論文

半導体ヒートシンク用 Cr-Cu 複合材料の圧延加工性

寺尾 星明* 松原 行宏** 木村 幸雄**

小日置 英明** 太田 裕樹**

Rolling Deformability of Cr-Cu Heat-Sink Material
for Semiconductor Devices

Hoshiaki TERAOKA*, Yukihiro MATSUBARA**, Yukio KIMURA**,

Hideaki KOBIKI** and Hiroki OTA**

(Received on November 13, 2013)

Chromium-copper materials have been developed to be substituted for W-Cu and Mo-Cu materials in heat-sink applications. These latter materials have poor formability and poor machinability, which raise processing costs. Tungsten and molybdenum powder are both rare metals, very expensive, and have unstable supply. Chromium is a 6A group element, the same as W and Mo, and the cost of its powder is lower and its supply is more stable, but its thermal properties are inferior to those of W and Mo. To realize thermal properties of Cr-Cu close to those of Mo-Cu and W-Cu, rolling is thought to be an effective improvement method. Rolling formability was tested by 50mass%Cr-Cu material. The material showed good rolling formability. However some microcracks, which are detrimental to Ni plating, were observed on the surface of the rolled sheet. These microcracks were shown mainly at the boundaries between Cr particles and the Cu matrix. Warm rolling was effective for reducing the number of cracks. FEM analysis revealed that large roll diameter could reduce the stress at the boundaries. It was confirmed that there is a correlation between the number of cracks on the plate and the amount of stress at the boundaries.

Key words: Cr-Cu, heat sink, surface defect, cold rolling, warm rolling, roll diameter, Ni plating, FEM analysis.

1. 緒言

光通信や無線通信あるいはインバータなどに使用されている高出力半導体の周辺機器には、半導体から発生する熱を効率良く機器外に逃がす工夫として、ヒートシンク（放熱板あるいは放熱部品）が使用されている。これまで粉末冶金法により製造された W-Cu 材や Mo-Cu 材等が主に使用されてきた^{1)~3)}。しかしながら、W や Mo はレアメタルであり鉱石産地も限られる。W-Cu 材や Mo-Cu 材は塑性加工性に乏しく、複雑形状のプレス加工は難しい。それゆえ、部品形状にするには切削加工が中心となるが、切削加工も容易ではないことから、ヒートシンク形状に仕上げるまでのプロセスコストは非常に高く、このことは高価な原材料とともに大きな問題となっている。そこで筆者らはそれら

の代替として、W や Mo と同じ 6 族であり、より安価で供給安定性がある Cr を使用し、W-Cu 材や Mo-Cu 材と同様の粉末冶金法にて Cr-Cu 材の創製を検討している。

一方 Cr は熱膨張率、熱伝導率ともに W、Mo より若干劣っているため、独自の工夫により、熱特性の向上を検討してきた^{4), 5)}。その工夫の一つとして、圧延による Cr 組織制御により熱膨張率の低減を図った。

ヒートシンク用途では、相手材との接合により反りや亀裂が発生しないよう、熱膨張率は、少なくとも $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下にする必要がある。また、熱伝導率の高いほど好ましく、W-Cu 材で多用されている 90mass%W-Cu の熱伝導率 $180 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ と同等以上であることが要求される。German らのモデル⁶⁾を使用した計算では、50mass%Cr-Cu 材 (55vol%Cr-Cu) とすると熱伝導率の値は $175 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ で熱膨張率は $13.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ となる。この熱膨張率を Cr の組織制御により $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下にすることが圧延の目的となる。

純 Cr の延性－脆性遷移温度 (DBTT) は、純度依存性が大きいものの、高純度になると 323K 程度になると報告さ

* JFE 精密株式会社 〒950-0063 新潟市東区上王瀬町 2-3
JFE Precision Corporation
2-3 Kamiose-cho, Higashi-ku, Niigata, 950-0063, Japan.

** JFE スチール株式会社スチール研究所 〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1
Steel Laboratory, JFE Steel Corporation
1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba, 260-0835, Japan.

れている^{7), 8)}. 一方, 15mass%Cr-Cu 材において, 溶解-熱間圧延-冷間圧延による加工性に関する研究が行われ, 圧下率 99%程度まで冷間圧延が可能であることが報告されている⁹⁾. 冷間で脆性な Cr の冷間圧延が可能となった理由として, Cr 相粒子が単結晶であり, Cu 母相に囲まれ静水圧応力下でネッキングを起こすことなく変形するためと説明されている. 単結晶ではない Cr 粉末を使用し, 50mass%Cr-Cu 材のような高 Cr 含有率の粉末冶金法により製造した材料の圧延加工性についての報告はない.

本報告では, 50mass%Cr-Cu 材をベースに, 常温と, Cr が延性になると思われる 323K 以上の温度での圧延試験を行った. さらに FEM 解析結果と比較することにより, ロール径が圧延加工性に及ぼす影響を調査した.

2. 圧延試験

2.1 Cr-Cu 溶浸体の製造

Cr-Cu 材の溶浸体の製造は以下の通りとした. 原料の Cr は, 溶解精錬法による JFE マテリアル(株)製純クロムのブリケットを粉砕し, 100 メッシュ篩下の粉末を使用した. 粉末の分析結果を **Table 1** に示す. その Cr 粉末をアルミナ製の枠に充填し, 真空中で 1573K, 保持時間 5.4ks にて焼結した. その焼結体の上に純 Cu 板 (C1020P) を載せて真空中で 1473K, 保持時間 1.8ks にて溶浸を行った後, 真空中で 893K, 保持時間 3.6ks にて熱処理を行った. 次に表面に残留する Cu をフライス加工により除去後, 240mm 幅×180mm 長さ×4mm 厚の溶浸体を得た. 本溶浸体の密度は 7980kg/m³ であり, その組成は計算上 50mass%Cr-Cu となる. なお, 本溶浸体の製造方法はヒートシンク用に残留気孔及び有害な介在物のない組織を得るために開発した¹⁰⁾ものであり, 50mass%Cr-Cu 溶浸体中の Cr 粒と Cu 相間には介在物は存在せず健全な組織の複合材料である.

Table 1 Chemical composition of Cr powder (mass %)

O	N	C	Fe	Si
0.26	0.058	0.064	0.22	0.022
P	Cu	Al	Pb	Cr
0.005	0.001	<0.005	<0.01	Bal.

2.2 圧延試験条件

ロール径 200mm の 2 段式圧延機を用い, 各パスの圧下量 0.2mm の一定条件で 4mm 厚から 0.8mm 厚まで, 総圧下率 80%のリバース圧延を行った. 温度を上げた試験においては, 溶浸体及び圧延ロール表面を加熱していわゆる温間圧延を行った. 加熱設定温度は, 333K, 353K, 373K 及び 423K とし, 溶浸体の加熱は大気中で所定の温度に 600s 保持し, ロールの加熱温度も溶浸体の加熱温度と同じ温度として圧延を行った. なお, 圧延温度は便宜上圧延前の板の表面実測温度とした.

2.3 圧延試験結果

圧延試験の結果, いずれの温度条件においても外観目視上は良好であり, 断面も欠陥なく健全な組織が得られ, 粉末冶金法による高 Cr 含有率の Cr-Cu 材は圧延加工性が良好であることが確認された. **Fig.1** に常温における圧延板の断面写真を示すが, 内部に欠陥は認められず健全な組織を有

していることがわかる. しかしながら, **Fig.2** に示すように圧延板の側面形状には常温の圧延板と温度を上げた圧延板で差があり, 常温の圧延板には若干の耳われが観察された. **Fig.3** の(a)と(b)は, 常温の圧延板表面の 2 ヶ所で拡大倍率を変えた SEM 観察写真である. 主に Cr 粒の圧延方向端部と Cu 相の間の界面剥離 (白の左右矢印で示した部分) 及び Cr 粒の粒内破壊 (黒の縦矢印で示した部分) の表面欠陥が観察された.

Fig. 1 Cross-sectional microstructure of cold rolled 50mass%Cr-Cu

Fig. 2 Appearance of rolled sheets

ヒートシンク用途では, はんだづけやろうづけなどの熱処理を行って半導体等の低熱膨張率材と密着させるために, Ni メッキは必須であり, 接合のための熱処理によって Ni メッキに膨れが発生すると十分な接合や放熱を阻害することから, 膨れを発生させないようにする必要がある. 換言すると圧延板表面に表面欠陥が発生していてもメッキの膨れが生じなければ実用上問題がなく, この用途における圧延加工性の評価としては, Ni メッキに膨れがないことも重要である. そのため, 圧延板から試験片を採取して, 電解 Ni メッキを平均 2µm 施した後, 真空中 873K, 保持時間 1.8ks にて熱処理を行った. その結果, **Fig.4** に示すようにメッキ表面に数十 µm の大きさの膨れが多数観察された. **Fig.4** の(a)は常温の圧延板で Ni メッキ後の膨れ部分の外観写真であり, (b)はその部分ではないが, 同じ圧延板のメッキ膨れ部分を拡大した SEM 写真である.

Ni メッキの膨れの発生に及ぼす圧延温度の影響を調査した. 試験片は, 各温度の圧延板の長手方向中央部から 40

×20mm の大きさに2個作製した。Ni メッキの膨れは、電解 Ni メッキ後の熱処理によって生じた膨れの数を試験片の両面で測定し、単位面積当たりの数量により評価した。

Fig. 3 SEM image of surface of rolled 50 mass%Cr-Cu sheet at 300 K, (a) a spot and (b) other spot of the surface

Fig. 4 Surface appearance of Ni plated and heat treated 50 mass%Cr-Cu sheet rolled at 297K, (a) a spot and (b) other spot of the surface

Fig.5 に、圧延温度と Ni メッキの膨れの数との関係を示す。常温と比較して、333K の温度に加熱して圧延した試験片の膨れの数が大きく減少し、その後の温間圧延の温度域では膨れ数は一定となった。温間圧延が表面欠陥減少に効果のあることが確認された。

Fig.6 に、373K の温間圧延材の表面 SEM 観察写真を示す。Cr 粒と Cu 相の界面剥離及び Cr 粒の粒内破壊が大きく改善されていることが確認できる。Fig.5 の結果から表面欠陥と Ni メッキの膨れとは相関があることが示唆される。

Fig.7 に膨れ部分の断面 SEM 観察結果を示すが、Ni メッキの膨れの直下に Cr 粒と Cu 相の界面剥離が観察された。熱処理により界面剥離の部分に残留したメッキ液等が気化し膨張して圧延板表面と Ni メッキ層との界面に空洞が形成されたものと考えられる。なお、Fig.7 はメッキ後の膨れ部分の断面を観察したものであるが、試料作製時には必ず

みの導入がないよう FIB (Focused Ion Beam) 加工を行っており、写真中に見える Cr/Cu 界面の割れは、膨れ発生部に潜在的に存在していたものと考えられる。

Fig. 5 Relationship between preheating temperature and density of swelled Ni plating spots

Fig. 6 SEM image of surface of rolled 50 mass%Cr-Cu sheet preheated and rolled at 373K

Fig. 7 SEM image of cross section of swelled Ni plating spot

温間圧延により Ni メッキの膨れの数が増加することは確認できた。Fig.8 と Fig.9 は、純 Cr と純 Cu の単体について長さ40mm、平行部の長さ14mm 及び幅3mm、厚さ2mm の試験片にて、ひずみ速度 $5.95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、温度 298K と 373K にて引張試験を行った結果である。その引張試験に使用した純 Cr 材は PLANSEE SE 社製 DUCROPUR (粉末からの圧延・熱処理材) を使用し、純 Cu 材は三菱銅鋼製 C1020P に真空中、1273K で 3.6ks 保持にて熱処理した材料を使用した。純 Cr 材は、298K では脆性であるが、373K で延性遷移していることがわかる。この延性-脆性遷移が、圧延板の耳われの改善、及び Ni メッキ膨れの数に減少に影響を与えていると思われる。ただ、Fig.5 の温間圧延の結果はヒート

Fig. 8 Nominal stress-nominal strain curves of pure Cr and pure Cu on tensile tests at 298K

Fig. 9 Nominal stress-nominal strain curves of pure Cr and pure Cu on tensile tests at 373K

シンク用途に適用するには十分とは言えず、表面欠陥をさらに低減させる検討が必要である。

3. 圧延解析

3.1 複合材料の材料モデル

Cr 粒と Cu 相の界面に表面欠陥が発生する原因を理解し、表面欠陥を低減させる圧延条件を見極めるため、市販汎用ソフト ABAQUS/EXPLICIT (ver.6.10) を用いた FEM (Finite Element Method) による変形解析を行った。Cr-Cu 圧延板の寸法は厚さ 4mm、幅 30mm、長さ 50mm、厚さ、幅方向に対称な 1/4 モデルの解析とし、対称条件から解析上の寸法を厚さ 2mm、幅 15mm とした。50mass%Cr-Cu 材の表面を表すモデルとして、Fig.10 に示すように、Cu 相の母材に寸法 2.0mm×2.0mm×8.0mm の直方体の Cr 粒を千鳥状に配置したモデル（厚さ方向にも対称に配置、要素数：12,000、接点数：15,655）を考えた。Cr 粒の大きさや形状は実際とは異なり、その検証は不十分であるが、圧延途中の表面組織と相似形状としてあり、Cr 粒と Cu 相の界面に働く応力を定性的に把握することを目的とした。Cr の vol.% は 53.3% で 47.8mass%Cr-Cu に相当し、ほぼ 50mass%Cr-Cu のモデルと言える。Cr と Cu の要素には、Fig.9 に示す 373K の純 Cr と純 Cu の応力ひずみ曲線をもとに変形抵抗を設定した。この引張試験に用いた純 Cr 材と純 Cu 材は、Cr-Cu 溶浸体 Cr 粒と Cu 相は製法が異なることから、結晶粒径等組織が同じではないが、純度は同等であり解析に使用する参考試料としては有効であると考えられる。

Fig. 10 Element divides of Cr-Cu in FEM

3.2 Cr-Cu 複合材料の圧延解析

解析は、摩擦係数を 0.3 とし、圧延試験の 1 パス目の条件と同様の、4mm から 3.8mm の压下率=5% (压下量 0.2mm) の圧延、ワークロール直径を 100, 200, 300mm として解析を行った。

Fig.11 にロール直径 300mm における Cr-Cu 材の圧延後の圧延方向応力分布の解析結果を示す。X 方向は圧延方向、Y 方向は板幅方向、Z 方向は板厚方向を示す。併せて、Cr 部分と Cu 部分を、板幅中央、圧延方向中央から、それぞれ抜き出し、拡大して示す。変形抵抗が高い Cr 要素で引張方向の応力が大きく、表層の Cr と Cu の界面近傍で最大の応力が発生していることがわかる。この解析結果は、実際の 50mass%Cr-Cu 圧延試験において、表面の Cr 粒と Cu 相の界面で剥離が発生している、Fig.3 に示した圧延写真の結果と位置が一致するものである。

Fig. 11 Distribution of σ_{xx} after rolling (ϕ 300mm) at 373K by FEM

Fig.12 に Cr と Cu の界面に、圧延中に働く圧延方向最大応力に及ぼすロール直径の影響を示す。ロール径が大きいほど、最大応力は小さい。Fig.13 にそれぞれのロール直径の場合について、Cr と Cu の界面で、板表面の圧延方向応力が最大になるロールバイト内のある位置における板厚方向応力分布を示す。ロール径が大きいほど、板厚中央まで応力が均一に作用しやすく、板厚表層の引張応力が小さく

なる。

この定性的な解析結果と Ni メッキの膨れ数との相関を確認するため、ロール径 $\phi 80\text{mm}$ と $\phi 330\text{mm}$ のロールを使用して、2.2 節に記載と同様の温間圧延試験を行い、Ni メッキの膨れ数を評価した。この結果を Fig.14 に、Fig.5 の結果とあわせて示した。Fig.5 と同様に常温と比べて温間圧延により Ni メッキの膨れ数が減少する傾向を示し、ロール径が大きくなるほどその膨れ数が減少する傾向となった。解析による Cr と Cu の界面に生じる最大応力と Ni メッキの膨れ数、すなわち表面欠陥の量とは相関があり、最大応力が低減されると表面欠陥が減少する傾向となる結果を得た。温間圧延をもとに、定性的ではあるがこの圧延解析手法は、Ni メッキ膨れ数の低減に有効であることが確認できた。

Fig. 12 Influence of roll diameter on σ_{xx} of interface

Fig. 13 Influence of roll diameter on σ_{xx} of interface

Fig. 14 Effect of roll diameter and preheating temperature on density of swelled Ni plating spots

4. 結 言

圧延による Cr 組織の制御により熱膨張率の低減の可能性のある Cr-Cu 材について、圧延加工性を評価した。粉末冶金法による 50mass%Cr-Cu 材において、圧延温度を変化させた圧延試験を実施した。

- (1) 圧延試験の結果、常温及び温間で圧延を行った材料は外観目視上及び断面組織は健全で高 Cr 含有率 Cr-Cu 材の圧延加工性が良好であることが確認できた。しかしながら、常温の圧延板には若干の耳われが観察された。一方、温間圧延材では耳われは観察されなかった。
- (2) 常温の圧延板の表面には主に Cr 粒の圧延方向端部と Cu 相の間の界面剥離及び Cr 粒の粒内破壊の表面欠陥が観察された。温度を上げた温間圧延ではその表面欠陥が減少した。ヒートシンク用途では Ni メッキは必須であり、表面欠陥は Ni メッキ性に影響を及ぼし、表面欠陥の少ない温間圧延では Ni メッキの膨れ数は減少した。
- (3) この温間圧延による Ni メッキの膨れ数の減少には Cr 粒の延性-脆性遷移が影響しているものと思われる。温間圧延の耳われの改善もこの影響と思われる。
- (4) FEM 解析によりロール径を変化させると界面最大応力値が変化し、ロール径が大きくなるほど応力が低減する結果が得られた。Ni メッキの膨れの数もロール径が大きくなるほど減少する傾向であった。
- (5) 高 Cr 含有 Cr-Cu 材は冷間でも圧延が可能であるが、ヒートシンク用途には、Ni メッキの膨れを防止する必要がある。温間圧延は有効である。また本 FEM 解析は、Ni メッキの膨れを低減させるための圧延条件の方向性を見出す方法として有効と考える。

終わりに、純 Cr 材と純 Cu 材の引張試験データを提供いただいた大分工業高等専門学校教授松本佳久博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Neumann, W. & Kny, E.: High Temperature-High Pressures, **21** (1989), 525-532.
- 2) Koumura, T., Goto, S. & Mishima, A.: Nippon Tungsten Review, **18** (1985) 2-4.
- 3) 有川正・市田晃・竹越栄俊: 材料, **48-3** (1999), 295-300.
- 4) 寺尾星明・太田裕樹・小日置英明: 特許第 4138844 号.
- 5) 寺尾星明・小日置英明・上ノ菌聡: 特許第 4213134 号.
- 6) German, R.M., Hens, K.F. & Johnson, J.L.: The International Journal of Powder Metallurgy, **30-2** (1994), 205-215.
- 7) Matsumoto, Y., Morinaga, M. & Furui, M.: Scripta Materialia, **38-2** (1997), 321-327.
- 8) 松本佳久・森永正彦・南部智憲・福森淳三・柳孝: 鉄と鋼, **81-3** (1995), 237-242.
- 9) 安達和彦・坪川純之・竹内孝夫・鈴木洋夫: 日本金属学会誌, **61-5** (1997), 391-396.
- 10) 寺尾星明・小日置英明・太田裕樹・伊藤孝至・金武直幸: 粉体および粉末冶金, **60-8** (2013), 367-37.