

# 0.1秒で1000°C昇温できる 瞬間発熱素材の創製と応用

生津資大\*

## 1. はじめに

材料をナノサイズにするとバルクでは見られなかった新たな機能や現象を発現することが多くある。ナノ材料特有の現象は単に学術的に面白いだけでなく、新たな製品を創出するきっかけとなり得るため大変興味深い。著者らはこれまでスパッタリング成膜した軽金属と遷移金属のナノ多層膜が自己伝播発熱機能を示すことを見出し、その瞬間的な発熱特性を利用してシリコンウェハを0.1秒未満に瞬間ハンダ接合する技術を開発してきた。この技術を使うと限られた領域のみを極短時間で接合できるため、例えば熱に弱い電子デバイスやMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスの封止実装に有用と期待できる。

ここでは、まず、マイクロデバイスの封止実装のためのハンダ接合应用を目指して開発してきた Al/Ni 自己伝播発熱多層膜の成膜条件と発熱特性の関係を述べる。次に、これまで実施したハンダ接合应用研究の成果の一部と技術課題を紹介する。

## 2. 自己伝播発熱多層膜

軽金属と遷移金属をナノの厚みで積層堆積させた金属多層膜に外部から極微小エネルギーを与えると、2つの金属が化合物を作るのと同時に橙色の閃光を発生しながら発熱する(図1)。局所的な化合物生成反応で生じた熱が次の反応を引き起こすエネルギーとして使われるため、この発熱反応は多層膜内を10 m/s程度で高速自己伝播する特長を持つ<sup>(1)</sup>。図2の示差走査熱量計測結果より、パイレイヤー厚20~100 nm、総膜厚20 μmのAl/Ni多層膜はいずれも発熱反応を示して

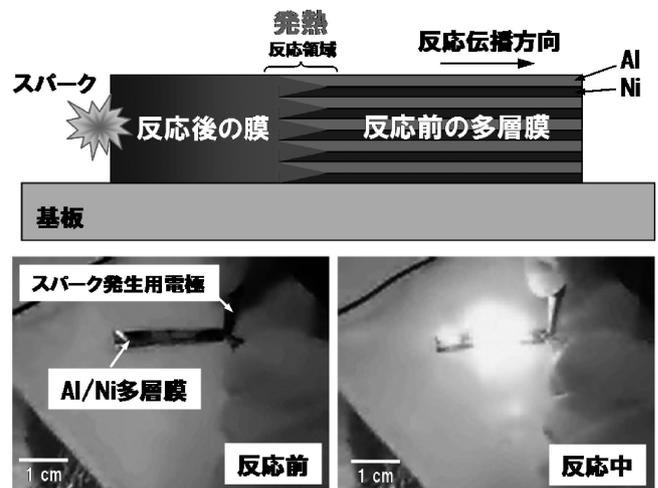


図1 自己伝播発熱多層膜と反応例。

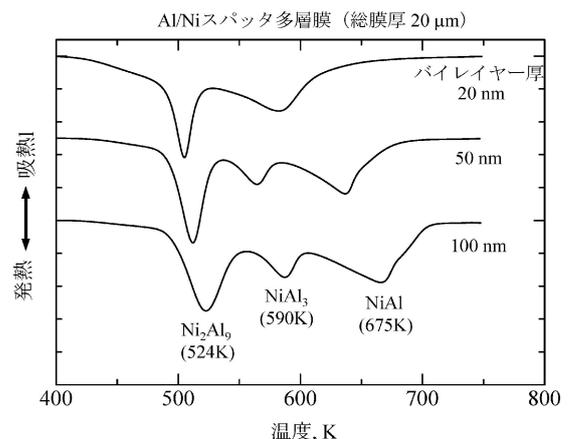


図2 Al/Ni スパッタ多層膜の示差走査熱量計測結果例。

\* 兵庫県立大学准教授；工学研究科(〒671-2201 姫路市書写2167)  
Fabrication and Application of Self-propagating Exothermic Materials Generating Heat of 1000°C within 0.1 sec; Takahiro Namazu (Department of Mechanical and Systems Engineering, University of Hyogo, Himeji)  
Keywords: self-propagating exothermic reaction, Al/Ni multilayer film, sputtering, packaging, solder bonding, MEMS  
2014年7月3日受理[doi:10.2320/materia.53.616]

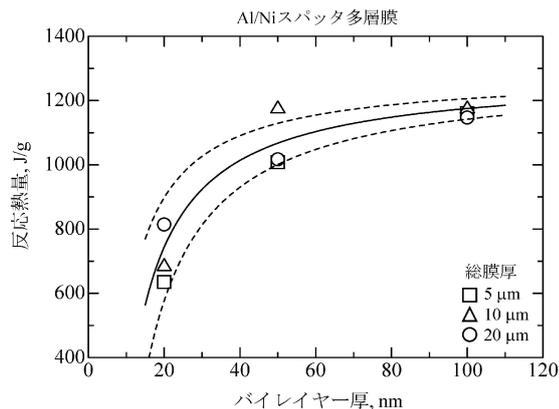


図3 Al/Ni スパッタ多層膜における単位質量あたりの反応熱量のバイレイヤー厚依存性.

いることがわかる。発熱ピークの位置と数はバイレイヤー厚で異なっていた。バイレイヤー厚 100 nm の Al/Ni 多層膜では 3 つの発熱ピークが見られ、温度が低い方から 524 K, 590 K, 675 K でそれぞれ  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}$  の金属間化合物が生成した。このグラフの横軸を時間に置き換え、発熱ピークの面積を算出すると単位質量当たりの反応熱量が得られる(図3)。反応熱量は 2 種の金属の組み合わせ、バイレイヤー厚、総膜厚等によって決定され、例えばスパッタ成膜したバイレイヤー 100 nm、総膜厚 40  $\mu\text{m}$  の Al/Ni 多層膜(原子比 1 : 1)の場合、約 1200 J/g の熱量を発する。バイレイヤーの縮小に伴って単位質量当たりの発熱量が減少する原因は、多層膜には Al 層と Ni 層の間にミキシング層と呼ばれる混合層の存在にある。ミキシング層の厚みは成膜装置と 2 種の金属の組み合わせによって概ね決まる。この層は発熱反応しないことから、バイレイヤー厚低下とともにミキシング層の割合が増えるため、図3のような傾向が得られる。また、Al/Ni 多層膜(原子比 1 : 1、バイレイヤー 100 nm、総膜厚 40  $\mu\text{m}$ )を短冊状のカプトンテープ上に成膜し、一端に電気刺激を与えて反応を誘起させ、他端への反応伝播時の温度を赤外線放射温度計で計測すると、0.1秒で1000°C近くまで瞬間発熱する。最高温度到達の1~2秒後には室温に戻るため、この発熱素材を用いると熱を与えたい箇所のみを瞬時に加熱できる。この発熱反応は酸化還元反応ではないために反応雰囲気を選ばず、真空中、不活性ガス中、水中でも大気中と同様に反応する。加えてアウトガスがないゼロエミッション材料でもある。

### 3. MEMS 封止実装応用の利点

著者らは上述のような極めて特異な特長を持つ発熱多層膜をハンダの熔融熱源として使い、MEMS デバイスの封止実装のための瞬間ハンダ接合法を開発してきた。近年の半導体加工技術やボトムアップ加工技術の飛躍的進歩の恩恵を受けて作られる MEMS は、機械的に動く“可動部”を持つことがエレクトロニクスデバイスとの違いである。これはエレク

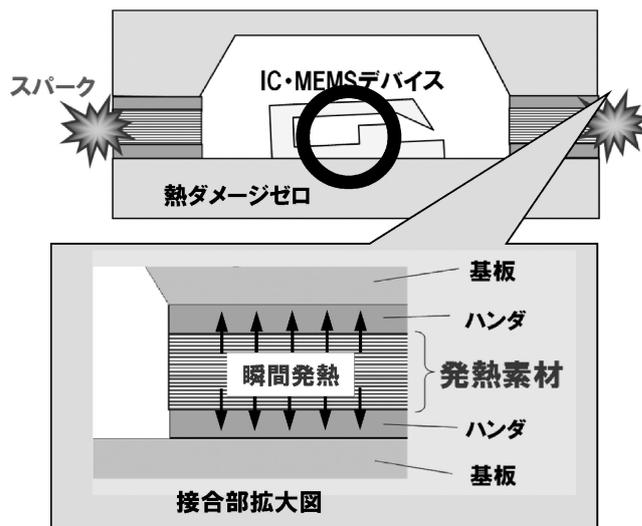


図4 瞬間ハンダ接合を用いた MEMS 封止パッケージの模式図.

トロニクスに一般的に用いられる樹脂封止等の実装技術そのまま適用できないことを意味し、MEMS デバイスをパッケージと呼ばれる“箱”の中に収納する必要性が生じる。パッケージは基板とキャップを何らかの方法で接合させたものが一般的であり、その中にデバイス収納用の空間を有している。接合法には幾つかの方法があるが、比較的低温プロセスであるハンダ接合が用いられることが多い。ハンダ接合を MEMS 封止パッケージに用いる場合、ハンダを熔融させるために、図4に示すようにデバイスを内部に収納した状態で全体をオープン加熱するか、ハンダ近傍にヒーター回路を設けてジュール熱で加熱する方法のいずれかが用いられる。どちらの方法でもデバイスをパッケージ内部に収納した状態で比較的長時間加熱することとなり、異種材料の積層構造を多く持つ MEMS に熱損傷が及ぶ可能性が高いことが懸念される。

このような課題に対し、自己伝播発熱多層膜を熱源としたハンダ接合では、ハンダのみを局部的かつ瞬時に加熱できるため、パッケージ内部に収納したデバイスに与える熱損傷を大幅に低減できる。加えてリフロー不要でアウトガスゼロの省エネ・低エミッションプロセスであり、実用化されれば環境面への好影響も期待できる。

### 4. 体積収縮とクラック

Al/Ni 多層膜を熱源としたハンダ接合 MEMS パッケージの作製を行うに際し、まず、2 枚の Si チップの瞬間ハンダ接合を行った。Sn-3.5Ag ハンダを成膜した 2 枚の Si チップの片方に Al/Ni 多層膜(原子比 1 : 1、バイレイヤー厚 100 nm、膜厚 30  $\mu\text{m}$ )を成膜し、重ねた状態で上方から加圧して真空中で電気刺激を Al/Ni 多層膜に与えた(図5)。その結果、Si チップを瞬時にハンダ接合することに成功した。

作製した接合チップを X 線透過観察した結果、図6のよ

うに反応開始点から放射状にクラック形成していた<sup>(2)</sup>。Al/Ni 多層膜に外部刺激を与えると、化合物生成反応により結晶構造が FCC から BCC に変化し、格子面間隔が約半分になる。これにより反応後の体積は反応前から約12%減少

し、この体積収縮がクラック発生 の主要因と考えられる。Al/Ni 多層膜の厚み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。伝播速度が速い部分は体積収縮を伴いながら反応が優先的に進むため、結果として反応伝播が遅い部分にクラックができたものと推測できる。この考えに基づくと、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形成されると予想できる。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、図7のように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<sup>(2)</sup>。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<sup>(3)</sup>。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おり、仮にダイシングライン上にもみ上手くクラックを導入できれば、ダイシング後のチップ接合部はクラックフリー化するものと期待できる。なお、クラックが生成されても瞬間的に溶融したハンダがその中に流れ込むため、接合部にはクラックに基づく空間が存在しないことを確認している。

しかし、半導体デバイスの接合では、クラックの存在自体が敬遠される。著者らは発熱反応後の NiAl 化合物内部の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い、クラックの様子を観察

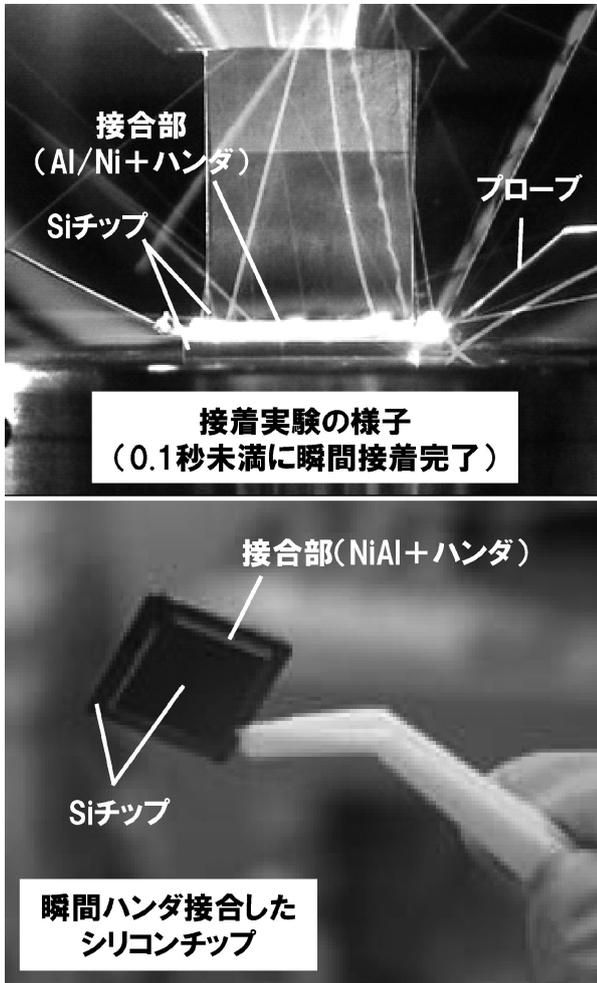


図5 自己伝播発熱多層膜を用いた瞬間ハンダ接合の様子。

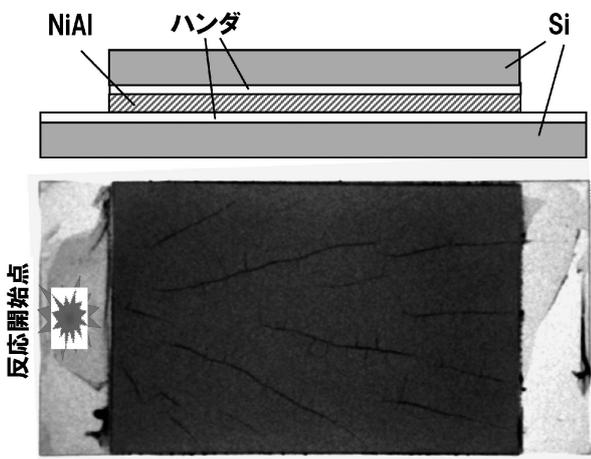
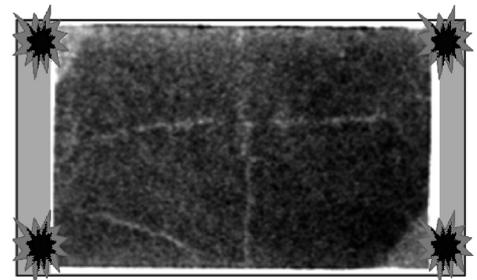
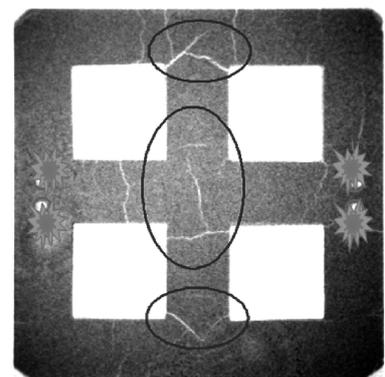


図6 ハンダ接合したSiチップの透過観察写真例。

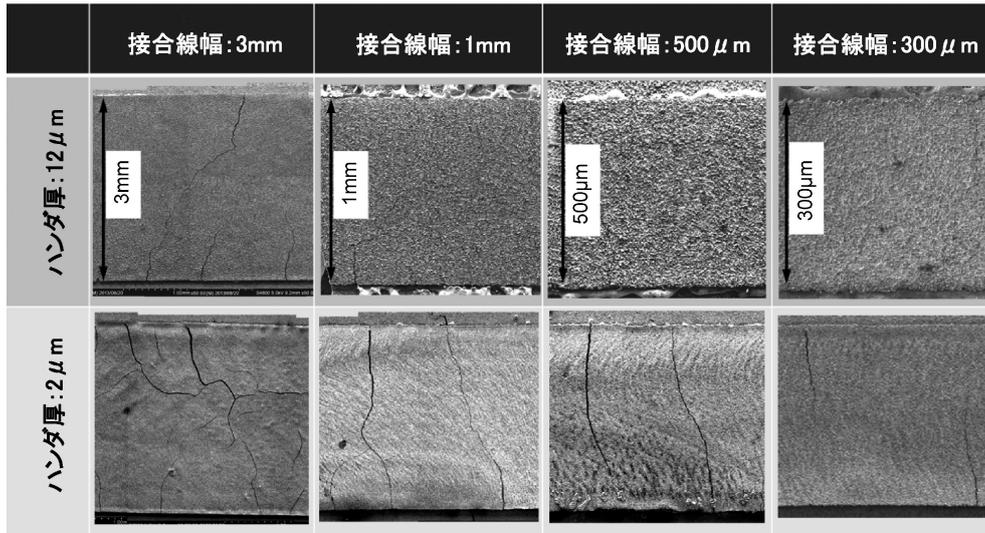


四隅から同時に反応誘起  
→“十字”クラック生成



キャビティをもつウェハでパッケージ想定  
→反応が衝突したところにクラック生成

図7 クラック導入実験の一例。



※写真はいずれも上部ハンダ層剥離後のNiAl表面

図8 Al/Ni上下のハンダ層の厚みと線幅を変えて接合した個所のクラック観察例.

した. Al/Ni 多層膜の膜厚はクラック形成と無関係であったが, 図8に例示するように, 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ることがわかった. この理由は, 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に反応時のAl/Niの変形が容易になったためである. しかし, 結果は省略するが, ハンダ厚が8  $\mu$ m以上ではAl/Ni層が体積収縮する際に面内方向だけでなく面外方向にも変形が容易になるため, 接合後のNiAl化合物層は面外方向に周期的に湾曲していた. 加えてNiAl内部には反応時の変形のしやすさによってもたらされたと思われるポイドが多数確認された. ハンダ層が厚くなるとクラックは抑制されるがNiAlの変形とポイドが見られるようになり, これらは接合部の機械信頼性を低下させることから避けなければならない. クラックやポイドがでず, NiAlが変形しない最適条件を見出すことが重要である.

## 5. 接合強度

ハンダ接合を封止構造に使う場合, 機械的強度と封止性の確保は重要である. 著者らは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Ni/Crの下地膜を挟むと強度が上昇する傾向にあった<sup>(4)(5)</sup>. 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Niのみ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(図9), 反応後のNiAl化合物は機械強度に優れることを確認した.

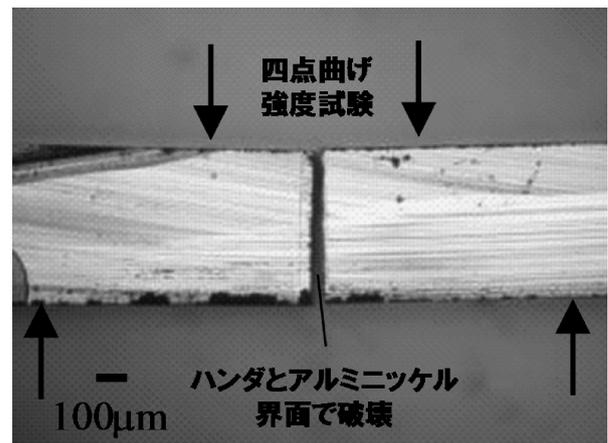


図9 四点曲げ試験後の接合体の一例.

## 6. ウェハレベルパッケージ

MEMS封止パッケージに適用することを想定し, デバイス収納部を想定したキャビティを複数含む2インチSiウェハの瞬間ハンダ接合を真空中で試みた. 図10に接合前後のウェハ表面の写真を示す. この写真は格子状の光をウェハ表面に照射して撮影したものである. 図より, 接合前のウェハ表面の格子状反射像は直線であり, ウェハ表面が平滑であることを示している. 一方, 接合後のウェハ表面の反射像は曲線であり, 表面に凹凸があることを示唆している. つまり, 減圧下で接合した封止パッケージを大気中で評価したため, キャビティ内外の圧力差でメンブレンにたわみが生じたことを示している. これはキャビティ個々の封止が実現できていることを表しており, 近い将来, 著者らが提案するMEMS用封止構造体作製技術の実用化が実現可能と期待できる.

