イオンビームスパッタリング法により形成した Ag-Cu 合金薄膜を用いた Ti の接合[†]

廣瀬 明 夫* 野 尻 誠**
伊 藤 大 岳*** 小 林 紘二郎*

Joining of Titanium Using Ag-Cu Alloy Thin Film Deposited on Bonding Surface with Ion Beam Sputtering

by

Akio HIROSE^{*}, Makoto NOJIRI^{**}, Hirotake ITO^{***} and Kojiro F. KOBAYASHI^{*}

A novel bonding process, which is a kind of diffusion bonding with cleaning the bonding surface followed by deposition of Ag-28mass%Cu alloy thin layer using ion beam sputtering, was applied to joining of commercial pure titanium (CPTi) under atmospheric pressure. The deposition of the Ag-Cu layer after removing the oxide film of the bonding surface successfully improve bondability of CPTi. The joint strengths depend on the thickness of the Ag-Cu deposited layer. A maximum joint strength close to the base metal strength is obtained using the optimum thickness of Ag-Cu deposited layer, 0.3 μ m, under the conditions of a bonding temperature of 1153K and bonding time of 300s or more. The thicker Ag-Cu deposited layer of 1.0 μ m in thickness results in a hardened microstructure including Ti₂(Cu, Ag) intermetallic precipitates and thereby lower strength and lower ductility after bonding at 1153K for 1800s. The joint with the thinner Ag-Cu deposited layer of 0.1 μ m in thickness is not bonded at all.

The Ag-Cu deposited layers having 0.3 μ m or more in thickness become enriched in Ag during heating in the bonding process because of a greater diffusion coefficient of Cu than that of Ag in titanium. As a result a almost pure Ag layer is formed on the bonding surface after heating above 973K. The bonding is, therefore, considered to proceed via solid state diffusion bonding between the surface layers enriched in Ag and be completed after homogenization of the solute elements of Ag and Cu.

Key words : Titanium, Ag-28mass%Cu alloy thin film, Ion beam sputtering, Surface cleaning, Diffusion bonding, Joint strength

1 緒 言

ろう付け、拡散接合などの界面接合においては、接合界面における酸化皮膜や汚染層の存在は接合性に及ぼす因子のなかで最も大きな接合阻害因子の一つである。酸化皮膜、汚染層を除去するために、界面接合ではフラックスの添加や接合部での液相の生成あるいは高温、加圧、高真空下での接合が利用される。しかしこれらによって、接合部で母材と組成、特性の異なる接合層や脆い反応層を生成したり、大きな塑性変形が生じるといった問題点が生じる。一方、酸化皮膜をイオンビームやアトムビームで物理的に除去した後、超高真空中で接合すれば低温、低加圧での接合ができる。¹⁾ この場合は超高真空容器中での接合が必要となるが、接合面を清浄化した直後に、その表面を酸化しにくくまた接合性に優れた皮膜で被覆すれば、超高真空中でなくても低温、低加圧で接合することが可能と考えられる。^{2)~4)}

本研究ではこのような考え方に基づいて、Tiの大気圧下での高強度継手の作製を目的として、イオンビームス

パッタリング法を用いて、接合部表面の汚染層、酸化皮膜を除去した後、接合面にコーティング層を成膜することによる接合を試みた。接合面を清浄化後にコーティングする皮膜としては、できるだけ低温、低加圧下でTiの接合が可能となるよう、Ag-Cu 共晶組成の皮膜とした。Ag-Cu 共晶合金はTiおよびTi合金の代表的なろう材の一つで、大気圧下のArフローでの接合が可能であり、また融点が1053Kであるので純Tiの $\alpha\beta$ 変態点(1158K)以下で接合できる。^{5), 6)} しかし、通常のろう付けでは、接合部のろう層が低強度であり、またろう材とTiとの脆い反応層が生成するため母材なみの高い継手強度は得られない。⁷⁾ これは、通常のろう付けでは厚さ100 μ m程度の箔状のろう材が用いられるので、接合部でのろう材の供給が過剰になるためと考えられる。本研究のプロセスでは、接合面を清浄化した後、必要最小限の合金膜を成膜することにより、ろう層や反応層の過剰な生成を抑制することができるため、Ag-Cu 共晶合金を用いても高強度の継手が得られる可能性がある。

[†] 原稿受理 平成11年9月3日 Received Sep. 3, 1999

* 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Manufacturing Sci., Osaka Univ., Yamadaoka Suita, 565-0871

** 大阪大学大学院 (現在福井県庁) 〒565-0871 吹田市山田丘, Graduate Student, Osaka Univ., Yamadaoka Suita, 565-0871

*** 大阪大学大学院 (現在トヨタ自動車㈱) 〒565-0871 吹田市山田丘, Graduate Student, Osaka Univ., Yamadaoka Suita, 565-0871

2 実験方法

2・1 接合方法

本実験の接合には板厚 2.5mm の工業用純 Ti (CPTi) を用いた。その化学組成を Table I に示す。Ag-Cu 共晶合金を成膜するためのスパッタリングターゲット材には Ag-28mass%Cu 合金を用いた。

接合面の清浄化ならびに成膜には、イオンビームスパッタリング (以下 IBS と記す) 装置を用いた。IBS 法はスパッタリング法のなかでも、高真空下 ($10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa) で高純度の成膜が可能である。Fig. 1 に本接合プロセスの概要を模式的に示す。突合せ接合を行う試験片は 7mm × 25mm の板材とし、7mm × 2.5mm の接合面を表面粗さが 0.3μm 以下になるようにバフ研磨まで行った。バフ研磨の後アセトン中で超音波洗浄を行った供試材の接合面の酸化皮膜を、まず Ar イオンビームにより除去し (以下クリーニングと記す)、つづいて同一真空室内で Ag-Cu 共晶組成のターゲットを用い合金膜のスパッタリング成膜を行った。クリーニング条件は加速電圧 1.0kV、加速電流 20mA とした。この時のクリーニング速度は CPTi に対して約 0.11nm/s であった。蒸着膜組成の制御に関しては後述するように Ar イオン源の加速電圧を制御し、蒸着膜組成がターゲットの Ag-Cu 共晶組成になるように調節した。また成膜厚さの制御は、Ar イオン源の加速電流を装置仕様の最大値 (60mA) とした上で成膜速度を算出し、成膜時間を変化させることで行った。蒸着膜の厚さは 0.1, 0.3, 0.5 および 1.0μm に変化させた。また、膜厚 0.3μm の場合は比較として成膜前のクリーニングを行わない条件も行った。

接合に際しては、試験片をアセトン中で超音波洗浄後、突合せ接合用ジグにセッティングし、加圧力 500kPa のもとで赤外線加熱炉内にて加熱し接合を行った。接合温度は純 Ti の α - β 変態点 (1158K) 以下の 1153K とし、保持時間を 300s ~ 1800s に変化させた。また、接合雰囲気は Ar フローとし、加熱、保持に際しては 0.18m³/s、冷却の際には 773K までは 1.5m³/s の流量で Ar ガスを流した。接合時の加熱速度は約 7.5K/s、冷却速度は約 3.3K/s である。

Table I. Chemical composition of CPTi used (mass%).

Ti	Fe	N	C	H	O
Bal.	0.053	0.003	0.004	0.0005	0.063

Fig. 1. Bonding process.

2・2 X線光電子分光法による分析方法

Ag-Cu 共晶合金を成膜した試料面についての表面状態、薄膜組成および Ti と薄膜との界面状態の分析を行うために、X線光電子分光法 (以下 XPS と記す) を用い表面分析を行った。なお測定に際して Ar イオンで 0.6kV、50mA の条件でスパッタリングを行った。

2・3 接合部組織観察方法

接合後の試料の接合部断面をバフ研磨まで仕上げた後、弗硝酸を用いて数秒間腐食し光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と記す) による観察を行った。また SEM 観察では同時にエネルギー分散型 X 線分析装置 (以下 EDX と記す) を用いて元素の定性、定量分析を行った。さらに接合部組織の詳細な観察のため、透過型電子顕微鏡 (以下 TEM と記す) 観察を行った。接合部断面方向に切断した試料を約 100μm にまで研磨し、接合部を中心として 3μmφ にメッシュポンチで打ち抜いた後、電解ジェット研磨法を用いて薄膜化し TEM 観察した。

2・4 引張試験方法

接合継手の強度特性を評価するため、接合後の試験片を Fig. 2 に示す試験片形状に加工し引張試験を行った。引張試験はインストロン型試験機を用い、クロスヘッドスピード 1mm/min のもとで行った。また、引張試験後の破面を SEM により観察することにより、その破壊形態と強度の関連について検討した。

3 実験結果および考察

3・1 Ag-Cu IBS 薄膜の組成

ターゲット組成からのずれができるだけ小さい Ag-Cu 蒸着薄膜を得るための IBS 条件を検討するため、イオン源の加速電流を 60mA 一定とし加速電圧を変化させることによって成膜組成がどの様に変化するかを EDX 定量分析により測定した。その際蒸着基板としては Si ウェハを用い、約 0.5μm の Ag-Cu 薄膜を蒸着した。EDX 定量分析結果を Fig. 3 に示す。加速電圧 0.25 ~ 1.25kV の範囲では、蒸着膜の組成はターゲット組成の前後で変動するものの、測定誤差を考慮するとほぼ一定の組成を示しているものと考えられる。一方、加速電圧 1.5kV では蒸着膜の Cu 濃度は大きく減少しており、この加速電圧では Cu に比べ Ag のほうがスパッタされやすいことを示している。この結果から本実験ではターゲット組成とほぼ一致する蒸着膜が安定して得られる IBS 条件として、加速電圧 1.0kV、加速電流 60mA を用いて成膜することとした。この時の成膜速度は、0.23nm/s であり、成膜時間を変化させることで皮膜厚さを制御した。

3・2 クリーニングによる接合面の清浄化

クリーニング後に Ag-Cu IBS 成膜を行うことによって、完全に CPTi 表面の酸化皮膜が除去できているのか

Fig. 2. Shape of tensile test specimen.

確認するために、XPSによる分析を行った。分析に用いた試料は、クリーニング時間を0～1200sに変化させてクリーニングを行った後、Ag-Cu 薄膜をそれぞれ0.5、1.0 μm の膜厚で蒸着した。XPS分析はAr イオンスパッタリングにより蒸着膜の深さ方向に順次エッチングしながら行った。

Fig. 4 (a) および (b) に深さ方向へのXPS分析結果の一例として、クリーニング時間を0sおよび1200sとした場合の蒸着膜厚0.5 μm の分析結果を示す。クリーニングしない場合は、蒸着膜とCPTiとの界面に明瞭なOのピークが見られるが、1200sクリーニングした試料ではOのピークはほとんど見られず、この条件ではクリーニングによってCPTi表面の酸化膜あるいは汚染層が除去され、その後の成膜過程でもほぼ清浄化が維持されている

Fig. 3. Relationship between acceleration voltage and Cu content in Ag-Cu deposited film.

Fig. 4. XPS spectra of Ag-Cu films deposited on CPTi ; (a) without Ar ion sputter cleaning and (b) with 1200s Ar ion sputter cleaning before deposition.

ことが分かる。

そこで、清浄化に及ぼすクリーニング時間の影響を明らかにするため、Fig. 5 に蒸着膜とCPTiとの界面におけるOの最大積分強度比とクリーニング時間の関係を示す。ここでOの積分強度比 C_0 は次式で求めた。

$$C_0 = I_O / (I_{Ag} + I_{Cu} + I_{Ti} + I_O) \quad (1)$$

ただし、 I_O , I_{Ag} , I_{Cu} , I_{Ti} はそれぞれO1s, Ag3d, Cu2p, Ti2p ピークの感度補正した積分強度である。

Fig. 5 の縦軸は、それぞれの薄膜の深さ方向のXPS分析で得られた蒸着膜/CPTi 界面における C_0 の最大値(最大積分強度比)をプロットしている。膜厚0.5 μm , 1.0 μm 共にクリーニング時間の増加に伴い界面のOが減少しておりクリーニング時間240s以上でほぼ清浄化が達成されていると考えられる。XPSで測定した受け入れ状態でのCPTiの酸化皮膜厚さが約34nmであり、この条件でのエッチング速度が0.11nm/sであるので、上記はほぼ妥当な結果であると言える。以下の実験においてはクリーニング時間は600sとした。

次に、成膜後の試料を大気中に放置しておいた場合、酸素が時間の経過によって拡散し蒸着膜界面にどのような変化をもたらすか調べるため、CPTi表面を600sクリーニングした後、Ag-Cuを0.5 μm 蒸着した試料を1469ks(17日間)大気中に放置した後XPS分析を行った。Fig. 6は蒸着膜表面から順次エッチングしてXPS分析したときの各元素の積分強度比(式(2)参照)の深さ方向の変化を示す。

$$C_i = I_i / (I_{Ag} + I_{Cu} + I_{Ti} + I_O) \quad (2)$$

ただし、 C_i , I_i はそれぞれ元素*i*の積分強度比と積分強度である界面での酸素濃度はFig. 5に示した成膜直後と変化しておらず、室温放置の間に拡散してきたOによってCPTiが酸化されることはなかった。また、蒸着膜内部でのAg, Cuの組成変動もほとんどなく均一な皮膜が形成されていることが分かる。以上の結果よりCPTi表面をクリーニング後Ag-Cu合金薄膜をIBSで成膜することにより、室温大気中に長時間放置してもCPTi表面を清浄に維持できることが分かった。

Fig. 5. Plots of maximum values of C_0 at Ag-Cu deposited film/CPTi interface vs. Ar ion sputter cleaning time.

3・3 接合継手の引張特性

Fig. 7にAg-Cu共晶合金蒸着膜を $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ 成膜した接合試験片の引張試験結果を示す。なお、 $0.1\mu\text{m}$ 成膜した試料では 1153K で 1800s 保持した後も接合されなかった。 $0.5\mu\text{m}$ 成膜した接合継手では接合時間 1200s 以上で、 $0.3\mu\text{m}$ 成膜した接合継手では 600s 以上でほぼ母材なみの継手強度が得られた。これに対して $1.0\mu\text{m}$ 成膜した接合継手は 1800s 保持しても強度の上昇は認められず、この条件範囲では母材なみの強度は得られなかった。また、成膜時にCPTiの接合面をクリーニングせずに成膜した場合は、同条件のクリーニングした接合継手に比べて 150MPa 程度低い接合強度を示した。さらに、クリーニングもAg-Cu成膜も行わずにCPTi同士を接合温度 1153K 、接合時間 1800s で直接接合した場合は全く接合されなかった。以上の結果より酸化皮膜をクリーニングした後Ag-Cu共晶合金をIBS蒸着する事によりCPTiの

Fig. 6. XPS depth profile of $0.5\mu\text{m}$ thick Ag-Cu film deposited on CPTi followed by 1469ks of exposure at room temperature.

Fig. 7. Relationship between bonding time and tensile strength of CPTi joints bonded with Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature.

接合性は大きく改善されたといえる。また、蒸着膜厚によって継手強度は変化し、本実験の条件では $0.3\mu\text{m}$ の膜厚の場合に最も高強度が得られた。

次にFig. 8に引張試験片の伸び測定結果を示す。接合時間が長くなるに従い伸びは上昇しているが、いずれの条件でも母材に比べるとかなり低く、母材なみの強度が得られた継手でも伸びは母材の $1/2$ 以下であった。

Fig. 9 (a) ~ (c) には引張試験後の代表的な破面形態を示す。破面は平滑で脆性的な領域と塑性変形をうけた領域に分けられる。Fig. 9 (a) と (b) を比較すると明らかに保持時間が長くなるに従い、破面における平滑面の割合は減少し延性的な領域が増加する傾向であった。この傾向は強度の上昇と対応しており、低強度材と高強度材を比べると低強度材は平滑面が破面に占める割合が多かった。すなわち、Fig. 9 (b) と (c) の比較より明らかに、同じく 1800s 保持して接合した継手でも、低強度の蒸着膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の継手では $0.3\mu\text{m}$ の継手より平滑面の割合ははるかに多くなっていた。ただし、母材なみ強度の得られたFig. 9 (b) の膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の継手の破面でも、完全なディンプル破面とはならなかった、これは、この継手でも伸びが母材なみに得られず接合部破断となったことと対応している。継手の強度、延性と破面形態の変化は、接合過程の進行と対応していると考えられる。以下では接合部の組織観察結果を述べるとともに本接合法における接合過程について検討を行う。

3・4 接合部組織

Fig. 10 および Fig. 11 にそれぞれ蒸着膜厚 $0.3\mu\text{m}$ および $1.0\mu\text{m}$ の試料を接合時間 1800s の条件で接合した継手のSEMによる断面組織観察結果およびEDX分析結果を示す。いずれの接合部組織ともに接合部近傍に拡散層が見られ、拡散層内に針状の析出物が観察された。拡散層内では蒸着膜の成分であるAgおよびCuが検出された。また、蒸着膜厚 $0.3\mu\text{m}$ と $1.0\mu\text{m}$ の接合部を比較すると蒸着膜厚が厚い方が拡散層の幅が広くまた拡散層内のAg, Cuの濃度も高くなった。このことから拡散層は接合面に成膜したAg-Cu合金がTi母材中に拡散した領域

Fig. 8. Relationship between bonding time and elongation of CPTi joints bonded with Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature.

Fig. 9. Fracture surfaces of CPTi joints bonded with Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature; (a) thickness of Ag-Cu layer: 0.3μm, bonding time 300s, (b) thickness of Ag-Cu layer: 0.3μm, bonding time 1800s, and (C) thickness of Ag-Cu layer: 1.0μm, bonding time 1800s.

Fig. 10. SE image and EDX analyses of bonded interface of CPTi joint bonded with 0.3μm Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature for 1800s of bonding time.

Fig. 11. SE image and EDX analyses of bonded interface of CPTi joint bonded with 1.0μm Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature for 1800s of bonding.

であると考えられる。また、蒸着膜厚 0.3μm と 1.0μm のいずれの接合部でも接合界面にボイドなどの接合欠陥が残存しているのが観察された。

さらに詳細な組織観察と生成相の同定を行うために TEM による観察を行った。Fig. 12 に蒸着膜厚 1.0μm の試料を接合温度 1153K、接合時間 1800s で接合した継手の接合部近傍の TEM 観察結果を示す。マトリックス中に線状に連なった析出相が観察された。電子線回折の結果、析出相は Ti_2Cu と同定された。EDX による定量分析の結果、析出相はマトリックスよりもかなり Cu リッチであり、Ag もやや濃化している場合があった。これらの結果から析出相は η 相 ($Ti_2(Cu, Ag)$) であると考えられ、拡散層は $Ti + \eta$ 相となっていることが分かった。

次に接合部の硬さ分布の測定を行った。Fig. 13 に蒸着膜厚 1.0μm、接合時間 600s および蒸着膜厚 0.3μm 接合時間 600s の継手の接合部近傍のビッカース硬さ分布を示す。蒸着膜厚 0.3μm では接合部は母材に比べてほと

んど硬化していなかった。これに対して蒸着膜厚 1.0μm では接合部の拡散層は母材に比べ高硬度であり、接合界面近傍では母材に比べて最大 50Hv 程度の硬化が見られた。この硬化は母材への Ag, Cu の拡散により生成した金属間化合物 η 相に起因すると考えられ、蒸着膜厚が厚いほど η 相の析出量が多くなり硬化が著しくなったと考えられる。

以上の組織観察結果および硬さ測定結果を引張試験結果と対応させると次のような知見が得られる。すなわち、接合時間が短い場合あるいは蒸着膜厚が厚い場合の低強度の継手では、接合部にボイドなどの接合欠陥が多く残留しておりまた硬い η 相の析出量も多い。このような硬化組織中の接合欠陥の切欠き効果により、ぜい性的なき裂が生じて破断するため、平滑破面の割合が多く強度、延性も得られなかったと考えられる。蒸着膜厚 0.1μm では接合されなかったことから、本プロセスにおいて接合性を改善し、かつできるだけ短時間で接合を完了するために

Position	Chemical composition (mol%)		
	Ti	Ag	Cu
Precipitate A	69.3	2.2	28.5
Precipitate B	71.7	3.1	25.2
Matrix	95.4	2.0	2.6

Fig. 12. TEM micrograph and EDX analyses at vicinity of bonded interface of CPTi joint bonded with 1.0μm Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature for 1800s of bonding time.

Fig. 13. Hardness distributions across the bonded interface of CPTi joints bonded with Ag-Cu interlayer at 1153K of bonding temperature for 600s of bonding time.

は、必要にして十分な膜厚の成膜を行うことが重要であり、本実験の条件では0.3μmの蒸着膜厚が最適であった。

3・5 接合過程の検討

本実験では接合面の酸化皮膜を除去した後 Ag-Cu 共晶合金薄膜を蒸着しているため母材側への元素拡散が生じやすく³⁾、昇温時に薄膜の組成が共晶組成からずれる可能性がある。そこで、昇温中の薄膜組成を調べるため、表面クリーニング後に Ag-Cu 共晶合金を蒸着した試料を、Ar フロー中で Ag-Cu 共晶合金の融点である 1053K まで加熱した後冷却し、膜厚方向にエッチングしながら XPS 分析を行った。Fig. 14 に蒸着膜厚 0.1μm および 0.3μm の試料の分析結果を示す。なお、図の縦軸は Fig. 6 と同様である。

いずれの膜厚においても Cu が優先的に母材側に拡散していることが分かる。これは、Ti 中の Cu の拡散係数

が Ag の拡散係数より大きいためである。⁶⁾ この結果、蒸着膜厚 0.3μm の場合は試料表面は極めて Ag リッチな組成となった。蒸着膜厚 0.5μm, 1.0μm の表面組成もこれとほぼ同様の Ag リッチ組成であった。これに対して、蒸着膜厚 0.1μm の場合は薄膜中の Ag も拡散により減少し、表面は Ti リッチな組成となった。これらの表面組成の分析結果から判断すると、Ag-Cu 薄膜を蒸着した接合試料は、1053K ではもちろん接合温度の 1153K においても接合界面で液相は生成していなかったと考えられる。すなわち本プロセスにおいては接合は固相接合として進行していると考えられる。そこで、以下ではこの接合過程について検討を行った。

上記の XPS 分析結果で明らかなように、蒸着膜厚 0.3μm 以上の場合は、接合界面は昇温過程で Ag リッチな組成になっている。Ag の酸化物は約 500K 以上で分解するので、Ag 同士の固相接合は、大気中でもこの温度以上になれば進行することが報告されている。⁸⁾ すなわち、本プロセスで蒸着膜厚 0.3μm 以上の場合には、昇温過程で Ag リッチとなった接合界面で Ag 同士の固相接合により接合が進行したと考えられる。XPS 分析により蒸着膜厚 0.3μm 以上では 973K 加熱でも薄膜組成は Fig. 14 と同様な Ag リッチ組成となっていることを確認しているので、少なくともこの温度以上では接合が進行していると考えられる。さらに接合温度までの加熱とその後の保持過程においては、接合界面でのボイドの消滅を伴う固相接合の進行とともに Ag, Cu の母材への拡散による均質化が生じ、蒸着膜厚 0.3μm, 0.5μm では保持時間 1800s までで、ほぼ母材なみの強度が得られたと考えられる。これに対して蒸着膜厚 1.0μm では、1800s 保持では均質化が不十分であり、前述したように η 相の析出量が多く接合部が硬化しているため残留している接合欠陥と相まって十分な強度が得られなかったと考えられる。一方、蒸着膜厚 0.1μm の場合は、接合界面が Ti リッチとなるので、上述したような Ag 同士の固相接合が行われなため、CPTi 同士を直接接合した場合と同様に接合が行われなかったと考えられる。

以上の検討結果から、本プロセスでは接合界面での Ag リッチ層の生成が接合に寄与していることが分かった。このことから界面のクリーニング後に Ag のみを成膜することで同様の接合性を得られる可能性が考えられる。これについては、Fe, Cu および Al に Ag をイオンめっきして大気中接合した場合、接合温度 973K 以上では Ag と母材の界面が酸化されるため十分な強度が得られないことが報告されている。⁸⁾ 本プロセスの接合は Ar フロー中で行っているが、このような界面での酸化は見られなかった。これについては、接合雰囲気、薄膜中の Cu あるいは母材の差違が接合性に影響している可能性がある。また、Ag 薄膜と Ag-Cu 薄膜では Ti との相互拡散挙動が異なる可能性もある。従って、より最適な蒸着薄膜の組成については、上記の点を含めて今後さらに検討が必要と考えられる。

Fig. 14. XPS depth profiles of Ag-Cu films deposited on CPTi and subjected to heating to 1053K; (a) film thickness of $0.1\mu\text{m}$, and (b) film thickness of $0.3\mu\text{m}$.

4 結 言

本研究では、イオンビームスパッタリング法を用いて CPTi 表面の酸化皮膜を除去した後、Ag-Cu 共晶合金薄膜を成膜して、大気圧下の Ar フロー中で接合を行った。得られた結果の概要を以下に示す。

(1) CPTi の接合面を清浄化後 Ag-Cu 合金薄膜を成膜することにより、室温大気中に長時間放置しても CPTi 表面を清浄に維持できることが分かった。

(2) 1153K で接合した結果、清浄化後に Ag-Cu 合金薄膜を成膜することで接合性が大幅に向上した。最適な蒸着膜厚は $0.3\mu\text{m}$ であり、600s 以上の保持時間で、ほぼ母材なみの継手強度が得られた。これに対して、膜厚が $0.1\mu\text{m}$ では接合されず、 $1.0\mu\text{m}$ 成膜した場合は 1800s 保持しても十分な強度が得られなかった。

(3) Ag-Cu 合金蒸着膜は接合過程の昇温時に Cu が優先的に母材中へ拡散するために Ag リッチとなった。このため本プロセスでの接合は Ag 同士の固相接合により進行することが分かった。

(4) 蒸着膜厚が $0.1\mu\text{m}$ と薄すぎる場合は、Ag リッチ層が形成されずに接合界面が Ti リッチとなるため Ag 同士の固相接合が行われず接合されない。また、蒸着膜厚

が $1.0\mu\text{m}$ と厚すぎる場合は、Ag, Cu の拡散による均質化に長時間を要するため、1800s までの接合時間では金属間化合物 η 相の析出量が多く接合部が硬化するため、接合欠陥の切り欠き効果と相まって十分な強度、延性が得られない。

参 考 文 献

- 1) 貝原正一郎, 中村照美, 村山武弘, 入澤敏夫, 河野 武, 溶接学会全国大会講演概要第 45 集, 66 (1989).
- 2) 舟木孝雄, 梶原良一, 加藤光雄, 松坂 矯, 志田朝彦, 溶接学会論文集, **5**, 433 (1987).
- 3) 舟木孝雄, 加藤光雄, 梶原良一, 安田 健, 志田朝彦, 松田福久, 溶接学会論文集, **9**, 365 (1991).
- 4) 伊藤大岳, 野尻 誠, 廣瀬明夫, 小林紘二郎, 溶接学会全国大会講演概要第 61 集, 56 (1997).
- 5) 渡辺健彦, 溶接技術, No.7, 78 (1992).
- 6) 渡辺健彦, 三木卓之, 柳沢 敦, 溶接学会論文集, **15**, 51 (1997).
- 7) 恩沢忠男, 鈴木暁男, 高 明玩, 溶接学会論文集, **5**, 205 (1987).
- 8) 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会誌, **49**, 647 (1980).