

レーザ誘起前駆体分解反応を用いた 新規焼結プロセスの開発

松田 朋己

大阪大学 大学院 工学研究科

1 はじめに

シリコン系材料は、EVシフトに不可欠な半導体材料や太陽電池材料として用いられ、金属材料との界面接合を通じて、電極形成や他部品とのアセンブリがなされている。特に近年、パワーモジュールを構成するための、シリコンパワー半導体と金属材料の実装技術開発に注目が集まっている。これまで、実装技術の一つとして、高温信頼性を担保するナノ～マイクロサイズの金属微粒子を用いた低温焼結接合プロセスの研究が進められてきた¹⁾。当該技術では、ナノ粒子を代表とする微粒子が有する多大な比表面エネルギーを駆動力とした低温焼成・接合が可能であり、長年にわたって接合材料、プロセス制御、接合部特性といった種々の項目について検討がなされてきた。一方、従来技術ではシリコン系材料への直接接合が困難であるため材料表面の金属化（めっき）処理が不可欠である。これに対して著者は、金属前駆体の還元・分解過程で生成される金属（Ag）ナノ粒子を用いることで、シリコン系半導体（Si, SiC）やセラミック材料（ Al_2O_3 , AlN）への直接接合を可能とする焼結接合技術を報告してきた^{2), 3)}。

先行研究において、シリコン系材料の接合は自然酸化被膜（ SiO_x ）への生成Agの付着によって界面接合がなされることを実証し、他のグループによっても同様の接合過程が認められている⁴⁾。この知見に基づくと、シリコン系材料/Ag間の接合要件は、前駆体分解過程の原子スケール銀の生成であると考えられる。すなわち、一般的な接合炉による雰囲気加熱でなくとも、高エネルギー密度を有するとともに、精密制御が可能な熱源の活用により、局部的接合が可能であると考えられる。本研究では、短パルスレーザを熱源として活用した分解反応過程に着目した。当該プロセスが可能になれば、熱損傷を抑制したシリコン系材料への接合やガラスへの微細配線といった多様な応用が期待できる。そこで本研究では、銀

前駆体分解過程の理解を通じて、短パルスレーザによるシリコン系材料への界面接合プロセスの検証を進めた。

2 研究方法

2.1 材料

本研究で用いる分解用前駆体材料として、 Ag_2O マイクロ粒子を用いた。当該粒子をジエチレングリコールと混合しペースト化することにより接合用材料とした。また、接合基材として（001）単結晶シリコンを用いた。

2.2 銀前駆体分解過程の理解

短パルスレーザ照射によりによる検証に先だって、 Ag_2O 分解挙動および分解時の構造変化を明らかにするため、接合ペーストに対する熱重量-示差熱同時測定による熱分析ならびに三次元構造解析を行った。三次元構造解析では、大型放射光施設SPring-8において、ナノスケール分解能でのX線ナノトモグラフィを行うことにより、前駆体粒子の反応過程を調べた。図1にX線CT測定の様式図を示す。接合ペーストを塗布したAl箔先端にX線エネルギー15keVの放射光を入射させながら、ステージを180°回転させることにより投影像を取得するとともに、再構成を行うことにより三次元像を取得した。評価対象の接合ペーストを300℃までホットプレート加熱するとともに、加熱前後のCT像を取得することにより分解過程におけるペーストの微細構造変化を調べた。

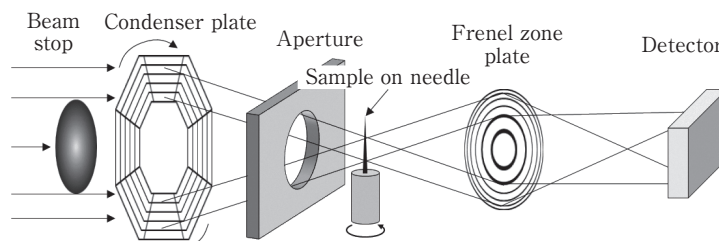


図1 三次元構造評価に用いた放射光X線CT測定様式図

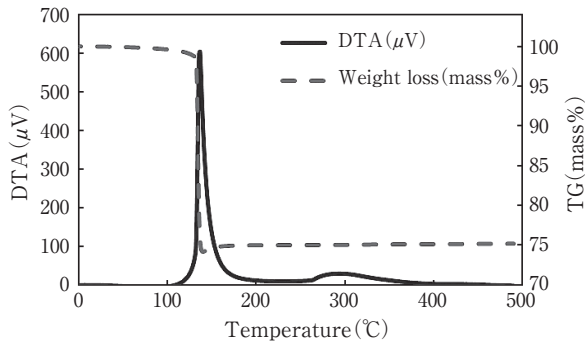


図2 接合ペーストの熱分析結果

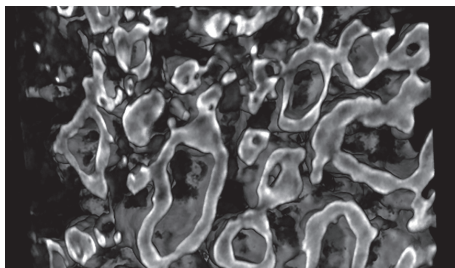


図3 X線CT測定により取得した加熱後接合ペーストの三次元構造

2.3 レーザ誘起分解接合過程の検証

レーザー誘起分解による接合過程の検証として、上述のシリコンに塗布した接合用ペーストに対して短パルスレーザーを照射した。短パルスレーザーとして、波長800nm、パルス幅120fsのフェムト秒レーザーを用い、パルスエネルギーおよびレーザー照射間隔を変更させ、シリコン表面への接合性を検証した。接合性検証においては、走査電子顕微鏡 (SEM) およびX線回折測定 (XRD) を行い、接合材料の組織変化ならびに基材表面への付着挙動を検証した。

3 主な研究成果

図2に、本研究で用いた酸化銀含有接合ペーストの熱分析結果を示す。本研究で用いた接合ペーストは加熱により約130°Cにおいて重量減少を伴う発熱反応を示した。このため、当該温度において加熱過程においてペースト中の有機溶剤とAg₂O間の酸化還元反応が生じるものと考えられる。図3に放射光X線CTを用いた加熱後の接合用ペースト材料の三次元微細構造を代表的に示す。加熱前は粒子形態であったAg₂Oは、加熱後には中空の殻構造を有することが認められた。これは、加熱過程において本検討では前駆体粒子全体で分解が進行するのではなく、材料表面から分解によるAg生成反応が進行する挙動が明らかとなった。特に、図4に種々の条件により短パルスレーザー照射したシリコン材料表面に対す

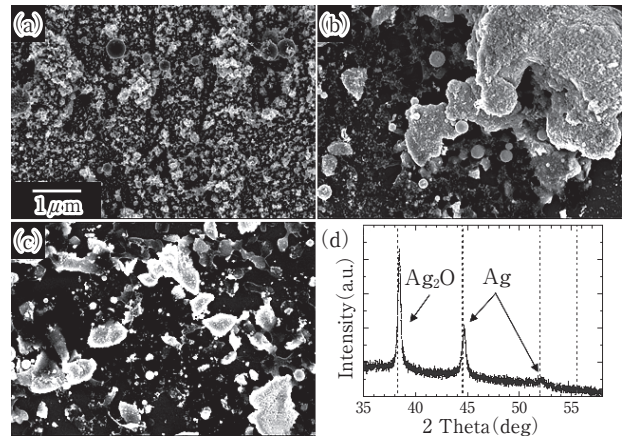


図4 短パルスレーザー照射プロセス後のシリコン材料表面SEM観察結果：(a) 0.2mJ/pulse, (b) 1mJ/pulse, (c) 7mJ, (d) 短パルスレーザー 1mJ/pulse照射後の表面に対するXRD結果

る走査電子顕微鏡観察およびX線回折測定結果を示す。SEM観察の結果、低エネルギー条件では基材表面に堆積するのみであった微粒子が、エネルギーの増大に伴って基材と融合し、界面を形成する様子が認められた。また、XRDの結果、基材表面においてAg₂OとともにAgに由来する回折ピークが認められた。

以上の結果より、短パルスレーザー照射を用いた銀前駆体の分解反応により、シリコンへの局所的界面接合が可能であるとわかった。一方、三次元構造解析および表面状態観察結果に基づく、本研究プロセスでは一度に多量の前駆体の分解を誘起することによって全域的な接合を実現することが困難であることが示唆された。

4 おわりに

短パルスレーザー照射を用いた選択的金属前駆体の分解過程を活用した新規接合プロセスに関する基礎検討を行った。本研究を通じて、金属前駆体の分解過程における三次元的な微細組織変化を確認するとともに、シリコン基材への接合性検証に基づく局所的な金属生成・界面接合の可能性を確認した。局所的な界面形成が認められたことから、配線等への応用が期待できる一方、パワーモジュール実装に用いられる接合層形成においては単純なレーザー照射プロセスでは制約が生じる。今後は、外場援用および三次元加工等を通じて本手法の応用展開を図る。

参考文献

- 1) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, K.F. Kobayashi, Acta Materialia, Vol.53, (2005), pp.2385-2393
- 2) T. Matsuda, K. Inami, K. Motoyama, T. Sano, A. Hirose, Sci. Rep.Vol.8, (2018), 10472
- 3) K. Motoyama, T. Matsuda, T. Sano, A. Hirose, Journal of Electronic Materials, Vol.47, (2018), pp.5780-5787
- 4) Z. Zhang, C. Chen, A. Suetake, M.C. Hsieh, A. Iwaki, K. Suganuma, Scripta Materialia, Vol.198, (2021), 113833