

低圧コールドスプレー法による窒化アルミニウム基板上の アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす膜厚の影響

Influence of Coating Thickness on Adhesion Strength of Aluminum Coatings on Aluminum Nitride Substrates by Low Pressure Cold Spraying

芦田 健^{*1}, 〇学 傳田 直史^{*2}, 榊 和彦^{*3},
Ken ASHIDA^{*1}, Naofumi DENDA^{*2}, Kazuhiko SAKAKI^{*3}

^{*1} 信州大学大学院 Shinshu University Graduate School

^{*2} 長野県工業技術総合センター Nagano Prefecture General Industrial Technology Center

^{*3} 信州大学 Shinshu University

Cold spray is considered for use in semiconductor devices because it can produce coatings with minimal thermal degradation. However, the adhesion strength between the ceramic substrate and the copper coating used in this application is not sufficient. Therefore, a method to improve adhesion strength by using an aluminum coating as a bond coating has been reported. In particular, aluminum nitride substrates and aluminum coatings show high adhesion strength, which is thought to be due to scientific bonding via Y_2O_3 -derived oxide film on the substrate surface. Since the coating thickness was limited to 80 μm only in these previous studies, we varied the coating thickness in this study to investigate the influence of coating thickness on adhesion strength. As a result, the adhesion strength increased as the coating became thicker.

Key Words : Cold Spray, Aluminum Coating, Ceramics Substrate, Bond Coating, Adhesion Strength, Dissimilar Material Bonding

1. 結 言

コールドスプレー法（以下CS）法は、材料粉末の融点以下の温度に加熱したガスを先細末広ノズルで超音速流にし、材料粉末を固相状態のまま基材に吹き付けることで成膜する技術である⁽¹⁾。CS皮膜は緻密で熱変質の少ない皮膜を短時間で成膜できる特徴がある。近年では、セラミックスへ直接金属皮膜が作れることから注目が高まっており⁽²⁾、その特徴から半導体デバイスでの利用が検討されている⁽³⁾。しかし、密着メカニズムは未解明の点が多く、異材接合という学術的な観点からみても重要な課題となっている。半導体デバイス的一种であるパワーモジュール用のセラミックス基板に対し、CS法で銅の成膜を試みられているが、今のところ十分な密着力が得られていない。そのため、セラミックス基板の予熱やボンドコートとしてアルミニウム皮膜を用いて密着力を改善させる方法が報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。特に窒化アルミニウム基板は、表面粗さが小さいにもかかわらず高い密着力を示すことから、アンカー効果による機械的結合よりも、アルミニウム皮膜との界面で起こるヘテロエピタキシャル成長⁽⁶⁾や、化学的結合の影響が大きいと考えられている。

先行研究では、窒化アルミニウム基板焼結時に基板表面に生じる自然酸化膜を研磨によって除去した後、アルミニウム皮膜を作製し、密着力を測定した。その結果、研磨していない焼成上がり基板に比べ密着力は大幅に低下した⁽⁷⁾。また、その研磨された基板を焼結時と同じ窒素雰囲気中で再焼成し成膜すると、自然酸化膜が再生し密着力は再度上昇した。以上の結果から、窒化アルミニウム基板とアルミニウム皮膜は自然酸化膜を介した化学的結合によって高い密着力が得られており、その自然酸化膜は窒化アルミニウムの焼結助剤である Y_2O_3 由来であると分かった⁽⁸⁾。一方で、これらの研究では密着力に及ぼす膜厚の影響⁽⁹⁾をなくすために、膜厚は薄くかつ均一な皮膜が得られやすい 80 μm に限定していたが、ボンドコートはその目的によって膜厚を変える必要がある。

そこで本研究では、焼成上がり窒化アルミニウム基板上アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす膜厚の影響を調査した。さらに、膜厚を変化させるためにトラバース速度を変えた際の基板表面温度の測定も実施した。

2. 実験方法

本研究では、図 1(a)の低圧 CS 装置 (Medicoat 社製, ACGS) を使用した。溶射条件は、作動ガスに圧縮空気を用いてノズル入口部ガス圧力を 0.9 MPa [abs], ノズル入口部ガス温度を 573 K とし、スプレー距離は 10 mm とした。粉末は純アルミニウム異形粉 (ミナルコ株式会社製, #350M (D50% : 25 μm)) を、基板には表面研削のされていない入手したままの窒化アルミニウム (デンカ株式会社製, $t=0.6$ mm) を使用した。基板予熱は行わず室温で成膜し、膜厚が 20~180 μm となるようにガントラバース速度を 12, 28, 40, 60, 90 mm/s の 5 水準、パス数はすべて 2 回、また、ピッチは 2 mm とした。そして、図 1(b)のように、窒化アルミニウム基板を取り付ける際に、直径 5 mm の穴が 16 個配置されたマスクを基板前側に設置し、直径 5mm の皮膜を作製して、密着力試験用のサンプルを作製した。

基板表面温度測定では、図 2 のように窒化アルミニウム基板表面 5 箇所 K 型熱電対 (線径 0.1mm) を固定した。熱電対は図 2 の左上から TC1~TC5 と表現する。TC3 のみマスクに重なって直接ガスが当たらないようになっており、他はマスクの穴の位置に固定されている。また、記録にはデータロガー (KEYENCE 社製 NR-1000) を用いた。施工条件は上記と同様で、粉末を出さずにガスのみで上記ガントラバース速度の 5 水準と、28 mm/s で実際に成膜した計 6 水準で測定を行った。

窒化アルミニウムとアルミニウム皮膜間の密着力は、薄膜密着強度測定装置 (QUADGROUP 社製, Romulus) を用いてスタッドピンによる引張試験で測定した。エポキシ樹脂系製接着剤がついたスタッドピン (直径 2.7 mm) を 423 K, 60 min 加熱することで皮膜上に接着した。

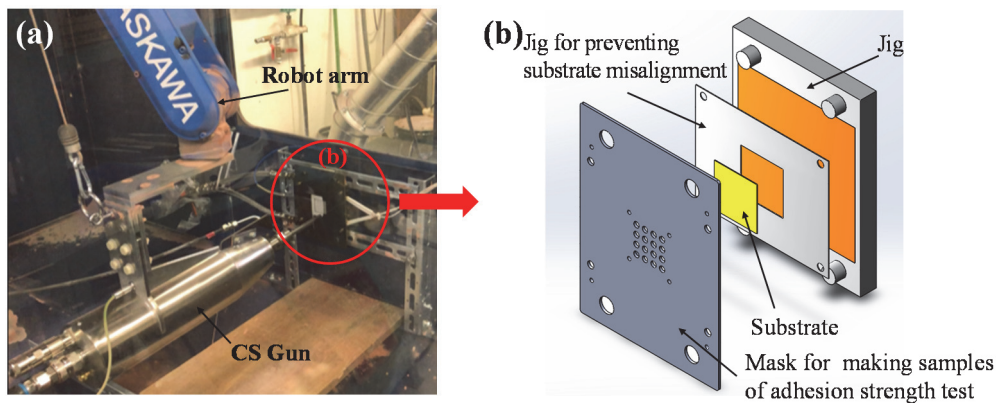


Fig. 1 (a) Figure of the low pressure cold spray equipment and (b) schematic diagram around the substrate used in this study.

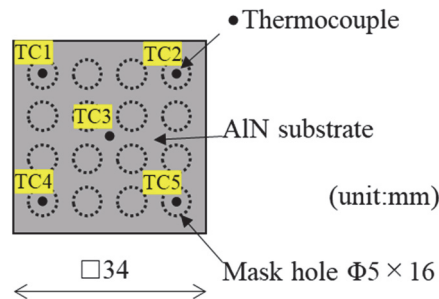


Fig. 2 Schematic diagram of thermocouple bonding position on substrate.

3. 実験結果と考察

3・1 アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす膜厚の影響

アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす膜厚の影響を図3に示す。目標の膜厚20~180 μm に対し、27~176 μm の皮膜が得られた。このうち、27 μm の皮膜は不均一な膜厚なため除外し、密着力試験には33~176 μm の皮膜のうち、40, 60, 80, 100, 120, 180 μm に近い皮膜を計58個選択し密着力試験を行った。その結果、すべての皮膜は基板-皮膜界面で剥離し、膜厚の増加に伴い密着力は高くなった。一般に、CS皮膜は厚くすると残留応力によって密着力が低下する⁹⁾。よって、今回の密着力の値が高くなった要因として、皮膜厚さ方向のせん断荷重の増加、トラバース速度を遅くしたことによる基板表面温度の上昇などが考えられる。

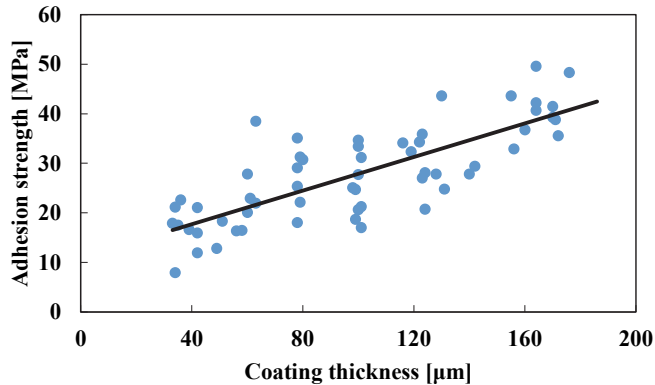


Fig. 3 Influence of coating thickness on adhesion strength of aluminum coatings on aluminum nitride substrates.

皮膜厚さ方向のせん断荷重の増加に関しては、スタッドピンの引張荷重には皮膜を界面で剥離するための荷重と、皮膜厚さ方向に皮膜をせん断するための荷重が含まれており、厚膜化により後者のせん断荷重が増加する。この場合、本来の意味での密着力が上昇しているとは言えない。そこで、この皮膜のせん断がスタッドピン（直径2.7 mm）と同じ直径で発生していると仮定し、せん断荷重： P_N を式(1)で求めた。

$$P = \pi dt\tau \quad (1)$$

ここで、皮膜直径： d mm, せん断強さ： τ N/mm², 皮膜厚さ： t mmとした。なお、 τ はバルク材の純アルミニウムの値（49 N/mm²）⁽¹⁰⁾を用いたが、実際のCS皮膜は気孔が含まれるため、この値よりも低いと考えている。

図4にスタッドピンの引張荷重と皮膜のせん断荷重に及ぼす膜厚の影響を示す。この図で、スタッドピンの引張荷重[N]は、図3の皮膜の密着力[MPa]に皮膜面積（ $\pi d^2/4$ ）を掛けたものである。実線がスタッドピンの引張荷重の実測値、一点鎖線がせん断荷重の推定値、破線が実測値から推定値を引いたものである（=界面の剥離荷重）。この結果から、皮膜のせん断荷重を考慮しても基板-皮膜界面での密着力は上昇している。

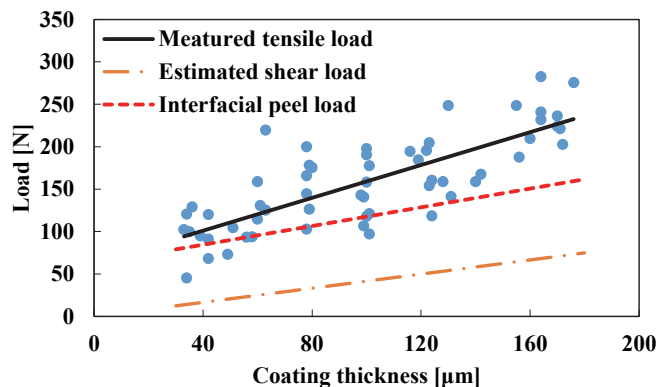


Fig. 4 Influence of coating thickness on tensile load of stud pins and shear load of coatings.

3・2 基板表面温度に及ぼすトラバース速度とパスの影響

図5に膜厚を変化させるためにガントラバース速度を変えた際の基板表面温度の時間変化を示す。このうち、図5(a)はTC1, 2, 3, (b)はTC1, 3, 4のトラバース速度12 mm/sでの結果である。なお、上述の通り、熱電対は図2の左上からTC1~TC5と表す。図5より、計測開始後10sから1パス目、100sから2パス目が始まっており、施工終了は190s、また、それぞれの時点で約303, 363, 373 Kである。図5(a)では、1パス目にTC1, TC3, TC2の順に温度が上昇しており、ガンを上下にトラバースさせながら、約8s間隔で左から右へと施工しているということがわかる。次に、(b)では2パス目にTC1, TC3, TC4の順に温度が上昇しており、左右にトラバースさせながら、上から下へ施工していることが読み取れる。これは他のトラバース速度でも同じ傾向を示した。

次に、図6にTC1~5のトラバース速度ごとの最高温度を示す。ほぼすべての測定位置で、皮膜を厚くするためにトラバース速度を遅くするにつれて、基板表面温度が上昇しており、90 mm/s と比べ、12 mm/s では約50 K 高く、TC1, 2, 4, 5 は538 K, TC3 は490 K となった。また、施工時間は12 mm/s から順に185, 84, 58, 37, 29 sであった。

以上より、皮膜を厚くするためにガントラバース速度を遅くしたことで、より長い時間基板が加熱され、基板温度が上昇した。そして、その温度上昇は基板予熱度同様に、アルミニウム皮膜-窒化アルミニウム基板間でのヘテロエピタキシャル成長を促進し⁽¹⁾、反応時間も長くなったことで、密着力が上昇する要因の一つとなったのではないかと考える。なお、他の要因として、後続のアルミニウム粉末によるピーニング効果や、基板の加熱による残留応力の低減も考えられるため、今後さらなる検討が必要である。

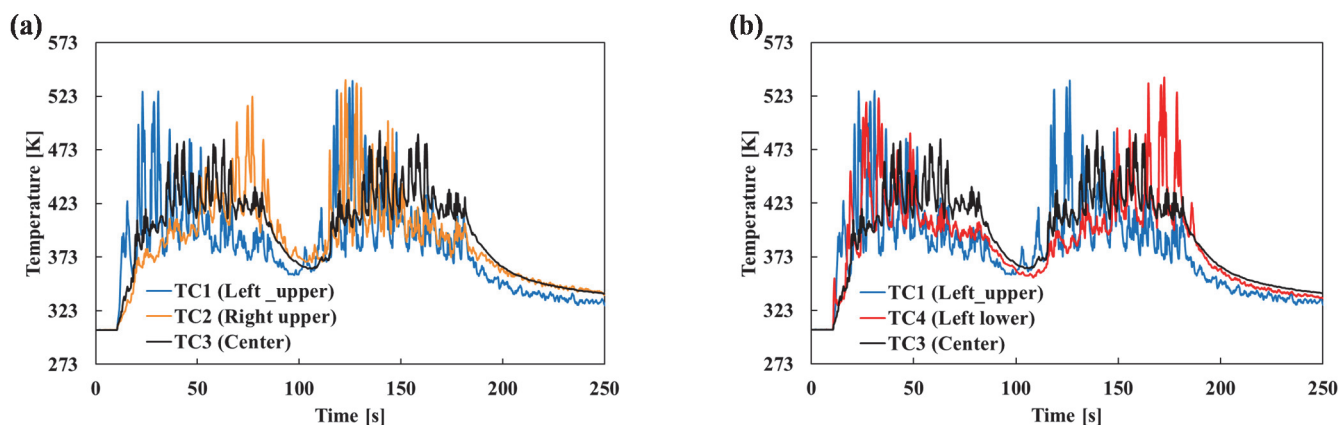


Fig. 5 Transition of substrate surface temperature at gun traverse speed of 12 mm/s.

(a) shows waveform of TC1, TC2, and TC3. (b) shows waveform of TC1, TC3, and TC4.

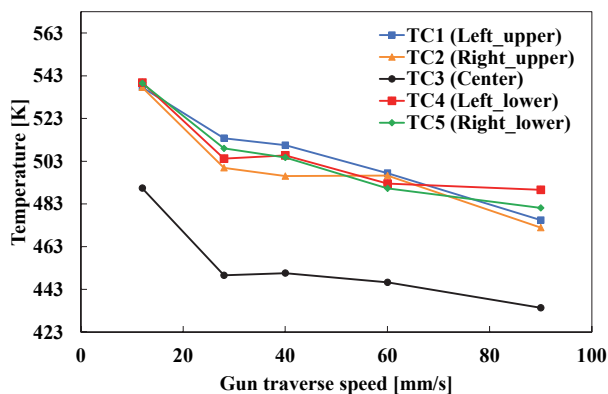


Fig. 6 Maximum substrate surface temperature for each thermocouple at different traverse speeds.

4. 結 言

本研究では低圧コールドスプレー法による窒化アルミニウム基板上のアルミニウム皮膜の密着力に及ぼす膜厚の影響について皮膜密着力試験を行い、また、施工時の基板表面温度についても調査した。以下に得られた結果を示す。

- (1) アルミニウム皮膜が厚くなるにつれて密着力は上昇した。また、密着力に及ぼす皮膜のせん断の影響は小さく、基板-皮膜界面での密着が支配的であった。
- (2) アルミニウム皮膜を厚くするためにガントラバース速度を遅くすると基板表面温度は上昇した。それによって、ヘテロエピタキシャル成長が促進され、皮膜密着力が上昇する要因の一つになったと考えられる。

謝 辞

窒化アルミニウム基板を提供いただいたデンカ株式会社様に感謝申し上げます。本研究は、競輪の補助を受けて実施しました。

文 献

- (1) A.P. Alkimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, and M. M. Shushpanov, "GAS-DYNAMIC SPRAYING METHOD FOR APPLYING A COATING", US Pat. 5302414, (1994).
- (2) Chao Han, Zhizhong Wang, Li Ma, Bojiang Ma, Guosheng Huang, and Yingxiang Ma, "Cold spray for ceramic metallisation: a review", *Advances in Applied Ceramics Structural, Functional and Bioceramics*, Vol. 120, issue 5-8, (2021), pp. 358-380.
- (3) 榊和彦, 酒井篤士ほか, "セラミックス回路基板の製造方法", 特許第 6991516 号, (2021).
- (4) K.-R. Ernst, J. Braeutigam, F. Gaertner, and T. Klassen, "Effect of Substrate Temperature on Cold-Gas-Sprayed Coatings on Ceramic Substrates", *J. Thermal Spray Tech.*, Vol. 22, No.2-3, (2013), pp. 422-432.
- (5) 久保俊裕, 榊和彦, 得居康也, 長谷川明, 黒田聖治, 細野高史, "コールドスプレーにおける各種セラミック基材上の金属皮膜の密着力に及ぼす基材温度の影響", 日本溶射学会第 98 回全国講演大会講演論文集, (2013), pp. 33-34.
- (6) C. Wüstefeld, D. Rafaja, M. Motylenko, C. Ullrich, R. Drehmann, T. Grund, T. Lampke, B. Wielage, "Local heteroepitaxy as an adhesion mechanism in aluminium coatings cold gas sprayed on AlN substrates", *Acta Materialia*, 128, (2017), pp. 418-427.
- (7) 傳田直史, 佐宗依吹, 児玉創磨, 津幡知己, 榊和彦, "低圧コールドスプレーによる窒化アルミニウム基板上のアルミニウム皮膜の密着力に及ぼす基板表面自然酸化膜の影響", 日本溶射学会第 113 回全国講演大会講演論文集, (2021), pp. 15-16.
- (8) 児玉創磨, 芦田健, 傳田直史, 菊地理佳, 榊和彦, "コールドスプレーによる窒化アルミニウム基板上のアルミニウム皮膜の密着力に及ぼす基板再焼成酸化膜の影響", 日本溶射学会第 116 回全国講演大会講演論文集, (2022), pp. 33-34.
- (9) 例えば, 高田光一, 榊和彦, 高畑宗晃, 清水保雄, "コールドスプレーによる銅皮膜の密着に関する考察", 日本機械学会北陸信越学生会第 37 回学生員卒業研究発表講演会講演論文集, 116, (2008), p.31.
- (10) 軽金属協会, アルミニウムハンドブック, (1985), p. 28
- (11) R. Drehmann, T. Grund, T. Lampke, B. Wielage, K. Manygoats, T. Schucknecht, and D. Rafaja, "Interface Characterization and Bonding Mechanisms of Cold Gas-Sprayed Al Coatings on Ceramic Substrates", *J. Thermal Spray Tech.*, Vol. 24, No. 1-2, (2015), pp. 92-99.