研 究

銅の高温焼結における体積拡散と表面拡散の

実験的寄与評価*

市之瀬 弘 之**, 五十嵐 等***

Hiroyuki Ichinose and Hitoshi Igarashi: Experimental Evaluation of the Contributions of Volume and Surface Diffusion in High Temperature Sintering of Copper.

The contributions of volume and surface diffusion in high temperature sintering of copper were evaluated experimentally, using the sintering model compact developed by Ichinose and Kuczynski. A fine copper wire was plated with molybdenum, and then plated with copper, the thickness of which was varied to 3, 1 and 0.5 μm . Three wires thus treated with the same thick copper layer were twisted and then sintered in the slightly reducing nitrogen atmosphere.

In this case, the molybdenum layer acts as an inert marker. The neck boundaries were eliminated in this model compact, thus the operating diffusion mechanisms would be volume and/or surface diffusion. The aim of this experiment is as follows; if surface diffusion prevails, the neck growth rate would not be dependent on the thickness of plated copper layer, but if volume diffusion is predominant, it would be dependent on the thickness.

The observed neck growth follows Kuczynski's 5th power relation for volume diffusion. The neck growth rate is greatly dependent on the thickness of plated copper layer, and the expected value at thin layer is extremely small. In the case of 0.5 and 1 μm plated layer, the neck growth was observed to stop in the latter stage, and the plated copper near the neck was exhausted. These results strongly support that volume diffusion controls the process.

(Received February 25, 1988)

I 結 言

焼結現象の理論的な取扱いは、1945年の Frenkel¹⁾ の粘性流動に端を発する。1949年、Kuczynski²⁾ は更に蒸発-凝着、表面拡散、体積拡散などの機構を検討し、2つの球の間に形成されるネックの成長過程を解析して、exponent method を提案した。また、実際に2球モデルを用いて実験し、焼結理論の基礎を確立した。1958年には Coble³⁾ によって粒界拡散の機構が付加された。1962年、体積拡散の場合、二つの拡散流束のあることがIchinose と Kuczynski⁴⁾ によって実験的に示された。一つはネック表面下の過剰空孔が、ネックを横切って介在するネック粒界をシンクとして拡散する場合であり、今一つとしては、ネック粒界がなければ、隣接した自由表面をシンクとして拡散する場合である。

このような体積拡散説の流行に対して、1966年 Wilson と Shewmon⁵⁾ は放射性同位元素により求めた拡散係数の値を用いて焼結速度に対する各種拡散機構の寄与を計算し、銅、銀などの各種金属の高温焼結においても表面拡散が支配的であると主張した。

体積拡散なり、表面拡散なり、単一の機構が支配的で

あるという解釈に対して、一方では Coble³⁾ や Johnson と Clark⁶⁾ は焼結現象が緻密化を伴うことから、粒界をシンクとする体積拡散と粒界拡散が同時に起こって焼結を進めるという考え方を提唱している。このような複数機構の同時作用説は1960年代の終わり頃から主流を占めるようになったけれども、1974年に至ると Ashby⁷⁾ により、与えられた温度とネックサイズに対して支配機構の存在領域を明示し、ネックの成長速度または収縮速度を表現するための Sintering Diagrams が提案され、再び支配機構が注目を集めるようになった。

焼結現象に対するこうした複数拡散機構の寄与評価や支配的拡散機構の評価計算は、放射性同位元素より求められた各種拡散係数を用いて焼結速度式を見積もることによって行われている。したがって、用いる拡散係数の値によっては寄与評価の程度はもちろんのこと、支配機構そのものすら変えてしまうという問題を含んでいる。例えば、銅の高温の焼結機構として、Masuda と Wata-

* 昭和63年2月25日受理。

** 日本鋼管(株)鉄鋼研究所, 〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1。

*** 日本電気(株)基礎研究所, 〒213 川崎市宮前区宮崎4-1-1。

nabe⁸⁾ は表面拡散と粒界拡散をあげているが、他方では Ashby⁷⁾ は表面拡散と体積拡散を考えており、粒界拡散は低温でしか寄与しないとしている。このように理論的解析に用いられる基礎データのうち、問題がありそうなものは拡散のデータであり、なかでも表面拡散と粒界拡散の信頼性は乏しく、不純物やコンタミネーションによる影響は著しいものと考えられる。

このような観点からは実験的手段によって拡散機構の寄与評価ができれば極めて望ましいものと思われる。これがこの論文の主題であり、単純な焼結モデルを用いて銅の高温焼結における体積拡散と表面拡散の寄与評価を試みた。

II 焼 結 モ デ ル

Photo. 1 はこの実験に採用した焼結モデルであり、Ichinose と Kuczynski⁹⁾ によって導入されたものである。銅の細線にモリブデンをメッキし、続いて銅メッキを施す。こうした三本の細線を軽く振り合わせてから焼結したものである。写真のようにこの場合にはネック粒界が存在しないために、想定される拡散機構としてはネックに隣接した自由表面を空洞のシンクとする体積拡散と表面拡散の二つである。モリブデンは銅とは相互溶解度を持たないために、外側の銅メッキ層の間でのみ焼結が進むことになる。そこで外側の銅メッキ層の厚さを変えて焼結実験を行った場合、もし表面拡散が支配的であれば焼結速度はメッキ層の厚さに影響されないはずであり、一方体積拡散が支配的であれば拡散流束の面積が変化するので、焼結速度がメッキ厚さに依存するものと考えられることから、この予想の下に焼結のモデル実験を行った。

III 実 験 方 法

この実験に用いた銅は99.999%の高純度のもので、直径 0.15 mm の細線に線引きしたものである。この上にモリブデンを 1 μm 程度電着させ (Mo のメッキ液組成; NH_4OH -100 cc, CH_3COOH -100 cc, MoO_3 -1 g, 電流密度 10 mA/cm^2)、次に銅を電着させた (Cu のメッキ液組成; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -129 g, H_2SO_4 -26.5 g, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -1 g,

Photo. 1 Photomicrograph of a section through wires plated with molybdenum and copper (9 μm), sintered at 1050°C for 50 hr.

H_2O -1073 cc, 電流密度 20 mA/cm^2). この銅メッキ層の厚さは、0.5, 1, 3 μm の三種類を用意した。このようなメッキを施した細線を、各厚さ毎に3本軽く振り合わせた 3 wire model compact を作製し、1050°, 1000°, および 950°C の各温度で、0.5~100 hr まで、弱還元性の窒素ガス雰囲気の下で焼結した。

焼結後、試料をアクリル樹脂に埋め込み、軸方向に垂直な断面を切断し、研磨および腐食した後に、顕微鏡下でネック幅を測定した。一部の試料は測定後、ジクロロエタン液中に数日放置し、アクリル樹脂を完全に溶解してから、再び焼結し、焼結時間を加算した。

IV 実験結果および考察

銅メッキ層の厚さが 3 μm の場合には、ネックは焼結時間と共に成長を続けたが、メッキ層が薄い場合には焼結の後期に至るとネック成長が停止するという現象が観察された。Photo. 2 はメッキ層厚さが 1 μm で、1050°C で 4 hr 焼結したもののネック部を示す。このネックは依然として成長を続けているものである。これに対して、Photo. 3 はメッキ層厚さが同じく 1 μm で、1050°C で 15 hr 焼結したもので、ほとんど成長停止直前のネックを示す。この場合、ネック近傍の銅のメッキ層は、ネック成長のために消費しつくされたように見える。この現象は表面拡散支配の立場からは説明できないものである。

次に、ネックの半価幅と焼結時間の関係を、銅メッキ層の厚さ、 $h=1 \mu\text{m}$ の場合について、Fig. 1 に示す。縦軸はネックの半価幅の線半径 a に対する比で、横軸は焼結時間であり、両対数目盛で表示したものである。ネックの成長段階では、いずれの温度でも測定点は勾配が1/5

Photo. 2 Photomicrograph of a section through wires plated with molybdenum and copper (1 μm), sintered at 1050°C for 4 hr.

Photo. 3 Photomicrograph of a section through wires plated with molybdenum and copper (1 μm), sintered at 1050°C for 15 hr.

Fig. 1 Plot of x/a versus time for the specimens with copper plated layer of 1μ .

Fig. 2 Plot of x/a versus time for the specimens sintered at 1050°C .

の直線によく乗っており, Kuczynski の体積拡散機構の 5 乗則を満足している。焼結の後期段階に至るとネックの成長停止が見られるが, メッキ層厚さ $1 \mu\text{m}$ のこの場合には x/a が 0.19 程度になると成長が停止している。

銅メッキ層厚さと焼結速度の関係を比較するために, 1050°C での結果を Fig. 2 に示す。ネックの成長速度はメッキ層の厚さが小さくなるにつれ低下しているのが明白であり, 体積拡散の寄与が大きいことを示唆している。メッキ層厚さが $3 \mu\text{m}$ の場合にはネックの成長停止はないが, 1 および $0.5 \mu\text{m}$ の場合には, ある程度までネックが成長すると, その後一定となる。また, その時間はメッキ厚さが小さいほど短くなっている。

隣接した自由表面を空孔のシンクとする体積拡散により, 細線間にネックが形成される場合の成長速度式は, Ichinose と Kuczynski⁴⁾ により次のように求められている。

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{\gamma V_0 D}{RT} t \quad (1)$$

ここで x はネックの半幅, a は線の半径, γ は表面張力, V_0 は原子容, D は自己拡散係数, R は気体定数,

T は焼結温度, t は焼結時間である。この関係式に従って, x^5/a^2 を t に対してプロットした。銅メッキ層の厚さ $1 \mu\text{m}$ の場合の結果を Fig. 3 に示す。ネックの成長段

Fig. 3 Plot of x^5/a^2 versus time for the specimens with copper plated layer of 1μ .

Fig. 4 Apparent diffusion coefficients calculated from Eq.(1), as the function of temperature.

階に対して直線近似が成立しており、他の厚さの場合にも同様な結果が得られた。これらの直線の勾配は焼結速度の目安となり、また $\gamma=1200$ dyne/cm として体積自己拡散係数を求めることができる。

このようにして求められた体積拡散係数を焼結絶体温度の逆数に対してプロットしたものが Fig. 4 である。これより体積拡散の振動数因子 D_0 と活性化エネルギー Q を各銅メッキ層厚さに対して見掛け上、求めることができる。

$$h=3\mu\text{m}, D=19.0 \exp\left(-\frac{58.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$$

$$h=1\mu\text{m}, D=8.5 \exp\left(-\frac{58.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$$

$$h=0.5\mu\text{m}, D=2.1 \exp\left(-\frac{58.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$$

体積拡散の活性化エネルギーは、いずれの厚さに対しても $58.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ の値が得られた。これは Ichinose と Kuczynski⁴⁾ により銅メッキ層厚さ $9\mu\text{m}$ に対して報告されている値、 $58.2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ と極めてよい一致を示す。一方、振動数因子は厚さの減少につれ低下しているが、これは計算上の見掛けのものであり、拡散流束の面積の減少に基づくものである。

ネックの成長速度の目安としては、Fig. 3 に示したような x^5/a^2 対 t の図での直線の勾配から得られるので、銅メッキ層厚さの影響を定量的に示すため、これらの値と、対応する温度での $9\mu\text{m}$ の場合の値⁴⁾ の比を求めて、厚さに対してプロットした (Fig. 5)。厚さが $3\mu\text{m}$ 以上になるとネックの成長速度はほとんど影響されないが、 $3\mu\text{m}$ 以下では厚さの減少とともに低下し、この挙動は原

Fig. 5 Normalized neck growth rate obtained from x^5/a^2 versus time plot, as the function of thickness.

点を通る直線で近似できる。厚さが極めて薄い場合は表面拡散の寄与を示すものと考えられるので、その寄与は小さいものと推測される。

V 総 括

直径 0.15 mm の銅線にモリブデンを $1\mu\text{m}$ メッキし、更にその上に銅メッキを $3, 1, 0.5\mu\text{m}$ の厚さに施した。この素線をメッキ厚さ毎に三本軽く振り合わせた 3 wire model compact を作製し、 1050° , 1000° , および 950°C の各温度で焼結実験を行った。

- (1) ネックの成長は Kuczynski の体積拡散の 5 乗則を満たした。
- (2) 銅メッキ層の厚さによりネックの成長速度は著しい依存性を示し、メッキ層が非常に薄い場合の予想値は非常に小さい。
- (3) メッキ厚さ $3\mu\text{m}$ の試料ではネックは絶えず成長したが、 1 および $0.5\mu\text{m}$ の試料ではネックの成長が途中で停止し、ネック近傍の銅メッキ層が消費しつくされた様相を示した。
- (4) 体積拡散によるネック成長式を用いて計算した活性化エネルギーは $58.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、Ichinose と Kuczynski⁴⁾ の結果とよい一致を示した。

以上の結果から、銅の高温焼結は主として体積拡散により支配されるものと考えられる。

文 献

- 1) J. Frenkel: J. Phys. U.S.S.R., **9** (1945), 385.
- 2) G. C. Kuczynski: Trans. AIME, **185** (1949), 169.
- 3) R. L. Coble: J. Am. Cer. Soc., **41** (1958), 55.
- 4) H. Ichinose and G. C. Kuczynski: Acta Met., **10** (1962), 209.
- 5) T. L. Wilson and P. G. Shewmon: Trans. TMS-AIME, **236** (1966), 48.
- 6) D. L. Johnson and T. M. Clark: Acta Met., **12** (1964), 1173.
- 7) M. F. Ashby: Acta Met., **22** (1974), 275.
- 8) Y. Masuda and R. Watanabe: Sci. Sintering, **13** (1981), 177.