「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 56, No. 10, pp. 932-937, Oct. 2007
論　　文

Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応を用いた MEMS 実装用はんだ接合技術の開発†

藤田　寛*　生津資大**　井上尚三**

Development of Novel MEMS Soldering Technique Using Self-Propagating Exothermic Reaction in Al/Ni Multilayer Films

by

Hiroshi Fujita*, Takahiro Namazu** and Shozo Inoue**

This paper describes a novel local heat process technique for MEMS soldering technology. Al/Ni multilayer film deposited by DC magnetron sputtering shows self-propagating exothermic reaction. By applying a spark to the reactive film, the film generates heat enough to melt Au-Sn solder film. The heat of reaction depended on Al/Ni bilayer thickness and the total film thickness. We used the Al/Ni multilayer film as a local heat source in MEMS soldering packages. Au-Sn solder film-bonded silicon elements by the local heating was fabricated without other external heat sources, and the bond strength was characterized. The local heating technique by Al/Ni multilayer film's exothermic reaction would likely have the potential for MEMS soldering technology.

Key words : Al/Ni multilayer film, Self-propagating exothermic reaction, MEMS package, Au-Sn solder film

1　緒　　言

近年，半導体加工技術の発展により，数多くの微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems : MEMS) が開発され，自動車，通信，医療関係等の幅広い分野への適用が試みられている.[1), 2)]MEMS デバイスの更なる実用化のためには，MEMS の開発だけでなく，製作した MEMS をプリント基板等に設置するための実装技術の信頼性を向上させることが重要である．MEMS 実装技術の一つであるはんだ接合は，例えば，はんだ材近傍に設けられた金属配線等のマイクロヒータを通電加熱する方法等ではんだを溶融させ，シリコン基板等を接着する技術である．接着温度は，はんだ材の融点以上であればよいため，470 ～ 570K と他の接合法と比べて低温ではある．しかし，加熱時間が比較的長いため，マイクロ～サブマイクロスケール積層構造体を含む MEMS デバイスに熱的ダメージを与える可能性が高い．したがって，低温度かつ短時間で接合を行うことが可能な新規 MEMS 実装技術を提案・開発することが，MEMS の実用化に向けての重要課題と言える．

本研究では，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応を用いた新規 MEMS 封止実装技術を提案する．本論文では，まず，マグネトロンスパッタリング法によって成膜した Al/Ni 自己伝播発熱多層膜の反応前後での結晶構造変化を，電子顕微鏡観察および X 線回折法により調べた．また，成膜条件と反応熱量との関係を示差走査熱量計によって調べ，Au-Sn 共晶はんだ薄膜の共晶温度以上の発熱を生じる多層膜の成膜条件を求めた．そして，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応により Au-Sn はんだ膜を溶融させ，マイクロマシニングにより製作した単結晶シリコンチップの接合を試みた．

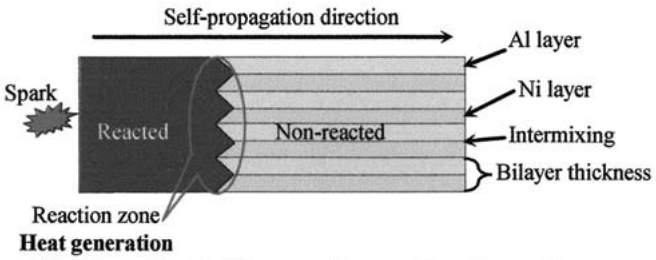
2　実　験　方　法

2・1　Al/Ni 自己伝播発熱多層膜の作製と評価

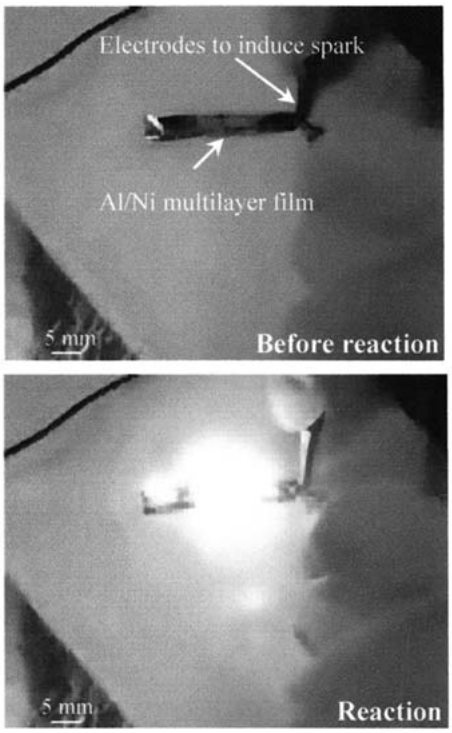
Fig. 1 (a)，(b)に，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応の原理図および反応時の写真をそれぞれ示す．Al と Ni とを数十 nm ～数百 nm の厚みで交互に積層成膜した Al/Ni 多層膜は，外部からスパーク等のエネルギーが膜の一部に加わることにより，Al 層と Ni 層の間に結晶構造変化を伴う化学的反応が生じ，結合エネルギーの差分を熱として放出する発熱反応を生じる.[2)～5)]初期反応での生成熱が隣接部の反応を誘起するエネルギー源となることから，Al/Ni 多層膜の発熱反応は，一度生じると膜の終端まで 10m/s 程度の速度で Fig. 1 (b)のように，橙色の明光を伴いながら自己伝播する.[4)]

本研究では，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応による生成熱をはんだ溶融熱源として用い，新規 MEMS パッケージング技術の開発を行う．多層膜の作製には，AJA 社製マグネトロンスパッタソース ST20 を三基搭載した三源 DC マグネトロンスパッタリング自作装置を用い，Table 1 に示す種々の Bilayer 厚（Al 層と Ni 層一組の厚み：t_{bi}）および全膜厚（多層膜全体の厚み：t_{tot}）を有する Al/Ni 多層膜を成膜した．Al/Ni 多層膜の反応熱量は，Al と Ni によって構成される生成物の生成エンタルピーに依存するため，多層膜の反応過程での生成エンタルピーが最大の化合物を形成するよう，Al 層と Ni 層の原子比

†　原稿受理　平成 18 年 12 月 1 日　Received Dec. 1, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan
*　兵庫県立大学院工学研究科　〒671-2201　姫路市書写，Dept. of Mech. & System Eng., Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2201
**　正 会 員　兵庫県立大学院工学研究科　〒 671-2201　姫路市書写，Dept. of Mech. & System Eng., Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2201



(a) Schematic of self-propagating exothermic reaction



(b) Photographs of explosive reaction

Fig. 1　Self-propagating exothermic reaction in Al/Ni multilayer film.

Table 1　Nominal thicknesses of Al/Ni multilayer films.

Specimen	Thickness			
	Al layer: t_{Al}, nm	Ni layer: t_{Ni}, nm	Bilayer: t_{bi}, nm	Film: t_{tot}, μm
A	12	8	20	5
B	30	20	50	
C	60	40	100	
D	12	8	20	10
E	30	20	50	
F	60	40	100	
G	12	8	20	20
H	30	20	50	
I	60	40	100	

を設定する必要がある．一般に，Al と Ni との化合物で最も生成エンタルピーが大きいものは，原子比が 1：1 の NiAl であることが知られている.[5]Al と Ni の単位結晶格子当たりの体積比が 3：2 であることから，本研究では，反応時に原子比 1：1 の NiAl を生成するよう，Al と Ni の膜厚比を 3：2 に設定した．なお，成膜中は，Table 2 に示すように，スパッタリングガスである Ar ガスの圧力を 0.2Pa 一定とし，また，Al および Ni ターゲット（直径 51mm 純度 99.9%，㈱ニラコ製）への投入電力をそれぞれ 80W 一定とした．Bilayer 厚は，成膜時間を各種の膜厚に応じて変化させて制御した．

Table 2　Deposition condition of Al/Ni multilayer film.

	Al	Ni
Target DC power , W	80	
Ar gas pressure, Pa	0.2	
Rotary speed of specimen holder, rpm	15	
Deposition rate, nm/min	18	15
Distance between specimen holder and target, mm	100	

以上の方法で形成した膜の反応前後での断面観察には電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM，㈱日立製作所製 S-900）を，結晶構造評価には X 線回折装置（XRD，Philips 製 X'Pert MPD）をそれぞれ用いた．また，示差走査熱量計（DSC，エスアイアイ・ナノテクノロジー㈱製 DSC6100）で熱分析を行い，得られた DSC カーブを時間積分して反応熱量を導出した．反応温度測定には非接触型赤外線放射温度計（キーエンス㈱製 IT2-50）を用い，カプトンテープ上に多層膜を形成した試料（5mm × 25mm）の一端に電気スパークを印加し，自己伝播発熱反応による試料表面の温度変化を測定した．

2・2　はんだ接合パッケージの作製方法

2・1 節で記した実験により，最も高い反応温度を示す Al/Ni 多層膜の成膜条件を求め，その条件の多層膜をはんだの溶融熱源として MEMS パッケージの作製を行った．MEMS パッケージは，Bottom (20mm × 20mm × 380μm) と Cap (15mm × 15mm × 380μm) の二つの単結晶シリコン構造体から構成されている．Bottom には加圧用のガス導入穴（3mm × 3mm）を，Cap にはキャビティ (11mm × 11mm × 190μm) をそれぞれ設けている．Fig. 2 に，MEMS パッケージの作製工程を示す．Bottom 要素の製作は，まず，(001) を表面に持つ単結晶シリコン基板を 20mm × 20mm の形状にダイシングした後，1373K，酸素流量 8.3 × 10^{-5}m^3/s の条件で 90min スチーム酸化を行うことにより，厚さ 1μm のシリコン酸化膜を基板の

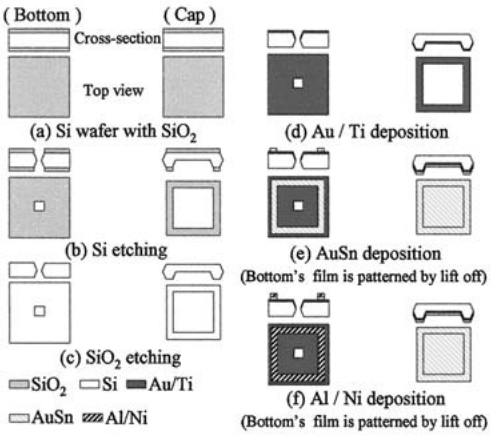


Fig. 2　Fabrication process of MEMS package elements.

両面に成長させることから始まる．その後，水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液を用いてシリコン酸化膜をエッチングマスクとした異方性エッチングを行い，接合強度評価のための加圧用ガス導入穴を形成する．そして，真空蒸着により，密着性向上のための Ti および Au を数十 nm ずつ積層成膜した後，リフトオフにより Au-20mass%Sn はんだ薄膜を四角枠形状（枠幅 2mm）に形成する．更に，リフトオフで Al/Ni 多層膜の四角枠形状（枠幅 3mm）を形成して，Bottom 要素が完成する．一方，Cap 要素では，まず，基板を酸化後，TMAH エッチングによりキャビティを形成する．その後，Ti および Au の成膜を行い，全面に Au-20mass%Sn はんだ薄膜を形成して完成する．

以上の工程で製作した Bottom および Cap 要素を，成膜面を向けて重ね合わせる．そして，Cap 上方から 300kPa の一定加圧を行い，接合部近傍でスパークを印加して Al/Ni 多層膜を反応させることで接合する．なお，接合強度の比較用のため，Au-Sn はんだを電気炉で溶融させて接合したパッケージも併せて作製した．パッケージ作製後，Fig. 3 に示す加圧装置を用いて接合強度を評価した．この装置は，パッケージ内部に Ar ガスを流入させ，パッケージ内壁を加圧可能な構成である．ボンベとパッケージの間には，圧力計（キーエンス㈱製 AP-V80）およびバリアブルリークバルブを備えており，圧力確認を行いながら負荷圧力を微調整することができる．本研究では，パッケージ内部の圧力上昇が生じなくなった状態を接合部の破損と定義した．また，汎用有限要素解析ソフト（ANSYS Inc.製 ANSYS ver.10.0）を用いて加圧試験を模擬した線形弾性解析を行い，加圧試験より得られた破損時の圧力から接合部の破壊応力を推定した．

3　実　験　結　果

3・1　膜構造観察結果

Fig. 4 に，Bilayer 厚 100nm (Type I) の Al/Ni 多層膜における反応前後の断面 SEM 像を示す．成膜直後（同図 (a)）の膜構造は，Al 層と Ni 層とが交互に堆積している多層構造であることがわかる．Bilayer の膜厚は約 100nm であり，成膜時の時間制御により各層の膜厚を精度良く制御できていることが確認できる．一方，反応後（同図 (b)）の膜は反応前の多層構造が消滅し，直径 100nm ～ 300nm 程度の結晶粒の集合体であることがわかる．

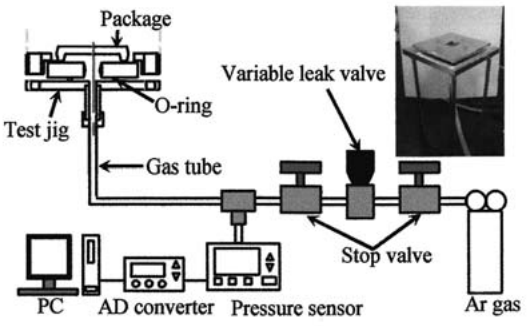


Fig. 3　Schematic of pressure test setup.

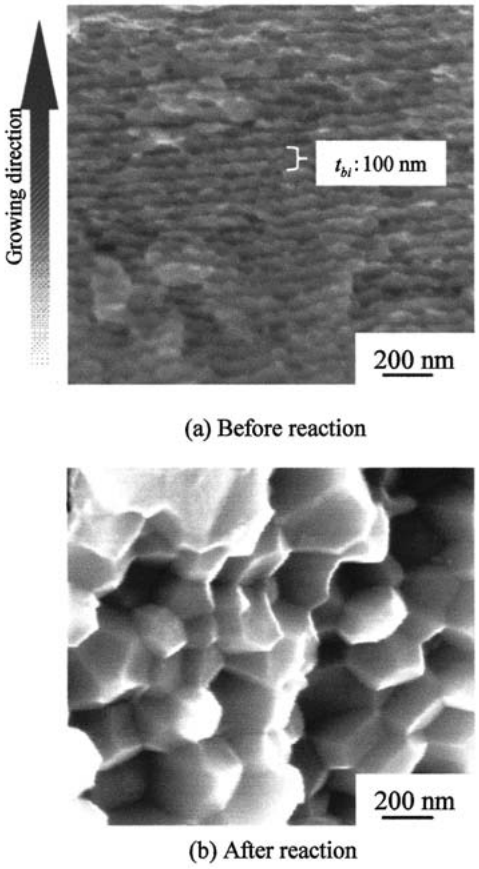


Fig. 4　Cross sectional views of Al/Ni multilayer film. (t_{bi} : 100 nm)

Fig. 5 に，全膜厚 20μm，Bilayer 厚 100nm (Type I) の Al/Ni 多層膜の XRD 測定結果を示す．同図中，上方の XRD カーブは反応前の多層膜の測定結果を，下方は反応後のそれを表している．反応前には主に Al (111)と Ni (111) に起因する回折ピークが認められるが，反応後にはこれらのピークが消滅し，NiAl の (100)，(110)，(200)，(220) 面に起因する複数のピークが現れている．これより，膜の結晶構造が反応前後で大きく変化していることがわかり，SEM 観察結果の傾向と一致している．すなわち，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応により，Al

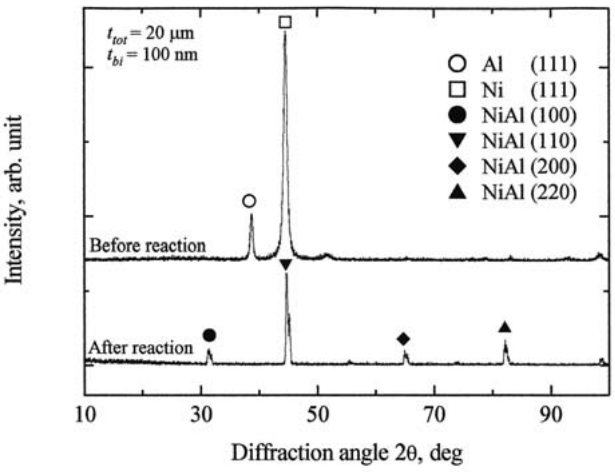


Fig. 5　Typical XRD curves of Al/Ni multilayer films.

と Ni から NiAl 金属間化合物の結晶粒生成が行われたと言える．なお，結果は省略するが，他の成膜条件で作製した試料でも同様の傾向が見られ，Bilayer 厚および全膜厚の違いが自己伝播発熱反応による結晶構造の変化に及ぼす影響は見られなかった．

3・2　反応熱量測定結果

Fig. 6 に，全膜厚 20μm，Bilayer 厚 20，50，100nm の試料 (Type G, H, I) の DSC 測定結果を示す．縦軸は単位重さ当たりの発熱・吸熱量を表している．Type G の Al/Ni 多層膜の DSC カーブは，2 つの発熱ピークを有している．この多層膜の発熱反応は 393K 付近から徐々に生じ，505K で最大値を示した後，583K で次の発熱ピークを生じている．一方，Type H および I の Al/Ni 多層膜は 3 つの発熱ピークを有している．各多層膜の最大発熱ピークを生じる温度はそれぞれ 513K および 523K であり，Bilayer 厚が自己伝播発熱反応に大きく影響を及ぼしていることがわかる．なお，全膜厚が発熱ピーク温度ならびに単位重さ当たりの発熱量に及ぼす影響は見られなかった．

Fig. 7 に，単位重さ当たりの反応熱量と Bilayer 厚との関係を示す．単位重さ当たりの反応熱量は，Fig. 6 の DSC カーブとベースラインとの間の面積より求めた．なお，Fig. 7 のプロットは三回測定の平均値である．同図より，全膜厚と反応熱量との間に相関関係は見られない．一方，これらの反応熱量は，Bilayer 厚の増加とともに徐々に増加しており，次式で近似することができる.[2)]

$$\Delta H = \Delta H_0 \left(1 - \frac{2w}{t_{bi}}\right) \qquad (1)$$

上式中の ΔH_0 は標準生成エンタルピー，w は多層膜の成膜時に生じたミキシング層の厚みを表す．ΔH_0 は，t_{bi} が無限大の時の反応熱量である．Fig. 7 に示す実線および破線はミキシング層の厚みを 2, 4.5, 6nm と仮定して式 (1) から求めたものであり，ミキシング層の厚み w が 4.5nm の時に本研究の実験結果を良好に近似できている．小 Bilayer 厚で反応熱量が低い理由は，成膜時に Al 層と Ni 層の境界に生成するミキシング層の存在に因ると考えられる．ミキシング層は，成膜時に生成された化合物であり，自己伝播発熱反応時には発熱を示さない．したがって，Bilayer 厚が小さい範囲では，膜中の反応領域が減少し，反応熱量の減少につながったと考えられる．

反応時に大きな発熱量を得るためには，厚い Bilayer 厚を有する Al/Ni 多層膜を形成しなければならない．しかし，Fig. 7 の傾向より，仮に Bilayer 厚 100nm 以上の多層膜を形成しても，発熱反応に及ぼすミキシング層の影響変化は小さいと考えられ，単位重さ当たりの反応熱量の大幅増加を実現することは困難であろう．

3・3　反応温度測定結果

Fig. 8 に，全膜厚 20μm (Type G, H, I)の各試料表面での反応温度測定結果を示す．同図より，t_{bi} = 20nm の試料では，反応開始から約 0.3sec 後に最高温度 (491K) に到達し，その後，試料表面の温度は約 2sec 後に室温まで低下している．Bilayer 厚の増加に伴って，最高温度および到達時間はそれぞれ増加しているが，いずれの試料も数 sec 後には室温まで低下しており，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応は，Bilayer 厚に依らず短時間で行われると言える．なお，結果は省略するが，全膜厚 5，10μm の試料においても，同様の傾向を示した．

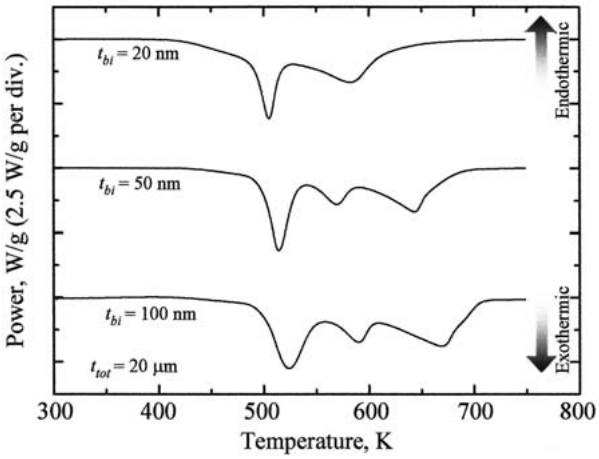


Fig. 6　Typical DSC curves of Al/Ni multilayer films.

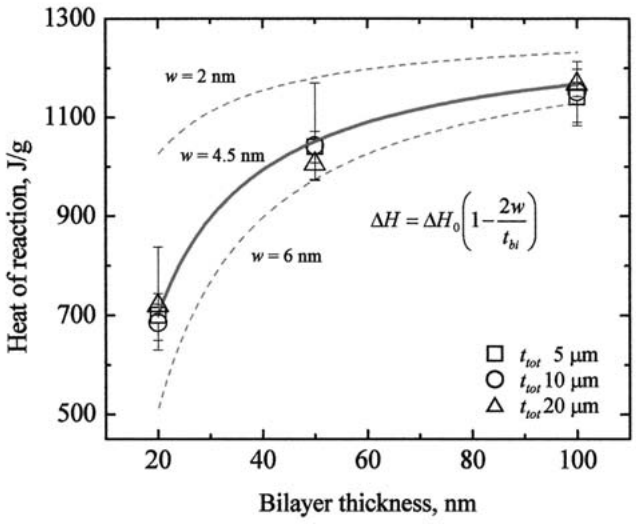


Fig. 7　The heat of reaction versus bilayer thickness.

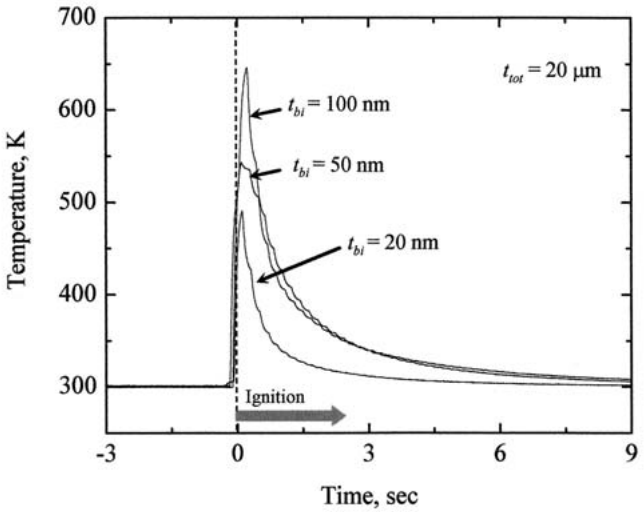


Fig. 8　Typical results of reaction temperature measurements.

Fig. 9 に，反応温度測定で得られた各試料の最高反応温度と Bilayer 厚との関係を示す．同図より，自己伝播発熱反応の最高反応温度は，Bilayer 厚および全膜厚の増加に伴って上昇していることがわかる．この傾向は，反応熱量と Bilayer 厚との関係 (Fig. 7) に見られる傾向と一致しており，Al/Ni 多層膜表面の温度上昇が，自己伝播発熱反応によって多層膜から放出される熱エネルギーに依存することを示唆している．また，同一の条件で作製した多層膜であるにも係わらず，最高温度にばらつきが見られた．この原因として，本研究で用いた赤外線放射型温度計のサンプリング時間 (0.2sec) が関係していると考えられる．つまり，サンプリング時間が多層膜の発熱伝播速度と比較して遅いため，試料表面が最高温度に達した瞬間の測定にばらつきが生じたと考えられる．

なお，本研究で得られた Al/Ni 多層膜の発熱反応による最高反応温度は 647K であり，全膜厚 20μm，Bilayer 厚 100nm (Type I) の試料によるものであった．この温度は，本研究で使用する Au-20mass%Sn 共晶はんだ薄膜の共晶温度である 553K を約 100K 上回り，同膜を溶融させるのに十分な熱量を有していると考えられる．したがって，本研究では，Type I の Al/Ni 多層膜をはんだ溶融のための熱源として用い，MEMS パッケージの試作を行うこととした．

3・4　パッケージ試験結果

Fig. 10 に，Al/Ni 多層膜を用いた MEMS パッケージのはんだ接合前後の写真を示す．同図(a)は，MEMS パッケージとなる Cap と Bottom 要素であり，Cap には，Au-Sn はんだ膜が，Bottom には Au-Sn 膜と Al/Ni 多層膜とがそれぞれ成膜・成形されている．これらの要素を重ね合わせて Al/Ni 多層膜近傍でスパークを生じさせることにより，多層膜は橙色の閃光を伴って反応し（同図 (b)），Au-Sn 膜を溶融させて接合が完了する（同図 (c)）．Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応および電気炉を用いて接合したパッケージの加圧試験を実施した結果，破壊時の Ar ガス圧力は，それぞれ 22kPa，68kPa を示した．これらの測定値をパッケージ内部空間に与える条件で有限要素解析を行い，パッケージ破壊時の接合面に生じる応力を推定した．なお，パッケージは全て接合部で破壊していたことから，本論文では解析で求めた接合部の最大応力を破壊応力と定義した．解析には，試験体形状を模した二次元モデル (Fig. 11) を用い，四辺形四節点要素で構成した．実験および解析より得られた接合部の概算破壊応力は，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応および電気炉を用いたものでそれぞれ 19MPa，42MPa であった．なお，シリコン Cap 部に生じた最大応力は，いずれもミリスケール単結晶シリコンの曲げ試験によって得られた破壊応力より低い値であった.[6]

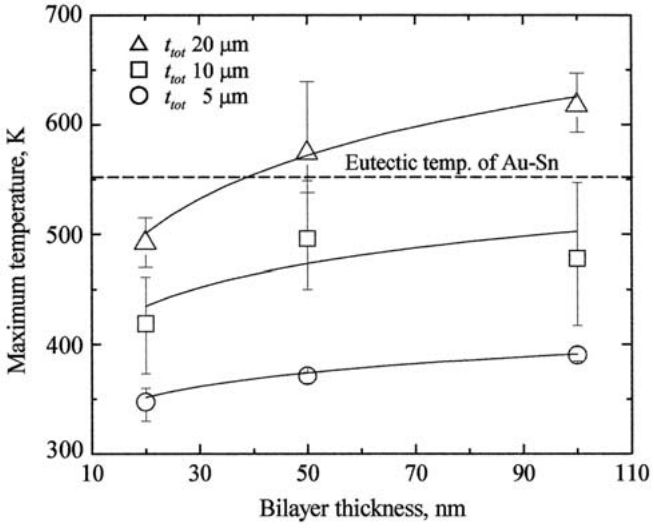


Fig. 9　Maximum temperature versus bilayer thickness.

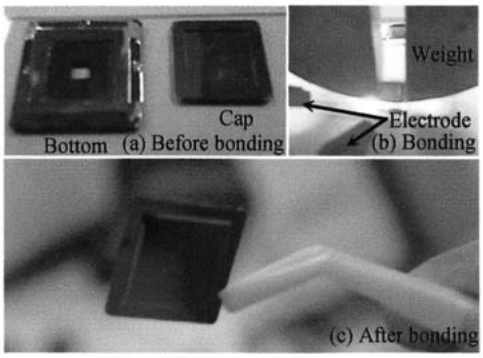


Fig. 10　Photographs of bonded MEMS package elements.

Fig. 12 (a)，(b)に，Al/Ni 加熱および電気炉加熱試料における破壊後の接着部の写真をそれぞれ示す．Al/Ni 加熱試料の接着面（同図 (a)）には，溶融した Au-Sn が Al/Ni 膜表面に部分的に溶着している．これは，今回実施した範囲の Al/Ni 多層膜の発熱量と負荷圧力では Au-Sn はんだの溶融が不十分であったために Al/Ni 膜と Au-Sn 膜との接着が部分的に生じ，結果としてその界面で破壊

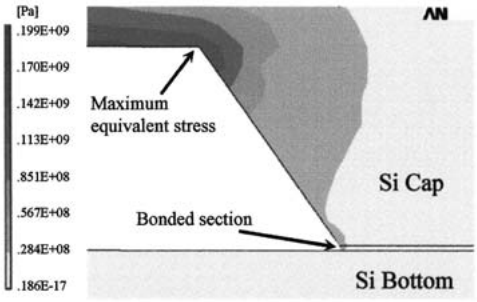


Fig. 11　Equivalent stress distribution by FEA.

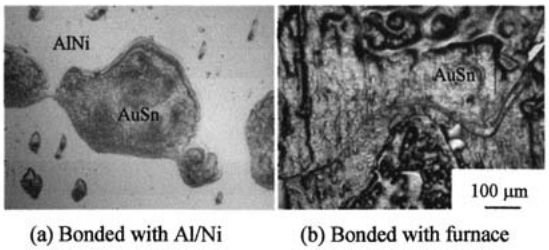


Fig. 12　Fracture surfaces at the bonded section of the package.

が生じたことを示唆している．一方，電気炉加熱試料の接着面（同図 (b)）には，Au-Sn のみが確認できる．この破面には，典型的な延性破壊面に見られるディンプルが認められることから，電気炉加熱による試料の破壊は Au-Sn 内部で延性的に生じたと考えられる．このような破壊形態の違いは Au-Sn はんだ膜の溶融度の違いから生じたものであり，このことが破壊強度の違いをもたらしたと考えられる．したがって，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応を用いた Au-Sn はんだ接着技術を確立するためには，Al/Ni 多層膜の全膜厚の増加および接合時の負荷圧力の増加等を行う必要がある．

4 結　　言

本研究では，Al/Ni 多層膜の自己伝播発熱反応を用いた MEMS パッケージ技術の提案・開発を行った．得られた知見を以下に記す．

SEM 観察，XRD 測定，DSC 測定，反応温度測定により，Al/Ni 自己伝播発熱多層膜の成膜条件と膜構造，反応熱量および反応温度との関係を調べた結果，Al/Ni 多層膜は自己伝播発熱反応によって Al と Ni との多層構造から NiAl 金属間化合物の結晶粒を有する構造へと変化することがわかった．また，発熱反応時に Al/Ni 多層膜から放出される単位重さ当たりの熱量は Bilayer 厚のみに依存し，最高反応温度を示した多層膜は，Bilayer 厚 100nm，全膜厚 20μm の作製条件によるものであった．本研究では，この Al/Ni 多層膜を熱源としたはんだ接合パッケージの試作を行った．接合強度評価試験を行った結果，接合強度は電気炉を用いて作製したパッケージの約 45% であった．この理由は，Al/Ni 加熱では Au-Sn はんだの溶融が部分的であり，Au-Sn と Al/Ni 膜との界面から破壊が容易に生じたためと考えられる．これより，電気炉加熱と同等の強度を有する Al/Ni 加熱によるはんだ接着技術の確立には，多層膜の全膜厚の増加，接合時の負荷圧力の増加等の対策が必要である．

本研究の一部は，㈶ 川西記念新明和教育財団の研究助成によって行われたものであり，ここに謝意を表す．

参　考　文　献

1） S. A. Kim, Y. H. Seo, Y. H. Cho, G. H. Kim and J. U. Bu, “Fabrication and characterization of a low-temperature hermetic MEMS package bonded by a closed loop AuSn solder-line”, Proc. of MEMS 2003, pp.614-617 (2003).

2） T. Namazu, H. Takemoto, H. Fujita, Y. Nagai and S. Inoue, “Self-propagating explosive reactions in nanostructured Al/Ni multilayer films as a localized heat process technique for MEMS”, Proc. of MEMS 2006, pp.286-299 (2006).

3） T. P. Weihs, A. J. Gavens, M. E. Reiss, D. van Heerden, A. Deaffin and D. Stanfield, “Self-propagating exothermic reactions in nanoscale multilayer materials”, Chemistry and Physics of Nano-Equilibrium Materials, pp.75-86 (1997).

4） J. Wang, E. Besnoin, O. M. Knio, M. Powers, M. Whitener and T. P. Weihs, “Room-temperature soldering with nanostructured foils”, Applied Physics Letters, Vol.83, No.19, pp.3987-3989 (2003).

5） F. Z. Chrifi-Alaoui, M. Nassik, K. Mahdouk and J. C. Gachon, “Enthalpies of formation of the Al-Ni intermetallic compounds”, Journal of Alloys and Compounds, Vol.364, pp.121-126 (2004).

6） T. Namazu, Y. Isono and T. Tanaka, “Evaluation of size effect on mechanical properties of single crystal silicon by nanoscale bending test using AFM”, Journal of Microelectromechanical Systems, Vol.9, No.4, pp.450-459 (2000).