

Title	後方パルスレーザ堆積法におけるレーザ誘起プルーム 挙動に依存したナノ柱状構造体創製に関する研究
Author(s)	神田, 和輝
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77488
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

後方パルスレーザ堆積法におけるレーザ誘起プルーム 挙動に依存したナノ柱状構造体創製に関する研究

神田和輝

2020年6月

大阪大学大学院工学研究科

機械工学専攻

目次

第1章	序論	1
1.1	車載電子部品における樹脂と金属の異材接合の重要性	1
1.2	樹脂と金属の異材接合技術	3
1.3	車載電子部品への適用に求められる樹脂と金属の接合技術	4
1.4	レーザ照射による微細構造体の形成	6
1.4.	1 レーザ光と金属材料の相互作用	6
1.4.	2 金属材料におけるレーザ加工の分類	8
1.4.	3 レーザによる金属の微細構造体の形成技術	10
1.5	レーザ誘起プルームによるナノ柱状構造体の形成	12
1.5.	1 レーザ誘起プルーム	12
1.5.	2 レーザ誘起プルームによる薄膜やナノ粒子の形成	13
1.5.	3 レーザ誘起プルームの後方運動によるナノ柱状構造体の形成	14
1.5.	4 レーザ誘起プルームと固体表面の相互作用	17
1.5.	5 レーザ誘起プルームと雰囲気ガスの物理的相互作用	20
1.5.	6 レーザ誘起プルームと雰囲気ガスの化学的相互作用	22
1.6	本研究で用いた試験片	23
1.7	本研究で用いたレーザ	24
1.8	本研究の目的	26
参考文	て献(1章)	29
第2章	ナノ柱状構造体の形成におけるレーザパルス数の影響	36
2.1	はじめに	36
2.2	実験方法	38
2.3	結果と考察	40
2.4	まとめ	45
参考文	て献(第2章)	46
第3章	ナノ柱状構造体の形成におけるレーザフルエンスの影響	48
3.1	はじめに	48
3.2	実験方法	48
3.3	実験結果と考察	51
3.4	まとめ	57
参考文	て献(第3章)	58
第4章	ナノ柱状構造体の形成における雰囲気圧力の影響	59
4.1	はじめに	59

4	.2	実験	方法	.60
4	.3	実験	转果	.63
	4.3.1	l	定点照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果	.63
	4.3.2	2	掃引照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果	.68
4	.4	まと	: め	.70
The second s	参考文	献((第4章)	.71
第:	5章	ナ	-ノ柱状構造体の形成における雰囲気中の酸素分圧の影響	.72
5	5.1	はじ	こめに	.72
5	5.2	実験	专方法	.76
5	5.3	実験	砖年果	.79
	5.3.1	l	定点照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果	.79
	5.3.2	2	掃引照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果	.86
5	5.4	考察	ξ	.91
5	5.5	まと	: め	.92
1	参考文	献((第5章)	.93
第(6章	紿	告論	.95
謝話	辛			.99
業績	責目録		1	100

第1章 序論

1.1 車載電子部品における樹脂と金属の異材接合の重要性

近年,自動車産業において樹脂と金属の異材接合に対するニーズが高まっている。後押し しているのが排ガス規制に伴う自動車の電動化と自動運転技術の進化である。Fig. 1.1 と Fig. 1.2 に国土交通省から出されている自動車の燃費と CO²排出量に対する車両重量の関係を示 す[1]。Fig. 1.1 と Fig. 1.2 に示すように厳しい排ガス規制への対応と燃費や電費効率の両立 には自動車の軽量化がかかせない。そのため、もともと金属材料で構成されていた車体や筐 体を、部分的に樹脂に置き換えるマルチマテリアル化が進んでいる[2–5]。

一方で、もともと樹脂と金属の複合構造で構成されている車載電子部品においては、電動 化や自動運転に向けて高機能化が進み、年々その数が増している[6]。現在、自動車には平均 で 20 個以上もの車載 ECU (Electronic Control Unit) が搭載され、高級車になるとその数は 100 を超える。自動車に搭載された各種センサ等からの情報をこれら ECU が制御し、自動 車の走行機能や快適・利便などの価値が提供されている[7–9]。Fig. 1.3 に ECU を構成する電 子部品の 1 つである半導体パッケージの概略図を示す。Fig. 1.3 に示すように、半導体製品 の多くは、金属から成るリードフレーム上に半導体素子がマウントされ、半導体素子やボン ディングワイヤ等の接合部を保護する目的ために樹脂で封止された構造になっている[10– 12]。そのため、封止樹脂とリードフレームの剥離は、素子やボンディングワイヤ等の接合 部に加わる熱応力の増大や外部からの水の侵入による腐食等につながり、故障原因になり



Fig. 1.1 Relationship between vehicle weight and fuel efficiency [1]

得る[13]。今や自動車のあらゆる機能が電子部品を介して制御されているため,自動車の信 頼性を確保する上で,これら電子部品における樹脂と金属の異材接合が重要技術となって いる。加えて昨今は,自動運転技術が進み ECU の演算量が増大してきていることで,演算 素子から放出される熱に対する課題も健在化してきている。さらに,運転の完全自動化が実 現すると,自動車の稼働率は劇的に上がるとされている。車載電子部品の使用環境が厳しく なる中で,今後ますます高まっていく信頼性要求に応えていくためには,よりロバストな樹 脂と金属の異材接合技術が求められることが予想される。



Fig. 1.2 Relationship between vehicle weight and CO² emission [1]



Fig. 1.3 Schematic diagram of semiconductor package

1.2 樹脂と金属の異材接合技術

樹脂と金属の異材接合は,大部分が水素結合や分子間力により生じるとされており,共有 結合やイオン結合と比べると結合力は大きくない[14]。そのため車載電子部品において従来 は,要求仕様に応じて接着剤を塗布したり,樹脂にシランカップリング剤等の密着付与剤を 添加したりするなど,追加材料を用いて必要となる接合強度を確保してきた。しかし接着剤 は,材料費の増加や,製造工程に塗布や硬化といった追加工程が必要となる。また,接着剤 が接着するかどうかは基本的には材料の組み合わせに依存する。これは,接着剤が化学的な 相互作用を使用しているためであり,ポリエチレンやテフロン等の極性が低い樹脂には接 着しにくいことが知られている[15]。一方で密着付与剤についても,材料費の増加だけでな く,添加量を増やすと樹脂成形時の金型との離型性が悪くなったり,樹脂のバルク物性が下 がったりするなど,その使用には制限がある。従って産業的な観点から,接着剤や密着付与 剤などの追加材料を用いずに,樹脂と金属を直接的かつ強固に接合する工法が求められて いる。

上記ニーズに応えるべく,近年,樹脂と金属を直接接合する技術が活発に研究開発されている。工法の分類と代表的な技術を Table 1.1 に示す[16–25]。Table 1.1 に示すように工法としては,接合工程前に,湿式エッチングやレーザ処理により金属表面に形成した微細構造に溶融樹脂を流し込み機械的な結合によって接合する方法,化学的に金属表面を処理し共有結合といった化学的な結合力を強化する方法,接合工程時に,レーザ照射や摩擦,高周波等の付加により接合界面付近の樹脂を溶融して接合する方法に分類される。

Process	Surface proce	Joining	
Bond type	Chemical bond	Mechanical bond	Material bond
Schematic diagram	Functional group	Microstructure	Resin Metal
Explanation	Add functional groups that react with resin on metal surface	Roughening of metal surface to create an anchor effect	Materially bond both base materials
Method	Chemical solutions	Etching, Plating Blasting, Laser processing	Welding, Friction bond
Representative technologies (institutions)	Molecular adhesive ¹⁶⁾ (Sulfur Chemical Laboratory Inc.) TRI system ¹⁷⁾ (TOADENKA) CB processing ¹⁸⁾ (Advanced technologies Inc.)	Wet process Chemi-blast processing ¹⁹⁾ (Nihon Parkerizing Co. Ltd.) NMT ²⁰⁾ (Taiseiplas Co. Itd.) AMALPHA ²¹⁾ (MEC Co. Itd.) Dry process Laseridge ²²⁾ (Yamase group Co. Itd.) DLAMP ²³⁾ (Daicel Polymer Itd.)	LAMP ²⁴⁾ (Osaka Univ.) Friction Lap Joining ²⁵⁾ (Osaka Univ.)

Table 1.1 Resin and metal direct joining methods

1.3 車載電子部品への適用に求められる樹脂と金属の接合技術

樹脂と金属の直接接合技術を車載電子部品へ適用するためには,各接合技術の接合機構 だけでなく,製造面や設計面の各事情を鑑みる必要がある。

製造面においては、半導体パッケージをはじめとする樹脂封止された電子部品の製造工 程は、Fig. 1.4 に示すように、半導体素子を製造する前工程と、それら素子をパッケージン グする後工程に分類される。後工程では金属のリードフレーム上に素子や配線が実装され た後、トランスファー成形等の樹脂成形工程で素子や配線部が樹脂封止され、物理的・化学 的に保護される。従って、リードフレームと封止樹脂の接合は成形工程時に行われる。その ため、車載電子部品、特に半導体パッケージを対象とした接合技術としては、Table 1.1 で述 べた、接合工程前に金属を表面処理する工法が望ましい。そこで本研究では、金属表面への 微細構造体の形成に着目した。

設計面においては、多くの電子部品、特に半導体パッケージでは、Fig. 1.3 に示したよう に、樹脂と金属の接合面の他に、素子実装領域やワイヤボンディング領域などの非樹脂接合 部が、樹脂との接合面と同一平面もしくは近傍に存在する。そのため、これら非樹脂接合部 を避け、樹脂との接合部のみを局所的に処理することが必要になる。そこで本研究では、局 所的な加工を得意とするレーザプロセスによる微細構造体の局所形成に着目した。加えて、 多くの車載電子部品では、耐食性や耐摩耗性の観点から、金属材料に対してニッケル等の数 ミクロン厚のめっきが施されている。そのため、微細構造体の形成によりこれらめっきの機 能を損なわないようにする必要があり、めっきの厚み以下のサブミクロンサイズの高さを 有する微細構造体を形成することも求められる。

接合機構においては、微細構造体形成による接合は、微細構造体の隙間へ溶融樹脂が入り 込み、樹脂と金属の接着面積の増加や応力分散、アンカー効果等の複合的な作用による機械 的な接合により行われる。そのため、微細構造体の隙間への樹脂の充填と、樹脂充填に伴う 機械的な接合力の発現が重要であり、これらを両立する表面積や高さ、幅、ピッチなどの表 面形状を有する構造体の形成が必要になる。構造体の隙間への樹脂の充填挙動については、 分子動力学シミュレーションを用いた解析が行われている[26]。構造体の隙間に樹脂が入り 込むためには、構造体の隙間を、樹脂の分子鎖の慣性半径に対し 20 倍以上にする必要があ るとされている。封止樹脂として一般的に使用されるエポキシ樹脂の慣性半径は 0.5 nm で



Fig. 1.4 Manufacturing process of semiconductor package

あることから,構造体の隙間に樹脂を充填させるためには, ピッチが 10 nm 以上の構造造 体を形成する必要がある。

以上より,車載電子部品を対象とした接合には,めっき厚以下のサブミクロンサイズの高 さであり,機械的な接合力を向上させるための凹凸形状を有し,樹脂が入り込めるだけのピ ッチを持った構造体の局所形成が必要となる。そこで本研究では,Fig. 1.5 に示すようなナ ノオーダサイズの複数の柱状構造から成るナノ柱状構造体をレーザプロセスにより形成す ることが有用な方法であると考えた。



Fig. 1.5 (a) Schematic diagram of semiconductor package, (b) interface between resin and metal surface, and (c) microstructure on metal surface.

1.4 レーザ照射による微細構造体の形成

1.4.1 レーザ光と金属材料の相互作用

局所的な加工という面で、レーザを用いた加工が有用な手法となり得る。レーザ光と金属 材料との相互作用は、古典的にはドルーデモデルを用いて説明される[27]。Fig. 1.6 にドルー デモデルにおけるレーザ光と金属のふるまいについて示す。Fig. 1.6 に示すように、ドルー デモデルでは金属中の電子を古典的な荷電粒子の集まりとし、正に帯電した金属イオンの 周囲を自由に気体分子のように動き回っているものとして扱う。つまり、電子間の相互作用 は考慮されず、電子と金属イオンの相互作用は衝突時のみと仮定される。金属にレーザ光が 照射されると、電子はレーザ光の電場によって一様に-*qE*の力を受け、電子分極*P*が誘起さ れる。加速された電子は金属イオンとの衝突により散乱され電場から得た運動量を失い、失 われた運動量により格子振動が誘起され熱エネルギが生まれる。ここで、電子の有効質量を *m**、電子の変位量を *u*、時間を *t*、散乱の緩和時間を *r*とすると、古典的な電子の運動方程式 は次式で表される。

$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = -qE$$
(1.1)

ここでレーザの角周波数を ω とすると、電場 E は $E = E_0 exp(-i\omega t)$ で表される。また、電子 は電場により強制振動していると仮定すると、電子の変位は $u = u_0 exp(-i\omega t)$ で表される。 式(1.1)にこれらを代入すると、式(1.1)は式(1.2)で表され、電子の振幅 u_0 は式(1.3)となり、角 周波数 ω の関数として表される。



Fig. 1.6 Interaction between laser and metal in Drude model

$$\left(-m^*\omega^2 - \frac{im^*\omega}{\tau}\right)u_0\exp(-i\omega t) = -qE_0\exp(-i\omega t)$$
(1.2)

$$u_0 = \frac{q}{m^*} \frac{1}{\omega(\omega + i/\omega)} E_0 \tag{1.3}$$

ここで、自由電子の密度をNとすると、電子のよる分極はP = -Nquで与えられる。分極Pも電場により誘起されているため、 $P = P_0 \exp(-i\omega t)$ とすると $P_0 = -Nqu_0$ となり、 P_0 は式 (1.4)で表される。

$$P_0 = -\frac{Nq^2}{m^*} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \tag{1.4}$$

また,真空の誘電率を ϵ_0 ,複素誘電率を ϵ_r とすると電束密度は $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon_r E$ で与えられ,式(1.4)から複素誘電率は次式で表される。

$$\varepsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m^*} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0$$
(1.5)

$$\varepsilon_{\rm r} = 1 - \frac{Nq^2}{m^*\varepsilon_0} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} \tag{1.6}$$

ここで、ドルーデモデルでは金属中の自由電子雲をプラズマとみなせるため、プラズマ振動 数 $\omega_p = \sqrt{Nq^2/m^*\varepsilon_0}$ であるから、式(1.6)に代入すると次式が得られる。

$$\varepsilon_{\rm r} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \tag{1.7}$$

一方で、電磁波の反射率 R は比誘電率 & を用いると次式で表される。

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right| \tag{1.8}$$

式(1.8)は比誘電率&が負の実数となる場合,反射率が1となり光が物質の侵入できなくなる ことを示している。電子の散乱がない場合,つまり緩和時間 $\tau \rightarrow \infty$ の場合,比誘電率は式(1.7) から次式で表され,レーザの角周波数が $\omega < \omega_p$ とプラズマ振動数よりも小さくなると、レ ーザは金属から完全反射することになる。

$$\varepsilon_{\rm r} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.9}$$

しかし実際には緩和時間 t は有限であり,電子と金属イオンが相互作用を起こす。式(1.7)から比誘電率& を実数部と虚数部に分けて表すと式(1.10)となり,比誘電率が負の実数となる 角周波数は式(1.11)で与えられ,緩和時間の影響を受けてマイナスにシフトする。

$$\varepsilon_{\rm r} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega \tau (\omega^2 + 1/\tau^2)}$$
(1.10)

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 - \frac{1}{\tau^2}} \tag{1.11}$$

実際には散乱の影響の他に電子の束縛やバンド間遷移による影響もあるものの,ドルーデ モデルはレーザ光と金属材料の相互作用を定性的に説明している。以上より,レーザ光と金 属の相互作用は,レーザ光の電場による電子の運動から誘起され,電子の運動量が散乱によ り金属イオンに伝播していくことが示された。

1.4.2 金属材料におけるレーザ加工の分類

前項で述べたように、金属のレーザ加工はレーザ光と金属の相互作用により電子が加速 されることで行われる。Table 1.2 にレーザによる加工の分類を示す。Table 1.2 に示すよう に、レーザ加工は電子を介して材料が加熱されることによる熱加工と、フォノンによる電子 のエネルギ輸送がほとんど生じない短時間に加工が完了する非熱的なアブレーション加工 とに分類される。熱加工はさらに材料温度の推移に伴い、焼き入れやアニーリングに用いら れる加熱現象を伴う加工、溶接等に用いられる溶融現象を伴う加工、穴あけや切断に用いら

Table 1.2 Category of laser process	sing
-------------------------------------	------

Category	Thermal processing			Non-thermal processing
Process	Heat	Melt	Evaporation	Ablation
Schematic	Heating area	Melting area	Laser-induced plume	Ablation species

れる蒸発現象を伴う加工に分類される。これらレーザ加工の種類は、大まかにはレーザと金属の相互作用時間である照射時間と、単位時間当たりに作用するエネルギであるレーザのパワー密度[W/cm²]によって決まる。Fig. 1.7 にパルスレーザにおけるレーザエネルギの時間 波形の模式図を示す。Fig. 1.7 に示すように、パルスレーザではパルス状のレーザが周期的 に発振される。レーザの照射時間はパルス幅と呼ばれ、単位時間、単位面積当たりのレーザ エネルギはパワー密度やピークパワーと呼ばれ、単位面積当たりのエネルギはレーザフル エンスと呼ばれる。ナノ秒レーザは Q スイッチ法により、ピコ秒以下のレーザはモード同 期法により高いパワー密度での発振が可能となっている。Fig. 1.8 に各加工の代表的な領域 を示す[28]。Fig. 1.8 に示すように、パルス幅が短いレーザほど高いパワー密度が必要とされる蒸発現象を伴う加工ではナノ秒以下のパルスレーザが使用されることが多い。



Fig. 1.7 Schematic of time waveform of laser pulsed oscillation



Fig. 1.8 Classification of laser processes by laser intensity and pulse width

1.4.3 レーザによる金属の微細構造体の形成技術

レーザ加工により金属表面に微細構造体を形成する方法については,前項で述べた熱加 工領域および非熱的加工領域それぞれにおいて,これまでに数多くの研究開発がなされて いる。それぞれの加工領域における代表的な技術を Table 1.3 に示す。Table 1.3 に示した熱 加工における 2 つの技術は,樹脂と金属の異材接合用途に開発された技術である。

Table 1.3(a) に示すレーザによる溶融現象を利用した DLAMP[23]は,出力 100 W 以上の CW(連続波)レーザを金属表面に掃引照射することで,レーザ照射部の金属を溶融・変形 させて幅 20~200 µm の微細な凹凸を形成する方法である。形成される構造体はステッチア ンカーと呼ばれる金属内部のアンダーカットやトンネル状構造を有した形状となっており, 樹脂がこれら空隙に入り込むことで高い接合強度が得られるとされている。

Table 1.3(b) に示すレーザによる蒸発現象を利用したレザリッジ[22]は、ナノ秒レーザを 金属表面に繰り返し掃引照射することでレーザ照射部の金属を蒸発させ.深さ 10~200 μm, 幅 20~100 μm の周期的な溝と、溝周囲にバリ状の隆起部を形成する手法である。溝部や隆 起部の側壁にはさらに細かなひだ形状や凹凸形状が形成されており、これら複雑な形状に よるアンカー効果が接合に寄与していると考えられている。また、レザリッジは既にスマー トフォンの外装部品などの民生品や、バルブ部品などの車載製品へ実用化されている。

一方で非熱的な加工による微細構造体の形成については、フェムト秒からピコ秒オーダの超短パルスレーザによって Table 1.3(c) に示す数µm から 10 µm 程の大きさのマイクロ周 期構造や、Table 1.3(d)に示すナノ周期構造が形成されることが知られている[29,30]。形成メ カニズムはまだ完全には明らかになっていないものの、レーザ光と材料表面からの散乱光 との干渉や、レーザにより誘起された材料表面の電子密度の粗密が寄与していると示唆さ れている。

Table 1.3 から分かるように,溶融・蒸発もしくは非熱的な現象でレーザ照射部の形状を直接的に変化させるこれら従来の手法では,1.3 節で述べたナノ柱状構造体の形成は難しい。 マイクロオーダサイズの構造体ではめっき厚以上の高さの凹凸を形成する必要があり,レ ーザ照射により母材が露出してしまいめっきの機能が損なわれてしまう。一方でナノ周期 構造では構造体のアスペクト比が小さく,またピッチも100 nm 以上であるため,強固な接 合強度を発現させるための充分な凹凸形状を有した構造体を形成することが難しい。従っ て、ナノ柱状構造体を形成可能な新たなレーザプロセスを着想する必要がある。

10

Table 1.3 Microstructuring methods on metal surface by laser processing
(a) DLAMP ²³ (b) Laseridge ²² (c) Periodic microstructures ^{29, 30} (d) Periodic nanostructures ²⁹

		, 		
Process	Melt	Evaporation	Abla	ation
Laser	CW	Nanosecond pulsed laser	Femto-nanosec	ond pulsed laser
Technology name	DLAMP ²³⁾	Laseridge ²²⁾	Periodic microstructures ^{29,30)}	Periodic nanostructures ²⁹⁾
Topography of microstructure	(a) 	(b) 100 μm	(C) Jum	(d)

1.5 レーザ誘起プルームによるナノ柱状構造体の形成

1.5.1 レーザ誘起プルーム

前節にて,従来のレーザ加工ではナノ柱状構造体の形成が難しいことを述べた。これは, レーザと金属の相互作用による構造体の形成は,レーザ照射領域内で構造体が形成される ことになるため,基本的にはレーザの波長以下の構造体を形成することが困難であるため である。そこで,レーザ誘起プルームと金属の相互作用により形成される構造体に着目した。

レーザ誘起プルームとは、レーザ照射により固体表面から蒸発・気化した粒子群(原子、 イオン,クラスター,電子)の総称である。Fig. 1.9 に雰囲気ガス中で金属にナノ秒レーザ を照射した際に誘起されるプルーム挙動の模式図を示す。Fig. 1.9(a) に示すように、金属に レーザが照射されると金属中の自由電子を介して金属が加熱される。レーザのエネルギ強 度が大きいと加熱された金属が蒸発・気化し, 金属表面から金属原子やイオン・電子等の粒 子から成るレーザ誘起プルームが放出される。 先に述べたように, ナノ秒レーザでは電子を 介して金属が加熱されていくため、レーザ誘起プルームの発生は電子の励起寿命に依存し、 レーザ照射後からピコ秒オーダでプルームが発生することが知られている[31,32]。続いて、 Fig. 1.9(b) に示すように、発生したプルームはレーザ光と相互作用を起こし、逆制動輻射に よって加熱され、プルーム中の粒子のイオン化を伴いながら膨張していく。 そして、レーザ 照射が完了するとプルームは断熱膨張していく。Fig. 1.9(c) に示すように膨張の際に雰囲気 ガスが存在すると、プルームは雰囲気ガスと衝突を起こしながら膨張し、金属表面上に局在 化する。この雰囲気ガスによるプルームの局在化は, 雰囲気ガスの閉じ込め効果と呼ばれる。 断熱膨張及びプルーム中の粒子間もしくはプルーム中の粒子と雰囲気ガスとの衝突により プルーム中の粒子は冷却されていき、プルーム中のイオンの再結合や、 クラスタリング結合 により粒子が成長していく。

ナノ秒レーザによって誘起されるプルームの温度は、レーザエネルギや雰囲気の条件に もよるが、10 ns 以下のパルス幅でアブレーション閾値に対して比較的レーザエネルギが大 きい 100 J/cm² 前後の領域においては、大気圧下で 10000 K 以上になることが銅やアルミを 用いた実験で報告されている[33–36]。また、パルス幅が 10 ns 前後でアブレーション閾値に



Fig. 1.9 Behavior of laser-induced plume in ambient gas by nanosecond laser irradiation.(a) Plume formation, (b) increase in plume temperature by laser-plume interaction, and (c) adiabatic expansion and cooling by ambient gas.

対して比較的レーザエネルギが小さい 10 J/cm² 前後の領域においては, ニッケルを用いた実 験ではプルームの温度が 4000 K から 10000 K 弱になることが報告されている[37,38]。また, Smijesh らはニッケルに対し 7 ns のナノ秒レーザを照射した際に放出されるプルーム中の粒 子の原子・イオンの分光分析を詳細に行っており, 14 J/cm² ほどのレーザエネルギではレー ザ照射後 100 ns ではニッケルイオンは存在せず, 10 km/s 前後の速度でニッケル原子が放出 されることが報告されている[39,40]。

1.5.2 レーザ誘起プルームによる薄膜やナノ粒子の形成

レーザ照射により誘起されたプルームを固体表面に堆積させることで、レーザ照射の副 次的(2次的)な作用として、レーザ照射された材料に由来した化合物から成る薄膜や直径 10 nm 前後のナノ粒子を生成する研究が行われている。

レーザ誘起プルームを積極的に活用したレーザ加工としては、ルビーレーザを用いて 種々の材料に対し薄膜形成を試みた実験が 1965 年に初めて報告されている[41]。その後、 1980 年代後半に高温超電導体の成膜が報告されたことにより[42],機能性薄膜やナノ粒子な どの材料創製を目的に今日まで活発に研究が行われてきている。薄膜形成はパルスレーザ 堆積法 (PLD, Pulsed laser deposition),ナノ粒子生成はレーザアブレーション法に分類され、 PLD は気相、ナノ粒子生成は気相もしくは液相環境で行われる。Fig. 1.10 に PLD の概略図 を示す。Fig. 1.10 に示すように PLD では、真空環境下で被レーザ照射材料と基板を対向配 置し、パルスレーザが照射された被レーザ照射材料から放出・伝播・膨張したレーザ誘起プ ルームが基板表面に堆積することにより基板上に薄膜が形成される。



Fig. 1.10 Pulsed laser deposition (PLD)

1.5.3 レーザ誘起プルームの後方運動によるナノ柱状構造体の形成

レーザ誘起プルームは粒子間や雰囲気ガスとの衝突により伝播方向に対して後方的,つ まり被レーザ照射材料表面へと向かう運動が発生することが知られている[43-45]。レーザ 誘起プルームの後方運動に由来したレーザ被照射材料表面に再付着した構造物は古くから 観察されており,穴あけ切断など多くの加工分野では「デブリ」や「ドロップレット」と して,レーザ加工の目的とする構造物の特性を阻害するものとして扱われてきた。

これに対して PLD やナノ粒子生成の分野では、レーザ誘起プルームの後方運動を活用した構造体の形成について研究が行われている。基板を被照射材料の面方向と揃えた状態で設置し、レーザ照射方向と同一方向に成膜することで、Fig. 1.10 に示したような一般的な基板配置よりも平坦な膜や粒径が均一なナノ粒子を形成する研究がされている。PLD では 1992 年に Kennedy らにより上記手法が提案され[46],低中真空下を中心に薄膜やナノ粒子の形成に関して研究が行われている[47]。レーザ誘起プルームの後方運動を利用した PLD と従来の PLD とを区別するために、Szorenyi らはこの薄膜形成方法を Inverse pulsed laser deposition (IPLD)と呼び、2~50 Pa の中真空下で Si 薄膜の形成実験を行っている[48–50]。また Lin らは Backward plume deposition (BPD)と称し、10~1000 Pa の低真空または中真空下で Fe を用いた成膜実験をそれぞれ行っている[51,52]。

表面処理の分野では、低真空から大気圧環境下において鉄鋼材料にレーザを照射した際 に、レーザ照射部の周囲にレーザ誘起プルーム由来の酸化鉄から成るナノ構造体が形成さ れることが Pereira らにより示唆されている[53–56]。Fig. 1.11 に低真空から大気圧環境下に おけるレーザ誘起プルームの後方運動を用いたナノ構造体形成の概略図を示す。Fig. 1.11(a) の a-1 に示すように、レーザと金属の相互作用によりレーザ誘起プルームが発生するが、Fig. 1.11(a) の a-2 に示すように、大気圧相当の高圧力下では、高圧の雰囲気ガスによりレーザ 誘起プルームが局所的に閉じ込められる。そして Fig. 1.11(a) の a-3 に示すように、閉じ込 められたプルームの後方運動によりレーザ誘起プルームと金属表面が相互作用を起こし、 Fig. 1.11(b) に示すようにレーザ照射領域の周囲にナノ構造体が形成されることが示唆され



Fig. 1.11 Backward pulsed laser deposition. (a) Schematic, a-1 laser-metal interaction, a-2 plume-ambient gas interaction, a-3 plume-metal interaction, and (b) top view.

ている。表面観察により,形成される構造体は,数nm サイズの粒子が凝集した構造である ことが示唆されており,プルーム中で形成された数nm サイズの粒子が再堆積及び凝集する ことで形成されたものとされている。このことから,粒子の堆積を制御することでナノ柱状 構造体を形成できる可能性があると考えた。また,この現象を利用しレーザを掃引照射する ことで,レーザ照射領域およびその近傍に局所的かつ広範囲にナノ柱状構造体を形成でき ることも期待できる。Fig. 1.12 に掃引照射によるナノ柱状構造体の形成プロセスを示す。Fig. 1.12(a) に示すように,掃引照射の場合,レーザが所定のピッチ間隔で照射される。定点照 射の場合,ナノ柱状構造体はレーザ照射領域には形成されずにレーザ照射部周囲に形成さ れるが,Fig. 1.12(b),(c),及び(d) に示すように掃引照射をすることで,後続のレーザにより 誘起されたプルームの影響を受け,レーザ照射領域にもナノ柱状構造体を形成することが できると考えられる。

従って,本手法を用いることで,車載電子部品の樹脂金属接合において有用となる,ナノ 柱状構造体を局所的に形成できる可能性があると考えた。また,真空環境を必要としない大 気環境で加工を行うことが出来れば,産業的な利点も大きい。

そこで本研究では、レーザ誘起プルームの後方運動を用いたナノ構造体の形成手法を「後 方パルスレーザ堆積法, Backward pulsed laser deposition (BPLD)」と称し、車載電子部品、特 に半導体パッケージを対象とした樹脂と金属の異材接合のために、後方パルスレーザ堆積 法を用いてナノ柱状構造体の形成を目指すこととした。

本手法を異材接合に応用するためには、ナノ柱状構造体の形成機構を理解し、接合に必要 となるナノ柱状構造体の凹凸高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲を制御する必要がある。形 成機構については、高中真空下で行われる PLD やナノ粒子の生成の形成機構は物理気相堆 積法に類することが知られている。これら PLD やナノ粒子の形成は、レーザ誘起プルーム の膨張と衝突によりプルーム中の粒子が凝集し[47,57]、粒子が基板表面へ堆積することで進



Fig. 1.12 Wide area formation process of nanostructure by scanning laser irradiation.(a) Overview, (b) 1st pulse, (c) 2nd pulse, and (d) 3rd pulse.

行する[58]。一方で、低真空下または大気圧における後方パルスレーザ堆積法では、雰囲気 圧力やガス種、レーザ照射回数によりナノ構造体の形態が変化することが示唆されており、 PLD 等と同様にレーザ誘起プルームに由来した粒子の基板上の表面拡散がナノ構造体の形 態に寄与していることが示唆されている[51,52,55]。しかし、形成機構については十分に明 らかになっていない。これまでの研究における構造体の特性評価は、表面からの外観や膜厚、 組成分析が主であり、詳細な形状は明らかになっておらず、凹凸形状や形成範囲などの形状 制御に焦点を当てた研究もされていない。加えて、鉄鋼などの特定の金属材料による報告は あるものの、車載半導体パッケージで広く使用されるニッケルに対してはナノ構造体を形 成可能かどうか分かっていない。

1.5.4 レーザ誘起プルームと固体表面の相互作用

前節で述べたように,後方パルスレーザ堆積法によりナノ柱状構造体を形成するために は、ナノ柱状構造体の形成機構を理解し、レーザ、金属、レーザ誘起プルーム、雰囲気ガス それぞれの加工パラメータの相互作用の影響を明らかにすることが重要となる。本節では、 後方パルスレーザ堆積法におけるレーザ誘起プルームと金属表面の相互作用が、PLD と同 様に物理気相堆積法における薄膜の形成機構に類すると考え、形成機構および形状制御の 方法について検討を行った。

薄膜の成膜には種々の手法が存在し、液相法と気相法、その他に大別される[59,60]。液相 法にはめっきやゾルゲル、塗布があり、比較的安価に大面積かつ複雑形状に対して均一な成 膜が可能であるという特徴を持つ。一方で、気相法はさらに物理気相堆積法 (PVD:Physical vapor deposition)と化学気相堆積法 (CVD: Chemical vapor deposition)に分類される。PVD は固体材料を成膜の原料に用い、熱や電気等のエネルギにより蒸発・気化させた原子や分 子・クラスター等の粒子を基板に堆積させることで薄膜が形成される。対して CVD では、 原料分子を含むガスを基板表面で化学反応させることで成膜が行われる。PVD の代表的な 手法には蒸着やスパッタが挙げられ、CVD は熱 CVD やプラズマ CVD といった手法が存在 する。前章で述べたように、PLD はレーザ照射により材料表面から誘起されたプルーム中 の粒子を原料に成膜が進行するため、PVD に属した成膜法である[58]。このことから、本研 究で扱う後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体の形成機構も、PVD に類するプロセ スであると考えた。

PLD のプロセスは、レーザ照射による固体材料のレーザ誘起プルームの発生、プルーム 中の原子・分子・ナノ粒子等の基板への輸送、基板への原料の堆積の3つの素過程により行 われ、レーザ照射の繰返しにより膜厚が増加し薄膜の成長が進行する。薄膜の形成は堆積過 程で行われ、膜の形状には薄膜を構成する粒子の基板上の表面拡散が重要となる。Fig. 1.13 に薄膜形成の初期過程における基板上の粒子のふるまいについての模式図を示す。Fig. 1.13 に示すように、基板に到達した粒子は物理的もしくは化学的な相互作用により基板に吸着 する。吸着した粒子は、一定時間基板上を表面拡散した後に脱離、もしくは他の吸着粒子と 衝突を繰り返しながら安定核へと成長し、膜が形成されていく[61,62]。Fig. 1.14 に吸着粒子 のポテンシャルエネルギ図を示す。Fig. 1.14 に示すように、粒子の吸着は London 分散力や



Fig. 1.13 Behavior of adsorbed particles on the surface

双極子相互作用等の van der Waals 力により引き起こされる比較的小さな力である物理吸着 と、粒子と基板との間で化学結合が形成される比較的大きな力である化学吸着に分類され る[63-65]。化学吸着の活性化エネルギ E_{act} を与えられると物理吸着から化学吸着へと変化 し、吸着粒子は基板に強く拘束される。従って、固体表面上の粒子の表面拡散と吸着は密接 に関係しており、表面拡散現象は Fig. 1.15 に示す Random hopping model で説明される[66-68]。Random hopping model では、吸着サイトが固体表面に局在化し、吸着粒子が吸着サイ トから隣接するサイトへランダムに移動すると考える。吸着粒子の振動数をvo,吸着のエン タルピーを E_{ad} 、吸着サイト間のポテンシャル障壁を E_{di} とすると、吸着粒子が隣接サイト へ移動する頻度 vai と固体表面から脱離する頻度 vae は次式で与えられる。

$$v_{di} = v_0 \exp(-E_{di}/kT)$$
(1.12)

$$\nu_{de} = \nu_0 \exp(-E_{ad}/kT) \tag{1.13}$$

ここで, k はボルツマン定数, T は吸着粒子の温度である。式(1.12)(1.13)から分かるように, 吸着のエンタルピーが吸着サイト間のポテンシャル障壁よりも大きい(*E*_{ad} > *E*_{di})場合,吸 着した粒子は脱離せずに基板上を動き回ることになる。また,吸着サイト間の距離を*d*とす ると,吸着粒子の表面拡散係数は式(1.14)で表される[68,69]。

$$D_s = d^2 v_0 exp(-E_{di}/kT)$$
 (1.14)

従って,欠陥等の吸着サイトが増えることで吸着サイト間の距離が短くなるか,吸着サイト 間のポテンシャル障壁が大きくなる,もしくは吸着粒子の温度,つまり運動エネルギが低く なると,吸着粒子の表面拡散距離が短くなる。

物理気相薄膜法において,吸着粒子の表面拡散が最終的に形成される薄膜の形状に大き く影響することが知られている。粒子の運動エネルギおよび表面拡散と薄膜の形状の関係



Fig. 1.14 Energy diagram of physical adsorption and chemical adsorption

を Fig. 1.16 に示す。Fig. 1.16(a) に示すように吸着粒子の運動エネルギが大きく基板上の表 面拡散距離が長い場合, 形成される薄膜の形状は, 表面自由エネルギを最小化するように等 方的かつ平坦になる。これに対し Fig. 1.16(b) に示すように運動エネルギが小さく表面拡散 が短いと、3 次元的な柱状の構造体が形成されることが知られている[70-73]。 蒸着やスパッ タ等の成膜法では、高圧力雰囲気下、もしくは基板温度が低い場合に柱状構造体が形成され る傾向にある。高圧力雰囲気下では、雰囲気中の粒子間もしくは粒子と雰囲気ガス分子との 衝突頻度が増加し,粒子の運動エネルギが低下するためである。また,基板温度が低い場合 は, 基板へ粒子が吸着した際に急冷され, 表面拡散するだけの運動エネルギを失うためであ る。加えて、高圧力雰囲気下などで粒子の衝突が多く粒子の基板への入射方向が基板の法線 方向に対し傾きを持つ場合、自己射影効果により薄膜中に空孔が形成されることが知られ ている[74-76]。これら3次元的な形状の柱状構造体の形成機構については、実験的なアプ ローチだけでなく、計算科学的なアプローチでも再現されており、形成機構の妥当性が実証 されている[77,78]。以上より、後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体の形成機構は物 理気相薄膜法に類すると推察した。 そして, レーザパルス照射の繰返しによりナノ構造体の 高さが増加し、プルーム中の粒子の運動エネルギを低下させることでナノ柱状構造体を形 成できる可能性があると考えた。



Fig. 1.15 Random hopping model



Fig. 1.16 Relationship between the kinetic energy of particles and the shape of the microstructure. (a) Low-kinetic energy (low-surface diffusion) and (b) high-kinetic energy (high-surface diffusion).

1.5.5 レーザ誘起プルームと雰囲気ガスの物理的相互作用

前節にて物理気相薄膜法におけるナノ構造体の形状は,基板上に吸着した粒子の表面拡 散の影響を大きく受けること,そして粒子の表面拡散が粒子の運動エネルギに依存するこ とについて説明した。レーザ誘起プルーム中の粒子の運動エネルギは,プルーム中の粒子間 および粒子と雰囲気ガスとの衝突により大きく変動する。そして,これら衝突頻度にはプル ームの伝播範囲が密接に関係している。また,後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体 は、プルームと金属表面が接触した範囲で形成されると考えられる。従って、ナノ構造体の 形状や形成範囲には、プルームの伝播挙動が重要となる。そこで本節では、レーザ誘起プル ームの伝播挙動ついて検討を行った。

レーザ誘起プルームの伝播は、雰囲気ガスの圧力やレーザのエネルギが大きく影響する [33,79–82]。金属表面にレーザが照射されると、原子やイオンを含む高圧なレーザ誘起プル ームが発生する。プルーム中の粒子密度は非常に高く、粒子の平均自由行程は非常に短くな ることから、プルーム伝搬の初期段階においてプルームは連続流体として扱われる[79]。レ ーザ照射後、プルームは断熱膨張により伝播していくが、伝播の過程で周囲の雰囲気ガスの 影響を受けることになる。真空及び大気圧を含む高圧下におけるレーザ誘起プルームの挙 動を Fig. 1.17 に示す。Fig. 1.17(a) に示すように、真空下ではプルームの伝播を遮る雰囲気 ガスが存在しない(もしくは少ない)ため、自由膨張していく。Harilal らによると、プルー ムは時間に対し線形に伝播してくことが報告されている[79]。これに対し雰囲気圧力が大き くなっていくと、Fig. 1.17(b)に示すように、雰囲気ガスとの衝突の影響により、プルームの

圧力が付加された雰囲気下において、レーザ誘起プルームの初期段階の伝播は式(1.15) の衝撃モデルで表される[80,83]。

$$R(t) = \xi \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{n+2}} t^{\frac{2}{n+2}}$$
(1.15)



Fig. 1.17 Effect of ambient pressure on laser-induced plume propagation(a) in vacuum and (b) in high-pressure.

ここで、 ξ は雰囲気ガスの比熱比に依存する定数、E はレーザのエネルギに依存する爆発時 に放出されるエネルギ、 ρ は雰囲気ガスの密度である。また、n は伝播形状に依存するパラ メータであり、n=1,2,3 はそれぞれ平面、円柱、球状の伝播形状に対応している。大気圧下 のナノ秒レーザの誘起プルームは等方的な球形状にプルームが伝播していくことが知られ ており、アルミ材に対してn=3で実測値とよく一致することが報告されている[80]。

伝播が進行すると、プルームは伝播速度に比例した抗力を雰囲気ガスより受けることに なる。この段階におけるプルームの伝播は式(1.16)のドラッグモデルで表される[79,81]。

$$R = R_0 [1 - exp(-\beta t)]$$
(1.16)

ここで、 R_0 はプルームの停止距離であり、 β はプルーム伝搬の初速 v_0 に比例した $\beta = v_0/R_0$ で表される減衰係数である。最終的に、雰囲気圧力とプルームの圧力が平衡状態になったと きプルームは停止する。そのときのプルームの停止距離は式(1.17)の断熱膨張モデルで表 される[84]。

$$L = A[(\gamma - 1)E]^{1/3\gamma} P^{-1/3\gamma} V^{(\gamma - 1)/3\gamma}$$
(1.17)

ここで、Aはプルームの伝播角度に依存した幾何学因子であり、 γ は雰囲気ガスの比熱比、Eはレーザフルエンス、Pは雰囲気ガスの圧力である。Vは発生初期のプルームの体積であり、 プルーム伝搬の初速 v_0 、レーザのパルス幅 τ 、レーザのスポット径wを用いて $V = v_0 \tau w$ で与えられる。従って最終的にプルームの停止距離は式(1.18)で表される。

$$L = A[(\gamma - 1)E]^{1/3\gamma} P^{-1/3\gamma} (v_0 \tau w)^{(\gamma - 1)/3\gamma}$$
(1.18)

式(1.18)より、プルームの停止距離はレーザの幾何学形状、パルス幅、エネルギと、雰囲 気ガスの圧力、比熱比に依存することが示された。

以上から、レーザフルエンスや雰囲気圧力により、レーザ誘起プルームの伝播距離及び閉 じ込め効果が変動することが示された。従って、レーザフルエンスや雰囲気圧力がナノ柱状 構造体の形成範囲に影響すると考えた。また、高雰囲気圧力下ではプルーム中の粒子の衝突 頻度が高く、粒子の運動エネルギが減少し、ナノ柱状構造体を形成できる可能性があると考 えた。

1.5.6 レーザ誘起プルームと雰囲気ガスの化学的相互作用

酸素や窒素などの活性ガス中では、レーザ誘起プルームは進展中に雰囲気ガスと酸化等 の化学的な相互作用を起こすことが知られている[32,85]。レーザ誘起プルームと雰囲気ガス との化学的な相互作用は、プルーム伝搬初期には雰囲気ガスとの衝突が起こるプルームの 先端で生じる。プルーム中の未反応の原子群の数密度を*n*、プルームの伝播距離を*d*とする と、雰囲気ガスの密度が一様とした場合は、化学的な反応は下式により表される。

$$n = n_0 exp(-\sigma n_b d) \tag{1.19}$$

ここで, n₀は雰囲気ガスとの反応前のプルーム中の原子群の数密度であり, σは原子と雰囲気ガスの反応断面積であり, n_bは雰囲気ガスの数密度である。従って,活性ガスの密度が大きいほどレーザ誘起プルームと雰囲気ガスの化学的な相互作用が起きることが分かる。

また、レーザ誘起プルーム中の粒子と雰囲気ガスが衝突により化学反応を起こし、反応 生成物が生成される場合、反応が2体衝突であり外部からの力が働かないとすると、反応 前後の運動量は運動量保存則より下式で表される。

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_3 v_3 \tag{1.20}$$

ここで、m₁、v₁がプルーム中の粒子の質量と速度、m₂、v₂が活性ガスの質量と速度、m₃、v₃ が反応生成物の質量と速度である。プルーム伝搬初期の粒子の温度は数千 K から 10000 K と高く、活性ガスの速度が無視できるほど大きいとすると、反応生成物の速度 v₃ は下式で 表される。

$$v_3 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 \tag{1.21}$$

ここで m₃=m₁+m₂である。従って反応生成物の運動エネルギは下式となる。

$$\frac{1}{2}(m_1 + m_2)v_3^2 = \frac{1}{2}\frac{m_1^2}{m_1 + m_2}v_1^2$$
(1.22)

上式より反応生成物が生成されることで、レーザ誘起プルーム中の粒子の運動エネルギが 低下することが分かる。従って、酸素雰囲気下などプルームと雰囲気ガスとの化学的な相互 作用を起こすことで、ナノ柱状構造体を形成できる可能性があると考えた。

1.6 本研究で用いた試験片

本研究で用いた試験片の外観画像を Fig. 1.18 に示す。また,試験片情報を Table 1.4 に示 す。Fig. 1.18 と Table 1.4 に示すように,本研究では幅 5 mm,高さ 7 mm,厚み 1 mm の無 酸素銅である C1020 に対して厚み 10 µm の無電解 Ni めっきが施された試験片を用いた。 C1020 は酸化物を含まない 99.96 %以上の高純度な純銅であり [86],熱伝導率に優れ,半導 体パッケージのヒートシンクなどによく使われる材料である。また無電解 Ni めっきは, 耐食性や耐薬品性などの化学的特性や耐摩耗性などの機械的特性に加え,はんだ付け性や 耐熱性にも優れることから,半導体パッケージなどの車載電子部品に広く使われているめ っき材料である [87]。車載電子部品で使用される母材およびめっき材料は他にも種々ある が,本研究では代表的な材料の1つとして無酸素銅および無電解 Ni めっきを試験片とし て採用し実験を行った。



Fig. 1.18 Specimen used in present study.(a) Top view and (b) cross-sectional image.

Table 1.4	Specimen	used in	present	studv
I able I.I	speemen	ubeu m	present	Study

Base metal	C1020 (Oxygen-free copper)
Plating	Electroless nickel
Size	W: 5 mm, H: 7 mm, T: 1 mm
Thickness of plating	10 μm

1.7 本研究で用いたレーザ

本研究では、レーザ加工用のレーザとして AMPLITUDE 社の Nd:YAG レーザ(Surelite III) を用いた。レーザの波長とパルス幅はそれぞれ 1064 nm と 6 ns である。ニッケルに対する レーザの吸収スペクトルを Fig. 1.19 示す[88]。Fig. 1.19 に示すように、本研究の加工対象で あるニッケルに対しては、基本波である 1064 nm の波長よりも 2 倍高調波である 532 nm の 波長の方が 1.5 倍程度吸収率が良い。一方で、波長変換により得られる 532 nm の光の変換 効率はそれほど大きくなく 50 %以下程度であり、高い平均出力を得ることが難しいといっ た欠点がある。本研究の実用化を見据えた場合、加工時間に直結する平均出力は高いことが 望ましい。そこで本研究では、技術の実用化を考慮し 1064 nm の波長を採用した。

また、レーザのパルス幅については Fig. 1.8 に示したように、蒸発現象を伴う加工を行う ためにはナノ秒以下のパルスレーザがよく用いられる。フェムト秒・ピコ秒レーザとナノ秒 レーザのプルーム伝播の模式図を Fig. 1.20 に示す。Fig. 1.20(b) に示すようにナノ秒レーザ で誘起されるプルームは、プルーム発生後もレーザとプルームが相互作用することでプル ームが再加熱され等方的に膨張していく。一方でフェムト秒・ピコ秒の非熱的な加工領域で は、レーザとプルームの相互作用時間がナノ秒レーザと比べ短く、瞬間的にレーザのエネル ギが投入されることから、基板の法線方向に対するプルーム伝搬の推進力が大きく、Fig. 1.20(a) に示すようにレーザ誘起プルームは円柱上に伝播することが知られている[31,89]。 Fig. 1.11 に示したように後方パルスレーザ堆積法では、レーザ誘起プルームと金属表面の相 互作用によりナノ構造体が形成されるため、大面積にナノ柱状構造体を形成する場合、ナノ 柱状構造の形成領域であるレーザ誘起プルームと金属の接触面積は広い方が望ましい。従 って本研究では、ナノ秒レーザを採用することとした。



Fig. 1.19 Laser absorption rate of nickel at room temperature (294K).



Fig. 1.20 Schematic of laser-induced plume propagation in each pulse width. (a) Femtosecond laser and (b) nanosecond laser.

1.8 本研究の目的

前節までに,車載電子部品,特に半導体パッケージにおいて樹脂と金属の異材接合が重要 であること,工程の簡素化や材料費の削減などの産業的観点から,樹脂と金属を直接接合す る技術が求められていることを説明した。そして,接合にはレーザによる金属表面へのナノ 柱状構造体の局所形成が有用となり得るが,従来のレーザプロセスではナノ柱状構造体の 形成が困難であることを述べた。

そこで本研究では、パルスレーザを金属表面に照射した際に誘起されるプルームの後方 運動を活用し、後方パルスレーザ堆積法による金属表面へのナノ柱状構造体の形成を試み た。そして、後方パルスレーザ堆積法による「ナノ柱状構造体の創製」と「ナノ柱状構造体 の形成機構の解明」を本論文の目的とした。研究で使用する材料には、耐食性や耐摩耗性が 優れることから車載半導体パッケージのめっき材料として広く使われているニッケルを用 いた。

ナノ柱状構造体の創製については、後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体の形成 機構が物理気相薄膜法に類すると考え、レーザ誘起プルーム中の粒子の金属表面への堆積・ 表面拡散がレーザ照射により繰り返されることでナノ構造体が形成されると推察した。そ して、プルーム中の粒子の運動エネルギを減少させることで粒子の表面拡散が低下し、ナノ 柱状構造体を形成できると考えた。

また、プルーム中の粒子の運動エネルギの損失が、プルーム中の粒子間および粒子と雰囲 気ガスとの衝突による物理的、化学的相互作用を伴い進行していくことから、レーザフルエ ンス、雰囲気圧力、活性ガス濃度がナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲に 影響すると考えた。そして、高雰囲気圧力下や酸素雰囲気下では、プルーム中の粒子と雰囲 気ガスとの衝突頻度の増加や化学的な相互作用が発生し、粒子の運動エネルギが減少する ことから、ナノ柱状構造体を形成できる可能性があると考えた。

従って本研究では、レーザパルス数やレーザフルエンス、雰囲気圧力、活性ガス濃度を重要な加工パラメータと捉え、ナノ柱状構造体形成におけるこれらパラメータの影響を明らかにし、これらパラメータを制御することでナノ柱状構造体の形成を試みることを研究の範囲とした。

本論文は全6章から成り、構成は Fig. 1.21 の通りである。

第1章は本章であり、本研究の背景として、自動車の信頼性確保には半導体パッケージの 樹脂と金属の異材接合が重要性であることを述べた。そして、半導体パッケージを対象とし た樹脂と金属の異材接合には、金属表面へのナノ柱状構造体の局所形成が有用となること を説明した。加えて、従来技術ではナノ柱状構造体の形成が困難であることから、新たなプ ロセスとして、後方パルスレーザ堆積法によるナノ柱状構造体形成を提案した。そして、後 方パルスレーザ堆積法による「ナノ柱状構造体の創製」と「ナノ柱状構造体の形成機構の解 明」を本研究の目的とした。そこで、ナノ構造体の形成機構が物理気相薄膜法に類すると推察し、プルーム中の粒子の運動エネルギやプルームの伝播距離によりこれら構造体の形状が変動する可能性を示した。そして、構造体の形状においてレーザパルス数やフルエンス、 雰囲気圧力、活性ガス濃度が重要なパラメータとなることを示すとともに、ナノ柱状構造体の形状に対するこれらパラメータの影響を明らかにすることを本研究の範囲とした。

第2章では,後方パルスレーザ堆積法において,レーザパルス照射の繰返しによりナノ構 造体の形成が進行すると考え,ナノ構造体形成におけるレーザパルス数の影響を実験によ り明らかにした。実験ではニッケル材表面の定点にレーザを複数回照射し,各レーザパルス 数において形成されたナノ構造体を表面及び断面方向から観察・解析した。また,ナノ構造 体の元素分析を行い,化学的な組成についても解析を行った。そして,形状及び元素分析か らナノ構造体の形状に対するレーザパルス数の影響を明らかにするとともに,ナノ構造体 の形成機構について考察を行った。

第3章では、レーザフルエンスがレーザ誘起プルームの伝播距離に寄与することから、ナ ノ柱状構造体形成におけるレーザフルエンスの影響を実験により明らかにした。2章と同様 に、ニッケル材表面の定点にレーザを照射し、各レーザフルエンスで形成されたナノ構造体 の形状を表面及び断面方向から観察・解析した。そして、これら解析結果からレーザフルエ ンスの影響を明らかにするとともに、粒子の運動エネルギの変化の観点から、ナノ構造体の 形状変化の原因について考察を行った。

第4章では、レーザ誘起プルームの後方運動おいて雰囲気圧力によるプルームの閉じ込 め効果が重要であることから、ナノ柱状構造体形成に必要な雰囲気圧力条件を実験により 明らかにした。レーザを照射時の雰囲気圧力を変え、各雰囲気圧力で形成された構造体の形 状を表面及び断面方向から観察・解析した。そして、これら解析結果から雰囲気圧力の影響 を明らかにするとともに、本手法の実用化を考慮し、雰囲気圧力などの複雑な雰囲気制御を 必要としない大気圧下でナノ柱状構造体の形成が可能かどうかについても考察を行った。

第5章では、レーザ誘起プルーム中の粒子と雰囲気ガスとの化学的な相互作用によって 粒子の運動エネルギが減少し、ナノ柱状構造体が形成されると考え、化学的な相互作用とし て酸化反応に着目し、ナノ柱状構造体形成における雰囲気中の酸素分圧の影響を実験によ り明らかにした。レーザを照射時の囲気中の酸素分圧を変動させ、各酸素分圧で形成された ナノ構造体の形状及び形成範囲を表面及び断面方向から観察・解析した。そして、ナノ柱状 構造体の形成に必要な酸素分圧条件を明らかにした。加えて、本手法の実用化を見据え、大 気相当の酸素分圧でナノ柱状構造体の形成が可能かどうかについても考察を行った。 第6章は結論であり、本研究で得られた主な結果を総括した。



Fig. 1.21 Flow chart of present study

参考文献(1章)

- [1] 乗用車の燃費・CO2排出量,国土交通省. (2018).
 http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr10_000035.html.
- [2] 純也内藤, 励一鈴木, 自動車車体のマルチマテリアル化とそれを支える異材接合技術,
 KOBE STEEL Eng. REPORTS. 69 (2019) 60–64. https://www.kobelco.co.jp/technology review/pdf/69_1/060-064.pdf.
- [3] 藤田誠人,中島崇文,池幡諭,岡野翔運,燃費規制強化がもたらすマルチマテリアル化, 知的資産創造.4月号 (2017) 46-63.
 https://www.nri.com/jp/knowledge/publication/cc/chitekishisan/lst/2017/04/06.
- [4] Å. Kastensson, Developing lightweight concepts in the automotive industry: Taking on the environmental challenge with the SåNätt project, J. Clean. Prod. 66 (2014) 337–346. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.007.
- [5] R. Stewart, Automotive composites offer lighter solutions, Reinf. Plast. 54 (2010) 22–28. https://doi.org/10.1016/S0034-3617(10)70061-8.
- [6] センサー情報などを基に車載システムを制御するECU(Electronic Control Unit)の世界市場を調査, Fuji Keizai Gr. Press RELEASE. 17042 (2017).
 https://www.enplanet.com/Ja/Select/pdf/press-491n320.pdf.
- M. Toshihiro, N. Naoki, K. Shinya, Present Conditions and Perspective of In-Vehicle Electronics Packaging, J. Japan Inst. Electron. Packag. 20 (2017) 73–77. https://doi.org/10.5104/jiep.20.73.
- [8] O. Takenaka, R. Narita, M. Yoshino, K. Kondo, Design Concept of the Latest System Packaging. Electronic Equipment for Automobile Applications., J. Japan Inst. Electron. Packag. 1 (1998) 98– 103. https://doi.org/10.5104/jiep.1.98.
- K. Ookura, Semiconductor Technology for Automotive Electronics, DENSO Tech. Rev. 10 (2005) 10–16. https://www.denso.com/-/media/jp/ja/innovation/technology/dtr/v10_2/dissertation02-id.pdf.
- [10] A. Dotani, The Future Trends of Semiconductor Packaging Technology, J. Japan Inst. Electron.
 Packag. 6 (2003) 43–46. https://doi.org/10.5104/jiep.6.43.
- [11] R. Haruta, Roadmap on Packaging Technology, J. Japan Inst. Electron. Packag. 10 (2007) 353–357. https://doi.org/10.5104/jiep.10.353.
- [12] Y. Takahashi, A. Morozumi, Y. Ikeda, Y. Nishimura, Technical Trend of Packaging for Power Semiconductor Modules, J. Japan Inst. Electron. Packag. 16 (2013) 341–346. https://doi.org/10.5104/jiep.16.341.
- [13] H. Hozoji, Encapsulation Materials for Power Devices, J. Japan Inst. Electron. Packag. 15 (2012) 374–378. https://doi.org/10.5104/jiep.15.374.
- [14] K.W. Allen, M. Walker, R.G. Leonard, M. Brennan, K. Quigley, D. Heatley, J.F. Watts, Adhesion and adhesives: the analytical challenge, Anal. Proc. 29 (1992) 389.

https://doi.org/10.1039/ap9922900389.

- [15] K. NAKAO, ポリマーの物性と接着 Effect of Physical Properties of High Polymers on Adhesion, Kobunshi. 19 (1970) 472–484. https://doi.org/10.1295/kobunshi.19.472.
- [16] K. MORI, 21世紀の接着技術-分子接着剤-The 21th Century Adhesion Technorogy Molecular Adhesives -, J. Adhes. Soc. Japan. 43 (2007) 242–248. https://doi.org/10.11618/adhesion.43.242.
- [17] (㈱東亜電化HP「TRI System」, (n.d.). https://toadenka.co.jp/technology/tri/.
- [18] (㈱新技術研究所HP「CB処理」, (n.d.). https://www.ati-mt.co.jp/jpage/setsugo.html.
- [19] 日本パーカライジング(㈱HP「ケミブラスト処理」, (n.d.).

https://sales.parker.co.jp/catalog/_pdf/Treatment/prc019.pdf.

- [20] M. ITABASHI, 樹脂と金属の直接接合を可能にしたナノモールディングテクノロジー (NMT) Nano Molding Technology(NMT) Allows Direct Bonding between Metal and Plastic, J. Surf. Finish. Soc. Japan. 66 (2015) 359–362. https://doi.org/10.4139/sfj.66.359.
- [21] T. HAYASHI, D. AKIYAMA,水溶液電解法による樹脂金属接合の破断モードの観測
 Observation of Failure Mode of Metal/Resin Bonding Interface by Electrolytic Solution Method,
 J. Surf. Finish. Soc. Japan. 66 (2015) 352–354. https://doi.org/10.4139/sfj.66.352.
- [22] ヤマセ電気㈱HP「レザリッジ」, (n.d.). http://yamase-net.co.jp/wordpress/?page_id=24.
- [23] ダイセルポリマー(㈱HP「DLAMP」, (n.d.). https://dlamp.tech/.
- [24] S. KATAYAMA, Y. KAWAHITO, Laser direct joining of metal and plastic, Scr. Mater. 59 (2008) 1247–1250. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.026.
- [25] K. Nagatsuka, S. Yoshida, A. Tsuchiya, K. Nakata, Direct joining of carbon-fiber–reinforced plastic to an aluminum alloy using friction lap joining, Compos. Part B Eng. 73 (2015) 82–88. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.029.
- [26] H. Mori, N. Matubayasi, Resin filling into nano-sized pore on metal surface analyzed by all-atom molecular dynamics simulation over a variety of resin and pore sizes, Polymer (Guildf). 150 (2018) 360–370. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.052.
- [27] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, Ann. Phys. 306 (1900) 566–613. https://doi.org/10.1002/andp.19003060312.
- [28] 新井武二, レーザ加工の基礎工学, 2013.
- [29] M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, M. Fujita, Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, Vacuum. 80 (2006) 1346–1350. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.016.
- [30] K. van der Straeten, I. Burkhardt, A. Olowinsky, A. Gillner, Laser-induced Self-organizing Microstructures on Steel for Joining with Polymers, Phys. Procedia. 83 (2016) 1137–1144. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.119.
- [31] B. Verhoff, S.S. Harilal, J.R. Freeman, P.K. Diwakar, A. Hassanein, Dynamics of femto- and nanosecond laser ablation plumes investigated using optical emission spectroscopy, J. Appl. Phys.

112 (2012) 093303. https://doi.org/10.1063/1.4764060.

- [32] レーザアブレーションとその応用, コロナ社, 1999.
- [33] N. Farid, S.S. Harilal, H. Ding, A. Hassanein, Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures, J. Appl. Phys. 115 (2014) 033107. https://doi.org/10.1063/1.4862167.
- [34] X. Bai, Q. Ma, V. Motto-Ros, J. Yu, D. Sabourdy, L. Nguyen, A. Jalocha, Convoluted effect of laser fluence and pulse duration on the property of a nanosecond laser-induced plasma into an argon ambient gas at the atmospheric pressure, J. Appl. Phys. 113 (2013) 013304. https://doi.org/10.1063/1.4772787.
- [35] N. Farid, S. Bashir, K. Mahmood, Effect of ambient gas conditions on laser-induced copper plasma and surface morphology, Phys. Scr. 85 (2012). https://doi.org/10.1088/0031-8949/85/01/015702.
- [36] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, X.S. Bai, L.J. Zheng, H.P. Zeng, J. Yu, Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 65 (2010) 896–907. https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.005.
- [37] J. Thomas, H.C. Joshi, A. Kumar, R. Philip, Effect of ambient gas pressure on nanosecond laser produced plasma on nickel thin film in a forward ablation geometry, Phys. Plasmas. 25 (2018) 103108. https://doi.org/10.1063/1.5048834.
- B. Wu, Y.C. Shin, Modeling of nanosecond laser ablation with vapor plasma formation, J. Appl. Phys. 99 (2006) 084310. https://doi.org/10.1063/1.2190718.
- [39] N. Smijesh, K. Chandrasekharan, J.C. Joshi, R. Philip, Time of flight emission spectroscopy of laser produced nickel plasma: Short-pulse and ultrafast excitations, J. Appl. Phys. 116 (2014) 013301. https://doi.org/10.1063/1.4885760.
- [40] N. Smijesh, K. Chandrasekharan, R. Philip, Acceleration of neutrals in a nanosecond laser produced nickel plasma, Phys. Plasmas. 21 (2014) 123507. https://doi.org/10.1063/1.4904308.
- [41] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser, Appl. Opt. 4 (1965) 147. https://doi.org/10.1364/AO.4.000147.
- [42] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T c bulk material, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619–621. https://doi.org/10.1063/1.98366.
- [43] R. Kelly, On the dual role of the Knudsen layer and unsteady, adiabatic expansion in pulse sputtering phenomena, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5047–5056. https://doi.org/10.1063/1.458540.
- [44] R. Kelly, B. Braren, On the direct observation of the gas-dynamics of laser-pulse sputtering of polymers, Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem. 53 (1991) 160–169.
https://doi.org/10.1007/BF00330232.

- [45] A.A. Morozov, Thermal model of pulsed laser ablation: back flux contribution, Appl. Phys. A. 79 (2004) 997–999. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2613-2.
- [46] R.J. Kennedy, A new laser ablation geometry for the production of smooth thin single-layer YBa2Cu3O7-x and multilayer YBa2Cu3O7-x/PrBa2Cu3O7-x films, Thin Solid Films. 214 (1992) 223–228. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90774-6.
- [47] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation, Appl. Surf. Sci. 154–155 (2000) 345–352. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00450-X.
- [48] T. Szörényi, B. Hopp, Z. Geretovszky, A novel PLD configuration for deposition of films of improved quality: a case study of carbon nitride, Appl. Phys. A. 79 (2004) 1207–1209. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2719-6.
- [49] Z. Geretovszky, T. Szörényi, Compositional and thickness distribution of carbon nitride films grown by PLD in the target plane, Thin Solid Films. 453–454 (2004) 172–176. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.097.
- [50] T. Szörényi, Z. Geretovszky, Thin film growth by inverse pulsed laser deposition, Thin Solid Films. 484 (2005) 165–169. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.02.008.
- [51] J.J. Lin, S. Mahmood, T. Zhang, S.M. Hassan, T. White, R. V. Ramanujan, P. Lee, R.S. Rawat, Synthesis of Fe 3 O 4 nanostructures by backward plume deposition and influence of ambient gas pressure on their morphology, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 2548–2554. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/020.
- [52] J.J. Lin, S. Mahmood, T.L. Tan, S. V. Springham, P. Lee, R.S. Rawat, Backward plume deposition as a novel technique for high deposition rate Fe nanoclusters synthesis, Nanotechnology. 18 (2007) 115617. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115617.
- [53] A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, W. Marine, M. Sentis, Characterisation of a steel surface after XeCl laser irradiation, Appl. Surf. Sci. 208–209 (2003) 417–423. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01425-3.
- [54] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, A. Cros, W. Marine, A. Basillais, A.L. Thomann, C. Leborgne, N. Semmar, P. Andreazza, T. Sauvage, Laser treatment of a steel surface in ambient air, Thin Solid Films. 453–454 (2004) 16–21. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.072.
- [55] A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, S. Georgiou, A. Manousaki, W. Marine, M. Sentis, Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere, Appl. Phys. A. 79 (2004) 1433–1437. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2804-x.
- [56] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, W. Marine, A.L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, Optical and morphological investigation of backward-deposited layer induced by laser ablation of steel in ambient air, J. Appl. Phys. 98 (2005) 064902. https://doi.org/10.1063/1.2058193.

- [57] N.G. Semaltianos, Nanoparticles by laser ablation, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 35 (2010) 105–124. https://doi.org/10.1080/10408431003788233.
- [58] J.M. Warrender, M.J. Aziz, Evolution of Ag nanocrystal films grown by pulsed laser deposition, Appl. Phys. A. 79 (2004) 713–716. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2573-6.
- [59] M. SUZUKI, 成膜の基礎 Introduction to Thin Film Deposition, J. Vac. Soc. Japan. 57 (2014) 303–307. https://doi.org/10.3131/jvsj2.57.303.
- [60] T. OSAKA, Y. KUROKAWA, 薄膜と表面技術 Thin Films and Their Surface Finishing., J. Surf. Finish. Soc. Japan. 45 (1994) 1172–1178. https://doi.org/10.4139/sfj.45.1172.
- [61] H.H.W. Physical, N.F. Communicated, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. 243 (1951) 299–358. https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006.
- [62] C. Ratsch, J.A. Venables, Nucleation theory and the early stages of thin film growth, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 21 (2003) S96–S109. https://doi.org/10.1116/1.1600454.
- [63] 郁夫安部,吸着の化学,Oleoscience. 2 (2002) 275-281.https://doi.org/10.5650/oleoscience.2.275.
- [64] K. FUKUTANI, S. OGURA, S. OHNO,真空に関連の深い分子の特性 Properties of Molecules Closely Related to Vacuum Technology, J. Vac. Soc. Japan. 59 (2016) 145–155. https://doi.org/10.3131/jvsj2.59.145.
- [65] M. Nagumo, 気相水素の金属表面への吸着Adsorption of Gaseous Hydrogen onto Metal Surface, Zairyo-to-Kankyo. 55 (2006) 92–99. https://doi.org/10.3323/jcorr.55.92.
- [66] T. Tsong, Mechanisms of surface diffusion, Prog. Surf. Sci. 67 (2001) 235–248. https://doi.org/10.1016/S0079-6816(01)00026-0.
- [67] M. OKAZAKI, 多孔性物質中の吸着性気体の表面拡散Surface diffusion of adsorptive gas in porous material., J. Soc. Powder Technol. Japan. 24 (1987) 413–418. https://doi.org/10.4164/sptj.24.413.
- [68] 賢一平野, 良治田中, 金属の表面拡散, Bull. Japan Inst. Met. 9 (1970) 341–358. https://doi.org/10.2320/materia1962.9.341.
- [69] Z. Zhang, Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, Science (80-.). 276 (1997) 377–383. https://doi.org/10.1126/science.276.5311.377.
- [70] A. KINBARA, 薄膜形成の初期過程 Initial stage of thin film formation process., Hyomen Kagaku. 10 (1989) 765–775. https://doi.org/10.1380/jsssj.10.765.
- [71] N. KIKUCHI, E. KUSANO, スパッタリング成膜における薄膜構造制御 Modification of Film Structure in Sputtering Process, Shinku. 50 (2007) 15–21. https://doi.org/10.3131/jvsj.50.15.
- J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239–260. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [73] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, J.

Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 21 (2003) S117–S128. https://doi.org/10.1116/1.1601610.

- [74] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, Thin Solid Films. 339 (1999) 88–94. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01154-7.
- [75] C. Ophus, T. Ewalds, E.J. Luber, D. Mitlin, The role of self-shadowing on growth and scaling laws of faceted polycrystalline thin films, Acta Mater. 58 (2010) 5150–5159. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.051.
- T. Karabacak, Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects, J. Nanophotonics. 5 (2011) 052501. https://doi.org/10.1117/1.3543822.
- [77] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, Thin Solid Films. 47 (1977) 219–233. https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2.
- [78] K. Müller, Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation, J. Appl. Phys. 58 (1985) 2573–2576. https://doi.org/10.1063/1.335885.
- [79] S.S. Harilal, C. V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2380– 2388. https://doi.org/10.1063/1.1544070.
- [80] A.E. Hussein, P.K. Diwakar, S.S. Harilal, A. Hassanein, The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, J. Appl. Phys. 113 (2013) 143305. https://doi.org/10.1063/1.4800925.
- [81] A. Kumar, R.K. Singh, K.P. Subramanian, B.G. Patel, S. Sunil, I.A. Prajapati, Effects of ambient pressure and laser fluence on the temporal evolution of 426.7 nm CII line in laser-blow-off of multilayered LiF-C thin film, J. Phys. D. Appl. Phys. 39 (2006) 4860–4866. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/018.
- [82] R.K. Singh, A. Kumar, B.G. Patel, K.P. Subramanian, Role of ambient gas and laser fluence in governing the dynamics of the plasma plumes produced by laser blow off of LiF–C thin film, J. Appl. Phys. 101 (2007) 103301. https://doi.org/10.1063/1.2732446.
- [83] W.K.A. Kumuduni, Y. Nakayama, Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda, Transport of YO molecules produced by ArF laser ablation of YBa 2 Cu 3 O 7–δ in ambient oxygen gas, J. Appl. Phys. 74 (1993) 7510–7516. https://doi.org/10.1063/1.354976.
- [84] P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 186–188. https://doi.org/10.1063/1.103979.
- [85] Y. Nakata, H. Kaibara, T. Okada, M. Maeda, Two-dimensional laser-induced fluorescence imaging of a pulsed-laser deposition process of YBa 2 Cu 3 O 7– x, J. Appl. Phys. 80 (1996) 2458–2466. https://doi.org/10.1063/1.363082.
- [86] SCR法による無酸素銅線の製造技術確立 Establishment of Manufacturing Technology for

Oxygen-Free Copper Wire by SCR Process, 古河電工時報. 120 (2007) 143–144. https://www.furukawa.co.jp/jiho/fj120/fj120_47.pdf.

- [87] S. KUROSAKA, M. SATO, 無電解ニッケルめっき皮膜の特性 Properties of Electroless Nickel Deposit, J. Surf. Finish. Soc. Japan. 65 (2014) 118–122. https://doi.org/10.4139/sfj.65.118.
- [88] E.W. Spisz, A.J. Weigund, R.L. Bowmun, J.R. Juck, Solar absorptances and spectral reflectances of 12 metals for temperatures ranging from 300 to 500 K., Nasa, Tn D-5353. (1969). https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19690022517.pdf.
- [89] N. Farid, S.S. Harilal, H. Ding, A. Hassanein, Dynamics of ultrafast laser plasma expansion in the presence of an ambient, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 191112. https://doi.org/10.1063/1.4829487.

第2章 ナノ柱状構造体の形成におけるレーザパルス数の影響

2.1 はじめに

材料表面に新たな特性を付与し製品機能や信頼性の向上に貢献できることから,表面改 質技術は産業界で広く活用されている。例えば表面形状を制御することで,導電性や耐食性, 耐摩耗性,接着性,濡れ性など,化学的・物理的な特性を向上させることができる。

前章で述べたように自動車部品の多くは、金属や樹脂の複合材料で構成されている[1]。 Fig. 2.1(a) は自動車に搭載されている半導体パッケージの概略図を示している。Fig. 2.1(a) に示すように、金属から成るヒートシンク上に半導体素子がはんだ等の導電性接着剤を介 して実装され、ボンディングワイヤにより電気的な接続がなされている。そしてこれら半導 体素子や電気的接合部を製品の搭載環境から物理的・化学的に保護するために, 全体を樹脂 で覆われた構造となっている。そのため樹脂と金属の接合面が多く, 接合面から水や汚染物 質が侵入すると内部素子や電気接続部の故障に繋がる恐れがあることから、樹脂と金属を 強固に接合する必要がある。Fig. 2.1(b), (c), 及び (c) に樹脂と金属の接合部の概略図を示す。 半導体パッケージをはじめとする車載電子部品の多くは、射出成形やトランスファー成形 等により, 金型にセットされた金属および半導体材料に対し, 溶融樹脂を流し込むことで樹 脂成形がなされる。Fig. 2.1(b) に示すように,金属部材表面は通常平坦であり,樹脂と金属 の結合力は乏しいため、樹脂と金属の接合部を強固に接合することは難しい。そのため、Fig. 2.1(c) に示すように, 微細構造体を形成して金属表面を粗面化するなどして, 接合強度を向 上させることが求められる[2-4]。微細構造体形成による接合強度は、アンカー効果や表面 積の増加により向上するため、構造体の高さや幅、ピッチが重要になる。従って、Fig. 2.1(d) に示すような、ナノオーダサイズの複数の柱状構造から成るナノ柱状構造体を形成するこ



Fig. 2.1 Schematic diagram of semiconductor package and resin-metal joining interface.(a) Semiconductor package, (b) interface between resin and conventional metal surface, (c) interface between resin and roughened metal surface, and (d) columnar structure.

とで、強固な接合を行えることが期待できる。

金属表面に微細構造体を形成する手法として、レーザプロセスが有用な手法になり得る [5-7]。その中でも、低真空または大気圧下において、ナノ秒レーザやフェムト秒レーザ照射 で誘起されたレーザプルームの後方運動によりナノオーダサイズの構造体が形成されるこ とが示唆されている[8-14]。Fig. 2.2 にレーザ誘起プルームの後方運動によるナノ構造体形 成プロセスの概略図を示す。Fig. 2.2(a) に示すように、レーザ照射によりレーザ照射領域の 周囲にレーザ誘起プルームに由来したナノ構造体が形成される。また、Fig. 2.2(b) に示すよ うに、レーザを掃引照射することで、広範囲にナノ構造体を形成することが期待できる。従 って、Fig. 2.1(a) に示したように、車載電子部品のような、局所的に樹脂と金属の接合面が 存在する構造に対して有用な手法と考えられる。しかし、これまでの研究では、樹脂との異 材接合に焦点をあてた研究がなされておらず、構造体の詳細な形状は分かっていない。また、 その形成機構、特に形成機構を理解する上で重要となる初期段階における形成過程は明ら かになっていない。加えて、車載半導体パッケージで広く使用されるニッケルを題材にした 研究も報告されていない。

そこで本章では、後方パルスレーザ堆積法において、レーザパルス照射の繰返しによりナ ノ構造体の形成が進行すると考え、ナノ構造体形成におけるレーザパルス数の影響を実験 により明らかにした。実験ではニッケル材表面の定点にレーザを複数回照射し、各レーザパ ルス数において形成されたナノ構造体を表面及び断面方向から観察・解析した。また、ナノ 構造体の元素分析を行い、化学的な組成についても解析を行った。そして、形状及び元素分 析からナノ構造体の形状に対するレーザパルス数の影響を明らかにするとともに、ナノ構 造体の形成機構について考察を行った。



Fig. 2.2 Nanostructure formation process by backward-pulsed laser deposition.(a) Fixed-point laser irradiation and (b) scanning laser irradiation.

2.2 実験方法

Fig. 2.3 に本実験のセットアップを示す。Fig. 2.3 に示すように、実験は大気中で行い、レ ーザ発振器には Nd: YAG レーザ (AMPLITUDE 社製 Surelite III)を使用した。レーザの出力 は 1/2 波長板で偏光成分を変え, 偏光ビームスプリッターで p 偏光成分を反射させることで 調整した。ステージ上にニッケルめっきが施された試験片を設置し,焦点距離 200 mm の集 光レンズでニッケル表面にレーザを集光した。レーザはニッケル表面の定点に繰返し照射 した。スポット径は、試験片をステージから取外し、透過したレーザ光を CCD センサに結 像することで測定した。CCD センサの倍率校正は、あらかじめ寸法が明らかな金属メッシ ュを設置し、透過光を CCD センサに結像することで行った。CCD で結像したビームプロフ ァイルを Fig. 2.4 に示す。レーザの集光スポット径をピーク強度の 1/e² までの距離と定義し, 本実験では Fig. 2.4 に示すように 105 μm にスポット径を設定し実験を行った。その他の実 験条件を Table 2.1 に示す。Table 2.1 に示すように、レーザのパルス幅、繰返周波数、フル エンスはそれぞれ6 ns, 10 Hz, 5.0 J/cm²で実験を行った。また、レーザの照射回数を1回、 8回,16回と変え,各照射回数で加工した試験片について、レーザ集光スポットの中心と集 光スポットの中心から 150 μm 離れた領域で形態観察を行った。形態観察には走査型電子顕 微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) と走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy, STEM)を用い、表面および断面から観察を行った。



Fig. 2.3 Experimental setup in present study



Fig. 2.4 Laser beam profile on Ni surface

 Table 2.1 Experimental parameters

Laser wavelength	1064 nm
Pulse width	6 ns
Repetition frequency	10 Hz
Laser spot diameter	$105 \ \mu m \ (1/e^2)$
Laser fluence	5.0 J/cm^2
Laser intensity	0.83 GW/cm ²
Ambient gas	Air (atmospheric pressure)
Number of laser pulse	1, 8, 16
Specimen	Ni

2.3 結果と考察

レーザのパルス数を変えて加工した試験片の SEM による表面観察結果を Fig. 2.5 に示す。 Fig. 2.5(a), (b),及び (c) はそれぞれパルス数が1回,8回,及び16回のときのレーザ照射領 域,及びその周囲を撮影した全体画像である。Fig. 2.5(d), (e),及び (f) はそれぞれパルス数 が1回,8回,16回のときのレーザ照射領域中心の拡大図であり,場所は Fig. 2.5(a)のa-1 に対応している。また,Fig. 2.5(g), (h),及び (i) は各パルス数におけるレーザ集光スポット の中心から150 µm 離れた場所の拡大図であり,場所は Fig. 2.5(a)のa-2 に対応している。 Fig. 2.5(a), (b), (c) に示すように,どのレーザパルス数においても,レーザ照射領域にレーザ のスポット径とほぼ同じ大きさの直径100 µm のクレータ形状の照射痕が形成された。また, レーザ照射痕の端部から200 µm 離れた領域にかけて高コントラスト領域が当方的に形成さ れた。この高コントラスト領域の形成範囲はレーザ照射数に関わらず一定であったが,コン トラストはパルス数が増えるに従い高くなっていった。レーザ照射領域と高コントラスト



Fig. 2.5 Top view of fixed laser irradiation by SEM.

(a), (b), and (c) overview at each laser pulses. (d), (e), and (f) laser-irradiated area.
(g), (h), and (i) plume-affected area 150 μm away from center of laser irradiated area.
(a), (d), and (g) single pulse, (b), (e), and (h) 8 pulses, (c), (f), and (i) 16 pulses.

領域の詳細形状は,Fig.2.5(d),(e),及び(f)に示すように、レーザ照射領域では10nm前後のナノ粒子がわずかに観察されたが、その形態は各レーザパルス数の条件において大きな変化は確認されなかった。一方でFig.2.5(g),(h),及び(i)に示すようにレーザ照射領域周囲では、レーザパルス数に応じて大きな変化が確認された。パルス数が1回では、Fig.2.5(g)に示すように、3nm程の大きさのナノ粒子がわずかに確認された。パルス数が8回になると、Fig.2.5(h)に示すように、10nmから20nmほどの大きさのナノ構造体が確認され、その数もパルス数が1回のときよりも増加した。さらにパルス数が16回になると、Fig.2.5(i)に示すように、10nmから30nmほどの大きさのナノ構造体が密集して形成されており、パルス数の増加に伴い、ナノ構造体の大きさと数が増加していく傾向が確認された。大気中で後方パルスレーザ堆積法により形成されるナノ構造体は、加工対象となる材料の酸化物で 構成されていることが報告されており[10,12]、後述するように本実験で形成されたナノ構造体のチャージアップによりコントラストが大きくなる傾向にあるため、Fig.2.5(a),(b),及び(c)で確認されたレーザパルス数の増加に伴う高コントラスト領域のコントラストの変化は、Fig.2.5(g),(h),及び(i)で見られたナノ構造体の変化によるものだと考えられる。

続いて Fig. 2.6 にレーザ照射部中央の STEM による断面観察結果を示す。Fig. 2.6(a) はレ ーザ照射前の断面を, Fig. 2.6(b), (c) はそれぞれレーザパルス数が1回と16回の断面観察結 果である。画像の下半分の高コントラスト領域がニッケル基板である。Fig. 2.6(a) に示すよ うに,レーザ照射前はニッケル基板表面に特徴的な構造体は確認されなかった。一方でレー ザ照射後は Fig. 2.6(b), (c) に示すように,ニッケル基板表面に厚さ3 nm 程の薄膜が確認さ れた。鉄鋼材に対し加工を行った類似文献では,レーザ照射領域は酸化金属層が形成される ことが報告されているため[8], Fig. 2.6(b), (c)で確認された薄膜もニッケルの酸化層と考え られる。また,薄膜はパルス数による変化は確認されなかった。次にレーザ照射部中央から 150 µm 離れた場所の断面観察結果を Fig. 2.7 に示す。Fig. 2.7(a), (b),及び (c) はそれぞれパ ルス数が1回,8回,16回の断面画像を示している。Fig. 2.5(g), (h),及び (i) の表面画像と 同様に,レーザ照射部周囲では各パルス数において形状が大きく異なるナノ構造体が確認 された。Fig. 2.7(a) に示すように,パルス数が1回では,3nm程の大きさのナノ粒子が少数



Fig. 2.6 Cross-sectional images at laser-irradiated area by STEM. (a) Before irradiation, (b) single pulse, and (c) 16 pulses.

点在していることが確認された。パルス数を8回に増やすと、Fig.2.7(b) に示すように厚さ 5 nm 程の層が確認され、その上にわずかに綿状のナノ構造体が形成されていた。さらにパ ルス数を16回に増やすと、Fig.2.7(c) に示すように、層上に最大高さ35 nmの綿状のナノ 構造体が形成され、この綿状のナノ構造体はパルス数8回よりも密に形成されていた。これ ら結果から、後方パルスレーザ堆積法によるナノ構造体の形成過程は、①ナノ粒子の形成、 ②平坦層の形成、③凹凸形状の形成の3段階に推移していくことが示された。この形状変化 は、PLDをはじめとする物理気相薄膜形成法でもよくみられるStranski-Krastanov(SK)様式 や Volmer-Weber (VW)様式の薄膜成長様式に類似している[15]。従って、後方パルスレー ザ堆積法によるナノ構造体の形成機構が物理気相薄膜形成機構に類し、プルーム中の粒子 の堆積により進行するものであることが示された。従って、ナノ構造体の形状が、粒子の表 面拡散により変動し得ることが示唆された。また、Fig.2.7(b)、(c)においてニッケル基板と ナノ構造体の間に厚さ3nmの低コントラスト層が確認された。この低コントラスト層はレ ーザ集光スポット中心の断面観察では確認されなかった。Fig.2.8にレーザ照射回数16回後 のレーザ集光スポット中心から150µm離れた場所に形成されたナノ構造体の元素マッピン グ画像を示す。元素マッピングはSTEM 観察装置に付帯の EELS (Electron energy loss



Fig. 2.7 Cross-sectional images of nanostructure at 150 μm away from center of laser irradiated area. (a) Single pulse, (b) 8 pulses, and (c) 16 pulses.



Fig. 2.8 EELS imaging of nanostructure at 150 μm away from center of laser irradiated area after 16 pluses irradiation.

(a) STEM image, (b) C-K image, (c) N-K image, (d) O-K image, and (e) Ni-L image.

spectroscopy) 法により行った。Fig. 2.8(a) が分析箇所の STEM 断面画像であり, Fig. 2.8 (b), (c),(d),及び(d)が分析箇所における炭素,窒素,酸素,及びニッケル元素のマッピング画 像である。また,Fig. 2.9 に Fig. 2.8 に対応した EELS ライン分析結果を示す。Fig. 2.9(a) が 分析箇所を示しており,Fig. 2.9(b) がライン分析結果である。Fig. 2.9(a) に示すように,ニ ッケル基板の法線方向にライン分析をし、水平方向の全ピクセルデータを積算した値をプ ロットした。Fig. 2.8 (b) に示すように、ナノ構造体を覆うように炭素元素が分布しているの は、断面観察のために試験片を薄片化する際にレーザ加工後に塗布した表面保護膜の炭素 成分が検出されているためである。Fig. 2.8 に示すように,ナノ構造体からは主に酸素とニ ッケルが検出された。このことから, ナノ構造体はニッケル酸化物で主に形成されているこ とが示された。また, Fig. 2.8 と Fig. 2.9 に示すように, ニッケル基板とナノ構造体の間の低 コントラスト層からは炭素元素が検出された。この低コントラスト層はニッケル材に初期 から付着していたコンタミ層だと推察される。Fig. 2.10 にナノ構造体の模式図を示す。断面 観察及び成分分析の結果から, Fig. 2.10 に示すように, ナノ構造体はニッケル基板上に初期 から付着していたコンタミ層上に形成されたことが示唆された。レーザ照射領域からコン タミ層が確認されなかったのは、レーザ照射によって表面のコンタミが除去されたためだ と推察される。初期のコンタミ層が存在していることからも、ナノ構造体がプルーム中の粒 子の堆積により形成されたことが推察される。 また, 基板到達時の粒子の温度がコンタミの 沸点以下であったことも推察される。 続いて Fig. 2.11 にレーザ集光スポットの中央から 150 μm 離れた場所に形成されたナノ構造体の高さとレーザパルス数の関係を示す。ナノ構造体 の高さは Fig. 2.7(c) に示すように、ニッケル基板表面からナノ構造体の最先端までの距離 を Peak 点, ニッケル基材表面からナノ構造体の最薄部までの距離を Valley 点と定義し, そ れぞれの点について各パルス数の断面画像より測定した。Fig. 2.11 に示すように、パルス数 が増えるに従って、Peak 点も Valley 点も増加していった。しかし、Valley 点よりも Peak 点



Fig. 2.9 EELS intensity profile dependence on distance from substrate surface.(a) Analysis area and (b) intensity profile. All pixels are added in the horizontal direction.

の方が増加量は大きく,パルス数が増えるに従ってナノ構造体の凹凸高さが増加していく 傾向にあることが分かった。この形状変化の原因の1つは,パルス数が増えナノ構造体の高 さが増加するに従って,堆積過程における自己射影効果が大きくなっていったためだと推 察される。もしくは,ニッケル基板よりも粒子が堆積し基板表面を覆った後の表面は,粒子 が表面拡散しにくい表面状態であったためだと推察される。この結果から,レーザパルス数 がナノ構造体の高さに影響することが実証された。また,さらにパルス数を増やしていくこ とでより大きな凹凸を有するナノ柱状構造体を形成できることが示唆された。



Fig. 2.10 Schematic diagram of Nanostructure on substrate



Fig. 2.11 Dependence of height of Nanostructure on number of laser pulse

2.4 まとめ

後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体の形成機構を明らかにすることを目的に, ナノ秒レーザを照射した際にレーザ照射領域周囲に形成されるナノ構造体のレーザパルス 依存性について実験を行った。実験は大気中で行い,レーザをニッケル表面の定点に照射し, レーザパルス数を1回から16回まで変え,レーザ照射領域およびその周囲に形成されたナ ノ構造体を表面および断面から観察した。

レーザ照射領域では、レーザ照射後に 3 nm 厚の平坦な酸化層と考えられる薄膜が形成さ れた。また、表面形状はレーザパルス数を増やしても大きな変化は確認されなかった。一方 でレーザスポット中心から 150 µm 離れたレーザ照射領域の周囲には、ナノ粒子の凝集体で 構成されるナノ構造体が確認された。ナノ構造体の形状はレーザパルス数の増加に伴い凹 凸高さが増加し、ナノ粒子、平坦層、凹凸形状の 3 段階に推移し、物理気相薄膜形成でよく 知られている Stranski-Krastanov 様式と類似した成長様式が確認された。パルス数 16 回で は、最大高さが 40 nm 程であり、30 nm 程の凹凸を有するナノ構造体が形成された。EELS 分析では、これらナノ構造体は酸化ニッケルで構成されていることが示された。加えて、ニ ッケル基板とナノ構造体間からは試験片に初期から付着していたコンタミ由来と考えられ る C 元素が検出された。

以上の結果から,後方パルスレーザ堆積法によりニッケル表面にナノ構造体を形成でき ることが明らかになった。また,レーザパルス数がナノ構造体の高さに影響することが示さ れた。そして,パルス数を増やすことで,ナノ柱状構造体が形成できる可能性が示された。 また,ナノ構造体の形成機構は物理気相薄膜形成機構に類し,プルーム中の粒子の基板上へ の堆積であることが示された。従って,粒子の表面拡散によりナノ構造体の形状が変化し, プルーム中の粒子の運動エネルギを減少させて表面拡散を低下せることでナノ柱状構造体 を形成できる可能性が示された。

参考文献(第2章)

- I. Yoshihiko, DENSO Semiconductor Technologies Supporting the Vehicle Electrification, DENSO Tech. Rev. 23 (2018) 23–36. https://www.denso.com/-/media/jp/ja/innovation/technology/dtr/v23/keynote-04.pdf.
- P. Molitor, V. Barron, T. Young, Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, Int. J. Adhes. Adhes. 21 (2001) 129–136. https://doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00044-0.
- J.D. Venables, Adhesion and durability of metal-polymer bonds, J. Mater. Sci. 19 (1984)
 2431–2453. https://doi.org/10.1007/BF00550796.
- [4] E.-Y. Kim, J.-S. Kong, S.-K. An, H.-D. Kim, Surface modification of polymers and improvement of the adhesion between evaporated copper metal film and a polymer. I. Chemical modification of PET, J. Adhes. Sci. Technol. 14 (2000) 1119–1130. https://doi.org/10.1163/156856100743121.
- [5] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, Laser Photon. Rev. 7 (2013) 385–407. https://doi.org/10.1002/lpor.201200017.
- [6] A.Y. Vorobyev, C.L. Guo, Optical and Wetting Properties of Femtosecond Laser Nanostructured Materials, J. Nano Res. 14 (2011) 57–67. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.14.57.
- [7] I. Balchev, N. Minkovski, T. Marinova, M. Shipochka, N. Sabotinov, Composition and structure characterization of aluminum after laser ablation, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 135 (2006) 108–112. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.08.042.
- [8] A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, W. Marine, M. Sentis, Characterisation of a steel surface after XeCl laser irradiation, Appl. Surf. Sci. 208–209 (2003) 417–423. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01425-3.
- [9] A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, S. Georgiou, A. Manousaki, W. Marine, M. Sentis, Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere, Appl. Phys. A. 79 (2004) 1433–1437. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2804x.
- [10] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, A. Cros, W. Marine, A. Basillais, A.L. Thomann, C. Leborgne, N. Semmar, P. Andreazza, T. Sauvage, Laser treatment of a steel surface in ambient air, Thin Solid Films. 453–454 (2004) 16–21. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.072.
- [11] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, W. Marine, A.L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, Optical and morphological investigation of backward-deposited layer induced by laser ablation of steel in ambient air, J. Appl. Phys. 98 (2005) 064902. https://doi.org/10.1063/1.2058193.

- J.J. Lin, S. Mahmood, T.L. Tan, S. V. Springham, P. Lee, R.S. Rawat, Backward plume deposition as a novel technique for high deposition rate Fe nanoclusters synthesis, Nanotechnology. 18 (2007) 115617. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115617.
- J.J. Lin, S. Mahmood, T. Zhang, S.M. Hassan, T. White, R. V. Ramanujan, P. Lee, R.S. Rawat, Synthesis of Fe 3 O 4 nanostructures by backward plume deposition and influence of ambient gas pressure on their morphology, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 2548–2554. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/020.
- [14] N.G. Semaltianos, W. Perrie, V. Vishnyakov, R. Murray, C.J. Williams, S.P. Edwardson, G. Dearden, P. French, M. Sharp, S. Logothetidis, K.G. Watkins, Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air, Mater. Lett. 62 (2008) 2165–2170. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.087.
- [15] J.M. Warrender, M.J. Aziz, Evolution of Ag nanocrystal films grown by pulsed laser deposition, Appl. Phys. A. 79 (2004) 713–716. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2573-6.

第3章 ナノ柱状構造体の形成におけるレーザフルエンスの影響

3.1 はじめに

第1章で述べたように、樹脂との接合強度を確保するにはナノ柱状構造体の形状、及び形 成範囲が重要となる。ナノ柱状構造体の形状は、第1章及び第2章の結果から粒子の運動 エネルギにより制御できる可能性が示唆された。また、ナノ構造体の形成はレーザ誘起プル ームの伝播範囲内で行われると考えられることから、形成範囲はプルームの伝播範囲に依 存すると考えられる。プルームの伝播範囲は、式(1.18)に示すように、雰囲気圧力やレー ザフルエンスによって変動する[1-4]。従って、レーザフルエンスがナノ柱状構造体の形成 範囲に影響する考えられる。また、レーザフルエンスの増加に伴いプルームの温度が上昇す ることが知られている[5,6]。このことから、レーザフルエンスが増加するとプルーム中の粒 子の運動エネルギが増加し、基板到達後の表面拡散が増加することでナノ柱状構造体が形 成できなくなる可能性がある。

そこで本章では、レーザフルエンスをナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲を制御する上で重要なパラメータの1つと捉え、ナノ柱状構造体形成におけるレーザフルエンスの影響を実験により明らかにした。実験では、大気中でレーザフルエンスを変動させ、ニッケルに対しレーザを定点照射した際に形成されるナノ構造体の形状を表面および断面から観察した。そして、各レーザフルエンスにおけるナノ構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲について解析を行った。

3.2 実験方法

Fig. 3.1 に本実験のセットアップ図を示す。Fig. 3.1 に示すように実験は、レーザ発振器、 CCD カメラ、ミラーを含む光学系で構成される系を用いて行った。また、レーザ発振器に はパルス幅が 6 ns である Nd:YAG レーザ (AMPLITUDE 社製 Surelite III)を用い、波長は基 本波の 1064 nm とした。真空チャンバ内の自動 3 軸ステージ上に試験片をセットし、レー ザ光を集光レンズで集光した。スポット径は、試験片をステージから取り除いた状態で、チ ャンバを通過した光を CCD カメラに結像することで測定した。加工雰囲気はチャンバを開 放し、空気中でレーザを照射した。実験条件を Table 3.1 に示す。レーザ照射位置を固定し、 試験片表面の同じ位置にレーザを 100 回照射した。Fig. 3.2 に示すように、試験片表面にお けるレーザのスポット径を 100 µm に調整し、レーザフルエンスを 1.50 J/cm² から 7.50 J/cm² まで変化させた。第 2 章の実験において、レーザフルエンスが 5.0 J/cm², 照射回数が 16 回 の条件で 40 nm 程度の高さのナノ構造体が形成され、さらに照射回数を増やすことでナノ 柱状構造体が形成できることが示唆された。そこで本章では、ナノ柱状構造体を形成するた めに、照射回数を 100 回に設定した。また、レーザ誘起プルーム中の粒子の堆積現象は、数 十µs 程度であることが報告されている[7]。そこで、後続するレーザ照射の影響を取り除く ために、1回のレーザ照射ごとにプロセスが確実に完了するように、レーザの繰返周波数は 1.0 Hz とした。各レーザフルエンスで照射した試験片について、レーザ照射領域の周囲に形 成されたナノ構造体の形態観察を行った。形態観察には SEM と STEM を用い、表面および 断面方向から観察を行った。



Fig. 3.1 Experimental setup in present study.



Fig. 3.2 Laser beam profile. (a) Contour map, (b) x-x line profile, and (c) y-y line profile.

1064 nm
6 ns
1.0 Hz
$100 \ \mu m \ (1/e^2)$
1.50, 2.25, 3.75, 7.50 J/cm ²
0.25, 0.38, 0.63, 1.25 GW/cm ²
Air (atmospheric pressure)
100
Ni

Table 3.1 Experimental condition

3.3 実験結果と考察

Fig. 3.3 に各レーザフルエンスにおけるレーザ照射後のニッケル表面の全体像を示す。レ ーザパルス数は 100 回であり, Fig. 3.3 (a), (b), (c), 及び (d) がそれぞれフレーザルエンス 1.50 J/cm², 2.25 J/cm², 3.75 J/cm², 及び 7.50 J/cm²の結果である。各画像の中央がレーザ照 射領域に相当し, Fig. 3.3 (b), (c), 及び(c) に示すように, 2.25 J/cm² 以上のレーザフルエンス においてレーザ照射により直径 100 µm 程のクレータ状の照射痕が形成された。一方で, Fig. 3.3 (a)に示すように、レーザフルエンス 1.50 J/cm² では他の条件よりも小さい照射痕が形成 された。これは、1.50 J/cm²が加工閾値近傍のレーザフルエンスであり、レーザ照射による 加工量が他の条件と比較し著しく少なかったためだと考えられる。続いて Fig. 3.4 に各レー ザフルエンスで形成されたナノ構造体の SEM による表面観察の結果を示す。各レーザフル エンスにおいて形成されたナノ構造体を、レーザのスポット中心からの距離が 100 µm から 200µm の範囲を 50 µm 間隔で観察した結果である。Fig. 3.4 (a)から(c), Fig. 3.4 (d)から(f), Fig. 3.4 (g)から(i), Fig. 3.4 (j)から(l)がそれぞれレーザフルエンス 1.5 J/cm², 2.25 J/cm², 3.75 J/cm², 及び 7.5 J/cm²の結果である。Fig. 3.4(a) から(c) に示すように, レーザフルエンス 1.50 J/cm²ではナノ構造体は確認されなかった。これは, Fig. 3.4(a)からも分かるように, 1.50 J/cm² ではニッケルがほとんど蒸発せず、観察地点においてレーザ誘起プルーム中の粒子の堆積 が発生しなかったためだと考えられる。一方で, Fig. 3.4(d)から(l) に示すように, レーザフ ルエンスが 2.25 J/cm² 以上の条件では複数のナノ粒子が凝集したようなナノ構造体が確認さ



Fig. 3.3 Top view of Ni surface after fixed-point laser irradiation. Number of laser pulses was 100 shots. Laser fluence were (a) 1.50 J/cm², (b) 2.25 J/cm², (c) 3.75 J/cm², and (d) 7.50 J/cm².

れた。しかし, 各レーザフルエンス, 及び観察地点で確認されたナノ構造体の形態は大きく 異なる結果となった。Fig. 3.4(d), (e), 及び (f) に示すように, 同一レーザフルエンスで比較 した場合, レーザスポット中心からの距離が遠くなるほど, ナノ構造体の密度が疎になって いく傾向が確認された。また Fig. 3.4(d), (g), 及び (j) に示すように, 同一観察地点で比較し た場合, レーザフルエンスが大きくなるほど, 密なナノ構造体が形成される傾向が確認され た。



Fig. 3.4 Top view of nanostructure by SEM. Laser fluence were (a) to (c) 1.50 J/cm^2 , (d) to (f) 2.25 J/cm^2 , (g) to (i) 3.75 J/cm^2 , and (j) to (l) 7.50 J/cm^2 . Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (d), (g), and (j) $100 \mu \text{m}$, (b), (e), (h), and (h) $150 \mu \text{m}$, (c), (f), (i), and (l) $200 \mu \text{m}$.

続いて, Fig. 3.5 に各レーザフルエンスで形成されたナノ構造体の SEM による断面観察の 結果を示す。各レーザフルエンスにおいて形成されたナノ構造体を,レーザのスポット中心 からの距離が 100 µm から 200µm の範囲を 50 µm 間隔で観察した結果である。Fig. 3.5 (a)か ら(c), Fig. 3.5 (d)から(f), Fig. 3.5 (g)から(i), Fig. 3.5 (j)から(l)がそれぞれレーザフルエンス 1.50 J/cm², 2.25 J/cm², 3.75 J/cm², 及び 7.50 J/cm²の結果である。各画像の下半分を示す高 コントラスト層がニッケル基板であり,基板直上に確認できる構造体が後方パルスレーザ 堆積法により形成されたナノ構造体である。また、ナノ構造体上の低コントラスト層は、観 察のための断面研磨時のダメージから保護するためにレーザ照射後に塗布された保護膜で



Fig. 3.5 Cross-section images of nanostructure by SEM. Laser fluence were (a) to (c) 1.50 J/cm^2 , (d) to (f) 2.25 J/cm^2 , (g) to (i) 3.75 J/cm^2 , and (j) to (l) 7.50 J/cm^2 . Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (d), (g), and (j) 100μ m, (b), (e), (h), and (h) 150μ m, (c), (f), (i), and (l) 200μ m.

あり,保護膜上にある高コントラスト層は,断面研磨時に発生した再堆積物である。Fig. 3.5 (a)から(c) に示すように,レーザフルエンス 1.50 J/cm²の条件では,表面観察で得られた結 果と同様に,特徴的な構造体は確認されなかった。一方で,Fig. 3.5 (d)から(l) に示すように, レーザフルエンスが 2.25 J/cm² 以上の条件では,複数の柱状の構造体から成るナノ柱状構造 体が確認された。さらに,レーザフルエンスが 7.50 J/cm² の条件では,ナノ柱状構造体の下 に平坦な層状の構造体が形成された。

断面画像から測定した,各レーザフルエンスにおけるレーザ照射領域の中心からの距離 に対するナノ柱状構造体の高さ分布を Fig. 3.6 に示す。ナノ柱状構造体の高さは、基板とナ ノ柱状構造体の界面からナノ柱状構造体の先端までの距離と定義し、各観察視野内におけ る最大高さをプロットした。いずれのレーザフルエンスにおいても、レーザ照射領域から離 れていくにつれてナノ柱状構造体の高さが減少していく傾向が確認された。これは、レーザ 照射領域から離れるに従いプルーム中の粒子の数密度が減少し、結果として基板上への粒 子の堆積量が減少したためだと考えられる。加えて、レーザ照射領域から離れていくにつれ てナノ柱状構造体のピッチが増加していく傾向も確認された。1.9 節にてプルームは伝播速 度に比例した抗力を雰囲気ガスとの衝突により受けながら伝播していくことを述べた。式

(1.16)よりプルームの伝播速度は時間経過に伴い指数関数的に減少していくことが分かる。 つまり、プルーム中の粒子の運動エネルギも伝播に従い減少していくことになる。従って、 レーザ照射領域からの離れるにつれて基板到達後の粒子の表面拡散が小さくなったことが、 ナノ柱状構造体のピッチ増加の原因と推察される。さらに、レーザフルエンスが増加するに 伴い、ナノ柱状構造体の形成範囲が広くなる傾向が確認された。これは、レーザフルエンス 増加によりプルームの伝播範囲が広がったためだと推察される。

続いて、レーザ照射領域の中心から 100 µm 離れた地点で形成されたナノ柱状構造体の幅 とピッチのレーザフルエンス依存性を Fig. 3.7 と Fig. 3.8 にそれぞれ示す。各レーザフルエ ンスで測定した最小値,最大値,及び平均値をそれぞれプロットした。また,同観察地点に おけるナノ構造体の高さのレーザフルエンス依存性を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9 の挿入図に



Fig. 3.6 Dependence of height of nanostructure on distance from center of laser irradiated area.

示すように、ナノ構造体の高さの最大値を"Peak"、最大値を"Valley"としてプロットした。 Valley 点の高さが平坦層の高さに相当し、Peak 点と Valley 点の差分がナノ柱状構造体の凹 凸高さに相当する。Fig. 3.7 と Fig. 3.8 に示すように、レーザフルエンスが大きくなるほど、 ナノ柱状構造体の幅とピッチは小さくなっていった。また、ナノ構造体全体の高さは各レー ザフルエンにおいて大きな違いは確認されなかったが、3.75 J/cm² と 7.50 J/cm² を境に Valley 点、つまり平坦層の厚みが急激に増し、その分ナノ柱状構造体の凹凸高さが低くなった。レ ーザフルエンスが 2.25 J/cm² の条件(Fig. 3.5(d))では、幅が 37 nm から 127 nm、ピッチが 42 nm から 81 nm、高さが 162 nm から 235 nm のナノ柱状構造体が形成された。また、他の レーザフルエンスで形成されたナノ柱状構造体と比較して、柱状構造の幅は均一ではなく、 柱の中腹に複数の分岐構造体が確認された。加えて、ナノ柱状構造体の傾きはニッケル基板 に対して垂直ではなく、基板の法線方向に対して 40 度ほど大きく傾いていた。対してレー



Fig. 3.7 Dependence of width of columnar structure on laser fluence. Analyses were performed at 100 µm away from center of laser irradiated area.



Fig. 3.8 Dependence of pitch of columnar structure on laser fluence. Analyses were performed at 100 µm away from center of laser irradiated area.

ザフルエンスが 3.75 J/cm²の条件 (Fig. 3.5(g)) では,幅が 23 nm から 61 nm,ピッチが 10 nm から 49 nm,高さが 165 nm から 202 nm のナノ柱状構造体が形成された。また,ナノ柱 状構造体の幅は比較的均一であり,分岐構造体も確認されなかった。ナノ柱状構造体の傾き も基板に対して概ね垂直に形成されていた。レーザフルエンスが 7.50 J/cm²の条件(Fig. 3.5(j)) では,幅が 12 nm から 53 nm,ピッチが 6 nm から 55 nm のナノ柱状構造体が形成された。 ナノ柱状構造体と平坦層の高さはそれぞれ 59 nm から 103 nm, 69 nm から 129 nm であっ た。断面画像から測定したナノ柱状構造体の各レーザフルエンスが 2.25 J/cm², 3.75 J/cm², 7.50 J/cm²におけるナノ柱状構造体のアスペクト比はそれぞれ 3.0,4.6,3.3 であった。7.50 J/cm² のレーザフルエンスで最も幅とピッチが小さいナノ柱状構造体が形成されたが,平坦層が



Fig. 3.9 Dependence of height of nanostructure on laser fluence. Analysis area were 100 μm away from center of laser irradiated area. Maximum and minimum height of nanostructure were defined as peak and valley, respectively, as shown inserted figure.



Fig. 3.10 Dependence of aspect ratio of columnar structure on laser fluence. Analysis area were 100 μm away from center of laser irradiated area.

形成されたことによりナノ柱状構造体の凹凸高さが低くなり、その分アスペクト比が低く なった。また、ナノ柱状構造体のピッチも 10 nm 以下のものが存在するため、ナノ柱状構造 体の隙間への樹脂の充填が不十分になる可能性がある。レーザフルエンス増加に伴うナノ 柱状構造体の幅の減少、及び平坦層の形成の原因は、レーザフルエンス増加によるレーザ誘 起プルーム温度の上昇により、プルーム中の粒子の運動エネルギが増加し、基板到達後の表 面拡散が増加したためだと考えられる。以上の結果から、レーザフルエンスが後方パルスレ ーザ堆積法によって形成されるナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲に寄与 することが実証された。また、レーザフルエンス大きくし過ぎると、平坦層が形成されてし まい、ナノ柱状構造のアスペクト比が低下することが明らかになった

3.4 まとめ

本章では,後方パルスレーザ堆積法によるナノ柱状構造体の高さや太さ,ピッチ,及び 形成範囲に対するレーザフルエンスの影響を実験により明らかにした。実験では、レーザフ ルエンスを変化させ、空気中でレーザをニッケル表面の定点に照射した際に形成された構 造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲を、SEM を用いて表面及び断面から観察した。 その結果, 2.25 J/cm² 以上のレーザフルエンスにおいてレーザ照射領域の周囲に高さ 300 nm 未満の柱状の構造体が数 10 nm 間隔で並んだナノ柱状構造体を形成することが出来た。ま た、レーザフルエンスの増加に伴いナノ柱状構造体の形成範囲が増加する傾向が確認され た。加えて,同一レーザフルエンスで比較した場合,レーザスポット中心からの距離が長く なるに従い, ナノ柱状構造体の高さが減少し, ナノ柱状構造体のピッチが増加していくこと が確認された。さらに、レーザスポット中心からの距離を一定とした場合、レーザフルエン スが増加するほどナノ柱状構造体の太さ,及びピッチが短くなり,7.50 J/cm²のレーザフル エンスでは、ナノ柱状構造体の下に平坦層が形成された。以上の結果から、レーザフルエン スがナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲に影響することが示された。そし て, レーザフルエンスを大きくし過ぎると, ナノ柱状構造体の狭ピッチ化による樹脂の未充 填や, 平坦層形成によるアスペクト比の低下を招き, 樹脂との接合強度が低下する可能性が あることが示された。また、これらナノ柱状構造体の形状のレーザフルエンス依存性は、プ ルームの中の粒子の運動エネルギの変動による基板到達時の表面拡散の変化が寄与してい ることが推察された。

参考文献(第3章)

- S.S. Harilal, C. V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2380– 2388. https://doi.org/10.1063/1.1544070.
- [2] A.E. Hussein, P.K. Diwakar, S.S. Harilal, A. Hassanein, The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, J. Appl. Phys. 113 (2013) 143305. https://doi.org/10.1063/1.4800925.
- [3] N. Farid, S.S. Harilal, H. Ding, A. Hassanein, Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures, J. Appl. Phys. 115 (2014) 033107. https://doi.org/10.1063/1.4862167.
- [4] P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 186–188. https://doi.org/10.1063/1.103979.
- K.K. Anoop, S.S. Harilal, R. Philip, R. Bruzzese, S. Amoruso, Laser fluence dependence on emission dynamics of ultrafast laser induced copper plasma, J. Appl. Phys. 120 (2016) 185901. https://doi.org/10.1063/1.4967313.
- [6] S. Zhang, X. Wang, M. He, Y. Jiang, B. Zhang, W. Hang, B. Huang, Laser-induced plasma temperature, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 97 (2014) 13–33. https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.009.
- [7] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, W. Marine, A.L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne, Optical and morphological investigation of backward-deposited layer induced by laser ablation of steel in ambient air, J. Appl. Phys. 98 (2005) 064902. https://doi.org/10.1063/1.2058193.

第4章 ナノ柱状構造体の形成における雰囲気圧力の影響

4.1 はじめに

後方パルスレーザ堆積法では、レーザ照射領域周囲にナノ構造体が形成される。これまで に、ナノ構造体の形成機構は物理気相薄膜法に類し、レーザ照射により誘起されたプルーム 由来の粒子の金属表面への堆積であることが示された。つまりナノ構造体は、レーザ照射に よるレーザ誘起プルームの発生、プルーム中の粒子間もしくは粒子と雰囲気ガスとの衝突 による粒子の冷却、そして粒子の金属表面への堆積の素過程により形成されていく。固体表 面にレーザが照射されると、発生したレーザ誘起プルームは周囲の雰囲気ガスと衝突しな がら伝播していくため、局所的に固体表面上に閉じ込められる。そしてプルームが閉じ込め られた空間内で上記素過程が行われる。つまり、閉じ込め効果が発生しない、もしくは効果 が弱い低圧環境下では、ナノ構造体の形成が行われなくなると考えられる。従って、後方パ ルスレーザ堆積法において雰囲気圧力によるレーザ誘起プルームの閉じ込め効果が重要に なる。

レーザ誘起プルームの閉じ込め効果は、雰囲気ガスの圧力が大きく影響することを 1.9 節 で述べた[1-5]。真空及び大気圧を含む高圧下におけるレーザ誘起プルームの伝播について Fig. 4.1 に示す。Fig. 4.1(a) に示すように、真空下ではプルームの伝播を遮る雰囲気ガスが存 在しない(もしくは少ない)ため、自由に膨張していく。これに対し雰囲気圧力が大きくな っていくと、Fig. 4.1(b) に示すように、雰囲気ガスとの衝突の影響により、プルームの伝播 速度は時間とともに急激に減速し、プルームは金属表面に局在することになる。そして、雰 囲気ガスの圧力とプルームの圧力が平衡状態になったときプルームの膨張は停止し、その 停止距離は式(1.18)の断熱膨張モデルで表されることを説明した[6]。



Fig. 4.1 Effect of ambient pressure on laser-induced plume propagation (a) in vacuum, (b) in high-pressure.

式(1.18)より、プルームの停止距離はレーザの幾何学形状、パルス幅、エネルギと、雰囲 気圧力、比熱比に依存することが分かる。従って、雰囲気圧力が小さくなるとプルームの閉 じ込め効果が小さくなる。

そこで本章では、レーザプロセス中の雰囲気圧力を制御することでレーザ誘起プルーム の伝播範囲を大きく変動させ、ナノ柱状構造体の形成に必要な雰囲気圧力条件を実験によ り明らかにした。

4.2 実験方法

Fig. 4.2 に本実験のセットアップ図を示す。Fig. 4.2 に示すように実験は、レーザ発振器、 CCD カメラ、ミラーを含む光学系と、真空チャンバ、真空ポンプ、真空ゲージからなる真 空系とで構成される系を用いて行った。また、レーザ発振器にはパルス幅が 6 ns である Nd:YAG レーザ (AMPLITUDE 社製 Surelite III)を用い、波長は基本波の 1064 nm、繰返周 波数は 10 Hz とした。真空チャンバ内の自動 3 軸ステージ上に試験片をセットし、レーザ光 を集光レンズで集光した。スポット径は、試験片をステージから取り除いた状態で、チャン バを通過した光を CCD カメラに結像することで測定した。加工雰囲気は空気であり、真空 チャンバでチャンバ内の圧力を減圧した状態でレーザ加工を行った。定点照射の実験条件 を Table 4.1 に示す。定点照射の実験では、レーザ照射位置を固定し、試験片表面の同じ位 置にレーザを 10 Hz で 100 回照射した。Fig. 4.3 に示すように、試験片表面におけるレーザ のスポット径を 100 μ m に調整し、レーザフルエンスは 3.75 J/cm² とした。そして、雰囲気 圧力を 14 Pa、500 Pa、10000 Pa、及び大気圧 ($=1.0 \times 10^5$ Pa) と変えた状態でレーザ加工 を行った。掃引照射の実験では、自動ステージを 500 μ m の速度で駆動し、50 μ m の



Fig. 4.2 Experimental setup in present study.

照射位置間隔で 2 mm 角の範囲をレーザで照射した。スポット径は第 2 章の実験と同じであ り 105 μm とし、レーザフルエンスは 10.0 J/cm² とした。

加工雰囲気は空気であり、真空チャンバでチャンバ内の圧力を 6.7 Pa, 200 Pa, 及び大気圧 (≒1.0×10⁵ Pa)と変え、各圧力条件で加工した試験片について、レーザ照射領域の周囲 に形成された微細構造の形態観察を行った。形態観察には SEM と STEM を用い、表面およ び断面方向から観察を行った。



Fig. 4.3 Laser beam profile. (a) Contour map, (b) x-x line profile, and (c) y-y line profile.

Laser wavelength	1064 nm
Pulse width	6 ns
Repetition frequency	10 Hz
Laser spot diameter	100 μm (1/e ²)
Laser fluence	3.75 J/cm ²
Laser intensity	0.63 GW/cm ²
Number of laser pulse	100
Ambient gas	Air
Ambient pressure	14, 500, 10000 Pa, Atmospheric pressure $(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})$
Specimen	Ni

Table 4.1 Experimental condition of fixed-point laser irradiation
--



Fig. 4.4 Laser irradiation by raster scanning.

Laser wavelength	1064 nm
Pulse width	6 ns
Repetition frequency	10 Hz
Laser spot diameter	105 µm (1/e ²)
Laser fluence	10.0 J/cm ²
Laser intensity	1.67 GW/cm ²
Scan speed	500 µm/s
Pulse pitch	50 µm
Scanning area	$2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$
Ambient gas	Air
Ambient pressure	6.7, 200 Pa, Atmospheric pressure $(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})$
Specimen	Ni

Table 4.2 Experimental condition of scanning laser irradiation

4.3 実験結果

4.3.1 定点照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果

Fig. 4.5 に各酸素分圧において 3.75 J/cm²のレーザフルエンスでレーザ照射後のニッケル 表面の全体像を示す。レーザパルス数は 100 回であり, Fig. 4.5(a), (b), (c), 及び (d) がそれ ぞれ雰囲気圧力 14 Pa, 500 Pa, 10000 Pa, 及び大気圧の結果である。各画像の中央がレー ザ照射領域に相当し, レーザ照射により直径 100 µm 程のクレータ状の照射痕が形成され た。また, Fig. 4.5(c), (d) に示すように, 10000 Pa 以上の雰囲気圧力において, レーザ照射 領域周辺に半径 300 µm 前後の変色領域が形成された。この変色領域が後方パルスレーザ 堆積法によって形成されたナノ構造体の形成領域に対応する。後述するように, 500 Pa 以 下の雰囲気圧力において変色領域が確認されなかったのは, この圧力条件においてナノ構 造体がほとんど形成されなかったためである。

続いて,各雰囲気圧力におけるナノ構造体の SEM による表面観察結果を Fig. 4.6 に示 す。各酸素分圧において形成されたナノ構造体を,レーザのスポット中心からの距離が 100 μm から 200μm の範囲を 50 μm 間隔で観察した結果である。Fig. 4.6 (a)から(c), Fig. 4.6 (d)から(f), Fig. 4.6 (g)から(i), Fig. 4.6 (j)から(l) がそれぞれ雰囲気圧力 14 Pa, 500 Pa, 10000 Pa,大気圧の結果である。Fig. 4.6 (a)から(c)に示すように,14 Pa の圧力条件では, どの観測地点のおいても特徴的な構造体は確認されなかった。また 500 Pa の圧力条件で



Fig. 4.5 Top view of Ni surface after fixed-point laser irradiation with laser fluence of 3.75 J/cm². Number of laser pulses was 100 shots. Ambient pressure were (a) 14 Pa, (b) 500 Pa, (c) 10000 Pa, and (d) Atmospheric pressure.

は、Fig. 4.6 (d)に示すように、スポット中心からの距離が 100 µm の地点で直径 10 nm 前後 の粒子状のナノ構造体が観察された。10000 Pa 以上の圧力条件では、Fig. 4.6 (g)から(l)に示 すように、粒子の凝集体のようなナノ構造体が確認され、10000 Pa よりも大気圧の方が、 より密にナノ構造体が形成されていることが確認された。各雰囲気圧力におけるナノ構造 体の SEM による断面観察結果を Fig. 4.7 に示す。Fig. 4.6 と同様に、各酸素分圧において 形成されたナノ構造体を、レーザのスポット中心からの距離が 100 µm から 200µm の範囲 を 50 µm 間隔で観察した結果である。Fig. 4.7 (a)から(c)、Fig. 4.7 (d)から(f)、Fig. 4.7 (g)か ら(i)、Fig. 4.7 (j)から(l) がそれぞれ雰囲気圧力 14 Pa、500 Pa、10000 Pa、大気圧の結果で



Fig. 4.6 Top view of nanostructure by SEM. Laser fluence was 3.75 J/cm^2 . Ambient pressure were (a) to (c) 14 Pa, (d) to (f) 500 Pa, (g) to (i) 10000 Pa, and (j) to (l) Atmospheric pressure. Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (d), (g), and (j) 100 µm, (b), (e), (h), and (h) 150 µm, (c), (f), (i), and (l) 200 µm.

ある。各画像の下半分はニッケル基板であり、基板直上の構造体が後方パルスレーザ堆積 法によって形成されたナノ構造体である。ナノ構造体の上に見える低コントラスト層は、 観察のための断面研磨時のダメージから保護するためにレーザ照射後に塗布された保護膜 である。また、保護膜上にある高コントラスト層は、断面研磨時に発生した再堆積物であ る。Fig. 4.7 (a)から(f)に示すように 500 Pa 以下の圧力条件では、ニッケル基板上に厚さ 10 nm 前後の層状の構造体が確認された。一方で Fig. 4.7 (j)から(1)に示すように 10000 Pa 以上 の圧力条件では、柱状の構造体が複数整列したナノ柱状構造体が確認された。10000 Pa よ りも圧力が高い大気圧では、ナノ柱状構造体がより密に整列しており、Fig. 4.6 の表面観察 結果と同様の傾向が確認された。



Fig. 4.7 Cross-section images of nanostructure by SEM. Laser fluence was 3.75 J/cm^2 . Ambient pressure were (a) to (c) 14 Pa, (d) to (f) 500 Pa, (g) to (i) 10000 Pa, and (j) to (l) atmospheric pressure. Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (d), (g), and (j) 100 µm, (b), (e), (h), and (h) 150 µm, (c), (f), (i), and (l) 200 µm.

断面 SEM 画像から測定した各雰囲気圧力におけるレーザ照射領域の中心からの距離に 対するナノ構造体の高さ分布を Fig. 4.8 に示す。ナノ構造体の高さは、基板とナノ構造体 の界面からナノ構造体の先端までの距離と定義し、各観察視野内における最大高さをプロ ットした。Fig. 4.8 に示すように、レーザ照射領域から離れていくにつれてナノ構造体の高 さが減少していった。レーザ照射領域から離れるに従いプルーム中の粒子の数密度が減少 し、結果として基板上への粒子の堆積量が減少したためだと考えられる。またナノ柱状構 造体が形成された 10000 Pa 以上の圧力条件において、ナノ柱状構造体の形成範囲は大きく 変化せず、圧力が 500 Pa 以下になると 100 µm ほど形成範囲が狭くなった。雰囲気圧力が 低下しプルームの閉じ込め効果が弱まると、プルームが基板表面に対し水平方向ではな く、垂直方向に広がることが知られている[1,2]。雰囲気圧力によるプルーム挙動を考える と、雰囲気圧力により形成範囲が大きく変化しなかったのは、横方向へのプルーム伝搬が 各雰囲気圧力において大きく変化しなかったためだと推察される。

次に,各観測点におけるナノ構造体の最大高さの雰囲気圧力依存性を Fig. 4.9 に示す。 また、レーザのスポット中心から 100 µm 離れた地点で形成されたナノ構造体の最大最小 高さの雰囲気圧力依存性を Fig. 4.10 に示す。Fig. 4.10 の挿入図に示すように、ナノ構造体 の高さの最大値を "Peak",最大値を"Valley"としてプロットした。Fig. 4.9 と Fig. 4.10 に示 すように、どの観測点においても 500 Pa と 10000 Pa を境に、ナノ構造体の最大高さ及び 凹凸の隆起が急激に減少した。これは、雰囲気圧力が低下することで閉じ込め効果に伴う プルームの後方運動が減少し、粒子の堆積量が減少したためだと考えられる。また、雰囲 気圧力の低下に伴い雰囲気中の酸素分圧も減少しているが、第5章に示したように、低酸 素分圧条件では本実験で確認されたようなナノ構造体が形成されなくなる現象は確認され ていない。従って、本実験で確認されたナノ構造体の形状変化の主な原因は、雰囲気圧力 の変化によるものだと推察される。以上の結果から、雰囲気圧力がナノ柱状構造体の高さ に影響を及ぼすことが実証され、ナノ柱状構造体を形成するには、少なくとも 10000 Pa 以 上の雰囲気圧力が必要であることが示された。



Fig. 4.8 Dependence of height of nanostructure on distance from center of laser irradiated area.



Fig. 4.9 Dependence of maximum height of nanostructure on ambient pressure.



Fig. 4.10 Dependence of maximum height of nanostructure on ambient pressure at 100 μm away from center of laser irradiated area.




Fig. 4.11 Top view of nanostructure at laser irradiated area by SEM.
(a), (b) Low-magnification images, and (c), (d) high-magnification images.
(a), (c) In 6.7 Pa, and (b), (d) in atmospheric pressure.

各圧力条件における SEM によるナノ構造体の表面画像を Fig. 4.11 に示す。Fig. 4.11(a), (b) が低倍率で撮影した圧力 6.7 Pa と大気圧の表面画像を, Fig. 4.11(c), (d) が高倍率で撮影した 圧力 6.7 Pa と大気圧の表面画像をそれぞれ示している。Fig. 4.11(a), (b) に示すように, どち らの圧力条件で加工した試験片でも, レーザ照射痕が重なった鱗片状の構造が形成された。 また, Fig. 4.11(d) に示すように, 大気圧条件では, レーザ照射領域全体に直径 10 nm から 50 nm のナノ構造体が観察された。一方で, Fig. 4.11(c) に示すように 6.7 Pa の圧力条件下で は, 大気圧条件で観察されたような構造体は確認されなかった。

続いて, 各圧力条件における STEM による断面画像を Fig. 4.12 に示す。Fig. 4.12(a), (b), 及び (c) はそれぞれ雰囲気圧力 6.7 Pa, 200 Pa, 大気圧で加工された試験片の観察結果である。画像の下半分を占める高コントラスト領域がニッケル基材に対応している。Fig. 4.12(a)



Fig. 4.12 Cross-sectional images of laser irradiated area by STEM (a) in 6.7 Pa, (b) in 200 Pa, and (c) in atmospheric pressure.



Fig. 4.13 Ambient pressure dependence of microstructure height.

に示すように、圧力 6.7 Pa の条件では Fig. 4.11(c) に示した表面観察結果と同様に、ニッケ ル上には特徴的な構造体は観察されなかった。これに対して圧力 200 Pa の条件では、Fig. 4.12(b) に示すように、わずかに粗さをもった厚さ 10 nm の層が確認された。さらに高圧な 大気圧条件では、Fig. 4.12(c) に示すように、撮影視野内における最大高さが 132 nm の大き な凹凸形状を有したナノ柱状構造体が確認された。Fig. 4.13 に断面 STEM 観察より得られ た構造体高さの雰囲気圧力依存性を示す。構造体の高さはニッケル基材表面からナノ構造 体の先端までの距離と定義し、最小高さを Valley 点、最大高さを Peak 点としてプロットし た。Fig. 4.13 に示すように、レーザ照射中の雰囲気圧力が大きくなるほど、凹凸の隆起が大 きいナノ柱状構造体が形成されることが示された。以上の結果より、定点照射と同様に掃引 照射でも後方パルスレーザ堆積法によってナノ柱状構造体が形成可能であり、雰囲気圧力 依存性も同様の傾向となることが示された。

4.4 まとめ

本章では、後方パルスレーザ堆積法において、レーザ照射中の雰囲気圧力によるレーザ誘 起プルームの閉じ込め効果が重要であると考え、ナノ柱状構造体の形成に必要な雰囲気圧 力条件を実験により明らかにした。実験では加工中の雰囲気圧力を 6.7 Pa から大気圧まで 変動させ、定点照射及び掃引照射によってニッケル表面にナノ秒レーザを照射した際に形 成されるナノ構造体の高さや形成範囲を表面および断面観察から解析した。定点照射の実 験では、10000 Pa 以上でレーザ照射領域周囲に柱状の構造体が複数整列したナノ柱状構造 体が形成された。一方で、500 Pa 以下では 10 nm 前後の厚さの薄膜が形成され、ナノ柱状 構造体は形成されなかった。掃引照射の実験では、雰囲気圧力が 6.7 Pa の条件ではニッケル 表面に特徴的な構造体は確認されなかった。一方で、雰囲気圧力が 200 Pa になると高さ 10 nm の薄膜が形成された。さらに大気圧になると、最大高さが 132 nm のナノ柱状構造体が 確認され、定点照射と同様に掃引照射でも後方パルスレーザ堆積法によってナノ柱状構造 体が形成可能であり、雰囲気圧力依存性も同様の傾向となることが示された。

以上の結果から, 雰囲気圧力がナノ柱状構造体の高さに影響することが実証され, ナノ柱状 構造体を形成するには, 少なくとも 10000 Pa 以上の雰囲気圧力が必要であることが示され た。従って, 産業適用において工程が複雑となる雰囲気圧力の制御をせずとも, 大気圧相当 の圧力下であれば, ナノ柱状構造体を形成できる可能性が示された。また, 本実験で確認さ れた雰囲気圧力依存性は, 雰囲気圧力が低下することで閉じ込め効果に伴うプルームの後 方運動が減少し, 粒子の堆積量が減少したためだと推察された。

参考文献(第4章)

- N. Farid, S.S. Harilal, H. Ding, A. Hassanein, Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures, J. Appl. Phys. 115 (2014) 033107. https://doi.org/10.1063/1.4862167.
- S.S. Harilal, C. V. Bindhu, M.S. Tillack, F. Najmabadi, A.C. Gaeris, Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2380– 2388. https://doi.org/10.1063/1.1544070.
- [3] A.E. Hussein, P.K. Diwakar, S.S. Harilal, A. Hassanein, The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, J. Appl. Phys. 113 (2013) 143305. https://doi.org/10.1063/1.4800925.
- [4] A. Kumar, R.K. Singh, K.P. Subramanian, B.G. Patel, S. Sunil, I.A. Prajapati, Effects of ambient pressure and laser fluence on the temporal evolution of 426.7 nm CII line in laser-blow-off of multilayered LiF-C thin film, J. Phys. D. Appl. Phys. 39 (2006) 4860–4866. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/018.
- [5] R.K. Singh, A. Kumar, B.G. Patel, K.P. Subramanian, Role of ambient gas and laser fluence in governing the dynamics of the plasma plumes produced by laser blow off of LiF–C thin film, J. Appl. Phys. 101 (2007) 103301. https://doi.org/10.1063/1.2732446.
- [6] P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 186–188. https://doi.org/10.1063/1.103979.

第5章 ナノ柱状構造体の形成における雰囲気中の酸素分圧の影響

5.1 はじめに

自動車部品の多くは樹脂と金属で構成された複合構造であり,燃費などの機能向上を目 的に,構造部品を樹脂に置き換えるニーズが高まっている^{1,2)}。自動車部品は民生品と比べ て要求される製品寿命が長く,また,過酷な環境下で使用されるため,樹脂と金属の接合部 には高い接合強度とシール性が求められている。Fig. 5.1 に自動車部品の1つである半導体 パッケージの概略図を示す。半導体パッケージは,金属のヒートシンク,リードフレーム, 半導体チップ,及びこれらの内部部品を保護する封止樹脂から構成されている。そのため, 樹脂と金属との間には多くの接合部が存在する。樹脂と金属の界面には,搭載環境における 温度変化や振動などの外部ストレスによって,熱応力や機械的応力が作用する。これらの応 力による接合部の剥離は,他の接合部の応力を増大や,水分などの汚染物質の侵入を引き起 こし,内部部品の破壊につながる恐れがある。そのため,製品の信頼性を確保するためには, 樹脂と金属の接合界面に高い接合性が求められている。高い接合性を実現するためには,接 合工法が重要になるが,従来は,接合部の接合強度やシール性を確保するために,ボルトや 接着剤などの追加材料を必要とする接合工法が用いられてきた。しかし近年,より簡便で経 済的な工法として,追加材料を用いずに樹脂と金属を直接接合する工法が求められている。

樹脂と金属を直接接合する工法として,近年,接合工程前に金属表面に微細構造を形成す ることで粗面化し,接合性を向上させる研究開発が盛んに行われている³⁻⁶。これらの工法 では,射出成形やトランスファー成形,熱圧着などにより溶融樹脂が微細構造間に入り込む ことで,アンカー効果や応力分散等によって高い接合強度が得られる。従って,所望の接合 強度を発現させるためには,表面積や粗さなどの形状を制御することが重要となる。加えて 半導体パッケージの場合,局所的な加工や微細構造の厚みをサブミクロン以下にする必要 がある。Fig. 5.1(a) に示すように半導体パッケージは,樹脂との接合部と同一平面状もしく はその近傍に,半導体チップの搭載部やワイヤボンディング等の電気接続部が含まれる。そ のため,これら素子搭載部や電気接続部に影響を及ぼさないように,樹脂と金属の接合部の



Fig. 5.1 (a) Schematic diagram of semiconductor installed in automotive component.(b) Joining interface between resin and roughened metal surface.

みを局所的に加工する必要がある。また Fig. 5.1(b) は粗化された金属表面と樹脂の界面を 示している。Fig. 5.1(b) に示すように,半導体パッケージに使われる金属部品の多くは,耐 食性や耐摩耗性を考慮して,銅などの金属基板上に数µm 程度の厚さのメッキが施されてい る。メッキの機能を損なわないようにするために,微細構造の厚さはメッキの厚さ以下にす る必要もある。

局所的に微細構造を形成する手法として、レーザプロセスが有効なプロセスとなる 7-10)。 レーザプロセスの中でも、後方パルスレーザ堆積法によるナノ柱状構造体の形成は、局所的 にサブミクロンオーダの厚みの微細構造を形成するために有用なプロセスになり得る¹¹⁻²¹。 従って我々は, 半導体パッケージへの応用を目指し, 後方パルスレーザ堆積法によるナノ柱 状構造体の形成について研究を行ってきた ^{22,23)}。Fig. 5.2 は後方パルスレーザ堆積法による ナノ柱状構造体の形成過程の模式図を示している。後方パルスレーザ堆積法ではまず, 金属 表面にレーザを照射することで蒸発・気化された原子や電子, イオンなどの粒子群から成る レーザ誘起プルームが形成される。発生したプルームは雰囲気の圧力によって局所的に閉 じ込められ、プルーム中の粒子がレーザ照射領域の周囲に堆積することでナノ構造体が形 成される。従ってレーザを掃引照射することで、レーザの照射領域、及びその近傍に広範囲 にナノ柱状構造体を形成することができる^{13,14,22})。Fig. 5.3 にレーザの掃引照射によって形 成されるナノ柱状構造体の形成過程を示す。Fig. 5.3(a) はプロセスの概略図を示す図であり、 Fig. 5.3(b), (c), 及び (d) は各パルス照射時の形成過程の詳細を示している。Fig. 5.3(b) に示 すように、1回目の照射では、照射領域の周辺にのみナノ構造体が形成される^{20,22)}。しかし Fig. 5.3(c), (d)に示すように、空間的にずれた位置に照射される後続のレーザ照射によって、 先のレーザ照射領域にナノ柱状構造体が形成されていく。ナノ柱状構造体の高さは、レーザ 照射の繰り返しによって増加していくため ^{11,22}, 各レーザ照射によって形成されるナノ柱 状構造体の空間的な重なりが、レーザを掃引した際に形成される最終的な形状を決めるこ とになる。このように、後方パルスレーザ堆積法では、各レーザ照射によって形成されるナ



Fig. 5.2 Schematic process of microstructure formation by backward pulsed laser deposition.

ノ柱状構造体を、どのように空間的に配置するかが重要になる。空間的な重ね合わせは各パ ルスの照射間隔によって決まり、各レーザ照射におけるナノ柱状構造体の形状は、レーザ、 プルーム、金属表面、そして周囲の雰囲気との相互作用によって決まる。そのため、ナノ柱 状構造体の形状を制御するには、これらの影響を理解することが重要となる。

後方パルスレーザ堆積法におけるこれらの影響において,雰囲気圧力やレーザの照射回 数,そしてレーザフルエンスがナノ柱状構造体の高さや太さ,ピッチ,及び形成範囲に与え る影響について前章で述べた。前章までの結果から,プルーム中に含まれる粒子の基板に対 する表面拡散が,ナノ柱状構造体の形状において重要であることが示唆された。すなわち, 基板到達後の粒子の表面拡散が低下し,最終的に高アスペクト比なナノ柱状構造体が形成 されたと考えられる。

粒子の基板に対する表面拡散は、粒子の運動エネルギに依存する²⁴⁾。粒子の運動エネル ギを変動させる要因としては、プルーム中の粒子同士、または粒子と雰囲気ガスとの衝突な どの物理的な相互作用の他に、プルーム中の粒子と雰囲気ガスとの化学的な相互作用も考 えられる。しかし、これら化学的な相互作用と後方パルスレーザ堆積法で形成されるナノ構 造体との関係性に着目した研究はこれまで行われていない。例えば雰囲気中に含まれる酸 素との酸化反応は、酸素分子との結合によって式(1.22)に示したように粒子の運動エネル ギを低下させる作用がある。式(1.19)に示したように雰囲気ガスとの化学的な相互作用は 雰囲気中の活性ガス濃度に依存するため、酸素の存在量が少ない雰囲気下では酸化反応が 減少し、運動エネルギの損失が小さくなることから、粒子の表面拡散があまり低下せず、ナ ノ柱状構造体が形成されなくなる可能性がある。そこで本章では、ナノ柱状構造体の形成に おける雰囲気中の酸素分圧の依存性を評価し、ナノ柱状構造体形成に必要な酸素分圧条件 と、後方パルスレーザ堆積法における化学的な相互作用の影響を実験により明らかにした。

実験では、定点照射と掃引照射の2種類の方法でナノ構造体を形成し、試験片には前章と 同様に、車載電子部品のめっき材料として良く用いられるニッケルを使用した。定点照射の 実験では、全圧を大気圧に固定した状態で雰囲気中の酸素分圧を変え、各酸素分圧下で形成 されたナノ構造体の高さと形成範囲を表面及び断面方向から観察した。また、ナノ構造体の



Fig. 5.3 Schematic process of microstructure formation by backward pulsed laser deposition with raster scanning of laser irradiation. (a) Overview, (b) first pulse, (c) second pulse, (d) third pulse.

形成範囲からプルームの伝播距離を推定し,酸素分圧の変化によってプルームの伝播距離 が変動し,粒子間や雰囲気ガスとの衝突頻度が変化したのかどうかを考察した。そして,ナ ノ構造体の形状変化が衝突頻度の変動によるものなのか,酸化反応によるものなのかにつ いて考察を行った。掃引照射の実験では,定点照射の結果と同様にナノ構造体の酸素分圧依 存性が確認されるかどうか検証した後に,硬さや表面粗さの解析を行った。これら実験結果 から,雰囲気中の酸素分圧を高くすることでナノ柱状構造体が形成され,反対に酸素分圧が 低くなると,緻密な平坦膜が形成されることが実証された。従って,ナノ柱状構造体を形成 させるためには,酸素雰囲気下でレーザ加工を行うことが必要であることが示された。

5.2 実験方法

Fig. 5.4 に本実験のセットアップ図を示す。Fig. 5.4 に示すように実験は、レーザ発振器、 CCD カメラ、ミラーを含む光学系と、真空チャンバ、真空ポンプ、真空ゲージからなる真 空系とで構成される系を用いて行った。また、レーザ発振器にはパルス幅が 6 ns である Nd:YAG レーザ (AMPLITUDE 社製 Surelite III) を用い, 波長は基本波の 1064 nm, 繰返周 波数は10Hzとした。真空チャンバ内の自動3軸ステージ上に試験片をセットし、レーザ光 を集光レンズで集光し, Fig. 5.5 に示すように, 試験片表面におけるレーザのスポット径を 100 µm に調整した。スポット径は、試験片をステージから取り除いた状態で、チャンバを 通過した光を CCD カメラに結像することで測定した。続いて定点照射の実験条件を Table 5.1 に示す。定点照射の実験では、レーザ照射位置を固定し、試験片表面の同じ位置にレー ザを 100 回照射した。レーザフルエンスは前章までの実験で微細構造が形成されることが 確認されている 3.75 J/cm² と 7.50 J/cm² とした。次に掃引照射の方法と実験条件を Fig. 5.6 と Table 5.2 にそれぞれ示す。Fig. 5.6 と Table 5.2 に示すように掃引照射の実験では、自動ステ ージを 500 μm/s の速度で駆動し, 50 μm の照射位置間隔で 2 mm 角の範囲をレーザで照射 した。雰囲気中の酸素分圧は、真空ポンプでチャンバ内の圧力を 1 Pa まで減圧させた後、 窒素と酸素の比率が異なる混合ガスを,チャンバ内の圧力が 1 気圧になるまで流入させる ことで制御した。雰囲気ガスの分子量はレーザ誘起プルームの伝播範囲に影響を与えるた め 25)、酸素分圧を変えた際にプルームの伝播範囲が大きく変化しないように、混合ガスに は酸素と分子量が近い窒素を用いた。レーザ照射後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電 子顕微鏡 (TEM) を用いてナノ構造体の高さや形成範囲を表面, 及び断面方向から観察し,



Fig. 5.4 Schematic diagram of experimental setup in present study.

酸素分圧によるこれら構造体の形状の変化を解析した。また掃引照射の実験では、構造体の 表面粗さやナノインデンテーションにより硬さを解析した。



Fig. 5.5 Laser beam profile. (a) Contour map, (b) x-x line profile, and (c) y-y line profile.

Laser wavelength	1064 nm
Pulse width	6 ns
Repetition frequency	10 Hz
Laser spot diameter	$100 \ \mu m \ (1/e^2)$
Laser fluence	3.75, 7.50 J/cm ²
Laser intensity	0.63, 1.25 GW/cm ²
Number of laser pulse	100
Ambient gas	O ₂ /N ₂
Oxygen concentration of influent gas	0, 0.2, 2.0, 21 %
Chamber pressure at start of gas inflow	1.0 Pa
Total pressure	Atmospheric pressure $(0.1 \times 10^6 \text{ Pa})$
Partial pressure of oxygen	2.1×10^{-1} to 2.1×10^4 Pa
Specimen	Ni

Table 5.1 Experimental condition of fixed-point laser irradiation



Fig. 5.6 Scanning laser irradiation

		- ·	. 1	1	C	• •			. •
Table	52	Exneri	mental	condition	otso	canning	laser	irradi	ation
Table	J.1	LAPOIT	montun	condition	01 50	samming i	luser	muun	anon

Laser wavelength	1064 nm
Pulse width	6 ns
Repetition frequency	10 Hz
Laser spot diameter	$100 \ \mu m \ (1/e^2)$
Laser fluence	7.50 J/cm ²
Laser intensity	1.25 GW/cm ²
Scan speed	500 µm/s
Pulse pitch	50 μm
Scanning area	$2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$
Ambient gas	O ₂ /N ₂
Chamber pressure at start of gas inflow	1.0 Pa
Total pressure	Atmospheric pressure $(0.1 \times 10^6 \text{ Pa})$
Partial pressure of oxygen	$0.21 - 2 \times 10^4$ Pa
Specimen	Ni

5.3 実験結果

5.3.1 定点照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果

雰囲気ガスによるレーザ誘起プルームの閉じ込め効果が大きくなると、プルーム中の粒 子間や粒子と雰囲気ガスとの衝突頻度が大きくなる。本実験ではナノ柱状構造体の形状に 対する雰囲気中の酸素分圧の影響のみを評価したいため、衝突頻度などの形状変化に影響 するその他の相互作用の変動は極力小さいことが望ましい。そこで本実験では、酸素分圧を 変えた際にプルームの伝播距離が大きく変化しないように、混合ガスには酸素と分子量が 近い窒素を用いた。また、定点照射で形成されたナノ構造体の形成範囲を解析することで、 プルームの伝播範囲を推定し、酸素分圧の変化によるプルームの伝播距離、つまり粒子間や 雰囲気ガスとの衝突頻度の変化について考察を行った。Fig. 5.7 に各酸素分圧において 3.75 J/cm² のレーザフルエンスでレーザ照射後のニッケル表面の全体像を示す。レーザパルス数 は 100 回であり、Fig. 5.7(a)、(b)、(c)、及び (d) がそれぞれ雰囲気中の酸素分圧が 0.21 Pa、200 Pa、2.0×10³ Pa、及び2.1×10⁴ Pa の結果である。全圧は大気圧であり、酸素分圧が2.1× 10⁴ Pa の雰囲気ガスは窒素と酸素の混合ガスを使用した。各画像の中央がレーザ照射領域



Fig. 5.7 Top view of Ni surface after fixed-point laser irradiation with laser fluence of 3.75 J/cm^2 . Number of laser pulses was 100 shots. Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) 0.21 Pa, (b) 200 Pa, (c) 2.0×10^3 Pa, and (d) 2.1×10^4 Pa. The ambient gasses were mixture of nitrogen and oxygen.

に相当し、レーザ照射により直径 100 µm 程のクレータ状の照射痕が形成された。また、レ ーザ照射領域周辺に半径 300 µm 未満の変色した領域が形成された。この変色領域が後方パ ルスレーザ堆積法によって形成されたナノ構造体の形成領域に相当する。同様に、各酸素分 圧において 7.50 J/cm² のレーザフルエンスでレーザ照射後のニッケル表面の全体像を Fig. 5.8 に示す。Fig. 5.8(a), (b), (c), 及び (d) がそれぞれ雰囲気中の酸素分圧 0.21 Pa, 200 Pa, 2.0×10³ Pa, 及び2.1×10⁴ Pa の結果である。レーザフルエンス 3.75 J/cm² のときと同様 に、レーザ照射領域に直径 100 µm 程のクレータ状の照射痕が形成され、レーザ照射領域周 辺には直径 500 µm 未満の変色した領域が形成された。また、どちらのレーザフルエンスで も確認されるクレータ端部から外側 100 µm 程の領域は、レーザの低エネルギ成分の繰り返 し照射による熱で構造体が損傷を受けた領域である。従って本実験ではこれら損傷部を避 けて構造解析を行った。また Fig. 5.7 及び Fig. 5.8 から分かるように、酸素分圧に寄らず、 ナノ構造体の形成範囲に相当する変色領域の大きさは同等であった。一方で、各条件におい て変色領域の色味に違いが確認された。この色味の違いは、後述するように、ナノ構造体の 高さや粗さの違いによるものだと推察された。



Fig. 5.8 Top view of Ni surface after fixed-point laser irradiation with laser fluence of 7.50 J/cm². Number of laser pulses was 100 shots. Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) 0.21 Pa, (b) 200 Pa, (c) 2.0×10^3 Pa, and (d) 2.1×10^4 Pa. The ambient gasses were mixture of nitrogen and oxygen.

続いて、雰囲気中の酸素分圧の違いによるナノ構造体の形状変化を解析するために、SEM を用いてナノ構造体の断面観察を行った。レーザフルエンス 3.75 J/cm²の結果を Fig. 5.9 に 示す。Fig. 5.9 は各酸素分圧において形成されたナノ構造体を、レーザ照射領域の中心から の距離が 100 µm から 300 µm の範囲を 100 µm 間隔で観察した結果である。Fig. 5.9(a)から (c)、Fig. 5.9(d)から(f)、Fig. 5.9(g)から(i)、Fig. 5.9(j)から(l) がそれぞれ酸素分圧 0.21 Pa、200 Pa、2.0×10³ Pa、及び2.1×10⁴ Pa の観察結果に対応している。同様に、レーザフルエン ス 7.50 J/cm²の結果を Fig. 5.10 に示す。Fig. 5.10 は各酸素分圧において形成されたナノ構造



Fig. 5.9 Cross-section images of nanostructure by SEM. Laser fluence was 3.75 J/cm^2 . Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) to (c) 0.21 Pa, (e) to (f) 200 Pa, (g) to (i) 2.0×10^3 Pa, (j) to (l) 2.1×10^4 Pa. The ambient gasses were mixture of nitrogen and oxygen. Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (d), (g), and (j) 100 μ m, (b), (e), (h), and (k) 200 μ m, (c), (f), (i), and (l) 300 μ m.

体を、レーザ照射領域の中心からの距離が 200 µm から 500 µm の範囲を 100 µm 間隔で観察 した結果である。Fig. 5.10 (a)から(d), Fig. 5.10 (e)から(h), Fig. 5.10 (i)から(l), Fig. 5.10 (m) から(q) がそれぞれ酸素分圧 0.21 Pa, 200 Pa, 2.0×10³ Pa, 及び2.1×10⁴ Pa の観察結果に 対応している。各画像の下半分はニッケル基板であり,基板直上の構造体が後方パルスレー ザ堆積法によって形成されたナノ構造体である。構造体の上に見える低コントラスト層は, 構造体を観察のための断面研磨時のダメージから保護するためにレーザ照射後に塗布され た保護膜である。また,保護膜上にある高コントラスト層は,断面研磨時に発生した再堆積 物である。これら断面画像から測定した,各酸素分圧におけるレーザ照射領域の中心からの 距離に対するナノ構造体の高さ分布を Fig. 5.11 と Fig. 5.12 に示す。Fig. 5.11 と Fig. 5.12 が それぞれレーザフルエンスが 3.75 J/cm² と 7.50 J/cm²の結果である。ナノ構造体の高さは、 基板とナノ構造体の界面からナノ構造体の先端までの距離と定義し、各観察視野内におけ る最大高さをプロットした。Fig. 5.11 と Fig. 5.12 に示すように、いずれの雰囲気ガスの条件



Fig. 5.10 Cross-section images of nanostructure by SEM. Laser fluence was 7.50 J/cm². Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) to (d) 0.21 Pa, (e) to (h) 200 Pa, (i) to (l) 2.0×10^3 Pa, (m) to (q) 2.1×10^4 Pa. The ambient gasses were mixture of nitrogen and oxygen. Scope of each image in terms of distance away from center of laser irradiation area: (a), (e), (i), and (m) 200 μ m, (b), (f), (j), and (o) 300 μ m, (c), (g), (k), and (p) 400 μ m, (d), (h), (l), and (q) 500 μ m.

においても、レーザ照射領域から離れていくにつれてナノ構造体の高さが減少していった。 これは、レーザ照射領域から離れるに従いプルーム中の粒子の数密度が減少し、結果として 基板上への粒子の堆積量が減少したためだと考えられる。また, レーザ照射領域から 100 μm 離れた地点における,レーザフルエンス 3.75 J/cm², 7.50 J/cm² で形成されたナノ構造体の高 さの酸素分圧依存性を Fig. 5.13 と Fig. 5.14 にそれぞれ示す。Fig. 5.13 の挿入図に示すよう に、ナノ構造体の高さの最大値を"Peak"、最大値を"Valley"としてプロットした。Fig. 5.13 と Fig. 5.14 に示すように, 雰囲気中の酸素分圧が増加するほど, Peak 点は大きくなった一方 で、Valley 点は小さくなっていった。つまり、酸素分圧が増加するほどナノ構造体の凹凸が 大きくなっていき,反対に酸素分圧が減少するほど,ナノ構造体がナノ柱状構造体から平坦 な構造へと変化していく傾向が確認された。従って, 雰囲気中の酸素分圧がナノ柱状構造体 の凹凸高さに影響することが示された。酸素分圧増加に伴い Peak 点が大きくなっていった のは、後述するように、高酸素分圧下ほど粒子の表面拡散が小さくなり、基板に対して垂直 方向に粒子の堆積が進行したためだと考えられる。一方で, Fig. 5.11 と Fig. 5.12 に示すよう にナノ構造体の形成範囲は、どの酸素分圧においても同等であった。このことから、どの条 件においてもプルームの伝播距離,つまり各雰囲気ガスによるプルームの閉じ込め効果は 同等であり、プルーム中の粒子間及び粒子と雰囲気ガスとの衝突頻度も酸素分圧に寄らず 同程度であったこと考えられる。従って,酸素分圧によるナノ構造体の形状変化は,粒子間 の衝突頻度の変化に伴う物理的な相互作用ではなく、雰囲気中の酸素とプルーム中の粒子 との酸化反応に伴う粒子の運動エネルギの変化に起因した粒子の表面拡散の変動によるも のであることが示唆された。



Fig. 5.11 Dependence of height of nanostructure on distance from center of laser irradiated area at laser fluence of 3.75 J/cm².



Fig. 5.12 Dependence of height of nanostructure on distance from center of laser irradiated area at laser fluence of 7.50 J/cm².



Fig. 5.13 Dependence of height of nanostructure on partial pressure of oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and laser fluence was 3.75 J/cm². Analysis area were 100 μm away from center of laser irradiated area. Maximum and minimum height of nanostructure were defined as peak and valley, respectively, as shown inserted figure.



Fig. 5.14 Dependence of height of nanostructure on partial pressure of oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and laser fluence was 7.50 J/cm². Analysis area were 100 μ m away from center of laser irradiated area. Maximum and minimum height of nanostructure were defined as peak and valley, respectively, as shown inserted figure.

5.3.2 掃引照射により形成されたナノ柱状構造体の解析結果

前述の定点照射の実験では、雰囲気中の酸素分圧が高いほど、大きな凹凸形状を有するナ ノ柱状構造体が形成された。そこで、掃引照射によって形成されるナノ構造体でも同様の傾 向が得られるかどうかを確認した。レーザフルエンスは定点照射の実験と同じく 7.50 J/cm² とし、レーザの照射間隔は 50 µm として 2 mm 角の範囲を掃引照射した。後方パルスレーザ 堆積法における掃引照射では、後続の各レーザ照射によって形成される構造体の空間的な 重なりによって、先行したレーザ照射領域にナノ構造体が形成されていく。従って、ナノ構 造体の形成に影響する後続のレーザ照射数が多いほど、最終的に形成されるナノ構造体の 高さが高くなる。そのため、レーザスキャン領域の端部では、ナノ構造形成に影響するレー ザの照射数が少ないため、他の領域に比べて形成されるナノ構造体の高さは短くなる。そこ で本実験では、ナノ構造体の形成に影響するレーザ照射数が飽和する領域でナノ構造体の 解析を行った。先の定点照射の実験において、各雰囲気ガス条件で形成されたナノ構造体の 形成範囲は 500 µm 以下であった。そのため、スキャン領域の端部から 500 µm 以上内側の 領域でナノ構造体の解析を行った。Fig. 5.15 にスキャン領域に形成されたナノ構造体の表面 を SEM によって観察した結果を示す。Fig. 5.15(a), (b), (c), 及び (d) はそれぞれ、雰囲気ガ ス中の酸素分圧が 0.21 Pa, 20 Pa, 200 Pa, 及び2.1 × 10⁴ Pa のときの結果である。Fig. 5.15



Fig. 5.15 Top view of nanostructure formed on laser scanning area. The ambient gas during processing was air under condition d, and the other conditions used a controlled mixture of nitrogen and oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) 0.21 Pa, (b) 20 Pa, (c) 200 Pa, and (d) 2.1×10^4 Pa.

に示すように、すべての雰囲気条件において、後方パルスレーザ堆積法によって形成された 粒子の凝集体からなるナノ構造体が確認された。しかし, 各雰囲気における形態は異なり, 雰囲気中の酸素分圧が最も低かった Fig. 5.15(a) では,ナノ構造体が非常に密集しており, ナノ構造体の輪郭を鮮明に確認することが出来なかった。一方で、雰囲気中の酸素分圧が高 くなるにつれて、ナノ構造体の輪郭が鮮明になっていき(Fig. 5.15(b), (c))、最終的に酸素分 圧が最も高い条件では、ナノ構造体の間隔が数十ナノメートルほどの多孔質なナノ構造体 が形成された(Fig. 5.15(d))。続いて,各雰囲気条件下で形成されたナノ構造体の詳細な形 状を解析するために TEM による断面観察を行った。Fig. 5.15 に対応する断面画像を Fig. 5.16 に示す。Fig. 5.15 と同様に、Fig. 5.16(a), (b), (c),及び (d) はそれぞれ、雰囲気ガス中の酸素 分圧が 0.21 Pa, 20 Pa, 200 Pa, 及び2.1×10⁴ Pa のときの結果である。各画像の下半分の低 コントラスト領域はニッケル基板であり、基板直上の構造体が後方パルスレーザ堆積法に よって形成されたナノ構造体である。また、ナノ構造体の高さの酸素分圧依存性を Fig. 5.17 に示す。Fig. 5.17 の挿入図に示すように、ナノ構造体の高さの最大値を"Peak"、最大値 を"Valley"としてプロットした。Fig. 5.16 及び Fig. 5.17 に示すように, 雰囲気中の酸素分圧 が高くなるにつれてナノ構造体の高さが高くなる傾向が確認された。加えて酸素分圧が高 くなると,ナノ構造体の凹凸も大きくなっていった。酸素分圧が 0.21 Pa で形成されたナノ 構造体はほぼ平坦な構造であった(Fig. 5.16(a))。これに対し酸素分圧が 20 Pa で形成された



Fig. 5.16 Cross-section images of nanostructure formed on laser scanning area. The ambient gasses were mixture of nitrogen and oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) 0.21 Pa, (b) 20 Pa, (c) 200 Pa, and (d) 2.1×10^4 Pa.

ナノ構造体は,表面に 20 nm 程度のわずかな隆起が確認された(Fig. 5.16(b))。さらに酸素 分圧が 200 Pa で形成されたナノ構造体高さの隆起が増し(Fig. 5.16(c)),酸素分圧が2.1×10⁴ Pa の条件では,他の条件と比べてナノ構造体高さの隆起が最も大きいナノ柱状構造体が形 成された(Fig. 5.16(d))。以上の結果から,掃引照射の実験でも定点照射の実験と同様に, 酸素分圧に対するナノ構造体の形状変化が確認された。



Fig. 5.17 Dependence of height of nanostructure on partial pressure of oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and laser fluence was 7.50 J/cm². Laser irradiation was scanned and analysis was performed in the region 500 μ m or more from the edge of the laser scanning area. Maximum and minimum height of nanostructure were defined as peak and valley, respectively, as shown inserted figure.

酸素分圧が増加するにつれてナノ構造体の凹凸高さが大きくなっていった原因は、定点 照射と同様に、酸素分圧が増加することでプルーム中の粒子と雰囲気中の酸素との酸化反 応が促進され、酸化反応による粒子の運動エネルギの減少によって粒子の基板到達後の表 面拡散が低下し、粒子が緻密に堆積されずに基板に対して垂直方向に堆積が進んだためだ と推察される。そこでナノ構造体の膜質評価として、ナノインデンテーションによってナノ 構造体の硬さを解析した。ナノ構造体のナノインデンテーションの押し込み深さ依存性を Fig. 5.18 に示す。先の断面観察と同様に、ナノ構造体の形成に影響するレーザ照射数が飽和 する,スキャン領域の端から 500 μm 以上内側の領域を解析した。Fig. 5.18(a), (b),及び (c) はそれぞれ、雰囲気ガスの酸素分圧が 0.21 Pa, 200 Pa, 及び2.1×104 Pa の結果を示してい る。各雰囲気条件においてそれぞれ7回,9回,10回ずつ測定を行った。押し込み深さは形 成されたナノ構造体の高さ以下とするため最大 100 nm に設定した。いずれの測定において も、押し込み深さに応じてヤング率が増加する傾向が確認された。酸素分圧が2.1×104 Pa, 200 Pa, 及び 0.21 Pa の結果においてそれぞれ押し込み深さが 40 nm, 20 nm, 及び開始時点 からヤング率の急激な増加が確認された。このヤング率の急激な増加は、ナノ構造体直下の ニッケル基板の影響によるものである。酸素分圧が低くなるにつれてヤング率が増加し始 める押し込み深さが浅くなっていったのは、ナノ構造体の高さが酸素分圧の低下に伴い低



Fig. 5.18 Indentation depth dependence on Young's modulus of nanostructure. The ambient gas during processing was air under condition c, and the other conditions used a controlled mixture of nitrogen and oxygen. Total pressure was atmospheric pressure and partial pressure of oxygen during processing were (a) 0.21 Pa, (b) 200 Pa, (c) 2.1×10^4 Pa.

くなったからだと考えられる。ナノ構造体のヤング率と粗さのプロセス中の酸素分圧依存 性を Fig. 5.19 に示す。ニッケル基板の影響が少ない押し込み深さ 7 nm から 10 nm のヤング 率の平均値をナノ構造体のヤング率と定義した。ナノ構造体の粗さは, Fig. 5.19 の挿入図に 示すように, 断面観察の画像から解析し, 観察の視野幅 (L₂) に対するナノ構造体の輪郭の 長さ (L₁)の比と定義した。ナノ構造体のヤング率は, 雰囲気中の酸素分圧が高くなるにつ れてヤング率が小さくなっていき, 酸素分圧 0.21 Pa, 200 Pa, 2.1×10⁴ Pa におけるヤング 率は, それぞれ 78.88±7.37 GPa, 28.85±5.94 GPa, 11.45±5.95 GPa であった。一方で, ナ ノ構造体の粗さを表すナノ構造体の輪郭長さの比は, 酸素分圧が高くなるほど大きくなっ ていった。以上の結果から, ナノ構造体の形状変化は, 先に推察した通り, 低酸素分圧にな るほど粒子が密に堆積したことによるものであることが示唆された。また, 形状変化の原因 は, 酸素分圧が増加することでナノ構造体を構成する粒子と雰囲気ガスとの酸化反応が促 進され, 酸化反応による粒子の運動エネルギの減少によって粒子の基板到達後の表面拡散 が低下したことによるものであることが示唆された。



Fig. 5.19 Dependence of Young's modulus and roughness of nanostructure on partial pressure of oxygen. Total pressure was atmospheric pressure. Inset: Illustration of the definition of outline length ratio of nanostructure.

5.4 考察

定点照射の実験,及び掃引照射の実験結果から,雰囲気中の酸素分圧が後方パルスレーザ 堆積法によって形成されるナノ柱状構造体の凹凸高さに影響を与えることが明らかになっ た。酸素分圧によるナノ構造体の形状変化は、プルーム中の粒子と雰囲気ガス中の酸素との 酸化反応が関係していると考えられる。 これまでの研究で, 基板到達後の粒子の表面拡散が 後方パルスレーザ堆積法によって形成されたナノ構造体の形態に寄与していることが示唆 されている^{12, 18, 21)}。基板上の粒子の表面拡散は、基板と粒子間の吸着ポテンシャルと粒子 の運動エネルギに依存する²⁴⁾。従って, 基板と粒子間の相互作用が大きくなるか, または粒 子自身の運動エネルギが小さくなると, 粒子の表面拡散は減少し, 粒子は基板到達後すぐに トラップされる。その結果, 粒子は緻密には堆積せずに基板に対して垂直方向に堆積してい き,大きな凹凸を有するナノ柱状構造体が形成される。雰囲気中に含まれる酸素との酸化反 応は、5.1 節に示したように粒子の運動エネルギを低下させる作用があり、その効果は酸素 濃度が高いほど大きくなることが推察される。 従って本実験のように, 雰囲気中の酸素分圧 が高く、粒子の酸化が促進される環境下では、粒子の運動エネルギの減少が大きく、表面拡 散係数の低下につながり、最終的に形成される構造体の凹凸が増していったと考えられる。 Fig. 5.20 にナノ構造体の形成プロセスに対する酸素分圧の影響を表す概略図を示す。Fig. 5.20(a) は酸素分圧が低い場合, Fig. 5.20(b) は酸素分圧が高い場合のプロセスを示している。 Fig. 5.20(a) に示すように, 雰囲気中の酸素分圧が低い場合には, 雰囲気中の酸素と粒子と の酸化反応が減少し、粒子の運動エネルギの損失が小さくなる。そのため、基板上の粒子の 表面拡散が大きくなり, 粒子が密集した状態で堆積し, より平坦なナノ構造が形成されたと 考えられる。一方で, Fig. 5.20(b) に示すように, 雰囲気中の酸素分圧が高い場合は, 酸化反 応が促進され,粒子の運動エネルギの損失が大きくなる。そのため,基板上の粒子の表面拡 散が小さくなり、大きな凹凸を有するナノ柱状構造体が形成されたと考えられる。



Fig. 5.20 Schematic diagram of nanostructure formation process.(a) In low partial pressure of oxygen, (b) in high partial pressure of oxygen.

5.5 まとめ

本章では、後方パルスレーザ堆積法におけるプルーム中の粒子と雰囲気との化学的な相 互作用がナノ柱状構造体の凹凸高さに影響を与えると考え、ナノ柱状構造体の形成におけ るレーザプロセス時の雰囲気中の酸素分圧依存性を解析した。 実験では、 定点照射を用いた 実験と掃引照射を用いた実験を行い、ナノ秒レーザをニッケル表面に照射した際に形成さ れたナノ構造体の形状と空間的な形成分布を、SEM 及び STEM を用いた表面及び断面観察 により解析した。また、掃引照射の実験では、スキャンによりレーザ照射領域一面に形成さ れたナノ構造体のヤング率をナノインデンテーションにより解析した。これらの実験から, 雰囲気中の酸素分圧が低いほど緻密で平坦な構造体が形成され,反対に酸素分圧が高いほ ど大きな凹凸を有するナノ柱状構造体が形成されることが実証された。従って、雰囲気中の 酸素分圧がナノ柱状構造体の凹凸高さに影響を与えることが明らかとなった。このことか ら、ナノ柱状構造体を形成させるためには、酸素雰囲気下でレーザ照射を行う必要があるこ とが分かった。 そして, 大気相当の酸素分圧下であればナノ柱状構造体を形成可能であるこ とが示された。また,酸素分圧の変化によるナノ構造体の形状変化の原因は、プルーム中の 粒子と雰囲気ガスとの酸化反応により粒子の運動エネルギが変化したことによるものであ ることが示唆された。そして、これまでの研究と同様に、基板到達後の粒子の表面拡散がナ ノ構造体の形状に寄与していることが支持される結果となった。加えて,酸化などの化学的 な相互作用を制御することで,100 nm 前後の厚みを有する緻密な平坦膜から 200 nm 前後の 凹凸高さを有するナノ柱状構造体まで、任意に形状を制御できる可能性が示された。

参考文献(第5章)

- M. Grujicic, V. Sellappan, M. A. Omar, N. Seyr, A. Obieglo, M. Erdmann, and J. Holzleitner, J. Mater. Process. Technol. 197, 363 (2008).
- 2. M.-Y. Lyu and T. G. Choi, Int. J. Precis. Eng. Manuf. 16, 213 (2015).
- 3. B. Huang, L. Sun, L. Li, L. Zhang, Y. Lin, and J. Che, J. Mater. Process. Technol. 249, 407 (2017).
- E. Rodríguez-Vidal, C. Sanz, C. Soriano, J. Leunda, and G. Verhaeghe, J. Mater. Process. Technol. 229, 668 (2016).
- 5. G. Lucchetta, F. Marinello, and P. F. Bariani, CIRP Ann. Manuf. Technol. 60, 559 (2011).
- 6. M. M. Sharma, T. J. Eden, and B. T. Golesich, J. Therm. Spray Technol. 24, 410 (2014).
- M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, and M. Fujita, Vacuum 80, 1346 (2006).
- A. V. Kabashin, P. Delaporte, A. Pereira, D. Grojo, R. Torres, T. Sarnet, and M. Sentis, Nanoscale Res. Lett. 5, 454 (2010).
- 9. A. Y. Vorobyev and C. Guo, Laser Photon. Rev. 7, 385 (2013).
- F. Ruffino, P. Maugeri, G. Cacciato, M. Zimbone, and M. G. Grimaldi, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures 83, 215 (2016). https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.05.013
- 11. J. J. Lin, S. Mahmood, T. L. Tan, S. V. Springham, P. Lee, and R. S. Rawat, Nanotechnology 18, 115617 (2007).
- J. J. Lin, S. Mahmood, T. Zhang, S. M. Hassan, T. White, R. V. Ramanujan, P. Lee, and R. S. Rawat, J. Phys. D. Appl. Phys. 40, 2548 (2007).
- 13. J. Haubrich, K. Schulze, and J. Hausmann, Euro Hybrid Mater. Struct. 2014 (2014).
- 14. K. Schulze, J. Hausmann, S. Heilmann, and B. Wielage, 19th Int. Conf. Compos. Mater. (2013).
- N. G. Semaltianos, W. Perrie, V. Vishnyakov, R. Murray, C. J. Williams, S. P. Edwardson, G. Dearden, P. French, M. Sharp, S. Logothetidis, and K. G. Watkins, Mater. Lett. 62, 2165 (2008).
- 16. S. Singh, M. Argument, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, J. Appl. Phys. 98, 113520 (2005).
- 17. T. Szörényi and Z. Geretovszky, Thin Solid Films 484, 165 (2005).
- 18. A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, W. Marine, and M. Sentis, Appl. Surf. Sci. 208–209, 417 (2003).
- A. Pereira, A. Cros, P. Delaporte, S. Georgiou, A. Manousaki, W. Marine, and M. Sentis, Appl. Phys. A 79, 1433 (2004).
- A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, A. Cros, W. Marine, A. Basillais, A. L. Thomann, C. Leborgne, N. Semmar, P. Andreazza, and T. Sauvage, Thin Solid Films 453–454, 16 (2004).
- 21. A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, W. Marine, A. L. Thomann, and C. Boulmer-Leborgne, J. Appl. Phys. **98**, 064902 (2005).
- K. Koda, W. Kobayashi, H. Imai, and M. Tsukamoto, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 124 (2018). doi:10.1007/s00339-018-1699-x
- 23. K. Koda, K. Takenaka, and M. Tsukamoto, Appl. Surf. Sci. 485 (2019).

- 24. Z. Zhang and M. G. Lagally, Science 276, 377-383 (1997).
- 25. A. V. Bulgakov and N. M. Bulgakova, J. Phys. D. Appl. Phys. 31, 693 (1998)

第6章 結論

本研究では、自動車の信頼性確保において車載電子部品の樹脂と金属の異材接合が重要 であり、産業的観点から、従来の接合技術である接着剤等を使用せずに樹脂と金属を接合す る技術が望まれていることを説明した。また、車載電子部品、特に半導体パッケージに対し ては、めっき厚以下のサブミクロンサイズの高さであり、大きな凹凸形状を有するナノ柱状 構造体を接合面のみに局所的に形成することが有用方法となり得ることを示した。しかし、 従来プロセスでは構造体の局所形成が困難であり、新たな構造体の形成プロセスの確立が 求められていることを示した。

そこで本研究では、パルスレーザを照射した際に発生するレーザ誘起プルームの後方運動、つまり伝播方向とは逆向きに被レーザ照射材表面へと向かう運動を活用した、後方パルスレーザ堆積法による金属表面へのナノ柱状構造体の形成を試みた。そして、後方パルスレーザ堆積法によるニッケルめっき上への「ナノ柱状構造体の創製」と「ナノ柱状構造体の形成機構の解明」を研究目的とした。

本研究により、後方パルスレーザ堆積法を用いてニッケルめっき上に対しナノ柱状構造 体を局所的に形成可能であることを実証した。形成されたナノ柱状構造体は、加工条件にも よるが、太さが 40 nm 前後であり、高さが 200 nm 前後のアスペクト比が 5.0 の柱状構造が 30 nm 程の間隔で並んだ構造体であり、従来のレーザ加工では得られない高アスペクト比か つ狭ピッチな構造体を形成できることを示した。

ナノ柱状構造体の形成機構は、レーザ誘起プルームの挙動、及び類似技術である PLD の 薄膜形成機構から、物理気相薄膜法に類すると考えた。従って、プルーム中の粒子の基板上 への堆積・表面拡散が、レーザパルス照射により繰り返されることでナノ構造体が形成され ると推察した。そして本研究により、上記仮説の妥当性を支持する結果を示した。そして、 粒子の基板上の表面拡散によってナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ等の形状が変化す ることが示唆された。また、表面拡散に影響するプルーム中の粒子の運動エネルギがプルー ム中の粒子間及び粒子と雰囲気ガスとの衝突等の物理的、化学的相互作用により変動する ことで、粒子の表面拡散が変動し、ナノ柱状構造体の形状が変化したことが示唆された。

ナノ柱状構造体の形成に影響する要因として、レーザパルス数、レーザフルエンス、雰囲 気圧力、及び雰囲気中の酸素分圧の影響を実験により明らかにした。雰囲気圧力については、 ナノ柱状構造体を形成するには、少なくとも 10000 Pa 以上の雰囲気圧力が必要であること を示した。また、ナノ柱状構造の形成には酸素分圧の影響が特に大きく、ナノ柱状構造体の 形成には、酸素雰囲気下でレーザ照射を行う必要があることを示した。そして、少なくとも 大気相当の酸素分圧下であればナノ柱状構造体を形成できることを示した。従って、大気環 境下の雰囲気圧力及び酸素分圧であれば、ナノ柱状構造体の形成が可能であることを示し た。その上で、レーザパルス数によりナノ柱状構造体の高さを制御でき、レーザフルエンス によりナノ柱状構造体の高さや太さ、ピッチ、及び形成範囲を制御可能であり、雰囲気中の 酸素分圧によってナノ柱状構造体の高さをそれぞれ制御可能であることを示した。上記パ ラメータの影響を考慮すると,産業用途の実用的な構造制御としては,レーザ照射時の雰囲 気は大気中とし,レーザフルエンスによりナノ柱状構造体の凹凸形状及び1パルスにおけ る形成範囲を制御し,レーザのパルス数によってナノ柱状構造体の高さを制御することが 望ましいと考える。掃引照射の場合は,パルスの空間的な照射間隔がパルス数に相当し,レ ーザフルエンスと照射間隔を制御することで任意の凹凸形状を有したナノ構造体を,任意 の範囲に形成し得ると考えられる。

本研究を通じ,後方パルスレーザ堆積法におけるナノ柱状構造体の形成機構,及び形状制 御に関する様々な知見を得ることができた。また,本研究では加工対象としてニッケルを題 材としたが,ナノ柱状構造体の形成には酸化による影響が大きいことから,ニッケル以外の 酸化可能な金属に対してもナノ柱状構造体が形成可能であると考えられる。従って,車載電 子部品においてニッケルの他に多く使用されるアルミや鉄鋼材料に対しても,本研究で得 られた知見は展開可能であると考える。加えて,本研究を通じ後方パルスレーザ堆積法によ ってナノ柱状構造体だけではなく平坦膜の形成まで幅広い範囲でナノ構造体の形状を制御 可能であることが示された。従って,本研究で得られた知見は異材接合への適用だけでなく, 例えば耐食性薄膜の形成やプラズモン現象を利用したセンサの作製など,種々の機能性薄 膜の形成技術に応用・発展され,広く貢献できると考える。

本研究により得られた各章ごとの結果を、以下に総括する。

第1章では、本研究の背景として、自動車産業における樹脂と金属の異材接合の重要性に ついて述べた。その中でも、自動車の信頼性を確保する上で車載電子部品、特に半導体パッ ケージにおける樹脂と金属の接合が重要であり、従来技術である接着剤等を使用せずに樹 脂と金属を接合する技術が望まれていることを説明した。そして、半導体パッケージには、 ナノ柱状構造体を接合面のみに局所的に形成することが有用であることから、後方パルス レーザ堆積法によるナノ柱状構造体の形成を提案した。そして、後方パルスレーザ堆積法に よる「ナノ柱状構造体の創製」と「ナノ柱状構造体の形成機構の解明」を本研究の目的とし た。後方パルスレーザ堆積法におけるナノ構造体の形成機構は、レーザ誘起プルームの挙動、 及び類似技術である PLD の薄膜形成機構から、物理気相薄膜法に類すると考えた。従って、 プルーム中の粒子の基板上への堆積・表面拡散が、レーザパルス照射により繰り返されるこ とでナノ構造体が形成されると推察した。そしてこの推察に基づき、プルーム中の粒子の運 動エネルギを減少させることで粒子の表面拡散が低下し、ナノ柱状構造体を形成できると 考えた。そして、レーザパルス数、レーザフルエンス、雰囲気圧力、雰囲気中の酸素分圧が 粒子の運動エネルギやナノ柱状構造体の形成範囲に影響すると考え、ナノ柱状構造体の形 成におけるこれらパラメータの影響を明らかにすることを本研究の範囲とした。 第2章では、後方パルスレーザ堆積法において、レーザパルス照射の繰返しによりナノ構 造体の形成が進行すると考え、ナノ構造体形成におけるレーザパルス数の影響を実験によ り明らかにした。実験ではニッケル材表面の定点にレーザを複数回照射し、各レーザパルス 数において形成されたナノ構造体を表面及び断面方向から観察・解析した。また、ナノ構造 体の元素分析を行い、化学的な組成についても解析を行った。その結果、レーザ照射部の周 囲にナノ構造体が形成され、その形状はレーザパルス数の増加に伴い、ナノ粒子、平坦層、 凹凸形状の3段階に推移し、ナノ構造体の高さが大きくなっていくことが示された。また、 EELS 元素分析から、ナノ構造体が酸化ニッケルで構成されていることが明らかになった。 以上の結果から、レーザパルス数がナノ構造体の高さに影響することが明らかになった。ま た、ナノ構造体の形成機構が、プルーム中の粒子の基板上への堆積であることが示された。 従って、プルーム中の粒子の運動エネルギを減少させ表面拡散を低下させることでナノ柱 状構造体を形成できる可能性が示された。

第3章では、レーザフルエンスがレーザ誘起プルームの伝播距離に寄与することから、ナ ノ柱状構造体形成におけるレーザフルエンスの影響を実験により明らかにした。実験では, レーザフルエンスを変化させ、空気中でレーザを定点に 100 回照射した際にニッケル表面 に形成されたナノ構造体の形態を表面及び断面から観察した。その結果, 2.25 J/cm²以上の レーザフルエンスにおいてレーザ照射領域の周囲に、高さ 300 nm 未満の柱状構造が数 10 nm 間隔で並んだナノ柱状構造体が形成された。また、レーザフルエンスの増加に伴いナノ 柱状構造体の形成範囲が増加することが示された。 加えて, 同一レーザフルエンスで比較し た場合、レーザスポット中心からの距離が長くなるに従い、ナノ柱状構造体の高さが減少し、 ナノ柱状構造体のピッチが増加していくことが確認された。さらに、レーザスポット中心か らの距離を一定とした場合は、レーザフルエンスが増加するほどナノ柱状構造体の太さ、及 びピッチが短くなり, 7.50 J/cm²のレーザフルエンスでは, ナノ柱状構造体の下に平坦層が 形成された。以上の結果から、レーザフルエンスがナノ柱状構造体の凹凸高さや太さ、ピッ チ,及び形成範囲に影響することが示された。加えて,フルエンスを大きくし過ぎると,ナ ノ柱状構造体が形成されなくなる可能性が示された。また、これらレーザフルエンスによる 形状変化の原因が, プルームの伝播距離, 粒子の運動エネルギの変動であることが推察され た。

第4章では、後方パルスレーザ堆積法において、雰囲気圧力によるレーザ誘起プルームの 閉じ込め効果が重要であることから、ナノ柱状構造体形成における雰囲気圧力の影響を実 験により明らかにした。実験ではレーザ照射時の雰囲気圧力を 14 Pa から大気圧まで変動 させ、レーザを定点に 100 回照射した際にニッケル表面に形成されたナノ構造体の高さと 形成範囲を表面及び断面から観察した。その結果、10000 Pa 以上でレーザ照射領域周囲に ナノ柱状構造体が形成された。一方で、500 Pa 以下では 30 nm 程の厚さの薄膜が形成され、 ナノ柱状構造体は形成されなかった。以上の結果から、雰囲気圧力がナノ柱状構造体の形成 に影響を及ぼすことが実証された。そして、ナノ柱状構造体を形成するには、少なくとも 10000 Pa 以上の雰囲気圧力が必要であることが示された。従って、産業適用において工程が 複雑となる雰囲気圧力の制御をせずとも、大気圧相当の圧力下であれば、ナノ柱状構造体を 形成できる可能性が示された。また、これら雰囲気圧力によるナノ構造体の形状変化の原因 は、雰囲気圧力が低下することでプルームの閉じ込め効果が弱まり、プルームの後方運動が 減少することで、粒子の堆積量が減少したためだと推察された。

第5章では、プルーム中の粒子と雰囲気ガスとの化学的な相互作用により粒子の運動エ ネルギが減少し、基板到達時の粒子の表面拡散距離が減少することでナノ柱状構造体が形 成されると考え、プルーム中の粒子と雰囲気中の酸素による酸化反応に着目し、ナノ柱状構 造体形成における酸素分圧の影響を実験により明らかにした。実験では、全圧を大気圧に固 定し、雰囲気中の酸素分圧を0.21 Paから2.1×10⁴ Paまで変動させ、レーザを定点に100回 照射した際にニッケル表面に形成されたナノ構造体の形状を表面及び断面から観察した。 その結果、酸素分圧が低くなると緻密で平坦な構造体が形成され、反対に酸素分圧が高くな るとナノ柱状構造体が形成されることが実証された。従って、ナノ柱状構造体を形成させる ためには、酸素雰囲気下でレーザ照射を行う必要があることが示された。また、各酸素分圧 においてナノ構造体の形成範囲は同等であったことが確認された。このことから、各酸素分 圧においてプルームの伝播範囲は一定であり、プルーム中の粒子間、及び粒子と雰囲気ガス との衝突頻度も同程度であったと推察された。従って、酸素分圧によるこれら形態変化の原 因は、物理的相互作用である衝突によるものではなく、化学的相互作用である粒子の酸化に よるものであることが示唆された。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を要約して示した。

謝辞

本研究の遂行及び本論文の執筆は、大阪大学接合科学研究所 塚本雅裕 教授の懇切な御 指導と御鞭撻を賜って遂行し得たものであり、謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり有益な御教授と御討論を賜りました,大阪大学大学院工学研 究科機械工学専攻 赤松史光 教授,大阪大学接合科学研究所複合化機構学分野 近藤勝義 教授,大阪大学接合科学研究所レーザプロセス学分野 佐藤雄二 准教授に深く感謝いたし ます。

実験の遂行にあたり,御指導,御助言をいただきました大阪大学接合科学研究所レーザプ ロセス学分野 升野振一郎 特任研究員,東野律子 特任研究員,堀英治 特任研究員,吉田徳 雄 特任研究員,井藤里香 技術補佐員に深く感謝いたします。また,同大学レーザプロセス 学分野 小林初芽 事務補佐員,古本麻美子 事務補佐員,宮崎怜奈 事務補佐員に感謝申し上 げます。

研究生活を共に送り大変お世話になりました,大阪大学大学院工学研究科博士前期課程 卒業山下顕資氏,山縣秀人氏,竹中啓輔氏,原隆裕氏,大阪大学大学院工学研究科博 士前期課程 篠原直希氏,水口佑太氏,小野和宏氏,藤尾駿平氏,近畿大学大学院総合 理工学研究科博士前期課程 有村恒良氏,大阪大学工学部機械工学科目 井濱雅弘氏,大阪 産業大学工学部 寺岡怜児氏,近畿大学理工学部 黒田裕志氏,有田智貴氏に感謝いたし ます。

業務多忙にも拘わらず快く学業に専念させていただきました株式会社デンソー 植田展 正 氏,小野田邦広 氏,前田幸宏 氏,今井博和 氏,泉龍介 氏,樋口晋吾 氏,白井秀彰 氏 に深く感謝いたします。

最後に、精神的に支えていただきました家族に大変感謝いたします。

業績目録

1. 投稿論文(査読あり)

[1-1] K. Koda, W. Kobayashi, H. Imai, M. Tsukamoto, Formation of microstructures on Ni film surface by nanosecond laser irradiation, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 124 (2018) 227. https://doi.org/10.1007/s00339-018-1635-0.

[1-2] K. Koda, K. Takenaka, M. Tsukamoto, Laser-fluence dependence of microstructure formed on nickel by backward pulse laser deposition, Appl. Surf. Sci. 485 (2019) 128–132. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.274.

[1-3] K. Koda, M. Tsukamoto, Oxygen concentration dependence of microstructure formed on Ni by backward pulsed laser deposition, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 126 (2020) 1–9. https://doi.org/10.1007/s00339-020-3278-1.

2. 国際学会発表

[2-1] <u>K. Koda</u>, M. Tsukamoto, Formation of microstructures on Ni film surface by nanosecond laser irradiation, Smart Laser Processing Conference (SLPC) (2018)

[2-2] <u>K. Koda</u>, R. Izumi, H. Imai, M. Tsukamoto, Influence of ambient gas on microstructure formation on Ni surface by laser-induced back deposition, 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA-11) (2018)

[2-3] <u>K. Koda</u>, M. Tsukamoto, Ambient-gas dependence of microstructure formed on nickel by backward pulsed laser deposition, 15th International Conference on Laser Ablation (COLA 2019)

3. 国内学会発表

[3-1]中西碧, 神田和輝, 部谷学, 佐藤雄二, 塚本雅裕, "異材接合のためのナノ秒レーザを 用いた表層加工", レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会(2020)

4. <u>国内ワークショップ</u>

[4-1] **神田和輝**,塚本雅裕,"ナノ秒レーザーによるニッケル基板上への微細構造形成",第13回真空紫外光源およびレーザーアブレーションに関するワークショップ(2019)

5. 関連特許

[5-1] **神田和輝**,小林渉,吉田典史,塚本雅裕,"金属部材および当該金属部材を用いた半導体素子,樹脂金属複合体,半導体装置,異種金属複合体並びに当該金属部材の製造方法", 特開 2019-106480 (2019)