

酸化物還元反応を利用した低温焼結接合

廣瀬 明夫*

研究ノート

Low-Temperature Sintering Bonding through Reduction of Metal Oxides

Key Words : Nanoparticles, Reduction reaction, Metal oxides, Sinter bonding, Electronics assembly



はじめに

金属粒子を接合材料として用いた焼結接合において、粒子径を小さくすると焼結温度が低下し低温での接合が可能となる。特に、粒径がナノサイズになると、焼結温度が著しく低下するため、筆者らは高温はんだ代替接合プロセスとして、銀ナノ粒子を接合材料として用いる低温焼結接合プロセスを提案した^{1, 2)}。本接合法では、概ね 300°C 以下の接合温度で接合可能であり、接合後は銀の融点まで溶融しない接合部が形成できるので、エレクトロニクス分野において、パワー半導体実装への適用を初めとして、従来のはんだ接合に替わる耐熱接合技術としての応用が期待されており、積極的な研究開発が行われ、一部では実用化もされている。一方で、ナノ粒子は一般に高価であり、はんだ接合の代替として用いる場合にコストの面で課題がある。この問題を解決するために、酸化銀粒子を有機溶剤によって低温で還元して、銀ナノ粒子を接合過程でその場生成して即座に焼結接合する、より簡便で低コストの酸化銀ペーストを用いたプロセスを提案した。本プロセスは、金属だけでなくセラミックスの接合にも適用可能である。また、さらに安定な接合部を得る為に酸化銅ペーストを用いた接合法も開発している。本稿では、これらの酸化物還元反応を利用した接合技術を筆者らの研究を中心に紹介する。

酸化銀ペーストを用いた接合プロセス

酸化銀は平衡状態では 160°C 以上で自発的に還元して銀になるが、連続的に加熱した場合は、その還元には、より高温までの加熱を要する。そこで、酸化銀に還元性の溶剤を添加すると、酸化銀の還元反応を促進することができる。還元された酸化銀からはナノスケールの銀が析出し、これが即座に焼結するので、酸化銀と還元溶剤を混合したペーストを接合材料として用いることで、低温で酸化銀の還元反応を誘起し、その場生成した銀ナノ粒子によって焼結接合が実現できる^{3), 4)}。図1にこのような酸化銀還元反応を利用したナノ粒子その場生成による接合過程を模式的に示している。酸化銀粒子と還元剤を混合したペーストを被接合材料間に供給して、一定の圧力で加圧しながら還元温度以上に加熱すると酸化銀粒子が還元されて銀ナノ粒子が生成する。生成した銀ナノ粒子は有機保護層を有しないため、即座に粒子同士が焼結するとともに被接合材とも接合して接合が達成される。

酸化銀ペーストを用いた金属の接合

本接合プロセスを用いて、金、銀、銅の良好な接合が可能である。図2は金めっき試料を接合した場合の、接合界面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。還元反応により生成したナノ粒子は接合界面で焼結して被接合材とも接合している。透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると焼結した銀と金は整合して原子レベルで接合していることが分かっている³⁾。接合強度は引張試験で約 60 MPa が得られており、従来のはんだ接合に比べて十分に高い強度である。ここで、電極材料に用いられるアルミニウムは銀ナノ粒子では直接接合は困難であることが分かっているが²⁾、酸化銀ペーストを用いることで接合が可能である⁵⁾。この場合、焼結銀層とアルミニウムとの界



* Akio HIROSE

1956年6月生まれ
大阪大学 大学院工学研究科 溶接工学
専攻 修士課程修了 (1981年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科マテ
リアル生産科学専攻生産科学コース
教授 工学博士
溶接・接合工学、材料加工
TEL : 06-6879-7539
FAX : 06-6879-7570
E-mail : hirose@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

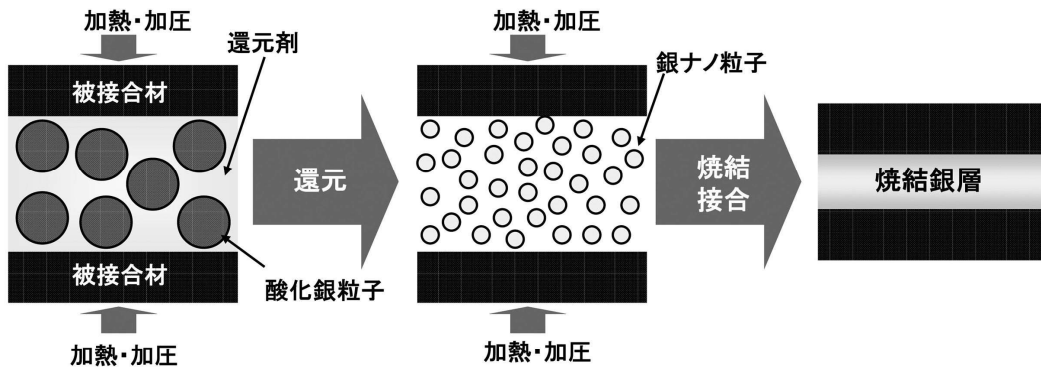


図1 酸化銀還元反応を利用したナノ粒子その場生成による低温焼結接合プロセス

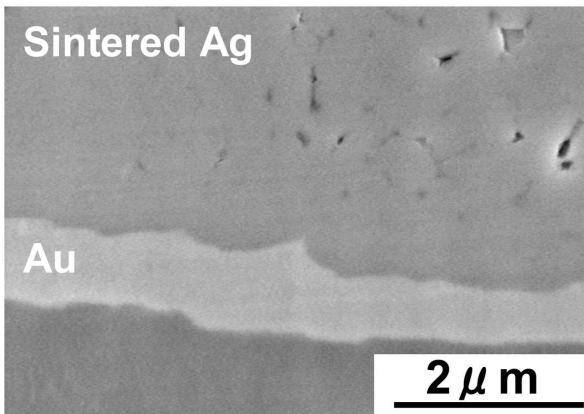


図2 酸化銀ペーストを用いた金メッキ銅の接合界面

面をTEM観察すると、10～20nm程度の薄い酸化皮膜が存在していることが分かった⁶⁾。これは、アルミニウムの酸化皮膜と考えられ、接合前にアルミニウム表面に存在した自然酸化皮膜が残留したものと推察される。すなわち、酸化銀ペーストを用いたアルミニウムの接合は、アルミニウムの酸化皮膜を介して達成されていると考えられる。このことから、酸化銀還元によって生成した銀ナノ粒子は、酸化アルミニウム（アルミナ）に焼結接合できることが分かった。この知見から本接合法をアルミナセラミックスへ適用できる可能性が示唆される。これについては次項で述べる。

酸化銀ペーストを用いたセラミックスの接合

金属とアルミナなどのセラミックスの接合は、現状ではメタライジング法や活性金属ろう付けなどが用いられているが、高温への加熱や表面処理工程など接合プロセスとして課題がある。酸化銀ペーストを用いた接合プロセスがセラミックスの接合に適用

できれば、比較的低温で簡便な接合プロセスとして有効性が高いと考えられる。そこで、アルミナセラミックスと金めっき銅試料を酸化銀ペーストを用いて、接合温度、加圧力を変化させて接合し、その継手せん断強度を評価した^{7, 8)}。その結果を図3に示す⁷⁾。300℃以上の接合温度で、接合が達成され、接合温度および加圧力が高くなるほど継手強度が向上した。また、接合温度500℃で加圧力10MPa以上の条件では、せん断試験時にアルミナ中で破断する継手が得られた。図4に接合温度500℃で加圧力15MPaの条件で接合した継手の断面を示す。緻密な銀焼結層を介して、アルミナセラミックスと金め

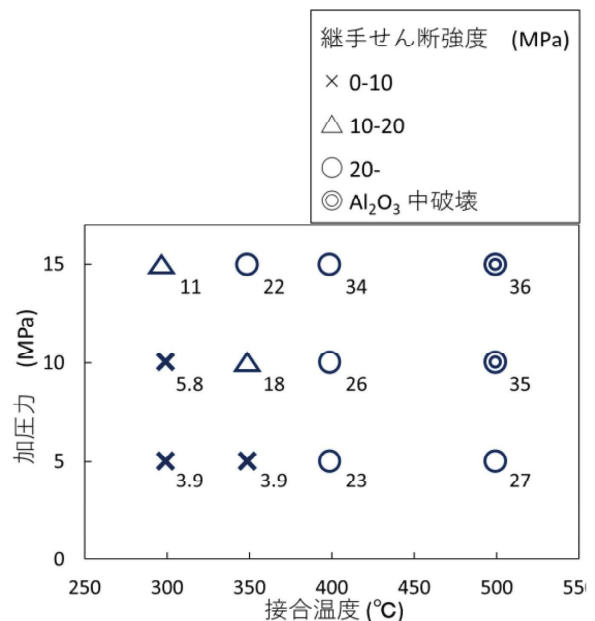


図3 酸化銀ペーストを用いて接合した金めっき銅とアルミナの接合継手のせん断強度に及ぼす接合温度と加圧力の影響

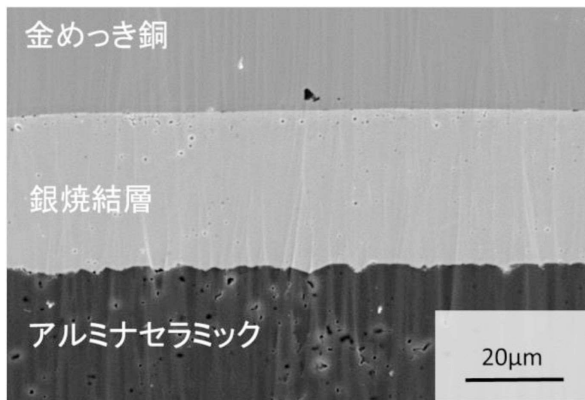


図4 酸化銀ペーストを用いた金メッキ銅とアルミナの接合部断面

つき銅試料が良好に接合されている。アルミナと銀との接合機構については、還元過程で生成する銀イオンがアルミナの酸素と結合することで接合が達成されると考えている⁸⁾。現在、その他のセラミックスとして、AIN⁹⁾、SiC、SiO₂¹⁰⁾の他Si¹⁰⁾についても酸化銀ペーストで接合が可能であることが分かっている。

酸化銅ペーストを用いた金属の接合

酸化銀ペーストを用いた接合では、接合層は銀焼結層となる為に用途によっては信頼性の面が懸念される場合がある。そこで酸化銅を溶剤で還元して銅ナノ粒子をその場生成して焼結接合する酸化銅ペースト接合法の開発も行っている。酸化銅は酸化銀より安価であることも本接合法のメリットとなる。酸化銅はポリエチレングリコール1000を還元溶剤として用いることで、300℃程度で還元して銅ナノ粒子を生成することが分かった¹¹⁾。このように生成した銅ナノ粒子が焼結することで、接合温度300℃以上で、銅焼結層を介した接合が可能となった¹¹⁾。特に銅との接合性は良好であり、メッキを用いない銅の直接接合で、はんだ接合強度を超える高強度の継手が達成されている¹¹⁾。銅焼結層は銀焼結層より耐熱性が高くまたイオンマイグレーション耐性も有する為に、より信頼性の高い継手の実現できると考えられる。

おわりに

酸化物還元反応を用いた接合技術は、従来とは全く異なる接合機構による接合法であり、金属だけでなく非金属の接合にも適用できることから、今後、幅広い分野での適用が期待される。さらに適用範囲の拡大を目指したプロセス開発を行うとともに、接合機構の詳細な解明も進めていきたい。

参考文献

- 1) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, *Acta Mater.*, 53 (2005), 2385-2393.
- 2) 廣瀬明夫：電子情報通信学会論文集，J95-C (2012)，245-253.
- 3) A. Hirose, H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morita, *J. Physics: Conference Series (JPCS)*, Vol.165 (2009) 012074.
- 4) T. Ito, T. Ogura and A. Hirose, *J. Electro. Mater.*, 41 (2012), 2573-2579.
- 5) T. Ogura, S. Takata, M. Takahashi, A. Hirose, *Mater. Trans.* 56 (2015), 1030-1036.
- 6) 高田慎也，小椋智，廣瀬明夫：第19回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集，19 (2013)，83-88.
- 7) 浅間晃司，小椋智，佐野智一，廣瀬明夫，第21回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集，21 (2015)，69-74.
- 8) K. Asama, T. Matsuda, T. Ogura, T. Sano, M. Takahashi and A. Hirose, *Mater. Sci. Eng. A*, 702 (2017), 398-405.
- 9) 本山啓太，佐野智一，廣瀬明夫，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論文集，22 (2016)，93-96.
- 10) 伊波康太，松田朋己，佐野智一，廣瀬明夫，第23回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集，23 (2018)，187-192.
- 11) T. Yao, T. Matsuda, T. Sano, C. Morikawa, A. Ohbuchi, H. Yashiro and A. Hirose *J. Electro. Mater.*, 47 (2018), 2193-2197.