



Title	固体銅に対する液体Biの特異拡張濡れ現象とその接合への応用
Author(s)	高平, 信幸; 吉川, 健; 田中, 敏宏
Citation	
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26588
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

固体銅に対する液体 Bi の特異拡張濡れ現象とその接合への応用

Unusual Wetting Phenomenon of Liquid Bi on Solid Cu and Its Application to Joining

高平信幸^{*1} 吉川健^{*1} 田中敏宏^{*1}

^{*1} 大阪大学大学院

by Nobuyuki TAKAHIRA^{*1}, Takeshi YOSHIKAWA^{*1}, Toshihiro TANAKA^{*1}

^{*1} Graduate school of Engineering, Osaka University, Japan

Abstract

An unusual wetting phenomenon of liquid Bi on a surface-porous copper has been studied. A surface-oxidized copper substrate was reduced at 473K in H₂ to prepare a porous metallic layer at the surface, and the wetting behavior of liquid Bi on this metallic layer was investigated. The unusual wetting behavior of liquid Bi was observed on the surface-porous copper substrate. This unusual wetting phenomenon of liquid Bi was then applied in the joining of copper wire with the surface-porous copper substrate. Bonding was successfully achieved with a minimized weld overlay at the joining point.

Keywords: wettability, porous structure, capillary phenomenon, bismuth, copper, joining

1. 緒言

著者らは、予め表面酸化した固体鉄試料に還元雰囲気下で溶融 Cu などの液体金属を接触させると、その液体金属が固体鉄試料表面に非常によく濡れ広がる現象を見出し、「特異拡張濡れ」と名づけ、その機構解明のための種々の検討を行ってきた¹⁾。これまでに鉄の溶解度が小さな液体 Cu, Ag, Sn, In が水平に置いた固体鉄基板だけでなく、垂直に立てた鉄基板に対してもその表面に濡れ広がることを確認している。特に液体 Cu は固体鉄表面に広く濡れ広がり、固体鉄試料は Cu によってめっきされたような性状を示した。特異拡張濡れの機構は基本的に、固体鉄試料に酸化・還元処理を施すと、鉄基板表面に金属鉄のポーラス層が形成され、液体金属が毛細管現象によりポーラス層内に自発的に浸透し、固体鉄試料表面上を広く濡れ広がることに基づいている。

本研究では、上記の取り扱いを固体銅基板に適用し、酸化・還元処理を銅基板の表面に施して表面ポーラス層の作製を試みた。さらにこの表面ポーラス化銅基板上の液体 Bi の濡れ挙動を調べた。また、近年 Pb フリーハンダの接合技術への強い関心^{2,3)}とともに、ハンダの接合箇所の肉盛りをできる限り小さくすることに大きな期待が注がれている。そこで、銅材料に対する液体 Bi の特異拡張濡れを応用し、接合箇所の肉盛りを極力小さくして銅試料同士の接合を行うための基礎研究を行った。

2. 固体鉄試料に対する液体 Cu の特異拡張濡れ現象

はじめに、固体鉄試料に対する液体 Cu の特異な濡れ現象について述べる。この現象は、表面酸化された固体鉄試料と液体 Cu を還元雰囲気下で接触させた際に観察された。そこで、鉄基板への酸

化・還元処理が特異拡張濡れに重要であると考え、酸化・還元処理を施した鉄基板を作製しその表面性状を調べ、さらに、その鉄基板に対する液体 Cu の濡れ挙動を検討した。

2.1 実験方法

鉄基板試料には、25×25×厚さ 1mm の板状鉄(純度 99.5%)を用いた。この鉄基板をエメリー紙で研磨した後、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄・脱脂した。鉄基板を 1073K に保持した炉内で 60 分間保持しその表面を大気雰囲気下で酸化した。さらに、Ar-10%H₂ 雰囲気下、1423K で 90 分間保持し還元した。酸化および還元処理工程の昇温および降温速度は毎時 400K であった。この酸化・還元処理で作製された鉄基板を以後、「還元鉄基板」と呼ぶこととする。

次に、この還元鉄基板に対する液体 Cu の濡れ挙動を調べた。下端の数 mm に薄板状の Cu を取り付けけた還元鉄基板を炉内に垂直に立てて設置した。この試料を 1423K まで昇温し、Cu を溶融させて還元鉄基板と接触させた後に冷却した。雰囲気は Ar-10%H₂ であった。

2.2 結果

酸化・還元処理を施した鉄基板表面付近の断面の SEM 像を Fig.1 に示す。Fig.1 より、酸化・還元処理によって鉄基板表面には多数の細孔を有した金属鉄から成るポーラス層が形成されることがわかった。鉄基板を表面酸化した段階では緻密な酸化鉄の層が生成しており、還元の段階で取り除かれた酸化鉄中の酸素が存在した箇所からポーラス層内の細孔が形成された。次に、Fig.1 に示したようなポーラス層を表面に有する鉄基板に液体 Cu を接触させた試料

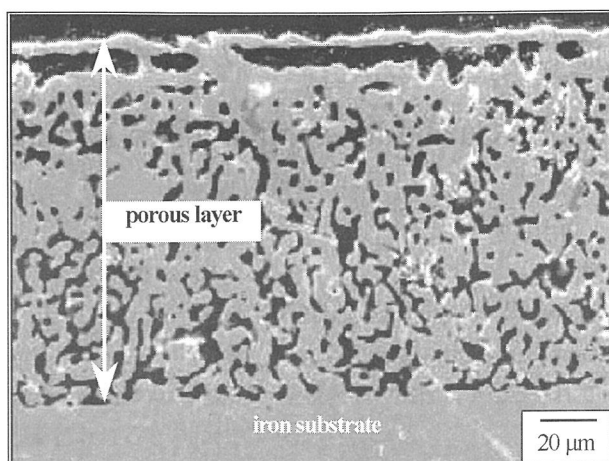


Fig. 1 SEM image of the cross section of iron substrate prepared by the oxidation-reduction process. A metallic iron porous layer was formed on the iron substrate.

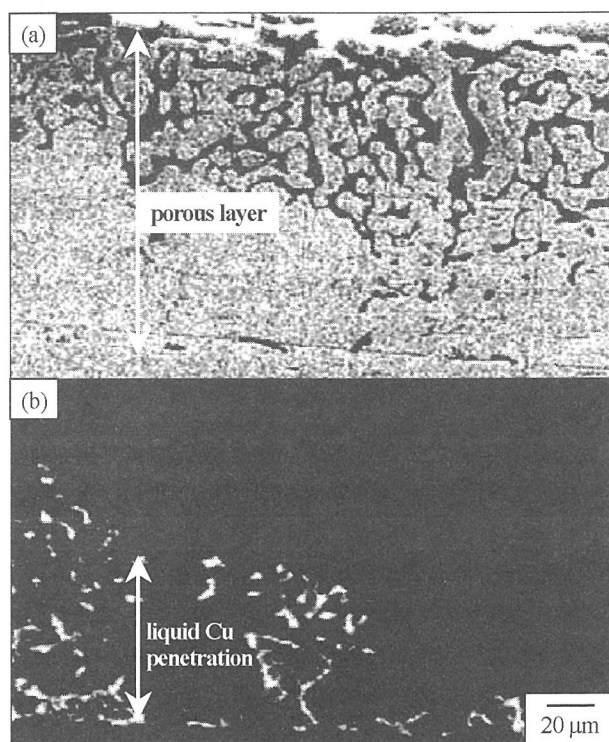


Fig. 2 SEM image of the cross section of the iron substrate with the penetration of liquid Cu. (a) SEM image and (b) EDX analysis of Cu in the image (a).

の断面像を Fig.2 に示す。垂直に立てた還元鉄基板の下端に取り付けたCuは融解後、基板の下から上へと濡れ広がった。Fig.2において、この濡れ広がる方向は左から右である。Fig.2(a)は液体 Cu が鉄基板表面のポーラス層内に浸透した先端付近の SEM 像である。Fig.2(a)中の Cu の分布を調べた結果を Fig.2(b)に示す。Fig.2(b)中で、白色の箇所が Cu に相当する。Fig.2(a)の SEM 像の上部には細孔が確認でき、比較的下部には細孔が見えない。Fig.2(b)より、ポーラス層の下部には Cu が検出され、液体 Cu がポーラス層内に濡れ広がっていることがわかる。このポーラス層への液体 Cu の浸透は、Fig.1 に示したポーラス層内の細孔が互いにつながっているために

生じることが可能となる。ポーラス層内に浸透した Cu はポーラス層の表面へも濡れ広がり、鉄試料は Cu により被覆されたような性状を示すことが明らかとなった。

3. 酸化・還元処理した銅基板に対する液体 Bi の濡れ挙動

次に、銅基板に対して酸化・還元処理を施し、基板表面にポーラス層の作製を試みた後、その基板に対する液体 Bi の濡れ挙動を調べた。

3.1 実験方法

銅試料には、 $10 \times 10 \times$ 厚さ 1mm の板状無酸素銅(純度 99.99%)を用いた。この銅基板をエメリー紙で研磨した後、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄・脱脂した。銅基板を 1073K に保持した炉内で 60 分間保持しその表面を酸化した後、炉から取り出し空冷した。その後、この表面酸化した銅基板を炉内に設置し、真空下の中で 473K に昇温した。所定の温度に昇温後、炉内の雰囲気を変え、60 分間保持して表面の酸化銅の層を還元した。その後 H_2 雰囲気下で室温まで冷却した。後述のように、この酸化・還元過程によって銅基板表面には金属銅から成るポーラス層が形成された。

次に、473K で還元して作製した表面ポーラス化銅基板に対する液体 Bi の濡れ挙動を調べた。表面にポーラス層を有する銅基板を炉内に垂直に立てて設置し、粒状の Bi 試料を銅基板の下端に接触するように置いた。この試料を H_2 雰囲気下で 673K まで昇温し、Bi を融解させた後、同温度で 20 分間保持してから冷却した。

3.2 結果

銅基板表面近傍に形成した酸化銅層の断面の SEM による観察結果を Fig.3 に示す。Fig.3 は反射電子像であり、酸化銅層(厚さ約 $66\mu m$)は最表面の黒色の層(厚さ約 $2\mu m$)とその下の灰色の層(厚さ $64\mu m$)から成る。様々な条件下で作製した銅基板の酸化銅層についてはこれまでに多くの報告⁴⁷⁾があり、Fig.3 の酸化銅層中の黒色および灰色の部分はそれぞれ CuO および Cu_2O である。

H_2 雰囲気下の 473K で 60 分間還元した後の表面層の断面を Fig.4 に示す。Fig.4 より、酸化・還元過程により銅基板の表面には多数の細孔から成るポーラス層が形成されることが明らかとなった。これらの細孔は、473K で酸化銅を還元することによって、酸化銅の層から酸素が取り除かれて形成した。また、Fig.4 よりポーラス層の厚さは約 $50\mu m$ であり、細孔の径は約 $0.5\mu m$ であった。

液体 Bi と接触させた表面ポーラス化銅基板の上端付近の断面像を Fig.5 に示す。Fig.5 に見られる多数の白色の箇所は Bi に相当し、還元銅層内に広く濡れ広がっていることが明らかとなった。液体 Bi を接触させる前は細孔であったと思われる箇所が、液体 Bi の浸透により Fig.5 中では白色で示されており、垂直に立てた銅基板の下端に接触した液体 Bi は、試料の下端から上端まで基板表面に濡れ広がっており、液体 Bi の銅試料への特異拡張濡れを確認できた。

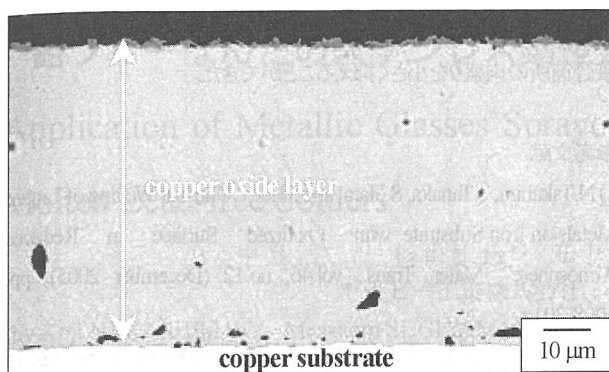


Fig. 3 Cross section of the copper oxide layer formed on the copper substrate prepared by oxidation at 1073K for 1h in air.

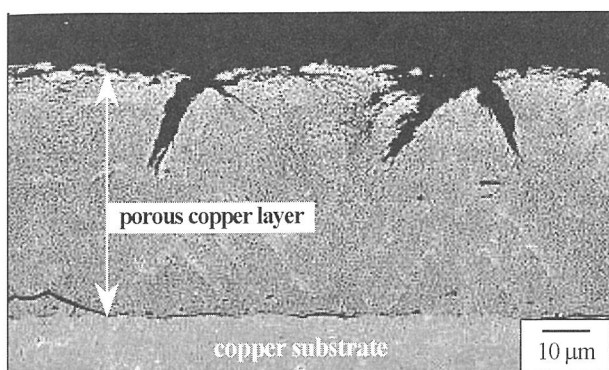


Fig. 4 Cross section of the porous copper layer formed on the copper substrate prepared by reduction at 473K for 1h in H_2 .

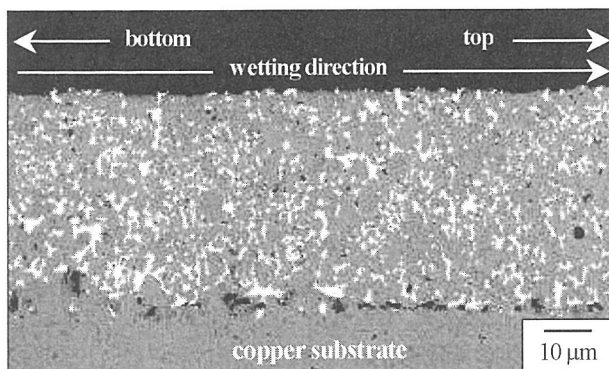


Fig. 5 Cross-section of the surface-porous copper (gray) substrate wetted by liquid Bi (white) at 673K.

4. 液体 Bi の特異拡張濡れを応用した銅材料接合の試み

上述の結果を基にして、液体 Bi の特異拡張濡れによる銅基板と銅ワイヤーの接合を試みた。

4.1 実験

基板試料には、 $20 \times 20 \times$ 厚さ 1mm 板状銅(純度 99.9%)を用いた。この鉄基板をエメリー紙で研磨した後、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄・脱脂した。ワイヤー試料には、 $\phi 2\text{mm} \times 10\text{mm}$ の線状銅(純度 99.99%)を用いた。Bi 試料については、粒状 Bi(純度 99.99%)を直径 2.5mm の穴を開けた黒鉛坩堝を用いて真空中で溶製した。

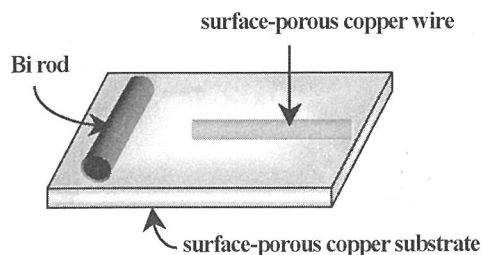


Fig. 6 Schematic diagram for joining the surface-porous copper substrate and wire using Bi.

銅基板および銅ワイヤーは空气中 1073K で 15 および 10 分間それぞれ表面を酸化し、空冷した。その後、これらの表面酸化した材料を炉内に入れ、ロータリーポンプによる真空中で 473K まで毎時 400K で昇温した。473K に到達し炉の温度が安定するまで 30 分間保持した後に、炉内の雰囲気は H_2 に変更し、30 分間還元した。その後、 H_2 雰囲気のまま室温まで冷却した。

上述の酸化・還元処理を施した各銅材料を Fig. 6 に示すように配置し、銅試料の表面に形成したポーラス層への液体 Bi の特異拡張濡れを用いて、接合を試みた。溶融後に直接銅ワイヤーと液体 Bi が接しない距離を保つように銅ワイヤーと Bi 試料を銅基板上に設置した。この試料を H_2 雰囲気下、毎時 300K の速度で 673K まで昇温し、20 分間保持した後に室温まで冷却した。

4.2 結果

表面をポーラス化した銅基板と銅ワイヤーを液体 Bi によって接合することができた。接合部の断面の反射電子像を Fig. 7 に示す。Fig. 7 において、灰色は銅に、白色は Bi にそれぞれ相当する。液体 Bi は銅基板表面のポーラス層だけでなく、銅ワイヤーの表面に形成したポーラス層内にも浸透していることがわかる。また、これらの銅材料の接合箇所には Bi の小さな肉盛りが形成していた。

5. 考察

特異拡張濡れはポーラス層に液体金属が浸透することによる毛细管力で生じる。そのため、その液体金属と固体金属との系は濡れ性が良好であること、ならびにポーラス層内の細孔が個々に独立しておらず 3 次元的につながっていることが必要である。固体銅上の液体 Bi の接触角は 90° 以下であり⁹⁾、この系は良好な濡れ性を示す。また、Fig. 5 に示すように、本実験条件で酸化・還元処理した銅基板に対し、液体 Bi はその表面ポーラス層に浸透し試料の最表面にも濡れ広がっていることから、表面ポーラス層中の微細孔は 3 次元に互いに繋がっていることを確認できた。

これらの実験結果を基に、表面にポーラス層を有する銅基板と銅ワイヤーを液体 Bi の特異拡張濡れを用いて接合することができた。溶融後、液体 Bi はその直下にある銅基板表面のポーラス層に浸透し、基板表面に濡れ広がった後、銅ワイヤーまで達すると、ワイヤーの表面にあるポーラス層に浸透し、2 種類の銅試料を接合した。

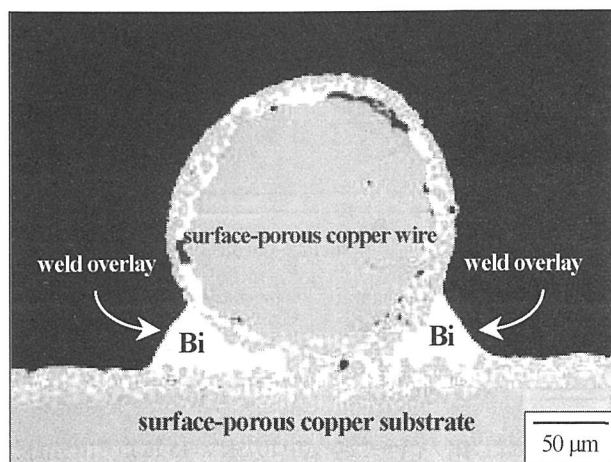


Fig. 7 Radial cross-section of the copper wire with the copper substrate. Penetration of Bi (white area) into the porous layer formed on copper (gray area) materials.

この接合の際に接点では Bi の肉盛りが形成されたが、この肉盛りは濡れにより自発的にできており、そのサイズもワイヤーの径より小さく、最小限の大きさに抑えることができた。また、液体 Bi は単に銅試料表面に濡れているのではなく、表面の微細孔構造の内部まで浸透しているためアンカー効果による強固な接合である可能性があり、特異拡張濡れ現象をマイクロ接合技術に展開できる指針を得ることができた。

6. 結言

本研究では、酸化・還元処理により表面にポーラス層を有する銅基板を作製し、表面ポーラス層を有する銅基板上の液体 Bi の濡れ挙動を調査した。さらに、これらの実験結果を基に、肉盛りを最小化した銅試料の新たな接合方法を提案した。

(1) 表面酸化した銅基板を H_2 雰囲気下、473K で還元すると金属銅から成るポーラス層が形成された。

(2) 液体 Bi は銅基板表面に作製したポーラス層内に浸透し、特異拡張濡れが観察された。これより、このポーラス層内の細孔は 3 次元的につながっていることが明らかとなった。

(3) 固体銅に対する液体 Bi の浸透を用いて、表面にポーラス

層を有した銅基板と銅ワイヤーを接合することができ、特に、その接合箇所の肉盛りを小さく抑えることができた。

参考文献

- 1) N.Takahira, T.Tanaka, S.Hara, and J.Lee: "Unusual Wetting of Liquid Metals on Iron Substrate with Oxidized Surface in Reduced Atmosphere", *Mater. Trans.*, vol.46, no.12 (December 2005), pp. 3008-3014.
- 2) H.-W.Miao, J.-G.Duh and B.-S.Chiou: "Thermal Cycling Test in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu Solder Joints", *J. Mater. Sci.* vol.11, (2000), pp. 609-618.
- 3) W.J.Boettinger, C.A.Handwerker, B.Newbury, T.YPAN and J.M.Nicholson: "Mechanism of Fillet Lifting in Sn-Bi", *J. Elec. Mater.* vol.31, (2002), pp. 545-550.
- 4) R.Haugrud and P.Kofstad: "On the Oxygen Pressure Dependence of High Temperature Oxidation of Copper", *Mater. Sci. Forum*, vol.251-254, (1997), pp. 66-72.
- 5) U.V.Aniekwe and T.A.Utigard: "High-Temperature Oxidation of Nickel-Plated Copper vs Pure Copper", *Can. Metall. Quart.*, vol.38, (1999), pp. 277-281.
- 6) N. J. Tannyan, G. Plascencia and T. A. Utigard: "High-Temperature Oxidation of Copper and Copper Aluminum Alloys", *Can. Metall. Quart.*, vol.41, (2002) pp. 213-218.
- 7) Y.Zhu, K.Mimura, J.-W.Lim and M.Isshiki and Q.Jiang: "Influence of oxide grain morphology on formation of the CuO scale during oxidation of copper at 600-1000°C", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37A, (2006), pp. 1231-1237.
- 8) N.Takahira, T.Yoshikawa, T.Tanaka and L.Holappa: "Wettability of Liquid In and Bi on Flat and Porous Solid Iron Substrate", *Mater. Trans.*, vol.48, (2007), pp. 2708-2711.
- 9) 原茂太, 花尾方史, 荻野和己: "固体銅と液体 Cu-Bi および Cu-Pb 合金間の界面張力", *日本金属学会誌*, 第 57 巻, (1993), pp. 164-169.

E-mail: nobuyuki.takahira@mat.eng.osaka-u.ac.jp,

yoshikawa@mat.eng.osaka-u.ac.jp, tanaka@mat.eng.osaka-u.ac.jp