

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289247

研究課題名(和文) プラチナ触媒を使ったギ酸処理による低温接合手法の開発

研究課題名(英文) Development of Low Temperature Bonding Method by Formic Acid Treatment using Pt Catalyst

研究代表者

須賀 唯知 (Suga, Tadatomo)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40175401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：Pt触媒を利用したギ酸処理による新しい低温接合技術を新たに提案した。接合のメカニズムを解析するとともに、この手法をさまざまなデバイスの集積化に適用し、その有効性を検証した。接合の基本的メカニズムについては、発生する水素ラジカルによる二段階の還元反応によって低温接合を実現することを示した。これらのプロセスパラメータの最適化により、Cu-Cu低温接合、SnAg-Cu直接接合、TSV積層接合、Cuと樹脂のハイブリッド接合、ポリマフィルムへのナノ密着層などの様々な対象に適用し、半導体デバイスやMEMSの3D積層、パワーデバイスの大ボンディングや高温超電導線材の接合に直接適用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A new low temperature bonding process using formic acid pretreatment with Pt catalyst was proposed. The bonding mechanism was clarified and the process was applied to integration of various devices, demonstrating its efficiency. The low temperature bonding is based on activation of the bonded surfaces, the oxide layers of which are reduced in two step reactions by hydrogen radicals generated by Pt catalyst from the formic acid. The process parameters were optimized systematically, and the results were applied successfully to Cu-Cu low temperature bonding below 200 degree C, SnAg-Cu direct bonding, TSV stacking, Cu-resin hybrid bonding, and polymer films with nano-adhesion layer. It indicates that the proposed method can provide a new tool for integrating semiconductor devices, MEMS, and power devices as well as bonding of high temperature superconductors wires.

研究分野：接合工学、実装工学

キーワード：ギ酸 低温接合 接合界面 直接接合 還元 活性化接合 銅-銅接合 実装

## 1. 研究開始当初の背景

ここでいう低温接合とは、従来の無機材料に対する接合が、拡散の十分起きる温度ないしは融点以上の温度で行われてきたのに対し、拡散が支配的でない、従来の接合温度以下室温までの温度領域で行われる接合を指している。高温での接合では、接合界面の拡散による変質、信頼性低下の原因となる反応層の形成、熱膨張係数の違う異種材料の場合は熱歪や残留応力の発生、接合時の位置ずれ、接合部の変形などが問題となり、接合の低温化は、ミクロンサイズやサブミクロンサイズの無機材料の接合にとって大きな課題となってきた。また、これら無機材料の接合温度が有機材料の耐熱性を越える場合が多いため、無機材料と有機材料が共存するハイブリッドボンディングでは、適用可能な有機材料に大きな制約があり、また高分子フィルムなどについては、接着や熱圧着以外に有効な接合手法がないため、低耐熱性・低コストのフィルムの採用も限られるなど、接合温度に起因する問題はさまざまな領域の技術的バリアとなっている。

これを解決するための手法として、ギ酸還元によるはんだ接合が使われている。これはギ酸(HCOOH)ガスによって、はんだ表面の還元処理を200°C程度で行い、フラックスなしではんだ付けを実現するものである。この方法は、大気圧中での簡便な処理であり、腐食性のギ酸の使い方を誤らない限り実用性が高い。実際、半導体チップの積層(Chip On Chip)の生産現場では、最近、この手法が量産に使われ始めている。このギ酸による表面処理プロセスでは、ギ酸とはんだ表面のSn酸化物が反応してSnのギ酸塩生成し、これが200°C以下の温度で分解しSnが析出することではんだ表面が還元され、これによりフラックス無しではんだ付けが可能となる。

前述の低温接合の対象はさまざまであるが、なかでもCuの低温直接接合についての関心は高い。半導体チップやTSV(Through Silicon Via)基板の積層、パワーデバイスのダイボンディングなどでは、Cuの高い電気・熱伝導率により、Cu直接接合が期待されているが、実際には、350°Cを越える熱圧着(拡散接合)か高真空中での常温接合しか手だてがなく、実際には、はんだ付け、ないしは、Cu-Sn固液反応接合などの間接的な接合方法が使われているのみである。また、間接的な低温接合手法としては、Agナノペーストなど、ナノ粒子の還元と低温焼結を利用した接合方法が盛んに研究されているが、コストなどの面から現状では開発段階といえる。これらの背景から、本研究代表者は、Cu直接接合の簡便な手法として、このギ酸処理による低温接合を試みた。しかし、Cuのギ酸処理による還元温度は高く、CuについてはSnとは異なり250°C以上の接合温度でないと有効な接合ができないことが判明した。

そこで、さらに次の手法を提案した。すな

わち、Ptを触媒としてギ酸ガスをあらかじめラジカルに分解しておくというアイデアである。このギ酸ラジカルによって、より低温でCuを還元できるのではないかと期待したのである。これを予備的に試みたところ、200°Cでの接合が認められ、さらに予想外の効果が得られた。すなわち、Pt触媒によって200°CでCuが還元されるのみならず、その際に、Cuギ酸塩の気相での分解によると思われるCuのナノ粒子が析出しており、これが低温でのCuの直接接合にさらに寄与していると予想させる結果となったのである。

本研究の提案はこの新しい知見に基づいたものである。しかし、この研究は緒についたばかりであり、まだ接合プロセスの最適化は行われておらず、またPt触媒によるギ酸ラジカルの生成やCuナノ粒子の生成メカニズムの詳細も検証されていない。また、Cu以外の材料での適用可能性や、具体的な接合対象への適用する際の制約などについても未検討であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、この提案する新しい低温接合手法の接合メカニズムを詳細に検討し、その低温接合としての接合プロセスを確立することを目的としている。さらに、この手法をさまざまなデバイスの集積化に関わる接合へ適用し、その有効性を検証する。これらの課題が解決されれば、前述の常温接合ではないかが、200°C以下でのCuの直接接合が可能となり、また、常温接合とは異なり、インフラも量産現場で整っているため、具体的な適用も早いことが期待される。また、Cuの直接接合のみならず、Cuの薄膜を中間層として用い、さらに常温接合の研究で提案しているナノ密着層(Siと金属の複合中間層)と組み合わせることで、様々な材料の低温接合に適用可能であると期待される。

上記の目的のため、まず、提案手法の詳細メカニズムを検証し、接合プロセスの最適化/確立を図る。特に、Pt触媒によるギ酸ラジカルの生成やCuナノ粒子の生成メカニズムの詳細を検証する。また、Cu以外のAg、Au、ポリマーなどの材料についても適用可能性を調べる。

## 3. 研究の方法

### (1) Pt触媒を用いたギ酸による表面活性化の基礎検討

提案するプロセスの基本的メカニズムについては、ギ酸分解ガスの四重極質量分析、電子スピン共鳴ESR分析、および赤外線分光FTRI分析、熱重量分析(TG)と四重極質量分析(QMS)を同時に計測するTG/DTA-QMS分析、等により、低温での還元反応過程を調べた。銅試料としては酸化銅(II)ナノパーティクル(粒径φ40-80nm)を用いた。ギ酸ガスによる酸化銅還元実験ではas-receivedの酸化銅(II)とTG/DTA炉内で生成した酸化銅(I)を酸

化銅試料として用いた。

## (2) ギ酸表面活性化接合装置の開発

提案する手法を実現する表面活性化接合装置を試作した。本装置は、Pt 触媒を用いたギ酸分解による還元ガスで試料表面を処理後、比較的低温で直接接合を可能にする装置である。ギ酸分解は接合面と離れており、ギ酸処理は接合試料間を近接させた状態で行なえる点が特徴である。バックグラウンドは真空であるが、表面処理から接合終了までは Ar 大気圧下で行う。

接合試料間の位置決めは、予め接合用試料を専用の試料治具に設置することにより行う。接合試料をチャンパー内に取り付け後、到達圧力まで排気する。この後、チャンパー内を大気圧 Ar 雰囲気にした状態で、接合試料を所定温度まで加熱し、Pt ヘッドから吐出するギ酸分解ガスで Cu 試料の表面処理を行う。この処理後、接合試料間に圧縮応力を加えて接合する。接合終了後還元ガスの吐出を停止する。Ar 及びギ酸分解ガス等の排ガスは、ギ酸除外装置によって無害化したガスをダクトを通して外部に排出する。

主な仕様は下記のとおりである。

1. 処理前バックグラウンド真空度： $10^{-2}$ Pa 台 (到達圧力)
2. 接合雰囲気：Ar 大気圧
3. 接合・加熱領域：30 mm × 30 mm
4. 接合荷重：1.4t
5. 加熱温度：300℃

## (3) Cu を中心とした金属系接合への適用

接合対象として、Cu-Cu の低温接合を中心に検討を進めた。さらにその他の金属系の接合対象として、SnAg-Cu 接合、Au-Cu 接合も検討した。Cu-Cu についてはパワーデバイスへのヒートスプレッドの接合をモデル的に行い、Ag-Sn, Au-Cu については、パワーデバイスのダイボンディングをモデル的に行った。この手法をポリマフィルムへのナノ密着層へ適用し、ナノ密着層を形成する手法として Si スパッタと Ar 高速原子ビームを組み合わせ Cu および Si 酸化膜にまず適用した。

## (4) Cu-樹脂のハイブリッド接合への適用

ハイブリッド接合として、Cu と COP (Cyclo-olefin polymer) のハイブリッド接合を検討した。ハイブリッドのモデル基板を 6 インチウエハ上に形成し、ダイヤモンド切削により平坦化を行なった。

## 4. 研究成果

### (1) Pt 触媒を用いたギ酸による表面活性化の基礎検討

ESR の結果から白金温度 100℃ 付近で水素ラジカルの発生が極大となっていることがわかった。また銅還元過程の TG の測定結果、及び発生ガスの質量分析から、酸化銅(II)および酸化銅(I)はギ酸により 200℃ 付近から

還元が始まり、400℃ 以上で完全に銅に還元される。白金触媒を混入することにより、活性化エネルギーが低減され、還元温度を下げることができる。還元反応はギ酸が分解されて生じた水素ラジカルによる還元反応と吸着ギ酸による還元反応との二段階の反応であり、酸化銅(II)は酸化銅(I)への還元反応を経て銅への還元が行われる。また、この水素ラジカルの有効工程は数 10cm に及ぶことから、ラジカル発生源からの距離に依存しないで、かつ微小隙間にまで侵入し、内部の Cu 酸化膜を還元することができることが判明した。

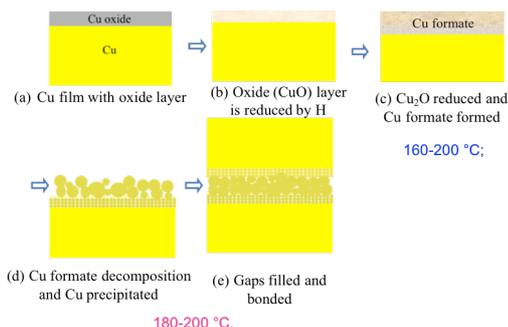


図 1. 提案したギ酸活性化による銅の低温接合メカニズム

### (2) 接合装置と接合プロセス

以上の結果に基づき、図 2 のようなコンセプトの接合装置を試作した。

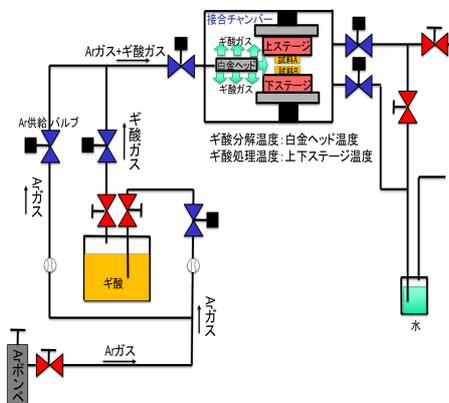


図 2. プラチナ触媒を用いたギ酸表面活性化接合装置の概念図およびその外観

### (3) Cuを中心とした金属系接合への適用

#### 1) Cu-Cuの低温接合

Cu-Cuの低温接合の結果を図3に示す。160°Cから200°Cの処理温度、180°Cから200°Cの接合温度、接合時間300sで50MPaを超える接合が可能であった。これは表面粗さが比較的荒いサンプルとしては、従来の手法では実現できない低温での接合である。

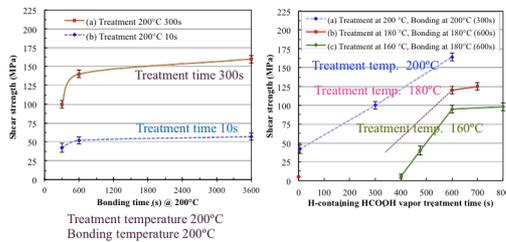


図3. プラチナ触媒を用いたギ酸活性化による銅-銅の低温直接接合結果

#### 2) Au-Cu接合プロセスへの適用

上記の結果をデバイス封止、およびチップとヒートスプレッドの直接接合を想定して、Au-Cu接合へ適用した。Au薄膜チップのサイズは10×10mm<sup>2</sup>、Au膜厚500nmであり、Cu基板の厚さは1mmである。Au薄膜チップのサイズは10×10mm<sup>2</sup>、Au膜厚500nmであり、Cu基板の厚さは1mmである。表面粗さRaは、Au 3.8nm、Cu 0.08μmであり、CMP加工面と比べるとかなり大きい。しかし280°C、50MPa、加圧時間30分で接合した試料のせん断強度は35~60MPa、加圧時間10分で接合した試料では、20MPaのせん断強度であり、Siバルク破壊が見られ、実用的には十分な接合強度であることがわかった。

#### (4) Cu-COPのハイブリッド接合への適用

一方、COP樹脂の接合では、まずCOPがギ酸処理に対してどの程度の耐性があるかを調べた。その結果、200°C、600sの処理で、接合強度は半減するものの、せん断強度6MPaはクリアしており、またアルゴンへの曝露と変化しないこと、一方で真空中暴露では強度はさらに低下することがわかった。

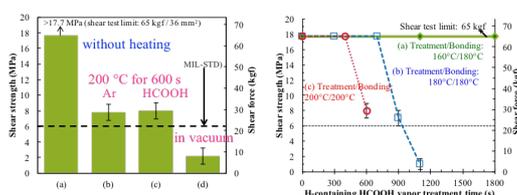


図4. プラチナ触媒を用いたギ酸活性化によるCOP-COPの低温直接接合結果

すなわち、上記の条件では、十分な耐性があることがわかった。一方、処理時間との関係では、処理温度200°C接合温度200°Cで600sが限界であるのに対し、処理温度160°C接合

温度180°Cでは1800sの長時間処理が可能であることを示した。

以上の結果から、Cu-COPハイブリッド接合における接合工程のプロセスウィンドウを作成した。

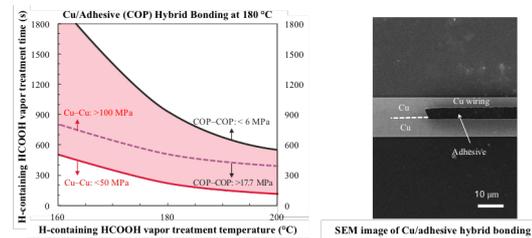


図5. プラチナ触媒を用いたギ酸活性化によるCu-COPハイブリッド接合の接合温度180°Cのプロセスウィンドウと接合結果

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① Wenhua Yang, Yangting Lu, Tadatomo Suga, The study of Cu-Cu low temperature bonding using formic acid treatment with/without Pt catalyst, International Conference on Electronic Packaging Technology, vol. 17, (2016) 784-787
- ② Masahisa Fujino, Masatake Akaike, Naoya Matsuoka, and Tadatomo Suga, Reduction reaction analysis of nanoparticle copper oxide for copper direct bonding using formic acid, Japanese Journal of Applied Physics 56, vol. 56 (2017) 04CCOI 1-6
- ③ R He, M Fujino, A Yarmuchi, and T. Suga, Corrbined surface activated bonding tedmique for low terrperature Cu/SiO2 hybrid bonding, ECS Transactions, vol. 69,(2015) 79-88.
- ④ J.-M Song, S.- K. Huang, M Akaike, and T. Suga, Direct bonding for dissimilar metals assisted by carboxylic acid vapor, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 54 (2015) 030217- 1-5.
- ⑤ T. Suga, N. Shigekawa, E. Higurashi, H. Takagi, and K. Shimomura, Advances in Low Temperature Bonding Technologies for 3D Integration, Japanese Journal of Applied Physics vol. 54, (2015) 30200.

[学会発表] (計10件)

- ① Suga, T., Akaike, M., Yang, W., Formic acid treatment with Pt catalyst for Cu direct and hybrid bonding at low temperature, Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, (2014) 1143-1147

- ② Suga, T., Masakate, A., Yang, W., Matsuoka, N., Formic acid treatment with Pt catalyst for Cu direct bonding at low temperature, International Conference on Electronics Packaging, ICEP 2014, (2014) 644-647
- ③ Matsuoka, N., Fujino, M., Akaike, M., Suga, T., Process parameters for formic acid treatment with Pt catalyst for Cu direct bonding, ICEP-IAAC 2015 - International Conference on Electronic Packaging and iMAPS All Asia Conference (2015) 460-463.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

須賀 唯知 (SUGA, Tadatomo)  
東京大学・工学系研究科・教授  
研究者番号：40175401

### (2) 連携研究者

藤野 真久 (FUJINO, Masahisa)  
東京大学・工学系研究科・助教  
研究者番号：70532274

### (3) 連携研究者

赤池 正剛 (AKAIKW, Masatake)  
東京大学・工学系研究科・研究員  
研究者番号：50150959