

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760267

研究課題名(和文)有機酸塩の生成・分解反応を用いた電子デバイスの低温接合に関する研究

研究課題名(英文) A study of low-temperature bonding of electronic device by using organic salt formation/decomposition reaction

研究代表者

小山 真司 (KOYAMA, Shinji)

群馬大学・理工学研究院・助教

研究者番号：70414109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円、(間接経費) 510,000円

研究成果の概要(和文)：電子機器の小型化に伴い工業プロセスにおいて、低温接合の検討が進められている。しかしながら電極材料表面は酸化皮膜に覆われており、低温での接合を妨げている。よって低温・低荷重で強度を有する接続部を形成するための経済的な方法が必要とされている。先の研究でSnとCuの接合面をギ酸により改質することで、低温で強度を有する接続部の形成が可能であることを明らかにした。本研究では、Cu/Cu、Al/Al、Al/CuおよびSUS304/Al合金の接合面に対する改質効果を検討した。その結果、CuとAlのギ酸塩の生成と分解反応により接合中に原子面が露出することで、低温で高い接続強度が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The application of low-temperature bonding in industrial processes has been explored in an effort to miniaturize electronic equipment. However, low-temperature bonding has been difficult to achieve because of the presence of oxide films, which inhibits the proper bonding. An economical method to obtain a high-strength joint at a low temperature and load is required. Earlier research showed that surface modification with formic acid decreased the bonding temperature in the solid-state bonding of Sn and Cu. Therefore, in this investigation we aimed to obtain a deeper understanding of the effect of surface modification on the performance of a solid-state bonded joint of Cu/Cu, Al/Al, Al/Cu and SUS304/Al alloy. When surface modification is applied, it is clarified that a high-tensile-strength joint is obtained at a low temperature because metallic Cu and Al are exposed as a result of the decomposition of formate in the bond interface at a low bonding temperature.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：微細プロセス技術

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 携帯電話に代表されるように、小型化される電子機器のニーズは増加し、それを支える実装技術としてパッケージングの多様化やリード間ピッチの微細化が急速に加速している。また、従来のソルダペーストでは溶解を伴うため、高密度化への限界が指摘されている。今後のさらなる高精細化、あるいは耐熱性の低い樹脂製部品や機械的強度の低い部品などの直接接合を考える場合、溶解接合での課題である位置決め精度、マクロな金属間化合物にとらわれない固相接合で、低温・低荷重で高い接続強度の得られる安価な接合法が求められているのが現状である。

(2) 申請者らの以前の研究で、Pb フリーはんだおよび部品端子めっきの主要元素である Sn と各種配線材料 (Sn, Cu, Ni) 間の固相接合を行った結果、酸化皮膜が接合面に残留すると接合強度が著しく低下し、高い接続強度を有する接続部を得るには高温・高荷重が必要であることが分かった。そこで申請者らは、電子部品の接続部に用いられる主要材料 (Sn, Cu, Ni) の酸化皮膜を、接合前に有機酸中で煮沸することにより表面改質することを試みた。その結果、酸化皮膜の還元除去および有機酸との反応生成物 (例えばギ酸を用いた場合、約 100 で熱分解することより金属原子面が露出) の生成により改質処理を施さなかった場合に比べ、100 以上低い接合温度で Sn の母材強度を有する接続部が得られることを明らかにした。しかしながら今後の航空宇宙機器などの高信頼性を有した接続部あるいは本接合法の汎用性を考えた場合、はんだレス接合、さらにはステンレス鋼などの構造用部材への応用利用が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

(1) これまでの検討結果をもとに、有機酸の還元作用を利用した Cu/Cu、Al/Al、Al/Cu 間のはんだレス直接固相接合を実施し、低温・低荷重で高い接続強度を有する接続部の形成技術を検討する。本技術の確立により、24 時間操業している電子デバイス製造工場 (はんだ槽は熔融保持されている) を考慮すると、消費エネルギーの低減に大きく寄与できるものと考えられる。また固相状態で接合するため、接合部の微細化の歩留まりを解消する工法として期待でき、接合界面の脆弱層の形成を最小限に抑えられることから、医療用デバイス、自動車および航空宇宙機器などの高い信頼性が要求される接続部にも対応可能であり、電子機器の長寿命化が期待できる。

(2) 自動車をはじめとする輸送機械は、エネルギー効率向上のため、より一層の軽量化が求められている。そこで本申請研究では、これまでの検討結果をもとに、SUS304/Al 合金間の直接固相接合を実施し、接合条件の緩和技術の開発を試みた。本技術の確立により幅広いニーズに対応できる要素技術へと発展することが期待される。

## 3. 研究の方法

(1) クエン酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 直接固相接合：試験片は 1.2 mm の Cu ワイヤと 15 x 15 x 5 mm<sup>3</sup> の Cu 板を用いて、Cu 板のみエメリー紙により 4000 番まで研磨後、アセトンにより超音波洗浄した。改質処理、すなわち金属塩の生成は、両試験片を煮沸させたクエン酸水溶液に浸漬することで実施した。接合は真空中にて接合荷重および時間をそれぞれ 588 N および 900 s に設定し、接合温度を 423~673 K に変化させ、Cu ワイヤを 5.0 mm のステンレス製丸棒の側面で加圧することで行った。得られた継手の界面強度はピール試験により評価し、ピール試験後の破面および接合界面を SEM により観察した。

(2) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Al/Al 直接固相接合：接合面となる純 Al 表面はエメリー紙を用いて 800 番まで研磨仕上げ、その後に NaOH 水溶液に浸漬、引き続きギ酸中にて煮沸の 3 条件の接合面を準備した。接合は、真空中にて接合圧力を 6 MPa、接合温度を 673~813 K に変化させて行った。その後、引張試験を行った。

(3) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Al/Cu 直接固相接合：接合面となる純 Cu 表面はエメリー紙を用いて 4000 番まで機械研磨仕上げした。一方、Al 表面は電解研磨により仕上げた。また電解研磨仕上げした表面を NaOH 水溶液に浸漬することで表面改質処理を施し、引き続きギ酸中で煮沸することにより金属塩生成処理を施した。接合は、真空中にて接合圧力を 6 MPa、接合温度を 733~793 K に変化させて行った。その後、引張試験および組織観察を行った。

(4) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による SUS304/Al 合金の直接固相接合：ステンレス鋼の接合面はエメリー紙により 4000 番まで機械研磨、Al 合金の接合面はエメリー紙により 1200 番まで機械研磨後、電解研磨により仕上げた。改質処理、すなわち金属塩の生成は、沸騰させた NaOH 水溶液中に Al 合金試験片を浸漬後、沸騰させたギ酸中に浸漬することで行った。接合は、真空中にて接合圧力 6 MPa、接合時間 1800 s、接合温度を 753~813 K に変化させて行った。

## 4. 研究成果

(1) クエン酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 直接固相接合：図 1 に示すようにピール試験の結果、金属塩を生成させることでより低温からピール強度が増加し、金属塩を生成させなかった場合の最大強度を得るための接合温度が 100 K 以上低下することが分かった。破面観察の結果、図 2 に示すように、金属塩を生成させなかった場合は破面上に Cu 酸化物粒子が認められた。一方、金属塩を生成させた場合は、どの接合温度においても Cu 酸化物粒子はほとんど認められなかった。これは図 3 に示すように、接合前に

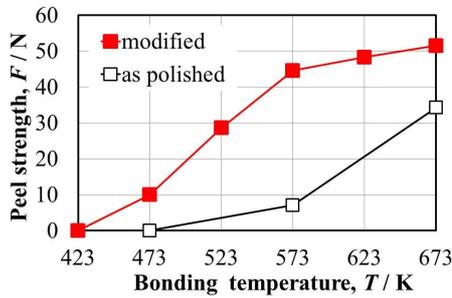


図1 接続強度に及ぼす処理の効果

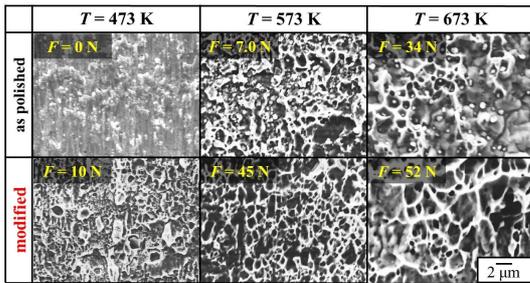


図2 ピール試験後の破面観察結果

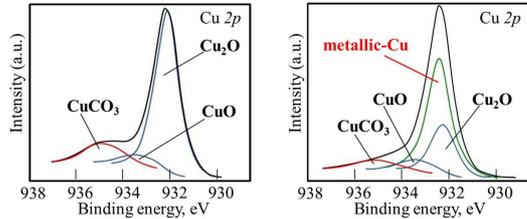
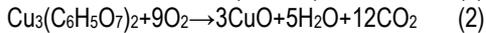
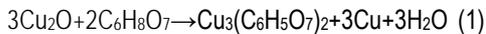


図3 XPS測定結果:(左)処理前,(右)処理後

Cu 表面の酸化物をクエン酸水溶液によりクエン酸 Cu を生成させたことで、酸化皮膜の厚さが低減し、接合表面がクエン酸 Cu で覆われることで、接合前の再酸化を抑制したためであると推察される。次式(1)に Cu とクエン酸の生成、次式(2)にクエン酸 Cu の分解反応式を示す。なおクエン酸 Cu は 423 K 近傍で熱分解を生じることが知られている。よって、本研究における接合温度範囲においてはクエン酸 Cu が熱分解を生じていたものと推察され、まれであるが微細な粒状酸化物が観察された。



(2) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Al/Al 直接固相接合: 引張試験の結果、図 4 に示すように、表面改質処理の有無に関わらず接合温度の上昇とともに継手の接続強度が増加する傾向を示し、改質処理を施すことで、より低温・低変形量から目標界面強度 (Al の 0.2% 耐力) である 30 MPa に達する継手が得られた。また、図 5 に示すように、NaOH 水溶液を用いた改質処理による加工層の除去と表面酸化皮膜の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  への置換および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の接合中の分解反応が、接合温度の低温化に大きく寄与していることが分かった。さらに、表面改質処理に加えギ酸による金属塩生成処理を施すことで、更なる接合温

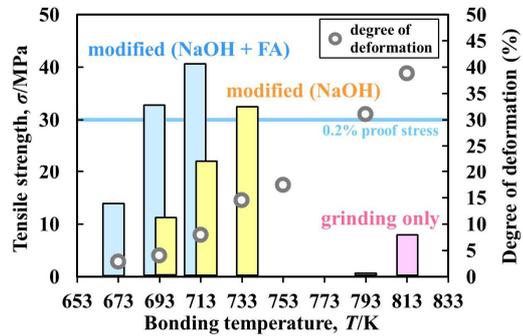


図4 接続強度に及ぼす処理の効果

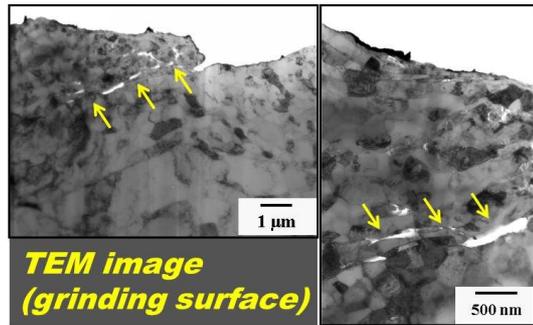


図5 接合面に形成された加工層

度および接合変形量の低減が可能であることが分かった。表面改質処理により  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が形成されていたかを調べるため、XRD により表面解析を行った。その結果、図 6 に示すように  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が検出された。また金属塩生成処理を施した表面を FT-IR により表面解析を行った。その結果、図 7 に示すようにカルボキシル基のピークが検出されたことから、Al のギ酸塩の生成が示唆された。

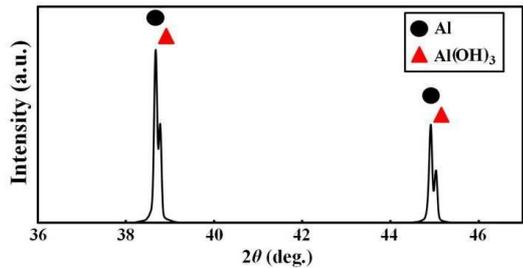


図6 表面改質処理前後の XRD 解析結果

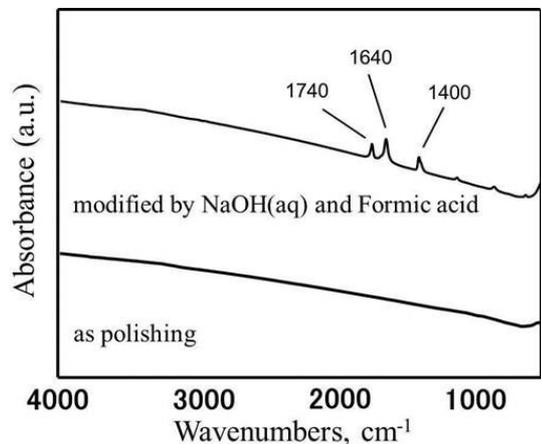


図7 金属塩生成処理前後の FT-IR 解析結果

(3) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Al/Cu 直接固相接合：引張試験の結果、図 8 に示すように、表面改質処理の有無に関わらず接合温度の上昇とともに継手の界面強度が増加する傾向を示し、改質処理を施すことで、より低温・低変形量から継手の引張強さが増加する傾向を示した。またギ酸により金属塩生成処理を施した場合(modified-2)、NaOH 水溶液により表面改質処理を施した場合(modified-1)の順に、より低温・低変形量で高い引張強さを有する継手を得られることが明らかとなった。引張試験後の破面観察の結果、接合温度 773 K で比較すると、図 9 に示すように処理を施さなかった場合に比べ表面改質処理および金属塩生成処理を施した場合には、Al 側の破面に検出される Cu の分布割合が増加していた。これは図 10 に示すように、NaOH 水溶液により表面改質処理を施すことで Al 表面の酸化皮膜の膜厚が減少し、引き続きギ酸により金属塩生成処理を施すことで、後述するように、Al 母相および自然酸化皮膜が Al のギ酸塩に置換され、接合中に加熱分解することで Al の金属面が露出し、接合過程の初期段階から Al/Cu 間の

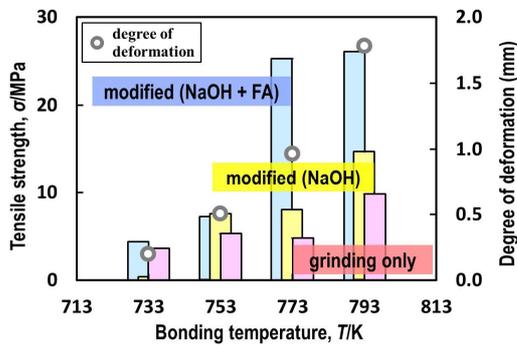


図 8 接続強度に及ぼす処理の効果

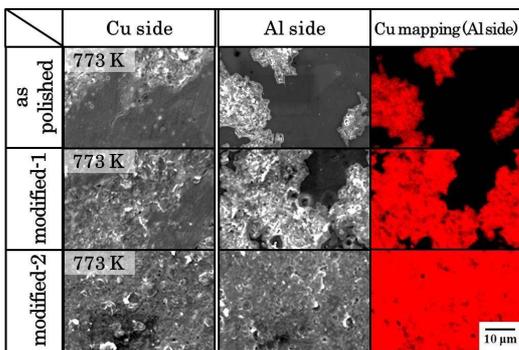


図 9 引張試験後の破面観察結果

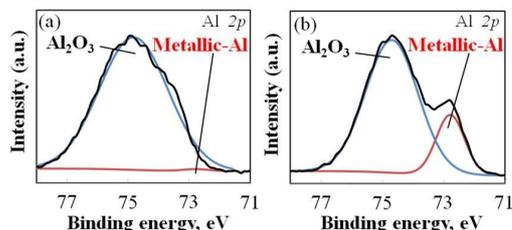


図 10 表面改質処理前後の XPS 解析結果

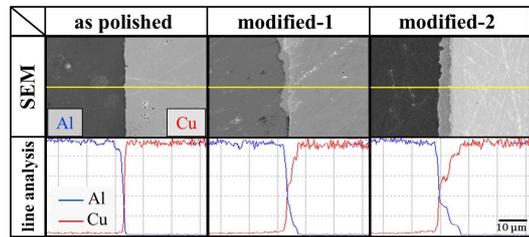


図 11 接合界面近傍の組織観察結果(773 K)

反応拡散を開始したためであると推察される。この考察結果は、図 11 に示すように、同じ接合温度であっても処理を施さなかった場合には拡散層などの反応層が観察されなかったが、各種処理を施すことで反応層や Al 側から順に Al<sub>2</sub>Cu、AlCu および Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> からなる化合物層が観察されたことから裏付けられている。

(4) ギ酸を用いた金属塩生成接合法による SUS304/Al 合金の直接固相接合：図 12 に接合強さに及ぼす金属塩生成処理の効果を示す。この図から、接合温度 773 K においては、金属塩生成の有無に関わらず、低い接合強さを示していた。接合温度を 783 K 以上に上昇させると、金属塩を生成させなかった場合に比べ接合強さが 60 MPa 以上増加した。しかしながら、Al 合金が 1 mm 近い塑性変形を生じる接合温度 813 K では、金属塩を生成させなかった場合とほぼ同等の接合強さを示した。これは、接合界面近傍の組織観察の結果、厚さ約 1 μm の Al<sub>3</sub>FeSi からなる化合物が認められ、この化合物層中での脆性的な破壊が支配的となったためであると推察される。また図 13 に示すように、処理の有無に関わらず接合温度の上昇とともにステンレス鋼側に検出される Al の分布割合は増加する傾向を示すが、Al 側に金属塩生成処理を施すことで、より低温から Al の分布割合が増加していた。したがって金属塩生成処理を施すことで、より低温から Al 合金とステンレス鋼界面間で反応拡散を開始した結果、高強度を有した接続部が形成されたものと推察される。次式(3)~(4)に Al のギ酸塩およびギ酸の分解反応式を示す。Al のギ酸塩は 613 K 近傍で熱分解することが知られている。したがって、本研究における接合温度範囲においては、Al のギ酸塩が熱分解を生じていたものと推察される。

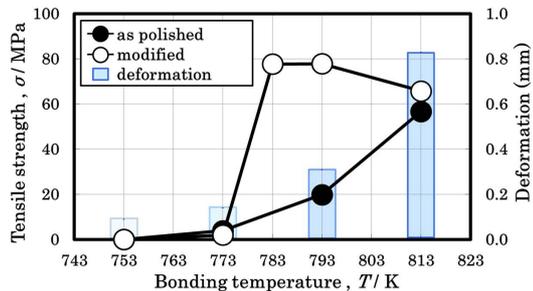


図 12 接続強度に及ぼす処理の効果

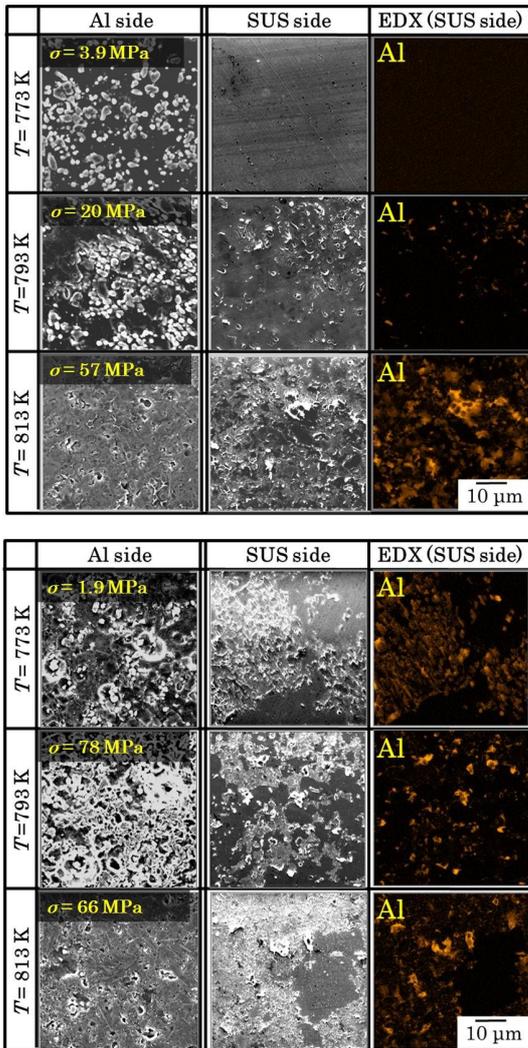
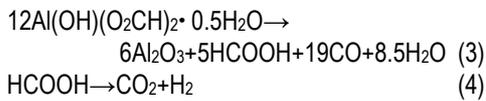


図 13 引張試験後の破面観察結果  
(上)改質処理なし, (下)改質処理あり

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Shinji Koyama, A study of solid state bonding strength of nonferrous metals by using metal salt generation bonding method, Materials Science Forum, 査読有, (in press).

Kota Matsubara, Shinji Koyama, Hideo Nagata, Yoshiyuki Suda, Ikuo Shohji, Solid state bonding of Al alloy/SUS304 by metal salt generation bonding technique with acetic acid, Materials Science Forum, 査読有, (in press).

Naoki Hagiwara, Shinji Koyama, Ikuo Shohji, Cu/Cu direct bonding by metal salt generation bonding technique with formic acid and citric acid, Materials

Science Forum, 査読有, (in press).

小山 真司, Sn/Sn 固相接合強度に対する金属塩生成接合法の適用効果, スマートプロセス学会誌, 査読有, Vol. 2, 2013, 47-51.

〔学会発表〕(計 17 件)

萩原 尚基, 小山 真司, 萩原 郁夫, 金属塩生成接合法による Cu/Cu 固相接合条件の緩和, シンポジウム Mate2014, 横浜, 2014.2.4.

松原 広太, 小山 真司, 萩原 郁夫, 酢酸を用いた金属塩生成接合法による Al/SUS304 の固相接合条件の緩和, シンポジウム Mate2014, 横浜, 2014.2.4.

Shinji Koyama, A study of solid state bonding strength of nonferrous metals by using metal salt generation bonding method, THERMEC'2013, Las Vegas, USA, 2013.12.4.

Kota Matsubara, Shinji Koyama, Hideo Nagata, Yoshiyuki Suda, Ikuo Shohji, Solid state bonding of Al alloy/SUS304 by metal salt generation bonding technique with acetic acid, THERMEC'2013, Las Vegas, USA, 2013.12.4.

Naoki Hagiwara, Shinji Koyama, Ikuo Shohji, Cu/Cu direct bonding by metal salt generation bonding technique with formic acid and citric acid, THERMEC'2013, Las Vegas, USA, 2013.12.4.

萩原 尚基, 小山 真司, 萩原 郁夫, 酢酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 固相接合, 日本金属学会, 金沢, 2013.9.19.

松原 広太, 小山 真司, ギ酸を用いた金属塩生成接合法による高純度 Al の接合界面特性評価, 日本金属学会, 金沢, 2013.9.19.

小山 真司, 金属塩生成接合法を用いた電子実装材料の低温固相接合, 最先端実装技術シンポジウム, 東京, 2013.6.7.

S.K. Ting, Hirokazu Hata, Shinji Koyama, Ikuo Shohji, A Study of Bonding Strength of Al/Cu by Metal Salt Generation Bonding Method, Visual-JW2012, Osaka, 2012.11.30.

Shinji Koyama, S.K. Ting, Ikuo Shohji, Hirokazu Hata, Naoki Hagiwara, Kota Matsubara, A Study of Solid State Bonding Strength of Al/Cu by Using Metal Salt Generation Bonding Method on Al Surface, Visual-JW2012, Osaka, 2012.11.29.

松原 広太, 小山 真司, 秦 紘一, ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Al 合金/SUS304 の固相接合, 溶接学会, 奈良, 2012.9.27.

萩原 尚基, 小山 真司, ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 固相接合, 溶接学会, 奈良, 2012.9.27.

秦 紘一, 小山 真司, 松原 広太, 金属塩生成接合法による Al と Cu の固相接合, 溶接学会, 奈良, 2012.9.27.

Shinji Koyama, S.K. Ting, Shun Amari, A Study on Low Temperature Solid State Bonding of Aluminum by Metal Salt Generation Bonding Method, EAST-WJ2012, Nara, 2012.9.27.

松原 広太, 秦 紘一, 小山 真司, Al 合金/SUS304 のギ酸を用いた金属塩生成接合条件の最適化, 日本金属学会, 愛媛, 2012.9.18.

秦 紘一, 酒井 駿, 松原 広太, 小山 真司, Al/Cu 固相接合強度に及ぼす NaOH 水溶液の表面改質作用, 日本金属学会, 愛媛, 2012.9.18.

萩原 尚基, 小山 真司, クエン酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 固相接合, 日本金属学会, 愛媛, 2012.9.18.

小山 真司 (KOYAMA, Shinji)  
群馬大学・理工学研究院・助教  
研究者番号: 70414109

〔図書〕(計1件)

小山 真司 他, 産業技術サービスセンター, マイクロ接合・実装技術, 2012, 606-610.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称: 金属部材の接合方法

発明者: 小山真司

権利者: 国立大学法人 群馬大学

種類: 特許

番号: 特許願 2013-161047 号

出願年月日: 25年8月2日

国内外の別: 国内

名称: 金属部材の接合方法

発明者: 小山真司

権利者: 国立大学法人 群馬大学

種類: 特許

番号: 国際特許願 PCT/JP2013/65200 号

出願年月日: 25年5月31日

国内外の別: 国外

名称: 金属部材の接合方法

発明者: 小山真司

権利者: 国立大学法人 群馬大学

種類: 特許

番号: 特許願 2012-128266 号

出願年月日: 24年6月5日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者