金属ナノ粒子を用いた接合技術

廣瀬 明 夫*

*大阪大学 大学院工学研究科(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Bonding Process Using Metallic Nanoparticles

Akio HIROSE*

*Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1, Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

Keywords : Ag Nanoparticles, Sintering, Bonding, Electronics Assembly, Pb Free

1. 緒 言

ナノテクノロジーはさまざまな産業分野で、技術革新をもたらすことが期待されている。ナノテクノロジーの主要な分野の一つであるナノ粒子適用技術に関しては、久保効果や融点、焼成温度の低下などナノ粒子そのものの特徴的な物性については知られているが、工業的には未だその適用用途が十分に開拓されていないのが現状である。筆者らはナノ粒子の有する多大な表面エネルギーと低温焼成機能を利用し、ナノ粒子を接合材として用いた新しい接合法の提案を行っている^{1)~12)}。本接合法では、低温で接合した後、ナノ粒子の焼成により接合部を高融点化できる特長を有している。これにより本接合法は、エレクトロニクス分野におけるマイクロ接合への適用が期待でき、特に半導体チップのダイアタッチメントやパワーエレクトロニクス素子の実装などの高信頼性を要する接合への適用が想定される。これらは、これまで代替が困難であると考えられていた高温対応鉛フリー実装としても有効なアプリケーションである。本講では、ナノ粒子を用いた接合機構ならびにエレクトロニクス実装への展開として、Si チップ接合の適用事例について著者らの研究成果を紹介する。

2. ナノ粒子を用いた接合プロセス

本接合法は、ナノ粒子の有する多大な表面エネルギーと低温焼成機能を利用することで、ナノ粒子を接合材として用いた新しい接合法である。接合材料として適するナノ粒子は、有機殻で銀ナノ粒子を被覆した構造を有する有機-銀複合ナノ粒子であり、室温においては有機殻がナノ粒子の自己凝集を防止し、独立分散した形態を維持することができる¹³⁾。被接合材表面に供給したナノ粒子を加熱すると、有機殻は分解・除去され、表面活性な銀ナノ粒子の低温焼成機能が発現し、粒子同士が焼成と同時に銅などの被接合材と結合する。この時、銀と被接合材との接合が達成されると同時に銀層も密化される。すなわち、本接合プロセスでは、通常のはん

だ材と同等の接合温度で接合が可能であり、接合後には接合層は金属銀の融点と電気・熱伝導性を示すことが期待される。

有機-銀複合ナノ粒子を用いて、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅、銀、金を対象にその接合性の検討を行った結果を図1に示す。接合は、527 K-300 s-5 MPa の条件で行い、接合後にせん断試験により強度評価した。平均強度はアルミニウム<チタン<ニッケル<銅≒銀≒金の順であることがわかる。銅、銀、金の継手では40 MPa程度の接合強度が得られた。アルミニウムとチタンはほとんど強度が得られず、ニッケルはアルミニウムと銅とのほぼ中間程度の強度で約16 MPaであった。破面観察結果より、アルミニウムとチタンの継手はほとんど未接合であった。これに対して、金および銅の継手では、図2の界面TEM観察に示すように、金あるいは銅と銀層の間で格子レベルの良好な金属接合が達成されている。これがこれらの継手で高強度が得られた要因である。これらの金属による接合性の差異は、それぞれの金属の酸化物の安定性と密接に関連している。図3に各金属の酸化物標準生成自由エネルギー・温度図を示す。300°Cにおける各金属の酸化物標準生成自由エネルギーに着目すると、その順位は低い方からアルミニウム<チタン<ニッケル<銅<銀、

図1 有機-銀複合ナノ粒子を用いた接合部の強度に及ぼす金属種の影響

金となり、これはせん断強度の順位と同一であることがわかる。したがって、有機－銀複合ナノ粒子による酸化皮膜の還元作用が、そのまま接合強度の差として現れている可能性がある。すなわち、アルミニウム、チタンでは接合強度が得られず、銅、銀、金ではほぼ同等の高強度が得られ、ニッケルがこれらの中間的強度であったことから、有機殻分解反応は酸化反応でありこれによる還元効果は、

あるいは、

で表される炭素による還元作用に相当するものと推定される。すなわち、銅については、この還元作用により表面の酸化皮膜が除去され、銀ナノ粒子との接合が達成されていると考えられる。これに対して、アルミニウムやチタンは、酸化物が CO_2 や CO より安定なため、酸化皮膜が除去できず、有機－銀複合ナノ粒子との接合性に劣ると考えられる。一方、金については、酸化皮膜が存在せず、また、銀については、接合温度域で酸化皮膜が不安定なため、銀ナノ粒子との接合が容易に達成される。ニッケルは接合温度域で酸化物の ΔG° が

図3 各種金属の酸化物標準自由エネルギー・温度図

CO_2 のそれとほぼ同等となるため中間的な強度が得られたと考えられる。以上の結果より、本ナノ粒子は、 CO や CO_2 よりも酸化物生成自由エネルギーが高い金属に対して接合可能であることがわかった。したがって接合性に劣る金属に対しては、その表面に金や銀など接合性の良好な金属のコーティングを行って接合する必要がある。

このように、銀ナノ粒子を用いた接合では、520 K 程度の接合温度で有機殻保護層の分解が生じると、清浄な表面を有する銀ナノ粒子の機能が発現し、大きな表面エネルギーを駆動力として銀層の焼成だけではなく銀と被接合材との接合も同時に達成されているものと考えられる。接合後の接合層はバルク化して銀の多結晶構造となっていることから、その融点は銀の融点まで上昇しており、安定な継手が形成されている。このように銀ナノ粒子を用いた接合は、被接合材や接合材の融点より遙かに低くまた両者の相互拡散もほとんど生じない温度と時間で強固な接合を達成することが可能な新しい接合法であると言える。

3. 複合型銀ナノ粒子

ここで有機－銀複合ナノ粒子の焼成を進行させて接合部を銀のバルク化するためには、有機殻をすべて分解するだけの酸素分圧が必要である。酸素分圧が十分でないと、銀粒子の表面に有機物が残留し十分な焼成とち密化が行われぬ。特に、閉鎖空間となる接合層内では、有機物の排出が困難であり酸素分圧も不足するため、ナノ粒子の焼成が遅れ、通常の有機－銀複合ナノ粒子を用いた場合は低温での接合が実現できない。

筆者らは、この問題を克服すべく、接合材料に適合した特性を有するナノ粒子として炭酸銀と有機－銀複合ナノ粒子をハイブリッド化した複合型銀ナノ粒子を接合に適用した。その焼成挙動には、含有される炭酸銀が大きな影響を与えている。複合型ナノ粒子を FIB により切断した断面の SEM 像を図 4 (a) に示す。複合型ナノ粒子は炭酸銀の周囲を有機－銀複合ナノ粒子が被覆した形態となっている。図 4 (b) に、有機－銀複合ナノ粒子の TEM 像を示す。有機－銀複合ナノ粒子の平均粒径は約 10 nm である。

複合型ナノ粒子の大気中における DTA, TG 測定結果を図 5 に示す。450 K (180°C) 付近で大きな重量減少をとる

図2 有機－銀複合ナノ粒子を用いた接合界面の格子像(接合温度：673 K、接合圧力：5 MPa)
(a) Au との接合界面 (b) Cu との接合界面

う発熱反応が生じ、510 K(240°C)付近でも発熱ピークが認められる。このことから、本ナノ粒子では、この温度域で有機殻の分解と銀の焼成が生じているものと考えられる。そこで、複合型ナノ粒子の各発熱ピークにおいて生じている現象を明らかにするため、ピーク前後における複合型ナノ粒子をXRDおよびFE-SEMにより分析した結果を、それぞれ図6および図7に示す。XRDより、第1ピーク直前では炭酸銀と、ナノ粒子に起因するとみられるブロードな銀のピークが確認された。しかし、第1ピーク直後では炭酸銀のピークが消滅し、比較的鋭い銀のピークのみが確認された。また、

FE-SEMによる観察の結果、このピークの前後で、ナノ粒子の成長が認められた。これらのことから、DTA 曲線における 450 K(180°C)付近の反応は炭酸銀の銀への分解と有機殻の部分的な分解およびナノ粒子の成長が同時に起こっていると考えられる。炭酸銀単体では 670 K(400°C)付近まで銀への分解反応が生じないことが報告されているが^{14),15)}、有機-銀複合ナノ粒子の有機殻と複合化することにより低温で分解が生じている。これは、還元反応である炭酸銀の分解反応と有機殻の酸化反応の相互作用により、両者の反応が促進されることを意味している。次に、510 K(240°C)付近の第

図4 複合型銀ナノ粒子の構造
(a)断面SEM像 (b)有機-銀複合ナノ粒子

図5 複合型ナノ粒子のDTAおよびTG分析結果(加熱速度：10 K/min)

図6 大気中で各温度まで加熱した後の複合型ナノ粒子のX線回折パターン

図7 大気中加熱後の複合型ナノ粒子のSEM像
(a) 493 K(220°C) (b) 513 K(240°C)

2 ピーク前後でナノ粒子の急激な成長が認められた。また、TG 測定の結果より、第 1 ピークからの第 2 ピークまで緩やかな重量減少が続いていることがわかる。このことから、510 K (240°C) 付近の反応は 450 K (180°C) 付近で残留した有機殻が徐々に分解し続け、完全に消失したときに生じる反応であり、ナノ粒子の急速な焼成による発熱反応である可能性が高い。

以上のことから、複合型ナノ粒子は、分解に酸素を必要とする有機殻と酸素供給源としての炭酸銀の相互作用により、低温での急激な有機殻分解と焼成を実現している。このことは、酸素供給が十分でない接合層中でもナノ粒子の融着、焼成を可能とし、本ナノ粒子を接合材として用いる場合の大きな利点となる。

4. 接合強度に及ぼす接合パラメータの影響

複合型銀ナノ粒子を用いた銅継手の接合強度に及ぼす接合

図 8 複合型銀ナノ粒子を用いた Cu-Cu 接合継手のせん断強度に及ぼす接合パラメータの影響
(a)接合温度 533 K (b)接合温度 553 K (c)接合温度 573 K

温度、接合時間、加圧力などの接合パラメータの影響を系統的に調べた結果を図 8 に示す。まず、接合時間の影響については、150 s から 600 s まで接合時間を増加させると、やや強度が上昇する傾向が見られるが、この範囲の接合時間の変化では接合強度に大きな影響はないことが分かる。一方、接合温度と加圧力は、ともに接合強度に影響を及ぼしている。接合温度が低い場合は、加圧力の増大とともに接合強度が上昇するが、接合温度が高い場合は加圧力の影響は小さくなる。また接合温度については、加圧力が低い場合はその影響が大きく、加圧力が高くなると影響が小さくなる。このように、これらのパラメータは相互に補完的に作用しており、260°C 程度の低温で接合する場合は加圧力を大きくすることが、またできるだけ低加圧で接合するためには接合温度を高くすることが有効であると言える。

このように、複合型銀ナノ粒子を用いた接合プロセスは、現行の鉛リッチ高温はんだの液相線温度 (573 K, 588 K) 以下である 533~573 K において接合可能であり、接合後は接合部が高融点化するので、高温鉛フリー接合材料として極めて有望であると言える。図 8 中には現行の鉛リッチはんだである Pb-5 Sn はんだおよび Pb-10 Sn はんだを用いた Cu 円板型継手のせん断強度 (それぞれ 18 MPa, 30 MPa) に相当するラインを表記している。これより、現行の主な高温はんだである Pb-5 Sn はんだに匹敵する強度は、低温、低加圧までの広い接合条件範囲で達成可能であることが分かる。次に、前者より高い強度を有する Pb-10 Sn はんだに対しては、接合温度を上昇させるかあるいは加圧力を増加させることにより、これと匹敵する強度が得られることが分かる。また、このように銀ナノ粒子を用いて得られた接合部は、接合後は高融点を有しているので、その後の 2 次実装などの熱工程において溶融することはない。また、ダイボンディング部に要求される電気伝導度や放熱性に関しても、接合部が金属銀で形成されるので、現行の高温はんだを上回る特性が期待できると考えられる。

5. Si チップ実装への適用

本プロセスを用いて Si チップの実装を行った結果を示す。Si チップの接合面には Au めっきを施して接合した。図 9

図 9 複合型銀ナノ粒子による Cu 基板上への Si チップ接合部の組織

は、複合型銀ナノ粒子を用いて、Si チップを 573 K で Cu 電極上へ実装した断面組織を示すが、良好な接合が達成されており、接合層は密な焼成銀で構成されている。本接合部は、接合後に 233 K~398 K の熱サイクル試験を付加してもはく離や欠陥の発生は確認されなかった。このことから、本接合プロセスは、パッケージ内のダイボンディング法として、大きな可能性を有するものと考えられる。

6. ま と め

銀ナノ粒子を用いた接合法は、従来のはんだ接合とは全く異なるメカニズムの接合プロセスであり、低温で接合可能でありながら高温まで信頼性の高い継手が得られる極めた魅力的な特長を有している。その実用化においては、解決すべき課題は残されているが、エレクトロニクス実装の大きなブレークスルーになり得る接合プロセスとしての可能性を有していると考えられる。

(2008-6-4 受理)

文 献

- 1) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; Reprints of the National Meeting of JWS, 73, p. 140 (Jpn Wel. Soc., 2003) (in Japanese).
- 2) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Proc. 13th Microelectronics Symp.*, 13, 96 (2003) (in Japanese).
- 3) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Proc. 10th Symp. on Microjoining and Assembly Technologies for Electronics*, 10, 213 (2004) (in Japanese).
- 4) A Hirose, E. Ide and K. F. Kobayashi ; *J. Japan Inst. Electronics Packaging*, 7, 511 (2004) (in Japanese).
- 5) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Proc. 14th Microelectronics Symp.*, 14, 193 (2004) (in Japanese).
- 6) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *ASM Conference Proceedings : Joining of Advanced and Specialty Materials*, p. 174 (ASM, 2005).
- 7) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Proc. International Conf. New Frontiers of Process Science and Engineering in Advanced Materials (PSEA'04, The 14th Iketani Conference) Part 2*, p. 233 (High Temp. Soci. Jpn., 2004).
- 8) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Proc. 11th Symp. on Microjoining and Assembly Technologies for Electronics*, 11, 223 (2005) (in Japanese).
- 9) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Acta Materialia*, 53, 2385 (2005).
- 10) A Hirose, E. Ide and K. F. Kobayashi ; *J. Soci. Mater. Sci. Japn*, 54, 999 (2005) (in Japanese).
- 11) E. Ide, A. Hirose and K. F. Kobayashi ; *Materials Transactions*, 47, 211 (2006).
- 12) T. Yanaguchi, E. Ide, K. F. Kobayashi, A. Hirose, J. Lee and H. Mori ; *Proc. 12th Symp. on Microjoining and Assembly Technologies for Electronics*, 12, 371 (2006) (in Japanese).
- 13) H. Nagasawa, M. Maruyama, T. Komatsu, S. Isoda and T. Kobayashi ; *physica status solidi (a)*, 191, 67 (2002).
- 14) Y. Sawada and N. Watanabe ; *Thermochimica Acta*, 138, 257 (1989).
- 15) P. Norby, R. Dinnebier and A. N. Fitch ; *Inorganic Chemistry*, 41, 3628 (2002).