

# セラミックス材料を接着部材として用いた レーザー局所加熱による異種材料間接合技術の開発

産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門

主任研究員 鶴田 彰宏

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018232-C2)

キーワード：接着，セラミックス，レーザー加熱

## 1. 研究の目的と背景

近年の自動車産業や燃料電池産業において、金属部材の耐環境性向上に向けたセラミックスコーティング技術と合わせて、新たに耐熱性及び機械強度に優れた金属-金属または金属-セラミックスの導電性・絶縁性異種材料間接合技術が求められており、セラミックス材料の接着部材適応が望ましいと考えられる。しかしながら、高い焼結温度を必要とし韌性に乏しいセラミックス材料の部材化プロセス開発においては、他部材とのプロセス温度差や熱膨張率差が大きな課題となり、材料選択やデバイス形状の自由度が著しく小さいため、従来の焼結プロセスでは異種材料間接着にセラミックス材料を用いることが困難である。

本研究では、新たなセラミックス材料の局所焼結プロセスとしてレーザー加熱プロセスに着目し、セラミックス材料の接着部材適応の実現を検討することとした。融解が許容される金属材料を中心に 3D 造形や加工プロセスとして目覚ましい発展を遂げたレーザー加熱プロセスは、レーザー照射部のみを加熱可能であり、照射時間やエネルギーにより熱拡散を制御可能であることから、原理的にはセラミックス材料と異種材料のプロセス温度差に対する課題を解決できる可能性を有している。しかしながら、これまでセラミックス材料に対してレーザー加熱プロセスは、単金属元素酸化物や独立した粉体といった限られた条件において適応された報告が多く、決して自由度の高いプロセスであるとは言えない。特に、機能性材料が多く属する多元系酸化物や基板等と界面を有する場合においては、下記に示す 3 つの原因によってレーザー加熱プロセスの適用が困難であると考えられる。

- 融解ではなく焼結の場合、局所的な加熱では緻密化が困難であるとともに、韌性に乏しい材料にとって大きな温度勾配を伴う局所加熱は破損の原因となる
- セラミックス材料にはレーザー光を吸収せず加熱できない材料が多く、多元系酸化物では融解や焼結が進行する前に一部が分解温度に達する
- 共焼結等の場合と異なり基板界面での熱歪が過大になり化学的・物理的接着が脆弱になる

そこで本研究では、セラミックス材料を接着部材として用いたレーザー局所加熱による導電性・絶縁性異種材料間接合技術の開発と定めた最終目的の達成に不可欠な課題

の解決及びセラミックス材料のレーザー加熱プロセスの発展に資する以下に示す 3 つの要素技術の確立と学術的な解析を目的とし、研究を実施した。

- 緻密な焼結前駆体の実現に向けた粒子分散ペーストの最適化と塗布・乾燥技術の開発
- 導電性（多元系酸化物）材料・絶縁性（無色）材料に適したレーザー光吸収体の開発
- 接着対象部材を含めた熱解析と接合界面の材料及び機械的解析

## 2. 研究方法

### 2・1 前駆体の緻密化に資する有機成分の開発

セラミックス材料を接着部材として適応する場合、一般的な有機系または化学系の接着剤と同様、被接着部材への塗布が容易な高粘度のペースト状であることが望ましい。そこで本研究では、セラミックス粒子が有機溶媒（以下、ビヒクルと呼ぶ）中に分散したセラミックスペーストを塗布した後、レーザー加熱前に乾燥・脱脂させる過程において、粒子が緻密化し空間に対するセラミックス粒子密度が高くなるようなビヒクルの開発を実施した。

ペーストの緻密化に対する性能の評価は、塗布後の乾燥状態におけるセラミックス密度計測によって実施し、正確な密度計測を実施するために、ペーストはスクリーン印刷法を用いてアルミナ基板上に  $3 \times 9$  mm のパターンで印刷を行った。本報告内では、知的財産権の都合により開発したビヒクルを「開発品」と呼称し、成分の詳細に関しては割愛させていただく。また、開発品の性状はスクリーン印刷によって形成した乾燥膜の密度の他に、粘弾性（レオロジー）によっても評価し、粒子分散ペースト用ビヒクルとして市販されている日新化成株式会社製の EC ビヒクル（主成分：テルピネオール、エチルセルロース）と比較した。

ペーストの乾燥時にセラミックス粒子密度が緻密化するためのビヒクル設計指針としては、主に乾燥速度の制御性に着目し、室温大気中で乾燥が進行する市販ビヒクルに対し、開発品では高沸点かつ低蒸気圧な有機溶媒を採用し、任意の乾燥温度プロファイルで乾燥を進めることを可能にした。市販品及び開発品の乾燥には、それぞれ異なる温度プロファイルを適用したが、最終到達温度は共に  $200$  °C

とし、大気中で実施した。また、有機溶媒以外の増粘剤や分散剤などの有機成分を分解する脱脂は、両ビヒクルに対して大気中 500 °C で 1 時間実施した。検討には、平均粒径 1 μm かつ粒度分布の小さい酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) 粒子を使用した。

## 2・2 導電性・絶縁性セラミックス接着部材の開発

導電性のセラミックス接着部材としては、研究代表者が既にスクリーン印刷プロセスによって部材化プロセス開発の実績を有する CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の適用を検討した<sup>1)</sup>。CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> は室温で 0.1 mΩcm 程度の電気抵抗率を示す導電性酸化物であり、温度上昇に伴い電気抵抗が増加する金属的な振舞を示す。ただし、焼結が進まない 1000 °C で CaRuO<sub>3</sub> 等に分解する難焼結性材料であるため、粒界における良好な導電パスの実現には、焼結を促進する焼結助剤として CuO の混合が有用である<sup>2)</sup>。本研究では、まず 30 vol.%CuO 混合 CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> を導電性セラミックス接着部材としてレーザー加熱による焼結を試みた。30 vol.%CuO 混合 CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> は CuO と CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の混合粉を 2・1 で開発したビヒクルと混練して得たペーストをアルミナ基板上にキャストし、200°C で乾燥を行った後、波長が 940 nm の連続波赤外線レーザー (浜松ホトニクス株式会社、L10060) で照射時間及びレーザー出力を変化させ加熱を行った。本研究内では、CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の他に RuO<sub>2</sub> を導電性の主材として使用した導電性セラミックス接着部材についても検討した。

絶縁性のセラミックス接着部材としては、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の適用を検討した。YSZ は融点が 2500 °C 程度の耐環境性に優れた透明なセラミックス材料である。粉末の状態では白色である YSZ は、室温付近で波長 940 nm のレーザー光を吸収せず加熱が困難である。したがって本研究では、YSZ に適した各種吸光体を検討し、CuO が有用であることを見出した。CuO と YSZ の混合粉を 2・1 で開発したビヒクルと混練して得たペーストを銅基板上にキャストし、200°C で乾燥を行った後、上記の連続波赤外線レーザーで照射時間及びレーザー出力を変化させ加熱を行った。

## 2・3 セラミックス接着部材レーザー焼結の検討

2・2 において開発した導電性・絶縁性セラミックス接着部材に対して、それぞれレーザー加熱焼結を適用した場合における接着部材としての性能を検討した。導電性セラミックス部材の検討には、銅基板に対する銅線の接着を、絶縁性セラミックス部材の検討には、アルミナ基板に対する導線の接着を試みた。実験方法としては、図 1 に示すように、基板上に接着性のポリマーテープで一部を固定した銅線上に、各ペーストをキャストし、200 °C で有機溶剤を十分に乾燥させた後、連続波赤外線レーザーを照射し焼結を試みた。レーザー照射時間や出力に加え、1000 °C で液相化し接着性に強く影響する CuO の混合量を変化させ、基板及び銅線への濡れ性を含め検討を進めた。

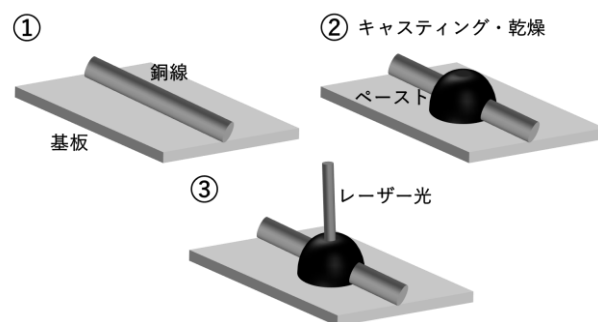


図 1 セラミックス接着部材レーザー焼結に対する検討方法の模式図

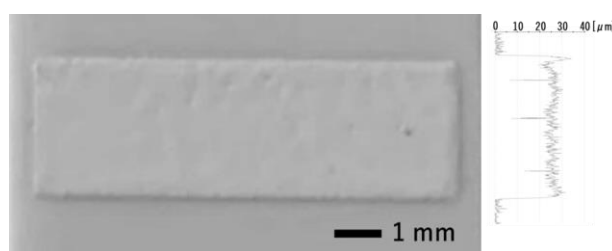


図 2 ビヒクルの乾燥時緻密化検証用スクリーン印刷厚膜の写真と断面プロファイル

## 3. 実験成果

### 3・1 前駆体の緻密化に資する有機成分の開発

図 2 にビヒクル開発においてペースト乾燥時の緻密化の検証に使用した 3 × 9 mm パターンの乾燥後のスクリーン印刷膜の写真とレーザー段差系で計測した断面プロファイルを示す。印刷膜はスクリーン印刷パターンの版形状である 3 × 9 mm パターンかつ、厚さ 20 μm 程度の長方形の断面を有し、正確な密度の算出に適した形状であることが分かる。また、印刷後に基板側ではない解放面においてもシャープな角を有していることから、粘性が高く接着部材として使用した際には、塗布後に液だれの少ないペーストであることが分かる。図 3 に市販品及び開発品のビヒクルを使用した SnO<sub>2</sub> ペーストのレオロジー測定結果を示す。市販品及び開発品が共に、ペーストに印加される剪断応力が小さい低周波数側で tanδ が小さく、剪断応力が大きい高周波数側に向かって tanδ が大きくなっている。このような挙動は、ペーストが静置時には粘性が高く、印刷時や塗布時等の応力が印加されている際には粘性が低くなっていることを表している。つまり、チキソトロピー性を示すペーストであり、接着材料としては塗布後に液だれを生じないハンドリング性に優れたペーストである。

表 1 に市販品及び開発品を使用した SnO<sub>2</sub> ペーストのペースト及び、乾燥膜、脱脂膜におけるセラミックス粒子密度を示す。乾燥膜及び脱脂膜ともに市販品に比べ、開発品の密度が高くなっており、開発品においては脱脂膜におい

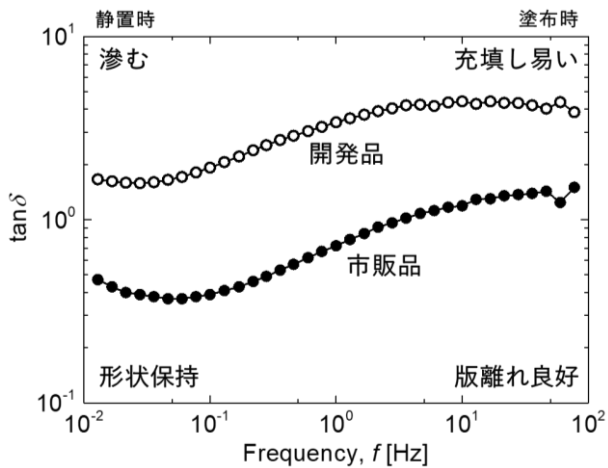


図3 市販品及び開発品を使用した SnO<sub>2</sub> ペーストのレオロジー計測結果

表1 市販品及び開発品を使用した SnO<sub>2</sub> ペーストのペースト及び、乾燥膜、脱脂膜におけるセラミックス粒子密度

ビヒクル	ペースト	乾燥膜	脱脂膜
市販品	34.3%	41.5%	38.1%
開発品	31.8%	48.5%	51.0%

て50%を上回る密度を達成した。本研究では、研究計画策定当初に乾燥膜において70%以上の密度の達成を目標としていたが、目標達成には至らなかった。

### 3・2 導電性・絶縁性セラミックス接着部材の開発

導電性セラミックス部材として選定した30 vol.%CuO混合CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>混合粉に関して、アルミナ基板上にキャスト及び乾燥後にレーザー照射時間と出力を様々に検討し、レーザー加熱による焼結の可否に関して検討した。図4に、乾燥後及び50 Wで10秒間レーザーを照射した試料のXRD測定結果を示す。比較として、CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>粉のXRD測定結果を併せて示す。50 W10秒間のレーザー照射では、CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>がCaRuO<sub>3</sub>及びCuOに分解した。レーザー照射時間及び出力に関し詳細に検討を行ったが、何れの条件においても30 vol.%CuO混合CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の焼結を実現することが出来ず、低出力及び短照射時間時には、乾燥塗布膜状態から変化せず、出力や照射時間を大きくした場合には、図4のようにCaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の分解が進行した。原因としては、CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の分解温度1000℃がレーザー照射部からの熱伝導によって焼結を進行させるレーザー加熱において、系全体を十分に加熱するためには低く、焼結の進行と分解のバランスを取り制御することが非常に困難であるためであるとともに、緻密な前駆体を3・1において達成することが出来ておらず、低密度な前駆体が更にレーザー照射部からの熱伝導率を低下させ、過剰なレーザーエネルギーの入力を必要としたためであると考えら

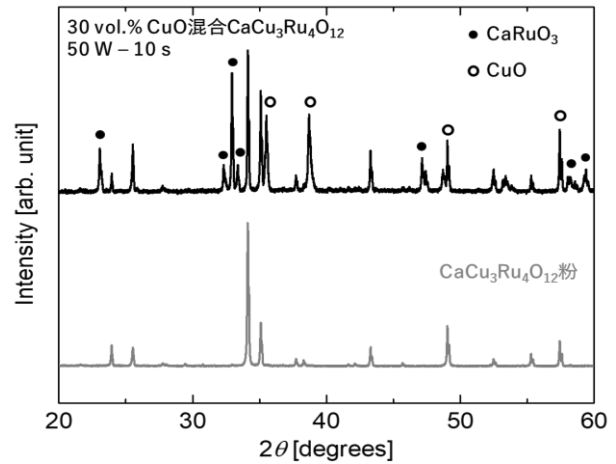


図4 アルミナ基板上にキャスト及び乾燥した後、50 Wで10秒間レーザーを照射した30 vol.%CuO混合CaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>塗布膜とCaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>粉のXRD測定結果

れる。そこで本研究では、研究目標の達成に向けCaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>に代わる導電性セラミックスとしてRuO<sub>2</sub>を採用することとした。

次に、絶縁性セラミックス接着部材として選定したYSZに関して、銅基板上にキャスト及び乾燥後にレーザー照射時間と出力を様々に検討し、レーザー加熱による焼結の可否に関して検討した。図5(a)にYSZのみのペーストを銅基板上にキャスト、乾燥した塗布膜に、使用レーザー装置の最大出力である90 Wで60秒間レーザーを照射した後の外観写真を示す。YSZは焼結することなく、塗布膜の形状が大きく崩れている。YSZは940 nmの赤外線に対し、室温から400℃程度では光を殆ど吸収しない。そのため、レーザー出力を大きく設定した場合においても、僅かな吸光度による微小な温度上昇が生じるのみである。しかしながら、温度が500℃程度に達すると、温度上昇に伴い赤外線に対する吸光度が大幅に増加するため、正のフィードバックにより大きなレーザー出力に対し、塗布膜が吹き飛ぶほどの爆発的な温度上昇が生じた。この急激な温度上昇は、試料温度とレーザー出力の同期により制御可能な速度ではないため、YSZのレーザー加熱に対しては、室温から400℃の温度範囲でレーザー光を吸収し発熱する吸光体を導入し、系全体の吸光度を低温から高くする必要があったと考えた。一般的に吸光体としてはカーボンブラックが使用される場合が多く、本研究においても試行したところ、混合したカーボンブラックが高温下で気化し、塗布膜の形状を乱すことが判明した。そこで、本研究では吸光体としてCuOを採用することとした。CuOは黒色であるため、室温付近においても赤外線に対し高い吸光度を示すと共に、高温下で溶融するためYSZの焼結に対し、粒間の接着性の増強などの役割を果たす可能性がある。図5(b)に1 wt%CuO混合YSZペーストを銅基板上にキャスト、乾燥した塗布膜に、75 Wで5秒間レーザーを照射し

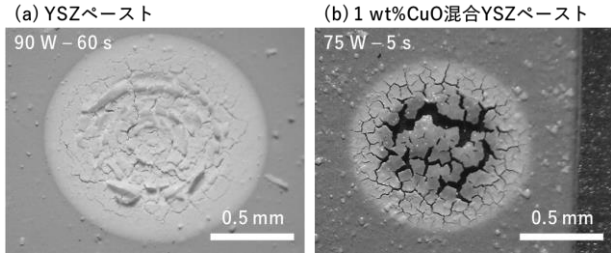


図5 銅基板上にキャストした(a)YSZ のみのペーストと(b)1 wt%CuO 混合 YSZ ペーストに対しそれぞれ 90 W で 60 秒間、75 W で 5 秒間レーザーを照射した塗布膜の外観写真

た後の外観写真を示す。レーザー照射部中心付近では、YSZ が熔融し再結晶化した透明な結晶粒が観察され、YSZ の融点である 2500 °C 程度まで達したことが分かる。また、YSZ のみの場合と比較し、急激な温度増加は生じず、室温から 2500 °C 程度まで照射時間の経過とともにスムーズに温度が上昇した。照射後の塗布膜に生じた多数のひび割れは、密度の低い塗布膜が焼結または熔融による収縮し生じたものであり、前述の通り前駆体の緻密化が実現できれば解消可能であると考えられる。

### 3・3 セラミックス接着部材レーザー焼結の検討

3・2 の検討において、導電性セラミックス接着部材の主材としては RuO<sub>2</sub> が、絶縁性セラミックス接着部材の主材としては YSZ が適用可能であることが確認された。また、両部材において、CuO が吸光体と焼結助剤の役割を果たし、レーザー焼結に必要な不可欠な材料であることが明らかになった。本節では、本研究の目的である異種材料接着の実現に向け、特に CuO 混合量がセラミックス接着部材の焼結に与える影響に関し報告する。

導電性セラミックス接着部材の検討には、銅基板上に銅線を RuO<sub>2</sub> と CuO の混合ペーストを用いて接着する際の CuO 混合量を変化させた。混合量は広く変化させ検討を行ったが、図6にその一部である 30 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub> 及び 40 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub>、100%CuO のレーザー加熱後の外観写真を示す。レーザー照射条件は各混合比によって最適化し、それぞれ 50W-5 秒、55W-5 秒、40W-5 秒とした。各試料において、レーザー照射により焼結が進行しているものの、焼結収縮によるひび割れが多数存在し、銅基板及び銅線との接着は実現できていなかった。ただし、100%CuO 試料においては、一部熔融が進行している部分で銅基板及び銅線が強く接着されていた。図7に 40 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub> 試料を樹脂含浸の後、切削及び研磨した断面の実態顕微鏡観察像を示す。40 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub> が高密度な焼結状態であることが観察されたが、銅基板や銅線に接着しておらず、接着剤としての役割を果たしていないことが分かる。特に銅を基板として使用する場合、セラミックス材料と比べ金属の熱膨張係数は大きく、焼成温度（最高到達温度）にお

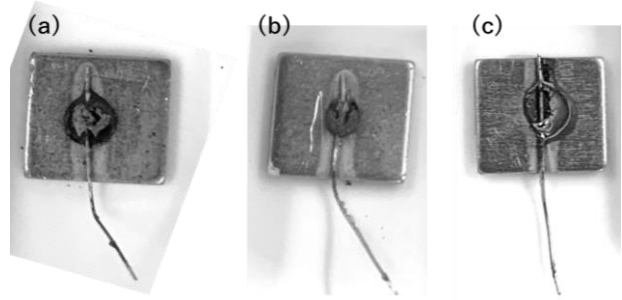


図6 (a)30 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub> 及び(b)40 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub>、(c)100%CuO のレーザー加熱後の外観写真。それぞれのレーザー照射条件は 50W-5 秒、55W-5 秒、40W-5 秒である。

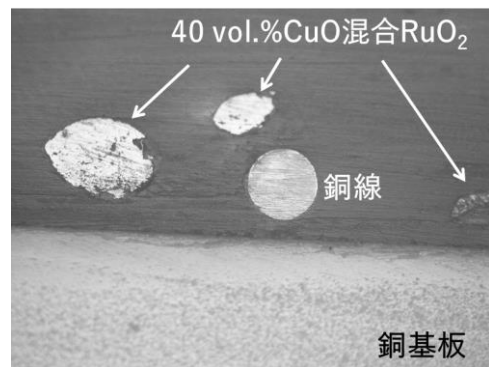


図7 40 vol.%CuO 混合 RuO<sub>2</sub> 試料を樹脂含浸の後、切削及び研磨した断面の実態顕微鏡観察像

いて密着性が確保されていたと仮定した場合においても、降温時に剥離が生じる可能性が高い。また、高温環境下における観察が困難であるため、推察となるが、金属とセラミックスという異種材料であるため材料間の濡れ性の不良により接着しなかった可能性も考えられる。更に、図1に示すようにレーザー照射は CuO 混合 RuO<sub>2</sub> 塗布膜の上方から照射しているため、焼結は上方から進行し、内部のセラミックス粒子を上方に引き付けるように焼結が進む可能性が高く、その場合基板側のセラミックス粒子が疎となり接着が困難となる。

絶縁性セラミックス接着部材の検討には、アルミナ基板に銅線を YSZ と CuO の混合ペーストを用いて接着する際の CuO 混合量を変化させた。混合量は広く変化させ検討を行ったが、図8にその一部である 20 vol.%CuO 混合 YSZ 及び 10 vol.%CuO 混合 YSZ、100%CuO のレーザー加熱後の外観写真を示す。レーザー照射条件は各混合比によって最適化し、それぞれ 50W-5 秒、50W-5 秒、30W-5 秒である。何れの試料においても、レーザー照射によって焼結が進行しているものの、焼結収縮によってひび割れや破損が多数確認された。また、アルミナ基板との接触面においては、CuO 混合 YSZ が基板に接着した薄い層を形成していたが、銅線

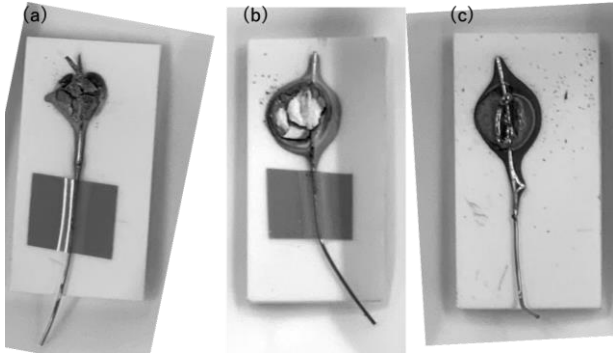


図8 (a)20 vol.%CuO 混合YSZ 及び(b)10 vol.%CuO 混合YSZ、(c)100%CuO のレーザー加熱後の外観写真。それぞれのレーザー照射条件は50W-5秒、50W-5秒、30W-5秒である。

との接着性は実現できていなかった。図9に20 vol.%CuO 混合YSZ 試料を樹脂含浸の後、切削及び研磨した断面の実態顕微鏡観察像を示す。白色破線で囲んだ箇所が20 vol.%CuO 混合YSZ であり、高密度な焼結状態であるとともに、アルミナ基板に接着していることが分かる。ただし、銅線には一部でしか触れておらず、レーザー照射の前段階では銅線を囲うように塗布されていることを考慮すると、アルミナに比べ銅線への濡れ性が悪く、焼結時に銅線の周囲から20 vol.%CuO 混合YSZ が離脱したと考えられる。また、アルミナ基板にひび割れが観察された。このひび割れは、レーザー照射時に加熱された20 vol.%CuO 混合YSZ と接するアルミナ基板の一部が加熱されるために、熱伝導率の悪いアルミナ内に大きな温度差が生じ、加熱され熱膨張する微小部分に対し、加熱されない部分から応力が働き生じたものと考えられる。

### 3. 結び

本研究ではセラミックス材料を接着部材として用いたレーザー局所加熱による導電性・絶縁性異種材料間接合技術の開発を目的とし、以下の3点の要素技術の開発を行った。

- 緻密な焼結前駆体の実現に向けた粒子分散ペーストの最適化と塗布・乾燥技術の開発
- 導電性（多元系酸化物）材料・絶縁性（無色）材料に適したレーザー光吸収体の開発
- 接着対象部材を含めた熱解析と接合界面の材料及び機械的解析

1. に対しては、大気中室温における自然乾燥を防止し、温度制御による乾燥状態の制御を、高沸点かつ低蒸気圧な有機溶剤を使用することで実現し、乾燥及び脱脂後のセラミックス前駆体密度が50%を上回るペーストを開発した。

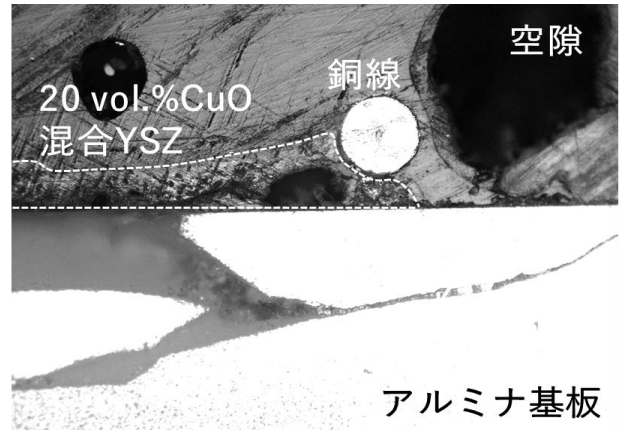


図9 20 vol.%CuO 混合YSZ 試料を樹脂含浸の後、切削及び研磨した断面の実態顕微鏡観察像

2. に対しては、多元系酸化物の適用が困難であることを明らかにした上で、導電性セラミックスとして  $\text{RuO}_2$ 、絶縁性セラミックスとしてYSZが有用であると共に、両者に対する吸光体及び焼結助剤としてCuが適していることが明らかになった。3. に対しては、金属材料に対するセラミックス接着部材の濡れ性の不良や大きな熱膨張率差によって、接着に大きな課題が存在することが明らかになった。また、濡れ性の良好なセラミックス材料間の接着においても、熱伝導率の悪いセラミックス材料においては、局所加熱時に生じる大きな温度差に起因する応力によって、材料に破損が生じる課題が確認された。

本研究内では、設定した目標を達成することが出来なかったものの、各要素技術に対する多くの有用な情報と課題を見出すことが出来た。特に1.の要素技術に関しては、セラミックス材料に対するレーザー加熱プロセスのブレークスルーとなる重要な課題であるとともに、他のセラミックスプロセスの発展にも資するものであると認識しており、今後も研究を推進する予定である。

### 謝辞

本研究の有機材料に係る研究内容の一部は、国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門 神徳啓邦 主任研究員、熊谷明夫 主任研究員の協力のもと実施した。

### 参考文献

- W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada, and Y. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 2373.
- A. Tsuruta, M. Mikami, Y. Kinemuchi, I. Terasaki, N. Murayama, and W. Shin: Phys. Status Solidi A, 8 (2017) 1600968.