

# 銀ナノ粒子を用いた高温対応鉛フリー接合プロセス†

井出 英一\* 廣瀬 明夫\*\* 小林 紘二郎\*\*

## Lead-Free Bonding Process Using Ag Nanoparticles for High Temperature Packaging

by

Eiichi IDE\*, Akio HIROSE\*\* and Kojiro F. KOBAYASHI\*\*

We have proposed a novel bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles with average particle size of around 11 nm, which can be alternative to lead-rich high melting point solders. The influences of bonding parameters on the bondability of Cu-to-Cu joints were examined based on the measurement of the shear strength of the joints and the observation of fracture surfaces and cross-sectional microstructures. The joints using Ag metallo-organic nanoparticles had strength ranging from 10MPa to 50MPa depending on bonding conditions. From the results, the bonding conditions providing the joint strength equivalent to those using the lead-rich high melting point solders were proposed.

**Key words :** Nanoparticle, Bonding to Cu, Lead-free high melting point solder, Sintering, Shear strength

### 1 緒 言

近年、ITの発展に伴う高度情報化社会の構築が急ピッチで進められている。その一方で、様々な産業分野において地球環境保全の意識が高まっている。そのような中、エレクトロニクス実装において主として用いられているはんだ材に対して、鉛を使用しないはんだ、いわゆる鉛フリーはんだの開発がなされてきた。そして、従来からパッケージ実装に用いられてきたSn-Pb共晶はんだ（低中温はんだ）の代替については、Sn-Ag系<sup>1)</sup>やSn-Zn系<sup>2)</sup>といった多くの候補材が挙げられ実用化に至るまでになった。一方、パッケージ内実装に用いられる鉛を大量に含む高温はんだ（Pb ≧ 85%を含むPb-Snはんだ）については、特定有害物質使用制限指令（Restriction of Hazardous Substances, RoHS）においても例外の一つとして定められているように、鉛フリー化は困難となっている。<sup>3)</sup>その背景には、高温はんだを用いて得られる接合部が低中温はんだによるパッケージ実装時に溶融しない特性が要求されることにある。<sup>4)</sup>これまでに、高温はんだに求められる溶融特性に注目した代替材の開発<sup>5), 6)</sup>がなされているが、いずれも機械的特性に劣るために、未だ実用化までのハードルが高く、その開発も厳しい状況となっている。しかしながら、将来的には高温はんだに対しても、鉛フリー化を実現することは環境保全の立場からは重要であるといえる。

このような現状に対し、筆者らは高温はんだ自体を開発するのではなく、その代替プロセスとして、ナノ粒子の有する多大な表面エネルギー<sup>7)</sup>と低温焼成機能<sup>8)</sup>を利用した新しい接合プロセスを提案している。<sup>9)</sup>本研究で用

いる銀ナノ粒子は、化学的に合成された有機-銀複合ナノ粒子であり、<sup>10)</sup>銀ナノ粒子の表面を有機物が被覆した形態となっている。そして、有機-銀複合ナノ粒子を用いた接合法とは、加熱によりナノ粒子を被覆する有機殻を除去し、上記のナノ粒子の性質を発現させ、低温で接合が可能となる手法である。すなわち、本接合法の特長として、接合温度573K程度で接合が可能であり、接合後接合部を金属銀と同等にまで高融点化できることが挙げられる。このように、本接合プロセスは、高温はんだに求められる溶融特性を有しており、高温対応鉛フリー実装への適用が期待できる。

本稿では、エレクトロニクス実装で主として用いられるCuとの接合性に及ぼす接合パラメータの影響を調査するために、接合温度・保持時間・加圧力をそれぞれ変化させ、銀ナノ粒子を用いたCu円板型継手作製を行った。そして、継手のせん断強度の測定、組織観察、破面観察を行うことにより、接合パラメータと接合強度・接合部組織との関係を系統的に調査した。また、現行の高温はんだを用いたCu円板型継手のせん断強度を測定し、これに匹敵する継手せん断強度が得られる接合条件の提示を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 供試材

**2.1.1 銀ナノ粒子** 有機-銀複合ナノ粒子をFig. 1, その模式図をFig. 2に、銀ナノ粒子のサイズ分布をFig. 3にそれぞれ示す。Fig. 3に示すように、銀ナノ粒子の平均粒径は11nm程度である。また、Fig. 2に示すように、有機-銀複合ナノ粒子を構成する有機物は、銀ナノ粒子

† 原稿受理 平成17年1月14日 Received Jun. 14, 2005

\* 大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Manufacturing Sci., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamada-oka, Suita, 565-0871

\*\* 正会員 大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Manufacturing Sci., Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamada-oka, Suita, 565-0871

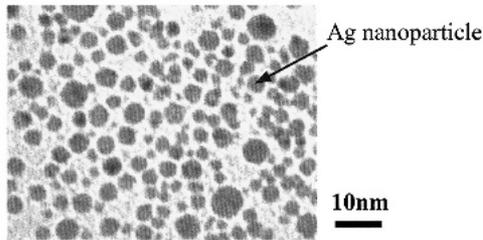


Fig. 1. TEM image of Ag nanoparticles.

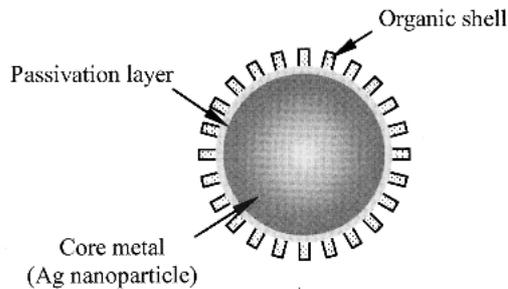


Fig. 2. Schematic view of Ag nanoparticle.

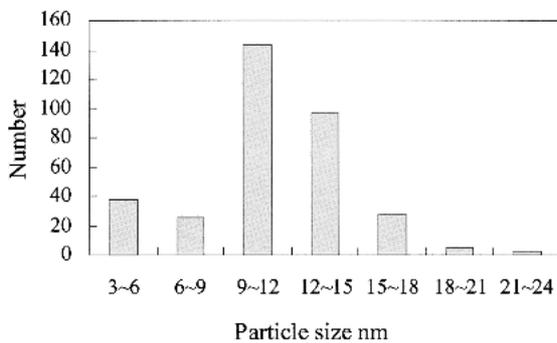


Fig. 3. Distribution of particle size.

の表面を被覆した形態となっており、両者の化学的な結合がナノ粒子の自己凝集<sup>11)</sup>を防止する保護層として機能している。また、この有機-銀複合ナノ粒子に対し、有機溶媒を付与することでペースト化を行い、接合材として用いた。

**2・1・2 鉛はんだ** 現行で主として用いられている高温はんだとしてPb-5Sn, Pb-10Sn はんだ箔 ( $\phi=5\text{mm}$ ,  $t=50\mu\text{m}$ ) を比較材としてそれぞれ用いた。

**2・1・3 試験片** 試験片にはCu円板型試験片<sup>12)</sup>(無酸素銅)を用いた。試験片の形状をFig. 4に示す(JIS Z 3198-5 準拠)。また、その表面処理として、エメリー紙2000番、続いて粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨を行い、その後300sアセトン浴で超音波洗浄を行った。つづいて、接合直前に希塩酸中で60s洗浄後、蒸留水、アセトンですすぎ洗いを行った。

## 2・2 接合実験法

無加圧条件下の接合として、接合温度 $300^\circ\text{C}$ 、保持時間300sで電気炉により大気中で接合を行った。次に、接合パラメータの影響を評価するための接合継手作製には、赤外線加熱炉を用いた。加圧には試料に直接荷重を付与し、温度制御については、試験片の上端に熱電対をパー

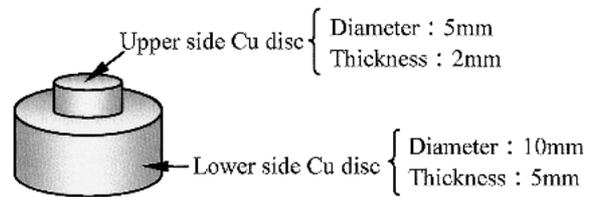


Fig. 4. Shape of specimen.

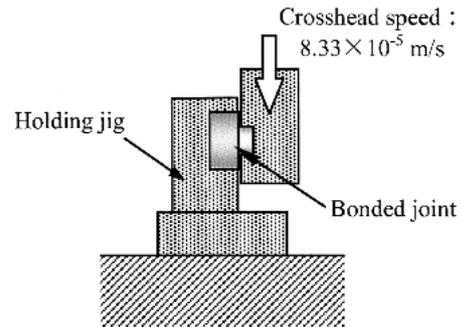


Fig. 5. The illustration of shearing test.

カッション溶接により設置し、ダミー試験片を用いて界面温度と上端温度の補正を行うことにより、試験片加熱速度を $1^\circ\text{C}/\text{s}$ と一定にすることを可能とした。接合条件としては、接合温度533, 553, 573K、保持時間150, 300, 600s、加圧力1, 2.5, 5, 7.5MPaとそれぞれ変化させ大気中での接合を行った。

次に、はんだ材についてはフラックスを塗布し、予熱( $150^\circ\text{C}$ , 60s)、接合ピーク温度(Pb-10Sn はんだ: $300^\circ\text{C}$ , Pb-5Sn はんだ: $320^\circ\text{C}$ )で、160s保持し大気中での接合を行った。

## 2・3 組織観察法

接合部断面観察、波長分散型X線分析装置を装備した電子線微小部分分析装置(以下:EPMA, Electron Probe Micro Analyzer)を用いて、組織観察ならびに定量分析を行った。また、破面観察には、走査型電子顕微鏡(以下:SEM, Scanning Electron Microscope)を用い、その際の組織の同定にはEDX分析(Energy Dispersion X-ray analysis)を行った。

## 2・4 せん断試験

Cu円板型接合継手について、ボルネジ方式材料試験機を用いてせん断試験(負荷速度 $8.33 \times 10^{-5}\text{m}/\text{s}$ ,  $n=3$ )を行い、室温大気中での純粋せん断応力下での接合部強度を測定した。その構成をFig. 5に示す。

## 3 結果と考察

### 3・1 無加圧条件下での接合

接合時に加圧を付与することがCuとの接合性に及ぼす効果を評価するため、無加圧条件下でCu円板型継手の作製を行った。Fig. 6にCu/Ag界面のミクロ組織に示す。図中の暗灰色にコントラストされたCuと明灰色にコントラストされたAgとの界面において、広範囲にわたり空隙の存在が認められた。また、焼成銀層中において黒くコントラストされた相については、定量分析結果からCとAgが検出されたことから、有機殻が除去さ

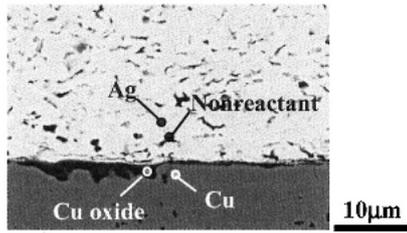


Fig. 6. BE image of microstructure of Cu/Ag interface.

れていない未反応有機-銀複合ナノ粒子（以下：未反応物）であると考えられた。

次に、同条件の継手強度を測定したところ、これらの接合欠陥を反映して、約2MPaという低い強度を呈した。Fig. 7に破面観察結果を示す。（以下、すべての破面観察像の上側破面については反転像で示している。）SEMを用いた破面観察の結果、無加圧での接合継手の破断モードについては、Fig. 8に示す界面破壊とFig. 9に示す銀中破壊から構成されることがわかった。また、これら両破面上の焼成銀形状は粒状を呈し、破壊過程での変形の痕跡が認められないことから、Cu/Ag界面強度、焼成銀強度がともに低いことが示唆された。この主な原因として、接合材中の有機成分の蒸発に起因するガスの発生により、焼成過程でのAgとCu基板との接触が絶たれるこ

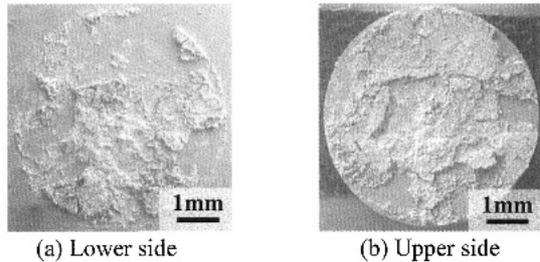


Fig. 7. SE images of general views of fracture surface.

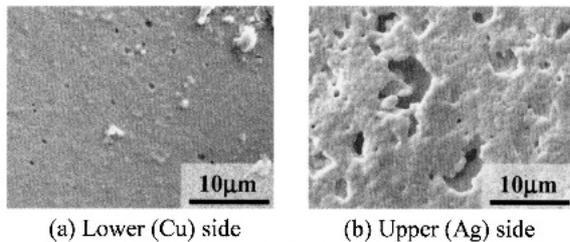


Fig. 8. SE images of fracture surface at Ag/Cu interface.

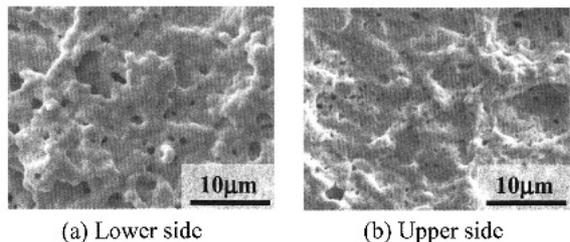


Fig. 9. SE images of fracture surface in Ag layer.

とが予想される。以上のことから、強度の改善のために、ガスの内圧以上の加圧付与が必要であると考えられる。

### 3・2 接合部強度に及ぼす接合パラメータの影響

Fig. 10に各保持時間における接合温度と加圧力と継手せん断強度との関係を示す。また、各強度の値は $n = 3$ の平均である。今回条件を振った保持時間の範囲では、保持時間の増加による継手強度への影響は認められなかった。このことから、150sの時点で銀の焼成が完了していることが示唆される。次に、加圧力の上昇が継手強度に及ぼす影響については、いずれの保持時間・接合温度においても、明らかに継手強度の向上に寄与していることがわかる。これについては、接合時加圧を付与することにより、接合層の緻密化が行われるためであると考えられる。接合後の接合層厚さの接合前塗布厚さに対する割合を測定した結果、無加圧の際はほとんど変化しないのに対し、加圧力が1MPaの時は約40%、5MPaの時は約25%と加圧力の上昇により減少していた。

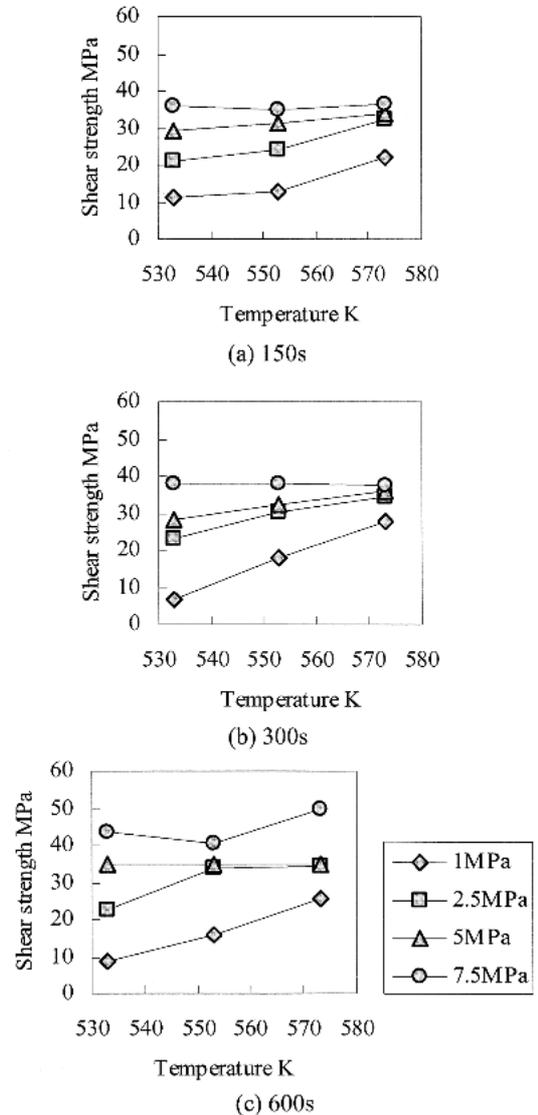


Fig. 10. Average shear strengths of Cu/Cu joints using Ag nanoparticles with varying pressure and bonding temperature in holding time of (a) 150, (b) 300 or (c) 600s.

最後に、接合温度の上昇が継手強度に及ぼす影響については、付与する加圧力の大きさにより違いが見られた。加圧力 1MPa と低い場合には、接合温度を上昇させることにより、継手強度が大きく向上する傾向があるのに対し、加圧力が 7.5MPa と大きい場合には、接合温度による継手強度の差異はほとんど認められなくなった。このように、銀ナノ粒子を用いた Cu との接合において、接合温度と加圧力が接合強度に影響を及ぼす接合パラメータであることがわかった。

### 3・3 接合部組織に及ぼす接合パラメータの影響

各接合パラメータが接合部組織に及ぼす影響を調査するため、各接合条件の接合部組織の観察を行った。まず、保持時間が焼成銀接合層に及ぼす影響については、Fig. 10の結果を反映して大きな違いは認められなかった。Fig. 11に接合温度 533K、Fig. 12に接合温度 573Kで、保持時間 150sの加圧力 1, 5MPa で作製した継手の接合部組織の反射電子像をそれぞれ示す。まず、接合温度が継手組織に及ぼす影響については、焼成銀層に大きな違いは認められなかったが、加圧力が 1MPa と低い場合には、Fig. 11 (a)に示すように、接合温度 533Kの接合継手の Cu/Ag 界面に局所的に空隙が存在していた。一方、接合温度 573Kの接合継手には、このような欠陥の存在は認められなかった。このことから、加圧力が 1MPa と低い場合には、接合温度の上昇により、銀ナノ粒子と Cu との接合性が向上することが示唆される。よって、加圧力が低い場合には接合温度を上昇させることにより、継手強度の向上を図れることがわかる。

次に、加圧力が継手組織に及ぼす影響については、加

圧を付与することで、Fig. 6の無加圧の場合に見られた、未反応物や Cu 酸化物などの接合欠陥は消失していた。また、さらに付与する加圧力が上昇することで、いずれの接合温度・保持時間においても、焼成銀層の緻密化が行われており、さらに、焼成銀層中のサブミクロン程度のボイドが減少していた。また、接合温度 533K・加圧力 1MPa において存在した欠陥は、加圧力 5MPa の継手組織には認められなかった。よって、加圧力の上昇は焼成銀層の強度の向上とともに、Cu/Ag 界面強度をも向上させると考えられる。また、接合温度が低い場合に、特に大きな接合性に対する向上効果をあらわすと考えられる。

### 3・4 破壊形態に及ぼす接合パラメータの影響

破壊形態に及ぼす各接合パラメータの影響を調査するため、各接合条件により作製した接合継手のせん断試験後の破面観察を行った。また、保持時間の破壊形態に及ぼす影響については、強度結果や接合部組織を反映して、大きな変化は認められなかった。

接合温度が破壊形態に及ぼす影響については、付与した加圧力の大きさにより違いが認められた。Fig. 13に保持時間 5min、加圧力 1MPa における各接合温度の破面全体の SEM 像をそれぞれ示す（破面観察像の上側は水平方向に反転している。）。いずれの接合温度においても、破壊は主として Cu/Ag 接合界面において生じている様相を呈していた。白くコントラストされた Area A については、Fig. 14に示すように、両側の Ag は伸長し塑性変形した痕跡が認められるのに対し、Area Bについては、前者のような痕跡は認められず、Fig. 8の無加圧下

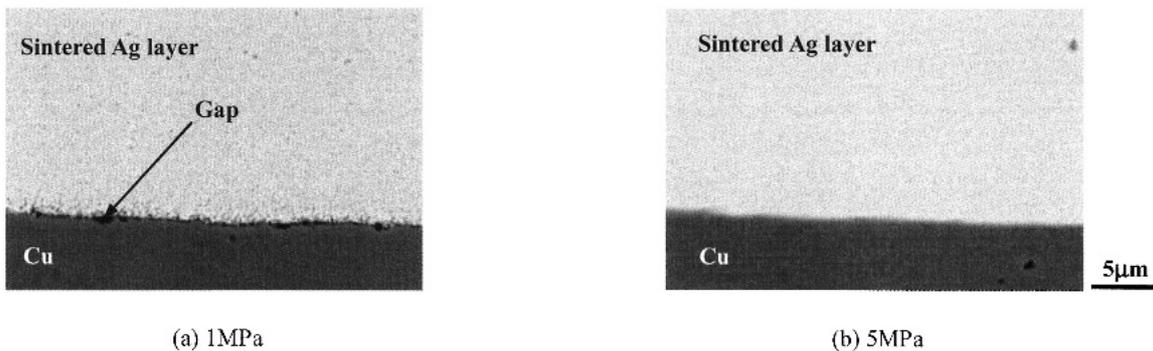


Fig. 11. BE images of Cu/Ag interface in the joints bonded at 533K for 150s.

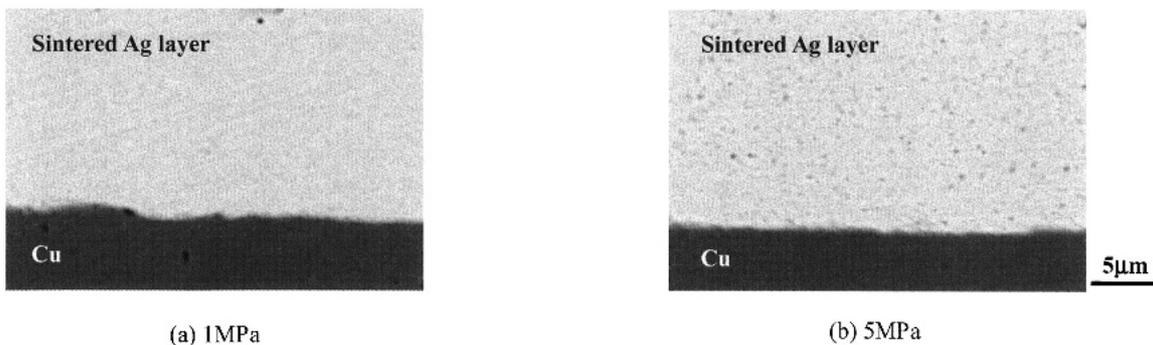


Fig. 12. BE images of Cu/Ag interface in the joints bonded at 573K for 150s.

で接合した継手破面と同様に、脆弱な破壊形態を呈していた。よって、この領域は未接合領域であると考えられる。また、Fig. 13 に示されるように、接合温度の上昇とともにこの領域は減少しており、加圧力が低い場合、接合温度の上昇により未接合領域が減少し継手強度が向上することが示される。加圧力が破壊形態に及ぼす影響については、加圧力が低い場合には上記のように、破壊モードはCu/Ag界面であったのに対し、加圧力が上昇するにつれ、破壊モードは焼成銀中へと移行する傾向が認められた。このように、加圧力の上昇により、特にCu/Ag界面強度が上昇することが示される。

### 3・5 高温はんだとの比較

以上、本接合プロセスに対して、Cuとの接合性に影響を及ぼす接合パラメータは、今回行った接合条件範囲では、接合温度と加圧力であり、それらは補完的に作用することが明らかとなった。さらに、低加圧で接合を行う場合には接合温度の上昇、低温下で接合を行う場合には加圧力の上昇が継手強度の向上に効果的であることがわかった。最後に、今回行った接合条件に対して、せん断強度の観点から、現行の高温はんだの代替として適用可能な接合条件範囲の検証を行う。また、Pb-5Sn、Pb-10Sn はんだを用いて接合を行った継手の平均せん断強度 ( $n=3$ ) は、それぞれ 18, 30MPa である。

まず、現行の主な高温はんだである Pb-5Sn はんだに対しては、Fig. 10 の強度測定結果より、接合温度 533, 553K では、加圧力 2.5MPa 以上、573K では加圧力 1MPa

以上という接合条件が相当し、適用可能な範囲は広範囲にわたって存在することがわかる。一方、前者より高い強度を有する Pb-10Sn はんだに対しては、接合温度 533K では、加圧力 5MPa 程度以上、553, 573K では、加圧力 2.5MPa 程度以上という接合条件で接合を行えば、Pb-10Sn はんだを用いた接合継手に匹敵する、あるいは上回る強度が得られることがわかる。以上より、本接合プロセスは、現行の高温はんだである鉛はんだを上回るせん断強度を有しており、さらに接合部が緻密な金属銀のみで構成されることにより、熱・電気伝導性に加え、耐熱性に優れた継手特性が期待できる。よって、高温対応鉛フリー実装への適用が期待できる。

### 4 結 言

以下に本研究により得られた知見を記す。

- (1) 保持時間の増加がCuとの接合性に及ぼす影響については、大きな影響は見られなかった。
- (2) 接合温度の影響は低加圧側に現れ、接合温度の上昇にともない、未接合領域が減少し、Cu/Ag界面強度が上昇することで継手強度が向上した。
- (3) 加圧力の上昇はCu/Ag界面強度の向上ならびに、焼成銀緻密化による強度上昇を促し、継手せん断強度を向上させることを明らかとした。
- (4) 現行の高温はんだである Pb-5Sn はんだおよび Pb-10Sn はんだに匹敵する継手強度を得るための接合条件範囲を提示した。

本研究の一部は、21世紀COEプログラム「構造・機

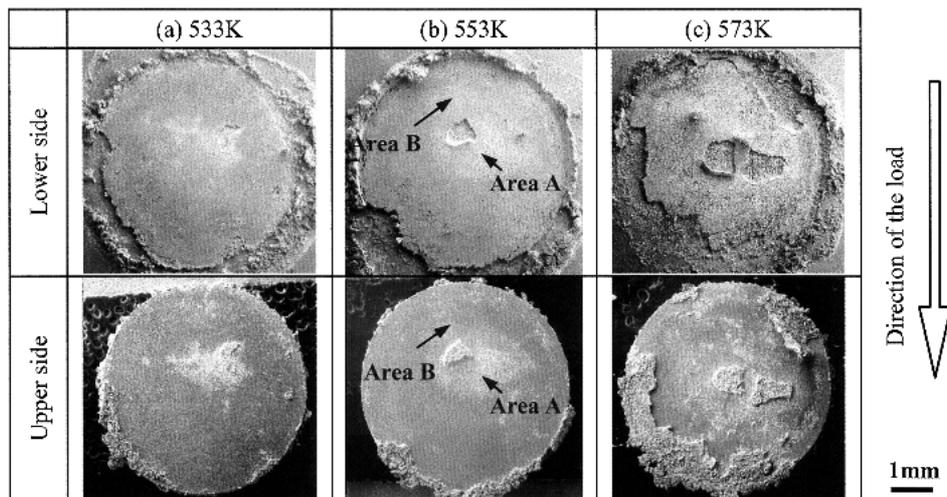


Fig. 13. SE images of general views of fracture surface. (Holding time : 300s, pressure : 1MPa).

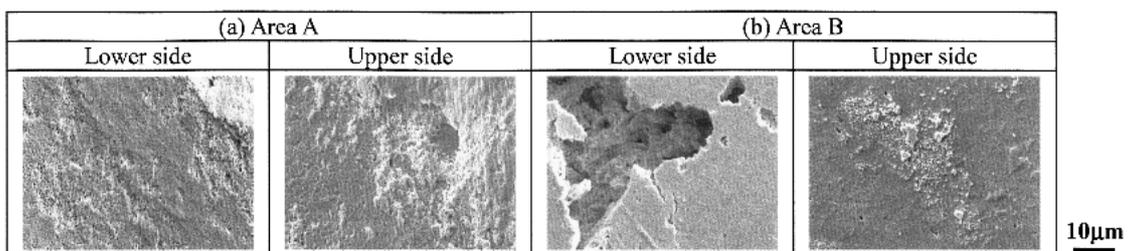


Fig. 14. SE images of area A and B (Higher magnification of Fig. 14).

能先進材料デザイン研究拠点の形成」において行われたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Hirose, T. Fujii, T. Imamura and K. F. Kobayashi, *Mater. Trans.*, **42**, 794 (2001).
- 2) 柳川博人, 今村武史, 井出英一, 廣瀬明夫, 小林絃二郎, *エレクトロニクス実装学会誌*, **7**, 47 (2004).
- 3) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだ付け技術”(2001) 工業調査会.
- 4) 井出英一, 今村武史, 柳川博人, 廣瀬明夫, 小林絃二郎, *Pro. of the 12th Sympo. on Microelectro.*, 143 (2002).
- 5) 清水寿一, 石川治男, 大沼郁雄, 石田清仁, *Pro. of the 5th Sympo. on Microjoining and Assembly Tech. in Electro.*, 305 (1999).
- 6) J. N. Lalena, N. F. Dean and M. W. Welsler, *J. of Electro. Mater.*, **31**, 1244 (2002).
- 7) G. L. Allen, W. W. Gile and W. A. Jesser, *Acta Mater.*, **28**, 1695 (1980).
- 8) J. R. Groza and R. J. Dowding, **7**, 749 (1996).
- 9) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi, *Acta Mater.*, **53**, 2385 (2005).
- 10) H. Nagasawa, M. Maruyama, T. Komatsu, S. Isoda and T. Kobayashi, *Phys. Stat. Sol.*, **191**, 67 (2002).
- 11) W. A. Lopes, *Physical review E*, **65**, 031606 (2001).
- 12) Test methods for lead-free solders-Part 5 : methods for tensile tests and shear tests on solder joints, JIS Z 3198-5.