

研究報告書

「発熱ナノカプセル粒子の鑄込成型体を用いた瞬間接着技術の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 生津 資大

1. 研究のねらい

近年、集積回路や MEMS に代表されるマイクロデバイスは高精度化・高機能化が進み、様々な用途で製品化されている。マイクロデバイスの実用には接合・接着や封止等の実装技術が不可欠であり、三次元フィードスルー電極や異種材料の接合等、高度な技術が開発されている。しかし、例えばデバイスチップと基板のハンダ接合に用いるリフロープロセスではハンダ溶融のために電気炉で比較的長時間加熱を要することから電力量は極めて大きくなり、昨今の省エネルギー化・CO₂低排出化に反する。加えて、長時間の加熱工程はマイクロデバイス内部に熱応力に起因する変形をもたらす可能性があり、デバイスの性能劣化や初期不良の原因となる。したがって MEMS の実用化や実装工程の低エミッション化に向け、マイクロデバイスへの熱影響を極力低減させ、かつ、瞬時に局所加熱・局所接合可能な新規実装技術の提案・確立が、環境・省エネ・低コストの観点からも急務の課題である。

本研究では、600～700℃程度まで 1 秒未満で局所的に昇温可能な瞬間発熱素材を創製し、この素材をマイクロサイズの任意形状に成型するための三次元加工技術の確立に挑戦する。具体的には、多孔質基板上に厚膜フォトリソでリソ加工したマイクロ鑄型に対し、無電解鍍金により 10～50nm の厚みで Ni コートした粒径 100nm 程度の Al ナノパウダーと揮発性液体から成るスラリーを流し込む“ μ 泥しよう鑄込技術”を新開発し、三次元の Al/Ni マイクロ構造体を製作する技術を確立する。ナノサイズの Al と Ni の組み合わせについて、外部から例えばスパークなどの極微弱なエネルギーを Al/Ni 多層膜に与えると発熱反応を示し、さらに最初の発熱が次の反応を誘発させるエネルギー源として使われるため、発熱が材料内を自己伝播するという特異な“自己伝播発熱”反応を示すことを実証してきた。本研究では、 μ 泥しよう鑄込技術で作製したマイクロ瞬間発熱成型体を用いて Si ウェハ上に形成したハンダパターンのみを局所的かつ瞬時に溶融させ、低エネルギーかつ低コストでウェハを接着する“エコ接着技術”の確立に挑戦する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の当初の目的は、上述のように Ni 被覆した Al ナノ粒子を μ 泥しよう鑄込み技術で任意三次元形状に成形し、それを熱源にして Si ウェハの瞬間ハンダ接合技術を確立することであった。Al/Ni 粒子の微小成型体を試作した結果、発熱反応を起こすことはできたが反応後の NiAl 化合物は極めて脆く、機械構造部材として不適合と判断した。この実験事実に基づき、本研究では研究テーマを「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発(テーマ A)」と「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発(テーマ B)」の 2 つに分け、これらを並行して進めることにした(図 1)。

Al/Ni発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発

一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発

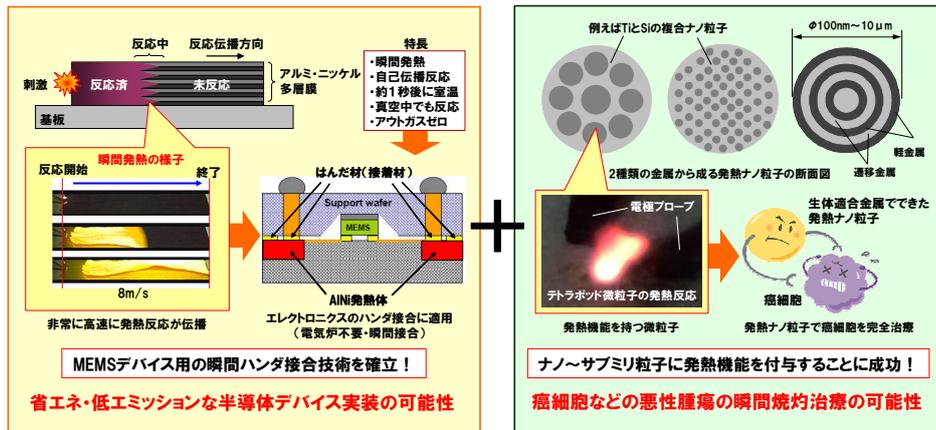


図 1 本研究の取り組み概要(2つのテーマを同時進行)

研究テーマ A では、スパッタリング自作装置で Al/Ni 発熱多層膜を成膜し、その発熱で鉛フリーハンダを 0.1 秒未満に瞬時に溶融させて Si チップの瞬間接合に成功した。接合した Si チップを棒状の微小構造体に加工し、自作の四点曲げ試験装置で接着強度を定量計測した。その結果、反応後の NiAl 化合物から破壊した試験片は一つもなく、機械信頼性に優れる接合部材であることを確認した。また発熱反応後の体積収縮に起因するクラックの位置と向きを制御する技術を開発し、その有効性を実証した。さらに発熱体サイズをサブミクロンまで小さくして発熱反応が生じる限界サイズを特定(国際会議 Transducers2013: Outstanding Poster Presentation Award 受賞)し、接合部微小化によりクラックの発生自体を回避可能なことを見出した。これらに加えて、Al/Ni 以外の新たな発熱多層膜の開発も行い、例えば Ti/Si 多層膜ではある特定の成膜条件で機械刺激のみで反応誘起できることを発見した。

研究テーマ B では、幾つかの異なる方法で 2 種の金属の複合構造を持つナノ～サブミリ粒子の製作を試みた。「メッシュスパッタ法」ではナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜をスパッタ成膜し、成膜後にメッシュをよじることで Al/Ni 多層フレークの量産に成功した。また「粉末射出成形法」では Al マイクロ粒子とバインダーを用いてサブミリサイズの Al 多孔体を作製した後に無電解 Ni 鍍金することで、複雑な三次元形状を持つ Al/Ni 発熱微粒子の製作に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発」

(1) Al/Ni 多層膜の発熱基本特性評価

自作の三源 DC スパッタ装置で様々なバイレイヤー厚と総膜厚を持つ Al/Ni 多層膜を作製した。熱分析結果より、バイレイヤーが厚いほど単位質量あたりの熱量は大きかった。これはバイレイヤーに占めるミキシング層の割合が関係している。反応温度はバイレイヤーと総膜厚の増加とともに上昇し、Ag-Sn ハンダの共晶温度以上の条件の存在を確認した。バイレイヤー厚と総膜厚を制御することで、様々な発熱量を持つ多層膜を製作可能なことを見出した。

(2) Al/Ni 瞬間発熱を用いた Si チップのハンダ接合実験

Ag-Sn ハンダを成膜した 2 枚の Si チップの片方に Al/Ni 多層膜を成膜し、重ねた状態で自作の接合試験機で上部から加圧して真空中で電気刺激を Al/Ni 多層膜に与えた。その結果、0.1 秒未満に Si チップを瞬時にハンダ接合することに成功した(図 2)

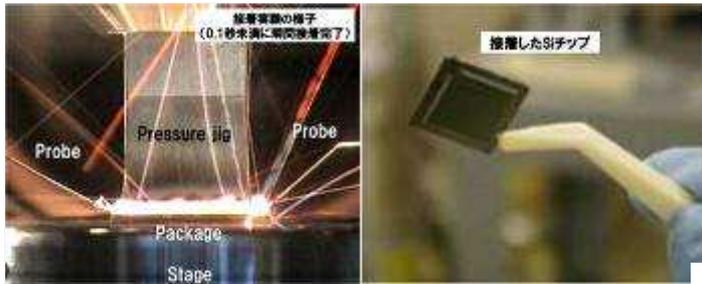


図2 Al/Ni 瞬間ハンダ接合の様子と接合した Si チップ

(3)クラック位置・向き制御の試み

Al/Ni 瞬間発熱の欠点はクラッキングである。これは結晶構造が FCC から BCC に変化することと格子面間隔が反応後は約半分になることに起因している(反応後の体積は反応前から約 12%減少)。瞬間接着後のチップを X 線透過観察した結果、放射状にクラックが進展していた(図 3)。膜厚の微妙な変化や膜内の欠陥、組成ムラ等により、場所によって反応伝播速度が若干異なると考えられる。つまり、伝播速度が速いところは体積収縮を伴いながら反応が優先的に進むため、結果として遅いところにクラックができたものと推測できる。これに基づくと、複数点から同時に反応を誘起した場合、反応同士が衝突するところに大きなクラックがで

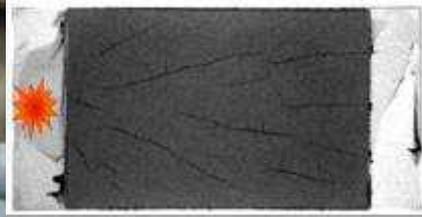


図3 NiAl 内のクラックの例

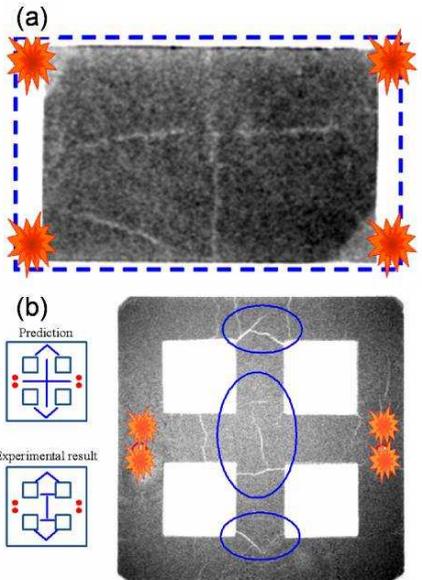


図4 NiAl 接合部のクラックの例

きると予想できる。自作のマルチプローブ反応誘起システムで複数点同時反応させた結果、ほぼ予想通りの箇所にクラックを導入することができた(図 4(a))。また、マイクロデバイス用封止パッケージを視野に入れ、キャビティーを持つ Si チップに対して複数点同時反応を起こした結果、キャビティーを持つチップでも同様に反応が衝突するところに大きなクラックができた(図 4(b))。これは反応開始位置と数を変えることでクラックの位置と向きを制御できる可能性があることを示唆している。仮にダイシングライン上にクラックを導入できれば、クラックフリーのハンダ接合チップが実現する。

(4) クラックフリー接合の試み

クラックフリー化を目指し、Al/Ni 多層膜の線幅、厚み、ハンダ膜厚を変化させて接合実験を行った。結果、Al/Ni 多層膜の膜厚はクラック形成と無関係であったが、接合部線幅が細く、かつ、ハンダが厚いほど導入されたクラックの数は少ない傾向にあった。理由は、線幅が細いほど約 12% の体積収縮で生じる変形量が小さくなり、ハンダが厚いほどその変形量をハンダ層が吸収しやすくなるため、反

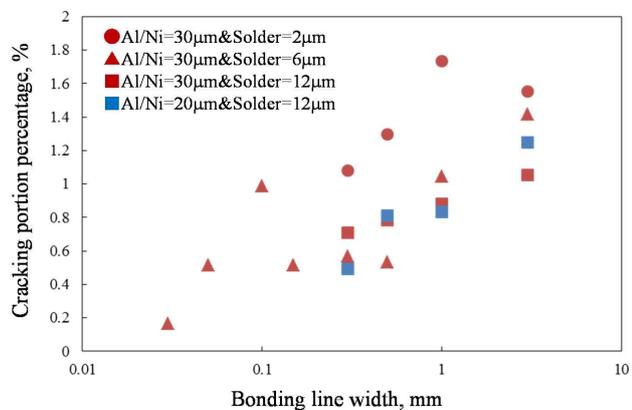


図5 接合部の線幅とクラック割合の関係

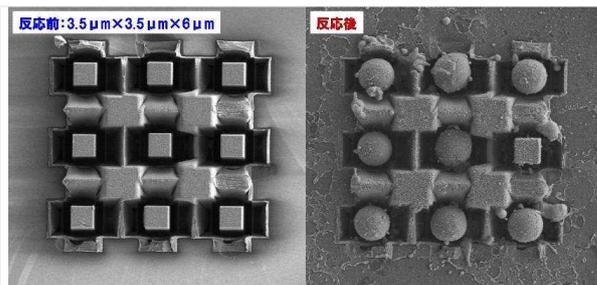


図6 Al/Ni ブロックの反応前後の形状変化

反応時の Al/Ni の変形が容易になったことが考えられる。線幅 0.05mm 程度で完全クラックフリー化を実現できる可能性があり(図5)、これは微小化が進む実装のトレンドとマッチしていることから近い将来の実用化が期待できる。

(5) Al/Ni ブロックの発熱反応の限界サイズ調査

微小部位接合のトレンド対応を確認するため、Al/Ni 多層膜を FIB で様々なサイズのブロック状

に加工して反応限界サイズを調べた。ブロックの頭上からスパークを与えた結果、反応したブロックの多くは球形へと変化した(図6)。反応済ブロックの断面は結晶粒の集合体であったが、未反応ブロックは断面が層状のままであることを確認した。ここでは形状変化の有無のみから反応の有無を判断しており、ブロック一辺の長さが短く、アスペクト比が大きいほど反応しやすい傾向にあった。しかし、反応の有無は実際には反応“伝播”の有無であり、基板への放熱が反応伝播の難易度を決定していることを発見した。加えて、スパーク印加により明らかに形状が変化したブロック(球体)の断面の結晶粒サイズを計測した結果、球の外側の結晶粒が大きく、内側(基板側)は小さかった(図7)。一般的に結晶粒の大きさは粒成長できる高温での時間が長いほど大きい。これは、基板に近い部分は熱が基板側に拡散するために温度が早急に下がった一方、外周部は比較的長時間保温されたことを示唆している。この事実は、ブロックの形状・サイズにより反応伝播の難易度が異なったことと関係している。

(6) Al/Ni 発熱溶融ハンダ接合部の強度評価

ハンダ接合を封止構造に使う場合、機械的強度と封止性を調べなければならない。瞬間ハンダ接合した Si チップの接合部をダイシングカットして中央に接合箇所を含む棒状の試験片を準備し、様々な条件で四点曲げ試験(独自開発試験機)を行って破壊起点の特定と最適接合条件を調べた。結果、Al/Ni 多層膜が分厚く、ハンダと Si の間に Au/Ni/Cr の下地膜を挟むと強度が上昇する傾向にあった。このサンプルはハンダ内部の溶融部と未溶融部の界面が破壊起点であった一方、下地膜が Au/Ni のサンプルはハンダと Si との境界で破壊した。いずれのサンプルも NiAl 化合物で壊れたものではなく、反応後の NiAl 化合物は機械強度に優れることを確認した。

(7) 機械刺激反応誘起 Ti/Si 発熱多層膜

原子比 5:4 付近、パイレイヤー 25~50nm の Ti/Si 多層膜は、鋭利な物で機械的に突くのみで発熱反応を誘起できた。これは Al/Ni 多層膜には見られない現象であり、Ti と Si の酸化性の良さに基づく新生面の局所酸化による微小発熱が関係していると考えられる。

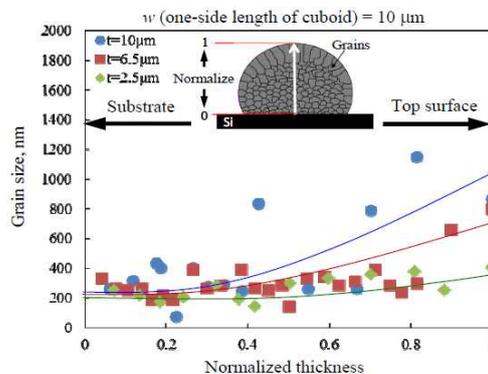
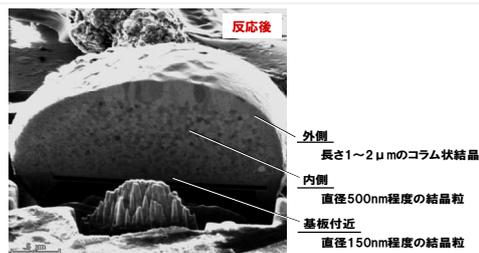


図7 反応後の粒子内の結晶粒径分布

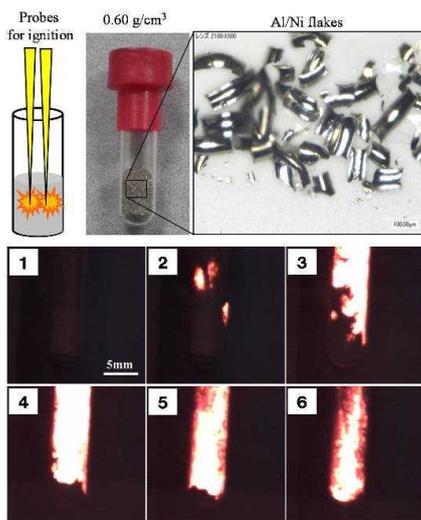


図 8 Al/Ni フレークの反応実験例

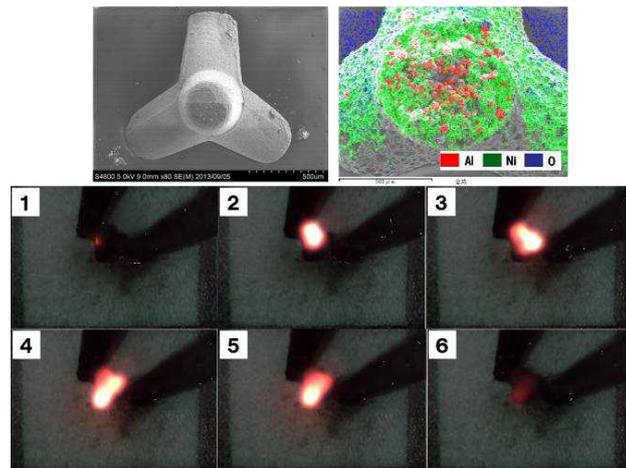


図 9 粉末射出成形 Al/Ni 微粒子の反応実験例

研究テーマ B「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発」

(1) メッシュスパッタ法

ナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜をスパッタ成膜し、成膜後にメッシュを水中でよじることで Al/Ni 多層フレークを量産する技術を確立した。水中でフレーク化する理由は、よじる際の摩擦熱等によりフレークが反応することを防ぐためである。Al/Ni フレークの単位質量当たりの発熱量は同多層膜のそれとほぼ等しいことを確認した。またフレークを微小空隙に詰めて反応誘起した結果、発熱反応の伝播速度は多層膜の約 1/100 であった(図 8)。

(2) 粉末射出成型法

Al マイクロ粒子とバインダーを用いてサブミリサイズの Al 多孔体を作製し、無電解 Ni 鍍金により空隙に Ni を充填することで Al/Ni 複合微粒子の製作に成功した。これを通電加熱して反応することを確認した(図 9)。反応の伝播速度は Al/Ni 多層膜より格段に遅く、保温効果の高い発熱微粒子と言える。

3. 今後の展開

研究テーマ A「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発」

Al/Ni 多層膜を用いて完全クラックフリー接合部を持つ MEMS 用封止パッケージの量産を目指す。幅 0.3mm、ハンダ厚 12 μm の接合部ではほぼクラックフリー化できており、これより更に細かい接合部を作ることができれば完全クラックフリーの封止パッケージができる。接合部のクラックフリー化は機械的強度の信頼性向上だけでなく封止性の観点からも必須である。仮に部分的に細かなクラックが形成された場合でも、接合部の面内パターンを網目状にデザインすることで封止性を確保する。強度や封止性に係る信頼性を確保した後、実用化に向けて実装関連企業との共同開発を推進する。

Al/Ni 多層ブロックの反応限界調査では発熱エネルギーと基板への熱拡散とのバランスが反応伝播の有無を決定する可能性が高いことを見出した。多層ブロックを基板からリリースさせた状態で反応誘起する実験技術を開発し、様々な軽金属-遷移金属の組み合わせから成

る多層ブロックの発熱反応限界サイズを特定し、燃焼合成理論を応用してその理論的考察を行うことでナノ特有の発熱現象解明に挑む。

Ti/Si 多層膜はその酸化性の良さからある条件では機械刺激での反応誘起に成功した。ある特定の条件で成膜した多層膜において全体反応のためのエネルギーバリアが下がるメカニズムを明らかにする。機械刺激で反応誘起できれば発熱素材のアプリケーション展開を広げることができるため、メカニズム解明とともに他の金属の組み合わせを探索する。

研究テーマ B「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発」

メッシュスパッタ法による発熱フレーク開発では、多層膜と同等の単位質量あたりの発熱特性を持つフレーク製作に成功した。課題はフレークのサイズと形状の不均一性にあり、これを改善していく。具体的にはメッシュの最適形状の設計やよじり方のパターン化等を行う。発熱フレークは単独での使用だけでなく液体や粘性物に混入して使用することもでき、素材の機能を十分発揮可能なアプリケーションを検討する。

粉末射出成形法による発熱微粒子開発では、マイクロサイズのテトラポッド型 Al/Ni 発熱粒子の製造に成功した。2種の金属の原子比および厚み比と粒子サイズ等により粒子一粒の発熱特性が決定されるため、Al 粒子とバインダーの混合比を変化させ、サイズの異なる金型を用いることで、発熱性能を自由にデザインして微粒子を製造する技術を確立する。そして射出成形法で作製できる発熱微粒子の下限サイズを実験的に見出す。

発熱機能を持つナノ粒子の実現のため、より化学的な手法の開発に挑戦する。粒子一粒の発熱特性を自由に制御しながらナノ～ミリサイズの発熱微粒子を任意形状で作製するためのシーズ技術確立を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

さきがけ研究開始当初に実施した Ni 被覆 Al ナノ粒子の μ 泥しょう鑄込による発熱パーツ作製実験において、パーツ化には成功して反応誘起も実現できたが、反応後の NiAl 化合物が極めて脆弱であった。この実験事実に基づき、さきがけ研究の実施予定項目の全てを Al/Ni スパッタ多層膜で実施(研究テーマ A)することとし、別途、一粒で発熱機能を持つ発熱微粒子の開発(研究テーマ B)を行うことに方針転換した。

研究テーマ A の Al/Ni 発熱多層膜による瞬間ハンダ接合研究では予定していた内容をほぼ実行し、目標を概ね達成した。課題は完全クラックフリーの接合部を持つウェハレベルの封止パッケージ作製技術の確立である。現在、この技術開発に取り組んでおり、さきがけ研究終了1年以内には目標達成する。加えて Al/Ni 多層ブロックをサブミクロン～サブミリサイズで作製し、反応伝播限界サイズを実験的に明らかにしたことは当初の計画にはなかった。この研究に着手した理由は、サブミクロン～ナノサイズの物体を Al/Ni 発熱で瞬間ハンダ接合してみたいという好奇心と、近い将来実現する発熱ナノ粒子が持つ発熱性能の比較対象として最適構造に近い Al/Ni 多層ナノブロックの発熱性能を把握しておきたかったことにある。Al/Ni 多層ブロックが反応後に球形に変化した事実から反応時に極瞬間的に液相状態を経て化合物が生成される可能性があることや、形状変化の有無が反応・未反応ではなく反応伝播の有無によること等を明らかにしたことは大きな収穫であった。また、Al/Ni 以外の金属の組み合わせを試し、

例えば Ti/Si 多層膜が極めて優れた反応誘起性を有していることを発見したことは自己伝播発熱素材の適用先が広がることを意味しており、大変有意義であった。

研究テーマ B の発熱微粒子開発は当初未計画の取り組み項目である。これに着手した理由は発熱素材のアプリケーションの可能性を広げるためであり、メッシュスパッタ法や粉末射出成形法等の様々な手法にチャレンジした。結果として幾つかの手法で粒子一粒に発熱機能を付与することに成功した。今後様々な発熱性能を持つ微粒子を自由にデザインできる実験技術を確立することで、未知のアプリケーションに出会える可能性が高くなると考えている。

最後に、さきがけ研究者として「ナノシステムと機能創発」領域に参画させていただき感じたことは、研究総括の長田先生をはじめアドバイザーの先生方と出会えたことはもちろんのこと、異分野で研究を強力に推進する同世代の研究者との出会いの重要さである。とくに、発熱ナノ粒子実現に向けた取り組みに対してさきがけ研究者から多くの助言があり、その恩恵を受け、異分野の専門的仕事にも係らず新たに取り組むきっかけと勇気をいただいた。これこそがさきがけ研究の醍醐味と感じ、今後も異分野交流を積極的に推進していく。

(2) 研究総括評価

Si ウェハ上に形成したハンダパターンを局所的かつ瞬時に熔融させ、低エネルギー低コストでウェハを接着する“エコ接着技術”の確立をめざしている。具体的には、1 秒未満で 600～700°C 程度まで局所的に昇温可能な瞬間発熱素材を創製し、この素材をマイクロサイズに成型するための三次元加工技術の確立である。そのため、「Al/Ni 発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合技術の開発(テーマ A)」と「一粒で発熱機能を持つ瞬間発熱微粒子の開発(テーマ B)」の 2 つを並行して推進した。テーマ A では、Al/Ni 発熱多層膜を成膜し、その発熱で 0.1 秒未満に瞬時に熔融させて Si チップの瞬間接合に成功した。Si チップに反応後の NiAl の破片はなく、機械信頼性に優れる接合部材であること、サブミクロンでもクラック発生が回避できることを見出した。さらに Ti/Si 多層膜では機械刺激のみで反応誘起できることを発見した。一方、研究テーマ B では、「メッシュスパッタ法」でナイロンメッシュに対して Al/Ni 多層膜を量産することに成功し、また「粉末射出成形法」ではサブミリサイズの複雑な三次元形状を持つ Al/Ni 発熱微粒子の製作に成功している。評者はこの分野の内容をよく理解するものではないが、Al/Ni 多層膜を用いて完全クラックフリー接合部を持つ MEMS 用封止パッケージを量産できることを世界に先駆けて示したことは、画期的な成果であると判断する。今後、ナノ粒子内における詳細な発熱化学過程と熱伝播機構特性を原子・分子レベルで解明できるようになれば、ナノ～ミリサイズの発熱微粒子を制御できるようになるので、新たな学問領域の確立と共に、新たな技術ニーズを生み出すものと考えられる。この特徴ある分野の先駆者として今後の飛躍的發展を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Namazu and S. Inoue, “Al/Ni Self-Propagating Exothermic Film for MEMS Application”, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pp. 2142-2147, 2010.
2. T. Namazu, K. Ohtani, K. Yoshiki, and S. Inoue, “Crack-Less Wafer-Level Packaging Using

Flash Heating Technique for Micro Devices”, Materials Science Forum, Vols. 706–709, pp. 1979–1983, 2011.

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.

発 明 者: 生津 資大

発明の名称: デバイス用接合方法およびパッケージデバイス

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構

出 願 日: 2013/10/30

出 願 番 号: 特願 2013-225666

2.

発 明 者: 生津 資大, 南端 章也, 井上 尚三

発明の名称: 反応性多層膜およびそれを用いたデバイス用接合方法

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構

出 願 日: 2013/12/16

出 願 番 号: 特願 2013-259375

3.※出願手続き中(K035P61)

発 明 者: 生津 資大

発明の名称: 自己伝播発熱フレーク(仮題)

出 願 人: 兵庫県立大学, (独)科学技術振興機構(予定)

出 願 日: (未定、2~3月)

出 願 番 号: (未定)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. T. Namazu, “Application of Nano-Layered Reactive Film to Silicon Soldering”, 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2010, Hanoi, p. 112, 2010. (Invited)
2. “1 秒以内に 1000°C相当の熱量を発生可能な瞬間発熱機能性素材”, ひょうご神戸産学学官アライアンス, <http://www.innov.kobe-u.ac.jp/hyogo-alliance/ssheet/Namazu.pdf>, 2011年9月.
3. “IC 実装用ハンダ接合—アルミ・ニッケル多層膜自己発熱反応を活用—”, 日刊工業新聞 25 面, 2011/11/30.
4. T. Namazu, J. Nakamura, K. Higuchi, and K. Maenaka, “Novel Size Effect Phenomena in Single Crystal Silicon Nanowires”, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol. 12, No. 1, pp. 8–12, 2012. (平成 25 年度日本実験力学学会論文賞)
5. S. Ito, S. Inoue, and T. Namazu, “The Size Limit of Al/Ni Multilayer Rectangular Cuboids for Generating Self-propagating Exothermic Reaction on a Si Wafer”, Proc. of the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers 2013, Barcelona, pp. 1927–1930, 2013. (Outstanding Poster Presentation Award)