

令和元年6月15日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06741

研究課題名(和文)水素ラジカル処理によるインジウム表面酸化膜の制御とその応用

研究課題名(英文)Controlling the indium oxide surface by hydrogen radical treatment and its applications

研究代表者

日暮 栄治 (Higurashi, Eiji)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：60372405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、インジウムの表面酸化膜除去プロセスを低温(200℃以下)で実現することを目的に、活性な水素ラジカルによる還元作用および還元後の再酸化過程を調べた。濡れ広がり試験により、水素ラジカル照射温度170℃以上では20秒程度の照射でインジウム表面酸化膜を除去することが可能であり、250℃以上の高温が必要となる水素分子によるリフローと比べて、表面酸化膜除去プロセスの低温化が可能となる。また、印刷したインジウムはんだペーストを水素ラジカル処理することにより、フラックス残渣の洗浄が不要なバンプ形成が可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、高感度・高応答速度である冷却型赤外線センサの開発が進められており、その実装には低温環境でも優れた延性・展性を有するインジウムが用いられ、接合時には酸化膜を除去するフラックスが用いられている。フラックス残渣は腐食性を有するため、フラックス残渣洗浄工程の必要のない酸化膜除去技術が求められている。本研究で、環境にやさしいドライプロセスによる還元効果や再酸化過程を明らかにしたことは、将来の微細バンプ開発などのフラックス残渣洗浄の困難な応用に有益な学術的知見を提供するものと考えられる。新しいデバイス創出のための生産基盤技術として社会や産業界に寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Indium is a favorable metal for solder due to its properties such as its low melting point of 156.6℃, good wettability, high ductility, good thermal conductivity, and high malleability. However, indium is extremely easy to oxidize. The effects of hydrogen radical treatment on indium surface oxide removal was conducted by spreading ratio test of indium balls, and it was found that hydrogen radical treatment longer than 20 s at temperatures higher than 170℃ results in successful surface oxide removal. X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis was used to study the re-oxidation behavior after treatment, and it was found that hydrogen radical treatment slows down the re-oxidation of indium compared to surface oxide removal realized by physical bombardment of an argon fast atom beam. Based on these experimental results, we have developed indium bumping process which does not require cleaning of flux residue using non-residue indium solder paste and hydrogen radicals.

研究分野：実装工学

キーワード：水素ラジカル インジウム 表面酸化膜 還元処理 再酸化 はんだペースト バンプ形成 銅

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、GaAs 系量子井戸型赤外線センサ(QWIP: Quantum Well Infrared Photodetector)を発展させた量子ドット型赤外線センサ(QDIP: Quantum Dot Infrared Photodetector)などの高感度・高応答速度である冷却型赤外線センサの開発が進められている。これらのセンサは、異種材料の Si 読み出し回路と接続され、液体窒素温度(77 K)程度に冷却して使用されるため、大きな熱応力が問題となる。そのため、低温環境でも優れた延性・展性を有し、様々な表面に対して濡れ性が良く、156.6 と融点が低いインジウムが、接合材料として用いられている。代表的な金属・はんだ材料の酸化物生成自由エネルギーを表 1 (引用文献) に示す。インジウムは非常に酸化しやすい金属であり、錫と比較してもその酸化物生成自由エネルギーの絶対値は大きい。

一般的に、はんだペーストでは、ロジンやハロゲン化物などの活性剤が含まれたフラックスが表面酸化膜除去に用いられるが、フラックス残渣は腐食性を有するためその洗浄が必要となる。最近の環境保全の観点からフラックスおよびフラックス洗浄に使用される薬品は厳しい規制が課せられる見込みであり、その面からもフラックス残渣洗浄工程の必要のない酸化膜除去技術が求められている。そのようなインジウム酸化膜の除去方法には、酸を用いたウェットエッチング、プラズマを用いたドライエッチング、水素ガス(水素分子)を用いた還元除去などがある。しかしながら、酸を用いるとインジウムもエッチングされる欠点があり、プラズマによるドライエッチングでは荷電粒子が集積回路にダメージを与える懸念がある。また、水素ガスによる還元ではインジウムの融点を大きく超える処理温度が必要になる。そこで、われわれは、これらの問題を解決するインジウムの表面酸化膜除去手法として、電気的に中性な水素ラジカル処理による方法に着目した。

表 1 室温での酸化物生成自由エネルギー

Element	Common oxide	Free energy of formation at 25°C kJ/mol (rounded values)
Gold	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+50
Copper	CuO	-130
	Cu <sub>2</sub> O	-150
Lead	PbO	-190
	PbO <sub>2</sub>	-210
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-570
Tin	SnO	-260
	SnO <sub>2</sub>	-490
<b>Indium</b>	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>-620</b>
Chromium	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-700
Titanium	TiO <sub>2</sub>	-840
Aluminum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1580

2. 研究の目的

本研究は、インジウム表面酸化膜の除去を低温(200 以下)で実現し、インジウムペーストの印刷と水素ラジカル処理およびリフローにより、インジウムバンプを形成する手法を実現することを目的としている。具体的には以下の研究開発を行う。(1)インジウム酸化物の還元が可能となる水素ラジカル処理条件を明らかにし、インジウム酸化物還元に関する基本データを取得する。(2)水素ラジカル処理によるバンプ形成プロセスにおいて、最適なプロセス条件(温度プロファイル、ラジカル処理条件)を決定する。本手法で形成したはんだパターンを接合に使用する上で、再びはんだ表面に形成される再酸化膜が接合に大きな影響を及ぼすことが想定されるが、還元処理後の表面の再酸化挙動については、不明である。そこで、(3)水素ラジカル処理したインジウムに対する再酸化過程について詳しく分析を行う。

さらに、水素ラジカル処理の他の材料への適用可能性を明らかにするため、インジウム以外の材料として、銅の酸化膜除去に水素ラジカル処理を適用し、再酸化挙動の分析を行う。

3. 研究の方法

(1) 水素ラジカル処理方法

図 1 に使用した水素ラジカル処理装置(神港精機社製)の模式図を示す。この装置は、ウェハを 1 枚ずつ処理していく枚葉方式を採用しており、最大 12 インチサイズの Si ウェハやプリント基板などをロードロック室からロボットアームを使って自動搬入できる。また、メカニカルブースターポンプを使用することによって、処理室内及びロードロック室内を 1 Pa 以下にまで排気可能で、水素または窒素を 25 ~ 400 Pa の範囲で供給することが可能である。加熱は処理室内に取り付けられた急昇温・急冷却が可能なヒータステージにウェハを置くことによって行われる。このヒータは 400 以上の昇温が可能で、昇温に際してはヒータステージ上にのせると 1 ~ 2 min ほどで目的の温度に達することが可能

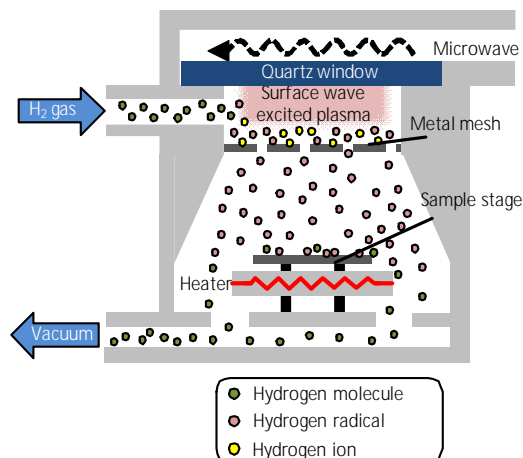


図 1 水素ラジカル処理装置の模式図

である。ヒータの温度分布は、12 インチウエハ上で±5 程度である。またプラズマ照射によりサンプルが 5 程度昇温することを確認している。本装置で用いている表面波プラズマは、大面積で均一な高密度プラズマが実現できる点が優れ、大口径基板の処理に適している。具体的には、2.45 GHz のマイクロ波を矩形導波管経由でスロットアンテナから石英窓を通してプラズマ発光室内に入射し、そこで表面波プラズマを生成する。この時、プラズマ発光室内に同時に発生する水素イオンや電子などの荷電粒子は、プラズマ発光室と処理室の間に電氣的にアースされたメタルメッシュ（遮蔽板）によりトラップされ、中性なラジカルのみが処理ステージ上に供給され、サンプルにダメージを与え無い仕組みになっている。水素ラジカル照射条件は、プラズマの出力 2.5 kW、チャンバー内圧 133 Pa、水素ガス流量 300 mL/min である。

## (2) 濡れ広がり試験

水素ラジカルによるインジウム表面酸化膜の除去効果を検証するために、Au 薄膜を成膜したシリコン基板に直径 300 μm インジウムボール（純度 99.99%）を置き、水素ラジカル照射温度を変えて、濡れ広がり試験を行なった。図 2 に濡れ広がり試験の模式図を示す。酸化膜が除去された場合、金薄膜上にインジウムが濡れ広がり、除去されない場合や除去されても再び酸化膜が形成される場合は、ボールの内部のみが液相となり濡れ広がりが発生しない。すなわち、酸化膜の厚さと濡れ広がりには密接な関係があるため、諸々の条件下の水素ラジカル処理後の濡れ広がり率の測定により、酸化膜の除去効果を評価することが可能になる。濡れ広がり率  $S$  は式 (1) によって求められる。

$$S = 100 \times (D - H) / D (\%) \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $D$  は処理前のインジウムボールの直径、 $H$  は処理後の濡れ広がったインジウムの最大高さである。最大高さは触針式表面プロファイラーによって求めた。

水素ラジカル処理の温度依存性を調べるため、120、140、170、200 の 4 つの温度で実験を行なった。処理中の温度プロファイルを図 3 に示す。水素ラジカル照射温度が 120 または 140 の場合（インジウムの融点以下）は、水素ラジカル照射後に 170 まで昇温し 1 分間保持した。水素ラジカルの照射温度が、170、200 の場合（インジウムの融点以上）は、水素ラジカル照射後、その温度で 1 分間保持した。

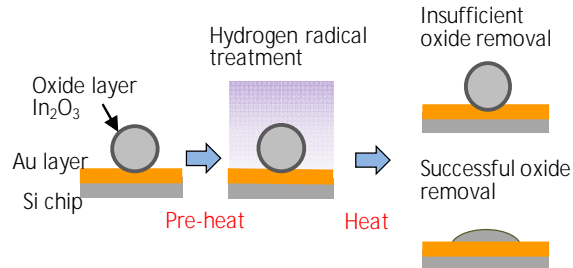


図 2 濡れ広がり試験の模式図

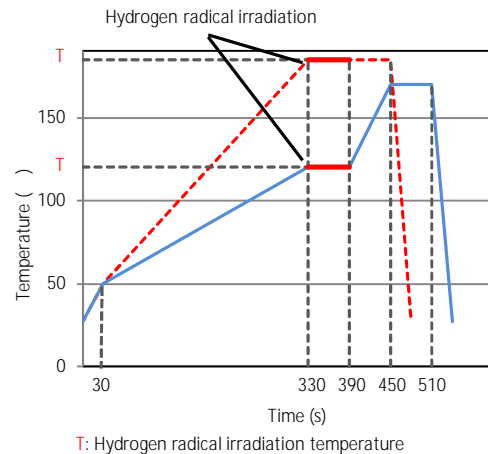


図 3 濡れ広がり試験の温度プロファイル

## (3) 水素ラジカル処理したインジウム表面の再酸化挙動

水素ラジカル処理したインジウム表面の再酸化挙動を、物理的エッチングによって酸化膜を除去したインジウム表面と比較した。インジウムを成膜した Si チップに対して、大気暴露によって自然酸化膜が成長したサンプル、水素ラジカル処理をしたサンプル、アルゴン (Ar) ガスを用いた高速原子ビーム (Fast atom beam: FAB) 処理をしたサンプルを用意して、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 分析を行なった。

水素ラジカルは、170 において 80 秒間処理を行った。これは濡れ広がり試験から十分に酸化膜除去が可能となる条件である。Ar FAB 処理は、20 分間処理を行なった。FAB のエッチングレートでは 8~10 nm の自然酸化膜を十分にエッチングできる処理時間である。

再酸化挙動を確認するために、水素ラジカル処理を施したサンプルと FAB 処理を施したサンプルは、処理後大気暴露 (300 秒) をしてから XPS 分析を行なった。

## (4) インジウムはんだペースト印刷と水素ラジカル処理

直径 100 μm、ピッチ 200 μm の UBM (Under-Bump Metallization) 構造を持つ Si チップに、パナソニック製スクリーン印刷機 SP60P-L を用いて、インジウムペーストを印刷した。インジウムペーストは 5-15 μm のインジウム粒子と活性剤を含まない無残渣タイプのフラックスから構成されている。印刷の条件はスクイジー圧 0.12 MPa、スクイジー走査速度 90 mm/s である。印刷したチップの走査電子顕微鏡 (SEM):

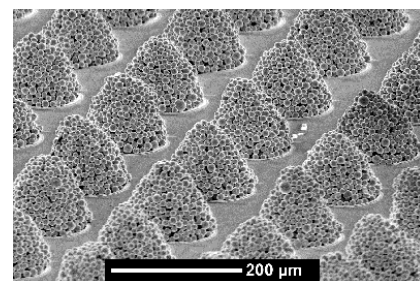


図 4 印刷したインジウムペーストの SEM 像

Scanning Electron Microscopy)像を図4に示す。水素ラジカル処理は、図1に示す水素ラジカル処理装置を用いた。

#### 4. 研究成果

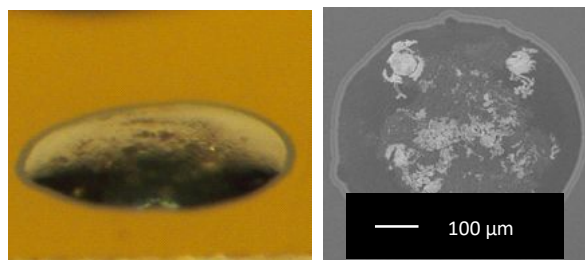
##### (1) 濡れ広がり試験結果

実験結果を表2に示す。水素ラジカル照射温度が、インジウムの融点以上の170、200の場合には、水素ラジカル照射時間が20秒以上で濡れ広がりが生じる。170で60秒の水素ラジカル照射を行なったサンプルの斜め上から撮影した光学顕微鏡写真と真上から撮影したSEM像を図5a)に示す。水素ラジカル照射温度がインジウムの融点以上の場合には、短時間の照射でも十分に濡れ広がりが生じ、酸化膜の除去が可能であることがわかる。一方、融点以下である120と140では照射時間が600秒程度の長時間の場合でも濡れ広がりが発生しない。140で600秒の水素ラジカル処理を行なったサンプルの光学顕微鏡写真とSEM像を図5b)に示す。融点以下での長時間の水素ラジカル照射ではインジウムボールの表面がポーラス状に変質するが、濡れ広がりには至らない。

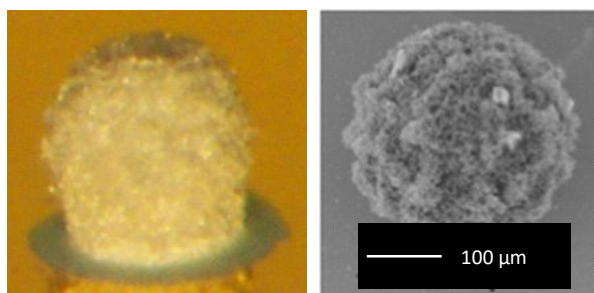
次に、水素分子と水素ラジカルによるインジウム表面酸化膜の還元効果の違いを検討した。水素分子による処理では250以上で十分に濡れ広がりが確認されたが、225以下では60秒の処理では十分な濡れ広がりは起こらなかった。一方、水素ラジカル処理では170で60秒の照射で十分な濡れ広がりが確認できた。よって、水素ラジカルを用いることによって、水素分子による処理に比べて酸化膜還元プロセスを大幅に低温できる。

表2 濡れ広がり試験結果 (×:濡れ広がり見られない, △:一部濡れ広がりが見られる)

		Irradiation temperature (°C)			
		120	140	170	200
Irradiation time(s)	15	-	-	×	△
	20	-	-	70%	77%
	25	-	-	71%	-
	30	×	×	73%	78%
	60	×	×	76%	82%
	90	-	-	80%	81%
	120	×	×	81%	-



(a)



(b)

図5 水素ラジカル処理したインジウムボール画像(左: 光学顕微鏡像、右: SEM像) (a)170, 60 s, (b)140, 600 s.

##### (2) インジウム表面の再酸化挙動解析

XPS ナロースキャン分析結果を図5に示す。In 3d スペクトルにおけるインジウム金属とインジウム酸化物ピーク( $\text{In}_2\text{O}_3$ )の位置はHewittらが報告した値を参考にした(引用文献)。

未処理のチップのピークは $\text{In}_2\text{O}_3$ のピーク444.5 eVに一致するため、自然酸化膜が成長していることが分かる。それに対して、XPS分析室内でイオンビームエッチングを行ったサンプルはインジウム金属のピーク443.5 eVに一致しており、金属が露出していることが確認できる。Ar FAB処理されたサンプルと水素ラジカル処理されたサンプルのピークを見るとどちらもインジウム金属ピークと $\text{In}_2\text{O}_3$ ピークの間位置している。その位置を確認すると、FAB処理されたサンプルはインジウム金属ピークから $\text{In}_2\text{O}_3$ ピークへのシフトが水素ラジカル処理さ

れたサンプルのシフトに比較して大きい。このことから、Ar FAB 処理したサンプルは水素ラジカル処理したサンプルに比べて酸化が進んでいると考えられる。

また、水素ラジカル処理した銅表面においても、酸化が抑制されることを XPS 分析により確認した。

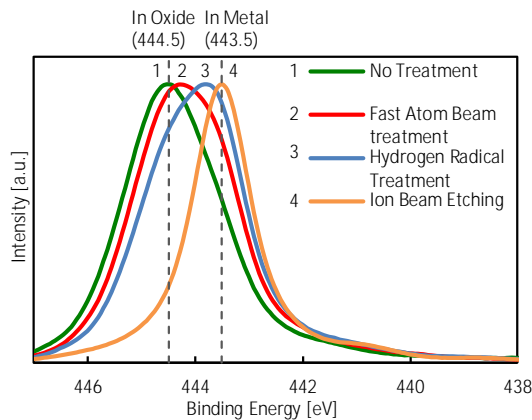


図5 XPS ナローキャン分析結果

### (3) インジウムバンプ形成

インジウムペーストを印刷したチップに対して、ステージ温度 170、200、水素ラジカル照射時間を変化させてリフローを行なった。リフロー結果を図 6 に示す。図 6(a)、(b)、(c)がステージ温度 170、(d)、(e)、(f)が、ステージ温度 200 である。照射時間が長くなるほど ((a) (b) (c)、(d) (e) (f))、ペーストの凝集が進み、良好なインジウムバンプが形成されている。ステージ温度 170 と 200 において、水素ラジカル照射時間がそれぞれ 280 秒程度、120 秒程度以上であれば、インジウムバンプの形成が可能であることがわかる。また、ステージ温度が高く、照射時間が長いほど、バンプの表面性状が改善する傾向が見られる。

次に、水素分子処理との比較を行なった。水素ガス中(ステージ温度: 250、処理時間: 200 秒)でリフローした結果と、水素ラジカル処理(ステージ温度: 200、処理時間 200 秒)によりリフローした結果を図 7 に示す。水素分子処理したインジウムペーストは、処理温度が高いにもかかわらず酸化膜除去が十分されず、インジウム粒子が凝集していない。一方、水素ラジカル処理したインジウムペーストは十分に凝集し、均一で表面性状の良いインジウムバンプが形成できるため、高い還元力を有していることがわかる。

以上、インジウムペーストの印刷および水素ラジカル処理とリフローによりインジウムバンプ形成が可能であることを実証した。

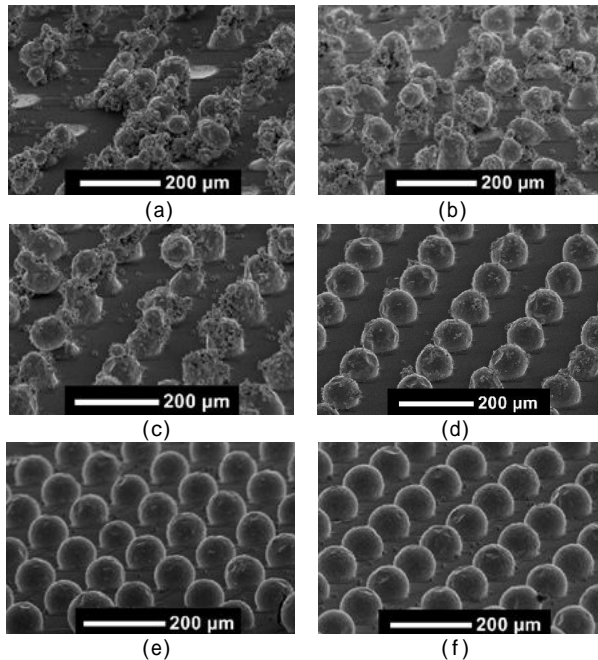


図6 水素ラジカル処理結果(SEM 像)、(a) ステージ温度 170、照射時間 160 秒、(b)ステージ温度 170、照射時間 240 秒、(c) ステージ温度 170、照射時間 280 秒、(d)ステージ温度 200、照射時間 80 秒、(e)ステージ温度 200、照射時間 120 秒、(f)ステージ温度 200、照射時間 160 秒

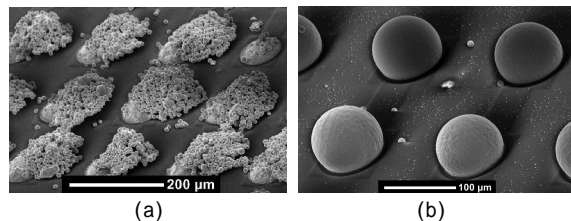


図7 水素分子処理と水素ラジカル処理の比較(SEM 像)、(a) 水素ガス処理 250、200 秒、(b)水素ラジカル処理 200、200 秒

### <引用文献>

- G. Humpston, D. M. Jacobson, "Principles of Soldering", ASM International (2004).
- R. W. Hewitt and N. Winograd, J. Appl. Phys. vol. 51, pp. 2620-2624 (1980).

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] ( 計 10 件 )

Seongbin Shin, Eiji Higurashi, and Tadatomo Suga, Low temperature copper-copper bonding in ambient air using hydrogen radical pretreatment, 2019 6th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D), 査読有, p. 54 (2019).

申盛斌, 日暮栄治, 古山洸太, 山本道貴, 須賀唯知, 水素ラジカル処理した銅表面の X 線光電子分光法(XPS)による酸化挙動解析, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), 査読有, vol. 139, no. 2, pp. 38-39 (2019), DOI: 10.1541/ieejsmas.139.38.

S. Shin, E. Higurashi, M. Yamamoto, and T. Suga, Short-term Re-oxidation Behavior of Copper after Hydrogen Radical Treatment, 第 28 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム (MES 2018) 論文集, 査読無, 2C1-2, pp. 213-216 (2018).

Kohta Furuyama, Kazuyuki Yamanaka, Eiji Higurashi, and Tadatomo Suga, Evaluation of hydrogen radical treatment for indium surface oxide removal and analysis of re-oxidation behavior, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 57, no. 2S1, 02BC01 (2018), DOI: 10.7567/JJAP.57.02BC01.

Kohta Furuyama, Kazuyuki Yamanaka, Eiji Higurashi, and Tadatomo Suga, Hydrogen Radical Treatment for Indium Surface Oxide Removal and Re-oxidation Behaviour, 2017 5th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D), 査読有, p. 65, (2017), DOI: 10.23919/LTB-3D.2017.7947461.

S. Shin, E. Higurashi, K. Furuyama, and T. Suga, Hydrogen Radical Treatment for Surface Oxide Removal of Copper, 2017 5th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D), 査読有, p. 72, (2017), DOI: 10.23919/LTB-3D.2017.7947468.

S. Shin, E. Higurashi, K. Furuyama, and T. Suga, Hydrogen radical treatment for suppression of oxidation and contamination at copper surfaces, The 8th Japan-China-Korea MEMS/NEMS with NANO KOREA 2017, 査読有, pp. 24-25, (2017).

Kohta Furuyama, Eiji Higurashi, and Tadatomo Suga, Hydrogen radical treatment of printed indium solder paste for bump formation, 2017 IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ), 査読有, pp. 157-158, (2017), DOI: 10.1109/ICSJ.2017.8240140.

S. Shin, E. Higurashi, K. Furuyama, and T. Suga, Hydrogen radical treatment for suppression of oxidation and contamination at copper surfaces, 第 34 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 査読有, 01am1-A-6, (2017).

Kohta Furuyama, Kazuyuki Yamanaka, Eiji Higurashi, and Tadatomo Suga, Introduction of hydrogen radical treatment for the removal of indium surface oxide, The 7th Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS/NEMS 2016, 査読有, pp. 57-58 (2016).

### [ 学会発表 ] ( 計 8 件 )

Seongbin Shin, Low temperature copper-copper bonding in ambient air using hydrogen radical pretreatment, 2019 6th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (2019).

S. Shin, Short-term Re-oxidation Behavior of Copper after Hydrogen Radical Treatment, 第 28 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム (MES 2018) (2018).

Kohta Furuyama, Hydrogen Radical Treatment for Indium Surface Oxide Removal and Re-oxidation Behaviour, 2017 5th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (2017).

S. Shin, Hydrogen Radical Treatment for Surface Oxide Removal of Copper, 2017 5th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (2017).

S. Shin, Hydrogen radical treatment for suppression of oxidation and contamination at copper surfaces, The 8th Japan-China-Korea MEMS/NEMS with NANO KOREA 2017, (2017).

Kohta Furuyama, Hydrogen radical treatment of printed indium solder paste for bump formation, 2017 IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ) (2017).

S. Shin, Hydrogen radical treatment for suppression of oxidation and contamination at copper surfaces, 第 34 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, (2017).

Kohta Furuyama, Introduction of hydrogen radical treatment for the removal of indium surface oxide, The 7th Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS/NEMS 2016, (2016).

## 6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。