



Title	錫の拡散接合界面における酸化皮膜の挙動
Author(s)	小山, 真司
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48519">https://hdl.handle.net/11094/48519</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	小 山 眞 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 20737 号
学位授与年月日	平成 18 年 12 月 13 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生産科学専攻
学位論文名	錫の拡散接合界面における酸化皮膜の挙動
論文審査委員	(主査) 教授 池内 建二  (副査) 教授 竹本 正 教授 高橋 康夫 教授 廣瀬 明夫 助教 柴柳 敏哉

#### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、金属の拡散接合界面における表面酸化皮膜の挙動を明らかにし、接合界面強度との関係を検討することによって接合機構を解明しようとしたもので、研究対象としては、はんだの主要合金成分として重要な錫を取り上げた。すなわち、接合表面に種々の処理を施した錫の拡散接合を行い、得られた継手について、透過型電子顕微鏡による接合界面微細組織の詳細な観察、および電子線回折・元素分析によるその同定を行い、引張試験による界面強度評価、破面ならびにその断面組織観察の結果を併せて検討を加えた。

第 1 章は緒論であり、錫および錫合金の拡散接合についての従来の報告、およびはんだ材料に対する TLP 法の適用、フラックス処理の効果など、本研究の必要性およびその目的について述べた。

第 2 章においては、本研究で用いた実験方法のうち、各章に共通するものを述べた。特に、接合用試片の作製、透過型電子顕微鏡観察用試験片の作製法および接合強度の評価法について詳細に述べた。

第 3 章および第 4 章においては、それぞれエメリー紙 (800 番) を用いた研磨仕上げ、および電解研磨仕上げされた純錫どうしの固相拡散接合を行い、拡散接合界面における酸化物の分布、形態および接合界面強度に及ぼす接合表面性状および接合条件の影響について検討した。その結果、エメリー紙 (800 番) 研磨仕上げされた接合表面を用いた場合、接合温度の上昇とともに、研磨によって形成される表面加工層中の酸化物および表面酸化皮膜が凝集・粗大化し、分布密度が減少して、錫母相どうしの金属的接触をした領域が増加し、継手の引張強さが増加することが分った。接合表面の平滑化および加工層の除去を目的とした電解研磨仕上げを施した場合、エメリー紙研磨仕上げした場合に比べて約 10 K 低い接合温度で母材並みの引張り強さを有する継手が得られた。すなわち表面粗さおよび酸化物を巻き込んだ加工層は、接合初期の接合面の密着化およびその後の界面領域での酸化物の凝集・粗大化に大きな影響を及ぼし、接合強さの増加を遅らせることが分った。

第 5 章においては、はんだ合金の固相圧接による接合強さに対して顕著な改善効果をもつことが報告されているハロゲン化処理に注目し、その改善機構を明らかにしようとした。その結果、エメリー紙研磨仕上げの場合の酸化物と比べて、ハロゲン化処理を施した場合の接合界面に観察された Sn-O-Cl および Sn-O-F 粒子は、いずれもより低い接合温度から凝集・粗大化し得ることが分った。これに伴いより低い接合温度から引張強さが上昇することが分った。

第 6 章においては、下地金属が液相になった場合、錫の加工層に含まれる酸化物および表面酸化皮膜がどのような

挙動を示し、これが継手の引張強さにどのように反映されるのかを明らかにしようとした。その結果、接合面に Bi インサート材を適用し、接合界面近傍に液相を形成させると、エメリー紙研磨仕上げした時に形成された加工層中（幅  $3\mu\text{m}$ ）の酸化物が、接合界面近傍の幅約  $1\mu\text{m}$  の領域内に集められ、層状組織を呈することが分った。すなわち、液相の形成は、接合界面における酸化物の分布領域の幅を減少する効果があることが分った。また、接合圧力を上昇させると、この酸化物から成る層状組織が分断され、塊状化が促進された。従って、接合圧力は酸化物を含む層状組織の分断を促進する効果を有することが分った。

## 論文審査の結果の要旨

固相接合やろう・はんだ付などのいわゆる界面接合と呼ばれる金属の接合法において、表面酸化皮膜は界面特性を支配する主要因の一つと示唆されながら、その微細さと界面領域からの試片作製の困難さの故に、接合界面におけるその形態・分布を実際に観察した例は Al 合金を除いては認められず、固相接合機構の基本的な理解を妨げる課題となっている。本研究は、電気接点材料やはんだの主要合金成分として重要な錫をとりあげ、固相接合法の一種である拡散接合界面における酸化物の挙動が、接合条件や接合表面処理によってどのように影響されるかを透過型電子顕微鏡観察によって明らかにし、それらが接合強度に如何に反映されるかを検討することにより、接合機構において酸化物の挙動が果たす役割についての理解を深めようとしている。

まず、表面をエメリー紙により研磨仕上げした場合、拡散接合界面には酸化物が無数に分布した幅数  $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  の層が形成され、接合温度および圧力の上昇と共に、層内の酸化物の凝集・粗大化が進み、その周囲に酸化物の無い領域を形成することを明らかにしている。この変化は接合強さの増加を伴うことから、酸化物は界面強度の上昇を妨げ、従って無酸化物領域の形成が接合強度を支配すると主張する従来の仮説を実証している。さらに、エメリー紙研磨直後の表面の観察結果との比較から、酸化物を含む接合界面層は、研磨時に表面直下に形成される加工層に由来するものであること、また研磨直後の加工層中の酸化物は非晶質であるが拡散接合中に正方晶の  $\text{SnO}_2$  に変化することを見いだしている。これと比べて、電解研磨仕上げの場合は、表面加工層は観察されなくなり、接合強さの増加が促進されることから、表面加工層はエメリー紙研磨中に形成されるもので、接合強さに悪影響を及ぼすことを裏付けている。

一方、接合表面を HCl や HF 蒸気に曝す「ハロゲン化処理」を施すことにより、表面酸化物を化学的に変化させ接合現象に及ぼす影響を調べている。ハロゲン化処理により表面酸化物は  $\text{Sn-X-O}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  または  $\text{F}$ ) 化合物に置き換えられ、これらは Sn 酸化物に比べてより低温から凝集・粗大化することにより、接合強さの向上を促進することを見出し、化学反応論的な考察を加えている。

さらに、Bi 薄膜中間材を用い Bi-Sn 共晶反応を利用して表面直下の錫を溶融させることにより、下地金属の液化が表面酸化物の挙動に及ぼす影響を調べている。その結果、下地金属の液化は、酸化物を狭い領域内に集積させて凝集・粗大化を促進し、接合強さを向上させることを示している。

以上のように、本論文は錫の拡散接合界面における酸化物の実態を電子顕微鏡観察により初めて明らかにし、接合条件および表面処理が接合強さに及ぼす影響の説明に成功している。この成果は、固相接合機構の解明のみならず、工業的にも接合界面の性能および接合能率の向上に貢献するところが多い。さらに、はんだ付における酸化皮膜の挙動についても貴重な示唆を含んでいる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。