

整理番号	2021-J-030	報告者氏名	小林 竜也
------	------------	-------	-------

研究課題名

Zn-Al 粒子分散めっきによる次世代パワー半導体実装用接合材の創製

<代表研究者> 機関名：群馬大学 職名：助教 氏名：小林竜也

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

パワーエレクトロニクス機器に搭載されるパワー半導体素子は基幹部品であり、現在も技術革新が進んでいる。大電流および高耐圧が求められる車載・産業用途においては、従来の Si から SiC などといった次世代パワー半導体素子への転換が期待されている。高温動作が可能な次世代パワー半導体素子の性能を十分に引き出すためには、実装用接合材の開発が必要であり、優れた特性を持つ材料の適用が要求される。これに対し、Zn-Al 系はんだに着目した。Al は熱伝導性および電気伝導性に優れた材料であり、さらに低コストである。また、Zn-Al 系はんだは耐熱性に優れており、硬くて脆い金属間化合物を生成しないことに特徴をもつ。このはんだ材について、熱伝導性と電気伝導性をさらに向上させるために Al 粒子の含有量を増加させること、また、酸化しやすい Al を保護し、ぬれ性を向上させることが課題である。これを解決する方法として、Zn-Al 粒子分散めっきを用いた Zn-Al 系はんだ材の創製を考案した。これは、Zn めっき液中に Al 粒子を分散させ、電解めっき法により Zn めっき皮膜中に Al 粒子を取り込んで Zn-Al 系はんだめっきを生成させる方法である。半導体チップと基板それぞれにはんだめっきを生成し、加熱によって Zn めっきと Al 粒子の界面で共晶融解させることで両者の接合を行う。

本研究では、Ni めっき膜付きの Cu 板上に Zn-Al 分散めっきを生成し、初期組織観察および溶融特性評価を実施した。さらに接合体を作製し、断面観察およびダイシエア試験、破面観察を実施した。初期組織観察結果より、Al 粒子を分散させた Zn めっき液を用いた電解めっきにより、Al 粒子を含む Zn めっき膜の生成が確認された。融点測定結果より、Zn-Al 分散めっき膜は Zn の融点および Zn-Al の共晶温度近傍で融解することが確認された。また、界面活性剤を含むめっき液では Zn-Al の共晶温度近傍で融解せず、Zn の融点近傍でのみ融解した。次に、接合体の断面観察結果より、接合圧力 5 MPa の条件では、接合層に Zn-Al 共晶層、Zn-Al-Ni 系化合物、Zn-Ni 系化合物の生成が確認された。また、接合層内部に未反応の Al 粒子が確認された。ダイシエア試験結果より、接合圧力を大きくすることで接合強度が上昇することが確認された。破面観察結果より、接合圧力 5 MPa の条件では Al 粒子と Zn-Al 共晶層、Zn-Al-Ni 系化合物、Zn-Ni 系化合物との界面および Al 粒子が凝集する層内で破壊が起きていることがわかった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

・口頭発表

安彦祐輝, 荘司郁夫, 小林竜也 : Zn-Al 粒子分散めっきによる高温はんだの創製, 日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会予稿集, 342 (2022), 福岡

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【目的】

カーボンニュートラルの実現に向けた自動車の電動化や、風力および太陽光等の再生可能エネルギーによる発電の普及拡大において、パワーエレクトロニクス技術の重要性は増している¹⁾。パワーエレクトロニクス機器に搭載される電力の制御・供給を行うパワー半導体素子は基幹部品であり、現在も技術革新が進んでいる。これについて、大電流・高耐圧が求められる車載および産業用途においては、従来の Si から炭化ケイ素 (SiC) や酸化ガリウム (Ga₂O₃) といった次世代パワー半導体素子の適用が期待されている。高温動作が可能なこれら半導体素子の性能を十分に引き出すためには、これを実装する接合材の開発が必要であり、優れた特性を持つ材料の適用が要求される。

これに対し、次世代パワー半導体実装用接合材として亜鉛-アルミニウム (Zn-Al) 系はんだに着目した。Al は熱伝導性および電気伝導性に優れた材料であり、さらに低コストである。また、Zn-Al 系はんだは耐熱性に優れており、硬くて脆い金属間化合物を生成しないことに特徴をもつ²⁾。この Zn-Al 系はんだにおいて、はんだ中の Al 濃度を増加することで熱伝導性および電気伝導性をさらに向上させることが可能であるが、同時に熔融温度が上昇するため、半導体素子が熱破壊を起こす懸念がある。半導体素子への熱影響を抑制するために、はんだ材は融点が高い共晶点近傍の組成で使用されるが、Zn-Al 系合金は Zn-6Al (mass%) が共晶組成であり、Al 濃度が低く熱伝導性および電気伝導性の向上には繋がらない。以上より、熔融温度と熱伝導率・電気伝導率はトレードオフの関係があり、二つの課題を同時に解決させる方法が必要である。これに対し、Zn-Al 粒子分散めっきによる Zn-Al 系はんだ材の創製を提案した。これは、Zn めっき液中に Al 粒子を分散させ、電解めっき法により Zn めっき皮膜中に Al 粒子を取り込んで Zn-Al 系はんだめっきを生成する。半導体チップと基板それぞれにはんだ材を形成し、加熱によって Zn めっきと Al 粒子の界面で共晶融解させることで両者の接合を行う。本技術によって、Al 粒子を使用することではんだめっき中の Al を高濃度化させ、また、より酸化し易い Al を Zn めっきで覆うことで耐酸化性を向上させる。

本研究では、電解めっきにより Zn-Al 粒子分散めっきを生成し、めっき膜の熔融特性や微細組織、さらに接合体の接合強度を調査することを目的とした。

【経過（実験方法）】

1. 供試材

本研究では、Cu 板 (5 x 5 x 1 mm³、10 x 10 x 1 mm³)、Zn-Al 粒子分散めっき膜を生成するために Al 粒子 (メディアン径 D₅₀=10 μm) を使用した。また、比較材として、Sn-5Sb (mass%) を用いた。

2. めっき試験

初期組織観察用試料として、表 1 に示す 2 種類のめっき液組成を用いて Zn-Al 粒子分散めっき膜を生成した。ここで、液組成 2 ではめっき液にカチオン系界面活性剤を添加した。陽極には Zn アノード (64 x 64 x 2 mm³)、陰極には Cu 板を用いた。Zn-Al 粒子分散めっきの生成条件は、液温 20°C、電流密度 60 mA/cm²、攪拌速度 300 rpm、めっき時間 30 min とした。次に、接合体作製用試料として、Cu 板上に Ni めっきと Zn-Al 分散めっきを生成した。Ni めっきの液組成は NiSO₄・6H₂O: 240 g/L、NiCl₂・6H₂O: 40 g/L、H₃BO₃: 30g/L とした。また、Ni めっきの生成条件は、50°C、50 mA/cm²、300 rpm、3 min とした。Ni めっき生成後、表 1 に示す液組成 1 を用いて Zn-Al 粒子分散めっきを生成した。Zn-Al 粒子分散めっきの生成条件は、初期組織観察用試料と同じ条件とした。

表 1 Zn-Al 粒子分散めっき液の組成と濃度

組成	濃度 [g/L]	
	1	2
ZnSO ₄ ・7H ₂ O	100	100
H ₃ BO ₃	30	30
(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(CH ₃) ₂ Cl	0	0.001
Al particles	20	20

3. 溶融特性評価

各めっき液より生成した Zn-Al 粒子分散めっき膜について、示差走査熱量計を用いて溶融開始温度を測定した。試験条件は、温度範囲 25~440°C、昇温速度 10°C/min とした。

4. 初期組織観察

Zn-Al 粒子分散めっき膜について樹脂埋めを行い、#500~#4000 の耐水研磨紙にて断面研磨を行った。その後、Electron Probe X-ray Microanalyzer (EPMA) にて断面観察および元素マッピング分析を実施した。

5. 接合体作製と断面観察

Zn-Al 分散めっき膜を生成した試料同士 (5 x 5 x 1 mm³、10 x 10 x 1 mm³) を重ね合わせて、加熱加圧することにより接合体を作製した。接合条件は、大気雰囲気、接合温度 443°C、保持時間 5 min、接合圧力 3、4、5 MPa とした。また、比較試料として Sn-5Sb を用いた接合体を作製した。接合条件は大気雰囲気にて接合温度を 260°C、保持時間を 1 min、無加圧とした。これらの接合体について、樹脂埋めを行った後に断面研磨し、EPMA にて断面観察、元素マッピング分析、定量分析を行った。

6. ダイシエア試験と破面観察

各条件で作製した接合体に対しダイシエア試験を行った。試験条件はシエア速度 3.0 mm/min、シエア高さを 100 μm、各条件 n 数を 3 とした。ダイシエア試験後は EPMA による破面観察を行った。

【結果および考察】

1. 初期組織観察結果

図 1 に液組成 1 より生成した Zn-Al 粒子分散めっき膜断面の反射電子像およびマッピング結果を示す。これより、Zn めっき膜に Al 粒子が含まれていることが確認された。界面活性剤を含む液組成 2 でも同様の結果が得られたが、Al 粒子の分散性に違いは見られなかった。

2. 融点測定結果

生成した Zn-Al 粒子分散めっき膜の融点測定結果より、液組成 1 では Zn の融点 (420°C) 近傍および Zn-Al の共晶温度 (381°C) 近傍での融解が確認された。界面活性剤を含む液組成 2 のめっき膜では Zn の融点近傍でのみ融解が確認された。これは、Al 粒子を覆った界面活性剤が Zn-Al 間での反応を阻害したため、共晶融解反応が生じられなかったとみられる。以上の結果から、より低い温度で接合が見込まれる液組成 1 で生成しためっき膜を用いた接合体について評価を実施した。

3. 接合部断面観察結果

図 2 に接合圧力 5 MPa における接合体断面の反射電子像およびマッピング結果を示す。反射電子像より、Cu 板側から白色部、明灰色部、粒状の暗灰色部が確認された。定量分析より、白色部からは Zn (88.12 mass%)、Al (0.20 mass%)、Ni (11.68 mass%) が検出され、明灰色部からは Zn (53.76 mass%)、Al (32.32 mass%)、Ni (13.72 mass%) が検出された。これより、白色部では Zn-Ni 系化合物であり、文献³⁾より Ni₅Zn₂₁ と推定される。また、明灰色部では Zn-Al-Ni 系化合物が生成さ

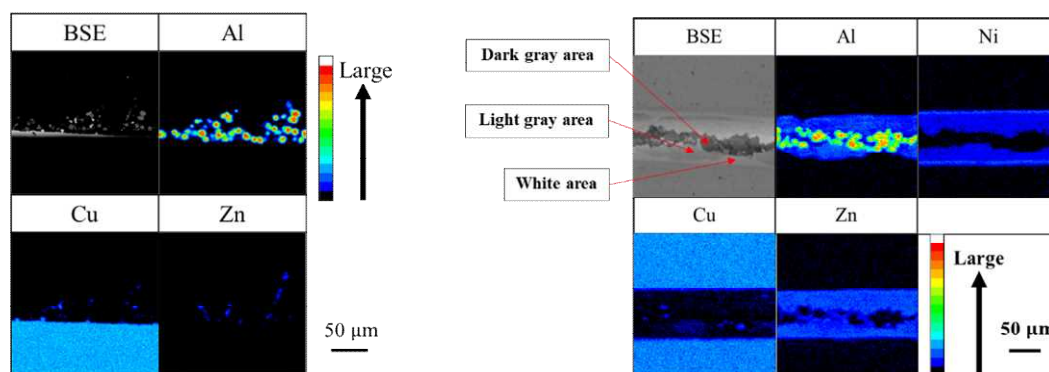


図 1

図 2

図 1 Zn-Al 粒子分散めっき膜断面の反射電子像および元素マッピング分析結果 (液組成 1)

図 2 接合体断面の反射電子像および元素マッピング分析結果 (接合圧力: 5 MPa)

れているが、反射電子像より複数の化合物が存在すると考える。また、粒状の暗灰色部はマッピング結果より Al 粒子と見られる。

4. 接合強度測定結果

図3にダイシエア試験結果を示す。これより、接合圧力を増加することで接合強度が上昇することが確認された。これは、接合圧力を大きくすることで Zn めっきと Al 粒子の界面で共晶融解が生じ、さらに、Zn めっきが溶融してぬれ広がったことで接合面積が増加したことが要因と考えられる。一方、Sn-5Sb を用いた接合体と比較すると、Zn-Al 粒子分散めっきは低い強度を示した。

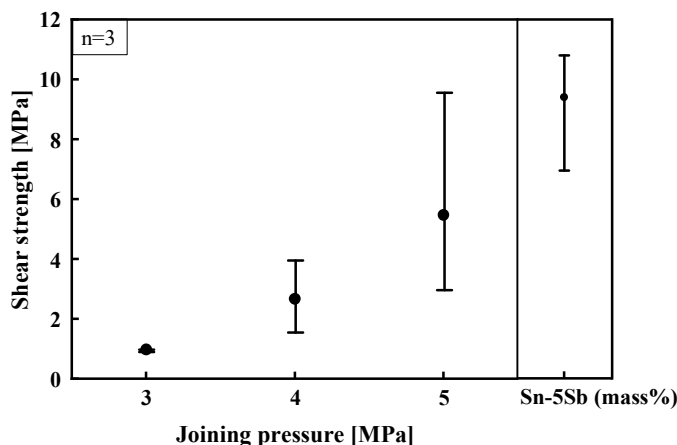


図3 ダイシエア試験結果

5. 破面観察結果

図4に接合圧力5 MPaの接合体におけるダイシエア試験後の破面の反射電子像および元素マッピング結果を示す。破面の反射電子像より灰色部と黒色部が観察された。元素マッピング結果より、白色部は Zn、Al、Ni が、黒色部からは Al が強く検出され、また Zn と Ni も検出された。これらより、図4右の破断面模式図に示すように、Al 粒子と Zn-Al 共晶層、Zn-Al-Ni 系化合物、Zn-Ni 系化合物との界面、さらに Al 粒子の凝集している層内で破壊が起きたと考えられる。また、その他の接合条件においても、破壊は Al 粒子と反応層との界面、Al 粒子が凝集する層内で起きていることが確認された。以上より、接合層における Al 粒子の残存を減少し接合強度を上昇させるために、接合条件の適正化が必要であると考えられる。

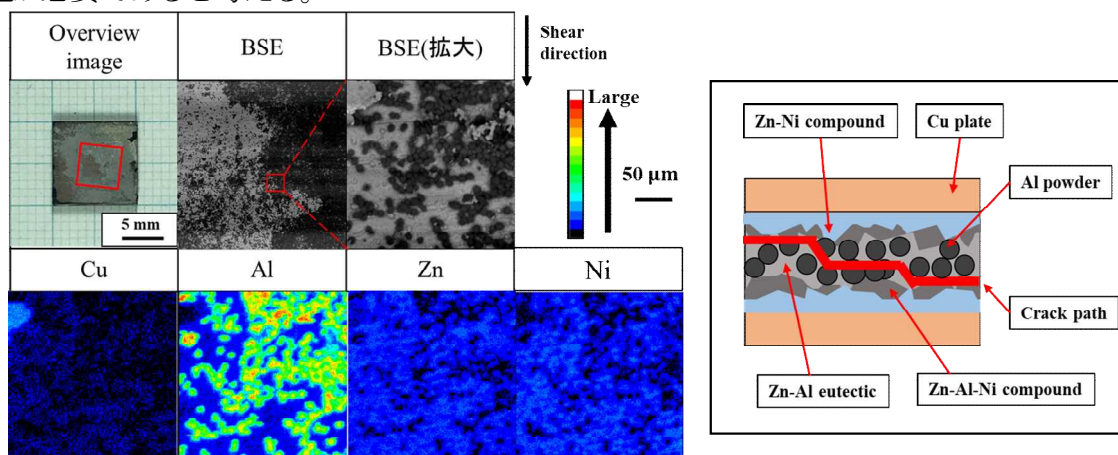


図4 ダイシエア試験後の破面観察結果と破断面模式図 (接合圧力: 5 MPa)

【参考文献】

- 1) R. T. Yadlapalli, A. Kotapati, R. Kandipati, S. R. Balusu, C. S. Koritala: Int. J. Energy Res. 45 (2021) 12638-12664.
- 2) M. M. Hasan, A. Sharif, M. A. Gafur: J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 1691-1702.
- 3) C. Wang, H. Chen, P. Li: Mater. Chem. Phys. 136 (2012) 325-333.