銅-モリブデン拡散接合部に及ぼす銅中の酸素の影響*

吉岡 隆幸**, 橋本 政靖***, 渡辺 健彦****, 大橋 修**

Effect of Oxygen Content in Copper on Diffusion Bonding Joint of Copper to Molybdenum*

by Takayuki YOSHIOKA**, Masayasu HASHIMOTO***, Takehiko WATANABE****
and Osamu OHASHI**

Diffusion bonding process was carried out to make a joint of copper and molybdenum at 700 to 900°C, and the effect of oxygen content in copper and post heating treatment on the tensile strength of the joint was investigated. Additionally, the oxide product formed at the bonding interface was observed by SEM and identified by XRD.

It was found that the tensile strength increases with increase in bonding temperature for the joint of molybdenum to oxygen-free high conductivity copper. On the other hand, the tensile strength of the joint of molybdenum to tough pitch copper is low because of the formation of brittle oxide, MoO_3 , at the bonding interface.

To clarify the formation of the oxide at the bonding interface, change of the composition at the copper surface were measured using Auger electron spectroscopy. On oxygen-free high conductivity copper, sulfur segregates to the surface at high temperature. While, on tough pitch copper, oxygen increases on the surface at high temperature.

Key Words: Diffusion bonding, Copper, Molybdenum, Surface oxide, AES

1. 緒 言

拡散接合は異種金属を接合する有効な方法である。しかしながら、金属の組み合わせによっては、接合部に金属間化合物が形成し、過大な拡散によって金属間化合物相の厚さが増大すると継手強さが低下することが報告されている¹⁾。また、接合部に酸化物が形成し、継手強さが低下する組み合わせ^{2,3)}も報告されている。例えば、銅とタングステンの組み合わせにおいて、無酸素銅とタングステンの接合では健全な接合部が得られるのに対し、タフピッチ銅とタングステンの接合では接合部にタングステン酸化物が形成し継手強さが低い。

接合部に酸化物が形成する金属の組み合わせについて熱力学的な検討が試みられている³⁾。しかし、熱力学的説明は拡散接合を巨視的にとらえた見解であり、実際の接合部における酸化物の形成過程には不明な点が多い。

そこで本研究は、タフピッチ銅とモリブデン、および無酸素銅とモリブデンの拡散接合を行い、継手の引張強さに

及ぼす銅中酸素量の影響について、表面酸化皮膜の挙動とバルクからの酸素の供給という観点で検討した。そのために、ここでは特に、後熱処理の効果、接合部に形成する酸化物の観察と同定、試料加熱下でのオージェ電子分光分析等について実験を行った。

2. 実 験 条 件

供試材はタフピッチ銅(以下 TPC と表記)、無酸素銅(以下 OFHC と表記) およびモリブデン(以下 Mo と表記)で、いずれも直径12 mm の丸棒を用いた。銅中の酸素含有量は TPC が約0.036 mass%, OFHC が約0.0001 mass%である。また Mo の純度は99.99 mass%である。

TPC, OFHC は精密切断機にて長さ30 mm に切断し、切断面を旋盤加工の後、加工変質層を除去する目的で真空(2×10^{-3} Pa 以下)中、600°C で2 h 熱処理を施した。熱処理後の試料表面は光沢を呈していた。Mo は厚さ4 mm に切断した。TPC, OFHC, Mo とともに、接合面を#600耐水研磨紙(4 μm)まで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄して接合に供した。このときの接合面の表面粗さ(Ry)は、TPC, OFHC で1.2 μm , Mo は0.4 μm であった。

上述のように調整した二本のCu試験片の間にMoを挟み込み、接合圧力5 MPa、温度700~900°C、 10^{-3} Paの真空中で継手を作製した。

得られた継手の引張強さを調べるため、引張試験を行った。このとき継手には機械加工を施さず、接合した形状の

*原稿受付 平成11年6月28日

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

***学 生 員 新潟大学大学院生 Student Member, Graduate School Student, Niigata University

****正 員 新潟大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Niigata University

Table 1 Relative sensitivity factors for each element.

Element	Cu	O	S	C
Electron energy (eV)	920	503	152	272
Relative Sensitivity	0.22	0.5	0.8	0.2

ままとした。また、破面の走査型電子顕微鏡観察、X線回折測定を行い、接合部における生成物を観察、同定した。

後熱処理は、継手を石英管に真空封入し、1000℃で最長768 hまで行った。また、熱処理後の継手引張強さを測定した。

さらに、加熱下 (最高900℃) における Cu 表面のオージェ電子分光分析、およびアルゴンイオン衝撃 (加速電圧 3 kV) を施しながら深さ方向へのオージェ電子分光分析を行い、表面組成の変化を調べた。この際の試料加熱方法は、試料室内に試作したタングステン線ヒーターを設置し、ヒーターに通電して熱電子を放射させ、試料とヒーター間に電圧を加え、熱電子を試料に衝突させることによって加熱した。目的温度に加熱した後、5分間保持し、試料室内が 1.3×10^{-7} Pa になってから分析を行った。各元素の濃度 (at%) は、得られた波形の振幅値を、Table 1 に示す各元素の相対感度係数で除して補正した強度割合から換算した。

3. 実験結果

3.1 継手の引張強さ

各温度で接合した OFHC-Mo 継手および TPC-Mo 継手について引張試験を行い、継手の引張強さと接合温度の関係を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。

OFHC-Mo 継手では、接合温度の上昇とともに継手の引張強さが増大し、900℃において約60 MPaの強さが得られた。この値は、接合時と同じ温度履歴を与えた Cu 母材の引張強さ (約235 MPa) の25%である。

一方、TPC-Mo 継手では、いずれの接合温度においても継手の引張強さは低く、最高で7.5 MPa程度であった。OFHC-Mo 継手と TPC-Mo 継手では、その引張強さに違いが見られるものの、破断位置は、OFHC-Mo 継手、TPC-Mo 継手ともに、接合部であった。

次に、継手の引張強さを改善する目的で、900℃で作製した OFHC-Mo 継手に、真空中、1000℃で後熱処理を施した。後熱処理時間と引張強さの関係を Fig. 2 に示す。後熱処理時間の増加に伴い、OFHC-Mo 継手の引張強さは増大し、後熱処理時間768 h で引張強さが約177 MPaに達した。また、図中の黒丸で示すように、継手は一部 Mo 母材内で破断するようになる。これは、Mo 母材はその引張強さが約398 MPaであるが、伸びは0%なので、破断の際接合部の端部が切欠きとなり、脆性の高い Mo 母材内にクラックが

Fig. 1 Effect of bonding temperature on the tensile strength of the joints of molybdenum to tough pitch copper and oxygen-free high conductivity copper.

Fig. 2 Effect of post heating on the tensile strength of the joint of molybdenum to oxygen-free high conductivity copper.

進展し破断に至ったものと考えられる。

以上の結果から、OFHC-Mo 継手は、後熱処理を施すことで拡散が促進し、継手強さが改善される。一方、TPC-Mo の継手の引張強さが小さい原因は、後述する Mo 酸化物の形成による。

3.2 継手の破面観察

継手の引張試験を行った後、その破面を SEM により観察した。Fig. 3 は900℃で作製した継手の二次電子像で、(a) OFHC-Mo 継手の Mo 側破面、(b) TPC-Mo 継手の Mo 側破面を示している。また比較のため、接合前の Mo 表面の二次電子像を(c)に示す。

図より、OFHC-Mo 継手の破面(a)は、接合前(c)と比較して複雑なディンプル構造を示している。EDS で各元素の特性X線を測定したところ、全面から Mo の特性X線が検出されるが、局所的に図中の白く見える部分 (矢印で表示) から Cu の特性X線が検出された。このように Mo 側破面上に Cu が検出されることから、OFHC-Mo 継手では、部

Fig. 3 Fracture surface morphologies of the joints of molybdenum to tough pitch copper and oxygen-free high conductivity copper bonded at 900°C.
(a) Mo side of OFHC-Mo joint (b) Mo side of TPC-Mo joint (c) Mo surface before bonding

分的に Cu 母材内で破断した様相がうかがえる。一方, TPC-Mo 継手の Mo 側破面(b)には $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の粒状生成物が破面一面に観察され, この粒状生成物から Mo と O の特性 X 線が検出された。

Cu 側破面を観察したところ, OFHC-Mo 継手ではディンプル構造が見られ, EDS で Cu の他, 局所的に Mo が検出された。TPC-Mo 継手では, OFHC-Mo に比べて平坦な部分が多く観察された。EDS では Cu の他, 僅かながら Mo が検出された。

接合部に観察された生成物を同定するために, Fig. 3 に示した継手の Mo 側破面上を X 線回折測定した。その結果を Fig. 4 に示す。これより, TPC-Mo 継手の Mo 側破面に観察された粒状生成物は MoO_2 であることが明らかとなった。なお, OFHC-Mo 継手からは Mo と Cu が同定されるが酸化物は同定されなかった。

以上の結果から, OFHC-Mo 継手の接合部には酸化物は形成しないが, TPC-Mo 継手の接合部には Mo 酸化物 MoO_2 が生成する。そのため, TPC-Mo 継手の引張強さが低いことが明らかとなった。

3.3 銅表面のオージェ電子分光分析

上述したような, 接合部における酸化物形成の有無と銅中の酸素量との関係を検討するため, オージェ電子分光法を用い, 加熱下における OFHC, TPC それぞれの自由表面の組成変化を調べた。

Fig. 5 に OFHC, および Fig. 6 に TPC の加熱下におけるオージェ電子分光分析の結果を示す。OFHC (Fig. 5) では, O が温度の上昇に伴って減少し, 650°C 以上になると, S が表面に偏析することが明らかとなった。一方, TPC (Fig. 6) では 650°C 付近で S の増加が認められるが, さらに温度が上昇すると S は減少し, 表面に O が多く検出された。また, 650°C 以上で C が減少することが明らかとなった。

次に, 上述の加熱下でオージェ電子分光分析した試料を

Fig. 4 X-ray diffraction patterns at the fracture surface of molybdenum side. (a) joint of molybdenum to oxygen-free high conductivity copper. (b) joint of molybdenum to tough pitch copper.

Fig. 5 Relationship between concentration and temperature for oxygen-free high conductivity copper obtained with AES.

Fig. 8 Relationship between concentration and sputtering time for tough pitch copper obtained with AES.

Fig. 6 Relationship between concentration and temperature for tough pitch copper obtained with AES.

Fig. 7 Relationship between concentration and sputtering time for oxygen-free high conductivity copper obtained with AES.

が、イオン衝撃時間とともに減少し、材料内部ではS、Oともに極めて少ないことがわかる。また、材料内部でCが検出される。一方TPCでは、イオン衝撃時間とともにOが減少するが、材料内部においてもOが多く存在している。また、S、Cは非常に少ないことが明らかとなった。

4. 考 察

4.1 加熱下での銅表面組成の変化

接合前のCu表面にはOFHC、TPCともに表面酸化皮膜が存在する。また、TPC母材中には、その組成からCu₂Oが分散して存在している。

接合部の接合面積割合が35%以上になると接合部は外部から遮断されることが報告されている⁴⁾ことから、本実験においても接合部は外部雰囲気と遮断されているものと予想され、接合部での酸化物の形成に消費されたOは、Cuの表面酸化皮膜あるいはバルクから供給されたと考えられる。そこで、オージェ分析結果をもとに、加熱下でのCu表面の組成変化と表面酸化皮膜の挙動について検討した。

ステンレス鋼やチタンを真空中で加熱すると、表面酸化皮膜はバルク内への酸素の固溶などによって消失する⁵⁾。また、表面酸化皮膜が取り除かれた試料表面にはSが偏析することが報告されている^{5,6)}。本実験において、Fig. 5のOFHC表面の組成変化を見ると、温度の上昇とともにO濃度が減少し、Sが表面に偏析している。このことから、OFHCを真空中で加熱すると、表面酸化皮膜が取り除かれることが予想される。一方、TPCを真空中で加熱すると、温度の上昇とともにOが濃化していた (Fig. 6)。このときのCuの状態を、オージェ分析時の920 eVに見られるCu波形の変化から検討した。

Fig. 9は、OFHC、TPCの温度500℃および850℃で得られたオージェ電子分光分析波形と、比較としてOFHCを3.6 ks イオン衝撃した時の波形を示す。OFHCにイオン衝

室温まで冷却した後、引続きアルゴンイオン衝撃を施しながら深さ方向のオージェ電子分光分析を行った。そのOFHCおよびTPCにおける結果を、Fig. 7およびFig. 8にそれぞれ示す。OFHC (Fig. 7) では表面にSが存在する

Fig. 9 Auger spectra of copper obtained at 920 eV.

撃を施した時に得られる波形は清浄な金属 Cu の波形とみなすことができ、この形状はオージェ電子分光分析ハンドブック⁷⁾にある金属 Cu の波形と類似している。

試料を加熱した時に得られる Cu の波形は、高温 (850°C) において、イオン衝撃した時と類似した波形が得られるのに対し、低温 (500°C) では 900 eV 付近で下向きのピーク (矢印) を描いてから立ち上がっている。

オージェ波形は元素のケミカルシフトによってその形が変化することが Al などの一部金属で知られている⁸⁾。本実験で、Cu の波形が低温域と高温域において変化することから、Cu のケミカルシフトが異なることが考えられる。すなわち、低温域では表面酸化皮膜を形成している酸化銅 Cu を分析しているのに対し、高温域では金属 Cu 表面を分析しているものと予想される。

以上の結果から、OFHC、TPC いずれにおいても、真空加熱下での高温域で検出された Cu は金属 Cu として存在すると考えられる。また、TPC で多く検出された O は、以下に述べる酸化皮膜の解離や還元により遊離した O が表面に吸着したものであると考えられる。

4.2 TPC 表面酸化皮膜の挙動

高温で表面酸化皮膜が消失する要因として、①バルク内への固溶、②酸化皮膜の解離、③他の元素による酸化皮膜の還元、などが考えられる。TPC では、その組成から Cu と Cu₂O の二相共存領域にあり、Cu 中への酸素固溶量はわずかである⁹⁾ことから、①バルク内への固溶の寄与は少ないと考えられる。よって、②酸化皮膜の解離、③他の元素による酸化皮膜の還元の可能性について検討した。

4.2.1 酸化皮膜の解離

TPC 表面には、表面酸化皮膜として Cu₂O あるいは CuO が存在していると考えられる。

Cu₂O の解離酸素分圧は以下のように求められる。

Cu₂O の生成反応は O₂ 1 モルに対して、

(1)式が平衡にあるとすると、

Fig. 10 Relationship between dissociation pressure of copper oxide and temperature.

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 + RT \ln K = 0 \quad \cdots \cdots (2)$$

と表される。ここで、 $\Delta G_{(1)}$ は(1)式の自由エネルギー変化、 $\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0$ は Cu₂O の標準生成自由エネルギー、R は気体定数、T は温度を示し、O₂ 1 気圧 (0.1 MPa) 理想気体を標準状態とする。また、平衡定数 K は、 $K = a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 / a_{\text{Cu}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}$ と表され、Cu₂O、Cu の活量を 1 とすると、 $K = 1/P_{\text{O}_2}$ となる。よって、

$$\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad \cdots \cdots (3)$$

となり、各温度における $\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0$ の値から解離酸素分圧 P_{O_2} を求めることができる。

Fig. 10 は(3)式から求めた各温度における Cu₂O の解離酸素分圧および上記と同様にして求めた CuO の解離酸素分圧を示している。雰囲気中の酸素分圧が図中曲線より下側にある時、酸化物は不安定となり、金属 Cu と O₂ に解離することを示す。

650°C における Cu₂O の解離酸素分圧は約 5.1×10^{-7} Pa である。オージェ分析を行った雰囲気中の圧力は約 1.3×10^{-7} Pa であるので、これ以上の温度領域では、Cu₂O は解離可能であると考えられる。また、CuO は Cu₂O よりも解離酸素分圧の値が大きいことから、CuO も解離可能であることがわかる。以上のように、高温において表面酸化皮膜が金属 Cu と O₂ に解離している可能性が考えられる。

4.2.2 炭素による酸化皮膜の還元

Fig. 6に示すように、TPCの表面にはO以外にCも多く存在する。加熱下において表面酸化皮膜 Cu_2O あるいは CuO がCによって還元される可能性が考えられる。 Cu_2O を例として式で表すと、

あるいは

となる。これらの反応の可否は、Cの活量が不明であるため熱力学的に検討することは困難である。質量分析器により加熱時のCO、 CO_2 の分圧を測定したところ、温度上昇とともに僅かながら分圧の上昇が認められるが、上記の還元反応を裏付ける顕著な変化は見られなかった。しかし、Fig. 6を見ると、650℃以上の高温でCuの増加に連動してCが減少していることから、上記の還元反応が起きているものと推測される。

4.3 バルクからの酸素の供給

上述の表面酸化皮膜の解離とCによる還元のどちらか、あるいは両方の作用によって、加熱下ではTPC表面に金属Cuが露出すると考えられる。酸化皮膜の解離あるいは還元により生ずるガス成分は排気され取り除かれることが推測されるが、このとき、表面近傍とバルクの間にOの濃度勾配が生じ、バルク中に分散して存在する Cu_2O からOが表面へ供給されると考えられる。このようにTPCを真空中で加熱した場合、表面酸化皮膜の解離や還元とバルクからのOの供給が連続して起きているため、Fig. 6において高温で多く検出されたOは遊離した状態にあるOを分析したものと考えられる。さらに、Fig. 8でバルク内にCが少ないのは、表面酸化皮膜の還元でCが連続的に消費されたためであり、逆にFig. 7のOFHCでバルク内からCが検出されるのは、OFHCの場合、初期の酸化皮膜が消失すると、バルクからのOの供給がないので、その後還元反応は起こらず、バルク内にCが残留するためと考えられる。

以上のように、OFHCを真空中で加熱すると、初期酸化皮膜が消失し、表面にSが偏析する。TPCでは、OFHCと同様に初期酸化皮膜の消失後表面のS濃度が高くなるが、その後バルクからOが供給されるため、表面に遊離した状態のOが検出されたものと考えられる。

4.4 接合過程における酸化皮膜の挙動

自由表面における表面酸化皮膜の挙動と接合界面におけるそれとは同等とは言えないが、Oの供給と言う観点で有用な情報を与えると考えられる。

OFHCとMoを接合した場合、OFHC表面酸化皮膜は、一部はバルク内への固溶によって、一部は解離や還元（この場合Moによる還元）によって取り除かれる。このように一部Mo酸化物形成のためにOが消費されるが、それ以

後はOが供給されることなく、金属CuとMoが接触することで強固な接合部が得られる。

一方、TPCとMoを接合した場合、TPC表面酸化皮膜は接合部の空隙で解離し、あるいは接触した部分で直接Moによって還元され、接合部に MoO_2 が形成する。このときTPCバルクから界面へOが供給されるため、接合部において MoO_2 の形成反応が継続して起こり、脆弱な MoO_2 相が成長するものと考えられる。

5. 結 言

OFHC-Mo、TPC-Mo拡散接合継手の継手強さを、表面酸化皮膜の挙動とバルクからの酸素の供給に着目して検討した。得られた結果は以下のようである。

- ① OFHC-Mo継手は接合部に酸化物は形成せず、後熱処理により引張強さの改善が見られる。一方、TPC-Mo継手は接合部に脆弱な MoO_2 相が形成するため、引張強さは小さい。
- ② OFHC、TPCともに、真空中で加熱すると、その表面は酸化物Cu状態から金属Cuの状態となる。
- ③ OFHCを真空中で加熱すると、表面のO濃度が減少しSが偏析する。
- ④ TPCを真空中で加熱すると、表面には酸化皮膜から遊離したOが存在する。
- ⑤ TPCではバルクから表面へOが供給される。一方、OFHCではバルクから表面へのO供給能力はない。

参 考 文 献

- 1) 大橋 修：「Q&A拡散接合」，産報出版（1993），110。
- 2) 芹野正行，益本広久，浅田明弘，西尾一政，迎 静雄：「接合性に及ぼす酸素の影響」，溶接学会論文集，7-2（1989），181-186。
- 3) 大橋 修，松下桂一郎，渡辺健彦：「銅とタングステンとの拡散接合に及ぼす銅中の酸素の影響」，溶接学会論文集，16-3（1998），319-323。
- 4) 大橋 修，梅江田義也：「SUS304ステンレス鋼拡散接合部のHIP処理」，溶接学会論文集，6-4（1988），493-499。
- 5) 吉原一紘，新居和嘉：「SUS321ステンレス鋼表面上の炭化チタンの析出挙動」，日本金属学会誌，46-10（1982），963-972。
- 6) 大橋 修，浅野裕一郎：「チタン，銅およびSUS304ステンレス鋼の拡散接合部への真空加熱表面処理の効果」，日本金属学会誌，61-8（1997），744-749。
- 7) L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, 「HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY」, Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation (1978), 95.
- 8) L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, 「HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY」, Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation (1978), 45.
- 9) J.P. Neumann, T. Zhong and Y.A. Chang, 「Binary Alloy Phase Diagrams」 Ed. by T.B. Massalski et al., AMS (1996), 944.