

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月21日現在

機関番号：54502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06138

研究課題名(和文)ペースト状自己伝播発熱材料の創製と環境任意性の高い接合技術への応用

研究課題名(英文) Development of paste material with self-propagating exothermic reaction and its application for ecological bonding technology

研究代表者

三宅 修吾 (Miyake, Shugo)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：60743953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子部品の配線や金属構造物などの接合技術の省エネルギー化と、宇宙空間や海中などの特殊環境でも利用可能な接合技術の開発を目的として、新しい加熱源となる金属粉末材料の開発を行った。アルミニウム箔とニッケル箔を原料として、圧延による多層・薄層化と、粉碎による微粉末化により、電気スパークや誘導加熱を用いて0.1秒程度で1500℃以上の発熱反応を示す粉末の作製に成功した。反応過程の精密な分析の結果、この粉末の反応熱を製造条件によって制御する事が可能となった。さらにこの材料を用いて金属材料の接合実験を行い、アルミニウム箔や銅線などを溶接することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発した発熱粉末材料は、燃焼ではなく化学反応による発熱を示すことから、任意の環境で局所加熱できる事が可能であるだけでなく、不必要なエネルギーを使わずに且つ熱ダメージを最小限にできる有効な技術となりうる可能性を示している。加えてmsecオーダーの極短時間における発熱特性や結晶構造変化を捉える評価技術は、実際の化学反応現象を理解する上で必要不可欠な技術であり、本材料以外にも発展的な利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In order to utilize energy-saving bonding technology for wiring of electronic devices and metal structure and also as a heat source in special environment such as space and under the sea, we developed metal powder materials with self-propagating exothermic reaction. Using cold-rolling and pulverizing method with aluminium and nickel foils, we succeeded in producing exothermic powder exhibiting very high temperature over 1500°C in 0.1msec. As a result of detailed experiments and analysis, we found that controlling the production conditions of cold-rolling is able to control the exothermic reaction characteristics. Moreover, using this developed powder materials, we also succeeded in joining aluminium foils and copper wire experimentally.

研究分野：熱物性，材料物性評価

キーワード：自己伝播発熱反応 多層構造粉末材 高時間分解温度計測 熱量測定 動的結晶構造解析 重ね圧延

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

電子機器の部品製造におけるリフロー炉を用いたはんだ接合工程は、大型設備を用いた大電力消費が避けられず、地球環境保護・省エネルギー対策の一つとしても改善すべき課題である。特にリフロー炉による部品全体への加熱方法では不要な熱応力を発生させてしまい、部品の信頼性を損なう恐れさえ危惧されることから、動作時のみならず製造工程における熱設計も不可欠となっている。これらの問題改善へのひとつのアプローチとして、局所加熱による熱ダメージの低減と製造工程中の省エネルギー化を実現すべく、スパッタリング成膜による Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応を利用した新しい接合方法の研究が進められている。ここで用いられる発熱材料は、数 W 程度の微小なエネルギーで瞬間的に 1000℃以上の温度を局所的に得ることができることから、はんだ材料との併用により MEMS 封止技術やダイボンディングへの応用研究が進められている。しかしスパッタリングによる成膜法は、清浄かつ平滑な表面への成膜に制限されることから汎用性に乏しく、例えばプリント基板上の端子接点などの凹凸のある部分への実装、銅ワイヤーやアルミリボンなどの配線接合、さらには構造部材への展開には不向きである。そこで、Al/Ni 多層膜を粉末化あるいはペースト状化することで、被加熱材や被接合材への入熱を効率的に改善できる可能性を見出す方法を考案した。

このような背景の中、我々は圧延・粉砕法を用いてスパッタリング成膜材と同じ様な発熱反応を示す Al/Ni 多層粉末材の創製に成功し、局所加熱源としての利用可能性を確認してきた。しかしながら研究開始当初の技術では、Al/Ni 多層粉末材の発熱特性が十分制御できておらず、また発熱量も最大化できているか確認すらできない技術レベルであった。加えて熱源が粉末状では、被加熱・被接合材との界面熱抵抗が影響し、十分な熱量を与えられない問題点があるなど、接合用熱源としての潜在能力は認められるが実用化に多くの課題があった。

2. 研究の目的

新しい省エネルギーはんだ接合技術の確立を目的として、ペースト状自己伝播発熱材料の創製と真空中や水中での使用が可能な環境任意性の高い接合技術への応用について検討した。ペースト状自己伝播発熱材料の創製と実用化のためには、粉末化した Al/Ni 多層の発熱特性の最大化と発熱量制御技術の確立が不可欠である。そこで発熱量支配因子の解明と発熱量制御技術の検討と平行して自己伝播発熱反応時の熱量計測技術・温度計測技術の確立、さらに反応誘起方法についても基礎的な知見を得る事を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

当初の研究提案ではスパッタリング成膜により作製した Al/Ni 多層膜を粉砕して粉末化する方針であったが、研究開始後、スパッタリング成膜で採取できる Al/Ni 多層膜の体積（厚さと面積）が極めて少ないことと、特に厚さに関しては成膜時間と比例することから、実験推進に想定以上の時間を要することが判明した。そこで Al/Ni 多層膜の作製方法として、これまでの我々の研究成果を踏まえ、将来の量産性とコストを勘案した圧延・粉砕法を採用した。市販のアルミ箔とニッケル箔を重ね圧延してサブミクロン厚さの Al/Ni バイレイヤーを有する多層圧延箔を作製し、セラミックスマイルで粉砕後、ふるいを用いて任意の粒子径に分級したものを供試材とした。図 1 に圧延・粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材の断面 SEM 写真を示す。数 100nm 以下の厚さで多層の Al/Ni バイレイヤーを形成している事がわかる。この多層粉末は予備検討で瞬間的な自己伝播発熱反応を示すことも確認できたことから、本研究のメインの発熱材料として検討を進めることとした。主な研究方法は以下の通りである。

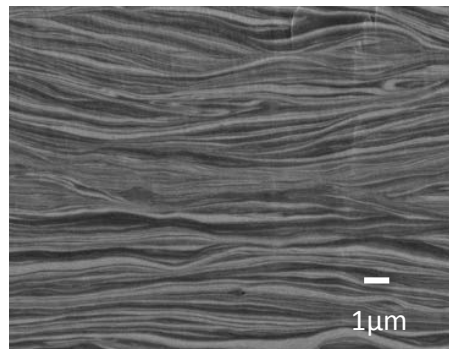


図 1 圧延・粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材の断面 SEM 写真
(Al 層：黒色部，Ni 層：白色部)

【項目 A：Al/Ni 多層膜の微細化技術の開発】

Al/Ni 多層粉末材の発熱特性制御技術を開発するために、発熱特性と製造条件の関係について考察した。圧延・粉砕法でもスパッタリング成膜同様に高い自己伝播発熱反応を示す事はこれまでの研究で確認できていたが、反応時の総発熱量、到達温度と持続時間、化合物形成過程などは十分把握できていなかったことから、圧延条件（圧延率・ロールギャップ・圧延回数）、Al/Ni 組成比、粉末粒子径と発熱特性について反応実験を通じて検討を行った。なお、圧延は繰り返し重ね圧延で行った。したがって圧延ごとの圧下率は 50%、最終的な圧延率は、初期厚さと最終厚さの比としている。

【項目 B：発熱量計測技術の開発】

Al/Ni 多層粉末材の反応時間は極めて短いため、高精度で高時分割での計測技術が不可欠である。本研究では、以下の実験・計測装置の開発を行った。

- (1)高精度等温壁型熱量計：電気スパークで自己伝播発熱反応を誘起して発熱量を直接測定できる Al/Ni 多層粉末材専用の高精度熱量計の開発を行った。汎用的な DSC 法ではなく、等温壁型熱量測定法を採用することで、総発熱量を反応中に測定することが可能となる。
- (2)高時間分解能温度計測技術の開発：最高 2300°C まで計測可能な放射温度計と高速データロガーを用いた高時間分解能温度計測技術を開発した。Al/Ni 多層粉末材は発熱反応と同時に Ni-Al 系金属間化合物を形成することから、発熱反応中の放射率は時々刻々と変化することが予想される。そこで二色式放射温度計を併用した高精度かつ高時間分解能を具備する温度計測実験系を構築し、項目 A で作製した試料の計測を行った。
- (3)高時分割 X 線結晶構造解析技術の開発：発熱反応中の金属間化合物形成過程を把握し、多層粉末製造条件に反映させるため、高速二次元検出器と放射光 X 線 (SPring8) を用いて発熱反応中の動的結晶構造解析が可能な実験系を構築し、項目 A で作製した試料の計測を行った。

【項目 C：非接触式反応トリガー技術の開発】

ペーストはんだと混練した Al/Ni 多層粉末材を用いて、電磁誘導加熱による自己伝播発熱反応の実験を行った。

4. 研究成果

主な研究成果は以下の通りである。

【項目 A】高い自己伝播発熱反応を示す Al/Ni 多層粉末材の製造条件の指針を見出し、0,15sec 以内で 1600°C を示す発熱材料を製造した。

図 2 に圧延条件と反応時の最高到達温度の関係を示す。ここで最高到達温度は項目 B で開発した高時間分解能温度計測装置によるデータである。各圧延条件（圧延回数、圧延率、圧延ロールギャップ（任意目盛））に対して、最高到達温度に変化が認められる。最も影響しているのは、圧延回数であった。これは繰り返し重ね圧延を採用したことで、圧延回数 n の増加に伴い、 2^n の積層を同じロールギャップ間で繰り返すことから、指数関数的に Al/Ni バイレイヤーの積層数と薄肉化が進んだためと考えられる。

なお、1700°C に迫る最高到達温度は、スパッタリング成膜で作製した Al/Ni 多層膜に十分匹敵する発熱特性であるが、軽微な圧延条件の変更により、最高到達温度が数 100°C も変化させられる事は、発熱特性制御を目指す上で極めて重要な知見であると考えられる。

【項目 B】自己伝播発熱反応中の発熱量の高感度計測技術を開発した。

断熱性の極めて高い等温壁型熱量計を開発した。温度計測は分解能 0.001K のサーミスタを採用し、反応セルを配置した真空容器を恒温水槽内に設置することで、10 分間で標準偏差 0.003K 以内の熱平衡を実現した。試料量 0.03g 程度で反応時の温度差は 0.07-0.1K 程度であり、高い計測精度で自己伝播発熱反応時の発熱量が計測可能となった。項目 A で作製した試料を測定した結果、圧延回数 40 回で約 1100J/g、20 回で約 770J/g であることがわかった。

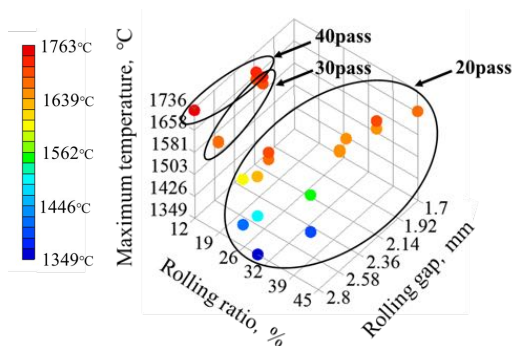


図 2 圧延条件に伴う最高到達温度の変化

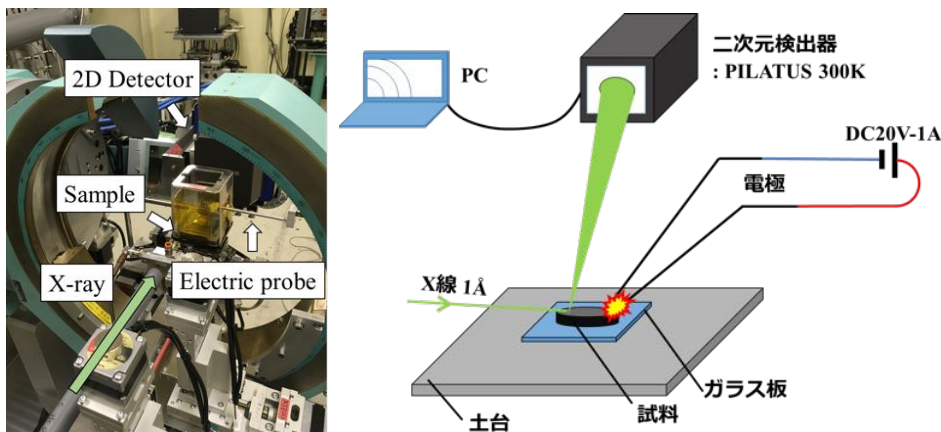


図 3 高時分割 X 線結晶構造解析実験系

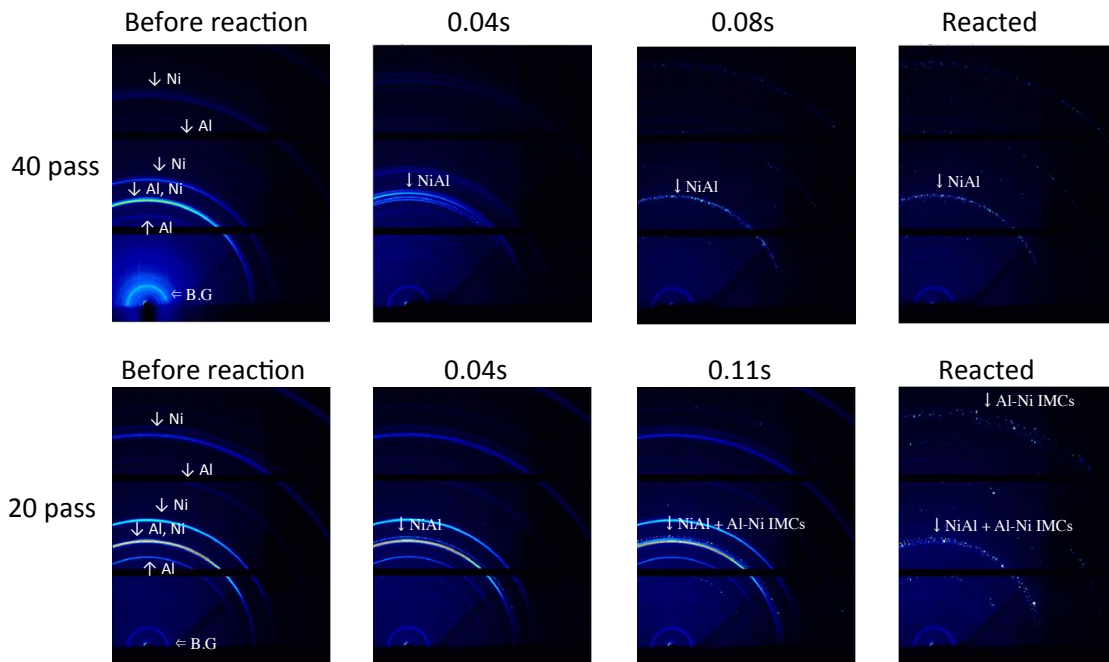


図 4 圧延条件と金属間化合物の形成過程の違い

また、高時分割X線結晶構造解析技術では、SPring-8BL46XU が保有している二次元検出器 PILUTAS300K を用いて、反射型配置の自己伝播発熱実験装置を製作して実験を行った。図 3 に光学系概要と装置写真を示す。図 4 に 2msec/frame でのデバイシェラー環の観測例を示す。40 回圧延では 0.04sec 後から NiAl 単相が認められているが、20 回圧延では反応中に連続して複数の金属間化合物が形成されていることが明らかになった。この結果は最高到達温度結果、熱量測定結果とも相関していた。図 1 に例示した様な Al/Ni 多層粉末材の断面観察結果と併せて考察を行った結果、Al/Ni 層の薄肉化と多積層化により、発熱特性を向上させることが可能であり、それは極短時間である反応時の Al と Ni 原子の拡散距離に依存しているとの知見を得た。

【項目 C】はんだペーストと Al/Ni 多層粉末剤を混練した試料で電磁誘導による自己伝播発熱反応を確認した。しかし実用化には大電力が必要というトレードオフの関係が明らかになった。

図 5 にはんだペーストと Al/Ni 多層粉末剤を混練した試料電磁誘導加熱した実験の様子を示す。誘導加熱は周波数 339kHz, max100A の高周波電源を用いて $\phi 10\text{mm}$ の空芯コイル (10 ターン) に印加して行った。結果、電磁誘導による発熱誘起には 50A 以上の電流が必要であった。これは試料に含まれる磁性体の含有率が少ないために、期待していた瞬間的な誘導加熱が生じなかった結果であると考えられる。しかしながら一定条件を超えると図 5 のとおり発熱反応を起こしたことから、ペースト状にした発熱材料は改善の余地は大いにあるものの、反応誘起方法とさらなる材料開発により実現の可能性はあるという可能性を見出すことができた。



図 5 電磁誘導加熱による自己伝播発熱反応

以上の研究成果より、ペースト状自己伝播発熱材料の発熱反応を実験的に確認する事ができた。これらの研究を通じて Al/Ni 多層粉末材の発熱特性制御技術および熱量・温度測定技術・動的結晶構造解析技術も確立した。また、開発した高い発熱特性を示す Al/Ni 多層粉末材を用いて、厚さ数 $100\mu\text{m}$ アルミ箔の重ね溶接や $\phi 1\text{mm}$ の銅線の突き合わせはんだ接合にも応用し、接合部の機械的強度や導電性評価も行い、自己伝播発熱材料を用いた新しい接合技術の実用に向けた多くの知見と実例が得られた (発表論文等参照)。今後は本研究で開発された計測・実験技術を基に、高精度高分解能計測技術を追求して化合物形成のメカニズム解明を深化させると共に、更なる高機能発熱材料の開発を進め、実用に向けたデバイス接合実験の検討を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- 1) 山本梨乃, 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大, 後藤大輝, 訓谷保広, 小金澤智之” 放射光 X 線回折を用いた Al/Ni 多層粉末材料の発熱反応中における結晶構造解析”, 実験力学, Vol.19, No.1 (2019), pp30-37. <https://doi.org/10.11395/jjsem.19.30> (査読有)
- 2) 三宅修吾, 永井明里, 山田海斗,” 微量粉末材料の自己伝播発熱反応時における高感度熱量計測技術の開発”, 実験力学, Vol.19, No.1 (2019), pp19-23. <https://doi.org/10.11395/jjsem.19.19> (査読有)
- 3) Taisei Izumi, Nagamasa Kametani, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, "Al/Ni multilayer powders with exothermic function and its application to energy-saving heat source for joining metal to metal", Japanese Journal of Applied Physics 57, 06HJ10-1-5. <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.57.06HJ10/meta> (査読有)
- 4) Nagamasa Kametani, Taisei Izumi, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, "Temperature behavior of exothermic reaction of Al/Ni multilayer powder materials based on cold-rolling and pulverizing method", Japanese Journal of Applied Physics 56, 06GN07-1-4 (2017). <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.56.06GN07/meta> (査読有)

〔学会発表〕(計 19 件)

- 1) Rino Yamamoto, Taisei Izumi, Sho Nagata, Ryota Wakatsuki, Kai Uozaki, Shugo Miyake, Takahiro Namazu, Shunsuke Kanetsuki, Daiki Goto, Yasuhiro Kuntani, Takumi Nomura, and Tomoyuki Koganezawa, "Time-resolved X-ray diffraction study of formation of intermetallic compounds in Al/Ni multilayer materials", Abstract of the 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM2018 University of Yamanashi), 2018.
- 2) Akari Nagai, Rino Yamamoto, and Shugo Miyake, "Characterization of exothermic reaction of cold-rolled Al/Ni multilayer materials by isothermal calorimetry", Abstract of the 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM2018 University of Yamanashi), 2018.
- 3) 三宅修吾, 和泉大晟, 永田将, 山本梨乃, 若槻涼太, 魚崎海, 生津資大, 金築俊介, 後藤大輝, 訓谷保広, 野村拓未, 小金澤智之,” 高時分割 X 線回折法を用いた自己伝播発熱反応の動的結晶構造変化の計測技術”, 日本実験力学会 2018 年度年次講演会 (山梨大学), 2018.
- 4) 山本梨乃, 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大,” Al/Ni 多層粉末材料における圧延率が化合物形成と発熱特性に及ぼす影響”, 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会 (千葉工業大学), 2018.
- 5) 三宅修吾, 山田海斗, 和泉大晟, 金築俊介, 生津資大,” 圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層材の発熱特性に関する研究”, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会 (北海道大学), 2017.
- 6) 三宅修吾, 和泉大晟, 永田将, 金築俊介, 生津資大,” 発熱粉末を用いて局所加熱したアルミ箔接合部の諸特性”, 日本機械学会研究発表講演会 2017 年次大会 (埼玉大学), 2017.
- 7) 三宅修吾, 和泉大晟,” 瞬間発熱反応用非接触温度計測技術の開発”, 日本実験力学会 2017 年度年次講演会 (岡山理科大学), 2017.
- 8) 三宅修吾, 和泉大晟, 亀谷長諒, 永田将, 山田海斗,” Al/Ni 多層材の反応性と発熱特性に関する研究”, 日本実験力学会 2016 年度年次講演会, 2016.
- 9) 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大,” 圧延法で作製した Al/Ni 多層材の発熱特性と接合技術への可能性検討”, 日本機械学会研究発表講演会 2016 年次大会, 2016.

〔図書〕(計 1 件)

三宅修吾, 株式会社 R&D 支援センター, 伝熱工学の基礎と熱物性測定・熱対策事例集, 2019, 93-98.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
三宅研究室 H.P. : <https://miyake-lab.localinfo.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
研究協力者氏名：生津 資大
ローマ字氏名：Namazu Takahiro

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。