



Title	レーザ加工を施した固体金属基板に対する液体金属の特異拡張濡れならびに金属・合金の固液界面エネルギーの測定・推算方法の検討
Author(s)	福田, 敦
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/59597
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

レーザ加工を施した固体金属基板に対する液体金属の特異拡張濡れ
ならびに金属・合金の固液界面エネルギーの測定・推算方法の検討

福田 敦

2016年3月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論

- 1.1. 背景
 - 1.2. 特異拡張濡れと表面ポーラス構造
 - 1.2.1. 理想的な表面に対する濡れ現象
 - 1.2.2. 多孔性媒質での毛管上昇
 - 1.2.3. 特異拡張濡れ
 - 1.2.4. 微細ポーラス構造を利用した特異拡張濡れによる過去の接合実験
 - 1.3. 巨視的な濡れ現象と界面エネルギー
 - 1.4. 固液界面エネルギー
 - 1.4.1. 純金属の固液界面エネルギー
 - 1.4.2. 合金の固液界面エネルギー
 - 1.5. 本研究の目的
 - 1.6. 本論文の構成
- 参考文献

第 2 章 表面微細クレバス構造を利用した特異拡張濡れによる複雑構造物の接合の試み

- 2.1. 緒言
 - 2.2. 実験
 - 2.2.1. 実験試料
 - 2.2.2. レーザ照射
 - 2.2.3. 実験方法
 - 2.2.3.1. レーザ照射 Cu 板表面上の液体 Bi の濡れ実験
 - 2.2.3.2. レーザ照射構造への濡れを利用して 2 枚の Cu 材料接合の試み
 - 2.3. 結果と考察
 - 2.3.1. レーザ照射 Cu 板の表面構造
 - 2.3.2. レーザ照射 Cu 板表面上の液体 Bi の濡れ
 - 2.3.3. レーザ照射構造への濡れを利用して 2 枚の Cu 材料接合
 - 2.4. 結言
- 参考文献

第 3 章 表面微細クレバス構造を作製した銅基板と液体 Sn および Sn-Pb はんだの特異拡張濡れ

- 3.1. 緒言
- 3.2. 実験

- 3.2.1. Cu 表面微細クレバス構造上の Sn もしくは共晶はんだの濡れ性
- 3.2.2. 2 枚の Cu 板の接合
- 3.3. 実験結果
 - 3.3.1. Cu 表面微細クレバス構造上の Sn もしくは共晶はんだの濡れ性
 - 3.3.2. 2 枚の Cu 板の接合
- 3.4. 結言

参考文献

第 4 章 レーザ加工により表面微細構造を作製した鉄基板と液体 Bi、In および Sn の濡れ性

- 4.1. 緒言
- 4.2. 実験
 - 4.2.1. レーザ加工による鉄基板表面の微細クレバス構造作製
 - 4.2.2. 濡れ実験
- 4.3. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 Sn の濡れ
 - 4.3.1. 濡れ実験に供した液適用 Sn 試料と実験条件
 - 4.3.2. 実験結果
- 4.4. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 In の濡れ
 - 4.4.1. 濡れ実験に供した液適用 In 試料と実験条件
 - 4.4.2. 実験結果
- 4.5. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 Bi の濡れ
 - 4.5.1. 濡れ実験に供した液適用 Bi 試料と実験条件
 - 4.5.2. 実験結果
- 4.6. 結言

参考文献

第 5 章 Dupre の式を用いた固液界面エネルギーの測定

- 5.1. 緒言
- 5.2. Dupre の式
- 5.3. Butler の式を用いた合金液体の表面張力の推算
- 5.4. Ag-Bi 系の固液界面エネルギーの測定
 - 5.4.1. 実験方法
 - 5.4.2. 実験結果と考察
- 5.5. Cu-B 系の固液界面エネルギーの測定
 - 5.5.1. 実験方法
 - 5.5.2. 実験結果と考察
- 5.6. Ge-Cu 系の固液界面エネルギーの測定

- 5.6.1. 実験方法
 - 5.6.2. 実験結果と考察
 - 5.7. 平衡状態の固気液3相界面の局所形状
 - 5.8. 結言
- 参考文献

第6章 固液界面エネルギーの推算モデルの提案

- 6.1. 緒言
 - 6.2. 固液界面エネルギーの推算 モデル の導出
 - 6.2.1. 固液界面エネルギーの実験測定
 - 6.2.2. 純金属系の固液界面エネルギー の推算モデルにおけるエントロピーの寄与
 - 6.2.3. 合金系の固液界面エネルギー の推算モデルの既報
 - 6.2.4. 固液界面エネルギーに対するエンタルピー項とエントロピー項の寄与
 - 6.2.5. 純金属系の固液界面エネルギー の温度依存性
 - 6.2.6. エントロピーの寄与の項の表し方
 - 6.2.7. 結晶構造および方位依存性
 - 6.2.8. 合金系への拡張に関する検討
 - 6.2.9. 加成性の扱い
 - 6.2.10. 合金系への展開に伴って生じる異なる組成を持つ固相と液相の界面
 - 6.2.11. 混合のエントロピー項の扱いについての検討
 - 6.2.12. 固液界面における界面偏析の問題
 - 6.2.13. 固液界面エネルギーの推算 モデル の導出
 - 6.3. 既知の固液界面エネルギーの実験値を用いた推算モデルの検証
 - 6.3.1. 純粹金属の固液間界面エネルギー
 - 6.3.2. Al 基合金
 - 6.3.3. Zn 基合金
 - 6.3.4. Cu-Pb 合金系
 - 6.3.5. Fe-Cu 合金系の固液界面エネルギーの推算
 - 6.4. 未知の固液界面エネルギーの計算と考察
 - 6.4.1. Fe 基 2 元系合金系の固液界面エネルギーの推算
 - 6.4.2. Fe 合金における δ -液相間ならびに γ -液相間の固液界面エネルギー
 - 6.4.3. 合金系における固液間界面エネルギーの組成および温度依存性に関する考察
 - 6.4.4. 固液界面エネルギーの実験測定値の検討
 - 6.5. 結言
- 参考文献

第1章 序論

1.1. 背景

現代の産業においては数々の材料を接合して組み立てる技術が重要となっている。特に近年の傾向として船舶や橋梁といった巨大なものの溶接に加えて、電子機器や精密機器などの微小接合技術が大きな役割を担うようになっている。近年、エアコン、パソコンなどの家電用途の半導体装置の他に、自動車機器、鉄道、産業機器など省エネルギー意識の高まりや環境保護の観点から電気エネルギーの利用を高効率化する要求に応えるべく、パワーエレクトロニクスが広く普及しつつある¹⁾。パワーモジュールには、大面積のはんだ接合が使われ、性能、信頼性に影響するはんだ接合部の品質は非常に重要な課題である。また、今後パワー半導体でも小型化が重要な課題であり、かつ熱抵抗を低減させるためにははんだの厚みが薄くなる傾向があり、特に半導体チップのダイボンディングの接合部のボイドの制御、濡れの確保が重要となっている。はんだと被接合材との濡れが疎外されると、ボイドの発生あるいは酸化膜が混在するような接合不良の原因となる。また、パワーエレクトロニクスで鍵となるパワーモジュールは発熱が大きく、前述のボイドの発生、界面の接合不良は、はんだ接続部の熱抵抗の増加、放熱性の低下の要因となり、半導体装置としての必要な性能が確保できないという問題を引き起こす。さらに、接合強度も低下するため、熱疲労特性が低下し、長期的な信頼性の確保が困難となる。くわえて、パワーモジュールは放熱のために冷却器が用いられるが、モジュールと冷却器の従来の接合にはグリスが用いられているが、これをはんだ付けによって接合したモジュールの新構造の提案もなされている²⁾。したがって、はんだの濡れ性と拡がりを制御することが重要である。

一方で、旧来からのろう付けも、熱交換器をはじめとした機能材料そのものを接合するためや、自動変速機のプラネタリキャリアのように構造材料を粉末冶金法で作製した部品を接合するために用いられるなど、今日でも重要な技術であり続けている。一般的に熱交換器とのみ呼ばれる隔壁式熱交換器はチューブ、プレートとフィン列を組み合わせてろう付けによって接合されて構成されるものが多い。この製造におけるろう付けで濡れ性の制御は重要である。アルミニウムやステンレスなど難接合材料製の熱交換器はろう材シートとのクラッド材を用いる例であり、特に自動車用として用いられるアルミニウム製熱交換機の製造に用いられるろう付けはノコロックろう付けや真空ろう付けである。ノコロックろう付けは、フラックスを用いるろう付けの中で一般的なもので、水にほとんど溶けない非腐食性の無機塩フラックスと、N₂ガス雰囲気制御した加熱炉を利用するろう付けである。一方、真空ろう付け法はフラックスを用ずるろう材に0.2~2.0%のMgを添加し、真空中で加熱してMgの蒸発を促してこれによって酸化皮膜の破壊および一部を還元させて、ろう材の濡れを補助するという技術が用いられている。さらに、一般的なろう付けは固相と液相が共存する界面現象を伴った生産プロセスである。この際に関連する現象として、吸着、拡散、溶解にくわえて、本研究でも着目する濡れが挙げられる。吸着についてはGibbsの吸着等温式、拡散はNernstの溶解速度式で、そして溶解はNernstの溶解速度式やFickの法則によ

ってモデル化されている。一方で、濡れについては各種界面エネルギーに支配される基礎的な濡れ性に加えて、固体表面の微細組織や、液相と固相によっては化学反応や、またその際に生成する化合物が同時に影響を与える。また、当然、濡れには、前述の吸着、拡散、溶解といった現象が同時に関わっているためその解析は困難であると言える。

1.2. 特異拡張濡れと表面ポーラス構造

次に、はんだ付けプロセスの際に重要な固体金属基板に対する液体金属の濡れ性について述べる。

1.2.1. 理想的な表面に対する濡れ現象

凹凸がなく、化学的に均一な表面を仮定して、固体面上に液体が一定の形状を保ち静止した場合、その液滴の接触角 θ 、つまり Fig. 1.1 に概略図に示す液滴表面と基板の二面角は次 equation 1.1 のヤングの式で表される。

$$\sigma_s = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos\theta \quad (1.1)$$

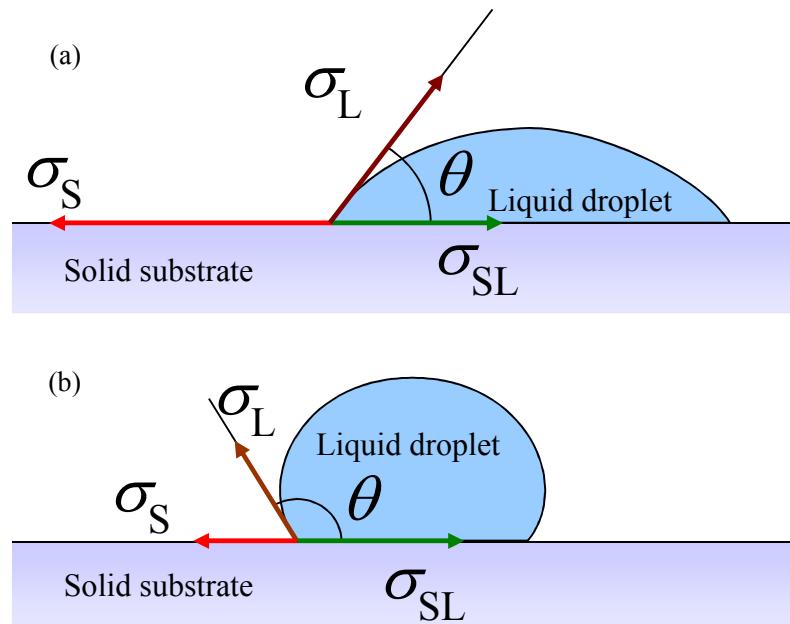


Fig. 1.1 Schematic image of liquid droplet on the solid substrate. (a) Contact angle is smaller than 90° when the liquid wet the solid. (b) Contact angle is larger than 90° when the liquid don't wet the solid, e.g. molten metals on the general solid oxides.

ここで, σ_s , σ_{SL} , σ_L はそれぞれ, 固体の表面張力, 固液界面エネルギー, 液体の表面張力である. 濡れとは固体の表面に液体が接触している状態を表し, 接触角によって濡れ性を評価できる. $\theta > 90^\circ$ の場合を濡れ性が悪い系, $\theta < 90^\circ$ の場合を濡れ性が良い系であると称される.

本研究で取り扱う濡れ現象にとって, これらの界面エネルギーによって支配される濡れ性は重要な基礎的要素である. この, 言わば, ミクロな濡れ性の要素に併せて, 固体表面の性状や液体の密度や粘度をはじめとした各種物性値によって濡れ現象が支配される.

1.2.2. 多孔性媒質での毛管上昇

固体表面の性状に対して、微細な形状を導入する際には、ミクロな間隙に対する液体の浸透現象が関係する。本節では毛細管現象について述べる。

細い管を液体に浸漬すると、液体と管が濡れる場合, Fig. 1.2 の概略図に示すように、液体は管内を這い上がり、その管と液体および気相の三重線において、下方向に凸なメニスカスを形成する。これは三重線において、液体の表面張力が液体の重量を支える力として働くためであり、この時這い上がる高さ h は次式、equation 1.2 で求められる³⁾.

$$h = \frac{2\sigma_L \cos\theta}{\rho gr} \quad (1.2)$$

ここで、 r は細管の内径を $2r$ とした半径であり、 ρ は液体の密度を、 σ_L は液体の表面張力を、 θ は細管と液体の接触角を示す。また g は重力加速度である。一方、液体と細管がぬれない場合は、細管内の液滴面は細管の外の液面より下がり、上方向に突き出たメニスカスを形成する。この濡れない場合では液滴と細管の接触角は 90° 以上となっており、equation 1.2 で求められる h も負の値とな

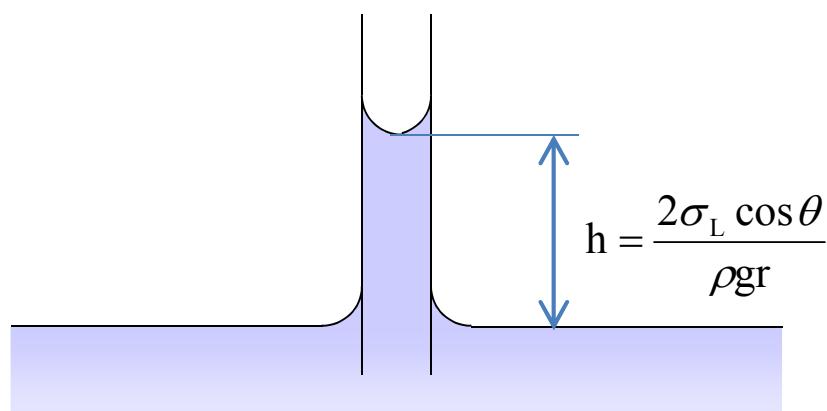


Fig. 1.2 Capillary action in case the liquid wets the tube.

る。

また、オープンポアな多孔質媒質の場合、媒質と液体が濡れるならば、多孔質媒質を形成する毛細管が濡れる。したがってそれぞれの毛細管の毛細上昇が起こる。このような濡れ現象は毛管濡れと呼ばれることもある。この濡れ現象を材料表面にある微細構造に応用して濡れ広がる現象を特異拡張濡れと呼ぶ。

1.2.3. 特異拡張濡れ

高平ら⁴⁻⁶⁾は、金属表面を酸化還元し、表面の $100\mu\text{m}$ 程度の層中に表面微細孔が生成することを見出している。例えば鉄基板に対し、一度表面を酸化させた後に還元すると、表面に無数の細孔が生じる。この微細ポーラス構造の断面図を Fig. 1.3 に示す。細孔の径は数 μm 程度であり、これらは三次元的に繋がりを持った開気孔である。この微細ポーラス構造の形成機構については、酸化金属中の酸素原子が還元時に水素と反応し、生成された水蒸気が凝集されその場に空間を作り、それらが内部で繋がった結果、形成されると考えられている。

この微細ポーラス構造は、溶融金属に対し特異な濡れ現象を生じる。一般的に固体酸化物と液体金属の濡れ性は不良とされているが、還元雰囲気中で固体酸化鉄基板上に液体 Cu を接触させると、異常に濡れ広がる現象が確認された。これは酸化鉄が還元されると鉄表面に微細ポーラス構造が形成され、そこに液体 Cu が毛細管現象により浸透したことによるものである。

1.2.4. 微細ポーラス構造を利用した特異拡張濡れによる過去の接合実験

高平ら⁵⁾が特異拡張濡れを接合への適用のための基礎検討として、試みた実験に、微細ポー

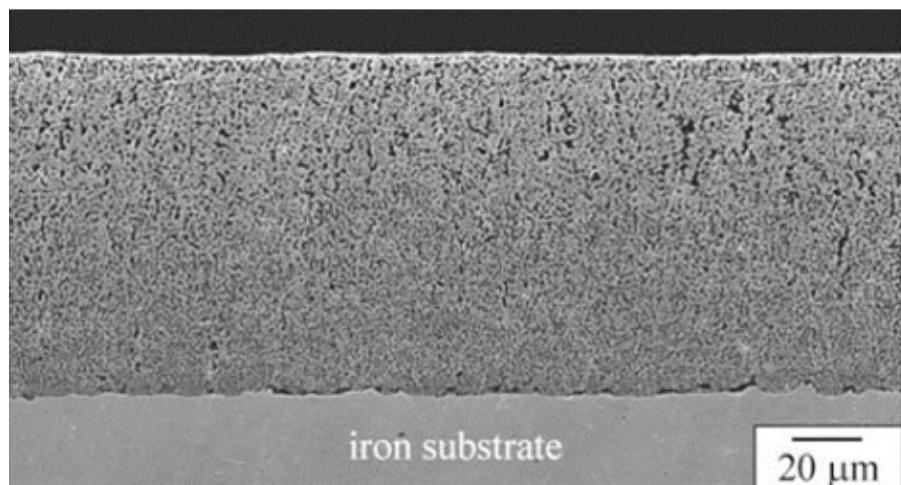


Fig. 1.3 Cross-section of fine porous structure⁵⁾

ラス構造を利用した特異拡張濡れによる液体 Bi による Cu 板と Cu ワイヤーの接合実験がある。基板試料には 20mm×20mm×厚さ 1mm の Cu 基板(純度 99.9%), ワイヤー試料には φ 2mm×10mm の Cu 線材(純度 99.99%)を用い, 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。

Cu 基板および Cu ワイヤーは空気中 1073K で 15 分間および 10 分間それぞれ表面を酸化し空冷した。その後、それぞれの材料を炉内に入れ、真空下で 473K まで昇温して安定した後、炉内の雰囲気を H₂ に変更して 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。

このように酸化・還元処理を施した各 Cu 材料と Bi を Fig. 1.4 のように設置し、Cu 試料表面の微細ポーラス構造への液体 Bi の特異拡張濡れを利用して接合を試みた。H₂ 雰囲気で 673K まで昇温し、20 分間保持した後に室温まで冷却した。

実験の結果を Fig. 1.5 に示す。液体 Bi は表面を微細ポーラス構造にした Cu 試料全体に浸透し、Cu 基板と Cu ワイヤーは接合されていることがわかる。

以上のように、微細ポーラス構造を用いることによって、特異拡張濡れを利用した接合が達成されたが、この接合方法では任意の局所のみに微細構造を作製することは困難であるため、接合部だけでなく Bi が浸透する必要のない試料全体に液体 Bi が行き渡る。したがって、より微小な接合部の形成に対しては、局所的に特異拡張濡れを生じさせられるような構造を形成することが好ましい⁵⁾。

金属表面に局所的に表面加工を施す可能性のある手法を検討した場合、プラズマ加工、レーザ加工や電子ビームが挙げられる。これらの中でプラズマ加工はパワー密度が比較的低く、金属表面に微細な凹凸形状を作製するという目的に対しては不適である。一方、高いパワー密度が得られるレーザ加工や電子ビーム加工は凹凸の深い溶け込みが期待できる。しかし、電子ビーム加工は真空設備を必要とし、また設備もレーザ加工の装置と比べて高コストである。

ゆえに、本研究では雰囲気制御を必要としない手法で、かつ特異拡張濡れが起こりえる手法を種々考慮・検討した結果、レーザ加工を金属表面に施して微細表面構造を作製し、それに対する液体金属の特異拡張濡れの挙動ならびに接合技術への応用の可能性を検討することにした。

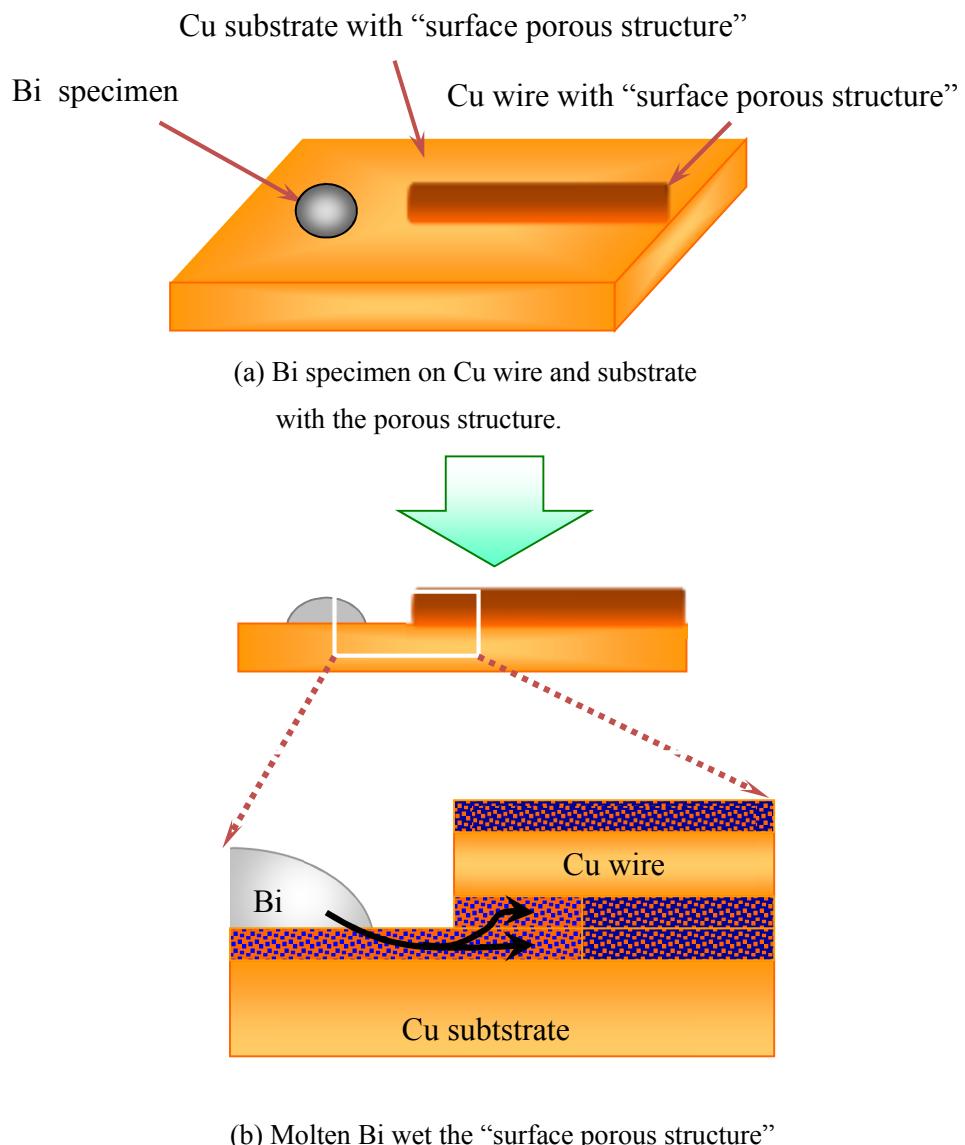


Fig. 1.4(a) Schematic diagram of Bi specimen on Cu wire and substrate with the porous structure. **(b)** When they are heated up to 673K, molten Bi wet the “surface porous structure” into the interspace between Cu wire and substrate.

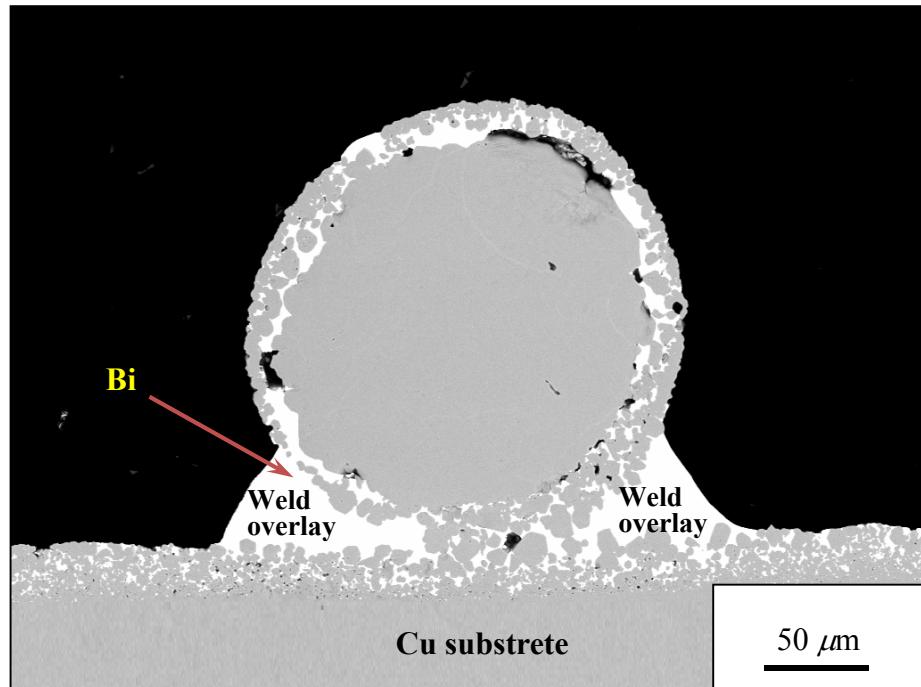


Fig. 1.5 Cross-section of Bi-penetrated porous structure of Cu wire and substrate.⁵⁾

1.3. 巨視的な濡れ現象と界面エネルギー

特異拡張濡れは固体金属表面の微細組織に着目した巨視的な濡れ現象であるが、同時に、濡れは液体の表面張力、固体の表面エネルギーおよび固液界面エネルギーの3種の界面エネルギーに支配される基礎的な濡れ性に大きく影響を受ける。したがって、特異拡張濡れのような動的な濡れ挙動について解析のためのシミュレーションを行うためには⁷⁾、固体金属基板の微細構造についてそのサイズや実際の面積といった値を汲んだモデルにくわえて、溶融金属についてこれらの3種の界面エネルギーの値や粘度や密度といった物性値が必要になると考えられる。さらに、固体金属と液体金属の組み合わせによっては濡れ現象中に固体金属の溶解や化合物の生成などの合金化反応が伴う。固液界面エネルギーと界面構造は強い関連を持っている。このため、反応を伴わない場合の固相と液相が平衡状態にある固液界面エネルギーと、合金化反応中の界面反応や物質移動等を伴った動的な界面構造と関連する非平衡状態の固液界面エネルギーは、異なる値を取ると考えられる。しかし、このような合金系の非平衡時の固液界面エネルギーの実験によるデータはもちろん、相平衡した固液界面エネルギーの測定データについての蓄積も十分ではない。

1.4. 固液界面エネルギー

各種界面エネルギーは、前述した基礎的な濡れ性に大きな影響を持つことに加えて、今日の材料プロセスにおいて固相と液相が共存する過程を経る材料製造工程が数多く存在し、このプロセスの解析のために、これらの界面物性値が必要である。例えば、鋳造における凝固、結晶成長等の現象や、鋼の連続鋳造のモールドにおける溶鉄・溶融スラグの挙動については、種々の研究がなされているが⁸⁾、これらの研究において特に凝固現象の厳密な解析のためには固液間の界面エネルギーの値が必要となると考えられる。マクロな凝固解析以外にも、表面・界面が関与する研究の既報には、ナノ粒子系合金の平衡状態図の解析がある。電子顕微鏡内において、グラファイト基板上に析出したナノサイズの Bi 粒子に対して Sn を蒸着できる装置を作製し、等温状態において融解挙動を観察する実験が行われた。その際、ナノ粒子の内部に明瞭に固液界面が観察された。このことは、ナノ粒子系合金の固相・液相平衡を計算する際、ナノ粒子の固体および液体状態の表面張力のみならず固液界面エネルギーを考慮した熱力学的解析が不可欠であることを意味している⁹⁻¹¹⁾。

各種界面エネルギーの内、比較的実験方法が確立されている液体の表面張力は合金の表面張力のモデルも確立しつつある。また、固体の表面エネルギーの値は実験時の固体表面の清浄の確保が困難であるため精度に問題はあるが実験値は報告されている。それらの一方で、固液界面エネルギーは純金属系においては、後述の測定方法による実験測定値が報告されおり、推算モデルが提案されている。しかし、合金系では、固液界面エネルギーの実験測定方法は限られているため、無数にある固液の組み合わせに対して実測値の蓄積は十分とは言えず、推算モデルも整備されているとは言い難い。

1.4.1. 純金属の固液界面エネルギー

純成分の固液界面エネルギーについては、核生成速度、最大過冷法などの実験によって、その物質の固相・液相が共存する温度である融点に対していくらかの報告値がある¹²⁾。特に純金属の融点における固液共存状態における界面については、液体金属からの均質核生成の研究をはじめとし古くから多くの研究結果が報告されている。液体金属中で固体粒子が生成する時の核生成には全自由エネルギーに対する界面エネルギー σ の寄与が大きな役割を果たす。この時半径 r の固体粒子が析出する際の自由エネルギーは次式で表される。

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.3)$$

ここで ΔG_v は固相と液相の体積自由エネルギーの差である。液体金属中で固体として核が成長するには半径 r がある値以上の大きさを持たなければならない。その臨界値 r^* は上式に対して $dG/dr=0$ $dG/dr=0$ より

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad (1.4)$$

として求められる。ここで T_m は金属の融点, ΔH_m は凝固潜熱を表す. ΔT は過冷却度を表す。この r^* を前述の式(1.1)に代入すると活性化エネルギー G^* が次のように得られる。

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 T_m^2}{(H_m \Delta T)^2} \quad (1.5)$$

核生成頻度はこの臨界核と液相の界面を通して一秒間あたりの原子の移動頻度に相当し, 次式のように表される。

$$I = K_v \exp \frac{-(G^* + G_a)}{kT} \quad (1.6)$$

ここで G_a は液体から核の中へ原子が入る際の活性化エネルギーである。また K_v については次式で与えられる。

$$K_v = \frac{kT}{h} A^* K N \quad (1.7)$$

ここで h はプランク定数, A^* は臨界核と液相の界面積, K は形状因子であり, N については臨界核の平衡数を n^{*} とした際, 次式のように表される。

$$n^* = N \cdot \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \quad (1.8)$$

以上の計算を基にして, Turnbull らは, 溶融金属滴を小さくし, その中で不均質核となる物質が含まれる確率を解析する手法により, 固液界面エネルギーを求めている。

Table 1.1 に, Turnbull らによる実験値をはじめとしたこれまでに報告されている純金属の固液界面エネルギーの値を示す。

Table 1.1 Reported value of solid-liquid interfacial energy of pure metal ¹³⁾.

i	Structure	σ_{SL} [mN/m]
Hg	A10	23 (31.2 ¹⁴⁾ , 27.5 ¹⁶⁾ , 24.4 ¹⁷⁾)
Ga	A11	56 (40.4, 67.7 ¹⁴⁾ , 61.3 ¹⁶⁾ , 55.9 ¹⁷⁾)
Mn	A12	162 (>206 ¹⁴⁾ , 232.8 ¹⁶⁾ , 206.0 ¹⁷⁾)

Table 1.1 Continued.

i	Structure	$\sigma_{SL}[\text{mN/m}]$
Si		400 (340±20 ¹⁸ , 438 ¹⁹ , 450 ²⁰ , 400 ²¹)
Ge	A4	300 (251.0 ¹⁴ , 188.2 ¹⁶)
Sn		54.5 (59.0, 62±10 ¹⁴ , 59.3 ¹⁶ , 54.5 ¹⁷)
In	A6	36 (30.8 ¹⁴)
Sb		101 (105.6 ¹⁶ , 101.1 ¹⁷)
Bi	A7	61 (60.2, 74±3, 55-80 ¹⁴ , 57.1 ¹⁶ , 54.4 ¹⁷)
Li		30 ^{16, 17}
Na		20 ^{15, 16, 17}
V		242
Cr	bcc	230
Fe		227
Mo		315
Ta		335
W		436
Al		108 (>121, 131-153, 158±30 ¹⁴ , 149-169 ¹⁵ , 102 ¹⁶ , 93 ¹⁷)
Ni		255
Cu		186(200.0, 237±26, 170±150 ¹⁴ , 197-132 ¹⁵ , 197.1 ¹⁶ , 177.0 ¹⁷)
Pd		207 (>209 ^{14, 17} , 231.9 ¹⁶)
Ag	fcc	126 (143.0 ¹⁴ , 140.9 ¹⁶ , 126.0 ¹⁷)
Ir		322
Pt		239 (>240.0 ^{14, 17} , 267.1 ¹⁶)
Au		137 (>209 ¹⁴)
Pb		40 (46, 40±7 ¹⁴ , 37.0 ¹⁶ , 33.3 ¹⁷)
Ti		202
Co		238 (>234 ^{14, 17} , 263.9 ¹⁶)
Zn		87 (87±15 ¹⁴ , 87-123 ¹⁵)
Zr	hcp	158
Cd		58
Hf		229
Re		463

また、固液界面エネルギーと融解熱についてはおおよそ、次式の関係が得られる⁴⁾ことが知られている。

$$\sigma_{SL} = \frac{\Delta H_m}{A} \times \frac{1}{2} \quad (1.9)$$

ここで ΔH_m は融解熱を、Aは表面積を示す。モル表面積については第5章に詳述する。この関係について**Fig. 1.6**に示す。図内で**equation 1.8**の値を示す近似直線はよい実験値と良い一致がみられる。しかしながら、係数がなぜ1/2になるかについては明らかになっていない。

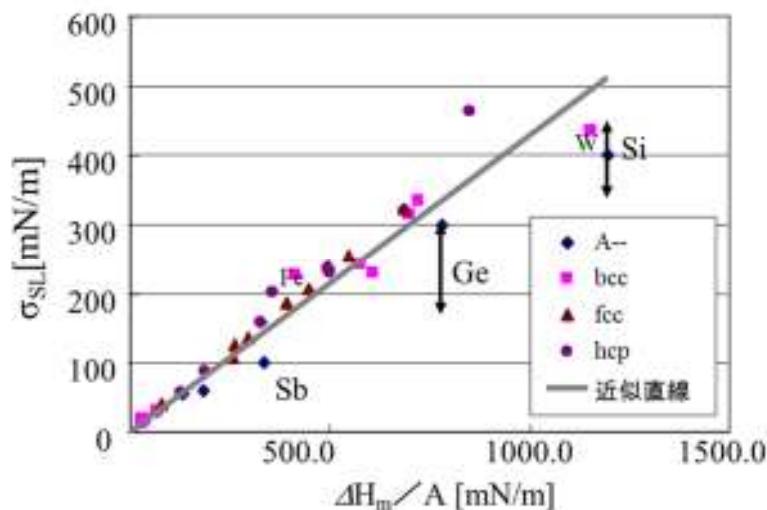


Fig. 1.6 Comparison of solid-liquid interfacial energy with melting heat divided by molar surface section.
Arrow line of Ge and Si shows variation of reported value.

1.4.2. 合金の固液界面エネルギー

合金の固液界面エネルギーの実験測定値は限られた系についての報告があるのみである。これら、合金の固液界面エネルギーの測定に従来用いられてきた実験方法に多相平衡法が挙げられる。前述した Young の式、**equation 1.1**に加えて、**Fig. 1.7**の概略図に示したような、液滴下の固体基板の表面に表れた、液相と接し、かつ結晶粒界の端部である、粒界溝の二面角を測定し、粒界エネルギーと固液界面エネルギーのつり合いを表す次式が得られる。

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_{SL} \cos \frac{\theta_{gb}}{2} \quad (1.10)$$

ここで、 σ_{gb} は粒界エネルギーを表し、また σ_{SL} が固液界面エネルギーを表す。 θ_{gb} は粒界溝の頂点を基点とした二面角である。また、液滴のない固体基板表面における粒界溝の二面角の式により粒界エネルギー σ_{gb} と固体の表面エネルギー σ_s のつり合いの式が **equation 1.11** で表される。

$$\sigma_{gb} = 2\sigma_s \cos \frac{\theta'_{gb}}{2} \quad (1.11)$$

ここで θ_{gb} と θ'_{gb} は異なる値であることに留意せねばならない。液滴下と固体表面のそれぞれの粒界溝の二面角と液体の表面張力が得られれば、これら 3 本の式によって固体の表面エネルギーと粒界エネルギーとともに、固液界面エネルギーが求められる。この手法を用いた実測値が、共晶組成から過共晶組成の液相とそれと共に存する固相の組み合わせにおいて報告されている。それらの報告値を **Table 1.2** に示す。また、この測定方法の問題点として参考する値である固体の表面エネルギーの精度が、算出される固液界面エネルギーの値の精度に影響を及ぼすことや、液滴試料が高い蒸気圧を持つ成分を有する場合、基板表面がその成分の吸着のため、固体の表面エネルギーが確からしい値から変化する懸念があることが挙げられる。

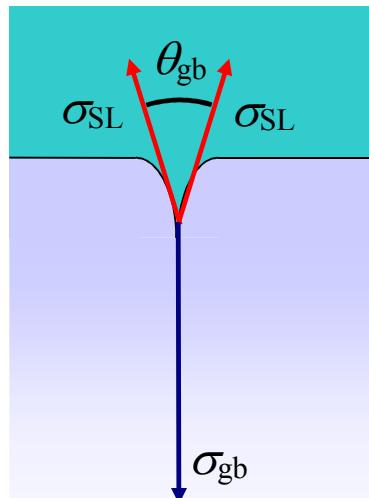


Fig. 1.7 Schematic diagram of dihedral angle of grave boundary.

Table 1.2 Reported experimental values of solid-liquid interfacial energies.

Solid / Liquid	σ_{SL}	Ref.
Al / Al-Cu	163.40 ± 21.2	18)
CuAl ₂ / Al-Cu	87.78 ± 11.4	

Table 1.2 Continued.

Solid / Liquid	σ_{SL}	Ref.
Al / Al-Si	168.95±21.9	
Si / Al-Si	352.41±45.81	
Pb / Pb-Sn	56.24±7.31	18)
Sn / Pb-Sn	132.43±17.22	
Al / Al-Mg	149.20±19.4	19)
Al / Sn	157±18	20)
Al / Al-Ni	171.56±20.58	
Al / Al-Cu	160.01±19.20	
Al / Al-Ti	174.62±20.95	21)
CuAl ₂ / Al-Cu	88.36±10.60	
NiAl ₃ / Al-Ni	69.23±8.30	
Zn-1wt.%Al / Zn-5wt.%Al (Eutectic)	93.49±8.41	22)
Al-84wt.%Zn(B) / Al-Zn eutectic	106.94±9.62	23)
Bi-0.03at.%Cd / Bi-54at.%Cd (Eutectic)	81.22±7.31	24)
Zn / Zn-Sn	150±30	25)
Zn / Zn-Cd	165.5±19.0	26)

1.5. 本研究の目的

過去の研究において、酸化還元による微細ポーラス構造を用いて特異拡張濡れを利用した液体 Bi による Cu 試料の接合が可能であることが示された。しかし、微細ポーラス構造では表面全体に局所的に液体 Bi が浸透させることが困難であるため、酸化還元処理の代わりにレーザ照射によって局所的に微細構造を作製するという方法を提案し、その方法で実際に任意の部位にのみ特異拡張濡れを示すことを確認することを目的とした。

さらに、レーザ照射によって接合箇所までの表面微細クレバス構造の任意の経路を作製し、液体金属の設置位置から離れた場所での接合が可能ではないかと考えた。これを利用して通常のはんだ付けでははんだごてが入らないような複雑な構造を持った接合箇所に対して、離れた地点に液体金属を設置して接合箇所まで自発的に浸透させて、通常のはんだ付けでは難しい接合を行うことができる。本研究では、通常のはんだごてが入り辛い Cu 試料を作製し、離れた箇所から実際に接合実験を試みた。

本研究では、表面クレバス構造の有効性を確認するために、Sn や、Sn-Pb 共晶はんだを用いて浸透実験、接合実験を行った。次に、汎用性の高い金属であることから Fe 基板に対しても表面

微細クレバス構造の作製および浸透実験を試みた。

以上の特異拡張濡れ現象を通じて濡れ現象の知見を得た一方で、これらの巨視的な濡れ現象は微視的には、基本的な濡れ現象に支配されており、特異拡張濡れが起こり得るためには、まず微視的な濡れが良い固体と液体の組み合わせでなければならない。この基礎的な濡れの良いか悪いか、拡張濡れとなるか付着濡れとなるかを決めるのは固気液三相界面における界面エネルギーのつり合いの如何である。したがって、具体的には表面張力、固体の表面エネルギーと固液界面エネルギーの値が整理されていれば、基本的な濡れ現象を推定することが可能である。しかし、現在、これらの合金系における界面エネルギー値が各種解析のために強く求められているが、特に固液界面エネルギーについては、その測定方法については確立されているとは言い難い。本研究では静滴法において、基板に対して構成成分濃度が不飽和な液滴試料を用いて、Dupre の式が成り立つ液滴形状を作製し、この液滴縁近傍の平衡形状を巨視的に観察することによって固液界面エネルギー測定方法を確立することを目的とした。また、合金系の固液界面エネルギーの推算モデルの提案を目的とした。

1.6. 本論文の構成

第 2, 3, 4 章ではレーザ加工によって材料に作製した表面微細クレバス構造に対して特異拡張濡れが生じる現象について述べる。

第 2 章では、レーザ照射条件を変えて Cu 表面に形成される微細構造の調査を行い、作製した表面微細クレバス構造を向かい合わせた上で、向かい合った微細クレバス構造を Bi によって接合する現象を確認した。

第 3 章では、Cu 試料に作製した表面微細クレバス構造に Sn や Pb はんだが特異拡張濡れを生じるかどうかを確認すると同時に生じる現象の知見を得た。

第 4 章では、鉄試料に作製した表面微細クレバス構造に対して In, Sn, Bi の各液体が特異拡張濡れ生じるかどうかを確認した。

第 2, 3, 4 章で扱った特異拡張濡れは、固体金属表面の微細組織に着目した濡れ現象であるが、同時に、濡れは液体の表面張力、固体の表面エネルギーおよび固液界面エネルギーの 3 種の界面エネルギーに支配される基礎的な濡れ性に大きく影響を受けるものである。しかし、これらの界面エネルギーの中でも固液界面エネルギーは濡れ現象中の化学反応にも関連すると考えられるものの、特に合金系の固液界面エネルギーについてのデータの蓄積は不十分である。したがって、第 5, 6 章では固液界面エネルギーに関して述べる。

第 5 章では、濡れ性を支配する界面エネルギーの内、実験値の報告が限られたものである合金系の固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーを求める手法として、三相界面の平衡形状を計測して Dupre の式によって界面エネルギーを求めるための静滴法の条件を調査した。

第 6 章では、固液界面エネルギーの推算モデルの提案を行った。

参考文献

- 1) 宝蔵寺裕之：“パワーデバイスパッケージの実装技術”、マイクロエレクトロニクスシンポジウム、(2012) 107-110.
- 2) 小川翔平, 藤野純司, 菊池正雄, 20th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” Mate (2014), pp. 93-96.
- 3) 荻野和己, 高温界面化学 上, アグネ技術センター(2008).
- 4) N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee: *Mater. Trans.*, Vol. 46(2005), pp. 3008-3014.
- 5) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa: *Mater. Trans.*, Vol. 48(2007), pp. 2708-2711.
- 6) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa: *Mater. Trans.*, Vol. 48(2007), pp. 3126-3131.
- 7) J. Berthier and K. A. Brakke, *The Physics of Microdroplets*, Scrivener Publishing LLC(2012).
- 8) 向井楠宏, 古河洋文, 土川孝, *Tetsu to Hagane*, Vol. 63, (1977), pp. 1484-1493
- 9) J.G. Lee, H. Mori, *Philosophical Magazine*, Vol. 84(2004), pp. 2675-2686.
- 10) J. Lee, H. Mori, J. Lee, T. Tanaka, K. Penttilä: *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. 57(2005), pp. 56-59.
- 11) 田中敏宏, 中本将嗣 : *Netsu Sokutei*, Vol. 32(2005), pp. 95-102.
- 12) D. Turnbull and R. E. Cech, *J. Appl. Phys.*, Vol. 21(1950), pp. 804-810.
- 13) R.M.Digilov: *Journal of Crystal Growth* 249 (2003) pp.363–371
- 14) Eustathopoulos N.: *Int. Met. Rev.*, 28, (1983), pp.189-210.
- 15) Kaptay: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 230 (2004) ,pp.67–80
- 16) Waseda and Miller, *Trans. JIM*, Vol. 19(1978), pp. 546-552.
- 17) D. Turnbull and R. E. Cech, *J. Appl. Phys.*, Vol. 21(1950), pp. 804-810.
- 18) M. Gündüz and J. D. Hunt, *Acta metall.*, Vol. 33(1985), p. 1651.
- 19) M. Gündüz and J. D. Hunt, *Acta metall.*, Vol. 37(1989), p. 1839.
- 20) D. Camel, N. Eustathopoulos and Desré, *Acta metall.*, Vol. 28(1980), p. 239.
- 21) N. Maraşlı and J. D. Hunt, *Acta mater.*, Vol. 44(1996), pp. 1085-1096.
- 22) K. Keşlioğlu and N. Maraşlı, *Metal. Mat. Trans. A*, 35(2004), p.3665.
- 23) K. Keşlioğlu and N. Maraşlı, *Materials Science and Engineering A*, 369(2004), p.294-301.
- 24) K. Keşlioğlu et al, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 385(2004), pp. 207-213.
- 25) N. Eustathopoulos, J. C. Joud: in: E. Kaldis (Ed.), *Current topics in materials science*, Amsterdam North-Holland, (4), 1980, 281.
- 26) F. Meydaneri, B. Saatçi, M. Gündüz, M. Özdemir, *Surface Science*, Vol. 601(2007), pp. 2171-2177.

第 2 章 表面微細クレバス構造を利用した特異拡張濡れによる複雑構造物の接合の試み

2.1. 緒言

プリント基板上の配線と電極の接合など微小金属同士の接合手法としてはんだ付けは広く普及している。電極にはんだ付けを行うとフィレットと呼ばれる肉盛りが接合の際に生じる。近年、基板上の配線の微細化が進むにつれて、空間的制約が生じており、この肉盛りを小さくすることが望まれている^{1,2)}。Takahira らは特異拡張濡れ³⁻⁵⁾を利用した新しい金属接合法⁵⁾を考案している。特異拡張濡れとは金属表面にガスを利用して酸化・還元処理を施すと形成される厚さ数 $10\mu\text{m}$ 程度の微細な表面ポーラス層内に異種の溶融金属が毛細管現象により浸透し濡れ広がる現象である。この手法では接合材が母材に自発的に浸透しつつ接着するため、肉盛りの形成を最小限に留めて接合できることを報告している⁵⁾。ただし、雰囲気制御による酸化・還元による処理では部分的な表面微細ポーラス層構造作製は困難であるため必要のない箇所にまで表面微細孔構造が形成され、接合材の浸透が生じるという問題があった。毛細管現象自体は上述の微細なポーラス構造ではない他の微細構造においても生じる可能性は十分にある。従来から機能的な表面を実現するために様々な表面加工処理技術が開発されている⁶⁾。中でもエネルギーを狭い箇所に集中させ効率的なエネルギー投入が行えるレーザなどのエネルギー集中法は微細な構造を得るプロセスとして知られている。例えば、金属 Ti へのレーザの照射によりミクロンスケールの凹凸構造が得られることが報告されている⁷⁾。そこで、本研究では特異拡張濡れを生じさせる表面形成の新規手法としてレーザ加工に注目した。

まず、Cu 表面上に種々の条件でレーザを照射し、レーザ照射により形成される表面構造を調べた。次にレーザ照射した Cu 基板上での Bi の濡れ性を評価し、レーザ加工により形成された構造における特異拡張濡れの有無を調査した。また、レーザ照射領域を変化させて、細長い領域での任意の局所的な位置の濡れを確認した。加えて、レーザ加工後の表面構造による特異拡張濡れを利用した接合の可能性について検証した。

2.2. 実験

2.2.1. 実験試料

本研究では母材(レーザ照射される材料、もしくは、接合実験の際には接合される材料)として、厚さ 2 mm、純度 99.96% の Cu 板(ジャパンメタルサービス)を使用した。また、溶融金属材料(接合実験の際には接合材)として純度 99.999% の Bi(ジャパンメタルサービス)を用いた。Bi は Fig. 2.1 に示す Bi-Cu 系の状態図から分かるように Cu との間に金属間化合物が存在せず、低温ではそれぞ

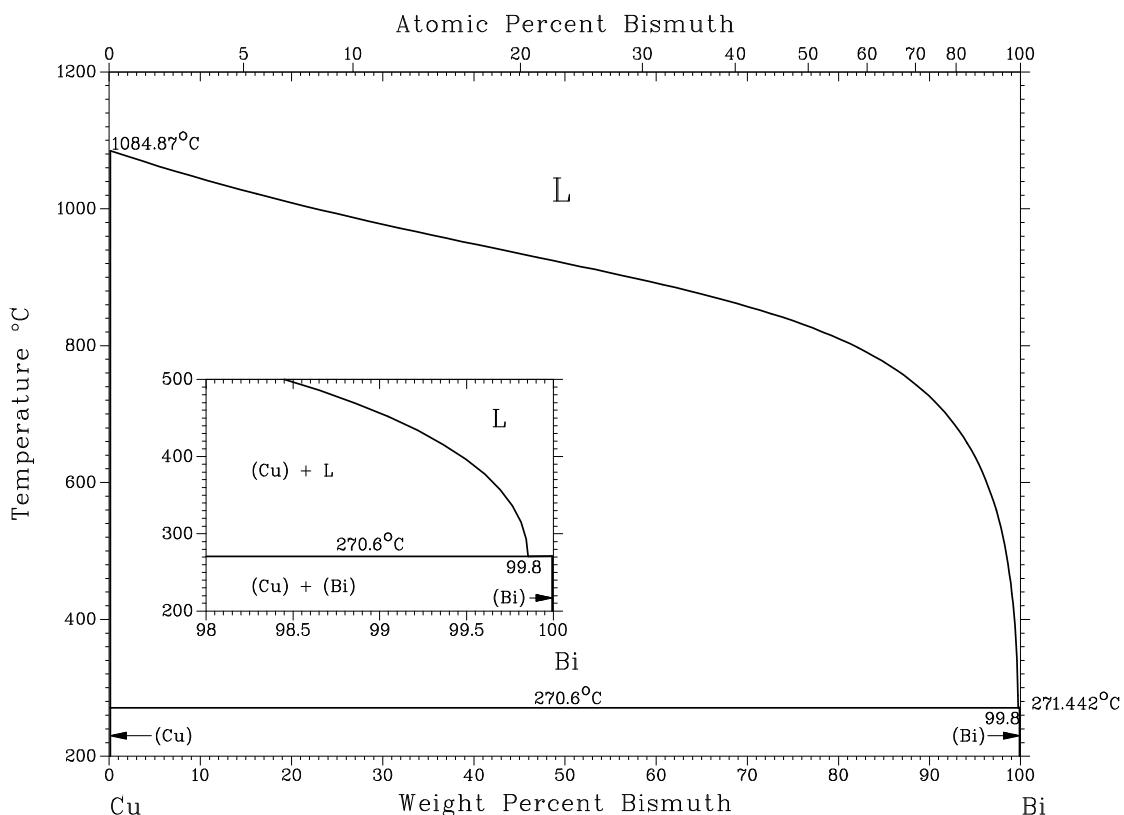


Fig. 2.1 Phase diagram for Cu-Bi system⁸⁾.

れの相互溶解度も小さい⁸⁾。また、液体 Bi と固体 Cu との間の接触角が 600 K 以上の温度で 90° 以下(濡れる)という性質を持つ^{3,9)}。つまり、Bi と Cu は化合物生成など反応を伴わず、純粹に濡れる系での毛細管現象による特異拡張濡れを発現させるのに適する系との判断から Bi を溶融金属材料として選択した。

2.2.2. レーザ加工装置と条件

Cu 板へのレーザの照射には波長 1064 nm、出力 50 W の YAG レーザ(ミヤチテクノス:ML-7062A)を使用した。試料の位置はレーザ装置の焦点であるレンズから 110 mm に設置した。このときレーザのスポット径は 0.1 mm である。Q スイッチ¹⁰⁾による 6.0 kHz のパルス発信で Cu 板試料中所定の範囲にレーザを照射した。走査速度、走査間隔は Table 2.1 に示す条件を選択した。走査速度は 4, 10 mm/s、走査間隔は 0.05, 0.1 mm、走査パターンは一方向、格子状であり、その中から 5 つの条件を選択した。照射は空気雰囲気下で実施した。使用した Cu 板は 15×15×2 mm のサイ

ズでその 10×10 mm の領域にレーザを照射した。No.5 の照射条件で実施したレーザ照射後の Cu 板の外観を一例として Fig. 2.2 に示す。Cu 板のレーザ照射領域が黒っぽく変色している。No.5 以外の条件に関しても Fig.2.1 のようにレーザ照射領域はすべて黒っぽく変色していた。

Table 2.1 Laser-irradiated conditions: scanning rate, scanning interval and scanning pattern.

No.	Scanning rate (mm/s)	Scanning interval (mm)	Scanning pattern
1	4	0.1	One direction
2	10	0.1	One direction
3	10	0.1	Reticular pattern
4	10	0.05	One direction
5	10	0.05	Reticular pattern

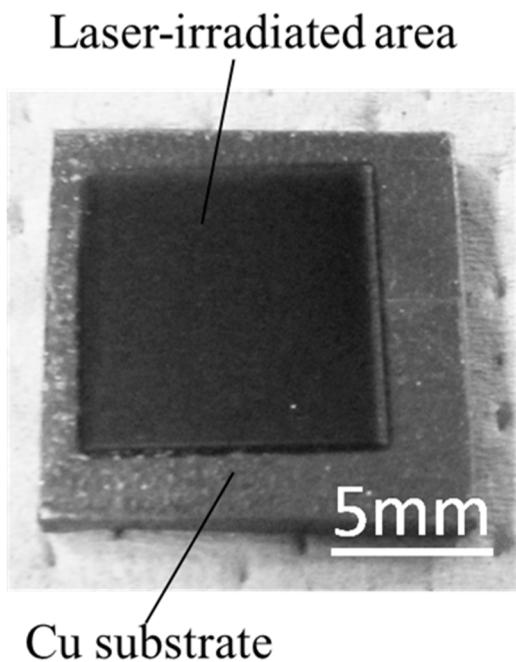


Fig. 2.2 Appearance of laser-irradiated Cu substrate under No.5 condition.

2.2.3. 実験方法

2.2.3.1 レーザ照射 Cu 板表面上の液体 Bi の濡れ実験

レーザを照射した Cu 板試料に対し特異拡張濡れが生じるか確認するために液体材料として Bi を用いて濡れ実験を行った。まず、Fig. 2.3 に示すように $15 \times 15 \times 2$ mm の Cu 板上のレーザ照射範囲 10×10 mm の角に Bi 試料を配置した。これは、Cu 板上でレーザを照射した領域と照射していない領域の両方と接触する位置に Bi を配置し、液体 Bi と Cu 板上の表面微細クレバス構造、または、平面 Cu 板との濡れ性を直接的に比較するためである。また、細長い領域での濡れ性を調べるために、Fig. 2.4 に示すように 1×10 mm, 2×10 mm, 3×10 mm の範囲にレーザを照射し、その一端に Bi 試料を配置した。試料を H_2 ガス $100 \text{ ml}/\text{min}$ 流通下において 40 min で 673 K まで昇温し、その後、 20 min 保持し Bi を融解させ、速やかに降温した。

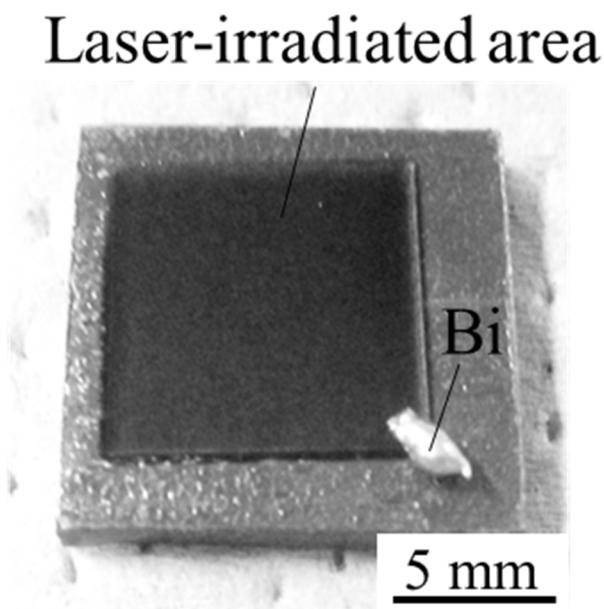


Fig. 2.3 Setup of wetting experiment.

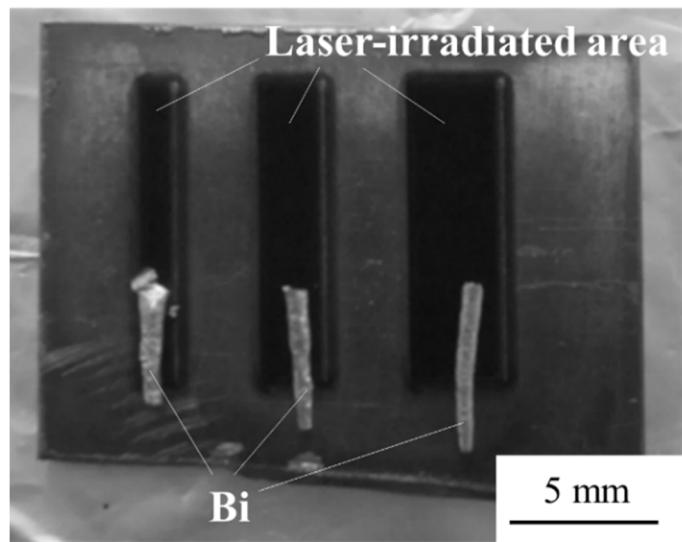


Fig. 2.4 Setup of wetting experiment for narrow laser-irradiated areas.

2.2.3.2 レーザ照射構造への濡れを利用した 2 枚の Cu 材料接合の試み

レーザ照射により形成させた構造による液体 Bi の濡れを利用した Cu 材料の接合の可能性を確かめるため, 2 種類の接合実験を実施した. 一つ目として Cu 板の重ね合わせ実験を行い, レーザ照射により形成させた構造による濡れを利用した接合を確認した. また, 2 つ目はレーザ照射により形成させた構造を接合面としてのみならず接合材の経路としても利用することを想定した複雑形状を有した Cu 材料と Cu 板との接合実験を実施した. 2 枚の Cu 板の重ね合わせ実験では, レーザ照射により形成させた構造を有した Cu 板試料を 2 つ作製した. それぞれ 10×10mm と 15×15mm のサイズの Cu 板であり, 両方の Cu 板にレーザを照射し試料を作製した. レーザの照射条件は既述の濡れ実験に用いた Cu 板試料作製時と同じで, 15×15mm の Cu 板試料には 10×12mm の範囲に照射を行い, 一方, 10×10mm の Cu 板試料は試料表面全体にわたる範囲にレーザ照射を行った. 作製した試料を Fig. 2.5 (a) に示す. 実験では Fig. 2.5 (b), (c) に示すように 2 枚の Cu 板試料のレーザ照射面同士を接触させ, Bi をその接触端面に配置した. 実験装置は濡れ実験と同様である. 一度真空排気を実施した後, H₂ ガス 100 ml/min 流通下において 40 min で 673 K まで昇温した. 同温度で 20min 保持し, 10 K/min で室温まで降温した. また, レーザ照射面を経路・接合面の両方としての可能性を確認する接合実験では, Fig. 2.6 に示す ϕ 25 mm の円形の板の中心に ϕ 8 mm の円柱状の突起がある形状の Cu 材料を用いた. 高さは 15 mm である. Cu 板試料としては, 25×25 mm のものを用いた. 照射条件は既述の濡れ実験または接合実験と同様である. レーザの照射範囲は Cu 板に対して 10×12 mm, Cu 材料に対しては突起部の先端面の全領域である. 実験では Cu 板のレーザ照射面と Cu 材料の突起部のレーザ照射面を突合せ, Cu 板のレーザ照射面

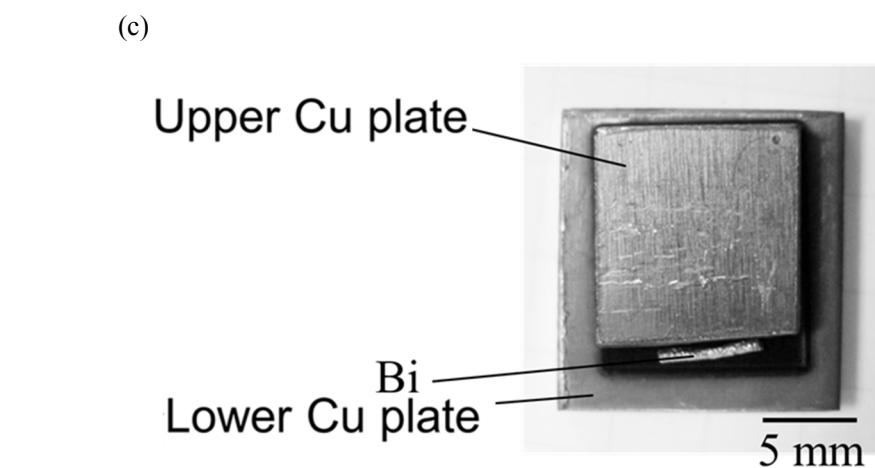
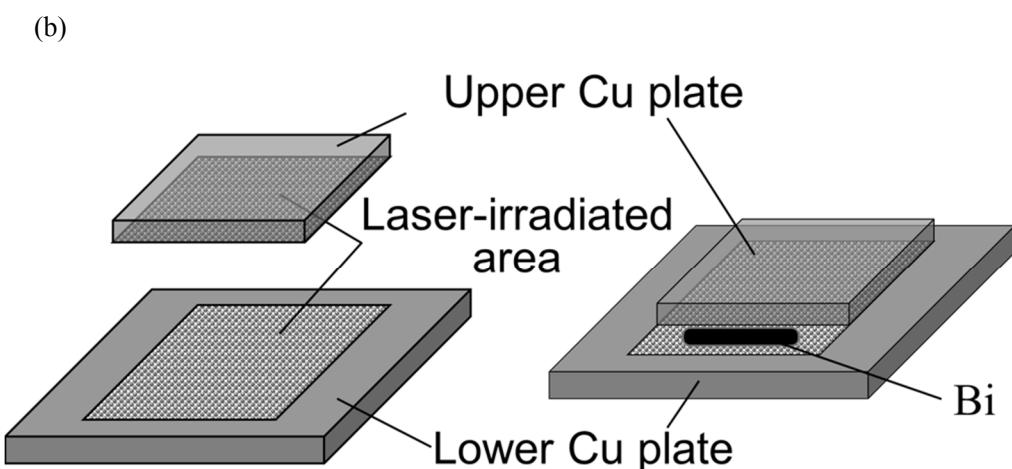
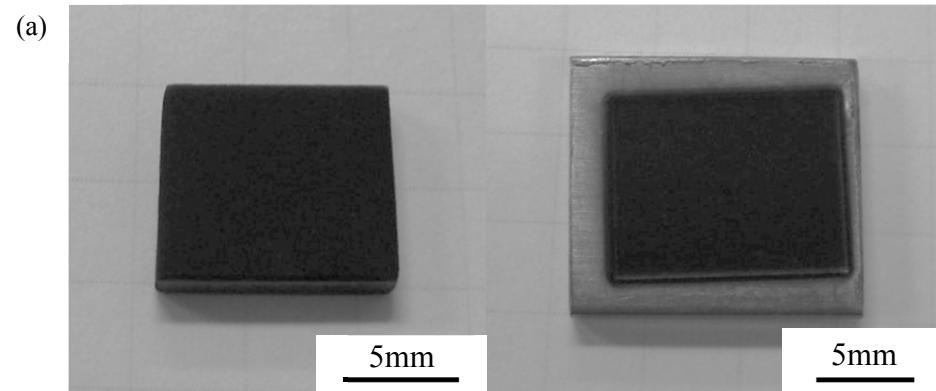


Fig. 2.5 (a) Laser-irradiated upper Cu substrate (left) and lower substrate (right). (b) Illustration and (c) appearance of setup of joining experiment for two Cu substrates. Laser-irradiated areas of upper Cu substrate and lower Cu substrate are in contact with each other. Then, Bi is placed at terminal of contact area.

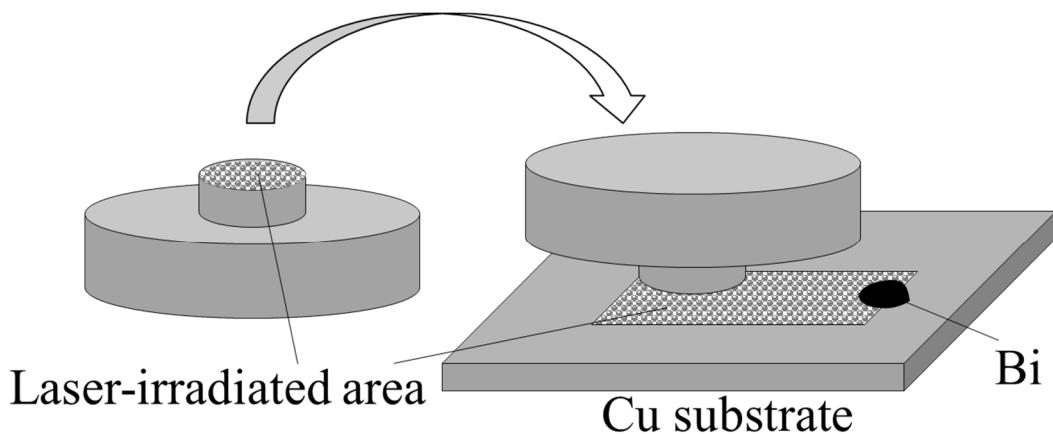


Fig. 2.6 Illustration of joining experiment setup for Cu body and Cu substrate. Laser-irradiated areas of Cu body and Cu substrate are in contact with each other. Then, Bi is placed at terminal of laser-irradiated area of Cu substrate.

の端に Bi 試料を配置した。ここでは、接合部へ直接はんだごてを当てることが困難な空間的制約がある場合に、接合材を予め空間的に余裕のある箇所から接合箇所までレーザ照射により形成させた構造による特異拡張濡れを利用して浸透により送り込むことを想定している。実験装置は濡れ実験と同様である。一度真空排気を実施した後、H₂ ガス 100 ml/min 流通下において 40 min で 673 K まで昇温した。同温度で 20min 保持し、10 K/min で室温まで降温した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. レーザ照射 Cu 板の表面構造

Cu 板のレーザ照射範囲における表面および断面を SEM により観察した結果を **Fig. 2.7** に示す。走査間隔が 0.1 mm と広い No.1~3 に関してはレーザの照射部とそうでない部分が明確に分かれている。また、照射パターンの影響が大きく表れており、No.1,2 は一方向、No.3 は格子状のパターンが組織として現れている。一方、走査間隔の狭い 0.05 mm の No.4, 5 の組織は No.1~3 と比較して表面上均一な組織となっている。断面を見るとすべての試料で走査間隔に対応する深い割れ目、表面上層に微細な粒が観察された。No.1~3 の試料では割れ目は深く形成されて、上部に僅かに微細な粒が存在しており、No.4 でも同じく深い割れ目が存在しているが微細な粒の量は多くなっている。一方、No.5 は他の条件と比較して割れ目が浅くなっているが、表面上層に水飛沫の散ったような微細な粒が複雑に存在している。本研究ではこの最も複雑な表面構造をもつ No.5 の照射条件の構造をその形状的特徴から”表面微細クレバス構造”と名付ける。また、No.5 のレーザ照射条件を濡れ実験、接合実験でのレーザ処理の条件として用いた。

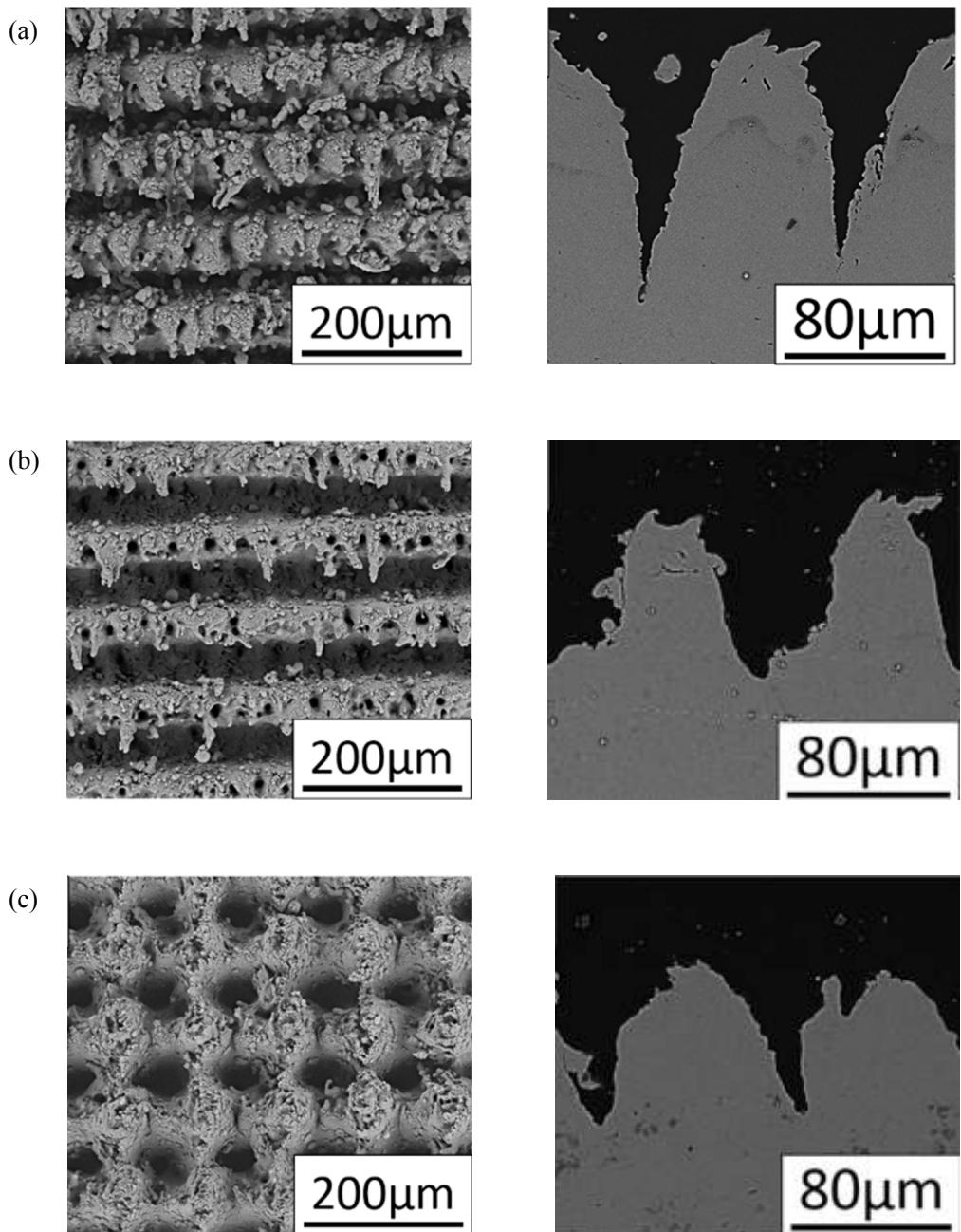


Fig. 2.7 Surface structure and cross-sectional view of laser-irradiated area on Cu substrate under the conditions **(a)** No.1, **(b)** No.2, **(c)** No.3, **(d)** No.4 and **(e)** No.5.

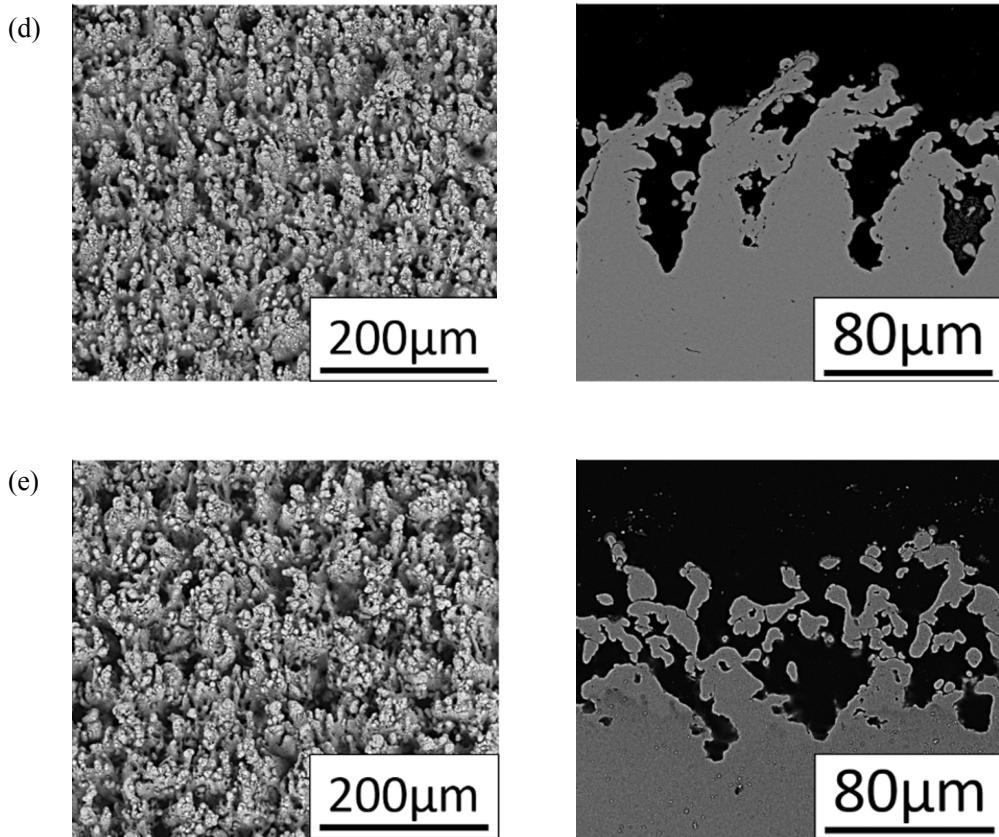


Fig. 2.7 Continued.

Fig. 2.8 に示すようにレーザ照射においてパワー密度が高い場合、レーザ照射部表面は蒸発温度以上に加熱され、蒸発が起こり、その反力で表面がくぼみ、深いキーホールが形成することが知られている。また、その際、キーホール内壁面や底部でのレーザの多重反射による吸収(フレネル吸収)で金属蒸気が発生し、キーホールから噴出されることによりキーホール開口部周辺の融液がスパッタとして吹き飛ばされる¹¹⁾。 **Fig. 2.9** は Cu 板上に同条件のレーザを一方向に走査した際の SEM 画像である。図面上においてレーザは縦方向に走査している。レーザを連続的に照射された部位は深く落ち込んでおり、その周りは溶融している。また、レーザを照射した部位から離れたところで溶融した Cu が飛び散っている様子が観察され、上述のレーザ照射においてパワー密度が高い場合に想定される構造と似通ったものとなっている。したがって、本研究で得られたレーザ照射後の最表面で観察された水飛沫は吹き飛ばされた融液により形成したものであり、深い割れ目は

キーホールだと考えらる。また、格子状にレーザ照射することにより、一度形成した構造が更にその形状を変化させ、Fig. 2.7 のような複雑な構造になったものと推察される。Fig. 2.10 はレーザ照射後の Cu 板表面の X 線回折を測定した結果である。金属 Cu の高い強度のピークならびに微小ではあるが Cu の酸化物である CuO, Cu₂O のピークが見られた。このことから、レーザ照射した部分はほぼ金属 Cu であるがわずかに CuO, Cu₂O などの酸化物が存在していることがわかった。

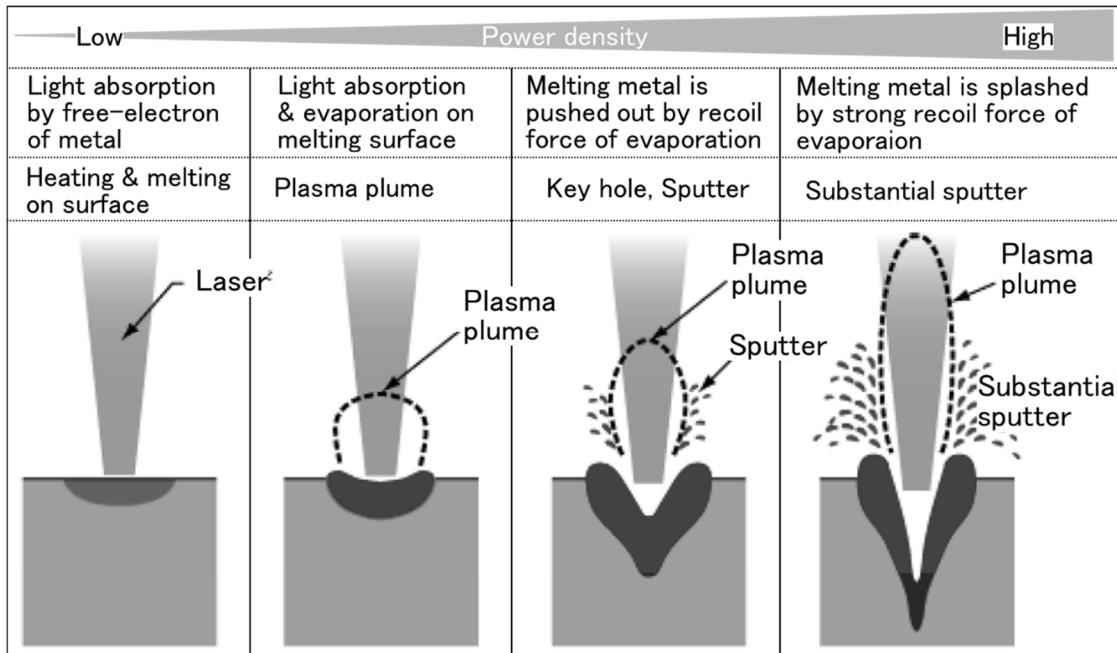


Fig.2.8 Model for effect of power density on laser irradiation.

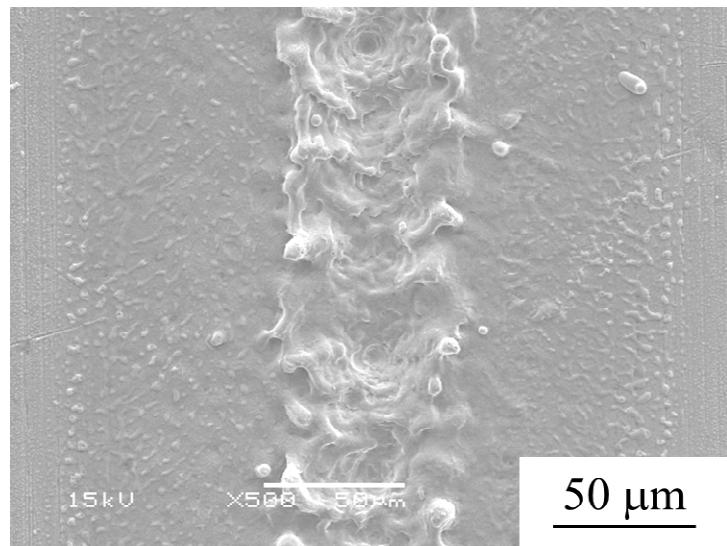


Fig. 2.9 Linearly-laser-irradiated surface of Cu substrate.

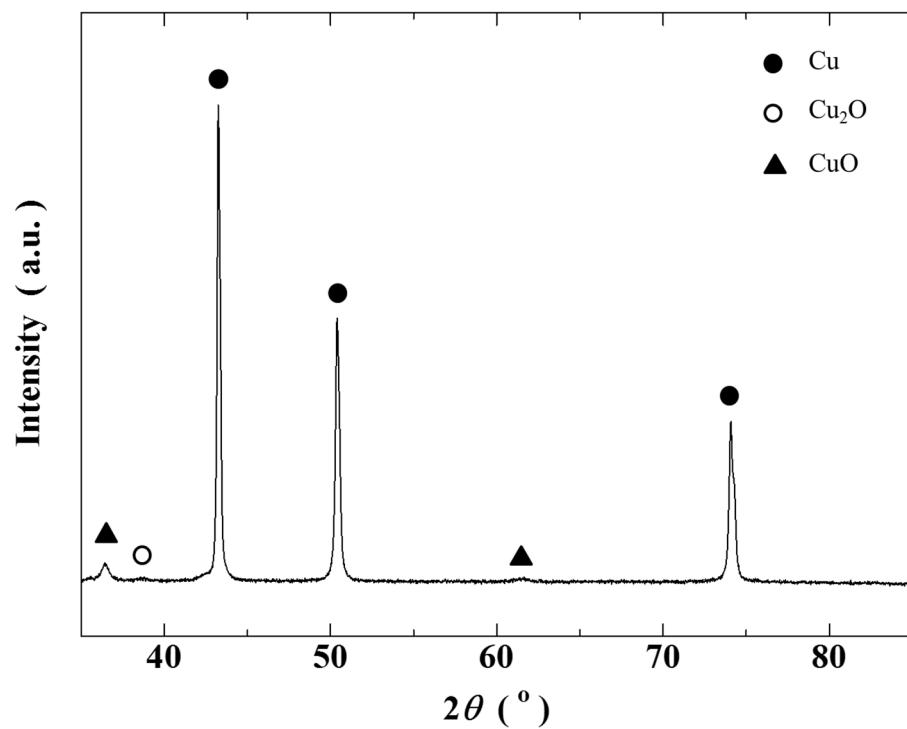


Fig. 2.10 Diffraction pattern of laser-irradiated surface of Cu substrate.

2.3.2. レーザ照射 Cu 板表面上の液体 Bi の濡れ

Cu 板表面にレーザを照射した領域で Bi の濡れを観察した濡れ実験後の試料の外観を **Fig. 2.11 (a)** に示す。レーザ照射範囲内のほぼ全域に Bi が存在していた。一方で、Bi の初期位置の周囲にはほぼ存在していない。つまり、Bi は融解後、レーザ照射範囲内に優先的に濡れ広がったことがわかる。実験後の試料の断面を SEM により観察した結果を **Fig. 2.11 (b)** に示す。図中において灰色の部分が Cu、白い部分が Bi であることを EDX により確認している。**Fig. 2.7 (e)** で観察された表面微細クレバス構造に Bi が浸透しているのが確認できる。550 K で 120 °近くある液体 Bi と平面 Cu 板間の接触角は温度の上昇とともに単調減少を示し、600 K 以上の温度で 90 °未満となり、その後さらに低下し 950 K で 40~50 °となると述べられている^{5,9)}。したがって、673 K である本研究の実験温度では一般的に濡れる条件であるが、ある一定の接触角を持つため平面 Cu 板上において液体 Bi は完全に濡れ広がることは無いと予測される。以上のことから、レーザ照射領域に Bi が濡れ広がったのは、表面微細クレバス構造が液体 Bi の毛細管現象を引き起こしていることが原因と考えられる。この現象は酸化一還元処理により形成される微細孔が液体金属の毛細管現象を引き起こすことにより生じる特異拡張濡れ³⁾と同様であり、レーザ照射により形成する Cu 板上の表面微細クレバス構造が特異拡張濡れを起こす構造として適していることがわかった。また、レーザを照射した部分以外にはほとんど濡れ広がっていないことから、雰囲気制御による酸化一還元では困難であった任意の局所的な位置に特異拡張濡れを生じさせることができることを示す。ただし、実際には既述のように特異拡張濡れが確認されたことから酸化物の影響は無かったか、もしくは、無視できるほど小さかったと推察している。例えば、濡れ実験中における雰囲気である H₂ ガスによって Cu の酸化物が還元され、酸化物の影響が無くなるなどの可能性を考えらえる。

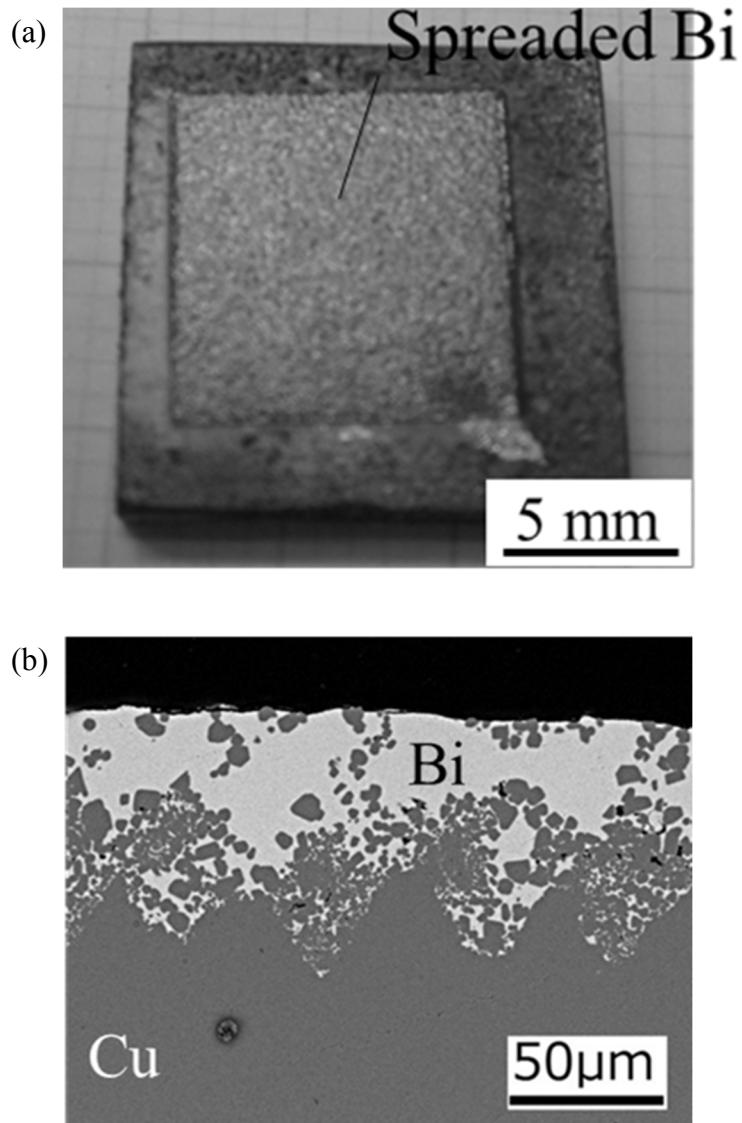


Fig. 2.11 (a) Appearance of sample after wetting experiment and
(b) cross section of Cu substrate.

Cu 板上に細長い領域にレーザ照射した試料のレーザ照射部における表面 SEM 像の一例を Fig. 2.12 に示す。レーザ照射を細長い領域にした場合においても、照射範囲が 10×10 mm の時と同様の構造が観察され、表面微細クレバス構造が形成されている。レーザ照射を細長い領域にした Cu 板上での Bi の濡れを調べた実験後の試料の外観を Fig. 2.13 に示す。上述の 10×10 mm の領域での濡れと同様に、 1×10 mm, 2×10 mm, 3×10 mm の領域での濡れもレーザ照射範囲内にのみ濡れ広がっている。また、Fig. 2.14 に示すように照射範囲が 10×10 mm の時と同様に表面微

細クレバス構造への Bi の浸透も確認され、特異拡張濡れが生じていることがわかる。これらの結果より、雰囲気制御による酸化一還元法では困難であった局所的な特異拡張濡れを生じさせることができがレーザを照射した金属 Cu 板上において可能であることが分かった。

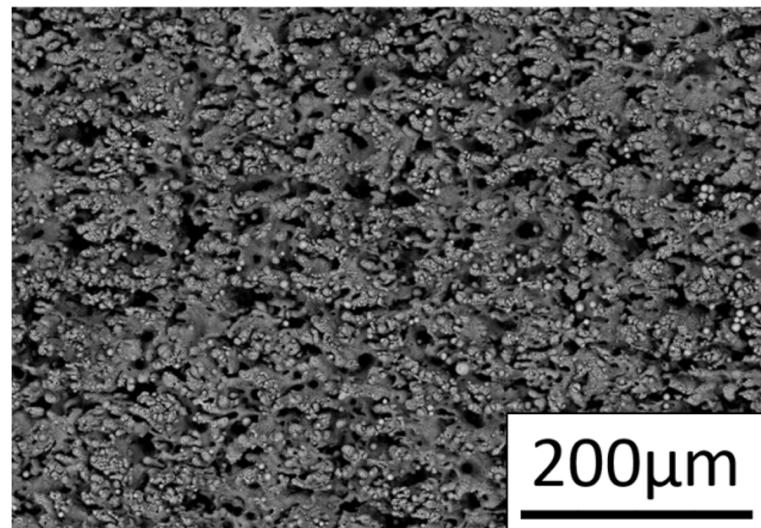


Fig. 2.12 An example of surface structure of narrow laser-irradiated area on Cu substrate.

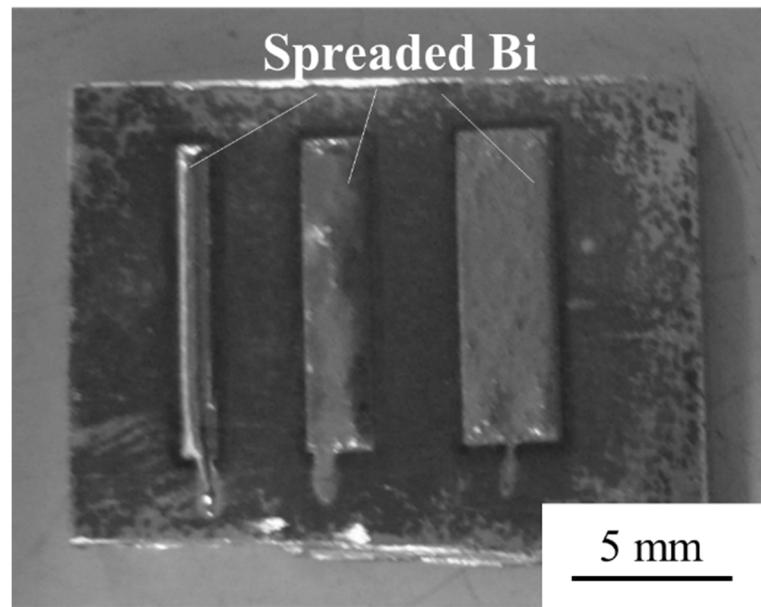


Fig. 2.13 Appearance of sample after wetting experiment for narrow laser-irradiated area.

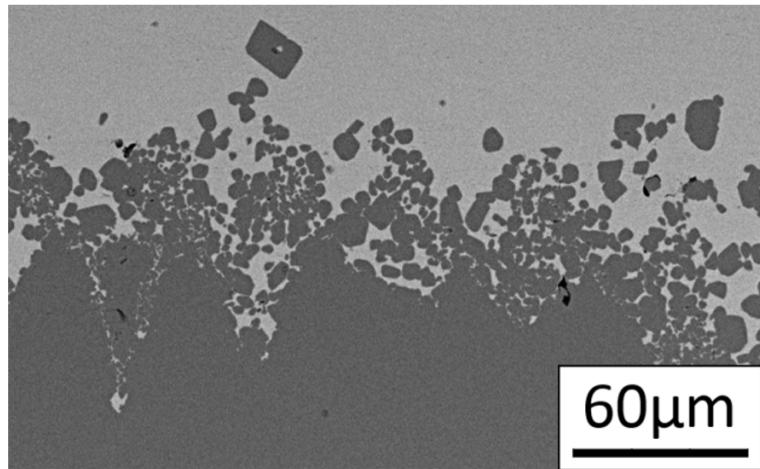


Fig. 2.14 An example of cross section of Cu substrate after wetting experiment for narrow laser-irradiated area.

2.3.3. レーザ照射構造への濡れを利用した 2 枚の Cu 材料接合

2 枚の Cu 板の重ね合わせ接合実験後の試料の外観を **Fig. 2.15** に示す。Cu 板の接触面の端に配置していた Bi に関して実験後にはその大部分は元の位置に存在せず、また、Cu 板接触端面における肉盛りも観察されなかった。試料は **Fig. 2.16** に示すように 90 °回転させても離れることなく、2 枚の Cu 板は接合されていることがわかる。2 枚の Cu 板の接合部分の断面図およびその端部の拡大図を **Fig. 2.17** に示す。接合端部には Bi の肉盛りは観察されず、肉盛りの形成なしで接合が可能であることが分かった。断面を SEM により観察した結果を **Fig. 2.18** に示す。SEM 像において白い部分が Bi、灰色の部分が Cu であることを EDX により確認している。Bi が上下両方の Cu 板の表面微細クレバス構造とともに 2 枚の Cu 板間を隙間なく埋めていることが観察される。上側の Cu 板に対する液体 Bi の濡れは下側とは異なり、

重力とは逆の方向に位置した物体への濡れとなるが、そのような場合においてもレーザ照射により形成した表面微細クレバス構造は液体 Bi の毛細管現象を生じさせることができることが分かった。Takahira らは酸化・還元処理により形成した表面微細ポーラス構造をもつ Cu 板と Cu ワイヤーと液体 Bi による接合において、液体 Bi が両材料のポーラス構造を毛細管現象により浸透し、その後両材料間が埋まることによって接合されると報告している⁵⁾。本研究でも上下両 Cu 板における表面微細クレバス構造への浸透が確認されていることから、表面微細クレバス構造を持つ材料においても表面微細ポーラス構造を持つ材料と同様のメカニズムにより接合が起きていることが推察される。以上から表面微細クレバス構造を利用した特異拡張濡れによる Cu 板の接合が可能であることが確認できた。また、その際には Bi が表面微細クレバス構造に浸透することによる特異拡張濡れによって重ね合わせた Cu 板間に濡れ拡がることにより肉盛りが残らない状態が得られることがわかった。

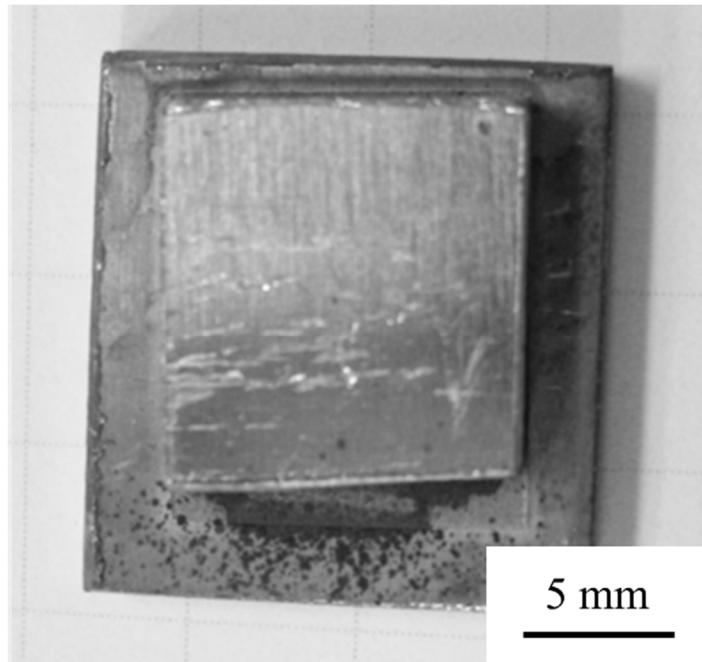


Fig. 2.15 Appearance of sample after joining experiment of two Cu substrates.

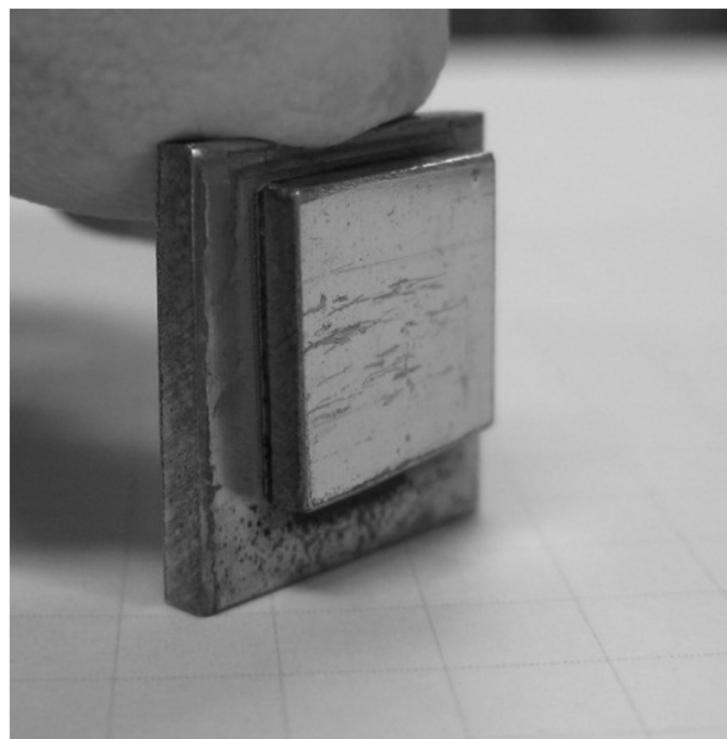


Fig. 2.16 Vertically-rotated sample.

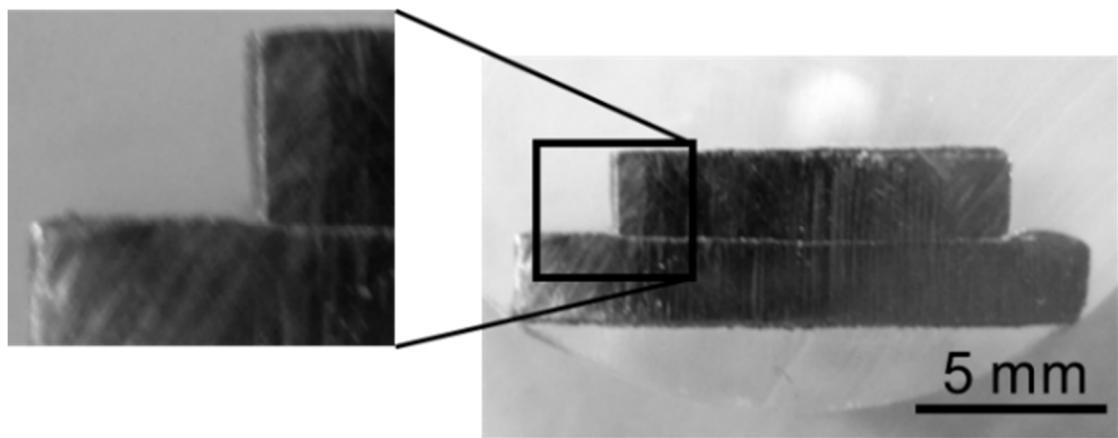


Fig. 2.17 Cross section of joined sample and its magnification image at the edge.

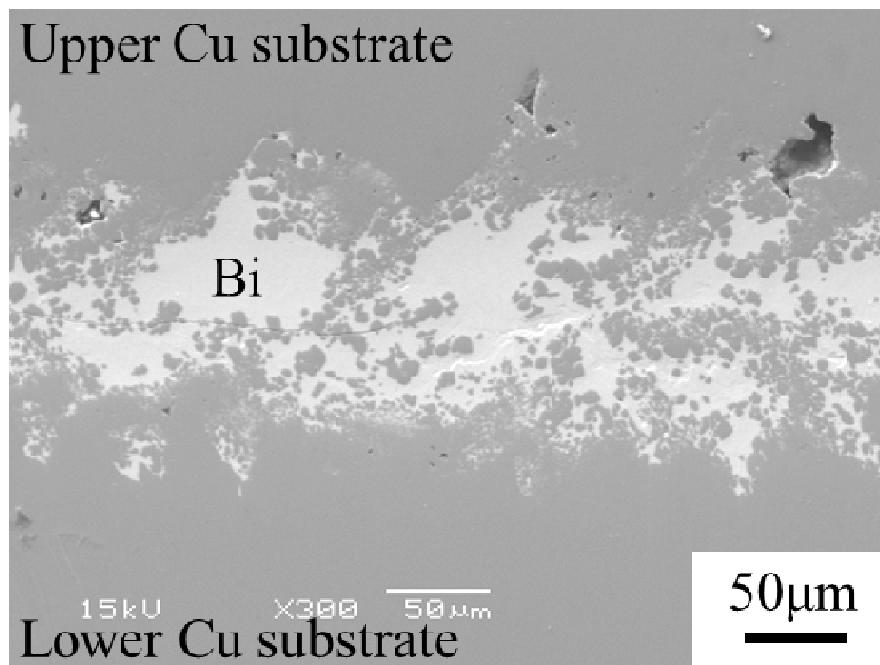


Fig. 2.18 Cross-section observation of joined sample by SEM.

Fig. 2.19 は Cu 材料と Cu 基板との接合実験後の試料を傾けたものの外観である。両材料は傾けても離れるることは無く、接合されていることが分かる。つまり、表面微細クレバス構造は接合材の

接合部への経路として有効であり、この現象を利用することによりはんだごて等の利用が困難な接合において接合箇所まで接合材を浸透により送り込むことが可能となる。したがって、本研究で提案するレーザ照射により形成する表面微細クレバース構造による特異拡張濡れを利用した接合技術は空間的制約が大きいような接合において有効であると言える。

2.4. 結言

本研究では特異拡張濡れに必要な金属表面微細構造を形成する手法としてレーザ照射を提案し、Cu 基板へ YAG レーザの照射を行い、その構造を調査した。また、レーザ加工後の表面構造への Bi の濡れ性を評価するとともに、2 枚の Cu 基板および Cu 基板と複雑な形状を有する Cu 材料の接合を試みた。これらの結果から以下の知見を得た。

- ・ レーザ照射によって Cu 板表面に深く入り組んだ穴と突起物が並んだ複雑な形状の微細構造が確認された。本研究ではこの構造を“表面微細クレバース構造”と名付けた。
- ・ Cu 板表面微細クレバース構造に対して、液体 Bi は特異拡張濡れを示した。また、表面微細クレバース構造への任意の局所的な位置に対する濡れが可能である。
- ・ 表面微細クレバース構造による液体 Bi の特異拡張濡れを利用して、接合後のはんだ材料の肉盛りの形成を伴わない 2 枚の Cu 板の接合が可能である。
- ・ 表面微細クレバース構造は接合材の接合部への経路として有用であり、同技術を利用した接合は空間的制約が大きいような接合において有効であることが示唆された。

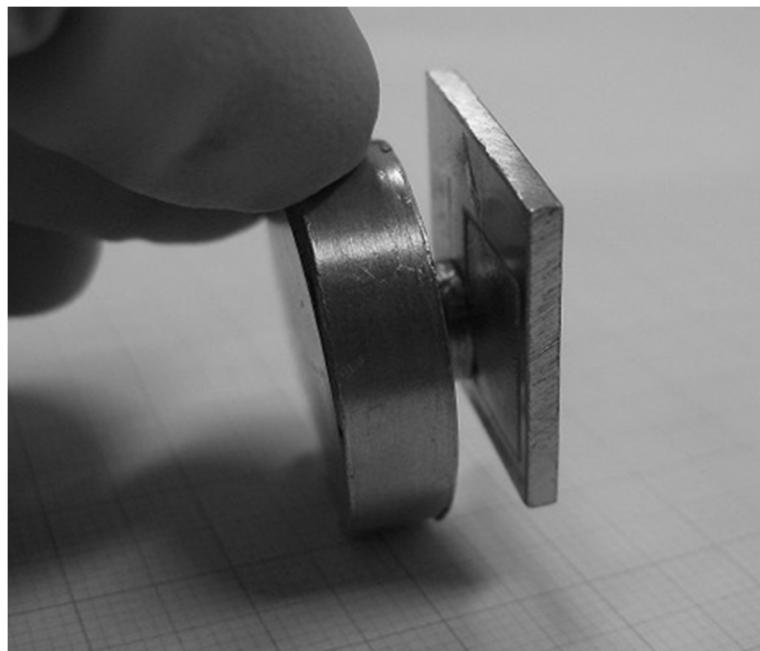


Fig. 2.19 Appearance of vertically-rotated sample after joining experiment between Cu body and Cu substrate.

参考文献

- 1) 大澤直: “はんだ付け技術の新時代 エレクトロニクス発展の鍵”, 工業調査会, 東京 (1985).
- 2) 田中和吉: “はんだ付け作業の勘どころ”, 日刊工業新聞社, 東京 (1981).
- 3) N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee: *Mater. Trans.*, Vol. 46(2005), 3008-3014.
- 4) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa: *Mater. Trans.*, Vol. 48(2007), 2708-2711.
- 5) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa: *Mater. Trans.*, Vol. 48(2007), 3126-3131.
- 6) N. Moronuki: “*Bisaikozo kara kangaeru hyomenkiou*”, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., Tokyo (1985).
- 7) C.N. Elias: “*Factors Affecting the Success of Dental Implants*”, INTECH Open Access Publisher, Rijeka (2011).
- 8) T.B. Massalski: “*Binary Alloy Phase Diagrams Plus Update on CD-ROM Version 1.0*”, ASM International, Materials Park, Ohio (1996).
- 9) S. Hara, M. Hanao and K. Ogino: *J. Jpn Inst. Metals*, Vol. 57(1993), 164-169.
- 10) S. Nakai: “*Power Laser Technology*”, Ohmsha, Ltd., Tokyo (1999).
- 11) S. Katayama: *J. Jpn. Weld. Soc.*, Vol. 78(2009), 124-138.

第3章 表面微細クレバス構造を作製した銅基板と液体 Sn および Sn-Pb はんだの特異拡張濡れ

3.1. 緒言

第2章では Cu 板表面へのレーザ照射により Fig. 3.1 に示す深く入り組んだ穴と水飛沫状の突起物で構成される複雑な形状の微細構造(表面微細クレバス構造)が形成され、同構造が液体 Bi の特異拡張濡れを生じさせることを報告した。レーザ照射は、雰囲気制御による酸化還元処理で困難であった特定の場所への表面処理が可能であり、任意の局所的な位置のみに特異拡張濡れを実現することができる。上記研究では純粋な濡れ性のみによる「特異拡張濡れ」を実証するため、固体基板の Cu と相互溶解度が小さく、中間金属化合物を生成しない Cu-Bi 系を選択した。

一方、実際のはんだ付・ろう付では溶解や化合物生成を伴うのが一般的である。そこで本章では、Cu と化合物を形成する Sn あるいは Sn-37mass%Pb 合金(共晶はんだ)の表面微細クレバス構造上の濡れ性を調査にした。加えて、同濡れ現象を利用した 2 枚の Cu 板の接合を試みた。

3.2. 実験

3.2.1. Cu 表面微細クレバス構造上の Sn および Sn-37mass%Pb 合金 (共晶はんだ) の濡れ性

本研究では母材(レーザ照射される材料、もしくは、接合実験の際には接合される材料)として、厚さ 2 mm、純度 99.96% の Cu 板(ジャパンメタルサービス)を使用した。また、溶融金属材料(接合実験の際には接合材)として Sn (純度 99.999 %), Sn-37mass%Pb 合金(共晶はんだ)(以下、本論文では「共晶はんだ」という)を用いた。Cu と Sn もしくは共晶はんだが存在する場合、Figs. 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 にそれぞれに示す Cu-Sn 系¹⁾, Cu-Pb 系²⁾, Sn-Pb 系²⁾, Cu-Sn-Pb 系³⁾の状態図より Cu と Sn の金属間化合物が生成することが予想される。Cu 板へのレーザの照射には第2章と同様、波長 1064 nm、出力 50 W の YAG レーザ(ミヤチテクノス: ML-7062A)を使用した。試料の位置はレーザ装置の焦点であるレンズから 110mm に設置した。このときレーザのスポット径は 0.1mm である。Q スイッチによる 6.0kHz のパルス発信で Cu 板試料中 10×10mm の範囲にレーザを照射した。走査速度、走査間隔はそれぞれ 10 mm/s, 0.05 mm であり、水平方向、垂直方向の格子状に空気雰囲気下で照射を行った。

レーザを照射し、表面微細クレバス構造を形成させた Cu 板試料に対し金属間化合物が生成する条件で特異拡張濡れが生じるか確認するために液体材料として Sn と共晶はんだを用いて濡れ性実験を行った。まず、Fig. 3.6 に示すように 15×15×2 mm の Cu 板上のレー

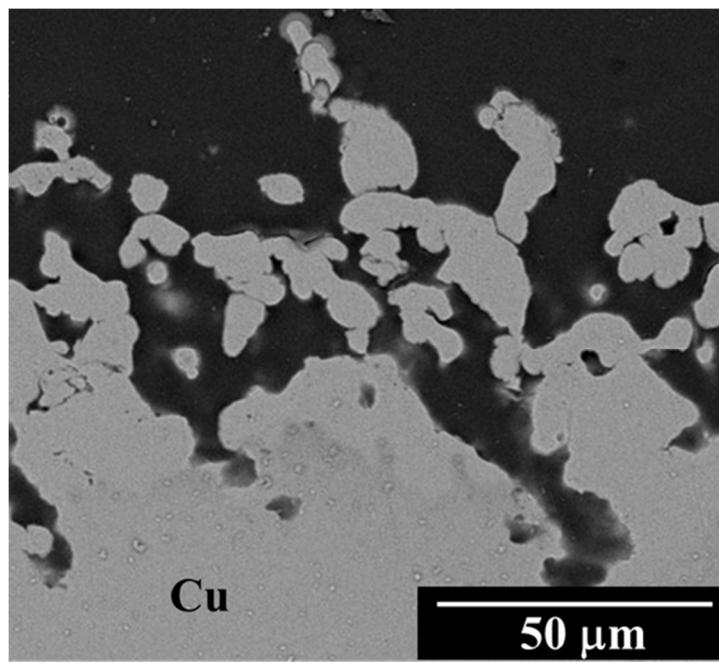


Fig. 3.1 “Surface fine crevice structure” of Cu created by laser irradiation.

ザ照射範囲 $10 \times 12\text{mm}$ の角に Sn もしくははんだ試料を配置した。これは、Cu 板上でレーザを照射した領域と照射していない領域の両方と接触する位置に液体試料を配置し、溶融した試料と Cu 板上の表面微細クレバース構造、または、平面 Cu 板との濡れ性を直接的に比較するためである。Fig. 3.7 に実験に使用した炉を示す。縦型十字管の電気抵抗炉であり、左右に配置した窓から試料の挙動を観察できる構造となっている。試料を炉内均熱部に設置し、H₂ ガス 20 ml/min 流通下において 85 min で 673 K まで昇温し、到達後、速やかに降温した。Sn と共に晶はんだの融点はそれぞれ 505 K と 457 K⁴⁾であり同温度において完全に溶融する。固体 Cu と Sn の接触角は 510 K で 37°⁵⁾、673 K で 23°⁶⁾、25°⁷⁾、固体 Cu と Sn-37mass%Pb 合金の接触角は 503 K で 25°⁸⁾、543 K で 23°⁹⁾で、両系とも接触角が 90°未満であり、濡れる系である。

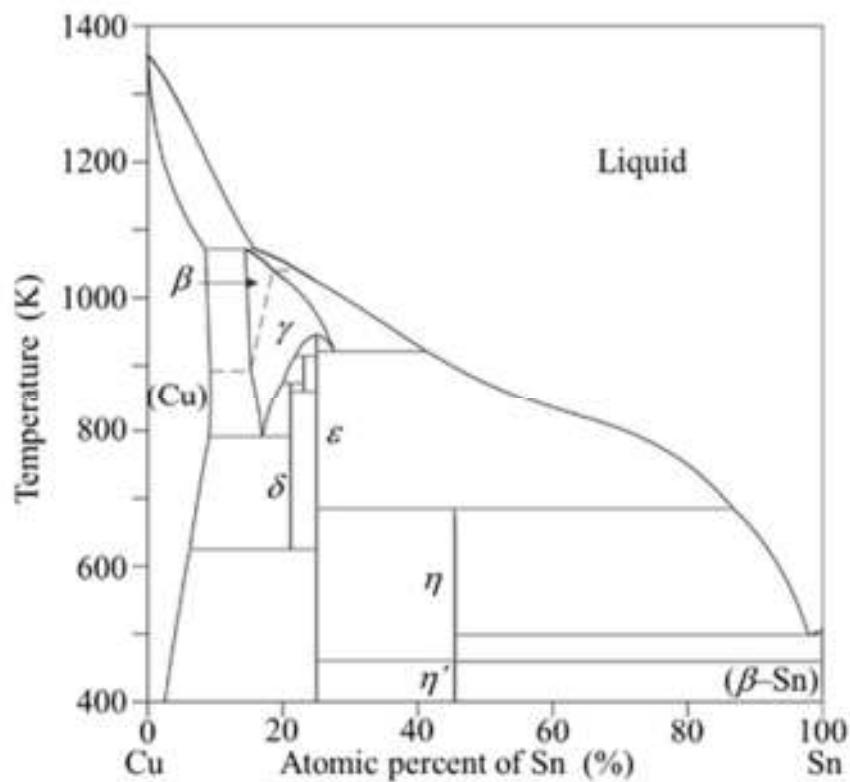


Fig. 3.2 Phase diagram of Cu–Sn system²⁾.

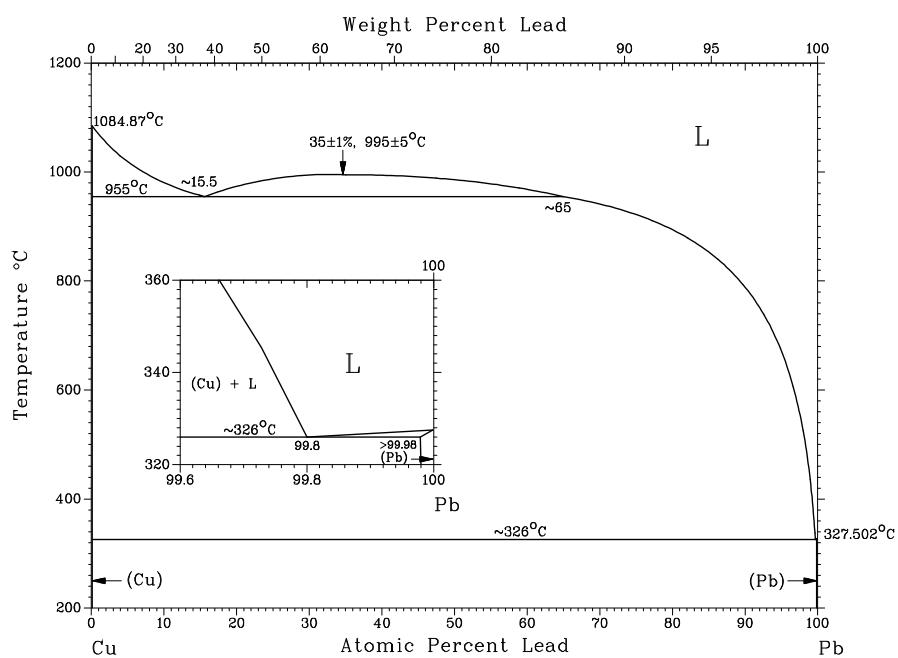


Fig. 3.3 Phase diagram of Cu–Pb system²⁾.

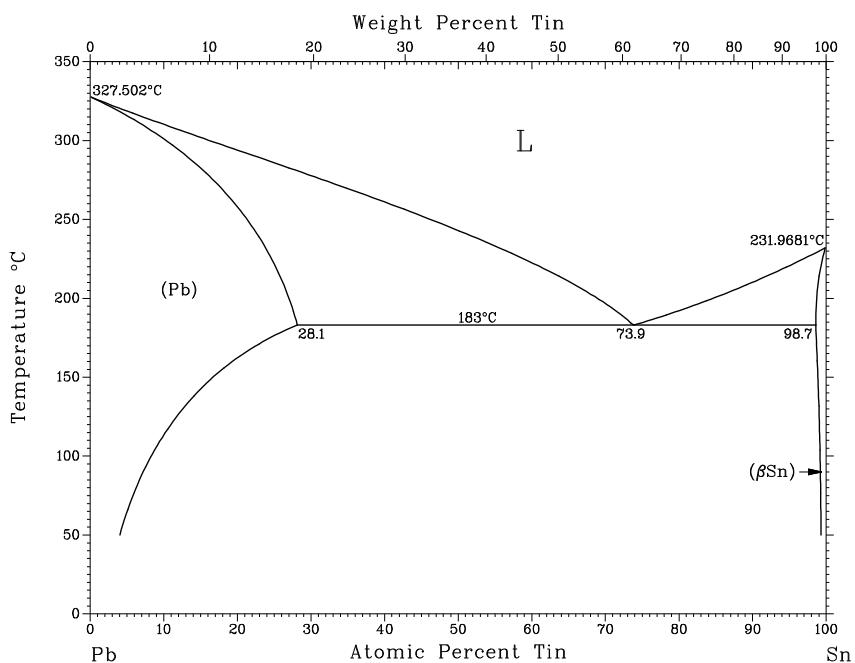


Fig. 3.4 Phase diagram of Sn-Pb system²⁾.

挙動を観察できる構造となっている。試料を炉内均熱部に設置し、H₂ガス 20 ml/min 流通下において 85 min で 673 Kまで昇温し、到達後、速やかに降温した。Sn と共晶はんだの融点はそれぞれ 505 K と 457 K⁴⁾であり同温度において完全に溶融する。固体 Cu と Sn の接触角は 510 K で 37°⁵⁾、673 K で 23°⁶⁾, 25°⁷⁾、固体 Cu と Sn-37mass%Pb 合金の接触角は 503 K で 25°⁸⁾、543 K で 23°⁹⁾で、両系とも接触角が 90°未満であり、濡れる系である。

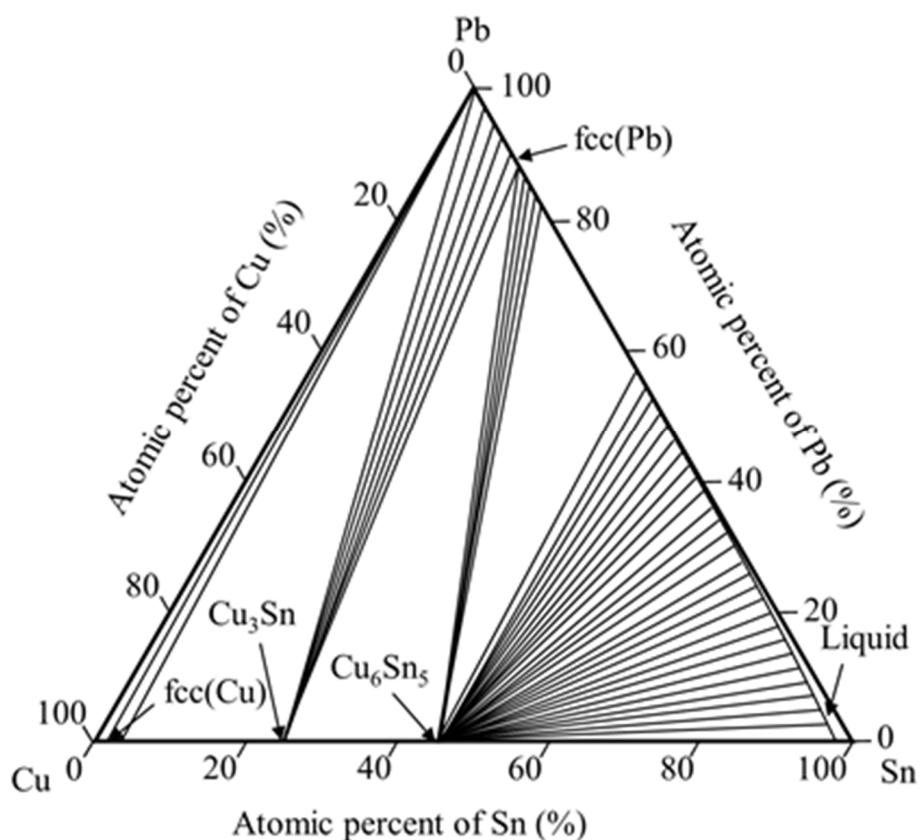


Fig. 3.5 Phase diagram of Cu–Sn–Pb system at 523 K.

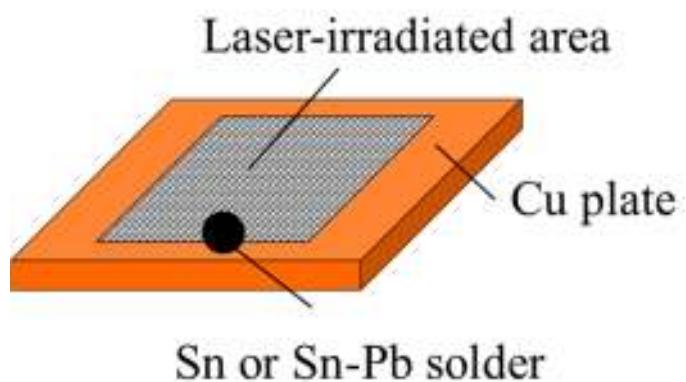


Fig. 3.6 Illustration of setup for wetting experiment. Sn or Solder is positioned at terminal of laser-irradiated area of Cu plate.

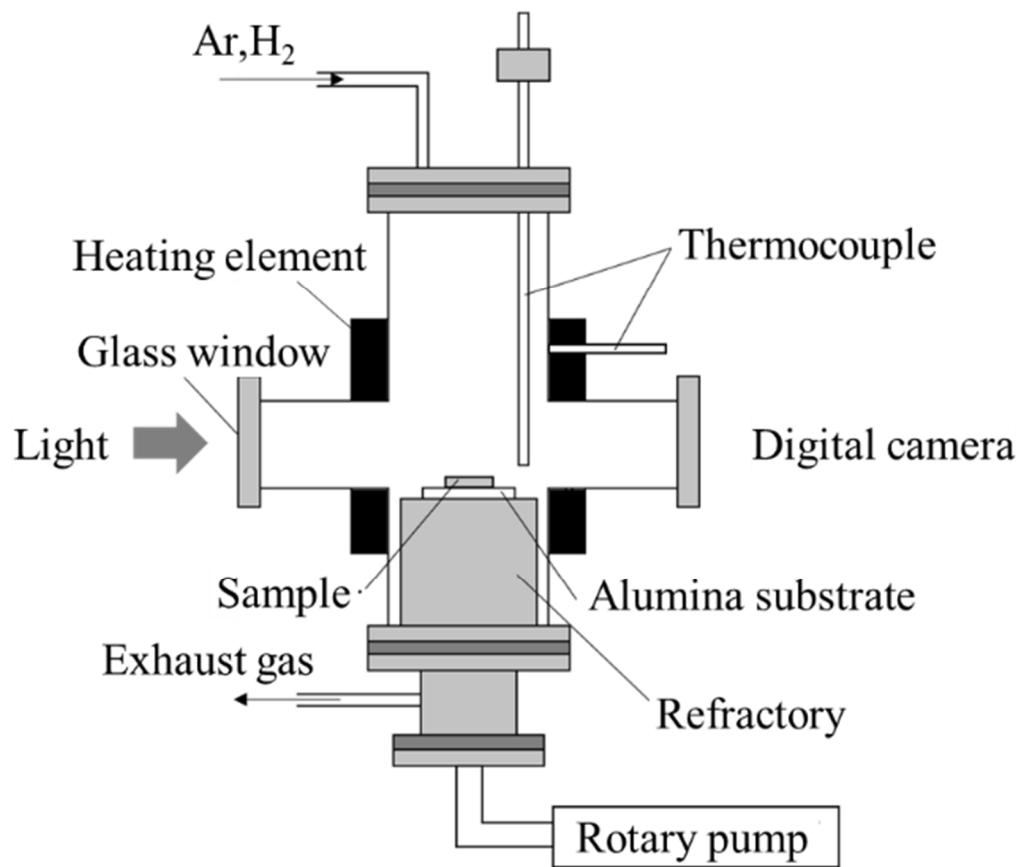


Fig. 3.7 Schematic diagram of apparatus for wetting and joining experiment.

3.2.2. 2枚のCu板の接合

10×10mmと15×15mmのサイズのCu板にレーザを照射し試料を作製した。照射条件は前述の濡れ性実験に使用したCu板試料作製時と同じ条件で、15×15mmのCu板試料には10×12mmの範囲に照射を行った。10×10mmのCu板試料は試料表面全体にわたる範囲にレーザ照射を行った。**Fig. 3.8**に示すように2枚のCu板試料のレーザ照射面同士を接触させ、Snもしくは共晶はんだをその接触端面から離れた位置に配置した。ここでは、接合部へ直接はんだごてを当てることが困難な空間的制約がある場合に、接合材を予め空間的に余裕のある箇所から接合箇所まで表面微細クレバス構造による特異拡張濡れを利用して浸透により送り込むことを想定している。濡れ性実験と同じ装置を用いた。炉内均熱帶部に試料を設置し、H₂ガス20 ml/min流通下において100 minで773 Kまで昇温し、その後、速やかに降温した。

3.3. 実験結果

3.3.1. Cu表面微細クレバス構造上のSnもしくは共晶はんだの濡れ性

Snを用いた濡れ性実験の実験前と実験後の試料の外観を**Fig. 3.9**に示す。レーザ照射した表面微細クレバス構造のほぼ全域にSnが濡れ広がっている一方で、レーザを照射していない領域には広がっていない。つまり、Snは融解後、レーザを照射した表面微細クレバス構造上に優先的に濡れ広がったことがわかる。

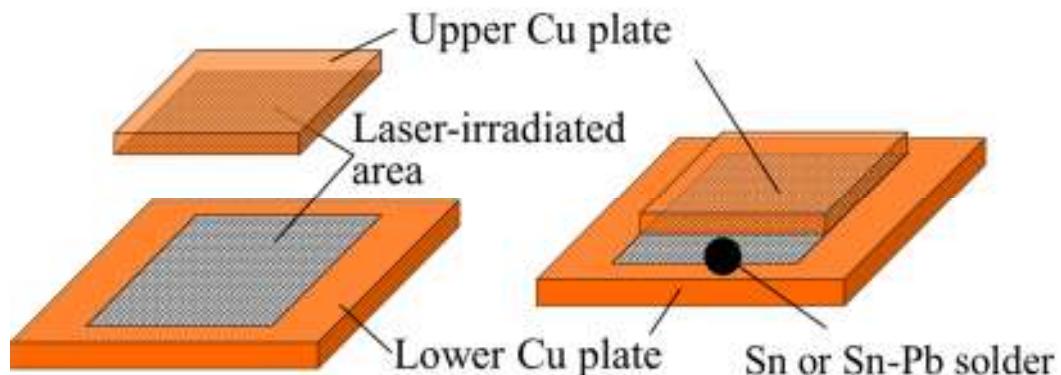


Fig. 3.8 Schematic diagram of setup of joining experiment. Laser-irradiated areas of upper Cu plate and lower Cu plate are in contact with each other, and Sn or solder is placed at the edge of the laser-irradiated area and untreated area.

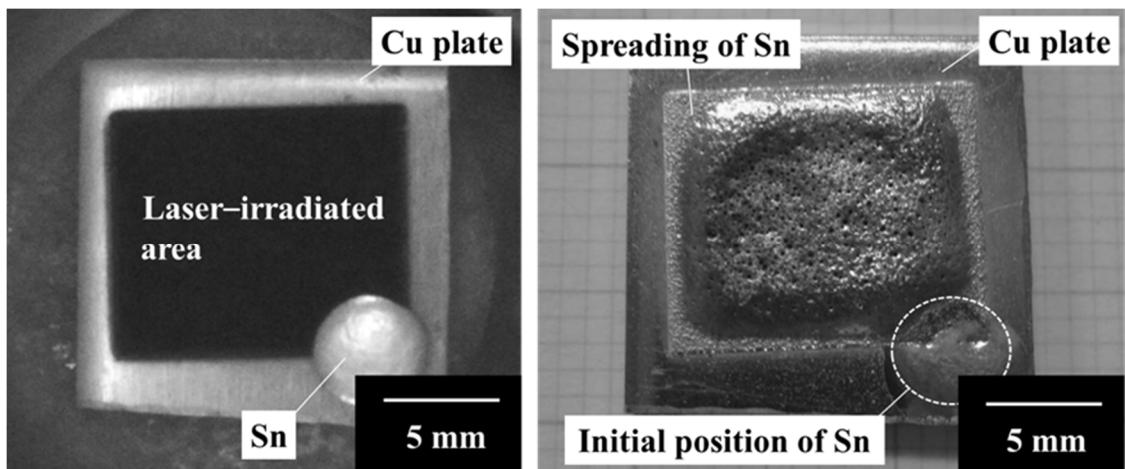


Fig.3.9 Appearance of sample (a) before and (b) after wetting experiment with Sn.

SEMにより観察した実験後試料の断面を **Fig. 3.10** に示す。表面微細クレバス構造がその外観を変化させている。図のコントラストから複数の相が存在していることが確認される。割れ目の表面に新しい層が形成され、水飛沫のような構造はその新しい層や Cu と異なる相になっている。EDXによる Cu, Sn のマッピングをした結果も合わせて **Fig. 3.10** に示している。相は EDX のマッピング、成分分析により同定した。図中の下部に存在し、最も濃い色で 50 μm の間隔で周期的な凹凸を示しているのが Cu である。Cu 表面の周期的な凹凸に沿って存在する少し明るい相が ε -phase (Cu_3Sn)である。さらに明るい相が η -phase (Cu_6Sn_5)で、最も明るい相が Sn である。Sn-Cu 系の状態図や Sn-Cu 系に関連のある研究^{7,9)}から予測される相と同じ相が本研究で観察された。静滴法において、液体試料と基板との反応により形成する化合物は液体試料の濡れを向上させると報告されている^{11, 12)}。一方で、表面微細クレバス構造やポーラス構造のような毛細管現象を生じさせるような複雑な構造に対して、化合物の形成や成長がそれらの構造の隙間を閉塞させる可能性がある。この閉塞により液体試料の浸透が妨げられる恐れがある。**Fig. 3.1** に示す初期の表面微細クレバス構造と **Fig. 3.10** を比較すると、実験後の試料は化合物の形成が進行しているにも関わらず水飛沫のような構造が依然として残っているように見える。このことから、化合物の形成や成長による表面微細構造中の隙間の閉塞よりも Sn の表面微細構造中への浸透のほうが速く生じているのではないかと考えられる。

濡れ性実験中の共晶はんだの濡れ挙動の温度変化を **Fig. 3.11** に示す。融点以上で溶融したはんだが 773 K で完全に濡れていることが分かる。ぬれ性実験後の試料の外観を **Fig. 3.12 (a)** に示す。Sn と同様にレーザ照射した表面微細クレバス構造のほぼ全域にはんだが濡れ広

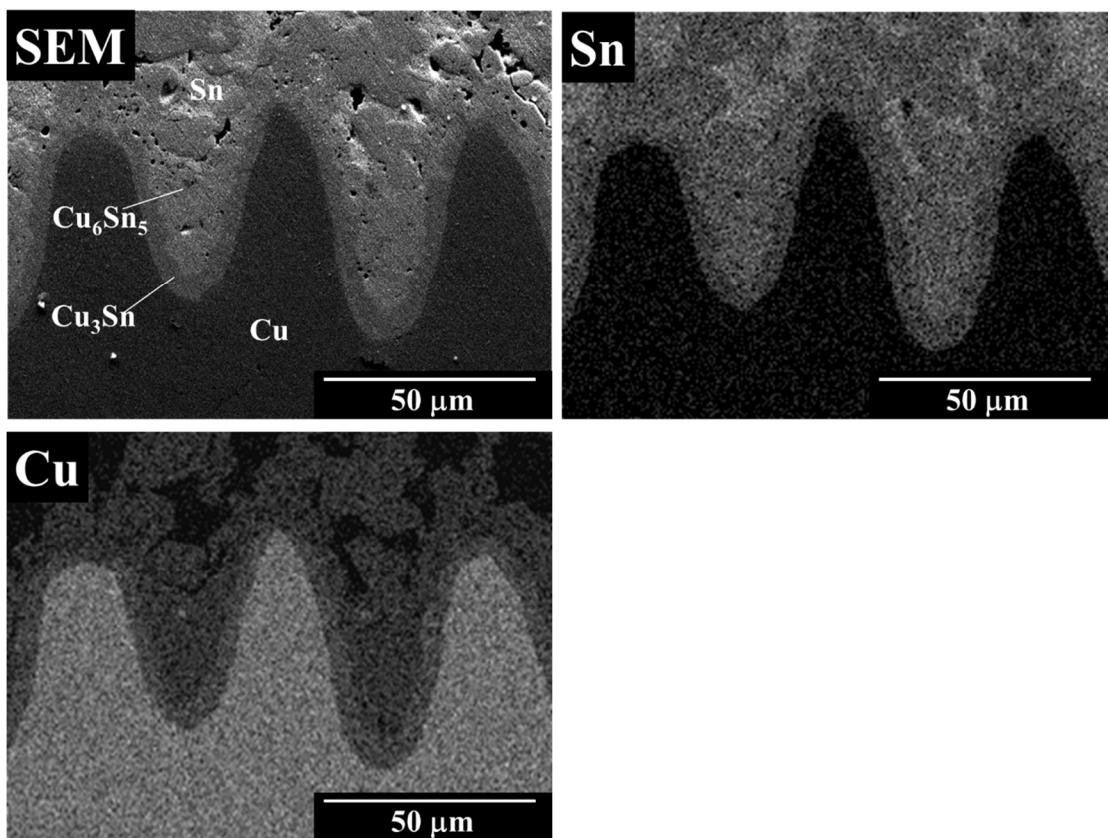


Fig. 3.10 SEM image of sample cross section for wetting experiment with Sn and mapping of Sn and Cu.

がっている一方で、レーザを照射していない領域には広がっていない。つまり、はんだは融解後、レーザを照射した表面微細クレバス構造上に優先的に濡れ広がったことがわかる。

Fig. 3.12(b)ははんだの濡れ広がったレーザ照射範囲の断面を光学顕微鏡により観察した結果である。図のコントラストから濡れ広がったはんだ中に複数の相が存在していることが確認される。同断面を詳細に調査するため、SEMによる観察、EDXによるCu, Pb, Snのマッピングをした結果を**Fig. 3.13**に示す。Cu板の表面に沿ってCuとSnで構成される層が観察され、層の上部は他と比較してSnが濃化している。点分析から層は主にCu₃Sn相であり、Snの濃化している部分はCu₆Sn₅であることを確認した。その上部にはPbとSnから成る2つの相が存在し、一方はPbが主成分でSnが僅かに存在するPb-rich相、もう一方は逆にSnが主成分であるSn-rich相であった。これらははんだが凝固した際に生成した相と考えられる。以上のような相は状態図から予測される相である。

以上の結果から、Cuと化合物を生成するSnやはんだを用いた場合においても、Cu板表面の表面微細クレバス構造上で特異拡張濡れが起こることが示された。

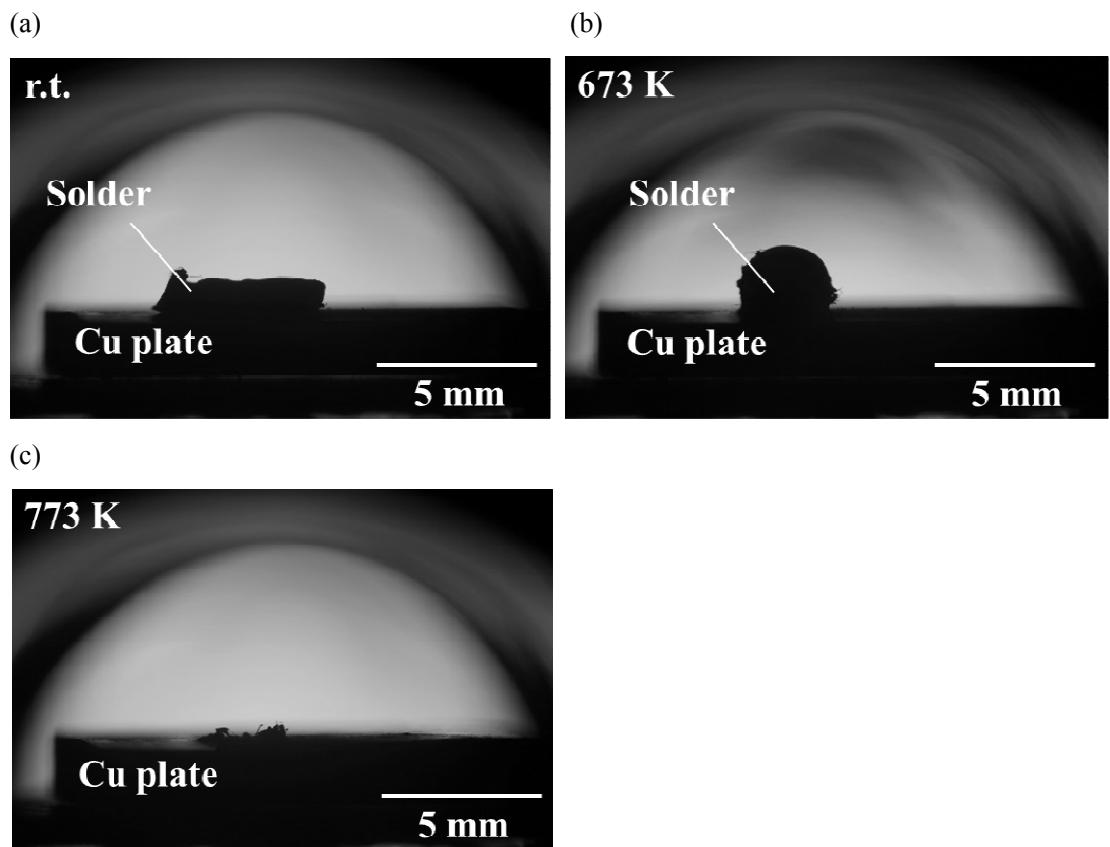


Fig. 3.11 Wetting behavior of solder on surface fine crevice structure on Cu plate against temperature.

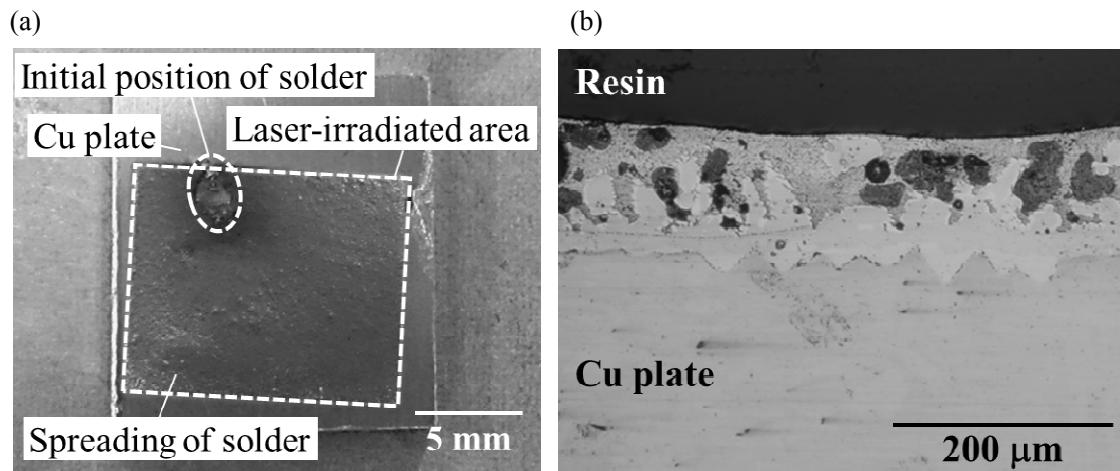


Fig. 3.12 (a) Appearance of sample and **(b)** cross section of laser-irradiated area on Cu plate after wetting experiment.

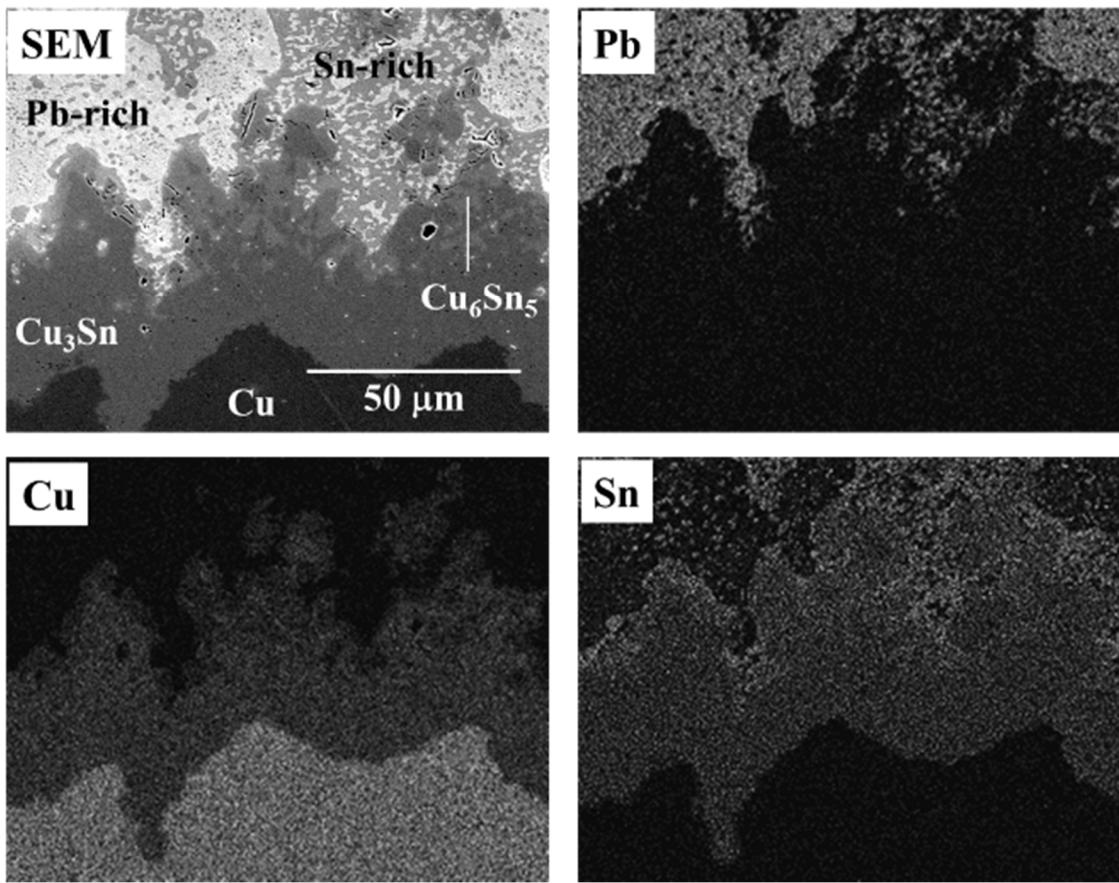


Fig. 3.13 SEM image and elemental mapping for Pb, Cu and Sn in the cross section of laser-irradiated area on Cu plate after wetting experiment.

3.3.2 2枚のCu板の接合

Snを用いた接合実験後の試料の外観および2枚のCu板の接触部の断面図を**Fig. 3.14**と**Fig. 3.15**に示す。Snがレーザの照射された領域を濡れ広がり、2枚のCu板の隙間に浸透している。CuとSnから生じる ε -phase (Cu_3Sn)がCuに沿って、また、 η -phase (Cu_6Sn_5)の存在が確認された。

接合実験時における共晶はんだの溶融・濡れ挙動の温度変化を**Fig. 3.16**に示す。共晶はんだは溶融後温度の上昇とともに濡れ角が小さくなり 773 K で完全に濡れ広がることが分かる。**Fig. 3.17 (a)**は接合実験後の試料の外観である。共晶はんだはわずかにレーザ照射範囲外の部分にも濡れているが、その大部分はレーザ照射により形成した表面微細クレバス構造に濡れ広がっている。同試料を垂直方向に傾けても試料は離れることなく、2枚のCu板が接合されていることがわかった。**Fig. 3.17 (b)**は試料の接合部を切断した断面を光学顕微鏡で観察した結果である。化合物の形成とともににはんだが上下両方のCu板の表面微細クレバス構造とともに2枚のCu板間を隙間なく埋めていることが観察される。

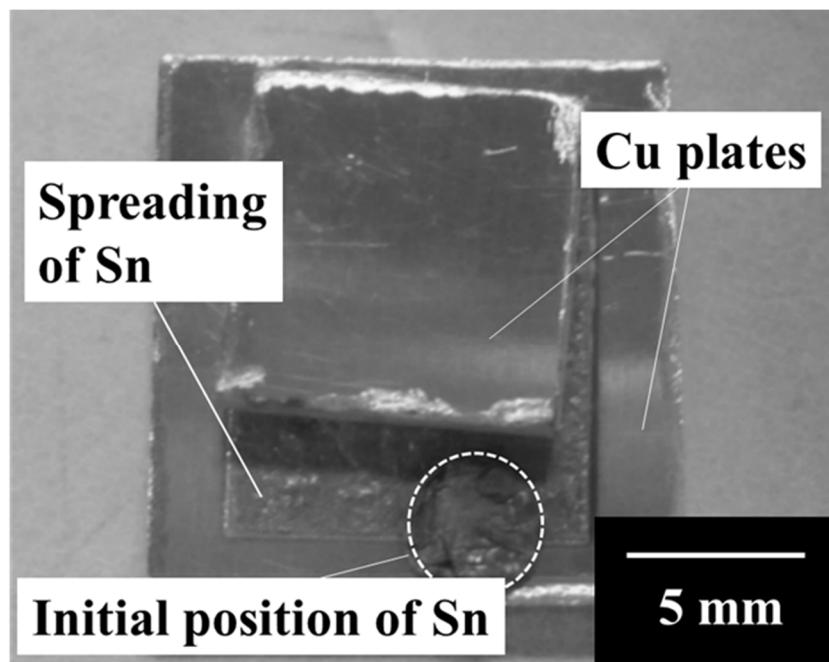


Fig. 3.14 Appearance of sample after joining experiment with Sn.

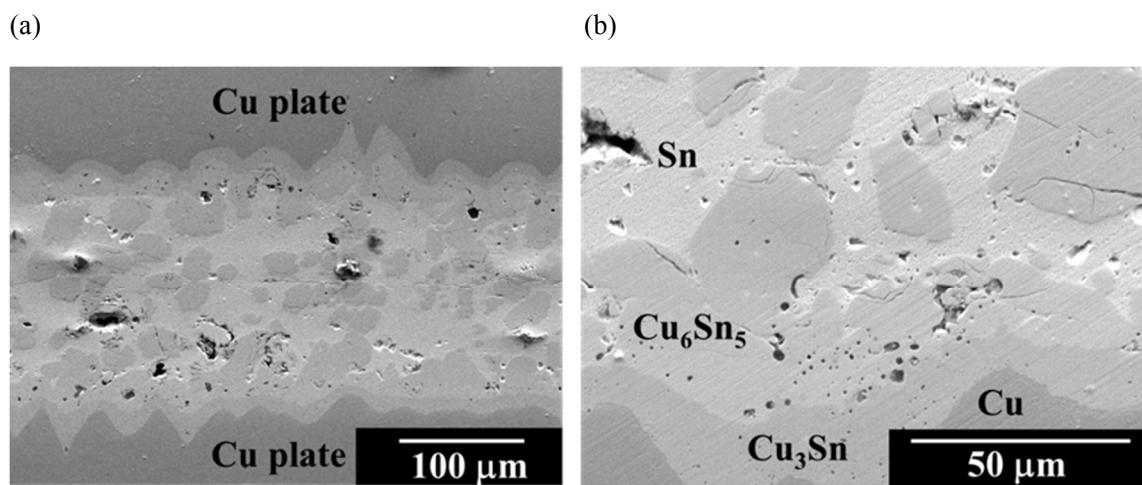


Fig. 3.15 (a) Cross section of sample after joining experiment with Sn and
(b) magnified image with specified phases.

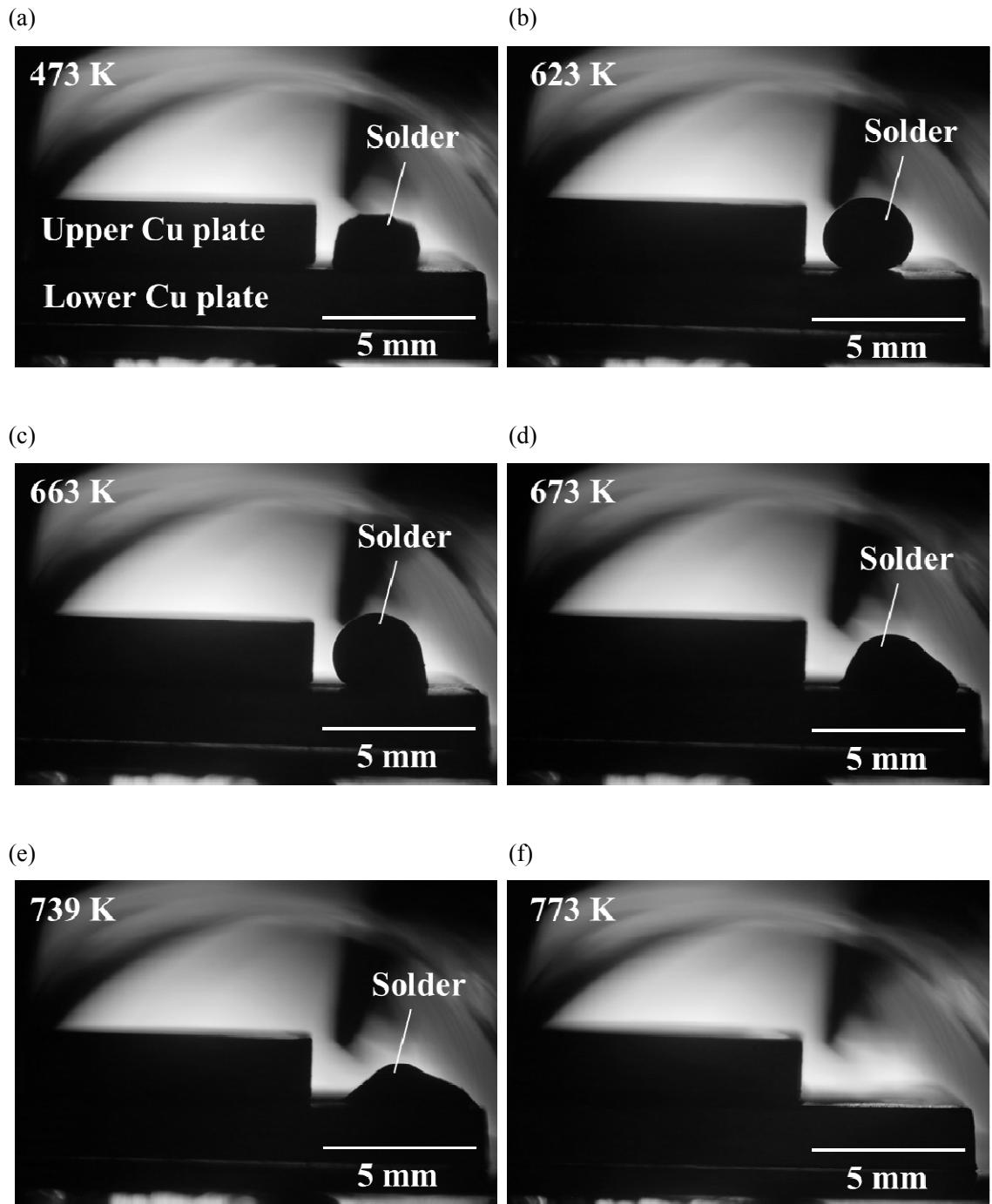


Fig. 3.16 Melting and wetting behavior of solder under heating process in joining experiment.

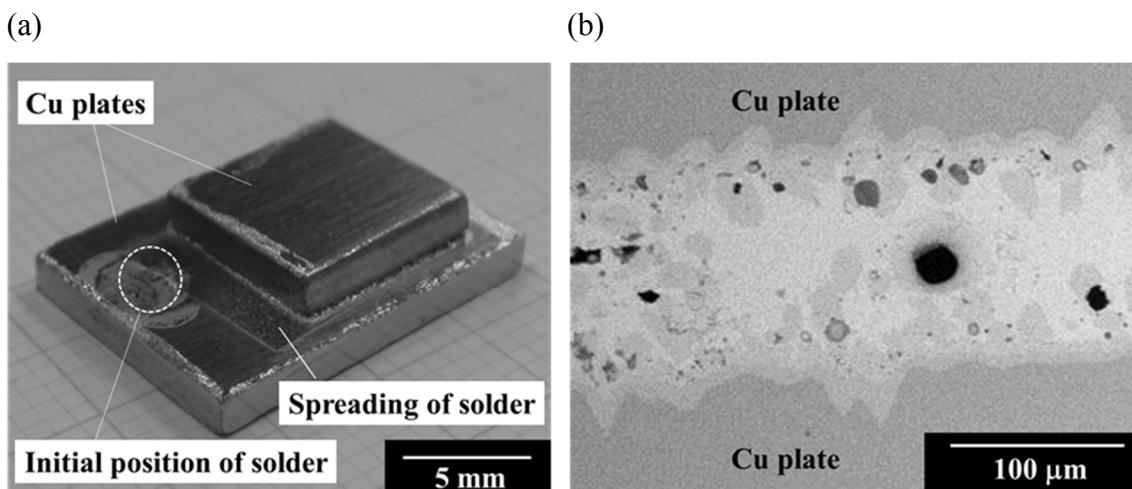


Fig. 3.17 (a) Appearances of sample and **(b)** sample cross section at joint after joining experiment with Sn–Pb solder.

以上から化合物を形成する Sn や共晶はんだにおいても表面微細クレバス構造を利用した特異拡張濡れによる Cu 板の接合が可能であることが確認できた。

3.4. 結言

本研究では、Cu と化合物を生成する Sn もしくは共晶はんだを用いて Cu 板にレーザ照射して形成した表面微細クレバス構造上での濡れ性を調査するとともに同濡れを利用した 2 枚の Cu 板の接合を試みた。これらの結果から以下の知見を得た。

- (1) Sn や共晶はんだは Cu 板上表面微細クレバス構造に対して拡張濡れを示す。
- (2) 表面微細クレバス構造による Sn もしくははんだの特異拡張濡れを利用することにより 2 枚の Cu 板の接合が可能である。

参考文献

- 1) H. Okamoto: *J. Phase Equil. Diff.*, Vol. 35(2014), pp. 208–219.
- 2) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams Plus Update on CD-ROM Version 1.0*, ASM International, Materials Park, Ohio (1996).
- 3) B.-J. Lee, N. M. Hwang and H. M. Lee: *Acta Mater.*, Vol. 45(1997), pp. 1867–1874.
- 4) H. Ohtani, K. Okuda and K. Ishida: *J. Phase equilib.*, Vol. 16(1995), pp. 416–429.
- 5) Y. Gu, P. Shen, N.-N. Yang and K.-Z. Cao: *J. Alloys Comp.*, Vol. 586(2014), pp. 80–86.
- 6) G. Bailey and H. Watkins: *J. Inst. Metals*, Vol. 80(1951), pp. 57–76.

- 7) Q.Q. Lai, L. Zhang and N. Eustathopoulos: *Acta Mater.*, Vol. 61(2013), pp. 4127-4134.
- 8) H. Takao and H. Hasegawa: *Mater. Trans.*, Vol. 45(2004), pp. 747-753.
- 9) H. Takao, H. Hasegawa, T. Tsukada, K. Yamada and M. Yamashita: *J. Jpn Inst. Electron. Pack.*, Vol. 6(2003), pp. 488-495.
- 10) M. Schaefer, R.A. Fournelle and J. Liang: *J. Electron. Mater.*, Vol. 27(1998), pp. 1167-1176.
- 11) K. Miura and T. Morimoto: *J. Colloid Int. Sci.*, Vol. 106(1985), pp. 307-314.
- 12) B. Komolafe and M. Medraj: *J. Metall.*, Vol. 2014(2014), p. 387046.

第 4 章 レーザ加工により表面微細構造を作製した鉄基板と液体 Sn, In および Bi の濡れ性

4.1. 緒言

第 2 章ではレーザを照射した Cu 板において、Cu 板表面に深く入り組んだ穴と突起物が並んだ複雑な形状の微細構造“表面微細クレバス構造”が形成すること、また、Cu と相互溶解度を持たず、化合物を形成しない液体 Bi が“表面微細クレバス構造”上で特異拡張濡れが生じること、さらに表面微細クレバス構造は接合剤の接合部への経路として有用であり、同技術を利用した接合は空間的制約が大きいような接合において有効であることを示した。第 3 章では、Cu と化合物を形成する液体 Sn もしくは共晶はんだにおいても Cu 板上の表面微細クレバス構造の特異拡張濡れ、および、同濡れによる 2 枚の Cu 板の接合が可能であることを報告した。

表面微細クレバス構造の形成ならびに同構造上の特異拡張濡れが Cu 以外の他の汎用金属材料で生じるかは、同技術の適用・応用を検討する上で重要である。そこで、本章では基板の違いによる表面微細クレバス構造の変化とその濡れ性挙動を調べることに着目し、汎用金属である Fe に注目し、レーザ照射による Fe 板表面上の表面微細クレバス構造の形成、および、固体 Fe と液相で共存する金属種である Sn, In, Bi の 3 種類の低融点金属を用いて、特異拡張濡れの可否を調査した。

4.2. 実験

4.2.1. レーザ加工による鉄基板表面の微細クレバス構造作製

本研究では鉄基板試料として純度 99.5%、厚さ 2.0mm の鉄板、レーザ照射には YAG レーザを用いた。出力 50W、スポット径 0.1mm の Q スイッチによる 6.0kHz のパルス発振で Fe 板に大気中で照射した。同照射条件において 10mm/s で 1 回の走査を行った際の鉄基板の外観を Fig. 4.1 に示す。図中の左上から右下に向かって走査している。銅と同じように、一筋の溝がレーザを走査した部分に形成され、またその両端には溝が形成された際に溶融物が押しのけられてできたと考えられる突起または粒子が観察された。

濡れ実験には、前述と同様の条件でのレーザ加工を基板上の 10 × 12mm の領域に対し 0.05mm 間隔で一方向に施したのち、最初の照射の走査方向に対し垂直方向にレーザ加工を行った基板試料を使用した。レーザ加工によって得られた鉄基板試料上の表面構造の SEM 像を Fig. 4.2 に示す。数 10 μm の幅の溝と、10 数 μm から 50 μm のサイズの突起物が複雑に入り組んだ構造が見られる。また、Fig. 4.3 に示しているレーザ加工後の鉄基板の断面では

10 数 μm から 50 μm の幅の溝とともに複雑な形状をした表面突起物が観察された。この構造は銅表面にレーザを照射した際に形成される構造と比較して表面から観察した際の突起物の径がひと回り大きく、突起物の集積度合いは粗であったが、概ね似通った構造をとっており、鉄においてもレーザ照射により表面微細クレバス構造が形成されることがわかった。

また、Fig. 4.4 はレーザ加工後の鉄基板上の表面微細クレバス構造に対して行った XRD の

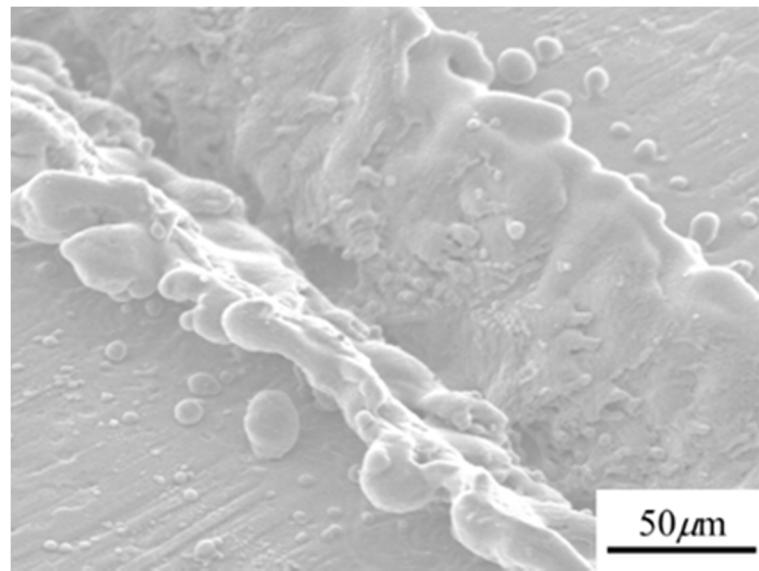


Fig. 4.1 Linearly-laser-irradiated surface of Fe substrate.

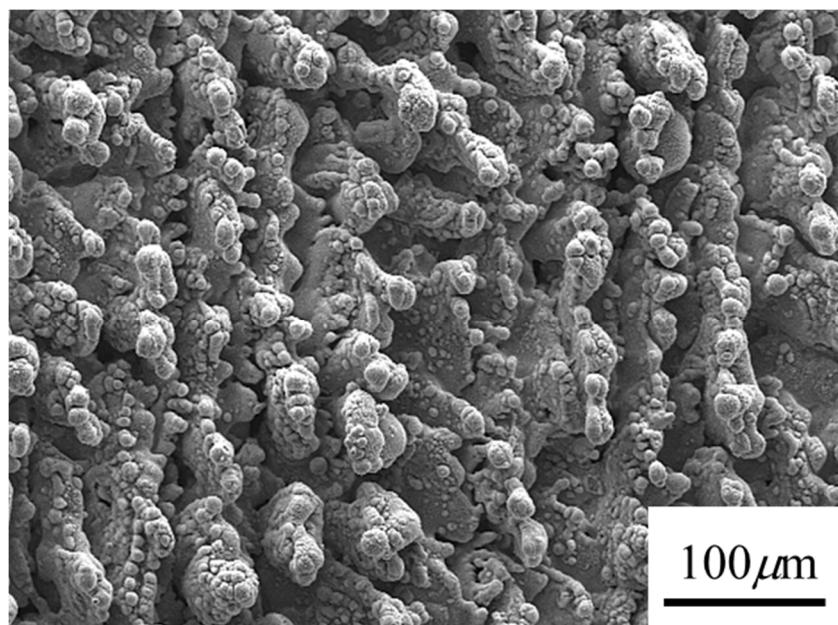


Fig. 4.2 “Surface fine crevasse structure” of Fe substrate.

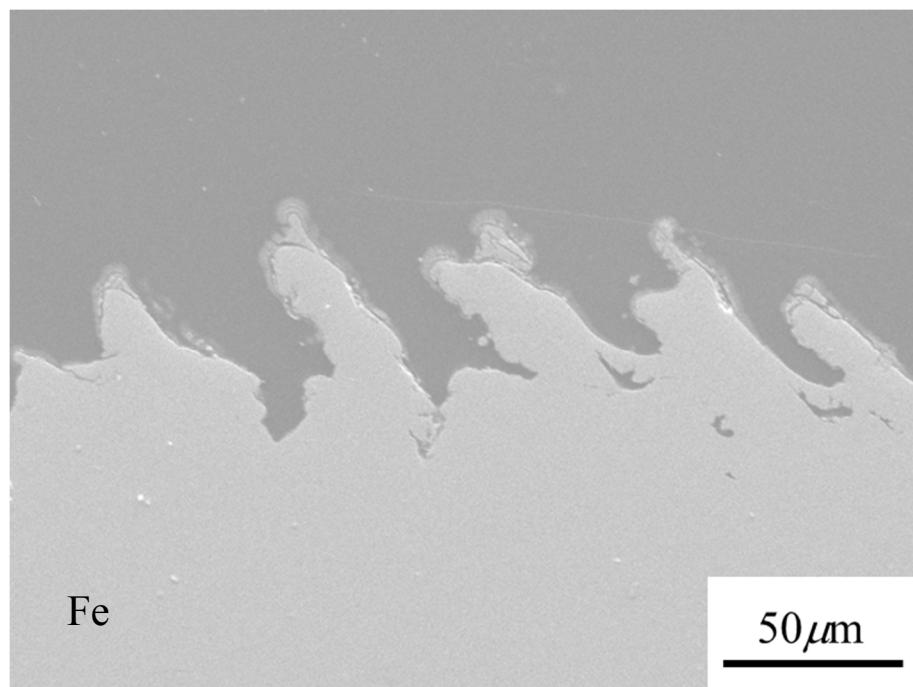


Fig. 4.3 Cross section of laser-irradiated surface of Fe substrate.

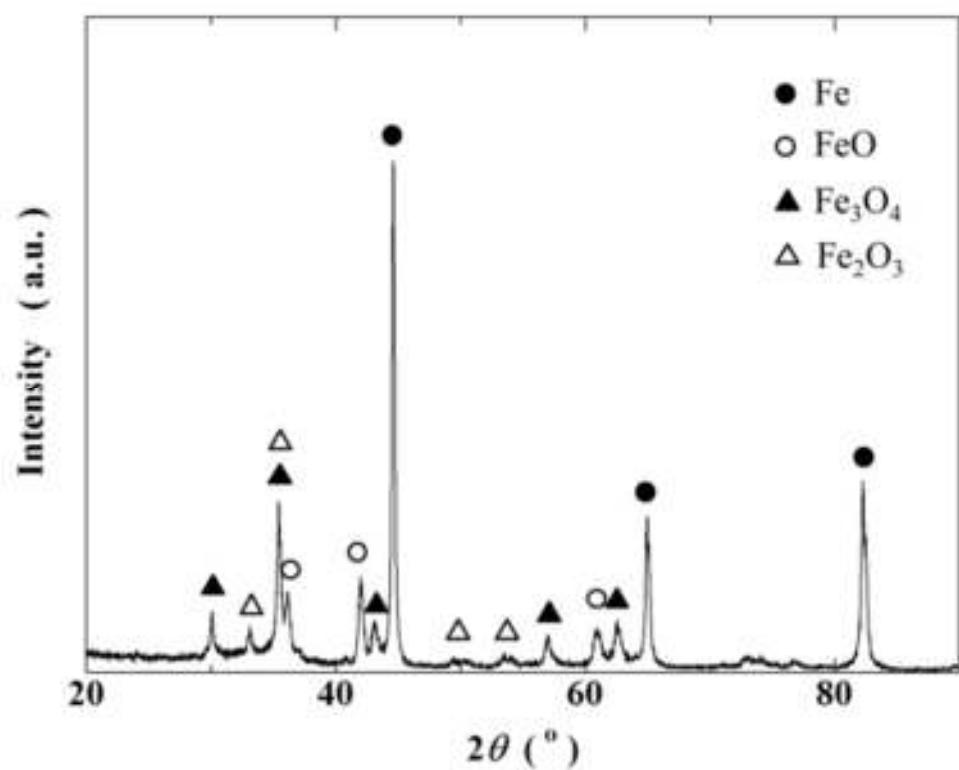


Fig. 4.4 Diffraction pattern of laser-irradiated surface of Fe substrate.

結果を示す。基板に由来する Fe のスペクトルとともに、 FeO 、 Fe_3O_4 や Fe_2O_3 などの鉄酸化物のピークが確認された。これらの酸化物は液体 Bi, Sn, In の濡れを阻害しうる要因となるが、レーザ加工後に水素雰囲気下で還元処理を行った鉄基板は表面酸化物が還元されたため、これらの酸化物の濡れ性悪化の影響が低減される。

4.2.2. 濡れ実験

各種低融点金属 Sn, In, Bi を液滴として用いた濡れ実験で使用した石英管炉の概略図を **Fig. 4.5** に示す。試料は石英炉心管の中央のステージ上に設置する。試料ステージの底に設置した熱電対と、上部フランジから挿入された熱電対により炉内温度を測定する。さらに炉心管には水平方向に石英管が溶接されていて、炉外に設置したカメラにより、炉内の試料台に設置した鉄基板上の液滴用試料の融解と濡れ挙動の観察を行うことができる。実験には純度 99.999% の水素ガスを用い、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムを用いて脱水処理を行ったのち、実験試料を設置したチャンバー内に 30ml/min で流通させた。

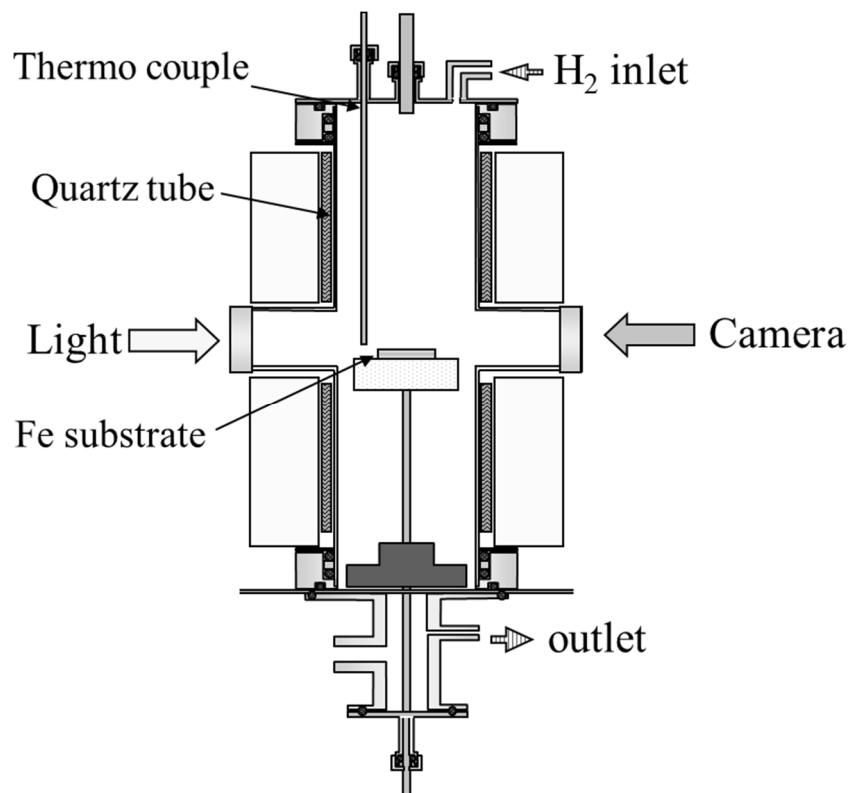


Fig. 4.5 Schematic diagram of furnace

4.3. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 Sn の濡れ

4.3.1. 濡れ実験に供した液滴用 Sn 試料と実験条件

基板に用いた鉄と液滴用試料の Sn の Fe-Sn 系状態図¹⁾を Fig. 4.6 に示す。実験条件として選んだ 673K では、融点 505.11K の Sn は溶融し、液相の Sn は固体化合物 FeSn_2 と平衡する。また、液体 Sn は平滑な固体鉄上、693K で接触角が 42°程度と報告されている²⁾。液滴試料は純度 99.999% の Sn 粒状試料(Osaka Asahi Metal Mig. Co., Ltd)を用いた。Sn 粒状試料は 10% 塩酸を用いて酸洗したのちアセトン・エタノールを用いて超音波洗浄を施して実験に供した。レーザを照射した鉄基板上に Sn 粒状試料を設置して 673K まで昇温し、1200s 保持した。

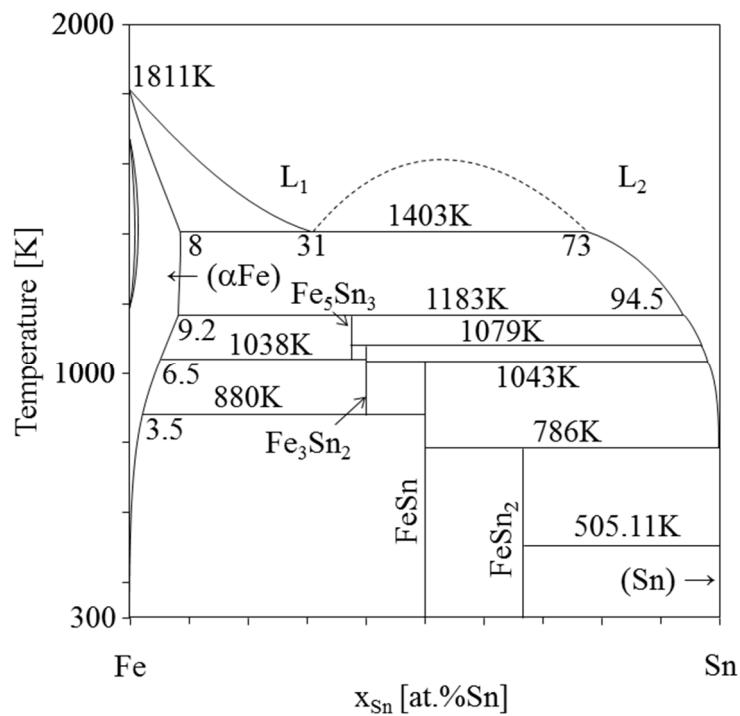


Fig. 4.6 Binary phase diagram of Fe-Sn¹⁾.

4.3.2. 実験結果

濡れ実験においてレーザ加工を施された鉄基板試料上の溶融 Sn の濡れ挙動を観察した結果を Fig. 4.7 に示す。Fig. 4.7(a)は、実験温度の 673K に到達した直後の Sn 液滴であり、60, 300, 600 s 後の液滴を Fig. 4.7(b)-(d)に示す。時間とともに Sn 液滴が小さくなっていく様子が観察された。実験温度で 1200 s 保持した後に降温した試料の外観を Fig. 4.8 に示す。レーザ照射により鉄基板上に作製した表面微細クレバス構造の存在する領域全体に対して、液体 Sn が濡れ広がっているのが確認された。また、実験後の表面微細クレバス構造における断面観察を Fig. 4.9 に示すが、微細構造に Sn が浸透しているのが見られ、特異拡張濡れが生じたことが分かる。

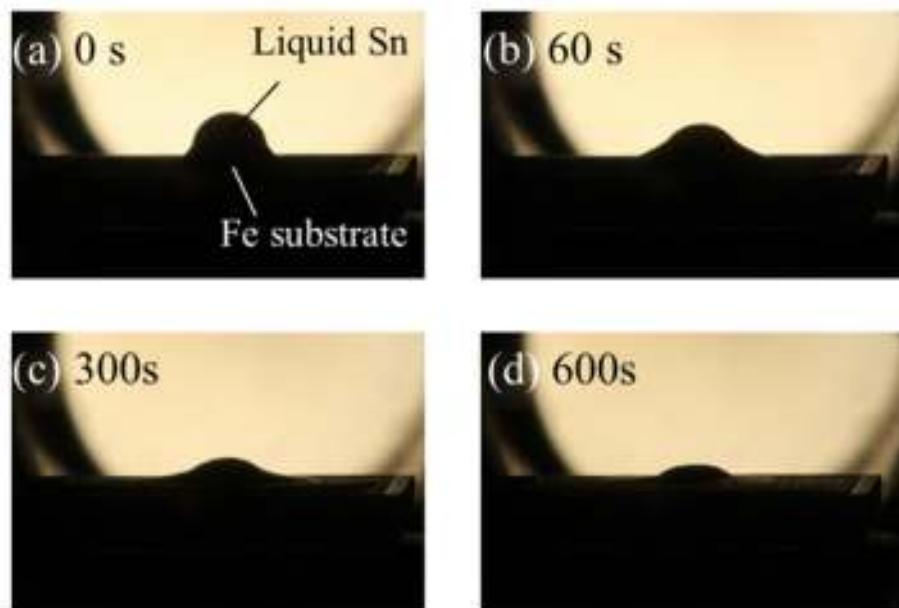


Fig. 4.7 Appearance of sample in wetting experiment. Liquid droplet of Sn was held on the laser-irradiated Fe substrate at 673K. Penetration and spreading was observed at the holding times of **(a)**0s, **(b)**60s, **(c)**300s and **(d)**600s.



Fig. 4.8 Appearance of laser-irradiated surface of Fe substrate after wetting experiment with liquid Sn.

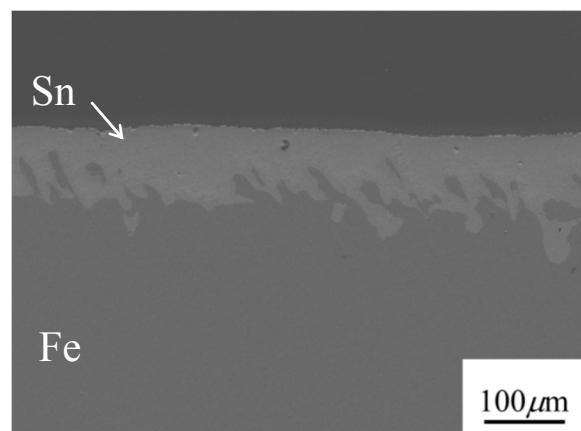


Fig. 4.9 Cross section of laser-irradiated surface of Fe substrate after wetting experiment with liquid Sn.

4.4. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 In の濡れ

4.4.1. 濡れ実験に供した液滴用 In 試料と実験条件

Fig. 4.10 に示す Fe-In 系状態図は不混和系の合金系状態図である¹⁾. In を液滴試料に用いた場合, 液体 In は実験中 Fe の固相と平衡する. 実験温度は 773K としたが, この温度で液体 In は平滑な鉄基板上で接触角が 19.2°となるように濡れる組み合わせであることが報告されている³⁾. 液滴用の In 試料には純度 99.9999% (Osaka Asahi Metal Mig. Co., Ltd)の粒状試料を用いた. 実験装置, 実験手順は第 3 章と同様である.

4.4.2. 実験結果

実験後の試料の外観写真を **Fig. 4.11** に示す. In 液滴がレーザ加工により鉄基板表面に作製した表面微細クレバス構造の存在する箇所全体に濡れ拡がることがわかった. In 液滴と固体鉄の界面の SEM 像を **Fig. 4.12** に示す. 微細クレバス構造の突起と溝の間に In が浸透しており, 微細構造への浸透により濡れ拡がる特異拡張濡れが起こったことが分かった.

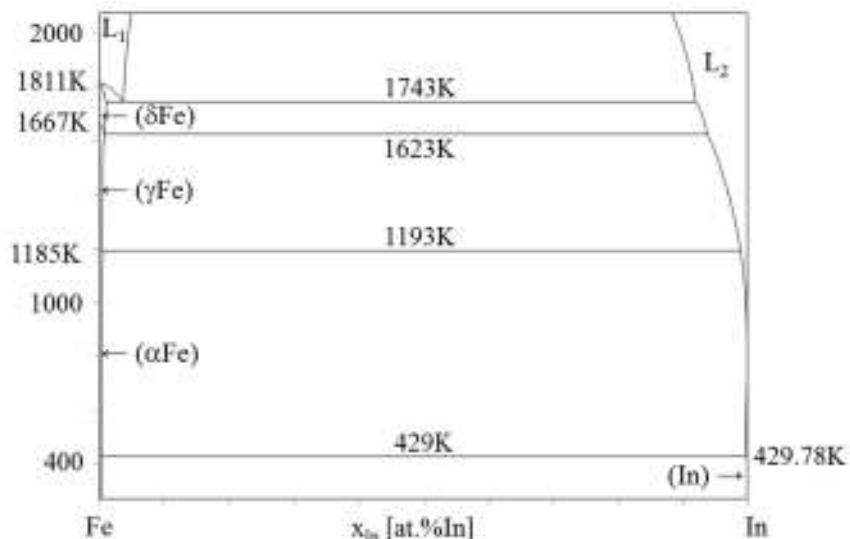


Fig. 4.10 Binary phase diagram of Fe-In¹⁾.

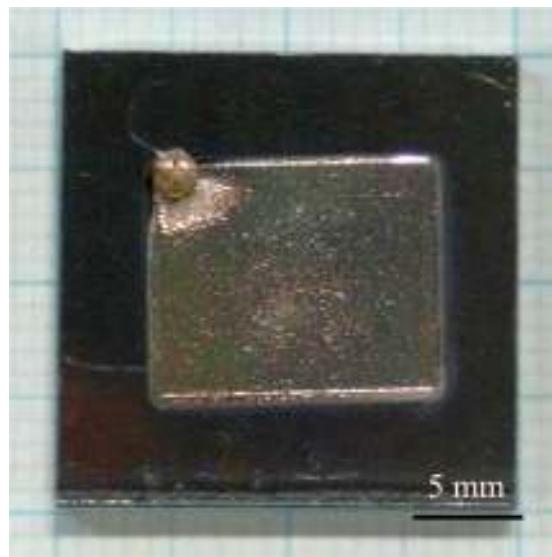


Fig. 4.11 Appearance of laser-irradiated surface of Fe substrate after wetting experiment with liquid In.

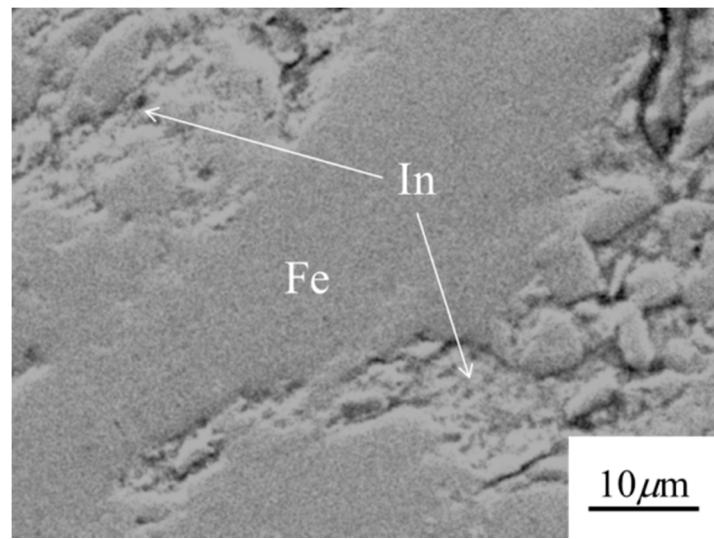


Fig. 4.12 Cross section of laser-irradiated surface of Fe substrate after wetting experiment with liquid In.

4.5. 微細クレバス構造を有する鉄基板上の溶融 Bi の濡れ

Fe と Bi の濡れ実験では、鉄基板をレーザ加工したのちに濡れ実験に供した場合と、レーザ加工後の鉄基板にさらに還元処理を施した場合の 2 種類の条件で実験を行った。Fe-Bi 系状態図を Fig. 4.13 に示す¹⁾。実験条件の 1173K では固体鉄と Bi 液相の二相のみが平衡する。また、Bi は 973K より高温において平滑な鉄基板上で接触角が 90° 以下になる組み合わせであることが知られている³⁾。レーザ加工鉄基板の微細クレバス構造に浸透させる試料は純度 99.999% の Bi(ジャパンメタルサービス)を供し、実験温度の 1173K で 10min 保持した後に降温して各実験試料の断面の観察を行った。

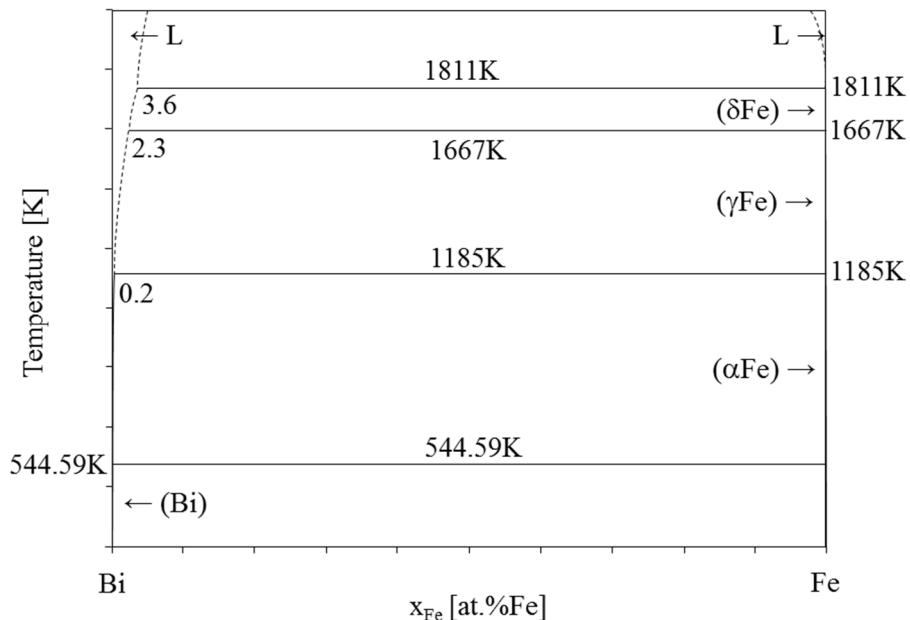


Fig. 4.13 Binary phase diagram of Fe-Bi system¹⁾.

濡れの評価実験においてレーザ加工を施したのみの鉄基板上で融解した Bi 液滴を保持した様子を **Fig. 4.14** に示す。温度が上昇しても、Bi 液滴の接触角は 90° 未満まで低下せず、特異拡張濡れは生じなかった。**Fig. 4.14(b)** に示している 950K での液滴形状に比べて、**Fig. 4.14(c)** に示している 1173K での液滴形状は濡れ角が低下しているものの、見かけの接触角は 108° にとどまった。レーザ加工を行った後の鉄基板に水素雰囲気下 873K で 3600s 保持する還元処理を施した鉄基板を用いて同様の実験条件で行った濡れ実験の結果について述べる。酸化物を水素雰囲気下で還元した条件で濡れの評価を試みた。**Fig. 4.15** にレーザ加工後、還元処理を行った鉄基板上で融解した Bi 液滴の実験中の外観を示す。昇温するにつれて液滴のみかけの接触角が低下し 1173K で 90° より小さくになっているものの、特異拡張濡れは生じることはなかった。

Fig. 4.4 に示したようにレーザ加工後の Fe 基板表面には鉄の酸化物が存在している。これらの酸化物は液体 Bi の濡れを阻害しうる要因となるが、レーザ加工後に水素雰囲気下で還元処理を行った鉄基板は表面酸化物が還元されたため、これらの酸化物の濡れ性悪化の影響が低減され、この結果見かけの接触角が低下したと考えられる。Sn や In についても同様に酸化物の影響が示唆されるが、Bi と比較して Fe への濡れ性が格段に良いことから、その影響が顕著に表れなかつたと推測される。

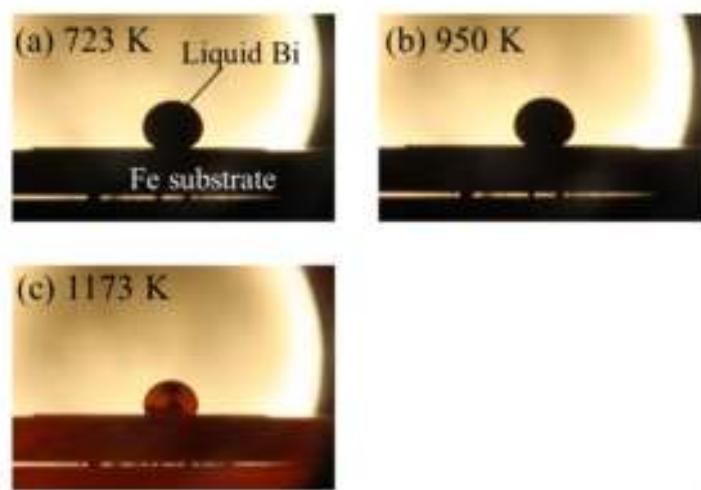


Fig. 4.14 Appearance of sample in wetting experiment. Liquid droplet of Bi was held on the laser-irradiated Fe substrate at (a) 723K, (b) 950K and (c) 1173K. Penetration and spreading was not observed.

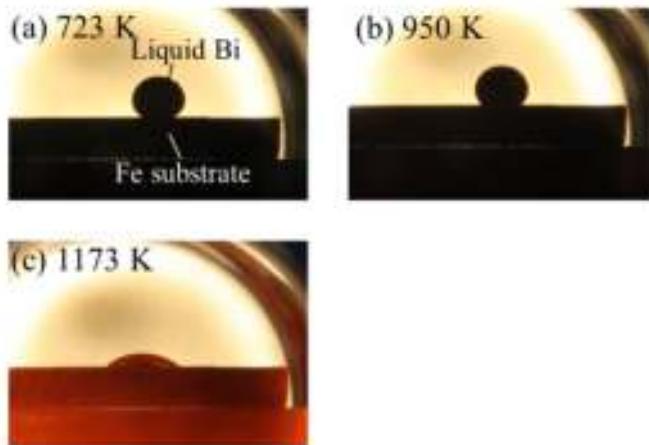


Fig. 4.15 Appearance of sample in wetting experiment. Liquid droplet of Bi was held on the laser-irradiated and hydrogen reduced Fe substrate at (a)723K, (b)950K and (c)1173K. Penetration and spreading was improved relatively.

本実験で作製したレーザ加工によって微細クレバス構造を表面に作製した鉄基板と Bi 液滴の接触角およびレーザ加工後に還元処理を施した鉄基板と Bi 液滴の接触角の実験温度による変化を Fig. 4.16 に示す。また、酸化還元処理により表面微細ポーラス構造を作製した鉄基板と Bi 液滴の接触角と、平滑な鉄基板と Bi 液滴の接触角の温度による変化³⁾についても Fig. 4.16 に示す。レーザ加工後に還元処理を施さなかった鉄基板上の液体 Bi の見かけの接触角は 1173K の実験温度においても見かけの接触角が 90°未満になることはなかった。一方、レーザ加工後に水素還元を施した基板の接触角は他の基板と同様に、1000K 前後で見かけの接触角が 90°になっている。これらの違いは上述したように酸化物の有無から生じているものと推察される。接触角が 90°以上の低温側では表面微細クレバス構造および表面微細ポーラス構造を有する基板上の接触角が平滑な鉄基板上の接触角より大きくなる一方、接触角が 90°以下になる高温では表面微細構造を持つ鉄基板での接触角は、平滑な基板での接触角よりも小さい接触角を示している。この傾向は、表面粗さの濡れ性への影響に起因している。つまり、Wenzel の式⁴⁾から予想されるように、表面微細クレバス構造や表面ポーラス構造のように粗面にすることで接触角が 90°以上となる濡れにくい低温領域は濡れにくくなり、一方、接触角が 90°以下となる濡れやすい高温領域は濡れやすくなつたためである。表面微細クレバス構造は接触角が 90°以下となる温度領域においてみかけの接触角が大きく低下しているが、表面ポーラス構造ほど急激ではない。Takahira ら^{3,5,6)}にて作製した表面微細ポーラス構造は、本研究でレーザによって作製された表面微細クレバス構造と比較すると、より微細な構造を形成しており、毛細管現象による特異拡張濡れを起こす駆動力が

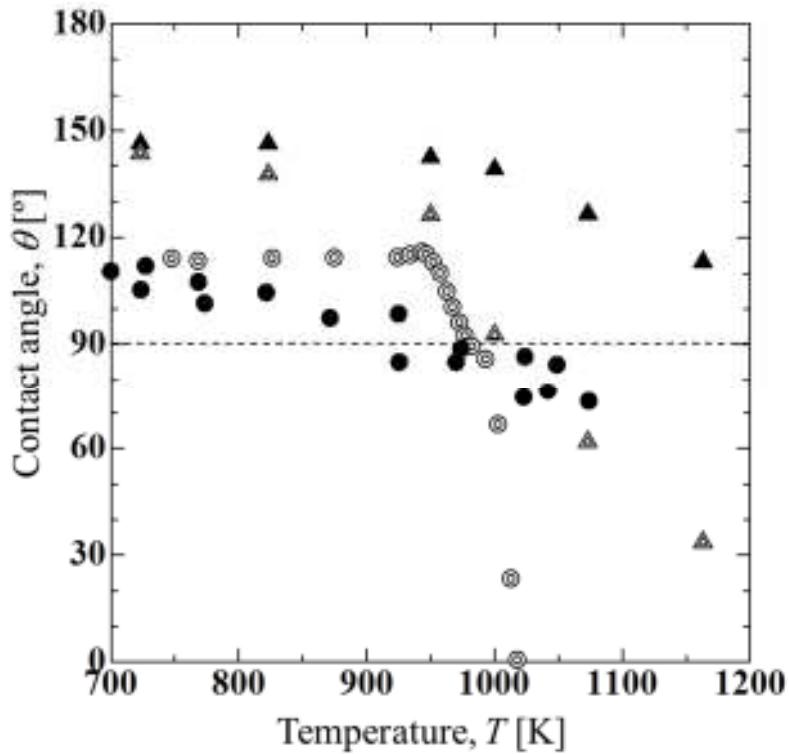


Fig. 4.16 Temperature dependence of contact angle of bismuth droplet on a surface fine crevice structure (\blacktriangle), a surface crevice structure through reduction (\triangle), a surface porous structure on the substrate (\circlearrowright)³⁾ and a plane top iron substrate (\bullet)³⁾.

大きいことが予測され、その違いが接触角の温度依存性に現れたのではないかと推察している。また、このことは表面微細構造によって引き起こされる特異拡張濡れは物質間固有の接触角に大きく依存することを示唆している。

4.6. 結言

鉄基板表面においてレーザ照射による表面微細クレバス構造の形成を試みるとともに、その表面構造を有する基板に対して各種低融点金属 Sn, In, Bi を液相として供して濡れ性の評価を行った。これらより以下の知見を得た。

- (1) レーザ照射によって Fe 基板表面に、深く入り組んだ溝状の穴と突起が並んだ複雑な形状の表面微細クレバス構造が作製されるのを確認した。
- (2) 液体 Sn, 液体 In は Fe 基板上に作製した表面微細クレバス構造上で特異拡張濡れを示した。一方、本研究における鉄基板へのレーザ照射条件、実験条件では液体 Bi は Fe 基板上に

作製した表面微細クレバス構造で特異拡張濡れを示さなかった。

(3) 表面微細構造とともに、物質間固有の接触角が特異拡張濡れに大きく影響することが示唆された。

参考文献

- 1) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams Plus Update on CD-ROM Version 1.0*, ASM International, Materials Park, Ohio (1996).
- 2) D.J. Harvey: “Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions (ed. by T.J. Hughell)” (1965), 287.
- 3) 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.
- 4) R. N. Wenzel: “Resistance of solid surfaces to wetting by water”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 28(1936), pp 988-994.
- 5) 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(2005) pp. 3008-3014.
- 6) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa, “Unusual Wetting of Liquid Bismuth on a Surface-Porous Copper Substrate Fabricated by Oxidation-Reduction Process” *Mater. Trans.* Vol. 48 (2007) pp. 3126-3131.

第 5 章 合金系の固液界面エネルギーの測定

5.1. 緒言

濡れは液体の表面張力、固体の表面エネルギーおよび固液界面エネルギーの 3 種の界面エネルギーに支配される基礎的な濡れ性にも大きく影響を受ける現象である。第 4 章まで扱った特異拡張濡れは、固体金属表面の微細組織に着目した濡れ現象であるが、また同時に、表面微細クレバス構造を作製した Fe 基板と液体 Bi の実験で示唆されたように、基礎的な濡れ性にも大きく影響を受ける現象である。反応を伴わない平坦な基板上での基礎的な濡れは、これらの界面物性値によって推定することができるが¹⁾、実際の濡れ現象はこのような基礎的な濡れ性に加えて、固体表面の性状、液体の粘性および溶解反応をはじめとした化学反応や熱輸送といった要素をも伴うため、正確な推定は困難である。しかし、今日の材料プロセスや接合プロセスなどの固相と液相が存在する界面現象を取り扱うにあたって、もっとも基礎的な濡れ性を考慮の外にすることはできない。その際、濡れ性に直接関わる界面物性は重要な基礎物性であるが、現在までに特に合金系の固液界面エネルギーについての情報は十分に整備されているとは言い難い。そこで、合金系の固液界面エネルギーの測定方法についての知見の蓄積が求められている。従来、固液界面エネルギーは核生成速度、最大過冷法、結晶粒界の二面角の測定やヤングの接触角に基づいて測定されてきたが、これらの各測定手法に基づいた実験値には差異が見られる。これは実験条件が基礎とする核生成理論モデルからかけ離れていることや、固液界面エネルギーの算出の際に参照する粒界エネルギーの不正確さによるものであるとされている。

本章では、3 種の界面エネルギーのつり合いを表す Dupre の式²⁾を用いることによって、信頼性の高い合金の液体の表面張力から固液界面エネルギーおよび固体の表面エネルギーを求めるため、固気液三相界面における平衡した二面角を静滴法によって測定するための実験方法について行った検討について述べる。本研究では、合金系の固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーの両方を測定する方法を確立することを目的として、Ag-Bi 系、Cu-B 系および Ge-Cu 系において固気液三相界面のつりあつた形状を観察するための実験を行った。各系で固相として共存する金属成分の表面エネルギーは少ないながら既報が存在するため、実験条件が妥当であるかの検討ができる。

5.2. Dupre の式

本研究では、固体基板上に、その基板を構成する金属成分の溶解能を持つ液滴試料を供して自発的に固体基板を溶解させて、固気液三相界面において液体の表面張力 σ_L 、固体の表面エネルギー σ_S と固液界面エネルギー σ_{SL} の 3 つの界面エネルギーがつり合う実験条件を調査する。3 つの界面エネルギーがつり合った場合、これを水平方向より観察すると、Fig. 5.1 に示すように固体基板上にレンズ状の液滴が見られる。三相界面において、このつりあいは、equation 5.1 に示す

正弦則で記述される Dupre の式で記述される.

$$\frac{\sigma_{SL}}{\sin \theta_V} = \frac{\sigma_L}{\sin \theta_S} = \frac{\sigma_s}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (5.1)$$

液体の表面張力が与えられているなら、二面角の θ_V と θ_S を測定することによって、固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーの同時に算出することができる。近年、固気液三相における界面形状のつり合いから固液界面エネルギーの測定が、Al-Si 系、Al-Al₂O₃ 系と Fe-C 系において報告されている¹⁻³⁾。

本研究では、界面エネルギーが三相界面において局所的につりあうことと、三相界面から離れた固液界面の曲率と三相界面近傍の曲率の差異は界面張力を決定する際に無視することができると仮定した。これと類似する仮定が、浮遊レンズ法を用いた溶融酸化物と溶融鉄間の界面エネルギーの測定においても行われている^{4,5)}。この研究報告では、液体酸化物を溶融鉄表面上に保持するために、Fig. 5.2 に示すように白金製のバスケットもしくは細線を液体酸化物と接触させていた。これらの液滴を保持する接触物は、液体酸化物の表面形状に影響を与えていたが、濡れ角に対してその影響は無視できると考えられている。

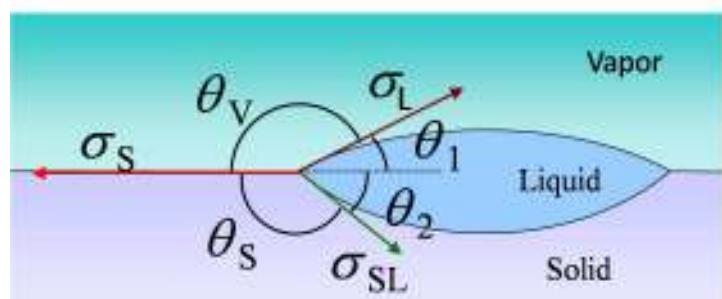


Fig. 5.1 Equilibrium shape of a liquid droplet on a solid substrate.

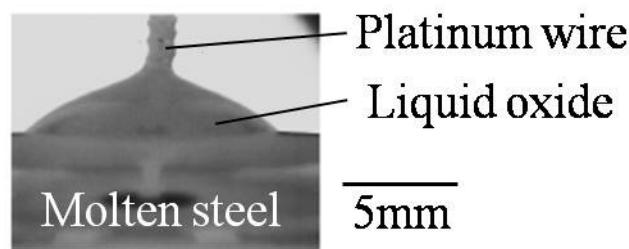


Fig. 5.2 A sessile drop of molten oxide on the surface of molten steel⁵⁾.

5.3 Butler の式を用いた合金液体の表面張力の推算

本研究で、上述した Dupre の式に既知の値として代入する合金液体の表面張力は、実験条件温度において固相と平衡共存する液相組成を Butler の式⁹⁾を用いて求める。Butler の式は、液体表面について単原子層と仮定するモデルで、溶融合金の表面張力の推算をほぼ良好に行うことができる。

$$\sigma = \sigma_A^{\text{Pure}} + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{X_A^{\text{Surface}}}{X_A^{\text{Bulk}}} + \frac{1}{A_A} \{ (\bar{G}_A^{\text{Ex, Surface}})_{(T, X_B^{\text{Surface}})} - (\bar{G}_A^{\text{Ex, Bulk}})_{(T, X_B^{\text{Bulk}})} \} \quad (5.2)$$

$$\sigma = \sigma_B^{\text{Pure}} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{X_B^{\text{Surface}}}{X_B^{\text{Bulk}}} + \frac{1}{A_B} \{ (\bar{G}_B^{\text{Ex, Surface}})_{(T, X_B^{\text{Surface}})} - (\bar{G}_B^{\text{Ex, Bulk}})_{(T, X_B^{\text{Bulk}})} \} \quad (5.3)$$

上記 **equation 5.2, 5.3**において、 σ_i^{Pure} は純粋な成分 *i* の液体の表面張力、

$A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$ (N_0 :アボガドロ数, $L=1.091$ (金属))は純液体成分 *i* のモル表面積であり、純液体 *i* のモル体積 V_i から計算できる。添え字の Bulk と Surface は“バルク”(物質内部)と“表面”を表している。ここで“表面”は表面 1 原子層を意味している。 X_i^P はバルク($P=\text{Bulk}$)および表面($P=\text{Surf}$)における成分 *i* のモル分率である。

$\bar{G}_i^{\text{Ex,P}}_{(T, X_B^P)}$ はバルク($P=\text{Bulk}$)および表面($P=\text{Surf}$)における成分 *i* の部分モル過剰自由エネルギーで、括弧内の温度 T と B 成分のモル分率 X_B^P の

関数である。**equation 5.2, 5.3**においてバルクにおける $\bar{G}_i^{\text{Ex,Bulk}}_{(T, X_B^{\text{Bulk}})}$ は熱力学データベースから直接得られるが、表面に対する $\bar{G}_i^{\text{Ex, Surface}}_{(T, X_B^{\text{Surface}})}$ については Speiser らの提案に基づく次式を利用する。

$$\bar{G}_i^{\text{Ex, Surface}}_{(T, X_B^{\text{Surface}})} = \beta^{\text{MIX}} \cdot \bar{G}_i^{\text{Ex, Bulk}}_{(T, X_B^{\text{Bulk}})} \quad (5.6)$$

equation 5.6 は、バルクにおける過剰自由エネルギーの温度・組成依存性の関数をそのままの形で用いることを意味しており、大胆ながらも巧みな仮定であるといえる。ただし、濃度は表面における濃度 X_i^{Surface} に置き換える。さらに係数 β^{MIX} を掛ける。 β^{MIX} は表面とバルクにおける配位数の比 $Z^{\text{Surface}}/Z^{\text{Bulk}}$ に対応するパラメータである。例えば、Speiser らは最密充填固体結晶構造を仮定して $\beta^{\text{MIX}} = Z^{\text{Surface}}/Z^{\text{Bulk}} = 9/12 = 0.75$ 考えている。しかしながら、 β^{MIX} の値については液体に対する $Z^{\text{Surface}}/Z^{\text{Bulk}}$ の値を厳密に評価できない。そこで Tanaka らは純粋液体金属の表面張力と単位表面

積あたりの結合エネルギーの関係から、表面とバルクの見かけの配位数の比 $(Z^{\text{Surface}})/Z^{\text{Bulk}}$ を次式のように提案している^{10,11)}。

$$\beta^{\text{MIX}} = \frac{(Z^{\text{Surface}})'}{Z^{\text{Bulk}}} = 0.83 \quad : \text{溶融合金} \quad (5.7)$$

溶融合金の表面張力の計算手順は次の通りである。すなわち、[1]与えられた温度に対する純粋成分の表面張力とモル体積から計算できるモル表面積を **equation 5.2, 5.3** に代入する。[2]与えられた温度、濃度に対する過剰自由エネルギーを **equation 5.2, 5.3** に代入する。その結果、

equation 5.2, 5.3 は溶融合金の表面張力 σ と表面濃度 X_B^{Surface} の2つを未知数とする連立方程式になる。そこで数値解析によってこれらの連立方程式を解き、溶融合金の表面張力 σ と表面濃度 X_B^{Surface} を決定する。

本研究で Butler の式を解くために次式で表される Redlich-Kister のモデルを用い、Ag-Bi 系では次式

$$\Delta G_{\text{Ag-Bi}}^{\text{Mix,Ex,P}}(T, X_{\text{Bi}}^P) = \sum_{i=0}^j i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P \cdot (X_{\text{Ag}}^P - X_{\text{Bi}}^P)^i \cdot X_{\text{Ag}}^P \cdot X_{\text{Bi}}^P \quad (5.8)$$

の偏微分から得られる式、**equation 5.9, 5.10** より部分モル過剰自由エネルギーの値を得た。

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{Ex,P}}(T, X_{\text{Bi}}^P) &= \sum_{i=0}^j i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P \cdot (X_{\text{Ag}}^P - X_{\text{Bi}}^P)^i \cdot X_{\text{Bi}}^{P,2} \\ &\quad + 2 \cdot \sum_{i=1}^j i \cdot i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P \cdot (X_{\text{Ag}}^P - X_{\text{Bi}}^P)^{i-1} \cdot X_{\text{Ag}}^P \cdot X_{\text{Bi}}^{P,2} \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{Bi}}^{\text{Ex,P}}(T, X_{\text{Bi}}^P) &= \sum_{i=0}^j i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P \cdot (X_{\text{Ag}}^P - X_{\text{Bi}}^P)^i \cdot X_{\text{Ag}}^{P,2} \\ &\quad - 2 \cdot \sum_{i=1}^j i \cdot i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P \cdot (X_{\text{Ag}}^P - X_{\text{Bi}}^P)^{i-1} \cdot X_{\text{Ag}}^{P,2} \cdot X_{\text{Bi}}^P \end{aligned} \quad (5.10)$$

ここで用いられる $i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P$ の値については **Table 5.1** に示す熱力学パラメータの値¹²⁾を用いて次式より得られる。

$$i \Omega_{\text{Ag-Bi}}^P = i a + i b \cdot T + i c \cdot T \cdot \ln T \quad (5.11)$$

Table 5.1 Thermodynamic parameter of liquid Ag-Bi alloy system¹²⁾.

ⁱ Ω_{Ag-Bi}	ⁱ a [J/mol]	ⁱ b [J/mol·K]	ⁱ c [J/mol·K]
¹ Ω_{Ag-Bi}	3340	39.17	-5.970
² Ω_{Ag-Bi}	-5485	-1.071	0.000
³ Ω_{Ag-Bi}	-3055	1.774	0.000

次に Cu-B 系では正則溶体近似より $\Omega_{Cu-B} = 20 \text{ kJ/mol}$ の値¹³⁾を用いて液体合金の表面張力を計算した。

Ge-Cu 系については、Table 5.2 に示す文献値¹⁴⁾より得られた熱力学量を参考に、次式から各成分の活量係数より混合の過剰自由エネルギーの値を組成毎に求め、

$$\Delta G_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} = RT (X_{\text{Cu}} \cdot \ln \gamma_{\text{Cu}} + X_{\text{Ge}} \cdot \ln \gamma_{\text{Ge}}) \quad (5.12)$$

また次式を用いて各成分の $H_{\text{Mix},i}^{\text{Ex}}$ からモル分率毎の混合のエンタルピーを計算した。

$$\Delta H_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} = X_{\text{Cu}} \cdot H_{\text{Cu}}^{\text{Mix}} + X_{\text{Ge}} \cdot H_{\text{Ge}}^{\text{Mix}} \quad (5.13)$$

さらに、上記の equation 5.12, 5.13 から得られた計算値を用いて次式より、モル分率毎の混合のエントロピーを求めた。

$$\Delta S_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} = -(\Delta G_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} - \Delta H_{\text{Mix}}^{\text{Ex}})/T \quad (5.14)$$

これまでに得られた $\Delta H_{\text{Mix}}^{\text{Ex}}$, $\Delta S_{\text{Mix}}^{\text{Ex}}$ をモル分率についての二次関数としてフィッティングを行い、次式を得た。

$$\Delta H_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} = -83408 \cdot X_{\text{Cu}}^2 + 10716 \cdot X_{\text{Cu}} - 3623.3 \quad (5.15)$$

$$\Delta S_{\text{Mix}}^{\text{Ex}} = -28.841 \cdot X_{\text{Cu}}^2 + 11.075 \cdot X_{\text{Cu}} - 8.3586 \quad (5.16)$$

これにより得られた係数と定数項の値から Redlich-Kister のモデルの熱力学パラメータ **Table 5.3** を求めた。これより、Ag-Bi 系での場合と同様にして Butler の式を用いて液体合金の表面張力を計算した。

Table 5.2 The reported value of activity coefficient and molar enthalpy of Ge-Cu alloy system at 1525°C¹⁴⁾

x_{Cu}	γ_{Cu}	γ_{Ge}	$H_{\text{Cu}}^{\text{Mix}} [\text{J/mol}]$	$H_{\text{Ge}}^{\text{Mix}} [\text{J/mol}]$
0.00	0.308	1.00	-1004.5	0
0.10	0.312	0.998	-4102.0	209.2
0.20	0.319	0.989	-7074.0	669.7
0.30	0.340	0.974	-9752.9	1590.6
0.40	0.373	0.927	-11845.8	2637.0
0.50	0.414	0.872	-12892.2	3306.7
0.60	0.498	0.686	-12389.9	2846.3
0.70	0.615	0.455	-10464.5	-627.8
0.80	0.787	0.217	-6613.5	-13227.1
0.90	0.935	0.079	-1590.6	-41104.5
1.00	1.00	0.027	0	-71367.8

Table 5.3 Thermodynamic parameters calculated from the value of Table 5.2

${}^i\Omega_{\text{Ge}-\text{Cu}}$	${}^i a [\text{J/mol}]$	${}^i b [\text{J/mol}\cdot\text{K}]$	${}^i c [\text{J/mol}\cdot\text{K}]$
${}^1\Omega_{\text{Ge}-\text{Cu}}$	19120	6.685	0
${}^2\Omega_{\text{Ge}-\text{Cu}}$	36350	8.883	0
${}^3\Omega_{\text{Ge}-\text{Cu}}$	20850	7.210	0

5.4. Ag-Bi 系の固液界面エネルギーの測定

Fig 5.3 に Ag-Bi 系の平衡状態図を示す。Ag-Bi 系は 673K 以上から、本研究で実験条件とした 773K にわたって、液相線組成の Ag 濃度が大きく増加し、実験において溶解反応を昇温速度によって間接的に制御するにあたって適した合金系であると期待した。しかし、一方で Ag の蒸気圧の高さのため真空下では液滴が沸騰しやすく液滴の保持が困難であるため、後述の実験条件を選択した。

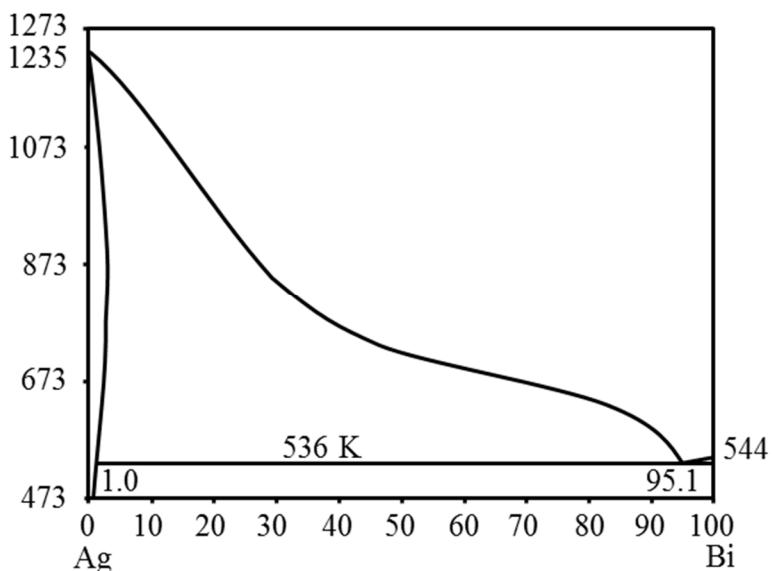


Fig. 5.3 The Ag-Bi binary phase diagram.

5.4.1. 実験方法

Fig. 5.4 に Ag-Bi 合金系の固液界面エネルギーの測定のために用いた、赤外線イメージ炉の概略図を示す。実験中に炉内中央の試料台の様子を観察できるように、一方のフランジには石英の窓が用意されている。またもう一方の試料台の付け根となるフランジには明かり窓が用意されている。平滑な Ag 基板上に純度 99.999% のビスマスのショット試料を設置して純 H₂ 霧囲気下で 617K まで昇温したのち 20min 保持した液滴の外観と降温後の断面写真を **Fig. 5.5** に示す。保持温度での Ag-Bi 合金液相が固体と平衡する組成は Ag-85.8at.% であるので、Ag 基板の溶解は起こった。しかし、液滴が水平方向に拡大する速度が、垂直方向の基板の溶解よりも速いために金属系で予測される θ_1 より大きな θ_2 の値が得られなかつたと考えられた。したがって、 θ_2 の形成を補助するため予め基板に垂直な穴を用意して実験に供することにした。

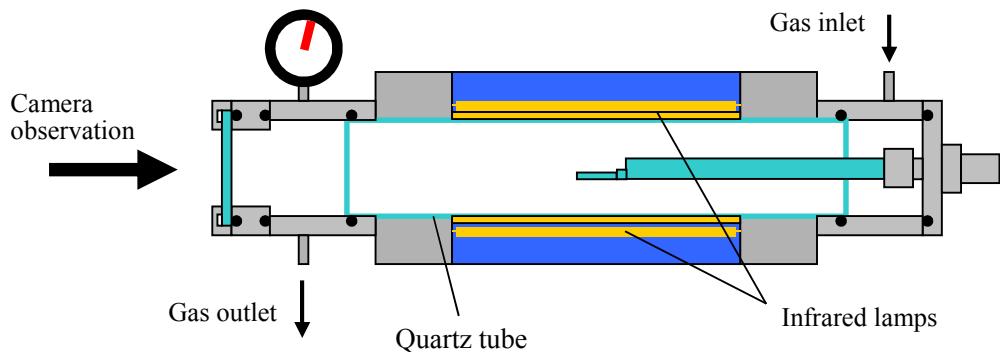


Fig. 5.4 An infrared image furnace used for measurement of apparent contact angle by sessile drop method.

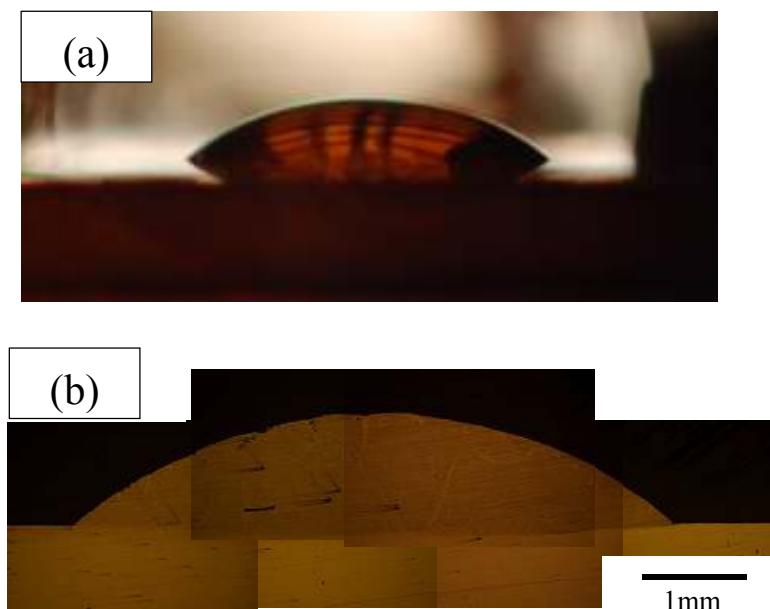


Fig. 5.5 (a)The liquid Ag-Bi droplet on the solid Ag substrate at 617 K for 20 min, in using the plane Ag substrate and (b) cross-section of the same sample after quenching.

赤外線イメージ炉の炉内中央に設置した銀基板に明けた $\phi 2\text{mm}$ の穴の中央に、純度 99.999% のビスマスのショット試料を供して実験を行った。これを真空雰囲気下で 2.5K/min で 773K まで昇温して 5-60min 保持を行った。昇温するにしたがって、ビスマスのショット試料が融解すると同時に、

溶融ビスマスは銀基板と接触して Ag-Bi 合金液体を生成した。見かけの接触角と基板下に隠れた接触角の測定と熱力学パラメータを参照した Butler の式を用いた Ag-Bi 合金液体の表面張力の推算は Cu-B 系の実験と同様に行い、**equation 5.1** によって固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーを求めた。

5.4.2. 実験結果と考察

Ag-Bi 合金液滴は保持温度の 773K 到達後 12min 以内に接触角が一定になった。**Fig. 5.6(a)** に 60min 保持後の銀基板上の液滴を示す。ほかの測定結果とともに **Table 5.4** に示すように、見かけの接触角 θ_1 は $21.7 \pm 0.8^\circ$ であった。**Fig. 5.6(b)** は急冷後の試料の断面写真である。液体合金が基板を溶解していて、基板下の角度は θ_2 は $53.3 \pm 5.5^\circ$ であった。ここで、液相の体積は Bi 粒状試料の初期から約 3 倍になっていた。このことから合金液体は Ag 側の液相線組成の Ag-38.8mol%Bi になっていたと示唆された。この液相の表面張力は Butler の式を用いて 407mN/m と推算される。これらの値を **equation 5.1** に代入すると、固体銀と液体 Ag-Bi 合金間の界面エネルギーと固体 Ag の表面エネルギーがそれぞれ $188 \pm 23\text{mN/m}$ と $491 \pm 53\text{mN/m}$ と得られた。

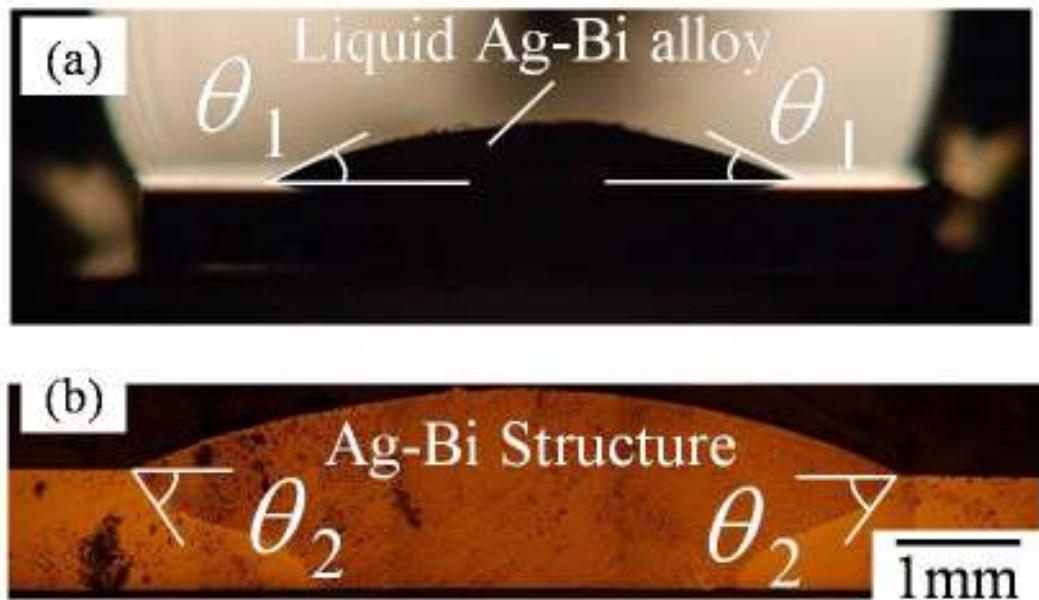


Fig. 5.6 (a) The liquid Ag-Bi droplet on the solid Ag substrate at 773 K for 60 min in using Ag substrate with a vertical hole and **(b)** cross-section of the same sample after quenching.

本実験で得られた固体銀と液体 Ag-Bi 間の界面エネルギーは、Eustathopoulos が提案している予測モデル^{10,14)}によって得られる 178mN/m と良い一致を示している。一方、固体銀の表面エネルギーは、773K における純銀の表面エネルギーの報告値である 1339mN/m¹³⁾に比べてはるかに小さい値である。これは固体銀へのビスマスの固溶と吸着が表面エネルギーに大きく影響していると考えられる。

Table 5.4 The results of the present calculation and experiment for Ag-Bi system.

Experiment temperature	The estimated value	The measured values		The calculated values		Estimated value
		σ_L [mN/m]	$\theta_1 [^\circ]$	$\theta_2 [^\circ]$	σ_{SL} [mN/m]	
773	407		21.7 ± 0.8	53.3 ± 5.5	188 ± 23	491 ± 53 178

5.5. Cu-B 系の固液界面エネルギーの測定

実験は石英炉心管とカンタル線発熱体を用いた装置で 1000°C 以上から Cu 融点近傍で安全に昇温できる 10K/min 以下の昇温速度条件で溶解反応が十分に速く起こる条件を期待して、高 Cu 濃度の Cu-B 合金液体と、固相として Cu 基板を選定した。Fig 5.7 に Cu-B 系の状態図の高 Cu 濃度側領域を示す。

5.5.1. 実験方法

Cu-B 系の実験では、高 Cu 濃度の Cu-B 液滴を先述の Ag-Bi 系と同様に予め垂直な穴を開けた Cu 基板上で溶融した。Cu 基板は厚さ 3mm で純度 99.96% のものを用意して、中央部に厚さ 1-2mm の深さの穴を開けた後、機械的に研磨と化学研磨を行って実験に供した。液滴用試料の Cu-10mol% B 合金を純度 99.99% の Cu の粒試料と純度 99.8% のホウ素の塊状試料を Ar-10%H₂ 雰囲気の下、アルミナるつぼを用いて約 1573K で予備溶融して作製した。

Fig. 5.8 に用いた水平石英管電気炉の概略図を示す。この炉内中央の石英試料台に Cu 基板を設置して Cu-B 合金をその Cu 基板の穴に静置して、Ar-10%H₂ 雰囲気の下、1273K まで 120min で昇温した。その後、1348K まで 5K/min で緩やかに昇温して、20 分間保持した後、Cu 基板表面上に見える Cu-B 合金液滴の接触角を CCD カメラで観察した。保持後の試料を 1min で共晶温度未満まで急冷した。実験雰囲気は、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムを用いて脱水し、約 773K に保持したマグネシウムチップ焼鈍炉を通して脱酸素を行って炉内に流通させていた。断面観察は光学顕微鏡を用いて行った。

見かけの接触角 θ_1 は、画像処理ソフトを用いて実験温度で得た画像を 10 回の測定を行い、この平均より測定した。また、誤差は標準偏差より得た。Cu 基板下に隠れた接触角 θ_2 は、断面観察画像に対して、見かけの接触角 θ_1 と同様の処理を行って測定を行った。さらに、Cu-B 合金液体の表面張力を、1348K における液相線組成 Cu-1.9mol% B として、熱力学パラメータ⁸⁾を参照する Butler の推算式^{6,7)}を用いて算出した。これらの値を equation 5.1 に代入して、固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーを算出した。ただし、固液界面エネルギーの誤差は θ_1 と θ_2 の誤差によるとして求めた。

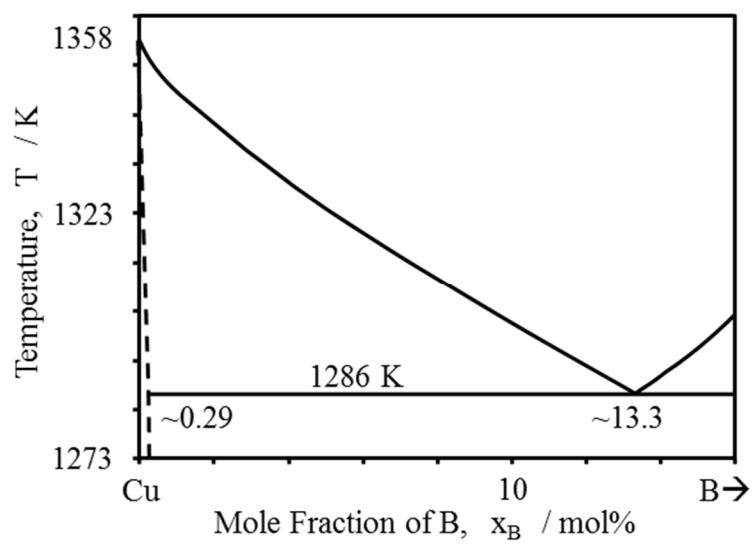


Fig. 5.7 The Cu-B binary phase diagram.

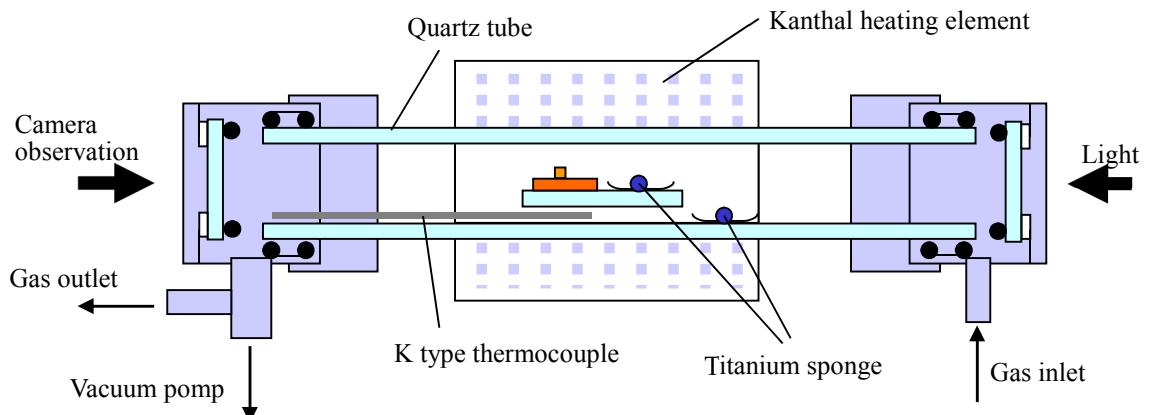


Fig. 5.8 Apparatus used for measurement of apparent contact angle
by sessile drop method for experiments of the Cu-B alloy system.

5.5.2. 実験結果と考察

1348Kに到達した後の保持開始後1min以内にCu-B合金液滴の見かけの接触角が変化しなくなったことから、局所的な平衡はすぐに得られると推測した。Fig. 5.9(a)に60min保持した銀基板とその上の液滴を示す。Table 5.5の測定結果に示したように、ここで見かけの接触角 θ_1 は $6.5 \pm 0.1^\circ$ と得られた。Fig. 5.9(b)に保持後急冷した試料の断面写真を示した。これより θ_2 は $56.3 \pm 2.7^\circ$ と得られた。ここで、保持時の液滴の体積は実験前の液滴用試料の初期の体積の5倍になっていた。これは液滴用試料が初期組成からCu側の液相線の組成(Cu-1.9mol% B)になっていたと考えると妥当である。一方、固体の表面張力は1379mN/mと推算される。これらよりequation 5.1から固液界面エネルギーは 187 ± 11 mN/m、固体の表面エネルギーは 1460 ± 87 mN/mと求まった。

純Cuの固液界面エネルギーの報告値は $177\text{--}232$ mN/m¹⁰⁻¹²と測定方法により違いが大きいが、得られた固体Cuと液体Cu-B合金間の界面エネルギーはこれらのばらつく値と良い一致を示している。これは低B濃度の組成でCu-B合金であることから妥当といえる。加えて、得られた固体の表面エネルギーの値は、ホウ素の固体Cu表面への吸着の影響によってわずかに小さくなると考えられるのにかかわらず、純Cuの報告値の1478mN/m¹³と良い一致を示した。

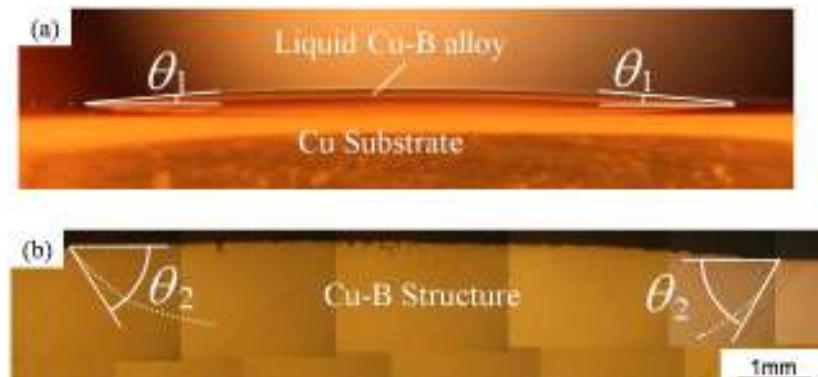


Fig. 5.9 (a) The liquid Cu-B droplet on the solid Cu substrate kept at 1348 K for 20 min and **(b)** cross-section of the same sample after quenching.

Table 5.5 The results of the present calculation and experiment for Cu-B system.

Experiment temperature	The estimated value	The measured values		The calculated values		Reported value
T[K]	σ_L [mN/m]	θ_1 [°]	θ_2 [°]	σ_{SL} [mN/m]	σ_S [mN/m]	σ_S [mN/m]
1438	1379	6.5 ± 0.1	56.3 ± 2.7	187 ± 11	1460 ± 87	1478

5.6. Ge-Cu 系の固液界面エネルギーの測定

また、Fig 5.10 に Ge-Cu 系の状態図を示す。Cu をほぼ固溶しない固体 Ge と高 Ge 濃度の Ge-Cu 合金液体の組み合わせで行った実験について述べる。

5.6.1. 実験方法

Ge-Cu 系における実験では、Ge の溶解能をもつ Ge-Cu 合金試料を Ge 基板上で溶融した。この Ge 基板は厚さ 1mm の板材を $0.3\mu\text{m}$ のアルミニナ粉でバフ研磨を行って実験に供した。液滴用試料の Ge-60at.%Cu 合金を純度 99.999% の Ge の塊状試料と純度 99.99% の Cu の塊状試料を Ar-10%H₂ 雰囲気の下、黒鉛るつぼと高周波誘導炉を用いて予備溶融して作製した。得られた合金試料は 10% 希硝酸で洗浄した後にアセトン、エタノールで超音波洗浄して実験に供した。

石英炉心管を用いた外熱式の電気炉内で Ge-Cu 合金を Ge 基板上に設置して、Ar-10%H₂ 雰囲気の下、893K まで 60min で昇温した。その後、1073K まで 4K/min で昇温して、10 分間保持した後、Ge 基板表面上に見える Ge-Cu 合金液滴の接触角を CCD カメラで観察した。保持後の試料は 20-30min かけて 873K まで冷却した。実験雰囲気は、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムを用いて脱水し、773K に保持したマグネシウムチップ焼鈍炉を通して脱酸素を行って炉内に流通させていた。断面観察は光学顕微鏡を用いて行った。

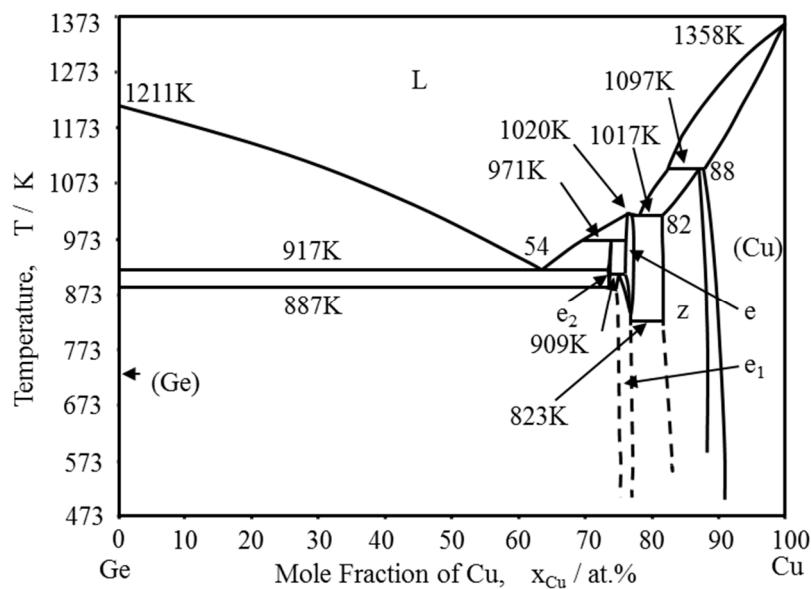


Fig. 5.10 the Ge-Cu binary phase diagram.

見かけの接触角 θ_1 は、画像処理ソフトを用いて実験温度で得た画像から左右各 5 回測定して、この平均より得た。また、誤差は標準偏差より得た。基板下に隠れた接触角 θ_2 は、断面観察画像に対して、見かけの接触角 θ_1 と同様の処理を行って測定を行った。さらに、Ge-Cu 合金液体の表面張力を、保持温度における液相線組成 Cu-1.9mol% B として、熱力学パラメータ⁸⁾を参照する Butler の推算式^{6,7)}を用いて算出した。これらの値を **equation 5.1** に代入して、固液界面エネルギーと固体の表面エネルギーを算出した。

5.6.2. 実験結果と考察

保持温度に到達した後、5min 以内に合金液滴の見かけの接触角が変化しなくなったことから、局所的な平衡はすぐに得られると推測した。**Fig. 5.11(a)**に 10min 保持した Ge 基板とその上の液滴を示す。**Table 5.6** に示すように、ここで見かけの接触角 θ_1 は 58.3° と得られた。**Fig. 5.11(b)**に保持後急冷した試料の断面写真を示した。これより θ_2 は 54.5° と得られた。また、保持温度における状態図上の液相線組成の Ge-Cu 合金の表面張力の推算値は 690mN/m である。これらより **equation 5.1** から固液界面エネルギーは 722mN/m、固体の表面エネルギーは 782mN/m と求まった。

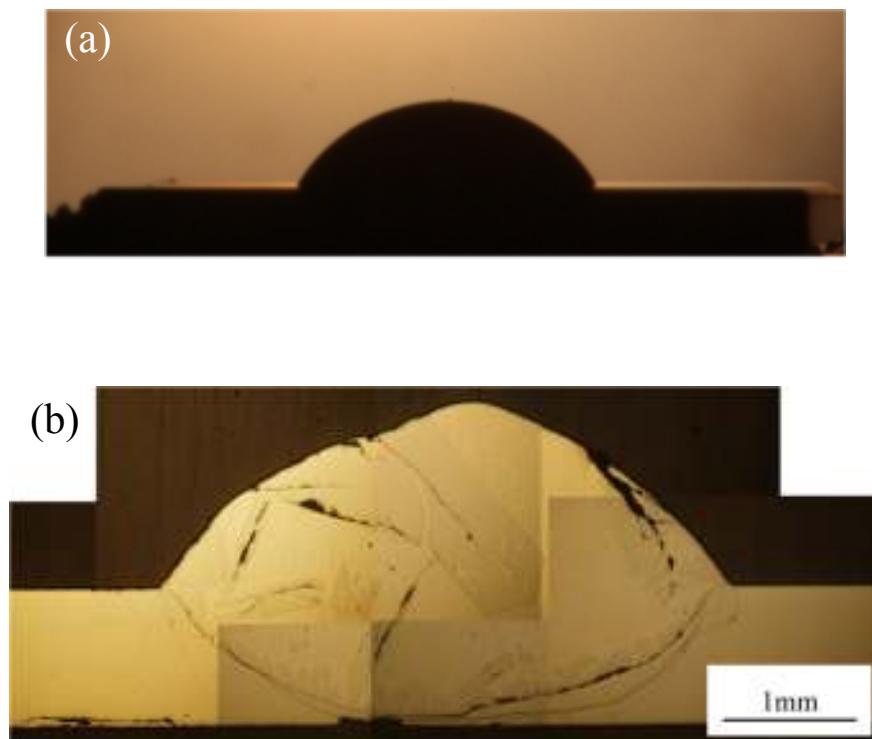


Fig. 5.11 (a)The liquid Ge-Cu droplet on the solid Ge substrate at 1073 K for 10 min
and **(b)** cross-section of the same sample after quenching.

実験により得られた固体 Ge の表面エネルギーと従来の報告値を **Table 5.7** に示す。本実験より得られた固体 Ge の表面エネルギーの値は、べき開法による実験値より小さい値である。これは、Cu が固体 Ge にはほとんど固溶しないことから Ge 表面への Cu 原子の吸着による低下と考えられる。

Table 5.6 The results of the present calculation and experiment for Ge-Cu system.

Experiment temperature	The estimated value	The measured values		The calculated values	
T[K]	σ_L [mN/m]	θ_1 [°]	θ_2 [°]	σ_{SL} [mN/m]	σ_S [mN/m]
1073	690	58.3	54.5	722	782

Table 5.7 Reported values of Solid surface energy of germanium.

Ge(100), The cleavage method 1835mN/m¹⁵⁾

Ge(110), The cleavage method 1300mN/m¹⁵⁾

Present work 782mN/m

5.7. 平衡状態の固気液三相界面の局所形状

液体合金による固体金属の溶解濡れについて多数の研究がなされてきた。例えば、Warrenら¹⁶⁾やYinら¹⁷⁾の研究では、一定温度で保持したビスマス基板に液滴として溶融スズあるいは液体 Sn-Bi 合金を接触させて基板を溶解する挙動について報告されている。ここで、固液界面の形状は主に溶解速度によって支配されるところが大きく、界面エネルギーのつり合いにはあまり影響されない。しかし、溶解反応が進み、液相の組成が液相線組成に近づいていくにつれて、三相界面に近い局所的な二面角は界面エネルギーの影響を受けると考えられる。したがって、基板を溶解する駆動力は三相界面の局所的な平衡形状に大きく影響する。なお、Warren らは溶解過程で乱れた固液界面の形状が界面全体で平衡するまでに長時間の保持が必要であると述べている。

一方、本研究の実験では、合金液滴は金属基板上に設置されて徐々に加熱されていった。ゆえに、基板の溶解反応は昇温速度に応じて徐々に生じており、水平方向に濡れ拡がった液滴の先端にあたる三相界面においては、基板の液相への溶解が継続して生じた結果、局所的な平衡が得られたと考えられる。結果として本研究で得られた界面エネルギーの値は、文献値や推算値と良い一致を示している。三相界面の観察から合金系の固液界面エネルギーの測定する手法を確立するためには、三相界面における局所的な平衡を評価するための研究が必要となる。

5.8. 結言

本研究では静滴法を行うにあたって、液滴用試料の組成中において固体基板の成分が不飽和である試料を用いて、実験中に固体基板を溶解させることによって、Dupre の式が成り立つ液滴形状を作製し、この液滴の縁の近傍の平衡形状を巨視的に観察することによって界面エネルギーの測定方法を確立することを最終的な目的とした。

(1) Ag-Bi 系について Ag 板に予め穿孔した基板試料を用い、Bi 試料を用いて静滴法を行うことにより得られた固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所的な形状から観察される固気液三相界面の二面角の角度と、実験保持温度から平衡濃度の液体の表面張力を Dupre の式に代入して、既存の推算モデルにより得られた推算値とおよそ異ならない固液界面エネルギーの値を得た。

(2) Cu-B 系について Cu 板に予め穿孔した基板試料を用い、液滴用試料は Cu-B 合金の亜共晶組成試料を用いて静滴法を行うことにより得られた固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所的な形状から得られる固気液三相界面の二面角の角度と、実験温度で平衡する液相線組成の合金液体の表面張力を Dupre の式に代入して、既存の推算モデルにより得られた推算値とおよそ異なる固液界面エネルギーの値を得た。本実験で同時に評価された固体の表面エネルギーについても純 Cu 固体の表面エネルギーの文献値と良い一致を得た。

(3) Ge-Cu 系について平滑な Ge 基板を用い, Ge-Cu 合金の亜共晶組成試料を用いて静滴法を行うことにより固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所計上を得ることが得ることができた. しかし, 得られた固気液三相の二面角の値と, 実験中の保持温度での平衡組成の合金液体の表面張力を Dupre の式に代入して得られた固液界面エネルギーの値は, 既存の推算モデルから得られた値よりも大きな値を示した. また, 本実験で同時に得られた固体の表面エネルギーは文献値と大きく異なることはなかった.

参考文献

- 1) H. Nakae, H. Katoh, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 63(1999), pp. 1356-1362.
- 2) G. Levi, W. D. Kaplan, *Acta Materialia*, Vol. 51(2003), pp. 2793-2802.
- 3) N. Shinozaki, N. Satoh, H. Shinozaki, K. Wasai, H. Era, *J. Japan Inst. Metals* Vol. 70(2006), pp. 950-955.
- 4) K. Mukai, H. Furukawa, T. Tsuchikawa, *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 63(1977), pp. 1484-1493.
- 5) M. Hanao, M. Kawamoto, *ISIJ International*, Vol. 48(2008), pp. 1210-1214.
- 6) J. A. V. Butler, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 135(1932), pp. 348-375.
- 7) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara, *Z. Metallkunde*, Vol. 87(1996), pp. 380-389.
- 8) L. Weber, R. Tavangar, *Scripta Materialia*, Vol. 57(2007), pp. 988-991.
- 9) E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, *Calphad*, Vol. 31(2007), pp. 89-94.
- 10) D. Turnbull, *J. Applied Physics*, Vol. 21(1950), pp. 1022-1028.
- 11) B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson, P. J. Desre, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 255(2002), pp. 363-374.
- 12) G. Kaptay, *Trans. JWRI*, Vol. 30(2001), pp. 245-250.
- 13) A. B. Alchagirov, B. B. Alchagirov, T. M. Taova, K. B. Khokonov, *Trans. JWRI*, Vol. 30(2001), pp. 287-291.
- 14) N. Eustathopoulos, *Int. Met. Rev.*, Vol. 28(1983), pp. 189-210.
- 15) R. J. Jaccodine, "Surface Energy of Germanium and Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 110 (1963), pp. 524-527.
- 16) Yin L, Murray BT, Singler TJ, *Acta Materialia*, Vol. 54(2006), pp. 3561-3574.
- 17) J. A. Warren, W. J. Boettinger, A. R. Roosen, *Acta Materialia*, Vol. 46(1998), pp. 3247-3264.

第6章 合金系の固液界面エネルギーの推算モデルの提案

6.1. 緒言

第1章で述べたように、固液界面エネルギーは、濡れ現象や凝固現象などの固相と液相が共存する界面現象において重要な役割を持つ材料の基礎物性である。材料プロセスは高温における界面現象の影響が強く、またそれらプロセスの界面現象は特に表面張力や界面エネルギーによつて支配される。界面現象に対して影響をもつ固液界面エネルギーであるが、Table 6.1 に示したように、純金属や合金系の液体の表面張力の測定値は数多く報告され、データ集も過去に報告されている¹⁻³⁾。さらに純金属の表面張力は蒸発熱やモル表面積の値を用いた推算モデルが提案され、また合金液体の表面張力についても Butler の式による計算をはじめとした推算モデルが報告され、これらは実験値を良く再現できる状況にある^{4,5)}。固体の表面エネルギーにおいては多く実験報告値が整備されており推算式の提案もなされている^{6,7)}。一方、合金系の固液界面エネルギーの情報は非常に少ない。本章では、合金系の固液界面エネルギーの推算モデルの検討について述べる。

6.2. 固液界面エネルギーの推算モデルの導出

6.2.1. 固液界面エネルギーの実験測定

純金属の固液界面エネルギーや限られた合金系については報告値が存在するものの、大きなばらつきを伴っている。しかしながら、高融点の金属ほど大きな固液界面エネルギーを有するといった大まかな傾向の予測は可能である。

固液界面エネルギーの測定方法は大まかに以下の2種類がある。

- 1) Gibbs-Thomson 効果を利用するもの
- 2) 二面角の測定値を利用するもの

Table. 6.1 A collection of reported values of interfacial energies.

Interfacial energies	Experimental values	Estimation model
Surface tensions of pure liquids	Very good	Very good
Surface energies of pure solids	Good	Good
Surface tensions of liquid alloys	Very good	Very good
Surface energies of solid alloys	Not bad	Not bad
Solid-liquid interfacial energies of pure metals	Good	Not bad
Solid-liquid interfacial energies of alloys	Very bad	Bad

また、前者は次の3つに分類される。

- 1.1) 核生成頻度から見積もる方法
- 1.2) 最大過冷度から見積もる方法
- 1.3) 微粒子化による融点降下から見積もる方法

一般に 1)に基づいて得られた値よりも、2)の二面角測定の方法から得られた値の方が固液界面エネルギーは大きな値を示す傾向があると言われている。

一方、合金系の固液界面エネルギーに関しては、測定方法が限られるため、報告値は少ない。したがって、測定手法の構築も非常に重要であるだけでなく、推算モデルの導出、構築が強く求められている。

6.2.2. 純金属系の固液界面エネルギーの推算モデルにおけるエントロピーの寄与

純金属の固液界面エネルギーの推算モデルの既報と、各モデルにおいて提案された、エンタルピー項とエントロピー項が固液界面エネルギーに及ぼす寄与の比率について **Table 6.2** に示した。著名な Skapski のモデル⁶⁾は融解熱に相当する固相と液相のエンタルピーの差が固液界面エネルギーに与える影響を考慮したものであり、他のモデルのエンタルピーの項の考え方も基本的に Skapski のモデルの考え方を準じている。一方、エントロピー項の寄与については、後に詳述する

Table 6.2 Ratio of contribution from enthalpy term to that from entropy term
to determine solid-liquid interfacial energy of pure metals.

Authors	$\Delta H : \Delta S$
Skapski(1956) ⁸⁾	100:0
Ewing(1971) ⁹⁾	50:50
Spaepen(1975) ¹⁰⁾	0:100
Waseda and Miller(1978) ¹¹⁾	50:50
Miedema and den Broeder(1979) ¹²⁾	25:75
Eustathopoulos(1980) ¹³⁾	100:0
Granasy(1991) ¹⁴⁾	50:50
Jiang et al.(1999) ¹⁵⁾	100:0
Kaptay(2001) ¹⁶⁾	50:50
Jones(2002) ¹⁷⁾	50:50
Digirov(2004) ¹⁸⁾	0:100
Nakajima(2004) ¹⁹⁾	0:100

が、本来無秩序であるべき固液界面近傍の液相の原子配列が、固相の影響を受けて液相バルクに比べて秩序を持つため、配列のエントロピーが本来の値よりも小さくなり、したがって界面の存在による過剰な自由エネルギーに寄与すると考えられている。上記のモデルにおいてエンタルピー一項の寄与、あるいはエントロピーの寄与のいずれかを 100%と仮定する考え方は妥当ではないと考えられる。

6.2.3. 合金系の固液界面エネルギーの推算モデルの既報

合金系の固液界面エネルギーの推算モデルについての 4 つの既報と、各モデルにおいて提案されている、エンタルピー項とエントロピー項が固液界面エネルギーに及ぼす寄与の比率について Table 6.3 にまとめた。これらの既報で、Eustathopoulos のモデル²⁰⁾は温度依存性についての取り扱いに問題があり、2 元系に対してさえ界面偏析を考慮している点に無理があると考えられる。また、Warren のモデル²¹⁾は固液界面を固相と液相間の界面を挟む二層の单原子層を界面として仮定し、その中間的濃度をもつ相が固液界面エネルギーの主な由来であるとしている。異種原子間の相互作用が正である場合はこの仮定は成り立ち得るが、相互作用が負である場合このモデルの仮定は困難である。Gránásy のモデル²²⁾は混合のエントロピーの寄与まで考えているところが問題である。Shimizu, Takei らのモデル²³⁾は 2 成分系でも界面偏析を考慮しているのが問題である。

6.2.4. 固液界面エネルギーに対するエンタルピー項とエントロピー項の寄与

従来の純金属系の固液界面エネルギーのモデルは、Skapski に代表されるようにエンタルピー一項の寄与のみ、つまり融解熱のみが寄与するとされてきた。また、Turnbull²⁴⁾も実験結果を融解熱によって整理している。一方、Ewing⁹⁾が指摘し、その後、Spaepen¹⁰⁾が剛体球モデルで示したように、液相側の界面近傍における液相原子の配列が固相バルクの影響を受けて、液相バルクでの配列に比べて規則的な配列をすることによってエントロピーが減少することが、固液界面エネルギーを支配する因子であると報告した後、このエントロピーの寄与を重要視する報告が多くなされている。

Table 6.3 Ratio of contribution from enthalpy term to that from entropy term to determine solid-liquid interfacial energy of alloys.

Authors	$\Delta H : \Delta S$
Eustathopoulos(1980) ²⁰⁾	0:100
Warren(1980) ²¹⁾	0:100
Gránásy(1991) ²²⁾	50:50
Shimizu and Takei(2005) ²³⁾	0:100

その後、上述のエンタルピーの寄与と、エントロピーの寄与の両者を考慮したモデルがいくつか報告されている。

本研究では、界面を含む系と、その基準となる「界面を有しない固相と液相」を考えた場合に、その差が界面エネルギーの起因因子であるとすると、固相原子と液相原子が隣り合うことによって生じる過剰なエンタルピー項の寄与も無視できるものではないという立場で議論を進める。

6.2.5. 純金属系の固液界面エネルギーの温度依存性

上述のように固液界面エネルギーに対するエントロピー項の寄与を検討すると、エントロピーの寄与は負であるため、温度依存性は正と考えられる。Spaepen¹⁰⁾は Hg について正の温度依存性を報告している。

6.2.6. エントロピーの寄与の項の表し方

エントロピーについて、液相中の原子の配列の無秩序さを定量的に評価するのは困難である。しかし、液相のバルクの原子の配列の無秩序な状態と、固相のバルクの原子配列の規則性を持つ状態との差が融解のエントロピー変化に対応すると考えると²²⁾、固液界面エネルギーの推算式におけるエントロピー項は融解のエントロピー変化に比例し、かつ負の値である量が、エントロピーの寄与を表すと仮定することができる。

6.2.7. 結晶構造および方位依存性

固液界面エネルギーはその関与する固相の結晶方位による影響を受けると考えられる。Gránásy ら^{14, 22)}は各結晶構造に対して結晶方位ごとの結合の数を考慮するうえで全結晶方位に対して平均値とする値を利用した推算モデルを報告している。この考え方は取り扱いが容易であるので、本研究でも採用する。

6.2.8. 合金系への拡張に関する検討

2 成分系の場合は固相中で濃度の高い成分を溶媒と呼ぶこととする。もう一方の溶質成分は溶媒金属と異なる結晶構造を持つ場合は十分にあり得るが、その際には、溶質成分が溶媒成分と同じ結晶構造を持つと仮定した場合の、融解熱および融解のエントロピー変化を考慮する。これらは一般的には安定でない状態を仮想的に扱った物理量であるが、平衡状態図の熱力学計算においては、各相の溶体の自由エネルギーを計算するにあたって必須の物理量であり、熱力学データベースがずいぶんと整備された今日では基本的な熱力学量としてデータ集に温度依存性のデータがまとめられており、これらを利用することができます。

6.2.9. 加成性の扱い

本研究では、「溶媒成分と溶質成分の融解熱とエントロピー項のそれぞれの成分の液相におけるモル分率を重みとして掛けて足し合わせた加成則を利用する。」一般に液相と固相の自由エネルギーを純成分の固体を自由エネルギーの基準として用いた場合には、次式のように液相、固相の自由エネルギーを記述できる。ここで、上述の「括弧内の部分の加成性の扱いは、右辺の第一項に対応する。

$$G^{Liquid} = \left(x_A^L \cdot \Delta G_A^{0,LS} + x_B^L \cdot \Delta G_B^{0,LS} \right) + G^{Excess,L} + RT \left(x_A^L \cdot \ln x_A^L + x_B^L \cdot \ln x_B^L \right) \quad (6.1)$$

$$G^{Solid} = + G^{Excess,S} + RT \left(x_A^S \cdot \ln x_A^S + x_B^S \cdot \ln x_B^S \right) \quad (6.2)$$

ここで、 $\Delta G_i^{0,LS} = \Delta H_{m,i} - T \cdot \Delta S_{m,i}$ であり、 $\Delta H_{m,i}$ は成分 i の融解熱で、 $\Delta S_{m,i}$ は成分 i の融解のエントロピー変化である。

6.2.10. 合金系への展開に伴って生じる異なる組成を持つ固相と液相の界面

一般的に異相が化学平衡である場合にはそれぞれの相の組成は異なる。異相間の界面において、組成が異なれば、新たな異種原子間相互作用が生まれることが考えられる。この界面における異種原子間相互作用を考慮する。この因子を考慮した有名なモデルには、2液相分離系の液-液間界面張力の計算モデルである Becker のモデル²⁵⁾がある。本研究では、同様の考え方に基づき、固体と液体が向かいあつた系に対するモデルを導出した。

6.2.11. 混合のエントロピー項の扱いについての検討

Granasy ら¹⁴⁾は混合のエントロピー項も過剰エネルギーの一因子として考えているが、混合のエントロピー項は、無秩序配列を前提にしており、粒子数が十分大きければ、3次元も2次元も同じ扱いになると仮定すると、界面に沿って1原子層ずつの寄与を考えた場合、界面を含む系が過剰に受ける影響は出てこないことになるのでこの寄与は無視する。実際に、Granasy のモデルにおけるこの項の寄与を計算すると濃度に対して2つ編曲点を持つ物理的に意味のない関数となるので、この取り扱いには問題があると考えている。

6.2.12. 固液界面における界面偏析の問題

Eustathopoulos ら^{7,13)}は、3元系にまで拡張できる熱力学モデルを考えているが、次のような問題があると思われる。

- 1) 純金属の固液界面エネルギーの温度依存性をマイナスとしている。
- 2) 固液界面への成分の界面偏析を考慮している。

ここで、1)については、前述のように、純金属の固液界面エネルギーの温度係数はエントロピーの寄与を反映し、マイナスの値を取るため、結果的に、自由エネルギーである固液界面エネルギーに対してはプラスの寄与、言い換えると、固液界面エネルギーの温度係数はプラスになる。Eustathopoulos らのモデル¹³⁾では、マイナスの扱いにしているために、この項の影響を考慮するため、実験値の説明にかなり無理な解釈をせざるを得ない展開となっている。また、Eustathopoulos のモデルでは、2成分系に対してさえ、成分の界面偏析を考慮している。通常、界面偏析は界面エネルギーが大きな値を取る際に、それを緩和する一種の「界面緩和現象」であると考えるべきである。その際、2成分系では、固液界面エネルギーに対して、通常、異種原子間の相互作用がマイナスの系では、偏析が生じる可能性はあるが、マイナスの相互作用の系では、最初から固液界面エネルギーの値は大きくななく、界面偏析が生じる必要性はない。一方、プラスの相互作用の場合には、一般に界面エネルギーが高くなる傾向があるため、界面偏析等の界面緩和が生じたほうが良いと思われるが、実際には、界面偏析が生じると相互作用の関係上、益々界面エネルギーは高くなることが考えられ、実際には界面偏析は生じないと思われる。したがって、2成分系では、界面偏析を考慮してもその影響は非常に小さいと考えられる。ただし、3成分系以上では、主たる濃度の2成分で固液界面の濃度が決まった際、第3成分が界面に偏析することによって界面エネルギーが低下する可能性があり、界面偏析を考慮する意義は大きい。本研究では、3元系は取り扱ないので、ここでは界面偏析は扱わない。

6.2.13. 固液界面エネルギーの推算モデルの導出

以上をまとめると、本研究で提案する推算モデルは次のような仮定を置く。

- (1) 固液界面エネルギーは融解熱と融解のエントロピーの寄与からなる。
- (2) 固液界面エネルギーの温度依存性は正である。
- (3) エントロピーの寄与は、純粋成分の融解のエントロピーに寄与率を掛けた値で評価する。
- (4) 融解熱と融解のエントロピーの寄与は、液相中の各成分のモル分率による加成性で表すことができると仮定する。
- (5) 固相の結晶構造を考慮するが、その際、その固相の主たる成分を溶媒とした場合に、溶質成分については、溶媒と同じ結晶構造をとると仮定した場合の固液界面エネルギーを仮定する。
- (6) 組成の異なる固相と液相が対峙した際に新たに生じる異種原子間相互作用を考慮する。
- (7) 結晶構造の違いによる固液界面の結合数を考慮して、面方位依存性を考慮する。
- (8) 混合のエントロピーの寄与は、三次元と二次元平面では同じであると考え、界面を含む系では過剰量として存在しないと仮定する。
- (7) 固相の結晶構造を考慮するが、その固相の主たる成分を溶媒とした場合、溶質については、溶媒と同じ結晶構造をとると仮定する。

以上の取り扱いを考慮すると、次の固液界面エネルギーの推算式が得られる。

$$\sigma^{LS} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\alpha}{2} \cdot \left\{ (x_A^L \cdot \Delta H_{m,A} + x_B^L \cdot \Delta H_{m,B}) + T \cdot (x_A^L \cdot \Delta S_{m,A} + x_B^L \cdot \Delta S_{m,B}) \cdot \beta + H^{Ex} \right\} \quad (6.3)$$

ここで、 H^{Ex} はひとつの相であると仮定した界面における異種原子の混合の過剰自由エネルギーであり、正則溶体近似を仮定すると、次式で求められる。

$$H^{Ex} = (\Omega_{AB}^{Interface} \cdot x_A^L \cdot x_B^S + \Omega_{AB}^{Interface} \cdot x_A^S \cdot x_B^L) - (\Omega_{AB}^{Liquid} \cdot x_A^L \cdot x_B^L + \Omega_{AB}^{Solid} \cdot x_A^S \cdot x_B^S) \quad (6.4)$$

また、この界面における異種元素の相互作用エネルギー $\Omega_{AB}^{Interface}$ については液相と固相それ

ぞれでの相互作用エネルギー Ω_{AB}^{Liquid} 、 Ω_{AB}^{Solid} から、次式で表せると仮定する。

$$\Omega_{AB}^{Interface} = \frac{\Omega_{AB}^{Liquid} + \Omega_{AB}^{Solid}}{2} \quad (6.5)$$

ここで、 A は固液間界面における 1 モル分の固体原子の面積をもって近似して計算を行う。

また、 x_A^L 、 x_B^L 、 x_A^S 、 x_B^S : A,B 成分の液相 (L) と固相 (S) におけるモル分率を示す。さら

に、 $\Delta H_{m,A}$ 、 $\Delta H_{m,B}$ は A,B 成分の融解熱を、 $\Delta S_{m,A}$ 、 $\Delta S_{m,B}$ は A,B 成分の融解のエントロ

ピーを示す。 β とはエントロピー項の寄与率であり、これについては後述する。また、

Ω_{AB}^{Liquid} 、 Ω_{AB}^{Solid} : 液相と固相の異種原子間相互作用エネルギーである。ただし、本研究で

は、 Ω_{AB}^{Liquid} と Ω_{AB}^{Solid} は温度および濃度の関数であり、正則溶体近似を拡張して対応するこ

とができるという仮定を置いている。また、係数 α は結晶構造、方位と温度に依存する。融点における各構造における、 α の最小値と最大値を次に示す^{14, 22)}。

$$\alpha_{min} = 0.458 \text{ (FCC), } 0.458 \text{ (HCP), } 0.445 \text{ (BCC), } 0.289 \text{ (DC)} \quad (6.6)$$

$$\alpha_{max} = 0.592 \text{ (FCC), } 0.582 \text{ (HCP), } 0.630 \text{ (BCC), } 0.500 \text{ (DC)} \quad (6.7)$$

また、各構造の全ての方位についての α の平均値は次のようになる。

$$\alpha_{ave.} = 0.561 \text{ (FCC), } 0.561 \text{ (HCP), } 0.546 \text{ (BCC), } 0.433 \text{ (DC)} \quad (6.8)$$

推算にはこの平均値を用いた。

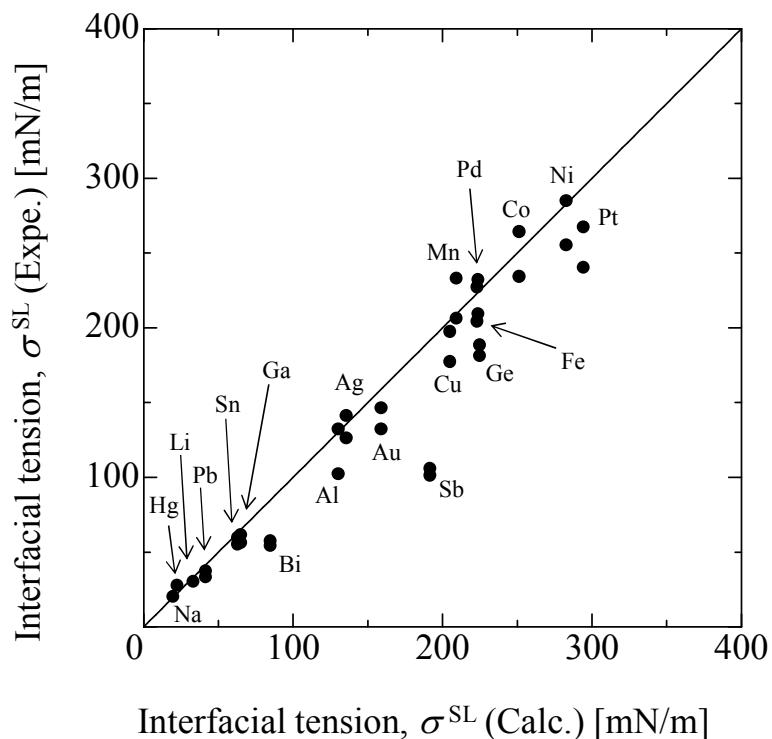
6.3. 既知の固液界面エネルギーの実験値を用いた推算モデルの検証

6.3.1. 純粋金属の固液間界面エネルギー

先に示した推算モデルは純粋金属に対しては次式のようになる。

$$\sigma_i^{LS, Pure} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\alpha}{2} \cdot (\Delta H_{m,i} + T \cdot \Delta S_{m,i} \cdot \beta) \quad (6.9)$$

純金属に対する固液界面エネルギーの計算を行った。その計算結果を Fig. 6.1 に示す。またこれらの純金属に対する固液界面エネルギーの計算値と実験値^{12, 14, 15)}比較を Fig. 6.1 に示す。この図に示した結果では、実験値の大きな値と計算結果が一致しているように見えるが、これは、上述のように、過冷却実験によって得られた実験値の中には温度依存性の関係から小さめの値が得られている場合が多いため、比較的大きな実験値のほうが各成分の融点において



はより正確な値に近いと考えているためである。またこの計算では $\beta=0.8$ としている。この値は、純鉱金属系のみならず、後述の合金系においても実験値を再現する値であることを確認している。

6.3.2. Al 基合金

Al-Bi, Al-In, Al-Pb, Al-Sn の各 2 元系の、823Kにおいて平衡する固相液相間の界面エネルギーを算出した。各合金系の状態図を Fig. 6.2 に示す。また、状態図上に計算条件とした温度とともに平衡する液相と固相の組成を示した。本研究で提案する推算モデルをもって計算した結果は Fig. 6.3 において横軸として示し、あわせて縦軸に実験値を示した⁷⁾。Al-In 系の固液界面エネルギーは文献値に比べてわずかに小さい値となったが、良い一致を示した。

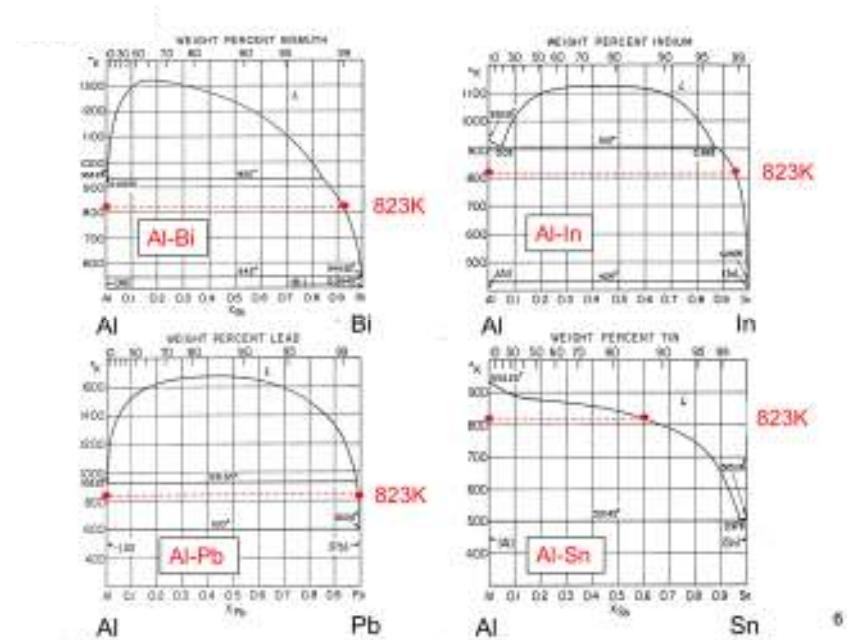


Fig. 6.2 The phase diagrams of the Al-base binary alloys for the calculations.

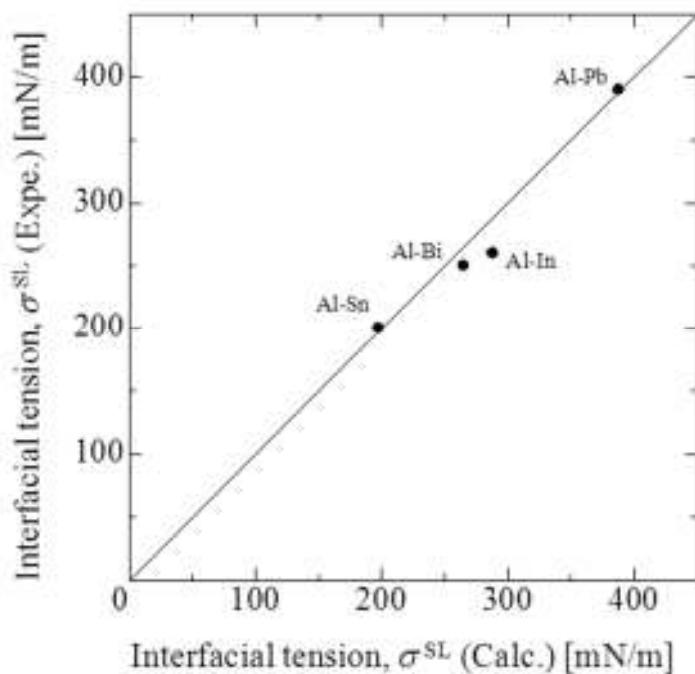


Fig. 6.3 Comparison of (a) the calculated σ_{SL} with (b) the literature values for Al-base alloys¹¹⁾.

6.3.3. Zn 基合金

Zn 基合金系は Zn-In, Zn-Sn, Zn-Bi 系において推算モデルによる固液界面エネルギーの計算値を求めた。Zn-In 系の計算結果と実験報告値⁷⁾の比較を Fig. 6.4 に示した。横軸に推算値を示し、縦軸に推算値を示した。図中で、固液界面エネルギーの値は大きくなっていく、つまり左下から右上へと行くが、この際の計算条件は合金の固相と液相が平衡する温度も下がっていくとともに、Zn-In 合金組成の特に液相の In 濃度が上がっていく。また、Zn-Sn 系合金の固液界面エネルギーの計算結果を Fig. 6.5 に示した。固液界面エネルギーの値が大きくなる、つまり図中で左下から右上へと行く際に、計算条件は、Zn-Sn 合金の高 Zn 濃度域から共晶点へ向けて、固相と液相の平衡する温度は下がるにつれて、合金組成において固相はあまり Sn を固溶しないまま、特に液相の Sn 濃度が高くなっている。Fig. 6.6 には Zn-In, Zn-Sn, Zn-Bi 系合金の比較のため 610K での各合金系での固液界面エネルギーの計算結果を示した。

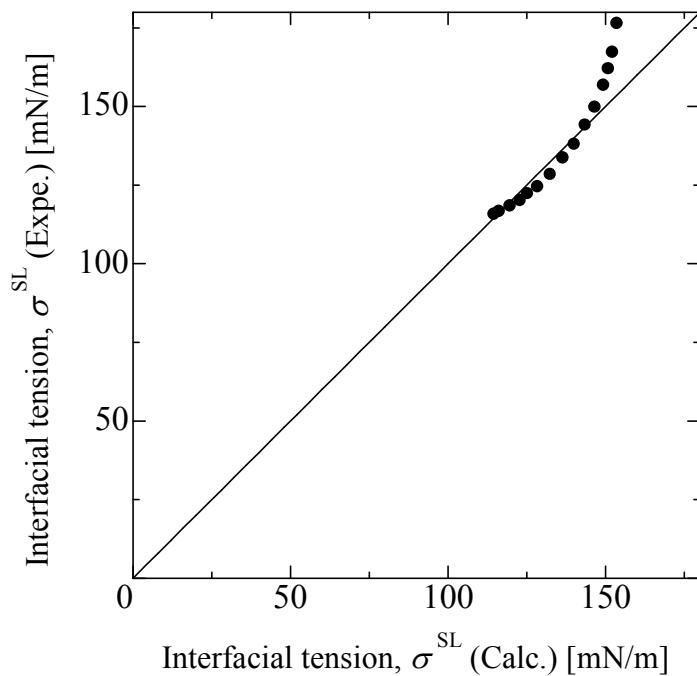


Fig. 6.4 Comparison of the calculated σ_{SL} with the literature values for Zn-In alloys.

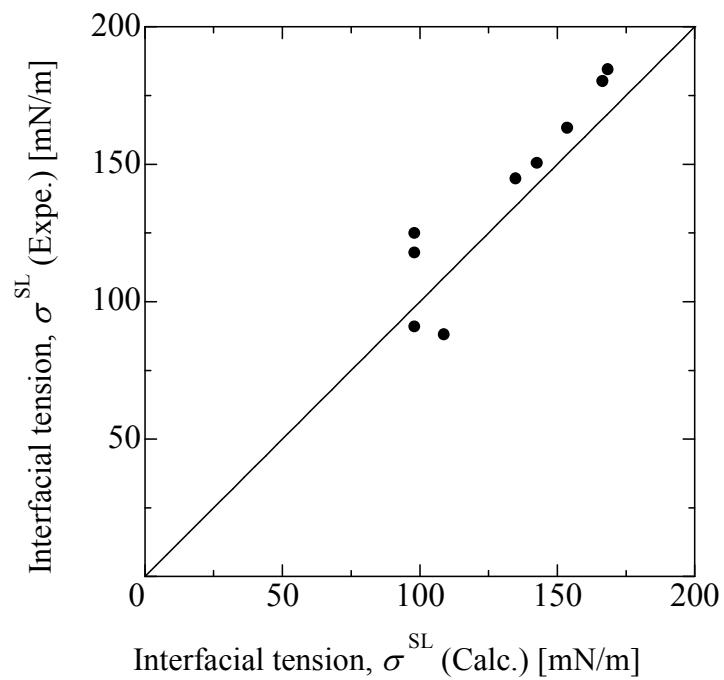


Fig. 6.5 Comparison of the calculated σ_{SL} with the literature values for Zn-Sn alloys.

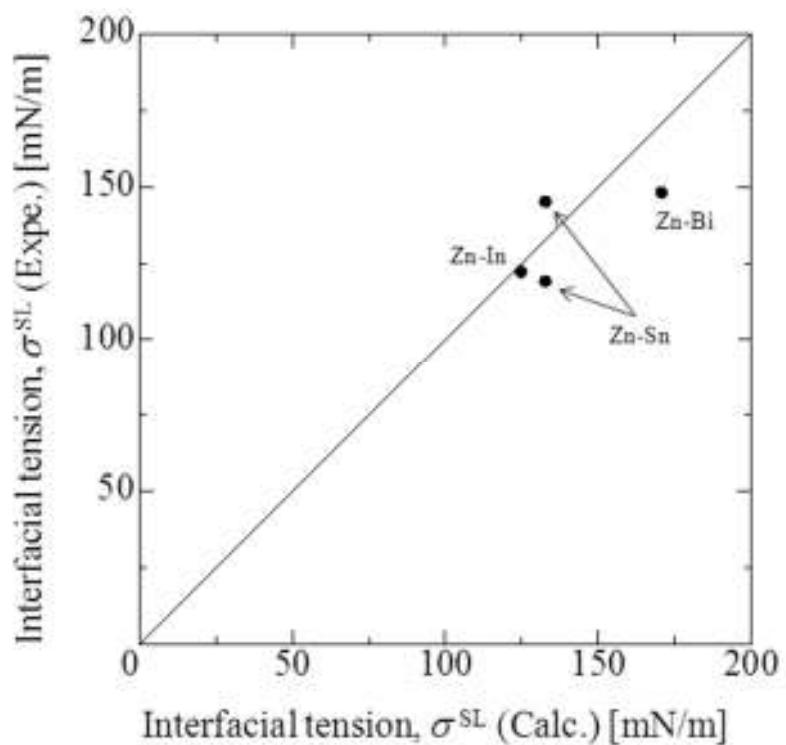


Fig. 6.6 Comparison of the calculated σ_{SL}^{SL} with the literature values for Zn-In, Zn-Sn and Zn-Bi alloys.

6.3.4. Cu-Pb 合金系

Cu-Pb 合金系における計算値と実験値の比較を Fig. 6.7 に示す。縦軸に計算値を示し、横軸に文献値を示している。また、横向きの矢印は面の違いによる実験値の違いを示している⁷⁾。計算条件は固相と液相が共存しそる、1173K, 1073K で行った。固相と液相が共存する温度条件が低いほど、Pb をほとんど固溶しない固相に対して、液相中の Pb 濃度は上がっていく。これらの条件に応じて固液界面エネルギーは小さくなっている。図中では右上から左下へ進む。各条件において良い一致が見られたと言える。

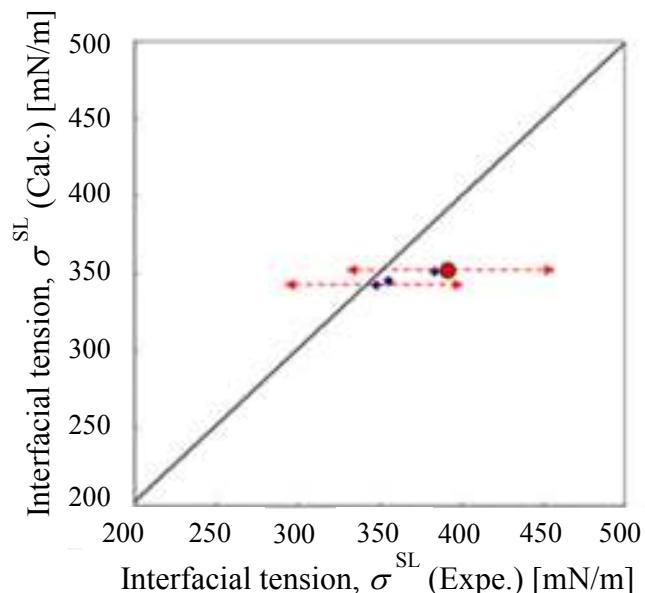


Fig. 6.7 The calculated σ_{SL} of Cu-Pb alloys.

6.3.5. Fe-Cu 合金系の固液界面エネルギーの推算

Fe-Cu 合金系の合金系状態図を Fig. 6.8(a) に示し、固液界面エネルギーの推算結果を Fig. 6.8 (b) に示した。ここで、横軸に液相中の Fe 濃度を示し、縦軸に固液界面エネルギーを示し、実験値¹²⁾との比較を示した。Fig. 6.8(b) の図中左上のプロットが合金系界面エネルギーを示している。また、純 Fe と純 Cu についても計算値を示した。純 Fe の固液界面エネルギーは実験報告値のばらつきが大きいものの、純 Cu や液相中の Cu 濃度が高い合金の固液界面エネルギーの値は実験値と良い一致を示した。

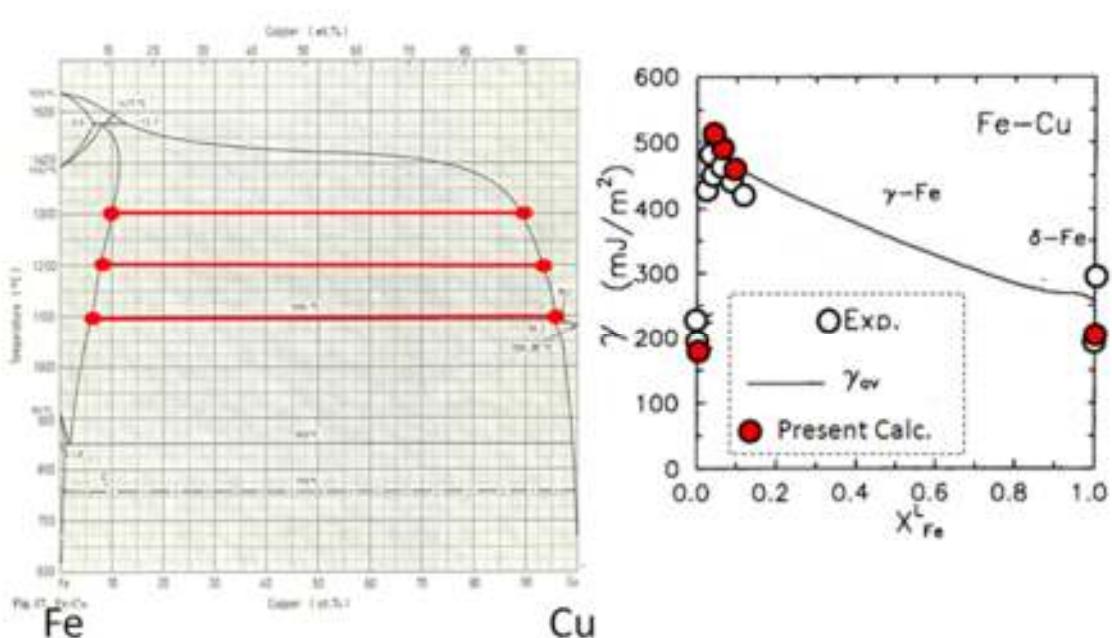


Fig. 6.8(a) Phase diagram of Fe-Cu alloy system and
(b) the calculated σ_{SL} of Fe-Cu alloys.

6.4. 未知の固液界面エネルギーの計算と考察

6.4.1. Fe 基 2 元系合金系の固液界面エネルギーの推算

前節までの計算結果が示すように、本研究で提案した固液界面エネルギーの推算モデルは、上述の過去に報告値を良く再現でき、妥当性を期待できる。そこで、この推算モデルに基づいて、Fe 基 2 元系合金の推算値を求める試みを試みた。Fe 基合金の固液界面エネルギーの情報は様々な凝固現象の解析に必要とされるものであるが、ほとんど情報が整備されていない。なお、異種原子間相互作用係数については一連の CALPHAD 法に基づく状態図計算用熱力学データを利用している。

Fe 基合金の固液界面エネルギーの推算結果を **Table 6.4** に示す。同表中のモル分率は溶質成分に対する値で、熱力学データ²⁵⁻²⁹を用いて計算した固相および液相の平衡組成の濃度である。また、表内では Fe-Cu 合金系の 1573K 以下の条件のみが液相と γ -Fe 相の共存域であり、ほかの条件では液相と δ -Fe 相が共存する。

ここで Fe 基合金の固液界面エネルギーの計算において、液相と δ -Fe 相の共存域および液相と γ -Fe 相の共存域でのそれぞれの計算のために次の融解の自由エネルギーの値を用いた。

Table. 6.4 The calculated σ_{SL} of iron-base binary alloys.

System	Temperature [K]	Liquidus concentration [at.%]	Solidus concentration [at.%]	Solid-liquid interfacial energy [mN/m]
Fe-Al	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.265	0.240	177
	1723	0.350	0.310	163
	1673	0.410	0.375	155
Fe-Si	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.050	0.030	203
	1723	0.110	0.075	192
	1673	0.150	0.120	186
	1573	0.225	0.180	172
Fe-Ni	1808	0.000	0.000	212
	1793	0.040	0.028	214
Fe-Co	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.160	0.120	201
Fe-Cu	1808	0.000	0.000	212
	1798	0.050	0.025	209
	1773	0.090	0.050	207
	1573	0.900	0.100	467
	1473	0.930	0.075	498
	1373	0.960	0.060	524
Fe-Cr	1808	0.000	0.000	212
	1793	0.125	0.005	228
Fe-Mn	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.070	0.045	211
	1746	0.125	0.090	212
Fe-Mo	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.080	0.060	230
Fe-Zr	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.025	0.005	214
	1723	0.050	0.005	215
	1628	0.080	0.005	212
Fe-Ti	1808	0.000	0.000	212
	1773	0.025	0.010	211
	1723	0.055	0.025	210
	1673	0.090	0.045	209
	1573	0.155	0.090	205
Fe-Nb	1808	0.000	0.000	212
	1673	0.090	0.025	226
Fe-Ta	1808	0.000	0.000	212
	1723	0.070	0.050	221
Fe-V	1808	0.000	0.000	212
	1793	0.090	0.050	215
	1773	0.175	0.110	217
Fe-W	1808	0.000	0.000	212
	1803	0.044	0.004	221

$$\Delta G_{Fe}^{0,BCC \rightarrow \text{Liquid}} = 13770 - 7.612 \times T \quad (T_{m,Fe} = 1809\text{K}) \quad (6.10)$$

$$\Delta G_{Fe}^{0,FCC \rightarrow \text{Liquid}} = 14744 - 8.197 \times T \quad (T_{m,Fe} = 1799\text{K}) \quad (6.11)$$

また、液相と δ 相の共存域および液相と γ -Fe相の共存域のそれぞれで固液界面エネルギーの値が次のように求められる。

$$\sigma_{Fe}^{\text{L-BCC}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\alpha_{BCC}}{2} \cdot (\Delta H_{m,Fe}^{\text{L-BCC}} + T \cdot \Delta S_{m,Fe}^{\text{L-BCC}} \cdot \beta) = 212[\text{mN/m}] \quad (6.12)$$

$$\sigma_{Fe}^{\text{L-FCC}} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\alpha_{FCC}}{2} \cdot (\Delta H_{m,Fe}^{\text{L-FCC}} + T \cdot \Delta S_{m,Fe}^{\text{L-FCC}} \cdot \beta) = 233[\text{mN/m}] \quad (6.13)$$

上式の計算では、 $\beta=0.8$ としている。

これより、一般に、Fe合金においては、Feの融点近傍の温度では、液相- γ 相間の固液界面エネルギーのほうが大きいと考えられる。

ここまで得られた鉄系・非鉄系合金の固液界面エネルギーについて、一般的な傾向として、異種原子間の相互作用がプラスで大きな絶対値を持つ場合には、equation 6.3 の最後の項の H^{Ex} の影響を受けて溶質濃度の増加とともに固液界面エネルギーは増加する。しかしながら、それ以外の場合(通常の合金系が相当するように、異種原子間の相互作用がマイナスまたはプラスでも絶対値が大きくない場合には、液相線温度とともに低下する傾向がある。ただし、溶質成分が純粋状態で大きな固液界面エネルギーを持つ場合には、溶質濃度の増加とともに固液界面エネルギーは増大する傾向がみられる。

6.4.2. 合金系における固液間界面エネルギーの組成あるいは温度依存性に関する考察

Eustathopoulos ら¹¹⁾は、合金系における固液間界面エネルギーについて詳細な検討を行っているが、やや無理な解釈が目立つ。例えば、Eustathopoulos ら¹¹⁾は、Cu-Pb, Zn-In, Al-Pb 系などにおいて、純粋な組成の Cu, Zn, Al 固体に対して、溶質成分濃度が液相線に沿って増えると、結果的に温度が下がり、その際、固液界面エネルギーは大きくなっていることを示し、温度依存性に着目して固液界面エネルギーの温度係数はマイナスであるとしている。ところが Ag-Pb 系では、温度係数はプラスになる。この点に対して界面偏析を取り上げて論じている。

この傾向は、本モデルでは非常に単純に評価できる。一般に合金元素(溶質)の濃度増加とともに固液界面エネルギーが増大するのはすべて異種成分間の相互作用がプラスの合金系であり、またこのような系では溶質濃度の増加とともに、液相線濃度が下がる。本モデルの第3項の影響を受けて、このような合金系では溶質濃度の増加とともに固液界面エネルギーは上がる。ただし、第2項の影響を受けて、固液界面エネルギーは下がるが、それを上回るほどのプラスの影響が大きく現れる。一方、Ag-Pb 系も同様に異種原子間相互作用はプ

ラスであり、Pb 濃度の増加とともに液相線温度は下がるけれども、この合金系での異種原子間相互作用は前述の合金系ほど大きくない。そのため、高温では、第 3 項の影響を受けて、Pb 濃度の増加、言い換えると、温度の低下とともに固液界面エネルギーは増加するが、さらに Pb 濃度が増加して液相線温度が下がると第 2 項の影響の方が大きく作用し、固液界面エネルギーは下がり始める。この傾向は、Eustathopoulos のモデル¹¹⁾では残念ながら説明できない。Ag-Pb 系における固液界面エネルギーの Pb 濃度依存性、あるいは温度依存性は、同様な Ag-Bi 系でも成り立ち、第 5 章の実験測定値ではその傾向が表れている。

6.5. 結言

固液界面エネルギーを次式で表す推算式で計算できることを提案した。また、実験での測定が困難である高温条件となる合金系の固液界面エネルギーの予測を行った。

- (1) 既知の純金属の固液界面エネルギーの実験報告値を用いて、固液界面エネルギーの推算モデルにおけるエンタルピー項を 1 として、エントロピー項の寄与する比率 β を 0.8 と求めた。
- (2) 純金属の実験報告値により求めたエントロピー項の寄与率を、合金系の固液界面エネルギーの適用し、得られた推算値が文献値と良い一致を得ることを確認した。
- (3) 合金系の固液界面エネルギーの実験値の報告は限られているため、本研究では得られた推算値の妥当性は十分に検討することはできなかった。しかし、本研究で述べたモデルと計算状態図を求めることができる熱力学データを用いて報告値のない合金系の固液界面エネルギーの推算を行うことができた。

参考文献

- 1) B. J. Keene: *Surf. Interface. Anal.*, Vol. 10(1987), pp. 367-383.
- 2) B.J. Keene: *Intern. Mater. Rev.*, Vol. 38(1993), pp. 157-192.
- 3) A. B. Alchagirov et al.: *Trans. JWRI*, Vol. 30(2001), pp. 287-291.
- 4) J. A. V. Butler : *Proc. Roy. Soc. A.*, 135 (1932), 348.
- 5) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida and S. Hara : *Z. Metallk.*, 87 (1996), 380.
- 6) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back : *ISIJ International*, 46 (2006), 400.
- 7) N. Eustathopoulos: *Intern. Mat. Rev.*, Vol. 28(1983), pp. 189-210.
- 8) A.S. Skapski, *Acta Metall.*, Vol. 4(1956), pp. 576-582.
- 9) R. H. Ewing, *J. Cry. Growth*, Vol.11(1971), pp. 221-224.
- 10) F. Spaepen, *Acta Metall.*, Vol. 23(1975), pp. 729-743.
- 11) Waseda and Miller, *Trans. JIM*, Vol. 19(1978), pp. 546-552.

- 12) Miedema and den Broeder, *Z. Metallk.*, Vol. 70(1979), pp. 14-20.
- 13) N. Eustathopoulos and D. Pique, *Scr. Mater.*, Vol. 14(1980), pp. 1291-1296.
- 14) L. Gránásy and M. Tegze and A. Ludwig, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 133A(1991), pp. 577-580.
- 15) Q. Jiang, H. X. Shi and M. Zhao, *Acta Mater.*, Vol. 47(1999), pp. 2109-2112.
- 16) Kaptay, *Trans. JWRI*, Vol. 30(2001), pp. 245-250.
- 17) H. Jones, *Mater. Lett.*, Vol. 53(2002), pp. 364-366.
- 18) R. M. Digirol, *Surface Science*, Vol. 555(2004), pp. 68-74.
- 19) K. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, T. Shishido, *J. Cry. Growth*, Vol. 260(2004), pp. 372-383.
- 20) N. Eustathopoulos, *Scr. Metall.*, Vol. 14(1980), pp. 1291-1296.
- 21) R. Warren, *J. Mater. Sci.*, Vol. 15(1980), pp. 2489-2496.
- 22) L. Gránásy and M. Tegze: *Mater. Sci. Forum*, Vol. 77 (1991), p. 243-256.
- 23) I. Shimizu and Y. Takei, *Acta Mater.*, Vol. 53(2005), pp. 811-821.
- 24) D. Turnbull and R. E. Cech, *J. Appl. Phys.*, Vol. 21(1950), pp. 804-810.
- 25) R. Becker, *Annalen der Physik*, Vol. 32(1938), pp. 128-140.
- 26) L. Kaufman, *CALPHAD*, Vol. 2(1978), pp. 55-80.
- 27) L. Kaufman, *CALPHAD*, Vol. 2(1978), pp. 295-318.
- 28) L. Kaufman, *CALPHAD*, Vol. 2(1978), pp. 325-348.
- 29) L. Kaufman, *CALPHAD*, Vol. 3(1979), pp. 45-76.
- 30) S. Ohguchi, D. G. C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J. H. E. Jeffs, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 11(1984), pp. 202-213.

第7章 総括

過去数10年にわたって進展を続けるマイクロエレクトロニクスにおいて、表面実装をはじめとした微細化の潮流に貢献するため、はんだ肉盛りのサイズを小さくすることが重要だと考えた。そこで、過去研究室で Takahira らが発見した特異拡張濡れ現象をこれに適用するための検討を試みた。レーザ照射によって局所的に微細構造を作製するという方法を提案し、その方法を用いて実際に任意の部位にのみ特異拡張濡れを示すことを確認することを目的とした。このレーザ照射によって作製した微細な凹凸構造は「表面微細クレバス構造」と名付けた。

レーザ照射によって接合箇所までの表面微細クレバス構造の任意の経路を作製し、液体金属の設置位置から離れた場所での接合が可能ではないかと考え、Cu 試料上の離れた地点に液体 Bi を設置して接合箇所まで自発的に特異拡張濡れが生じて、接合するか基礎的な検討を試みた。

本研究では、表面クレバス構造の有効性を確認するために、Sn や、Sn-Pb 共晶はんだを用いて浸透実験、接合実験を行った。次に、汎用性の高い金属である Fe 基板に対しても表面微細クレバス構造の作製および液体金属の浸透実験を試みた。

以上の特異拡張濡れ現象を通じて濡れ現象の知見を得た一方で、金属固体基板に対する液体金属の濡れ性に密接に関係する濡れ現象を支配する因子である固液界面エネルギーについて、静滴法において、基板に対して構成成分濃度が不飽和な液滴試料を用いて、Dupre の式が成り立つ液滴形状を作製し、この液滴縁近傍の平衡形状をマイクロサイズで観察することによって固液界面エネルギー測定方法を確立することを目的とした。

第1章は序論であり、本研究の背景として、プリント基板上の配線と電子部品の電極との接合など微小金属同士のはんだ付け技術の役割ならびにその課題について述べた。また、この微小はんだ付け部に対して局所的に特異拡張濡れを適用することの目的と意義を示すとともに、濡れ性に影響する各種界面エネルギーの値とその測定方法の確立の重要性について述べた。

第2章では、金属基板上に局所的に特異拡張濡れを生じさせるために必要な金属表面微細構造を形成する手法としてレーザ照射を提案し、Cu 基板へ YAG レーザの照射を行い、その構造を調査した。また、レーザ加工後の表面構造への液体 Bi の濡れ性を評価するとともに、2枚の Cu 基板および Cu 基板と複雑な形状を有する Cu 材料の接合を試みた。これらの結果から以下の知見を得た。まず、レーザ照射によって Cu 板表面に深く入り組んだ穴と突起物が並んだ複雑な形状の微細構造が確認された。本研究ではこの構造を“表面微細クレバス構造”と名付けた。また、Cu 板表面微細クレバス構造に対して、液体 Bi は特異拡張濡れを示した。また、表面微細クレバス構造への選択的な濡れが可能であり、接合後のはんだ材料の肉盛りの形成を伴わない2枚の Cu 板の接合が可能であることを示した。さらに、表面微細クレバス構造は接合材の接合部への液体金属を輸送するための経路として有用であり、同技術を利用した接合は空間的制約が大きいような接合において有効であることが示唆された。

第3章では、Cu と化合物を生成する Sn もしくは Sn-Pb 共晶はんだを用いて Cu 板にレーザ照射して形成した表面微細クレバス構造上での濡れ性を調査するとともに同濡れを利用した2枚の Cu 板の接合を試みた。これらの結果から、Sn や共晶はんだは Cu 板上表面微細クレバス構造に

対して拡張濡れを示すことや、表面微細クレバス構造による Sn もしくははんだの特異拡張濡れを利用することにより 2 枚の Cu 板の接合が可能であることを明らかにした。

第 4 章では、Fe 基板表面においてレーザ照射による表面微細クレバス構造の形成を試みるとともに、その表面構造を有する基板に対して各種低融点金属 Sn, In, Bi を液相として供して濡れ性の評価を行った。これらより、レーザ照射によって Fe 基板表面に、深く入り組んだ溝状の穴と突起が並んだ複雑な形状の表面微細クレバス構造が作製されるのを確認した。また、液体 Sn, 液体 In は Fe 基板上に作製した表面微細クレバス構造上で特異拡張濡れを示した。一方、本研究における鉄基板へのレーザ照射条件、実験条件では液体 Bi は Fe 基板上に作製した表面微細クレバス構造で特異拡張濡れを示さなかった。さらに、表面微細構造とともに、物質間固有の接触角が特異拡張濡れに大きく影響することが示唆された。

第 5 章では、静滴法を行うにあたって、液滴用試料の組成中において固体基板の成分が不飽和である試料を用いて、実験中に固体基板を溶解させることによって、Dupre の式が成り立つ液滴形状を作製し、この液滴の縁の近傍の平衡形状をマイクロサイズで観察することによって固液界面エネルギーの測定方法を確立することを最終的な目的とした。その結果、Ag-Bi 系について Ag 板に予め穿孔した基板試料を用い、Bi 試料を用いて静滴法を行うことにより得られた固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所的な形状から観察される固気液三相界面の二面角の角度と、実験保持温度から平衡濃度の液体の表面張力を Dupre の式に代入することによって、既存の推算モデルにより得られた推算値とおよそ異なる固液界面エネルギーの値を得た。また、Cu-B 系について Cu 板に予め穿孔した基板試料を用い、液滴用試料は Cu-B 合金の亜共晶組成試料を用いて静滴法を行うことにより得られた固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所的な形状から得られる固気液三相界面の二面角の角度と、実験温度で平衡する液相線組成の合金液体の表面張力を Dupre の式に代入することによって、既存の推算モデルにより得られた推算値とおよそ異なる固液界面エネルギーの値を得た。本実験で同時に評価された固体の表面エネルギーについても純 Cu 固体の表面エネルギーの文献値と良い一致を得た。さらに、Ge-Cu 系について平滑な Ge 基板を用い、Ge-Cu 合金の亜共晶組成試料を用いて静滴法を行うことにより固気液三相が共存する液滴の縁近傍の局所計上を得ることが得ることができた。しかし、得られた固気液三相の二面角の値と、実験中の保持温度での平衡組成の合金液体の表面張力を Dupre の式に代入して得られた固液界面エネルギーの値は、既存の推算モデルから得られた値よりも大きな値を示した。また、本実験で同時に得られた固体の表面エネルギーは文献値と大きく異なることはなかった。

第 6 章では、固液界面エネルギーを推算するモデルを提案した。特に、固液間界面自由エネルギーに対するエンタルピー項とエントロピー項の寄与について詳細な検討を行った。また、実験での測定が困難である高温条件となる合金系の固液界面エネルギーの予測を行い、得られた推算値が文献値と良い一致を得ることを確認した。なお、合金系の固液界面エネルギーの実験値の報告は限られているため、本研究では得られた推算値の妥当性は十分に検討することはできなかつたが、本研究で述べたモデルと計算状態図を求めるができる熱力学データを用いて報告値のない合金系の固液界面エネルギーの推算を行うことができた。

以上、任意の局所的な箇所に特異拡張濡れ現象を起こすため、レーザ照射によって微細な凹凸構造を作製することを提案した。また、特異拡張濡れには、表面の微細構造の性状のほかに、基礎的な濡れ性の影響が大きいことを示した。また、濡れ現象の様態を決定する界面エネルギーの中でも特に知見の少ない固液界面エネルギーについてこの測定と推算モデルを提案した。これらの知見が、今後の工程の発展に生かされることを期待したい。

本研究に関する成果

投稿論文

(1) Atsushi Fukuda, Takeshi Yoshikawa and Toshihiro Tanaka

"A fundamental approach for the measurement of solid-liquid interfacial energy"

Journal of Physics: Conference Series Vol. 165 (2009) No. 1, 012079.

Atsushi Fukuda et al 2009 J. Phys.: Conf. Ser. 165 012079

(2) Atsushi Fukuda, Hiroyuki Matsukawa, Hiroki Goto, Masanori Suzuki, Masashi Nakamoto, Ryo Matsumoto, Hiroshi Utsunomiya and Toshihiro Tanaka

"Metal-Metal Joining by Unusual Wetting on Surface Fine Crevasse Structure Formed by Laser Treatment"

Metals Transactions, JIM Vol. 56(2015), No. 11, pp. 1852-1856.

(同名和文：日本金属学会誌 Vol. 79 (2015), No. 1, pp. 23-28.)

(3) 福田敦, 佐竹義旦, 後藤弘樹, 鈴木賢紀, 中本将嗣, 松本良, 宇都宮裕, 田中敏宏

レーザ加工により表面微細構造を作製した鉄基板と液体 Bi、In および Sn の濡れ性

スマートプロセス学会誌 Vol. 5(2016), No. 2 (In press)

学会発表

- (1) ○福田敦・島田峻輔・吉川健・田中敏宏, 高田良久
Si-Mn 含有鋼板に対する溶融亜鉛の動的濡れ性の測定
第 155 回春季講演大会, 武藏工業大学
2008 年 3 月 26 日-28 日
- (2) ○福田敦, 吉川健, 田中敏宏
合金系の固液界面エネルギーの測定方法の基礎的検討
第 156 回秋季講演大会, 熊本大学
平成 20 年 9 月 23 日-25 日
- (3) ○Atsushi Fukuda, Takeshi Yoshikawa, Toshihiro Tanaka
"Measurement of solid-liquid interfacial energies in alloy by observation of solid-liquid-gas interface shape"
Osaka University - NIMS Young Scientist Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design, 10 November 2008, HOTEL HANKYU EXPO PARK, Osaka, Japan
- (4) ○福田敦・北村知子・田中敏宏
固体金属の表面エネルギーの推算モデル
第 157 回春季講演大会, 東京工業大学
2008 年 3 月 28 日-30 日
- (5) ○福田敦, 大塚俊一, 吉川健, 田中敏宏
三相界面形状の観察による塩化物系の固液界面エネルギーの測定
第 158 回秋季講演大会, 京都大学
2008 年 9 月 15 日-17 日
- (6) ○A. Fukuda, T. Yoshikawa, T. Tanaka
"Measurement of solid-liquid interfacial energies in alloys"
6th International Conference High Temperature Capillarity, HTC-2009
May 2009, Athens
- (7) 佐竹義旦, ○福田敦, 中本将嗣, 松川浩之, 後藤弘樹, 松本良, 宇都宮裕, 田中敏宏
レーザー加工による表面微細クレバス構造を有する材料への特異拡張濡れによる接合の試み
日本金属学会秋季講演大会 2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学

(8) ○中本将嗣 福田敦 Jenna PINKHAM Siboniso VILAKAZI 後藤弘樹 松本良 宇都
宮裕 田中敏宏

レーザー処理表面微細クレバス構造を利用した

化合物生成を伴う特異拡張濡れによる金属接合の試み

Trial of Metal-Metal Joining by Unusual Wetting with Compound Formation
on Laser-treated Surface Fine Crevice Structure

22th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (Mate 2016),
2016.2.2-3, Yokohama.

他の論文、解説

(1) 福田敦, 山田隆行, 別芝範之, 加柴良裕

Sn-3Ag-0.5Cu はんだの溶融過程における Sb 粉末溶解現象および接合部の信頼性評価
“Dissolution Phenomenon of Sb Powder into Sn-3Ag-0.5Cu Solder in Reflow Process and Reliability Assessment for Micro-joint”

スマートプロセス学会誌, Vol. 3(2014), pp. 192-198.

(2) Hiroaki Tatsumi, Sho Kumada, Atsushi Fukuda, Hiroshi Yamaguchi and Yoshihiro Kashiba

“Impact of Metallurgical and Mechanical Properties of Sintered Silver Nanoparticles on Die-attach Reliability of High-temperature Power Modules”

Proc. IMAPS 48th Annual International Symposium on Microelectronics, (2015), pp. 842-847.

他の学会発表

(1) ○福田敦, 塩谷景一, 池内建二

高回転速度域で摩擦圧接された銅とアルミニウムとの接合部組織

Joint Microstructure of Copper to Aluminum Friction-Welded at High Rotation Speeds

溶接学会秋季講演大会, 2012 年 9 月 26 日-28 日, 奈良県文化会館・奈良商工会議所

(2) ○福田敦, 山田隆行, 別芝範之, 加柴良裕

Sb 粉末を添加した Sn-3Ag-0.5Cu はんだの接合信頼性

Reliability of Microjoint of Sn-3Ag-0.5Cu Solder with Addition of Sb Powder

20th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (Mate 2014),
2014.2.4-5, Yokohama.

(3) ○巽裕章, 熊田翔, 福田敦, 山口博, 加柴良裕

銀ナノ粒子焼結接合部の信頼性に及ぼす機械的特性の影響

Effects of Mechanical Properties of Sintered Silver Nanoparticles on Bonding Reliability

21th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" (Mate 2015),
2015.2.3-4, Yokohama.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、懇切な御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 教授 田中敏宏博士、講師 平井信充博士（当時）、助教 吉川健（当時）に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、懇切な御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 教授 藤本公三博士、大阪大学大学院工学研究科 教授 廣瀬明夫博士に深く感謝し、謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、懇切、有益な御助言および御配慮を賜りました大阪大学大学院工学研究科附属異方性カスタム設計・AM 研究開発センター 助教 中本将嗣博士（現、同 低温センター）に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、懇切な御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 教授 宇都宮裕博士、准教授 松本良博士に深く感謝致します。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、懇切、有益な御助言および御配慮を賜りました大阪大学大学院工学研究科三菱電機生産コンバージング・テクノロジー共同研究講座 招聘教授 加柴良裕博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、懇切、有益な御助言および御配慮を賜りました千住金属工業株式会社 上島稔氏に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、有益な御助言、御協力を賜りました中山石灰工業株式会社 上田満氏（当時、2008年逝去）および田中研究室の皆様に深く感謝の意を表します。

最後になりましたが、これまで自分を支えてくれた友人、自分を育ててくれた両親および弟に深く感謝し、御礼申し上げます。