

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：14401
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656464
 研究課題名（和文）金属ナノインクによる大気中常温接合

研究課題名（英文）Room temperature and ambient condition joint materials fabrication with metal nano-inks

研究代表者
 菅沼 克昭（SUGANUMA KATSUAKI）
 大阪大学・産業科学研究所・教授
 研究者番号：10154444

研究成果の概要（和文）：銀ナノ粒子の常温焼結・配線技術を用いて、常温および低温での接合を試みた。基板（接合体）の表面状態や銀ナノ粒子の溶媒分散性（インクの塗布性）を最適化条件として、常温および低温接合し、それらの電気抵抗とせん断強度を調査した。本研究の検討結果によって、常温接合の設計指針を得ることが出来た。

研究成果の概要（英文）：The jointing properties of silver nano-inks at a low or room temperature are investigated using the room temperature sintering and wiring techniques of silver nano-particles. The shear strength and the electrical resistance of the jointing were evaluated as an optimization solvent dispersion of silver nanoparticles and surface state of the substrate. As results of this study, a design guideline of room-temperature jointing was obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：金属材料

科研費の分科・細目：接合・溶接

キーワード：常温接合、拡散接合、ナノ粒子、低エネルギー

1. 研究開始当初の背景

金属やセラミックスの接合では、通常は界面形成のために元素の拡散が十分に生じる温度（ $>0.5T_m$ ； T_m は絶対温度の材料の融点）以上に加熱する固相接合か、はんだ付けやろう付け等のように熔融する金属を用いる方法、あるいは溶接などが一般であるが、被着体への熱影響やコストの制約などがあり、接合の低温化は随所で望まれている。これに対し、高真空中でイオン照射により表面を活性化して圧接する手法や、摩擦圧接、爆接、FSW 等のように大塑性変形を利用する手法などで、低温化が一部適用されているが、いずれも被着体形状の制約やコスト的なデメリットがあった。一方、金属ナノ粒子は常温において表面が非常に活性であることから、TEM の高真空中では粒子間の合体が観察中に生

じることが知られていたが、バルク材料の接合には不安定すぎ適用することが出来なかった。当研究者は、常温において非常に安定なアミン分子で修飾された銀ナノ粒子をアルコール洗浄すると、数秒でアミンが溶出して活性な銀ナノ粒子が現れ、全くの加熱が無

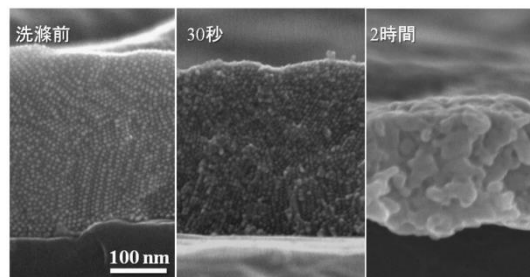


図 1. Si 基板上的 Ag ナノ粒子のアルコール洗浄による常温焼結組織変化。

くても焼結・配線形成させることが可能なことを見出している(図1、Chemical Physics Letters, 441[4-6] (2007), 305)。本技術を接合に展開できれば、形状やサイズに制約されない夢の常温接合が可能になる。

2. 研究の目的

本技術においてはナノ粒子間の焼結が実際に常温大気中において生じることは証明済みであるが、固体面に対するナノ粒子の接合、または焼結の可否が技術的なハードルとなる。したがって、ナノ粒子を接合表面に担持する手法の開発、および、ナノ粒子が配列した接合面のアルコール洗浄法の開発が、本研究の目的となる。

3. 研究の方法

本研究では、合成する銀ナノ粒子のサイズをパラメータとし、アミン分子で修飾した銀ナノ粒子インクを準備する。これを銅などの接合面に塗布し、塗布層の厚さ、アルコール洗浄の条件、接合面粗度の調整などの接合強度、組織への影響を調べる。

このインクを粘度調整剤にて Cu 等の被接合体接合面に各種パラメータ(面粗度、Ag や Au めっき処理、温度、時間など)を変化させ塗布し、静置状態でアルコール洗浄を施す。アルコール洗浄後の、接合面上の Ag ナノ粒子の状態を高分解能 SEM 観察などによる組織評価、TEM による断面観察を行う。さらに、被着体同士の接合面の処理状態を変化させ接合し、界面におけるナノ粒子の挙動、接合強度、組織変化を同様に評価する。これら一連の評価により、常温接合に最適な Ag ナノ粒子インクの状態、被着体表面状態、プロセス条件等について最適な設計指針を獲得する。

4. 研究成果

本研究課題に対して、平成 23 年度は、① Ag ナノ粒子合成、② インク化・塗布、③ 表面反応評価について検討した。①では、3nm 程度から 100 nm 程度の範囲で Ag 粒子径を変化させる。また、Ag ナノ粒子に付着する分散剤の量を評価し、分散剤の付着量の影響を各種化学分析により評価した。②では、有機溶剤を用いて、インク中の Ag 濃度、増粘剤の添加量をパラメータとして、インクの粘性、ポリマー配合量を制御した。また、基材の Cu 板を研磨と酸処理により清浄することで異なる表面粗さを持つ 3 種類の基板を用意し、塗布性(Ag ナノ粒子が基材上で良好にぬれ広がる条件)を探索した。

上記の項目において、ナノ粒子の合成法や

インク化・塗布方法の最適化は 23 年度に達成した。また、開発したインクを用いて実際に接合体同士を接合し、接合強度を評価した。常温での最大接合強度は、10 MPa 程度、220°C 程度まで加熱すると、25 MPa 以上の接合強度を達成した。しかしながら、インクを滴下して接着体同士を接合した瞬間からインクが濡れ広がりうまく接合できない点や上下もしくは左右からインクを挟むことによりナノ粒子保護膜除去剤が長時間にわたり粒子周辺に残ることから、短時間で強固なキュアができない点など改善すべき点が残っていた。

平成 24 年度は Ag ナノ粒子合成(粒径)、インク化・塗布条件、基板表面粗さ等をそれぞれパラメータとして制御し常温接合について検討した。

当初の計画通り、①インク化・塗布：インク化の条件設定、塗布条件の最適条件設定に取り組む。②表面反応評価：前年度から継続し、Ag ナノ粒子と Cu 基材との表面反応を解析する。特に、Cu 表面の粗度、Ag、Au、Ni などの金属めっき膜を形成する場合の効果などを FE-SEM により詳細に評価する。④ 常温接合：2 枚の Cu 板(4mm 角、1mm 厚さ)を用い、表面状態を②と同様に変化させ貼り合わせ接合を行う。この時、Cu 板は静置し上に任意の重りを載せて固定加圧力とする。エタノール洗浄後の時間をパラメータとして、接合せん断強度の変化を評価し、組織変化との対応を行う。③で施した Cu 板上の金属めっきの効果調べ、常温接合に対する影響を調べる。接合界面の微細組織は、FE-SEM に加えてイオンミリングで試験片を作製し TEM 観察により評価する。接合の基本は加熱を行わない常温における接合とするが、接合メカニズム、焼結のメカニズムの検討をするために、メタノール洗浄後に接合試験片を大気中において 150°C から 220°C 程度まで加熱し、同じ荷重条件で接合強度、組織変化を調べる。

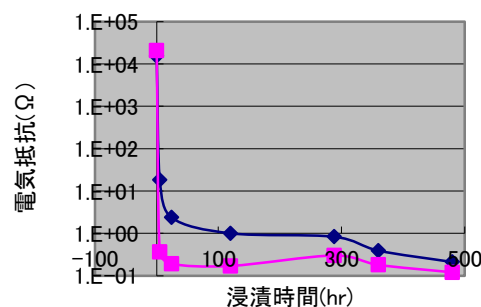


図 2. アルコール浸漬時間による、ナノインクの電気抵抗率。

150℃は従来のはんだ付けも難しい温度であり、工業的な視点からも十分に実用価値がある。以上の評価を通して、Ag ナノ粒子インクを用いた金属の常温接合の可能性を明らかにし、より強固な接合を生じるためのナノ粒子インク的设计指針、接合プロセスの制御法に関する指針を確立する。既に常温においてもナノ粒子間の焼結・接合は実際に連続的に生じ、数 nm のナノ粒子がポーラスであるが数百 nm のサイズにまで 2 時間程度で成長することを解明している。

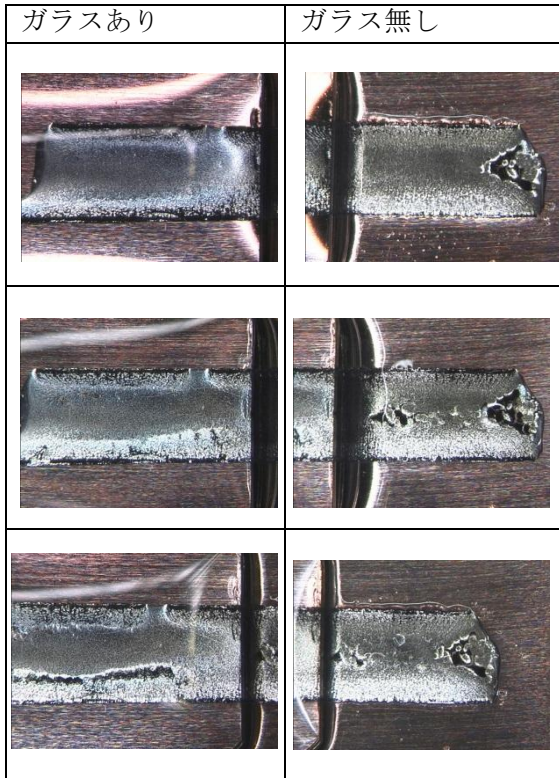


図 3-1. ガラスカバーの有無による銀ナノ粒子インク常温焼結の状態。ガラスカバーをするとアルコールの浸透が妨げられ、銀粒子が綺麗に焼結していないことが分かる。

図 2 は、銅基板上に、2 種類の溶媒を用いた銀ナノインクを塗布し、アルコール浸漬時間に対する電気抵抗値の推移を示している。図は本研究成果の一部であるが、先行研究で示している通り、たった数時間で、焼結が進行していることが示されている。

前述から分かるように、常温での浸漬焼結は、成功している。しかしながら、図 3 は、銅基板上に、金属ナノインクを塗布し、半分をガラスで挟み込み、浸漬試験を行った結果を示している。ガラス板を用いたのは、銅基板から剥離することなく、金属インクの焼結状態を観察するためであり、これは、ガラス基板の表面粗さは金属のそれより平滑であるが

金属板同士を接合している状態を再現している。図 3 から、分かるように、ガラスと銅基板で、金属ナノインクを挟み込むことで、挟み込まれたインクから、溶媒が溶出しづらくなり、焼結性が一気に低下することが明らかとなった。特に、インクの中央部分は、溶媒の溶出が一層こんなであり、これらの排出をできるだけ促す必要性が示唆された。

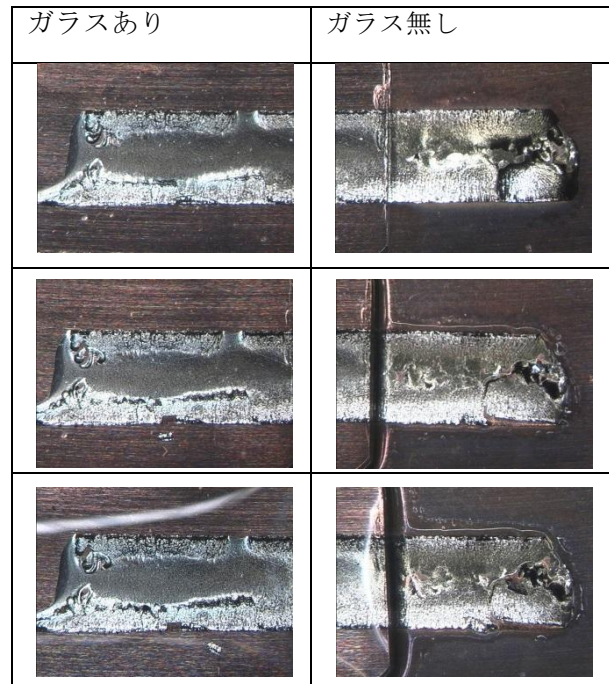


図 3-2. ガラスカバーの有無による銀ナノ粒子インク常温焼結の状態。

そこで、基板の表面を荒らすことにより、溶媒の溶出経路を確保する手段を講じた。図 4 は、それぞれ表面状態(粗さ)が異なる銅基板によって挟まれた金属ナノインク焼結接合のせん断強度を、各温度 40℃~220℃まで、プロットしている。

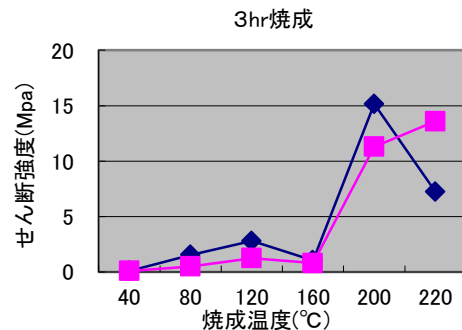


図 4. 各温度に対するせん断強度。基板の表面粗さがそれぞれことなる。

図4から分かるように、表面の粗さを変えても、接合状態にはほとんど影響ないことが明らかとなった。確かに、インクの溶媒は、基板への塗布性を考慮して、濡れ性の良い条件に最適化されている。つまりこれは、インク(金属ナノ粒子を含む溶媒)が接合境界から外側へ排出され難いように制御していることを意味し、わざと溶媒を外側に逃がさないようにしているとかんがえられる。

従って、以上の検討結果から、なんらかの手段を講じて、インクの溶媒のみを接合境界からその外側へ溶出する経路を確保する必要があると考えられる。また、塗布性だけでなく、特定の環境下で、インクの溶媒のみがインクから溶出し易いように、インクの濡れ性を制御・最適化する必要がある。

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5件)

- ① Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Low Temperature and Low Pressure Die Bonding Using Thin Ag-flake and Ag-particle Pastes for Power Devices, Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 査読有, (in press)
- ② Soichi Sakamoto, Shijo Nagao, and Katsuaki Suganuma, Thermal fatigue of Ag flake sintering die-attachment for Si/SiC power devices, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 査読有, (publish on-line : DOI 10.1007/s10854-013-1138-x)
- ③ Soichi Sakamoto, Tohru Sugahara, Katsuaki Suganuma, Microstructural stability of Ag sinter joining in thermal cycling, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 査読有, 24, 2013, 1332-1340.
- ④ Katsuaki Suganuma, Soichi Sakamoto, Noriko Kagami, Daisuke Wakuda, Keun-Soo Kim, Masaya Nogi, Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste, Microelectronics Reliability, 査読有, 52, 2012, 375-380.
- ⑤ Daisuke Wakuda and Katsuaki Suganuma, Stretchable fine fiber with high conductivity fabricated by injection forming, Applied Physics Letters, 査読有, 98, 2011, 073304.

[学会発表] (計6件)

- ① Soichi Sakamoto, Shijo Nagao, Toru Sugahara, and Katsuaki Suganuma, Thermomechanical Reliability of Ag Sinter Joining in Thermal Cycling, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology, International Symposium, Osaka, Japan, December 10-11 (2012).
- ② Tohru Sugahara, Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Thermo Mechanical Reliability of Low Energy Ag Die Bonding, International Welding / Joining Conference Korea 2012, 2012, Jeju, Korea, May 8-11. (invited)
- ③ Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Thermo mechanical reliability of low-temperature low-pressure die bonding using thin Ag flake pastes, 2012 7th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, Nuremberg, Germany, 2012, 3.6-8.
- ④ Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Thermo Mechanical Reliability of Low-temperature Low-pressure Die Bonding Using Thin Ag Flake Pastes, The 15th SANKEN International Symposium / The 10th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka, Japan, 2012.1.12-13.
- ⑤ Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Low temperature die-bonding with Ag flakes, European Microelectronics and Packaging Conference 2011, Brighton, UK, 2011.9.12-15
- ⑥ Soichi Sakamoto, and Katsuaki Suganuma, Die bonding materials for low temperature joining with Ag flakes, MES2011, Osaka, Japan, 2011.9.8-9.

[図書] (計1件)

- ① 菅沼 克昭、大阪大学出版会、「鉛フリーはんだ付け入門」、2013年6月(予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅沼 克昭 (SUGANUMA KATSUAKI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：10154444

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし