

Niナノ粒子を用いた高温実装用素子接合技術の開発

Joining Technique for Power Semiconductors Using Ni-nanoparticles

松原 典恵*
Norie MATSUBARA宇野 智裕
Tomohiro UNO千葉 将之
Masayuki CHIBA清水 隆之
Takayuki SHIMIZU

抄 録

電力変換用機器に用いられているパワー半導体用の素子接合技術として、粒径50～100nmのNiナノ粒子を用いたダイアタッチ材および接合技術の研究を進めている。まず、接合技術の基礎知見として、接合強度および粒子の焼結性を確認した。次に、Niナノ粒子ペーストや接合プロセスの検討により得た最適条件を用いて試験片を作製し、素子動作時の環境を模擬した冷熱サイクル試験、また、加速試験としての高温保持試験を行った。その結果、Niナノ粒子焼結型ダイアタッチは高い信頼性を有していることを明らかにした。

Abstract

Die-attach technique using Ni-nanoparticles with diameters of 50-100 nm for high temperature electronics such as SiC power semiconductors was investigated. Basic knowledge about shear strength and sinterability of Ni-nanoparticles was obtained. Under an optimum condition of Ni-nanoparticle paste and a joining process, sintered-Ni die-attach layer had a superior reliability in the thermal cycle test and in the high temperature storage test.

1. 緒 言

近年、輸送機器の電力化が進んでおり、産業において電力変換はキーテクノロジーになっている。パワー半導体は電力変換を担う材料の一つであり、SiからSiCへの置き換えによって、2030年には約5500万kL/年(原油換算)の省エネルギー効果が期待されている¹⁾。SiCは高絶縁破壊電界強度、ワイドバンドギャップ、低オン抵抗といった物性上の特徴を有していることから、SiCパワーデバイスは小

型、高耐圧、低損失、高温動作が可能となる²⁾。従来のSiでは、発熱源であるデバイスの動作温度398K以下における常用が一般的であり、近年423Kや448Kにおける実装技術の検討がなされている。これに対し、SiCはその物性上高温実装が可能であるため、473K以上の高温動作が期待されている。

パワーモジュールの断面模式図を図1に示す。パワー半導体デバイスは、Cu貼りセラミックス基板にダイアタッチ層により接合され、この基板はヒートシンクを兼ねる金属

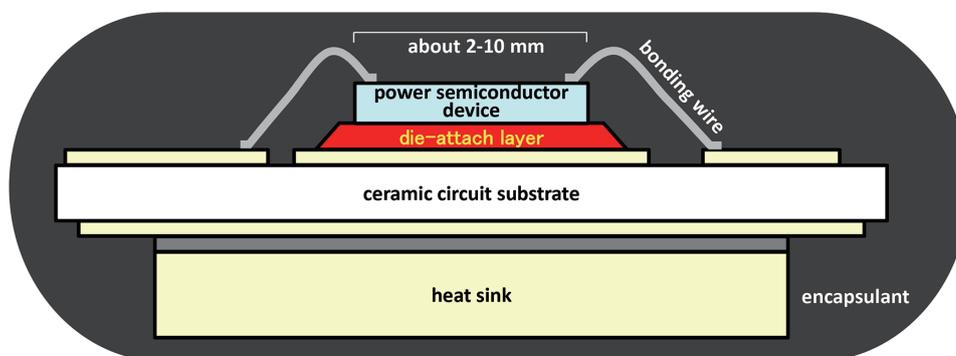


図1 現行パワーモジュールの断面模式図
Schematic cross-sectional illustration of a typical power module

* 新日鉄住金化学(株) 研究員 博士(工学) (前 先端技術研究所 新材料・界面研究部 主任研究員) 千葉県木更津市築地1番地 〒292-0835

ベース板にはんだ接合されている。また、チップと基板はワイヤボンディングされ、それらの周りにはゲルや樹脂によって封止されている^{3,4)}。このようなパワーモジュールのパッケージ技術は、デバイスだけでなく、ダイアタッチ材、絶縁放熱回路基板、ボンディングワイヤ、封止樹脂といった様々な実装技術の結集により実現する。473K以上の高温実装では、その高温使用環境だけでなく、デバイスのOn/Off繰り返し動作によりパッケージに生じる熱応力への対応も必要となるため、各々の実装材料には高耐熱性と高接合信頼性の両立が重要である⁵⁾。

高温実装材料の内、熱膨張率(Coefficient of thermal expansion:CTE)が3~5ppm/KであるSiと、CTE=17ppm/KであるCuの間に存在するダイアタッチ層は、チップの動作温度が直接伝わるだけでなく、被接合部材のCTE差により生ずる熱応力にも耐える必要がある。さらに、デバイスを接合する際のダイアタッチ温度は、デバイスに影響を及ぼさない温度以下であることが望まれている。すなわち、ダイアタッチ技術には、573K以下の低温接合性と473K以上の高耐熱性、そして、熱応力に対する高接合信頼性の共立が不可欠とされている。

一般的なダイアタッチ材の接合温度と耐熱性を図2に示す。第一に、金属フィラーを樹脂硬化によって接触せしめることにより導通を確保する樹脂硬化型ダイアタッチでは、有機物である樹脂を主用している点で耐熱性が足りない。加えて、高温実装を実現するためには低耐熱性である有機

物の残存は好ましくない。第二に、はんだ型ダイアタッチは、はんだの固相線と液相線間の温度をはんだの融点とすると、融点以上の温度に加熱されると溶融し、被接合部材と金属間化合物を生成することにより接合を成す接合機構であり、一般的に接合温度は融点よりも高くなる。そのため、低温接合性と高耐熱性の両立は難しい。そこで、第三の新たな候補として、ナノ粒子焼結型ダイアタッチが着目されている。

粒径20~100nmのナノ粒子を利用するナノ粒子焼結型ダイアタッチは、低温接合性と高耐熱性を両立可能な材料である。その接合過程の概念を図3に示す。凝集防止のため有機物で表面修飾された粒径数十nmの粒子は、溶剤や添加剤と混合されてペースト状になり、基板に印刷されチップがマウントされる。その後、加熱により、ペースト中の溶剤や表面被覆剤は熱分解や酸化によってペースト中から揮発、脱離し、粒子の金属表面が露出する。すると、粒子間に拡散が生じ、粒子と粒子の間、また、粒子と被接合部材との間に接合が形成される。粒子の焼結後は、バルク金属と同等にまで融点上昇するため、高耐熱性を有する。

粒径20~100nmのナノ粒子が用いられている理由は、ハンドリングの良さと低温焼結性を両立できるためである。粒径数百nmから数μm以上のサブミクロン粒子あるいはミクロン粒子では、一般的に加熱温度973K以上が必要であるが、粒径数十nmのナノ粒子では、573K以下といった非常に低い温度で粒子を焼結できる。これは、粒径数十nm

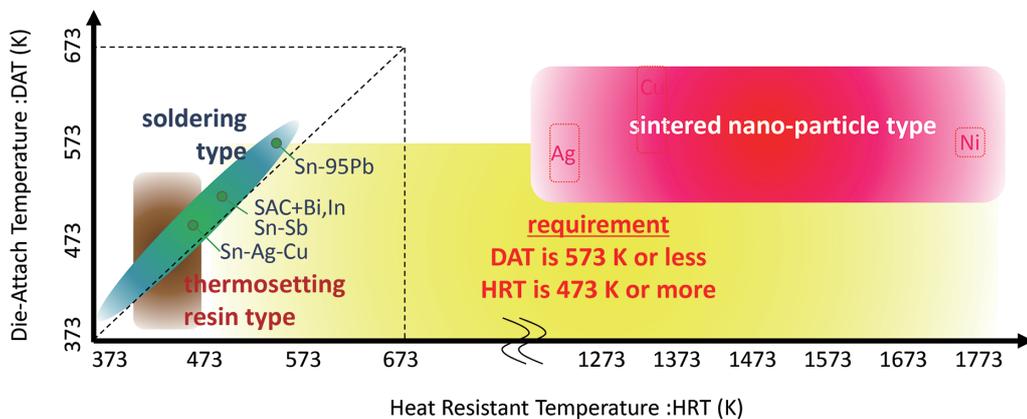


図2 ダイアタッチ材料の接合温度と耐熱性
Relationship between heat resistant temperature and die-attach temperature

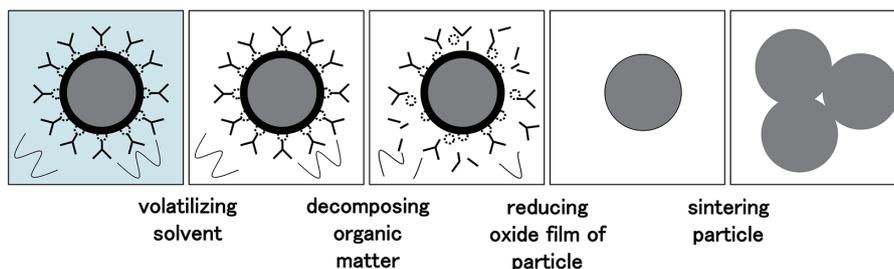


図3 ナノ粒子のダイアタッチ過程模式図
Schematic illustration of the die-attach process using nano-particles

の粒子の表面に、融点以下の温度であっても液相の拡散係数に近い高拡散係数を有する原子が存在し、それらの原子の存在が駆動となるためであると考えている⁹⁾。もちろん、シングルナノオーダーのナノ粒子を用いる場合は、サイズ効果による融点降下現象により粒子の融点がバルクの融点に比べて大幅に低下するため、粒子は融解し⁷⁾、凝固する過程で接合がなされる。但し、粒径数nmのナノ粒子は高活性であることから、そのままでは取り扱うことが難しいため、凝集防止のために高分子等の分散機能を有する有機物を表面修飾として付与している。しかし、この有機物は粒子の焼結を阻害し、また、加熱後も残炭としてダイアタッチ層に残ってしまうおそれがあり、高比表面積であるシングルナノ粒子ではその付与量も多くなるため、無視できなくなる。これらの性質を鑑みて、シングルナノ粒子よりも粒径数十nm程度の粒子が多く使用されている。

近年では、Ag ナノ粒子⁸⁾やCu ナノ粒子⁹⁾を用いたナノ粒子焼結型ダイアタッチ材の実用化に向けた取り組みが盛んにされている。AgはCuに比べて容易な環境で焼結可能であること、金属の中で最も高い熱伝導率を有することを特長とする。一方、接合温度やパワーデバイスの動作温度の領域で、Agナノ粒子の焼結がネッキング以上に進み、粒成長が進むことで、ポイドが粗大化し、組織の脆化、強度低下につながると考えられている。その結果として、Agダイアタッチ層中にクラックが生じたり、チップが剥離したりといった接合不良が生じる。実際にAgダイアタッチ層の組織変化によって接合強度が低下することが報告されている¹⁰⁾。また、Cuについては、Agより安価であり、被接合部材であるCu回路と同元素であることを特長とするが、課題として自身の酸化のため接合条件が厳しくなることが課題として挙げられている。

これらナノ粒子焼結型ダイアタッチ技術の中で我々は、Niナノ粒子に着目した研究を進めている¹¹⁾。Niは図4に示すようにCTEが13ppm/Kであり、被接合部材であるデバイスのSiやSiCと回路層のCuとの間にある。被接合部材の間の熱膨張率を有するダイアタッチ材を用いることで、パッケージに発生する応力をそもそも低減できるため¹²⁾、Niは熱応力が生じる温度環境下で高接合性信頼性を有すると期待される。また、バルク金属の融点(T_m)に対するデバイスの動作温度(ここでは523 Kを仮定)を図4に併せて示すが、NiはAgやCuに比べて圧倒的に値が小さく

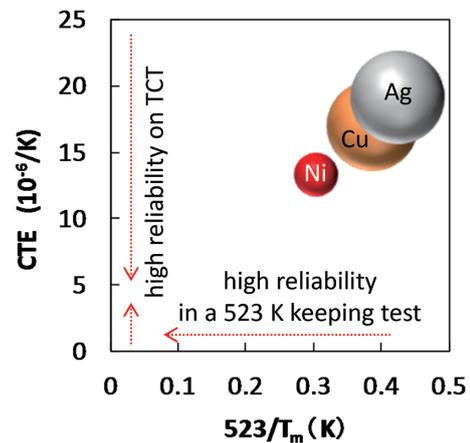


図4 Ag, Cu, Niの熱物性
Thermal properties of Ag, Cu and Ni

なるため、高温環境下における組織変化が起こりにくいと考えられ、高接合信頼性が期待される。

本研究では、まず、Niナノ粒子を用いた接合技術の基礎検討として、Niナノ粒子焼結型ダイアタッチの接合強度を調査し、加熱後のNiナノ粒子の焼結状態を観察した。次に、実用化検討として、冷熱サイクル試験および高温保持試験により接合信頼性を評価した。

2. 本 論

2.1 実験方法

2.1.1 供試材

本研究では、液相還元法により合成した平均粒径50～90nmのNiナノ粒子(新日鉄住金化学(株)製¹³⁾、開発品)と、市販の平均粒径数 μm のNiマイクロ粒子、溶剤、添加物からなるNiペーストを用いた。

2.1.2 被接合部材

被接合部材は表1に示す部材を評価方法に合わせてそれぞれ調達した。

2.1.3 試験片作製方法

試験片は評価方法に合わせて作製した。2.1.4および2.1.5で使用する試験片は次の手順で作製した。まず、基板に100 μm の厚さのメタルマスクを用いてNiペーストを印刷し、リフロー炉(Uni Temp GmbH, RSS-450-110)にて3% H_2 +97% N_2 還元雰囲気下373Kにて600sの予備加熱を行っ

表1 試験条件と試験片の構成
Test pieces according to a test condition

		2.1.4	2.1.5	2.1.6	2.1.7
		Shear strength	TEM observation	TCT	HTST
Chip	Material (backmetal)	Cu(Ni/Au)	Si(Ti/Ni/Au)	Si(Ti/Ni/Au)	Si(Ti/Ni/Au)
	area(mm ²)×height(mm)	4×0.5	4×0.45	36×0.4	36×0.4
Substrate	Material (plating)	Cu(Ni/Au)	Cu(Ni/Au)	Cu/Si ₃ N ₄ /Cu	Cu(Ni)
	area(mm ²)×height(mm)	225×1	225×1	About 225×0.9	400×1

た。次に、同メタルマスクを用いて予備加熱後のペースト上にペーストを印刷し、フリップチップボンダー (Sony, MCP-F100) を用いて常温 5MPa にてチップをマウントした。続いて、同還元雰囲気下においてピーク温度 533, 553, 573 および 628K のそれぞれの温度にて 3600s の無加圧接合を行った。2.1.6 および 2.1.7 で使用する試験片は実用化を想定して次の手順で作製した。まず、基板に 100 μ m の厚さのメタルマスクを用いて Ni ペーストを印刷し、リフロー炉を用いて同還元雰囲気下 363K にて 300s の予備加熱を行った。チップマウントの後、同還元雰囲気下、5MPa, 573K にて 1800s をピーク条件とし、加圧接合を行った。

2.1.4 シェア強度測定

接合強度を評価するため、試験片を 533～628K の各温度それぞれにて無加圧接合した試験片、および、573K, 5MPa にて加圧接合し、後述する 2.1.6 の方法にて試験を施した後の試験片について、ボンドテスター (DAGE, series 4000) を用い、常温におけるシェア強度を測定した。Si チップの面積により、4mm² の場合はツール幅 6mm、測定時のツールの基板からの高さを 50 μ m とし、測定の上限を一般的なはんだ接合のシェア強度である 20MPa の倍、40MPa (\approx 16kgf) と定めた。一方、チップの面積が 36mm² の場合はツール幅 10mm、ツール高さ 100 μ m とし、装置の都合上、20MPa (\approx 73kgf) を上限とした。測定時のツール速度はいずれも 100 μ m/s とした。

2.1.5 焼結状態の観察

焼結状態の観察は、628K にて無加圧接合を行った試験片について、エポキシ樹脂にて埋め込みを行い、断面研磨を行った試験片から、集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 法を用いて薄膜試料を作製し、200kV の電界放出型透過電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100F, Field-Emission Transmission Electron Microscope: FE-TEM) を用いて観察した。

2.1.6 冷熱サイクル試験

接合信頼性の調査の一環として、試験片に高温/低温を繰り返し負荷する冷熱サイクル試験 (Thermal Cycle Test: TCT) を実施し、冷熱温度接合信頼性を調査した。TCT は、気相式冷熱衝撃試験装置 (Espec, TSA-72-ES-W) を使用し、233/473K, 3600s/cycle の条件にて 300cycle 行った。TCT 試験前後における接合状態を超音波映像装置 (Hitachi Power solutions, FineSAT III Advance) を用いて、取得した SAT (Scanning Acoustic Tomograph) 像により接合信頼性を評価した。SAT 像は次の条件で取得した。チップ側から 200MHz の超音波を入射し、チップと Ni ダイアタッチ層の接合界面近傍に焦点を合わせ、チップの面積 36mm² に対して 49mm² の範囲を観察した。また、TCT 後の試験片の接合強度を評価するため、2.1.4 の方法にてシェア強度を測

定した。

2.1.7 高温保持試験

高温保持状態での Ni ダイアタッチ層の組織変化を調べるため、523K に保持した炉に試験片を投入、900000s (=250h) 保持後に取り出し (High Temperature Storage Test: HTST), SAT 観察の後、エポキシ樹脂に埋め込み、断面研磨を行った。試験片の断面を、卓上顕微鏡 (Hitachi High-Technologies, MiniscopeTM3000) を用いて 5000 倍にて 3 視野観察した。取得した断面像について画像処理を行い、空隙割合を算出した。

2.2 結果と考察

2.2.1 Ni ナノ粒子焼結型ダイアタッチの接合強度¹⁰⁾

接合温度 533～628K の各温度にて無加圧焼成を行った試験片のシェア強度測定結果を図 5 に示す。一般的にシェア強度測定ではばらつきが大きくなるため、数十個単位の測定を行うことが好ましいとされているが、試験片作製の都合上、n=2～3 で試験片を作製し、シェア強度の平均値を算出し図示した。接合温度 573K および 628K ではシェア強度 40MPa 以上、533 および 553K においても一般的なはんだのシェア強度である 20MPa を超える結果となった。

本試験では、被接合部材はいずれも Cu であり熱膨張率に差がないため、被接合部材の熱膨張率差により生ずる熱応力の影響を受けずに Ni ダイアタッチ層のシェア強度を評価できる。接合温度が上昇するにつれシェア強度が上昇したのは、Ni ナノ粒子の焼結が進行し、ネックングの割合が増加したためと考えられる。Ni ナノ粒子の表面の酸化皮膜の還元性、Ni 原子の拡散性および焼結を阻害する有機物の除去性が向上すれば粒子の焼結は進行すると考えられるが、いずれも接合温度の上昇により向上する特性である

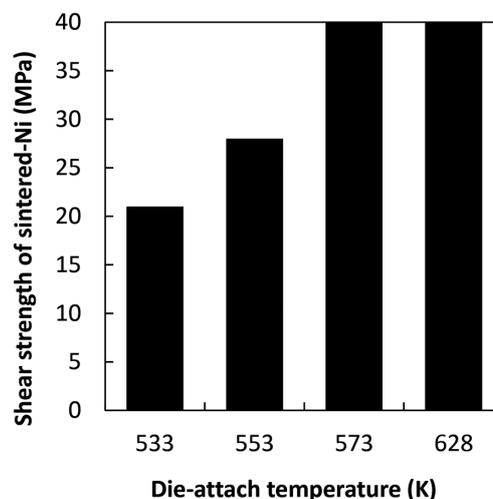


図 5 接合温度 533, 553, 573 および 628K にて sintered-Ni ダイアタッチした試験片のシェア強度
Shear strength of sintered-Ni layer after heating at 533, 553, 573 and 628K

ことから、本試験の結果を説明できる。

2.2.2 Ni ナノ粒子の焼結状態¹⁰⁾

Ni ナノ粒子はその合成の段階で酸化皮膜が生じており、加熱中にその酸化皮膜を除去した後には粒子は焼結すると考えている。そのため、3% H_2 +97% N_2 の還元雰囲気中で加熱接合している。 H_2 濃度が高くなればなるほど、Ni ナノ粒子の酸化皮膜の還元性は高くなると考えられるが、可燃性ガスである H_2 を爆発下限濃度(4vol.% H_2)以上の濃度で使用するのには産業上好ましくない。爆発上限濃度(94vol.% H_2)以上であっても、ガス拡散による希釈を考えるとやはり産業上は好ましくないと考えられる。そのため、爆発限界以下の H_2 濃度で還元できることに意味があり、3% H_2 +97% N_2 の濃度とした。

図6には(a) Ni ダイアタッチ層の基板側接合界面、および、(b) Ni ナノ粒子の結合部を観察したFE-TEM像を示す。(a)よりNi ナノ粒子間にはネッキングが生じていることがわかり、さらに、Ni ナノ粒子と被接合部材の界面においては基板に施しためっきのAuがNiへ拡散している様子が確認できた。また、(b)は粒子と粒子の結合部を観察したものであるが、結合部に格子像が確認できた。つまり、低 H_2 濃度であってもNi ナノ粒子表面の酸化皮膜は容易に還元され、金属表面が露出することでNi原子拡散が生じ、良好な接合状態が得られると言える。

2.2.3 冷熱サイクル温度試験に対する接合信頼性

2.2.1および2.2.2により、Ni ナノ粒子のシヤ強度および焼結性の観点から、Ni ナノ粒子焼結型ダイアタッチは十分な接合能力を有することを確認した。但し、Niのペースト性が低い、接合プロセスが煩雑、大面積接合が不安定、ダイアタッチ層中に空隙が多いといった課題があった。そこでこれらの課題を解決するため、Ni ナノ粒子やNi マイクロ粒子の粒径、配合割合、ペースト溶剤などのNi ペースト材料の見直しを行った。そして、Ni ペーストの熱物性、

機械物性を把握した上で、加熱、加圧、保持時間、プロファイルなどの接合条件を検討した。これらペースト組成と接合プロセスの両面からの取り組みの結果、大面積接合であっても安定した製造を省工程で行えるに至り、Ni ダイアタッチ層の空隙率低下、高接合強度化を達成した。

そこで、TCTにより冷熱サイクル温度に対する接合信頼性を調査した。試験前、および233/473KのTCT 200cycle後のSAT像を図7に示す。試験片の構成から、熱応力が最も大きくなるのは、X-Y平面でのチップの角部におけるX/Y-Z断面でのチップとダイアタッチの接合端部であるのが一般的であり、この点を起点としてチップ剥離が生じたり、クラックが進展したりする可能性がある。剥離やクラックによって被接合部材との接合界面やダイアタッチ層に空気を含む空隙が存在すると、Siと空気、あるいは、Niと空気との界面で超音波がほぼ100%反射されるためSAT像は白くなるが、TCT前後いずれもこれらの欠陥は観察されず、TCT 200cycle後においてもチップ全面にて良好な接合状態を維持することが分かった。

さらに、TCT 200cycle後の接合強度を確認するために、TCT後の試験片についてシヤ強度を測定した。シヤ荷重は測定時間に対して、シヤ強度20MPaに該当する荷

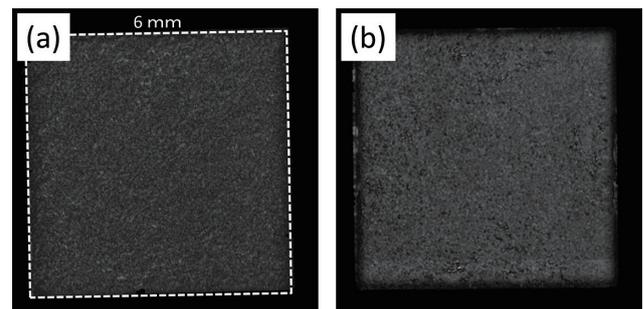


図7 Ni ナノ粒子焼結型ダイアタッチ試験片の(a) 初期および(b) 233/473KのTCT 200cycle後のSAT像
破線はSiチップの大きさを示す

SAT images of sintered-Ni die-attach samples (a) Before and (b) After 200 cycles of 233/273K TCT. The dash line represents the periphery of the die-attached Si-chip.

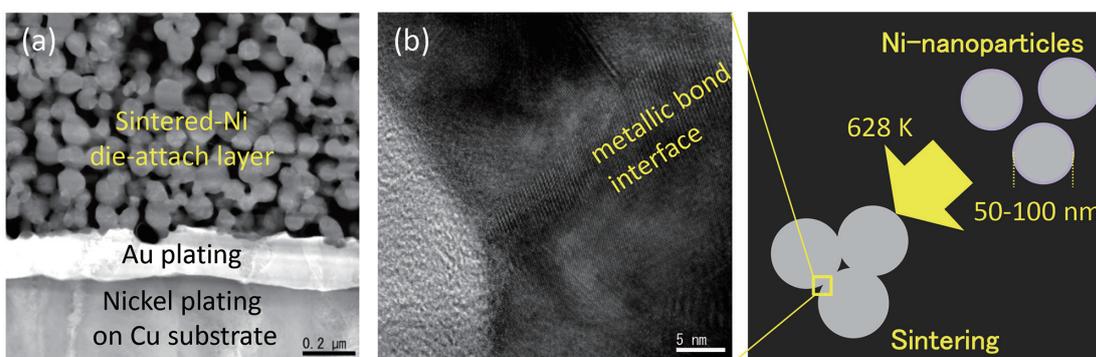


図6 628Kにて接合した試験片の断面TEM像
(a) 基板側接合界面近傍、(b) Ni ナノ粒子結合部

Cross sectional TEM images of (a) Joint of Ni-nanoparticle layer and Ni/Au plated substrate, (b) Ni-nanoparticle layer, after heating at 628K

重まで単調に増加し、はんだ接合以上の接合強度を維持していた。

以上より、試験片を構成する部材と構造により生じる熱応力に対して、Niの熱膨張率の観点から試験片に生じる熱応力を小さくし、また、Niダイアタッチ層が強固な接合を維持したことにより、TCT前後で変化が生じなかったと考えられる。すなわち、233/473Kの冷熱サイクル試験に対して、Niナノ粒子焼結型ダイアタッチは高接合信頼性を有していると考えられる。

2.2.4 高温保持試験に対する接合信頼性評価

1. 緒言のAgナノ粒子焼結型ダイアタッチの項で述べたように、Agの場合、高温保持中に粒成長によるダイアタッチ層中のポイドが粗大化し、組織が脆化し強度が低下する。このことから、ダイアタッチ層中の空隙率の変化は、接合強度の低下を示唆する指標と言える。そこで、高温保持によるダイアタッチ層の状態変化の有無を確認するため、523K、250hのHTSTを施した試験片のSAT観察および断面観察を行った。SAT観察の結果、チップ剥離は生じておらず接合を維持していることを確認した。また、試験前後におけるNiダイアタッチ層中の空隙率の変化を図8に示す。250h後もダイアタッチ層の状態や空隙率に大幅な変化は見られなかった。これは、保持温度523Kに対してNiの融点が十分高いことから、ネッキングが増加するような焼結の進行は生じず、組織変化が生じなかったと考えられる。すなわち、523Kの高温保持試験に対して、Niナノ粒子焼結型ダイアタッチは高接合信頼性を有していると考えられ

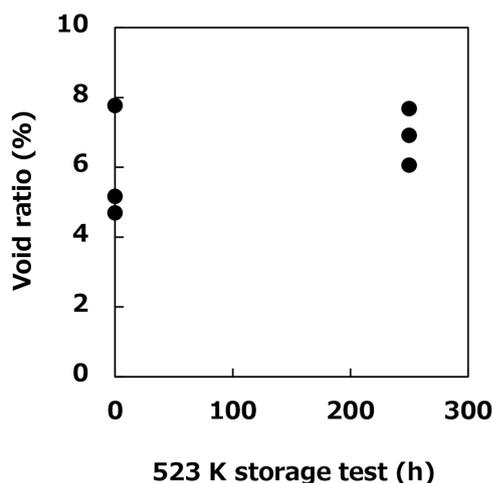


図8 523K保持試験におけるSintered-Niダイアタッチ層中の空隙率の変化
Variation of the void ratio with sintered-Ni die-attach layer in a 523K storage test

る。

3. 結 言

エネルギーの高効率利用のため、電力変換機器の性能向上が期待されている中、次世代パワー半導体であるSiCの特性を十分活かすことで省エネルギー化を達成する高温実装の実現に向けて、我々はNiナノ粒子焼結型ダイアタッチ技術の開発を進めている。本研究では、シェア試験によりNiダイアタッチの接合強度を、また、断面FE-TEM観察によりNiナノ粒子の焼結状態を観察し、シェア強度および粒子の焼結状態の関点からNiナノ粒子焼結型ダイアタッチ技術に関する基礎知見を得た。次に、実用化を見据えて、SiチップとCu貼りSi₃N₄基板をNiダイアタッチにより接合した試験片について、233/473KのTCT 200 cycleにより冷熱サイクル温度に対する接合信頼性を調査した。また、523K、250hのHTSTにより、高温保持に対する接合信頼性を調査した。得られた結果を以下に示す。

- Niナノ粒子は低H₂還元雰囲気中628K以下の接合温度において、Niナノ粒子は十分に焼結した。また、ナノ粒子を起点として良好な焼結が進行することで、はんだ接合以上の接合強度を有した。
- 233/473KのTCT 200cycle、および、523KのHTST 250hの結果、いずれの試験後も接合状態は良好であり、試験前後における明らかな差は生じなかった。このことから、Niナノ粒子焼結型ダイアタッチは高接合信頼性を有すると考えられる。

参考文献

- 1) 菅沼克昭 (編著) : SiC/GaN パワー半導体の実装と信頼性評価技術. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 2014, p. 247
- 2) Kato, F. et al.: Japanese Journal of Applied Physics. 52 (4). 04CB08 (2013)
- 3) 両角朗 ほか: 富士時報. 71 (2). 135 (1998)
- 4) 藤野純司 ほか: MES2016. 26. 155 (2016)
- 5) Fengqun, L. et al.: Journal of Electronics Materials. 40. 293 (2011)
- 6) 松原典恵 ほか: 学位論文 九州大学成果文献. 2016
- 7) Ph. Buffat, et al.: Physical Review A. 13. 2287 (1976)
- 8) 渡辺智文 ほか: Mate2017. 23. 45 (2017)
- 9) 福本邦宏 ほか: Mate2017. 23. 27 (2017)
- 10) 平塚大祐 ほか: 東芝レビュー. 70 (11). 46 (2015)
- 11) 松原典恵 ほか: Mate2015. 21. 117 (2015)
- 12) Anzai, T. et al.: IMAPS 2014 Proceedings. Oct. 13-16, 00757, 2014
- 13) 清水隆之 ほか: MES2016. 25. 29 (2015)



松原典恵 Norie MATSUBARA
新日鉄住金化学(株) 研究員 博士(工学)
(前 先端技術研究所 新材料・界面研究部
主任研究員)
千葉県木更津市築地1番地 〒292-0835



千葉将之 Masayuki CHIBA
新日鉄住金化学(株)



宇野智裕 Tomohiro UNO
先端技術研究所 新材料・界面研究部
上席主幹研究員 博士(工学)



清水隆之 Takayuki SHIMIZU
新日鉄住金化学(株) 研究員