

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 10 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289241

研究課題名(和文) 3次元ナノポーラス構造を利用した低温焼結型微細接合技術の確立

研究課題名(英文) Microjoining technology using sintering process of 3D nanoporous structure

研究代表者

西川 宏 (Hiroshi, Nishikawa)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：90346180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：200 程度でも近隣同士の焼結が可能なナノポーラス材料に注目し、申請者らが有する材料表面の高機能化技術と加熱加圧接合プロセスを付加することで、本研究では焼結型接合に適したナノポーラス材料の確立と長期信頼性に優れた接合部の形成を目指し、研究を行った。その結果、ナノポーラス材料を利用し、高鉛含有はんだ以上の初期接合強度が得られ、長期信頼性にも優れた接合部形成が可能であることを示した。まためっき法を用いたナノポーラス構造の作製方法とそれを用いた接合プロセスの基礎的知見、VUV/O3表面処理による接合温度の低温化に対する基礎的知見を得ることができ、当初の計画を上回る成果を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：The SiC power devices provide the possibility to develop the next-generation power conversion circuit with high efficiency and high power density. To assemble these power devices, the high temperature packaging technology such as die attach process is needed. As a die attach material, we focus on nanoporous metals that are fabricated through the dealloying method and propose nanoporous bonding (NPB) without solvent and organic substance. As a results, the joints bonded at 350 showed a high shear strength of above 20 MPa. The shear strength of the joint after isothermal aging at 250 for 1000 h was more than 25 MPa. It was found that joining using Au NPB was successfully achieved, and that NPB shows potential as a Pb-free interconnection material for high-temperature electronic applications.

研究分野：エレクトロニクス実装

キーワード：高温はんだ代替接合 鉛フリー接合 低温焼結型接合 ナノポーラス材料

### 1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向け温室効果ガス削減のシナリオが議論される中、電力エネルギーの効率と再生可能エネルギーの比率を高めるために、パワーモジュールやエネルギーモジュールに注目が集まっている。これらモジュールの性能向上に向け、モジュールを構成する半導体素子自身の進歩は目覚ましく、接合や樹脂封止などの各要素技術がモジュールの最終的な機能や性能に影響を及ぼし始めている。このような接合部には有害物質であるPbを含む高融点はんだ(Pb-5Snなど)が用いられているが、環境意識の高まりから、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。近年、金属ナノ粒子ペーストなどを用いた接合プロセスの検討が世界的に進められてきたが、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、「加熱後も有機物が残留しボイド形成の原因となり易い」、「接合温度が有機物の蒸発、分解温度に依存する」というペースト特有の解決し難い問題点が明確になってきた。そこで我々は二元系合金からの選択溶解を利用し作製可能なナノポーラスシートの着目し、200℃程度の加熱でも焼結が進行する現象を見出した。

### 2. 研究の目的

200℃程度でも近隣同士焼結が可能なナノポーラス材料を利用し、我々が有する材料表面の高機能化技術と加熱加圧接合プロセスを付加すれば、信頼性に優れた低温焼結型の微細接合が可能になると着想した。したがって本研究では、低温焼結型接合に適したナノポーラス材料の確立とそれによる高性能な微細接合部の創出を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、下記のように3項目に分けて研究を推進したため、それぞれの項目に分けて報告する。

- (1) ナノポーラスシートを利用した接合プロセスの検討
- (2) 電析法を利用したナノポーラス構造の作製
- (3) 低温接合に向けた材料表面の活性化技術の検討

#### 3.1 ナノポーラスシートを利用した接合プロセスの検討

図1に示すようにAu-65 at.% Ag合金を25℃の60%硝酸に1、4、または20h浸せきすることでAuナノポーラスシートを作製した。φ10mmとφ3mmの大きさの異なる2つの無酸素Cu試験片の間にAuナノポーラスシートを挟み、窒素雰囲気中で加圧しながら、室温から1℃/sで接合温度まで加熱し、その温度を30min保持した後、空冷した。その後、接合した試料のせん断試験をせん断高さ200μm、せん断速度1.0mm/minで行い、

接合強度を評価した。

#### 3.2 電析法を利用したナノポーラス構造の作製

電析法を用いてAu-Ag膜形成を進め、その後熱処理条件の検討や選択エッチングによりAg成分を溶解し、表面Auナノポーラス構造の作製検討や接合評価を進めた。表1に電析浴組成を示す。電析は電気化学測定装置(HZ-7000, 北斗電工株)を用い、-0.7V vs. Ag/AgClの電位で30分行った。その後、窒素中の熱処理、硝酸を用いての選択溶解を行った。形態は走査型電子顕微鏡(S-4800, 株式会社日立ハイテクノロジー)、組成分析は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)(ICAP-Q, Thermo Scientific)を用いた。接合評価はCu試験片上にAu-Agナノポーラス構造を形成し、窒素中350℃、30min、20MPaの接合条件で接合した後、接合体のせん断強度の評価を行った。

#### 3.3 低温接合に向けた材料表面の活性化技術の検討

Au-Agの質量比が50:50の合金シートを硝酸に浸漬することにより、Agのみを選択的に溶解し、ナノポーラスシートを作製した。まずは初めに作製したナノポーラスシートを中間層に用いることにより、Au-Au接合を実施した。図2に、接合の模式図を示す。次に、ナノポーラス構造を有するバンプの簡易的な形成に向けて、ナノポーラス構造を表面に有するナノポーラス粉末を、Au-Ag質量比25:75の合金シートを硝酸に浸漬することにより作製した。さらに、作製したナノポーラス粉末を用いたバンプ形成としてスタンプ法を提案し、バンプ形成を行った。その模式図を図3に示す。最後にナノポーラス材料接合のための表面有機物除去技術として、表面への物理的・熱的ダメージの少ない酸素雰囲気下での真空紫外光照射(VUV/O<sub>3</sub>処理)による表面処理を採用し、その効果を引張強度試験、及び破断面観察により評価を行った。表面処理の模式図を図4に示す。

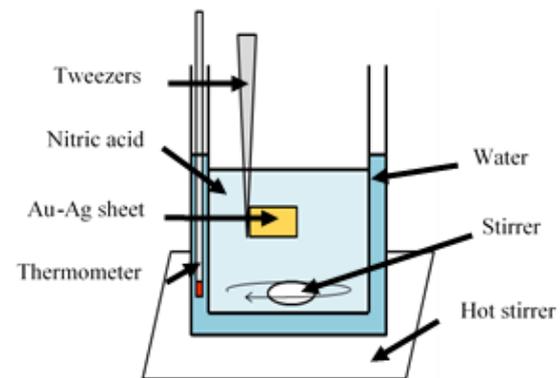


図1 ナノポーラス作製プロセスの外観図

表 1 電析浴の組成

Chemicals	Concentration
H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1 mM
AgNO <sub>3</sub>	2 mM
Thiourea	0.2 M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01M

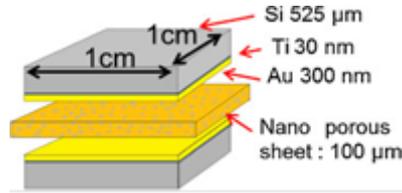


図 2 Au-Au 接合の模式図

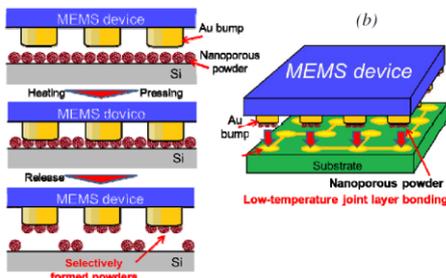


図 3 スタンプ法によるナノポーラス粉末を用いたバンプ形成の模式図

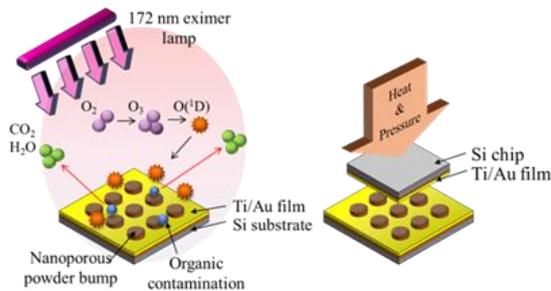


図 4 ナノポーラス材料接合に向けた VUV/O<sub>3</sub> 処理の模式図

#### 4. 研究成果

##### 4. 1 ナノポーラスシートを利用した接合プロセスの検討

図 5 は浸せき時間 4 h 後のポーラスシート表面の SEM 画像である。Au-Ag 合金を硝酸中に浸せきすることでシート表面に 3 次元的なポーラス構造を形成できた。また硝酸への浸せき時間が長くなるにつれ表面から深さ方向へ形成されるポーラス構造部分の厚みが厚くなっていくことが確認できた。図 6 は加圧力 20 MPa 一定のもと、接合温度と浸せき時間をそれぞれ変化させた接合体のせん断

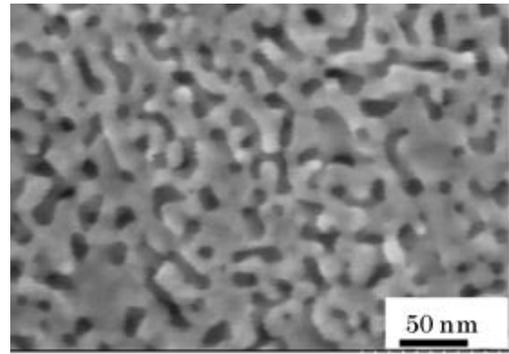


図 5 浸せき時間 4h の場合の Au ナノポーラスシート表面の SEM 写真

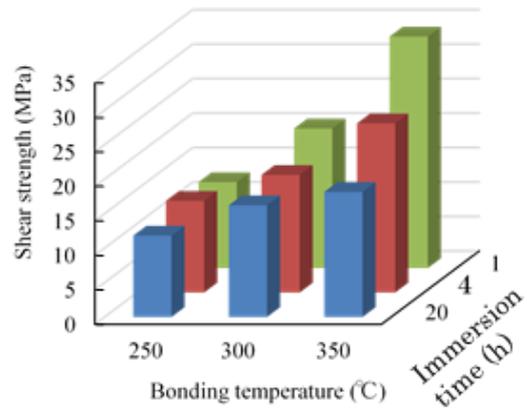


図 6 せん断強度への接合温度の影響

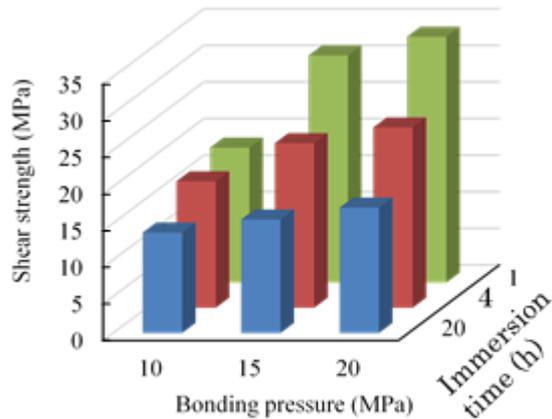


図 7 せん断強度への加圧力の影響

試験により得られたせん断強度の平均値を示している。浸せき時間 1 h のシートを用いて 350 °C で接合したとき最も高いせん断強度、約 34 MPa を示した。また接合温度が低くなるほど、浸せき時間による強度への影響が小さくなった。350 °C で接合した場合、せん断試験時の破壊位置は、浸せき時間 20 h のときが主にポーラス層内破壊だったのに対して、浸せき時間が短くなるにつれポーラスシートと Cu 試験片の界面破壊の割合が増加した。一方、250 °C で接合した場合、浸せき時間に関わらず主に層内破壊が起こって

おり、浸せき時間による破断面の違いはあまり見られなかった。このことが 250 °C でせん断強度に大きな違いがなかった原因と考えられる。

図7は接合温度 350 °C 一定のもと、加圧力と浸せき時間をそれぞれ変化させた接合体のせん断試験により得られたせん断強度の平均値を示している。こちらも浸せき時間 1 h のシートを用いて加圧力 20 MPa のとき最も高いせん断強度となった。接合温度の影響と同様に加圧力が大きい場合には、浸せき時間による強度への影響が大きいが、加圧力が 10 MPa になると強度の差がほとんどなかった。

以上の結果をまとめると、ナノポーラスシートを異なる浸せき時間で作製し、接合温度や加圧力を変化させてせん断強度への影響を検討した。その結果、浸せき時間 1 h で作製したナノポーラスシートを用いることで高 Pb 含有はんだ以上の高い強度を得ることが可能であることが明確になった。今回の実験の範囲では、浸せき時間 1 h のシートを用いて 350 °C、加圧力 20 MPa の条件で接合した場合に 35 MPa 近いせん断強度を得ることができた。

#### 4. 2 電析法を利用したナノポーラス構造の作製

図8に Au-Ag 膜形成後に 50、150、200 °C で熱処理を行った膜の硝酸溶液におけるアノード分極測定結果を示す。熱処理により膜の溶解特性が変化することが確認でき、熱処

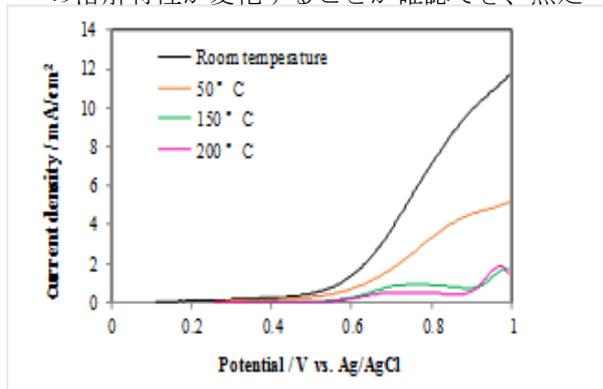


図8 熱処理を行った Au-Ag 膜によるアノード分極曲線

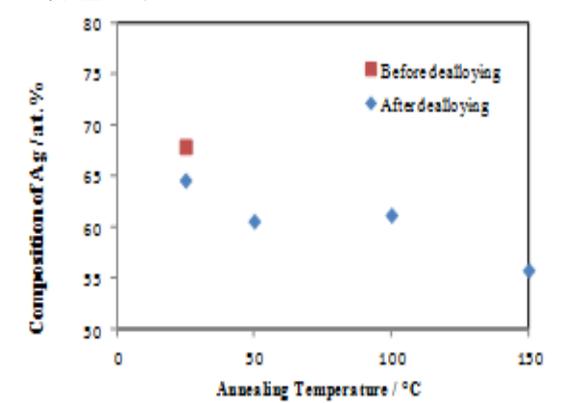


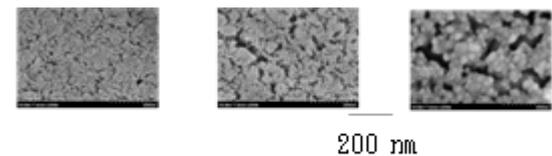
図9 熱処理を行った Au-Ag 膜の Ag 濃度分析結果

理によりアノード電流が小さくなり膜の耐食性が向上していることが確認できた。また膜形成後の熱処理温度と選択溶解後の組成分析結果を図9に示す。熱処理温度を高くするとともに Ag の選択溶解がより起こりやすくなっているものと推定された。膜形成のみの試料では Ag のみではなく Au の溶解も起こっているものと思われる。

Cu ペレット上へ Au-Ag 電析、その後の硝酸溶液にて Ag の選択溶解を行い、Cu ペレット上に Au ナノポーラス構造を作製した。図10に SEM 像を示す。Au-Ag 電析後に熱処理を行うことによりナノポーラス形態が異なることが観測された。150 °C の熱処理では粒サイズが大きくなること、室温では明瞭なポーラス構造ができていないことが確認された。今回の結果から 50 °C の熱処理後の表面形態において粒子が大きくなり過ぎずナノポーラス構造が作製できた。このナノポーラス構造が形成された Cu ペレットを用いて接合評価を行った結果を図11に示す。50 °C の熱処理を行った試料が今回の試料の中で一番大きな接合強度を示すことが確認された。

#### 4. 3 低温接合に向けた材料表面の活性化技術の検討

ナノポーラスシート中間層の有無による Au-Au 接合の引張強度試験結果の違いを図12に示す。いずれの接合温度でも中間層を用いることで、中間層が無い場合に比べて引張強度は増加しており、250 °C では4倍以上に増加した。中間層が無い場合には 100 °C、150 °C で引張強度は得られなかったが、中間層を用いることで接合に成功し、更に 200 °C、250 °C においても、中間層を用いない接合サンプルに比べて優れた強度を示した。



(a) 熱処理なし (b) 50 °C (c) 150

図10 電析ナノポーラス構造の SEM 像

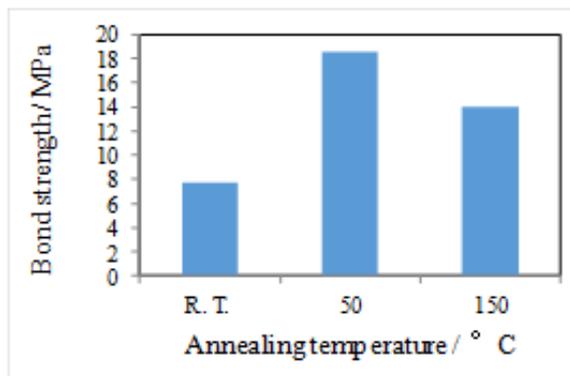


図11 電析 Au ナノポーラス構造による接合体のせん断強度評価結果

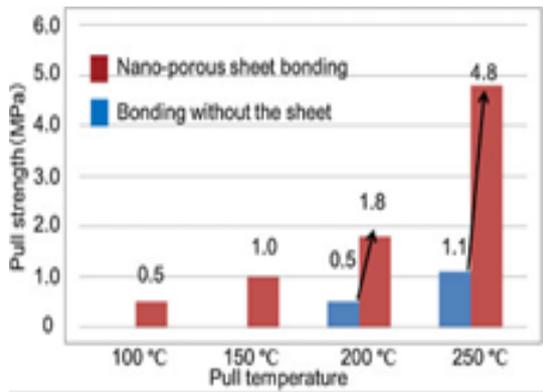


図 1 2 ナノポーラスシート中間層の有無による引張強度試験結果の比較

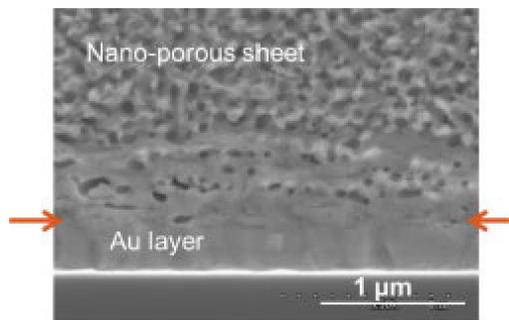


図 1 3 接合部断面 SEM 像

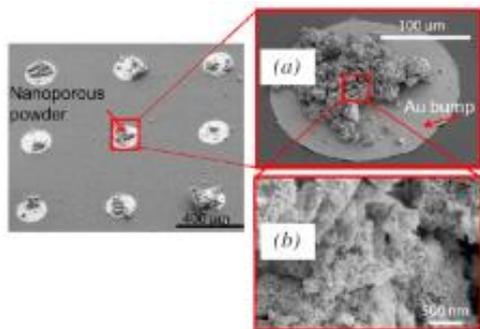


図 1 4 ナノポーラス粉末を転写したバンプの SEM 像

また、図 1 3 に示した接合断面 SEM 画像より、基板界面付近ではポーラス構造が消失しており、この結果は界面付近でバルクの金属材料以上に原子の拡散が生じたためと考えられる。これらの結果より、低温での Au-Au 接合に向けて、ナノポーラスシートを中間層に用いた接合技術は有効であることが示された。

図 1 4 にナノポーラス粉末を用いたバンプの SEM 画像を示す。金属パターンにナノポーラス粉末が転写され、転写された粉末の表面にはナノポーラス構造が形成されていることが確認できた。ナノポーラス粉末を用いた接合は、粉末を用いない Au-Au 接合に比べて低温での接合を達成しており、本研究で提案したプロセスは、低温での接合が可能なナノポーラスバンプの簡易的な形成に有効で

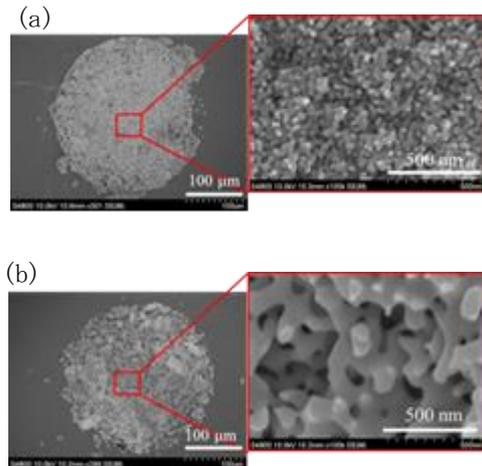


図 1 5 (a) 未処理と (b) VUV/O<sub>3</sub> 処理の破断面 SEM 像

あることが示された。

最後にナノポーラス材料接合のための表面有機物除去技術として、表面への物理的・熱的ダメージの少ない酸素雰囲気下での真空紫外光照射 (VUV/O<sub>3</sub> 処理) による表面処理を採用し、その効果を引張強度試験、及び破断面観察により評価を行った。同様の引張強度試験より、VUV/O<sub>3</sub> 処理を施したナノポーラス材料を用いた接合体の接合強度は、未処理のものに比べて 2 倍以上の強度が得られた。さらに、図 1 5 に示した引張強度試験後の破断面観察より、VUV/O<sub>3</sub> 処理を施したサンプルでは、リガメントサイズが拡大していることが確認され、これはナノポーラス表面の有機物が除去されて、原子の拡散が促進したためだと考えられる。これらの結果より、ナノポーラス材料接合において、ナノポーラス構造を破壊せずに表面処理が施せる VUV/O<sub>3</sub> 処理は有効であると示された。

## 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 8 件)

- ① H. Mimatsu, J. Mizuno, T. Kasahara, M. Saito, H. Nishikawa and S. Shoji: Low-temperature Au-Au Bonding Using Nanoporous Au-Ag Sheets, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52 (2013), 050204. 査読有
- ② M. Mimura, J. Mizuno, S. Shoji, K. Sakuma, H. Ogino, T. Enomoto, A. Shigetou: Hybrid Au-Adhesive Bonding Using Planar Adhesive Structure for 3-D LSI, IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology, Vol. 4 (2014), 762. 査読有
- ③ M-S. Kim, H. Nishikawa: Effects of

bonding temperature on microstructure, fracture behavior and joint strength of Ag nanoporous bonding for high temperature die attach, Materials Science & Engineering A, Vol.645 (2015), 264. 査読有

〔学会発表〕(計 29 件)

- ① J. Mizuno, H. Mimatsu, K. Kasahara, M. Saito, H. Nishikawa, S. Shoji: Nano-Porous Au-Ag joint layer for low-temperature Au-Au bonding, Int. Conf. on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Nagoya, 14 December (2013).
- ② 三松隼太、水野潤、庄司習一、齋藤美紀子、梅津理恵、西川宏 : Au・Ag 系ナノポーラス粉末を接着層として用いる Au-Au の低温接合に関する研究、第 20 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、横浜、2 月 4, 5 日 (2014).
- ③ M. Saito, K. Matsunaga, J. Mizuno, H. Nishikawa : Nano-porous structure control under electrodeposition and dealloying conditions for low-temperature bonding, 5<sup>th</sup> Electronics System-Integration Technology Conference, Helsinki, 16-18 September (2014).
- ④ K. Matsunaga, M-S. Kim, H. Nishikawa, M. Saito and J. Mizuno: Effect of Au nanoporous structure on bonding strength, Int. Conf. on Electronics Packaging and IMAPS All Asia Conf., Kyoto, 14-17 April (2015).
- ⑤ 松永香織、M-S. Kim、西川 宏、齋藤美紀子、水野潤 : Au ナノポーラスシートを用いた接合体の高温信頼性、第 25 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、大阪、9 月 3, 4 日 (2015).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：銅材の接合方法

発明者：西川 宏、齋藤美紀子、水野 潤

権利者：大阪大学、早稲田大学

種類：特許

番号：特願 2013-248205

出願年月日：2013 年 11 月 29 日

国内外の別：国内

名称：金属材の接合方法

発明者：西川 宏、齋藤美紀子、水野 潤

権利者：大阪大学、早稲田大学

種類：特許

番号：特願 2014-245757

出願年月日：2014 年 12 月 4 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西川 宏 (NISHIKAWA, Hiroshi)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：90346180

### (2) 研究分担者

齋藤 美紀子 (SAITO, Mikiko)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・教授

研究者番号：80386739

### (3) 研究分担者

水野 潤 (MIZUNO, Jun)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・教授

研究者番号：60386737