

SUS/AIクラッド材の接合メカニズムと諸特性

Bonding Mechanism and Characteristics of SUS / Al Clad Material

令和4年5月

東洋鋼鉄株式会社

SUS/Alクラッド材の接合メカニズムと諸特性

梶田貴文*¹・南部光司*¹・黒川哲平*²・丸橋由和*³

Bonding Mechanism and Characteristics of SUS / Al Clad Material

Takafumi HATAKEDA, Kouji NANBU, Teppei KUROKAWA, Yoshikazu MARUHASHI

Synopsis : In recent years, the amount of heat generated by mobile devices have increased along with higher performance and functionality, and heat dissipation measures in the housing have become an issue. SUS/Al clad is expected as a material that satisfies the requirements as a structural material for mobile devices because it has high strength, light weight, and excellent heat dissipation. In this paper, we investigated the manufacturing conditions of SUS/Al clad material by the surface activated bonding. Only the surface adsorbed molecular layers of SUS and Al were removed by RF plasma etching treatment, and after bonding, heat treatment was performed to obtain peel strength comparable to that surface oxide layer removal. From the TEM / EDS analysis, it is considered that the diffusion of the SUS component is progressing in the Al oxide layer. As a result, the productivity could be greatly improved by shortening the RF plasma etching time.

Key Words : surface activated bonding ; stainless steel ; aluminum ; clad ; thermal diffusion ; mobile device

1. 緒言

スマートフォン等のモバイル機器は、CPUの高性能化や5G通信等の高機能化に伴い、各部品の発熱量が増加しており、筐体の放熱対策が課題となっている。放熱性の向上には、熱源から効率良く熱拡散させる必要があり、内部部材には熱伝導性の良い材料が求められている。一方で、携帯性向上のため、各部品の小型化、軽量化といった機能も求められており、単一材ではこのような多様なニーズを満たすことは難しい。そこで著者らは、モバイル機器用の放熱用部材として、ステンレスとアルミニウムのクラッド材(SUS/Alクラッド材)を開発している。クラッド材は2種以上の金属を直接接合することで、単一の金属では得られない機能を有する積層材料である。SUS箔とAl板を貼り合わせることで、高強度で軽量かつ放熱性に優れた材料が得られ、モバイル機器の放

熱用部材としての利用が期待される。

クラッド材の製造方法は種々あるが、モバイル機器用途の板厚1mm以下の薄板クラッド材には、圧延法による接合が適している¹⁾。しかし、一般的な圧延法である熱間圧延法や冷間圧延法では、接合時の圧下率が高く、SUS/Alクラッド材のような硬質材と軟質材の組み合わせでは、接合時の変形が大きくなるため、形状不良となる。そのため、接合後に形状矯正を行うことが一般的であるが、形状矯正を行っても平坦性の改善が難しく、寸法精度が要求されるモバイル機器用途での適用は困難であった。この課題解決のために低圧下率での接合を可能とする方法としては、真空での常温圧延による異種金属法である表面活性化接合法が報告されている²⁾。表面活性化接合法によるクラッド材の作製プロセスは、まず真空中でプラズマ化したArイオンにより材料表面をエッチングすることで、表面を覆っている吸着物や酸化物を

*1 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ クラッド技術チーム

*2 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ クラッド技術チーム チームリーダー

*3 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ グループリーダー

物理的に除去し、接合面に活性な金属表面を露出させる。その後材料同士を真空中でロール圧接することにより接合が行われる。お互いの材料の活性な表面同士を接合することで、低圧下率での接合が可能となる。それにより、接合時の変形が少なく、形状矯正を行うことで平坦性に優れるクラッド材が得られるため、SUS/Alクラッド材の製造に適している。しかし、プラズマにより表面の酸化膜を完全に除去し、活性な表面を得るには約20nm以上のエッチングが必要である。そのため、エッチング処理時間が長くなり、生産性が悪い課題を有していた。そこで、表面活性化接合法での接合界面状態を分析し、接合メカニズムを調査することで、エッチング時間短縮による生産性向上が可能か検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

SUS/Alクラッド材の素材には、厚み0.05mm～0.1mmのSUS箔（JIS SUS304）および厚み0.17mm～0.4mmのAl板（JIS A1050）を用いた。

2.2 SUS/Alクラッド材の作製方法

Fig.1に本実験で用いた接合装置を示す。本装置は高周波プラズマエッチングチャンバーと圧延チャンバーで構成されている。エッチングチャンバーには上下電極間に開閉可能なシャッターが設置されており、上部と下部で別々に高周波プラズマエッチングが可能である。サンプル作製は、SUS箔とAl板をカセットに取り付け、エッチングチャンバー内の上下電極に設置し、 1.0×10^3 Pa以下まで真空引きを行った後、 3.0×10^1 Pa分圧のArガスをエッチングチャンバーに導入し、SUS箔とAl板にそれぞれ高周波プラズマエッチングを行った。プラズマ処理後にArガス導入を停止し、シャッターを開放後、両材料を重ね合わせて圧延機に送り、圧延荷重0.4MNにてロール圧接することでクラッド接合した。

その後チャンバーからサンプルを取り出し、熱処理を行い、SUS/Alクラッド材を作製した。

2.3 評価方法

2.3.1 オージェ電子分光装置による深さ方向の元素分析

SUS箔およびAl板表面の吸着層や酸化皮膜厚みの分析およびSUS/Alクラッド材の界面分析には、オージェ電子分光装置（AES：Auger Electron Spectroscopy, 日本電子製JUMP-7000）を用い、深さ方向の元素分析を行った。

2.3.2 ピール強度測定

SUS/Alクラッド材の密着力評価として、JIS C6471に準拠して、180°ピール試験を行った。ピール試験は幅

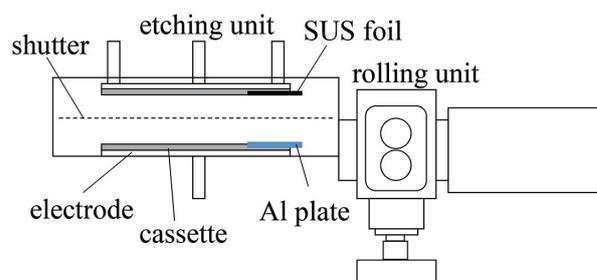


Fig.1 Schematic of SUS/Al bonding equipment

20mmに切り出した試験片を引張試験機（Orientec製Tensilon万能材料試験機）により、室温（25℃）で試験速度50 mm/minにて皮膜のみを180°に剥離させたときの荷重を測定した。

2.3.3 SUS/Alクラッド材の界面観察および元素分析

SUS/Alクラッド材の界面分析には、電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM: Field-Emission Transmission Electron Microscope, 日本電子製JEM-2010F型）を用いて観察を行い、エネルギー分散型X線分光器（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer ノーラン製UTW型Si(Li)半導体検出器）を用いて元素分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 クラッド素材の表面状態

一般的に金属表面には有機物や水分、ガス等の吸着分子による表面汚染や酸化膜が存在しており、これらは金属同士の接合を阻害することが報告されている³⁾。そこで、クラッド素材の表面状態をAES分析により調査した。Fig.2にSUS箔とAl板のAES深さ方向の炭素元素の分析結果を示す。吸着分子による表面汚染由来の成分であるCは、両素材とも表面から1nm程度で消滅していることから、表面吸着分子層は1nm程度の厚みであった。Fig.3にSUS箔とAl板のAES深さ方向の元素の分析結果を示す。酸化膜由来のOは、SUS304では表面から10nm程度、Al板では20nm程度で完全に消滅した。よって、今回使用したSUS箔とAl板は、2nm程度のエッチング量で表面吸着分子層が除去でき、20nm以上のエッチング量で酸化膜が完全に除去された清浄な表面を得られることがわかった。

3.2 エッチング量の接合強度への影響

Table1に示すように、厚さ0.05mmのSUS箔と厚さ0.17mmのAl板を用いて、プラズマエッチング時間を変化させ、エッチングなしのもの（Sample 1）、表面吸着分子層を除去したもの（Sample 2）、酸化膜まで完全に除去したもの（Sample 3）の3種のSUS/Alクラッド材を作製した。クラッド接合後（熱処理前）の状態では、Sample 1は全く接合しなかったが、Sample 2

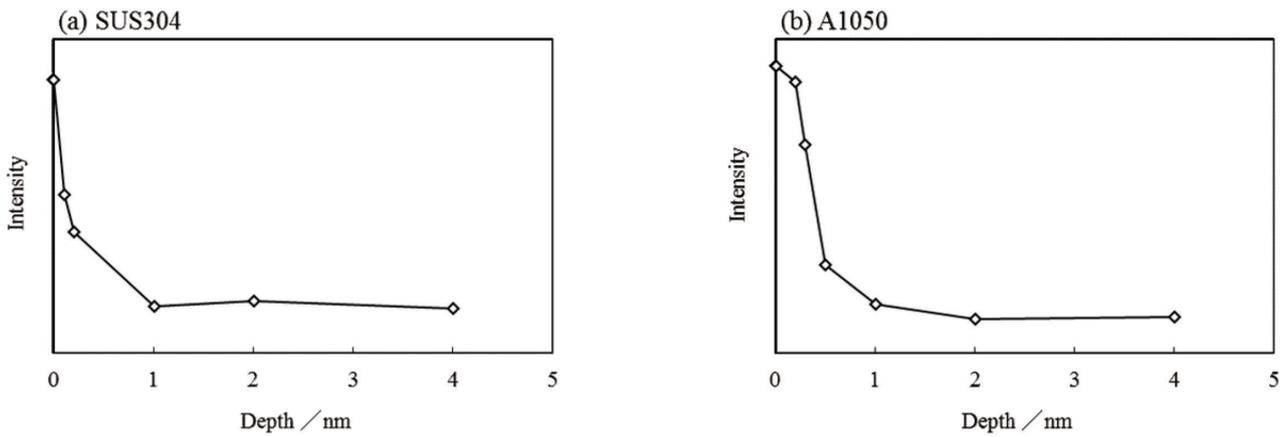


Fig.2 AES depth analysis of carbon atoms of raw material: (a) SUS304 (b) A1050

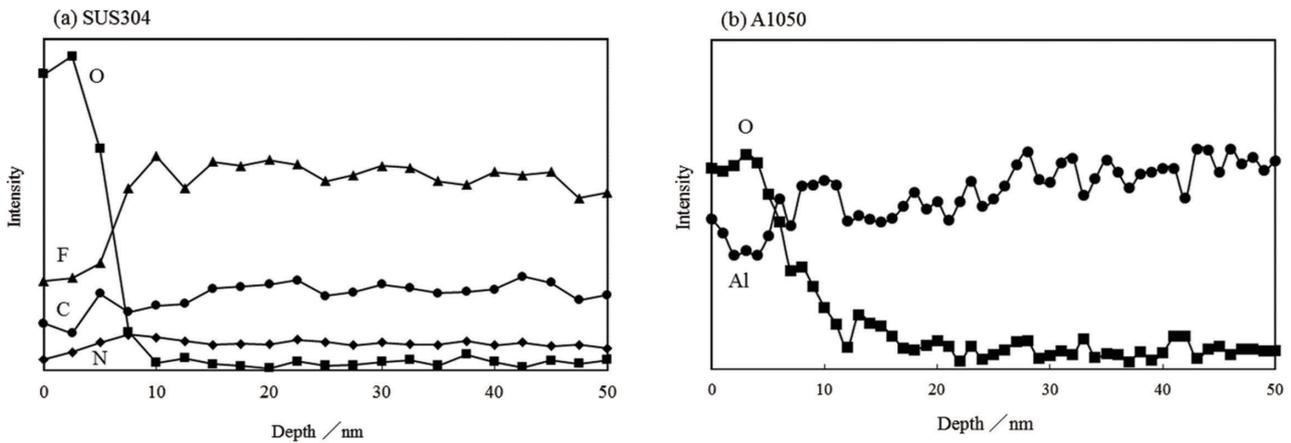


Fig.3 AES depth analysis of raw material: (a) SUS304 (b) A1050

Table1 Manufacturing conditions for SUS / Al clad

Sample No	Material	RF plasma power (W)	RF treatment time (min)	Etching depth (nm)		Heat treatment	Bonding strength
				Al material	SUS material		
1	0.05mm SUS304	-	-	0	0	240°C 30min	Poor
2	0.17mm A1050	700	1.5	5	4		Good
3		700	180	600	460		Good

と Sample 3 は接合可能であった。したがって、接合には表面吸着分子層の除去が必要であることがわかった。Fig.4 にクラッド接合後の SUS/Al クラッド界面の AES 分析結果を示す。Sample 2 は SUS/Al クラッド界面に O ピークが見られることから、酸化膜が残存した状態で接合している。一方で Sample 3 は O ピークが見られないことから、清浄な金属同士で接合している。Fig.5 に Sample 2 と Sample 3 のクラッド接合後と 230°C 30min 熱処理後のピール強度を示す。クラッド接合後のピール強度を比較すると、Sample 2 が 5.2N/cm であるのに対し、Sample 3 が 9.4N/cm であり、酸化膜が残存する場合、ピール強度は酸化膜が残存しない場合の半分程度まで低下した。しかし、熱処理後は両サンプルともピール強度が向上し、Sample 2 が 17.2N/cm であるのに対し、Sample 3 が 17.9N/cm と同程度の値となった。よって、表面吸着分子層が除去できていれば、酸化膜は完全に除去せずとも接合は可能であり、さらに熱処理を

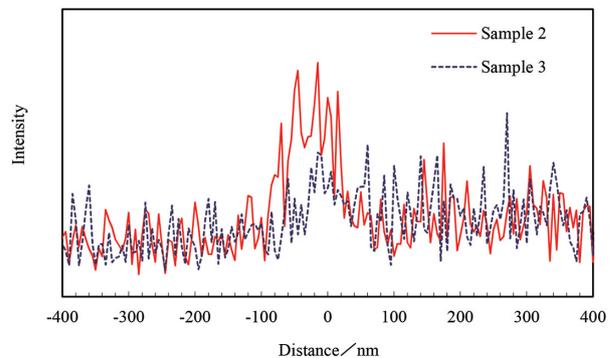


Fig.4 AES depth analysis of oxygen atoms of SUS/Al clad material after bonding

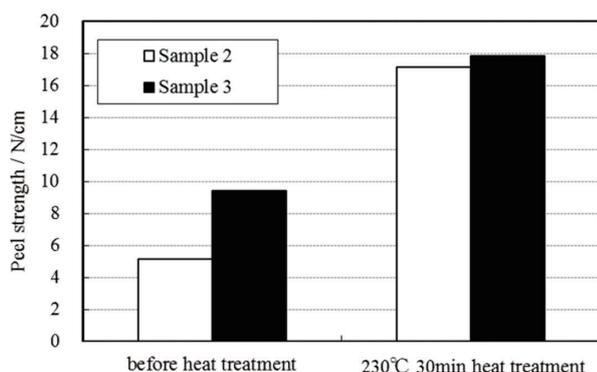


Fig.5 Peel strength of SUS / Al clad material before and after heat treatment

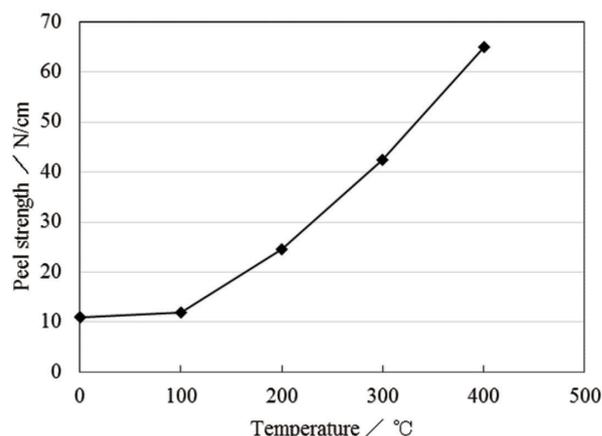


Fig.6 Effect of temperature on peel strength of SUS / Al clad material

行うことで清浄な金属同士の接合同程度のピール強度が得られることがわかった。SUS/Al 冷間圧延クラッド材において、熱処理によりピール強度向上する要因として、接合時の金属原子の熱拡散が報告されている⁴⁾。本実験において酸化膜が残存していても、熱処理を行うことで酸化膜を完全に除去した場合と同程度ピール強度が得られたのは、熱拡散が影響している推測された。そこで酸化膜が残存している状態での熱処理の影響について詳細な調査を行った。

3.3 熱処理による接合強度への影響

Table2 にクラッド材の作製条件を示す。厚さ 0.1mm の SUS 箔と厚さ 0.4mm の Al 板を用いて、酸化膜が残存した状態でクラッド接合した SUS/Al クラッド材を作製し、熱処理温度 100°C から 400°C、保持時間 240min にて熱処理を行った。Fig.6 に各熱処理温度でのピール

強度を示す。ピール強度は 200°C 以上で増加し、400°C ではクラッド接合時の約 6 倍までピール強度が向上した。一般的に SUS と Al との接合においては、熱処理により相互の原子拡散が起こると接合界面に脆弱な Fe-Al 系金属間化合物層が生成され、接合強度の低下が生じることが知られている²⁾。今回の実験において、熱処理によってピール強度が向上した要因を明らかにするため、熱処理による界面状態の変化について調査した。Fig.7 に熱処理温度 100°C、200°C および 400°C での SUS/Al 界面の TEM 像を示す。SUS/Al 界面にはいずれの熱処理温度においても金属間化合物層の生成が確認されなかった。より微細な領域での金属原子の拡散状態を調査するため、SUS/Al 界面を中心に 5nm 間隔で EDS スポット分析を行い、各金属原子の拡散状態を調べた。Fig.8 に SUS/Al クラッド界面の EDS 元素分析結果を示す。熱

Table2 Manufacturing conditions and heat treatment conditions for SUS / Al clad material

Sample No	Material	RF plasma power (W)	RF treatment time (min)	Etching depth (nm)		Heat treatment
				Al material	SUS material	
4						-
5	0.1mm SUS304 0.4mm A1050	700	1.5	5	3	100°C 240min
6						200°C 240min
7						300°C 240min
8						400°C 240min

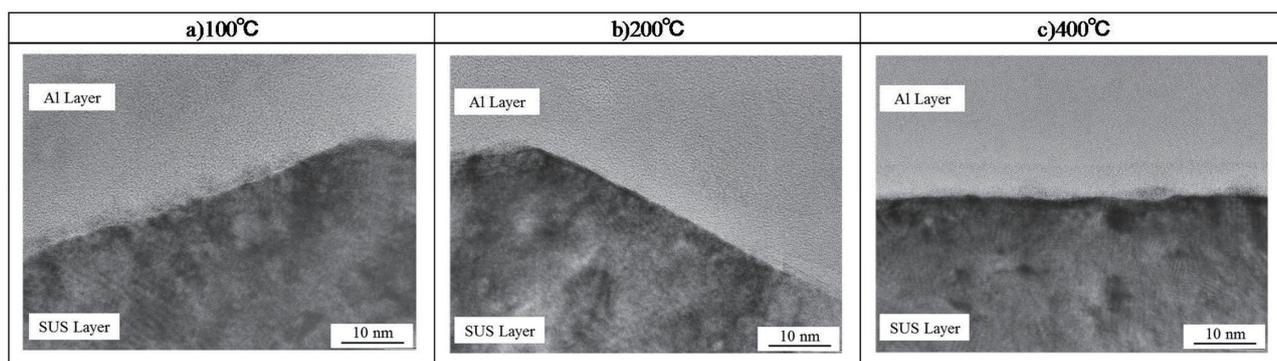


Fig.7 TEM image of SUS / Al clad material bonding interface after heat treatment at a) 100 °C, b) 200 °C, c) 400 °C

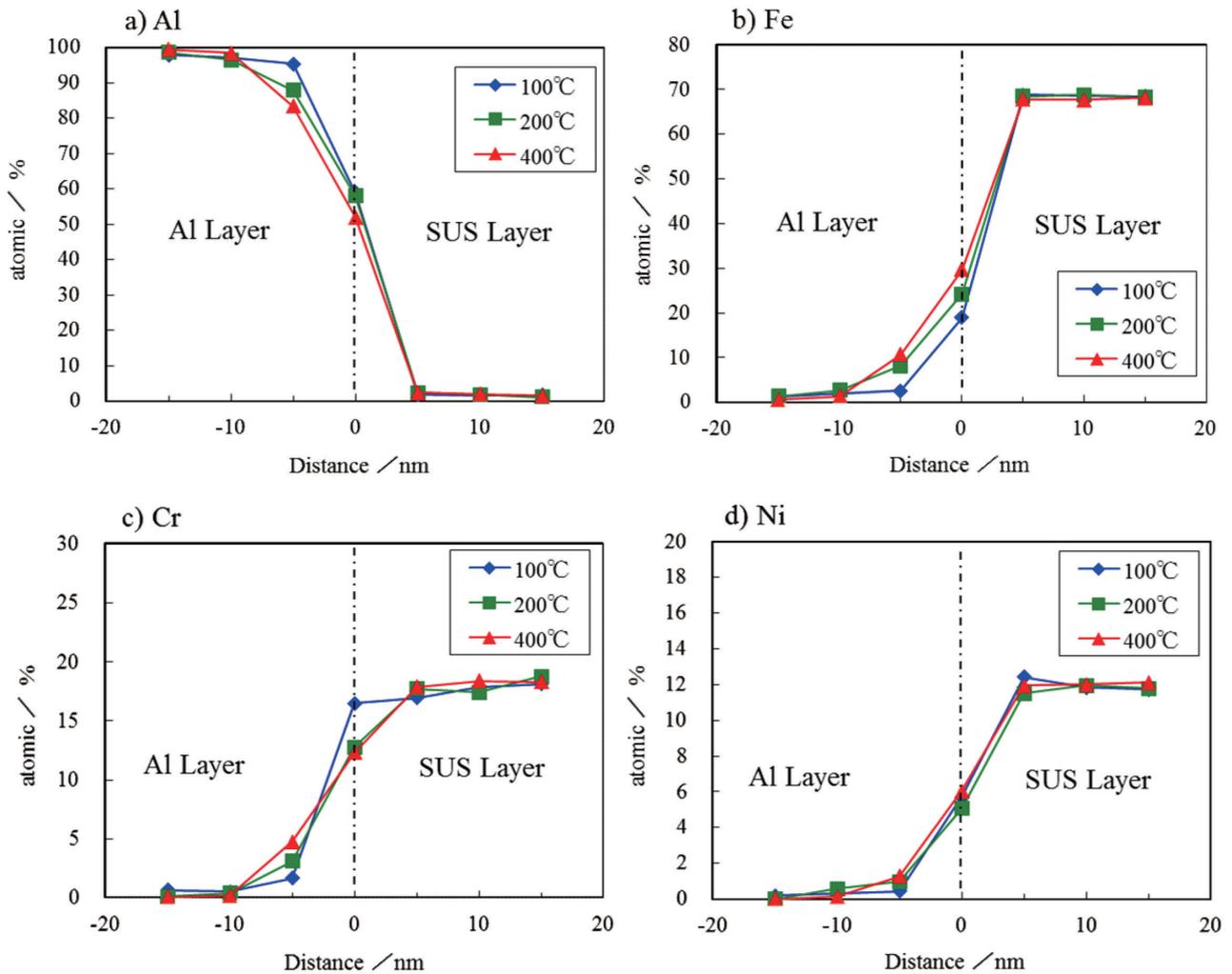


Fig.8 EDS analysis result of diffusion state of metal atoms a) Al, b) Fe, C) Cr, d) Ni at the bonding interface of SUS / Al clad material after heat treatment

処理を行わない場合とピール強度に変化がなかった熱処理温度 100°C の条件では、接合界面の金属原子拡散は見られなかった。対して、ピール強度が増加した熱処理温度 200°C および 400°C では、界面から Al 側に 5nm の箇所まで SUS 成分である Fe, Cr, Ni がそれぞれ増加しており、Al 層中への SUS 成分の拡散が認められた。Al 側に 5nm の箇所での SUS 成分の濃度は 100°C < 200°C < 400°C の順に増加しており、SUS 成分の拡散量の増加とピール強度増加には相関が見られた。また、Al 層への SUS 成分の拡散距離は、400°C 以下の温度範囲においては 10nm 以下であった。SUS/Al 界面は SUS 酸化膜と Al 酸化膜を介して接合しており、SUS と Al の酸化膜層が 10nm 以上残存していることから、拡散は母材までは進行しておらず、酸化膜間で生じていると考えられる。さらなる詳細なメカニズムの解明には、より微細な構造解析が必要であり、今後も調査を進める。

4. SUS/Al クラッドの製品例と諸特性

本実験により、表面活性化法による SUS/Al クラッドでは、クラッド接合後に 200°C から 400°C での熱処理を行うことで、クラッド工程でのエッチング処理時間の短縮が可能であることを見出した。これによりクラッド生産ラインにてライン速度を従来の約 3 倍以上増速でき、生産能力の大幅な向上が達成できた。Fig.9 に SUS/Al クラッド材の製品例を示す。本製品はスマー



Fig.9 Product example of SUS / Al clad material: 0.05mmSUS304 / 0.2mmA1050 / 0.05mmSUS304

Table3 Characteristic value of SUS / Al clad material

	Clad material		Single material	
	Measured value	Calculated value	A1050	SUS304
Thickness / mm	SUS304	0.05	0.3	0.3
	A1050	0.2		
	SUS304	0.05		
Hardness / HV	320	320	69	315
Density / g/cm ³	4.4	4.4	2.7	7.9
Thermal conductivity / W/mK	163	163	236	16.3
Tensile strength / MPa	401	433	229	841
Yield strength / MPa	360	330	191	608
Elongation / %	14	12	4	28
Peel strength / N/cm	15	-	-	-

トフォンの放熱用プレート材であり、クラッド材の構成は0.05mm SUS304/0.2mm A1050/0.05mm SUS304である。パイメタル効果による温度変化での変形を抑制するため、表裏対称の3層クラッド材としている。Table3に SUS/Al クラッドの諸特性を示す。0.05mm SUS304/0.2mm A1050/0.05mm SUS304 の構成では、A1050 単一材と比較し、引張強度および耐力が約1.8 倍向上した。また、SUS304 単一材と比較し、比重は約45% 減少、熱伝導率は10 倍まで向上しており、強度と軽量性および放熱性のバランスが優れている。また、SUS/Al クラッド材は SUS と Al の比率を変更することで、特性を自在にカスタマイズ可能である。SUS/Al クラッドの特性値(χ)は素材の特性値(χ_{SUS} , χ_{Al})と体積分率(ϕ_{SUS} , ϕ_{Al})より、次のように複合則で簡易的に予測できる。

$$\chi = \chi_{SUS} \phi_{SUS} + \chi_{Al} \phi_{Al} \quad (1)$$

実際に SUS/Al クラッドの比重、引張強度、耐力、伸びの測定値は、いずれも複合則に近い値であった。従って、複合則による予測を用いることで顧客のニーズに合わせた材料設計も容易である。

次にモバイル機器への実装を想定した放熱特性の評価を行った。Fig.10 にサーモグラフィーを用いた SUS/Al クラッドの放熱性試験の概要を示す。比較対象としては、厚み0.3mm の SUS304 と放熱性改善によく用いられる厚み0.05mm のグラファイトシート(GS)を片面に貼った厚み0.25mm の SUS304 を用意した。サンプルサイズは56mm × 90mm とし、サンプル端部にヒーター出力1W、接触面積12mm × 12mm のヒーターを取り付けた。ヒーターの電源を入れ、10min 後に温度が安定した時点での熱拡散状態をサーモグラフィーにて評価した。Fig.11 に放熱性試験の結果を示す。熱拡散状態を比較すると、SUS < GS+SUS < SUS/Al クラッドの順に

- 【Test conditions】**

 - Heater power: 1W
 - Heater size: 12mm × 12mm × 2.5mm
 - Sample size: 56mm × 90mm × 0.3mm
 - Ambient temperature: 22°C
 - Thermally conductive interface tapes
: Thermal resistance 1.7 cm²·K/W
 - Thermography: FLIR C3-X

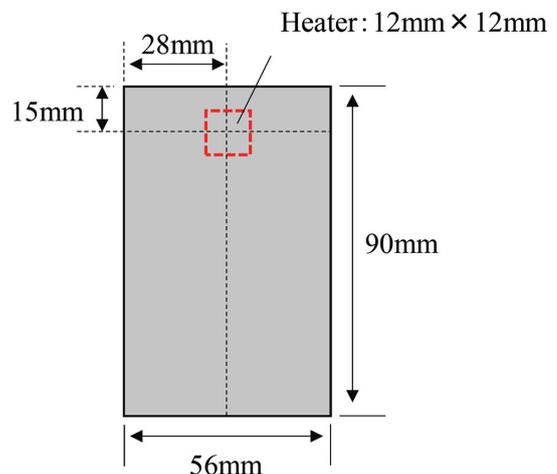
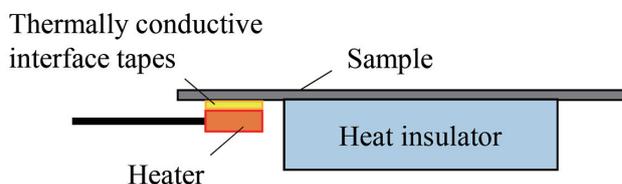


Fig.10 Heat dissipation evaluation test method

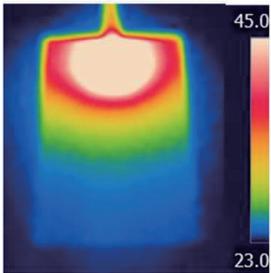
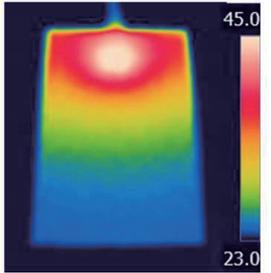
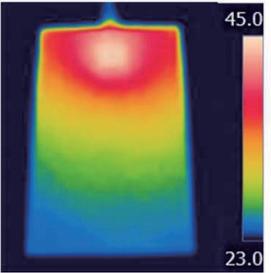
Sample	0.3mm SUS304	0.05mm GS /0.25mm SUS304	0.05mm SUS304 /0.2mm A1050 /0.05mm SUS305
Thermography image			
Heater temperature / °C	73.2	48.2	44.7

Fig.11 Results of heat dissipation test

熱源から熱が遠くまで拡散しており、熱拡散性は SUS/AI クラッド材が最も優れていることが分かった。ヒーター温度も SUS が 73.2°C、GS+SUS が 48.2°C に対し、SUS/AI クラッドが 44.7°C と最も低く、温度上昇を抑制できることがわかった。したがって CPU 等の放熱対策として SUS/AI クラッドは有用であると考えられる。加えて、従来のグラファイトシートを SUS/AI クラッド材に置き換えることで、貼り付け工程の省略も可能となる。さらに SUS/AI クラッドの利点として、グラファイトシートが貼れない複雑形状にも加工できるため、熱拡散面積を拡大でき、より効果的に放熱性を向上させることが可能である。以上の結果から SUS/AI クラッド材は放熱用プレート材等の放熱部材に適した材料である。

5. 結 言

SUS304 と A1050 の表面活性化接合において、接合前の素材の表面状態を AES 分析した結果、SUS304 および A1050 の最表面には 1nm 程度の表面吸着分子層が存在し、その下に酸化膜が SUS304 は 10nm 程度、A1050 は 20nm 程度存在することがわかった。そこで、エッチング量を変化させ、表面吸着層と酸化膜の接合性への影響を調査し、エッチング時間短縮による生産性向上が可能か検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 表面吸着層のみを除去することでクラッド接合が可能であり、クラッド接合に必要なエッチング量は 2nm 以上である。
- (2) クラッド接合後に熱処理を行うことで、SUS/AI 界面に酸化膜が残存している場合でも完全に酸化膜を除去したものと同程度の高いピール強度を得ることができる。
- (3) クラッド接合後の熱処理は 200°C 以上でピール強度が向上し、400°C のときピール強度が最も高かった。熱処理でのピール強度増加は SUS/AI 界面での酸化膜間の原子拡散が寄与していると考えられる。

以上の知見より、SUS/AI クラッド材の製造において、

クラッド接合後に熱処理を行うことで、エッチング処理時間が短縮でき、生産性が大幅に向上した。SUS/AI クラッド材は強度と放熱性に優れ、軽量であるため、今後スマートフォン等のモバイル機器の放熱用部材への適応が期待される。

引用文献

- 1) 奥井利行, 米満善久, 吉田健太郎: 新日鉄住金技報, 396 (2013), 106-110.
- 2) 西條謹二, 吉田一雄, 平松裕更: 東洋鋼鉄, 29 (1991), 55-64.
- 3) 西條謹二, 吉田一雄, 磯部剛彦, 宮地昭夫, 小池一幸: まてりあ, 39 (2000), 172-174.
- 4) 奥井利行, 潮田浩作: 鉄と鋼, 105 (2019), No.1, 38-47.