

平成22年5月7日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360332

研究課題名（和文） ナノ粒子を用いた低温自己焼結接合法の開発とそのエレクトロニクス実装への適用

研究課題名（英文） Low Temperature Bonding Process through Self-Sintering of Nanoparticles and its Application to Electronics Assembly

研究代表者

廣瀬 明夫（HIROSE AKIO）

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：70144433

研究成果の概要（和文）：粒子径が数十 nm 以下の銀ナノ粒子を接合材料に利用することで、金属同士を 300℃以下で固相接合できる接合法を開発した。特に、接合過程で酸化銀を還元して、ナノ粒をその場生成する接合プロセスを新たに考案し、これによって接合温度 200℃でも接合が可能となり、ナノ粒子を直接用いる場合に比べて、より簡便、低コストで、かつ高い接合強度が達成できた。また、本接合法をパワー半導体モジュールの接合に適用したところ、従来のはんだを用いた接合より高い信頼性が得られた。

研究成果の概要（英文）：A novel bonding process using Ag nanoparticles with a particle size less than several tens nm that realizes solid state metal-to-metal bonding at a bonding temperature of 300℃ or lower has been developed. In particular, we have devised a bonding process through in-situ formation of Ag nanoparticles by reducing Ag<sub>2</sub>O microparticles that achieves successful metal-to-metal bonding at 200℃. This bonding process is also more convenient and lower cost, and allows higher bonding strength than that directly using Ag nanoparticles. We have applied this bonding process to assembly of a power semiconductor and achieved higher reliability than the conventional assembly by soldering.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 4,900,000  | 1,470,000 | 6,370,000  |
| 2008年度 | 5,300,000  | 1,590,000 | 6,890,000  |
| 2009年度 | 4,500,000  | 1,350,000 | 5,850,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 14,700,000 | 4,410,000 | 19,110,000 |

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：ナノ粒子、焼結、固相接合、鉛フリー、パワー半導体、実装、酸化銀還元、分子動力学シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

接合サイズが微細なマイクロ接合では、接

合時に材料に溶融や変形によるダメージを与えないダメージレス接合が要望されてい

る。研究代表者らは大気中、低温で簡便に接合できるダメージレス接合プロセスとして、金属ナノ粒子を用いた低温焼結接合法を提案している。ナノ粒子は極めて表面活性であり、ナノ粒子同士は低温で自発的に焼結する。またバルク金属との融着に関しても、例えば超高真空中で清浄なバルク銅表面に銀ナノ粒子が付着すると、100℃程度の温度で、界面近傍での原子の再配列と粒界移動によって、基材上にナノ粒子がエピタキシャルに焼結することが報告されている。これらのことから、ナノ粒子を接合材に用いることで、バルク金属同士を低温で自己焼結的に接合できる可能性が示唆されるが、大気中での接合を達成するためには、金属ナノ粒子や被接合材表面の酸化抑制と清浄化が必須となる。申請者らは、この問題を解決するために、ナノ粒子を有機物で被覆した有機-銀ナノ粒子を接合材として適用した。有機-銀ナノ粒子を用いた接合プロセスでは、被接合材表面に供給したナノ粒子 (STEP 1) を 150℃以上に加熱すると、有機殻は分解・除去され、表面活性な銀ナノ粒子の低温焼結機能が発現すると同時に、有機物の還元作用により被接合材表面の酸化皮膜が除去される (STEP 2)、粒子同士が焼結し同時に清浄化された銅などの被接合材と結合する (STEP 3)。この時、銀と被接合材との金属結合も達成される (STEP 4)。このプロセスにより、大気中、300℃前後の接合温度、5MPa の加圧下で、銅同士の冶金的接合を実現し 100MPa を超える接合強度を達成した。本研究では、この成果をさらに発展させて、より低温、低加圧でナノ粒子自己焼結接合を達成するプロセスの開発を行うとともに、エレクトロニクス実装へ適用も目指した。

## 2. 研究の目的

(1) 接合界面でのナノ粒子の焼結機構の解明

① 被接合材表面での酸化皮膜還元と清浄表面へのナノ粒子焼結過程を解明する。

② 被接合材結晶方位がナノ粒子の焼結性に及ぼす影響を解明する。

③ 界面で有効にエピタキシャル焼結が実現できる材料学的条件を明確化する。

(2) 接合温度、接合加圧力の低減

① ナノ粒子の形態、接合界面へのナノ粒子配列、を含めた接合部の材料設計の最適化を行う。

② 有機殻の有効な分解、除去手法を検討する。

(3) エレクトロニクス実装への適用

(1) および (2) によって確立されたナノ粒子による低温自己焼結接合の実用化適用として、半導体チップダイアタッチメント、パッケージバンプ接合および細径リード接合へ

の適用を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 有機-銀複合ナノ粒子を用いて、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムを接合温度、接合加圧力を変化させて接合し、接合強度を評価すると共に、接合試料の界面を、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察、解析した。これらにより、接合性に及ぼす各金属酸化膜の影響、基板と焼結ナノ粒子の方位関係を解明した。また、分子動力学 (MD) シミュレーションによりナノ粒子の基板への焼結機構を明らかにした。

(2) 接合温度、接合加圧力の低減を目的として、有機物量、粒子径の異なる銀粒子を用いて接合を行い、これらが接合性に及ぼす影響を評価すると共に、接合材料設計の指針を得た。また、有機溶剤と酸化銀を混合したペーストを接合材として適用することで接合時に還元反応を誘起し、ナノ粒子をその場生成して接合するプロセスを新たに考案し、これによる接合性の改善を明らかにすると共に、本プロセスの確立を行った。

(3) 上記で確立した接合プロセスを用いて、パワー半導体チップをダイボンドしたパワーモジュールを試作し、熱抵抗と温度サイクル試験による長期信頼性を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 有機-銀複合ナノ粒子による金属の接合では、有機物により金属表面の酸化皮膜が還元されるため、炭素より酸化物標準生成自由エネルギーの大きい金、銀、銅との金属接合が可能であった。接合温度を 200~400℃と変化させ、有機-銀複合ナノ粒子を用いて銅、金を接合し、引張試験により接合強度を評価した結果、225℃以下では接合性は得られなかったが、250℃以上では接合温度の上昇に伴い強度は上昇し、400℃では 50MPa 以上の高強度を示した。有機物の残留は接合の阻害要因となり、250℃以下では十分に有機物を排出できないが、400℃では有機物はほぼ排出され、銀層の焼成・緻密化が進行して強固な継手が得られることが分かった。また、被接合金属種に関わらず界面での原子の相互拡散はほとんどなかった。次に、金、銅に対する界面接合機構を検討した結果、銀 / 金界面では、銀ナノ粒子が金基板に対して焼結する際、図 1 に示すように 250℃の低温から金基板の結晶方位に再配向してヘテロエピタキシャル層を形成することで接合を達成していることが分かった。一方、銀 / 銅界面では、特定の方位関係は認められなかった。これは、銅は金と違って銀と格子定数が大き

く異なることと、接合に際して、酸化皮膜の分解が必要なことが起因していると推察された。しかし、金、銅どちらの場合も界面での整合性は得られており良好な界面接合が達成され、これにより高い接合強度が得られることが分かった。

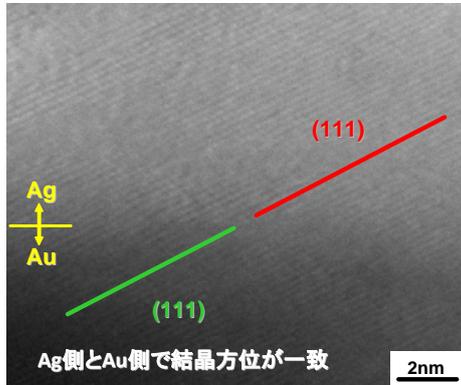


図1 250°Cで接合した銀 / 金界面の格子像

(2) 界面での接合過程につて、MD シミュレーションを行った結果、銀原子は粒子/基板の接触部へ流入し、界面直近から順に基板の結晶構造に対応した特定の方位をもって再配列することが分かった。このとき、銀と格子定数差の小さい金に対しては、図2に示すように、基板と同一方位に再配列し、格子定数差の大きい銅に対しては基板方位に対応した特定方位に再配列することを確認した。また、粒径が大きくなると、界面での焼結速度が低下することが分かった。

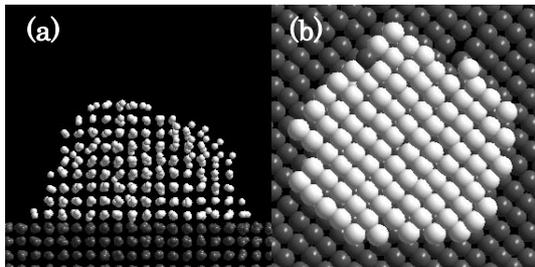


図2 MDシミュレーションによる銀ナノ粒子/基板接合界面での原子配置 (銀粒径: 2nm, Au(001)表面基板、保持時間 40ps (a)断面、(b)銀初層の原子配置

(3) ナノ粒子の粒径と含有有機物量が接合性に及ぼす影響を検討した結果、図3に示すように、平均粒径が 50nm 以下となると被接合材界面での接合性が向上した。接合界面では、ナノ粒子は被接合材表面に濡れ広がるように焼結し、エピタキシャル構造を形成するのに対して、ミクロンサイズの粒子は、ネック形成するのみで十分な接合が得られなかった。さらに粒径が 20nm 以下となると 50nm と

比較して、接合層での焼結速度が大きく向上した。しかし、粒径が 20nm 以下では、独立分散性を維持するために有機物被覆が不可欠であり、これが接合阻害因子となるため、300°C程度の接合温度では、有機物被覆のない粒径 50nm の粒子と接合強度に大きな差異がないことが分かった。

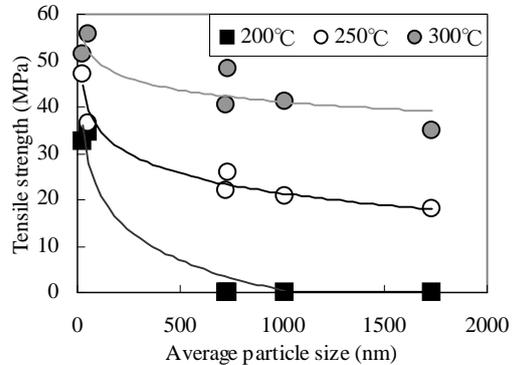


図3 銀粒子の粒径が接合強度に及ぼす影響

(4) (3)で明確にした有機—銀複合ナノ粒子の問題点を解決するため、酸化物還元によるナノ粒子その場生成接合プロセスの開発を行った。図4に示すように、酸化銀粒子は、還元剤の添加により、160°C程度の低温で還元され、ナノサイズの銀粒子を生成し、即座に焼結することが明らかになった。この特性を接合過程に適用することにより、有機—銀複合ナノ粒子よりさらに低温、低加圧接合が可能となることが分かった (図5)。また、還元剤の選定によって、焼結過程で銀ナノ粒子に適度の粒度分布が得られるように、酸化銀還元速度を制御することで接合のさらなる低温、低加圧化が可能であることが分かった。これによって接合温度を 250°Cから 200°Cに低減できた。

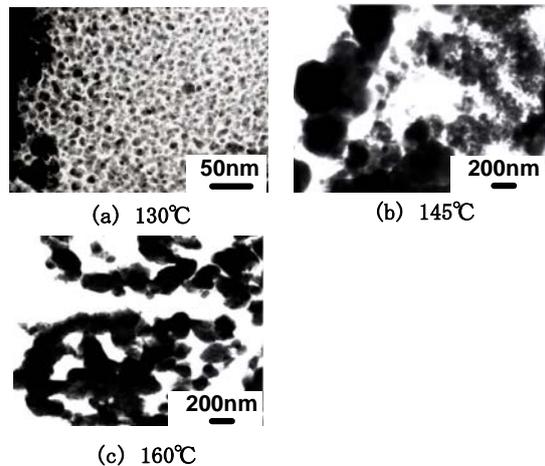


図4 酸化銀ペーストの加熱過程による銀への還元挙動の TEM 観察結果

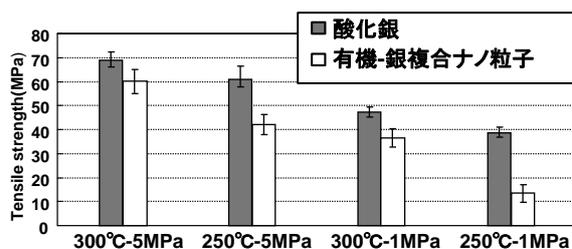


図5 酸化銀ペーストと有機—銀複合ナノ粒子の接合強度比較

(5) 酸化銀ペーストを用いたナノ粒子その場生成接合プロセスを用いて、パワー半導体チップをダイボンドしたパワーモジュールを試作し、熱抵抗と温度サイクル試験による長期信頼性を評価した結果、熱抵抗は従来の鉛リッチ高温はんだより優れており、長期信頼性も同等以上であることが分かった。これらことから本プロセスはパワー半導体モジュールの実装に適用可能であることが示された。

#### 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14件)

- 1) 西村眞澄, 小椋智, 巽裕章, 武田直也, 小中洋輔, 高原渉, 廣瀬明夫, 分子動力学シミュレーションを用いた銀ナノ粒子と基材金属との界面接合過程の検討, 第16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論文集, 査読有, Vol.16, 2010, pp.129-134
- 2) 小中洋輔, 武田直也, 小椋智, 井出英一, 守田俊章, 廣瀬明夫, 銀ナノ粒子接合における接合性に及ぼす粒径効果の影響, 第16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論文集, 査読有, Vol.16, 2010, pp. 135-140
- 3) 守田俊章, 保田雄亮, 井出英一, 廣瀬明夫, マイクロメートルサイズの酸化銀粒子を用いた高温環境向け鉛フリー接合技術の開発, までりあ, 査読無, Vol.49, 2010, pp.20-22
- 4) A. Hirose, H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morita, A novel metal-to-metal bonding process through in-situ formation of Ag nanoparticles using Ag<sub>2</sub>O microparticles, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.165, 2009, 012074
- 5) 武田直也, 巽裕章, 赤田裕亮, 小椋智, 井出英一, 守田俊章, 廣瀬明夫, 酸化銀マイクロ粒子を用いた銀ナノ粒子その場

生成による新接合法, 第15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, 査読有, Vol.15, 2009, pp.195-200

- 6) T. Morita, Y. Yasuda, E. Ide and A. Hirose, Direct Bonding to Aluminum with Silver-oxide Microparticles, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, 2009, pp.226-228
- 7) T. Morita, Y. Yasuda, E. Ide and A. Hirose, Bonding Technique Using Micro-Scaled Silver-Oxide Particles for In-Situ Formation of Silver Nanoparticles, Materials Transaction, 査読有, Vol.49, 2008, pp.2875-2880
- 8) T. Morita, E. Ide, Y. Yasuda, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, Study on Bonding Technology Using Silver Nanoparticles, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.47, 2008, pp.6615-6622
- 9) 廣瀬明夫, 金属ナノ粒子を用いた接合技術, 表面技術, 査読無, Vol.59, 2008, pp.443-447
- 10) Y. Akada, H. Tatsumi, T. Yamaguchi, A. Hirose, T. Morita and E. Ide, Interfacial Bonding Mechanism Using Silver Metallo-Organic Nanoparticles to Bulk Metals and Observation of Sintering Behavior, Materials Transaction, 査読有, Vol.49, 2008, pp.1537-1545
- 11) 守田俊章, 井出英一, 保田雄亮, 赤田祐亮, 廣瀬明夫, 酸化銀粒子を用いた接合技術, 第14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, 査読有, Vol.14, 2008, pp.185-190
- 12) 巽裕章, 赤田祐亮, 山口拓人, 廣瀬明夫, 複合型銀ナノ粒子を用いた高温対応接合プロセス—接合性に及ぼす炭酸銀の影響—, 第14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, 査読有, Vol.14, 2008, pp.173-178
- 13) 赤田祐亮, 巽裕章, 山口拓人, 廣瀬明夫, 守田俊章, 井出英一, 銀ナノ粒子接合における界面接合機構の検討, 第14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, 査読有, Vol.14, 2008, pp.179-184
- 14) H. Tatsumi, Y. Akada, T. Yamaguchi and A. Hirose, Sintering Mechanism of Composite Ag Nanoparticles and its Application to Bonding Process, Advanced Materials Research, 査読有, Vol.26-28, 2007, pp.499-502

[学会発表] (計20件)

- 1) 柳下朋大, 小椋智, 廣瀬明夫, 酸化銀ペ

- ーストを用いた銀ナノ粒子その場生成接合プロセスに及ぼす還元剤の影響，溶接学会平成 22 年度春季全国大会，2010 年 4 月 22 日，東京ビックサイト（東京）
- 2) 小中洋輔，武田直也，小椋智，廣瀬明夫，守田俊章，井出英一，ナノ粒子を用いた低温焼結接合における接合性に及ぼす粒径効果の解明，日本金属学会 2009 年秋期大会，2009 年 9 月 17 日，京都大学吉田キャンパス（京都）
  - 3) 武田直也，小中洋輔，小椋智，廣瀬明夫，守田俊章，井出英一，銀ナノ粒子と基材金属との界面接合メカニズムの検討，日本金属学会 2009 年秋期大会，2009 年 9 月 17 日，京都大学吉田キャンパス（京都）
  - 4) N. Takaeda, H. Tatsumi, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide, T. Morita, A. Hirose, Interfacial Bonding Mechanism of Silver Metallo-organic Nanoparticles to Metal Substrates, Materials Science & Technology 2009, 2009 年 10 月 26 日，David L. Lawrence Convention Center (Pittsburgh, USA)
  - 5) N. Takaeda, H. Tasumi, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide, T. Morita and A. Hirose, A Novel Metal-to-metal Bonding Process Utilizing Low-temperature Sinterability of Ag<sub>2</sub>O-derived Ag Nanoparticles, International Conference on Electronics Packaging, 2009 年 4 月 16 日，Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
  - 6) 武田直也，巽裕章，赤田裕亮，小椋智，井出英一，守田俊章，廣瀬明夫，酸化銀マイクロ粒子を用いた銀ナノ粒子その場生成による低温接合プロセス，溶接学会平成 21 年度春季全国大会，2009 年 4 月 22 日，アルカディア市ヶ谷（東京）
  - 7) 武田直也，巽裕章，小椋智，井出英一，守田俊章，廣瀬明夫，酸化 Ag マイクロ粒子を用いた Ag ナノ粒子その場生成による新接合法の開発－低温接合における Ag ナノ粒子その場生成の有効性－，金属学会 2008 年秋期大会，2008 年 9 月 25 日，熊本大学（熊本）
  - 8) 吉田将希，安形真治，井出英一，守田俊章，廣瀬明夫，小林紘二郎，有機－銀複合ナノ粒子を用いた銅接合特性に及ぼす熱特性及び有機物含有量の影響，溶接学会平成 20 年度秋季全国大会，2008 年 9 月 12 日，九州国際会議場（福岡）
  - 9) 巽裕章，武田直也，赤田裕亮，小椋智，守田俊章，井出英一，廣瀬明夫，酸化銀マイクロ粒子を用いたナノ粒子その場生成による接合プロセスの開発，溶接学会平成 20 年度秋季全国大会，2008 年 9 月 12 日，九州国際会議場（福岡）
  - 10) N. Takeda, H. Tatsumi, Y. Akada, T. Ogura, T. Morita, E. Ide and A. Hirose, Novel Metal-to-Metal Low Temperature Bonding Process Using In-situ Formation of Ag<sub>2</sub>O-derived Ag Nanoparticles, 8th International Welding Symposium, 2008 年 11 月 18 日，Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
  - 11) M. Yoshida, S. Angata, E. Ide, T. Morita, A. Hirose and K. F. Kobayashi, Bondability of Cu-Cu Joint Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles, 2008 年 11 月 18 日，Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
  - 12) H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide, T. Morita and A. Hirose, Bonding Mechanism of Novel Bonding Process Using Ag<sub>2</sub>O Microparticles via In-situ Formation of Ag Nanoparticles, 2008 年 11 月 17 日，Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)
  - 13) A. Hirose, H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morita, A novel metal-to-metal bonding process through in-situ formation of Ag nanoparticles using Ag<sub>2</sub>O microparticles, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008, 2008 年 11 月 12 日，Hotel Hankyu Expo Park (Osaka, Japan)
  - 14) N. Takeda, H. Tatsumi, Y. Akada, T. Ogura, T. Morita, E. Ide and A. Hirose, Evaluation of Bonding Characteristics of Cu/Au-to-Cu/Au joints using Ag<sub>2</sub>O Particles -Novel Bonding Process using Ag<sub>2</sub>O Particles (3rd Report)-, Materials Science & Technology 2008, 2008 年 10 月 6 日，David L. Lawrence Convention Center (Pittsburgh, USA)
  - 15) H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, T. Morita, E. Ide and A. Hirose, In-situ Formation of Ag Nanoparticles and Bonding Mechanism on Au Substrate -Novel Bonding Process Using Ag<sub>2</sub>O Particles (2nd Report)-, Materials Science & Technology 2008, 2008 年 10 月 6 日，David L. Lawrence Convention Center (Pittsburgh, USA)
  - 16) 巽裕章，赤田裕亮，山口拓人，廣瀬明，複合型ナノ粒子の焼成機構及び接合プロセスへの適用－炭酸銀含有量が接合性に及ぼす影響－，溶接学会平成 19 年度秋季全国大会，2007 年 9 月 21 日，信州大学（長野）
  - 17) 赤田祐亮，巽裕章，山口拓人，廣瀬明夫，守田俊章，井出英一，銀ナノ粒子接合

における界面接合機構の検討, 溶接学会  
平成 19 年度秋季全国大会, 2007 年 9 月 21  
日, 信州大学 (長野)

- 18) Y. Akada, H. Tatsumi, T. Yamaguchi, A. Hirose, T. Morita, and E. Ide, Investigation of Bonding Mechanism of Ag Nanoparticles to Bulk Metals”, The 2nd International Symposium on Smart Processing Technology, 2007 年 11 月 28 日, Hotel Hankyu Expo Park (Osaka, Japan)
- 19) H. Tatsumi, Y. Akada, T. Yamaguchi, A. Hirose, Metal-to-Metal Bonding using Composite Ag Nanoparticles -Effects of Sintering Properties of the Nanoparticles on Bondability-, The 2nd International Symposium on Smart Processing Technology, 2007 年 11 月 27 日, Hotel Hankyu Expo Park (Osaka, Japan)
- 20) H. Tatsumi, Y. Akada, T. Yamaguchi, A. Hirose, Sintering Mechanism of Composite Ag Nanoparticles and its Application to Bonding Process -Effects of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Contents on Bondability to Cu-, The 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2007 年 11 月 8 日, Jeju Island (Korea)

[図書] (計 1 件)

- 1) A. Hirose et al., Woodhead Publishing Limited, Microjoining and nanojoining, 2008, 810

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣瀬 明夫 (HIROSE AKIO)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 7 0 1 4 4 4 3 3

### (2) 研究分担者

佐野 智一 (SANO TOMOKAZU)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 3 0 3 1 4 3 7 1  
小椋 智 (OGURA TOMO)  
大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 9 0 5 0 5 9 8 4

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: