

Technical Article

接合手法の進化と洗浄

—シンター接合に求められる洗浄技術—

～パワー半導体の進化は続く～

コロナウイルスが世界的に蔓延し、現在に至るまで多くの産業に影響を落としている中であっても、電子デバイス分野の業績は、感染拡大防止を目的として推奨されたリモートワークや非接触技術の積極導入も重なり好調を維持してきた。自動車に限らず船舶・航空機など様々な内燃機関型動力は電子化への検討が進められており、必然的に高電圧・大電流に対応できるデバイスの開発・製造が急務となっている。

本稿ではパワー半導体分野における新たな接合技術として注目されている「シンター」に関して紹介させていただきながら、シンター接合と洗浄がどのように関係し、洗浄によってどのような効果を得ることができるのかを論じる。

1 「シンター」とは？

シンター(Sinter)は「焼結」とも言われ、固体粉末の集合体を融点よりも低い温度で加熱し緻密な物体形状へ変化させる技術の総称である。「シンター」と電子デバイス接合の主役である「はんだ」との違いは、完全な溶解ではなく金属表面の一部が溶融することが起点となり、表面張力の作用で金属粒子間の距離が縮まり、最終的には各粒子が集団化して凝集体を形成する点にある。この機構が連続的に発現し最終的に接合に至ることとなる(図1)。シンターは完全溶解せずに固体形状を概ね維持しながら結合するので、単一物質による物質固有の性質を維持した密度の高い接合が可能となる(図2)。

※以下、シンター接合時のプロセスは「焼結」として記載する。

2 シンター接合の手法

電子デバイスの分野では金属粒子として「銀」を使用したシンターが一般的となっており、銀粒子を各有機物と混合しペースト状とし用いられる事が多い。図3に接合例の模式図を示す。焼結時には様々な役割を果たしている有機保護膜が分解される事で焼結が進行する。

現在、シンター技術はさらに進化を遂げており、銅や金を使用した金属ナノ粒子の開発、汎用性を意識した無加圧接合、150°C帯での低温接合、デバイス接合部のメタライズ処理が不要とされる開発品も見受けられ多種多様な仕様が誕生している。シンター接合はより簡便となり、用途に合わせた仕様が選択できることで、まさに「はんだ」と双璧をなす接合技術として期待されている。(図4)

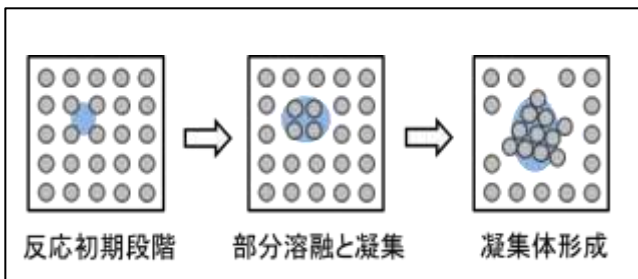


図1

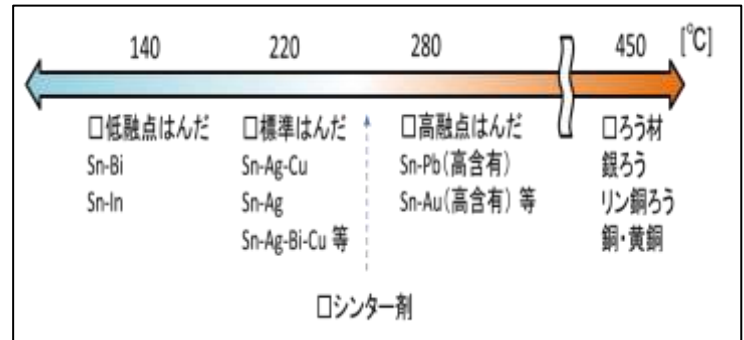


図2 溶融温度と接手法

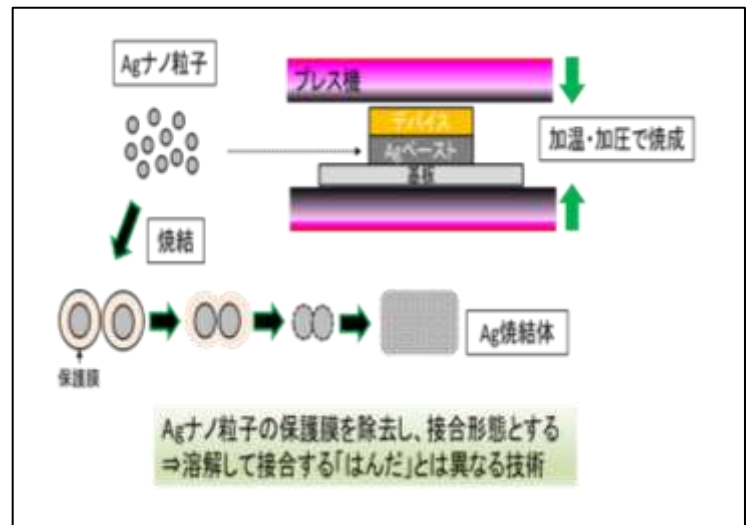


図3 基本的なシンター接合の原理

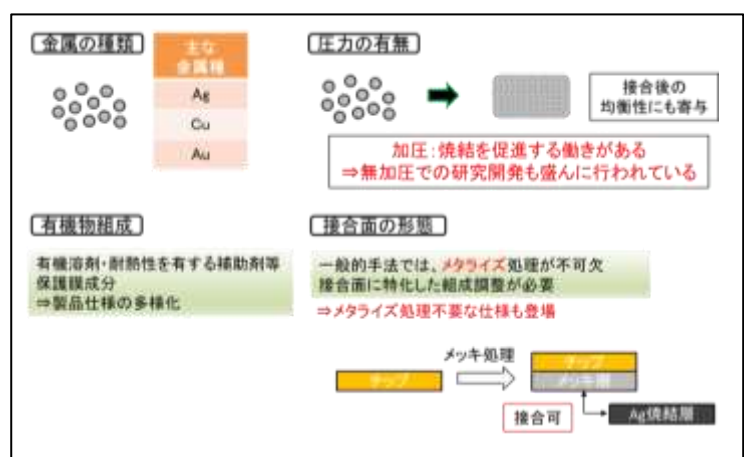


図4 シンター接合の発展

3 なぜ「シンター」が必要とされているのか？

なぜシンター接合が注目されパワー半導体製品に広がりを見せているのか。これはパワー半導体の電気容量増大に伴いより優れた電気伝達効率と、継続的な接合安定性が求められているからである。大きく分けると2つの要素に分類される。

A) 熱との闘い

最新型のパワー半導体製品では170°C以上での連続的接合耐性を求められる事例もあるが、シンター接合では十分な耐性を維持することができる。また、ヒートサイクル耐性も求められるが表1に示すようにシンター接合における熱耐性と接合強度は、既存のはんだ接合と比較し、より優れている。

B) 新素材への対応

長らく用いられてきたシリコンを主体とした半導体素子は、シリコンカーバイド(SiC)・窒化ガリウム(GaN)への過渡期を迎えている(表2)。また、基材の種類としてもアルミナ(Al_2O_3)の改良や窒化アルミニウム(AlN)・窒化ケイ素(Si_3N_4)の運用評価もさかんとなっている(表3)。これらの新素材は熱特性に加え、強度や絶縁性も優れており、まさに今後のパワー半導体を支える素材となりえる。構成部材のトータルバランスを維持しより進化させるためには「接合」にも新たな技術が求められており、シンターはその1つの技術として期待されている(図5)。

	Si	SiC(4H)	GaN	Diamond
バンドギャップ(eV)	1.12	3.26	3.39	5.47
電子移動度 μ (cm^2/Vs)	1400	1000	900	2200
絶縁破壊電界強度 E_c (kV/cm)	300	2500	3200	10000
熱伝導率 λ (W/cmK)	1.5	4.9	2	20
誘電率	11.8	9.7	9	5.5
用途	汎用	パワー素子 (縦型)	パワー素子 (横型)	パワー素子 μ エミッタ 高周波素子

表2 半導体素子

素材	熱伝導率 (W/mK)	線膨張係数 (ppm/K)	引張強度 (MPa)	絶縁破壊強度 (kV/mm)	比誘電率
Al_2O_3	22~40	6.5~7.2	300~385	10~15	4.5~10
AlN	100~260	2.7~4.6	280~320	15	8.5~10
Si_3N_4	25~35	2.3~3.2	255~690	10	5~10

表3 基材の種類と特性

比較項目	接合材料				
	シンター		はんだ		
	Ag系加圧	Ag系無加圧	Au-Sn系	高Pb-Sn	SAC系
耐熱限界温度(°C)	500以上	500以上	250	150前後	100前後
せん断接合強度 (Pbフリーはんだを1とした際の相対強度)	5以上	3.5前後	3	1.5	1
熱伝導率(W/m·K)	200~400	200~250	57	35	22~55

*各数値は独自調査によるもので開発品段階の仕様も含む

表1 シンターとはんだの比較

電気容量の増大



新素材の活用

SiC GaN

導電性・熱特性が向上

⇒ EV分野を中心に需要が急拡大

より高熱・高電圧・大電流に耐えられる「接合技術」が必須となっている

図5 シンター接合の普及の理由

4 シンター接合における課題

シンター接合は、はんだ接合同様に大きく分けて図6に示すような3つの除去対象が発現する。多くのシンター剤は基本的に「無洗浄」とされているので製品用途によって除去は必須とはいえない場合もあるが、高信頼性デバイスの場合はずまず除去しないという選択肢は得られないであろう。除去対象となりえる理由についてそれぞれ論じる。

基本的にシンター剤は「金属粒子＋有機物」で構成されている。接合時に加熱された有機物は気化し装置内に滞留することとなり、最終的には製品表面に付着することとなる(図7)。さらに加圧条件下では付着した有機物は高圧で押し固められることとなり、ある意味での炭化に近い状態に形態は変化する。このようにして形成された有機物残渣は、ワイヤーボンディング時の接合不良や封止剤・コーティングの密着不良といった問題を引き起こす。

接点に有機物が残留し不良となってしまうことはフラックス残渣においても同様だが、シンター接合時の有機物残渣はその固着度がフラックス残渣とは大きく異なる。構成される有機成分としては高温耐性を有する物質が使用される傾向にあり容易に軟化・溶解せず、加圧条件下ではより化学・物理的反応は進行するため固着度はより強力となる。

シンター接合時における銅基材への酸化軽減は重要なポイントとなる。はんだ接合の場合、 N_2 リフローは一般的で酸化を抑制することが可能であるが、シンター接合時のコントロールはよりシビアとなり、酸化した場合ははんだ接合時と比較しより顕著となる傾向にある。酸化した銅は熱伝導率が真銅と比較し、100分の1程度となってしまう、放熱特性に大きな影響を及ぼす。また、銅の酸化はモールドの密着性不良や、ワイヤーボンディング時の接合不良の要因ともなりうるので銅表面の還元処理は必須となる(図8)。

イオンは材料付着由来のコンタミネーションとシンター剤に含まれる構成原料由来のものに分別される。イオンは目視での確認が難しく、仮に残留した場合は単に絶縁特性に影響を及ぼすだけでなく、マイグレーションの原因となりえる(図9)。パワー半導体は高電圧・大電流なので従来製品と比較してもマイグレーションを引き起こす可能性はより高いと言える。イオン物質は「水」のような極性を有する媒体でなくては除去が難しい。

本誌2020年12月号では、大容量パワー半導体において課題となっている、「複合コンタミネーション」の洗浄技術に関して論じさせていただいた。はんだ接合においても、銅酸化物を除去しフラックスを主体とする有機物残渣・イオンを複合的に対処できる洗浄技術が求められるが、上記で論じたようにシンター接合の場合はさらに難度が高いといえる。

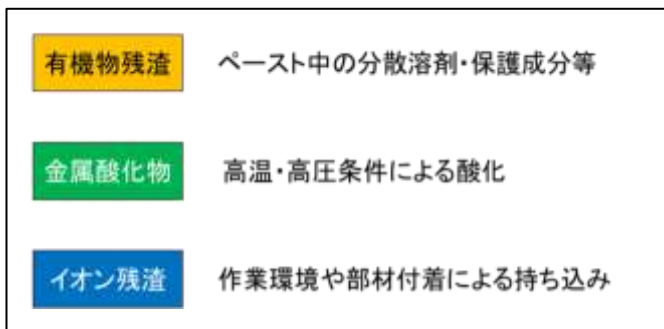


図6 シンター接合時に発現する課題

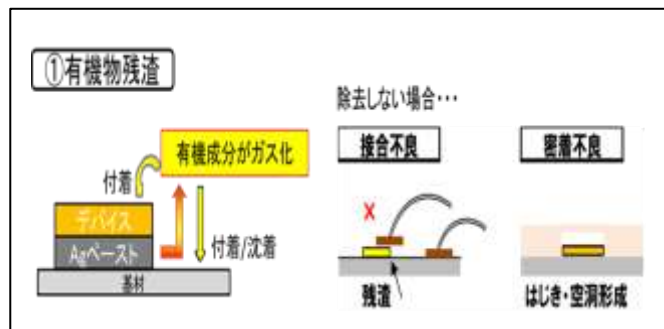


図7

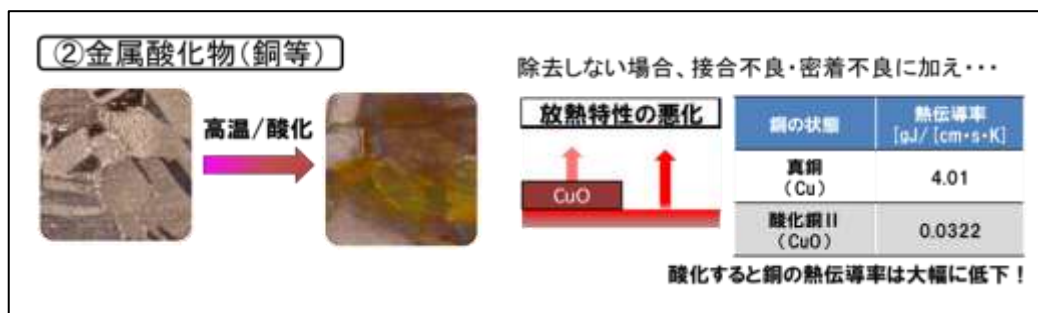


図8

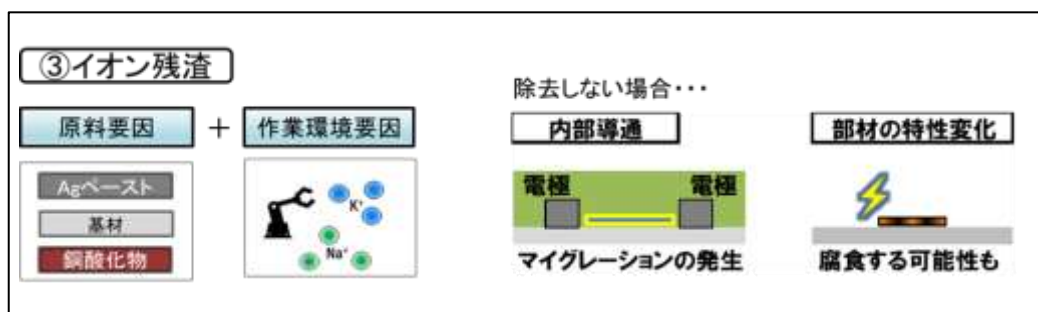


図9

5 洗浄方法にも新たな配慮が必要となる時代に

4項で論じた除去対象の3項目は、はんだ接合時と同様に「洗浄」での除去が基本となり、複合コンタミネーションに対応するためには、相応の洗浄・洗浄方式が必要となる。技術的な側面以外にも近年は環境保全や人的保護の観点から各国で化学物質の取り扱いに関する法令規制が強化されると共に、世界的な風潮としてSDGs (Sustainable Development Goals)への取り組みが進んでおり、企業によっては環境負荷が大きい部材は調達しないといった動きも見られている。規制強化の代表国・地域として中国とEUでの取り組みを記載する。

図10は2020年12月に施行された、中国の洗浄剤に関するVOC規定である。VOC含有量に合わせてカテゴリズされ明確な基準が設けられており、トルエンなどの炭化水素・ジクロロメタンなどのハロゲン系化合物は低含有でないと使

用できないこととなっている。実際に中国現地工場において使用していた洗浄剤が輸入禁止となり、他洗浄剤へ代替した事例が生じている。今後も順次規制は強化される見通しで多くの企業は洗浄体制の見直しを迫られている。

図11は2010年に制定されたEUでの洗浄剤に関する広域規制である。量産レベルでの洗浄剤の使用にあたってはかなり厳しい規定が設けられており、該当有機物質の排出基準は1m³あたり数十mgといったレベルでの制御が要求されることとなる。ここまで高性能な処理設備は導入・維持管理を考えると高コストとなることは避けられず、実質的な使用抑制にあたる内容である。いっぽうで使用する洗浄剤の有機溶剤含有量が30%未満であり、所轄官庁の認定を受ければ免除規定も設けられている。こういった観点がEU圏では水を第1成分とした洗浄剤が多く開発され、流通している背景となる。ある意味で有機溶剤は「必要最低限使用する」との文化が根付いており、洗浄技術における日本とEU圏との見解の相違を生み出している。

項目	規制値		
	有機溶剤系	準水系	水系
VOC含有量 (g/L)	900以下	300以下	50以下
ジクロロメタン クロロホルム トリクロロエチレン テトラクロロエチレン (合計%)	20以下	2以下	0.5以下
ホルムアルデヒド (g/Kg)	—	0.5以下	0.5以下
ベンゼン トルエン エチルベンゼン キシレン (合計%)	2以下	1以下	0.5以下

・非該当を証明するには、CMA(中国資質認定証書)を保有する認証機関における検査が必要
 ・各規定を満たせないものは使用・輸入ができない
 ⇒ 臭素系洗浄剤は中国への輸出が困難となるケースが多発している
 ・航空・宇宙・核関連・軍事・半導体の産業で使用される洗浄剤には免除規定があり非該当
 ⇒ 免除規定はあるものの、自主的目標を掲げ規制を行う企業が多い

図10 中国国家標準(GB) 中国生態環境部(MEE)より発出された洗浄剤への規定 GB38508-2020

区分	消費量 (トン/年)	排ガス中の排出規制値 (mg/m ³) ※標準状態で	溶剤投入量に対する損失割合 (%)
特定の化合物を使用した表面洗浄 第59条(5)に該当	1~5	20	15
	5以上	20	10
* その他の表面洗浄	2~10	75	20
	10以上	75	15

第59条(5)に該当する物質
 危険有害性情報のコード
 H340: 遺伝性疾患のおそれ H341: 遺伝性疾患のおそれの疑い H350: 発がんのおそれ
 H351: 発がんのおそれの疑い H360: 生殖能または胎児への悪影響のおそれ

*** 使用するすべての洗浄剤の平均有機溶剤含有量が30%を超えないことを所轄官庁にて認定された設備については、これらの値の適用を免除される。**

図11 洗浄分野における域値と排出制限値 (EU広域規制) (DIRECTIVE 2010/75/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 24 November 2010)

シンター接合後の製品洗浄を検討するにあたり、強固に固着した有機物残渣を除去するのであれば高極性の有機溶剤であれば比較的容易に洗浄は可能であり、ある程度のイオン除去も可能であると考えられる。また、高活性の還元剤を使用したり、汎用アルカリを簡便に使用することで銅酸化物への対応も可能なはずである。だがグローバルな視野における電子デバイス洗浄剤には、多種多様な部材適合性が求められるのに加え、技術的な解だけではなく、将来にわたる生産活動と環境・人的配慮への在り方が問われていることを考慮しなくてはならない。

6 シンター接合製品の洗浄に好適性 (新型洗浄剤)

これまで論じてきたように、はんだ接合時のフラックス洗浄と比較してもシンター接合における残渣洗浄は高難度であり、特に強固に固着している有機物残渣への対応はフラックス洗浄技術を単に踏襲するだけでは解決は困難である。また、海外企業との取引を要するのであれば洗浄の在り方も問われることとなり、技術的にも裏付けを求められることとなる。こういった背景も踏まえ、当社では新型洗浄剤の開発を進め、パワーエレクトロニクス向け洗浄剤として新たに『VIGON® PE 305N』を開発した。

当社水系洗浄剤は剥離を主体とした洗浄機構を有しており、残渣成分固有の溶解度に影響されないため固着した有機物の洗浄効果が得られやすい。『VIGON® PE 305N』では耐熱性物質をはじめとする難溶性物質にフォーカスし設計されており、従来製品と比較し洗浄対応力をさらに強化している。また、銅酸化膜除去機構も強化されており、相対的にリンス性や隙間部への浸透性も向上しており、一般的な性能向上を果たしている。加えて『VIGON® PE 305N』は各種法令に準拠しており、pHも中性領域の洗浄剤であるため使用環境適性や部材適合性も高く、シンター接合デバイス洗浄においても大変有用な洗浄剤となる(図12、表4)。

当社ではシンター剤メーカー様にご協力いただき、シンター接合サンプルの洗浄デモ評価を実施しているので紹介させていただきます。図13～図15に評価概要と結果を示す。銅基板サンプルは前項までで論じたように有機物の固着とともに表面の酸化が見られる。また、ニッケル/銀サンプルでは表面化は抑制されているもの同様に有機物の固着が見られる。結果として『VIGON® PE 305N』は短時間で有機物残渣と酸化物の除去が可能であることを確認できた。最終的な清浄度評価として顕微FT-IRにて判定し、有機物特有のスペクトルが洗浄後は定点から消失していることを確認できており、化学的にも洗浄効果は立証されている。

7 今後のシンター接合技術

欧州・アメリカでは2030年から2035年にかけて内燃機関を搭載した自動車の新車販売を禁止する方針を掲げており、日本や中国もHV/PHVの環境適応性向上と並行し2035年に向けて自動車の電子化を目指す方針となっている。今後さらに大容量のパワー半導体の需要は増加し、それに伴いシンター接合の需要も増大する見込みである。はんだは熱特性においてシンターに届かない部分はあるが、長年培ったノウハウと汎用性の高さから用途に応じ住み分けが進み、「シンター」と「はんだ」は接合技術として共存していくことが予想される。

近年の高速通信技術の確立によって、様々な電化製品もオートメーション化され、多岐に渡り信頼性が問われる場面が多くなったことで「洗浄」への見直し機運は高まりつつあり、各メーカーは洗浄の在り方を改めて見直しつつある。電子デバイスにおいて世界に類をみない高い無洗浄技術を確立した日本ではあるが、洗浄への考え方は過渡期を迎えている。当社は洗浄剤メーカーとして技術貢献できるよう今後も尽力させていただきたい。

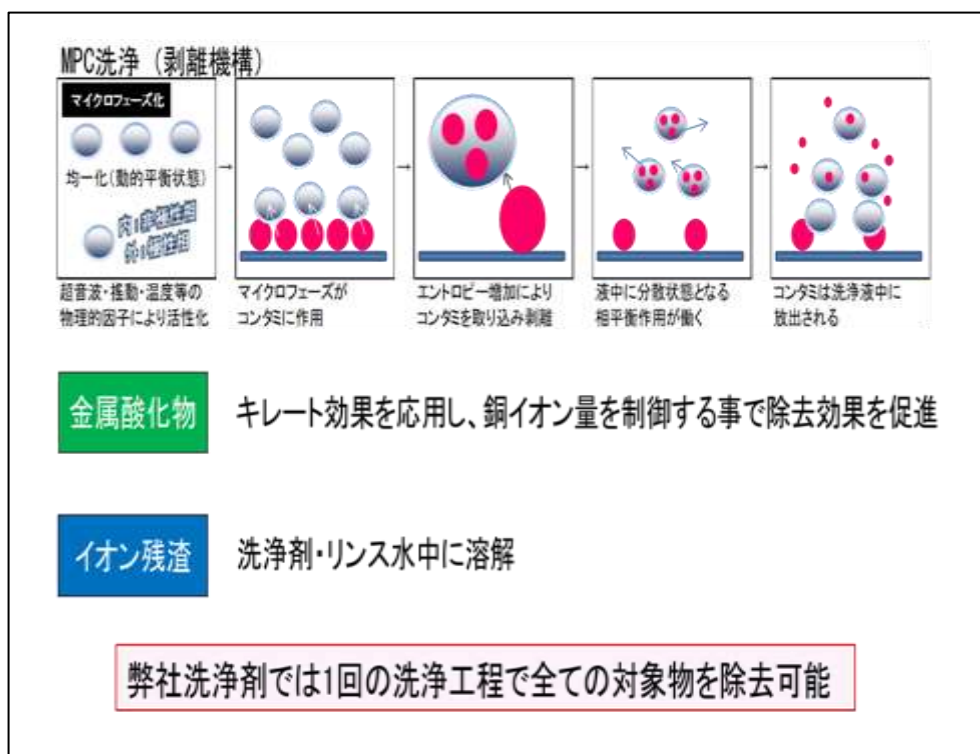


図12 シンター接合製品の洗浄機構

対象	表面粗さ		光沢度		
	Ra [μm]	Rz [μm]	Gs(20°)	Gs(60°)	Gs(85°)
未処理Cu	0.155	1.045	67	140	104
酸化状態 (C1020P, 250°C酸化)	0.155	1.045	39	110	95
VIGONPE 180	0.155	1.030	86	181	109
VIGONPE 305N	0.155	1.055	96	210	110
溶解性洗浄剤 (ハロゲン系)	0.165	1.050	33	81	93
酸処理 (HNO ₃)	0.240	1.950	10	47	68

表面粗さ・・・ JIS B0601:2013, Ra: 算術平均高さ, Rz: 最大高さ
 光沢度・・・ JIS Z9741 :1997, J480T-268(Elcometer)

表面粗さが変化せず光沢度は上昇
⇒銅基材を傷めることなく、酸化物のみを除去している

表4 銅酸化物の除去効果

□シンター接合サンプル洗浄評価



サンプル作成条件: 250°C/10MPa/180s
各サンプルにSiチップ実装

[使用したシンター剤]
・Au/Ag向け加圧タイプ ・Cu直接合向け加圧タイプ

□洗浄剤・洗浄条件
 洗浄剤: VIGON PE 305N
 洗浄条件: スプレー洗浄方式, 洗浄剤温度(65°C), 洗浄剤濃度(15%), 洗浄時間(5分)

□清浄度測定
 顕微FT-IR LUMOS (BRUKER社製)
 分析手法: 反射法. 積算回数: 64回
 分解能: 4 cm⁻¹ アパチャー: 60 × 60 μm



図13 シンター接合サンプル洗浄評価

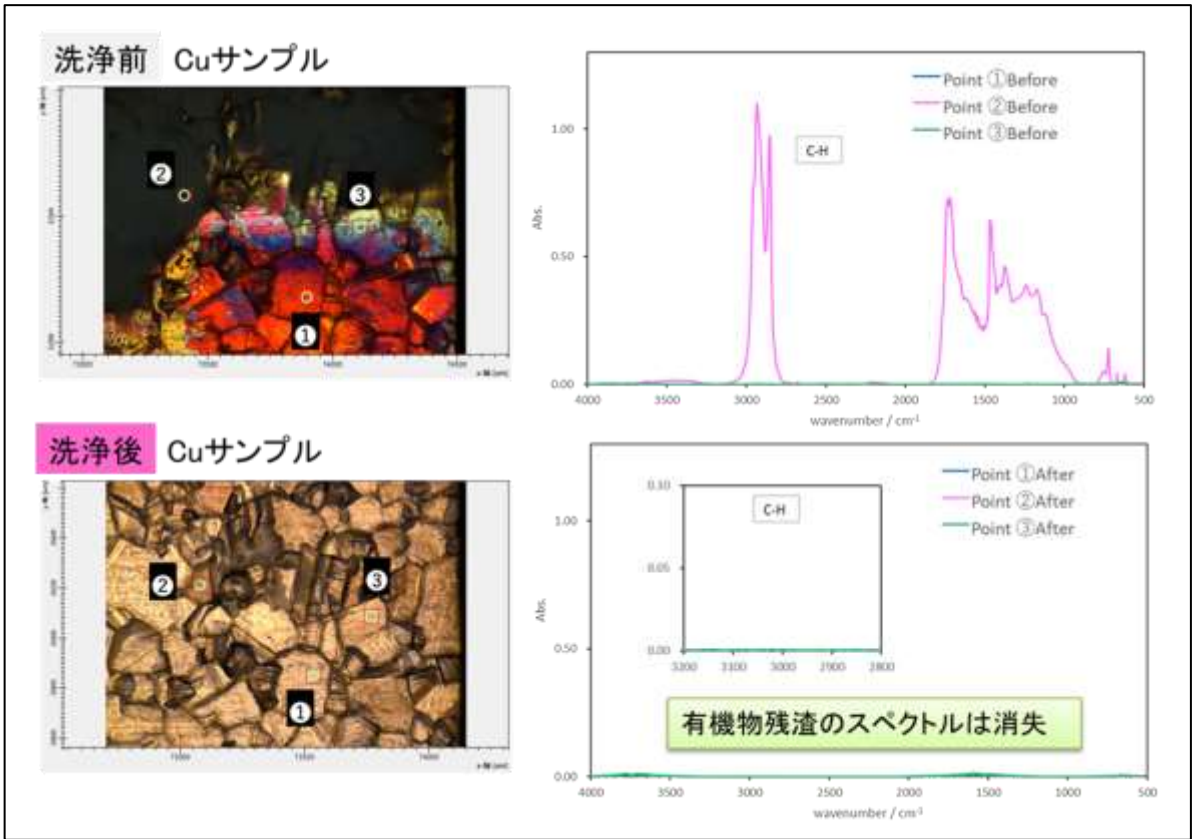


図14

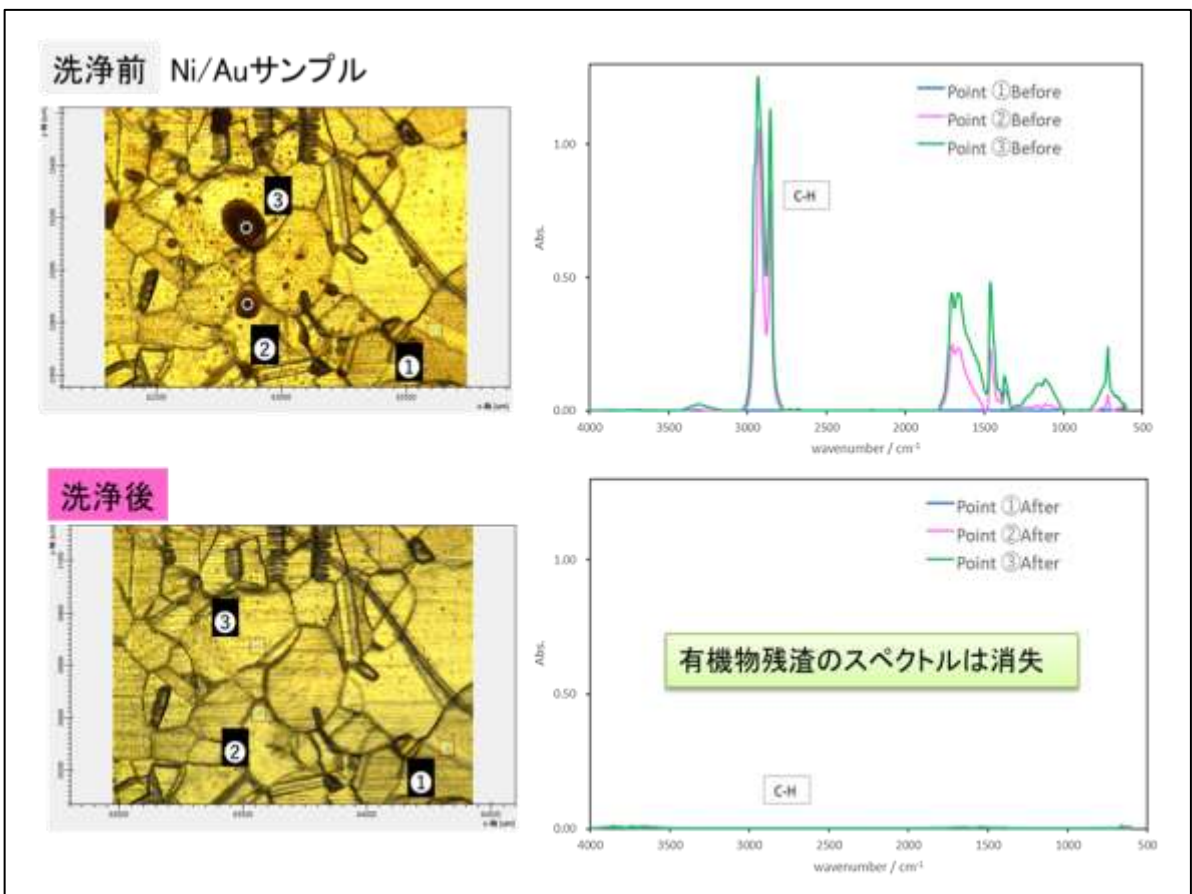


図15

【執筆】

ゼストロンジャパン株式会社

加納 裕也

<参考資料>

WBG実装コンソーシアム令和3年度第3回会合

<引用文献>

エレクトロニクス実装技術 2020年12月号



技術資料一覧

5G運用を迎えて

—パワーデバイスの進化と課題—
～デジタル社会は新たな境地へ～

2020年12月 加納 裕也

洗浄効果の立証はできていますか？

～清浄度評価の課題～

2019年12月 加納 裕也

次世代洗浄の新たな課題 洗浄方法の適正化

～洗浄技術も進化が問われている～

2018年12月 加納 裕也

はんだ洗浄の今を探る

～はんだの進化と洗浄～

2017年12月 加納 裕也

有機溶剤削減の実情

～水系洗浄剤の可能性～

2017年5月 加納 裕也

洗浄機構の見直し

既存洗浄方式の限界 難関洗浄への挑戦

2016年12月 加納 裕也

洗浄液の適切な選択

— 環境保全だけでなくランニングコスト・健康リスクを低減させる —

2016年5月 加納 裕也

過去の技術資料をご希望の方は、弊社までお問合せいただくか、

右記のQRコードよりお申込みください。



ZESTRON

High Precision Cleaning

●お問い合わせ先

ゼストロンジャパン株式会社

〒253-0111 神奈川県高座郡寒川町一之宮4-17-16
TEL.0467-53-8658 FAX.0467-53-9515

Email. infojapan@zestron.com
<http://www.ZESTRON.com>