

レーザー照射によるアルミニウムとセラミック基板の接合

産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門

主任研究員 北 憲一郎

(2018年度 奨励研究助成(若手研究者) AF-2018233-C2)

キーワード：接合，セラミックス，アルミニウム

1. 研究の目的と背景

スマートグリッドや省エネ型インバーター等の高効率な電力制御技術を可能とするパワーデバイスへの需要は、2030年以降施行予定のガソリン車新規販売禁止政策を背景として急上昇しており、日本再興戦略(2015年改訂版)においても、2030年にはパワーデバイス市場が約3.5倍(2015年比)まで拡大すると試算されている。

パワーデバイスにおいて金属とセラミックス基板を接合するメタライズ技術は極めて重要であり、基板上への配線やボンディングポイント設置等に利用される。¹現在は良好な熱伝導性を有する金属ろう付け接合法が主流であるが、高環境負荷なハロゲン系フラックスが必須である上に高真空環境下にて多段工程が可能な専用装置が必要であり、製造コストが問題となる。²⁻⁴

筆者は、有機ケイ素系ポリマーの塗布と不活性雰囲気下での加熱のみによる「アルミニウムとセラミックスの接合技術」を開発した。セラミック繊維や薄膜の製造に利用されている有機ケイ素系ポリマーの熱分解時に活性化ラジカルやイオンを生成する現象に着目し、それらを金属表面の還元・破壊および強固なボンディングに活用することにより、金属とセラミックスが接合可能となる。⁵本技術ではポリマーの塗布と加熱のみで高強度接合が可能である上、接合層厚が最小で数ナノメートルと極めて薄く、熱伝導率が極めて良好である。⁶従来は電気炉内加熱にて上記接合技術を実行していたが、アルミニウムとセラミックスの熱膨張係数差由来の熱応力等により、接合不良や試料の破損が発生する問題点も有していた。ここで接合用の加熱源をレーザーに変更可能であれば常温下にて接合が可能であり、上記問題点の解消のみならず、基板への直接配線描画や3次元造形等の新規製造技術への応用が見込める。

本研究の目的は、上記技術において加熱源にレーザーを適用する為の基礎的知見の蓄積である。具体的には以下の内容が実行可能な条件の探索および接合体(焼結体)の特性(組成)調査である。

- ① 有機ケイ素系ポリマーをコーティングしたセラミックス粉末とアルミニウム粉末の水系スラリー焼結
- ② セラミックブロックとアルミニウムブロックにおける短時間接合の試行
- ③ レーザーによるセラミック基板とアルミニウム粉末接合の試行

2. 実験方法

2-1 有機ケイ素系ポリマーをコーティングしたセラミックス粉末とアルミニウム粉末の水系スラリー焼結

図1に本実験の概要を示す。平均粒径30 μm のアルミナ粒子(WA#400、フジインコーポレーテッド製)100gに対し、ポリシロキサン(YR3370、モメンティブパフォーマンスジャパン製)を2.15g加えてエタノール溶媒中に分散・溶解し、その後溶媒を飛ばしてアルミナ粒子表面にポリシロキサンのコーティングを行った。これらの重量比は、アルミナ粒子表面に1 μm 厚のポリマーコーティングが可能な量を算出して決定した。

このコーティング済みアルミナ粒子82gに対して平均粒径25 μm のアルミニウム粒子(#350M、ミナルコ製)を18g混合し、適量の水と分散剤(OLFINE® PD-002W、日信化学工業株式会社製)を適量混合してスラリーを作製した。このアルミナ粒子とアルミニウム粒子の重量比は、アルミナとアルミニウムの体積比が3:1となるように設定した。

このスラリーをプラスチック製の容器に流し込み、一晩おいて硬化した後に容器から取り出し、大気中150 $^{\circ}\text{C}$ で4時間加熱して十分に乾燥させた後、大気中800、1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1600 $^{\circ}\text{C}$ で1h加熱して焼結体を作製した。それら焼成後の試料において、SEM/EDS(JEM-5600/JEM-2100、日本電子(株)製)やXRD(RINT 2500、(株)リガク製)等による観察および組成分析を行った。

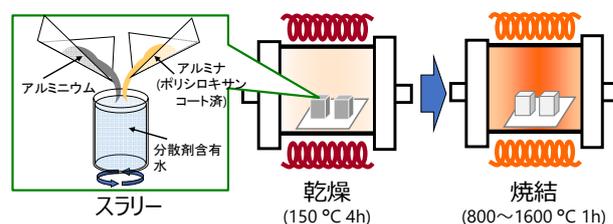
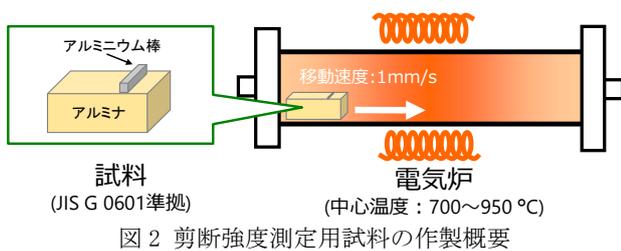


図1 スラリー作製および焼結方法

2-2 セラミックブロックとアルミニウムブロックにおける短時間接合の試行

図2に試料および試料作製条件の概要を示す。まず始めに、純度99%以上のアルミナブロックを、JIS G 0601:2012準拠であるサイズ(55 x 25 x 21mm)に切り出し、そのブロックのうち1面(55 x 25)を鏡面研磨した。次に、アルミナブロックをポリシロキサン(KF-54、信越化学製)にデ

IPPINGし、アルミナ表面に対してポリマーコーティングした。鏡面研磨部分以外に付着した余剰なポリマーを拭いた後、鏡面研磨部分上のポリシロキサンの上に純アルミニウム棒(25 x 4 x 4mmt、純度 99%以上、ニラコ製)を静置した。この試料を Ar ガスが 0.1L/min で流通する管状炉内に静置し、管状炉中心部の温度を 700~950℃まで予熱した後、1mm/s の速度で電気炉中央部に向けて試料を移動させ、電気炉中央部に到達した直後に電気炉を停止し、アルミナとアルミニウムの接合を完了した。各温度域において試料を 4 つずつ作製した後、材料試験機((株)エー・アンド・デイ製)を用いて JIS G 0601:2012 準拠の試験を行い、各試料の剪断強度を測定した。



2.3 レーザーによるセラミック基板とアルミニウム粉末接合の試行

アルミナ板 (40 x 40 x 0.32mmt) の 1 面(40 x 40)を#400 番相当の砥石で研磨した。その上にトルエンで希釈したポリシロキサン(KF-54、信越化学製)を滴下し、スピナー(SC8001、(株)アイデン製)を用いて、3000rpm の速度で 20 秒スピコートした。そのポリシロキサンの上に、あらかじめふるい分けして粒径 50~100 μ m に揃えたアルミニウム粉末を乗せ、アルミニウム粉末の厚さが約 100 μ m となるようにスキージした。この試料に対し、Ar ガス雰囲気下で 3 次元造形装置(RaFaE1、(株)アスペクト製)内にて CO₂ 赤色レーザー(80W)を 1m/s のスキャン速度で、約 5x40mm の面積分を照射した。

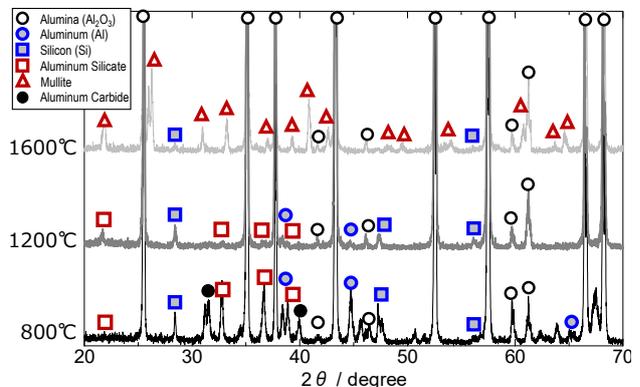
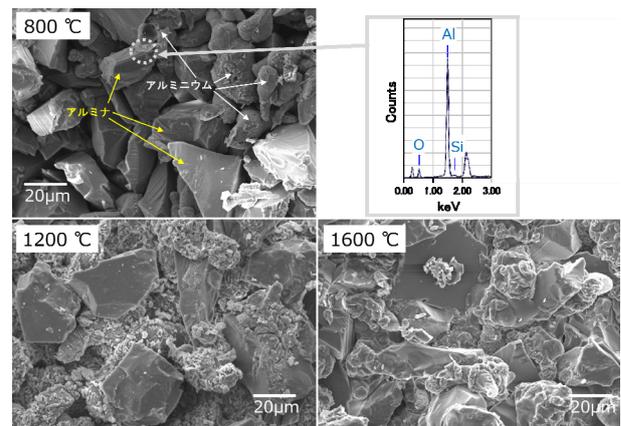
この照射後の試料を実体顕微鏡で観察した後、接合界面を試料断面研磨装置(IB-19530CP+IB-10500HMS、日本電子(株)製)で研磨した後、SEM/EDS(JEM-5600/JEM-2100、日本電子(株)製)にて観察および分析した。

3. 実験結果

3.1 有機ケイ素系ポリマーをコーティングしたセラミックス粉末とアルミニウム粉末の水系スラリー焼結

スラリーを 800℃にて加熱したところ、試料全体が硬化していた。従来、アルミナ粒子のみで焼結を行う場合、アルミナ粒子の表面拡散によるネッキング開始温度である 1200℃以上が必要だが、本研究ではそれ以下での加熱によるネッキング形成に成功したことになる。SEM/EDS にてネッキング部分を観察および組成分析したところ、アルミナ粒子表面には変化が観察されたかったものの、アルミニウム粒子表面には溶融が原因と考えられる皺が入り、両者の

違いは明確に観察できた(図 3 左上)。EDS にて接合部分を分析したところ、アルミナ粒子とアルミニウム粒子の間にはアルミニウム、ケイ素、酸素が混合した極めて薄い層が形成されており(図 3 右上)、XRD にて組成を分析したところ、アルミノシリケートを示唆するピークが観測された(図 4)。アルミニウムとポリシロキサンを混合して加熱した場合、600℃前後においてポリシロキサンがアルミノシリケートに変化することが知られており、この結果は妥当である。^{5,6} 以上より、本試料では焼結体内部においてアルミノシリケートによるネッキングが形成され、試料全体が硬化したと推測された。



スラリーを 1200℃にて加熱したところ、アルミナ粒子間からアルミニウム由来とおぼしき物質が溢れ出ている様子が観察された(図 3 左下)。ポリシロキサンコーティングの有無によるアルミナ板と溶融アルミニウムの濡れ性を比較したところ、コーティング有りの場合ではアルミナとアルミニウムの濡れ性が改善されることから、⁷ 溶融したアルミニウムが表面改質されたアルミナ粒子表面を伝い、粒子間の隙間から溢れ出たものと推測された。

スラリーを 1600℃で加熱したところ、アルミナ粒子間の空隙が減少している様子が観察された(図 3 右下)。XRD にて組成を分析したところ、アルミナの他にムライトのピ

ークが多く観測された(図4)。また、スラリーの焼結前後における体積収縮率は約1%であった。このことから、本試料は体積収縮を殆ど伴うことなくムラに粒子間結合した焼結体であることが示唆された。

3.2 セラミックブロックとアルミニウムブロックにおける短時間接合の試行

700~950℃で加熱された全ての試料において、アルミニウム棒に変形が生じた。これは純アルミニウムの融点を越えた温度域に暴露したためであり、短時間加熱でも純アルミニウムに変形が起こり得ることが示唆された。

表1に平均剪断強度結果を示す。700~750℃で加熱した場合、剪断応力強度は最大でも5MPa未満であったが、800~850℃の場合で平均5~10MPa、900℃で平均23.8MPa、950℃で平均26.4MPaであり、接合時の温度が上昇するにつれて急速に上昇した。

表1 接合試料の接合温度別平均剪断強度

接合温度(℃)	平均強度(MPa)	最大値(MPa)	最小値(MPa)
700	1.5	2.2	0.9
750	2.9	4.7	1.6
800	5.6	6.9	4.3
850	8.9	10.3	7.7
900	23.8	30.8	19.4
950	26.4	31.5	23.2

図5にJIS G 0601:2012 準拠における剪断試験後の試料破断面写真を示す破断部分を観察したところ、700~750℃ではアルミナ表面にアルミニウムの残存が少なく、アルミナの接合部分が露出していた(図5左)。800℃以上ではアルミナブロックにアルミニウム層が大量に付着しており(図5中央)、900℃以上ではアルミナが抉れていた(図5右)。このことから、700~750℃で接合した試料は接合層であるアルミノシリケート層、800℃以上ではアルミニウム内部、900℃以上ではアルミナブロック内部にて破断が発生したと考えられる。アルミニウムおよびアルミナの破断発生箇所と加熱温度の関連性については、現在調査中である。

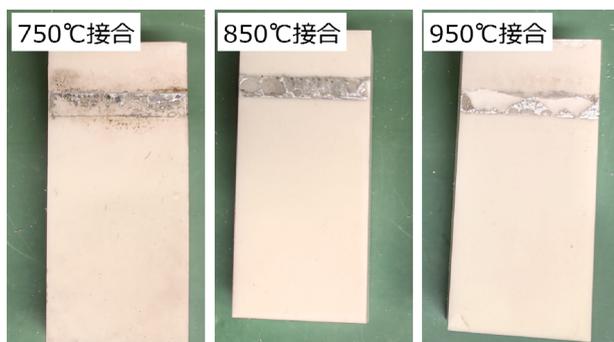


図5 試料破断面の写真

3.3 レーザーによるセラミック基板とアルミニウム粉末接合の試行

図6に照射後の試料の外観を示す。照射された部分のみ表面が黒色化していた。この部分を実体顕微鏡で観察すると、盛り上がった銀色のドットと黒色化した帯の部分が観測された。また、盛り上がった部分の表面は銀白色であり、盛り上がった部分同士の狭間で黒色化していることが判明した。基板上にはポリシロキサンをコーティングしており、かつアルゴン雰囲気下にて加熱されたことから、この黒色はポリシロキサン由来と推測される。

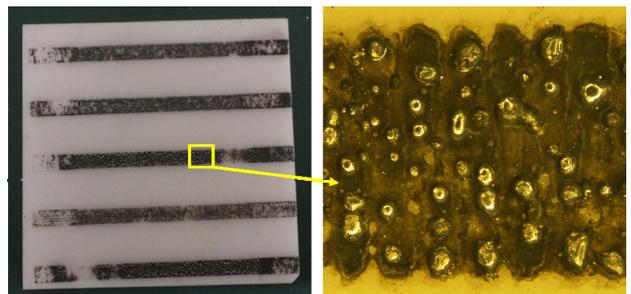


図6 レーザー照射によるアルミナ基板上へのアルミニウム粒子接合の結果

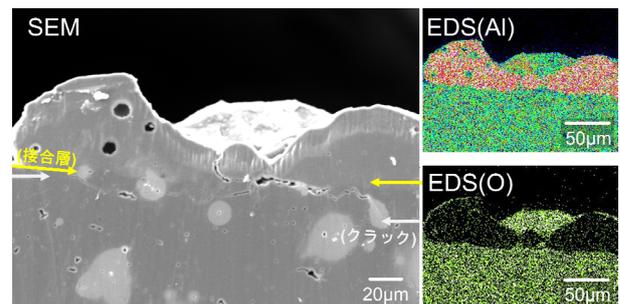


図7 レーザー照射にて接合したアルミニウム粒子とアルミナ基板の断面SEM像(左)およびEDS分析結果(右)

この照射部分のSEM断面像およびEDS分析結果を図7に示す。盛り上がった半球部分内部からはAlのみが強く検出されたことから、この半球部分は溶融したアルミニウム粒子と推測された。また、アルミニウム粒子間では、厚さ10µm程度のアルミニウムの強いピークのみを有する層が観測された。用意したアルミニウムの粒径は50µm以上であることから、溶融したアルミニウム粒子がアルミナ基板表面を伝い、基板上に広がったものと推測される。この溶融アルミニウムがアルミナ表面を伝う現象は、3.1の結果と一致する。アルミニウム粒子とアルミナ基板の接合界面はEDS分析における酸素量で判別可能であり、この接合界面においてクラック等の接合欠陥は確認されなかった。しかし、アルミナ基板内部において、亀裂が観測された。照射部分は瞬間的に1000℃を超える事が知られており、レーザーで加熱された溶融アルミニウムとアルミナ基板における熱膨張係数差により生じた熱応力により破損し

たものと考えられ、この結果は3.2の結果と一致する。

以上より、セラミック基板にあらかじめポリシロキサンをコーティングすることにより、レーザー照射にてアルミニウム粒子を基板上へ接合可能であることが判明した。今回行った照射条件では、アルミニウム粒子の形状残存や基板内部へのクラック発生等が認められたため、使用するアルミニウム粒子やポリシロキサン、照射するレーザーのエネルギー強度調整等多くの研究要素を残しており、今後の研究課題である。

謝 辞

本研究で使用した有機ケイ素系ポリマーに関し、有益かつ多大な助言をいただきました、故・成澤雅紀准教授(大阪府立大学、2021年1月逝去)に深く謝意を表します。

また、本研究に対し多大な援助をいただいた公益財団法人天田財団に深く感謝の意を表します。

参考文献

1. T. B. Jackson and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1421-1435 (1997).
2. J. J. Brennan and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 569-573 (1968).
3. W. Köhler, *Aluminium*, 51, 443-447 (1975).
4. M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, L. M. Jones and R. M. Crispin, *J. Mater. Sci.*, 25, 2679-2689 (1990).
5. K. Kita and N. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125, 846-849 (2017).
6. K. Kita and N. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125, 543-546 (2017).
7. K. Kita, N. Kondo and M. Hotta, *J. Mater. Eng. Perform.*, 29, 5594-5601 (2020).