

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420712

研究課題名(和文) 応力緩和性能に優れた高温ダイアタッチ用Agナノ粒子焼結接合材料の開発

研究課題名(英文) Development of Sintering Material of Ag Nanoparticle for High Temperature Die Attach with Superior Stress Relaxation Performance

研究代表者

苅谷 義治 (Kariya, Yoshiharu)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：60354130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Agナノ粒子焼結体の応力緩和特性および疲労き裂進展特性を独自のミニチュア試験片により計測した。この結果、焼結温度573Kまでは特有の低温クリープによる応力緩和が発現する。このクリープはAg焼結体特有の粒界構造とそこにおける拡散に支配される。また、疲労き裂進展特性は焼結温度の上昇とともに向上し、焼結温度573Kではより焼結温度が低い423Kに比較し、その速度は1/10となる。これらの結果から、Agナノ粒子を用いて、573Kで焼結接合すれば、応力緩和により半導体を熱応力から保護し、かつ良好な疲労信頼性を示す接合構造が得られる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, stress relaxation characteristics and fatigue crack propagation characteristics of sintered Ag nanoparticles were measured by original miniature specimens. As a result, stress relaxation due to characteristic low-temperature creep is developed up to the sintering temperature of 573 K. This creep is governed by the grain boundary structure peculiar to the Ag sintered body and the diffusion at the boundary. On the other hand, fatigue crack propagation characteristics improved with increasing sintering temperature, and at a sintering temperature of 573 K, the sintering temperature is lower than the low sintering temperature of 423 K. From these results, it was revealed that the joint structure having good fatigue reliability and ability of protecting the semiconductor from thermal stress by the relaxation could be obtained when Ag nanoparticles are sintered at 573 K.

研究分野：マイクロ接合

キーワード：銀ナノ粒子 焼結接合 疲労信頼性 クリープ

### 1. 研究開始当初の背景

電気自動車(EV)やハイブリッドカー(HV)の高性能化を目的として、高温動作可能なSiCやGaNを用いたパワーデバイスの開発が進められている。しかしながら、高温動作に耐えるパッケージ技術が開発されていなく、SiCやGaNを用いたパワーユニットの実現は困難なものとなっている。このため、高温動作に耐えるパワーデバイスパッケージ技術の開発が急務となっている。高温動作温度を実現するパッケージ開発の鍵となるのが半導体素子を放熱板に接合するダイアタッチと呼ばれる接合材料である。ダイアタッチ材料は、接合性ととも優れた熱伝導性を有する必要がある。加えて、動作温度の変化に伴う熱疲労によるき裂発生が熱伝導低下を招くため、高い熱疲労抵抗が求められる。従来、ダイアタッチ材料にはPb-Snはんだ合金が用いられてきた。しかし、ワイドバンドギャップ半導体を用いた高温動作環境では、低融点であるPb-Sn系はんだはクリープや熱疲労などの信頼性が確保出来ないため、使用することが出来ない。Pb-Sn系はんだに代わる代替材料が模索されているが、耐熱性に加え、熱応力から半導体を保護する応力緩和性能を有する適切な材料は開発されていない。高耐熱性を重視した場合、高融点材料となり、難接合性で、さらに、材料の強度が高く、適度な応力緩和性能が得られず熱応力により半導体素子が破損する問題が生じる。これまで、高温用ダイアタッチ材料として、Cu-Sn金属間化合物、Agナノ粒子による焼結接合などが国内外で盛んに試みられてきた。しかし、いずれの材料も高い耐熱性を有するが耐衝撃性が低く、かつ応力緩和性能が不十分であり、実用化には至っていない。これらの開発されてきた材料では、応力緩和性能が低いことが重要な問題点となっている。

最近、申請者は低温で接合可能であり、かつ優れた熱伝導を示す粒径100nm程度のAgナノ粒子を焼結した材料の力学特性を調査し、内部に多数の空孔を有する状態のAgナノ粒子焼結体が、金属材料のクリープ開始温度である $0.4T_m$ より低い室温( $0.24T_m$ )でクリープ変形する興味深い変形挙動を初めて発見し、さらに、このクリープ速度が内部構造に依存し、焼結条件により制御可能であることを示唆する結果を得た。この新たに観察された低温クリープを活用すれば、接合時の条件を制御することにより、適切な応力緩和性能を高融点ダイアタッチ材に持たせることが可能となり、高温動作パワーデバイスが世界に先駆け実現出来ると考えられる。

### 2. 研究の目的

前述のように、Agナノ粒子焼結接合を用いれば、適切な応力緩和性能を持たせることが出来ると考えられるが、Agナノ粒子焼結体の力学的信頼性に関して詳細に研究された例は無く、その詳細は未だ不明である。実

用化に向けて変形機構および信頼性に関する詳細な研究が必要である。本研究では、内部に空孔構造を有するAgナノ粒子焼結体の低温クリープの機構、および疲労信頼性を解明し、高温動作パワーデバイスに最適なダイアタッチ材を開発の指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材

供試材には、平均粒径約100nmのAgナノ粒子ペーストを用いた。試験片には、このペーストを無加圧で室温から焼結温度まで60分かけて昇温し、焼結温度で30分保持をして焼結した板材を用いた。焼結温度は423Kおよび573Kとした。試験片は図1に示すミニチュア引張試験片とした。各温度で焼結して得た板材を図1に示す形状に仕上げ、力学試験に供した。

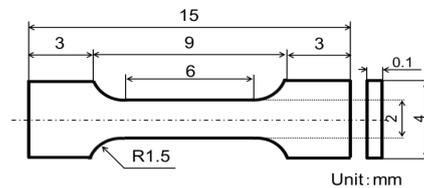


図1 静的力学試験用試験片

図2に焼結後のAgナノ粒子焼結体の内部マイクロ構造を示す。Agナノ粒子焼結体は多数の空孔を有するポーラス構造になっており、焼結温度の上昇に伴い平均結晶粒径は約2倍に増加し、空孔率が減少する緻密な組織となる。空孔率は423K焼結体で29.6%、573K焼結体で12.4%である。

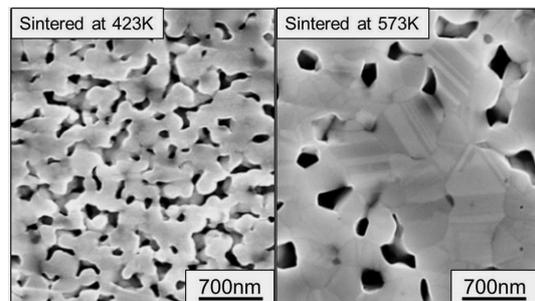


図2 焼結後の内部構造

#### (2) 静的力学試験

応力-ひずみ曲線取得のため引張試験を行った。初期ひずみ速度は熱疲労変形における信頼性解析を考慮し、 $10^{-5}/s$ とした。また、試験温度は298K、373Kおよび423Kの3水準とした。また、応力緩和挙動は、初期ひずみ速度 $10^{-3}/s$ で試験片に引張ひずみを与え、その後、1500秒ひずみを保持することにより得た。試験温度は298K、373Kおよび423Kの3水準とした。応力緩和試験により得られる荷重-時間曲線からクリープ特性を後述する方法により解析的に取得し、変形機構について検討した。いずれの試験においても、力

学試験機には、 piezoアクチュエータを用いた低荷重力学試験機（鷲宮製作所：LMH207-20）を用いた。変位は試験片固定治具近傍に取り付けた静電容量式センサーにより測定した。加熱は固定治具内部に取り付けたセラミックスヒーターにより行い、試験中、設定温度は試験温度±2Kに制御した。

### (3) クリープ特性解析

本研究では、焼結材のクリープ変形機構を調査するため、焼結体の緻密部のクリープ特性を解析した。緻密部のクリープ特性は、内部構造を再現したミクروسケールモデルを用いた有限要素法解析 (FEM) により逆解析的に求めた。クリープ変形は Norton 則に従うと仮定した 図3 に Ag ナノ粒子焼結体の内部構造を再現した 3D ミクروسケール FEM モデルを示す。これらのモデルは、0~40 nm 間隔で観察した試験片断面画像を結像して 3D-CAD モデルを作成し、その CAD モデルに要素分割を施すことで作成した。断面観察には FIB-SEM (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope) を用いた。要素タイプには 4 面体 10 節点を用い、モデルの節点数は 423K 焼結体および 573 K 焼結体で、それぞれ約 18 万および約 21 万である。ソルバーには ANSYS ver. 16.0 を用いた。

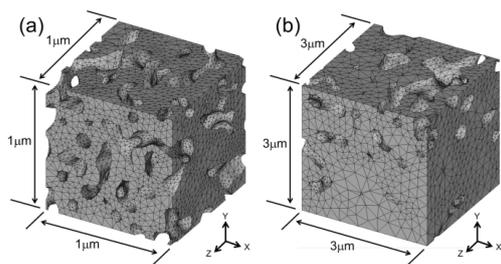


図3 3D ミクروسケール FEM モデル  
(a) 423K 焼結体, (b) 573K 焼結体

### (4) 疲労試験

疲労特性は、パワーデバイスの製品寿命を決定する疲労き裂進展特性を計測して評価した。疲労き裂進展試験には、図4に示す、片側切り欠き付きミニチュア平板試験片を用いた。疲労き裂進展試験は、変位制御型の片振り引張-引張モードで行った。制御波形は対称三角波、ひずみ速度  $10^{-2}/s$  および  $10^{-3}/s$ 、全変位範囲は  $4\mu m \sim 10\mu m$ 、試験温度は低サイクル疲労試験同様 413K とした。疲労試験機には低サイクル疲労試験と同一の試験機を用いた。疲労き裂長さは試験機上部に取り付けたマイクروسコープにより測定した。

微小疲労き裂進展挙動は、繰り返し  $J$  積分 ( $\Delta J$ ) を用いた。片側切欠き付き試験片に対する  $\Delta J$  算出の簡便式が無いため、 $\Delta J$  は FEM 解析により算出した。FEM モデルは、1/2 対称 2 次元モデルとし、疲労き裂長さ毎に作成した。要素タイプは 4 辺形 8 節点の平面ひずみ要素としたき裂先端周辺の  $20\mu m \times 20\mu m$  の領域には 1 辺  $2\mu m$  の正方形の要素分割を施した。FEM 解析は、低サイクル疲労試験同様、弾塑

性解析とし、塑性構成則には Chaboche モデルを用いた。材料定数は実験で得られる変位-荷重ヒステリシスループより逆解析により決定した。なお、 $\Delta J$  は繰り返し応力-ひずみ曲線が応力-ひずみヒステリシスループの引張り負荷過程と相似形であると仮定し、繰り返し応力-ひずみ曲線を用いて 1/4 サイクルの引張負荷過程を解析して求めた  $J$  積分を 4 倍する方法により算出した<sup>1)</sup>。

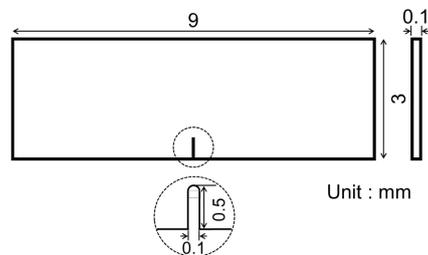


図4 疲労き裂進展試験片

## 4. 研究成果

### (1) 静的力学特性評価

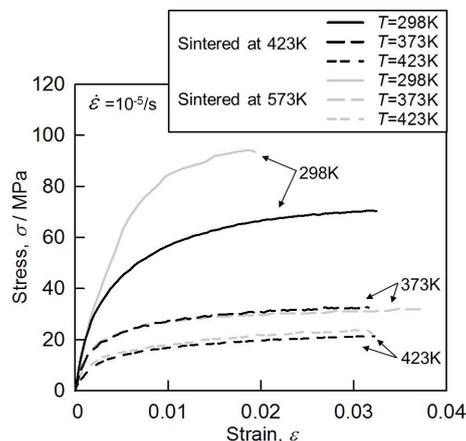


図5 Ag ナノ粒子焼結体の応力-ひずみ曲線

各試験温度における引張試験結果を図5に示す。なお、この応力-ひずみ曲線は Ag ナノ粒子焼結体の空孔を含むマクロ的な結果を示している。また、423K のデータに関しては、アクチュエータストロークの都合上、破断まで試験していない。298K では、いずれの焼結体も降伏後、穏やかなひずみ硬化を示し、ひずみ 3%程度で破断する。純金属としては脆的な性質を示す。焼結温度に着目すると、焼結温度の上昇に伴い、降伏強度が高くなり、破断延性が低下する。373K では、降伏応力が室温の 1/3~1/4 に低下し、さらに、降伏後、ひずみ硬化を示さず応力が一定となる回復型の応力-ひずみ曲線を示す。また、298K で観察された焼結温度の違いによる強度の違いは見られない。423K では、降伏応力がさらに低下し、298K に比較し、延性が向上する。また、焼結温度の違いによる強度の違いは、373K 同様、見られない。応力-ひずみ曲線が回復型となることは、クリープ変形を生じていることを示している。これらの結果は、Ag ナノ粒子焼結体が比較的低い温

度からクリープを開始することを示しており、また、焼結温度を上げててもクリープ変形は停止しないことを示唆している。

応力緩和試験結果を図 6 に示す。Ag ナノ粒子焼結体は焼結温度に関わらず、室温 ( $0.24T_m$ ) から応力が時間とともに低下する応力緩和現象を示す。前述の引張試験結果と合わせて考えると、Ag ナノ粒子焼結体は室温 ( $0.24T_m$ ) からクリープを開始することを示している。また、これらの結果は、焼結温度が上昇することにより組織が緻密化してマクロ的な強度は増加するが、クリープは停止しないことを示している。

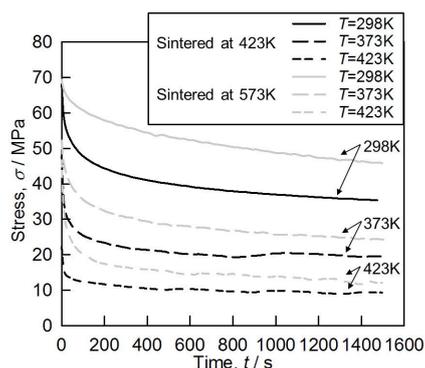


図 6 Ag ナノ粒子焼結体の応力緩和曲線

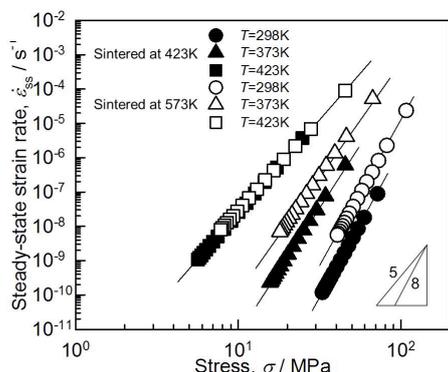


図 7 定常クリープひずみ速度と応力の関係

応力緩和がべき乗則クリープにより支配されていると仮定し、ミクロスケールモデルを用いて逆解析的に取得した緻密部の定常ひずみ速度と応力の関係を図 7 に示す。いずれの焼結温度においても直線の傾きである応力指数はおおよそ 5~8 の値であり、転位クリープの値に近い。また、クリープ強度および応力指数におよぼす焼結温度の影響は少ない。特に、423K ではクリープ強度に焼結温度の違いは見られない。焼結温度上昇により焼結が促進し、クリープ強度は向上すると予想された。しかし、クリープ特性におよぼす焼結温度の影響は顕著でない。つまり、焼結温度上昇により空孔が減るため、見かけ上クリープ強度は上昇するが、緻密部の特性は焼結温度が上昇しても向上しないと考えられる。クリープのみならず、緻密部の弾性率は 423K 焼結体で 23~45GPa、573K 焼結体で 45~60GPa となり、焼結温度の上昇によって

若干増加する。これらの値は、依然、バルク Ag の弾性率と比較して低く、焼結温度上昇が緻密部の緩和特性を劣化させないことがわかった。

図 7 に示すように、Ag ナノ粒子焼結体緻密部のクリープ応力指数は金属材料の転位クリープに近い値を示し、また、活性化エネルギーは、いずれの焼結温度においてもバルク Ag の格子拡散の活性化エネルギーの約 1/2 であった。バルク金属材料では、これらのデータは転位拡散によるクリープを示す。しかし、低温域における Ag ナノ粒子焼結体の高速なクリープは、バルク金属のクリープとは異なる機構であることが示唆される。近年の研究では、FCC 金属において交差すべりによる低温クリープや、HCP 金属において内部応力により粒界に押し出された転位が粒界をすべる低温クリープが発見されている<sup>2,4)</sup>。しかし、これらの低温クリープでは、活性化エネルギーが極めて小さい特徴を有しており、活性化エネルギーが格子拡散の 1/2 である本研究のクリープとは合致しない。本研究で用いた Ag ナノ粒子焼結体では、粒界の品質が低く、かつ結晶粒径がサブミクロンサイズであることを考えると、クリープは低品質な粒界で起きていると予想される。つまり、粒界近傍に欠陥を多く含むことで粒界拡散に似た現象が起きているのではと予想される。焼結により形成した粒界に着目して引張試験前後の組織観察を行った結果を図 8 に示す。試験温度は 423K で、公称ひずみ 4% 時点で組織を観察した。引張試験前後で組織を比較すると、丸印で囲んだ箇所において、粒界が氷柱のように変形して幅が広がっている様子が確認できる。Ag ナノ粒子焼結体の粒界近傍は空孔などの欠陥を多く含む構造を有していると考えられる。このため、低温域でも粒界近傍で拡散が起こり、このような変形が生じたものと考えられる。また、一般に結晶粒サイズがサブミクロン以下の多結晶金属においては、粒界が転位の障害となる構造特性を示し、塑性変形が粒内から破壊に遷移することが知られている。特にナノオーダーの結晶では転位が生じにくく、また、粒界の体積比が急増するため、マクロな材料特性に対して、粒界自体の特性が影響をおよぼすことが知られている<sup>5-7)</sup>。

本研究の結果からは焼結温度を 573K に上昇させても粒界の性質は向上せず、Ag ナノ粒子焼結特有の粒界拡散によるクリープが低温域から発生することがわかった。疲労特性の観点からは焼結温度が低く空孔率が高い焼結構造は有害であることが一般に予想され、より緻密な構造が得られるより高い焼結温度が望ましくなる。このため、このクリープ特性が焼結温度を上昇させ、内部構造を緻密かさせても大きな変化が無いことは、疲労特性を向上させるために緻密化させても応力緩和性能が保たれることを意味し、疲労信頼性の観点から有利に働くと考えられる。

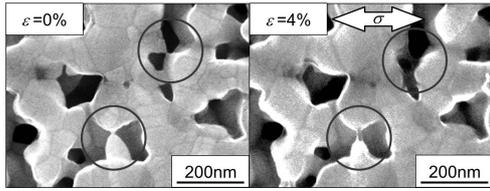


図8 ひずみ4%時点における粒界の変形

(2)疲労き裂進展特性

図9に疲労き裂長さ $a$ とサイクル数の関係を示す。本研究で行った試験は変位制御型としているため、疲労試験中、 $\Delta J$ の変化は少なく、疲労き裂進展曲線は直線的になる。また、いずれの焼結温度においても、変位範囲が小さくなるに従い、疲労き裂進展曲線の傾きが小さくなることから、変位範囲の減少に伴って疲労き裂進展速度が低下することが確認できる。

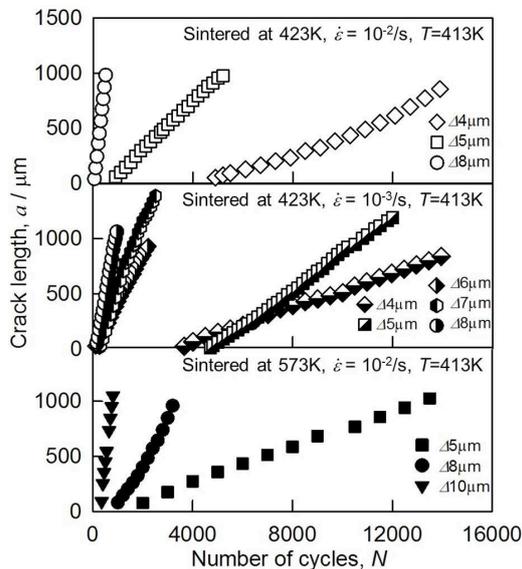


図9 疲労き裂進展曲線

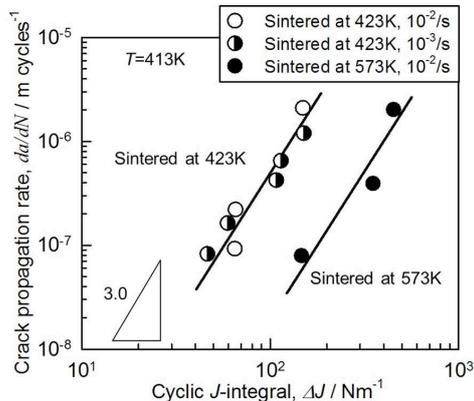


図10 疲労き裂進展特性

図10に疲労き裂進展速度と繰り返し $J$ 積分の関係を示す。いずれの焼結温度においても、疲労き裂進展則はべき乗則に従う。疲労き裂進展則の指数である図における直線の傾きはいずれの焼結温度においても約3である。Sn系のはんだ合金におけるこの指数は1程度

であり、Ag ナノ粒子焼結体の指数ははんだ合金に比較して大きい。この結果は、低サイクル試験同様、き裂先端でのエネルギー吸収能力が低いことを意味しており、Ag ナノ粒子焼結体が脆性的であること示している。ここで焼結温度の影響に着目すると、疲労き裂進展速度は、焼結温度の上昇により、約一桁遅くなる。焼結温度上昇による組織の緻密化に伴い、疲労き裂進展抵抗が増加することがわかった。

このように、疲労き裂進展速度は、焼結温度の上昇による組織の緻密化に伴ってき裂進展抵抗が増加するため低下することが明らかとなった。このように、疲労信頼性の観点からは組織の緻密化が必要であり、より高い焼結温度が望ましい。本研究の結果からは、焼結温度を573Kにすれば、疲労き裂進展速度はかなり遅くなる。また、この焼結温度でも応力緩和性能は保たれるため、応力緩和性能を維持しつつ、良好な疲労信頼性を示すと考えられる。

(3)まとめ

本研究では、Ag ナノ粒子焼結体の応力緩和特性および疲労き裂進展特性を独自のミニチュア試験片により計測した。この結果、焼結温度573Kまでは特有の低温クリープによる応力緩和が発現する。このクリープはAg 焼結体特有の粒界構造とそこにおける拡散に支配される。また、疲労き裂進展特性は焼結温度の上昇とともに向上し、焼結温度573Kではより焼結温度が低い423Kに比較し、その速度は1/10となる。これらの結果から、Ag ナノ粒子を用いて、573Kで焼結接合すれば、応力緩和により半導体を熱応力から保護し、かつ良好な疲労信頼性を示す接合構造が得られる可能性を示した。

<引用文献>

- 1) Y. Asada, T. Shimakawa, M. Kitagawa, Y. Wada and T. Asayama, J. Nucl. Eng. Des. 133, 361 (1992).
- 2) S. Ueda, et. al., Phys., Conf. Ser., 240, (2010), 012073
- 3) T. Matsunaga, S. Ueda and E. Sato, Scr. Mater., 63, (2010), pp. 516-519.
- 4) J. Koike, et. al., Mater. Trans., 44, (2003), pp.445-451.
- 5) A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, Scr. Metall., 23, (1989), pp. 1679-1684.
- 6) S. Yip, NATURE, 391, (1998), pp. 532-533.
- 7) Y. Ogino, Tetshu-to-Hagane, 80, (1994), pp. 807-812.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① R. Shioda, Y. Kariya, N. Mizumura, K. Sasaki, Low-Cycle Fatigue Life and Fatigue Crack Propagation of Sintered Ag

Nanoparticles, *Journal of Electronic Materials*, 査読有り, vol. 46, No. 2, 2017, pp.1155-1162,DOI:10.1007/s11664-016-5068-2

- ② R. Shioda, Y. Kariya, N. Mizumura, K. Sasaki, Effect of Sintering Temperature on Stress Relaxation Behavior of Sintered Nano-sized Ag Particles, *スマートプロセス学会誌*, 査読有り, vol. 5, No. 4, 2016, pp.259-265.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 木村 良, 苺谷義治, 水村宜司, 佐々木幸司, Ag ナノ粒子焼結体の疲労き裂進展速度における温度依存性, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 2016 年 9 月, 大阪大学
- ② 塩田竜太郎, 苺谷義治, Ag ナノ粒子焼結体のクリープ変形機構の検討, マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2016, 2016 年 9 月, 中京大学.
- ③ 塩田竜太郎, 苺谷義治, 水村宜司, 佐々木幸司, Ag ナノ粒子焼結体の塑性変形挙動におよぼす焼結温度の影響, 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, 2016 年 2 月, パシフィコ横浜.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

苺谷 義治 (Yoshiharu Kariya)  
芝浦工業大学・工学部・教授  
研究者番号：60354130