

半導体素子搭載用放熱回路基板の開発

—— AES, XPS による金属拡散現象の追跡 ——

2012 年

永野 幸雄

目 次

第1章	総 論	-----	1
第2章	ステンレス鋼を基材とした厚膜多層回路基板の開発	-----	6
2.1	緒 言	-----	6
2.2	実 験	-----	6
2.3	結果および考察	-----	13
第3章	AlN サブマウントにおける薄膜金属拡散現象	-----	29
3.1	緒 言	-----	29
3.2	実 験	-----	29
3.3	結果および考察	-----	30
3.4	結 論	-----	37
第4章	AlN 多層基板における Mo バリア層の影響	-----	39
4.1	緒 言	-----	39
4.2	実 験	-----	39
4.3	結果および考察	-----	40
4.4	結 論	-----	49
第5章	AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)多層基板における金属拡散現象の追跡	-----	51
5.1	緒 言	-----	51
5.2	実 験	-----	51
5.3	結果および考察	-----	53
5.4	結 論	-----	65
第6章	大容量半導体素子搭載用 AlN 放熱基板	-----	66
6.1	緒 言	-----	66
6.2	実 験	-----	66

6.3	列車制御 GTO サイリスタ搭載用 AlN 放熱基板	70
6.3.1	実 験	70
6.3.2	結果および考察	73
6.3.3	実施例	73
第7章	総 括	79
	謝 辞	81

第 I 章 総論

近年 SSL(Solid State Lighting 固体照明)として注目されている地球環境負荷の少ない LED(Light Emitting Diode 発光ダイオード)素子、光エレクトロニクス市場において光ストレージ (DVD-R/RW,BL) 用や光通信用として注目されている LD(Laser Diode レーザーダイオード)素子、スーパーコンピュータ用 LSI 素子、ハイブリッドカーや EV(Electric Vehicle 電気自動車)ドライブ用 IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)モジュール、列車ドライブ用 GTO(Gate Turn Off)サイリスタ素子及び発送配電用半導体素子などは、いずれも作動時に発熱を伴う。そこで、高い熱放散性を持ち、半導体素子との接合強度の高い半導体素子搭載用放熱回路基板が必要となる。

これまで、半導体素子搭載用放熱回路基板は、その使用環境と搭載する半導体素子の電気容量等に応じて、有機材料、無機材料及びそれらの複混合物が使用環境と搭載する半導体素子の電気容量等に応じて使い分けされてきている。それ故、過酷な環境においても安定して動作することを要求される。

これらの素子を搭載するための回路基板 (別名ヒートシンクと称される) には、各半導体素子が過酷な環境においても安定に動作するために高い熱放散性が要求され、さらにはより高く安定した素子/基板の接合構造とその物性が要求される。それら各種要求に対して著者は、半導体素子搭載用放熱回路基板として、まず、熱放散性、耐熱性、機械的強度、電磁波シールド性等を満足させるために、SUS(ステンレス)を利用した、LED(RG 二色)素子搭載用回路基板の研究開発に取り組み、SUS 基板、絶縁体、導体、の選定を行った。つぎに、より高い熱放散性と電気的な高絶縁性の半導体素子搭載用放熱回路基板の需要が高まり、セラミック素材である AlN(窒化アルミニウム)に着目し、生産価格を低減、信頼性の向上等を目指して、現在まで研究開発を進めてきている。その一環として、基材上に成膜された各種積層金属薄膜間界面における熱拡散現象の追跡を主として AES (オージェ電子分光法)、XPS (X線電子分光法) 等を使用して実施した。

以下、各章別にその概要を説明する。

第 2 章では、市販されている SUS を用いて、RG 二色 LED 搭載用として機械強度、放熱性、電磁波シールド性に優れ、信頼性の高い放熱回路基板の開発を目的とし、

焼成雰囲気による SUS 表面の組成変化、SUS と絶縁層 (IG₁ および IG₂) の界面反応および SUS 厚膜回路基板における接合強度および絶縁特性を調べた。

本研究により以下のことが判った。

- ・SUS 基板材としては 3~4wt.%の Al と微量の Ti を含有するフェライト系ステンレス鋼が有効である。
- ・絶縁層としては、導体の接合力、blistering(発泡現象)の有無、HHBT (高温高湿バイアス試験)絶縁試験の結果より、IG₁(SiO₂系 軟化点 572℃)と IG₂(SiO₂,Al₂O₃系 軟化点 758℃)との複合層の仕様が有効である。
- ・HHBT 試験では市販品の Al₂O₃ 96wt.%のセラミック基材の回路基板とほぼ同等な絶縁性を持っていた。
- ・さらに、高機械強度、電磁波シールド性を付加することもでき、当初の仕様を満足する半導体素子搭載用放熱回路基板を開発することができた。

第 3 章では、光通信用、光ストレージ用に使用されている LD 素子搭載用薄膜多層基板に関して、より信頼性の高い基板を開発するために、導体上に成膜された Au/Sn 半田層金属の界面における熱挙動に関して検討した。

本研究により以下のことが判った。

- ・AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系において、スパッタ法による成膜の場合、420℃スパッタを行うと、220℃の場合に比べ導体の接合強度は約 50%向上することが判った。この原因は、Ti の AlN への熱拡散に由来するものと推定した。
- ・AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系において、熔融前の Au/Sn 組成を 70/30wt.%に成膜することにより、310℃10 秒熔融の結果、半田層の Sn 元素が下地 Au 層へ熱拡散することにより共晶組成の 80/20wt.%になっていることが判った。一方、330℃20 秒熔融処理すると、Au/Sn 半田層と下層 Au 界面において Sn の増加が確認されたが、この現象は半田層直下に Pt バリア層を挿入することにより (AlN/Ti/Pt/Au/(Pt/Au/Sn)) 330℃20 秒熔融を行っても、Au/Sn 半田層における Au 及び Sn の組成変動を抑制されることが判った。

第 4 章では、LD,LED 素子搭載用薄膜多層基板において、従来より標準として採

用されてきた AlN/Ti/Pt/Au 系における Pt バリア層の代替として、Mo バリア層の熱挙動を比較検討した。

本研究により以下のことが判った。

- ・ AlN/Ti/Mo/Au 多層基板において、Mo バリア層は、350°C で 60 分間近辺までバリア効果を維持できることがわかった。
- ・ AlN/Ti/Pt/Au 多層基板において、Pt バリア層は、Pt 膜厚 0.2 μ m では、350°C で 30 分間近辺までバリア効果を維持できることがわかった。
- ・ Mo 膜厚 2.0 μ m および Pt 膜厚 0.2 μ m をバリア層とした系において、Au 導体層の熱衝撃試験後にワイヤボンディング性を評価した結果、Mo をバリア層とした場合の方が平均強度で 30%程度 弱かったが、多層基板最表面には Au 以外の他元素の検出はされていないことから、これは Mo の高い熱伝導率 (Pt の約二倍の熱伝導率) を考慮したワイヤボンディング条件を適用すれば改善できると推察している。

第 5 章では、従来 LD,LED 素子の搭載用として使用されてきた AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系薄膜多層基板において、Au/Sn=80/20wt.%の共晶半田層の欠点を克服するため、半田層として单相 Sn 層を検討し、AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)系多層基板における金属の拡散現象の追跡を検討した。

本研究により以下のことが判った。

- ・ AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層基板において、加熱溶融前の各層の結晶状態を TEM による透過電子像で観察した結果、Pt, Au, Ag 成膜層は多結晶体であるが、一方、Sn 成膜層は単結晶体に近い構造であることが判った。また Ag/Sn 層の界面には 100~150nm の厚さで Ag₃Sn 金属間化合物層と推定される層が確認された。
- ・ AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層基板は、260°C 以上で加熱溶融すると Ag, Sn 元素の相互拡散現象が観察され、また、280°C および、300°C、60 秒間でチップを実装すると、シヤ強度は窒素気流中であっても 5%水素添加窒素気流中と同程度であることがわかった。
- ・ 280°C、60 秒間窒素気流中でチップを実装した AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層

基板では、チップ/多層基板界面には凝集した Ag 粒子が確認され、さらに半田層全体に LED チップダイ層の Au(約 $1.5\ \mu\text{m}$)と多層基板の Sn との拡散反応により Au/Sn=80/20wt.%共晶に近い針状の化合物の生成が確認された。

第 6 章では、市販されている各種 AlN 粉末の製法とその特徴を調査し、その結果還元窒化法による AlN 粉末が要求仕様を満足することが判り、この粉末を使用した AlN 焼結体を使用し、大容量半導体素子搭載用 AlN 放熱基板の開発を行った。

本研究により以下のことが判った。

- ・電気機関車の電動機制御用 GTO サイリスタ及びダイオード搭載用 AlN 基板において、基板表裏の厚膜導体は AlN 用 Ag/Pd ペーストを開発することにより Cd 元素を含有せず、blistering(発泡現象)の発生もなく導体接合強度仕様を満足できることが判った。また PD (Partial Discharge:部分放電) 特性は、基板表面と溝導体先端の距離を $0.2\sim 1.0\text{mm}$ に塗布することにより仕様を満足できることが判った。

この学位論文は以下の論文にもとづいて構成されている。

1. Stainless Steel-Based Thick-Film Circuit Board

T. Okoshi, Y. Nagano

IMC Proceedings, 312-319, (1990)

2. AlN サブマウントにおける薄膜金属拡散現象

永野幸雄、長屋秀行、中島健作、上松和義、太田雅寿

Mate2010, エレクトロニクス接合学会 16 回シンポジウム, 365-368 (2010)

3. AlN 多層基板における金属拡散現象の追跡

永野幸雄、中島健作、上松和義、太田雅寿

第 25 回エレクトロニクス実装学会, 241-244 (2011)

4. AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)多層基板における金属拡散現象の追跡

永野幸雄、上松 和義、太田雅寿 (2012)

2012.3.7~9, 第 26 回 エレクトロニクス実装学会講演大会にて発表

5. 窒化アルミニウムの特徴とその応用

永野幸雄

セラミックス、36,262-264(2001)

6. 光エレクトロニクスにおける半田接合技術の変遷

永野幸雄

日本ファインセラミックス協会特集号,24,84-87(2006)

7. 半導体素子搭載用基板

山村武志、永野幸雄

特許 3324875

第2章 ステンレス鋼を基材とした厚膜多層回路基板の開発

2-1 緒言

従来より、エレクトロニクス回路基板の基材としては一般的に96%アルミナ及びガラスエポキシ基板に代表される樹脂基板が使用されてきている。アルミナ基板は、耐酸、耐アルカリそして耐水性に優れ又耐熱性、耐熱放散性に優れる長所を持っている、その一方熱衝撃性と機械的強度等に関して改善すべき問題点を持っている。又近年とみに急速な成長を示している樹脂基板においては、その大きなコストメリット、軽量等の長所を持っているものの、マルチチップモジュール等に代表される高密度実装が要求されつつある基板業界においては、熱放散性、耐熱性等に今後の改善課題を持っている現状である。

上記基板の欠点を改善すべく金属アルミニウムを基材とした、いわゆるメタルコア基板とか、金属基材上に電着等の手法によりセラミックス層を形成するホーロー基板などが開発、使用されている^{1,2)}がそれぞれ一長一短の性質を併せ持っているのが現状である。これに対して最近、ステンレスを基材とした回路基板への応用に関する発表が何件か報告されている。^{3,4)}

当社においては金属基材の持つ機械的、熱的特徴に加え電磁波シールド性に着目し、これに数十年の実績を持つ厚膜ペーストを使用して高い信頼性を持つ回路基板を開発したのでここにその概要について述べる。

2-2 実験

仕様

Table 1 はハイブリッドモジュール用の回路基板として最低必要と考えられる要求仕様であり、また我々の開発目標としたものである。絶縁層 (IG と称す) と金属基板との密着性は回路基板にとって必要不可欠である。850°Cの通常使用される厚膜の焼成条件において15回以上の繰り返し焼成に耐えること。また、密着性の一つの評価として800°Cの高温から水中に投入する試験も導入した。導体の密着強度は3.5Kgf / 2mm □、ステンレス/導体、導体/導体間の絶縁抵抗は $10^{10}\Omega$ と設定した。金属基板の大きな特徴として、磁気シールド性更にはベース基板をグラン

ドや電源回路として使用できる利点がある。本検討においても、厚膜ペーストによるグラウンド接続方法を検討した。この場合も繰り返し焼成が 15 回において、グラウンド接続抵抗が $1 \Omega / \text{mm}^2$ 以下と設定した。

Table 1 Our targets for stainless steel based thick-film circuit board

内 容	目 標
絶縁ガラス層の表面粗度 (再焼成による内部層のポイド発生による)	アルミナ基板と同等を目指す ($R_a \leq 0.8 \mu\text{m}$)
絶縁ガラス層のSUS基板への接合強度 ☆850°C、ピーク10分、トータル60分炉 へ15回投入 ☆800°C→水中(25°C)×5回投入	剥がれ、剥離等の無いこと
導体接合強度	>3.5 Kgf/2mm \square (ピーリング強度)
絶縁抵抗の維持 ☆SUS/絶縁ガラス層/導体層 ☆導体層/絶縁ガラス層/導体層	>1010 Ω ,DC 20V
グラウンド接合抵抗 850°C、ピーク10分、トータル60分炉、15回 投入後	<1 Ω / mm^2

実験

以下、各項目に沿って工程、評価結果について説明していく。

1. Fig.1 はステンレス (以下 SUS) 基材回路基板の作成及び評価フローチャートである。まずグラウンド接続が必要な場合は、SUS 基板の前処理と同時にグラウンド接続を実施し、その後 SUS 基板絶縁のためのガラス絶縁体層 (IG) を形成、そして評価。この段階では、Fig.2 に示す評価用基板を作成し、絶縁体ペースト接合強度テストの密着強度、折り曲げ試験、高温熱衝撃試験及び SUS と絶縁層の密着性、断面の観察評価を実施した。次に導体層 (C) の形成。導体評価用としては、Fig.3 に示す評価用パターンを作成し導体引っ張り強度、ピール及びプル強度そして熱衝撃、繰り返し焼成実験を実施した。第二導体層を形成する場合は、層間絶縁層を同様の方法にて形成しこの段階では絶縁抵抗の評価を実施した。

2. 使用材料

2-1) SUS 板

Table2、3 は本検討で用いた SUS 基板の成分と物理特性である。材料の特徴としては 3~4wt.%の Al と微量の Ti を含有するフェライト系ステンレス鋼であることである。これら元素の存在は 600℃以上での処理温度を要求される厚膜ペーストを使用する上でも又基材としての SUS と絶縁体ガラスとを化学的に接合する上でも不可欠である。熱膨張率は 10~14ppm/℃、熱伝導率は 0.04~0.05cal/cm・s・k でアルミナとほぼ同等な熱伝導率を持っている。Table4 に示す SUS の前処理は、絶縁体ガラスとの密着性を保つ上で重要な工程である。本検討では、未処理、窒素中、空气中、及び窒素処理後空气中での処理をこれら四条件について実施し、絶縁層を形成し密着性を評価すると共に前処理前後の SUS 表面の元素分析を実施した。

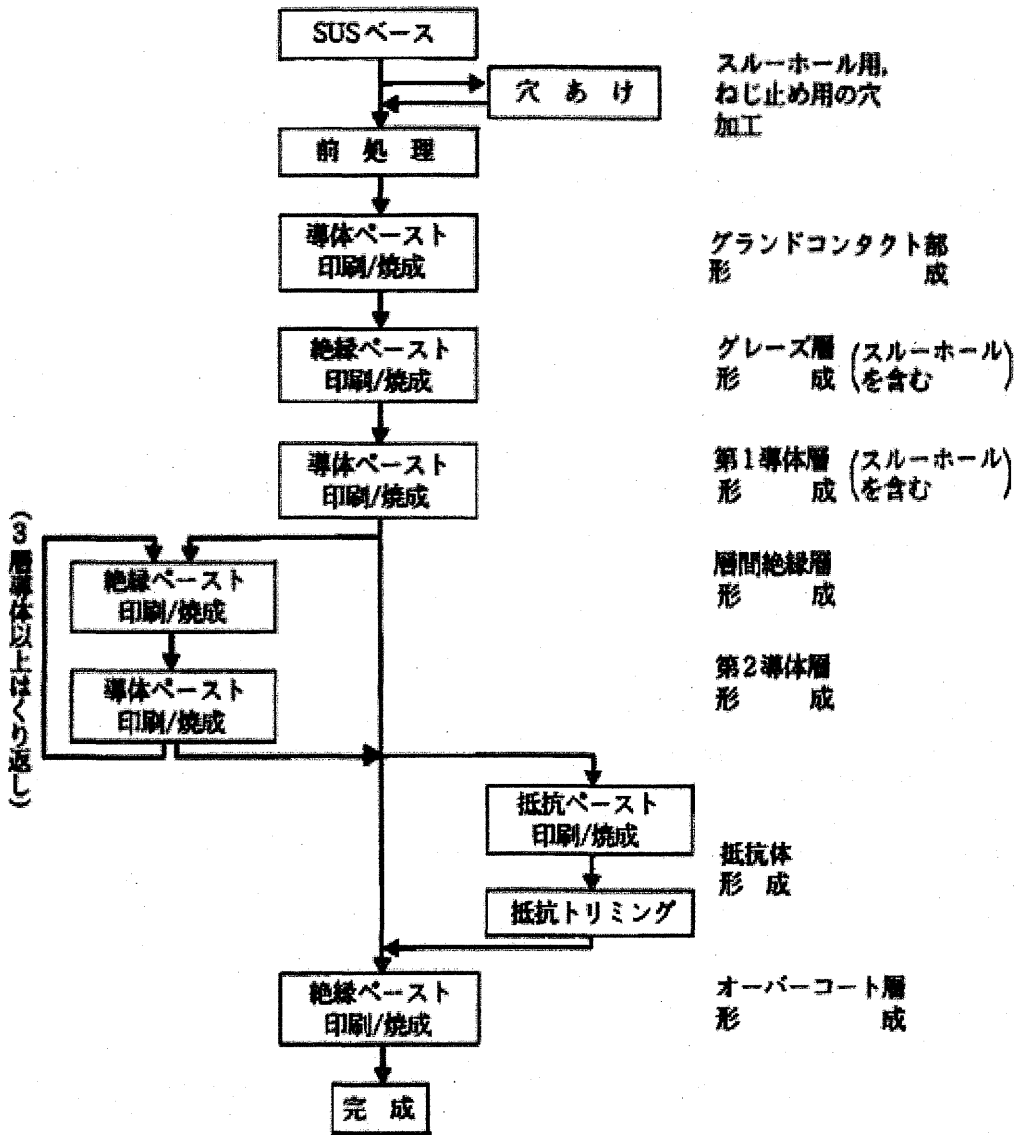


Fig.1 Process flow of SUS based Thick-Film Circuit Board

Table 2 Chemical analysis of the stainless steels

SUS	(wt/% without Fe)							
	C	Cr	Al	Mn	P	S	Ni	Ti
A	0.009	13.00	4.1	0.13	0.018	0.016	0.08	0.14
B	0.010	17.82	3.4	0.27	0.024	0.001	0.15	0.10
C	0.020	17.72	3.1	0.29	0.026	0.001	0.52	0.17

Table 3 Thermal expansion coefficients of the stainless steels

SUS	TCOE $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
A	100~130(0~1000 $^{\circ}\text{C}$)
B	128(0~800 $^{\circ}\text{C}$)
C	143(30~1000 $^{\circ}\text{C}$)

Thermal conductivity (λ) = 0.045~0.05 cal/cm \cdot s \cdot k

ref. Al₂O₃ : 0.046 cal/cm \cdot s \cdot k

2-2) 絶縁体ペースト

Table 4,5 は用いた絶縁体ペーストの分析組成と熱膨張率を示した。IG₁ はシリカ成分を多く含む非晶質性のペーストである。IG₂ はシリカ、アルミナ成分を含むどちらかと言えば結晶性のペーストである。熱膨張率は IG₁ は 8~10ppm で結晶性ペーストより大きいことが判る。以上二種類の絶縁体ペーストを選定した。

2-3) 導体ペースト

使用した導体ペーストは、一般厚膜回路基板に広範に用いられている Ag/Pd 系を使用した。厚膜多層回路の場合。絶縁層上に使用する導体は特に半田濡れ性、導体エージング強度特性等を考慮した、所謂セットとなった導体を使用することが信頼性上好ましい。それ故我々もそれに習った導体を使用した。勿論上記特性が満足出来れば Ag/Pt,Au,Cu 等は十分使用できる可能性がある。

Table 4 Treatment method of SUS board

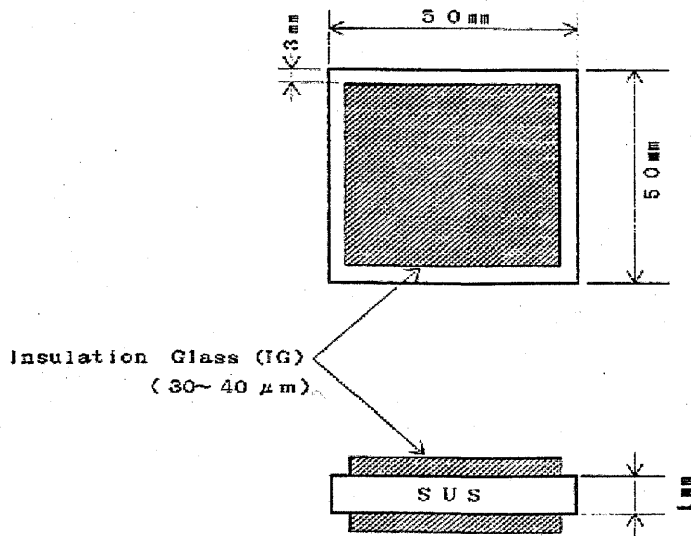
Pre-treatment	Condition
non-treated	—
Air	850°C、10 min
N ₂	900°C、10 min(O ₂ <1 ppm)
N ₂ + Air	900°C、10 min→850°C、10min

Table 5 Composition of the IG(Insulated Glass)paste

Paste	(wt /%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	PbO	ZrO ₂	SrO	BaO	CoO	ZnO	CuO	TiO ₂
IG ₁	81.0	3.4	2.9	5.1	5.8	<0.1	1.7				
IG ₂	54.1	23.5	8.7	5.7	7.1			0.6	<0.1	<0.1	<0.1

Table 6 Thermal expansion coefficients of the paste

Paste	TCE × 10 ⁻⁷ / °C	Softning point(°C)
IG ₁	82.2(20~300°C)	572
	97.6(200~300°C)	
IG ₂	68.0(40~400°C)	758



- ベンディング試験
- 高温熱衝撃試験
- 断面観察用

Fig. 2 Test pattern of various evaluation for IG

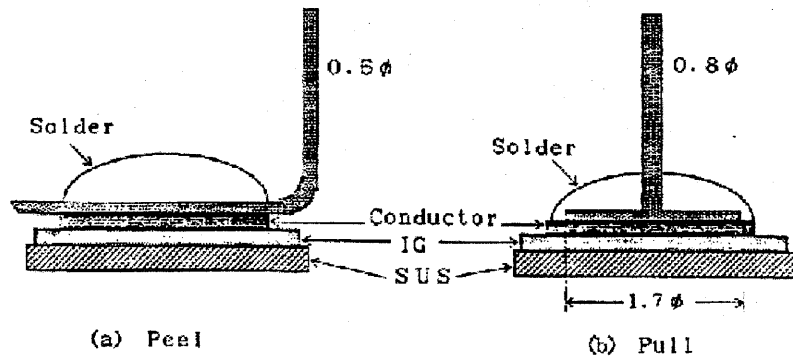
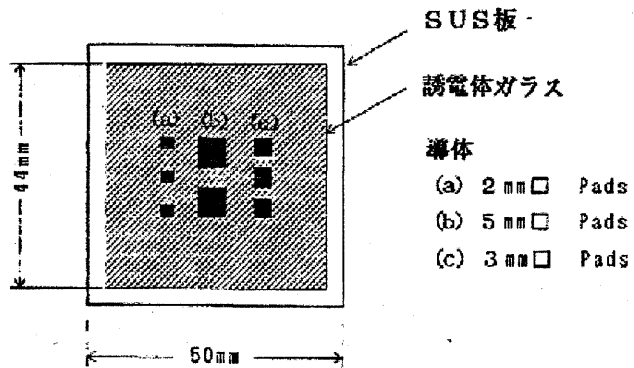


Fig. 3 Test pattern of various evaluation for Conductor

2-3 結果および考察

ステンレス表面の分析結果

Fig.4 は各種雰囲気中で処理した SUS 基板 (A) 表面のオージェデプス分析結果である。横軸はスパッタリング時間、縦軸は原子密度を表す。空気中での処理では酸素、アルミニウムが主として検出されアルミニウムの酸化物 Al_2O_3 の生成が推測される。又 $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeCr}_2\text{O}_4, \text{FeO}$ 等クローム、鉄の酸化物の形成も推測される。^(4,5,6) 窒素中では比較的皮膜は薄く、酸素、アルミニウムの他に窒素、炭素、クロムが検出され、それら元素の窒化物、酸化物等比較的複雑な化合物の混在が予想される。窒素処理に続いて空気中処理を施した場合は、アルミニウムの酸化物の被膜がより厚くなっているのが判る。

断面・破面の観察

①ボイド発生状態

前述したような前処理条件を施した SUS 板に絶縁体ペーストにより絶縁体層を形成したサンプルの評価結果を Fig.5, Table7 にそれぞれ示す。表は絶縁体層に発生したボイドの大きさ、という観点からの評価結果であり、特に窒素処理を施し、非晶質の絶縁体層を形成した場合は、この様なボイドの発生が顕著であることが判った。前述した窒素処理した SUS の表面分析で認められた種々な化合物の混在が起因していると考えられる。未処理、空気中でのみの処理ではこの様なボイドは殆ど観察されなかった。

②絶縁体層剥離状態

Fig.6, Table 8 にはサンプルを折り曲げ試験した場合の結果を示す。この方法は絶縁体層の密着性を評価する定性的な手段として適用した。写真はサンプルを折り曲げた後の絶縁層の剥離状況を観察した結果である。絶縁体層が剥離してステンレスの表面が単位面積あたりの約 50%以上露出している様なケースを×で示した。またこの写真からボイドの存在が確認できるが、絶縁体とステンレスとの密着性という観点では、この様にステンレス表面に残存している絶縁体層が認められることより、ボイドの存在が密着性が弱いという判断は一概に出来ないと考えられる。以上の結果よりステンレス基板とその処理及び絶縁体の組み合わせとしてこの表で示す五つの条件に絞り込んだ。(表中の◎印) これらについてさらに検討を進めた。

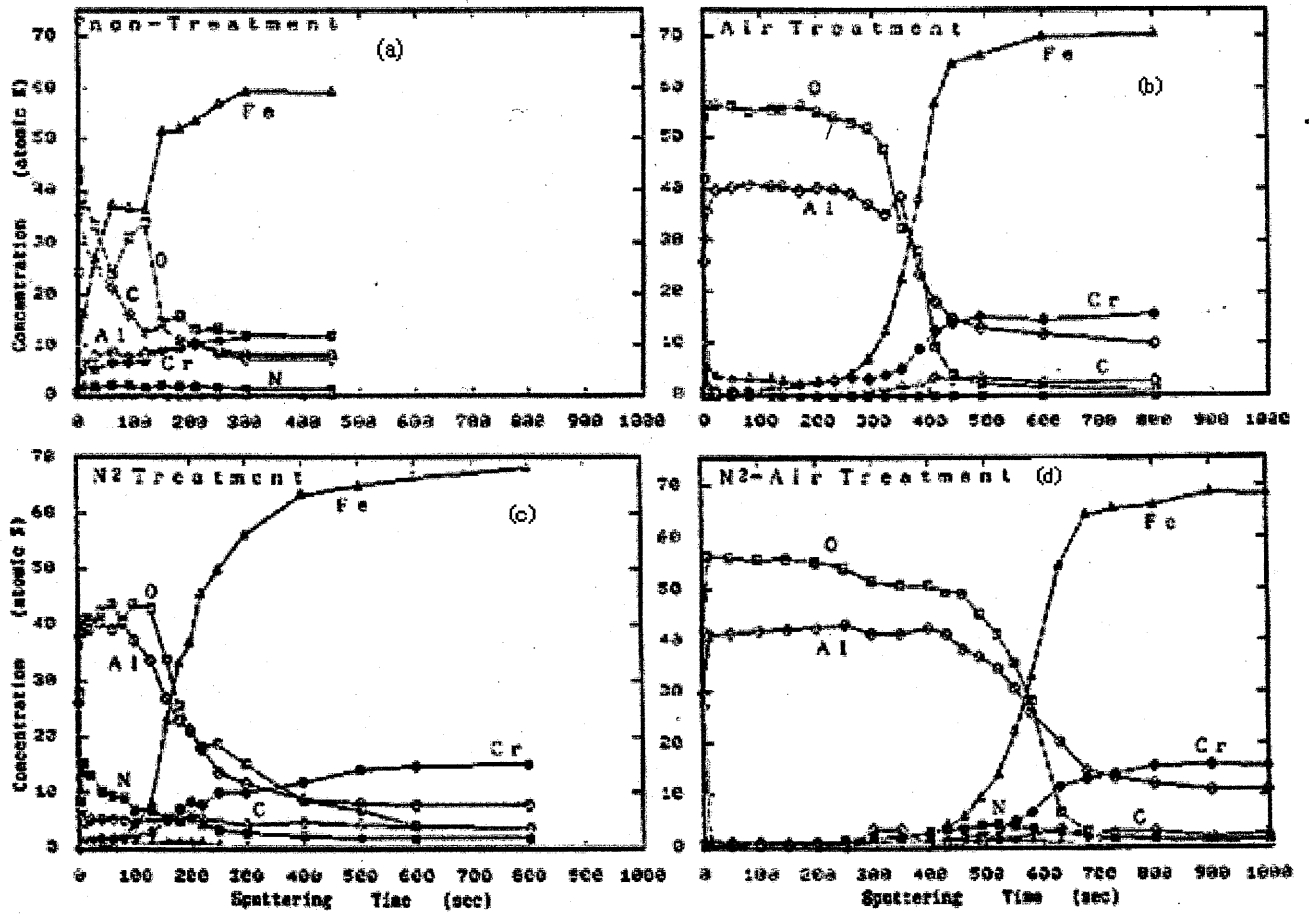


Fig.4 Auger depth profile of some kinds of heat treated SUS board

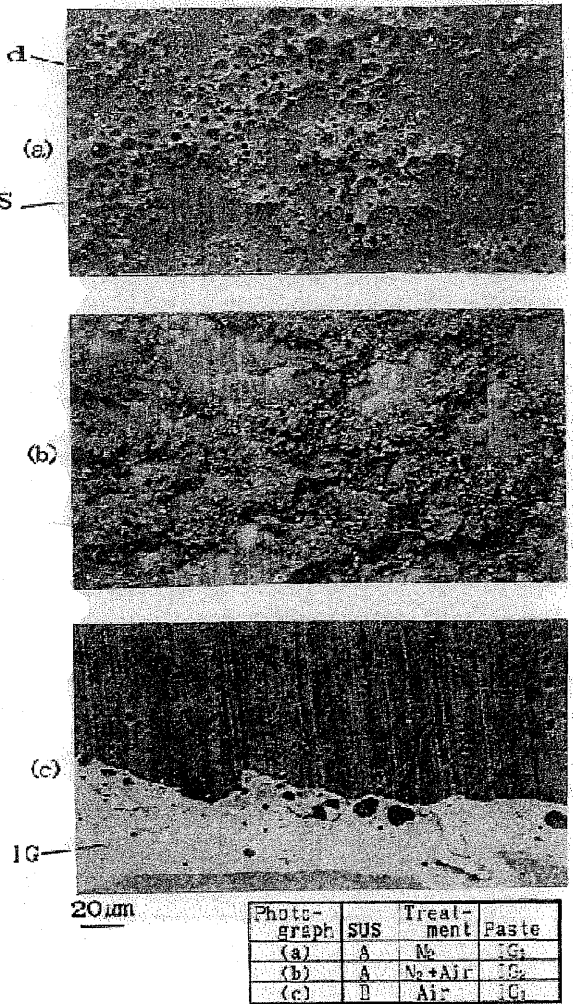
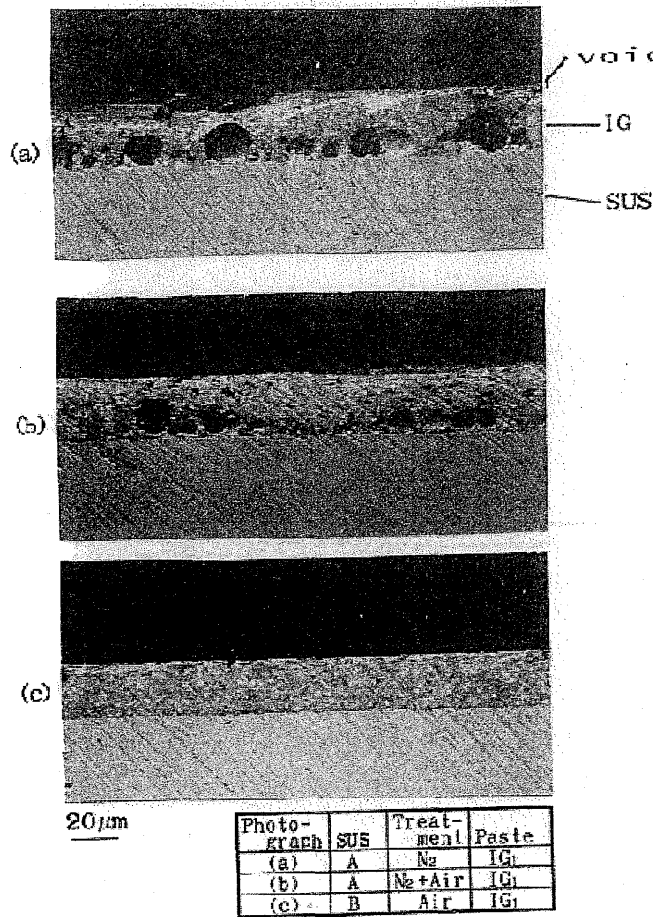


Fig. 5 SEM cross-section view of typical samples

Fig. 6 SEM images of bent samples formed IG layer

Table 7 Results of blistering in the IG layer

	Treatment	non-treated		Air		N ₂		N ₂ + Air	
	Paste	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂
SUS	A	○	○	○	○	×	○	○	○
	B	○	○	○	○	×	△	△	○
	C	○	○	○	○	×	×	×	○

Table 8 Results of bending test of SUS with IG layer

	Treatment	non-treated		Air		N ₂		N ₂ + Air	
	Paste	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂	IG ₁	IG ₂
SUS	A	×	×	×	×	×	○	○	○
	B	×	×	○	×	×	×	×	×
	C	×	×	×	×	×	×	×	○

③ 導体密着強度

Fig.7 は引っ張り強度試験の結果である。それぞれの条件を図の下に示した。プル強度はピール強度の約三倍を示している。絶縁体ペースト IG2 を用いた方がわずかに高い強度を示している。また剥離モードは、IG₂ の場合はピール、プル試験共に絶縁体層内部であり、IG₁ の場合は絶縁体層及び導体と絶縁体層間の剥離モードが混在している。しかしピール試験では全てにおいて導体と絶縁体層との間であった。このことは結晶性の絶縁体ペースト IG₂ の方が導体との密着性においてはより信頼性が高いと判断することが出来る。

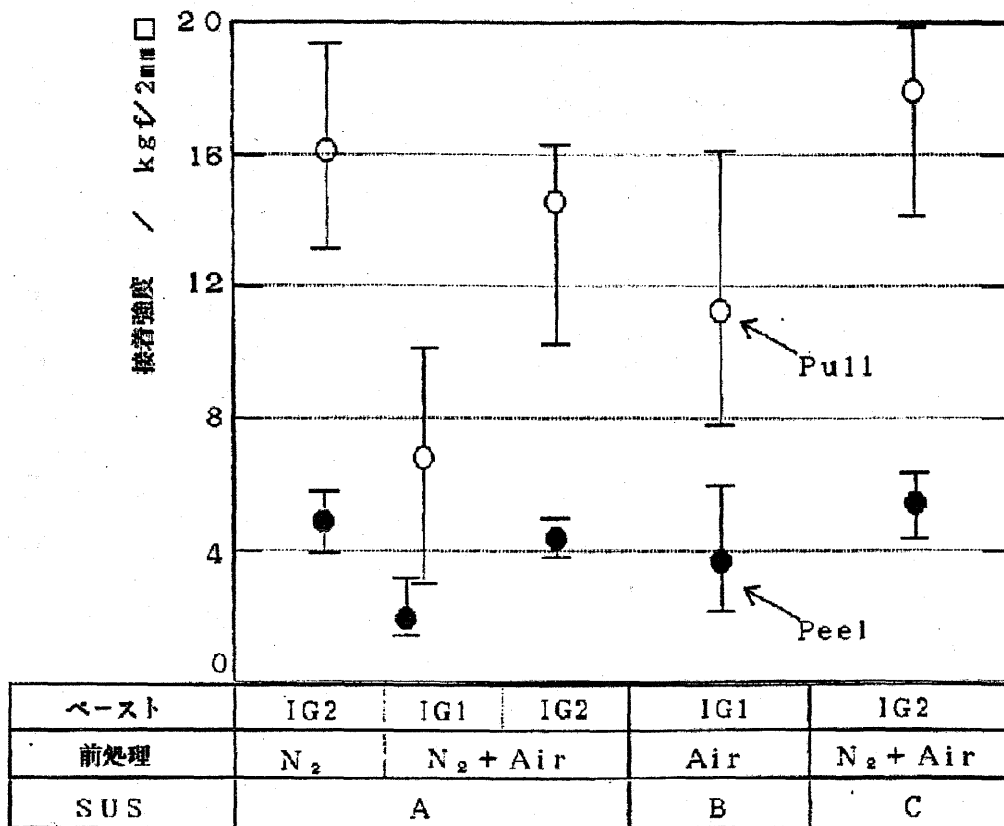


Fig.7 Adhesion strength of various conditions

④ 熱衝撃、繰り返し焼成試験方法

次に熱衝撃試験と繰り返し焼成試験を実施した。熱衝撃試験は温度 800°C に熱したサンプルを 2~3 秒の間に室温放置した水中に投下し、その後絶縁体層の状態を観察評価した。繰り返し焼成試験は厚膜ペーストの通常の焼成プロファイル、即ち 850°C、10 分キープ、60 分サイクルを 1 サイクルとしてその繰り返しを実施し、各

サイクルにおいて絶縁体層の状態を観察評価した。Table9 は熱衝撃試験と繰り返し焼成試験の結果である。熱衝撃試験の結果は、これまで選択された条件全て五回以上繰り返しても絶縁体層が剥離する現象は認められなかった。一方繰り返し焼成試験においては、これら作成条件による有意差が明瞭に現れ、ステンレス A の窒素処理の場合、ステンレス C の場合に対して 2~3 回で絶縁体層の剥離が確認された。これらから急激な温度変化により、通常の焼成課程が絶縁体層とステンレスとの密着性に対してはより厳しい試験条件であることが判る。以上の結果より表の三条件が選定された。

Table 9 Results of heat-treated condition of SUS boards

SUS	Treatment	Paste	Thermal shock [times]	Refiring [times]
A	N ₂	IG ₂	>5	3 ^{*1}
	N ₂ +Air	IG ₁	>5	15 ^{*2}
	N ₂ +Air	IG ₂	>5	15 ^{*2}
B	Air	IG ₁	>5	15 ^{*2}
C	N ₂ +Air	IG ₂	>5	2 ^{*1}

*1 The IG was segregated on the SUS and bright surface was revealed

*2 Bristering in conductors was observed

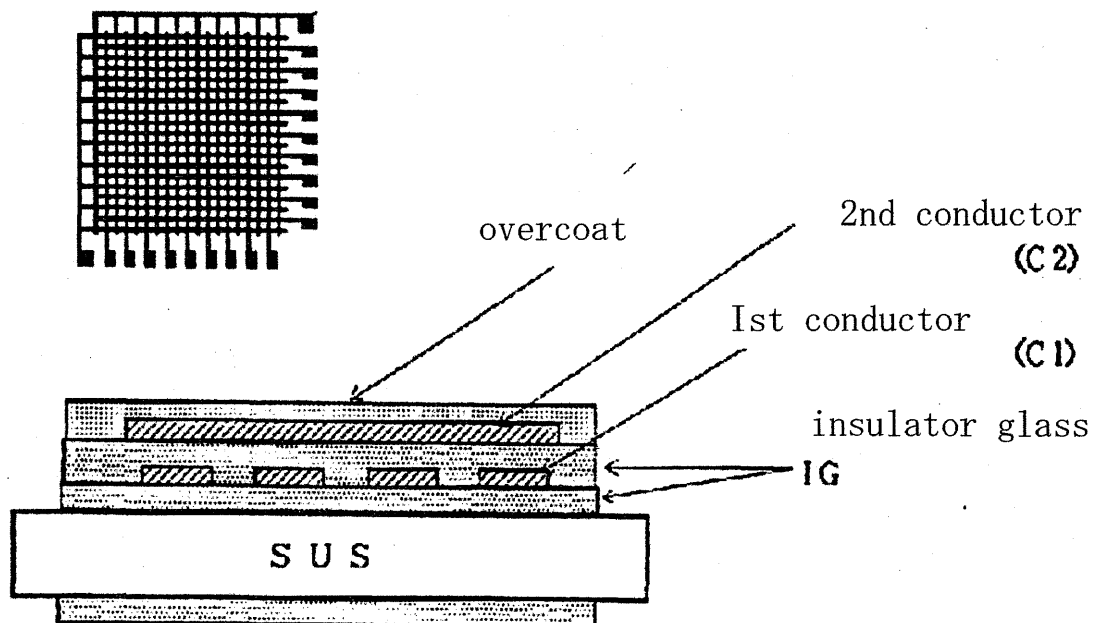


Fig.8 Test pattern to evaluate HHBT of circuit board

Table 10 Results of insulation resistance evaluation

Substrate	Treatment	Paste	Insulation resistance [Ω]	
			SUS/C1	C1/C2
SUS-A	N_2 +Air	IG ₁	$2\sim 9 \times 10^{12}$	$3\sim 11 \times 10^{12}$
SUS-A	N_2 +Air	IG ₂	$10^5\sim 10^{11}$	$0.5\sim 7 \times 10^{12}$
SUS-B	Air	IG ₁	$1\sim 10 \times 10^{12}$	$2\sim 20 \times 10^{12}$
Al_2O_3		IG ₁	--	$3\sim 7 \times 10^{12}$
		IG ₂	--	$2\sim 8 \times 10^{12}$

⑤絶縁抵抗評価

Fig.8 に示した評価用テストパターンにより、回路基板として使用するための絶縁抵抗の測定を実施した。測定箇所は C1/SUS 間、及び C1/C2 間である。Table10 はその結果である。比較例として同様なパターンでアルミナ基板についても試験を実施した。

一部を除いて SUS/C1 間、C1/C2 間の絶縁抵抗は $10^{12}\Omega$ 台である。しかし IG₂ を用いたサンプルの場合は、特に SUS/C1 間の抵抗値が非常にばらついている。さらに IG₂ の厚さを $100\mu m$ 以上にしても同様な現象が認められた。断面を分析したところ、絶縁体層への導体成分の拡散が認められた。これは IG₂ と SUS 間での TCE のミスマッチングに起因するマイクロクラックの発生が原因しているものと考えられるが、今後の研究によりたい。

考察

以上の結果から、これまで選定した SUS 及びその処理条件そして絶縁体ペーストについて Table11 に示す条件に絞り込むことが出来た。言い換えれば回路基板として使用できる材料、条件は非常に限られていることを意味する。結果としては絶縁体層としては IG₁ の非晶質タイプに絞られたことになる。また安定な酸化皮膜、特にアルミニウムの酸化物の形成が重要であると考えられる。そしてそのための SUS の最適な前処理条件はその選択した材料によって異なることである。SUS のバルク組成、さらにはその製造工程に関わることになるが、例えばロール圧延後の表面状

態にも大きく影響されることになる。この点に関しては今後の一層の研究に待たねばならない。

これまでの結果より、IG₁ に関しては、絶縁抵抗、SUS との密着強度共に我々の仕様を満足するレベルに達している。一方導体の密着強度に関してはボーダーラインにある、と言える。一方 IG₂ の導体密着強度については十分仕様を出来る結果であるが、絶縁抵抗と SUS との密着強度に関しては不合格と判断せざるを得ない。しかしながら両者共にそれぞれの長所を持っている。それ故次のステップとして IG₁ と IG₂ 両者の組み合わせにより、SUS との密着性も保持出来電気絶縁性も確保できる方法について検討を試みた。これらについては後述する。一方 SUS 金属にグラウンドを形成する技術も金属基板を利用する上で重要な項目である。後述するがグラウンドの形成には不活性雰囲気での処理が必要であることから、検討の後半では主として SUS/A の条件で検討を進めた。

Table 11 Evaluation results of IG

SUS	Treatment	Paste
A	N ₂ +Air	IG1
B	Air	IG1

Paste	IR	Adhesion (SUS/IG)	Adhesion (SUS/C)
IG1	△	○	△
IG2	×	×	○

①絶縁層コンビネーション化の検討

Fig.9 は絶縁体ペースト IG₁ を SUS 表面に形成後 IG₂ をその上部に積層し、全体としてステンレスの絶縁を形成する、所謂コンビネーション化を目的とした構造図である。

即ち IG₁ でステンレスとの密着性と TCE のマッチングの調整を行い、IG₂ でその他

の信頼性の確保を狙ったものである。Table12 は上記のように形成したサンプルの絶縁性を評価した結果である。

絶縁抵抗はステンレスと第一導体間においても $10^{12}\Omega$ と改善され、このような絶縁体ペーストの組み合わせの妥当性が示された。Fig.10 はサンプルの断面観察 SEM 写真である。絶縁体層 IG₁ と IG₂ の界面は不明確であり両者の融合が計られているものと推察される。又繰り返し焼成試験 15 回以上においても絶縁体層の剥離は観察されなかった。

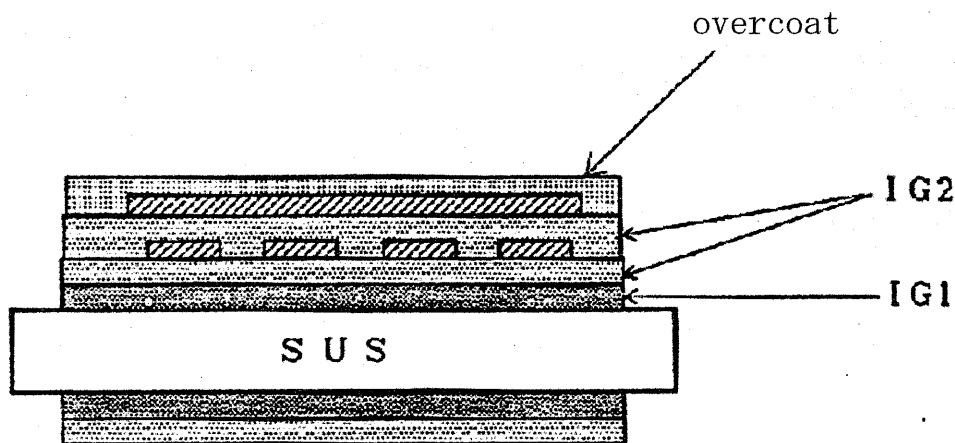


Fig.9 Structure drawing of combination method

②HHBT(High temperature High humidity Bias Test)試験

Fig.11 は上記構造を持つ SUS 回路基板の HHBT 信頼性試験結果である。いずれも SUSA を用い、窒素処理とそれに続いて空気処理を施したステンレス、即ちタイプ A の条件であり、絶縁体ペースト IG₁ と IG₂ を用いたコンビネーションタイプ及び IG₁ のみで絶縁体層を形成したシングルタイプの場合である。コンビネーションタイプでは SUS/C1 間、C1/C2 間は初期の絶縁性を 1000 時間保持していることが判る。一方 IG₁ のみで絶縁体層を形成した場合は、平均値では安定を示しているが大きなばらつきと比較的低絶縁抵抗のサンプルが、時間と共にその絶縁性能が低下していることが判る。これは比較的大きなボイドが SUS と IG₁ 界面に存在するためと考えられる。

Table 12 Results of insulation resistance evaluation of combining IG₁ and IG₂

n = 15

Substrate	Treatment	Insulation resistance [Ω]	
		SUS/C1 *1	C1/C2 *2
SUS-A	N ₂ +Air	0.5~2×10 ¹²	0.5~2×10 ¹²
SUS-B	Air	1~10×10 ¹²	2~20×10 ¹²
Al ₂ O ₃	--	--	3~7×10 ¹²

Thickness of IG₁ and IG₂ for the bottom layer are 40 μ m and 30 μ m, respectively.

IG₂ between C1 and C2 is 50 μ m

*1 IG : IG₁ / IG₂

*2 IG : IG₂

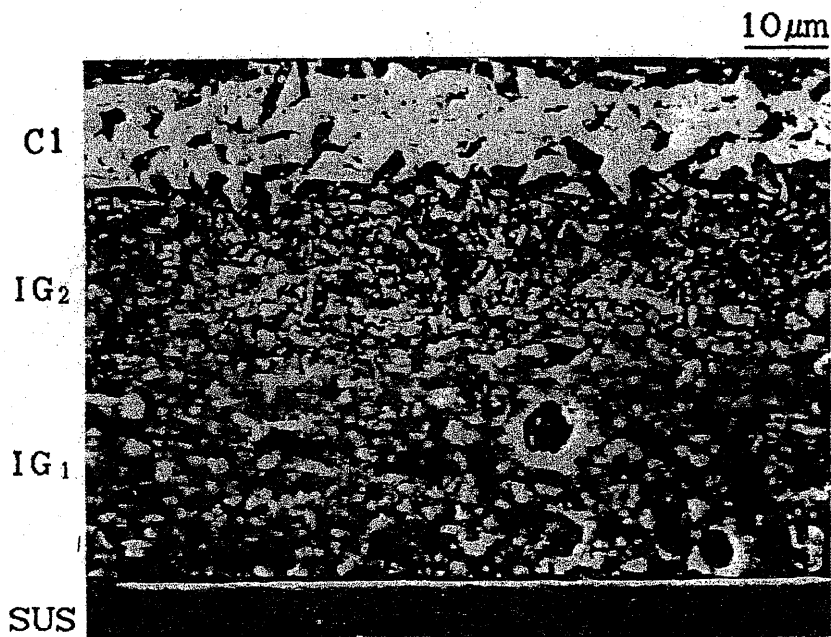
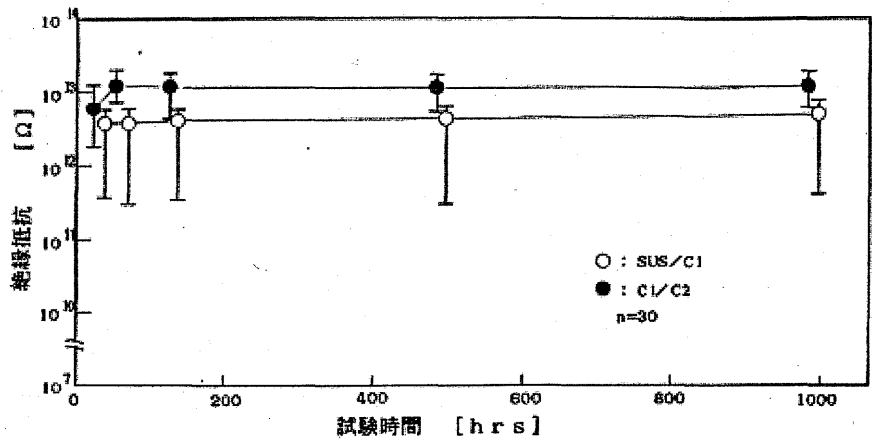
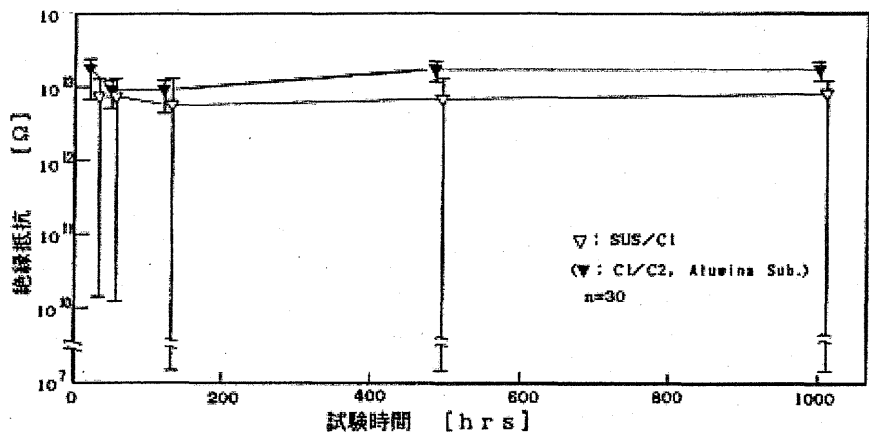


Fig.10 SEM cross-section view of the sample using IG₁ and IG₂



a) combination structure by IG₁ and IG₂



b) only IG₁ structure for SUS and Al₂O₃ substrate

Fig.11 HHBT Test results (85°C 85%RH by DC 20V)

③グランド層形成と評価

本技術は、従来より使用されている厚膜技術を使用して金属基板上にグランド層を形成することにより金属基板をアース層として使用し、結果として電磁波の影響を遮断する電磁波シールド性を保持することに成功したものである。Fig.12 はグランド層形成の評価方法の概略図である。評価は SUS 上に形成した導体パッドを介してその接続抵抗を測定することで実施した。使用した導体は汎用厚膜ペーストであるが、その選定に対しては種々予備検討を実施した。

酸素濃度と接続抵抗の評価

Fig.13 に示したように SUS 表面と電気的な接合を可能にするためには、酸素濃度 100ppm 以下での雰囲気が必要であることが判る。Fig.14 には繰り返し焼成回数と接続抵抗との関係を示す。繰り返し焼成回数の増加と共に若干の接続抵抗の増加傾向が観察された。

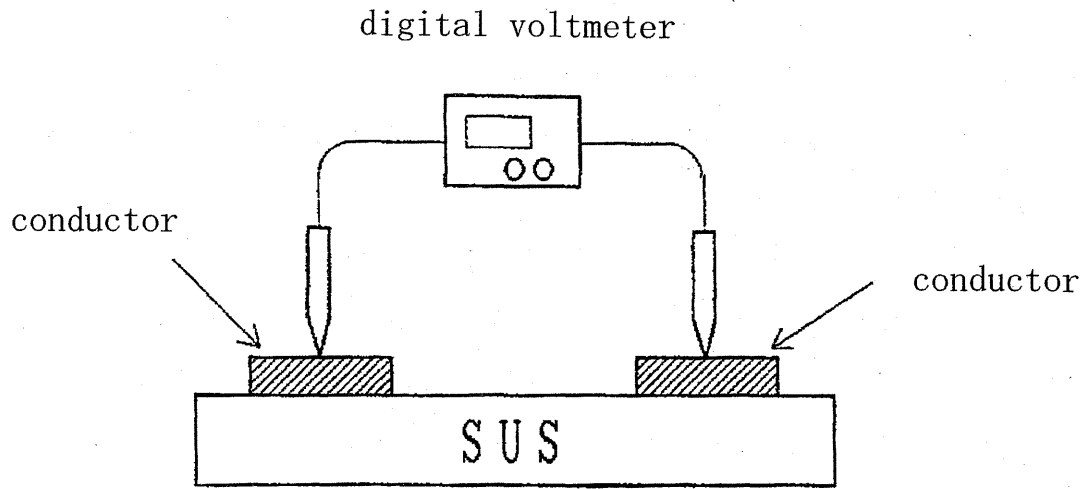


Fig.12 Measurement of ground resistance

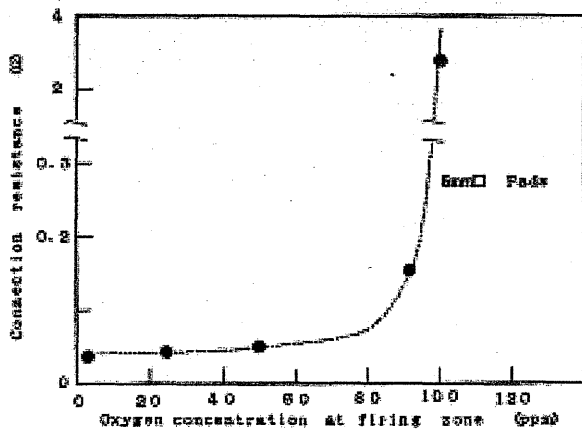


Fig. 13 Effect of oxygen concentration to ground resistance

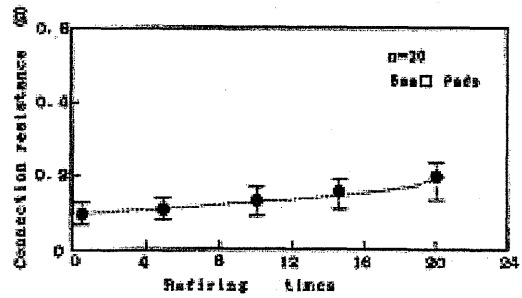


Fig. 14 Result of re-firing test

応用

最後に以上説明した技術の応用例を以下示す。

Fig.15 は本技術を応用して 96mm \square LED モジュール基板を作成した例である。

一方の面に LED 駆動部品、他方の面には LED チップを搭載した例である。一面導体三層（グラウンド層含む）、他面導体二層を採用することにより、従来より使用されている樹脂基板に比べ、厚さで 1/4、重量で約 20%軽量化に成功した。薄型化の他に熱放散性、機械的強度の向上が期待できる。温度上昇は樹脂基板に比べ低く収まっていることを確認している。Fig.16 には測定器のパネル面を利用してその表裏にパターン形成した、電磁波シールド性と筐体兼用性を狙った応用例を示す。

2-4. 結言

本書ではステンレス板を基材とした厚膜回路基板の信頼性評価とその高い信頼性をベースとした電子部品への応用例に関して述べてきた。金属を基材とした回路基板への応用化はその熱放散性、機械強度、熱衝撃性そして電磁波シールド性等来たるべく高集積を要求される回路基板に不可欠な素質を持っている。それ故我々の今後の課題としては SUS/絶縁体層界面に於ける反応機作の追求、より一層安定したスルーホール形成技術の確立及びコストパフォーマンスの追求等多くの課題が残されている。

参考文献

- [1] N.SUZUKI,et al., "Application of Porcelain Steel Substrate Thick Film Circuits in Japan",
ISHM Proc.,360(1985)
- [2] T.Kano,et al., "Metal Based Substrate", Denshi Zairyo,23,53(1984)
- [3] N.Ohhashi,et al., "Reaction Between Dielectric and Metal Substrate for Hybrid Module",
ISHM Proc.,105(1984)
- [4] Y.Nakamura,et al., "Reaction Between Metal Substrate for Hybrid IC and Dielectric",
Yogyo Kyokai,529(1985)
- [5] E.Paparazzo, "Microchemistry and Mechanisms of Adherence in Steel/Enamel Interface",
J.Am.Ceram.Soc.,71[12]c-494(1988)
- [6] M.P.Borom and J.A.Pask, "Role of Adherence Oxides with the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interface ",
J.Am.Ceram,Soc.,49[1]1(1966)

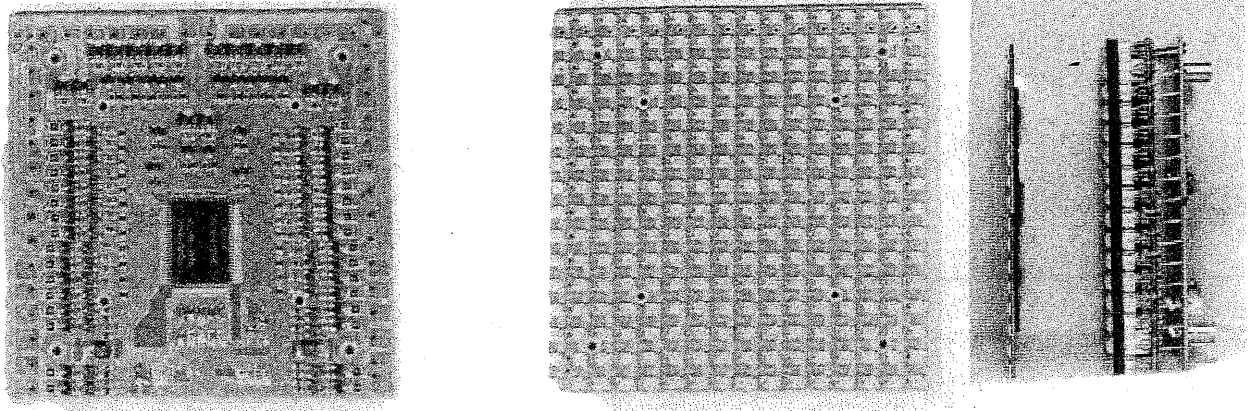


Fig.15 The picture for SUS based LED module (96mm×96mm)

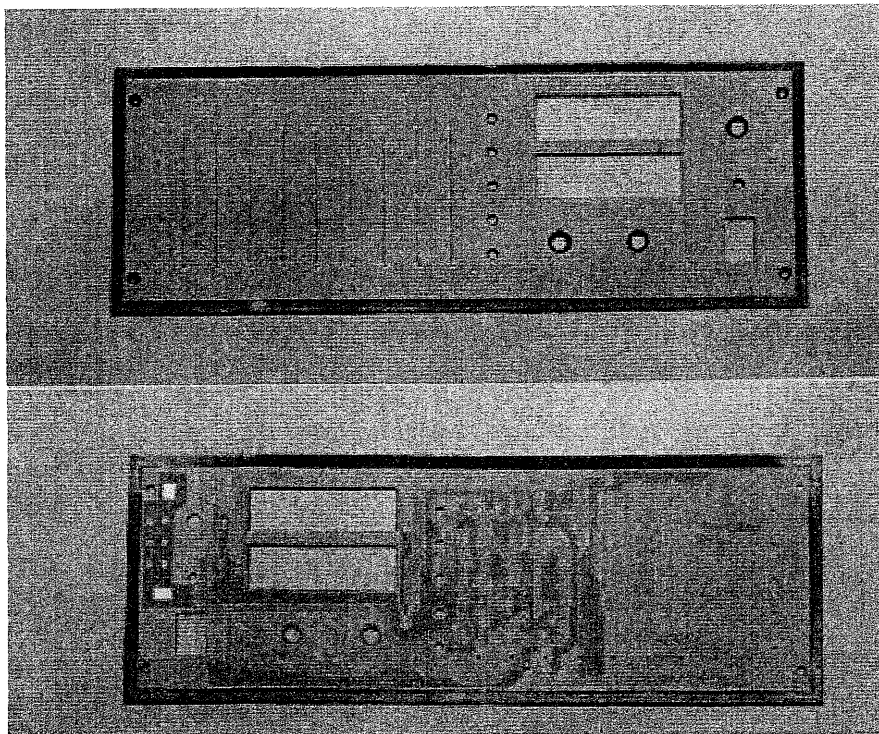


Fig.16 Application sample for Panel circuit board

第3章 AlN サブマウントにおける薄膜金属層拡散現象

3-1 緒言

窒化アルミニウム (AlN) は、実用化されて以来30年余を経過しているが、数多のセラミックス材料の中では比較的新しい世代に属する材料である。この素材は、電気絶縁体でありながら、金属アルミニウムを凌駕する高い熱伝導率を持ち、しかもシリコン(Si)、砒化ガリウム(GaAs)等の半導体素子に近似した熱膨張率を持つために、主としてパワー系半導体素子の放熱板用として重用されてきている。また、高い耐ハロゲン性が注目され、半導体製造装置用部材としても使用されるようになり¹⁾²⁾、さらに、最近に至っては地球規模における環境維持の観点から、熱放射の少ない固体素子照明(SSL: Solid State Lighting)用の放熱材として新たに注目されている。³⁾

本研究では、レーザーダイオード(LD)、発光ダイオード(LED)等半導体素子搭載用回路基板として広く普及している窒化アルミニウム/チタン/白金/金 (AlN/Ti/Pt/Au)系放熱板の性能に関する信頼性を向上させることを目的として、放熱板の金属層およびその上に成膜される金/錫(Au/Sn)共晶半田層の構成成分について、それぞれの拡散現象を調査した。

3-2 実験

① 試料

図1に本実験で使用したAlN薄膜多層基板の概略構造を示す。この薄膜多層基板は、トクヤマ製還元窒化粉を成形、焼成した熱伝導率170w/m Kの基板を使用し、Ti/Pt/Au薄膜多層は高周波スパッタ装置によりそれぞれ0.1 μ m、0.2 μ m、1.0 μ mを成膜後、Au/Sn半田層をAu/Sn=70/30 wt.%、層厚3.0 μ mで蒸着により成膜した。本図において、TiはAlN上に導体層のAuを固定させる結合層、PtはAuとTiの拡散防止のために用いた。⁴⁾

②装置及び方法

Ti/Pt/Au薄膜多層の調製に用いた高周波スパッタ装置は三元スパッタ装置にて成膜を行い、Au/Sn半田層の調整には二元蒸着装置によりAu/Snの組成、膜厚を石

英結晶によりモニターしながら所定の試験用基板を得た。

導体用金属薄膜および半田を構成する金属の拡散現象の評価は、オージェ分光装置 (AES : 日本電子製 JAMP-7100) を用いて行った。

接合の評価装置は 5×20 の寸法に切断した AlN 基板の上に Ti/Pt/Au を所定の条件に成膜後、φ0.8 ネイルヘッドピンを半田接合をした後、10mm/分の速度にて同ピンを垂直方向へ引っ張り、接合強度評価とした。

成膜した薄膜層の厚さ、半田層の組成比はセイコー製蛍光 X 線膜厚装置により行った。AES の測定は、アルゴンガスによるスパッタにより、測定領域よりも広い穴を一定量掘るごとに行った。

3-3 結果および考察

① AlN/Ti/Pt/Au/放熱板における導体層の拡散現象

セラミックス材料と Ti との反応性に関する研究では、通常、反応温度が 800°C 以上の高温下で行われている⁵⁾が、今回は、それよりもかなり低温領域でスパッタした試料について、AES により深さ方向の分布状態を観察した。220°C および 420°C でスパッタした試料の結果をそれぞれ図 2 および 3 に示す。ここで、AlN に対する Ti の拡散現象は、Al と Ti が双方ともに観察されたスパッタ回数で評価した。図から、Ti/Pt/Au のスパッタ温度を高くすると AlN への Ti 拡散は促進され、420°C スパッタの方が 220°C スパッタに比べて約 20% 向上することがわかった。

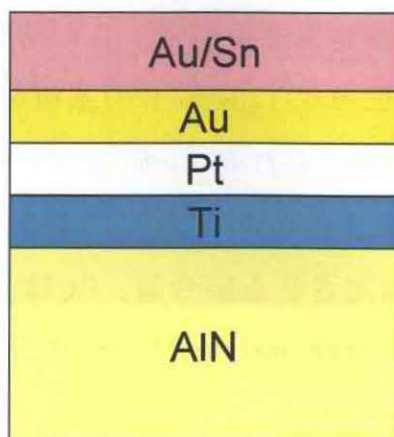


Fig.1 The construction view of AlN substrate

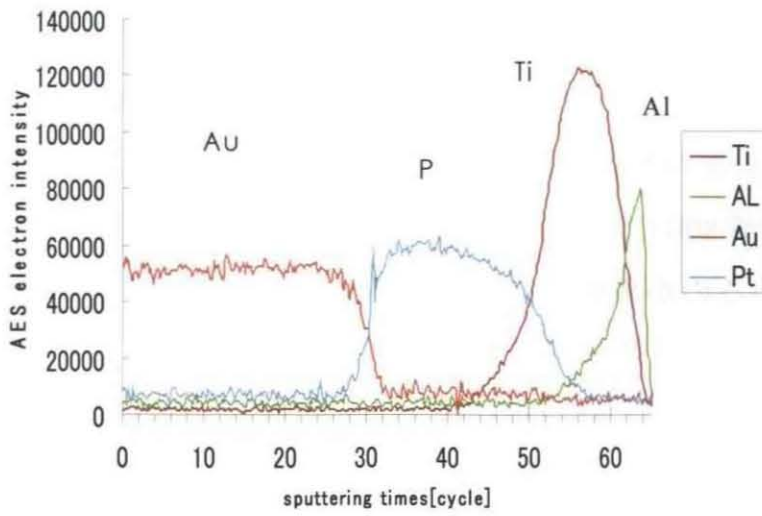


Fig.2 Depth profile of sputtering at 220 deg.

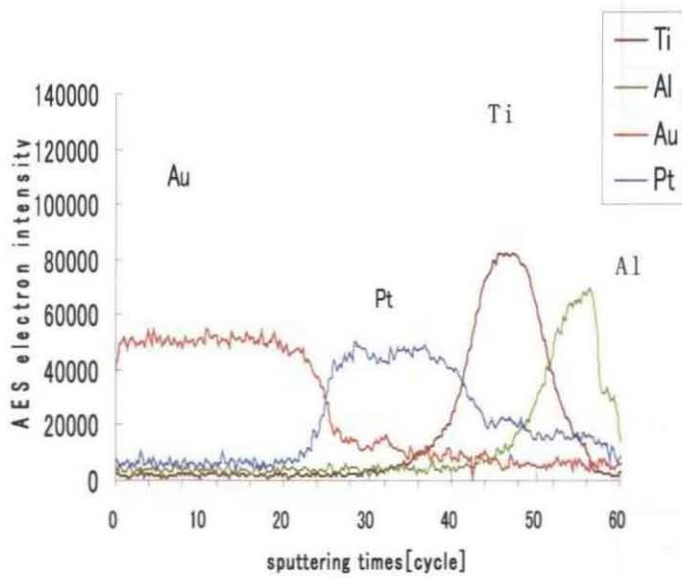


Fig.3 Depth profile of sputtering at 420 deg.

そこで、TiのAINへの拡散に伴う導体接合強度への寄与を調べるため導体接合強度試験を行い、その結果を表-1,2に示す。表から明らかなように、導体接合強度はスパッタ温度を高くし、AIN基板に対するTi拡散が促進することにより約50%向上することがわかった。

420°Cスパッタにおける接合強度の向上は、AINのAlサイトにTi濃度勾配を持って置換しているのか、安本ら⁶⁾が800°C以上の高温下の実験で見出しているTiAl₃等の化合物の核形成が起こっているのか興味を持たれるが、その詳細については今後の研究に待ちたい。

Table 1 Pull strength of sputtering at 220°C

n=50.

	Pull strength [Kg/mm ²]	Failure mode
Max.	3.64	solder-AIN interface
Min.	3.46	solder-AIN interface
Av.	3.6	solder-AIN interface

Table 2 Pull strength of sputtering at 420°C.

n=50

	Pull strength [Kg/mm ²]	Failure mode
Max.	5.62	pin break off
Min.	5.5	pin break off
Av.	5.59	pin break off

② Au/Sn 半田層界面における拡散現象

Au/Sn 半田層は、蒸着後、LD, LED 等を実装接合する際に加熱溶融を行う。そこで、AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系について、溶融処理前後における Au と Sn の分布状態を AES 測定により検証した。

図 4 に溶融処理前の AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系における Au/Sn 半田層について AES 測定した結果を示す。図から、溶融前の Au/Sn 層の相対重量比は約 70/30 wt.%であることが確認できた。

次に レーザーダイオード等の実装温度に近い温度 310°C および 330°C において溶融処理した

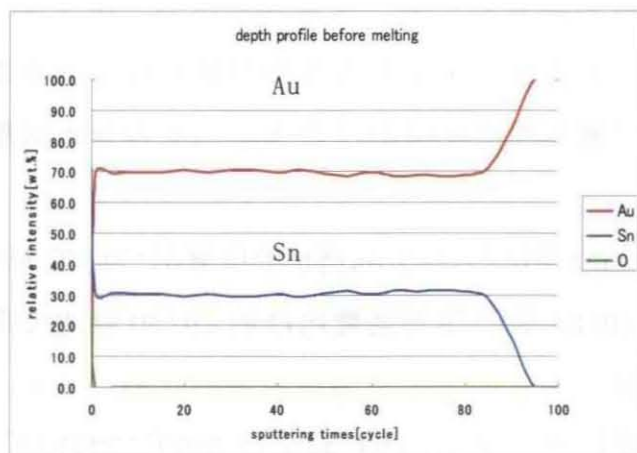


Fig. 4 AES profile for AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) substrate

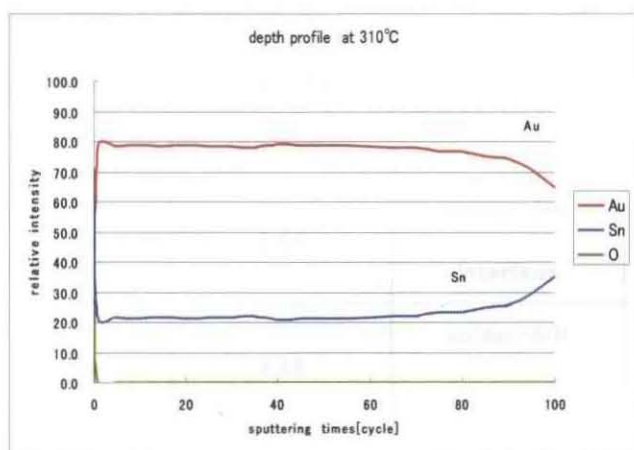


Fig. 5 AES profile for AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) substrate at 310°C for 10sec. in N₂ atmosphere

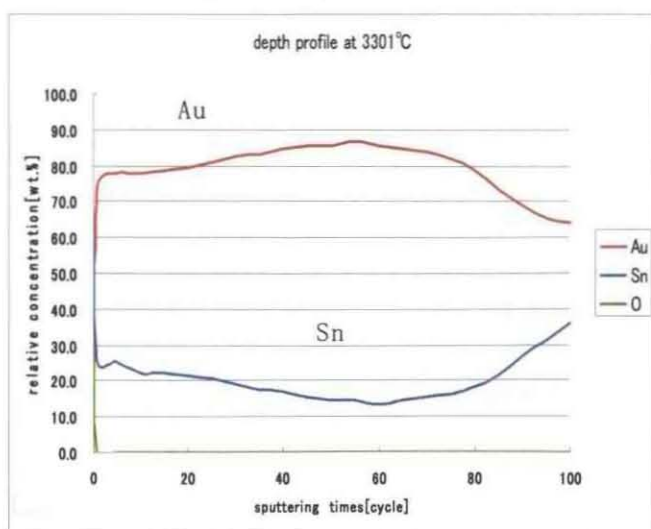


Fig. 6 AES profile for AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) substrate at 330°C for 20sec. in N₂ atmosphere

AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系における Au/Sn 半田層の AES 測定結果をそれぞれ図 5 および 6 に示す。図から、熔融前の Au/Sn 層の相対重量比は約 70/30 wt.%であったが、310°Cで 10sec. 熔融後処理を行うと、目標とする Au/Sn の共晶に近い Au/Sn= 80/20 wt%程度でほぼ均一に分散している。また、AlN/Ti/Pt/Au 放熱板と Au/Sn 半田層の界面近くでは Sn の相対濃度が高くなる傾向を示した。一方 330°Cで 20sec 熔融処理を行うと、半田層の構成

元素は均一でなく、半田層の Sn の相対濃度は表面からの深さ方向に対して減少し、AlN/Ti/Pt/Au 放熱板と Au/Sn 半田層の界面付近から逆に増大し、AlN/Ti/Pt/Au 放熱板の Au 層にまで増大する傾向を示した。これらの結果から、半田層における Sn は熔融処理の際に AlN/Ti/Pt/Au 放熱板の Au 層に向けて熱拡散するものと推定される。

最近では、実装時において上述のような半田層の拡散現象を抑制するため、半田層と放熱板の界面に Pt 層を挿入する手法も一部では採用されている⁷⁾。そこで、AlN/Ti/Pt/Au/(Pt/Au/Sn)の系について、約 0.2 μm の Pt 層を挿入することによる Au/Sn 半田層組成の変動抑制効果を AES 測定に

より観察した。熔融処理前後の結果を 図 7 および 8 に示す。図から、熔融前の Au/Sn 層の相対重量は約 70/30 wt.%であったが、330°Cで 10sec 熔融処理すると、Pt 層の存在により、Au/Sn 半田層の深さ方向における組成変動が抑制され、さらに、Au/Sn の共晶に近い Au/Sn= 80/20 wt%の半田組成が形成されていることがわかった。また、熔融処理前過剰の Sn は、AlN/Ti/Pt/Au 放熱板の Pt 層に拡散し、Au/Sn 半田層は安定な共晶組成となったものと推定される。熔融処理後の Au/Sn 半田層 Au と Sn の組成比は、EPMA によっても測定し、AES の結果と同様に、Au/Sn の共晶に近い Au/Sn= 80/20 wt%であることが確認された。(図 9 参照。)

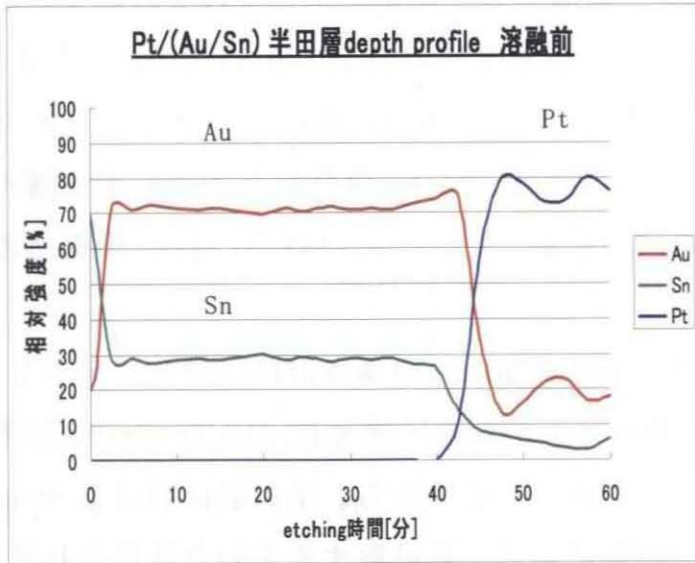


Fig. 7 AES profile of AlN/Ti/Pt/Au/(Pt/Au/Sn) substrate before melting

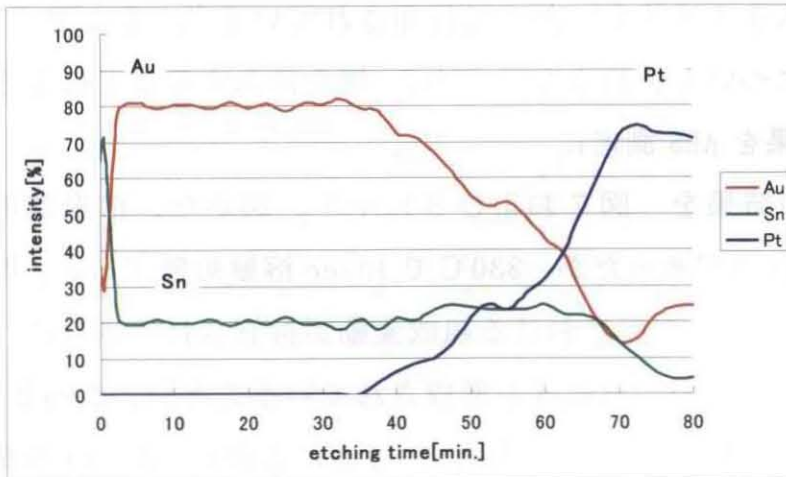
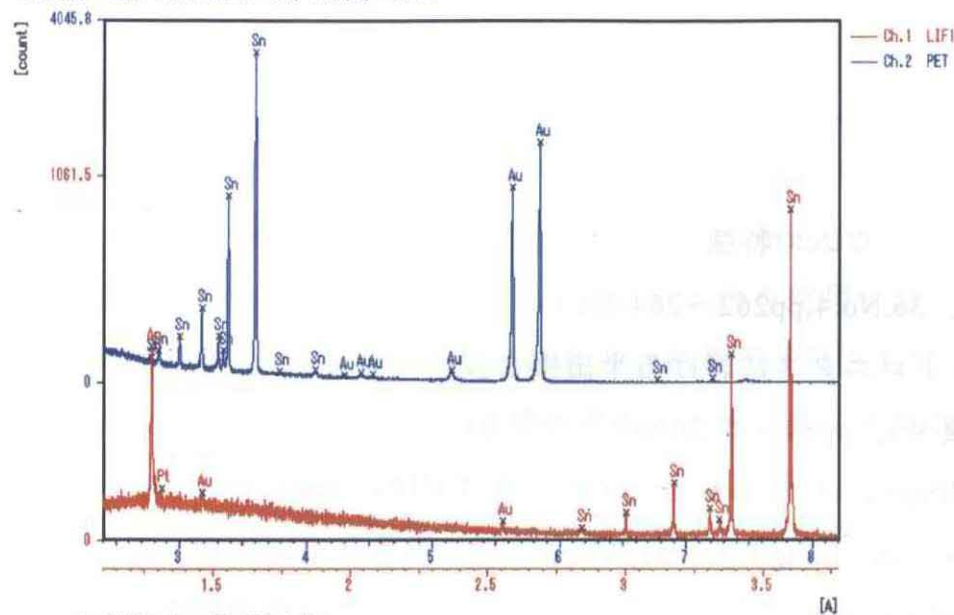


Fig. 8 AES profile of AlN/Ti/Pt/Au/(Pt/Au/Sn) substrate after melting at 330deg. 20 sec. in N₂ atmosphere.

File Name :
 File Comment :
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 100, S.C.(uA) = 0.1000



----- Quantitative Correction Calculation -----
 Correction = ZAF1

No	ELE.	Crystal	W.L.(A)	PKI-BGI	STD(I)	I-Ratio	WT(X)	Mol(X)	ELE.	
1	Au	Ma	PET	5.8400	2849.96	276.29	0.7809	77.607	68.774	Au
2	Sn	La	PET	3.5898	3571.35	1555.14	0.1888	19.431	26.576	Sn
3	Pt	La	LIF1	1.3190	42.31	114.30	0.0304	2.362	2.850	Pt
TOTAL							100.000			

Fig.9 EPMA analysis of melting substrate at 330°C for 10sec.

3-4. 結論

本研究により、以下のことが明らかになった。

- ① AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) 系において、スパッタ法による成膜の場合、420°Cでスパッタを行うと、220 °Cの場合に比べて、導体の接合強度は約 50%以上向上することがわかった。また、この原因は、Ti の AlN への熱拡散に由来するものと推定した。
- ② AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系において、熔融前の Au/Sn の組成は仕様通りの厚さでほぼ均一に成膜されていることが判った。又 310°Cで 10sec 熔融処理しても Au/Sn=80/20 wt.%の共晶組成に近い状態で、Au,および Sn がほぼ均一に分散していることがわかった。一方 330°Cで 20sec.熔融処理すると、AlN/Ti/Pt/Au 放熱板の Au 層と Au/Sn 半田層界面近傍に於いて、Sn の増加が確認されたが、これは液固相拡散反応による過渡的な現象なのか、又は AuSn の様な化合物を生成しているのかは、今後の確認に待たねばならない。
- ③ AlN/Ti/Pt/Au/(Pt/Au/Sn)系において、330°Cで熔融処理を行っても、Pt のバリア

層を挿入すると Au/Sn 半田層における Au および Sn の組成変動が抑制されることがわかった。

3-5. 参考文献

- 1)永野、窒化アルミニウムの特徴とその応用、セラミックス、**36**,No.4,pp262~264,2001
- 2)永野、光エレクトロニクスにおける半田接合技術の変遷、FC レポート 24, No.3,(夏号)、pp84~87,2006
- 3)M.Sugimoto,Y.Urano,at.el.,LED Unit of Compact,High Power and Long Lifetime,White LEDs-07 Proceeding,2007.
- 4)三鍋、永野、レーザーダイオード用超微細ヒートシンク、エレクトロニクス実装技術、10, No.1,1994
- 5) 中橋、白兼、竹田、窒化物セラミックスと金属の接合方法、表面、**24**,No.10,1986
- 6)T.Yasumoto,K.Yamakawa,N.Iwase,N.Shinsa wa,Reaction between AlN and Metal Thin Films during High Temperature Annealing,J. of Ceramic Society of Jp,10[9],969,1993
- 7)J.H.Park,J.H.Lee,Y.H.Lee,Y.S.Kim,Reaction Characteristics of the Au-Sn Solder with Under-Bump Metallurgy Layers in Opto- Electronic Packages,J.of Electronic.Materials,**31**,No.11,20

第4章 AlN 多層基板における Mo バリア層の影

4-1 緒言

数あるセラミックス材料の中でも、窒化アルミニウム (AlN) は、その金属アルミニウムを凌駕する高い熱伝導性とシリコン (Si) や砒化ガリウム (GaAs) に近い熱膨張率を併せ持つために、IGBT, レーザーダイオード (LD) 等の放熱用搭載基板 (サブマウント) として使用されてきている⁽¹⁾⁽²⁾。また、AlN は、最近では地球環境維持のために、従来より使用されている低効率な白熱電球や水銀を使用する蛍光灯に代わる次世代固体照明である発光ダイオード (LED) 素子の搭載用基板としても注目を浴びている。

著者等は、永年にわたり上述 LD 等の搭載用基板として使用されている窒化アルミニウム/チタン/白金/金/ (AlN/Ti/Pt/Au) 系薄膜多層基板について、信頼性の向上を目的として実装時における金属の拡散現象を追跡してきた⁽³⁾。その結果、この薄膜多層基板は、実装時等の熱履歴において、接合剤である Ti 層と導体である Au 層においては実装時等の熱履歴により相互拡散の生じることが懸念された。そこで、相互拡散によるセラミックス基材と Ti 層との接合性や、Au 層のワイヤボンディング性 (wire bondability) への影響を避けるために、Pt 金属が有効なバリア層として使用されてきている。しかしながら、Pt 金属の価格は、貴金属材料の宿命とはいえ、生産国の種々なる国状により大きく変動する欠点をはらんでいる。

本研究では、新規のバリア層用金属を検討する目的で、数ある高融点金属元素より Mo を選択し、Mo のバリア特性を Pt のそれと比較検討したので報告する。

4-2 実験

① 試料

図 1 に本実験で使用した AlN 薄膜多層基板の概略構造を示す。AlN 薄膜多層基板は、AlN 粉末 (還元窒化粉) を成形し、焼成した熱伝導率 170 w/m K の AlN 基板を表面研磨加工により板厚 0.4 mm とした後、Ti/Mo/Au あるいは Ti/Pt/Au をスパッタリング法により成膜し、 $10 \square$ に切断することにより調製した。その多層基板の膜厚は AlN/Ti/Mo/Au の場合はそれぞれ $0.1/0.5 \sim 4.0/1.0 \mu \text{ m}$ とし、AlN/Ti/Pt/Au の場合はそれぞれ $0.1/0.2/1.0 \mu \text{ m}$ とした。

② 装置

Ti/Pt/Au 及び Ti/Mo/Au の成膜は高周波三元スパッタリング装置により行った。

多層基板の膜厚は、セイコー製蛍光 X 線膜厚計により測定した。

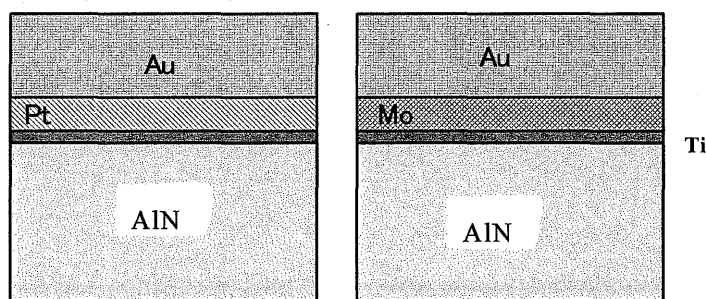
多層基板の最表面およびアルゴンエッチング後の表面の組成分析は、日本電子製 JPX-9000 型 X 線電子分光装置(XPS)により行った。

③ 方法

バリア特性の評価は、多層基板の最表面およびアルゴンエッチング後の表面について、以下の方法により行った。

まず、多層基板を $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ に設定されたホットプレート上で空气中、30～60 分間熱処理を行った後、室温まで冷却した。次に、各種温度で熱処理した多層基板における最表面の組成は、XPS により、Al,Ti,Mo,Au あるいは Al,Ti,Pt,Au の四元素について定量分析し、熱処理温度による各元素の拡散状態を観察した。なお各分析値はそれぞれの元素について 10 回測定した平均値で表示した。また、アルゴンエッチング後の表面の組成は、アルゴンガスにて測定領域より広い範囲を一定量掘るごとに Al,Ti,Mo,Au の四元素について定量分析を行った。

多層基板の Au 導体層に対する Au ワイヤボンディング性の評価は、多層基板に $-55^{\circ}\text{C} 30 \text{分} \rightarrow +125^{\circ}\text{C} 30 \text{分}$ の熱衝撃を 0～1000 サイクルまで掛けることによるワイヤピーリング強度により、評価した。



(1) AlN/Ti/Pt/Au

(2) AlN/Ti/Mo/Au

Fig.1 Construction view of AlN thin-film multilayer substrate.

4-3 結果および考察

① AlN/Ti/Mo/Au 多層基板における Mo バリア層の評価試験

まず、AlN/Ti/Mo/Au=0.1/2.0/1.0 μm に成膜された多層基板を二枚、空气中、 $350 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で 30 分間熱処理後、室温まで冷却した。その後、一枚は最表面用、残りの一枚は、アルゴンエッチング後の表面用として、XPS による表面組成の定量分析を行った。

最表面の組成分析の結果（図 2）、検出されたのは Au のみで、Mo および Ti は検出されなかった。このことは、少なくとも空气中、 $350 \pm 5^\circ\text{C}$ で 30 分間の熱処理では、構成金属層間における拡散現象が起こらないことを暗示している。そこで、構成金属層間における拡散現象を検証するために、逐次的にアルゴンエッチングし、露出した表面の組成分析を行い、その結果を図 3 に示す。図から、この熱処理条件下では、構成金属層間における拡散現象は起こっていないことが確認された。以上の結果に基づいて、本研究におけるバリア層の評価は、最表面の組成分析結果で代用し、多大な解析時間を要する深さ方向の分析による検証を省略した。

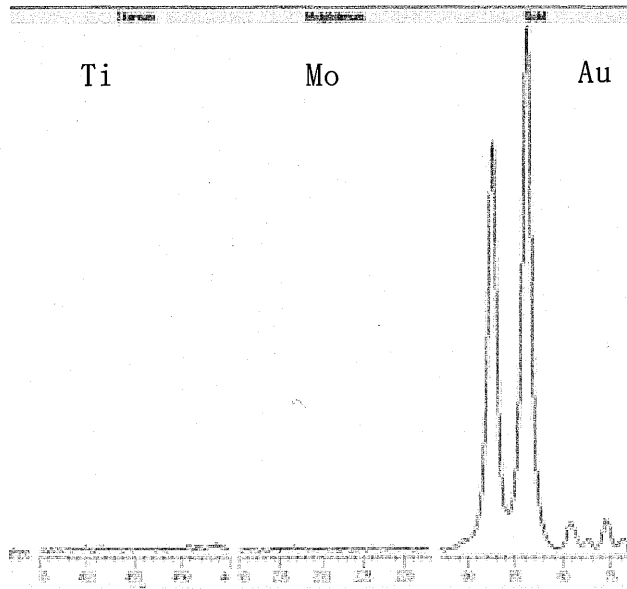


Fig.2 XPS analysis of AlN/Ti/Mo/Au. Thickness of Mo layer is $2.0 \mu\text{m}$ and heat-treated at 350°C for 30min. in air

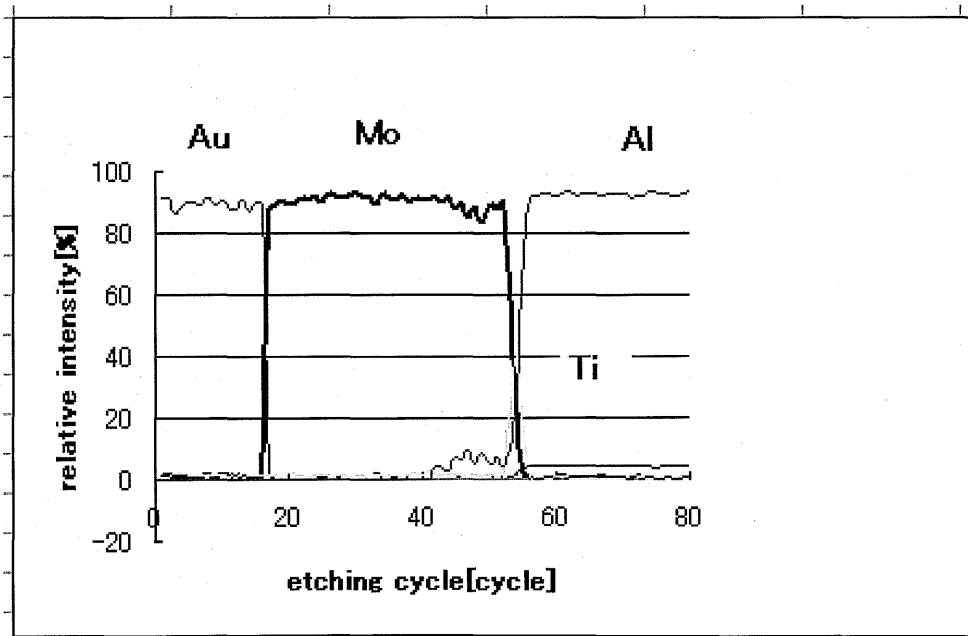


Fig.3 XPS Depth profile of AlN/Ti/Mo/Au heat-treated at 350°C for 30min. in air. Thickness of Mo layer: $2.0 \mu\text{m}$.

次に Mo 膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ に成膜された AlN/Ti/Mo/Au 多層基板を空气中、 $350\pm 5^\circ\text{C}$ で 30 分間熱処理を行った後 XPS 分析を行った結果を図 4 に示す。この熱処理条件下では最表面への Mo の拡散現象は観察されなかった。また、Mo 膜厚を $1.0\ \mu\text{m}$ に増やすと図 5 から明らかなように空气中、 $350\pm 5^\circ\text{C}$ で 60 分間熱処理を行っても最表面への Mo の拡散現象は観察されなかったが、 $400\pm 5^\circ\text{C}$ で 10 分間熱処理を行うと 230eV 近辺に Mo のピークが観察されるようになった(図 6)。さらに、Mo 膜厚を $2.0\ \mu\text{m}$ および $4.0\ \mu\text{m}$ に増やすと、 $400\pm 5^\circ\text{C}$ で 10 分間熱処理を行っても Mo の拡散現象は観察されなかった。

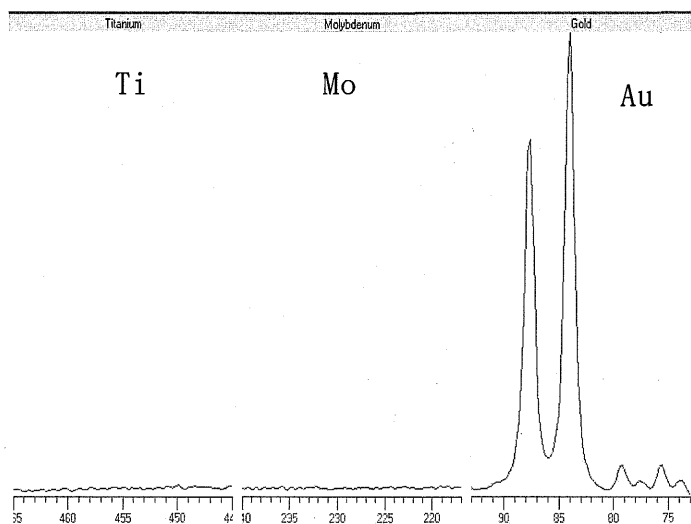


Fig.4 XPS analysis of AlN/Ti/Mo/Au heat-treated at 350°C for 30min. in air. Thickness of Mo layer: $0.5\ \mu\text{m}$

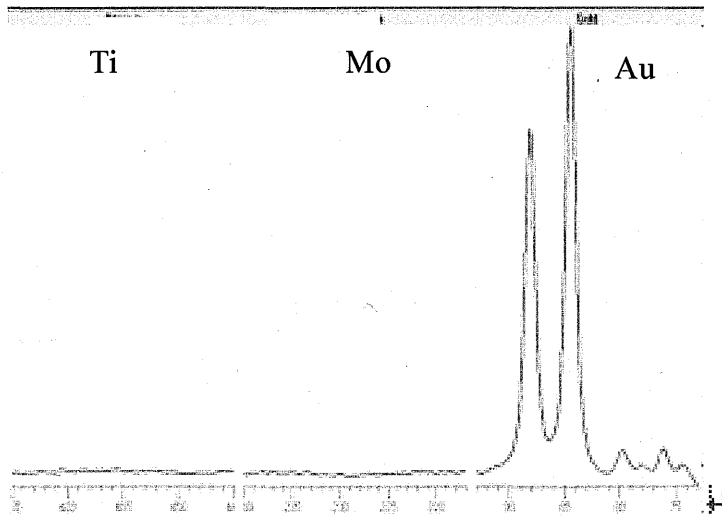


Fig.5 XPS analysis of AlN/Ti/Mo/Au heat-treated at 350°C for 60min. in air. Thickness of Mo layer:1.0 μ m

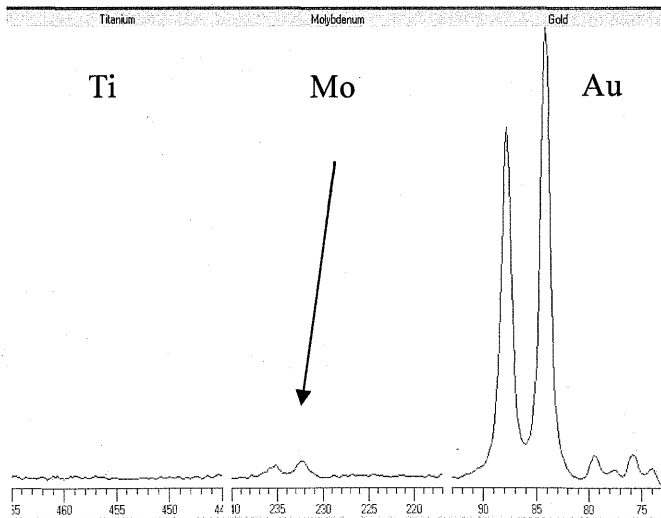


Fig.6 XPS analysis of AlN/Ti/Mo/Au heat-treated at 400°C for 10min. in air. Thickness of Mo layer:1.0 μ m

これらの結果の一覧を表 1 に示した。他方、最表面への Ti の拡散は、Mo 膜厚および熱処理条件に関係なく観察されなかった。これらの結果より、熱処理温度が高くなると Mo 膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ の場合には Ti の拡散を完全に抑えきれず、Ti の拡散に伴って Mo が最表面まで押し出されたものと推察される。

② AlN/Ti/Pt/Au 多層基板における Pt バリア層の評価試験

上述の Mo のバリア特性を一般に用いられている Pt 膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ のバリア特性と比較検討するために、AlN/Ti/Pt/Au 多層基板について AlN/Ti/Mo/Au 多層基板の場合と同様な実験を行った。多層基板を空气中、 $350\pm 5^\circ\text{C}$ で 60 分間熱処理を行った後、室温まで冷却し XPS 分解析を行った結果を図 7 に示す。図から、約 70eV 近辺に Pt のピークが観察された。

熱処理温度を $400\pm 5^\circ\text{C}$ に上げると処理時間が 10 分間でも Pt のピークが観察された(図 8)。

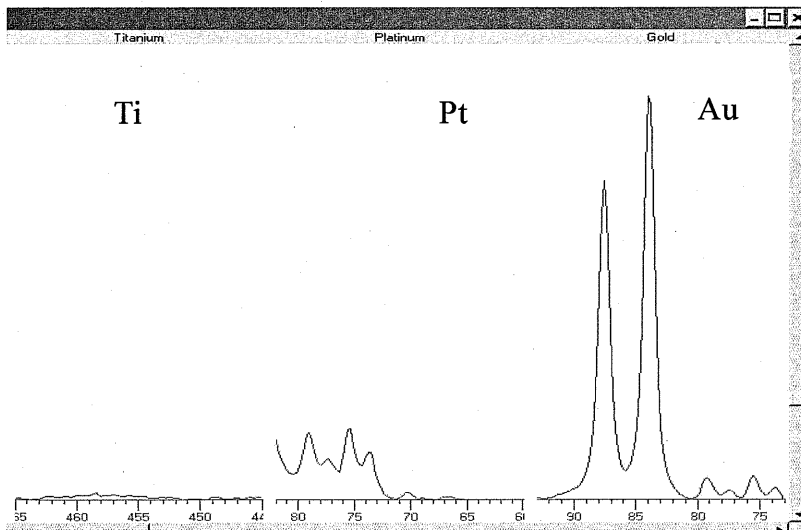


Fig. 7 XPS analysis of AlN/Ti/Pt/Au heat-treated at 350°C for 60min. in air. Thickness of Pt layer: $0.2\ \mu\text{m}$

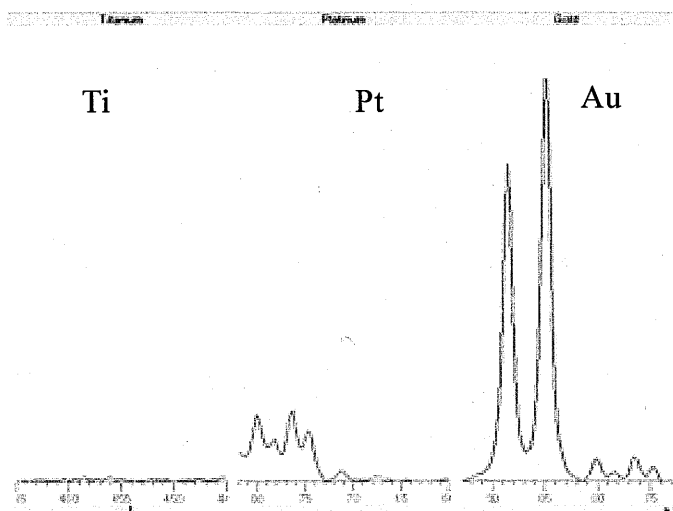


Fig.8 XPS analysis of AlN/Ti/Pt/Au heat-treated at 400°C for 10min. in air. Thickness of Pt layer:0.2 μ m

そこで、空气中、 $400 \pm 5^\circ\text{C}$ で10分間熱処理した多層基板をArで120秒エッチング後XPS解析を行った結果(図9)、Ptのピークは予想に反して最表面よりもAu層内の方が低いことがわかった。

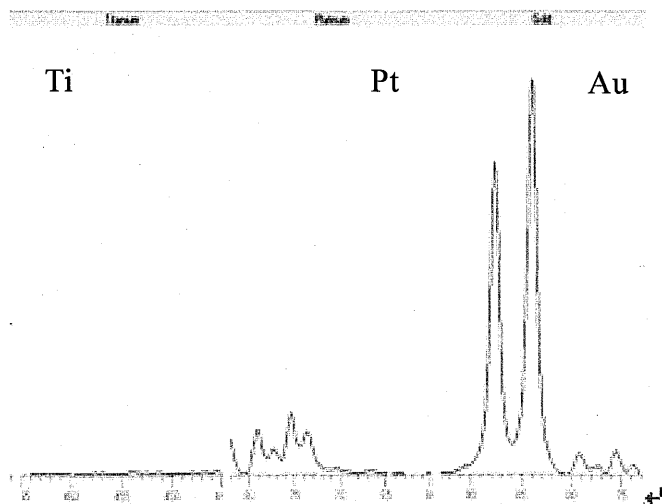


Fig.9 XPS analysis of AlN/Ti/Pt/Au heat-treated at 400°C for 10min. in air. Thickness of Pt layer:0.2 μ m
Ar etching time:120sec.

Table 1 Stability of Mo layer as barrier.

バリア層膜厚 [μm]	熱処理条件					
	300°C10分	350°C10分	350°C30分	350°C60分	400°C10分	400°C30分
Mo 0.5		○	○			
Mo 1.0			○	○	X	
Mo 2.0	○	○	○	○	○	X
Mo 4.0				○	○	X
Pt 0.2	○	○	○	X	X	X

この事実は、Au層内におけるPtの拡散がMoに比べて容易であり、Ptが最表面に析出できることを暗示している。他方、上述のAlN/Ti/Pt/Au多層基板における実験では、いずれの場合も最表面においてTiは観察確認されなかった。そこで、Ptが多層基板最表面まで拡散しない熱処理条件を見つけるために、空气中、 $300 \pm 5^\circ\text{C}$ で30分間まで熱処理条件を緩和した多層基板についてXPS分析を行った結果(図10)、図より明らかなように多層基板最表面においてPtは観察確認されなかった。この事実より、Pt層は 350°C 、30分間近辺までの熱処理条件下であればバリア効果を維持できることが確認された。

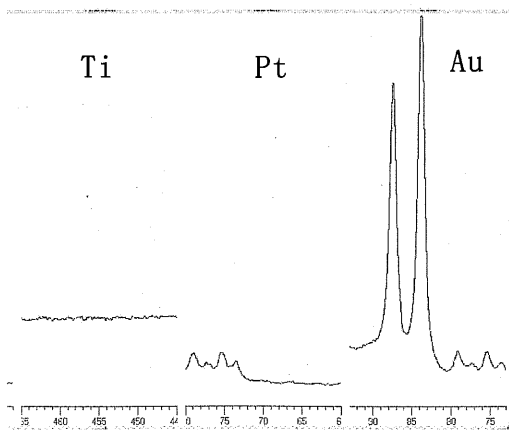


Fig.10 XPS analysis of AlN/Ti/Pt/Au heat-treated at 350°C for 30min. in air. Thickness of Pt layer: $0.2 \mu\text{m}$

これらの実験結果も表 1 に追記した。表から、バリア効果は、Mo の場合には 350℃ 60 分間まで、他方 Pt の場合には 350℃30 分間程度までの熱処理条件下で維持できることがわかった。これは Pt に比べ Mo の方が融点では 800℃以上高いこと、熱伝導性では約 2 倍高いことなどに起因するものと考えられるが、その詳細は今後の実験に待ちたい。

③ ワイヤボンディング性の評価

Mo 層あるいは Pt 層をバリア層とした多層基板について、それぞれ 25 μ m 径 Au のワイヤボンディングをすることにより Au 導体層の Au ワイヤボンディング性を評価した (図 11)。この結果より、ワイヤボンディング性は、バリア層に Mo を用いた方が Pt を用いた場合に比べておよそ 30%程違いがあるが、多層基板最表面には Au 以外の他元素の検出はされていないこと、また Mo 金属の熱伝導率が Pt 金属のその二倍近く高いことを考慮したワイヤボンディング条件を適用すれば改善できると推察されるが、その詳細は今後の検討を待ちたい。

④ 半田層を付加した場合の半田濡れ性に関して

前回⁽³⁾の報告では、AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)系多層基板に関して、半田層下層に Pt0.2 μ m のバリア層を挿入することにより、実装時の界面における Au,Sn 元素の相互拡散が大幅に抑制され、良好な半田濡れ性が得られることが判明している。

その結果を参考に、今後 Mo を半田層下層にバリア層として挿入した系における界面拡散現象の追跡を進める予定である。

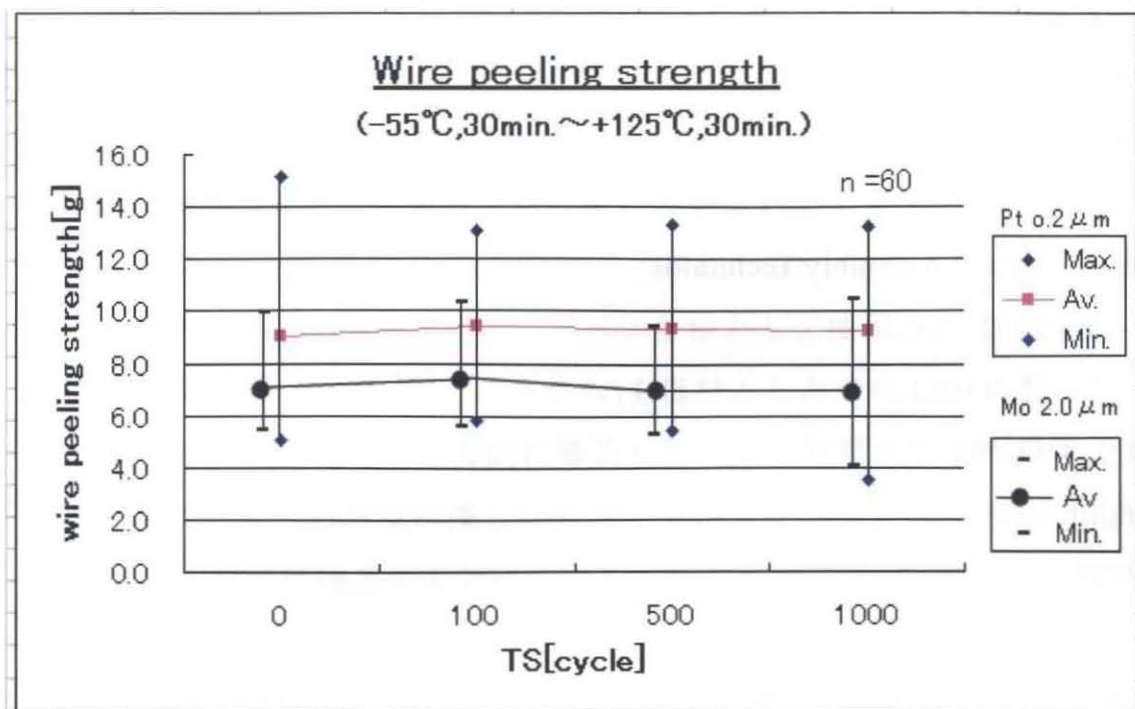


Fig.11 Wire peeling strength on TC test.

4-4 結論

本研究により以下のことがわかった。

- a) AlN/Ti/Mo/Au 多層基板において、Mo バリア層は、350°Cで 60 分間近辺までバリア効果を維持できることがわかった。この結果より、今後半田層を付加した AlN 多層基板の応用に期待出来ることが判った。
- b) AlN/Ti/Pt/Au 多層基板において、Pt バリア層は、Pt 膜厚 0.2 μm では、350°Cで 30 分間近辺までバリア効果を維持できることがわかった。
- c) Mo 膜厚 2.0 μm および Pt 膜厚 0.2 μm をバリア層とした系において、Au 導体層の熱衝撃試験後にワイヤボンディング性を評価した結果、Mo をバリア層とした場合の方が平均強度で 30%程度弱かったが、多層基板最表面には Au 以外の他元素の検出はされていないことから、これは Mo の高い熱伝導率 (Pt の約二倍の熱伝導率) を考慮したワイヤボンディング条件を適用すれば改善できると推察している。

4-5 参考文献

- 1)永野、窒化アルミニウムの特徴とその応用、セラミックス 36、No.4、

pp262-264,2001

2)永野、光エレクトロニクスに於ける半田接合技術の変遷、FC レポート 24、No.3(夏号),Vol.24,No.3,pp84-87,2006

3)永野、AlN サブマウントに於ける薄膜金属層拡散現象、16 th Symposium on Microelectronics and Assembly Technology in Electronics,
pp365~368,2010

第5章 AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)多層基板における 金属拡散現象の追跡

5-1 緒言

従来より、光通信及び光ストレージ(DVD, BL等)用に使用されるLD(レーザーダイオード)素子の実装用放熱基板としては、AlNセラミックスを基材としたAlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)薄膜多層基板が標準仕様として使用されてきた。

他方、近年になりGaN(窒化ガリウム)を母材とした青色LEDの製品化成功の結果、LED素子は、消費電力が世界的に普及している白熱電球の50%以下であり、Hgを必要としないなどの環境に優しい特徴を生かしたSSL(Solid State Lighting 固体照明)として一般照明機器にも急速に普及されるに至って、放熱基板の需要が高まっている。

ところで、LED素子は点光源であり、1個当たりの光量が少ないため、照明器具として利用するためには光量が一定の素子を多数個実装する、所謂マルチチップ実装が必須である。したがって、従来標準として使用されてきたAlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn)多層基板におけるAu/Sn成膜半田層は、その成膜法に起因する組成ばらつき(10~20wt%)により半田層熔融温度が変動しやすいため、素子の特性にばらつきが生じ、マルチチップ実装には不適である。

そこで、本研究では、半田層熔融温度が変動し難く、コストも比較的安価な基板開発を目的として今回各種ある半田材よりソフトソルダーの代表であるSnを選択し、その構成組成としてTi/Ag/Snよりなる半田層構成とし、主として半田層及びその界面に焦点を当て金属の拡散現象を追跡したので報告する。

5-2. 実験

① 試料

図1に本実験にて使用したAlN薄膜多層基板の概略構造図を示す。この薄膜多層基板の調製方法は従来通りトクヤマ製還元窒化粉を成形、焼成した熱伝導率170w/mKの基板を作成後、薄膜成膜のために基板表面を $Ra \leq 0.05 \mu\text{m}$ に鏡面研磨加工して、外形を10□、厚さ0.4mmに調整後成膜を行った。AlN/Ti/Pt/Auの成膜は市販の高周波スパッタリング装置によりそれぞれ $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ を成膜後、電子ビーム蒸着装置により石英結晶センサーにて膜厚をモニターしながらTi/Ag/Sn半田層をそれぞれ $0.1 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 、 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 成膜を行った。成膜後の各膜厚測定は

セイコー製蛍光 X 線装置により行い、膜厚の確認を行った後、各種試験に供した。本図において Ti の第一層は AlN 上に Au を固定させる結合層、Pt は Au と Ti の拡散防止層、同様に Ti 第二層は Au 層と半田層との固定層、Ag は Ti と Sn の拡散防止と熱応力緩和を期待して用いた。

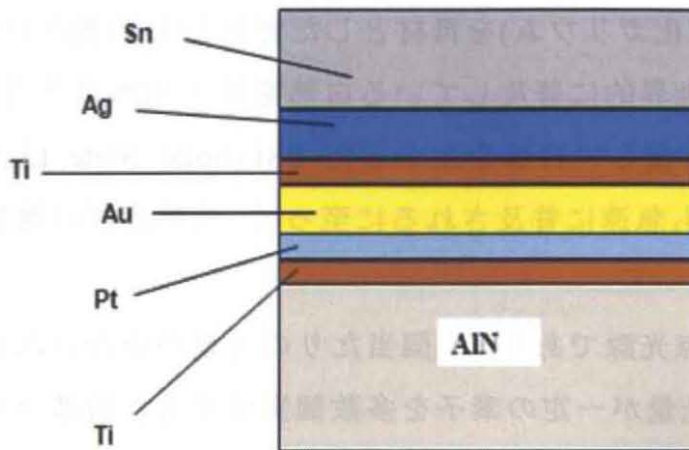


Fig.1 The construction view of AlN thin-film substrate

② 方法

溶融試験

10□に切断された試験基板は、260℃～300℃に設定された半田層溶融試験装置 (SS:Solder Station)にて窒素気流中溶融後 SEM および EPMA (いずれも、島津製作所 EPMA-8705) 解析を行った。各温度における溶融後のデプスプロファイルは X 線分光装置(XPS:日本電子製 JPX-9000 型)により、アルゴンガスをスパッタにより測定領域よりも広い穴を一定量掘るごとに行った。溶融前の層構造を TEM(日立ハイテクノロジーズ HD-2300)にても観察を行った。

また、チップ実装後の導体層とチップとの接合強度を確認するため、市販 LED チップ (GaP 系) をテストパターンに実装した後、各実装温度における接合強度をシェアテスター (Nordson Dage dage4000 型) にて測定し最適と考えられる実装条件を求めた。さらに実装後の半田層/チップ界面の金属元素の拡散状態を EPMA により観察した。

5-3 結果および考察

① 熔融前の AlN 多層基板を TEM 観察した (図 2~4)。図 2 は 8,000 倍における Ti/Pt/Au/Ti/Ag/Sn 層像、図 3 は倍率 20,000 倍における Ag 層像、図 4 は 20,000 倍の Sn 層像をそれぞれ示す。AlN 基板上の Ti/Pt/Au/Ti/Ag 層は多結晶体に成膜されていることが判るが、半田層の Sn 層は多結晶体ではなく単結晶体に近い結晶構造を示し、他の層とは大きな違いを見せている。

次に Ag、Sn 界面近傍に焦点を当てて TEM 観察と EDS 分析を行った。(図 5,図 6 参照)図より Ag,Sn 層界面には Ag と Sn の化合物層が凡そ 100~150nm にわたって形成されている。また Ag と Sn の組成比は約 3:1 の原子%となっていることが判った。そこで、Ag と Sn の化合物層は、一般に知られている ${}^6\text{Ag}_3\text{Sn}$ であると推定される。また、本蒸着装置は成膜の際蒸着板を水冷冷却しており、蒸着板の温度は成膜時 50°C 以下であることが確認されているので、 Ag_3Sn は基板上ではなく気相反応で形成されているものと推定される。

なお、 Ag_3Sn の存在および Sn 結晶形態が実装過程にどのような影響を与えるのかに関する検討は、今後の実験課題としたい。

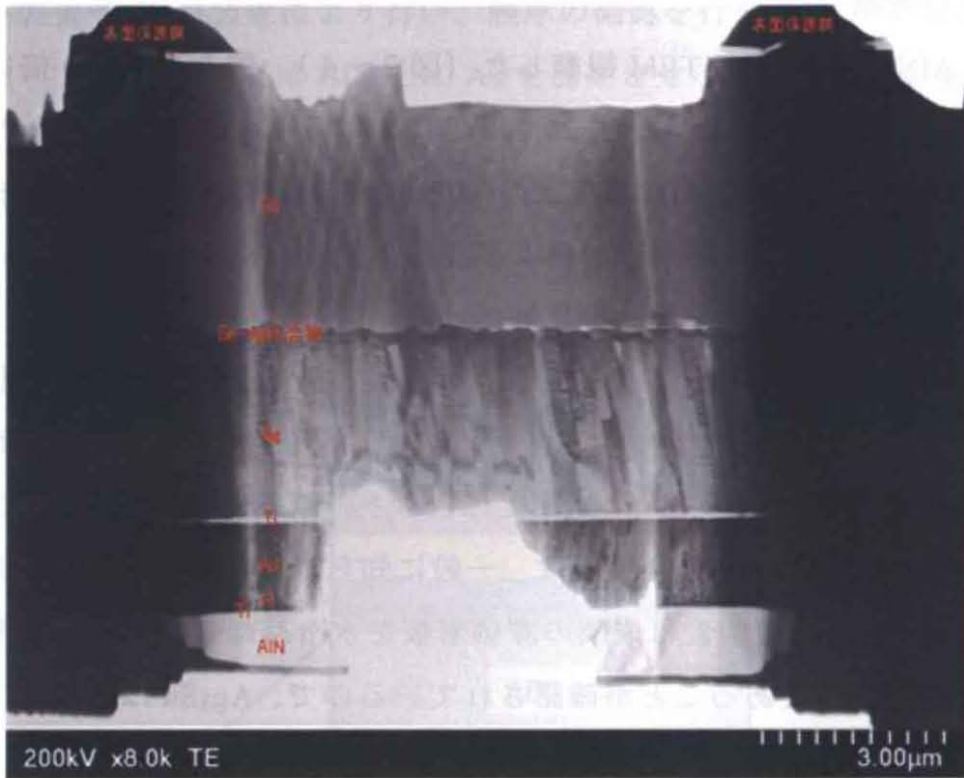


Fig. 2 TEM micrographs of AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn) thin-film multi layer ($\times 8,000$)



Fig. 3 TEM micrographs of AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn) thin-film multi layer ($\times 20,000$)

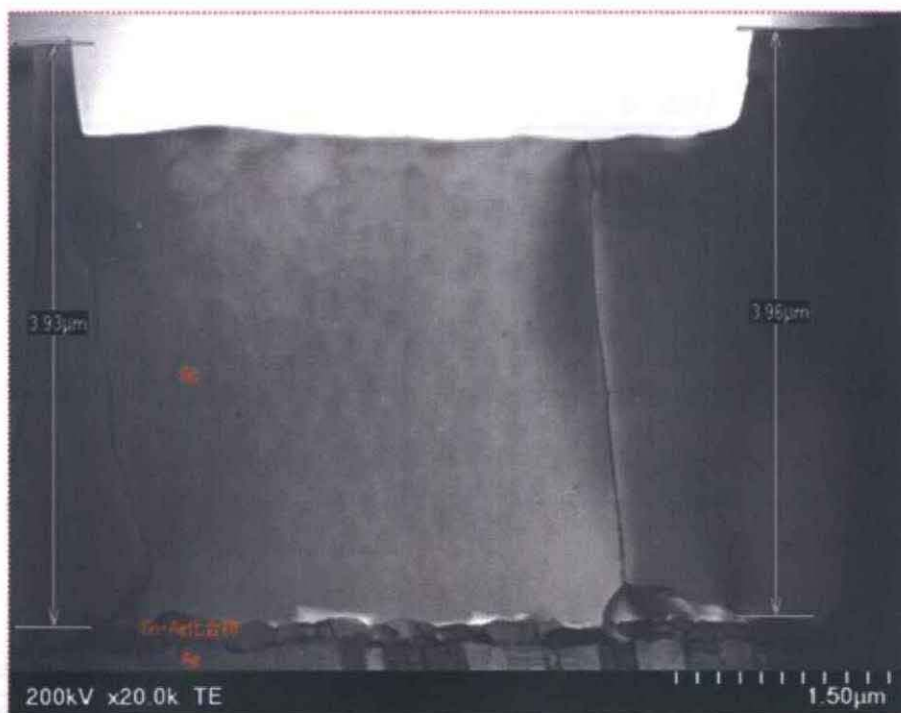


Fig.4 TEM micrographs of AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)thin-film multi layer
($\times 20,000$)

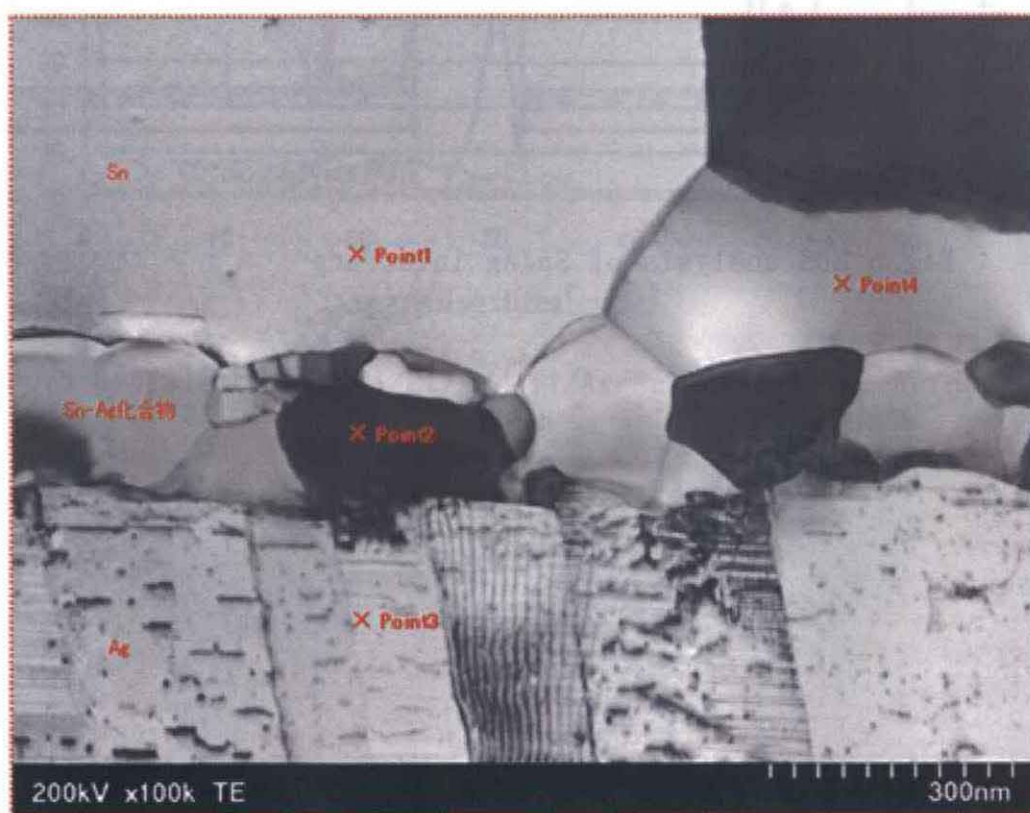


Fig.5 TEM micrographs of Sn/Ag interface($\times 100,000$)

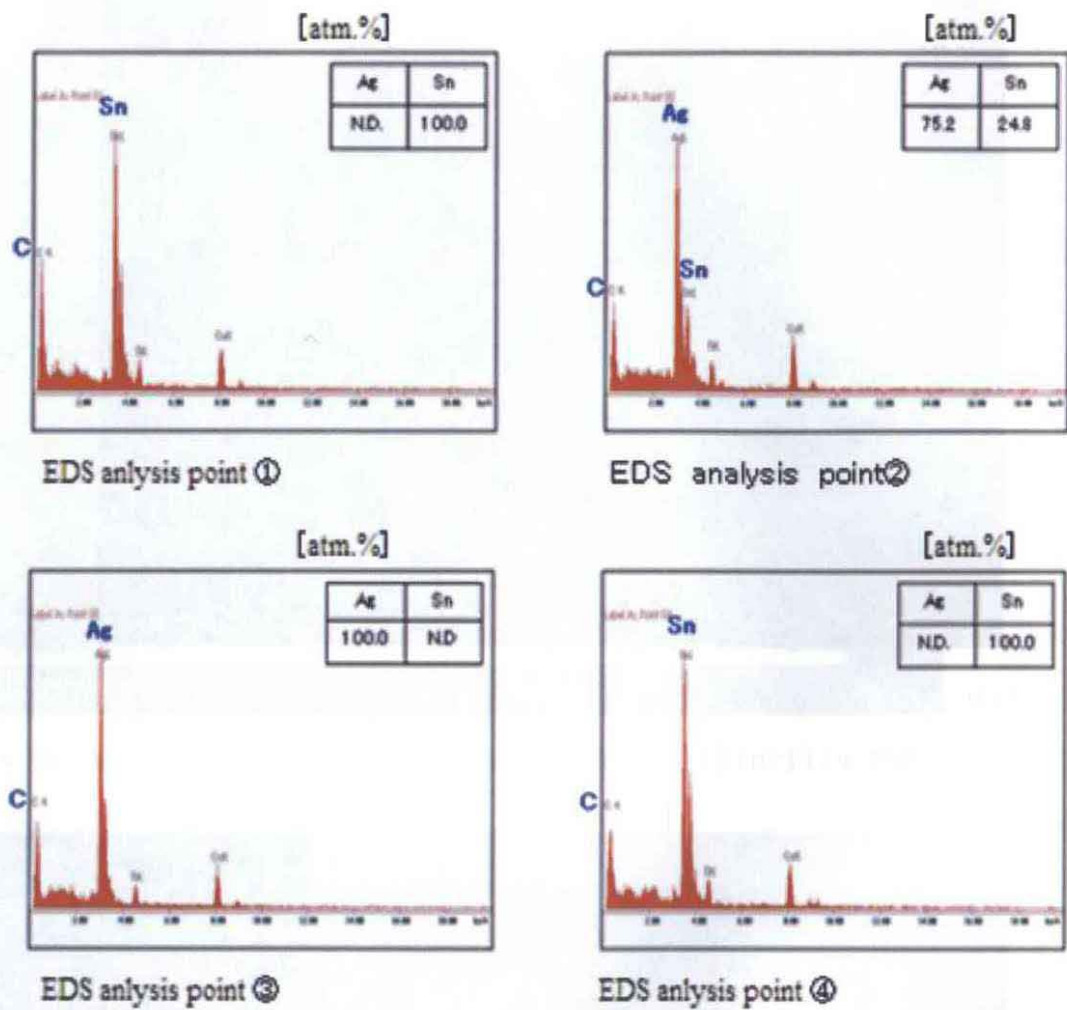


Fig.6 EDS analysis of Sn/Ag interface

②次に SS において半田層の溶融試験を行い、半田層を構成する金属の拡散状況を XPS にて観察した。図 7 に溶融前の AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)多層基板における半田層のデプスプロファイルを示す。Ti/Ag/Sn 層が計画通りの膜厚にて成膜され、さらに、蒸着源の変更時は交換前後の成分による濃度勾配が生じていることも判る。次に、250°C,60 秒間 SS にて溶融試験した AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)多層基板のデプスプロファイルを図 8 に示す。図より、溶融処理により Sn と Ag の相互拡散と微量の Au の拡散が確認された。なお、最表層部は、Sn の結合エネルギーに相当するピーク以外にそれよりも約 2-3eV 高いピークが存在し、最表層部には Sn の酸化物(Sn-O)の存在することが示唆されている。

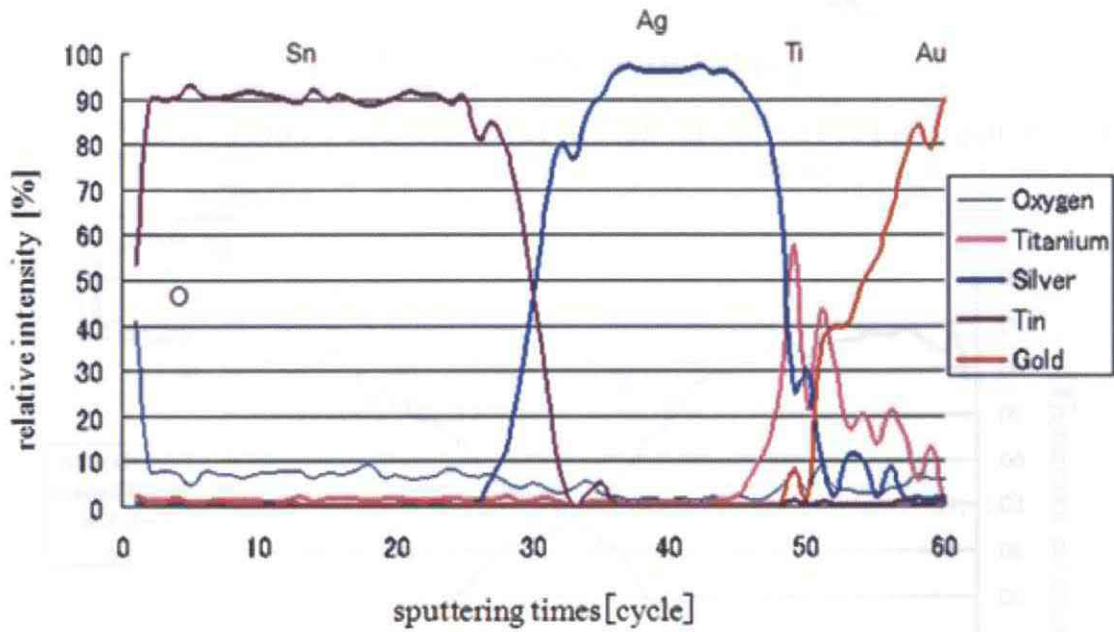


Fig. 7 Depth profile of AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn) multi layer before melting

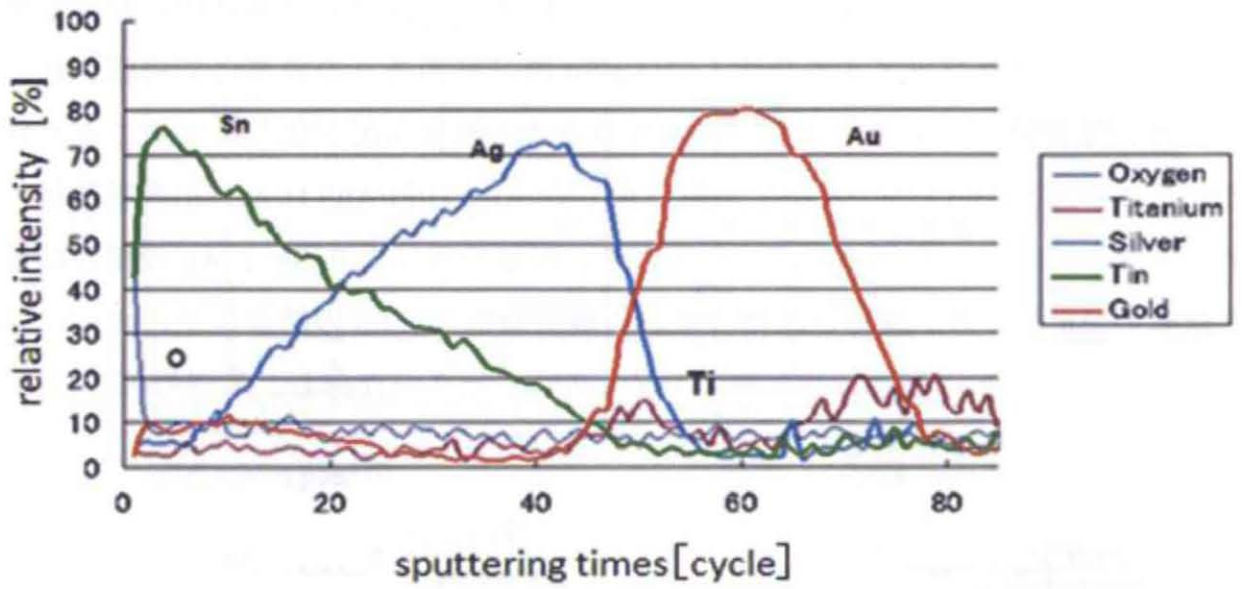


Fig.8 Depth profile of Ti/Ag/Sn layer at 250°C,60sec. in SS

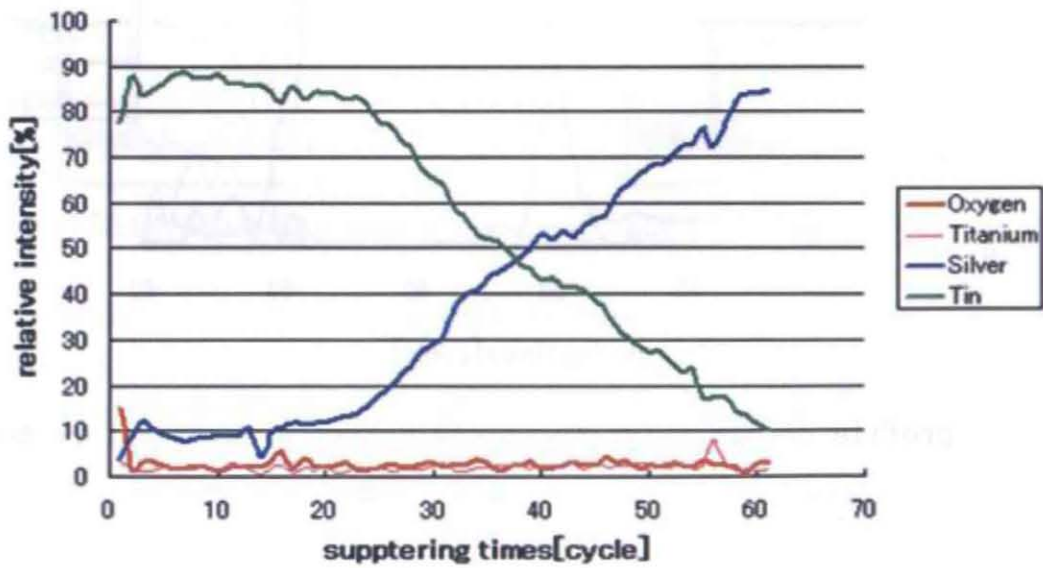


Fig.9 Depth profile of Ti/Ag/Sn layer at 260°C,30sec. in SS

次に、試験基板を 260°C、30 秒間 SS にて溶融試験を行った結果を図 9 に示す。図から、Sn と Ag の相互拡散層は、先ほどの 250°C、60 秒間処理した場合に比べて狭かった。図 10 に 280°C、300 秒間行った溶融試験のデプスプロファイルを示す。図から、長時間溶融処理を行うと Sn, Ag の著しい相互拡散に加え、Au の表層部への拡散も確認された。これらのことから、溶融処理時間は、処理温度を上げてても 60 秒間とした。

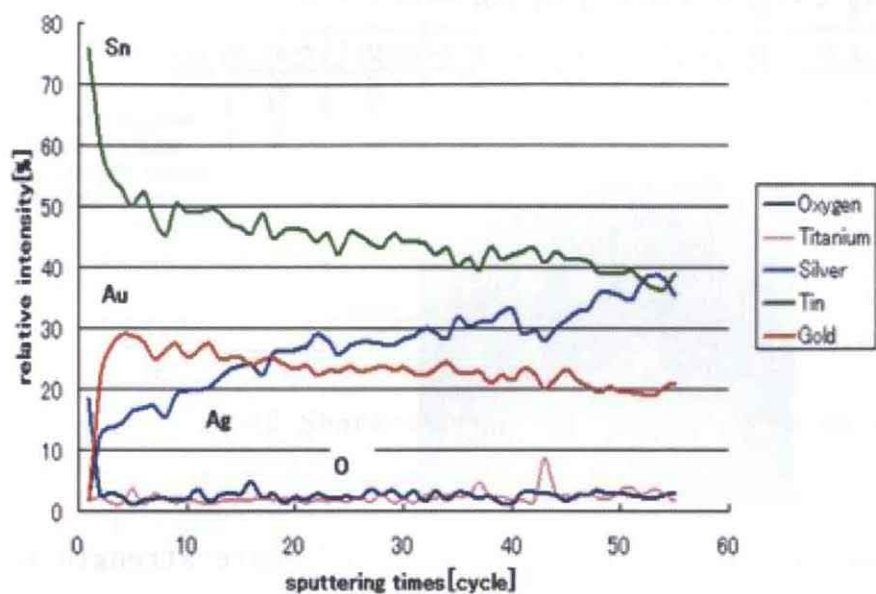


Fig.10 Depth profile of Ti/Ag/Sn layer at 280°C, 300sec. in SS

③ 次に、市販されている LED チップ (0.3×0.3 サイズ) を実装するために、0.3×0.3 のサイズを 6×4 にパターン化した Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn) 多層基板に実装機によりチップを実装後、小型雰囲気炉において窒素気流中 260,280,300℃の各温度で 60 秒間加圧無しに接合した試料について、チップと多層基板との接合強度を調べた。参考として、水素を 5vol.% 添加した窒素気流中でも実装した試料を作成した。また比較のため、廉価製品の実装に最近使用されているダイボンド用 Ag エポキシ樹脂を使用した試料についても接合強度を調べた。図 11 に LED チップを実装した多層基板の実態顕微鏡像を示す。

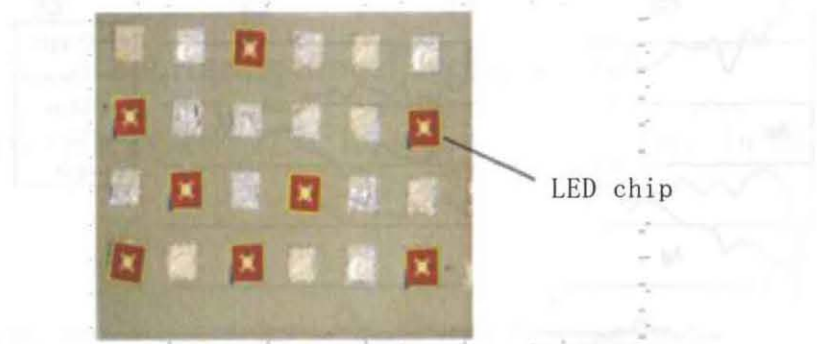


Fig.11 Test substrate for chip placement and share-strength test

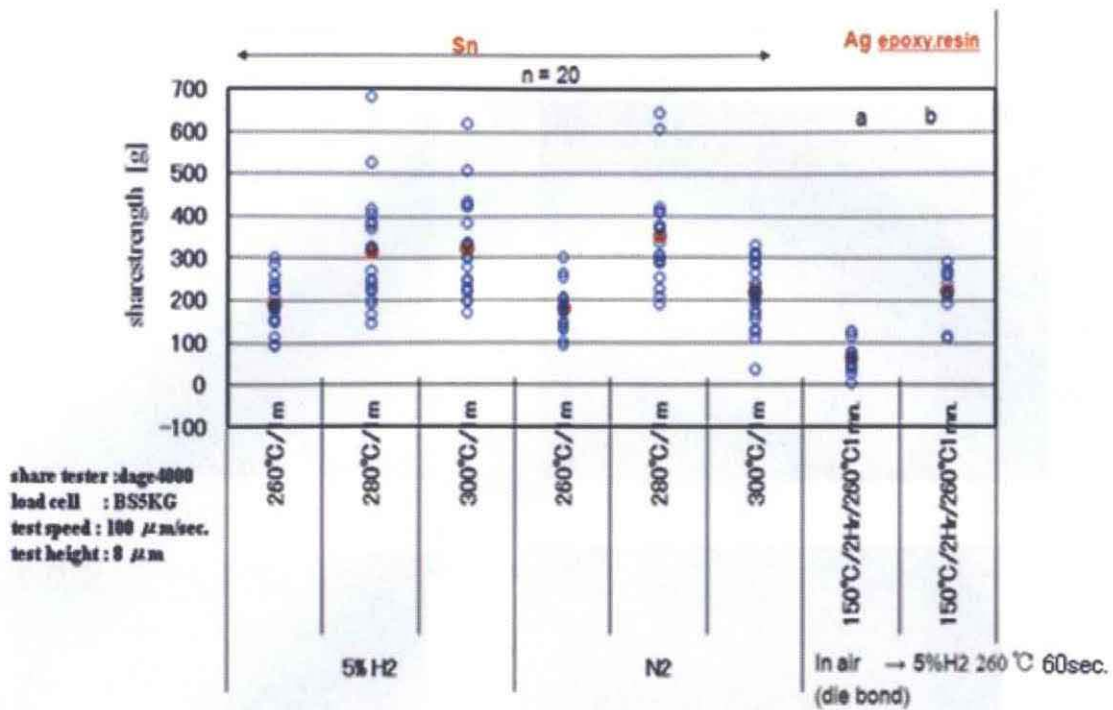


Fig.12 Share-strength of LED chip on Sn solder

図 12 に各実装温度におけるチップの接合強度を市販のシェアテスター(dage 4,000)により測定した結果を示す。本チップサイズにおける MIL-STD-883E の目標最低シェア強度は 112g であるので、実装温度 260°C ではいずれの場合も不合格、また窒素気流中および水素 5vol.% 添加した窒素気流中、280 および 300°C で実装した場合はいずれも合格である。Ag エポキシ樹脂接合材は、接合後 260°C、60 秒間の環境試験を行うと不合格となった。これらの結果より、Ti/Ag/Sn 組成の半田層における最適な実装条件は 280~300°C、60 秒間近辺にあるものと推察される。

④実装後のチップ/半田層界面の金属の存在状態を調べるために、試験基板に LED チップを実装後、280°C、60 秒間窒素気流中 SS にて接合した基板断面の SEM 像を観察した。図 13(a)はチップ/半田層の全体像、図 13(b),(c),(d)はチップ/Sn 半田層界面の拡大像である。図から、半田層中には針状物質の存在が確認された。

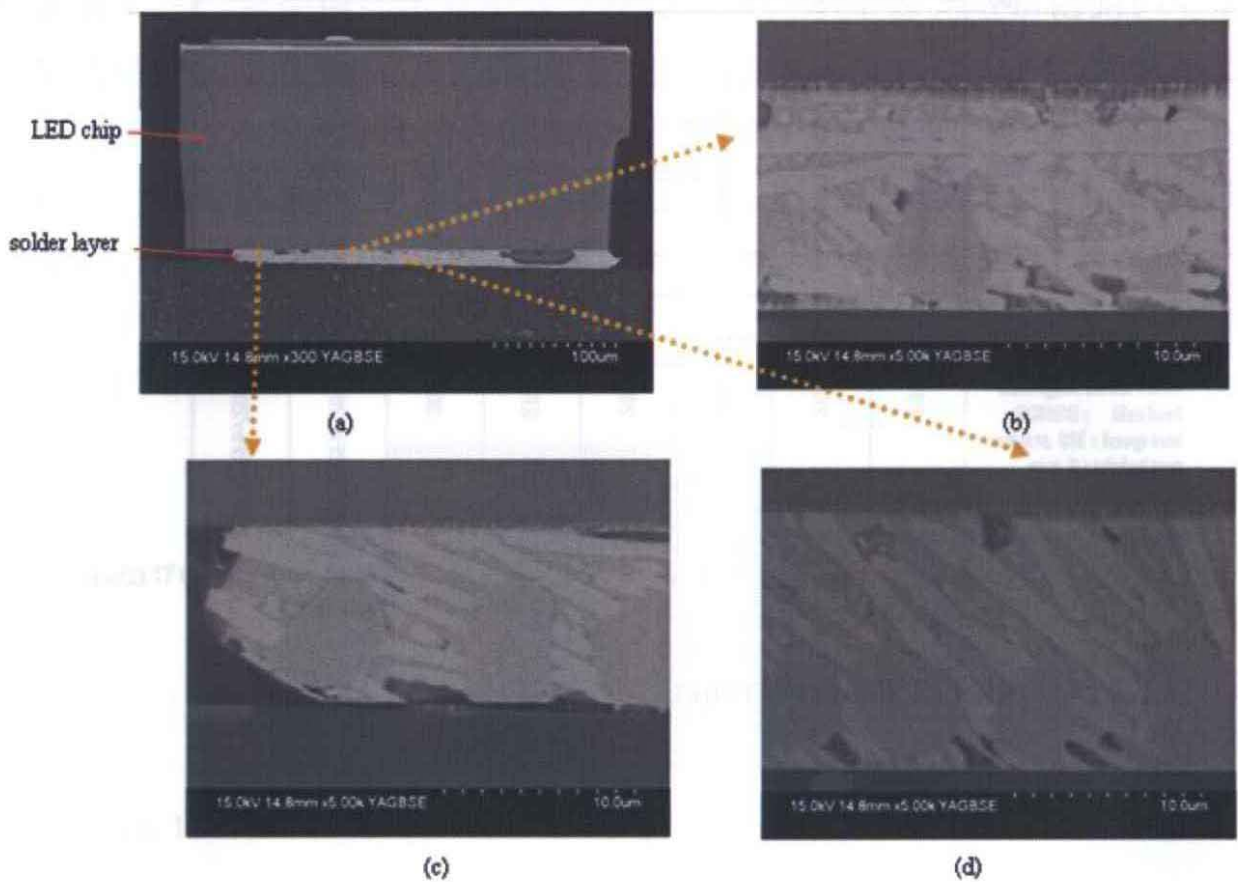


Fig.13 SEM cross-section micrographs of LED chip and Ti/Ag/Sn layer

次に、この半田層中に観察された針状物質の構成成分を調べるため、EPMAにより Au,Sn,Ag,Ga,P の各元素についてマッピング解析を行った(図 14 参照)。図より、280°C,60 秒間において Sn 元素がチップダイ面の Au 層(約 $1.5\mu\text{m}$ 厚)に拡散していることが明示されている。また Ag 元素は表層に拡散することなく、内層に凝集し粒状を形成していることが判った。次にこの半田層の Au 領域、Sn 領域、Ag 領域にそれぞれ焦点を当て EPMA により定量分析を行った。その結果を、図 15,図 16、図 17 に示す。その結果 Au/Sn の針状化合物は Au/Sn=80/20wt.%の共晶結晶に近い化合物の生成が確認された。熱伝導率に関しては Sn は約 66w/mK ,Au/Sn=80/20wt.%共晶体は $24\text{w/mK}^{7)}$ であり、この針状化合物が実装後の特性にどのような影響を与えるのか、さらにどのような温度、時間条件にてこのような針状化合物が形成されるのかは、今後引き続き研究する予定である。

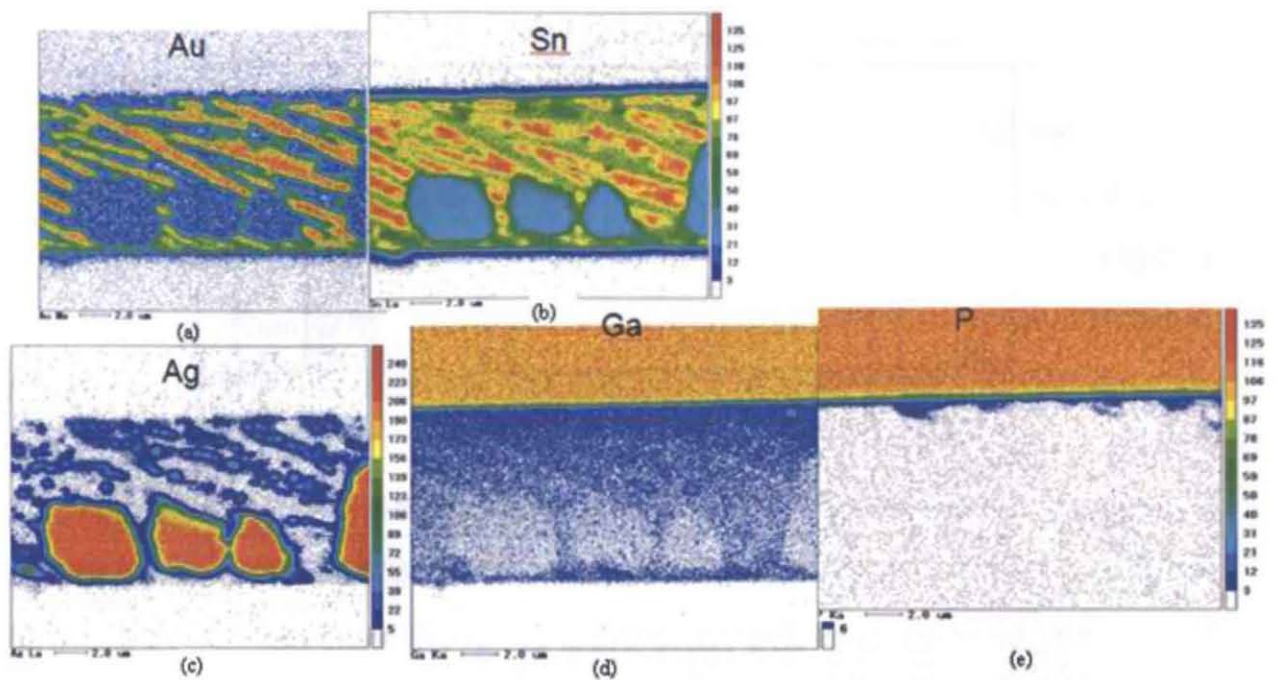


Fig.14 EPMA analysis of Sn/Ag solder layer/LED chip interface

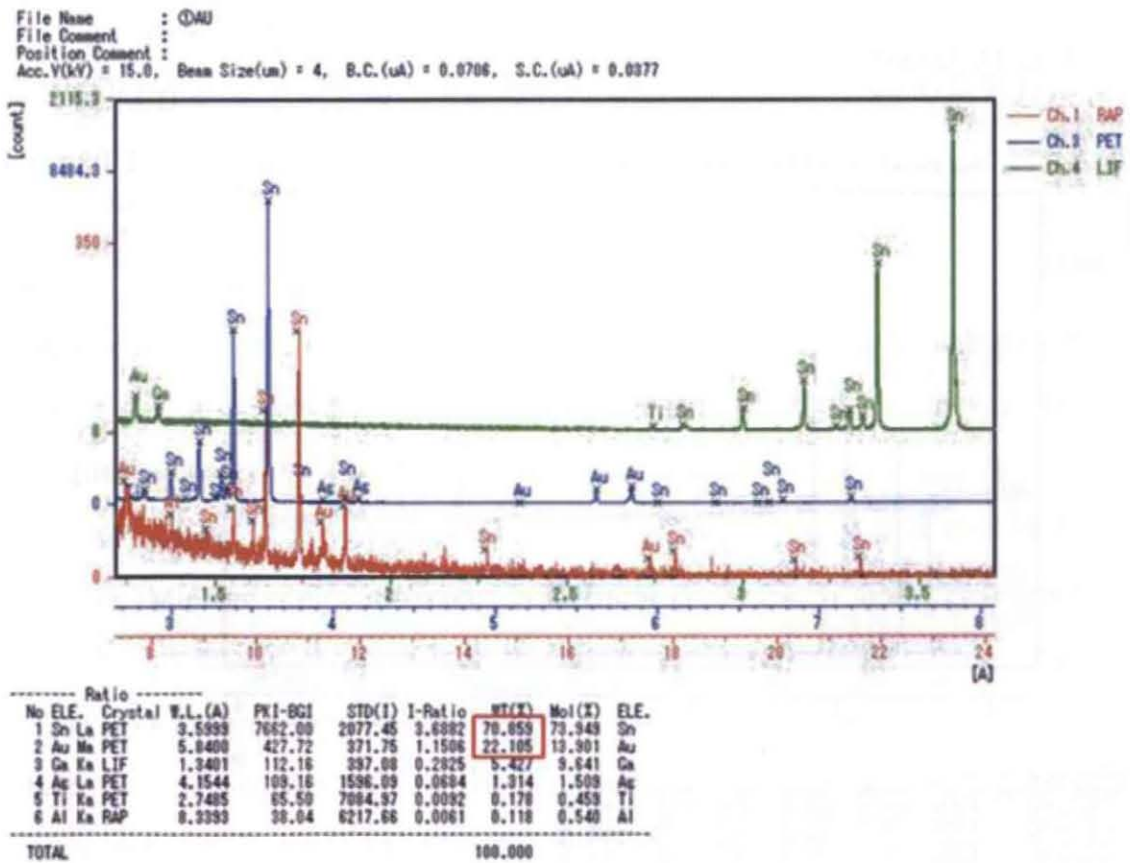
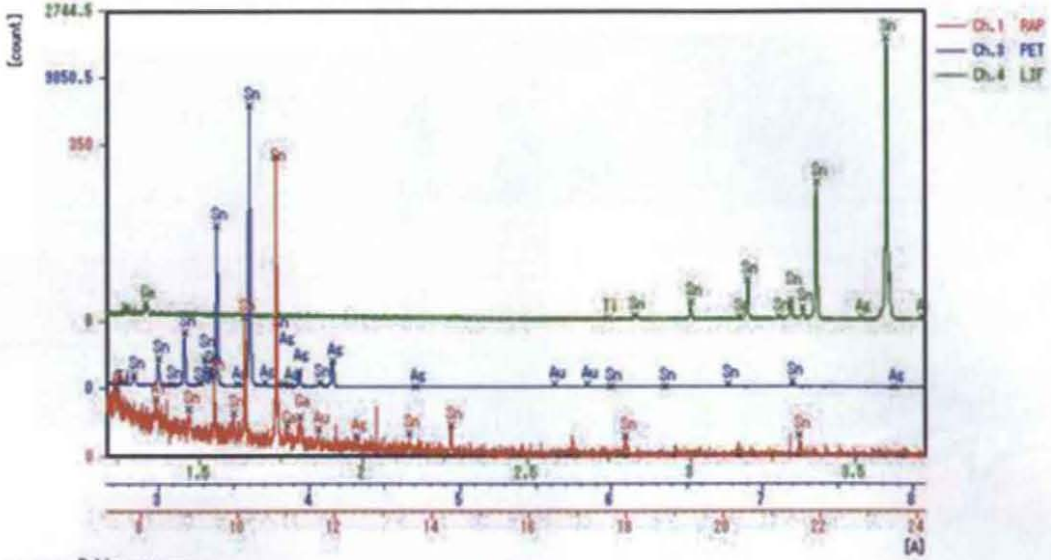


Fig.15 Quantitative analysis of Au area by EPMA

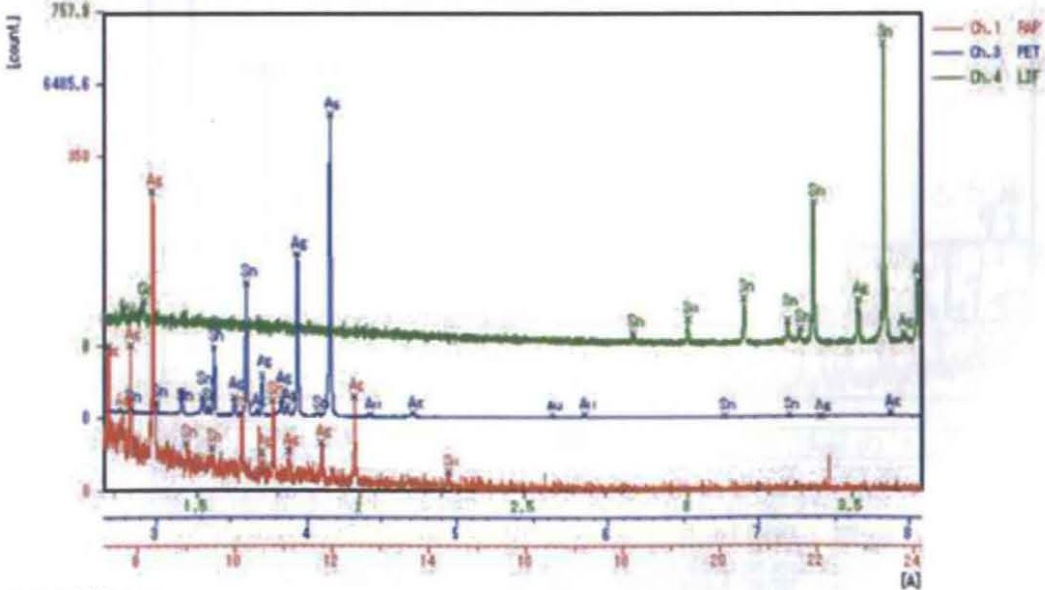
File Name : QGN
 File Comment :
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 4, B.C.(uA) = 0.0700, S.C.(uA) = 0.0304



No	ELE.	Crystal	W.L.(A)	PKI-BGI	STD(I)	I-Ratio	RT(X)	Mol(X)	ELE.	
1	Sn	La	PET	3.5399	8302.18	2077.45	4.2851	80.158	77.971	Sn
2	Ag	La	PET	4.1544	834.38	1536.09	0.5228	9.779	10.488	Ag
3	Au	La	PET	5.8400	103.54	371.75	0.2785	5.210	3.054	Au
4	Ga	La	LIF	1.3401	95.22	397.08	0.2398	4.486	7.428	Ga
5	Ti	La	PET	2.7485	89.23	7084.97	0.0140	0.262	0.631	Ti
6	Al	La	RFP	0.3393	34.86	6217.68	0.0056	0.105	0.449	Al
TOTAL							100.000			

Fig.16 Quantitative analysis of Sn area by EPMA

File Name : QAG
 File Comment :
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 4, B.C.(uA) = 1.0700, S.C.(uA) = 0.0305



No	ELE.	Crystal	W.L.(A)	PKI-BGI	STD(I)	I-Ratio	RT(X)	Mol(X)	ELE.	
1	Ag	La	PET	4.1544	5857.53	1536.09	3.6399	73.535	71.902	Ag
2	Sn	La	PET	3.5399	2530.80	2077.45	1.2470	23.368	22.208	Sn
3	Ga	La	LIF	1.3401	57.27	397.08	0.1442	1.772	4.972	Ga
4	Au	La	PET	5.8400	52.71	371.75	0.1418	1.725	1.521	Au
TOTAL							100.000			

Fig.17 Quantitative analysis of Ag area by EPMA

5-4. 結論

本研究により次のことが判った。

- ① AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層基板において、加熱溶融前の各層の結晶状態をTEMによる透過電子像で観察した結果、Pt,Au,Ag 成膜層は多結晶体であるが、一方、Sn 成膜層は単結晶体に近い構造であることが判った。また Ag/Sn 層の界面には 100~150nm の厚さで Ag₃Sn 金属間化合物層と推定される層が確認された。Ag₃Sn 金属間化合物層の存在によるチップ実装後の特性による影響については今後の課題である。
- ② AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層基板は、260℃以上で加熱溶融すると Ag,Sn 元素の相互拡散現象が観察され、また、280 および、300℃、60 秒間でチップを実装すると、シエラ強度は窒素気流中であっても 5%水素添加窒素気流中と同程度であることがわかった。
- ③ 280℃、60 秒間窒素気流中でチップを実装した AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn)薄膜多層基板では、チップ/多層基板界面には凝集した Ag 粒子が確認され、さらに半田層全体に LED チップダイ層の Au(約 1.5 μm)と多層基板の Sn の拡散反応により Au/Sn=80/20wt.%共晶に近い針状の化合物の生成が確認された。

参考文献

- 1)永野、窒化アルミニウムの特徴とその応用、セラミックス、**36**,No.4,**2001**,pp262-264
- 2)永野、光エレクトロニクスにおける半田接合技術の変遷、FC レポート **24**,No.3, (夏号)、**2006**,pp84-87
- 3)永野、上松、太田、他、AlN サブマウントにおける薄膜金属拡散現象、16th Symposium On “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”,**2010**,pp365-368
- 4) 永野、上松、太田、他、AlN 多層基板における金属拡散現象の追跡、高密度実装学会、241-244,**2011**
- 5)D.R.Olsen at.el,”Properties of Die Bond Alloys Relating to Thermal Fatigue”IEEE Transaction on comp.,Hybrids and Manufac. Technol,No.2,**1979**
- 6)長崎、平林、二元合金状態図集、**2001**
- 7)田中電子工業株式会社技術試料、**1997**

第 6 章 大容量半導体素子搭載用 AlN 放熱基板

6-1 緒言

窒化アルミニウム（以下 AlN と記す）焼結体は、AlN 粉末に焼結助剤として不純物を微量添加し、窒素中、1,800~1,900°C で高温処理することにより得られるセラミック材料である。こうして得られた AlN 焼結体は金属アルミニウムに匹敵する優れた熱伝導率を持つ一方、高い電気絶縁性を併せ持つセラミックスであり、かつその熱膨張係数が実装する高電力用シリコン半導体素子に近い材料であることから、絶縁、放熱基板（ヒートシンク）として使用されてきた。近年化合物半導体の代表となった GaAs(砒素化ガリウム)を母材とする LD(レーザーダイオード)の放熱基板として注目されており^{1,2)}、また、上述の物性に加え各種ハロゲン化物気体に対する耐プラズマ特性を必要とする半導体製造装置へも応用分野を展開するに至り、さらに地球環境負荷が少ないこともあって現在その総需要量は年間 600t 程度に達していると推定され、今後益々市場への拡大と応用展開が期待されている。

しかしながら、シリコン半導体素子を実装するために AlN 焼結体表面に施される多層薄膜層の組成は不安定であり、製品の歩留まりが悪いという問題があった。

ところで、これまで、SUS 放熱基板について多層厚膜層の改良を重ね、多層膜層の組成の最適化を図っている。

そこで、本研究では、SUS 放熱基板における多層厚膜層の製造技術を転用し、AlN 焼結体表面に施される多層膜層の組成の最適化を試みた。

6.2 予備実験

6.2.1 粉末試料の検討

AlN 粉末は放熱基板の特徴である高熱伝導率と絶縁性を発現させるために、1,800°C 以上の不活性雰囲気中で焼成され、焼結体として使用されるため、次の条件が要求される。

- ①粒度分布がシャープであり凝集しにくく成形しやすいこと。
- ②不純物（特に Fe, O, Si）量が少ないこと。（AlN の熱伝達はフォノンなる格子振動によるため粉末中に存在する不純物が焼成により結晶に固溶しフォノンを散乱するため）
- ③室温にて長期（6 月程度）保存が可能なこと。
- ④半導体装置関連へ供するために金属不純物の含有量が少なく、かつ大型の焼結体

が得られる粉末であること。

そこで、これらの条件を満たす AlN 粉末の製造方法を検討した。

現在工業的に生産されている AlN 粉末の製造方法としてはアルミナ還元法^{3~5)}、直接窒化法⁶⁾と CVD 法⁷⁾の三種類があり、これらの製法により、世界市場における AlN 粉末の約 70%近くが日本で製造されている。

各製造方法の特徴は次の通りである。

①直接窒化法

反応は発熱反応 ($328\text{kJ}/\text{AlN mol}$, 1800K) であるため、生成反応の温度をいかに管理するかがキーポイントであり、また上記生成反応故に得られた AlN の破碎と分級は必須の工程であり、その工程中での Fe 等の不純物の混入は不可避の現状である。

②CVD 法 (アルキルアルミ法)

化学気相反応法による AlN 粉末が実用化されている。この特徴は製法上各種不純物の混入を非常に低く抑えられ、また得られた粉末も粒度分布がシャープな特徴を持つ製法である。

③還元窒化法

アルミナと炭素を窒素中で反応させるこの方法は吸熱反応 ($-27\text{kJ}/\text{AlN mol}$, 1800K) である。それゆえ反応の温度制御が容易であり、得られる AlN 粉末は出発原料 (特にアルミナ粉) の物性管理によりシャープな粒度分布を持った高純度の AlN 粉末を得ることが可能であり、しかも過剰な炭素を除去するための後工程として行った酸化工程により、粒子表層に安定した酸化膜が形成され、保存期間中の変質を防止しており、その結果 Fig.1 に各製造方法による粉末の昇温脱離法 (TPD)による粉末表面評価結果⁸⁾を示すように、粉末 C(還元窒化法)は水分量が粉末 A および B の 1/2 以下、また粉末 A およ B で観察された NH_3 の脱離は、検出限度以下となったものと思われる。

Table 1 Production method and formula of AlN powder

製造方法	反応式
直接窒化法	$2\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN}$
CVD法	$\text{AlR}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{AlN} + 3\text{R-H}$
還元窒化法	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{CO}$

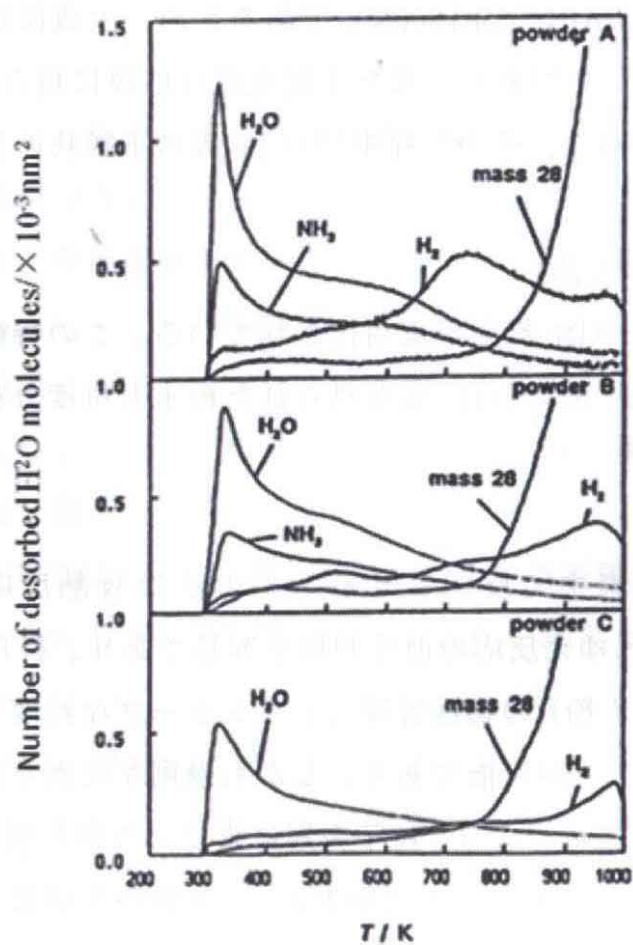


Fig. 1 Obtained TPD spectra of AlN powder A(nitrided), B(CVD) and C(carbo thermal reduction)

Table 2 に各種製法による AlN 粉末の特性比較を、又 Fig.2 には代表的な粉末の SEM 写真を示す。Table 2 及び Fig2 より粉末 B(CVD 法)および C(還元窒化法)は Fe,Si,O₂ 等の不純物量が少なく、球状粒子がシャープに分布しているのに対し、粉末 A (直接窒化法) は不純物量が多く、非球形の (矩形状) の粒子が幅広く分布していることがわかる。

Table 2 Some kinds of AlN powder and it's characteristics

Powder	Production method	Powder characteristics							
		Fe [ppm]	Si [ppm]	Ca [ppm]	C [ppm]	O [ppm]	SSA [m ² /g]	D ₅₀ [μm]	nation
A	direct nitridation	50	60	-	400	1	4.1	2.0	Japan
B	CVD	<10	<10	<10	<100	0.31	1.5	3.0	Japan
C	C-1 carbo-thermal reduction	6	28	17	350	0.88	3.4	1.13	Japan
	C-2 carbo-thermal reduction	10	68	350	310	0.78	2.7	1.40	Japan
D	direct nitridation	50	-	-	1000	2	2-4	2.5-6	Germany
E	direct nitridation	100	200	-	1500	1.5	2.3-3.5	-	USA

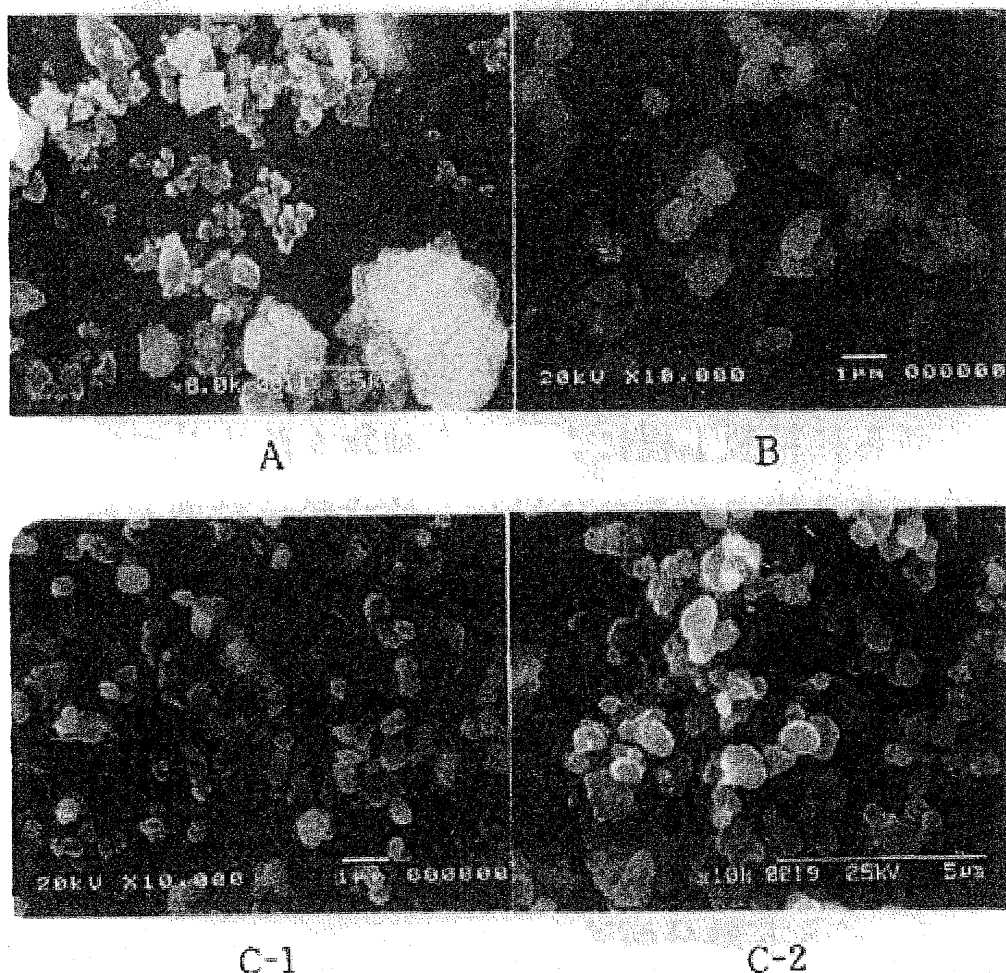


Fig.2 AlN powder SEM micrographs by some kinds of production method

以上の調査に基づき、AlN 粉末の要求仕様を満たす粉末 C（還元窒化粉）を焼成して得た AlN 焼結体を使用して、列車制御 GTO サイリスタ搭載用 AlN 放熱基板に関する実験を行った。

6-3 列車制御 GTO サイリスタ搭載用 AlN 放熱基板

6.3.1 実験

6.3.1.1 試料

粉末 C として、トクヤマ製還元窒化粉を用いて焼成し得た熱伝導率 170w/mK の AlN 基板を、 $\phi 118 \times t3.0$ と $\phi 88 \times t3.0$ の寸法規格に外形と表面を加工後、各膜仕様に基づいて

成膜し、導体接合強度と PD(Partial Discharge 部分放電)測定を行った。AlN 基板表裏に成膜した導体は、市販 Ag/Pt 系ペースト、特注 Ag/Pd ペーストを使用し、厚膜

印刷機にて所定の寸法に成膜固着し評価した。導体接合強度は、焼成して得た AlN 基板を $50\text{mm} \times t0.635$ に加工した後、各導体ペーストを AlN 上に評価用テストパターン印刷後、乾燥、焼成した後 $\phi 0.8$ ネイルヘッドピンを導体に半田接合し、ピール強度を測定した。

6.3.1.2 装置

AlN 基板表裏の導体は汎用厚膜印刷機により所定の膜厚とパターンに印刷後、乾燥炉にて乾燥し、 850°C 、10 分ピークのプロファイルを持った空気雰囲気ベルト炉に投入し焼成した。PD(Partial Discharge 部分放電)特性は、市販の部分放電測定器にて測定し、最適な成膜条件を求めた。

6.3.1.3 方法

要求仕様は下記の通りである。下記仕様を満足する AlN 放熱基板であること。

a) GTO サイリスタ搭載用 AlN 基板 (図 3 参照) $\phi 118 \times t3.0$ $Ra \leq 0.8 \mu\text{m}$

b) 保護用ダイオード搭載用 AlN 基板 (図は省略、図 3 参照) $\phi 88 \times t3.0$ $Ra \leq 0.8 \mu\text{m}$

c) AlN 基板の導体成膜仕様

半導体素子 (GTO サイリスタ、ダイオード) 搭載にあたり、基板との密着性向上のため AlN 基板表裏に $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の柔らかい金属膜を成膜する。

導体接合強度 $f \quad f \geq 3.5 \text{ Kgf}/2\text{mm}^2$ (ピーリング強度)

d) 電気特性

PD(Partial Discharge 部分放電電圧) 測定方法の概略は図 4、図 5 参照のこと。

E_{in} (放電開始電圧) $\geq 4\text{KV}$

E_{ex} (放電消滅電圧) $\geq 4\text{KV}$

上記仕様は次の基礎条件にて測定する。

- PD 測定器 三菱電線工業製 QM-20
- 放電開始電荷量: 3 [pc]
- 時間当たりのパルス数: 50 [pps]
- 昇圧、降圧速度: 7KV/60sec.

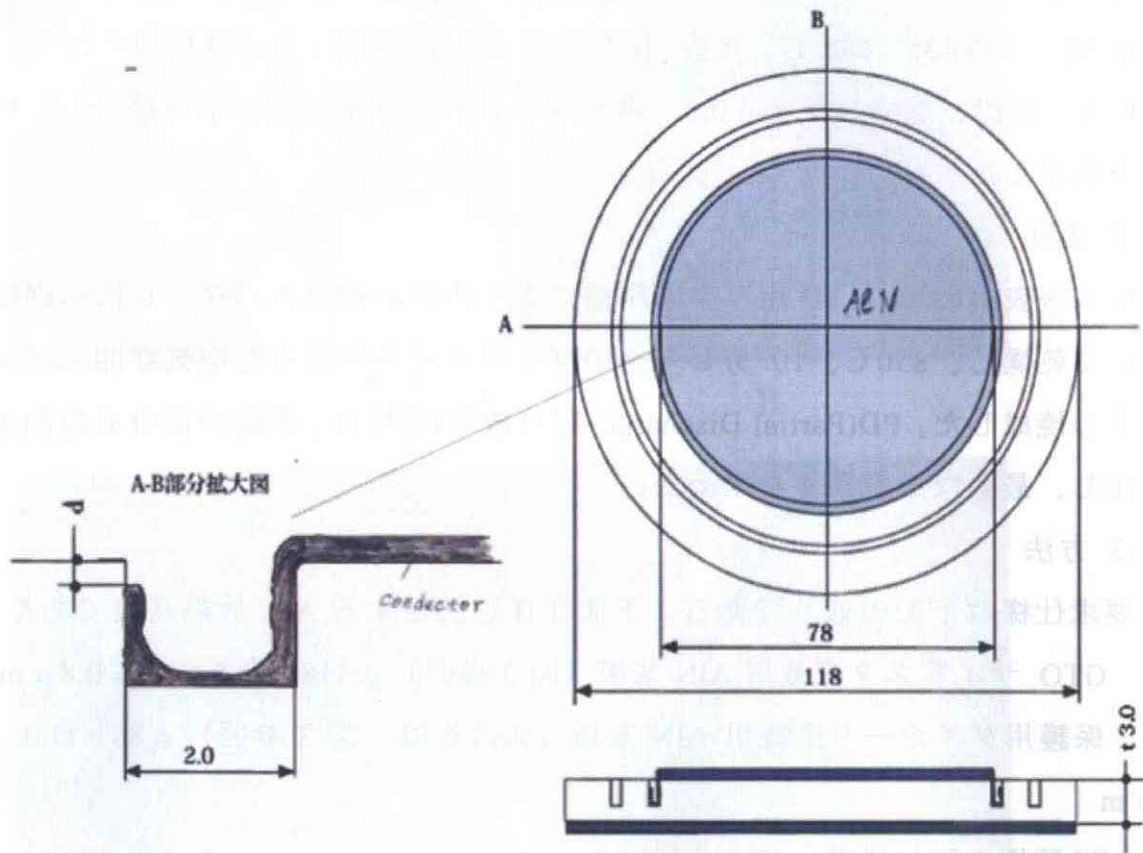


Fig. 3 The construction view of AlN substrate for GTO thyristor with conductor

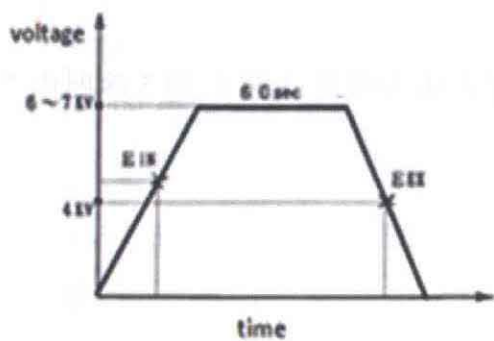


Fig. 4 Measurement diagram of Partial Discharge

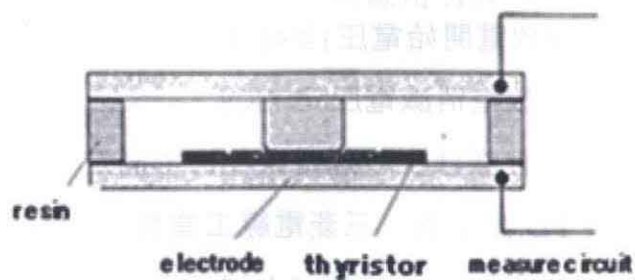


Fig. 5 Measurement tool for Partial Discharge

6.3.2 結果および考察

a) 表裏導体はピール強度評価の結果、Ag/Pt は仕様を満足出来なかった。Ag/Pd は、仕様を満たすことが判り、以後 Ag/Pd を成膜し PD 試験を行った。(表 3 参照)

b) PD 試験結果

PD 試験を行った結果、沿面距離確保のため設けた AlN 基板の二本の溝の内、表側の半導体素子搭載用導体と近接する溝に導体を塗布することにより、PD 仕様を満足できることが判った。この溝への塗布は Ag/Pd ペーストをメーカー指定の希釈剤を約 20wt.% 添加してペーストを希釈後、AlN 基板を回転ターンテーブル上に置き、一定速度で回転させながらディスペンサーにて塗布し、乾燥後 850°C、10 分空気中にて焼成した。溝導体塗布試験に際して、溝導体先端と AlN 基板表面との距離を三因子振り分け実験を行った。(図 3 参照) PD 評価の結果を表 4 に示す。仕様を満足する基板は $d=0.2\sim 1.0$ に溝導体を塗布した物であった。量産化に当たっては、ターンテーブルの回転数と塗布する導体の量をディスペンサーで管理することにより安定化出来ることが判った。

6.3.3 実施例

図 11, 図 12 に本開発の結果実用化された AlN 基板の欧州での電気機関車の実施例を示す。⁹⁾ 図 11 は本 AlN 基板が搭載されている欧州の電気機関車とその機関車内部の実装構造写真である。従来の電気機関車の制御素子はフロン系有機溶剤による冷却方式が採用されていたが、今回地球環境負荷低減のために、冷却は環境に優しい水を使用する方式とし、基板としては AlN 放熱基板の採用を設計方針としたものである。冷却用の水はポンプにより循環されている。図 12 は半導体素子と AlN 基板の実装形態の説明図である。またその後、より水冷却効率を高めるために、AlN 筐体に直接循環水を入れ、その上下に半導体素子を搭載する開発を行ったので参考として実施例を図 13 に示す。これは現在欧州の市電等に採用されている。

Table 3 Peeling strength of conductor on AlN substrate

No.	Ag/Pt	Ag/Pd
1	2.1	5.0
2	2.5	4.8
3	2.2	4.5
4	1.9	5.1
5	1.9	5.0
Max.	2.5	5.1
Avg.	2.1	4.9
Min.	1.9	4.5

* peeling speed $v = 10$ mm/min. by $\phi 0.8$ nailhead pin

Table 4 Results of PD test

d = 0~0.2	d = 0.2~1.0	d = 1.0~1.5
2.5	4.8	3.1
2.0	5.0	3.3
2.1	5.2	3.1
2.3	5.8	3.3
2.2	5.5	3.4

★ charge quantity of start discharge : 3[pc]

★ pulse quantity per hour : 50[pps]

★ stepup and stepdown speed of voltage : 7KV/60sec



Fig.6 Locomotive by water-cooling system with AlN substrate in Europe

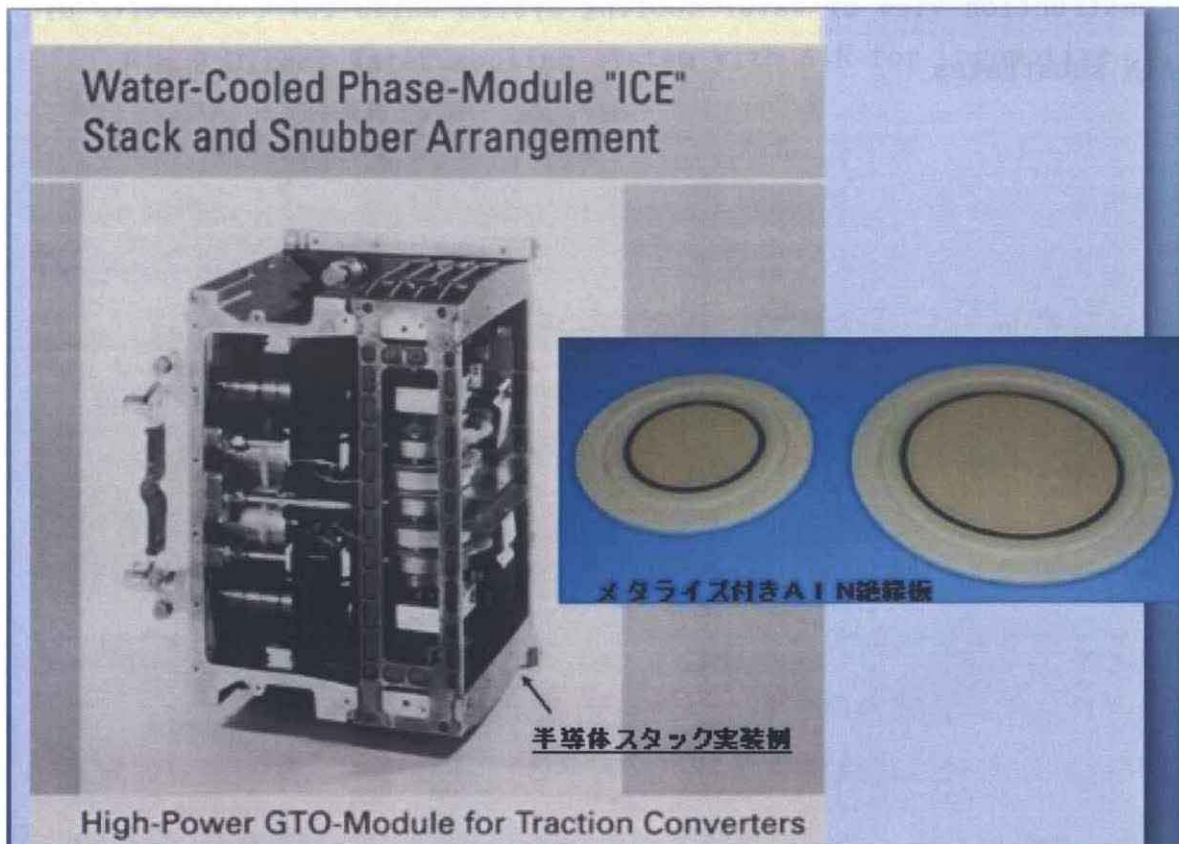


Fig.7 Locomotive by water-cooling system with AlN substrate in Europe

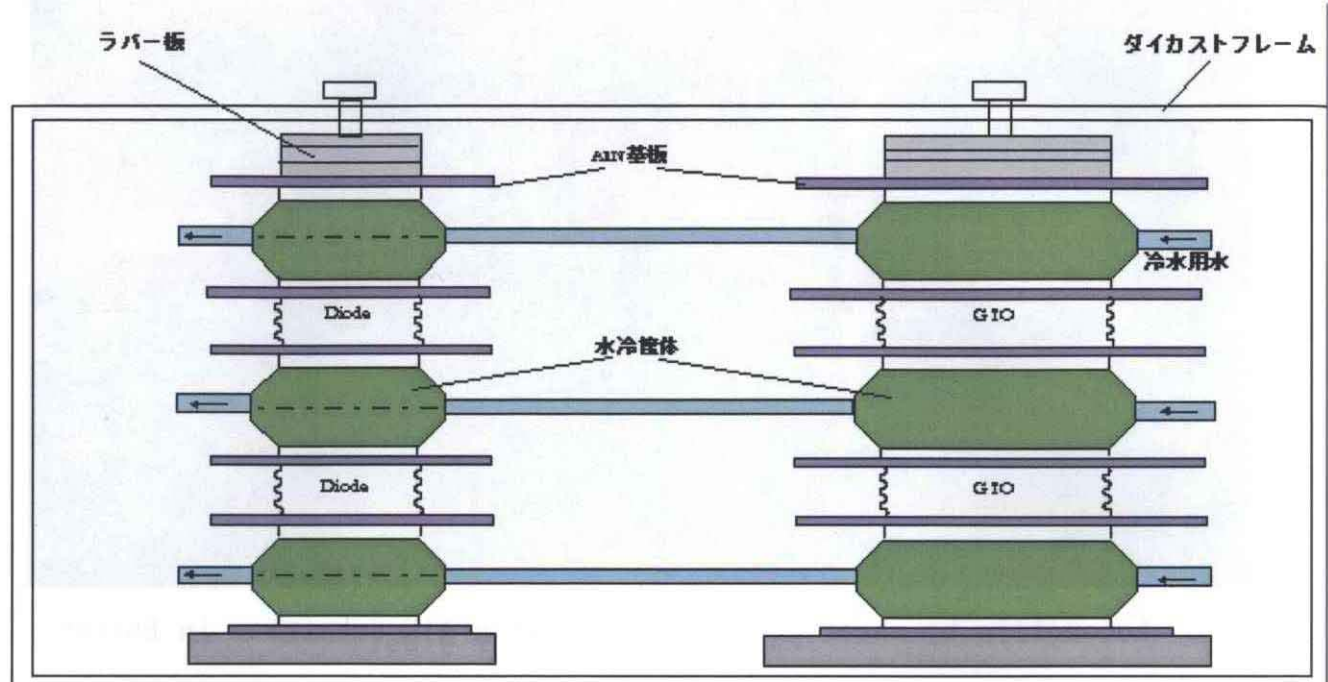


Fig.8 Construction view of water cooling system units for Locomotive by AlN substrates

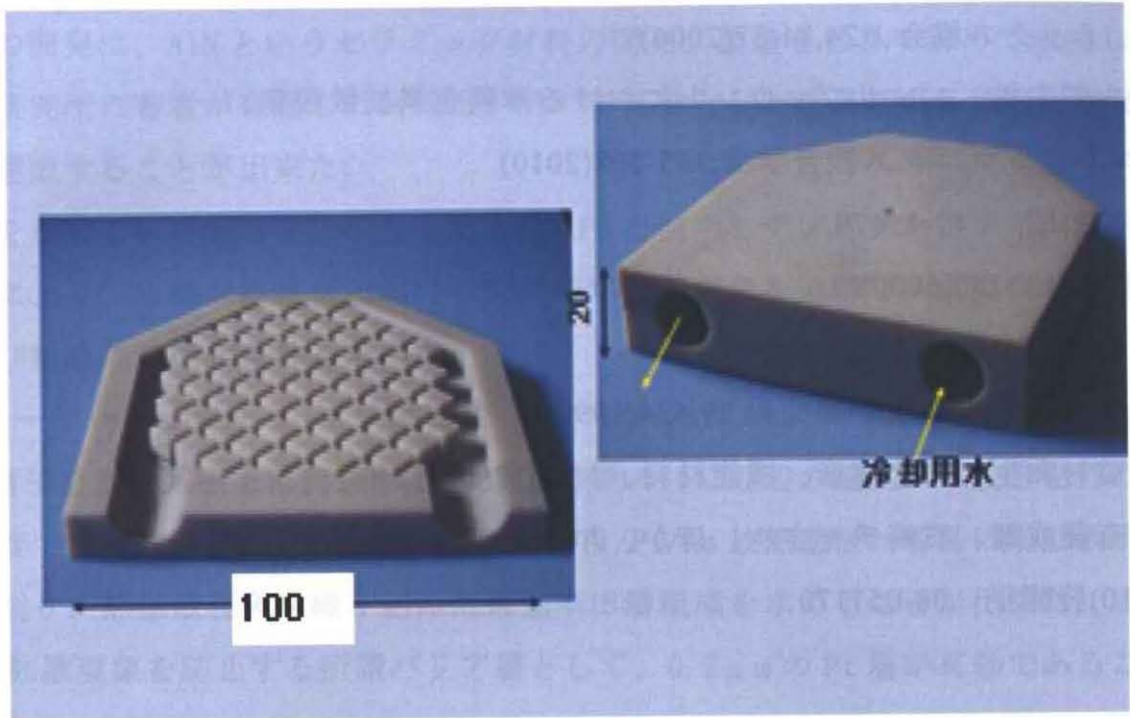


Fig.9 Direct Water-cooling system with AlN for Locomotive

参考文献

- 1) 永野幸雄、光エレクトロニクスにおける半田接合技術の変遷、日本ファインセラミックス協会、24,84-87(2006)
- 2) 永野幸雄、AlN サブマウントにおける薄膜金属拡散現象、エレクトロニクス接合学会、365-368(2010)
- 3) 特公昭 49-45479.
- 4) 特公昭 50-50008.
- 5) 特開昭 60-60910.
- 6) 平井、日本金属学会会報 29,534(1990)
- 7) 脇村和生、日合淳彦、機能材料、11[2]13(1991)
- 8) 斎藤成輝、石崎チャネル、ほか、J.Ceram,Soc.Japan,102,301(1994)
- 9) 10)特開平 08-051170

第7章 総括

長年半導体素子搭載用放熱基板の開発に携わってきた。そのなかでも主として AlN (窒化アルミニウム) 焼結体を基材とした放熱基板の開発を進めてきた。

これらの開発は、AlN というセラミック材料の開発、製造を世界で初めて成功した企業の研究所に著者が在籍した関係上、AlN を基材とした世界初の各種応用開発に従事し達成することが出来た。

開発を進めるに当たって、主として AES, XPS を使用しデプスプロファイル解析することにより、成膜多層基板における元素の熱拡散現象を追跡し、成膜条件の最適化、及び組成の最適化条件を求めた。

LD (レーザーダイオード) 素子搭載用 AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) 薄膜多層構造において、LD 素子を多層基板上に実装する際、窒素中約 310°C 近辺の温度にて接合を行う。この温度では半田層の Sn 元素が下層の AlN/Ti/Pt/Au 放熱基板へ容易に熱拡散することが判り、熱拡散現象を織り込んだ最適半田層組成を求めることが出来た。また Sn の熱拡散現象を防止する所謂バリア層として、0.2 μm の Pt 層が有効であることも判った。

次に、Pt は貴金属であり高価であるために、廉価な Mo をバリア層としてそのバリア効果を XPS により追跡した結果、AlN/Ti/Pt/Au 系において、Mo がバリア層として Pt と同等以上の効果があることが判った。この結果を今後 Au/Sn 半田層直下のバリア層へと転用し、そのバリア効果の研究を進めていきたいと考えている。

また LED 素子を照明用に使用した、所謂固体照明基板に関しては、その放熱用基板に搭載する LED 素子が点光源であるために、マルチチップ実装が必須であり、そのため従来標準であった AlN/Ti/Pt/Au/(Au/Sn) 構造の共晶半田層は成膜法に起因する半田層のばらつきのため不適であり、単相半田層である AlN/Ti/Pt/Au/(Ti/Ag/Sn) 系構造を選択し、その最適条件を XPS, EPMA 解析により追跡した。その結果 LED 素子のマルチチップ実装の最適条件を求めることが出来た。

欧州の電気機関車用 GTO サイリスタ搭載用 AlN 基板の開発に当たっては、大容量の半導体素子搭載用放熱基板であり、特に従来の放熱基板特性に加え PD (Partial Discharge 部分放電) 仕様という特殊仕様の達成のため、部分放電測定器を購入し、最適化条件を追跡した。その結果 AlN 基板表面部に設けた 2mm 幅の溝の中に導体を塗布し、しかも溝導体の先端と AlN 基板表面迄の距離を一定間隔空けることにより

PD 特性を満足することが判った。

謝 辞

本論文は新潟大学工学部准教授太田雅壽博士の多大なご指導とご鞭撻を賜りましてまとめたものであり、ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

また、本論文の作成に当たり、有益なるご助言、ご指導賜りました新潟大学工学部技官上松和義博士に感謝の意を表します。