

# マイクロ接合実装品「技術トピックス編」 — 銀ナノ粒子および 酸化銀粒子を用いた低温焼結接合 —\*

廣瀬 明夫\*\*



Low Temperature Sintering Bonding Using Ag Nanoparticles and Ag<sub>2</sub>O Particles\*

by HIROSE Akio\*\*

**キーワード** 銀ナノ粒子, 酸化銀粒子, 還元剤, 低温焼結接合, 鉛フリー, 実装, パワーデバイス

## 1. はじめに

物質の粒径がナノメートルサイズになると、久保効果<sup>1)</sup>や融点、焼結温度の低下<sup>2, 3)</sup>など、バルク物質とは異なったユニークな性質が現れる。この中で、金属ナノ粒子の低温焼結性を利用して、接合材料として用いる新しい接合プロセスが最近注目されている。本接合法では、概ね300℃以下の接合温度で接合可能であり、接合後は金属の融点近くまで安定な接合部が期待できるので、エレクトロニクス製品のマイクロ接合・実装において、従来のはんだ接合に替わる高温対応の接合技術として注目されている。特に耐熱性が要求されるパワー半導体の接合技術として期待されている。さらに最近では、酸化銀粒子を有機溶剤によって低温で還元して、銀ナノ粒子を接合過程でその場生成して即座に焼結接合する、より簡便で低コストのプロセスも提案されている。本稿では、金属ナノ粒子を用いた接合法の原理と特徴およびその接合機構を述べ、次に酸化銀粒子を用いた接合法を紹介する。

## 2. 金属ナノ粒子を用いた接合技術

ナノ粒子は高い比表面エネルギーを有するため、そのままでは凝集体を形成してナノ粒子としての特性が失われてしまう。従って、その工業的利用のためには、表面を有機物で被覆して凝集を防止し、独立分散させた有機-金属複合ナノ粒子が用いられる。接合材料として用いられるナノ粒子も主としてこの有機-金属複合ナノ粒子である。金属種としては、ナノ粒子生成の容易さやコスト、耐酸性

などの観点から主として銀のナノ粒子が用いられる。図1に有機-銀複合ナノ粒子の例を示す。有機-金属複合ナノ粒子の低温焼結性などの機能を発現させるためには、ナノ粒子の周囲の有機保護層を除去する必要がある。図2は図1に示した有機-銀複合ナノ粒子を連続的に加熱した時の、示差熱分析 (DTA: Differential Thermal Analysis) および熱重量分析 (TG: Thermogravimetric Analysis) 結果

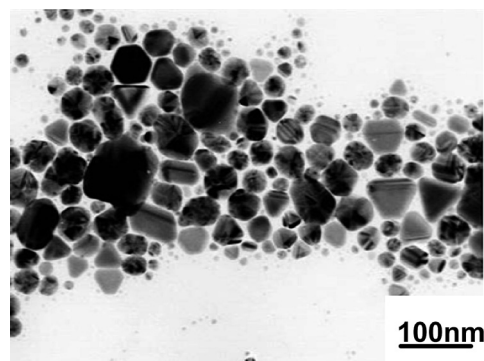


図1 有機-銀複合ナノ粒子の透過顕微鏡像

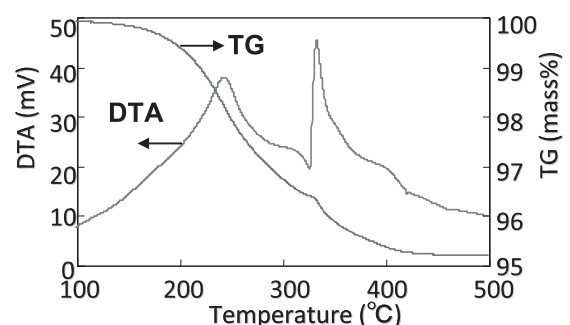


図2 有機-銀複合ナノ粒子の熱分析結果

\*原稿受付 平成23年9月5日

\*\*正 員 大阪大学 Member, Osaka University

を示す<sup>9)</sup>。200℃～400℃の温度域で発熱反応のピークが生じており、これに対応して重量減少が生じている。これはナノ粒子の保護層である有機殻の分解に伴う反応であり、発熱反応であることから主として酸化によるものと考えられる<sup>9)</sup>。この場合は約4.8mass%の重量減少が生じていることから銀含有量は95.2mass%であることが分かる。図3は加熱過程の各温度で冷却した試料のFE-SEMでの観察結果である<sup>9)</sup>。200℃を超えると有機殻の分解に伴ってナノ粒子の焼結が開始し、温度の上昇と共に焼結と粒の粗大化が進行する。300～400℃でほぼバルク状に焼結し

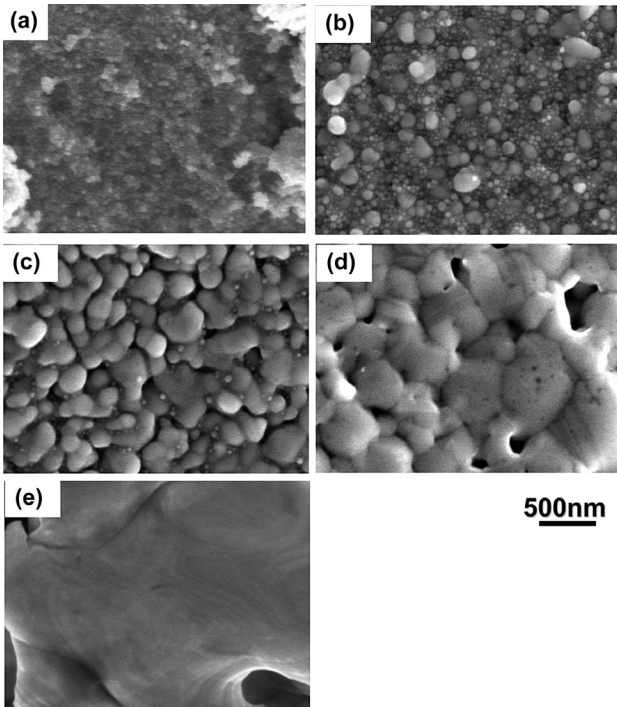


図3 有機—銀複合ナノ粒子を加熱・冷却した場合の粒子形態のFE-SEM像。(a)初期状態、(b)250℃、(c)300℃、(d)400℃、(e)500℃

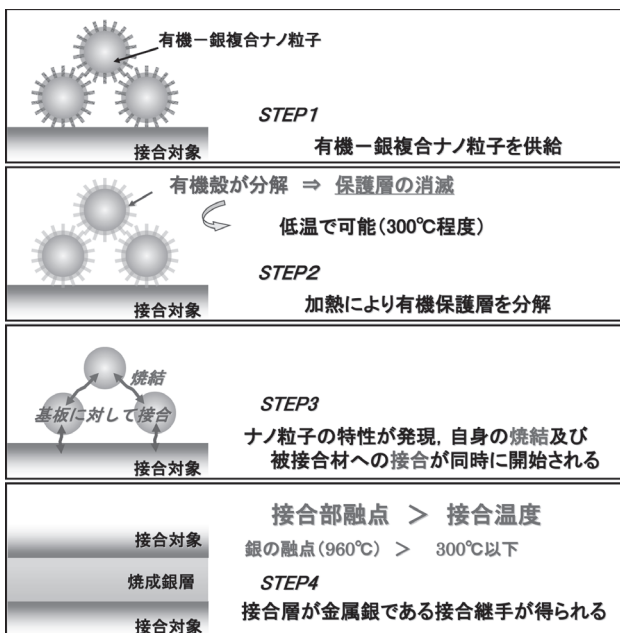


図4 有機—銀複合ナノ粒子を用いた低温焼結接合プロセス

500℃では数μm程度に粗大化した多結晶組織となった。

このような銀ナノ粒子の低温焼結性を金属同士の接合に適用したのが、銀ナノ粒子による低温焼結接合である。図4にその接合過程を模式的に示す。有機—銀複合ナノ粒子をペースト化し接合面に塗布して(Step 1)、加熱すると有機殻が分解してナノ粒子の低温焼結機能が発現する(Step 2)。接合温度で保持することで粒子同士の焼結と共にナノ粒子の被接合材への接合も進行し(step 3)、最終的にバルク化した銀焼結層を介して金属同士の接合が達成される(Step 4)。すなわち本接合プロセスは、有機保護層の分解をトリガーとして接合が開始する。このため有機—銀複合ナノ粒子の有機成分含有量、有機殻とナノ粒子との結合力、分解温度などが接合性に大きく影響し、接合に適した特性を有する有機—銀複合ナノ粒子を用いることが必要である。

本接合プロセスに関しては筆者らのグループが2003年から報告しているが<sup>5,6)</sup>、ほぼ同時期に海外での研究報告もなされている<sup>7,8)</sup>。本接合プロセスは、その接合温度が鉛リッチ高温はんだを用いた実装温度と同等かそれ以下であり、また銀の接合層は高い電気伝導性と熱伝導性を有しているため、高温はんだ接合を代替する接合法としてパワー半導体などの実装プロセスとして有望視されている。このため、現在までに銅ナノ粒子を用いた接合も含めて、多数の研究がなされている<sup>9-20)</sup>。接合部の特性や実装適用の詳細については、これらの文献を参照されたい。以下では、本接合プロセスの接合機構について、これまでに得られた知見<sup>9)</sup>を紹介する。

### 3. 銀ナノ粒子を用いた接合の接合機構

ナノ粒子を用いた接合プロセスでは、ナノ粒子の持つ高い表面エネルギーによりナノ粒子同士が低温で焼結することは容易に理解できるが、バルク材料である被接合材への接合過程はどのように達成されるのであろうか。図5は図1に示した有機—銀複合ナノ粒子を用いて銅および金めっき銅試験片を接合して、加熱過程の各温度(保持時間なし)での強度変遷を調べた結果である。両者ともほぼ同様の傾向で、温度の上昇と共に接合強度が増加している。また、いずれも有機殻が分解してナノ粒子の焼結が開始する250℃程度から接合強度が得られることが分かる。そこ

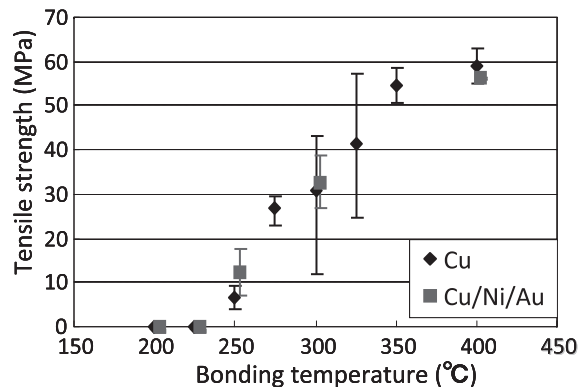


図5 有機—銀複合ナノ粒子を用いて接合した継手の接合温度による強度変化(加圧力:5MPa,保持時間:なし)

で各温度における接合界面の組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) で詳細に観察した。図 6 は金めっき銅試験片の 250°C における接合界面付近の TEM 像 (図 6 (a)) とさらに銀/金界面での格子像 (図 6 (b)) を示す。この温度では焼結が不十分であるため銀層はポーラスであるが、一部ではすでに数百 nm 程度に成長した銀の結晶粒も見られる。一方銀と金の界面では既に接合が達成されており、図 6 (b) の格子像で見られるように、銀は金めっき層と同一の結晶方位を持って焼結していることが分かる。銀と金の相互拡散は殆ど生じておらず、銀は 250°C という低温、固相状態でバルク状の金との間でヘテロエピタキシャル構造を形成して焼結し、接合が達成されることが分かった。この現象を再現するため、分子動力学 (MD) を用いたシミュレーションを行った結果を図 7 に示す<sup>20</sup>。これは 4 nm の銀ナノ粒子を金基板 ((011) 表面) 上に配列して 250°C に保持した場合の結果である。ナノ粒子間では即座に焼結が進行するが、金基板に対してもナノ粒子中の銀原子は基板上に濡れ広がるように再配列すると共に、粒子間の空孔にも充填され、いずれも金と同一方位に配列して、極めて短時間 (40 ps) でエピタキシャル層を形成することが再現された。また、金と銀の間で殆ど相互拡散が生じていないことも、実際の観察結果と整合している。このようにナノ粒子の表面活性な特性がバルク材との間でも有効に機能し、低温短時間で界面での接合が達成されることが分かった。図 8 は

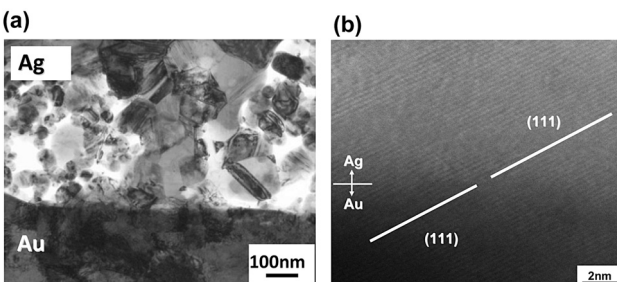


図 6 有機銀複合ナノ粒子を用いた金めっき銅接合試験片の 250°C における、(a) 接合界面付近の TEM 像および、(b) 銀/金界面での格子像

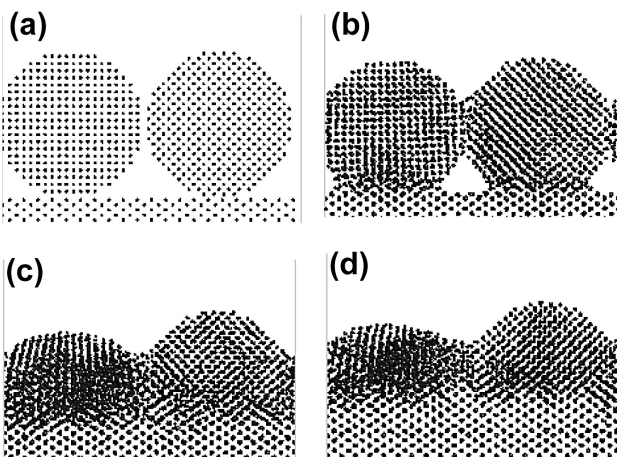


図 7 銀ナノ粒子金基板への接合過程の MD シミュレーション (銀ナノ粒子径: 4 nm, 金基板表面: (011)), (a) 初期, (b) 5 ps 後, (c) 20 ps 後, (d) 40 ps 後

400°C での界面 TEM 像であるが、この温度になると、強度の向上と対応して銀層は緻密に焼結して数百 nm 程度の粒径の多結晶構造を有しており、金との界面も完全に接合が達成されている。

図 9 は銅試験片の場合の 250°C における接合界面の格子像を示す。銀は銅に対しても極めて整合性の高い界面構造を有して焼結しているが、両者の結晶方位は異なっている。これは、金の格子定数 (0.4079 nm) は銀 (0.4086 nm) とほぼ等しいが、銅の格子定数 (0.3615 nm) は銀と大きく異なっているためである。MD シミュレーションの結果からは、Cu(001)//Ag(111) および Cu(001)//Ag(011) の方位関係を持って銀原子が銅基板上に再配列することが示されている<sup>20</sup>。ここで、銅の場合は金と違って表面の酸化皮膜 (自然酸化膜) の存在が問題となるが、図 10 の TEM 像からは銀と銅の界面で、酸化皮膜の存在は認められない。銅表面に存在した自然酸化膜は、銀ナノ粒子の有機殻の酸化による分解過程で還元・除去されたと考えられる<sup>11, 23)</sup>。酸化物生成標準自由エネルギー・温度図 (エリンガム図) を見ると 250°C 以上の温度域では、銅酸化物は炭素で還元可能であり、銅より酸化物の標準生成自由エネルギーの大きな金属は、接合過程で酸化物が還元されるため、銀ナノ粒子との直接接合が可能であると考えられる<sup>11, 23)</sup>。実際に銅、銀および金との接合強度はほぼ同等であり、ニッケル、チタン、アルミニウムの順で酸化物が安定になるほど接合強度は低下する<sup>11, 23)</sup>。

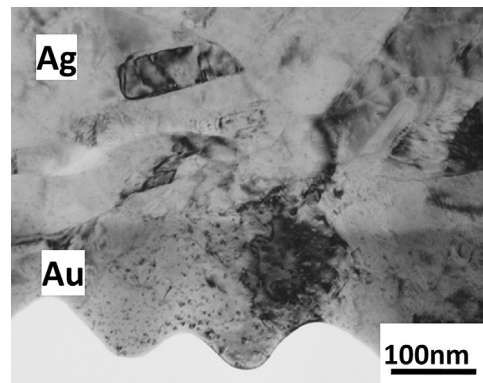


図 8 有機銀複合ナノ粒子を用いた金めっき銅接合試験片の 400°C における接合界面付近の TEM 像

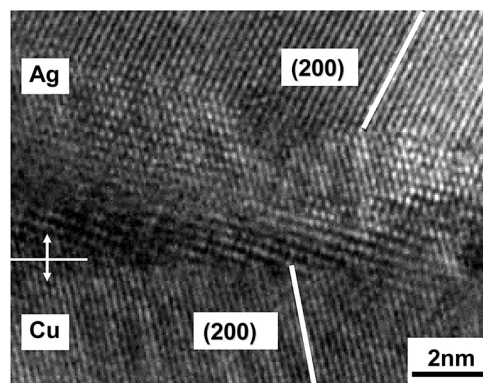


図 9 有機銀複合ナノ粒子を用いた銅接合試験片の 250°C における銀/銅界面での格子像

以上のように有機—銀複合ナノ粒子を用いた接合では、有機保護層の分解を契機として接合が開始するため、接合の低温化のためにはより低温で有機殻が分解するナノ粒子を用いる必要がある。また、有機殻の分解により生成した有機成分は、粒子の焼結を妨げ接合の阻害要因となるため、できるだけ有機物含有量の少ないナノ粒子が接合には有利である。一方で、有機殻の分解温度が低く、有機物含有量の少ないナノ粒子は不安定であり、保存時に凝集しやすく、ナノ粒子としての機能が失われる危険性がある。ま

た、有機—銀複合ナノ粒子は一般に高価であり、はんだ接合の代替として用いる場合に、コストの面で課題がある。そこで、守田らおよび筆者らのグループでは、安価な酸化銀粒子を用いて、その還元反応を接合時に誘起して、銀ナノ粒子をその場生成して接合するプロセスを提案している<sup>24-33</sup>。次章では、この酸化銀粒子を用いた接合法について紹介する。

#### 4. 酸化銀粒子を用いた接合技術

酸化銀は平衡的には160℃以上で自発的に還元して銀になる。しかし、連続加熱の場合は、酸化銀の還元には、より高温までの加熱を要する。図10は10℃/minで酸化銀を加熱した場合の示差走査熱量測定（DSC: Differential Scanning Calorimeter）結果（図10 (a)）と400℃および500℃で急冷した試料のX線回折結果（図10 (b)）である。DSCでは430℃付近に吸熱反応のピークが生じている。ピーク前の400℃のX線回折からは酸化銀のみが存在しているが、ピーク後の500℃では酸化銀は消失して銀のみとなる。このことから、430℃付近の吸熱ピークが酸化銀の自己還元反応であることが分かる。ここで、酸化銀に還元性の溶剤を添加すると、酸化銀の還元反応を促進することができる。図11 (a), (b) は酸化銀にトリエチレングリコール（TEG）を添加した場合のDSCと各温度での急冷試料

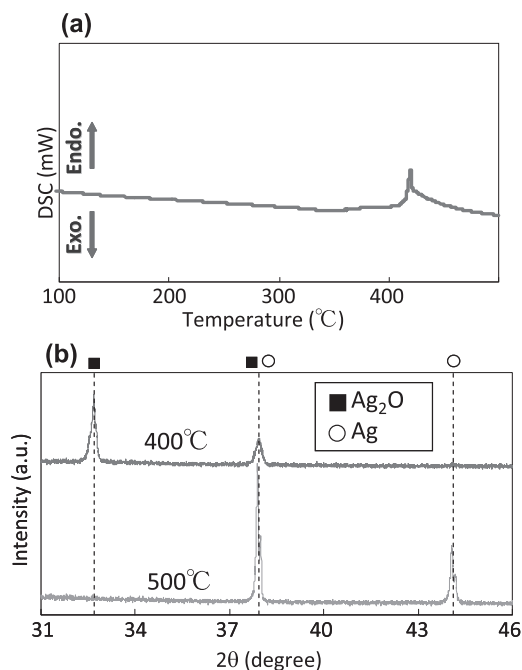


図10 酸化銀粒子の (a) DSC 測定結果（加熱速度：10℃/min）と (b) 400℃, 500℃ における冷却試料の X 線回折結果

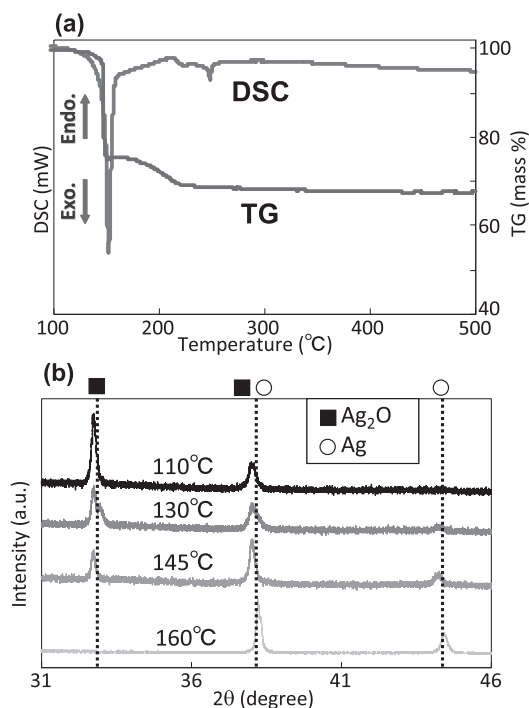


図11 酸化銀粒子とトリエチレングリコール混合ペーストの (a) DSC 測定結果（加熱速度：10℃/min）と (b) 各温度における冷却試料の X 線回折結果

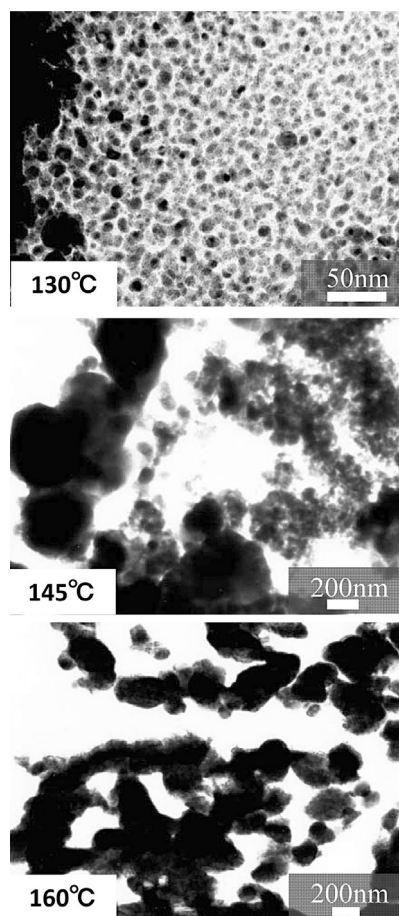


図12 酸化銀粒子とトリエチレングリコール混合ペーストを130℃, 145℃ および 160℃ まで加熱後冷却した試料の TEM 観察結果

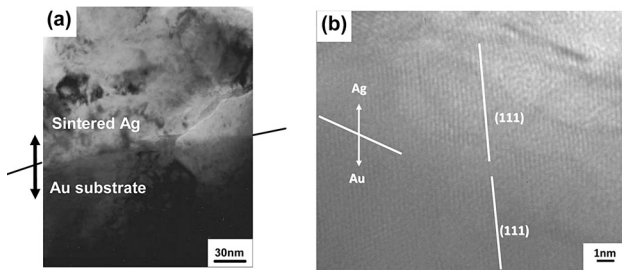


図13 酸化銀ペーストを用いた金めっき銅接合試験片の160°Cにおける、(a) 接合界面付近の TEM 像および、(b) 銀/金界面での格子像

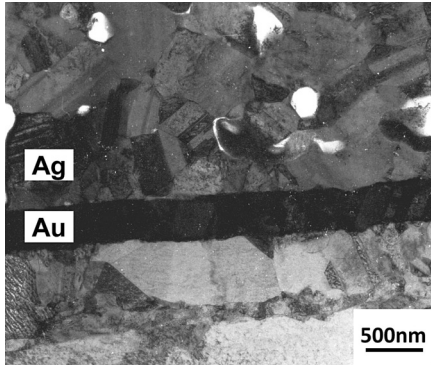


図14 酸化銀ペーストを用いた金めっき銅接合試験片の400°Cにおける接合界面付近の TEM 像

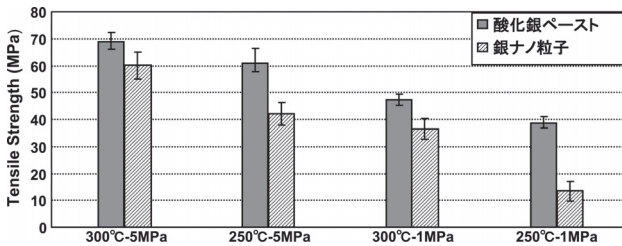


図15 酸化銀ペースト接合と有機銀複合ナノ粒子接合の接合強度比較 (銀めっき銅試験片, 接合時間: 5 min)

の X 線回折結果である。150°C 付近の発熱ピークが TEG による酸化銀の還元反応であり、還元剤添加によって図10に示した酸化銀のみの場合に比べて、300°C 近く還元温度を低温化できることが分かる<sup>29)</sup>。図12は各温度での急冷試料の TEM 観察結果であるが、還元反応の初期に酸化銀の回りに銀ナノ粒子が生成し、温度上昇と共に生成したナノ粒子が焼結して粗大化していく様子が明瞭に観察された<sup>29)</sup>。このことから、酸化銀と還元溶剤を混合したペーストを接合材料として用いることで、低温で酸化銀の還元反応を誘起し、その場生成した銀ナノ粒子によって焼結接合が実現できると考えられる。図13は金めっき試料を酸化銀ペーストで接合した場合の、接合温度160°C (保持時間なし)における接合界面の TEM 観察結果である。金めっき表面には既に銀層が焼結しており(図13 (a)), その結晶方位は金と同一方位でありエピタキシャル層を形成していることが分かった (図13 (b))。このように酸化銀の低温還元によって生じた銀ナノ粒子は即座にお互いが焼結すると共に被接合材とも焼結接合したと考えられる<sup>25, 28, 33)</sup>。図14は400°C

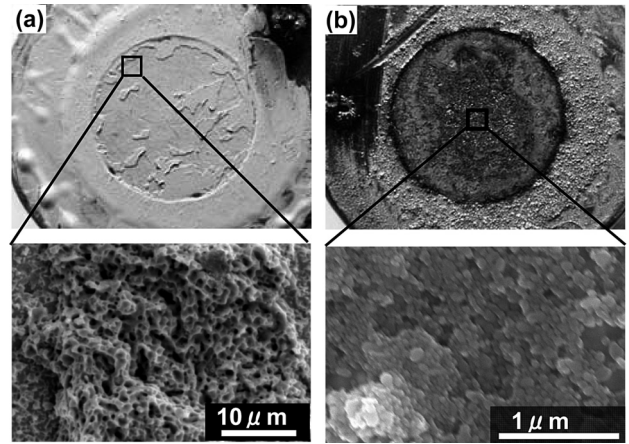


図16 (a) 酸化銀ペースト接合と (b) 有機銀複合ナノ粒子接合試験片の引張試験後の破面 (接合温度: 250°C, 加圧力: 5 MPa, 保持時間: 5 min)

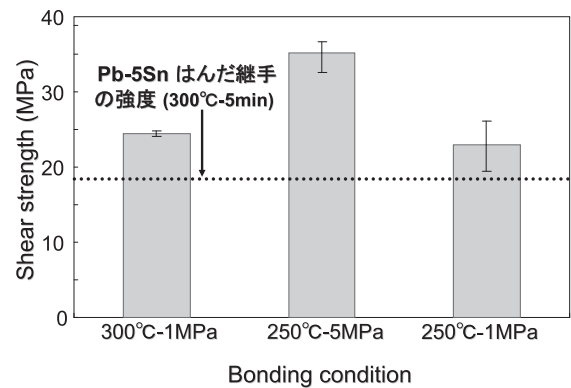


図17 酸化銀ペースト接合継手と Pb-5Sn 継手の接合強度比較

(保持時間なし)における界面の TEM 像を示すが、接合層は銀が焼結して粒径数百 nm の多結晶構造を有しており、金との界面は均一で良好な接合が達成されている。

図15は酸化銀ペーストを用いた場合と有機銀複合ナノ粒子を用いた場合の接合性を比較するために接合温度と加圧力を変化させて接合した試料の接合強度を比較して示す。いずれの接合条件でも酸化銀ペーストを用いた場合の方が高強度であり、接合温度が低くなるほどまた加圧力が小さくなるほど両者の強度差が大きくなった。これは酸化銀ペーストを用いた接合では、銀ナノ粒子の周囲には有機殻が存在しないため低温で生成したナノ粒子が即座に焼結して接合に寄与するためと考えられる。図16は両者の破面を比較して示す。250°C・5 min の接合条件で、酸化銀ペーストを用いた場合は、接合部は完全に金属銀となって焼結しておりディンプル状の破壊形態を呈するが、有機銀複合ナノ粒子を用いた場合は、破面中央に有機成分が残留し、未焼結な銀粒子が存在しており、これが両者の強度差をもたらしたと考えられる。有機銀複合ナノ粒子の場合も、有機成分含有量や有機殻の分解温度を最適化すれば、さらに接合性の改善が期待できるが、酸化銀ペースト接合ではそのような粒子設計を行わなくてもより簡便かつ低コストで、低温・低加圧接合が実現できることがメリットである。

図17は酸化銀ペーストにより接合した継手の接合強度

を従来の鉛リッチ高温はんだ (Pb-5Sn) 継手の接合強度と比較して示すが, 250°C・1MPa の接合条件においても鉛リッチ高温はんだ継手を上回る強度が得られている<sup>27, 30)</sup>。また, 接合部の電気抵抗に関しては, 250°C・1MPa での銀焼結部の抵抗率は約  $16\mu\Omega\cdot\text{cm}$  であり Pb-5Sn の  $20\mu\Omega\cdot\text{cm}$  より低抵抗率である<sup>27, 30)</sup>。さらに, パワーデバイスのダイボンドへの適用において重要な放熱性についても, 酸化銀ペーストを用いて作製したパワー半導体モジュールの熱抵抗は約  $0.12^\circ\text{C}/\text{W}$  であり, 従来の Pb-5Sn はんだモジュールの約  $0.15^\circ\text{C}/\text{W}$  より約 20% 向上することが分かっている<sup>28)</sup>。このように接合強度, 電気的特性, 放熱性の観点から, 酸化銀ペーストを用いた接合は, 鉛リッチ高温はんだを用いた接合に代替できる可能性有していると言える。

## 5. ま と め

銀ナノ粒子や酸化銀ペーストを用いた接合法は, 接合材料に内在する高いエネルギー状態を駆動力とする接合プロセスであり, 従来とは異なった新しい接合機構に基づく接合法である。従って, 今後, 接合機構のさらに詳細な検討や接合性に影響する因子の解明などの基礎的検討と, 実用化に向けて接合材料の開発や接合プロセスの最適化など進める必要がある。酸化銀ペーストを用いた接合では, 酸化皮膜を有する Al への直接接合<sup>26)</sup>や無加圧接合への可能性も見いだされており, 従来の接合プロセスでは得られない新たな可能性も有していると考えられる。今後, 還元溶剤や接合プロセスの最適化により, さらなる適用範囲の拡大が期待できる。

## 参考文献

- 1) R. Kubo: "Electronic Properties of Small Metallic Particles", *Physics Letters*, Vol. 1 (1962), 49-50.
- 2) M. Takagi: "Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films", *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 9 (1954), 359-363.
- 3) J. R. Groza and R. J. Dowding: "Nanoparticulate Materials Densification", *NanoStructured Materials*, Vol. 7 (1996), 749-768.
- 4) Y. Akada, H. Tatsumi, T. Yamaguchi, A. Hirose, T. Morita and E. Ide: "Interfacial Bonding Mechanism Using Silver Metallo-Organic Nanoparticles to Bulk Metals and Observation of Sintering Behavior", *Mater. Trans.*, 49 (2008), 1537-1545.
- 5) 井出英一, 安形真治, 廣瀬明夫, 小林紘二郎: "銀ナノ粒子を用いた実装プロセスの基礎的検討", 第13回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 13 (2003), 96-99.
- 6) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, and K. F. Kobayashi: *Acta Materialia*, "Metal-Metal Bonding Process using Ag Metallo-Organic Nanoparticles": *Acta Materialia*, 53 (2005), 2385-2393.
- 7) K. S. Moon, H. Dong, R. Maric, S. Pothukuchi, A. Hunt, Y. Li and C. P. Wong: "Thermal Behavior of Silver Nanoparticles for Low-Temperature Interconnect Applications", *J. Electron. Mater.*, 34 (2005), 168-175.
- 8) J. G. Bai, J. Yin, Z. Zhang, G. Q. Lu and J. D. Wyk: "High-Temperature Operation of SiC Power Devices by Low-Temperature Sintered Silver Die-Attachment", *IEEE Trans. Advanced Packaging*, 30 (2007), 506-510.
- 9) 井出英一, 廣瀬明夫, 小林紘二郎: "銀ナノ粒子を用いた高温対応鉛フリー接合プロセス", *材料*, 54 (2005), 999-1004.
- 10) E. Ide, A. Hirose and K. F. Kobayashi: "Influence of Bonding Condition on Bonding Process Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles for High Temperature Lead-Free Packaging", *Materials Transactions*, 47 (2006), 211-217.
- 11) E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi: "Bonding of Various Metals Using Ag Metallo-organic Nanoparticles -A Novel Bonding Process Using Ag Metallo-organic Nanoparticles-", *Mater. Sci. Forum*, 512 (2006), 383-388.
- 12) T. Morita, E. Ide, Y. Yasuda, A. Hirose and K. F. Kobayashi: "Study on Bonding Technology Using Silver Nanoparticles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008), 6615-6622.
- 13) 小中洋輔, 武田直也, 小椋智, 井出英一, 守田俊章, 廣瀬明夫: "銀ナノ粒子接合における接合性に及ぼす粒径効果の影響", 第16回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 16 (2010), 135-140.
- 14) 長岡亨, 森貞好昭, 福角真男, 柏木行康, 山本真理, 中許昌美, 吉田幸雄, 垣内宏之, 松村慎亮: "銀および銅ナノ粒子を用いた低温接合プロセスの検討", 第14回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 14 (2008), 191-194.
- 15) 福角真男, 長岡亨, 森貞好昭, 柏木行康, 山本真理, 中許昌美: "銀-銅混合ナノ粒子ペーストを用いた接合プロセスの検討", 第16回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 16 (2010), 111-114.
- 16) 舟木達弥, 山本孝志, 高見和憲, 堀良嗣, 弘田実保: "Al 電極/Ag ナノ粒子接合によるフリップチップ技術の開発", 第15回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 15 (2009), 179-184.
- 17) 松林良, 岩黒弘明, 丸山稔, 小松晃, 雄磯田正二: "銀ナノ粒子ペーストを用いた焼結接合と半導体接合への適用", 第15回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 15 (2009), 185-188.
- 18) T. G. Lei, J. N. Calata, G. Q. Lu, X. Chen and S. Luo: "Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area (>100mm<sup>2</sup>) Chips", *IEEE Trans. Components Packaging Technol.*, 33 (2010), 98-104.
- 19) 平野智章, 西川宏, 竹本正, 寺田信人: "Cu ナノ粒子継手の接合性に及ぼす雰囲気の影響", 第17回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 17 (2011), 95-98.
- 20) 平塚大祐, 佐々木陽光, 十河敬寛, 梅崎隆: "銀ナノ粒子を用いた高信頼盛大ボンド技術", 第17回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 17 (2011), 111-116.
- 21) T. Ogura, M. Nishimura, H. Tatsumi, N. Takeda, W. Takahara and A. Hirose: "Evaluation of interfacial bonding utilizing Ag<sub>2</sub>O-derived silver nanoparticles using TEM observation and molecular dynamics simulation", *The Open Surface Science Journal*, 13 (2011), 55-59.
- 22) N. Takeda, H. Tatsumi, T. Ogura, E. Ide, T. Morita and A. Hirose: *Materials Science and Technology 2009 Conference and Exhibition*, Pittsburgh, USA, 26 Oct. 2009.
- 23) 廣瀬明夫: "銀ナノ粒子を用いた接合技術—高温はんだ代替接合への適用—", *溶接学会誌*, 76 (2007), 162-166.
- 24) 守田俊章, 井出英一, 保田雄亮, 赤田裕亮, 廣瀬明夫: "酸化銀粒子を用いた接合技術", 第14回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装シンポジウム論文集, 14 (2008), 185-190.

- 25) T. Morita, Y. Yasuda, E. Ide and A. Hirose: "Bonding Technique Using Micro-Scaled Silver-Oxide Particles for In-Situ Formation of Silver Nanoparticles", *Materials Transaction*, 49 (2008), 2875-2880.
- 26) T. Morita, Y. Yasuda, E. Ide and A. Hirose: "Direct Bonding to Aluminum with Silver-oxide Microparticles", *Materials Transactions*, 50 (2009), No.1, 226-228.
- 27) 武田直也, 巽裕章, 赤田裕亮, 小椋智, 井出英一, 守田俊章, 廣瀬明夫: "酸化銀マイクロ粒子を用いた銀ナノ粒子その場生成による新接合法", 第15回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 15 (2009), 95-200.
- 28) 守田俊章, 保田雄亮, 井出英一, 廣瀬明夫: "酸化銀マイクロ粒子を用いた接合技術", *エレクトロニクス実装学会誌* 12 (2009), 110-113.
- 29) A. Hirose, H. Tatsumi, N. Takeda, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morita: "A novel metal-to-metal bonding process through in-situ formation of Ag nanoparticles using Ag<sub>2</sub>O microparticles", *J. Physics: Conference Series (JPCS)*, Vol.165 (2009) 012074.
- 30) N. Takaeda, H. Tasumi, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide, T. Morita and A. Hirose: "A Novel Metal-to-metal Bonding Process Utilizing Low-temperature Sinterability of Ag<sub>2</sub>O-derived Ag Nanoparticles", *Proc. ICEP 2009*, 760-765.
- 31) 守田俊章, 保田雄亮, 井出英一, 廣瀬明夫: "マイクロメートルサイズの酸化銀粒子を用いた高温環境向け鉛フリー接合技術の開発", *まてりあ*, 49 (2010), 20-22.
- 32) 柳下朋大, 小椋智, 廣瀬明夫: "酸化銀ペーストを用いた銀ナノ粒子その場生成接合プロセスにおけるポリエチレングリコールの影響", 第17回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, 17 (2011), 105-110.
- 33) A. Hirose, N. Takeda, Y. Konaka, H. Tatsumi, Y. Akada, T. Ogura, E. Ide and T. Morita: "Low Temperature Sintering Bonding Process Using Ag Nanoparticles Derived from Ag<sub>2</sub>O for Packaging of High-temperature Electronics", *Mater. Sci. Forum*, (2011) in press.

