

氏名	小澤 直人
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第55号
学位授与年月日	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	ギ酸による金属酸化膜の還元過程に関する研究
論文審査委員	主査 教授 柴田 正 実
	教授 奥崎 秀 典
	教授 近藤 英 一
	准教授 宮嶋 尚 哉
	准教授 山中 淳 二
	准教授 植田 郁 生

## 学位論文内容の要旨

近年、環境意識の向上を背景にして、自動車市場では燃費の高いハイブリッド車（HV）の需要が伸び、さらに電気自動車（EV）への期待も高まっている。HVやEVのモータ駆動用インバータで使用される車載用パワーデバイスは、温度や振動等の環境条件が厳しいことから高い信頼性が求められている。加えて、高輝度化が進むLEDを始めとする光部品や微細化が進むウエハバンプにおいても、よりいっそうの放熱性向上が求められている。信頼性、放熱性を大きく左右する要因の一つにはんだ接合部のボイドの存在があり、ボイドがあることで熱抵抗の増加やボイド起因によるクラックの進行、それに伴う疲労寿命低下が引き起こされるため、ボイドレス化が強く求められている。ボイド低減のためには、はんだ付け部材表面の酸化膜を除去し、はんだ濡れ性を向上させることが必要である。また、銅酸化膜のさまざまな還元方法についての先行研究を調査した。さらにエリンガムダイアグラムから、水素とギ酸により、各金属が還元される温度について議論した。本研究では、分光エリプソメーターによるリアルタイム測定とさまざまな分析を組み合わせ、ギ酸による金属酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察した。これらの調査、検討および本研究の目的を第1章に記した。

第2章では、エリプソメーターと真空チャンバーを組み合わせた実験装置を構築し、ギ

酸による銅酸化膜の還元メカニズムを考察した。まず、銅基板上に形成された自然酸化膜および熱酸化膜について、TEM 観察、TEM-EDX、TEM-EELS 分析により、酸化膜の絶対厚みと深さ方向の組成比、酸化価数を調べた。この分析より、エリプソメーターによる酸化膜の厚み測定結果は、TEM 観察による厚み測定結果と概ね一致し、銅酸化膜は  $\text{Cu}_2\text{O}$  であることが分かった。さらに銅基板の温度、ギ酸分圧を変えてエリプソメーターで還元膜厚をリアルタイム測定した。その結果、自然酸化膜、熱酸化膜のギ酸還元の活性化エネルギーはそれぞれ  $73.0\text{kJ/mol}$ 、 $91.6\text{kJ/mol}$  と分かり、またギ酸分圧が高いほど還元速度が速くなることを確認した。

これらの実験結果から、銅基板表面では一定の密度で物理吸着しているギ酸分子が、さらに解離吸着して水素原子を生成することで酸素と反応し、水として離脱することで、表面酸素が除去される還元メカニズムを推察した。また水素原子により最表面の酸素が除去された後は、バルクの酸化銅から気相表面への酸素拡散によって酸素が最表面に供給されることで還元が進行していくことを考察した。これらの還元過程において、ギ酸の解離吸着が反応の律速段階であることを予測し、還元膜厚の時間変化を数式化した。この関係式から得た還元速度は、基板温度やギ酸分圧を変更した際の実験結果と概ね一致することを示した。

第 3 章では、第 2 章と同様の装置構成にて、銅基板およびはんだ箔の酸化膜と、熔融後のはんだ濡れ性、接合部のボイドとの関係を調べた。はんだ箔の TEM 断面の観察から酸化膜の厚みはエリプソメーターの測定値を概ね一致し、表面の XPS 分析から酸化膜は  $\text{SnO}$  とわかった。またギ酸による銅、はんだ箔の酸化膜の還元過程のリアルタイム測定から、銅酸化膜の平均還元速度  $18\text{nm/min}$  に対して、はんだ酸化膜の平均還元速度は  $90\text{nm/min}$  と 5 倍程度大きいことが分かった。このため銅基板上での熔融後のはんだ濡れ性、はんだボールの接触角、およびはんだ接合部のボイドと銅の酸化膜厚との関係を調べた。その結果、はんだボールでは酸化膜厚が  $1\text{nm}$  前後から熔融後の接触角が減少し始め、完全に酸化膜を除去した場合、 $40^\circ$  程度まで減少しているのに対して、はんだ箔が完全に濡れるには、銅の酸化膜を完全に除去する必要があることが分かった。またはんだ接合部についても、銅の酸化膜が少しでも残っている還元条件では、はんだ端部のヒゲや内部のボイドが見られたが、酸化膜を完全に除去する還元条件ではボイドが無く、端部の濡れ広がりも良好となることが分かった。

第 4 章では、ギ酸還元用真空ソルダー装置を用いてさまざまな条件下における還元速度を確認し、また希薄気体シミュレーションから基板表面へギ酸分子の衝突頻度を計算した。具体的に検討した条件としては、(i)銅基板の上にガラスを載せた際のガラス下の還元速度

とガラスが無い銅基板表面の還元速度、(ii)ギ酸のみをガス化してチャンバー内に導入した場合と N<sub>2</sub> で希釈して導入した場合の還元速度、(iii)ギ酸分圧と還元速度の関係である。その結果、(i)ではガラス下の銅基板表面のほうが、通常の銅基板表面より還元速度が大きい、(ii)ギ酸のみをガス化したほうが N<sub>2</sub> 希釈ギ酸より還元速度が大きい、(iii)ギ酸分圧が高いほど還元速度が大きい、ことが分かった。また、シミュレーションから還元速度が大きい条件では、ギ酸分子の基板表面への衝突頻度が高いことが分かり、2章で導出した関係式とも矛盾しないことを確認した。

第5章では、総括として第2章から第5章までに得られた成果についてまとめた。

以上、本論文では金属酸化膜の *in-situ* 分析として有効なエリプソメトリーの分析手法を用い、酸化膜のリアルタイム測定を中心に、各種分析手法を加えることで、ギ酸による銅酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察した。また鉛フリーはんだの酸化膜についても、分析によって酸化膜の詳細を明らかにした上で、銅と同様にエリプソメトリーで還元過程をリアルタイム測定し、銅酸化膜との還元速度の比較や酸化膜の膜厚とはんだの濡れ性や接合部のボイド率との関係について調べた結果について記述した。さらには、市販のギ酸リフロー装置（株式会社オリジン製「真空ソルダリングシステム VS1」）を用いて、部品間の隙間の還元挙動について、実験、シミュレーションの両面から検討した結果について記述した。

## 論文審査結果の要旨

本論文では金属酸化膜の *in-situ* 分析として有用なエリプソメトリーの分析手法を用い、ギ酸による銅酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察し、また鉛フリーはんだの酸化膜についても、銅酸化膜との還元速度の比較やはんだ濡れ性や接合部のボイド率との関係について検討を行っている。

エリプソメーターと真空チャンバーを組み合わせた実験装置を構築し、ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズムを考察している。まず銅板上に形成された自然酸化膜および熱酸化膜について、TEM 観察、TEM-EDX、TEM-EELS 分析により、酸化膜の膜厚と深さ方向の組成比、酸化価数を調べている。この分析より、エリプソメーターによる酸化膜の膜厚測定結果は TEM 観察による膜厚測定結果と概ね一致し、銅酸化膜は Cu<sub>2</sub>O であることを明らかにしている。さらに銅板の温度、ギ酸分圧を変えてエリプソメーターで還元膜厚をリ

アルタイム測定し、その結果から自然酸化膜、熱酸化膜のギ酸還元の活性化エネルギーを明らかにし、またギ酸分圧が高いほど還元速度が増加することを確認している。銅板表面には一定の密度でギ酸分子が物理吸着しており、そのギ酸分子から解離吸着した水素が酸素と反応し、水として離脱することで表面酸素が除去される還元メカニズムを推察している。また水素により最表面の酸素が除去された後は、バルクの酸化銅から気相表面への酸素拡散によって酸素が最表面に供給されることで還元が進行していくことを考察している。これらの還元過程において、ギ酸の解離吸着が反応の律速段階であることを予測し、還元膜厚の時間変化を数式化している。この数式から得た還元速度は、銅板温度やギ酸分圧を変更した際の実験結果と概ね一致することを明示している。

同様の装置構成にて、銅板およびはんだ箔の酸化膜と熔融後のはんだ濡れ性、接合部のボイドとの関係を調べている。はんだ箔の TEM 断面の観察から酸化膜の膜厚はエリプソメーターの測定値を概ね一致し、表面の XPS 分析から酸化膜は錫酸化膜 (SnO) であることを確認している。またギ酸による銅、はんだ箔の酸化膜の還元過程のリアルタイム測定から、銅酸化膜の平均還元速度に対して錫酸化膜の平均還元速度は 5 倍程度大きいこと明らかにしている。はんだ箔が完全に濡れるには酸化膜を完全に除去する必要があることを明らかにしている。また、はんだ接合部についても銅の酸化膜が少しでも残っている還元条件では、はんだ端部のヒケや内部のボイドが見られたが、酸化膜を完全に除去した条件ではボイドが無く、端部の濡れ広がりも良好となることを確認している。

開発したギ酸リフロー装置 (株式会社オリジン製「真空ソルダリングシステム VS1」) を用いてさまざまな条件下における還元速度を確認するとともに、DSMC 法により銅板表面へのギ酸分子の衝突頻度を計算した。その結果、(a)銅板上のガラス下表面の還元速度とオープン表面の還元速度の比較ではガラス下表面の還元速度が大きい、(b)N<sub>2</sub>/ギ酸混合ガスでの還元速度と比較してギ酸ガスだけのほうが還元速度は大きい、(c)ギ酸圧力が高いほど還元速度が大きくなることを確認している。これらの結果はいずれも還元速度とギ酸分子の表面への衝突頻度との関係を示した本研究で導出した関係式と矛盾しないことを明確に記している。

以上のように、本論文は工学的に重要で新しい知見を多く含んでおり、これらに関する考察も充分になされている。よって、論文審査委員会は、本論文を博士(工学)の学位論文として相応しいものと認めた。