The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	多層クラッド材の共晶融解反応を利用したパワー半導体向けZn-Al系接合材の開発
Author(s)	山口, 拓人
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/59607
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

多層クラッド材の共晶融解反応を利用した パワー半導体向け Zn-Al 系接合材の開発

山　口　拓　人

2016 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　緒論・・1
1.1　背景・・1
1.1.1　パワーデバイスの概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.1.2　ディスクリートとモジュールの製造方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
1.1.3　半導体素子接合技術への要求と制約・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
1.1.4　接合材の開発動向・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
(a)　Au 系はんだ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
(b)　Bi 系はんだ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
(c)　焼結接合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
(d)　液相拡散接合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
(e)　Zn（-Sn）系はんだ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8
(f)　Zn-Al 系はんだ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8
(g)　その他の接合技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9
1.2　研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10
1.3　論文構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11

第 2 章　Zn/Al/Zn クラッド材の概念検証・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
2.1　緒言・・・13
2.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
2.2.1　Zn/Al/Zn クラッド材(ZAZ)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
2.2.2　Zn 系金属箔の濡れ性試験方法と酸化膜厚測定方法・・・・・・・・・・15
2.2.3　溶融挙動観察方法と接合方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
2.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.3.1　Zn 系金属箔の濡れ性試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17
2.3.2　Zn/Al/Zn クラッド材の微細構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
2.3.3　Zn/Zn/Zn クラッド材の溶融挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
2.3.4　Zn/Zn/Zn クラッド材による接合・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
2.4　結言・・・31

第 3 章　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
3.1　緒言・・・32
3.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
3.2.1　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材(R-ZAZ)・・・・・・・・・・・・・・・・32

3.2.2　熱伝導率評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
3.2.3　熱分析方法・濡れ性試験方法・接合方法・信頼性試験方法・・・・・34
3.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3.3.1　Al 残存接合層の熱伝導率推定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3.3.2　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の濡れ性・・・・・・・・・・・・・・38
3.3.3　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の溶融・接合挙動・・・・・・・・・・39
3.3.4　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の温度サイクル耐性・・・・・・・・・42
3.3.5　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の高温耐性・・・・・・・・・・・・・45
3.3.6　残存 Al 層の高温経時変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
3.3.7　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の評価・・・・・・・・・・・・・・・47
3.4　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48

第 4 章　Zn/Al/Zn クラッド材の接合性に及ぼす接合条件の影響・・・・・・・・・・49
4.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
4.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
4.2.1　クラッド材(ZAZ、CZAZC)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
4.2.2　接合方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50
4.2.3　Zn/Al/Zn クラッド材と純 Zn はんだの濡れ性試験方法・・・・・・・51
4.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.3.1　接合温度と接合時間の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.3.2　接合雰囲気中の酸素濃度の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・55
4.3.3　接合雰囲気ガス種の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
4.3.4　Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材による接合性改善・・・・・・・・・・・61
4.4　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65

第 5 章　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66
5.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66
5.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・67
5.2.1　スパッタ Cu 被覆 Zn/Al 積層材(Depo-CZAZC、Depo-CAZAC)・・・67
5.2.2　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材(CZAZC、CAZAC)・・・・・・・・・・・67
5.2.3　接合方法と強度測定方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・67
5.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・68
5.3.1　Zn・Al・Cu の積層順序と保管性の関係・・・・・・・・・・・・・・68
5.3.2　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の微細構造・・・・・・・・・・・・・・69
5.3.3　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材の Cu 保護効果・・・・・・・・・・・・・72

5.3.4　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の接合性・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
5.3.5　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材による接合微細組織・・・・・・・・・・・78
5.4　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・81

第 6 章　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の接合信頼性・・・・・・・・・・・・・・・・82
6.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
6.2　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
6.2.1　接合材(CZAZC、Pb-5Sn-1.5Ag)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82
6.2.2　接合方法と信頼性評価方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・83
6.2.3　パワー半導体パッケージの試作方法・・・・・・・・・・・・・・・・・84
6.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
6.3.1　高温耐性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
6.3.2　温度サイクル耐性と破壊形態・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86
6.3.3　パワー半導体パッケージの試作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
6.4　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・91

第 7 章　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・92

参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94

謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・100

関連論文・発表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・101

第１章　緒論

1.1　背景

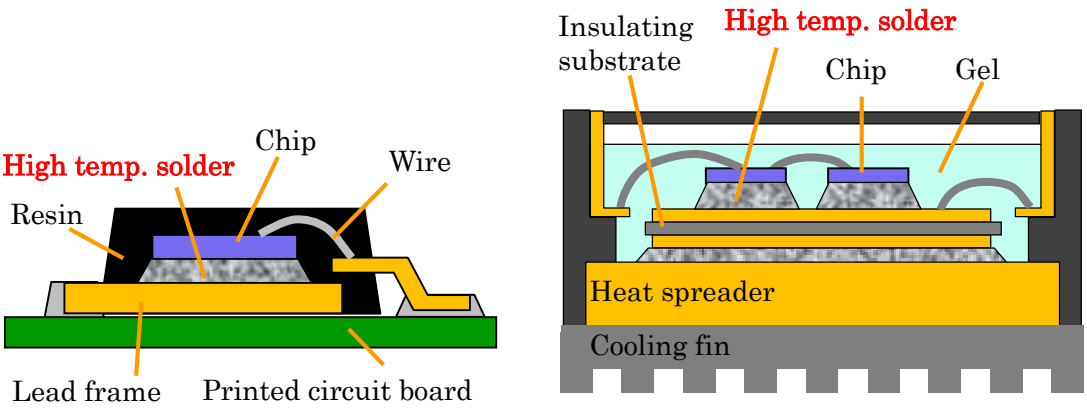
1.1.1　パワーデバイスの概要

パワーデバイスは電力を制御する半導体であり、記憶や演算を行う半導体と対をなす。パワーデバイスはダイオード、トランジスタ、サイリスタなどに区分けされ、それらの組み合わせにより、直流→交流変換、交流→直流変換、昇圧・降圧、周波数変換などの電力制御を実現する[1]。パワーデバイスは小さな熱損失で電力制御できるため、省エネのキーデバイスとして、エアコン、冷蔵庫、自動車、鉄道、発電、家電からインフラまで様々な分野で利用が拡大している[2]。

パワーデバイスを利用した製品は、ディスクリート[3]とモジュール[4]に分類できる。それぞれの断面構造の模式図を Fig. 1.1 に示す。

ディスクリートは単機能の素子であり、プリント基板上で複数組み合わせて利用される。プリント基板へのはんだ付け時に半導体素子を脱落させないため、Fig. 1.1a に示すように半導体素子は高温はんだでリードフレームに接合される。素子上面の電極とリードフレームはワイヤで接続され、フレーム端子部以外の部位はエポキシ樹脂でモールド封止され、製品が完成する。

モジュールは大電流・大電圧を制御する用途で用いられ、ヒートシンクにねじ止めされ利用される。大電圧に対する絶縁を担保するため、Fig. 1.1b に示すように、半導体素子は高温はんだでセラミックス基板上に接合される。セラミックス基板と放熱板もはんだで接合される。素子上の電極と外部電極はワイヤで接続され、部材全体がゲルで封止され、製品が完成する。



(a) Discrete power package　　(b) Power module

Fig. 1.1 Schematic cross-sectional images of power device products.

上記以外にも、様々な形状、構造、機能の製品が存在する。例えば、ディスクリートにおいて、パワー半導体素子に制御素子を積層させ、複数の素子を内蔵したインテリジェントパワーパッケージが製品化されている[5]。また、大電力を扱う半導体素子をディスクリート構造で実現し、プリント基板上に実装するタイプの製品[6]や、高発熱ディスクリートを専用冷却器に設置する製品[7]も開発されている。他にも、鉄道など特定の産業用途向けに、半導体素子の電気的・熱的接続をはんだではなく圧力で実現する圧接型パワーパッケージが利用されている[8]。放熱板を省略し、ヒートシンク一体型のモジュールも開発されている[9]。このように、パワーデバイス製品は多様な変化を遂げている。

1.1.2　ディスクリートとモジュールの製造方法

ディスクリートとモジュールは構造や材料のみならず、価格帯や生産量も大きく異なる。従って、それぞれに適した製造方法が採られる。

ディスクリートは多量に消費される製品であり、安価、且つ、高速な製造方法が強く求められる。一般にはダイボンダーと呼ばれる装置で組み立てられる。ダイボンダーでの接合時間は 1 s/chip 以下と非常に高速である[10]。

ディスクリートの製造では、はんだ材はワイヤあるいはリボン状に加工され、リールに巻きつけた状態でダイボンダーにセットされる。リードフレームはダイボンダーのヒートレーン上を搬送され、はんだの融点以上の温度まで加熱される。リードフレームが所定位置まで搬送された時に、はんだワイヤ・リボンがリードフレームに押し当てられる。ここで所定量のはんだが溶融しフレーム上に供給される。フレーム上に供給されたはんだ材はプロペラやスパンカ治具によりフレーム上に押し広げられる。半導体素子はマウンターの吸着コレットによりピックされ、広げられたはんだ上に押し付けられる。その直後、リードフレームがヒートレーンから抜け出すため、はんだが冷え固まり、ダイボンディングが完了する。

ダイボンダーでは、ヒートレーン内で部材の酸化を防止するため、N_2、あるいは N_2 と H_2 を混合したフォーミングガスが用いられる。素子マウント部が開口しているため、密閉環境での接合は実現できない。マウント部に空気が流入するものの、雰囲気中の酸素濃度が 100 ppm 前後まで抑えられるように工夫されている[11]。

一方、モジュールはディスクリートより生産量が少ないが、高価な部材で構成されるため、歩留まりの良い製造方法が求められる。モジュールは部材や接合装置が大型であることから昇温に時間を要し、接合時間は数 min ~ 数 10 min/module となる。

モジュールの製造では、はんだ材はペーストあるいはシート（ペレット）として用意される。セラミックス基板、はんだ、半導体素子は、カーボン製の耐熱治具の中に格納される。カーボン治具ごと、リフロー炉もしくはバッチ炉に投入され、はんだが溶融することで、半導体素子とセラミックス基板が接合される。

接合雰囲気はディスクリートタイプ同様、N_2 やフォーミングガスが利用される。特に、ボイド率を低下させたい場合は、真空プロセスも併用される。バッチ炉でフォーミングガスを併用した場合、雰囲気中の O_2 は H_2 との反応により殆ど消費され、部材の酸化を抑止できる。

1.1.3　半導体素子接合技術への要求と制約

半導体素子と基板（リードフレーム）を繋ぐはんだ材は、機械的・電気的・熱的接続を担い、製品の性能と信頼性を左右する重要な材料である。はんだ材への要求は主に以下の二点が挙げられる。

一つ目は環境対応であり、具体的には Pb フリー化である。EU では ELV 指令（End of Life Vehicles Directive）・RoHS 指令（Restriction of Hazardous Substances Directive）に代表される Pb 規制が施行された。これらの規制において、高温 Pb はんだは、代替材料が存在しないという技術的理由から、規制除外項目に位置付けられている。規制内容の見直し時期毎に、除外指定の解除が検討されており、将来的には完全 Pb フリー化が求められる。

二つ目は信頼性の向上である。はんだ材は製品寿命延伸や、SiC 半導体の高温動作化の流れを受け、従来以上の高い信頼性を発揮しなければならない。現行の Si 半導体は 125 ~ 175℃の高温で動作する。次世代の SiC 半導体では 200℃超での動作が求められる。半導体素子に隣接するはんだ接合部は、自身の融点に近い高温に曝される。従って、高温域で接合界面の金属間化合物の成長が遅いはんだ材が求められる。また、素子を熱から保護し所定の性能を発揮させるため、放熱経路に位置するはんだ材は高い熱伝導率の材料が望ましい。一方、はんだ材は極寒時には-40℃の低温に曝される。従って、はんだ材は ΔT = 200℃を超える温度変化に長期間に渡り耐えなければならない。そのため、熱応力に対して亀裂伝播が遅い材料が必要である。

以上の要求を既存の Pb はんだで応えることが難しいため、新規接合技術の開発が進められている。新材料は上記の要求を満足するだけでは不十分であり、既存の Pb はんだが叶えている機能を継承する必要がある。材料開発の制約として以下の三点が挙げられる。

一つ目ははんだの融点の制約である。ディスクリートでは、JEDEC 半導体技術協会（Joint Electron Device Engineering Council）が製品の形状や仕様を規定している。その規定に従い、最大温度 260℃での製品保証が必要となる[12]。この規定は、ディスクリートがプリント基板にリフローで実装される際の温度に由来する。融点 260℃以下のはんだ材でディスクリートを作製すると、260℃リフロー時にはんだが溶融・膨張し、モールド樹脂が剥離する。このような問題を回避するため、融点 260℃以上のはんだ材が必要である。ところが、融点 232℃である Sn を主体とする Sn 系はんだで、この要件を満たす組成は知られていない。この制約により Sn 系はんだによるディスクリートの Pb フリー

化が難航している。モジュールの製品や、リフロー工程に曝されないディスクリートであれば、融点 260℃以下のはんだ材を適用可能である。

二つ目は装置・製造方法の制約である。理想的には半導体製品の製造設備への追加投資なく、現行設備・製造方法をそのまま転用できる材料が望ましい。即ち、ディスクリート向けでは接合時間 1 s/chip 以下、雰囲気中の酸素濃度 100 ppm、無加圧の条件で接合できることが求められる。モジュール向けでは無加圧 ~ 数 100 g 程度の低荷重での接合が望ましい。材料の形態も現行設備に合わせ、リボン、ワイヤ、シートなど、適切な形態で供給可能であることが望ましい。リボンであれば圧延加工、ワイヤであれば伸線加工に耐える柔軟な材料が求められる。また、無フラックスで接合できることが望ましい。フラックスを用いる場合、フラックス残渣の洗浄工程が必要となり、環境負荷を上昇させるとともに、製造コストを押し上げる。

三つ目は価格の制約である。製品のコストアップを避けるため、Au や Ag の貴金属含有量を可能な限り抑えた安価な材料が望ましい。接合材料のみならず、周辺部材の価格に影響を与えないことも重要である。例えば、被接合材のメタライズに貴金属めっきを必要とする材料では、材料自体が安価であってもコスト上昇を免れない。トータルでのコスト抑制が肝要である。

以上のように、融点、設備、価格の制約が課せられた中で、Pb フリー高信頼の新材料が必要であり、高難度の技術開発が求められる。

1.1.4　接合材の開発動向

Pb はんだ代替接合技術として検討されているのは、主として、はんだ系、焼結接合系、液相拡散接合系である。Table 1.1 に主な金属（Au、Bi、Zn、Ag、Cu、Sn、Pb）の融点・熱伝導率・地金価格を示す[13-14]。

熱伝導率は低い順に、Bi < Pb < Sn < Zn < Al < Au < Cu Ag である。Pb の熱伝導率は低いため、Bi 以外の材料であれば Pb はんだを用いるよりも放熱性が向上すると期待できる。

地金価格は安価な順に、Zn ≒ Al ≒ Pb < Cu < Sn ≒ Bi << Ag << Au である。Pb より安価な金属は少ないが、Au、Ag 以外であれば大きなコスト上昇はしないと考えられる。

熱伝導率と価格の両面で、Zn、Al、Cu、Sn をベースとした接合材への期待が大きい。これらの組み合わせで融点 260℃を超える組成が理想的な接合材になり得る。

以下に研究が進められている接合技術について現状を述べる。

Table 1.1 Characteristics of metals for Pb-free high temperature solder.

	Au	Bi	Zn	Al	Ag	Cu	Sn	Pb
Melting Point (°C)	1064	271	420	660	961	1084	232	327
Thermal conductivity (W/mK)	318	8	116	237	429	401	67	35
Price (¥/g)	5226	2.65	0.25	0.26	127	0.97	2.87	0.27

(a) Au 系はんだ

Au 系はんだ材として Au-Sn、Au-Si、Au-Ge、Au-Sb 系の共晶はんだが挙げられる。共晶点はそれぞれ 278℃、356℃、360℃、363℃である。これらの Au 系はんだは MEMS や光学部品の接合に適用されてきた実績がある。

Tokuda らは、SiC パワーモジュールに Au-Sn はんだの適用を検討した[15]。SiC と DBC 基板の組み合わせにて、200℃ × 1000 h および 250℃ × 600 h の高温放置試験を実施し、クラックが見られず、Sn-Ag-Cu よりも高信頼であると述べた。Chidambaram らは、オイル&ガス探査用の掘削ドリル向け高温はんだ材として、Au-Si と Au-Ge はんだを検討した[16]。300℃ × 500 h の高温放置試験を実施し、ナノインデンテーションで得られた硬度が結晶粒粗大化により低下することを明らかとした。Au-Si よりも Au-Ge の硬度低下が遅く、信頼性が期待できると述べた。

Lang らは SiC パワーデバイス向けに Au-Ge はんだを検討し、330℃高温放置試験を実施した[17]。Au-Ge はんだと無電解 Ni めっきの組み合わせにて、Ni-Ge 系金属間化合物の成長が早く、接合強度が急速に低下することを明らかとした。この問題に対し、W 拡散バリア層を設けることで、330℃ × 1600 h の過酷条件で、強度低下の防止に成功した。谷本らは、セラミックス基板に工夫を加えた[18]。具体的には、W 拡散バリア層を設けた、低熱膨張の CIC 貼絶縁基板を検討した。熱応力を軽減する材料選定により、信頼性の向上に取り組んだ。

以上のように、Au 系はんだは高温信頼性が期待できる。これは、Au 系はんだが硬いハードソルダーであり、柔らかい Sn や Pb 系はんだよりも亀裂進展が遅いことが理由の一つである。しかしながら、価格を考慮すると汎用品への適用は難しい。

(b) Bi 系はんだ

Bi 系はんだ材として、Bi-Ag、Bi-Cu、Bi-Sn、Bi-Zn 系はんだ材が挙げられる。共晶温度はそれぞれ、263℃、270℃、139℃、254℃である。Sn-Bi 共晶はんだは低温はんだとしての量産実績はあるが、高温はんだとしての Bi 系はんだの採用は確認できない。

Lalena らは Ge を微量添加した Bi-11Ag 合金を開発した[19]。Ge は濡れ性改善のため

に 500 ppm 以下の濃度で添加した。Yamada らは、Bi の脆弱さに起因した信頼性への不安を軽減するため、Bi に CuAlMn の形状記憶合金粒子を混合したはんだ材を検討した[20]。同様に、下田らは Bi-2.5Ag はんだにマイクロ Cu 粉を 14 mass%混合することで、破断延性を改善させた[21]。

Song らは Bi-2.5Ag 共晶はんだと Bi-11Ag 過共晶はんだについて、Cu および Ni への接合性を検討した[22]。Ag リッチの組成では、Cu への濡れ性が向上し、Ni への濡れ性が悪化するとした。Ni に対しては、脆弱な $BiNi_3$ 金属間化合物が生成し、継手強度が低下するとした。

Bi 系はんだでは、脆弱な $BiNi_3$ の生成が実用化への大きな障害の一つである。基板側に Ni めっきを施さず、Cu 無垢を採用することで $BiNi_3$ の生成を回避できる。しかし、半導体素子裏面のメタル層は、最表面が Au や Ag、その下地が Ni であることが多い。即ち、素子側に $BiNi_3$ が形成し、信頼性が低下する懸念がある。メタル層の変更には制約が多く、大きな労力が求められる。

Wang らは、はんだ組成の工夫で $BiNi_3$ の抑制を検討した[23]。Bi に 2 ~ 10%の Sn を添加し、Ni と Cu 基板への接合を検討した。その結果、Sn が 5%以上の組成では、$BiNi_3$ ではなく Ni_3Sn_4 が成長することを明らかとした。また、300℃高温放置試験においても、$BiNi_3$ の形成を防いだ。本組成では、Sn 量増大に伴い、260℃リフローでの液相発生は避けられず、ディクスリート向けには適用し難い。

井関らは Bi-2.6Zn はんだを用いて、$BiNi_3$ の成長速度抑制について検討した[24]。本組成は固相線温度が 260℃以下であり JEDEC 規格を満足しない。中村らは、Bi 系はんだの濡れ性の悪さ、熱伝導率の低さ、脆弱な $BiNi_3$ の生成という問題の同時解決を試みた[25]。はんだ材ではなく、半導体素子と基板のメタル層を工夫した。具体的には、半導体素子は Si/オーミック層/Ni/Cu/Sn/Bi、基板は Cu 基板/Ag（めっき）の層構成とした。接合後は Si/オーミック層/Ni/Cu/CuSn/Bi/Cu 基板の構造となり、$BiNi_3$ の生成を抑制した。その結果、260℃リフロー耐性と-55/125℃ × 1000 cycles の温度サイクル信頼性が得られるとした。

以上のように、Bi はんだは様々な検討が進められている。Bi は Sn と融点が近く、置き換えへの心理的障壁が少ないことも開発のモチベーションになっていると考えられる。組成の微調整にて Bi を使いこなす方針の試みが多い。用途限定での Pb フリー化の可能性も浮上しているが、260℃リフロー対応、Ni との反応抑制、熱伝導率確保を汎用的に利用できる手法で実現できていない。

(c) 焼結接合

はんだ付けにおける融点の制約を取り払う接合技術として、焼結接合が検討されている。焼結は融点以下の温度域において原子拡散により粒子が融合・緻密化する現象である。本

現象を利用し、粒子/粒子間、粒子/素子間、粒子/基板間の接合を同時に達成する技術が焼結接合である。はんだとして利用できない高融点金属による接合を実現できる。

焼結材料として、高融点、高熱伝導、易焼結性の観点から Ag 粒子が着目されている。最初の取り組みは Scheuermann らによってなされた[26]。Ag フィラー粒子を用い、240℃ × 40 MPa の低温・高加圧で焼結接合し、パワーモジュールを試作した。熱抵抗は従来のはんだ材より低く、40/128℃のパワーサイクル試験にてはんだ接合を上回る 60,000 cycles 以上の寿命が得られることを確認した。

高加圧接合プロセスの問題として、半導体素子の損傷による歩留まり低下が懸念される。そこで、Ide らは接合温度の低温化と低加圧化を目的に、Ag ナノ粒子の低温焼成能に着目した。加圧力 5 MPa で Pb はんだと同等の接合強度を確保した[27]。筆者らは Ag ナノ粒子の有機成分の増加が焼結を阻害することを明らかとした[28]。接合材中の Ag ナノ粒子含有量を減らすため、Ag ナノ粒子-炭酸銀粒子混合材料による接合を検討し、接合強度を向上させた。Morita らはナノ粒子ではなく、酸化銀粒子による接合技術を開発した[29]。接合時の熱により、酸化銀からナノ粒子を生成し、焼結接合することを特徴とする。

Ag 粒子焼結接合について、高価な Ag を利用する以上、Pb はんだと同等の材料価格は実現し難い。そこで、Cu 粒子が着目されている。Krishnan らは、Cu ナノ粒子による接合を検討し、400℃ × 10 MPa で接合を達成した[30]。また、Yasuda らは、酸化銅粒子の還元による接合を考案した[31]。CuO 粒子により、Ag_2O 粒子に匹敵する接合強度が得られることを明らかとした。

以上のように、焼結を利用した接合技術開発は活発に進められ、性能面で期待の持てる結果が得られている。一方で、ナノ粒子の価格と、加圧に対応する装置の導入障壁が普及の障害と考えられる。

(d) 液相拡散接合

液相拡散接合（Transient Liquid Phase Bonding、TLPB）は、金属融液により低温で接合し、固液拡散を進行させることで、接合層の高融点化を実現する技術である。拡散接合は、高融点層を形成するコア材と、低温での接合を実現する低融点金属の組み合わせで実現される。前者として、Au、Ag、Ni、Cu、後者として Sn、In が検討されている。

Grummel らは Au-In 系による拡散接合を検討した[32]。SiC 側に SiC/W/Ti/Pt/In/Au、基板側に Si_3N_4/Cu/W/Ti/Pt/Au を採用し、素子側の In を溶融・拡散させることで接合を達成した。Aasmundtveit らは、Si/Ti/W/Au/Sn/Au と Si/Ti/W/Au の組み合わせ、ならびに、Si/Ti/W/Au と Au-20Sn はんだと Si/Ti/W/Au の組み合わせで拡散接合を検討した[33]。

Yoon らは Ni-Sn 系拡散接合を検討した[34]。具体的には、Si 側、基板側ともに Ni 層を設け、Sn はんだ箔により拡散接合を実施した。-40/200℃ × 1000 cycles の温度サイク

ル試験にて優れた信頼性を明らかとした。尾崎らは拡散接合の短時間化に焦点を当て、Sn-Ag はんだ箔と Ni-Fe 系基板の拡散接合を検討した[35]。特定の Fe 含有量の基板にて急速な化合物化反応が生じることを明らかとした。

拡散接合に必要な金属をペーストとして供給する検討が池田らによってなされた[36]。Cu 粒子と Sn 粒子を混合したペーストを利用して、Sn を溶融させ Cu 粒子との化合物化反応を進めることで、接合部の高融点化を実現した。

液相拡散接合は、焼結接合よりも低加圧のプロセスであることが多く、モジュールについては、既存のリフロー炉で量産できる可能性がある。また、Sn はんだベースの拡散接合の場合、材料コストは既存のはんだと同じであり、魅力の高い接合技術である。一方で、脆弱な金属間化合物を利用するため、信頼性に懸念が存在する。また、接合部の完全化合物化に長時間の加熱が必要とされるため、ディスクリートの製造に適用することは困難と見られる。

(e) Zn（-Sn）系はんだ

地金価格の安さ、熱伝導率の高さが魅力となり、Zn（-Sn）系はんだ材の検討が進められてきた。Lee らは Zn-xSn（x = 20、30、40 mass%）はんだ材による Cu 基板の接合を検討した[37]。Cu に対して、Cu-Zn 系金属間化合物が急速に成長し、当該化合物が脆性破壊することを明らかとし、種々の基板との反応性の検討が課題と述べた。その後、同一グループの Kim らは素子と基板の裏面に TiN/Au 膜をスパッタした部材を検討した[38]。その結果、Zn-Sn は TiN と反応せず、脆弱な Cu-Zn 系金属間化合物を生成抑制に成功した。接合信頼性については、-40/125℃ × 2000 cycles の温度サイクル試験にて強度が低下しないことを明らかとした[39]。

さらなる高温環境での耐久性を求め、Suganuma らは純 Zn はんだによる接合を検討した[40]。Zn と Cu、Ni との反応を抑制するため、SiC 側、基板側ともに TiN コーティングを施した。その結果、-50/300℃という過酷な温度サイクル試験に耐えることを明らかとした。

以上のように、Zn 系は接合信頼性に期待が持てるが、Zn と Cu、Ni との反応による脆弱な金属間化合物の形成が懸念事項である。現状では高コストな TiN コーティングという解決策しか提示されていない。Zn-Sn 系については 260℃で液相を生じるため、ディスクリートタイプの製品への適用は困難である。

(f) Zn-Al 系はんだ

Zn-Al 系はんだは低コスト、高熱伝導という特長に加え、前述の Zn(-Sn)系はんだで求められた TiN コーティングが不要という観点で期待の大きい材料である。最初の提案は、Shimizu らによるもので、Zn-Al-Mg-Ga 系はんだである[41]。本検討では、接合温度の

低温化に焦点が当てられた。共晶温度 382℃である Zn-Al 系に Mg と Ga を添加することで、液相線温度を 347℃まで低下させた。また、-65/150℃ × 1000 cycles や 85℃/85%RH × 1000 h で欠陥が生じないことを明らかとした。Kim らは Zn-4~6Al-1~6Cu の範囲の組成について、固相線・液相線温度ならび濡れ性を調査した。Al の含有量の増加に伴い固相線・液相線の幅が狭まること、濡れ性が向上すること見出した[42]。

Takaku らは Zn-4Al ならびに Zn-4Al-1Cu はんだについて、Cu 基板、Ni 基板に対する接合性を検討した[43-44]。その結果、Ni 基板に対して、界面の Al-Ni 系金属間化合物の成長が遅いことを見出した。即ち、Zn-Al 系はんだでは、Zn-Sn 系はんだで必要とされた TiN コーティングが不要である。素子の裏面メタル層や基板メタル層に汎用的に用いられている Ni に対応できる点が優位である。一方、当該論文中にははんだ材表面を研磨してから接合している旨の記載がある。Zn-Al はんだは Zn はんだよりも酸化しやすい Al が添加されており、濡れ性確保のための酸化対策が重要と考えられる。

Yamada らは、Zn-Al はんだ箔の表面酸化膜を RF プラズマにより除去した後、Cu をスパッタで形成し、Zn-Al の酸化抑制を試みた[45]。その結果、濡れ性・接合性が改善したとしている。Tanimoto らは Zn-Al はんだ材以外の工夫で濡れ性の改善を試みた[46]。具体的には、絶縁基板の Cu 回路上に Ni/Cu めっきを施し、且つ、Zn-Al はんだ箔を素子サイズよりも小さく設置し、加圧により Zn-Al はんだを押し広げる方法である。当該プロセスにより、200℃ × 1500 h の高温放置ならびに、-40/200℃ × 1500 cycles の温度サイクル試験に耐えると述べた。

大貫らは、超塑性を示す Zn-22Al 共析はんだを用いる特殊な接合技術を開発した[47]。詳細は述べられていないが、超塑性発現温度域にて 5 MPa 以上の大荷重ではんだ箔を伸ばし酸化膜を分断させた後、融点直下まで昇温し拡散接合により接合する方法である。小椋らは、プロセスではなく、被接合材側を工夫した[48-49]。基板側に微細な凹凸をつけることで Zn-Al はんだの酸化膜を物理的に破ることで濡れ性を確保した。

以上のように、Zn-Al 系はんだは、低コスト、高熱伝導、高信頼の観点で期待が高い。現在は、濡れ性、接合性の改善が課題であるとの認識が広がり、改善検討に着手され始めた段階である。実用上許容される範囲での Zn-Al の酸化対策が必要である。

(g) その他の接合技術

山際らは、接合材に硬い材料を、基板に柔らかい Al をそれぞれを用い、Al に亀裂を進展させることで信頼性を担保するコンセプトを提唱した[50]。半導体素子とセラミックス基板の Al を Al-Si 系ろう材を用いて接合した。詳細は開示されていないが、十分な加圧・温度・時間の接合によりろう層を拡散・消失させたとした。液相拡散接合の一種ではあるが、接合後は Al のダイレクト接合となる接合技術である。しかし、Al-Si 二元共晶温度は 577℃であり、素子が熱的に破壊されるなど、パワー半導体接合用としては温度が

高すぎる点が懸念される。

田中らは Al-Cu-Si 三元共晶温度（524℃）に近い低融点ろう材を開発したが、半導体素子接合用としては融点が高く実用的ではない[51]。田中らはさらに、Zn を添加した Al-13.6Cu-2.4Si-50Zn の組成にて液相線温度 426℃の低融点ろうを開発した[52]。合金が硬く圧延できないという問題に対して、液体急冷箔製造条件を見出し、箔の製造に成功した。Al を出発した材料であるが、Zn を 50%含有しており、Zn 系はんだ材に分類できる。即ち、Zn-Al 共晶よりも Al リッチ側の Zn-Al-Cu-Si 合金である。したがって、上述した Zn-Al 系はんだと同様のメリット・デメリットが存在すると考えられる。

Al は熱伝導率が 237 W/mK であり、Zn、Sn、Pb より高い。接合材を Al で置き換える試みは、パワーデバイスの性能改善に大きく寄与する可能性があるものの、Al の融点 660℃が障害となる。融点 660℃の制約を取り除くアイディアが必要となる。

1.2 研究の目的

研究対象となる Pb フリー高信頼接合技術は以下の三系統に纏められる。①Au 系、Bi 系、Zn 系のはんだ接合、②Ag 系、Cu 系粒子の焼結接合、③Sn 系の液相拡散接合である。主な接合技術と要求事項に対する特性を Table 1.2 に示す。現状では全ての手法に一長一短があり、様々な製品に適用可能な万能な接合材料は存在しない。特に、ディスクリートの製造に適した無加圧接合技術としては、既存はんだ接合技術の延長線上に位置する Au 系、Bi 系、Zn 系はんだしか選択肢がない。この中で、高価な Au 系はんだは、汎用的に採用することが困難である。融点の低い Bi 系はんだは、260℃リフロー耐性と、200℃超の高温信頼性の観点で解が見出し難い。Zn 系はんだの中でも、Zn、Zn-Sn 系はんだは、Cu ならびに Ni メタル層との反応を低コストで抑制し難い。

以上の議論に基づくと、ディスクリート・モジュール両方に適用可能で汎用性の高い接合材は、Zn-Al 系はんだであると考えられる。Zn-Al 系はんだの実用化に向けた課題は、酸化に起因した濡れ性の低さである。被接合材や接合装置の工夫で対処する方向性も検討の余地があるが、コスト抑制の観点では材料単独での問題解決が望ましい。

そこで本研究では、Zn-Al 系はんだをベースとし、実用に適す Pb フリー高信頼接合材の開発を目的とした。Zn-Al の酸化対策として、Zn と Al を合金化するのではなく、クラッド圧延により積層化した材料を考案した。本材料は、Fig. 1.2 に示すように Al 条を Zn 条で挟み込み圧延し製造する。本材料の基本コンセプトは、①酸化しやすい Al を内層に閉じ込める積層構造により耐酸化性を確保すること、②材料を共晶融解させることではんだとして機能させることである。本材料の基本特性および接合信頼性を明らかにする過程で、Zn-Al はんだの特徴を明確化するとともに、実用に適う材料に改善し、Pb はんだの代替が可能な材料を目指した。

Table 1.2 Advantages and disadvantages of new bonding technologies.

	Pb-Sn	Zn-Al	Zn(-Sn)	Au-Ge	Bi-Ag	Ag-sintering	TLPB (Sn-based)
Melting point	○	○	△	○	△	○	○
Oxidation-resistance	○	×	×	○	○	○	○
Bonding pressure-free	○	○	○	○	○	×	×
Precious metal-free	○	○	○	×	○	×	○
Flux-free	○	×	×	○	○	○	○
Pb-free	×	○	○	○	○	○	○
Thermal conductivity	△	○	○	○	×	○	△
Long life-time	△	○	○	○	○	○	△
Heat resistance	△	○	×	○	×	○	○
Matter of concern	Pb-containing	Bad wettability	Heat resistance	Material cost	Brittleness	Material cost	Brittleness

○: Good, △: Fair, ×: Poor

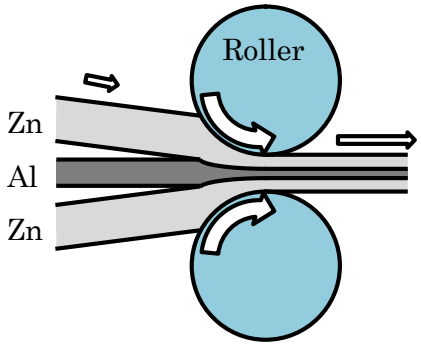


Fig. 1.2 Cold-Cladding image to fabricate Zn/Al/Zn clad solder.

1.3　論文構成

本論文の構成を Fig. 1.3 に示す。第 1 章では、研究の背景と目的について述べた。第 2 章では Zn/Al/Zn クラッド材を提案し、そのコンセプトを検証した。具体的には、濡れ性、溶融挙動、接合性を明らかにし、はんだとしての適用可能性を検討した。第 3 章では、Zn/Al/Zn クラッド材の応用形である Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材を用い、接合層 Al 化のコンセプト検証と、接合信頼性を検討した。第 4 章では、共晶型 Zn/Al/Zn クラッド材を利用し、接合性に及ぼす接合条件を検討した。明らかとなった課題を解決するため、表面を Cu で被覆した材料について基礎検討を実施した。第 5 章では、実利用を想定した保管性、接合性の観点で、Zn、Al、Cu の積層構造の最適化を狙い、Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材及び Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材を比較検討した。第 6 章では、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材について、接合信頼性、破壊形態を確認するとともに、パワー半導体パッケージを試作し Pb はんだ代替の可能性を検討した。第 7 章では、本研究で得られた成果を総括した。

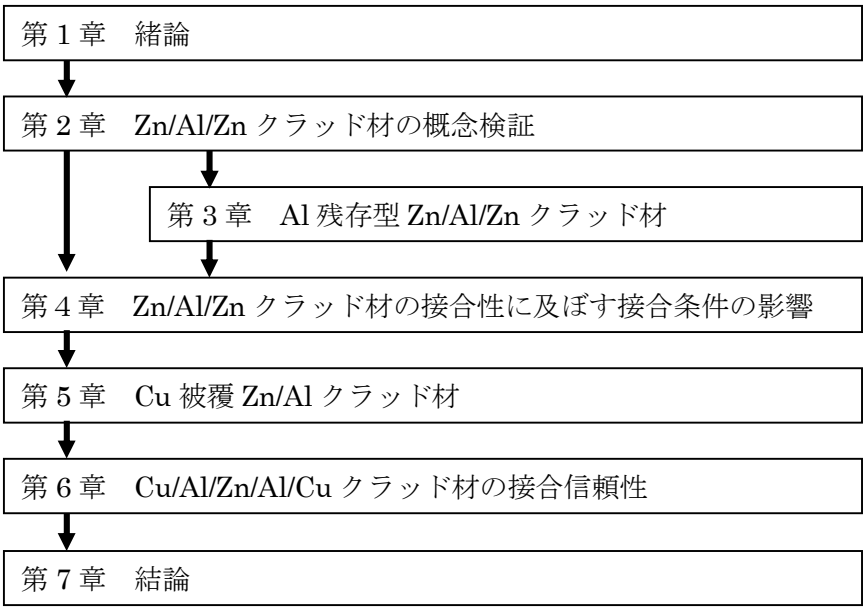


Fig. 1.3 Chapter structure.

第 2 章　Zn/Al/Zn クラッド材の概念検証

2.1　緒言

半導体素子と基板を繋ぐはんだは、電気的、熱的、機械的な接続を担い、製品の信頼性を左右する重要な部材である。当該はんだには、Pb を主成分とする Pb はんだが広く利用されている。Pb はんだの長所は、安価で、使い勝手が良く、所定の接合信頼性を担保できることである。ところが、Pb はんだは、環境への配慮と高信頼化の要求に適わない。Pb はんだに代わる新規接合技術への要望が強まっている。

Pb はんだ代替材として、Zn-Al はんだへの期待は大きい。その主たる理由は、安価、高耐熱、高放熱である。その反面、Zn-Al はんだ表面の酸化に起因した濡れ性の低さは、量産適用への大きな障害である。

本研究では材料の工夫により、Zn-Al はんだの濡れ性改善を試みる。Zn-Al はんだの構成元素の中で、Al は強固な自然酸化膜を形成することで知られる。この Al の酸化が Zn-Al はんだの濡れ性低下の主要因と考えた。従って、Zn-Al はんだの表面に Zn を被覆し Al の酸化を防止できれば、濡れ性が向上する可能性がある。突き詰めると、Al の両面に Zn を被覆するだけではんだとして機能すると考えた。本考察に従い、Zn/Al/Zn 三層クラッド材を提案した。即ち、Zn/Al/Zn クラッド材のコンセプトは、①Al の両面を Zn で被覆し、Al の酸化を優先的に防ぐこと、②当該積層材を共晶融解させることではんだとして利用することである。本章では、Zn/Al/Zn クラッド材の接合メカニズム、濡れ性、接合性を検討し、コンセプト通りに機能するか検証した。

2.2　実験方法

2.2.1　Zn/Al/Zn クラッド材（ZAZ）

Zn/Al/Zn クラッド材（ZAZ）の断面模式図を Fig. 2.1 に示す。ZAZ は内層が Al、外層が Zn で構成され、Al 条の両面を Zn 条で挟み込む冷間クラッド圧延により作製した。ZAZ は一般的なはんだのような合金ではなく、純金属積層材である。Zn、Al 各層の融点はそれぞれ 420℃、660℃で高温はんだとしては高すぎる。しかし、ZAZ を Zn-Al 二元系の共晶温度まで昇温した時に、Zn/Al クラッド界面で共晶融解することで母材より低温の 382℃ではんだとして利用できると期待した。ZAZ は Al 層が Zn 層で被覆されているため、ZAZ を製造した後の保管、輸送中や、ダイボンド時の加熱中に Al が外気に曝され酸化することを防ぐことができる。既存の Zn-Al はんだでは Al 相が常に外気に曝されることを鑑み、ZAZ は濡れ性が改善すると期待した。

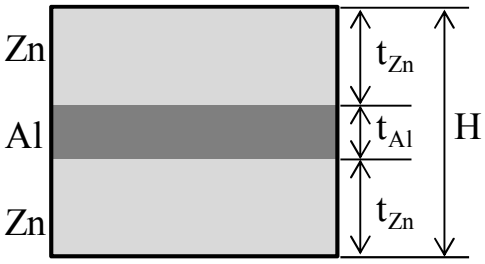


Fig. 2.1 Cross-sectional schematic of Zn/Al/Zn clad solder.

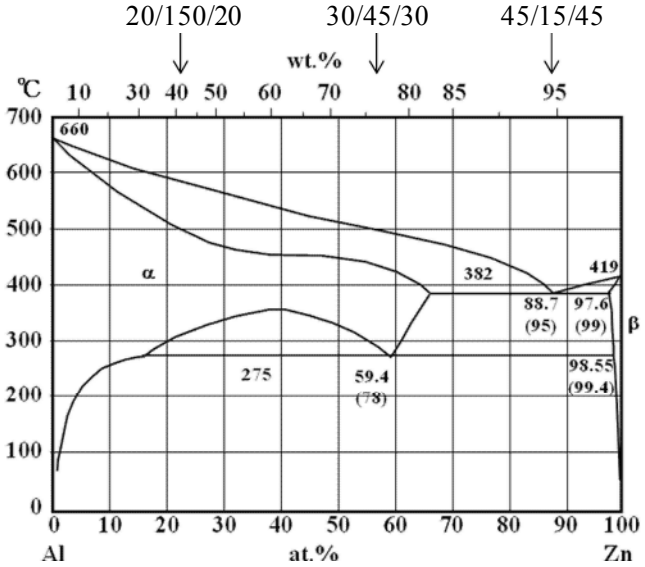


Fig. 2.2 Zn-Al binary phase diagram and example of clad structure and composition [53].

ZAZ の組成・構造は以下の式で設計できる。

$$x = \frac{D_{Al} t_{Al}}{2D_{Zn} t_{Zn} + D_{Al} t_{Al}} \times 100 \qquad (2.1)$$

$$t_{Al} = \frac{x D_{Zn} H}{x D_{Zn} + (100 - x) D_{Al}} \qquad (2.2)$$

ここで、x は ZAZ 全体が溶融した場合の Al の濃度（mass%）、D_{Al} と D_{Zn} はそれぞれ Al と Zn の密度、t_{Al} と t_{Zn} はそれぞれ Al と Zn の層厚、H は材料の総厚である。なお、層構成は表裏対称とした。文献より、D_{Al} は 2700 kg/m^3、D_{Zn} は 7130 kg/m^3 である[53]。

式(2.1)で示唆されるように、はんだ組成は Al と Zn の層厚によって決定される。例えば、t_{Al} が 15 μm で t_{Zn} が 45 μm のとき、x は 5.9 mass.%と求められ、ほぼ共晶組成となる。

一方、式(2.2)より、Al 内層の厚みははんだ組成と ZAZ の総厚によって求められる。x を 6 mass%、H を 100 μm とすると、t_{Al} と t_{Zn} はそれぞれ 14.4 μm と 42.8 μm と求められる。

本章では三種類の ZAZ を用意した。層構成は、45/15/45 μm、30/45/30 μm、20/150/20 μm の三種であり、材料がすべて溶融する仮定で組成に直すと、それぞれ Zn-5.9Al、Zn-22Al、Zn-58.6Al に相当する。各材料の位置づけを Fig. 2.2 の Zn-Al 二元系状態図上に示す。45/15/45 μm の ZAZ が共晶組成に位置し、382℃の共晶温度まで加熱することで、材料全体が溶融すると期待される。一方、30/45/30 μm と 20/150/20 μm の ZAZ は、共晶組成よりも Al リッチである。それぞれ、500℃、580℃まで昇温することで全溶融すると考えられるが、400℃前後で接合する場合、Al が溶け残ると予想される。

作製した ZAZ の Zn/Al クラッド界面については透過型電子顕微鏡（TEM、Transmission Electron Microscope、Hitachi H-2000）とエネルギー分散型 X 線分析機器（EDX、Energy Dispersive X-ray Spectroscope）により微細組織を分析した。TEM 用薄片サンプルは収束型イオンビーム加工装置（FIB、Focused Ion Beam、Hitachi FB-2000A）により加工し、Mo メッシュ上に固定した。

ZAZ に対する比較材として、0.1 mmt の Zn-6Al はんだ、純 Zn はんだ、Pb-5Sn-1.5Ag はんだシートを用意した。Zn-6Al はんだシートは、大気中で鋳込んだ Zn-6Al バルク材を冷間圧延により作製した。純 Zn はんだシートは㈱ニラコ製の純度 99.99%の材料を用いた。Pb-5Sn-1.5Ag はんだシートは千住金属工業製の材料を用いた。

2.2.2 Zn 系金属箔の濡れ性試験方法と酸化膜厚測定方法

Zn への Al 添加、Zn-Al のクラッド化、ならびに表面研磨が濡れ性に及ぼす影響を明らかとするため、純 Zn、Zn-6Al、ZAZ（45/15/45 μm）の濡れ性試験を以下の方法で実施した。各材料シートを 4 mmØ のポンチで打ち抜き円形金属箔を作製した。当該金属箔を #4000 エメリー紙で両面を研磨した箔と、未研磨の箔を用意した。何れの箔も、アセトン浴で超音波洗浄により脱脂処理した。当該箔を Ni/Au めっき Cu 基板上に載せ、赤外線加熱炉に投入し、N_2 雰囲気下で昇温させた。Zn 箔は 425℃、Zn-6Al と ZAZ は 385℃までそれぞれ昇温し、3 min 保持後、空冷した。試験後の濡れ広がりを実体顕微鏡で観察した。

金属箔の表面酸化膜厚はオージェ電子分光装置（AES、Auger Electron Spectroscopy、SAM-670、アルバックファイ、加速電圧：10 kV、試料電流：20 nA、ビーム径：100 nmØ、イオン種：Ar^+、イオン加速電圧：2 kV、エッチングレート（SiO_2 換算）：4 nm/min）を用いて分析した。サンプルは表面研磨した Zn-6Al、純 Zn、ZAZ と、表面未研磨の ZAZ を用意した。酸化膜厚は O デプスプロファイルを SiO_2 換算で計算した。

2.2.3 溶融挙動観察方法と接合方法

ZAZ の溶融挙動を調査するため、ZAZ を赤外線加熱炉に投入し、100℃/min の昇温速度で 200℃、300℃、375℃、385℃まで昇温させた。所定の温度到達直後にサンプルを炉

から取り出し、水没により急冷した。385℃の条件では、当該温度で 10 s 保持する条件も検討した。これらのサンプルは走査型電子顕微鏡（SEM、Scanning Electron Microscope、Hitachi S-4800 field emission SEM）と EDX により分析した。

チップ/基板継手の模式図を Fig. 2.3a に示す。本形状の継手を以下の接合プロセスで作製した。ZAZ を#4000 エメリー紙で研磨し、アセトン浴で超音波洗浄を実施した。当該 ZAZ を Ni/Au めっき Cu 基板上に載せ、Si チップと 0.8 g（0.4 kPa 相当）のおもりを順に積層した。本サンプルを赤外線加熱炉に投入した。炉内に N_2 ガスを流し、酸素濃度が 10 ppm まで低下した時点で、100℃/min の昇温速度で 385℃まで昇温した。385℃で 3 min 保持した後、加熱を停止し、N_2 ガスで冷却した。作製したサンプルの接合断面は SEM/EDX で観察した。

Fig. 2.3b に示すせん断試験用の継手は、ZAZ、Zn-6Al、Pb-5Sn-1.5Ag シートを用いて、Fig. 2.3a の継手と同様のプロセスで作製した。ただし、被接合材は強度評価のため、Ni/Au めっき Cu 円板と Ni/Au めっき 42Alloy 円板を用いた。Pb-5Sn-1.5Ag はんだについては、接合前にエメリー紙での研磨は実施せず、接合温度は 360℃に設定した。せん断試験は Fig. 2.4 に示すように、Fig. 2.3b の継手の Cu 円板側を固定し、42Alloy 円板側を 5 mm/min の速度で治具を押し込み、せん断強度を測定した。得られたデータは最尤推定 2 パラメータワイブルプロットでフィティングさせた。なお、測定に用いたロードセルの仕様上、100 MPa を超えるデータは計測できなかった。該当データは 100 MPa での右打ち切りデータとして最尤推定法に組み込み、ワイブルパラメータを導出した。

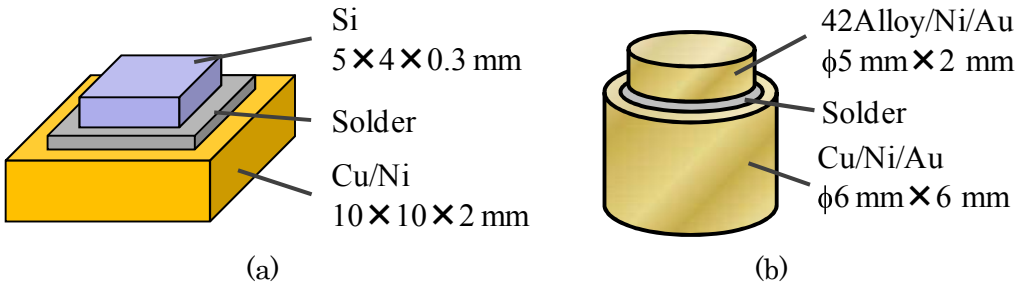


Fig. 2.3 Shape and material of joints for (a) bondability tests and (b) shear tests.

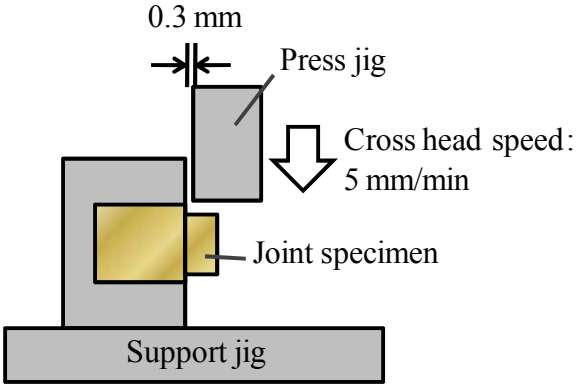


Fig. 2.4 Shear test setup.

2.3　結果と考察

2.3.1　Zn 系金属箔の濡れ性試験

Fig. 2.5 に純 Zn、Zn-Al、ZAZ（45/15/45 μm）の濡れ性試験後の実体顕微鏡像を示す。Fig. 2.5 の各図の点線の円は、溶融前のはんだ箔の外形寸法を示す。

Fig. 2.5a に示す純 Zn について、研磨の有無に関わらず、溶融した Zn が Ni/Au めっき Cu 基板上に濡れ広がった。濡れ面積は研磨した Zn の方が、明らかに大きくなった。Fig. 2.5a-1 に示す未研磨の場合、点線内の Zn 表面には筋状の模様が確認できた。これは、酸化膜と判断する。純 Zn は自然酸化膜、もしくは加熱中に成長した酸化膜に包まれた状態で溶融し、酸化膜が破れた部位から基板上に濡れ広がったと考えらえる。酸化膜が溶融後に無くなることはないため、しわ状に残存したと考えられる。研磨により濡れ面積が拡大したのは、研磨傷により表面の酸化膜が破れやすくなったことに起因すると考える。

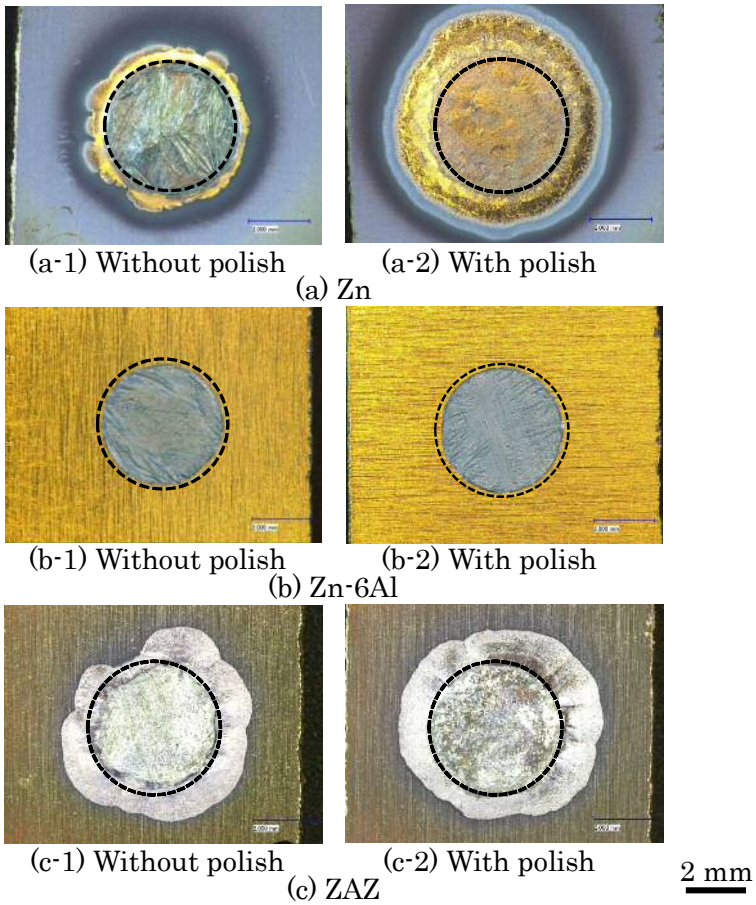


Fig. 2.5 Optical images of (a) pure Zn solder, (b) Zn-6Al solder, and (c) ZAZ after wettability testing in N_2 atmosphere on Ni/Au-plated Cu substrates. Zn solder was heated to 425°C, and Zn-6Al and ZAZ was heated to 385°C; (a-1), (b-1), and (c-1) without polish before heating, (a-2), (b-2), and (c-2) with polish before heating.

Fig. 2.5b に示す Zn-6Al は、研磨の有無に関わらず濡れ広がらなかった。むしろ、基板上で収縮した。サンプルを裏返すと、凝固した Zn-Al と基板が分離したことから、全く接合されなかったことが明白であった。凝固した Zn-Al の表面に筋状の模様が認められたことから、箔表面に酸化膜が存在したと考えるのが妥当である。純 Zn の場合とは異なり、この酸化膜が殆ど破れなかったために全く濡れなかったと考えられる。

Fig. 2.5c に示す ZAZ は、研磨の有無に関わらず、基板上に大きく濡れ広がった。Fig. 2.5c-2 に示す研磨した ZAZ の方が、濡れ面積がより大きく、また、表面に筋状の模様がなく、より金属光沢が得られた。ZAZ は Zn-6Al と同様の組成であるにも関わらず、Zn-6Al の濡れ性を大きく上回ることが確認できた。

Fig. 2.6、Table 2.1 に各材料の AES 分析による O プロファイルと SiO_2 換算の酸化膜厚を示し、濡れ性に及ぼす酸化膜の影響について考察する。分析の結果、酸化膜厚は ZAZ（未研磨） < 純 Zn（研磨） < ZAZ（研磨） << Zn-6Al（研磨）の順で厚くなった。数値上、ZAZ は研磨することで酸化膜が厚くなると言える。AES 分析では一般に、凹凸面に対し、エッチングの影となる部分が生じ、深さ方向の分解能が低下する。本検討では研磨により表面が荒れたことで、見かけの酸化膜が厚くなったと考えられる。従って、実際の酸化膜厚は ZAZ（研磨）、ZAZ（未研磨）、純 Zn（研磨）ともに、10 nm 程度の Zn 自然酸化膜が存在したと考えられる。

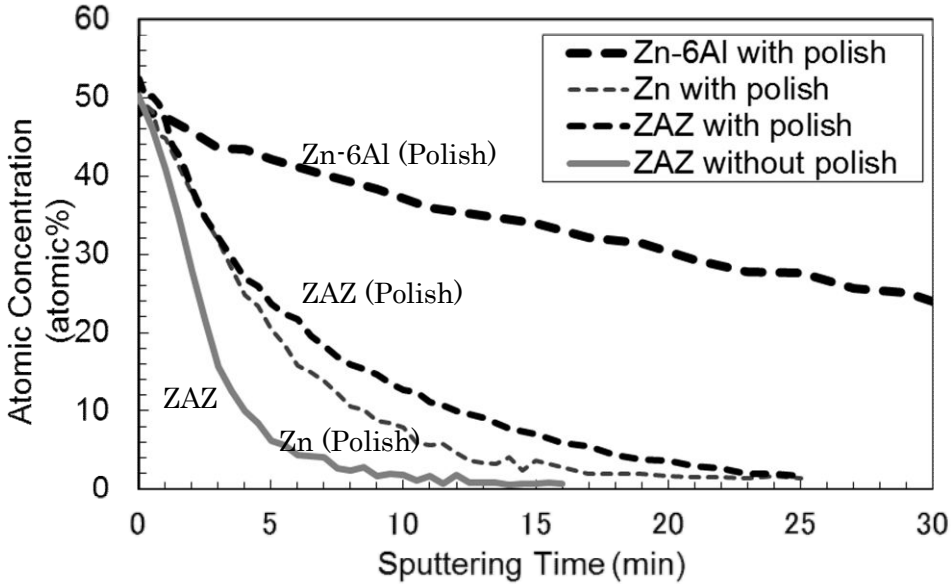


Fig. 2.6 AES oxygen depth profiles of various materials.

Table 2.1 Oxide thickness of various materials. The thicknesses were measured as the full-width-at-half-maximum of the O profiles assuming an equivalent sputtering rate of SiO_2.

Zn-6Al (Polish)	Zn (Polish)	ZAZ	ZAZ (Polish)
120nm	16nm	9nm	19nm

Zn-6Al について、酸化膜厚は 120 nm であり、Zn の約 10 nm よりも厚い酸化膜が確認できた。Fig. 2.7 に AES 分析による Zn-6Al の Zn、Al、O のプロファイルを示す。Zn は深さが増すにつれて濃度は高まったが、Al と O の曲線はよく一致し、同じ傾斜で減衰する曲線が得られた。即ち、Zn-6Al の表面酸化膜は Al 酸化物が主体と判断できた。従って、Zn-6Al は表面の厚く強固な Al 酸化膜が、Zn-Al 融液と基板との接触を妨げ、濡れ性が得られなかったと考えられる。一方、純 Zn および ZAZ は表面に Al 酸化膜が存在しない。Zn 酸化膜が存在するが薄いため、溶融時に容易に破れ、Zn-6Al よりも濡れ性が得られたと考えられる。

Zn と ZAZ の濡れ面積が研磨により拡大したのは、研磨による酸化膜厚の変化ではなく、研磨傷により酸化膜が細かく分断され破れやすくなったことに起因すると考える。Zn-6Al では、その効果も得られないほど酸化膜が厚かったか強固であったと考える。

以上の結果に基づき、Zn-Al はんだの濡れ性は純 Zn はんだの濡れ性に劣り、その要因が Al 酸化膜であることが示唆された。故に、「Al 酸化膜の存在しない Zn-Al はんだ」が実現できれば、濡れ性は確保される可能性が高い。本論文では、「Al 酸化膜の存在しない Zn-Al はんだ」に代わり、ZAZ を提案している。Zn/Al/Zn 構造にて、Al を内層に閉じ込めた結果、実際に濡れ性が改善することを確認した。次節以降にて、ZAZ の詳細検討を進める。

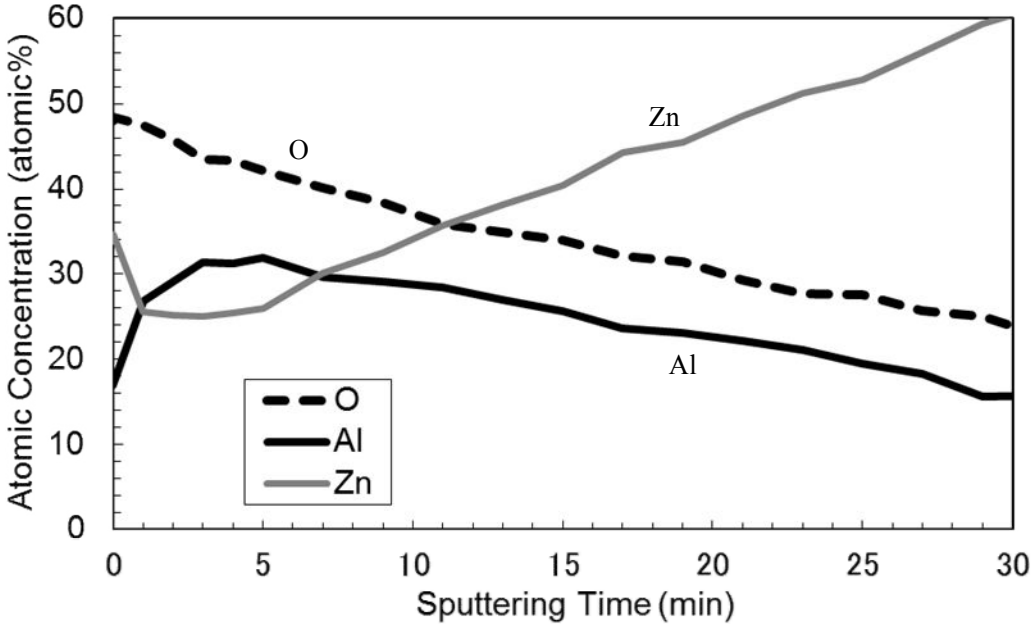


Fig. 2.7 Zn, Al and O depth profiles of Zn-6Al.

2.3.2　Zn/Al/Zn クラッド材の微細構造

作製した ZAZ の微細構造について明らかとする。Fig. 2.8 に 45/15/45 μm の ZAZ の Zn/Al クラッド界面を跨ぐ領域の TEM 像を示す。Zn/Al クラッド界面に剥離やボイドは観察されず、全域に渡って Zn と Al の冶金的密着が得られていた。Zn と Al の結晶粒は、Zn/Al クラッド界面から約 500 nm の範囲内において、その範囲外よりも微細であった。クラッド圧延による強加工を通じて、クラッド界面近傍で再結晶による結晶粒微細化が生じた可能性がある。

Table 2.2 に Fig. 2.8a に示した各点における EDX 分析結果を示す。本分析結果より、Point 6 は Zn と Al の検出量が半々であり、Zn/Al 界面直上に相当する点と考えられる。また、Zn 側の Point 2 で Al が 1.8 at.%、Al 側の Point 8 で Zn が 1.0 at.%検出された。Point 6 の Zn/Al 界面を境に、Zn と Al が互いに 200 nm ~ 300 nm 拡散したと判断できる。この相互拡散域は界面を跨いだ限定的な領域に限られており、結晶粒微細化領域と一致するようであった。加工時に組織変化があった領域においてのみ、Zn と Al が拡散した可能性が考えられる。

Fig. 2.8b における Point 11 と 12 の EDX 分析結果を Fig. 2.9 に示す。Zn、Al、O 以外に Mo と Ga が検出された。それぞれ、Mo メッシュと Ga イオンビームに由来する。Point 11 は Zn/Al クラッド界面であると考えられる。Point 12 を中心とする直径 20 nm の明灰色領域はアモルファスであり、主として Al と O が検出された。従って、本領域は Al 酸化物である。観察できた 3 μm 幅の領域で、Point 12 のように O を含む部位は他に認められなかった。Point 12 に僅かに残った酸化物は、クラッド圧延前の Al 条の表面に存在する自然酸化膜に由来し、圧延により延ばされ、分断された酸化膜と考えられる。ZAZ では、Al 酸化膜が十分に引き延ばされた結果、ほぼ全域で Al 酸化物は存在せず、Zn と Al が冶金的に接合されたといえる。

以上の結果に基づき、クラッド圧延により作製した ZAZ は、Al 内層両面の Al 酸化物がほぼ全て除去され、且つ、Zn 外層により Al 内層の再酸化が防止される構造であると判断できる。従って、既存の Zn-Al はんだに対して、Al 酸化物の影響を極力排した材料を実現できたと考えられる。

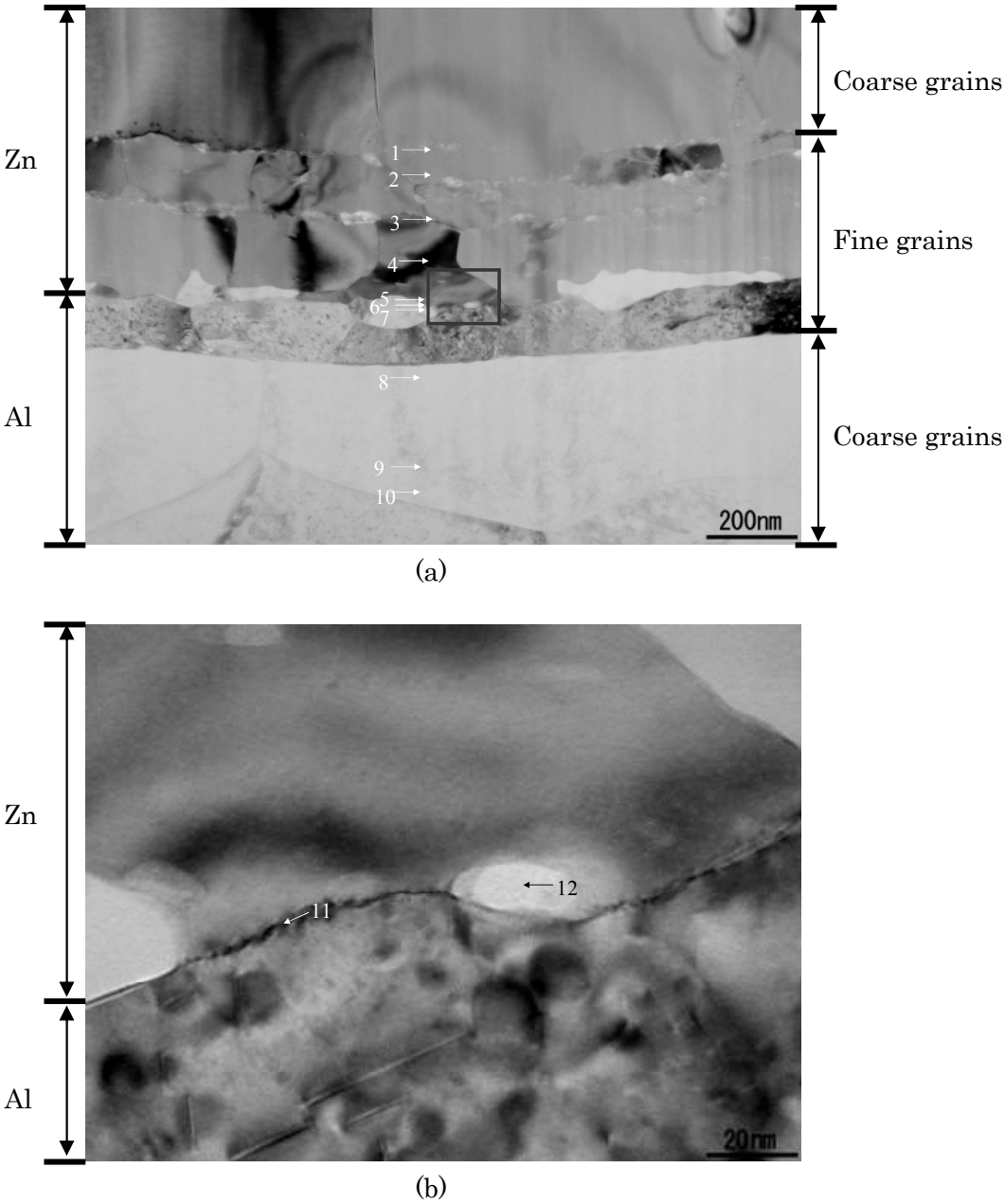
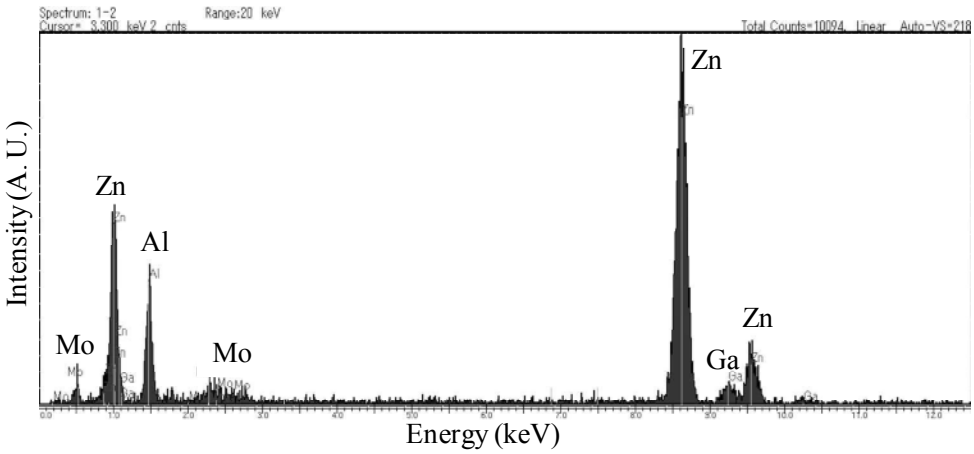


Fig. 2.8 Bright-field TEM images along the zone axis of Al in 45/15/45 μm ZAZ near the Zn/Al clad interface: (a) over-view near the Zn/Al clad interface and (b) magnified view of the red rectangle in (a).

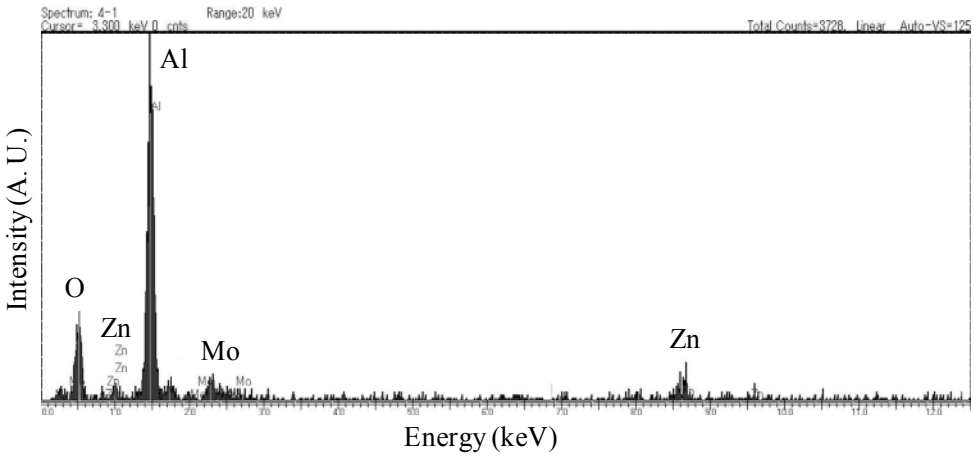
Table 2.2 EDX measurement results obtained at each point indicated in Fig. 2.7a.

Point	Zn	Al
1	100	0
2	98.2	1.8
3	94.0	6.0
4	89.3	10.7
5	83.7	16.3
6	48.9	51.1
7	3.8	96.2
8	1.0	99.0
9	0	100
10	0.1	99.9

at. %



(a)



(b)

Fig. 2.9 EDX measurement results at (a) point 11 and (b) point 12 indicated in Fig. 8b: (a) identified as Zn/Al interface and (b) identified as Al oxide.

2.3.3　Zn/Al/Zn クラッド材の溶融挙動

ZAZ の昇温・溶融過程の現象を明らかとする。Fig. 2.10 に 45/15/45 μm の ZAZ の昇温中の断面外観と界面近傍拡大像を示す。Fig. 2.10a に示す ZAZ の初期状態では、Al 内層は Zn 外層によって被覆され、前節で述べたように剥離などの欠陥が生じていないことがわかる。Zn 層には直径 100 nm 程度の白い粒子が点在していた。本組織は Fig. 2.10 に示した TEM 像では認められないことから、断面研磨後の Zn 表面に島状に生成した Zn 酸化物と判断される。

Fig. 2.10b に示すように 200℃までの昇温では、初期状態との違いは認められなかった。Fig. 2.10c に示すように 300℃まで昇温したサンプルでは、Zn/Al クラッド界面から 2 μm 程度の範囲で Al 層が明灰色に変化した。この領域では Al と Zn が検出されたことから、Zn/Al 間の固相拡散により生じたα-Al 相である。

上記の現象は Fig. 2.10d に示す 375℃のサンプルでより顕著に進んだ。具体的には、α–Al 層が 6 μm 厚に拡大した。高温環境で Zn と Al の相互拡散が進行した結果である。Al への Zn の拡散は 275℃以上で加速したと考える。何故ならば、Zn-Al 二元系状態図より、275℃以上の温度域で、Al への Zn の固溶限が増大するからである。Table 2.3 に Fig. 2.10d に示す各点の EDX 分析結果を示す。Point 14 と 15 は Zn と Al の比率が異なり、それぞれ Zn リッチα-Al 相と Al リッチα-Al 相と考えられる。なお、Zn リッチα-Al 層では直径 1 μm 程度の暗灰色の粒子が確認できた。これは、サンプルを 375℃から冷却する際に、Zn-Al の過飽和固溶体から析出した相と考えられる。

Fig. 2.10e に示すように、385℃まで昇温し急冷した場合、減肉した Al 層の両側にラメラ状の Zn-Al 共晶相が確認できた。これは、共晶温度の 382℃で Zn/Al 界面で共晶融解反応が生じたことを示している。さらに、Fig. 2.10f に示すように、385℃で 10 s 保持した結果、ZAZ 全体が溶融した。一般に、はんだは融点以上に昇温すると 1 s 以内に全体が溶融する。一般的な共晶はんだに比較すると、ZAZ は全溶融に時間を要す。ZAZ は Zn/Al 界面で共晶融解が始まってから、生成した融液と、Zn 層・Al 層との固液拡散に時間が必要なためである。しかしながら、融点直上の 385℃でも 10 s 以内に全溶融しており、実用上十分に高速に溶融する材料である。

以上の結果に基づき、ZAZ の昇温時の挙動を纏める。ZAZ の昇温直後は、Zn/Al 界面を跨ぎ Zn と Al の相互拡散が生じる。融点直下までの温度域では固相拡散に律速するため、内層の Al が Zn 表面にまで拡散しない。Al は Zn に被覆されたまま、酸化しない状態で保存される。382℃以上では、Zn/Al 界面で共晶融解反応が生じ、数秒で Zn-Al 融液に変化する。この融液が生成した瞬間は Al が酸化しておらず、Al 酸化物フリーの Zn-6Al はんだとして機能するため、ZAZ の濡れ性が優れていたと考えられる。

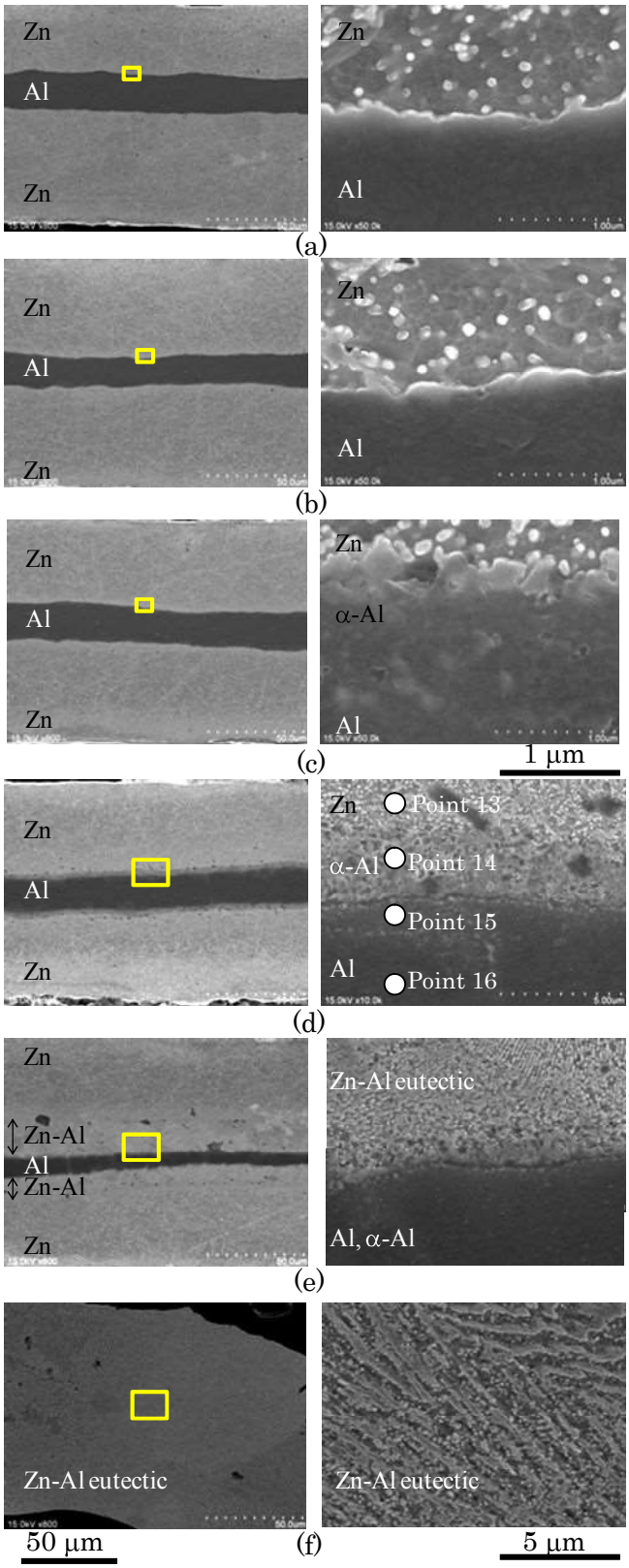


Fig. 2.10 Cross-sectional SEM images of 45/15/45 μm ZAZ heated to various temperatures at a heating rate of 100°C/min and quenched: (a) initial, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 375°C, (e) 385°C and (f) 385°C for 10 s.

Table 2.3 EDX measurement results obtained at each point indicated in Fig. 2.10d.

Point	Zn	Al
13	100	0
14	76.31	23.69
15	32.63	67.37
16	0	100

mass %

2.3.4 Zn/Al/Zn クラッド材による接合

Fig. 2.11、2.12 に層構成の異なる三種類の ZAZ と Zn-6Al を用いて作製した Si チップ/基板継手の断面微細構造を示す。Fig. 2.11a に示す Zn-6Al による断面では、接合層に二筋の隙間が確認された。濡れ性試験の結果を踏まえると、これらの隙間は Zn-6Al の表裏面に存在する酸化膜によって生じた可能性が高い。Fig. 2.13 に Zn-6Al による接合の推定メカニズムを示す。Zn-6Al 表裏面には初期的に Al を主体とする酸化膜が存在する。Zn-6Al が共晶温度まで昇温された時点で、酸化膜を除く Zn-6Al 固相は速やかに Zn-6Al 融液に変化する。この時、酸化膜が強固であるため、酸化膜は極一部しか破られない。Zn-6Al 融液は酸化膜に生じた隙間を通って流れ出し、チップと基板の表面を濡らす。破られなかった酸化膜の大部分は、接合層に沿ってそのまま残留する。Zn-Al 融液は、チップと基板の表面を濡れ広がるが、Al 酸化膜に対しては濡れにくく、接合層に隙間が生じる。以上のプロセスを経て、Fig. 2.11a に示す二筋の隙間が残留する接合組織が形成されたと考えられる。

一方、45/15/45 μm の ZAZ で接合した結果を Fig. 2.11b、2.12 に示す。Zn-6Al とは異なり、接合層に隙間が認められなかった。接合層はラメラ状の Zn-6Al 共晶組織であった。被接合材の Ni メタル層上に約 500 nm 厚の薄い金属間化合物層が生成していた。この金属間化合物は EDX と X 線回折による分析で Al_3Ni_2 と同定した。接合層全域で、顕著な欠陥が認められず、界面に Al_3Ni_2 金属間化合物が確認できたことを踏まえ、ZAZ により無フラックスで良好な接合を実現できた。

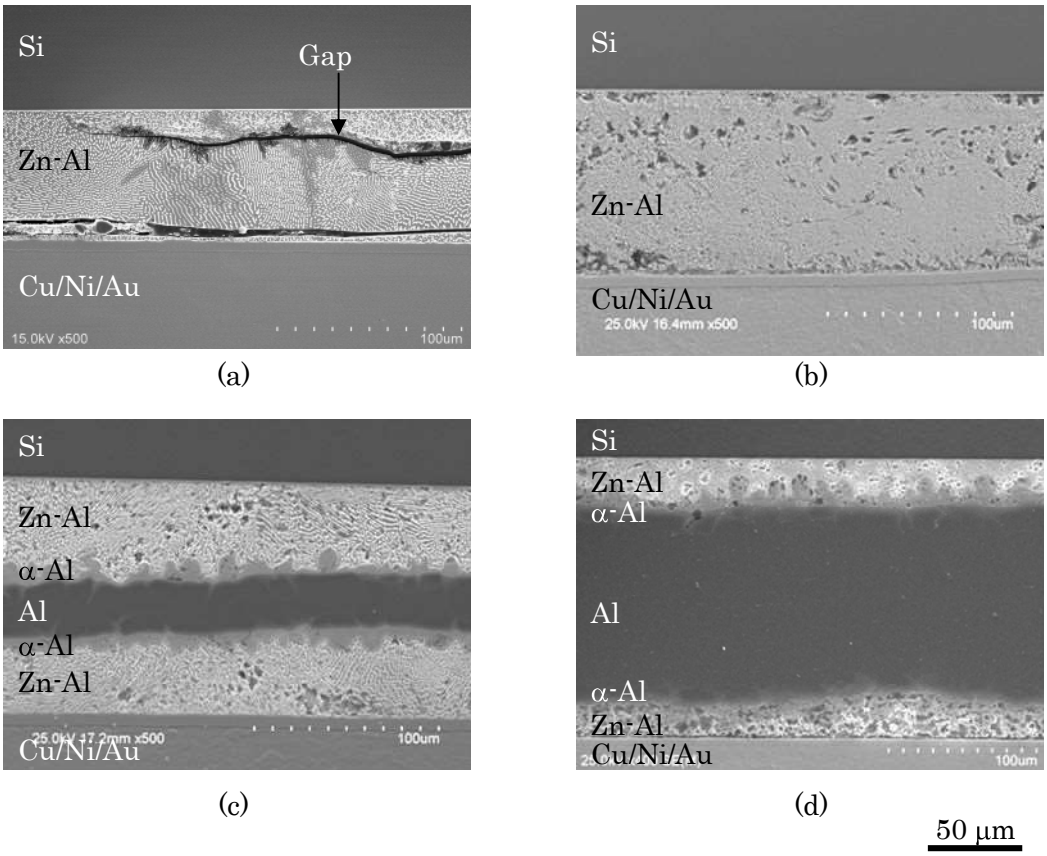


Fig. 2.11 Cross-sectional SEM images of chip-to-substrate joints formed using various bonding materials, after bonding at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa: (a) Zn-6Al, (b) 45/15/45 μm, (c) 45/30/45 μm, and (d) 20/150/20 μm.

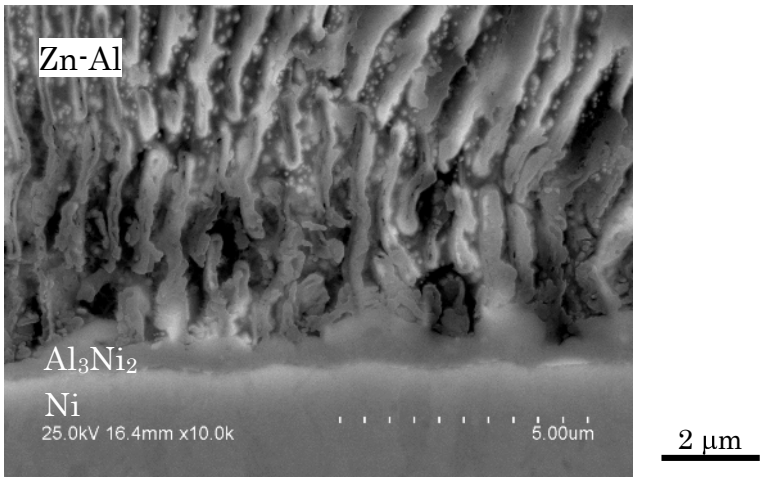


Fig. 2.12 Magnified view near bonded interface of the joint formed using the 45/15/45 μm ZAZ shown in Fig. 2.11b.

以上の検討を踏まえ、Fig. 2.14 に 45/15/45 μm の ZAZ による接合の推定メカニズムを示す。ZAZ の Al 内層は昇温中、外気に曝されず酸化はしない。昇温中に Zn/Al 界面を跨ぐ固相拡散が進行し、共晶温度にて Zn/Al 界面近傍で共晶融解反応を起こす。数秒のうちに生じた Zn-Al 融液が被接合材表面を濡らし、同時に金属間化合物を形成する。ZAZ の表面には Zn 自然酸化膜が存在するが、当該酸化膜の接合性への影響は本検討では確認できない。Zn-6Al はんだの強固な自然酸化膜に比べて破れやすく、接合層内に分散したためと考える。詳細は第 4 章で議論する。

次に、Fig. 2.11c、d に示す 30/45/30 μm と 20/150/20 μm の ZAZ の接合結果について述べる。何れも、接合層の中央に Al 層が残留し、Al 層両側にα-Al 層、Zn-Al 共晶層を介して、被接合材との密着が得られた。Fig. 2.2 に示したように 45/15/45 μm の ZAZ は全溶融し Zn-6Al 共晶組成になる設計であるが、30/45/30 μm、20/150/20 μm ともに、共晶組成よりも Al がリッチな層構成である。それ故、全溶融には共晶温度より 100℃以上高温が必要となる。本検討では接合温度を 385℃としており、全溶融しない。ZAZ の Zn 外層は全て Zn-6Al 融液の生成に消費され、中央の Al 層が溶け残った結果、特異な接合構造が実現されたと考える。本材料でも接合層に隙間が存在せず、はんだ材として十分に機能したと言える。はんだとしての基本機能に留まらず、残留 Al 層を活用することで、接合層の熱伝導率の改善や信頼性向上などの効果が期待される。Al 残存型の ZAZ については第 3 章で詳細に検討する。

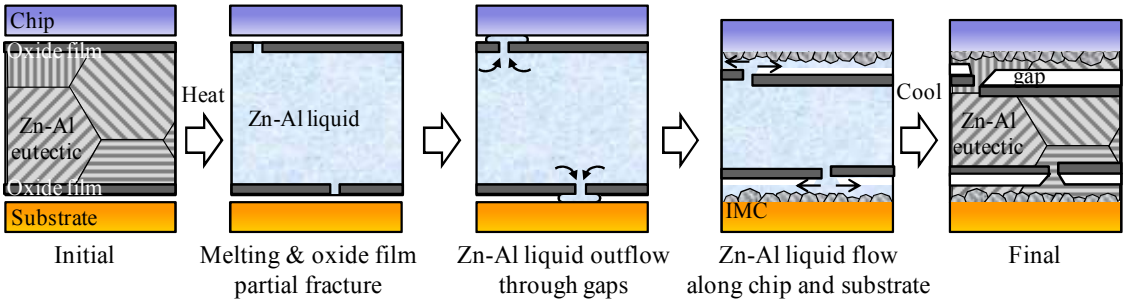


Fig. 2.13 Melting and bonding behavior of Zn-6Al solder.

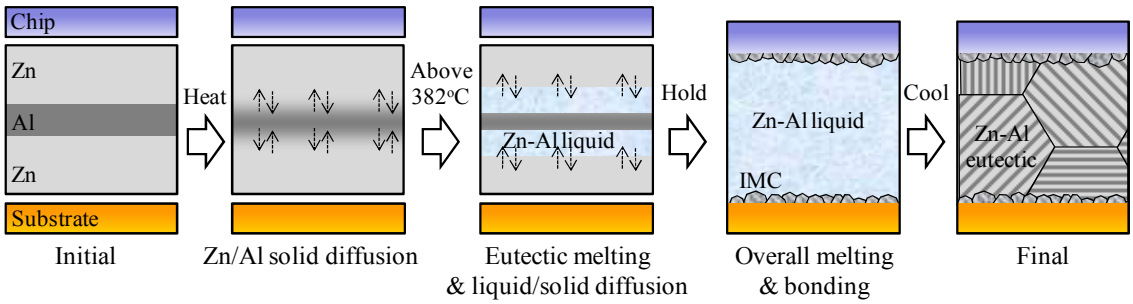


Fig. 2.14 Melting and bonding behavior of ZAZ.

続いて、45/15/45 μm の共晶型 ZAZ と、Zn-6Al、Pb-5Sn-1.5Ag についてせん断強度を測定した結果を Fig. 2.15、Table 2.4 に示す。Pb はんだの平均せん断強度はおよそ 30 MPa であった。ワイブルプロットの傾きである m 値は 12.79 であった。m 値は強度ばらつきを示す値であり、大きいほどばらつきが小さい。

一方、Zn-6Al はんだのせん断強度は平均 2 MPa と非常に低い値を示した。m 値は 0.75 と小さく、ばらつきが大きくなった。Zn-6Al による接合は不安定で良好な接合が得られていないと言える。これは、Fig. 2.11a に示したように、接合層中の隙間、即ち酸化膜の影響に起因すると考えられる。

対照的に、ZAZ のせん断強度は 95 MPa であり、Pb はんだ、Zn-6Al はんだよりも十分に高かった。Zn-Al 合金が Pb はんだ合金よりも高強度であり、且つ、Al 酸化膜の影響を受けないことでせん断強度が高まったと考えられる。さらに、m 値は 12.58 で Pb はんだと同程度のばらつきであった。これも酸化膜の影響を受けずに、安定して接合できた結果であると考えられる。

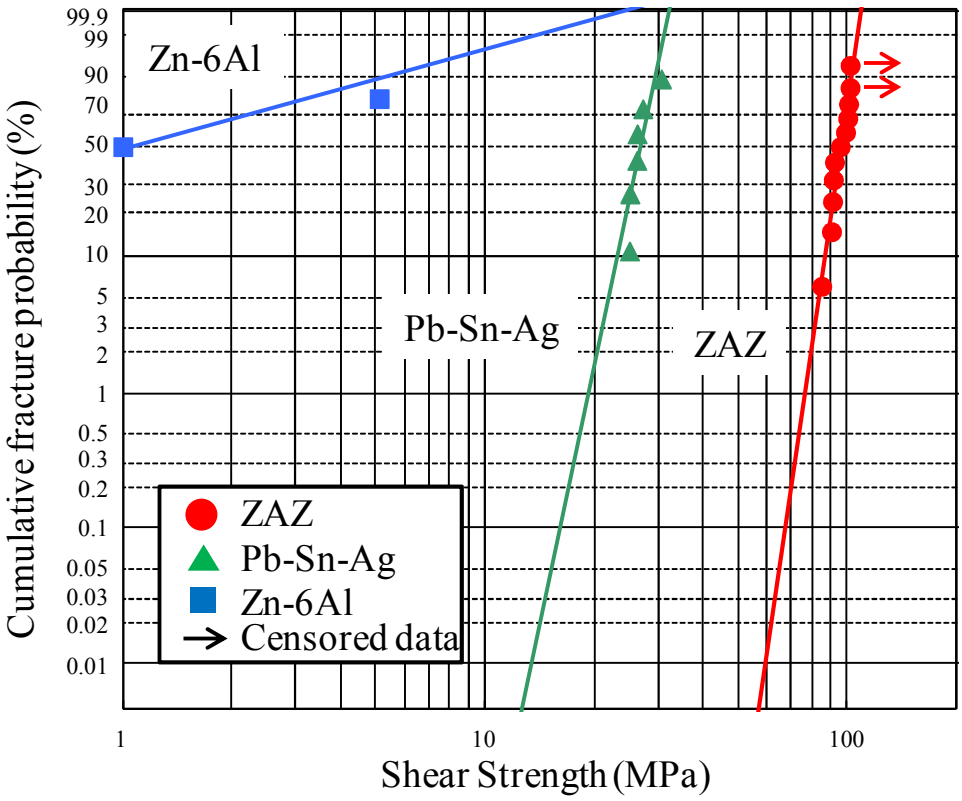


Fig. 2.15 Shear strength of joints formed using various bonding materials, after bonding at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa.

Table 2.4 Weibull parameters and average shear strengths of the bonding materials shown in Fig. 2.15.

	Shape parameter m	**Scale parameter η**	**Average shear strength (MPa)**
ZAZ	12.58	98.58	94.6
Zn-6Al	0.75	1.75	2.09
Pb-5Sn-1.5Ag	12.79	27.68	26.59

Fig. 2.16 に Pb はんだと ZAZ の継手の破面観察結果を示す。Fig. 2.16a、b に示す Pb はんだの場合、Region A に見られるように、破面に多くの大きなディンプルが認められた。延性的な破断であることが明らかである。

一方、Fig. 2.15c-e に示す ZAZ では、二つの破壊形態が認められた。Region B では破面が平坦であり、EDX 分析により Ni と Al が検出された。従って、Zn-Al 共晶層/IMC 界面での破断である。Region C では破面の凹凸が大きく、EDX 分析では Zn と Al が検出された。従って、Zn-Al 共晶層内での破断である。Region C では小さなディンプルが少数認められ、僅かに延性的であったと考えられる。Zn-Al 合金は Pb はんだに比べると、せん断試験環境である室温にて、強度は高いが延性が低いといえる。延性が低いことは、はんだとしての欠点ではなく、高温環境下でのクリープによる亀裂進展を抑制できる可能性があることを示唆している。それ故に Zn-Al 合金（ZAZ）による継手は、Pb はんだ以上の高温信頼性を発揮するポテンシャルを有すると期待される。

以上の結果に基づき、ZAZ は共晶融解によりはんだとして利用可能であり、Zn 外層が Al の酸化を防止することで、接合性を確保するというコンセプトが実証された。ZAZ を用いることでフラックスを利用せずに高強度な Zn-6Al 継手が実現できた。

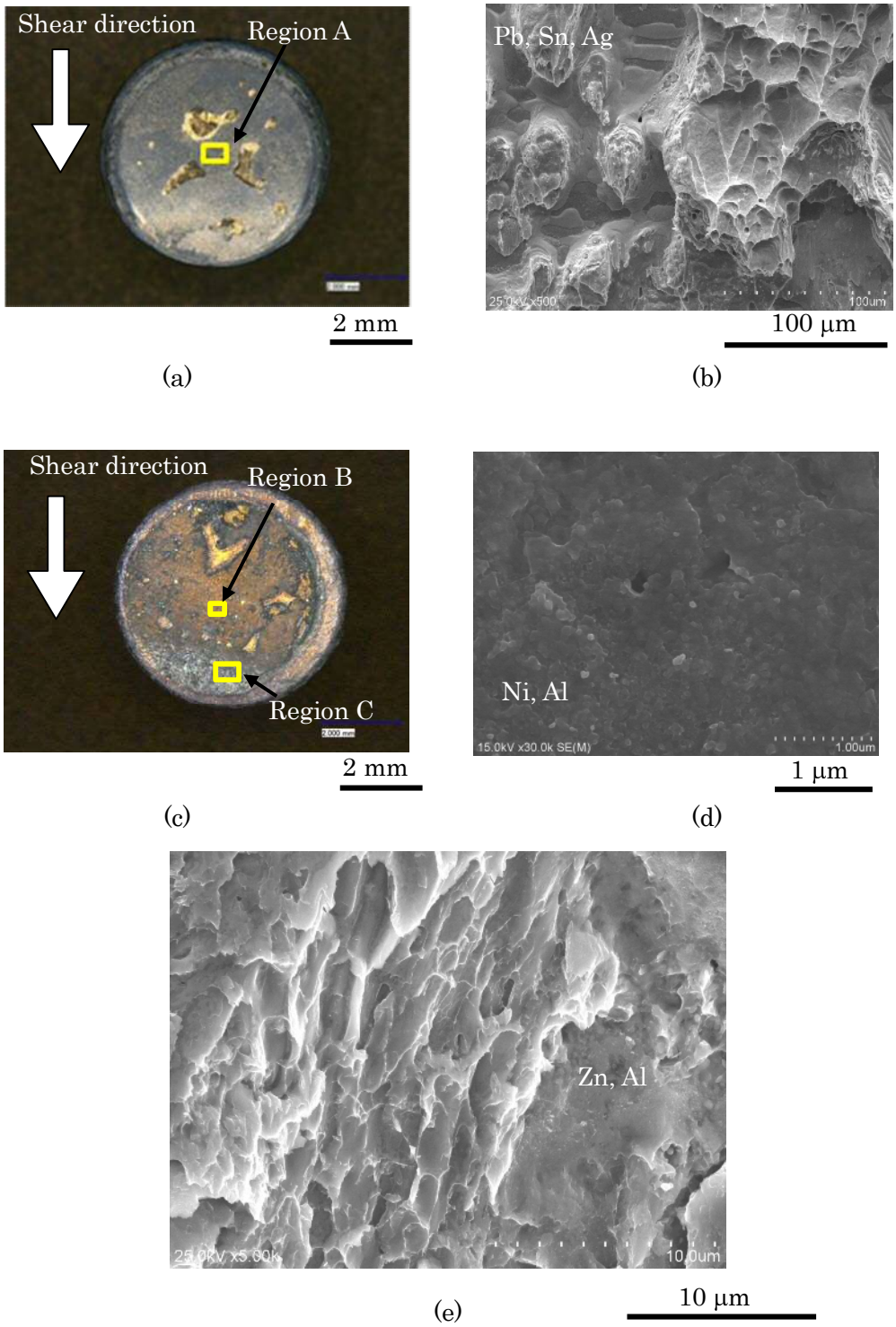


Fig. 2.16 Optical and SEM micrographs of the fracture surface of a joint formed using Pb-5Sn-1.5Ag and 45/15/45 μm ZAZ: (a) optical image of Pb-5Sn-1.5Ag, and (b) SEM image of Region A in (a); (c) optical image of ZAZ; (d) and (e): SEM images of Regions B and C in (c), respectively.

2.4　結言

Zn-6Al の濡れ性を改善するため、Al を Zn で被覆し、共晶融解反応によりはんだとして利用する Zn/Al/Zn 三層クラッド材を開発した。当該材料の性能を Zn-6Al、Zn、Pb-5Sn-1.5Ag と比較検討し、以下の結論を得た。

(1) Zn-6Al の表面には Zn の 10 倍以上の 120 nm 厚の Al 酸化膜が存在し、濡れ性が悪い。Al を内層に閉じ込めた ZAZ は表面の Zn 酸化膜が純 Zn はんだと同程度の 10 nm であり、濡れ性に優れる。

(2) ZAZ の Zn/Al クラッド界面は冶金的に接合され、Al 酸化物は殆ど存在しない。

(3) ZAZ の Al 内層は Zn 外層により、382℃の共晶温度以下で外気への暴露から保護される。ZAZ は 382℃で速やかに溶融し、その瞬間には Al 酸化物を殆ど有しない Zn-Al 共晶融液が生じる。

(4) ZAZ は既存の Zn-6Al や Pb-5Sn-1.5Ag 比較して優れた接合性を発揮する。ZAZ のせん断強度は Pb はんだの約 3 倍であり、接合強度ばらつきは Pb はんだと同程度である。Zn-Al 接合層は室温にて僅かに延性を有す。

(5) ZAZ の Al の割合が多い場合、接合層の中央に Al 層が残留する。本構造では接合層の放熱性向上が期待される。

本章では、ZAZ の基本コンセプトを検証した。ZAZ 構造により Zn-Al はんだの Al の酸化という欠点を克服し、接合性を改善できることを示した。本材料により Zn-Al を利用したダイボンディング実現の可能性が開かれた。

第 3 章　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材

3.1　緒言

パワーモジュールは自動車、鉄道、インフラなど社会基盤に利用され、10 年あるいは数 10 年に渡る信頼性が要求される。パワーモジュールの構成部材の中で、はんだ材は高温の半導体素子に隣接し、線膨張係数差に起因する熱応力を緩和する役目を果たす。即ち、はんだ材は最も壊れやすい重要な部材の一つである。はんだ接合部の信頼性を確保するには、材料組成は元より、接合時の温度プロファイルや、はんだ層の傾きなど、様々な要素の調整が必要である。

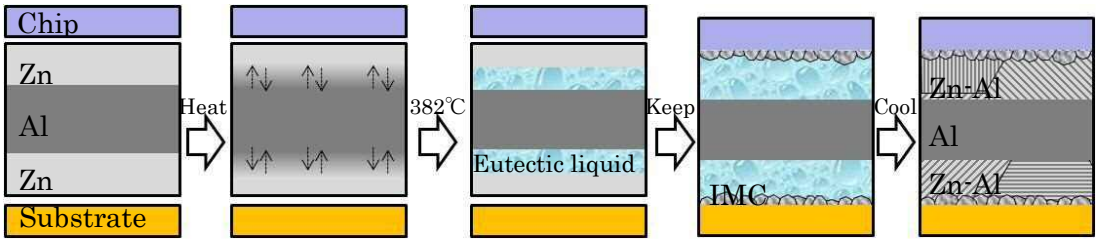
上記の課題に対して本章では、パワーモジュール向け高耐熱接合材として、二つのコンセプトからなる Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材（R-ZAZ、 Residual-Al Zn/Al/Zn clad material）を検討する。本材料の一つ目の工夫は、Zn-Al はんだが酸化しやすく接合性が低いという問題に対し、組成ではなく構造で酸化を防ぐため、クラッド圧延により三層構造の材料を採用したことである。本構造の共晶融解反応を利用して、Zn-Al 融液を発生させ接合を実現する。二つ目の工夫は、接合後に Al 層を残す材料設計による新しい機能の付与である。具体的には接合層の傾き軽減による接合信頼性向上や、接合層 Al 化による熱伝導率の向上である。本材料の接合メカニズム、濡れ性、接合性、接合信頼性について検討した。

3.2　実験方法

3.2.1　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材（R-ZAZ）

Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材（以下、R-ZAZ）の断面模式図および接合プロセスのコンセプト、ならびに Zn-Al 二元系状態図を Fig. 3.1、3.2 にそれぞれ示す。R-ZAZ は Zn 層、Al 層、Zn 層を順に積層した材料である。R-ZAZ を加熱すると Zn-Al の共晶点 382℃を超えた時点で Zn/Al クラッド界面から共晶融解反応が生じる。最表面に露出した瞬間の Zn-Al 融液は理想的には Al が酸化していないと考えられ、Al の酸化膜が存在する Zn-Al はんだに比べて濡れ性・接合性の改善が期待できる。層厚比 Zn:Al:Zn が 3:1:3 であれば材料全体が溶融するが、Al 層の割合が 3:1:3 よりも厚い場合、Al 層が溶け残ると考えた。

Al 層を接合層に残すメリットは主に以下の二点である。一つは、放熱性の向上である。熱伝導率が Zn よりも大きい Al を接合層の主構成要素とすることで、接合層の熱引けが向上すると期待される。もう一つは、信頼性の向上である。チップをはんだ付けする際に治具を用いない場合、Fig. 3.3a のようにチップが傾くことがある。接合層の薄い部位に応力集中し、亀裂が進展しやすくなる。Fig. 3.3b に示すように接合層に Al 層を残存させることでチップの傾きを軽減でき、信頼性の向上に繋がると考えた。また、柔らかい Al



(a) Initial (b) Interdiffusion (c) Eutectic melting (d) Bonding (e) Finish

Fig. 3.1 Conceptual bonding behavior of R-ZAZ.

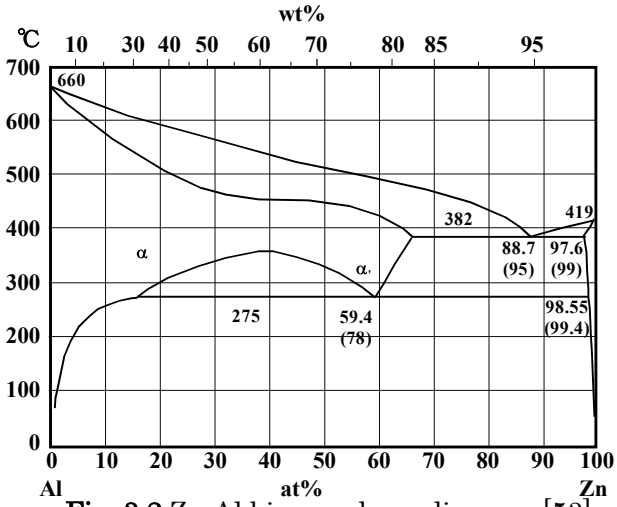


Fig. 3.2 Zn-Al binary phase diagram [53].

層がチップ/基板間の熱応力の緩和層として機能することでも信頼性が向上する可能性がある。

本章では Zn/Al/Zn = 30/45/30 μm、20/70/20 μm、28/80/28 μm、20/110/20 μm、20/150/20 μm の厚さで構成した材料を検討に用いた。本材料の比較材として、Pb-5Sn-1.5Ag はんだ（mass%、0.1 mmt、千住金属工業）を用いた。

3.2.2 熱伝導率評価方法

パワー半導体用の接合材は放熱特性が要求される。本章で提案する多層構成の接合層についても、熱伝導率の評価が必要となる。R-ZAZ を用いる接合では Fig. 3.1 に示すように、接合層中央に Al 層、その両側を Zn-6Al 共晶層で挟まれる構造を想定した。そこで、Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材と、Zn-6Al 共晶合金の熱伝導率を測定した。熱伝導率は、熱伝導率測定装置（定常法、日立テクノロジーアンドサービス）を用いて、定常法にて測定した。定常法は多層材の表面を加熱、裏面を冷却することで多層材の厚み方向に温度勾配を設け、熱流量と温度差、サンプル厚から熱伝導率を測定する方法である。具体的には下記の式を用いた。

$$Q = \lambda\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right) \qquad (3.1)$$

ここで、Q (W)は熱流量、λ (W/mK)は熱伝導率、ΔT (K)は温度差、Δx (m)は試料厚である。

本方式による測定において、高精度な測定値を得るためには試料の厚みは少なくとも 5 mm 以上が必要とされる。R-ZAZ の厚みは 0.2 mm 程度であり、測定が難しい。そこで Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材については、R-ZAZ を用いて作製せず、模擬サンプルを用意した。具体的には、Zn-6Al 浴中に Al 板を浸漬させることで Zn-6Al/AlZn-6Al 多層材を作製した。当該多層材は 10×10×5 mm のサイズに切り出し測定サンプルとした。多層材の Al 板の厚みは 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm、2 mm と変更した。当該サンプル中にボイドが生じたため、熱伝導率を補正が必要となった。そこで、サンプル中のボイド率を X 線透過像からの二値化処理で測定した。

3.2.3 熱分析方法・濡れ性試験方法・接合方法・信頼性試験方法

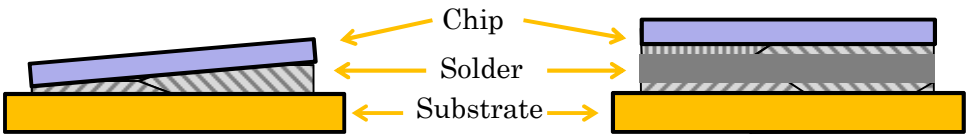
R-ZAZ の溶融挙動を調べるため、作製した R-ZAZ の中から代表して 20/70/20 μm の R-ZAZ について示差走査熱量測定（DSC、Differential Scanning Calorimetory、リガク、DSC8240）に供した。R-ZAZ は 4 mmØ のポンチで打ち抜き、大気中で測定した。

R-ZAZ の濡れ性試験は赤外線加熱炉（SMT-Scope SA-8000、山陽精工）を用いた。R-ZAZ（20/70/20 μm）を 4 mmØ のポンチで打ち抜いた後、Ar プラズマ洗浄およびアセトン超音波洗浄により脱脂し、Ni/Au めっきを施した 10×10×2 mm の Cu 板に設置した。N_2 ガスを流す炉中で、100℃/min の速度で 385℃まで加熱した後、3 min 保持し、ヒーターを切り冷却した。また、接合するときの濡れ挙動を模し、加圧を付与した濡れ性試験も実施した。加圧濡れ性試験は、R-ZAZ にガラス板と 10 g（8 kPa）のおもりを順に載せ、上記と同様に加熱し、実施した。冷却後、ガラス板を除去した。試験後のサンプルの濡れ広がりを実体顕微鏡で撮影し、濡れ広がり面積を評価した。R-ZAZ と基板との密着状態は、Cu 板の裏側から超音波探傷装置（SAT、Scanning Acoustic Tomography、Hitachi FS300）を用いて評価した。

接合時の R-ZAZ の挙動を明らかとするための加熱評価試験を実施した。Ni/Au めっき Cu 板上に R-ZAZ（30/45/30 μm）を設置し、100℃/min の速度で 150℃、250℃、370℃まで加熱した。各温度でサンプルを炉から取り出し、水を入れたビーカーに水没させ急冷した。また、380℃到達後水冷、ならびに 385℃到達後 2 min、5 min 保持後ヒーターを切り冷却した条件でも加熱サンプルを作製した。この条件では、R-ZAZ を Ni/Au めっき Cu 板と 4×4×0.3 mm の Si チップに挟み込んで 1 g（0.6 kPa）のおもりを載せ 100℃/min で加熱した。これらのサンプルの断面組織は走査型電子顕微鏡（SEM、Scanning Electron Microscope、Hitachi S-4800）により観察した。

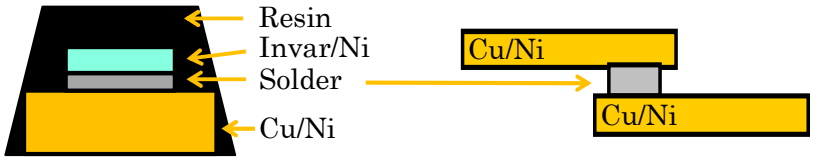
温度サイクル試験用の継手は、Fig. 3.4a に示す Si チップを模擬した 5 mmØ × 2 mmt の Ni めっきインバー板と 10×10×2 mm の Ni めっき Cu 板を R-ZAZ（28/80/28 μm）、もしくは Pb-5Sn-1.5Ag はんだを用いて接合し作製した。ZAZ は#4000 エメリー紙で表面を研磨し、アセトン浴中で超音波洗浄した。当該 ZAZ を Ni めっき Cu 板上に載せ、インバー板と 30 g（24 kPa）のおもりを順に載せた。炉中を N_2 雰囲気とし、100℃/min の速度で 390℃まで加熱した。5 min 保持後、ヒーターを切り、50℃まで 5 min の速度で冷却し接合を完了した。比較としての Pb-5Sn-1.5Ag による継手は、はんだ箔表面に 10%に希釈したガンマラックス（千住金属工業）を塗布し 360℃ × 1 min 保持して接合した。R-ZAZ を用いた接合とは異なり、Pb はんだは無加圧で接合した。これは加圧により Pb はんだが接合部から流出することを防ぎ、接合層厚を確保するためである。接合層各継手はトランスファーモールドを施した後、-55℃（12 min 保持）/150℃（12 min 保持）の温度サイクル試験に供した。試験後のサンプルはエポキシ溶解剤（ダイナソルブ 180、エア･ブラウン）に浸漬し樹脂を除去した後、5 mm/min の速度でせん断強度を測定した。また、サンプルを樹脂に埋め込み、断面を切り出した後、接合組織のビッカース硬度を測定した。

高温放置試験用の継手は、Fig. 3.4b に示す 5×20×1 mm の Ni めっき Cu 板に 4 mmØ に打ち抜いた R-ZAZ（20/70/20 μm）もしくは、Pb-5Sn-1.5Ag 箔を挟み、接合した。接合条件は上記と同様である。サンプルは 250℃で所望の時間保持した後、引張せん断強度、ビッカース硬度を測定した。ビッカース硬度の参照値として、純度 99.5%の Al、Zn ならびに、Zn-6Al を用意した。それぞれ、385℃、425℃、385℃で 5 min 保持後、空冷（50℃まで 5 min かけて冷却）した。



(a) Conventional solder　　(b) R-ZAZ

Fig. 3.3 Cross-sectional schematic of effect of reducing chip tilting by residual Al layer.



(a) For thermal cycle test　　(b) For aging test

Fig. 3.4 Shape and materials of joints.

3.3 結果と考察

3.3.1　Al 残存接合層の熱伝導率推定

R-ZAZ による接合部の熱伝導率を推定するため、Zn-6Al 合金ならびに Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材の熱伝導率の測定を実施した。Zn、Al、Pb、Sn の熱伝導率は文献よりそれぞれ 113 W/mK、237 W/mK、34.8 W/mK、65 W/mK である[53]。

先ず、Zn-6Al 合金の熱伝導率を定常法により測定した。その結果は 106.7 W/mK であった。Pb や Sn の熱伝導率よりも大きな値であり、Zn-6Al がパワーデバイスの高放熱化に有用と期待される。

次に、Al 厚を 0.5 ~ 2.0 mm まで変化させた Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材の熱伝導率を測定した。その結果を Fig. 3.5 に△印でプロットした。Al 厚 0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm、2.0 mm のサンプルは何れも 89 ~ 100 W/mK の間であった。Zn-6Al 合金よりも熱伝導率が低く、また、Al 厚と熱伝導率の相関が得られなかった。この結果を以下で考察する。

積層界面の影響を無視すれば積層構造体の熱伝導率導出式より、Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材の熱伝導率は下記の式で計算できる。

$$\lambda = \frac{1}{\dfrac{x_{Al}}{\lambda_{Al} \times 100} + \dfrac{x_{Zn-6Al}}{\lambda_{Zn-6Al} \times 100}} \qquad (3.2)$$

ここで、λ_{all}、λ_{Al}、$\lambda_{Zn\text{-}6Al}$ はそれぞれ多層材の熱伝導率(W/mK)、X_{Al}、$X_{Zn\text{-}6Al}$ はサンプル厚に対する Al、Zn-6Al の厚みの割合(%)である。

式(3.2)に Al の熱伝導率 237 W/mK と Zn-6Al の熱伝導率 106.7 W/mK を代入し、多層材の熱伝導率を計算した結果を Fig. 3.5 に曲線で示す。当然ながら、Al 層の割合が増えるに従い、多層材の熱伝導率は増加する計算結果が得られた。上記の実測値とは異なる結果となった。

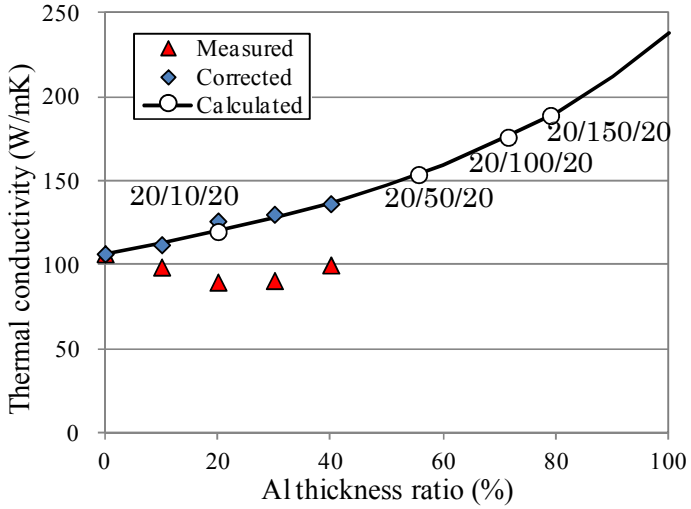


Fig. 3.5 Relationship between Al thickness ratio and measured, calculated, and corrected thermal conductivity.

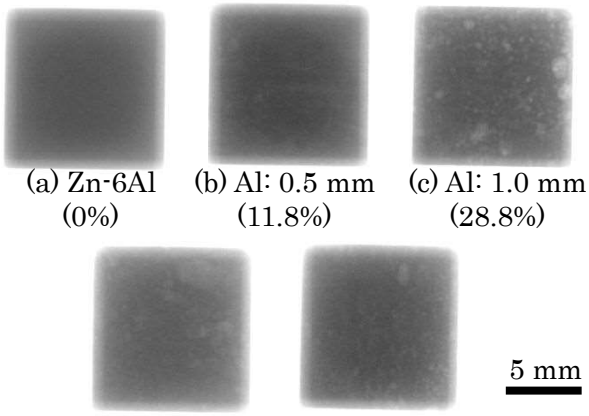


Fig. 3.6 X-ray transmission images and measured void ratios of Zn-6Al and various Zn-6Al/Al/Zn-6Al ingots.

(3.2)理論式と実測値の違いを明らかとするため、熱伝導率測定サンプルの X 線透過像を撮影した。その結果、Fig. 3.6 に示すように、Zn-6Al 合金にはボイドが含まれないが、Zn-6Al/Al/Zn-6Al 多層材にはボイドが一定量含まれていることがわかった。このボイドが熱伝導率の実測値と計算値が乖離した要因と推定し、ボイドの影響を考慮して計測値の補正を検討した。簡便のためボイドの上下部分は熱引けに影響しないと仮定して、下記の式で熱伝導率を補正した。

$$\frac{1}{\lambda_{all}\left(A_{metal}+A_{void}\right)}=\frac{1}{\lambda_{metal}A_{metal}}+\frac{1}{\lambda_{void}A_{void}} \qquad (3.3)$$

ここで、λ_{all}、λ_{metal}、λ_{void} は順に、熱伝導率実測値(W/mK)、多層材の熱伝導率補正値(W/mK)、ボイドの熱伝導率(W/mK)であり、A_{void} はボイド率(%)、A_{metal} は非ボイド率（1-A_{void}）(%)である。

ボイドの熱伝導率 λ_{void} は空気の熱伝導率 0.025 W/mK を用い[54]、X 線透過像から算出した A_{void}、A_{metal} をそれぞれ式(3.3)に代入し、熱伝導率補正値 λ_{metal} を求めた。その結果を Fig. 3.5 に◇印でプロットした。多層材の熱伝導率補正値と計算値が概ね一致した。従って、ボイドが存在しなければ R-ZAZ による接合層の熱伝導率は式(3.2)で概ね計算可能といえる。

そこで、ボイドがない前提で、式(3.2)を利用して接合層の熱伝導率の計算例を提示する。R-ZAZ による接合層が Zn-6Al/Al/Zn-6Al から成ると仮定し、その厚みが 20/10/20 μm、20/50/20 μm、20/100/20 μm、20/150/20 μm になった場合の熱伝導率の計算値を Fig. 3.5 中に○印でプロットした。例えば、層構成 20/50/20 μm の熱伝導率は 150 W/mK であり、Zn-6Al に対して熱伝導率が 1.5 倍まで増加すると予測される。

以上の検討に基づき、Zn-6Al の熱伝導率が約 107 W/mK であること、また、

Zn-6Al/Al/Zn-6Al の多層接合層の熱伝導率が式(3.2)を用いて推定が可能であることがわかった。Zn-6Al の熱伝導率は Pb はんだの 3 倍であるが、ZAZ から R-ZAZ に置き換えることで更に放熱性を高める効果があると期待できる。

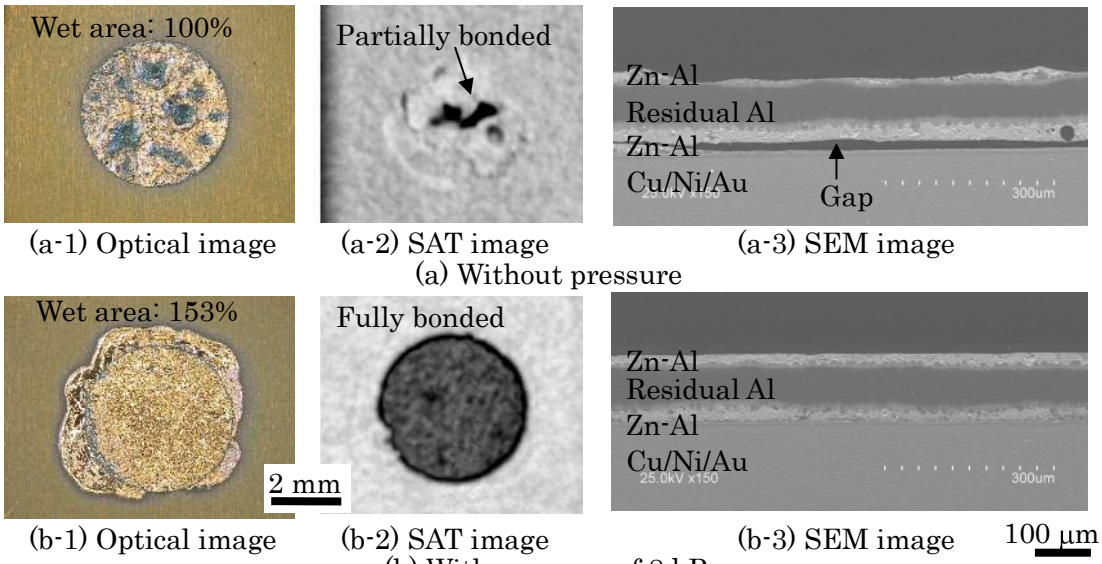
3.3.2　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の濡れ性

R-ZAZ（20/70/20 μm）の濡れ性に及ぼす加圧の影響を検討した。Fig. 3.7 に濡れ性試験後のサンプル外観の光学顕微鏡像、SAT 像および断面の SEM 像を示す。Fig. 3.7a-1 に示すように無加圧で R-ZAZ を溶融させた場合、Zn-Al 融液は基板上に濡れ広がらなかった。Fig. 3.7a-2 の SAT 像より、R-ZAZ 直下では大部分が未接合を示す白色部であったが、局所的には濡れを示す黒色部が見られた。SAT 像の白色部に対応する部位の断面組織を Fig. 3.7a-3 に示す。断面像より、R-ZAZ は中央に Al 層、その両端に Zn-Al 層が存在することがわかった。また、R-ZAZ と基板との間に隙間が残っていた。従って、R-ZAZ は無加圧接合に不適当と考えられる。

一方、Fig. 3.7b-1 に示すように、箔を加圧しながら溶かした場合、Zn-Al 融液が基板上に濡れ広がった。箔の面積に対して約 1.5 倍の濡れが得られた。Fig. 3.7b-2 に示す SAT 像より、R-ZAZ 直下全面で顕著なボイドもなく接合されたことがわかった。Fig. 3.7b-3 に示すように、基板と箔の界面には隙間はなく、Zn-Al 融液が基板上を濡らしていることが確認できた。

以上の結果を元に、R-ZAZ の濡れ挙動について考察する。通常のはんだであれば、はんだ全量が融液となるため容易に基板上に濡れ広がる。一方、R-ZAZ は Al 層が残存し、材料全体が溶融せず、生成する融液も少ない。無加圧濡れ性試験の場合、生成した融液と基板との濡れが局所的に開始した瞬間、表面張力により残存 Al 層が基板に対し浮き上がる。そして、そもそも少ない融液が基板と接触する機会が失われる。その結果、局所的には Zn-Al 融液と基板が濡れるものの、大部分の Zn-Al 融液は Al 層側に濡れたままとなり、基板への濡れが不十分になったと考えられる。一方の加圧濡れ性試験では、10 g の微小荷重ではあるが、表面張力による残存 Al 層の浮きが抑えられ、少量の Zn-Al 融液でも基板全面に接触し、濡れを確保できたと考えられる。

R-ZAZ は Al の酸化抑制を狙ったクラッド構造が効果的に機能し、生成する Zn-Al 融液の濡れ性は良い。接合に際しては、Al 層の浮き上がりを抑制し、融液を被接合材に接触させるために、一定の加圧が必要である。



(a-1) Optical image (a-2) SAT image (a-3) SEM image

(a) Without pressure

(b-1) Optical image (b-2) SAT image (b-3) SEM image

(b) With pressure of 8 kPa

Fig. 3.7 Optical, SAT, and cross-sectional SEM images of R-ZAZ (20/70/20 μm) after wettability testing heated to 385°C held for 3 min on Cu/Ni/Au substrate in N_2 atmosphere.

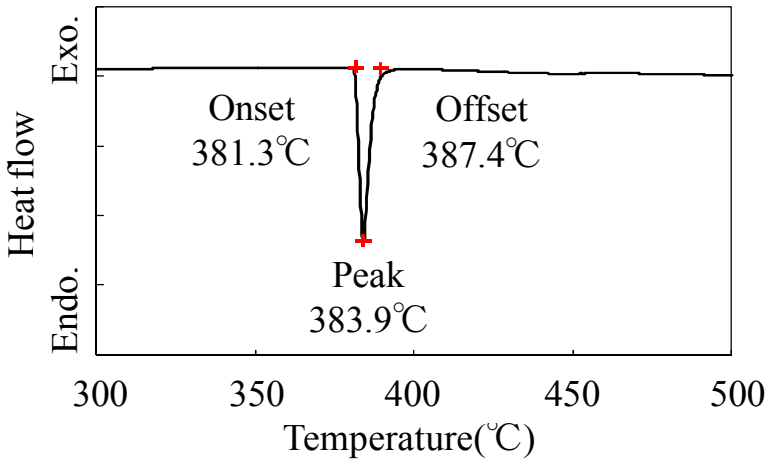


Fig. 3.8 DSC traces of R-ZAZ (20/70/20 μm) at a heating rate of 10°C/min in air atmosphere.

3.3.3 Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の溶融・接合挙動

R-ZAZ（30/45/30 μm）の昇温から溶融、接合に至る挙動について検討した。最初に DSC 測定の結果を Fig. 3.8 に示す。R-ZAZ は約 380℃で吸熱反応が生じた。382℃が Zn-Al の共晶点であり、当該温度で間違いなく溶融し始めることを確認できた。従って、R-ZAZ は共晶点以上の温度で接合可能である。

次に、接合に至るまでの R-ZAZ の組織変化を観察した。Fig. 3.9 に各温度での断面組織の SEM 像および EDX 線分析結果を示す。先ず、Fig. 3.9a-d に着目し溶融前の現象について述べる。サンプルは 100℃/min で各温度まで昇温後、水冷した。Fig. 3.9a は圧延

後の R-ZAZ であり、Fig. 3.9a-1 より Zn の結晶粒径は 10 ~ 20 μm であった。Zn/Al 界面に SEM で観察し得るμm オーダーの拡散層は見当たらなかった。

Fig. 3.9b に示す 150℃まで加熱したサンプルでは大きな変化は見られなかったが、Fig. 3.9c の 250℃まで加熱したサンプルでは Zn の結晶粒径はおよそ 100 μm に粗大化していた。加熱により焼鈍されたと考えられる。Zn/Al 界面には母層とは異なる色の約 1 μm 厚の層が生成した。EDX 分析と状態図より、当該層は Al に Zn が固溶したα–Al 相である。Fig. 3.9d の 370℃では当該α-Al 層は 2 μm 厚に成長した。このように、250℃付近から拡散が活発化することを確認した。

続いて、R-ZAZ の溶融直前から溶融後の接合過程について述べる。Fig. 3.9e は R-ZAZ の溶融直前の 380℃まで加熱し、急冷したサンプルである。SEM 像にて暗灰色域が Al、明灰色域が Zn である。SEM 像のコントラストと EDX 線分析結果を踏まえると、Zn/Al クラッド界面近傍には約 5 μm 幅の相互拡散層が形成されていることがわかった。この相互拡散層から Al 側に 15 μm 程度、筋状に明灰色の領域が確認できた（図中白矢印）。Al の結晶粒界に沿って、Zn が高速拡散した部位だと考えらえる。

Fig. 3.9f は 385℃で 2 min 保持したサンプルの断面組織である。接合層中央には狙い通り Al 層が残存し、残存 Al 層と基板の接合界面は、ラメラ状の Zn-Al 共晶層を介して隙間なく接合された。0.6 kPa の低荷重で良好に接合できることがわかった。残存 Al 層は約 30 μm 厚であり、元材の Al 肉厚 45 μm から 15 μm 減肉した。減肉分が Zn 層と反応し Zn-Al 共晶相に変化したと考えられる。EDX 線分析結果より、残存 Al 層はほぼ純 Al 層であった。Al 層と Zn-Al 共晶層の界面には約 10 μm の厚さのα-Al 層が形成した。

Fig. 3.9g に 385℃で 5 min 保持したサンプルの断面組織を示す。溶融後 5 min では Zn-Al 共晶液相と Al 層における成分元素の拡散がさらに進行し、α-Al 層が 20 μm 程度に成長した。Al 層は、中央部分のみ純 Al であったが、大部分は Zn が拡散し、α–Al に変化した。即ち、接合時間の増大に伴い、Al 層の組織が変化することがわかった。

以上の結果に基づき、R-ZAZ の接合挙動について述べる。R-ZAZ は 250℃付近から焼鈍されながら、Zn と Al の相互拡散が進行する。382℃の共晶温度で Zn/Al クラッド界面近傍から共晶融解反応により溶融し、0.6 kPa の低荷重で接合可能となる。接合組織は中央に Al 層を残し、上下を Zn-Al 共晶層で繋ぐ構造となる。中央の Al 層へは接合時間の増大に伴い Zn の拡散が進行する。Al 層は接合冷却時の応力緩和および温度サイクルでの応力緩和を狙ったものであり、柔らかい純 Al 層であることを期待している。Zn の拡散が進行すると、固溶強化により Al 層が硬化し応力緩和効果が薄れる。純 Al 層を残すためには、接合時間の短時間化、または、Al 層の厚肉化が有効であると考えられる。

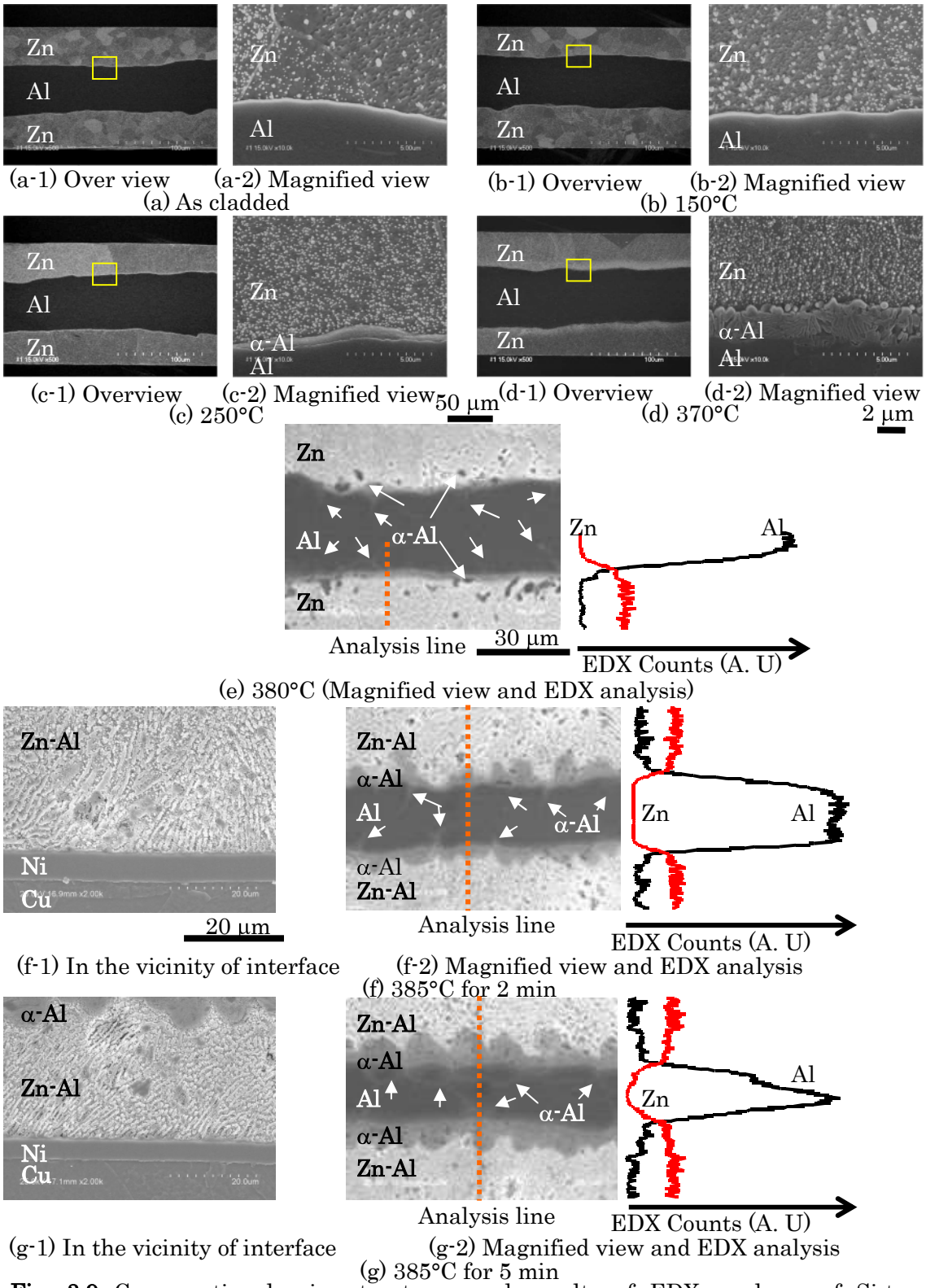


Fig. 3.9 Cross-sectional microstructures and results of EDX analyses of Si-to-Substrate joints formed using R-ZAZ of 30/45/30 μm heated to various temperatures at a heating rate of 100°C/min in N_2 atmosphere: (a) As cladded, (b) 150°C and quenched, (c) 250°C and quenched, (d) 370°C and quenched, (e) 380°C and quenched, (f) 385°C for 2 min, and (g) 385°C for 5 min.

3.3.4　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の温度サイクル耐性

R-ZAZ（28/80/28 μm）の温度サイクル耐性を Pb-5Sn-1.5Ag はんだと比較した。温度サイクル試験におけるせん断強度の推移を Fig. 3.10 に示す。R-ZAZ の初期強度は約 75 MPa であり、Pb はんだの約 2.5 倍であった。R-ZAZ、Pb はんだともに、温度サイクル試験の経過に伴い、強度が単調に減少した。1100 cycles 後において、Pb はんだは初期強度から約 60%低下するが、R-ZAZ は初期強度から約 40%低下に留まった。

Fig. 3.11 に超音波探傷による温度サイクル試験での亀裂進展観察例を示す。黒色部が健全に接合されている部位、白色部がボイドないし亀裂進展部である。R-ZAZ、Pb はんだともに、周辺部から亀裂が進展することがわかる。Fig. 3.12 に SAT 像から求めた接合面積率（黒色部の面積率）の測定結果を示す。1100 cycles 後に Pb はんだの接合面積率は約 50%低下した。R-ZAZ の接合面積率は約 17%低下に留まった。強度と接合面積率、両方の観点から、R-ZAZ は Pb はんだよりも温度サイクル信頼性が高いといえる。

ここで、Pb はんだは接合面積低下率と強度低下率がほぼ同じである。接合強度が接合面積と比例関係にあるといえる。ところが、R-ZAZ は接合面積低下率が約 17%、強度低下が約 40%であり、接合面積に対して強度の低下が大きい。従って、亀裂進展以上に強度が低下していると判断できる。

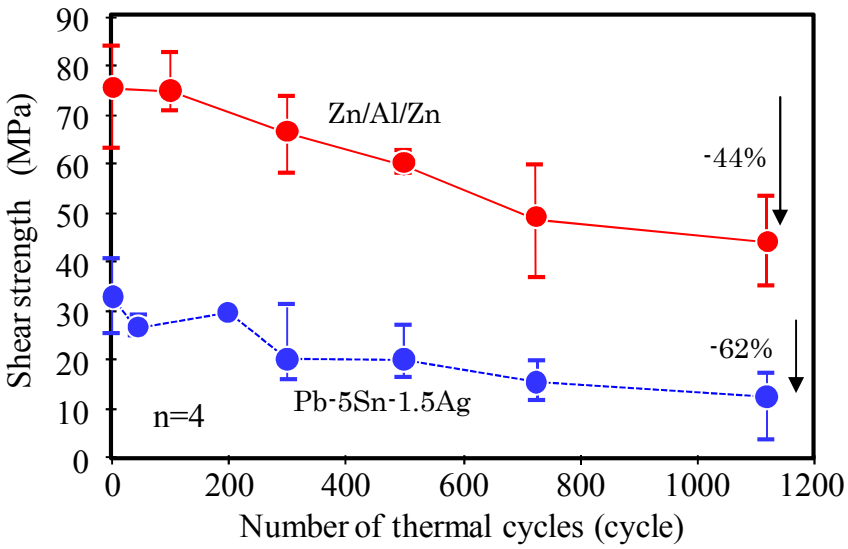


Fig. 3.10 Changes of shear strength of Invar-to-Cu/Ni substrate joints using R-ZAZ of 28/80/28 μm and Pb-5Sn-1.5Ag through thermal cycle test between -55°C and 150°C.

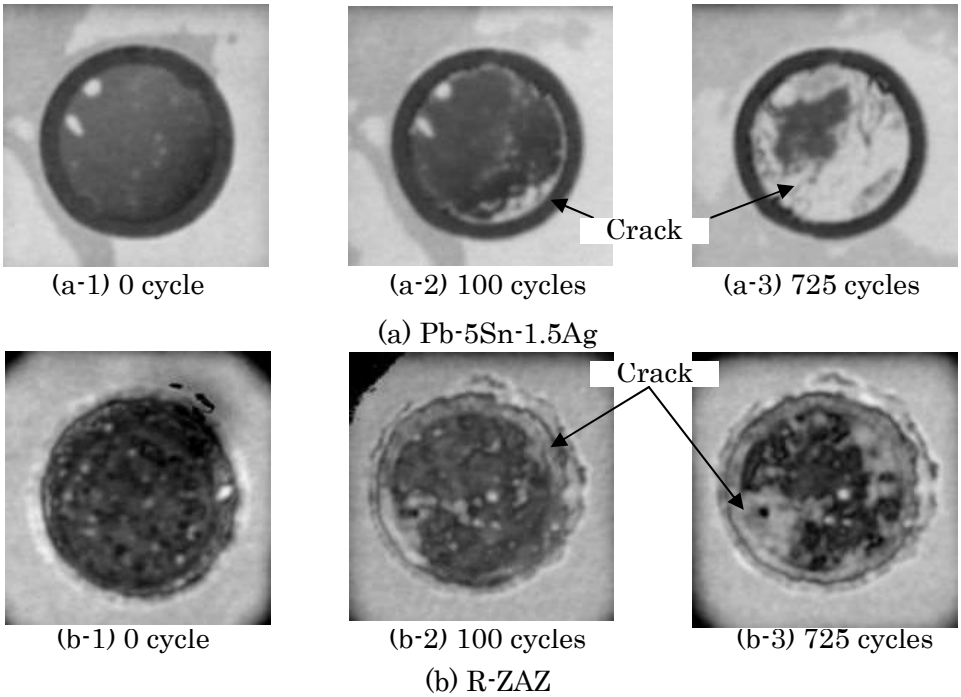


Fig. 3.11 SAT images of Invar-to-Cu/Ni substrate joints formed using R-ZAZ of 28/80/28 μm and Pb-5Sn-1.5Ag after thermal cycle testing between -55°C and 150°C.

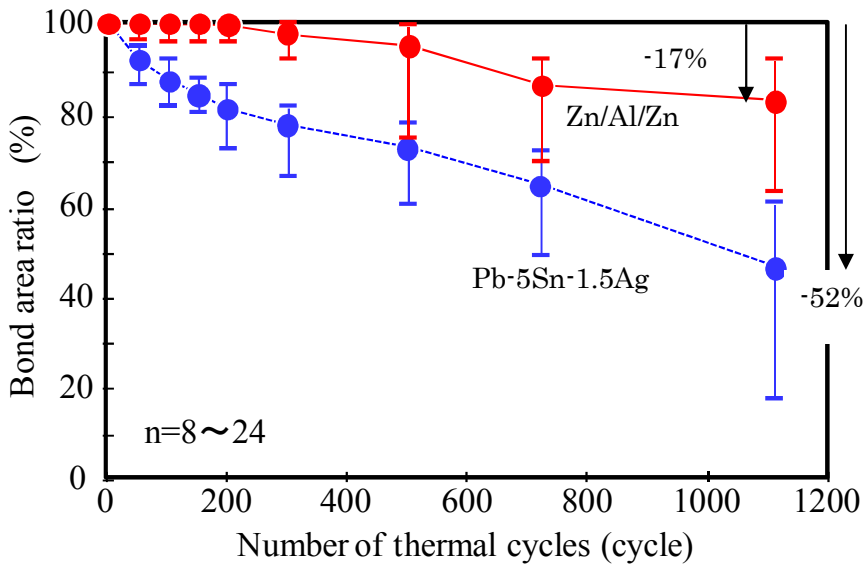
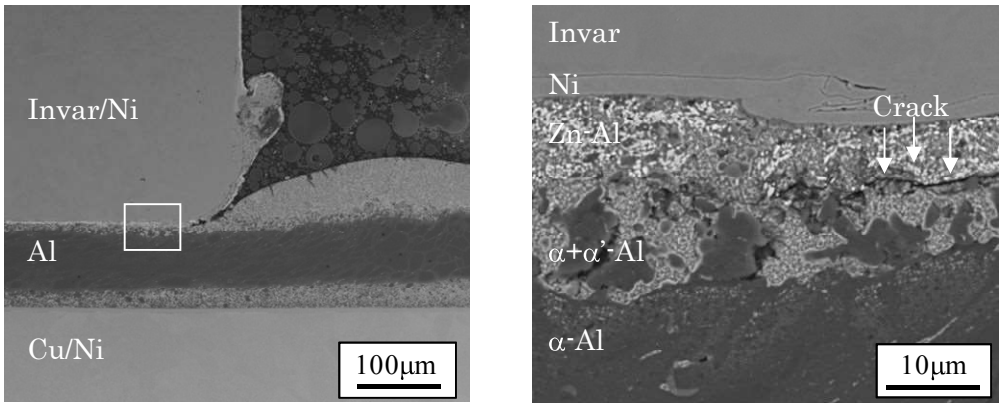


Fig. 3.12 Changes of bond area ratio of Invar-to-Cu/Ni substrate joints formed using R-ZAZ of 28/80/28 μm and Pb-5Sn-1.5Ag through thermal cycle test between -55°C and 150°C.



(a) Overview (b) Magnified view

Fig. 3.13 Cross-sectional microstructures of Invar/Ni-to-Cu/Ni substrate joint formed using R-ZAZ of 28/80/28 μm after thermal cycle of 300 cycles.

この結果について考察する。Fig. 3.13 に 300 cycles 時点の断面観察結果を示す。接合直後に残存 Al 層と Zn-Al 共晶層の界面に存在したα-Al 層は、二相に分離した。Fig. 3.2 に示す状態図より Zn-Al 合金は、275℃以上の温度域で濃度の異なる固溶体への二相分離を示す系である。当該反応によりα+α'-Al 層が生じたと考えられる。温度サイクル試験により進展する亀裂は、α+α'-Al 層と Zn-Al 共晶層の界面を進展していた。α+α'-Al 層と Zn-Al 共晶層の界面において、層の硬さの違いによる応力集中や、Zn と Al の拡散に伴う原子空孔増加の影響などにより、当該界面が最も脆弱になっている可能性が考えられる。そのため、当該界面が亀裂進展経路となると同時に、亀裂の進展していない部位のα+α'-Al 層/Zn-Al 層界面の強度も初期よりも低下したと考えらえる。その結果、接合面積率の低下以上に継手強度の低下が生じたと考える。

以上の結果に基づき、R-ZAZ は Pb-5Sn-1.5Ag はんだよりも亀裂進展が遅く高強度であり、温度サイクル信頼性が高い。本材料は Pb はんだの代替材として適用できる可能性がある。一方、残存 Al 層は、界面での亀裂進展を誘発する悪影響を生み出すことがわかった。一般に亀裂ははんだ内部を通ることを前提とした信頼性設計がなされる。その考えを踏襲すれば、界面での亀裂進展を避ける構造設計をする必要がある。例えば、Al 厚の調整による熱応力の最小化などの対策が必要と考えられる。

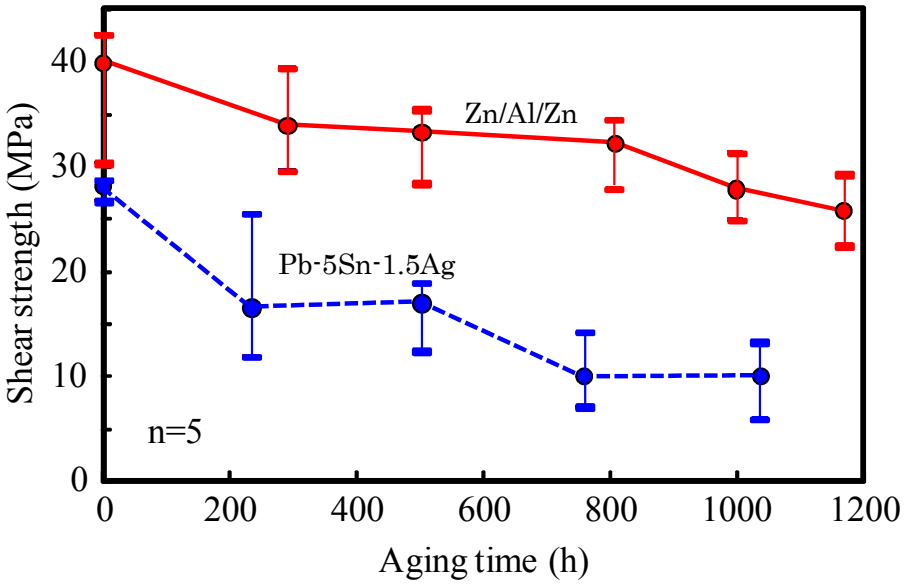


Fig. 3.14 Changes of shear strength of Cu/Ni-to-Cu/Ni joints formed using R-ZAZ of 20/70/20 μm and Pb-5Sn-1.5Ag through aging test at 250°C.

3.3.5　Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の高温耐性

R-ZAZ（20/70/20 μm）と Pb-5Sn-1.5Ag はんだの 250℃耐熱性について述べる。Fig. 3.14 に 250℃高温放置試験におけるせん断強度の推移を示す。Pb はんだは初期強度 30 MPa であった。235 h 経過後に強度が初期に対して半減した後、1000 h まで徐々に強度が低下した。R-ZAZ のせん断強度は初期強度 40 MPa から徐々に低下するものの、1000 h 後においても 30 MPa を維持した。この値は、Pb はんだ初期強度と同程度であり、1000 h 後の Pb はんだの強度の 3 倍高い。

Fig. 3.15 に断面組織を示す。界面の化合物は EDX による定量分析にて推定した。Pb はんだについては、接合後の初期状態において Pb はんだ/Ni めっき界面の化合物層は 0.1 μm 以下と薄い。しかし、235 h 経過時点ではんだの Sn と Ni めっきが反応し生成した Ni_3Sn_4 層が厚さ 2 μm まで急速に成長するとともに、Ni_3Sn_4/Ni めっき界面にボイドの生成が認められた。この界面ボイドの生成がせん断強度の低下の要因と考えられる。さらに 760 h 経過後には接合界面全域でボイドが連結するとともに、Ni めっきが抉られるような大きなボイドも発生していた。Ni_3Sn_4 の厚みは 235 h 時点とほとんど変わらないが、これは Ni_3Sn_4/Ni 界面のボイドにより Ni の供給が絶たれ、化合物成長が抑制されたためだと考えられる。また、化合物厚が変化しないにもかかわらず、界面ボイドは増加していることから、当該ボイドは化合物化の体積変化に起因するものではなく、拡散速度差に起因したカーケンダルボイドが多くを占めると判断できる。

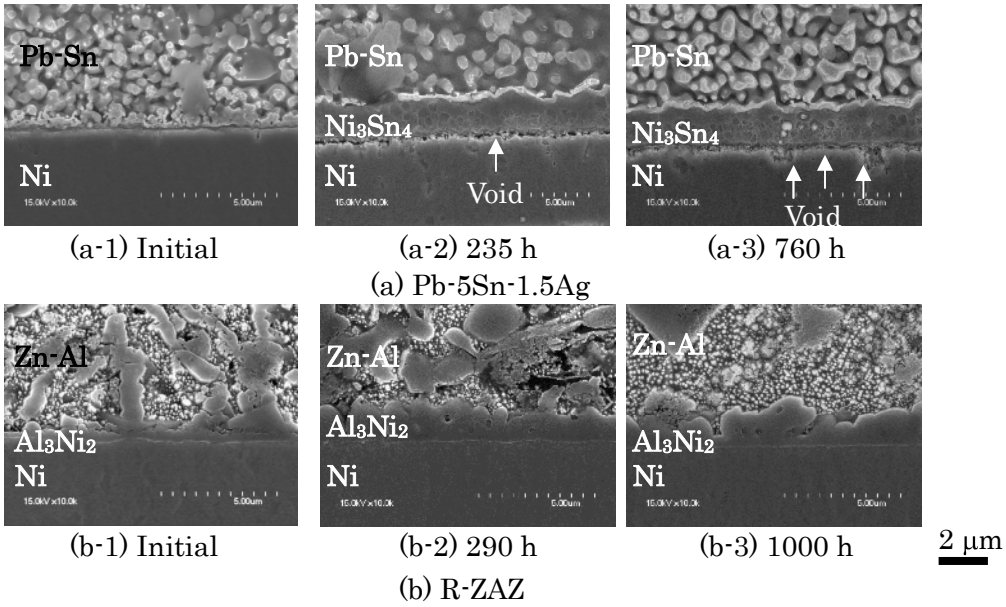


Fig. 3.15 Cross-sectional microstructures in the vicinity of bonded interfaces of the joints formed using R-ZAZ of 20/70/20 μm and Pb-5Sn-1.5Ag after aging test at 250°C.

一方、R-ZAZ は、接合後の初期界面には R-ZAZ の Al と Ni めっきが反応した 0.5 μm 厚の Al_3Ni_2 金属間化合物が生成していた。290 h ならびに 1000 h 後においても、Al_3Ni_2 化合物層の厚みは約 1.5 μm に抑制され、接合界面にボイドは認められなかった。Pb はんだの場合の Ni_3Sn_4 と比較して、Al_3Ni_2 の拡散バリア効果が高く、250℃においても接合組織を安定させる効果が得られたと考えられる。

以上の結果に基づき、SiC 素子の高温動作を想定した 250℃環境下において、Pb はんだは放熱を妨げる界面ボイドが多量に生成し、信頼性を確保できないといえる。一方、R-ZAZ は、界面ならびに金属組織は高温においても安定であった。即ち、R-ZAZ は Pb はんだを上回る 250℃耐熱の接合材として適用できる可能性がある。

3.3.6 残存 Al 層の高温経時変化

Al 層の経時変化を把握するため、ビッカース硬度を計測した。なお、接合前の Al 層は 23 HV であったが、接合後は 15 HV であり、純 Al と同程度に軟化していた。クラッド圧延により加工硬化していた Al が、接合時の加熱で焼鈍されたと考えられる。

Fig. 3.16 に-55/150℃の温度サイクル試験ならびに 250℃高温放置試験における Al 層の硬さの測定結果を示す。温度サイクル試験において、Al 層は接合直後の 15 HV から次第に増加し 300 cycles 後に約 20 HV となった。温度サイクル試験の高温側の温度域で Al 層内に Zn が拡散し、固溶強化により硬化したと考えられる。

一方、250℃高温放置試験において、Al 層は 250 h 経過後に 55 HV まで大幅に上昇し

た。この値は Zn の 25 HV や、Zn-Al 共晶合金の 28 HV よりも高くなった。Fig. 3.2 に示す状態図より、Al への Zn の固溶限は 150℃で 8 mass%に対し、250℃では 22 mass%と広い。250℃の高温環境下で、Al 層へ Zn が急速に多量に拡散し、硬化したと考えられる。750 h 経過後での硬度上昇は大きくないことから、Zn は 250 h 時点で Al の固溶限まで拡散した可能性が考えられる。

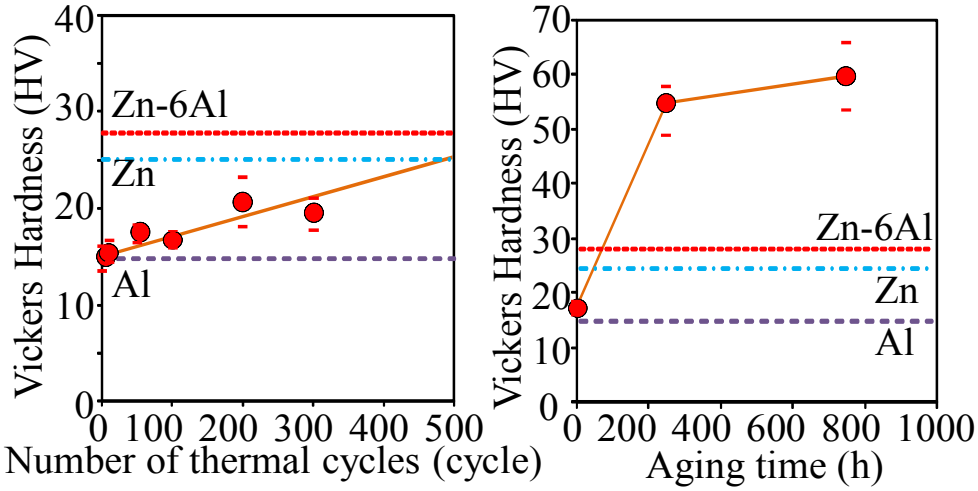
以上の検討により、Al 層は高温環境下で次第に硬さが変化することが明らかとなった。製品の信頼性設計においては、Al 層の物性変化も考慮しなければならない。

3.3.7 Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の評価

本章の検討で、R-ZAZ の基本性能を確認した結果、当該材料は Pb フリーはんだとして有望であると判断できる。しかしながら、亀裂が界面を進展する点、高温環境下での Al 層が経時変化する点が信頼性設計上懸念される。Al 層を残存させる設計方針を維持しながら、上記の問題を解決する材料組成・構造を安価に実現することは難しい。最も簡便な解決方法は、第 2 章で検討した Al 層を残存させない共晶型 ZAZ を選択することである。

また、R-ZAZ は接合に微小荷重を必要とする点、材料が全溶融しない点を鑑み、パワーモジュールの製造ラインには適用可能であるが、ディスクリートの製造ラインには適用し難い。

以上の信頼性と汎用性の両面の議論に基づき、Al 残存型よりも共晶型 ZAZ が優位と判断できる。次章から共晶型 ZAZ に着目し、検討を進める。



(a) Thermal cycle test (-55/150°C)　　(b) Aging test (250°C)

Fig. 3.16 Changes of hardness of residual Al layer through reliability test.

3.4　結言

高温 Pb フリーはんだとして期待できる Zn-Al はんだに、Al の酸化防止、信頼性向上、放熱性向上の機能付与を狙った Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材について検討し、以下の結論を得た。

(1) Zn-6Al 合金の熱伝導率は 106.7 W/mK である。Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材により形成される接合部の熱伝導率は、Al 層の厚み増加に伴い増大する。

(2) Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材は 250℃付近から焼鈍され、Zn/Al 界面で固相拡散が生じ、382℃の Zn-Al 共晶点で溶融する。無加圧では濡れ性を確保できないが、0.6 kPa の加圧力で接合が可能となる。接合後は接合層中央から Al 層、α-Al 層、Zn-Al 層、被接合材からなる接合構造が得られる。

(3) 接合保持時間の増加に伴い、Al 層への Zn 拡散が進行し、Al が硬化する。Al 層 45 μm で保持時間 5 min では接合後に 純 Al 層が残存しない。純 Al 層を残すためには、例えば Al 層 70 μm、保持時間 3 min など、Al 層の厚肉化や接合時間の短時間化が有効と考えられる。

(4) -55/150℃の温度サイクル試験にて Zn/Al/Zn クラッド材は Pb-5Sn-1.5Ag はんだよりも長寿命である。また、250℃高温環境下で接合界面が安定である。Pb はんだの代替および高温動作対応接合材として期待できる。一方、高温環境下では Al 層の経時変化、およびα-Al 層/Zn-Al 共晶層界面の劣化が進む。本問題の解決には、R-ZAZ ではなく、共晶型 ZAZ が適当である。

以上の議論に基づき、次章以降は共晶型材料に絞り検討を進める。

第４章　Zn/Al/Zn クラッド材の接合性に及ぼす接合条件の影響

4.1　緒言

第 2 章にて、Zn/Al/Zn 構造（ZAZ）により Zn-Al 合金を接合材として利用し得ることを明らかとし、第 3 章にて派生形である Al 残型 ZAZ のポテンシャルも示した。Al 残存型には信頼性設計上の困難さが残されているため、共晶型 ZAZ に絞り、検討を進める。

半導体素子の接合は、量産時にはリフロー装置もしくはダイボンダーが用いられる。何れの場合も N_2 もしくは N_2+H_2 フォーミングガス中で接合されることが一般的であり、接合温度や接合時間は規定の範囲内に収まるように制御されている。接合温度、時間、雰囲気は接合品質と信頼性に大きく影響する。ZAZ を用いた接合においても、良好な接合が得られる接合条件範囲を明確にすることが重要である。

ZAZ の接合条件範囲は、組成が同じ Zn-6Al はんだと同一と期待される。ところが、従来の Zn-6Al はんだは酸化の影響から接合が困難であったため、Zn-6Al はんだの接合条件がそもそも明らかとなっていない。本研究で開発した ZAZ により、初めて、通常のはんだ付けプロセスでの接合条件を評価できる。そこで本章では、共晶型 ZAZ を用いて、ZAZ に適した接合温度、接合雰囲気の条件を明らかにすることを目的とした。また、検討により浮かび上がった課題の解決を試みた。

4.2　実験方法

4.2.1　クラッド材（ZAZ、CZAZC）

検討に用いた Zn/Al/Zn クラッド材（ZAZ）と Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材（CZAZC）の断面模式図を Fig. 4.1 に示す。Fig. 4.1a に示すように ZAZ は内層が Al、外層が Zn で構成される。Al 条の両側を Zn 条で挟み込む冷間クラッド圧延により作製した。層構成は 45/15/45 μm の共晶型 ZAZ を用いた。

Fig. 4.1b に示すように ZAZ 表面を Cu 層で被覆した五層 CZAZC を同様に冷間圧延で作製した。層構成は 1/41/16/41/1 μm とした。ZAZ は Al 内層を Zn 外層で挟み、Al の酸化を防ぐ材料であるが、Zn 外層には Zn 自然酸化膜を伴う。CZAZC は、Zn の酸化を Cu 層により防止することを狙った材料である。

CZAZC の Cu/Zn クラッド界面は透過型電子顕微鏡（TEM、Transmission Electron Microscope、Hitachi H-2000）とエネルギー分散型 X 線分析機器（EDX、Energy Dispersive X-ray Spectroscope）により微細組織を分析した。TEM 用薄片サンプルは収束型イオンビーム加工装置（FIB、Focused Ion Beam、Hitachi FB-2000A）により加工し、Mo メッシュ上に固定した。

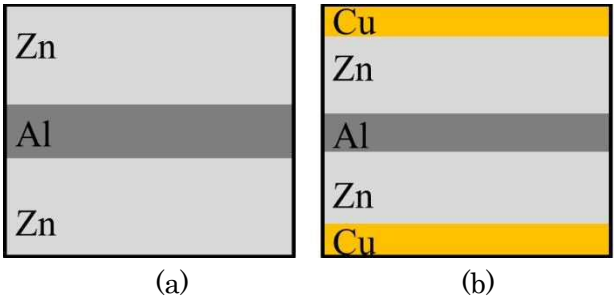


Fig. 4.1 Cross-sectional schematic of (a) Zn/Al/Zn clad solder and (b) Cu/Zn/Al/Zn/Cu clad solder.

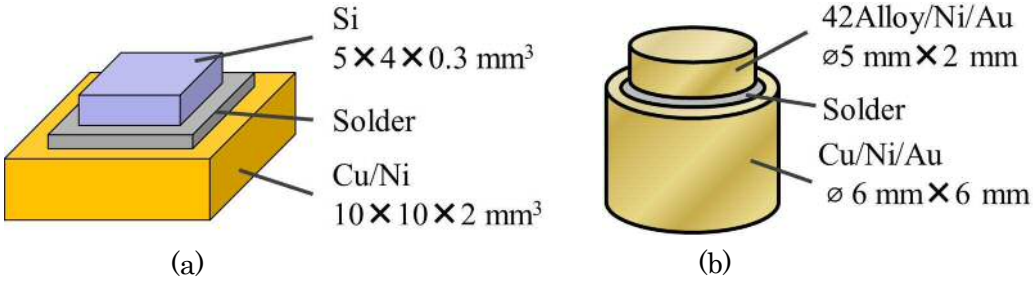


Fig. 4.2 Shape and material of joints for (a) shear tests and (b) bondability tests.

ZAZ に対する比較材として、0.1 mmt の Zn-6Al はんだ、純 Zn はんだを用意した。Zn-6Al はんだは、大気中で鋳込んだ Zn-6Al バルクを冷間圧延でシート状に成形し、作製した。純 Zn はんだは㈱ニラコ製の純度 99.99%の材料を用いた。

4.2.2 接合方法

Fig. 4.2a にせん断試験用の継手模式図を示す。本継手は以下の接合プロセスにより作製した。先ず、ZAZ は#4000 エメリーを用いて表裏面を研磨し、アセトン浴中で超音波洗浄により脱脂した。当該箔を Ni/Au めっき Cu 円板の上に載せ、Ni/Au めっき 42Alloy 円板と 0.3 g のおもり（0.33 kPa 相当）を箔上に順に積層した。本サンプルを赤外線加熱炉内に設置し、N_2 ガスを流すことで雰囲気中の酸素濃度を 10 ppm 以下に下げた。その後、N_2 ガスを流したまま、もしくは N_2+4%H_2 ガスに切り替え、100℃/min の昇温速度で、385℃、405℃、415℃、425℃、435℃、445℃まで昇温し、3 min、5 min、7 min 保持後、冷却し、接合を完了した。N_2+H_2 ガスを流した場合は、H_2 と O_2 が反応し、雰囲気中の酸素濃度は少なくとも 1 ppm 以下まで低下する。以上の手順で作製したサンプルの断面組織は SEM と EDX を用いて分析した。せん断試験後の破面については X 線回折分析（XRD、X-ray Diffraction Analysis）により評価した。

Fig. 4.2b に接合性を評価する継手模式図を示す。本継手は上記と同様のプロセスにより作製した。ただし、被接合材については Ni めっき Cu 基板と、最表面に Ni/Au メタル

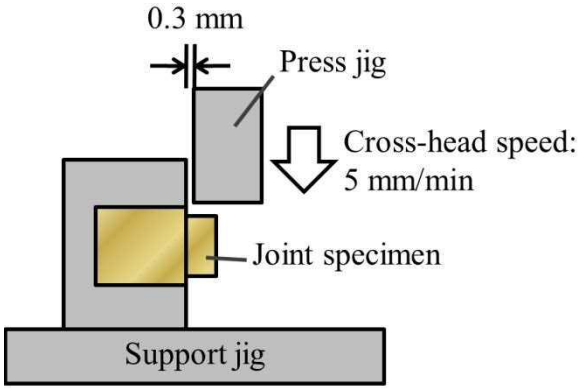


Fig. 4.3 Shear test setup.

層を有する Si チップを用い、雰囲気中の酸素濃度は N_2 流量を調整し、1 ppm から 200 ppm まで調整した。作製した継手は超音波探傷（SAT、Scanning Acoustic Tomography、Hitachi FS300）により分析した。

CZAZC によるせん断試験用の継手は ZAZ と同様のプロセスで実施した。ただし、ZAZ とは異なり、CZAZC の表面は研磨せずに接合に供した。

せん断試験は Fig. 4.3 に示すように、Fig. 4.2b の継手の Cu 円板側を固定し、42Alloy 円板側を 5 mm/min の速度で治具を押し込み、せん断強度を測定した。

4.2.3　Zn/Al/Zn クラッド材と純 Zn はんだの濡れ性試験方法

濡れ性試験は以下の手順で実施した。Zn、ZAZ を 4 mmØ のポンチで打ち抜き作製した円形箔を、Ni/Au めっきした Cu 基板上に載せた。これらのサンプルを赤外線加熱炉に投入し、N_2 雰囲気もしくは N_2+H_2 雰囲気下でそれぞれ 425℃、385℃まで昇温し、3 min 保持後、空冷した。実体顕微鏡と金属顕微鏡により濡れ面積と接触角を測定した。

4.3　結果と考察

4.3.1　接合温度と接合時間の影響

ZAZ の接合性に及ぼす接合温度と接合時間を評価する。Fig. 4.4 に ZAZ を用いて接合したサンプルのせん断強度測定結果を示す。接合条件は接合温度 385℃から 445℃、保持時間 3 min から 7 min、酸素濃度 10 ppm 以下の N_2 雰囲気である。比較のため、Pb-5Sn-1.5Ag はんだのせん断強度 30 MPa のラインを併記した。

先ず、Fig. 4.4 中に○印でプロットした接合時間 3 min の場合について述べる。接合温度 385℃から 435℃の範囲でせん断強度 60 MPa 以上が得られた。この値は Pb はんだのせん断強度のおよそ 2 倍以上の高強度である。これは Zn-Al 合金と Pb 合金の強度の差に起因すると考える。ところが、接合温度 445℃でせん断強度は、ほぼ 0 MPa に落下した。

続いて、Fig. 4.4 中に△印でプロットした接合時間 7 min の場合について述べる。接合

温度 415℃では、接合時間 3 min の場合と同様に、せん断強度 60 MPa 以上を確保した。ところが、接合温度 425℃以上では 0 MPa に低下し、強度が得られなかった。

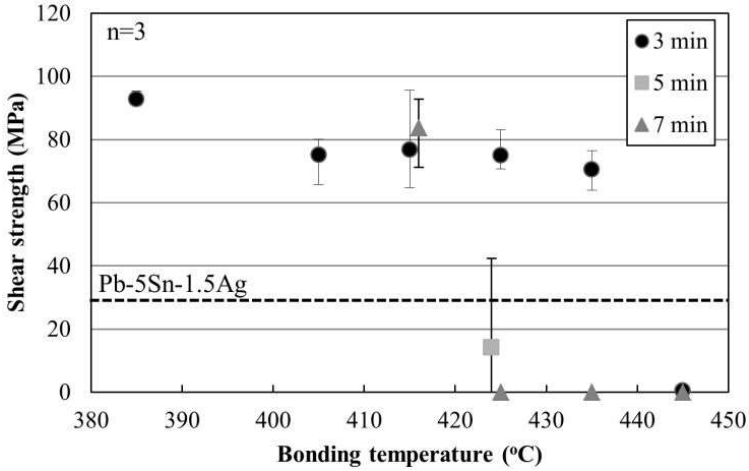


Fig. 4.4 Shear strength of joints formed using various bonding temperatures and times.

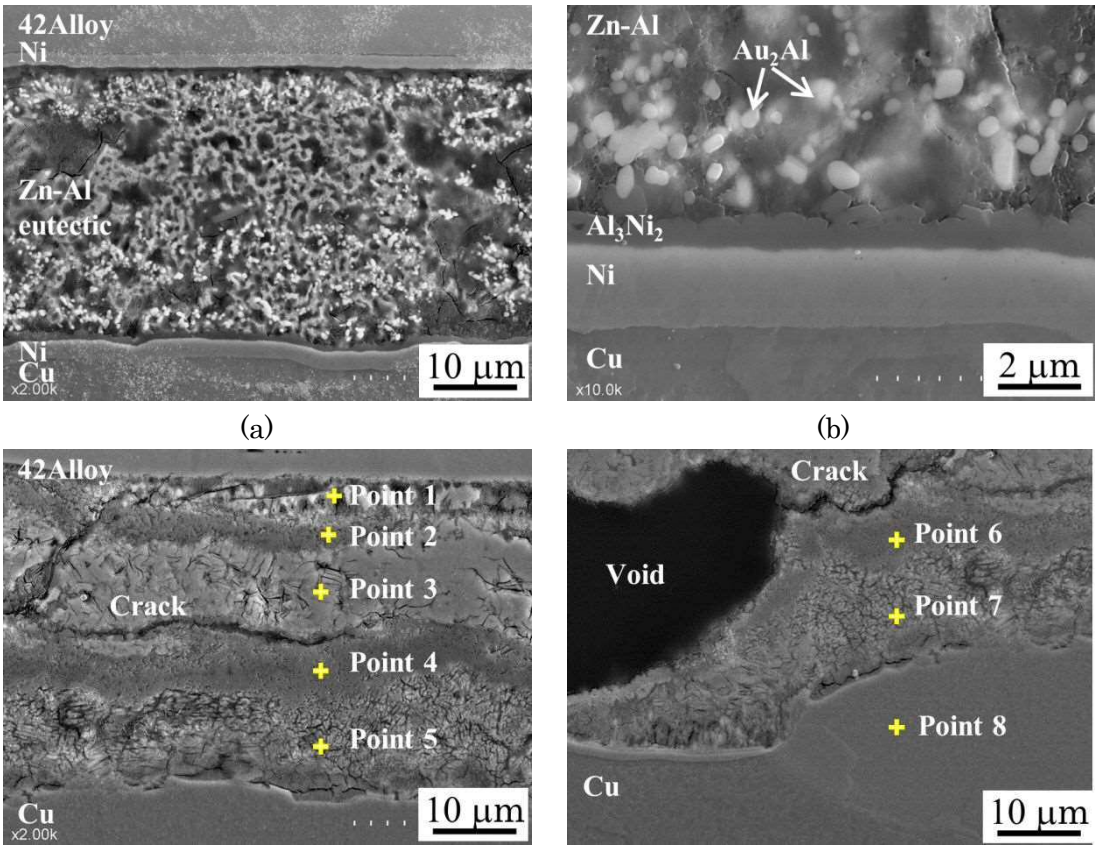


Fig. 4.5 Cross-sectional SEM images of Ni/Au-plated 42 Alloy-to-Ni/Au-plated Cu joint formed using ZAZ, after bonding at 425°C for (a) 3 min, (b) magnified view of (a), (c) 5 min, and (d) 7 min.

Table 4.1 EDX results obtained at each point indicated in Fig. 4.5.

Point	Zn	Al	Ni	Cu	Fe
1	67.5	7.14	11.91	4.66	8.79
2	6.63	55.26	29.32	7.31	1.49
3	76.46	2.23	15.38	5.93	-
4	9.23	55.39	27.8	7.59	-
5	58.04	11.2	6.23	24.53	-
6	8.21	58	30.71	3.08	-
7	76.78	-	14.5	8.71	-
8	63.6	-	1.35	35.05	-

at. %

ここまでの結果から、ZAZ の接合強度は、高温で長時間放置すると急落すると示唆される。確認のため、接合時間を 5 min とし、接合温度 425℃とした結果を Fig. 4.4 に□印でプロットした。この条件では、約 40 MPa の強度を確保したサンプルと、0 MPa まで低下したサンプルが混在した。強度低下現象の遷移過程と判断できる

接合温度、接合時間、せん断強度の関係を分析するため、接合組織を観察した。Fig. 4.5 に接合温度 425℃で接合時間を 3 min、5 min、7 min と変化させた場合の断面組織を示す。また、Fig. 4.6 に 425℃ × 3 min の破面に対する XRD 分析結果、Table 4.1 に Fig. 4.5 の各点に対する EDX 分析結果をそれぞれ示す。Fig. 4.5a、b に示す接合温度 425℃、接合時間 3 min の断面組織では、接合層は Zn と Al が検出される約 30 μm 厚の Zn-Al 共晶層が確認できた。当該共晶層と Ni めっき層との界面に Ni と Al が検出される 0.3 ~ 1 μm 厚程度の層と Al と Au が検出される 0.3 μm 前後の白色粒子が確認できた。Fig. 4.6 の XRD 分析結果を踏まえると、前者は被接合材 Ni めっきの Ni と ZAZ の Al が反応し生成した Al_3Ni_2 金属間化合物層である。後者は被接合材 Ni めっき上の Au めっきと ZAZ の Al が反応し生成した Au_2Al 金属間化合物である。なお、本組織のように Zn-Al 層と界面の Al_3Ni_2 金属間化合物層を主とする接合組織は、接合温度 385℃や 400℃など高強度が得られる温度条件では接合時間に依らず観察される層である。

続いて、Fig. 4.5c、d の接合温度 425℃、接合時間 5 min、7 min の断面について述べる。これらの条件では、接合組織の様相が一変した。具体的には、ラメラ状の Zn-Al 共晶相は確認できず、色調の異なる複数の層と多数のクラックやボイドが確認できた。さらには、被接合材表面に存在していた Ni 層が消失し、Cu ないし 42Alloy 母相が食われていた。Table 4.1 に示す EDX 定量分析結果より、生成した各層は、ZAZ の Zn、Al と、被接合材の Ni、Cu、Fe が反応した金属間化合物である。

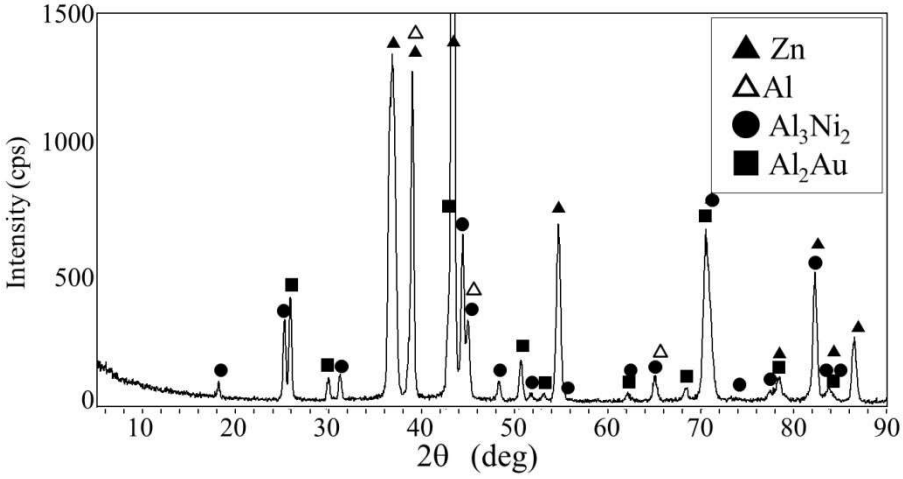


Fig. 4.6 XRD pattern of the fracture surface of Ni/Au-plated 42 Alloy-to-Ni/Au-plated Cu joint using ZAZ bonded at 425°C for 3 min.

高久らの検討によれば、Zn-Al はんだを用いて接合温度 420℃、接合時間 5 min の条件で Ni めっきを接合した場合、界面に Al_3Ni_2 金属間化合物層が形成するが、接合温度 450℃では Al_3Ni_2 金属間化合物層が Ni めっき表面から遊離し、Ni-Zn 金属間化合物（γ相）が生成するとしている[55]。つまり、温度上昇に伴い被接合材の Ni と反応する元素が Al から Zn に変化すると言える。彼らの実験は、1 mm 厚の Ni 基板を用いているが、本実験では 4 μm 厚の薄い Ni めっきを用いている。この Ni 厚の違いが彼らの実験と本実験での接合組織の違いに現れたと考えられる。具体的には、本実験でも、Al_3Ni_2 金属間化合物層の遊離と Ni-Zn 金属間化合物の生成反応が生じたが、速やかに薄い Ni 層が消費され、Ni-Zn 生成に留まらず、Cu や 42Alloy 母相と Zn、Al との反応が進行したと考えられる。その結果、複数の元素からなる金属間化合物相が多層に形成された。

一般にはんだ層は柔らかく、半導体素子と基板との線膨張係数差に起因する熱応力を緩和する。接合層の金属間化合物が厚く成長すると応力緩和能が失われ、金属間化合物層や半導体素子にクラックが入ることが知られている[56-58]。本実験で生成した Zn、Al、Cu、Ni、Fe からなる金属間化合物も脆弱と推察され、接合温度から室温までの冷却で生じる熱応力を吸収できず、化合物にクラックが発生したと考えられる。その結果、継手強度が 0 MPa まで低下した。

ここで、上記の組織変化ならびに強度低下の要因となる温度のしきい値について考察する。強度試験の結果、接合温度 415℃では接合強度は確保できたが、接合温度 425℃では時間の増大に伴い強度低下が生じた。その中間である 420℃を境にした現象の変化が疑われる。ここで、420℃は Zn の融点である。420℃以下では Zn 単独で溶融はできず、必ず Zn-Al 融液として存在する。この時、Zn ではなく Al が Ni と反応し、Al_3Ni_2 金属間化合物が形成する。一方、420℃以上では Zn 単独でも溶融し得る。Zn はんだが Zn と Ni と

の化合物を生成するように、接合温度 420℃以上では Zn-Al 融液であっても Al を介さず Zn 単独で Ni との反応が起きた可能性が考えられる。

以上の結果に基づき、ZAZ と Ni/Au めっき Cu ないし 42Alloy との接合メカニズムは以下の流れと考えられる。先ず、ZAZ 溶融後に生成した Zn-Al 融液中の Al が被接合材最表面の Au と反応し、生成した Au_2Al が融液中に遊離する。Au 層は薄いため、速やかに消費される。次に、Au めっき下地の Ni めっきと Zn-Al 融液中の Al が反応し、Al_3Ni_2 金属間化合物層を形成する。接合温度が 420℃以下であれば、当該層の成長は遅く、これ以上の反応は通常のはんだ付け時間内では生じない。対して、接合温度が 420℃を超えると、420℃までに生成した Al_3Ni_2 金属間化合物層が徐々に Zn-Al 融液中に遊離する。そして、Zn-Al 融液中の Zn と Ni めっき層が反応し、Ni-Zn 化合物が生成する。この Ni-Zn 化合物は Al_3Ni_2 よりも成長が速い。Ni めっき層が消費され尽くすと、Zn-Al 融液の Zn と、Cu 母材、42Alloy 母材が反応し、脆弱な複数の化合物を生成する。反応が進行するとボイドも顕著に出現する。生成した化合物層は冷却時に亀裂が入り、強度を大きく低下させる要因となる。

以上の検討を踏まえ、ZAZ を利用する際の接合温度範囲は、382℃から 420℃とすることが適当である。即ち、Zn-Al 共晶温度から Zn の融点の範囲内である。

4.3.2　接合雰囲気中の酸素濃度の影響

前節までは 10 ppm 以下の十分に低い酸素濃度の N_2 雰囲気下で、ZAZ による接合を実現した。ところが、量産を想定すると、N_2 ガスを用いて酸素濃度を 10 ppm 以下に抑制することは、装置性能や効率性の観点で難しい。そこで、酸素濃度条件をどの程度緩和できるかを明らかとするため、接合性に及ぼす酸素濃度の影響を検討する。

Fig. 4.2b に示す継手を ZAZ を用いて、接合温度 385℃、接合時間 3 min、接合荷重 0.4 kPa の条件で、N_2 雰囲気中の酸素濃度を変化させて作製した。Fig. 4.7 は接合雰囲気の酸素濃度と接合欠陥率を示す。Fig. 4.8 は継手の SAT 像の代表例を示し、図中の黒色部が接合部、白色部がボイドや剥離等の欠陥であり、破線の四角形がチップの外形を示す。接合欠陥率は、チップ外形の面積に対する白色部の割合を計測した。酸素濃度が 100 ppm 以下では接合欠陥率は 10%以下であり、小さな点状のボイドが認められるものの、酸素濃度によらず一定の接合状態が実現されたといえる。一方、酸素濃度 100 ppm を超えると、接合欠陥率が 30 ～ 40%に跳ね上がり接合性が低下した。接合欠陥は小さなボイドが多数増えるような形態ではなく、チップ外周部を起点とする広範囲に渡る連続した欠陥が発生した。

Fig. 4.8b に示す接合欠陥の断面組織を Fig. 4.9 に示す。白色部の欠陥は接合層と平行方向に伸びる筋状の欠陥であった。部位によっては、二筋の欠陥が確認され、それぞれ、チップ側界面近傍と基板側界面近傍に存在した。この欠陥の形態は、第 2 章 Fig. 2.11a

に示す表面が酸化した Zn-6Al はんだの接合組織と類似していた。Zn-6Al が筋状の欠陥を生成したのは、Zn-6Al 表裏面の酸化膜の影響である。従って、100 ppm 以上の高酸素濃度雰囲気で ZAZ が筋状の欠陥を生成したのは、同じく酸化膜が残留したためであると考えられる。

本実験では、接合前に ZAZ 表面を研磨し、Zn の初期酸化膜の除去に努めた。しかし、酸素濃度 100 ppm 以上の雰囲気で加熱することで、Zn 酸化膜が成長し、且つ、生成した融液も速やかに酸化したと考えられる。これらの影響で接合層に酸化膜が残留し接合性が低下したと考えられる。ZAZ は Zn 外層により Al 内層の酸化を防ぐが、エリンガム図より、Zn は Pb よりも酸化しやすいことがわかる[53]。それ故、ZAZ は Pb はんだに比べて、酸素濃度に対して敏感である。Al のみならず Zn の酸化にも対策が必要である。

以上の結果から、ZAZ を用いた接合プロセスにおいて、N_2 雰囲気中の酸素含有量は 100 ppm 以下が適正であり、Zn の酸化を考慮すると、可能な限り低く抑えるべきと考える。

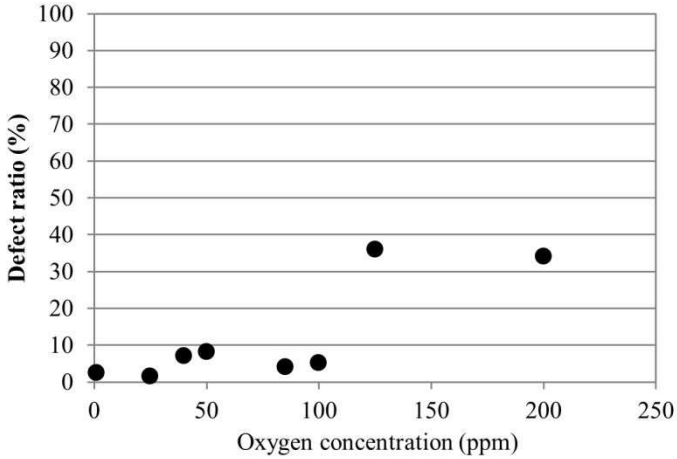
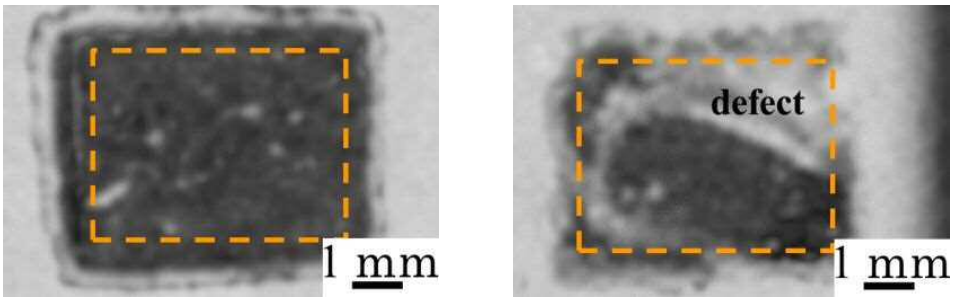


Fig. 4.7 Relationship between atmospheric oxygen concentration under N_2 and defect ratio of Si chip-to-Ni-plated Cu substrate formed using ZAZ, after bonding at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa in N_2 with various oxygen concentrations.



(a) (b)

Fig. 4.8 SAT images of Si chip-to-Ni-plated Cu substrate formed using ZAZ, after bonding at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa in N_2 with oxygen concentrations of (a) 25 and (b) 125 ppm.

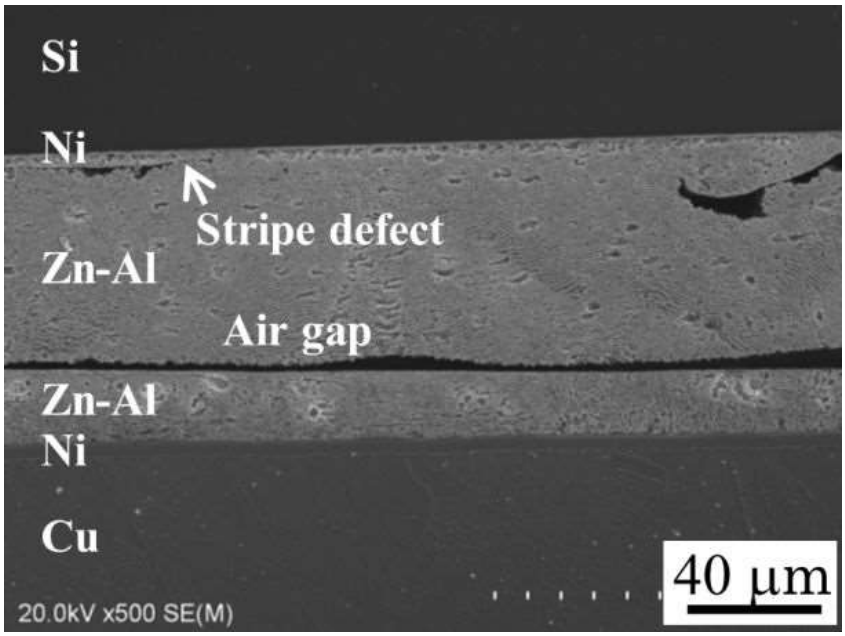


Fig. 4.9 Cross-sectional SEM images of Si chip-to-Ni-plated Cu substrate formed using ZAZ, after bonding at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa in N_2 with an oxygen concentration of 125 ppm.

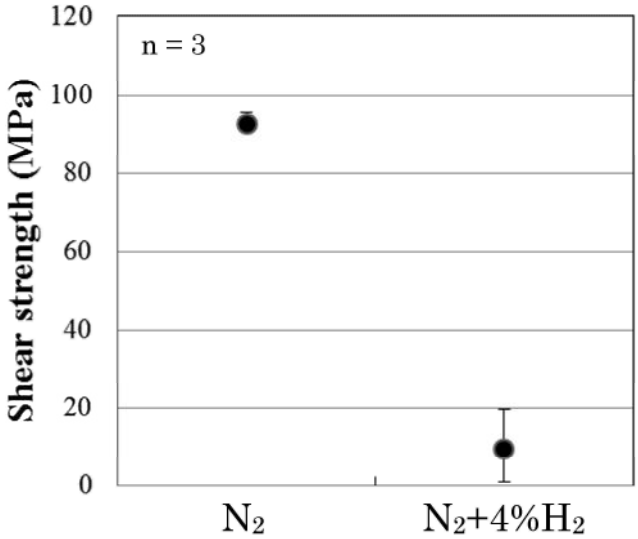
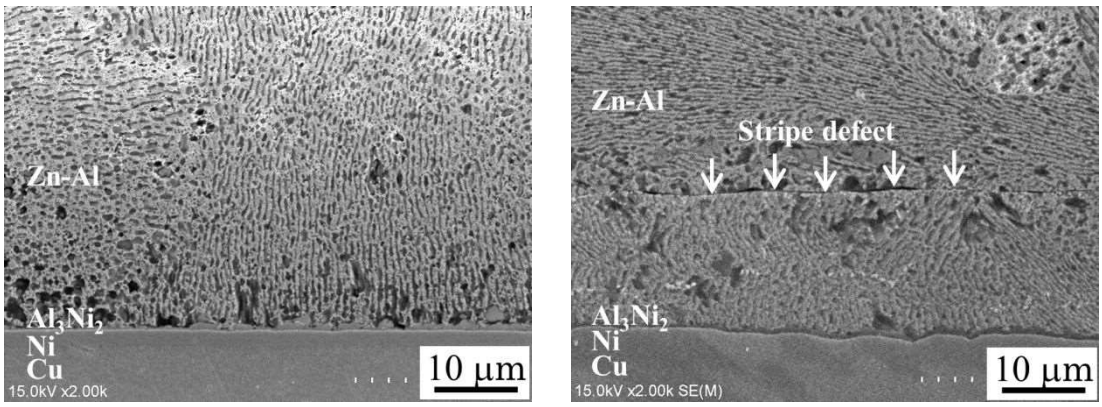


Fig. 4.10 Shear strength of joints formed using ZAZ, after bonding at 385°C for 3 min in N_2 with <10 ppm O_2 and in N_2+4% H_2.

4.3.3　接合雰囲気ガス種の影響

量産工程を想定すると、N_2 ガスを用いて雰囲気中の酸素濃度を低減するには時間を要し、量産性が低下する。それ故、酸素濃度を急速に低下させるため、N_2+H_2 フォーミングガスがしばしば用いられる。そこで、N_2+4%H_2 雰囲気での ZAZ の接合を検討した。



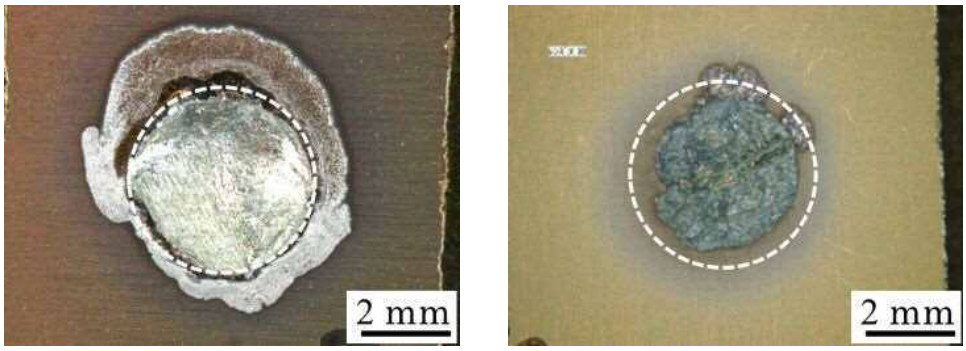
(a) (b)

Fig. 4.11 Cross-sectional SEM images of Ni/Au-plated 42 Alloy-to-Ni/Au-plated Cu joint formed using ZAZ, after bonding at 385°C for 3 min in (a) N_2 and (b) N_2+4% H_2.

Fig. 4.10 は ZAZ を用い N_2+4%H_2 雰囲気で 385℃まで昇温し、3 min 保持し作製した継手のせん断試験結果を、N_2 雰囲気の場合と比較した結果である。N_2 雰囲気とは異なり、N_2+4%H_2 雰囲気でのせん断強度が 10 MPa 前後まで低下した。Fig. 4.11 に N_2 雰囲気と N_2+4%H_2 雰囲気の接合断面組織を示す。N_2 雰囲気では Zn-Al 共晶接合層と基板が欠陥なく接合された。一方、N_2+4%H_2 雰囲気では、接合層の端から端まで筋状の欠陥や空隙が存在していた。この欠陥が強度低下の要因と考えられる。

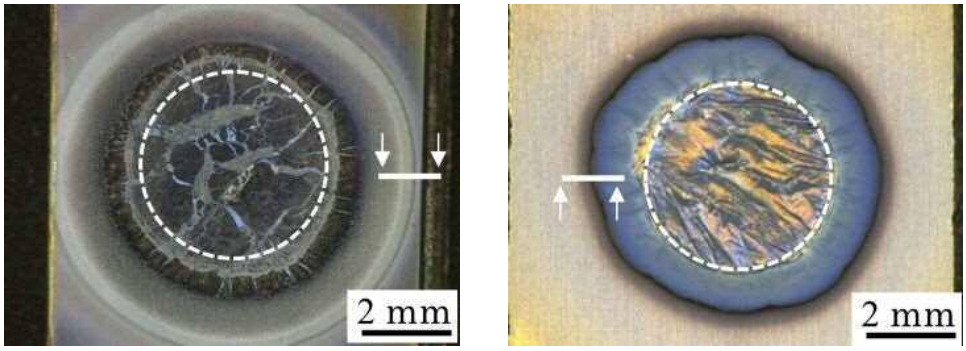
雰囲気により強度、組織が変わる現象の理解を深めるため、ZAZ と純 Zn はんだを用いた濡れ性試験を実施した。Fig. 4.12 に ZAZ を Ni/Au めっき Cu 板上に載せ、N_2 ないし N_2+4%H_2 雰囲気で 385℃まで昇温し、3 min 保持した後の実体顕微鏡像を示す。N_2 雰囲気では溶融した ZAZ は基板上に濡れ広がった。一方、N_2+4%H_2 雰囲気では、溶融した ZAZ と基板との濡れは一部では得られたが、溶融前の箔のサイズよりも収縮した。通常、融液が基板に対し濡れ広がることで系のエネルギーが最小化されるが、N_2+4%H_2 雰囲気の ZAZ は融液と基板が濡れなかったため、Zn-Al 融液自身の凝集でエネルギーを最小化し、収縮したと考えられる。このように単純な濡れ挙動さえも、雰囲気により差異が生じることが明らかとなった。

次に、純 Zn はんだの濡れ性試験後の実体顕微鏡像と断面の金属顕微鏡像による濡れ角測定結果を Fig. 4.13、4.14 にそれぞれ示す。純 Zn を溶融させるため、試験温度は 425℃とした。Fig. 4.13a に示すように N_2 雰囲気では純 Zn はんだは基板上に大きく濡れ広がった。表面に見られるひび割れたような模様は、Zn はんだ表面の酸化膜の破れである。溶融時に表面の酸化膜（黒色部）がひび割れ、隙間から融液（明灰色部）が現れるような挙動を確認している。一方、Fig. 4.13b に示す N_2+4%H_2 雰囲気での試験では、純 Zn は濡れ広がったものの、N_2 雰囲気よりも濡れ面積が小さくなった。表面は酸化膜と見られるシワが全体を覆っており、顕著なひび割れは確認できなかった。



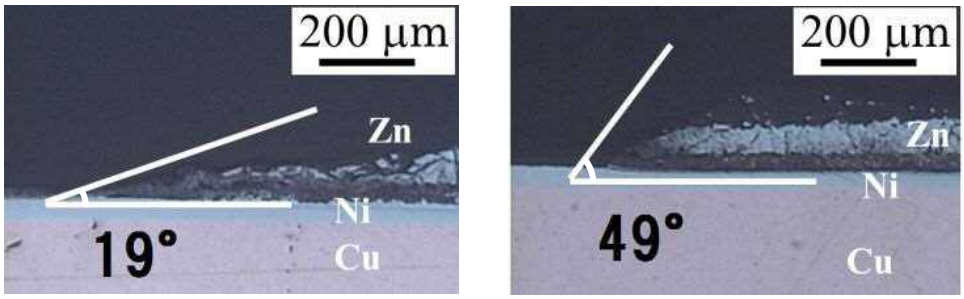
(a) (b)

Fig. 4.12 Optical images for wettability test of ZAZ heated up to 385°C for 3 min in (a) N_2 and (b) N_2+4% H_2. The spread area ratio is 197% for (a) and 72% for (b).



(a) (b)

Fig. 4.13 Optical images for wettability test of pure Zn solder heated up to 425°C for 3 min in (a) N_2 and (b) N_2+4% H_2. The spread area ratio is 369% for (a) and 219% for (b).



(a) (b)

Fig. 4.14 Cross-sectional microstructure of wettability test samples heated up to 425°C for 3 min in (a) N_2 and (b) N_2+4% H_2. The contact angle is 19° for (a) and 49° for (b).

Fig. 4.14 に示す純 Zn はんだの濡れ断面像より、N_2 雰囲気では濡れ角 19°に対し、N_2+4%H_2 雰囲気では濡れ角 49°であった。即ち、純 Zn はんだ単体でも N_2+4%H_2 雰囲気での濡れが劣ることが確認できた。

濡れに関するヤングの式は、次式で示される。

$$\sigma_{sg} = \sigma_{ls} + \sigma_{\mathrm{lg}} \cos\theta \qquad (4.1)$$

ここで、σ_{sg}、σ_{ls}、σ_{lg} は順に、基板と雰囲気間、融液と基板間、融液と雰囲気間の表面エネルギーである。本実験にて雰囲気を変えただけで濡れ角が変わったという事実は、雰囲気と融液間の表面エネルギーσ_{lg} が N_2 雰囲気と N_2+4%H_2 雰囲気で異なることを示唆する。より具体的には N_2 雰囲気よりも N_2+4%H_2 雰囲気において、雰囲気と融液間の表面エネルギーσ_{lg} が大きくなったといえる。高々4%の H_2 ガスがどのようなメカニズムで表面エネルギーに影響を与えているのかについては明らかではない。溶融 Zn への H 固溶や表面への吸着などの現象が影響している可能性が考えられる[59]。

以上の検討を基に、接合雰囲気による ZAZ の推定接合メカニズムについて Fig. 4.15 に示す。今回の実験では、接合前に ZAZ 表面を研磨し、表面の自然酸化膜を一旦除去している。しかし、接合開始までのタイムラグにより、表面には Zn 酸化膜が存在する。表面の酸化膜は ZAZ 溶融時の体積膨張により細かく分断されると考えられる。ここまでの現象は雰囲気に依らない。ここで、N_2 雰囲気では、Zn-Al 融液の表面エネルギーが低く濡れ性が良いため、融液は分断された酸化膜の隙間から被接合材に濡れ広がる。この過程で、分断された酸化膜は融液中に分散し、接合に悪影響を及ぼさず良好な接合が得られる。一方、N_2+4%H_2 雰囲気では、Zn-Al 融液の表面エネルギーが高く、濡れ性が悪い。分断された酸化膜の隙間から Zn-Al が染み出しにくく、染み出した融液についても被接合材側に容易には濡れ広がらないと考えられる。その結果、分断された酸化膜は膜状のまま、接合部の端から端まで連続した欠陥として接合部に残留する。そのために、接合強度が得られないと考えられる。

以上の結果に基づき、ZAZ に適した接合雰囲気は N_2+4%H_2 雰囲気ではなく、N_2 雰囲気であると結論付けられる。N_2+4%H_2 雰囲気での濡れ性低下現象は、Zn-Al はんだ一般についてあてはまると考えられる。H_2 ガスが Zn-Al 融液の濡れを悪化させる根本原因は十分に明らかではないが、ZAZ 表面の Zn 酸化膜が接合後に残留することで接合強度が低下する。

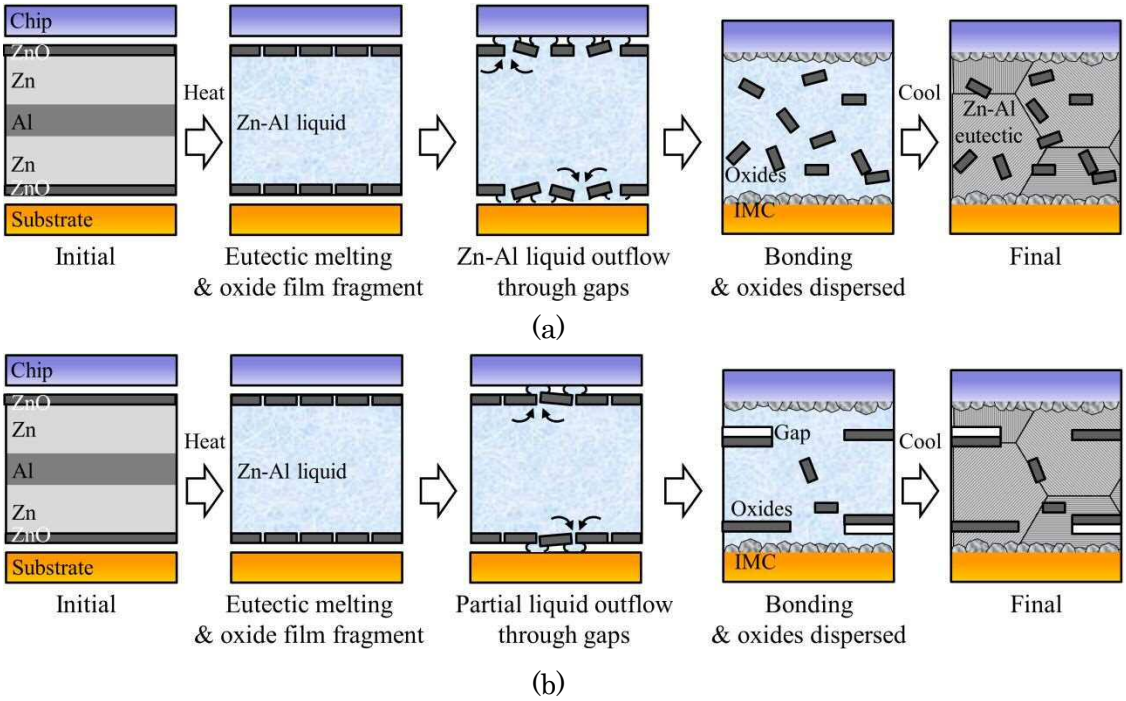


Fig. 4.15 Estimated bonding mechanisms using ZAZ in (a) N_2 and (b) N_2+4%H_2.

4.3.4　Cu/Zn/Al/ZnCu クラッド材による接合性改善

前節までの検討結果に基づくと、ZAZ の接合は N_2+4%H_2 雰囲気は推奨されず、N_2 雰囲気で、且つ、雰囲気中の酸素濃度を 100 ppm 以下に抑えなければならない。ところが、量産設備を想定した場合に、本条件は達成可能ではあるものの、タクトタイム等の観点で許容しがたい。短時間で酸素濃度を低下させるためには、やはり N_2+4%H_2 ガスの利用が好ましい。材料側の工夫により N_2+4%H_2 雰囲気に対応させ、量産性を改善することが肝要である。

前節で明らかとしたように、N_2+4%H_2 雰囲気による ZAZ の接合性悪化は、ZAZ 表面の Zn 酸化膜が溶融後にも膜状に存在し続けることが原因と考えられる。従って、Zn 酸化膜が存在しない材料であれば、N_2+4%H_2 雰囲気においても接合性を確保できる可能性があると考えた。

エリンガム図を参照すれば、Zn と Al の酸化物は H_2 で還元できないが、Cu 酸化物は還元できる。そこで、ZAZ 最表面に Cu 層を設けることで、Zn の酸化を回避する構造を考案した。具体的には、Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材（以下、CZAZC）である。本構造では、最表面の Cu 層が内層の Zn と Al の酸化を防止し、Cu 酸化物は接合雰囲気の H_2 により還元することができる。即ち、酸化物の存在しない Zn-Al-Cu 融液が生成し得る。

先ず、作製した CZAZC の構造を調査した。Fig. 4.16、17 に SIM、TEM による CZAZC の微細構造観察結果、並びに EDX による Cn/Zn 界面近傍の EDX 分析結果をそれぞれ示す。Fig. 4.16 に示す SIM 像より、Cu 層と Zn 層の間に約 1.7 μm 厚の反応層が

生成していることがわかった。この層は、Fig. 4.17 の EDX 分析結果より、40 at. %の Cu と 60 at. %の Zn から構成されていた。Fig. 4.18、Table 4.2 に当該相の電子線回折像とその解析結果を示す。本結果に基づき、当該金属間化合物層は Cu_5Zn_8 であると同定した。当該相は、クラッド圧延時の加工熱により Cu と Zn が反応し生成したと考えられる。このように、Cu/Zn クラッド界面に Cu-Zn 化合物層の生成が認められたものの、材料の最表面には 700 nm 厚の純 Cu 層が残存しており、Cu 層による Zn、Al 層の保護効果は維持されていると判断できる。

次に、N_2+4%H_2 雰囲気における CZAZC の接合性について検討した結果を Fig. 4.19 に示す。比較として、N_2 雰囲気と N_2+4%H_2 雰囲気で接合した ZAZ の強度を併記した。N_2+4%H_2 雰囲気における CZAZC の接合強度は約 85 MPa であった。N_2+4%H_2 雰囲気の ZAZ に対して大幅に上昇し、N_2 雰囲気の ZAZ とほぼ同程度であった。Fig. 4.20 に N_2+4%H_2 雰囲気で接合した CZAZC 継手の接合断面組織を示す。接合層に顕著な欠陥は観察されず、良好な接合状態であった。N_2+4%H_2 雰囲気の ZAZ による継手では接合層に隙間が存在したが、CZAZC では隙間が生じなかったために、接合強度が確保できたと考えられる。

CZAZC は Zn 初期酸化膜を有さない材料である。CZAZC が N_2+4%H_2 雰囲気においても接合できたという事実は、Fig. 4.15 に示したように、N_2+4%H_2 雰囲気下での ZAZ の強度低下が Zn 初期酸化膜の接合層残存に起因するというメカニズムを支持する。

以上の結果に基づき、ZAZ に Cu 保護層を追加することで、N_2+4%H_2 雰囲気においても接合性の低下を防ぐことができることがわかった。従って、CZAZC は N_2+4%H_2 雰囲気で適用できる材料であり、ZAZ よりも量産性に優れると考えられる。

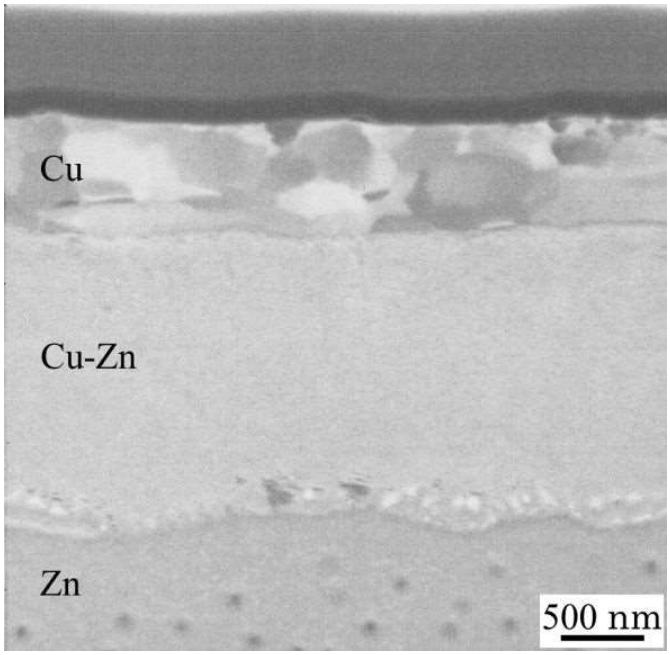


Fig. 4.16 Cross-sectional SIM image of CZAZC.

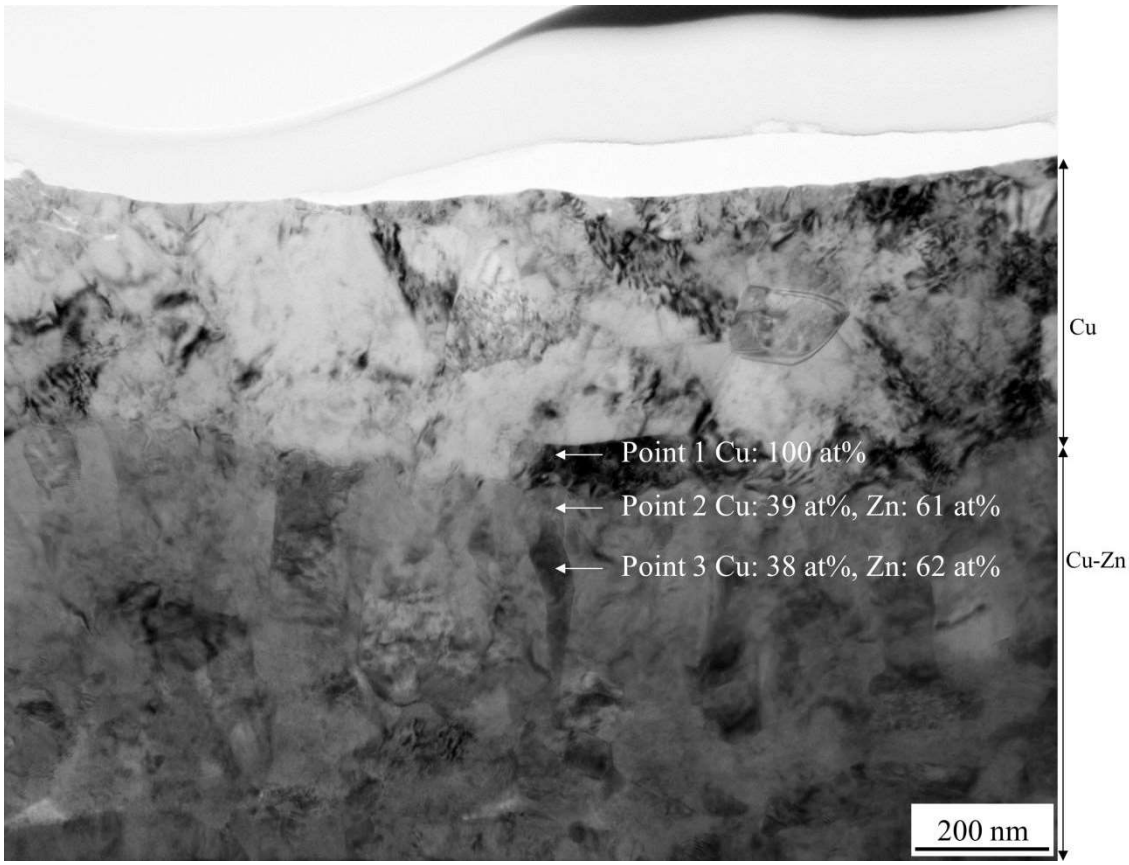


Fig. 4.17 Cross-sectional TEM images of CZAZC and EDX results obtained at each point.

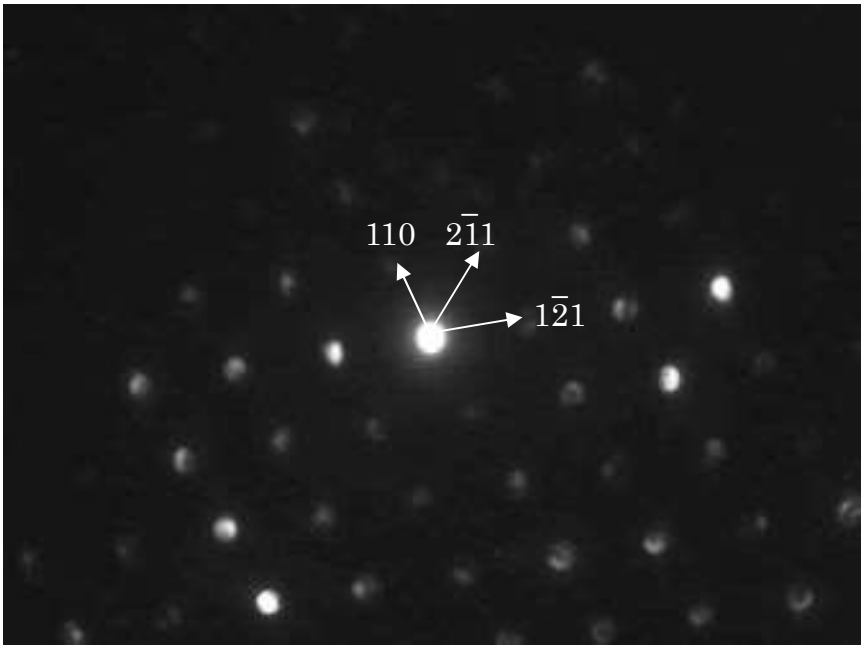


Fig. 4.18 Diffraction pattern obtained at Point 3 indicated in Fig. 4.17.

Table 4.2 Diffraction pattern analysis results at Point 3, identified as Cu_5Zn_8.

Index	Measured spacing (nm)	Calculated spacing (nm)
1 1 0	0.451	0.4439
2 -1 1	0.364	0.3624
1 -2 1	0.365	0.3624

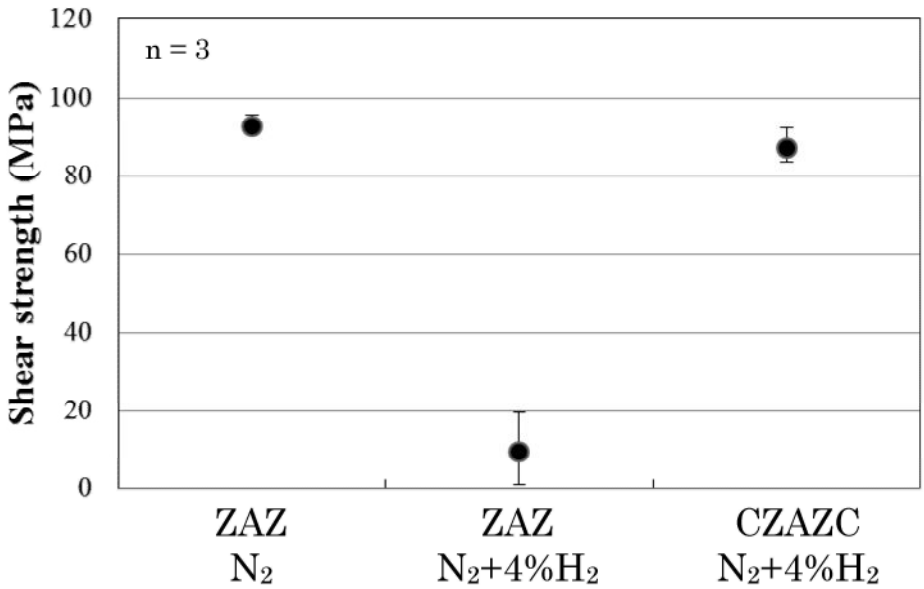


Fig. 4.19 Shear strength of joints formed using each material, after bonding at 385°C for 3 min in N_2 with <10 ppm O_2 and in N_2+4% H_2.

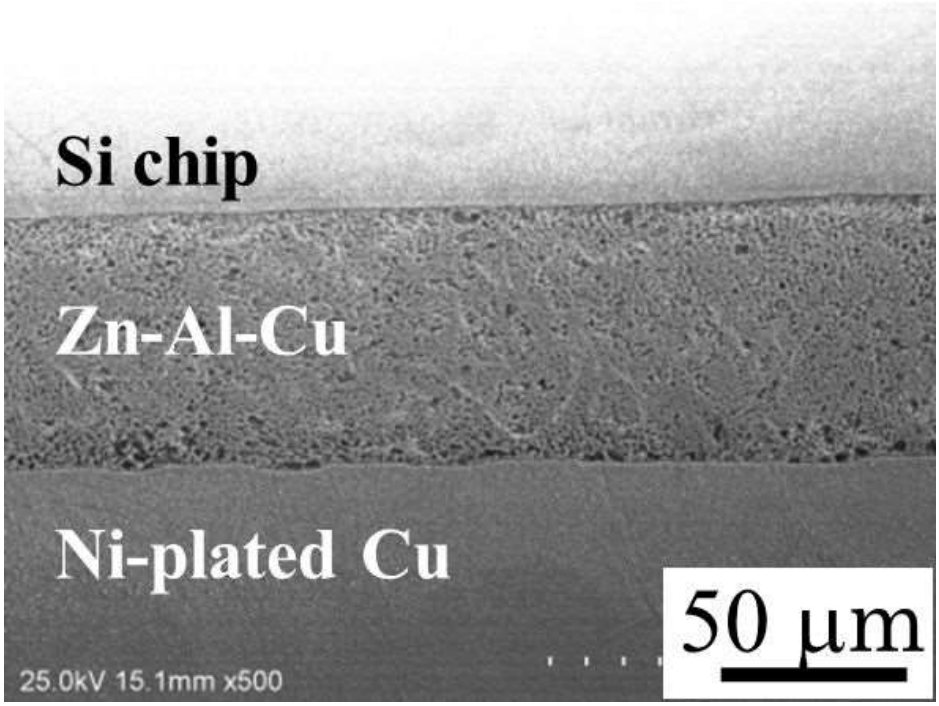


Fig. 4.20 Cross-sectional SEM image of Si Chip-to-Ni/Au-plated Cu joint formed using CZAZC, after bonding at 385°C for 3 min in N_2+4% H_2.

4.4 結言

本章では ZAZ の接合性に及ぼす接合条件の影響について検討した。また、量産性を想定し、N_2+4%H_2 雰囲気での接合を実現する CZAZC について接合性を検討し、以下の結論を得た。

(1) ZAZ の良好な接合は、接合温度 385℃から 420℃の範囲で達成される。接合強度は接合温度 425℃、接合時間 7 min の条件で 0 MPa まで低下する。これは、高温時に被接合材の Ni メタル層が ZAZ の Zn と反応し遊離することで、被接合材母相と Zn が高速に金属間化合物化することが原因である。

(2) ZAZ の良好な接合は、N_2 雰囲気で酸素濃度 100 ppm 以下で達成される。高酸素濃度では Zn と Al の酸化により、欠陥が増加する。また、N_2+4%H_2 雰囲気では、Zn-Al 融液の濡れ性が悪化することで、接合層に膜状欠陥が生じ、接合強度が低下する。

(3) ZAZ に Cu 保護層を追加した Cu/Zn/Al/Zn/Cu 構造では、Zn と Al の酸化を Cu 層が抑止する。その結果、N_2+4%H_2 雰囲気においても、良好な接合を実現できる。

以上の検討の結果、材料の量産適用性まで考慮すると、ZAZ は不十分であり、CZAZC が推奨されると結論付けられる。

第 5 章　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材

5.1　緒言

前章までの検討にて、ZAZ に Cu を被覆した CZAZC 構造にて量産に適した N_2+4%H_2 雰囲気での接合が可能となることが示された。ところが、Cu 被覆も踏まえた最適構造については未検討である。例えば、Yamada らは、Zn-6Al 共晶はんだに Cu を被覆した、Cu/Zn-6Al/Cu はんだ材を作製している[60]。当該材料は Zn-6Al はんだに Cu をスパッタリングで積層し作製したことが記されている。本章では、製造コスト、製造可能性を吟味し、実現可能な構造と判断した Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材と Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の二種類の材料について、材料としての妥当性を評価する。

評価の基準として、Cu 被覆の長期間維持と、高酸素濃度含有 N_2+4%H_2 雰囲気での接合性が挙げられる。Cu 被覆の健全性が要求される期間は、当該材料を材料製造工場で製造し、保管を経て、半導体後工程工場に配送されるまでの期間と、半導体後工程工場にて保管され、ダイボンディングに使用されるまでの期間を合わせた期間であり、少なくとも 1 年に渡り変質しないことが求められる。一方、高酸素濃度含有 N_2+4%H_2 雰囲気での接合について、バッチ炉を用いるパワーモジュール製造では問題とならないが、ダイボンダーを用いたディスクリート製造では考慮する必要がある。ダイボンダーでは N_2+4%H_2 ガスを用いたとしても、50 ~ 100 ppm 程度の酸素混入は避けられない。

本章では、Cu をスパッタリングで形成した Depo-Cu/Zn/Al/Zn/Cu と Depo-Cu/Al/Zn/Al/Cu の二種類の材料について、簡易的に保管性能を検討した。また、クラッド圧延で製造した Cu/Al/Zn/Al/Cu について、TEM により材料の健全性を確認した。その上で、クラッド圧延で製造した Cu/Zn/Al/Zn/Cu と Cu/Al/Zn/Al/Cu について、高酸素濃度含有 N_2+4%H_2 雰囲気での接合を検討し、Cu 層の保護性能について考察した。また、優れた特性が得られた Cu/Al/Zn/Al/Cu について、接合強度と接合微細組織を調査した。

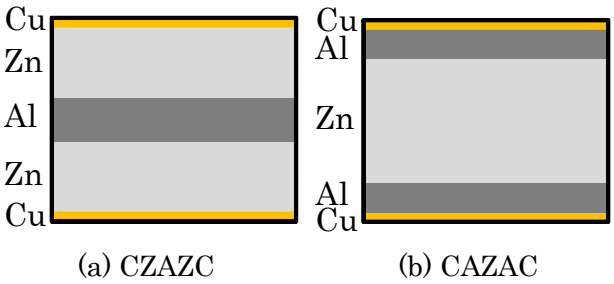


Fig. 5.1 Schematic images of Zn/Al/Cu clad materials.

5.2　実験方法

5.2.1　スパッタ Cu 被覆 Zn/Al 積層材（Depo-CZAZC、Depo-CAZAC）

材料構造適正化のため、Zn/Al/Zn クラッド材（ZAZ）、Al/Zn/Al クラッド材（AZA）に Cu をスパッタリングで堆積する材料を試作した。ZAZ、AZA を真空スパッタ装置に静置し、酸化膜を除去した後、Cu を成膜した。Cu 厚は 350 nm とした。

5.2.2　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材（CZAZC、CAZAC）

Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材（以下、CZAZC）および Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材（以下、CAZAC）の断面模式図を Fig. 5.1 に示す。本材料は Zn 条、Al 条、Cu 条のクラッド圧延により製造した。CZAZC の層厚比は Cu:Zn:Al:Zn:Cu=1:41:16:41:1、CAZAC の層厚比は Cu:Al:Zn:Al:Cu=1:8:82:8:1 とし、総厚は何れも 0.1 mm とした。材料最表面を Cu で保護することで、Zn と Al 両方を雰囲気に曝さないことを狙いとした。

作製した CAZAC の Cu/Al クラッド界面は透過型電子顕微鏡（TEM、Transmission Electron Microscope、Hitachi H-2000）とエネルギー分散型 X 線分析機器（EDX、Energy Dispersive X-ray Spectroscope）により微細組織を分析した。TEM 用薄片サンプルは収束型イオンビーム加工装置（FIB、Focused Ion Beam、Hitachi FB-2000A）により加工し、Mo メッシュ上に固定した。

CAZAC の表面酸化膜厚をオージェ電子分光装置（AES、Auger Electron Spectroscopy、SAM-670、アルバックファイ、加速電圧：10 kV、試料電流：20 nA、ビーム径：100 nmØ、イオン種：Ar^+、イオン加速電圧：2 kV、エッチングレート（SiO_2 換算）：4 nm/min）を用いて分析した。CAZAC は還元処理したサンプルも測定した。還元処理は CAZAC を N_2+4%H_2 雰囲気で 300°C まで加熱し 2 min 保持する処理である。本処理により Cu の色が橙色光沢から桃色光沢に変化したことから、Cu が還元されたと判断し認し、分析に供した。還元処理後から測定までは大気に曝される。なお、比較として、第 2 章で提示した Zn-6Al 共晶はんだ、純 Zn はんだ、ZAZ の分析結果を併記した。

5.2.3　接合方法と強度測定方法

Si チップ（5×4×0.3 mm）と各クラッド材と Ni めっき Cu 板を順に重ね、0.8 g のおもりを載せた。赤外線加熱炉を用い、炉内に N_2 ガスを流し、酸素濃度が 10 ppm まで低下した時点で、N_2+4%H_2+0~100ppmO_2 雰囲気に切り替え、100℃/min の昇温速度で 385℃まで加熱した。385℃で 3 min 保持した後、加熱を停止し、N_2 ガスで冷却した。作製したサンプルの接合断面は SEM/EDX で観察した。

接合界面観察用のサンプルは、基板を無電解 Ni-P めっき Cu 板とし、その他の条件は変えずに作製した。

強度測定用のサンプルは、Ni/Au めっき 42Alloy 円板と Ni/Au めっき Cu 円板を同様

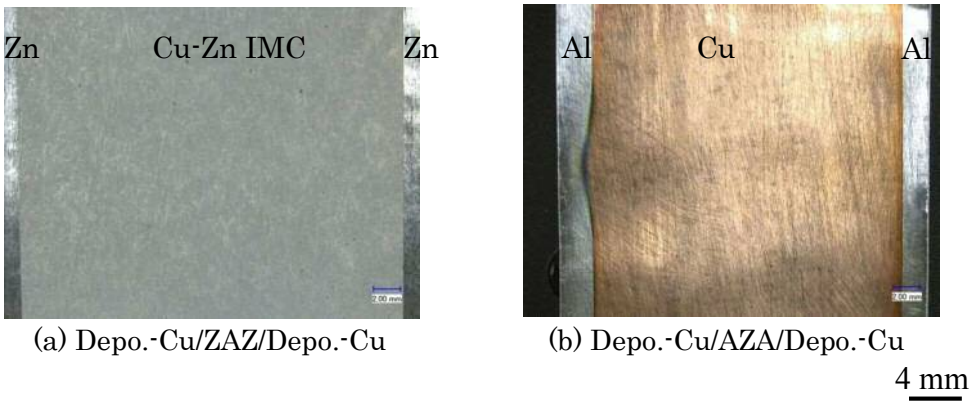
のプロセスで接合した。接合したサンプルは Cu 円板側を固定し、42Alloy 円板側を 5 mm/min の速度で治具を押し込み、せん断強度を測定した。得られたデータは最尤推定 2 パラメータワイブルプロットでフィティングさせた。なお、測定に用いたロードセルの仕様上、100 MPa を超えるデータは計測できなかったため、該当データは右打ち切りのデータとして、ワイブル計算に組み込んだ。

5.3 結果と考察

5.3.1 Zn・Al・Cu の積層順序と保管性の関係

クラッドで製造した Zn/Al/Zn と Al/Zn/Al に対して、Cu 層をスパッタリングで積層した Depo-CZAZC と Depo-CAZAC を用意し、積層構造の妥当性を簡易評価した。各材料を Cu 成膜処理後、速やかに真空デシケータに保管した。1000 日後に材料を取り出し、実態顕微鏡により観察した結果を Fig. 5.2 に示す。1000 日経過後、Fig. 5.2a に示す Depo-CZAZC については、材料表面の Cu の色味が失われ、灰色に変化していた。この色の変化は成膜後 1 か月経過ごろから認められた。一方、Fig. 5.2b に示す Depo-CAZAC については、1000 日後も Cu の色味がそのまま残っていた。

以上の簡便な実験結果より、材料保管の観点では、前章で検討した CZAZC のように Zn に Cu を積層する構造の妥当性が疑われるとともに、Al に Cu を積層する CAZAC の必要性が認められた。以下の節にて、クラッドで製造した CAZAC の健全性を確認するとともに、CZAZC と CAZAC の性能差について検討する。



(a) Depo.-Cu/ZAZ/Depo.-Cu　　(b) Depo.-Cu/AZA/Depo.-Cu

Fig. 5.2 Optical images of 350 nm-thick Cu deposited Zn/Al/Zn and Al/Zn/Al stored in vacuum desiccator for 1000 days after deposition.

5.3.2　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の微細構造

前節にて有望と考えられた CAZAC をクラッド圧延で作製し、目的の構造が実現されているかを検証した。Fig. 5.3 に CAZAC の Cu/Al クラッド界面近傍の TEM 像を示す。CAZAC の表面には約 1 μm 厚の Cu 層が残存し、Cu が間違いなく被覆されていることを確認した。また、Cu/Al 界面に剥離は見られず、全域で冶金的に接合されていると判断できた。

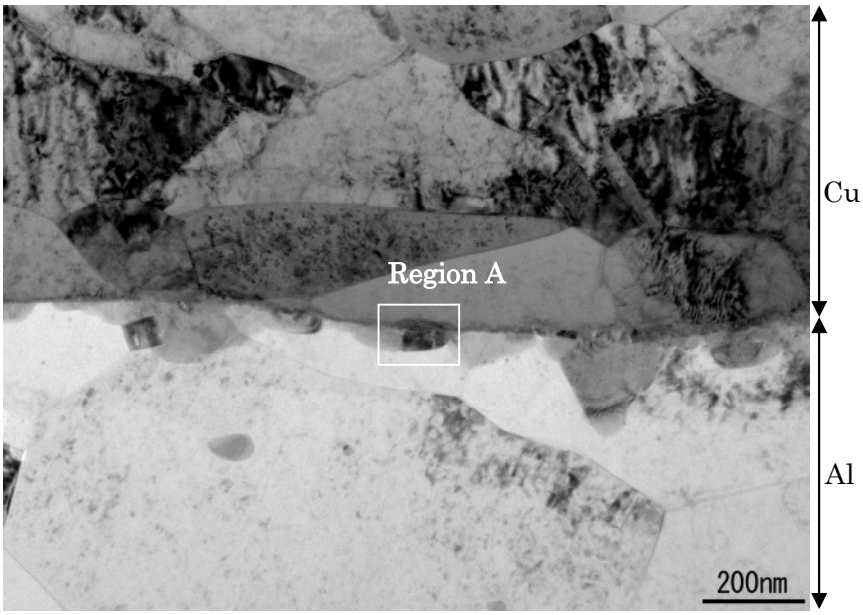
Fig. 5.3b に Cu/Al 界面近傍の拡大像、Table 5.1 に Fig. 5.3b の各点の EDX 半定量分析結果を示す。Point 1 ~ 4 の各点で Zn が数 at. %検出されるが、FIB 加工により付着した成分と考える。Point 4 は Al である。Point 1 は直上の Cu 母相とは色味が異なるが Cu である。本 Cu 相は Cu/Al クラッド界面に沿って連続しており、Al との界面近傍で強加工による大きなひずみが蓄積されている相と考える。

Point 2 は Cu と Al が半々検出され、元の Cu 条と Al 条の界面と考えられるが、酸素成分は検出されない。クラッド圧延前に存在した Cu と Al の自然酸化膜は、圧延より十分に伸び分断され、Cu と Al が酸化膜を介さずに接合されたと考えられる。圧延前の酸化物は、今回の TEM 試料作成範囲である数μm の領域では確認できなかったが、極一部の領域に点在するか、母相内に拡散消失した可能性が考えられる。

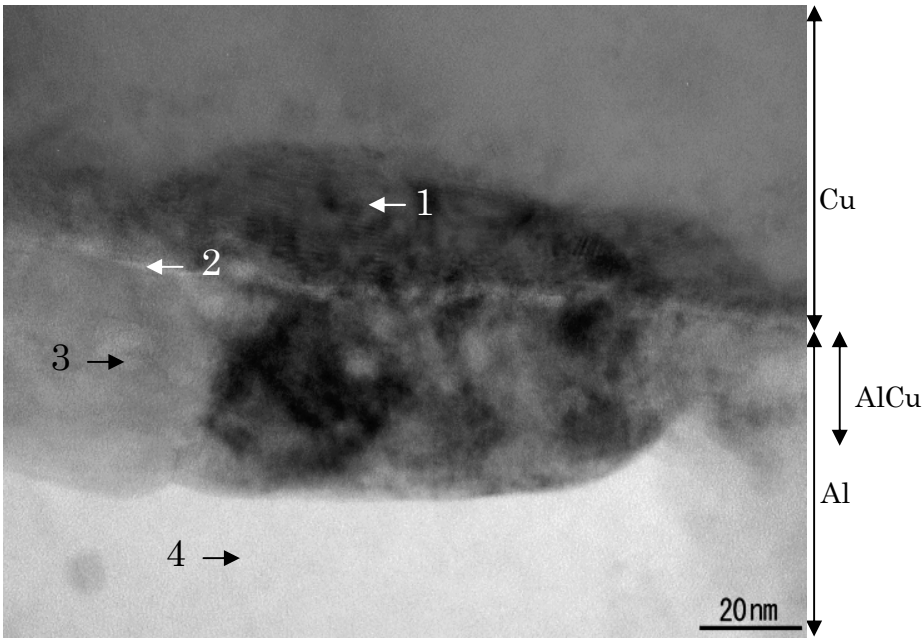
Point 3 では Cu と Al が半々の、母相とは異なる相が存在した。当該相は生成しない領域も存在したが、最大で 200 nm の厚みであった。Point 3 の電子線回折像とその分析結果を Fig. 5.4 と Table 5.3 にそれぞれ示す。回折像の分析により、当該相は AlCu 金属間化合物と同定された。クラッド圧延の強加工による発熱で Cu と Al が拡散し生成した相と判断される。前章の CZAZC では、Cu/Zn 界面に生成する Cu_5Zn_8 は約 1.7 μm 厚であった。CAZAC の場合の AlCu は最大でも 200 nm 程度であり、Cu と Al は、Cu と Zn よりも反応しにくい系と考えられる。

続いて、AES により最表面の Cu 酸化膜厚を調べた。Fig. 5.5 に各材料の酸素のデプスプロファイル、Table 5.3 に AES 分析結果からの酸化膜厚換算結果をそれぞれ示す。第 2 章で記した Zn や Zn-6Al に比べると、CAZAC の Cu 層の酸化膜厚は 1 nm であり非常に薄いことがわかる。さらに、CAZAC を H_2+4%H_2 雰囲気中で 300℃まで加熱した後には、酸化膜厚が 1 nm 以下に薄くなることがわかった。H_2 ガスにより Cu 酸化膜が還元されることを示している。なお、加熱処理後に大気に曝しているため、再酸化したと考えられ、還元処理中の炉内では完全に還元されていた可能性が高い。

以上の検討に基づき、CAZAC は表面が Cu で覆われるとともに、Cu/Al 界面は良好に接続され、Al の酸化膜は少なくとも観察視野内で存在しないことがわかった。表面の Cu 酸化膜も十分に薄く、H_2 ガス中での加熱により完全に還元可能である。従って、CAZAC は、酸化物が存在しない Zn-Al(-Cu)融液を実現し得る材料である。



(a)



(b)

Fig. 5.3 Bright-field TEM images near the Cu/Al clad interface of CAZAC: (a) over-view near the Cu/Al clad interface and (b) magnified view of Region A in (a).

Table 5.1 EDX results obtained at each point indicated in Fig. 5.3b.

Point	Al	Cu	Zn	Identified
1	5.8	91.8	2.4	Cu
2	44.2	50.8	5.0	interface
3	48.6	49.0	2.4	AlCu
4	97.6	1.0	1.4	Al

at. %

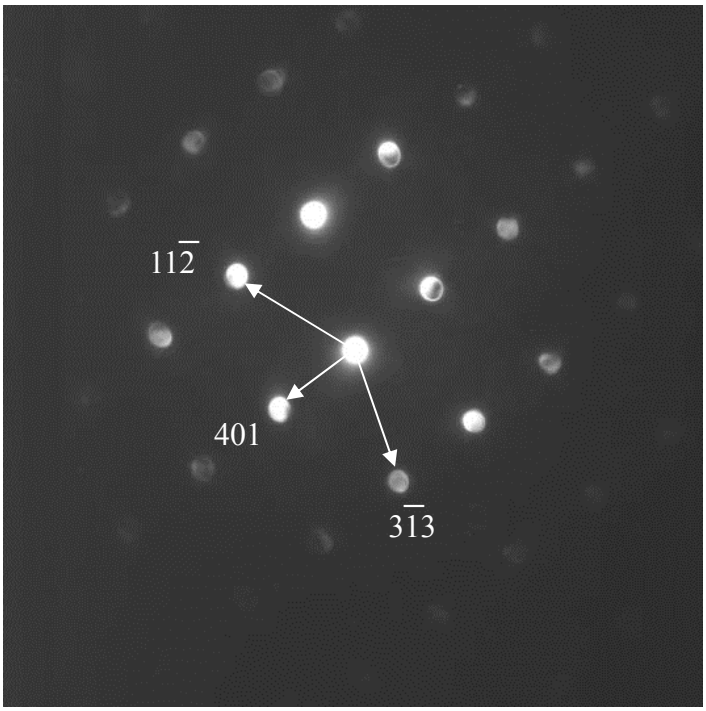


Fig. 5.4 Diffraction pattern obtained at point 3 indicated in Fig. 5.3.

Table 5.2 Diffraction pattern analysis results at point 3, identified as AlCu.

Index	Measured spacing (nm)	Calculated spacing (nm)
4 0 1	0.309	0.298
1 1 -2	0.217	0.206
3 -1 3	0.217	0.201

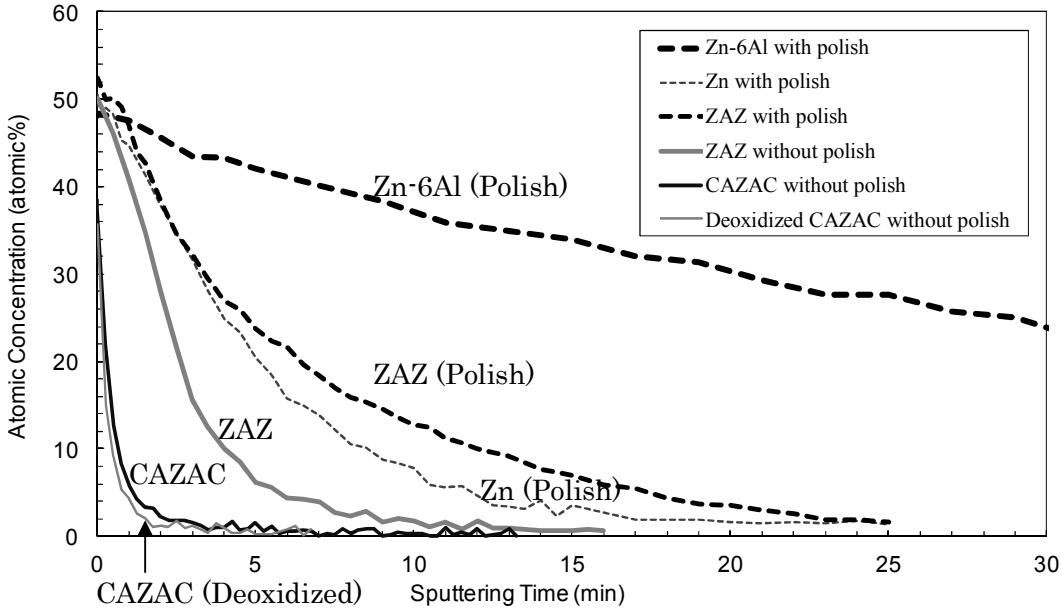


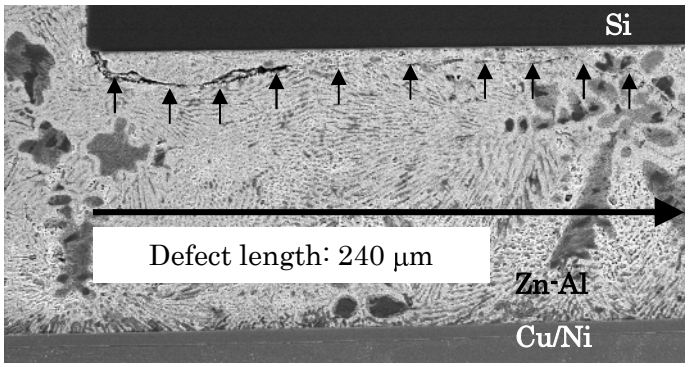
Fig. 5.5 AES oxygen depth profiles of various materials.

Table 5.3 Oxide thicknesses of various materials. The thicknesses were measured as the full-width-at-half-maximum of the O profiles assuming an equivalent sputtering rate of SiO_2.

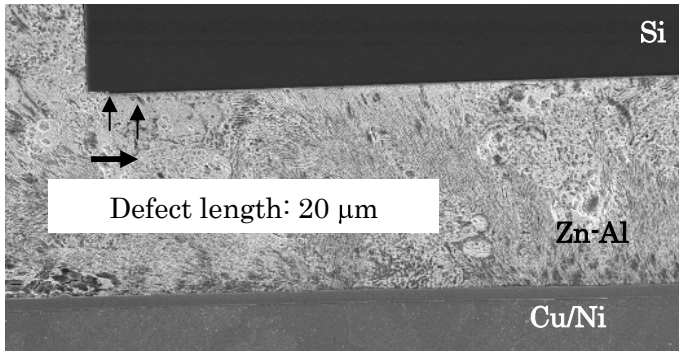
Zn-6Al (Polish)	Zn (Polish)	ZAZ	ZAZ (Polish)	CAZAC	CAZAC (Deoxidized)
120 nm	16 nm	9 nm	19 nm	1 nm	< 1 nm

5.3.3 Cu 被覆 Zn/Al クラッド材の Cu 保護効果

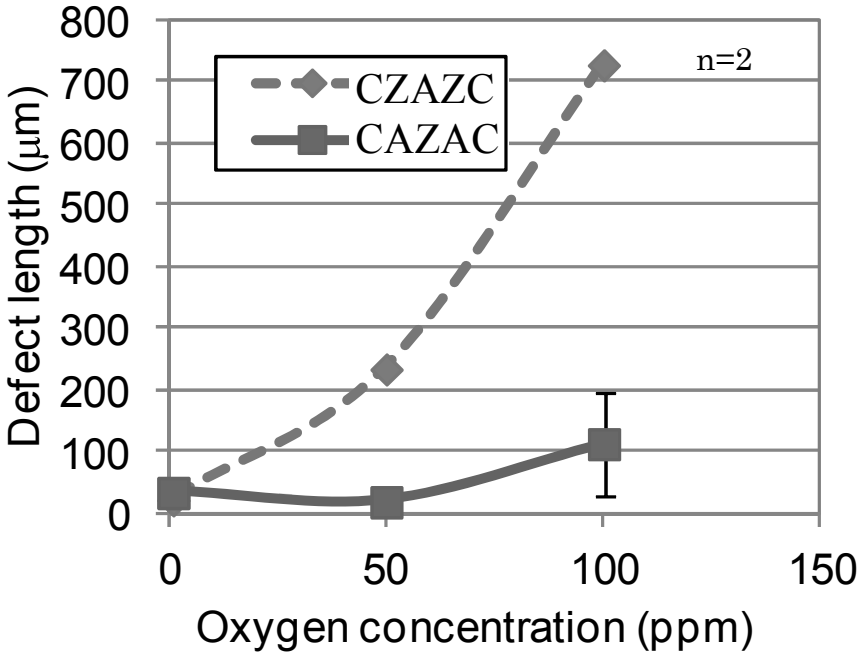
Zn、Al、Cu の積層構造と接合雰囲気の酸素濃度が接合性に及ぼす影響について述べる。CZAZC および CAZAC を用い、Si チップと Cu/Ni/Au 基板を接合した。接合雰囲気は N_2+4%H_2、N_2+4%H_2+50ppmO_2、N_2+4%H_2+100ppmO_2 と変化させた。接合断面の SEM による観察結果を Fig. 5.6a、b に示す。Fig. 5.6a、b の矢印先端が示す位置に、チップ端部から内部に向けて僅かな隙間が見られた。この欠陥長さと酸素濃度の関係を Fig. 5.6c に示す。CZAZC は酸素濃度の増加とともに欠陥が長くなり、接合性が悪化することがわかった。一方、CAZAC については、欠陥長さに及ぼす酸素濃度の影響が小さいことがわかった。この欠陥は前章までの結果を踏まえ、酸化膜であると考えられる。酸化膜の成分については、Cu 酸化物は H_2 雰囲気での加熱により還元されるため、溶融後に生成した Zn と Al の酸化物が主体であると考えられる。Zn よりも酸化物が安定な Al の酸化膜が主である可能性が高い。



(a) CZAZC bonded in 50 ppmO_2



(b) CAZAC bonded in 50 ppmO_2



(c) Effects of atmospheric oxygen concentration and clad structure

Fig. 5.6 Cross-sectional microstructures of Si-to-Cu/Ni substrate joint formed using CZAZC and CAZAC bonded at 385°C for 3 min in each N_2+4%H_2+O_2 atmosphere, and relation between defect length and atmospheric oxygen concentration of each clad material.

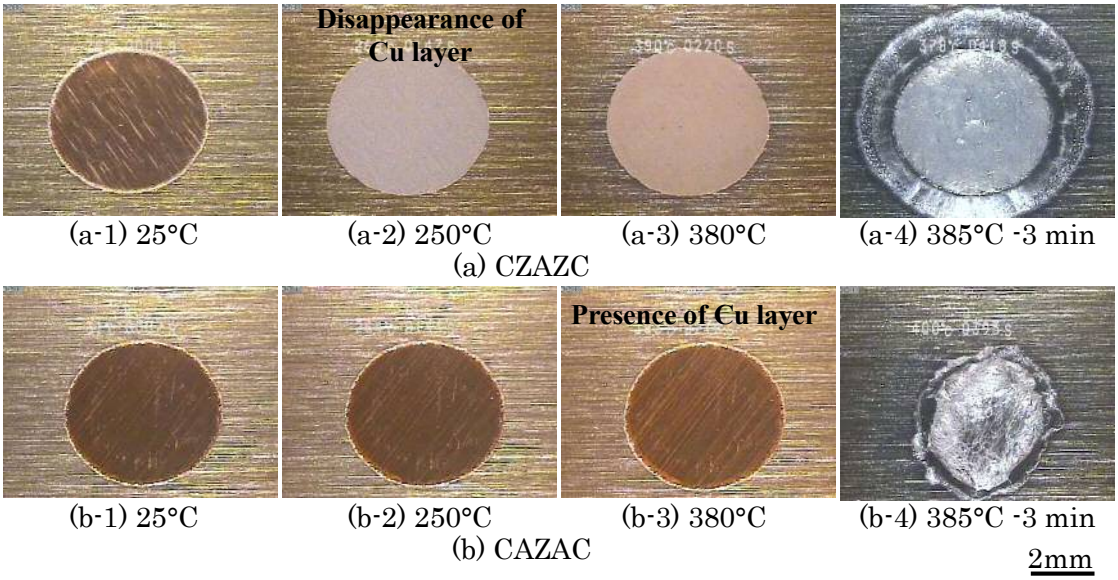


Fig. 5.7 Optical images of surface of each clad material with heating rate of 100°C/min in N_2 atmosphere.

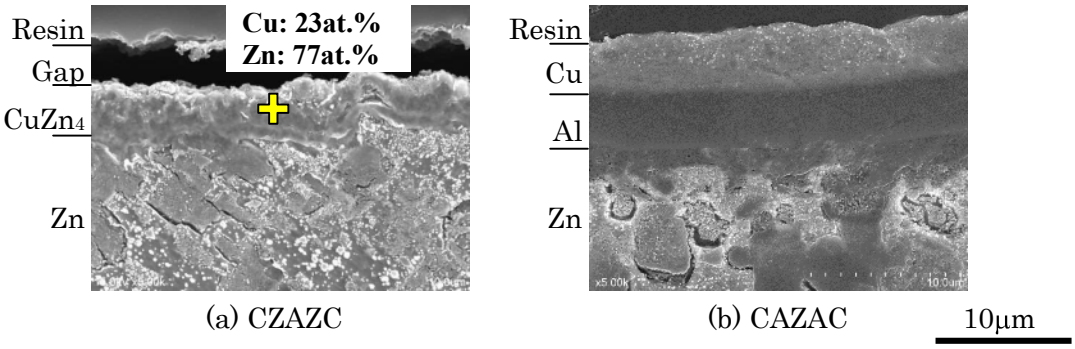


Fig. 5.8 Cross-sectional microstructures and results of EDX analysis of each clad material; (a) CZAZC heated up to 250°C with 100°C/min and held for 3 min, (b) CAZAC heated up to 380°C with 100°C/min and quenched.

次に、CZAZC、CAZAC の昇温時の挙動および濡れ性を明らかにするため、各材料を Cu /Ni/Au 基板上で加熱し、表面を観察した。Fig. 5.7 に CCD カメラによる表面観察結果を示す。Fig. 5.7a-1、b-1 に示す室温の状態にて、CZAZC、CAZAC ともに表面は橙色の Cu で覆われていた。Fig. 5.7a-2、a-3 に示すように、CZAZC 表面は 200℃付近から徐々に灰色に変化し始め、250℃で表面全体が灰色に変化した。Fig. 5.7a-4 に示すように、382℃を超えると CZAZC は溶融し基板上に濡れ広がった。一方、CAZAC は、Fig. 5.7b-3 に示すように、382℃の溶融直前まで表面は橙色を維持していた。Fig. 5.7b-4 に示すように、382℃を超えると CAZAC の溶融に伴い橙色が消失し、収縮した後、基板上に濡れ広がった。

材料表面の色の変化を分析するため、CZAZC および CAZAC を昇温後に冷却し、その断面組織を SEM を用いて観察した。その結果を Fig. 5.8 に示す。Fig. 5.8a に示すように、表面が灰色に変化した CZAZC は、表面に純 Cu 層は見られなかった。最表面の層は EDX 分析結果より、Cu と下地の Zn が反応した $CuZn_4$ であると考えられる。従って、Fig. 5.7a で示した、昇温中に表面が橙色から灰色に変化する現象は、純 Cu 層の消失および $CuZn_4$ の生成である。即ち、CZAZC は加熱により、Zn が最表面に露出する。一方、CAZAC については、Fig. 8b に示すように、Zn-Al の共晶点直下の 380℃まで加熱しても、表面には Cu 層が存在することがわかった。従って、CAZAC は溶融時まで Cu 層が Zn と Al の酸化を防止する機能を果たしているといえる。

これらの拡散挙動の違いについて考察する。各層の拡散距離を下記の式を用い概算した。

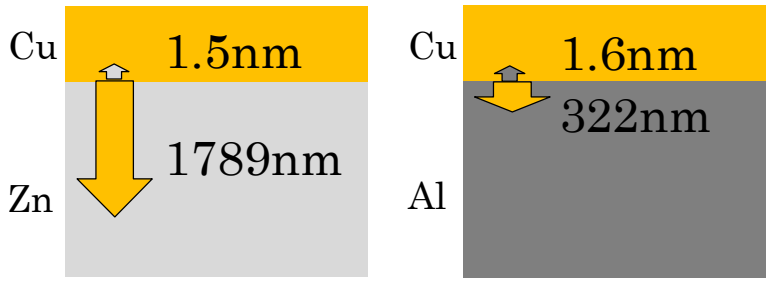
$$X = \sqrt{2Dt} \tag{5.1}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{5.2}$$

ここで X は拡散距離、t は時間、D は拡散係数、D_0 は振動数項、Q は活性化エネルギー、R は気体定数、T は絶対温度である。380℃で 1 min 加熱すると仮定し、Table 5.4 に示す文献値を基に拡散距離を計算した結果を Fig. 5.9 に示す。先ず、Cu 層への Zn または Al の拡散距離は何れも約 1.5 nm であり、Cu には 380℃程度の温度では殆ど拡散しないと見積もられた。次に、Zn 層の中に Cu は約 1.8 μm 拡散し、Al 層の中に Cu は約 0.3 μm 拡散すると見積もられた。従って、CZAZC については、Cu 層の中に Zn が拡散したのではなく、Zn 層の中に Cu が素早く拡散した結果、表面に Zn が露出すると説明できる。一方、CAZAC については、Al 層の中に Cu が拡散する速さが Zn に比べて遅い。即ち、Al 層が Cu の拡散バリア層として機能している。その効果により、CAZAC を 382℃まで加熱しても Cu が表層に残存したと考えられる。前節で示した通り、Cu 酸化膜は N_2+4%H_2 雰囲気中で還元されるため、CAZAC は酸化膜が存在しない状態で溶融すると期待できる。

Table 5.4 Diffusion parameters of each solute and matrix [53].

Matrix	Solute	Prefactor D_0 (m^2/s)	Activation energy Q (kJ/mol)
Cu	Zn	3.40E-5	191
Cu	Al	1.31E-5	185
Zn	Cu	2.20E-4	124
Al	Cu	6.50E-5	136



(a) CZAZC　　(b) CAZAC

Fig. 5.9 Calculated diffusion distances of each layer at 380°C for 1 min.

以上の結果に基づき、拡散挙動が接合性に及ぼす影響について考察する。CZAZC は昇温時に、Cu が Zn 中に拡散し、表面に Zn（Cu-Zn 化合物）が露出する。このとき、雰囲気中の酸素濃度が高いと、露出した Zn が速やかに酸化される。この酸化膜は接合層内に残存するため、接合強度や接合信頼性を低下させる要因となり得る。一方、CAZAC は、Zn-Al の共晶点である 382℃まで表面に Cu が残存する。Cu の自然酸化膜は接合雰囲気中の H_2 により還元される。従って、382℃で CAZAC が共晶融解し、Zn-Al 融液中に Cu が溶解した直後は、酸化膜がほぼ存在しない活性な Zn-Al-Cu 融液が生成されると考えられる。融液生成後、速やかに被接合材への濡れが得られる場合、酸素濃度が 100 ppm と比較的高い雰囲気でも酸化の影響を受けにくく、高強度の継手が得られると考えられる。

5.3.4　Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の接合性

高酸素濃度雰囲気に対応する優れた接合性を示した CAZAC について、接合強度を調査した。Fig. 5.10、Table 5.5 に各材料で作製した Cu/Ni/Au-42Alloy/Ni/Au 継手のせん断強度をワイブルプロットで整理した結果とワイブルパラメータの計算結果を示す。

ZAZ は表面を研磨し、N_2 雰囲気で接合したサンプルである。ZAZ は、平均せん断強度は 95.4 MPa、m 値は 18.4 となった。

CZAZC は研磨処理なしで、N_2+4%H_2 雰囲気で接合したサンプルである。CZAZC は平均強度が ZAZ より 10 MPa 程度低くなったが、m 値は 23.9 と若干大きくなり、ばらつきが小さくなる傾向が示された。N_2+4%H_2 雰囲気の条件において研磨処理なしの ZAZ は平均 10 MPa と十分な接合が得られないことがわかっているが、CZAZC は同条件での接合にも関わらず、良好な接合性が得られた。ZAZ 表面に Cu 保護層を付与することで、量産では実現し難い研磨処理を省略できるとともに、H_2 含有雰囲気において接合できることがわかった。

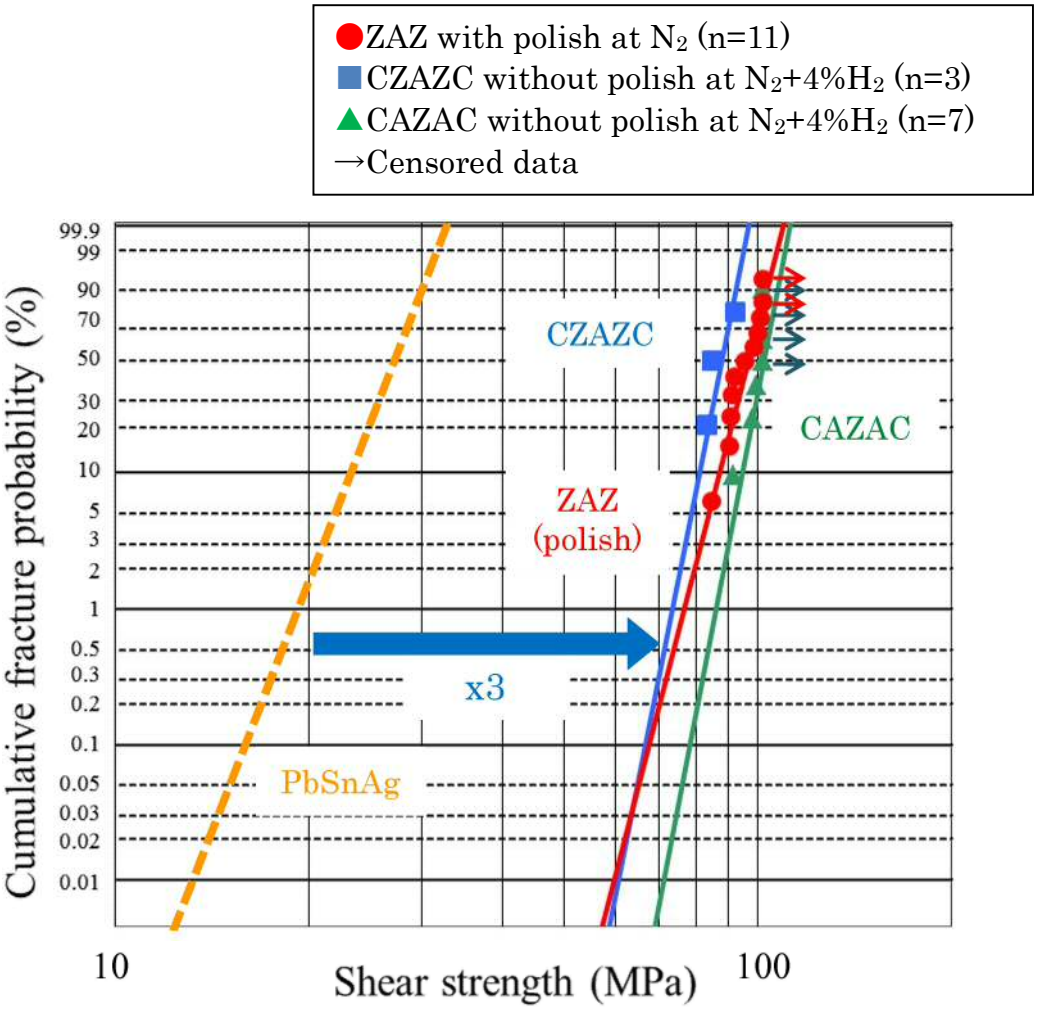


Fig. 5.10 Weibull probability plot of shear strength of Cu/Ni/Au-to42Alloy/Ni/Au joint formed using various clad solders at 385°C with 0.33 kPa for 3 min.

Table 5.5 Values of each Weibull parameter and each average shear strength in Fig. 5.10.

	ZAZ	CZAZC	CAZAC
Shape parameter: m	18.39	23.91	24.67
Scale parameter: η	98.25	88.86	103.32
Average shear strength	95.44	86.86	101.1

CAZAC については、ZAZ よりもせん断強度が約 5 MPa 上昇し、m 値も 24.7 と大きくなった。従って、CAZAC は、CZAZC と同様に、研磨処理なく H_2 含有雰囲気で接合可能であり、且つ、ばらつきが小さく高強度の継手が得られることがわかった。

ZAZ に比べ、CZAZC、CAZAC の強度ばらつきが小さくなった理由は、Zn 酸化膜の影響と、手作業による ZAZ の表面研磨のばらつきの影響を回避できたためであると考えられる。CAZAC のせん断強度が ZAZ を上回った理由として、Cu の微量添加により Zn-Al 合金が強化されることや、酸化物が少なく接合欠陥が減少した可能性が考えられる[61]。また、CZAZC のせん断強度が ZAZ を下回ったのは、加熱途中に Cu 被覆が消失し、表面に露出した Zn が酸化したことに起因すると考えられる。研磨により表面に凹凸のある ZAZ とは違い、研磨しない CZAZC は均一な Zn 酸化膜が生成することで、酸化膜の悪影響が ZAZ よりも大きく出た可能性が考えられる。

以上の検討に基づき、CAZAC が接合強度ならびに安定性の観点で接合性に優れる材料であること示された。

5.3.5 Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材による接合微細組織

前節で CAZAC の接合強度が高いことが示されたが、接合界面の微細組織レベルでの接合状態を確認する。本節に限り、基板の Ni めっきは無電解 Ni-P めっきとした。

Fig. 5.11、12 に無電解 Ni-P めっきを施した Cu 基板と Si チップを接合したサンプルの基板側界面の TEM 観察結果を示す。接合条件は 385℃、3 min 保持である。Fig. 5.11 に示す明視野像より、Zn-Al 接合層と Ni めっき間の接合界面は殆ど欠陥なく接合されていることがわかった。Fig. 5.12、Table 5.6 に接合界面近傍の HAADF-STEM 像および EDX 分析結果を示す。接合組織は Ni めっき側から、P と Cu を僅かに含み Ni と Al が約 45 at. %程度から成る約 50 nm 厚の層（Point 2）、続いて、Al が約 60 at. %、Ni と Cu が約 20 at. %から成る 100 ~ 400 nm 厚の層（Point 3 ~ 5）、さらに、Zn を主とし Al と Cu を約 10 at. %含むはんだ母相からが構成されることがわかった。P が検出されているのは、基板の Ni めっきを無電解 Ni-P としたためである。

Fig. 5.13、Table 5.7 に Point 4 の電子線回折像とその解析結果を示す。Point 4 は Al_3Ni_2 の結晶構造と識別された。EDX 分析の結果を加味すると、Point 3 ~ 5 の位置に相当する 100 ~ 400 nm 厚の層は、Al_3Ni_2 の Ni の半分が Cu と置換した $Al_3(Ni,Cu)_2$ であると考えられる。この Cu はクラッド材表面の保護膜由来である。

Ni めっき層側の 50 nm 厚の層について、Point 2 の位置では結晶粒が不明瞭であり、電子線回折像が得られなかったが、別の視野の電子線回折像で、Al_3Ni_2 の結晶構造であると判別できた。従って、Point 2 の組織は、EDX の結果も踏まえ、Cu の置換量が少ない Al_3Ni_2 と推定した。

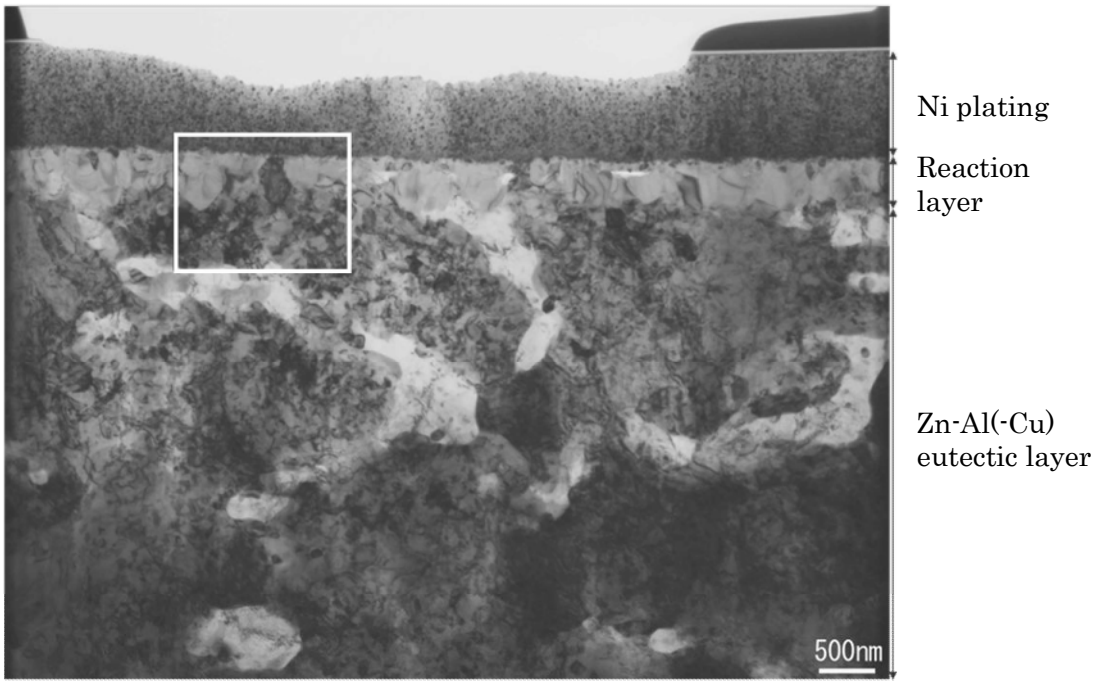


Fig. 5.11 TEM images near the interface between Zn/Al eutectic layer and Ni plating of Ni-plated Cu substrate-to-Si chip joint formed using CAZAC.

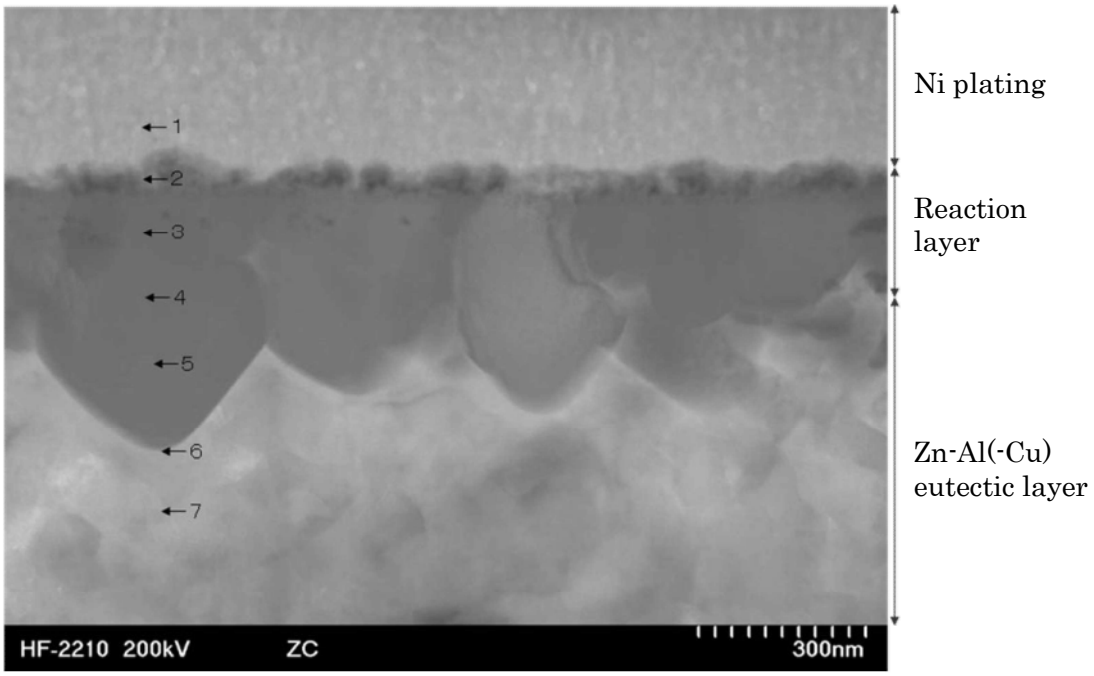


Fig. 5.12 HAADF-STEM images of Region B in Fig. 5.11.

Table 5.6 EDX results of each point in Fig. 5.12.

Point	Al	P	Ni	Cu	Zn	Identified
1	1.5	23.1	74.5	0.1	0.8	Ni
2	43.0	4.1	45.0	4.0	3.9	$Al_3(Ni,Cu)_2$
3	58.3	-	22.3	18.5	0.9	$Al_3(Ni,Cu)_2$
4	60.1	-	19.4	19.6	0.9	$Al_3(Ni,Cu)_2$
5	58.5	-	18.5	21.1	1.9	$Al_3(Ni,Cu)_2$
6	39.9	-	10.2	17.0	32.9	Interface
7	9.2	-	0.7	11.5	78.6	Zn

at. %

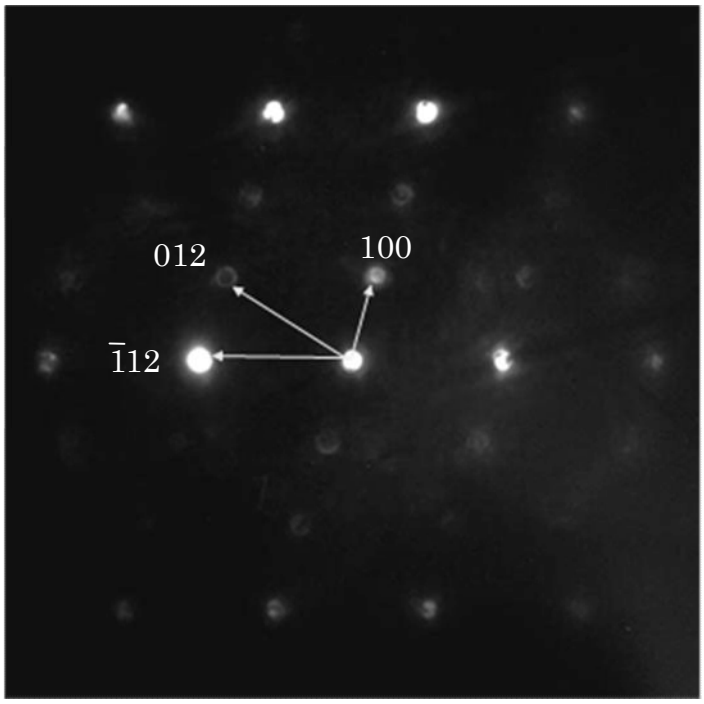


Fig. 5.13 Diffraction pattern obtained at Point 4 indicated in Fig. 5.12.

Table 5.7 Diffraction pattern analysis results at Point 4, identified as Al_3Ni_2.

Index	Measured spacing (nm)	Calculated spacing (nm)
1 0 0	0.351	0.349
0 1 2	0.204	0.200
-1 1 2	0.204	0.200

以上の結果に基づき、CAZAC による接合界面は、微視的なレベルにおいても良好に接合していることがわかった。CAZAC の Cu 保護膜により、Zn と Al の酸化が防止されたため、問題なく接合したと考える。また、界面の反応層は、100 ~ 400 nm 厚の薄い $Al_3(Ni,Cu)_2$ であり、Ni メタル層と CAZAC の Al と Cu が反応した生成物であることがわかった。つまり、Zn-Al(-Cu)と Ni めっきとの反応は Al が主であり、Zn が関与していない。この反応層は厚みが薄いため、信頼性上の懸念が小さいと期待される。一方、Al を含まない Zn(-Sn)はんだでは、Ni メタル層とは Zn が反応する[62]。Zn-Ni 化合物は高温で高速に成長するため、界面ボイドの増加やクラックの進展促進など、信頼性の低下に繋がると考えられる。菅沼らは Zn-Ni 化合物の形成を抑えるために TiN の特殊な保護層が必要と述べている[63]。CAZAC は、Al が含まれるため、高価なメタライズを用いずに Ni メタル層との化合物成長を抑制でき、同時に、Al 酸化の悪影響を Cu 被覆により回避することで、容易に高性能な継手を実現できる。

5.4 結言

本章では Cu 被覆構造の適正化を検討し、材料の保管性、高酸素雰囲気下での接合性の観点で Cu/Zn/Al/Zn/Cu と Cu/Al/Zn/Al/Cu を比較した。Cu/Al/Zn/Al/Cu については、材料のクラッド界面ならびに、接合後の接合界面の微細構造も分析した。以下の結論を得た。

(1) Zn に Cu をスパッタリングで 350 nm 成膜した場合、1000 日間の保管中に Cu 層が消失（化合物化）するが、Al に成膜した場合は少なくとも 1000 日間に渡って Cu 層が維持される。材料の保管性の観点で、CAZAC 構造が支持される。

(2) クラッド圧延により製造した CAZAC について、材料表面は Cu 層で覆われ、Cu/Al クラッド界面は冶金的に接合が得られる。また、Cu/Al 界面に酸化膜は認められず、最大 200 nm 厚の AlCu 金属間化合物が生成する。表面の Cu 酸化膜は 1 nm であり、H_2 雰囲気中の加熱により完全に還元されると期待される。

(3) Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材は最表面の Cu が Zn と Al の酸化を防止し、下地の Al 層が Cu の拡散消失防止層として機能する。その結果、酸素濃度 100 ppm の N_2+4%H_2 雰囲気でも良好な接合が得られる。

(4) Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の N_2+4%H_2 雰囲気での接合強度は 100 MPa を超え、強度ばらつきが小さい安定した接合が得られる。

(5) Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材と Ni めっき Cu 基板との接合界面には、$Al_3(Ni,Cu)_2$ 金属間化合物が生成する。Cu 保護層は接合後、当該相に含まれる以外は Zn-Al はんだ母相内に固溶する成分となる。

第 6 章　Cu 被覆 Zn/Al クラッド材の接合信頼性

6.1　緒言

前章までの検討にて、CAZAC を最適な材料として選定し、無フラックスで H_2 含有雰囲気での高強度接合を達成した。CAZAC が現行の Pb はんだを代替するためには、接合信頼性が Pb はんだと同等であることが最低条件であり、望ましくは Pb はんだを上回るべきである。

Si 半導体は、大電流が流れることで発熱する。最近のハイエンド製品では素子表面が 175℃程度まで上昇する。SiC や GaN の化合物半導体は 200℃を超える高温動作が期待されている。素子温度が高温になるほど、はんだ接合部にかかる熱応力は大きくなり、亀裂進展が促進される。また、高温ほど界面反応が進行し、界面の損傷により性能が悪化する。Pb はんだでさえも、200℃を超える環境での信頼性確保は非常に難しい。Table 6.1 にはんだ融点と動作環境度温度から同相温度を求めた結果を示す。融点 298℃の Pb はんだを 200℃環境で利用することは、1050℃のジェットエンジン環境下で使われる融点 1350℃の Ni 基超合金よりも厳しい状況と推定される。これに対して、融点 382℃の Zn-Al はんだを 200 ~ 250℃環境で利用することは、厳しい環境ではあるが、150℃環境で用いる Pb はんだと同レベルと推定でき、信頼性を確保できる可能性がある。

本章では、将来の超高温環境を見据えた高温信頼性と、現行はんだ材の置き換えを想定した温度サイクル信頼性により、CAZAC で作製した継手を評価し、Pb はんだ置き換えの可能性を議論した。さらに、CAZAC を用いてパワー半導体パッケージを試作し、材料の成立性を確認した。

Table 6.1 Homologous temperature.

		Environmental Temperature (°C)				
		150	175	200	250	1050
Melting Point (°C)	298	0.74	0.78	0.83	0.92	2.32
	382	0.65	0.68	0.72	0.80	2.02
	1350	0.26	0.28	0.29	0.32	0.82

6.2　実験方法

6.2.1　接合材（CAZAC、Pb-5Sn-1.5Ag）

信頼性評価のため、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材（以下、CAZAC）を用いた。層厚比は

Cu:Al:Zn:Al:Cu=1:8:82:8:1 とし、総厚は 0.1 mm とした。材料最表面を Cu で保護することで、Zn と Al 両方を雰囲気に曝さないことを狙いとした。

比較材として、Pb-5Sn-1.5Ag はんだ（厚み 0.1 mmt、千住金属工業）を用いた。

6.2.2 接合方法と信頼性評価方法

接合評価用に Si チップと基板を用いた。Si チップの寸法は 5×4×0.3 mm である。基板の寸法は 10×10×2 mm で、表面に Ni(4 μm)、Au(0.06 μm)をめっきした。Ni は電気 Ni めっきである。

接合サンプルは赤外線加熱炉（SMT-Scope SA-8000、山陽精工）を用い作製した。基板上に、CAZAC または Pb-5Sn-1.5Ag はんだ、Si チップ、おもり 0.8 g を順に重ね、炉内に設置した。炉内に N_2 ガスを流し、酸素濃度が 10 ppm まで低下した時点で、N_2+4%H_2 ガスに切り替えた。100℃/min の昇温速度で 385℃（Pb はんだは 360℃）まで加熱した。当該温度で 3 min 保持した後、加熱を停止し、N_2 ガスで冷却した。

CAZAC と Pb はんだの信頼性を短期間で評価するため、接合したサンプルをトランスファーモールドで保護せずに、-55/150℃（保持時間 12 min）の温度サイクル試験と、300℃の高温放置試験に供した。試験後のサンプルは超音波探傷装置（SAT、Scanning Acoustic Tomography、Hitachi FS300）および走査電子顕微鏡（SEM、Scanning Electron Microscope、Hitachi S-4800）により分析した。

実製品に近い形態での信頼性と破壊モードを調べるため、上記サンプルをエポキシ樹脂でトランスファーモールドした後、-55/150℃（保持時間 12 min）の温度サイクル試験に供した。埋め込み後のサンプル外観を Fig. 6.1 に示す。Pb はんだは 2000 cycles、CAZAC は 6000 cycles まで試験を継続した。亀裂進展面の観察は、Fig. 6.2 に示す方法でサンプルを加工し実施した。具体的には、温度サイクル試験後、モールド樹脂をラジオペンチで捻り取り、モールド樹脂と内部のサンプルを分離した。さらに、チップをピンセットで擦ることで除去した。このような物理的な破壊により、亀裂進展面の微細構造を傷つけずに露出させることができる。露出した亀裂進展面を SEM により観察した。

(a) (b)

Fig. 6.1 Transfer molded Si chip-to-Cu/Ni/Au substrate joint; (a) top view, (b) back side view.

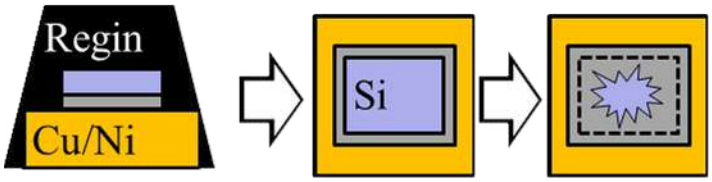


Fig. 6.2 Dismantling process of transfer molded joint in Fig 6.1. Surface-exposed region is crack propagated surface, and chip remained region is non-cracked region.

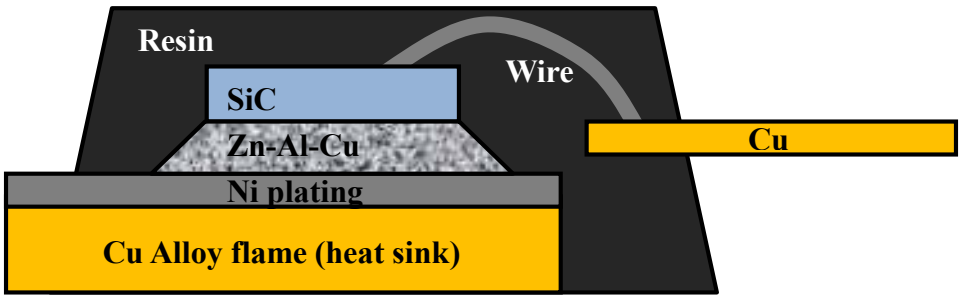


Fig. 6.3 Cross-sectional schematic image of SiC TO-220 package formed using CAZAC.

6.2.3　パワー半導体パッケージの試作

パワー半導体パッケージの試作用に、半導体素子として、SiC ダイオードを用意した。リードフレームとして、TO-220 パッケージ用の Ni めっき Cu 合金フレームを用意した。

本部材を CAZAC により組み立て、Fig. 6.3 に示す構造のパワー半導体パッケージを試作した。先ず、CAZAC により、Ni めっき Cu 合金フレームと SiC ダイオードを接合した。次に、SiC 表面の電極とフレームをワイヤーにより接続した。最後に、トランスファーモールドにより封止し、パッケージを完成させた。

6.3　結果と考察

6.3.1　高温耐性

CAZAC で作製した継手を 300℃高温放置試験に供した。比較として、Fig. 3.15 に示した Pb-5Sn-1.5Ag はんだで作製した継手の 250℃高温放置試験結果を Fig. 6.4 に再掲する。Pb はんだでは界面の Ni_3Sn_4 層が短時間で成長した。さらに、Ni_3Sn_4 層と Ni めっき層界面にカーケンダルボイドが生成することで Ni_3Sn_4 層の成長が止まった。界面の劣化が大きく、Pb はんだは 250℃環境に耐えられないと言える。

一方、CAZAC で作製した継手を 300℃高温放置試験した結果を Fig. 6.5 に示す。Fig. 6.5a に示すように、接合直後における接合界面の化合物層は約 450 nm 厚であった。高温放置時間の増大に伴い化合物の厚みは単調に増加するものの、1000 h 後の厚みは 2 μm に留まった。化合物の成長が 250℃環境の Pb はんだと比べて遅い。また、界面にカーケンダルボイドと疑われるようなボイドは認められず、接合状態は安定していることがわかった。

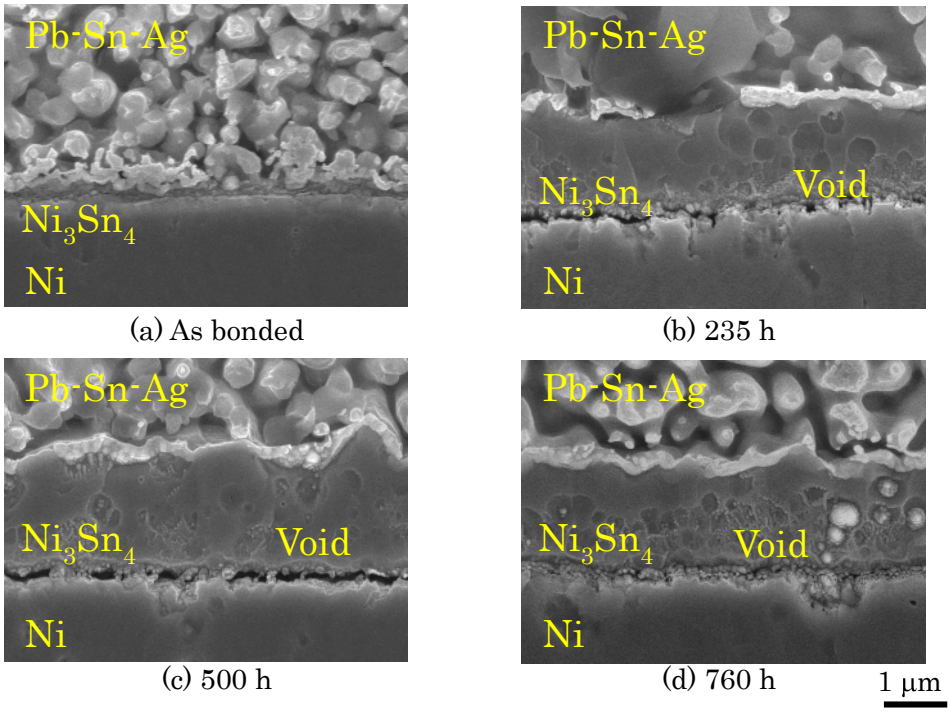


Fig. 6.4 Cross-sectional SEM images in the vicinity of the bonded interfaces of Ni-plated Cu substrate-to-Ni/Au-plated Cu substrate joints formed using Pb-5Sn-1.5Ag bonded at 360°C for 1 min, after aging at 250°C.

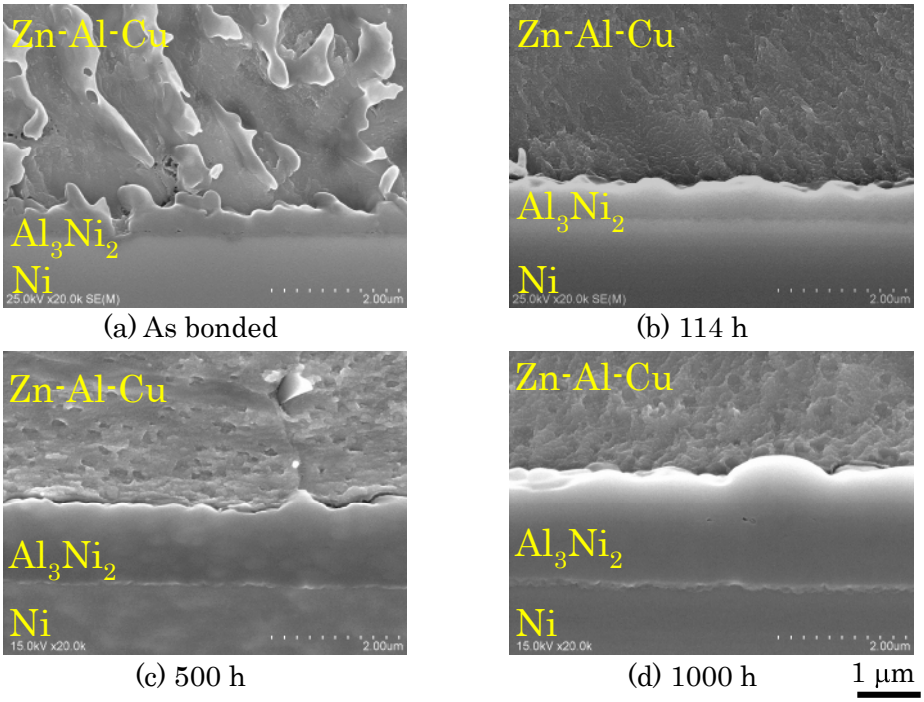


Fig. 6.5 Cross-sectional SEM images in the vicinity of the bonded interfaces of Si chip-to-Ni/Au-plated Cu substrate joints formed using CAZAC bonded at 385°C for 3 min under an applied pressure of 0.4 kPa, after aging at 300°C.

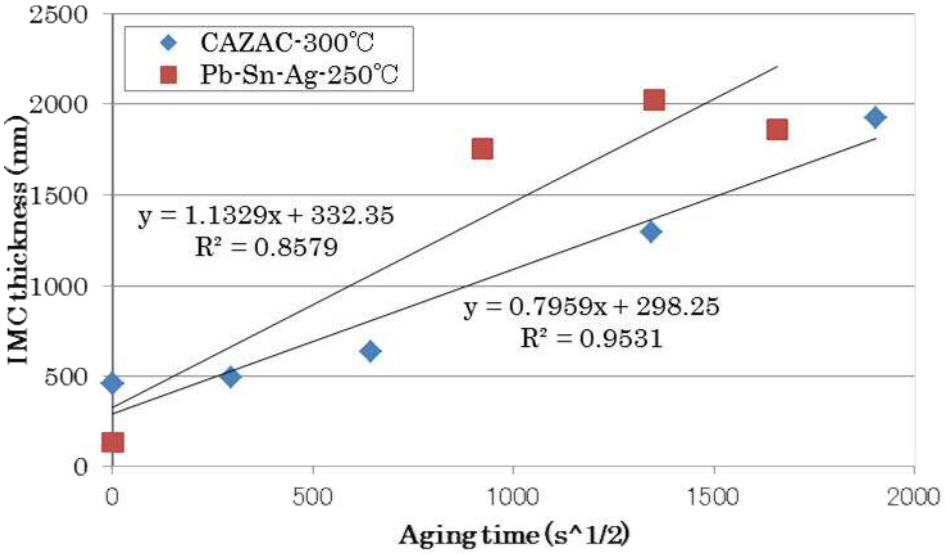


Fig. 6.6 IMC growth at Ni/solder interface during aging. Joints formed using CAZAC were aged at 300°C, and joints formed using Pb-5Sn-1.5Ag were aged at 250°C.

Fig. 6.6 に 250℃環境での Pb はんだと 300℃環境での CAZAC の化合物厚の推移を示す。Pb はんだの場合、生成するボイドの影響で化合物成長が止まることを考慮すると、化合物成長速度はグラフの傾きよりも速い。CAZAC の場合、プロットが直線に乗っており、化合物厚が時間の 1/2 乗に比例した。本実験での成長速度は、高久らの研究の Zn-Al-Cu はんだと Ni 基板の場合の化合物成長速度とほぼ同じ値であった[64]。CAZAC により接合した継手も、通常の Zn-Al-Cu はんだで接合した継手と化合物の成長に違いはないことが明らかとなった。

以上の検討に基づき、CAZAC により作製した継手が、Pb はんだでは実現できない 300℃高温環境下での高い界面安定性を有し、SiC 高温動作対応が期待できる。

6.3.2 温度サイクル耐性と破壊形態

CAZAC と Pb-Sn-Ag はんだの温度サイクル信頼性を比較する。Fig. 6.7 に温度サイクル試験過程における接合層の超音波探傷観察結果を示す。図の黒色部が接合領域、白色部がボイドないし亀裂進展部を示す。

Fig. 6.7a に示す Pb はんだでは、亀裂が接合端部から内部に向けて進展するとともに、初期から存在するボイドが拡大する方向にも進展した。Fig. 6.7b に示す CAZAC では、チップ端部から内側へ向けて亀裂進展したが、内部のボイドを起点とした亀裂進展は見られなかった。

Fig. 6.8 に SAT 像から計測した接合面積率の推移を示す。CAZAC は Pb はんだに比べて亀裂進展が遅いことがわかった。接合面積が 50%まで低下した時点を寿命と考えると、CAZAC は Pb はんだより約 4 倍長寿命であると見積もられた。

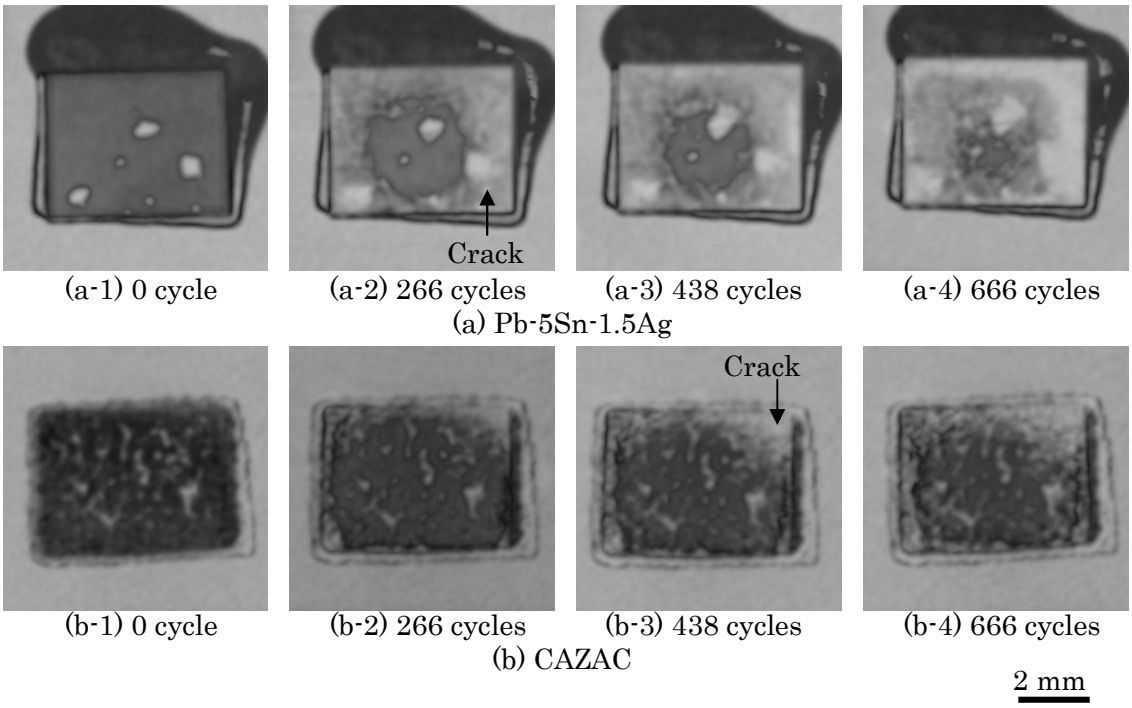


Fig. 6.7 SAT images of Si chip-to-Ni/Au-plated Cu substrate formed using Pb-5Sn-1.5Ag and CAZAC through after thermal cycle test between -55°C and 150°C.

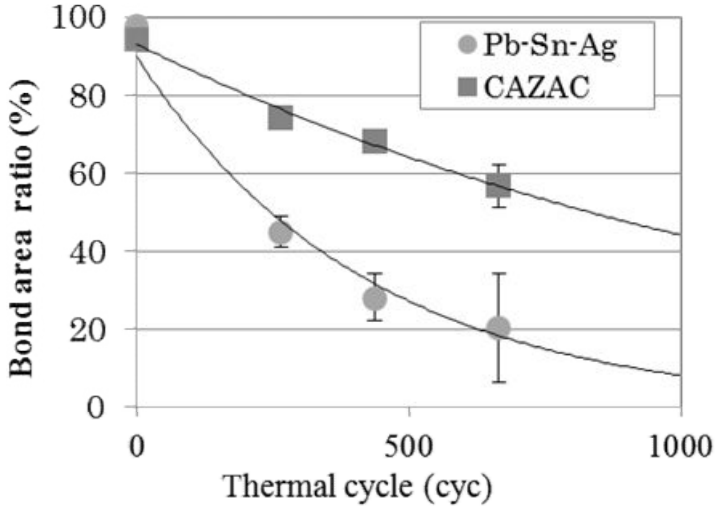


Fig. 6.8 Bonding area ratio changes of Si chip-to-Ni/Au-plated Cu substrate formed using Pb-5Sn-1.5Ag and CAZAC through after thermal cycle test between -55°C and 150°C, measured using SAT images in Fig. 6.7.

続いて、半導体パッケージ製品と同様に継手をトランスファーモールドで被覆した状態で-55/150℃温度サイクル試験を実施した。Pb はんだを 2000 cycles、CAZAC を 6000 cycles まで試験し、亀裂進展面を SEM により観察した結果を Fig. 6.9 に示す。Fig. 6.9a に示す Pb はんだの亀裂進展面では、等間隔の波状模様が確認できた。これはス

トライエーションであり、Pb はんだの亀裂が延性的に進展したことを示す。ストライエーションのピッチは約 120 nm であった。ストライエーションの山から谷が 60 nm、谷から山も 60 nm 程度とほぼ等間隔の三角波状の模様であることが特徴であった。

一方、Fig. 6.9b に示す CAZAC で接合したサンプルについても、ストライエーションが確認できた。CAZAC による接合層も Pb はんだと同様に延性的に亀裂進展したことがわかった。延性的に破壊することは Pb はんだの代替材料として望ましい性質である。ストライエーションピッチは約 40 nm であった。波の形状は均等ではなく、山から谷が約 10 nm、谷から山が約 30 nm と鋸歯状に近い形状であることが特徴であった。

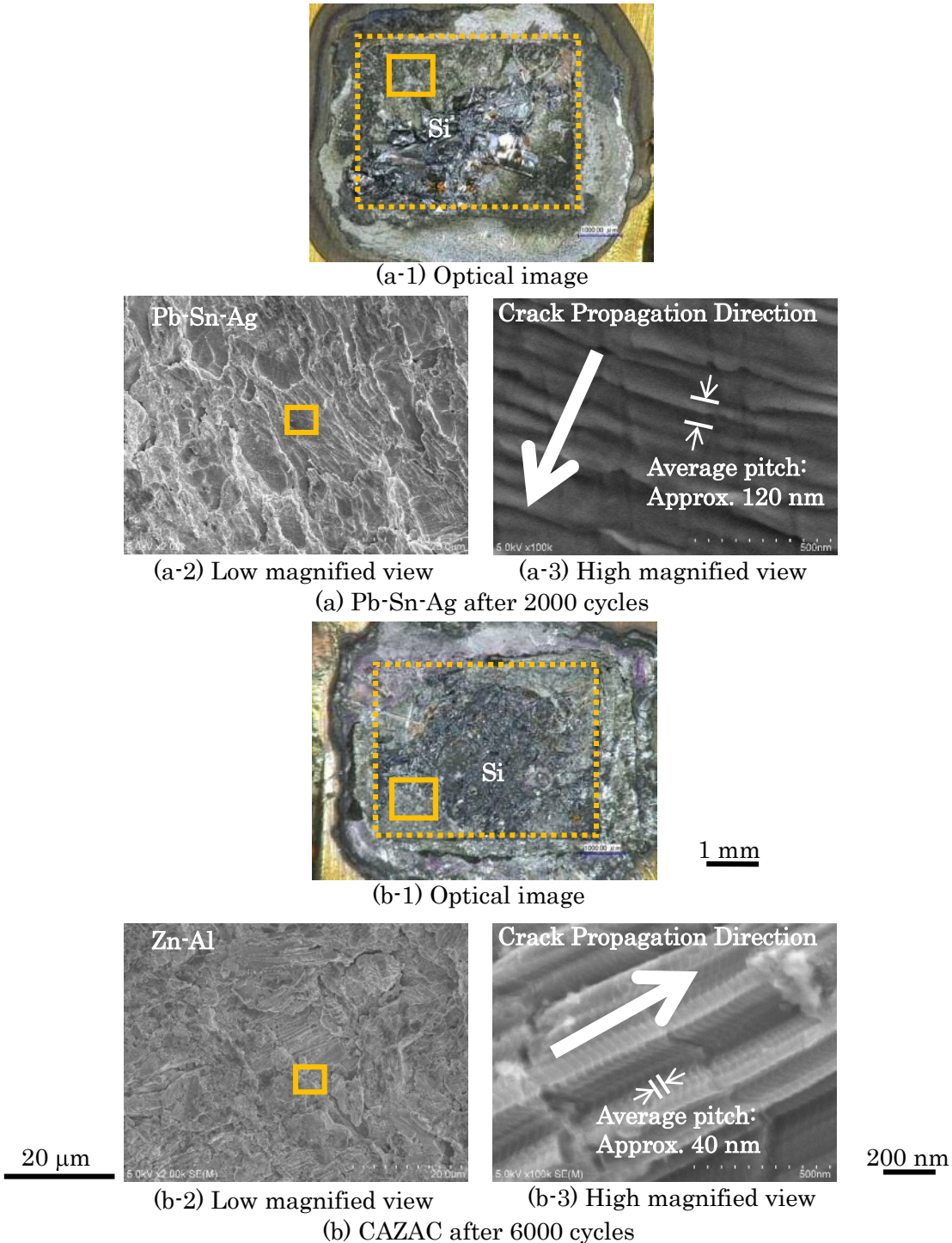
ストライエーションの形状から考察する亀裂進展メカニズムを Fig. 6.10 に示す。なお、亀裂先端部に生じる塑性域のサイズ r_p は 6.1 式で与えられる[65]。

$$r_p = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{K}{\sigma_Y}\right)^2 \qquad \cdot\cdot\cdot\cdot(6.1)$$

ここで、σ_Y は降伏応力、K は応力拡大係数である。(6.1)式より、塑性域 r_p は降伏応力が小さいと大きくなることがわかる。塑性域が大きいほどと転位の運動および空隙の発生が広範囲で生じ、亀裂が大きく進展する[65]。Zn-Al はんだに比べて柔らかい Pb はんだは降伏応力が小さいため、塑性域が広く、転位の運動が広範囲で生じると考えられる。また、Pb はんだは低温でもクリープしやすい材料である。従って、高温から低温、および低温から高温への温度変化で生じる応力でそれぞれ転位が動き、温度の上昇下降過程のどちらでも 60 nm 程度の大きな亀裂が等間隔に進展したと考えられる。1 cycle あたりの亀裂進展距離が大きいため、接合層の亀裂進展が速く、寿命が短くなったと考えられる。

一方、Zn-Al 合金については、降伏強度が高く、塑性域が小さいと考えられる。また、低温でより硬く、塑性域が縮小すると推定する。そのため、高温から低温への温度変化時には約 10 nm とわずかな亀裂進展に留まり、低温から高温への温度変化時に、約 30 nm 亀裂が進んだのではないかと推定する。このような過程で鋸波状のストライエーションが形成したと考える。何れの温度域でも Pb はんだよりも亀裂進展距離が短く、即ち、1 cycle あたりの亀裂進展が小さく、寿命が長くなったと考えられる。

以上の結果に基づき、本試験条件においては、CAZAC は Pb はんだと同様に延性的に破壊し、且つ、Pb はんだよりも亀裂進展が遅いことが確認された。CAZAC の継手の亀裂進展が遅いのは、1 cycle あたりの亀裂進展距離が短いからであり、それは Zn-Al 合金の降伏応力が高いことに起因すると考える。



(a-1) Optical image

(a-2) Low magnified view (a-3) High magnified view

(a) Pb-Sn-Ag after 2000 cycles

(b-1) Optical image

(b-2) Low magnified view (b-3) High magnified view

(b) CAZAC after 6000 cycles

Fig. 6.9 Optical and SEM images of fracture surface of Si chip-to- Ni/Au-plated Cu substrate joint using Pb-Sn-Ag and CAZAC of thermal cycling between -55°C and 150°C.

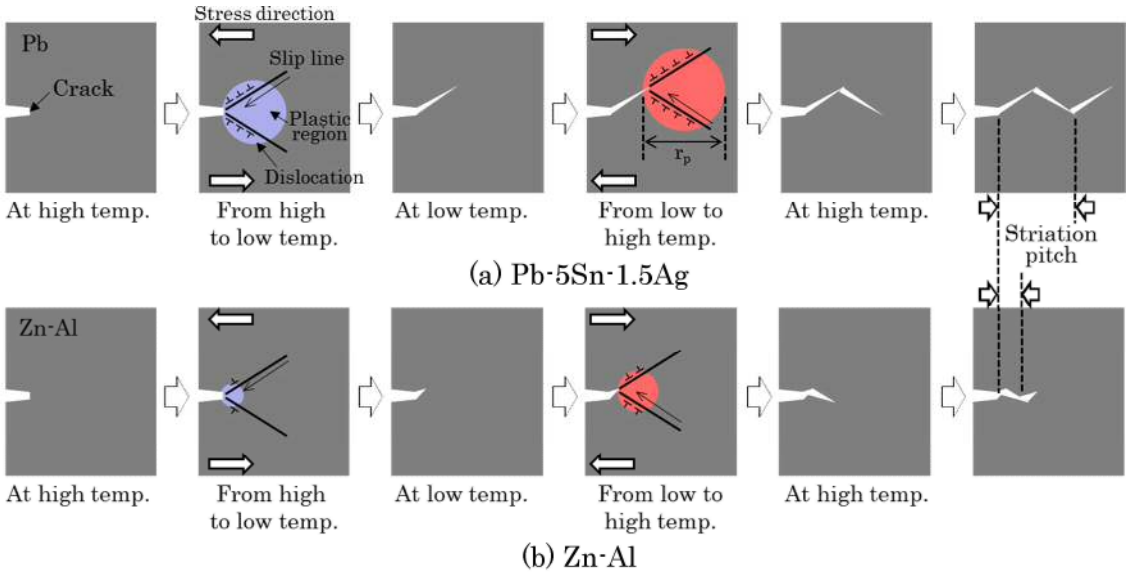


Fig. 6.10 Estimated crack propagation mechanism during thermal cycling.

6.3.3　半導体パッケージの試作

Fig. 6.11 に完成後のパッケージ外観を示す。Fig. 6.11 に示すように CAZAC を用いてパッケージが組み立てられることを確認した。本パッケージは前節までに検討した Si チップではなく SiC チップを用いたが、SiC チップの割れなどの問題は発生しなかった。SiC に対しても CAZAC が適用可能であった。

試作したパッケージは、室温から 200℃超の温度域までダイオードとして機能することを確認した。CAZAC は Si 半導体パッケージの Pb フリー化・高信頼化のみならず、SiC の高温動作にも寄与し得る接合材であると結論付ける。

Fig. 6.11 SiC TO-220 package formed using CAZAC.

6.4 結言

本章では Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の高温信頼性、温度サイクル信頼性について検討し、以下の結論を得た。

（1） Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材による接合界面の Al_3Ni_2 金属間化合物は、300℃環境下においても成長速度が遅い。また、界面にカーケンダルボイドが生じず、安定な界面組織が保たれる。

（2） Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材で接合した継手は-55/150℃の温度サイクル試験において、Pb-5Sn-1.5Ag はんだよりも寿命が長い。

（3） Cu/Al/Zn/Al/Cu で作製した継手の亀裂は、ストライエーションを形成しながら進展し、延性的に破壊が進む。ストライエーションピッチは Pb はんだの約 1/3 である。1 cycle あたりの亀裂進展距離が短いために、CAZAC の温度サイクル寿命が長い。

（4） Cu/Al/Zn/Al/Cu を用いたパワー半導体パッケージの組み立てが実現可能である。Cu/Au/Zn/Al/Cu は SiC 素子実装および高温動作にも対応可能である。

第 7 章　結論

本論文では、パワー半導体接合用の高信頼 Pb フリー接合材の開発を目的とした。次世代の高温動作 SiC デバイスに対応可能な高信頼性を備え、且つ、汎用性に優れた安価な材料を実現すべく、熱伝導率や材料コストに優れる Zn-Al はんだに着目した。Zn-Al はんだは濡れ性が低く、量産適用が困難な材料である。そこで、濡れ不良の要因である Zn と Al の酸化を Zn、Al、Cu のクラッド化により回避し、当該クラッド材を共晶融解させることではんだ材として活用するコンセプトを提案した。本材料の基本特性および接合メカニズムを解明し、材料改良を進めることで Pb はんだを代替し得る材料に繋げた。

第 1 章ではパワー半導体および高温はんだを取り巻く状況について述べた。Pb はんだ代替接合材の研究は、Au 系、Zn 系、Bi 系はんだ、Ag 系、Cu 系焼結接合、Sn 系拡散接合を中心に進められ、全ての材料に一長一短がある現状を示した。特にディスクリートの製造に適用可能な無加圧接合法としては、はんだ系の材料に限られる。その中で Zn-Al 系はんだは低コスト、高放熱、高信頼、260℃リフロー耐性を期待できる材料であることを述べた。

第 2 章では Zn-Al はんだの実力を評価するとともに、Zn/Al/Zn クラッド材を提案し、溶融挙動、濡れ性、接合性を検証した。Zn-Al はんだは表面の Al 酸化膜の影響で濡れが劣ることを明らかにした。Zn/Al/Zn クラッド材は、Zn 外層により Al 内層の酸化を防ぐ構造により、Zn-Al はんだの濡れ性改善を狙った材料である。Zn/Al/Zn クラッド材は、クラッド圧延により界面が冶金的に接合され、Al 内層は酸化せずに保存されることを示した。Zn/Al/Zn クラッド材は、Zn-Al はんだに対して濡れ性、接合性が改善し、Pb-5Sn-1.5Ag はんだを上回る高強度の継手が得られることを明らかにした。

第 3 章では、接合層に Al 層が残存する Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材の基本特性と接合信頼性について検討した。Zn-Al 合金よりも熱伝導率の高い Al を接合層に残すことで、接合層の高放熱化を実現できることを示した。Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材は微小荷重を付与することで接合できることを明らかとした。また、250℃高温放置試験および-55/150℃温度サイクル試験にて、Pb-5Sn-1.5Ag はんだと同等以上の接合信頼性を確保できる可能性を示した。一方、高温環境で接合層の経時変化による強度低下と、温度サイクルで亀裂が界面を伝播する問題を明らかとした。本問題は容易に回避し難く、信頼性への懸念を払拭するには、Al が残存しない共晶型 Zn/Al/Zn クラッド材を使用すべきとの指針を提示した。

第 4 章では、共晶型 Zn/Al/Zn クラッド材に絞り、良好な接合が得られる接合条件を明らかとした。具体的には、接合温度範囲 382℃から 420℃、接合雰囲気 N_2、雰囲気中の酸素濃度 100 ppm 以下を提示した。一方、接合雰囲気が N_2+4%H_2 では接合できないことを見出した。その原因は、H_2 による Zn-Al 融液の濡れ性の低下により、Zn/Al/Zn クラ

ッド材の Zn 初期酸化膜が残留する影響であること明らかとした。接合性改善策として、Zn/Al/Zn クラッド材表面を Cu で覆った Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材を試作した。その結果、N_2+4%H_2 雰囲気で良好な接合を得ることに成功した。

第 5 章では、材料の保管性と、高酸素濃度 N_2+H_2 雰囲気下での接合性の観点で最適な材料構造を導出するため、Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材と Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材を比較した。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材のクラッド界面は冶金的に接合されていることを確認した。Cu/Zn/Al/Zn/Cu クラッド材は、室温長期保管時や昇温時に Cu 層が Zn 層と反応し変質することを明らかとした。一方、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材は、長期保管時や共晶温度までの昇温時にも Cu 被覆が維持される適切な構造であることを明らかとした。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材の本特性は Al 下地が Cu の拡散バリア層として機能した結果であることを示した。また、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材を用いて、高強度低ばらつきの継手が得られることを明らかとした。

第 6 章では、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材を用いて作製した継手の接合信頼性を検証した。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材を用いることで Pb-5Sn-1.5Ag はんだを大きく上回る 300℃環境での界面安定性と、-55/150℃温度サイクルでの長期信頼性が得られることを確認した。温度サイクル試験後の破面にはストライエーションが存在することを明らかにした。即ち、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材で接合した継手の破壊形態が延性的であることを示した。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材による継手のストライエーションは、Pb-5Sn-1.5Ag はんだに比べて狭ピッチであり、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材が Pb-5Sn-1.5Ag はんだより長寿命となる要因であることを示した。さらに、Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材により、SiC パワー半導体パッケージを組み立てた。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材が SiC 半導体の接合と、その高温動作に対応可能であることを確認した。

本論文では、酸化に起因した Zn-Al はんだの接合不良を、クラッド圧延を利用した Zn、Al、Cu の多層化により克服した。Cu/Al/Zn/Al/Cu クラッド材が高信頼 Pb フリー接合材として優れた特性を発揮することを確認し、パワー半導体向け Zn-Al クラッド接合材を開発できたと結論付ける。

参考文献

[1] 例えば, 内富直隆, “半導体が一番わかる”, 技術評論社, (2014)

[2] 例えば, 桜井健弥, “パワーモジュールの現状と展望”, 富士時報, pp. 97-100, Vol. 71, No. 2, (1998)

[3] 庄司仙治, 長島直之, 佐藤允也, 吉村眷目, 渡辺寛, “レジンモールド Si トランジスタ”, 日立評論, pp. 85-93, Vol. 47, No. 8, (1972)

[4] M. Thoben, K. Mainka, R. Bayerer, I. Graf, M. Münzer, “From vehicle drive cycle to reliability testing of Power Modules for hybrid vehicle inverter”, PCIM2008, pp. 1-6, (2008)

[5] 細谷太, 相馬治, 天田健嗣, 太田充, 嶋田英志, “車載用インテリジェントパワーデバイスの開発”, NEC 技報, Vol. 60, No. 4,(2007)

[6] Marco Honsberg, Mitsuharu Tabata, Hiroshi Sakata, “A Novel Family of 1200V Transfer Mold Converter – Inverter – Brake (CIB) Modules Driven by a New 1200V High Voltage Integrated Circuit (1200V HVIC)”, PCIM Power electronics conference, pp. 461-468, (2005)

[7] 平野尚彦, 真光邦明, 奥村知巳, “ハイブリッド自動車用インバータ　両面放熱パワーモジュール　「パワーカード」”, デンソーテクニカルレビュー, pp. 30-37, Vol. 16, (2011)

[8] 西谷和展, 小倉常雄, 家坂進, ”高耐圧大電流 IEGT”, 東芝レビュー, Vol. 63, No. 11, (2008)

[9] 木村隆志, 齋藤隆一, 久保謙二, 中津欣也, 石川秀明, 佐々木要, “ハイブリッド電気自動車向け高電力密度インバータ”, 日立評論, 11 月, (2011)

[10] 大谷忠夫, “ディスクリート半導体の進化を支えるパッケージング技術”, 東芝レビュー, pp. 43-46, Vol. 65, No. 1, 2010

[11] 小松龍一, 福田正行, 市川良雄, “生産性向上と環境配慮を追求したダイボンダによるパワー半導体実装”, 日立評論 pp52-55, Vol. 90, No. 4, (2008)

[12] “IPC/JEDEC J-STD-020D.1”, http://www.psemi.com/pdf/JSTD020D-01.pdf

[13] 日本金属学会編, “改定 2 版　金属データブック”, 丸善, (1984)

[14] 例えば、http://www.metalprices.com/p/ZincFreeChart/

[15] Tokuda, H., Tanaka, Y., Nakagawa, H., Aoyagi, M., Fukuda, K., Ohashi, H., Tsuno, T., Hoshino, T., Namikawa, Y., Hayashi, H., “Investigation of a SiC Module with a High Operateing Temperature for Power Applications”, Electronics Packaging Technology Conference, EPTC 2007. 9th, pp. 931-936, (2007)

[16] Vivek Chidambaram, Ho Beng Yeung, Gao Shan, “Reliability of Au-Ge and Au-Si

Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics", Journal of Electronic Materials, pp. 2107-2117, Vol. 41, Issue 8, (2012)

[17] Fengqun Lang, Hiroshi Yamaguchi, Hiromichi Ohashi, Hiroshi Sato, "Improvement in Joint Reliability of SiC Power Devices by a Diffusion Barrier Between Au-Ge Solder and Cu/Ni(P)-Metalized Ceramic Substrates", Journal of Electronic Materials, pp. 1563-1571, Vol. 40, Issue 7, (2011)

[18] 谷本智, 谷澤秀和, 渡辺衣世, 松井康平, 佐藤伸二, "SiC ダイアタッチメントの高温高信頼化法", 第 19 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム, pp.121-126 , Vol. 19, (2013)

[19] John N. Lalena, Nancy F. Dean, Martin W. Weiser, "Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment", Journal of Electronic Materials, pp. 1244-1249, Vol. 31, Issue 11, (2002)

[20] Yamada Yasushi, Takaku Yoshikazu, Yagi Yuji, Nishibe Yuji, Ohnuma Ikuo, Ishida Kiyohito, "Novel Bi-based High Temperature Solder for Power Semiconductor Joining", Integrated Power Systems, pp. 1-6, (2006)

[21] 下田将義, 山川智弘, 塩川国夫, 西川宏, 竹本正, "Bi-Ag 合金を用いた銅継手の延性改善", Journal of Japan Institute of Copper, pp. 271-274, Vol. 51, No. 1, (2012)

[22] Jenn-Ming Song, Hsin-Yi Chuang, Zong-Mou Wu, "Interfacial Reactions between Bi-Ag High-Temperature Solders and Metallic Substrates", Journal of Electronic Materials, pp. 1041-1049, Vol. 35, Issue 5, (2006)

[23] Jin-Yi Wang, Chih-Ming Chen, Yee-Wen Yen, "Interfacial Reactions of High-Bi Alloys on Various Substrates", Journal of Electronic Materials, pp. 155-165, Vol. 43, No. 1, (2014)

[24] 井関隆士, 高森雅人, "Bi 系高温用 Pb フリーはんだの開発", エレクトロニクス実装学会誌, pp. 153-157, Vol. 15, No. 2, (2012)

[25] 中村太一, 北浦秀敏, 古澤彰男, 酒谷茂昭, "ビスマスめっき成膜を用いた高温鉛フリーはんだ接合の開発", MES2013, pp.41-44 , (2013)

[26] U. Scheuermann, P. Wiedl, "Low temperature joining technology – a high reliability alternative to solder contacts", 3rd Workshop on metal ceramic materials for functional applications, pp. 181-192, (1997)

[27] E. Ide, S. Angata, A. Hirose, K. F. Kobayashi, "Bonding of Cu Using Ag Metallo-Organic Nanoparticles", The 14th Iketani Conference, pp. 24-26, (2004)

[28] 山口拓人, 井出英一, 小林真司, 廣瀬明夫, 小林紘二郎, "複合型ナノ粒子の焼成機構と Si チップ実装への適用", 溶接学会秋季大会, pp. 410-411, (2006)

[29] Toshiaki Morita, Yusuke Yasuda, Eiichi Ide, Yusuke Akada, Akio Hirose, "Bonding

Technique Using Micro-Scaled Silver-Oxide Particles for In-Situ Formation of Silver Nanoparticles", Materials Transactions, pp. 2875-2880, Vol. 49, No. 12, (2012)

[30] Shutesh Krishnan, A. S. M. A. Haseeb, "Preparation and Low-Temperature Sintering of Cu Naonoparticles for High-Power Devices", IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, pp. 587-592, Vol. 2, No. 4, (2012)

[31] Yusuke Yasuda, Eiichi Ide, Toshiaki Morita, "Evaluation of Copper Oxide-Based Interconnecting Materials", The Open Surface Science Journal, pp. 123-130, Vol. 3, (2011)

[32] Brian J. Grummel, Zheng John Shen, Habib A. Mustain, Allen R. Hefner, "Thermo-Mechanical Characterization of Au-In Transient Liquid Phase Bonding Die-Attach", IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, pp. 716-723, Vol. 3, No. 5, (2013)

[33] Knut E. Aasmundtveit, Thi Thuy Luu, Hoang-Vu Nguyen, Rolf Johannessen, Nils Hoivik, Kaiying Wang, "Au-Sn fluxless SLID bonding: Effect of bonding temperature for stability at high temperature, above 400oC", Electronic System-Integration Technology Conference, pp. 1-6, (2010)

[34] Sang Won Yoon, Shiozaki, K., Yasuda, S., "Highly reliable nickel-tin transient liquid phase bonding technology for high temperature operational power electronics in electrified vehicles", Applied Power Electronics Conference and Exposition, pp. 478-482, (2012)

[35] 尾崎英樹, 山本孝志, 廣瀬明夫, 小林紘二郎, 石尾雅昭, 塩見和弘, 橋本彰夫, "Sn-Ag はんだと基板材料との急速化合物化反応によるマイクロ接合部高融点化に関する研究", 第 12 回エレクトロニクスにおけるマクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, pp. 149-154, Vol. 11, (2006)

[36] 池田靖, 岡本正英, 長谷川永悦, 加藤力弥, "Cu 粉/Sn 粉複合ペーストを用いた接続の検討", 第 11 回エレクトロニクスにおけるマクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, pp. 229-232, Vol. 11, (2005)

[37] Jae-Ean Lee, Keun-Soo Kim, Katsuaki Suganuma, Junichi Takenaka, Koichi Hagio, "Interfacial Properties of Zn-Sn Alloys as High Temperature Lead-Free Solder on Cu Substrate", Materials Transactions, pp. 2413-2418, Vol. 46. No. 11, (2005)

[38] Seongjun Kim, Keun-Soo Kim, Sun-Sik Kim, Katsuaki Suganuma, "Interfacial Reaction and Die Attach Properties of Zn-Sn High-Temperature Solders", Journal

of Electronic Materials, pp. 266-272, Vol. 38, Issue 2, (2009)

[39] Seongjun Kim, Keun-Soo Kim, Sun-Sik Kim, Katsuaki Suganuma, Goro Izuta, "Improving the Reliability of Si Die Attachment with Zn-Sn-Based High-Temperature Pb-Free Solder Using a TiN Diffusion Barrier", Journal of Electronic Materials, pp. 2668-2675, Vol. 38, Issue 12, (2009)

[40] Suganuma, K., Kim, S., "Ultra Heat-Shock Resistant Die Attachment for Silicon Carbide With Pure Zinc", Electron Device Letters, pp. 1467-1469, Vol. 31, Issue 12, (2010)

[41] T. Shimizu, H. Ishikawa, I. Ohnuma, K. Ishida, "Zn-Al-Mg-Ga alloys as Pb-free solder for die-attaching use", Journal of Electronic Materials, pp. 1172-1175, Vol. 28, Issue 11, (1999)

[42] Seong-Jun Kim, Keun-Soo Kim, Sun-Sik Kim, Chung-Yun Kang, Katsuaki Suganuma, "Characteristics of Zn-Al-Cu Alloys for High Temperature Solder Application", Materials Transactions, pp. 1531-1536, Vol. 49, No. 7, (2008)

[43] Yoshikazu Takaku, Lazuardi Felicia, Ikuo Ohnuma, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida, "Interfacial Reaction Between Cu Substrates and Zn-Al Base High-Temperature Pb-Free Solders", Journal of Electronic Materials, pp. 314-323, Vol. 37, Issue 3, (2008)

[44] Yoshikazu Takaku, Komei Makino, Keita Watanabe, Ikuo Ohnuma, Ryosuke Kainuma, Yasushi Yamada, Yuji Yagi, Ikuo Nakagawa, Takashi Atsumi, Kiyohito Ishida, "Interfacial Reaction between Zn-Al-Based High-Temperature Solders and Ni Substrate" , Journal of Electronic Materials, pp. 54-60, Vol. 38, Issue 1, (2009)

[45] Yasushi Yamada, Yoshikazu Takaku, Yuji Yagi, Ikuo Nakagawa, Takashi Atsumi, Mikio Shirai, Ikuo Ohnuma, Kiyohito Ishida, "Pb-Free High Temperature Solder Joints for Power Semiconductor Devices", Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, pp. 79-84, Vol. 2, No. 1, (2009)

[46] Satoshi Tanimoto, Kohei Matsui, Yusuke Zushi, Shinji Sato, Yoshinori Murakami, Masato Takamori, Takashi Iseki, "Common Metal Die Attachment for SiC Power Devices Operated in an Extended Junction Temperature Range", Materials Science Forum, pp. 853-856, Vols. 717-720, (2012)

[47] 大貫仁, 他, "次世代超高速ＬＳＩ開発研究", 茨城大学工学部付属グリーンデバイス教育研究センタ, 2013 年度報告書, http://www.eng.ibaraki.ac.jp/common/pdf/research/centers/report/Report2013_device.pdf

[48] 小椋智, 山本将貴, 廣瀬明夫, 宮本健二, 杉千花, 中川成幸, 上原義貴, 南部俊和, "共

晶反応と表面微細形状を利用したアルミニウムダイレクト接合の基礎的検討（共晶反応と表面微細形状を利用した Pb フリーSiC 高温実装技術（第一報））”, 第 20 回エレクトロニクスにおけるマクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, pp.113-118 , Vol. 20, (2014)

[49] 宮本健二, 杉千花, 中川成幸, 上原義貴, 南部俊和, 山本将貴, 小椋智, 廣瀬明夫, “共晶反応と表面微細形状を利用したアルミニウムダイレクト接合の半導体チップ実装への適用とその特性評価(共晶反応と表面微細形状を利用した Pb フリーSiC 高温実装技術（第二報））”, 第 20 回エレクトロニクスにおけるマクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, pp.119-124 , Vol. 20, (2014)

[50] 山際正憲, 于強, 藤田雅人, 篠原正典, 村上善則, “高純度アルミニウムを利用した高耐熱パワーデバイス実装構造における信頼性評価”, エレクトロニクス実装学会誌, pp. 238-247, Vol. 12, No. 3, (2009)

[51] 田中智雄, 伊藤正也, 成田敏夫, “Al-Cu-Si 系低融点ろう材を用いた窒化けい素セラミックスとアルミニウム合金の接合”, 軽金属, pp. 120-124, Vol. 55, No. 3, (2005)

[52] 田中智雄, 伊藤正也, 成田敏夫, “Al-Cu-Si-X 系低融点ろう材の開発とセラミックスとアルミニウム合金の接合”, 軽金属, pp. 489-493, Vol. 55, No. 10, (2005)

[53] 日本金属学会編, “改定 4 版　金属データブック”, 丸善, (2004)

[54] Japan Society of Thermophysical Properties: Thermophysical properties handbook, 65, (2008)

[55] Y. Takaku, L. Felicia, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, J. Electron. Mater., 37, 3 (2008)

[56] T. Takahashi, S. Komatsu, H. Nishikawa and T. Takemoto, “Improvement of High-Temperature Performance of Zn-Sn Solder Joint”, J. Electron. Mater., 39, 8 (2010)

[57] M. Shimoda, T. Yamakawa, K. Shiokawa, H. Nishikawa and T. Takemoto, “Improvement of Ductility of Cu-Cu Joints Made Using Bi-Ag Solder Alloy”, J. Japan Institute Copper, 51, 1 (2012)

[58] J. S. Kang, R. A. Gagliano, G. Ghosh and M. E. Fine, “Isothermal Solidifidation of Diffusion Couples to Form Thin-Solder Joints”, J. Electron. Mater., 31, 11 (2002)

[59] A. San-Martin, F. D. Manchester, “The H-Zn system”, Alloy Phase Diagram Evaluations, Vol. 10, Issue 6, pp.664-666, (1989)

[60] Yasushi Yamada, Yoshikazu Takaku, Yuji Yagi, Ikuo Nakagawa, Takashi Atsumi, Mikio Shirai, Ikuo Ohnuma, Kiyohito Ishida, “Pb-Free High Temperature Solder Joints for Power Semiconductor Devices”, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, pp. 79-84, Vol. 2, No. 1, (2009)

[61] 佐藤勉, 久保田耕平, 二宮隆二, “Zn-7～10Al-XCu 系合金の疲労強度”, 鋳物, Vol. 65,

No. 4, pp.294-299, (1993)

[62] Seonguin Kim, Keun-Soo Kim, Goro Izuta and Katsuaki Suganuma, “Reliability of die attached AlN-DBC module using Zn-Sn high temperature lead-free solders”, 2nd Electronics Systemintegration Technology Conference, Greenwich, UK, pp.412-416, (2008)

[63] K. Suganuma, and S. Kim, “Ultra Heat-Shock Resistant Die Attachment for Silicon Carbide with Pure Zinc”, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, (2010)

[64] Yoshikazu Takaku, Komei Makino, Keita Watanabe, Ikuo Ohnuma, Ryosuke Kainuma, Yasushi Yamada, Yuji Yagi, Ikuo Nakagawa, Takashi Atsumi, Kiyohito Ishida, “Interfacial Reaction between Zn-Al-Based High-Temperature Solders and Ni Substrate” , Journal of Electronic Materials, pp. 54-60, Vol. 38, Issue 1, (2009)

[65] 木村宏, “改定　材料強度の考え方”, アグネ技術センター, (2013)

謝辞

本論文は、大阪大学大学院工学研究科　廣瀬明夫教授のご指導により纏めることができました。多大なご厚誼ご鞭撻を賜りましたことに、厚く御礼申し上げます。また、本論文の執筆にあたり、有益なご討論、ご指導いただきました大阪大学大学院工学研究科　藤本公三教授、上西啓介教授、佐野智一准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文は株式会社日立製作所に所属する筆者が在職のまま、大阪大学大学院博士課程に入学し纏めたものである。このような機会を下さりました日立オートモティブシステムズ株式会社パワートレイン＆電子事業部　横塚剛秀担当部長に感謝申し上げます。また、研究活動の継続にご理解、ご支援を頂きました ICT 事業統括本部 IT プロダクツ統括本部佐藤英也事業主管、檜山徹本部員、片山薫担当本部長、三井津健部長、佐藤重匡部長、矢吹忍主任技師、鈴木弘幸主任技師、ならびに、研究開発グループ生産イノベーションセンタ　原田正英シニアプロジェクトマネージャ、寺前俊哉部長、日立オートモティブシステムズ株式会社グローバルモノづくり統括本部　小野塚英明部長には厚く感謝申し上げます。

本論文の材料開発に対し、長きに渡るご議論、ご指導、ご支援を頂きました、日立金属株式会社　秦昌平グループ長、黒田洋光主任研究員、黒木一真技師、小田祐一氏、菊池英行氏、遠藤裕寿主任研究員、佟慶平部長、株式会社日立金属ネオマテリアル　井上良二主管技師、山本雅春グループ長、山本晋司技師、研究開発グループ生産イノベーションセンタ　岡本正英主管研究員、池田靖リーダー主任研究員、東平知丈研究員、村里有紀研究員、加藤薫子研究員、宮崎高彰企画員、宮崎ゆかり氏には、ここに厚く謝意を表する次第です。研究の過程でご議論、ご協力いただきました研究開発グループ材料イノベーションセンタ鈴木和弘主任研究員、守田俊章主任研究員、機械イノベーションセンタ　新谷寛研究員には厚く感謝申し上げます。また、材料開発、応用への貴重なご意見を賜りました関係各位に深く感謝申し上げます。

本研究は多くの方のご支援、ご指導、ご尽力により纏めることができました。心より感謝申し上げます。本研究活動を通じて獲得した知識や人の繋がりを糧に、社会の発展に貢献すべく努力する所存です。

最後に、博士課程入学を快諾し、執筆活動を支え応援してくれた妻と息子に心から感謝します。ありがとうございました。

関連論文・発表

1. 論文

[1] 山口拓人, 池田靖, 秦昌平, 小田祐一, 黒木一真, “高温ダイアタッチ向け Cu 被覆 Zn/Al クラッド接合材”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 16, No. 6, pp. 477-483, (2013)

[2] T. Yamaguchi, O. Ikeda, Y. Oda, S. Hata, K. Kuroki, H. Kuroda, A. Hirose, “Three-Layer Zn/Al/Zn Clad Solder for Die Attachment”, J. of Elec. Mater., Vol. 44, No. 2, pp.751-760, (2015), http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3538-y

[3] 山口拓人, 東平知丈, 池田靖, 秦昌平, 小田祐一, 黒木一真, 黒田洋光, 廣瀬明夫, “Al 残存型 Zn/Al/Zn クラッド材を用いた高放熱 Pb フリー接合技術”, 溶接学会論文集, Vol. 33, No. 2, pp. 171-179, (2015)

[4] T. Yamaguchi, O. Ikeda, Y. Oda, S. Hata, K. Kuroki, H. Kuroda, A. Hirose, “Effects of Bonding Conditions on Bondability Using Zn/Al/Zn Clad Solder”, J. of Elec. Mater., Vol. 44, No. 12, pp.4769-4778, (2015), http://dx.doi.org/10.1007/s11664-015-4105-x

2. 発表/Proceedings

[1] 山口拓人, 池田靖, 秦昌平, 小田祐一, 黒木一真, “クラッド材を用いた高温 Pb フリー接合材”, Proc. of the 22th Sympo. on Microelectronics (MES2012), pp. 43-46, (2012)

[2] 山口拓人, 東平知丈, 池田靖, 秦昌平, “Zn/Al/Zn クラッド材を用いた高耐熱接合技術”, Proc. 19th Sympo. on Microjoining and Assembly Technologies in Electronics (Mate 2013), pp. 27-32, (2013)

[3] Takuto Yamaguchi, Osamu Ikeda, Shohei HATA, Yuichi Oda, Kazuma Kuroki, “Five-layer Cu-coated Zn/Al clad solder for die attachment”, 46th International Symposium on Microelectronics, pp. 848-852, (2013)

[4] 山口拓人, 東平知丈, 池田靖, 秦昌平, 小田祐一, 黒木一真, “Zn/Al/Zn クラッド材を用いた高耐熱接合技術”, 第 103 回マイクロ接合研究委員会, pp. 39-48, (2013)

[5] 山口拓人, 黒木一真, “Zn/Al/Cu クラッド材を用いた高耐熱接合技術”, はんだ・微細接合部会シンポジウム, pp. 65-73, (2013)

[6] 山口拓人, “高温 Pb フリー向け Zn/Al/Cu クラッド材”, 電気学会, 第 6 回小型・薄型機能融合回路実装技術調査専門委員会, (2014)

[7] 山口拓人, 池田靖, 小田祐一, 秦昌平, 黒木一真, 黒田洋光, “ダイアタッチ向け Pb フリーZn/Al/Cu クラッドはんだ”, 第 96 回界面接合研究委員会, (2014)

[8] Takuto Yamaguchi, Tomotake Tohei, Osamu Ikeda, Yuichi Oda, Shohei Hata, Kazuma Kuroki, Hiromitsu Kuroda, and Akio Hirose, ”Zn-Al Based Clad Solder for Die Attachment”, BIT’s Annual World Congress of Smart Material(WCSM), (2015)