

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

髙平信幸<sup>\*1</sup> 吉川健<sup>\*1</sup> 田中敏宏<sup>\*1</sup>

\*1大阪大学大学院

by Nobuyuki TAKAHIRA<sup>\*1</sup>, Takeshi YOSHIKAWA<sup>\*1</sup>, Toshihiro TANAKA<sup>\*1</sup>

\*1Graduate 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  $H_2$  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<sup>1)</sup>。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拡 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拡 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 表面上を広く濡れ拡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<sup>2,3</sup>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%H<sub>2</sub>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拡がった。Fig.2にお いて、この濡れ拡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 拡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拡がり、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、10×10×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 H<sub>2</sub> に変 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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 66µm)は最表面の黒色の層(厚さ約 2µm)とその下の灰色の層(厚 さ 64µm)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<sup>470</sup>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<sub>2</sub>O である。

H<sub>2</sub> 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 50µm であり、細孔の径は約 0.5µm 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拡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 拡がっており,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<sub>2</sub>.



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、20×20×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、 φ2mm×10mm 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 の穴を空けた黒鉛坩堝を用いて真空下で溶製した。



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気中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下で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、炉内の雰囲気をH2に変更し、30分間還元した。その後、H2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<sub>2</sub> 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 細管力で生じる。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<sup>9</sup>、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 にも濡れ拡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、基板表面に濡れ拡がった後、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 H₂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

 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.Y.PAN and J.M.Nicholson: "Mechanism of Fillet Lifting in Sn-Bi", J. Elec. Mater. vol.31, (2002), pp. 545-550.

4) R.Haugsrud and P.Kofstad: "On the Oxygen Pressure Dependence od 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.

 YZhu, 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<sup>O</sup>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