OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	パワーモジュールの異材接合部におけるインサート材を用いた接合性向上と熱応力緩和
Author(s)	山田, 由香
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89618
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

パワーモジュールの異材接合部における
インサート材を用いた接合性向上と熱応力緩和

山田　由香

2022 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第 1 章　緒論 1
1.1　研究の背景 1
1.1.1　カーボンニュートラルと自動車の電動化 1
1.1.2　電動車用パワーモジュールの構造 2
1.1.3　SiC パワー半導体デバイス実現に向けた高温動作化への期待と課題 5
1.2　デバイス損傷の抑制技術 5
1.2.1　高温動作環境での故障モード 6
1.2.2　樹脂モールドによるはんだ接合部の破壊抑制 7
1.2.3　放熱材料によるセラミックス絶縁板の破壊抑制 9
1.3　研究の目的 10
1.3.1　インサート材による金属/樹脂間の接合性向上と金属/セラミックス間の熱応力緩和 10
1.3.2　金属/樹脂接合界面強度の向上による高信頼性樹脂モールド 11
1.3.3　熱応力緩和設計に基づくインサート材の具現化とセラミックス板の熱応力低減 15
1.3.4　インサート材を用いたパワーモジュールの応力-ひずみ低減構造の提案 17
1.4　本論文の構成 19

第 2 章　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合 21
2.1　緒言 21
2.2　実験方法 22
2.2.1　銅基板へのドライプロセスおよびウェットプロセスによる表面処理 22
2.2.2　銅基板/樹脂の接合試験片の作製と接合強度評価および信頼性評価 23
2.2.3　樹脂のモデル化合物による各種表面処理面への溶融接触角の測定 25
2.3　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合における初期接合強度 26
2.3.1　初期接合強度に影響する物理的要因 26
2.3.2　初期接合強度に影響する化学的要因 28
2.4　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合における耐久性 30
2.5　結言 32

第 3 章　C-H-Si 膜をインサート材とした銅/樹脂接合における初期接合強度と支配因子 33
3.1　緒言 33
3.2　実験方法 33
3.2.1　銅基板への前処理と C-H-Si 膜の成膜 33
3.2.2　表面粗さおよび成膜粒被覆率の測定 36
3.2.3　接合試験片の作製および接合強度評価 36

3.3　銅基板の表面状態と C-H-Si 膜の形成　36
3.3.1　C-H-Si 膜形成後の表面形態　36
3.3.2　成膜粒被覆率への銅基板の表面粗さと酸化時間の影響　39
3.4　成膜粒被覆率、成膜時間、C-H-Si 膜の有無による接合強度への影響　40
3.4.1　成膜粒被覆率と接合強度およびはく離形態　40
3.4.2　成膜時間と接合強度の関係　44
3.4.3　C-H-Si 膜の有無による接合強度への影響　46
3.5　C-H-Si 膜をインサート材とした銅と樹脂の接合機構　48
3.5.1　銅/C-H-Si 膜/樹脂接合試験片の接合強度に影響する物理的要因　48
3.5.2　銅/C-H-Si 膜/樹脂接合試験片の接合強度に影響する化学的要因　49
3.6　結言　51

第 4 章　C-H-Si 膜をインサート材とした銅/樹脂接合の高温試験後の接合強度の改善　52
4.1　緒言　52
4.2　実験方法　52
4.2.1　銅基板への C-H-Si 膜の成膜および接合試験片の作製　52
4.2.2　高温試験および接合試験片の接合強度評価と分析　53
4.3　高温試験後の接合強度とはく離形態の変化　54
4.3.1　高温試験後の接合強度とはく離形態　54
4.3.2　高温試験前後の深さ方向の組成分析　55
4.4　高温試験後における C-H-Si 膜/銅基板の界面強度の改善　57
4.4.1　C-H-Si 膜/銅基板界面への元素の導入　57
4.4.2　C-H-Si 膜の膜厚と高温試験後の接合強度　62
4.4.3　高温試験における樹脂/C-H-Si 膜間の界面強度の保持　64
4.5　結言　67

第 5 章　高熱伝導･熱応力緩和材料の創製と応力緩和効果の検証　69
5.1　緒言　69
5.2　材料のコンセプト　69
5.2.1　熱応力緩和効果　69
5.2.2　高熱伝導化　71
5.3　実験方法　72
5.3.1　Al/グラファイト複合材の作製　72
5.3.2　Al/グラファイト複合材単体の熱伝導率および熱膨張率の測定　72
5.3.3　Al/グラファイト複合材をインサート材としたモデル構造体の作製　74
5.3.4　モデル構造体の冷熱サイクル試験および形状、ひずみ、残留応力の評価　76

5.4　Al/グラファイト積層ロール型複合材　77
5.4.1　Al/グラファイト複合材単体の熱伝導率　77
5.4.2　Al/グラファイト複合材単体の熱膨張率　79
5.5　モデル構造体の冷熱サイクル試験による形状、ひずみ、残留応力の変化　80
5.5.1　ろう付け後の断面像、超音波顕微鏡像および熱伝達　80
5.5.2　冷熱サイクル試験前後の形状とひずみ　82
5.5.3　冷熱サイクル試験によるモデル構造体中の AlN の残留応力の変化　83
5.6　熱応力緩和効果　88
5.7　結言　88

第 6 章　Al/グラファイト積層ロール型複合材の応力緩和発現機構　89
6.1　緒言　89
6.2　解析方法　89
6.2.1　解析モデルの構築　89
6.2.2　解析条件と残留応力の算出　90
6.2.3　解析モデルの妥当性の検証　91
6.3　応力緩和機能の発現機構　96
6.3.1　同心円体と巻回体の比較　96
6.3.2　巻き数と複合材厚の影響　98
6.3.3　応力緩和発現要因　99
6.4　結言　101

第 7 章　結論　103

謝辞　106

参考文献　107

論文・学会発表実績　117

第 1 章　緒論

1.1　研究の背景

1.1.1　カーボンニュートラルと自動車の電動化

近年、地球温暖化が深刻な問題として注目されている。2015 年に成立したパリ協定では、国際社会全体で温暖化対策を進めていくため、「世界の平均気温上昇を産業革命前と比べて 2 K 以下に保ち、1.5 K に抑える努力をする」という世界共通の目標を掲げられた[1]。気温上昇を抑えるため、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出を実質ゼロにする「カーボンニュートラル」が世界各国で本格的に取り組まれるようになった。日本においても「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が 2020 年に策定された[2]。また、2015 年には国連サミットで持続可能な開発目標（SDGs : Sustainable Development Goals）が採択された[3]。SDGs の 17 の目標のうち、直接カーボンニュートラルと関わりがあるものが、目標 7「エネルギーをみんなに そしてクリーンに」と目標 13「気候変動に具体的な対策を」である[4]。さらに、地球温暖化は自然災害による直接的な影響だけでなく、経済活動や雇用、健康福祉などさまざまな分野へ影響を与えており、カーボンニュートラルへの取り組みは、SDGs の達成に欠かすことのできないテーマになっている。Fig. 1.1 に示す世界の部門別二酸化炭素排出量をみると、運輸部門は約 4 分の 1 の割合を占めている[5]。ガソリン車から電動車に置き換われば運輸部門の二酸化炭素排出の削減につながる。このような背景から自動車の電動化が急速に進み、Fig. 1.2 に示すようにバッテリ式電気自動車（BEV）やプラグインハイブリット式電気自動車（PHEV）の世界における保有台数はここ 10 年で急激に増加している[6]。

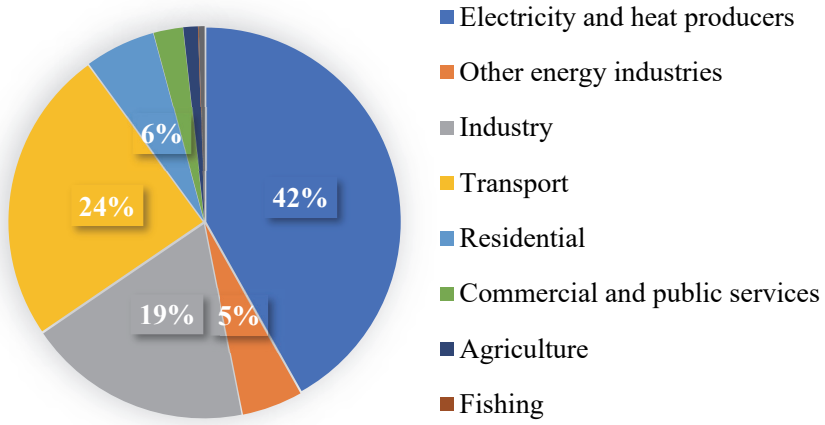


Fig. 1.1　Global CO_2 emissions by sector in 2019 based on ref.[5].

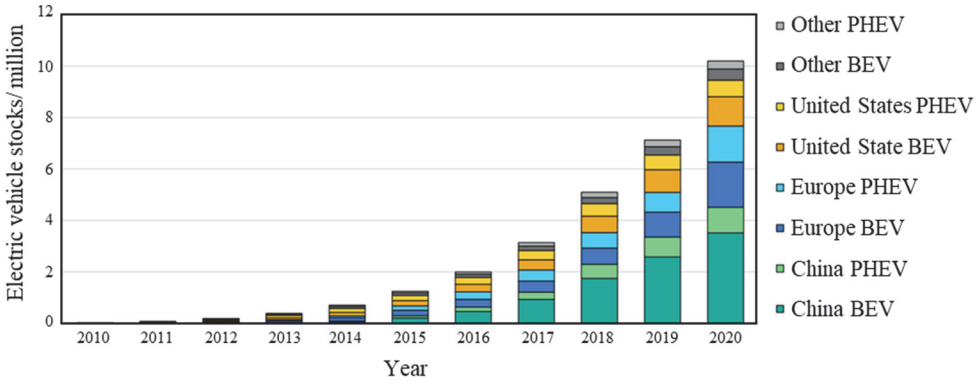


Fig. 1.2　Global electric vehicle stocks from 2010 to 2020[6].

1.1.2　電動車用パワーモジュールの構造

BEV、PHEV およびハイブリット電気自動車（HEV）、燃料電池車（FCEV）などの電動車には、いずれもパワーコントロールユニット（PCU）が搭載されており、バッテリ、モータと接続され、電力を変換する電動化システムを構成している。PCU 内にはパワー半導体を用いたパワーモジュールが搭載されている[7]。以下にトヨタ自動車から発売された HEV 車を例に電動車用パワーモジュールの構造を示す。

2003 年発売の第 2 世代プリウス用パワーモジュールの断面構造を Fig. 1.3 に示す[8]。パワー半導体素子には Si（ケイ素）-IGBT（Insulated gate bipolar transistor）と Si-ダイオードが用いられ、放熱板、冷却器から構成されている。放熱板には、熱応力を緩和するため低熱膨張率である銅合金が採用されたが、高コスト、高重量の要因になっていた。また、グリスを介して放熱板と冷却器を組み付けていたが、グリス部での熱抵抗が小型化の障壁になっていた。

2009 年発売の第 3 世代プリウス用パワーモジュールの断面構造を Fig. 1.4 に示す[9]。グリスを介すことなく、Si パワー半導体素子を冷却できる直接冷却構造である。熱膨張差のある絶縁基板のセラミックスと冷却器の Al（アルミニウム）の間に緩衝材としてパンチン

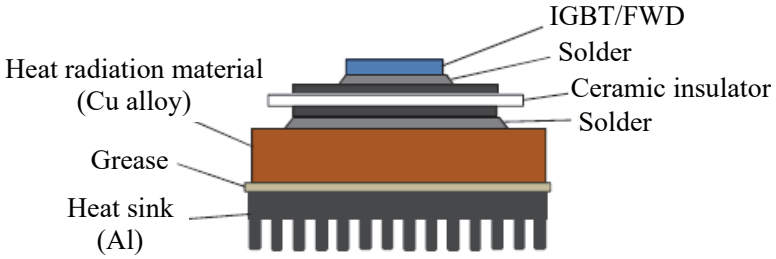


Fig. 1.3　Power module with heat sink and grease[8].

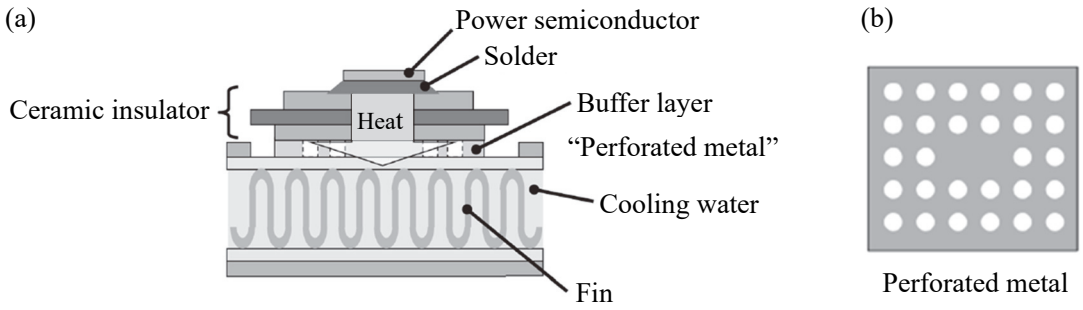


Fig. 1.4　Direct-cooled power module with buffer layer:
(a) cross-sectional structure and (b) perforated metal[9].

グメタル（穴をあけた Al 板）をろう付けし、熱歪みを吸収する構造とした。パンチングメタルには最適な配置に複数の穴が設けられ、空隙による熱抵抗の悪化を最小限に抑制しつつ、パンチングメタルの変形により、歪み振幅を大幅に低減させた。

2007 年発売の LS600h 用 PCU の外観を Fig. 1.5 に、PCU 内のパワースタック構造の分解図を Fig. 1.6 に、両面冷却パワーモジュールの外観を Fig. 1.7 に、両面冷却パワーモジュー

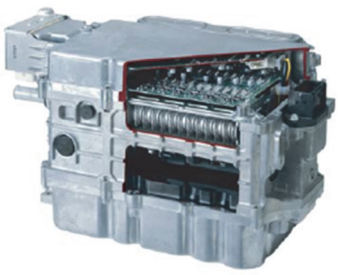


Fig. 1.5　Power control unit[10].

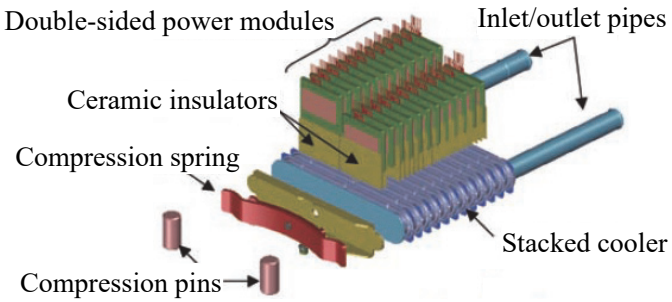


Fig. 1.6　Exploded perspective of the power stack[10].

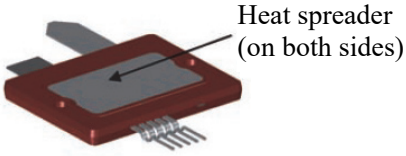


Fig. 1.7　Double-sided cooling power module[10].

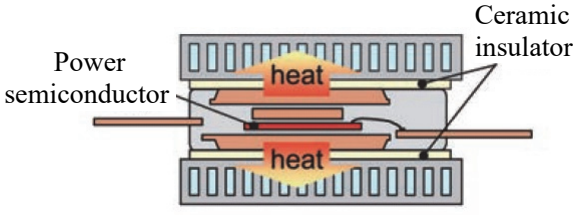


Fig. 1.8　Concept of power module using double-sided cooling system[10].

ルの断面構造を Fig. 1.8 に示す[10]。Si パワー半導体素子の両面にヒートスプレッダをはんだ接合した樹脂モールド型パワーモジュールが、絶縁板と熱伝導グリスを介して冷却板の隙間に挿入される。Si パワー半導体素子は挟まれた冷却板によって両面から冷却されることで優れた放熱性能が得られている。

このように、パワーモジュールは、パワー半導体素子、配線層と絶縁層を有する実装基板、放熱板、冷却器、モールド樹脂等で構成されており、物性の異なる材料が積層された構造である。

1.1.3 SiC パワー半導体デバイス実現に向けた高温動作化への期待と課題

Si パワー半導体は損失改善と小型化が進められてきており、年代を追うごとに動作温度を向上させることで、高電流密度化・小型化に貢献してきた。しかし、Si パワー半導体の特性は理論限界に近づいてきており、近年、ワイドバンドギャップパワー半導体（WBD）の研究開発が盛んになってきている[11, 12]。WBG パワー半導体は、SiC（炭化ケイ素）、GaN（窒化ガリウム）に代表される材料であり、従来の Si パワー半導体と比べ、低電力損失で高速駆動、高電圧動作、高温動作が可能であるなど優れた特徴がある[13-17]。Si デバイスは一般に 423 K～448 K 以下で使用されるのに対し、SiC はデバイス単体では 473 K を超える高温でも動作可能である。高温動作が可能であることは発熱に耐え得ることを意味し、パワー半導体素子を高電流密度化・小型化でき、パワーモジュールを小型化できる。

一方、前項で示したようにパワーモジュールは物性の異なる材料が積層された構造である。各材料は Fig. 1.9 に示すように温度変化 ΔT に伴って伸縮する。伸縮量は材料の熱膨張率によって決まる。接合・拘束された異種材料間で伸縮量に違いがあると材料内部に応力が発生する。この温度変化に伴う内部応力を熱応力と呼ぶ[18]。温度変化が大きいほど、熱膨張率の差異が大きいほど、また接合する部材の寸法が大きいほど、この問題は深刻となる。異種材料の接合において熱応力は不可避の問題である。例えば、Al 部材とセラミックス部

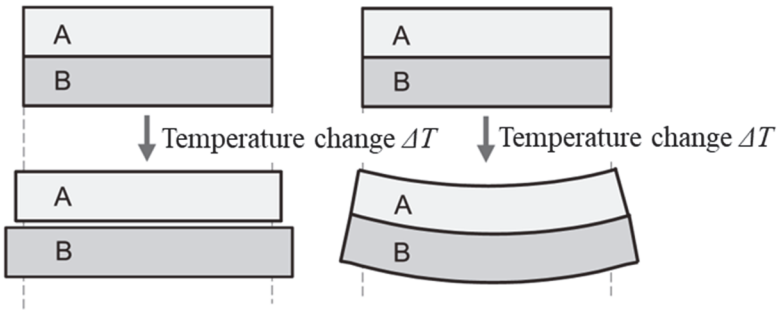


Fig. 1.9　Thermal stress due to temperature change[18].

材を接着した場合、温度変化により、熱膨張差に起因する大きな寸法差が生じる。寸法差を薄い接着剤で吸収するのは困難であるため、接着剤層を厚くする、あるいは軟らかく延性の大きな接着剤を使用する。しかし、この場合は構造体全体の剛性の確保が難しくなる。一方、硬い接着剤を使用すると、構造体全体の剛性の確保は可能であるが、接着部が熱変形しやすく、熱応力で破断する恐れも大きくなる[19]。このように、異種材料から構成される構造体の高信頼性や耐久性を保証するためには、構成材料間の熱膨張差を解消して熱応力を緩和し、かつ構造体に必要な剛性を確保する構造設計が必要である。その他、パワーモジュールの高温動作化を実現するには、構成部材の高耐熱化や、放熱性向上のための構成部材の高熱伝導化や高効率冷却構造、複合環境下での総合的な信頼性設計技術も必要である[20-22]。本研究では、パワーモジュールの高温駆動環境に耐え得る構造設計に大きく関与する、熱応力によるデバイス損傷の抑制を主な課題とした。

1.2 デバイス損傷の抑制技術

1.2.1 高温動作環境での故障モード

前節に示したように温度変化が大きいほど大きな熱応力が発生するため、高温動作環境では熱応力に起因する故障モードが顕著に現れる。故障モードには、(1) はんだ接合部の破壊、(2) モールド樹脂/金属電極間のはく離、(3) セラミックス絶縁板の破壊、(4) Al ワイヤボンド部の破壊が主に挙げられる[23-28]。

(1) はんだ接合部の破壊

上記の故障モードの中で最もデバイスの損傷に影響があるのは、はんだ接合部の熱疲労破壊と言われている[29, 30]。はんだ接合部は、Si や SiC からなるパワー半導体（熱膨張率 3 ppm）と銅電極（熱膨張率 17 ppm）間の熱膨張差のため、大きな熱応力が発生し、はんだの弱い部分から亀裂が進展する。はんだの種類によって亀裂進展形態は異なり、塑性変形しやすい Pb（鉛）系はんだの場合は応力集中部であるはんだフィレット部を起点にせん断応力の作用方向に進展するが、降伏強度の大きい Sn-Ag（錫-銀）系はんだの場合は Si パワー半導体中央部直下付近を起点に同心円状に亀裂が進展する[31]。はんだ接合部は、応力振幅により塑性ひずみ振幅 $\Delta\varepsilon_{in}$ が発生し、Coffin-Manson 則[32, 33]に従い、$\Delta\varepsilon_{in}$ が大きいほど疲労寿命 N_f が短い傾向にある[34]。特にはんだが薄い部分へは熱ひずみが集中し、亀裂が発生しやすい。このため、はんだ接合部の厚みや平行度を制御する対策が施されている。例えば、はんだ箔を用いることではんだ量を一定に供給する方法や、Ni（ニッケル）粒子入りはんだにより、必要最低限のはんだ厚みを確保する技術が採用されている[35]。

(2) モールド樹脂/金属電極間のはく離

はんだ接合部の破壊の要因となる、はんだのひずみを低減するために、モジュール全体を樹脂で封止する方法が用いられている[36, 37]。しかし、モールド樹脂と金属電極間もまた熱膨張差によりはく離しやすい[25, 38]。モールド樹脂と金属電極間がはく離するとはんだ接合部の変形を抑制する効果は失われるため、モールド樹脂と金属電極間の高信頼性接合が課題である。文献[39]では、モールド樹脂部の寿命設計のため、はく離が発生する危険性が高い温度域を評価している。T_g が 498 K のエポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂と銅基板の初期はく離を設けたせん断試験片において、233 K～513 K の温度範囲で高温ほど低いはく離靭性値が示されている。また、モデルパッケージ中の銅基板の角に限界き裂を仮定した有限要素（FEM）解析により、373 K 以上ではく離靭性値を超える応力拡大係数（亀裂先端付近の応力分布の強さを表す物理量）が発生することも報告されている。高温動作化へ向けて、高温域でも高いはく離強度を保持する銅と樹脂間の接合方法や熱疲労に耐え得る高 T_g の樹脂が求められている。

(3) セラミックス絶縁板の破壊

絶縁板と Al 冷却器を接合している構造の場合、それらの熱膨張差により熱応力が発生し、セラミックス絶縁板が破壊する恐れがある[8, 40-42]。絶縁板には AlN（窒化アルミニウム）基板がよく用いられる。AlN は Al_2O_3（酸化アルミニウム）の 10 倍の熱伝導率を有し、放熱性に優れている。しかし、熱膨張率が 3 ppm/K と低く、Al 冷却器（A3003 の熱膨張率：23 ppm/K）との熱膨張差が大きい。さらに AlN の強度は Al_2O_3 より低く、破壊が生じやすい。絶縁性を確保しつつ、薄板でも高強度である絶縁板の開発も必要であるが、熱応力の発生を防ぐために放熱材料を絶縁板と Al 冷却器の間に介在させることが多い。放熱材料は厚く軟らかいほど応力緩和効果があるが、構造体としての剛性を保つ必要があり、放熱性を考慮すると、熱伝導率は高く、厚みは薄いほど望ましい。応力緩和効果と高熱伝導性を兼備した放熱材料とその材料の上下面への接合が課題である。

(4) Al ワイヤボンド部の破壊

パワー素子の温度変化に伴う Al ワイヤボンド部の破壊は、ワイヤとパワー素子の接合部近傍での疲労き裂の進展によりワイヤがパワー素子からはく離するワイヤリフトオフ、およびワイヤのチップ接合部の根元が破損するヒールクラックの二つがある[30, 43]。ワイヤリフトオフは、ワイヤ接合部とチップ間の熱膨張差による非弾性ひずみが要因である。ヒールクラックは、温度変化によりワイヤを接続するパワー素子・基板間に相対変位が発生し、ワイヤ接合部の根元に発生する高い局所応力が要因である。配線構造やモールド樹脂によ

る封止構造を合わせて、パワーサイクル寿命を向上させることが課題である。

後述する 1.2.2 項では樹脂モールドによるはんだ接合部の破壊抑制技術、1.2.3 項では放熱材料によるセラミックス絶縁板の破壊抑制技術について示す。

1.2.2 樹脂モールドによるはんだ接合部の破壊抑制

樹脂モールド構造のデバイスにおける樹脂の主な機能は、半導体をはじめとする構成部材の外部環境からの保護および回路間の絶縁である。パワーモジュールの封止で用いられる樹脂材料は、熱硬化性のエポキシ樹脂とシリコーン樹脂に大別され、デバイスの容量によって決められることが多い。比較的小中容量のパワーモジュールには、硬質のエポキシ樹脂が用いられる。一方、電鉄や送配電用の電力変換器などの大容量のパワーモジュールではサイズが大きくなり、硬質樹脂の封止は熱応力の観点で厳しくなるため、主に軟質のシリコーンゲルが用いられている[44-46]。自動車分野では動作温度も高くなるため、硬質のエポキシ系樹脂で接合部を封止することにより接合部に生じるひずみを低減し、信頼性の向上を図っている。エポキシ封止樹脂には、パワー素子の熱膨張率に近づけるため、熱膨張率の小さな SiO_2（二酸化ケイ素）などの無機フィラーが配合されている。電動車用パワーモジュールの樹脂封止の方法としてはトランスファー成形が主流となっている。トランスファー成形は、金型内に部材をセットし、加熱溶融した封止樹脂材料を金型内に圧入して一度に流し込み、樹脂を硬化させる方法である。モールド樹脂は、発熱源であるパワー半導体と直接接することから耐熱性、絶縁性、密着性が重要となる。使用環境によっては耐久性や耐腐食ガス性を考慮することも必要である。

パワーモジュールの小型化・高出力化による発熱量の増加や、より高温で動作する際には、構成材料の熱膨張差によりモールド樹脂と内部部品との界面にはく離が生じ、信頼性に影響を及ぼすと言われている[47-50]。従来、半導体のパッケージでは、ワイヤボンディング性、はんだ付け性、防食性などを確保するために、銅基板や銅配線部に無電解 Ni-P（ニッケルーリン）めっき（以後、Ni-P めっき）が施されている。しかし、一般的に Ni-P めっきはモールド樹脂との接着性が悪い[51]。そこで、樹脂/銅界面の接合強度を向上させる取り組みとして、様々な表面改質手法が検討されている。Ni-P めっき膜表面へのカップリング剤などのプライマー塗布[52, 53]、銅板の化学酸化処理[54, 55]、Ni-P めっき膜の粗化[56-58]、あるいは銅板のレーザー粗化[59]などの方法がある。

金属/樹脂接合における金属表面改質の手法を Fig. 1.10 に分類する。接合強度に及ぼす要因には、機械的結合力と化学的結合力がある。機械的結合力は、凹凸化された金属表面のく

ぼみに樹脂が入り込み、錨を打ち込んだような効果（投錨効果、アンカー効果）が生じるとともに接着面積の増加により接着強さが増す効果である。化学的結合力は原子間および分子間の引力相互作用である。これらの引力はイオン結合、共有結合などの一次結合（化学結合）、水素結合、および二次結合（ファンデルワールス力）に分類される。一次結合は水素結合の 10～100 倍、水素結合の大きさはファンデルワールス力の 10～100 倍である[60, 61]。より信頼性の高い強固な接合体を得るためには、より大きな結合力が効果的に作用するように金属表面を改質するとよい。金属/樹脂接合における金属表面改質の用法はウェット処理とドライ処理に分類される。これらの選択は金属/樹脂接合の生産設備や製造プロセスに大きく影響する。機械的結合力を生じさせるウェット処理には、金属表面に凹凸形態を付与するエッチング[62, 63]、微細孔を形成する陽極酸化[64]、ドライ処理には、微細構造を形成するレーザー処理[65, 66]やコスト面で有利なブラスト処理[67, 68]などがある。化学的結合力を生じさせるウェット処理には、親和性を改善し、化学的な結合を促進するカップリング剤処理[69]や有機層をコーティングする技術[70, 71]、ドライ処理には、有機汚染物除去と酸化官能基付与の効果を示すプラズマ処理[72-74]、水蒸気－真空紫外線接合法[75]などがある。ウェットプロセスは、装置構造はシンプルで低価格であり、大きな面積の処理が可能で生産性が優れているという利点がある一方、マルチプロセスであることや廃液処理の問題がある。ドライプロセスは、装置構造は複雑で高価格であるが、精密な加工や処理の管理が可能である。工程は少ないことから、短時間の処理ができればスマートなプロセスになり得る。上記では、接合強度の要因を機械的結合力と化学的結合力に分けて例を挙げたが、一つの処理で両方の結合力を生じさせることが理想である。

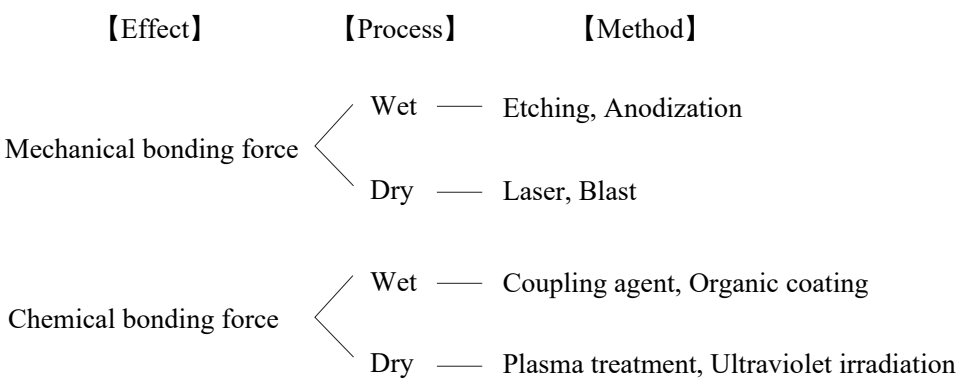


Fig. 1.10 Classification of metal surface treatment in metal/resin bonding.

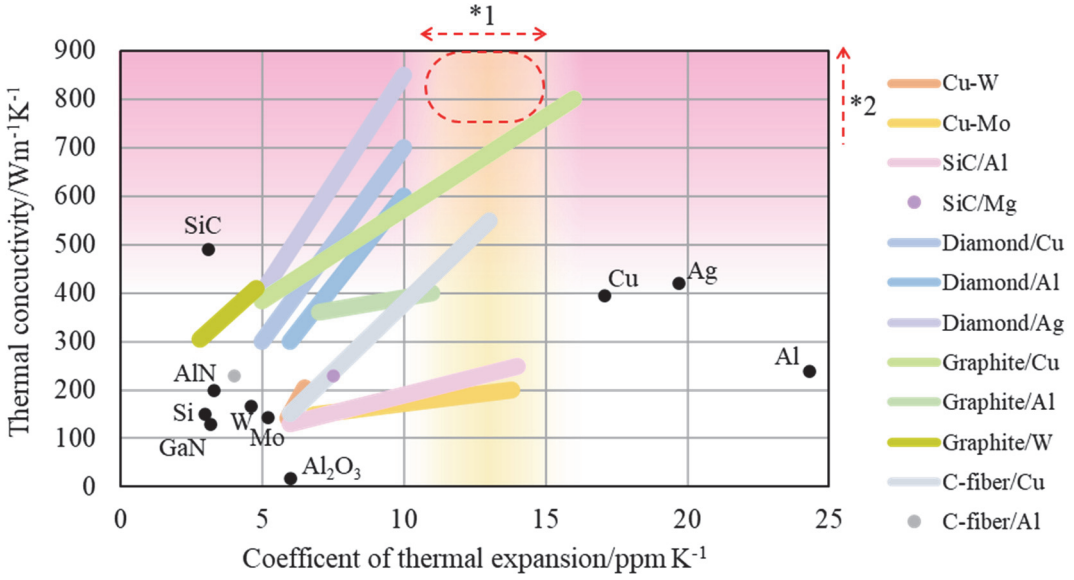
1.2.3　放熱材料によるセラミックス絶縁板の破壊抑制

異種材料を接合して積層構造を作製する場合、材料間の熱膨張率の差に起因して、変位が拘束される接合部で熱応力が発生する。熱応力は式(1.1)に示すように材料の弾性率と熱膨張率差および温度差の積に比例する[76]。従来は熱膨張率差の項を小さくするために、熱膨張率を傾斜的に変化させる方法が検討されている[17, 77]。

$$\sigma \propto E\times(\alpha_1 - \alpha_2)\times\Delta T \tag{1.1}$$

σ：熱応力、E：弾性率、α：熱膨張率、T：温度

例えば、パワーモジュールであれば、Fig. 1.3 に示すように半導体素子下のセラミックス絶縁板と金属冷却器の間の熱膨張率を有する放熱板を絶縁板と冷却器の間に配置する。放熱材料には SiC/Al 複合材料（強化材/マトリックスの順で表記）や Cu-Mo（銅ーモリブデン）合金などの低熱膨張率と高熱伝導率を併せ持つ金属基複合材料や銅系合金が用いられている。Fig. 1.11 に、放熱材料の熱膨張率と熱伝導率の関係を示す[78-93]。高熱伝導率と低熱膨張率は背反することが多い。SiC/Al 複合材料や Cu-Mo 合金については、材料の熱膨張率はやや小さいものの、熱伝導率は Cu や Al より低い。また、これらは高剛性であることから熱応力緩和には適していない[80]。Cu や Al などの高熱伝導性の金属が使用されることも多



*1:Materials with CTE between ceramic insulators and metals are suitable.
*2:Materials with high thermal conductivity are suitable.

Fig. 1.11　Overview about the materials for thermal management applications based on ref.[78-93].

いが、金属の熱伝導率は 400 W/mK 程度までで限界があり、更なる高熱伝導化が要求される場合には、1000 W/mK 以上の高熱伝導率を有する炭素系材料が用いられる[81, 82]。炭素系材料を金属に複合化すれば金属単体の熱伝導率を大きく上回る材料を作製することができる。炭素系材料としては、ダイヤモンド[83-86]、グラファイト[82, 87, 88]、カーボンファイバー[89-93]が用いられている。炭素系材料は金属母材への濡れ性が乏しいため、炭素系材料の被覆や結合剤の添加により、界面強度を保持する工夫がなされている。Al と炭素の場合は低熱伝導率で潮解性のある Al_4C_3（炭化アルミニウム）を形成し、熱伝導率低下や強度低下、腐食の要因となるため、界面反応を抑制する必要がある。さらに不連続な炭素系材料では複合化によりその熱伝導性が十分に発揮されないため、充填量や配向性等に注意する必要がある。また、放電焼結や高圧含浸法などの高温・高圧での製造プロセスの場合は、材料コストに加えてプロセスコストも課題となっている。その他、黒鉛粒子を樹脂中に垂直配向させ、柔軟性と高熱伝導性を両立させたシートが作製されている[94]。樹脂を用いることにより、柔軟性は有するものの、SiC パワー半導体などの高温動作を想定したときの耐熱性や熱伝導性が課題である。

セラミックス絶縁板 AlN と Al 冷却器の間に放熱材料を配置する場合には、Fig.1.11 中の赤枠で示すような両者の間の熱膨張率を有し、高熱伝導性の材料が最適である。しかし、Fig. 1.11 に示すように、最適な値を有する材料は単体では存在せず、金属と炭素系材料の複合材においても適した材料を得ることは難しい。仮に、適した材料が得られたとしても、熱膨張差は小さくなるだけでゼロになるわけではなく、特に高温動作環境では熱応力の発生が問題になる。

1.3 研究の目的

1.3.1 インサート材による金属/樹脂間の接合性向上と金属/セラミックス間の熱応力緩和

異材接合の例としてセラミックスと金属の接合においては、種々のインサート材が適用されている。セラミックスと金属の接合におけるインサート材は、接合過程において固相と液相に大きく分類される。このうち液相インサート材はろう付け、液相拡散接合や摩擦接合などに適用される。一方、固相インサート材は、セラミックスと金属の接合性向上を目的としたものと、接合継手の熱応力緩和を目的としたものに分類される[95]。接合性を向上させるためのインサート材としては、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）や Al などの活性な金属を用いる例が多い。一方、接合体の熱応力を緩和するためのインサート材としては、W（タングステン）や Mo などの低熱膨張金属を用いる方法と、Cu、Ni などの低弾性率金属や有

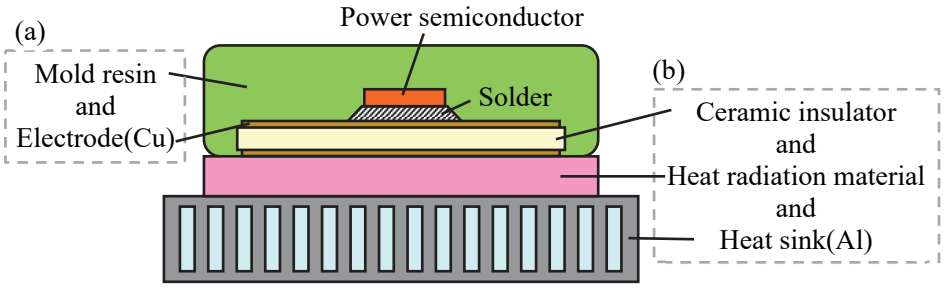


Fig. 1.12　Dissimilar material joints of the target power module:
(a)Mold resin/electrode(Cu), (b)Ceramic insulator/heat radiation material/heat sink(Al).

孔材料を用いる方法に大別される[96]。あるいは、より高度な熱応力緩和を狙った複層中間材[97]や傾斜機能中間材[98, 99]もある。

本研究では Fig. 1.12 に示すパワー半導体素子直下のはんだ接合部を含む上部が樹脂モールドされ、セラミックス絶縁板と Al 冷却器が放熱材を介して接合されたパワーモジュールにおける異材接合部を対象とし、インサート材による(1)金属/樹脂間の接合性の向上と(2)金属/セラミックス間の熱応力緩和を目的とした。(1)接合性の向上については、銅電極とエポキシ封止樹脂の異材接合部に着目し、構造全体の熱ひずみ低減策として、樹脂封止の効果を発揮するために不可欠な界面強度の向上を目指した。樹脂との物理的および化学的結合力を有する非晶質薄膜を銅基板上に成膜し、非晶質薄膜をインサート材として銅/樹脂接合の界面強度を向上する方法に取り組んだ。(2)熱応力緩和については、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の異材接合部に着目し、ΔT の上昇による熱応力の増大に対応するため、セラミックス絶縁板の熱応力低減を目指した。従来のバルク層ではなく、トポロジー最適化[100, 101]による熱応力緩和設計から着想した自由界面を有する非接合積層構造体を、高熱伝導材料を用いて作製した複合材料をインサート材とし、構造による熱応力緩和効果と高放熱性を発現する方法に取り組んだ。

1.3.2　金属/樹脂接合の界面強度の向上による高信頼性樹脂モールド

パワーモジュール内におけるパワー半導体素子直下のはんだ接合部のひずみ低減を課題として、モールド樹脂と銅基材間の高密着、高信頼性接合を目的とした。高信頼性を実現するためには、高温動作の際にも金属/樹脂間の高い界面強度が必要である。本研究では、C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした銅/エポキシ樹脂の接合に取り組んだ。C-H-Si 膜はプラズマ CVD（Chemical Vapor Deposition）によって形成した C（炭素）、H（水素）、Si からな

る非晶質薄膜であり[102, 103]、下記の DLC-Si 膜を機能性膜として活用した膜である。DLC-Si 膜は耐摩耗性と潤滑性を兼備する DLC（ダイヤモンドカーボン）膜[104, 105]に Si をドープし、高速成膜、高密着、高硬度、低摩擦化した膜であり、工具・金型、自動車部品などへ実用化されている[106-109]。DLC-Si 膜の低摩擦特性は、水分との反応による Si-OH（シラノール）基の生成、およびその表面上の吸着水膜が境界膜として機能するためと説明されている[110]。Si-OH 基は FOCS（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルジメチルクロロシラン）による誘導体化 XPS 法によって分析されている。Si 量が 0 at%～22 at%の範囲において、Si 含有量が多いほどフッ素量が多く、フッ素で置換された Si-OH 基が多いことが示されている。Si-OH 基が多いほど摩擦係数が低い傾向も認められている[111]。さらに、分子動力学シミュレーションにより、DLC-Si と水との相互作用について、DLC-Si は水酸基の触媒として働き、吸着した水酸基は界面に閉じ込められた分子状の水の水素結合ネットワークに参加し、薄い水膜を表面に固定されることが導かれている。このことは、DLC に Si をドープすることで親水性が向上することもよく説明している[112]。C-H-Si 膜は機械的特性を付与する DLC-Si 膜よりも薄い状態で金属と樹脂の間にインサートし、C-H-Si 膜表面の Si-OH 基による水素結合性や親水性向上という化学的特性を活かし、樹脂との接合性を向上させることが狙いである。

さらに、プラズマ CVD によって形成された DLC-Si 膜の表面は Fig. 1.13 に示すように凹凸組織となっている[113]。CVD 膜の表面形状は、析出温度と反応ガスの過飽和度に依存すると言われており、基板温度を変えることにより析出温度を、ガスの混合比や流速、反応ガス圧を変えることで過飽和度を制御することができる[114]。Fig. 1.14 に CVD セラミックス膜の表面組織の分類を示す[115]。DLC-Si の表面は Fig. 1.14(a)の pebble structure と呼ばれる組織であり、低温で得られる非晶質膜によくみられ、析出温度または反応容器内の全ガス圧力が増加するとともに小さな pebble structure が生成すると言われている。この膜表面の凹凸組織が、樹脂との接合において物理的なアンカー効果をもたらすと考えている。

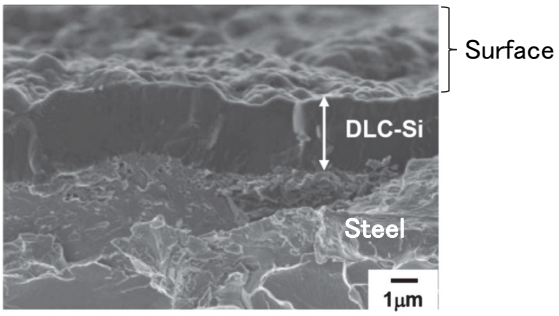


Fig. 1.13 Fracture surface of steel coated with DLC-Si film[113].

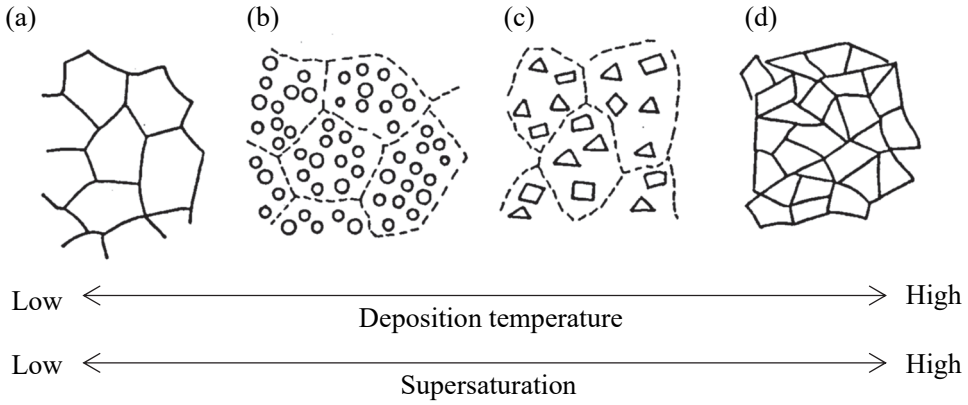


Fig. 1.14 Classification of Surface Microstructures of CVD Ceramic films[115].

Table 1.1 に従来法の Ni-P めっき層を施した後にプライマーを塗布するウェットプロセスと、提案法のプラズマ CVD を用いて 100 nm 厚程度の C-H-Si 薄膜を被覆するドライプロセスの特徴を示す。C-H-Si 膜は無機的かつ有機的な特徴を有する膜であることから、銅基板と樹脂との間にインサート材として用いることで、膜表面の官能基と樹脂との親和性による高密着性、緻密で均一な膜であることによる高耐食性が期待できる。実用化の例から耐水性は確認されているが、耐熱性については改善が必要である。従来法と提案法による銅への表面改質プロセスの例を Fig. 1.15 に示す。従来法は 10 μm 厚程度の Ni-P めっき層を施した後にプライマーを塗布するウェットプロセスで、工程数が多く、長時間のプロセスである。提案法ではプラズマ CVD を用いて 100 nm 厚程度の薄膜を被覆するドライプロセスであり、

Table 1.1 Surface treatment features.

Surface treatment	Ni-P plating and primer	C-H-Si amorphous thin film
Composition	Two layers of metal/resin	Inorganic and organic one layer
Thickness	Approximately 20 μm	Approximately 100 nm
Affinity with resin	○(Primer)	○(Surface functional group)
Denseness	△	○
Adhesion	×(Ni-P plating/primer)	○(Cu substrate/film)
Uniformity	×	○
Water resistance	×	○
Heat resistance	×	△
Process number	Many	Small
Processing time	Long	Short
Type of process	Plating (wet process)	Plasma CVD (dry process)

工程数が少なく、スマートな表面改質である。このように、従来のウェットプロセスよりも利点が多いと考えられる銅へのドライ表面改質プロセスによって、銅とエポキシ樹脂間の優れた接合強度を得て、樹脂モールドによるひずみ低減効果を十分に発揮させることを目指した。

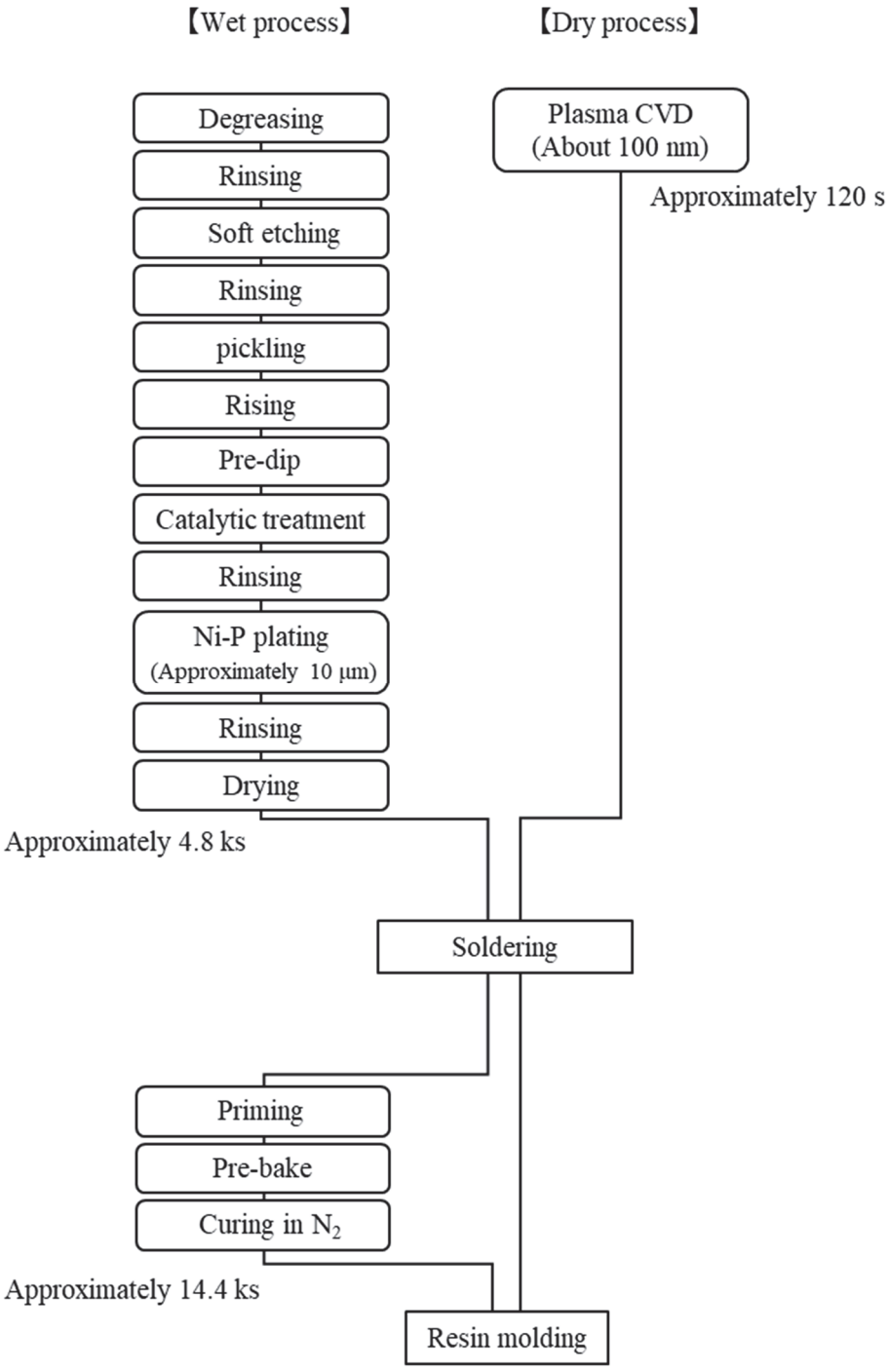


Fig. 1.15　Copper surface treatment by wet and dry processes.

1.3.3　熱応力緩和設計に基づくインサート材の具現化とセラミックス板の熱応力低減

セラミックス絶縁板の熱応力低減を課題として、Fig. 1.12 に示すパワーモジュール構造の中で最も熱膨張差が大きいセラミックス絶縁板と Al 冷却器の間に用いるインサート材の創製を目的とした。インサート材には高熱伝導性と熱応力緩和性が必要である。さらに、グリスを介さずに、直接冷却器と接合し、高い放熱性を維持したまま、熱応力緩和を示す構造体の創製も目的とした。本研究では、高熱伝導・非接合積層構造体をインサート材とした DBA（Al/AlN/Al）基板[116]と Al 冷却器の接合に取り組んだ。

非接合積層構造体は、トポロジー最適化による熱応力緩和設計の解析結果を基に着想を得た。トポロジー最適化[100, 101]は形態最適化とも呼ばれ、寸法最適化や形状最適化と比較して自由度が高く、穴の数や形状も変えることができるが、明確な外形形状を表現しにくいという問題もある。Fig. 1.16(a)に示すように、トポロジー最適化により、パワーモジュール構造内のセラミックス基板と冷却器の間を設計領域として、モジュール内全層全体の Von Mises 応力を最小化するように材料配置を決定した。得られた熱応力緩和構造は、Fig. 1.16(b)

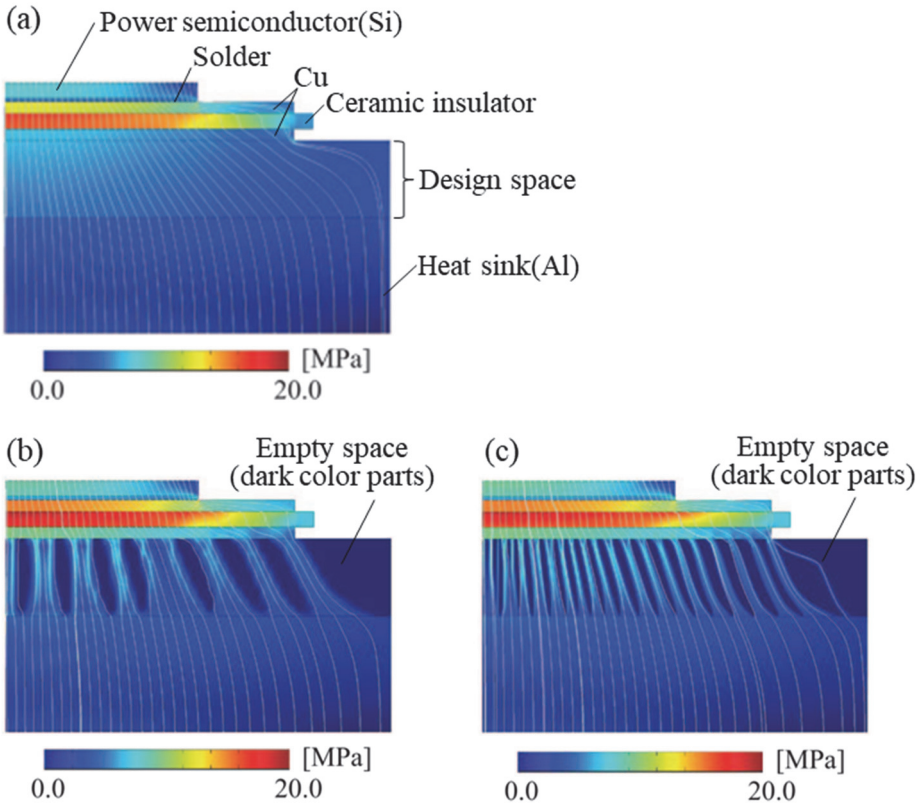


Fig. 1.16　Von Mises stress and heat flux (white line) by topology optimization: (a) Non-slit model, (b) Coarse slit model, (c) Fine slit model[117].

に示すように熱流束に沿って熱源から冷却器へ放射状に広がるスリット構造となった。さらに細かいメッシュで設計すると Fig. 1.16(c)に示すようにスリット数が多い形状となった。スリットのない形状（Fig. 1.16(a)）、スリット数が少ない形状（Fig. 1.16(b)）およびスリットが多い形状（Fig. 1.16(c)）を比較すると、スリットがあり、スリット数が多いほど応力を低減する結果が得られている[117]。これは、スリットによって設計領域の剛性が低下し、構造体全体の変形が許容されるためと考えられる。つまり、スリット構造により変形領域が分断され、各変形領域の拘束が小さくなることで熱応力を緩和する効果が得られている。しかし、Fig. 1.16(c)のようなスリット構造を機械加工等で作製することは現実ではない。そこで、本研究では、熱伝導性シートを非接合状態で積層し、隣接相互間に自由界面を持たせることにより、変形領域を分断し、スリット構造と同様の効果を得ようと考えた。1.2.3 項で示す従来技術では、熱応力の式(1.1)に示す異種材料間の熱膨張差の項を小さくするために、熱膨張率を傾斜的に変化させる方法が検討されている。それに対して、式(1.1)の弾性率の項を構造制御により小さくすることによる熱応力の低減を目指している。Fig. 1.17 に材料の構造制御による熱応力緩和の模式図を示す。パンチングメタル（Fig. 1.17(a)）による応力緩和も放熱材の構造制御によるものであるが、パンチングメタルは材料が一体構造である点が大きく異なる。パンチングメタルは貫通穴があることで低弾性率となり、変形しやすく、熱ひずみを緩和する効果を発現している。スリット構造（Fig. 1.17(b)）では、材料が分断されており、変形領域ごとに変形量が独立している。それにより、拘束が小さくなり、熱応力が緩和される。非接合積層構造（Fig. 1.17(c)）はスリット構造と同じ原理で、自由界面の存在による変形領域の分断により熱応力を緩和すると考えている。さらに、本研究では、熱伝導性シートに上下の金属との接合性が良く、低密度、低弾性率の Al と、高熱伝導率の配向性グラファイトシート[118]を用い、巻回して積層した Al/グラファイト積層ロール型複合材を作製した。グラファイトシートは Al より低弾性率であるため、Al と積層すれば弾性率の複合則による低弾性率化も図れるが、変形領域の分断の方がより熱応力緩和効果があると予想している。

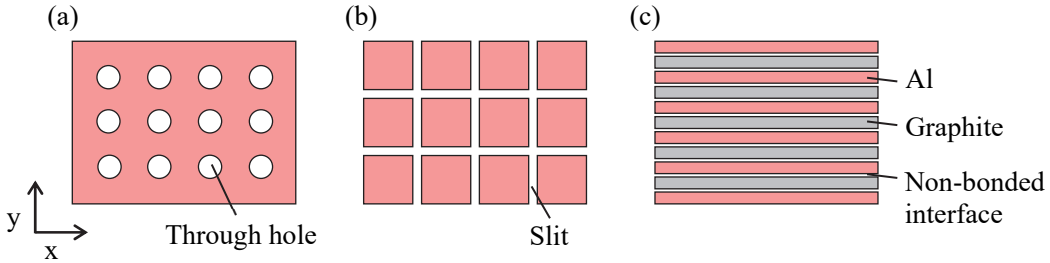


Fig. 1.17　Schematic top view of stress relaxation structure:
(a) Perforated metal, (b) Slit structure, (c) Non-bonded laminated structure.

1.3.4　インサート材を用いたパワーモジュールの応力－ひずみ低減構造の提案

高信頼性樹脂モールドと非接合積層構造体の両方によるパワーモジュール構造への応力－ひずみの低減効果を FEM 解析で検証した。全体モデルを Fig. 1.18 に示す。Si パワー素子、Sn-Ag-Cu はんだ、DBA 基板、インサート材、Al 冷却器から構成される構造とした。解析は Fig. 1.19 に示す 4 種の構造で実施した。インサート材には Al/グラファイト積層ロール型複合材と、比較材として純 Al バルク体の 2 種類を用いた。樹脂はエポキシ樹脂とし、パワー半導体素子直下のはんだ接合部を含むパワーモジュール上部を封止する構造と樹脂封止なしの構造とした。解析に用いた各材料の物性値を Table 1.2 に示す。Al/グラファイトの幅は 20/40 μm、複合材の厚みは 200 μm とし、Al/グラファイト間の摩擦係数は 0.1、複合材中の Al と上下面の Al は接合状態とした。Al 冷却器の下部の Y 方向変位を 0 とし、298 K を応力フリー状態として、398 K に昇温後の状態について 2 次元静的構造解析を行った。

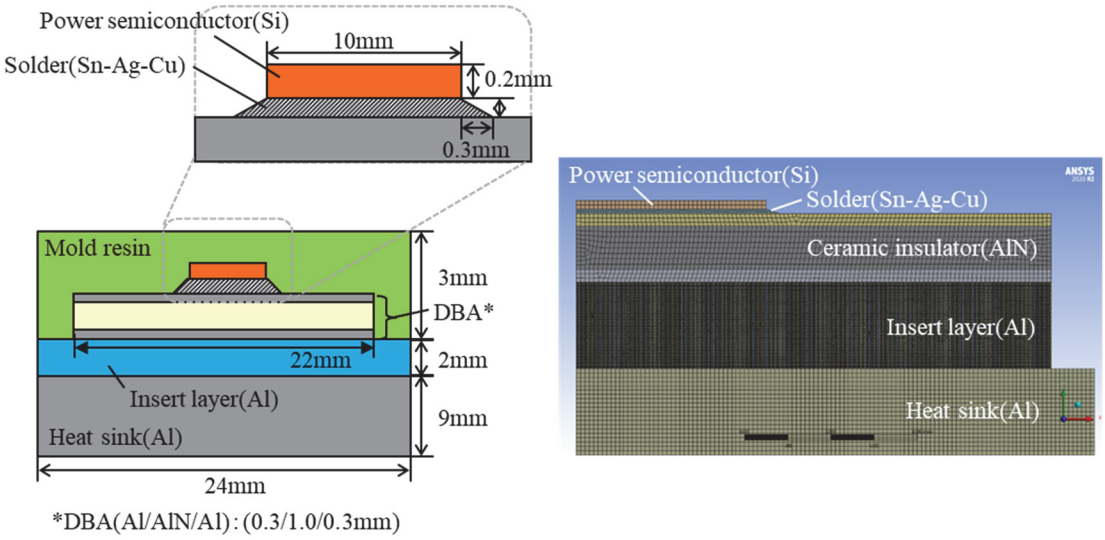


Fig. 1.18　FEM (Finite Element Method) model of power module structure.

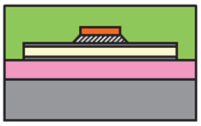
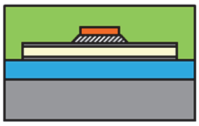
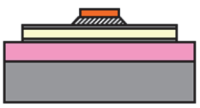
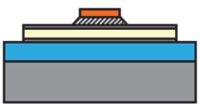
No.	(1)	(2)	(3)	(4)
Model				
Mold rein	Included	Included	Not included	Not included
Insert layer	Al/Graphite composite	Pure Al	Al/Graphite composite	Pure Al

Fig. 1.19　Schematic diagrams of analysis models.

Table 1.2　Physical properties of each component of the structure.

Component	Constitutive relationship	Elastic modulus (GPa)	CTE (ppm/K)	Poisson's ratio
Si	Elastic	162.7	2.6	0.27
Solder (SAC)[a]	Elastic-plastic	38.2	21.7	0.38
Al	Elastic-plastic	61.4 (493 K)	24.5 (493 K)	0.33
		62.0 (468 K)	23.4 (373 K)	
		66.0 (298 K)	22.5 (298 K)	
AlN	Elastic	320	4.1 (493 K)	0.24
			3.3 (298 K)	
Epoxy resin	Elastic	3.0	25.0	0.30

[a] ref.[119].

Fig. 1.20 に 4 種の構造におけるはんだ接合部の相当塑性ひずみの最大値および DBA 基板の主応力の最大値の解析結果を、Fig. 1.21 にそれらの比較を示す。はんだ接合部においては、樹脂封止の有無の比較では樹脂封止構造の方が、インサート材の比較では Al/グラファイト複合材の方が小さいひずみであった。DBA 基板においては、インサート材の比較では Al/グラファイト複合材、樹脂封止の有無の比較では樹脂封止なしの方が小さい応力であった。この結果から、Al/グラファイト複合材によるインサート材ははんだ接合部のひずみ低減にも DBA 基板の応力低減にも効果が認められた。樹脂封止ははんだ接合部のひずみ低減には効果があった。一方、DBA 基板の応力に関しては、樹脂封止がインサート材の変形による応

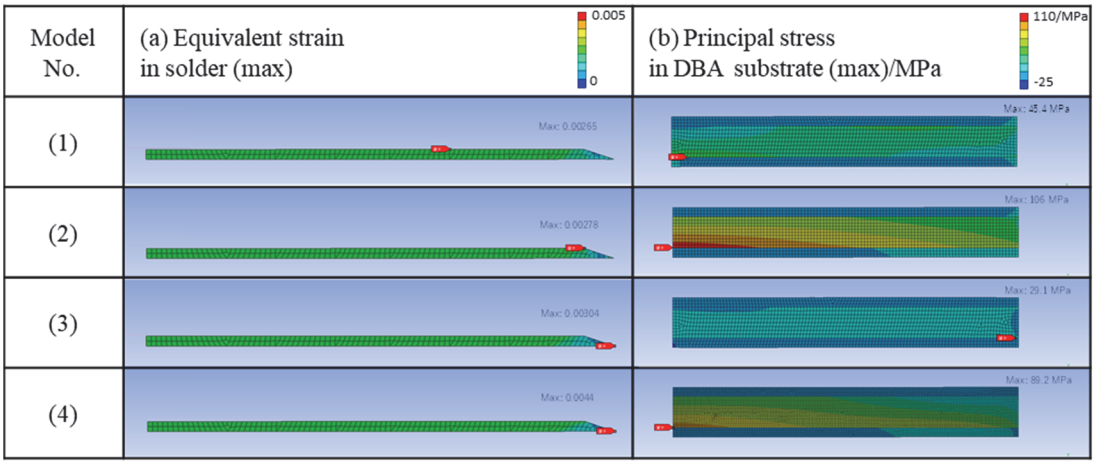


Fig. 1.20　Analysis results for each model:
(a) Maximum value of equivalent strain in solder and
(b) Maximum value of principal stress in DBA substrate.

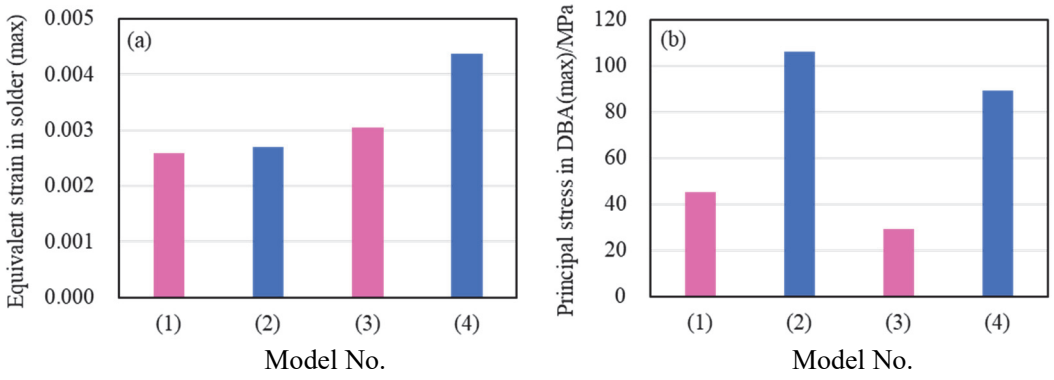


Fig. 1.21　Comparison of analysis results for each model:
(a) Maximum value of equivalent strain in solder and
(b) Maximum value of principal stress in DBA substrate.

力低減を妨げるため、樹脂封止構造の方がわずかに高い応力になったと考えられる。総合的には、主要な故障モードと言われるはんだ接合部のひずみが最も低く、DBA 基板の応力も低い、樹脂封止構造かつ Al/グラファイト複合材によるインサート材（Fig. 1.19 (1)）を有する構造がパワーモジュールの応力－ひずみの低減に最も有効であると導かれた。したがって、本研究では、熱応力によるデバイス損傷の抑制という課題に対し、上記の構造により、はんだ接合部のひずみおよびセラミックス絶縁板の応力を低減することを目的とした。

1.4　研究の構成

第 1 章では、電動車用パワーモジュールの構造および高温動作化への期待を述べた。パワーモジュールの高温動作化へ向けて、熱応力によるデバイス損傷の抑制を本研究の課題とした。高温動作環境で顕著に現れる故障モードを挙げ、はんだ接合部およびセラミックス絶縁板の破壊抑制の従来技術の動向を示した。異材接合体であるパワーモジュールに対し、インサート材による(1)金属/樹脂間の接合性の向上と(2)金属/セラミックス間の熱応力緩和を本研究の目的とした。第 2、3、4 章では、C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした銅電極とモールド樹脂の異材接合部の接合性向上、第 5、6 章ではセラミックス絶縁板と Al 冷却器の異材接合部間へ高熱伝導・非接合積層構造体をインサート材として用いたセラミックス絶縁板の熱応力低減について述べる。

第 2 章では、高信頼性樹脂モールドを実現するため、各種表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂接合の界面強度向上について検討した。非晶質薄膜 2 種および従来の Ni-P めっきとプライマーを施した銅板にエポキシ樹脂を接合し、初期および環境試験後の接合強度を評価し、銅/樹脂接合の接合強度に影響する因子を整理した。

第 3 章では、初期および環境試験後の接合強度が最も高かった C-H-Si 非晶質薄膜による銅/樹脂接合の初期接合強度の支配因子をより詳細に明らかにすることを目的とした。銅基板の表面粗さおよび酸化時間を変化させた上で成膜し、C-H-Si 膜の形成状態とそれが及ぼす接合強度への影響を考察した。

第 4 章では、パワーモジュールの高温動作化を実現するために必要不可欠な銅/C-H-Si 膜/エポキシ樹脂接合体の高温動作後の信頼性向上を目指した。473 K での高温試験を実施し、接合強度の低下要因を考察した。さらに膜/銅基板の界面に酸素との結合エネルギーが大きい Fe（鉄）、Cr（クロム）を導入することによって、高温試験後の接合強度の改善を図った。

第 5 章では、セラミックス絶縁板の熱応力低減のため、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の間にインサート材として用いる高熱伝導・非接合積層構造体を創製し、その効果を検証した。非接合積層構造体はトポロジー最適化による熱応力緩和設計で得られた多数のスリット構造を具現化したものであり、高熱伝導性の配向性グラファイトシートと Al 箔を非接合状態で積層させた複合材を作製した。パワーモジュール構造を模擬したモデル構造体を用いた冷熱サイクル試験を実施し、セラミックス絶縁板の熱応力緩和効果を検証した。

第 6 章では、本複合材の応力緩和機能の発現機構を明らかにし、最適な材料設計指針を得ることを目的とした。FEM 解析により、Al/グラファイト積層ロール型複合材をモデル化し、各要素が熱応力に及ぼす影響を検証した。

第 7 章では、熱応力によるデバイス損傷の抑制についての解決策を総括した。

第 2 章　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合

2.1　緒言

電動車に搭載される電力変換装置内のパワーモジュールは、ヒートスプレッダやリードフレームの役割を担う銅基板に半導体素子をはんだ接合した構造が一般的である。パワーモジュールの各構成部材は、絶縁性の確保、変形防止、外部環境からの遮断のため、樹脂でモールドされることが多い。パワーモジュールの大電流、小型、高密度化に伴い、より高温で動作する際には、構成材料の熱膨張差によりモールド樹脂と部品との接着界面にはく離が生じ、信頼性に影響を及ぼすと言われている[47-50]。

従来、銅基板には、酸化・腐食防止、はんだとの接合性を目的として、Fig. 2.1(a)に示すように Ni-P めっきが施されている。Ni-P めっき上には、モールド樹脂との密着性向上のため、プライマーが塗布されており、工程数が多いという問題がある。そこで、我々は、Fig. 2.1(b)に示すようにプラズマ CVD により形成した非晶質薄膜をインサート材として銅とモールド樹脂間をプライマーフリーで接合する方法を検討した。

プラズマ CVD によって形成された C-H-Si 非晶質薄膜の構造の模式図を Fig. 2.2 に示す。C-H-Si 膜は無機的かつ有機的な特徴を有することから、銅基板と樹脂の間にインサート材

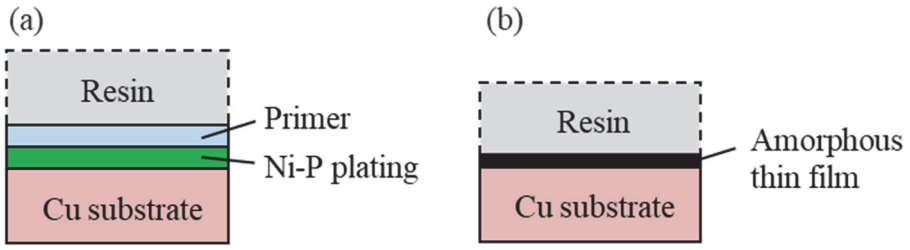


Fig. 2.1　Diagrams of the surface coating of a copper substrate before resin molding: (a) Ni-P plating and primer and (b) Amorphous thin film.

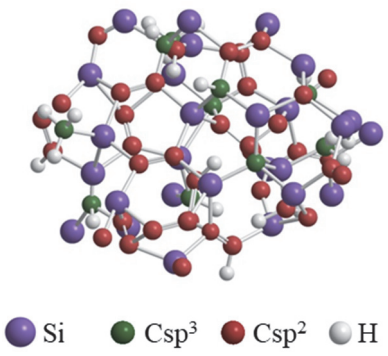


Fig. 2.2　Schematic diagram of the structure of C-H-Si film.

として用いることにより、樹脂との親和性による高密着性、緻密で均一な膜であることによる高耐食性を目指した。さらに、ドライプロセスによるスマートな表面処理を目指した。

本章では、非晶質薄膜2種および従来のNi-Pめっきとプライマーをインサート材として、銅板とエポキシ封止樹脂を接合し、初期および環境試験後の接合強度を評価し、銅/樹脂接合の接合強度に影響する因子を整理することを目的とした。

2.2 実験方法

2.2.1 銅基板へのドライプロセスおよびウェットプロセスによる表面処理

35×18×t3 mm の銅基板に前処理として、十点平均粗さ *RzJIS* が 0.1 μm 狙いの鏡面研磨と、*RzJIS* が 1、3、5、10 μm 狙いのマイクロブラスト処理を施した。マイクロブラストは、メディアに異形状の SiC（グリーンカーボランダム）を用い、所定の粗さになるように、メディアの大きさ、噴射量、圧力、噴射距離、スキャン速度、操作回数を調整して処理した。上記の銅基板への前処理後、φ230×t10 mm のステージ上に設置して、プラズマ CVD（日本電子工業製 P-CVD 連続成膜装置 JPE-767-HVRF-X05）により、2 種の非晶質薄膜をそれぞれ成膜した。プラズマ CVD 装置の概略図を Fig. 2.3(a)に、成膜後の様子を Fig. 2.3(b)に示す。非晶質薄膜は原料ガスによってその特性を制御することができる。試料 A は、原料ガスに

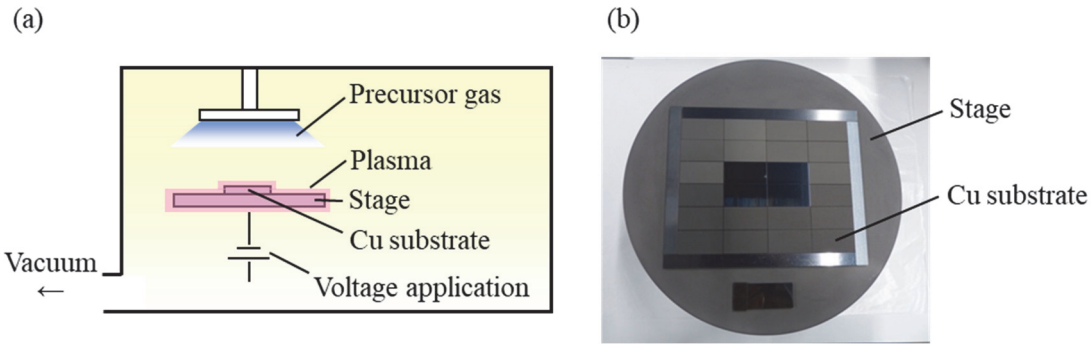


Fig. 2.3 (a) Schematic diagram of film deposition by plasma CVD, (b) after deposition.

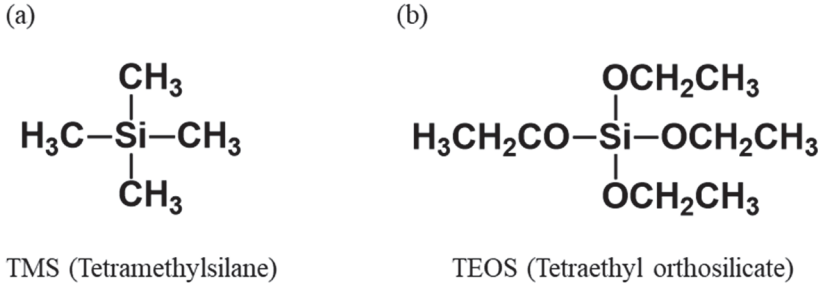


Fig. 2.4 Chemical structural formulas of the precursor gas.

Table 2.1 Composition of amorphous thin films (at%).

Sample	Film type	C	H	O	Si
A	C-H-Si film	50.8	24.9	3.0	21.3
B	Si-O film (surface side)	–	4.1	65.0	30.9
	Si-O film (interface side)	28.5	16.5	35.4	19.6

テトラメチルシラン（Fig. 2.4(a)）を用いて、直流電源にて、電圧 3 kV、圧力 10 Pa、温度 623 K、時間 180 s の条件下で成膜した。試料 B は原料ガスにオルトケイ酸テトラエチル（Fig. 2.4(b)）を用いて、高周波電源にて、電力 1.5 kW、圧力 10 Pa、温度 623 K の条件下で成膜した。試料 B は銅基板との密着性向上のため、初めの 3 分はアルゴンガスで希釈し、その後の 5 分は酸素ガスで希釈して成膜し、界面側を酸素が少ない層とした。

プラズマ CVD により成膜した 2 種の非晶質薄膜の組成分析を National Electrostatics Corporation 製 Pelletron 3SDH を用いて、ラザフォード後方散乱分析（RBS）と水素前方散乱分析（HFS）を実施した。組成分析の結果を Table 2.1 に示す。試料 A は、C（炭素）、H（水素）、Si（ケイ素）からなる有機的な膜であり、以後 C-H-Si 膜と称す。試料 B は、主に O（酸素）、Si からなる無機的な膜であり、以後 Si-O 膜と称す。Si-O 膜は界面側の方が表面側より酸素量が少ない 2 層の膜構成となった。

比較材として、従来法を模擬して、上記の銅基板へのブラスト処理後に Ni-P めっきを 10 μm 施した試験片を作製した。また、Ni-P めっき後にプライマーとしてポリイミドを 10 μm 程度塗布した試験片も作製した。プライマーは、回転数 3500 rpm で 30 s 間スピンコート後、窒素雰囲気中で温度 473 K 及び 623 K の 2 段階で合計 14.4 ks 間硬化した。

2.2.2 銅基板/樹脂の接合試験片の作製と接合強度評価および信頼性評価

上記の表面処理を施した銅基板に樹脂をトランスファー成形して、銅基板/表面処理層/樹脂の接合試験片を作製した。樹脂には SiO_2 フィラーを 80 %含有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（以後、エポキシ樹脂と表記）を用い、底面積が φ3.7 mm、高さ 4 mm、傾斜角 76 度のプリンカップ状に 3 個ずつトランスファー成形によって接合した。トランスファー成形は、小型電動プレス機（折原製作所製 G-12RS 500）を用い、成型温度 453 K にて成型圧 10 MPa をかけながら、硬化時間 60 s で実施した。その後、温度 448 K、14.4 ks 間、大気雰囲気中で後硬化した。

上記の接合試験片に対し、環境試験として高温試験と高温高湿試験を実施した。前者の試験条件は温度 473 K、大気中、後者の試験条件は温度 358 K、湿度 85 %とし、それぞれ 500

h 間供した。

接合強度試験として、SEMI G69-0996[120]に準じた試験を実施した。接合試験片は Fig. 2.5 に示す 5 種とし、Fig. 2.6 に示すように接合強度評価装置（デイジ社製ボンドテスター4000）を用いて、接合界面から 100 μm 離れた位置のエポキシ樹脂に、ツールによってせん断速度 0.05 mm/s でせん断荷重を加えた。破断までの最大荷重をプリンカップの底面積で除算し、接着界面のせん断接合強度（以後、接合強度と表記）を求めた。

各表面処理面は走査電子顕微鏡（SEM：日立ハイテクノロジーズ製 SU3500）で観察した。試料の表面粗さは全自動微細形状測定機（小坂研究所製サーフコーダ ET4000A）で十点平均粗さ *RzJIS* を各試料について 3 点ずつ測定した。接合強度評価後の樹脂はく離面を実体顕微鏡および SEM で観察した。

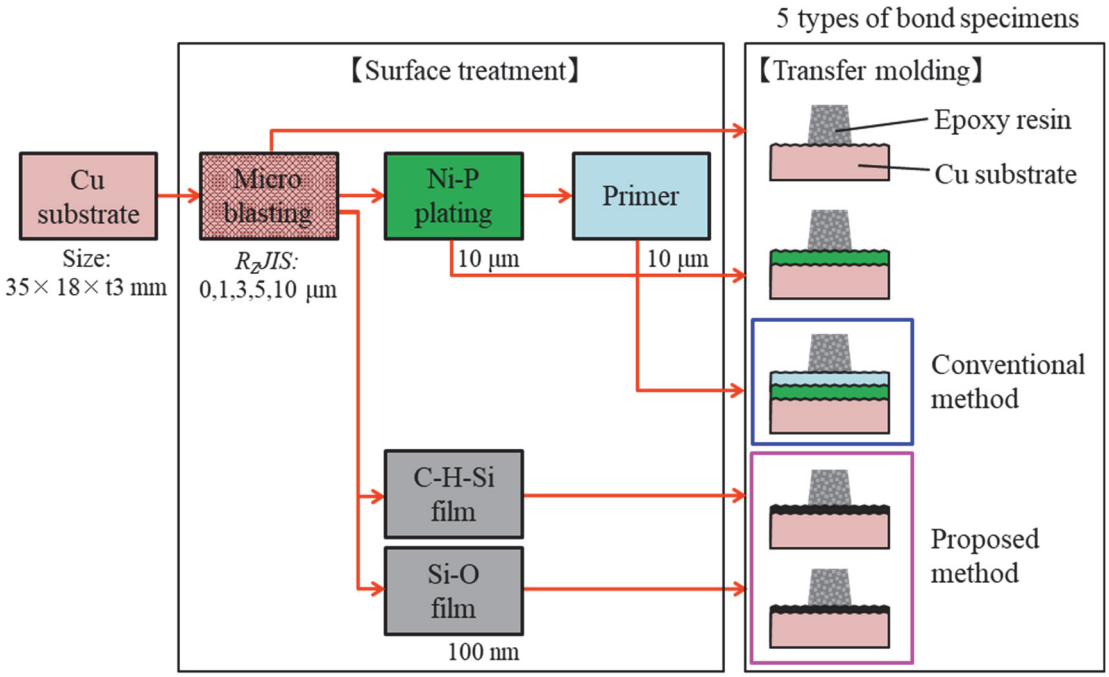


Fig. 2.5　Fabrication process of copper substrate-surface treatment layer-resin bond specimens.

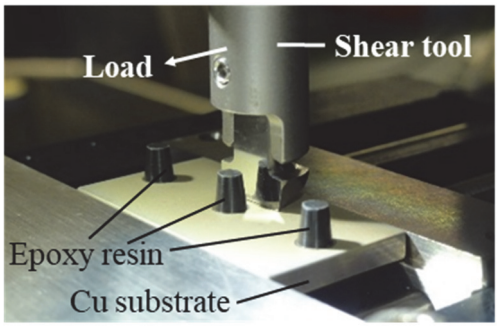


Fig. 2.6　The shear bond strength test between a copper substrate and resin.

2.2.3　樹脂のモデル化合物による各種表面処理面への溶融接触角の測定

せん断接合強度評価に用いたエポキシ封止樹脂は Fig. 2.7 に示すオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂に SiO_2 フィラーが 80 %含有したものである。接合に化学的に寄与するのは SiO_2 フィラーではなく、エポキシ樹脂と予想される。さらに、今回は化学的な作用を顕著に捉えるため、硬化後のエポキシ樹脂（Fig. 2.8）の部分的なモデル化合物であるメフェネシン（Fig. 2.9）を用い、各処理面への溶融接触角を測定した。メフェネシンはエポキシ基が開環して水酸基が形成されたような構造であり、溶融接触角の測定はエポキシ樹脂を成形する際のエポキシ樹脂と各処理面との状態を模擬している。Young-Dupre の式から固体表面への液体の接触角が小さいほど、表面自由エネルギーが大きい関係がある[121]。接着強度は多くの因子に依存するが、表面自由エネルギーが大きいほど接着しやすい。表面自由エ

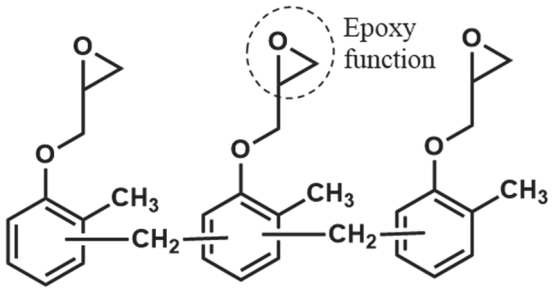


Fig. 2.7　Chemical structural formula of *ortho*-cresol novolac epoxy resin.

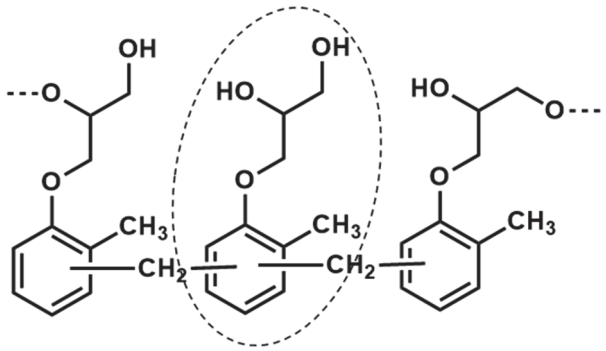


Fig. 2.8　Chemical structural formula of cured *ortho*-cresol novolac epoxy resin.

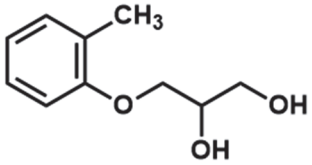


Fig. 2.9　Chemical structural formula of mephenesin.

ネルギーは分子間力に由来することから、今回の場合、溶融接触角が小さいほど、各処理面と溶融したエポキシ樹脂の分子間力が大きく、表面自由エネルギーが大きいことを示す。接触角は接着に寄与する各処理面とエポキシ樹脂の化学的親和性を表す目安になると考える。溶融接触角は、高温動的接触角測定装置（協和界面科学製 DM-501Hi）を用い、測定温度 373 K にて、各試料に液滴 1 μL を 5 点ずつ滴下し、各液滴について滴下 1000 ms 後に接触角を測定した。

2.3　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合における初期接合強度

2.3.1　初期接合強度に影響する物理的要因

ブラスト処理後の表面粗さが 1.6 μm の銅基板に各表面処理を施した表面の二次電子（SE）像を Fig. 2.10 に示す。銅基板のブラスト処理面（Fig. 2.10(a)）は鋭利な凹凸であった。Ni-P めっき（Fig. 2.10(b)）では 10 μm 弱のミクロサイズの粒状の凹凸が観察された。C-H-Si 膜（Fig. 2.10(c)）は 200 nm 程度、Si-O 膜（Fig. 2.10(d)）は 500 nm 程度のナノサイズの粒状の凹凸があった。一方、Ni-P めっきへプライマー処理した面は SEM 視察では凹凸を捉えられなかった。

表面粗さが 1.6 μm の銅基板に各表面処理を施した試験片についての樹脂はく離面の実体顕微鏡像、反射電子（BSE）像、破壊箇所の模式図および初期接合強度を Fig. 2.11 に示す。

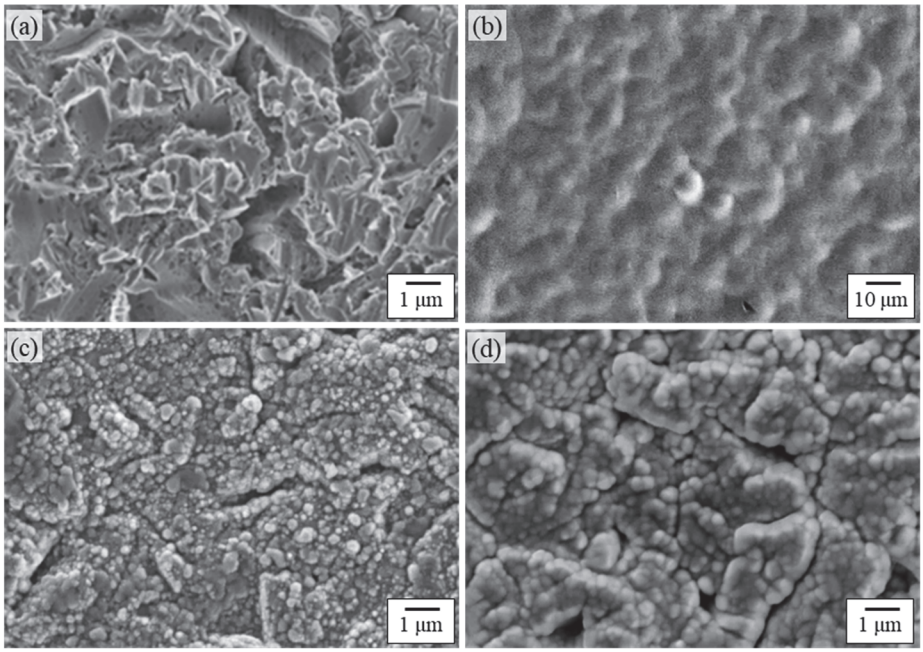


Fig. 2.10　SE images of the surface morphology:
(a) Blasted bare Cu substrate, (b) Ni-P plating, (c) C-H-Si film, and (d) Si-O film.

銅基板では銅と樹脂の界面ではく離した。Ni-P めっきへプライマー処理した試験片では Ni-P めっきとプライマーの界面ではく離した箇所があった。界面はく離は、その接合界面が脆弱であることを示すとともに接合状態が不安定で界面強度にばらつきがあると言われている[122]。一方、C-H-Si 膜や Si-O 膜では、膜上の樹脂残り、つまり母材破壊の箇所が多いはく離形態を示し、接合界面が母材より強固なことを示す良好な接合状態であった。C-H-Si 膜と Si-O 膜を比較すると、C-H-Si 膜上の樹脂残りの方が多く、接合強度も高かった。

各試験片の表面処理後の表面粗さと樹脂との接合強度を Fig. 2.12 に示す。C-H-Si 膜の試験片は銅基板と比較して接合強度が 10～20 MPa 程度高かった。C-H-Si 膜、銅基板の試験片ともに表面粗さが大きいほど接合強度が高かった。Ni-P めっきの試験片は全く接合しなかったが、プライマーを塗布することで接合強度が向上した。

表面粗さと樹脂との接合強度の関係から、銅基板と非晶質薄膜の試験片で表面粗さが大きいほど接合強度が高かったのは、ミクロサイズの凹凸に起因するアンカー効果と考えられる。銅基板より非晶質薄膜の試験片の接合強度が高かった要因は、非晶質薄膜にはナノサイズの凹凸が表面に存在し、これに起因するアンカー効果と推察される。特に、C-H-Si 膜表面には Si-O 膜表面より小さい 200 nm 程度のナノ凹凸があり、樹脂との接合強度が高い要因になったと推察される。Ni-P めっき面にはミクロサイズの凹凸が存在したが、樹脂と全

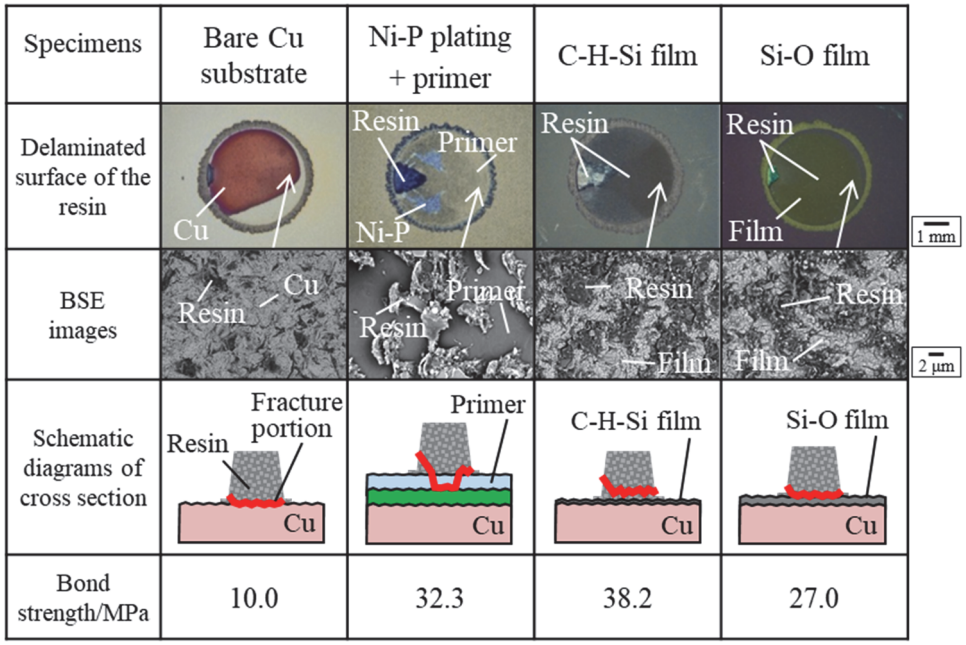


Fig. 2.11　Stereomicroscopic images and BSE images of the delaminated surfaces and schematic diagrams of the cross section of the specimens and bond strength.

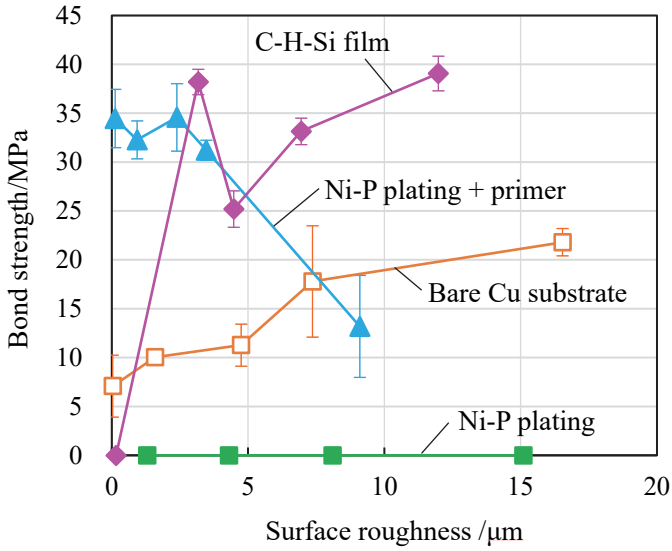


Fig. 2.12　Relationship between surface roughness and bond strength of epoxy resin/Cu substrate through different insert layer and bare Cu substrate.

く接合せず、接合には寄与しなかった。プライマーの塗布面は平滑であったが、樹脂との化学的親和性により、表面粗さに関わらず、Ni-P めっきより接合強度が高くなったと考えられる。

以上のことから、表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合の物理的要因としては、表面処理面のミクロサイズの凹凸に加えて、ナノサイズの凹凸によるアンカー効果が影響していると考えられる。

2.3.2　初期接合強度に影響する化学的要因

Fig. 2.13 に各種表面処理面とエポキシ封止樹脂のモデル化合物であるメフェネシンとの溶融接触角の代表図を、Fig. 2.14 に初期接合強度とメフェネシンの溶融接触角（n=5 の平均値）との関係を示す。接合強度が高かった C-H-Si 膜、Ni-P めっきにプライマー処理、Si-O 膜の試験片ではメフェネシンの溶融接触角が小さかった。接合強度が低かった銅基板や Ni-P めっきでは溶融接触角が大きかった。初期接合強度が高い試料ほど溶融接触角が小さくなり、メフェネシンとの化学的親和性が高い傾向を示した。

エポキシ樹脂にはベンゼン環などの有機的な疎水部が多く存在する。C-H-Si 膜表面の有機的な官能基や、プライマー中のポリイミドの有機的な成分とそれらとの親和性が良く、メフェネシンの溶融接触角が小さかったと考えられる。銅基板や Ni-P めっき表面には有機的な成分がないため、エポキシ樹脂との親和性が悪く、溶融接触角が大きくなったと考えられ

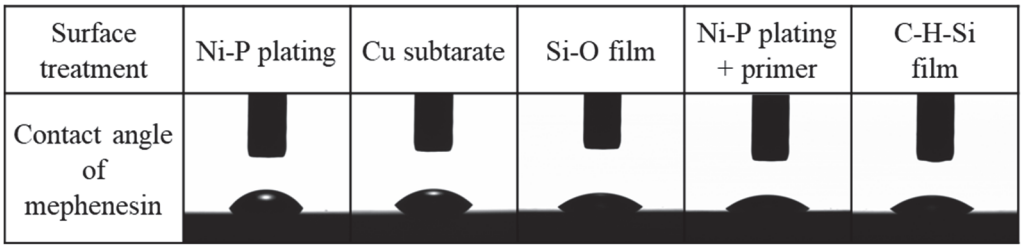


Fig. 2.13　Contact angle of mephenesin at 373 K on different treatment surfaces.

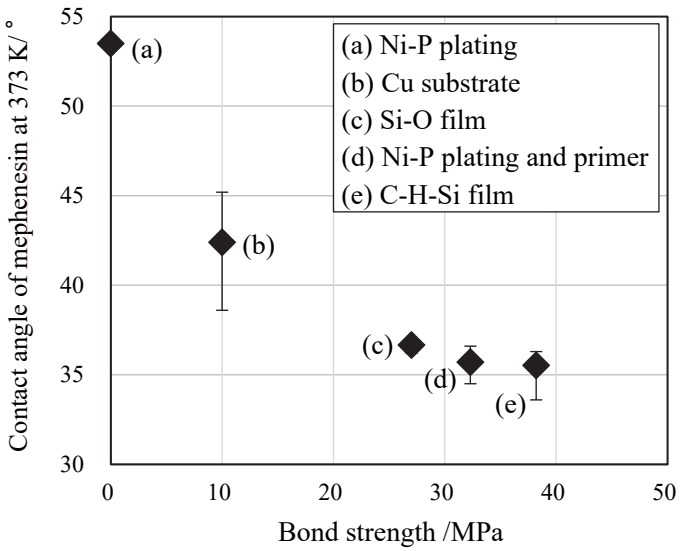


Fig. 2.14　Relationship between shear bond strength and contact angle of mephenesin at 373 K.

る。プライマーのポリイミドはエポキシ樹脂と親和性は良いが、プライマーがはく離しやすい傾向にあったことから、Ni-P めっき面とプライマー間の界面強度は低いと推察される。

一方、エポキシ樹脂と金属表面との反応は諸説あるが、Fig. 2.15 に示すようにエポキシ樹脂の硬化反応に伴い、エポキシ基が開環して水酸基が形成され、金属表面の水酸基と水素結合を形成すると言われることが多い[123-125]。このことから、C-H-Si 膜や Si-O 膜の表面の水酸基などの酸素官能基やプライマー中のポリイミドのカルボニル基、銅基板表面の水酸基と、エポキシ樹脂が水素結合を形成すると推察される。C-H-Si 膜と Si-O 膜を比較すると、Si-O 膜には有機的な官能基は少ないが、C-H-Si 膜表面には、Fig. 2.16 の模式図に示すように、水酸基などの酸化官能基に加えて、エポキシ樹脂中の有機基に対して良好な濡れ性を生じさせる有機基も存在する。そのため、C-H-Si 膜は両方の表面官能基により、エポキシ樹脂との化学的親和性が強化され、エポキシ樹脂との高い接合強度が得られたと推察される。

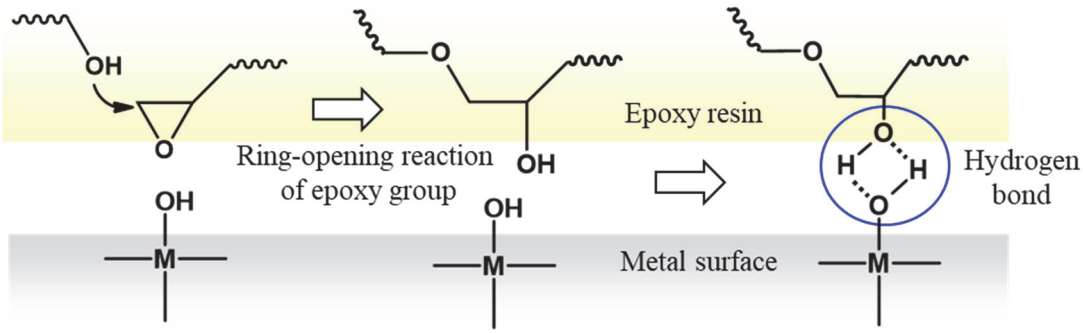


Fig. 2.15　Bonding of metal surfaces to epoxy resin.

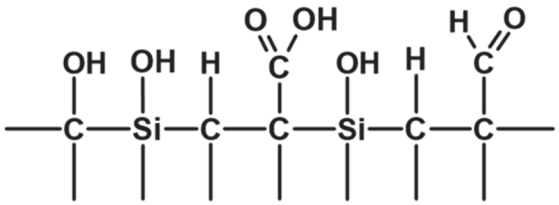


Fig. 2.16　Schematic diagram of surface functional groups of C-H-Si film.

2.4　各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合における耐久性

表面粗さが 1.6 μm の銅基板に各表面処理を施した接合試験片について、473 K の高温試験 500 h 後の接合強度とはく離形態を Fig. 2.17 に示す。Ni-P めっきへプライマー処理した試験片では、高温試験 500 h 後に、Ni-P めっきとプライマーの界面はく離部が多くなり、接合強度は初期の 32.3 MPa から 29.5 MPa へ低下した。C-H-Si 膜では、高温試験前は樹脂残りが多い良好なはく離形態であったが、高温試験 500 h 後では樹脂残りが減少し、接合強度は初期の 38.2 MPa から 32.0 MPa へ低下した。Si-O 膜では高温試験 500 h 後には完全に銅が露出し、接合強度は初期の 27.0 MPa から 12.8 MPa へ大きく低下した。C-H-Si 膜と Si-O 膜の 2 種の非晶質薄膜は、いずれも高温試験前は樹脂/膜界面の樹脂側で破壊したが、高温試験 500 h 後は膜/銅基板界面の銅側での破壊に変化し、接合強度が低下した。すなわち、熱の影響による膜/銅基板界面の強度低下が樹脂との接合強度低下の要因である。特に、Si-O 膜は高温試験後に膜の密着性が大きく低下した。Ni-P めっきへプライマー処理した試験片では、熱の影響による Ni-P めっき面とプライマーの界面強度の低下が接合強度低下の要因である。

表面粗さが 1.6 μm の銅基板に Ni-P めっきへプライマー処理した試験片、C-H-Si 膜を成膜した試験片について、358 K、85 %の高温高湿試験 500 h 後の接合強度とはく離形態を Fig. 2.18 に示す。Ni-P めっきへプライマー処理した試験片では、高温高湿試験 500 h 後に、Ni-P めっきとプライマーの界面はく離部が多くなり、接合強度は初期の 32.3 MPa から 28.8 MPa へ低下した。プライマーが界面はく離していることから、プライマーであるポリイミドが耐水性に乏しい可能性がある。C-H-Si 膜では、高温高湿試験 500 h 後も樹脂残りが多い良好なはく離形態であったが、接合強度は、初期の 38.2 MPa から 33.0 MPa へ低下した。ただし、はく離形態は変化していなかったことから、膜の耐水性はあり、膜の変化は少なかったと推察される。以上のことから、各種表面処理層をインサート材とした銅/樹脂接合試験片の中で、C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした接合試験片は、初期接合強度だけでなく、高温試験および高温高湿試験後の接合強度も高いことが示された。

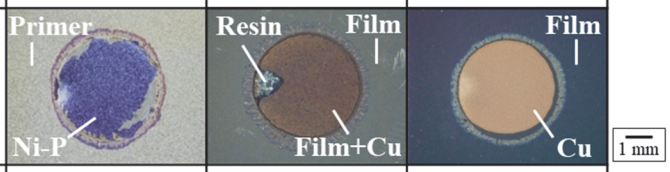
Surface treatment	Ni-P plating + primer	C-H-Si film	Si-O film
Delaminated surface of the resin			
Bond Strength/MPa	29.5	32.0	12.8

Fig. 2.17　Bond strength and delaminated surface post-500 h high-temperature testing at 473 K in air.

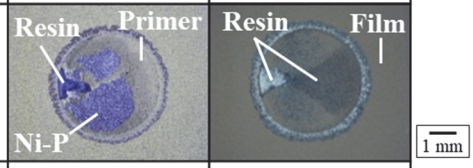
Surface treatment	Ni-P plating + primer	C-H-Si film
Delaminated surface of the resin		
Bond Strength/MPa	28.8	33.0

Fig. 2.18　Bond strength and delaminated surface post-500 h high-temperature and high-humidity testing at 358 K, 85 %.

2.5 結言

C-H-Si 非晶質薄膜、Si-O 非晶質薄膜および Ni-P めっきとプライマーをインサート材として、表面粗さを制御した銅板とエポキシ樹脂を接合し、初期および環境試験後の接合強度を評価した。初期および環境試験後の接合強度を比較するとともに、接合強度に影響する因子を整理した結果、以下の結論を得た。

(1) 銅基板に各種表面処理を施した樹脂接合試験片について接合強度を評価した結果、C-H-Si 非晶質薄膜、Si-O 非晶質薄膜、無電解 Ni-P めっきとプライマー処理の中で、初期および環境試験後ともに C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした接合試験片が最も接合強度が高かった。

(2) 表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂接合の接合強度に影響する物理的要因は、表面処理面のミクロサイズの凹凸に加えて、ナノサイズの凹凸によるアンカー効果と考えられる。

(3) 表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂の接合強度に影響する化学的要因は、樹脂との化学的親和性を強化する表面官能基を表面処理層が有することである。エポキシ樹脂に対しては、C-H-Si 非晶質薄膜を成膜した試験片が最も濡れやすく、高い接合強度が得られた。

第 3 章　C-H-Si 薄膜をインサート材とした銅/樹脂接合の初期接合強度と支配因子

3.1　緒言

パワーモジュールにおけるモールド樹脂と銅基板間の高密着、高信頼性接合を目的とし、第 2 章では各種表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂接合について評価した。2 種の非晶質薄膜、Ni-P めっきとプライマー処理の中で、初期および環境試験後ともに C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした接合試験片が最も接合強度が高かった。接合強度には、物理的要因として、表面のナノ凹凸によるアンカー効果と、化学的要因として、樹脂との良好な濡れ性を生じさせる表面官能基が有効であることがわかった。

本章では、第 2 章で初期および環境試験後の接合強度が最も高かった C-H-Si 膜による銅/エポキシ樹脂接合の初期接合強度の支配因子をより詳細に明らかにすることを目的とした。銅基板の表面粗さおよび酸化時間を変化させた上で C-H-Si 膜を成膜し、C-H-Si 膜の形成状態を整理するとともに、C-H-Si 膜の形成状態が及ぼす接合強度への影響を考察した。

3.2　実験方法

3.2.1　銅基板への前処理と C-H-Si 膜の成膜

C-H-Si 膜をインサート材とした銅と樹脂の接合試験片の作製プロセスを Fig. 3.1 に示す。35×18×t3 mm の銅基板に鏡面研磨、フライス加工、エメリ紙研磨、及びマイクロブラスト処理の表面加工プロセスで表面粗さの異なる銅基板を作製した（Fig. 3.1(1)）。フライス加工は立型マシニングセンタにφ100 mm のフライス（フェイスミル）を付けて長手方向に動かして削った。エメリ紙研磨は＃1200 のエメリ紙を用い、銅基板を精密平面研磨機に取り付け、長手方向に研磨した。マイクロブラストは、メディアに異形状の SiC（グリーンカーボ

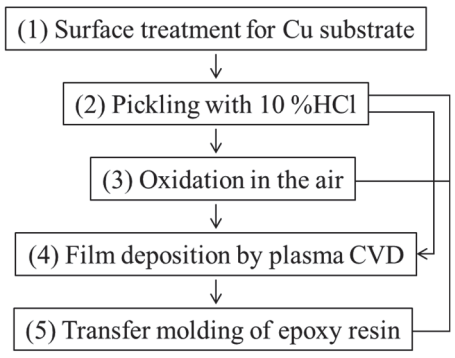


Fig. 3.1　Manufacturing process of the bond specimen of copper and epoxy resin.

ランダム）を用い、所定の粗さになるように、メディアの大きさ、噴射量、圧力、噴射距離、スキャン速度、操作回数を調整して処理した。

Table 3.1 に表面加工プロセスと銅基板表面の *RzJIS* の測定値（3 点の平均値）を示す。*RzJIS* 0.1～9.7 μm の 5 種の表面粗さの銅基板を準備した。その後、複数の工程を経て作製した試験片の種類と記号を Table 3.2 に示す。試験片 A～T は全て 10 %塩酸にて常温で 60 s 酸洗した（Fig. 3.1(2)）。その後、試験片 F～N、P～T は、473 K、大気中の恒温槽に入れ、試験片 F～J 及び P は 300 s、試験片 K 及び Q は 600 s、L 及び R は 900 s、M 及び S は 1800 s、N 及び T は 3600 s 保持し、銅基板の表面を酸化した（Fig. 3.1(3)）。

Table 3.1　Surface roughness (*RzJIS*) of the Cu substrates with various surface treatment processes.

Surface treatment for Cu	*RzJIS* / μm
Mirror-polishing	0.1
Milling	0.6
Shot blasting	1.6
Sanding	2.1
Shot blasting	9.7

Table 3.2　The sign of the specimen.

(1) Conditions of surface treatment for Cu substrate before C-H-Si film deposition.

RzJIS/μm	Surface treatment for Cu substrate before C-H-Si film deposition					
	As pickled	473 K, 300 s	473 K, 600 s	473 K, 900 s	473 K, 1800 s	473 K, 3600 s
0.1	A	F	―	―	―	―
0.6	B	G	K	L	M	N
1.6	C	H	―	―	―	―
2.1	D	I	―	―	―	―
9.7	E	J	―	―	―	―

(2) Conditions of surface treatment for Cu substrate.

RzJIS/μm	Surface treatment for Cu substrate					
	As pickled	473 K, 300 s	473 K, 600 s	473 K, 900 s	473 K, 1800 s	473 K, 3600 s
0.6	O	P	Q	R	S	T

表面粗さと酸化状態が異なる銅基板 A～N へ、プラズマ CVD（日本電子工業製 P-CVD 連続成膜装置 JPE-767-HVRF-X05）により、直流電源にて成膜した。希釈ガスにより 623 K まで昇温した後に、原料ガスにテトラメチルシランを用いて、電圧 3 kV、圧力 10 Pa、時間 180 s、720 s の条件下で C-H-Si 膜を施した（Fig. 3.1(4)）。直流電源によるプラズマ CVD では、導電性基材の全表面に原料ガス成分を基とした膜が成膜される。以後、膜とは基材表面を連続的に覆っている層を示す。後述する膜には、均一膜と成膜粒があるが、そのどちらも膜と称す。

上記の C-H-Si 膜を成膜した試験片 A～N 及び比較材として未成膜の酸洗・酸化処理した銅基板 O～T を作製した。これらの試験片の外観を Fig. 3.2 に示す。樹脂には SiO_2 フィラーを 80 %含有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用い、上記の表面処理を施した各試験片に対して、底面積がφ3.7 mm、高さ 4 mm、傾斜角 76 度のプリンカップ状の樹脂を 3 個ずつトランスファー成形によって接合した。トランスファー成形は、小型電動プレス機（折原製作所製 G-12RS 500）を用い、成型温度 453 K にて成型圧 10 MPa をかけながら、硬化時間 60 s で実施した。その後、温度 448 K で 14.4 ks 間、大気雰囲気中で後硬化した（Fig. 3.1(5)）。C-H-Si 膜をインサート材とした銅基板と樹脂の接合試験片の一例を Fig. 3.3 に示す。

Surface treatment for Cu	Before film deposition	After film deposition
RzJIS/μm	0.1, 0.6, 1.6, 2.1, 9.7	0.1, 0.6, 1.6, 2.1, 9.7
Picture of Cu substrate after pickling with 10 %HCl	O	A B C D E
Picture of Cu substrate after oxidation at 473K, 300 s	P	F G H I J

Surface treatment for Cu	Before film deposition	After film deposition
Oxidation time/s	600, 900, 1800, 3600	600, 900, 1800, 3600
Picture of Cu substrate after different oxidation *RzJIS*:0.6 μm	Q R S T	K L M N

Fig. 3.2　Copper substrates after surface treatment before resin molding.

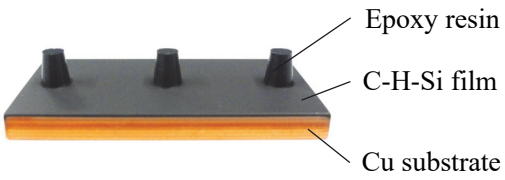


Fig. 3.3　Bonding of epoxy resin to Cu Substrate through C-H-Si Film.

3.2.2　表面粗さおよび成膜粒被覆率の測定

銅基板の表面粗さは全自動微細形状測定機（小坂研究所製サーフコーダ ET4000A）で十点平均粗さ *RzJIS* を各試験片について 3 点ずつ測定した。エメリ紙研磨した試験片の表面粗さは、研磨方向（試験片長手方向）に対して、垂直方向に測定した。各表面形態は走査電子顕微鏡（SEM：日立ハイテクノロジーズ製 SU3500）で、二次電子（SE）像と反射電子（BSE）像を撮影した。

各成膜表面の SE 像に対して、画像処理ソフト ImageJ を用いて二値化処理し、成膜粒の被覆率を測定した。

3.2.3　接合試験片の作製および接合強度評価

銅基板への樹脂の接合強度試験として、SEMI G69-0996[120]に準じた試験を実施した。接合強度評価装置（デイジ社製ボンドテスター4000）を用いて、接合界面から 100 μm 離れた位置のエポキシ樹脂に、ツールによってせん断速度 0.05 mm/s でせん断荷重を加えた。破断までの最大荷重をプリンカップの底面積で除算し、接着界面のせん断接合強度（以後、接合強度と表記）を求めた。

3.3　銅基板の表面状態と C-H-Si 膜の形成

3.3.1　C-H-Si 膜形成後の表面形態

表面粗さと酸化状態が異なる銅基板へ C-H-Si 膜を成膜した試験片 A～J の表面 SE 像を Fig. 3.4 に示す。いずれの膜表面にも粒径 200 nm 弱の粒が観察された。酸洗後に成膜した試験片 A～E を比較すると、*RzJIS* 0.1 μm の試験片 A と *RzJIS* 0.6μm の試験片 B では、いずれも均一膜の上に粒が存在し、*RzJIS* 0.6 μm の試験片 B の方がその粒が多かった。*RzJIS* 1.6 μm の試験片 C は粒が全表面を覆っていた。*RzJIS* 2.1 μm の試験片 D は研磨痕と同じ方向（SE 像縦方向）に粒が連続的に形成されていた。*RzJIS* 9.7 μm の試験片 E は、ブラスト処理による凸部へは粒が覆っていたが、深い凹部には粒が形成されていなかった。

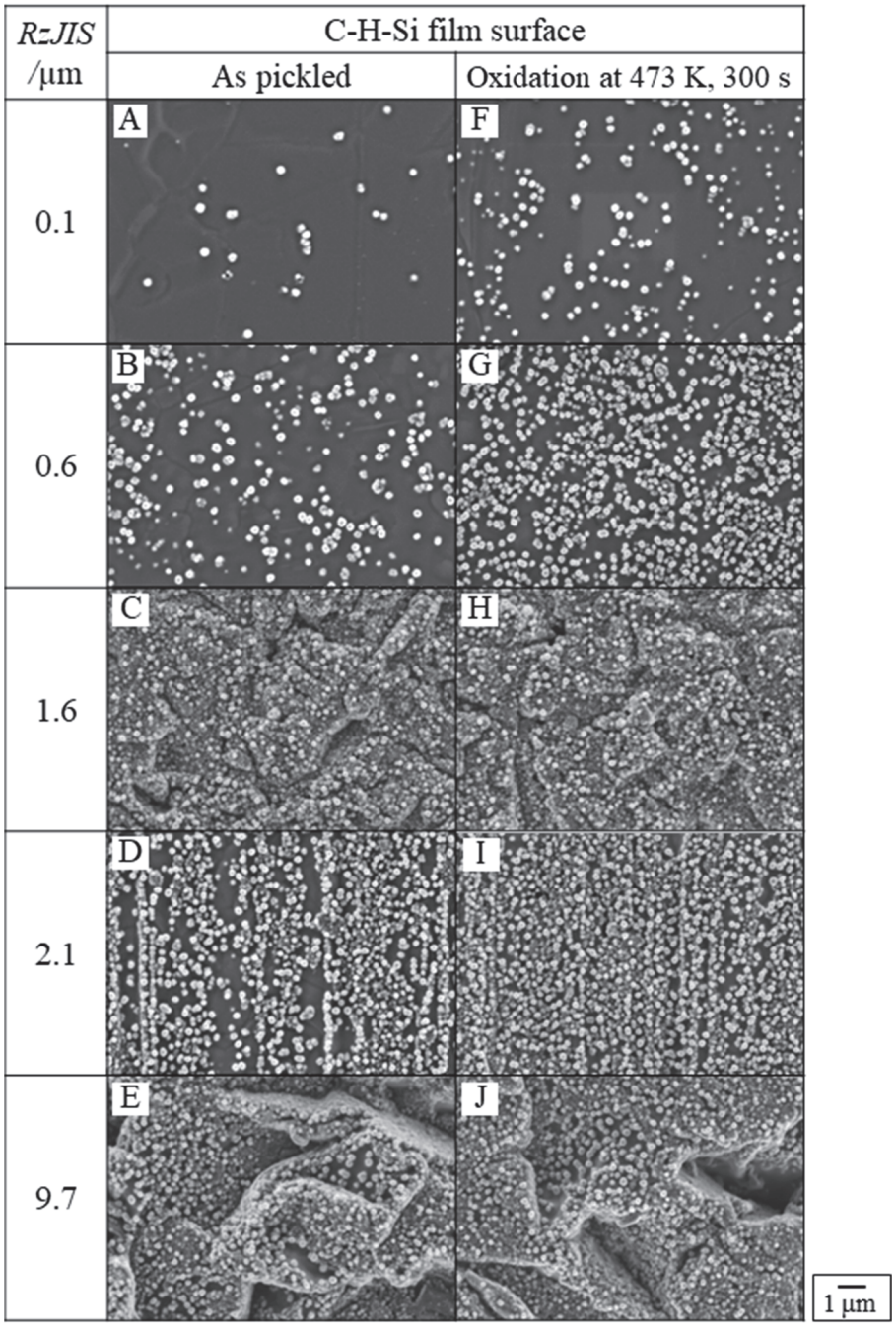


Fig. 3.4 SE images of C-H-Si film surface morphology on the Cu substrate after different surface treatment.

いずれの表面粗さにおいても酸洗後に成膜した試験片 A～E と比較して、473 K、300 s で酸化後に成膜した試験片 F～J は粒が多かった。特に、表面粗さが小さい *RzJIS* 0.1、0.6 μm の試験片 A、B では成膜粒が形成されにくいが、酸化後に成膜した試験片 F、G では成膜粒が増加することがわかった。

RzJIS 2.1 μm の研磨面へ成膜した試験片 D、I や *RzJIS* 9.7 μm のマイクロブラスト処理面へ成膜した試験片 E、J の表面 SE 像から、成膜粒は表面の凸部に優先的に形成され、深く鋭い凹部には成膜粒が形成されないことがわかった。エッジがある方が成膜前の希釈ガスによる昇温時にスパッタが強く当たり、銅の微粒子が形成され、その銅の微粒子を核として、成膜粒が形成されると推察される。*RzJIS* 1.6 μm のマイクロブラスト処理面へ成膜した試験片 C、H では、成膜粒がほぼ全面を被覆しており、銅の微粒子や成膜粒が形成されやすい形状であったと考えられる。深く鋭い凹部では銅の微粒子の核形成が不十分で成膜粒が形成されにくいと推察される。

RzJIS 0.6 μm の 473 K、600～3600 s で酸化後に成膜した試験片 K～N の表面 SE 像を Fig. 3.5 に示す。酸化時間が長くなるほど粒が多く、900 s の試験片 L では粒がほぼ全面を覆い、1800 s、3600 s の試験片 M、N では粒が積み重なって成膜されていた。銅基板の表面状態によって、成膜の粒の量や被覆状態に違いが現れた。

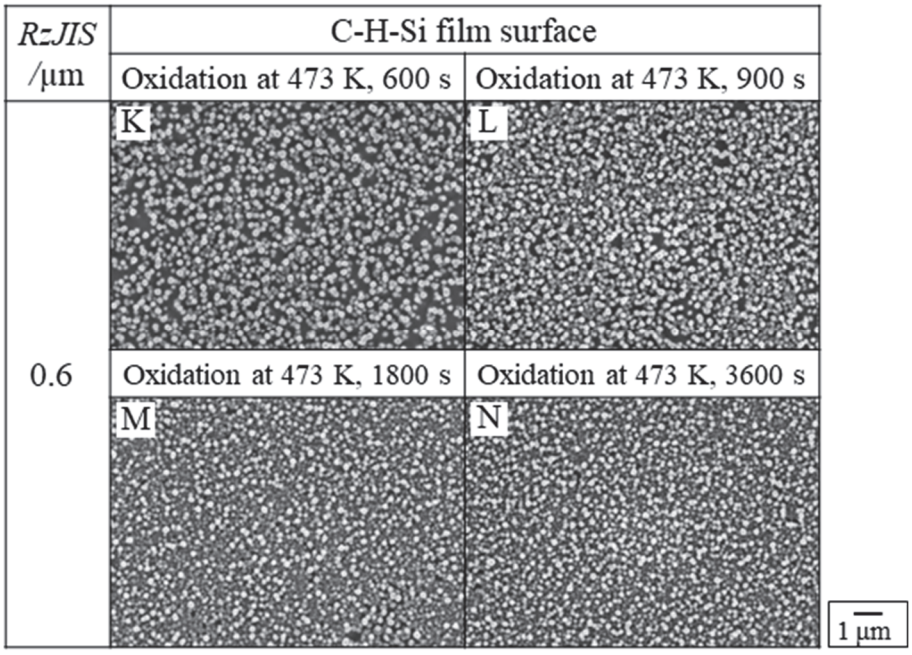


Fig. 3.5　SE images of C-H-Si film surface morphology on the Cu substrate (*RzJIS* 0.6 μm) after different oxidation.

3.3.2　成膜粒被覆率への銅基板の表面粗さと酸化時間の影響

銅基板の表面粗さと成膜粒被覆率の関係を Fig. 3.6 に示す。酸洗後に成膜した試験片 A～E で比較すると、表面粗さが大きいほど成膜粒被覆率が高い傾向にあった。同じ表面粗さで比較すると、酸洗後に成膜した試験片 A～E より 473 K、300 s で酸化後に成膜した試験片 F～J は成膜粒被覆率が高かった。尚、*RzJIS* 0.6 μm の試験片 B、G、K～N の結果から、酸化時間が長いほど成膜粒被覆率が高いことがわかった。ただ、*RzJIS* 1.6 μm のマイクロブラスト処理した試験片 C、H は、酸化の有無にかかわらず 94 %以上の高い成膜粒被覆率であり、*RzJIS* 9.7 μm の試験片 E、J よりも成膜粒被覆率が高いことから、成膜粒被覆率が高くなりやすい特異な表面であることがわかった。

以上のように、成膜粒は銅基板の凸部や成膜前のスパッタによる銅微粒子の生成、あるいは酸化銅粒を核として形成されると推察される。従来、炭素系 CVD 膜の表面形態は、成膜条件だけでなく、基材の表面形態とも関連することが知られ、次のような説明がなされている[126]。Fig. 3.7(a)に示すように、基材上に曲率半径 R の凸部があるとき、突出した高さ C はそのまま析出物の突出（高さ C、直径 D、曲率半径 R）になる。析出物の厚さが t のときは式(3.1)が得られ、基材表面が平滑であるほど析出物の表面も平滑になることがわかる。

$$r = D^2/8C - t + C/2 \tag{3.1}$$

あるいは、超微粒子（半径 r）が析出中に析出面上に付着する場合は Fig. 3.7(b)に示すように析出面上の凸部は高さ $2r$、直径 D になる。析出物の厚さが t のときは式(3.2)が得られる。

$$r = D^2/16\,t \tag{3.2}$$

C-H-Si 膜の成膜粒の生成過程については、より詳細な分析が必要ではあるが、おおよそ上記のような傾向があり、成膜粒被覆率には核形成が大きく関与していると考えられる。

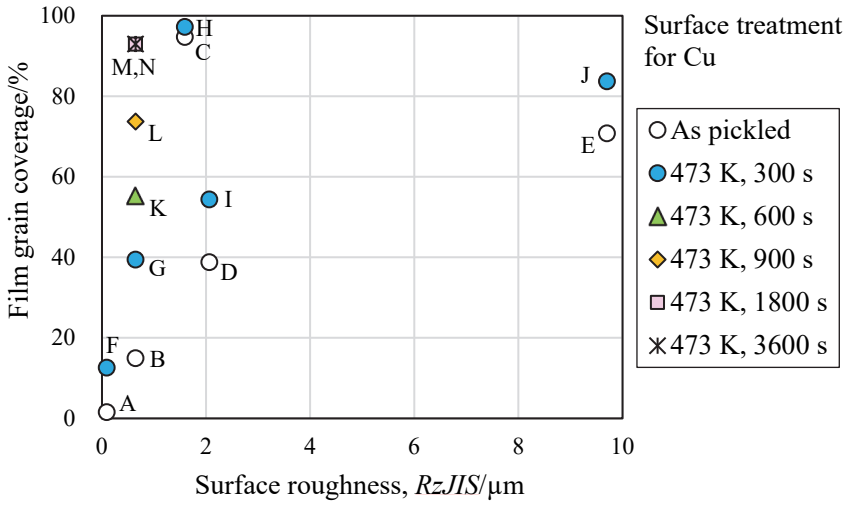


Fig. 3.6　Relationship between surface roughness and film grain coverage of different specimens.

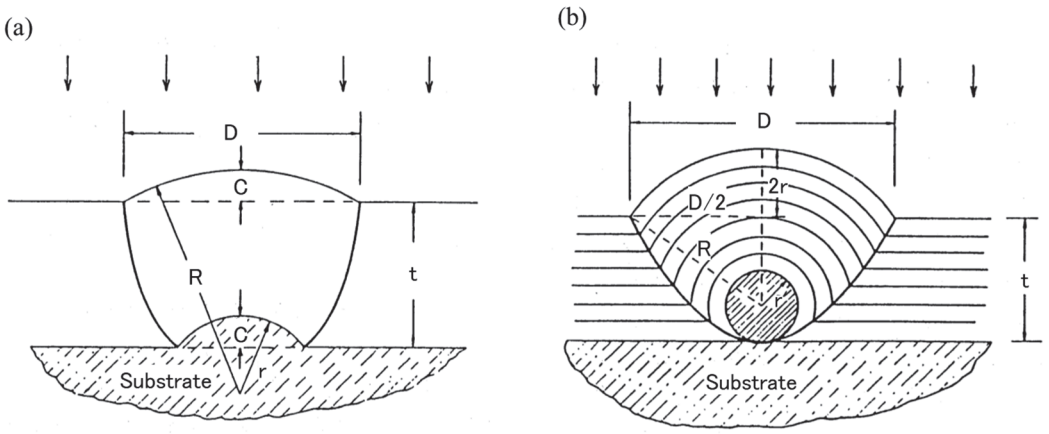


Fig. 3.7　Formation model of carbon-based CVD film structure:
(a) Convexity, (b) Ultrafine particles as nuclei[126].

3.4　成膜粒被覆率、成膜時間、C-H-Si 膜の有無による接合強度への影響

3.4.1　成膜粒被覆率と接合強度およびはく離形態

成膜粒被覆率と樹脂との接合強度の関係を Fig. 3.8 に示す。接合強度は 3 点の平均値を示す。樹脂成形直後に樹脂がはく離した試験片は接合強度 0 MPa とした。銅基板の表面粗さや酸化時間に関わらず、成膜粒被覆率が高いほど接合強度が高い傾向があった。被覆率 60 % 以上では 35 MPa の接合強度に漸近した。接合強度評価後の銅基板側の樹脂はく離面の実体

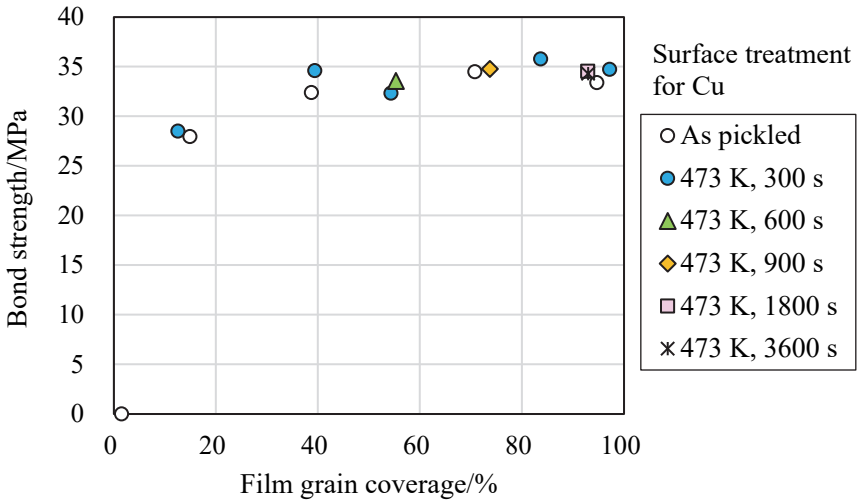


Fig. 3.8　Relationship between film grain coverage and bond strength of different specimens.

顕微鏡像（代表像）と接合強度（3 点の平均値）を Fig. 3.9 に示す。*RzJIS* 0.6～9.7 μm の酸洗後に成膜した試験片 A～E の樹脂はく離面中央部の SE 像と BSE 像を Fig. 3.10 に示す。

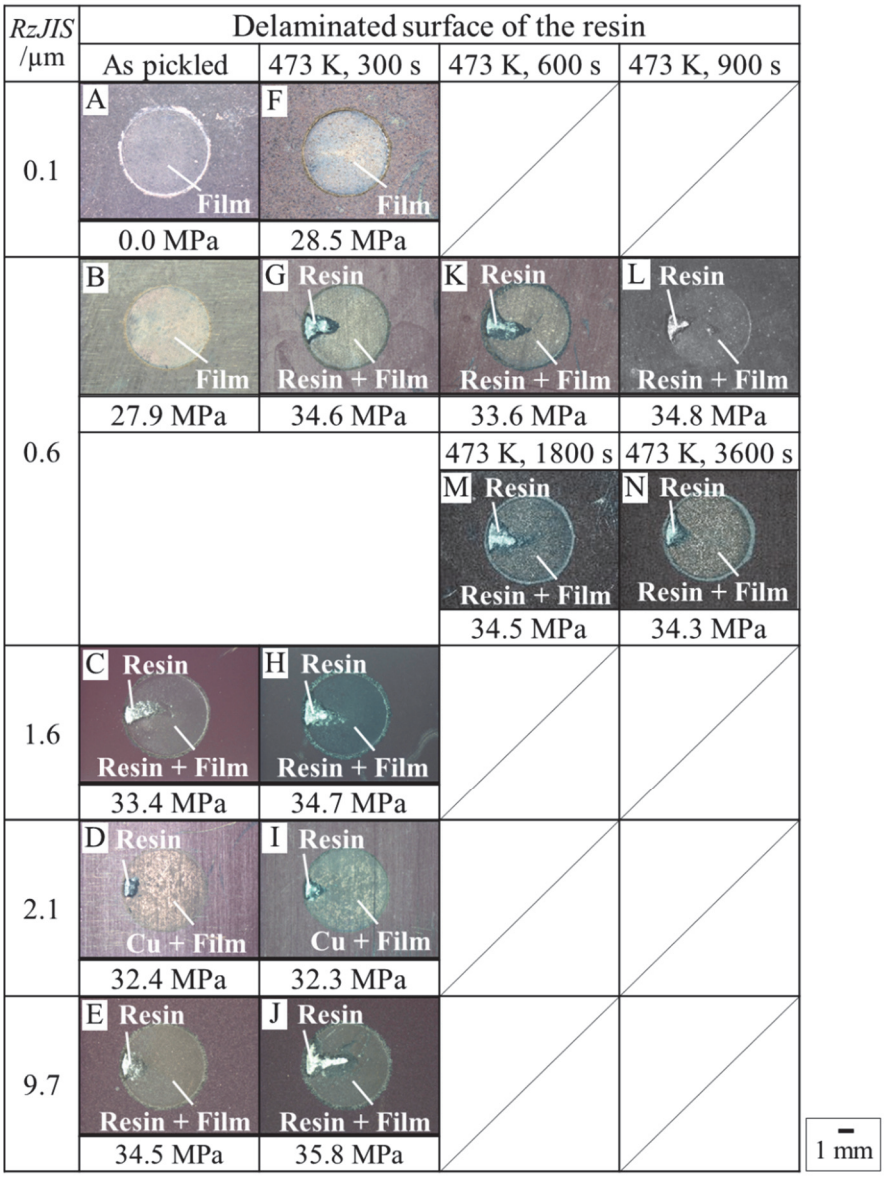


Fig. 3.9　Stereomicroscopic images of delaminated surfaces of the resin after bond strength testing of resin to Cu substrate through C-H-Si film, and bond strength.

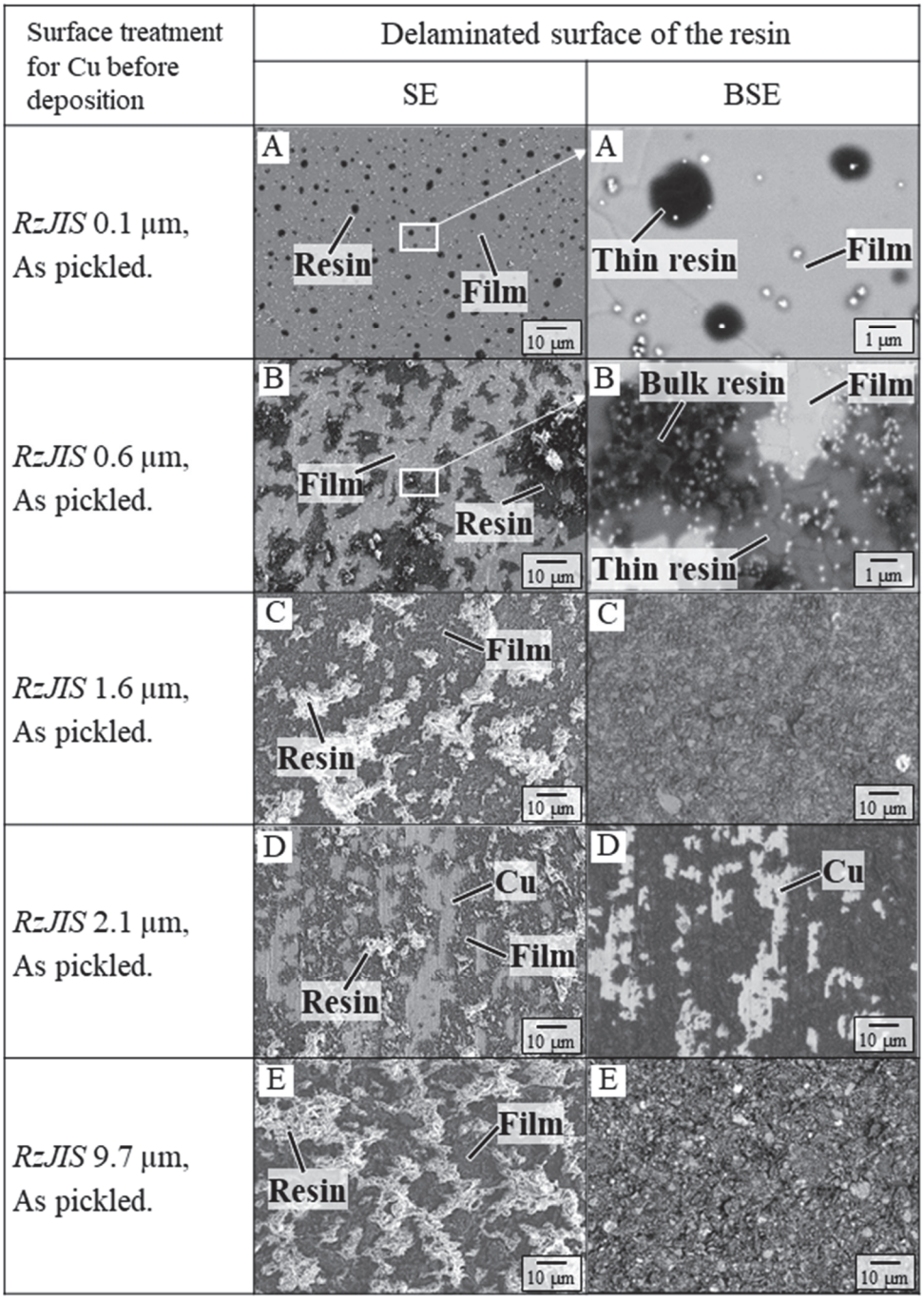


Fig. 3.10 SE images and BSE images of delaminated surfaces of the resin after bond strength testing of resin to Cu substrate of different surface roughness through C-H-Si film.

Fig. 3.10 に示すように、*RzJIS* 0.1 μm の酸洗後に成膜した試験片 A では、膜上にわずかに点在する樹脂が成膜粒の周りに薄く存在していた。*RzJIS* 0.6 μm の酸洗後に成膜した試験片 B では、樹脂（薄暗部）が成膜粒間に薄く連続的に存在しており、その上には塊状の樹脂（濃暗部）も確認された。接合強度が 33 MPa 以上であった *RzJIS* 1.6 μm、9.7 μm のマイクロブラスト処理面へ成膜した試験片 C、E では、膜上に塊状の樹脂が残っている部分が多かった。試験片 C、E より接合強度がやや低かった *RzJIS* 2.1 μm の研磨面へ成膜した試験片 D は、膜上の樹脂残りはあるものの、銅の露出部分が多かった。C-H-Si 膜をインサート材とした銅基板と樹脂の接合では、樹脂/膜と膜/銅基板の 2 つの界面がある。強度評価後の樹脂のはく離形態において、C-H-Si 膜上に薄い樹脂がわずかに観察された *RzJIS* 0.1 μm、0.6 μm の酸洗した試験片 A、B は、樹脂/膜の界面はく離が主なはく離形態であり、樹脂/膜界面が相対的に弱いと考えられ、樹脂との接合強度も低かった。一般的に、界面はく離は、その接合界面が脆弱であることを示すとともに、接合状態が不安定で界面強度にばらつきがあり、適正な破壊形態ではないと言われている[122]。本研究でもその傾向は一致した。

本接合強度評価では、接合界面に応力分布が生じるため[127]、Fig. 3.9 の樹脂はく離面に示すようにせん断荷重を加える側に樹脂が残りやすい。接合強度が 30 MPa 以上であった *RzJIS* 1.6 μm や 9.7 μm のマイクロブラスト処理面へ成膜した試験片 C、H、E、J では、荷重を加える側だけでなく、それ以外の接合面に塊状の樹脂残りが多かった。膜上の樹脂残り、つまり樹脂の凝集破壊の箇所が多いはく離形態では、上記の 2 つの界面が樹脂より強固なことを示す良好な接合状態であり、接合強度も高かった。*RzJIS* 2.1 μm の研磨面へ成膜した試験片 D、I において、膜上の樹脂残りがあるものの、銅の露出部分の方が多かったのは、樹脂/膜界面より膜/銅基板界面の方が弱く、膜/銅基板で界面はく離した部分が多かったと考えられる。

RzJIS 0.6 μm の酸洗後に成膜した試験片 B および 473 K、900 s、1800 s、3600 s で酸化後に成膜した試験片 L、M、N の樹脂はく離面中央部の SE 像と BSE 像を Fig. 3.11 に示す。酸洗後に成膜した試験片 B より酸化後に成膜した試験片 L、M、N の方が膜上の樹脂残りが多くなり、膜上に塊状の樹脂が多く残存した。一方で、酸化時間が 900 s から 3600 s に長くなるほど銅の露出部分が多く観察され、接合強度がわずかに低下した。銅の露出部分は、C-H-Si 膜/銅基板界面に存在する銅の酸化膜が界面はく離したと考えられる。Fig. 3.5 に示すように成膜粒が表面全体を覆う 900 s の酸化時間までは、酸化銅の粒が成膜形成の核となり、成膜粒が増え、樹脂/C-H-Si 膜の接合強度は良好であったが、酸化時間 1800 s、3600 s で形成される過剰な銅の酸化膜は、酸化膜が脆く、はく離の起点になる恐れがある。

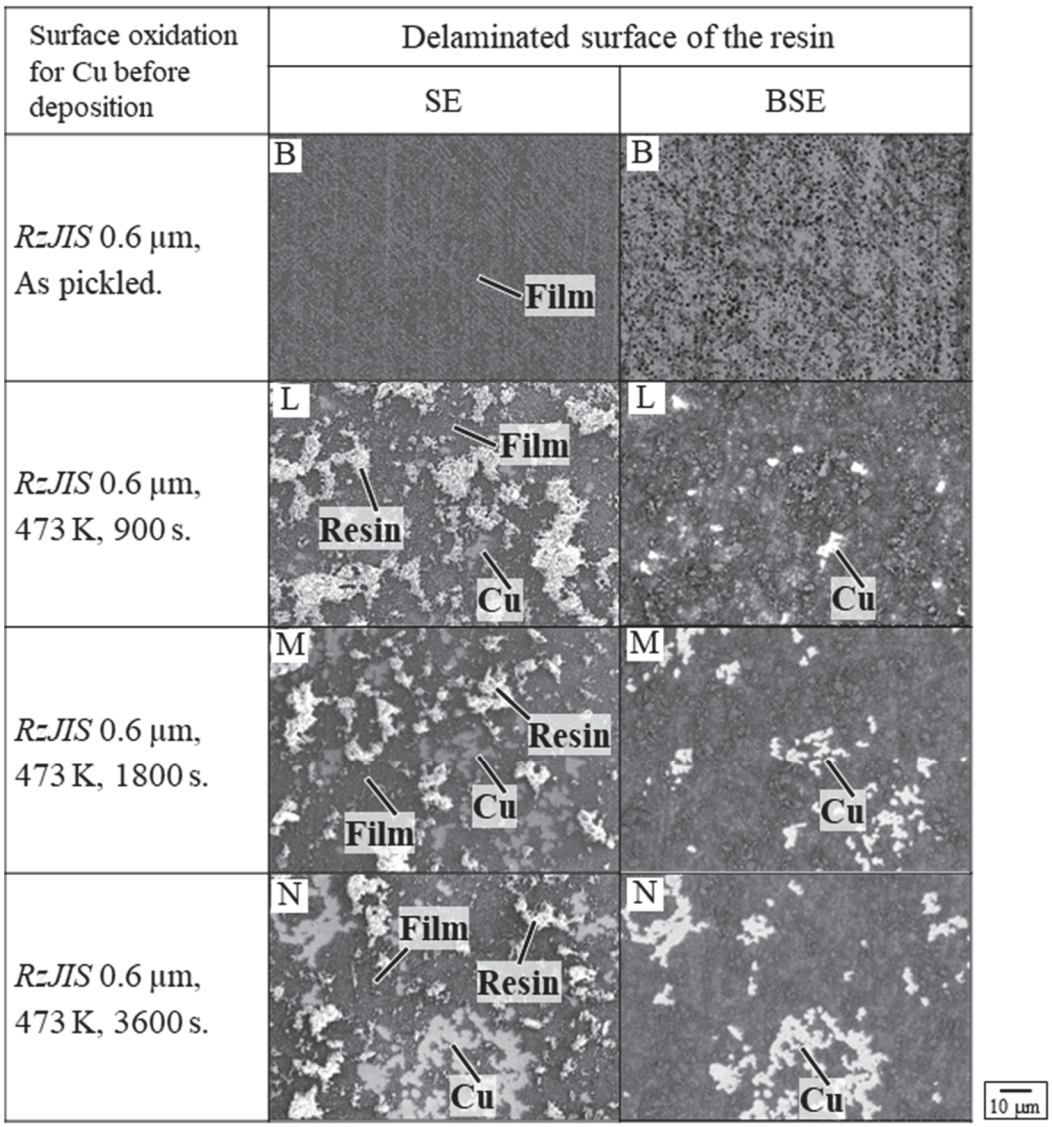


Fig. 3.11　SE images and BSE images of the delaminated surfaces after bond strength testing of resin to Cu substrate of different oxidation time through C-H-Si film.

3.4.2　成膜時間と接合強度の関係

前項まで、C-H-Si 膜の成膜時間は 180 s に統一して比較してきたが、成膜時間を 4 倍の 720 s とした場合の表面形態と接合強度を評価した。Fig. 3.12 に異なる表面粗さにおける成膜時間 180 s と 720 s の表面形態の比較を示す。いずれの表面粗さでも時間が長いほど成膜粒が大きくなり、180 s では 200 nm 弱であった成膜粒が 720 s では 500 nm 以上になった。

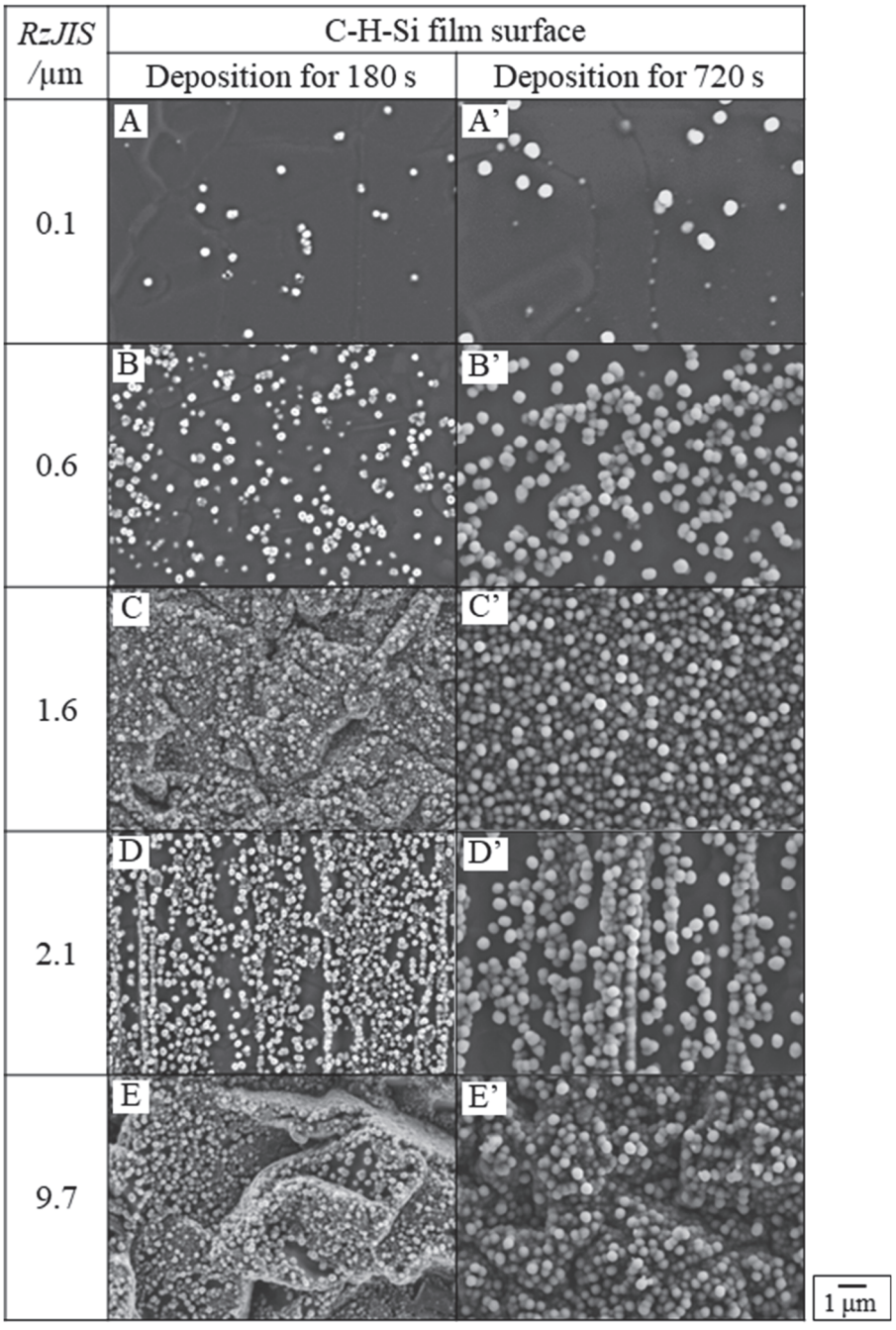


Fig. 3.12 Comparison of SE images of surface morphology of C-H-Si films with film forming time of 180 s and 720 s.

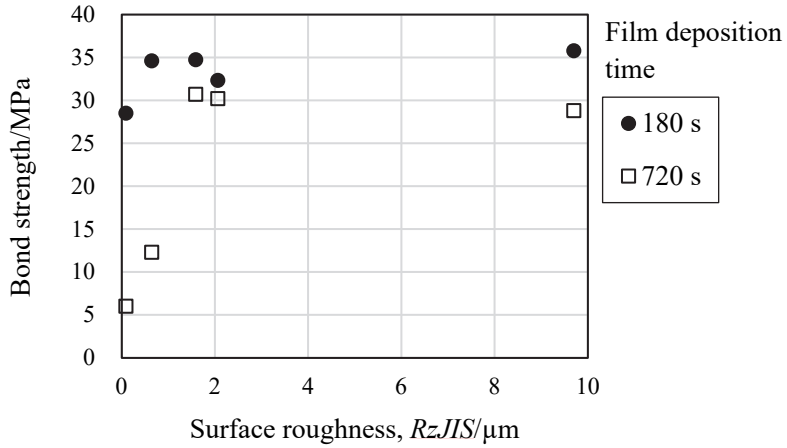


Fig. 3.13 Comparison of bond strength of bond specimens with film deposited at 180 s and 720 s.

一方、成膜時間によらず成膜粒の数は同程度であり、成膜粒の核は成膜初期に形成されたと考えられる。異なる表面粗さの銅基板における成膜時間 180 s と 720 s の試験片の樹脂との接合強度の比較を Fig. 3.13 に示す。いずれの表面粗さでも、成膜時間 180 s より 720 s の方が接合強度が低かった。200 nm 弱の成膜粒の方が、500 nm 超の成膜粒よりアンカー効果を発現すると考えられる。このことから、可能な限り小さなナノサイズの成膜粒が全体を覆った表面を形成できると、さらに樹脂との接合強度を向上できる可能性がある。

3.4.3 C-H-Si 膜の有無による接合強度への影響

C-H-Si 膜の有無による樹脂との接合強度への影響を確認するため、未成膜の銅基板と樹脂との接合強度を評価した。*RzJIS* 0.6 μm の銅基板を酸洗した試験片 O 及び 473 K で 300 s、600 s、900 s、1800 s、3600 s 酸化した試験片 P～T を用いた。

銅基板を酸洗および酸化した試験片 O～T の表面 SE 像を Fig. 3.14 に示す。酸化時間が長くなるほど、微細な酸化銅の粒が多く形成された。粒界には粒内より優先的に粒が形成された。*RzJIS* 0.6 μm のように表面粗さが小さい試験片でも、Fig. 3.4 の G に示すように酸化後に成膜すると成膜粒が増加することから、Fig. 3.14 に示す微細な酸化銅粒を核として成膜粒が形成されると推察される。

未成膜の銅基板 O～T と C-H-Si 膜を成膜した試験片 B、G、K～N について、酸化時間に対する樹脂との接合強度を Fig. 3.15 に示す。酸化時間に関わらず、未成膜の銅基板より

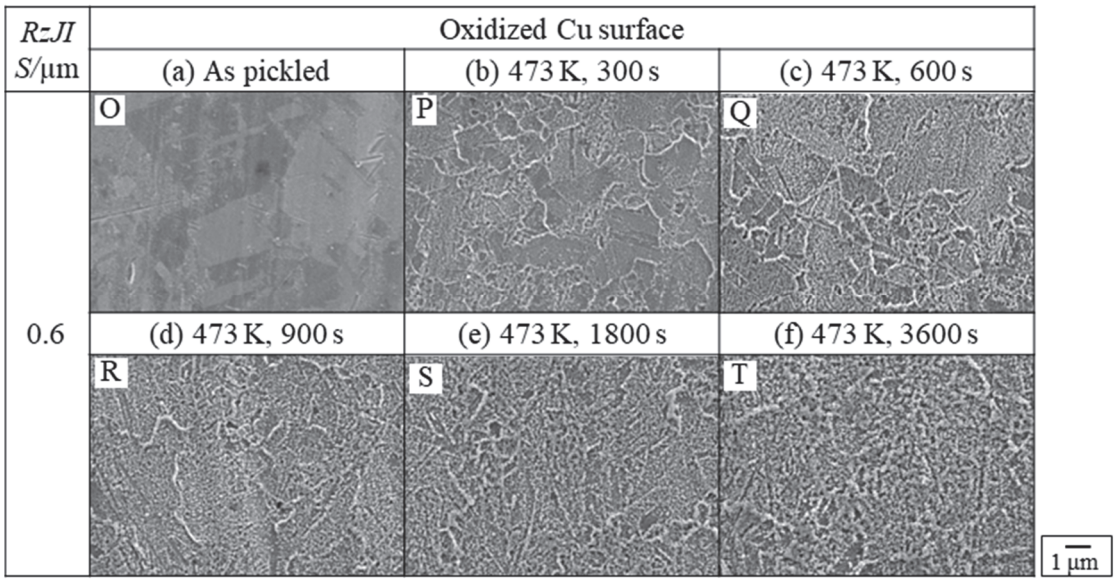


Fig. 3.14　SE images of Cu substrate surface morphology as pickled, and after oxidation at 473 K.

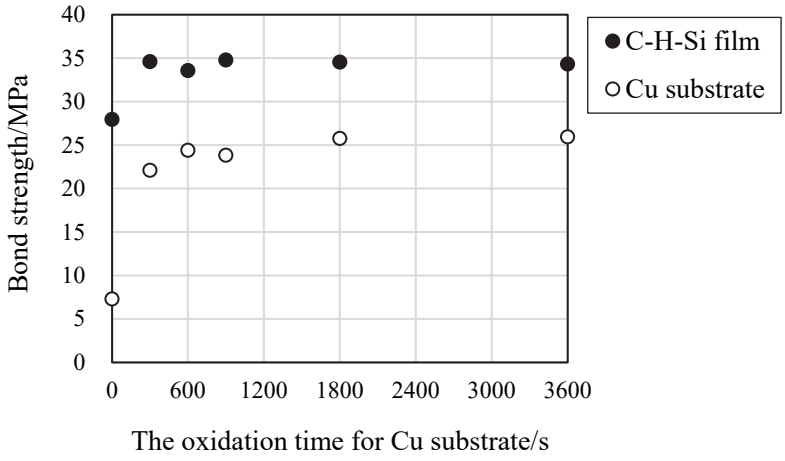


Fig. 3.15　Relationship between the oxidation time and bond strength of different specimens.

C-H-Si 膜を成膜した試験片の方が、樹脂との接合強度が高かった。いずれも酸化時間が長くなるほど接合強度が高かった。酸化時間 1800 s 以降、樹脂との接合強度は、未成膜の銅基板は 26 MPa、C-H-Si 膜を成膜した試験片は 35 M Pa に漸近した。未成膜の銅基板 O～T について、樹脂との接合強度評価後の銅基板側の樹脂はく離面の実体顕微鏡像（代表像）と接合強度（3 点の平均値）を Fig. 3.16 に示す。酸洗した銅基板 O の樹脂はく離面中央部の

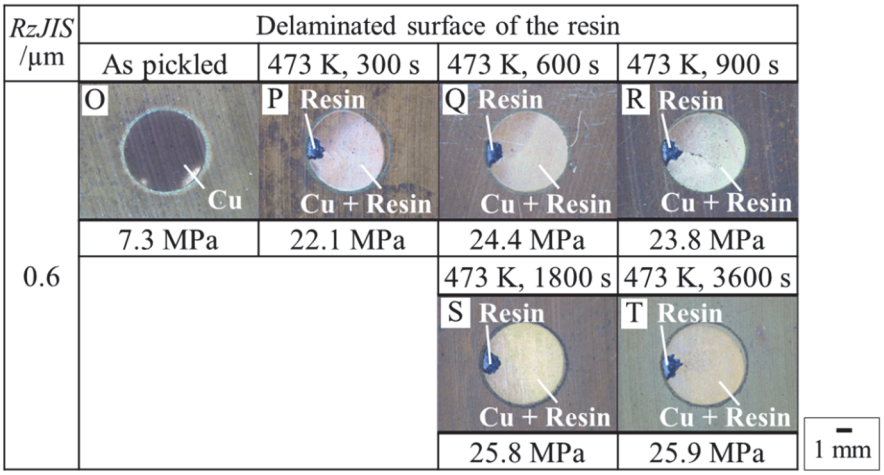


Fig. 3.16　Stereomicroscopic images of the delaminated surfaces after bond strength testing of resin to Cu substrate and bond strength.

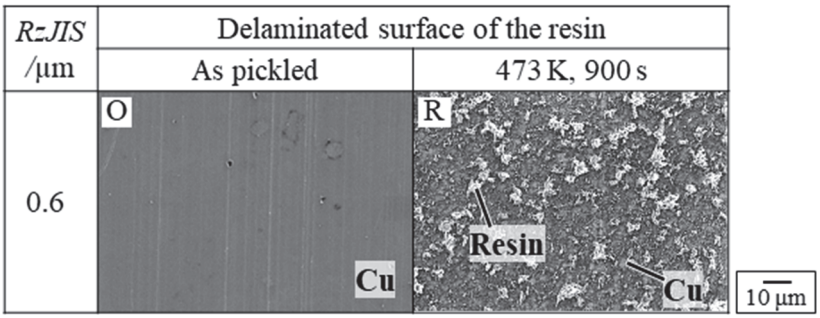


Fig. 3.17　SE images of the delaminated surfaces after bond strength testing of resin to Cu substrate.

SE 像及び 473 K、900 s で酸化した銅基板 R の樹脂はく離面中央部の SE 像を Fig. 3.17 に示す。酸洗した銅基板 O では樹脂は観察されなかった。酸化時間 300 s 以降は、せん断荷重を加える側に樹脂が残り、473 K、900 s で酸化した銅基板 R では塊状の樹脂が点在した。

3.5　C-H-Si 膜をインサート材とした銅と樹脂の接合機構

3.5.1　銅/C-H-Si 膜/樹脂接合試験片の接合強度に影響する物理的要因

Fig. 3.8 に示したように、成膜粒の被覆率が高いほど接合強度は高い傾向にあった。Fig. 3.10 に示す樹脂のはく離面の SE 像から、成膜粒被覆率が高い試験片では、C-H-Si 膜表面に樹脂が入り組んで塊状に残っていた。このことから、樹脂との接合強度には 200 nm 弱の成膜粒によるアンカー効果が寄与していると考えられる。Fig. 3.18 に C-H-Si 膜の形成状態と

接合強度の関係を模式図で示す。鏡面加工のように表面凹凸が小さい試験片では、成膜の核となる銅の微粒子を形成しやすい凸部が少なく、成膜粒がごくわずかで、樹脂と接合できなかった（Fig. 3.18(a)）。フライス加工を施すと凸部が形成され、成膜粒被覆率が 15 %に増加し、接合できたが、成膜粒の凹凸によるアンカー効果は少なく、はく離面に塊状の樹脂は少なかった（Fig. 3.18(b)）。さらに、表面を酸化する（Fig. 3.18(c)）、あるいは *RzJIS* 1.6 μm までマイクロブラスト処理で粗化する（Fig. 3.18(d)）と、成膜の核形成を促し、成膜粒が増加し、ナノ凹凸に起因するアンカー効果により接合強度が向上したと考えられる。*RzJIS* 9.7 μm までマイクロブラスト処理で粗化すると、成膜粒は深く鋭い凹部には形成されなくなり、成膜粒被覆率が減少した（Fig. 3.18(e)）。しかし、Fig. 3.18 の点線内で示すように、成膜粒被覆率 60 %以上では、成膜粒被覆率によらず接合強度は 33～35 MPa でほぼ同等であった。銅表面のミクロ凹凸が大きいほど接合強度は高い傾向にはあるが、*RzJIS* 9.7 μm まで大きく粗化しても接合強度の向上効果はほとんどなかった。ミクロ凹凸によらず、成膜粒被覆率が高いほど、C-H-Si 膜と樹脂との接合強度が高いことが示された。

さらに Fig. 3.12、Fig. 3.13 に示すように成膜粒のサイズが 200 nm 弱の方が 500 nm 以上の場合より樹脂との接合強度が高かった。成膜粒は小さいほどアンカー効果を発現すると推察される。なお、成膜粒が形成されやすい銅基板の表面形状の組み合わせにより、小さい成膜粒が全面に形成されると、接合強度の向上に効果的である。

3.5.2　銅/C-H-Si 膜/樹脂接合試験片の接合強度に影響する化学的要因

3.5.1 項に示すように成膜粒の被覆率が高いほど樹脂との接合強度が高いことは明らかであるが、成膜粒被覆率が 15 %と低くても 28 MPa の高い接合強度が得られていることから、

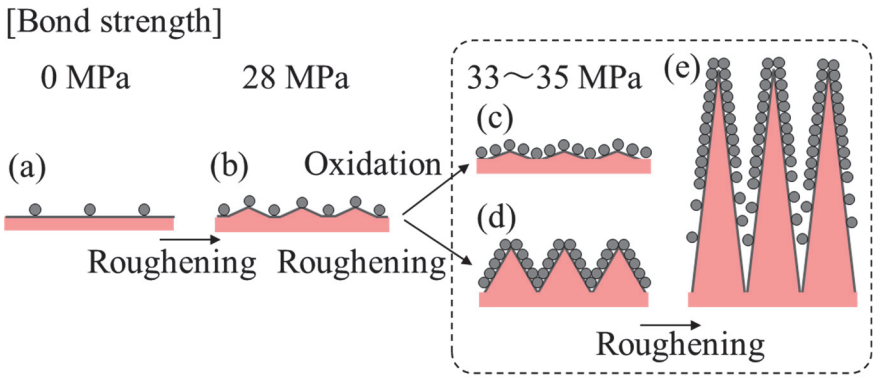


Fig. 3.18　Relationship between film forming condition and bond strength.

C-H-Si 膜が接合強度へもたらす効果は物理的要因に加えて化学的要因もあると考えられる。Fig. 3.15 に示す未成膜の銅基板 O～T と C-H-Si 膜を成膜した試験片 B、G、K～N での樹脂との接合強度の結果から、いずれも銅基板の酸化時間が長くなるほど接合強度が高かった。銅基板においては、銅の酸化により、銅基板表面の水酸基とエポキシ樹脂の間の水素結合が促進され、酸化時間が長いほど、銅と樹脂の接合強度が高くなったと推察される。銅基板に対して、酸化するよりも C-H-Si 膜を成膜した方が接合強度の向上効果があったのは、銅基板の酸化によって形成される銅基板表面の水酸基よりも、C-H-Si 膜表面の Si-OH や C-OH の酸素官能基の方が、エポキシ樹脂との強い結合が形成されるためと推察される。

一方、*RzJIS* 0.6 μm の未成膜の銅基板 O（Fig. 3.17）と C-H-Si 膜を成膜した試験片 B（Fig. 3.10）の樹脂のはく離面を比較すると、未成膜の銅基板 O では樹脂は観察されなかったのに対し、C-H-Si 膜を成膜した試験片 B では樹脂が濡れ広がっている部分が多く観察され、薄く濡れ広がった樹脂の上には、塊状の樹脂も観察された。樹脂との接合強度は、*RzJIS* 0.6 μm の未成膜の銅基板 O では 7 MPa であったのに対し、C-H-Si 膜を成膜した試験片 B では 28 MPa であった。このことから、C-H-Si 膜は樹脂との良好な濡れ性を有するため、高い接合強度が得られたと考えられる。C-H-Si 膜は上記の酸素官能基だけでなく、CHx のような有機基も有するため、エポキシ樹脂中の有機基との良好な濡れ性を生じさせると推察される。

接着するためには、第一に溶融樹脂が基材を濡らし、両者間に何らかの結合を生成する必要があると言われている[128]。接合強度は最も弱い箇所の強度で決まるため、濡れ性が良いことが全てではないが、樹脂が C-H-Si 膜表面の広い面積で濡れることは、樹脂/膜界面の強度向上へ効果があると考えられる。

第 2 章では、*RzJIS* 0.6 μm の未成膜の銅基板 O と C-H-Si 膜を成膜した試験片 B に対して、エポキシ樹脂のモデル化合物であるメフェネシンの溶融接触角を測定した。その結果、C-H-Si 膜の溶融接触角の方が小さかった。熱力学的平衡論では、Young-Dupre の式から、固体表面への液体の接触角が小さいほど接着仕事（接着の強さ）が大きく、界面の相互作用が大きいことを示す[121]。すなわち、C-H-Si 膜を成膜することで樹脂との化学的親和性が向上することを示している。成膜粒の被覆率が 15 %と低くても 28 MPa の高い接合強度が得られたのは、C-H-Si 膜表面の化学的親和性の効果と考えられる。

さらに、樹脂との接合強度へもたらす成膜粒による化学的効果を考察する。Fig. 3.10 に示す樹脂はく離面の BSE 像において、成膜粒被覆率が 2 %であった *RzJIS* 0.1 μm の酸洗後に成膜した試験片 A では、いくつかの成膜粒の周りにのみ樹脂が存在していたのに対し、成膜粒被覆率が 15 %であった *RzJIS* 0.6 μm の酸洗後に成膜した試験片 B では、樹脂が成膜粒

間に薄く連続的に存在していた。このことから、成膜粒被覆率が高いほど樹脂との接合強度が高くなるのは、樹脂との濡れ性が向上することも要因と考えられる。

3.6 結言

C-H-Si 膜をインサート材とした銅基板と樹脂との接合において、銅基板の表面粗さを *RzJIS* 0.1～9.7 μm、銅基板の 473 K での酸化時間を 0～3600 s と変化させた上で C-H-Si 膜を成膜し、樹脂との接合強度を評価した。接合強度への膜形成状態の影響と接合強度の支配因子を考察した結果、以下の結論を得た。

(1) 銅基板の表面粗さが大きく、酸化時間が長いほど、C-H-Si 膜の成膜粒の被覆率が高かった。銅表面の凸部で優先的に形成される銅の微粒子や酸化銅粒を核として成膜粒が形成されると考えられる。

(2) 銅基板のミクロ凹凸によらず、200 nm 弱の成膜粒の被覆率が高いほど、C-H-Si 膜と樹脂との接合強度が高く、被覆率 60 %以上で 35 MPa 程度の高い接合強度が得られた。

(3) C-H-Si 膜表面の酸化官能基や有機基に起因する化学的親和性により、成膜粒被覆率が 15 %と低い試験片でも 28 MPa の高い接合強度が得られたと推察される。

(4) 成膜粒被覆率が高いほど、C-H-Si 膜表面への樹脂の濡れ性が向上するとともに、ナノ凹凸に起因するアンカー効果により樹脂との接合強度が高くなったと考えられる。

第 4 章　C-H-Si 膜をインサート材とした銅/樹脂接合の高温試験後の接合強度の改善

4.1　緒言

モールド樹脂と銅基材間の高密着性接合を目的として、第 2 章、第 3 章では、C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材として銅基板とエポキシ樹脂間を接合する方法について報告した。第 2 章では、C-H-Si 膜とエポキシ樹脂が良好な接合であった要因は、膜表面のナノ凹凸によりアンカー効果が生じたこと、膜表面の有機的な官能基および水酸基によりエポキシ樹脂との化学的親和性が強化されたためと推察した。第 3 章では、銅基板の凹凸や酸化状態によって成膜粒被覆率が異なり、成膜粒被覆率が大きいほど樹脂との接着性が向上することを報告した。

本章では、パワーモジュールの高温動作化を実現するために必要不可欠な銅/C-H-Si 膜/エポキシ樹脂接合体の高温動作後の信頼性向上を目指した。473 K での高温試験を実施し、接合強度の低下要因を考察した。さらに膜/銅基板の界面に酸素との結合エネルギーが大きい Fe、Cr を導入することによって、高温試験後の接合強度の改善を図った結果を報告する。

4.2　実験方法

4.2.1　銅基板への C-H-Si 膜の成膜および接合試験片の作製

35×18×t3 mm の銅基板に前処理として、*RzJIS* が 1 μm 狙いのマイクロブラスト処理を施した。その後、10 %塩酸にて常温で 60 s 酸洗した。これらの前処理後に、銅基板をφ230 ×t10 mm の銅製ステージ（Fig. 4.1(a)）またはステンレス（SUS304）製ステージ（Fig. 4.1(b)）上に設置して、プラズマ CVD（日本電子工業製 P-CVD 連続成膜装置 JPE-767-HVRF-X05）により直流電源にて成膜した。希釈ガスにより 623 K まで昇温した後に、原料ガスにテトラメチルシランを用いて、電圧 3 kV、圧力 10 Pa、時間 180 s および 720 s の条件下で C-H-Si

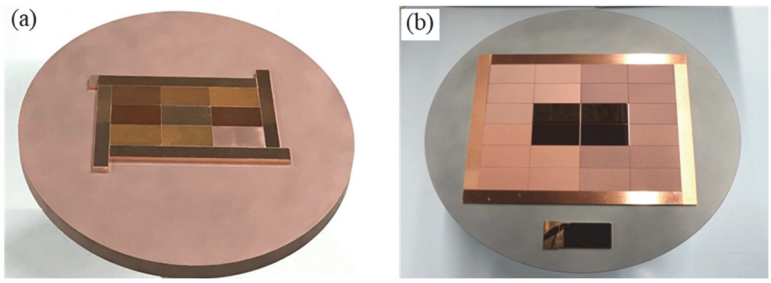


Fig. 4.1　Deposition of C-H-Si film on copper substrates
(a) on a copper stage and (b) on an SUS stage.

膜を施した。

上記の C-H-Si 膜を成膜した銅基板にエポキシ樹脂をトランスファー成形して、銅基板/C-H-Si 膜/樹脂の接合試験片を作製した。樹脂には SiO_2 フィラーを 80 %含有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用い、プリンカップ状に 3 個ずつトランスファー成形し、接合した。

4.2.2 高温試験および接合試験片の接合強度評価と分析

上記の接合試験片を 473 K、大気中または窒素雰囲気中の恒温槽に入れ、1000 h まで高温試験に供した。

銅基板への樹脂の接合強度試験として、SEMI G69-0996[120]に準じた試験を実施した。接合強度評価装置（デイジ社製ボンドテスター4000）を用いて、せん断速度 0.05 mm/s、試験高さ 100 μm で、せん断荷重を加え、破断までの最大荷重をプリンカップの底面積で除算し、接着界面のせん断接合強度（以後、接合強度と表記）を求めた。

高温試験前後の接合強度評価後の樹脂はく離面を実体顕微鏡で観察した。さらに、高温試験前後の樹脂側と基材側のはく離面を、二次イオン質量分析（TOF-SIMS：ION-TOF 社製 TOF-SIMS5）に供した。一次イオン種として Bi^+ を用い、一次イオンエネルギーを 30 keV とした。また、接合試験片をイオン研磨によって断面を作製し、SEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分析（EDS）に供した。さらに、高温試験後の樹脂未接合部の C-H-Si 膜表面を SEM 観察した。

C-H-Si 膜の深さ方向の組成分析をオージェ電子分光装置（AES：日本電子製 JAMP-9500F）で行なった。1 次電子ビームの加速電圧を 10 keV、照射電流を 10 nA、プローブビーム径をφ1 μm とし、Ar イオンで 2 keV、10 nm/min、2.5 nm/cycle の条件でエッチングしながら分析に供した。深さは SiO_2 のエッチング速度を元に算出した。さらに、H を含む元素の深さ分析を目的として、ダイナミック SIMS（D-SIMS：二次イオン質量分席装置 Cameca 社製 Ims 7f-auto）分析に供した。一次イオン種として Cs^+ を用い、加速電圧を 3.5 kV、イオン電流を 26 nA とし、二次イオンとして Cs とのクラスターイオン（正イオン）を検出した。エッチング領域は 150 μm^2、分析領域径はφ35 μm とした。標準試料のエッチング速度を用いて測定時間を深さに換算した。

C-H-Si 膜の表面の組成分析を X 線光電子分光法（XPS:KRATOS/SHIMADU AXIS-165）で行なった。X 線源に Monochromated Al Kα（1486.6eV）を用い、光電子取出角を 90°、φ1 mm の領域を分析に供した。

4.3　高温試験後の接合強度とはく離形態の変化

4.3.1　高温試験後の接合強度とはく離形態

銅製ステージ上で成膜時間 180 s で成膜した C-H-Si 膜をインサート材とした銅基板/膜/樹脂の接合試験片を大気中または窒素中で 473 K の高温試験に供した後の接合強度の変化を Fig. 4.2 に示す。大気中では高温試験 100 h 後に、窒素中では高温試験 500 h 後に接合強度が初期の半分程度に低下した。接合強度試験後の樹脂のはく離面を Fig. 4.3 に示す。大気中、窒素中のいずれも高温試験前は膜上の樹脂残りが多いはく離面から、接合強度が低下した時点で銅基板の露出が多いはく離面に変化した。高温試験前は樹脂/膜界面であった破断箇所が高温試験後には膜/銅界面に変化したことを示している。すなわち、弱い箇所が樹脂/膜界面から膜/銅基板界面に変化した。このことから、高温試験後の接合強度の低下は、膜/銅

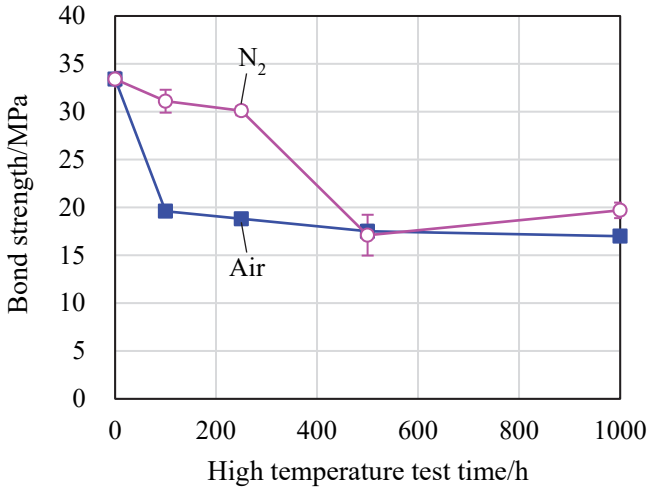


Fig. 4.2　Change in the bond strength of bond specimens with film deposition on a copper stage after high-temperature testing at 473 K in air or nitrogen.

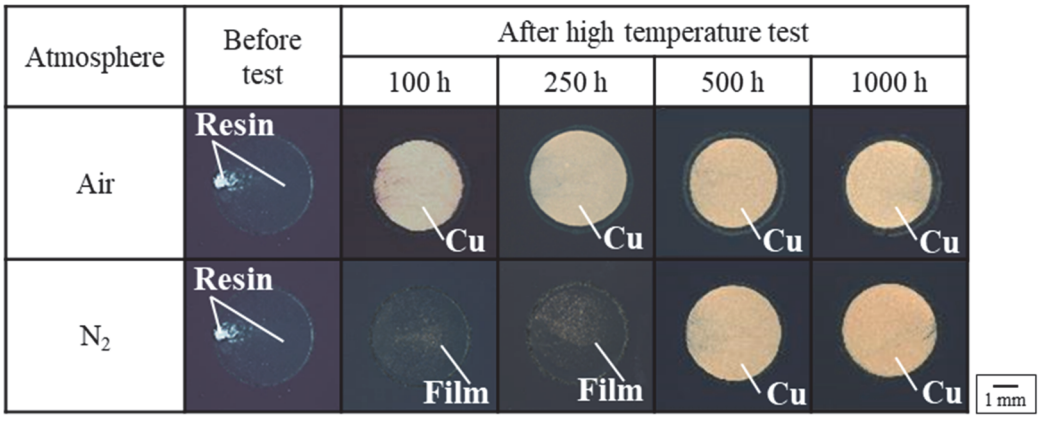


Fig. 4.3　Delaminated surface of the resin after bond strength testing.

基板の界面強度の劣化が影響しており、高温試験後に接合強度を保持するためには、高温試験後の膜/銅基板の界面強度を改善する必要がある。

4.3.2　高温試験前後の深さ方向の組成分析

膜/銅基板の界面強度の劣化要因を考察するため、AES 分析により、高温試験前と 500 h 後の樹脂未接合部の深さ方向の組成分析を実施した。分析結果を Fig. 4.4 に示す。高温試験前（Fig. 4.4 (a)）に対して、大気中高温試験後（Fig. 4.4 (b)）では膜/銅基板界面付近の最大 O 量が増加したが、窒素中高温試験後（Fig. 4.4 (c)）では最大 O 量はやや減少した。

AES 分析では捉えられない H を分析するため、D-SIMS 分析により、H を含めた深さ方向の組成分析も実施した。D-SIMS 分析による各元素の 2 次イオン強度分布状態を Fig. 4.5 に示す。高温試験前（Fig. 4.5 (a)）に対して、大気中高温試験後（Fig. 4.5 (b)）、窒素中高温試験後（Fig. 4.5 (c)）では、H、C、Si についてはほとんど変化がなかった。C の最高強度が 50%

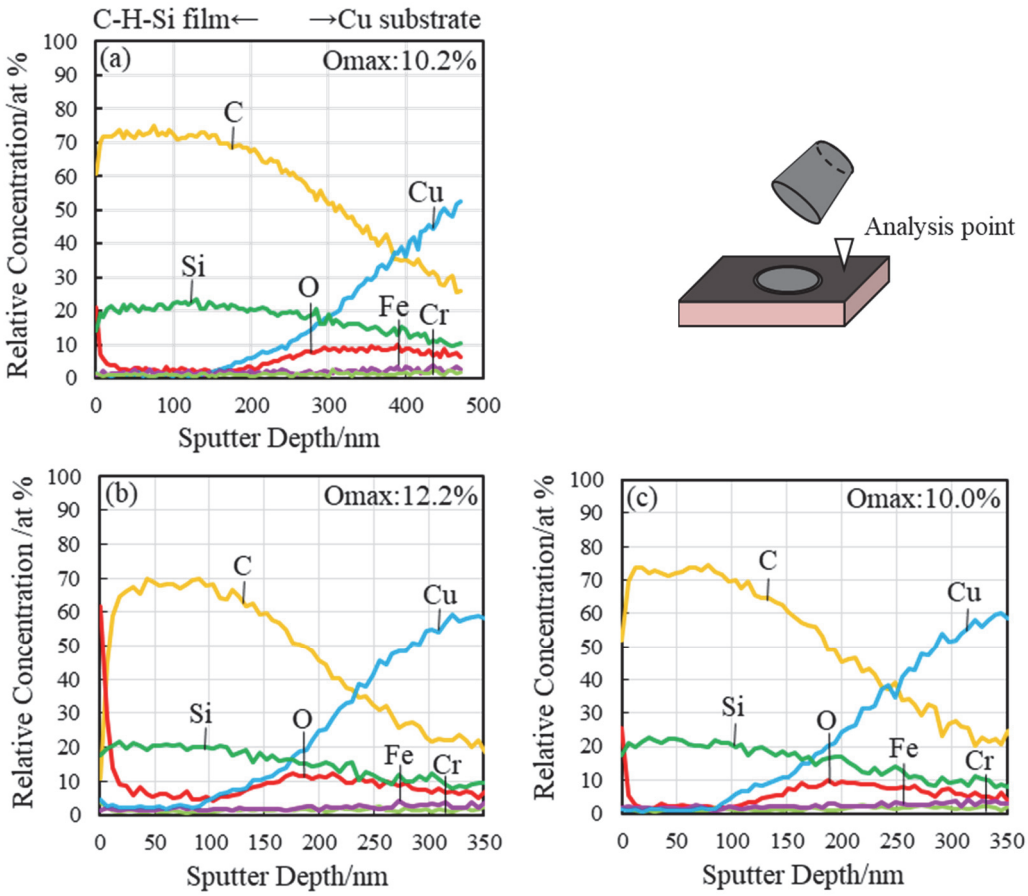


Fig. 4.4　Results of AES analysis of the specimen in the depth direction of
(a) pre-high-temperature testing, (b) post-500 h high-temperature testing in air atmosphere, and (c) post-500 h high-temperature testing in nitrogen atmosphere.

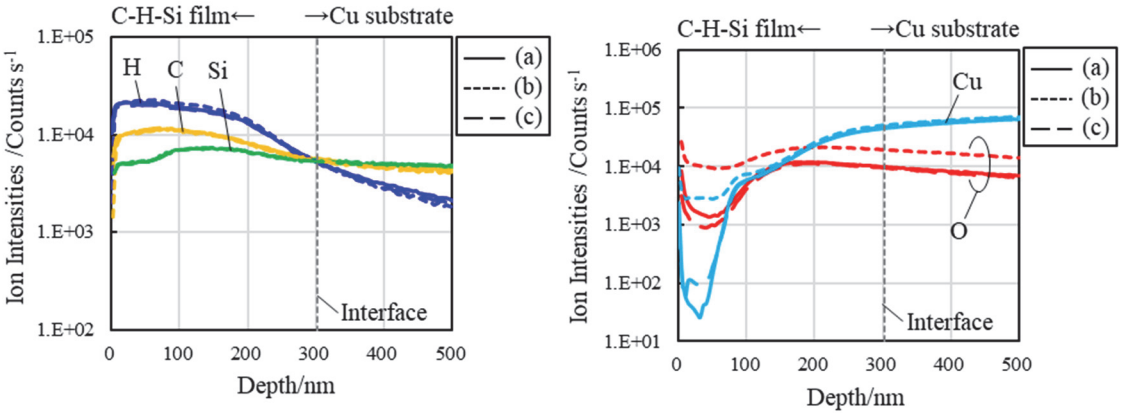


Fig. 4.5 Results of D-SIMS analysis of the specimen in the depth direction of (a) pre-high-temperature testing, (b) post-500 h high-temperature testing in air atmosphere, and (c) post-500 h high-temperature testing in nitrogen atmosphere.

となる深さを膜と銅基板の界面と定義すると、いずれも O の最大値は界面よりも膜側であった。大気中高温試験後では膜中および界面付近の O と Cu が増加し、窒素中高温試験後では、膜中の O がやや減少し、Cu がやや増加した。大気中高温試験では、Cu が膜中に拡散するとともに酸化したと推察される。窒素中高温試験では、膜中の O が外方拡散で抜けたことにより Cu はやや増加したと考えられる。

大気中では高温試験 100 h 後、窒素中では 500 h 後に、接合強度が高温試験前の半分程度に低下した。接合強度やはく離形態に大きな変化があるにも関わらず、膜を主に構成する C、H、Si の組成は変化なく、これらは接合強度の変化に寄与していないことがわかった。一方、大気中高温試験では AES 分析、D-SIMS 分析ともに O の増加が大きく、窒素中高温試験より接合強度の低下が早かったことから、膜中および界面付近の O 量の増加は界面強度を低下させる要因の一つであると考えられる。窒素中の高温試験では、膜中および界面付近の O 量はやや減少したため、接合強度の低下を抑制したと考えられる。しかし、窒素中でも高温試験 500 h 後には接合強度が低下したことから、加熱により Cu と O の結合力が弱くなり、膜/銅基板の界面強度が低下したと推察される。

ここで、プラズマ CVD では、真空引きした後に希釈ガスおよび原料ガスを導入して成膜しているが、銅基板がプラズマ CVD 内に設置される前に、マイクロブラスト加工により酸素が含有したり、大気中に曝されることもあり、膜/銅基板界面に酸素は存在する。第 3 章で、473 K で 900 s で銅基板を酸化させた後の成膜面に樹脂を接合した試験片では、初期の接合強度は 35 MPa であり、十分な接合強度であった。しかし、3600 s で酸化させた場合は、接合強度評価後のはく離面に明らかに銅の露出部分が観察され、接合強度はわずかに低下

した。このように、過剰な銅の酸化膜は、酸化膜がもろく、はく離の起点となる恐れがあるが、酸化銅の粒が表面全体を覆う 900 s での酸化時間までは、酸化銅の粒が成膜形成の核となり、成膜粒が増え、樹脂/膜/銅基板の接合強度は良好であった。以上のことから、膜/銅基板界面の酸素はある程度の量までは接合を阻害するものではなく、むしろ界面の酸素を介して銅基板と C-H-Si 膜が接合していると考えられる。

4.4　高温試験後における C-H-Si 膜/銅基板の界面強度の改善

4.4.1　C-H-Si 膜/銅基板界面への元素の導入

膜/銅基板の界面強度を改善するため、膜/銅基板界面に酸素との結合エネルギーが高い元素を導入することにした。Table 4.1 に各元素と酸素との結合エネルギーを示す[129]。Cu-O の結合エネルギーより、Fe-O、Cr-O のそれが高いため、導入する元素として Fe と Cr を選択した。Fig. 4.6 に示すように、SUS304（Fe:72 %、Cr: 18%）製のステージ上に銅基板を設置し、昇温時に希釈ガスによりステージ成分がスパッタされることで、銅基板上に Fe、Cr が付着することを想定した。

Table 4.1　Bond dissociation energies (BDEs)[129].

Bond	BDE (kJ/mol)
Cu-O	287
Fe-O	407
Cr-O	461
Si-O	800

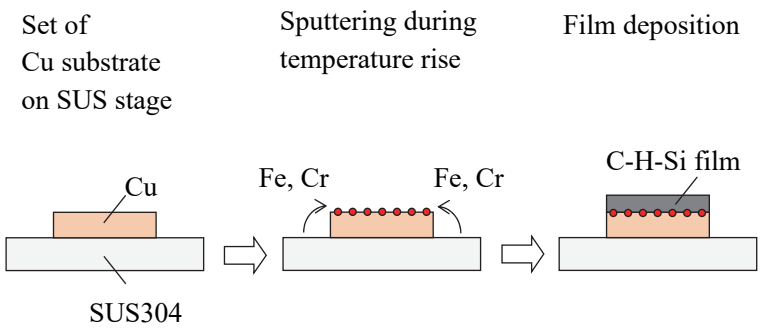


Fig. 4.6　Introduction of Fe and Cr in the C-H-Si film–copper interface by deposition on an SUS stage.

SUS 製ステージ上で成膜時間 180 s で成膜した膜をインサート材とした接合試験片を、大気中で 473 K の高温試験に供した後の接合強度の変化を Fig. 4.7 に示す。Fig. 4.7 に示すように高温試験 1000 h 後も 30 MPa 以上の接合強度を保持した。Fig. 4.8 に示す接合強度試験後の樹脂のはく離面では、高温試験前は樹脂残りが多い良好なはく離形態であったが、試験時間が長くなるほど樹脂残りが減少し、銅基板が徐々に露出した。しかし、1000 h 後でも樹脂や膜が残存している箇所もあり、接合強度の大きな低下はなかった。

より正確に破壊箇所を特定するため、高温試験前と大気中高温試験 500 h 後の樹脂側と銅基板側のはく離面の TOF-SIMS 分析を実施した。樹脂側と銅基板側のはく離面の模式図を Fig. 4.9 (a)に、高温試験前の二次イオン像を Fig. 4.9 (b)に、大気中高温試験 500 h 後の二次イオン像を Fig. 4.9 (c)に示す。はく離面からは、Cu^+ 、$C_8H_9O^+$ 、$^{29}Si^+$ 、$Si_2C_5H_{15}O^+$ の 4 種の

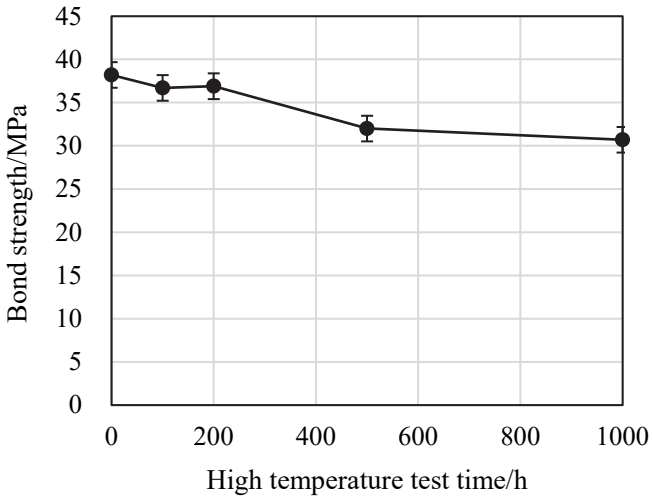


Fig. 4.7　Change in the bond strength of bond specimens with film deposition on an SUS stage after high-temperature testing at 473 K in air atmosphere.

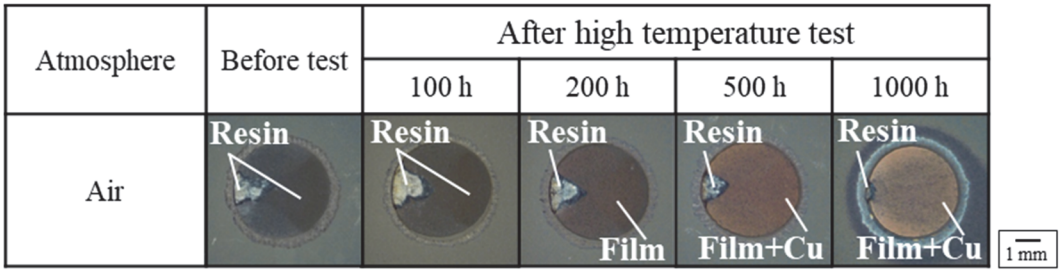


Fig. 4.8　Delaminated surface of the resin after bond strength testing at 473 K.

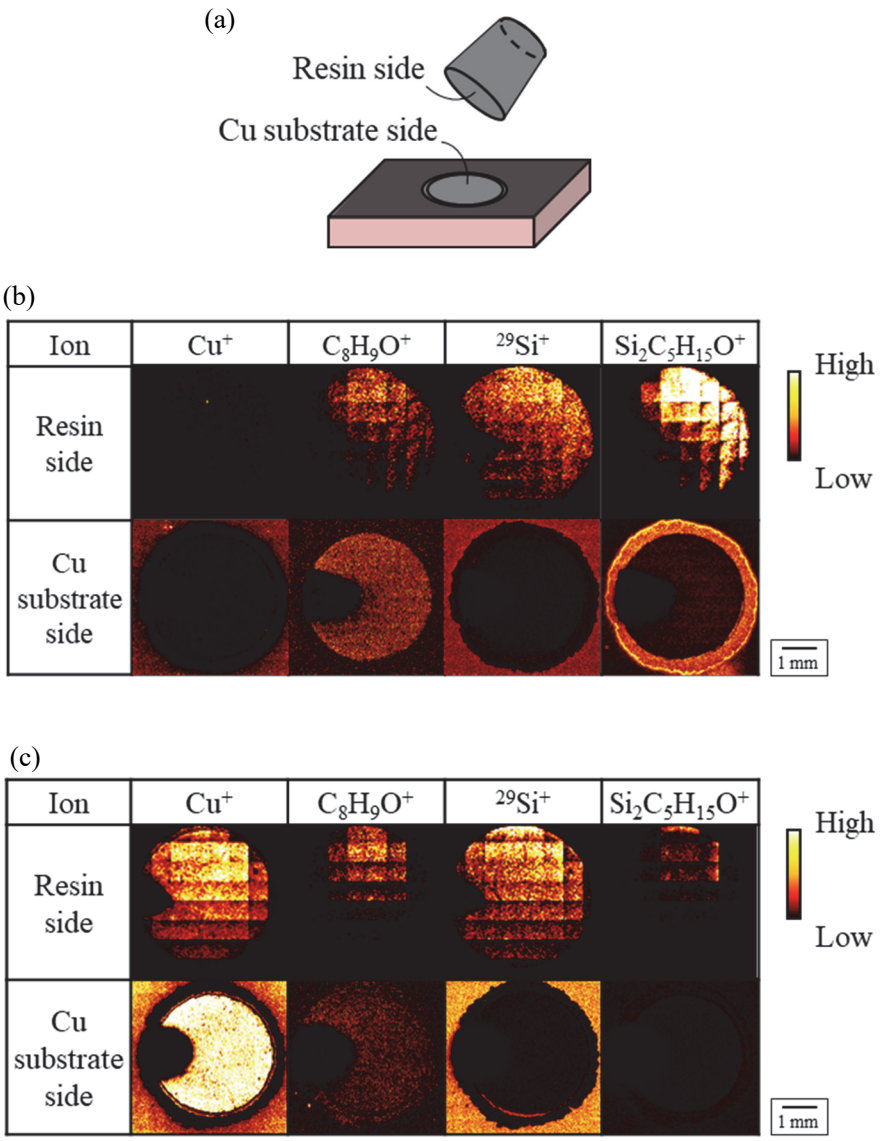


Fig. 4.9　TOF-SIMS analysis of copper side and resin side pre/post high-temperature testing: (a) Area used for of TOF-SIMS analysis, (b) Secondary ion images pre-high-temperature testing, (c) Secondary ion images post-500 h high-temperature testing.

イオンが検出された。Cu^+ は銅基板由来、$C_8H_9O^+$ はエポキシ樹脂由来である。$Si_2C_5H_{15}O^+$ は樹脂中に含まれる内部離型剤のシリコーン由来と推察される。$^{29}Si^+$ は、C-H-Si 膜中の Si または前述のシリコーン由来と推察される。

高温試験前は、銅基板側にエポキシ由来の $C_8H_9O^+$ が多く検出され、銅基板由来の Cu^+ は検出されなかった。シリコーン由来の $Si_2C_5H_{15}O^+$ は、銅基板側にプリン形状の外側にリン

グ状に検出された。これは、樹脂成形時に、内部離型剤であるシリコーンがエポキシ樹脂よりも先に流れ出した結果と推察される。樹脂側には、$C_8H_9O^+$ 、$^{29}Si^+$ 、$Si_2C_5H_{15}O^+$ が検出され、Cu^+ は検出されなかった。$C_8H_9O^+$ 、$^{29}Si^+$ 、$Si_2C_5H_{15}O^+$ はすべて樹脂中に含まれる成分であり、高温試験前の破壊箇所は C-H-Si 膜/樹脂界面の樹脂側であるとわかった。

それに対して、高温試験 500 h 後は、銅基板側、樹脂側のいずれにも銅基板由来の Cu^+ が多く検出された。基材側には樹脂由来の $C_8H_9O^+$ 、$29Si^+$ 、$Si_2C_5H_{15}O^+$ がほとんど検出されなかった。樹脂側に検出された $29Si^+$ は、銅基板側の $^{29}Si^+$ が大きく減少していることと、樹脂側にシリコーン由来の $Si_2C_5H_{15}O^+$ があまり検出されていないことから、C-H-Si 膜に由来すると推察される。以上のことから、大気中高温試験 500 h 後の破壊箇所は銅基板/C-H-Si 膜の銅基板側であるとわかった。このように、高温試験前後では破壊箇所が異なることが明らかとなった。

SUS 製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片の高温試験前の断面写真を Fig. 4.10 に示す。銅基板の凹凸に沿って膜が形成されており、膜厚は 50 nm 程度であった。膜/銅基板界面に 5～10 nm 径の粒が観察され、EDS 分析の結果、Fe、Cr が検出された。成膜前のイオンエッチングにより、銅基板を設置したステージの成分が付着したものと推察される。高温試験 1000 h 後の断面写真を Fig. 4.11 に示す。1000 h 後では、膜と銅基板の界面に一部、隙間が観察された。

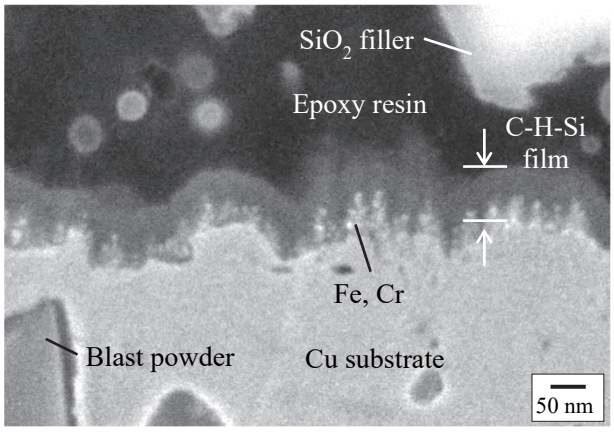


Fig. 4.10　Cross-sectional image of the bond specimen with film deposition on an SUS stage pre-high-temperature testing.

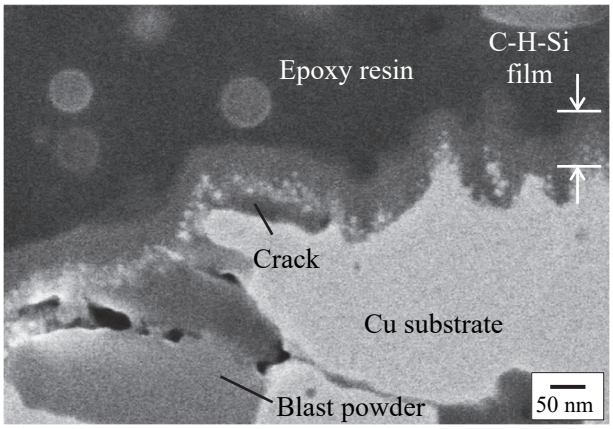


Fig. 4.11　Cross-sectional image of the bond specimen with film deposition on an SUS stage post-1000 h high-temperature testing in air atmosphere.

SUS 製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片について、AES 分析により、高温試験前と 500 h 後の樹脂未接合部の深さ方向の組成分析を実施した。AES 分析の結果を Fig. 4.12 に示す。いずれも膜/銅基板界面に Fe および Cr が検出された。高温試験前（Fig. 4.12 (a)）に対して、大気中の高温試験後（Fig. 4.12 (b)）では、銅製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片と同様に膜/銅基板界面の O 量が増加した。増加した O 量は銅製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片より多かった。また、D-SIMS 分析による高温試験前の界面を含む深さ方向の組成分析結果を Fig. 4.13 に示す。O の最大値はほぼ膜/銅基板界面にあった。銅製ステージ上で成膜した膜をインサート

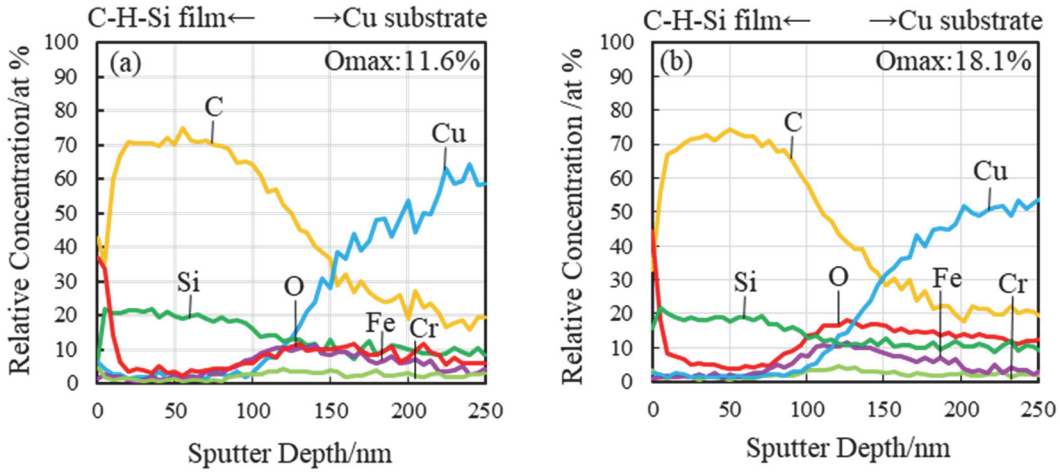


Fig. 4.12　Results of AES analysis in the depth direction of the specimen with Fe and Cr grains: (a) pre-high-temperature testing, (b) post-500 h high-temperature testing in air atmosphere.

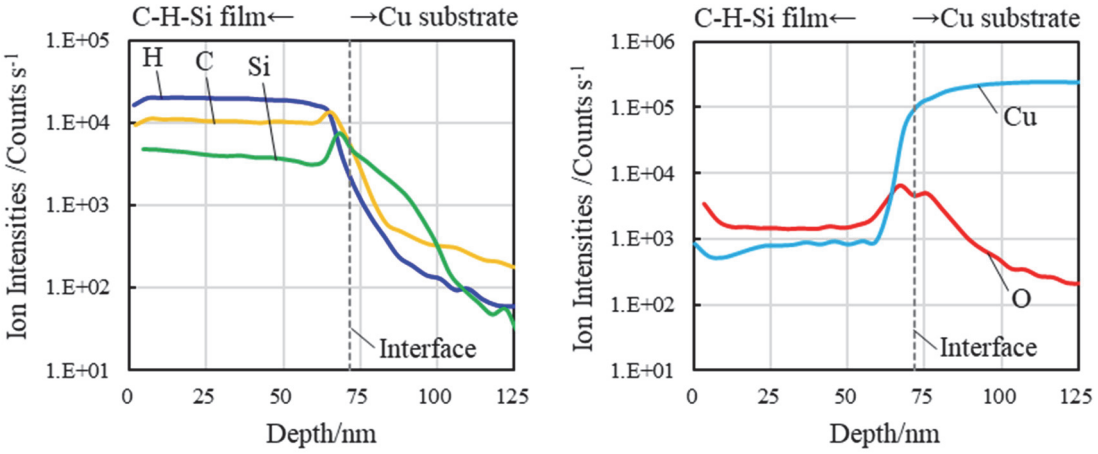


Fig. 4.13 Results of D-SIMS analysis in the depth direction of the specimen with Fe and Cr grains, pre-high-temperature testing.

材とした接合試験片（Fig. 4.5(a)）と比較して、界面付近の O 量が多いが、膜中の O 量、Cu 量、銅基板中の O 量が少なかった。銅製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片とは異なり、接合強度の大きな低下はなかったことから、膜/銅基板界面の Fe、Cr 粒子の介在により膜/銅基板界面で O との結合が多くなることで、銅基板への O の拡散および膜への Cu の拡散を抑制したと考えられる。さらに Fe、Cr 粒子は酸素との結合力を保持し、高温試験による膜/銅基板の界面強度の低下を抑制したと考えられる。今後、更なる接合強度改善のためには、膜/銅基板界面の Fe、Cr 粒子の最適な付着条件を見出すことが必要である。

4.4.2 C-H-Si 膜の膜厚と高温試験後の接合強度

前項で示したように、雰囲気中の酸素が接合強度の低下に影響している。C-H-Si 膜の酸素拡散の遮断効果が高まれば、高温試験による接合強度の低下を抑制できると推察される。そこで、C-H-Si 膜を前項までの成膜時間 180 s の 4 倍の 720 s で成膜し、接合強度への影響を確認した。SUS 製ステージ上で 720 s 成膜した膜をインサート材とした接合試験片を、大気中で 473 K の高温試験に供した後の接合強度の変化を Fig. 4.14 に示す。高温試験 1000 h 後も 34 MPa の接合強度を保持し、180 s で成膜した試験片の結果（Fig. 4.7）の 31 MPa より、高い接合強度であった。Fig. 4.15 に示す接合強度試験後の樹脂のはく離面では、180 s で成膜した試験片と同様に試験時間が長くなるほど樹脂残りが減少し、銅基板が徐々に露出した。しかし、720 s で成膜した試験片の方が、高温試験後のいずれの経過時間においても樹脂や膜が残存している箇所が多かった。

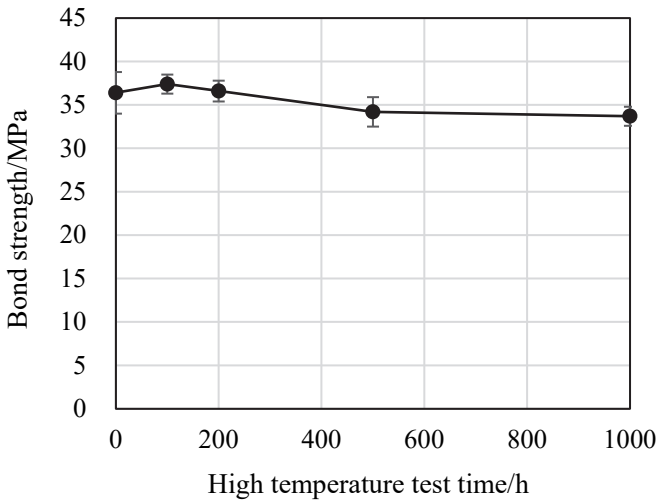


Fig. 4.14　Change in the bond strength of bond specimens with film deposited for 720 s on an SUS stage after high-temperature testing at 473 K in air atmosphere.

Atmosphere	Before test	After high temperature test			
		100 h	200 h	500 h	1000 h
Air	Resin	Resin	Resin Film	Resin Film+Cu	Resin Film+Cu

1 mm

Fig. 4.15　Delaminated surface of the resin of bond specimens with film deposited for 720 s after bond strength testing at 473 K.

ここで、接合強度に関係するのは、C-H-Si 膜上に樹脂を接合した部分であるが、樹脂に覆われておらず、より雰囲気中の酸素に曝されている樹脂未接合部について、高温試験前後の表面を SEM 観察した。Fig. 4.16 に 180 s および 720 s で成膜した膜をインサート材とした接合試験片を、大気中で 473 K の高温試験に 500 h および 1000 h 供した後の樹脂未接合部の表面 SEM 像を示す。180 s で成膜した試験片では、高温試験前には観察されなかった銅の酸化層（Cu-Ox）が 500 h 後からわずかに観察され、1000 h 後には 500 h 後より広い面積に銅の酸化層が成長していた。720 s で成膜した試験片では、500 h 後、1000 h 後ともに銅の酸化層は確認されなかった。このことから、180 s で成膜した試験片では、高温試験により C-H-Si 膜中を基材の銅が拡散して膜表面に銅の酸化物層を形成すると予想される。樹脂接合部においても、一部は銅が膜内を拡散すると考えられる。Fig. 4.9(c)で示した TOF-SIMS 分析

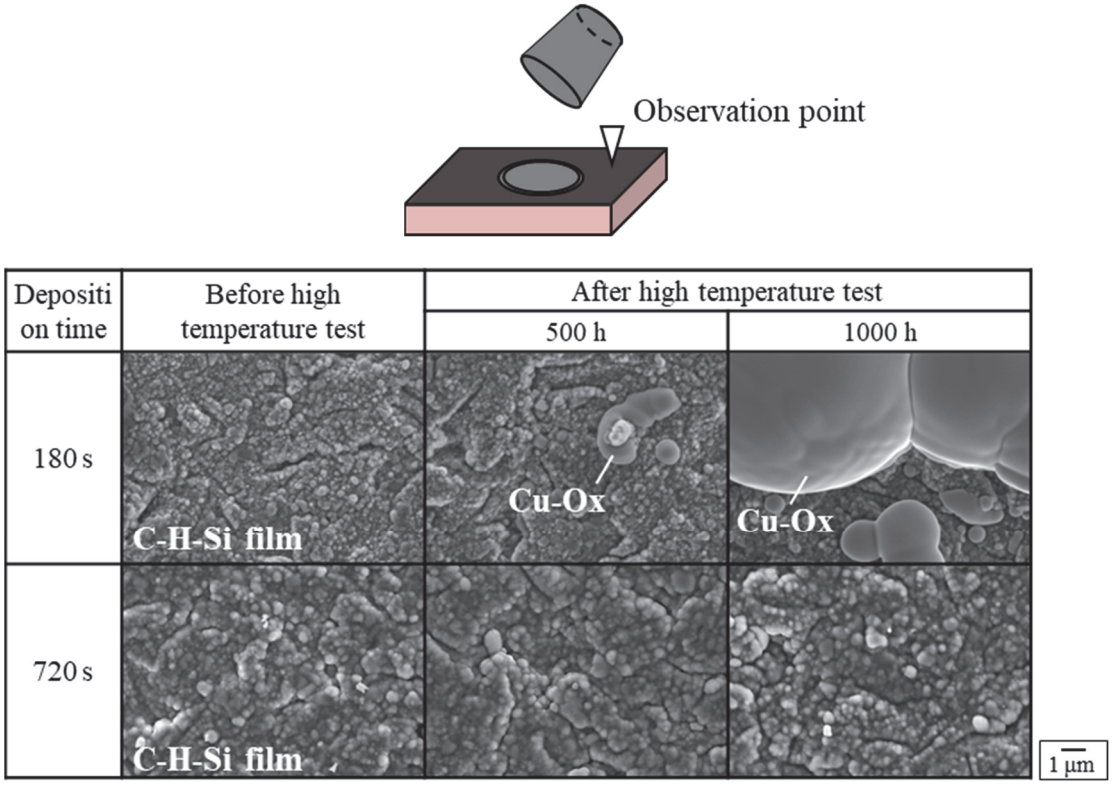


Fig. 4.16　SE images of C-H-Si film surface morphology on the unmolded part of the resin post-500 h and 1000 h high-temperature testing in air atmosphere.

で高温試験 500 h 後に樹脂側に検出された Cu^{+}は、熱負荷により膜/銅基板界面近傍の膜中に拡散した銅原子を示していると予想される。高温試験により徐々に接合強度が低下した要因は、C-H-Si 膜への銅の拡散により膜質が劣化した結果と考えられる。しかし、1000 h 後でも、膜全体の界面はく離ではなく、銅が拡散した膜内での凝集破壊が支配的であるため、30 MPa 以上の高接合強度を保持したと推察される。720 s で成膜した試験片では、厚い C-H-Si 膜によって、銅の拡散の駆動力となる C-H-Si 膜中への酸素の侵入が遮られ、銅の拡散による C-H-Si 膜の劣化が抑制されたと推察される。

4.4.3　高温試験における樹脂/C-H-Si 膜間の界面強度の保持

Fig. 4.17 に示すように、銅製ステージ上で成膜した膜をインサート材とした接合試験片において、高温試験前は樹脂/膜界面であった破断箇所が高温試験後には膜/銅界面に変化したことから、高温試験後は相対的に樹脂/膜界面の方が膜/銅基板界面より界面強度を保持していたと考えられる。この高温試験による破壊箇所の変化について考察する。

膜/銅基板界面については、C-H-Si 膜成膜後は、成膜前の昇温時における希釈ガスによる

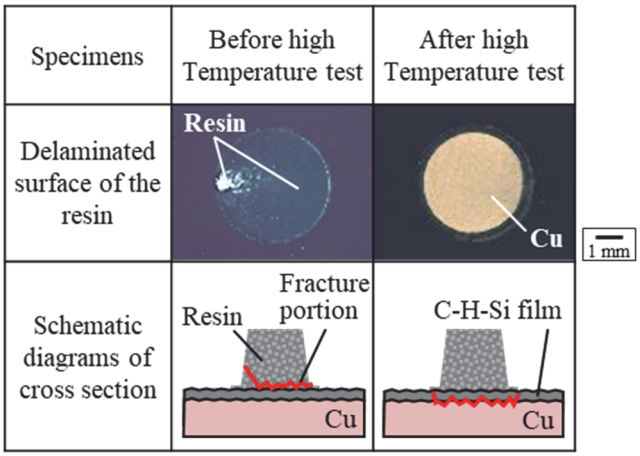


Fig. 4.17 Change in fracture portion due to high temperature testing.

銅基板表面の清浄効果とイオン衝撃によるエッチング効果で高い密着性を有する。それに対し、高温試験後に膜/銅界面が弱くなる要因としては、4.3.2 項に示したように銅基板の酸化により形成される酸化膜が脆く、はく離の起点となることや、4.4.2 項に示したように C-H-Si 膜中への銅の拡散による膜質の劣化が考えられる。樹脂/膜の界面強度が向上する要因としては、高温試験により、樹脂接合時のひずみが徐々に緩和されたことや、樹脂/膜界面の結合の変化が予想される。樹脂/膜界面の結合の変化については下記のように考察した。第 3 章で、銅基板の凹凸や酸化状態によって成膜粒被覆率が異なり、成膜粒被覆率が大きいほど樹脂との接着性が向上することを報告した。Table 4.2 に成膜粒被覆率が小さい膜(a)と大きい膜(b)における XPS 分析による表面の組成分析結果、Fig. 4.18 に Si2p スペクトルおよび表面 SE 像を示す。成膜粒被覆率が大きいほど、膜表面の酸素量が多く、Si-C に対して、Si の酸化官能基（Si-Ox）が多いことがわかった。このことから、Si の酸化官能基と樹脂との化学的親和性が、樹脂/C-H-Si 膜の接合強度発現の要因の一つと推察される。Fig. 4.18 の XPS の結果からは、SiO_2 と Si-OH のピークが近く、定量的に Si-OH 量はわからないが、C-H-Si 膜と同様の成膜条件で形成した DLC-Si 膜（Si:22 at%）において、Si-OH が確認されており[110, 111]、C-H-Si 膜上にも Si-OH が存在していると考えられる。高温試験前（樹脂接合後）には、Fig. 4.19(a)に示すように、C-H-Si 膜の Si-OH 基とエポキシ樹脂の水酸基の間で水素結合が形成されていた状態から、高温試験後には Fig. 4.19(b)に示すように脱水し、より強固な共有結合を形成した可能性もある。Table 4.1 に示すように、樹脂/C-H-Si 膜界面に存在する Si-O の方が、C-H-Si 膜/銅基板界面に存在する Cu-O、Fe- O、Cr-O より酸素との結合エネルギーも大きいため、高温試験後は樹脂/C-H-Si 膜界面の方が界面強度を保持していたと予想される。

Table 4.2 Surface compositions obtained by XPS analysis.

Film	Grain coverage (%)	C1s (at%)	Si2p (at%)	O1s (at%)	N1s (at%)
(a)	1.5	61.5	19.5	17.9	1.1
(b)	94.7	56.6	17.1	25.8	0.5

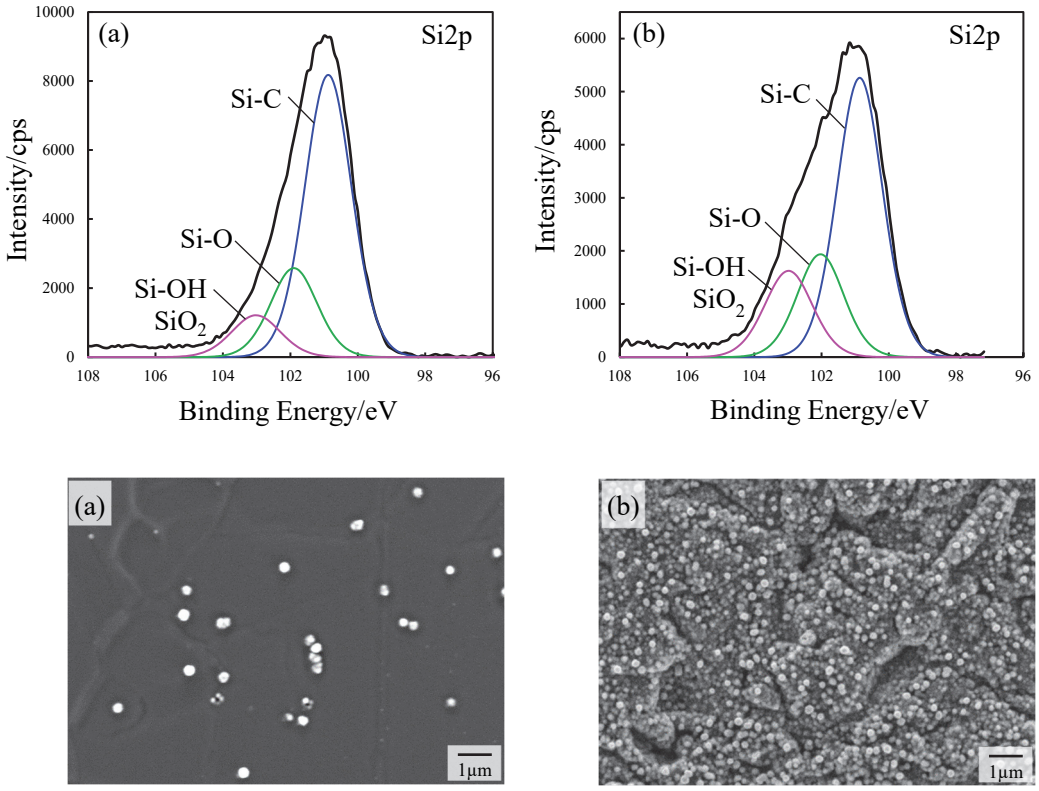


Fig. 4.18 Si2p spectrum of the C-H-Si film surface obtained by XPS analysis and surface SE images: (a) film with small film grain coverage, (b) film with large film grain coverage.

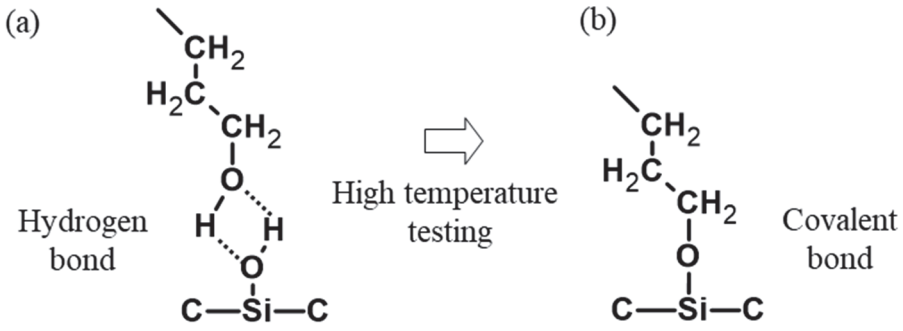


Fig. 4.19 Change in bonding of resin/C-H-Si film interface due to high temperature testing: (a) before high-temperature testing, (b) after high-temperature testing.

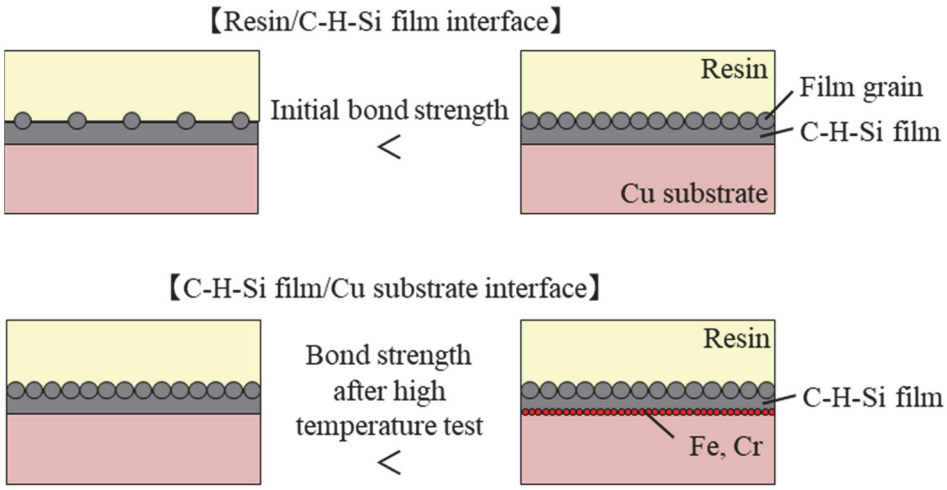


Fig. 4.20　Interface morphology having high bond strength even after high temperature testing.

これまでの結果から、高温試験後も接合強度を保持する界面形態を 2 つの界面に分けて整理する。Fig. 4.20 に示すように、初期の接合強度には、樹脂/C-H-Si 膜界面で成膜粒のナノ凹凸によるアンカー効果と Si の酸化官能基による化学的親和性の効果により高い接合高度を発現する。473 K の高温試験後では、加熱により C-H-Si 膜/銅基板界面に介在する酸素と銅の結合力が低下し、膜/銅基板間の界面強度が低下するが、膜/銅基板界面に酸素との結合エネルギーが高い Fe、Cr を介在させることにより、結合力を強化することができた。2 つの界面での強化機構により、高温試験後も高い接合強度保持できたと考えられる。

4.5　結言

C-H-Si 膜をインサート材とした銅と樹脂との接合において、高温試験後の接合強度の低下要因を考察し、接合強度の改善を図った結果、以下の結論を得た。

(1) 高温試験後に接合強度は低下し、膜/銅基板界面ではく離した。接合強度の低下は、加熱により銅と酸素の結合力が弱くなり、膜/銅基板の界面強度が低下したためと推察される。

(2) 膜/銅基板の界面に酸素との結合エネルギーが大きい Fe、Cr を介在させたところ、高温試験後の接合強度が改善し、1000 h 後も 30 MPa 以上の接合強度を保持した。今後、更なる接合強度改善のためには、膜/銅基板界面の Fe、Cr 粒子の最適な付着条件を見出すことが必要である。

(3) 樹脂/膜界面は主に C-H-Si 膜の Si の酸化官能基を介して接合しており、Si-O の強固な結合により、高温試験後も界面強度を保持したと考えられる。

第 5 章　高熱伝導・熱応力緩和材料の創製と応力緩和効果の検証

5.1　緒言

パワーモジュールや LED などの電子デバイスは、物性の異なる材料が積層された構造をとることから、製造プロセスや動作環境で異種材料間の熱膨張差により熱応力が発生する。高信頼性や耐久性を保証するためには、発熱源からの効率的な放熱と、構成材料間の熱膨張差を解消して、熱応力を緩和することが必要である。

本章では、セラミックス絶縁板の熱応力低減のため、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の間にインサート材として用いる高熱伝導・非接合積層構造体を創製し、その熱的機能を検証した。非接合積層構造体はトポロジー最適化による熱応力緩和設計で得られた多数のスリット構造を具現化したものである。高熱伝導性の配向性グラファイトシートと Al 箔を非接合状態で積層し、非接合界面に起因する材料の柔軟性による熱応力緩和性と、グラファイトシートの連続性による高熱伝導化を図った新規複合材料を創製した。パワーモジュール構造を模擬したモデル構造体を用いた冷熱サイクル試験を実施し、セラミックス絶縁板のへ熱応力緩和効果を検証した。

5.2　材料のコンセプト

5.2.1　熱応力緩和効果

1.1.2 項に示したように、従来、パワーモジュールにおいて、熱膨張差のあるセラミックス絶縁板と金属冷却器の間に放熱板を配置することや、放熱板と金属冷却器との間にグリスを設けることで、材料間に生じる熱応力を緩和させている。しかし、今後高温動作化が進み、より大きな熱応力が発生する場合、これらの方法だけでは不十分な恐れがある。本研究ではグリスを介さずに直接冷却器と接合し、高い放熱性を維持したまま、熱応力を緩和する構造体を考案した。

パワーモジュールを想定した異材積層構造体を対象に、トポロジー最適化[100, 101]を用いて熱応力緩和構造を設計した[117]。Fig. 5.1 に示すパワーモジュールにおいて最も熱膨張差があるセラミックス絶縁板と金属冷却器の間を設計領域とした。Si 層が基準温度を超えない範囲（制約条件）で、領域全体の Von Mises 応力（目的関数）を最小化するように材料配置（設計変数）を決定した。最適化で得られた熱応力緩和構造を Fig. 5.1 に示す。各層の面方向を XY 方向、積層方向を Z 方向とした。解析の結果、熱流束に沿って熱源から冷却器へ放射状に広がる多数のスリットが入った構造が得られた。

同じアルゴリズムを用いて、Fig. 5.2(a)に示す 3 次元モデルを対象に熱応力緩和構造を設計すると、Fig. 5.2(b)に示す熱源から冷却器へ同心円状に広がるスリット構造が得られた。両モデルに共通してスリット構造が得られており、この構造が熱応力緩和効果に有効と考えられる。スリット構造により変形領域が分断され、各変形領域の拘束が小さくなることで、熱応力緩和効果が得られると推察される。

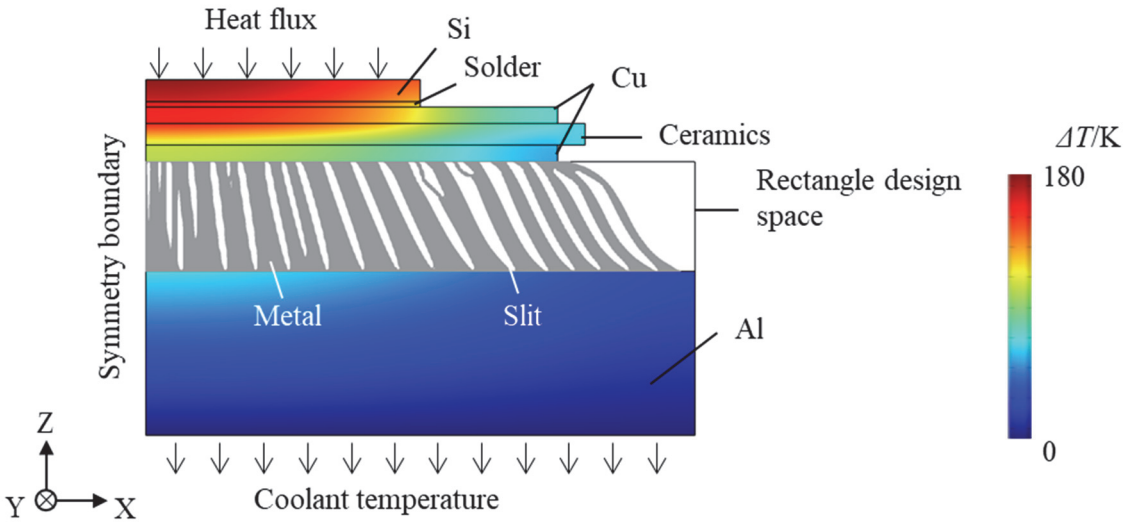


Fig. 5.1 Two-dimensional thermal stress relaxation structure design of power module by topology optimization.

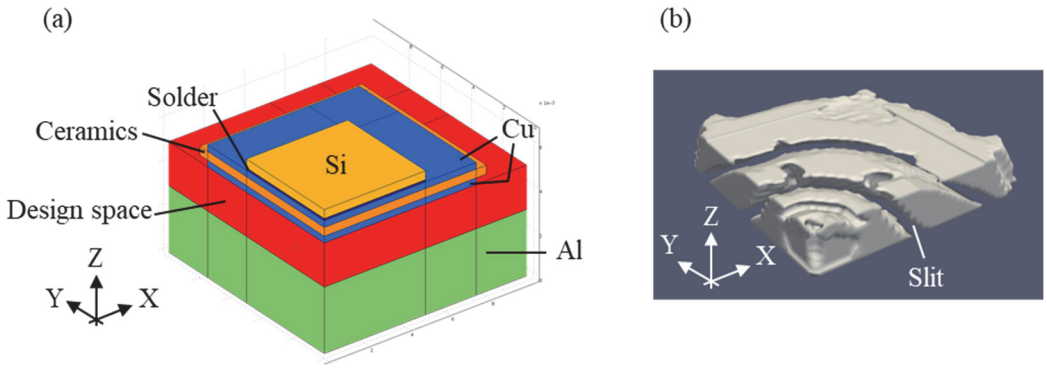


Fig. 5.2 Three-dimensional thermal stress relaxation structure design of power module by topology optimization:(a) Design space, (b) Three-dimensional thermal stress relaxation structure design.

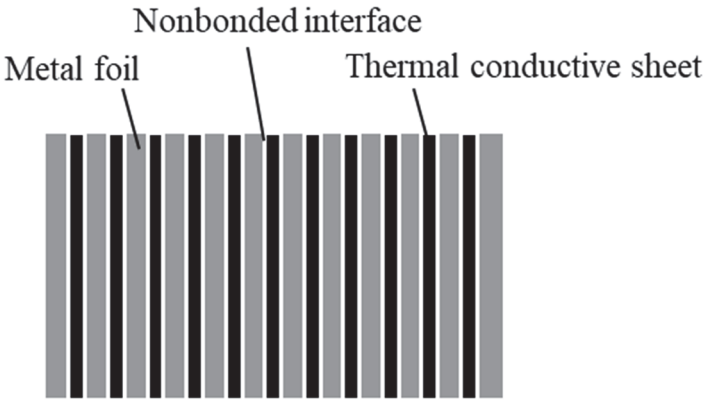


Fig. 5.3 Thermal stress relaxation by nonbonded laminated structure with thermal conductive sheet.

しかし、Fig. 5.1、Fig. 5.2 のようなスリット構造を機械加工等で作製することは現実的ではない。そこで、Fig. 5.3 に示すように熱伝導性シートを非接合状態で積層し、隣接相互間に自由界面を持たせることにより、変形領域を分断し、スリット構造と同様の効果を得ようと考えた。ここで、非接合状態とは、化学的、および機械的な結合を持たない状態を指す。非接合積層構造はバルク体と比較して柔軟な構造となるため、熱応力を逃がすように変形することが可能となり、熱応力緩和効果が期待できる。

5.2.2 高熱伝導化

本研究では、材料を高熱伝導化するために、厚さ 40 μm の配向性グラファイトシート（(株)カネカ製「GraphinityTM」）を用いた。このシートは、面方向に高熱伝導（1500 W/mK）、かつ低熱膨張率（0 ppm/K）であり、他の高熱伝導性炭素材料より比較的安価である。また、シートは連続体であるため、各種炭素繊維や炭素粉などの不連続体による複合化よりも効率的に熱伝導率を向上させる効果が期待できる。ただし、このシートは厚み方向の熱伝導率が低く、5 W/mK であり、熱伝導に異方性がある。

グラファイトシートは金属との接合性が悪く、軟らかいため、グラファイトシートを保持し、上下の金属と接合させるための支持体として、Al 箔をグラファイトシートと交互に積層した。同様の方法で Cu とグラファイトシートの複合化も可能であるが、今回は Cu よりも低密度、低弾性率である Al を選択した。

5.3　実験方法

5.3.1　Al/グラファイト複合材の作製

熱応力緩和効果を発現するためには、非接合界面を有し、かつ、自立した積層体が必要である。積層形態としては、重層、折曲、巻回構造等が考えられるが、電池やコンデンサの作製で実績があり、生産性の高い巻回構造を選択した。Al 箔とグラファイトシートを巻き、終端部の Al 箔を接合して留めることで、積層ロール構造を作製し、自立体とした。

作製工程の外観写真を Fig. 5.4 に示す。20 μm 厚の Al 箔（A1085、H18、現（株）UACJ（旧日本製箔（株））製）と 5.2.2 項で示した厚さ 40 μm のグラファイトシートを巻回機により自動で交互に巻回した。後述の熱伝導率測定用にはϕ20 mm、モデル構造体の作製用にはϕ38 mm になるまで巻回した（Fig. 5.4 (a)）。巻回後、巻回機から巻回体を取り外し、中心部にできた空洞にϕ4 mm の Al 棒（A2017）を芯棒として挿入した（Fig. 5.4(b)）。その後、巻回体の外周部の数層を Al のみの層とし、終端部を軸方向にレーザー溶接にて接合した（Fig. 5.4(c)）。終端部を接合した巻回体をワイヤーカットで所定の厚さに切断し、切断面を＃600 で研磨した（Fig. 5.4(d)）。

5.3.2　Al/グラファイト複合材単体の熱伝導率および熱膨張率の測定

Al/グラファイト複合材単体の熱伝導率測定用に、Al 箔とグラファイトシートの厚みと巻き数を調整し、グラファイトシートの体積率が 10 vol%と 64 vol%の 2 種類の Al/グラファイト複合材を作製し、測定試験片とした。熱伝導率は定常法（温度傾斜法）で測定した。測定

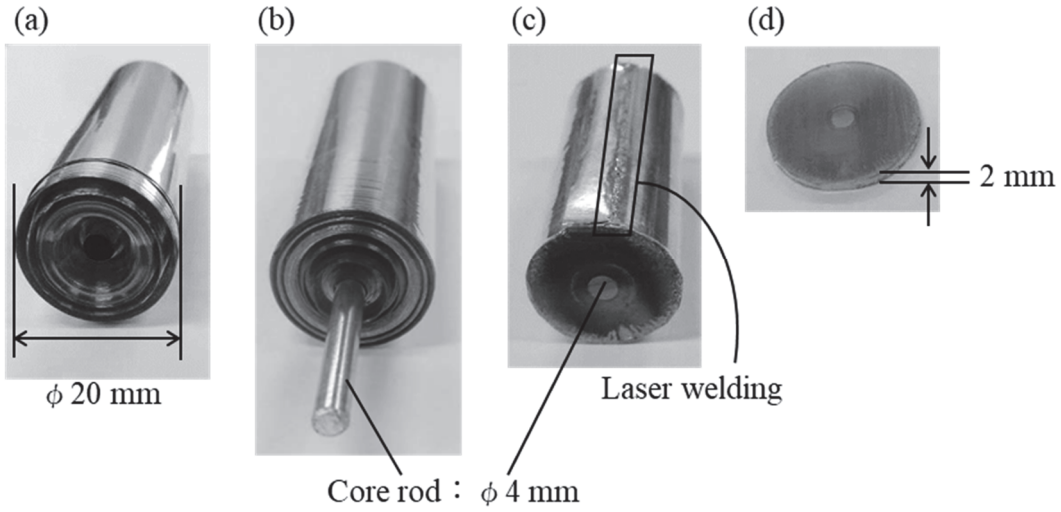


Fig. 5.4　Fabrication process of laminated Al/graphite composite roll:(a)Winding, (b)Inserting core rod, (c)Laser welding, (d)Wire-electrical discharge machining and polishing.

装置の構成図を Fig. 5.5 に示す。試験片の上下面にはグリスを塗布し、試験片と同径の真鍮棒で上下を挟んだ。上部を温調ヒータにより 403 K に加熱、下部を冷却水により 291 K に冷却し、複合材の厚み方向（グラファイトシートの面方向）に平行な熱流を定常状態になるまで流した。試験片の両端面の温度差を真鍮の温度測定により算出し、フーリエの法則を適用して熱伝導率を算出した。高熱伝導率の試験片では、試験片の上下面の熱抵抗が熱伝導率に大きく影響するため、厚みの異なる 18、28、46 mm の 3 つの試験片を測定し、上下面の熱抵抗を算出し、その熱抵抗分を差し引いて Al/グラファイト複合材の熱伝導率を算出した。

Al/グラファイト複合材の熱膨張率は、デジタル画像相関（DIC）[130]法によって測定した。Fig. 5.6 に示すように、2 mm 厚に切断した Al/グラファイト複合材（グラファイトシート 64 vol%）に DIC 用マーカを塗布し、ホットプレート上に設置し、298 K～453 K の温度域

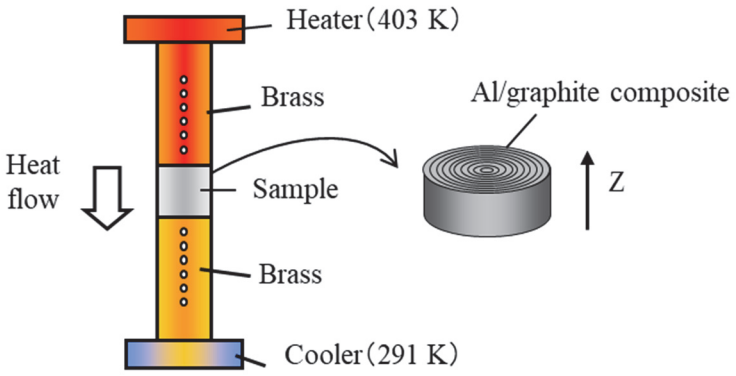


Fig. 5.5 Measurement of thermal conductivity by steady-state method.

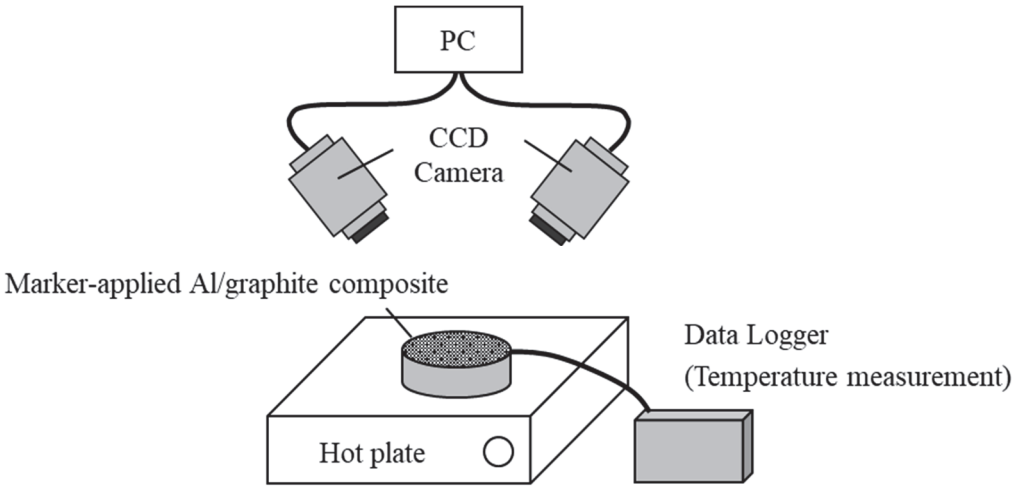


Fig. 5.6 Measurement of thermal expansion coefficient by Digital Image Correlation.

において画像を取得した。カメラのレンズが過度に加熱されるのを避けるため、453 K を上限温度とした。画像は、16M 画素の CCD カメラ 2 台を使用してステレオ撮影した。撮影画像について、画像相関法解析ソフト（Correlated Solutions 社製 VIC-3D）によって複合材の径方向（積層方向）の熱膨張ひずみの変化を解析し、熱膨張率を求めた。

5.3.3 Al/グラファイト複合材をインサート材としたモデル構造体の作製

複合材による熱応力緩和効果を検証するために、Fig. 5.7 に示すように、複合材をインサート材として DBA 基板（Al/AlN/Al、0.25/1.00/0.25 mm、三菱マテリアル製）と Al（A3003）板を接合したセラミックス/金属構造体（以後、モデル構造体と記す）を作製した。このモデル構造体は、Fig. 5.1 に示すような最表面に発熱源であるパワー素子が実装されることを想定したパワーモジュールを模擬した構造である。ここで、複合材中の Al 箔とグラファイトシートの積層面は、DBA 基板面や Al 板面と垂直（Z 方向）になるようにした。熱膨張率 3 ppm/K の AlN と熱膨張率 23 ppm/K の A3003 の熱膨張差を解消する効果と、熱伝達方向とグラファイトシートの面方向を同じにして、放熱効率を高める効果を狙った。

Fig. 5.8 に示す工程で複合材をインサート材としたモデル構造体を作製した。5.3.1 項の方法により、φ38 mm になるまで 17 m の Al 箔とグラファイトシートを 200 周巻き、中心部に芯棒を挿入した。芯棒は外径 4 mm、肉厚 1 mm の Al パイプ（A6063）内に、Al 箔とグラファイトシートを巻いて詰めた棒とした（Fig. 5.8(a)）。その後、ワイヤーカットで 2 mm 厚に切断し、切断面を研磨した（Fig. 5.8(b)）。24×24×t1.5 mm の DBA 基板と、24×24×t9 mm の Al（A3003）板の間に、上記の複合材を挟み、150 μm 厚の Al ろう箔（BA4004、Al-10Si-1.5Mg）を用いて、温度 877 K、真空度 10^{-5} Pa、炉内に酸素のゲッターとして Mg（マグネシウム）を設置した状態で複合材の上下面を真空ろう付けした（Fig. 5.8(c)）。ろう付け後に、上下の基板からはみ出した複合材を切除した（Fig. 5.8(d)）。

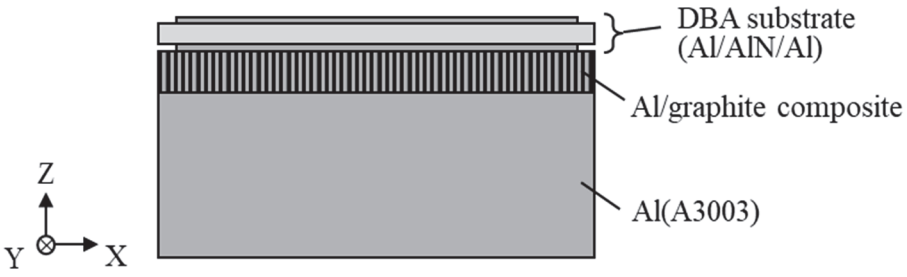


Fig. 5.7 Schematic illustration of model structure inserted Al/graphite composite for experimental evaluation.

接合形態としては、複合材中の Al と DBA 基板の Al、複合材中の Al と Al(A3003)板は Al ろうによって金属接合され、複合材中のグラファイトシートと DBA 基板の Al、Al（A3003）板は、低熱伝導率で潮解性のある炭化物（Al_4C_3）を形成せずに密着した状態を目指した。

また、比較材として、純 Al（A1050）をインサート材とした DBA 基板/A3003 構造体（以後、比較構造体と記す）も作製した。比較構造体は DBA 基板と Al(A3003)板の間に 24×24×t2 mm の純 Al（A1050）板を挟み、同様の条件で作製した。Fig. 5.9 に比較構造体の外観写真を示す。ろう付け後に、モデル構造体と比較構造体について超音波顕微鏡により接合状態を観察した。また、Al ろう付け界面の熱伝導性を確認するため、373 K 設定のホットプレート上に二つの構造体を同時に設置し、各構造体において、設置直後から定常状態になるまで、最上面の Al 全面の平均温度を赤外線カメラで 0.1 s 毎に測定した。温度測定には、最上面に黒鉛塗料をスプレーで塗布した構造体を用いた。

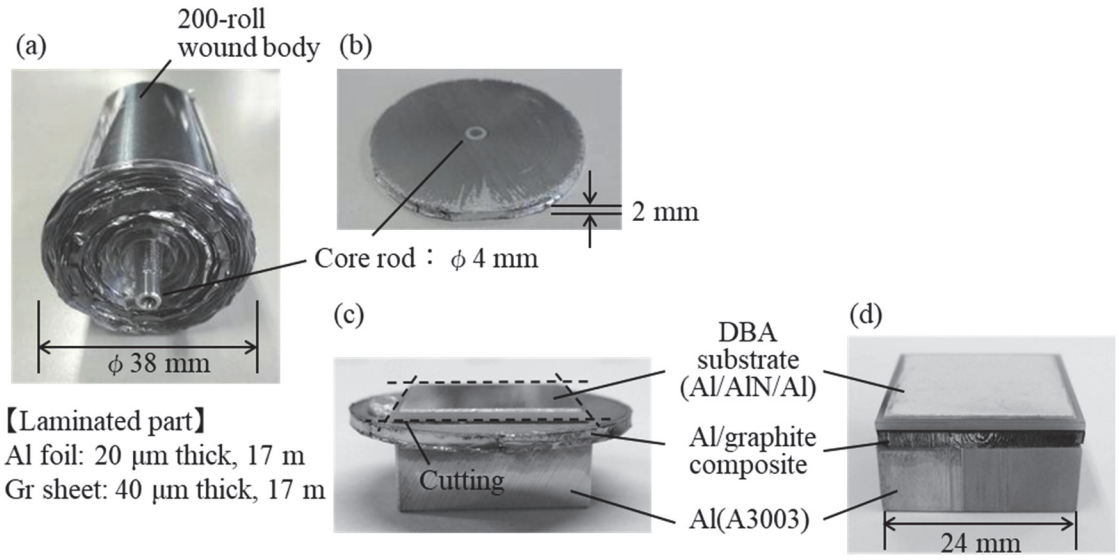


Fig. 5.8 Fabrication process of model structure inserted Al/graphite composite:
(a) Winding, (b) After cutting and polishing, (c) After brazing, (d) After cutting (model structure).

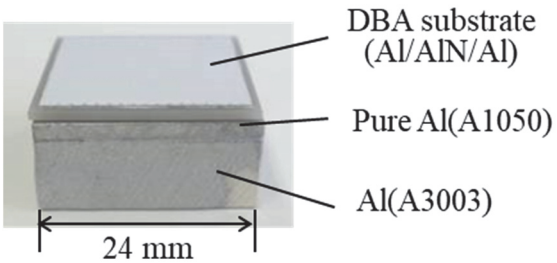


Fig. 5.9 Comparative structure inserted pure Al.

5.3.4　モデル構造体の冷熱サイクル試験および形状、ひずみ、残留応力の評価

モデル構造体と比較構造体を冷熱衝撃試験装置（TSV-40ht、現エスペック（株）（旧タバイ・エスペック（株））製）内の棚に設置し、加熱と冷却を繰り返す気相冷熱サイクル試験を行なった。この試験は、Fig. 5.10 に示す温度履歴のように、大気雰囲気中で 233 K と 473 K の間で温度上昇と温度下降をそれぞれ 1200 s 間隔で繰り返して行なった。5.3.2 項に述べた DIC 法によって、ろう付け後（冷熱サイクル試験前）および 100 サイクル後に、室温において各構造体の最表面の三次元形状を計測した。さらに、423 K に加熱した時の室温基準の最表面のひずみ分布も測定した。

また、ろう付け後（冷熱サイクル試験前)、100 および 200 サイクル後の残留応力の変化を計測した。応力計測には X 線回折法が有用である[131, 132]。Fig. 5.11 に示すように、モデル構造体の DBA 表面の Al 層中央部を矩形状に一部除去し、露出した AlN の残留応力を

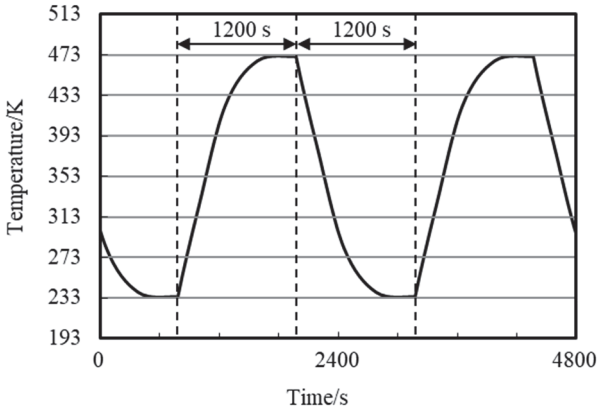


Fig. 5.10　Temperature profile at thermal cycle test.

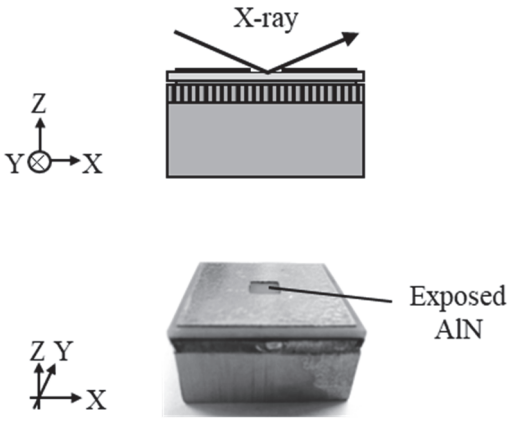


Fig. 5.11　Residual stress measurement on AlN by x-ray diffraction method.

X 線回折法により計測した。DBA 表面の Al 層の厚さは 0.25 mm と薄いため、除去による残留応力の変化は小さいと考えられる。試料表面法線と回折面法線がなす角 ψ を変化させながら、回折角 2θ を計測し、2θ-$\sin^2\psi$ 線図の傾きから応力値を求めた。特性 X 線に Cu-Kα 線を用いて高感度な応力計測ができるよう、回折角度が大きい AlN(205)面（2θ＝148.33°）を測定した。並傾法により X 方向の残留応力を計測した。X 線的弾性定数は単結晶の弾性定数をもとに Kröner モデル[133]によって求めた。さらに、超音波顕微鏡により接合状態を観察した。

5.4　Al/グラファイト積層ロール型複合材

5.4.1　Al/グラファイト複合材単体の熱伝導率

Fig. 5.12 に Al/グラファイト複合材の径方向と厚み方向の断面の光学顕微鏡像を示す。芯棒の周りと外周部を除く大部分の積層部に緩みのない Al/グラファイト積層ロール型複合材（自立片）を得ることができた。

Al/グラファイト複合材の厚み方向（Fig. 5.12 の Z 方向）の熱伝導率は、グラファイトシートの体積率が大きくなるほど高くなり、グラファイトシート 10 vol%では 350±10 W/mK、64 vol%では 837±53 W/mK であった。64 vol%では銅の 2 倍以上の非常に高い熱伝導率を呈した。

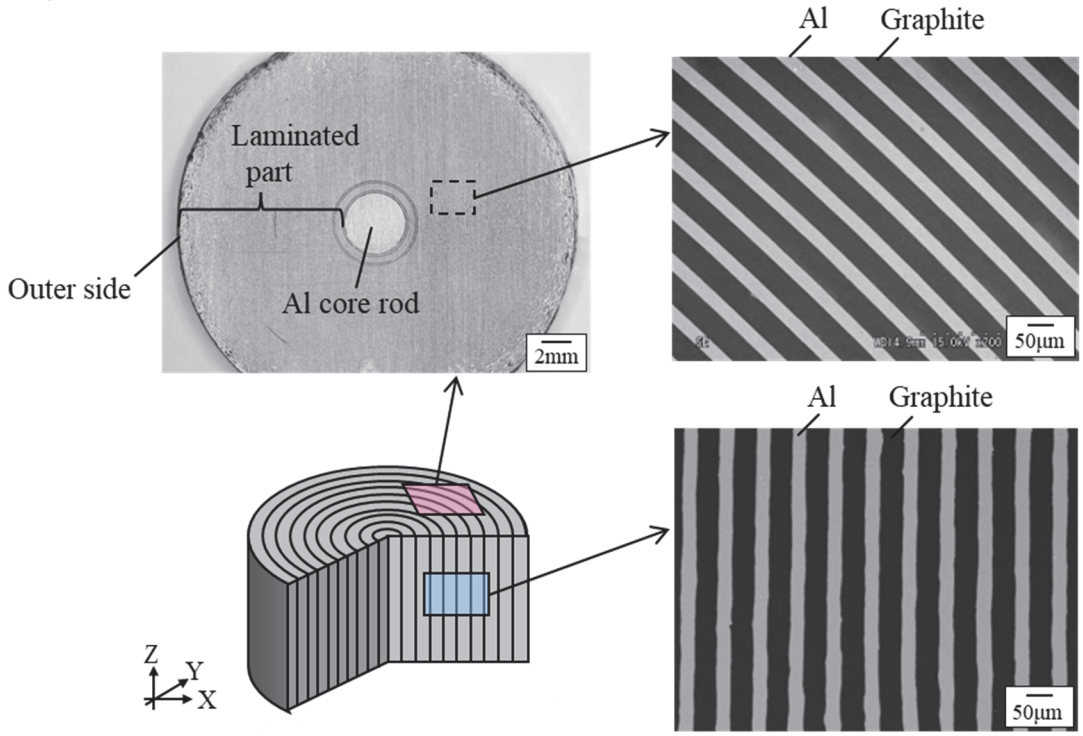


Fig. 5.12　Microstructure of Al/graphite composite roll.

複合材を構成するグラファイトシートの熱伝導率に異方性があることから、この複合材は熱伝導率に異方性がある。そこで、各方向について積層複合材料のモデル[134]を用いて、熱伝導率の理論値を求めた。Al/グラファイト複合材の厚み方向、すなわちグラファイトシートの面方向に平行な方向については、積層複合材料の並列モデルを適用する。

$$\lambda_{ct} = \lambda_{gp} V_g + \lambda_{Al} V_{Al} \tag{5.1}$$

ここで、λ_{ct} は複合材の厚み方向の熱伝導率、λ_{gp} はグラファイトシートの面方向の熱伝導率、λ_{Al} は Al の熱伝導率、V_g はグラファイトシートの体積率、V_{Al} は Al の体積率である。式(5.1)に、λ_{gp}（1500 W/mK）と λ_{Al}（238 W/mK）を代入して λ_{ct} を計算すると、V_g が大きくなるほど λ_{ct} は高くなり、グラファイトシート 10 vol%では 364 W/mK、64 vol%では 1046 W/mK となる。今回のいずれの実測値も理論値より少し低い値となった。この理由は、各試験片の表面粗さが 5 μm 程度、平行度は 20 μm 程度あり、試験片の傾きによる片当たりやグリス塗布量の違いにより、熱伝導率測定時に熱の一次元性が十分に保たれていなかったためと推察される。実際にグラファイトシート 64 vol%の試験片では、試験片上の真鍮の熱量と比較して、試験片下の真鍮の熱量は一割程度低かった。また、温度は中心部を測定しているため、片当たりなどにより中心部とそれ以外の部位の温度が異なると誤差要因となる。高熱伝導性の試験片では、試験片内で温度分布ができやすいことから、高熱伝導性のグラファイトシート 64 vol%の試験片は、10 vol%の試験片よりも理論値からの低下が大きかったと推察される。測定可能な温度差を生じさせるために長い試験片を測定したことも、熱の一次元性を保ちにくい要因だったと考えられる。

同様の方法で、V_g を大きくする、もしくは Al よりも高熱伝導性の Cu を用いれば、より高熱伝導性の複合材を作製できる。また、今回は実測値を測定していないが、Al/グラファイト複合材の径方向、すなわちグラファイトシートに垂直な方向（Fig. 5.12 の X または Y 方向）について理論値を求めた。巻回構造は考慮せずに簡易的に積層複合材料の直列モデルを適用する。

$$\lambda_{cr} = \lambda_{gt}\lambda_{Al} / (\lambda_{gt} V_{Al} + \lambda_{Al} V_g) \tag{5.2}$$

ここで、λ_{cr} は複合材の径方向（Fig. 5.12 の X 方向）の熱伝導率、λ_{gt} はグラファイトシートの厚み方向の熱伝導率である。式(5.2)に λ_{gt}（5 W/mK）と λ_{Al} を代入して計算すると、V_g が

大きくなるほど、λ_{cr}は低くなり、グラファイトシート 64 vol%では 8 W/mK となる。Al 箔とグラファイトシート界面の熱抵抗もあるため、径方向の熱伝導率はさらに低いと推察される。以上から、Al/グラファイト複合材を用いて構造体を構成する場合は、複合材の熱伝導率の異方性を考慮して、シートの面方向が熱伝導方向になるように設計する必要がある。

5.4.2　Al/グラファイト複合材単体の熱膨張率

Al/グラファイト複合材単体を 453 K に加熱した時の X 方向の熱膨張ひずみの分布を DIC 法で計測した結果を Fig. 5.13(a)に示す。Fig. 5.13(a)中の線で示す中心からの距離に対する X 方向のひずみを Fig. 5.13(b)に示す。外周部と芯棒がある中心部にはひずみ分布があった。芯棒がある中心部に生じたひずみ分布は、巻回後に芯棒を挿入する際に生じた緩みが解消する方向に膨張したことが原因と推察される。外周部に生じたひずみ分布は、外側に自由膨張しやすい外周部の数層が Al 箔で構成されていることが原因と考えられる。そこで、ひずみ分布が生じた外周部と芯棒のある中心部を除く複合材の積層部に着目すると、熱膨張ひずみの温度依存性から、298 K～453 K での複合材の X 方向の熱膨張率は 13 ppm/K と算出された。AlN と Al のほぼ中間の値となり、モデル構造体の中で熱膨張率が傾斜的に変化し、1.2.3 項の Fig. 1.11 に示す熱膨張率の値として好ましい値となった。

複合材の熱膨張率の理論値は諸説ある[134]が、いずれにしても複合材の径方向の熱膨張率は、Al の熱膨張率（23 ppm/K）とグラファイトシートの厚み方向の熱膨張率（32 ppm/K

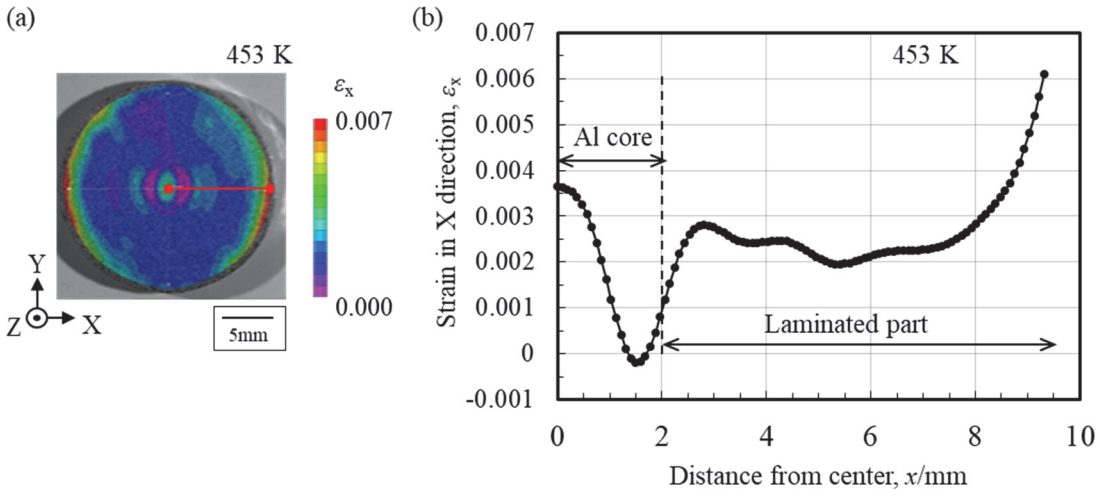


Fig. 5.13　Measurement of thermal expansion coefficient by Digital Image Correlation:
(a) Distribution of strain in X direction of Al/graphite composite,
(b) Strain distribution along the center line of Al/graphite composite at 453K.

程度）の中間の値となる。今回の熱膨張率の実測値がその値よりも小さくなったのは、Al 箔とグラファイトシートを巻いて外周部を拘束していることで、グラファイトシートの面方向の低い熱膨張率（0 ppm/K）が影響したためと推察される。

5.5　モデル構造体の冷熱サイクル試験による形状、ひずみ、残留応力の変化

5.5.1　ろう付け後の断面像、超音波顕微鏡像および熱伝達

Fig. 5.8(c)に示す複合材をインサート材としたモデル構造体の中央部断面 Fig. 5.14(a)の実態顕微鏡像を Fig. 5.14(b)に、エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）分析による元素分布の結果を Fig. 5.14(c)、Fig. 5.14(d)に示す。Al 同士は Al ろうによって接合され、Al とグラファイトシート間は空隙なく、低熱伝導率で潮解性のある炭化物は形成されずに密着状態に作製できた。

Fig. 5.8(d)に示す複合材の切除面の拡大像を Fig. 5.15 に示す。複合材を切断しても、複合材が剥がれ落ちることはなかった。このことから複合材の上下面が Al ろう付けによって強固に接合されていることがわかった。また、Fig. 5.15 から、複合材が変形しながら接合されている様子が観察された。ろう付けは 877 K の高温で行っており、冷却過程で熱膨張率の小

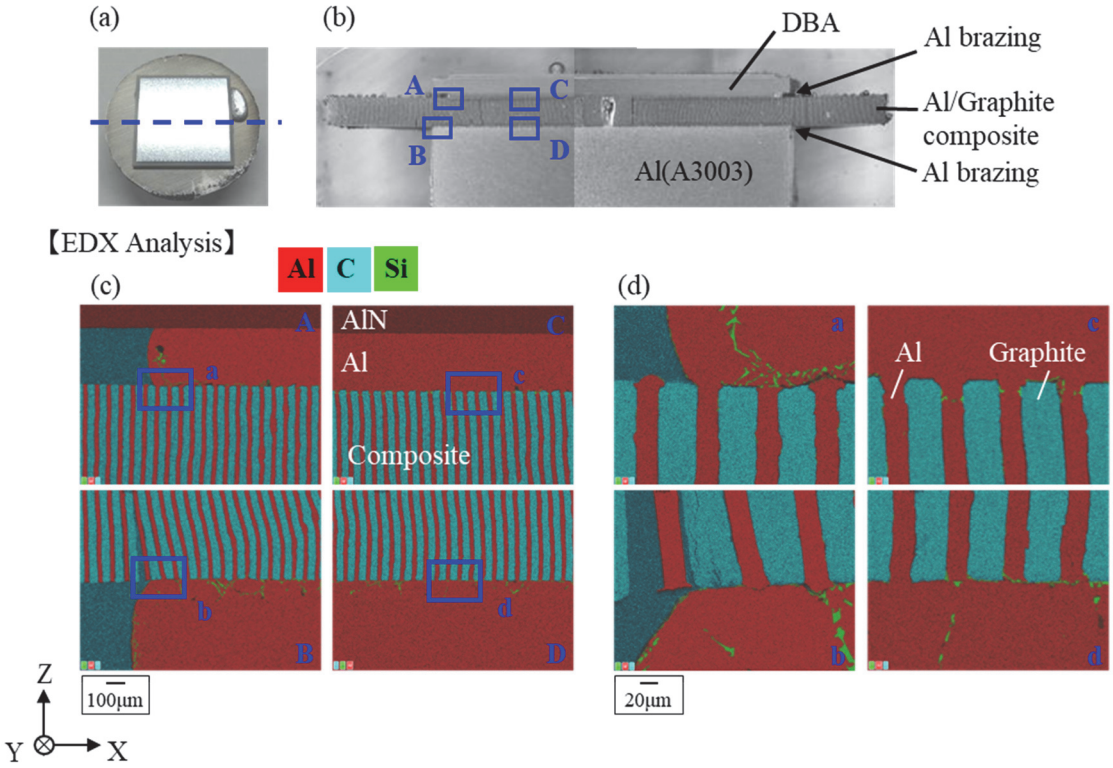


Fig. 5.14　Cross-sectional image and element distribution by EDX analysis of the center of the model structure inserted Al/graphite composite :(a) Cut section, (b) Cross-sectional image, (c) Element distribution by EDX analysis, (d) Enlarged view of (c).

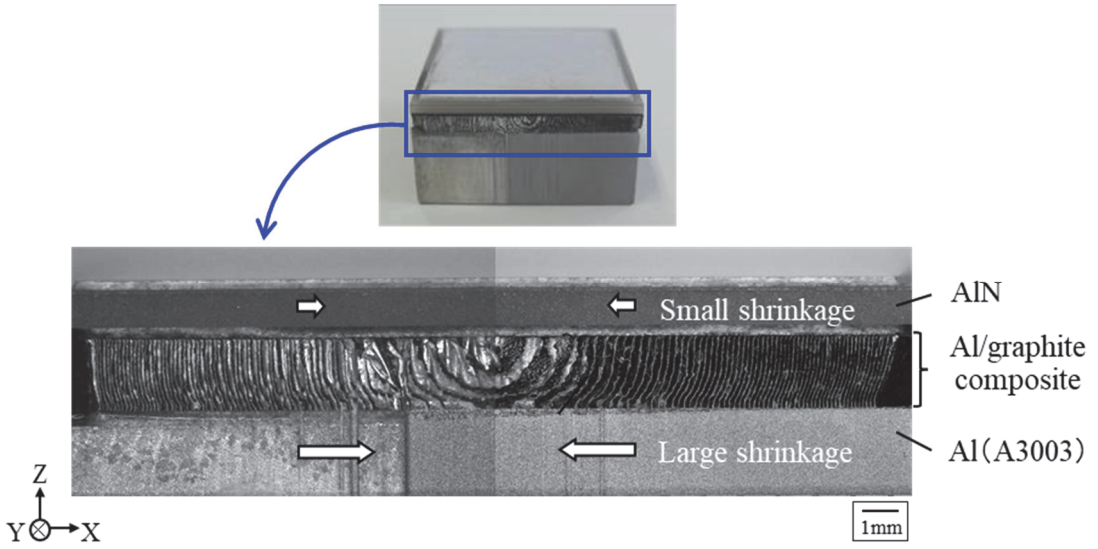


Fig. 5.15 Side view of model structure inserted Al/graphite composite.

さい AlN と大きい Al（A3003）で収縮量が異なる。その熱膨張差を解消するように複合材が柔軟に変形しながら接合されていることがわかった。

ろう付け後の残留応力測定試験片における超音波顕微鏡像を Fig. 5.16 に示す。Fig. 5.16(a)に DBA 基板全体、Fig. 5.16(b)に DBA の下界面、Fig. 5.16(c)に Al(A3003)の上界面を示す。いずれの構造体も構造体内部にき裂やボイドは確認されず、ろう付け状態は良好であった。

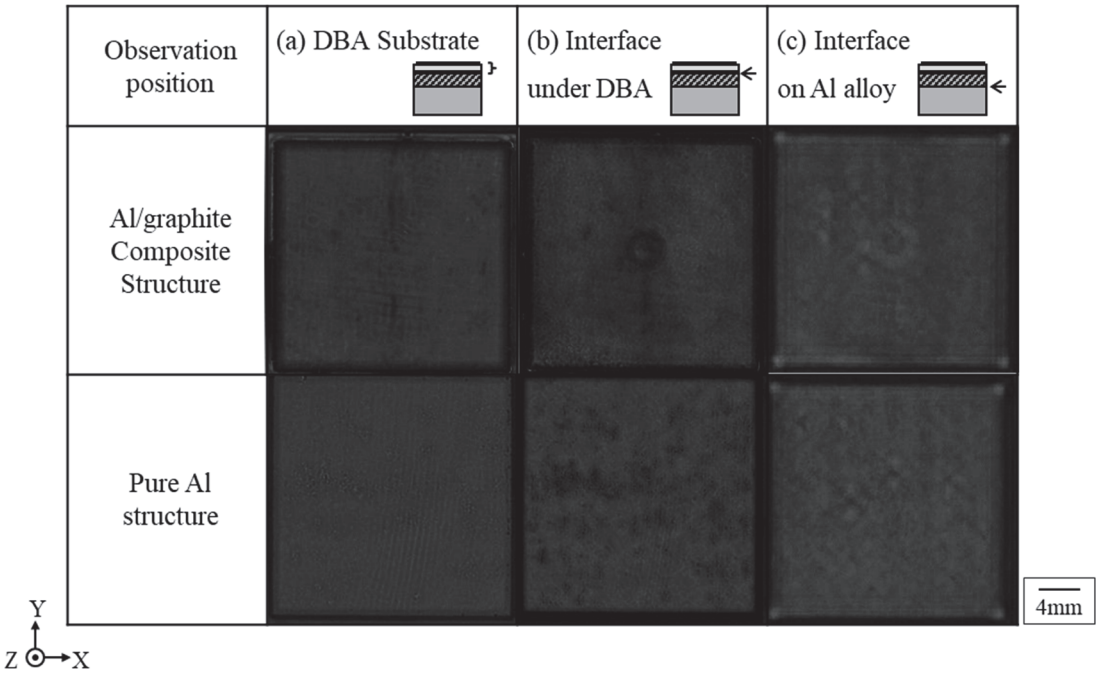


Fig. 5.16 Scanning acoustic tomography images after brazing.

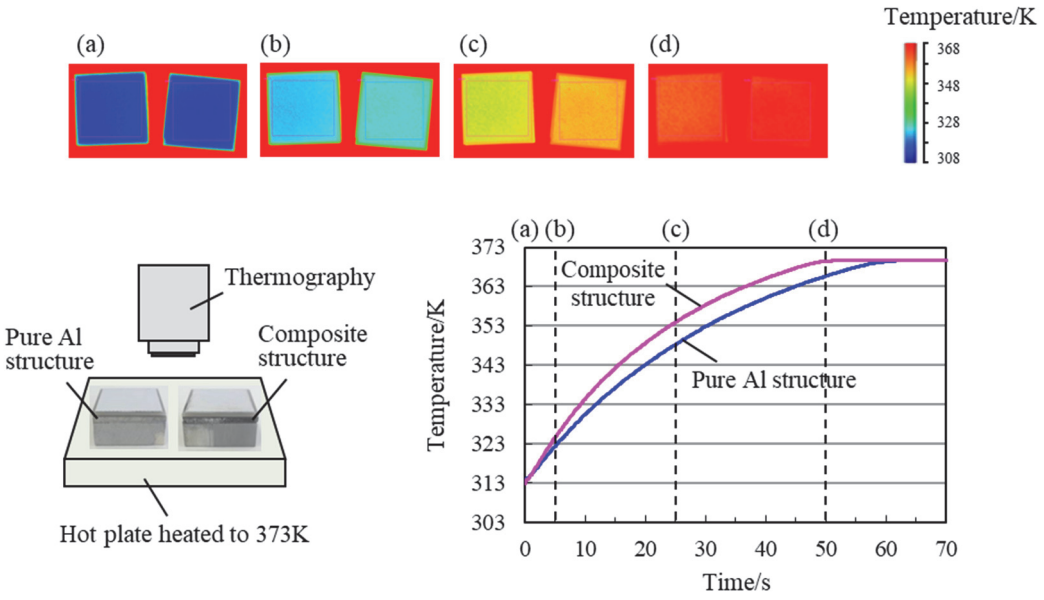


Fig. 5.17 Surface temperature change against time measured by infrared thermography: (a) Start of measurement, (b) After 5 s, (c) After 25 s, (d) After 50 s.

さらに、373 K に加熱したホットプレート上に設置した各構造体の温度変化をサーモグラフィーで測定した結果を Fig. 5.17 に示す。加熱直後から定常状態になるまで複合材をインサート材としたモデル構造体の方が、温度が高く、純 Al をインサート材とした比較構造体よりも短時間で定常状態に達した。この温度差や時間差は構造体の熱伝導率の差、すなわち複合材と純 Al の熱伝導率の差に起因するものであり、ろう付け界面で熱は良好に伝達していると考えられる。

5.5.2 冷熱サイクル試験前後の形状とひずみ

DIC 法で測定した室温における各構造体の最表面の対角方向の高さ方向のプロファイルを Fig. 5.18 に示す。ろう付け後は、いずれの構造体も上に凸の反り変形をしており、複合材をインサート材としたモデル構造体は純 Al をインサート材とした比較構造体の約半分の反りであった。また、冷熱サイクル試験 100 サイクル終了後は、純 Al をインサート材とした比較構造体では、最表面の中央部が下に凸のうねり変形が確認されたが、複合材をインサート材としたモデル構造体では、100 サイクル終了後でも、ろう付け後と比較して形状の変化はほとんどなかった。純 Al をインサート材とした比較構造体でうねり変形が生じたのは、冷熱サイクルによって生じた熱応力により、DBA 基板の Al 面で局所的に損傷や塑性変形が起こったか、DBA 基板の Al 面の結晶粒界で不連続に変形した可能性がある。あるいは、

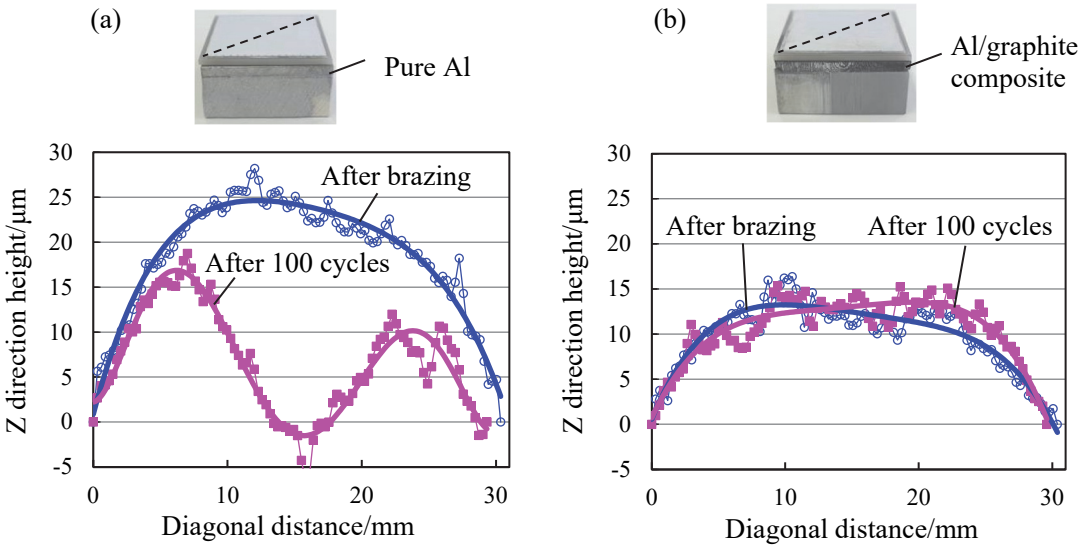


Fig. 5.18 Deformation behavior of model structure before and after 100 thermal cycles: (a) Pure Al structure, (b) Al/graphite composite structure.

5.5.3 項で詳細に示すが、100 サイクルから 200 サイクルの間で AlN が破壊したことから、100 サイクルの時点で既に超音波顕微鏡では観察できない微視的なき裂が入り、中央部が破壊して下に凸に変形した可能性もある。

冷熱サイクル試験 100 サイクル後、423 K に加熱した時の室温基準の最表面の Al 層の最大主ひずみ（見かけひずみ）の分布を Fig. 5.19(a)に示す。DIC 法により計測される見かけひずみは、熱膨張ひずみと熱応力によって発生するひずみ（機械ひずみ）の和である。純 Al をインサート材とした比較構造体では、最表面 Al 層の見かけひずみの分布が一様ではなく、室温における形状と同様に局所的塑性変形が生じていると推察される。また、中央矩形領域の AlN 層について、見かけひずみから AlN 層の熱膨張ひずみを差し引いて機械ひずみを求めた結果を Fig. 5.19(b)に示す。純 Al をインサート材とした比較構造体の機械ひずみは 0.07 %であったのに対し、複合材をインサート材としたモデル構造体は 0.03 %であり、純 Al をインサート材とした比較構造体の半分以下となった。

5.5.3 冷熱サイクル試験によるモデル構造体中の AlN の残留応力の変化

純 Al をインサート材とした比較構造体中の AlN の残留応力評価における X 線回折計測結果の一例を Fig. 5.20 に示す。冷熱サイクル試験 100 サイクル後に計測した回折プロファイルである。試料表面法線と回折面法線がなす角 ψ を 0.0～0.6 まで 0.1 刻みで変化させながら計測した。2 つの回折ピークが見られるが、低角側が AlN(205)面であり、回折プロファイ

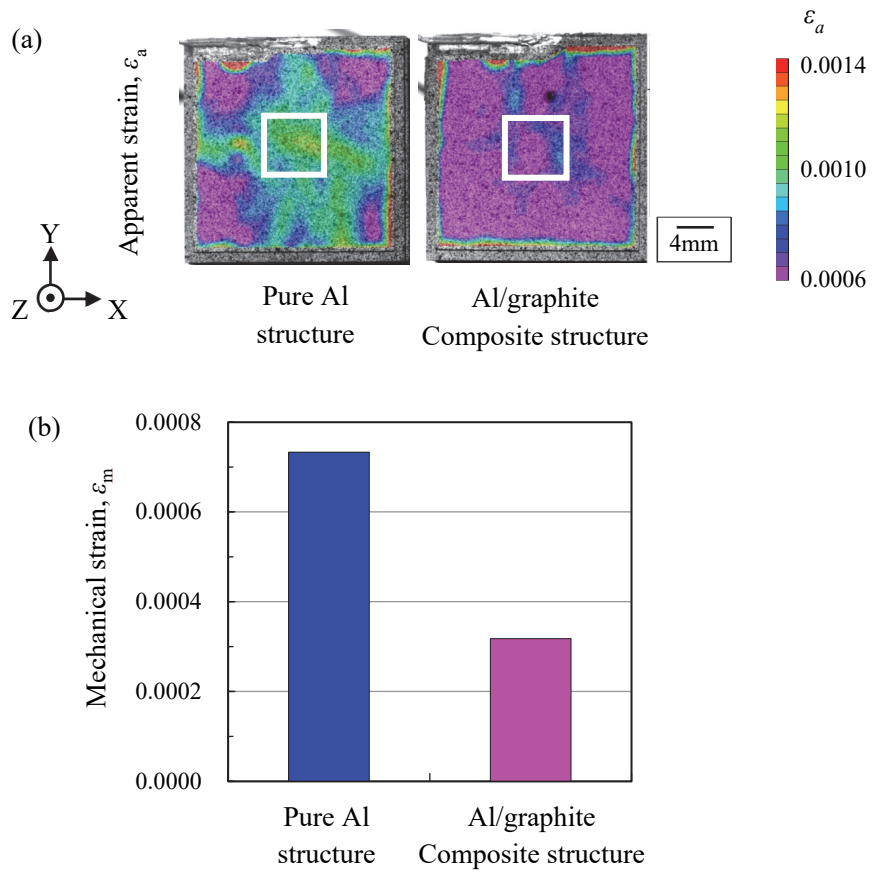


Fig. 5.19 Strain after 100 thermal cycles at 423 K in the model structure inserted pure Al and Al/graphite composite:(a) Distribution of apparent strain on the surface of model structures, (b) Mechanical strain of AlN substrate.

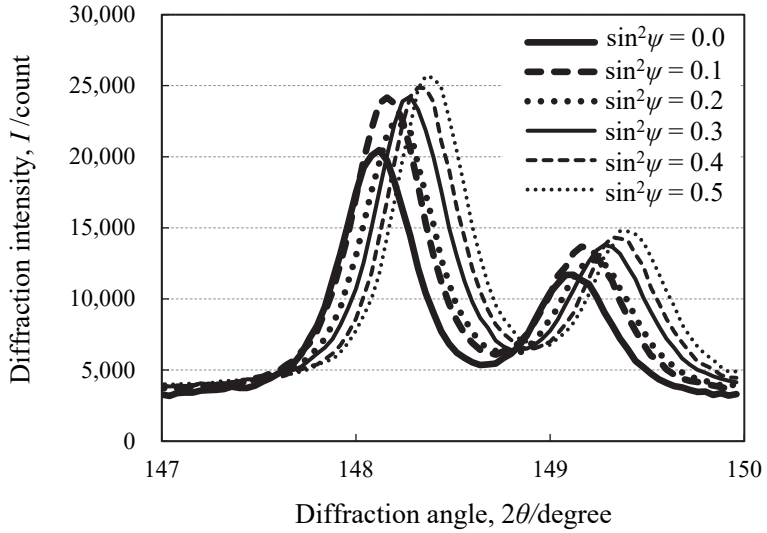


Fig. 5.20 AlN 205 diffraction profiles on the structure inserted pure Al after 100 thermal cycles for residual stress measurement.

ルを 2 つに波形分離して AlN(205)面のピーク角度を得た。構造体中の AlN 層の残留応力を測定する前に、同様の X 線回折法により、ろう付け前の AlN 層の X 方向の残留応力を測定したところ、-2±9 MPa であった。測定誤差は 2θ-$\sin^2\psi$ 線図の傾きの誤差である[131]。

5000 サイクルまでの冷熱サイクル試験による各構造体の AlN 層における X 方向の残留応力の変化を Fig. 5.21 に示す。純 Al をインサート材とした比較構造体は、ろう付け後から既に圧縮残留応力が大きく、-154±13 MPa であり、100 サイクル後には-338±4 MPa となり、圧縮側に倍増した。さらに冷熱サイクル試験を続けたところ、200 サイクル到達前に AlN 層が破壊した。冷熱サイクルにより Al 層の加工硬化が進行し、加熱過程で AlN に作用する引張応力が増加し、AlN の曲げ強度（300 MPa 程度）を越えることにより、AlN が破壊したと推察している。一方、Al/グラファイト複合材をインサート材としたモデル構造体では、ろう付け後から残留応力が-11±10 MPa であり、純 Al をインサート材とした比較構造体に比べ、ろう付けで発生する応力を 90 %以上低減できた。ろう付け後から 5000 サイクル後まで圧縮残留応力は 10～20 MPa とごくわずかであり、破壊も確認されず、純 Al の構造体と比較して 20 倍以上の熱疲労寿命が得られた。このように、冷熱サイクルで発生する熱応力だけでなく、製造プロセスで発生する初期の残留応力を大幅に低下できることは、信頼性の向上に有用と考えられる。

冷熱サイクル試験 200 サイクル後の残留応力測定試験片における超音波顕微鏡像を Fig. 5.22 に示す。図中の黒線がき裂を示している。純 Al をインサート材とした比較構造体は、200 サイクル後に DBA 基板の中心部から放射状（図中 r 方向）に複数のき裂と、周方向

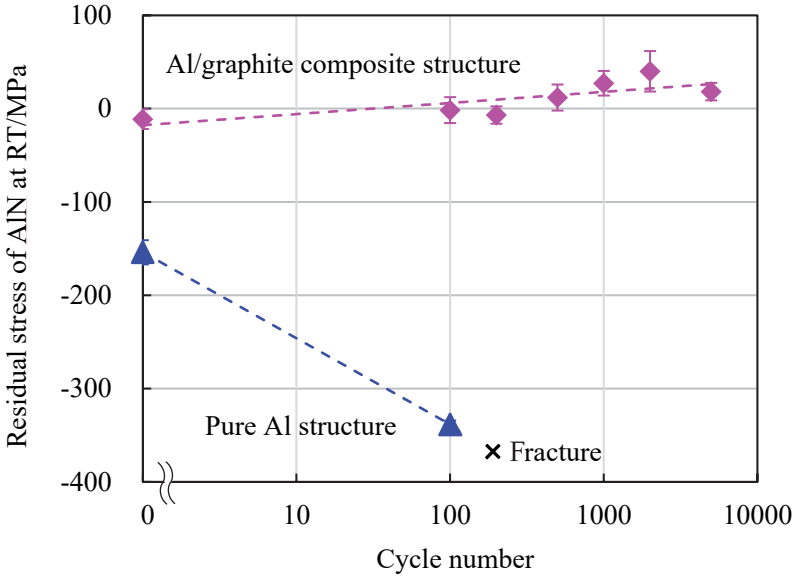


Fig. 5.21 Change in residual stress as measured by thermal cycle test.

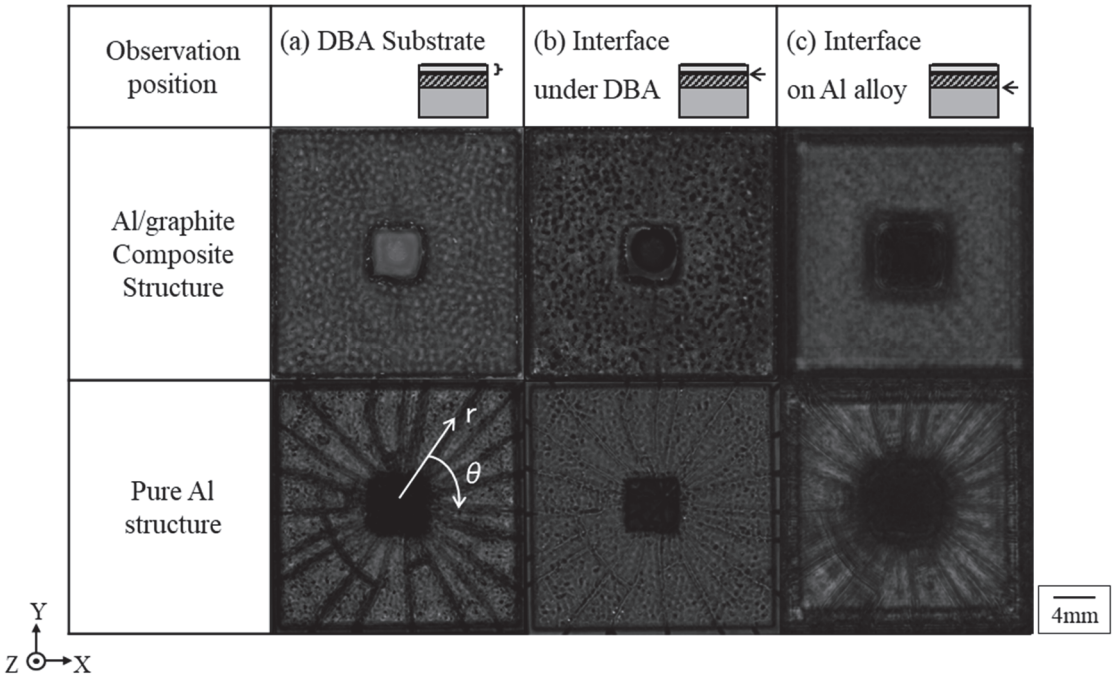


Fig. 5.22 Scanning acoustic tomography images after 200 thermal cycles.

（図中 θ 方向）に一部き裂が確認された。r 方向に複数のき裂が確認されたことから、き裂と垂直方向の θ 方向の応力が大きかったと推定される。一方、複合材をインサート材としたモデル構造体は、DBA 基板最表面の微細な凹凸は観察されたが、200 サイクル後も構造体内部にき裂やボイドは確認されなかった。

Fig. 5.23 に純 Al をインサート材とした比較構造体の 200 サイクル後の外観写真と実態顕微鏡による断面像を示す。外観写真からも DBA 基板に放射状の複数のき裂が確認された。断面像からは超音波顕微鏡像で確認された複数のき裂が AlN 中を厚み方向に平行に入っていることを確認できた。純 Al や Al（A3003）、ろう付け界面にき裂は観察されなかった。Fig. 5.24 に複合材をインサート材としたモデル構造体の 2000 サイクル後の外観写真と中央部の断面像を示す。断面像から、DBA 基板や Al（A3003）、ろう付け界面にき裂は観察されなかった。Fig. 5.25 に 4000 サイクルおよび 5000 サイクル後の複合材をインサート材としたモデル構造体（残留応力測定試料）の外観写真を示す。いずれもき裂は確認されなかった。

このように、ろう付け後、冷熱サイクル試験後ともに複合材をインサート材としたモデル構造体の AlN 層の残留応力がゼロに近かったことは、熱膨張率が大きく異なる材料同士のろう付け接合プロセスに対して既に複合材による熱応力緩和効果があり、それに続く冷熱サイクル試験でも効果があったことを意味する。

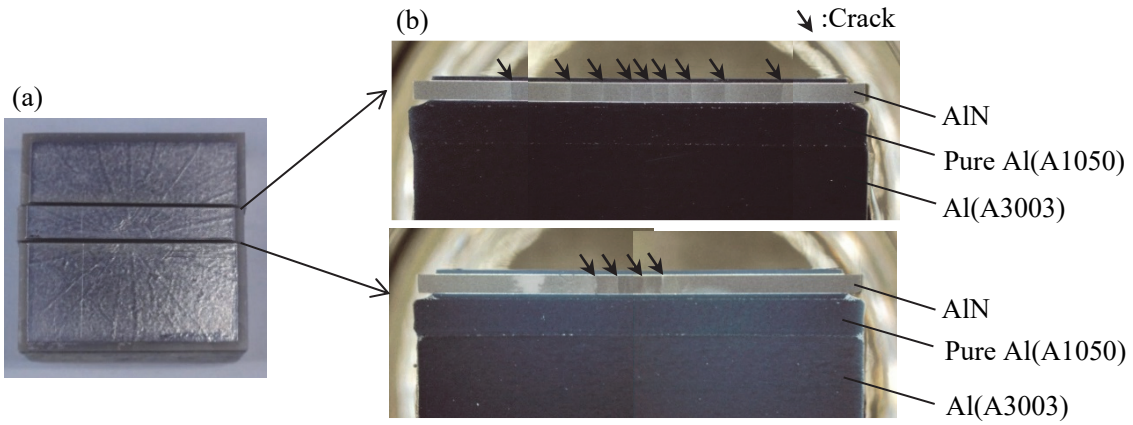


Fig. 5.23 Comparative structure inserted pure Al after 200 thermal cycles: (a)exterior view, (b)cross-sectional image.

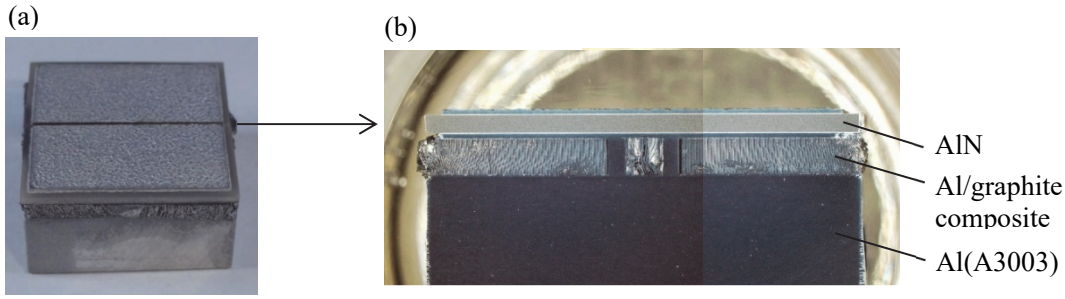


Fig. 5.24 Model structure inserted Al/graphite composite after 2000 thermal cycles: (a)exterior view, (b)cross-sectional image.

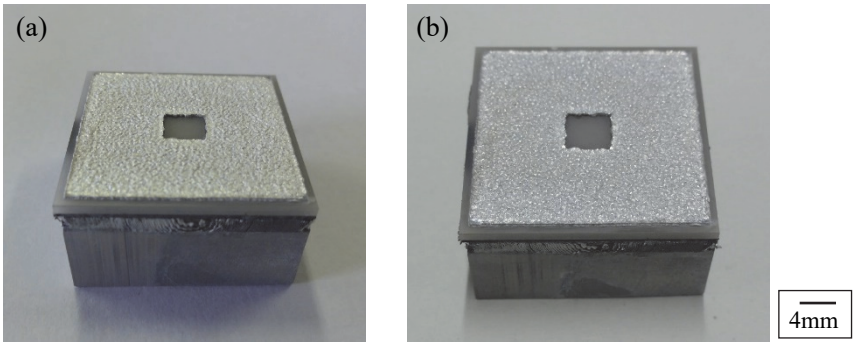


Fig. 5.25 Exterior views of model structure inserted Al/graphite composite: (a)after 4000 thermal cycles, (b)after 5000 thermal cycles.

5.6 熱応力緩和効果

本研究では、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の間にインサート材として非接合状態で積層させた Al/グラファイト積層ロール型複合材を用いることにより、セラミックス絶縁板の熱応力を緩和する効果を狙った。Al/グラファイト複合材単体の熱膨張率はモデル構造体を構成する AlN と Al（A3003）の熱膨張率の中間の値となり、構成材料間の熱膨張差を低減する熱応力緩和に適した物性を示した。そして、Fig. 5.15 に示すように、Al/グラファイト複合材をインサート材としたモデル構造体において、Al/グラファイト複合材は AlN と Al(A3003)の熱膨張差を解消するように変形した。Al/グラファイト複合材は熱応力緩和に適した熱膨張率を有し、かつ、非接合界面がもたらす柔軟な変形により、高い熱応力緩和効果を発揮し、モデル構造体の変形、ひずみ、残留応力のいずれも低減できたと考えられる。

5.7 結言

セラミックス絶縁板の熱応力低減のため、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の間にインサート材として用いる高熱伝導・非接合積層構造体を創製し、その熱的機能を検証した結果、以下の結論を得た。

(1) トポロジー最適化による熱応力緩和設計を基に、Al 箔と配向性グラファイトシートを非接合状態で積層した Al/グラファイト積層ロール型複合材を創製した。

(2) Al/グラファイト積層ロール型複合材の熱伝導率は、グラファイトシート 64 vol%で 837 W/mK であり、銅の 2 倍以上の高い値を示した。複合材をインサート材としたモデル構造体においてもろう付け後に良好な熱伝達を確認した。

(3) Al/グラファイト積層ロール型複合材の 298 K～453 K での径方向の熱膨張率は、13 ppm/K と算出され、AlN と Al のほぼ中間の値であり、熱膨張差の低減に適した値を示した。

(4) 複合材をインサート材としたモデル構造体は、純 Al をインサート材とした比較構造体よりも、ろう付け後および 233 K～473 K での冷熱サイクル試験において、変形、ひずみが小さかった。モデル構造体中の AlN の残留応力は、5000 サイクルまでほぼゼロのまま推移し、破壊も確認されなかった。

(5) 複合材をインサート材として用いることによる応力、変形、ひずみの緩和は、複合材の非接合界面がもたらす柔軟な変形により構成材料の熱膨張差が解消され、高い熱応力緩和効果を発揮した結果と考えられる。

第 6 章　Al/グラファイト積層ロール型複合材の応力緩和発現機構

6.1　緒言

第 5 章では、高熱伝導性と熱応力緩和性を両立する Al/グラファイト積層ロール型複合材を創製した。本複合材はトポロジー最適化によって熱応力緩和設計された同心円状のマルチスリット構造に基づいて考案されたものである。本複合材は Al 箔と配向性グラファイトシートを非接合状態で積層しており、熱膨張差の大きいセラミックス絶縁板と金属冷却器の間にインサート材として用いることで、本複合材の非接合界面による柔軟性により熱膨張差が解消される。また、グリスを介さずに本複合材を金属冷却器に直接接合することで冷却方向への高い放熱性を維持する。本章では、本複合材の応力緩和機能の発現機構を明らかにし、最適な材料設計指針を得ることを目的とした。FEM 解析により、Al/グラファイト積層ロール型複合材をモデル化し、各要素が熱応力に及ぼす影響を検証した。

6.2　解析方法

6.2.1　解析モデルの構築

Al/グラファイト積層ロール型複合材の熱応力緩和効果を調査するために、DBA 基板と Al 冷却器の間にインサート材として本複合材および純 Al バルク体を用いた構造体を、構成材料の非線形弾塑性構成関係を考慮して FEM 解析でモデル化し、応力・変形を検証した。解析ソフトには ANSYS Ver.17.1 を使用した。

各解析モデルの設定を Table 6.1 に示す。解析モデル(a)のインサート材は Al/グラファイト積層ロール型複合材を模擬した非接合型積層巻回モデル、解析モデル(b)のインサート材は純 Al バルク体を模擬したモデルである。各解析モデルの分解図を Fig. 6.1 に示す。各モデルの構成材料の外形は同一とした。解析モデル(a)の界面の設定条件を Fig. 6.2 に示す。実際に作製した複合材は 200 巻きの角型構造体であったが、解析モデルは 20 巻きとし、解析誤差の回避と計算時間の短縮のために円柱型の三次元構造とした。各解析モデルの直径は、

Table 6.1　Boundary conditions of analysis models.

Model	Insert layer portion	Component material; setting for interface
(a)	Non-bonded Al/graphite laminated roll composite	Al:33.3 vol%、 graphite:66.7vol% Coefficient of friction on Al/graphite interface μ=0.1
(b)	Pure Al	A1050

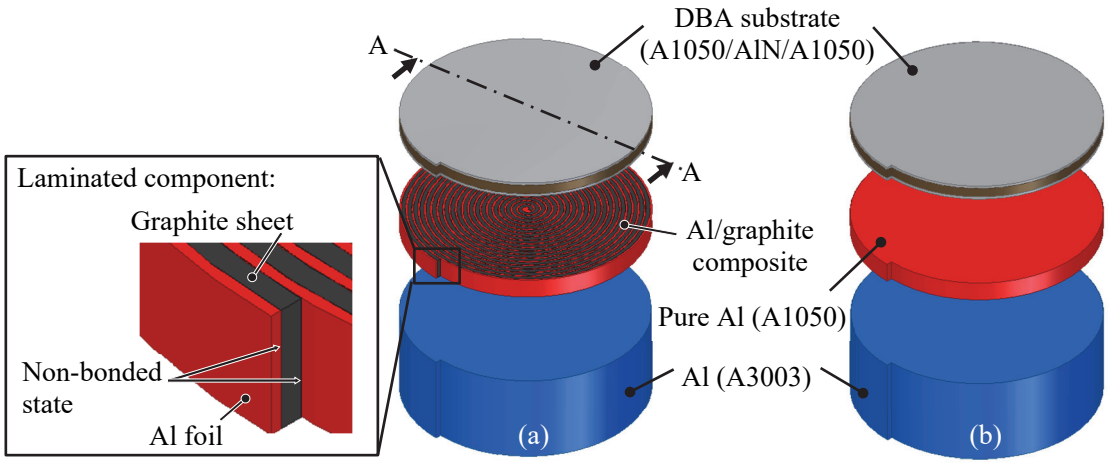


Fig. 6.1 Exploded view of the analysis model:
(a) Al/graphite composite model and (b) pure bulk Al model.

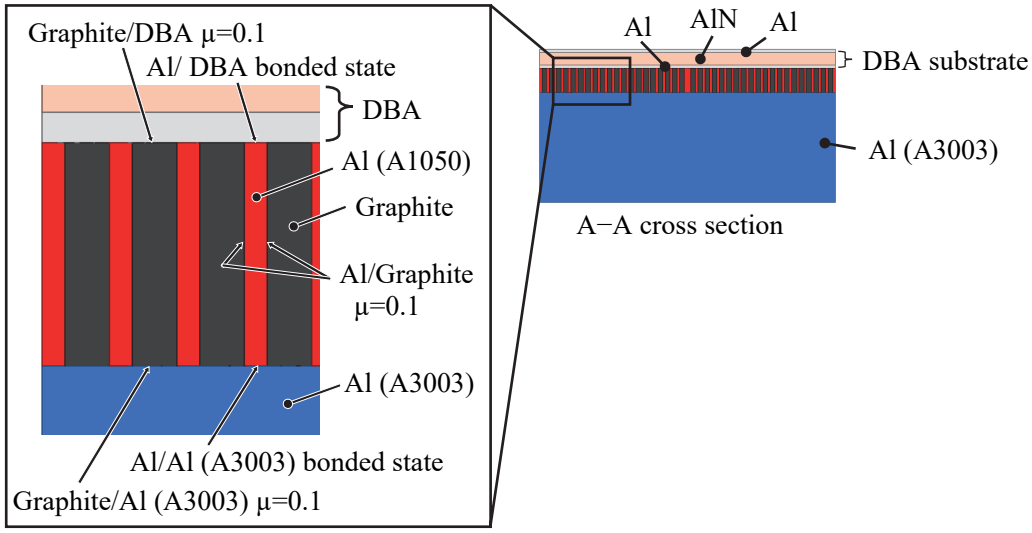


Fig. 6.2 Boundary conditions of interface of Al/graphite laminated-roll composite.

2.4 mm、複合材の厚さは 0.2 mm、Al 箔の厚さは 20 μm、グラファイトシートの厚さは 40 μm とした。Al/グラファイト、DBA 基板/グラファイト、A3003/グラファイトの界面に、摩擦係数 μ の実測値 0.1 を設定した。その他の接触部については完全固着状態を設定した。

6.2.2 解析条件と残留応力の算出

873 K でのろう付け後、各構造体を 298 K まで一様に冷却し、その後、冷熱サイクル（298

K→233 K→298 K→473 K→298 K）を最大 5 サイクル行う過程を分析条件とした。加熱と冷却は 233 K と 473 K の間で 1200 s 間隔で行った。Table 6.2 に、両構造体の 298 K における各構成材料の物性値をまとめた。A1050 と A3003 には非線形弾塑性則を用い、298 K、437 K、873 K の応力-ひずみ曲線から温度依存性を線形補間した。Al の応力-ひずみ曲線は多直線近似で与え、硬化挙動は等方性硬化則に従うとした。Al/グラファイト複合材料中のグラファイトシートには線形異方性を与えた。

X 線回折による応力測定は、AlN 表面の中央 1 mm×5 mm の矩形領域で発生する X 軸方向の平均値であったため、同領域の応力の平均値をモデルで解析した。

Table 6.2 Physical properties of each component of the structures at 298 K.

Component		Constitutive relationship, elastic modulus (GPa)	CTE (ppm/K)
DBA substrate	Al (4 N)	Nonlinear elastic–plastic, 66	23.4
	AlN	Linear elastic, 320	3.3
Al/graphite composite	Al (4 N)	Nonlinear elastic–plastic, 66	23.4
	Al(A1100)	Nonlinear elastic–plastic, 69	23.4
	Graphite sheet		
	Plane direction (X–Y)	Linear elastic[a], 20	0
	Thickness direction (Z)	Linear elastic[a], 5.5	32
Pure Al	Al (A1100)	Nonlinear elastic–plastic, 69	23.4
Al (A3003)	Al (A3003)	Nonlinear elastic–plastic, 70	23.4

[a] Estimated value from ref.[135].

6.2.3 解析モデルの妥当性の検証

ろう付け後の応力と変形の実測値と解析値を比較し、解析モデルの妥当性を検証した。Fig. 6.3 に、Al/グラファイト複合材の非接合型積層巻回モデルと純 Al のバルクモデルにおけるろう付け後に AlN 表面に発生する X 方向の応力分布を示す。両モデルとも、最外周部を除く外周部ほど引張応力が発生し、中央部には圧縮応力が発生した。Al/グラファイト複合材モデルは、純 Al バルクモデルよりも全体的に残留応力の絶対値が小さかった。中央部の応力の平均値は、Al/グラファイト複合材モデルで-19 MPa、純 Al バルクモデルで-149 MPa であった。ろう付け（冷熱サイクル前）後の応力の実測値は、Al/グラファイト複合材モデルで-11 MPa、純 Al バルクモデルで-154 MPa であった。いずれも解析値と実測値は近い値となった。

各モデルのろう付け後の残留応力分布と変形の断面図を Fig. 6.4 に示す。変形は 10 倍に拡大表示した。純 Al バルクモデルに比べ、Al/グラファイト複合材モデルでは、Al(A3003)の応力が小さく、構造体全体の上に凸状の変形も小さかった。Fig. 6.5(a)は実際の複合材をインサート材としたモデル構造体の中央断面 Fig. 5.8(c)の端部拡大図、Fig. 6.5(b)はモデル構造体の外側の端部 Fig. 5.8(d)の拡大図である。いずれも、Al/グラファイト複合材部分が外側

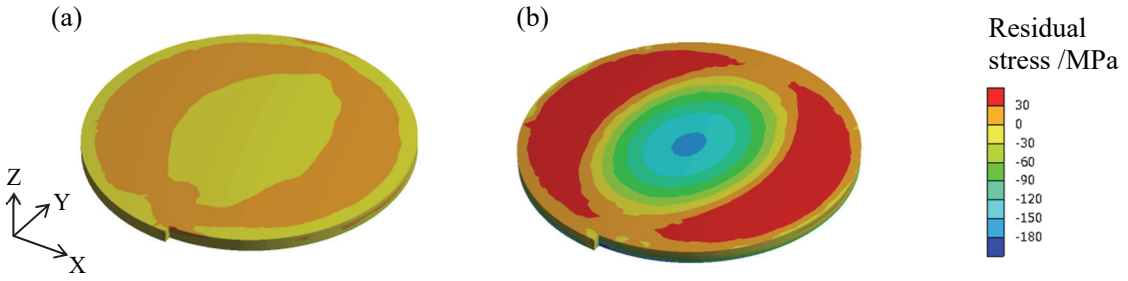


Fig. 6.3 X-directional stress distribution generated on AlN surface after brazing:
(a) Al/graphite composite model and (b) pure bulk Al model.

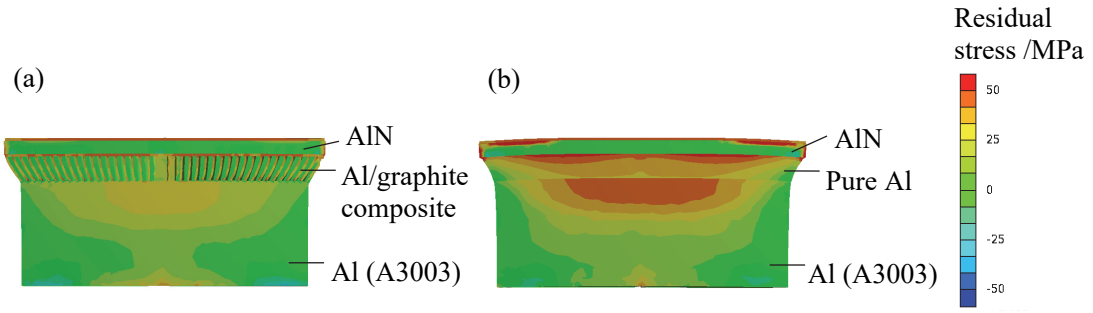


Fig. 6.4 Cross-sectional view of residual stress distribution and deformation (magnified 10 times) after brazing: (a) Al/graphite composite model and (b) pure bulk Al model.

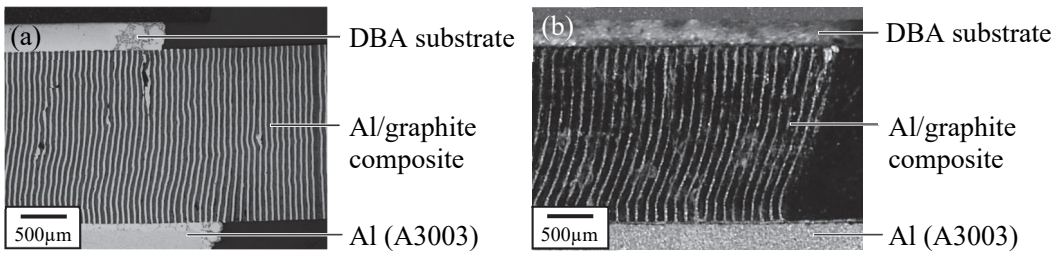


Fig. 6.5 Al/graphite composite structure after brazing:
(a) The view of the edge of the central cross-section in Fig. 5.8(c),
(b) The enlarged view of the edge of outside in Fig. 5.8(d).

に凸に変形しており、変形解析と実際の変形がよく一致している。Fig. 6.5(b)は、Fig. 6.5(a)に比べて中心からの距離が長いため、凸の変形が大きくなっていることがわかる。AlN（3 ppm/K）と Al（A3003、23 ppm/K）の熱膨張差による収縮差を解消するように Al/グラファイト複合材が変形したと考えられる。

両モデルのろう付け工程とその後の冷熱サイクル（最大 5 サイクル）において、AlN 表面に発生する X 方向の応力の変化を解析した。Fig. 6.6 に純 Al バルクモデルおよび Al/グラファイト複合材モデルでの AlN 表面の X 方向の応力の変化を示す。比較として、ろう付け後の冷却過程における応力変化も併せて示す。両モデルとも、加熱時に最大引張応力、冷却時に最大圧縮応力を示した。Fig. 6.6(a)に示す純 Al バルクモデルでは、昇温・降温による応力変動が大きく、特に加熱時に引張応力が大きくなっていることがわかる。一方、Fig. 6.6(b)に示す Al/グラファイト複合材モデルでは､応力変動が小さく､引張応力は増加しなかった。このことから､インサート材に純 Al バルク体を用いた場合は AlN が破断して寿命が短くなり、Al/グラファイト複合材を用いた場合は AlN を破断から保護したと推察される。

次に、A3003 の表面に発生する X 方向の応力の変化を解析した。ろう付け工程およびその後の冷熱サイクル（最大 5 サイクル）中の各時点における A3003 上面中央の面内法線応力を、最小二乗近似で応力分布をフィッティングすることで抽出した。両モデルにおける A3003 上面に発生する X 方向の応力の変化を Fig. 6.7 に示す。Fig. 6.7(a)に示す純 Al バルクモデルの場合、A3003 の応力にヒステリシスループが見られ、室温（ろう付け終了時およびその後の冷熱サイクルの各サイクル終了時）において降伏応力が増加していることが確認された。すなわち、加工硬化挙動が認められた。一方、Fig. 6.7(b)に示す Al/グラファイト複合材モデルでは、ヒステリシスがなく、加工硬化が認められなかった。

さらに、純 Al バルクモデルについて、ろう付け工程とその後の冷熱サイクルで純 Al バルク体の表面に発生する X 方向の応力の変化を解析した。純 Al の表面中央部の応力を A3003 と同様の方法で抽出した。Fig. 6.8 に示すように、純 Al の応力ヒステリシスループは A3003 で確認されたものよりも大きく、加工硬化の傾向が顕著であった。このモデルでは、冷熱サイクルに伴う AlN の残留圧縮応力の増加は、DBA 下での純 Al の加工硬化の進行に起因すると推定される。一方、Al/グラファイト複合材を用いた場合は、AlN と A3003 の熱膨張差を常に吸収し、低い残留圧縮応力を維持しているものと考えられる。

以上より、FEM 解析で得られたろう付け後および冷熱サイクル後の残留応力や形状の変化は、実測値と良く一致した。その結果、解析モデルの妥当性が実証された。

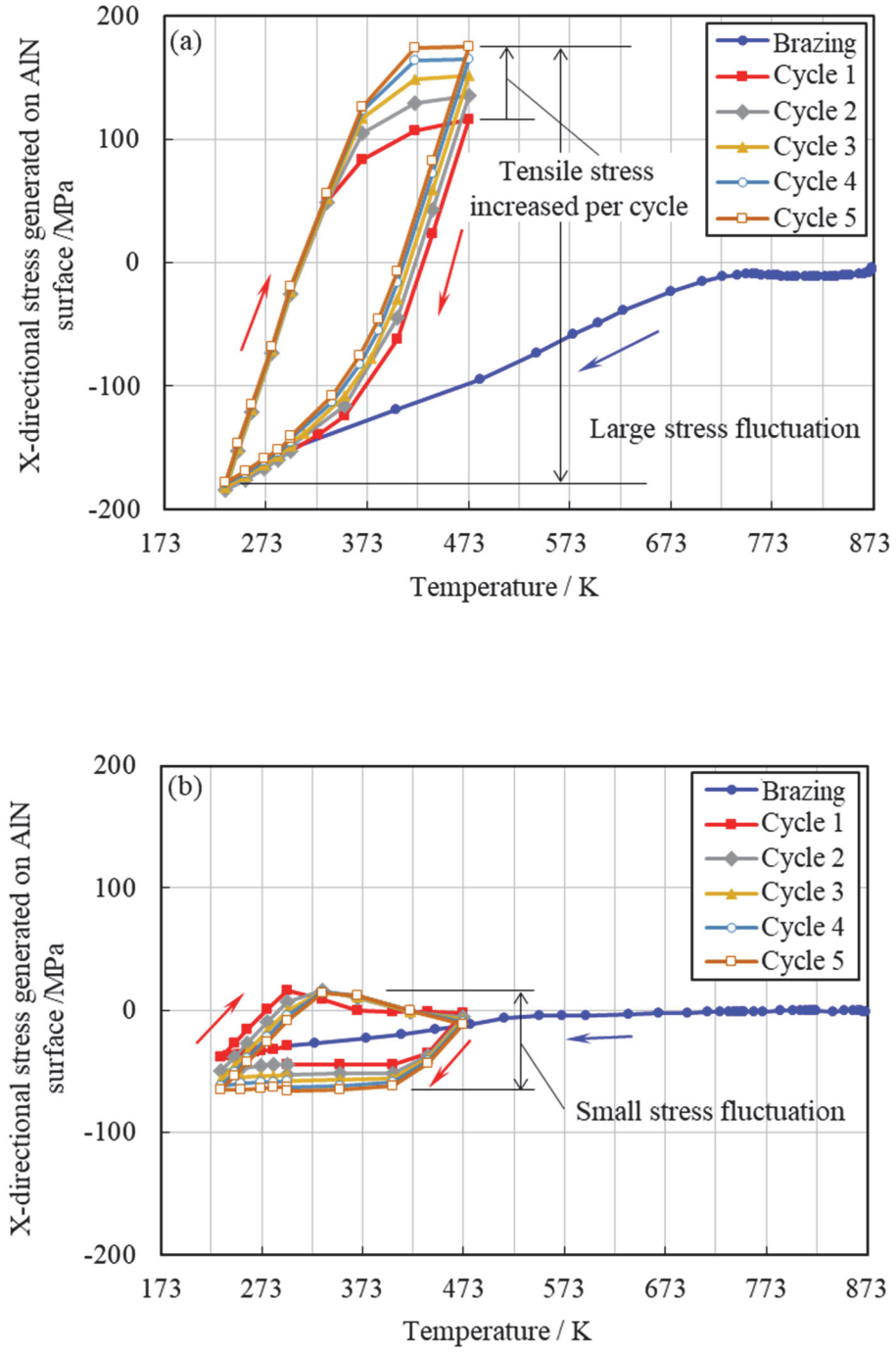


Fig. 6.6 Change of X-directional stress generated on AlN surface during brazing and subsequent thermal cycling process: (a)Pure bulk Al model and (b)Al/graphite composite model.

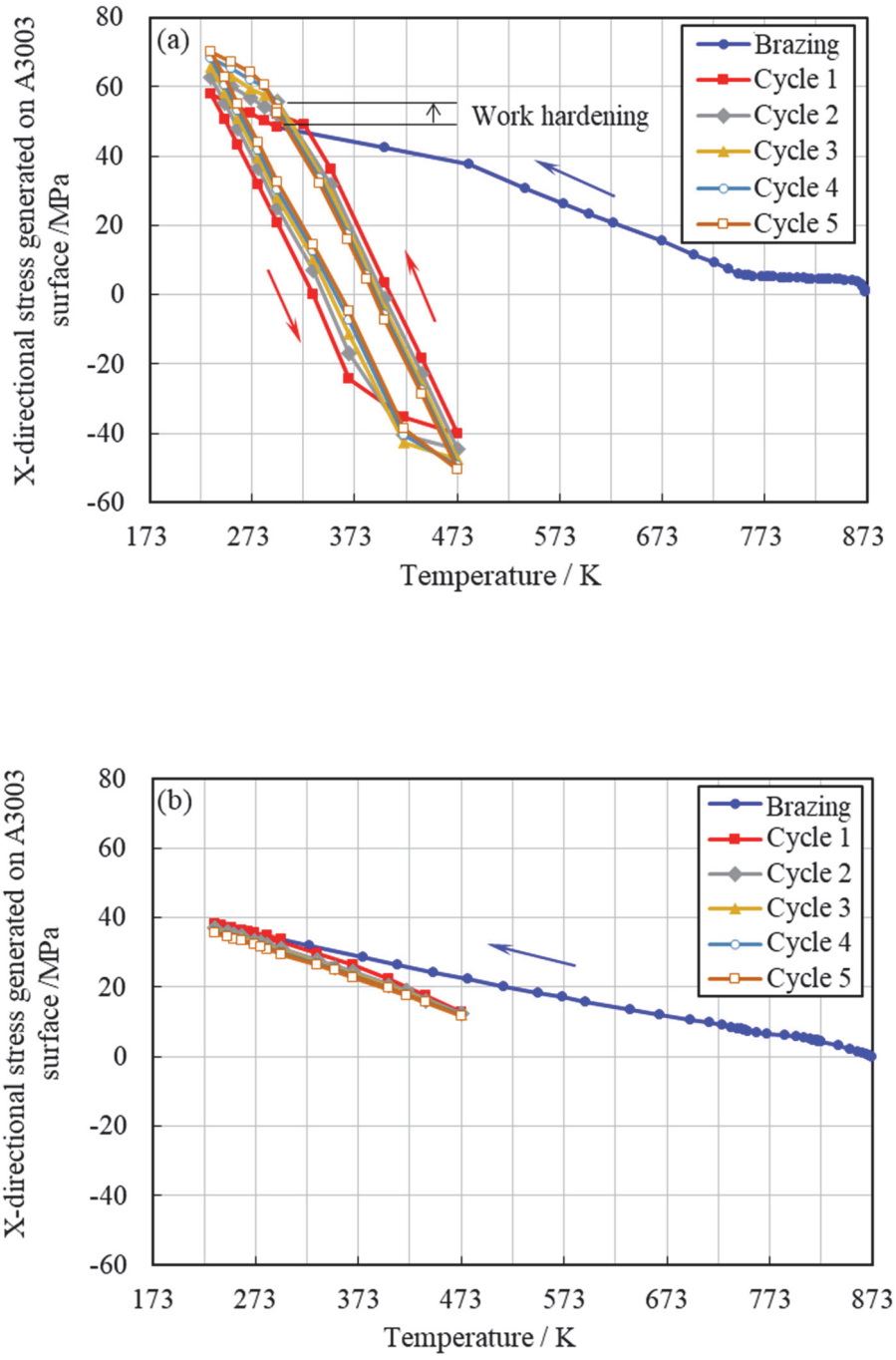


Fig. 6.7 Change of X-directional stress generated on top surface of A3003 during brazing and subsequent thermal cycling process: (a)Pure bulk Al model and (b)Al/graphite composite model.

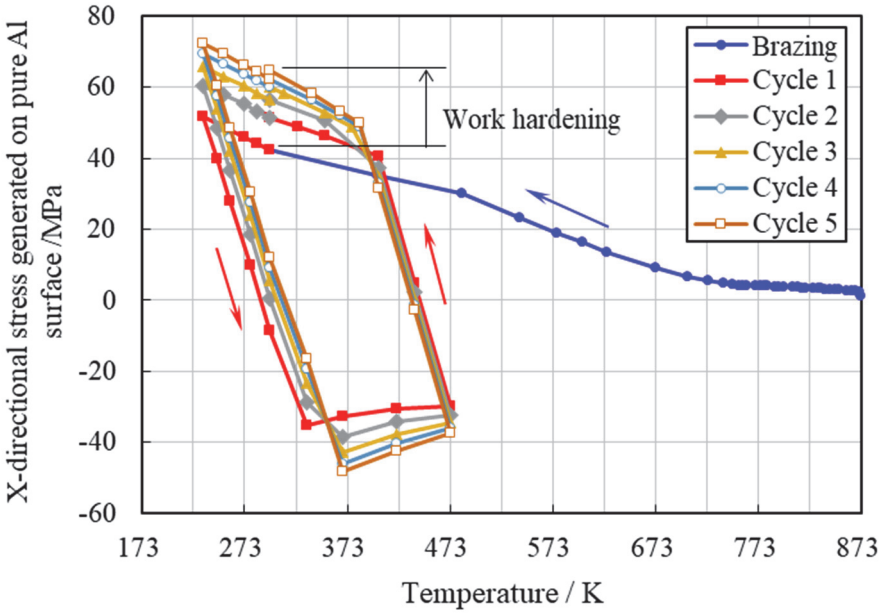


Fig. 6.8 Change of X-directional stress generated on top surface of pure Al during brazing and subsequent thermal cycling process in pure bulk Al model.

6.3 応力緩和機能の発現機構

6.3.1 同心円体と巻回体の比較

熱応力緩和効果のメカニズムおよびAl/グラファイト複合材の各要素が応力緩和効果に及ぼす影響について、解析モデルを用いて考察する。Fig. 6.9 に解析モデルで使用した構造の構成要素の範囲を定義し、Table 6.3 に記号を示す。

Table 6.3 Nomenclature used in analysis model.

Symbol	Description	Units
D_C	Diameter of Al/graphite composite	m
t_C	Thickness of Al/graphite composite	m
L_{Al}	Length of Al foil	m
t_{Al}	Thickness of Al foil	m
V_{Al}	Volume fraction of Al foil	vol%
N_W	Winding number	–

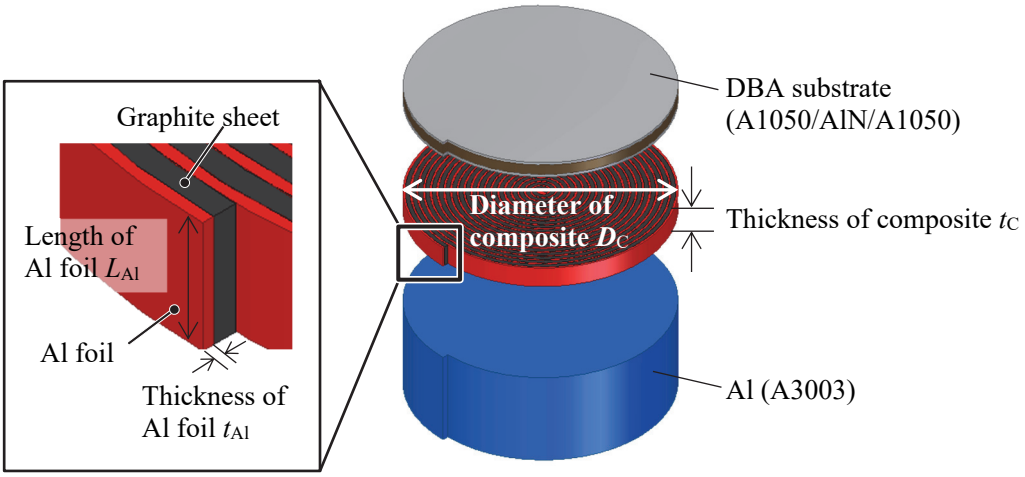


Fig. 6.9 Definition of dimensions of components in the structure of the analysis model.

第 5 章では Al 箔とグラファイトシートの巻回体で十分な応力緩和効果を確認した。一方、トポロジー最適化で導かれた形状は同心円体であった。そこで、同心円体と巻回体の熱応力緩和効果の違いを FEM 解析で確認した。同心円体のモデルは、Al 箔とグラファイトシートがそれぞれ 20 層、巻回体のモデルは 20 巻きとした。同心円体モデルの直径は 2.4 mm、Al/グラファイト複合材の厚さは 0.2 mm、Al 箔の厚さは 20 μm、グラファイトシートの厚さは 40 μm とした。残留応力の解析結果を Fig. 6.10 に示す。同心円体と巻回体では、層が分離

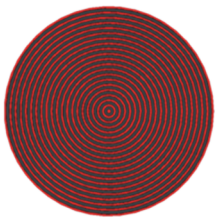
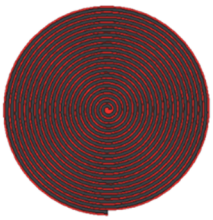
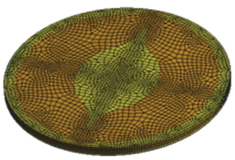
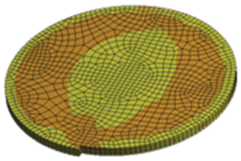
Model name	Concentric circular body	Rolled body (basic model)
Analysis model		
X-directional stress distribution on top surface of AlN/MPa		
X-directional stress at center of top surface of AlN/MPa	-10	-19

Fig. 6.10 Analytical residual stresses of Al/graphite concentric circle and rolled bodies.

しているか連続しているかの違いがある。しかし、同心円体と巻回体は AlN 上面の応力分布も中央部の応力値も近い値となった。Al/グラファイト複合材の上下面は接合されているため、Al 箔の変形は同心円体と巻回体ではほとんど差がなく、両者の応力緩和効果はほぼ同じであったと考えられる。

6.3.2 巻き数と複合材厚の影響

Fig. 6.1 に示す解析モデルを用いて、巻き数 N_W を 10、15、20 と変化させて AlN 上面の応力を解析し、巻き数による応力の違いを確認した。いずれの場合も、Al/グラファイト複合材の直径 D_C は 2.4 mm、Al/グラファイト複合材の厚さ t_C は 0.2 mm とした。Al/グラファイト複合材の直径を同一としたことから、巻き数 N_W が多いほど Al 箔とグラファイトシートは薄くなった。Al 箔とグラファイトシートの厚さは 10 巻き（N_W＝10）の場合は 40 μm、80 μm、20 巻き（N_W＝20）の場合は 20 μm、40 μm となった。各巻き数における残留応力の解析結果を Fig. 6.11 に示す。残留圧縮応力は巻き数が増加するほど減少した。

次に、20 巻きの巻回体モデルにおいて、Al/グラファイト複合材の厚さ t_C を 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 mm と変化させて AlN 上面の応力を解析し、複合材の厚さによる応力の違いを確認した。いずれの場合も、複合材の直径は 2.4 mm とした。残留応力の解析結果を Fig. 6.12 に示す。残留圧縮応力は複合材の厚さが増加するほど減少した。

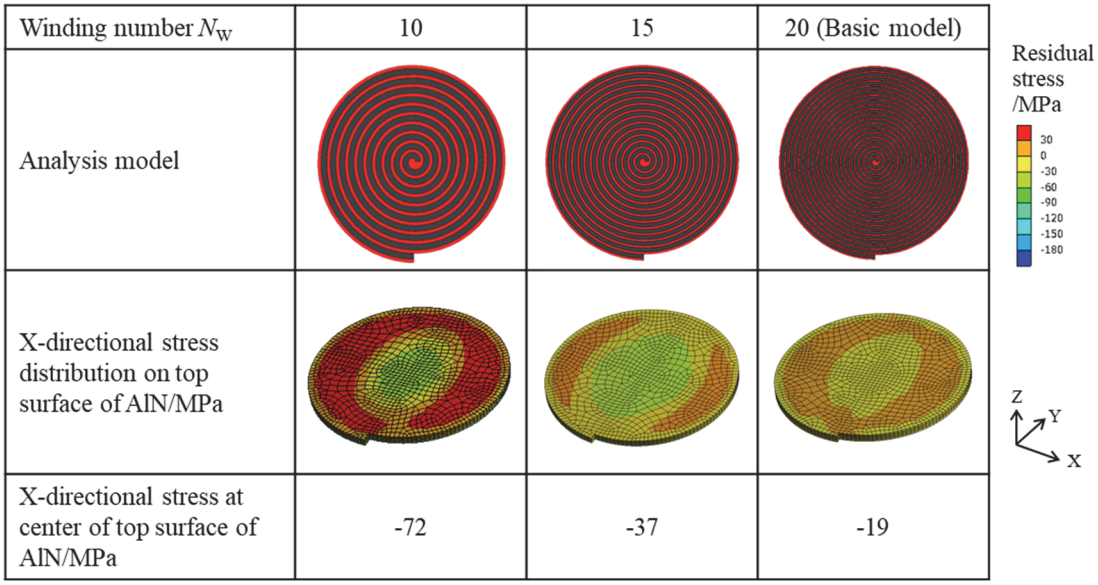


Fig. 6.11 Analytical residual stresses on AlN at each winding number N_W.

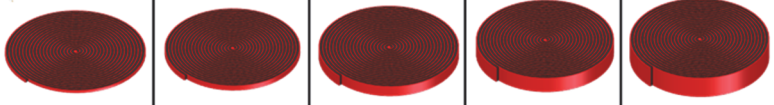
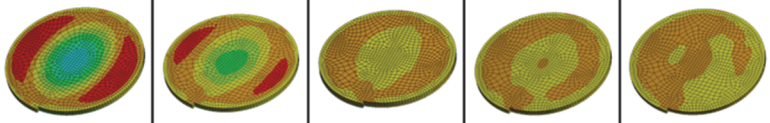
Thickness of composite material t_C /mm	0.05	0.1	0.2 (Basic model)	0.3	0.4
Analysis model					
X-directional stress distribution on top surface of AlN/MPa					
X-directional stress at center of top surface of AlN/MPa	-130	-65	-19	-0.5	11

Fig. 6.12　Analytical residual stresses at each thickness of Al/graphite composite material t_C.

6.3.3　応力緩和発現要因

各巻き数と複合材の厚さにおける断面の応力分布の解析結果を Fig. 6.13 に示す。Al 箔の変形をわかりやすくするため、この図ではグラファイトを非表示にした。Al 箔のアスペクト比が大きく、複合材の変形が大きいほど、残留圧縮応力は小さくなった。これは、複合材の変形が上下の基板に接合された Al 箔の影響を受けているためと推察される。Al 箔断面の

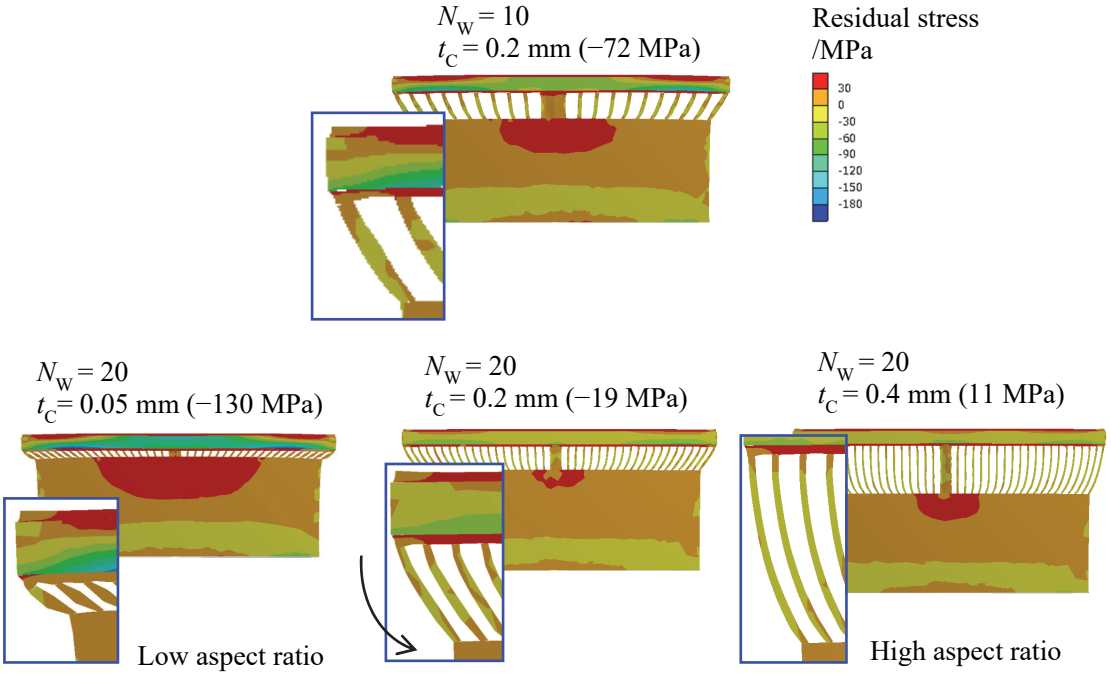


Fig. 6.13　Cross-sectional analysis diagrams of Al/graphite composite model at each winding number N_w and thickness of Al/graphite composite t_C. (Graphite is hidden.)

アスペクト比（長さ L_{Al} /厚さ t_{Al}）を考慮すると、Al 箔の長さ L_{Al} は複合材の厚さ t_C に相当する。Al 箔の厚み t_{Al} は $D_C \cdot V_{Al}/2N_W$ で表される。D_C は一定であるため、アスペクト比は積 $t_C \cdot N_W$ に比例する。そこで、モデル構造における $D_C \cdot V_{Al}/2N_W$ と AlN の残留応力の関係を求めた。その結果、Fig. 6.14 に示すように、残留応力の解析値は、積 $t_C \cdot N_W$ の逆数の 2 次関数で近似されることがわかった。すなわち、Al 箔のアスペクト比が高いほど、Al/グラファイト複合材の変形が大きく、応力緩和効果が大きくなり、AlN の残留圧縮応力が低減されることがわかった。

また、グラファイトシートを含まない Al 箔のみの巻回体の応力緩和効果についても解析した。Fig. 6.1 に示す Al/グラファイト複合材の解析モデルにおいて、グラファイトシート部分を空間として設定した。Al/グラファイト複合材のモデルでは、Fig. 6.4(a)に示すように、積層部が外側に凸に変形していた。一方、グラファイトを含まない場合は、Fig. 6.15 に示すように、積層部は S 字型の内向き凸形状に変形した。グラファイトを含まない Al 箔巻回体モデルの AlN 上面の残留応力は 7 MPa であり、Al/グラファイト複合材モデル（-19 MPa）と大きな違いはないが、AlN 下面の残留応力は-96 MPa であり、Al/グラファイト複合材モデル（-3 MPa）よりも高い圧縮残留応力を有していた。また、グラファイトを含まない Al 箔

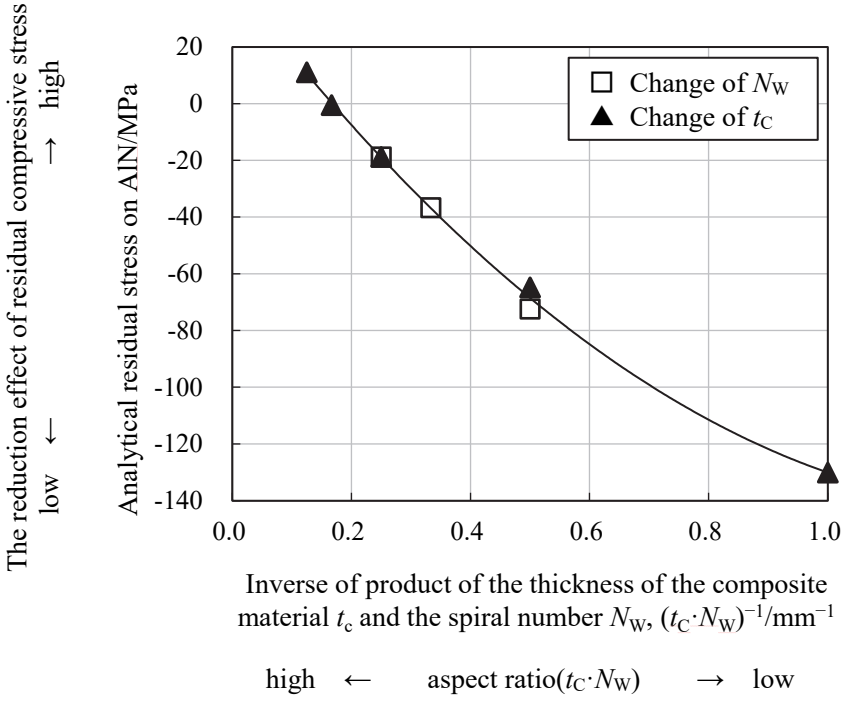


Fig. 6.14 Relationship between the product of the thickness of the composite material t_C and the winding number N_W, and the residual stress of AlN in the model structure.

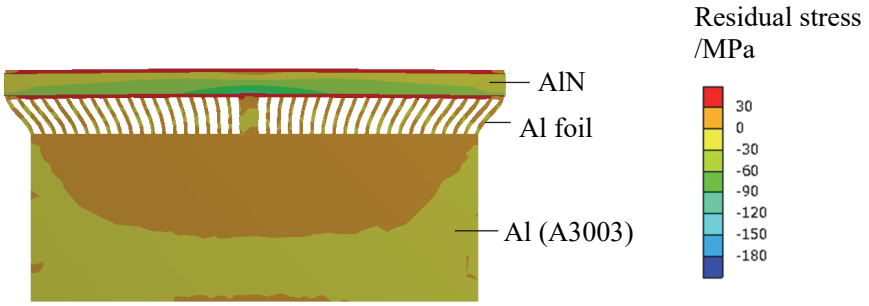


Fig. 6.15 Cross-sectional analysis diagram of model without graphite.

巻回体モデルの応力は、純 Al バルクモデルの応力よりも全体として低い値を示した。これは、AlN に作用する大きな曲げモーメントが、モデル内の厚み方向の応力勾配を高めたためと推察される。

Al/グラファイト複合材では、グラファイトシートが緩衝材となり、Al 箔の S 字型の内向き凸形状への変形を防ぎ、代わりに外側に凸形状になった。そのため、Al/グラファイト複合材のモデルは、グラファイトを含まない Al 箔巻回体モデルよりも高い熱応力緩和効果を発現したと考えられる。これらの結果は、Al 箔の曲げモードの違い（内側に凸の S 字変形の反力は、外側に凸の変形の反力の 4 倍）とも解釈できる。複合材中のグラファイトシートは、Al/グラファイト複合材に高い熱伝導性を付与するとともに、Al 箔の応力緩和に寄与する変形を最適化する役割を担っていることが明らかとなった。

また、本複合材を応力緩和材として使用する場合、高い熱伝導率も求められる。構造体の熱伝達率は、構成材料が厚くなるほど低下する。Fig. 6.14 に示すように、Al 箔のアスペクト比が高いほど（積 $t_C \cdot N_W$ の逆数が小さいほど）、残留圧縮応力は小さくなる。しかし、複合材の厚み t_C が大きくなると熱伝達率は低下する。つまり、応力緩和と熱伝達率の間には妥協点がある。したがって、高い応力緩和と高い熱伝導率を両立させる最適な巻き数と厚さを設定する必要がある。

6.4 結言

Al/グラファイト積層ロール型複合材について、FEM 解析により非接合型積層巻回モデルを作成し、応力緩和機能の発現機構を検証した結果、以下の結論を得た。

(1) Al/グラファイト積層ロール型複合材の巻き数を 10、15、20、厚みを 0.05、0.1、0.2、0.3、

0.4 mm に変化させたところ、巻き数や厚みが大きいほど残留圧縮応力は減少した。

(2) Al/グラファイト積層ロール型複合材を構成する Al 箔のアスペクト比（巻き数と厚みの積に比例）が大きいほど複合材の変形能が大きくなり、応力緩和効果が高くなることが導かれた。

(3) Al/グラファイト積層ロール型複合材中のグラファイトシートは、高い熱伝導性を付与するとともに、Al 箔からなる巻回体を応力緩和に適した外側に凸形状に変形させる役割も担っていることがわかった。

第 7 章　結論

電動車用パワーモジュールの高温動作化に向けて、熱応力によるデバイス損傷の抑制を課題とした。本研究ではパワー半導体素子直下のはんだ接合部を含む上部が樹脂モールドされ、セラミックス絶縁板と Al 冷却器が放熱材を介して接合されたパワーモジュールにおける異材接合部を対象とし、インサート材による(1)金属/樹脂間の接合性の向上と(2)金属/セラミックス間の熱応力緩和を目的とした。以下に本研究で得られた知見を総括する。

第 2 章では、高信頼性樹脂モールドを実現するため、各種表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂接合の界面強度向上について検討した。銅基板の表面粗さを制御しながら、C-H-Si 非晶質薄膜、Si-O 非晶質薄膜を成膜した試験片、Ni-P めっきとプライマー処理した試験片、および未処理の銅基板に対して、エポキシ樹脂を接合した。初期および環境試験後の接合強度を比較した結果、C-H-Si 非晶質薄膜、Si-O 非晶質薄膜、Ni-P めっきとプライマー処理の中で、初期および環境試験後ともに C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした接合試験片が最も接合強度が高かった。さらに、接合強度に影響する因子を整理した結果、表面処理層をインサート材とした銅/エポキシ樹脂接合の接合強度に影響する物理的要因としては、表面処理面のミクロサイズの凹凸に加えて、ナノサイズの凹凸によるアンカー効果であると考察した。化学的要因としては、樹脂との良好な濡れ性を生じさせる表面官能基を有することが必要であるとわかった。

第 3 章では、初期および環境試験後の接合強度が最も高かった C-H-Si 非晶質薄膜による銅/樹脂接合の初期接合強度の支配因子を明確にすることを目的とした。銅基板の表面粗さおよび酸化時間を変化させた上で成膜したところ、銅基板の表面粗さが大きく、酸化時間が長いほど、C-H-Si 膜の成膜粒の被覆率が高かった。銅表面の凸部で優先的に形成される銅の微粒子や酸化銅粒を核として成膜粒が形成されると推察した。C-H-Si 膜の形成状態とそれが及ぼす接合強度への影響を調査したところ、銅基板のミクロ凹凸によらず、200 nm 弱の成膜粒の被覆率が高いほど、C-H-Si 膜と樹脂との接合強度が高く、被覆率 60 %以上で 35 MPa 程度の高い接合強度が得られた。C-H-Si 膜表面の酸化官能基や有機基に起因する化学的親和性により、成膜粒被覆率が 15 %と低い試験片でも 28 MPa の高い接合強度が得られたと推察した。成膜粒被覆率が高いほど、C-H-Si 膜表面への樹脂の濡れ性が向上するとともに、ナノ凹凸に起因するアンカー効果により樹脂との接合強度が高くなったと考察した。

第 4 章では、パワーモジュールの高温動作化を実現するために必要不可欠な銅/C-H-Si 膜/エポキシ樹脂接合体の高温動作後の信頼性向上を目指した。473 K での高温試験を実施し

たところ、高温試験後に接合強度は低下し、膜/銅基板界面ではく離した。接合強度の低下は、加熱により銅と酸素の結合力が弱くなり、膜/銅基板の界面強度が低下したためと推察した。膜/銅基板の界面に酸素との結合エネルギーが大きい Fe、Cr を介在させたところ、高温試験後の接合強度が改善し、1000 h 後も 30 MPa 以上の接合強度を保持することができた。樹脂/膜界面は主に C-H-Si 膜の Si の酸化官能基を介して接合しており、Si-O の強固な結合により、高温試験後も界面強度を保持したと考察した。今後、更なる接合強度改善のためには、膜/銅基板界面の Fe、Cr 粒子の最適な付着条件を見出すことが必要である。

第 5 章では、セラミックス絶縁板の熱応力低減のため、セラミックス絶縁板と Al 冷却器の間にインサート材として用いる高熱伝導・非接合積層構造体を創製し、その熱的効果を検証した。トポロジー最適化による熱応力緩和設計を基に、Al 箔と配向性グラファイトシートを非接合状態で積層した Al/グラファイト積層ロール型複合材を創製した。グラファイトシート 64 vol%の複合材単体で銅の 2 倍以上の高熱伝導率が得られた。本複合材をインサート材として DBA 基板と Al をろう付けしたモデル構造体においても、ろう付け後に良好な熱伝達を確認した。さらに、冷熱サイクル後にモデル構造体中の AlN の残留応力を測定したところ、5000 サイクルまでほぼゼロのまま推移し、DBA 基板の破壊も生じなかった。本複合材をインサート材としたモデル構造体は、純 Al をインサート材とした比較構造体よりも、ろう付け後および冷熱サイクル試験後において変形、ひずみが小さかった。上記の本複合材をインサート材として用いることによる応力、変形、ひずみの緩和は、本複合材の非接合界面がもたらす柔軟な変形により構成材料の熱膨張差が解消され、熱応力緩和効果を発揮した結果と考察した。

第 6 章では、Al/グラファイト積層ロール型複合材の応力緩和機能の発現機構を明らかにし、最適な材料設計指針を得ることを目的とした。FEM 解析により非接合型積層巻回モデルを作成し、各要素が熱応力に及ぼす影響を検証した結果、Al/グラファイト積層ロール型複合材の巻き数や厚みが大きくなるほど残留圧縮応力は減少することがわかった。さらに Al/グラファイト積層ロール型複合材を構成する Al 箔のアスペクト比（巻き数と厚みの積に比例）が大きくなると、複合材の変形能が大きくなり、応力緩和効果が高くなることが導かれた。複合材中のグラファイトシートは、高い熱伝導性を付与するとともに、Al 箔からなる巻回体を応力緩和に適した外側に凸形状に変形させる役割も担っていることが明らかとなった。

以上より、パワーモジュールにおける熱応力によるデバイス損傷の抑制という課題に対し、C-H-Si 非晶質薄膜をインサート材とした銅/樹脂接合の界面強度向上による高信頼性樹

脂モールドおよび Al/グラファイト積層ロール型複合材を金属/セラミックス間にインサート材として用いた熱応力緩和構造を実現し、はんだ接合部のひずみおよびセラミックス絶縁板の応力を低減する解決策を提案する。本研究で得られた異材接合におけるインサート材を用いた接合性向上および熱応力緩和に関する知見が、パワーモジュールの高温動作化に役立つことに期待したい。

謝辞

本研究の遂行にあたり、深い洞察と多くの示唆を与えてくださり、終始親身なご指導を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 福本信次教授、ならびに大阪大学 藤本公三名誉教授に心から厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、貴重なご助言を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻 上西啓介教授、ならびに大阪大学大学院 接合科学研究所 西川宏教授に深く御礼申し上げます。大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 松嶋道也助教には、FEM 解析にご協力いただき、有意義な議論をしていただきましたことを心より感謝申し上げます。

本大学院博士課程での研究の機会を与えてくださるとともに、ご理解とご支援を賜りました株式会社豊田中央研究所 高尾尚史執行職、志満津孝取締役、毛利誠氏、佐々木厳氏、近藤広規氏に厚く御礼申し上げます。

本論文における第 2 章の研究に関して、ご指導のみならず、多くの励ましの言葉をいただきました株式会社豊田中央研究所 伊関崇氏に深謝いたします。北條浩氏、松畑大樹氏、松森唯益氏には、第 5、6 章の研究に関して多大なご助言、ご協力をいただき、御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、有益な討議、ご協力をいただいた中西和之氏、小澤康弘氏、竹内久人氏、青木裕子氏、北住幸介氏、高谷恭弘氏、木村英彦氏に感謝申し上げます。

最後に、社会人博士課程での在学期間中、常に私を支え、温かく応援し続けてくれた家族に心から感謝の意を表します。

参考文献

[1] UNFCC, Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015, 2015.

[2] 経済産業省, 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略, 2020.

[3] UnitedNations, Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015, 2015.

[4] 外務省, 持続可能な開発目標（SDGs）達成に向けて日本が果たす役割, 2022.

[5] IEA, Greenhouse Gas Emissions from Energy, 2021. https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector.

[6] IEA, Global EV Outlook 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/ed5f4484-f556-4110-8c5c-4ede8bcba637/GlobalEVOutlook2021.pdf.

[7] 三宅敏広, カーエレクトロニクスの動向とパワーエレクトロニクス実装技術, Journal of Smart Processing 9(6) (2020) 255-258.

[8] 広瀬敏, 次世代環境対応車向けパワーエレクトロニクス技術, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 24 (2014) 37-40.

[9] 森昌吾, 藤敬司, 柳本茂, 小山田記念賞 新型プリウスに搭載されたアルミニウム製パワー半導体用冷却器の開発, 軽金属 61(3) (2011) 119-124.

[10] 岡本幸司, 瀬高庸介, 石山弘, ハイブリッド用パワーコントロールユニットの開発 (特集 HV・EV), Denso technical review 16 (2011) 23-29.

[11] J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A. Perez-Tomas, J. Rebollo, A Survey of Wide Bandgap Power Semiconductor Devices, IEEE Transactions on Power Electronics 29(5) (2014) 2155-2163.

[12] 高橋良和, 両角朗, 西村芳孝, パワーエレクトロニクスを支えるパワー半導体モジュール技術の最新動向, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 26(0) (2016) 15-22.

[13] J.A. Cooper, M.R. Melloch, R. Singh, A. Agarwal, J.W. Palmour, Status and prospects for SiC power MOSFETs, Ieee T Electron Dev 49(4) (2002) 658-664.

[14] E. Ahmed, T.P. Chow, Silicon Carbide Benefits and Advantages for Power Electronics Circuits and Systems, Proceedings of the IEEE 90(6) (2002).

[15] J. Zolper, Emerging silicon carbide power electronics components, Twentieth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition, 2005. APEC 2005., IEEE, 2005, pp. 11-17.

[16] J. Rabkowski, D. Peftitsis, H. Nee, Silicon Carbide Power Transistors: A New Era in Power Electronics Is Initiated, IEEE Industrial Electronics Magazine 6(2) (2012) 17-26.

[17] S. Seal, H. Mantooth, High Performance Silicon Carbide Power Packaging—Past Trends, Present Practices, and Future Directions, Energies 10(3) (2017).
[18] 藤本公三, 複合環境下におけるソルダリング実装部の信頼性評価, 溶接学会誌 80(4) (2011) 299-303.
[19] 佐藤千明, 自動車用接着接合と材料の表面処理の動向, 表面技術 67(12) (2016) 644-648.
[20] C. Chen, A Review of SiC Power Module Packaging: Layout, Material System and Integration, CPSS Transactions on Power Electronics and Applications 2(3) (2017) 170-186.
[21] R. Khazaka, L. Mendizabal, D. Henry, R. Hanna, Survey of High-Temperature Reliability of Power Electronics Packaging Components, IEEE Transactions on Power Electronics 30(5) (2015) 2456-2464.
[22] 神谷有弘, 車載パワーデバイスとその実装技術の動向, エレクトロニクス実装学会誌 24(3) (2021) 226-232.
[23] N.Y. Shammas, Present problems of power module packaging technology, Microelectronics reliability 43(4) (2003) 519-527.
[24] H. Lu, C. Bailey, C. Yin, Design for reliability of power electronics modules, Microelectronics Reliability 49(9-11) (2009) 1250-1255.
[25] 青島正貴, 次世代モビリティ向けパワーモジュールに必要な実装信頼性技術, エレクトロニクス実装学会誌 24(4) (2021) 298-303.
[26] 電子部品・実装技術委員会, パワーエレクトロニクス製品を支える実装技術, エレクトロニクス実装学会誌 17(1) (2014) 23-27.
[27] 新井規由, パワーモジュールのパッケージング技術, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 28 (2018) 93-100.
[28] G. Bower, C. Rogan, J. Kozlowski, M. Zugger, SiC power electronics packaging prognostics, 2008 IEEE Aerospace Conference, IEEE, 2008, pp. 1-12.
[29] 樋口晋吾, 林敬昌, 坂本善次, 岡田咲枝, 車載用パワーモジュールのはんだ接合部信頼性設計, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 26 (2016) 39-42.
[30] 小林将広, 電気 - 熱 - 構造連成解析によるパワーデバイスの故障要因判別と信頼性評価, エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 25 (2011) 245-248.
[31] 両角朗, 山田克己, 宮坂忠志, パワー半導体モジュールにおける信頼性設計技術 (パワー半導体特集), 富士時報 74(2) (2001) 145-148.
[32] F. Coffin L, Jr., A Study of the Effects of Cyclic Thermal Stresses on a Ductile Metal, Transactions

of the American Society of Mechanical Engineers, New York 76 (1954) 931-950.

[33] S.S. Manson, T. Dolan, Thermal stress and low cycle fatigue, Journal of Applied Mechanics 33(4) (1966) 957.

[34] 苅谷義治, 向井稔, はんだ材料の非線形特性と熱疲労信頼性, エレクトロニクス実装学会誌 8(2) (2005) 150-155.

[35] 坂本善次, 両面放熱パワーモジュール「パワーカード」の実装技術 (特集 HV・EV), Denso technical review 16 (2011) 46-56.

[36] 多谷本真聡, 福本信次, 松嶋道也, 藤本公三, 低弾性率中間層を導入した硬質樹脂封止型パワーモジュール内部の応力-ひずみ評価, スマートプロセス学会誌 8(5) (2019) 205-212.

[37] 加柴良裕, 高信頼性パワーモジュール, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 23 (2013) 29-32.

[38] A. Kwatra, D. Samet, V.N.N.T. Rambhatla, S.K. Sitaraman, Effect of temperature and humidity conditioning on copper leadframe/mold compound interfacial delamination, Microelectronics Reliability 111 (2020).

[39] 池田徹, 井上航太朗, 小金丸正明, 畑尾卓也, 中井戸宙, パワーデバイスにおける封止樹脂と基板のはく離強度評価, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 26 (2016) 223-226.

[40] 玉井雄大, 百瀬文彦, 平尾章, 齊藤隆, 能川玄之, 西村芳孝, 望月英司, 高橋良和, 大容量 IGBT モジュール向け AlN 基板を適用した高信頼性パッケージ技術, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 26(0) (2016) 163-166.

[41] 長瀬敏之, 高信頼性パワ-モジュ-ル材料と放熱構造, SHM 会誌 14(1) (1998) 16-21.

[42] 加柴良裕, 森安雅治, 仲田周次, 基板システムの最適設計とその性能の実験的検証:パワーデバイス用基板システムの設計とそのアセンブリプロセスに関する研究(第 4 報), 溶接学会論文集 14(1) (1996) 86-91.

[43] M. Koganemaru, N. Shishido, T. Sakaguchi, M. Kato, T. Ikeda, Y. Hayama, S. Hagihara, N. Miyazaki, Proposal of Evaluation Method for Wire-Liftoff Lifetime of Power Modules Using Cyclic 4-Point-Bending Fatigue Test, Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging 25(3) (2022) 260-268.

[44] 宝藏寺裕之, パワーデバイスの封止樹脂技術, エレクトロニクス実装学会誌 15(5) (2012) 374-378.

[45] 高橋良和, 両角朗, 池田良成, 西村芳孝, パワーモジュールのパッケージ技術動向, エ

レクトロニクス実装学会誌 16(5) (2013) 341-346.
[46] 石井利昭, パワーデバイス実装用封止材料, エレクトロニクス実装学会誌 24(5) (2021) 449-454.
[47] X. Weidong, S.K. Sitaraman, Investigation of interfacial delamination of a copper-epoxy interface under monotonic and cyclic loading: modeling and evaluation, IEEE Transactions on Advanced Packaging 26(4) (2003) 441-446.
[48] W. Xie, S.K. Sitaraman, Investigation of interfacial delamination of a copper-epoxy interface under monotonic and cyclic loading: Modeling and evaluation, IEEE transactions on advanced packaging 26(4) (2003) 441-446.
[49] W. Zhang, W. Luo, A. Hu, M. Li, Adhesion improvement of Cu-based substrate and epoxy molding compound interface by hierarchical structure preparation, Microelectronics reliability 52(6) (2012) 1157-1164.
[50] Y. Tonozuka, I. Shohji, S. Koyama, H. Hokazono, Degradation Behaviors of Adhesion Strength between Epoxy Resin and Copper Under Aging at High Temperature, Procedia Engineering 184 (2017) 648-654.
[51] 宝藏寺裕之, 加藤史樹, 田中聡, 新開次郎, 佐藤弘, 高耐熱高信頼を支えるパワーエレクトロニクス実装材料, エレクトロニクス実装学会誌 24(3) (2021) 233-240.
[52] 新帯亮, 自動車用 IC の封止成形, 成形加工 20(12) (2008) 850-853.
[53] A. Kato, M. Takano, K. Hase, S. Inuzuka, T. Dobashi, T. Sugimoto, N. Takazawa, Improvement of Adhesion Properties between Epoxy Resin and Primer and between Primer and Ni Plating in Hybrid Vehicle Power Semiconductor Module under High Temperature Conditions, SAE Technical Paper Series, 2016.
[54] H.Y. Lee, G.S. Park, Failure paths at copper-base leadframe/epoxy molding compound interfaces, J Mater Sci 37(19) (2002) 4247-4257.
[55] N. Srikanth, L. Chan, C.J. Vath, Adhesion improvement of EMC–leadframe interface using brown oxide promoters, Thin Solid Films 504(1-2) (2006) 397-400.
[56] T. Hang, H. Ling, Z. Xiu, M. Li, D. Mao, Study on the Adhesion Between Epoxy Molding Compound and Nanocone-Arrayed Pd Preplated Leadframes, Journal of Electronic Materials 36(12) (2007) 1594-1598.
[57] M. Ni, M. Li, D. Mao, Adhesion improvement of Epoxy Molding Compound – Pd Preplated leadframe interface using shaped nickel layers, Microelectronics Reliability 52(1) (2012) 206-211.

[58] 寺尾幸泰, 大内高志, 珍田聡, 金属/封止樹脂間の密着性向上のための粗化ニッケルめっき技術, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 第 30 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 一般社団法人 エレクトロニクス実装学会, 2020, pp. 49-52.

[59] E. Hernandez, M. Alfano, G. Lubineau, U. Buttner, Improving adhesion of copper/epoxy joints by pulsed laser ablation, International Journal of Adhesion and Adhesives 64 (2016) 23-32.

[60] 畑敏雄, 斎藤隆則, 接着ハンドブック 第3版（日本接着学会編), 日刊工業新聞社 1996.

[61] 鈴木靖昭, 異種材料接着･接合の機構と応用技術, 日本接着学会誌 54(5) (2018) 169-186.

[62] 林知紀, 高橋勝, 気密性を有する金属・樹脂接合技術: アマルファ: 化学エッチングによる金属粗化表面の創出 (特集 プラスチック加飾技術のトピックス), プラスチックス: 日本プラスチック工業連盟誌 63(5) (2012).

[63] 板橋雅巳, 金属と樹脂の直接接合を可能にした ナノモールディングテクノロジー（NMT）, 表面技術 66(8) (2015) 359-362.

[64] 長谷川真一, 三村達矢, 小山高弘, 兒島洋一, 高接着性アルミニウム表面処理材, 表面技術 65(9) (2014) 437-439.

[65] 早坂一則, 金属と樹脂の接合技術「レザリッジ」 (特集 最新二次加工技術 : 接合・溶着・表面加飾), プラスチックスエージ 58(3) (2012) 61-63.

[66] 池田大次, 北川友紀, 吉岡修二, 完全ドライプロセスによる金属と樹脂の一体化 DLAMP : 金属-樹脂接合技術のご紹介 (日本接着学会創立 50 周年記念 特集 ―新しいニーズ発掘のための―製品・技術紹介), 接着の技術 = Adhesion technology, Japan 34(1) (2014) 4-9.

[67] G. Lucchetta, F. Marinello, P. Bariani, Aluminum sheet surface roughness correlation with adhesion in polymer metal hybrid overmolding, CIRP annals 60(1) (2011) 559-562.

[68] Y. Kajihara, Y. Tamura, F. Kimura, G. Suzuki, N. Nakura, E. Yamaguchi, Joining strength dependence on molding conditions and surface textures in blast-assisted metal-polymer direct joining, CIRP Annals 67(1) (2018) 591-594.

[69] 山辺秀敏, 金属用カップリング剤処理, 表面技術 59(9) (2008) 584-584.

[70] 佐々木英幸, 小林伊智郎, 斎聖一, 於本立也, 森邦夫, トリアジンチオール化合物を電解重合したステンレス鋼板とナイロン樹脂の射出成形による直接接着, 高分子論文集 55(8) (1998) 470-476.

[71] 平井勤二, 最新情報 関連材料 ガラス、セラミックス、金属部材と樹脂の新規な化学的接合技術, 塗布と塗膜 = The paint & finishing magazine : the coatings quarterly 1(1) (2012) 22-27.

[72] B.-I. Noh, C.-S. Seok, W.-C. Moon, S.-B. Jung, Effect of plasma treatment on adhesion

characteristics at interfaces between underfill and substrate, International journal of adhesion and adhesives 27(3) (2007) 200-206.

[73] 田嶋聡美, パワーデバイス実装に用いられる異種材料のプラズマ接着前処理, エレクトロニクス実装学会誌 19(2) (2016) 111-119.

[74] A. Latifi, M. Imani, M.T. Khorasani, M.D. Joupari, Plasma surface oxidation of 316L stainless steel for improving adhesion strength of silicone rubber coating to metal substrate, Applied surface science 320 (2014) 471-481.

[75] A. Shigetou, J. Mizuno, S. Shoji, Vacuum ultraviolet (VUV) and vapor-combined surface modification for hybrid bonding of SiC, GaN, and Si substrates at low temperature and atmospheric pressure, 2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), IEEE, 2015, pp. 1498-1501.

[76] 寺崎俊夫, 平居孝之, 瀬尾健二, 残留応力に及ぼす材料定数, 試験片寸法の影響 異種材料の界面接合部に生ずる残留応力について (第2報), 溶接学会論文集 6(2) (1988) 284-288.

[77] 石田洋一, 金属・セラミック接合界面の熱応力緩和のメカニズム (金属・セラミック接合の基礎<特集>), 日本金属学会会報 29(11) (1990) pp. 888-892.

[78] T. Hutsch, T. Schubert, J. Schmidt, T. Weißgärber, B. Kieback, PM Functional Materials-Heat Sinks: Innovative Metal-Graphite Composites as Thermally Conducting Materials, European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings, The European Powder Metallurgy Association, 2010, pp. 1-8.

[79] 株式会社アライドマテリアル, 放熱基板の特性表. https://www.allied-material. co.jp/products/heatspreader/characteristic.html.

[80] 山田靖, 柳瀬匡史, 三浦大貴, 竹馬克洋, 高熱伝導グラファイトのパワー半導体モジュール放熱板への適用可能性, エレクトロニクス実装学会誌 19(5) (2016) 335-339.

[81] M. Kitzmantel, E. Neubauer, Innovative hybrid heat sink materials with high thermal conductivities and tailored CTE, Components and Packaging for Laser Systems, International Society for Optics and Photonics, 2015, p. 934606.

[82] R. Prieto, J.M. Molina, J. Narciso, E. Louis, Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications, Scripta Materialia 59(1) (2008) 11-14.

[83] A.M. Abyzov, M.J. Kruszewski, Ł. Ciupiński, M. Mazurkiewicz, A. Michalski, K.J. Kurzydłowski, Diamond–tungsten based coating–copper composites with high thermal conductivity produced by Pulse Plasma Sintering, Materials & Design 76 (2015) 97-109.

[84] Q. Kang, X. He, S. Ren, T. Liu, Q. Liu, M. Wu, X. Qu, Microstructure and thermal properties of copper–diamond composites with tungsten carbide coating on diamond particles, Materials Characterization 105 (2015) 18-23.

[85] H. Bai, N. Ma, J. Lang, C. Zhu, Y. Ma, Thermal conductivity of Cu/diamond composites prepared by a new pretreatment of diamond powder, Composites Part B: Engineering 52 (2013) 182-186.

[86] C.-Y. Chung, M.-T. Lee, M.-Y. Tsai, C.-H. Chu, S.-J. Lin, High thermal conductive diamond/Cu–Ti composites fabricated by pressureless sintering technique, Applied Thermal Engineering 69(1-2) (2014) 208-213.

[87] J.K. Chen, I.S. Huang, Thermal properties of aluminum–graphite composites by powder metallurgy, Composites Part B: Engineering 44(1) (2013) 698-703.

[88] H. Kurita, T. Miyazaki, A. Kawasaki, Y. Lu, J.-F. Silvain, Interfacial microstructure of graphite flake reinforced aluminum matrix composites fabricated via hot pressing, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 73 (2015) 125-131.

[89] P.M. Geffroy, J.F. Silvain, Structural and Thermal Properties of Hot Pressed Cu/C Matrix Composites Materials Used for the Thermal Management of High Power Electronic Devices, Materials Science Forum 534-536 (2007) 1505-1508.

[90] Z.-F. Xu, Y.-B. Choi, K. Matsugi, D.-C. Li, G. Sasaki, Mechanical and Thermal Properties of Vapor-Grown Carbon Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites by Plasma Sintering, Materials Transactions 51(3) (2010) 510-515.

[91] H.-M. Zhang, X.-B. He, X.-H. Qu, Q. Liu, X.-Y. Shen, Microstructure and thermal properties of copper matrix composites reinforced with titanium-coated graphite fibers, Rare Metals 32(1) (2013) 75-80.

[92] S. Couillaud, Y.F. Lu, J.F. Silvain, Thermal conductivity improvement of copper–carbon fiber composite by addition of an insulator: calcium hydroxide, J Mater Sci 49(16) (2014) 5537-5545.

[93] T.T. Liu, X.B. He, Q. Liu, S.B. Ren, L. Zhang, X.H. Qu, Preparation and Thermal Conductivity of Spark Plasma Sintered Aluminum Matrix Composites Reinforced with Titanium-Coated Graphite Fibers, Adv Eng Mater 17(4) (2015) 502-511.

[94] 山本礼, 吉田優香, 吉川徹, 矢嶋倫明, 関智憲, 黒鉛粒子配向制御によるコンポジットシートの高熱伝導化, エレクトロニクス実装学会誌 13(6) (2010) 462-468.

[95] 才田一幸, 一般社団法人日本溶接協会, 溶接情報センター 接合・溶接技術 Q&A/ Q02-03-36, 2004. http://www-it.jwes.or.jp/qa/details.jsp?pg_no=0020030360.

[96] 中橋昌子, 白兼誠, セラミックスと金属の接合 III. ろう付け, 日本複合材料学会誌 12(5) (1986) 223-232.
[97] 岡本平, 菅沼克昭, セラミックスと金属の接合 II. 接合における熱応力, 日本複合材料学会誌 12(4) (1986) 177-183.
[98] 渡辺龍三, 川崎亮, 村橋紀昭, Mo-ジルコニア系熱応力緩和型焼結傾斜機能材料の試作, 素材物性学雑誌 1(1) (1988) 36-44.
[99] 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 村部馨, 深谷保博, 窒化アルミニウムと金属の接合に関する研究 (第 3 報) 低熱膨張金属を中間層に用いた AlN と Cu の接合, 溶接学会論文集 12(3) (1994) 419-425.
[100] M.P. Bendsoe, O. Sigmund, Topology optimization: theory, methods, and applications, Springer Science & Business Media2003.
[101] O. Sigmund, K. Maute, Topology optimization approaches, Struct Multidiscip O 48(6) (2013) 1031-1055.
[102] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, K. Nakanishi, Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon, Diamond and Related Materials 15(4-8) (2006) 1004-1010.
[103] 伊関崇, 妹尾与志木, 山口聡, 太田慎吾, 森広行, 大島正, 山田由香, 中西和之, GIXS による DLC 膜の構造解析, SPring-8 重点産業利用課題報告書 2007A1949 (2007).
[104] A. Matthews, S. Eskildsen, Engineering applications for diamond-like carbon, Diamond and Related Materials 3(4-6) (1994) 902-911.
[105] A. Grill, Review of the tribology of diamond-like carbon, Wear 168(1-2) (1993) 143-153.
[106] K. Nakanishi, H. Mori, H. Tachikawa, K. Itou, M. Fujioka, Y. Funaki, Investigation of DLC-Si coatings in large-scale production using DC-PACVD equipment, Surface and Coatings Technology 200(14-15) (2006) 4277-4281.
[107] H. Mori, N. Takahashi, N. Kazuyuki, H. Tachikawa, T. Ohmori, Low friction property and its mechanism of DLC-Si films under dry sliding conditions, SAE Technical Paper, 2007.
[108] J. Ando, T. Saito, N. Sakai, T. Sakai, H. Fukami, K. Nakanishi, H. Mori, H. Tachikawa, T. Ohmori, Development of compact, high capacity AWD coupling with DLC-Si coated electromagnetic clutch, SAE Technical Paper, 2006.
[109] H. Mori, Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties, Surface and Coatings Technology 149 (2002) 225-230.
[110] 森広行, 自動車における最新の環境対応技術（2）−ケイ素含有表面処理被膜の開発と

その応用–, 表面技術 63(3) (2012) 145.
[111] 高橋直子, 森広行, 木本康司, 大森俊英, 村瀬篤, 誘導体化 XPS 法による DLC-Si 上シラノール基の分析, 表面科学 26(8) (2005) 492-494.
[112] S. Kajita, M.C. Righi, A fundamental mechanism for carbon-film lubricity identified by means of ab initio molecular dynamics, Carbon 103 (2016) 193-199.
[113] 安藤淳二, 山口健, 堀切川一男, DLC-Si 被覆電磁クラッチの表面粗さ制御と表面油溝付与による混合潤滑特性の向上, トライボロジスト 58(9) (2013) 685-694.
[114] J.M. Blocher Jr, Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD, Journal of Vacuum Science and Technology 11(4) (1974) 680-686.
[115] T. Hirai, H. Yamane, Microstructure Control of CVD-Ceramic Film, SHINKU 30(7) (1987) 559-605.
[116] 長友義幸, 北原丈嗣, 長瀬敏之, 黒光祥郎, 桑野範之, アルミニウム/窒化アルミニウム界面の冷熱サイクル試験による破壊機構, 日本金属学会誌 72(6) (2008) 433-439.
[117] T. Matsumori, A. Kawamoto, T. Kondoh, Topology optimization for thermal stress reduction in power semiconductor module, Struct Multidiscip O 60(6) (2019) 2615-2620.
[118] 西川泰司, 高熱伝導性グラファイトシートの特性と応用 (特集 知っておきたい電子機器の熱・ノイズ対策), ディスプレイ 15(6) (2009) 104-109.
[119] 寺崎健, 周辺端子型 LSI パッケージにおける Pb フリーはんだ接合部の熱疲労寿命予測, Mate 2001 講演論文集, 2 (2001).
[120] SEMI, G69-0996, Test Method for Measurement of Adhesive Strength Between Leadframes and Molding Compounds, 2011.
[121] M.E. Schrader, Young-dupre revisited, Langmuir 11(9) (1995) 3585-3589.
[122] 原賀康介, 信頼性の高い接着設計のための基本条件と耐久性評価法, 日本接着学会誌 43(8) (2007) 319-324.
[123] A. Rider, N. Brack, S. Andres, P. Pigram, The influence of hydroxyl group concentration on epoxy–aluminium bond durability, Journal of adhesion science and technology 18(10) (2004) 1123-1152.
[124] 前田重義, 樹脂/金属接合界面の解析と結合メカニズム 電子材料を中心に, 色材協会誌 78(3) (2005) 131-139.
[125] 大迫文裕, 吉澤一成, 金属/エポキシ樹脂界面の接着に関する分子論的研究, 高分子論文集 68(2) (2011) 72-80.

[126] I. Coffin Jr, Structure‐property relations for pyrolytic graphite, Journal of the American Ceramic Society 47(10) (1964) 473-478.
[127] 草間竜一, 于強, 山下恭平, 竹田倫彦, 半導体パッケージ応力設計への剥離試験適用手法の提案, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 第 23 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 一般社団法人 エレクトロニクス実装学会, 2013, pp. 317-320.
[128] K. Mittal, The role of the interface in adhesion phenomena, Polymer Engineering & Science 17(7) (1977) 467-473.
[129] Y.-R. Luo, Comprehensive handbook of chemical bond energies, CRC Press, Boca Raton, 2007.
[130] M.A. Michael A, J.-J. Orteu, H.W. Schreier, Digital image correlation (DIC), Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements, Springer2009, pp. 1-37.
[131] 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 残留応力の X 線評価 : 基礎と応用, 養賢堂 2006, pp. 99-120.
[132] 秋庭義明, 木村英彦, 鈴木剛, X線法によるポリイミド基板スパッタ銅薄膜の変形挙動の評価, 日本機械学会論文集 A 編 75(749) (2009) 103-109.
[133] E. Kroner, Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, Zeit. fur Physik 5 (1958) 504-518.
[134] 西田義則, 金属基複合材料入門, コロナ社 2001, pp. 128-130.
[135] M. Sakai, R.C. Bradt, D.B. Fischbach, Fracture toughness anisotropy of a pyrolytic carbon, J Mater Sci 21(5) (1986) 1491-1501.

論文・学会発表実績

学術論文

[1] 山田由香, 北條浩, 木村英彦, 川本敦史, 松森唯益, 近藤継男, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al／グラファイト積層ロール型複合材, エレクトロニクス実装学会誌 19(6) (2016) 441-450.

[2] Yuka Yamada, Daiki Matsuhata, Hiroshi Hohjo, Tadayoshi Matsumori, Mechanism of Thermal Stress Relaxation of Non-bonded Al/Graphite laminated Roll Composite, Journal of Electronic Materials 49(2) (2019) 1290-1300.

[3] 山田由香, 伊関崇, 非晶質薄膜を介した銅と封止樹脂の接合, スマートプロセス学会誌 8(5) (2019) 162-168.

[4] 山田由香, 福本信次, 藤本公三, C-H-Si 非晶質薄膜を介した銅とエポキシ樹脂との接合機構, スマートプロセス学会誌 10(5) (2021) 308-315.

[5] Yuka Yamada, Shinji Fukumoto, Kozo Fujimoto, Improvement in Copper-Resin Bond Strength after High-Temperature Testing Using C–H–Si Thin Film, Materials transactions 63(6) (2022) 754-758.

国際学会

[1] Yuka Yamada, Hiroshi Hohjo, Hidehiko Kimura, Atsushi Kawamoto, Tadayoshi Matsumori, Tsuguo Kondoh, Laminated Aluminum/Graphite Composite Roll with High Thermal Conductivity and Thermal Stress Relaxation Effect, TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition.

国内学会

[1] 山田由香, 北條浩, 木村英彦, 川本敦史, 松森唯益, 近藤継男, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材の開発, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 一般社団法人 エレクトロニクス実装学会, 2014, pp. 65-68.

[2] 山田由香, 松畑大樹, 北條浩, Al/グラファイト積層ロール型複合材における応力緩和機能発現機構の FEM 解析による検証, エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 第 31 回エレクトロニクス実装学術講演大会, 一般社団法人エレクトロニクス実装学会, 2017, pp. 415-417.

[3] 山田由香, 伊関崇, 非晶質薄膜を介した銅とモールド樹脂の接合, 第 25 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム論文集, 2019, pp. 205-208.
[4] 山田由香, 伊関崇, 非晶質薄膜を介した銅とモールド樹脂の接合, マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 2019, pp. 307-310.
[5] 山田由香, 伊関崇, C-H-Si 膜を介した銅とモールド樹脂接合の耐熱性評価, スマートプロセス学会学術講演会概要集, 2019, pp. 26-27.
[6] 山田由香, 福本信次, 藤本公三, C-H-Si 膜を介した銅/樹脂接合体の接合強度に及ぼす膜形成状態の影響, 第 27 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム論文集, 2021, pp. 105-108.

その他の発表

[1] 山田由香, 高熱伝導･熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材の開発, 独立行政法人産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター, 2014 年 10 月 7 日.
[2] 山田由香, 高熱伝導･熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材の開発, エレクトロニクス実装学会関西支部第 11 回技術講演会「パワーエレクトロニクスの技術動向」, 2015 年 2 月 20 日.
[3] 山田由香, 高熱伝導･熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材の開発, エレクトロニクス実装学会関西支部関西ワークショップ 2015, 2015 年 6 月 19 日.
[4] 山田由香, 熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材料, エレクトロニクス実装学会マイクロ･ナノファブリケーション研究会 第 25 回公開研究会「パワーエレクトロニクスの最新技術動向(2)」, 2015 年 7 月 23 日.
[5] 山田由香, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材, スマートプロセス学会 エレクトロニクス生産科学部会第 12 回電子デバイス実装研究委員会, 2015 年 12 月 1 日.
[6] 山田由香, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材, SEMICON Japan 2017, 2017 年 12 月 13 日.
[7] 山田由香, 非晶質薄膜を介した銅とモールド樹脂の接合―ドライプロセスによるプライマーフリー接合―, 実装フェスタ関西 2019, 2019 年 7 月 19 日.
[8] 山田由香, ハイブリット車のパワーモジュール構造におけるインサート材を用いた異材接合, 群馬大学複合材料懇話会, 2021 年 12 月 3 日.

受賞

[1] エレクトロニクス実装学会 MES2014 ベストペーパー賞, 山田由香, 北條浩, 木村英彦, 川本敦史, 松森唯益, 近藤継男, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al/グラファイト積層ロール型複合材の開発, 2015 年 9 月 3 日.

[2] エレクトロニクス実装学会 論文賞, 山田由香, 北條浩, 木村英彦, 川本敦史, 松森唯益, 近藤継男, 高熱伝導・熱応力緩和性を有する Al／グラファイト積層ロール型複合材, 2017 年 5 月 25 日.

[3] スマートプロセス学会 シンポジウム賞 Mate2019 優秀論文賞, 山田由香, 伊関崇, 非晶質薄膜を介した銅とモールド樹脂の接合, 2019 年 1 月 30 日.

[4] スマートプロセス学会 論文賞, 山田由香, 福本信次, 藤本公三, C-H-Si 非晶質薄膜を介した銅とエポキシ樹脂との接合機構, 2022 年 11 月 15 日.