

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820124

研究課題名(和文) 金属塩皮膜付与インサート材の創製と精密・低温接合への応用

研究課題名(英文) Development of metal salt coated insert sheet and their application to low temperature precise bonding

研究代表者

小山 真司 (KOYAMA, Shinji)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：70414109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：工業プロセスにおいて、電子機器の軽薄短小化にともない低温接合の研究が盛んに進められている。しかしながら接合表面は酸化皮膜で覆われており、低温での接合を妨げている。よって低温・低変形量で高い接合強度を有する接続部を形成するための経済的な方法が求められている。以前の研究で、AlとCuの接合面をギ酸により改質することで、低温で高い接合強度を有する接続部の形成が可能となることを明らかにした。

本研究では、Al合金/純Zn、Ti/純Alの接合面に対する改質効果を検討した。その結果、Zn、Alの金属塩の生成と分解反応により接合中に原子面が露出することで、低温で高い接合強度が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The application of low-temperature bonding in industrial processes has been explored in an effort to miniaturize electronic equipment. However, low-temperature bonding has been difficult to achieve because of the presence of oxide film. Therefore, an economical method to obtain a high-tensile strength joint at a low temperature and load is required. In previous research showed that surface modification with organic acid decreased the bonding temperature and the deformation in the solid-state bonding of Al and Cu. Therefore, in this investigation, we aimed to obtain a deeper understanding of the effect of surface modification on the performance of a solid-state bonded joint of Al alloy/pure Zn and pure Ti/pure Al. When surface modification is applied, it is clarified that a high-tensile strength joint can be obtained at a low temperature because metallic Zn and Al are exposed as a result of the decomposition of metal salt in the bond interface at a low bonding temperature.

研究分野：工学

キーワード：低温接合 電子デバイス 精密接合

1. 研究開始当初の背景

(1) 電子機器の軽薄短小化のため、アルミニウム配線化が進められ、アルミニウム合金とステンレス鋼との接合や医療用にはチタンとアルミニウムの接合など、高い信頼性を有した接合部形成技術が望まれるようになった。またスマートフォンに代表されるように、電子部品の搭載可能な容積が減少し、それを支える実装技術としてパッケージングの多様化や微細配線接続が急速に加速している。また、従来のはんだでは熔融を伴うため、高密度実装への限界が指摘されている。今後のさらなる高密度化ならびに耐熱性の低い樹脂製部品や機械的強度の低い部品などの直接搭載接合を考える場合、熔融接合での課題である位置決め精度、ぬれ広がりととらわれない固相接合で、低温・低荷重で高い接続強度の得られる安価な接合法が求められているのが現状である。

(2) 申請者らの以前の研究で、Pb フリーはんだおよび部品端子めっきの主要元素である Sn と各種配線材料間の固相接合を行った結果、酸化皮膜が接合面に残留すると、接合強度が著しく低下し、高い接合強度を有する接続部を得るには高温・高荷重が必要であることがわかった。そこで申請者らは、電子部品の接続部に用いられる主要材料の酸化皮膜を、接合前に各種有機酸で煮沸することにより表面改質することを試みた。その結果、酸化皮膜の還元除去および有機酸との反応物（熱分解により金属原子面が露出）の生成により改質処理を施さなかった場合に比べ、より低温から高い接合強度を有する接続部が得られることを明らかにした。またその後の研究で、改質試薬を適切に選択することで、50 の大気中に放置しても、処理効果が168時間以上持続することもわかった。しかしながら以上の結果は、接続部を有機酸に直接曝露するため、適用箇所は限定的であり、表面改質処理の汎用化が強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は、電子デバイスの製造プロセスにおける3つの主題を研究目的としている。

(1) 精密・低温固相接合：従来の熔融はんだ接合と異なり、電子実装の高密度化と反応層（脆弱層）形成の抑制を可能とし、プロセス温度の低温化による接合強度に対するエネルギー効率の向上を目指す。

(2) 環境調和：接合面酸化皮膜を有機酸により金属塩に置換・除去することで、フラックスレス（無洗浄）を実現し、その改質機構を応用利用することで、はんだレス直接接合法の確立を目指す。

(3) 標準接合技術化：接合界面の構造と接合強度の関係を明らかにすることで、接合表面改質操作の適用範囲の拡大と、これからの界面接合技術に対して、有益な知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 金属塩被膜付与 Zn シートを用いた A5052 アルミニウム合金の液相拡散接合：A5052 アルミニウム合金の接合面はエメリー紙による機械研磨後（#1200）、加工層の除去および平滑化を目的として電解研磨により仕上げた。本研究では、Zn シートのみ金属塩被膜処理を施すこととし、沸騰させたギ酸中に所定時間浸漬することで行った。接合は窒素ガス置換中にて、接合圧力 12 MPa、接合時間 900 s で一定とし、接合温度 673 K および 713 K に設定し、Zn シートの厚さを 0.1~2.0 mm に変化させて接合した。

(2) 金属塩被膜付与 Al シートを用いた純 Ti の固相接合：Ti 棒材および Ti 板材の接合面はエメリー紙（#4000）による機械研磨により仕上げた。Al シートは、厚み 0.5 mm のシート（純度 99.999%）から 12×12 mm に切り出した。金属塩被膜処理は、沸騰した 5% 水酸化ナトリウム水溶液中に Al シートを 90 s 間浸漬後、引き続き沸騰したギ酸中に 60 s 間浸漬することで行った。固相接合は、窒素ガス置換中にて、接合圧力 12 MPa、接合時間 900 s で一定とし、接合温度を 713~773 K に変化させて接合した。

4. 研究成果

(1) 金属塩被膜付与 Zn シートを用いた A5052 アルミニウム合金の液相拡散接合：継手の引張強さに及ぼす Zn シート厚さ及び接合温度の影響を図 1 に示す。なお図中には、

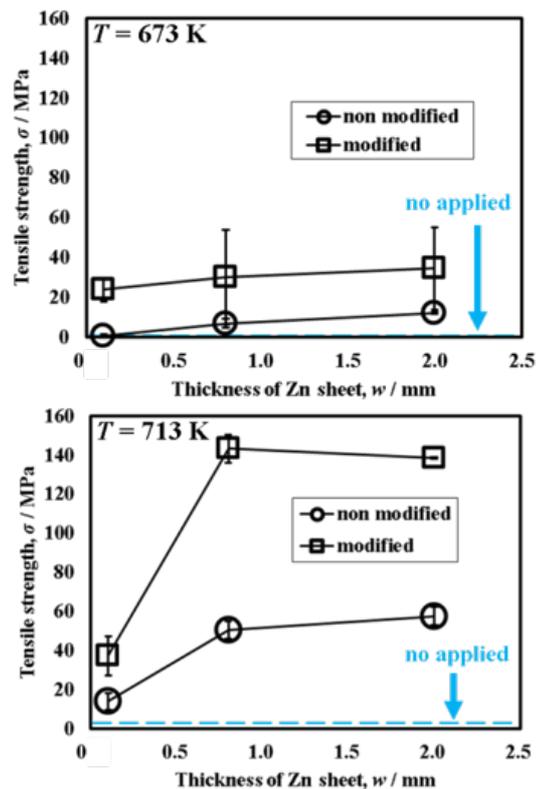


図1 接合強度に及ぼす接合温度・シート厚さ・金属塩被膜付与の影響

Zn シートを適用しなかった場合および金属塩皮膜処理を施さなかった場合についても示している。どちらの接合温度においても Zn シートを接合界面に挿入することで継手の引張強さが向上することが分かった。また、金属塩皮膜処理の有無に関わらず Zn シートの厚みを増加させることで引張強さが向上し、Zn シートの厚みが 0.8 mm を超えると、一定の引張強さで推移することが分かった。さらに、ギ酸による金属塩皮膜処理を施すことで、処理を施さなかった場合に比べ引張強さが大幅に増加した。一方、接合温度を 673 K

から 713 K に上昇させることで、継手の引張強さが 2 倍以上増加することが分かった。ここで Zn と Al は約 654 K で共晶反応を生じ、Zn は約 693 K で融点に達することで、接合部には液相が形成される。したがって、接合界面近傍が液相で満たされ、接合面の巨視的な密着化が達成された結果、引張強さが大きく向上したものと推察される。引張試験後の界面破断部を SEM により観察した。図 2 に破面観察結果を示す。なお図中には比較のため、Zn シートを適用しなかった場合も示している。図 2 に示すように、Zn シートを適用しなかった場合には、再結晶によるわずかな段差が認められるものの、滑らかで脆性的な破断形態を示していた。一方、金属塩皮膜処理を施していない Zn シートを適用した場合は、Zn の融点以上である接合温度 713 K においても、一部の領域で Zn と Al との反応による付着物が認められるものの、脆性的な破壊が支配的であった。したがって、693 K 近傍で溶解後も酸化皮膜で覆われた Zn シートが、A5052 アルミニウム合金の接合面で反応拡散を生じにくいまま接合部外周に排出されたため、脆性的な破断形態を示したものと考えられる。しかしながら、金属塩皮膜付与 Zn シートを適用することで、どの接合温度においても滑らかな破断形態を示した領域が認められにくくなり、一部の領域でディンプルを有する延性的な破断形態が観察されるようになった。これは、Zn シート表面の酸化皮膜が金属塩に置換され、接合中の加熱により熱分解を生じることで、接合初期の金属面どうしの密着化が達成された領域が増加し、Zn シートと A5052 アルミニウム合金との間で共晶反応を生じることで形成される液相により界面が満たされることで、引張強さが向上したものと考えられる。接合界面近傍の界面組織を調べるため、SEM により観察した。図 3 に示すように、Zn シートを適用しなかった場合、接合界面近傍には未密着部と考えられる空隙が連続的に認められた。したがって、Zn シートを適用しなかった場合に継手の引張強さが低い値を示したのは、巨視的な接合面の密着化が達成されなかったためであることが示唆された。一方、金属塩皮膜処理を施していない Zn シートを適用した場合は、どの接合温度においても、接合界面近傍には未密着部と考えられる空隙が認められるものの、Zn シートを適用しなかった場合に比べて大きく減少していた。したがって、接合面の密着化が達成された後に、一部の領域で Zn と A5052 アルミニウム合金間で共晶反応により生じた液相が空隙を満たしたため、継手の引張強さが上昇したものと考えられる。この傾向は、Zn の融点以上の接合温度である 713 K において顕著に認められ、層状に残存する Zn は見受けられなかった。また、金属塩被膜付与 Zn シートを適用した場合は、どの接合温度においても空隙は認められなくなり、接合温度が Zn の

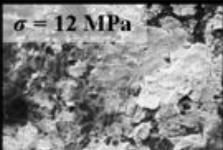
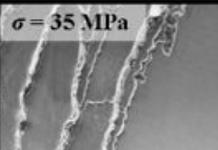
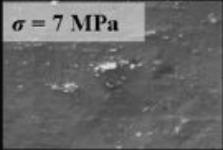
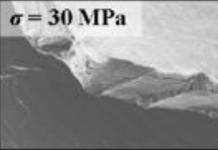
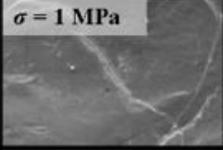
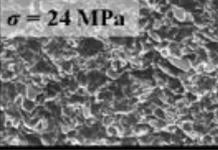
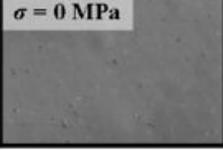
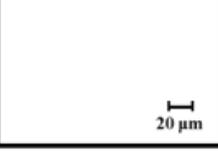
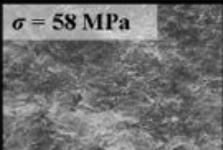
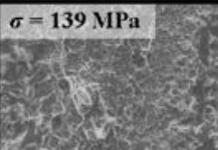
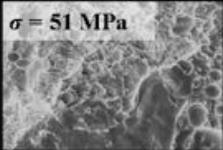
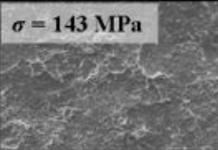
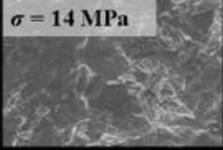
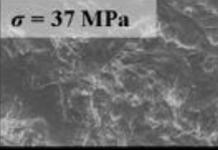
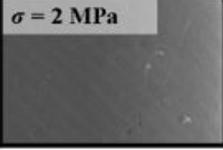
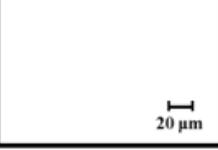
T = 673 K		
	non modified	modified
w = 2.0 mm	$\sigma = 12 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 35 \text{ MPa}$ 
w = 0.8 mm	$\sigma = 7 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 30 \text{ MPa}$ 
w = 0.1 mm	$\sigma = 1 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 24 \text{ MPa}$ 
no applied	$\sigma = 0 \text{ MPa}$ 	
20 μm		
T = 713 K		
	non modified	modified
w = 2.0 mm	$\sigma = 58 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 139 \text{ MPa}$ 
w = 0.8 mm	$\sigma = 51 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 143 \text{ MPa}$ 
w = 0.1 mm	$\sigma = 14 \text{ MPa}$ 	$\sigma = 37 \text{ MPa}$ 
no applied	$\sigma = 2 \text{ MPa}$ 	
20 μm		

図 2 SEM による引張試験後の破面観察結果

融点以下である 673 K において, A5052 アルミニウム合金との反応層と考えられる厚さ 10 μm 程度の層状組織が認められた。したがって, 金属塩被膜処理を施すことで引張強さが向上したのは, 処理により共晶反応が生じやすくなったためであることが示唆された。また接合温度を 713 K に上昇させると, 層状に残存していた Zn が認められにくくなり, 等温凝固を完了したことが示唆された。したがって, 接合温度を 713 K とした場合に継手の引張強さが大幅に増加したのは, Zn シート中ではなく A5052 アルミニウム合金中での破壊が支配的になったためであると考え

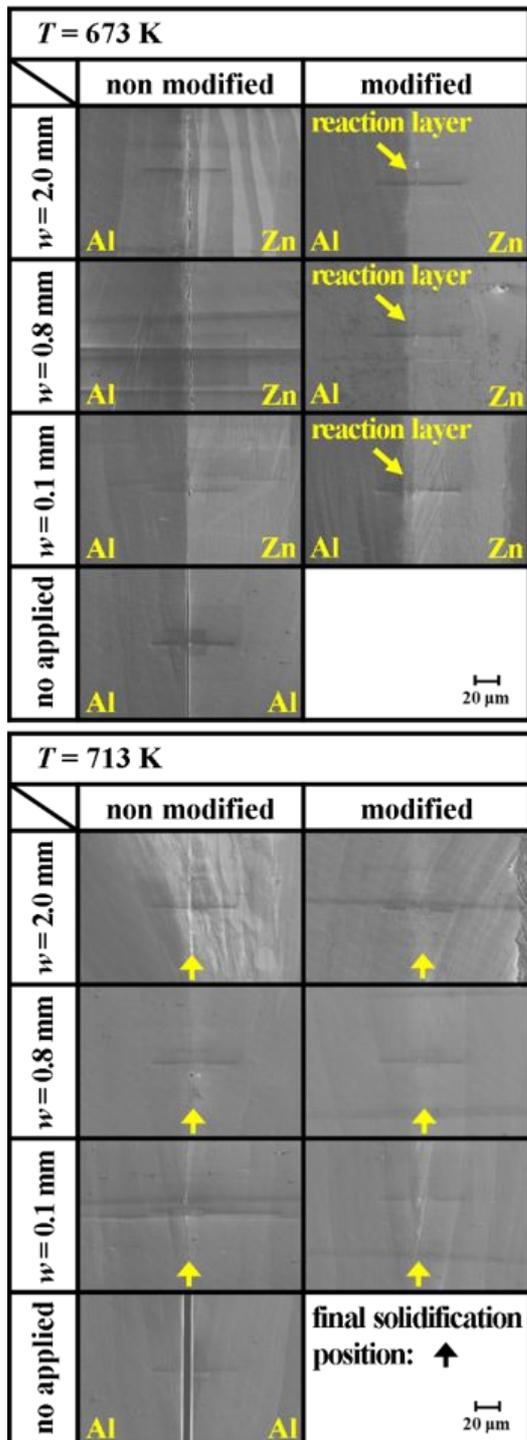


図 3 SEM による接合界面微細組織観察結果

られる。ここで, Zn の酸化皮膜は, ギ酸と反応することでギ酸塩である Zn(OH)(OOCH) を生成し, 560 K 以上で微粒子状の ZnO および各種ガスを生じながら熱分解することが知られている。したがって, Zn シートの酸化皮膜をあらかじめ金属塩被膜に置換し, 接合中に熱分解を生じさせることで Zn の金属面が露出し, A5052 アルミニウム合金との反応拡散が促進されたものと推察される。

(2) 金属塩被膜付与 Al シートを用いた純 Ti の固相接合: 接合強さに及ぼすアルミニウムシートの金属塩被膜付与効果を図 4 に示す。なお図中には, 被膜処理を施さなかった場合についても示している。図 4 に示すように, 被膜処理を施さなかった場合に比べて, 被膜処理を施した場合には, 接合強さが最大で 90 MPa 増加することが分かった。しかしながら, 接合温度を 753 K まで上昇させた場合は, 継手の接合強さが増加するものの, 773 K 以上の場合は接合強さが 753 K の場合に比べて, 低下する傾向が認められた。界面破断した要因を調べるため, 引張試験後の破面をデジタルカメラを用いて外観写真を撮影した。図 5 に示すように, 被膜処理を施さなかった場合は, 接合相手材が附着した様子が見受けられないのに対して, 被膜処理を施した場合には, 接合温度が 713 K であっても Ti 側に附着した Al が見受けられた。これは, Ti と Al の互いの原子面どうしが反応拡散を開始した結果であると推察される。また, Ti と Al の反応拡散を生じたと考えられる面積が, 接合温度の上昇とともに増加する傾向を示していた。したがって, 反応拡散を生じたと考えられる面積が増大することで, 接合強さが上昇したものと推察される。また, 接合温度を 773 K に上昇させると, 接合部の周囲に光沢のある滑らかな破断形態が観察されたことから, 接合温度を高温化することで, Ti と Al の金属間化合物を形成していたものと考えられる。またその結果, 脆性的な破壊を生じることで, 継手の接合強さが低下したものと推察される。接合界面近傍の組織について調べるため, FE-SEM により接合界面近傍の組織観察を行った。図 6 に示すように, 被膜処理を施さなかった場合には未密着部が認められるものの, 被膜処理を施した場合には, どの

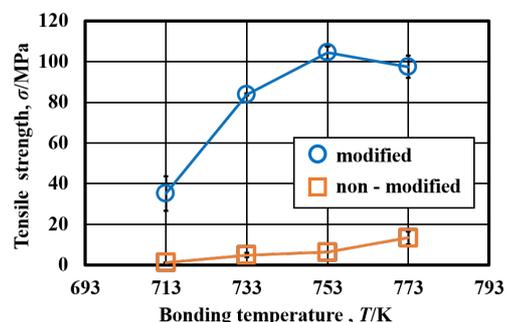


図 4 接合強度に及ぼす金属塩被膜処理効果

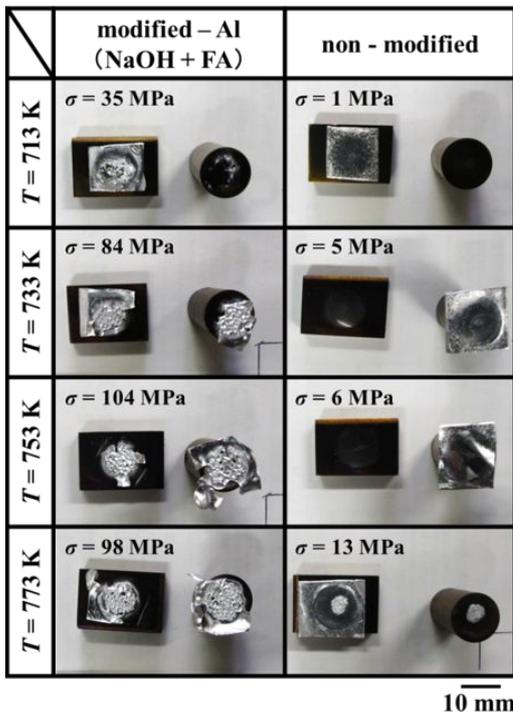


図 5 引張試験後の破面観察結果

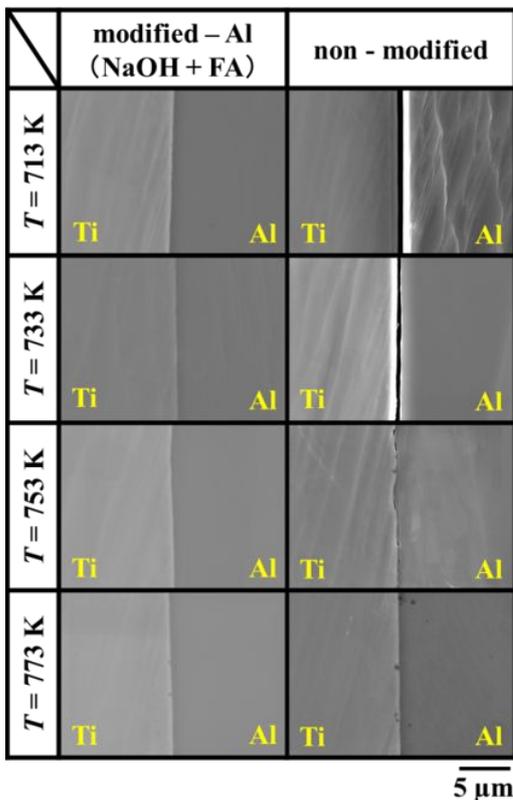


図 6 SEM による接合界面微細組織観察結果

接合温度においても接合面どうしの巨視的な密着化が達成されていたことが確認できる。ここで、Ti と Al の線膨張係数には大きな違いがあり、Al は Ti の 4 倍程度であることが知られている。したがって被膜処理を施した場合に巨視的な密着化が達成されていたのは、金属塩被膜が接合中の加熱により熱分解することで金属面が露出し、Ti と Al が

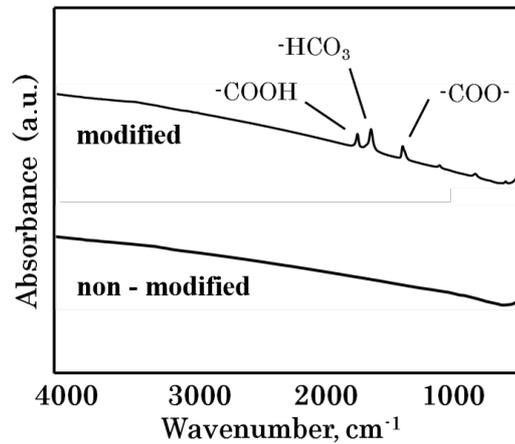


図 7 被膜付与前後の Al 表面 FT-IR 測定結果

反応拡散を生じることで、より強固な接合が達成されたためであることが示唆される。また、接合温度を 773 K に上昇させることで接合界面近傍の Ti 側に金属間化合物と考えられる黒色を呈した組織が見受けられるようになった。したがって、接合温度を 773 K に上昇させた場合に継手の接合強さが低下したのは、これらの化合物中での破壊が支配的となったためであると推察される。ここで、Al(OH)₃ をギ酸 (90%以上) 中で煮沸することによって、Al のギ酸塩の塩基性塩を生成することが知られている。そこで水酸化ナトリウムとギ酸による金属塩被膜処理後の Al 表面を FT-IR を用いて表面解析した結果、図 7 に示すように、被膜処理を施すことでエステル結合、炭化水素イオンおよびカルボキシル基に相当するピークが認められた。したがって被膜処理を施すことで、ギ酸エステルおよび Al のギ酸塩が生成されることが分かった。また、Al のギ酸塩を加熱すると、323 ~ 423 K の温度域において、Al のギ酸塩の熱分解により、脱水および吸熱反応を生じ、573 K 近傍の温度域においては、微粒子状の Al₂O₃ が生成することが知られている。よって、接合前に Al および酸化皮膜がギ酸塩に置換され、接合中に熱分解することで、少量の酸化物を生じながら接合初期において Ti と Al の接合面における反応拡散が進行していたものと推察される。その結果、より低温から継手の接合強さが向上したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

Hiroki Saito, Shinji Koyama, Solid-state bonding of 5052 aluminum alloy/316L stainless steel by using organic salt formation /decomposition reaction, Materials Science Forum, 査読有, 879, 2016, 2468-2472

Shinji Koyama, Issei Oya, Ikuo Shohji, Effect of interfacial hardness on failure

modes of liquid phase diffusion bonded Sn/Sn with Bi filler, Materials Transactions, 査読有, 57, 2016, 810-814

Shinji Koyama, Tatsunori Tuneto, Direct bonding of SUS304 stainless steel by metal salt generation bonding technique with formic acid, Procedia Materials Science, 12, 2016, 95-99

Shinji Koyama, Naoki Hagiwara, Ikuo Shohji, Cu/Cu direct bonding by metal salt generation bonding technique with organic acid and its persistence of reformed layer, Japanese Journal of Applied Physics, 54, 2015, 0302161-0302164

〔学会発表〕(計 32 件)

Shunya Saijo, Shinji Koyama, Ikuo Shohji, Liquid phase diffusion bonding of AC2C and ADC12 aluminum casting alloy by using metal salt coated Zn sheet, AMPT2016, 2016 年 11 月 10 日, Kuala Lumpur (Malaysia)

Shinji Koyama, Nguyen Van Phu, Solid-state diffusion bonding of titanium by using metal salt coated aluminum sheet, 2016 年 11 月 2 日, NMDFASP2016, 横浜国立大学教育文化ホール(神奈川県・横浜市)

Shunya Saijo, Shinji Koyama, Optimization of formate coating conditions on Cu powder and its application for solid-state bonding of Cu/Cu interface and persistence of reformed layer, 2016 年 10 月 25 日, MS&T16, Salt Lake City, Utah (USA)

Hiroki Saito, Shinji Koyama, Solid-state bonding of 5052 aluminum alloy/316L stainless steel by using organic salt formation/decomposition reaction, 2016 年 6 月 2 日, Graz (Austria)

Yohei Tomikawa, Shinji Koyama, Solid-state bonding of casting aluminum alloy by using metal salt coated aluminum sheet, 2015 年 10 月 7 日, Columbus, Ohio (USA)

Shinji Koyama, Naoki Hagiwara, Ikuo Shohji, Direct bonding of Cu/Cu by metal salt generation bonding technique with formic acid and acetic acid, 2014 年 9 月 8 日, NMDFASP2015, Ostrava (Czech Republic)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：チタン材の接合方法
発明者：小山真司
権利者：群馬大学
種類：特許

番号：特願 2015 - 018287

出願年月日：2015 年 2 月 2 日

国内外の別：国内

名称：金属の接合方法

発明者：小山真司，馬小娟，常藤達礼，秋山主，富川陽平

権利者：群馬大学

種類：特許

番号：特願 2014 - 264109

出願年月日：2014 年 12 月 26 日

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.me.gunma-u.ac.jp/zai2/koyama/HTML/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 真司 (KOYAMA, Shinji)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：70414109