The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Agナノ粒子を用いた高耐熱低熱抵抗Pbフリー接合技術とパワー半導体モジュール実装への展開
Author(s)	守田, 俊章
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2831
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Agナノ粒子を用いた高耐熱低熱抵抗Pbフリー接合技術とパワー半導体モジュール実装への展開

2008年12月

守田俊章

目次

第 1 章　序論 1
1.1　背景と目的 1
1.2　本論文の構成 3
参考文献 6
第 2 章　Ag ナノ粒子を用いた接合技術のパワー半導体実装への展開と課題 7
2.1　金属ナノ粒子接合に関連した研究経緯 7
2.2　研究対象と課題 8
2.3　検討項目と目標 8
2.3.1　接合機構の明確化 8
2.3.2　高耐熱化 9
2.3.3　高放熱化 9
2.3.4　パワー半導体モジュール信頼性 10
参考文献 11
第 3 章　有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子を用いた接合機構の解明と接合部耐熱性評価 14
3.1　緒言 14
3.2　実験方法 15
3.2.1　接合に供したナノ粒子材 15
3.2.2　測定方法 17
3.3　結果と考察 21
3.3.1　各ナノ粒子材の熱特性と粒子形状 21
3.3.2　ナノ粒子材の融合過程 24
3.3.3　A 材の初期接合特性 26
3.3.4　A 材/Cu 接合部界面の構造 29
3.3.5　有機保護被膜 Ag ナノ粒子を用いた接合機構の考察 37
3.3.6　粒子特性が接合性に及ぼす影響 38
3.3.7　高温放置特性 40
3.4　結言 43

参考文献 43
第 4 章　酸化銀マイクロ粒子を用いた in-situ Ag ナノ粒子形成接合 45
4.1　緒言 45
4.2　実験方法 46
4.2.1　接合に供した粒子材 46
4.2.2　還元剤の選定 47
4.2.3　還元前後の酸化銀粒子の挙動調査 47
4.2.4　接合機構考察 48
4.3　結果と考察 49
4.3.1　酸化銀の分解温度 49
4.3.2　アルコール添加による酸化銀還元温度の低温化の考察 52
4.3.3　酸化銀の分解、及び焼結挙動 56
4.3.4　接合強度評価 62
4.4　結言 68
参考文献 68
第 5 章　パワー半導体モジュール実装への適用と放熱性、接合信頼性評価 70
5.1　緒言 70
5.2　実験方法 70
5.2.1　放熱性評価サンプルの作製と熱抵抗評価方法 70
5.2.2　温度サイクル試験 72
5.3　評価結果 72
5.3.1　放熱性評価結果 72
5.3.2　長期信頼性評価 75
5.4　結言 77
参考文献 77
第 6 章　酸化銀マイクロ粒子を用いた難接合材料との接合 78
6.1　緒言 78
6.2　実験方法 78
6.2.1　接合に供した粒子材 78

6.2.2　接合強度評価 79
6.2.3　接合部微細構造観察 79
6.2.4　酸化銀還元時の発熱温度実測 79
6.2.5　Al 以外の難接合材との接合性評価 80
6.3　結果と考察 80
6.3.1　接合試験結果 80
6.3.2　接合状態 81
6.3.3　酸化銀還元時の発熱温度と非金属との接合についての考察 84
6.3.4　半導体チップ上への影響 85
6.3.5　Al 以外の難接合材との接合性 86
6.3.6　酸化銀接合材を用いた Cu との大気中接合について 94
6.4　結言 97
参考文献 97
第 7 章　実用化への課題と展望 99
7.1　接合プロセスにおける課題 99
7.2　課題解決への指標 100
7.2.1　低温接合化 100
7.2.2　低加圧化への一案 100
7.3　半導体チップ搭載以外への展開 103
7.4　結言 104
参考文献 104
第 8 章　本論文の総括 105
謝辞 109
本論文に関連する発表論文 110

第１章　序論

1.1　背景と目的

環境保全、省エネルギー化を目的に、ハイブリッド自動車（Hybrid Electric Vehicle；HEV）の開発が活発化しており、2011 年には 120 万台市場に成長すると見込まれている [1)]。HEV の走行モータを制御するインバータ装置では、小型・高出力化を目的としたエンジン付近への設置、電流容量の増大等に伴う高温環境に対応したインバータ実装技術の開発が必要である。

インバータ装置の主要デバイスであるパワー半導体モジュールは、半導体チップ、配線基板、及びベース板をはんだ付けにより一体化し、これをケースに装着した構造である。半導体チップとケースに装備された電極端子間は、φ100 から 500μm の多数の Al ワイヤを用いてワイヤボンディングされている。モジュール動作時、配線基板上の半導体チップ搭載部（ダイボンディング部）、チップ上のワイヤボンディング部は、電流容量が増大すると発熱量がより大きくなるため耐熱性が必要である。ダイボンディング部においては、従来の Sn 系はんだを用いた接合法では再溶融や金属間化合物成長による信頼性低下 [2)]が問題になると予想される。さらにダイボンディング部は、半導体チップの安定動作のため放熱性を確保することも必要である。すなわち高温環境に対応した実装技術は、耐熱性と放熱性を兼ね備えた接合技術を確立することが必要であると言える。

一方、高温環境に対応した実装技術はインバータ装置に限らず各種半導体装置にも応用でき、それらの設置場所の自由度向上につながると考えられる。また、将来の高効率デバイスとして期待されている SiC は、駆動温度が 250℃以上と Si よりもさらに高温化が予想されているため、従来にはない高温対応実装技術の適用が必要である。

ところで、金属微粒子を数 nm サイズとすると見かけ上の融点がバルク材のそれより低くなることが知られている [3) 4) 5)]。これは粒子サイズが小さく、体積に対する粒子の表面エネルギーが非常に大きくなるためである。ナノ粒子表面は非常に不安定であり、室温でも自己凝集や酸化が生じる [6)]。そこでナノ粒子表面を有機保護膜で被覆することにより、耐酸化性を向上し凝集を防止している [7)8)]。ナノ粒子の表

面を有機保護膜で被覆した有機－Ag ナノ粒子では、Fig.1-1 に示すように保護膜材が加熱により脱離した後にナノ粒子としての表面活性な機能が発現し、粒子同士が接触するとすぐに融合が生じる。この現象は粒子を構成する材料の融点以下で接合でき、さらに接合後は粒子材の融点までは溶融することはない不可逆的な現象となり得ると考えられる。例えばナノ粒子材として、従来から用いられている SnPb 系はんだ材のような低融点（180～300℃程度）系材料ではなく、Ag、Au、Cu、Ni 等といった比較的高融点材料であれば、接合後はそれらの材料の融点まで溶融することがないため、高温実装対応の接合技術への展開が可能であると考えられる。

また、ナノ粒子による接合機構は金属接合であり、耐熱性の他、放熱性にも優れると考えられるため、ナノ粒子接合技術をダイボンディング部に展開を図れば、従来には無い耐熱性と放熱性が実現できる付加価値の高い技術になる可能性がある。つまり、高耐熱がターゲットの SiC デバイス対応だけでなく、高放熱をターゲットとした現行の Si デバイスへの適用も期待できる。

さらに現状では有効な接合用高融点 Pb フリー材料がなく、2010 年に見直しされる RoHS 指令では、高融点 Pb はんだも規制対象になる可能性があり、早急に高融点 Pb フリー接合技術を立ち上げる必要があった。

以上のような背景を踏まえ、本研究では耐熱性を有し、かつ低熱抵抗で放熱性に優れた高融点 Pb フリー接合技術として Ag ナノ粒子を用いた接合法を検討し、接合材料に適するナノ粒子特性と接合機構の明確化を第一の目的とした。また Ag ナノ粒子技術を発展させた酸化銀を用いた新しい接合技術を提案し、その接合機構を明確にすること、及び接合温度の低温化のための指針を得ることを本研究の主な目的とした。さらに検討したナノ粒子接合技術をパワー半導体モジュール実装技術に適用して熱抵抗特性と接合頼性評価を行い、製品展開を図る際の課題を明確にすることを、もうひとつの目的とした。

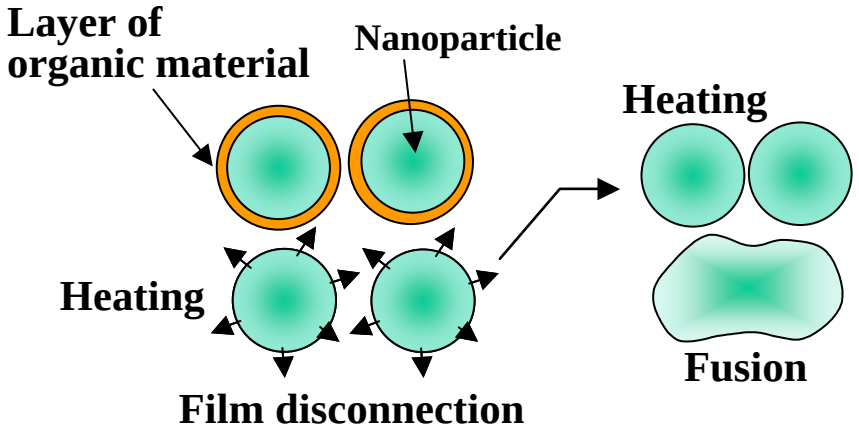


Fig. 1-1　Fusion mechanism for nanoparticles.

1.2　本論文の構成

自動車用インバータ装置をはじめ、高温環境で使用される電子装置では、半導体チップ搭載部や各種配線結線部等の金属接合部の耐熱性、放熱性、及び長期信頼性確保が大きな課題である。このような背景を踏まえ、本研究では高温環境に対応しうる技術として、Ag ナノ粒子材を用い、その低温融合現象を用いた高耐熱、高放熱接合技術開発に取組むこととした。

本論文はこうした課題と目的に対して、保護膜として有機材料を被膜した Ag ナノ粒子、及びより低温接合化を目指したマイクロサイズ酸化銀(Ag_2O)粒子を用いた接合技術を研究した内容を Fig.1-2 に示す研究取組の流れに従い、全 8 章の構成でまとめたものである。

各章の構成は、先ず第 1 章においては本研究の背景と目的、及び研究経緯について述べた。

第 2 章においては、パワー半導体モジュールを構成する各部材において、高温環境に対する諸課題を示した。そして高温環境に対応した接合技術における開発すべき技術を明確にした。

第 3 章では、被膜材質の異なる 2 種類の Ag ナノ粒子を用いた接合性を検討した。被膜材の分解温度、及び塗布量が、接合温度と接合性特性に大きく依存することを明らかにした。さらに相手電極材との接合部界面において、Ag と結晶構造が同じく、

格子定数差が小さい Au 電極とはエピタキシャル構成を成し、格子定数差がある Cu 電極とは 5nm 程度の厚さのひずみ層を形成して金属的な接合構造を成している事を示した。Ag-Cu 接合において、接合部界面にける Ag、Cu の相互拡散距離は、TEM-EDX 分析からではあるが 10nm 程度と非常に小さく、さらに従来の Pb-5Sn はんだに比べ、250℃で 1000hr 放置しても接合強度劣化が無いことを明らかにし、高温動作デバイス搭載に対応した接合技術への展開可能性を示した。

第4章では、高温環境に対応した接合技術として、酸化銀(Ag_2O)粒子を用いた新規接合方法を検討した。酸化銀粒子に還元材としてミリスチルアルコールを加え、大気中300℃で2.5MPa加圧を併用することで接合可能であることを示した。酸化銀がアルコールによって還元される際、in-situで数ナノメートルサイズのAg粒子が生成することを新たに見出し、Agナノ粒子と同様の低温融合、及び接合が達成できることを明らかにした。本技術は、低コストで、かつ還元剤の最適化でより低温化接合が達成でき得る。

第5章では、第3章、第4章で検討した接合技術をパワー半導体モジュールに適用し、その放熱特性、及び温度サイクル試験による長期信頼性を評価した。

第6章は、第4章で得られた知見を基に、酸化銀マイクロ粒子を用いた新しい接合機構について検討した。従来のPb-Sn系高融点はんだでは接合不可能なAl、SUS、Ti、さらには半導体デバイス材料であるSi、SiC（何れもメタライズ無し）との接合を達成した。その接合界面構造は各材料の表面に形成した酸化物層を介してAg層（焼結層）と接合しており、酸化物膜を除去して接合する従来方法とは異なった接合機構であることを明らかにした。

第 7 章は、本技術を用いた実用化への課題と展望を述べ、第 8 章では Ag ナノ粒子、及び酸化銀を用いた接合機構と、その放熱特性、接合信頼性を総括した。

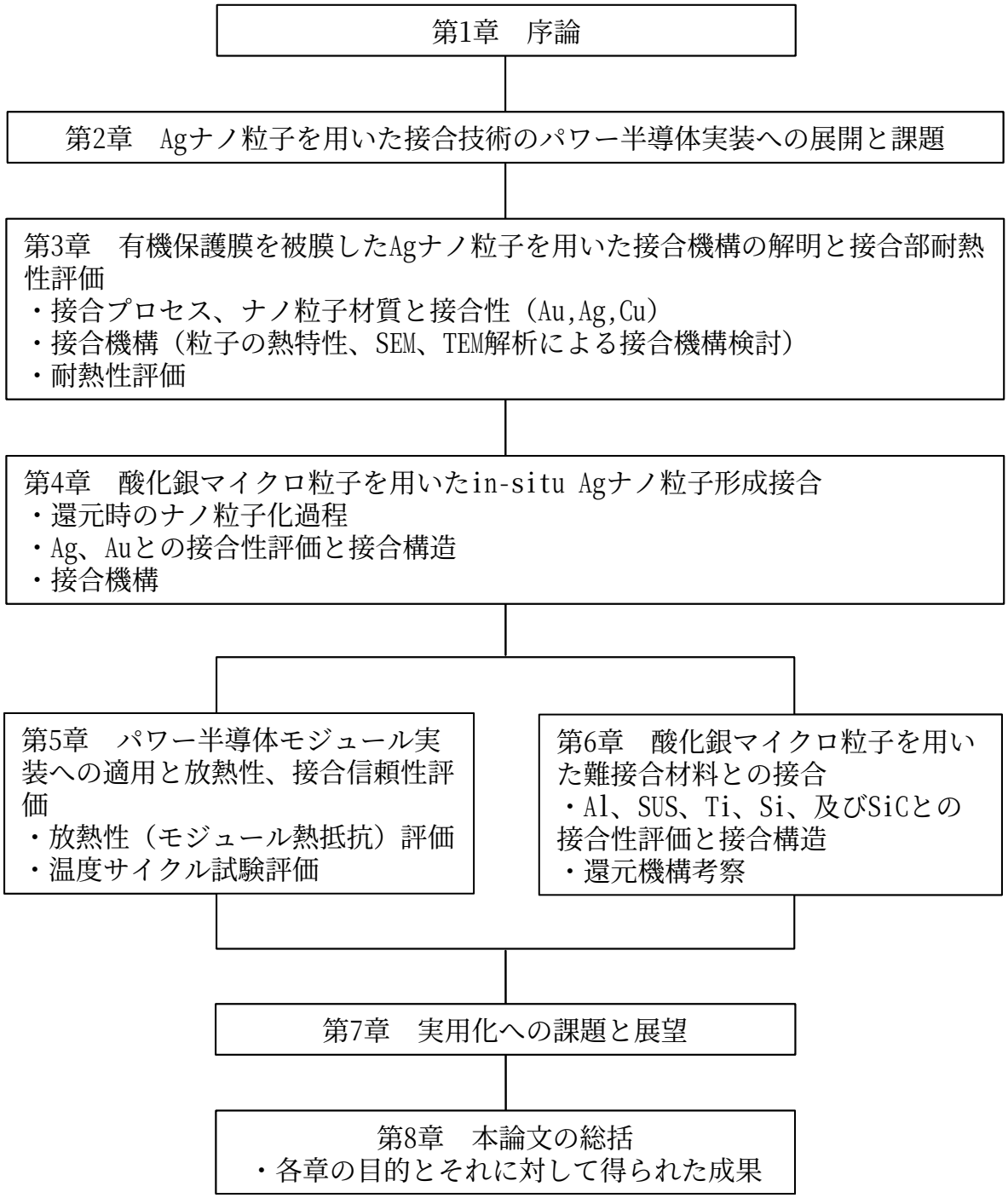


Fig. 1-2　The flow chart of this research.

参考文献

1) ジャパンマーケティングサーベイ刊：”最新パワーデバイスモジュールと関連市場の現状と将来展望 2007”

2) T. Morita, R. Kajiwara, I. Ueno, and S. Okabe：”New Method for Estimating Impact Strength of Solder-Ball-Bonded Interfaces in Semiconductor Packages”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**47**, pp.6566-6568 (2008).

3) M. Takagi：”Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”, J. Phys. Soc. Japan, Vol.**9**, No.3, pp.359-363(1954).

4) J. R. Groza and R. J. Dowding：”Nanoparticulate Materials Densification”, NanoStructured Materials, Vol.**7**, No.7, pp.749-768(1996).

5) G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser：”Small particle Melting of pure matals”, Thin Solid Films, Vol.**144**, No.4, pp.297-306(1986).

6) W. A. Lopes：“Nonequilibrium self-assembly of metals on diblock copolymer templates”, Phy. Rev. E, Vol.**65**, p.031606 (2001).

7) 小田正明： “金属ナノ粒子”、エレクトロニクス実装学会、Vol.**5** p.523 (2002).

8) H. Hasegawa, M. Maruyama, T. Komatsu, S. Isoda, and T. Kobayashi：”Physical Characteristics of Stabilized Silver Nanoparticles Formed Using a New Thermal-Decomposition Method“ , Physica Status Solidi (a) , Vol.**191**, Issue 1, pp.67-76(2002).

第 2 章　Ag ナノ粒子を用いた接合技術のパワー半導体実装への展開と課題

2.1　金属ナノ粒子接合に関連した研究経緯

1954 年、Takagi により金属微粒子の融点がバルクよりも低いことが実証された [1)]。その後、粒子の大きさをナノサイズとすると粒子同士の融合開始温度がバルクの融点よりも低いことが見出された [2) 3)]。しかし、本現象の電子材料、実装技術への応用が活発に検討され始めたのは 2002 年頃で、そのほとんどが回路基板の配線、電極形成技術への展開であった [4)- 15)]。ナノ粒子を含む溶液を用いて、配線を下地基板に描画した後、大気中で数 100℃に加熱するだけで配線や電極が形成できるため、従来のめっき法やスパッタ法よりも低コスト化できる可能性がある。また従来の印刷技術を発展させたインクジェット法による微細配線描画技術の検討も、活発に行われている。

一方、接合技術への展開と検討は 2003 年から報告例があり、樹脂接合と金属接合に分けられる。樹脂接合は 2005 年に報告例があり、Ag ペースト中にナノサイズ Ag 粒子を添加し、熱伝導性向上を図ったもので、従来 Ag ペーストよりも 50～60%程度熱伝導率が向上し、50W/mK が実現できている [16)]。しかし、接合は従来の Ag ペースト同様、樹脂によるもので金属接合ではないため、接合部の耐熱性は期待できない。

金属接合技術に関しては、2003 年より報告がある [17)18)19)]。それらは、有機皮膜 Ag ナノ粒子を用い、350℃から 400℃程度の大気中加熱プロセスを採っており、Au、Ag、Cu 電極とも良好に接合できる結果を得ている。接合機構は、Ag ナノ粒子を覆う有機被膜材が大気中加熱時に分解し、その際、電極表面の自然酸化膜を還元するため、粒子と電極間で金属的接合が達成できるとしている。さらに、この有機被膜材の熱分解温度以上で接合が可能としており、接合温度の低温化には分解温度の低い被膜材を適用することが有効であることを示唆した。なお、接合の際には加圧が必須で、その加圧力は 5MPa から 10MPa 程度を必要としている。本技術をダイボンディング部に適用するには、ダイボンディング時のチップダメージを軽減するために低加圧化が必須になると考えられる。

2.2　研究対象と課題

Fig.2-1 はパワー半導体モジュールの構造と構成部材、及び高温環境に対応するための課題を示したものである。高温環境対応には各部材の高耐熱化は前提条件である。これに加えて金属や樹脂接合部の放熱性向上、接合信頼性確保が技術課題であり、特に

(a)半導体チップと外部配線接続部（ワイヤボンディング部）の接続寿命向上

(b)半導体チップ下、配線基板下のはんだ接続部の高耐熱化、高放熱化 [20] と接合寿命向上

(c)配線基板の信頼性向上

が重要課題として挙げられる。パワー半導体モジュールをエポキシ樹脂で封止した構造の場合には、

(d)樹脂と配線基板、ベース板との密着性向上

が加わる。これらの課題において、もっとも発熱が大きい(b)の半導体チップ搭載部（ダイボンディング部）の信頼性向上が、高温環境対応のパワー半導体モジュール開発に対して大きな課題である。

なお、本研究結果はパワー半導体実装の他、LSI、パワートランジスタ、各種受動部品等の搭載部にも適用できる。例えば MCP（Multi Chip Package）や SiP（System in a Package）では、高密度実装化に伴う放熱が課題であり、高放熱ダイボンド技術の確立が必要である。一方で地球環境との調和も重要な課題であり、本研究結果は低コストな Pb フリー接合材料として展開できる。

2.3　検討項目と目標

2.3.1　接合機構の明確化

ダイボンディング部に一般的に用いられている Au、Ag、Cu 等の電極に対してのナノ粒子の接合現象を解析する。さらに、粒子の融合過程と電極間の接合機構を明確化し、接合に適した Ag ナノ粒子材の開発、及び接合プロセスの最適化に結びつけるための指針を得る。

2.3.2　高耐熱化

耐熱性は実装時のみならず、長期信頼性にも対応する必要がある。Sn を含んだはんだ材では高温環境に長時間さらされた場合、電極とはんだ材界面の金属間化合物生長によって接合性が劣化することが知られている [21)]。これに対し、前述の通り Ag ナノ粒子接合は高温実装技術への展開が期待できるが、Ag ナノ粒子接合部の高温放置特性については報告例がない。

Fig.2-2 に HEV 用インバータ装置におけるパワー半導体モジュールの動作温度環境の概略を示す。高温環境での動作を考慮し、最大冷却温度（液冷、あるいは空冷）を 125℃と想定し、半導体チップの最大発熱温度（以下 *Tjmax* と記す）は、SiC デバイスの適用を考え、250℃と見込んだ。なお、従来の Si デバイスを適用した水冷式インバータでは、*Tjmax* は 125℃、冷却水温度は 60℃から 75℃である。

以上の想定を踏まえ、パワー半導体モジュールとしての寿命目標を 250℃、1000 時間とした。パワー半導体モジュール寿命は、ダイボンド部寿命と同等と見なし、250℃以上の温度環境下で長期安定性実現のため、250℃1000 時間での接合安定化を目標とした。

2.3.3　高放熱化

パワー半導体モジュールのより安定な動作を確保するためには、モジュールの熱抵抗低減、つまり放熱性を向上させ、*Tjmax* の上昇を緩和する必要もある。このためにはダイボンディング部の高放熱化を図る必要がある。現行の Si デバイスは 175℃が動作限界温度（600V 印加時）と言われており [22)]、Fig.2-2 に示したような動作環境では、次世代デバイスである SiC は適用でき得るが、Si デバイスは適用困難になる可能性がある。本研究は次世代デバイスである SiC への適用を考えているが、現状非常に多くの半導体装置に適用されている Si デバイスにも適用できれば、より付加価値の高い技術に発展できる。このためには *Tjmax* を 175℃以下、つまり最大冷却温度に対してチップの最大発熱温度を 50℃以下にする必要があり、推定ではあるがダイボンド部の熱伝導率は 100W/mK 以上が必要である。

2.3.4　パワー半導体モジュール信頼性

Si と金属といった異種材料接合部の、熱ひずみに対する信頼性の確保も必要である。Ag ナノ粒子接合をパワー半導体モジュールに展開するため、耐熱性、放熱性、及び長期信頼性評価も進める。放熱性、信頼性の評価には半導体チップを搭載したサンプルモジュールを作製して熱抵抗、温度サイクル耐性を評価し、現行の Sn 系はんだ材適用モジュールと対比する。前述したパワー半導体モジュールに対する最大冷却温度 125℃、さらに極寒時の動作開始を考慮し、暫定的だが、-40～125℃の温度サイクル 1000 回で特性変動なしを信頼性目標とした。

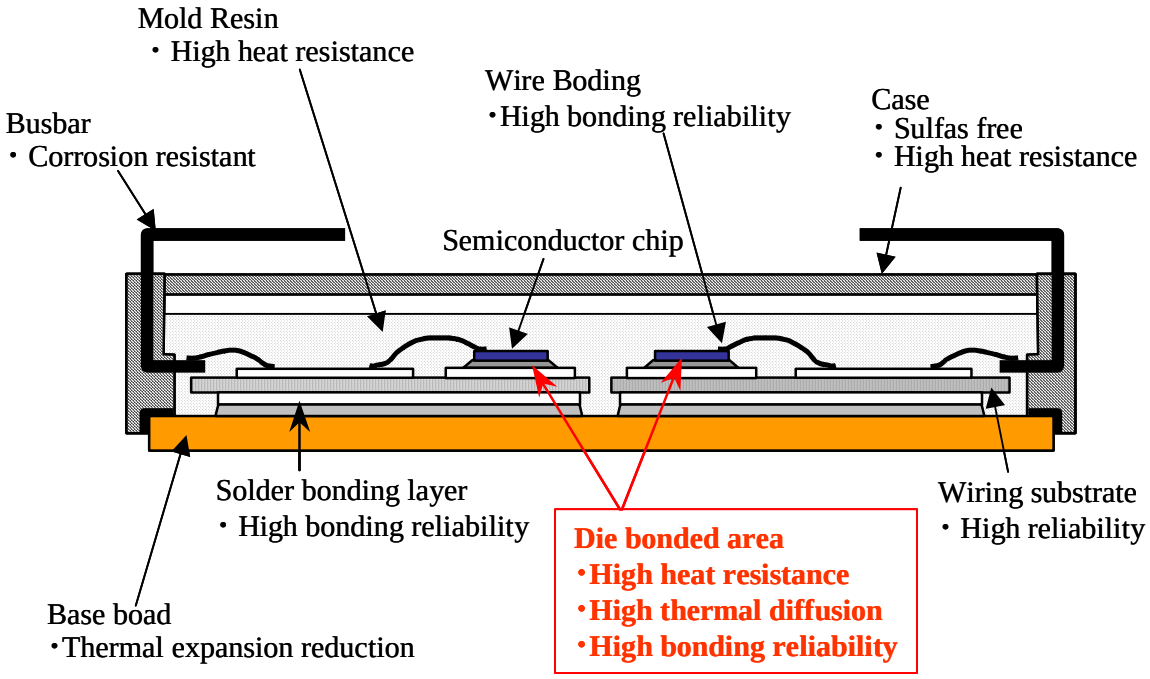


Fig.2-1　The subject of the power module corresponding to high temperature environment.

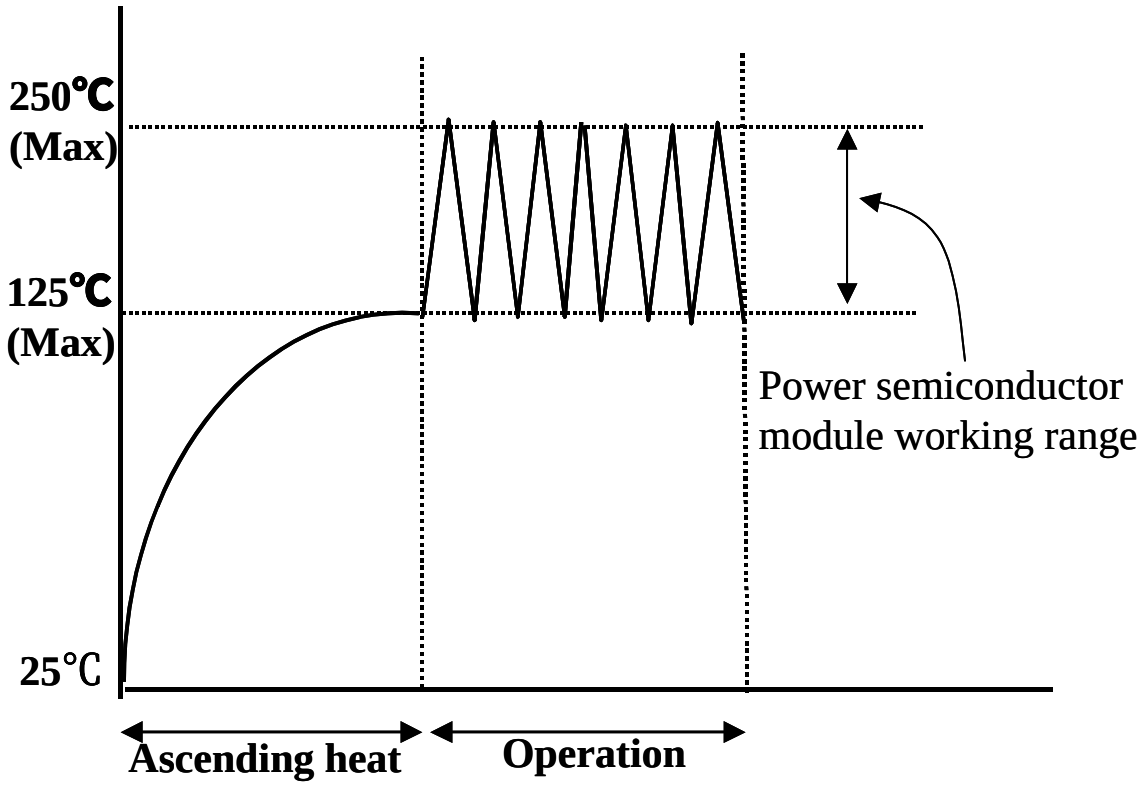


Fig.2-2　The outline of the operation temperature environment of the Power semiconductor module in the inverter equipment for HEV.

参考文献

1) M. Takagi：”Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”, J. Phys. Soc. Japan, Vol.**9**, No.3, pp.359-363(1954).

2) J. R. Groza and R. J. Dowding：”Nanoparticulate Materials Densification”, NanoStructured Materials, Vol.**7**, No.7, pp.749-768(1996).

3) G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser：”Small particle Melting of pure matals”, Thin Solid Films, Vol.**144**, No.4, pp.297-306(1986).

4) H. Hasegawa, M. Maruyama, T. Komatsu, S. Isoda, and　T. Kobayashi：”Physical

Characteristics of Stabilized Silver Nanoparticles Formed Using a New Thermal-Decomposition Method“ , Physica Status Solidi (a) , Vol.**191**, Issue 1, pp.67-76(2002).

5) 特開 2001-131603：複合金属微粒子及びその製造方法

6) 中許、他：”貴金属ナノ粒子ペーストによる電子回路パターン形成”, 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, pp.100-103(2003).

7) 畑田賢造：”金属ナノペーストによるマイクロパターニング技術”, 日本画像学会誌, Vol.**42**, No.3, pp.238-244(2003).

8) ”エレクトロニクス実装技術と材料　エレクトロニクス実装における金属ナノ微粒子の展開”, ポリファイル, Vol.**40**, No.9, pp.26-28(2003).

9) 小山賢秀：”プリント回路基板・実装材料編　ナノペースト”, 電子材料, 5 月号別冊, pp.80-87(2003).

10) 石橋秀夫：”高濃度金属ナノ粒子ペースト”, 化学と工業, Vol.**57**, No.9, pp.945-947(2004).

11) 斎藤寛：”ナノペーストの特性と応用”, Harima Q, No.78, pp.14-17(2004).

12) 小林敏勝:”ナノ粒子材料への期待　貴金属ナノ粒子濃厚ペーストの創製と高機能コーティング材料への応用”, 粉砕, No.46, pp.51-56(2002).

13) 小田正明：”ナノテクノロジと実装技術　金属ナノ粒子”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.**5**, No. 6, pp.523-528(2002).

14) 中許昌美：”金属錯体及び金属超微粒子ペーストによる導電パターン形成”, 第 11 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, pp.403-406(2001).

15)N. Yang, et.al.：”Thermal Metallization of Silver Stearate-Coated Nanoparticles Owing to the Destruction of the Shell Structure”, J. Phys. Chem. B , Vol.**108**, No.39 , pp.15027-15032(2004).

16) 浮田康成, 舘山和樹, 瀬川雅雄, 遠藤佳紀、後藤英之, 大迫雄久：”銀ナノ粒子を含む導電性ペーストのパワートランジスタパッケージへの適用”, 11th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, pp.233-238(2005).

17) 井出英一、安形真治、廣瀬明夫、小林紘二郎：”銀ナノ粒子を用いた実装プロセスの基礎的検討”, 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集,

pp.96-99(2003).

18) 廣瀬明夫、井出英一、小林紘二郎：”ナノ粒子を用いた新しい接合技術”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.**7**, No.6, pp.511-515(2004).

19) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, and K. F. Kobayashi：”Bonding of Cu Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles”, The 14th Iketani Conference , November , pp.24-26(2004).

20)両角朗、西村芳孝、西浦彰：”電気自動車用高信頼パワーモジュール技術”, 富士時報, Vol.**76**, No.10, pp.630-633(2003).

21) T. Morita, R. Kajiwara, I. Ueno, and S. Okabe：”New Method for Estimating Impact Strength of Solder-Ball-Bonded Interfaces in Semiconductor Packages”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**47**, pp.6566-6568 (2008).

22) 高田育紀：” 高速•大容量半導体パワーデバイス”, プラズマ・核融合学会誌, Vol.**81**, pp.367-374(2005).

第3章　有機保護膜を被膜したAgナノ粒子を用いた接合機構の解明と接合部耐熱性評価

3.1　緒言

車載装置をはじめとした電子機器には、設置スペースの縮小化に伴う発熱機器付近への設置、装置の小型化に伴う電流密度の増大などにより、高温環境に対応できる技術の適用が必須となってきている。特に半導体チップ搭載部（ダイボンディング部）は発熱が大きい部位であり、従来からPbを多く含有した高融点はんだ材を用いて接合していた。しかし、金属間化合物成長にともなう接合部信頼性の低下が生じ[1)]、長期信頼性確保は困難であった。

本章では高温環境に対応した接合技術として、Agナノ粒子を用いた接合技術を検討した。前述した通り、この技術は数nmから10数nmサイズのAg粒子の表面を有機保護膜で被覆し、その保護膜を加熱により除去して粒子同士を融合させ、接合する技術である[2)-4)]。接合後、Agナノ粒子はAgバルク材となるため、Agナノ粒子接合技術をダイボンディング部に展開すれば、従来には無い耐熱性と放熱性を実現でき得ると考えられる。

ところで、Fig.1-1に示した有機保護膜を被膜したAgナノ粒子の融合過程において、加熱時に保護膜が全て酸化、脱離すれば、有機物残渣の無い理想的な融合層（焼結層）を形成することができると考えられる。有機物残渣の無い状態を接合にも展開できれば高放熱接合技術が達成でき得ると考えられる。しかし接合プロセスは加熱と同時に加圧も加えるため、配線形成のような開放系と異なり密閉系となるため、接合層中に残渣が残ることが懸念される。

さらに有機保護膜の被膜材材質によっては、酸化、脱離温度が異なり、熱的に安定な有機材料を被膜材とした場合は接合温度を高く設定する必要がある。パワー半導体モジュールのような熱膨張係数の異なる材料を積層した構造の装置では、接合温度が高い程、接合部の残留熱ひずみが大きくなり、接合後の信頼性を低下させる危険性が考えられる。このためより低い接合温度が必要である。

そこで本章は、有機保護被膜材の材質の異なる2種類のAgナノ粒子を用意し、接

合に適したAgナノ粒子材を検討するとともに、Agナノ粒子接合の重要技術として考えられる高温安定化と高放熱化の実現のため、接合機構の明確化と接合部位の高温放置試験による耐熱特性を把握することを目的とした。

3.2　実験方法

3.2.1　接合に供したナノ粒子材

接合検討に用いるナノ粒子材として、配線形成技術で検討されているAgを用いた。試験に用いたナノ粒子材は、粒子が溶媒に分散しているペースト状態である。検討には、以下に示す2種類のナノ粒子材を用いた。

(a) A材

本ナノ粒子材はAgナノ粒子粉末で、水に分散させて接合試験に供した。被膜材は酢酸系材である（ガスクロマトグラフ-質量分析より）。また、Ag含有率は95mass%で、示差熱分析による被膜材の発熱ピークは230℃、311℃、熱重量分析による重量減少は4%、そしてAgナノ粒子径は数nmから100nm（以上実測値）である。

（b）B材

本ナノ粒子材もAgナノ粒子粉末で、溶媒はトルエンである。被膜材はオレイルアミンである（ガスクロマトグラフ-質量分析より）。被膜材の発熱ピークは 360℃、重量減少は12%、Agナノ粒子径は数nmから20nm（以上実測値）である。

Fig.3-1にA材、B材の粒度分布測定結果を、Table3-1にA材、B材の詳細をそれぞれ示した。

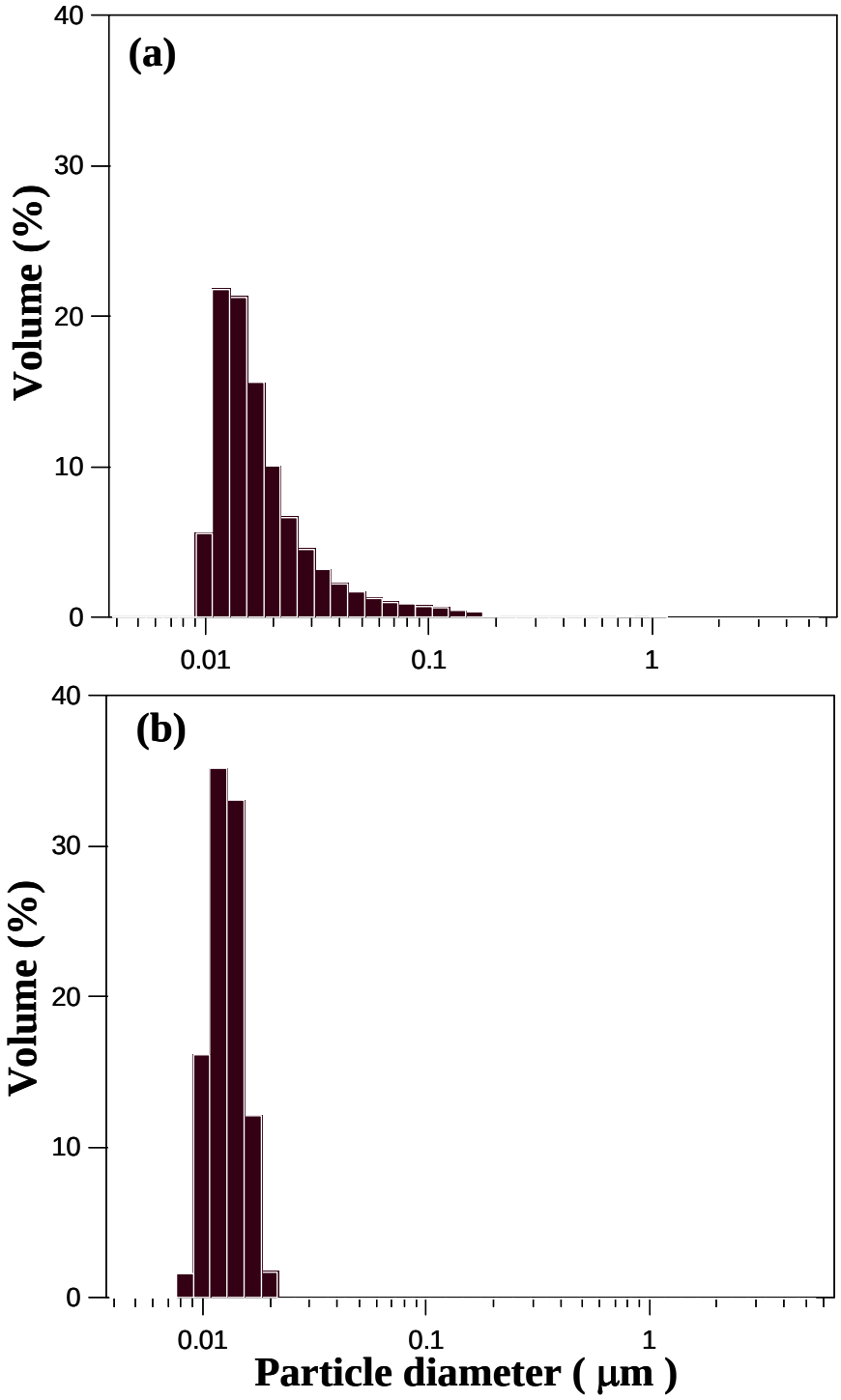


Fig. 3-1 Measurement result of particle size distribution: (a) material A, (b) material B.

Table 3-1　Characteristic of silver nanoparticle material A and B.

Material	Dispersion liquid	Layer of organic material	Nanoparticle diameter (nm)	Exothermic peak temperature (°C)	Weight loss (%)
A	Water	Acetic acid	～100	230, 311	4
B	Toluene	Oleylamine	～20	360	12

3.2.2　測定方法

(1)ナノ粒子材に対する熱重量／示差熱分析

被膜材の熱分解温度が接合過程と密接に関係していると考えられるため、2 種類のナノ粒子材に対する熱重量／示差熱分析（Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis：TG-DTA）を行った。装置は Seiko Instruments 製 TG/DTA6200 を用いた。昇温速度 5℃/min とし、大気中で行った。

(2)ナノ粒子材の透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope ; TEM）観察

溶媒に分散した各ナノ粒子を、TEM 観察用 Cu メッシュに塗布し、自然乾燥後、TEM 観察に供した。観察に用いた TEM は H800（日立製作所製）、加速電圧 200kV で行った。

(3)ナノ粒子材の加熱、融合過程観察

A 材を乳鉢で破砕後、数 100μg を Al 製サンプルパンに採り、示差走査型熱分析分析装置（Differential Scanning Calorimeter; DSC）を用い、昇温速度 10℃/min で目標温度まで加熱した。目標温度到達後、冷却速度 200℃/min で、DSC 装置内で冷却した。B 材は初期粉末の粘性が高いため、破砕せずそのまま採取し、A 材と同様に加熱した。

作製した各試料の状態は走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope ; SEM）により行った。

(4)接合強度

接合強度はせん断強度で評価した。Fig.3-2 にせん断試験片の外観を示す（JISZ3198-5)。材質は無酸素銅(JIS 合金番号 C1020)で、Cu 無垢材の他、Cu 表面に電解 Ni めっき（厚さ 2μm）を施し、さらに Ni めっき上に Ag（厚さ 0.5μm)、あるいは Au（厚さ 0.5μm）めっきを施した試料を用意した。溶媒に対する各 Ag ナノ粒子濃度は 4g/ml とし、Fig.3-2 中に示した領域に塗布した。その後、減圧環境下において 100℃で 1 時間放置し、乾燥した。乾燥後の塗布厚さはおよそ 100μm である。その後､大気中で 250℃3 分保持の条件で加圧を 1 から 10MPa の範囲で変化させて接合した。この接合にはフリップチップボンダー（アルテクス製）を用いた。

せん断試験には西進商事製ボンドテスターSS-100KP(最大荷重 100kg)を用いた。せん断速度は 30mm/min とし、Fig.3-2 中に示した Cu ディスク小をせん断ツールで破断させ、破断時の最大荷重を測定した。この最大荷重を接合面積（Cu ディスク小の面積に相当）で除し、せん断強度とした。

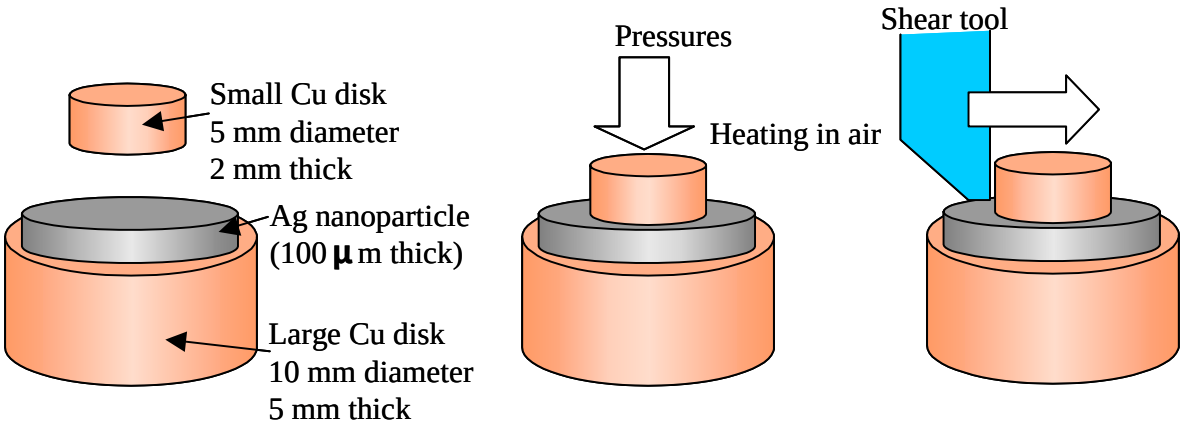


Fig. 3-2　Shear test sample specifications and shear test method.

(5)接合部微細構造観察

接合部の断面観察は、先ず SEM により行った。観察用断面サンプルは研磨用油を用いて 0.25μm 径のダイヤモンドペーストによるバフ研磨で仕上げ、その後、アルゴンイオンミリング（加速電圧 15kV）を 180sec 施した。SEM は S-4200（日立製作所製）を用い、加速電圧 5kV で観察を行った。

接合状態のさらに詳細な観察を行うため、TEM 観察を行った。接合部断面の TEM 観察サンプルは、集束イオンビーム加工観察装置（Focused Ion Beam ; FIB、FB-2000A 日立製作所製）により切り出した。観察サンプルの切り出し方法を Fig.3-3 に示す。切り出した薄膜切片を、切り欠きメッシュに搭載し、TEM 観察に供した。観察サンプルは、適宜イオンミリングを併用してより薄膜化させ、最適な観察状態に仕上げた。TEM はH9000（日立製作所製）を用い、加速電圧 300kV で行った。TEM 観察には必要に応じて走査透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy ; STEM、HD-2000 日立製作所製、加速電圧 200kV）も併用した。

なお、SEM、TEM 観察とも、必要に応じてエネルギー分散型X線分析装置（Energy Dispersive X-ray Spectrometer ; EDX）を用い、析出物の元素分析や元素の拡散状態を調べた。

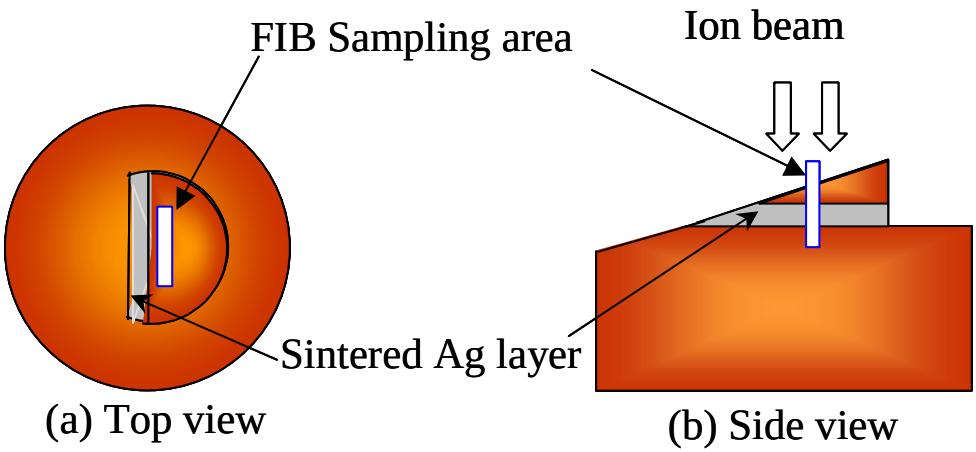


Fig. 3-3　Shapes of specimen for FIB sampling.

(6)高温放置試験

A 材を用いて 250℃3min 保持、加圧 2.5MPa の条件で接合したサンプルを作製し、高温放置時間に対するせん断強度変化を調査した。放置は大気中で行い、放置温度は 175℃、200℃、及び 250℃とした。

また、比較のため高融点はんだ材の Pb-5Sn（融点約 300℃）を用いた接合サンプルも作製し、接合強度の高温放置特性を評価した。はんだリフローには、水素還元雰囲気中加熱を併用した真空炉（VLS-3030 型、神港精機製）を用いた。プロセス概略は次の通りである。Fig.3-4 に示すように、先ず、炉内を空気から窒素雰囲気に置換し、その後、水素雰囲気に置換する。次いで水素雰囲気下で加熱し、はんだ材融点の 90%程度の温度（約 270℃）に達した後、数分間保持した。その後、約 330℃まで昇温してはんだを溶融させ、1×10^{-3}torr 程度に真空引きし、真空を 1.5min 保持して溶融はんだ中のボイドを除去した。次に窒素雰囲気に戻して大気圧に戻し、降温過程に移る。室温まで冷却後、炉内を窒素から空気に置換した後、試料を取り出した。本リフロー工程の所要時間はおよそ 20min である。

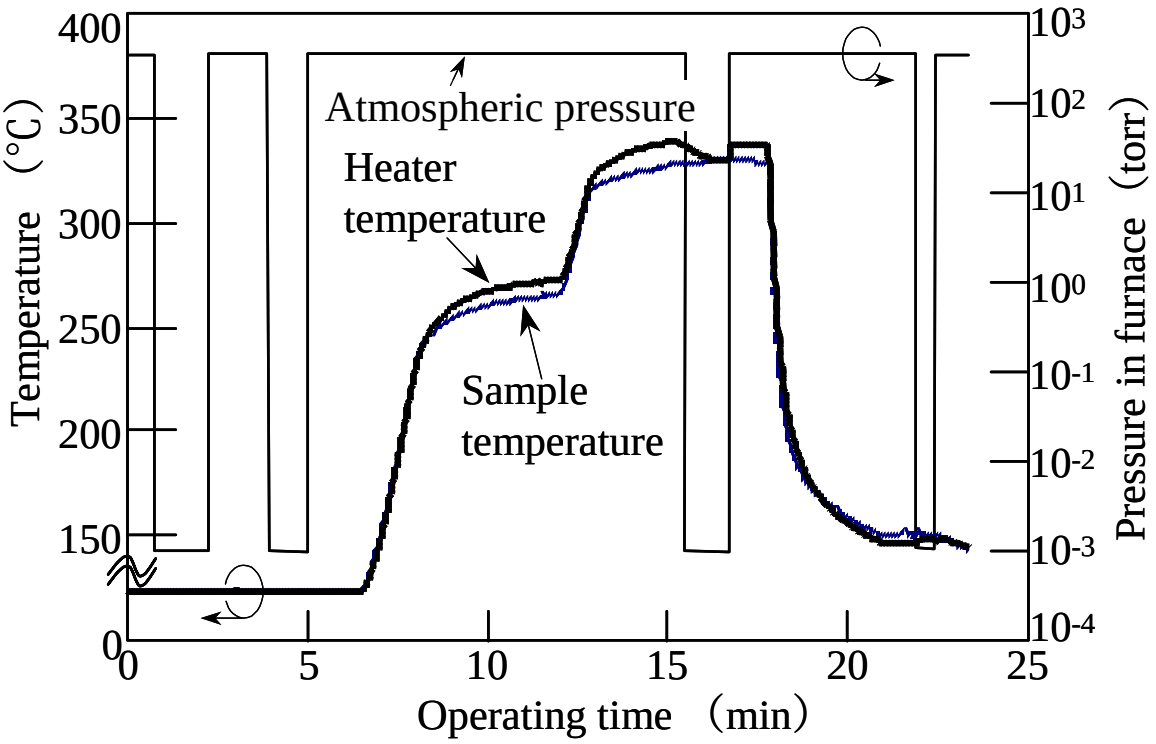


Fig. 3-4　Soldering profile.

3.3　結果と考察

3.3.1　各ナノ粒子材の熱特性と粒子形状

Fig.3-5 に、2 種類のナノ粒子材に対する熱重量／示差熱分析（TG-DTA）結果を示す。

A 材は 2 つの発熱ピークを有し、それぞれ 230℃、311℃であった。発熱ピーク温度は、Ag ナノ粒子の被膜材が酸化し、ナノ粒子から脱離する温度であると考えられる。Fig.1-1 に示した推定メカニズムのように、被膜材が脱離した後の Ag ナノ粒子は直ちに融合を開始するため、接合が可能になると考えられる。このため A 材は 230℃以上で接合できる可能性があり、311℃以上であればより良好に接合できると推定できる。なお、A 材の重量減少量は 4%であった。

B 材の発熱ピークは 360℃で、接合には 360℃以上の加熱が必要と考えられる。重量減少は 12%であった。

なお、重量減少量は被膜材の被膜量に相当すると考えられる。

次に、Fig.3-6 に各ナノ粒子の TEM 像を示す。粒径は、それぞれ A 材は数 nm から 100nm、B 材は数 nm から 20nm であり、Fig.3-1 の結果と一致していた。

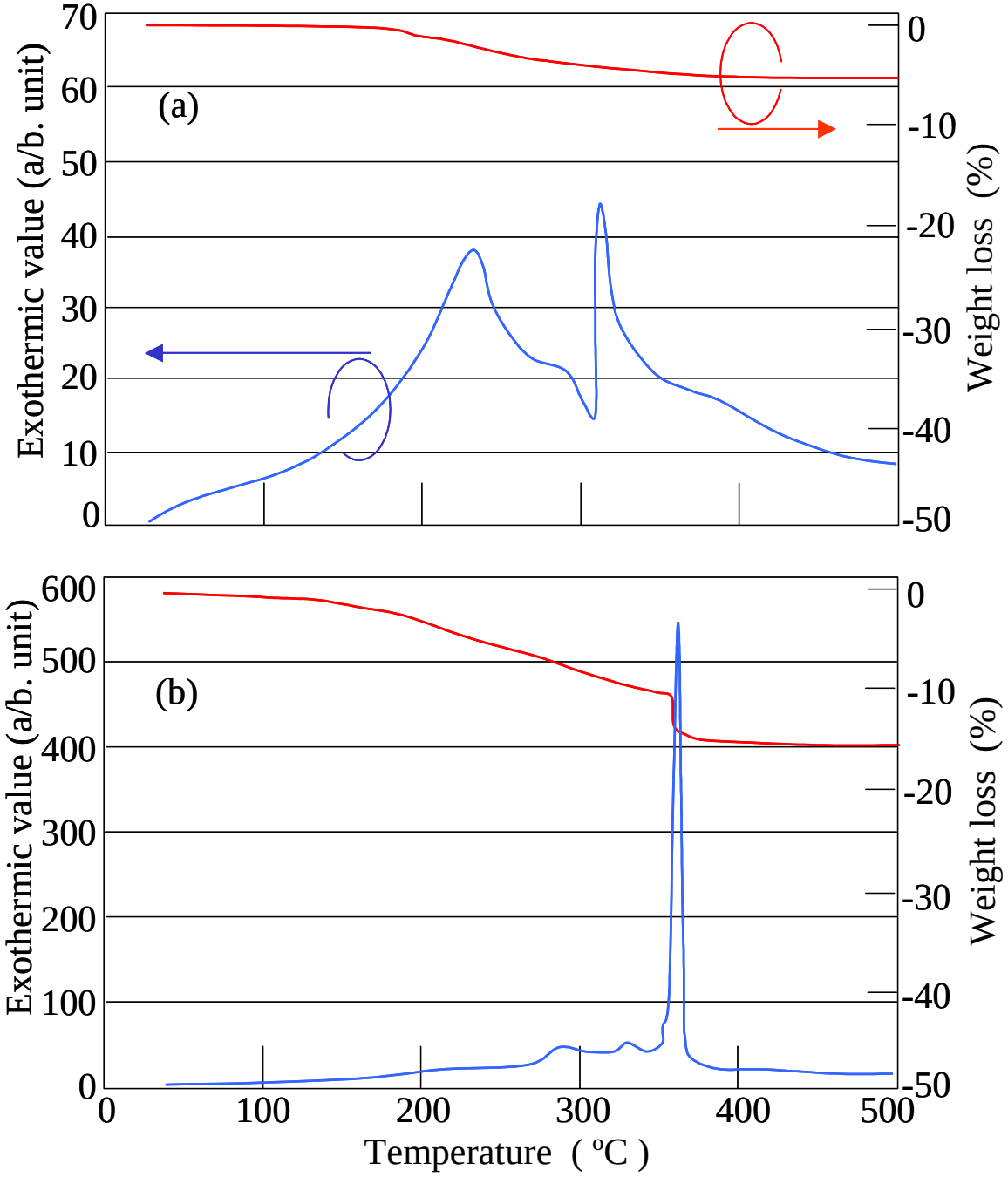


Fig. 3-5 Results for TG-DTA of three nanoparticle materials: (a) material A, (b) material B.

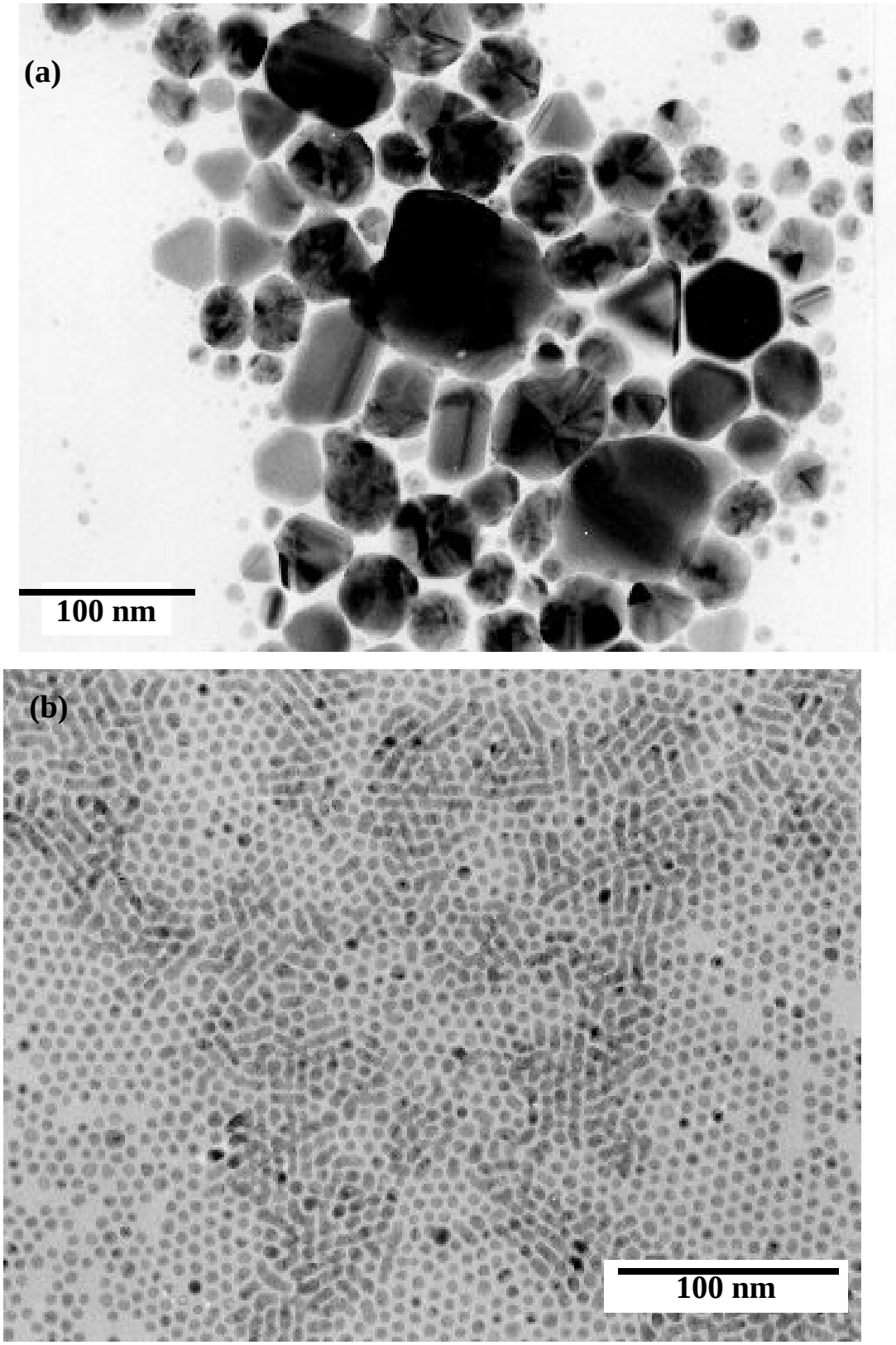


Fig. 3-6 TEM images of nanoparticle: (a) material A and (b) material B.

3.3.2　ナノ粒子材の融合過程

Fig.3-7 は A 材、及び B 材ナノ粒子を大気雰囲気で昇温させた際の各温度における状態を観察した結果である。先ず A 材について、室温における初期状態の粉末は 10nm 程度の粒子から 100nm 前後の粒子まで、その粒子サイズは幅広いが大半は数十 nm の超微粒子である（Fig.3-1 参照）。これを 250℃まで昇温させた場合、粒子径が約 100nm から 400nm 程度にまで成長していることが確認できた。次に加熱温度を 300℃に上げた際の状態は、平均的な粒子サイズが 300nm から 500nm であり 250℃の時点と比較して粒子成長が進み、粒子の融合が進行していることが確認できた。300℃まで加熱した場合、Fig.3-5 の A 材熱分析結果から前半の発熱ピークを過ぎており、質量が初期より数％減少していた。この熱分析結果と粒子の融合状態の観察結果より、有機材料を保護膜として被膜したナノ粒子の融合を促進させるためには、酸素を要する雰囲気で有機保護膜材の分解・発熱反応が必要であり、この反応に伴う有機成分の脱離が重要であると推察される。

その後の加熱温度 350℃、400℃の融合状態を比較すると、温度上昇に伴いさらに融合が進み、後半の発熱ピークが終了した 400℃では、粒子サイズが 500nm から 1μm にまで粗大化していた。

一方 B 材ナノ粒子を大気雰囲気で昇温させた際の各温度における状態は、室温から 300℃までは大きな変化は確認できなかった。しかし、Fig.3-5 の B 材の熱分析結果で確認できた強い発熱反応のピーク（360℃）前後の状態を比較してみると、350℃において粒子は 100nm から 200nm に成長し、ピーク温度後の 400℃においては約 500nm にまで成長していた。この様に、大気雰囲気での昇温において発熱ピーク前後での粒子融合、成長の進行が非常に著しいことから、A 材同様、B 材に関しても発熱反応が保護被膜材の分解、その後の Ag ナノ粒子同士の融合に大きく関わっていると推察される。つまり、ナノ粒子材の融合はナノ粒子の有機保護膜材の分解、脱離する温度に大きく依存していると考えられる。

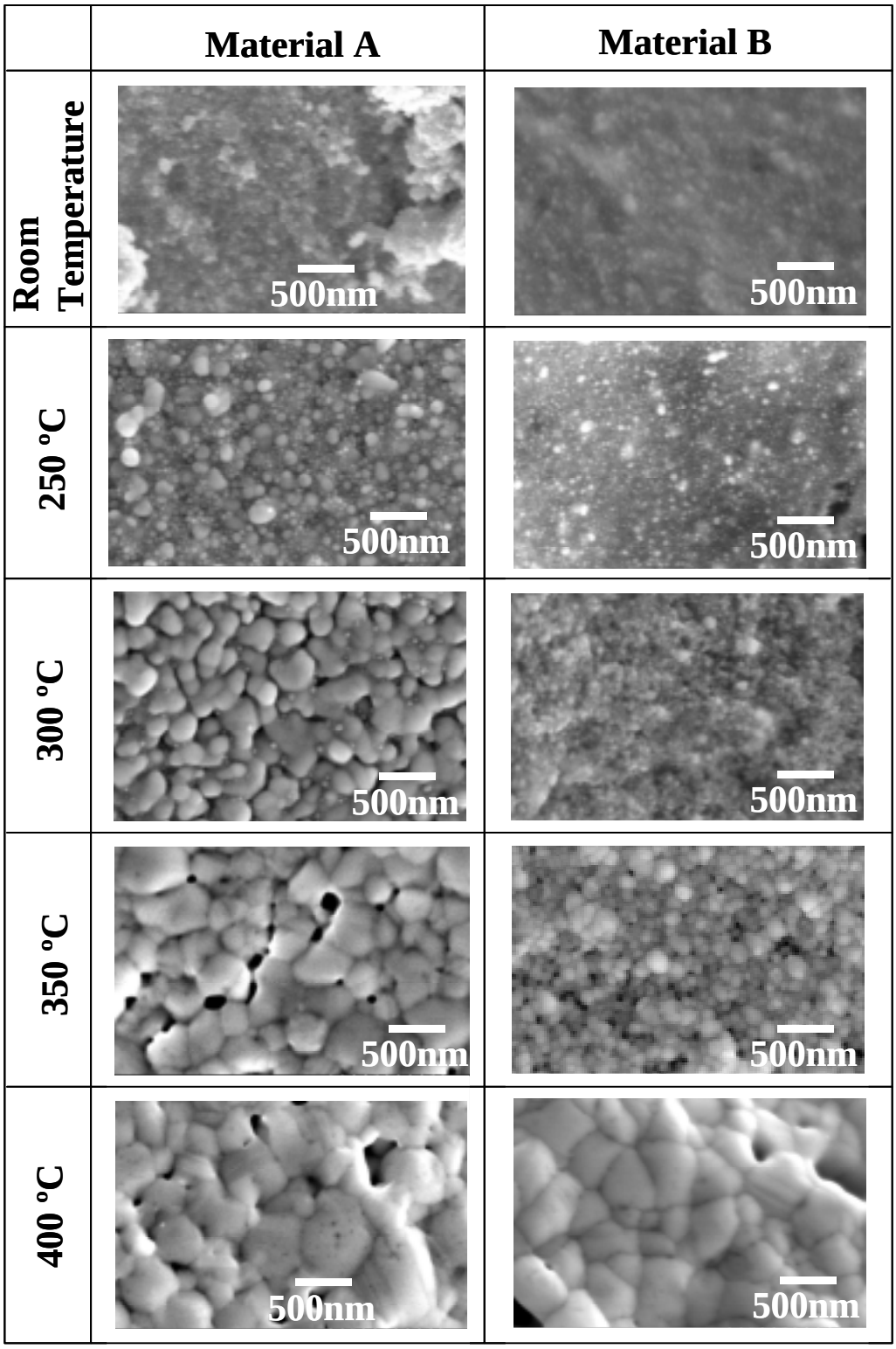


Fig. 3-7 SEM images of material A and B after heated to various temp (Heating rate: 10℃/min).

3.3.3　A 材の初期接合特性

接合温度を 250℃とし、Cu に対する接合性を評価した。Fig.3-8 に A 材のせん断試験結果を、Fig.3-9 に A 材の接合部断面 SEM 像を示す。せん断試験結果は加圧力に対するせん断強度を示し、断面 SEM は良好なせん断強度を示したときの条件に対応したサンプルのものである。加熱保持時間は 3min とした。

Fig.3-8 から、無加圧では接合できず、2.5MPa 未満の低加圧ではせん断強度が低いことが判った。また、せん断強度は 2.5MPa 以上の加圧でほぼ一定になっていることが確認でき、A 材は数 nm から 100nm の径の粒子が混在した構成であるが、良好な接合が達成できることが判った。Fig.3-9 の接合部の断面 SEM は加圧 2.5MPa 時のサンプルのものであり、接合層は 400nm から 500nm の結晶粒構成でち密な状態になっていた（Fig.3-9(a)）。また、接合層中には様々な形状の黒色部と数 10nm 程度の点状部が散見できた（Fig.3-9(b)）。Fig.3-10 に、接合部各部に対する EDX 定性分析結果を示す。(b)は断面(a)の(1)部、(c)は(a)の(2)部、および(d)は(a)の(3)部に対する分析結果である。(1)部は Ag 単層であり、Ag ナノ粒子による接合層であることが確認できた。一方(2)部は、Ag 以外にカーボンと酸素の大きなピークが検出され、有機物が多く残っていると推定できる。黒色部は酸化、脱離せずに残った被膜材と考えられる。A 材の皮膜材は 230℃と 311℃に発熱ピークがあるが、本接合サンプルは 250℃で接合したため、主として 311℃で分解する成分の残渣と考えられる。また(3)部は(1)と同様に Ag 単層であり、有機物の残存はないことが判った。よって点状部は接合時に形成された空孔（ボイド）であると考えられる。

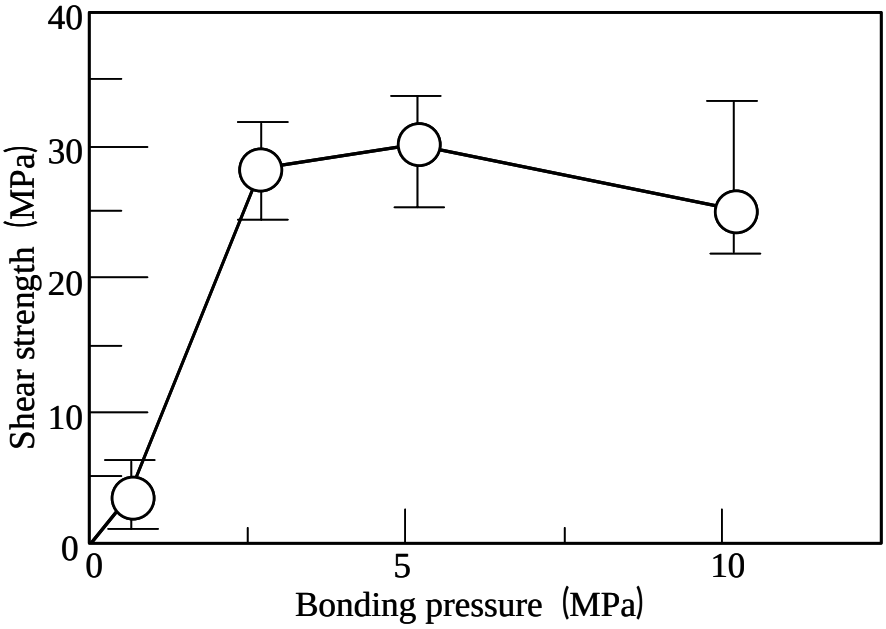


Fig. 3-8 Shear-test results for material A (bonding temperature: 250°C, pressure duration: 3 min).

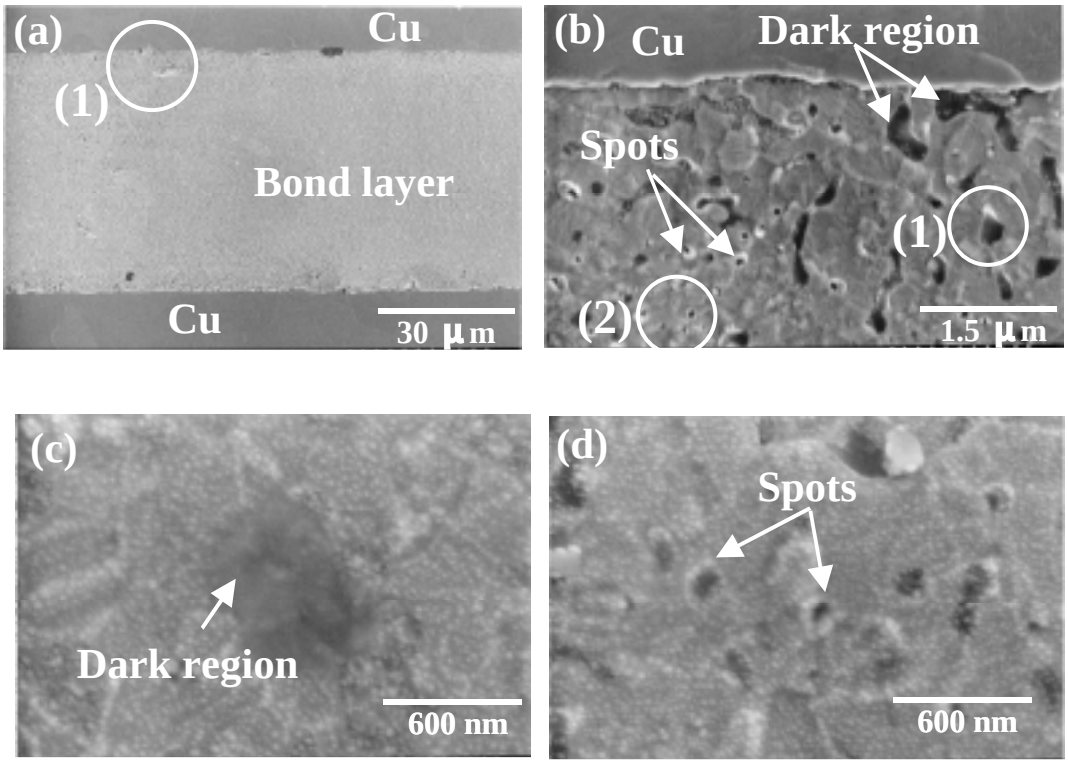
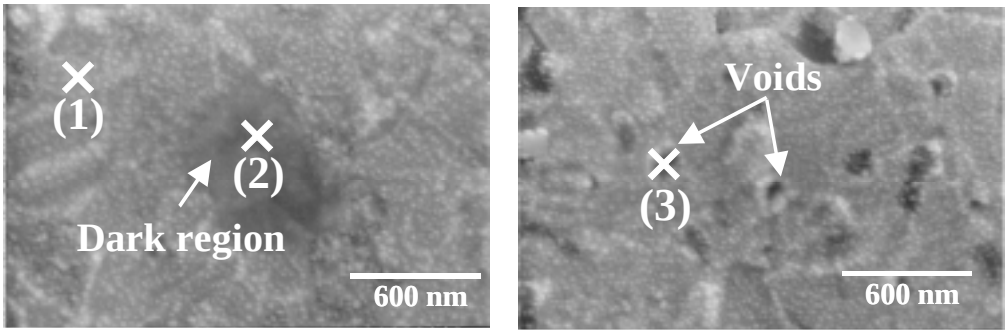


Fig. 3-9 SEM images of cross section of bond under applied pressure of 5 MPa for 3 min for material A: (a) low-magnification image, (b) expansion of area (a)-(1), (c) expansion of (b)-(1), and (d) expansion of (b)-(2).



(a)

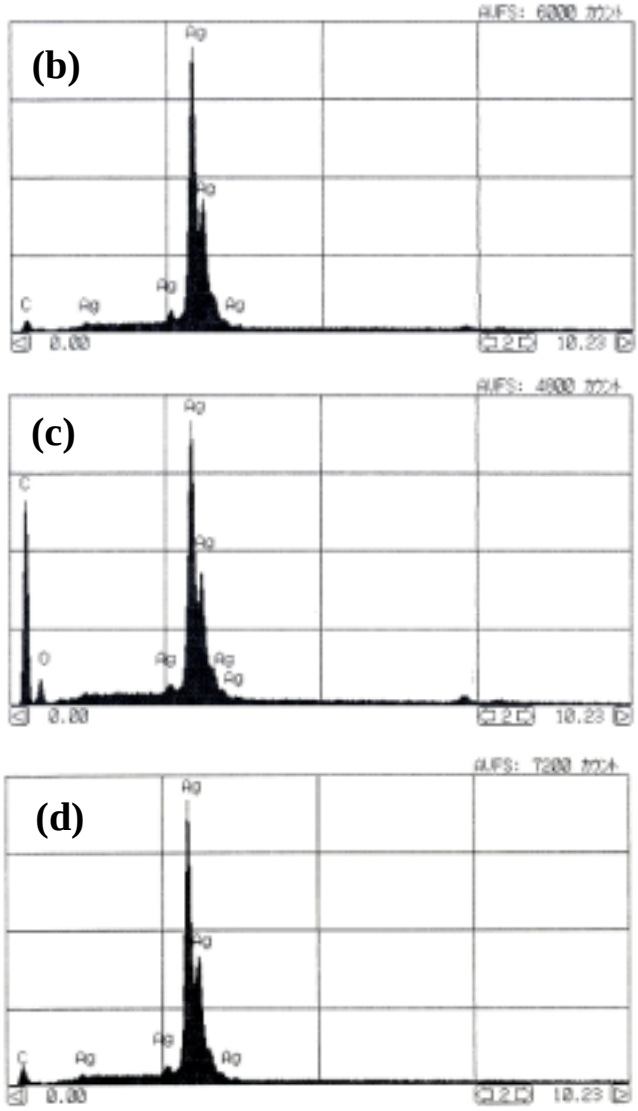


Fig. 3-10 EDX qualitative analyses of three areas of bond for material A: (a) SEM images of cross section, (b) EDX qualitative analysis of (a)-(1), (c) EDX qualitative analysis of (a)-(2), and (d) EDX qualitative analysis of (a)-(3).

3.3.4　A 材/Cu 接合部界面の構造

次に、TEM 観察による接合部界面の状態分析結果を Fig.3-11 に示す。観察サンプルの接合条件は接合温度 250℃、加圧 5MPa である。(a)は接合部界面の像であり、(b)は(a)□部の拡大である。(b)から、界面は格子レベルで密着しており、金属的な接合が得られていることが判った。また、界面近傍 Ag 側のおよそ 3nm の領域にひずみ層があることが判った。これは Ag と Cu の格子定数が異なるため(Ag:4.086Å、Cu:3.615Å)、Ag 接合層中にひずみが導入され、界面で整合をとった結果であると考えられる。

また(a)の界面に対して、STEM-EDX により Ag、及び Cu 原子の拡散状態を調べた結果を Fig.3-12 に示す。Ag と Cu の界面（Point No.5、6、7 付近）をはさみ、Ag 側、Cu 側へそれぞれ約 20nm の領域に連続 11 点の EDX 点分析を分行った。この結果、界面部をはさんで Cu の Ag 側への濃度減少、Ag の Cu 側への濃度減少が確認できた。EDX の分解能は数 10nm 程度であるため、Ag、Cu の正確な相互拡散距離の特定は困難であるが、非常に短い距離であると考えられる。

参考として、接合温度 400℃（加圧 5MPa）時の Ag、Cu の拡散状態を調べた結果を Fig.3-13 に示す。250℃時（Fig.3-12）と同様、接合温度 400℃においても相互拡散距離は 20nm 以内であり、接合温度の違いによる拡散への影響は無いと考えられる。

ところで、接合条件を仮に 400℃で 1min 保持とし、かつ Cu 中への Ag の拡散が体積拡散とすると、拡散距離Ｘは次式で見積もることができる。

$$X = (Dt)^{1/2}$$

Ｘ：拡散距離、ｔ：時間、Ｄ：拡散係数

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

D_0：振動子因数、Ｑ：拡散の活性化エネルギー、Ｒ：気体定数、Ｔ：絶対温度

Cu 中への Ag の拡散距離について、拡散係数の文献値 [7]より拡散距離を算出すると 2.8nm と見積られた。本接合では、Ag の体積拡散がほとんど生じない 250℃から 400℃の温度で金属接合が可能であることから、拡散によらない低温での焼結接合であると考えられる。

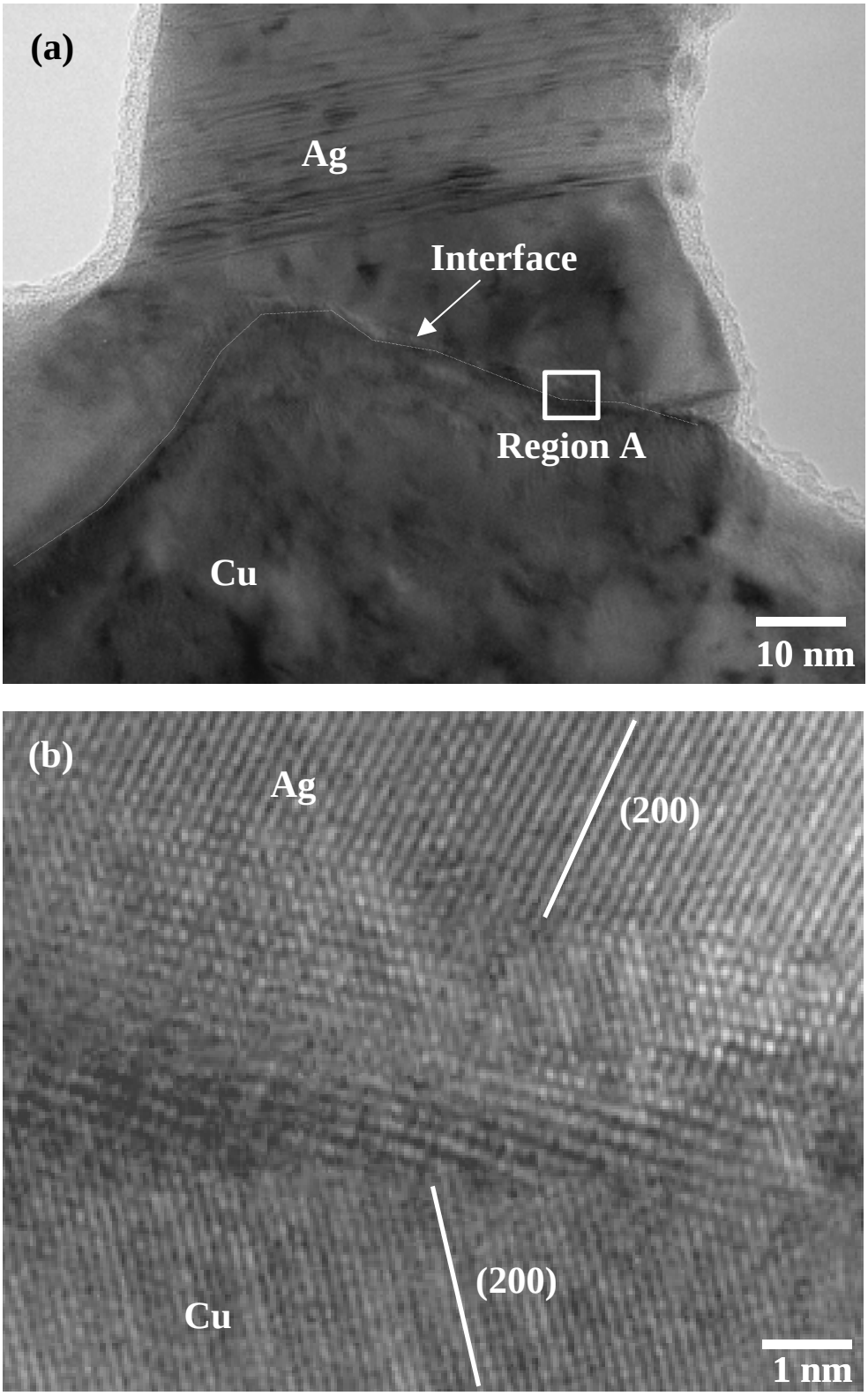
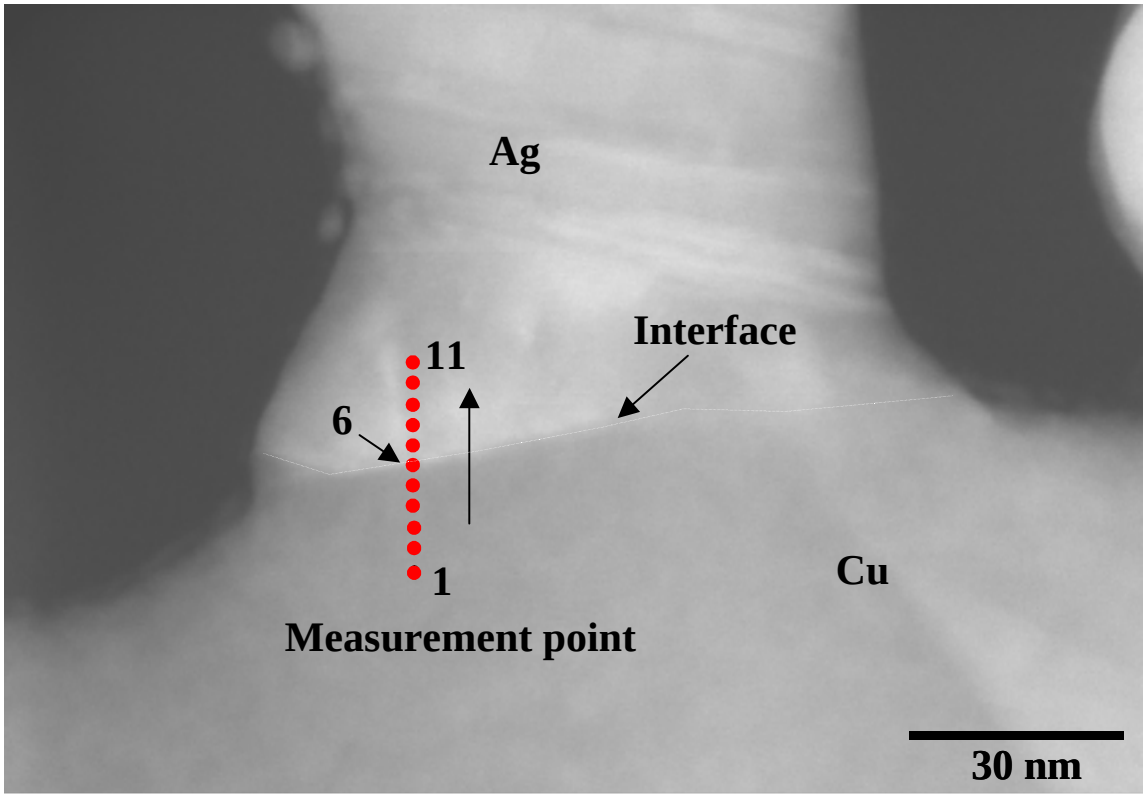
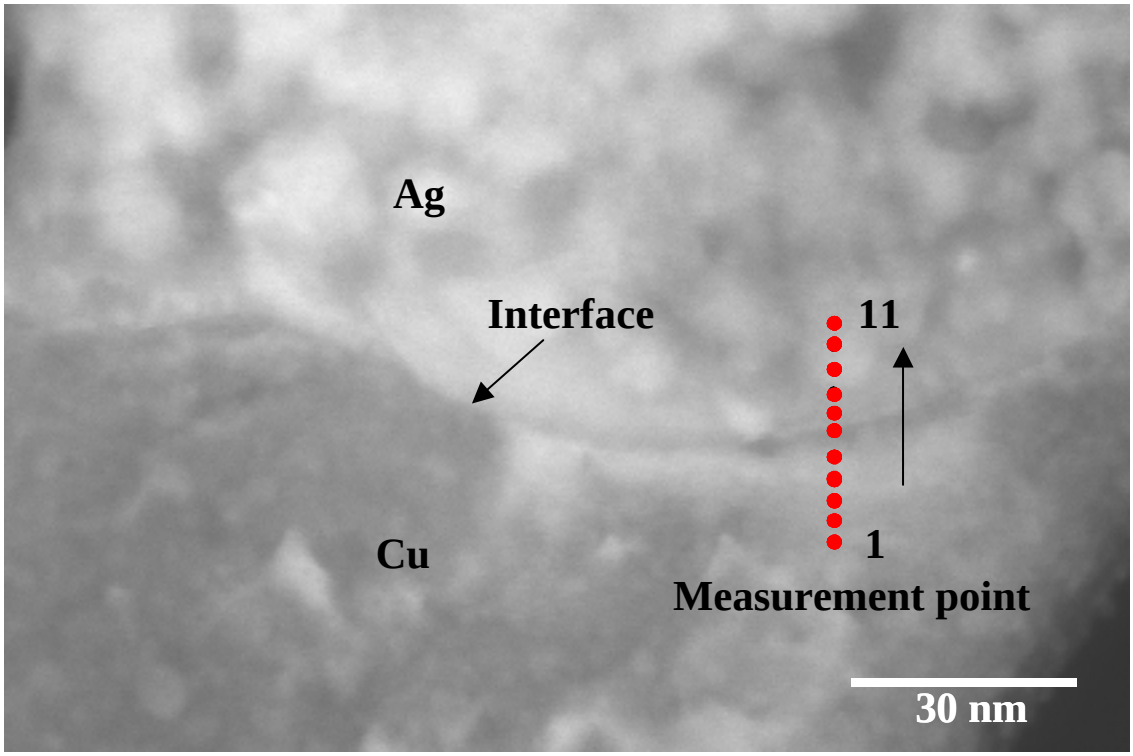


Fig. 3-11 TEM images of Ag-to-Cu bonded interface at 250°C under 5 MPa: (a) lattice image (interface), and (b) expansion of Region A.



Point No.	Cu (mass%)	Ag (mass%)
11	8.91	91.09
10	9.14	90.86
9	9.46	90.54
8	11.36	88.64
7	13.23	86.77
6	38.01	61.99
5	87.32	12.68
4	93.98	6.02
3	97.52	2.48
2	97.77	2.23
1	96.92	3.08

Fig. 3-12 Results of EDX measurements of diffusion of Cu and Ag atoms at 250°C under 5 MPa.



No.	Cu(mass%)	Ag(mass%)
11	94.92	5.08
10	95.54	4.46
9	95.12	4.88
8	93.34	6.66
7	96.08	3.92
6	2.46	97.54
5	4.33	95.67
4	3.67	96.33
3	54.57	45.43
2	11.2	88.8
1	7.33	92.67

Fig. 3-13 Results of EDX measurements of diffusion of Cu and Ag atoms at 400°C under 5 MPa.

Fig.3-14に各電極材に対するせん断強度を示す。接合条件は温度250℃、加圧5MPa、保持時間3minである。比較のため、Cu試験片のせん断強度も示した。Au、Ag電極に対するせん断強度はCuと同等であり、電極材質の違いによる接合性の差異は無いことが判った。

Fig.3-15にAu電極とA材接合部界面の観察結果を示す。観察サンプルの接合条件は接合温度250℃、加圧5MPaである。(a)はAu/A材の接合部界面のSEM像であり、(b)はAu/A材界面の高分解能像である。(a)から、界面は良好な接合状態であることが判った。(b)において、Fig.3-11(b)のAg/Cu界面とは異なり、ひずみが無いAgとAuの結晶方位が一致した接合状態であることが判った。この状態は(a)のSEM像からも確認できる。これはAgとAuの格子定数の差が小さい（Ag:4.086Å、Au:4.079Å）ため、ひずみがなく、AgがAuめっき面の結晶方位方位に配向してエピタキシャル層を形成したと考えられる。

次にFig.3-12と同様に、(a)の界面に対して、EDXによりAg、およびAu原子の拡散状態を調べた結果をFig.3-16に示す。Fig.3-12の結果と同様、AgとAuの相互拡散距離は小さいことが判った。以上の結果から、Cu、Au どちらの場合においても、界面の相互拡散距離は非常に小さいことが判った。Ag ナノ粒子の接合過程で、拡散促進効果は生じていないと考えられる。

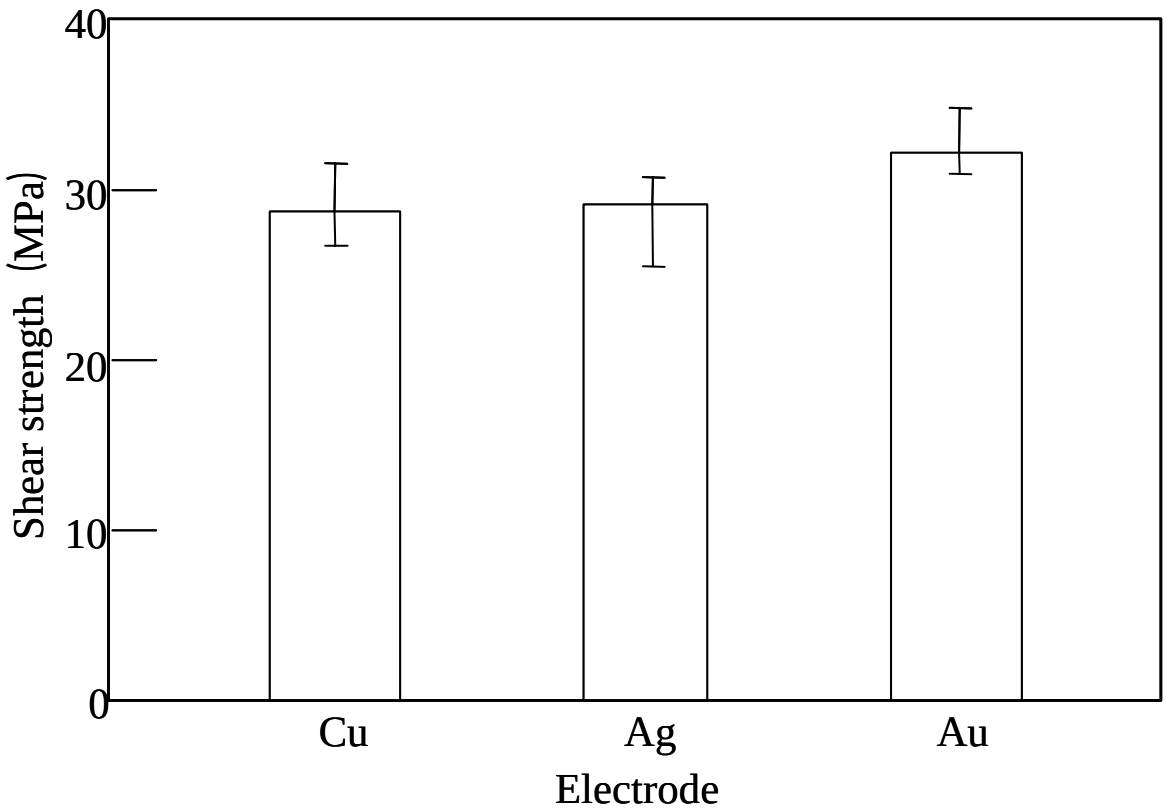


Fig. 3-14 Shear test results for material A (bonding temperature: 250°C, pressure duration: 3 min, pressure: 2.5MPa).

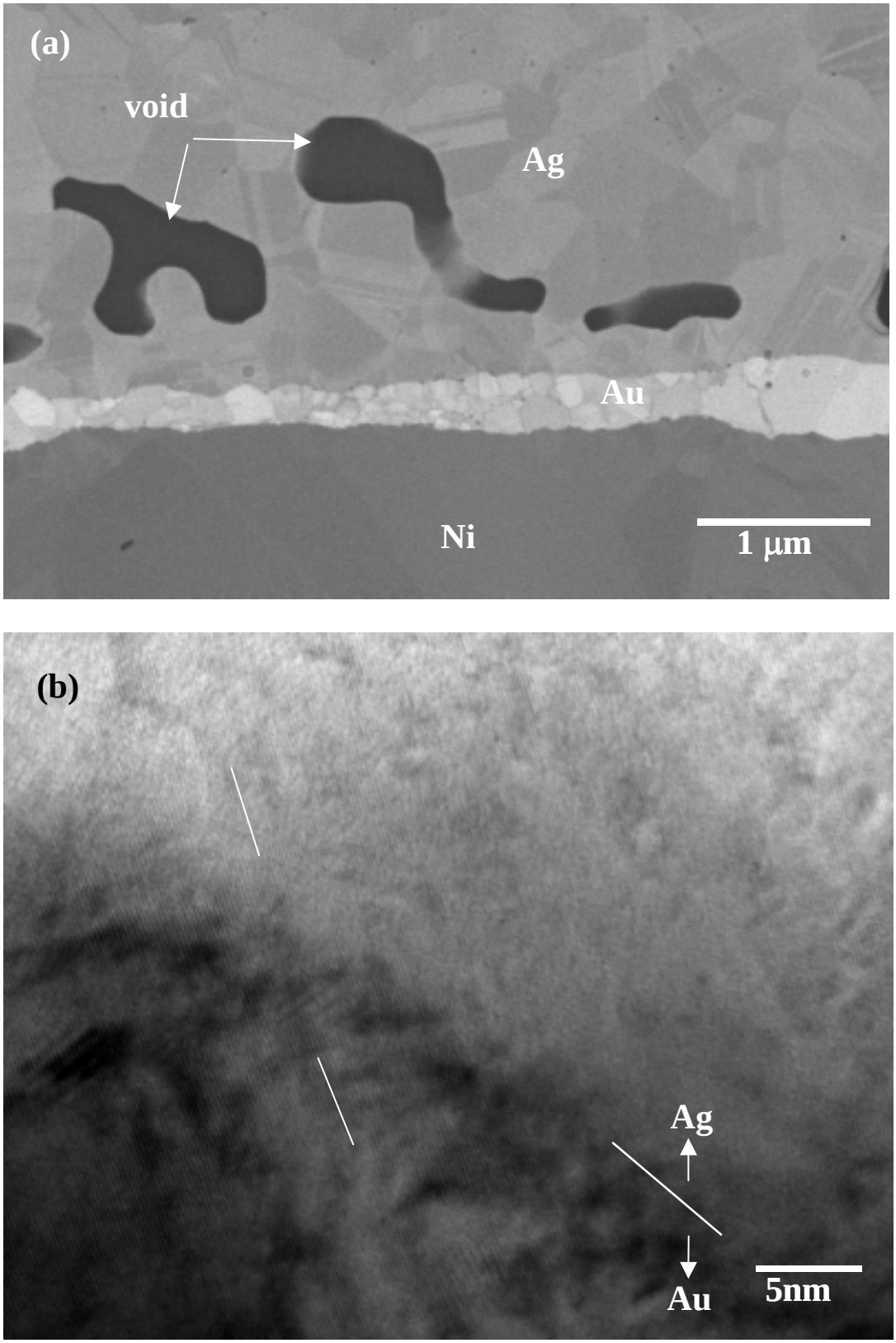
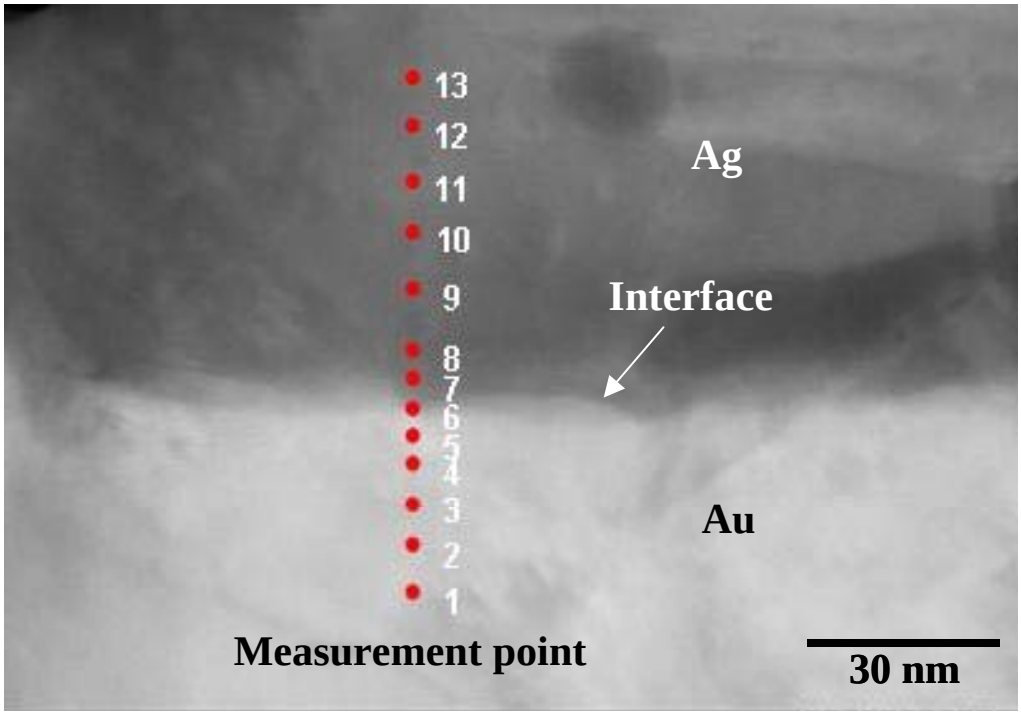


Fig. 3-15 Results of observation of Ag-to-Au bonded interface at 250°C under 5 MPa: (a) SEM image (interface), and (b) HRTEM image.



No.	Au (mass%)	Ag (mass%)
13	8.48	91.52
12	9.26	90.74
11	5.18	94.82
10	5.71	94.29
9	9.39	90.61
8	17.94	82.06
7	24.55	75.45
6	62.14	37.86
5	92.97	7.03
4	97.04	2.96
3	97.44	2.56
2	97.66	2.34
1	97.15	2.85

Fig. 3-16 Results of EDX measurements of diffusion of Au and Ag atoms at 250°C under 5 MPa.

3.3.5　有機保護被膜 Ag ナノ粒子を用いた接合機構の考察

Agナノ粒子とバルク金属の焼結（接合）については、Yeadon らによって、単結晶Cu 基板に蒸着された4から20nm のAgやCu ナノ粒子がそれぞれ、基板に対してエピタキシャル層を形成することが報告されている[8)]。その報告では、初期のエピタキシャル層はピコsecオーダーという非常に短時間で反応が起こると述べている。このようにナノ粒子の焼結が非常に早く、基材との配向性があることは実験的に確認されているが、接合の支配的要因については筆者らの知る限り報告例が無い。Yeadon らの報告、及び接合部のTEM観察結果に基づき、Agナノ 粒子による焼結・接合機構について考察する。

本接合法は、Agナノ粒子の有機保護膜を加熱により分解・除去させてAgナノ粒子を露出させ、粒子の有する高い表面エネルギーを駆動力としてAgナノ粒子同士を焼結させることで接合を達成する。界面においても基本的には焼結により接合が達成されると考えられる。

先ず、Auとの接合機構について述べる。加熱により有機保護膜が脱離し露出したAgナノ粒子は焼結を開始する。バルクAu と接触したAgナノ粒子は、自身の持つ高い表面エネルギーを駆動力としてAu に対して焼結する。その際、界面のひずみを緩和するため、被接合材であるバルクAu の結晶方位に合わせてAg層を形成する。こうして形成したエピタキシャル層の直上のAg原子がエピタキシャル層と同一結晶方位に再配向することで初期エピタキシャル層が成長していき、粒径が100nm 程度に成長する時点では、界面でAu と同じ結晶方位の結晶粒を構成するようにAg 層は焼結していると考えられる。その後の焼結・粒成長は隣接する結晶粒との関係（結晶粒の方向、大小、接触角など）で決まり、系の自由エネルギーを最小にするように進行する。以上のような一連の焼結過程を経て、格子定数がほぼ一致しているAg / Au 接合ではひずみのない良好な接合が達成されたと考えられる。

一方Cu電極との接合機構について、Cu はAg と格子定数が異なることによりAu の場合とは違った現象が起こると考えられる。Yeadon らの報告[8)]では(001)Cu//(111)Ag、[110]Ag//[110]Cu という安定な方位関係を有することが報告されているが、本研究のCu/Ag 界面ではこのようなエピタキシャルな方位関係は得られず、界面の整合はあるが界面直上の銀層で歪んだ領域が認められた。Cu 基板では酸

化皮膜が存在するため、接合過程での酸化皮膜の分解挙動がごく初期段階での焼結に影響を及ぼしエピタキシャル層の形成を阻害した可能性も考えられる。

以上の考察から、Au と Ag、及び Cu と Ag は接合部界面の接合構造は異なるが、Au、Cu 両者とも Ag とは良好な金属接合が達成されると考えられる。また接合構造は異なるが、Au/Ag と Cu/Ag の接合強度の差は確認できなかった。ナノ粒子を用いた本接合では、接合初期に良好な接合界面を形成し、早期に高い界面強度に達成していると考えられる。したがって接合性の支配的要因は、Ag 接合層の焼結状態であると考えられる。強固な接合を得るには、Ag 接合層中のボイドの量を軽減させ、より緻密な焼成銀層を得ることが重要であると考えられる。

3.3.6　粒子特性が接合性に及ぼす影響

Fig.3-17 と Fig.3-18 に、B 材の Cu に対するせん断試験結果と接合部断面 SEM 像をそれぞれ示す。Fig.3-17 から、せん断強度が加圧力に関係なく低いレベルにあり、250℃では接合が達成できていないことが判った。被膜材の発熱ピークが 360℃であり、接合にはこの温度以上の加熱が必要と考えられる。そこで、400℃加熱下で接合サンプルを作製し、他サンプルと同様の接合性評価を行った。Fig.3-17 中に 400℃加熱サンプルに対するせん断強度評価結果も示した。250℃時に比べ、せん断強度は高くなっているが、強度値は A 材よりも低い。Fig.3-18 の断面 SEM は 400℃の加圧 5MPa 時のものである。接合層は 100nm 程度の微細粒で構成されているが、Fig.3-9 に示した A 材の場合と異なり、粗な状態である。このため接合層が脆く、高いせん断強度が得られなかったと考えられる。B 材は有機保護被膜の被膜量が A 材より多く、かつ酸化、脱離温度が約 360℃と高い（Fig.3-5 参照）。このため被膜材の酸化、脱離が充分ではなく、大部分の Ag 粒子が未焼結であったため、せん断強度が低かったと考えられる。

以上から、有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子を用いた接合法は、その被膜材の酸化、脱離温度と被膜量に支配されることが判った。より低温で、かつ残渣の無い良好な接合を達成するには、被膜材の酸化、脱離温度とその被膜量を低減することが必要である。接合強度評価結果を Table 3-2 にまとめた。

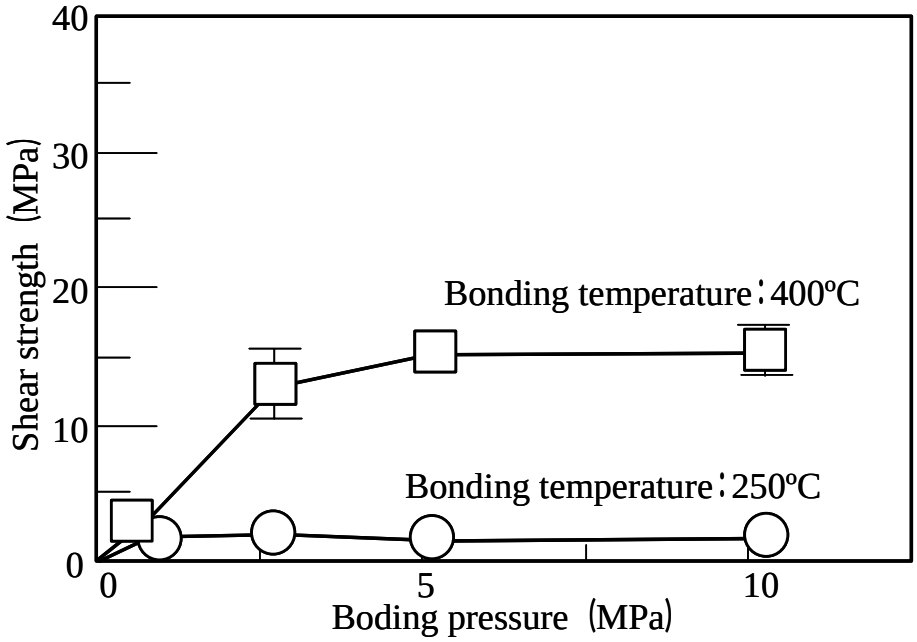


Fig. 3-17 Shear strength results for material B (pressure duration: 3 min).

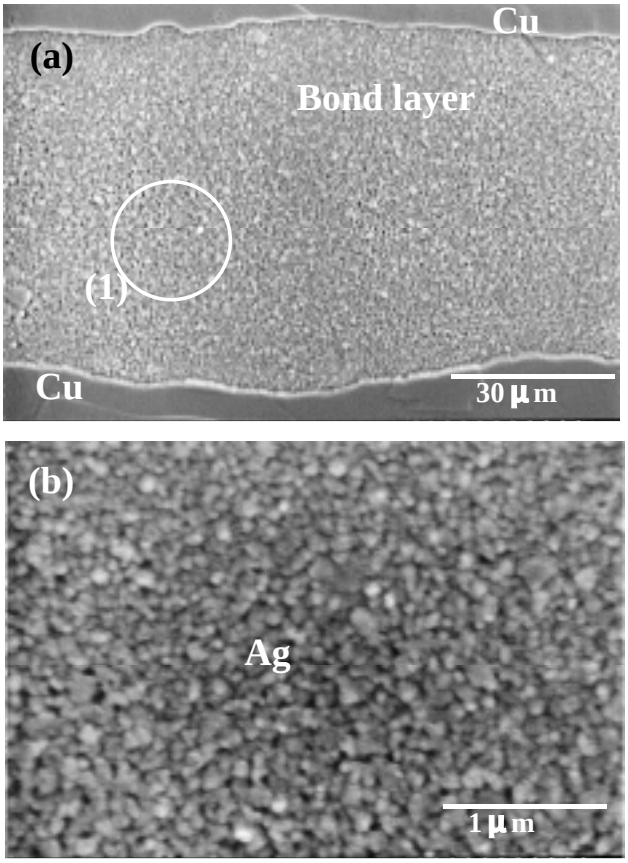


Fig. 3-18 Cross-sectional SEM images of material B with applied pressure of 5 MPa at 400ºC: (a) low-magnification image and (b) expansion of (a)-(1).

Table 3-2　Results of evaluating shear strength of silver nanoparticle materials A and B.

Material	Dispersion liquid	Nanoparticle diameter (nm)	Exothermic peak temperature (°C)	Weight loss (%)	Shear strength (250°C)
A	Water	～100	230, 311	4	30 MPa
B	Toluene	～20	360	12	1 MPa

3.3.7　高温放置特性

Fig.3-19 は、A 材を用いた接合サンプルの、高温放置時間に対するせん断強度変化を示したものである。サンプルは 250℃3min、加圧 5MPa の条件で接合した。放置は大気中で行い、放置温度は 175℃、200℃、及び 250℃とした。Fig.3-19 から、3 種の放置温度とも放置時間に対するせん断強度劣化が無いことが判った。

また Fig.3-19 には、比較のため Pb-5Sn はんだ（融点約 300℃）を用いた接合性評価結果も併せて示した。Sn を含むはんだ材の接合部は、長時間の熱履歴を経ると金属間化合物の生成・成長に伴うボイド形成が生じるため、接合性が劣化することが知られている[1)]。本試験においても、250℃放置では Pb-5Sn はんだ材のせん断強度が大きく劣化していることが確認できた。

Fig.3-20 は、ナノ粒子接合した 250℃放置サンプルに対する接合部断面の SEM 像である。Pb-5Sn はんだ接合部の界面には、はんだ側に Cu_6Sn_5、Cu 電極側に Cu_3Sn がそれぞれ形成していた。熱処理時間が長くなると Cu_3Sn が厚く成長し、さらに Cu と Cu_3Sn 間に形成したボイドが粗大化した。このボイドは Cu_3Sn の成長に伴うカーケンダルボイドであり、このボイド粗大化によってせん断強度が劣化したと考えられる。

一方 A 材接合部の接合状態は、熱処理時間に対して変化は無く、高温環境下に対する長期信頼性が実現できる可能性があることが判った。特に 250℃の高温環境下で長期間に渡って劣化のない接合が実現できたことは、従来の Sn 含有系はんだ材では達成でき得なかった現象であり、ナノ粒子接合法の大きな特徴である。これは、

接合材の Ag は Sn のように Cu や Au と化合物を形成せず、また、Sn より高融点であるため、250℃程度の保持においてはほとんど電極との相互拡散が生じないためである。

ナノ粒子を用いた接合技術は、電極との反応や相互拡散をほとんど生じずに接合が達成でき、さらに接合後に接合温度近傍で保持しても、ほとんど界面反応が進行しない特異な接合法である。

以上より、有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子を用いた接合技術は、高温環境動作 SiC デバイスの搭載部への適用に対応でき得ると考える。

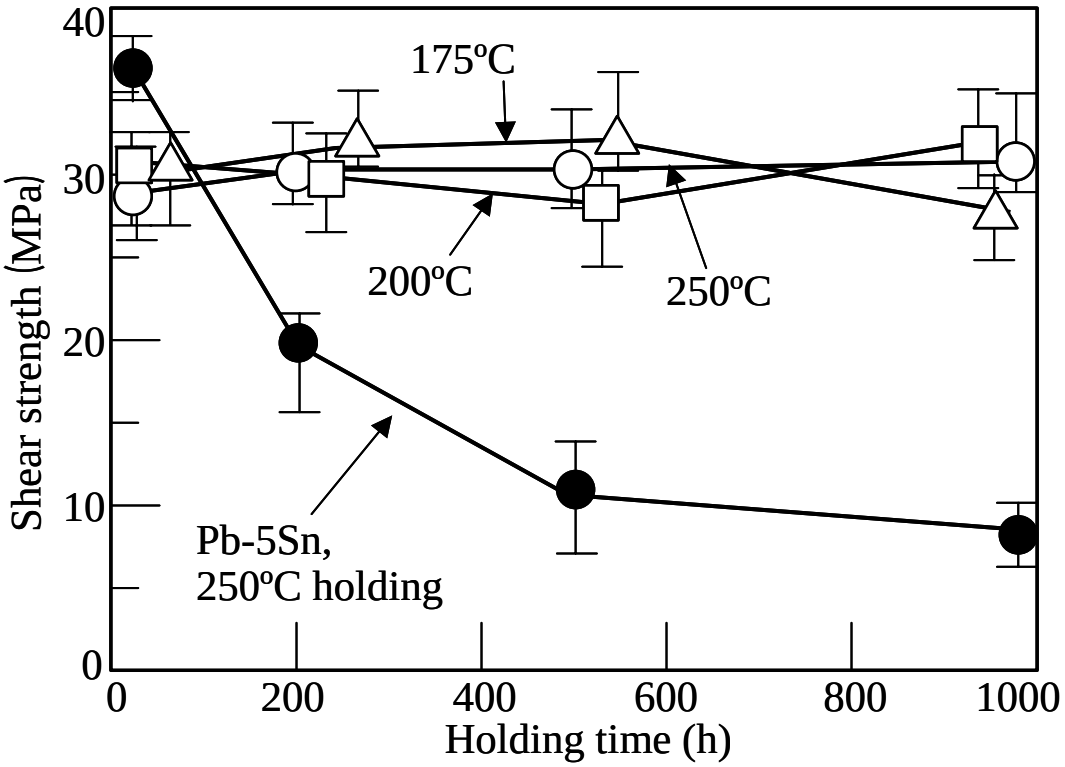


Fig. 3-19　Shear strength variations with elevated-temperature holding for bond samples using of material A (temperature: 250°C, time: 3 min, pressure: 5 MPa).

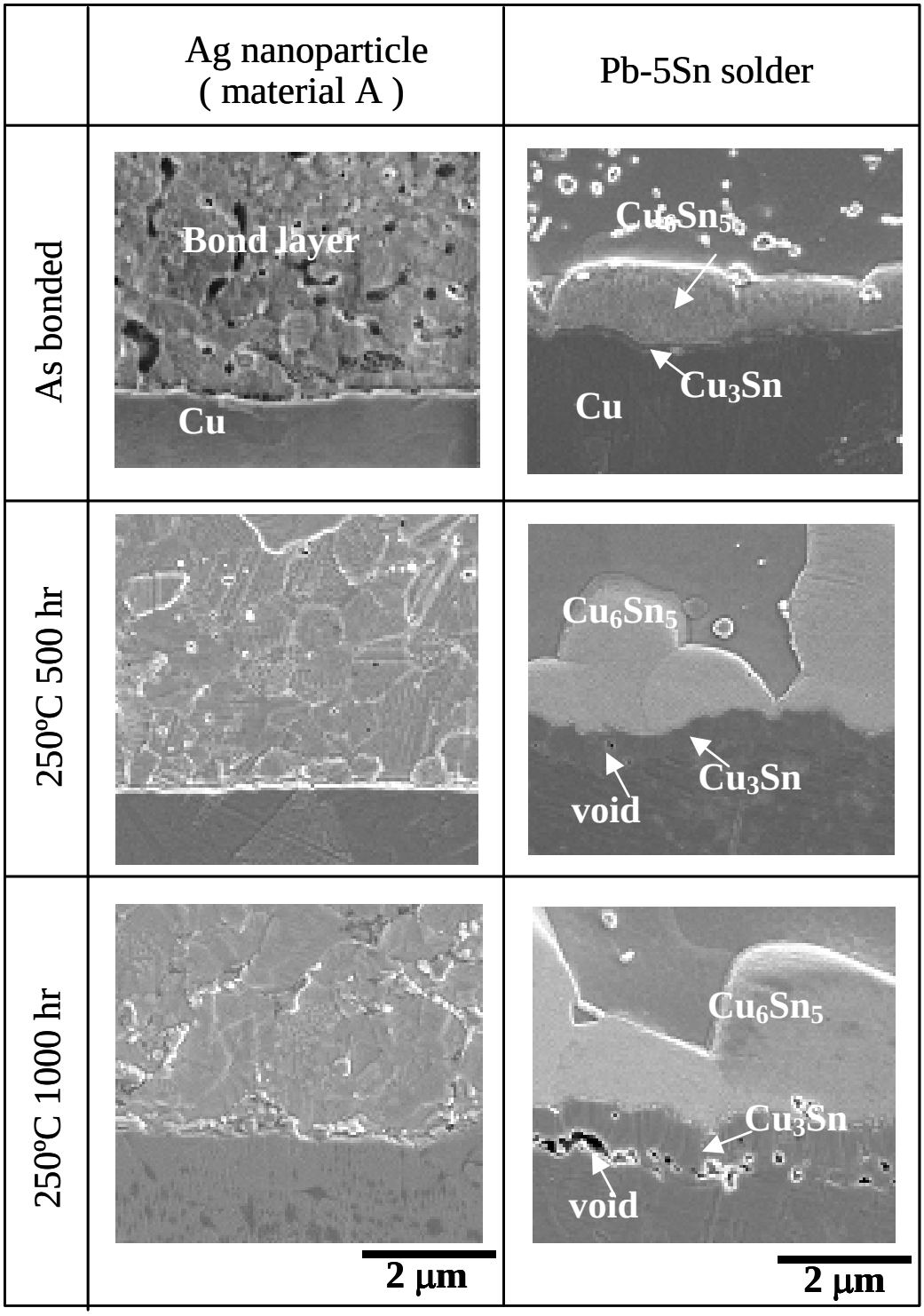


Fig. 3-20 SEM images of cross sections of material A and Pb-5Sn bond samples held at 250ºC.

3.4　結言

ナノ粒子の持つ大きな表面エネルギーを利用し、高耐熱化を目的とした接合法の検討を行った。本章で得られた結論は以下の通りである。

(1)Ag ナノ粒子を覆う有機保護被膜材料の材質によって接合性が異なり、熱的に安定で分解温度が 400℃を超えるオレイルアミンの場合は、大気中 250℃加熱、10MPa 加圧の条件では接合強度は得られず､400℃に加熱しても接合強度は 15MPa 程度であった。分解温度が 230℃、310℃と複数ある酢酸系材の場合は、250℃加熱、5MPa 加圧の条件で接合強度は 30MPa であった。

(2)Ag ナノ粒子を覆った有機保護被膜材の熱分解温度以上の接合温度で接合が可能と考えられるが、被膜材の材質や被膜量によっては、熱分解温度以上に加熱しても被膜材が接合層中に残る場合があった｡有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子を用いた接合法では、接合温度は被膜材の酸化、脱離温度に依存し、接合層中の有機物残渣量は被膜材の被膜量に依存することが判った。

(3)Ag ナノ粒子による接合界面では、Ag との格子定数差が小さい Au 電極の場合は Au 結晶粒と同一方向に Ag 結晶粒が配向した界面構造であり、格子定数差が大きい Cu 電極との界面は約 3nm の整合ひずみ層を介して接合した構造を成した。

(4)Ag ナノ粒子接合は、その接合部界面において相互拡散が非常に小さい接合法であった。Ag ナノ粒子接合層と Au、または Cu 電極との接合部界面において、接合温度 250℃では相互拡散距離が TEM-EDX 分析による分析結果より数 10nm であった。

(5)Ag ナノ粒子による接合は高温放置特性に優れ、250℃、5MPa 加圧時の初期接合強度 30MPa に対し、250℃で 1000hr 放置後の接合強度も 30MPa であり、接合強度劣化が生じなかった。

参考文献

1) T. Morita, R. Kajiwara, I. Ueno, and S. Okabe：”New Method for Estimating Impact Strength of Solder-Ball-Bonded Interfaces in Semiconductor Packages”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**47**, pp.6566-6568 (2008).

2) 井出英一、安形真治、廣瀬明夫、小林紘二郎：”銀ナノ粒子を用いた実装プロセスの基礎的検討”, 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, pp.96-99(2003).

3) 廣瀬明夫、井出英一、小林紘二郎：”ナノ粒子を用いた新しい接合技術”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.**7**, No.6, pp.511-515(2004).

4) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, and K. F. Kobayashi：”Bonding of Cu Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles“ , The 14th Iketani Conference , November , pp.24-26(2004).

5) M. Takagi：”Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films”, J. Phys. Soc. Japan, Vol.**9**, No.3, pp.359-363(1954)

6) J. R. Groza and R. J. Dowding：”Nanoparticulate Materials Densification”, NanoStructured Materials, Vol.**7**, No.7, pp.749-768(1996).

7) A. Sawatskii, F. E. Jaumot：Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol.**209**, p.1207(1957)

8) M. Yeadon, J. C. Yang, R. S. Averback, J. W. Bullard and J. M. Gibson, NanoStructured Materials, Vol. **10**, No. 5(1998), pp.731-739

第 4 章　酸化銀マイクロ粒子を用いた in-situ Ag ナノ粒子形成接合

4.1　緒言

前章で、高温環境に対応した接合技術として有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子を用いた接合技術を検討した。この技術は電極との反応や相互拡散をほとんど生じずに接合が達成でき、さらに接合後に接合温度近傍で保持しても、ほとんど界面反応が進行しない得意な接合法であることから、優れた耐熱性が実現できることが判った。

一方この接合法は、接合温度はその被膜材の酸化、脱離温度に依存し、接合層中の有機物残渣量は被膜材の被膜量に依存することも判った。すなわち、有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子接合法は被膜材の分解温度以上の加温が必要であるが、ナノ粒子材の保存性を考慮すると、被膜材はある程度の高温安定性と被膜量が必要になり、このことが低温、低残渣接合化の阻害要因になってしまう可能性が考えられる。

さらに接合にはある程度の厚さが必要になり、Ag ナノ粒子材を多く使用する必要があるため、高コストというデメリットがある。

以上から、より低温で接合でき、かつ低コスト材を用いた同様の接合技術の開発も課題のひとつであった。

ところで、酸化銀は還元雰囲気を用いずとも大気中加熱のみで還元する性質が知られている [1)-8)]。さらに酸化銀は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテート等のアルコール系有機溶剤を含有させて加熱することにより、140℃から 200℃で還元できることが開示されている [9)]。また、炭酸銀ではあるが、デカノール系溶剤を添加し、70℃から 140℃の加熱で還元できることも開示されている [10)]。

このように酸化銀はアルコール系溶剤を添加すると低い温度で還元できるが、還元時に生成する Ag が微粒子、例えばナノメートルサイズの状態であれば有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子接合法と同様の接合形態が望め、接合温度の低温化も望める。加える還元剤の添加量を微量にすることができれば、低残渣化も期待でき、かつ酸化銀は比較的低コストであるため低コスト接合技術への展開が可能になると

考えられる。

そこで本章では酸化銀の還元性に着目し、低コストな高放熱接合技術の実現のため、還元時における酸化銀粒子の状態変化と接合性の検討、および相手電極との接合部界面構造解析をうことを目的とした。

4.2　実験方法

4.2.1　接合に供した粒子材

酸化銀の低温還元現象に着目し、酸化銀を用いた接合を検討するため、Fig.4-1 に示すような粒径 2 から 3μm の酸化銀(Ag_2O)粒子（和光純薬製）を用意した。これに酸化銀の還元促進のためアルコール（１級アルコール（ミリスチルアルコール：$C_{14}H_{24}OH$；融点 38℃、和光純薬製））を加え、検討に供した。酸化銀粒子に対するミリスチルアルコールの添加量は 10mass%とした。

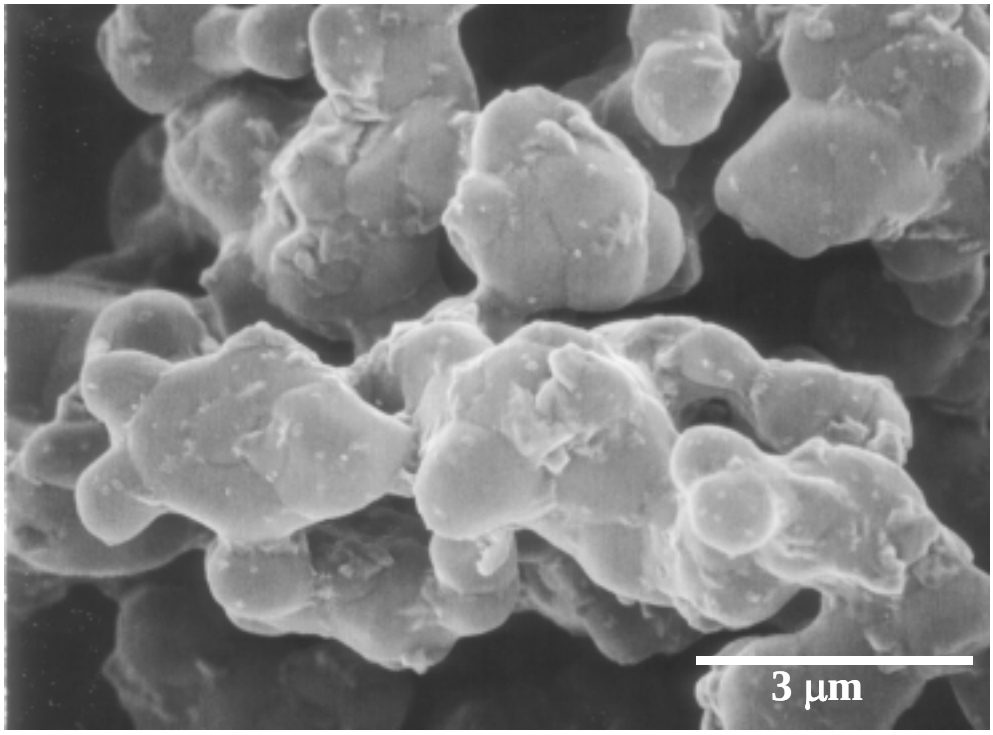


Fig. 4-1　Appearance of silver-oxide (Ag_2O) particles used in testing.

4.2.2　還元剤の選定

酸化銀粒子の還元剤は、アルコール系溶剤とした。還元剤として挙げられるアルコール系溶剤を Table4-1 に示す。還元剤としては、酸化銀を還元できる温度が沸点よりも低い必要がある。グリコール系の場合、酸化銀の還元温度は 140℃から 200℃と報告されている [9]ことから、200℃以上の高沸点アルコール剤が必要と考えられる。さらに還元反応機構をより明確化するためには官能基数が単数であることが必要と考え、Table4-1 に示した候補剤からミリスチルアルコールを選択した。

Table 4-1　Reducing materials of alcohol.

Material	Boiling point (℃)	Number of OH	Molecular mass
glycerine	171	3	92
ethylene glycol	198	2	62
triethyleneglycol	287	2	150
myristyl alcohol	289	1	214

4.2.3　還元前後の酸化銀粒子の挙動調査

(1)　酸化銀粒子に対する熱分析

酸化銀粒子の熱分解温度が接合過程と密接に関係していると考えられるため、ミリスチルアルコールを添加した酸化銀粒子に対して熱重量／示差熱分析（TG-DTA）を行った。装置は Seiko Instruments 製 TG/DTA6200 を用いた。測定は加熱速度 10℃/min、大気雰囲気で行った。必要に応じて示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorymeter；DSC、パーキンエルマー製、DSC7）も行った。また、ミリスチルアルコールを添加した酸化銀粒子から発生するガス種を特定するため、ガスクロマトグラフ（Gas chromatography ；M-2500、日立製作所製）を用いて分析した。

(2)　酸化銀粒子の状態変化観察

DTA で観察されたピーク温度前後の酸化銀粒子の状態を調べるため、X 線回折分析（X-Ray Diffraction；XRD、PW 3040/60 X'Pert Pro、PHILIPS 製、管球：Cu-Kα）を行った。さらに、試料を所定の温度まで加熱後、冷水中に投入して急冷した試料を作製し、SEM で表面を観察した。また、急令した試料をエポキシ樹脂で包埋し、包埋試料からミクロトーム法により薄膜切片を切り出して TEM 観察に供した。SEM、及び TEM 観察結果から酸化銀の還元および還元後の銀粒子の挙動について考察した。

4.2.4　接合機構考察

(1)　接合強度評価

酸化銀粒子と相手材料との接合強度はせん断強度で評価した（Fig.3-2 参照）。接合相手材料は第 3 章と同様、無酸素銅(JIS 合金番号 C1020)で、Cu 表面に電解 Ni めっき（厚さ 2μm）を施し、さらに Ni めっき上に Ag（厚さ 0.5μm）、あるいは Au（厚さ 0.5μm）めっきを施した。接合サンプル作製方法、及び接合強度評価方法も第 3 章 Fig.3-2 と同様である。Cu 無垢材に対しても同様に試験を実施した。

(2)　接合部微細構造観察

第 3 章と同様に、接合部の観察は、先ず SEM により断面観察を行った。観察用断面サンプルは研磨用油を用いて 0.25μm 径のダイヤモンドペーストによるバフ研磨で仕上げ、その後、アルゴンイオンミリング（加速電圧 15kV）を 180sec 施した。接合部断面の TEM 観察サンプルは、FIB により切り出した（Fig.3-3 参照）。切り出した薄膜切片を、切り欠きメッシュに搭載し、TEM 観察に供した。TEM はＨ9000（日立製作所製）を用い、加速電圧 300kV で行った。観察サンプルは、必要に応じてイオンミリング法を併用してさらに薄膜化した。

4.3　結果と考察

4.3.1　酸化銀の分解温度

Fig.4-2 に(a)酸化銀粒子単体、及び(b)ミリスチルアルコールを 10mass%添加した酸化銀粒子（以下、酸化銀接合材と記す）の TG・DTA 曲線を示す。酸化銀粒子単体の場合、400℃付近において DTA 曲線には吸熱ピークが確認でき、かつ TG 曲線には約 8mass%の重量減少が確認できた。これは酸化銀粒子が還元され、Ag が生成されたためと考えられる。一方酸化銀接合材の場合では、150℃付近で DTA 曲線には発熱ピークが観察でき、TG 曲線からは約 20mass%、重量減少していることが確認できた。

Fig.4-3 は、酸化銀接合材に対して行った、150℃から 300℃における TG・DTA 結果を示したものである。先に述べた 150℃付近における発熱、及び重量減少に加えて、DTA 曲線には 250℃と 280℃付近に発熱ピークがあることが判った。以下、150、250、及び 280℃における発熱ピークを、それぞれ第 1、第 2、及び第 3 ピークと表す。

Fig.4-4 に第 1 ピーク前後の酸化銀接合材に対する XRD 結果を示す。第 1 ピーク前の 140℃では酸化銀のピークのみが確認できた。しかし第 1 ピーク後の 180℃では酸化銀のピークが消失し、Ag のピークのみを検出した。この結果より、150℃での第 1 ピークおよび重量減少は酸化銀の還元反応によると考えられる。本結果から、大気中加熱において、約 400℃の酸化銀粒子単体の還元温度が、ミリスチルアルコールを添加したことで約 150℃に低温化できることが示唆された。なお、第 1 ピーク前後の XRD 結果には Cu のピークが確認できるが、これは下地素材からのものである。

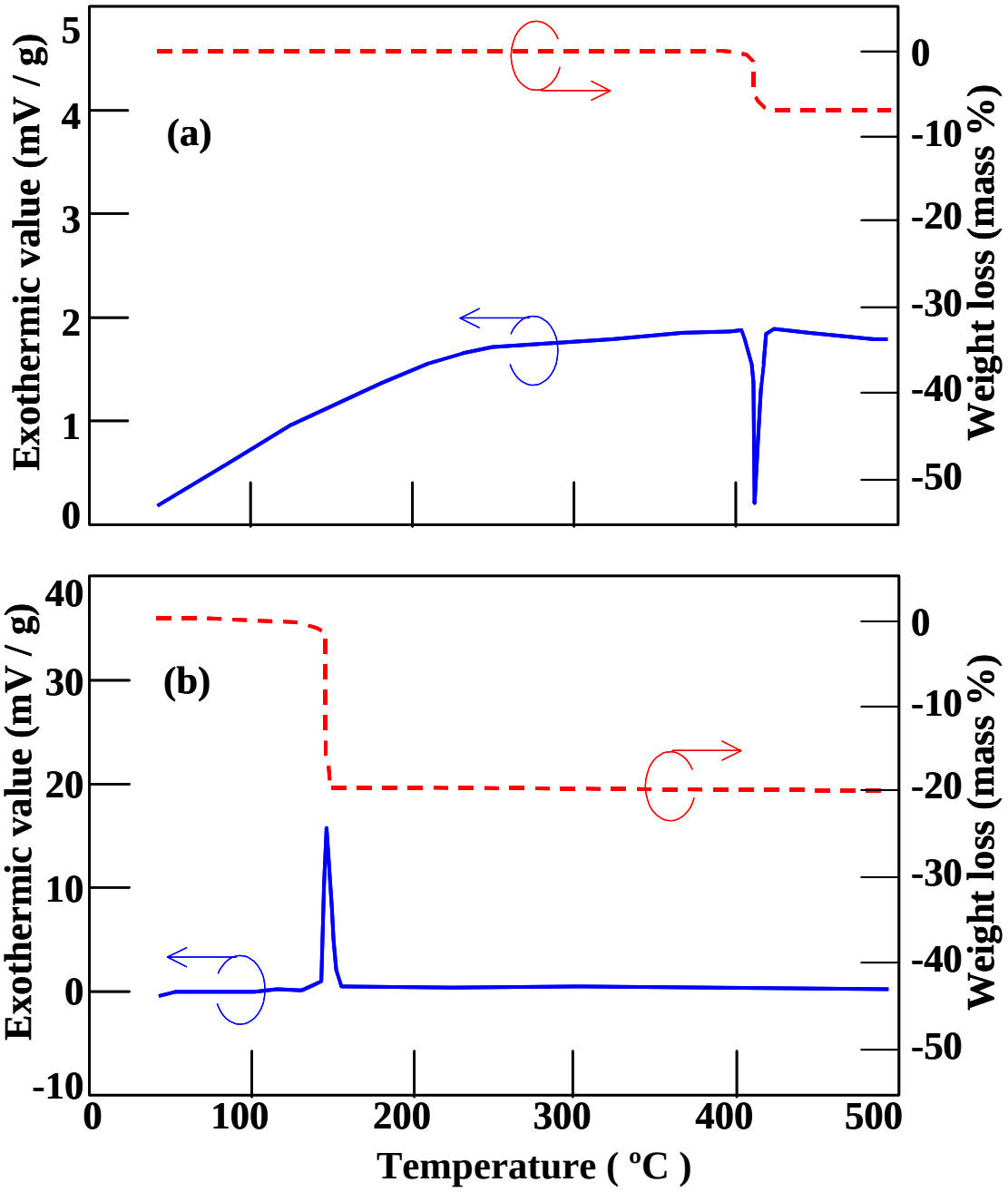


Fig. 4-2 TG-DTA traces during heating: (a) silver-oxide particles alone and (b) silver-oxide particles with addition of myristyl alcohol.

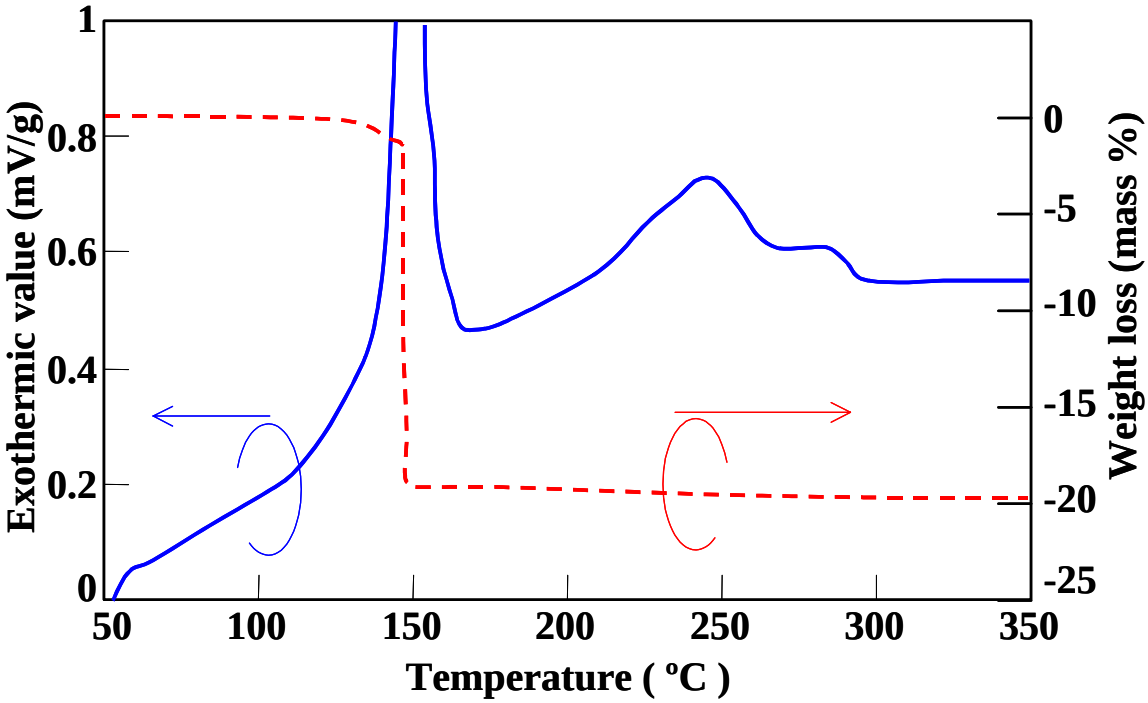


Fig. 4-3 TG-DTA measurements of silver-oxide (Ag_2O) particles with addition of myristyl alcohol (150℃ to 300℃).

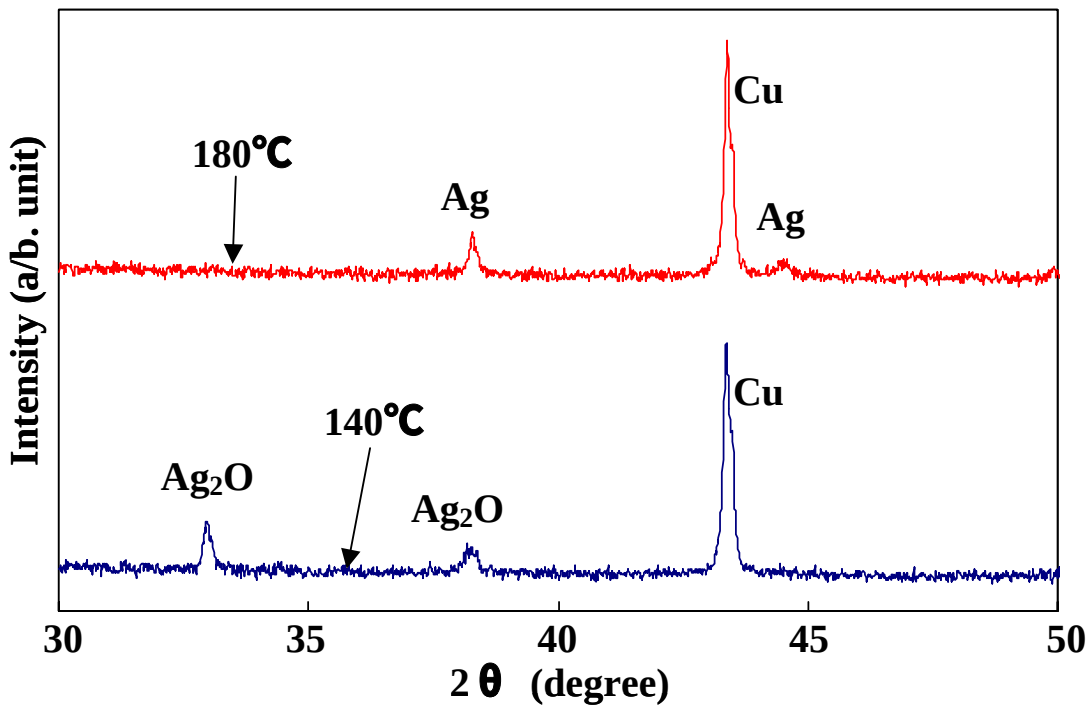


Fig. 4-4 X-ray diffraction paterns of silver-oxide (Ag_2O) particles with addition of myristyl alcohol heated up to 140℃ and 180℃.

4.3.2　アルコール添加による酸化銀還元温度の低温化の考察

Fig.4-5 に、ガスクロマトグラフ分析による、ミリスチルアルコール（$C_{14}H_{29}OH$）を添加した酸化銀粒子を加熱、還元した際に発生したガス分析結果を示す。この結果から、燃焼ガスと考えられる CO_2、ミリスチルアルコールの揮発成分、及びミリスチルアルコールの酸化成分と考えられるミリスチルアルデヒド（$C_{13}H_{28}CHO$）が発生していることが判った。

Fig.4-5 の結果を考慮し、ミリスチルアルコールを添加して加熱後、酸化銀が還元する際、次のような反応式が考えられる。

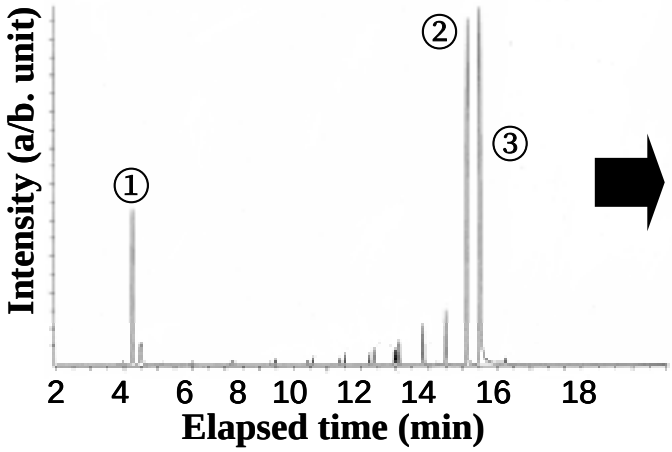
$$Ag_2O + C_{14}H_{29}OH \rightarrow Ag + CO_2 + H_2O \quad \cdots\cdots (4.1)$$

$$Ag_2O + C_{14}H_{29}OH \rightarrow Ag + C_{13}H_{28}CHO \quad \cdots\cdots (4.2)$$

反応式(4.1)は燃焼反応であり、(4.2)は酸化反応で、ミリスチルアルデヒドが生成する反応である。酸化銀の還元時、反応式(4.1)、(4.2)のどちらが支配的かは不明であるが、両反応とも生じていると考えられ、このときの反応熱により酸化銀の還元反応がより促進されていると考えられる。なお反応式(4.2)から、Fig.4-3 に観られた第 2、第 3 の発熱ピークは、ミリスチルアルコールの酸化で生じたアルデヒド系副生成物の燃焼発熱であると考えられる。

次に、酸化銀還元時の発熱量を見積もるため、酸化銀接合材の DSC 測定を行った。この結果を Fig.4-6(a)に示す。測定は昇温速度 5℃/min、窒素雰囲気中で行った。ピーク前とピーク付近における酸化銀粒子の状態を観察した SEM 像も併せて示した。比較のため、酸化銀粒子単体に対しても行った（Fig.4-6(b)）。Fig.4-2 と同様に酸化銀接合材では 150℃付近で発熱ピーク、酸化銀粒子単体では 400℃付近で吸熱ピークがそれぞれ確認できた。これらのピークに対して発熱量（絶対値）を見積もったところ、酸化銀接合材では 628(J/g)、酸化銀粒子単体では 78(J/g)であった。この酸化銀接合材の第 1 ピークはアルコールとの還元反応熱が主体であると考えられ、大きな発熱を伴っていると考えられる。Fig.4-6(a)に示した粒子状態を比較すると、120℃では 2、3 μm 径の粒状ままであるが、30℃上昇した還元反応時では密なバルク状になっていた。一方 Fig.4-6(b)においては、100℃では(a)と同様に粒状ままであるが、還元反応後の 410℃では融合は進んでいるもののアルコールを添加した場合とは異なって粗い状態であった。この結果から、アルコール添加の効果は、還元反応熱によって酸化銀還元

がより促進され、さらに生成した Ag の融合も促進されることが考えられる。Fig.4-6 は窒素雰囲気中で行った結果であるが、大気中ではさらに大きな還元反応熱が生じていると考えられる。なお、酸化銀接合材において（Fig.4-6(a)）、40℃付近にある吸熱ピークはミリスチルアルコール融解時の吸熱である。



	Reaction product gas
①	CO_2
②	$C_{14}H_{29}OH$
③	$C_{13}H_{28}COH$

Reaction product gas

① CO_2 ･･･Combustions

② $C_{14}H_{29}OH$ ･･･Volatilization

③ $C_{13}H_{28}CHO$ ･･･Oxidation

Fig. 4-5　Total ion chromatogram for reaction product gas by Gas chromatography.

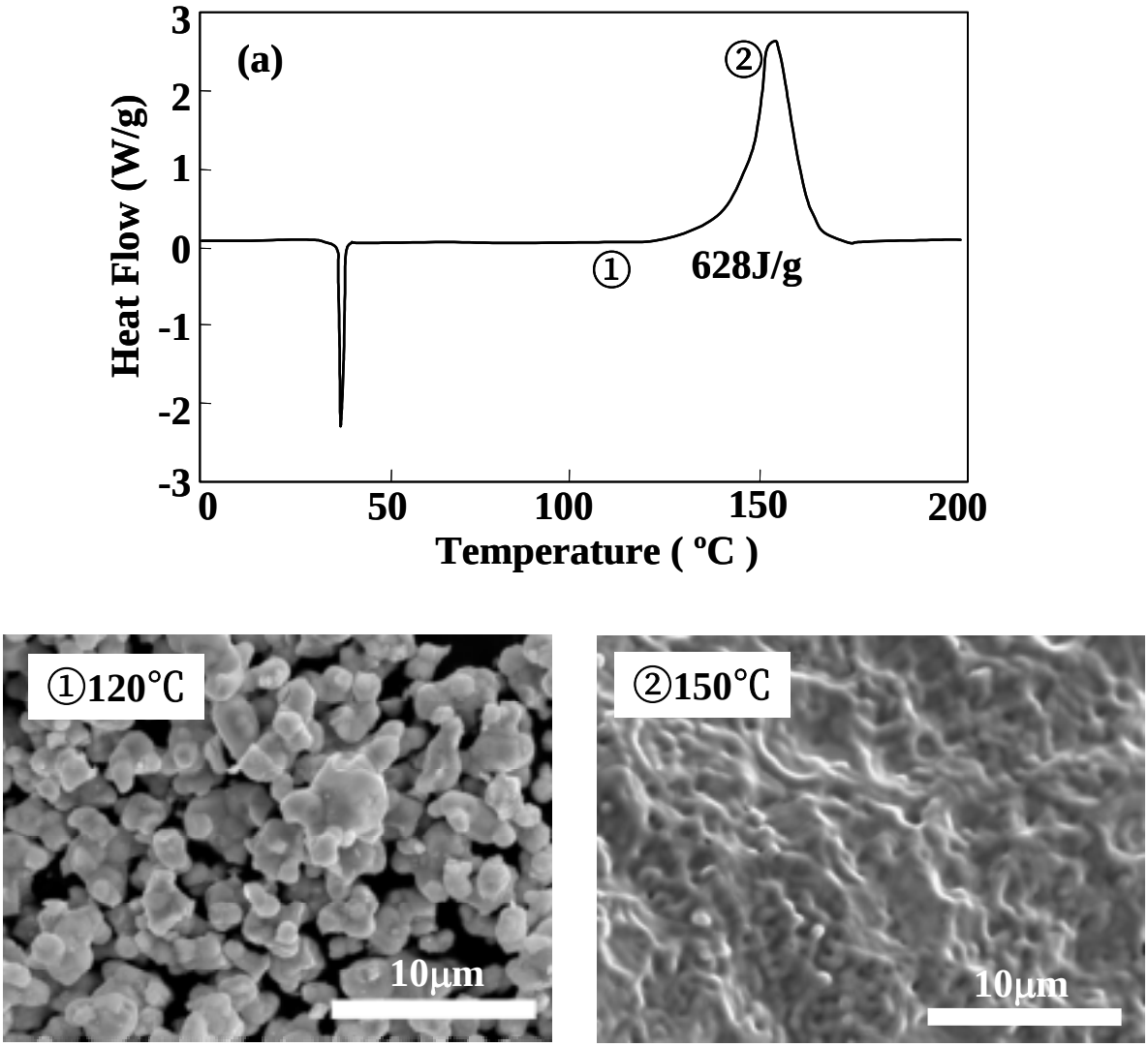
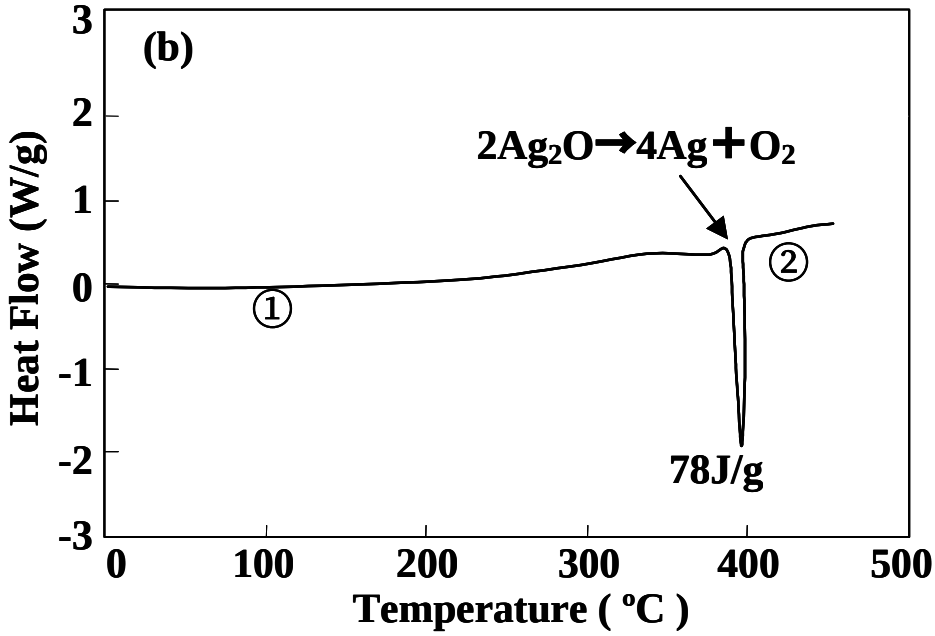
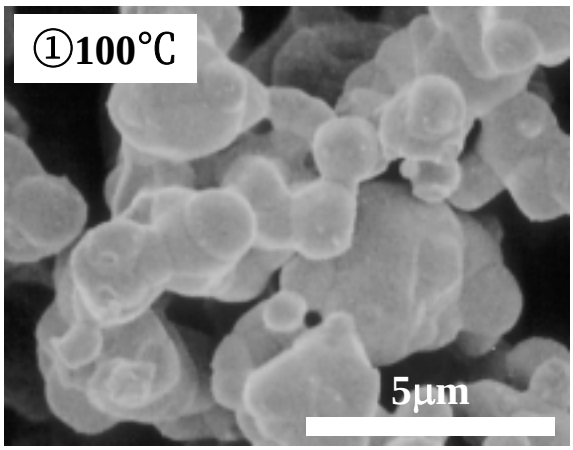


Fig. 4-6 DSC measurements of silver-oxide (Ag_2O) particles: (a) silver-oxide particles with the addition of myristyl alcohol.





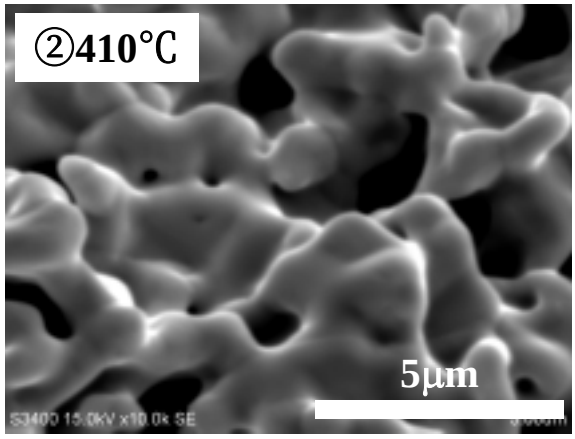


Fig. 4-6 DSC measurements of silver-oxide (Ag_2O) particles: (b) silver-oxide particles alone.

4.3.3 酸化銀の分解、及び焼結挙動

Fig.4-7(a)と(b)に Fig.4-3 の第 1 ピーク温度前後における酸化銀接合材の表面状態を示す。第 1 ピーク温度前の 140℃(a)では粒子表面に顕著な変化は確認できないが、第 1 ピーク温度後の 180℃(b)では、粒子表面に 10nm 程度の粒状凹凸が多数あることが判った。

Fig.4-8 は、アルコールと混合させた酸化銀粒子還元時の状態変化を TEM によって観察した結果であり、130℃加熱時の状態を示したものである。第 1 ピーク温度付近の 130℃では 1μm 程度の塊状粒子の外周部において 20 から 40nm の微小粒子が確認できた（(a)、(b)）。電子線回折像より、塊状粒子は酸化銀であり（(c)）、外周部の微小粒子は Ag であることが確認できた（(d)）。従ってナノメートルサイズの粒子は Ag ナノ粒子であることが判った。この Ag ナノ粒子が生成する現象は、Ag ナノ粒子生成法の一つであるアルコール還元法と同等の現象であると考えられる。

ここでアルコール還元法について述べる。アルコール還元法は、アルコールがアルデヒドになる酸化反応を利用して金属イオンを還元する反応を利用したものである [11)]。基本的な生成反応は（1）式に示す通りである。

$$M^{n+} + n/2CH_3CH_2OH \rightarrow M^0 + n/2CH_3CHO + 2nH^+ \quad \cdots\cdot(4.3)$$

酸化銀粒子に還元剤としてアルコール類を用い、酸化銀粒子を還元させる接合法は、接合プロセスにおいて、in-situ で Ag ナノ粒子を形成させる新しい形態の接合方法であることが示唆される。

なお、酸化銀粒子の周囲に Ag ナノ粒子が生成したことから、アルコールと接触している酸化銀の外周部より還元反応が進行したと考えられる。

Fig.4-9 は 150℃加熱時の状態で、先に生成された Ag ナノ粒子同士が連結して 200nm 程度まで成長し（(a)、(b)）、その内部に 10nm 程度の Ag ナノ粒子を囲んだ状態であった（(a)、(c)）。酸化銀の還元反応は酸化銀粒子内部へと進行し、それと同時に初期に生成した外周部の Ag ナノ粒子同士の焼結も進行するため、焼結した Ag 微粒子連結体の内部に遅れて生成した Ag ナノ粒子が存在する形態となったと考えられる。この時点では酸化銀は残存せず、還元反応は完了していた。

以上の結果から、酸化銀接合材の還元反応時に生成される Ag は Ag ナノ粒子の形態で生じることが判った。酸化銀の還元反応と平行して生成した Ag ナノ粒子の焼結

も進行し、100nm から 200nm の粒径を有する微粒子の連結体となっていた。従って Fig.4-7(a)は酸化銀と Ag ナノ粒子の混在状態、Fig.4-7 (b)は生成した Ag ナノ粒子と焼結が進行中の Ag 粒子の混在状態と考えられる。

次に、Fig.4-3 の第 2 発熱ピークについて、このピーク前後の酸化銀接合材粒子の表面状態を Fig.4-7(c)、(d)に示す。第 2 ピーク前の 220℃(c)では、数 100nm まで焼結した Ag 粒子と多量の Ag ナノ粒子が混在する形態であった。一方第 2 ピーク後の 260℃(d)では Ag 粒子の焼結がさらに進んでおり、Ag ナノ粒子が少量残存するような形態を呈していた。この結果から、第 1 ピーク時点では直ちに焼結する Ag ナノ粒子の他に、直ぐには焼結しない Ag ナノ粒子も混在していると考えられる。

ここで、酸化銀の還元、Ag ナノ粒子生成、及び生成した Ag ナノ粒子の焼結過程を、次のように考察した。これまでに述べた、アルコールによって酸化銀粒子が還元されて Ag ナノ粒子が生成する現象は、前述したアルコールがアルデヒドになる酸化反応を利用して金属イオン（Ag イオン）を還元する反応を利用したアルコール還元法と同等の現象が生じていることによると考えられる。生成した Ag ナノ粒子の中で、ベアな粒子は直ちに融合、焼結する。一方 Fig.4-10 に示すように、前述した反応式(4.2)で生成したミリスチルアルデヒドが有機保護膜材のように生成した一部の Ag ナノ粒子を覆い、さらに昇温した際、この有機保護膜が酸化、脱離して Ag ナノ粒子が焼結する温度が第 2 ピークであると考えられる。

次に、Fig.4-3 の第 3 ピーク以降の粒子状態について述べる。Fig.4-7(e)、(f)に第 3 ピーク後の 290℃と 500℃の粒子表面外観をそれぞれ示す。(e)より、第 3 ピーク後の 290℃においては(d)260℃で見られたような銀ナノ粒子は存在せず、この発熱反応によりさらに Ag の焼結が進行し粒径は 500nm 程度にまで成長していた。500℃では、粒が 1 から 2μm まで粗大化した。

このように、還元反応後に高い焼結能力を発揮できる Ag ナノ粒子を生成できる酸化銀接合材は、焼結接合に用いるにあたり非常に有力な材料であるといえる。

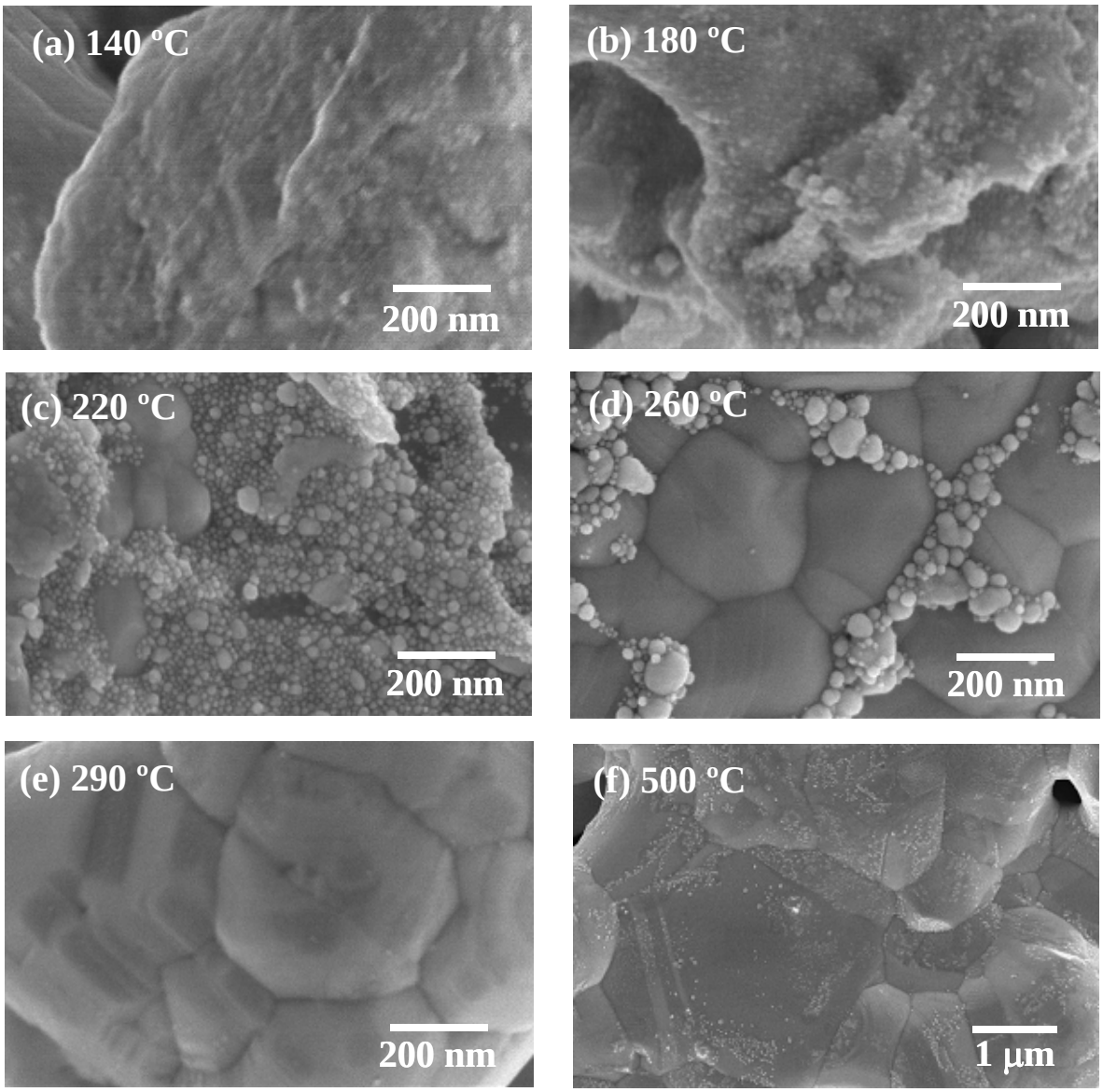


Fig. 4-7 Heating-induced shape change of silver-oxide (Ag_2O) particles with added myristyl alcohol: (a) at 140℃, (b) at 180℃, (c) at 220℃, (d) at 260℃, (e) at 290℃, and (f) at 500℃.

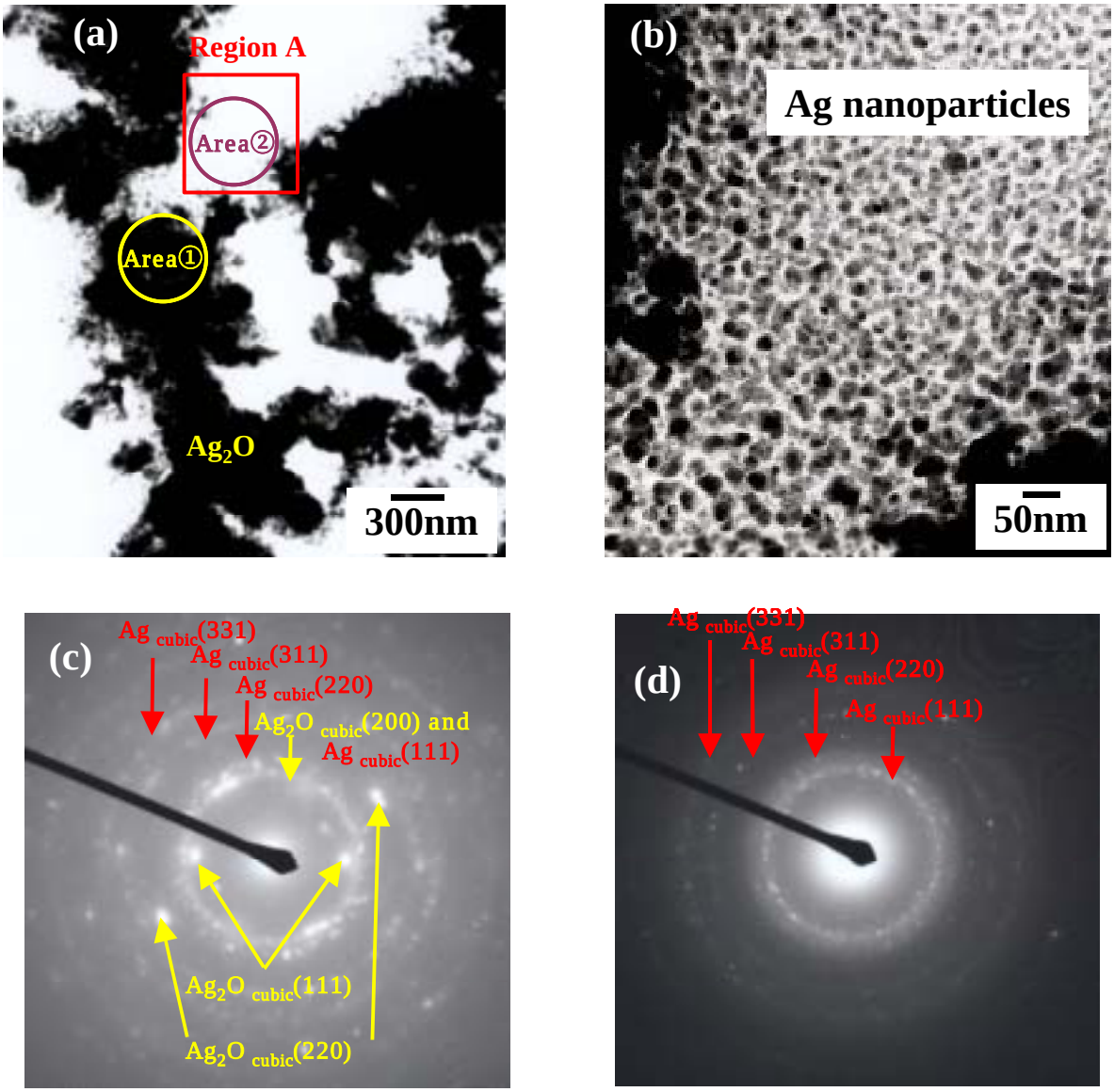


Fig. 4-8 TEM images of cross section of Ag_2O particles heated up to 130℃ in air and quenched: (a) TEM image, (b) magnified view of region A in (a), (c) diffraction pattern of Area ① in (a), and (d) diffraction pattern of Area ② in (a).

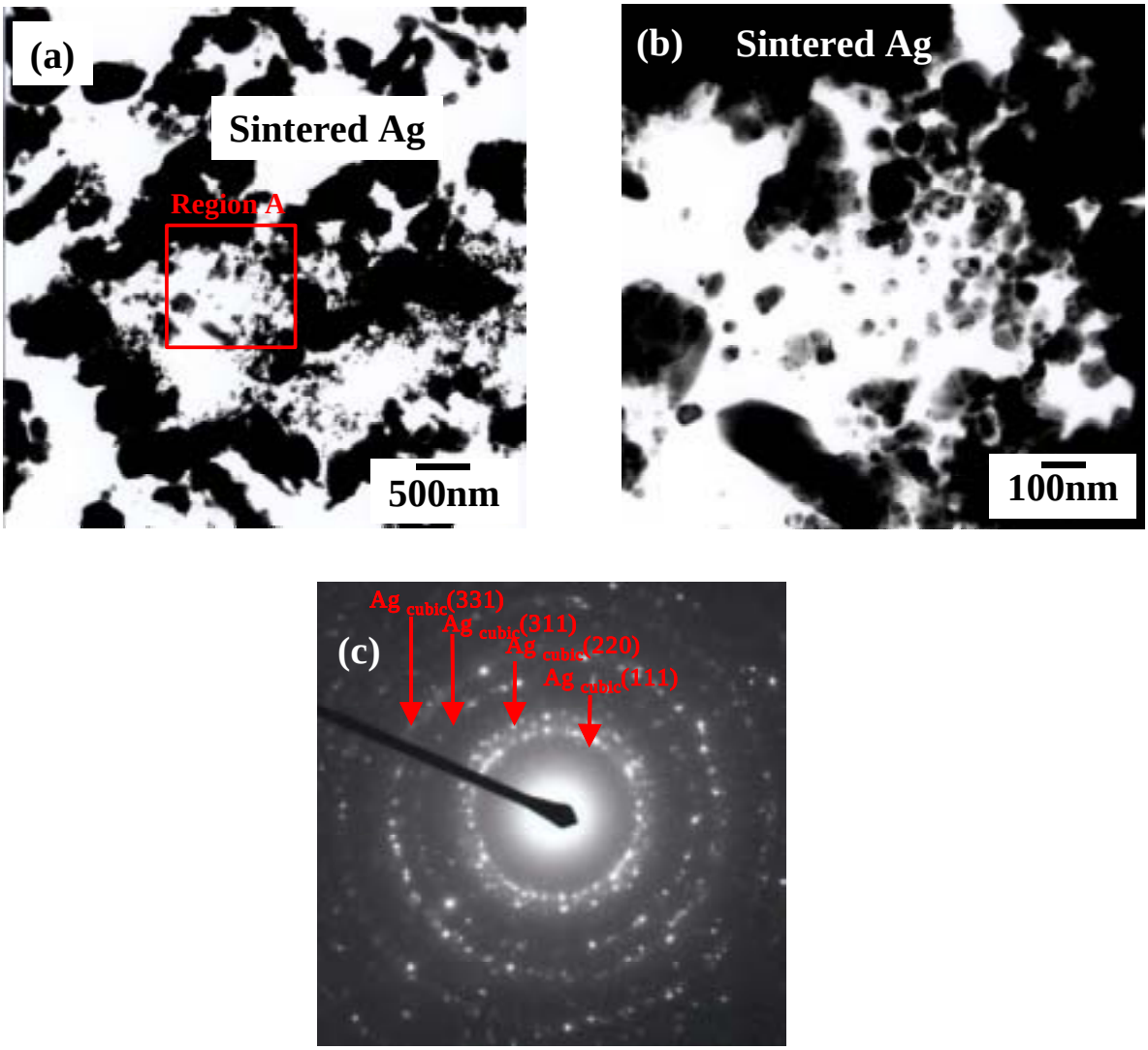


Fig. 4-9 TEM images of cross section of Ag_2O particles heated up to 150℃ in air and quenched: (a) TEM image, (b) magnified view of region A in (a), and (c) diffraction pattern of region A in (a).

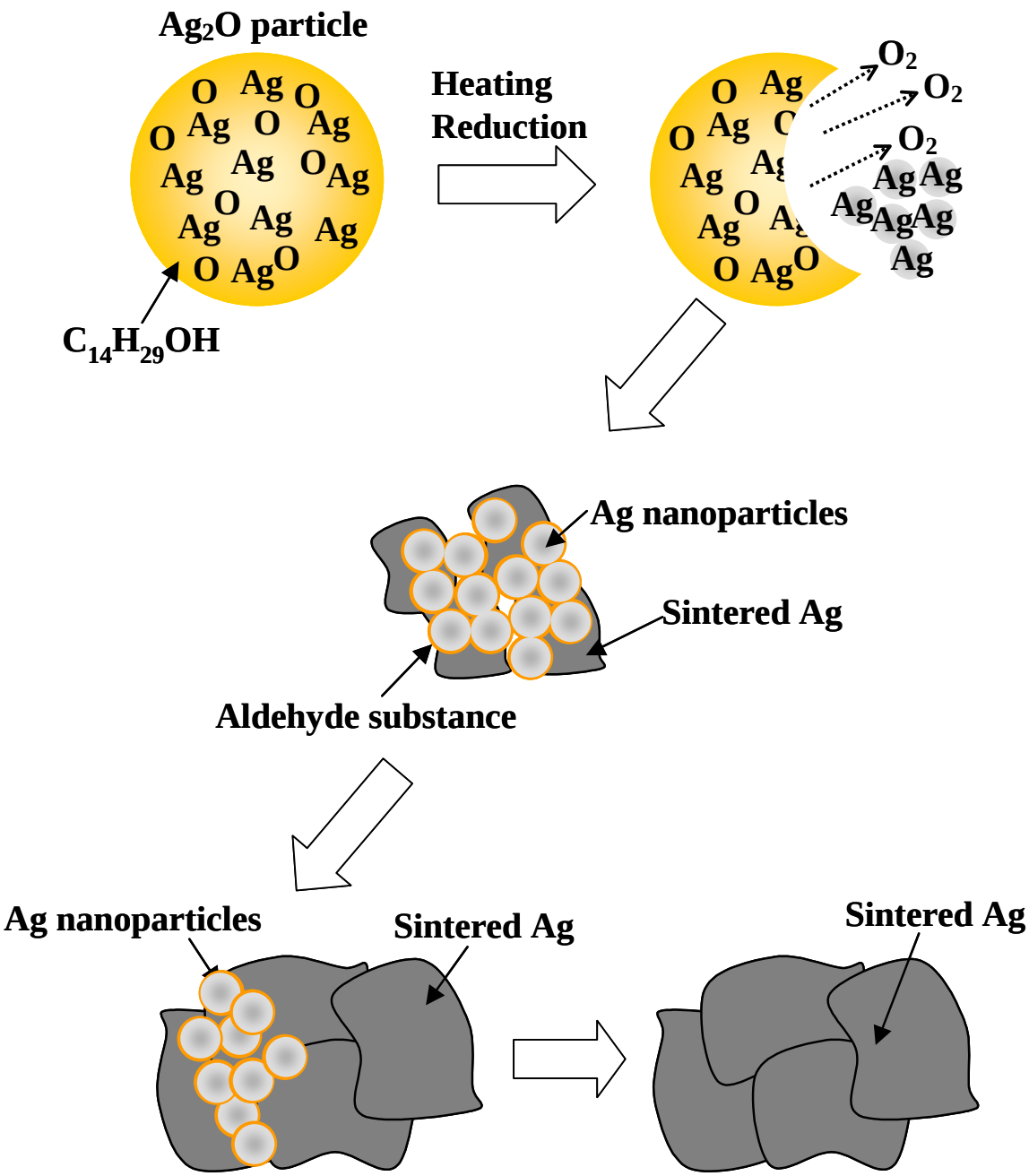


Fig. 4-10 Mechanism of in-situ formation of Ag nanoparticles using Ag_2O micro-scaled particles (Presumption).

4.3.4 接合強度評価

Fig.4-11 に接合温度に対する接合強度評価結果を示す。試験試料は、Fig.3-2 中に示した試験片（Cu 表面に Ni/Ag、または Ni/Au めっき被膜）を、大気中で 2.5MPa 加圧、2.5 分間所定温度で保持して接合した。比較のため、アルコールを加えない酸化銀粒子も評価した。

アルコールを加えない酸化銀粒子では（Ag めっきのみ実施）、接合温度を上げても接合強度は低いまま変化せず、接合できないことが判った。還元反応が生じず、酸化銀粒子ままの状態であったためと考えられる。一方アルコール系有機物を加えた酸化銀接合材では、接合温度上昇と共にせん断強度も上昇し、Ag めっき面に対しては 250℃で約 18MPa、300℃以上では平均 20MPa の接合強度を示した。Au めっきに対しては Ag めっきの場合と同様の傾向を示し、せん断強度の値もほぼ同等であった。

Fig.4-12 に、接合温度 250℃、300℃、350℃時の Ag、及び Au と接合した、Ag 接合層の組織 SEM 写真を示す。Ag、Au とも Ag 接合層の結晶粒径は、250℃では 0.5μm から 1μm、350℃では 1μm から 2μm に成長している状態が確認でき、焼結性がより良好になっていることが判った。この結果から前述した酸化銀の還元時におけるナノ粒子化により、第 3 章で示した Ag ナノ粒子接合と同様の接合が得られたと考えられる。また Ag 接合層の状態は接合相手金属種には依存性がなく、さらに接合温度の上昇に伴って Ag の焼結性が向上するため、せん断強度が向上したと考えられる。

次に、Fig.4-13 に接合温度 300℃時の Ag めっき、及び Au めっき試料の接合部界面の断面 SEM 像を示す。両者とも焼結した Ag 接合層中に微細なボイドが点在しているが、界面はち密に接合していた。

Fig.4-14 に、Fig.4-13 で観察した試料の各めっき膜と Ag 接合層界面の TEM 像を示す。(a)Ag めっき、(b)Au めっきとも欠陥は無く、良好に接合できていることが確認できた。Ag めっきの場合は界面が区別できず、同一結晶粒化した構造であった。Au めっきの場合、Ag 焼結層から Au めっき膜にかけて同一方向の結晶粒が確認できた（(b)の〇部）。(b)写真内の①Ag 接合層部と②Au めっき部それぞれに対する電子線回折パターンを(c)、(d)に示した。両者同一パターンであり、Au、及び Ag は同一方位であることが確認できた。(e)及び(f)は(b)の界面に対する高分解能 TEM 像である（視野は(b)像とは異なる）。(e)では結晶方位が一致していることが確認できた。(f)では双

晶と観られる結晶も同一方位に構成していることが判った。第 3 章に述べた現象と同様、Ag と Au は共に面心立方構造であり、さらに格子定数の差が小さい（Ag；4.086 Å、Au；4.079Å）ことから、Au めっき面の方位に合うように Ag ナノ粒子がエピタキシャル成長したと考えられる。

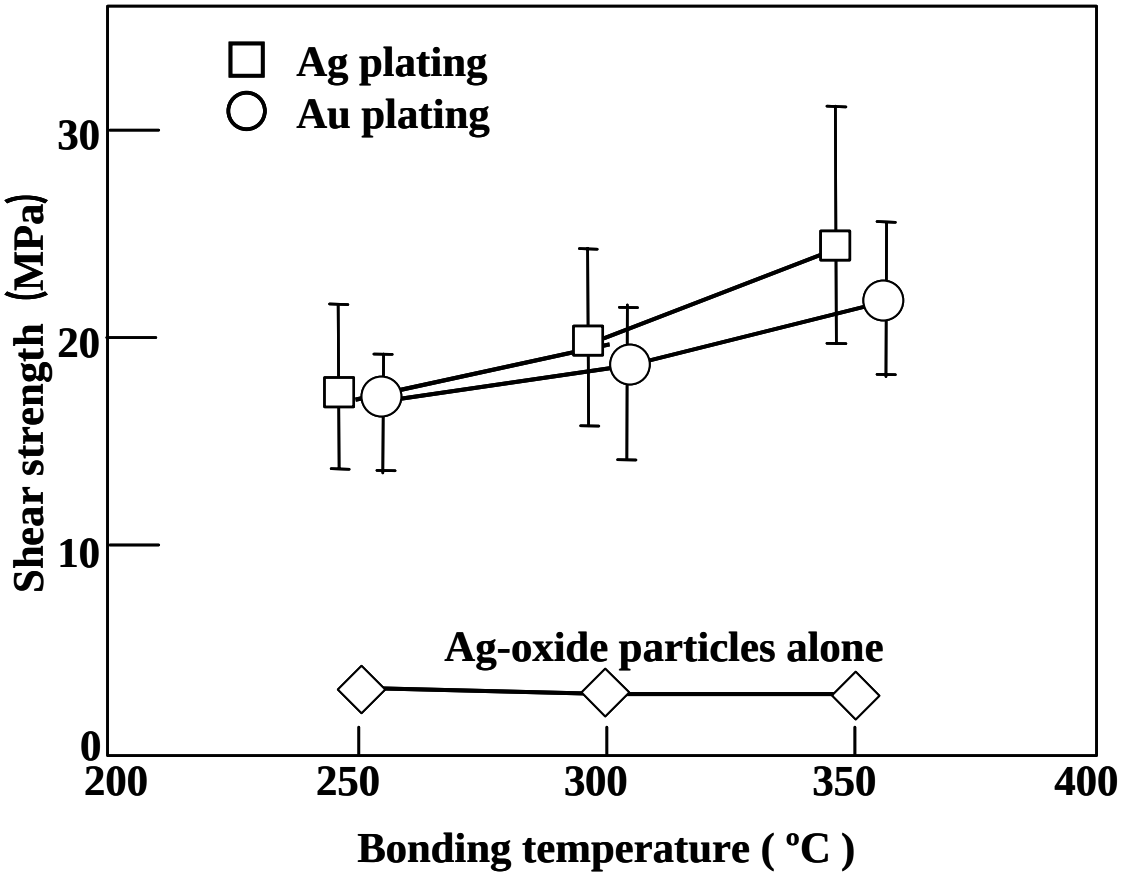


Fig. 4-11　Bond strength with respect to bonding temperature.

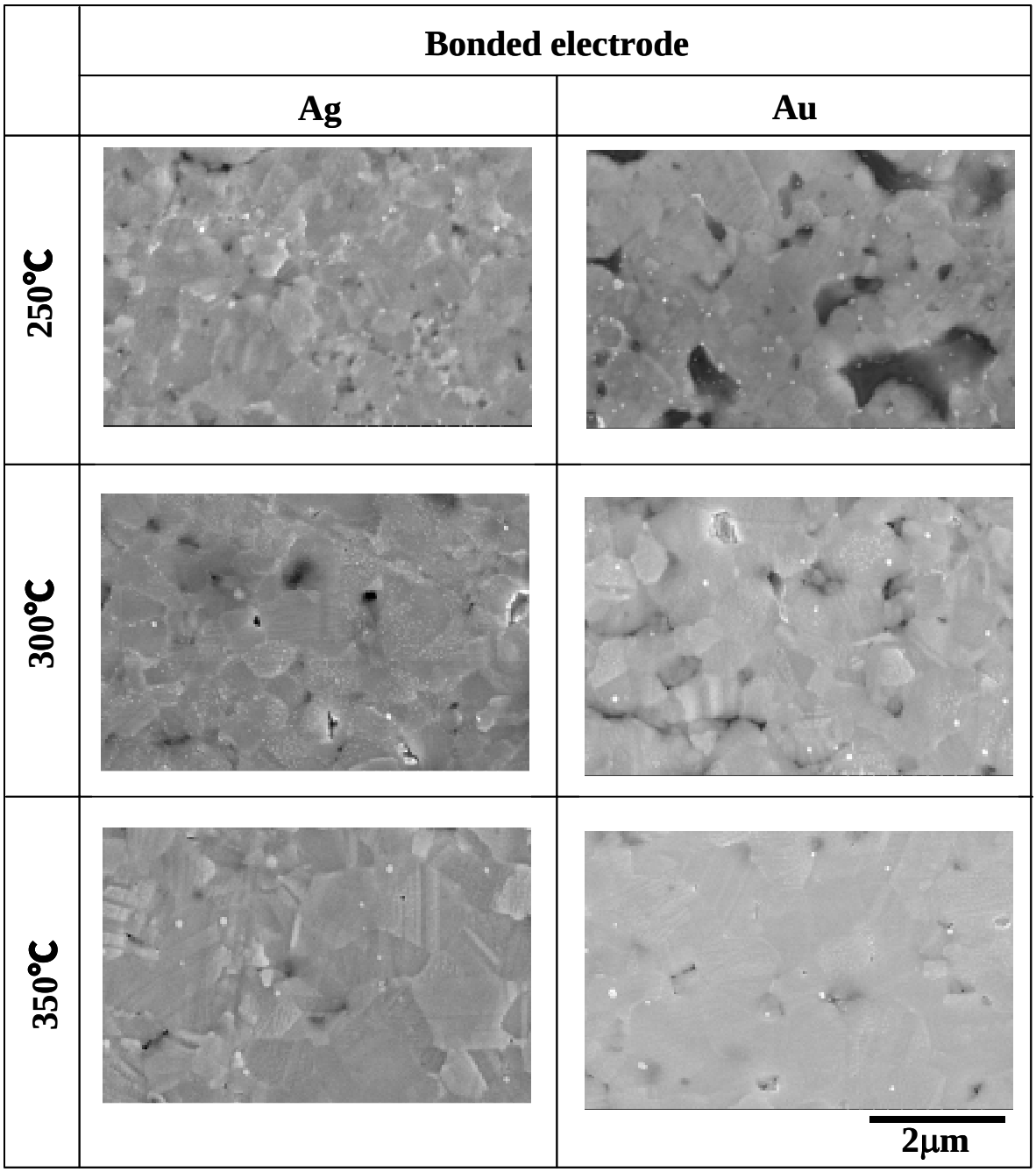


Fig. 4-12 SEM images of cross section of sintered Ag layer heated up to various temperatures in air.

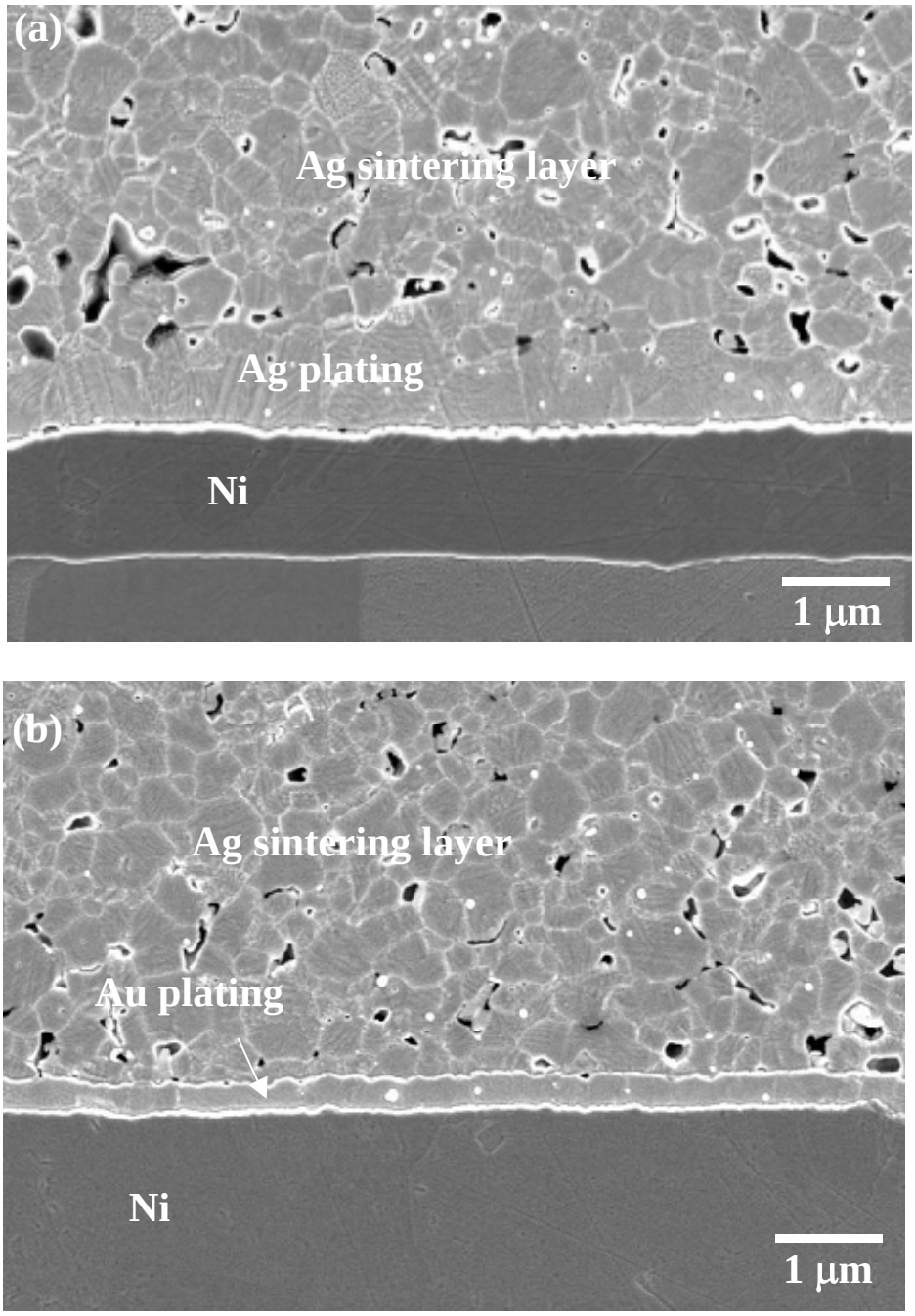


Fig. 4-13 SEM images of cross-sections of bonds formed with silver or gold plating at bonding temperature of 300℃: (a) silver sintering layer and silver-plating interface and (b) silver sintering layer and gold-plating interface.

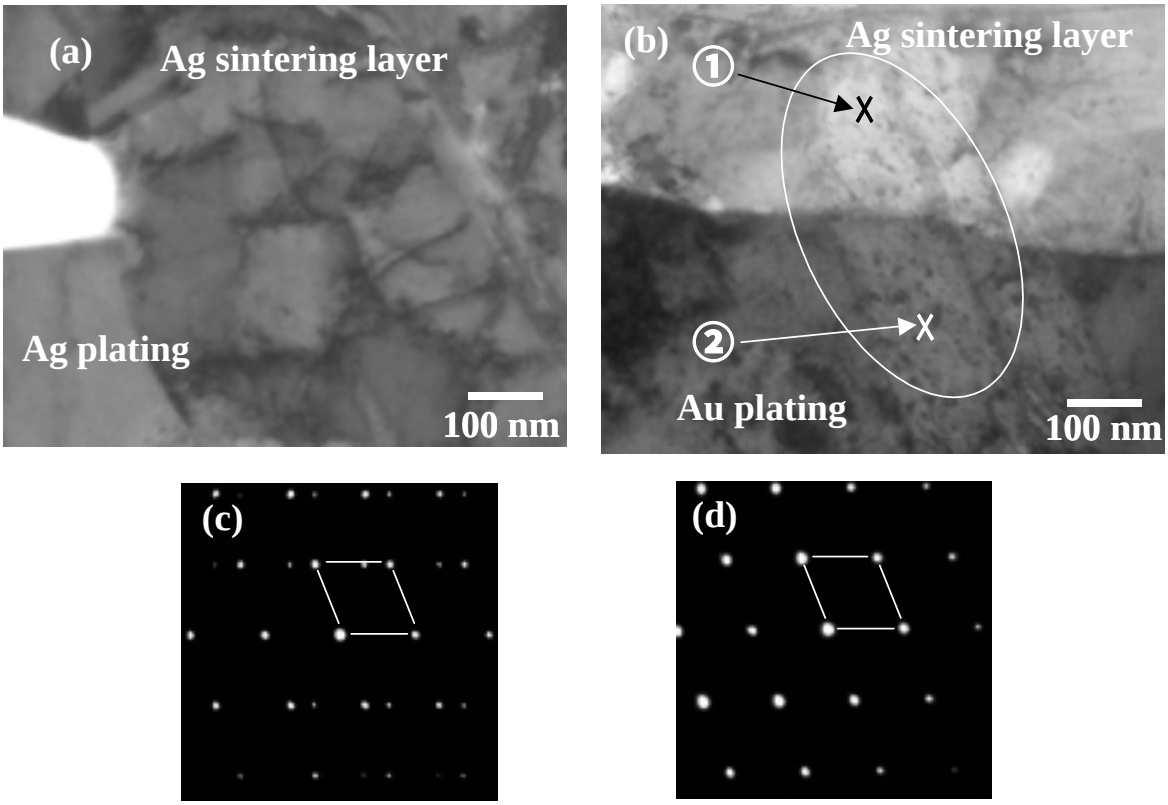


Fig. 4-14 TEM images of cross-sections of bonds with silver or gold plating: (a) low-magnification image (Ag/Ag), (b) low-magnification image (Ag/Au), (c) electron-beam-diffraction diagram of area ① in (b), (d) electron-beam-diffraction diagram of area ② in (b).

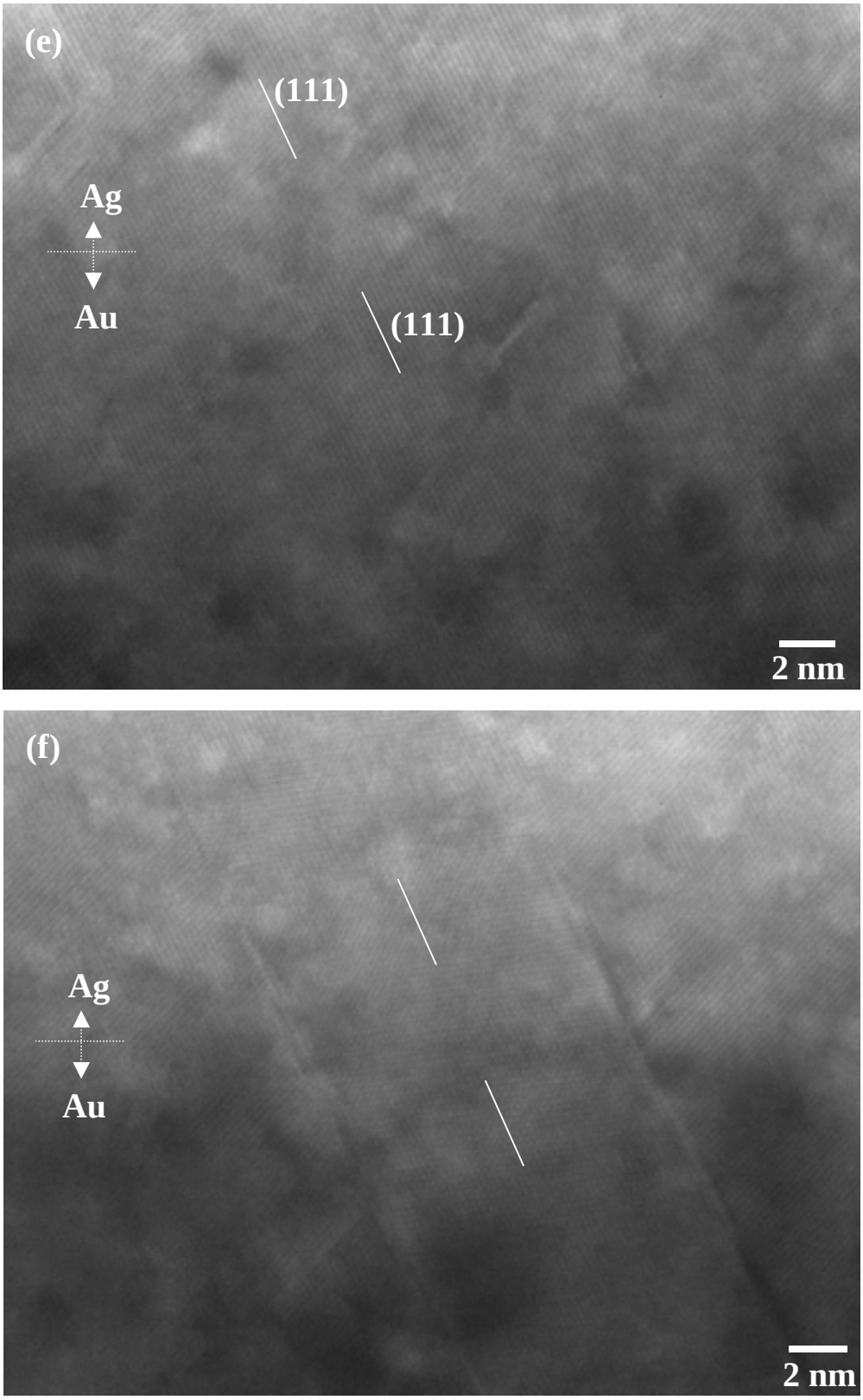


Fig. 4-14 TEM images of cross-sections of bonds with silver or gold plating: (e) and (f) high-resolution images (Ag/Au).

4.4　結言

マイクロメートルサイズの酸化銀粒子の還元過程から in-situ で Ag ナノ粒子を生成させ、高耐熱化、高放熱化を目的とした新しい接合法の検討を行った。本章で得られた結論は以下の通りである。

(1)平均粒径 2 から 3μm の酸化銀粒子とミリスチルアルコールを混合し、大気中で加熱すると、酸化銀粒子は約 150℃で還元し、さらの還元過程で約 10nm の Ag ナノ粒子が生成した。

(2)ミリスチルアルコールの酸化反応時に酸化銀粒子が還元し、その際の反応熱で 700℃を越える温度上昇が生じることが判った。

(3)酸化銀粒子の還元反応時に、Ag ナノ粒子は酸化銀粒子の外周部、すなわちミリスチルアルコールと接触している側から生成した。

(4)加熱過程において、約 240℃で、酸化銀還元時に生成した Ag ナノ粒子の多くが焼結し、280℃付近では Ag ナノ粒子はすべて焼結して、ナノサイズの Ag 粒子は消失した。

(5)ミリスチルアルコールを添加した酸化銀粒子は、加熱還元時の Ag ナノ粒子生成により、250℃以上加熱と 2.5MPa の加圧を併用し、Ag、及び Au に金属接合できた。その接合強度は有機保護被膜を施した Ag ナノ粒子接合法と同等であった。一方、酸化銀粒子のみでは接合は達成できなかった。

(6)Ag、あるいは Au に対する接合部界面では、母材の結晶方位に合うよう Ag ナノ粒子が成長した。これは有機保護被膜を施した Ag ナノ粒子接合法と同様の界面構造であった。

参考文献

1) T. Morita, M. Kato, J. Onuki, H. Onose, N. Matsuura, and S. Sakurada：”Investigation of Low Loss and High Reliability Encapsulation Technology in Large-Area, High-Power Semiconductor Devices“ , Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**38**, pp.6232-6236(1999).

2) Alexander V. KOLOBOV, Dorothea BUECHEL, Paul FONS, Takayuki SHIMA,

Masashi KUWAHARA, Junji TOMINAGA, and Tomoya URUGA：”Local structure of AgOx Thin Layers Generating Optical Near Field: an X-Ray Absorption Fine Structure Study“ , Jpn. J. Appl. Phys. Vol.**42**, pp.1022-1025(2003).

3) A. V. Kolobov, A. Rogalev, F. Wilhelm, N. Jaouen, T. Shima, and J. Tomonaga：”Thermal decomposition of a AgOx layer generating optical near-field“ , Appl. Phys. Lett., Vol.**84**, No.10, pp.1641-1643(2004).

4) S. Banerjee, A. K. Maity, and D. Chakravorty：”Quantum confinement effect in heat treated silver oxide nanoparticles“ , J. Appl. Phys., Vol.**87**, No.12, pp.8541-8544(2000).

5) GUNNAR SCHON：”ESCA Studies of Ag, Ag_2O and AgO“ , Acta Chem. Scand., Vol.**27**, No.7, pp.2623-2633(1973).

6) Issei NAKAMORI, Hidetsugu NAKAMURA, Toshiyuki HAYANO, and Shuichi KAGAWA：”The Thermal Decomposition and Reduction of Silver(Ⅰ) Oxide“ , BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol.**47**, No.8, pp.1827-1832(1974).

7) Geoffrey I. N. Waterhouse, Graham A. Bowmaker, and James B. Metson：”The thermal decomposition of Silver(Ⅰ,Ⅲ) oxide: A combined XRD, FT-TR and Raman spectroscopic study“ , Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.**3**, pp.3838-3845(2001).

8) Ryosuke Suzuki, Takamichi Ogawa, and Katsuyoshi Ono：”Use of Ozone to Prepare Silver Oxides“ , J. Am. Ceram. Soc., Vol.**82**, No.8, pp.2033-2038(1999).

9) 特許第 3949658 号：導電性組成物、導電性被膜および導電性被膜の形成方法

10) 特開 2008-63668：複合型ナノ粒子

11) H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima：”Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcoholes or”, Journal of Macromolecular Science, Part A, Vol.**13**, pp.727-750(1979).

第 5 章　パワー半導体モジュール実装への適用と放熱性、接合信頼性評価

5.1　緒言

ナノ粒子接合は良好な高温放置特性があることが判ったが、良好な放熱性も実現できれば、現行の Si デバイスへの適用にも付加価値に高い技術になり得る。さらに数マイクロメートルサイズの酸化銀粒子を用い、Ag ナノ粒子と同等の接合特性があることが判った。

そこで本章では、第 3 章で述べた Ag ナノ粒子材、及び第 4 章で述べた酸化銀接合材を用いて半導体チップをダイボンドしたパワー半導体モジュールを試作し、熱抵抗を測定した。比較として、従来はんだ材（Pb-5Sn）を用いたモジュールも作製し、評価に供した。さらに温度サイクル試験を実施し、長期信頼性の評価も行った。

5.2　実験方法

5.2.1　放熱性評価サンプルの作製と熱抵抗評価方法

放熱性は、ナノ粒子材（A 材）、及びミリスチルアルコールを 10mass%添加した酸化銀粒子材（以下、酸化銀接合材と記す）を用いて半導体チップを搭載したモジュールを試作し、その熱抵抗値で評価した。Fig.5-1 は試作パワー半導体モジュールの外観を示す。Si_3N_4 配線基板（電気化学工業製）上に 3 個のダイオードチップ（型式：DFC75HA12、6×8.5×0.28mm、日立製作所製）を、A 材ナノ粒子、酸化銀接合材、及び Pb-5Sn はんだを用いて搭載した。Pb-5Sn は従来材であり、Ag ナノ粒子、酸化銀接合材の比較材とした。この場合の接合条件は、A 材ナノ粒子、酸化銀接合材とも、250℃3min 保持、加圧約 1MPa で、3 チップ同時に搭載した。加圧はチップダメージ抑止のため、低加圧に設定した。Pb-5Sn の場合は、ピーク温度 350℃の真空リフローを使用した（Fig.3-4 参照）。ダイボンド部の厚さは各サンプルとも約 80μm とした。なお、ダイオードチップのダイボンド面は Ag 蒸着膜が形成されている。

本モジュールは、Cu 端子（表面に Ni めっき被膜）を設けた PPS（ポリフェニルサルファイド）樹脂ケース（87.6×45×16.1mm、コージン製）をシリコーン接着剤で

取り付けた構造である。チップと配線層及び端子間はφ300μm の Al ワイヤで接続した。この試作モジュールに、順方向に 14A 通電して熱抵抗を測定した。測定には桑野電機製 PMRM-1V を用いた。

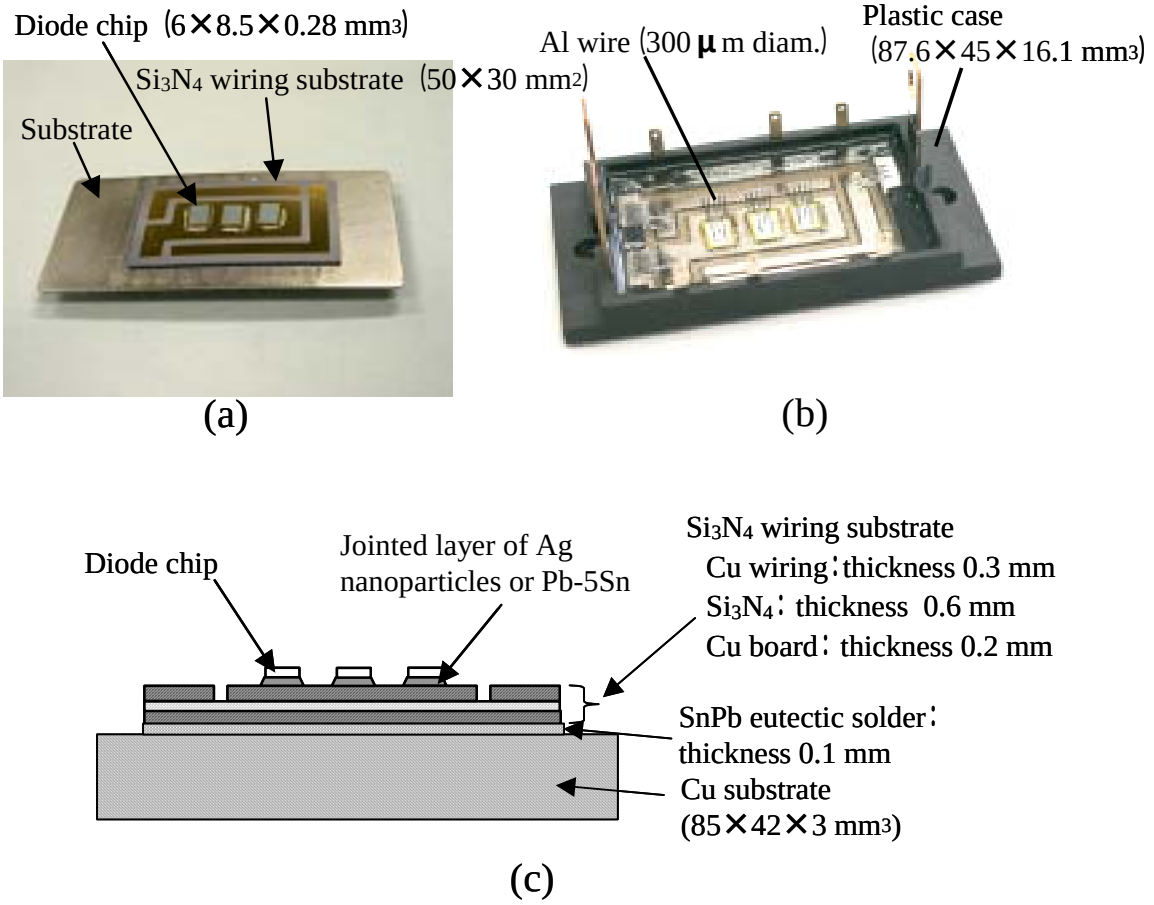


Fig. 5-1 Photographs and schematic of trial power module for evaluation of heat resistance: (a) photograph of chip mounted area, (b) photographs of trial power module, and (c) cross section of trial power module.

5.2.2　温度サイクル試験

試験条件を－40℃から 125℃、各 30min 保持とし、サイクル回数に対するパワー半導体モジュールの熱抵抗を測定し､ダイボンド部の温度サイクル耐性を評価した。

5.3　評価結果

5.3.1　放熱性評価結果

Fig.5-2 に過渡熱抵抗特性を示す。(a)は A 材ナノ粒子でダイボンドした半導体モジュール、(b) 酸化銀接合材でダイボンドした半導体モジュール、(c)は Pb-5Sn はんだでダイボンドした半導体モジュールのデータである。各モジュールとも熱抵抗値は通電時間とともに増大するが、1sec を越える領域では定常熱抵抗値を示した。この定常値を比較すると、Pb-5Sn サンプル(c)は約 0.15℃/W であり、A 材ナノ粒子接合モジュール(a)では約 0.10℃/W､酸化銀粒子接合モジュール(b)では約 0.12℃/W と、従来モジュールに比べそれぞれ約 30%、20%向上した。これは、接合層が Ag で構成された焼結層で SnPb 系に比べて熱伝導性に優れていたことによると考えられる。A 材ナノ粒子接合モジュール(a)に比べ、酸化銀粒子接合モジュール(b)の熱抵抗が高い、つまり放熱性が劣ってる原因は、第 4 章で述べた酸化銀還元時の反応式(4.1)における生成ガス（CO_2ガス）が要因であると考えられる。Fig.5-3 は A 材ナノ粒子と酸化銀接合材を用いた接合部断面の比較である。接合条件は温度 250℃、加圧 1MPa、保持時間 3min である。A 材の接合層は密に焼結しているが、酸化銀接合材では接合層全体にボイド（黒い点部分）が点在していることが確認できた。ボイド生成の要因は先に述べた酸化銀還元時の生成ガスが接合層中に残存したためと考えられる。このボイドが存在するため放熱性が妨げられたと考えられる。

なお、Pb-5Sn はんだ材の熱伝導率が 40W/mK、及びモジュール熱抵抗が 0.15℃/W からそれぞれ 0.10℃/W､0.12℃/W に減じたことから概算し、本評価に供した半導体モジュールの接合部熱伝導率は A 材ナノ粒子材の場合で 160W/mK、酸化銀接合材の場合で 140W/mK 程度と推定した。目標とした 100W/mK を達成し、次世代デバイスである SiC だけではなく､現行多くの半導体装置に用いられている Si デバイスの搭載

へも充分に適用できうることが判った。

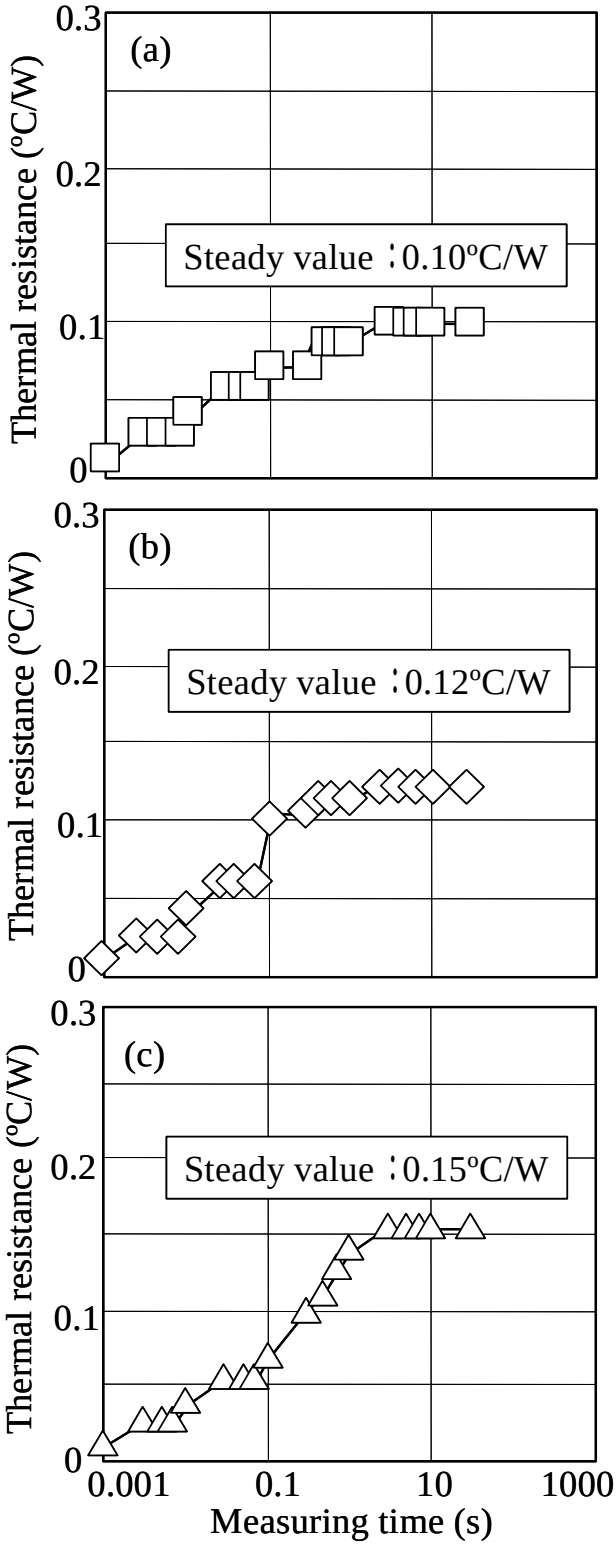


Fig. 5-2　Transient thermal characteristics of (a) material A, (b) silver-oxide and (c) conventional Pb-5Sn sample.

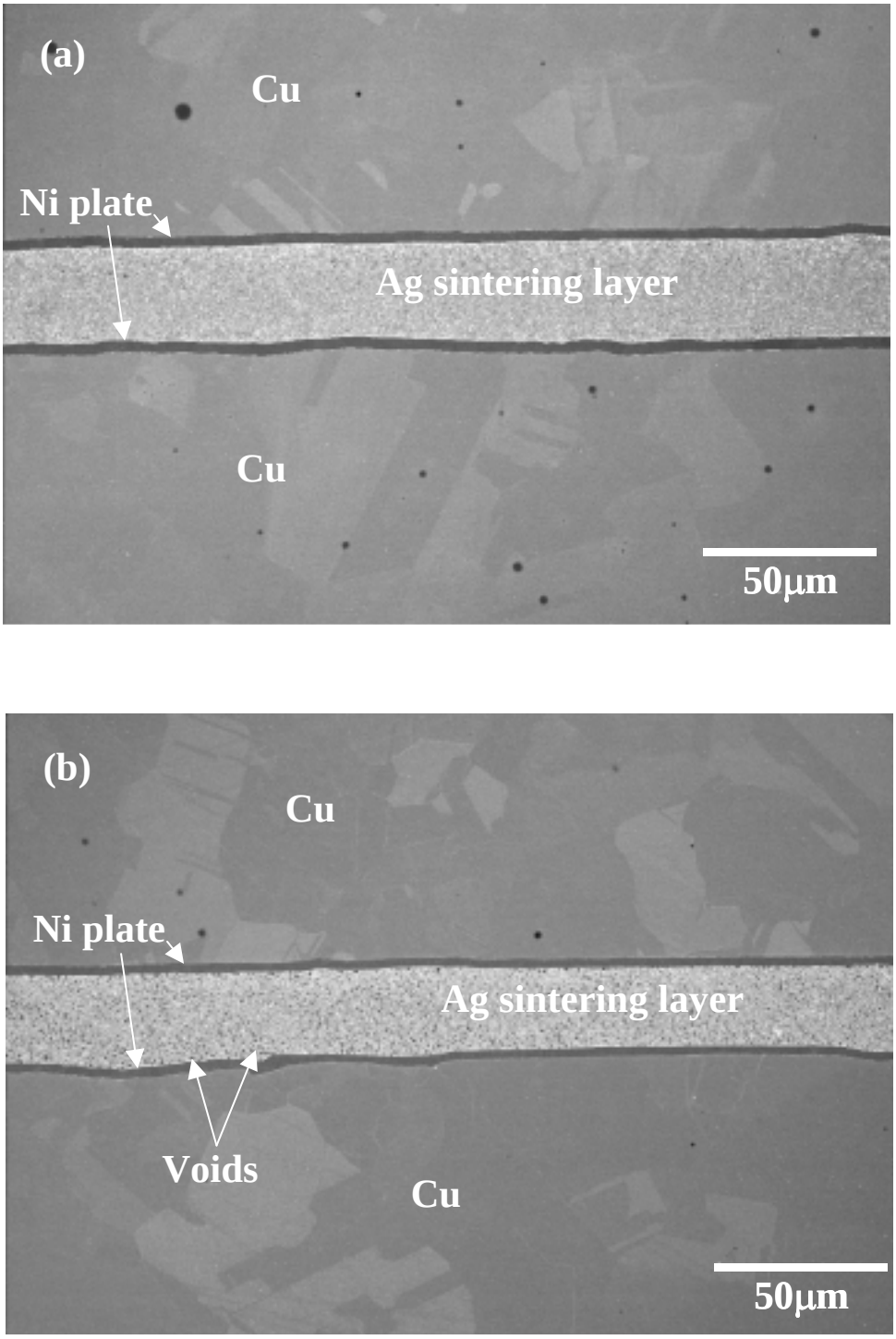


Fig. 5-3 SEM images of cross section of bonded interface at 250°C under applied pressure of 1 MPa for 3 min: (a) material A, (b) silver-oxide.

5.3.2　長期信頼性評価

Fig.5-4 に、(a)(b)(c)各半導体モジュールに対して行った温度サイクル試験後の熱抵抗特性結果を示す。横軸は温度サイクル回数である。1000 回までの温度サイクル回数に対する熱抵抗値は、(a)(b)(c)とも初期値から上昇せず、3 モジュールとも同等の信頼性を示した。

一般にパワー半導体モジュールの信頼性において、各種接合部信頼性や絶縁信頼性の確保が必要である [1)-4)]。その中でもはんだ接合部は構造部品材料間の熱膨張係数差に起因して発生する熱応力により、はんだにひずみが生じる。はんだに許容値を越えて過大なひずみが加わるとはんだにクラックが発生し、熱応力の繰り返しによりクラックは進展する。このクラックの進展は、特に半導体チップ下はんだにおいては熱抵抗が増大し、放熱性を低下させる。場合によっては半導体チップの溶断破壊に至ることがある。したがって半導体チップ搭載部は、繰り返し熱応力の付加に対して充分な耐性を持つことが、長期信頼性確保のためには必要不可欠である。

こうした背景を踏まえて行った温度サイクル試験において、本研究で取組んだナノ粒子接合技術は、現行の高融点はんだ材と同等の信頼性を確保できることが判った。加圧法や加熱プロセスなど、ダイボンディングに適した最適プロセスの検討が別途必要であるが、高耐熱と高放熱を有し、長期信頼性も確保できる接合技術として、本技術は充分に適応でき得ると考えられる。

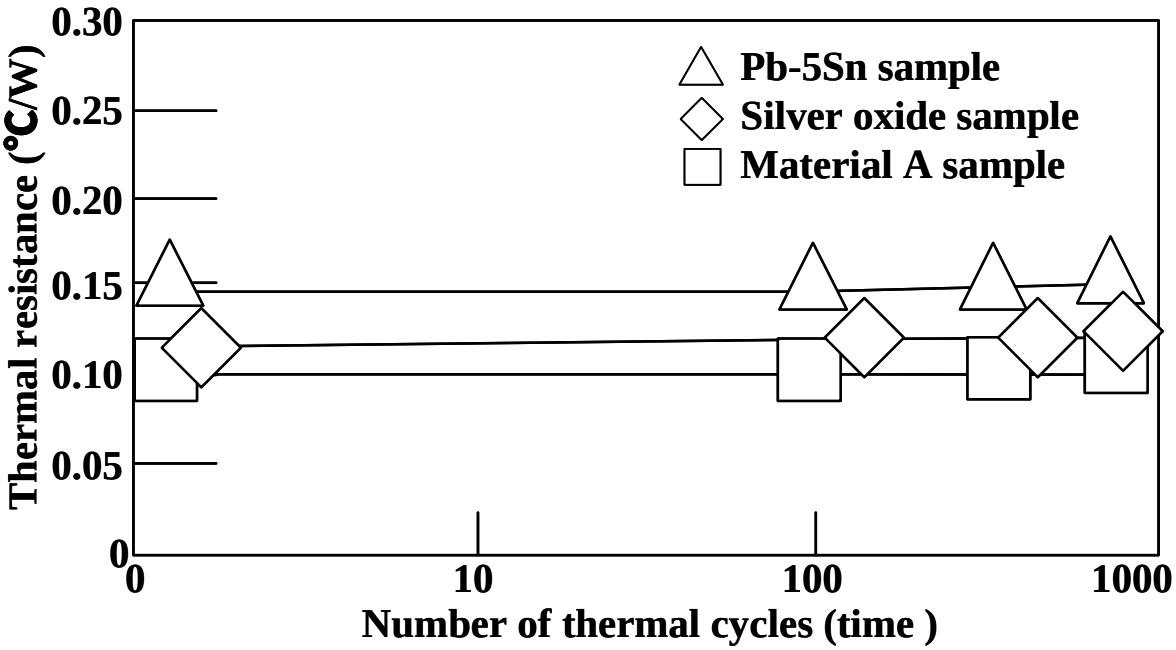


Fig. 5-4 Relationship between number of thermal cycles and thermal resistance.

5.4　結言

Agナノ粒子材、及び酸化銀接合材を用いて半導体チップをダイボンドしたパワー半導体モジュールを試作し、放熱性と接合部の長期信頼性について検討した。本章で得られた結論は以下の通りである。

(1)Ag ナノ粒子材、及び酸化銀接合材を用いた半導体モジュールの熱抵抗は、従来の Pb-5Snはんだでダイボンディングした半導体モジュールに比べ､20から30%程度低減できた。

(2)Ag ナノ粒子材、及び酸化銀接合材でダイボンディングした半導体モジュールの温度サイクル信頼性は、1000回経過後の熱抵抗値が初期値と変わらず、これは従来の Pb-5Snはんだでダイボンディングした半導体モジュールと同等であった。

参考文献

1)両角朗、丸山力宏、山田克己：”パワーモジュールパッケージ技術”, 富士時報, Vol.**71**, No.2, pp.135-140(1998).

2) Sachio Sumi, Kohji Ohga, and Kiichiro Shirai：”THERMAL FATIGUE FAILURES OF LARGE SCALE PACKAGE TYPE POWER TRANSISTOR MODULES”, Proc. Intl. Symposium for Testing and Failure Analysis, pp.309-321 (1989).

3) RAJEN CHANCHANI, and PETER M. HALL：”Temperature Dependence of Thermal Expansion of Ceramics and Metals for Electronic Packages”, IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, HYBRIDS, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, Vol.**13**, No.4, pp.743-750(1990).

4) F. Auerbach, and A. Lenniger：”Power-Cycling-Stability of IGBT-Modules”, IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, New Orleans, Lousiana, October 5-9 (1997).

第 6 章　酸化銀マイクロ粒子を用いた難接合材料との接合

6.1　緒言

半導体チップ搭載部の電極材には、貴金属の他、Ni、Cu が多く用いられている。また Al も多く用いられるが、Al 表面には熱的に安定な自然酸化膜(Al_2O_3)が形成するため、従来から用いられている Sn、Pb 等を含有したはんだ材では接合不可能であった。このため Al 表面にジンケート処理を施し、その上に Sn と反応しやすい Ni 膜を施していた [1)]。耐熱性、放熱性を備え、かつ Al と直接接合できる技術が実現できれば、半導体実装における接合技術の低コスト化だけでなく、接合可能な電極種の拡大によって接合技術の自由度が向上でき、これまで実現不可能であった実装技術への展開が図れると考えられる。

第 4 章において、酸化銀は還元雰囲気を用いずとも大気中加熱のみで還元でき、さらに還元促進材としてアルコール系材料を含有させることで還元温度を低温化でき、第 3 で述べた Ag ナノ粒子と同様に Au、Ag に接合できることを報告した。アルコール系材料が酸化する際、瞬時ではあるが加熱温度よりも高温になることにより、還元反応が促進されると考えられる。還元促進材の酸化発熱で局所的に高温加熱が達成できるなら、Al_2O_3 等のセラミックスと Ag を接合できる可能性があると考えられる。

そこで本章では、前述した還元促進剤を含有した酸化銀の還元時の発熱を利用し、還元生成した Ag と Al 表面に形成した Al_2O_3 とを接合させることによる、Ag と Al の直接接合を試みた。

6.2　実験方法

6.2.1　接合に供した粒子材

検討に供した酸化銀粒子は、Fig.4-1 と同様の、粒径が 2 μm から 3μm の粒子である。この酸化銀粒子材に還元促進剤を添加し、接合試験に供した（3.2.2 参照）。以下、本材料を酸化銀接合材と記す。

6.2.2　接合強度評価

Al との接合性を検討した。Fig.3-2 と同様に、接合性はせん断を接合強度として評価した。せん断試験片の材質は Al である。この Al 試験片は加工施設からの受け入れ後、アセトンによる超音波洗浄を 1min 程度行った。この他に表面処理は施していない。せん断試験片の作製方法、及びせん断試験方法は Fig.3-2 と同様とした。

6.2.3　接合部微細構造観察

第 3 章と同様に、接合部の観察は、先ず SEM により断面観察を行った。観察用断面サンプルは研磨用油を用いて 0.25μm 径のダイヤモンドペーストによるバフ研磨で仕上げ、その後、アルゴンイオンミリング（加速電圧 15kV）を 180sec 施した。接合部断面の TEM 観察サンプルは、FIB により切り出した（Fig.3-3 参照）。切り出した薄膜切片を、切り欠きメッシュに搭載し、TEM 観察に供した。TEM はＨ9000（日立製作所製）を用い、加速電圧 300kV で行った。観察サンプルは、必要に応じてイオンミリング法を併用してさらに薄膜化した。

6.2.4　酸化銀還元時の発熱温度実測

第 4 章 4.3.2 で述べたように、酸化銀接合材は還元反応時に大きな反応発熱を伴っていると考えられる。そこで酸化銀接合材の還元時発熱温度を実測した。酸化銀接合材約 0.5g をスライドグラス上に盛り、その中に熱電対を設置し、その後加熱して発熱温度を測定した。測定には 100ms のサンプリング速度のデータロガーを用い、熱電対は熱電対自身の熱容量が影響されないように 25μm 径の極細型を用いた。200℃に加熱したホットプレートを用意し、ここに発熱測定サンプルを設置し、大気中における発熱温度を測定した。

一方発熱が大きい場合、半導体チップ搭載を考慮すると、その発熱のチップ表面への影響が懸念される。半導体チップ表面には Al や Cu の微細多層配線や、ポリイミド系有機材料によるパッシベーション膜が形成されており、接合材の発熱がチップ表面にも大きく影響すると、配線やパッシベーション膜が損傷する危険性が考え

られる。このため半導体チップ上の温度も測定した。接合材は上述と同様にし、第5章の試作パワー半導体モジュールに用いたものと同様の半導体チップを搭載してこのチップ表面の温度を測定した。

6.2.5 Al 以外の難接合材との接合性評価

従来の Pb 系、Sn 系等のはんだ材では接合不可能な材料との接合性も評価した。接合性はせん断強で評価した（Fig.3-2 参照）。評価材料は SUS630、Si、6H-SiC、及び Ti とした。Si と SiC はメタライズを設けない生チップであり、接合相手は表面に Ag/Ni めっきを施した Cu ディスク（Fig.3-2 参照）とした。Ti の場合は裏面に Ti スパッタ膜を施した Si チップを用意し、これを表面に Ag めっきを施した Cu ディスクに搭載してせん断試験に供した。接合条件は温度 400℃、約加圧 2.5MPa、加熱時間 10min とした。

6.3 結果と考察

6.3.1 接合試験結果

Fig.6-1 に接合温度に対する接合強度評価結果を示す。比較のため、酸化銀粒子単体、及び高融点 Pb はんだ（Pb-5Sn）も評価した。

酸化銀粒子単体では、接合温度を上げても接合強度は低いまま変化せず、接合できないことが判った。酸化銀が還元されず、ナノメートルサイズの Ag 粒子が形成されないため、第 3 章で述べた Ag ナノ粒子接合機構を経ていないためと考えられる。

一方酸化銀接合材では、200℃では 3MPa 以下と低値であったが、250℃で約 3MPa、300℃では約 5MPa、350℃以上では平均 9MPa のせん断強度を示し、接合温度上昇とともに接合強度も向上することが判った。第 5 章で述べたように、温度を上げることで Ag の焼結が進み、接合強度が高くなると考えられる。Pb はんだは Al に対する濡れがなく、本試験で行った温度範囲では接合不可能であった。

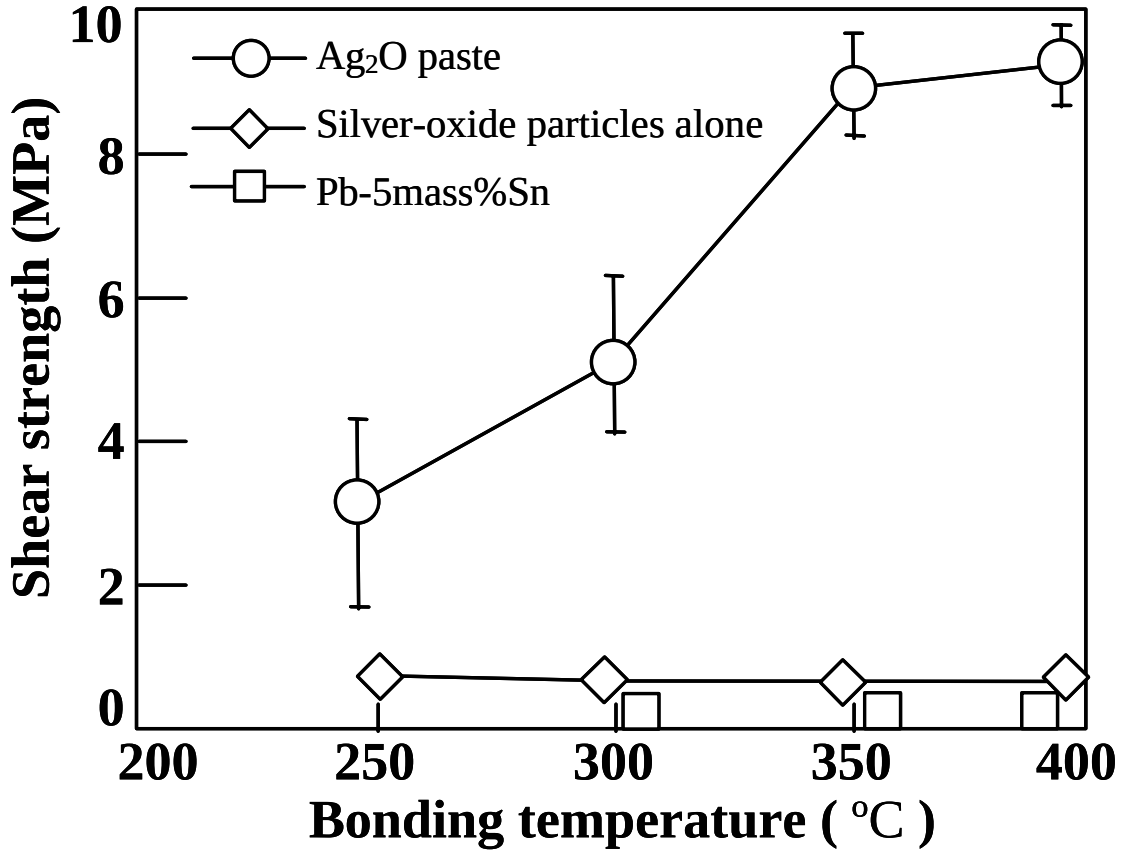


Fig. 6-1　Results of bond strength evaluation with respect to bonding temperature.

6.3.2　接合状態

Fig.6-2 に接合温度 350℃時の接合部断面の SEM 像を示す。(a)は界面の低倍像、(b)は(a)(1)部の高倍像である。接合層中に微細なボイドが点在しているが、接合層は 500nm 程度の粒で構成され、焼結していた。

Fig.6-3 に、Fig.6-2 で観察した試料の接合部界面の TEM 像を示す。(a)は界面の低倍像、(b)は界面の高分解能像である。(a)より、Ag と Al の界面に中間層があることが判った。さらに(b)から Ag と Al の間に非晶質層と観られる中間層があり、かつこの中間層と Ag、Al が密着している様子が観察できた。この中間層は Al 表面に形成した Al_2O_3 を主体とした成分であると考えられる。

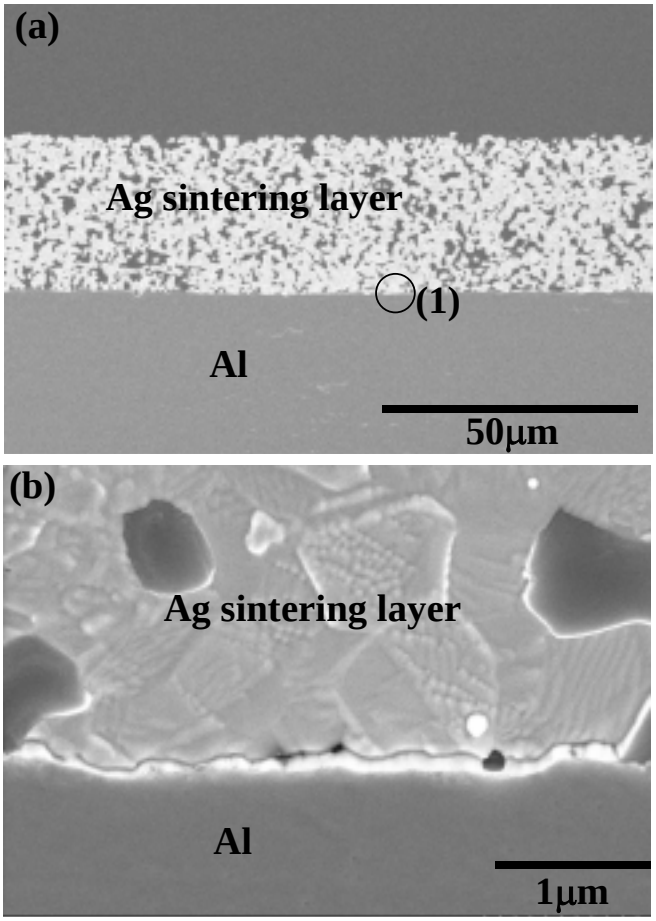


Fig. 6-2　SEM images of bond cross-sections using Ag_2O paste for bonding temperature of 350℃: (a) low-magnification image and (b) enlargement of area (1) in (a).

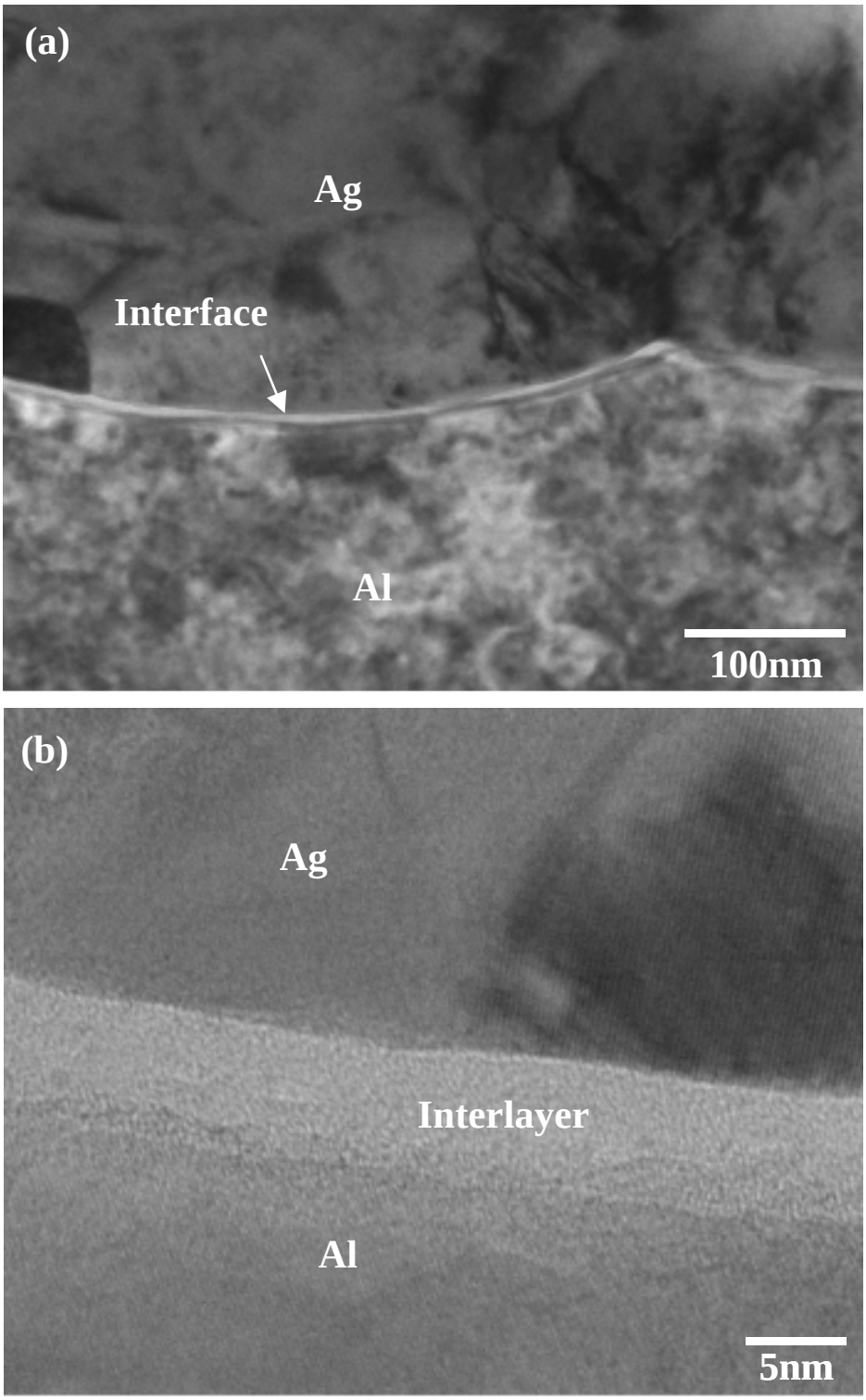


Fig. 6-3 TEM images of bond cross-sections using Ag_2O paste for bonding temperature of 350℃: (a) low-magnification image and (b) high-resolution image.

6.3.3　酸化銀還元時の発熱温度と非金属との接合についての考察

酸化銀接合材の還元反応時に発熱を実測した結果を Fig.6-4 に示す。この結果によるとピーク温度は 769℃で、その発熱時間は約 5s であることが判った。

Ag と Al_2O_3 の接合機構に関しては多くの報告例があり [2)-7)]、900℃を超える加熱温度で接合し、両者の接合部界面には微量の Ag を含有した酸化物系の中間層が形成していると報告している。さらに Cu と Al_2O_3[8)]、Cu とα- Al_2O_3[9)]の接合機構に関しても報告例がある。両者とも 1000℃を超える加熱下で接合し、前者は接合部界面に Cu-O 共晶形成、後者は Cu_2O 形成によって接合がなされていると報告した。発熱時間は短時間ではあるが、このような酸化銀接合材還元時の高発熱があるため、Al_2O_3 系であると考えられる Al 表面の酸化物膜と接合できたと考えられる。換言すると、より還元性の高い還元促進剤を選択することでさらに良好な接合が得られる可能性があると考えられる。

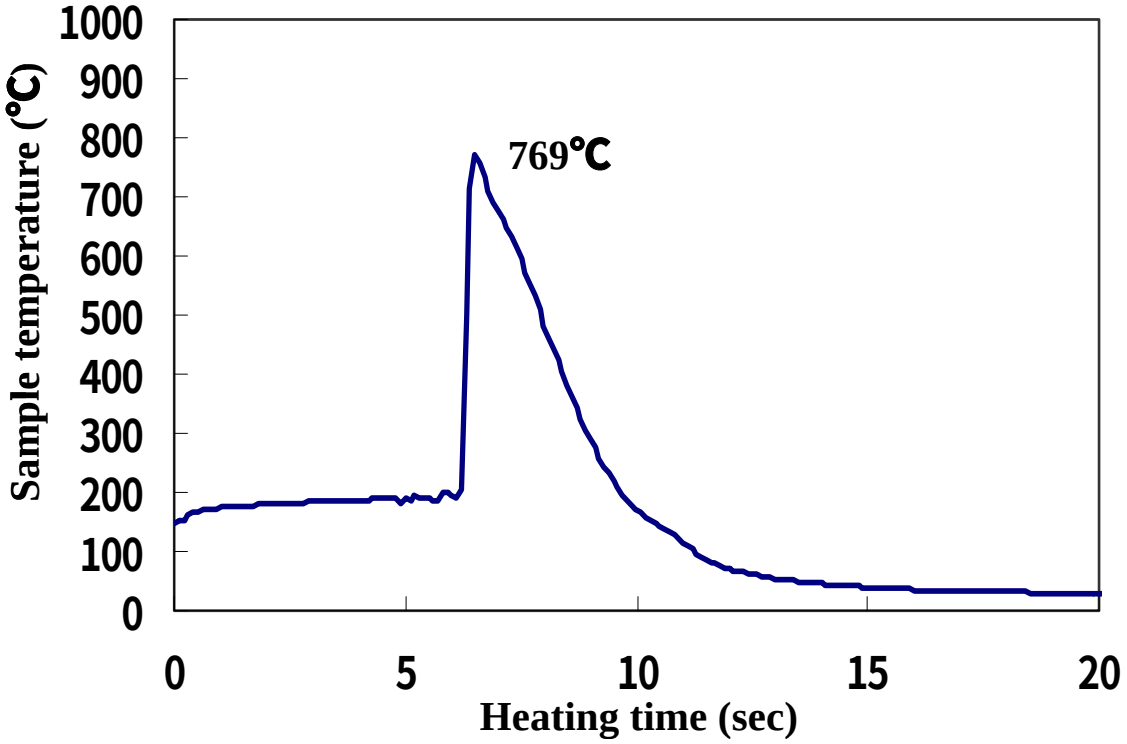


Fig. 6-4　Exothermic temperature survey result of　silver-oxide reduction.

6.3.4　半導体チップ上への影響

Fig.6-5 は、半導体チップ表面の温度測定結果である。接合材には酸化銀接合材を用い、第 5 章の試作パワー半導体モジュールに用いたものと同様の半導体チップを用いた。この結果から、160℃を超えたところで 20℃程度の温度上昇が確認できた。この温度上昇時は、酸化銀接合材の還元反応が生じた時であると考えられる。酸化銀接合材の還元発熱は 700℃を超えていたが、その発熱は短時間であることから、懸念された半導体チップ上の大きな温度上昇は無く、20℃程度の上昇に抑えられたと考えられる。したがって本接合技術は、ダイボンディング対応として用いることができると考えられる。

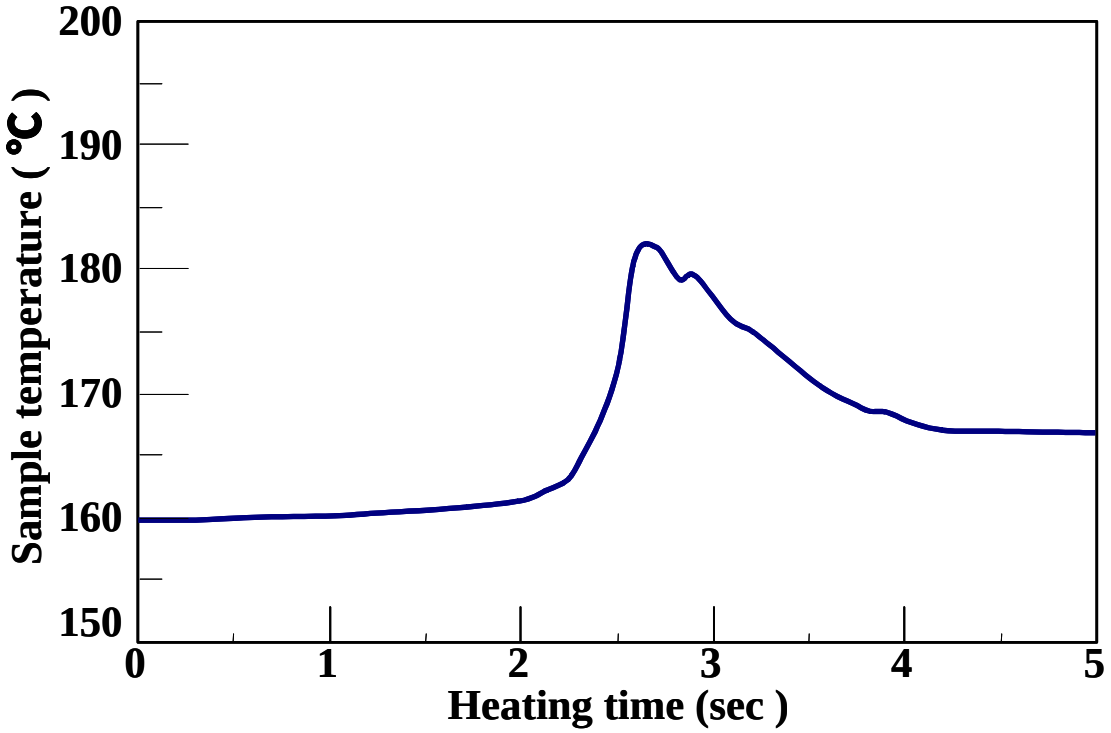


Fig. 6-5　Temperature survey result on the surface of a semiconductor chip.

6.3.5 Al 以外の難接合材との接合性

6.3.3 の考察を踏まえ、従来の Pb 系、Sn 系等のはんだ材では接合不可能な材料との接合性を評価した。Fig.6-6 に接合強度評価結果を示す。比較として Al の結果も示した。一方、SUS、Si、及び SiC は 20MPa を超える高い接合強度を示し、Si、SiC はチップ割れを生じた。Ti の場合は約 20MPa であり、SUS、Si、SiC と同様、Al に比べて高い接合強度であった。従来のはんだでは接合不可能なこうした材料と接合できることは、はんだ接合用に設けていたメタライズが不要になり、産業用途展開を図る上で低コスト化というメリットになる。

Fig.6-7 に Ag と SUS、Fig.6-8 に SiC と Ag、及び Fig.6-9 に Ti と Ag の各接合部界面の TEM 観察結果をそれぞれ示す。また界面付近の層に対して EDX による定性分析も行った。

Fig.6-7(a)(b)(c)において、焼結 Ag 層と下地 SUS との界面に厚さ約 15nm の中間層が観察できた。EDX 定性分析から、SUS 層、中間層とも Fe、Cr、Ni が検出されたが、SUS 層よりも中間層に多く酸素が分布することが判った。Fig.6-7(d)から、焼結 Ag と中間層、中間層と SUS は良好に接合していることが確認でき、また中間層の厚さが約 15nm であった。中間層の厚さが約 15nm と薄いため、本 EDX 分析から正確な含有元素を論じることはできないが、中間層は Cr-Ni 系酸化物であると考えられる。

6H-SiC と焼結 Ag との接合界面では、Fig.6-8 の低倍 TEM(a)から中間層が確認できた。また EDX 定性分析結果(b)から Si のみ、(c)は Si、Ag の他、微量ではあるが酸素が検出でき、(d)は Ag のみが分布することが判った。したがって中間層は Si 酸化物系膜と考えられる。さらに Fig.6-8(e)(f)において、厚さは約 5nm の中間層を介して SiC と Ag が良好に接合している構造が確認できた。

Fig.6-9 に示した Ti と焼結 Ag との接合界面では、SUS、SiC と同様に(a)の低倍 TEM 像から Ti/Ag 界面（②の領域）に中間層が確認できた。EDX 定性分析結果では、(b)から Ti、(c)から Ti と微量の酸素、及び(d)から Ag のみが検出でき、中間層は Ti 酸化物系膜と考えられる。さらに Fig.6-9(e)(f)において、厚さ約 15nm の微多結晶状の中間層を介して Ti と Ag が接合している構造が確認できた。

Fig.6-7、Fig.6-8、Fig.6-9、及び Fig.6-3 の Al の場合とを考え、酸化銀の還元発熱と、in-situ で Ag ナノ粒子を生成する現象を併用した本接合法は、はんだ接合を

阻害する酸化物不動態膜を介して接合する新規な接合機構であると推察される。

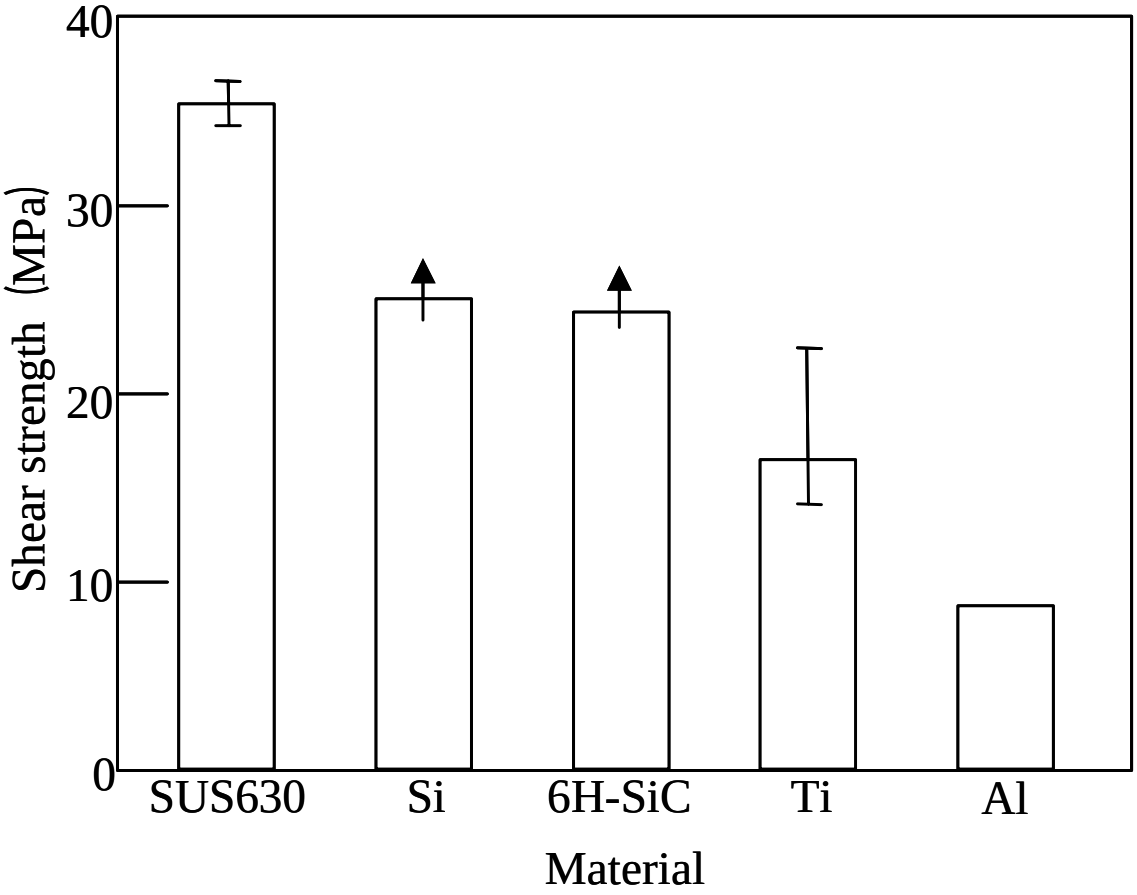


Fig. 6-6　Shear test results for Ag_2O bond material (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa).

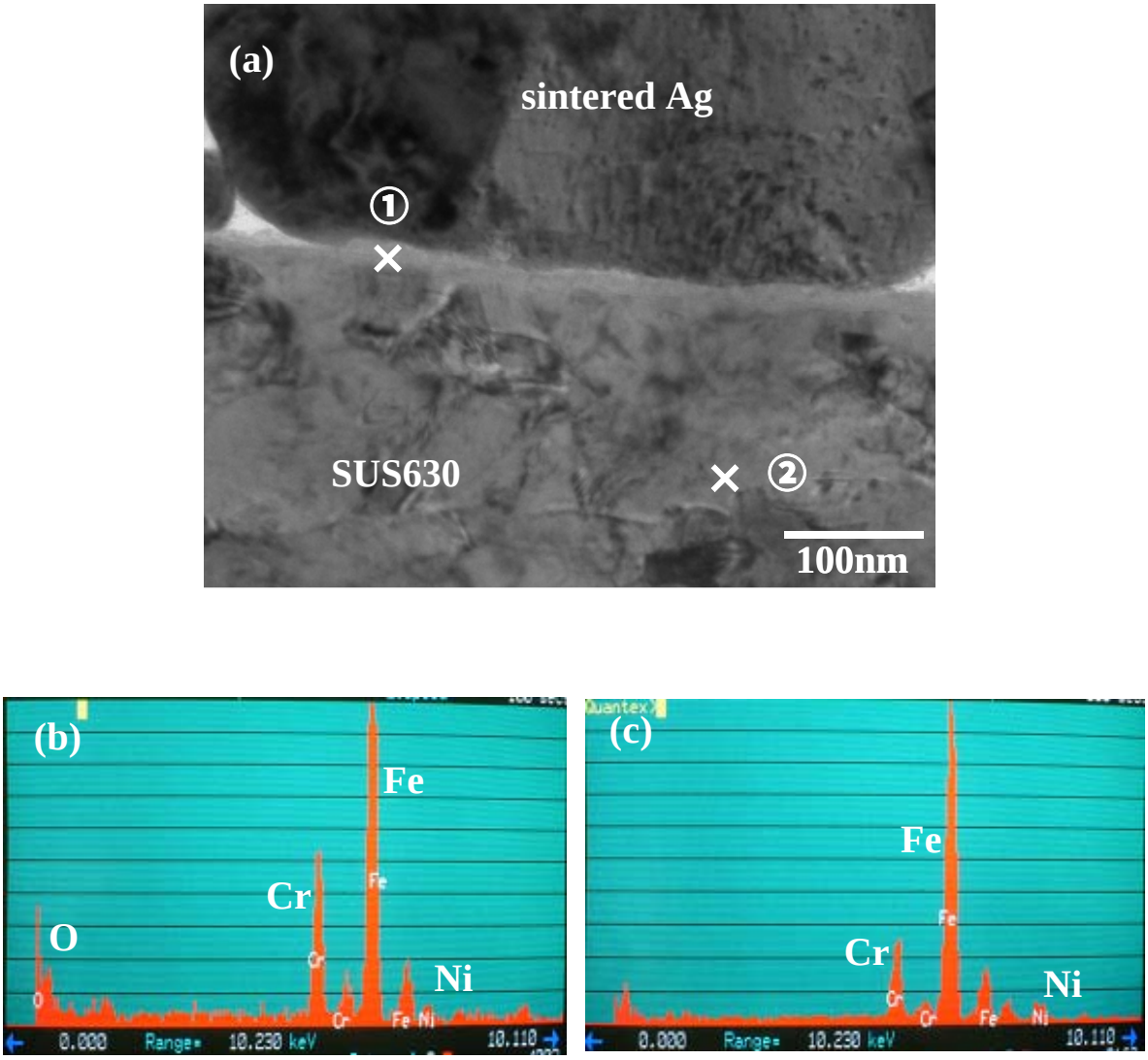


Fig. 6-7 TEM images of Ag / SUS bonded cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (a) low-magnification image, (b) EDX result od point ① in (a), and (c) EDX result of point ② in (a).

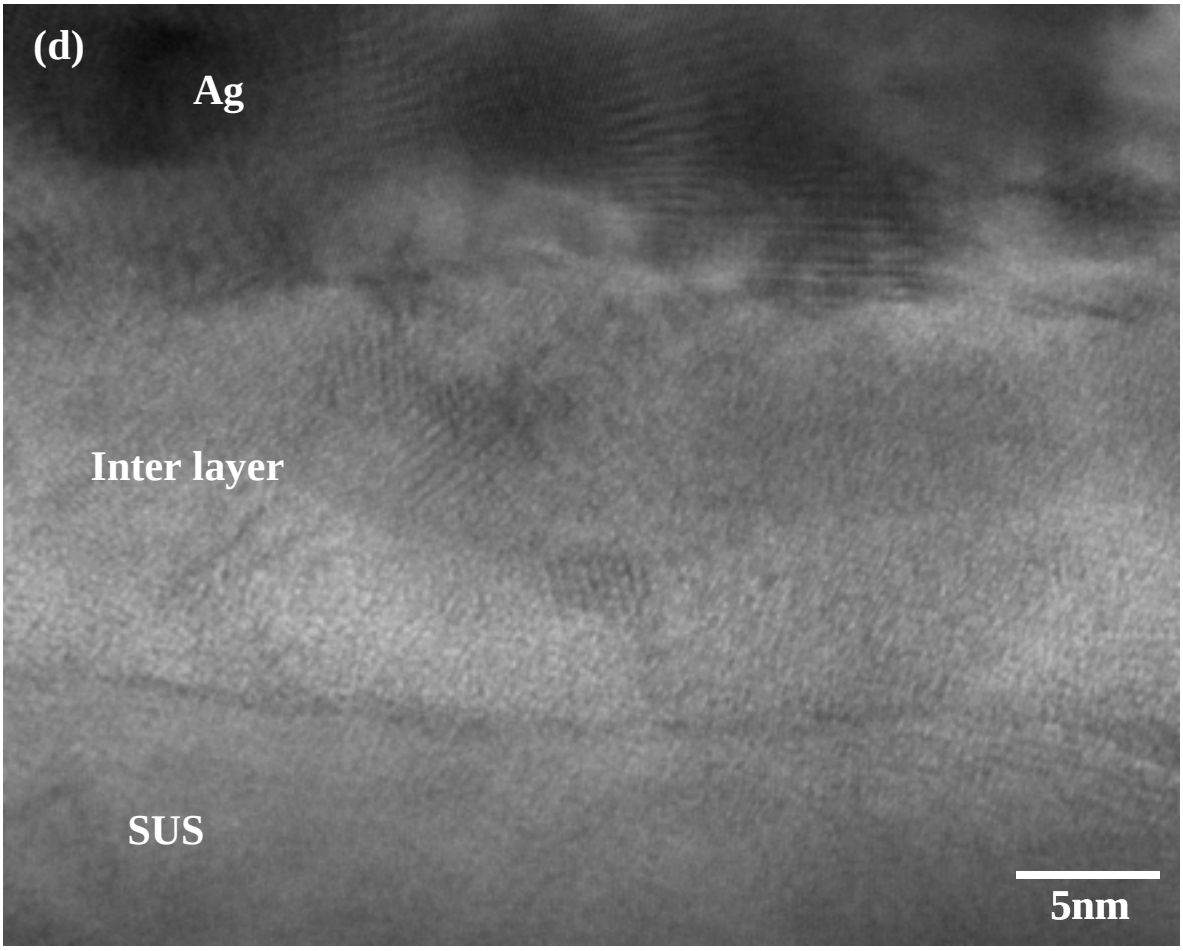


Fig. 6-7 TEM images of Ag / SUS bonded cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (d) HRTEM image of Ag / SUS interface.

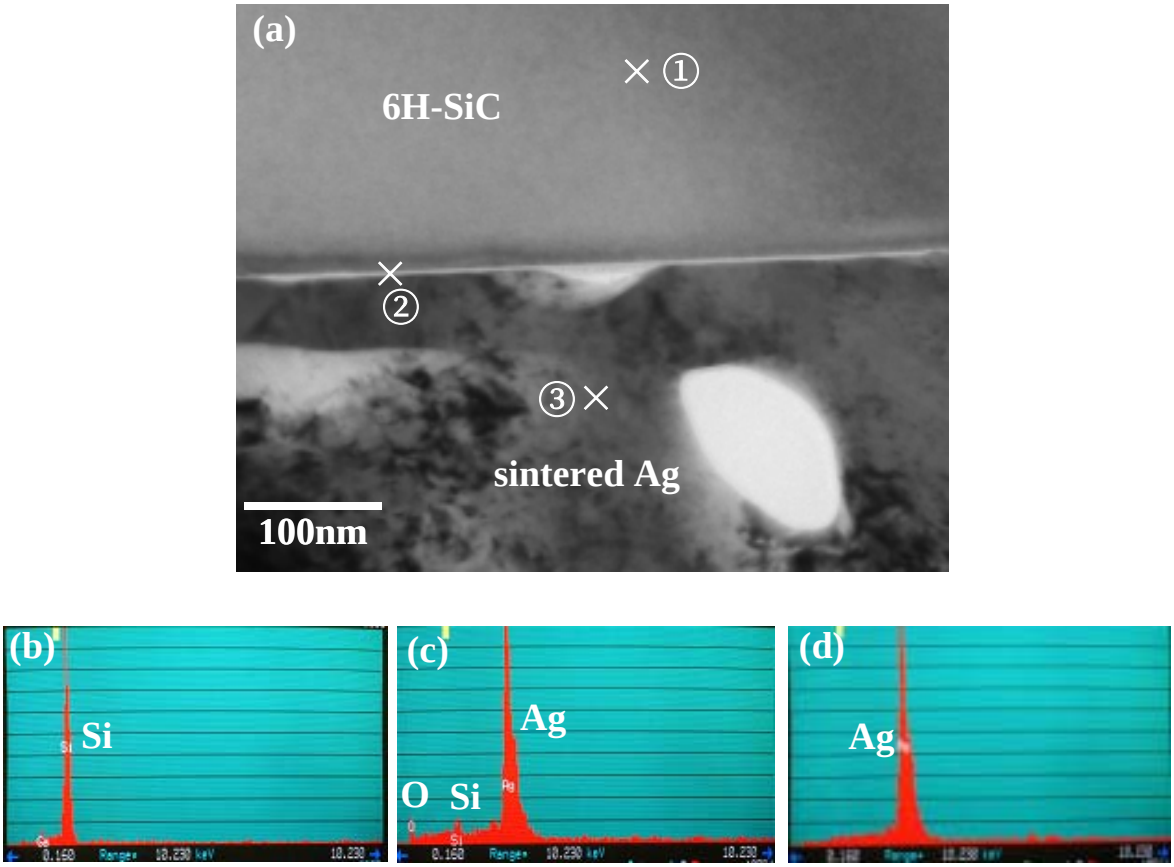


Fig. 6-8 TEM images of SiC / Ag bonded cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (a) low-magnification image, (b) EDX result od point ① in (a), (c) EDX result of point ② in (a) and (d) EDX result of point ③.

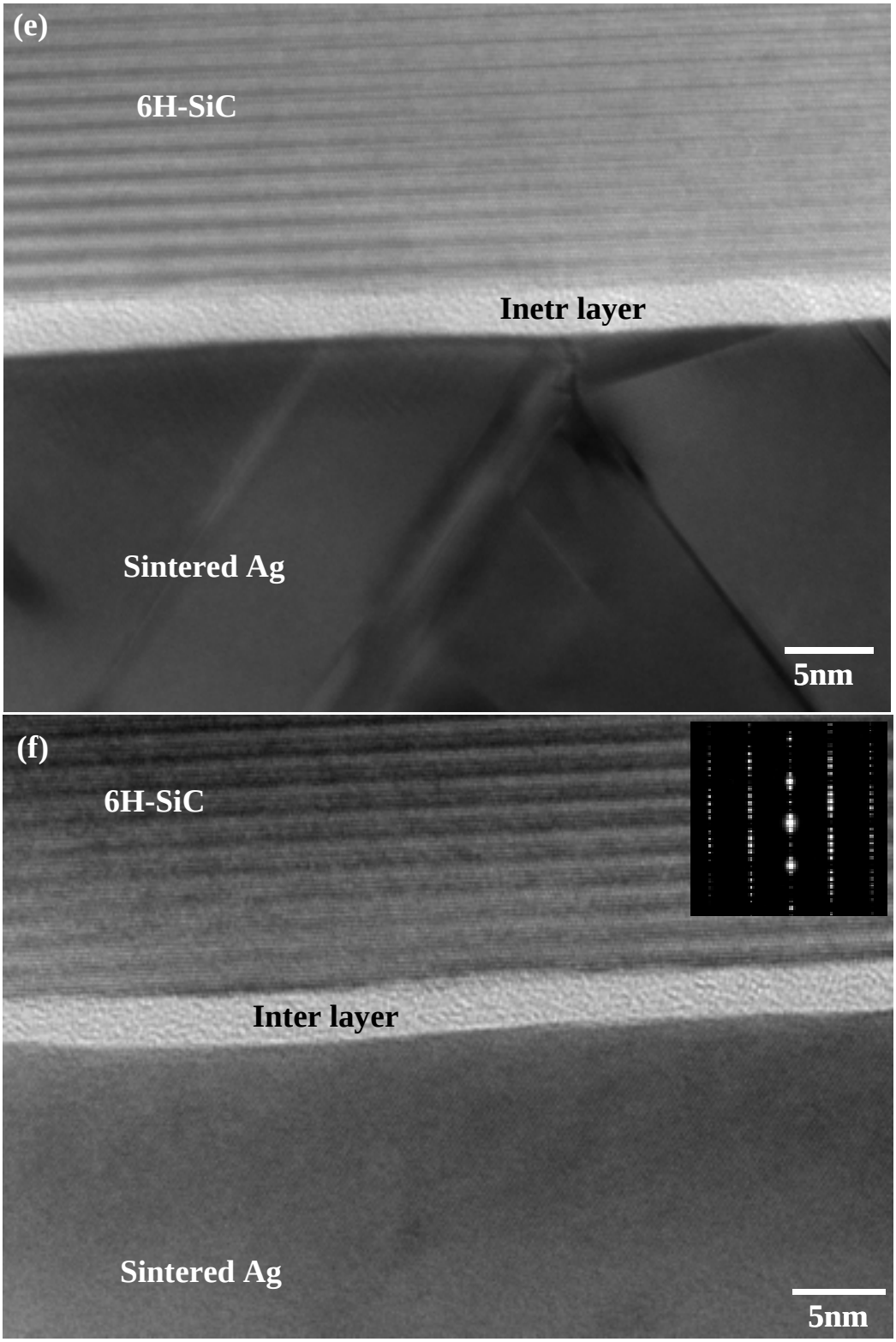


Fig. 6-8 TEM images of bond cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (e) and (f) HRTEM image of SiC / Ag interface.

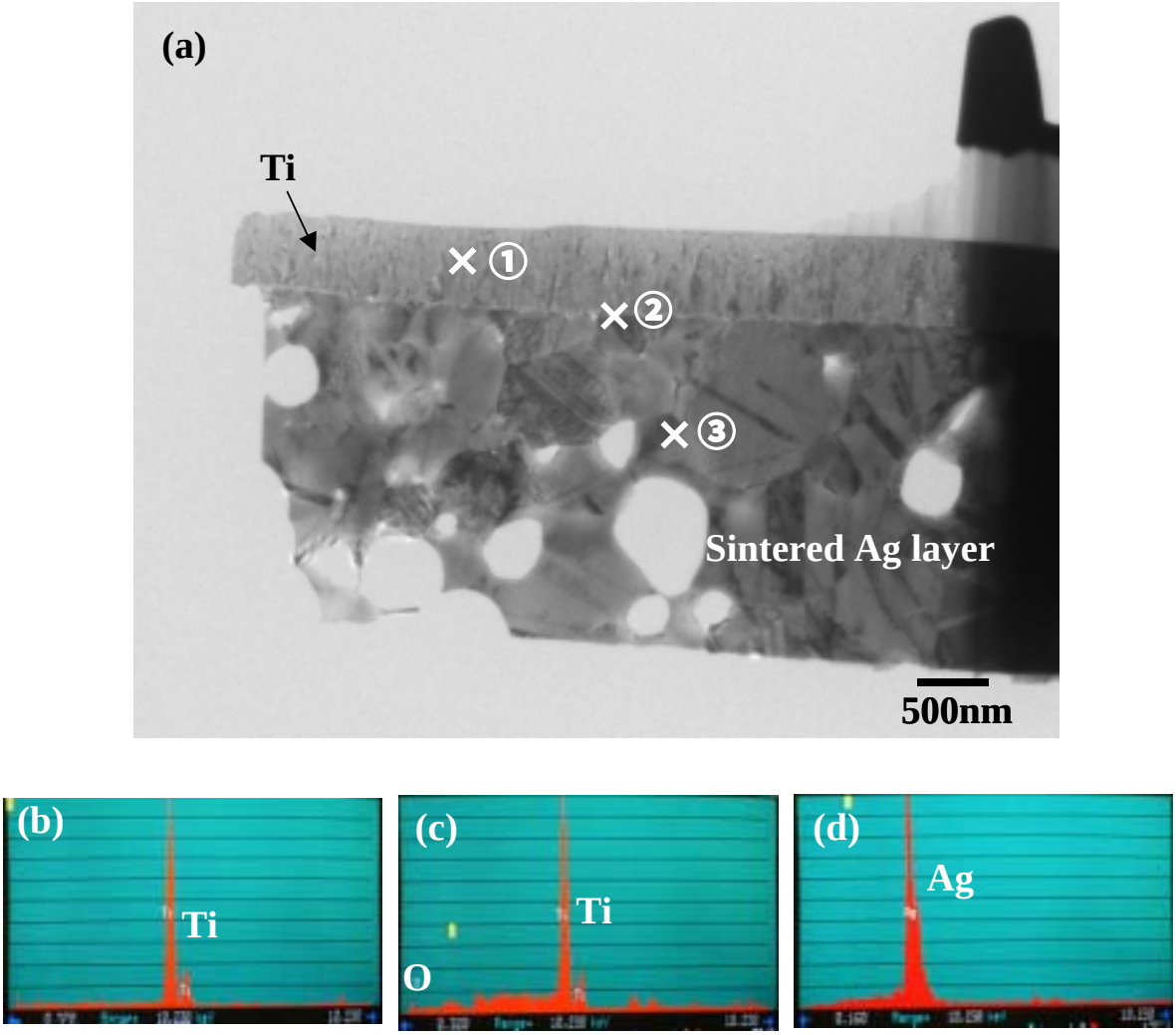


Fig. 6-9 TEM images of Ti / Ag bonded cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (a) low-magnification image, (b) EDX result od point ① in (a), (c) EDX result of point ② in (a) and (d) EDX result of point ③.

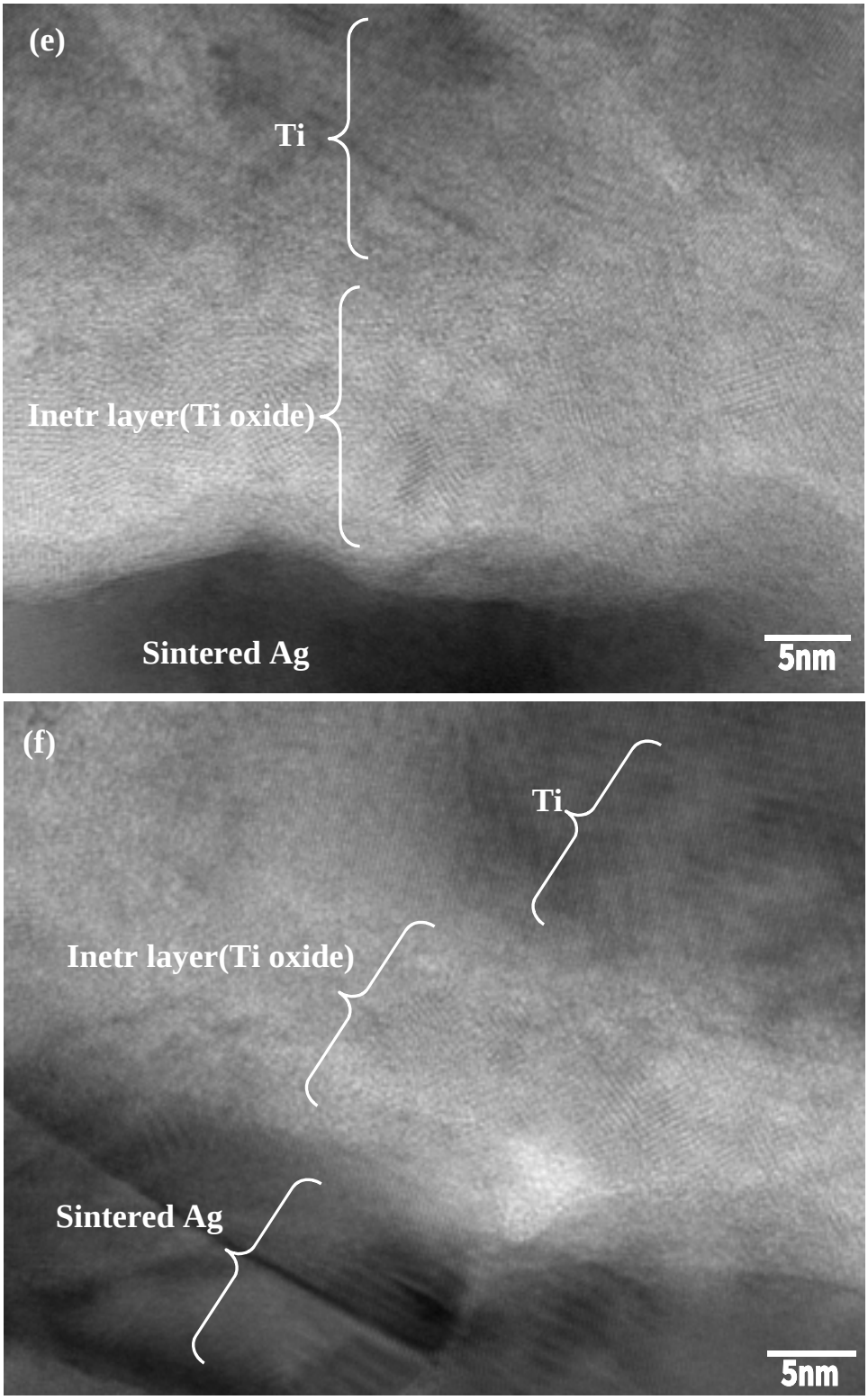


Fig. 6-9 TEM images of bond cross-sections using Ag_2O paste (bonding temperature: 400°C, pressure duration: 10 min, pressure: 2.5 MPa): (e) and (f) HRTEM image of Ti / Ag interface.

6.3.6　酸化銀接合材を用いたCuとの大気中接合について

Fig.6-10 に、酸化銀接合材を用いた Cu との接合試験結果を示す。加圧は 2.5MPa である。Fig.4-11 に示した Ag、Au とのせん断強度も併せて示した。この結果から Cu との接合性は、Ag、Au の場合に比べ強度が劣っているが、接合温度を上げることでせん断強度が上昇できることが判った。Fig.6-11 に 250℃から 400℃接合時の Cu との接合部断面の SEM 像、及び EDX 分析結果を示す。EDX 分析は 400℃接合時の試料に対して行った。SEM 像から、350℃以上での接合時では、焼結銀と Cu との界面に厚さが約 1μm の帯状の層が観察できた。300℃以下ではこの層は観察できなかった。この層に対して EDX 分析したところ、Cu、Ag の他、酸素も検出されたことから酸化銅系の層であると考えられる。せん断強度は 300℃以下では低値であったが 350℃以上では増加した。接合部界面の酸化物系層は、酸化銀接合材が還元する際の反応熱により変質層が形成し、これに Ag が拡散して生成、成長した層ではないかと考えている。このCuとの接合も、AlやSUSの場合と同様に酸化物系の層を介した接合構造であり、このことからも酸化銀接合材を用いた接合法は、はんだでは接合困難な酸化物層との接合を可能にする技術であると言える。

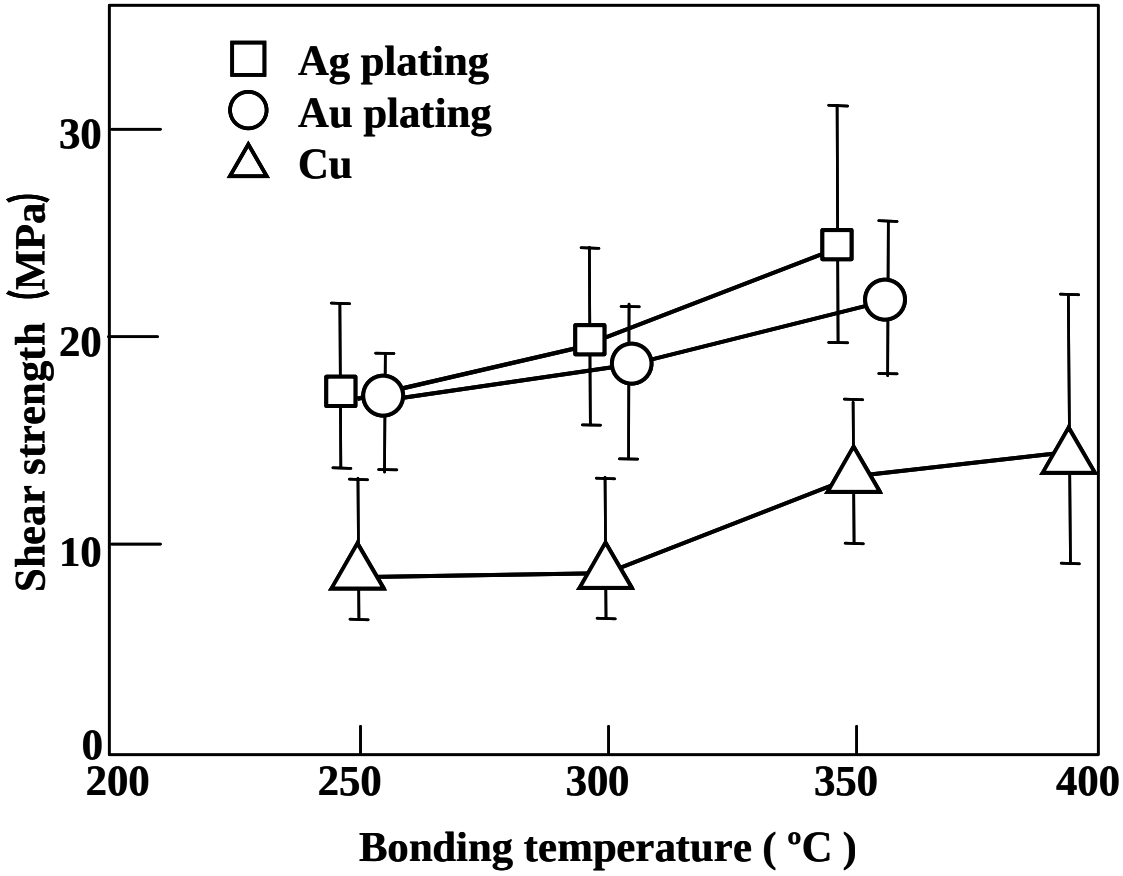


Fig. 6-10 Bond strength with respect to bonding temperature.

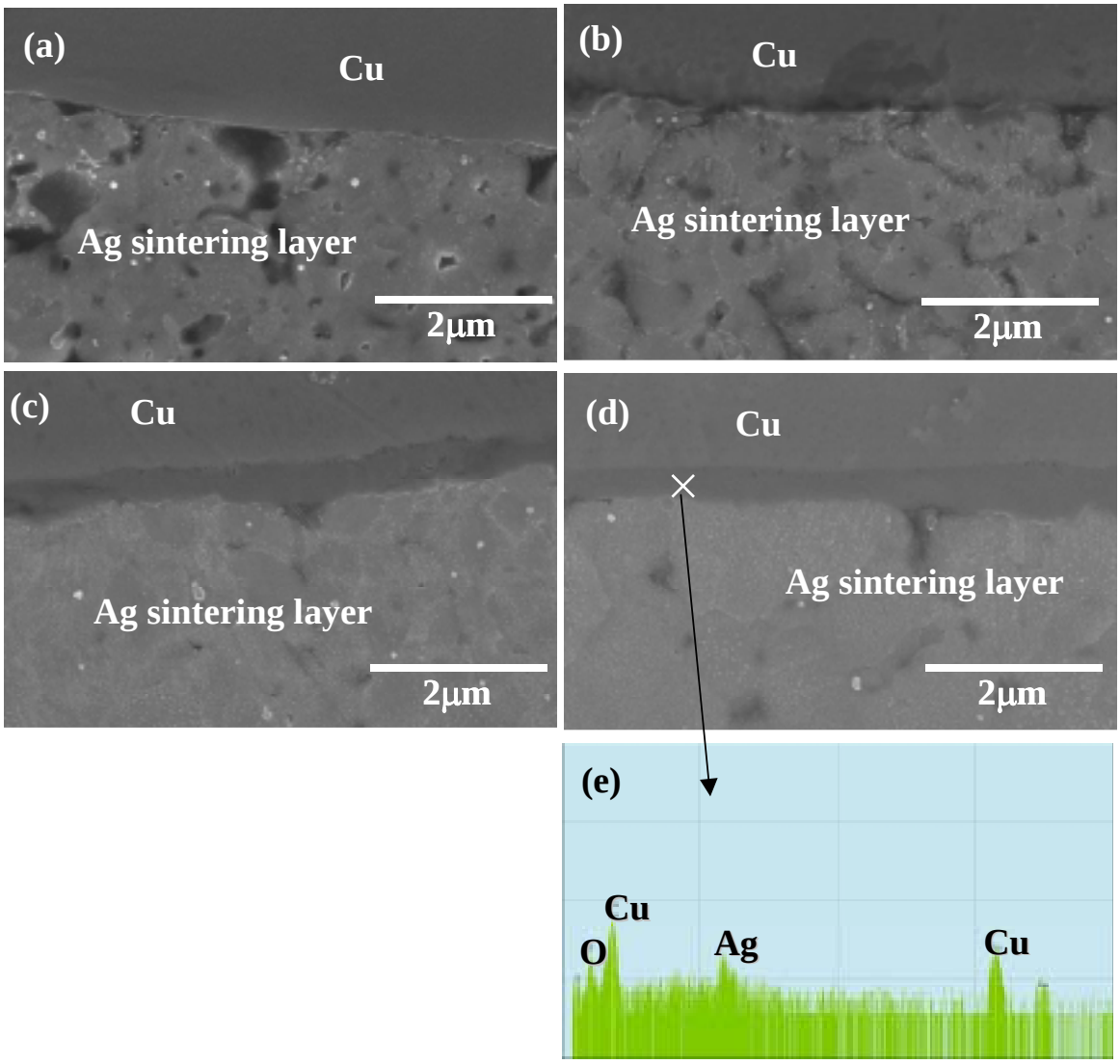


Fig. 6-11 SEM images of cross section of Cu samples bonded using Ag_2O paste: (a) 250℃ , (b) 300℃, (c) 350℃, (d) 400℃, and (e) EDX analysis.

6.4　結言

アルコールを添加した酸化銀粒子の還元時発熱を利用し、還元生成した Ag と、Al、SUS630、Si、SiC、Ti との接合を試み、以下の結論を得た。

(1)平均粒径 2 から 3μm の酸化銀粒子とアルコール系還元促進剤を混合し、大気中で 250℃以上の加熱と 2.5MPa の加圧を併用することにより Al と接合できた。その接合構造は、酸化銀粒子から還元過程で生成した Ag が、Al 表面に形成した Al 系酸化膜と接合した構造であった。

(2)アルコールを加えた酸化銀粒子が還元する際、700℃を超える発熱を生じた。しかしダイボンディング時の半導体チップ表面は接合温度に比べて 20℃程度の温度上昇にとどまり、悪影響が無いことが判った。これは、アルコールを添加した酸化銀粒子の還元反応時間が、非常に短時間であるためと考えられる。

(3)本酸化銀粒子を用いた接合法では、SUS630、Si、SiC、Ti とも大気中で 400℃加熱と 2.5MPa の加圧を併用することにより接合することができた。これらの接合界面構造は Al の場合と同様、各素材表面に形成した酸化物系被膜と Ag が接合した構造であった。

(4)大気中における接合では、Cu との接合も Cu 系酸化物系層と Ag が接合した構造であった。

参考文献

1) 特開 2003-60129：回路基板及び回路基板の部分メッキ方法

2) J. Wang, C.B. Ponton, and P.M. Marquis: ：”The microstructure of pressureless sintered silver-toughened alumina: an *in situ* TEM study”, Material Science and Engineering, A161, pp.119-126 (1993).

3) J. Wang, C.B. Ponton, and P.M. Marquis：”Silver-Toughened Alumina Ceramics”, Br. Ceram. Trans., Vol.**92**, No.2, pp.67-74 (1993).

4) J. Wang, C.B. Ponton, and P.M. Marquis：”Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered alumina-silver composites”, JOURNAL DE PHYSIQUE, Vol.**3**,

pp.1769-1774 (1993).

5) B. Serier, A. Berroug, D. Juve, and D. Treheux：”Silver- Alumina Solid State Bonding: Study of Diffusion and Toughness Close to the Interface”, Journal of European Ceramic Society, Vol.**12**, pp.385-390 (1993).

6) Abhijit Chatterjee, Syuichi Niwa, and Fujio Mizukami：”Structure and property correlation for Ag deposition on α-Al_2O_3 a first principle study”, Journal of Molecular Graphics and Modelling, Vol.**23**, pp.447-456 (2005).

7) Fang Mei, and Donglu Shi：”Electroless Plating of Thin Silver Films on Porous Al_2O_3 Substrate and the Study of Deposition Kinetics”, Tsinghua Science and Technology, Vol.**10**, No.5, pp.680-689 (2005).

8) 杉浦康之、岡田孝夫、岩瀬暢夫：”半導体・通信用 DBC 基板”, 電子材料, pp.65-69 (1985 年 5 月).

9) U. Alber, H. Mullejans, and M. Ruhle：”Wetting of copper on α- Al_2O_3 surface depending on the orientation and oxygen partial pressure”, Micron, Vol.**30**, pp.101-108 (1999).

第 7 章　実用化への課題と展望

7.1　接合プロセスにおける課題

本研究において、有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子では、大気中で 250℃以上の加熱と 5MPa の加圧で良好な接合が達成できた（第 3 章）。また還元促進材としてアルコール系溶剤を含有した酸化銀粒子では、大気中で 250℃以上の加熱と 2.5MPa の加圧で Ag ナノ粒子と同様に良好な接合を達成できた（第 4 章）。さらに接合後は、従来のはんだ材には無い高温安定性と高放熱性を実現できること（第 3 章）、および繰り返し熱応力付加の環境に対しては従来はんだ材と同等の接合信頼性を実現できることが判った（第 5 章）。有機被膜 Ag ナノ粒子接合、及び酸化銀接合とも、接合部は樹脂による接着構造ではなく金属的な接合が成されており、このため高い接合強度、耐熱性、及び放熱性を確保することができた。このような融点が 900℃を超える金属材料を、250℃程度の低温で焼結し、相手電極材と金属的な接合ができる新規な接合技術を確立したことと、この検討から得た基礎的知見は、目標とした高温環境下で動作させる半導体装置へ充分に展開できると考える。

一方、半導体チップは低損失化のため薄型化、及び大容量化のため大面積化の傾向にあり[1)2)]、このため加圧が必要な本技術をダイボンディング部に適用する場合、低加圧で良好な接合を得る技術の確立が必須である。良好な接合性は放熱性向上にも効果的と考えられる。Si の抗折強度は 45MPa と報告[3)]されているが、半導体チップの電極部は薄膜多層構造となっており、加圧接合プロセスを経た場合、抗折強度より小さい力でもチップに損傷が生ずる危険がある。このため接合時は、極力加圧力を低減することが望ましい。

また、現状のチップはんだ付プロセスでは、はんだ材料に応じてリフロー温度は 250 から 350℃の範囲で設定されることが多い。しかし、300℃を超える温度では残留熱ひずみが大きくなり、ダイボンディング部を始めとした異種材料接合部への負担が増大し、信頼性低下につながる危険性がある。前述した通り、半導体チップは大容量高耐圧化のため、チップが大面積薄型になる傾向があるため、実装時のチップダメージを抑える低温、低加圧に対応した材料、プロセスを確立する必要がある。

7.2　課題解決への指標

7.2.1　低温接合化

接合温度低温化の解決手段として、有機保護膜を被膜した Ag ナノ粒子接合法においては、被膜材の低短鎖化が挙げられる [4]。短鎖化することでコアの Ag 粒子との結合力を弱め、被膜材を低温で酸化、脱離させることができるため、低温接合化に有効な手段の一つである。

一方酸化銀接合材の低温接合化に関しては、還元促進剤の検討が有効で、例えば Fig7-1 に示すように、還元剤をセチルアルコール（炭素数 16、OH 数 1、融点 56℃、沸点 344℃）とした場合、第 4 章で検討したミリスチルアルコール（炭素数 14、OH 数 1、融点 38℃、沸点 289℃）に比べ低温側 250℃時の接合強度を 50%程度向上できることが判った（Ag めっきに対する評価結果）。アルコール材質とその還元性については未解明であるが、より低温で還元できる還元剤を適用することにより、半導体装置で多く用いられる、エポキシやポリイミド等の有機材料で構成された配線基板への搭載にも展開でき得ると考えられる。

7.2.2　低加圧化への一案

プロセスからの低加圧接合の解決手段として、Fig.7-2 に示すような、接合面に対して垂直方向の超音波振動を加えて応力の重畳効果 [5]を付加し、見かけの加圧力を下げる手法を考えている。Fig.7-3 に加圧力低減の検討結果を示す。接合相手電極は Ag めっき膜としてせん断強度を評価した。試験は、プラスチックウエルダ（ユーシージャパン製）を用い、超音波振動数 70kHz、振動振幅を 0.3μm 程度にできる振動子を作製し、加圧を 0.1MPa として行った。加熱温度は 250℃、加熱保持時間は 10min、接合材料は第 4 章で検討したミリスチルアルコールを添加した酸化銀粒子とした。加熱と同時に超音波加振した場合と、超音波加振後（加振時間は 100msec）に加熱した場合を比較した。参考として、超音波振動を付加せず、加熱と加圧を同時に加えた結果も Fig.7-3 に示した。この結果、0.1MPa 加圧下で、加熱と同時に加振した場合のせん断強度は低いが、加振後に加熱した場合は強度が向上し、超音波振動を

付加せずに 2.5MPa 加圧で接合した場合とほぼ同等であることが判った。加熱と超音波加振を同時に加えた場合、接合層の焼結が充分に進行中できなかったため、低い強度となったと考えられる。一方超音波加振後に加熱した場合は、超音波加振による充分な加圧が得られたため、超音波を付加しない 2.5MPa 加圧時と同等の接合強度が得られたと考えられ、超音波による加圧エネルギーは低加圧化に有効であることが確認できた。本プロセスは、樹脂接着タイプの Ag ペーストによる接合時に行われているスクラブ法と同程度の外力付加方法である。こうしたプロセスを併用することで、本接合技術の産業面への展開は充分に可能であると考えられる。

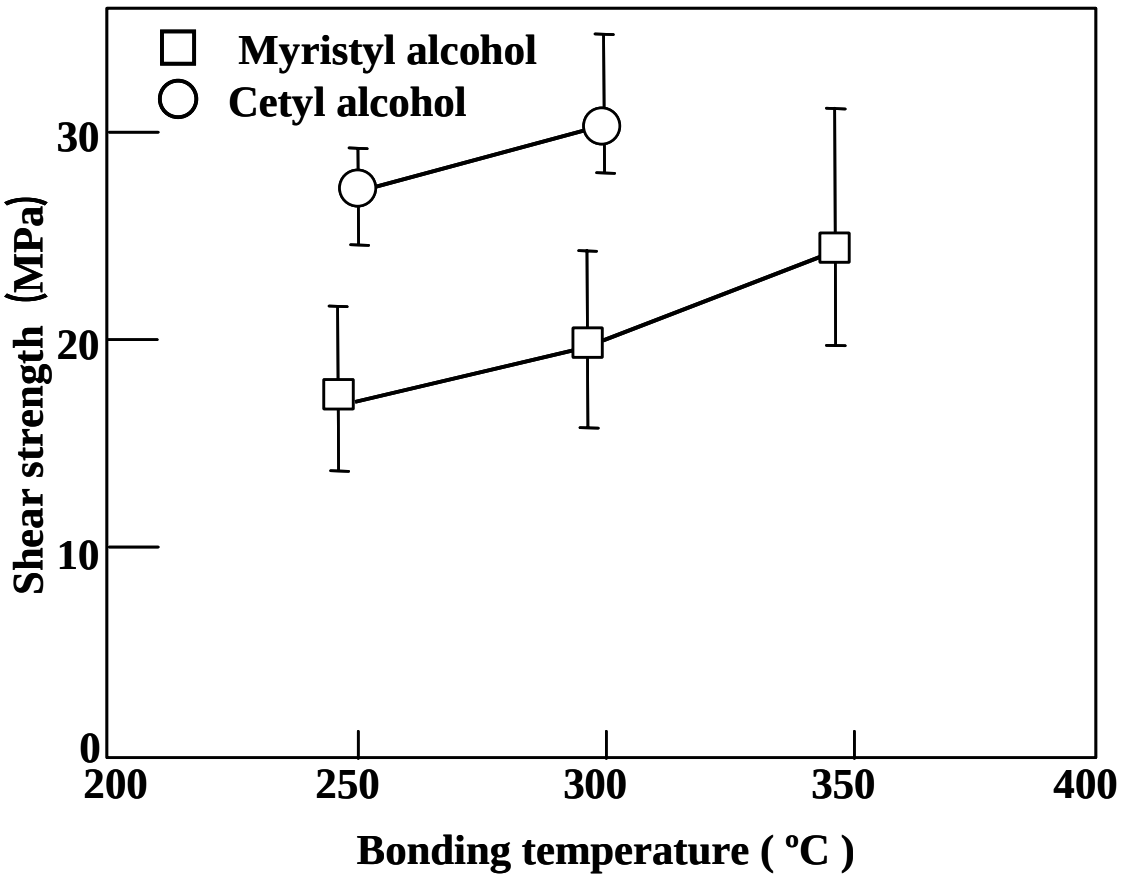


Fig. 7-1　Shear strength with respect to bonding temperature with Ag plating.

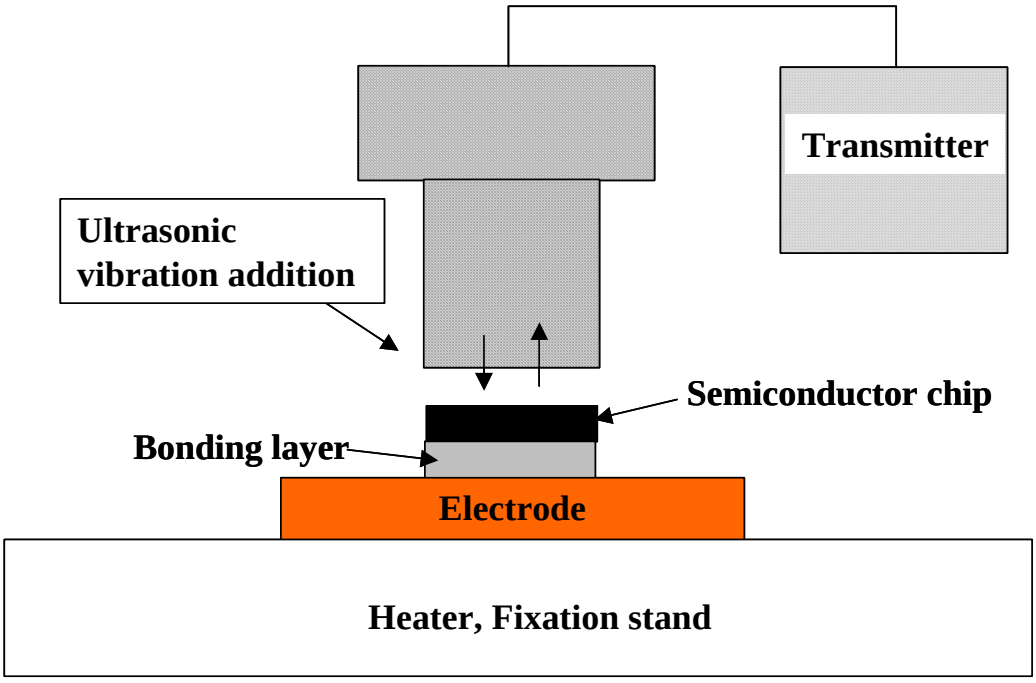


Fig. 7-2 Low pressurization bonding method with ultrasonic vibration assistance.

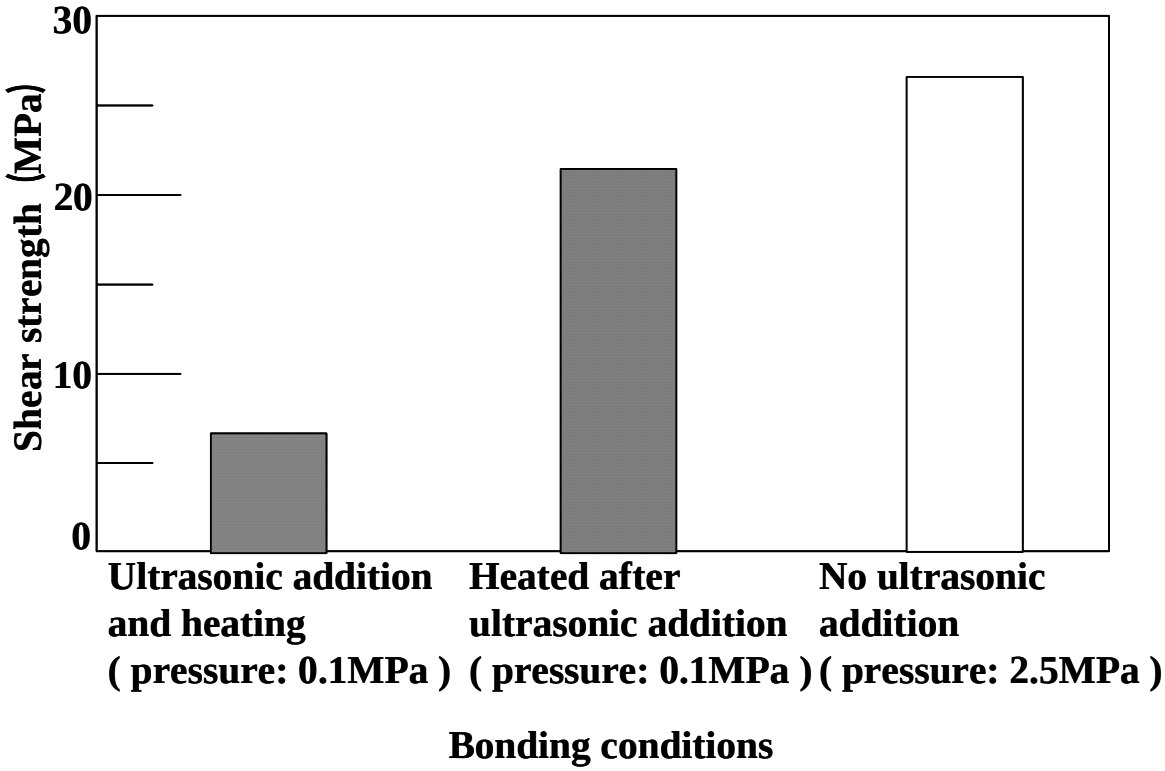


Fig. 7-3 Shear test results for Ag2O paste (bonding temperature: 250°C, holding time: 10 min).

7.3　半導体チップ搭載以外への展開

第 6 章で検討した酸化物層との接合結果から、例えばアルミナセラミックス上の配線形成、アルミナ多層配線基板の層間配線などへの展開が考えられる。

さらに Fig7-4 に示すように、表面を絶縁アルマイト処理したアルミ板に本研究で開発した酸化銀接合材を用いて金属配線を形成した、アルミベース絶縁配線基板の実現が考えられる。実際、厚さ約 6μm のアルマイト処理したアルミ板（購入品）に、第 4 章で検討した酸化銀接合材を用いて接合試験を行ったところ、約 17MPa の強度が得られ、アルマイト膜にも接合できることが確認できた。この接合試験に用いた試験片に対して、テスタによる簡便な 2 端子導通試験を実施したところ、電気的導通は確認できなかった。接合性の他にアルマイト膜の厚さ、ち密さ、絶縁耐圧等、検討すべき事項はあるが、従来の樹脂絶縁アルミベースに比べ、耐熱性、放熱性に優れたベース板の開発が期待できる。さらに半導体実装技術における金属と金属の接合は電気的な導通部で成されていたが、接合絶縁を保持した接合技術という新しい展開が考えられる。

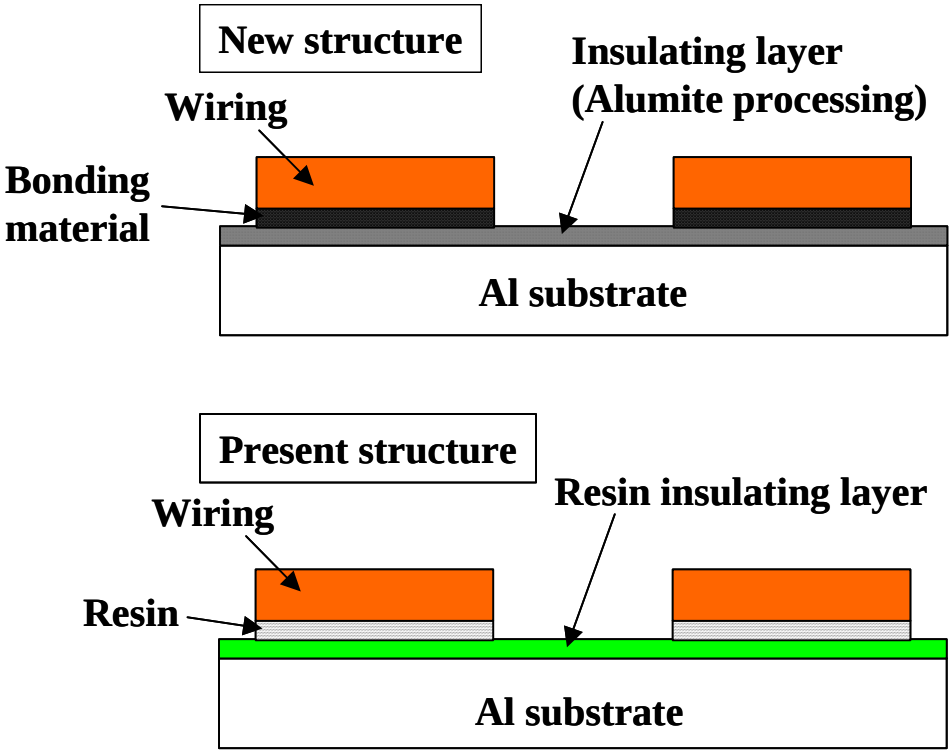


Fig. 7-4　High heat resistance aluminum substrate.

7.4　結言

本章では、本研究で開発した技術を製品に展開する際に考えられる課題、及び展望を考察し、以下の結論を得た。

(1)本接合プロセスのダイボンディングへの適用を考えた場合、加圧の際のチップ損傷を抑える必要があり、さらなる低加圧接合化が課題である。またダイボンディング部の熱ひずみ低減のためには接合温度をさらに低減する必要がある。

(2)低加圧接合の解決手段として、超音波振動アシストによる低加圧化プロセスの適用性を検討した。その結果、この手法を適用すると、0.1MPa の加圧下で接合できることが判った。

(3)接合温度低温化の解決手段としては、Ag ナノ粒子の有機保護被膜材の低短鎖化、酸化銀接合における高い還元性をもつ還元促進剤の選択が考えられる。より低温での接合が達成できれば、有機材料で構成された配線基板への適用にも展開できる。

(4)酸化銀粒子を用いた新規接合法は酸化物材料と接合できることが判った。この特徴を発展させると、例えばアルミナセラミックス上の配線形成、アルミナ多層配線基板の層間配線などへの展開が考えられる。

参考文献

1) 高久拓、岩室憲幸、内田喜之、島田隆一：”磁気エネルギー回生スイッチ用 1200V IGBT モジュール”, 電気学会論文誌 C, Vol.**128**, No.4, pp.677-682 (2008).

2) 上杉勉：”車載用パワーデバイスー低損失・高破壊耐量化技術の展望ー”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.**35**, No.2, pp.3-10 (2000).

3) V. T. Srikar, et.al.：”Micro-Raman Measurement of Bending Stresses in Micromachined Silicon Flexures“ , JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, Vol.**12**, No.6 , pp.779-787(2003)

4) Y. Yasuda, et.al.：”Low temperature bonding technique silver-nanoparticles stabilized by short-chain alkylamine“ , to be submitted.

5) 土師宏、守田俊章、中島英治、吉永日出男：”ワイヤボンディングにおける超音波振動付加の影響”, 日本金属学会誌, Vol.**57**, No.8, pp.884-889 (1993).

第 8 章　本論文の総括

自動車用インバータ装置をはじめ、高温環境で使用される電子装置では、半導体チップ搭載部や各種配線結線部等の金属接合部の耐熱性、放熱性、及び長期信頼性確保が大きな課題であった。こうした背景を踏まえ、本研究では耐熱性と放熱性に優れた高融点 Pb フリー接合技術として Ag ナノ粒子を用いた接合法を検討し、接合材料に適するナノ粒子特性と接合機構を明確化した。また、Ag ナノ粒子技術を発展させた酸化銀を用いた新しい接合技術を提案し、その接合機構を明確にするとともに、接合温度の低温化のための指針を示した。さらに検討したナノ粒子接合技術を Sn や Pb を含有したはんだ材では接合困難な材料との接合性、さらにはパワー半導体モジュール実装技術に適用して熱抵抗特性と接合頼性評価を行い、製品展開を図る際の課題を明確にした。

第 1 章においては本研究の背景と目的について述べた。環境保全、省エネルギー化を配慮し、ハイブリッド自動車（HEV）の開発が活発化しているが、HEV の走行モータを制御するインバータ装置では、小型・高出力化を目的としたエンジン付近への設置、電流容量の増大等に伴う高温環境に対応したインバータ実装技術の開発が必要であった。将来の高効率デバイスとして期待されている SiC は、駆動温度が 250℃以上と Si よりもさらに高温化が予想されているため、従来にはない高温対応実装技術の適用が必要であった。しかし現状では有効な接合用高融点 Pb フリー材料がなく、さらに 2010 年に見直しされる RoHS 指令では、高融点 Pb はんだも規制対象になる可能性があった。そこで融点が 900℃を超える金属材料を、はんだリフロー温度程度の低温で焼結し、相手電極材と金属的な接合ができる新規な接合技術、すなわち金属ナノ粒子接合技術の適用を考え、従来にはない耐熱性、放熱性の実現を目的とした。

第 2 章においては、パワー半導体モジュールを構成する各部材において、高温環境に対する諸課題を示した。そして高温環境に対応した接合技術における開発すべき技術を示した。

第 3 章では、有機保護被膜の材質が異なる 2 種類の Ag ナノ粒子を用いた接合性を検討した。この結果、接合温度はその被膜材の酸化、脱離温度に依存し、接合層中の有機物残渣量は被膜材の被膜量に依存することが判った。このため被膜材の分解

温度が低く、かつ塗布量が少ないほど、低い接合温度で良好な接合が達成できる。さらに相手電極材との接合部界面において、Ag と結晶構造が同じく、格子定数差が小さい Au 電極とはエピタキシャル構成を成し、格子定数差がある Cu 電極とは 5nm 程度の厚さのひずみ層を形成して金属的に接合することを明らかにした。

Ag-Cu 接合において、接合部界面にける Ag、Cu の相互拡散距離は、TEM-EDX 分析からではあるが数 10nm 程度と非常に小さく、さらに従来の Pb-5Sn はんだに比べ、250℃で 1000hr 放置しても接合強度劣化が無いことを明らかにし、高温動作デバイス搭載に対応した接合技術への展開可能性を示した。

有機保護被膜を有したAgナノ粒子接合法は、初期に良好な接合界面を形成し、早期に高い界面強度に達成していると考えられる。接合性の支配的要因は、Ag接合層の焼結状態であると考えられる。強固な接合を得るには、Ag接合層中のボイドの量を軽減させ、より緻密な焼成銀層を得ることが重要であると考えられる。

この有機保護被膜を有した Ag ナノ粒子接合法は、被膜材の分解温度以上の加温が必要であるが、ナノ粒子材の保存性を考慮すると、被膜材はある程度の高温安定性と被膜量が必要になり、このことが低温、低残渣接合化の阻害要因になってしまう可能性が考えられる。さらに接合にはある程度の厚さが必要になり、Ag ナノ粒子材を多く使用する必要があるため、高コストというデメリットが考えられた。

そこで第4章では、高温環境に対応し、かつ低コストな接合技術として、酸化銀(Ag_2O)粒子を用いた新規接合方法を検討した。酸化銀粒子に還元材としてミリスチルアルコールを加え、大気中300℃で2.5MPa加圧を併用することで接合可能であることを示した。酸化銀がアルコールによって還元される際、還元反応熱により還元反応が促進され、さらにin-situで数ナノメートルサイズのAg粒子が生成することを新たに見出し、Agナノ粒子と同様の低温融合、及び接合が達成できることを明らかにした。

相手電極材との接合部界面構造は、有機保護被膜を有したAgナノ粒子接合と同様、Agと結晶構造が同じく、格子定数差が小さいAu電極とはエピタキシャル層を形成して金属的に接合する構造であることも明確にした。還元反応後に高い焼結能力を発揮できるAgナノ粒子を生成できる酸化銀接合材は、焼結接合に用いるにあたり非常に有力な材料であるといえる。

第5章では、第3章、第4章で検討した接合材料、プロセスを用いて半導体チップを

ダイボンドしたパワー半導体モジュールを試作し、放熱性と接合部の長期信頼性について検討した。この結果、半導体モジュールの熱抵抗は、従来のPb-5Snはんだでダイボンディングした半導体モジュールに比べ、20から30%程度低減でき、また信頼性は、従来のPb-5Snはんだでダイボンディングした半導体モジュールと同等であることを明示した。半導体チップ搭載部は、繰り返し熱応力の付加に対して充分な耐性を持つことが、長期信頼性確保のためには必要不可欠であるが、本研究で取組んだナノ粒子接合技術は、現行の高融点はんだ材と同等の信頼性を確保できることが判った。加圧法や加熱プロセスなど、ダイボンディングに適した最適プロセスの検討が別途必要であるが、高耐熱と高放熱を有し、長期信頼性も確保できる接合技術として、本技術は充分に適応でき得ると考えられる。

第6章は、第4章で得られた知見を基に、酸化銀マイクロ粒子を用いた難接合材との接合について検討した。従来のPb-Sn系高融点はんだでは接合不可能なAl、SUS、Ti、さらには半導体デバイス材料であるSi、SiCと接合できることが判った。その接合界面構造は、初期段階からAl、SUS、Ti、Si、SiCの表面に形成していたと考えられる酸化物層を介して焼結銀と接合しており、酸化物膜を除去して接合する従来方法とは異なった接合機構であることを明らかにした。アルコールによる酸化銀還元反応時の発熱を実測したところ、700℃を超える発熱を伴うことが判った。この高い反応熱の発生により、酸化物層との接合が可能になったと考えられる。

第 7 章は、実用化に向けた課題と展望を述べた。考えられる課題として、低温接合化と低加圧接合化を挙げた。接合温度低温化の解決手段としては、有機保護膜の低短鎖化、高い還元性をもつ促進剤の選択が考えられる。より低温での接合が達成できれば、有機材料で構成された配線基板への適用にも展開できる。一方、低加圧接合の解決手段として、超音波振動アシストによる低加圧化プロセスを挙げた。この手法を適用すると、0.1MPa の加圧で接合できることが判った。こうしたプロセスを併用することで、本接合技術の産業面への展開は充分に可能である。

さらに半導体チップ搭載以外への展開として、アルミベース絶縁配線基板を挙げた。これはアルミ板表面をアルマイト処理して絶縁層とし、ここに酸化銀接合材を用いて配線を接合した構造の基板であり、従来の樹脂絶縁アルミベースに比べ、耐熱性、放熱性に優れたベース板の開発が期待できる。さらに接合絶縁を保持した接合技術とい

う新しい展開が考えられることを述べた。

以上、本章では Ag ナノ粒子、及び酸化銀を用いた接合機構と、その放熱特性、接合信頼性、及び本技術を用いた実用化への指針を総括した。

謝辞

本研究論文は大阪大学大学院工学研究科　廣瀬明夫教授のご指導でまとめることができました。本論文の構想から査読まで詳細なご指導と長期にわたるご鞭撻を賜りましたことに厚く御礼申し上げます。

大阪大学名誉教授で現福井工業大学工学部　小林紘二郎教授には本研究の取組初期段階におきまして、広範囲にわたる有意義な助言とご指導を頂きました。また本論文をまとめるにあたり、大阪大学大学院工学研究科　藤本公三教授、上西啓介教授には有益なご教示とご討論を頂きました。さらに大阪大学大学院工学研究科　小椋智博士には有益なご討論を頂きました。ここに大学関係各位に深甚なる感謝の意を表します。

本研究は著者が株式会社日立製作所材料研究所に在職のまま大阪大学大学院博士課程に入学し、遂行したものである。株式会社日立製作所材料研究所電子材料研究部　山田真治部長、宝蔵寺裕之前ユニットリーダ、石井利昭ユニットリーダには、本研究の機会を与えて頂くとともに、ご指導、ご討論、およびご援助頂きました。謹んで御礼申し上げます。

本研究の遂行に際し、議論、実験等にご協力頂きました株式会社日立製作所材料研究所　保田雄亮氏、井出英一博士、小角博義氏、株式会社日立製作所オートモーティブシステムグループ　小野瀬保夫氏、日立協和エンジニアリング株式会社　宮本博光氏、千葉雅弘氏、藤田雅典氏、小溝隆人氏、大阪大学大学院工学研究科学生の山口拓人氏（現在、株式会社日立製作所）、安形真治氏（現在、三井物産）、赤田裕亮氏（現在、株式会社東芝）、吉田将希氏、巽裕明氏、武田直也氏、小中洋輔氏、小西貴也氏には、ここに特記して感謝の意を表します。

最後に本論文作成において、ほとんど家族の一員として然るべき役割を果たさない著者を忍耐強く静かに見守り、また、支障なく研究生活が送れるよう著者の健康に常に留意してくれた家族に心から感謝します。妻　真由美ありがとう。

本論文に関連する発表論文

1．　学術雑誌論文

1) Yusuke Akada, Hiroaki Tastumi, Takuto Yamaguchi, Akio Hirose, Toshiaki Morita and Eiichi Ide：”Interfacial Boding Mechanism Using Silver Metallo-Organic Nanoparticles to Bulk Metals and Observation of Sintering Behavior”, Materials Transactions, Vol.**49**, No.7 , pp.1537-1545(2008).

2) Toshiaki MORITA, Eiichi IDE, Yusuke YASUDA, Akio HIROSE, and Kojiro KOBAYASHI：”Study of Bonding Technology Using Silver Nanoparticles”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.**47**, No.8 , pp.6615-6622(2008).

3) Toshiaki Morita, Yusuke Yasuda, Eiichi Ide, Yusuke Akada and Akio Hirose：”Bonding Technique Using Micro-Scaled Silver-Oxide Particles for In-Situ Formation of Silver Nanoparticles”, Materials Transactions, Vol.**49**, No.12 , pp.2875-2880(2008).

4) Toshiaki Morita, Yusuke Yasuda, Eiichi Ide and Akio Hirose：”Direct Bonding to Aluminum with Silver-oxide Microparticles”, Materials Transactions, Vol.**50**, No.1 (2009).

2．　国内学会論文

1) 赤田裕亮、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”, 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, pp.179-184(2008).

2) 守田俊章、井出英一、保田雄亮、赤田裕亮、廣瀬明夫：”酸化銀粒子を用いた接合技術”, 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, pp.185-190(2008).