

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24226017

研究課題名(和文) 極限環境パワー半導体の異相界面科学

研究課題名(英文) Science of Hetero-Interface of Advanced Power Devices in Extreme Environments

研究代表者

菅沼 克昭 (Suganuma, Katsuaki)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：10154444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 157,800,000円

研究成果の概要(和文)：低温・低圧・無加圧下のAg焼結接合技術の革新を進め、その基本メカニズムを高分解能TEM観察とシミュレーションから明らかにした。Ag粒界へ酸素の吸収、粒界液相形成、粒界液相が噴火し表面堆積する。この一連の反応で粒子間低温焼結や接合界面形成が実現しており、これを "Nano Volcanic Eruption" と名付けた。新技術により、250℃を超える耐熱性が達成されている。また、雰囲気との反応をCu粒子へ展開し、その可能性を見出している。以上のように、極限環境に対応する新接合技術の開発、そのメカニズム解明、さらに、Cuへの展開など、学術的に新たな現象解明から実用レベルの技術開発まで繋げている。

研究成果の概要(英文)：New Ag sinter joining technology was developed and the basic mechanism, which enables one to fabricate an excellent joint between two substances with Ag micron particles paste or with sputtering Ag films at low temperature and low pressure in air, was clarified by high resolution TEM with the aid both of the first principle simulation and of the phase diagram simulation. Oxygen was absorbed in the grain boundary of Ag, which becomes liquid, leading Ag-O liquid eruption under compression stress, which reaction was named as "Nano-Volcanic Eruption". The heat-resistance beyond 250 degree C was achieved by Ag sinter joining. The environmental reaction was applied to Cu sinter joining and the possibility of low temperature sinter joining with affordable Cu paste was discovered.

研究分野：工学

キーワード：電気接続・配線 パワー半導体 異相界面 焼結接合 Nano-Volcanic Eruption

1. 研究開始当初の背景

SiC などワイドバンドギャップ・パワー半導体の実現には、従来技術では到達できない 200 以上の極限環境動作が望まれ、大電流負荷時の異相界面における熱的、機械的、電気的に最適化された材料選択と界面設計指針が必要不可欠である。当初は、従来の鉛フリーはんだ技術の延長技術かナノ粒子ペーストを用いた高圧固相接合の利用が考えられていたが、特性、プロセス、経済性の全ての点で現実解にはならなかった。

2. 研究の目的

提案者が有するセラミック/金属界面設計と鉛フリーはんだ材料の基礎的知見に基づき、独自開発の Ag 粒子焼結接合による超耐熱ダイアタッチを基礎とし、ナノレベルの解析、シミュレーションを生かし、低温において焼結現象が促進される基本メカニズムを解明し、従来技術に替わる新たな材料開発、プロセス設計の指針を獲得し、極限環境で実用出来る異相界面設計指針を確立する。

3. 研究の方法

独自開発の Ag 粒子焼結接合を研究対象の基本とし、Ag 粒子焼結接合が実現する基本メカニズムを高分解能 TEM および SEM 観察を主体として解明し、さらに、実際の次世代パワー半導体 SiC デバイスへの適用を考慮して、以下の 4 研究項目について研究を推進する。

SiC ダイと絶縁基材の応力緩和放熱接続材料・構造設計指針確立する。

250 ~ 300 極限条件の界面構造安定化を行う。

大電流負荷エレクトロマイグレーション (EM) 現象を評価装置開発から取り組み、評価技術開発、新材料提案を行う。

極限温度サイクルにおける異相界面現象を解明し、界面高性能化の指針を獲得する。

4. 研究成果

低温大気中の Ag 焼結メカニズム：まず、当研究者が開発したマイクロメータサイズの Ag 粒子を用いた Ag 焼結接合の基本に立ち返り、なぜ 200 近くの低温で優れた焼結接合が大気中、無加圧で実現するのかの疑問について、学術的なナノレベルの組織解析とシミュレーションにより取り組んだ。

Ag 焼結では、当初予測した単純な Ag 表面の酸化還元反応の寄与では無いことが分かった。図 1 は、後述する Ag スパッタ膜同士の接合過程を示す TEM 写真である。Ag 膜表面にはヒロックが形成される。写真は、ヒロック同士の接触する点であるが、無数の Ag ナノ粒子が形成され、その間隙は Ag アモルファスが存在している。また、Ag スパッタ膜の表面をマスクで覆うことで、ヒロックの形成に大きな影響が現れることが分かった。すなわち、Ag 表面のヒロック形成反応が単純な拡

散ではなく、火山のような吹出現象を伴うことが示された。第一原理計算、および、CALPHAD 法による状態図計算から、酸素が Ag 粒界に吸収され分圧が上昇すると液相となり、この Ag-O 液体が膜に掛かるストレスにより表面に噴き出す。噴き出した瞬間はアモルファスであるが、高温であり Ag-O は即時分解し得るので、Ag アモルファス層が形成され、ナノ粒子となって焼結を促進する。この特異な焼結現象は、図 2 のように模式的に表現される。

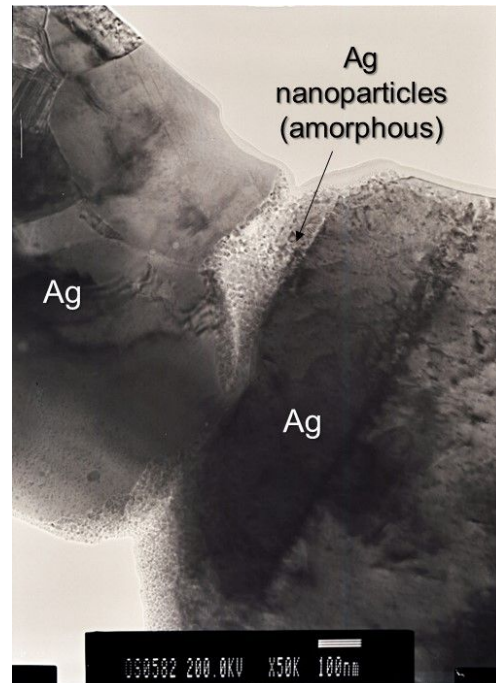


図 1 250 で 1 時間処理した Ag 薄膜 SM 接合の TEM 微細組織と低温焼結を実現する仮説。

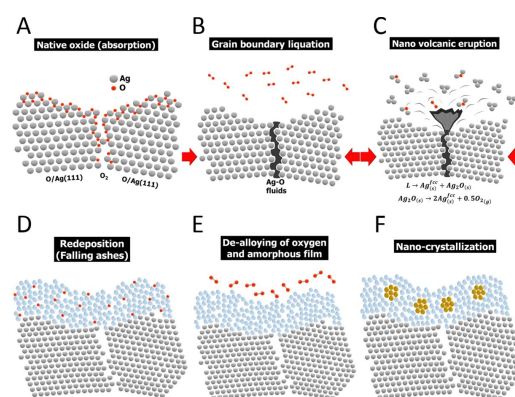


図 2 Nano-Volcanic Eruption の模式図。

解明したこのメカニズムに基づき、新たな粒径 2 分布を持つサブミクロン Ag 粒子のペーストを開発した。接合には、Ag 粒子のパッキングが影響するが、新規開発の 2 段階ポリオール法により、粒度分布を制御した 2 サイズの粒子径分布を持つ粒子合成に成功した (図

3)。第一段合成の低温でシードとなる 100 ~ 200nm 粒子を形成し、第二段目で望の 500nm 以上の大きさに成長させる簡便な合成法である。この新材料を用いることで、200 においても  $5 \times 10^{-6}$  cm の低抵抗配線と高強度接合を実現することを明らかにした。

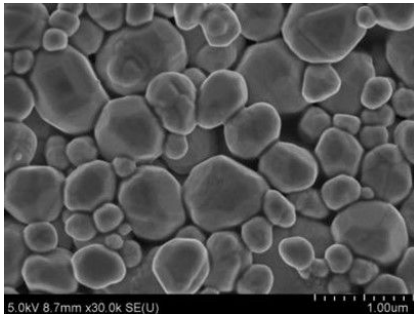


図3 2 段ポリオール法で合成したサブミクロン Ag ハイブリッドペースト。

さらに、画期的なストレス・マイグレーション (SM) Ag 薄膜接合を開発した。従来、金属膜表面のヒロックの形成は、配線の短絡を生じる悪者であったが、本研究で Ag 薄膜の表面にヒロックが多数形成される条件を明らかにし、わずか 1μm 厚の Ag 薄膜を形成した半導体を 250 の低温、無加圧、大気中で接合すると、図 4 に示すように、無欠陥の界面形成が達成できた。Ag は、電気抵抗、熱伝導の 2 点で金属の中で最高の性能を有し、技術として従来の全てのダイアタッチ技術を凌駕する可能性を秘め、学术界だけでなく世界の産業界が注目している。

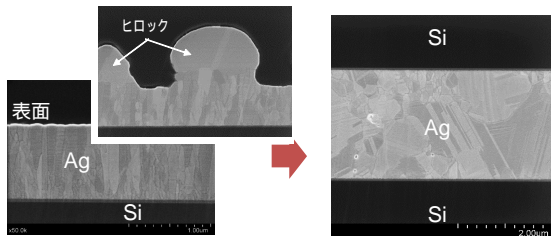


図4 Si 上の 1μm 厚 Ag 薄膜から 250 で形成するヒロックとダイアタッチ界面 SEM 像。

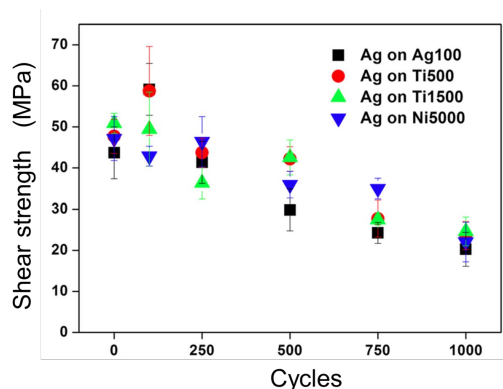


図5 Si/DBC を Ag 焼結接合でダイアタッチした時のせん断強度に対する温度衝撃の影響。

耐熱性 (熱応力緩和、界面安定性、温度サイクル): 熱応力緩和では、マイクロポラスな Ag 焼結層をダイアタッチに用いることで、ヤング率がほぼ 50% に半減し 40GPa 程度になることから、Sn 以下の値となり応力緩和が可能であることを示した。実際に、-40 から 250 までの温度衝撃試験で、1000 サイクル後も 20MPa 以上のせん断強度を維持する構造を実現した (図 5)。

この時、Ag 焼結接合層/Ag メタライズ/Ti 膜/基材の界面構造が高温安定性に効果的であることを示した。Ti は酸素バリア膜として重要であり、Ag メタライズ膜を通して拡散する酸素の下地酸化を防ぐ効果がある。

Cu 粒子焼結接合技術開発では、還元雰囲気を用いない技術開発として、最適分子量の PEG を添加することで窒素雰囲気での強固な実装を実現する可能性を見いだした。図 6 には、ダイシエ強度の接合温度依存性を示す。

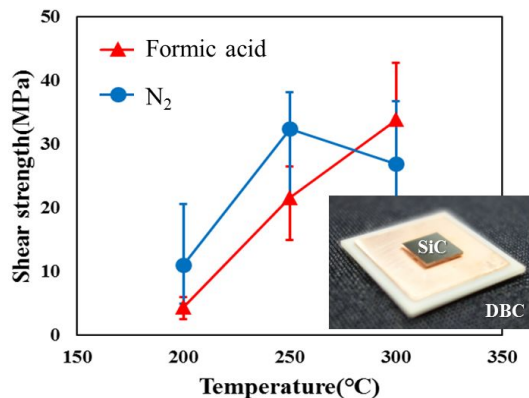


図6 Cu 焼結接合強度の接合温度依存性。

大電流負荷による EM 評価: 目標である新規な自動計測可能な EM 評価装置を完成した (図 7)。これまで、パワー半導体実装部位評価に利用可能な大電力 EM 評価技術は世界にも無く、本装置がモデルケースになると期待される。

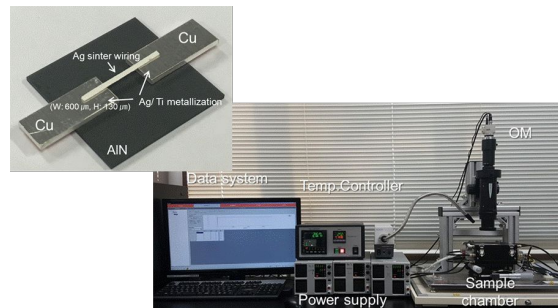


図7 EM 評価試験装置と Ag 焼結配線サンプル例。

$2.7 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> の電流密度で Ag 焼結配線/Cu 基板の評価を実施したところ、図 8 に示すように、Ag 焼結体の Ag ネットワーク粗大化とアノード側の Ag/Ti/Cu 界面で Ag の Cu への

拡散が認められるものの電氣的に変化はほとんどなく、Ag 焼結接合の安定性が証明された。

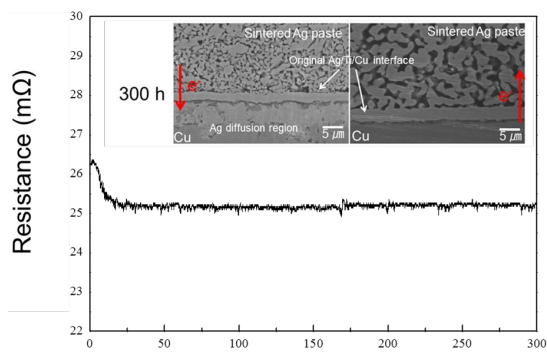


図 8 EM 試験中の抵抗変化と電極界面組織 (SEM)。アノード側で Ti バリア層を超えて Ag が Cu 電極へ拡散している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 42 件、査読有のみ)

- In situ bridging effect of Ag<sub>2</sub>O on pressureless and low-temperature sintering of micron-scale silver paste, H. Zhang, Y. Gao, J. Jiu, K. Suganuma, *J. Alloys Compd.*, 696[5](2017), 123-129.
- Thermal fatigue of silicon carbide-doped silver microflake sinter joints used for die attachment in silicon/silicon carbide power devices, H. Zhang, C. Chen, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Electron. Mater.*, 46[2](2017), 1055-1060.
- High reliable and high conductive submicron Cu particle patterns fabricated by low temperature heat-welding and subsequent flash light sinter-reinforcement, W. Li, H. Zhang, Y. Gao, J. Jiu, C.-F. Li, C. Chen, D. Hu, Y. Goya, Y. Wang, H. Koga, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Mater. Chem. C*, 5(2017), 1155-1164.
- Nano-volcanic eruption of silver, S.-K. Lin, S. Nagao, E. Yokoi, C. Oh, H. Zhang, Y.-C. Liu, S.-G. Lin, K. Suganuma, *Scientific Report*, 6(2016), 34769.
- Electrochemical behavior of Zn-xSn high-temperature solder alloys in 0.5M NaCl solution, Z. Wang, C. Chen, J. Jiu, S. Nagao, H. Koga, H. Zhang, G. Zhang, K. Suganuma, *J. Alloys Compd.*, 716(2017) 231-239.
- Thermostable Ag die-attach structure for high-temperature power devices, H. Zhang, S. Nagao, K. Suganuma, H.-J. Albrecht, K. Wilke, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27[2](2016), 1337-1344.
- Die-attaching silver paste based on a novel solvent for high-power semiconductor devices, J. Jiu, H. Zhang, S. Nagao, T. Sugahara, N. Kagami, Y. Suzuki, Y. Akai, K. Suganuma, *J. Mater. Sci.*, 51[7](2016), 3422-3430.
- Effects of intermetallic-forming element additions on microstructure and corrosion behavior of Sn-Zn solder alloys, J.-C. Liu, Z.-H. Wang, J.-Y. Xie, J.-S. Ma, Q.-Y. Shi, G. Zhang, K. Suganuma, *Corrosion Science*, 112(2016), 150-159.
- Addition of SiC Particles to Ag Die-Attach Paste to Improve High-Temperature Stability; Grain Growth Kinetics of Sintered Porous Ag, H. Zhang, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Electron. Mater.*, 44[10](2015), 3896-3903.
- Simultaneous synthesis of nano and micro-Ag particle particles and their as a die -attach material, J. Jiu, H. Zhang, S. Koga, S. Nagao, Y. Izumi, K. Suganuma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 26(2015), 7183-7191.
- Ultra thermal stability of LED die-attach achieved by pressureless Ag stress-migration bonding at low temperature, T. Kunimune, M. Kuramoto, S. Ogawa, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, *Acta Materialia*, 89(2015), 133-140.
- Surface modification of Cu flakes through Ag precipitation for low-temperature pressureless sintering bonding, S.W. Park, S. Nagao, K. Suganuma, *Materials Letters*, 151(2015), 68-71.
- Quasi-transient liquid-phase bonding by eutectic reaction of Sn-plated Zn on Cu substrate for high-temperature die attachment, S.W. Park, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Alloys Compd.*, 637[15](2015), 143-148.
- Mechanical stabilities of ultrasonic Al ribbon bonding on electroless nickel immersion gold finished Cu substrates, S. Park, S. Nagao, T. Sugahara, K. Suganuma, *JJAP*, 53(2014), 04EP06.
- Hillock growth dynamics for Ag stress migration bonding, S. Nagao, C. Oh, T. Sugahara, K. Suganuma, *Materials Letters*, 137(2014), 170-173.
- Pressureless wafer bonding by turning hillocks into abnormal grain growths in Ag films, C. Oh, S. Nagao, T. Kunimune, K. Suganuma, *Appl. Phys. Letters*, 104(2014), 161603.
- High-strength Si wafer bonding by self-regulated eutectic reaction with pure Zn, S.W. Park, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, *Scripta Mater.*, 68[8](2013), 591-594.
- Low-temperature and low-pressure die bonding using thin Ag-flake and Ag-particle pastes for power devices, S. Sakamoto, K. Suganuma, *IEEE Trans. CPMT*, 3[6](2013), 923-929.
- Low-temperature pressure-less silver direct bonding, T. Kunimune, M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, M. Nogi, K. Suganuma, *IEEE Trans. CPMT*, 3[3](2013), 363-369.
- Enhanced ductility and oxidation resistance of Zn through the addition of minor elements for use in wide-gap semiconductor die-bonding materials, S.W. Park, T. Sugahara, K.S. Kim, K. Suganuma, *J. Alloys Compd.* 542[25](2012), 236-240.

〔学会発表〕(国際会議 52 件、国内会議 25 件)  
(国際)

- Keynote: Heat-resistant Ag sinter joining wiring for wide band gap power semiconductors, K. Suganuma, International Welding & Joining Conference - Korea 2017 (IWJC2017), Gyeongju, April 12-14, 2017.
- Invited: Low Temperature Interconnection for Two PE; Printed and Power Electronics, K. Suganuma, China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC) 2016, March 13-14
- Invited: Silver Sinter Joining for WBG Die-Attach, K. Suganuma, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, March 28-April 1, 2016, Phoenix
- Keynote: Ag Sinter Joining and Stress Migration Bonding for WBG Die Attach, K. Suganuma, International Symposium on 3D Power Electronics Integration and Manufacturing, Raleigh, NC, USA, June 13-15, 2016.
- Invited: Polyol synthesis of metallic nanomaterials

- for wiring and interconnection of advance electronics, K. Suganuma, 2nd International Conference on Polyol Mediated Synthesis (ICPMS2016), Hikone, July 11-13, 2016.
6. Invited: Nano-ink development for wearable printed electronics, K. SUGANUMA, M. Nogi, H. Koga, J. Jiu, and T. Sugahara, International Conference on Radiation Curing in Asia, Tokyo, October 24-27, 2016
  7. Keynote: Interconnection Technology for WBG Power Devices, K. SUGANUMA, 15th International Symposium on Microelectronics and Packaging (ISMP 2016), Seoul, October 24-26, 2016
  8. Invited: WBG Die-attach Ceramic Substrate for Severe Thermal Cycling, K. SUGANUMA, H. Zhang, S. Nagao, T. Sugahara, M. Ueshima, Y. Furukawa, K. Minami, H.-J. Albrecht, K. Wilke, Y. Shirakawa, S. Kurosaka, M. Tsujimoto, M. Kiso, TMS 2016 145th Annual Meeting & Exhibition, Feb. 14-18, 2016, Nashville, Tennessee, US
  9. Invited: Silver sinter joining and new thin film bonding for WBG die-attach, K. SUGANUMA, S. Nagao, T. Sugahara, C. Oh, H. Zhang, S. Koga, S. Park, 2nd International Conference on Nanojoining and Microjoining, Emmetten, Switzerland, Dec. 7-10, 2014.
  10. Keynote: Towards high reliability interconnections for advanced electronics, K. SUGANUMA, S. Nagao, T. Sugahara, 67th IHW Annual Assembly & International Conference (IIW2014), Seoul, July 17-18, 2014
  11. Keynote: Interconnection materials for high-temperature electronics applications, K. SUGANUMA, International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS), Taipei, June 10-14, 2014
  12. Keynote: From lead-free soldering to new interconnections for advanced electronics, K. SUGANUMA, International Conference on Brazing, Soldering and Special Joining Technology, Chinese Welding Society, Beijing, June 9-13, 2014
- (国内)
1. Sintering properties of Ag pastes on various electroplated Au, T. Fan, H. Zhang, C. Li, H. Zhang, J. Wang, S. Nagao, K. SUGANUMA, 日本金属学会春季大会 2017, 東京, 2017.3.15-17
  2. 高耐熱用途に開発した Cu ペースト焼結ダイアタッチの長期信頼性評価、吉川弘起、長尾至成、坂上貴彦、上郡山洋一、佐々木隆史、加賀美宗子、菅原徹、酒金婷、菅沼克昭、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、神奈川県横浜市、パンフィコ横浜
  3. 有機酸処理による銅粒子ペーストの低温接合、高悦、酒金亭、石名敏之、長尾至成、菅沼克昭、第 31 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会(JIEP); 慶應義塾大学・矢上キャンパス(神奈川県横浜市); 2017 年 3 月 6 日-3 月 8 日
  4. パワーデバイスダイアタッチに向けた低温低圧銅粒子焼結接合を実現するための

- PEG 溶媒分子量最適化の実現、吉川弘起、長尾至成、加賀美宗子、坂上貴彦、上郡山洋一、佐々木隆史、菅沼克昭、第 30 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、東京、3 月 22-24 日、2016
5. 次世代パワーエレクトロニクスにおける焼結接合を用いた高耐熱実装技術、長尾至成、日本金属学会 2016 年秋季(第 159 回)講演大会、大阪、9 月 21-22 日、2014
  6. SiC 粒子を添加した銀ペーストの焼結特性の改善、張昊、長尾至成、朴聖源、菅原徹、菅沼克昭、第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム(MES2014)、大阪、9 月 4 日~5 日、2014
  7. 銅および酸化銅フレークを用いた低温焼結接合、上瀧領二、朴聖源、菅原徹、長尾至成、菅沼克昭、加藤良隆、石野寛、杉浦和彦、日本金属学会 2013 年秋季講演大会、9 月 17~19 日、2013
  8. 超耐熱 Zn-0.1Cr はんだと Cu 及び Ni 基板の界面反応、第 23 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2013、朴聖源、長尾至成、菅原徹、菅沼克昭、大阪、9 月 12~13 日、2013
  9. 銀ダイレクトボンディングにおける接合条件の最適化、第 23 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム MES2013、呉哲岐、長尾至成、菅原徹、菅沼克昭、大阪、9 月 12~13 日、2013

〔図書〕(計 4 件)

1. 次世代パワー半導体実装の要素技術と信頼性、菅沼克昭編著、シーエムシー出版社、2016.5
2. SiC/GaN パワー半導体の実装と信頼性評価技術、菅沼克昭編著、日刊工業新聞社、2014.12
3. 導電性接着剤入門(144 頁) 菅沼克昭著、科学技術出版社、2014.1
4. 鉛フリー はんだ付け入門(208 頁) 菅沼克昭著、大阪大学出版会、2013.6

〔産業財産権〕

○出願状況(計 8 件)

名称: 半導体装置  
 発明者: 菅沼克昭、酒キンテイ  
 権利者: 国立大学法人大阪大学  
 種類: 特許  
 番号: 特開 2017-25391  
 出願年月日: 2015.7.24  
 国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

受賞

1. 大阪大学工学会賞(平成 29 年 3 月) 吉川弘起
2. Young Engineer Award, PCIM Asia2017, Shanghai, 吉川弘起
3. エレクトロニクス実装学会賞(平成 26 年 5 月)

菅沼克昭

ホームページ等：

研究室 HP：<http://www.eco.sanken.osaka-u.ac.jp/>

WBG コンソーシアム HP：<http://wbg-i.jp/>

新聞報道：国内 16 件、台湾 3 件

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

菅沼 克昭 (SUGANUMA, Katsuaki)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号： 1 0 1 5 4 4 4 4

### (2)研究分担者

酒 金テイ (Jiu, Jinting)

大阪大学・産業科学研究所・招へい准教授

研究者番号： 0 0 4 6 7 6 2 2

長尾 至成 (NAGAO, SHijo)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号： 1 0 3 1 5 0 5 4

菅原 徹 (SUGAHARA, Tohru)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号： 2 0 6 2 2 0 3 8

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

Shih-kang Lin, Assoc.Prof.

National Cheng Kung University, Taiwan