

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360322

研究課題名(和文)還元反応を利用したナノ粒子その場生成による低温接合法の開発とマイクロ接合への適用

研究課題名(英文) A Low-Temperature Bonding Process Using Nanoparticles Derived from Reduction Reaction and Its Application to Micro Joining

研究代表者

廣瀬 明夫 (Hirose, Akio)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70144433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円、(間接経費) 4,140,000円

研究成果の概要(和文)：酸化銀などの金属酸化物を有機溶剤で還元した際に生成する金属ナノ粒子の低温焼結機能を利用して、各種金属を低温で接合する接合法を開発した。本接合法により金、銅、ニッケル、アルミニウムが接合可能であった。自然酸化膜のない金は直接接合可能であり、銅、ニッケルは表面の自然酸化膜が接合過程で還元されて被接合材金属との直接接合が達成された。一方、アルミニウムのように酸化物が還元できない金属は、アルミニウムの自然酸化膜を介して接合が達成されることが分かった。また、銅の接合では、酸化銀に酸化銅を一定の割合まで添加した混合ペーストを用いることで、酸化銀のみを用いた場合より接合性が向上することが分かった。

研究成果の概要(英文)：We have developed a low-temperature bonding process utilizing low-temperature sintering ability of nanoparticles derived from reducing metallic oxides, such as the silver oxide, by organic solvents. Gold, copper, nickel and aluminum can be bonded using this bonding process. Gold having no surface oxide layer has been directly bonded by sintered silver particles. In copper and nickel, bonding has been accomplished after reducing their natural oxides layers by the organic solvents during bonding process. Bonding of aluminum has been achieved through its natural oxide layer, which cannot be reduced by the organic solvents. Bondability of copper has been improved by applying a paste made by mixing the copper oxide with the silver oxide to an adequate ratio.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：接合 ナノ材料 界面制御 焼結 還元反応 有機溶剤 実装

1. 研究開始当初の背景

金属の粒子径が減少しナノレベルになると、比表面積が大きくなり、表面エネルギーの効果で、融点が低下することが知られている。筆者らは、このようなナノ粒子の表面活性機能を接合材として利用し、バルク金属同士を低温で自己焼結的に接合する新しい接合プロセスを提案するとともに、エレクトロニクス実装への適用を提唱した。この接合法は、学術的のみならず社会的、工業的にも注目され、その後、筆者らの研究を参照して多くの類似研究が発表されている。現在では、ナノ粒子を用いた接合は新規のエレクトロニクス実装法として一般に認知されており、一部実用化適用も始まっている。

本接合法では、接合材料としてナノ粒子を有機物で被覆した有機 - 銀複合ナノ粒子を用いる。これによって、大気中でもナノ粒子の酸化や凝集を防止し、粒子のハンドリングを容易にできる。また、接合は有機保護膜が加熱によって分解しナノ粒子の機能が発現することを契機として進行し達成される。一方、本プロセスの問題点は、接合材料として、予め有機 - 銀複合ナノ粒子を作製する過程が必要なことと、接合時にナノ粒子を被覆する有機保護膜が接合阻害要因となることである。前者に関しては、接合に適用できる特性を有するナノ粒子の開発と作製を必要とし、トータルプロセスの複雑化と高コスト化が課題となる。後者に関しては、安定した独立分散ナノ粒子を得るためには、有機保護膜とナノ粒子がある程度強く結合することが望ましいが、これは一方では接合時の阻害因子となり、接合温度の低温化、接合時間の短時間化、加圧力の低減に対してボトルネックとなる。ナノ粒子適用接合法を広く実用化するためにはこれらの問題を解決することが要望されている。

2. 研究の目的

本研究では、上記のナノ粒子適用接合法の問題点を解決すべく、接合過程において金属酸化物の還元反応を誘起することで、金属ナノ粒子をその場生成し焼結接合するプロセスの提案と確立を行う。本プロセスでは、有機殻を有しないナノ粒子が、即座に焼結するため、ナノ粒子の低温焼結機能をより有効に利用でき、さらに低温、低加圧での接合が実現できる。研究期間で以下の事項を明らかにすることを具体的な研究目的とした。

貴金属化合物の還元溶剤による還元過程とナノ粒子生成・焼結挙動の解明

各種被接合材に対する接合性評価

における接合機構の解明

エレクトロニクス実装への適用性評価

3. 研究の方法

(1) 還元反応によるナノ粒子生成・焼結挙動の解明

供試材料としては、銅、銀の酸化物に還元

溶剤として主としてエチレングリコール系溶剤を適用し、これらをペースト化して用いた。還元反応によるナノ粒子生成とその焼結過程については、示差走査熱量 (DSC) 分析、示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により検討した。これにより、金属酸化物と溶剤の最適混合比率とナノ粒子焼結温度を明確化し、接合適用する際のプロセス条件選定の基礎とした。

(2) 各種被接合材に対する接合性評価

被接合材として、エレクトロニクス適用を想定して、金 (めっき)、ニッケル (めっき)、銅、アルミニウムを用い、接合温度、接合時間、接合加圧力をパラメータとして接合試料を作製し、接合強度試験により接合性を評価した。また、接合試験片の破壊形態を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、TEM により観察、解析し、接合強度と各接合パラメータとの関連を考察した。

(3) 接合機構の解明

接合部を、FE-SEM、TEM により観察し、接合部の焼結状態、界面での接合状態を明確化するとともに、この過程に及ぼす接合パラメータ、ペースト種、被接合材料種の影響を検討し、接合機構の解明を行った。また、接合、焼結過程については、分子動力学 (MD) シミュレーションによる検証も行った。

(4) エレクトロニクス実装への適用性検討
ここまで確立した接合プロセスを、エレクトロニクス実装へ適用し実用化するために、接合部の強度、熱疲労特性の観点からの評価を行った。

4. 研究成果

(1) 還元溶剤による酸化物の還元過程とナノ粒子生成・焼結挙動について、検討を行った結果、酸化銀や酸化銅は、ヒドロキシル基を有する溶剤で還元可能であり、ポリエチレングリコール系溶剤で酸化銀を還元する場合、100 ~ 150 で酸化銀の還元反応を生じ銀ナノ粒子が生成することが分かった。また、溶剤の分子量が小さくなるほどその還元温度が低温化して、低温からナノ粒子の生成が可能であることも分かった。これは、単位体積当たりに含まれる官能基数が、低分子量の溶剤ほど多くなるためであると推察された。加熱に伴うナノ粒子の生成・焼結挙動は大きく3段階の過程で進行することが分かった。第1段階は酸化銀分解反応によるピークより低温領域で生じ、酸化銀の表層でわずかに分解反応が起こり 10nm 以下の銀ナノ粒子が生成し始める。次の段階は残りの酸化銀が分解して銀ナノ粒子が生成し焼結するプロセスであるが、この焼結過程は一旦停滞する。これは焼結層に残留した有機成分の影響であり、250 より高温側に加熱することで有機成分が分解すると再び焼結が進行する。第1段階の焼結時に生成する 10nm 以下のナノ粒子は大きな焼結駆動力を有するため、最終

的なナノ粒子の焼結性はこの第1段階のナノ粒子の生成量が多くなるほど向上することが明らかとなった。ポリエチレングリコール系溶剤で酸化銀を還元する場合、ジエチレングリコール (DEG) を用いた場合に第1段階でのナノ粒子生成量が多く、高い焼結性を示すことが分かった。

これらのペーストを用いて接合実験を行った結果、図1に示すように、DEGペーストが最も低温、低加圧での接合性に優れ、接合温度250、接合加圧力5MPaの条件下で引張強さ50MPaを超える接合強度が得られることが分かった。これは、同条件で接合した有機銀複合ナノ粒子を用いた接合材の強度を上回った。

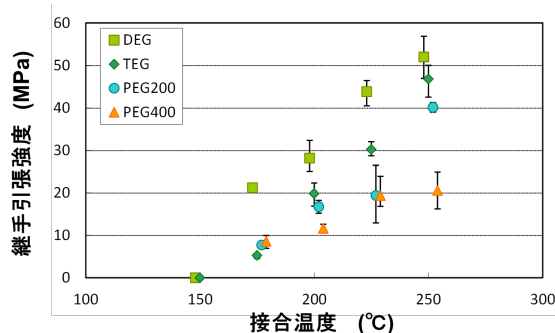


図1 接合強度に及ぼす各種還元溶剤の影響：ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール (TEG)、ポリエチレングリコール 200 (PEG200)、ポリエチレングリコール 400 (PEG400)、加圧力 5MPa、接合時間 5分

(2) 分子量の異なるエチレングリコール系還元溶剤を用いた各種酸化銀ペーストを用いて銅、ニッケルおよびアルミニウムを接合し、接合性に及ぼす溶剤種の影響を評価した。その結果、図2に示すように、接合過程で酸化皮膜の還元が可能な銅およびニッケルではポリエチレングリコール 400 (PEG400) で、酸化皮膜が還元されないアルミニウムではジエチレングリコール (DEG) で最も高いせん断強度が得られた。銅およびニッケルでは分子量の大きい PEG400 が高温まで接合層内に残留し、基材表面に形成されている自然酸化皮膜を還元することにより、銅およびニッケルと焼結銀との直接接合が達成された。

一方、アルミニウムでは、アルミニウム酸化皮膜上に銀が焼結することにより接合を達成しており、低温からナノ粒子を生成して高い焼結性を示す DEG を用いることで、焼結銀層の緻密化により接合面積が増大し、せん断強度が増加することがわかった。

これらの結果を受けて、銅の接合において、より分解温度の高いポリエチレングリコール 1000 (PEG1000) を粘性調整用のアルコール系溶剤で希釈した溶剤を用いると、余剰溶剤の残留による加圧時のペーストの排出を防ぎ、PEG400 より緻密な焼結銀層を形成することができた。これにより、銅基材全体で銅と

銀の直接接合を達成し、30MPa 以上のせん断強度が得られた。また、アルミニウムの接合においては、より還元温度の低いエチレングリコール (EG) と DEG の混合溶剤を用いることで、EG が室温から酸化銀を還元し、それに伴い酸化銀粒子および銀ナノ粒子の再配列が生じ、より緻密な焼成銀層を形成することで 10MPa のせん断強度が得られた。

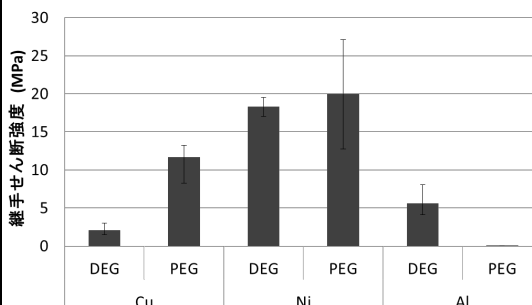


図2 銅、ニッケル、アルミニウムの接合強度に及ぼす還元溶剤種の影響：接合温度 300、加圧力 5MPa、保持時間 5分

(3) 酸化銀ペーストを用いた接合プロセスの最適化に関して、金めっき銅試験片に対して、接合温度の低温化、接合加圧力の低加圧化を検討した。その結果、前者については、エチレングリコール系溶剤の中で最も主鎖の短いエチレングリコール (EG) を用い酸化銀の粒度を制御することで、接合温度 150 (加圧力 5MPa、接合時間 5分) で接合を達成できた。また、後者については、溶剤添加量、昇温速度が接合性に影響することが明らかになり、エチレングリコール (DG) を溶剤として用いた場合、溶剤添加量を最適化し、昇温速度 180 /min、保持時間 30min の条件で、0.5MPa の加圧下においても最大 23MPa のせん断強度が得られることが分かった。

さらに、めっき無し銅試験片の接合では、酸化銀に酸化銅を一定の割合まで添加した混合ペーストを用いることで、酸化銀のみを用いた場合より接合性が向上することが分かった。酸化銀に酸化銅を 15% まで添加し、ポリエチレングリコール (PEG) 400 と PEG1000 の混合溶剤を用いたペーストによる接合 (接合温度 300、加圧力 5MPa) で、20MPa 以上の接合強度達成し、かつイオンマイグレーション耐性が酸化銀ペーストを用いた場合より 5.1 倍向上することが分かった。

(4) 各種被接合材料における接合機構を検討した結果、銅、ニッケルのように熱力学的にその酸化物が溶剤の分解により生成する炭素で還元可能な金属については、表面の自然酸化膜が接合過程で還元されて銀と被接合材金属との直接接合が達成された (図3 (a))。一方、アルミニウムのように酸化物が還元できない金属は、残留したアルミニウムの自然酸化膜を介して接合が達成されるこ

とが分かった(図3(b))。また、このことから酸化銀ペーストによるアルミナ酸化物の接合が可能であることが示唆された。

金、銅、ニッケルの接合に関しては、接合強度はエレクトロニクス実装に用いられている鉛リッチ高温はんだの接合強度を上回る強度が達成でき、高温対応の実装に適用可能性があることが示された。

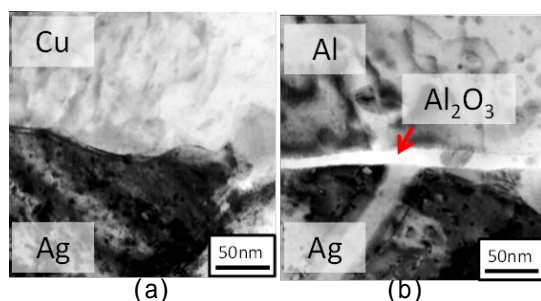


図3 接合界面の透過型電子顕微鏡観察結果：(a)銅接合部、(b)アルミニウム接合部

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 16 件)

T. Ogura, T. Yagishita, S. Takata, T. Fujimoto and A. Hirose, "Bondability of copper joints formed using a mixed paste of Ag_2O and CuO for low-temperature sinter bonding," *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 6, pp. 860-865 (2013) 査読有. DOI: 10.2320/matertrans.MD201202

T. Yagishita, T. Ogura and A. Hirose, "Effect of polyethylene glycols with different polymer chain lengths on the bonding process involving in situ formation of silver nanoparticles from Ag_2O ," *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 6, pp. 866-871 (2013) 査読有. DOI: 10.2320/matertrans.MD201201

S. Takata, T. Ogura and A. Hirose, "Effects of solvents in polyethylene glycol series on the bonding of copper joints using Ag_2O paste," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, pp. 507-515 (2013) 査読有. DOI: 10.1007/s11664-012-2354-5

T. Ogura, M. Nishimura, H. Tatsumi, W. Takahara and A. Hirose, "Interfacial Bonding Behavior between Silver Nanoparticles and Gold Substrate Using Molecular Dynamics Simulation," *Materials Transactions*, Vol. 53, pp. 2085-2090 (2012) 査読有. DOI: 10.2320/matertrans.MB201201

T. Ito, T. Ogura and A. Hirose, "Effects of Au and Pd Additions on

Joint Strength, "Electrical Resistivity and Ion-migration Tolerance in Low-temperature Sintering Bonding using Ag_2O Paste," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, pp. 2573-2579 (2012) 査読有. DOI: 10.1007/s11664-012-2167-6

廣瀬明夫, 高温使用環境に適合した鉛フリー接合技術, 電子情報通信学会論文誌C, Vol. J95-C, pp.271-278 (2012) 査読有

その他 11 件

〔学会発表〕(計 31 件)

A. Hirose, T. Ogura and S. Takata, "Metal-to-metal bonding process using Ag nanoparticles derived from reduction of Ag_2O by polyethylene glycols," International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2013), Las Vegas, USA, Dec. 2-6, 2013 (招待講演).

A. Hirose, "Joining Technology through Sintering of Nano Scale Particles," International Conference on Nanojoining and Microjoining (NMJ 2012), Tsinghua University, Beijing, China, Dec. 2-5, 2012 (招待講演).

A. Hirose, "Low-temperature joining technique for electronics packaging by sintering of nano-scale Ag particles," International welding/Joining Conference (IWJC2012), Jeju, KOREA, May 8-11, 2012 (基調講演).

A. Hirose, N. Takeda, H. Tatsumi, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morida, "Low Temperature Sintering Bonding Process Using Ag Nanoparticles Derived from Ag_2O for Packaging of High-temperature Electronics," International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2011), Quebec, Canada, Aug. 1-5, 2011 (招待講演).

A. Hirose, T. Ogura, Y. Konaka, E. Ide and T. Morita, "Effects of Particle Size and Solvent on Bondability of Metal-to-Metal Bonding Using Silver Nanoparticle Paste," *Materials Science & Technology 2011 (MS&T11)*, Columbus, Ohio, USA, Oct. 16-20, 2011 (招待講演).

その他 26 件

〔図書〕(計 1 件)

廣瀬明夫 他、技術情報協会、精密加工と微細構造の形成技術、2013、701-709

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 明夫 (HIROSE, Akio)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70144433

(2) 研究分担者

佐野 智一 (SANO, Tomokazu)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30314371

小椋 智 (OGURA, Tomo)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90505984