

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14028

研究課題名（和文）酸化銀分解反応による金属とシリコン系材料の界面形成機構の解明とその応用

研究課題名（英文）Formation mechanism of interface between metal and silicon-based materials via decomposition of silver oxide and its application

研究代表者

松田 朋己（Matsuda, Tomoki）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：30756333

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：酸化銀の分解反応による銀生成に着目した、Si系材料に対する銀界面形成による表面機能化プロセスの創出に向けて、その界面形成機構の解明を目的として研究を行った。その結果、酸化銀分解反応時に生成する原子スケールの銀によりSi系材料の界面形成が実現することが明らかとなった。また、分解反応および焼結部複合化に基づく複数の界面形成プロセスを提案し、200℃以上における界面機能化を実現した。また、ナノ力学的手法と放射光ナノCTの併用によって、界面および焼結部それぞれの組織と特性の関係をマルチスケールで評価可能な評価アプローチを新たに構築するなど、当初の計画を上回る成果を得ることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、化学的に生じる物質の分解反応とその後の界面構造形成を材料工学的に捉え、従来困難とされてきたシリコン系材料の直接接合を実現するとともに、その界面形成機構の解明に基づいて、界面機能化のための界面制御プロセスの新規提案を行った。界面形成機構において、原子スケール金属の生成が直接接合に寄与することを新規に見出したことは、金属/シリコン系材料だけでなく、他の多様な材料への応用も可能であることを示唆しており、パワーモジュールやフレキシブルデバイス等の多様な応用も考えられ、学術的・社会的意義を有する。また、新提案の評価アプローチはあらゆる界面に応用可能であり、極めて独創的であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to elucidate the formation mechanism for the interface between Si-based materials and silver generated during the decomposition reaction of silver oxide for the realization of surface functionalization process on Si-based materials. As a result, it was found that the interface formation on Si-based materials was realized by the atomic-scale silver produced during the decomposition reaction of silver oxide. Based on the interface formation mechanism, author newly proposed several interface formation processes based on the decomposition reaction and compositing sintered layer, and realized the interfacial bonding above 200 °C. Additionally, author proposed a new evaluation approach that enables us to evaluate the relationship between the microstructure and properties of the interface and sintered part on a multi-scale by the coupling the nanomechanical testing with nanoscale X-ray computed tomography.

研究分野：材料科学

キーワード：ナノ焼結 分解反応 銀生成 シリコン 炭化ケイ素 界面構造 接合

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

Si や SiC といった Si 系材料は , パワーモジュールにおけるパワー半導体材料や太陽電池材料として用いられており , Ag 等の金属と接合されることにより製品化がなされている . このような材料に新たな機能性を付与するためには , 表界面の組織や構造をナノスケールで制御し , 接合等の繋ぎのプロセスを用いたマルチ材料構造化を行うことが必要になる . この Si 系材料に対するマルチ材料化方法として , 従来 , 銀 / ガラスフリット法 [1] やメタライズ処理を経たナノ粒子焼結等 [2] による界面接合が行われてきたものの , 界面構造制御や付加的処理が必要であるなどの制約がある .

これまでに , 酸化銀の還元により生成した銀ナノ粒子の焼結接合法が提案され , 金属だけでなくアルミナ等のセラミックスとの界面接合が達成可能であると報告されている . 申請者は , その研究を更に発展させ , 酸化銀の還元時に銀原子やイオンが生成することでセラミックス表面に銀の初期膜が形成され接合に寄与することを示した [3] . 以上の振る舞いは , 酸化銀の分解反応を用いた接合に特有である . このため , 酸化銀を含む銀前駆体の分解時に生成する物質 , すなわち銀イオンや銀原子等の一時的に存在する物質がセラミックス界面に対して親和性が高いことが類推できる . 申請者は , 酸化銀分解反応が Si 系材料に対して高い界面形成能を有しているものと考え , その界面形成能によって将来的に表面機能化法としての応用が可能であると考えた . そのために , 酸化銀分解反応を用いた Si 系材料における本質的な界面構造の形成機構の解明が必要であると考えられた .

2 . 研究の目的

本研究では , 酸化銀の分解反応を活用した Si 系材料と銀の間に生ずる界面構造の形成機構を明らかにするとともに , 銀イオンや原子 , 並びにナノ粒子の生成を伴う反応プロセス制御を行うことによって新しい表面機能化プロセスを確立することを目的とした .

3 . 研究の方法

本提案法では , 「有機溶剤による還元に伴う分解」と「熱的な分解」の二つの酸化銀分解反応に着目し , 還元剤として単純な構造式を持つエチレングリコール系溶剤を基準として用いて研究を進めた . また研究対象材料として , Si , SiC , SiO₂ を基材として用いた . 提案プロセス確立に向けて , 本研究では , 以下のように 3 つの研究項目を設定し研究を推進した .

(1) Si 材料に対する界面構造形成能の確認に基づくペースト材設計

分解反応の役割を調べるため , 酸化銀と還元剤の割合を任意に変化させて混合したペースト材を作製した . 各割合で作製したペースト材に対して熱分析 (TG-DTA) 測定による分解挙動の検証を行うとともに , Si および SiC に対する界面構造形成能を確認した . 続いて , プロセス温度とプロセス圧力をパラメータとして接合を行い , せん断試験を実施することによって銀 / 基材間の界面強度を測定した . また , 並行して FE-SEM および TEM を用いてその界面構造の観察を行った . 以上の検討を通じて , 酸化銀分解反応による界面構造形成に求められる接合材料要件を調べた .

(2) 透過電子顕微鏡観察に基づく異種材料間界面構造形成機構の解明

昇温過程における分解反応と界面構造の関連性を明らかにするため , A で設計したペースト材を用いてプロセス温度ごとに作製した界面構造を FE-TEM/EDS によって詳細に分析した . 特に , 供試材料として Si に加えて単結晶 SiO₂ および非晶質 SiO₂ を用いて評価を進め , 界面構造形成機構に関して考察を行った .

(3) 分解反応の機能化に向けたプロセス設計

界面構造および特性の検討に加えて , 焼結銀層自体の微細組織・特性の評価を進めた . 銀ナノ粒子焼結および本プロセスそれぞれにより形成される焼結銀層の力学特性の比較を行い , 機能化に向けた接合材料を検討した . この検討に基づき , 界面と焼結層双方の特性を向上させるための , 金属と酸化銀の複合化を行うとともに Si への接合に供した . それら複合化による効果を静的および熱処理後の接合部微細組織観察 (FE-SEM, EBSD) およびせん断強度試験により評価した .

4 . 研究成果

4.1 Si 材料に対する界面構造形成能の確認に基づくペースト材設計

本分解反応による銀生成プロセスによって、焼結現象を用いた Si および SiC の直接界面接合を実現した [4] . その界面構造形成の特徴として、接合対象を問わず、酸化銀の熱分解温度を境界として界面構造が変化することが分かった . 酸化銀ペーストを用いて 300 および 500 で接合した Si/Ag および SiC/Ag の界面観察結果を図 1 に示す . 300 接合では、いずれの界面も 5 nm 程度の SiO_x 層が存在する一方で、500 接合では、数 nm の銀粒子を内包した 50 nm 程度の SiO_x 層が形成されることが分かった . 研究項目 (2) で実施した、これらの界面ナノレベル構造観察ならびに分子動力学計算の結果、分解反応時の原子スケール銀の生成が Si 系材料への界面接合を可能にすることがわかった . この原子スケール銀の生成挙動に着目し、本プロセスを Si_3N_4 ならびに AlN 等に応用した結果、いずれの材料に対しても界面接合を実証した [5] .

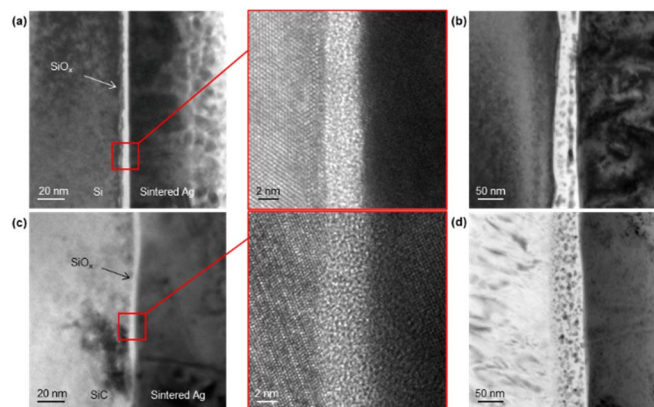


図 1 酸化銀分解反応を用いて作製した Si/Ag および SiC/Ag 界面の FE-TEM 観察結果 . Si/Ag 界面 : 接合温度 (a) 300 , (b) 500 . SiC/Ag 界面 : 接合温度 (c) 300 , (d) 500 [4] .

図 2 は、酸化銀と還元剤 (ジエチレングリコール) の混合ペーストを用いて、60 での予熱および 300 での接合を行った接合体のせん断強度結果を示しており、予熱時間の変化によって酸化銀と還元剤の割合を変化させている . その結果、酸化銀に対して還元剤の適正量が存在することがわかった [6] . 特に、過剰な還元剤は還元剤残留、還元剤の不足は酸化銀残留によってそれぞれ接合性を阻害することがわかった . これらの結果より、Ag/ SiO_x 界面形成温度は還元剤の最終分解温度と相関があることが示唆された . すなわち、低温での界面形成には、低級の還元剤を用いた酸化銀分解による銀生成あるいは低温分解可能な銀化合物の分解による銀生成が有効であると考えられた .

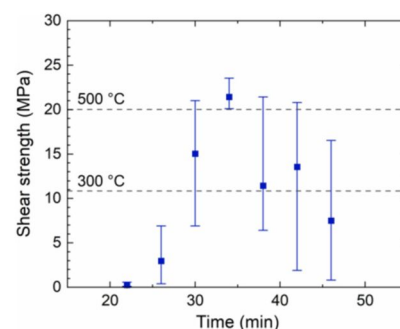


図 2 酸化銀分解反応を用いて 300 で接合した Si/Ag 接合体における混合ペーストの予熱時間と接合体強度の関係 [6] .

4.2 透過電子顕微鏡観察に基づく異種材料間界面構造形成機構の解明

上述の通り、酸化銀の分解反応による Si との界面形成においては、分解時の Ag 生成が重要な役割を担うものと推察された . 酸化銀の熱分解温度以上においては、酸化銀の自発的分解過程において、酸化銀-Si 間で O の交換反応が連続的に生じることにより Ag を内包した中間層を形成するものと考察される [4, 7] . また、酸化銀の熱分解温度以下の界面形成現象を明らかにするために、単純な分解反応を示すシュウ酸を用いた検討を実施した . その結果、シュウ酸の分解温度以上の 240 において界面強度が発現することが認められた [submitted] . また、シュウ酸分解を用いて作製した Si/Ag, 単結晶 SiO_2/Ag および非晶質 SiO_2/Ag 界面の観察を行ったところ、還元剤による酸化銀分解によって形成される界面と同様の構造であることが明らかとなった . 以上の検討から、4.1 で述べた低温分解可能な銀化合物分解を用いた界面形成の可能性が実証されるとともに、基本的な界面構造形成機構は、分解時の原子スケール Ag の生成によって初期界面が形成され、その後、ナノ・マイクロスケール Ag の焼結により界面接合部が形成されるものであることが示された .

4.3 分解反応の機能化に向けたプロセス設計

酸化銀分解反応によって、Ag と Si 系材料との界面は基本的に良好に形成される一方、残留酸化銀によって焼結銀層自体の特性が低下する傾向があることが分かった . そこで、酸化銀/Ag あるいは酸化銀/Cu の複合化による特性向上を試みた . その結果、酸化銀/Ag は酸化銀単体と比べて、250 の接合において約 2.5 倍強度を向上させることに成功した . また、250 における高温放置試験に関しては、酸化銀/Ag (接合対象 : Si) と酸化銀/Cu (接合対象 : Cu) のいずれの接合材料においても、1000h 熱処理を行った時点で酸化銀単体と比べて約 1.5 倍の強度を獲得することに成功した . 従って、Si 系材料を対象とした表面機能化法として、分解反応による原子スケール銀生成に加えて、焼結層と界面双方の強度バランスを実現する複合化が重要であることが示された .

上記のような分解反応を機能化させるプロセス提案に加えて、作製した界面・焼結層のマルチスケール特性の評価を可能にする、界面のナノ力学的手法ならびに放射光ナノトモグ

ラフィを組み合わせた新たな評価アプローチ手法を構築した。図3は、このアプローチを上記の Ag-Cu 複合層に応用した結果を示している。接合後に熱処理によって作製した接合部組織から、集束イオンビームを用いてマイクロスケールのドックボーン試験片を作製し、Spring-8 放射光によって Ag, Cu, Cu₂O および空隙からなる構造を同定した。そして、同一の試験片に対してマイクロスケール引張試験を行った結果、焼結層内部の Ag/Cu₂O 界面を起点として破壊が進行すること、また、Ag-Cu 複合層に由来して局所的な破壊抵抗が向上していることが認められ、ミクロ破壊過程の直接観測と破壊因子を世界で初めて明らかにした[8]。

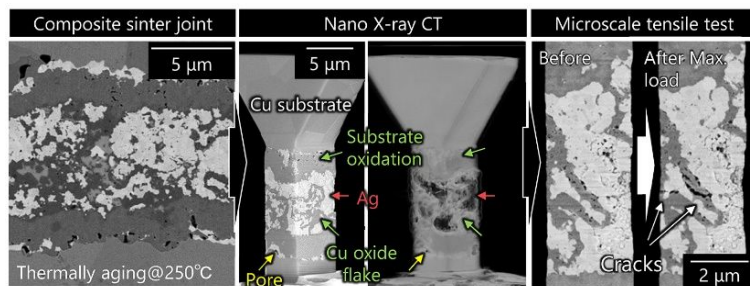


図3 界面・焼結層のマルチスケール特性評価を可能にする、ナノ力学的手法と放射光ナノトモグラフィを組み合わせた新たな評価アプローチ手法[8]。

<引用文献>

- [1] Cho, Acta Mater. 70, 1 (2014)
- [2] Li, J. Mater. Proc. Technol. 215, 299 (2015)
- [3] K. Asama, T. Matsuda et al., Mater. Sci. Eng. A 702, 398 (2017).
- [4] T. Matsuda et al., Sci. Rep. 8, 10472 (2018).
- [5] K. Motoyama, T. Matsuda et al., J. Electron. Mater. 47, 5780 (2018).
- [6] K. Inami, T. Matsuda et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 186, 196 (2020).
- [7] T. Matsuda et al., J. Smart Proc. 8, 177 (2019).
- [8] T. Matsuda et al., Mater. Des. 206, 109818 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 MATSUDA Tomoki, INAMI Kota, MOTOYAMA Keita, SANO Tomokazu, HIROSE Akio	4. 巻 8
2. 論文標題 Formation Process of the Interface in the Ag/Si Joints by the Decomposition Reaction of Ag ₂ O	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Smart Processing	6. 最初と最後の頁 177 ~ 183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7791/jspmee.8.177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Tomoki, Inami Kota, Motoyama Keita, Sano Tomokazu, Hirose Akio	4. 巻 8
2. 論文標題 Silver oxide decomposition mediated direct bonding of silicon-based materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10472-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-28788-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Motoyama Keita, Matsuda Tomoki, Sano Tomokazu, Hirose Akio	4. 巻 47
2. 論文標題 AlN-to-Metal Direct Bonding Process Utilizing Sintering of Ag Nanoparticles Derived from the Reduction of Ag ₂ O	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 5780 ~ 5787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-018-6504-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 松田 朋己、伊波 康太、本山 啓太、佐野 智一、廣瀬 明夫	4. 巻 25
2. 論文標題 酸化銀分解反応によるシリコン系材料の直接接合とその接合機構	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 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 (Mate2019) 論文集	6. 最初と最後の頁 353 ~ 358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inami Kota、Matsuda Tomoki、Kawabata Rei、Sano Tomokazu、Hirose Akio	4. 巻 31
2. 論文標題 Lowering bonding temperature for silver sintering to silicon and silicon carbide using silver oxide decomposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 16511 ~ 16518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-020-04205-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Tomofumi、Takesue Masafumi、Matsuda Tomoki、Sano Tomokazu、Hirose Akio	4. 巻 31
2. 論文標題 Thermal stability and characteristic properties of pressureless sintered Ag layers formed with Ag nanoparticles for power device applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 17173 ~ 17182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-020-04265-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Tomoki、Yamada Seigo、Takeuchi Akihisa、Uesugi Kentaro、Yasutake Masahiro、Sano Tomokazu、Ohata Mitsuru、Hirose Akio	4. 巻 206
2. 論文標題 Fracture behavior of thermally aged Ag-Cu composite sinter joint through microscale tensile test coupled with nano X-ray computed tomography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials & Design	6. 最初と最後の頁 109818-1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matdes.2021.109818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 川端 玲、松田 朋己、小椋 智、佐野 智一、廣瀬 明夫	4. 巻 27
2. 論文標題 酸化銀分解反応に基づく金属-シリコン基板間の低温接合プロセスの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 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 (Mate2021) 論文集	6. 最初と最後の頁 221 ~ 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田 晴悟、松田 朋己、小椋 智、佐野 智一、廣瀬 明夫	4. 巻 27
2. 論文標題 Ag/Cu複合焼結層に及ぼす熱時効の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 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 (Mate2021) 論文集	6. 最初と最後の頁 215 ~ 220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Tomoki Matsuda, Kota Inami, Keita Motoyama, Tomokazu Sano, Akio Hirose
2. 発表標題 Silicon-silver direct joining process using in-situ generation of silver nanoparticles derived from the decomposition of silver oxide microparticles
3. 学会等名 European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Process (EUROMAT) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoki Matsuda, Kota Inami, Tomokazu Sano, Akio Hirose
2. 発表標題 Low-temperature metal-to-silicon joining using silver oxide decomposition without the metallized layer of substrate
3. 学会等名 The 72nd IIW Annual Assembly and International Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川端玲、松田朋己、佐野智一、廣瀬明夫
2. 発表標題 酸化銀還元反応を利用した金属 窒化ケイ素基板の接合
3. 学会等名 溶接学会 2019年度秋季全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 五十嵐友也、松田朋己、佐野智一、廣瀬明夫
2. 発表標題 酸化銅還元反応を利用した焼結接合法における酸化銅形態が接合性に及ぼす影響
3. 学会等名 溶接学会 2019年度秋季全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田朋己、伊波康太、佐野智一、廣瀬明夫
2. 発表標題 酸化銀還元焼結による-Siリコン基板直接合
3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 秋季大会 (MES2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoki Matsuda, Keita Motoyama, Kota Inami, Tomokazu Sano, Akio Hirose
2. 発表標題 SiC direct joining using silver oxide decomposition
3. 学会等名 4th International Conference on Nanojoining and Microjoining 2018 (NMJ2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoki Matsuda, Keita Motoyama, Tomokazu Sano, Akio Hirose
2. 発表標題 Silver Oxide Decomposition Assisted Direct Bonding of Silicon Carbide
3. 学会等名 Materials Science & Technology 2018 (MS&T18)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松田 朋己、伊波 康太、本山 啓太、佐野 智一、廣瀬 明夫
2. 発表標題 酸化銀分解反応によるシリコン系材料の直接接合とその接合機構
3. 学会等名 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 (Mate2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川端 玲、松田 朋己、小椋 智、佐野 智一、廣瀬 明夫
2. 発表標題 酸化銀分解反応に基づく金属-シリコン基板間の低温接合プロセスの開発
3. 学会等名 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 (Mate2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 晴悟、松田 朋己、小椋 智、佐野 智一、廣瀬 明夫
2. 発表標題 Ag/Cu複合焼結層に及ぼす熱時効の影響
3. 学会等名 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 (Mate2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 晴悟、松田 朋己、小椋 智、佐野 智一、廣瀬 明夫
2. 発表標題 高温放置試験におけるAg/Cu 複合層の焼結挙動に及ぼす金属基板の影響
3. 学会等名 溶接学会 2020年度秋季全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川端玲、松田朋己、佐野智一、廣瀬明夫
2. 発表標題 酸化銀還元反応を用いた銀-シリコン基板接合プロセスの低温化
3. 学会等名 第30回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2020)秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Matsuda Tomoki, Inami Kota, Motoyama Keita, Sano Tomokazu, Hirose Akio
2. 発表標題 Formation process of interfacial structure in Ag/Si joint during Ag ₂ O decomposition
3. 学会等名 The 73rd IIW Annual Assembly and International Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関