

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02444

研究課題名(和文) 材料表面のナノ構造を利用した低温固相接合技術の探求と接合メカニズムの解明

研究課題名(英文) Low-temperature bonding using nanostructure on material surface

研究代表者

西川 宏 (Nishikawa, Hiroshi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：90346180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：各種方法で作製した3次元ナノ構造表面を利用した固相接合技術の確立を目指し、Dealloying法によるナノポラス構造に限定することなく、新たな3次元ナノ構造形成技術及び、3次元ナノ構造表面を利用した固相接合プロセスの構築に取り組んだ。新たな方法として、合金シートやめっき膜からDealloyingによりナノ構造形成する方法や、ALD法によりバンプ上に選択的にPt, Au層形成する方法を確立し、いずれのナノ構造表面でも低温で固相接合が可能であることを示してきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

選択溶解やALD法などにより3次元ナノ構造表面を作製し、350℃程度の接合プロセスで高い耐熱性と高い信頼性を有する接合部を確立することを最終目的として、本研究では各種プロセス技術の構築と、界面反応や接合メカニズムなどの基礎現象論の深掘り研究を3者が協力し実施した。新たな固相接合プロセスの構築や「低温焼結現象を利用した接合科学」という新たな学問領域の構築に向けた大きな一歩を踏み出し、それら成果の社会的意義も非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：New bonding materials and processes have been proposed as an alternative to high-Pb-containing solders. In our research group, novel materials with 3-dimensional nanostructure and solid-state bonding processes have been investigated. In this study, the bonding mechanism and the reliability issues of joints using 3-D nanostructure by dealloying process and electrodeposited process have been studied. Then, the formation of Pt or Au intermediate layer on bumps by the ALD method have been studied. In common, the microstructures and metallurgical reactions at the interface were analyzed via scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM).

研究分野：エレクトロニクス実装

キーワード：3次元ナノ構造 焼結型接合 界面反応 高耐熱高信頼性

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

パワーモジュールやエネルギーモジュールの性能向上に向け、半導体素子自身の進歩は目覚ましく、世界中で SiC やダイヤモンドなどの半導体材料の研究が進められている。さらにモジュールの最終的な機能や性能に接合や樹脂封止などの各要素技術が影響を及ぼし始めている。特に、パワーモジュールは大電流を制御するほど発熱量が大きくなり、またモジュールの小型化・軽量化では部品等の高密度搭載により温度上昇が起こり易くなるため、今後、この分野で技術革新を達成するためには、半導体素子の接合部に接合信頼性だけでなく高い耐熱性なども要求される。現在、このようなパワーモジュールの接合部には主に Pb を含む高融点はんだ（Pb-5Sn など）がインサート材として用いられているが、Pb などの有害物質を含まない代替材料の確立が喫緊の課題となっている。そこで、Ag ナノ粒子など金属ナノ粒子の低温焼結性を利用した新たな接合プロセスが提案され、研究開発が進められてきた。しかしながらナノ粒子ペーストの場合、分散剤や溶媒などの有機物の含有割合が高く、「加熱後も有機物が在留しポイド形成や接合不良の原因となり易い」、「接合温度が有機物の蒸発、分解温度に依存する」という解決し難い問題点が明確になってきた。そこで申請者らは、二元系合金からの選択溶解を利用した Dealloying 法により表面に数十ナノサイズの Au ナノ粒子がランダムに 3 次元的に配列した構造を有するミリメートルサイズのナノポーラスシートを作製し、3 次元ナノ構造を用いた接合プロセスを提案してきた。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、本研究ではこれまでの研究成果をより発展させ、Dealloying 法によるナノポーラス構造に限定することなく、新たな 3 次元ナノ構造形成技術に取り組むとともに、3 次元ナノ構造表面を利用した固相接合プロセスにより形成される接合部界面構造や接合メカニズムなどの解明を進めることで、新たな低温固相接合技術の確立に向けて研究を推進することとした。具体的には次の 3 項目について研究を行うことにした。

- (1) 3 次元ナノ構造表面を利用した接合メカニズムと接合部劣化挙動の解明
- (2) めっき法を利用したトップダウン型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価
- (3) 原子層堆積 (ALD) 法によるボトムアップ型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価

3. 研究の方法

- (1) 3 次元ナノ構造表面を利用した接合メカニズムと接合部劣化挙動の解明

ナノ構造表面が接合部形成や界面構造に及ぼす影響や明確にするとともに、接合メカニズムの解明を行う。一方、実用化を目指し、接合後の接合部に対して長期信頼性や劣化挙動の評価を行った。

- (2) めっき法を利用したトップダウン型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価

めっき膜を利用した 3 次元ナノ構造の特徴と、得られる構造と接合強度との関係、熱処理における膜形態変化などについて、合金めっき膜から作製した 3 次元ナノ構造により評価を行った。

- (3) 原子層堆積 (ALD) 法によるボトムアップ型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価

ALD 法による 3 次元ナノ構造を利用した低温固相接合の実現を目指し、ALD 法による成膜プロセスの構築も含め、接合性の評価までを行う。

4. 研究成果

- (1) 3 次元ナノ構造表面を利用した接合メカニズムと接合部劣化挙動の解明

本項目では、より汎用的な合金作製プロセスであるアーク溶解と冷間圧延を利用し、Mn-Cu 合金リボンを Cu ナノポーラスシートの前駆体として作製することを試み、Mn-Cu リボンを選択溶解することで、Cu ナノポーラス構造を作製し、Cu/Cu の接合を行い、接合用インサート材料としての可能性を評価した。本研究の一連のプロセスの概略図を図 1 に示す。不活性雰囲気のアーク溶解炉にて、Mn-30 at.%Cu 合金を作製した後、冷間圧延を用いて約 150 μm 厚さの Mn-Cu 合金薄帯を作製し、Dealloying による Mn の選択溶解により図 2 に示すようなポーラス構造を有する Cu ナノポーラスシートの作製に成功し、その Cu ナノポーラスシートを接合用インサート材料として、Cu サンプル同士 (Cu/Cu) の接合実験を試みた。

Cu ナノポーラスシートを接合用インサート材料として、Cu サンプル同士 (Cu/Cu) の接合実験を試みた結果を述べる。図 3 に接合温度が、200 $^{\circ}\text{C}$ と 350 $^{\circ}\text{C}$ のときの Cu/Cu 接合断面の SEM 観察結果を示す。いずれの場合も、接合時間 10 min、加圧力 10 MPa、ギ酸雰囲気での接合条件は同一とした。ギ酸雰囲気は、Cu ナノポーラスシート表面と Cu サンプル表面の酸化膜除去のために用いている。200 $^{\circ}\text{C}$ と 350 $^{\circ}\text{C}$ の接合断面を比較すると、温度が高い 350 $^{\circ}\text{C}$ の方が、密な接合層となっており、それぞれの SEM 写真から空孔率を測定すると、200 $^{\circ}\text{C}$ と 350 $^{\circ}\text{C}$ のそれぞれで空孔率

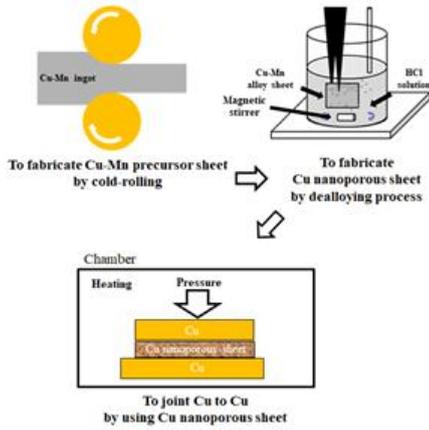


図 1 ナノ構造表面を利用した接合実験の概略図

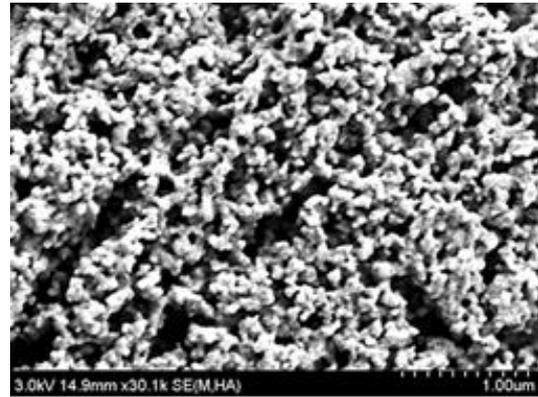


図 2 Dealloying 後に Cu ナノポーラス表面構造

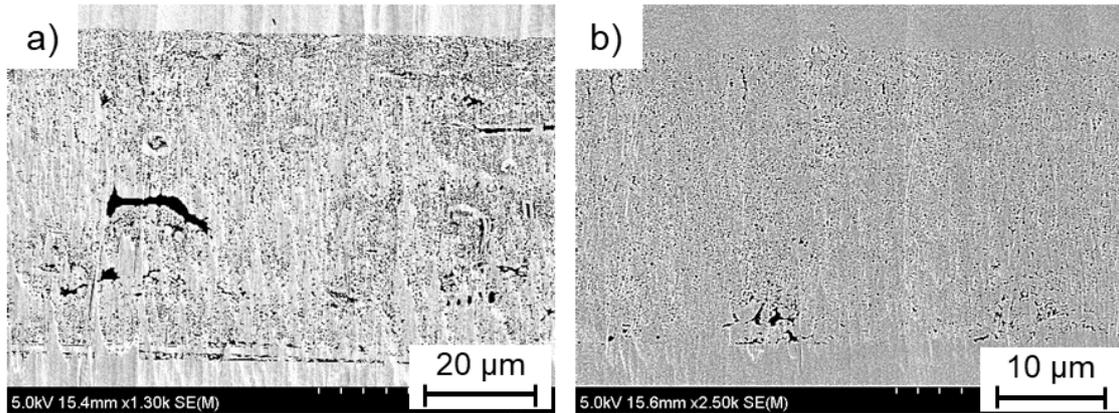


図 3 Cu ナノポーラス構造を接合材として用いた Cu/Cu 接合断面の SEM 写真
a) 接合温度 200 °C、b) 接合温度 350 °C

は、12.6 %、8.7 % となっており、350 °C の方が密な接合層が形成できていることが分かった。更に、250°C、300°C、400°C でも Cu/Cu の接合実験を実施し、接合体のせん断試験を行い、接合部の接合強度評価を行った。その結果、接合温度が高くなるほど、接合強度は高くなった。具体的には、200 °C の場合には、接合強度は 16 MPa 程度であったのに対して、350 °C の場合には、接合強度は 30 MPa 程度と Pn 系はんだによる接合強度よりも十分に高い接合強度が得られた。密な接合層が形成できるほど、接合強度が高くなることが分かり、接合用インサート材として、アーク溶解と冷間圧延により作製した Mn-Cu 合金リボンを前駆体とした Cu ナノポーラスシートを用いた接合が十分可能であることが明確になった。

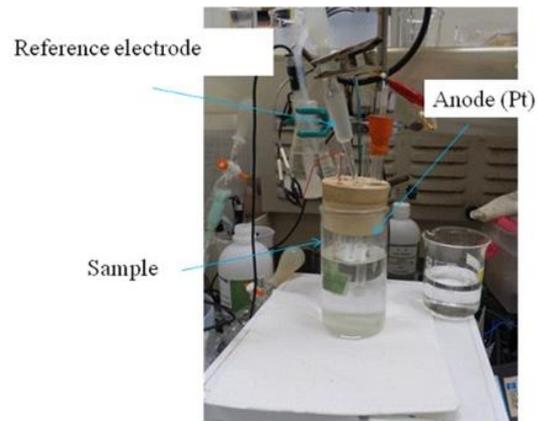


図 4 Au-Ag 電析膜作製外観写真

(2) めっき法を利用したトップダウン型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価

本項目では、Si 基板上にスパッタリング法により 100 nm 厚の Pt 膜形成した基板を用いて図 4 に示す装置構成で、Au-Ag 電析膜を形成した。Au-Ag の膜形成及び解析は電気化学測定装置 (HZ7000、北斗電工株) を用いて行った。表 1 には、めっき液構成を示す。膜形成は -700 mV vs. Ag/AgCl の定電位電析で行った。作製した膜の構造は顕微ラマン分光装置 (NANOFINDER 30、(株) 東京インスツルメンツ) を用いて解析した。

作製した膜のラマン分光測定結果を図 5 に示す。図中にはチオ尿素、Au-Ag 合金膜形成後および 150 °C の熱処理後のそれぞれの測定結果を示す。膜形成後にはチオ尿素のピークが観測さ

表 1 Au-Ag めっき浴組成

| Chemicals | Concentration |
|---------------------------------------|---------------|
| HAuCl ₄ ·4H ₂ O | 1 mM |
| AgNO ₃ | 2 mM |
| Thiourea | 0.2 M |
| H ₂ SO ₄ | 0.01 M |

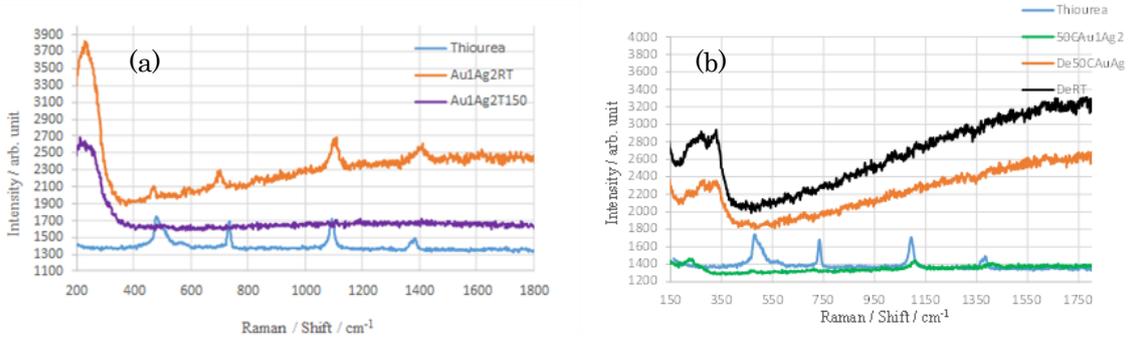


図5 顕微ラマン分光測定結果 Au-Ag 電析膜作製外観写真

- (a) 室温 150 °C 熱処理後の Au-Ag めっき膜
- (b) 室温、50 °C 熱処理後とデアロイ後の Au-Ag めっき膜

れているのに対し、50 °C の熱処理後にはピークが減少し、150 °C の熱処理後にはそのピークが消失していることが確認された。また Dealloying 後にもそのピークが消失することが確認された。以前の接合強度測定結果から 50°C の熱処理において高い接合強度が得られており、今回の結果から接合強度はチオ尿素の S の有無ではなく粒サイズと関連していると考えられた。

(3) 原子層堆積 (ALD) 法によるボトムアップ型 3 次元ナノ構造形成と接合性評価

本項目は、図 6 に示すような ALD 法により Cu バンプ上に薄膜の Pt または Au を堆積させ、それを Cu バンプ同士の間層として加熱、接合し接合強度を評価すした。表 2 は Au, Pt のプリカーサの仕様及び成膜温度を示す。

ALD 法により、Cu バンプ上に Au 薄膜 (図 7(a), (b)) 及び Pt 薄膜 (図 7 (c), (d)) を堆積出来ることを確認した。本研究では中間層には Pt, Au を選択した。この材料は大気中で安定であり酸化膜を形成し難く、Cu に拡散し易い。プリカーサと酸化剤には酸素を用いて、20 Å を成膜した。図 8 に示すように、Pt 中間層なしの一般的な Cu-Cu 直接接合では、1.85 MPa の接合強度が得られているのに対して、Pt 中間層を導入することで、その強度が 5 倍以上上昇し、9.52 MP の接合強度を得ることに成功した。

また、Cu 中への Pt の拡散を検討するため、Cu 上に Pt を成膜し、グロー放電発光分枝装置を用いた深さ方向の元素分析を行い、アニール処理温度を変えた時の Pt の拡散深さを比較した。酸化物を含まないスパッタされた Pt 層と同程度に拡散した Pt ALD 層を確認でき、さらに堆積時に酸化物のない Pt-Cu 界面の存在が示唆された。

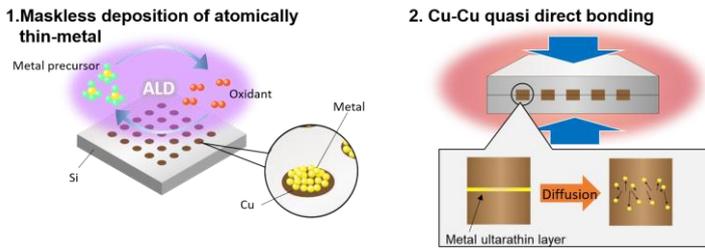


図6 ALD 法による薄膜形成と Cu/Cu 接合の概念図

表 2 前駆体材料の仕様

| | Au | Pt |
|-----------|--|--|
| Precursor | Trimethylphosphino-trimethylgold(III) (Me ₃ P-AuMe ₃) | Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) (MeCpPtMe ₃) |
| Oxidant | O ₃ , H ₂ O | O ₂ |
| Temp. | 180 °C | 270 °C |

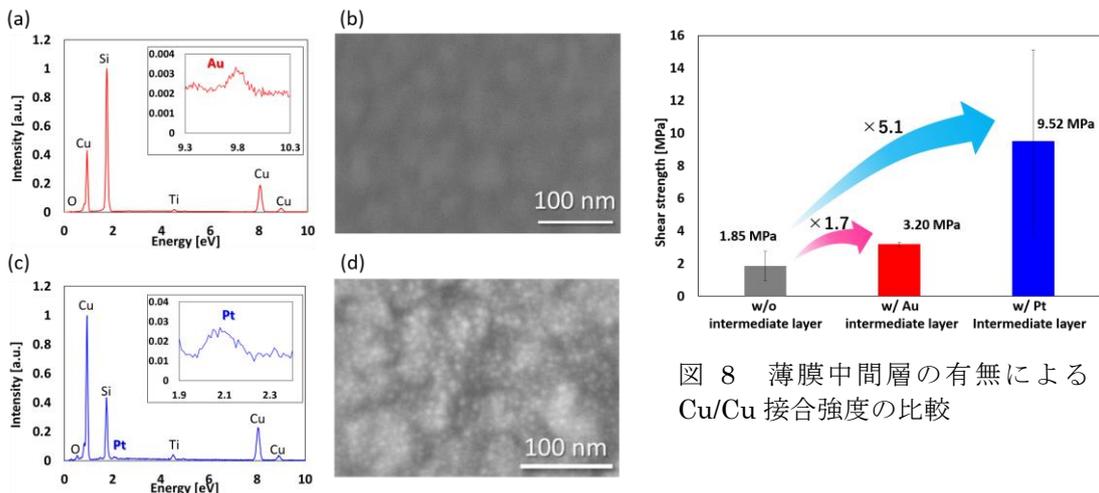


図 8 薄膜中間層の有無による Cu/Cu 接合強度の比較

図 7 薄膜の表面 SEM 写真と EDS 分析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Kuwae Hiroyuki, Yamada Kosuke, Kamibayashi Takumi, Momose Wataru, Shoji Shuichi, Mizuno Jun | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Low-Temperature Quasi-Direct Copper-Copper Bonding with a Thin Platinum Intermediate Layer Prepared by Atomic Layer Deposition | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging | 6. 最初と最後の頁 E19-014-1 - 9 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5104/jiepeng.13.E19-014-1 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kawamura Masahiro, Kuwae Hiroyuki, Kamibayashi Takumi, Oshima Juro, Kasahara Takashi, Shoji Shuichi, Mizuno Jun | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Liquid/solution-based microfluidic quantum dots light-emitting diodes for high-colour-purity light emission | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 14528 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-70838-w | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Saito Mikiko, Kuwae Hiroyuki, Mizuno Jun, Norimatsu Wataru, Kusunoki Michiko, Nishikawae Hiroshi | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Metal Deposition Using Solutions on High-Density and Well-Aligned CNTs | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Proceeding of 2020 IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2020) | 6. 最初と最後の頁 43-47 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/ESTC48849.2020.9229813 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Umetsu Rie Y., Semboshi Satoshi, Mitsui Yoshifuru, Katsui Hirokazu, Nozaki Yoshito, Yuitoo Isamu, Takeuchi Teruaki, Saito Mikiko, Kawarada Hiroshi | 4. 巻 62 |
| 2. 論文標題 Microstructure, Morphology and Magnetic Property of (001)-Textured MnAlGe Films on Si/SiO ₂ Substrate | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS | 6. 最初と最後の頁 680-687 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020309 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 S. Koga, H. Nishikawa, M. Saito, J. Mizuno | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Fabrication of Nanoporous Cu Sheet and Application to Bonding for High-Temperature Applications | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials | 6. 最初と最後の頁 2151-2158 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-019-07916-x | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Park Byungho, Le Han Duy, Saito Mikiko, Mizuno Jun, Nishikawa Hiroshi | 4. 巻 28 |
| 2. 論文標題 Fabrication and characterization of nanoporous copper through chemical dealloying of cold-rolled and annealed Mn-Cu alloy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Porous Materials | 6. 最初と最後の頁 1823-1836 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10934-021-01128-7 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Saito J. Mizuno, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Nishikawa |
| 2. 発表標題 Metal deposition using solutions on high-density and well-aligned CNTs |
| 3. 学会等名 2020 IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC2020) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 綿谷一駿, 朴炳浩, 西川 宏 |
| 2. 発表標題 Cu-Zn合金の腐食を利用したCu微細構造による接合プロセスの検討 |
| 3. 学会等名 第27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 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikawa |
| 2. 発表標題 An Investigation of the Corrosion Behavior of Dealloyed Au-Ag Electrodeposited Films |
| 3. 学会等名 The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development(iLIM-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐藤 瑠美, 齋藤 美紀子, 紺野 良平, 林 佑, 山崎 典子, 満田 和久, 本間 敬之 |
| 2. 発表標題 パルス電析法を用いたTES型マイクロカロリメータ用Fe吸収体作製の検討 |
| 3. 学会等名 2019年 電気化学会秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Saito, R. Y. Umetsu |
| 2. 発表標題 Investigation of Preparation for Mn-Bi Using Electrodeposition |
| 3. 学会等名 The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development(iLIM-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 B. Park, M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikawa |
| 2. 発表標題 Fabrication and characterization of nanoporous copper through chemical dealloying of cold-rolled Mn70Cu30 alloy |
| 3. 学会等名 The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development(iLIM-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 金黒秀平, 佐々木喜七, 西川宏 |
| 2. 発表標題 パワーサイクル試験におけるダイボンド部の劣化挙動 |
| 3. 学会等名 第26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 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 金黒秀平, 佐々木喜七, 西川宏 |
| 2. 発表標題 Auナノボラスシートを用いた接合部のパワーサイクル試験における長期信頼性評価 |
| 3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 紺野 良平, 前久 景星, 満田 和久, 山崎 典子, 山本 亮, 林 佑, 村松 はるか, 中島 裕貴, 八木 雄大, 本間 敬之, 斎藤 美紀子, 杉江 美紗貴, 佐藤瑠美 |
| 2. 発表標題 太陽アクシオン探査に特化した吸収体を持つTES型マイクロカロリメータの開発 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 A. Tezuka, H. Kuwae, K. Yamada, S. Shoji, S. Kakio, Jun Mizuno |
| 2. 発表標題 Study of low-residual stress amorphous film deposition method for LiTaO ₃ or LiNbO ₃ /Quartz bonding toward 5G SAW devices |
| 3. 学会等名 International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Kuwae, K. Yamada, W. Momose, S. Shoji, J. Mizuno |
| 2. 発表標題 Cu-Cu quasi-direct bonding with atomically thin-Au and Pt intermediate layer using atomic layer deposition |
| 3. 学会等名 International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 T. Kaneda, H. Shinohara, A. Okada, K. Matsunaga, S. Shoji, M. Saito, H. Nishikawa and J. Mizuno | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 Springer | 5. 総ページ数 16 |
| 3. 書名 Novel Structured Metallic and Inorganic Materials | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|---------------|
| 研究分担者 | 水野 潤 (Mizuno Jun) (60386737) | 早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員(研究院教授) (32689) | |
| 研究分担者 | 齋藤 美紀子 (Saito Mikiko) (80386739) | 早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員(研究院教授) (32689) | |
| 研究分担者 | 桑江 博之 (Kuwae Hiroyuki) (40801212) | 早稲田大学・理工学術院・助教 (32689) | 削除：2020年3月17日 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|