要素技術としての接合と分離技術

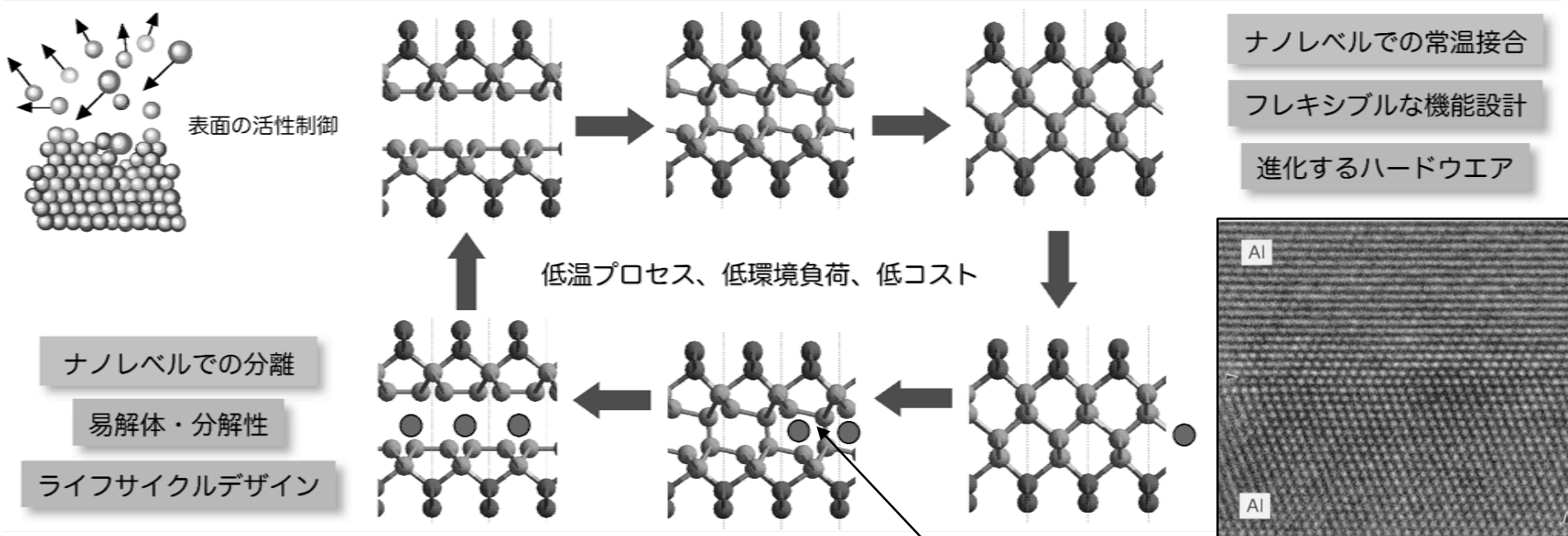
須賀唯知・東京大学
細田奈麻絵・(独)物質材料研究機構

2008.3.27
循環型社会のアプグレード:「物質循環から付加価値循環への展開」

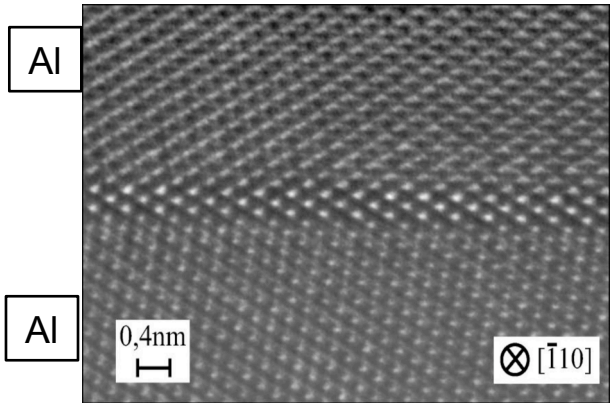
インターコネクト・エコデザイン

- エコデザインの技術的障害
  - 従来の易解体性設計（ DfD：Design for Disassembly）
    - 接続数減少／部品点数減少／解体経路短縮／解体エネルギー／解体エントロピー低減／部品のサイズ・重量の低減
  - 分解・解体の低コスト化；余寿命予測；破壊を伴わない分離
  - 分解・解体のための革新的技術／学問体系が必要
- インターコネクト・エコデザイン
  - 従来の界面研究に対するアンチテーゼ
    - 従来の材料の複合化に対し、分離を前提にしたインターコネクト技術
  - 接合の形成から分離・解体までを一貫して扱う新しい概念と実現化手法
  - 低温プロセスによる直接接合：常温接合
  - 機器のディスアセンブリ性を考慮した設計
  - 界面制御による分離にアクティブ・ディスアセンブリを導入

インターコネクト・エコデザイン

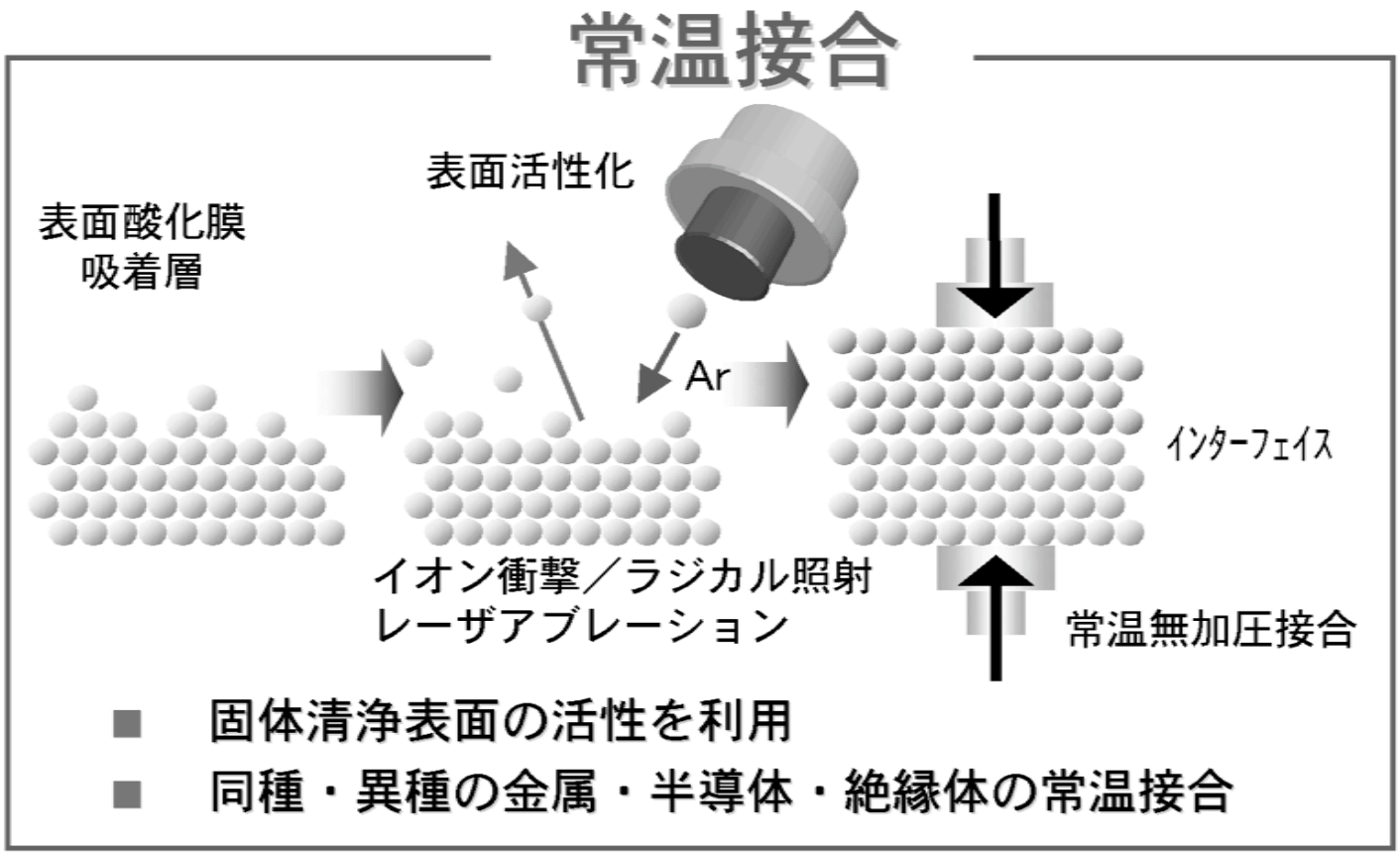


表面活性化による常温接合



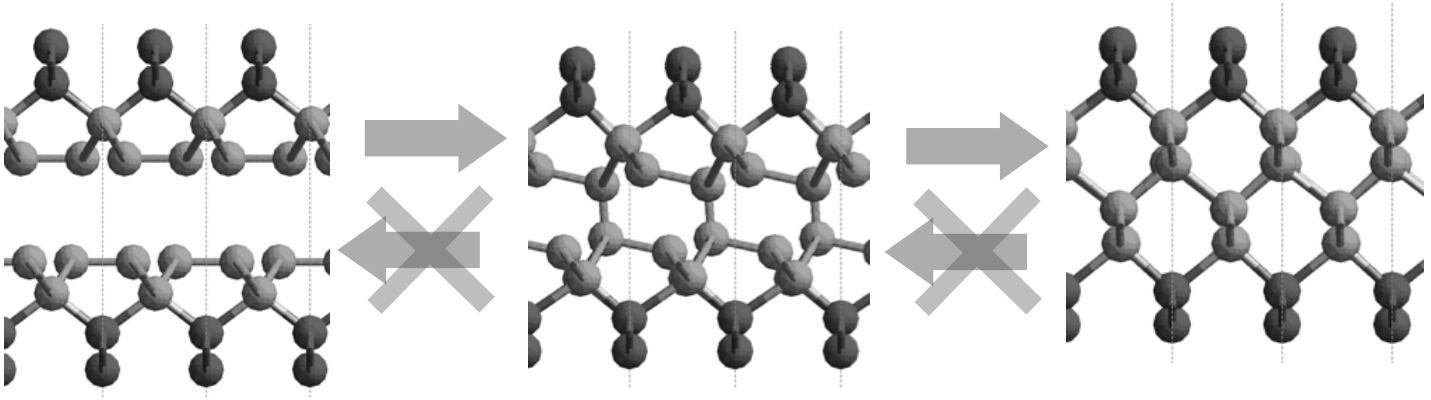
ガリウムの偏析による
接合界面の分離

Steffen Schmidt, “Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Segregation von Ga an Al-Korngrenzen”, Dissertation, Bericht Nr.144, Nov. 2003

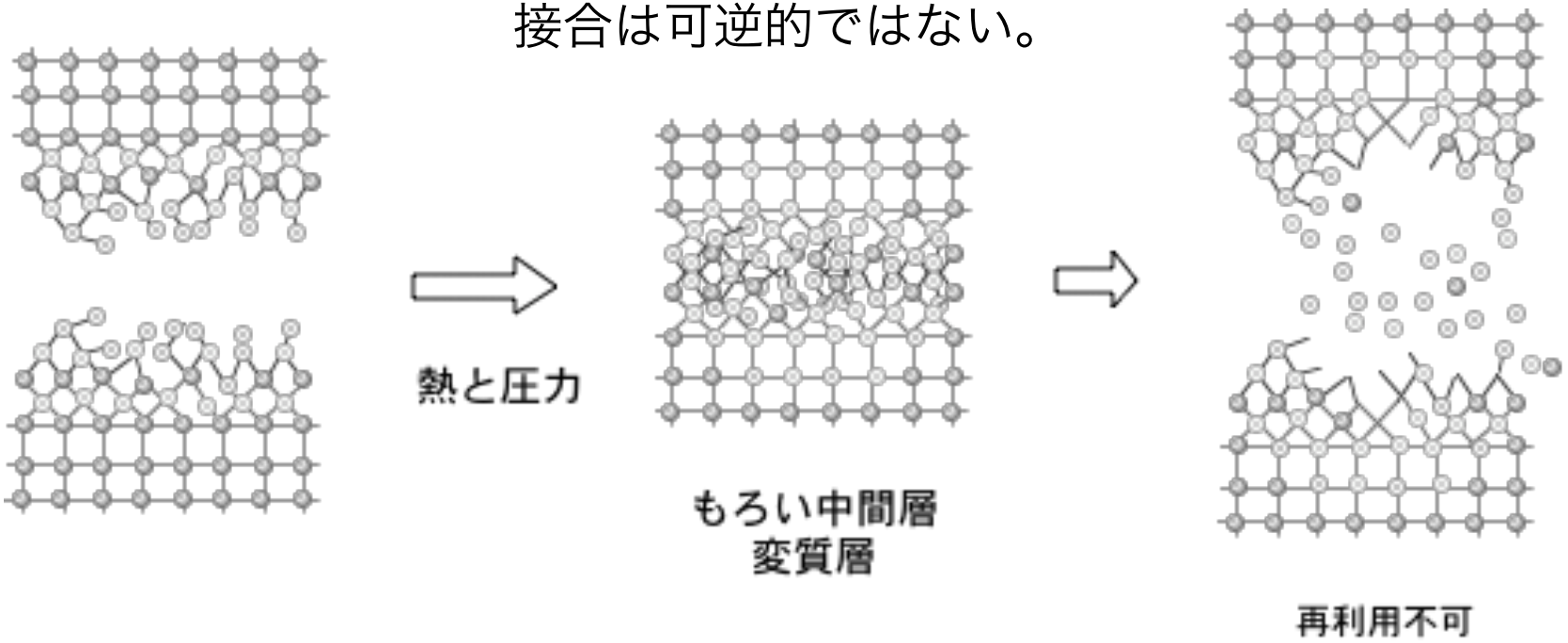


常温・低温プロセスであることによる省エネ化
ドライプロセスであることによる省資源化

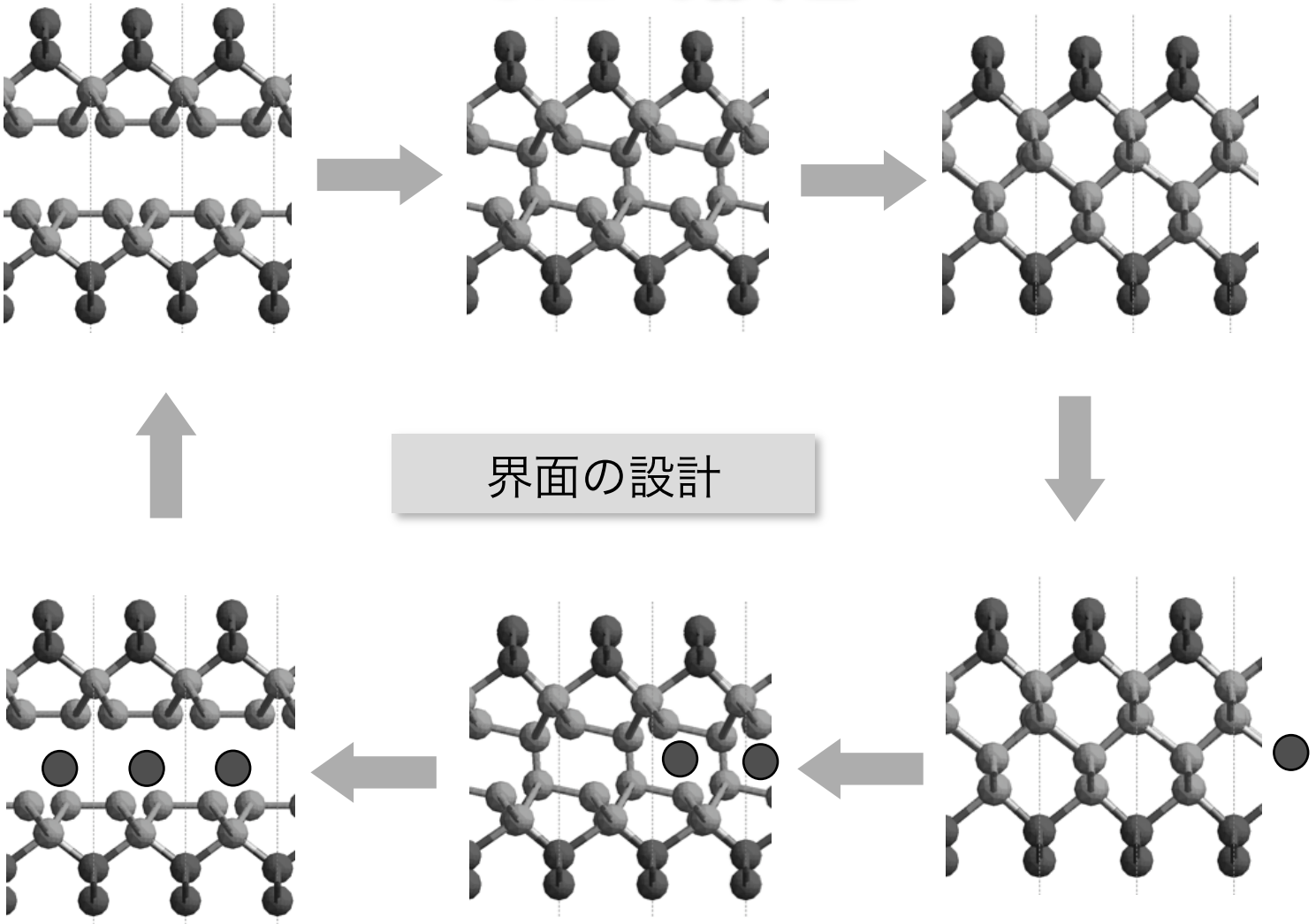
どうやってはずすのか？



接合は可逆的ではない。



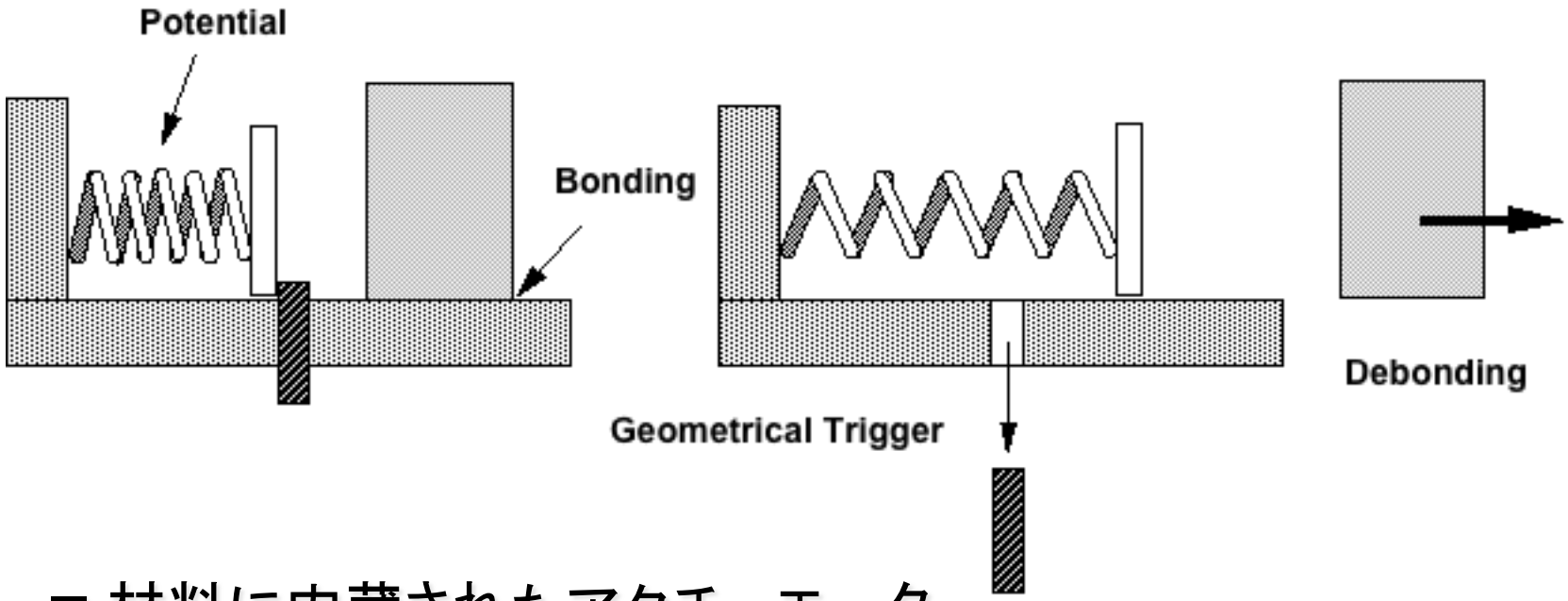
可逆的接合



分離技術の分類

- 界面強度制御による分離
  - 表面活性化と界面制御
    - 原子単位での界面のダイナミックスと結合
    - ポリマー／金属界面の結合と構造制御
    - 原子レベルの封止特性；マクロな平坦性と密着性
  - 界面電子構造／安定度の制御
    - ① 相手原子の異同；② 3配位原子の数；③ 結合方向の合致度
  - 周囲の結合状態を制御・変化させる：水素
  - それ自身の結合そのものを制御・変化させる：炭化硅素
- アクティブ・ディスアセンブリ
  - 材料に内蔵されたアクチュエータ：界面反応層；水素吸蔵合金；非晶質合金の結晶化；記憶性合金；記憶性ポリマー
  - ミクロなトリガー：表面での水素乖離

アクティブ・ディスアセンブリ



■ 材料に内蔵されたアクチュエータ:

界面反応層;水素吸蔵合金;非晶質合金の結晶化;形状記憶合金;形状記憶性ポリマー

■ 非接触トリガー:表面での水素乖離、熱、電磁場・光

Smart Disassembly の条件

- 解体操作の容易性（低解体エントロピー）
  - 非接触操作／場の利用
- 解体操作の低エネルギー性
  - エネルギー源の内蔵
    - ポテンシャルエネルギー内在
    - エネルギー変換機構内蔵→Active Disassembly
- セレクティブ性
  - 特定部品の選択的分離／一律解体も可能
- 解体情報の伝達

ボーダレスサプライチェーンでの逆流通システムの研究

接合分離の要素技術開発

- 特許に見られる解体性接合技術の開発動向調査
- 液体ガリウムを用いた新しい分離技術の開発
  - ガリウムのスズ薄膜への浸透過程及び接合分離特性
  - 剥離後の再接合

NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

特許に見られる解体性接合技術の開発動向調査

調査条件

- 1.調査対象試料または方法
  - PATOLIS-J,PATOLISサーチガイド (http://www.patolis.co.jp)
  - 特許電子図書館(IPDL)
- 2.調査対象期間
  - 1985年1月～2005年12月
- 3.検索式
  - (分離+剥離+はくり+はく離+剥がし+剥し+はがし+剥がす+剥す+はがす+分解+解体+破壊)
  - ＊(リサイクル+再利用+再使用+循環+リユース+再資源+資源回収+資源の回収+リデュース)
  - ＊(接合+接着+締結+係合)

分離手法

接合界面の制御

結合状態操作、欠陥発生型

- 中間層、接合界面の脆化(加熱、冷却などによる相変態など)
- 高分子鎖の切断(紫外線の照射など)

界面の内部応力誘起型

- 界面への応力発生(温度変化による膨張係数の差、相変態による体積膨張を利用)

その他

- 機械的締結の解除、負荷する力の方向転換

解体･分離手法

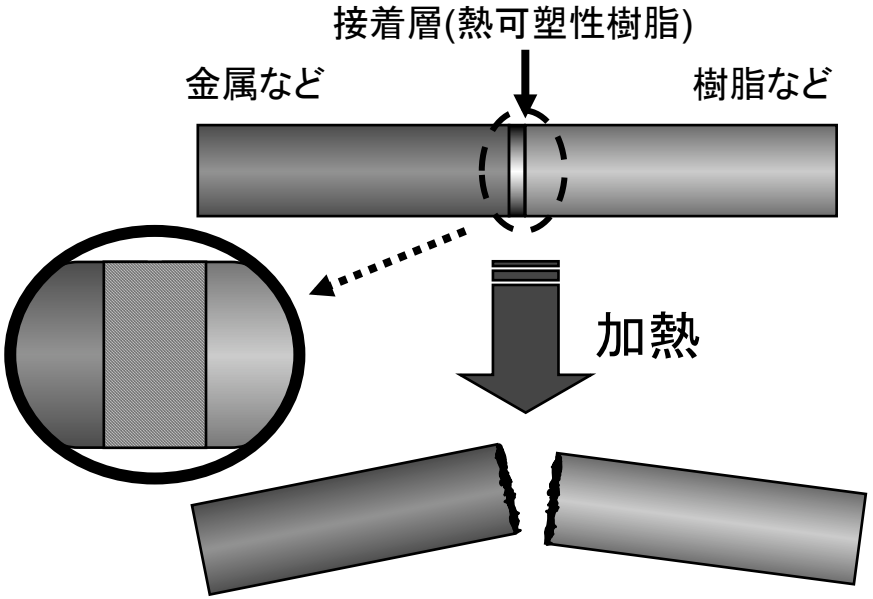
機械的締結の解除

加熱(冷却)による分離

特定環境下での分離

接合界面から見る分離手法
－結合状態操作型、欠陥発生型－

■ 接着層の欠陥発生

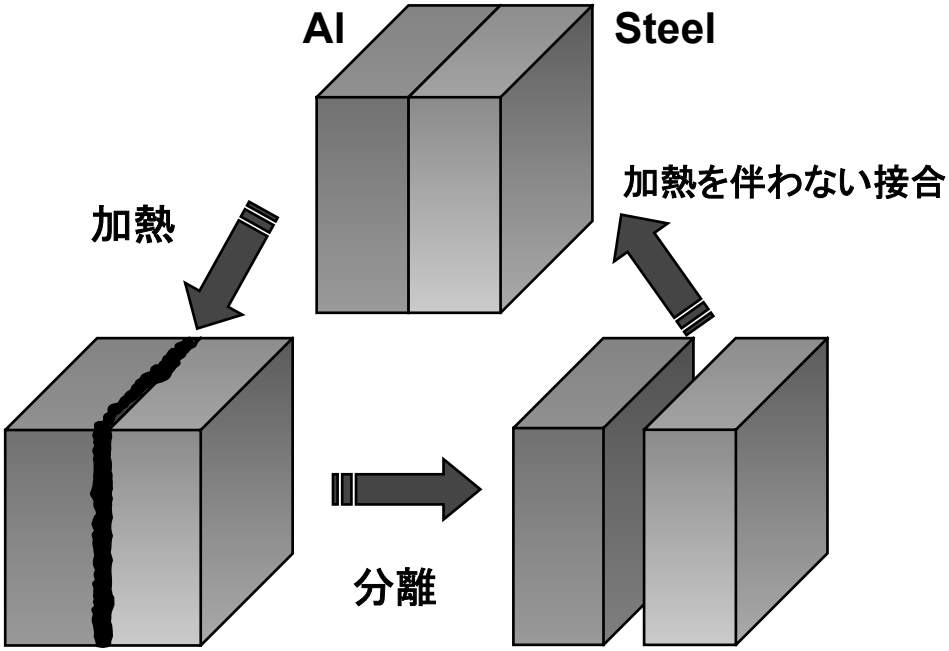


接着剤に熱可塑性樹脂を混合させた接着層

富士通:“モールド成形品及びその分離方法”, 特開平8-72091 他

約90℃～120℃で分離

• 加熱による脆い反応層の形成



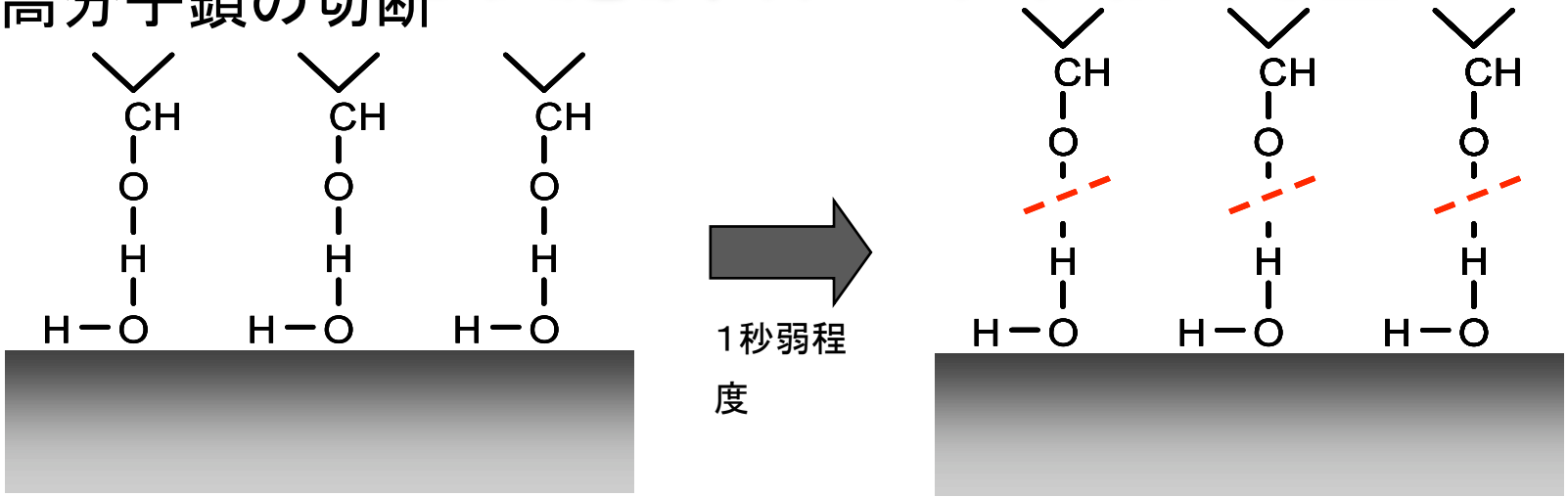
加熱により脆い合金層を形成

約550℃で約2時間

N.Hosoda and T.Suga:”Reversible Interconnection by Control of Interface Reactions”, EcoDesign ’99:First International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, pp.1012-1015, 1999

接合界面から見る分離手法
－結合状態操作型、欠陥発生型－

- 高分子鎖の切断

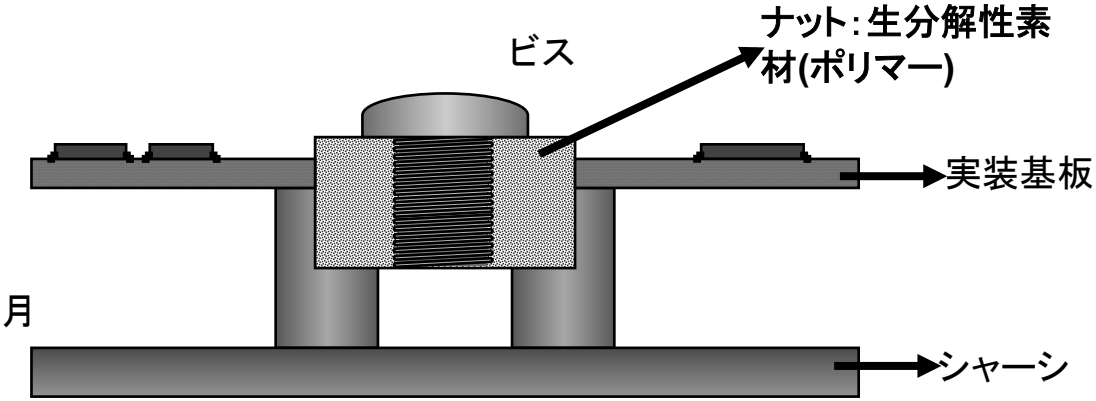


レーザー光による高分子鎖の切断

リコー:“薄膜デバイス装置の製造方法及び薄膜デバイス装置”,特開2005-183616　他

(図)豊田政男:インターフェイスメカニックス,理工学社,1991

- 生分解性材料の使用

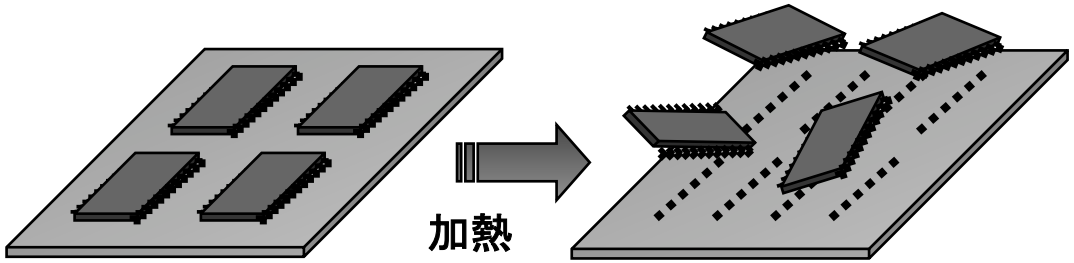


生分解性環境にて数ヶ月

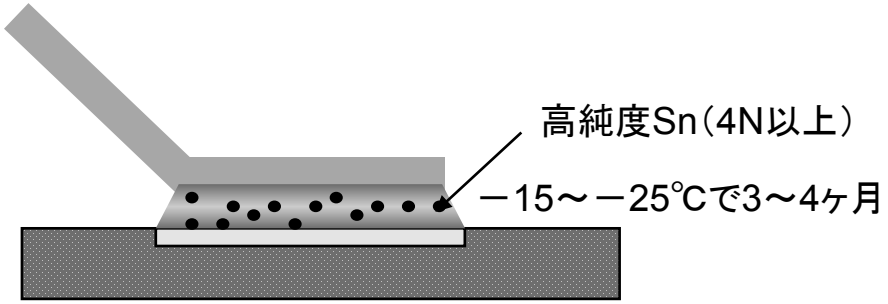
ソニー:掛止機構及び組立体,特開2001-12435

接合界面から見る分離手法
－結合状態操作型、欠陥発生型－

■ はんだ接合部の分離



1)加熱によるはんだの溶融

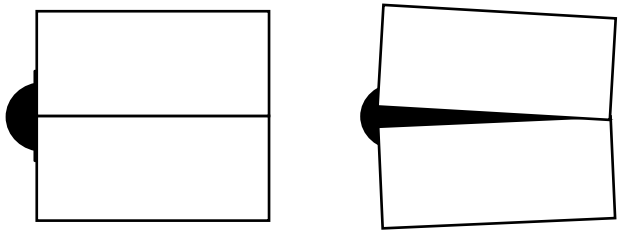


2)スズペストを利用したはんだ接合部分離

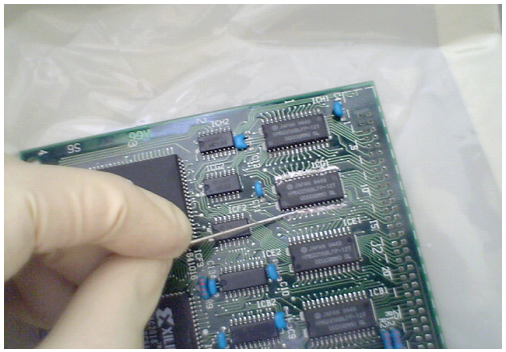
(高純度Snの低温変態による脆化作用)

シャープ：“高純度Sn粒子を含有する接合材料、ならびに実装回路基板、実装パッケージおよびそれらの解体方法”, 特開2003-225790

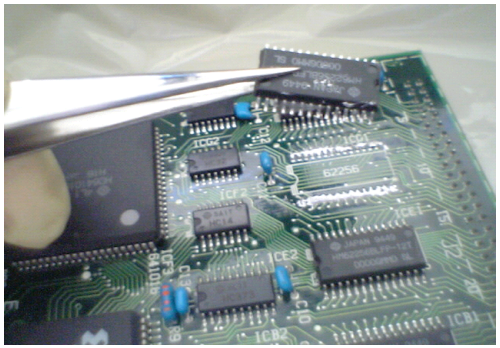
3)液体金属脆化の利用



結晶粒界へのGa浸透 室温で数十分



(a) 塗布



(b) 分離

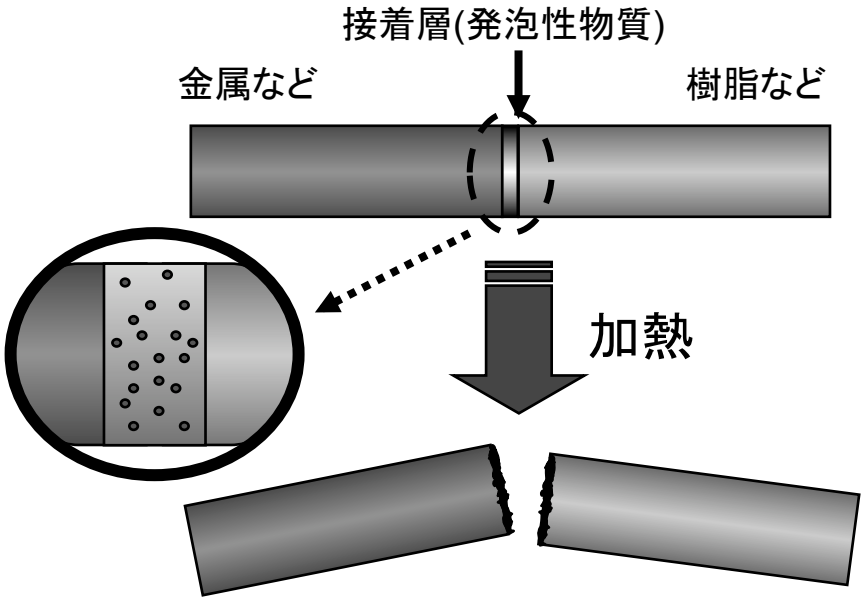
回路基板上のはんだ接合部へのGa塗布・分離

室温で特別な設備・エネルギーの要らない分離

N.Hosoda, K.Halada and T.Suga：”Smart disassembly”,2004 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment & the IAER Electronics Recycling Summit, pp.66-67, 2004

接合界面から見る分離手法
－界面の内部応力誘起型－

接合体内部での体積膨張または収縮を利用した界面部への応力発生

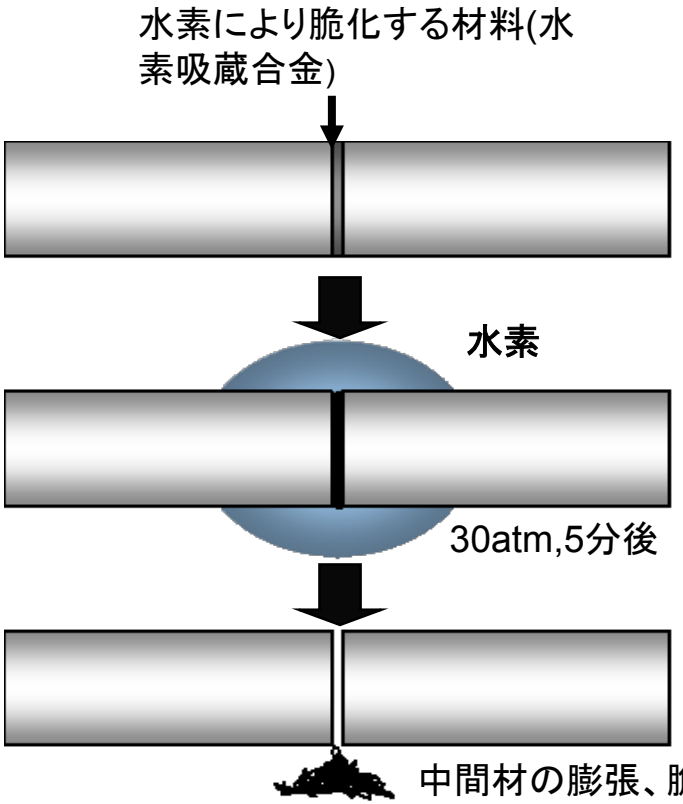


接着剤に発泡性物質を介在させた接着層

凸版印刷：“積層体およびその分離方法”,特開平5-269906

130℃、2分で分離

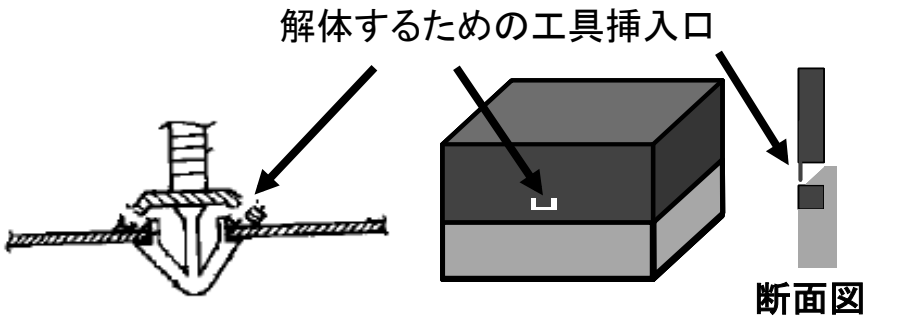
- 水素吸蔵合金の利用



東京大学：分離可能な接合構造物及びその分離方法,特開平10-261866

接合界面から見る分離手法
－その他－

■ 機械的締結とその解除



住友電装：クリップ,特開平11-266518

ソニー：分解容易なスナップフィット結合構造,特開平07-180711

図 工具挿入口を設けたクリップ(左)とスナップフィット結合構造(右)

- 形状記憶材料の使用

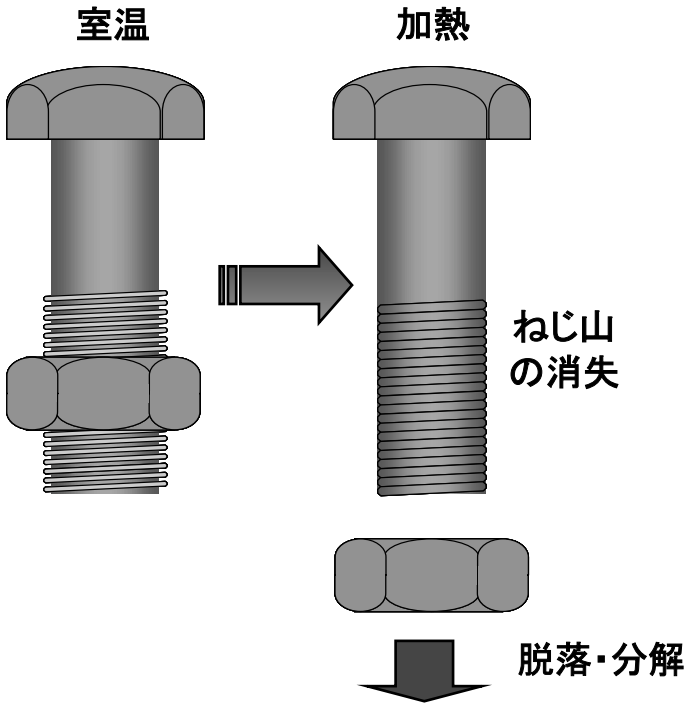


図 形状記憶材を用いた締結体の一例

三菱重工業：形状記憶ポリマーの塑性加工方法および締結体,特開2003-145564

解体・分離手法から見る動向

接合界面の制御

- 結合状態操作、欠陥発生型
- 界面の内部応力誘起型
- その他

解体･分離手法

- **機械的締結の解除**
  - スナップフィット、クリップなど作業者の手や工具による解体
- **加熱(冷却)による分離**
  - 形状記憶材料、熱可塑性樹脂などを用い、加熱によって自動的に締結機能を失う
- **特定環境下での分離**
  - 中間材を水素吸蔵合金にし、水素環境中で結合体を分離するなど、特定の環境によってのみ自動的に解体･分離

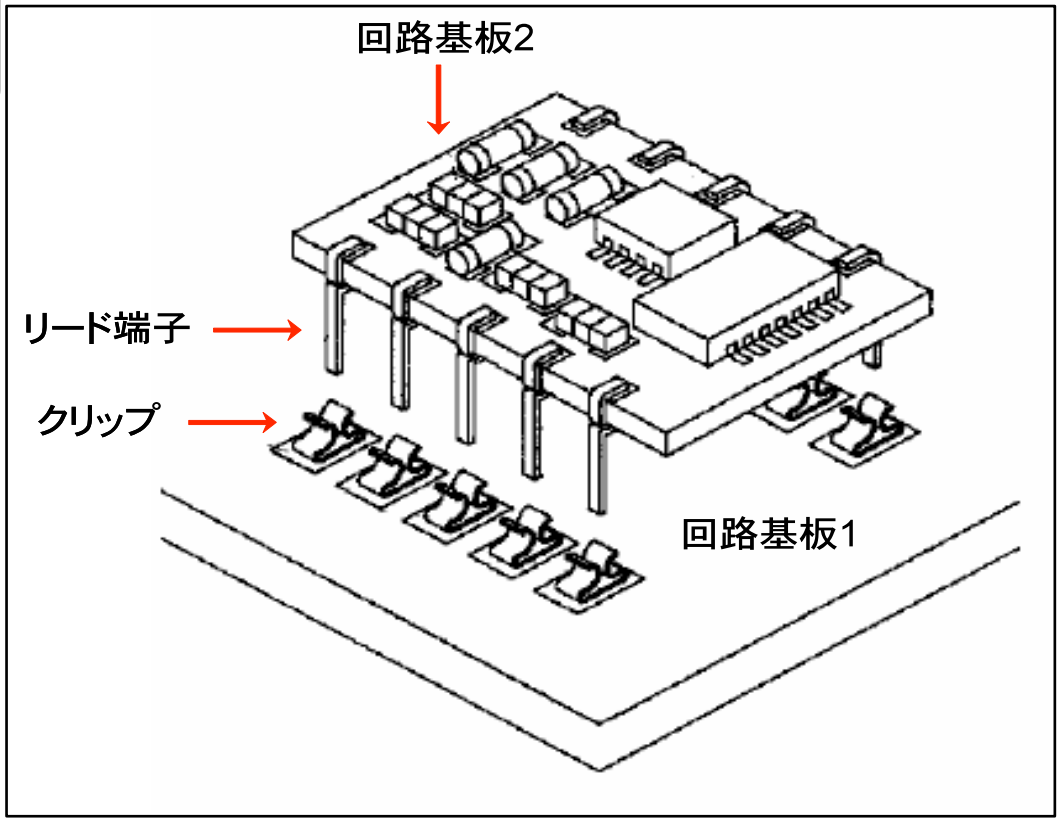
解体・分離手法から見る動向
1)機械的締結の解除

作業者が手または工具によって
解体するという動作が必要

・ 分解作業効率の向上へ

機械的締結箇所を見やすくし、解体効率化を図った、クリップやスナップフィット結合構造

・ 電子実装基板への応用



機械的締結構造箇所を備えた回路基板

太陽誘電：回路部品の実装方法,特開平6-164136

解体・分離手法から見る動向
2)加熱による解体・分離

加熱により解体・分離を実現し、解体・回収の自動化

■ 形状記憶材料の使用

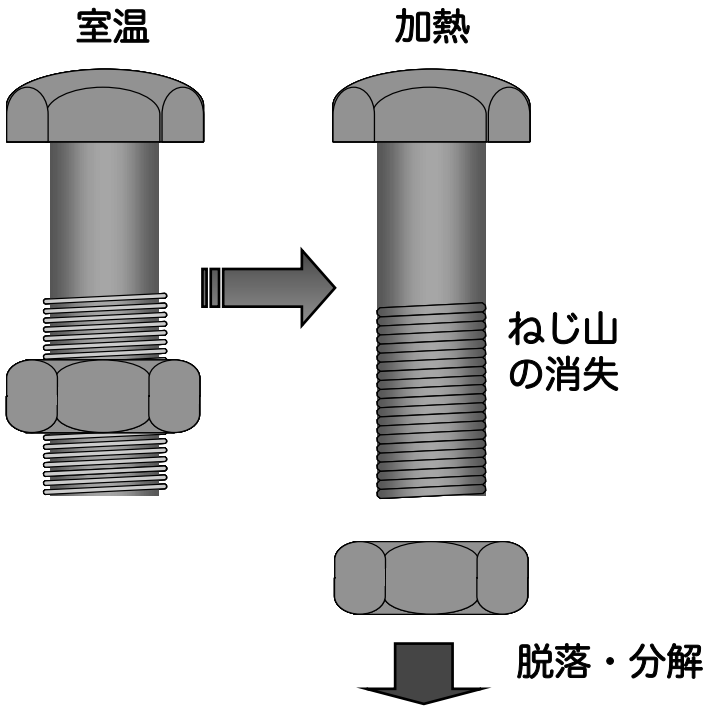


図 形状記憶材を用いた締結体の一例

形状記憶材を用いた特許について

提案としては多いが、実用化は少ない
・形状回復特性が小さい
・加工が困難

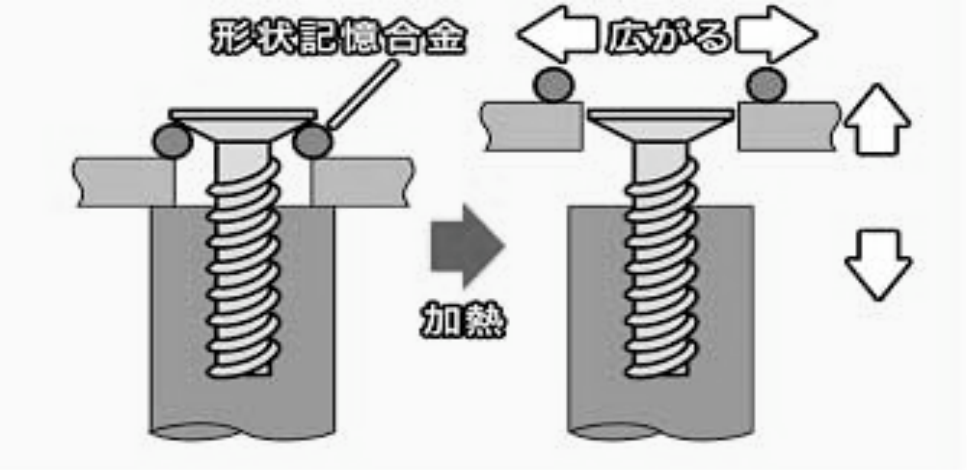
形状記憶合金、ポリマーの比較

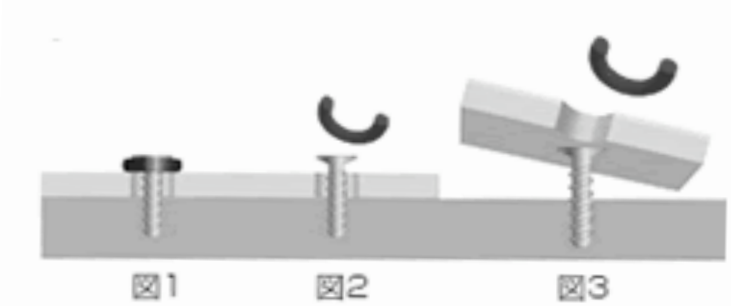
	形状記憶特性値	価格
合金(Ti-Ni 系合金)	10%未満	数十万円/kg
ポリマー(ポリウレタン系)	100%超	約 5000 円/kg

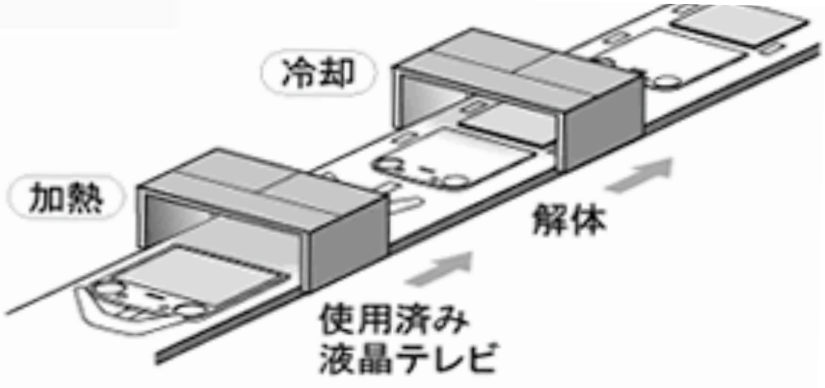
形状回復温度
合金(Ti-Ni系合金)：20～100℃
ポリウレタン系：-30～120℃

三菱重工業：形状記憶ポリマーの塑性加工方法および締結体,特開2003-145564

易解体設計技術：形状記憶合金ワッシャ締結部品（S社）







[商品紹介から]

従来機体積比約60%と、S社のコードレス電話として最小サイズを実現。
迷惑電話に対して2パターンのお断り方法から相手や状況に合わせて最適な方法が選べる「迷惑電話拒否機能」を搭載。
子機の充電に無接点方式を採用、埃や汚れに強くお手入れも簡単。
携帯電話への通話がおトクになる「携帯とくとくダイヤル」機能を搭載
非通知お断りの設定がワンボタンで簡単にできる「ナンバー・ディスプレイ/キャッチホン・ディスプレイ」対応
「易解体(いかいたい)ねじ」を子機充電器に採用。

［しかし、取扱説明書などには記述されず・・・・］

解体・分離手法から見る動向
2)加熱による解体・分離

・ 加熱による接着層からの分離

接着層として・・

・熱可塑性樹脂を混合させた接着層

・発泡体物質を介在させた接着層

・ 電子実装基板への応用

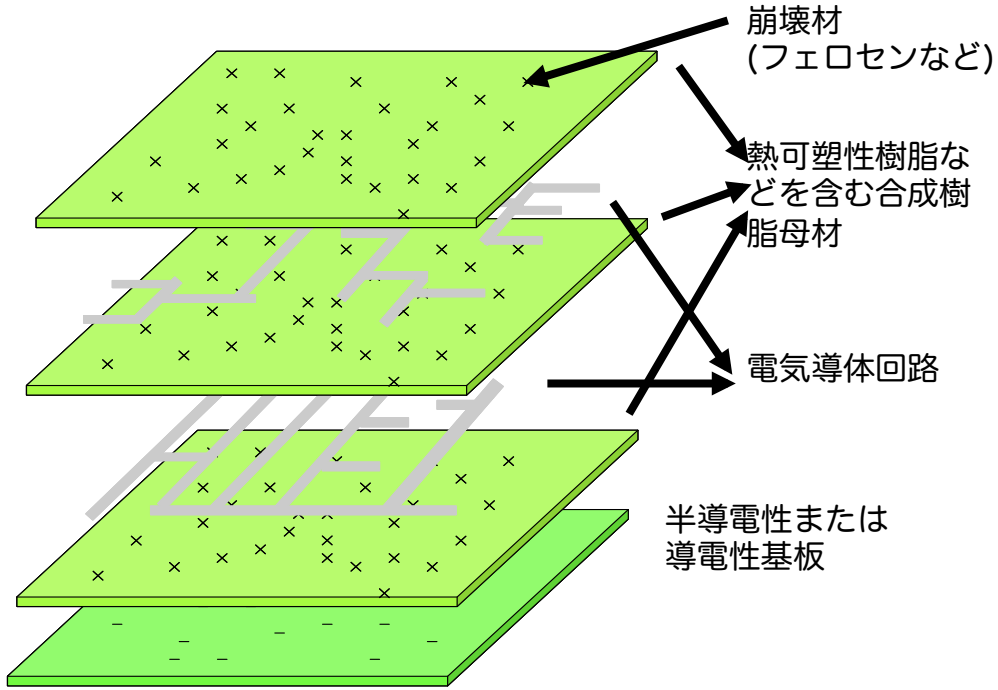


図 自己崩壊機能回路基板

日立製作所：自己崩壊機能回路基板,特開平7-307536

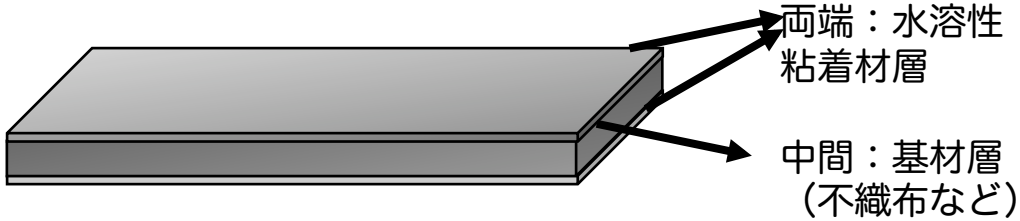
解体・分離手法から見る動向
3)特定の環境下での分離

特定の気体・液体環境によってのみ解体・分離を実現。
解体・回収の自動化

水素による中間材の脆化

生分解性材料の使用

液体環境での分離



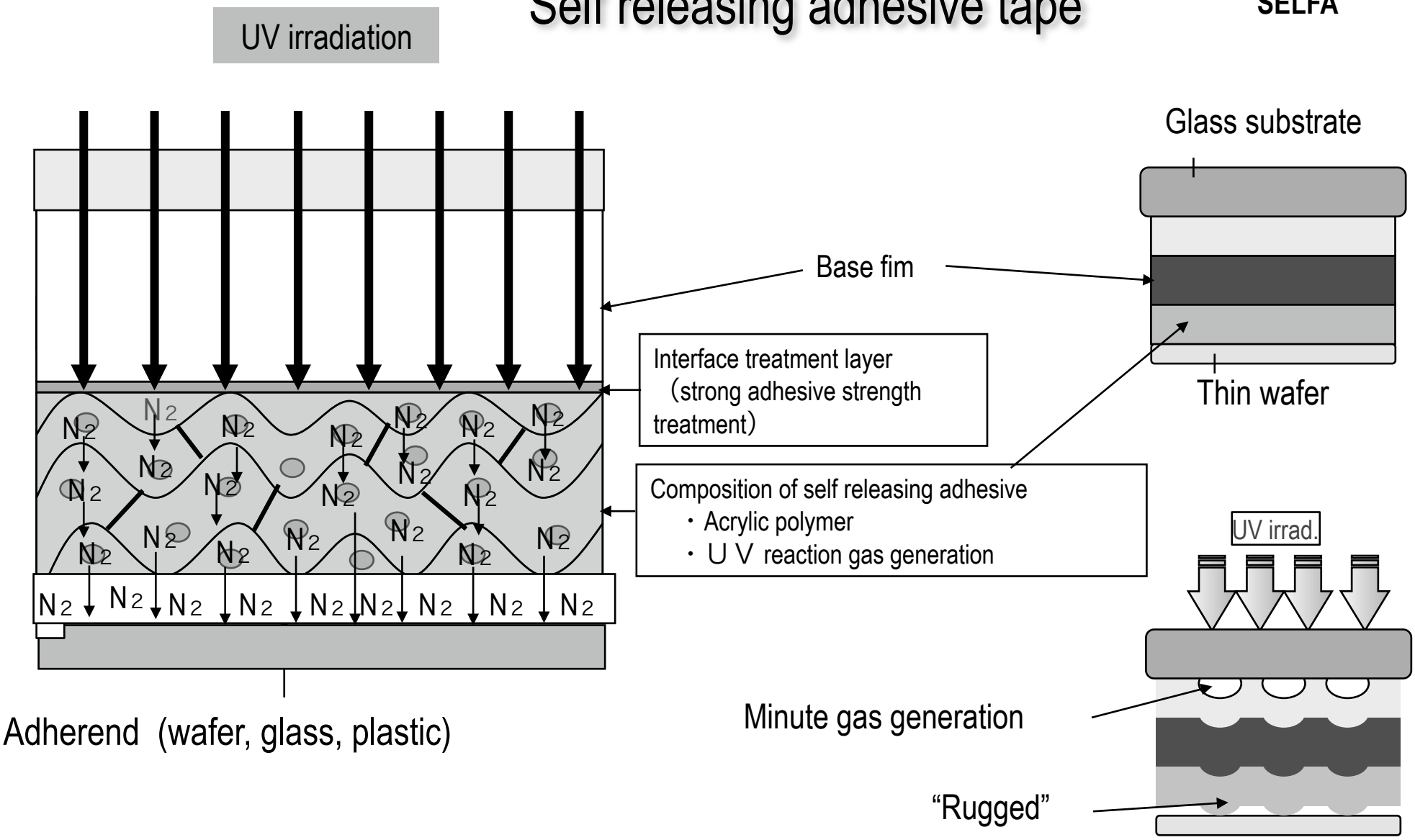
水はく離性両面テープ　　室温で約１時間

日立化成ポリマー：水はく離性両面テープ,特開2001-226649

常温水中にて、剥離を実現

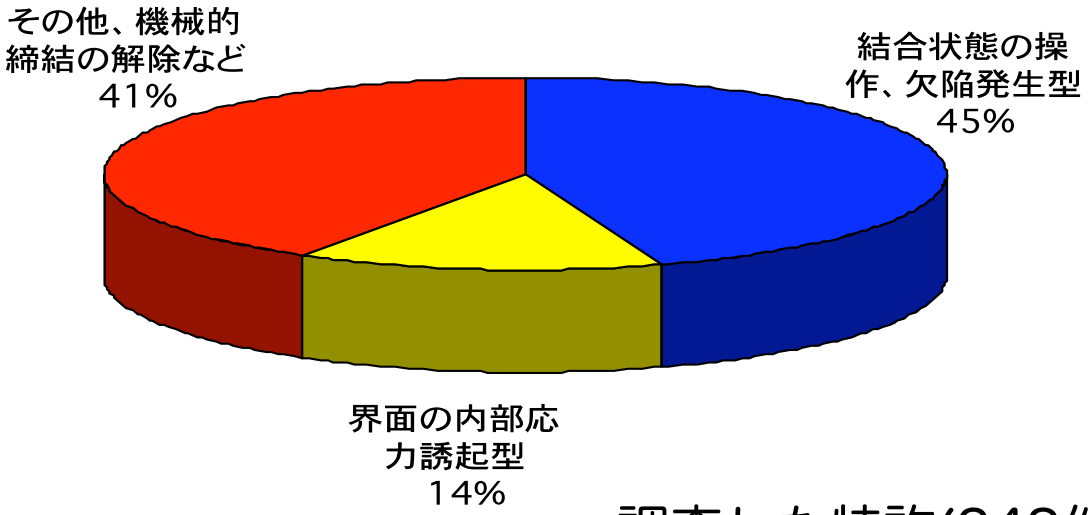
Self releasing adhesive tape

SELFA

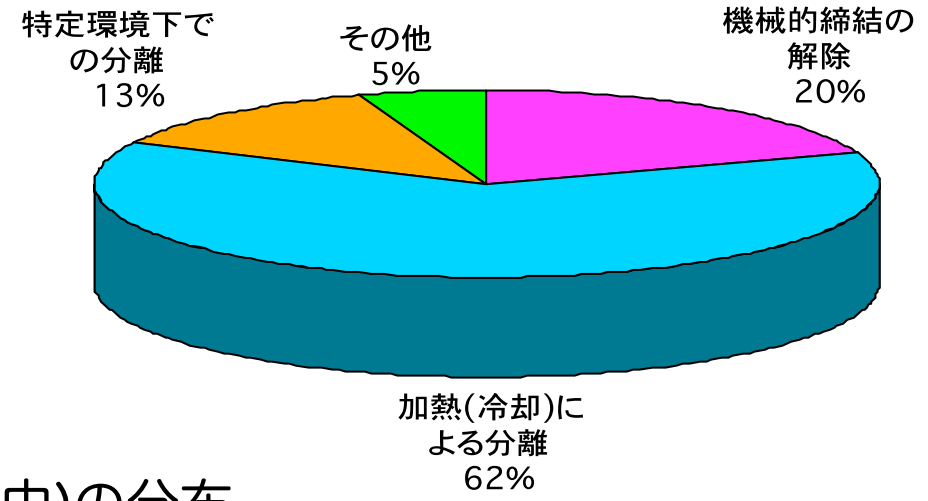


Polytronic 2007, Heat-resistant, Self-releasing Tape and its Application: Atsushi Hasegawa, Daihei Sugita,Yasuhiko Oyama (Sekisui Chemical Co.,Ltd)

接合界面制御・操作による分類



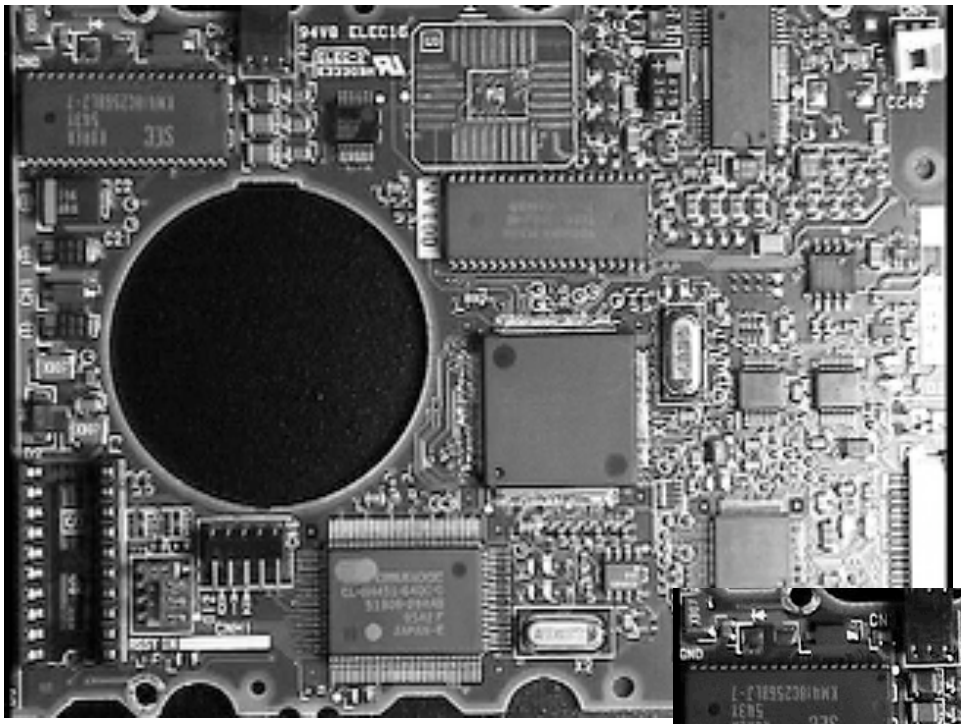
分離手法による分類



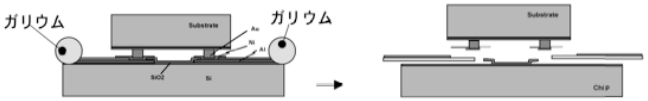
調査した特許(348件中)の分布

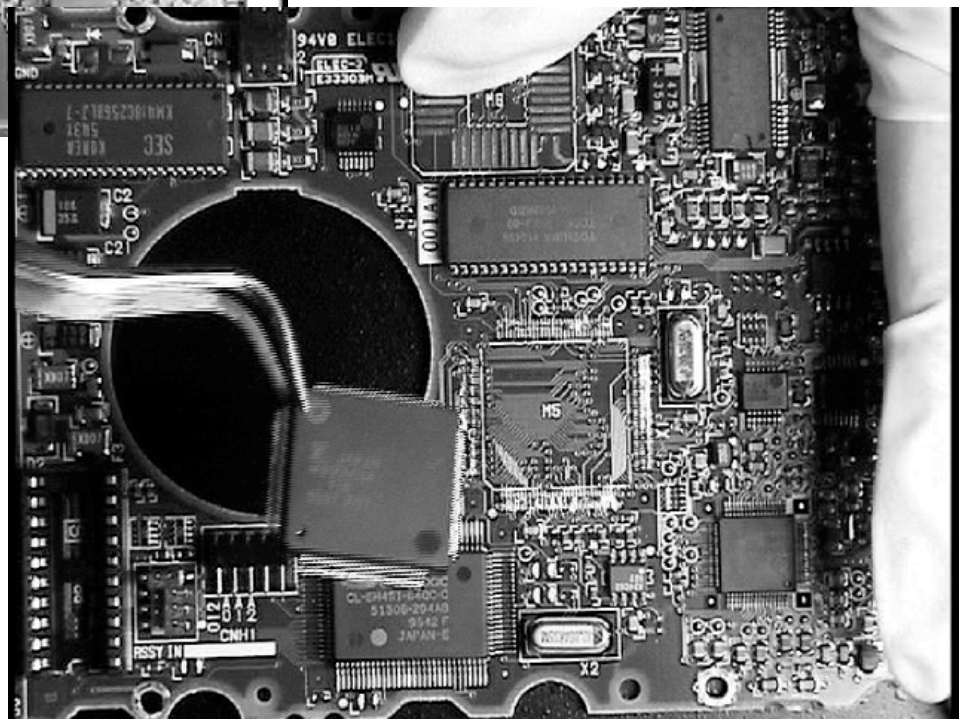
形状記憶材料をはじめとする加熱により機械的締結を解除するという手法が多くを占めている。
次いで、実用化として多いクリップ、スナップフィットなどの機械的締結解除の手法が多くを占める
他、熱可塑性樹脂を利用した手法などは複数あるが、その他は独自の手法が目立つ

液体ガリウムを用いた新しい分離技術の開発



液体Gaの接合界面への
浸入を利用した分離





電子部品や基板分離
特殊金属使い簡単に
物質・材料研、処理費を低減

物質・材料研究機構は接着剤やはんだで接合した電子部品や基板などを、特殊な金属を使って簡単にはがす技術を開発した。パソコンや携帯電話、自動車の電子機器などの分解処理費の低減につながるという。

ガリウムと呼ばれる低融点の金属が液体になると、はんだを溶かす性質に着目。液体ガリウムをはんだ付け部分に数滴たらすと、ガリウムは接合面に沿ってはんだを溶かし、数分で基板からチップがはがれる。接合している一方の側がアルミニウムやスズなどの金属ならこの手法を使える。

携帯電話やパソコンは製品寿命が短く、毎年大量に廃棄されるが、分解に手間がかかる。現在は炉で溶かして貴金属を回収した後、残余を埋め立て処分している。

NIMS

細田（NIMS）

液体金属脆化

液体金属が固体の結晶粒界に浸入し界面を脆化させる現象：この現象は、液体金属の浸透による表面エネルギーの低下や原子間力の低下が原因となって生じ、浸透速度は固体の内部応力や外部応力の影響を敏感に受ける。

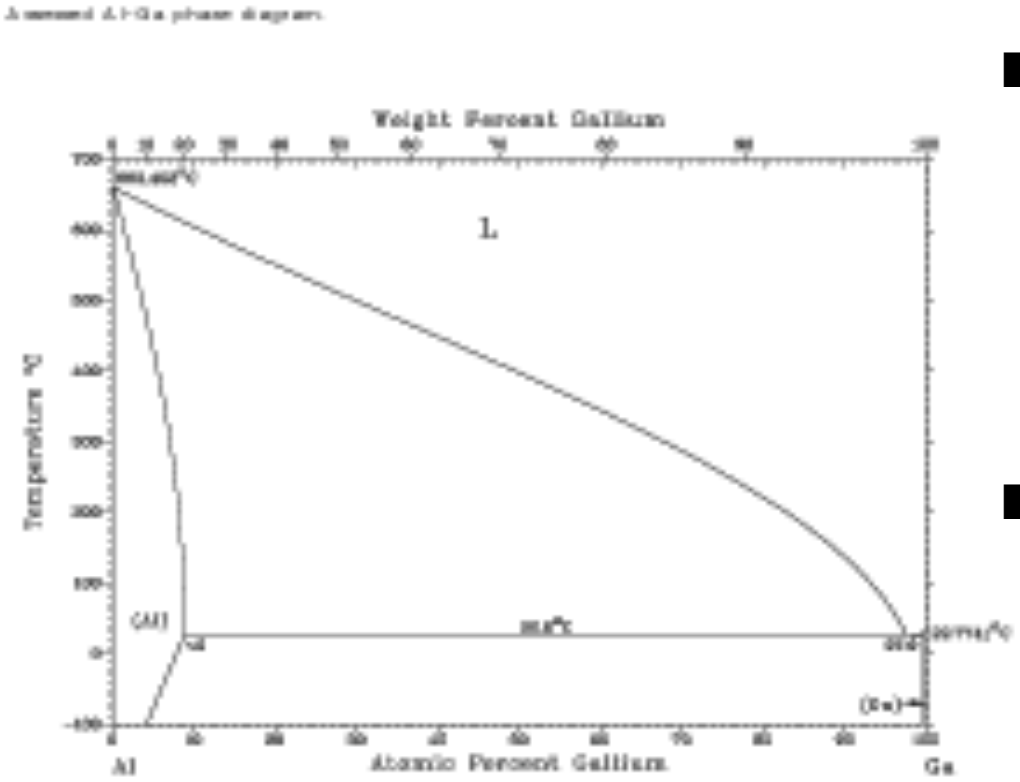
- 液体金属脆化を起こす主な元素
  - ガリウム／アルミニウム、 水銀／黄銅、 亜鉛／ステンレス鋼
- ガリウム
  - 室温付近で液体（融点29.8℃）
  - 人体に対してほとんど毒性がない

  水銀比べはるかに毒性が少なくアマルガムの代用とされる
- 価格　40～800円/g （商社出し値）

NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

常温で液体ガリウム脆化が期待できる固体

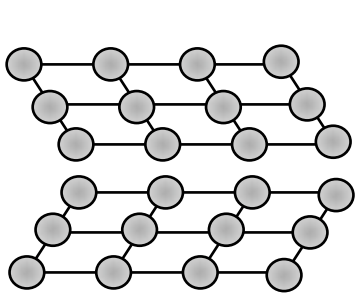


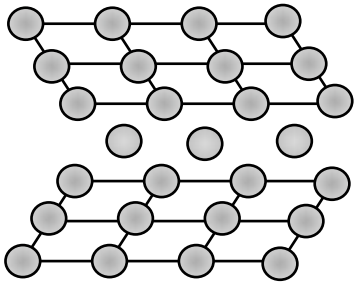
- 常温付近において状態図上でガリウムの高濃度側の液相の範囲が広いもの。
  - →固体を構成する元素がガリウム中に溶け込んでも液体で存在する範囲が広い。
- 期待できる固体
  - 銀、アルミニウム、インジウム、スズ、亜鉛

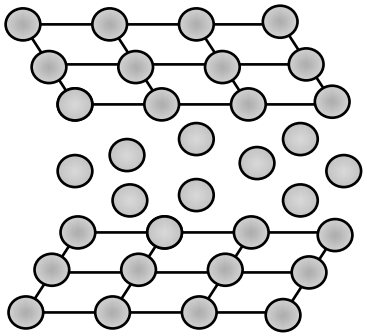
NIMS

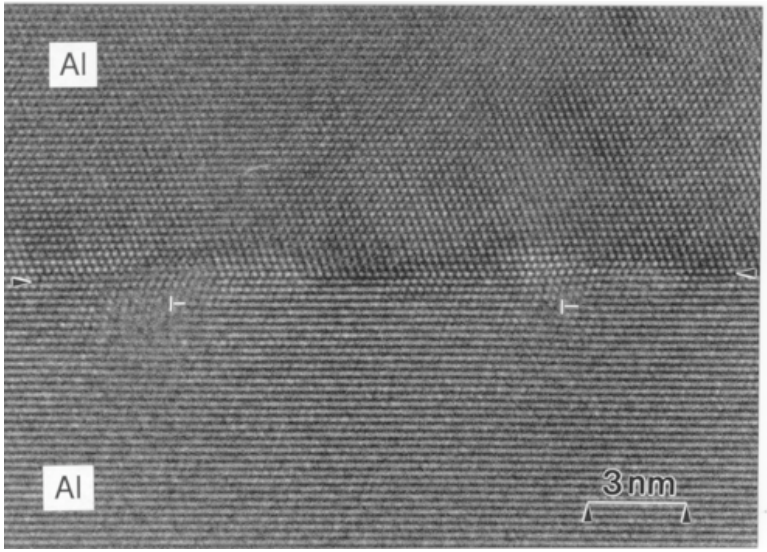
東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

アルミニウムの結晶粒界を拡散するガリウム



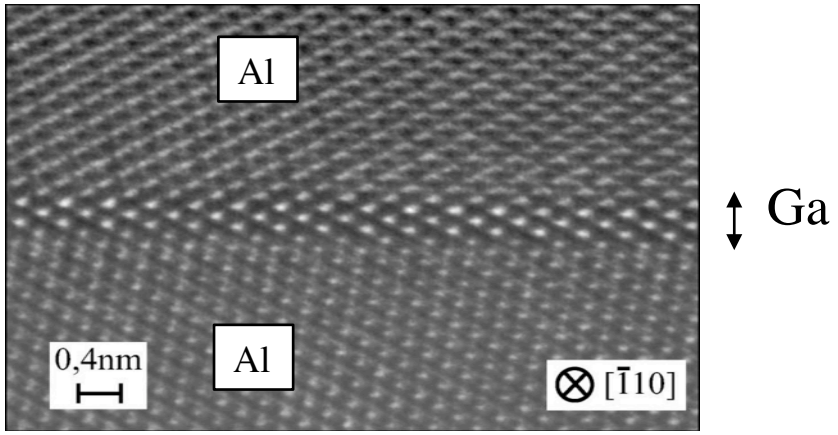






アルミニウム同士の常温接合界面

[T.Akatsu, N.Hosoda, T.Suga and M.Ruehle, “ Atomic structure of Al/Al interface formed by surface activated bonding”, J. Mater. Sci. vol34, pp4133-4139, 1999]

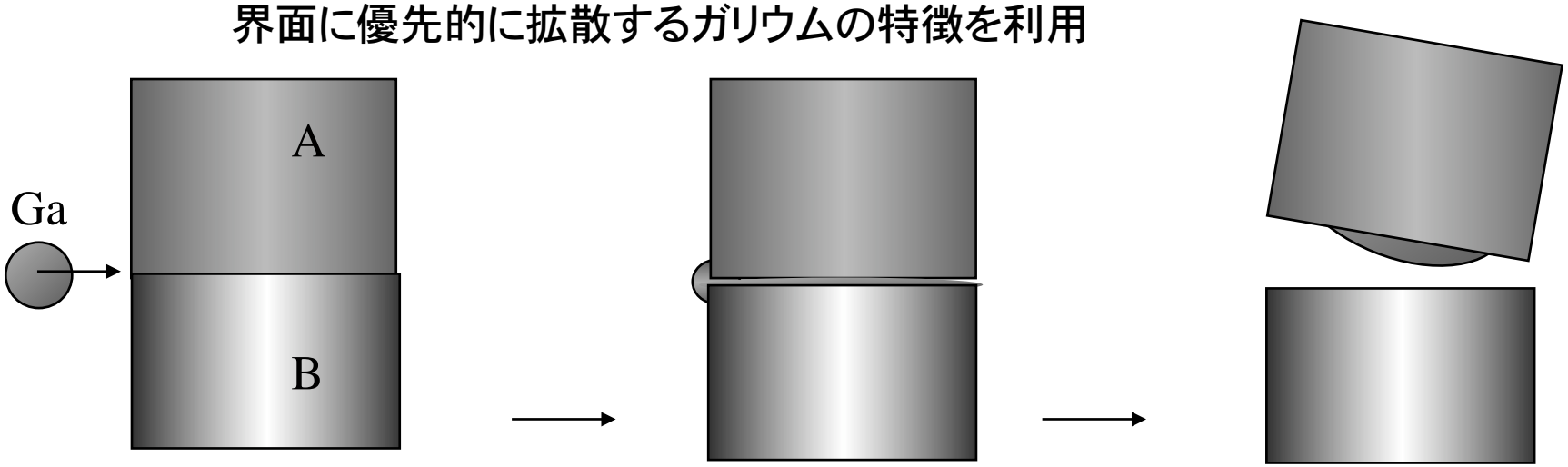


アルミニウム界面に拡散したガリウム層(3ML)のHRTEM像

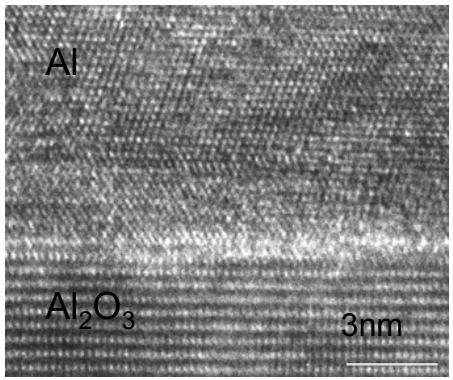
[Steffen Schmidt, “Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Segregation von Ga an Al-Korngrenzen”, Dissertation, Bericht Nr.144, Nov. 2003]

液体金属脆化による接合部界面の分離

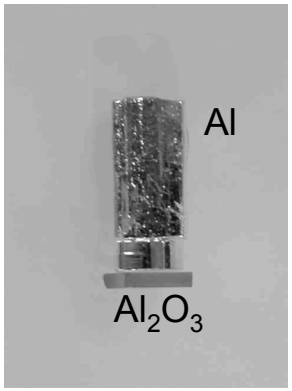
界面に優先的に拡散するガリウムの特徴を利用



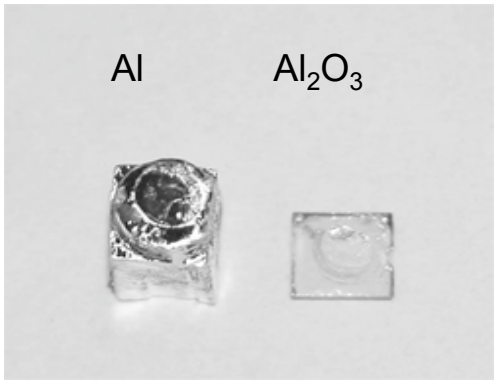
接合部にガリウムを塗る　　界面に浸透　　取れる



アルミニウムとサファイアの常温接合界面 (写真: T.Akatsu, N.Hosoda, T.Suga and M.Rühle, iib98 pp.329-332)



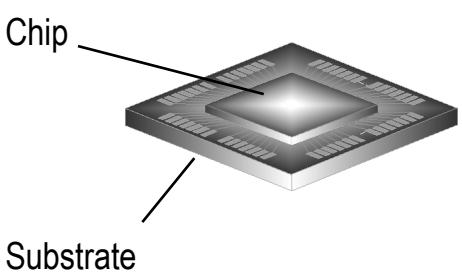
アルミニウムとサファイアの常温接合体

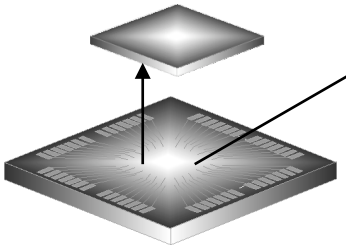


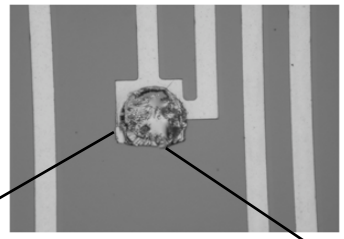
ガリウムにより分離したアルミニウムとサファイア接合体

ガリウムを使った薄膜配線の分離

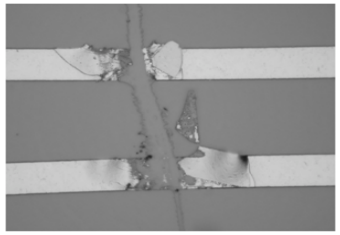
テスト基板



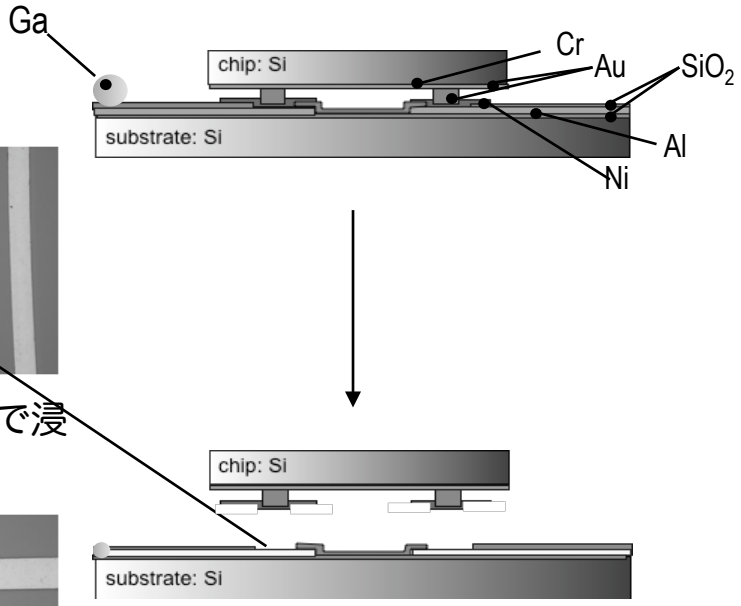




1) バンプの位置まで浸透したガリウム

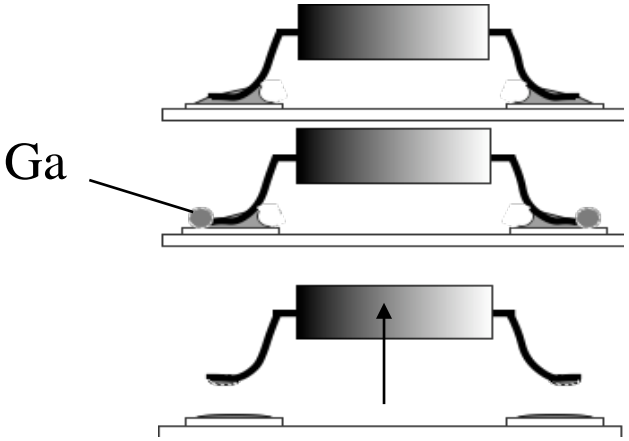


2) ガリウム浸透後のアルミニウム配線



NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

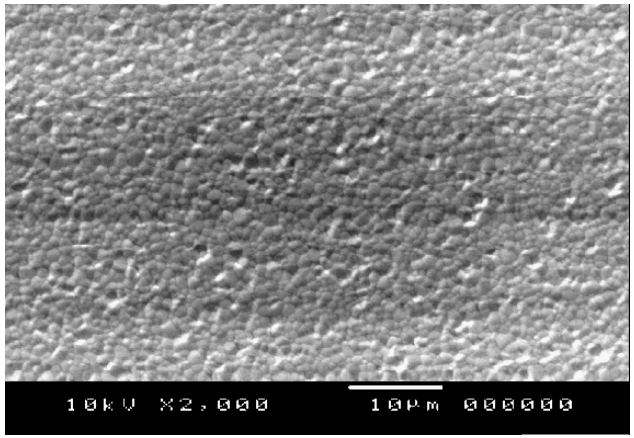


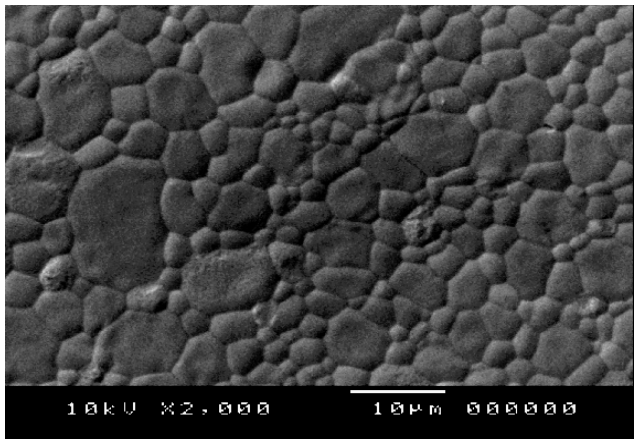
はんだ接合部にガリウムを塗って配線基板からLSIパッケージをはずす。

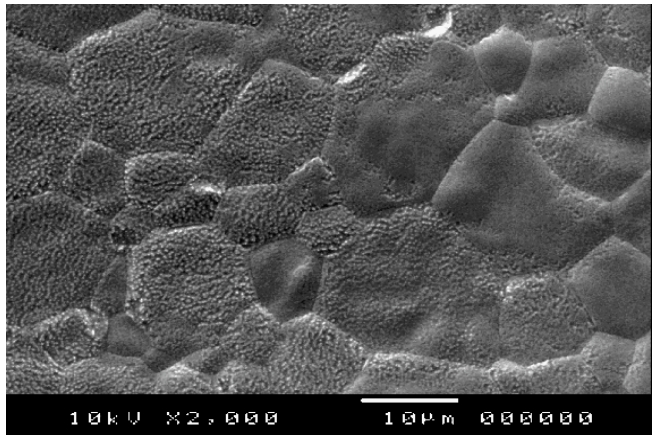
NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

膜厚の異なるSnの成膜



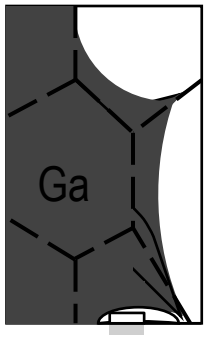




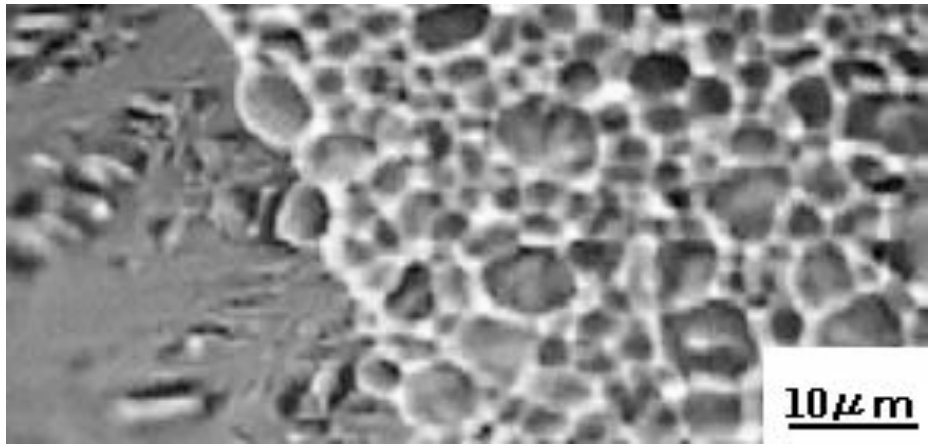
成膜条件	130W,5min	130W,10min	130W,20min
平均膜厚	2.52μm	5.32μm	10.68μm
平均結晶粒径	2.15μm	7.81μm	14.33μm

NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO



Sn薄膜のGaによる剥離



浸透の様子

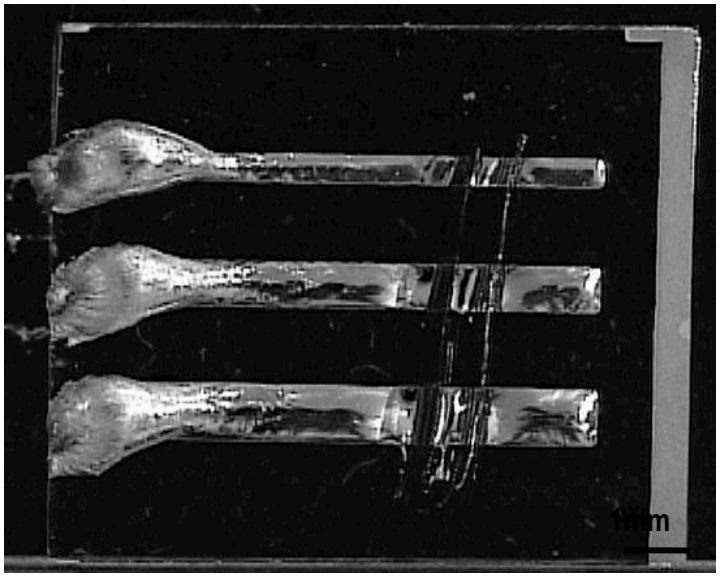


図 Gaによって剥離したSn薄膜

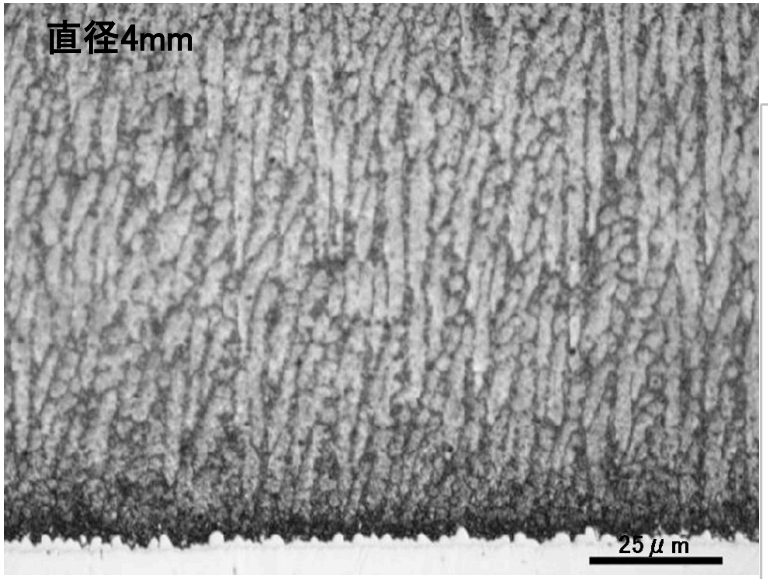
膜厚が薄く、かつ膜幅の広い膜が速く浸透していく。

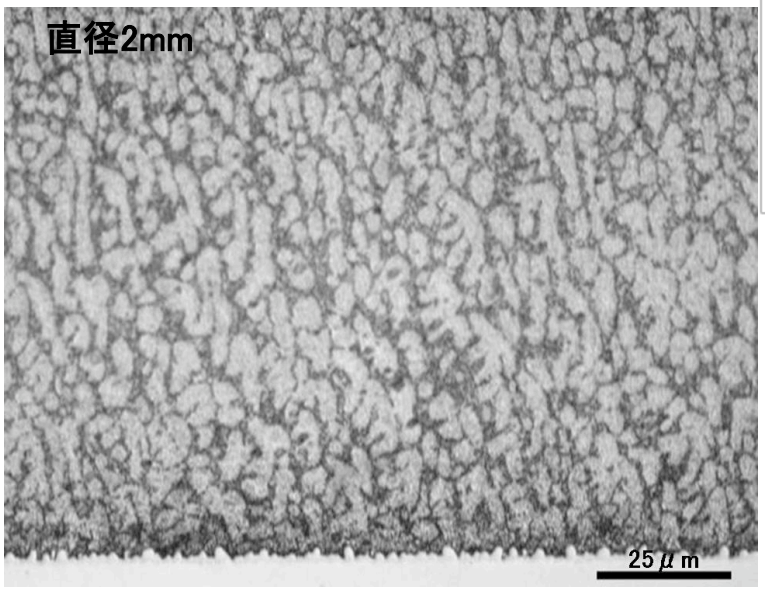
結晶粒界から先行して浸透。さらに全体を覆うような浸透機構

NIMS

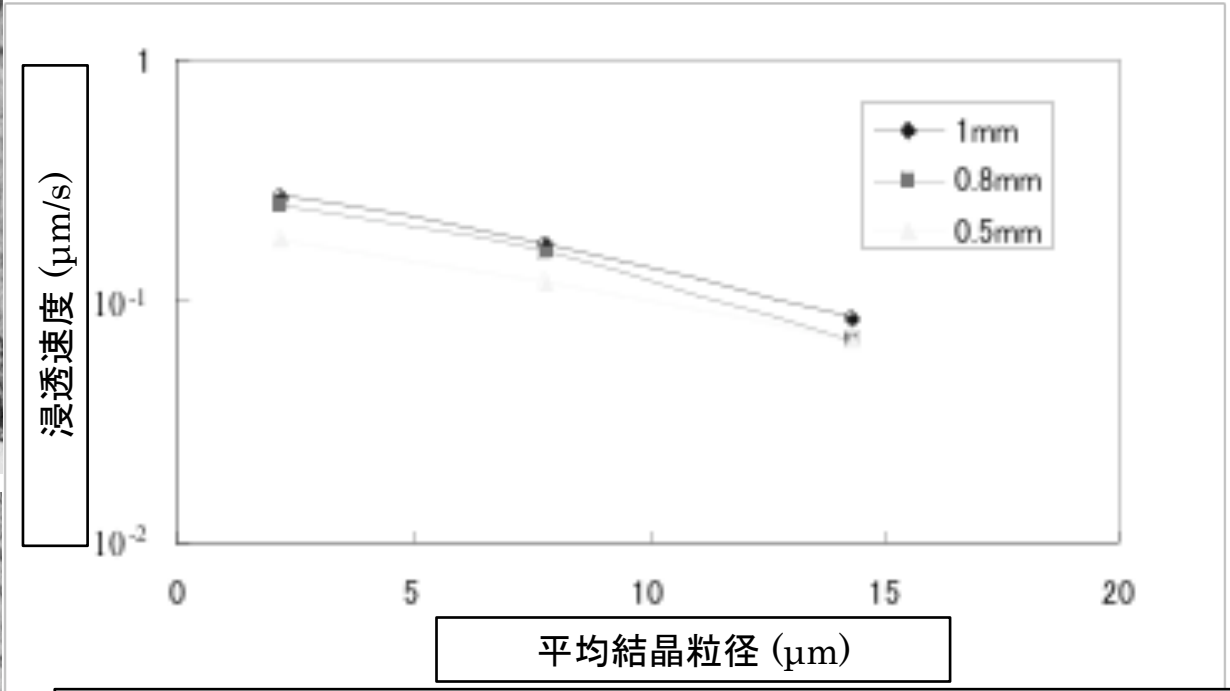
東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

はんだ接合部へのGa浸透





はんだ接合部組織



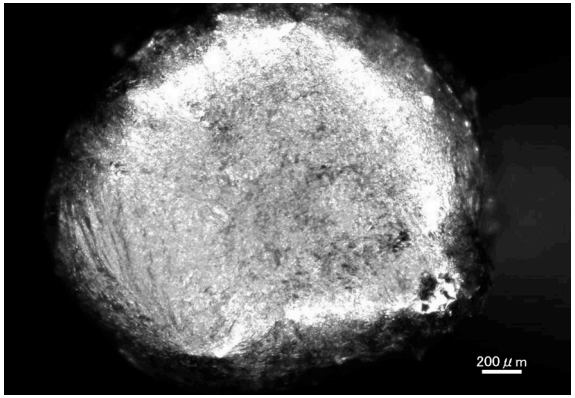
Sn結晶粒径および膜幅とGa浸透速度の関係

園田,細田,今井,須賀:液体Gaによるはんだ接合部の常温分離、MES2007

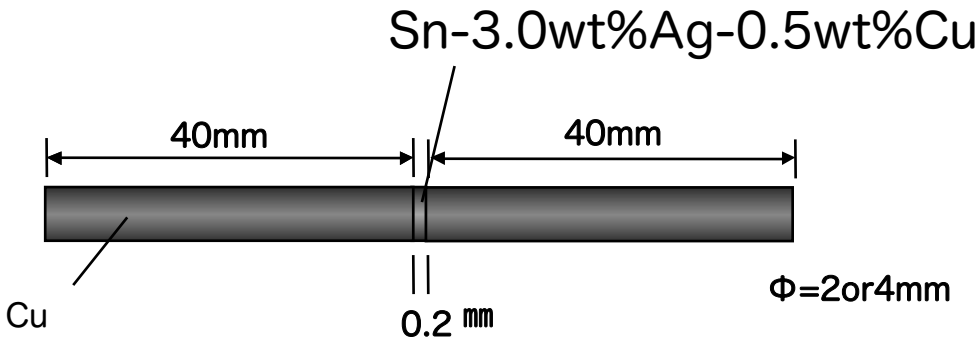
Sn薄膜へのGa浸透は、Snの結晶粒径に大きく依存。

はんだ内のSn結晶粒を制御し、微細な粒子にすることによって、より短時間での分離が見込まれる。

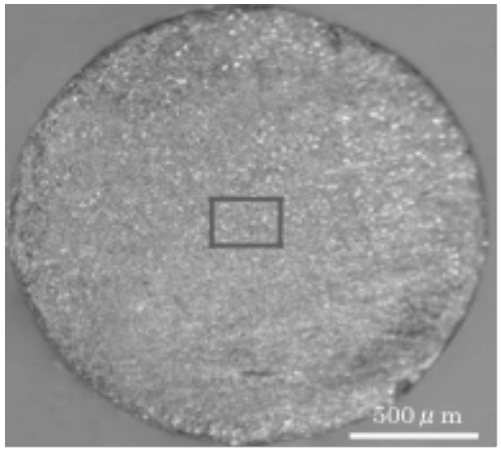
Gaによる分離後の再接合



分離破面（Gaにより覆われている）

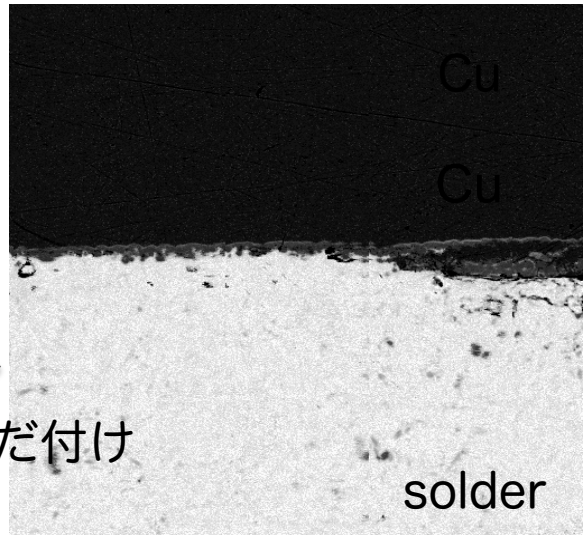


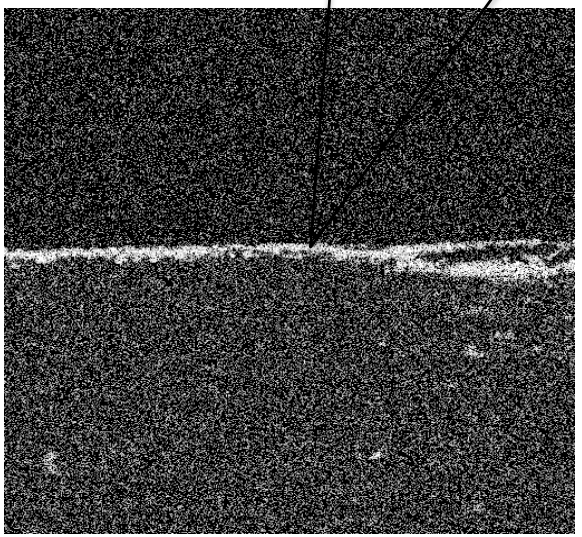
Ga残留3%以下で再接合可能



ワイパーによるGa除去

再はんだ付け





$CuGa_2$

再接合界面

まとめ

- 鉛フリーはんだ(Sn-3.0Ag-0.5Cu) によりはんだ付けした銅の分離
  - 35～50℃、10～90minで、Ga塗布による接合強度低下。
  - はんだのSn結晶粒を微細化することで、より短時間での分離が実現できる。
  - Ga塗布による接合強度の低下は、接合部の面積が大きい場合には温度の影響、面積が小さい場合にはGa塗布量の影響を大きく受ける。
- 分離後の再接合
  - 分離の際、界面にCuGa2を形成、破面からGaを除去してもGaが残留する。
  - 3%以下のGa残留であれば、再はんだ接合によって最大強度の70%の強度が得られる。

NIMS

東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO