

令和元年6月21日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04510

研究課題名(和文) 機械刺激自己伝播発熱素材の応力反応誘起メカニズムの解明と加圧瞬間接合技術の創出

研究課題名(英文) Mechanism of stress-induced exothermic reaction in Ti/Si multilayer films and development of novel reactive bonding technique

研究代表者

生津 資大 (NAMAZU, Takahiro)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：90347526

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機械刺激で発熱反応を開始するTi/Si多層膜の反応誘起エネルギーを衝撃試験で求めることに成功した。バイレイヤーが薄くなるほど反応誘起に必要なエネルギーは少ないことがわかった。示差走査熱量計で発熱反応を分析した結果、バイレイヤーが薄いほど最初の発熱ピークの温度が低いことがわかった。これらの知見を用い、加圧力のみで発熱反応を誘起させて2枚のSiチップを瞬間はんだ接合することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械刺激で2種類の金属の化合物生成に伴う発熱反応を誘起できる現象の力学的考察の一端を行うことができた。今後、原子レベルまで掘り下げて発熱反応誘起ならびに反応伝播のメカニズムを解明することが課題である。この機能性素材を用いてSiウェハを1秒未満で瞬間的にはんだ接着することに成功した。既存のはんだ接合が本提案技術に置き換われれば、工程短縮・コスト削減とともに省エネ・ゼロエミッション化にも貢献できる可能性があり、環境問題にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, we succeeded quantitative evaluation of the threshold energy for exothermic reaction in Ti/Si multilayer films by means of mechanical shock test. We found that Ti/Si film with thinner bilayer thickness could react by smaller external energy for exothermic reaction. Differential scanning calorimetry demonstrated that Ti/Si film with thinner bilayer thickness showed the first exothermic peak at lower temperature. Based on these experimental facts, we successfully fabricated reactively-soldered Si chips with Ti/Si exothermic reactive film by only single mechanical shock.

研究分野：ナノメカニクス, ナノテクノロジー, 材料力学, 機能性材料

キーワード：自己伝播発熱材料 接合 デバイス 機械刺激

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

軽金属と遷移金属を数十 nm ずつ交互に積層堆積させた多層フォイル（例えば Al/Ni 等）に対して外部から極微細なエネルギー（例えばスパーク等）を与えると、2 種の金属から成る化合物が生成して発熱する現象が 2000 年頃に米国 Johns Hopkins 大の Weihs 教授らより報告された（例えば, M.E. Reiss et al., Mater. Sci. Eng. A261 (1999) 217-222). 局所的な発熱が隣接部の反応誘起のエネルギーとなるため、フォイル全体に発熱反応が自己伝播する大変興味深い機能素材として注目された. 生津らは 2004 年に多源スパッタで Al/Ni 多層膜を様々なバイレイヤー厚（Al と Ni 一層ずつの厚み）で製膜し、単位質量当たりの発熱エネルギーが原子比とバイレイヤー厚に依存することや、これらの金属層の界面のミキシング層（予め 2 種金属がミックスされた層）を制御（良質化）すると反応誘起に必要なエネルギーが少なくてよいことを実験的に証明してきた（T. Namazu et al., Proc. IEEE MEMS, 286-289, 2006). そして、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイス用の Si ウェハのハンダ接合のための熱源としての利用を研究してきた（図 1).

ここ最近、生津らは自己伝播発熱素材の独自性・優位性を更に活かす応用先として、ガン細胞の瞬間焼灼治療（ハイパーサーミア）のための熱源となる発熱ナノ粒子の実現をめざし、研究している. 生体適合素材の組み合わせが必須であり、様々な金属の状態図をもとに最適な金属の組み合わせを検討した結果、Ti と Si の組み合わせが適しているとの結論に達した. カプトンテープ上にスパッタ製膜した Ti/Si 多層膜を基板ホルダからピンセットで剥がす際、鋭利なピンセットから付与される外力で自己伝播発熱反応を誘起できることを発見した（図 2, 生津資大ら, 特願 2013-259375). 単位質量当たりの発熱エネルギーが最大となる原子比約 5:3 (Ti:Si) の条件で、バイレイヤー厚を 15~70nm の範囲にすると、鋭利なもので突く機械刺激のみで発熱反応を誘起可能なことを見出した. 機械刺激で反応誘起できる Ti/Si 多層膜は、その他の Ti/Si 多層膜と比べて低温で何らかの化合物が生成して発熱していることを示差走査熱量（DSC）計測により見出した. しかし、そのメカニズムは未知であり、これを解明することが金属冶金学の燃焼合成理論の学理追求に不可欠であると同時に、唯一無二のアプリケーション創出に直結する.

2. 研究の目的

本研究では、自己伝播発熱反応を機械刺激で誘起できる Ti/Si 多層膜の機械刺激反応誘起メカニズムをマイクロ～ナノ実験力学独自技術で解明し、この新奇な瞬間発熱素材の特長を活かしたハンダ接合体の 0.1 秒瞬間製造技術を実現する. スパッタ製膜した Ti/Si 多層膜に対して衝撃試験により機械刺激を付与し、応力印加に伴う原子拡散現象の可視化とそれに基づく化合物生成発熱反応の開始条件を特定する. そして、Ti/Si 多層膜を用いた機械刺激による瞬間ハンダ接合技術を確認する.

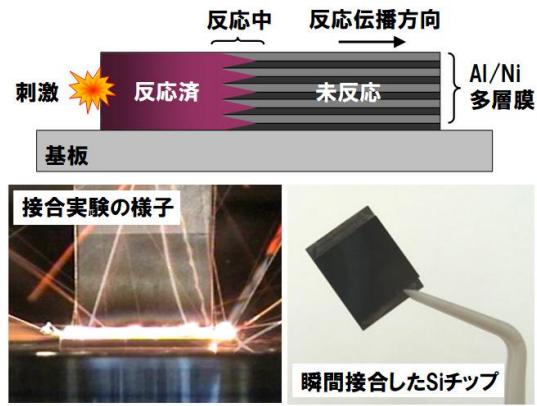


図1 自己伝播発熱多層膜と瞬間ハンダ接合の様子



図2 機械刺激で反応誘起できるTi/Si多層膜

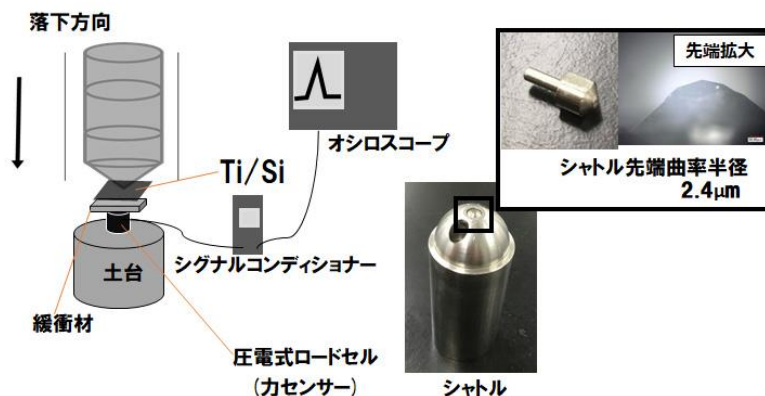


図3 反応誘起用衝撃試験システム概略図

3. 研究の方法

自作のDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、原子比5:4 (Ti:Si), Bilayer厚15~100nm, 全膜厚2 μ mのTi/Si多層膜(サイズ約10mm \times 10mm)を作製した。Cu基板上に成膜したTi/Si多層膜をウェットエッチングで自立化し、示差走査熱量計測(DSC)で発熱量測定を行った。次に、機械刺激反応誘起実験を模擬した動的衝撃試験により、各Ti/Si膜の反応閾値エネルギー

の実験導出を試みた。実験装置の概略を図3に示す。機械刺激を与えるピンの先端の曲率は0.2 μ mであり、これを様々な高さから膜に対して自由落下させて反応誘起に必要な最小エネルギーを測定した。そして、大型放射光施設SPring-8で時間分解結晶構造解析実験を行い、反応過程ならびに反応後の結晶構造変化を調べた。これらの実験結果に基づき、機械刺激による接合技術構築を目指し、Ti/Si多層膜を局所加圧してSiウェハの瞬間はんだ接合を試みた。

4. 研究成果

図4に、動的衝撃試験により求めた反応時の衝撃荷重値と、Bilayer厚との関係性を示す。プロットの色はBilayerの違いを示しており、橙色が15nm、青色が25nm、灰色が50nmを示している。Bilayer100nmは、今回の装置構成では反応しなかった。試験結果のグラフより、Bilayer厚の低下に伴い、反応に要する衝撃荷重値が低下することが確認された。これは、発熱多層膜の反応が、層と層の間の界面の拡散により生じると考えられる為、界面の数が増加することで反応誘起点が増え、反応性が向上したと考えられる。

図5に、DSCで発熱量の測定を行った結果を示す。各Bilayerで複数の発熱ピークが確認されており、最も低温側に見られる第1ピーク温度が、Bilayerが薄くなるにつれて低温側にシフトしていることが確認された。第1ピーク温度は、反応開始時の温度であると考えられることから、Bilayerが薄くなる程反応しやすい膜になっていることが示唆される。また、総発熱量に関して各Bilayerで比較すると、Bilayer = 25nmが最も大きいことが確認された。総発熱量が大きいことで、接合の際に、はんだをより多量に熔融可能であると考えられる。

以上の結果に基づき、反応誘起性が良好で、総発熱量が大きいBilayer25nmを接合使用膜条件として採用した。Si基板上にCr/Ni, Ti/Si多層膜、はんだを積層堆積させ、上から異方性エッチングで作製したSiニードルで機械的な刺激を付与してTi/Si多層膜を反応させ、はんだ熔融による瞬間接着を試みた。結果、図6に示すように、機械刺激のみで2枚のSiチップを瞬間はんだ接着することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① Shunsuke Kanetsuki, Shugo Miyake, and Takahiro Namazu, Effect of free-standing Al/Ni exothermic film on thermal resistance of reactively-bonded solder joint, Sensors and Materials, 31(3), 729-741, 2019. 査読有
DOI: 10.18494/SAM.2019.2076
- ② Taisei Izumi, Nagamasa Kametani, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki and Takahiro Namazu,

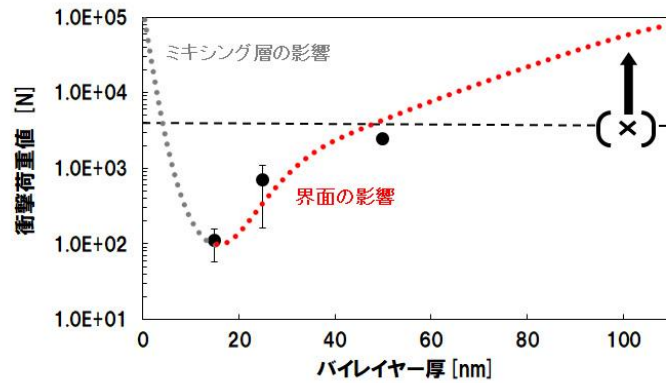


図4 反応誘起衝撃荷重値のバイレイヤー厚依存性

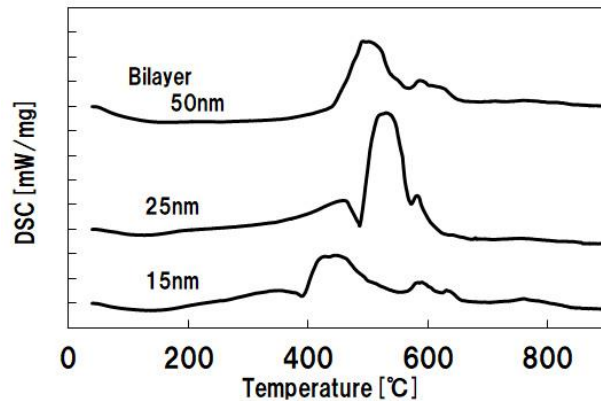


図5 DSC測定結果例

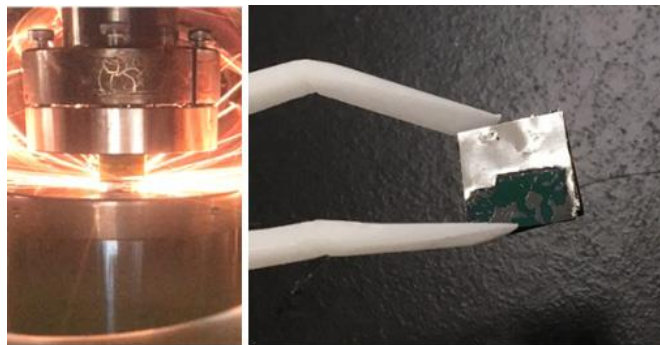


図6 機械刺激による瞬間接合結果例

New local joining technique for metal materials using exothermic heat of Al/Ni multilayer powder, Japanese Journal of Applied Physics, 57(6S1), 06HJ10(5 pages), 2018. 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.57.06HJ10

- ③ Takahiro Namazu, Shun Ito, Shunsuke Kanetsuki, and Shugo Miyake, Size Effect in Self-propagating Exothermic Reaction of Al/Ni Multilayer Block on a Si wafer, Japanese Journal of Applied Physics, 56(6S1), 06GN11 (5 pages), 2017. 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.56.06GN11
- ④ Shunsuke Kanetsuki, Koichi Kuwahara, Shoichi Egawa, Shugo Miyake, and Takahiro Namazu, Effect of Thickening Outermost Layers in Al/Ni Multilayer Film on Thermal Resistance of Reactively-bonded Solder Joints, Japanese Journal of Applied Physics, 56(6S1), 06GN16 (8 pages), 2017. 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.56.06GN16
- ⑤ Nagamasa Kametani, Taisei Izumi, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, Temperature Behavior of Exothermic Reaction of Al/Ni Multilayer Powder Based on Cold-rolling and Pulverizing Method, Japanese Journal of Applied Physics, 56(6S1), 06GN07 (4 pages), 2017. 査読有
DOI:10.7567/JJAP.56.06GN07
- ⑥ Shugo Miyake, Kouhei Ohtani, Shozo Inoue, and Takahiro Namazu, Importance of Bonding Atmosphere for Mechanical Reliability of Reactively-bonded Solder Joints, Transactions of the ASME, Journal of Engineering Materials and Technology, 138(1), 011006 (7 pages), 2016. 査読有
DOI: 10.1115/1.4032020
- ⑦ Takahiro Namazu, Koichi Kuwahara, Masayuki Fujii, Shunsuke Kanetsuki, Shugo Miyake, and Shozo Inoue, Mechanical Reliability of Reactively Alloyed NiAl as a Structural Material, Sensors and Materials, 28(2), 141-152, 2016. 査読有
DOI: 10.18494/SAM.2016.1164
- ⑧ Shunsuke Kanetsuki, Shugo Miyake, Koichi Kuwahara, and Takahiro Namazu, Influence of Bonding Pressure on Thermal Resistance in Reactively-bonded Solder Joints, Japanese Journal of Applied Physics, 55(6S1), 06GP17 (6 pages), 2016. 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.55.06GP17

[学会発表] (計 20 件)

- ① Shugo Miyake, Rino Yamamoto, Shunsuke Kanetsuki, Takahiro Namazu and Tomoyuki Koganezawa, Time-Resolved X-ray Diffraction Measurement during Exothermic Reaction of Al/Ni Multilayer Powder by synchrotron radiation with high-speed two-dimensional detector, Proc. of 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2018, (Sapporo, Nov. 2018), 15P-7-89.
- ② Rino Yamamoto, Taisei Izumi, Sho Nagata, Ryota Wakatsuki, Kai Uozaki, Shugo Miyake, Takahiro Namazu, Shunsuke Kanetsuki, Daiki Goto, Yasuhiro Kuntani, Takumi Nomura, Tomoyuki Koganezawa, Time-resolved X-ray diffraction study of formation of intermetallic compounds in Al/Ni multilayer materials, Abst. of International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, ISEM'18, (Kaohsiung, Oct. 2018)
- ③ 訓谷保広, 金築俊介, 三宅修吾, 生津資大, 機械刺激で発熱反応誘起できる Ti/Si 多層膜, 2018 年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2230205, (於関西大学, 2018 年 9 月).
- ④ 生津資大, 金築俊介, 神谷亮太, 松尾彰大, 自己伝播発熱多層膜の瞬間接合応用, 日本機械学会東海支部第 67 期総会・講演会, OS6-5-226, (於名古屋大学, 2018 年 3 月).
- ⑤ 山本梨乃, 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大, Al/Ni 多層粉末材料における圧延率が化合物形成と発熱特性に及ぼす影響, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, P123, (於千葉工業大学, 2018 年 3 月).
- ⑥ Taisei Izumi, Nagamasa Kametani, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, A Novel Joining Technique for Aluminum Foils by Using Al/Ni Exothermic Materials as Saving Heat Source, Proc. of 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2017, (Jeju, Nov. 2017).
- ⑦ 金築俊介, 神谷亮太, 栗原晃一, 訓谷保広, 後藤大輝, 野村拓未, 三宅修吾, 生津資大, 瞬間はんだ接合部に及ぼす AlNi 多層薄膜の自立化の効果, 2017 年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2210303, (於埼玉大学, 2017 年 9 月).
- ⑧ 神谷亮太, 金築俊介, 栗原晃一, 三宅修吾, 生津資大, Al/Ni 瞬間ハンダ接合における発熱反応の自己伝播性に及ぼす膜厚の影響, 2017 年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2210302, (於埼玉大学, 2017 年 9 月).
- ⑨ 三宅修吾, 山田海斗, 和泉大晟, 金築俊介, 生津資大, 圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層材の発熱特性に関する研究, 日本金属学会 2017 年秋期大会, P165, (於北海道大学, 2017 年 9 月).
- ⑩ 和泉大晟, 亀谷長諒, 三宅修吾, 吉川卓郎, 金築俊介, 生津資大, Ni-Al 系瞬間発熱反応を用いた新規熱源における接合技術の研究, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 470, (於北海

道大学, 2017年9月).

- ⑪ 生津資大, 清原敬太, 井上敬太, 発熱機能を持つ微粒子の開発, 第31回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 8D3-1, (於慶応義塾大学, 2017年3月).
- ⑫ 和泉大晟, 亀谷長諒, 永田将, 山田海斗, 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大, Al/Ni 多層粉末材の発熱反応を用いたバルク金属接合技術の開発, 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, 85, (於パシフィコ横浜, 2017年1月).
- ⑬ Takahiro Namazu, Shun Ito, Shunsuke Kanetsuki, and Shugo Miyake, Investigation of Aluminum/Nickel Multilayered Block Size for Self-Propagating Exothermic Reaction on a Silicon Wafer, Proc. of 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2016, (Kyoto, Nov. 2016),.
- ⑭ Koichi Kuwahara, Shun Ito, Shunsuke Kanetsuki, Shugo Miyake, Shozo Inoue, and Takahiro Namazu, Possibility of Practical Application of Al/Ni Exothermic Reactive Bonding Technique for Hermetic Packaging, Proc. of 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2016, (Kyoto, Nov. 2016), 11P-11-89.
- ⑮ Shunsuke Kanetsuki, Koichi Kuwahara, Shoichi Egawa, Shugo Miyake, and Takahiro Namazu, Reduction of Thermal Resistance in Al/Ni-Reactively-Bonded Solder Joints by Thickening the Outermost Layers, Proc. of 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2016, (Kyoto, Nov. 2016), 10D-5-4.
- ⑯ Nagamasa Kametani, Taisei Izumi, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, Dependency of Microstructure on Exothermic Characteristics for Al/Ni Multilayer Materials Based on Cold-Rolled Method, Proc. of 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, MNC2016, (Kyoto, Nov. 2016), 10P-7-90.
- ⑰ 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大, 圧延法で作製した Al/Ni 多層材の発熱特性と接合技術への可能性検討, 2016年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2210204, (於九州大学, 2016年9月).
- ⑱ 金築俊介, 栗原晃一, 江川相一, 山本健登, 生津資大, Al/Ni 自立多層膜による瞬間はんだ体の接合状態評価, 2016年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2210203, (於九州大学, 2016年9月).
- ⑲ 栗原晃一, 金築俊介, 江川相一, 井上尚三, 生津資大, Al/Ni 瞬間接合体の低熱抵抗化の検討, 2016年度日本機械学会年次大会講演論文集, J2210202, (於九州大学, 2016年9月).
- ⑳ Koichi Kuwahara, Shunsuke Kanetsuki, Shugo Miyake, Shozo Inoue, and Takahiro Namazu, Influence of Solder Thickness on Fracture Behavior of Al/Ni Reactively-Bonded Solder Joints for Reliability of MEMS, Proc. of the Eighth Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies, APCOT 2016, (Kanazawa, Jun. 2016).

[その他]

生津研究室ホームページ: <https://aitech.ac.jp/~namazu/home.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 三宅 修吾

ローマ字氏名: (MIYAKE, shugo)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。