

# 電子回路用アルミナコーディングに関する研究

北 山 誠 二\*

## The Research on Alumina Coating for Electronic Circuit

Seiji KITAYAMA

In this research, alumina coating on mild steel plate was carried out by RF sputtering method and necessary several characteristics for electronic circuit about formed coating layer was studied. Namely, hardness test and withstand voltage test were carried out.

Summarizing obtained results, the following matters became clear.

- (1) As the result of hardness test, values of MHv 1400-1500 were obtained for about  $1.2\mu\text{m}$  thick alumina coating layer.
- (2) Alumina coating layer remained unchanged until 1050 K, but peeling and cracking occurred at the temperature more than 1100 K.
- (3) Withstand voltage characteristic was 250 kV/mm, better value in comparison with that of commercial sintered alumina plate, showing 80 kV/mm.
- (4) Copper thin film on this coating layer was formed and spreading test with micro-soldering was carried out. As the result of studying its solderability, it was made clear that the wetting of solder was more rapid and better, compared with conventional alumina sintered substrate.

### 1. 緒言

アルミナは高硬度を有しており、また耐電圧特性に優れているため電子工業においては電子部品や半導体素子の絶縁皮膜材料として広く用いられている<sup>1), 2)</sup>。

特に、近年ハイブリッドICや半導体素子のハイパワー化が強力に進められ、また抵抗、コンデンサーなどのチップ部品の小型薄型化して基板上への薄形実装が一般化するなかで、電子回路や各チップからの発熱が大きな問題となっている。これらの基板材料としては焼結アルミナ基板が多く用いられてきたが、熱伝導性や放熱性に優れた新しい基板の開発が望まれている。

最近はこの問題を解決するために熱伝導性の良い窒化アルミ基板も見られるが、高価である。また、チップの低廉化を図るために金属を芯材に用いて絶縁皮膜としてホーロや樹脂を被覆した複合基板<sup>3)</sup>についても研究されているが、化学的安定性や耐熱性の点で問題を残している。

アルミナは化学的にも安定で耐熱性も優れているが、金属基板に対するアルミナのスパッタリン

---

\* 機械工学科

グでは条件によって皮膜の割れや剥離を生じやすく<sup>4),5)</sup>得られる皮膜の物理的性質にも影響する。

従って、諸特性に優れたアルミナ皮膜をスパッタリング法によって形成するためには皮膜作製の条件と組織や結晶構造の関係を明らかにすることが必要であるが、アルミナを被覆した基板についての報告は少ない。前報では鋼板やその他の金属に対して最適条件や結晶構造等について報告し、鋼板やニオブ板では皮膜の割れや剥離を生じにくい事を報告した<sup>6)</sup>。

そこで本研究では、鋼板にR Fスパッタリング法によってアルミナを約 $1\mu\text{m}$ の厚さで形成した鋼芯材-アルミナ被覆基板を作製して電子用基板として実用面から必要となる基礎的特性である皮膜の硬さ、耐電圧特性および耐熱性を測定した。さらにこの表面に銅薄膜を形成して、マイクロはんだを用いて拡がり試験を行い、そのはんだ付け性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

本実験で用いた試料は厚さ $0.3\text{mm}$ の冷間圧延鋼板 (SPCC-1B)<sup>7)</sup>である。その化学組成を表-1に示す。試料の形状と寸法は図-1に示す。試料は有機溶剤中で洗浄し、コーティング側の表面を鏡面に研磨し、真空中 $823\text{K}$ で $7.2\text{ks}$ 焼鈍を行った。その後R Fスパッタリング法によってアルミナを所定の厚さ被覆した。スパッタリングは電力密度 $9.4\text{ W/cm}^2$ 、アルゴン分圧 $0.3\sim 0.5\text{Pa}$ 、基板-ターゲット間距離 $32\text{mm}$ で行った。なお、R Fスパッタリングの装置とアルミナ皮膜の作製に関する詳細は前報(第26号)で述べたので省略する。

表-1 試料の化学組成(mass%)

鋼 種	C	Mn	P	S
SPCC-1B	<0.04	0.25~0.5	<0.045	0.05

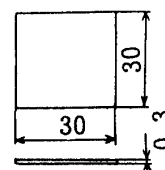


図-1 試料の形状と寸法

### 2.2 硬さ試験

アルミナ被覆基板の表面の機械的性質として皮膜厚さが $1.2\mu\text{m}$ の試料について、マイクロビッカース硬度計を用い、アルミナ皮膜/SPCC-1Bおよび各種鋼板複合体としての硬さ試験を行った。

### 2.3 耐電圧特性

各試料について予備的に皮膜の直流抵抗を測定したところ $1\text{M}\Omega$ 以上の値が得られた。そこで電気的特性の一つとして、耐電圧特性を調べた。なお、測定法および測定装置についてはJIS H 8666<sup>8)</sup>に記述されている方法に準じて行った。

### 2.4 耐熱試験

先に述べた条件で作製したアルミナ被覆基板について、耐熱性を調べるために電気炉内で真空加熱を行った。アルミナ被覆基板の作製条件、電気炉での加熱・冷却の勾配や加熱時間は $7.2\text{ks}$ 一定とした。なお、加熱温度ははんだ付け温度のほか電子回路用の導体金属ペーストの焼成温度や硬ろう接のろう付けを考慮して、 $350\sim 1200\text{K}$ に変化させた。真空加熱後、電子顕微鏡により表面の組織を観察し割れや剥離の有無を調べた。さらにEPMAにより皮膜の組成分析を行い、組成変化を測定することにより、アルミナ被覆基板の耐熱性を判定した。

## 2. 5 はんだ付け性試験

電子回路用の基板では、導体パターンにはんだ付けが行われる。本実験においても同様にアルミナ皮膜上にDCスパッタリング法によって銅薄膜を $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ の厚さで形成して、この膜上にはんだ付けを行った。なお、アルミナ被覆基板と銅薄膜との間に接合力を持たせるために、中間層としてCrを $0.05\mu\text{m}$ の厚さで形成した。

はんだ付け性は一定量のはんだを所定の母材平板上で拡がらせ、単位質量当たりの拡がり面積を算出して拡がり性を評価する拡がり面積法により行った。

なお、はんだはSn-Pb系の61.9Sn-38.1Pbはんだと25Sn-75Pbはんだで直径 $0.6\text{mm}$ の球状、重さ約 $1\text{mg}$ のものを使用し、フラックスは共晶はんだの場合WWロジンに活性剤としてジメチル塩酸アミンを3%添加(RA)した。高鉛はんだの場合 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ が3:1の割合の水溶液を用いた。

また、はんだ付け温度は共晶はんだの場合 $473\text{K}$ から約 $25\text{K}$ の間隔で $573\text{K}$ の温度で、高鉛はんだの場合 $573\text{K}$ から約 $25\text{K}$ の間隔で $673\text{K}$ の温度で試験を行った。はんだ付け時間は、アルミナ被覆基板の熱伝導度を考慮して、保持時間を拡がり始めてから $1\text{s}$ とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1 アルミナ皮膜の表面硬さ

脆弱なコーティング皮膜の硬さを表面から測定した場合に測定荷重( $10\text{g}$ )による歪みを支えきれず破損しやすいため見かけ上硬度が低く測定されることがある。このような見かけの皮膜の硬さは膜厚や素地の硬さに影響される。図-2は種々の硬さの鋼板にアルミナのコーティングを施した場合の見かけの硬さとスパッタリング素地の硬さの関係を示す。図-2中の実線は皮膜の硬さと素地の硬さが同じ場合の値を結んだもので、この直線より上に測定値がある場合は皮膜の硬さが硬いことを示す。素地の硬さが $\text{MHV } 100\sim 120$  (SPCC-1B) の場合には表面の硬さ $\text{MHV } 400\sim 420$  付近の値が得られた。また、素地の硬さを $\text{MHV } 190\sim 200$  (圧延材) 場合には表面硬さ $\text{MHV } 565\sim 585$  付近であり、素地の硬さの増加に伴い見かけのアルミナ皮膜の硬さも増加する。また、素地の硬さの増加分より大きい値である。同様に、素地の硬さを $\text{MHV } 320\sim 350$  (ステンレス鋼) にすると見かけの硬さは $\text{MHV } 820\sim 840$  に達し、見かけの硬さの増加分はさらに拡大している。このことは表面の皮膜硬が素地の硬さに比較して格段に硬いことを示すものと考えられる。また素地の硬さが $\text{MHV } 470$  および $700$  の場合にはそれぞれ $\text{MHV } 970$  および $1120$  であり、素地の硬さと見かけの硬さとの差が減少する傾向が認められる。この値は従来から報告されているアルミナの硬さ $\text{MHV } 1600\sim 2000$  に比べるとかなり低い値である。そこで、これまでの測定値を曲線で結びこの線を

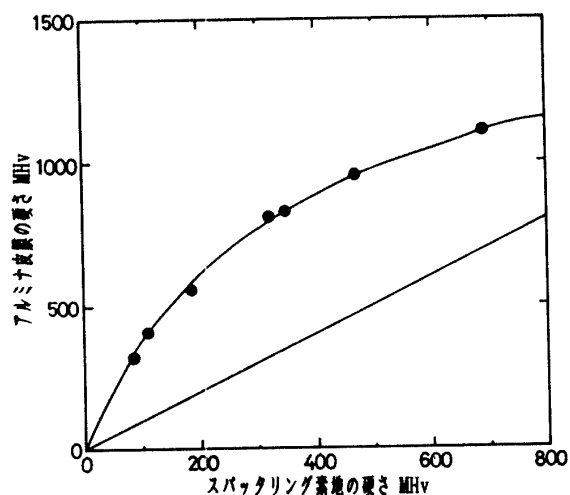


図-2 皮膜の硬さと各鋼板の硬さの関係

外挿して、前述の実線との交点を求めるとアルミナ硬さは $\text{MHV } 1400 \sim 1500$ となる。報告されている値に比べると幾分低い。R.S.Nowickiによると $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のNが硬さに影響することを報告している<sup>9)</sup>。今回の作製条件の試料も前報<sup>4)</sup>で述べたように皮膜中にNが含まれているためと考えられる。しかし、このNを含有することによるアルミナ皮膜の軟化が素地の熱膨張を吸収しているものと考えられ、本実験において、Nは有効に作用していると思われる。

### 3. 2 耐電圧の測定

皮膜の表面に部分的に絶縁不良の個所が数%程度存在したが、それ以外の大部分では高抵抗を示した。図-3アルミナ皮膜の耐電圧と膜厚の関係を示す。アルミナの膜厚が $0.4\mu\text{m}$ 付近までは皮膜が薄く基板表面の粗さの影響を受けやすいため耐電圧は $320 \sim 330\text{V}$ であるが不安定である。膜厚の増加とともに安定になり $1.5\mu\text{m}$ 付近では $340 \sim 350\text{V}$ ( $250\text{kV/mm}$ )とわずかに増加する。この値は市販品の焼結アルミナ基板の値 $80\text{kV/mm}$ と比較して良好な値である。

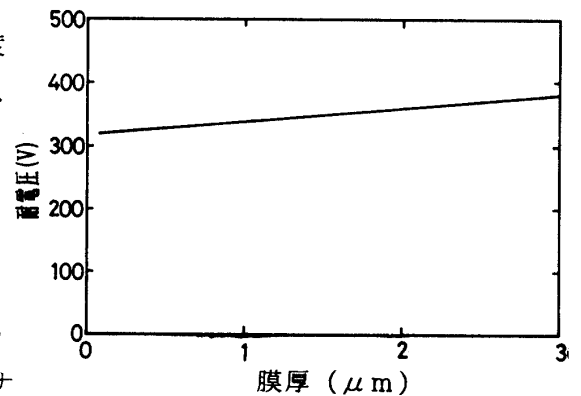


図-3 耐電圧と膜厚の関係

### 3. 3 アルミナ皮膜の耐熱性

アルミナ被覆基板の耐熱性としては使用するはんだのはんだ付け温度だけでなく、導体金属の焼成条件なども考慮して $350 \sim 1200\text{K}$ の温度範囲で $100\text{K}$ ごとに加熱して表面の耐熱性を検討した。

その結果、約 $1100\text{K}$ においてアルミナ皮膜の組織に変化があらわれた。図-4は鋼基板上に2.1項で述べた条件で作製したアルミナ被覆基板を、電気炉において $1143\text{K}$ で $7.2\text{ks}$ 真空加熱した場合の表面組織の一例を示す。(a)は二次電子線像、(b)、(c)はAl, Feの各特性X線像である。

この写真から試料の表面に割れや剥離の痕が確認できる。この欠陥については、光学顕微鏡の低倍率でも

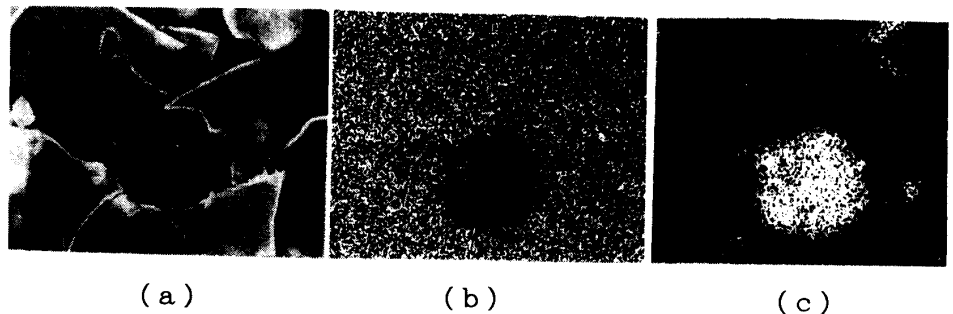


図-4 試料表面の二次電子線像と各特性X線像

ははっきりと確認でき、この傾向はアルミナ皮膜の表面全体にみられた。前報でも述べたようにアルミナ皮膜と素地の関係に温度が大きく影響してくることを考慮して、Nb基板を試料としてアルミナ皮膜をスパッタした場合には、基板上的アルミナは $1193\text{K}$ の加熱に耐え、鋼板上でみられた欠陥は確認できなかった。従って、アルミナ自体の耐熱性は十分であるが、基板との熱膨張差によって欠陥が形成されていると考えられる。この点を考慮すると鋼基板では約 $1000\text{K}$ 程度であると判断され、Sn-Pb系合金に対しては、最高温度は $723\text{K}$ であり、はんだの拡がり試験への適用は問題はないと考えられる。

また、導体金属ペーストの焼成に関しても973 Kで十分対応できるものと考えられる。なお、アルミナ被覆基板の硬ろう接に対する可能性に関しては銀ろう系の中で低融点のBAg-1, 2のろう材のろう付け温度範囲は1000 K前後であり、これらについては使用可能であると考えられる。

### 3. 4 アルミナ皮膜基板のはんだ付け性について

電子回路用のはんだ付けにおいては、素地のぬれが良く適当な熱伝導率を持つ材質が必要とされている。鋼芯材-アルミナ被覆基板の比較のために、銅板の場合と銅をスパッタリングしたガラス基板および焼結アルミナ基板の拡がり性も実施し検討した。図-5に共晶はんだによる各基板に対する拡がり性を示す。図中の(□), (△), (●), (○)はそれぞれ真空焼鈍した銅板, ガラス基板, 焼結アルミナ基板及び鋼芯材-アルミナ被覆基板に銅薄膜を形成した場合である。銅板上では、板厚方向へも拡散しはんだ中へCu化合物 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$ ) となって混入し流れが悪くなり、拡がり小さい。

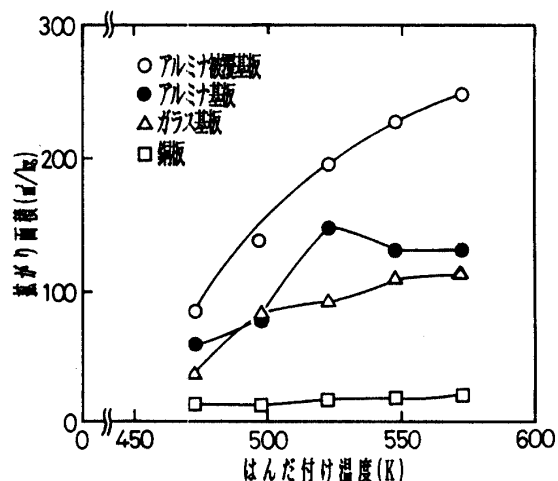


図-5 共晶はんだの拡がり性

焼結アルミナ基板の銅薄膜の拡がり性に関してははんだによるCu膜の溶食が起きない場合、拡がり性ははんだ付け温度の上昇とともに直線的に増加し、523 Kで最大である。しかし、はんだ付け温度523 Kを越えてからは減少した。この原因は使用するフラックスの劣化と思われる。はんだ付け温度498 Kを越えるとフラックスの劣化があり<sup>11)</sup>、活性剤のジメチル塩酸アミンの活性がなくなるためと考えられる。また、ガラス基板の銅薄膜の拡がり性については、はんだ付け温度の上昇に伴い拡がり性も直線的に良くなっている。焼結アルミナ基板と異なる点は、ガラス基板はアルミナ基板に比べて熱伝導度がよいために基板が均一に加熱され、また加熱温度が短時間でフラックスの劣化が少なくなり、はんだの拡がり性が良いものと思われる。これに対してスパッタリングにより得られた鋼芯材-アルミナ被覆基板の場合は極めてぬれが急速でアルミナ基板の場合より良好な拡がり性を示した。また、試料によっては非常にぬれが急速に拡がる場合もあった。この良好な拡がり性については、焼結アルミナ及びガラス基板に比べてさらに熱伝導度が良いために基板の加熱時間が短時間で、フラックスが劣化しないことが考えられる。

75Pbはんだの場合は共晶はんだの場合に比べてはんだの流れが悪いため各材料とも拡がり面積は小さいが、その拡がり性は共晶はんだの場合と同様の傾向が認められ、鋼芯材-アルミナ被覆基板の場合は最も良好なぬれ性を示し、はんだ付け温度の上昇に伴い拡がり面積が増加している。なお、はんだ付け温度623 K付近以上では拡がり面積が少なくなるが、その原因は、はんだの流れを促進するSn-Pb合金中のSnが銅薄膜に拡散するためと考えられる。

### 4 結言

本研究では、RFスパッタリング法によって軟鋼板上に作製されたアルミナ皮膜のについて電

子回路用として必要な基本特性を評価するために硬さ試験, 耐電圧試験及び高温耐熱試験を行った。さらに鋼芯材-アルミナ被覆基板と従来から電子回路に用いられているガラス及びアルミナ基板に銅薄膜を形成して, Sn-Pb系合金によるはんだの拡がり試験を行い, それらの拡がり性を検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 鋼芯材-アルミナ被覆基板の耐熱温度は約1000 Kであり, 硬ろう接は難しいが, 電子回路用導体金属ペーストの焼成は可能と考えられる。アルミナ皮膜/鋼板の複合体の硬さは, 皮膜の膜厚や素地の硬さによって異なるがMHv1400~1500と推定される。また, 焼結アルミナ基板に含まれる微量のNが皮膜の硬さに影響しているものと考えられた。さらに, 形成された皮膜の耐電圧特性は250 kV/mmであった。

(2) 鋼芯材-アルミナ被覆基板は熱伝導度が大きく加熱時間が短いため, 従来のはんだ付けに認められるフラックスの劣化が加熱過程で進行せず, むれが急速でガラスおよび焼結アルミナ基板の場合より良好な拡がり性を示した。

(3) 高鉛はんだにおける鋼芯材-アルミナ被覆基板は, ガラス基板及びアルミナ基板の場合より良好な拡がり性を示したが, はんだ付け温度673 K付近でははんだに含まれるSnが銅薄膜に拡散し, 銅を含む化合物を形成している傾向がみられ, 673 K以上では拡がり性の増加が認められない。

#### 参 考 文 献

- 1) 材料技術研究協会 表面改質技術総覧編集委員会編, 表面改質技術総覧, (1993), 147~224, (株)産業技術サービスセンター
- 2) 早川 茂, 和佐清孝, 薄膜化技術, (1982), 共立出版株式会社
- 3) C.A.Harper, '82 インターネツィン ISHM特別セミナー講演予稿集 1
- 4) 岩本信也, 日本金属学会会報, 29, No.11, (1990), 941~943
- 5) 松村直巳, 林 常昭, 日本金属学会誌, 56, No.1, (1992) 1~6
- 6) 北山誠二, 福井工業大学研究紀要, 第26号 (1996) 93-99
- 7) JIS G3141, (1983), 360
- 8) JIS H8666, (1991), 246
- 9) R.S.Nowicki, J.Vac.Sci.Technol., 14, No.1, Jan./Feb. (1977), 127~133, American Vacuum Society
- 10) ろう接便覧編集委員会編, ろう接便覧, (1967), 40, 534, 株式会社 産報
- 11) 大西 徹, 岡本郁男, 大森 明, 中野博文, 溶接学会誌, 41, No.11, (1972), 50~55

(平成8年12月11日受理)