

令和元年6月11日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04508

研究課題名（和文）ナノポーラス構造を用いた焼結型高耐熱接合技術の深堀

研究課題名（英文）Bonding process for sintered layer with high thermostability using a nanoporous structure

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） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：ナノポーラス構造を利用し、350 程度の接合プロセスで高い耐熱性と接合信頼性を備えた接合部を確立できれば、各種モジュール内の接合技術が格段に進歩する。したがって、本研究ではナノポーラス材料とバルク金属（被接合材）との界面反応や接合メカニズム、更には新たなナノポーラス構造の作製方法などの基礎現象論の深掘りを進めると同時にナノポーラス材料を利用した接合体の信頼性試験を実施し、基礎と実用の両面で研究を推進した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノポーラス構造を利用し、350 程度の接合プロセスで高い耐熱性と接合信頼性を備えた接合部を確立することを最終目的として、本研究ではナノポーラス材料とバルク金属（被接合材）との界面反応や接合メカニズム、また新たなナノポーラス構造の作製方法について研究を行った。基礎現象論の深掘りに多くの時間を費やしたが、接合部評価方法の構築や「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た。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）：Several bonding processes have been proposed as an alternative to high-Pb-containing solders. There are many reports on bonding process using nanoparticles. But some reliability concerns reported such as formation of undesired voids and gaps that caused by residue solvent. In order to overcome these issues, we proposed a solid-state bonding process without solvents using nanoporous sheet. The feasibility study on nanoporous bonding for the high temperature die attachment has been investigated. In previous studies, the joint using Cu nanoporous sheet showed high shear strength over 20 MPa and potential in terms of long-term reliability. In this research, we elucidate the bonding mechanism and deterioration behavior of the joint using nanoporous structure. The reason for the decrease of the shear strength may be oxidation of sintered Cu nanoporous layer.

研究分野：エレクトロニクス実装

キーワード：ナノポーラス構造 焼結型接合 高耐熱 界面反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

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、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 GaN などの半導体材料の研究が進められている。さらに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。各種モジュールの適用範囲は、宇宙・航空分野から自動車、自然エネルギー分野までその裾は非常に広く、産業界からの性能向上に対するニーズも非常に高い。例えば、自動車用の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、Si 素子の接合部には、接合信頼性だけでなく高い耐熱性なども要求されている。現在、このようなモジュールの接合部には Pb を含む高融点はんだ (Pb-5Sn など) が主に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。

2. 研究の目的

ナノポーラス構造を利用し、高鉛含有はんだと同様に 350°C 程度の加熱で高い耐熱性や接合信頼性を備えた接合部を確立できれば、各種モジュール内の接合技術が格段に進歩する。したがって、本研究では選択溶解を利用したナノポーラス材料とバルク金属（被接合材）との界面反応や接合メカニズムなどの基礎現象論の深掘りを進めるとともに、より広範囲での適用や実用化を目指し、応用面での研究も合わせて推進する。具体的には次の 3 項目について研究を行うこととした。

- (1) ナノポーラス材料とバルク金属の接合メカニズムの解明と接合信頼性の評価
- (2) めっき法を用いたナノポーラス構造の形成メカニズムの解明と接合特性評価
- (3) 表面活性化技術を利用した低温・低加圧での接合部形成

3. 研究の方法

- (1) ナノポーラス材料とバルク金属の接合メカニズムの解明と接合信頼性の評価

Cu および Au のナノポーラスシートを用いた接合体の接合メカニズムの解明とともにナノポーラス Cu シートを用いた接合体について高温放置試験を行った結果をもとに劣化挙動の検討を行った。

- (2) めっき法を用いたナノポーラス構造の形成メカニズムの解明と接合特性評価

めっき法を用いた合金膜の組成、電析条件、選択溶解条件と接合特性について検討を進めるとともに、めっき法を用いたナノポーラス構造に適した接合プロセスの構築を行った。合わせて膜中の濃度プロファイルから選択溶解のメカニズムの解明を進めた。

- (3) 表面活性化技術を利用した低温・低加圧での接合部形成

低温フリップチップ接合への応用に向けて、オゾン真空紫外光 (VUV/O₃) 処理技術を用いたナノポーラス Au による接合を検討した。特に VUV/O₃ 処理の熱ダメージ及びイオン衝撃の避けることが可能との特徴を用いることで、ナノポーラス Au へダメージを与えること無く表面の有機汚染物の除去を達成し、さらに接合強度向上の検討を行った。

4. 研究成果

- (1) ナノポーラス材料とバルク金属の接合メカニズムの解明と接合信頼性の評価

接合直後のナノポーラス Cu シートまたは Cu 箔を用いた接合体について断面観察を行った結果を図 1 に示す。Cu 箔を用いた接合部と比較すると界面形成に大きな違いが見られる。Cu 箔の場合、界面に多く空隙が存在している。一方で、ナノポーラス Cu シートを用いた接合部は、界面で Cu/Au 反応層とナノポーラス Cu シート自身の焼結層から構成されていることが確認できた。また、界面付近はボイドの少ない良好な界面が形成されているが、シートの焼結層内においては空隙が多数存在していた。接合部界面付近について、EPMA による元素分布測定を行った結果を図 2 に示す。図 2(a) から界面において Cu と Au が相互に拡散している様子が確認できる。拡散現象について、350 °C では Au 中の Cu の拡散速度が Cu 中の Au の拡散速度よりも大きいことが知られており、EPMA の結果からも界面で Cu が Au 中により活発に拡散していることが分かる。一方で拡散速度がはるかに小さい Cu 中の Au の拡散も見られる。比較として Au ナノポーラスシートによる Cu/Au 界

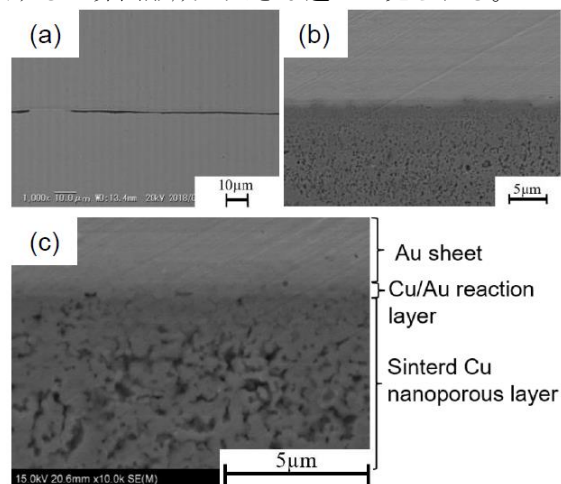


図 1 接合部の断面 SEM 像 (a) Cu 箔による接合部、(b) ナノポーラス Cu シートによる接合部、(c) 高倍率による接合部

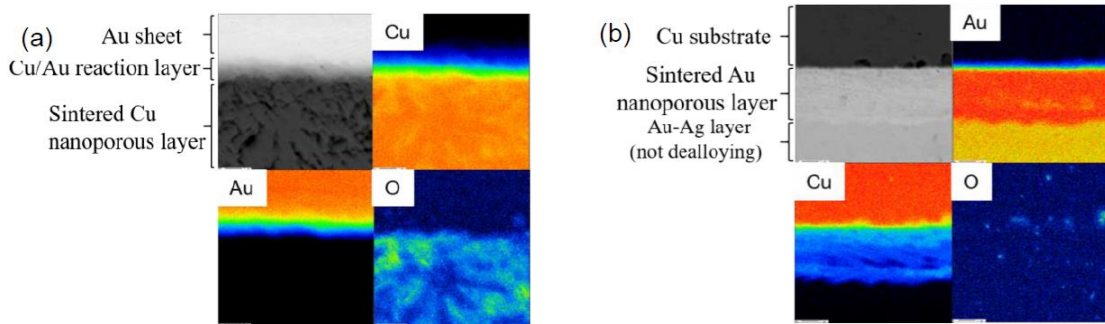


図2 EPMAによる接合部界面付近の元素分布測定 (a) ナノポーラス Cu シート/Au 界面、(b) ナノポーラス Au シート/Cu 界面

面についても同様の測定を行った。図2(b)からは、CuがAuのナノポーラス構造内に拡散しており、Cu中のAuの拡散はわずかしき起こっていない様子がわかる。また拡散速度の違いから界面においてカーケンダル効果によるポイドが生じていることもわかる。以上より、ナノポーラス構造の材質や形状の違いにより界面での拡散現象にも差が生じることも明確になった。これよりCuナノポーラス構造を用いた接合は加圧時にナノ構造の接触面積が増加することにより界面付近でのAu中へのCuの拡散が促進され、同時に微細なナノポーラス構造によってAuの拡散も促進されることによる界面形成と、ナノポーラス構造内での焼結という2つの現象を通して達成されているものと推察された。

次にナノポーラスCuシートを用いた接合体の高温信頼性を評価するために250℃の大気オーブン中で高温放置試験を行った。接合直後および高温放置した後の接合サンプルのせん断試験結果を図3に示す。一般的にPb-5Snはんだの平均せん断強度は20MPa程度と言われている。本研究では、接合直後は40.5MPaと十分なせん断強度を有しており、高温放置後も504h後は24.5MPaとなり20MPa以上のせん断強度を有していたが、1008hでは11.7MPaとなった。この大幅な強度低下の要因を明らかにするため、せん断試験後、接合直後と高温放置後のそれぞれのサンプルの破断面についてSEMおよびEPMAを用いた解析を行った。その結果、せん断試験時の主な破壊位置は界面のCu/Au反応層ではなく、ナノポーラスCuシートの焼結層内であることがわかった。一方で、高温放置1008h後では、Cuに加えて一部でAuも比較的高い割合で確認されたが、主な破壊位置はナノポーラスCuシートの焼結層内であり破壊メカニズムとしては同様の傾向であると考えられた。したがって高温放置試験によるせん断強度の低下要因は、接合時と高温放置時にシート自身の酸化が確認されており、焼結層の酸化による劣化が進んだためと推察される。劣化挙動については、今後もさらなる解析が必要である。

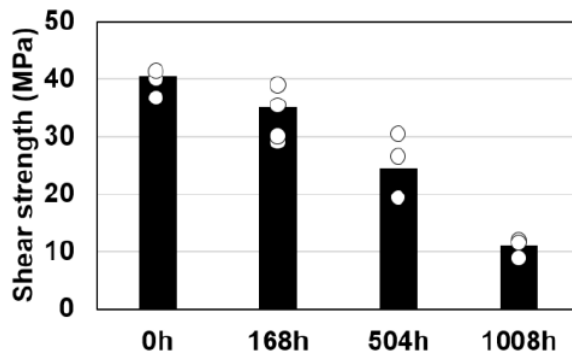


図3 接合体のせん断強度に及ぼす高温放置の影響

(2) めっき法を用いたナノポーラス構造の形成メカニズムの解明と接合特性評価

作製したAu-Ag合金膜(50℃の熱処理)のグロー放電発光分析装置(GD-OES)を用いた組成分析結果を図4に示す。めっき時の電解液中での割合はAu:Ag=1:2の場合である。成膜後の組成分析(a)と選択溶解後の組成分析(b)の結果から選択溶解後において膜表面でのAgの濃化層の存在、膜中ではAgの割合が低くなっていることが確認された。図5は電解液中での割合がAu:Ag=1:4の場合の合金膜の組成プロファイルである。図4に示したAgの割合が少ない条件で作成した膜と比較し表面のAgの濃度が高く、また膜中でのAuの濃度が低くなっていることが分かった。一方で、表面近傍に見られるAgの濃化層はフリーの状態のAgの凝集やAgのAu上での析出が促進されていることに起因していると考えられる。図6に選択溶解後の膜のFE-SEM像を示す。いずれの場合も、ポーラス構造を有していることが分かり、めっき法を用いた場合でもナノポーラス構造を形成できることがわかり、合金膜の組成が選択溶解後の構造にも大きく影響することが

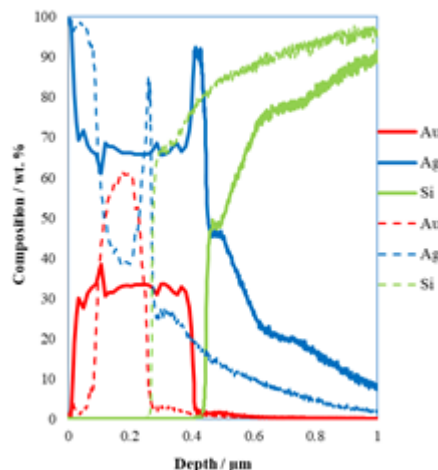


図4 合金膜表面近傍の組成分析結果 Au; 1 mM, Ag; 2mM (a) 実線: 選択溶解前 (b) 破線: 選択溶解後

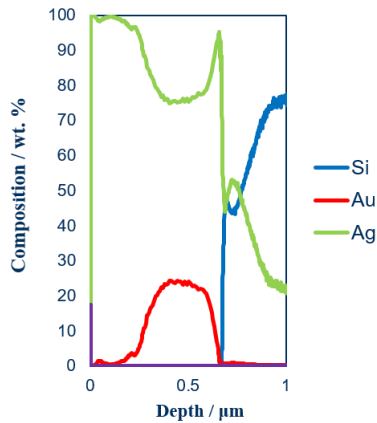
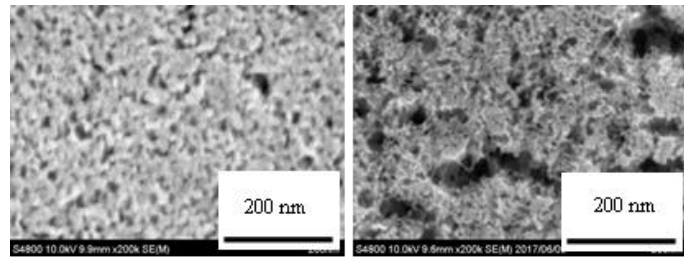


図5 合金膜表面近傍の組成分析結果 Au: 1 mM, Ag: 4 mM



(a) Au: 1 mM, Ag: 2 mM, (b) Au: 1 mM, Ag: 2 mM
図6 選択溶解後の膜表面のSEM観察結果

わかった。図5に示したAgの割合が高い試料では、選択溶解後には表面の欠落部が増加し、膜形態に大きく影響を与えることがわかった。

更に選択溶解後に形成されるナノポーラス構造を利用し、Auめっき表面と接合することを試みた。接合条件は、接合温度を350 °C、接合時間を30 min、接合雰囲気を窒素中、加圧力を20 MPaとして、加熱加圧接合を行った。接合後のせん断強度の評価結果は、図6(a)に示した試料ではせん断強度は38.6 MPa、図6(b)に示した試料ではせん断強度も68.9 MPaとなった。いずれもAuめっき膜同士の接合に比較し大きな値を示した。今後、さらに詳細に検討を進めていく。

(3) 表面活性化技術を利用した低温・低加圧での接合部形成

図7に、VUV/O₃処理前後のナノポーラス粉末バンプ表面のSEM画像を示す。ナノポーラス粉末バンプ表面の拡大図より、VUV/O₃処理前後でナノポーラス構造のリガメントサイズに変化は見られず、VUV/O₃処理後もナノポーラス構造を維持していることを確認した。これは、VUV/O₃処理が熱や物理的ダメージの発生が少ないプロセスであるためと考えられる。次に、ナノポーラスAu表面へのVUV/O₃処理前後におけるX線光電子分光法(XPS)のC 1sのスペクトル結果を図8に示す。スペクトルはC 1sを285 eVに合わせた。XPSの結果よりそれぞれのサンプルには炭素の存在が認められ、また表面処理を行うことでピーク面積が減少することが確認された。今回のナノポーラスAuは炭素を含まない材料のため、確認されたピークはナノポーラスAu表面の有機汚染物によるものだと考えられる。これらのピーク面積がVUV/O₃処理後に減少していることから、活性化された酸素ラジカルにより表面の有機汚染物の酸化分解が生じ、ナノポーラス構造表面の有機物の除去に成功した。以上の結果より、VUV/O₃処理は、微細なナノ構造を破壊することなく表面の有機物を除去することが可能な、ナノポーラス金表面処理に有用な手法であることを示した。

次にVUV/O₃処理を行った接合サンプルと、未処理の接合サンプルのチップ側の破断面SEM観察の結果を図9(a)と(b)にそれぞれ示す。両サンプルともに、バンプ全体でのバルク破壊が観察され、バンプ全体で接合が達成されていることがわかり、破断したバンプ表面にはナノポーラス構造を観察することができた。ナノポーラス構造のリガメントサイズの比較より、未処理のサンプルに比べて、VUV/O₃処理を行ったサンプルでは破断面のナノポーラス構造のリガメントサイズが拡大していることを確認した。一方で、ナノポーラス構造は、Au原子の拡散によりリガメントサイズが拡大することが報告されている。また、今回のナノポーラスAuは合

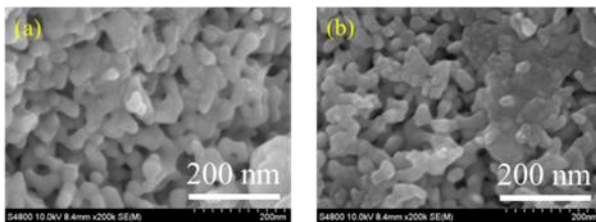


図7 ナノポーラス粉末バンプ表面のSEM画像。
(a) VUV/O₃処理前、(b) VUV/O₃処理後

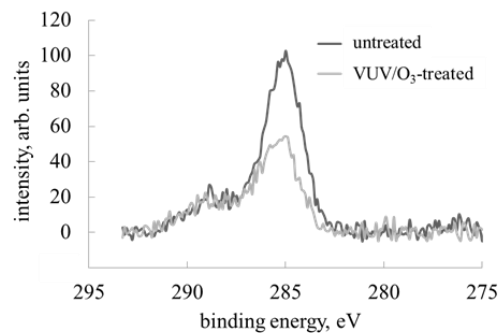


図8 VUV/O₃処理前後におけるX線光電子分光法(XPS)のC 1sのスペクトル。

金からの選択溶解により、ポーラス表面における Au の割合が多くなっているため、VUV/O₃ 処理においても、拡散を妨げる酸化層が形成されなかったと考えられる。以上より、VUV/O₃ 処理を行ったナノポーラス Au は原子の拡散を妨げる有機汚染物が除去され、効果的に Au 原子の拡散が促進されたことを示した。図 10 に、VUV/O₃ 処理した接合サンプルと未処理の接合サンプルの引張強度試験の結果を示す。VUV/O₃ 処理を施したサンプルでは 10.1 MPa の強度が得られ、これは未処理サンプルの 4.4 MPa の 2 倍以上強度を示した。以上の結果より、VUV/O₃ 処理を行ったサンプルでは、Au 原子の拡散が促進されたことが、バンプのバルク化が進行し、ナノポーラス Au を用いた低温接合時の接合強度の向上に有用であることを示した。

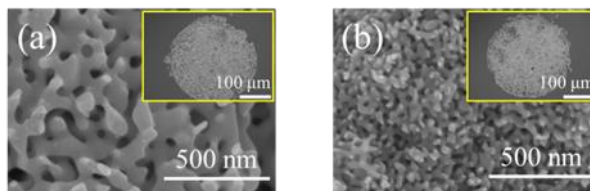


図9 接合サンプルの引張試験後の破断面 (a) 処理済、(b)未処理

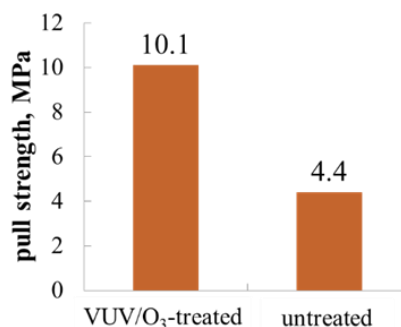


図10 接合サンプルの引張強度試験結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- (1) W. Fu, T. Kaneda, A. Okada, K. Matsunaga, S. Shoji, M. Saito, H. Nishikawa, J. Mizuno: Low temperature flip chip bonding using squeegee-embedded Au nanoporous bump activated by VUV/O₃ treatment, *Journal of Electronic Materials*, 47 (2018), 5952-5958.
- (2) H. Noma, T. Kamibayashi, H. Kuwae, N. Suzuki, T. Nonaka, S. Shoji, J. Mizuno: Compensation of surface roughness using an Au intermediate layer in a Cu direct bonding process, *Journal of Electronic Materials*, 47 (2018), 5403-5409.
- (3) M. Saito, T. Ishii, H. Fujiwara, T. Homma: Effect of Poly(N-vinyl-pyrrolidone) on Electrochemical Production of Cu Nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018), E50-E57.
- (4) H. Matsuo, K. Yoshitoku, M. Saito, H. Takahashi, I. Terasaki, T. Homma: Fabrication of ZnO-based thermoelectric micro-devices by electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018), D417-D422.
- (5) W. Fu, A. Shigetou, S. Shoji, J. Mizuno: Low-temperature direct heterogeneous bonding of polyether ether ketone and platinum, *Materials Science & Engineering C*, 79 (2017), 860-865.
- (6) W. Fu, A. Shigetou, S. Shoji, J. Mizuno: Low temperature direct bonding between polyetheretherketone (PEEK) and Pt via vapor-assisted vacuum ultraviolet surface modification, *Journal of Materials Science and Engineering B*, 7 (2017), 49-62.
- (7) K. Tekkouk, J. Hirokawa, K. Oogimoto, T. Nagatsuma, H. Seto, Y. Inoue, M. Saito: Corporate-feed slotted waveguide array antenna in the 350-GHz band by silicon process, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 65 (2017), 217.
- (8) M-S. Kim and H. Nishikawa: Transmission electron microscopy investigation on the oxidation behavior of electroless Ni/immersion Au surface finish at 250 °C, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17 (2017), 8522-8527.
- (9) M-S. Kim and H. Nishikawa: Influence of ENIG defects on shear strength of pressureless Ag nanoparticle sintered joint under isothermal aging, *Microelectronics Reliability*, 76-77, (2017), 420-425.
- (10) M. Ohyama, M. Nimura, J. Mizuno, S. Shoji, T. Nonaka, Y. Shinba, A. Shigetou: Evaluation of hybrid bonding technology of single-micron pitch with planar structure for 3D interconnection, *Microelectronics Reliability*, 59 (2016), 134-139.
- (11) M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto, T. Homma: Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Express*, 9 (2016), 122002.
- (12) H. Matsuo, K. Yoshitoku, M. Saito, H. Takahashi, I. Terasaki, T. Homma: Electrodeposition of ZnO from acetate bath for thermoelectric devices, *ECS Trans.*, 75 (2016), 143.
- (13) M-S. Kim, K. Matsunaga, Y-H Ko, C-W Lee and H. Nishikawa: Reliability of Ag nanoporous bonding joint for high temperature die attach under temperature cycling, *Materials Transactions*, 57 (2016), 1192-1196.

〔学会発表〕（計 9 件）

- (1) M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikawa, M. Kusunoki: Control for Au-Ag Nanoporous Structure by Electrodeposition and Dealloying, 2018 7th Electronic System-Integration Technology Conference, (2018).
- (2) M. Saito, J. Mizuno, S. Koga, H. Nishikawa: Evaluation of Dealloying Property for Electrodeposited Au-Ag film, The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3), (2018).
- (3) H. Nishikawa, M.-S. Kim: Long-term reliability of joint using Ag nanoporous sheet without solvent, The 71st IIW Annual Assembly & International Conference, (2018).
- (4) M. Saito, J. Mizuno, H. Nishikawa, M. Kusunoki: Nanoporous Electrode Formed by Electrodeposition and Dealloying on Aligned CNT Films, 2nd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), (2017).
- (5) 齋藤美紀子, 古賀俊一, 水野潤, 西川宏, 電析と選択溶解を用いた Au-Ag ナノポーラス構造制御, 2017 年電気化学秋季大会, (2017).
- (6) M. Saito, J. Mizuno, M. Kusunoki, and H. Nishikawa: Formation of Nanoporous Electrode on Aligned CNT Films using Dealloying, 230th Meeting of the Electrochemical Soc., (2016).
- (7) H. Nishikawa, K. Matsunaga, M-S. Kim, M. Saito, J. Mizuno: Effect of Isothermal Aging at 250 °C on Shear Strength of Joints Using Au Nanoporous Bonding for Die Attach, IMAPS International Conference and Exhibition on High Temperature Electronics (HiTEC2016), (2016).
- (8) M-S. Kim, H. Nishikawa: Microstructural Characteristics of Al-Ag Precursor for Fabricating Nanoporous Ag and its Dealloying Behavior in HCl Solution, The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1), (2016).
- (9) H. Nishikawa, K. Matsunaga, M-S Kim, M. Saito, J. Mizuno: Bonding process using a nanoporous gold sheet for high temperature electronics, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, (2016).

〔産業財産権〕

○取得状況（計 1 件）

名称：金属材の接合方法

発明者：齋藤美紀子、水野潤、西川宏

権利者：大阪大学、早稲田大学

種類：特許

番号：特許第 6442688 号

取得年：2018 年

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：齋藤 美紀子

ローマ字氏名：Saito Mikiko

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：ナノ・ライフ創新研究機構

職名：上級研究員（研究院教授）

研究者番号（8 桁）：80386739

研究分担者氏名：水野 潤

ローマ字氏名：Jun Mizuno

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：ナノ・ライフ創新研究機構

職名：上級研究員（研究院教授）

研究者番号（8 桁）：60386737