

## 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後熱処理の影響

### Influence of Post Heat Treatment on Adhesion Strength of Aluminum Coatings on Aluminum Nitride Substrates by Low Pressure Cold Spray

○学 津浦 真実<sup>\*1</sup>, 芦田 健<sup>\*2</sup>, 正 傳田 直史<sup>\*3</sup>, 正 榊 和彦<sup>\*1</sup>  
Manami TSUURA<sup>\*1</sup>, Ken ASHIDA<sup>\*2</sup>, Naofumi DENDA<sup>\*3</sup>, Kazuhiko SAKAKI<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> 信州大学 Shinshu University

<sup>\*2</sup> 信州大学大学院 Shinshu University Graduate School

<sup>\*3</sup> 長野県工業技術センター Nagano Prefecture General Industrial Technology Center

**Key Words** : Cold Spray, Aluminum Coating, Ceramics Substrate, Post Heat Treatment, Adhesion Strength

#### 1. 結 言

コールドスプレー（以下 CS）法は、ガスを溶射材料の融点に満たない温度まで加熱し、先細末広ノズルによりガスを超音速に加速させ、その流れの中に粒子を投入し加速させる。そして、粒子を固相状態で基材に高速で衝突させて成膜する技術である<sup>(1)</sup>。CS 皮膜は緻密で低熱変質な皮膜を短時間で形成できる。また、セラミックス基板上へ直接金属皮膜を作製できることから注目が高まっており<sup>(2)</sup>、半導体デバイスへの適用が検討されている<sup>(3)</sup>。このような金属とセラミックスの密着メカニズムの解明は異材接合の観点からみても重要であるが、その密着メカニズムは十分に解明されていない。半導体デバイスへの検討事例として、パワーモジュール用のセラミックス基板に対する CS 法による銅皮膜の作製が挙げられるが、今のところ良好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向上させる方法が報告されている<sup>(4)-(7)</sup>。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窒化アルミニウム基板の界面で起こる皮膜と基材の酸化物を介した化学的結合やヘテロエピタキシャル成長の影響が大きいと考えられている<sup>(6)(7)</sup>。

本研究の先行研究では、アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす窒化アルミニウム基板の基板焼結時に基板表面に生じる酸化膜（この酸化膜を焼成酸化膜と呼ぶ）の影響を調査した。焼成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、密着力を測定した結果、研磨していない焼成上がり基板に比べ密着力は低下した<sup>(8)</sup>。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、焼成酸化膜が再生し密着力は再度上昇した。このことから、窒化アルミニウム基板とアルミニウム皮膜は焼成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、その焼成酸化膜は窒化アルミニウムの焼結助剤である  $Y_2O_3$  由来であることが分かった<sup>(9)</sup>。

そこで本研究では、基板予熱による皮膜と基材のメカニズムを考察するため、焼成上がりと機械研削した 2 種類の窒化アルミニウム基板とアルミニウム皮膜の密着力に及ぼす後熱処理による温度と時間の影響を調査した。さらに、後熱処理との比較のため、基板予熱した場合の基板表面温度推移を測定した。

#### 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、作動ガスとして圧縮空気を使用し、ノズル入口部のガス圧力を 0.9 MPa [abs]、ノズル入口部ガス温度を 573 K、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  $\mu$ m)）、基板には表面研削していない入手したままの焼成上がり窒化アルミニウム基板（デンカ株式会社製、 $t=0.65$  mm,  $Ra=0.20$   $\mu$ m）と平面研

削盤で焼成酸化膜を除去した研磨基板 ( $t=0.64$  mm,  $Ra=0.19$   $\mu\text{m}$ ) を使用した。成膜は室温 (Room Temperature, 以下 RT) と基板予熱を 473, 573, 673 K の計 4 水準で行い, ガン移動速度を調整し, 膜厚が  $80\pm 10$   $\mu\text{m}$  となるように成膜した。セラミックス基板の予熱にはホットプレート (高木製作所 H & C 製, ヒータープレートシステム HS-1200C) とホットプレートの温度を制御する温度調節器 (坂口電熱 (株) 製, BOX 型温度調節器 SSR-S20-P-EZ) を使用した。なお, 図 1(b) に示すように窒化アルミニウム基板を取り付け, 直径 5 mm の穴が 16 個配置されたマスクを使用することで直径 5 mm のアルミニウム皮膜の作製を行った。

後熱処理には, セラミックス電気管状炉 ((株)アサヒ理化製作所製, ARF-50K) 使用しており, この管状炉は, デジタル温度コントローラー ((株)アサヒ理化製作所製, AMF-N) を介し, モニターで管状炉の温度を制御している。成膜後の基板を石英管に挿入し, 皮膜の酸化を防ぐためにアルゴン置換を行い, RT で成膜した焼成上がり基板上アルミニウム皮膜に後熱処理を行った。昇温時間は全て 20 min とし, 熱処理温度は基板予熱と同様に 473, 573, 673 K の計 3 水準, 保持時間は 30, 60 min の計 2 水準とした。熱処理後は石英管から取り出し空冷する。なお, この電気炉における設定温度は, 石英管内部の熱電対での値である。

基板表面温度測定では, 線径 0.1 mm の K 熱電対とデータロガー (KEYENCE 社製, NR-1000) を使用した。なお, 基板予熱を行う都合上, 窒化アルミニウム基板に対して接着剤での熱電対の固定が困難であったため, 図 1(c)のように厚さ 1 mm の冷間圧延鋼板に対してスポット溶接で熱電対を中央部に固定した。なおその際, 粉末投入は行わずに作動ガスのみで測定した。測定した予熱温度は RT, 473, 573, 673 K である。

窒化アルミニウム基板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 (QUAD GROUP 社製, Romulus) を使用し, スタッドピンによる引張試験で測定した。先端にエポキシ系樹脂の付いた AI 合金のスタッドピン (直径 2.7 mm) をアルミニウム皮膜上に治具を用いて垂直に固定し, 電気炉で 423 K, 60 min 加熱, 接着した。

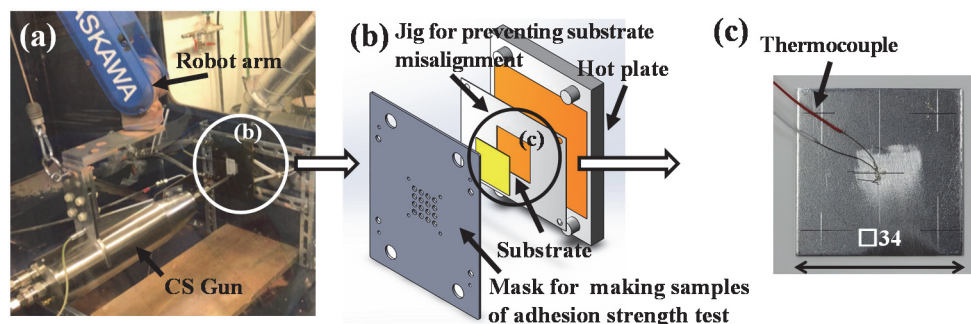


Figure 1 (a) The low pressure cold spray equipment, (b) schematic diagram of the installation situation for fixing and preheating the substrate and (c) measurement method of substrate surface temperature.

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 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後熱処理の影響

図 2 に各基板上アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす(a)基板予熱と(b)後熱処理の温度と時間の影響を示す。なお, 図中の上向き黒矢印はスタッドピンが皮膜上で剥離したことを示し, 上向き黒矢印がマーカー横にある値は, 実際の基板と皮膜間の密着力はこの値よりもさらに高いと考えられる。白抜きのマーカーは, 研磨基板上の密着力を示す。

図 2(a)より, 基板予熱では, 焼成上がり基板の方が研磨基板より密着力が高く, 焼成上がり基板と研磨基板ともに 673 K で密着力がより高くなっており, 焼成上がり基板においては 673 K でスタッドピンが皮膜上で剥離した。

一方, 図 2(b)より後熱処理では, 焼成上がり基板の方が研磨基板より密着力が高くなった。焼成上がり基板の場合, 熱処理時間 30, 60 min とともに 573 K から密着力が急に高くなってスタッドピンが皮膜上で剥離した。また,

熱処理時間による密着力の差は皮膜上で剥離したため、確認できなかった。他方の研磨基板の場合は、後熱処理温度が高く、また後熱処理時間が長くなるほど密着力は高くなった。後熱処理により密着力が向上した要因として、皮膜の再結晶・結晶粒成長によるヘテロエピタキシャル成長の促進<sup>7)</sup>が挙げられ、以下で考察する。

まず、再結晶・結晶粒成長については、R. Drehmann らの研究より、EBSD によって3種の異なる温度で後熱処理された窒化アルミニウム基板上アルミニウム皮膜の結晶粒面積の割合を調査した結果、熱処理温度が上昇すると小さな結晶粒 (<10  $\mu\text{m}^2$ ) の割合が減少し、大きな結晶粒 (10~100  $\mu\text{m}^2$ ) の割合が増加していることが報告されている<sup>7)</sup>。ちなみにアルミニウムの融点は 930 K で、再結晶温度は 423~513 K である。このことからアルミニウム皮膜は再結晶ののち結晶粒成長を起こしていると考えられる。

次に、ヘテロエピタキシャル成長とは、格子定数の近い異種材料間で、結晶成長により異材間にも関わらず結晶面が揃って配列する現象である。CS 法においても、基板予熱を行うことで窒化アルミニウム基板-アルミニウム皮膜間で発生するとの報告がされている<sup>6)</sup>。その際の成膜条件は作動ガスとして窒素を使用し、ノズル入口部のガス圧力を 2.8 MPa、ノズル入口部ガス温度を 623 K とし、基板予熱温度は 573 K で、密着力は 65.4 $\pm$ 2 MPa と良好であった。

以上より、基材・皮膜への加熱により、皮膜が再結晶温度に達したことで再結晶・結晶粒成長が起こり、さらにヘテロエピタキシャル成長が促進されたことから、基板予熱と同様に密着力が高くなったと予想される。

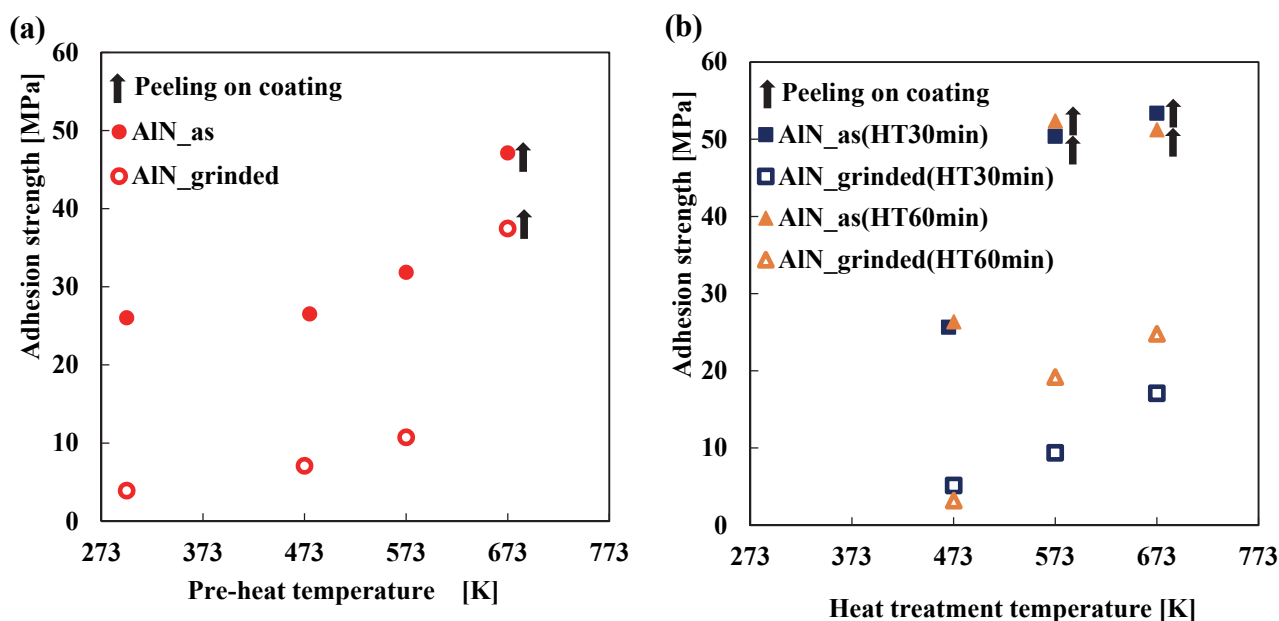


Figure 2 Adhesion strength test results of aluminum coatings on aluminum nitride substrates, (a) pre-heat and (b) post heat

改めて図2の結果を比較すると、基板予熱では 673 K で、後熱処理では 573 K で密着力が大幅に上昇しており、上述の同じ密着メカニズムであると考えられるが、高くなる温度に差異がある。この温度差が生じた要因として熱処理時間の違いによるものと考えられる。

図3に基板予熱温度における作動ガスのみによる施工中の基板表面温度の推移を示す。作動ガスの影響により RT の場合は基板表面温度が上がるが、基板予熱した場合の表面温度は下がっているものの、施工終了後はヒーターにより昇温し、アルミニウムの再結晶温度以上を保っている。また、本研究では基板予熱の施工時間、施工終了後ヒーターの電源を切って基板を取り外すまでの時間を合わせると、約 10 min であり、今回行った後熱処理時間と比較すると 1/3 または 1/6 の時間である。また、R. Drehmann らの CS 条件よりガスの圧力と温度が低いことから基板への粒子衝突速度も低いことも影響して、673 K で密着力が立ち上がったと思われる。

以上のことから、基板予熱では、後熱処理と同様の効果が得られていると考えられるが、熱処理時間の長さや粒子衝突速度の違いより、密着力が向上する温度に差が出ていると推測している。

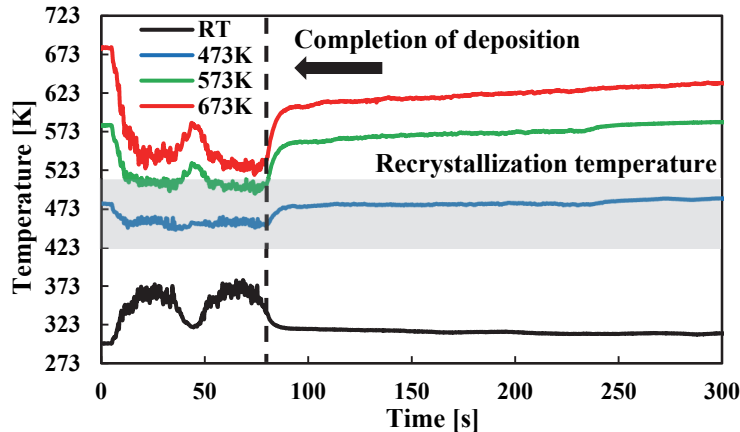


Figure 3 Measurement result of preheated substrate surface temperature.

#### 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的アルミニウム皮膜の密着力に及ぼす後熱処理の温度と時間の影響について検討した。以下に得られた主な結果を示す。

- (1) 後熱処理では、焼成上がり基板の場合、573 K で密着力が大幅に高くなっているが、皮膜上剥離が見られたため熱処理時間による密着力の差は確認できなかった。一方、研磨基板の場合、温度が高くなるほど、熱処理時間が長くなるほど、密着力が高くなった。
- (2) 基板予熱でも、後熱処理と同様の効果が得られていると考えられるが、熱処理時間の長さや粒子衝突速度の違いより、密着力が向上する温度に差が生じていると思われる。

#### 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) C. Han, Z. Wang, L. Ma, B. Ma, G. Huang, and Y. 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) R. Drehman, T. Grund, T. Lampke, B. Wielage, C. Wüstefeld, M. Motylenko, D. Rafaja, "Essential Factors Influencing the Bonding Strength of Cold-Sprayed Aluminum Coatings on Ceramics Substrate", *Journal of Thermal Spray Technology* 27, (2018)
- (8) 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的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.
- (9) 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的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.