

Title	高耐熱パワーモジュールのためのCo-W-Pめっき技術の 研究
Author(s)	岩重,朝仁
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76532
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

博士学位論文

高耐熱パワーモジュールのための Co-W-P めっき技術の研究

岩 重 朝 仁

2020年1月

大阪大学大学院工学研究科 知能·機能創成工学専攻

目次

第1章	序論	4
1.1 環	境対応車に搭載されるパワーモジュール	5
1.2 Si	C パワー半導体デバイス	11
1.3 Si	C パワーモジュール高耐熱化の課題	13
1.4 高	耐熱接合技術の課題	16
1.4.1	高耐熱接合材の候補材	16
1.4.2	焼結 Ag 接合材	20
1.4.3	加圧 Ag 焼結材の特徴と課題	21
1.4.4	無加圧 Ag 焼結材の特徴と課題	24
1.5 高	耐熱封止樹脂の課題	26
1.5.1	封止樹脂の概要と課題	26
1.5.2	エポキシ系樹脂の改良	28
1.5.3	シアネートエステル系樹脂, ビスマレイミド系樹脂	29
1.6 高	耐熱プライマー材	30
1.7 研	究目的	31
第2章	焼結 Ag 接合と封止樹脂密着を両立する Co-W-P めっき技術	33
2.1	はじめに	34
2.2	実験手順	36
2.2.1	サンプル作製	36

2.2.2	評価解析方法	39
2.3 結:	果と考察	41
2.3.1	各メタライゼーションに対する Ag 焼結接合性と樹脂密着性の評価結果	41
2.3.2	Ag/Co-W-P 接合界面の TEM 断面分析	50
2.3.3	Co-W-P めっき最表面の化学状態分析	52
2.3.4	Co-W-P めっき上の焼結 Ag 接合と樹脂密着の発現メカニズム	54
2.3.5	Co-W-P めっき技術の可能性	56
2.4 結	論	60
第3章	Co-W-P めっきのアニールが樹脂密着性へ与える影響	62
3.1 は	じめに	63
3.2 実	験手順	65
3.2.1	サンプル作製	65
3.2.2	評価解析方法	67
3.2.2.	1 樹脂密着性の評価	67
3.2.2.2	2 破断試験片の分析	67
3.2.2.	3 樹脂封止前のメタライズ表面状態の分析	67
3.3 結	果と考察	69
3.3.1	アニール後の Co-W-P めっき上の樹脂密着強度	69
3.3.2	アニール後の Co-W-P めっき最表面の分析	74
3.3.3	アニールによる樹脂密着強度低下のメカニズム	80
3.4 結	論	81

第4章	酸化耐性を有する Co-W-P めっき技術の開発	82
4.1 は	じめに	83
4.2 実	験手順	86
4.2.1	サンプル作製	86
4.2.2	評価解析方法	89
4.2.2.	1 樹脂密着性の評価	89
4.2.2.2	2 破断試験片の分析	89
4.2.2.	3 樹脂封止前のメタライズ基板の表面分析	89
4.3 結	果と考察	91
4.3.1	W 含有量の異なる Co-W-P めっきの表面状態と形状分析	91
4.3.2	W 含有量の異なる Co-W-P めっきの結晶構造分析	95
4.3.3	W 含有量の異なる Co-W-P めっきのアニール後の樹脂密着強度	97
4.3.4	W 含有量の異なる Co-W-P めっきのアニール後の表面分析	101
4.3.5	高濃度 W 含有 Co-W-P めっきによる酸化耐性向上のメカニズム	107
4.4	結論	109
第5章	Co-W-P めっきの高濃度 W 含有化が焼結 Ag との接合性に与える影響	110
5.1 は	じめに	111
5.2 実	験手順	112
5.2.1	サンプル作製	112
5.2.2	評価解析方法	114
53 結	里 と 老 窓	115

5.3.1	W 含有量の異なる Co-W-P めっきの焼結 Ag 接合信頼性	115
5.3.2	破断面の表面分析結果	117
5.3.4	破断試験片の断面 SEM 観察結果	121
5.4 結	論	123
第6章	総括	124
謝辞		127
参照文献		128
論文・学会	会発表実績	142

要旨

パワーモジュールはハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車などの環境対応 車に搭載され、電力変換の役割を担っている。パワーモジュールにはスイッチング素子とし てパワー半導体デバイスが実装されており、現在の主流はシリコン(Si)パワー半導体である。 Si パワーモジュールの動作上限温度は、Si デバイスや実装材料の耐熱温度から約 150 ℃ に 設定され、この温度を超えないように素子サイズやモジュール構造が設計されている。その ような中, 近年, シリコンカーバイド(SiC)パワー半導体デバイスの車載適用が期待されて いる。ワイドバンドギャップ半導体である SiC は, Si よりも諸物性に優れ, パワーモジュー ルの低損失化, 高周波動作, 高温動作が可能となる。中でも高温動作が可能となれば, 素子 サイズの小型化による低コスト化や、モジュール冷却系の簡素化といったメリットが生ま れる。しかしながら、SiC の高温動作を可能にする高耐熱パワーモジュールの実現には様々 な実装技術課題を伴う。 まず第1に,接合材や封止樹脂といった実装材料自身の高耐熱化が 必要になる。最近の研究では, 高耐熱接合材としては焼結 Ag 接合材, 高耐熱封止材として はイミド系のプライマー, モールド樹脂が特に期待されている。第2に, これらの高耐熱実 装材料で接合, 封止されたモジュールの接合部, 樹脂封止部の全ての場所において, 構造信 頼性を確保しなければならない。高耐熱接合材として期待値の高い焼結 Ag 接合材は, Ni/Au フラッシュめっきや Ag めっきに接合可能だが、信頼性の観点から、通常 Ag めっきが推奨 される。しかしながら, Ag めっきは貴金属のため封止樹脂との密着確保が難しい。一方, Ni/Au フラッシュめっきは下地の Ni により樹脂密着は確保し易いが、Ag 焼結接合部の信頼 性確保に課題がある。すなわち, 高耐熱実装材料として期待される焼結 Ag 接合材やイミド 系樹脂で実装されたモジュールは、既存の貴金属めっきでは、Ag 焼結接合部の接合信頼性 と封止樹脂との密着性を同時に確保できないという問題がある。

本論文では、焼結 Ag 接合材との接合信頼性と封止樹脂との密着性の両立を期待できる Co-W-P めっき技術を研究対象とした。第1に系統的なめっき調査から見出した、Co-W-P め

っきによる Ag 接合と樹脂密着の発現メカニズムの解明,第2にモジュール製造工程適用時の懸念として,Co-W-P めっき部が前工程でアニールされることが樹脂密着性へ与える影響の解明,第3に大気下でアニールされても樹脂密着性を損なわない酸化耐性のある Co-W-P めっき組成の提案を行う。

第1に、焼結 Ag 接合材との接合信頼性と封止樹脂との密着性を両立できるメタライズを 見出すため、無電解めっき可能な金属種に対し、系統的な Ag 焼結接合性、樹脂密着性の調 査を行った。その結果、Co-W-P めっきが Ag 接合材との接合信頼性に優れ、且つ封止樹脂と の密着性にも優れることを発見した。高い Ag 焼結接合強度は、金属 Co と焼結 Ag 接合材と の金属結合によって発現し、イミド系樹脂との高い密着強度は、Co 水酸化物とポリイミド 前駆体であるポリアミック酸との化学反応の結果、めっき基板と樹脂間に形成される共有 結合によって発現していることが推定された。

第 2 に、焼結 Ag 接合材によるダイアタッチ工程を想定し、大気下高温で Co-W-P めっき 基板をアニールした後の樹脂密着強度を調査した。その結果、200 ℃、1 時間のアニールであれば十分な樹脂密着強度を維持できるが、250 ℃、1 時間といったさらに厳しいアニール条件 の場合は、酸化によってめっき表面上の Co 水酸化物が減少し、樹脂密着強度が低下するリスクが明らかになった。

第3に、大気下でアニールされても酸化されにくい Co-W-P めっきを開発するため、W 含有量の異なる Co-W-P めっきを用いて酸化耐性と樹脂密着性の関係性を調査した。その結果、Co-W-P の W 含有量を高濃度化(21 wt%)すると、Co-W の固溶体が形成され、これまで検討していたアモルファス構造の Co-W-P よりも酸化を抑制できることが分かった。この酸化耐性のある Co-W-P めっきは、一般的な焼結 Ag 接合材のダイアタッチ条件である、大気下 250 ℃、1時間のアニール処理後においても、イミド系樹脂との化学反応に必要な Co 水酸化物をめっき表面上に十分残存させることができ、高い樹脂密着強度を発現できることを確認し

た。また、この高濃度のWが固溶したCo-W-Pめっきにおいても、焼結Ag接合材との接合信頼性は十分確保されることを確認した。

第1章 序論

Introduction

1.1 環境対応車に搭載されるパワーモジュール

地球上の CO_2 濃度は、1800年以降上昇し続けており、 CO_2 排出量を低減したいという強い社会ニーズがある(Figure 1.1)[1]。この社会ニーズに応えるため、自動車業界は電気や水素などの石油代替エネルギーへの転換を目指し、ハイブリッド自動車(HV)、電気自動車(EV)、燃料電池自動車(FCV)などの環境対応車を開発している [1]。

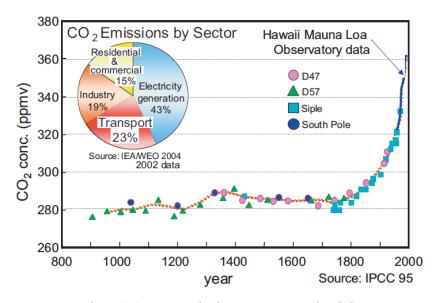


Figure 1.1 Atmospheric CO₂ concentration [1]

例えば、トヨタ自動車は低燃費性能に優れる HV の開発と普及に努め、高出力と低燃費を 実現している [2, 3]。この HV に採用されるトヨタハイブリッドシステム(THS)では、エン ジンとジェネレーターとモーターが遊星歯車機構で機械的につながっており、さらにモー ターとジェネレーターとバッテリーがパワーコントロールユニット(PCU)によって電気的 につながっている(Figure 1.2) [2, 4]。その機構の中で、PCU はモータジェネレーター(MG)用 に直流を交流に電力変換するインバータ機能と、バッテリー電圧を昇圧するコンバータ機 能を担っている [5]。このような電力変換の役割を担っている PCU は、HV に限らず、EV、 FCV においても必ず必要とされる環境対応車の基幹部品となっている。

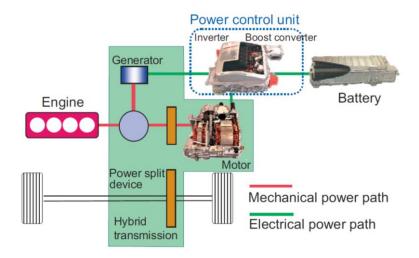


Figure 1.2 Toyota Hybrid System [1, 4]

このPCUの進化の歴史を、歴代のプリウスに使用されているPCUを例にまとめたものをFigure 1.3 に示す。Figure 1.3 から、PCUの進化は、体格の小型化、出力密度の向上、効率の向上(燃費の向上)であったことが読み取れる。最近では、IWM(In-Wheel Motor)のコンセプトに代表されるように、ホイール内にモーターやインバータまで内蔵できる程の小型・高出力密度の技術開発が期待されている[6]。

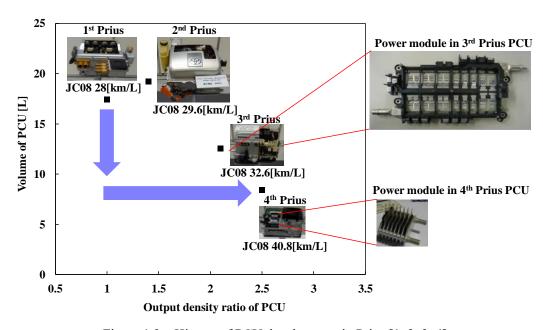


Figure 1.3 History of PCU development in Prius [1, 2, 3, 4]

以上のように、自動車関連メーカー各社は、次世代の HV, EV, FCV の更なる普及のため、より小型・高出力密度、高効率、そして低コストな PCU の開発を進めている。この PCU 内に構成され、大電流のスイッチング機能を果たしているのがパワーモジュールである [5]。 PCU のニーズを実現するため、パワーモジュールも、更なる小型・高出力密度化、高効率化、低コスト化を求められている [5,7]。

パワーモジュールは主に、1)大電流を流し、止めるを繰り返すスイッチング機能、2)大電流を流す際に発生する熱を放熱する機能、3)電流経路を外部から絶縁する機能、を有している [7]。パワーモジュールには様々な構造が存在するが、主に片面冷却型と両面冷却型の 2 種類に分類される。例えば第 2 世代、第 3 世代の Prius に採用された片面冷却型のパワーモジュールの特徴は、スイッチング素子である Si パワー半導体デバイスの裏面がはんだ材を介して Cu ヒートシンクあるいは Active Metal brazed Copper 基板(以下、AMB 基板)に接合され、片面(素子下側)からのみ冷却される構造となっている(Figure 1.4) [3]。

	2nd Prius	3rd Prius
Package type	Case type	Case type
Bonding technology on device electrode	Wire	Ribbon
Encapsulation	Gel	Gel
Cooling structure	Single side with grease Insulating Solder IGBT/ Diode Substrate Solder Heat Sink (Cooper alloy) Grease Cooling Plate (AI)	Single side with metallic bonding (Direct Cooling Structure) Solder IGBT/ Diode Punched Plate Substrate Cooling Plate (AI)

Figure 1.4 Single-sided cooling power modules in the 2nd and 3rd Prius [3]

また、Figure 1.4 から、第3世代は、第2世代のようにパワーモジュールと AI 冷却器との接続を放熱グリースを介させることなく、パンチングメタル(AI)を介したろう付けによって直接冷却構造(以下、直冷構造)とすることで、同じ片面冷却構造でも冷却効率を向上させていることが読み取れる。第4世代のプリウスには、Figure 1.5 に示すように、両面冷却型のパワーモジュールが採用されている [8,9]。Figure 1.5 に示す通り、パワーカードと呼ばれる両面放熱型のパワーモジュールと絶縁基板 SiN が、積層 AI 冷却器内で放熱グリースを介して挟まれた間接冷却構造となっている。

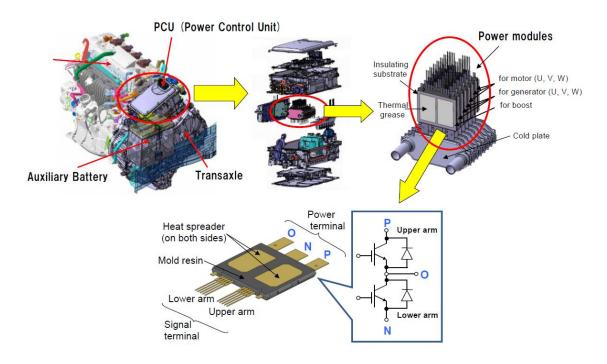


Figure 1.5 Double-sided cooling power module in the 4th Prius [8, 9]

パワーカードの最大の特徴は、Figure 1.6b に示すように、大電流をスイッチングするパワー半導体素子の上下両側に Cu ヒートシンクを配置し、それらがはんだ材によって接合された構造となっていることである [5,7,10,11]。つまり、大電流の電流経路と熱の放熱経路の両方が素子の上下方向にはんだ接合材と Cu ヒートシンクによって形成され、それらをエポ

キシ樹脂で絶縁封止した構造となっている。このような両面放熱型のパワーモジュール構造にすることにより、従来構造では素子の下側からのみの放熱であったのに対し(Figure 1.6a)、素子の両面から放熱できるようになり、モジュール熱抵抗の大幅な低減が可能となる(Figure 1.6b)。そのため、第4世代のPCUの冷却効率は第3世代よりも30%以上向上できている。また、ポッティング樹脂を用いたケースタイプモジュールから、モールド樹脂を用いたトランスファーモールドタイプのモジュール構造にすることで、PCUの体格も約33%小型化できている[8]。このようにPCUの冷却効率向上と小型化を実現するためには、今後もパワーモジュールの更なる低熱抵抗化と小型化が必要となる。

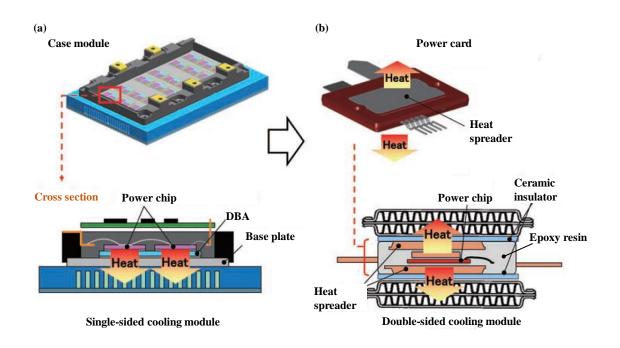


Figure 1.6 Cross section view of double-sided cooling power module [10, 11]

ここで、パワーモジュールの熱設計について述べる。前述の通り、パワーモジュールの主な機能は、1)大電流を流し、止めるを繰り返すスイッチング機能、2)大電流を流す際に発生する熱を放熱する機能、3)電流経路を外部から絶縁する機能、の3つである。大電流のスイッ

チングを行うパワーモジュールの動作には大きな発熱を伴うが、この熱はモジュール構造に起因するモジュール熱抵抗と、冷却器の熱伝達係数といった 2 つのパラメータに依存して外部へ逃がされる [7,11]。つまり、パワーモジュールの最大出力が定義されれば、モジュールの熱抵抗値と冷却器の熱伝達係数によって素子部の最大ジャンクション温度(以下、最大 Tj)が計算できる。現在主流の Si パワーモジュールでは、Si デバイスや接合材、封止材の耐熱温度から許容 Tj は 150 ℃ に設定されている場合が多い。そのため、Si パワーモジュールでは、様々なモジュール動作を想定した際の最大 Tj が設計された許容 Tj を超えないよう、モジュール熱抵抗と冷却器の熱伝達係数を設計している [7,12]。モジュール熱抵抗を低減させるためには、素子サイズを大きくする、モジュールの放熱経路を増やす、放熱経路の部材の熱伝導率を向上させるなどの方法がとられる。また冷却器の熱伝達係数を向上させるためには、伝熱面積が増えるよう冷却器内のフィン形状を改良する方法がとられる [11]。

1.2 SiC パワー半導体デバイス

SiC や GaN のようなワイドバンドギャップ半導体は、Si 半導体よりも優れた諸物性: 1)高い破壊電解強度、2)低いオン抵抗、3)速いスイッチング動作、4)高い動作温度、を有するため、様々な分野でその応用が期待されている(Figure 1.7) [1, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]。

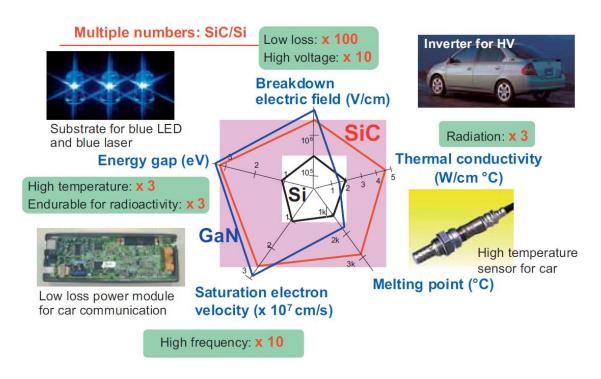


Figure 1.7 Features and applications of SiC semiconductors [1, 13]

自動車業界においても、現在の HV, EV の PCU の更なる性能向上が可能なため、SiC デバイスの車載適用が強く期待されている [13, 20, 21]。例えば、高耐圧の SiC デバイスは、Si デバイスよりも導通時の電気抵抗が低く、更にスイッチング動作時の電力損失も低いため、SiC デバイスを用いたインバータでは、システムの電力損失の低減、すなわち低燃費化が期待できる。実際に、PCU 内のパワーカードのデバイスを Si から SiC に変更すると、実車試験において約5%の低燃費効果を実証できたことがトヨタ自動車から報告されている [22]。さらに、SiC は Si とは違って 200 $^{\circ}$ C 以上の高温動作も可能である [23]。そのようなデバイス

では最大 Tj を高く設計できることから、素子の電流密度を上げることができ、SiC 素子面積の低減、つまりは低コスト化が可能になる。また最大 Tj を高く設計できれば、その分必要な冷却能力に余裕ができるため、専用冷却系を使用しないエンジン冷却系の転用や空冷といった冷却システムの簡素化も期待できる(Figure 1.8) [6, 13]。つまり、インバータシステム全体の小型、軽量化が期待できる。こういった期待値から、SiC パワーモジュールの高耐熱化はこれまでに多くの研究機関で研究されている [24, 25, 26, 27]。

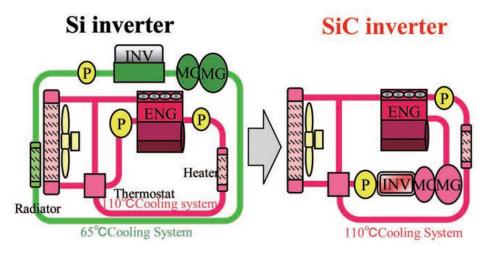


Figure 1.8 Application example of SiC semiconductors to cooling system [13]

1.3 SiC パワーモジュール高耐熱化の課題

SiC パワーモジュールの高耐熱化には前述のようなメリットがある一方、様々な実装課題、信頼性の課題を伴う [28,29]。例えば、最大 Tj = 250 ℃ を想定した場合、30 ℃~250 ℃ のパワーサイクル試験や、-40 ℃~250 ℃ の温度サイクル試験において、モジュール構造内の全ての部材あるいは界面で応力成立できるように、接合材、モールド材、電極材、メタライズの選定、構造設計が必要である [30]。これらの実装部材にクラックや剥離が発生しないようにするためには、その場所に発生する熱応力よりも、その場所の強度が十分に高いことが必要であるが、一般的に、材料の強度は高温になるほど低下する。例えば、はんだ接合材の強度の指標である 0.2 %耐力(材料の降伏点に相当)は、温度が高くなるにつれて低下する (Figure 1.9) [10]。 はんだ接合材の場合は、鉛フリーで 250 ℃ 以上の高い融点を有する材料は限られるため、高融点化すること自体も大きな課題である [31]。

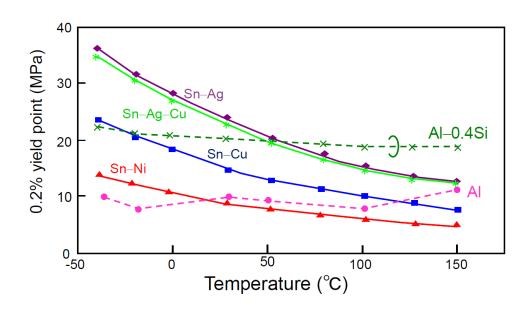


Figure 1.9 Yield point of several solders as a function of temperature [10]

 で顕著に低下する(Figure 1.10) [32]。さらに、高温での材料強度が求められるだけでなく、高温放置中に組織の変化や熱分解等によって材料強度が低下しない高温耐久性といった特性も高耐熱実装材料には求められる。例えば、高耐熱接合材として有望な焼結 Ag 接合材においては、材料やメタライズの選択に依っては、高温放置中に組織が大幅に変化し、強度低下するといった高温耐久性の問題が報告されている(Figure 1.11) [33]。

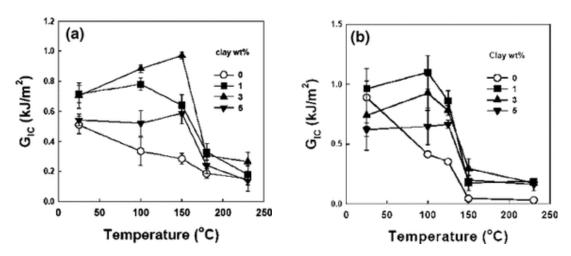


Figure 1.10 Fracture toughness (G_{IC}) of EMC-clay nanocomposites as a function of temperature and content of a layered silicate (C30B); (a) o-cresol novolac type epoxy resin (EOCN-70) and (b) biphenyl type epoxy resin (YX-4000H) [32]

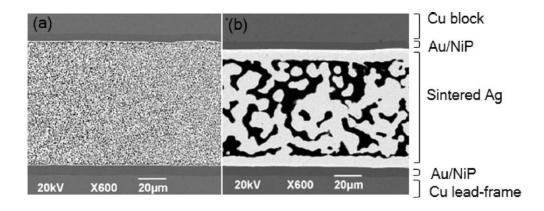


Figure 1.11 Cross-sectional SEM images of pure sintered Ag. (a) As-sintered and (b) after 250 °C, 500h [33]

そして最後に、材料寿命設計の観点で言えば、温度サイクル中に発生する熱ひずみの繰り返しで、材料はサイクル疲労し、最終的に破壊する。はんだ接合材の温度サイクル寿命と熱ひずみの関係を Figure 1.12 [10]に示すが、熱ひずみが大きくなるほどに、温度サイクル寿命が低下することが分かる。この熱ひずみは、温度差分(ΔT)に依存して大きくなるため、 ΔT がより大きくなる高耐熱モジュールパッケージにおいては、温度サイクル寿命の確保はより一層難しくなる [34, 35, 36]。つまり、高温での材料強度と材料耐久性の確保だけでなく、大きな ΔT において材料寿命を確保できるような構造設計も重要な信頼性設計課題となる。

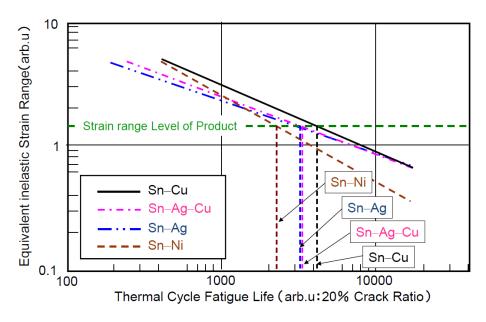


Figure 1.12 Fatigue curve of several solders [10]

最近の論文では、パワーカードの Cu ヒートシンクを AMB 基板に置き換えることで、材料間の線膨張係数差を小さくし、発生する熱ひずみを低減することで、接合部のクラック 進展を緩和させた報告例もある [37, 38, 39]。

以上のように、SiC モジュールを高耐熱化するためには、実装材料自身を高耐熱化すると 同時に、高耐熱材料で実装されたモジュールの接合層、樹脂封止部、接合界面、樹脂密着界 面のすべての場所において構造信頼性を確保することが課題である。

1.4 高耐熱接合技術の課題

1.4.1 高耐熱接合材の候補材

従来からある Pb-5Sn や Pb-10Sn (mass%)といった高温はんだ材は、それぞれ 310 ℃, 305 ℃ といった高い融点を有し、優れたはんだ濡れ性、延性、低い弾性率、優れた構造信頼性などの特徴を持つため、これまで様々な分野で広く使用されてきた [40, 41]。しかしながら、含有する鉛による環境や人体への毒性の影響が懸念され、RoHS 規制によって鉛はんだ材の使用は規制されている [42]。そのため、鉛を含まない代替高温はんだ材の検討が行われている。その候補材としては、1) 導電性接着材、2) Sb 系はんだ材 3) Au 系はんだ材、4)Zn 系はんだ材、5) 液相拡散接合材、6)焼結金属接合材、などが挙げられる(Figure 1.13) [30, 31, 43, 44]。それらの材料の概要について説明する。

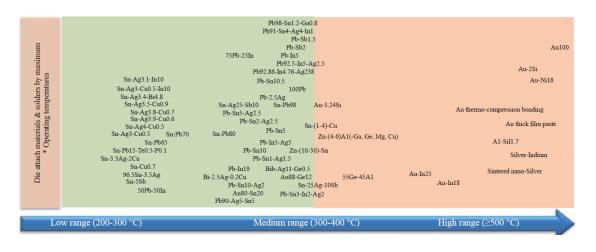


Figure 1.13 Various die attach materials with their operating temperature range [44]

1) 導電性接着材: 一般的には Ag 粒子分散接着剤であることが多く、LED のダイアタッチ向けに使用実績がある。225 ℃ 以上の使用を目指し、有機接着材のガラス転移温度(Tg)を高くする開発が行われている。高温耐久中の有機接着材の熱分解の懸念があること、はんだ材と比べて熱伝導率が低いことが課題である [45]。

- 2) Sb 系はんだ材: Sn-Sb 系はんだ材は、共晶組成を持たない合金系はんだ材で、その融点は Sb 添加量とともに高くなる。Sn-5Sb, Sn-10Sb の融点はそれぞれ約 240 ℃, 250 ℃ 程度であり、鉛フリーはんだ材の中では比較的高い融点を有する。熱伝導率は約 48W/m・Kであり、鉛はんだ材(Pb-5Sn)の 23 W/m・K よりも優れている [46, 47]。モトローラ社で鉛フリー高温はんだ用に開発された Sn-25Ag-10Sb(J-alloy)は、融点が 365 ℃ と高いが、硬く脆い機械特性となっていることが課題である [48, 49]。
- 3) Au 系はんだ材: Au-Sn 系はんだ [50, 51], Au-Ge 系はんだ [52, 53], Au-Si 系はんだ [54], Au-In 系はんだ [55]が該当し、共晶系合金はんだ材である。それらの材料の融点は、Au-20Sn で 280 ℃, Au-12Ge で 356 ℃, Au-3Si で 363 ℃, Au-In で 521 ℃ であり、鉛フリーはんだ材の中では高い融点を有する。熱伝導率もそれぞれ、57.3 W/m・K、44.4 W/m・K、27.2 W/m・K、57.3 W/m・K と鉛はんだ材よりも優れている。高温放置中あるいは温度サイクル中のせん断強度も安定しており、耐酸化性にも優れている [30,52,53]。しかしながら、Au 系はんだ材は Au を多量に含有する高価な材料であり、汎用性に乏しいことが課題である。
- 4) Zn 系はんだ材: 共晶組成が Zn-6Al の Zn-Al 系はんだ材は融点が 382 ℃ と高く, コストも高くない。しかしながら, はんだ濡れ性が悪いことと, 硬くて脆い合金であり壊れやすいといった課題がある [56]。その後の研究で, 濡れ性や脆さは改善されてきているが, 温度サイクルストレスには依然弱く, 強度劣化する課題が残っている [57,58]。また, ほぼ 100%の純 Zn をはんだとして用いる方法も提案されている。純 Zn はんだ接合部は-50~300 ℃ の厳しい温度サイクル試験に耐え得るほどに構造信頼性が高く, 材料コストも安いが, はんだ付けのプロセス温度が 450 ℃ と高い点が課題である [49,59,60,61]。
- 5) 液相拡散(Transient Liquid Phase)接合材(以下, TLP 接合材): TLP 接合の特徴は、中間層となる In(融点:156 °C)や Sn(融点: 232 °C)のような低融点金属が Cu, Au, Ag, Ni のような高融点金属で挟まれた構造をとっている。中間金属層の融点よりも高い温度ではんだリフ

ローすることで、低融点金属が溶け、高融点金属層へ拡散し、金属間化合物を形成する。融点は TLP 接合後に形成された金属組成の融点となり、高融点化が可能となる。TLP 接合は、Cu/Sn 系 [62, 63]、Ag/Sn 系 [64]、Ni/Sn 系 [65]、Cu/In 系 [66, 67]、Au/In 系 [68]といった様々な系で研究開発がなされているが、特にコスト、信頼性の観点で期待されているのが Cu/Sn 系である [69]。最近では、Cu/Sn パウダーによる TLP 焼結工程も提案されている [70,71,72]。これらの TLP 接合の課題は、TLP 工程で形成される脆い金属間化合物の存在である。最終的に形成された金属間化合物の機械特性を反映したモジュール構造設計、また低融点層が残留しないような工程開発が必要である。

6) 焼結金属接合材: 金属ナノ粒子の焼結接合は, Ag あるいは Cu といった金属をナノスケ ールまで微粒化することで反応性を高め、金属材料全体を融解させることなく、低温で 焼結させ, 本来の金属のもつ高融点の接合層を形成させる方法である。一般的には, ナ ノ粒子の焼結接合材は300℃以下の温度で焼結接合でき、その後、融点が900℃以上と なるため、高耐熱接合材として期待されている [73]。 これらの焼結金属接合層は、従来 のはんだ材に比べて電気伝導率, 熱伝導率が約5倍優れているため, パワーモジュール を大幅に低熱抵抗化できる接合材である [74]。これまでに多くの材料メーカー,研究機 関で研究開発されており、構造信頼性の課題に対しても様々な選択肢がある [75,76]。 焼結 Ag 接合材に関しては, 既に多くの材料メーカーから市販されており, 具体的な量 産プロセスも提案され,装置メーカーによる設備開発も進んでいる [77,78]。そのため, 焼結 Ag 接合材は車載用インバータに既に搭載されている実績もある [79]。また, 焼結 Ag 接合材は大気下で焼結接合できるという工程面でのメリットも有している [80, 81]。 焼結 Ag 接合材の課題は、コストであるが、最近では、より低コスト化が可能な Ag マイ クロ粒子の焼結接合材も研究開発されている [82, 83, 84]。焼結 Cu 接合材は, 原料の金 属材料のコストが Ag よりも約 100 倍安いことから, 更なる低コスト化が期待できる材 料である [85, 86, 87]。焼結 Cu 接合材の課題は, Cu 粒子が非常に酸化され易いため, 焼 結反応不活性とならないように制御することである。例えば、焼結工程の雰囲気や焼結 Cu ペーストの溶媒を還元性にすることで、焼結接合性を確保している研究報告例が多い [88,89,90,91,92]。

以上のように、高耐熱接合材の候補材に関しては様々な選択肢があり、各材料において、現在も研究開発が進められてる。本研究においては、最も多くの材料サプライヤーで研究開発、あるいは市販されており、材料としての選択肢が広い点と、既に車載インバータにも使用され始めている信頼性の実績面を考慮し、焼結 Ag 接合材を研究対象とした(Table 1.1) [75, 77]。

Table 1.1 Commercial entities from the semiconductor industry involved in the use of sintered Ag technology for die-attach or substrate-attach materials [75]

Sintered Ag paste suppliers	Equipment suppliers	Semiconductor companies	End users
1. Alent "Alpha" ⁵⁰ 2. Applied Nanoparticle Laboratory Inc. ¹⁰⁷ 3. Dowa Electronics ¹⁰⁸ 4. Henkel ¹⁰⁹ 5. Heraeus ^{92,110-112} 6. Namics ¹¹³ 7. NBE Technologies ^{112,114} 8. Nihon Handa ⁹² 9. Nihon Superior ¹¹⁵ 10. Senju Metal ¹¹⁶	Die-attach 1. Datacon (BESI) ⁵⁰ 2. Finetech Electronic ^{17,24} Press 1. Boschman Technologies ¹²³ 2. Fico ¹²⁴ 3. Locatelli ¹²⁵ 4. Schmidt Technology ⁷³ 5. TOX Pressotechnik ¹²⁶	1. Danfoss Silicon ⁶² 2. Hitachi ¹¹⁷ 3. Infineon Technologies ⁵⁶ (previously known as Siemens AG) 4. Luminus Devices ⁷ 5. ON Semiconductor ¹¹⁸ 6. Semikron Elektronik ⁵⁷ 7. Shindengen Electric Manufacturing ¹⁰⁷	1. Ford Motor ¹¹⁹ 2. Magneti Marelli ¹²⁰ 3. Nissan Motor ¹²¹ 4. Robert Bosch ^{63,122}

1.4.2 燒結 Ag 接合材

焼結 Ag 接合材は 1987 年頃から研究され始め、その歴史は古い。焼結 Ag 接合材には、保管時の凝集や反応を防ぐために、一般的に有機物からなる表面保護膜で被覆された Ag 粒子 (Figure 1.14a) [93]を溶媒中に分散させたペースト状のもの、あるいは乾燥させてドライフィルム状にしたものがある。これらの焼結 Ag 接合材は、加熱、さらには加圧によって表面保護膜が破れ、粒子同士が接触し、焼結することで接合体となる(Figure 1.14b,e) [94]。一般的には、焼結工程での加圧の有無によって、加圧タイプと無加圧タイプの 2 種類に分類される。さらに、焼結 Ag 材料の Ag 粒子のサイズによって、ナノ Ag、マイクロ Ag タイプに分類される [75、76、77]。それぞれのタイプによって焼結条件や、焼結後の接合部の接合信頼性が異なるため、素子サイズ、モジュール構造、工程適用性、必要な信頼性のレベルに応じて、最適な材料を選定する必要がある。一般的に焼結 Ag 接合に推奨されるメタライズは、Ag や Au といった貴金属であるが、高温下での接合信頼性の観点では Ag メタライズが最も優れている [81、95、96、97]。

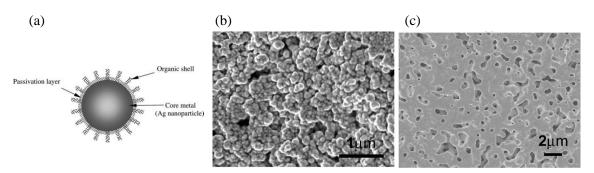
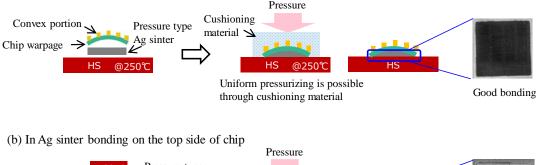


Figure 1.14 (a) Schematic view of Ag nanoparticle, (b) SEM image of the nanoscale Ag paste before sintering, (c) SEM image of the sintered nanoscale Ag paste at 280 °C [93, 94]

1.4.3 加圧 Ag 焼結材の特徴と課題

加圧 Ag 焼結材は、焼結時に加圧工程を伴う材料である。 焼結温度は 180~300℃, 加圧は 1~20 MPa であることが一般的である [73, 75, 76, 77]。加圧焼結条件にも依るが、無加圧タ イプよりも焼結に必要な時間が短く、生産性に優れる特徴を有する [78,98]。また、加圧に よって Ag 粒子間の接点を増やし, 空孔径を小さくすることができるため, 接合強度や接合 層の高温安定性は無加圧 Ag 焼結材よりも優れている [98,99,100,101]。例えば、加圧 Ag 焼 結接合であれば,Au メタライズに対しても Ag 接合層の高温信頼性を確保できる報告例もあ る [81,102]。そのような優れた特徴をもつ一方, 実際のダイアタッチ工程においては, 反り や段差がある部材に対して,どのように均一な加圧を実現するかという課題が生じる。この 課題に対し, 素子下部のみ加圧 Ag 焼結接合を適用するのであれば, 緩衝材の適用や専用装 置開発により素子下部の接合領域に均一な加圧を行い、素子のクラックや接合不良を伴わ ず,素子下部を加圧 Ag 焼結接合することは可能である(Figure 1.15a)。そのため、片面放熱 モジュールの素子下接合部には, 既にこの加圧タイプの焼結 Ag 接合材が使用されている実 績もある [79,101,103]。しかしながら、加圧タイプの焼結 Ag 接合材には適用が難しい接合 部位やモジュール構造も存在する。例えば, 素子上(表面)部と Cu ブロックあるいはヒート シンクを加圧 Ag 焼結接合したい場合, 緩衝材を適用することができないため, 素子表面上 の段差や反りに応じた圧力差が生じ、 局所的に圧力が高い箇所では素子のクラックが発生 し, 圧力が足りない箇所では接合不良が発生し得る(Figure 1.15b)。このため, 先行文献では, 素子表面上の段差部への局所的な加圧を回避するため, スリットの入った Cu ブロックを用 いて素子上部の加圧 Ag 焼結接合を行った報告例もある [104]。また, 素子の反りを低減す るためには、素子の厚みを厚くする、あるいは素子のサイズを小さくするといった素子の 寸法や形状の最適化まで必要になる。

(a) In Ag sinter bonding on the under side of chip



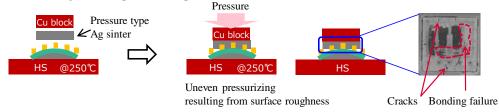


Figure 1.15 Technical issue of pressure-sintering process on the top side of the chip

さらに、モジュール構造が両面放熱構造である場合、素子は上下2つのヒートシンクと加圧 Ag 焼結接合されることになる。この場合、例えば2つ以上の素子が配置されるパッケージにおいては、それぞれの素子の高さは厳密には異なっている。各素子の下部(裏面)とヒートシンク、あるいは素子上部(表面)と Cu ブロックを接合する際は、独立ピストン制御型の加圧装置を用いれば、所定の加圧をそれぞれの素子部にかけることは可能である(Fig. 1.16a)。しかしながら、2つ以上の素子と、もう片側の2ndヒートシンクを加圧接合する場合は、Fig. 1.16bに示すように、どちらかの素子に圧力が集中し、部材姿勢や接合状態の不具合、素子クラックのような問題が発生し得る。このように、加圧 Ag 焼結材は、接合層の信頼性には優れているが、全ての接合部位やモジュール構造に適用できるわけではない。この場合、例えば、Fig. 1.16cに示すような方法で無加圧 Ag 焼結材を適用すれば、各部材の高さ寸法公差を吸収させながら焼結 Ag 接合させることができる [75、77]。

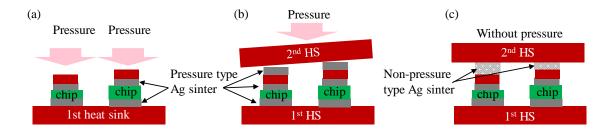


Figure 1.16 Various case in Ag bonding process

1.4.4 無加圧 Ag 焼結材の特徴と課題

モジュール構造への適用性やそのための高度な加圧工程開発が課題となる加圧 Ag 焼結 材に対し, 無加圧 Ag 焼結材は, 加圧の必要がなく温度のみで焼結接合が可能なため, 様々 なモジュール構造に適用できるメリットを有する [75,77]。しかし,一般的に接合信頼性に 優れる加圧 Ag 焼結材に対し, 無加圧 Ag 焼結材は, 焼結 Ag 材とメタライズの選択次第で接 合信頼性の問題が起き易い [97]。例えば、焼結 Ag 接合材に推奨されるメタライズは貴金属 である Ag あるいは Au であり, Ni/Pd/Ag めっきや Ni/Au フラッシュめっきに対する接合信 頼性の研究が多く報告されているが、Ni/Au フラッシュめっきされた基板に無加圧 Ag 焼結 接合した場合, 焼結接合層の組織が 250 ℃ といった高温下で変化しやすく, 接合強度が大 幅に低下することが報告されている [95,105,106]。一方,Ag めっきされた基板に無加圧 Ag 焼結接合した場合の接合信頼性は比較的安定しているため、 Ag めっきは焼結 Ag 材向けの メタライゼーションとして最も推奨されている [95,97,107]。しかしながら前節でも述べた 通り、高耐熱実装されたモジュールは接合信頼性だけでなく樹脂密着性も同時に確保しな ければならない。その観点で、数 μm の厚みがある Ag めっきは、貴金属による性質から封 止樹脂との密着強度の確保が困難である [108, 109, 110]。逆に, 無加圧 Ag 焼結材との接合 信頼性に課題がある Ni/Au フラッシュめっきの場合は, 下地の Ni が樹脂と作用して密着強 度を発現できるため、樹脂密着性の確保に関しては有望である [108, 109, 110, 111, 112, 113]。 つまり, 様々なモジュール構造に適用可能な無加圧 Ag 焼結材を適用した高耐熱 SiC モジュ ールを想定すると、一般に推奨される貴金属のメタライズでは、 焼結 Ag 材との接合性信頼 性と封止樹脂との密着性を同時に確保することが難しいという問題が生じる。そのため本 研究では, Figure 1.17 に示すように, 無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性と高耐熱封止樹脂と の密着性を同時に確保するためのメタライズ技術を研究対象とした。

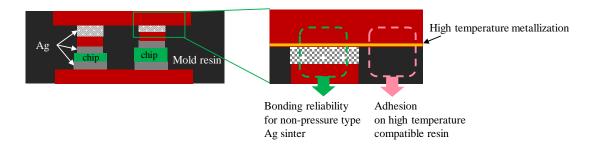


Figure 1.17 Metallization requirement for high temperature power module

1.5 高耐熱封止樹脂の課題

1.5.1 封止樹脂の概要と課題

樹脂封止には、パワーモジュールの体格や構造によって大きく2つに分類される。1つ目 は, ケースタイプであり, セラミック製ベース基板を PPA(ポリフタルアミド)樹脂や PPS(ポ リフェニレンスルファイド)樹脂でインサート成形して作製した筐体内に、デバイス実装後、 液状封止材を注入して熱硬化させることでパッケージ化するタイプである。このタイプの 液状封止材には、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。 大型のモジュールはケ ースタイプであることが多い。2 つ目はモールドタイプであり、 リードフレームや AMB 基 板上にデバイス実装後、モールド金型に搭載し、トランスファー成型機を用いて封止樹脂 を充填,成型し,パッケージ化するタイプである。このタイプは成型時間が短く生産性が高 い特徴があり、小型モジュールの主流はトランスファーモールドである。 そのため、 本研究 ではトランスファーモールド用の樹脂封止材(以下, モールド樹脂)を研究に使用する。モー ルド樹脂の主な役割としては、外部からの衝撃や腐食等からの保護、絶縁、モジュール内部 の応力成立のための構造体としての役割が挙げられる [114,115]。Si デバイスが搭載されて いる従来のパワーモジュールの最大動作温度は 150 ℃ である場合が多いため、一般的なパ ワーモジュール用のモールド樹脂も 150 ℃ 耐熱仕様となっている。具体的には,150 ℃ 以下 において, 材料強度, 密着強度, 絶縁破壊電圧, 体積抵抗値, その他機械物性等を確保でき る材料設計となっている [116]。その材料組成はエポキシ樹脂がベースであることが多い。 150 ℃ 耐熱のエポキシ系モールド樹脂が前述の諸物性を確保する上では、ガラス転移温度 (以下,Tg)という指標が非常に重要となる。Tg 以下ではエポキシ樹脂の諸物性はガラス状態 の挙動を示すが、Tg以上となるとガラス転移し、ゴム状態となるため前述の諸物性は劇的に 変化する [117,118]。これはエポキシ樹脂マトリックス内で熱運動している分子運動のスケ ールが変化することに起因する [118]。例えば、トランスファーモールド材の構造設計パラ メータとして重要な線膨張係数(以下, CTE)は、ガラス状態では大凡 10~16 ppm の範囲でフ

ィラー量により調整されているが、Tg以上のゴム状態になると 50 ppm 以上の大きな CTE 値となり、封止した相手部材にかかる熱応力は大きく変化してしまう。体積抵抗率も同様の理由で Tg を超えると大きく低下する。よって、150 $^{\circ}$ C 耐熱仕様のエポキシ系モールド樹脂の Tg は 150 $^{\circ}$ C 以上に設計されていることが多く、ガラス状態の温度域で諸物性を保証している場合が多い。そのため、例えば 250 $^{\circ}$ C 耐熱仕様のモールド樹脂が要求される場合、250 $^{\circ}$ C まではガラス状態である材料、すなわち高 Tg 材料が必要となる。また、高耐熱モールド材には、Tg 以外に、高い熱分解温度を有する必要がある。熱分解温度が低い骨格を有する樹脂の場合、たとえ高密度な架橋構造で高 Tg を発現出来ていても、高温耐久時に熱分解し、架橋構造の骨格が切断され始めると、所望の物性を維持できないためである [117、119、120]。よって、高耐熱モールド樹脂には、高 Tg で、且つ高い熱分解温度を有する樹脂が必要となる。

1.5.2 エポキシ系樹脂の改良

トランスファーモールド樹脂に使用されているエポキシ系樹脂(以下, EP)のほとんどは 200 °C 以下の Tg であるため、一般的に高耐熱モールド樹脂には適さない [116]。エポキシ 樹脂の更なる高 Tg 化は、エポキシ樹脂マトリックスの架橋密度や鎖の剛直性を上げることで原理的には可能である [117, 121]。ただし、架橋密度を高める多官能基系の材料組成はエポキシ樹脂の溶融粘度悪化につながることが多く、高 Tg 化には限界がある [117, 121]。一方で、ナフタレンやアントラセンといった芳香環を有し、剛直な鎖骨格を主鎖にもたせたエポキシ樹脂は、260 °C 程度まで高 Tg 化できる報告例がある [117]。しかしながら、エポキシ樹脂骨格中のフェニレンエーテル部分やのメチレン部分は熱分解されやすい部位として報告されており、高温信頼性の観点ではやはり懸念が残る [117, 119, 120]。

1.5.3 シアネートエステル系樹脂, ビスマレイミド系樹脂

シアネートエステル樹脂(以下, CE)は、加熱により 3 量化してトリアジン環架橋構造を形成し、耐熱性の高い硬化物が得られる。CE 系樹脂は、CE/エポキシ系 [122, 123, 124]、CE/ベンゾオキサジン系 [125, 126]、CE/ビスマレイミド系 [127]と様々な系で研究され、高 Tg な樹脂が開発されている。しかしながら、この樹脂は、水存在下で加水分解して二酸化炭素を発生しやすい弱点を有しており、硬化物中にボイドが出来やすいという問題がある。

マレイミド基をイミドオリゴマーの両末端に有するビスマレイミド(以下, BMI)は、ジアミンと、あるいはマレイミドだけでも重合反応し、200 ℃以上の高 Tg で耐酸化性が有り、熱分解温度も高い架橋構造を形成することができる [128,129,130,131,132]。そのため様々な研究機関、材料メーカーでも開発されており、高耐熱モールド樹脂として期待値が高い。よって本研究では、高 Tg 封止樹脂として現時点で信頼性の懸念が最も少ない BMI 系の高 Tg モールド材を研究に使用する。

1.6 高耐熱プライマー材

モールド樹脂とメタル基板との密着強度を向上させる方法として、プライマーが一般的に用いられる [133]。高耐熱のプライマー材としてはポリイミド(PI)が有望である。PI は有機物としては最高の耐熱性を有するポリマーといわれており、液体へリウムの極低温から300°C を超える高温まで広い温度範囲で物性変化が少なく、航空宇宙分野での高耐熱接着剤として、あるいは IC や LSI、超 LSI の層間絶縁膜として広く使用されている [134, 135, 136]。PI は、その前駆体であるポリアミック酸(PMDA-ODA)を加熱して縮合重合させることで高 Tg なポリマーを形成する。PI の接着対象となる金属は、主として配線に用いられる Cu や Al(Al-Si 合金) [137]、さらには Cr, Ni, Ti, Au, Ag などが挙げられる [110, 111, 112, 113]。例えば、IBM の Chou らにより PI の PMDA の C=O は Cr や Ni とは反応するが、Ag とは反応しないことが報告されている [108, 109]。PI と金属の接着には主に 2 つの方法が用いられる。1 つは、硬化した PI 樹脂表面に金属を真空蒸着する方法、もう1 つはポリアミック酸溶液(溶媒は NMP)を用い、金属表面にスピンコートし、不活性雰囲気下、あるいは大気下で加熱硬化する方法である。本研究では、メタル基板との密着強化のための高耐熱プライマーとして、確かな実績があるポリアミック酸を研究に使用する。

1.7 研究目的

CO₂排出量を低減したいという社会ニーズに応えるため、HV, EV, FCV などの環境対応車 の開発と普及が必要である。その環境対応車において電力変換の役割を果たしている PCU の性能をさらに進化させるためには、PCUの基幹部品であるパワーモジュールに SiC デバイ スを適用して高効率化を実現し、さらにモジュールを高耐熱化することによって PCU の更 なる小型・低コスト化を実現することが必要である。SiC パワーモジュールの高耐熱化には、 実装材料自身の高耐熱化に加え、高耐熱材料で実装されたモジュール内の全ての部材、界 面においてクラックや剥離がない構造信頼性設計が求められる。実装材料の高耐熱化の観 点では, 高耐熱接合材は, 諸物性に優れ, 車載実績も出始めている焼結 Ag 接合材が最も有 望である。特に, 無加圧タイプの焼結 Ag 接合材は, 様々なモジュール構造の接合部位に制 約なく適用可能なため将来性が高い。高耐熱封止材は, Tg, 熱分解温度, 機械物性, 絶縁性, 密着性の点で優れるイミド系のプライマー, モールド樹脂が有望である。本研究では, まず 高耐熱実装材料として期待値の高い, 無加圧 Ag 焼結材とイミド系樹脂のモジュール適用を 研究の前提とした。これらの高耐熱材料で実装されたモジュールの信頼性を確保するため には、モジュール構成部材のメタライズは無加圧 Ag 焼結材との接合性やイミド系樹脂との 密着性を両立できるものでなければならない。一般的に焼結 Ag 接合には, Ni/Pd/Ag めっき や Ni/Au フラッシュめっきのような貴金属めっきが推奨されているが, 接合信頼性の観点 では Ag めっきが優れており, Au めっきは高温安定性の問題がある。一方で, 樹脂密着の観 点では、完全に貴金属のみが露出している Ni/Pd/Ag めっきは樹脂密着を確保できないが、 Ni/Au フラッシュめっきの場合は下地の Ni との相互作用で樹脂密着を確保できる。つまり、 一般的に知られている貴金属のメタライズでは, 無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性とイミド 系樹脂との密着性を同時に確保することは難しい。

そのため本論文では、無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性とイミド系封止樹脂との密着性の 両立を期待できるメタライズ技術を研究対象とした。本論文ではまず、メタライズ技術とし て汎用性に優れる無電解めっき技術に着目し、無加圧 Ag 焼結材との接合と封止樹脂との密着を両立できるめっき技術を提案し、そのメカニズムを明らかにする。次に、提案するめっき技術を高耐熱モジュールへ適用することを想定し、モジュール製造工程上の適用課題を明らかにする。そして、その適用課題を解決するためのめっき組成の改良を行い、解決方針を明らかにする。

本論文の構成は、下記の通りである。

第1章では、SiC パワーモジュール高耐熱化のニーズと実装面での課題を説明した。無加 圧 Ag 焼結材やイミド系封止樹脂のような有望な高耐熱実装材料との接合性や密着性を同 時に確保できるような高耐熱メタライズ技術が必要である。

第2章では、無電解めっき法に着目し、無加圧 Ag 焼結材との接合と封止樹脂との密着を両立できるメタライズを系統的に調査する。その結果、Ag 焼結材との接合信頼性と樹脂との密着性を同時に発現した Co-W-P めっきの Ag 焼結接合メカニズム、イミド系樹脂との密着メカニズムを明らかにする。

第3章では、Co-W-Pめっきを適用したモジュールの製造工程上の懸念事項である、Agダイアタッチ工程における大気下での高温アニール処理が、その後のCo-W-Pめっきとイミド系樹脂との密着性に与える影響を、アニール条件に水準を設けて明らかにする。

第5章では、開発した酸化耐性のある Co-W-P めっきが、Ag 焼結接合材との接合性や高温信頼性に影響を与えていないかを調査する。

第6章では、各章で得られた知見を総括し、結論を述べる。

第2章 焼結 Ag 接合と封止樹脂密着を両立する Co-W-P めっき技術

Co-W-P metallization technology for both bonding to Ag sinter joining and encapsulation resin

2.1 はじめに

パワーモジュールは素子、接合材、Cu ブロック、Cu ヒートシンク、あるいは AMB 基板などで構成され、その内部には無機金属との接合面、有機樹脂との密着面が様々に存在する。例えば、半導体素子は表面も裏面も接合材との無機金属接合面であるが、Cu ヒートシンクや AMB 基板の表面は、接合材との無機金属接合面でもあり、封止樹脂との有機樹脂密着面でもある。そのため、その表面のメタライズは、接合材との接合信頼性を確保し、且つ、封止樹脂との密着性を確保できるものでなければならない [30]。しかしながら、有望な高耐熱候補材である無加圧 Ag 焼結材やイミド系封止樹脂でモジュール実装を考えたとき、Ag 焼結接合部の信頼性と樹脂封止部の密着性の両立を期待できるメタライズが現状見当たらない。例えば、焼結 Ag 接合材との接合には Ag あるいは Au メタライズが一般に推奨されるが、Au メタライズは高温信頼性という観点で課題を抱えている [95,105,106]。一方で、高温信頼性に優れる Ag メタライズは樹脂との密着性確保に課題がある [108,109,110]。すなわち、一般的に推奨される貴金属メタライズでは、無加圧 Ag 焼結接合部の信頼性と樹脂封止部の密着性を同時に確保することができない。そのため第2章では、無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性と、イミド系樹脂との密着性を両立できるメタライズを新たに見出すことを目的とした。

メタライズ(金属の成膜)の方法は、大きく乾式法と湿式法に分類される。乾式法には、真空蒸着やビーム蒸着、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学気相法などが挙げられる。乾式法の特徴としては、ほとんど全ての金属元素の成膜ができ、微細な構造物への成膜も可能といったメリットの反面、装置コストが高く、成膜速度が遅いため量産性が低い課題がある [138, 139]。一方、湿式法には、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、陽極酸化、塗膜法などが挙げられる。湿式法の特徴としては、析出速度が速く、量産性に優れる、装置コストも安いといったメリットの反面、析出金属が限定され、廃液処理が必要といった側面がある [138]。特に電気めっきは、安価ではあるが電気伝導性素材のみにしか金属めっき

ができないという課題がある。一方、無電解めっきは電気伝導性のない素材に対しても膜厚 均一性に優れた金属めっきが可能といった特徴があり、絶縁体である Si₃N₄ やポリイミドも 存在するような基板上へのめっきなど、機能分野で幅広く応用されている。

一般的な実績では、パワー半導体素子の裏面電極はスパッタ法により金属薄膜が形成されていることが多い [140]。パワー半導体素子の表面電極は Al であることが多いが、Al 電極の上には、はんだ付け性の良い Ni、さらに酸化防止のための Au をめっきすることが多い [140]。半導体素子に対して電気めっきをかけることは避けたいため、半導体素子のめっきには無電解めっきが使用される。一方、めっき方法が問われない Cu ブロックや Cu ヒートシンク等は、安価な電気めっきを使用することが多い。本研究では、直近の課題である Cu ヒートシンクのメタライゼーションだけでなく、半導体素子電極のメタライゼーションまでの応用範囲を見据え、メタライズの方法としては無電解めっき法を選択した。Table 2.1 に示す通り、無電解めっき法で析出可能な金属種は限られている [138]。また無電解めっき法では、Cu、Ni、Co と合金めっきとして共析可能な金属種も限られている。

本章では、無電解めっき可能という観点で、Ni, Au, Ag, Pd, Pt, Co, Co-W の 7 種類の候補金属を選定し、無加圧焼結 Ag 接合材との接合信頼性と、イミド系樹脂との密着性を系統的に調査した。

Table 2.1 Types of metals for electro-less plating [138]

4A	5A	6A	7A		8		1B	2B	3B	4B	5B
									В	C Si	N
									Al	Si	P
Ti	V	Cr	Mn	Fe	\bigcirc	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	(Cu) (Ag) (Au)	Hg	Tl	Pb	Bi

O: Single deposition possible

☐: Co-deposition possible with Ni or Co

2.2 実験手順

2.2.1 サンプル作製

2.2.1.1 メタライズ基板の作製

選定した Ni, Au, Ag, Pd, Pt, Co, Co-W の 7 種類の金属種でめっきされた Cu 基板をそれぞれ準備した。比較として、W 板も準備した。各種メタライズの仕様は、Table 2.2 にまとめた通りである。Cu 基板へのめっき方法としては、全ての水準において、市販のめっき溶液を用い、無電解めっき法で後述の通りの処理を行った。

Table 2.2 Specification of candidate metallization

No.	1	2	3	4	5	6	7	8		
Top layer	Ni-P	Au	Ag	Pd	Pt	Co-P	*Co-W-P	W		
Metallization	Electroless plating									
specification	Ni-P	Ni-P/Au	Ni-P/Pd/Ag	Ni-P/Pd	Ni-P/Pd/Pt	Ni-P/Co-P	Ni-P/Co-W-P	W plate		
Thickness [μm]	5	5/0.025	5/0.1/0.5	5 /0.1	5/0.1/0.1	5/0.1	5/0.1	_		

^{*} W doping ratio is 7 wt%

No 2, 6,7 に関しては、Cu 基板を酸洗後、5 μ m 厚まで無電解 Ni-P めっきを施し、水洗後、直接無電解めっきプロセスで、Au、Co-P、Co-W-P のめっき膜を 0.025 μ m、0.1 μ m、0.1 μ m の厚みで作製した。No 3, 4, 5 に関しては、同厚の無電解 Ni-P めっき後、0.1 μ m の還元 Pd めっきを施してから、Ag、Pt のめっき膜を 0.5 μ m、0.1 μ m の厚みで作製した。最表面の金属種のめっき厚は、Pd、Pt、Co-P、Co-W-P に関しては同厚の 0.1 μ m に揃えた。しかしながら、Ag めっきの膜厚に関しては、先行文献から Ni-P/Pd/Ag=5 μ m/0.1 μ m/0.5 μ m が接合信頼性の観点で優れている報告があるため、Ag 接合信頼性が優れる比較水準として同等の厚みを適用した [97]。また、Au めっきに関しては、一般的に市場で実績のある Ni/Au フラッシュめっきの厚み仕様を適応した。これらのメタライズ基板を用いて、Ag 接合試験片と樹脂密着試験片を作製し、Ag 焼結接合部の信頼性と樹脂の密着性を調査した。

2.2.1.2 Ag接合試験片の作製

はじめに、Ag接合試験片の作製方法を述べる。まず、各々のメタライズ基板上の自然酸化膜を除去する目的で、還元水素雰囲気下 260 $^{\circ}$ で 30 分間アニール処理を行った。その後、市販の焼結 Ag ペースト(MAX102, NIHON HANDA Co., Ltd, Japan)をメタライズ表面上に 4.5mm \Box 、約 150 μ m の厚みでスクリーン印刷を行った。さらに、所定のメタライズを施した Cu ブロックを、塗布した Ag ペースト状にマウントし、大気下 280 $^{\circ}$ C、1 時間、無加圧で焼結接合させて、Ag接合試験片を作製した。焼結後の Ag接合層の厚みはおおよそ 100 μ m 程度となった。作製した Ag接合試験片の外観を Figure 2.1 に、Cu チップのメタライズ水準を Table 2.3 に記した。

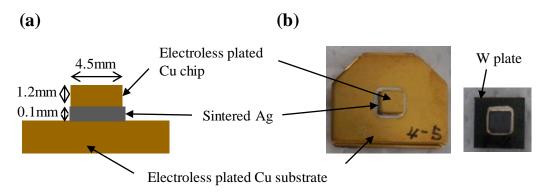


Figure 2.1 Configuration of sinter Ag joints specimen.

(a) diagram. (b) photograph.

Table 2.3 Metallization specification of Cu substrate and Cu chip for Ag jointed specimens

No.		2	3	4	5	6	7	8				
Cu chip	Metallization Specification	Ni-P/Au	Ni-P/Pd/Ag									
	Thickness[µm]	5/0.05	5/0.1/0.5									
Cu substrate	Metallization specification	Ni-P/Au	Ni-P/Pd/Ag	Ni-P/Pd	Ni-P/Pd/Pt	Ni-P/Co-P	Ni-P/Co-W-P	W plate				
	Thickness[µm]	5/0.025	5/0.1/0.5	5 /0.1	5/0.1/0.1	5/0.1	5/0.1	_				

2.2.1.3 樹脂密着試験片の作製

次に、樹脂密着試験片の作製方法を述べる。まず、各々のメタライズ基板上の自然酸化膜を除去する目的で、還元水素雰囲気下、260 ℃で30分間アニールする前処理をAg接合試験片の場合と同様に行った。そして、市販のポリアミック酸溶液をメタライズ表面上に塗布し、大気下100 ℃、1時間の乾燥後、280 ℃、4時間の条件で熱硬化させ、プライマー処理を施した。このポリアミック酸溶液は、前章で述べた通り、メタライズの表面水酸基と化学反応し共有結合を形成するため、金属との密着強度を確保するために有効である[137]。また熱硬化後のポリイミドは有機樹脂の中でも最も高耐熱な材料であるため、200 ℃以上の高温での強度も期待できる[134,135,136]。最後に、このプライマー膜上に200 ℃以上の下gとなるビスマレイミド系のモールド樹脂[128,129,130,131,132]をプリンカップ状にトランスファー成型して、樹脂密着試験片とした(Figure 2.2)。

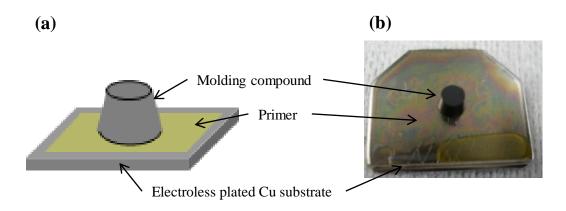


Figure 2.2 Configuration of resin adhesion specimen. (a) diagram. (b) photograph.

2.2.2 評価解析方法

2.2.2.1 Ag 焼結接合性の評価

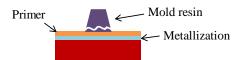
Ag 焼結接合性の評価に関しては、接合強度、接合層の形態から判断した。接合強度は、初期の強度だけでなく、250℃、500 時間処理後の強度を評価した。その理由としては、焼結 Ag 材は高耐熱接合材として期待されているが、メタライズとの組み合わせによっては 250℃ といった高温下で Ag 焼結接合層が形態変化し、強度低下することが知られているためである [95,105,106]。接合強度評価は、オートグラフ(AG-IS-50kN、SHIMADZU CORPORATION、Japan)を用い、室温で 0.1 mm/分間のせん断速度で行った。データは、各水準に対し 5 点以上を取得した。せん断強度の目標値としては、典型的な高温はんだである鉛はんだ(Pb-5Sn)が約 20 MPs で降伏することから、20 MPa とした [31]。接合部の形態観察に関しては、破断サンプルの破面、断面を SEM(JSM-6390、NIHON DENSHI、Japan)で観察した。また Ag 焼結接合メカニズムを考察するために、1 部の水準に対しては接合界面の TEM-EDX (JEM-ARM200F、JEOL)分析も実施した。

2.2.2.2 樹脂密着性の評価

樹脂の密着性の評価に関しては、前述の樹脂密着試験片を用い、各種メタライズ基板に対する樹脂密着強度を 225 °C で評価した。 225 °C で樹脂密着強度を評価する理由は、高温の方が樹脂密着強度の確保が難しいこと、Tj = 250 °C 動作を想定した際の樹脂封止部の最大温度が約 225 °C であることからである。試験は、オートグラフ (AG-IS-50kN、SHIMADZU CORPORATION、Japan)を用いて、225 °C、1 mm/分間のせん断速度で行い、破断面をマイクロスコープ(KH-7700、HiROX、Japan)で観察した。データは、各水準に対し 5 点以上を取得した。メタライズ基板との樹脂密着性の判断は、特に破断面の観察結果と破壊強度から行った。例えば Figure 2.3 に示す通り、メタライズ基板上に樹脂が残り樹脂内で凝集破壊している場合は、メタライズ基板と樹脂間には十分な密着強度があると判断した。この場合、せん断破断は、メタライズ基板と樹脂間には十分な密着強度があると判断した。この場合、せん断破断

強度としては約 15 MPa ~ 25 MPa 程度の破壊強度(モールド樹脂の 225 °C での材料強度に起因)となることが経験的な目安としてわかっている。逆に、メタライズ基板上に樹脂が全く存在しておらず、メタライズ基板と樹脂間で完全に剥離しているような破壊モードの場合は、樹脂密着強度不足と判断した。この場合、せん断強度としては、15 MPa 以下となる。また、1 部の水準に対しては、樹脂密着メカニズムを考察するために、XPS (VG Theta Probe、Thermo Fisher Scientific)を用いて、メタライズ基板最表面に存在する化合物と化学結合状態を分析した。XPS の測定、解析条件は、照射 X 線として単結晶分光 Al K α source を使用し、X線スポット径は 800 × 400 μ m(楕円形)とした。最初に、サーベイスキャンで定性分析を行い、着目元素に対してナロースキャン(状態分析)を行った。測定スペクトルからのバックグラウンドの除去は、Shirley 法によって行った [141]。そして、得られたナロースキャンスペクトルは、Gaussian/Lorentzian 混合関数を用いて波形分離を行った [142]。結合エネルギーの基準化は、C-C、C=H(炭化水素)由来の C_{1s} = 284.6 eV として行った。各ピークの帰属は先行文献と照合して行った。

(a) Cohesion fracture mode in primer or mold resin



⇒ Sufficient resin adhesion on metal substrate

(b) Delamination mode between primer and metal substrate



⇒ Poor resin adhesion on metal substrate

Figure 2.3 Judging point of resin adhesion

2.3 結果と考察

2.3.1 各メタライゼーションに対する Ag 焼結接合性と樹脂密着性の評価結果

2.3.1.1 Ag 焼結接合性の評価結果(初期)

Figure 2.4 に、各メタライゼーション基板に対する Ag 焼結接合部のせん断強度試験結果を示す。Figure 2.4 から、Co-P めっき基板、Co-W-P めっき基板は、焼結 Ag との接合強度が約45MPa 前後と高く、最も焼結 Ag 接合性に優れるといわれる Ag めっき品(約38 MPa)と同等以上の Ag 接合強度を発現することが分かった。Co-P あるいは Co-W-P が焼結 Ag と強く接合するという現象は、これまでに報告例がない。この接合メカニズムに関しては、後の TEM解析の節で議論する。ただし、今回の Ag 接合強度評価において W 板の Ag 焼結接合強度がほとんどなかったことから、高い Ag 焼結接合強度は Co に起因していることが推測できる。他のメタライゼーション基板(Au、Pd、Pt)に関しては、焼結 Ag との接合強度は 10MPa 前後(目標の20 MPa 未達)と低いことが分かった。

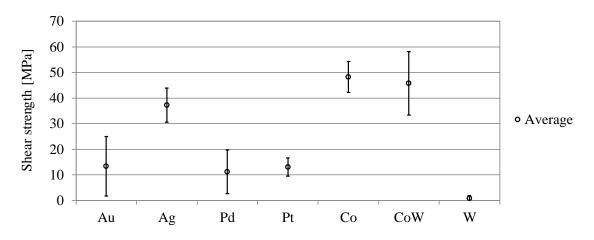


Figure 2.4 Average and standard deviation of initial shear strength of sintered Ag joints on different metallization plate

2.3.1.2 Ag 焼結接合性の評価結果(250°C, 500 時間後)

Figure 2.5 に、大気下 250 °C、500 時間の高温耐久処理後の各メタライゼーション基板上の Ag 焼結接合強度の試験結果を示す。Figure 2.5 から、高温耐久処理後においても、Co-P ある いは Co-W-P めっき基板と焼結 Ag との接合強度はそれぞれ約 30 MPa、34 MPa 程度と高く、高温信頼性に最も優れるといわれる Ag めっき品(約 34 MPa)とほぼ同等のせん断破壊強度 を示していることが分かった。他のメタライゼーション基板(Au、Pd、Pt)の Ag 焼結接合強度 は、高温耐久処理後さらに低くなっていることが確認された。

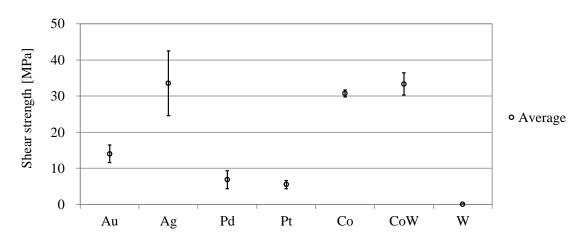


Figure 2.5 Average and standard deviation of shear strength of sintered Ag joints on different metallization plate after 500 h at 250 °C

Co-P あるいは Co-W-P めっき品で Ag 接合強度が高温耐久処理後に Ag めっき品と同等程度まで低下している理由を明らかにするため、せん断破壊試験後の破面の表面 SEM 分析と断面 SEM 分析を行った。まず、Au、Ag、Co-P、Co-W-P めっき品の Ag 接合部破壊後の破面の光学顕微鏡観察と表面 SEM 観察における初期の結果を Figure 2.6a-d に、250°C、500 h 高温耐久処理後の結果を Figure 2.6e-h に示した。 Figure 2.6 から、Au、Ag、Co-P、Co-W-P めっきのいずれの水準品においても、焼結 Ag が粒成長し、空孔が大きくなっていることが分かる。空孔径の大きさは、Ag 焼結接合強度と相関がある場合が知られており、 Figure 2.4-5 における

Ag 接合強度の低下は、この空孔の粗大化に起因するものと推定できる [95, 143, 144, 145]。 また、Figure 2.6f-h から、Ag、Co-P、Co-W-P めっき品の高温耐久後の焼結 Ag のモルフォロジーは非常に似ており、高温耐久処理後の Ag 焼結接合強度が近い値であったことと相関があると考えられる。

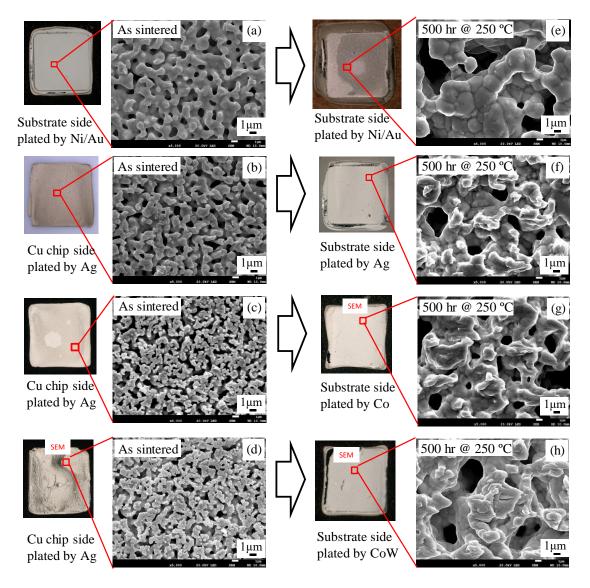


Figure 2.6 SEM image of fracture surface of the sintered Ag joints on different metallization before and after 250 °C exposure for 500 h: a–d as sintered, e–h after 250 °C exposure for 500 h; a, e Aµmetallization specimen, b, f Ag metallization specimen, c, g Co metallization specimen, d, h CoW metallization specimen

Figure 2.7 には, Au, Ag, Co-P, Co-W-P めっき品の Ag 接合部破壊試験後の断面 SEM 像を示す。Figure 2.7a-d は初期品, Figure 2.7e-h は 250 °C, 500 時間の高温耐久処理後のものを示している。

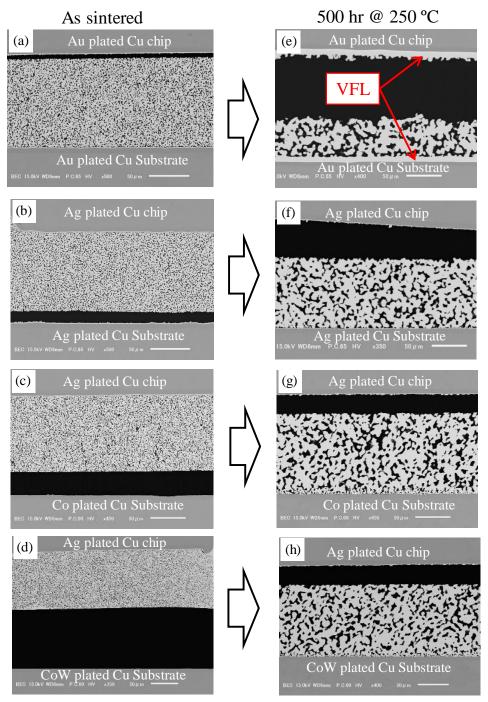


Figure 2.7 Cross-sectional SEM image of sinter Ag jointed specimens after shear test: a–d as sintered, e–h after 250 °C exposure for 500 h; a, e Aμmetallization specimen, b, f Ag metallization specimen, c, g Co metallization specimen, d, h CoW metallization specimen

まず、Au めっき品に関しては、高温耐久前後でボイドのない厚い Ag 層(VFL: void-free layer)の発現を伴う大きな組織変化が起こっていることが確認された。この大きな組織変化が Ag 焼結接合強度の著しい低下に起因ことが報告されており [106, 105, 95, 144, 143, 145], 本実験においても Ni/Au フラッシュめっきの Ag 接合信頼性における課題を再確認した。

Ag めっき品に関しても同様に、Ag の粒成長に伴う空孔径の増大は確認されるものの、Au めっき品の場合と比較するとその大きさは明らかに小さく、これが高温耐久処理後の Ag 焼結接合強度における大きな差につながっていると推測できる。

Co-P あるいは Co-W-P めっき品に関しては、Ag 接合部破壊時の破壊箇所が、初期においては Co-P あるいは Co-W-P めっき基板表面上に近い箇所で破壊しているが、250 °C、500 時間の高温耐久処理後は、Ag めっきされている Cu チップ側での破壊に変化していることが分かった。 250 °C、500 h 高温耐久後は、Ag めっき品においても同様に Ag めっきされた Cu チップ側での破壊が起こっている。

そのため、Figure 2.5 に示す高温耐久処理後の Ag 接合破断強度、さらには Figure 2.6 に示す破断面の Ag の組織形態が Ag めっき、Co-P めっき、Co-W-P めっき品で同等となったのは、Co-P や Co-W-P めっきと焼結 Ag との接合強度が低下したのではなく、破壊箇所が Ag めっきされた Cu チップ側に変化したことに原因があると推測できる。これまでに、高温耐久中に Ag 焼結接合強度が低下する現象は、Ag の粒成長に伴って肥大化した Ag 焼結層内の平均の空孔サイズと相関があるという報告がされている [145,95]。そのため、本実験結果においても同様の議論するため、Figure 2.7 に示す高温耐久後の平均の空孔サイズの定量化を行った。計算方法は、各メタライズ水準の断面 SEM 像を各 3 個ずつ用意し、その断面 SEM 上のチップ側と基板側のそれぞれにおいて 7 μm×300 μmの領域内で行った。平均の空孔径は、前述の領域内にある全空孔面積を空孔数で割り算し、さらに空孔を円状と近似することで、平均の空孔径を算出した。その結果を Figure 2.8 に示す。 Figure 2.8 から、高温耐久後の Au めっき品の平均の空孔サイズは、Ag めっき品の約 2 倍大きいことが分かる。 Au めっきと Ag

めっき品における Ag 焼結接合層の信頼性の差は、このように Ag 焼結構造のマクロ構造(特に空孔径)の差から説明される。このような観点で高温耐久後の Co-P あるいは Co-W-P めっき品の結果をみると、いずれにおいても Ag めっきされた Cu チップ側の平均の空孔径が、Co-P あるいは Co-W-P めっきされた基板側のそれよりも大きく、その大きさが Ag めっき品のそれとほぼ同等であることが分かる。Figure 2.5 に示す高温耐久後の Ag 接合破断強度やFigure 2.6 に示す破断面の Ag の組織形態が Ag, Co-P, Co-W-P めっき品で同等となったのは、Ag めっきされた Cu チップ側の Ag の平均の空孔径が同等程度に成長していたため、同じ箇所でほぼ同じ強度で破壊していたと解釈することができる。すなわち、Co-P あるいは Co-W-P めっき品で Ag 接合強度が高温耐久後に Ag めっき品と同等程度まで低下した理由は、Co-P, Co-W-P めっき側と Ag めっき側で Ag の粒成長に差があり、Ag めっき側でより大きく粒成長していることが原因であったと考えられる。Co-P あるいは Co-W-P めっき側の方が Ag の粒成長が抑制されているという今回の結果は、Co-P あるいは Co-W-P めっきが焼結 Ag 接合材の高温信頼性の確保という観点で優れていることを示している。

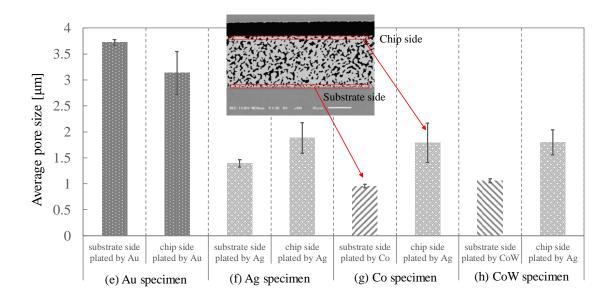


Figure 2.8 Average pore size and standard deviation of sintered Ag joints near the substrate and the chip side per each metallization specimen after 250 °C exposure for 500 h

2.3.1.3 樹脂密着性の評価結果

Figure 2.9 に各メタライゼーション基板に対する 225°C での樹脂密着強度を, Figure 2.10 に その際の破断面の顕微鏡写真を示す。まず, Ni/Au フラッシュめっき品の結果に関しては、高 温においても約 20 MPa の十分に高いせん断破壊強度を示し、その破壊モードも樹脂の凝集 破壊であることが Figure 2.10a から確認できる。 貴金属めっきである Ni/Au フラッシュめっきにおいて, Ni めっき品とほぼ同等の樹脂密着強度が発現する理由としては, Au めっき厚が 25 nm と非常に薄いため, Au フラッシュめっきの下地の Ni がプライマーのポリアミック酸 と作用しているためと推測できる [108, 109, 110, 111, 112, 113]。 その証拠に、0.5 μm の厚い Au めっきを用いた対照実験では、15 MPa 以下のせん断破壊強度であり、その破壊モードも Figure 2.10b に示す通り、メタライズ基板とプライマー樹脂間での界面剥離モードへと変化した。また、同様の理由で Ag めっき基板の樹脂密着強度は約 10MPa 程度と低く、その破壊モードはプライマー樹脂との界面剥離モードであった。すなわち、貴金属ではプライマー樹脂と化学反応できないため、高温密着強度の確保に課題があることが本実験においても明らかになった。

一方で、Co-P、Co-W-P めっき基板は Ni めっき品や Ni/Au フラッシュめっき品と同様に約 20 MPa の高いせん断破壊強度を発現しており、破壊モードがプライマー樹脂あるいはモールド樹脂の凝集破壊(Figure 2.10d, e)となっていることから、メタライズ基板とプライマ樹脂間で十分な密着強度が確保されていることが分かった。Co-P めっき品と Co-W-P めっき品における W 有無による樹脂密着性への影響に関しては、第 4 章で詳細に議論する。

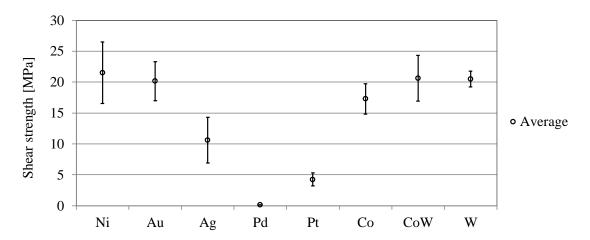


Figure 2.9 Average and standard deviation of shear strength of molded resin on different metallization substrates at 225°C

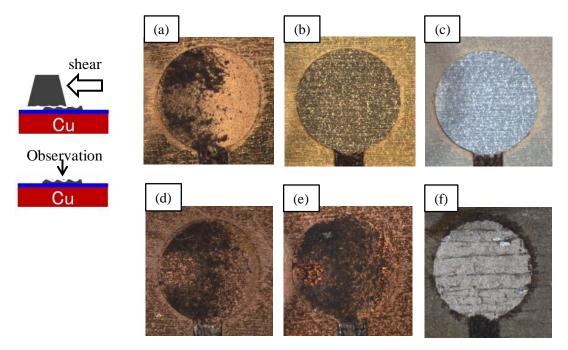


Figure 2.10 Fracture surface observation of resin adhesion specimens: a Ni/Au-flash (0.025 μ m) metallization substrate, b Ni/thick Au (0.5 μ m) metallization substrate, c Ag metallization substrate, d Co metallization substrate, e CoW metallization substrate, f W plate

以上から、Ag 焼結接合性と樹脂密着性のメタライズ依存性をみると、Co-P あるいは Co-W-P めっきのみが高温信頼性も踏まえた Ag 焼結接合性と高温での樹脂密着性を確保していることが分かった。 Ag めっきは、焼結 Ag との接合信頼性に関しては優れていることが本実

験においても確認できたが、やはり樹脂との密着性が貴金属ゆえに低いことが明らかになった。一方で、Ni/Au フラッシュめっきは、下地の Ni の作用で樹脂との密着性は確保できるものの、先行文献でも報告されているように焼結 Ag との接合信頼性に課題があることが明らかになった。次節では、焼結 Ag との接合信頼性と樹脂との密着性の両立が期待できる、Co-P めっきと Co-W-P めっきに関して、その Ag 焼結接合メカニズム、樹脂密着メカニズムを考察する。

2.3.2 Ag/Co-W-P 接合界面の TEM 断面分析

Co-P あるいは Co-W-P めっきが Ag 焼結材と接合する現象は、これまでに報告例がない。本実験で見出した接合現象のメカニズムを考察するために、Co-W-P めっき基板に Ag 焼結接合させた試験片の接合界面の TEM 観察(Figure 2.11)と TEM-EDX マッピング分析(Figure 2.12)を行った。Figure 2.11c の断面 TEM 像から、Co-W-P めっき層と焼結 Ag が直接金属接合していることが明らかになった。Figure 2.12 の TEM-EDX マッピング像からも、金属 Co と焼結 Ag が判別できる金属間化合物の形成もなく、直接金属接合していることが確認できる。また Co-W-P めっき層内にドープされていた W は、焼結 Ag との接合後、Ag 焼結構造内に拡散していることも明らかになった。

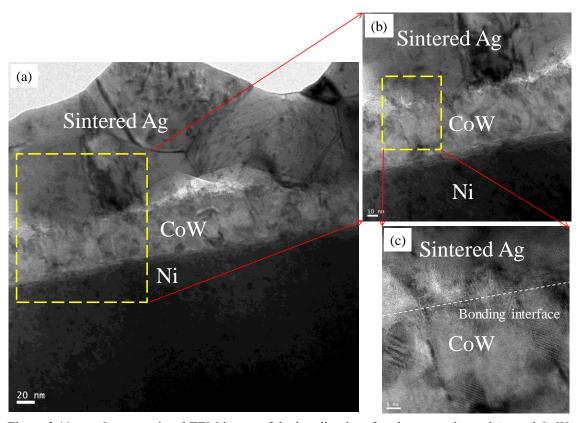


Figure 2.11 Cross-sectional TEM image of the bonding interface between sintered Ag and CoW metallization layer: a bonding interface between sintered Ag layer and CoW metallization layer, b magnified views of the interface, c further magnified view of the interface

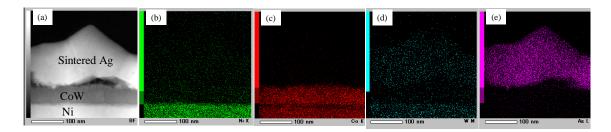


Figure 2.12 EDX mapping of the bonding interface between sintered Ag and CoW metallization layer: a STEM image, b Ni element mapping superimposed on Fig. 11a, c Co element mapping superimposed on Fig. 11a, d W element mapping superimposed on Fig. 11a, e Ag element mapping superimposed on Fig. 11a

Co-W-P めっき膜内から Ag 焼結層内へ W が拡散する現象は、高温耐久中の Ag 焼結組織の粒成長を抑制するという点において非常に興味深い。なぜならば、最近の報告では、W 化合物を極微量添加した Ag 焼結材は、250°C 高温耐久中において、その Ag 焼結組織がほとんど粒成長しないことが報告されているからである [33]。しかしながら、Figure 2.6-7 から分かるように、本実験においては Co-P めっきと Co-W-P めっきの Ag 接合信頼性において W 有無による明確な差は確認できなかった。今回の実験系では W 含有量が少なかった可能性もあり、今後 W 含有量にも着目して Ag 焼結接合性を調査する必要がある。

以上から、Co-W-P と焼結 Ag との接合メカニズムは、Co と Ag の金属接合であることが明らかになった。

2.3.3 Co-W-P めっき最表面の化学状態分析

Co-P あるいは Co-W-P めっきとポリイミド樹脂との密着メカニズムを調査するため、Co-P めっき基板、Co-W-P めっき基板、W 板の最表面(6~7 nm)の XPS 分析を行った。サーベイスキャンによって検出された元素は、Co-W-P めっき基板では C, O, P, Co, W, Co-P めっき基板では、C, O, P, Co, W 板では C, O, W であった。Ni や Cu 元素はいずれのメタライズ基板においても検出下限(0.1 atomic%)以下であった。このことは、Co-P あるいは Co-W-P めっき基板の Ag 焼結接合性や樹脂密着性の発現は、下地金属の Ni や Cu の影響ではなく、Co-P や Co-W-P に特徴的に起因するものであることを意味している。Figure 2.13 に各メタライズ基板のナロースキャンスペクトルとピーク分離結果を示す。

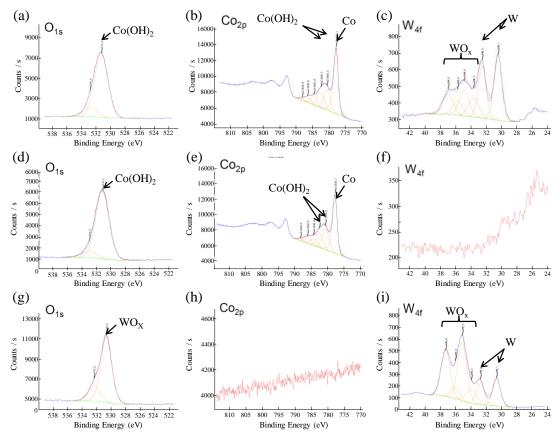


Figure 2.13 Narrow scan XPS spectra of different metallization substrate, a–c top surface of CoW metallization, d–f top surface of Co metallization, g–i top surface of W plate; a, d, g O_{1s} spectra, b, e, h Co_{2p} spectra, c, f, i W_{4f} spectra

まず, Figure 2.13a, d から, Co-P めっきと Co-W-P めっき最表面の O_{1s} スペクトルは 531.2 eV の位置にピークがあり、これは先行文献から Co(OH)2 に帰属される [146]。また Figure 2.13b, e から, Co-P と Co-W-P めっき最表面の Co_{2p} スペクトルはそれぞれ 777.8 eV, 780.4 eV, 782.2 eV にピークをもっていることが分かる。先行文献から, 最初の 777.8 eV のピークは 金属 Co であり、残りの 2 つのピークは 2 価の Co、例えば Co(OH)2 あるいは CoO に帰属さ れることが分かっている [147]。今回の場合は、 O_{ls} スペクトルの結果も併せて考えると、 Co(OH)₂ に帰属される。 つまり, Co-P と Co-W-P めっき最表面は, 焼結 Ag との金属結合に必 要な金属 Co と, ポリアミック酸との化学反応に作用するメタル水酸化物 Co(OH)2 が同時に めっき表面上に存在していることが分かった。これが,Co-P めっきにおいても Co-W-P めっ きにおいても焼結 Ag と接合し、且つポリイミド樹脂とも十分な密着性を発現したメカニズ ムと推定できる。Co-P めっきと Co-W-P めっき最表面の XPS スペクトルはほぼ同じ Ois, Co2P スペクトルとなっており、唯一の違いは W_{4f} スペクトルである。Co-W-P めっきのみが W_{4f} スペクトル上に、金属Wと帰属されるピークと WO_x に帰属されるピークが確認された。W板の XPS スペクトルにおいても同様に金属 W に帰属されるピークと WOx に帰属されるピ 一クが確認された [148, 149]。Figure 2.9 から, W 板は確かに樹脂密着性を発現していたが, Co-W-P めっき中の W 含有量(7 wt%, 1.5 atomic%)を考えると, この W 化合物の存在の有無 の差が Co-P めっきと Co-W-P めっきの樹脂密着性において有意な差を発現させているとは 考えにくい。W含有の差が樹脂密着性に与える影響に関しては、本論文の第3章,4章で議 論する。

2.3.4 Co-W-P めっき上の焼結 Ag 接合と樹脂密着の発現メカニズム

ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)とメタル水酸化物が化学反応することは、様々な文献で報告されている。例えば、Chuらは、Al水酸化物とポリアミック酸の反応機構に関して、次のように報告している [137]。ポリイミド前駆体であるポリアミック酸は、300 ℃ 程度の加熱により、自身のイミド化反応によりポリイミド化するだけでなく、メタル表面水酸基とも化学反応してヘミケタール化することで、メタル表面と共有結合を形成する。先行文献から、Coとポリアミック酸の系においても熱処理中に同様の化学反応が起こっていることが推定される(Figure 2.14) [150, 151, 152]。

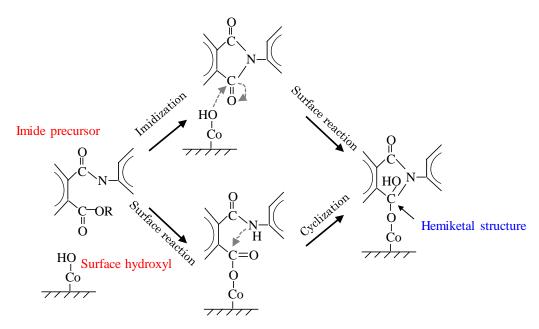


Figure 2.14 Chemical reaction mechanism for the bonding between Co metallization and polyimide

Co-P めっき、Co-W-P めっきが焼結 Ag と接合し、且つ、ポリイミド樹脂と接着反応する概念図を Figure 2.15 に示した。両めっきともに、焼結 Ag との金属接合に必要な金属 Co と、ポリイミド前駆体との化学反応に必要な Co 水酸化物をめっき最表面上に同時に存在させられていることが、Ag 焼結接合と樹脂密着を両立できるメカニズムと推定できる。

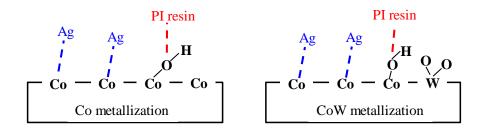


Figure 2.15 Schematic view of bonding mechanism to sinter Ag and resin

2.3.5 Co-W-P めっき技術の可能性

以上の結果は、無電解 Co-W-P めっきが、無加圧 Ag 焼結接合材とイミド系樹脂で高耐熱 実装された SiC パワーモジュールの構造信頼性を確保するために期待値が高いメタライズ 技術であることを示している。しかしながら、高耐熱 SiC パワーモジュールには構造信頼性 だけでなく、高い放熱性、低損失、高周波動作も機能として求められる。また、Co-W-P めっきが実際のモジュール製造プロセスにおいて適用できるかも重要な判断項目となる。ここでは、Co-W-P めっきをモジュールに適用できる可能性について、上記の観点で議論する。

2.3.5.1 モジュール熱抵抗に与える影響

本研究で検討した各メタライズの厚みと熱伝導率を Table 2.4 に示す [153]。Co の熱伝導率は、モジュール部品のめっきで最も使用実績がある Ni とほぼ同等の 100 W/m・K である。また、モジュール部品に使用される Ni めっきの厚みは、はんだ食われを考慮して数 μm であることが多いが、本研究で Ag 焼結接合性や樹脂密着性を発現した Co のめっき厚みは、一般的な Ni めっき厚みよりも十分に薄い。そのため、Co めっき適用によるモジュール熱抵抗悪化の懸念は特に考えなくてよいといえる。

Table 2.4 Comparison of thermal conductivity

	Co	Ag	Au	Ni	
Thickness [µm]	0.1	0.5	0.025	5.0	
Thermal conductivity [W/m·K]	100	429	318	91	

2.3.5.2 インダクタンスや交流抵抗に与える影響

SiC パワーモジュールで高速スイッチング動作をする際は、スイッチング時のサージ電圧 (V_{surge})が SiC 素子の許容電圧以内になるように設計しなければならない [4]。パワー半導体

素子は、PWM(Pulse Width Modulation)周波数で高速スイッチング動作をしており、ターンオン、ターンオフ時の電流変化率(di/dt)が大きい。モジュールの寄生インダクタンスの総和を L_{loop} とすると、ターンオフ時のサージ電圧は、Equation 2.1 で示される。電流変化率(di/dt)は負の値であるため、寄生インダクタンスの総和(L_{loop})と電流変化率(di/dt)の積と直流電圧 V_{DC} との和に相当するサージ電圧が発生する。SiC 素子は高速動作が可能な素子であるため、より高速なスイッチング動作によるパワーモジュールの損失低減が期待されている。そのため、サージ電圧を許容電圧以内に制御するためには、SiC パワーモジュールの L_{loop} をより小さくするモジュール構造設計が非常に重要な課題となっている。

$$V_{\text{surge}} = V_{\text{DC}} - L_{\text{loop}} \times di/dt$$
 (2.1)

寄生インダクタンスの総和(Lloop)の内訳は、キャパシタのインダクタンス(Lcap)、配線のインダクタンス(Lous)、パワーデバイスの寄生インダクタンス(Lmos)等で構成される。モジュール内部の電流経路となっている配線部分自体もインダクタンスを持っており、例えばストリップラインのような1本のバスバー配線の自己インダクタンスは、Equation 2.2 で示すことができる。ここで、1は配線の長さ、wは配線の幅、tは配線の厚みを示す。この式から、配線の寄生インダクタンスの最も大きな支配因子は、電流経路の配線の長さであり、配線の幅や厚みの影響は少ないことがわかる [154]。配線の長さを短くしてインダクタンスを低減する方法には限界があるため、より積極的な低 Lloop 回路設計としては、互いに逆向きの電流が流れるバスバー配線を近接させ、バスバー間の相互インダクタンスにより自己インダクタンス分を打ち消すことで、配線の寄生インダクタンスを低減する方法が一般的である。このように配線インダクタンスに寄与する因子としては配線の長さや逆向きの電流の配線を近接させる回路設計の影響が大きく、配線のメタライゼーションはほとんど影響しないと考えられる。

 $L = 0.0002 \cdot 1\{\ln(2l/(w+t)) + 0.2235((w+t)/l) + 0.5\}$ (2.2)

一方で、配線の交流抵抗には配線を被覆しているメタライゼーションが表皮効果によって影響を与える可能性が考えられる。表皮効果とは、高周波数で電流が導体を流れる場合、電流が導体内を均一に流れるのではなく、導体の表面に寄って流れるような現象のことである。表皮効果が起こると、導体を流れる電流の断面積が減るため抵抗損失は悪化する。さらに導体の表面側で電流が流れるため、被覆しているメタライゼーションの電気抵抗の影響も受けやすい。その表皮効果の指標としては、電流密度が 37%となる箇所までの最表面からの距離を意味する表皮深さ δ で定義され、角周波数 ω 、透磁率 μ 、電気抵抗率 ρ を用いて equation 2.3 で表すことができる。

$$\delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu} \tag{2.3}$$

例えば、Ni は Cu よりも電気抵抗率が 6 倍高く、透磁率が 100 ~ 600 倍高いため、表皮深さは Cu の 1/4 ~ 1/10 程度まで浅くなり、Ni めっきで被覆した Cu 配線は高周波動作において交流抵抗が悪化するという報告例もある [155]。本研究対象の Co も Ni と同じく典型的な磁性金属であり、透磁率は Cu よりも 250 倍高い特徴を持つ [156]。Co の電気抵抗率は Ni とほぼ同じである。そのため、表皮深さは Cu よりも約 1/6 程度まで浅くなり、高周波動作時は Ni めっきと同様に配線の交流抵抗悪化といった問題も発生し得る。表皮効果が影響し得るような高周波動作化が進んだ場合には、上記も考慮したメタライズ設計が必要になると考えられる。

2.3.5.3 モジュール製造工程への適用性

無電解 Co-W-P めっきプロセスは、例えば ULSI(Ultra Large Scale Integration)のような他分野において Cu 拡散のバリア層として既に適用実績があるプロセスである [157, 158, 159, 160]。しかしながら、Co-W-P めっきされた部材のパワーモジュールの製造プロセスは、ウエハープロセスとは全く異なる。例えば、一般的なモジュール製造プロセスには、ダイアタッチプロセスと樹脂封止プロセスがある。Ag 焼結接合材を用いたダイアタッチプロセスの場合、従来のはんだリフロープロセスとは違い、およそ 200 °C ~ 280 °C で 30 分間 ~ 60 分間程度の熱処理を大気下で行うのが一般的である [76]。これは、樹脂封止プロセスにおいて露出している各部材のめっき表面がフレッシュなものではなく、大気下で既にアニールされたものであることを意味する。Ag 焼結接合材のメタライゼーションとして推奨される Ag めっきや Au めっきであれば、貴金属であるがためにこのようなアニール工程は問題にならない。しかし、本研究で見出した Co-W-P めっきは貴金属ではないため、このような大気下でのアニール工程がめっき表面上にどのような影響を与えるか全くわかっていない。Co-W-P めっきのモジュールプロセス適用性に関しては更なる研究が必要である。

2.4 結論

本章では、高耐熱 SiC パワーモジュールの実装課題である、無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性と、イミド系樹脂との密着性を同時に確保できるメタライズを見出すことを目的とした。メタライズの方法は、モジュール部品だけではなくデバイスへのメタライズも可能である無電解めっき法に着目し、無電解めっき可能な金属種を対象に、焼結 Ag 材との接合信頼性と、イミド系樹脂との密着性を系統的に調査した。その結果、Co-P めっきと Co-W-P めっきが、いずれも優れた焼結 Ag 接合信頼性とイミド系樹脂密着性を発現するという知見を見出した。

Ag 焼結材との接合メカニズムに関しては、Co-P めっきあるいは Co-W-P めっき表面上に存在する金属 Co が焼結 Ag と直接金属結合することによって、約45 MPa という無加圧 Ag 接合としては非常に高い接合強度を発現することが分かった。また無加圧 Ag 焼結材で問題となり易い高温耐久性(250 °C、500 h)においても、高温信頼性の観点で最も推奨される Ag めっき品と同等以上の信頼性を確認できた。さらに Co-W-P めっき中の W は、焼結 Ag との接合後、Ag 焼結組織内へ拡散するといった知見が得られ、Ag 焼結組織の粒成長抑制という観点でも Co-W-P めっきが期待できることが分かった。

樹脂との密着メカニズムに関しては、Co-P めっき、あるいは Co-W-P めっき表面上に存在する Co 水酸化物が、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸と化学反応してヘミケタール化し、Co メタル表面とポリイミド樹脂間に形成された共有結合によって強い樹脂密着強度を発現していると推定された。樹脂密着界面の強度は、225°C といった高温においても破壊モードがモールド樹脂内の凝集破壊である程に十分強く、Ni めっきや Ni/Au フラッシュめっき品と同等の樹脂密着性を確認できた。

Co-W-P めっきは、熱伝導率も 100 W/m・K 程度と良好で、既に LSI の分野では TSV の Cu 配線のバリアメタルとして実績のあるメタライズ技術である。 しかしながら、そのような Co-W-P めっきを新たにパワーモジュールの部品に適用するためには、モジュールの製造工

程も考慮して適用性を検討する必要がある。例えば、焼結 Ag 接合材をパワーモジュールに 適用する場合、焼結 Ag 材によるダイアタッチ工程、すなわち大気下、高温でアニールする ことが Co-W-P めっきに与える影響などを明らかにしなければならない。本章で見出した Co-W-P めっきのモジュール製造工程への適用課題に関しては、引き続き第3章で議論する。

第3章 Co-W-P めっきのアニールが樹脂密着性へ与える影響

Effect of annealing Co-W-P metallization substrate onto its resin adhesion

3.1 はじめに

Ag 焼結接合に推奨される貴金属(Ag, Au)めっきされた部材では、モジュール高耐熱化に有望な無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性とイミド系樹脂との密着性を同時に確保できないという技術課題があった。しかし、第2章で述べた通り、Co-W-P めっきを部材のメタライゼーションに用いれば、無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性とイミド系樹脂との密着性の両立を期待できることが見出された。Co-W-P めっきは、LSIの分野では既に実績があるめっきだが[157, 158, 159, 160]、パワーモジュール部品のめっきとしては報告例がない。そのため、Co-W-P めっきをパワーモジュールの製造工程へ適用する際の課題は全く不明である。そこで本章では、焼結 Ag 接合を前提としたパワーモジュールの製造工程の観点から、Co-W-P めっきの工程適用課題を明らかにすることを目的とした。

Figure 3.1 に示すように、一般的なパワーモジュールの製造工程では、最初に素子のダイアタッチ工程があり、その後、モールド樹脂による封止工程があってパッケージ化が完了する。本研究で対象としている焼結 Ag 材がダイアタッチ材に適用される場合は、無加圧 Ag 焼結材の一般的な焼結条件である大気下での高温アニールが処理されることとなる。そのため、モールド樹脂封止プロセスにおいては、Co-W-P めっき表面はフレッシュなメタライズ面ではなく、既に大気下高温でアニール処理されたメタライズ面となっている。Ag や Au めっきの場合においては、貴金属であるがゆえに大気下でのアニールによる悪影響は少ないかもしれない。しかしながら、本研究で提案している Co-W-P めっきは貴金属ではないため、大気下高温でアニールされることによるめっき表面の酸化や、それによる樹脂密着性の悪化が懸念される。そのため本章では、無加圧 Ag 焼結材の代表的な焼結条件を想定し[84,76]、大気下 200°C、250°C、280°C のアニールを施した Co-W-P めっき基板の樹脂密着性を調査し、前工程でのアニールが Co-W-P めっきの樹脂密着性に与える影響を明らかにする。

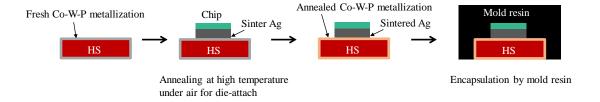


Figure 3.1 Example of power module fabrication process with sinter Ag bonding

3.2 実験手順

3.2.1 サンプル作製

本章では、第2章で使用した Co-W-P と同等の W 含有量(7 wt%)、厚み(0.1 μ m)の Co-W-P めっきを使用した。また、純 Co 板(Co-103510, Nilaco Corporation, Japan)を比較として用意した。無電解 Co-W-P めっきプロセスは、市販のめっき液(HWP-5, Uyemura & Co.,Ltd, Japan)を用いて次の要領で実施した:まず Cu 基板を酸洗後、基板上に 5 μ m の厚さの無電解 Ni-P めっきを施し、水洗後、無電解 Co-W-P めっきを 0.1 μ m の厚さで施した。Co-W-P めっき溶液は、Co を析出させるための Co²⁺、W を析出させるための WO4²⁻、還元剤としての μ 2PO2⁻ から構成されている。Co-W-P の還元めっき反応の化学式を Equation 3.1-3.4 に示す [161]。

$$H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$$
 (3.1)

$$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Co} + \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$$
 (3.2)

$$WO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow W + 4H_2O$$
 (3.3)

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow P + 2H_2O$$
 (3.4)

Equation 3.1 は,還元剤である次亜リン酸(H_2PO_2)の酸化反応,Equation 3.2 は Co^{2+} の還元反応,Equation 3.3 は WO_4 2 の還元反応,Equation 3.4 は H_2PO_2 7 の還元反応を示している。まず,次亜リン酸(H_2PO_2 7)の酸化により電子が放出される(Equation 3.1)。続いて,Equation 3.2 の還元反応によって金属 Co が析出する。 WO_4 2 と H_2PO_2 7 の還元反応は競争的に起こるため,Co W だけでなく P も副生成物として析出される(Equation 3.3, 3.4)。本章の全ての実験において,本プロセスの Co-W-P めっきを使用した。本章での実験手順を Figure 3.2 に示す。ステップ 1 では,Co-W-P めっきされた Cu 基板を水素還元雰囲気下,Co で Cv で Cv に示す。 ステップ 2 では,焼結 Cv な関すの代表的な焼結条件を想定し,大気下でアニール処理を行った。 Cv アニール処理には、v 1) 200° v v v 1 v 1 v 2 v 2 v 3 v 2 v 3 v 3 v 3 v 3 v 4 v 4 v 5 v 5 v 6 v 6 v 6 v 6 v 7 v 6 v 6 v 6 v 7 v 6 v 7 v 6 v 7 v 9 9 v 9 9 v 9 v 9 v 9 9 v 9 v 9 v 9 v 9 9 v 9 9 9 9 9 9 9

 $^{\circ}$ C、1hの3種類の条件を設けた。ステップ3では、第2章で使用したものと同じポリアミック酸溶液をプライマーとして用い、各アニール処理後の $^{\circ}$ Co-W-P めっき基板上に塗布し、高温でキュアを行った。そして、第2章で使用した高 $^{\circ}$ Tg モールド樹脂をプリンカップ状にトランスファー成型し、樹脂密着試験片を作製した。ステップ4では、225 $^{\circ}$ Cの高温雰囲気内でせん断試験を実施し、破断強度と破壊モードの観察を行った。

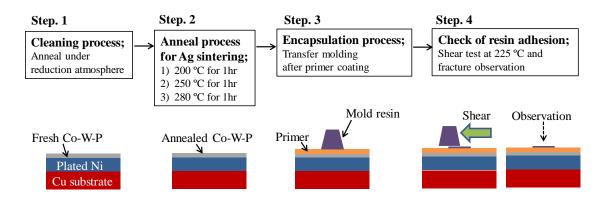


Figure 3.2 Scheme of experimental procedure

3.2.2 評価解析方法

3.2.2.1 樹脂密着性の評価

樹脂密着性の評価は、前述の樹脂密着試験片に対し、サーボパルサー(EMT-5kNV-30、SHIMADZU CORPORATION, Japan)を用い、225℃の高温雰囲気下、1mm/分のせん断速度で破壊試験を行った。各条件のデータには最低5点以上を取得した。樹脂密着性の判定は、第2章と同様の方法で、破断面の観察結果と破壊強度から行った。

3.2.2.2 破断試験片の分析

せん断破壊後の全ての試験片に対して、破断面の光学顕微鏡観察を行った。観察は、マイクロスコープ(KH-7700, HiROX, Japan)を用いて行った。また1部の試験片に対しては、破断面を拡大して詳細分析するため、表面の FE-SEM 観察(JSM-7100F, JEOL, Japan)を加速電圧 20 kV にて行った。さらに、破断サンプルの破壊箇所を特定するために、次の方法で断面 SEM 観察用の試験片を作製した:まず、破断後の基板とプリンカップ状のモールドの破断面側を Pt コーティングした。これは、後から包埋する樹脂と樹脂密着試験片の樹脂を区別するための措置である。続いて、破断後のプリンカップ樹脂と基板の破面を目合わせし、その状態をテープで固定後、エポキシ樹脂によって包埋処理し、断面 SEM 観察試験片とした。断面 SEM 観察は、SEM (JSM-IT100, JEOL, Japan)を用いて加速電圧 10 kV で実施した。

3.2.2.3 樹脂封止前のメタライズ表面状態の分析

Co-W-P めっき部へのアニールの有無,あるいはアニール条件の違いが樹脂密着性に与える影響を議論するため,アニール前後の Co-W-P めっき表面の形態観察,表面に存在する元素の定量分析,表面に存在する化合物の化学状態分析を行った。Co-W-P めっき表面の形態観察と元素定量分析に関しては,SEM(JSM-7800F, JEOL, Japan)を用い,加速電圧 5 kV,逆バイアス電圧 2 kV の条件で分析した。元素定量分析では,後述の XPS 分析のサーベイスキャ

ンで検出された元素が Co, W, P, O, C の 5 元素であったため、その 5 元素に着目して定量分析を行った。SEM の加速電圧条件に関しては、電子線の侵入深さが Co-W-P めっき膜の厚み $(0.1\ \mu m)$ 以下となるよう、下地の Ni のピーク検出がないことを確認しながら調整を行い、加速電圧 5 kV、逆バイアス 2 kV の条件を採用した。表面に存在する化合物の化学状態に関しては、XPS (VG Theta Probe, Thermo Fisher Scientific)を用いて、メタライズ基板最表面に存在している化合物と化学結合を分析した。XPS の測定、解析条件は次の通りである。照射 X 線は単結晶分光 Al K α source を使用し、X 線スポット径は $800 \times 400 \ \mu m$ (楕円形)とした。最初にサーベイスキャンで定性分析を行い、着目元素に対してナロースキャン(状態分析)を行った。バックグラウンドは Shirley 法によって差し引いた [141]。得られたナロースキャンスペクトルは Gaussian/Lorentzian 混合関数を用いて波形分離を行った [142]。結合エネルギーの基準化は C-C、C=H(炭化水素)由来の $C_{1s}=284.6$ eV として行った。各ピークの帰属は先行文献と照合して行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 アニール後の Co-W-P めっき上の樹脂密着強度

Figure 3.3 にアニール処理有無の Co-W-P めっき基板と純 Co 板に対する 225℃ での樹脂密着試験結果を示し、Figure 3.4 に樹脂密着試験後の Co-W-P めっき基板、純 Co 板上の破断面の顕微鏡写真を示す。 さらに、Figure 3.4 の中で選定したサンプル a, b, d に関しては、その破断面の表面 SEM 像を Figure 3.5 に、破面の断面方向からの断面 SEM 像を Figure 3.6 に示した。

まず Figure 3.3 と Figure 3.4a, e から分かるように、アニール処理なしの場合の Co-W-P めっき基板、純 Co 板と樹脂との界面の密着強度は、その破壊モードが樹脂/メタル基板間の界面剥離ではなく、モールド樹脂で破壊する程に十分に強いことが確認できた。破壊強度も 15 MPa 以上であり、第 2 章で議論された樹脂密着強度の結果と同様であることを確認できた。破断面の表面 SEM 像(Figure 3.5a)からは、破断面の最表面がモールド樹脂であることが、モールド樹脂のフィラーの存在から判断できる。また破断面の断面 SEM 像(Figure 3.6a)からは、Co-W-P めっき基板にポリイミドプライマー、モールド樹脂が密着していることが確認できており、破壊箇所はモールド樹脂内であることが明らかになった。この高い樹脂密着強度は、第 2 章で議論した通り、Co 水酸化物とプライマーとして使用しているポリアミック酸との化学反応により形成された共有結合に起因していると考えられる。

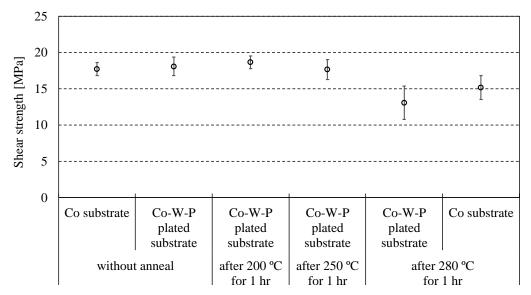


Figure 3.3 Average and standard deviation of shear strength of molded resin on Co substrate and Co-W-P plated substrate at 225 °C after different foregoing anneal process

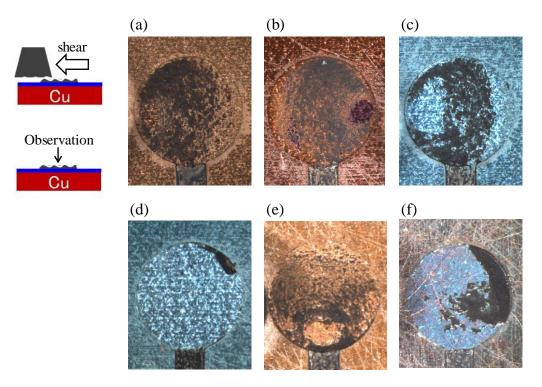


Figure 3.4 Fracture surface image on the substrate side after shear test with different foregoing anneal process: (a) Co-W-P plated substrate without anneal, (b) Co-W-P plated substrate after 200 °C anneal for 1hr, (c) Co-W-P plated substrate after 250 °C anneal for 1hr, (d) Co-W-P plated substrate after 280 °C anneal for 1hr, (e) Co substrate without anneal, (f) Co substrate after 280 °C anneal for 1 hr

次に, Figure 3.4b, Figure 3.3 から, 200 ℃1 h 大気下でアニール処理をした Co-W-P めっき基 板に対する樹脂密着強度も、アニールなしの場合と変わらず、その破壊モードが樹脂/メタ ル基板間の剥離ではなくモールド樹脂破壊であるたため、十分に高いことが確認できた。破 断面の表面 SEM 像(Figure 3.5b), 断面 SEM 像(Figure 3.6b)からも, 破壊箇所がモールド樹脂 内部であり, 200 ℃ でアニールされた Co-W-P めっき基板とプライマー樹脂, モールド樹脂 は問題なく密着していることが確認できる。しかしながら,250°C,1hや280°C,1hといっ たさら厳しいアニール処理をした Co-W-P めっき基板, Co 板に関しては, Figure 3.3 から分か るように樹脂密着強度が低下する傾向が確認された。250 ℃, 1 h アニール処理した Co-W-P めっき基板の場合は、樹脂密着強度としては 15 MPa 以上の高い強度を維持しているが (Figure 3.3), Figure 3.4c からその破壊モードはモールド樹脂の凝集破壊とメタル基板/プライ マー樹脂間の界面剥離の混在モードへと変化していることが確認できる。このことから,250 ℃ でアニールされた Co-W-P めっき基板とプライマー樹脂との密着強度が部分的に低下し ていることが示唆される。さらに、280°C、1 h アニール処理した Co-W-P めっき基板の場合 は、破壊モードは完全にメタル/プライマー樹脂間の界面剥離に変化し(Figure 3.4d), その破 壊強度も 15 MPa 以下に低下することが分かった。破断面の拡大 SEM 像(Figure 3.5d)からは, めっき膜と思われるメタル表面が露出していることがわかる。また断面 SEM 像(Figure 3.6b) からも、破壊箇所がこれまでのモールド樹脂内部とは異なり、メタル基板とポリイミドの 界面で剥離していることが分かった。破断面の最表面のメタルが何かを特定するために、破 断後の試験片の断面方向で SEM-EDS ライン分析を行った結果を Figure 3.7 に示す。破壊後 の試験片のモールド樹脂側(Figure 3.7a)の元素分析結果から、モールド側に Co 元素の検出は 認められなかった。一方メタル基板表面側(Figure 3.7b)の元素分析結果からは, Ni, P, Co 元素 が検出され, メタル最表面には Co 元素のピークが確認されていることから, 破壊モードは Co とポリイミドの界面剥離であることが明らかになった。すなわち、大気下 280°C, 1h とい った厳しいアニール処理によって, Co-W-P めっき表面とポリイミドの密着性が低下したこ

とが推測できる。以上の結果から、樹脂封止前に Co-W-P めっき基板を大気下でアニールする場合、そのアニール条件が厳しくると、樹脂密着性が低下することが分かった。

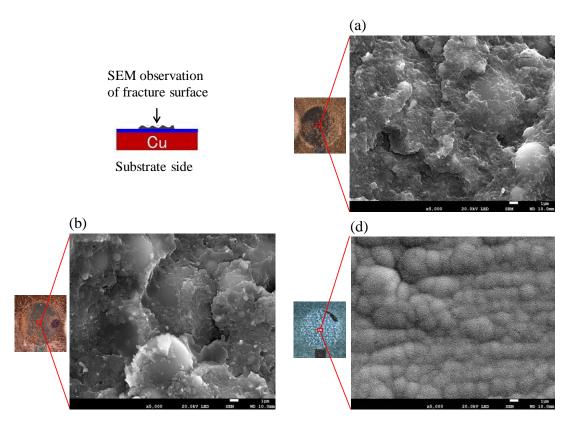


Figure 3.5 Magnified surface SEM image of Fig. 3 (a), (b) and (d)

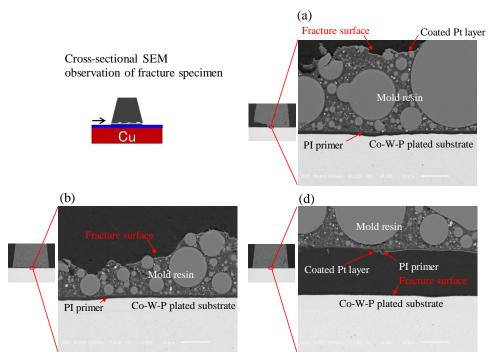


Figure 3.6 Cross-sectional SEM image of fracture surface of the Co-W-P plated substrate and mold resin with different foregoing anneal process: (a) without anneal, (b) 200 °C anneal for 1hr, (d) 280 °C anneal for 1hr

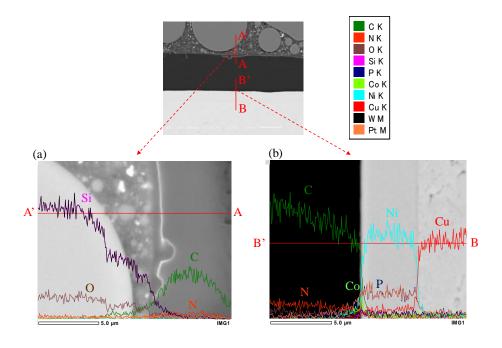


Figure 3.7 Line EDS result of cross-sectional fracture surface of the mold resin side and the Co-W-P plated substrate side in Fig. 5 (d): (a) mold resin side, (b) substrate side

3.3.2 アニール後の Co-W-P めっき最表面の分析

Co-W-P めっき基板へのアニール処理が、その後の樹脂密着性を低下させた原因を調査するため、アニール前後の Co-W-P めっき基板表面の形態観察、元素定量分析を行った。まずアニール前、各アニール処理後の Co-W-P めっき基板表面の外観写真を Figure 3.8 に示す。 Figure 3.8 から分かるように、アニール前のシルバー色(Figure 3.8a)から、200 °C、1 時間アニール処理によって若干茶色に(Figure 3.8b)、250 °C、1 時間アニール処理ではより明確な茶色に(Figure 3.8c)、さらに 280 °C、1 時間アニール処理をすると青色に(Figure 3.8d)に変色することがわかった。アニール処理に依存した Co-W-P めっき基板の特徴的な変色現象から、Co-W-P めっき膜が大気下アニールによって酸化されていることが推測される。

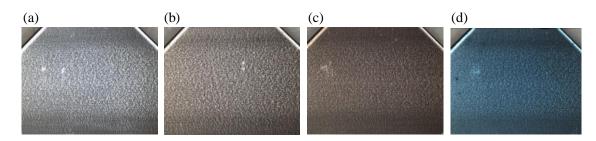


Figure 3.8 Appearance picture of the Co-W-P top surface bfore and after different anneal process: (a) without anneal, (b) 200 °C anneal for 1hr, (c) 250 °C anneal for 1hr, (d) 280 °C anneal for 1hr

アニール前後の Co-W-P めっき表面に存在する Co, W, P, O, C 元素の定量的な違いを調査するため, SEM-EDS 分析を行った結果を Figure 3.9 に示す。Figure 3.9 から、いずれのアニール条件においても Co-W-P めっき基板表面上に存在する支配的な金属元素は Co であるが、アニール条件がより高温側に厳しくなるに従って、Co-W-P めっき表面上の O 元素の量が比例して増えていることが分かった。このことから、アニール温度が高温になるに従い、Co の酸化が進んでいることが推定される。一方で、W 元素はアニールなしと 200 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C アニール後の場合は Co-W-P めっき表面上に検出されたが、280 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理後は検出されていない。このことから、もともと表面に存在していた W 元素が検出されない程に、Co

の酸化膜が成長している状態が推測される。W は樹脂密着性があることが第 2 章の知見で分かっているが、W のめっき表面上での存在濃度が 1.5 atomic%程度であることと、W が存在しない Co 板においても 280 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理後に樹脂密着強度が低下したことを踏まえると、Figure 3.3 における樹脂密着強度の低下は、W の存在有無に起因するものではないと考えられる。つまり、めっき表面上の Co の酸化状態がポリイミドとの樹脂密着性に関係していると推定される。

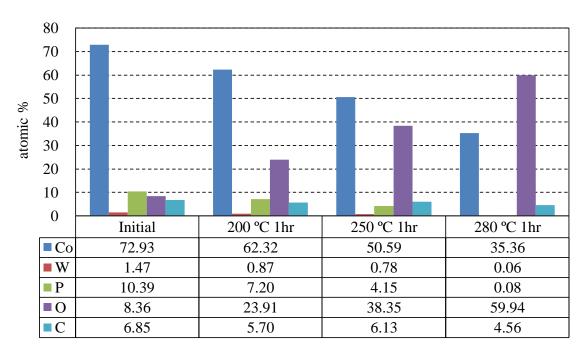


Figure 3.9 SEM-EDS analysis result of Co-W-P metallization before and after different anneal process

アニール前後の Co-W-P めっき表面の形態観察を行うため、表面 SEM 観察を行った結果を Figure 3.10 に示す。Figure 3.10c から、250 °C、1 時間後に隆起物がめっき膜上にわずかに成長しており、Figure 3.10d から、280 °C、1 時間後には、明らかに隆起物がめっき膜上に成長していることが分かった。このめっき表面上に成長した隆起物は、アニール前や 200 °C、1 時間アニール後の Co-W-P めっき表面上には観察されなかった(Figure 3.10a,b)。その

ため、Figure 3.9 の元素分析結果と併せて考察すると、この隆起物は Co の酸化物と推定される。つまり、Co の酸化物と推定される隆起物が観察されていないアニールなし、あるいは 200 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理の場合は、Co-W-P めっきとポリイミド間で十分な密着強度が発現するのに対し(Figure 3.10a,b、Figure 3.6a,b)、Co 酸化物と思われる隆起物が観察された 280 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理の場合は、樹脂密着強度は弱く、Co-W-P めっきとポリイミド間で剥離が発生することが明らかになった(Figure 3.10d、3.6d、3.7d)。 さらに Figure 3.5dをよく見ると、同様の Co 酸化物と思われる隆起物が破断後の Co-W-P めっき表面に観察されていることも確認できた。そのため、アニールによって隆起した Co の酸化物はポリイミド前駆体と化学反応できず、Co-W-P めっき表面と共有結合を形成できないと推測される。

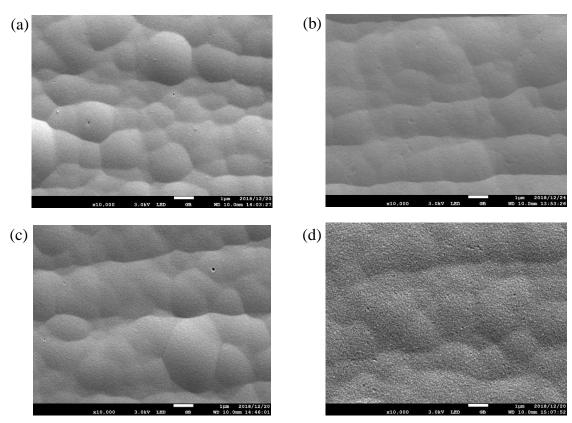


Figure 3.10 Top surface SEM view of Co-W-P plated substrate bfore and after different anneal process: (a) without anneal, (b) 200 °C anneal for 1hr, (c) 250 °C anneal for 1hr, (d) 280 °C anneal for 1hr

アニール条件の違いによる Co-W-P めっき基板の最表面, あるいは純 Co 板の最表面の化 学状態の違いを分析するため、アニールなし、各条件のアニール後における各基板の最表 面(6~7 nm)の XPS 分析を行った。サーベイスキャンによって検出された元素は、アニール なし, 200 ℃, 1 時間アニール処理の Co-W-P めっき基板では, C, O, P, Co, W, 250 ℃ あるいは 280 ℃, 1 時間アニール処理の Co-W-P めっき基板では, C, O, Co であった。Co 板ではアニー ル有無に関わらず C, O, Co であった。いずれのメタライズ基板においても Ni や Cu 元素は 検出下限(0.1 atomic%)以下であった。Figure 3.11 に各 Co-W-P めっき基板表面のナロースキ ャンスペクトル $(O_{1s}, Co_{2p}, W_{4f})$ とそのピーク分離結果を, Figure 3.12 に各 Co 板表面のナロー スキャンスペクトル(O_{1s}, Co_{2p}, W_{4f})とそのピーク分離結果を示す。アニールなしの場合, Co-W-P めっき基板の O_{Is} スペクトルも純 Co 板も O_{Is} スペクトルも 531.2 eV の位置にピークが あり、これは先行文献から Co(OH)2と帰属される(Fig. 3.11a, Fig. 3.12a) [146]。Co 板と Co-W-P めっき基板表面の Co₂p スペクトルはそれぞれ 777.8 eV, 780.4 eV, 782.2 eV の位置に 3 つの ピークを示し, 先行文献から最初の 777.8 eV のピークは金属 Co であり, 残りの 2 つのピー クは 2 価の Co, 今回の場合は O_{1s} スペクトルの結果から, Co(OH)₂ と推定される(Fig. 3.11b, Fig. 3.12b) [147]。W は純 Co 板では検出されず, Co-W-P めっき基板のみで検出された(Fig. 3.11c, Fig. 3.12c)。アニールなしの Co-W-P めっき基板と純 Co 板は十分に高いポリイミド樹 脂密着強度を示したが(Figure 3.3), これは両基板表面に共に存在している Co(OH)2 とポリイ ミド前駆体との化学反応に起因するものと考えられる。Figure 3.11d,e から, 200 ℃, 1 時間ア ニール後の Co-W-P めっき基板表面にもアニールなしの場合と同様に Co(OH)2 が主成分と して存在していることが分かった。Figure 3.3a,b, 3.6a,b において, 200 °C, 1 時間アニール後 の Co-W-P めっき基板がアニールなしの場合と同様に十分な樹脂密着強度を発現できたの は、このためと考えられる。

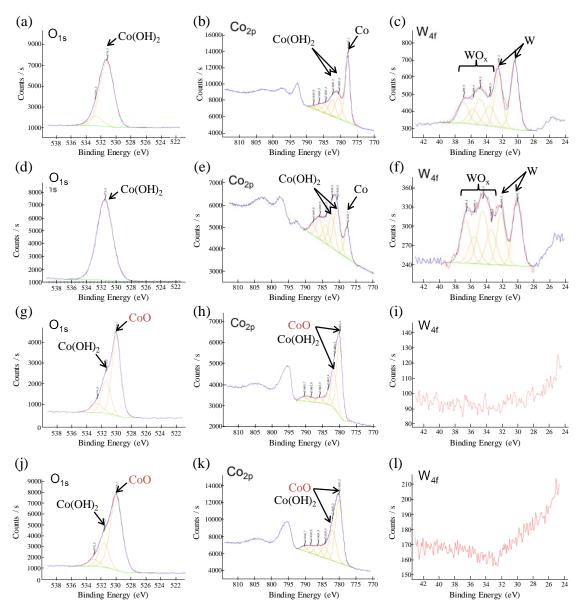


Figure 3.11 Narrow scan XPS spectra of the top surface on Co-W-P plated substrate after different anneal process, (a)-(c) without anneal, (d)-(f) after 200 °C anneal for 1hr, (g)-(i) after 250 °C anneal for 1hr, (j)-(l) after 280 °C anneal for 1hr; (a), (d), (g), (j) O_{1s} spectra, (b), (e), (h), (k) Co_{2p} spectra, (c), (f), (i), (l) W_{4f} spectra

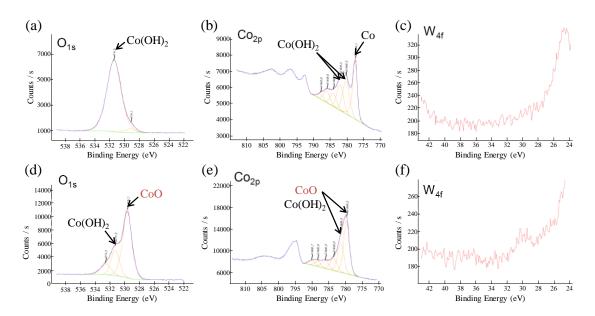


Figure 3.12 Narrow scan XPS spectra of the top surface on Co substrate itself before and after 280 °C anneal for 1hr, (a)-(c) without anneal, (d)-(f) after 280 °C anneal for 1hr; (a), (d) O_{1s} spectra, (b), (e) Co_{2p} spectra, (c), (f) W_{4f} spectra

その一方で、250 $^{\circ}$ C あるいは 280 $^{\circ}$ C、1 時間アニール後の Co-W-P めっき基板表面の XPS スペクトルはアニールなしのものとかなり異なったピーク形状を示した。まず O_{1s} スペクトルは 531.2 eV ではなく、529.7 eV の位置に主成分のピークが観測された。このピークは先行文献から CoO に帰属される。また Co_{2p} や W_{4f} スペクトルから、250 $^{\circ}$ C あるいは 280 $^{\circ}$ C、1 時間 アニール後、金属 Co や W 化合物のピークは検出下限以下となった。これらの結果から、250 $^{\circ}$ C あるいは 280 $^{\circ}$ C といった厳しいアニール処理後は、Co-W-P めっきの最表面上に存在する 化合物の主成分は $Co(OH)_2$ から CoO に変化していることが分かった。さらに Fig. 3.9、Fig. 3.10 の結果と併せて考察すると、その Co 酸化物の厚みは、より厳しいアニール条件である 280 $^{\circ}$ C、1 時間処理の方が厚いことが推定される。そのため、Fig 3.3、Fig. 3.4 における 250 $^{\circ}$ C アニール品と 280 $^{\circ}$ C アニール品における樹脂密着強度の差は、ポリアミック酸と反応できない Co 酸化膜の厚みの差に起因していると推定される。

3.3.3 アニールによる樹脂密着強度低下のメカニズム

以上の結果から、アニール条件が厳しくなるに従い、Co-W-P めっきの樹脂密着強度が低下したメカニズムを Figure 3.13 にまとめる。まず、アニールなしの場合、あるいは 200 ℃、1時間といった比較的マイルドなアニール処理の場合は、Co-W-P めっき表面に Co 水酸化物、金属 Co, P 化合物、W 化合物が存在している。このうち、Co 水酸化物はプライマー溶液中のポリイミド前駆体、すなわちポリアミック酸と化学反応することができる。そのため、プライマーキュア工程では、イミド化反応による高耐熱なポリイミド膜が形成されると同時に、Co-W-P めっき表面との界面に形成される共有結合によって強固な密着が発現する。一方、250 ℃、1時間、あるいは 280 ℃、1時間といったより厳しいアニール処理の場合は、Co-W-P めっき表面の酸化が進み、Co 酸化膜が隆起しためっき表面状態となる。めっき表面に隆起した Co 酸化膜はプライマーであるポリアミック酸と化学反応することができないため、プライマーキュア工程ではイミド化反応のみが進み、酸化された Co-W-P めっき基板とポリイミド間に十分な高温密着強度を確保できなかったと考えられる。

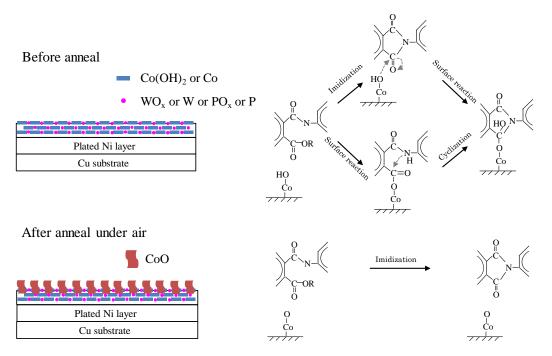


Figure 3.13 Image of estimated mechanism

3.4 結論

本章では、焼結 Ag 接合材によるダイアタッチ工程で必要な大気下でのアニール処理が、 Co-W-P めっき基板の樹脂密着性に与える影響を明らかにするために,代表的な Ag 焼結条 件を想定し, 200 ℃, 1 時間, 250° C, 1 時間, 280 ℃, 1 時間のアニール処理をした Co-W-P めっ き基板を用いて、樹脂密着強度とその破壊モードを調査した。その結果、アニール処理され た Co-W-P めっき基板上の樹脂密着強度は、アニール中にめっき表面の Co がどの程度酸化 されているかに大きく影響されることが分かった。アニール条件に依存する Co の酸化レベ ルは、プライマーであるポリイミド前駆体との反応に作用する Co 水酸化物が、めっき最表 面上に存在するかに大きな影響を与える。例えば、大気下 200 ℃, 1 時間といった比較的マ イルドなアニール条件であれば、めっき表面の酸化は深刻ではなく、めっき最表面には依 然として Co 水酸化物が存在しているため, 十分に強い樹脂密着強度を発現できる。しかし ながら, さらに高温のアニール処理である 250 ℃, 1 時間となると, めっき表面の酸化が進 み、最表面に存在する Co 水酸化物が減少するため、樹脂との界面の密着強度は部分的に低 下する。そして 280 ℃, 1 時間といった非常に厳しいアニール処理の場合は、ポリアミック 酸とは化学反応できないCo酸化物がめっき最表面上に一様に隆起した状態となってしまう ため, 樹脂密着強度を確保することができない。そのため, 本 Co-W-P めっき組成において は, 200 ℃, 1 時間といった比較的低温で焼結可能な焼結 Ag 接合材でなければ, Ag 焼結材と の接合信頼性と封止樹脂との密着性を両立することができない。 このような Ag 焼結プロセ ス条件の制約は, 高耐熱パワーモジュール部品への Co-W-P めっき技術の応用展開を制限し てしまう。 そのため, Co-W-P めっきを広く使える技術にするためには, アニール温度の制約 を緩和できるような酸化耐性を有する Co-W-P めっき組成が必要になると考えられる。

第4章 酸化耐性を有する Co-W-P めっき技術の開発

Development of oxidation resistive Co-W-P metallization technology

4.1 はじめに

前章までに明らかにしたように、Co-W-P めっきは、その表面上に存在する金属 Co が Ag 焼結材と接合でき, 一方で表面上に存在する Co 水酸化物はポリイミド樹脂前駆体と反応で きるため, Ag 焼結材との接合性とイミド系樹脂との密着性の両立が期待できる。しかしな がら, 無加圧 Ag 焼結材を適用するモジュール製造工程を想定すると, 部品の Co-W-P めっ き膜は樹脂封止工程をむかえる前に、Ag 焼結材のダイアタッチ工程において大気下高温で アニールされる。このアニール条件は、貴金属でない Co-W-P めっきに対しては非常に重要 であり, 200 ℃, 1 時間のような比較的マイルドな焼結条件であれば, そのアニール工程後に おいてもめっき表面上に Co 水酸化物を残存でき、ポリイミド樹脂前駆体と十分強い樹脂密 着を発現できるが,250℃,1 時間, あるいは 280℃,1 時間といったより高温の厳しいアニー ル処理が行われると、めっき表面が酸化され、樹脂との反応に不活性な Co 酸化物で覆われ るため, 樹脂密着強度が低下する。よって, 実際のモジュール製造プロセスを考慮して Ag 焼結材との接合信頼性と封止樹脂との密着性を両立するためには、200 ℃ 以下の低温焼結が 可能な Ag 焼結材を選定することが必要になる。現在, Ag 焼結接合材は数多くのメーカー, 研究機関で研究開発されており、幸いにも 150 ℃ あるいは 180 ℃ という低温で焼結可能な Ag 焼結材も報告されているため、低温焼結可能な Ag 焼結材を選定することは可能ではあ る [84]。しかしながら、数多くの Ag 焼結材が存在し、モジュール構造や信頼性レベル、コ ストの観点で最適な材料を選択できるにも関わらず、許容プロセス温度の上限から材料選 択の制約を受けることは望ましくない [76]。また一方で、Co-W-P めっき表面の酸化の問題 への対策として,還元工程を導入するという方法も考えられる。例えば,水素プラズマ処理 によって Co 酸化物は金属 Co に還元できるという報告がされている [162]。しかしながら、 1工程増やすという生産性への悪影響や、デバイスまでも水素プラズマ処理してしまうこと への懸念も生じる。それゆえに、Co-W-Pめっきが高耐熱パワーモジュール部品のメタライ ズ技術として広く普及できるようになるためには、アニール条件の制約を緩和できるよう

な酸化耐性のある Co-W-P めっき膜が求められる。現在、数多くの Ag 焼結材料が存在するが、最も標準的な焼結温度は 250 $^{\circ}$ C である。よって大気下 250 $^{\circ}$ C, 1 時間のアニール処理に耐え得る Co-W-P めっき組成が開発できれば、様々な Ag 焼結材のダイアタッチプロセスに適用可能になる。Aliprando らと EL-Dahshan らはそれぞれ、Co-W 合金中の W 濃度を増加させると、Co-W の酸化速度が遅くなることを報告している(Figure 4.1, 4.2) [163, 164]。この事実から、本研究対象である Co-W-P めっき組成の W 濃度を増加させることで、250 $^{\circ}$ C, 1 時間のアニール処理中の酸化を抑制し、十分に強い樹脂密着強度を確保できないかという可能性が生じる。それゆえに、Co-W-P めっき組成の W 含有量がアニール中の酸化速度やアニール後の樹脂密着強度に与える影響を明らかにすることは非常に重要である。

本研究では、Co-W-P めっき組成の W ドーピング濃度をこれまでの標準であった 7 wt%に対し、11 wt%、21 wt%と増やした Co-W-P めっき膜を作製し、250 °C、1 時間、280 °C、1 時間といった厳しいアニール処理後の Co-W-P めっきの樹脂密着強度を調査する。

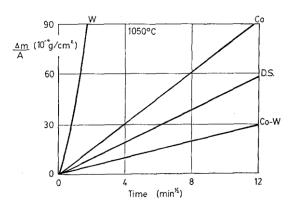


Figure 4.1 Weight gain per unit area vs. square root of oxidation time at 1050°C fore pure Co, pure W, directionally solidified Co-45 wt% W, and as-cast Co-45 wt% W alloys

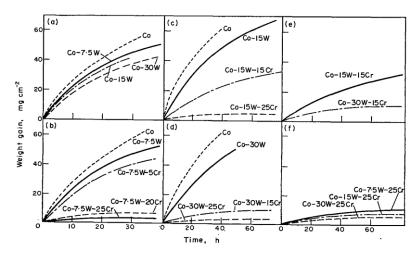


Figure 4.2 Oxidation kinetics of Co-W and Co-Cr-W alloys at 1000°C. (a) Co-W; (b) Co-Cr-7.5W; (c) Co-Cr-15W; (d) Co-Cr-30W; (e) Co-15Cr-W; (f) Co-25Cr-W

4.2 実験手順

4.2.1 サンプル作製

Table 4.1 に示すように、W 含有量の異なる 3 種類の Co-W-P めっき組成を検討した。1 つめは、W 含有量が 7 wt%の Co-7W-5P である。この Co-7W-5P めっき組成は第 2 章、第 3 章で用いた Co-W-P めっきと同じ組成のものである。2 つ目は、W 含有量が 11 wt%の Co-11W-5Pである。3 つ目は、W 含有量が 21 wt%の Co-21W-3Pである。W 含有量を高含有化する事前実験を行ったところ、めっき膜の生成速度と成膜状態の観点から、この 21 wt%が上限と判断した。

Table 4.1 Bath composition for Co-W-P and Co-P plating

Metallization name			Co-7W-5P	Co-11W-5P	Co-21W-3P	Co-5P	Co-3P
Plating solution	Co^{2+}	ml/L	500	500	500	500	500
	H_2PO^{2-}	ml/L	90	50	18	50	9
	WO ₄ ²⁻	ml/L	100	100	200	0	0
XRF results as plated	W content	wt%	7.2	10.8	21.2	0	0
	P content	wt%	5.2	5.1	2.9	5.1	3.2
Thickness as plated μm		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	

Co-W-P めっき溶液は、Co を析出させるための Co²⁺、W を析出させるための WO₄²⁻、還元 剤としての H_2PO_2 -から構成されている。Co-W-P の還元めっき反応の化学式を Equation 4.1-4.4 に示す [161]。

$$H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$$
 (4.1)

$$Co^{2+} + H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow Co + HPO_3^{2-} + 2H_2O$$
 (4.2)

$$WO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow W + 4H_2O$$
 (4.3)

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow P + 2H_2O$$
 (4.4)

Co-W-P めっき溶液は、Co を析出させるための Co²⁺、W を析出させるための WO₄²⁻、還元剤としての H_2PO_2 ⁻から構成されている。Equation 4.1 は還元剤である次亜リン酸(H_2PO_2 ⁻)の酸化反応、Equation 4.2 は Co^{2+} の還元反応、Equation 4.3 は WO_4 ²⁻の還元反応、Equation 4.4 は H_2PO_2 ⁻の還元反応を示している。最初に、次亜リン酸(H_2PO_2)の酸化により電子が放出される(Equation 4.1)。続いて、Equation 4.2 の還元反応によって金属 Co が析出する。 WO_4 ²⁻と H_2PO_2 ⁻の還元反応は競争的に起こるため、Co、W だけでなく P も副生成物として析出される(Equation 4.3、4.4)。 Table 4.1 に示すように、Co-11W-5P と Co-21W-3P においては、めっき膜中の W 濃度を増やすために H_2PO_2 -の濃度を低くした。その結果、Co-21W-3P においては他のめっき組成水準品よりも P 濃度が有意に低下し、3 wt%弱となった。Co-W-P めっき中の異なる P 濃度が他の作用をもたらす可能性もあるため、対照実験用に Co-7W-5P、Co-11W-5P の比較として Co-5P、Co-21W-3P の比較として Co-3P も準備した。無電解 Co-W-P めっきプロセスは次の要領で実施した [165]。まず、Cu 基板を酸洗後、基板上に 5 μ m の厚さの無電解 Ni-P めっきを施し、水洗後、Table、4.1 に示す Co-W-P めっき液、Co-P めっき液を用いて、それぞれ 0.2 μ m の厚さで無電解めっきを施した。また樹脂密着試験における比較として、第2章で用いたものと同一組成の Ni/Au フラッシュめっき、Ni/Pd/Ag めっきも準備した。

本実験では、Co-W-P めっき中の W 含有量が、高温アニールプロセスを受けた Co-W-P めっき基板の 225 $^{\circ}$ C での樹脂密着性に与える影響を調査する。全体の実験手順を Figure 4.3 にまとめた。まず、Ni/Co-W-P、Ni/Co-P、Ni/Au flash、Ni/Pd/Ag によって無電解めっきされた全てのメタライゼーション基板を水素還元雰囲気下 260 $^{\circ}$ C でアニール処理を行い、めっき最表面の自然酸化膜を除去した。次に、W 含有量の異なる 3 種類の Co-W-P めっき基板の表面に存在する W 量、表面の形態を調べるために、SEM-EDS 分析を行った。また構造上の違いを調べるために XRD 分析を行った。次に、Ag 焼結材のダイアタッチ工程条件を想定し、250 $^{\circ}$ C、1 時間、280 $^{\circ}$ C、1 時間のアニールを大気下で行ったメタライズ基板と、比較としてアニールしていないメタライズ基板を準備した。アニール後の各メタライゼーション基板に対して

は、表面の外観観察、形態観察、元素分析、化合物状態分析を行った。そして、それぞれのメタライズ基板上に、第 2、3 章で用いたものと同じポリイミド前駆体溶液をプライマーとして塗布、キュアを行い、さらに第 2、3 章で用いたものと同じ高耐熱モールド樹脂をプリンカップ状にトランスファー成型して、樹脂密着強度試験片を作製した。樹脂密着性の評価は 225 $^{\circ}$ C 雰囲気下で行い、破断強度と破壊モードを分析した。

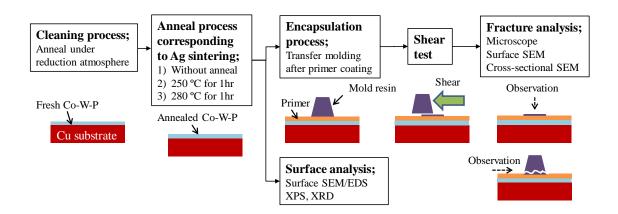


Figure 4.3 Scheme of experimental procedure

4.2.2 評価解析方法

4.2.2.1 樹脂密着性の評価

樹脂密着性の評価は、前述の樹脂密着強度試験片に対し、サーボパルサー(EMT-5kNV-30、SHIMADZU CORPORATION、Japan)を用い、225 ℃の高温雰囲気下、1 mm/分間のせん断速度で破壊試験を行った。1 水準のデータには最低 5 点以上を取得した。樹脂密着性の判定は、第2章と同様の方法で、破断面の観察結果と破壊強度から行った。

4.2.2.2 破断試験片の分析

せん断破壊後の全ての試験片に対して、破断面の光学顕微鏡観察を行った。観察はマイクロスコープ(KH-7700, HiROX, Japan)を用いて行った。また選定した試験片に対しては、破断面を拡大して詳細に分析するため、表面の FE-SEM 観察(JSM-7100F, JEOL, Japan)を加速電圧20 kVにて行った。さらに破断サンプルの破壊箇所を特定するために、後述の方法で断面SEM 観察用の試験片を作製した:最初に破断後の基板とプリンカップ状のモールドの破断面側をPtコーティングした。これは、後から樹脂包埋するエポキシ樹脂と樹脂密着試験片の樹脂とを区別するための措置である。続いて、破断後のプリンカップ樹脂と基板の破面を目合わせし、その状態をテープで固定後、エポキシ樹脂によって包埋処理し、断面 SEM 観察試験片とした。断面 SEM 観察は、SEM (JSM-IT100, JEOL, Japan)を用いて加速電圧10 kVで実施した。

4.2.2.3 樹脂封止前のメタライズ基板の表面分析

Co-W-P めっき中の W 含有量の違いがめっき基板のアニール前後の樹脂密着性に与える 影響を議論するため、各メタライズ基板の表面の形態観察、表面に存在する元素の定量分 析、構造解析、表面に存在する化合物の化学状態分析を行った。Co-W-P めっき表面の形態 観察(SEM)と元素定量分析(SEM-EDS)に関しては、JSM-7800F、JEOL、Japan を用い、加速電圧 5 kV、逆バイアス電圧 2 kV の条件で各水準のアニール処理前後において分析した。

元素定量分析では、後述の XPS 分析のサーベイスキャンで検出された元素が Co, W, P, O, C の 5 元素であったため、その 5 元素に着目して定量分析を行った。表面に存在する元素の定量分析を XPS ではなく SEM-EDS で行った理由としては、数 nm という極最表面を分析する XPS の場合、分析する表面の形状に大きく影響を受けるため、アニール後、Co-W-P めっき最表面に Co 酸化物が隆起しているような表面の定量には適さないと考えたためである。そのため、SEM の加速電圧条件は、電子線の侵入深さが Co-W-P めっき膜の表面近傍(0.1 μ m)以下となるように事前に調整を行い、加速電圧 5 kV、逆バイアス 2 kV の条件を採用した。

W 濃度の異なる Co-W-P めっき膜, P 濃度の異なる Co-P めっき膜の構造解析は, XRD(RINT2500, Rigaku)を用いて行った。特性 X 線は 50 kV, 300 mA の条件で CuK α 線を用いた。 X 線回折パターンは回折角度(2 θ)が 20~120°の範囲において、3°分間、0.02°のサンプリング間隔で取得した。ピークの帰属は、先行文献と照合して行った。

表面に存在する化合物の化学状態に関しては、XPS (VG Theta Probe, Thermo Fisher Scientific)を用いて、メタライズ基板最表面に存在している化合物と化学結合状態を分析した。XPS の測定、解析条件は後述の通りである。照射 X 線は単結晶分光 Al K α source を使用し、X 線スポット径は 800×400 μ m(楕円形)とした。まず、サーベイスキャンで定性分析を行い、着目元素に対してナロースキャン(状態分析)を行った。バックグラウンドは、Shirley 法によって差し引いた [141]。得られたナロースキャンスペクトルは、Gaussian/Lorentzian 混合関数を用いて波形分離を行った [142]。結合エネルギーの基準化は、C-C、C=H(炭化水素)由来の $C_{1s} = 284.6$ eV として行った。各ピークの帰属は、先行文献と照合して行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 W 含有量の異なる Co-W-P めっきの表面状態と形状分析

まず、Figure 4.4 に 3 種類の Co-W-P めっき基板のアニール処理前の外観写真と表面 SEM 像を示す。Figure 4.4 から分かるように、W 含有量の異なる Co-W-P めっき基板は外観上は同様に銀色で何の違いもない。一方で、Co-7W-5P と Co-11W-5P の表面 SEM 像はほぼ同様の表面形態を示したが、Co-21W-3P の表面はクレーターのような形状を伴った異なる表面形態を示した。この表面形態には、2 つの理由が考え得る。1 つは、Co-21W-3P においては W 濃度を増やすために還元剤である次亜リン酸(H₂PO₂・)を減らしたため、還元めっき反応の進行が抑制され、異なっためっき表面形態となった可能性が考えられる。もう 1 つは、Co-21W-3P は残り 2 つの Co-W-P めっきと比べて組成上 P 濃度が低く、より結晶質な Co めっき構造となっている可能性がある。いずれにしても、そのような事情で、本実験系における Co-W-P めっきの W 濃度の上限は 21 wt%となった。

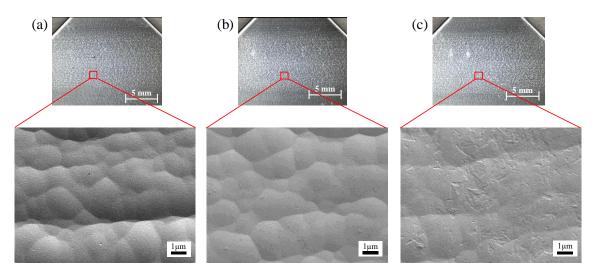


Figure 4.4 Appearance and top surface SEM view of 3 types of Co-W-P metallization specimens at initial: (a) Co-7W-5P, (b) Co-11W-5P, (c) Co-21W-3P

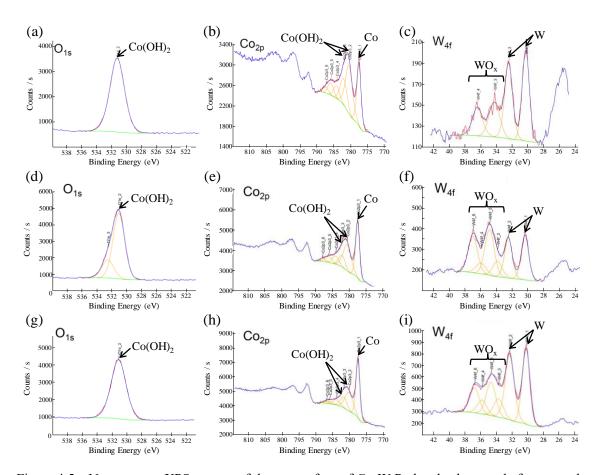


Figure 4.5 Narrow scan XPS spectra of the top surface of Co-W-P plated substrates before anneal: (a)-(c) Co-7W-5P, (d)-(f) Co-11W-5P, (g)-(i) Co-21W-3P; (a), (d), (g) O_{1s} spectra, (b), (e), (h) Co_{2p} spectra, (c), (f), (i) W_{4f} spectra

最後に、3 種類の Co-W-P めっき基板上に存在する元素の定量分析を行った結果を Figure 4.6 に示す。着目元素は XPS のサーベイスキャンで検出された Co, O, C, W, P の 5 元素であり、各メタライズ基板表面に存在する上記 5 種類の元素の定量は atomic%で表記した。Figure 4.6 から分かるように、いずれの Co-W-P めっき表面においても、支配的に存在する元素は Co であり、70 atomic%以上であった。 Co-7W-5P, Co-11W-5P, Co-21W-3P のめっき表面上の W の存在量は順に、1.4、2.3、6.1 atomic%ととなっており、狙い通り、W 濃度の異なる Co-W-P めっき膜が作製できていることを確認できた。また Co-21W-3P の P 濃度は予想通り有意に低かった。 初期(アニールなし)における O や C の存在量には有意差はなかった。

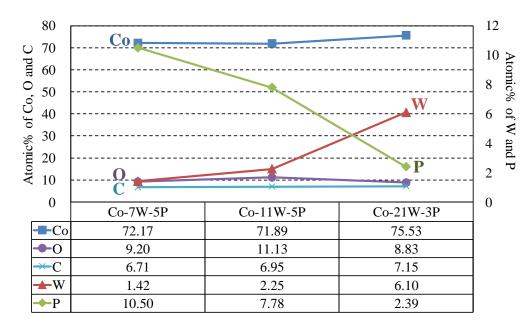


Figure 4.6 Elemental analysis result on the respective Co-W-P metallization surface by SEM-EDS

4.3.2 W 含有量の異なる Co-W-P めっきの結晶構造分析

W含有量の異なる3種類のCo-W-Pめっき膜の構造解析(XRD)の結果をFigure 4.7に示す。 Figure 4.7 の回折パターンから、Co-5P はアモルファス構造であるのに対し、Co-3P は結晶構 造であることが分かった。Sheikholeslam らや Kosta らは、P 濃度が 1-3wt%程度の Co-P はナ ノ結晶構造を示し, 6-11 wt%程度の高 P 濃度になるとアモルファス構造を示すことを報告し ているが [166, 167], 今回の結果はそれらの結果と矛盾しない妥当な結果といえる。Co-3P の XRD パターンは hcp 結晶構造に特徴的な{100}, {101}のピークを示した。一方, Co-11W-5P は Co-5P と同様にアモルファス構造であることがわかった。Co-W 合金の熱平衡図から の一般的な見解では、W は常温では Co に固溶できない。それゆえに、W は Co の結晶構造に 大きな影響を与えないと考えられる。一方で、Co-21W-3Pは Co-3Pと同様に低 P濃度に起因 した hcp 結晶構造を示した。ここで注目すべきは, Co-21W-3P の hcp {100}, {101}のピーク位 置が Co-3P のそれよりも低角度側にシフトしている点である。これは、Co-21W-3P の結晶構 造の面間隔が Co-3P のそれよりも大きくなっていることを意味する。すなわち、Co-21W-3P は、原子半径の大きな W が Co に置き換わった置換型固溶体になっていると推定される。こ の現象は非常に興味深い。なぜならば、Co-W 合金の熱平衡図では、W は常温で hcp の Co 結 晶には固溶せず, 1471℃ の高温にすることで fcc の Co 結晶に固溶するとされているためだ [168]。 常温で W が Co に固溶できている現象のメカニズムについては不明だが、 伊藤らの 報告では, 電解 Co-W めっきにおいても同様の現象が報告されている [169, 170]。以上の結 果から、Co-21W-3Pは、アモルファス構造のCo-7W-5PやCo-11W-5Pとは構造上異なってお り、Co-Wの固溶体となっていることが分かった。

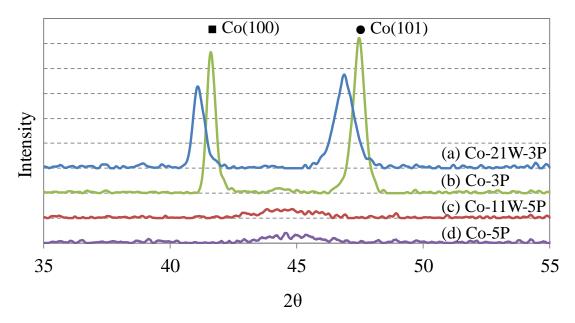


Figure 4.7 XRD patterns of selected Co-W-P and Co-P plated substrates before anneal: (a) Co-21W-3P, (b) Co-3P, (c) Co-11W-5P, (d) Co-5P

4.3.3 W 含有量の異なる Co-W-P めっきのアニール後の樹脂密着強度

各メタライゼーション基板のアニール処理別の樹脂密着強度試験の結果を Figure 4.8 に示 す。また、破壊モードを判定するために各破断試験片の基板側の光学顕微鏡写真を Figure 4.9 に示した。破壊箇所をより正確に特定するため,一部の選定した破断試験片に対しては,拡 大した表面 SEM 像(Figure 4.10)と、破断箇所の断面 SEM 像(Figure 4.11)を取得した。Figure 4.8 と Figure 4.9a-c から分かるように, 3 種の Co-W-P めっき基板はアニールなしの場合にお いては、W 含有量に依存なくポリイミド樹脂との密着界面で高い密着強度を示し、その破壊 モードはモールド樹脂内での凝集破壊であった。これは、Figure 4.5 で確認したように、3種 の Co-W-P めっき表面上には、ポリイミド前駆体との化学反応に必要な Co 水酸化物が存在 していることによって説明できる。つまり、W含有量に関係なく、Co-W-Pめっき表面上のCo 水酸化物がポリアミック酸と反応してヘミケタール化し, ポリイミド樹脂とメタライズ基 板間に共有結合が形成されたため、樹脂密着界面の強度は十分に強く、モールド樹脂内部 で凝集破壊したと考えられる。その樹脂密着強度と破壊モードは, Ni/Au フラッシュめっき の場合とほぼ変わらない程度であることが、Figure 4.8、Figure 4.9a-d から確認できる。しかし ながら, 250 ℃ あるいは 280 ℃ といったアニール処理がされた場合は, Figure 4.8 と Figure 4.9f, g, j, k からわかるように, Co-7W-5P と Co-11W-5P の樹脂密着強度は低下し, 破壊モード もポリイミド樹脂と Co-W-P めっき間の剥離モードへと変化した。この原因は、第3章で議 論した通り, 高温でのアニール処理により Co-W-P めっき表面が酸化され, めっき表面上に 成長した Co酸化物がポリイミド前駆体と反応できないためと推測される。一方で、Ni/Auフ ラッシュめっきの場合, 250 ℃ あるいは 280 ℃ でアニール処理がされた場合においても, 破 壊モードはモールド樹脂の凝集破壊で変化はなく, 十分に強い樹脂密着強度を発現するこ とが分かった。これは、最表面の Au フラッシュによりアニール処理による Ni の酸化が抑 制できているためと推測される。このように、高温での封止樹脂との密着強度確保という観 点では, Ni/Au フラッシュめっきは優れているのが確認できる。そのため, Ni/Au フラッシュ

めっきの課題である、無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性を確保できれば、Ni/Au フラッシュめっきで Ag 焼結接合部の信頼性と樹脂封止部の密着性を両立し、高耐熱モジュールの構造信頼性を確保する方法も選択できる。さて、Figure 4.8、Figure 4.9h から分かるように、Co-21W-3P は 250 °Cで 1 時間アニール処理をしたにも関わらず、十分に強い樹脂密着強度を発現した。Figure 4.10h の破断部の表面 SEM 像からは、モールド樹脂が露出していることがフィラーの存在から確認でき、また Figure 4.11h の破断部の断面 SEM 像からは、アニールされた Co-21W-3P めっき基板とポリイミドとモールド樹脂はそれぞれ剥離なく密着していて、モールド樹脂内部で破断していることが確認できる。これは、Co-21W-3P めっきは、大気下 250 °C、1 時間の熱処理を受けても、他の Co-W-P めっき基板とは異なり、ポリイミド樹脂との十分な密着性を発現していることを示している。しかし、大気下 280 °C、1 時間の熱処理を受けた場合は、Co-21W-3P めっき基板も他の Co-W-P めっき基板と同様にポリイミドとめっき基板の界面で剥離する壊れ方となり(Figure 4.10k.l、Figure 4.11k.l)、その場合の樹脂密着強度も低下していることが確認された(Figure 4.9)。これらの現象のメカニズムに関しては、次節で議論する。

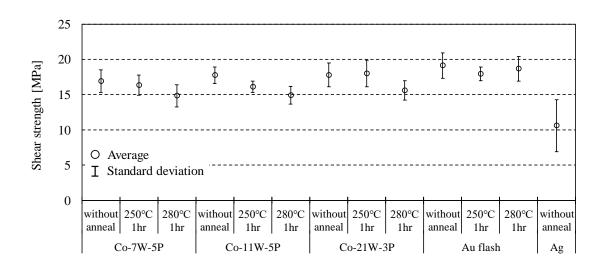


Figure 4.8 Average shear strength and standard deviation of molded resin on the respective metallization substrate before and after each anneal process

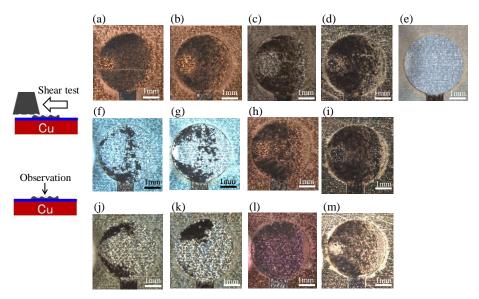


Figure 4.9 Fracture surface image on the substrate side after shear test with different foregoing anneal process: (a)-(e) without anneal, (f)-(i) 250 °C anneal for 1hr before primer coat (j)-(m) 280 °C anneal for 1hr before primer coat; (a), (f), (j) Co-7W-5P, (b), (g), (k) Co-11W-5P, (c), (h), (l) Co-21W-3P, (d), (i), (m) Ni/Au flash, (e) Ni/Pd/Ag

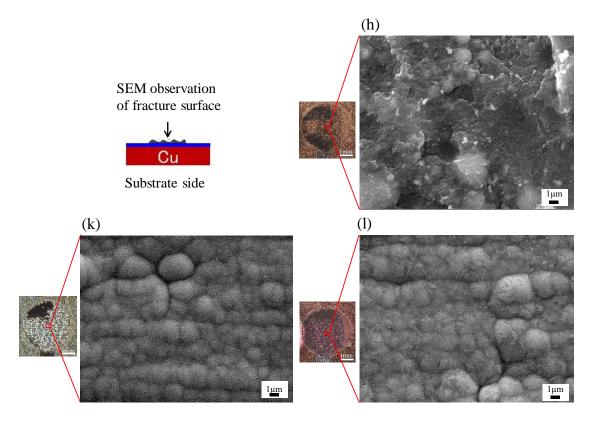


Figure 4.10 Magnified surface SEM image of Fig. 7 (h), (k) and (l)

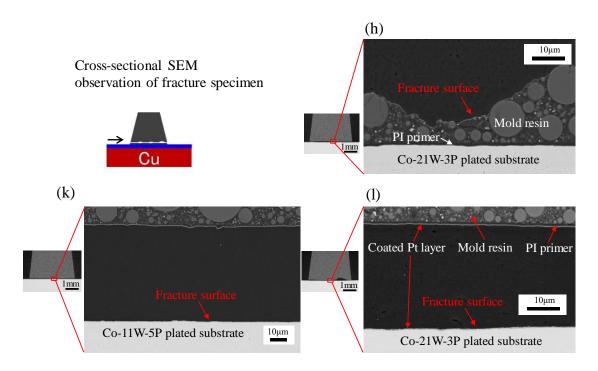


Figure 4.11 Cross-sectional SEM image of fracture surface corresponding to Fig. 7 (h), (k) and (l)

4.3.4 W 含有量の異なる Co-W-P めっきのアニール後の表面分析

アニール処理後、W 含有量の異なる Co-W-P めっきの樹脂密着性が異なっていた原因を明らかにするため、各アニール処理後の Co-W-P めっき基板の表面形態を分析した。Figure 4.12には、分析サンプルの外観を光学顕微鏡で観察した写真を示す。Co-7W-5P や Co-11W-5P, Co-5P, Co-3P でめっきされた基板はいずれも 250 °C、1 時間のアニール処理後は、アニール前の銀色から茶色に(Figure 4.12a,b,d,e)、280 °C、1 時間アニール処理後は青色へ変色した(Figure 4.12f,g,i,j)。この現象は、第 3 章で観察された現象と同じであり、大気下での高温アニールによってめっき表面の Co の酸化が進み、変色していると考えられる。一方で、Co-21W-3P のめっき基板は外観上、有意に異なった色の変化を示した。Co-21W-3P は、250 °C、1 時間処理後もほぼ銀色を維持しており、280 °C、1 時間アニール処理後には茶色に変色したが、それでも他の Co-W-P めっき基板の青色とは明らかに異なる色の変化であった。このようにアニール処理後のめっき表面の変色の様子から、Co-21W-3P は他の Co-W-P あるいは Co-P めっき基板よりも大気下でのアニール処理に対して酸化耐性があることが推測される。

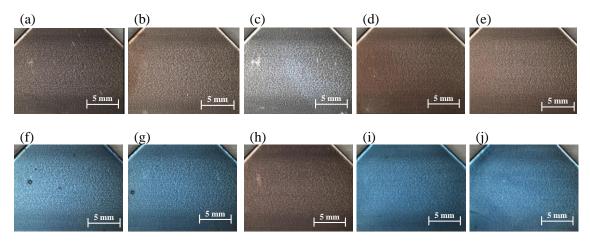


Figure 4.12 Appearance picture of Co-W-P top surface after different anneal process: (a)-(e) 250 °C anneal for 1hr, (f)-(j) 280 °C anneal for 1hr; (a), (f) Co-7W-5P, (b), (g) Co-11W-5P, (c), (h) Co-21W-3P, (d), (i) Co-5P, (e), (j) Co-3P

Figure 4.13 には、Figure 4.12a-c、f-h に示しているめっき表面の SEM 像を示した。Figure 4.13 から、Co-7W-5P や Co-11W-5P のめっき表面は、250 °C、1 時間アニール処理後に小さく細かな 隆起物が発現しており(Figure 4.13a,b)、280 °C、1 時間アニール処理後となると、さらに明瞭に 隆起物がめっき表面上に成長していることが確認できる(Figure 4.13d,e)。 これと同じ現象が 第 3 章でも発現しており、めっき表面上に成長したこの隆起物は Co の酸化物であることが わかっている。 一方で、Co-21W-3P に関しては、各アニール処理後もめっき表面上にそのような隆起物は見られなかった(Figure 4.13c、f)。 つまりアニール処理後のめっき表面上の形態 変化の違いからも、大気下高温アニール処理中の Co-21W-3P の酸化は他の Co-W-P めっき 基板と比べて抑制されていることが推測される。

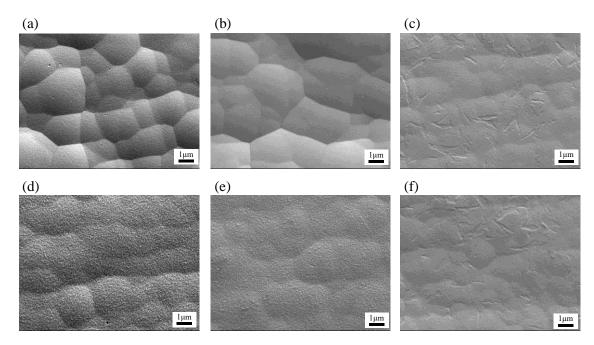


Figure 4.13 Top urface SEM view of CoW plated substrate after different anneal process: (a)-(c) 250 °C anneal for 1hr, (d)-(f) 280 °C anneal for 1hr; (a), (d) Co-7W-5P, (b), (e) Co-11W-5P, (c), (f) Co-21W-3P

アニール処理条件による各 Co-W-P めっき、あるいは Co-P めっきの酸化のレベルを定量化するため、各めっき表面上に存在する O元素の量(atomic %)を定量分析した(Figure 4.14)。

Figure 4.14 から、いずれのめっき基板においても、表面上で検出された O 元素量は、アニール条件が厳しくなるにつれて比例して増加しているのが分かる。また Co-7W-5P, Co-11W-5P, Co-5P, Co-3P に関しては、その酸化レベルに有意差がないことがわかった。これは、Co-7W-5P, Co-11W-5P, Co-5P, Co-3P のめっき基板は、アニール処理後の表面の色がほぼ同じであったことと矛盾しない(Figure 4.12a,b,d,e)。一方で、Co-21W-3P 表面上のアニール処理後の O 元素量は、250 °C、1 時間アニール処理後において、Co-7W-5P や Co-11W-5P の約半分、280 °C、1 時間アニール処理後において、Co-7W-5P や Co-11W-5P の約半分、280 °C、1 時間アニール処理後において、Co-7W-5P や Co-11W-5P の 250 °C、1 時間アニール処理後と同等レベルであることがわかった。これも Figure 4.12 で確認されたアニール処理後の変色の傾向と一致する(Figure 4.12a,b,h,d,e)。これら一連の結果から、Co-21W-3P めっき膜の大気下アニール処理中の酸化は、他の Co-W-P めっき膜あるいは Co-P めっき膜と比較して抑制され、ゆっくりと進んでいることは明らかである。つまり、次のような仮説が考えられる。それは、250 °C、1 時間アニール処理後のめっき膜の酸化レベルに応じて、各 Co-W-P めっき表面上の $Co(OH)_2$ の存在有無が異なっており、その違いがポリイミド樹脂との密着強度の差に反映されているということである。

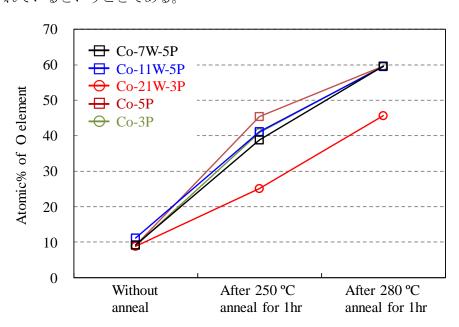


Figure 4.14 Detected content of O element on the respective metallization surface after different anneal process

さらに議論を進めるために、アニール処理後の各 Co-W-P めっき表面上に存在する化合物 状態を XPS 分析で調査した。Figure 4.15 には, 250 ℃, 1 時間アニール処理後の各 Co-W-P め っき基板表面のナロースキャンスペクトル(O_{1s} , Co_{2p} , W_{4f})とそのピーク分離結果を示した。 250 ℃, 1 時間アニール処理後の Co-7W-5P と Co-11W-5P のめっき表面で検出された Oょスペ クトルは, 529.9 eV の位置にメインのピークがあり, これはポリイミド前駆体との反応に寄 与しない CoO に帰属される(Figure 4.15a,d)。また、ポリイミド前駆体との化学反応に関与す る Co(OH)2 に該当する分離ピーク(531.2 eV)はアニール処理後減少していることが Figure 4.5a,d と Figure 4.15a,d から確認できる。そのため、250 °C, 1 時間アニール処理後の Co-7W-5P、あるいはCo-11W-5P めっき基板はポリイミドとの密着強度が低く、ポリイミドとCo-W-P めっきとの界面で剥離する破壊モードであったと解釈できる(Figure 4.8, 4.9f,g)。一方で、 250 ℃, 1 時間アニール処理後の Co-21W-3P の O_{1s} スペクトルは, 250 ℃, 1 時間のアニール処 理前と同様に、531.2 eV の位置にシングルピークがあり、Co(OH)2 が依然として主成分で存在 していることが分かった(Figure 4.5g, Figure 4.15g)。また Co_{20} スペクトルからも、250 °C、1 時 間のアニール処理後であるにも関わらず、金属 Co が依然として存在していることが確認で きた(Figure 4.15h)。つまり, Co-21W-3P は 250 ℃, 1 時間アニール処理中における酸化の進行 を抑制できており(Figure 4.14), アニール処理後においても Co-W-P めっき表面上に依然と して金属 Co, Co 水酸化物が存在出来ており、そのためポリイミド前駆体と化学反応するこ とができ、十分に強い樹脂密着強度を発現できたと解釈できる。

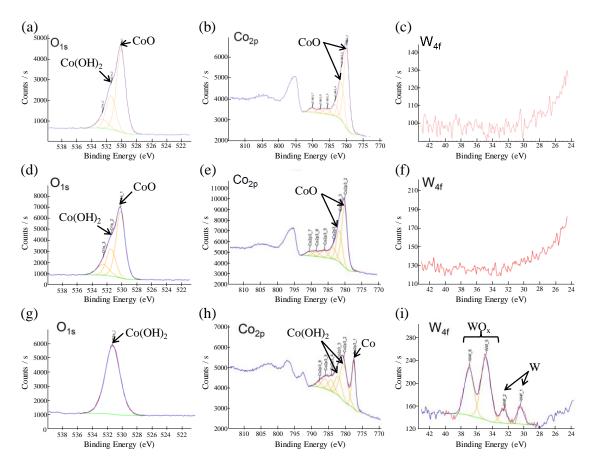


Figure 4.15 Narrow scan spectra of the top surface of respective Co-W-P plated substrate after 250 °C anneal for 1hr: (a)-(c) Co-7W-5P, (d)-(f) Co-11W-5P, (g)-(i) Co-21W-3P; (a), (d), (g) O_{1s} spectra, (b), (e), (h) Co_{2p} spectra, (c), (f), (i) W_{4f} spectra

Figure 4.16 には、280 °C、1 時間アニール処理後の各 Co-W-P めっき基板表面のナロースキャンスペクトル(O_{1s}, Co_{2p}, W_{4f})とそのピーク分離結果を示した。280 °C、1 時間アニール処理後の Co-21W-3P めっき表面で検出された O_{1s} スペクトルは、他の Co-W-P めっきと同様、529.9 eV の位置にメインのピークがあり、存在している主な化合物が Co(OH)₂ から CoO に変化していた(Figure 4.16a,d,g)。この XPS の結果は、他の Co-W-P めっきよりも酸化耐性がある Co-21W-3P めっきにおいても、280 °C、1 時間アニール処理後のポリイミドとの密着強度は低下し、他の Co-W-P めっきの場合と同様にポリイミドと Co-W-P めっきの界面で剥離していたことを矛盾なく説明できている(Figure 4.8、4.10k,l、4.11k,l)。つまり、Co-21W-3P めっ

きは 250 $^{\circ}$ C, 1 時間のアニール条件下での酸化には耐え得るが, 280 $^{\circ}$ C, 1 時間のアニール処理に耐え得るほどの酸化耐性はないといえる。

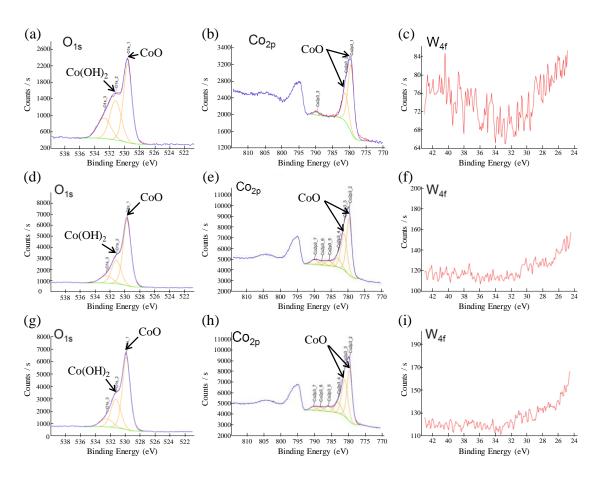


Figure 4.16 Narrow scan spectra of the top surface of respective Co-W-P plated substrate after 280 $^{\circ}$ C annual for 1hr: (a)-(c) Co-7W-5P, (d)-(f) Co-11W-5P, (g)-(i) Co-21W-3P; (a), (d), (g) O_{1s} spectra, (b), (e), (h) Co_{2p} spectra, (c), (f), (i) W_{4f} spectra.

4.3.5 高濃度 W 含有 Co-W-P めっきによる酸化耐性向上のメカニズム

他の Co-W-P めっきとは異なり Co-21W-3P めっき基板のみが大気下 250 ℃. 1 時間という 厳しいアニール処理後でさえも、モールド樹脂内部で破壊する程に強いポリイミド/Co-W-P めっき間の樹脂密着強度を発現した。これは、Co-21W-3P が他の Co-W-P めっきと比較して 有意に酸化耐性があることに起因しており,250℃,1時間のアニール処理後においてもアニ ール前と同様に、そのめっき表面上に Co 水酸化物が主成分として変わらず存在できている ことで説明される。ここで、Co-21W-3P めっきのみが他の Co-W-P めっきよりも優れた酸化 耐性を有する理由について考察する。Co-21W-3P が他の Co-7W-5P や Co-11W-5P と異なる 点は大きく3つ挙げられる。1つ目は高い W 含有量,2つ目は結晶質な構造,3つ目は Co-W の置換型固溶体となっていることである。1つ目の高い W 含有量は、W 含有量の異なる Co-7W-5P と Co-11W-5P において酸化耐性に有意差がなかったため、本質的な理由ではないと 考えられる。2つ目の結晶あるいはアモルファスといった構造上の違いも、結晶質な Co-3P とアモルファス構造の Co-5P において酸化耐性に有意差がなかったため, 本質的な理由で はないと考えられる。それゆえに、W 原子が Co 結晶構造内に置換して固溶している置換型 固溶体となっていることが酸化耐性向上の本質的な理由であると考えられる。実際に先行 文献からも, 1400 ℃といった高温で固溶させた Co-W 合金は Co 単体や W 単体よりも酸化 速度が遅くなることが報告されている。また下記化学反応式(Equation 4.5, 4.6)から分かるよ うに、WはCoよりも酸素を吸収しやすく、酸素ゲッターとして振舞っていると考えられる $[171]_{\circ}$

$$3\text{CoO} + \text{W} \rightarrow 3\text{Co} + \text{WO}_3$$
 $\triangle G^{\circ} = -121.4 \text{ kJ/mol}$ (4.5)

$$2\text{CoO} + \text{W} \rightarrow 2\text{Co} + \text{WO}_2$$
 $\triangle G^{\circ} = -105.4 \text{ kJ/mol}$ (4.6)

そのため、Co よりも酸素を吸収しやすい W が置換型固溶体となって Co 結晶構造内に取り込まれ、Co 原子のすぐ横に存在していることが Co の酸化を遅くすることに貢献できていると考えられる。しかしながら、一般的に知られている Co-W の熱平衡図の観点では、W は常温では Co 結晶に固溶できない。それにも関わらず、本研究の無電解 Co-W-P めっきにおいて W が常温で Co に固溶していることは非常に興味深い現象である。伊藤らが報告しているように電解 Co-W めっきにおいても置換型固溶状態が確認されている類似例もあることから、この固溶現象はめっきプロセス特有の現象であると推測される。

4.4 結論

本章では、Co-W-P めっき中の W 含有量を 7 wt%、11 wt%、21 wt%と増やすことで Co-W-P めっきの酸化耐性を向上させ、焼結 Ag 材の一般的な焼結工程である大気下 250 $^{\circ}$ C、1 時間あるいは 280 $^{\circ}$ C、1 時間のアニール処理後においても、Co-W-P めっき基板がポリイミド樹脂との密着性を変わらず発現できないかを調査した。その結果、W 含有量が 21 wt%である Co-21W-3P めっきは、大気下 250 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理後においても、依然としてポリイミド樹脂と十分強い樹脂密着性を発現できることがわかった。そのメカニズムは次の通りである。Co-21W-3P めっきは、他の Co-W-P めっきと違って高温アニール中に酸化速度が遅く、酸化耐性を有している。そのため、大気下 250 $^{\circ}$ C、1 時間アニール処理後においても、めっき最重の Co の酸化は抑制され、Co 水酸化物が主成分として存在できている。めっき表面上の Co 水酸化物はポリイミド前駆体と化学反応してヘミケタール化することで、Co-W-P めっき表面と共有結合を形成するため、十分に強い樹脂密着強度が発現する。W含有量が 21 wt%である Co-21W-3P めっきのみ酸化耐性が発現した理由としては、その構造において、W が Co 結晶に固溶した置換型固溶体となっていることに起因していると推定された。

本研究から、Co に W を固溶させた Co-W-P めっき組成に調整することで、一般的な Ag 焼結材のダイアタッチ工程でのアニールにも耐え得るレベルの酸化耐性を発現させることができ、実際のモジュール工程に適用しても封止樹脂との密着性を確保できる Co-W-P めっきを開発できた。本研究で開発した酸化耐性のある Co-W-P めっきは、一般的な無加圧 Ag 焼結材の焼結条件である 250 C、1 時間のアニール処理にも耐え得るため、ほとんどの Ag 焼結材を適用できるようになり、本めっき技術の幅広い応用が可能になる。

第**5**章 **Co-W-P** めっきの高濃度 **W** 含有化が焼 結 **Ag** との接合性に与える影響

Effect of high W content in Co-W-P metallization on bonding reliability to sinter Ag

5.1 はじめに

第4章では、Ag 焼結接合材のダイアタッチ工程で大気下での熱処理を受けても、その後の樹脂封止工程での樹脂密着強度を確保できるような、酸化耐性のある Co-W-P めっき組成を検討した。その結果、W が Co に固溶した置換型固溶体の Co-W-P めっき膜には酸化抑制効果があり、一般的な無加圧 Ag 焼結材の工程条件である 250 ℃、1 時間のアニール処理後においても、めっき表面の酸化が抑制され、樹脂密着強度を確保できることが明らかになった。この置換型固溶体の Co-W-P めっき(Co-21W-3P)は、第2章で Ag 焼結材との接合信頼性を実証した Co-W-P めっき(Co-7W-5P)とは、W 含有量、結晶構造、Co-W 固溶の有無と様々な点で異なるめっき膜である。そのため、W 含有量、結晶構造、Co-W 固溶の有無が Ag 焼結材との接合信頼性に何ら影響を与えないものでなければ、Ag 焼結材との接合信頼性と高耐熱樹脂との密着性を両立した高耐熱モジュールを実現することはできない。本研究では、第2章、第4章で用いた各種 Co-W-P めっき、Co-P めっきを用いて、Co-W-P めっきの1) W 含有量、2) 結晶構造、3) Co-W 固溶の有無、が無加圧焼結 Ag 材との接合信頼性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

5.2 実験手順

5.2.1 サンプル作製

5.2.1.1 メタライズ基板の作製

Cu 基板のメタライズとしては Figure 5.1 に示す 7 種類のめっきを用いた。第 2 章, 第 3 章 で用いたものと同一組成, 膜厚の Co-7W-5P, 0.1 μm, 第 4 章で用いたものと同一組成, 膜厚の Co-7W-5P, 0.2 μm, Co-11W-5P, 0.2 μm, Co-21W-5P, 0.2 μm, Co-5P, 0.2 μm, Co-3P, 0.2 μm の無電解めっき膜を用いた。 Ag 焼結接合性に対するめっき膜厚の差の影響は No1 と No2 の比較から, W 含有量の差の影響は No2 と No3 の比較から, アモルファスあるいは結晶質といった構造の差の影響は No5 と No6 の比較から, Co-W 固溶体の影響は No4 から考察できる。 Cu チップ側のめっきとしては, Ag 焼結材との接合信頼性のみを考慮した Ni/Pd/Ag めっきを用いた。また, これらのサンプルの比較としては, アニール後も安定した樹脂密着強度を発現した Ni/Au めっきを用いた。

Table 5.1 Metallization specification of Cu substrate and Cu chip for Ag jointed specimens

No.		1	2	3	4	5	6	7
Cu chip	Metallization Specification	Ni-P/Pd/ Ag						Ni-P/ Au
	Thickness[µm]	5/0.1/0.5						5/0.05
Cu substrate	Metallization specification	Ni-P/ Co-7W-5P	Ni-P/ Co-7W-5P	Ni-P/ Co-11W-5P	Ni-P/ Co-21W-3P	Ni-P/ Co-5P	Ni-P/ Co-3P	Ni-P/ Au
	Thickness[µm]	5/0.1	5/0.2	5/0.2	5/0.2	5/0.2	5/0.2	5/0.025

5.2.1.2 Ag接合試験片の作製

 且つ焼結接合性も確保できる期待値の高い Ag 焼結材料である [172]。F paste を各メタライズ表面上に 4.5mm \Box , 約 100 μ m の厚みでスクリーン印刷を行った。さらに所定のメタライズを施した Cu チップを塗布した Ag ペースト状にマウントし,大気下 250 $^{\circ}$ C,1 時間,無加圧で焼結接合させて,Ag 接合試験片を完成させた。

5.2.2 評価解析方法

5.2.2.1 Ag 接合信頼性の評価

Ag 接合信頼性の評価に関しては、初期の Ag の接合強度と、250 $^{\circ}$ C、500 時間処置後の接合強度を評価し、高温耐久性も踏まえて評価した。その理由は、無加圧 Ag 焼結接合材は高温で組織が変化し易く、メタライズとの組み合わせ次第で大幅に組織が変化し、強度低下することが知られているためである。強度試験は、前述の Ag 接合試験片に対し、サーボパルサー(EMT-5kNV-30、SHIMADZU CORPORATION、Japan)を用い、常温で 0.1mm/分のせん断速度で破壊試験を行った。1 水準のデータには最低 5 点以上を取得した。せん断強度の目標値としては、典型的な高温はんだである鉛はんだ(Pb-5Sn)が約 20 MPa で降伏することから、20 MPa とした。

5.2.2.2 破断試験片の分析

せん断破壊後の全ての試験片に対して、破断面の光学顕微鏡観察を行った。観察はマイクロスコープ(KH-7700, HiROX, Japan)を用いて行った。選定した試験片に対しては、破断面を拡大して詳細に分析するため、表面の FE-SEM 観察(JSM-7100F, JEOL, Japan)を加速電圧 20 kV にて行った。また破断面の最表面に存在する化合物状態を調査するため、破断面の XPS (VG Theta Probe, Thermo Fisher Scientific)分析を行った。さらに破断サンプルの破壊箇所を特定するために断面 SEM 観察を行った。破断後のメタライズ基板側と Cu チップ側の破面を位置合わせした後テープで固定し、全体をエポキシ樹脂で包埋して断面 SEM 観察試験片とした。断面 SEM 観察は、SEM (JSM-IT100, JEOL, Japan)を用いて加速電圧 10 kV で実施した。

5.3 結果と考察

5.3.1 W 含有量の異なる Co-W-P めっきの焼結 Ag 接合信頼性

Figure 5.1 に各めっき基板に対する Ag 焼結接合の強度結果を示す。まず初期の Ag 焼結接 合強度は, いずれの Co-W-P めっき基板, Co-P めっき基板において同様に 30 MPa 以上の十 分高い接合強度が得られた。つまり, Co-W-P めっき膜の厚み(0.1μm と 0.2 μm), W 含有量(7 wt%, 11 wt%, 21 wt%), 構造の違い(hcp 結晶構造あるいはアモルファス), Co-W の固溶の有無 は、初期の Ag 焼結接合性には有意に影響しないことが分かった。Ni/Au めっき基板も初期 においては同様に 30 MPa 以上の十分高い Ag 焼結接合強度を発現していることが確認でき た。Ag接合層の高温耐久性に関しては、いずれのCo-W-Pめっき基板、Co-Pめっき基板にお いても, 250 ℃, 500 時間高温耐久後の Ag 焼結接合強度は初期に対して一定レベル低下した ものの, 目標値である 20 MPa 以上の接合強度は確保できていることが確認できた。そのた め, Co-W-P めっき膜の厚み(0.1 μm と 0.2 μm), W 含有量(7 wt%, 11 wt%, 21 wt%), 構造の違い (hcp 結晶構造あるいはアモルファス), Co-W の固溶の有無は, 高温耐久性も含めた Ag 接合 部の信頼性の観点で有意に影響しないことが分かった。一方で,Ni/Au めっき基板は 250 ℃, 500 時間高温耐久後に大幅な Ag 焼結接合強度の低下が確認された。これは無加圧 Ag 焼結 接合材に一般的な傾向であり, これまでに報告されている通り, Ag 焼結組織の著しい粒成 長,空孔の成長に起因しているものと考えられる。安定した樹脂密着強度を確保できる Ni/Au めっきの課題は、やはり無加圧 Ag 焼結接合材の高温信頼性の確保であることが確認 できた。

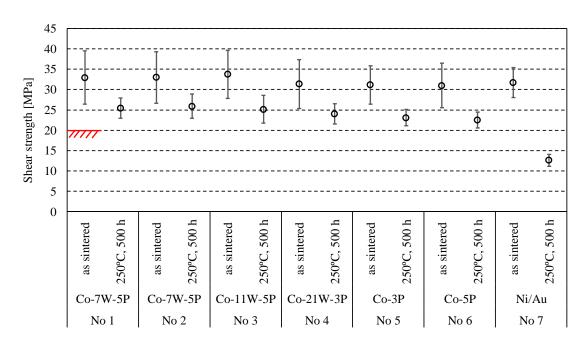


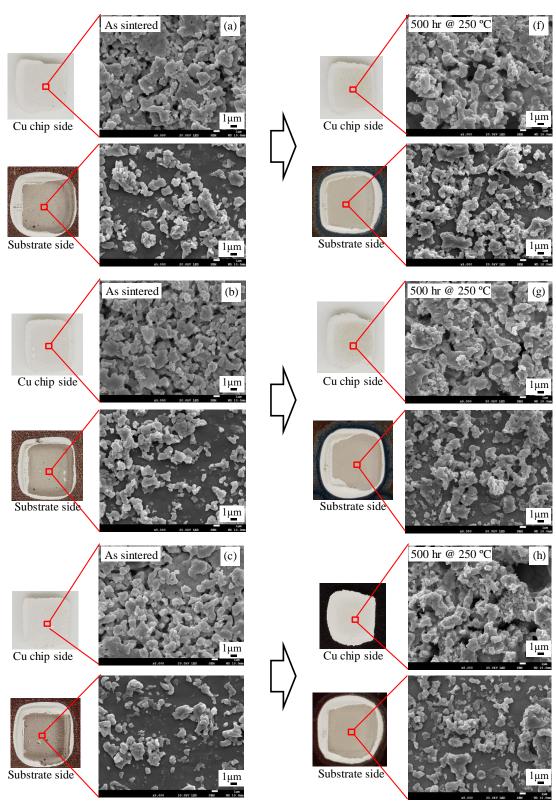
Figure 5.1 Average shear strength and standard deviation of sintered Ag before and after 250 °C 500 h aging

5.3.2 破断面の表面分析結果

Ag 接合試験片のせん断破壊後の破断面の表面 SEM 像を Figure 5.2 に示す。 Figure 5.2a-d から分かるように、W 含有量の違い、結晶構造の違いがある各 Co-W-P めっき基板において Ag 焼結接合部の破断面の様子はいずれも同様の形態を示した。いずれの Co-W-P めっき基板においても Co-W-P めっき基板付近で破壊していることが分かる。また、Figure 5.2f-i から、250 $^{\circ}$ C、500 時間高温耐久後の Ag 接合層の壊れ方に関しても初期と有意な差はなく、いずれの Co-W-P めっき基板においても同様の破壊をしていることが分かった。一方で、Figure 5.2e、j から分かるように、Ni/Au フラッシュめっき基板においては、250 $^{\circ}$ C、500 時間高温耐久後の Ag 接合部の破断面の様子は大きく変化しており、高温耐久処理によって Ag が大きく粒成長していることが確認できた。この Ag の粒成長が、Figure 5.1 の Ni/Au フラッシュめっきにおける Ag 焼結接合強度の大幅な低下に寄与していると考えられる。

破断表面上に存在する化合物や化学結合状態に違いがないかを確認するために、Figure 5.2b、g、d、i のサンプルの表面の XPS 分析を行った。サーベイスキャンで検出された元素は、いずれのメタライズ基板においても、C、O、Co、P、Ag であった。そのため主要元素である、O、Co、Ag に対してナロースキャンとピーク分離を行った結果を Figure 5.3 に示す。Co-7W-5P と Co-21W-3P の 250 ℃高温耐久処理前後の O_{1s} スペクトルはいずれも、531.2 eV と 529.6 eV の位置にピークを示しており、高温耐久処理前後においてメタル水酸化物とメタル酸化物が変化せず存在していることが分かった。Co-7W-5P と Co-21W-3P の 250 ℃高温耐久処理前後の Co_{2p} スペクトルはいずれも、779.6 eV と 781.1 eV の位置にピークを示しており、W 含有量の違いや高温耐久処理有無の影響なく、 Co_3O_4 や CoOOH といった 3 価の化合物として存在していることが分かった。また、Co-7W-5P と Co-21W-3P の 250 ℃高温耐久処理前後の Ag_{3d5} スペクトルは、368.1 eV の位置にピークを示しており、いずれの Co-W-P めっき基板表面において、0 価の金属 Co-P の位置にピークを示しており、いずれの Co-P のき基板表面において、0 価の金属 Co-P の位置にピークを示しており、いずれの Co-W-P めっき基板表面において、0 価の金属 Co-P の位置にピークを示しており、いずれの Co-W-P めっき基板表

Co-7W-5P と Co-21W-3P の Ag 焼結接合部の破断面の化合物状態は全く同一であり, 250 ℃, 500 時間高温耐久処理後においてもそれは変わらないことが示された。



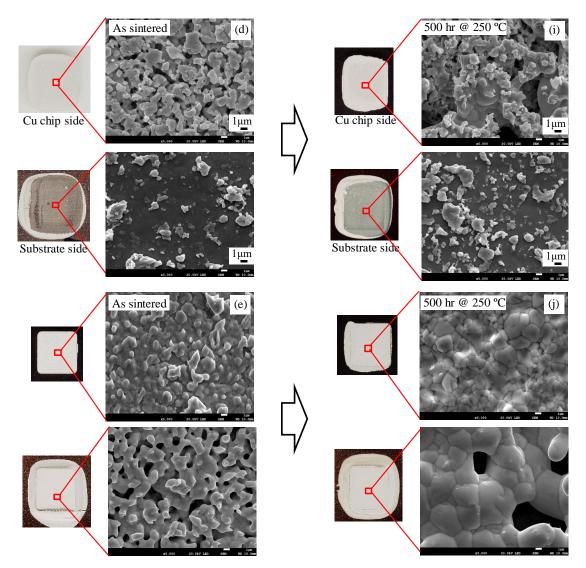


Figure 5.2 SEM image of fracture surface of the sintered Ag joints on respective metallization before and after 250 °C exposure for 500 hr : (a)-(e) as sintered, (f)-(j) after 250 °C exposure for 500 hr; (a) and (f) Co-7W-5P metallization with 0.1 μ m thickness, (b) and (g) Co-7W-5P metallization with 0.2 μ m thickness, (c) and (h) Co-11W-5P metallization with 0.2 μ m thickness, (d) and (i) Co-21W-3P metallization with 0.2 μ m thickness, (e) and (j) Ni/Au flash metallization.

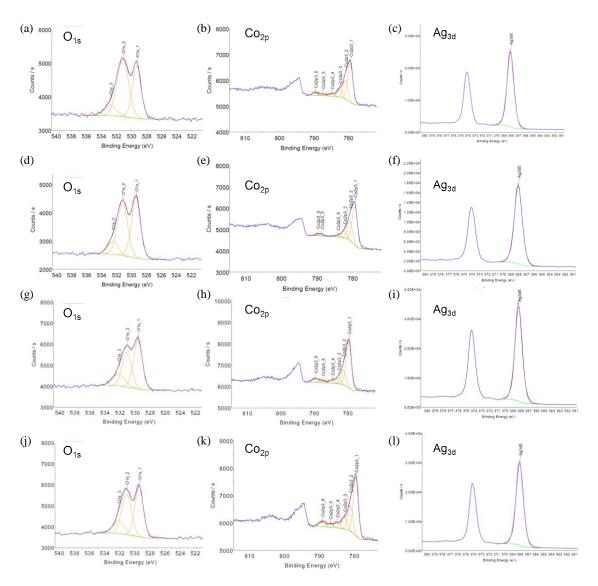


Figure 5.3 Narrow scan spectra of the top surface of respective Co-W-P plated substrate before after 250 °C anneal for 500 hr: (a)-(c) Co-7W-5P before anneal, (d)-(f) Co-21W-3P before anneal, (g)-(i) Co-21W-3P before anneal, (j)-(l) Co-21W-3P after anneal, ; (a), (d), (g), (j) O_{1s} spectra, (b), (e), (h), (k) Co_{2p} spectra, (c), (f), (i), (l) Ag_{3d} spectra

5.3.4 破断試験片の断面 SEM 観察結果

最後に、Ag せん断破断試験片の破壊箇所と Ag 焼結層の組織を観察するために、断面 SEM 観察を行った(Figure 5.4)。Figure 5.4a-d、f-i から、W 含有量の異なる Co-7W-5P、Co-11W-5P、Co-21W-3Pに対する Ag 焼結接合部の破壊箇所は全て同じでCo-W-P めっき表面付近であった。また、250°C、500時間高温耐久後においても Ag 焼結接合部の破壊箇所は変わらず、Co-W-P めっき表面付近であった。各 Co-W-P めっき基板に接合された Ag 焼結層の組織は、いずれも 250°C、500時間耐久処理後に粒成長しており、これが Figure 5.1 において高温耐久処理後の接合強度が一定レベル低下した原因と考えられる。以上の結果から、Ag 焼結接合部の破壊箇所、高温耐久処理中の組織粗大化の様子は、W 含有量の異なる Co-7W-5P、Co-11W-5P、Co-21W-3Pにおいて有意差はないことが確認できた。一方、Ni/Au flash めっきに関しては、250°C、500時間耐久処理後、大きな Ag の粒成長とともに VFL(void free layer)も発現しており、これが Figure 5.1 において高温耐久処理後の接合強度が大幅に低下した原因と考えられる。

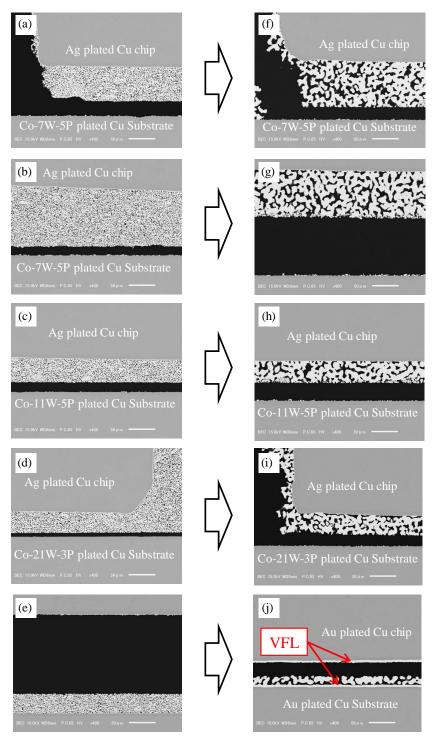


Figure 5.4 Cross-sectional SEM image of sinter Ag jointed specimens after shear test: (a)-(e) as sintered, (f)-(j) after 250 °C exposure for 500 hr; (a) and (f) Co-7W-5P metallization with 0.1 μ m thickness, (b) and (g) Co-7W-5P metallization with 0.2 μ m thickness, (c) and (h) Co-11W-5P metallization with 0.2 μ m thickness, (d) and (i) Co-21W-3P metallization with 0.2 μ m thickness, (e) and (j) Ni/Au flash metallization.

5.4 結論

本章では、第2章、第3章、第4章で用いた各種 Co-W-P めっき、Co-P めっきを用いて、Co-W-P めっきの 1) W 含有量、2) 結晶構造、3) Co-W 固溶の有無、が無加圧 Ag 焼結材との接合信頼性に与える影響を調査した。その結果、Ag 焼結接合強度、破断箇所、破断表面に存在する化合物状態、高温耐久処理後の粒成長のレベル、高温耐久処理後の接合強度の全てにおいて有意差は確認されなかった。そのため、第4章で見出した、Co に W を固溶させた Co-W-P めっき(例; Co-21W-3P)を用いることで、Ag 焼結材との接合信頼性を確保でき、且つ、Ag ダイアタッチ工程での熱処理を受けた後でも封止樹脂との十分な密着性を確保できることが明らかになった。この置換型固溶体の Co-W-P めっき技術によって、実際の高耐熱パワーモジュール製造工程にも適用できる、汎用性の高いメタライズ技術に発展させることができる。

第6章 総括

Conclusion

本研究では、Ag 焼結材との接合信頼性と樹脂との密着性を両立できる高耐熱パワーモジュール向けのメタライズとして、Co-W-P めっき技術を研究した。本論文構成に従い、以下に得られた知見を総括する。

第1章では、研究背景、および研究目的を述べた。環境対応車の基幹部品である PCU の進化軸から、SiC パワーモジュール高耐熱化のニーズと実装面での課題を説明した。高耐熱パワーモジュールの実現には、無加圧 Ag 焼結接合材やイミド系封止樹脂のような有望な高耐熱実装材との接合性や密着性を同時に確保できるようなメタライズ技術が必要である。

第2章では、無電解めっき法に着目し、無加圧 Ag 焼結材との接合と封止樹脂との密着を両立できるメタライズを系統的に調査した。その結果、Co-W-P めっきが Ag 焼結材との接合信頼性に優れ、且つ封止樹脂との密着性にも優れることを発見した。Ag 焼結材との接合と樹脂との密着のメカニズムは次の通りである。Co-W-P めっき表面上には金属 Co, Co 水酸化物、金属 W, W 酸化物が同時に存在しており、Ag 焼結材との高い接合強度は金属 Co との金属結合によって発現し、イミド系封止樹脂との高い密着強度は、Co 水酸化物とポリイミド前駆体であるポリアミック酸の化学反応によって、メタライズ基板と樹脂との間に共有結合が形成されることで発現していると推定された。

第3章では、Ag 焼結接合を適用するモジュールに Co-W-P めっきを適用する際に懸念される、Ag ダイアタッチ工程における大気下での高温アニール処理が、Co-W-P めっきとイミド系樹脂との密着性に与える影響を調査した。その結果、200 °C、1 時間のアニールであれば十分な樹脂密着強度を維持できるが、250 °C、1 時間のような厳しいアニール条件下では酸化によってめっき表面上の Co 水酸化物が減少し、密着強度が低下するリスクが明らかになった。

第4章では、一般的な無加圧 Ag 焼結材の接合条件である大気下 250 °C、1 時間のダイアタッチ工程にも耐え得る、酸化耐性のある Co-W-P めっき組成を、W 含有量に着眼して開発した。その結果、Co-W-P めっきの W 含有量を高濃度化(21wt%)すると、Co-W の固溶体が形成され、アモルファス構造の Co-W-P よりもアニール中の酸化を抑制できることが分かった。この酸化耐性のある Co-W-P めっき組成により、一般的な Ag 焼結材のダイアタッチ条件である大気下 250 °C、1 時間のアニール後においても、樹脂との化学反応に必要な Co 水酸化物をめっき表面上に主成分として存在させることができ、十分強い樹脂密着強度を確保できることを確認できた。

第5章では、第4章で開発した高濃度でWが固溶し、酸化耐性を有するCo-W-Pめっきが、第2章で明らかにしたCo-W-Pめっきと同様に、Ag焼結材との接合性や高温信頼性を確保できるかを調査した。その結果、当初Ag焼結材との接合信頼性を実証したアモルファス構造のCo-W-Pめっきと同様に、高濃度でWが固溶したCo-W-Pめっきも、無加圧Ag焼結材に対して優れた接合信頼性を発現することを確認できた。

謝辞

本研究の遂行,本論文の作成にあたり,終始温かいご指導をいただき,ご教授を受け賜りました大阪大学 産業科学研究所 菅沼克昭 教授に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻 舟木剛 教授には、副査としてご助言をいただくとともに、本論文の細部にわたりご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、数々の議論をさせていただきました大阪大学 産業科学研究所 長尾至成 准教授、菅原徹 准教授、陳伝トウ 特任助教に厚く御礼を申し上げます。また、社 会人の私を温かく迎えていただいた菅沼研究室の皆様に感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、めっきプロセスで多大なご協力を賜りました上村工業株式会社 中央研究所 小田幸典 所長、黒坂成吾 課長、名古屋営業部 佐久間裕一様に心から感謝申 し上げます。

本研究を始めるにあたり、大阪大学大学院博士後期課程への入学を許可いただき、エレクトロニクス実装分野の研究者としての成長の機会を与えてくださりました 株式会社デンソー エレクトロニクス研究部 鶴田和弘 部長に心から感謝申し上げます。また社会人博士の先輩として多くのご助言をくださりました エレクトロニクス研究部 次世代パワーモジュール研究室 杉浦和彦 室長に感謝申し上げます。そして上司、同僚の皆様にはいつも温かく見守っていただき、時に励ましていただいたことに感謝申し上げます。

先端技能開発部 半導体実験課 土居公司 技能員には試料作製や評価において多大なご協力をいただきました。心から御礼を申し上げます。

最後に、社会人と博士後期課程を両立するにあたり、いつも家族に支えてもらいました。 応援してくれた妻と子供たち、そして両親に心から感謝いたします。

岩重 朝仁

参照文献

- [1] K. Hamada, "Present status and future prospects for electronics in electric vehicles/hybrid electric vehicles and expectations for wide-bandgap semiconductor devices," *phys. stat. sol.*, vol. 245, pp. 1223-1231, 2008.
- [2] T. Hashimoto, Y. Katsuhiko, T. Matsubara, H. Yaguchi and T. Takaoka, "Development of new hybrid system for compact class vehicle," *Transactions of the Society of Automotive Engineers* of Japan, vol. 41, pp. 43-47, 2010.
- [3] S. Nozawa, T. Maekawa, E. Yagi, Y. Terao and H. Kohno, "Development of Power Control Unit for Compact Class Vehicle," *In: Proc. of the 22nd ISPSD 2010*, pp. 43-45, 2010.
- [4] K. Hamada, M. Nagao, M. Ajioka and F. Kawai, "SiC-Emerging power device technology for next-generation electrically powered environmentally friendly vehicles," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, p. 278–285, 2015.
- [5] K. Okamoto, Y. Setaka, H. Ishiyama, M. Inagaki and K. Mamitsu, "Development of Power Control Unit for Hybrid Vehicles," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 23-29, 2011.
- [6] S. Tanimoto, A. Hara, M. Yamashita, T. Suzuki, S. Araki, S. Sato and K. Akatsu, "Extremely compact half-bridge SiC power modules built into EV in-wheel motor," *Mater Sci Forum*, vol. 924, pp. 849-853, 2017.
- [7] N. Hirano, K. Mamitsu and T. Okumura, "Structural Development of Double-sided Cooling Power Modules," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 30-37, 2011.
- [8] O. Kitazawa, T. Kikuchi, M. Nakashima, Y. Tomita, H. Kosugi and T. Kaneko, "Development of Power Control Unit for Compact-Class Vehicle," *SAE International Journal of Alternative Powertrains*, vol. 5, pp. 278-285, 2016.
- [9] S. Fushiki, M. Taniguchi and K. Takizawa, "Hybrid Technology for the New Prius," *Toyota technical Review*, vol. 62, p. 61, 2016.
- [10] Y. Sakamoto, "Assembly Technologies of Double-sided Cooling Power Modules," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 46-56, 2011.
- [11] N. Sugimoto, A. Yamanaka and H. Ohata, "Development of High Performance Double-Sided Cooler for Power," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 57-61, 2011.
- [12] S. Miura, Y. Ookura, Y. Okabe and S. Momota, "Development of Power Devices for Power Cards," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 38-45, 2011.
- [13] K. Tsuruta, "Prospects of the Practical Use of SiC Power Semiconductor Devices in," *Denso Technical Review*, vol. 16, pp. 90-95, 2011.

- [14] J. B. Casady and R. W. Johnson, "Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review," *Solid-State Electronics*, vol. 39, pp. 1409-1422, 1996.
- [15] F. F. Wang and Z. Zhang, "Overview of silicon carbide technology: device, converter, system, and application," *CPSS Trans. Power Electron.*, vol. 1, pp. 13-32, 2016.
- [16] J. A. Carr, D. Hotz, J. C. Balda, H. A. Mantooth, A. Ong and A. Agarwal, "Assessing the impact of SiC MOSFETs on converter interfaces for distributed energy resources," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 24, pp. 260-270, 2009.
- [17] F. Chen, X. Ding and E. Lodhi, "Efficiency and Current Harmonics Comparison Between SiC and Si Based Inverters for Microgrids," *Energy Procedia*, vol. 103, pp. 298-303, 2016.
- [18] Q. J. Zhang, R. Callanan, M. K. Das, S.-H. Ryu, A. K. Agarwal and J. W. Palmour, "SiC Power Devices for Microgrids," *IEEE transactions on power electronics*, vol. 25, pp. 2889-2896, 2010.
- [19] B. Whitaker, A. Barkley, Z. Cole, B. Passmore, D. Martin, T. R. McNutt, A. B. Lostetter, J. S. Lee and K. Shiozaki, "A High-Density, High-Efficiency, Isolated On-Board Vehicle Battery Charger Utilizing Silicon Carbide Power Devices," *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 29, pp. 2606-2617, 2014.
- [20] J. Zhu, H. Kim, H. Chen, R. Erickson and D. Maksimovi'c, "High Efficiency SiC Traction Inverter for Electric Vehicle Applications," *33nd annual IEEE applied power electronics conference and exposition (APEC)*, pp. 1428-1433, 2018.
- [21] X. Wen, T. Fan, P. Ning and Q. Guo, "Technical Approaches Towards Ultra-High Power Density SiC Inverter in Electric Vehicle Applications," CES Transactions on electrical machines and systems, vol. 1, pp. 231-237, 2017.
- [22] M. Tanaka, A. Hiruma, A. Umeda, S. Ohkijima, K. Tani and A. Imura, "Development of Power Control Unit for Hybrid Vehicles," *Denso Technical Review*, vol. 22, pp. 9-20, 2017.
- [23] C. Buttay, D. Planson, B. Allard, D. Bergogne, P. Bevilacqua, C. Joubert, M. Lazar, C. Martin, H. Morel, D. Tournier and C. Raynaud, "State of the art of high temperature power electronics," *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, p. 283-288, 2011.
- [24] F. Kato, R. Simanjorang, F. Lang, H. Nakagawa, H. Yamaguchi and H. Sato, "250 °C-Operated sandwich-structured all-SiC power module," *Japanese Journal of Applied*, vol. 54, pp. 04DP06-1-04DP06-5, 2015.
- [25] C. Ionita and M. Nawaz, "End User Reliability Assessment of 1.2-1.7 kV Commercial SiC MOSFET Power Modules," 2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS), 2017.

- [26] M. J. Palmer, R. W. Johnson, T. Autry, R. Aguirre, V. Lee and J. D. Scofield, "Silicon Carbide Power Modules for High-Temperature Applications," *IEEE Transactions on components*, packaging and manufacturing technology, vol. 2, pp. 208-216, 2012.
- [27] A. Ibrahim, J. P. Ousten, R. Lallemand and Z. Khatir, "Power cycling issues and challenges of SiC-MOSFET power modules in high temperature conditions," *Microelectronics Reliability*, vol. 58, p. 204-210, 2016.
- [28] C. Chen, F. Luo and Y. Kang, "A Review of SiC Power Module Packaging: Layout, Material System and Integration," *Transactions on power electronics and applications*, vol. 2, pp. 170-186, 2017.
- [29] B. Hu, J. O. Gonzalez, L. Ran, H. Ren, Z. Zeng, W. Lai, B. Gao, O. Alatise, H. Lu, C. Bailey and P. Mawby, "Failure and reliability analysis of a SiC power module based on stress comparison to a Si device," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 17, pp. 727-737, 2017.
- [30] R. Khazaka, L. Mendizabal, D. Henry and R. Hanna, "Survey of High-Temperature Reliability of Power Electronics Packaging Components," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 30, pp. 2456-2464, 2015.
- [31] K. Suganuma, S. Kim and K. Kim, "High-temperature lead-free solders: properties and possibilities," *J. Min. Met. Mater. Soc.*, vol. 61, pp. 64-71, 2009.
- [32] J. T. Han and K. Cho, "Layered Silicate-Induced Enhancement of Fracture Toughness of Epoxy Molding Compounds over a Wide Temperature Range," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, pp. 1184-1191, 2005.
- [33] K. Sugiura, T. Iwashige, K. Tsuruta, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma, "Thermal stability improvement of sintered Ag die-attach materials by addition of transition metal compound particles," *Applied Physics Letters*, vol. 114, pp. 161903, 2019.
- [34] R. W. Johnson, J. L. Evans, P. Jacobsen, J. R. Thompson and M. Christopher, "The Changing Automotive Environment: High-Temperature Electronics," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 27, pp. 164-176, 2004.
- [35] M. Bouarroudj, Z. Khatir, J.-P. Ousten and S. Lefebvre, "Temperature-Level Effect on Solder Lifetime During Thermal Cycling of Power Modules," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 8, pp. 471-477, 2008.
- [36] P. O. Quintero and F. P. McCluskey, "Temperature Cycling Reliability of High-Temperature Lead-Free Die-Attach Technologies," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 11, pp. 531-539, 2011.
- [37] K. Sugiura, T. Iwashige, K. Tsuruta, C. Chen, S. Nagao, T. Funaki and K. Suganuma, "Reliability Evaluation of SiC Power Module With Sintered Ag Die Attach and Stress-

- Relaxation Structure," *IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology,* vol. 9, pp. 609-615, 2019.
- [38] C. Chen, C. Choe, Z. Zhang, D. Kim and K. Suganuma, "Low-stress design of bonding structure and its thermal shock performance (-50 to 250 °C) in SiC/DBC power die-attached modules," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, pp. 14335-14346, 2018.
- [39] S. Tanimoto, H. Tanisawa, K. Watanabe, K. Matsui and S. Sato, "Power module package structure capable of surviving greater ΔTj thermal cycles," *Materials Science Forum*, vol. 740, pp. 1040-1043, 2013.
- [40] K. S. Kim, C. H. Yu, N. H. Kim, N. K. Kim, H. J. Chang and E. G. Chang, "Isothermal aging characteristics of Sn-Pb micro solder bumps," *Microelectronics Reliability*, vol. 43, pp. 757-763, 2003.
- [41] L. N. Ramanathan, J. W. Jang, J. K. Lin and D. R. Frear, "Solid-State Annealing Behavior of Two High-Pb Solders, 95Pb5Sn and 90Pb10Sn, on Cu Under Bump Metallurgy," *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, pp. 43-46, 2005.
- [42] T.-K. Lee,, T. R. Bieler, C.-U. Kim and H. Ma, Fundamentals of Lead-Free Solder Interconnect Technology, New York: Springer, Boston, MA, 2015.
- [43] H. S. Chin, K. Y. Cheong and A. B. Ismail, "A Review on Die Attach Materials for SiC-Based High-Temperature Power Devices," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41B, pp. 824-832, 2010.
- [44] V. R. Manikam and K. Y. Cheong, "Die Attach Materials for High Temperature Applications: A Review," *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 1, pp. 457-478, 2011.
- [45] R. Kisiel and Z. Szczepanski, "Die-attachment solutions for SiC power devices," *Microelectronic Reliability*, vol. 49, p. 627-629, 2009.
- [46] J. H. Kim, S. W. Jeong and H. M. Lee, "Thermodynamics-Aided Alloy Design and Evaluation of Pb-free Solders for High-Temperature Applications," *Mater. Trans.*, vol. 43, pp. 1873-1878, 2002.
- [47] S. F. Corbin, "High-Temperature Variable Melting Point Sn-Sb Lead-Free Solder Pastes Using Transient Liquid-Phase Powder Processing," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, pp. 1016-1025, 2005.
- [48] M. Rettenmayr, P. Lambracht, B. Kempf and M. Graff, "High Melting Pb-Free Solder Alloys for Die-Attach Applications," *Adv. Engineer. Mater.*, vol. 7, pp. 965-969, 2005.
- [49] 菅沼克昭, SiC/GaN パワー半導体の実装と信頼性評価技術, 東京都: 日刊工業新聞社, 2014.

- [50] D. G. Ivey, "Microstructural characterization of Au/Sn solder for packaging in optoelectronic applications," *Micron*, vol. 29, pp. 281-287, 1998.
- [51] A. Hartnett and S. Buerki, "Process and Reliability Advantages of AuSn Eutectic Die-Attach," in Proc. 42nd IMAPS, pp. 281-287, 2009.
- [52] V. Chidambaram, H. Yeung and G. Shan, "Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics," J. Electron. Mater., vol. 41, pp. 2107-2117, 2012.
- [53] L. A. Navarro, X. Perpina, P. Godignon, J. Montserrat, V. Banu, M. Vellvehi and X. Jorda, "Thermomechanical Assessment of Die-Attach Materials for Wide Bandgap Semiconductor Devices and Harsh Environment Applications," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, pp. 2261-2271, 2014.
- [54] Y. V. Naidich, V. Zhuravlev and N. Krasovskaya, "The wettability of silicon carbide by Au-Si alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 245, pp. 293-299, 1998.
- [55] C. L. Chin, Y. W. Chen and G. Matijasevic, "Au-In bonding below the eutectic temperature," *IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 16, pp. 311-316, 1993.
- [56] T. Shimizu, H. Ishikawa, I. Ohnuma and K. Ishida, "Zn-AI-Mg-Ga Alloys as Pb-Free Solder for Die-Attaching Use," J. Electron. Mater., vol. 28, pp. 1172-1175, 1999.
- [57] S. Tanimoto, K. Matsui, Y. Zushi, S. Sato, Y. Murakami, M. Takamori and T. Iseki, "Common Metal Die Attachment for SiC Power Devices Operated in an Extended Junction Temperature Range," *Materials Science Forum*, vol. 717, pp. 853-856, 2012.
- [58] Y. Yamada, Y. Takaku, Y. Yagi, I. Nakagawa, T. Atsumi, M. Shirai, I. Ohnuma and K. Ishida, "Pb-Free High Temperature Solder Joints for Power Semiconductor Devices," *Trans. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, vol. 2, pp. 79-84, 2009.
- [59] S. J. Kim, K. S. Kim, S. S. Kim, K. Suganuma and G. Izuta, "Improving the Reliability of Si Die Attachment with Zn-Sn-Based High-Temperature Pb-Free Solder Using a TiN Diffusion Barrier," J. Electron. Mater., vol. 38, pp. 2668-2675, 2009.
- [60] S. Kim, K. Kim, K. Suganuma and G. Izuta, "Interfacial Reactions of Si Die Attachment with Zn-Sn and Au-20Sn High Temperature Lead-Free Solders on Cu Substrates," *J. Electron. Mater.*, vol. 38, pp. 873-883, 2009.
- [61] K. Suganuma and S. Kim, "Ultra Heat-Shock Resistant Die Attachment for Silicon Carbide With Pure Zinc," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, pp. 1467-1469, 2010.
- [62] N. S. Bosco and F. W. Zok, "Critical interlayer thickness for transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system," *Acta Mater.*, vol. 52, pp. 2965-2972, 2004.
- [63] J. F. Li, P. A. Agyakwa and C. M. Johnson, "Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process," *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 1198-1211, 2011.

- [64] J. F. Li, P. A. Agyakwa and C. M. Johnson, "Kinetics of Ag3Sn growth in Ag-Sn-Ag system during transient liquid phase soldering process," *Acta Mater.*, vol. 58, pp. 3429-3443, 2010.
- [65] S. W. Yoon, M. D. Glover and K. Shiozaki, "Nickel-Tin Transient Liquid Phase Bonding Toward High-Temperature Operational Power Electronics in Electrified Vehicles," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, pp. 2448-2456, 2013.
- [66] Y. C. Chen and C. C. Lee, "Indium-copper multilayer composites for fluxless oxidation-free bonding," *Thin Solid Films*, vol. 283, pp. 243-246, 1996.
- [67] J. B. Lee, H. Y. Hwang and M. W. Rhee, "Reliability Investigation of Cu/In TLP Bonding," *J. Electron. Mater.*, vol. 44, pp. 435-441, 2015.
- [68] B. J. Grummel, Z. J. Shen, H. A. Mustain and A. R. Hefner, "Thermo-Mechanical Characterization of Au-In Transient Liquid Phase Bonding Die-Attach," *IEEE Trans. Compon. Pack. Manuf. Tech.*, vol. 3, pp. 716-723, 2013.
- [69] N. S. Bosco and F. W. Zok, "Strength of joints produced by transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system," *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 2019-2027, 2005.
- [70] F. Lang, H. Yamaguchi, H. Nakagawa and H. Sato, "Thermally Stable Bonding of SiC Devices with Ceramic Substrates: Transient Liquid Phase Sintering Using Cu/Sn Powders," J. Electrochem. Soc., vol. 160, pp. 315-319, 2013.
- [71] H. Greve, L. Y. Chen, I. Fox and F. P. McCluskey, "Transient Liquid Phase Sintered Attach for Power Electronics," *IEEE Electron. Compon. Technol. Conf.*, pp. 435-440, 2013.
- [72] H. Greve, S. A. Moeini, F. P. McCluskey and S. Joshi, "Microstructural Evolution of Transient Liquid Phase Sinter Joints in High Temperature Environmental Conditions," *IEEE Electron. Compon. Technol. Conferen.*, pp. 2561-2568, 2016.
- [73] K. S. Siow, "Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 514, pp. 6-19, 2012.
- [74] J. G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata and G. Q. Lu, "Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Material," *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, vol. 29, pp. 589-593, 2006.
- [75] K. S. Siow, "Are Sintered Silver Joints Ready for Use as Interconnect Material in Microelectronic Packaging?," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, pp. 947-961, 2014.
- [76] S. A. Paknejad and S. H. Mannan, "Review of silver nanoparticle based die attach materials for high power/temperature applications," *Microelectronics Reliability*, vol. 70, pp. 1-11, 2017.
- [77] K. S. Siow and Y. T. Lin, "Identifying the Development State of Sintered Silver (Ag) as a Bonding Material in the Microelectronic Packaging Via a Patent Landscape Study," *J. Electron. Mater.*, vol. 138, pp. 020804-1-020804-13, 2016.

- [78] Y. Zhao, P. M. Croft, S. Jones, A. Dai, Z. Dou, Y. Wang and F. Qin, "Silver Sintering Die Attach Process for IGBT Power Module Production," 2017 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), pp. 3091-3094, 2017.
- [79] NDC International, "APC Develops SiC Power Module for Tesla Model 3," 7 November 2018. [Online]. Available: http://www.ndc-int.com/apc-develops-sic-power-module-for-tesla-model-3/.
- [80] M. Maruyama, R. Matsubayashi, H. Iwakuro, S. Isoda and T. Komatsu, "Silver nanosintering: a lead-free alternative to soldering," *Applied Physics A*, vol. 93, p. 467-470, 2008.
- [81] L. M. Chew, W. Schmitt, C. Schwarzer and J. Nachreiner, "Micro-Silver Sinter Paste Developed for Pressure Sintering on Bare Cu Surfaces under Air or Inert Atmosphere," 2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 323-330, 2018.
- [82] S. Sakamoto and K. Suganuma, "Low-Temperature and Low-Pressure Die Bonding Using Thin Ag-Flake and Ag-Particle Pastes for Power Devices," *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol.*, vol. 3, pp. 923-929, 2013.
- [83] K. Suganuma, S. Sakamoto, N. Kagami, D. Wakuda, K. S. Kim and M. Nogi, "Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste," *Microelectronics Reliability*, vol. 52, pp. 375-380, 2012.
- [84] H. Zhang, W. Li, Y. Gao, H. Zhang, J. Jiu and K. Suganuma, "Enhancing Low-Temperature and Pressureless Sintering of Micron Silver Paste Based on an Ether-Type Solvent," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, pp. 5201-5208, 2017.
- [85] T. Ishizaki, M. Usui and Y. Yamada, "Thermal cycle reliability of Cu-nanoparticle joint," *Microelectronics Reliability*, vol. 55, pp. 1861-1866, 2015.
- [86] X. Liu and H. Nishikawa, "Low-pressure Cu-Cu bonding using in-situ surface-modified microscale Cu particles for power device packaging," *Scripta Materialia*, vol. 120, pp. 80-84, 2016.
- [87] H. Nishikawa, T. Hirano, T. Takemoto and N. Terada, "Effects of Joining Conditions on Joint Strength of Cu/Cu Joint Using Cu Nanoparticle Paste," *The Open Surface Science Journal*, vol. 3, pp. 60-64, 2011.
- [88] T. Yamakawa, T. Takemoto, M. Shimoda, H. Nishikawa, K. Shiokawa and N. Terada, "Influence of Joining Conditions on Bonding Strength of Joints: Efficacy of Low-Temperature Bonding Using Cu Nanoparticle Paste," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, pp. 1260-1267, 2013.
- [89] T. Ogura, T. Yagishita, S. Takata, T. Fujimoto and A. Hirose, "Bondability of Copper Joints Formed Using a Mixed Paste of Ag₂O and CuO for Low-Temperature Sinter Bonding," *Materials Transactions*, vol. 54, pp. 860-865, 2013.

- [90] J. Liu, H. Chen, H. Ji and M. Li, "Highly Conductive Cu-Cu Joint Formation by Low-Temperature Sintering of Formic Acid-Treated Cu Nanoparticles," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 48, pp. 33289-33298, 2016.
- [91] Y. Gao, H. Zhang, W. Li, J. Jiu, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma, "Die Bonding Performance Using Bimodal Cu Particle Paste Under Different Sintering Atmospheres," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, pp. 4575-4581, 2017.
- [92] S. Jeong, S. H. Lee, Y. Jo, S. S. Lee, Y. H. Seo, B. W. Ahn, G. Kim, G. E. Jang, J. U. Park, B. H. Ryu and Y. Choi, "Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 2704-2710, 2013.
- [93] E. Ide, S. Angata, A. Hirose and K. F. Kobayashi, "Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles," *Acta Materialia*, vol. 53, p. 2385–2393, 2005.
- [94] J. G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata and G. Q. Lu, "Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver as a Novel Semiconductor Device-Metallized Substrate Interconnect Material," *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, vol. 29, pp. 589-593, 2006.
- [95] C. Chen, K. Suganuma, T. Iwashige, K. Sugiura and K. Tsuruta, "High-temperature reliability of sintered microporous Ag on electroplated Ag, Au, and sputtered Ag metallization substrates," J. Mater. Sci.: Mater. Electron, vol. 29, pp. 1785-1797, 2018.
- [96] J. G. Bai and G. Q. Lu, "Thermomechanical Reliability of Low-Temperature Sintered Silver Die Attached SiC Power Device Assembly," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 6, pp. 436-441, 2006.
- [97] F. Yu, J. Cui, Z. Zhou, K. Fang, R. W. Johnson and M. C. Hamilton, "Reliability of Ag Sintering for Power Semiconductor Die Attach in High-Temperature Applications," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 32, pp. 7083-7095, 2017.
- [98] J. Dai, J. Li, P. Agyakwa and C. M. Johnson, "Time-Efficient Sintering Processes to Attach Power Devices Using Nanosilver Dry Film," *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 14, pp. 140-149, 2017.
- [99] J. Lia, C. M. Johnson, C. Buttay, W. Sabbah and S. Azzopardica, "Bonding strength of multiple SiC die attachment prepared bysintering of Ag nanoparticles," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 215, pp. 299-308, 2015.
- [100] L. Yang, Z. Hao, W. Lingen, F. Xuejun, Z. Kouchi and S. Fenglian, "Effect of Sintering Pressure on the Porosity and the Shear Strength of the Pressure-Assisted Silver Sintering Bonding," *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 18, pp. 240-246, 2018.

- [101] Y. Mei, G. Chen, Y. Cao, X. Li, D. Han and X. Chen, "Simplification of Low-Temperature Sintering Nanosilver for Power Electronics Packaging," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, pp. 1209-1218, 2013.
- [102] R. Khazaka, B. Thollin, L. Mendizabal, D. Henry, R. Khazaka and R. Hanna, "Characterization of Nanosilver Dry Films for High-Temperature Applications," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 15, pp. 149-155, 2015.
- [103] F. L. Henaff, G. Greca, P. Salerno, O. Mathieu, M. Reger, O. Khaselev, M. Boureghda, J. Durham, A. Lifton, J. C. Harel, S. Laud, W. He, Z. Sarkany, J. Proulx and J. Parry, "Reliability of Double Side Silver Sintered Devices with various Substrate Metallization," *PCIM Europe* 2016; International Exhibition and Conference for Power Electronics, pp. 1-8, 2016.
- [104] G. Greca, P. Salerno, J. Durham, F. L. Henaff, J. C. Harel, J. Hamelink and W. He, "Double Side Sintered IGBT 650V/200A in a TO-247 Package for Extreme Performance and Reliability," in *18th Electronics Packaging Technology Conference*, Singapore, 2016.
- [105] T. Fan, H. Zhang, P. Shang, C. Li, C. Chen, J. Wang, Z. Liu, H. Zhang and K. Suganuma, "Effect of electroplated Au layer on bonding performance of Ag pastes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 731, pp. 1280-1287, 2018.
- [106] S. A. Paknejad, G. Dumas, G. West, G. Lewis and S. H. Mannan, "Microstructure evolution during 300 °C storage of sintered Ag nanoparticles on Ag and Au substrates," *Journal of Alloys* and Compounds, vol. 617, p. 994-1001, 2014.
- [107] S. Sakamoto, T. Sugahara and K. Suganuma, "Microstructural stability of Ag sinter joining in thermal cycling," *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, vol. 24, p. 1332-1340, 2013.
- [108] N. J. Chou and C. M. Tang, "Interfacial reaction during metallization of cured polyimide: An XPS study," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, pp. 751, 1984.
- [109] N. J. Chou, D. W. Don, J. Kim and A. C. Liu, "An XPS and TEM Study of Intrinsic Adhesion Between Polyimide and Cr Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, pp. 2335-2340, 1984.
- [110] S. Maeda, "Adhesion Characteristics of Polymer/Metal Interface," *Journal of the Japan Society of Colour Material*, vol. 65, pp. 565-574, 1992.
- [111] F. Iacona, M. Garilli, G. Marietta, O. Puglisi and S. Pignataro, "Interfacial reactions in polyimide/metal systems," *J. Mater. Res.*, vol. 6, pp. 861-870, 1991.
- [112] Y. H. Kim, J. Kim, G. F. Walker, C. Feger and S. P. Kowalczyk, "Adhesion and interface investigation of polyimide on metals," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 2, pp. 95-105, 1988.
- [113] H. G. Linde, "Polyamic Acid Interactions at Metal Surfaces," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 40, pp. 2049-2063, 1990.

- [114] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi and A. Kaneda, "Epoxy Molding Compounds as Encapsulation Materials for Microelectronic Devices," in *In: Speciality Polymers/Polymer Physics. Advances* in *Polymer Science*, Berlin, Heidelberg, Springer, 1989, pp. 1-48.
- [115] S. Komori and Y. Sakamoto, "Development Trend of Epoxy Molding Compound for Encapsulating Semiconductor Chips," in *Materials for Advanced Packaging*, Boston, MA, Springer, 2009, pp. 339-363.
- [116] Y. Yao, G. Q. Lu, D. Boroyevich and K. D. T. Ngo, "Survey of High-Temperature Polymeric Encapsulants for Power Electronics Packaging," *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, vol. 5, pp. 168-181, 2015.
- [117] K. Arita, "Fundamental Study on Development of High Heat Resistant Epoxy Resins," *Journal of network polymer, Japan*, vol. 36, pp. 255-264, 2015.
- [118] T. Suzuki, "Free Volume in Polymers and Positron Annihilation," *Journal of network polymer, Japan,* vol. 19, pp. 34-44, 1998.
- [119] K. Arita, "Molecular Design for Advanced High Heat Resistance Epoxy Resins," *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, vol. 16, pp. 352-358, 2013.
- [120] Y. Uchiya and T. Kobayashi, "Composition Analysis of Cured Epoxy Resin by Pyrolysis GC-MS," *Journal of network polymer, Japan*, vol. 27, pp. 35-42, 2006.
- [121] Y. Ohnishi, T. Oyama and A. Takahashi, "Curing Behavior and Thermal Mechanical Properties of Epoxy Resins Containing Polyaromatic Backbobes," *Japanese Journal of Polymer Science* and Technology, vol. 68, pp. 62-71, 2011.
- [122] C. S. Wang and M. C. Lee, "Synthesis, Characterization, and Properties of Multifunctional Naphthalene-Containing Epoxy Resins Cured with Cyanate Ester," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 73, pp. 1611-1622, 1999.
- [123] N. ReAgnier, M. Fayos, P. Moreau, E. Lafontaine and B. Mortaigne, "Cure Behavior and Thermal Degradation Mechanisms of Epoxy and Epoxy-Cyanate Resins," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 10, pp. 637-646, 1999.
- [124] B. S. Kim, "Effect of Cyanate Ester on the Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, pp. 85-90, 1997.
- [125] M. Okamoto, A. Takahashi and T. Oyama, "High Heat Resistant Resins Based on Reactions between Maleimide, Benzoxazine and Cyanate ester," *Journal of network polymer, Japan*, vol. 35, pp. 94-101, 2014.
- [126] H. Kimura, K. Ohtsuka and A. Matsumoto, "New High Performance Phenolic Network Polymer Based on Benzoxazine and Cyanate Ester Resin," *Journal of network polymer, Japan*, vol. 36, pp. 66-71, 2015.

- [127] A. Gu, "High performance bismaleimide/cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1749-1755, 2006.
- [128] K. Iisaka, "Properties of Interpenetrating Polymer Networks of Epoxy Resin/Polybismaleimide Systems," *Japanese journal of polymer science and technology*, vol. 49, pp. 79-86, 1992.
- [129] A. A. Kumar, M. Alagar and R. M. V. G. K. RAO, "Studies on Thermal and Morphological Behavior of Siliconized Epoxy Bismaleimide Matrices," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, pp. 2330-2346, 2001.
- [130] Y. Yan, X. Shi, J. Liu, T. Zhao and Y. Yu, "Thermosetting Resin System Based on Novolak and Bismaleimide for Resin-Transfer Molding," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, pp. 1651-1657, 2002.
- [131] A. Gu, "Novel high performance RTM bismaleimide resin with low cure temperature for advanced composites," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 16, pp. 563-566, 2005.
- [132] R. Takaiwa, T. Oyama and A. Takahashi, "Heat Resistant Resins Using Reaction between Maleimide and Benzoxazine," *Journal of network polymer, Japan*, vol. 33, pp. 2-8, 2012.
- [133] Y. Yamada and T. Iseki, "Bonding of Mold Resin to Copper Substrate through an Amorphous Interlayer Film," *Journal of smart processing*, vol. 8, pp. 162-168, 2019.
- [134] H. Inoue, "Present Situation and Future Prospect of Polyimide," kobunshi, vol. 46, pp. 566-569, 1997.
- [135] S. Ando, "Fundamental Properties of Thermally Stable and Insulating Polymeric Materials," *Materials science and technology*, vol. 49, pp. 195-199, 2012.
- [136] S. Maeda, "Interfacial Analysis of Polyimide and Epoxy Resins Bonded to Metal Substrates: Microelectronics Implication," *Journal of the Adhesion Society of Japan*, vol. 41, pp. 404-414, 2005.
- [137] C. W. Chu and P. D. Murphy, "Adhesion of polyimides to alumina without coupling agents," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 6, pp. 1119-1135, 1992.
- [138] 逢坂哲彌, "湿式成膜技術-特に無電解めっきの電子材料への応用を中心にして-," *電 気化学*, 52 巻, 7 号, pp. 438-444, 1984.
- [139] K. Ishibashi, "An Advance and Prospects in Sputtering Technology," *J. Vac. Soc. Jpn.*, vol. 50, pp. 9-14, 2007.
- [140] A. Nishizawa, S. Idaka and K. Nishikawa, "Surface Treatment on Power Semiconductor Devices and Modules," *The journal of the Surface Finishing Society of Japan*, vol. 67, pp. 57-58, 2016.
- [141] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez and M. O. Vazquez-Lepe, "Practical methods for background subtraction in photoemission spectra," *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, p. 897-905, 2014.

- [142] M. F. Koenig and J. T. Grant, "Comparison of factor analysis and curvefitting for data analysis in XPS," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 41, p. 145-156, 1986.
- [143] H. Zhang, S. Nagao and K. Suganuma, "Addition of SiC Particles to Ag Die-Attach Paste to Improve High-Temperature Stability; Grain Growth Kinetics of Sintered Porous Ag," *Journal* of Electronic Materials, vol. 44, pp. 3896-3903, 2015.
- [144] H. Zhang, S. Nagao, K. Suganuma, H. J. Albrecht and K. Wilke, "Thermostable Ag die-attach structure for high-temperature power devices," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, p. 1337-1344, 2016.
- [145] Q. Xu, Y. Mei, X. Li and G. Q. Lu, "Correlation between interfacial microstructure and bonding strength of sintered nanosilver on ENIG and electroplated Ni/Au direct-bond copper (DBC) substrates," *J. Alloy. Compd*, vol. 675, pp. 317-324, 2016.
- [146] N. S. McIntyre and M. G. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalts, nickel, and copper," *Anal. Chem.*, vol. 47, pp. 2208-2213, 1975.
- [147] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson and R. S. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 2717-2730, 2011.
- [148] M. Katoh and Y. Takeda, "Chemical state analysis of tungsten and tungsten oxides using an electron probe microanalyzer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 7292-7295, 2004.
- [149] O. Y. Khyzhun, "XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides," *J. Alloy. Compd.*, vol. 305, pp. 1-6, 2000.
- [150] A. Vertes, I. Nagy, P. Deck and H. Leidheiser, "Emission Mossbauer Study of The Interface Between a Cobalt Substrate and a Polyimide Coating," *Hyperfine Interactions*, vol. 41, pp. 729-732, 1988.
- [151] H. Leidheiser, A. Vertes, J. Roberts and R. Turoscy, "Polymer / Metal and Polymer / Ion Interactions in Protective Coatings," *Hyperfine Interactions*, vol. 57, pp. 1955-1962, 1990.
- [152] H. Leidheiser and P. D. Deck, "Chemistry of the Metal-Polymer Interfacial Region," *Science*, vol. 241, pp. 1176-1181, 1988.
- [153] R. W. Powell, C. Y. Ho and P. E. Liley, "Thermal conductivity of the elements," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 3, pp. 279-421, 1972.
- [154] B. C. Wadell, Transmission line design handbook, Boston: Artech House, 1991.
- [155] 前田真一, "金メッキ基板の特性," 著: 第 28 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 2014.
- [156] E. U. Condon and H. Odishaw, Handbook of Physics, New York: McGraw Hill, 1958.

- [157] 本多進, "実装分野からめっき技術への要望 -半導体 IC と融合するインターポーザを中心に-," *Electrochemistry*, 79 巻, 3 号, pp. 188-192, 2011.
- [158] T. Decorps, P. H. Haumesser, S. Olivier, A. Roule, M. Joulaud, O. Pollet, X. Avale and G. Passemard, "Electroless deposition of CoWP: material characterization and process optimization on 300 mm wafers," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, pp. 2082-2087, 2006.
- [159] A. Kohn, M. Eizenberg, Y. S. Diamand and Y. Sverdlov, "Characterization of electroless deposited Co(W,P) thin films for encapsulation of copper metallization," *Materials Science and Engineering A*, vol. 302, pp. 18-25, 2001.
- [160] Y. S. Diamand and S. Lopatin, "Integrated electroless metallization for ULSI," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 3639-3649, 1999.
- [161] A. A. Aal, H. Barakat and Z. A. Hamid, "Synthesis and characterization of electroless deposited Co-W-P thin films as diffusion barrier layer," *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 4591-4597, 2008.
- [162] K. C. Sabat, R. K. Paramguru, S. Pradhan and B. K. Mishra, "Reduction of Cobalt Oxide (Co₃O₄) by Low Temperature Hydrogen Plasma," *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 35, p. 387-399, 2015.
- [163] J. J. Aliprando and S. R. Shatynski, "The Oxidation of a Directionally Solidified Cobalt-Tungsten Eutectic Alloy," *Oxidation of Metals*, vol. 15, pp. 455-469, 1981.
- [164] M. E. Dahshan, D. P. Whittle and J. Stringer, "The oxidation of cobalt-tungsten alloys," Corrosion Science, vol. 16, pp. 77-82, 1976.
- [165] S. Kanzaki, T. Shibata, S. Kurosaka, Y. Oda and S. Hashimoto, "Barrier properties of electroless deposit of Co-W-P alloy," in *ICEP 2019 proceedings*, Niigata, 2019.
- [166] I. Kosta, N. Cinca, J. M. Guilemany, A. Vicenzo, M. Sarret and C. Müller, "Mechanical properties of nanocrystalline CoP alloy deposits by pulse plating technique," *Materials Science and Engineering A*, vol. 735, pp. 120-125, 2010.
- [167] M. A. Sheikholeslam, M. H. Enayati and K. Raeissi, "Characterization of nanocrystalline and amorphous cobalt–phosphorous electrodeposits," *Materials Letters*, vol. 62, p. 3629-3631, 2008.
- [168] T. B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams," 2nd edn. ASM International, 1990, pp. 1257-
- [169] K. Itoh, F. Wang and T. Watanabe, "Microstructure of electrodeposited Co-W alloy films," *J.Japan Inst.Met.Mater.*, vol. 67, pp. 499-505, 2003.

- [170] D. P. Weston, S. P. Gill, M. Fay, S. J. Harris, G. N. Yap, D. Zhang and K. Dinsdale, "Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath," *Surface & Coatings Technology*, vol. 236, pp. 75-83, 2013.
- [171] H. Shimizu, K. Sakoda and Y. Shimogaki, "CVD of cobalt-tungsten alloy film as a novel copper diffusion barrier," *Microelectronic Engineering*, vol. 106, pp. 91-95, 2013.
- [172] T. Fan, H. Zhang, P. Shang, C. Li, C. Chen, J. Wang, Z. Liu and K. Suganuma, "Effect of electroplated Au layer on bonding performance of Ag pastes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 731, pp. 1280-1287, 2018.

論文,学会発表実績

投稿論文

1. CoW metallization for high strength bonding to both sintered Ag joints and encapsulation resins

<u>T. Iwashige</u>, T. Endo, K. Sugiura, K. Tsuruta, Y. Sakuma, S.Kurosaka, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao and K. Suganuma,

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 11151-11163 (2019)

2. Effect of annealing Co-W-P metallization substrate onto its resin adhesion

<u>T. Iwashige</u>, T. Endo, K. Sugiura, K. Tsuruta, Y. Sakuma, S.Kurosaka, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao and K. Suganuma,

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 13247-13257 (2019)

3. Effect of W content in Co-W-P metallization on both oxidation resistance and resin adhesion

<u>T. Iwashige</u>, T. Endo, K. Sugiura, K. Tsuruta, Y. Sakuma, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma,

Journal of Materials Science, 55, 644-659 (2020)

4. Effect of W content in Co-W-P metallization on Ag sinter bonding

<u>T. Iwashige</u>, T. Endo, K. Sugiura, K. Tsuruta, Y. Sakuma, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma,

(In preparation)

その他論文

5. Macroscale and microscale fracture toughness of microporous sintered Ag for applications in power electronic devices

C. Chen, S. Nagao, K. Suganuma, J. Jiu, T. Sugahara, H. Zhang, <u>T. Iwashige</u>, K. Sugiura and K. Tsuruta

Acta Materialia, 129, 41-51 (2017)

6. Mechanical Deformation of Sintered Porous Ag Die Attach at High Temperature and Its Size Effect for Wide-Bandgap Power Device Design

C. Chen, S. Nagao, H. Zhang, J. Jiu, T. Sugahara, K. Suganuma, <u>T. Iwashige</u>, K. Sugiura, K. Tsuruta

Journal of Electronic Materials, 46, 1576-1586 (2017)

7. High-temperature reliability of sintered microporous Ag on electroplated Ag, Au, and sputtered Ag metallization substrates

C. Chen, K. Suganuma, T. Iwashige, K. Sugiura, K. Tsuruta,

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 1785-1797 (2018)

8. Reliability Evaluation of SiC Power Module With Sintered Ag Die Attach and Stress-Relaxation Structure

K. Sugiura, <u>T. Iwashige</u>, K. Tsuruta, C. Chen, S. Nagao, T. Funaki, and K. Suganuma IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology, 9, 609-615 (2019)

9. Thermal stability improvement of sintered Ag die-attach materials by addition of transition metal compound particles

K. Sugiura, <u>T. Iwashige</u>, K. Tsuruta, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara, and K. Suganuma Applied Physics Letters, 114, 161903-(2019) 161903

10. In-situ TEM observation of sintered Ag die-attach layer added tungsten carbide particles while heating to high temperature

K. Sugiura, <u>T. Iwashige</u>, K. Tsuruta, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma Japanese Journal of Applied Physics, 58, (2019)

国際学会発表

1. Metallization Technology of SiC Power Module in High Temperature Operation

<u>T. Iwashige</u>, K. Sugiura, T. Endo, K. Tsuruta, Y. Sakuma, S. Kurosaka, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao, and K. Suganuma,

2018 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC), Mie, Japan, 2018.4.17-21

2. Co-W-P metallization technology for SiC package at high temperature operation

<u>T. Iwashige</u>, T. Endo, K. Sugiura, K. Tsuruta, Y. Sakuma, Y. Oda, C. Chen, S. Nagao, T. Sugahara and K. Suganuma,

2019 International Symposium on Advanced Power Packaging (ISAPP2019), Osaka, Japan, 2019.10.7-8

国内学会発表

1. 高温モジュール向けメタライズ技術

<u>岩重朝仁</u>, 杉浦和彦, 遠藤剛, 鶴田和弘, 佐久間裕一, 黒坂成吾, 小田幸典, 陳伝トウ, 長尾至成, 菅沼克昭

エレクトロニクス実装学会 第 32 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 2018, 2018,3.6-8

2. CoW めっきによる焼結 Ag との接合性と樹脂との密着性の両立

岩重朝仁

エレクトロニクス実装学会 修善寺ワークショップ, 2018.10.11-12

3. 高濃度 W ドーピングによる Co-W-P めっき膜の酸化耐性と樹脂密着性の向上

<u>岩重朝仁</u>, 杉浦和彦, 遠藤剛, 鶴田和弘, 佐久間裕一, 小田幸典, 陳伝トウ, 長尾至成, 菅原徹, 菅沼克昭

エレクトロニクス実装学会 第 29 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2019, 2019.9.12-13

受賞

第32回エレクトロニクス実装学会春季講演大会優秀賞

高温モジュール向けメタライズ技術

岩重朝仁,杉浦和彦,遠藤剛,鶴田和弘,佐久間裕一,黒坂成吾,小田幸典,陳伝トウ, 長尾至成,菅沼克昭

第32回エレクトロニクス実装学会春季講演大会2018