらの金属の電気陰性度とともに悪くなることを示すと共に、イオン性の強いセラミックスに対してはこれらの金属との間の結合の形成に疑問を投げかけている。この実験では接合は真空中で試料を破断させた面同士で行っているため、接合強度そのものの定量的評価はされていない。

4. 表面活性化による常温接合法

以上の状況のもと筆者らは以上の現象を接合技術の 1 つとして検討している。接合技術という観点からすると、清浄面を作るのはイオン照射などの手法に頼るにせよ、真空度はあまり高くない方が好ましい、低荷重での微小面積のコンタクトは接合強度の評価の際他の手法との比較がしにくい、などの理由もあって、図 1 に示す超高真空装置内で、図 2 のような寸法の試料について実験を行っている⁽¹⁶⁾。実験装置は接合室と試料準備室の 2 つの真空槽から構成されており、接合室の真空度は 2.6×10^{-8} Pa である。試料表面へのビームの照射は、接合室内部に装備したアルゴン高速原子ビーム源により行う。この高速原子ビームの等価ビーム電流密度は加速電圧 1.0~2.0 kV で 0.3~0.4 A/m² 程度、作動時の圧力は約 0.1 Pa である。照射を 1.2 ks から 3.6 ks 程度行ったのち、直ちに試料の圧接を行う。接合面積はおよそ 10 mm² であり、接合圧力で

図1 接合装置模式図：①⑤⑦⑩搬送機構，マニピレータ，②⑧イオン源(FAB)，③⑥⑨試料，④スパッタ蒸着機構。

図2 接合試料。

100 MPa 以下の圧力を 20 s から 30 s 印可する。実験に供した金属試料は Al, Cu, Ag で、あらかじめ曲率半径 25 mm の半球状に加工し、焼鈍、電解研磨をほどこしている。相手としては、常圧焼結 AlN、常圧焼結 Si_3N_4 、常圧焼結 SiC、 Y_2O_3 -部分安定化 ZrO_2 、アルミナ、単結晶 Si、ダイヤモンドなどを用いた。

これまでに得られている結果で興味深い点の 1 つは、Al は種々のセラミックスと強固な接合が可能であるのに対し、Cu, Ag は金属、Si などとは Al と同様接合するものの Si_3N_4 , SiC, Al_2O_3 などのセラミックスとは接合することが困難である点である。Al とセラミックスの接合強度は予想以上に強固であり、引張試験でセラミックス側で剥離する AlN、アルミナを除くと 70 MPa から 100 MPa を越える強度が得られている。図 3 に Al- Si_3N_4 接合部の引張試験後の破面を示すが、特有のディンプル破壊面を呈しており、破断が界面付近の Al 内で生じたことを示している。すなわち、このような強固な接合の場合は強度は界面の結合強度以上に金属側の強度に支配されと考えられる。

一方 Cu, Ag がセラミックスと接合しないことは、Pries らの結果と同様であり、また高温での拡散接合における両者の不活性さに対応しているもので必ずしも予想できないものではない。単純に考えると Cu や Ag の酸素に対する親和力の問題とも言える。しかし、最近の超高真空中での Cu- Al_2O_3 の拡散接合では CuO の形成無しに強固

図3 Al-Si₃N₄ 常温接合体の破断面.

なダイレクトボンディングが可能であることが示されており⁽¹⁷⁾, 見かけの強度の小ささは, 常温で真実接合面積が小さいこと, 局所的な強変形による弾性残留応力などに起因するのではないかと考えている.

もう1つの興味ある結果は, この手法による接合が必ずしも超高真空を必要としない点である. どこまで清浄な雰囲気が必要であるのか, まだ系統的には調べてはいないが, 少なくとも 10^{-4} Pa 程度の真空でも同様の結果が得られている.

これに関連して, Al の常温接合界面の組織に以下に示すような顕著な相違が観察された⁽¹⁸⁾. 図4は低真空 (6.7×10^{-5} Pa) で接合した Al-Al 接合界面の TEM 像である. 図中右半分は接合していない部分であり, その穴の周

図4 Al-Al 常温接合界面領域の TEM 像(接合条件: 真空度 6.7×10^{-5} Pa, Ar 高速アトムビーム照射 1.7 kV-1.8 ks).

図5 Al-Si 常温接合界面領域の TEM 像.

囲さらにそれに連なって接合界面に異相が観察される. これは電解研磨で作成した試料にも同様に観察され, しかも未接合部にも観察されることから, 接合前に接合表面に形成されたものと考えられる. 図5は Al-Si の常温接合界面で図では Si 側の格子のみが解像されているが, 明らかに同様の中間層の存在が見られる. これは酸素を含んだ非晶質であり, 水分を含んだ残留雰囲気の中でのスパッタのため, Al, Si 表面に吸着しないしは水和した酸素が表面層を非晶質化したのではないかと考えている. これに対し, 図6はマックスプランク金属研究所との共同研究によって得られた超高真空中(アルゴンイオン照射時 3×10^{-6} Pa, 接合時 5×10^{-9} Pa)での Al-Al 接合界面の格子像であり, 前述のような中間非晶質層は見られない⁽¹⁹⁾.

このような顕著な組織の違いにもかかわらず, 巨視的な接合性に大きな影響が見られないのは, 接合部の局所的原子配列の巨視的強度への寄与がそれほど多くないことを意味しているのであろうか. 図7は Al-Al⁽²⁰⁾, および Al-サファイア常温接合⁽²¹⁾の接合強度の結晶方位依存性を示している. 上記の結果から推察すると, この顕著な結晶方位

図6 Al-Al 常温接合界面の TEM 像(接合条件: 真空度 5×10^{-9} Pa, Ar イオンビーム照射 3.0 kV-3.6 ks のあと 5.0 kV-0.9 ks).

図7 Al-Al および Al-Al₂O₃ 単結晶の常温接合における引張接合強度の結晶方位依存性。

依存性は少なくとも界面エネルギーなど界面局所の構造に起因したものではなく、弾性率の違いなどによる接触状況の違い、ないしは、引張試験時の局所的な応力場の違いとみるべきであろう。

さらに、Al の接合界面で見られるこのような非晶質中間層の生成は Cu-Cu の接合界面では観察されない。前述の Cu と Al の顕著な接合性の違いとどのような関係があるのか興味のもたれる点である。

5. 結 言

以上のように、常温接合には必ずしも超高真空は必要とされず、 10^{-5} ~ 10^{-6} Pa の真空中で十分接合可能であるが、表面活性化の際の真空中、残留気体の存在によって接合界面の組織は大きく左右されることが明らかになった。このことは常温接合が単に2つの清浄面を重ねて接合するという単純なプロセスではなく、高速粒子ビームの照射による試料表面の変化、残留ガスの影響など多くの要因が関与した複雑なプロセスであることを意味している。

凝着力そのものは極めて大きい値である。常温での接合強度の不足には結合の際の局所的な格子の変形に伴う弾性的な残留応力の寄与も大きいと考えられる。実用的には、残留応力を解放する程度の熱処理が好ましいであろう。図8はこの常温接合をマイクロボンディングに適用した例であるが、PCT(プレッシャー・クッカー・テスト)でかえって強度が増すという特異な挙動を観察している⁽²²⁾。

文 献

(1) 須賀唯知, 宮沢薫一, 松岡信一, 松尾 茂, 舟久保

図8 Cu-Cu の常温接合のマイクロボンディングへの適用。

- 熙康, 坂上仁之: 日本金属学会秋期講演概要, (1986), 417.
- (2) 加柴良裕, 町田一道, 奥田滝夫: 溶接技術, **7**(1987), 88.
- (3) 堀野正也, 田口啓二, 河野顕臣, 日置 進: 日本金属学会春期講演概要, (1987), 265.
- (4) R. Maeda and H. Yamamoto: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats, **8**(1989), 263.
- (5) T. Suga, K. Miyazawa and Y. Yamagata: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats, **8**(1989), 257.
- (6) F. C. Kelly: Welding J., **30**(1951), 728.
- (7) W. Dubilier: Welding J., **29**(1950), 1077.
- (8) W. Hofmann and J. Ruge: Z. Metallk., **43**(1952), 133.
- (9) F. P. Bowden and D. Tabor: *The friction and lubrication of Solids*, Oxford, (1954).
- (10) Adhesion or cold welding of materials in space environments, ASTM STP-431 (1967).
- (11) D. H. Buckley: *Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication*, Elsevier Sci. Pub. Co., (1981).
- (12) K. Miyoshi and D. H. Buckley: Proc. Int. Conf. on Tribology in the 80's, NASA CP 2300, vol. 1 (1984).
- (13) H. Pries and J. Ruge: Proc. Int. Conf. on Joining of Ceramics, Glass and Metal, Baden-Baden, (1980), 9.
- (14) S. V. Pepper: J. Appl. Phys., **47**(1976), 801.
- (15) 香山正憲, 小瀬三郎, 木下 実, 山本良一: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1989), 98.
- (16) T. Suga, K. Miyazawa, Y. Yamagata: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats, **8**(1989), 257.
- (17) H. F. Fischmeister, G. Elssner, B. Gibbesch and W. Mader: MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats, **8**(1989), 227.
- (18) 須賀唯知, 宮沢薫一, 高木秀樹: 日本金属学会誌, **54**(1990), 713.
- (19) 須賀唯知, 高橋 裕, 高木秀樹, 石田洋一, G. Elssner, B. Gibbesch, 板東義雄: 超高真空中で作製した Al/Al 常温接合界面の透過電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, 投稿中.
- (20) 舟久保熙康, 赤池正剛: 日本金属学会誌, **46**(1982), 935.
- (21) 須賀唯知, 宮沢薫一, 坂上仁之: プリント回路学会講演大会, **1**(1986), 31.
- (22) 須賀唯知: プリント回路学会講演大会, **4**(1989), 125.