



低温接合可能な銅ナノ粒子ペーストの開発

Development of a Copper Nanoparticle Paste for Low-Temperature Bonding

山脇 直也*

YAMAWAKI Naoya

三好 健太郎*

MIYOSHI Kentaro

五十嵐 弘*

IGARASHI Hiroshi

パワーデバイスは、車載インバータをはじめ、太陽光・風力発電設備や AI データセンターの電源システムなど幅広い分野で利用されており、近年では、従来の Si パワーデバイスから、より高温動作が可能な SiC パワーデバイスへの移行が進んでいる。現在、SiC パワーデバイス用の接合材には、銀系接合材が実用化されているが、高コストであることやイオンマイグレーションの懸念があるため、銅系接合材への代替が望まれている。本稿では、当社製銅ナノ粒子と 200℃以下で低温分解する銅錯体を用いて、200℃低温接合が可能なペースト状接合材を開発したので報告する。結果として、200℃、10 MPa、5 分、窒素雰囲気での低温接合条件において、銅系接合材では困難であった 50MPa 以上のせん断強度を得ることができた。

Power devices are widely used in various applications, including automotive inverters, photovoltaic and wind power generation systems, and power supply systems for AI data centers. In recent years, there has been a transition from conventional Si power devices to SiC power devices, which can operate at higher temperatures. Currently, silver-based bonding materials have been put into practical use for SiC power devices; however, replacement with copper-based bonding materials is desired because of the high cost of silver and concerns regarding ion migration. In this paper, we report the development of a paste-type bonding material capable of low-temperature bonding at 200°C using our copper nanoparticles and a copper complex that decomposes at temperatures below 200°C. As a result, a shear strength of more than 50 MPa, which has been difficult to achieve with copper-based bonding materials, was obtained under low-temperature bonding conditions of 200 °C, 10 MPa, 5 min, in a nitrogen atmosphere.

1. 緒言

近年、電気自動車、ハイブリッド車の普及や太陽光、風力発電の活用、さらに AI データセンターの増加などによって、パワーデバイスの需要が増している。これに伴ってインバータ等の高効率化が進められており、電力変換器を限られたスペースに搭載するためにはモジュールの小型化が必要であるが、そのためには利用温度の上限を高めて出力パワー密度を高める必要がある。しかしながら、現在主流である Si パワーデバイスでは動作可能温度の上限が 150℃であり、耐熱性の問題でモジュールの小型化の限界に近づいてきている¹⁾。

一方、SiC や GaN などのデバイス材料においては

200℃以上での動作が可能であるため、Si パワーデバイスからの移行が進んでいる。それに伴って素子と基板などを接合する高温での信頼性が高い実装技術の開発が求められている。従来の Si パワーデバイスにおける電子部品の接合材としては、はんだ系の材料が広く用いられているが、はんだ材料は、耐熱性に乏しく、高温環境での使用が見込まれる SiC パワーデバイスには不向きであり、高温動作に耐えられる接合材が必要とされている。

このような課題に対して、金属ナノ粒子を用いた焼結型接合材が注目されている。金属ナノ粒子は、サイズ効果により表面活性が極めて高いことからバルク金属の融点以下の低温で焼結し、焼結後はバルク金属の融

* 技術開発ユニット 山梨ソリューションセンター
ナノ材料開発プロジェクト

点まで熔融しない特徴を持つ。この特徴により高耐熱の接合材材料として有望とされており、現在、SiC パワーデバイスにおける接合材として、銀ナノ粒子を用いた接合材が実用化されている²⁾。一方で、銀系接合材は銀のコストが高いことやイオンマイグレーション耐性が低いことなどの課題があるため、低コストでイオンマイグレーション耐性がある銅ナノ粒子を用いた接合材開発が期待されている³⁾。銅ナノ粒子を用いた接合材では、一般的に 250℃前後の温度で接合が行われている。しかしながら、チップ損傷軽減や熱応力緩和の観点から、200℃近傍での低温接合技術が求められている。

当社は、酸素燃焼技術を利用して、Fig. 1 に示す粒子径 100 nm 程度で表面が数 nm 程度の亜酸化銅で覆われている銅ナノ粒子を乾式法で大量製造できる技術を有している⁴⁾。当社製銅ナノ粒子は、一般的な湿式法により合成された銅ナノ粒子と比較して、結晶子径が大きいため、焼結体の熱伝導性が高くなるなど、接合材材料として有用な効果が期待できる。本研究では、200℃の低温接合条件において、接合強度 50 MPa 以上、熱伝導率 200 W/m・K 以上が可能となる接合材の開発を目標として、当社製銅ナノ粒子（以下、銅ナノ粒子）と 200℃以下で低温分解する銅錯体を用いた銅ナノ粒子ペースト接合材を開発したので報告する。

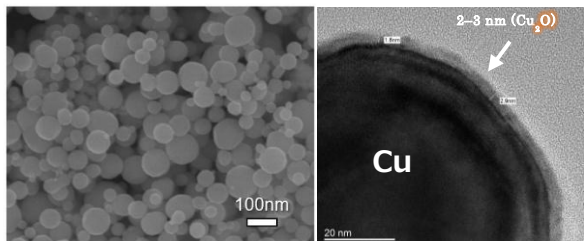


Fig. 1 SEM and TEM image of Copper nano particles.

2. 銅ナノ粒子ペーストの概要

銅ナノ粒子は表面が数 nm 程度の亜酸化銅により形成される酸化被膜で覆われていることを前述したが、この酸化被膜は銅ナノ粒子同士の原子拡散を阻害するため、低温焼結が困難となる。そこで、本開発では Fig. 2 に示すようなコンセプトで、銅ナノ粒子ペーストを開

発した。

まず、銅ナノ粒子表面の酸化被膜を比較的低温で分解できる有機酸銅塩に改質した。具体的には、有機酸銅塩の中でも最も低温で分解するギ酸銅への改質を行った。また、銅錯体は熱分解時に微細な銅粒子を生成することが知られており、銅ナノ粒子の焼結を促進することができる⁵⁾。そこで本開発では、200℃以下で分解可能な、ギ酸銅にジエチルエチレンジアミンが配位した構造を有するギ酸-ジエチルエチレンジアミン銅錯体（以下、銅錯体）と、表面をギ酸銅で改質した銅ナノ粒子（以下、ギ酸銅改質銅ナノ粒子）を併用することで、接合温度 200℃で 50 MPa 以上の接合強度が得られる銅ナノ粒子ペーストの開発を行った。

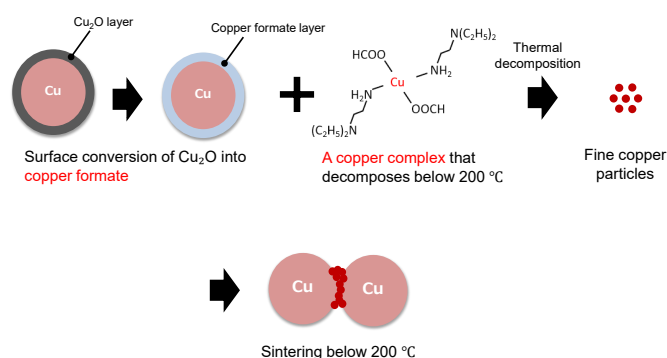


Fig. 2 Development concept of the Cu nanoparticle paste

3. 実験方法

3.1 銅ナノ粒子ペーストの作製条件

銅ナノ粒子ペーストは、銅ナノ粒子と銅錯体、および溶媒のテルピネオールを混合し、3 本ロールで混練することで作製した。検討したペーストを Table 1 に示す。

銅ナノ粒子は、平均粒子径 100 nm の銅ナノ粒子を用いた。具体的には、銅ナノ粒子表面を改質していない未処理の銅ナノ粒子とギ酸銅改質銅ナノ粒子を用いた。銅錯体は、ギ酸銅とジエチルエチレンジアミンにより、粉末状の銅錯体を合成して用いた。これにより、銅ナノ粒子の表面改質効果および銅錯体添加効果を検証した。

Table 1 Composition of the investigated copper nanoparticle paste used (none: —, present: ○)

Paste No.	Copper nanoparticle	Copper complex	Paste solvent
1	Untreated copper nanoparticles	○	Terpineol
2	Formic acid-treated copper nanoparticles	—	Terpineol
3	Formic acid-treated copper nanoparticles	○	Terpineol

3.2 評価用サンプルの作製方法

接合特性を評価するために、接合強度測定および熱伝導率測定を実施した。接合強度測定については、接合体サンプルを作製して、せん断強度の測定を実施した。また、SiC パワーデバイスの接合材には、放熱性の観点で高い熱伝導性が求められることから、熱伝導率測定については、加圧焼成膜を作製して測定を行った。

接合体サンプルの作製は Table 1 に示したペーストを C1020 無酸素銅板 (20 mm 角, 厚さ 2 mm) 上に、6 mm 角, 厚さ 150 μm で塗布して、熱風オーブンで溶媒を除去することで、ペースト乾燥膜を得た後、ペースト乾燥膜上に SiC チップ (3 mm 角, t340 μm , メタライズ: Au) をマウントして、加圧接合装置にて接合することで、接合体サンプルを得た (Fig.3)。この際、接合は接合温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 、接合圧力 10 MPa、接合時間 5 分で窒素雰囲気中にて実施した。

加圧焼成膜の作製は、接合体サンプルと同様にペースト乾燥膜を形成して、接合体サンプルと同じ条件で加圧焼成することで、接合層を模した状態で作製した。

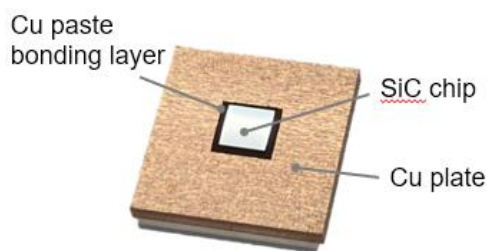


Fig. 3 External view of the bonding sample

3.3 サンプルの評価方法および条件

各ペーストの接合性を評価するために、接合体サンプルのせん断強度の測定を行った。せん断強度の測定は、ボンドテスターを用いて、ステージ上に接合体サンプルをセットし、ツール高さ 100 μm 、テストスピード 200 $\mu\text{m/s}$ 、ステージ温度 25 $^{\circ}\text{C}$ の条件で、接合体サンプルを破壊することで実施した。

熱伝導率の測定は、加圧焼成膜の 25 $^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率を四端針法により測定し、下記のヴィーデマン・フランツの法則により、熱伝導率を算出した。

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L \quad (1)$$

κ : 熱伝導率 [W/m $\cdot$ K]
 σ : 電気伝導率 [S/m]
 T : 絶対温度 [K]
 L : ローレンツ数 [W $\cdot\Omega$ /K ^{2}]

4. 実験結果と考察

4.1 接合体サンプルのせん断強度

各接合体サンプルのせん断強度の測定結果を Fig. 4 に示す。

未処理銅ナノ粒子と銅錯体を用いたペースト No.1 の接合体サンプルにおいては、SiC チップと銅板の接合ができなかった。また、ギ酸銅改質銅ナノ粒子のみを用いたペースト No.2 の接合体サンプルでは、せん断強度は 20 MPa 程度と低い水準であった。一方、ギ酸銅改質銅ナノ粒子と銅錯体を組み合わせたペースト No.3 の接合体サンプルでは、せん断強度 80 MPa が得られ、50 MPa 以上の高い水準となった。

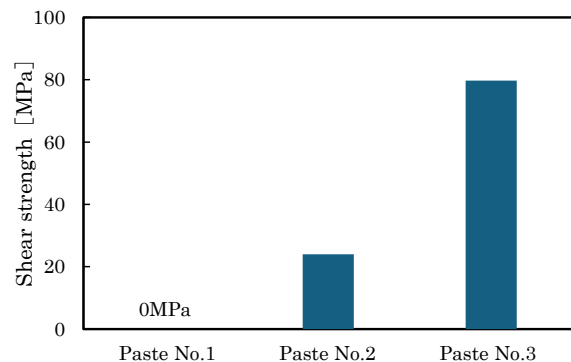


Fig. 4 Shear strength of each bonding sample

各接合体サンプルのせん断強度の差異を考察するために、ギ酸銅改質銅ナノ粒子単体、銅錯体単体およびペースト No.3 の乾燥膜の XRD パターンと TG による熱分解挙動を測定した。

XRD パターンの結果を Fig. 5 に示す。XRD 測定の結果、ペースト No.3 の乾燥膜の XRD パターンには、ギ酸銅と銅錯体のピークがそれぞれ確認できた。この結果より、ペースト乾燥膜の段階では、銅ナノ粒子表面のギ酸銅と銅錯体は、別々に存在していることが分かった。

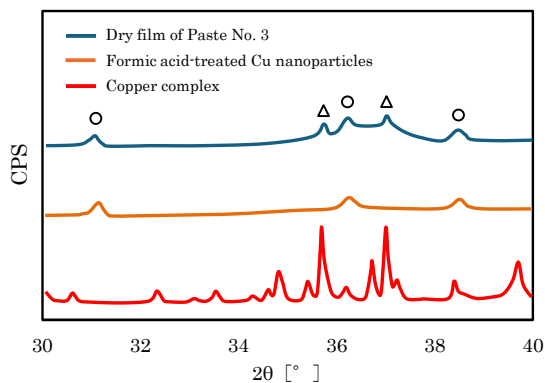


Fig. 5 XRD patterns of each sample (○: Peak attributed to copper formate, △: Peak attributed to copper complex)

次に、熱分解挙動の結果を Fig. 6 に示す。ギ酸銅改質銅ナノ粒子単体は、220℃程度で熱分解が終了した。また、銅錯体単体は、150℃程度で熱分解が終了した。一方、ギ酸銅改質銅ナノ粒子と銅錯体を組み合わせたペースト No.3 の乾燥膜は、銅錯体と同じ、150℃程度で熱分解が終了した。ギ酸銅と銅錯体が別々に熱分解する場合、熱分解挙動は二段階になり、ギ酸銅の熱分解終了温度である 220℃程度で熱分解が終了すると予測できるが、ギ酸銅と銅錯体を組み合わせた場合、熱分解挙動が一段階となり、熱分解終了温度は銅錯体と同程度となることが分かった。この結果、銅ナノ粒子表面のギ酸銅と銅錯体は、加熱過程での相互作用により熱分解することが分かった。これらの結果より、各ペーストの接合体サンプルにおけるせん断強度の結果について、Fig. 7 のように考察した。

ペースト No.1 では、銅ナノ粒子表面の酸化被膜を除

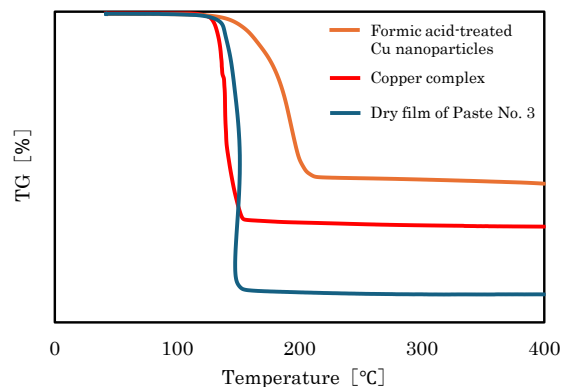


Fig. 6 Thermal decomposition behavior of each sample

去していないため、銅同士の拡散が進行せず、接合ができなかったと考えられる。ペースト No.2 では、ギ酸銅の分解が接合温度である 200℃で終了せず、未分解のギ酸銅が銅ナノ粒子表面に一部残存した結果、銅同士の拡散が阻害されたため、せん断強度が低くなったと考えられる。また、ペースト No.2 は銅錯体を添加していないため、熱分解により微細な銅粒子が発生せず、焼結が促進されなかったことも、せん断強度が低い要因と考察する。ペースト No.3 は、銅ナノ粒子表面のギ酸銅と銅錯体が加熱の過程で相互作用を起こして、200℃以下の温度で熱分解が終了し、銅錯体の熱分解によって生じた微細な銅粒子が焼結を促進することで、高いせん断強度が得られたと考えられる。

また、XRD パターンの結果を加味して、ギ酸銅改質銅ナノ粒子と銅錯体の相互作用のメカニズムについて、Fig. 8 のように考察した。

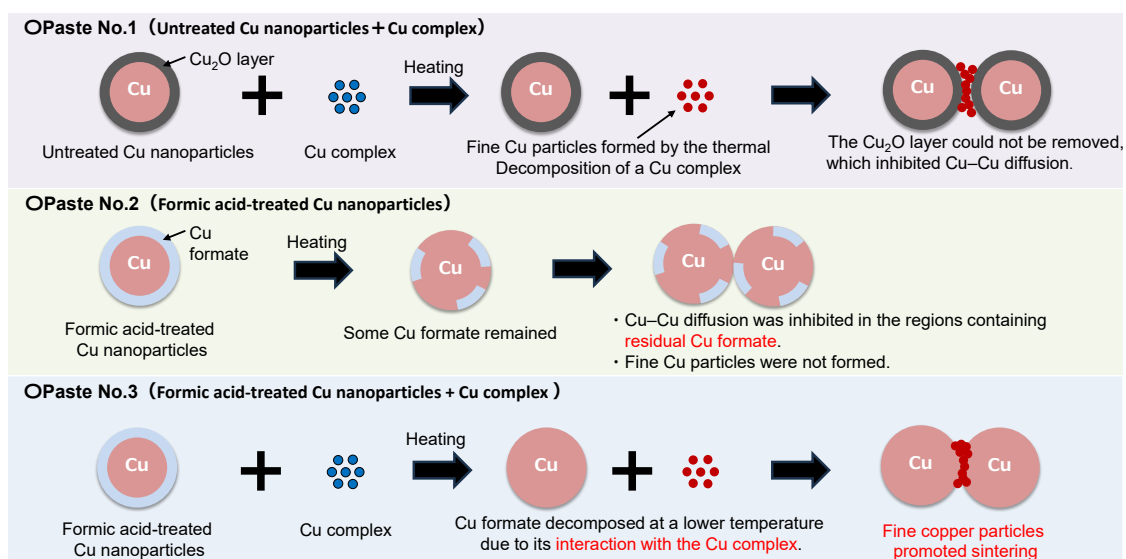


Fig.7 Schematic illustration of the bonding mechanism

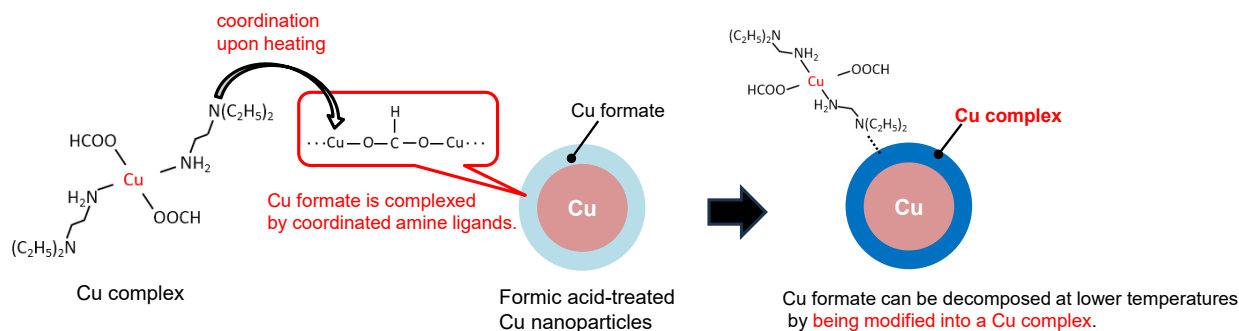


Fig. 8 Schematic illustration of the interaction mechanism between copper formate and the copper complex

ペースト No.3 の乾燥膜の XRD パターンより、乾燥膜の段階ではギ酸銅と銅錯体は、それぞれ独立して存在していると考えられる。一方、乾燥膜の熱分解挙動より、ギ酸銅と銅錯体を組み合わせた場合と銅錯体単体が同様の熱分解挙動を示した。このことから、乾燥膜では、加熱過程においてギ酸銅と銅錯体が相互作用し、低温分解可能な新たな錯体種を形成している可能性が示唆される。

銅錯体は、ギ酸銅にジエチルエチレンジアミンが配位した構造を有しており、分子末端にアミン基を有する。このアミン基は、銅ナノ粒子表面に存在するギ酸銅中の銅原子へ配位可能であると考えられる。したがって、加熱に伴い銅錯体末端のアミン基がギ酸銅に配位し、銅ナノ粒子表面のギ酸銅が錯体化すると推察される。

このような相互作用によって形成された銅錯体は、元の銅錯体と同様に低温で熱分解すると考えられる。そのため、ギ酸銅改質銅ナノ粒子と銅錯体を併用した場合には、ギ酸銅が低温分解可能な錯体へと変化し、その結果として 200℃以下で熱分解が完了したと考えられる。

4.2 加圧焼結膜の熱伝導率評価

加圧焼成膜の熱伝導率の結果を Table 2 に示す。また、接合体サンプルの断面観察結果を Fig. 9 に示す。

加圧焼成膜の熱伝導率は、200℃の低温焼結にもかかわらず、200 W/m・K 以上の高い水準であることが分かった。熱伝導率が高い要因としては、当社製銅ナノ粒子は結晶子径が大きいという特徴を持つことに加えて、接合サンプルの断面観察結果より、200℃の低温接合でも、接合層が緻密であり、銅ナノ粒子同士の焼結によるネッキングが十分に進行したことで、伝熱パスが多く形成されたことが考えられる。

Table 2 Thermal conductivity of the hot-pressed sample

sintering conditions	Thermal conductivity [W/m·K]
200 °C 10 MPa 5 min@N ₂	212

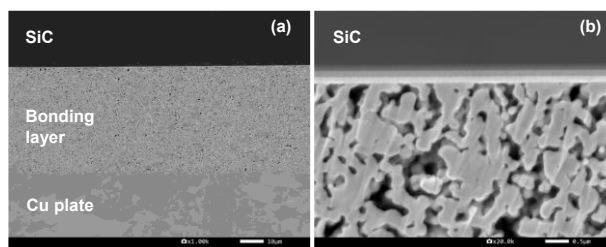


Fig. 9 Cross-sectional SEM image of the bonded sample.
(a) $\times 1,000$ (b) $\times 20,000$

5. 結言

本研究では、当社製銅ナノ粒子と 200℃以下で熱分解する銅錯体を用い、接合温度 200℃で低温接合が可能な銅ナノ粒子ペーストの開発を行い、以下の結果を得た。

・ギ酸銅改質銅ナノ粒子と銅錯体を組み合わせること
で、銅ナノ粒子表面のギ酸銅と銅錯体が相互作用し、ギ
酸銅の熱分解温度を低温化できることを明らかにした。
その結果、200℃、10 MPa、5 分、窒素雰囲気という低
温接合条件において、従来の銅系接合材では困難で
あった 50 MPa 以上の高いせん断強度を得ることがで
きた。

・接合層を模して作製した加圧焼成膜の熱伝導率評価では、200℃の低温焼結にもかかわらず 212 W/m・K の高い熱伝導率を示した。

以上より、本研究で開発した銅ナノ粒子ペーストは、低温接合性、高接合強度および高熱伝導性を兼ね備え

ており, SiC パワーデバイス向け接合材として有望であることを確認した。今後は, 熱衝撃試験による信頼性評価を進める予定である。

参考文献

- 1) 伊藤健, 篠原俊朗, 三橋雅彦, 本泉佑, 平井清人, 曾我雅康, 秋山伸之, 宮入正幸, 小柏俊典. サブミクロン銀粒子を用いたダイボンド技術. 第 26 回エレクトロニクス実装学会要旨集, (2012), pp.337-338.
- 2) 篠原俊朗, 三橋雅彦, 八坂慎一, 伊藤健, 田口勇, 伊東秀高, 増田信次, 本泉佑. パワーエレクトロニクス実装に向けた高耐熱接合技術の研究. 神奈川県産業技術センター研究報告, 15 (2009), pp.49-50.
- 3) 福角真男, 長岡亨, 森貞好昭, 中許晶美. 金属ナノ粒子を利用した接合技術. スマートプロセス学会誌, 1 (2012), pp.126-132.
- 4) 太陽日酸株式会社, ニュースリリース. 酸素燃焼による画期的な金属ナノ粒子合成技術を開発. (2014), http://www.tn-sanso.co.jp/jp/_documents/news_12419932.pdf.
- 5) 及川光平, 中矢清隆. セルフアライメント可能な焼結型接合材料. 第 32 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, (2022), pp.59-62.