

無酸素銅の拡散接合部に及ぼす接合面での結晶方位差の影響

大橋 修**, 吉岡 隆幸**, 新田 勇***, 古田 徳秋****

Effect of Misorientation Angle at Bonded Interface on Diffusion Bonding Joints Using Oxygen Free High Conductor Copper

by Osamu OHASHI**, Takayuki YOSHIOKA**, Isami NITTA*** and Noriaki FURUTA****

The aim of this study is to investigate the effect of misorientation angle at bonded boundary on the tensile properties and the interface energy at the bonded boundary. The interface energy was evaluated with an observation of dihedral angle of the groove with a free surface which was achieved by thermal etching. The misorientation angle at the bonded boundary was measured by the electron channelling pattern method. The results obtained are as follows. (1) The interface energy at the bonded boundary depends on the misorientation angle at the bonded boundary, the bonding temperature and the thickness of surface oxide film. But the fracture strength does not depend on the misorientation angle. (2) The interface energy at the low angle bonded boundary below 5° is lower than that at the grain boundary in the base metal. The interface energy at the high angle bonded boundary at 18 up to 30° is higher than that in the base metal. (3) The interface energy of bonded boundary decreases with an increase in bonding temperature and a decrease in thickness of surface oxide film. (4) The number of void at the low angle bonded boundary is fewer than that at the high angle bonded boundary after the thermal etching, the size of the void is smaller than that at the high angle bonded boundary. The number and size decrease with an increase in the bonding temperature.

Key Words: Copper diffusion bonding, single crystal, misorientation angle, bonding boundary, low angle boundary, high angle boundary, low angle boundary

1. 緒 言

材料開発において、粒界での結晶方位差と材料の諸性質との関係の研究が多く、材料について行われている¹⁾。モリブデンの双結晶を用いた実験で、粒界での原子の整合性の低下とともに、粒界の強さが低下する事が知られている^{2,3)}。

また、拡散接合の接合過程及び接合箇所の性質が、接合面での結晶方位差によって大きく影響されることが予想される。そこで、単結晶材料を用いて、接合面での結晶方位差の継手強さへの影響について検討されている。シリコン⁴⁾、モリブデン⁵⁾、Ni基耐熱合金^{6,7)}の単結晶を用いた実験で、接合面での原子の整合性の低下とともに、接合強さが低下すること、またNi基耐熱合金では、析出物が多くなることが報告されている⁸⁾。一方、銅の拡散接合では、接合

中に多結晶体となり、単結晶のまま接合するのは困難で⁹⁾、結晶方位差の引張強さへの影響は明らかになっていない。

モリブデン、シリコンの材料では、界面での結晶方位差が接合強さに大きく影響するが、他の材料では明確ではない。このように、単結晶を用いた拡散接合の研究は行われているが、特定の材料に限られ、結晶方位差が引張強さや界面エネルギーに及ぼす影響^{10,11)}については十分明らかになっていない。

そこで、本研究では対象材料として銅を選定し、接合界面での結晶方位差が、接合部に与える影響を継手の引張強さ、破断形態、また接合部を加熱した際に接合部に形成される溝の角度から測定した界面エネルギーから考察した。

2. 供試材及び実験方法

供試材は、直径12 mmの無酸素銅棒(酸素量0.0001 mass%以下)である。この供試材を高速切断機で60 mmの長さに切断し、切断面を旋盤加工した。また、接合面でのねじり角を測定するために、試験片の側面にV溝加工を施した。その後、銅の結晶粒を粗大化させる目的で、試験片を石英管に真空封入し、電気炉にて1000℃で32 d加熱した。試験片への加工歪みを最小限に低くするため、放電加工にて所定の長さに切断した。

*原稿受付 平成11年7月5日 平成10年度秋季全国大会で発表

**正 員 新潟大学大学院自然科学研究科 Member, Niigata University, Graduate School of Science and Technology

*** 新潟大学大学院自然科学研究科 Niigata University, Graduate School of Science and Technology

****正 員 (現:日野自動車工業株) Member, Hino Motors, Ltd.

その後、切断面を研磨紙及びバフで研磨し、研磨面に残留する研磨剤除去の目的で、電解研磨した。電解研磨に際して、磷酸 (85%) 溶液を用い、電流密度 10 A/dm^2 、研磨時間 3 min 、液温 20°C で行った。これらの試験片をアセトン中で超音波洗浄し、接合に供した。なお、触針型表面粗さ計 (Dektak3030ST) での接合面の粗さ (最大高さ: Ry) は 170 nm であった。

酸化の影響を検討するため、一部の電解研磨試験片を、 300°C で 15 min 大気中加熱し、積極的に酸化皮膜を形成させた。酸化試験片と電解研磨試験片とを深さ方向にオージェ電子分光分析した結果、電解研磨試験片では表面のみ電解研磨液成分のリンが微量検出された。両試験片とも表面には多量の酸素が検出され、アルゴンイオン衝撃時間とともに酸素量は減少した。酸素量が半分に低下する時間は、電解研磨のみの試験片では 0.8 min 、酸化皮膜を形成させた試験片では 335 min であった。この結果から、酸化処理によって酸化皮膜の厚さは約 420 倍に増加する。

このように加工処理した試験片を真空装置内に設置し、雰囲気圧力 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空中で、加熱、加圧して接合した。加熱にはモリブデンヒータを使用し、温度測定には K 熱電対を用い、接合面近傍に取り付けた。

試験片形状を Fig. 1-(A) に示す。接合に際しては、側面の V 溝を利用して、接合面でのねじり角を決定した。本実験ではねじり角 0° 及び 90° とした。なお、継手の引張試験片では、接合後の長さが 60 mm 、接合部の粒界溝観察用は 30 mm とした。

接合部の引張試験は引張速度 1 mm/min で行い、その破面を走査型電子顕微鏡で観察した。

接合部の熱腐食試験片は、Fig. 1-(B) に示すような形状に接合部を放電加工にて切断し、研磨紙及びバフで研磨後、電解研磨して、熱処理に供した。

次に、界面エネルギーを測定するための、接合部断面の熱腐食方法について述べる。 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空中及び $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ のアルゴン中で加熱した試験片表面を、走査型レーザー顕微鏡 (オリンパス製, OLS1000, 対物レンズ倍率: 100 倍) で観察した結果を示す。

Fig. 2-(A) に真空中で加熱した表面と、Fig. 2-(B) に $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ のアルゴン雰囲気中で加熱した表面を示す。真空中加熱

した(A)では、結晶粒内に縞模様が観察され、個々の結晶粒の表面が凹凸化している。一方、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ のアルゴン雰囲気中で加熱した(B)には、結晶粒内の凹凸化が見られない。

Fig. 3 には、Fig. 2-(B) の矢印方向での表面形状の測定結果を示す。Fig. 3 中での矢印で示した箇所が、接合境界部の粒界溝で、走査型レーザー顕微鏡で、粒界溝の 2 面角を測定することが出来る。

以上の事から、接合境界の溝の角度は、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ のアルゴン雰囲気中で加熱した試験片について走査型レーザー顕微鏡で測定した。

また、結晶方位の決定は、Electron Channelling Pattern (以下 ECP 法と略す) 法を用いた。使用した機器は日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-6400 である。

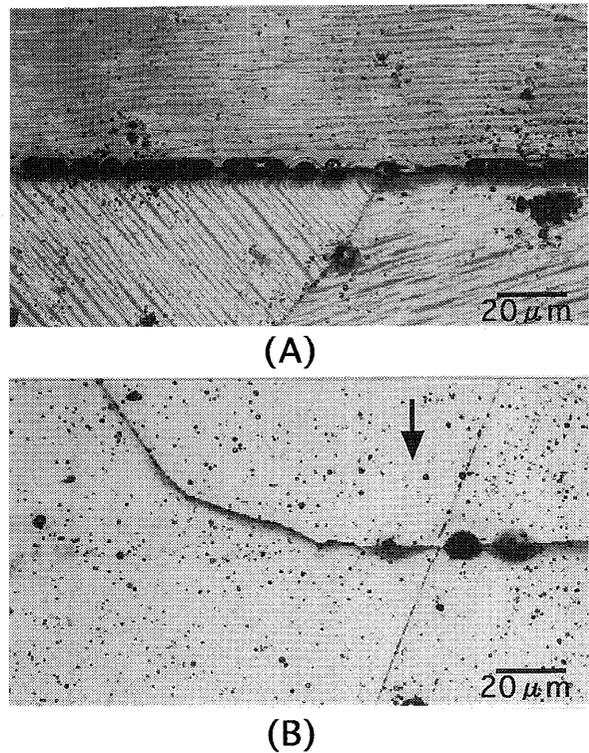


Fig. 2 Scanning laser micrographs at cross-sectional joints heated at 950°C for 4 h in (A): vacuum ($1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) and (B): argon gas ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$).

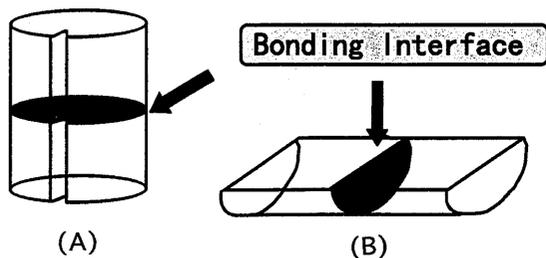


Fig. 1 Configuration of specimens. (A) is for bonding, (B) is for observation of dihedral angle at groove.

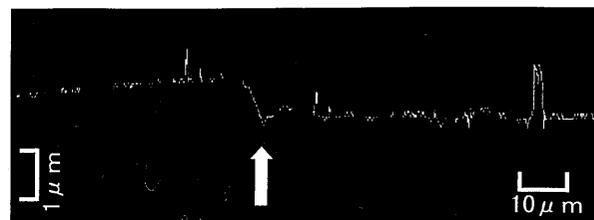


Fig. 3 Surface profile at bonded boundary in Fig. 2-(B) by scanning laser microscope. The arrow shows the bonded boundary.

3. 実験結果及び考察

3.1 引張強さへの影響

結晶粒を粗大化した材料を 5 MPa の接合圧力下で接合した結果、600℃から接合し始め、接合温度の上昇とともに接合部が変形した。700℃での接合部の断面積の増加量が 0.2~0.4%、900℃では約1.5%であった。

まず、Fig. 4 に、700℃で接合した接合部の断面の光学顕微鏡写真を示す。(A)はねじり角 0° の接合部断面の結果である。矢印で示す接合線上で結晶方位が一致している領域が

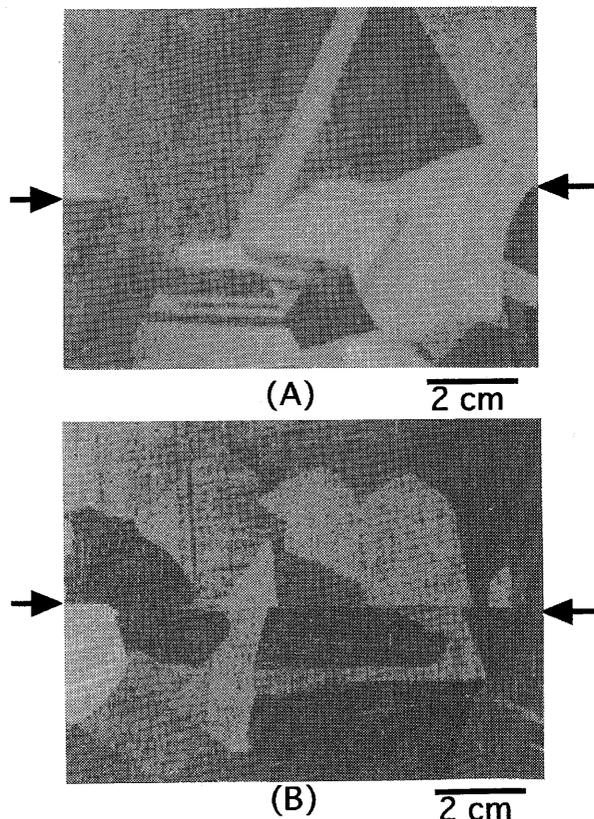


Fig. 4 Optical photographs at cross-sectional joints bonded under (A): twist angle 0° and (B): 90°.

約50%ある。一方、ねじり角90°の接合部断面(B)では、接合面での結晶方位の一致する領域は見られなかった。

本実験では、放電加工と接合面研磨による全体の切り代は0.3 mm である。しかし、材料の結晶粒の平均粒径が25 mm であることから、ねじり角が0°の(A)では、結晶方位差のない元の結晶粒同士が接合する領域が約50%あることが光学顕微鏡観察から分かった。

そこで、ねじり角が0°と90°での接合試験片を引張試験し、接合部の強さへの結晶方位差の影響を検討した。Table 1 に、ねじり角が0°と90°での、接合時の変形度と引張強さを示す。その結果、接合部の引張強さにはねじり角の影響は見られない。

次に、これらの接合破面を走査型電子顕微鏡観察した結果を Fig. 5 に示す。(A)はねじり角 0°、(B)は90°の接合部の破面結果である。ねじり角 0°での(A)の写真中の1は未接合部であり、2は高倍率で観察するとデンプルが観察され、接合部の破断領域である。接合面は全体一様に接合しておらず、接合領域と未接合領域が混在している。ねじり角90°での(B)の写真中においても未接合部の1と接合部の2が混在しており、ねじり角の破面形態への影響は少ない。

以上の結果、ねじり角 0°では、結晶方位が一致する領域が約50%あり、ねじり角が90°では、結晶方位が一致する領域はほとんどない。これらの試験片での引張強さ及び破面形態には差がないことから、接合面での結晶方位差がほとんど影響しないことが明らかとなった。

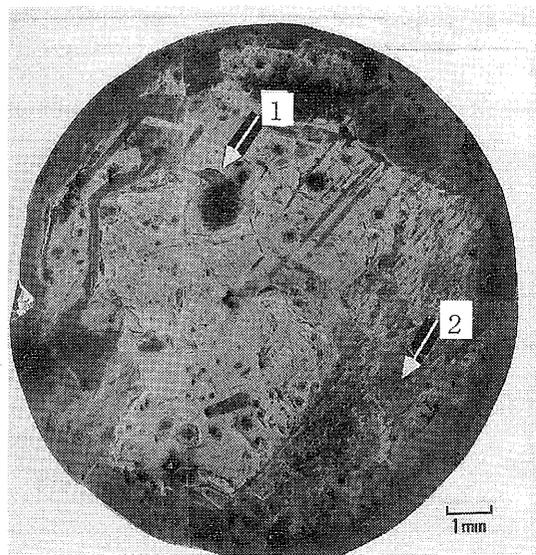
3.2 熱腐食で形成される粒界溝

熱腐食によって接合粒界に形成される溝の角度から、界面エネルギーを推測することができる^{12,13}。そこで、接合温度、接合界面での結晶方位差、酸化皮膜の接合粒界の溝形状への影響を検討した。

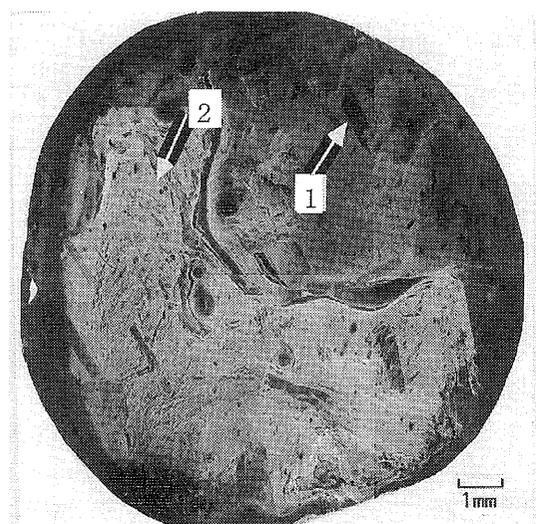
個々の結晶粒の結晶方位を ECP 法で決定し、ステレオ投影図上に表記し、結晶粒間の方位差を測定した。接合部を熱腐食すると、粒界部に溝が形成され、その溝の角度 α をレーザ顕微鏡で測定した。測定に際しては、対象とする粒界について2~3つの領域で測定した。1つの領域について約 2 μ m 間隔で10点測定し、それぞれの領域での平均

Table 1 Tensile strength of joints bonded under twist angle 0° and 90°.

	Tensile Strength (MPa)		Bonding Deformation (%)	
	Measurement Value	Average Value	Measurement Value	Average Value
Twist Angle : 0°	1 2 5	1 4 8	0. 3	0. 3
	1 7 0		0. 3	
Twist Angle : 9 0 °	1 3 4	1 5 1	0. 2	0. 3
	1 6 7		0. 4	



(A)



(B)

Fig. 5 Scanning electron micrographs showing fractured surface of joints bonded under (A): twist angle 0° and (B): 90°. Mark 1 shows no bonded area, mark 2 shows bonded area.

を求めた。

まず最初に、接合温度700°C、ねじり角0°での接合部について、 1×10^5 Paのアルゴン中で950°C加熱した際の、加熱時間による溝の角度の変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。ECP法で測定した結果、光学顕微鏡で結晶方位差がない粒界については、結晶方位差は2°, 3°, 4°であった。一方、接合部で結晶方位差の大きい粒界について、ECP法で測定した結果、29°と30°であった。一方、母材の結晶粒界の結晶方位差は28°, 31°であった。

以下の実験でいずれもECP法で結晶方位を測定したが、接合面での結晶方位差が少ない領域では、いずれも5°

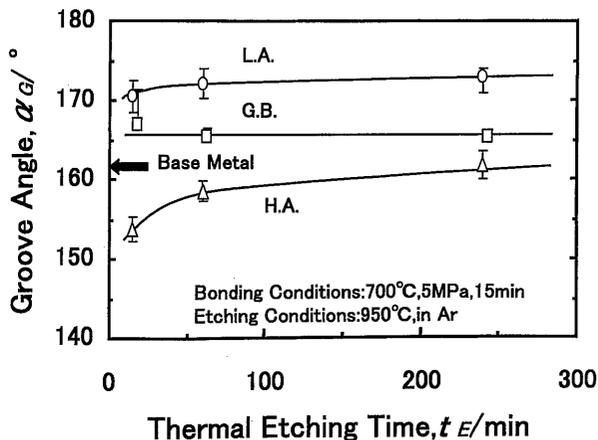


Fig. 6 Effect of thermal etching time on groove angle at various boundaries of joints bonded at 700°C. L.A. boundaries: 2°, 3°, 4° H.A. boundaries: 29°, 30° G.B. boundaries: 28°, 31°

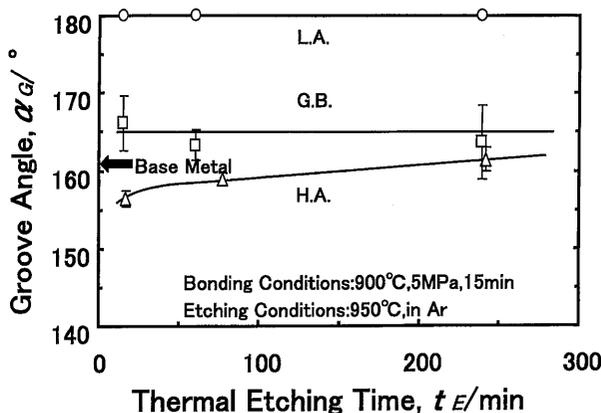


Fig. 7 Effect of thermal etching time on groove angle at various boundaries of joints bonded under 900°C. L.A. boundaries: 1°, 2° H.A. boundaries: 18°, 19° G.B. boundaries: 19°

以下で、ここではL.A.粒界 (Low Angle Boundary) と呼ぶ。結晶方位差の大きい領域では、18~30°で、この接合部の粒界をH.A.粒界 (High Angle Boundary) 呼ぶ。また、母材の結晶粒界はG.B.粒界 (Grain Boundary) と呼ぶ。

Fig. 6で、L.A.粒界及びH.A.粒界ともに、熱腐食時間を長くすると溝角度が大きくなる。しかし、母材のG.B.粒界は熱腐食時間を長くしても、溝角度に変化がなく、一定である。

母材の大傾角粒界の文献値 (図中でBase Metalで表示) は約161°であることが知られており¹³⁾、実測した母材のG.B.粒界も、それに近い値を示している。H.A.粒界の溝角度は、母材のG.B.粒界よりも小さく、L.A.粒界の溝角度は、母材のG.B.粒界よりも大きかった。

次に接合温度が900°Cと高い接合部での、溝角度の熱腐食時間の変化を Fig. 7 に示す。接合温度が900°Cの場合、変形

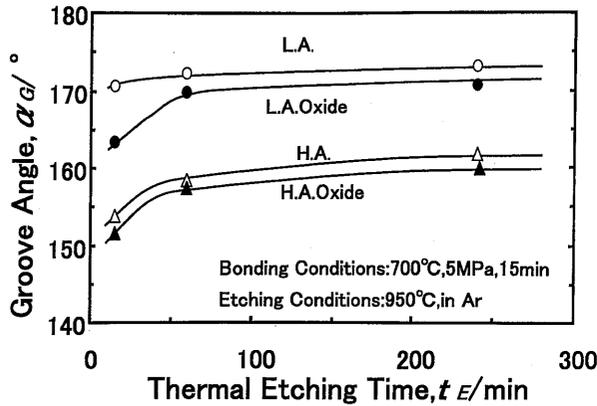


Fig. 8 Effect of thermal etching time on groove angle at various boundaries of joints made by using chemical polished specimens and oxidized specimens. L.A. boundaries: 2°, 3°, 4°
H.A. boundaries: 14°, 29°, 30°

度が大きく一部再結晶が発生し、結晶粒が微細化した。しかし、本研究ではそのような再結晶が発生していない大きな結晶粒界を測定した。700°Cの接合部と同様に、母材のG.B.粒界は文献値に近い溝角度を示し、熱腐食時間に関係なく、一定である。また、H.A.粒界の溝角度は母材のG.B.粒界よりも小さく、L.A.粒界の溝角度は母材のG.B.粒界よりも大きかった。

なお、L.A.粒界は接合部に溝が確認できず、溝角度が180°で、熱腐食時間を長くしても確認できなかった。

以上の結果、母材のG.B.粒界は、接合温度、熱腐食時間によらず溝角度一定である。また、接合部のL.A.粒界はH.A.粒界よりも大きい溝角度を示す。接合温度が高い900°Cの方がL.A.粒界、H.A.粒界とも溝角度が大きくなり、いずれの接合部でも熱腐食時間の増加とともに溝角度が大きくなった。

次に、酸化試験片を用いて、接合面の酸化皮膜が溝角度に与える影響を検討した。Fig. 8に電解研磨の試料と積極的に酸化した試料を接合温度700°Cで接合し、その接合部に形成される溝角度と熱腐食時間との関係を示す。H.A.粒界及びL.A.粒界とも熱腐食時間の増加とともに、溝角度が大きくなる。一方、厚い酸化皮膜を持つ接合部では、溝角度が小さい。

3.3 粒界に形成される空隙

熱腐食すると、Fig. 2に示したように、接合線上に空隙が観察される。この空隙を定量的に示すために、L.A.粒界とH.A.粒界について接合線上の空隙数を測定した。Table 2は接合温度700°Cでの接合部における100 μmあたりの空隙数を空隙サイズ別に示している。(A)の熱腐食時間15 minでは、H.A.粒界の接合界面では、L.A.粒界よりも空隙数が多く、また、大きな空隙が存在する。(B)の熱腐食時間60 min (C)の240 minと、熱腐食時間が長くなると、L.A.粒界及び

Table 2 Number and size of voids along grooves of low angle boundary and high angle boundary.

(A)		
Etching Time: 15min		
Angle at Interface	L. A.	H. A.
Void		
~ 5 μm	2.7	0
~ 10	0.3	4.1
~ 15	0	2.1
15~	0	1.0

(B)		
Etching Time: 60min		
Angle at Interface	L. A.	H. A.
Void		
~ 5 μm	1.5	0
~ 10	0.6	3.0
~ 15	0	2.0
15~	0	1.5

(C)		
Etching Time: 240min		
Angle at Interface	L. A.	H. A.
Void		
~ 5 μm	0	0
~ 10	0	1.1
~ 15	0	0.5
15~	0	0.2

Bonding Conditions: 700°C, 15min
Etching Conditions: 950°C, in Ar

H.A.粒界ともに、空隙数が減少している。

また、900°Cの接合部では接合温度700°Cの接合部よりも空隙数が少なく、空隙の大きさも小さかった。

以上の結果、結晶方位差が小さい接合界面では空隙の数が少なく、大きさも小さい。また、接合温度が高いほど空隙の数が少なく大きさも小さい。熱腐食時間の増加とともに空隙数が減少することがわかった。

3.4 界面エネルギー

粒界に形成される溝角度から、界面エネルギーを推察することができる。ここでは、界面エネルギーの観点から考察する。

材料を加熱すると表面に突き出た粒界部で溝が形成される^{12,13)}。加熱後の粒界近傍で平衡している力の関係図をFig. 9に示す。この粒界溝では下記の式が成立する。

$$\gamma_{s1} \cos \alpha_1 + \gamma_{s2} \cos \alpha_2 = \gamma_b \quad (1)$$

γ_{s1} は結晶Aの表面エネルギー、 γ_{s2} は結晶Bの表面エネルギーである。表面エネルギーは面方位に依存するが、ここでは面方位に関係なく一定とすると、

$$\gamma_{s1} = \gamma_{s2} = \gamma_s$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

となる。つまり、平衡状態では γ_s 、 γ_b との間には

$$\gamma_b / \gamma_s = 2 \cos 2\alpha \quad (2)$$

が成立する。表面エネルギー γ_s が面方位によらず一定との仮定の下では、溝角度 2α を測定することで、界面エネルギー

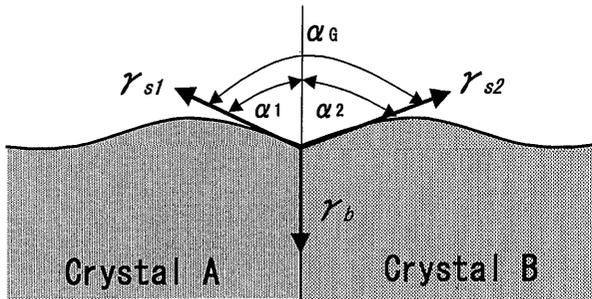


Fig. 9 Balance of surfaces forces along line of intersection of bonded boundary with free surface achieved by thermal grooving.

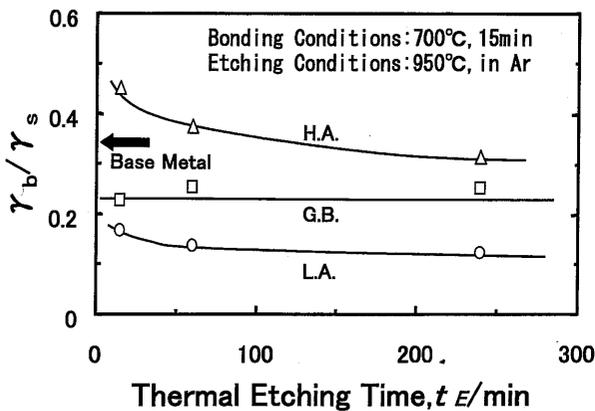


Fig. 10 Effect of thermal etching time on ratio of boundary energy to surface energy of joints bonded at 700°C.
L.A. boundaries: 2°, 3°, 4°
H.A. boundaries: 29°, 30°

ギー γ_b を推測できる。 γ_b/γ_s の値を界面エネルギー比と定義し、この値から接合部を検討する。

Fig. 10 に接合温度700°Cの接合試験片を950°Cで熱腐食した際の各粒界でのエネルギー比と熱腐食時間との関係を示す。G.B.粒界は、母材の大傾角粒界のエネルギー比に近い値を示しており、また腐食時間に関係なく一定である。母材の粒界は常に安定しており、界面エネルギーに変化がないことを示している。

これに対して、L.A.粒界は母材のG.B.粒界よりもエネルギー比が小さい。つまり、接合部のL.A.粒界の界面エネルギー γ_b が母材粒界の界面エネルギーよりも小さい。一方、H.A.粒界は母材の粒界エネルギーよりも大きく、熱腐食時間の増加とともに、接合部のL.A.粒界の界面エネルギーが減少し、母材の粒界エネルギー値に近づく。

一方、接合温度900°Cでの接合部のL.A.粒界及びH.A.粒界の界面エネルギーは、700°Cの接合部の場合よりも低かった。

次に酸化皮膜の影響を検討した結果を Fig. 11 に示す。接合部のH.A.粒界とL.A.粒界とも、酸化した試料の接合部のエネルギー比が大きく、界面エネルギーが大きい。ま

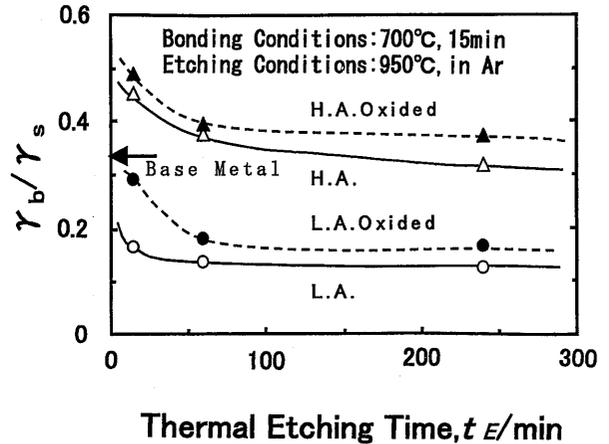


Fig. 11 Effect of thermal etching time on ratio of boundary energy to surface energy of joints bonded by using chemical polished specimens and oxidized specimens.
L.A. boundaries: 2°, 3°, 4°
H.A. boundaries: 14°, 29°, 30°

た、熱腐食時間の増加とともに界面エネルギーが低下することがわかる。

従って、銅の拡散接合部での結晶方位差の影響は以下のようなになる。接合部で結晶方位差の大きいH.A.粒界と結晶方位差が小さいL.A.粒界とで、引張試験時の強さと破断形態に差はみられない。また、接合部のL.A.粒界及びH.A.粒界とも、接合温度の上昇、熱腐食時間の増加とともに界面のエネルギーが低下する。また、接合界面が清浄な方が、界面エネルギーが低い。接合部のH.A.粒界エネルギーは母材の界面エネルギーへ、接合部のL.A.粒界は母材結晶粒界のエネルギーよりも小さく、ゼロへ接近する。

以上のように、結晶方位差によって界面エネルギーが大きく変化することがわかる。

4. 結 言

結晶粒を粗大化させた無酸素銅丸棒を拡散接合し、拡散接合部に及ぼす結晶方位差、接合温度、表面の酸化皮膜の影響を引張強さ、破断形態、さらに熱腐食した接合部での空隙、粒界溝形状から検討した。その結果を要約すると以下のようなになる。

1. 銅の拡散接合において、熱腐食した接合部の溝形状の変化から求めた界面エネルギーは、結晶方位差、接合温度、酸化皮膜の厚さに左右される。しかし、結晶方位差は接合部の引張強さ及び破断形態には影響しない。
2. 接合部で結晶方位差が5°以下のL.A.粒界の界面エネルギーは、母材の粒界エネルギーより低い。また、接合部で結晶方位差が18~30°のH.A.粒界の界面エネルギーは、母材の粒界エネルギーよりも高い。
3. 接合部のL.A.粒界及びH.A.粒界ともその界面エネ

ルギーは、接合温度の上昇とともに減少する。

4. 接合部の L.A. 粒界及び H.A. 粒界ともその界面エネルギーは、酸化皮膜の厚さの減少とともに減少する。

5. 接合部の結晶方位差が少ない L.A. 粒界では、H.A. 粒界と比較して、熱腐食した接合界面での空隙数が少なく、大きさも小さい。接合温度が高いほど、空隙は少なく大きさも小さい。

参 考 文 献

- 1) Tadao Watanabe: An Approach to Grain Boundary Design for Strong and Ductile Polycrystals, Res Mechnica, 11 (1984), 47-84.
- 2) 栗下裕明, 大石 朗, 久保晴義, 吉永日出男: <110>対称傾角粒界を有するモリブデン双結晶の粒界破壊, 日本金属学会誌, 47-7 (1983), 546-554.
- 3) 栗下裕明, 久芳俊一, 久保晴義, 吉永日出男: <110>捻り粒界を有するモリブデン双結晶の粒界強度, 日本金属学会誌, 47-7 (1983), 539-545.
- 4) 佐藤和明, 官崎裕一, 幾原雄一, 栗下裕明, 吉永日出男: <111>ねじり粒界を有する Si 双結晶の粒界構造と強度, 日本金属学会誌, 53-5 (1989), 536-542.
- 5) 大橋 修, 菅誠一郎: モリブデン単結晶の拡散接合部の引張強さとねじり角との関係, 溶接学会論文集, 10-1 (1992), 53-58.
- 6) 大橋 修, 目黒 葵, 山縣敏博: Ni 基単結晶超耐熱合金 TMS-26の拡散接合部に及ぼすねじり角の影響, 日本金属学会誌, 59-3 (1995), 319-324.
- 7) 西本和俊, 才田一幸, 金 大業, 浅井 知, 古川康広: 液相拡散接合部における合金元素の均一化挙動, 溶接学会論文集, 15-3 (1997), 509-514.
- 8) 蒲原祥子, 舟本孝雄, 和 知弘, 安田 健, 柴柳敏哉: 溶接学会講演概要集, 52 (1993), 182.
- 9) 桃野 正, 井川克也: 銅多結晶および単結晶の固相接合界面の挙動, 日本金属学会誌, 42-3 (1978), 211-217.
- 10) 橋本達哉, 田沼欣司: 固相圧接部の結晶粒界移動に関する研究, 溶接学会誌, Vol. 38 (1969), 51-58.
- 11) 丸尾 大, 平田好則, 竹野祥瑞: SEM による拡散接合現象の直接観察, 第13回界面委資料, IJ-22-88
- 12) W.W. Mullins: Theory of Thermal Grooving, J. Appl. Phys. 28-3 (1957), 333-339.
- 13) R.A. Swalin: 固体の熱力学, コロナ社, 1970.