

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289248

研究課題名(和文) 酸化物還元反応を利用した各種セラミックスの低温焼結接合

研究課題名(英文) Low-temperature sintering bonding process of ceramics using reduction reaction of metal oxide

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) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化銀還元反応を利用したセラミックスと金属との低温直接接合プロセスを開発した。酸化銀粒子とジエチレングリコールの還元反応により、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、炭化ケイ素および単結晶シリコンを400 から500 付近の接合温度で金めっき銅と良好に接合できた。各種セラミックスは酸化銀の還元によって生成した銀の焼結層を介して接合していた。焼結銀層は中間層を介さずにセラミックスに直接接合していることが分かった。酸化銀の還元プロセス中に形成される銀イオンおよび銀ナノ粒子が、セラミックスへの界面接合に寄与していることが分かった。分子動力学シミュレーションによって、このような界面の接合挙動を確認した。

研究成果の概要(英文)：A novel low temperature direct bonding process of ceramics-to-metal without any surface metallization using a reduction reaction of silver oxide has been developed. Typical fine ceramics of alumina, silica, aluminum nitride, silicon carbide and single crystal silicon have been successfully bonded to gold coated copper by means of the reduction reaction of silver oxide particles with diethylene glycol at bonding temperature ranging from 400 to 500 . The bonding layer between ceramics and gold coated copper consisted of sintered silver derived from reduction of silver oxide. Transmission electron microscopic observations at the bonded interfaces revealed that sintered silver layer was directly bonded to the ceramics without any interlayers. Silver ions and silver nanoparticles formed during the reduction process of silver oxide were found to contribute the interfacial bonding to ceramics. Such bonding behavior was confirmed by molecular dynamics simulation.

研究分野：溶接・接合、材料加工、材料機能化

キーワード：接合 焼結 酸化銀 還元反応 ナノ粒子 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

筆者らは、ナノ粒子の低温焼結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ている。この接合法は、学術的のみならず工業的にも注目され、一部実用化適用も始まっている。筆者らは、本プロセスをさらに発展させて、接合過程で酸化銀や酸化銅を有機溶剤で還元して、生成した銀ナノ粒子あるいは銅ナノ粒子をその場で焼結させる低温焼結接合プロセスを開発した。本プロセスでは、接合材料としてのナノ粒子の製造が不要であるため、低コスト化と接合温度の低温化が可能である。筆者らはこれまでに、本プロセスにより、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムの接合を達成している。ここで、その酸化被膜が有機溶剤で還元されないアルミニウムの接合においては、薄いアルミニウムの自然酸化膜を介して焼結銀とアルミニウムが接合されることを見出した。このことは、本接合プロセスが、酸化物が安定なアルミニウムやチタニウムのような難接合性材料の接合にも適用可能であることを示しているが、同時にアルミナ、チタニア、シリカなどの酸化物系セラミックスの直接接合に適用できることを示唆している。

以上の背景と経緯から本研究では、これまでに開発した酸化物還元接合を、酸化物系を初めとした各種セラミックスの接合に適用し、その接合プロセス確立すると共に接合機構を解明することを目的として実施した。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物還元反応を利用して、各種セラミックス同士およびセラミックスと金属の接合を達成するための接合プロセスを確立すると共に、その接合機構を基礎的に解明することを目的とした。具体的には、3年間の研究期間で、以下の研究目的を設定した。

各種セラミックスの接合性評価と接合プロセスの確立

における接合機構の解明

接合部の信頼性評価

本接合プロセスにより、酸化銀および酸化銅を還元溶剤により還元し、生成した銀ナノ粒子および銅ナノ粒子の低温焼結性を利用して各種セラミックスと金属の接合を行う。

3. 研究の方法

(1) 酸化物還元反応を利用した接合法による各種セラミックスの接合性評価と接合プロセスの確立

代表的な酸化物系、窒化物系および炭化物系セラミックスおよび単結晶シリコンを対象として、還元溶剤種、ペースト作製条件、接合温度、接合時間、接合加圧力をパラメー

タとして金めっき銅試料との接合を行い、接合性の評価結果より接合プロセスの確立を行った。

(2) 接合モデルの構築と接合機構の解明

(1)で達成した接合機構を明らかにするために、接合部、接合界面を、FE-SEM、EPMA、透過型電子顕微鏡(TEM)およびX線光電子分光法により観察、解析した。また、分子動力学(MD)シミュレーションにより、各セラミックス基板へのナノ粒子の焼結過程をモデル化して検討し、ナノ粒子種、粒子径、被接合材料種が接合性に及ぼす影響を考察した。そして、これらの知見に基づいて本プロセスによる接合機構と接合過程を明確化して、一般性のあるモデルを提示した。

(3) 接合部の高温保持および熱サイクル試験による信頼性評価

(1)と(2)で確立された最適な接合部に対して、使用環境を想定した高温保持試験を実施して、その組織変化の観察と接合強度評価より接合部の信頼性を明確化した。

4. 研究成果

(1) 酸化銀とジエチレングリコールを混合したペーストを接合材料として用い、金めっき銅試験片とアルミナセラミック、シリカセラミック、窒化アルミニウムセラミック、炭化ケイ素セラミックおよびシリコンとの接合を行った。接合パラメータとして予熱温度、予熱時間、接合温度、接合時間、接合加圧力を変化させて接合強度に及ぼす影響を評価した。予熱に関しては、セラミックの種類によって熱伝導率が異なるため、それぞれに対して最適化を行った。その結果、いずれにおいても表面処理なしで金属との直接接合が達成された。

アルミナセラミックの接合においては、図1に示す様に接合温度が高くなるほど、また接合加圧力が大きいほど接合強度は向上した。接合は酸化銀還元によって生成した銀の粒子がアルミナセラミックに焼結することによって達成された。また、接合温度、接合加圧力の増加により銀ナノ粒子焼結層が緻密化することによって接合強度が向上することが分かった。接合温度 500 で接合加圧力 10MPa 以上あるいは接合加圧力 15MPa で接合温度 400 以上の接合条件において、アルミナセラミック中で母材破断する高強度の接合継手が達成できた。窒化アルミニウムセラミックの接合においては、接合温度、接合時間、接合加圧力を最適化することで、接合温度 500 、加圧力 5 MPa の接合条件でせん断接合強度 23 MPa を得た。炭化ケイ素セラミックの接合でも、予熱時間を最適化した結果、いずれも予熱時条件を最適化して、接合温度 500 、加圧力 5 MPa の接合条件で接合することで、せん断強度 20 MPa が得られた。シリコンの接合では、接合温度 450 、接合加圧力 5MPa においてせん断接合強度 22MPa を得た。

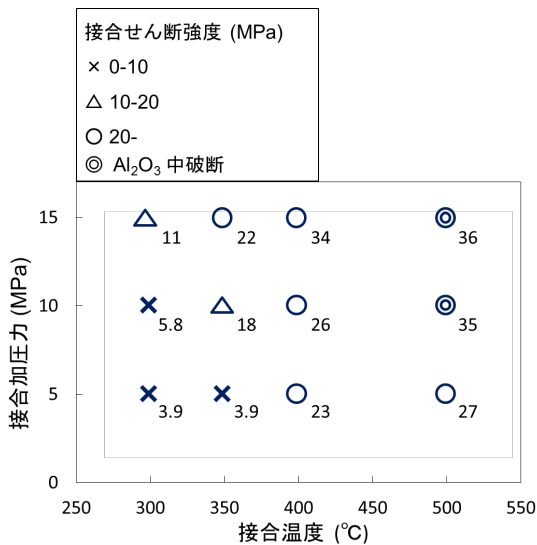


図1 アルミナセラミックスの接合強度に及ぼす接合温度および接合加圧力の影響

(2) 界面のTEM観察により、アルミナセラミックスの接合では、図2に示す様に中間層や反応層を介さず銀が直接アルミナに接合していることが分かった。また、X線光電子分光法による界面の分析と図3に示す分子動力学(MD)シミュレーションの結果からアルミナ表面で生成した銀イオンとアルミナがイオン結合することで銀層を形成し、さらにこの銀層に銀ナノ粒子が焼結することで接合が達成されていることが示唆された。同様の観察、分析、シミュレーションにより窒化アルミセラミックスの接合では、窒化アルミ表面に形成されているアルミナ酸化膜に銀がイオン結合することで接合が達成されることが示唆された。シリカおよび炭化ケイ素の接合においても酸化銀還元過程で生成される銀イオンおよび銀ナノ粒子が接合に寄与していることが分かった。

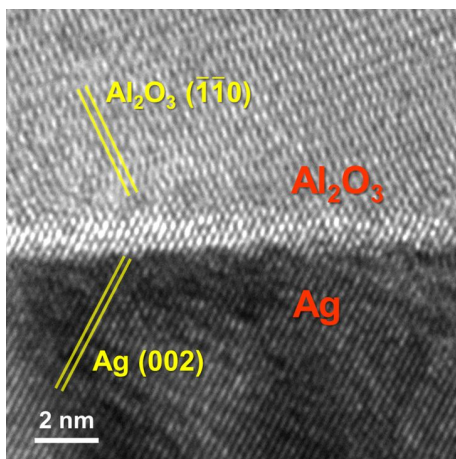


図2 アルミナセラミックスと焼結銀層の接合界面の格子像

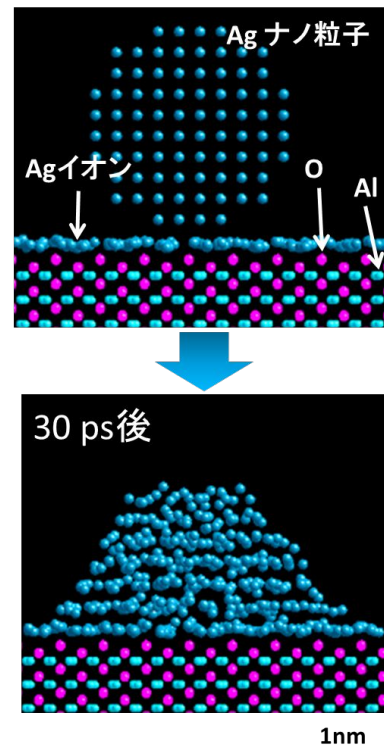


図3 アルミナ表面に結合したAgイオン層に接合するAgナノ粒子の分子動力学(MD)シミュレーション

(3) 高温信頼性評価として、250 °Cでの高温放置試験を行った。アルミナセラミックス継手では、接合温度400 °Cの継手は10時間の放置によって強度が著しく低下したが、接合温度500 °Cの継手は1000時間放置後も十分な継手強度を示した。高温放置後の断面組織観察より400 °Cの継手は焼結銀層中の空孔が高温放置によって移動・凝集し、その空孔を起点として破断しやすくなる一方、500 °Cの継手は接合後の銀層が緻密であるため、高温放置後も空孔の凝集が抑制され強度が低下しにくいことがわかった。窒化アルミセラミックス継手は、高温放置過程での過度な焼結進行によるボイドの粗大化や銀層硬さの上昇によるせん断応力の界面への集中によって強度が低下した。炭化ケイ素セラミックス継手は高温放置後も過度な焼結進行が確認されず、せん断強度も接合ままの75%以上を維持した。

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10件)

Tomoki Matsuda, Takaaki Maruko, Tomoo Ogura, Tomokazu Sano, Akio Hirose: Self-heating bonding of A5056 aluminum alloys using exothermic heat of combustion synthesis, *Materials & Design* 113 (2017), 109-115, 査読有 <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2016>.

10.017

Taro Inoue, Tomo Ogura, Akio Hirose: Decrease in Process Pressure for Forming Au-to-Au Joints via Reduction Reaction of Ag₂O, *Materials Transactions* 58 (2017), 127-130, 査読有

<http://doi.org/10.2320/matertrans.MA201602>

八尾 崇史, 松田 朋己, 石井 克典, 佐野 智一, 森川 千晶, 大淵 敦司, 屋代 亘, 廣瀬 明夫: CuO 還元反応を用いた Cu-Cu 接合, 第 23 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 (Mate2017) 論文集 23 巻 (2017), 53-56, 査読有

本山 啓太, 佐野 智一, 廣瀬 明夫: その場生成 Ag ナノ粒子の焼結による金属-セラミックス接合, 第 22 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 (Mate2016) 論文集 22 巻 (2016), 93-96, 査読有

廣瀬 明夫: マイクロ接合とスモールスケール接合, *溶接学会誌*, Vol. 84 (2015), No.3, 179-185, 2015 年 04 月, 査読有

Tomo Ogura, Shinya Takata, Makoto Takahashi, Akio Hirose: Effects of Reducing Solvent on Copper, Nickel, and Aluminum Joining Using Silver Nanoparticles Derived from a Silver Oxide Paste, *Materials Transactions* 56 (2015), 1030-1036, 査読有

<http://doi.org/10.2320/matertrans.MI201411>

Tomoyuki Fujimoto, Tomo Ogura, Tomokazu Sano, Makoto Takahashi, Akio Hirose: Joining of Pure Copper Using Cu Nanoparticles Derived from CuO Paste, *Materials Transactions* 56 (2015), 992-996, 査読有

<http://doi.org/10.2320/matertrans.MI201410>

浅間 晃司, 小椋 智, 佐野 智一, 廣瀬 明夫: “酸化銀ペーストを用いた金-アルミナ接合の継手特性評価” 第 21 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 (Mate2015) 論文集 21 巻. 69-74 (2015), 査読有

Y. Suzuki, T. Ogura, M. Takahashi, A. Hirose: “Low-current resistance spot welding of pure copper using silver oxide paste” *Materials Characterization* Vol. 98. 186-192 (2014), 査読有

小椋 智, 柳下 朋大, 高田 慎也, 藤本 智之, 廣瀬 明夫: “低温焼結接合のための酸化銀および酸化銅混合ペーストを用いた銅継手の接合性評価” *日本金属学会誌* 78 巻. 280-285 (2014), 査読有

[学会発表](計 27 件)

Keita Motoyama, Tomokazu Sano, Akio Hirose: Direct Bonding of AlN-to-metal Utilizing Sintering of Ag Nanoparticles Derived from Ag₂O Microparticles, *MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY 2016 Conference and Exhibition (MS&T16)*, Oct. 23-27, 2016, Salt Lake City, USA.

Keita Motoyama, Tomoki Matsuda, Tomokazu Sano, Akio Hirose: AlN-to-metal Direct Bonding Utilizing Sintering of In-situ Generated Ag Nanoparticles through Redox Reaction, *Proceedings of the International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2016)*, Oct. 17-18, 2016, Suita, Japan.

Akio Hirose, Koji Asama, Tomo Ogura, Tomokazu Sano: Metal-to-Ceramic Direct Joining Using Reduction Reaction of Ag₂O, *International Conference on Nanojoining and Microjoining 2016 (NMJ2016)*, Sep. 25-28, 2016, Niagara Falls, Canada

Akio Hirose, Tomokazu Sano, Tomo Ogura: Low-Temperature Sintering Joining Techniques using Nano-Scale Particles, *14th International Symposium on Microelectronics and Packaging (ISMP 2015)*, Oct. 13-15, 2015, Seoul, Korea, (基調講演)

Koji Asama, Tomo Ogura, Tomokazu Sano, Akio Hirose: Direct Bonding of Metal-to-Alumina Using Silver Oxide Paste, *Material Science & Technology 2015 Conference and Exhibition (MS&T '15)*, Oct. 4-8, 2015, Columbus, USA

Akio Hirose, Tomokazu Sano, Tomo Ogura: Metal-to-metal Joining using Nanoparticles Derived from Metal Oxides, *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2015 (EUROMAT 2015)*, Sep. 20-24, 2015, Warsaw, Poland (ハイライト講演)

Akio Hirose, Tomokazu Sano, Tomo Ogura: Bonding Process through Sintering of Nanoparticles Derived from Reduction of Metal Oxides, *68th Annual Assembly and International Conference*, June 28-July 3, 2015, Helsinki, Finland

Akio Hirose, Tomokazu Sano, Tomo Ogura: Joining Techniques by Sintering of Nanoparticles Derived from Metal Oxides, *International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications (Thermec '2016)*, May 29-June 3, 2016, Graz, Austria (基調講演)

演)

Akio Hirose, Tomokazu Sano, Tomo Ogura:
Recent Achievements in Nano/Micro
Joining Researches -Intelligent
Manufacturing Process Group of Osaka
University-, International Conference
on Nanjoining and Microjoining 2014
(NMJ2014), Dec. 7-10, Emmetten,
Switzerland

その他 18 件

〔図書〕(計 1 件)

廣瀬 明夫他, 株式会社技術情報協会,
放熱・高耐熱材料の特性向上と熱対策技術,
2017, 682(391-407)

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・准教授
研究者番号: 90505984
(平成 26 年度まで研究分担者として参画)

松田 朋己 (MATSUDA, Tomoki)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30756333
(平成 27 年度より研究分担者)