OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ＬＥＤ実装のための銀を用いた低温無加圧ダイボンドの研究
Author(s)	国宗, 哲平
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52194
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

LED 実装のための

銀を用いた低温無加圧ダイボンドの研究

国宗　哲平

2015 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

知能・機能創成工学専攻

目次

第 1 章

LED 実装用ダイボンド材料の背景

1.1 半導体チップ実装用ダイボンド材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
1.1.1 半導体素子の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
1.1.2 共晶はんだ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
1.1.3 導電性接着剤・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
1.1.4 パワー半導体・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
1.2 LED チップ向けダイボンド材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
1.2.1 近年の LED 技術動向・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
1.2.2 パワーLED 用途でのダイボンド材料への要求特性・・・・・・・・・ 6
1.3 焼結を用いた実装用ダイボンド材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
1.3.1 ナノ粒子のサイズ効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
1.3.2 焼結接合の利点と弱点・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
1.4 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
参考文献

第 2 章

マイクロサイズの銀粉を用いた低温焼結高導電性接着剤

2.1　緒言　・・・　18

2.2　実験方法・・　19

2.2.1　試料作成・・　19

2.2.2　LED ダイボンド法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　23

2.2.3　分析方法・・　23

2.3　結果および、考察・・　23

2.3.1　高導電性接着剤の設計コンセプト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　23

2.3.2　熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度(T_g)による影響・・・・・・・・・　25

2.3.3　熱硬化性樹脂粒子を含む銀焼結膜の接合強度・・・・・・・・・・・・・　26

2.3.4　架橋 PMMA 粒子の挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　29

2.3.5　樹脂粒子を含む銀膜の電気抵抗率・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　30

2.3.6　プラスチックスへの接着性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　31

2.4　結論・・・　34

参考文献

第 3 章

銀を用いた電極直接接合の接合最適化と熱特性評価

3.1 緒言 38

3.2 実験方法 39

3.2.1 LED ダイスと実装基板の構造 39

3.2.2 銀ダイレクトボンディング法 39

3.2.3 接合強度測定法 40

3.2.4 過渡熱抵抗測定法 40

3.3 結果および、考察 41

3.3.1 ダイス汚染影響 41

3.3.2 熱履歴影響 42

3.3.3 使用溶剤の効果 43

3.3.4 酸素濃度影響メカニズム 47

3.3.5 焼成温度の初期接合力と耐熱特性への影響 48

3.3.6 接合手法の過渡熱抵抗への影響 51

3.4 結論 53

参考文献

第 4 章

銀を用いた電極直接接合のメカニズム調査と耐熱性の向上

4.1 緒言 ····· 58
4.2 実験方法 ····· 59
4.2.1 LED ダイスと実装基板の構造 ····· 59
4.2.2 銀ストレスマイグレーション接合(SMB)法 ····· 60
4.2.3 銀膜の特性評価 ····· 61
4.3 結果および、考察 ····· 61
4.3.1 銀ストレスマイグレーション接合と耐熱性 ····· 61
4.3.2 金属膜の成膜条件 ····· 63
4.3.3 耐熱性の向上 ····· 67
4.4 結論 ····· 71
参考文献

第 5 章

総括 ····· 75

投稿論文 ····· 80

謝辞 ····· 81

第１章

LED 実装用ダイボンド材料の背景

1.1 半導体チップ実装用ダイボンド材料

1.1.1 半導体素子の構成

「半導体」とは電気をよく通す「導体」と通さない「絶縁体」に比べて中間の性質を持つ物質であり、熱や電気、光などの影響によりその物性が顕著に変化する。1945 年にダイオードが、1948 年にトランジスタが発明され、ラジオやテレビといった電子機器用途で急速に広がった。素子材料としては、当初はゲルマニウムが使われていたが、安く熱に強い点と、容易かつ安定にゲート絶縁膜(酸化膜)が作成できるシリコンが、今日ではほとんどとなっている。半導体素子の種類は、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード(LED)等があるが、多数の半導体素子を一括して作製した集積回路(IC)が、産業規模として現在では最も大きくなっている。

半導体素子は半導体チップ、電気配線、封止材の主に3点から成り、封止材は半導体チップを外部からの衝撃や光、ガス等から守るために用いられ、樹脂や金属、セラミック等で構成される。電気配線は、半導体素子を回路基板へはんだ付けした際に、回路の配線と半導体チップの電極とを電気的、もしくは熱的に接続するために用いられ、基板上の金属皮膜や金属端子、はんだ、スルーホール電極、ワイヤー等で構成される。素子形状は、当初は 2 本以上の端子を持ち、回路基板の穴に挿入して固定するスルーホール実装タイプであったが、回路基板の電極上にはんだや導電性接着剤を塗布しておき、その上に対応した電極を底面や側面に持つ素子を配置し、リフロー炉等で素子を回路に接続する表面実装タイプが登場した。表面実装タイプは、スルーホール実装タイプに比べて多くの端子を一度に接続でき、特に、IC 等の多数の端子を持つ素子で生産性が良くなるため、現在の主流となっている。表面実装タイプの場合は、素子底面がフラットな形状になっている。

1.1.2 共晶はんだ

半導体素子の回路基板への電気的接続は、ほとんどの場合はんだが用いられる。また、半導体素子内の半導体チップ実装にもはんだが使われる事が多く、半導体素

子の実装時にこれが溶融すると不良原因となるため、チップ実装にはより高温側に融点を持つものが用いられている。63Pb-37Sn の組成で融点 183℃のはんだ(共晶はんだ)は歴史が長く、古代ローマ時代の水道管接続にも使われていた。他に、より低融点なものとしては In(157℃)、43.5Pb-56.5Bi(128℃)、48Sn-52In(117℃)、18.7Sn-31.3Pb-50Bi(90℃)等があり、より高融点なものとしては Pb の比率を上げた Pb-Sn 系や 80Sn-20Au(280℃)、94Au-6Si(370℃)といったものがあった。上記のうち Au と In は非常に高価な金属であり、Pb 系はんだが最も多く使われていた。

しかし、Pb は人体に有害であり、また廃棄物としても自然環境を破壊する可能性があったため、2006 年の EU 連合による RoHS 指令[1]をきっかけとして世界的に鉛フリー化が進行した。現在の鉛フリーはんだでは JEITA 推奨の Sn-3.0Ag-0.5Cu(217℃)が最も多く使われている。ただし、フリップチップのはんだバンプ等の一部用途については、信頼性等の問題で最適な代替材料が見つかっておらず、現在でも除外項目とされている。

1.1.3 導電性接着剤

導電性接着剤はフレーク状銀粉とエポキシ樹脂で構成されるもの(Ag ペースト)が最も多く、現在の半導体チップ実装用途で多く使われている。チップ裏面と基板表面の間でエポキシ樹脂中の銀フレーク粉が重なる事で、上下方向の電気的な接続を実現する。硬化温度は 150～200℃程度と、鉛フリーはんだと比較して低いため、近年のチップ大型化に伴う熱応力起因の損傷対策で需要が増加してきている[2,3]。また、硬化後には、硬化温度以上の温度環境でも短時間であれば接合を維持できるため、チップ実装に Ag ペーストを用いて、素子実装は鉛フリーはんだを使用する事もできる。ただし、後述するが、チップ温度が高温で使用されるパワー半導体用途では、接着力の維持が難しいため、はんだ接合が主流となっている。

導電性接着剤は、はんだと異なり溶融しないため、濡れを利用したパターンの接続ができない。これを解決するため、異方性導電性接着剤(ACP)という材料が開発され

た[4]。比較的大きい球状銀粒子とエポキシ樹脂から構成され、Ag ペーストと異なり硬化時に加圧を必要とする。加圧によって上下電極と球状銀粒子が接触し、上下方向の電気的接続を実現する。銀粒子の濃度を Ag ペーストと比べ低くする事で、水平方向への導通を阻止している。同材料構成で樹脂を半硬化状態に仕上げる事で、フィルム状粘着シートとした材料も開発されており、液状と比較して多く使われている[5]。これは半導体ウェハーの段階で裏面に貼り付け、シートごとチップ化し、チップをリードフレーム等のパッケージ上に配置後に加圧、加熱する事で本硬化して使用する。フィルム形状の場合、液状に比べてチップ側面のはみ出し部分（フィレット）を少なくできるため、同実装面積に対してチップサイズを大きくする事が可能である。このような異方性導電性接着剤、フィルムは、一般に Ag ペーストと比較して、硬化時に加圧が必要な事により処理速度が低く、また電気的接合が熱衝撃等で破壊されやすいため、Ag ペーストやはんだと比較すると、液晶ディスプレイやタッチパネルのドライバなどの微細接続を除き、現状では少数派となっている。

1.1.4 パワー半導体

パワー半導体は、電源（電力）の制御や供給を行う半導体を指し、扱う電圧や電流が一般の半導体より大きい事が特徴である[6]。半導体は、電力を効率的に制御や供給ができるように設計されているが、それでも発光層前後の半導体層での抵抗分によるジュール熱の発生は無くす事はできず、より大きい電流が付加されるパワー半導体においては、半導体チップはより高温となる。一般半導体ではチップ温度 80～100℃程度で使用される事が多いが、パワー半導体においては100℃を越える温度で使用される。このため、チップ接合材は 100℃以上の温度に耐え続ける事が要求される。

近年の Si パワー半導体は物性から計算される理論上の限界に達しつつある[7]。しかし世界的な省エネルギーの要求は高まる一方であり、さらなる損失低減のためにSiC や GaN といった Si に比べてバンドギャップの大きい材料を使ったパワー半導体

(WBG パワー半導体)を作る動きが出てきている[8-14]。材料の特性として絶縁破壊電界があるが、これが大きいと厚みあたりの素子耐圧(許容電圧)が大きくなるため、厚みを薄くする事ができる。パワーMOSFET の ON 状態におけるドレイン-ソース間の抵抗値をオン抵抗と呼び、これは電力損失に直結するが、Si 等では通常縦型構造を持つため基板の電気抵抗が含まれており、素子厚み(抵抗成分)を薄くできるとオン抵抗が下がって損失が低減できる。Si の絶縁破壊電界は 0.3(MV/cm)だが、4H-SiC は 2.8(MV/cm)、GaN は 3(MV/cm)であり、損失の大幅な低減が見込まれている[15]。耐圧を重視する場合は、Si と損失が同等となる厚みで作れば向上させる事ができる。つまり、WBG パワー半導体は損失低減、もしくは耐圧向上が可能である。

WBG パワー半導体の利点はもう一つあり、バンドギャップが Si の 1.12(eV)に対して、4H-SiC は 3.26(eV)、GaN は 3.42(eV)と約 3 倍であり、高温で動作可能である事を示す。半導体は、高温すぎると価電子が熱励起される事でキャリアの供給源となり、pn 接合が機能しない、単なる抵抗となってしまう(真性領域と呼ばれる温度域)。これは、価電子から熱励起で発生する自由電子のエネルギーが十分大きく、バンドギャップを越えて伝導帯に移った時に起こる現象であり、バンドギャップが大きいほど高温でも起こりにくい。このため WBG パワー半導体は、Si の動作限界温度と言われる 200℃を越えて使う事ができる。この利点は冷却構造を簡略化できる事にあり、装置を小型軽量化する事ができる。現在のパワー半導体上限の 150℃を 175℃の引き上げ、将来的には 200℃にする事が検討されている[16]。

上記高温動作に関しては、チップ以外の部材が劣化してしまう問題がある。これまでの半導体用部材は Si を前提としてきたため、200℃以上の動作温度を想定していなかった。このため、WBG パワー半導体に適した部材の開発が急がれている。特に半導体チップの実装材料は、チップからの熱を最も近くで受け取り、放熱経路に伝達する役目を負うため、部材の中でも最も高い耐熱性と熱伝導性が要求される。例えばはんだ材料では、融点が動作温度以上ないと溶融してしまうが、高い融点はすなわち高い実装温度となるため、部材への熱ダメージや冷却時の熱応力が問題となりやす

く、バリア層による対策等も考案されているが[17]、潜在的な課題となっている。また導電性接着剤においても、高温時の接着性や強度の低下が問題となりやすく、はんだ合金粒子の添加による耐熱性改善も検討されているが[18]、実装温度で再溶融するためはんだ材料と同じ課題が残っている。

1.2 LED チップ向けダイボンド材料

1.2.1 近年の LED 技術動向

発光ダイオード(LED)は半導体の pn 接合を利用しており、電圧を加えた際に電子と正孔がバンドギャップを超えて再結合し、バンドギャップに相当するエネルギーの光が放出される。1962 年に発明され、当時は赤色のみであったが、1990 年代に実用レベルの青色 LED が登場し[19]、さらに青色光で励起され黄色発光する YAG 等の蛍光体と組み合わせて擬似白色光源とする事[20]で、急速に市場に広がっていった。既存光源(電球、蛍光灯等)と比べて低消費電力、長寿命、小型という特徴があり、当初は携帯電話のボタン照明等の用途で使われていたが、2000 年台で急激に発光効率を向上させており、後述のように白熱電球や蛍光灯を追い抜いている。2015 年で 150lm/W、2020 年で 200lm/W となる事が予測されており[21]、近年の省エネルギー化の後押しを受けて既存光源の代替が進められている[22]。

1.2.2 パワーLED 用途でのダイボンド材料への要求特性

近年の急速な発光効率の向上によって、屋内のメイン照明や車のヘッドライト[23]のような光密度の大きい用途でも LED が使われるようになった。一般に 1W 以上のエネルギーを消費する LED はパワーLED と呼ばれ、効率的な放熱構造を持つ。LED は投入された電力を光に変換する効率(エネルギー変換効率)が白熱電球(10%)や蛍光灯(25%)に比べて 30%以上[24]と高いが、それでも熱として変換されるエネルギーは大きい。既存光源のように、赤外線のような灯具表面を加熱する光線を出さないため、熱を出さないと誤解される事があるが、比較的少ないだけで熱は発生している。広く市場で

用いられている砲弾型のような LED は、0.1W 程度の投入電力で駆動しており、発生する熱量も無視できるレベルである。しかしこういった形状で 1W 以上を投入すると発光層を挟む半導体層に大きな電流が流れるため、発生するジュール熱が増大、蓄積し、チップ表面の温度が上昇してしまう。チップ温度が高くなると発光効率が低下する[25]上に、構成部材の寿命も縮むことになる。このため、パワーLED おいては、パッケージ底面を実装基板に直接はんだ付けできる表面実装タイプがほとんどで、さらに LED チップからの熱をパッケージ底面へ効率的に逃がすため、LED チップとパッケージのダイボンド材に金属接合を用いる事が多い。金属接合は、上述したはんだの他に、金属箔を介してチップを接合する方法[26]や、チップ裏面の金属をリードフレーム上の金属めっきに直接接合する方法[27]もあるが、いずれもチップを加熱しながら加圧する必要があり、1チップ毎に処理する事になる。大量のチップを一度に接合できるはんだや銀ペーストに比べて生産性が劣っており、また LED は一般に LSI 等に比べて小さく、チップの加圧が現実的に不可能な場合が多い。上記理由によって、多くのパワーLED では高温はんだが採用されている[28]。

パワーLED のダイボンド材に要求される特性は、パワー半導体同様に高温駆動に耐えられる事は共通だが、異なる点もいくつかある。LED から発せられる光を効率的に取り出すため、光の通る経路にある部材は高い反射率、もしくは透過率が要求される。加えて、長期間光に晒された状態で劣化しない事が求められる。特に、波長がより短い紫外や青色の光は部材に吸収されやすく、反射率や透過率の低下を起こしやすいが、パワーLED はほとんどが白色用途となるため、黄色蛍光体と青色 LED の組み合わせが多く、青色光への耐性は非常に重要である。また、パッケージに用いられる成形樹脂は、LSI 用途においては放熱性の良い炭素粉末を含む黒色樹脂がほとんどだが、LED においては光を効率的に反射できる白色樹脂が用いられる。ダイボンドの接合温度が高温になると、白色成形樹脂の反射率が低下し、LED パッケージからの光取り出し効率が低下する事がある。白色成形樹脂の耐熱性の改善は LED の高出力化に伴って進められてはいるが、ダイボンドの接合温度は低い方が LED の明る

さ向上に繋がることになる。すなわち、パワーLED 用途においては、耐光性、高反射性、さらなる低温接合性の 3 点が、パワー半導体用途の要求とは別に求められている。

1.3 焼結を用いた実装用ダイボンド材料

1.3.1 ナノ粒子のサイズ効果

結晶の表面が曲率を持つ時、曲面により面積と体積の比が変化する事によって、界面エネルギーが生じて融点が変化することが知られており、ギブス・トムソン効果(Gibbs-Thomson effect)と呼ばれている。真球状粒子においてはサイズが小さくなるほど曲率が大きくなるため、バルク体に比べて融点が低くなる。バルク体からの融点低下(K)を⊿T とすると以下の式で計算できる[29]。

$$\Delta T = \frac{4\sigma M T_{bulk}}{\Delta H_m r \rho} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで、σ は表面エネルギー(J/m^2)、M は分子量(g/mol)、T_{bulk} はバルク体の融点(K)、⊿H_m は融解エンタルピー(kJ/mol)、r は粒子径(m)、ρ は密度(g/cm^3)である。この式を用いて、銀の代表的な数値を用いて銀粒子の融点を計算した結果を Fig. 1-1 に示す。バルク銀の融点は 960℃程度であるが、粒子径 100nm 以下で急激に融点が低下し、φ10nm 以下では室温付近にまで低下する事がわかる。

近年、ナノ粒子の合成、分散技術の進歩と、パワー半導体やパワーLED における高耐熱ダイボンド材要求によって、このナノ粒子の低温融解現象を利用したダイボンド材が世に出てきている[30-39]。銀等の金属ナノ粒子を分散したペーストをダイボンド材として用いて、基板側電極とチップ裏面の電極を金属ナノ粒子の焼結体によって接続する。これらは、はんだや銀ペーストに代わる新しいダイボンド材として注目を集めている。

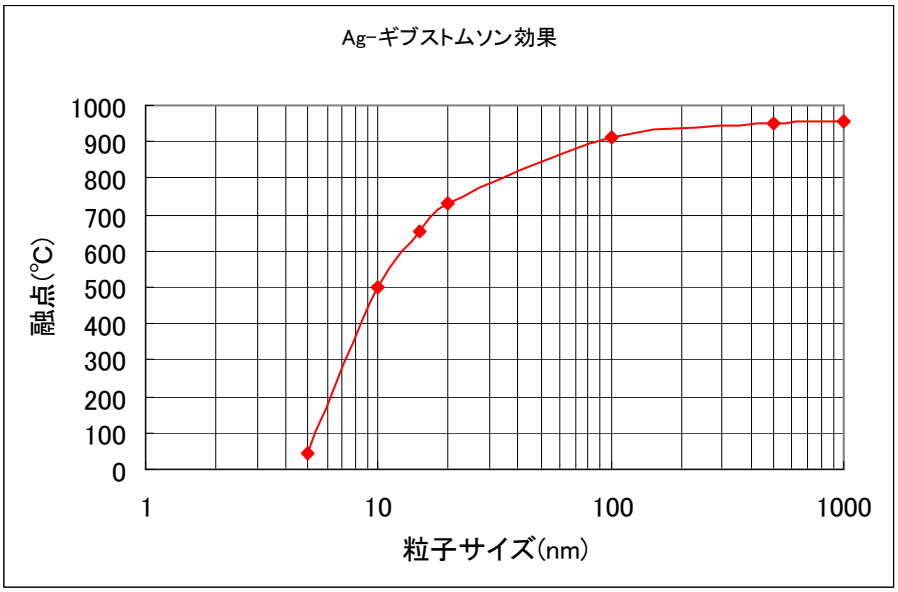


Fig. 1-1 Gibbs-Thomson effect in Ag.

1.3.2 焼結接合の利点と弱点

焼結体は、焼結させた温度を再付与してもはんだのように溶融する事はなく、理論的にはバルク金属の融点まで接合を保持する事ができる。また接合（焼結）温度も200℃付近が実現されており、銀ペーストと同様に高温はんだに比べて熱影響を小さくできる。このような低温接合かつ高融点という特徴のため、パワー半導体分野において大きな期待が寄せられている。また、はんだにおいては金属表面の酸化膜を除去するため、フラックス成分をペーストに混合している。これははんだ接合後にもチップ周辺に残ってしまうため、フラックスを除去する洗浄工程が追加で必要になる。さらに洗浄工程で発生する廃水の処理設備も必要となる。焼結ペーストは樹脂や有機溶剤に分散するケースが多く、フラックスが不要であるため、銀ペースト同様に低コストかつ低環境負荷である。さらに焼結体は、熱伝導率が高い特徴を持つ。樹脂を混合する銀ペーストは、銀粉同士の接触が点であるため放熱経路が細く、原理的に熱伝導性が低い。焼結体は同材料のバルク材には劣るものの、粒子同士が一体化した構造となるため銀ペーストに比べて高い熱伝導率となる。このためチップからの熱を効率的に放熱させる事により、チップ表面の温度を低い状態で維持できる。チップ温度

の上昇は周囲部材の劣化や半導体の変換効率の低下原因となるので、信頼性や性能の向上が可能となる。

優れた性能を有する焼結接合ではあるが、原理的に不向きな部分もある。電極に対して焼結する事で接合するため、チップとパッケージ表面に焼結可能な金属が必要である。銀ペースト等の樹脂接着では、対象によって接合力が大きく変わる事はないが、焼結接合では、樹脂等の非金属には接合ができない。また金属の種類にも大きく影響され、一般に、表面が酸化しやすい Cu や Al に対しては、Ag や Au に比べて接合力が落ちる。表面が酸化しにくい金属は高価な金属が多く、廉価製品においては導入が難しい場合がある。現状最も多く研究されているのは、大気下で焼成可能、かつ低温で焼結しやすい銀粒子を使ったペーストであるが、Sn や Pb を主材料とするはんだペーストと比較すると高価になる。また、低温焼結のためにナノサイズまで小粒子化するには加工費が大きく、銀ペーストに利用されるようなマイクロサイズの銀粉に比べて高価になってしまう。銀ナノ粒子の低価格化の研究はされてはいるが[40]、コスト影響を考慮しておく必要がある。

はんだは溶融時に金属材料に濡れやすく、非金属材料に濡れにくい特徴があり、これを利用してチップ底面電極にパターンを作成し、同パターンをパッケージ表面側電極に作成しておき、はんだ実装によってチップ底面電極を個別に電気接続する手法がある。この場合、チップ実装時のばらつきによってパターン電極に位置ずれが生じても、はんだ溶融体の表面張力によって水平方向の位置ずれが補正される（セルフアライメント効果）。焼結接合は、銀ペーストと同様にこういった現象は発生しないため、パターン電極の接合には不向きである。また、接合温度を低くできる点で現状では銀粒子が主流であるが、銀は、電界が存在する際に、電極材料が水蒸気下でイオン化して移動する「イオンマイグレーション」を起こしやすい[41]。このため水蒸気に晒された状態で電界を付加すると、銀イオンの陰極側への移動により電極間を繋いでしまってショート等の不良を起こしやすい。水蒸気透過率の低い封止樹脂を用いる事で対策は可能ではあるが、より安定な Cu や Au 等のナノ粒子も研究されている。接合温

度低温化に向けた焼成炉の開発も進められており[16]、将来に期待される。上述のように、焼結接合は接合原理、構成材料が既存手法と大きく異なるため、利点と弱点を把握し、適切な形態で使用する事が重要である。

1.4 本研究の目的

筆者らの研究グループは、パワー半導体やパワーLED 用途向けに銀を用いた低温接合を研究して来た。その中で、市販マイクロサイズの銀粒子から成る銀焼結ペーストを用いて、200℃以下での金属接合を実現している[42,43]。これは、銀ナノ粒子を用いる銀焼結ペーストに比べ、著しいコストダウンが可能であり、一般的な接着タイプの銀ペーストと同レベルの価格で製造が可能である。上述したようにコスト面における問題は大きく、広い用途で用いられる事が期待される。さらに、チップと基板の電極表面に銀層を付与する事で、電極を直接接合する事にも成功している[44]。この場合、ペースト手法に比べて若干接合温度が上昇するが、実装材料はチップを保持するための廉価な高沸点有機溶剤のみで済むため、安価なはんだ材料をも代替する事ができる。さらに、焼結接合では焼結体中の微細な空隙を避けられず、バルク体と比較して熱伝導率は劣ってしまうが、電極直接接合手法の場合はボイドレスな金属接合が可能であり、バルク銀同等の熱伝導率が期待される。

上記 2 種類の低温銀接合では、優れた特性を得る事ができるが、やはり不向きなケースも存在する。マイクロ銀粒子を用いたペースト手法については、焼結接合であるため、やはり貴金属以外への接合力に乏しかった。LED 用途においては銀や金めっき上への接合が多いが、貴金属めっきは高価であるため最小限にしたい要求がある。また、半導体チップ用途では Al や Cu 電極、もしくはパッケージ材のセラミック上への接合が多い。この場合、代替材料として用いるとすれば、不要であった貴金属めっきが必要となり、大幅なコストアップとなってしまう。

上記問題を解決するため、本研究では、樹脂粒子をペーストに配合する事により、優れた導電性、放熱性を維持したまま接着性を付与し、貴金属電極を備えていない

パッケージにおけるダイボンド材の代替を第 2 章において検討した。電極間の直接接合手法については、再現性良く高品質な接合を得るために接合に影響する因子の抽出を行い、また未評価であった LED 寿命に直結する耐熱性と放熱性を、現行パワーLED のチップ接合で多く用いられている AuSn 共晶はんだと比較する事を第 3 章で検討し、さらに接合原理の解明、LED の寿命改善に繋がる耐熱性のさらなる向上を第 4 章で検討した。また、いずれも LED 用途に対応させるため、焼成は無加圧下で試験した。

参考文献

[1] EUR-Lex-32002L0095

[2] 田畑晴夫, “エレクトロニクス実装における接着,” 溶接学会誌 **79** (2010) 34-39.

[3] 西村智則, 渡辺聡, 黒羽資修, 燈明泰成, 石川祥甫, “ウェハーレベル CSP はんだ接続寿命に及ぼすパッケージサイズの影響,” 第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 **8C-14** (2012) 189-192.

[4] 元木和行ほか, “異方性導電材料接続,” フジクラ技報 **99** (2000) 32-38.

[5] R. R. Tummala et al, Microelectronics packaging handbook part Ⅲ: Kluwer Academic Publi., (1997).

[6] 松本寿彰, 田井裕通, 四戸孝, “大電力パワーデバイスを適用した電力変換技術,” 東芝レビュー **63** (2008) 2-8.

[7] 徳西弘之, 山田忠則, 井上正範, “パワーMOSFET「SuperFAP-G シリーズ」とその適用効果,” 富士時報 **75** (2002) 593-597.

[8] M. J. Tadjer et al, “Spatial Localization of Carrier Traps in 4H-SiC MOSFET Devices Using Thermally Stimulated Current,” J. Electron. Mater. **39** (2010) 517-525.

[9] Y. Hori, C. Mizue, T. Hashizume, “Process Conditions for Improvement of Electrical Properties of Al2O3/n-GaN Structures Prepared by Atomic Layer Deposition,” Jpn. J. Appl. Phys **49** (2010) 080201.

[10] J. B. Ha, et al, “Performance Enhancement of Normally-Off Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al2O3/GaN Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor with Postdeposition Annealing,” Jpn. J. Appl. Phys **49** (2010) 126501.

[11] 大野泰夫, “ワイドバンドギャップ半導体による高周波デバイス,” 電子情報通信学会誌 **84** (2011) 384-389.

[12] 吉田清輝, “ハイパワーAlGaN/GaN HFET,” 電子情報通信学会論文誌 C **J86-C** (2003) 412-418.

[13] 水谷孝, 秋田光俊, 大野雄高, 岸本茂, 前澤宏一, “GaN HEMT の高周波特性の温度依存性評価,” 電子情報通信学会信学技報 **ED2002-85** (2002).

[14] 石川博康, 市川智士, S. Arulkumaran, 張伯君, 江川孝志, 神保孝志, “4H-SiC 基板上 AlGaN/GaN ヘテロ構造の特性と電子デバイス応用,” 電子情報通信学会信学技報 **ED2002-86** (2002).

[15] 松波弘之, 半導体 SiC 技術と応用: 日刊工業新聞社, (2003).

[16] 望月洋介, 次世代パワー半導体Ⅱ: 日経 BP 社, (2013).

[17] 郎豊群, 山口浩, 中川博, 佐藤弘, “Ni(P)/Ta/TaN/Ta 拡散バリアを用いた新しい高温はんだ接合技術,” エレクトロニクス実装学会誌 **15** (2012) 271-278.

[18] M. Yamashita, K. Suganuma, “Improvement in high-temperature degradation by isotropic conductive adhesives including Ag-Sn alloy fillers,” Microelectron. Reliab. **46** (2006) 850-858.

[19] 高橋清, ワイドギャップ半導体光・電子デバイス: 森北出版, (2006).

[20] 一之瀬昇ほか, 高輝度 LED 材料のはなし: 日刊工業新聞社, (2005).

[21] LED 照明推進協議会, “白色 LED の技術ロードマップ,” JLEDS Technical Report **2** (2005).

[22] 安田丈夫, 大川秀樹, “わが国初の白熱電球から、蛍光ランプ、LED 照明へと先導する照明技術,” 東芝レビュー **69** (2014) 7-10.

[23] 高橋幸司, “レーザヘッドライト,” シャープ技報 **104** (2012) 22-25.

[24] 平野信幸,“電力不足で省エネ対策が不可避に 過去の規制を排除し普及・促進を,” Electronic Journal **6** (2011) 70-71.

[25] H. K. Lee, J. S. Yu, “Thermal Analysis of InGaN/GaN Multiple Quantum Well Light Emitting Diodes with Different Mesa Sizes,” Jpn. J. Appl. Phys **49** (2010) 04DG11.

[26] P. J. Wang, C. C. Lee, “Silver Joints between Silicon Chips and Copper Substrates Made by Direct Bonding at Low-Temperature,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **33** (2010) 10-15.

[27] 三浦一真, 芹沢弘二, 中村省三,“多ピン LSI パッケージの Au-Ag 熱圧着技術,” J. Soc. Mat. Sci., Japan **47** (1998) 965-970.

[28] T. S. Thang et al, “Characterization of Au-Sn eutectic die attach process for optoelectronics devices,” EMAP2005 (2005) 118-124.

[29] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C. A. Helm, R. Hippler, “Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters,” Eur. Phys. J. D **37** (2006) 409-415.

[30] D. Wakuda, K. S. Kim, K. Suganuma, “Ag Nanoparticle Paste Synthesis for Room Temperature Bonding,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **33** (2010) 437-442.

[31] 小椋智, 柳下朋大, 高田慎也, 藤本智之, 廣瀬明夫,“低温焼結接合のための酸化銀および酸化銅混合ペーストを用いた銅継手の接合性評価,” 日本金属学会誌 **78** (2014) 280-285.

[32] 守田俊章, 保田雄亮, 井出英一, 廣瀬明夫,“酸化銀マイクロ粒子を用いた接合技術,” エレクトロニクス実装学会誌 **12** (2009) 110-113.

[33] 保田雄亮, 床尾尚也, 井出英一, 守田俊章, 小池義彦,“酸化銀粒子接合を用いた高温環境対応実装技術の開発,” エレクトロニクス実装学会誌 **16**, (2013) 457-462.

[34] M. S. Kim, H. Nishikawa, “Effect of joining conditions on the joint strength of Ag nanoporous bonding,” ICEP 2014 Proceedings **FB3-1** (2014) 521-525.

[35] N. Mizumura, K. Sasaki, “Development of low-temperature sintered nano-silver pastes using MO technology and resin reinforcing technology,” ICEP 2014 Proceedings **FB3-2** (2014) 526-531.

[36] D. Berry, L. Jiang, Y. Mei, S. Luo, K. Ngo, G-Q. Lu, “Packaging of High-temperature Planar Power Modules Interconnected by Low-temperature Sintering of Nanosilver Paste,” ICEP 2014 Proceedings **FC1-2** (2014) 549-554.

[37] J. Y. Chang, S. Y. Fun, F. J. Leu, K. S. Kao, C. M. Tzeng, W. K. Han, T. C. Chang, “Characteristics of 600V/450A IGBT module assembled by Ag sintering technology,” ICEP 2014 Proceedings **TA2-4** (2014) 96-100.

[38] G. Q. Lu, W. Li, Y. Mei, X. Li, “Measurements of electrical resistance and temperature distribution during current assisted sintering of nanosilver die-attach material,” ICEP 2014 Proceedings **FB3-4** (2014) 538-543.

[39] 齊藤寛, “銀ハイブリッドペーストの開発とその応用,” Harima quarterly **111** (2012) 1-4.

[40] 米澤徹, “ナノ粒子の量産を低コスト化する「液中プラズマ」利用技術,” Material Stage **13** (2013) 1-4.

[41] 武田寛世, 谷口幸代, 宮下拓也, 加来良二, “耐マイグレーションメンブレンスイッチ,” 航空電子技報 **31** (2008) 1-9.

[42] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, “Die Bonding for a Nitride Light-Emitting Diode by Low-Temperature Sintering of Micrometer Size Silver Particles,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **33** (2010) 801-808.

[43] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, “New Silver Paste for Die-Attaching Ceramic Light-Emitting Diode Packages,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **1** (2011) 653-659.

[44] M. Kuramoto, T. Kunimune, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, “Low-Temperature and Pressureless Ag-Ag Direct Bonding for Light Emitting Diode

Die-Attachment," IEEE. T. Compon. Pack. T. **2** (2012) 548-552.

第 2 章

マイクロサイズの銀粉を用いた

低温焼結高導電性接着剤

2.1 緒言

近年、半導体のパワー化が進み、環境影響が懸念される高温鉛はんだに替わる、高温環境に対応した接合材料が求められている。その中でも光半導体である LED、半導体レーザー用途のダイアタッチ材料は、熱だけではなく、チップよりの高出力光線による光劣化に起因する、発光効率低下の防止が必要である。特に、その発光効率の良さから電球、蛍光灯等の現行照明を置き換える次世代の照明光源として期待されるパワーLED に適したダイアタッチ材料が渇望されている[1]。この要求を達成するためには、低電気抵抗、高熱伝導率、耐熱性、耐光性、そして高光線反射率と言った多くの特性をダイアタッチ材料が全て兼ね備えられねばならない。

Kuramoto らは、ミクロンサイズの銀粒子が 200℃付近より空気中の酸素を顕著に吸着し、ポーラス構造の焼結膜を形成することを見出した。この銀粒子の焼結膜は焼結後に樹脂や有機溶剤を含むことが無いため、先に述べた必要特性をほぼ全て満足しながら低温で接合可能である。また、この銀焼結膜を青色発光のサファイヤ基板ベース InGaN チップと銀めっき付銅合金リードフレーム、もしくは銀めっき導体を有するアルミナセラミック基板より構成される LED のダイアタッチ材料とすることにより、その LED の熱抵抗削減と寿命改善を確認した[2]-[4]。しかしながら銀粒子の低温焼結を利用しているため、金属以外への材料との接合性が乏しく、パッケージ側チップ実装面がセラミックや樹脂の場合は適用できない問題があった。

本章は、高導電性を損なうことなく接着性を付与する事でチップ接合強度を改善し、非金属をチップ実装面に持つ LED パッケージへ適用する事を目的としている。手法は、ミクロン銀粒子の低温焼結を妨げることのない樹脂粒子を、そのペーストへ添加することである。樹脂粒子は銀粒子の焼結が進行する間に溶融し、その流動性と重力によって基板側の界面へ浸透する事により、凝固時に銀焼結体と基板に対する接着剤として機能する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作成

本報告では 2 種類のミクロンサイズ銀粒子を原料として使用した。AgC239（福田金属箔粉工業）はフレーク形状を有しており、メジアン粒径 8μm、FHD（三井金属鉱山）は球状を有しておりメジアン粒径 0.3μmである。以降、この 2 つの銀粒子をそれぞれ AgC239、FHD と呼ぶ。これらの粒子のミクロ構造を Fig. 2-1 へ示す。

樹脂粒子は 6 種類が使用され、うち 3 種類の樹脂粒子は市販品である。平均粒径 1.9μmの球状架橋ポリメチルメタクリレート（PMMA）粒子 MX-180TA（Soken Chemical & Engineering Co., Ltd. Tokyo, Japan）、平均粒径 3.3μm の球状架橋ポリスチレン（PS）粒子 KSR-3（Soken Chemical & Engineering Co., Ltd. Tokyo, Japan）、平均粒径 4.0μm の球状シリコーンエラストマー粒子 EP-9215（Dow Corning Toray Co., Ltd. Tokyo, Japan）である。

残りの3種類の樹脂粒子は、乳化重合により合成した。 乳化重合樹脂粒子は平均粒径 13μm の PS 粒子、平均粒径 8.0μm の PMMA 粒子、平均粒径 8.0μm の架橋 PMMA 粒子である。乳化重合によって得られた粒子は、全て真球形状を有していた。Table 2-1 に本実験で使用した粒子の性状を示す。

乳化重合による樹脂粒子の合成法を架橋PMMA粒子について説明する。蒸留精製メタクリル酸メチル（95g）、蒸留精製ジビニルベンゼン（5g）、ドデシル硫酸ナトリウム（3g）、蒸留水（120g）を還流冷却管及び温度計、撹拌羽根を備えた 3 つ口フラスコに入れ、70℃で撹拌した。重合禁止剤となる酸素ガスを除去するため、フラスコ内へ窒素ガスを導入した。その後、蒸留水（30g）に溶解させた過硫酸アンモニウム（0.2g）が混合物へ滴下された。70℃において 3 時間撹拌した後、フラスコ内の分散液は 100 番ステンレスメッシュにて濾別した。この分散液へエタノール（1000ml）を加え固形分を沈殿させた。固形分は、濾過により分離され、更にエタノールでリンスされた。この固形分を室温で減圧乾燥することにより、架橋 PMMA 粒子（58g）が得られた。尚、PMMA 粒子は原料よりジビニルベンゼンを除けば上記方法で合成可能である。PS 粒

子はメタクリル酸メチルとジビニルベンゼンに替わりスチレンを使った乳化重合で獲得される。

銀粒子は、焼結膜による接合性が最も良くなる[3],[4]、AgC239/FHD=80/20 となる重量比を用いた。AgC239 はフレーク形状であり、基板の表面で良好な面接触による接合をもたらす。対して FHD は球状形状であり接触面積は限られるが、サイズが小さく AgC239 の大きいボイドを埋めることが可能である。安定した粘着性のペーストを得るために、Ag 粒子を高沸点溶剤のジエチレングリコールモノブチルエーテル(沸点230.6℃)に分散した。高沸点溶剤のため、硬化時の沸騰による泡の形成が抑えられる。銀粒子と樹脂粒子の合計は、ペースト中に 92.6wt%となるよう配合を決定した。

標準材料として用いた CT220H(Kyocera Chemical Corp., Kawaguchi, Japan)は、導電性接着剤であり、液状エポキシ樹脂中に銀粒子を約 80wt%含んでいる。CT220H の硬化条件は 150℃-1.5 時間であり、これはエポキシ樹脂系導電性接着剤の標準的条件である。

LED ダイスの外形寸法は、600μm角、厚さ 80μmである。サファイヤ基板上に MOCVD 法により InGaN を含む半導体層が積層されており、更に PN パッド電極が半導体層上に形成され、サファイヤ基板裏面には 0.25μm厚の銀コーティングが施されている。そして、この LED ダイスは、ピーク発光波長 460nm の青色発光を示す。

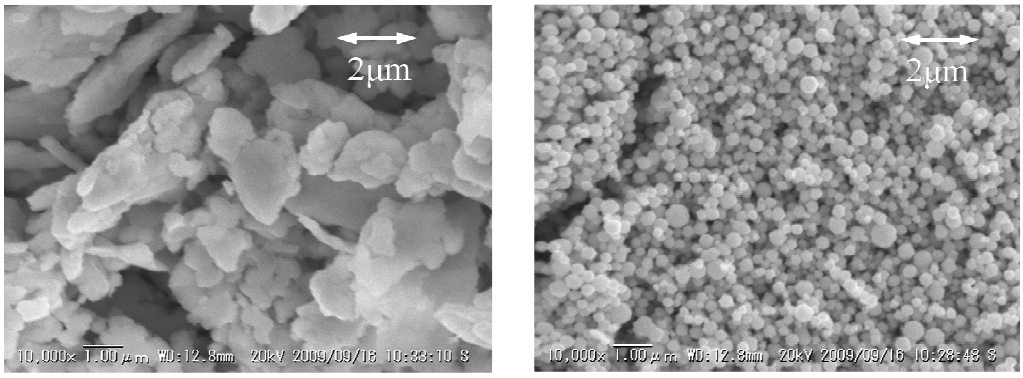
リードフレームは銅合金よりなり、最表面に厚さ 3μmの銀メッキを施してある。そこへ酸化チタン白色顔料を含むポリフタルアミド樹脂(PPA)を用いて LED チップのマウントスペースをリフレクター形状となるよう形成してある。これを Fig. 2-2 に示す。

LED パッケージング用高反射ガラスエポキシ基板は、CS-3965V 両面銅張基板（利昌工業）をケミカルエッチングにより銅箔を全て除去して使用した。その外観を Fig. 2-3 へ示す。

ソルダーレジストは、ソルダーレジストインク UVR-150G R60（Taiyo Ink MFG Co., Ltd. Tokyo, Japan）を汎用銅張ガラスエポキシ基板（FR-4）上へ厚さ 30μm にコーティングし UV 硬化したものを使用した。

Table 2-1 List of particles used in this work.

Name	Means of acquisition	Material	Heat characteristic	Median particle diameter (μm)	Shape
AgC239	commercial	Silver		8	flake
FHD				0.3	spherical
MX-180TA		Cross-linked PMMA	thermosetting	1.9	
KSR-3		Cross-linked PS		3.3	
EP-9215		Silicone elastomer		4	
PS	synthesized	PS	Thermoplastic	13	
PMMA		PMMA		8	
Cross-linked PMMA		Cross-linked PMMA	thermosetting	8	



(a) (b)

Fig. 2-1 SEM images of AgC239 (a) and FHD (b).

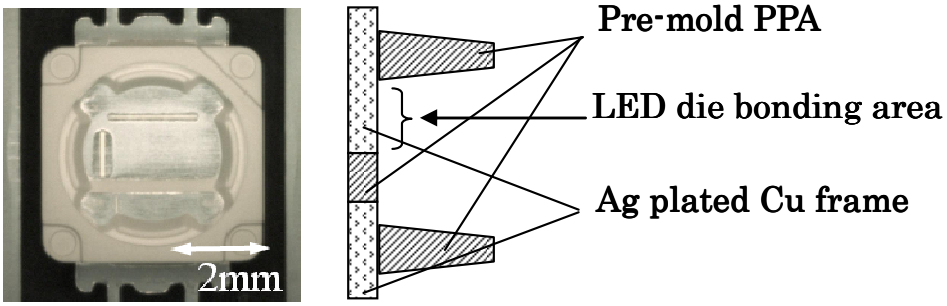


Fig. 2-2 PPA pre-mold packaging, and cross-sectional view.

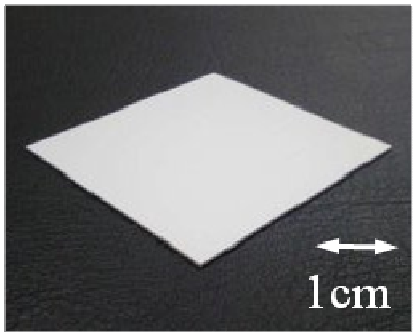


Fig. 2-3 Highly reflective CS-3965V circuit board without any Cu lamination. The LED die was mounted onto the exposed white epoxy resin with glass cloth.

2.2.2 LED ダイボンド法

LED チップをマウントするリードフレーム上の銀めっきを施した部位へ、導電性ペーストを、焼結後の厚みが約 20 μm となるよう転写法を用いて塗布した。サファイヤ基板のペーストと接触する側に、銀コーティング施した LED チップを 0.5 秒後に真空ピンセットを用いてマウントした。

有機溶剤の急激な蒸発はボイドやクラックの原因となるため、120℃-10 分にて穏やかに揮発させ、大気中 200℃で 1 時間の焼成を行った。比較のため、同様な構成で代表的 LED ダイアタッチ材料であるエポキシ銀ペースト CT220H を用いてダイアタッチを実施した。エポキシ銀ペーストの硬化は、150℃-1.5 時間で実施した。

2.2.3 分析方法

接合強度の評価は、全てダイシェア強度を接合強度として測定した。ダイシェア強度は、Dage4000 マルチボンドテスターを使用し、MIL-STD883 に準拠して測定した。樹脂粒子のガラス転移温度測定は、Differential Scanning Calorimeter (DSC) SII エクストラ 6000（Seiko Instruments Inc., Chiba, Japan） を使用し、JIS K7121 に準拠して測定した。

2.3 結果および、考察

2.3.1. 高導電性接着剤の設計コンセプト

ミクロンサイズ銀粒子は、200℃以上から顕著に酸素を吸収し、ポーラスな焼結膜を形成する[3]。この焼結膜は、Fig. 2-4 に示すとおり LED ダイアタッチとして有効に利用できる。この焼結は、銀／銀接合よりなるため銀材料以外への接合性が乏しく、LED ダイスならびにリードフレームの接合面は銀コーティングが必要とされる。特にプラスチック材料へのダイボンディングは困難と考えられる。なぜならば、金属結合が起こりえないからである。これら銀以外の材料への接合性を改善するためには、接着剤を導入する必要がある。

ミクロンサイズ銀粒子と液状エポキシ樹脂接着剤よりなる従来の導電性接着剤は、銀粒子間の接合がほとんどないため、電気抵抗値が高い(5×10^{-5} Ωcm 以上)。液状エポキシ樹脂の存在が焼結を阻害するため、本研究では新しい方法を提案する。銀／銀結合によるネットワークの初期形成がなされる間は、接着剤となる樹脂材料は高流動な液状であってはならず、固形である必要がある。銀／銀結合によるネットワーク形成後、樹脂は加熱により徐々に溶融する。そして、液状化ポリマーは重力や毛細管現象により、焼結膜の空隙を経て被接合体との界面へ到達する。冷却による固化により、それは接着剤として機能する。この方法により、高導電性を損なうことなく強固な接着性を得ることができるものと考えられる。設計コンセプトの概略図を Fig. 2-5 に示す。

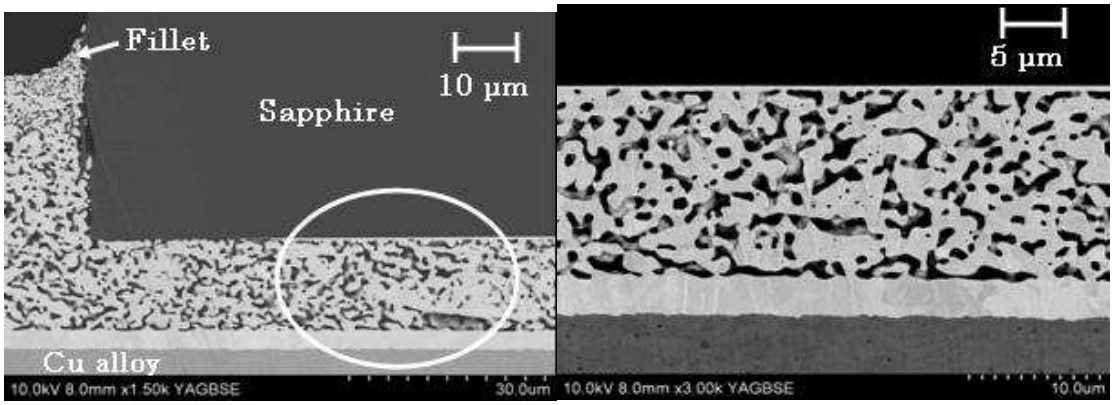


Fig. 2-4 Cross sectional SEM images of bonding interfaces of the sapphire substrate, silver-plated lead frame and sintered layer. (b) Magnified image of the area indicated by a white ellipse in (a).

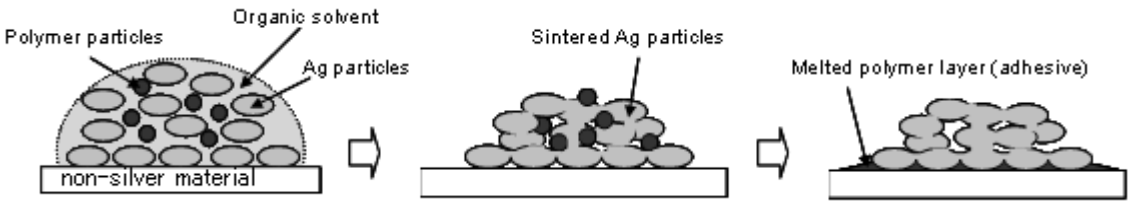


Fig. 2-5 Schematic diagram showing the bonding of the high conductivity adhesive on a non-Ag material.

2.3.2. 熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度(T_g)による影響

一般に、半導体パッケージングに使用されるアモルファスなプラスチックス材のガラス転移温度(T_g)は、その半導体パッケージの保障温度上限を下回るべきではない。近年、LED の保障温度上限は上昇傾向であるが[5]、本研究は、汎用 LED の保障温度上限である 100℃を樹脂粒子の溶融温度の事実上の下限として採用した。このため、高温で溶融する熱可塑性樹脂粒子については、溶融温度はガラス転移温度よりは高くなるため、ガラス転移温度が 100℃以上のものを評価した。

乳化重合により合成したガラス転移温度 100℃の PS 粒子、ガラス転移温度 116℃の PMMA 粒子を、それぞれ添加した銀ペーストを用いて、PPA リフレクター付きリードフレーム上に LED ダイボンディングを行った際の接合強度を調べた。結果を Fig. 2-6 に示す。

PS 粒子の添加は、接合強度の大きな減少を起こした。ダイシェアテスト後の焼結膜破壊面を観察したが、焼結膜中には PS 粒子の球状形状は確認できず、これは焼成中に溶融した事を示す。その接合強度の減少は、PS 粒子の溶融体が焼結を抑制したため発生したと推測される。一方、PMMA 粒子は添加量の増加とともに緩やかな接合強度の減少を示した。PMMA の溶融体は、PS のそれに比べ銀焼結への阻害が

少ないことが判明した。

通常、これらの粒子の溶融温度はそのガラス転移温度に極めて近い。なぜならば、これら熱可塑性樹脂粒子はともにアモルファスポリマーであるためである。またこれらの試験片の破壊モードは、全て焼結膜の凝集破壊であった。より低温で溶融する樹脂粒子は、焼結温度と溶融温度の差が大きくなるため流動性がより大きくなる。このため銀粒子が溶融樹脂に被覆され、焼結が抑制されている可能性がある。焼結の抑制による焼結膜の凝集強度の減少が、接合強度の減少の原因かもしれない。化学的な反応による影響は排除できないが、樹脂粒子の T_g は、焼結膜の接合強度を低下させないよう調整する必要がある。

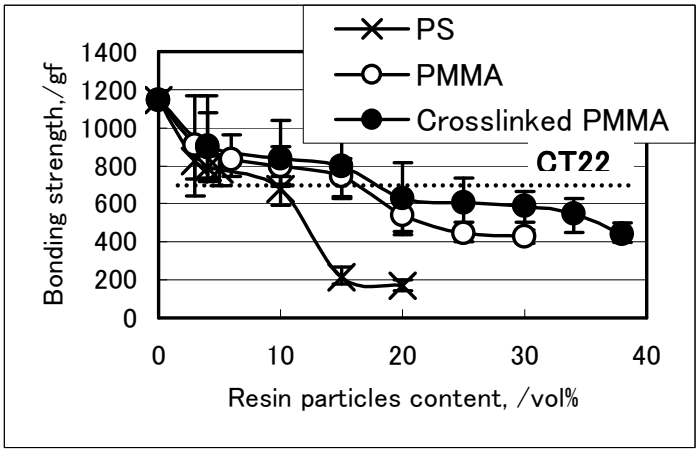


Fig. 2-6. Relationship between the volume content of PS, PMMA and cross-linked PMMA resin particles and bonding strength. The bonding strength of the CT220H standard is indicated as a dotted line.

2.3.3. 熱硬化性樹脂粒子を含む銀焼結膜の接合強度

焼成膜中で樹脂粒子が溶融せずそのまま残留した場合の接合強度を調べるため、溶融できない熱硬化性樹脂粒子を含む焼結膜が PPA リフレクター付きリードフレームへの LED ダイボンディングを評価した。3 種類の熱硬化性樹脂粒子を、それぞれ混合

した銀ペーストを使用した結果を Fig. 2-7 に示す。

架橋 PMMA 樹脂粒子 MX-180TA、架橋 PS 樹脂粒子 KSR-3 は、それぞれペースト固形分中 10vol%の添加によって接合強度のほぼ半減が認められた。シリコーンエラストマー粒子 EP-9215 は、ペースト固形分中 10vol%の添加によって接合強度を 60%以上低下させた。また、MX-180TA、EP-9215 は添加量の増大に従って接合強度が低下した。対照的に、KSR-3 はペースト固形分中 5～35vol%の添加範囲で接合強度の大きな変化がなかった。

そこで、ダイシェア試験後の破壊された銀焼結膜中での KSR-3 の外観を確認した。その結果、KSR-3 の初期外観である真球粒子は認められず、KSR-3 は焼成膜中で溶融もしくは分解を起こしたものと推定される。KSR-3 を含む焼結膜の破壊面と MX-180TA を含む焼結膜のそれを Fig. 2-8 へ示す。KSR-3 は焼結膜内で結果的に溶融していたものと推測されるが、KSR-3 は粒子での評価において、200℃で溶融せず各種有機溶剤へも溶解することのない熱硬化性樹脂の典型的物性を示していた。銀焼結膜中で、銀による触媒作用、もしくは銀に吸着された酸素による酸化反応により、KSR-3 の架橋点が分解し、溶融した可能性がある。

これらの結果より、樹脂粒子が未溶解で銀焼結膜中に残留すると、接合強度の著しい減少が発生することは明らかである。また、試験の破壊モードは全て銀焼結膜の凝集破壊であり、樹脂粒子の残留は銀焼結膜の凝集強度を低下させるものと考えられる。

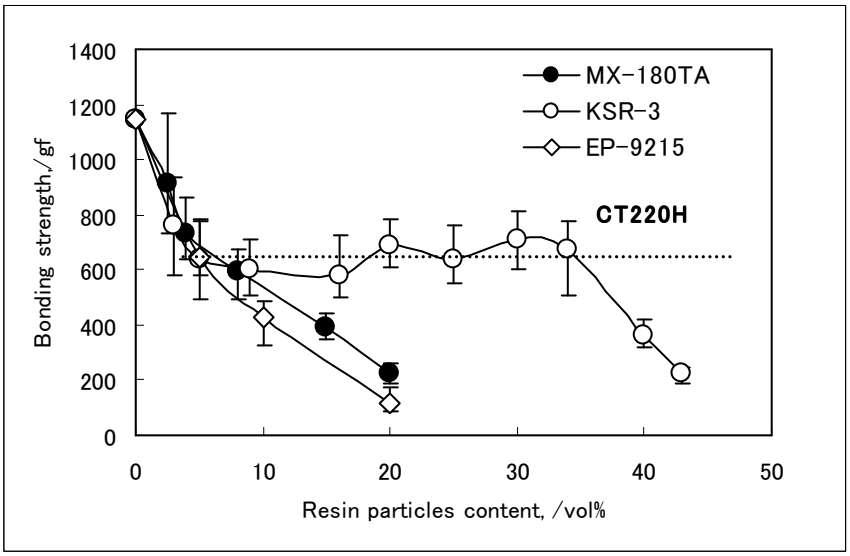
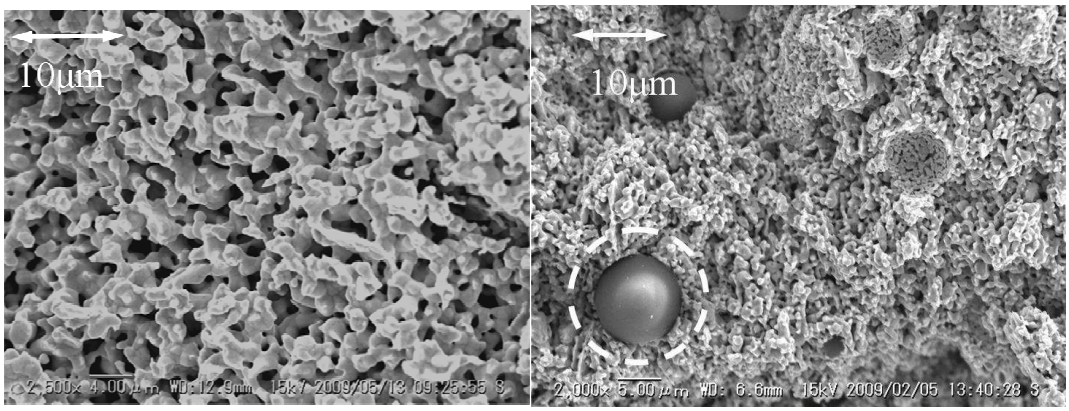


Fig. 2-7. Relationship between the volume contents of MX-180TA, KSR-3 and EP-9215 and bonding strength. Ag particles with a composition ratio of AgC239:FHD = 80:20 were used. The bonding strength of the CT220H standard is indicated as a dotted line.



(a) (b)

Fig. 2-8 SEM images of the fractured surface of the sintered layer after die-shear testing: (a) KSR-3 with an altered appearance, and (b) MX-180A particles were observed.

2.3.4. 架橋 PMMA 粒子の挙動

架橋 PS 樹脂粒子 KSR-3 と PS 粒子は、挙動が大きく異なっており、架橋構造をポリマー分子中に導入することにより銀焼結への阻害作用を抑制できている可能性がある。そこで、ガラス転移温度 116℃の架橋 PMMA 粒子を、乳化重合を用いて合成した。架橋モノマーとしてジビニルベンゼンを使用した。架橋 PMMA 粒子を含む焼結膜の接合強度を、PPA リフレクター付きリードフレームへの LED ダイボンディングによって評価した。結果を Fig. 2-6 に示した。

架橋 PMMA 粒子は、PMMA 粒子に比べ接合強度の減少が少なかった。即ち架橋構造を分子中に導入することにより、接合強度を維持しながら樹脂粒子添加量を増やすことができた。樹脂粒子添加量の増大は焼結膜中に接着剤を増やすことであるため、焼結膜の接着性は改善されるだろう。架橋 PMMA 粒子と PMMA 粒子の T_g は等しく、この差異は T_g では説明できない。もし架橋 PMMA 粒子の分子量が架橋により非常に大きくなれば、溶融粘度は顕著に上昇するであろう。溶融粘度の顕著な増大は、溶融樹脂の流れ性を抑制することにより溶融温度の上昇と等価である。そこで、架橋 PMMA 粒子と PMMA 粒子それぞれの溶融粘度測定を試みたが、架橋 PMMA 粒子は 200℃までの加熱でも溶融が認められなかった。さらには各種有機溶剤へも溶解が認められなかった。

これらの結果より、架橋 PMMA 粒子そのものは、熱硬化性樹脂であると判定された。KSR-3 と同様に、焼結膜中にて架橋部分の分解が進行したと考えられる。銀粒子中で溶融しなかった架橋 PMMA 粒子 MX-180TA は T_g が 130℃あり、明らかにその架橋密度は我々が合成した架橋 PMMA 粒子より大きい。また同じく溶融しなかったシリコーンエラストマー粒子 EP-9215 は、他の樹脂粒子(炭素結合)と異なり、強固なシロキサン(-O-Si-O-)結合によりなる。焼結膜中での分解による溶融の発生は樹脂粒子の架橋密度や化学構造の違いに起因するのかもしれない。また、架橋していない PMMA 粒子、PS 粒子は、焼結膜中で解重合が発生し分子量が減少している可能性は否定できない。

2.3.5. 樹脂粒子を含む銀膜の電気抵抗率

合成した樹脂粒子の添加による焼成膜の電気抵抗への影響を評価した。テストピースを作製するため、スクリーン印刷法を用いてガラス基板上へペーストを 200μm 厚となるよう印刷形成した。有機溶剤の急激な蒸発はボイドやクラックの原因となるため 120℃-10 分の条件で穏やかに揮発させてから昇温し、200℃で 1 時間の焼成を行った。

ほとんどの焼結膜はガラス基板と接着し、焼成膜はガラス基板より剥ぎ取ることが困難であった。そこで、ガラス基板付きの電気抵抗を測定した。PS 粒子、PMMA 粒子、架橋 PMMA 粒子の添加量と焼成膜の電気抵抗率の関係を Fig. 2-9 に示す。全体として電気抵抗率の増加は、樹脂粒子の容量の増加に従っている。しかしながら、全てのサンプルの電気抵抗率は、汎用導電性接着剤（5×10^{-5} Ωcm 以上）の電気抵抗率を大きく下回っていた。接合強度の低い組成でも電気抵抗率は極めて優れていた。

接合強度の減少が著しい PS 粒子は電気抵抗率の増加が最も大きく、対照的に、接合強度の減少量が少ない架橋 PMMA 粒子は、電気抵抗率の増加が最も少なかった。ここでも架橋 PMMA 粒子が接着剤として好ましい傾向を示していた。

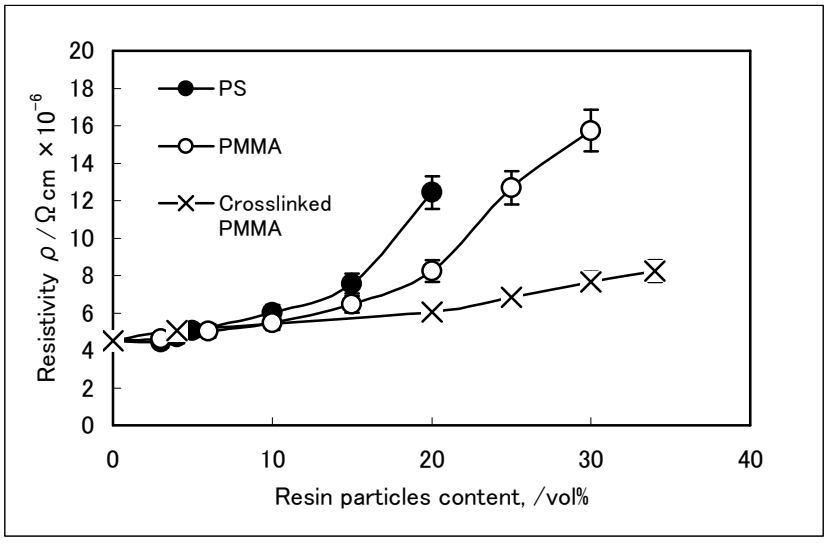


Fig. 2-9. Relationship between the volume content of PS, PMMA and cross-linked PMMA resin particles and electrical resistivity of the sintered body of paste.

2.3.6. プラスチックスへの接着性

銀焼結をベースとする接合法にとって、プラスチックスは接合が困難な材料である。そこで、LED ダイボンディングの際にダイアタッチ材が接触する可能性のあるプラスチック材料として、ガラスエポキシ絶縁基板とソルダーレジストをサンプルに選び、LED ダイボンディングにより接合性を評価した。

樹脂粒子は、前章で最も接着剤成分として好ましいと判断された架橋 PMMA 粒子を採用した。ガラスエポキシ基板は、LED パッケージングに用いられる白色高反射基板ガラスエポキシ CS-3965V の銅張りをケミカルエッチングにより除いて用いた。ソルダーレジスト UVR-150G R60 を FR-4 汎用銅張ガラスエポキシ基板上へ 30μm 厚となるようコーティングし、UV 硬化した後に使用した。架橋 PMMA 粒子の添加量と各プラスチック部材への接合強度の関係を Fig. 2-10 に示す。尚、Fig. 2-10 中の A,B,C は、それぞれ下記の破壊モードを示す。

A;プラスチック被接合体と銀焼結膜との界面剥離

B;A と C の混合

C;焼結膜の凝集破壊

2 つのプラスチック材料の接合性には大きな違いが認められる。ガラスエポキシ CS-3965V は、接着剤である架橋 PMMA 粒子の有無と関係なくほぼ一定の接合強度を示す。一方、ソルダーレジスト UVR-150G R60 は、接着剤である架橋 PMMA 粒子の増加とともに接合強度が向上している。これは、銀の焼結を阻害しない樹脂粒子の添加効果であり、25Vol%添加時には 10 倍以上に向上している。試験に於ける破壊モードは、2 つの被接合体で差は無く、架橋 PMMA 粒子の増加とともに A→B→C と変化した。破壊モードの推移から、架橋 PMMA 粒子の増加により接着性が改善されているものと判断できる。

ガラスエポキシ CS-3965V は、直径約 5μm の無数の窪みが存在するミクロ表面構造を有していた。それは銅ラミネートの際に粗化処理された銅箔表面構造が転写され

たものと推定される[6],[7]。また、試験後のガラスエポキシ CS-3965V のその窪みにはいくつかの銀焼結膜の切れ端が残留していた。これらの表面状態を Fig. 2-11 へ示す。即ち、ガラスエポキシ CS-3965V の樹脂粒子無しでの接合強度は、接着理論で言うところのアンカー効果で説明できる[8]。銀粒子はガラスエポキシ CS-3965V 表面の窪みへ入り込み焼結するため焼結膜の一部は CS3965V 表面に閉じ込められる。結果的に焼結膜の最表面は CS-3965 の窪みに引っ掛けられるため接合強度が発現する。

尚、マイクロポーラスな表面構造を有するアルミナセラミックスでも、同様に樹脂粒子無しで接合可能であることが確認できている。ただし、破壊モードが界面剥離を含むため信頼性が高い接合とは言いにくい。樹脂粒子の添加は、接合強度自体は改善しなかったが、破壊モードの観点から接合を改善したと言える。

一般に接着は、接着剤の濡れ性に支配される。従って、被接合体への濡れ性に優れた樹脂の粒子を使用することにより、より少ない樹脂粒子の添加で界面の接着が得られるものと推測できる。加えて表面実装部品のダイアタッチは、リフローはんだ熱に耐える必要がある。本報告で焦点を当てた低ガラス転移温度の熱可塑性樹脂は、リフロー炉中で再液状化し接着力を失う懸念がある。好ましくは熱硬化性樹脂の B ステージ化品、もしくは高融点結晶性エポキシ樹脂を使用した樹脂粒子が有望であろう。これらの樹脂粒子は焼結への阻害の少ない温度で溶融硬化するよう設計することができる。焼結温度をリフロー温度よりも高くする必要があるが、リフロー温度を超えるガラス転移温度、もしくは融点を有する熱可塑樹脂粒子を用いることが有望であることが、本研究から示唆された。

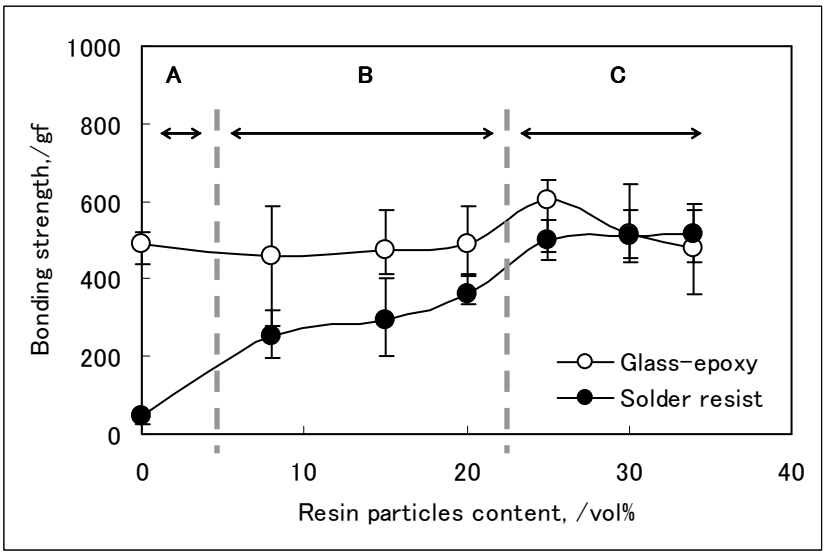
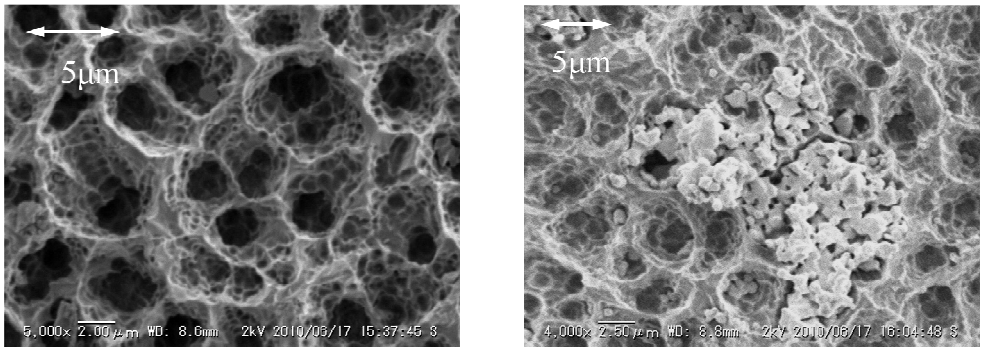


Fig. 2-10 Magnitude of adhesion between the paste containing cross-linked PMMA resin particles to plastic.



(a) (b)

Fig. 2-11 SEM images of surface dimples in CS3965V: (a) initial state and (b) fragment of the sintered layer without resin particles on CS3965V after die-shear testing.

2.4 結論

合成した架橋 PMMA 樹脂粒子の添加により、非金属に対するダイシェア強度を 10 倍以上に改善する事ができた。またその電気抵抗率は市販導電性接着剤（$5\times10^{-5}\Omega$ cm 以上）よりも一桁小さいレベル($5\sim8\times10^{-6}\Omega$ cm)であった。樹脂粒子の種類によっては添加によって大きく焼結体強度を低下させる傾向が見られ、低い T_g を持つ熱可塑性樹脂粒子と、焼成後も残存する熱硬化性樹脂粒子で顕著であった。熱硬化性樹脂が銀焼結膜中でのみ溶融する原理は不明ではあるが、コンセプト通り、銀の焼結がある程度進行した後に溶融、浸透するタイプが適していた。

高い T_g を持つ熱可塑性樹脂粒子(PMMA)も比較的良い傾向は示したが、融点を越える温度で再溶融してしまう熱可塑性の特徴からすると、信頼性の点で懸念がある。また結合力の高いシロキサン結合品や架橋密度の高い PMMA 樹脂粒子では、ペースト焼成後にも残存したため、結合力の低い熱硬化性樹脂粒子で、架橋密度を調整して焼成中に溶融させる事で、焼結体の強度低下を抑えて接着性を付与する事ができる。

この新しい高導電性接着剤は、市販導電性接着剤よりも低い電気抵抗値を有しており、照明用 LED に代表されるパワー半導体分野のダイアタッチ接着剤として極めて有望である。さらにこの導電性接着剤は、既存の LED 製造設備を全く変更することなく LED 性能を向上させることができる。従って、このダイボンディング方法は、ダイアッタッチ材料分野において、高温鉛はんだを置き換える有力な手法となり得る。

また、プラスチック絶縁基板へ直接印刷することによる、パターン形成への利用も期待できる。サブトラクト法に代表される銅エッチングに比較し大幅な省資源化が可能となるだろう。

参考文献

[1] 本舘淳哉, “車載への適用が進む高輝度 LED ランプ,” 東芝レビュー **65** (2010) 35-38.

[2] K. Suganuma, K. S. Kim, D. S. Kim, “Conductive Paste,” JP. Patent 2009-170277A, Jul. 30, 2009.

[3] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, “Die Bonding for a Nitride Light-Emitting Diode by Low-Temperature Sintering of Micrometer Size Silver Particles,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **33** (2010) 801-808.

[4] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, “New Silver Paste for Die-Attaching Ceramic Light-Emitting Diode Packages,” IEEE. T. Compon. Pack. T. **1** (2011) 653-659.

[5] 金森正芳, 今井貞人, “照明用白色 LED の高出力化技術とその応用,” 照明学会第 39 回全国大会 **S-21** (2006) 303.

[6] B.J. Love, and P.F. Packman, “The contributions of morphological and surface chemical modifications to the elevated-temperature ageing of copper-epoxy interfaces,” J. Mater. Sci. 33 (1998) 1359-1367.

[7] 二宗啓介, “黒化処理代替積層用前処理プロセスの技術概要と動向,” 表面技術 **59** (2008) 579-583.

[8] A. N. Gent, C. W. Lin, “Model Studies of the Effect of Surface Roughness and Mechanical Interlocking on Adhesion,” J. Adhesion **32** (1990) 113-125.

第 3 章

銀を用いた電極直接接合の
接合最適化と熱特性評価

3.1 緒言

近年のはんだ鉛フリー化に伴って、電子部品のアッセンブリ技術の中で高温はんだの代替手法が強く求められている[1]。接合材は熱によるダメージを避けるため、低温処理が望まれ、環境影響を小さくせねばならず、またリフロー処理やパワーデバイス動作の高温にも耐えねばならない。その用途を拡大しつつある Light Emitting Diode(LED)や Laser Diode(LD)に用いられるダイアタッチ材料は、劣化による発光効率低下を防止するため、熱だけではなく半導体からの高出力光線に対しても強い耐久力が必要とされている。特にその高い発光効率のため、電球や蛍光灯等の現行照明の置き換えを期待されているパワーLED に適したダイアタッチ材料の開発は急務である。要求される特性としては、低電気抵抗率、低熱抵抗率、高耐熱性、高耐光性、高光線反射率もしくは透過率と非常に多く、それらを全て兼ね備えねばならない。

Kuramoto らは、ダイアタッチ材料として、光線反射率、熱抵抗率、電気抵抗率がいずれも金属中最良である銀に着目し、耐熱性と耐光性の観点から金属固相焼結接合を検討した。ミクロンサイズの銀粒子は、200℃より空気中の酸素を顕著に吸収する事で、ポーラス構造の焼結膜を形成し、導電性と放熱性に優れる LED ダイアタッチとして利用できる事を報告した[2],[3]。また、LED ダイスとガラス基板に数ミクロン厚の Agコーディングを施したものは、Ag 膜同士が無加圧下でさえ、大気雰囲気 200℃においてダイレクトに接合した[4]。この手法を以下、「銀ダイレクト接合」と呼ぶ。

銀ダイレクト接合は、焼成雰囲気中の酸素濃度、試料の表面粗さによって接合強度が影響される事がわかった。そこで、この銀ダイレクト接合について、接合に影響を与える因子のさらなる抽出を行い、接合原理についても考察を行う事で、安定して高信頼性な接合を得る事を目標とした。また、銀ダイレクト接合を用いた LED の耐熱特性、熱抵抗に関しても評価を行い、焼結を原理とするため接合温度を越える温度にも耐え、かつ低熱抵抗を有しており、現行金属接合に比べて LED の寿命を改善できる事を立証する。

3.2 実験方法

3.2.1 LED ダイスと実装基板の構造

LED ダイスは、600μm角、厚さ 120μmであり、サファイヤ基板上に InGaN を含む半導体層を MOCVD 法により形成し、P、Nパッド電極を上部に形成した。サファイヤ基板の底面には、スパッタ法により 2μm厚の銀のコーティングを施した。銀層がサファイヤ基板から剥がれやすいため、銀層とサファイヤ基板との間に 0.035μm厚みのチタン層をスパッタによって挟んだ。この LED の発光ピーク波長は、マルチチャンネルフォトディテクターで測定した結果 460nm であり、青色発光半導体素子である。

実装基板は、市販のスライドガラス(AS ONE corporation, Osaka, Japan)の片面へ、スパッタを用いてダイス側銀層と同様に、0.035μm厚みのチタン層と 2μm厚みの銀層をコーティングしたものを用いた。ダイス裏面とスライドガラス上の銀層の表面粗さ(Ra)は、いずれも約 0.11μmであった。

3.2.2 銀ダイレクトボンディング法

実装基板上の銀表面へ、ダイス裏面を十分コーティングできる量の有機溶剤 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール(Wako, Osaka, Japan 以降「2E13HD」と呼ぶ)をピン転写により塗布した。次に、2E13HD の液滴上へ、エアーピンセットを用いて LED ダイスをマウントした。焼成前の模式図を Fig. 3-1 に示す。この LED ダイスをマウントした実装基板を、オーブン(Espec, Osaka, Japan)にて、無加圧、大気中で加熱した。まず、室温から 120℃まで昇温し、有機溶剤を 10 分で穏やかに揮発させ、その後任意の温度に昇温し、2 時間の焼成を行った。

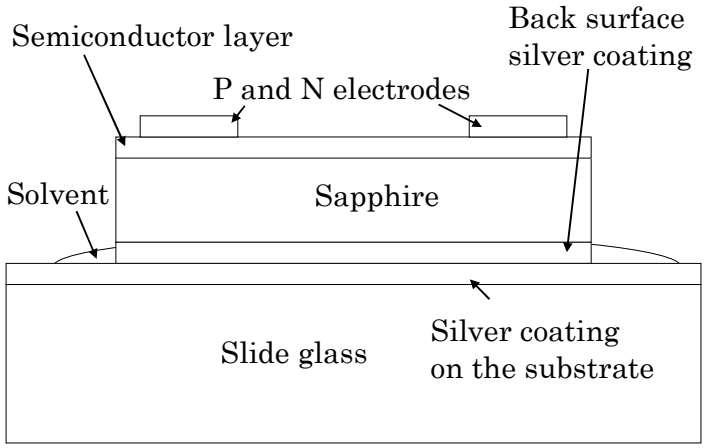


Fig. 3-1 Schematic illustration of an LED die mounted on a slide glass by the silver direct bonding method.

3.2.3 接合強度測定法

接合強度は、全てダイシェア強度値を用いた。ダイシェア強度は、Dage4000 マルチボンドテスター(Dage Precision Industries LTD., Aylesbury, UK)を使用し MIL-STD883 に準拠し測定した。

3.2.4 過渡熱抵抗測定法

過度熱抵抗測定法は、ダイオード類の forward voltage(V_f)に温度依存性が存在することを利用し、V_f 値より LED ジャンクション温度(T_j)を測定することを原理としている[5]。以下の手順により測定を行った。

①LED を加熱し、各温度での V_f を、LED からの発熱の影響を受けない程度の短いパルス電流で測定することにより、T_j-V_f 特性を求める。

②LED へ室温で所定パルス幅(t)の通電(A)を行い、各(t)のパルス通電直後の LED の V_f 値を測定する。

③LED の T_j-V_f 特性より、そのパルス通電時の ΔT_j を求める。

④ΔT_j を投入電力($W=A \times V_f$)で割った値が、そのパルス幅(t)における過渡熱抵抗

(R_{th})である。

パルス幅(t)を長くとることにより、電力量が増加するため LED よりの発熱量も増加する。従って、R_{th} は上昇し、その上昇度合いは、LED パッケージ内の放熱経路における各部材の熱抵抗に依存している。LED パッケージ全体の熱抵抗は、放熱経路上の部材が直列接続している場合、式(3-1)に示す各部材の熱抵抗成分の和で表すことができる。LED パッケージ内の部材変更により、過度熱抵抗(R_{th})が変化し始めるパルス通電時間(t)の熱抵抗成分を、ジャンクションからその部材までの熱抵抗と見なすことができる。

$$R_{th\ \text{LED パッケージ}} = R_{th\ \text{LED ダイス}} + R_{th\ \text{ダイアタッチ材料}} + R_{th\ \text{内部リード材料}} + R_{th\ \text{外部リード材料}} \quad (3\text{-}1)$$

3.3 結果および考察

3.3.1 ダイス汚染影響

無加圧下での固相金属同士の接合のため、表面の清浄さは影響大きいと考えられる。通常の LED 製造工程においては、ダイボンドフィルムと呼ばれる表面だけに粘着層を持つフィルムを用いて、小さい LED ダイスの裏面を粘着層に固定する事で一度に多くの LED ダイスを取り扱う。このため、粘着層の成分が LED ダイス裏面の銀層の表面を汚染する可能性がある。

そこで、ダイボンドフィルム上に銀層を固定し 1 年保管したダイス(a)と、ダイス(a)をアセトン中にて、超音波を 5 分加え洗浄したダイス(b)と、銀層を上にして1年保管し、ダイボンド直前に銀層をダイボンドフィルム上に固定したダイス(c)を用意した。3 種類のダイスを 200℃で接合し、ダイシェア強度で比較した。結果を Fig. 3-2 に示す。ダイボンドフィルムの粘着層に 1 年間銀層を固定して保管した(a)のダイシェア強度は、固定せずに保管した(c)に対して著しく劣っていた。アセトンによる洗浄を行った(b)のダイシェア強度は(a)より優れていたが、(c)よりは劣っていた。全ダイスの銀層の表面粗さ(Ra)は、いずれも約 0.11 μ mであった。

ダイボンドフィルムの接着剤残渣が、一般的な実装手法においても影響を与える事が知られている[6]。 おそらく、粘着層表面の有機成分が長期保管によって銀層表面に付着し、接合を阻害したと考えられる。LED ダイス(b)の洗浄については、アセトンは有機物を溶解するため、有機成分が除去されて、接合力が増加したと考えられる。このことから銀ダイレクト接合に用いるダイスの運用方法としては、ダイボンド前までは銀層をダイボンドフィルムの粘着層に固定せずに保管する事で強固な接合を得る事ができることが明らかとなった。

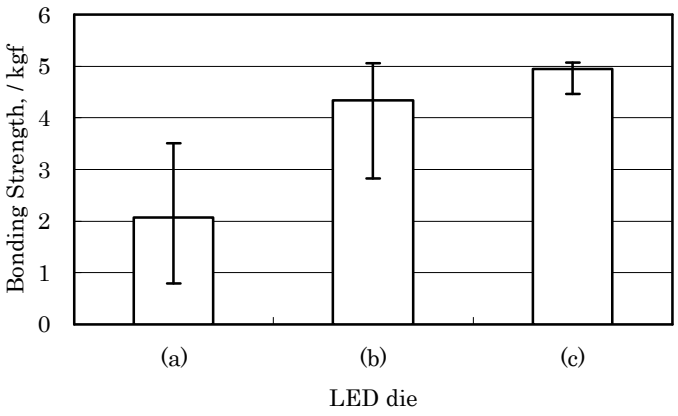


Fig. 3-2. LED dies kept on die-bonding film for 1 year with the silver layer attached on the adhesive layer were used at (a), and LED dies used at (a) were also used at (b), but ultrasonic rinse in acetone for 5 min was carried out before bonding, and LED dies kept on die-bonding film for 1 year on the adhesive layer with the silver layer up at (c).

3.3.2 熱履歴影響

LED に用いられるダイスやパッケージは、ダイボンドに至るまで様々な工程を経る。LED 品種によって通る工程が決められ、工程の種類は様々である。このため、ダイボンドに至るまでの熱履歴もまた様々である。そこで、熱履歴が接合力に与える影響を調査した。

銀膜のコーティング後、120℃以下の温度の工程のみを経たスライドガラス基板とLEDダイスを用意し、一部に250℃にて大気圧下大気中で2時間アニール処理を行った。その後、アニール処理を行ったスライドガラスもしくはダイスと、未処理のものを含む、4種類の組み合わせで 200℃にて接合を行い、ダイシェア強度で比較した。結果をFig. 3-3 に示す。

アニールされたダイス、もしくは基板を含むものは、著しいダイシェア強度の低下が見られた。基板、ダイスどちらをアニールしても同程度低下していた。基板とダイスの両方にアニール処理を加えたものについては、接合しなかった。Kuramoto らの以前の報告[4]にて、アニールによって銀コーティング層表面の銀粒子のサイズが大きくなる事が確認されている。表面銀粒子の成長が、銀ダイレクト接合の駆動力の一部を担っている可能性がある。銀ダイレクト接合に用いる部材の運用方法としては、ダイス、パッケージのいずれも、ダイボンド前の過剰な加熱を避ける事が望ましい。

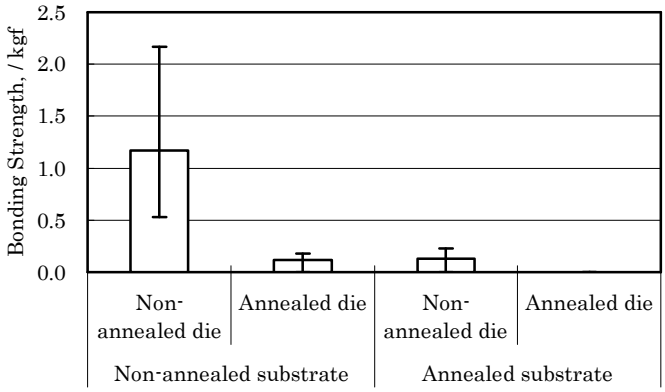


Fig. 3-3 Bonding strengths of four combinations containing the annealed or non-annealed slide glass substrate or LED die.

3.3.3 使用溶剤の効果

ダイスマウント後のパッケージを運ぶ時にダイスが動くのを防ぐため、溶剤の表面張力でダイスを保持しておくのが望ましい。この接合手法に適している溶剤の選定を

行った。様々な溶剤で 200℃にて接合し、ダイシェア強度で比較した。Table 3-1 に検討した溶剤の特性とダイシェア強度を示す。また、各溶剤の沸点と還元性をダイシェア強度と比較した。結果を Fig. 3-4 に示す。

ダイシェア強度は、150℃～250℃の沸点を持つものが高い接合力を示し、還元性を持つ溶剤のみが 3kgf を越えた。最も接合力が高かったのは、沸点 243℃である 2E13HD であった。エーテルであるジエチレングリコールジブチルエーテル(以下、DGDBE と呼ぶ)は、ポリオールであるジエチレングリコール(以下、DEG と呼ぶ)のアルコール性ヒドロキシル基を化学装飾で無くしたものであるが、著しく接合力低下している。沸点も大きく差がない事から、ヒドロキシル基の還元性が接合力に寄与していると思われる。

また、同等の沸点を有する 2E13HD と DEG については、二級アルコール構造を持つ 2E13HD を用いた接合力が一級アルコール構造である DEG より高い。二級アルコールは一級アルコールより酸化されやすい[7]。 還元力が接合に影響した可能性がある。酸やエステルやアミドは、タイプが違うにも関わらず、沸点と還元性の影響に準じていた。タイプの違いは、沸点と還元性に比べて影響は小さいと思われる。

次にダイシェア強度の高かった 2E13HD に LED ダイスを 5 分浸漬し、その後還元性を持たず、ダイシェア強度の低かった DGDBE を用いて、200℃にて接合し、ダイシェア強度を測定し、それぞれの溶剤を単独で用いた場合と比較した。結果を Fig. 3-5 に示す。DGDBE 単独と比較し、2E13HD に浸漬したものはダイシェア強度が高くなった。

さらに、量産時の運搬の点で現実的ではないが、溶剤を用いずにダイボンドし、2E13HD を用いた場合と、焼成温度 250℃にてダイシェア強度で比較を行った。結果を Fig. 3-6 に示す。2E13HD は、溶剤なしに比べて 1.6 倍のダイシェア強度であった。

銀は大気中で自発的に硫化される事が知られている[8]。これらの事から、銀層表面に大気中で自然に薄く形成される硫化銀層を、還元性溶剤が除去する事で、強固な接合を形成していると考えられる。溶剤沸点については、溶剤沸点が焼成温度より低すぎると、焼結前に早々に揮発してしまい、接合開始前に銀表面に硫化銀層ができ

ることで、接合力が低くなる。また溶剤沸点が焼成温度より高すぎると、焼成中の溶剤揮発が遅れ、接合が未完了な状態で焼成が終わってしまい、接合力が低くなる。焼成温度に近い沸点を持つ還元性溶剤を用いる事が、銀ダイレクト接合においては重要である。

Table 3-1 Solvent list

Name of solvent	Boiling point (°C)	Reducibility	Type	Alcohol structure	Die-shear strength (kgf)
1-butanol	118	Yes	Polyor	Primary	1.1
1-hexanol	157				0.3
2-Ethylbutanoic acid	190		Acid		2.1
ethylene glycol	197		Polyor	Primary	2.1
2-Ethyl-1,3-hexanediol	243			Secondary	3.6
diethylene glycol	245			Primary	2.2
glycerine	290			Secondary	0.6
Ethyl propionate	99	No	Ester		1.2
N,N-dimethylformamide	153		Amide		1.9
Acetic acid 2-ethylhexyl ester	199		Ester		1.9
diethylene glycol dibutyl ether	255		Ether		0.2

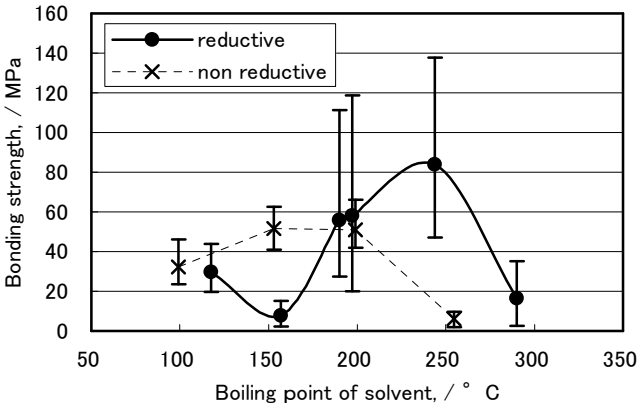


Fig. 3-4 Bonding strengths of LED dies bonded by the use of solvents having each boiling point and reducibility.

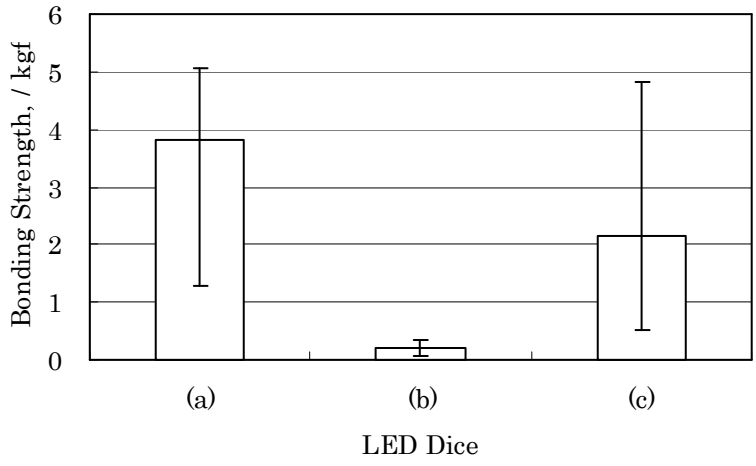


Fig. 3-5 Bonding strengths of each LED die. The solvent used for bonding is (a) 2E13HD, or (b) (c) DGDBE. LED die (c) was rinsed with 2E13HD before bonding.

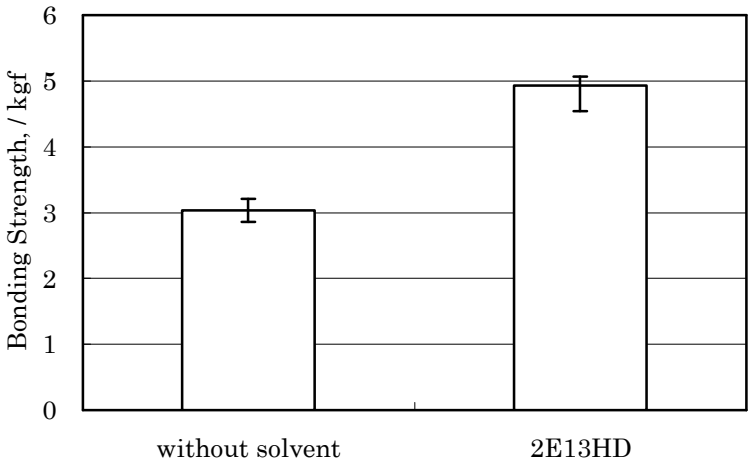


Fig. 3-6 Bonding strengths of LED dies bonded without solvent and with 2E13HD.

3.3.4 酸素濃度影響メカニズム

Kuramoto らは [4]、銀ダイレクト接合のダイシェア強度は、焼成雰囲気中の酸素濃度が高いほど強固になる事を報告した。そこで 250℃焼成時の酸素濃度を振ったサンプルについて断面 SEM を撮影し、どのような挙動がダイシェア強度に影響を与えているのか調べた。結果を Fig. 3-7 に示す。焼成雰囲気中の酸素濃度が上がるに連れて、銀の表面が波打っており、その結果として接合面積が増加している事がわかった。さらに、酸素濃度 20%(大気雰囲気)においては、接合界面の銀結晶粒が周辺に比べてかなり粗大化しており、つまり異常成長を起こしている事がわかった。

銀の表面自己拡散の距離は、酸素によって増加する事が知られている[9]。酸素によって表面拡散が加速された銀表面が波打ち、それによって無加圧では接触していなかった銀結晶粒同士が接触、接合する。そして接合面積が増加する事でダイシェア強度が向上したと考えられる。また、接合界面の銀結晶粒の異常成長が、さらなる接合面積増大を引き起こし、ダイシェア強度がさらに向上していると考えられる。

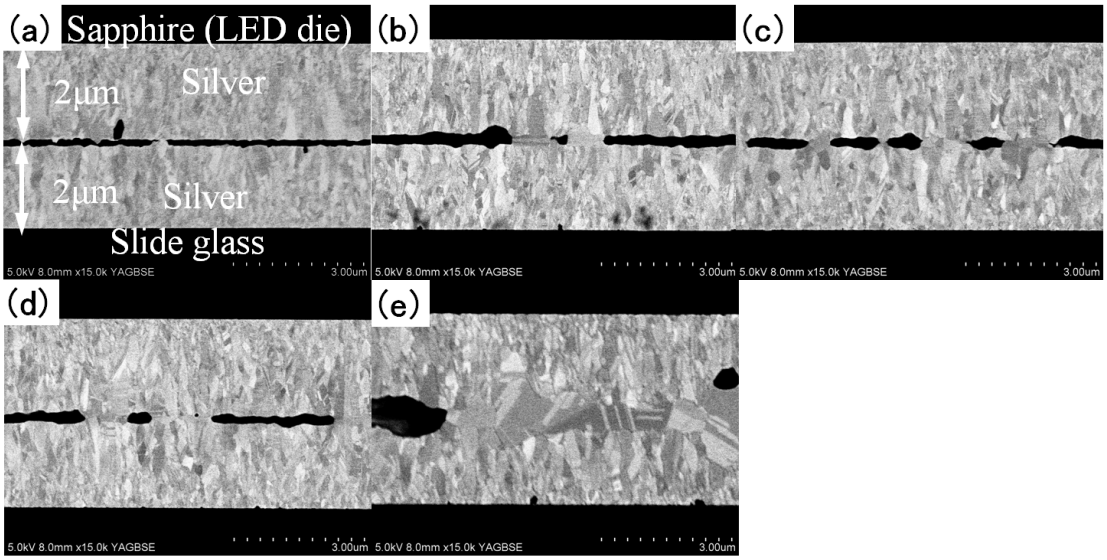


Fig. 3-7 Cross-section SEM images of specimens bonded at 250℃. Oxygen concentration of sintering atmosphere is (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 2%, and (e) 20% (in air).

3.3.5 焼成温度の初期接合力と耐熱特性への影響

銀ダイレクト接合の焼成温度について、Kuramoto らは[4]、240℃までは温度上昇に従って接合強度が上がる事を報告した。そこで、240℃以上で焼成した際のダイシェア強度を調べた。結果を Fig. 3-8 に示す。

焼成温度が 240℃を超えると、接合力が焼成温度上昇に従い徐々に低下する事がわかった。240℃と 300℃で焼成したサンプルの断面 SEM を Fig. 3-9 に示す。240℃で接合した試料のダイボンディング部分にはほとんどボイドが存在していない[Fig. 3-9(a)]。300℃で接合した試料のダイボンディング部分では、ミクロンサイズの巨大なボイドが銀/サファイヤ界面と銀/スライドガラスの界面に存在していたが、接合界面にはほとんどボイドが存在していない[Fig. 3-9(b)]。また、300℃で接合した試料の銀/スライドガス界面にある巨大ボイドは、ダイスの下だけに存在し、ダイスのない部分では見られなかった[Fig. 3-9(c)]。さらには、大気雰囲気 250℃で焼成した試料[Fig. 3-7(e)]とは対照的に、300℃で接合した試料のダイボンディング部分[Fig. 3-9(b)]では、

接合界面にはボイドはほとんどなかった。ダイシェアの破壊モードについては、200℃では接合面での破壊がほとんどだったが、240℃ではガラスやサファイヤ等の母材破壊がほとんどとなり、300℃ではサファイヤ/銀層や銀層/ガラス界面の破壊がほとんどであった。巨大ボイドが 240℃以上での接合力低下の原因であるのは明らかである。

これらの事から、Fig. 3-7(e)の接合界面に見られるような巨大ボイドは、300℃での焼成中に銀結晶粒界を通って基板との界面に空孔が集積して形成された可能性があるが、この巨大ボイドのために銀とサファイヤやガラスとの接触面積が減少しており、ダイシェア強度低下に繋がっているのは明らかだった。

240℃で接合し、ほとんどボイドのない試料については、ボイドが拡散によって消失したと考えられる。サファイアウェハーの接合時に取り込まれたボイドが、熱処理による拡散で消失した例が報告されている[10]。ボイドは 240℃においては空孔として分散している。

次に、200℃～260℃で接合したサンプルについて耐熱試験を行い、試験前後のダイシェア強度維持率を測定した。耐熱試験は、オーブンにて大気雰囲気 350℃-2 時間で行った。結果を Fig. 3-10 に示す。240℃で接合したサンプルが、最も高いダイシェア強度維持率を示した。

240℃で接合した試料の断面 SEM[Fig. 3-9(a)]においては、ほとんどボイドが見られなかった。初期のボイドが少ない事で、加熱によるボイドの上下方向への拡散が発生しても、ダイシェア強度の低下が小さかったと考えられる。また 240℃で接合した試料は、耐熱試験後でも 3kgf のダイシェア強度を有しており、LED の接合力としては十分高かった。

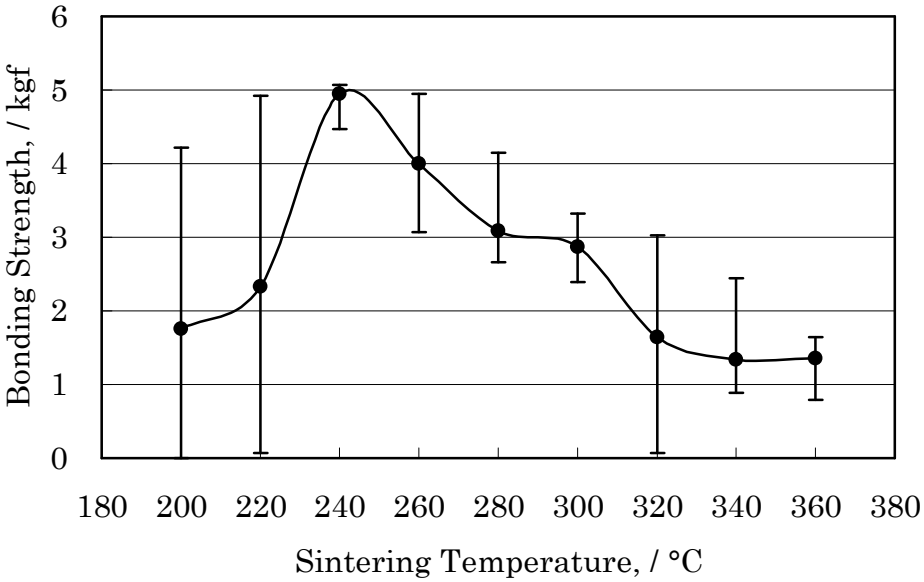


Fig. 3-8 Bonding strengths of LED dies sintered at each temperature for 2 h.

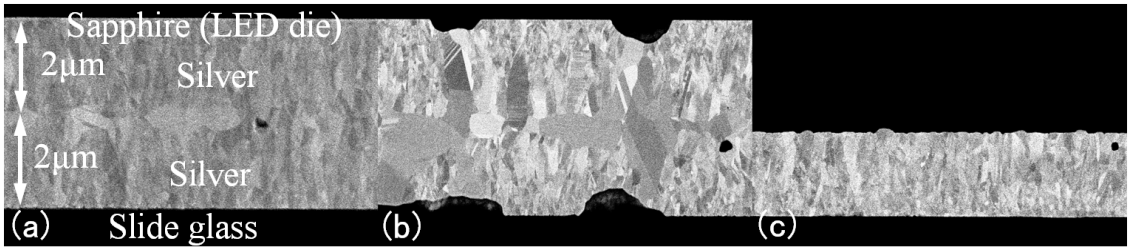


Fig. 3-9 Cross-Section SEM images of specimens bonded at 240 ° C or 300 ° C: (a) Die-bonding area of specimen bonded at 240 ° C. (b) 300 ° C. (c) Out of die-bonding area where only mounting board exists of specimen bonded at 300 ° C.

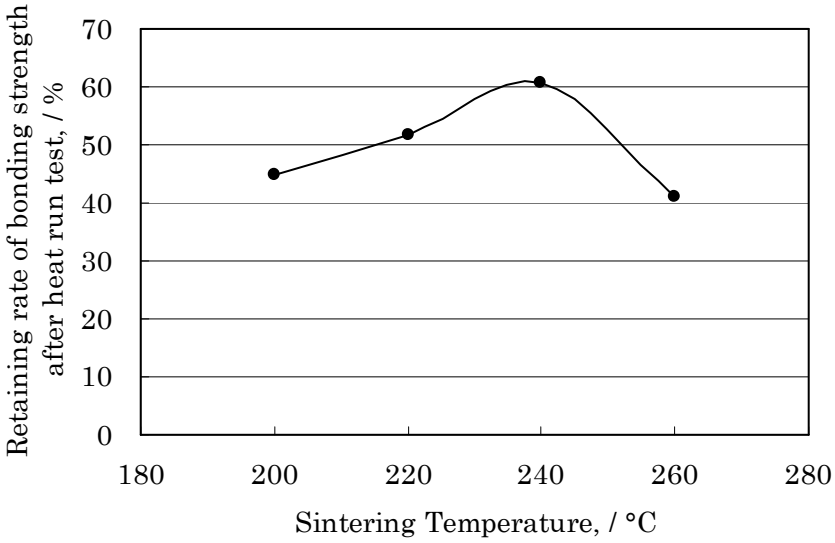


Fig. 3-10 Retaining rates of bonding strengths after heat run test of specimens bonded at each temperature.

3.3.6 接合手法の過渡熱抵抗への影響

スライドガラスへの銀コーティング膜を、フォトリソグラフィーを用いて配線基板上にパターニング形成し、ガラスをダイシングブレードで切る事で過渡熱抵抗評価用のパッケージを作製した。パッケージ中央の銀層上にLEDダイスを240℃で銀ダイレクト接合し、ワイヤーボンディングを行った。完成後のパッケージの外観を Fig. 3-11 に示す。また比較用として、サファイヤ裏面の銀コーティング層を融点約280℃のAuSn合金層に変えたダイスを、フラックスを用いて融点付近のリフロー炉によって同パッケージへ接合し、ワイヤーボンディングを施したパッケージを作成した。AuSn 合金層の厚みは約 4μmであり、銀ダイレクト接合とほぼ同等である。2 種類のパッケージをガラス繊維の布にエポキシ樹脂を含浸、硬化させて作る回路付きガラスエポキシ基板へ実装し、過渡熱抵抗を比較した。これらの結果を Fig. 3-12 へ示す。

パルス電圧印加時間 0.01s あたりから Rth のカーブが枝分かれしており、銀ダイレクト接合はパルス電圧印加時間 0.01s 以上では AuSn 共晶接合に比べ低い値となっ

ていた。この事から 0.01s 付近が LED のダイボンド部材の過渡熱抵抗に相当し、銀ダイレクト接合は、AuSn 共晶接合よりも熱抵抗の点で優れているとみなす事ができる。Ag の熱伝導率は Au や Sn より高い[11]。熱伝導率の差によって過渡熱抵抗に差が出たと考えられる。

熱抵抗が高いという事は、所定の投入電力にて LED のジャンクション温度が高いという事を示す。LED 内のジャンクションにおける非発光再結合の原因となる欠陥の数は、温度と共に増加する事が報告されている[12]。そして光出力はジャンクション温度の上昇によって低下する[13]。このため LED のジャンクション温度は信頼性と耐久性に極めて大きく影響する[14]。本接合は、これまでの金属接合よりもさらに熱抵抗を下げられるため、ジャンクション温度を下げて用いる場合は LED の寿命改善が見込まれ、投入電力を上げてジャンクション温度を合わせた場合には LED をより高出力にする事ができ、これからの LED の発展において重要な役割を担う事が期待される。

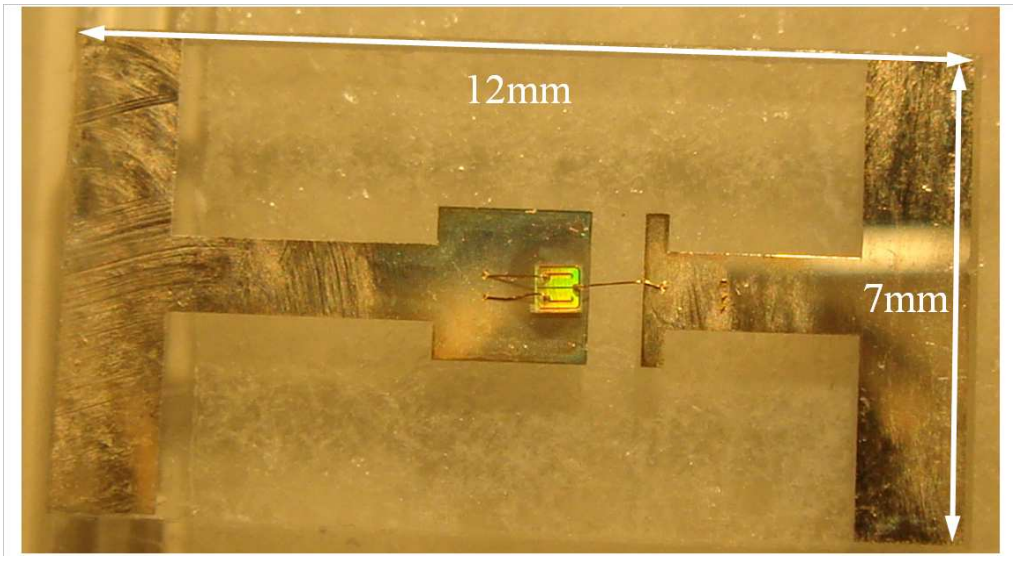


Fig. 3-11 Appearance of packaging used for evaluating transient thermal resistance.

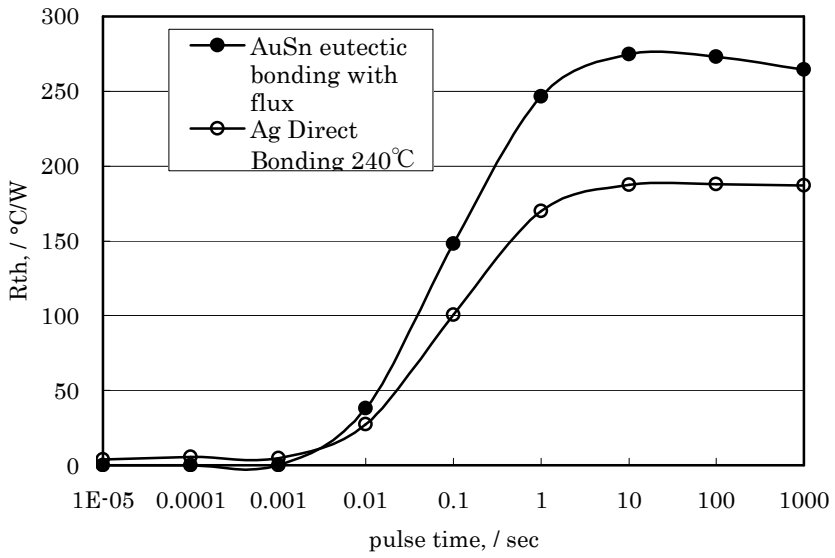


Fig. 3-12 Rth (transient thermal resistances) of LED package using each bonding technique.

3.4 結論

本章では、まず銀ダイレクト接合に影響を与える因子の抽出を実施した。接合用の銀層は、熱履歴や汚染により接合が劣化する事がわかった。また仮止め溶剤は、還元性を持ち、焼成温度付近の沸点を持つものが最適であった。接合温度については、高すぎると銀層と基板の界面に巨大なボイドが形成され、ダイシェア強度を低下させるため、最適範囲が存在する事がわかった。さらに、酸素濃度が上昇すると、接合面積が拡大する。銀層の表面は粗大結晶粒成長を起こし、接合面積が拡大する。銀結晶粒異常成長には、酸素濃度 20%(大気雰囲気)が最適である。

つまりは、接合用の銀電極形成後のチップは、ダイボンド前まではダイボンドフィルムの粘着層に銀層を固定せずに保管する事で汚染を対策し、沸点が焼結温度に近い還元性溶剤を仮止め材として使用し、大気雰囲気 240℃-2 時間で接合させる事で、安定して高信頼性な接合を得る事ができる。

次に耐熱性の評価を実施し、接合温度(240℃)と AuSn 共晶の融点(280℃)を越える

温度(350℃)で 2 時間暴露した後も、LED 接合力としては十分な 3kgf 以上を有している事が確認できた。また熱抵抗についてもLEDの過渡熱抵抗測定を実施し、Ag ダイレクト接合の熱抵抗は、AuSn 共晶による接合に比べても低い事を立証した。耐熱性、放熱性共に既存の高信頼性な金属接合である AuSn 共晶を越える事がわかった。これは LED 寿命の改善、もしくは高出力化が可能である事を示す。

この低温無加圧銀ダイレクト接合によるダイボンディング法は、照明用途に用いられる高出力 LED に必要とされる、低熱抵抗かつ高耐熱な接合を実現する。この単純な手法は、現行、もしくは、将来のハイパワー電子部品における熱や電気特性に関する需要にも、幅広く適用できる可能性がある。

参考文献

[1] K. Suganuma, S. J. Kim, K. S. Kim, "High-Temperature Lead-Free Solders: Properties and Possibilities," JOM **61** (2009) 64-71.

[2] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, "Die Bonding for a Nitride Light-Emitting Diode by Low-Temperature Sintering of Micrometer Size Silver Particles," IEEE. T. Compon. Pack. T. **33** (2010) 801-808.

[3] M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, "New Silver Paste for Die-Attaching Ceramic Light-Emitting Diode Packages," IEEE. T. Compon. Pack. T. **1** (2011) 653-659.

[4] M. Kuramoto, T. Kunimune, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, "Low-Temperature and Pressureless Ag-Ag Direct Bonding for Light Emitting Diode Die-Attachment," IEEE. T. Compon. Pack. T. **2** (2012) 548-552.

[5] O. Kückmann, "High power LED arrays Special requirements on packaging technology," Proc. of SPIE **6134** (2006) 613404.

[6] 河合紀安, 名児耶友宏, “QND用アセンブリテープ,” 日立化成テクニカルレポート **39** (2002) 17-20.

[7] M. H. Nantz, 最新有機合成法: 化学同人, (2009).

[8] 大西隆, 佐藤俊樹, 中井淳一, 田内裕基, 高木勝寿, 藤井秀夫, “銀薄膜の耐食性に及ぼす合金元素添加効果,” 神戸製鋼技報 **52** (2002) 17-22.

[9] G. E. Rhead, “Surface self-diffusion of silver in various atmospheres,” Acta Metall. Mater **13** (1965) 223-226.

[10] 杉山僚, 小田知弘, 阿部智之, 楠勲, “表面活性化手法による光学素子接合技術の開発,” JAERI-Conf **004** (2005) 126-128.

[11] 日本金属学会, 金属データブック: 丸善株式会社, (2000).

[12] S. L. Chuang, “Kinetic model for degradation of light-emitting diodes,” IEEE J. Quantum. Elect. **33** (1997) 970-979.

[13] J. Park, M. Shin, C. C. Lee, “Measurement of temperature profiles on visible light-emitting diodes by use of a nematic liquid crystal and an infrared laser,” Opt. Lett. **29** (2004) 2656-2658.

[14] R. V. Steele, “High-brightness LED market overview,” Proc. SPIE **4445** (2001) 1-4.

第 4 章

銀を用いた電極直接接合の
メカニズム調査と耐熱性の向上

4.1 緒言

高出力半導体素子は、発光ダイオード(LED)やハイパワーDC/DC、もしくは DC/AC 変換素子といった、環境負荷を小さくする用途のものが台頭してきている。こういったハイパワー用途では、接合材に優れた特性が要求される。例えば、高電気伝導、高熱伝導が必要であり、さらには高温駆動時においても従来の素子に比べて高い安定性が求められる。加えて、鉛のような有害物質の使用を避けるような、量産時の環境負荷が小さい手法が望ましい。事実、市場の照明器具はその発光効率の高さによって高出力 LED に置き換わってきており、そこでは AuSn 合金はんだや異方性導電性接着剤といった鉛フリーな工法が採用されている[1]。電気を光に変換する LED も含む、これらのパワー変換デバイスにおいては、熱、電気伝導に優れ、鉛を使わずに十分低い熱抵抗となる接合材が要求されている[2-4]。特に LED の製造工程においては、光反射のための白色樹脂が熱に敏感であり、300℃程度で容易に劣化するため、比較的低温な工程が必要となる[5]。故にパワーLED 用途においては、低温プロセスのできる優れた接合が切望されている。

Kuramoto らは、「Ag ダイレクト接合」、もしくは「ストレスマイグレーション接合(SMB)」と呼ぶ、Ag コート層間の無加圧下での固相接合を利用した、ユニークなダイボンド工法を報告した[6],[7]。最適化された SMB 工法では、無加圧大気中 240℃の適度な接合条件で、100MPa を越える強力な接合強度が得られる。SMB 工法においては、接合界面はバルク銀になっており、このため接合部分の熱伝導率は純銀(430W/mK)に相当し、一般的な AuSn 合金はんだと比較して高い[8]。耐熱性も一般的な他の手法より優れており、バルク銀の融点は 961.78℃である。これは電子デバイスに使われる接合材としては十分以上である。これらの Ag SMB 工法による優れた特性は、比較的低温で無荷重の接合条件で得られるが、Ag 膜内の熱機械的応力が接合に寄与する事で実現する[7]。これは、高い圧力下で、接合材の融点の半分以上となる高温が接合に必要な、拡散接合を含む固相接合とは対照的である[9],[10]。むしろ、既存の拡散接合とは、低い接合温度と低い、もしくは無加圧である点で異なる。

本章では、LED 用途における最適化を可能にするために、低温 Ag SMB の固有メカニズムを解明する。特に、ダイアタッチの熱抵抗が製品寿命に直結する高出力 LED に焦点を当てる。また、低い接合温度を維持する事は、LED の反射材として使われる樹脂材料の劣化を防ぐ事に関連する。高い耐熱性を有する高品質な接合を得るため、高い融点を有する Pt もしくは Ru を使ったバリアメタル層を Ag 層の下に導入する。ダイアタッチ界面のボイドや拡散についての詳細分析によって、バリアメタルが接合の耐熱性向上に寄与することを証明する。最適化された SMB 工法は、人類社会を支える近未来パワーエレクトニクスにおいて、優れた耐熱性を実現するための製作工程を確立する道を示すと期待される。

4.2 実験方法

4.2.1 LED ダイスと実装基板の構造

LED ダイスは厚さ 120μmであり、サファイヤ基板上に InGaN を含む半導体層を MOCVD 法により形成して作製した。半導体表面の P、N型部分にパッド電極を形成した。ウェハーは、最終的に外形 600μm角サイズにダイス化された。マルチチャンネルフォトディテクターで LED ダイスからの発光スペクトルを測定した結果、ピーク波長は 460nm であり、青色 LED であった。Ag SMB ダイボンド工法のため、サファイヤ基板の底面にはスパッタ法により表面に銀薄膜を有するメタルコーティングを施した。メタル層の剥がれ対策のため、Ag スパッタ層の下には Ti 接着層を導入した。

市販の 1mm 厚ソーダライムガラスを LED ダイボンド試験用の実装基板に用いた。外形は 76mm×26mm であり、ガラス基板表面には LED ダイス裏面同様にメタル層を形成した。また、接合層の高耐熱化のため、必要に応じてバリアメタル層を Ag 層と Ti 接着層の間に挟んだ(Fig. 4-1 参照)。Ag SMB 工法においては、両表面を銀膜でメタライズすることが適切であり、銀膜は膜中のカラム状マイクロ構造を制御するためスパッタで形成するのが望ましい[7]。

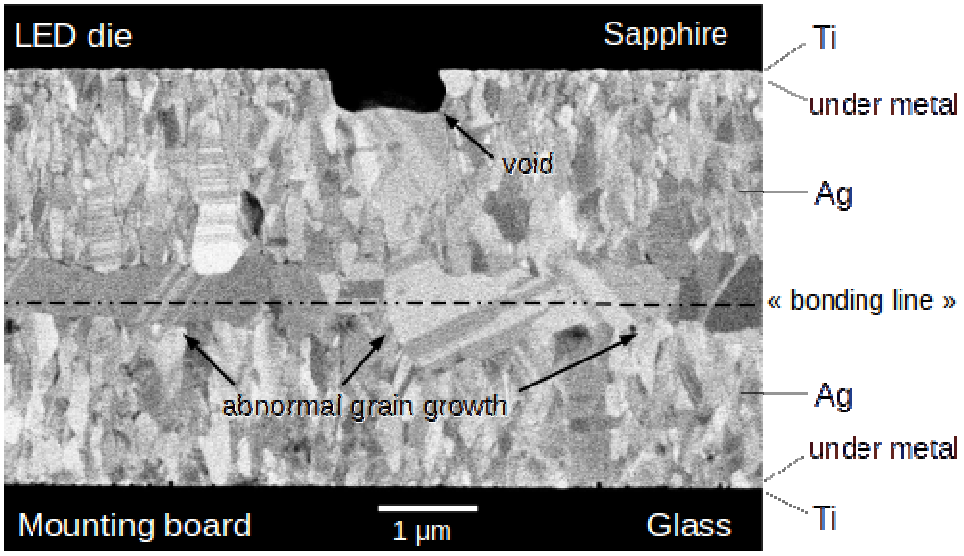


Fig. 4-1 A typical cross-sectional SEM image of the interface at directly-bonded Ag films found in an LED die attached on a glass mounting board.

4.2.2 銀ストレスマイグレーション接合(SMB)法

ピントランスファー法により、実装基板の銀コート層表面に 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール(Wako, Osaka, Japan)の液滴を配した。液滴のサイズは LED ダイス裏面を十分に覆う事ができるように調整した。バキュームピンセットを用いて、液滴上へ LED ダイスをマウントした。LED ダイスとガラス実装基板よりなる試料を、オーブン(Espec, Osaka, Japan)にて、無加圧下大気中で焼成を行った。まず室温から 120℃まで試料温度を昇温し、溶剤を完全揮発させるため 10 分保持した。この揮発用プリヒーティングの後、200℃以上の所定の温度まで昇温した。SMB ダイボンド法の焼成時間は、特に記載ない限り 2 時間を用いた。

LED ダイスとガラス基板間の接合強度は、Dage4000 マルチボンドテスター(Dage Precision Industries LTD., Aylesbury, UK)を使用し、接合試料のシェア強度を測定評価した。このダイシェア試験は、マイクロエレクトロニクスの標準手法である、MIL-STD883 に準拠した。

4.2.3 銀膜の特性評価

銀膜のマイクロ構造の制御は、Ag SMB ダイボンドにおいて重要な役割を果たすため、作製した膜の特性評価はプロセスの最適化のために重要である。ガラス基板上に成膜した銀膜の格子パラメーターとテクスチャー構造を確認するため、X線回折分析(XRD)を用いた。銀コートしたガラス試料は、回折計 RINT 2000(Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)のサンプルホルダーに合うように、実装基板から 10mm 角に切り出した。一般的な X 線源の Cu Kα マイクロ波ビームを使って、2θ/θ スキャン法にて回折プロファイルを記録、解析した。

成膜した銀膜の残留応力は、異種金属の層構造における応力解析に用いられるストーニーの式を用いて解析した。このため、400μm厚の面方位(100)を持つ 3 インチのシリコンウエハーに所定の条件でメタル層を成膜した。銀コーティングした表面の反り形状は、FLX-2320(KLA-Tencor, Kanagawa, Japan)によって光学的に測定し、膜内部の応力は、(100)シリコンウエハーの二次元弾性率である 180.5MPa を用い計算した。

4.3 結果および、考察

4.3.1. 銀ストレスマイグレーション接合と耐熱性

金属薄膜における「ストレスマイグレーション」と呼ばれる現象は、膜中の拡散による塑性変形を伴い、機械的応力によって発生する。[11-22]。熱的に活性化された際に、応力のかかった薄膜中の原子や空孔は内部応力を緩和するため容易に拡散し、ヒロックやウィスカなどの突起構造を表面に作り、あるいは内部ボイドを形成したりする。これらマイクロ構造変化はフィルム内応力によるものなので、内部応力が大きいほどより多くのヒロックやボイドが形成される。また、銀表面の酸化層は 190℃以上の温度で除去されるため、Ag SMB ダイボンド法では、特に銀薄膜におけるこの現象を利用している。酸化層がない場合、ストレスマイグレーションによるヒロックは結晶粒異常成長を起こし、銀膜間の固相接合を形成する[7]。この SMB のメカニズムは、ダイスと

基板間の全接触界面に渡ってほぼ完璧な接合を実現する。ウェハーの元来の反りや表面凹凸のため、無加圧の接合は難易度が高いが、SMB における銀ヒロックの成長が接合面間の空隙を埋める役割を担い、高い接合強度を得る事ができる。

接合した試料の断面 SEM 像を Fig. 4-1 に示しており、典型的な Ag SMB 金属層を明示している。銀膜間の接合界面に、ストレスマイグレーションによって成長した銀結晶粒が形成されている。メタル膜の基材からの剥がれを避けるため、薄い Ti 接着層が LED のサファイヤ基板裏面と、ガラス実装基板の両方の銀膜の下に成膜されている。高い耐熱性のためには、Fig. 4-1 に示すような完璧なマイクロ接合構造を高温時にも保持せねばならない。最終目標は、高融点な金属膜中の結晶粒をボイドレスで維持する事である。

前回の Ag SMB についての報告で、接合温度がボイド形成に影響する事がわかった[8]。240℃-2 時間の SMB 焼成条件ではボイドレスな接合(Fig. 4-2a)が得られたが、300℃-2 時間では銀膜中の基板との界面に巨大なボイドが形成された(Fig. 4-2b)。これら界面ボイドは破壊や剥離の原因となり、著しく接合強度を低下させる。ボイド成長を抑制し、ダイボンド構造の耐熱性を向上させるため、ボイド形成のメカニズムを理解する必要がある。

SMB 工法において、必要な膜内応力は元々の残留応力に加え、膜と基板間の熱膨張のミスマッチによってもたらされている。銀膜と基板の中間の熱膨張係数(CTE)を持つ金属膜(例えば Pt や Au)を間に挟む事は、膜内応力を緩和し、ストレスマイグレーションを沈静化すると思われる。故に、熱応力は銀膜下の成膜構成によって制御可能であり、SMB 工法におけるヒロックやボイド形成の頻度も同様である。故に、下地金属層の構成は、高温時の過剰なボイドの集積や形成を抑制し、高い耐熱性を実現する事に繋がる。

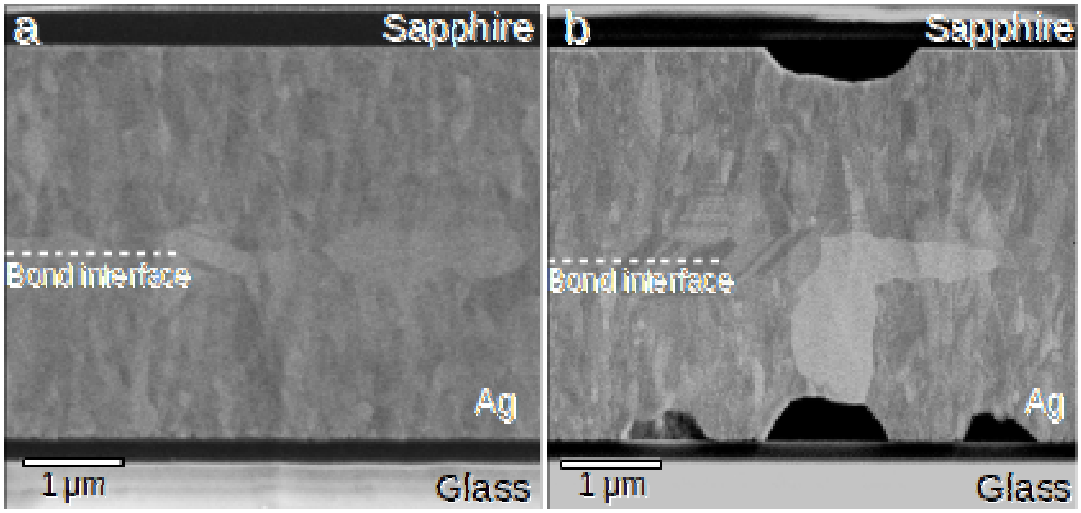


Fig. 4-2 Cross-section SEM images of specimens bonded at 240 ° C (a) or 300 ° C (b) for 2 hours. Both the die and mounting board have 35 nm thick Ti adhesive layer under the 2 μm thick Ag layer.

4.3.2 金属膜の成膜条件

SMB 工法による接合の品質に影響を与える因子を抽出するため、Table 4-1 にまとめたように、Ag SMB 工法の様々な条件を試した。スパッタリング工程の銀膜成膜速度を試料 A1 から A3 の間で 5 から 30nm/min まで変化させた。一方、銀膜の厚みを B1 から B3 の間で 0.25 から 5μmまで変化させた。また、SMB 工法中の熱応力分布を制御するため、C1 から C3 では銀膜の下に Au や Pt の金属膜を入れる事を試した（詳細は Table 4-1 参照）。これらの下地金属層は高温時の過剰な熱拡散を低減し、バリア層として機能する可能性があるが、ガラス基板への接合を維持するため、0.1μm厚の Ti 接着層は必要である。Table 4-1 の全条件で、LED ダイスの裏面メタライズ層は A2 と同じ構造を用いた。ダイシェア試験で測定した SMB 試料の接合強度も表に示した。明らかに、銀膜の成膜速度と厚みは接合強度に大きく影響する。成膜速度が速いほど、厚みが厚いほど、接合強度は強くなる。また、Au や Pt の下地金属層は、接合工程中の銀膜中熱応力を下げやすいため、接合強度を下げている。

Fig. 4-3 に Ag SMB ダイボンド工程前後での、実装基板の銀膜表面の SEM 像を示す。SMB 接合法における熱処理後の試料表面には、多数の突起構造やボイドが確認できる。こういった表面構造の頻度とサイズは、銀膜の厚みと下地層構造と相関があった。表面の突起やボイドの形成工程を確かめるため、Fig. 4-3b の試料を使って断面の EDX 分析を実施し、Fig. 4-4 に示した。Ag/Ti/ガラスと界面を横断して点分析と線分析を実施した結果、これらの層間での原子拡散はほとんど発生していない事がわかった。これにより、これらの突起やボイド構造はカーケンドール効果[23]のような、元素の拡散速度の違いによってもたらされたものではない事になる。これは、これらの表面構造が、熱機械的圧縮応力によって活性化された銀膜中での、ストレスマイグレーションによるものであるという事を示している。

実装基板上に成膜された銀膜層中の粒子配向を、XRD 解析によって測定した。試料の θ-2θ プロファイルは、(111)に高い回折ピーク強度を持つ、典型的な面心立方格子構造の銀多結晶構造であった。一般的にスパッタ薄膜は、最も表面エネルギーが小さくなるよう、原子が密に詰まった面が基板と平行になるように優先配向しやすい事が知られている[24]。fcc 構造の銀においては(111)面が最も低い表面エネルギーを有するため、我々の試料の銀表面が<111>方向に配向しているのは理にかなっている。(200)の回折ピーク強度と(111)の回折ピーク強度の比を比べてみた所、粒子配向と接合強度に相関性がある事がわかった(Fig. 4-5 参照)。概して、同じ条件で比較すると、(200)の回折ピーク強度比が高いほど接合強度は増加している。これは、(111)面より(200)面の方が銀中の結晶粒異常成長が起こりやすい事で説明できる[25]。

成膜した銀膜中の残留応力の影響を調べるため、3 インチシリコンウエハー上に成膜した銀膜の応力を測定した(Fig. 4-6 参照)。成膜後の銀膜の内部応力は厚みが厚いほど増加していた。この内部応力の傾向は、加熱処理後の銀膜表面の突起/ボイド構造の頻度とサイズによく一致している(Fig. 4-3 参照)。銀膜下への Pt 層の挿入は Fig. 4-6 に示す通り残留応力を減少させ、Fig. 4-3(b) (c)でも同じ傾向が見られる。

Table 4-1 Specimen types, processing conditions, and resulting bond strength.

Specimen type	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Under metal layer		-			Pt		Au	Pt	-
Ag film thickness (μm)		1.0		0.25	2.0	5.0		2.0	
Ag sputtering rate (Å/min)	52.8	114.4	312.4		114.4			114.4	
Bonding temperature (°C)		220			200			220	
Bond strength (MPa)	92	103	123	0	14	34	57	95	111

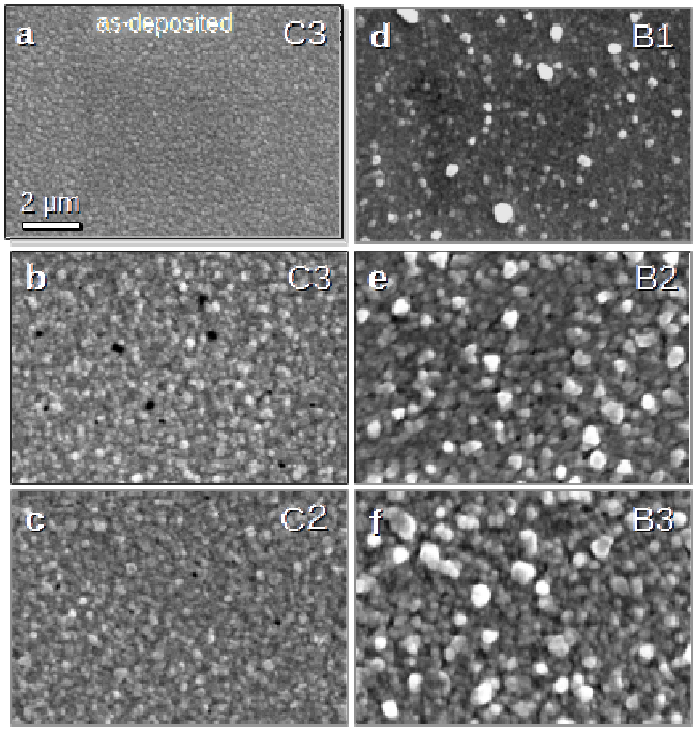


Fig. 4-3 Surface SEM images of the Ag films on the glass mounting boards with or without metal under layer, comparing those before and after the die-bonding process; (a) and (b) for C3 in Table 4-1, and (c) C2, (d) B1, (e) B2, and (f) B3.

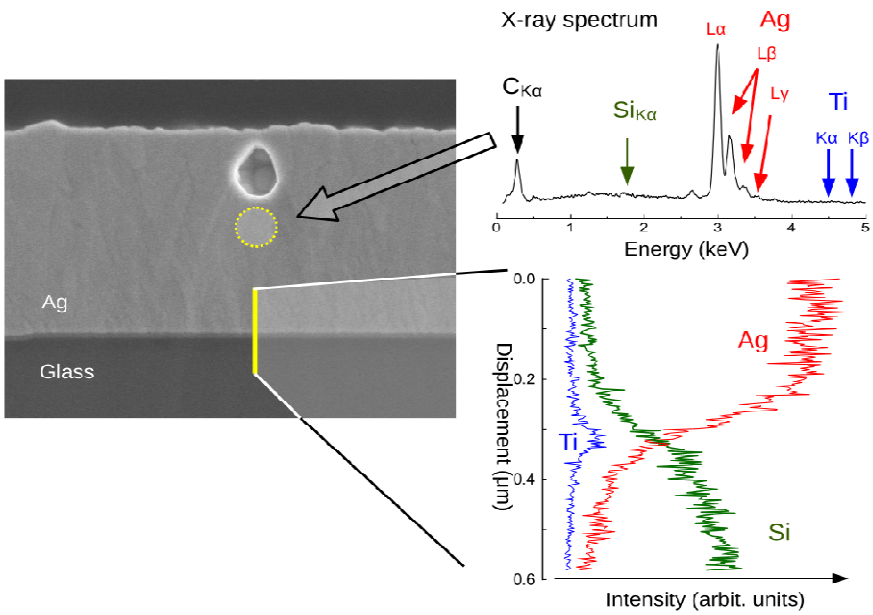


Fig. 4–4 Results of cross–section EDX analysis on the specimen shown in Fig. 4–3–c.

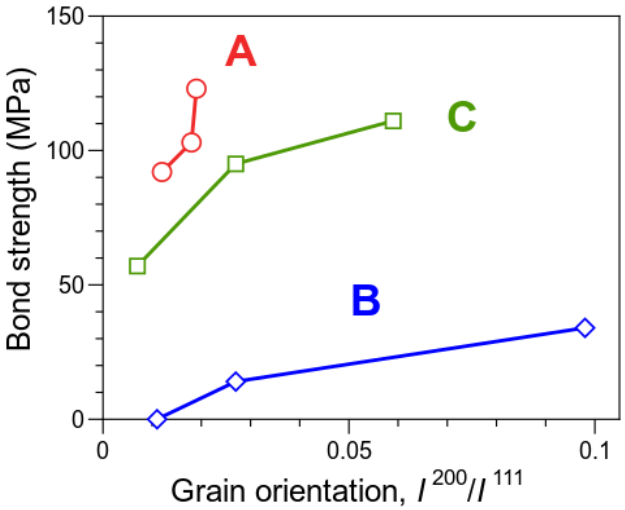


Fig. 4–5 Bond strength of the specimens plotted as a function of the crystal axis orientations in the Ag films deposited on the glass mounting board. The plots denoted by A, B, and C in the figure represent specimens no. A1–A3, B1–B3, and C1–C3 on Table 4–1, respectively.

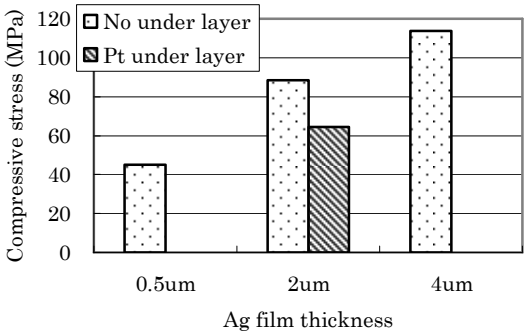


Fig. 4-6 Compressive stress in the Ag layer with/without under metal layer depending on the thickness.

4.3.3 耐熱性の向上

上記ボイド形成過程の考察に基づいて、熱機械的応力と熱拡散の両方を制御するため下地金属層依存性を検討した。Pt は Ag よりも融点が高いため、最初に試した[26]。このような高い融点を有する金属は、一般に拡散に対して高い活性化エネルギーを必要とするため、拡散のバリア層に適している[27]。

実装基板の表面上に、0.1μm厚の Ti 接着層、2μm厚の Pt のバリア兼下地層、2μm厚の Ag 層の順に成膜した(Fig. 4-7a 参照)。LED ダイスの裏面には、0.1μm厚の Ti 接着層、2μm厚の Ag 層の順に成膜した。成膜後の Ag/Pt 界面のボイド構造を断面 SEM で確認し、Fig. 4-7b-e に示す各温度、時間で接合した後と比較した。ボイドの形成は、Pt バリア層で止まっていた。また、観察されたボイドのサイズは、下地層のない場合(Fig. 4-2b 参照)と比較するとかなり小さい。ボイドは通常接合温度を上げると成長するが、高温の 350℃で接合した試料では界面ボイドは確認できなかった。Fig. 4-8 に接合エリアの端で撮影した断面 SEM を示すが、Pt/Ag 界面のボイドは接合エリアの外にのみ存在していた。

Fig. 4-2b と Fig. 4-7 を比べると、Pt 層の挿入によって接合工程中の基板界面におけるボイドの形成が抑制されていることがわかる。よく似た現象の報告が過去にあり、

Si 基板上の Al 薄膜配線におけるストレス誘起ボイドが、Al と Si の間の線膨張係数(CTE)を持つ下地層の挿入によって、加熱による圧縮応力が低減される事によって軽減されている[20,21]。本研究では、Pt の CTE は 9.0 ppm/K であり、これは Ag(19.2 ppm/K)とガラス基板(7.1 ppm/K)の中間の値であり、加熱時の熱応力を軽減する。これは、基板界面におけるボイド形成が、接合工程中の熱処理による熱機械的な応力によるものである事を示す。しかしながら Fig. 4-7e においては、接合温度 350℃では Ag/Pt 界面のボイドが認められない。これは、ストレス誘起ボイド形成メカニズムを受け入れるならば、350℃の熱機械的応力は 300℃よりも大きいはずなので矛盾する。しかし、この食い違いは Ag 膜の降伏による塑性変形を考慮する事で理解できる。Cu や Al 薄膜では降伏による応力緩和が 300～400℃で発生し、圧縮応力は急激にゼロ付近まで軽減される[22,28]。銀膜中の塑性変形は応力分布で決まる所定の温度で発生し、熱処理による界面応力を緩和する。本研究では、界面におけるストレス誘起ボイドの結果から、300～350℃で降伏が起こり、Ag/Pt 膜間にボイドレスな界面が得られたと考えられる。

また、界面ボイドの形成状況は、接合エリアの外側では異なっていた(Fig. 4-8 参照)。ダイス下の Ag 層は、ガラス基板からだけではなく、サファイヤ基板からも圧縮応力を受けている。銀膜にかかる両側からの強い応力が、ダイス下のボイド形成を低減する、降伏による圧縮応力に繋がったのだろう。応力の絶対値だけではなく、応力の分布もまた銀層と下地層間の界面におけるボイド形成メカニズムに相関がある。

加えて、高価な Pt の使用量を抑えるため、0.2μm厚と薄い Pt バリア層も検討した。耐熱試験は大気オーブンで 350℃と 440℃の 2 時間で行った。どのような半導体デバイスにおいても過剰と言える、大気中 440℃-2 時間の試験後ですら、ガラス基板に到達したボイドはなかった。しかしながら、Pt バリア層に食い込んだボイドはあった(Fig. 4-9 参照)。試料の断面に対して EDX 線分析を実施したが、層間の原子拡散は見られず、カーケンドールボイドではない事を確認した。

接合構造の耐熱性をダイシェア強度で評価し、Fig. 4-10 に示した。グラフには各構

造の試料の初期シェア強度に対する、高温暴露試験後の維持率を示している。この評価ではバリア層の厚みは、上記検討より基板界面のボイド拡散を止めるのに十分と思われる 0.2μm厚とした。比較データとして、基板界面にバリア層を使わない場合の劣化を350℃に示した。加えて、Pt のコストダウンを検討するため、Pt より融点が高く、Pt に近い CTE(9.6 ppm/K)を持つ[26]Ru をバリア層としたものを Pt と比較した。下地バリア金属層がない場合は、350℃の試験後に初期の 60%程度、悪いものは 20%までダイシェア強度が低下しており、耐熱性向上のためにはバリア層が不可欠であるのは明らかだった。Pt、もしくは Ru の金属層挿入によって耐熱性が向上し、440℃の耐熱試験後でも、ほとんど同じダイシェア強度を維持している。この結果は、Ru が Pt を代替できる事を示しており、現在の市場価格において材料コストを約 1/10 に低減できる事となる。

Fig. 4-9 に見られる 440℃-2 時間の耐熱試験後に、Pt 層の中にまでボイドが拡散した原因は、Pt 層自身のストレスマイグレーションである可能性がある。本試験における最も過酷な耐熱試験後でも、Pt 層中への拡散距離は最大で 0.1μm であった。これは 0.2μm厚の Pt バリア層によって、ダイシェア試験で評価される接合強度の低下がほとんど無視できるレベルである耐熱性を得る事ができる事を示す。

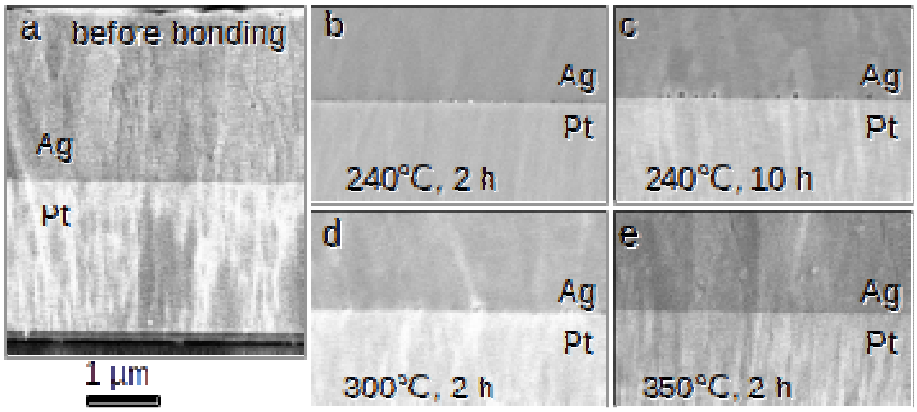


Fig. 4-7 Void formations on the interface between Ag and Pt depends on the bonding time and the temperature.

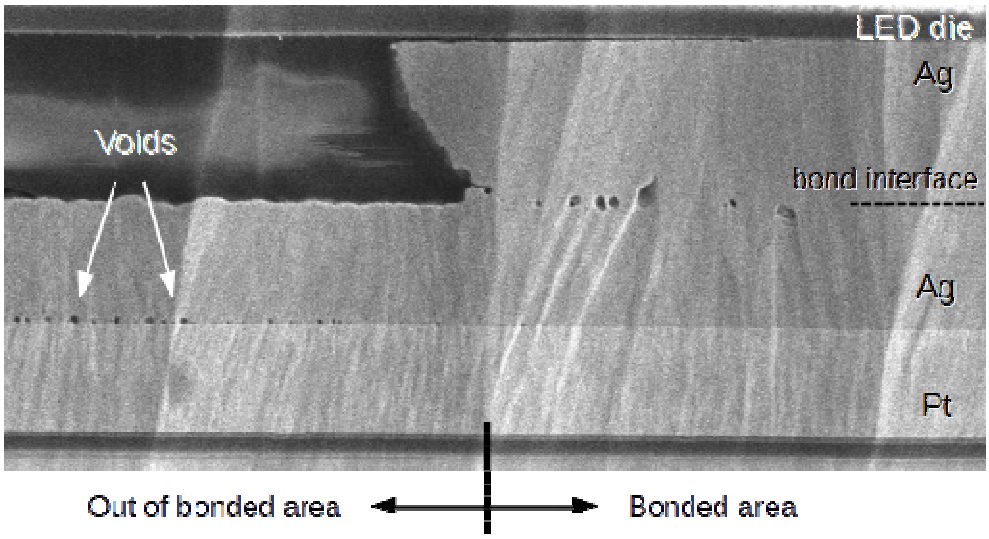


Fig. 4-8 Stress induced voids distributed at the edge on specimen bonded at 350 ° C with Pt under layer. Note that no void found at the Ag/Pt interface under the attached LED die.

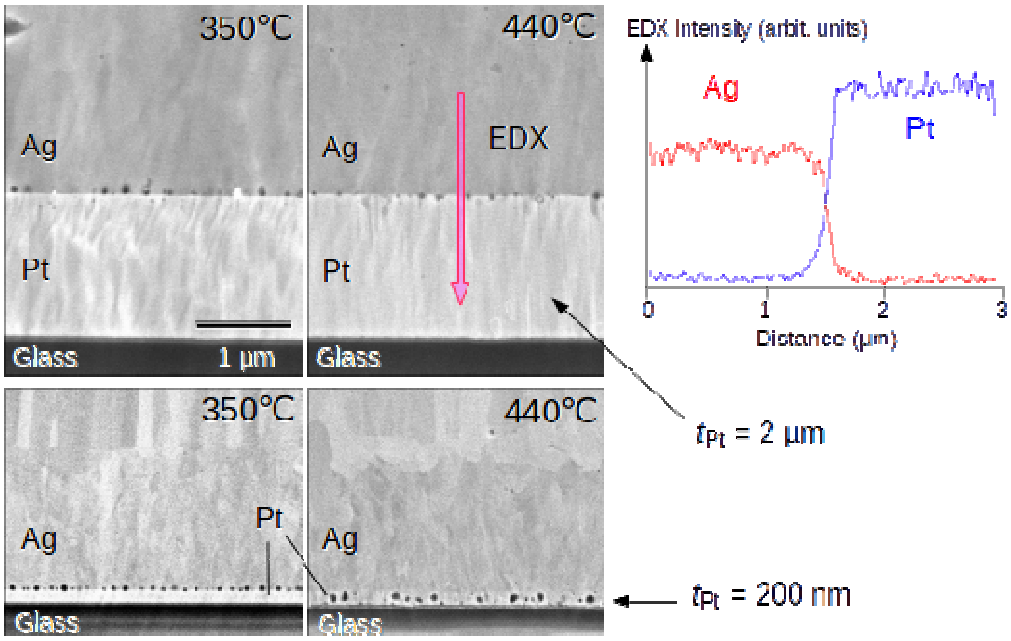


Fig. 4-9 Behavior of stress induced voids after heat exposure test. The red arrow in the image shows the line for elemental analysis by EPMA.

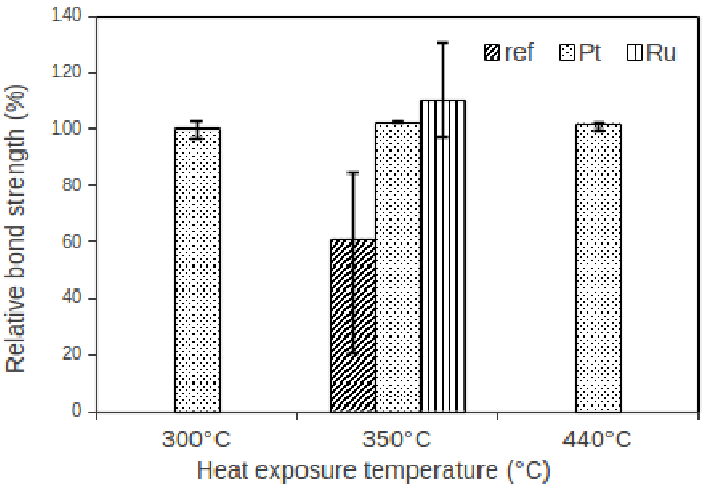


Fig. 4-10 Effect of barrier layer on the die-shear strength after heat exposure tests.

4.4 結論

本章では、高い信頼性を有するダイボンドを実現するため、無加圧 Ag SMB 工法を詳細に研究する事で接合原理を解明し、原理に基づく最適化によって耐熱性を改善した。界面ボイドの形成を理解するため接合工程中の熱機械的ストレスマイグレーションを調査し、ボイドの拡散と集積を抑制するため金属層の構成を最適化した。過剰なマイグレーションは実際ボイドの原因となっており、原動力となる膜内部応力は、Pt や Ru などの下地金属層によって制御した。これらの金属下地層は、昇温時の過剰な熱機械的応力を抑制し、また密着力の低い、基板との界面における過剰なボイドの成長と集積を防ぐための拡散バリアとして機能した。最終的に、240℃の SMB で得られた、120MPa という高い接合力が、440℃-2 時間の耐熱試験後にもそのまま維持された。

Ag SMB 手法は、低温処理可能かつ高耐熱、高熱伝導、高反射、高電気伝導という特徴を持っており、近い将来にハイパワー半導体デバイス用途のみならず、省エネルギー産業の中で注目を集める LED 用途においても、重要な役割を果たすと期待される。

参考文献

[1] 塩井直人，荒川孝保，村岡悠，寺田信人，松葉頼重，MES2011 **21** (2011) 237-240.

[2] V. R. Manikam, K. Y. Cheong, "Die Attach Materials for High Temperature Applications: A Review," IEEE. T. Compon. Pack. T. **1** (2011) 457-478.

[3] R. Kisiel, Z. Szczepański, "Die-attachment solutions for SiC power dvices," Microelectron. Reliab. **49** (2009) 627-629.

[4] M. Yamashita, K. Suganuma, "Improvement in high-temperature degradation by isotropic conductive adhesives including Ag-Sn alloy fillers," Microelectron. Reliab. **46** (2006) 850-858.

[5] 東レリサーチセンター調査研究部門，発光ダイオードの最新技術動向：東レリサーチ, (2007).

[6] M. Kuramoto, T. Kunimune, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, "Low-Temperature and Pressureless Ag-Ag Direct Bonding for Light Emitting Diode Die-Attachment," IEEE. T. Compon. Pack. T. **2** (2012) 548-552.

[7] C. Oh, S. Nagao, T. Kunimune, K. Suganuma, "Pressureless wafer bonding by turning hillocks into abnormal grain growths in Ag films," Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 161603.

[8] T. Kunimune, M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Nogi, K. Suganuma, "Low-temeperature pressure-less silver direct bonding," IEEE. T. Compon. Pack. **3** (2013) 363-369.

[9] B. Derby, E. R. Wallach, "Diffusion bonding: development of theoretical model," Met. Sci. **18** (1984) 427-431.

[10] J. W. Dini, W. K. Kelley, W. C. Cowden, E. M. Lopez, "Use of Electrodeposited Silver as an Aid in Diffusion Welding," Weld. J. Res. Suppl. **63** (1984) 26-34.

[11] J. Curry, G. Fitzgibbon, Y. Guan, R. Muollo, G. Nelson, A. Thomas, "New Failure Mechanisms in Sputtered Aluminum-Silicon Films," Reliab. Phys. Sympos. **22nd**

Annual (1984) 6-8.

[12] S. K. Lahiri, "Stress Relief and Hillock Formation in Thin Lead Films," J. Appl. Phys. **41** (1970) 3172-3176.

[13] A. E. B. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, "Hillock formation by surface diffusion on thin silver films," Surf. Sci. **29** (1972) 424-434.

[14] H. Tsuchikawa, Y. Mizushima, T. Nakamura, T. Suzuki, H. Nakajima, "Simple Modeling and Characterization of Stress Migration Phenomena in Cu Interconnects," Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 714-719.

[15] J. W. McPherson, C. F. Dunn, "A model for stress-induced metal notching and voiding in very large-scale-integrated Al-Si (1%) metallization," J. Vac. Sci. Technol. **B5** (1987) 1321-1325.

[16] M. Aoyagi, K. Asada, "Vacancy Distribution in Aluminum Interconnections on Semiconductor Devices," Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1909-1914.

[17] A. E. B. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, "Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films," Prog. Surf. Sci. **3** (1973) 63-96.

[18] S. K. Sharma, J. Spitz, "Hillock formation, hole growth and agglomeration in thin silver films," Thin Solid Films **65** (1980) 339-350.

[19] M. Kato, H. Niwa, H. Yagi, H. Tsuchikawa, "Diffusional relaxation and void growth in an aluminum interconnect of very large scale integration," J. Appl. Phys. **68** (1990) 334-338.

[20] 平岡一則, "LSI アルミ配線に加わる熱応力ひずみの弾塑性クリープ解析," 電子情報通信学会論文誌 **J76-C-II** (1993) 644-654.

[21] 大西隆, 高木勝寿, 藤井秀夫, "液晶ディスプレイ用 Al 配線におけるボイド形成メカニズムとその抑制対策," 神戸製鋼技報 **54** (2004) 52-57.

[22] 大西隆, 岩村栄治, 高木勝寿, 吉川一男, 神戸製鋼技報 **48** (1998) 29-34.

[23] K. Zeng, R. Stierman, T. C. Chiu, D. Edwards, "Kirkendall void formation in

eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability," J. Appl. Phys. **97** (2005) 024508.

[24] 柳谷隆彦, 木内正人, "イオンビーム照射によるZnO圧電膜の配向制御," Procs. Sympos. Ultrasonic Electron. **28** (2007) 155-156.

[25] J. Greiser, D. Müller, P. Müllner, C. V. Thompson, E. Arzt, "Growth of giant grains in silver thin films," Scripta Mater. **41** (1999) 709-714.

[26] 日本金属学会, 金属データブック: 丸善株式会社, (2000).

[27] 西川精一, 楠克之, 生産研究 **25** (1973) 20-26.

[28] 大西隆, 吉川哲也, 宗政淳, 藤井秀夫, 井上隆夫, 宮垣亜紀, "高圧アニールプロセスによる銅配線の微細溝への埋込効果," 神戸製鋼技報 **54** (2004) 44-51.

第 5 章

総括

本研究では、LED 用途に向けた銀による低温無加圧ダイボンドを検討し、ペーストタイプにおいては非金属のチップ実装面を持つパッケージへの接合性改善に成功した。さらに、電極直接接合タイプでは接合機構を解明し、既存高信頼性金属接合である AuSn 共晶接合に比べて耐熱性、熱抵抗で優れており、LED 寿命を改善できる事を証明した。各章で得られた結果を総括すると、以下の様になる。

第 1 章において、本研究の背景、目標を説明した。半導体分野においては Si デバイスが材料物性から計算される限界性能に近づいており、さらなる省エネルギー化のために SiC や GaN といったワイドバンドギャップ(WBG)パワー半導体が研究されている。WBG パワー半導体においては、Si の限界である 200℃を超える温度での駆動が可能であるが、チップ実装材料については、近年の鉛フリー化の動きとも重なり、既存材料では要求を満たす事ができない状況にある。同時に、半導体発光素子(LED)においても用途が急速に拡大しており、パワーLED と呼ばれる高出力タイプが出てきている。これは既存 LED と比べて投入電力が大きいため、チップ実装材料は高い放熱性と耐熱性を要求され、高出力の光線にも耐える必要がある。パワー半導体、パワーLED 共に高い放熱性と高い耐熱性が要求されるが、実装温度を上げる事は熱による不良発生に直結するため、低温実装が望まれていた。

これらの要求を満たすため、近年になって金属ナノ粒子の低温焼結を利用したダイボンドペーストの開発が進められている。はんだの溶融や銀ペーストの接着とは異なり焼結による接合であるため、焼結温度を遥かに超えるバルク体融点まで耐熱性が期待できる。中でも銀粒子を用いたものは 200℃程度の低温で実装可能であり、実用レベルに達している。当研究グループにおいて開発したマイクロ銀粒子ペーストによる接合と、基板とチップの電極表面に付与した銀を直接接合する手法を、パワーLED 用途で用いるため、ペーストについては接着性付与、直接接合については接合原理の解明、耐熱性向上、熱抵抗の測定を目的とした。

第 2 章において、マイクロ銀粒子を用いた焼結ペーストに接着性を付与するため、樹脂粒子の添加を検討した。様々な熱可塑、熱硬化性の球状樹脂粒子を銀焼結ペーストに添加し、ダイシェア試験と電気抵抗率測定で評価した。一部樹脂粒子は乳化重合により合成して使用した。焼成はいずれも無加圧大気オーブン 200℃-1 時間で実施した。ガラス転移温度(Tg)が 110℃付近の熱可塑性樹脂粒子においては、焼成後の SEM で樹脂粒子の溶融が確認され、Tg が低い樹脂粒子では添加による接合力低下が顕著であった。これにより、低温すぎる温度での溶融は銀粒子の焼結阻害を引き起こすとわかった。熱硬化性樹脂粒子においては、一部粒子において焼成後の溶融が確認され、溶融を起こさない樹脂粒子では添加による接合力低下が顕著であった。樹脂粒子の残存は、接合力低下原因となる事がわかった。さらに合成によって作製した架橋有無の PMMA 粒子(Tg は共に 116℃)を比較した結果、共に溶融はするが架橋したものは接合力低下が小さかった。架橋すると分子量の増加によって溶融粘度が上昇するため、銀の焼結阻害を抑えられる事がわかった。

上記より最適と判断した架橋 PMMA 粒子を 25vol%添加した結果、樹脂基板への接合強度が 10 倍以上に向上し、かつ剥離モードが樹脂基板/焼結ペーストの界面剥離から焼結ペースト内部の凝集破壊に変化した。狙い通りに接着性の付与に成功し、電気抵抗率の悪化もほとんどなく、接着タイプの市販銀ペーストの約 10 分の 1 に抑えられた。この成果によって、貴金属電極を用いる事ができない用途への適用の可能性を示す事ができた。

第 3 章において、銀を用いた電極間直接接合法の接合パラメーターの影響と、接合品の熱抵抗測定を検討した。チップ側の電極は、チップシートの粘着層からの糊残りを抑える事、また電極の接合前高温処理を避ける事で接合強度が向上する事がわかった。チップ仮留め用の溶剤は、還元性を持ち、沸点が接合温度に近い溶剤を用いる事で、接合強度が向上する事がわかった。また事前に接合性の良い溶剤に浸しておいた上で、接合性の悪い溶剤で接合しても接合性改善効果が見られるため、電

極の銀表面の洗浄、または改質効果であるとわかった。焼成オーブン中の酸素濃度については、2%程度まで酸素濃度上昇と共に急激に接合力が向上するが、断面 SEM 観察の結果、基板反り等で発生する電極間のわずかな空隙（約 0.1μm）を部分的に銀が繋がった構造になっており、酸素濃度が上昇すると繋がった部分の面積が増加していた。また、接合界面部分の銀粒子が異常成長を起こし、接合面積の拡大に寄与している事が確認された。

さらに、焼成時間を 2 時間で固定し、焼成温度を振って試験した結果、240℃で最も強固な接合を得る事ができたが、高温すぎると強度が低下する事がわかった。300℃で接合した試料を断面 SEM 観察すると、接合界面は異常成長粒によって未接合部分の全くない状態になっていたが、銀層の基板側とチップ側の界面にミクロンサイズの巨大なボイドが形成されていた。また、巨大ボイドはチップ下でのみ形成されており、チップ外の基板側銀電極の断面には存在しなかった。さらに、焼成温度を変えて接合した試料を用いて、350℃-2 時間の耐熱試験を実施した。初期強度が最も高く、断面にボイドが存在しない 240℃で接合した試料が、最も接合強度維持率が高く、接合温度と AuSn 共晶はんだの融点(280℃)を越える温度に耐えられる事を示した。

上記より、最適と思われる 240℃-2 時間で、裏面に銀電極を有する LED チップを表面に銀配線を有するパッケージに直接接合し、半導体の高温ほど駆動電圧が低下する現象を利用した「過渡熱抵抗測定法」によって、接合部分の熱抵抗を AuSn 共晶はんだと比較した。結果、LED において高放熱用途で利用される AuSn 共晶はんだよりも、さらに低い熱抵抗を得られる事を確認できた。これらの結果により、LED チップ実装において高寿命用途で用いられる AuSn 共晶はんだと比べても、さらに寿命を改善、もしくは高出力化ができる事を示した。

第 4 章において、銀を用いた電極間直接接合法の接合機構の解明と、耐熱性の向上を検討した。電極に用いる銀の、成膜レート、厚み、下地金属を変え、様々な試験をした結果、銀膜内の内部応力が高いほど、銀膜表面にヒロックと呼ばれる、ストレス

マイグレーションに由来する突起構造が熱処理時に顕著に出現し、接合力も向上する事がわかった。銀は、アルミ等と同様にストレスマイグレーションを起こしやすい金属であるため、内部応力と熱によって成長したヒロックが、基板反りや凹凸によって生じる電極間のわずかな空隙を埋める事で、無加圧下おける低温直接接合を実現している事が判明した。ストレスマイグレーション(Stress Migration)による接合(Bonding)であるので、我々はこの接合を「SMB」と呼ぶことにした。

上記 SMB 接合の機構と第 3 章の結果から、高温時にストレスマイグレーションによって銀膜より生じるボイドが基板（ガラスやサファイヤ）との界面に蓄積し、接触面積を低下させている事は明らかである。銀は一般に金属以外への密着力が低く、最も脆弱な界面にボイドが蓄積する事でチップ接合強度が低下していると予想される。これを防ぐため、密着の良い金属で、かつ熱拡散に耐性のある高融点金属のバリア層を試験した。材料としてまず Pt を試験し、これは基板材料（ガラスやサファイア）と銀との間の熱膨張係数(CTE)を持ち応力緩和層として機能し、発生するボイド自体を大幅に低減できた。また、高温寄りの 350℃ではボイドが発生しないことが確認され、同温度域で銀の降伏変形が予測される事から、ボイド発生機構がストレスマグレーションである事も立証できた。耐熱性については、Pt と同程度の融点、CTE でかつ安価な Ru も評価に加え、240℃-2 時間接合品で 350℃と 440℃各 2 時間の耐熱試験を実施した。バリア層の無い構成では 350℃でも 60%程度まで接合強度が低下するが、Pt と Ru のアンダーコート層を形成する場合、接合強度は低下しなかった。Pt アンダーコート試料の試験後断面 SEM 観察によって、バリア層内に 0.1μm程度食い込んだボイドが確認された。狙い通り、SMB 接合の耐熱性の向上に成功し、接合温度より 200℃も高い環境においても、極めて高い接合信頼性を維持できる事が立証された。

以上、本論文では、銀を利用した低温接合について研究し、焼結ペーストにおいては適用品種の拡大を、直接接合においては接合機構解明と従来の金属接合を越える LED 性能の実現を達成した。

投稿論文

1) M. Kuramoto, **T. Kunimune**, S. Ogawa, M. Niwa, K. S. Kim, K. Suganuma, "Low-Temperature and Pressureless Ag-Ag Direct Bonding for Light Emitting Diode Die-Attachment," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 2, pp. 548-552, 2012.

2) **T. Kunimune**, M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Niwa, M. Nogi, K. Suganuma, "High-Conductivity Adheasive for Light-Emitting Diode Die-Attachment by Low-Temperature Sintering of Micrometer-Sized Ag Particles," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 2, pp. 909-915, 2012.

3) **T. Kunimune**, M. Kuramoto, S. Ogawa, M. Nogi, K. Suganuma, "Low-Temperature Pressure-Less Silver Direct Bonding," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 3, pp. 363-369, 2013.

4) **T. Kunimune**, M. Kuramoto, S. Ogawa, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, "Ultra heat-resistant LED die-attach achieved by pressureless Ag stress-migration bonding at low temperature," Acta materialia, submitted.

5) C. Oh, S. Nagao, **T. Kunimune**, K. Suganuma, "Pressureless wafer bonding by turning hillocks into abnormal grain growths in Ag films," Applied Physics Letters, Vol. 104, pp. 161603-161603-4, 2014.

謝辞

本稿作成にあたり、終始温かいご指導を頂いた菅沼克昭教授に深く感謝します。長尾至成特任准教授からも、多大なるご助言頂きましたこと御礼申し上げます。また本論文の副査としてご尽力を承りました上西啓介教授、吉矢真人准教授にも、深く感謝の意を表します。ここに大学関係各位に深甚なる感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、物心ともにご援助頂いた日亜化学工業㈱の皆様、特に共同研究者である蔵本雅史氏、小川悟氏、丹羽実輝氏、へ深く御礼申し上げます。

最後に、本稿作成において、ほとんど家族としての役割を果たさない著者を静かに見守り、また、研究に支障をきたさないよう、著者の健康に留意してくれた家族に心から感謝します。妻　めぐみありがとう。