

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560883

研究課題名(和文) パワー半導体実装におけるナノテルミット反応接合法の開発

研究課題名(英文) Nano-thermit bonding for electronics packaging of power semiconductor

研究代表者

福本 信次 (FUKUMOTO, SHINJI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60275310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：省エネルギー社会を支えるパワーデバイスにはSiCなどの次世代半導体の搭載が期待されている。その実装においては従来のはんだは適用できず、新しい接合技術が必要となる。本研究では薄膜のSnをインサート材として、固相/液相の反応を利用した接合法を用いた。まず極少量Sn液相とCuとの反応機構を調べ、Cu₆Sn₅がCu₃Snへ相変態するプロセスを明らかにした。ただしCu₃Snの接合層はその形成過程で多くのカーケンダルボイドを形成することや、高い弾性率がチップに高い熱応力を発生させることが問題となった。そこで第2元素を添加し、複数相間の反応を利用することでこれらの問題を改善することができた。

研究成果の概要(英文)：A novel mounting technology for next generation semiconductors such as SiC and GaN on the power devices are expected to save energy efficiently. In the case of the next generation power device, conventional soldering technology is not available. In the present study, solid-liquid reaction bonding process using Sn thin film has been developed to apply it to bonding of semiconductor chip to Cu substrate. The formation of intermetallic compounds at the bond interface was investigated by detailed metallurgical examination. Firstly, Cu₆Sn₅ was formed by solid-liquid reaction, that is the reaction between solid copper and liquid tin, and it transformed to Cu₃Sn during the bonding process. The addition of Zn to Sn film was effective to suppress formation of voids. The addition of Ag to Sn thin film formed Ag₄Sn layer instead of Cu-Sn intermetallic compounds, which could reduce thermal stress on a Si chip because of its lower elastic modulus than Cu₃Sn.

研究分野：接合工学

キーワード：パワーデバイス 固相液相反応 金属間化合物 カーケンダルボイド 拡散 熱応力 マイクロ接合

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災が日本の産業に大きな打撃と教訓を与えたのは記憶に新しい。原子力発電所の事故は脱原発の動きを加速し、再生可能エネルギー開発に向かうことは間違いない。そのエネルギー技術を支えるパワーエレクトロニクス技術は、我が国が欧米や韓国に対して優位を保てる分野である。パワー半導体として現在主流の Si は動作温度が 200°C であるのに対し、それ以上の高温動作が可能な SiC ならびに GaN 半導体の技術開発が行われている。しかしながら、この SiC の性能を発揮するためには半導体そのものの開発だけでは不十分であり、その足回り技術、特に実装技術の開発が必要不可欠である。現在、欧州連合による RoHS (有害物質使用規制) 指令によって Sn-Ag-Cu 系の鉛フリーはんだが一般的に使用されているが、250°C 以上の温度域においては鉛フリー化が遅れており、早急な鉛フリー接合部の開発が求められている。チップの銅電極接合ならびに基板とのダイボンディングを 300°C 以下で鉛フリーで行うことが可能となれば、SiC/GaN チップ搭載 IGBT の開発が可能となる。

2. 研究の目的

高い温度領域で使用されるデバイスにおける鉛フリー接合技術のとしては、液相拡散 (TLP) 接合、ナノ粒子焼結接合、高温共晶はんだ付けなどがあげられる。その中でわれわれは低融点金属として Sn 薄膜を利用した固液反応接合を中心に研究を行ってきた (Fig.1)。Sn 薄膜をインサート材として用いた Cu の接合の場合には、基本的に Sn の融点 (228°C) 程度の比較的低温で接合が可能であり、また、接合部に高融点の金属間化合物 (Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn) を形成することにより接合温度以上の耐熱性を確保することが可能であることから、高い温度領域での新たな接合技術として注目を集めている。

一方、この接合技術の課題としては、(1) 極小液相の反応機構の解明、(2) カーケンダルポイドに起因信頼性低下、(3) 熱応力によるチップ割れ、があげられる。特にナノ~マイクロスケール領域における固液反応機構を明らかにすることは将来的なナノテルミット反応への展開が期待できる。そこでまず上記3つの課題解決を目的とした。

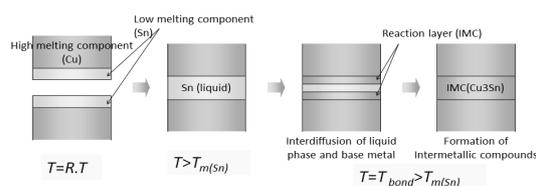


Fig. 1 Sn 薄膜をインサート層とした銅の固液反応接合模式図

3. 研究の方法

無酸素銅 (C1020, 板材, 丸棒材) を供試材料として用いた。接合面は、 $\phi 3 \text{ mm}$ と $\phi 5 \text{ mm}$ の銅試料の片面をダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた。その後、接合面を 1.5% 塩酸による酸化膜除去処理、さらにエタノールによる超音波洗浄を行い、抵抗加熱方式の蒸着装置を用い Sn, Cu および Ag の真空蒸着を行った。Cu 上に Sn を単層で成膜したものを基準とし、Zn および Ag を第 2 元素としてそれぞれ蒸着した。これらの元素の蒸着量および膜の層構成を変化させた。蒸着面同士をつきあわせて、赤外線加熱炉を用いて窒素雰囲気中で接合した。接合条件は加圧力 40 MPa、接合温度、接合時間を変化させた。接合界面は走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

その他の条件については、成果欄に別途記載した。

4. 研究成果

4.1 Sn 薄膜と Cu の界面における反応

まず、薄膜 Sn を用いた Cu の低温接合の基礎的知見を得るため、Cu 上に薄膜供給した Sn の消失過程および合金 (Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn) の形成・成長過程を明らかにすることを目的とした。

4.1.2 実験方法

供試材料として Cu 板を用いた。Cu 板表面に Sn 単層 (1.4 μm) あるいは Sn/Cu/Sn 3 層 (0.7/0.7/0.7 μm) を、抵抗加熱式の真空蒸着装置を用いて蒸着した。反応プロセスを観察するために、Sn 蒸着銅板を窒素雰囲気下で熱処理した。

4.1.2 Sn/Cu 界面の微細組織

熱処理前の Sn 単層蒸着膜の断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。Sn と Cu の間にシャープな界面が観察され、合金相は確認されなかった。

保持温度 513 K で熱処理した試料の断面 SEM 像を Fig. 3 に示す。0 s では残留 Sn と Cu 板のあいだに極めて薄い Cu_6Sn_5 層が観察された。60 s では、丸い縁を持つ Cu_6Sn_5 相が形成しており、それらの隙間に残留 Sn が観察された。また、 Cu_6Sn_5 相と Cu 板のあいだに薄い Cu_3Sn 層が形成していた。300 s と 600 s においては、Cu 板側から順に Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 がそれぞれ層状に存在していた。600 s では 300 s と比べ Cu_6Sn_5 層が薄く、 Cu_3Sn 層は厚くなっていた。

保持温度 473 K, 543 K, および 573 K で 60 s 間熱処理した試料の断面 SEM 像を Fig. 4 に示す。473 K では残留 Sn と Cu 板のあいだに薄い Cu_6Sn_5 層が観察され、 Cu_3Sn 相の形成は確認されなかった。543 K と 573 K においては、Sn は完全に消失し、Cu 板側から順に Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 がそれぞれ層状に存在していた $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 界面にポイドがわずかに存在していた。

保持温度 513 K で熱処理した Sn/Cu/Sn 多層供給試料の断面 SEM 像を Fig. 5 に示す. 0 s では表層に残留 Sn が観察された. また, 蒸着した Cu 層と Cu 板とのあいだの元々 Sn 層であった箇所には残留 Sn と Cu_6Sn_5 が混在していた. 60 s では, Sn が完全に消失する一方で, 中間に蒸着した Cu 層はわずかに残留しており, その蒸着 Cu と Cu 板それぞれに隣接して Cu_3Sn 層が形成していた. また, その Cu_3Sn 層に隣接して Cu_6Sn_5 層が形成していた. 300 s においては, Cu 板側から順に Cu_3Sn と Cu_6Sn_5 がそれぞれ層状に形成しており, さらに Cu_3Sn 層中に Cu_6Sn_5 が点在していた. 600 s では合金層はほぼ Cu_3Sn となり, Cu_6Sn_5 は表層にわずかに存在するのみとなった.

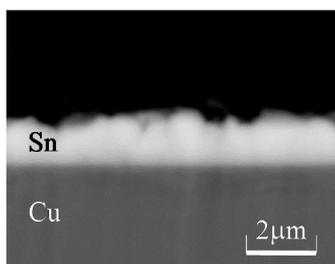


Fig. 2 Sn の蒸着面の断面組織

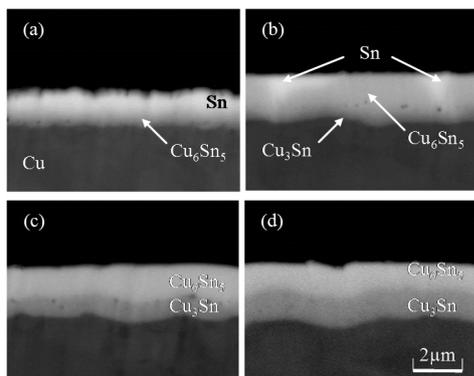


Fig. 3 Sn/Cu 材の 513K 熱処理による微細組織変化. (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 300 s, (d) 600 s.

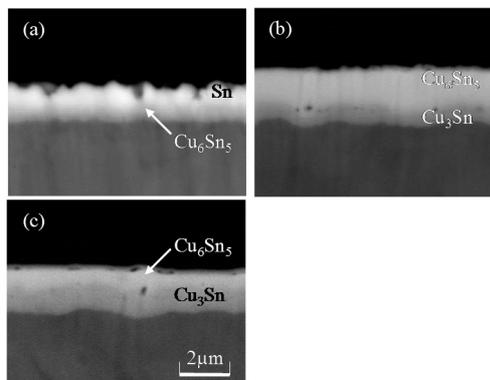


Fig. 4 Sn/Cu 材の種々の熱処理温度における微細組織変化. (a) 473 K, (b) 543 K, and (c) 573 K. 熱処理時間: 60s

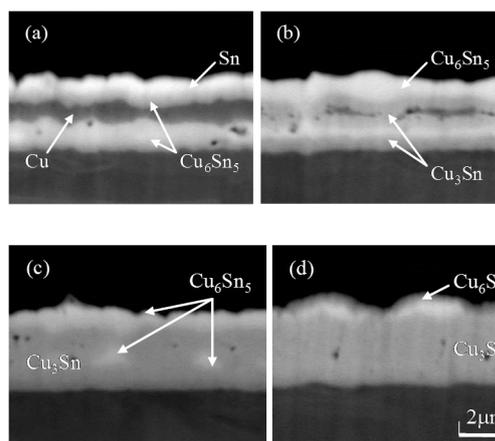


Fig. 5 Sn/Cu/Sn 多層薄膜の微細組織変化. 保持時間: (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 300 s, (d) 600 s. 保持温度: 513K

4.1.3 溶解の影響

熔融 Sn と接触している Cu_6Sn_5 の溶解厚さは次式で表される¹⁾,

$$x_{\text{dis}} = \frac{\rho_{\text{Sn}} c_s v}{\rho_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5} S} \left[1 - \exp\left(-\frac{S k_{\text{dis}} t}{v}\right) \right] \quad (1)$$

c_s : 溶解度, v : 溶媒体積, S : 接触面積, k_{dis} : 溶解速度定数, ρ_{Sn} , $\rho_{\text{Cu}_6\text{Sn}_5}$: Sn および Cu_6Sn_5 の密度.

Li らによると, (1)式における v/S , すなわち熔融 Sn の厚さが $50 \mu\text{m}$ 以下で, かつ保持温度が 613 K 以下の場合, Cu_6Sn_5 の溶解は 30 s 以内で起こるとされる. しかし, これは熔融 Sn-3.5Ag ソルダと接触している Cu の溶解速度定数を用いて求めた値である. Yen らによると, Cu の溶解速度定数は Sn と接触している場合とソルダと接触している場合では異なるとされる.

v/S を本研究の Sn 単層蒸着膜厚さ $1.4 \mu\text{m}$ とし, 液相 Sn に接触している Cu の溶解速度定数をはじめ, Ref.1 および 2 で報告されている溶解度と密度を(1)式に代入して求めた Cu_6Sn_5 の溶解厚さを Fig. 6 に示す. Cu_6Sn_5 は 513 K と 573 K においてそれぞれ $0.04 \mu\text{m}$ および $0.095 \mu\text{m}$ まで溶解し, その溶解は 513 K ではおよそ 200 s 以内で, 573 K ではおよそ 70 s 以内で完了すると見積もられる. さらに, Sn/Cu/Sn 3 層蒸着時の Sn 1 層厚さ $0.7 \mu\text{m}$ に対しても 513 K における溶解厚さを求めると, $9.1 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ までしか Cu_6Sn_5 は溶解せず, その溶解はおよそ 50 s 以内で完了すると見積もられる.

本研究では, Sn 融点 (505 K) 到達後, 513 K と 573 K の保持温度に到達するまでそれぞれおよそ 2 s および 15 s 要する. ゆえに, 残留 Sn が観察された 513 K の 0 s と 60 s, および 573 K の 0 s においては, Cu_6Sn_5 の溶解はまだ完了していなかったと考えられる. しかし, いずれの場合も溶解厚さは形成する合金層に対して数%以下にとどまることから, Cu_6Sn_5 の Sn 中への溶解が Cu_6Sn_5 の成長に及ぼす影響は小さいと考えられる. したがって, 数 μm

程度の薄膜を蒸着した場合、 Cu_6Sn_5 は主にCuとSnの固液反応拡散によって成長するとみなすことができる。また、Fig. 7はFig. 3およびFig. 4の Cu_3Sn の成長速度を示したものである。すべての温度においては放物線則にしたがって成長していた。つまり Cu_3Sn はSnの固液状態にかかわらず、Cuと Cu_6Sn_5 の固相反応拡散によって成長すると考えられる。

参考文献

- 1) J.F. Li *et al.*, Acta Materialia, 59, (2011), pp.1198-1211.
- 2) Y.W. Yen *et al.*, Journal of Electronic Materials, 37, (2008), pp.73-83.

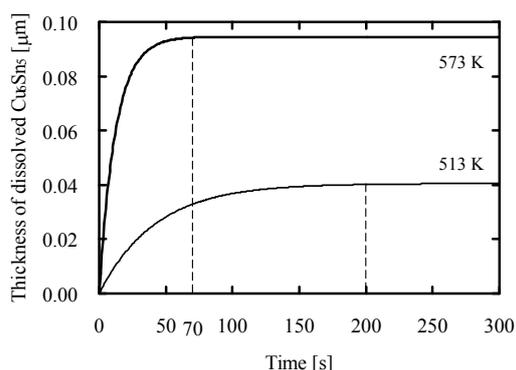


Fig. 6 (1)式で算出される Cu_6Sn_5 相の溶解厚さ(513Kおよび573K)。

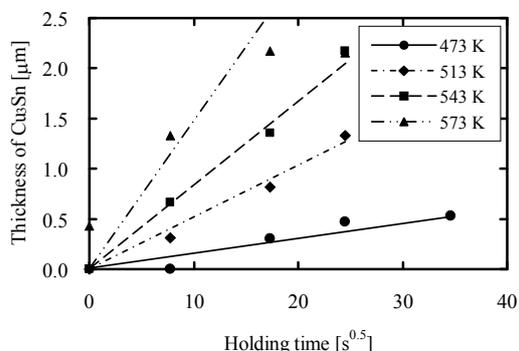


Fig. 7 Cu_3Sn 層の成長速度

4.2 Cu/Sn反応に対するZn添加の効果

Sn薄膜を用いた固液反応接合において、接合部の Cu_6Sn_5 が高温環境下で Cu_3Sn へ相変態するのにともなうカーケンダルポイドが問題となっている。そこで本研究では、ZnをSnインサート層中に微量添加することで接合部に形成するポイドを抑制することを目的とした。

4.2.1 実験方法

Fig. 8に本研究において接合面の蒸着層デザインを示す。デザインBにはZnが添加されている。

4.2.2 Znによるポイドの低減

Fig. 9はデザインAおよびBの接合面を用いて接合した場合の接合層の成長挙動を示した

ものである。Zn添加の有無にかかわらず、時間の経過と共に Cu_6Sn_5 が徐々に減少し、 Cu_3Sn のみの接合層に変化した。それとともに Cu_3Sn 層内部および $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 界面近傍にカーケンダルポイドが発生するのが確認された。このカーケンダルポイドはZnを添加することで減少していた。また、Znを添加した方が Cu_6Sn_5 から Cu_3Sn への相変態が遅くなることが明らかになった。

Fig. 10に接合時間1800sの接合部のEPMAによる元素分析の結果を示す。 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 界面にZnリッチな層が同定された。そこで透過型電子顕微鏡を用いて細部を観察した結果、 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 界面だけでなく、 Cu_3Sn の粒界にZnが偏析していることが明らかになった。このようにZnが界面、粒界に偏析することでCuの拡散が阻害されるためにSnとCuの相互拡散の速度差が減少し、カーケンダルポイド形成が抑制されたものと考えられる。

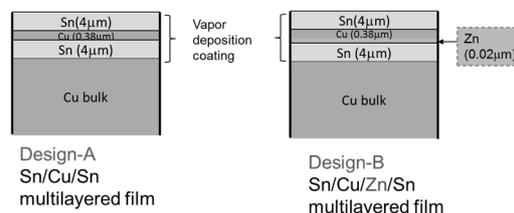


Fig. 8 接合面のデザイン

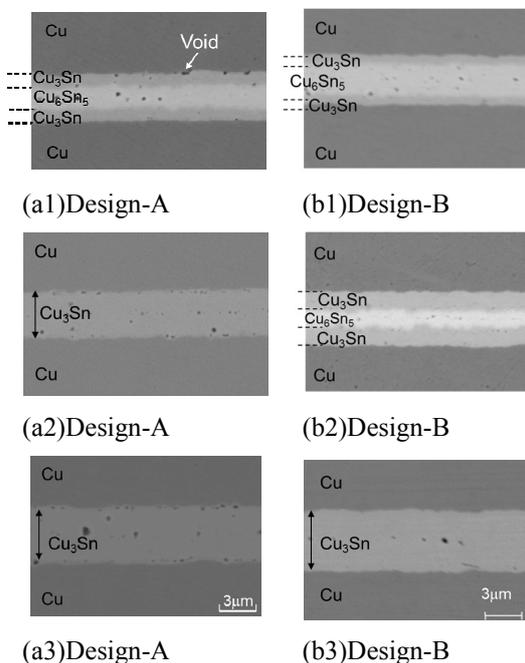


Fig. 9 接合層の成長挙動におよぼすZn添加の影響(接合温度: 573K). 接合時間: (a) 300s, (b) 600s, (c) 1800s.

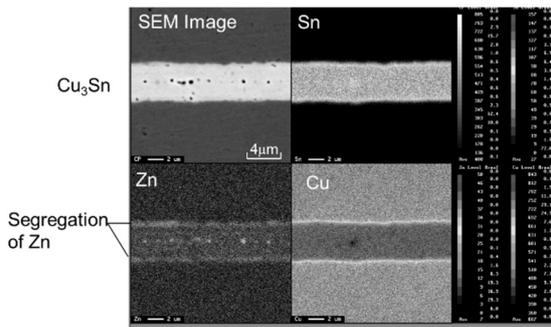


Fig. 10 接合部の EMPA 元素分析結果 (接合時間 1800s)

4.3 Cu/Sn 反応に対する Ag 添加の影響

Cu_3Sn は融点が高く耐熱性にすぐれた接合部であるが、Cu に比してヤング率が高い。Cu と Cu の接合においてはさほど問題とはならないが、実際のパワーデバイスにおいては Si/Cu の間を継ぐ層となる。その場合、接合時の熱応力によって Si チップに割れが生じることが懸念されている。そこでここでは Sn インサート中に Ag を添加することで Ag-Sn 反応を利用する接合を試みた。

4.3.1 実験方法

Cu 丸棒の接合面に Sn(2μm) /Ag(1μm) /Sn(2μm) の順に蒸着した。接合温度を 503-573K、接合時間を 0-1800 s と変化させて接合を行った。接合部の機械的特性をダイナミック超微小硬度計を用いて測定した。

4.3.2 接合層の微細組織

接合層の接合温度に到達したときの接合層の微細組織を Fig.11 に示す。温度が Sn 融点直下においては Sn/Ag の共晶反応が生じる。しかしながら、保持時間が短いため反応は不十分で連続的な空隙が残存した。EDX の分析結果から、中央部に Ag_3Sn あるいは Ag_4Sn の金属間化合物が生成し、母材との界面に Cu_6Sn_5 層が形成していることがわかった。温度が高くなるにともない上述の AgSn 系化合物層が接合を占める割合が増える。また Cu_6Sn_5 は Cu_3Sn に相変態し、それにともないカーケンダルボイドも観察された。AgSn 系化合物層を TEM-EDS を用いて同定した結果を Fig.12 に示す。接合時間が短い場合、接合層を形成する金属間化合物は粒径 1μm 以下の非常に細かい結晶粒で構成されていることが明らかになった。接合時間の増加にともない、結晶粒は成長した。また元素分析と制限視野回折像から Ag-Sn 系金属間化合物層は Ag_4Sn であることが同定された。

4.3.3 接合層の機械的性質と応力分布

各接合層のヤング率をダイナミック超微小硬度計で測定した。押し込み深さ-荷重関係の除荷曲線から算出した Cu_3Sn および Ag_4Sn のヤング率はそれぞれ 129GPa、76GPa であった。この値を用いて Si チップ上に銅電極を接合した場合に発生する熱応力分布を有限要素法解

析で求めた。解析モデルにおいては、接合層を Cu_3Sn にした場合と Ag_4Sn にした場合の接合層端部直下の Si に発生する熱応力を Fig. 13 に示す。接合層のヤング率が小さくなるほど、チップに発生する応力が小さくなった。接合層を Cu_3Sn から Ag_4Sn に変えることで約 20% の応力低減が期待できる。

4.4 まとめ

パワーデバイスにおける Cu/Si 接合を想定し、Cu 同士を多層薄膜の相間反応を利用して接合した。極小液相の消滅過程を明らかにし、Zn および Ag の添加元素が接合層形成に与える影響について明らかにした。2 相の反応熱を積極的に利用することはできなかったが、300°C 以下の温度で Cu を接合することが可能となり、また問題となっていたカーケンダルボイドおよび高ヤング率についても第 2 元素を適量添加することで改善されることを明らかにした。次世代パワーデバイスの実装技術が進むことが期待される。

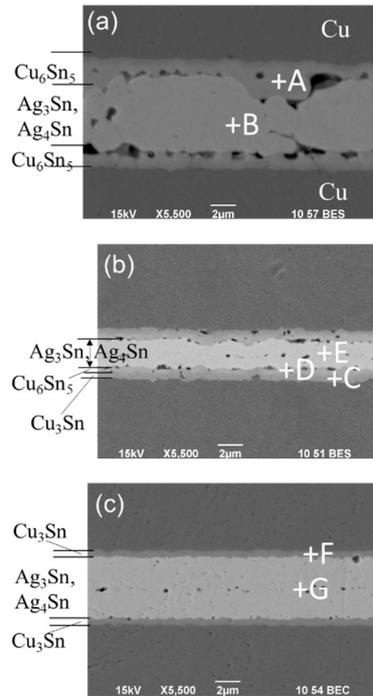


Fig.11 Ag/Sn 多層膜を用いた Cu/Cu 接合部における接合層成長過程。接合温度(a)503K, (b) 523K, (c) 573 K。接合時間 0s。

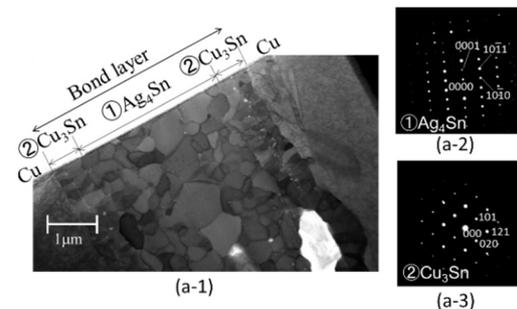


Fig.12 Ag/Sn 多層膜を用いた Cu/Cu 接合部の TEM 明視野像および制限視野回折像。接合温度 573K、接合時間 0s。

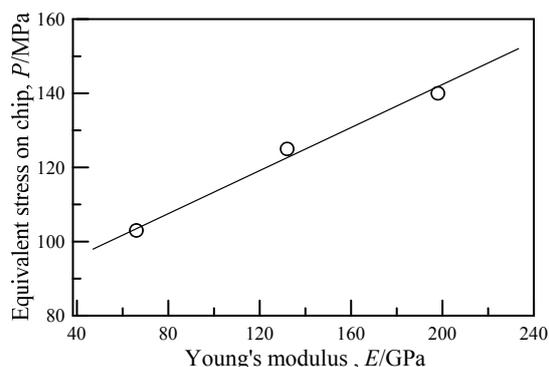


Fig.13 接合層端部直下の Si に発生する相当応力と接合層のヤング率の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) S. Fukumoto, K. Miyake, S. Tatara, M. Matsushima and K. Fujimoto,
 “Solid-liquid interdiffusion bonding of copper using Ag-Sn layered films”,
 Mater. Trans., 56(7), 2015, *in press*.

[学会発表] (計 3 件)

1) S. Fukumoto, K. Miyake, S. Tatara, M. Matsushima and K. Fujimoto,
 “Solid-liquid interdiffusion bonding of copper using Ag-Sn layered films”, 2nd International Conference on Nanojoining and Microjoining (NMJ2014), Emmetten, Switzerland, 7-10th Dec, 2014.

2) 藤本高志, 福本信次, 松嶋道也, 藤本公三,
 “Sn 薄膜と Cu の界面における合金層形成挙動”, 第 19 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, 69-74, 2013. (横浜) 【査読有り】

3) Shinji Fukumoto, Takaaki Miyazaki, Takashi Fujimoto and Kozo Fujimoto,
 “Voidless bonding of copper using Cu-Sn-Zn multi-layered film”,
 65th IHW Annual Assembly and International Conference, 8-13th, 2012, Denver, USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

福本信次 (FUKUMOTO SHINJI)
 大阪大学 大学院 工学研究科・准教授
 研究者番号：60275310

(2)研究分担者

藤本公三 (FUJIMOTO KOZO)
 大阪大学 大学院 工学研究科・教授
 研究者番号：70135664

松嶋道也 (MATSUSHIMA MICHIIYA)
 大阪大学 大学院 工学研究科・助教
 研究者番号：90403154

(3)連携研究者

()

研究者番号：