

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	窒化アルミニウムセラミックスパッケージの基板と金属薄膜との界面現象に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	安本恭章
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3368号, 授与年月日:1996年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3368号, Conferred date:1996/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

窒化アルミニウムセラミックス
パッケージの基板と金属薄膜と
の界面現象に関する研究

東京工業大学 大学院
理工学研究科
無機材料工学専攻
博士課程後期 93D50072

安本恭章

目 次

第1章：緒言	1
1.1:研究の背景と目的	1
1.1.1:研究の背景	1
1.1.2:本研究の目的	2
1.2:既往の研究	2
1.2.1:AℓNセラミックスの薄膜メタライズと接合メカニズム	2
1.2.2:半導体セラミックパッケージのメタライズと接合技術	3
1.2.3:AℓNパッケージのメタライズと接合技術	5
1.3：まとめ	9
参考文献	9
図表	12
第2章：AℓN基板と金属薄膜との界面における熱処理反応	29
2.1:はじめに	29
2.2:実験方法	29
2.2.1:試料の作成方法	29
2.2.2:試料の評価方法	30
2.3:結果と考察	30
2.3.1:アニール処理前後の金属薄膜とAℓN基板との密着強度	30
2.3.2:ろう接合処理前後の金属薄膜とAℓN基板との密着強度	31
2.3.3:AℓN/Ti薄膜試料のXRD相分析	31
2.3.4:AlN/Ti薄膜試料の接合とTiAl ₃ 生成反応モデル	32
2.3.5:AlN/Zr、Cr、Ta、Niスパッタ薄膜のXRD相分析	33
2.3.6:各金属薄膜によるアルミナイドの生成熱の算出	34
2.3.7:薄膜金属の電気陰性度とアルミナイドの生成熱による アルミナイド形成条件	35
2.4:まとめ	36
参考文献	36
図表	37
第3章：AℓN基板と金属薄膜との界面層の形成とその構造	57
3.1:はじめに	57
3.2:実験方法	57

3.2.1:試料の作成方法	57
3.2.2:試料のTEM観察方法	57
3.3:AlN基板とTiとの界面構造	57
3.3.1:AlN基板上に形成したTi膜の界面構造	58
3.3.2:TiAl ₃ 界面層の形成	58
3.4:TiAl ₃ 層形成のメカニズム	59
3.4.1:TiAl ₃ 膜厚とアニール時間との関係	59
3.4.2:TiAl ₃ 層成長の活性化エネルギー	59
3.5:まとめ	60
参考文献	60
図表	61

第4章：アニール前後のAlN基板と金属薄膜との界面の

光電子分光による化学状態の観察	74
4.1:はじめに	74
4.2:実験方法	74
4.2.1:試料の作成方法	74
4.2.2:試料のXPS観察方法	74
4.3:結果と考察	75
4.3.1:AlN基板とTi薄膜との界面のXPS観察結果	75
4.3.2:AlN基板とTa薄膜との界面のXPS観察結果	77
4.3.3:AlN基板と各金属薄膜との界面における金属Al生成量	79
4.3.4:AlN基板と各金属薄膜との界面における金属Al生成量と 薄膜金属の電気陰性度の関係	80
4.4:まとめ	80
参考文献	80
図表	81

第5章：AlN基板とTi薄膜との界面におけるTi₂AlN

エピタキシャル層の形成	98
5.1:はじめに	98
5.2:実験方法	98
5.3:結果と考察	98
5.3.1:AlNとTi薄膜との密着強度にあたる昇温・降温速度の影響	98
5.3.2:XRDによる構成相同定	98

5.3.3: Ti_2AlN エピタキシャル反応層の同定	99
5.3.4: Ti_2AlN エピタキシャル反応層の形成メカニズム	99
5.4: まとめ	101
参考文献	102
図表	103

第6章：エッチングによる Ti 薄膜除去後の AlN 基板表面の

電気抵抗変化	120
6.1: はじめに	120
6.2: 実験方法	120
6.2.1: 薄膜導体の形成	120
6.2.2: エッチオフ評価用回路パターンの形成	120
6.2.3: リフトオフ評価用回路パターンの形成	121
6.2.4: 評価方法	121
6.3: 結果と考察	121
6.3.1: スパッタ基板温度と AlN 表面の電気抵抗の関係	121
6.3.2: スパッタ基板温度と AlN 基板表面への Al めっき粒子の 付着数との関係	122
6.3.3: スパッタ基板温度と Ti 除去後の AlN 基板表面の 組成との関係	122
6.3.4: AlN 基板表面の残留 Ti の存在形態	123
6.3.5: AlN 基板表面の Ti 残留モデル	123
6.3.6: AlN 基板表面の残留 Ti 膜厚の推定	124
6.4: まとめ	125
参考文献	125
図表	126

第7章： AlN 基板表面の耐エッチング性

7.1: はじめに	145
7.2: 実験方法	145
7.2.1: AlN 基板表面の耐エッチング性が要求される条件項目	145
7.2.2: AlN 基板表面の耐エッチング性の評価方法	145
7.3: 結果と考察	146
7.3.1: KCN 水溶液における AlN 基板表面の耐エッチング性と 表面形状	146

7.3.2: NH_4OH 水溶液における Al-N 基板表面の耐エッチング性と表面形状	147
7.3.3: HCl 水溶液における Al-N 基板表面の耐エッチング性と表面形状	148
7.3.4: H_2SO_4 水溶液における Al-N 基板表面の耐エッチング性と表面形状	149
7.3.5: Al-N および粒界相のエッチングのメカニズム	149
7.4: まとめ	150
参考文献	150
図表	152
 第8章：総括と今後の課題	 180
8.1: 総括	180
8.2: 今後の課題	181
 English abstract	 185
 本論文に関連した発表論文一覧	 192
 謝辞	 194

第1章：緒言

1.1: 研究の背景と目的

1.1.1: 研究の背景

窒化アルミニウム（以後AlNと略す）セラミックスは高い熱伝導率をもち、半導体パッケージや基板として応用されている[1, 2, 3]。図1.1 および図1.2 は超多ピンAlNセラミックスパッケージの一例をしめす。同時焼成基板の上に金属薄膜の配線パターンと830℃のろう接による入出力ピンとから構成されている。AlNセラミックス基板への薄膜メタライズはインターコネクションの微細化や入出力ピンのろう接、シール部のはんだ付けに必須の技術となっている。これはLSIにおける入出力電極数の増大がパッケージの高密度配線化を要求するためである。薄膜メタライズ法はこれまでの簡便な厚膜メタライズ法に較べて高い配線密度と多数の入出力端子を持つパッケージを実現可能にする方法である。

図1.1 および図1.2 にしめしたAlNセラミックスパッケージでは基板上に下層から順にTi/Ni/Au多層薄膜が配線層、端子、ろう接合部のメタライズとして使用されている。電子部品の密着強度は20MPaが目安であるが、Ti/Ni/Au多層薄膜とAlNセラミックスとの密着強度はこの値を越える26MPaであることが報告されている[4]。多層薄膜では、一般的に基板上の第1層は基板と金属薄膜との密着層として作用し、第1層の金属薄膜としてTi、Cr、Zr、Taなどが使用される[5, 6]。たとえばTi/Ni/Au多層薄膜では第1層のTi膜は密着層、第2層のNiはろう接合やはんだ接合におけるバリア層、第3層のAuは導体層としての役割をもつ。このため、第1層の金属薄膜は基板との密着強度にあたえる影響が大きく、薄膜メタライズの際、第一に考慮すべき項目である。

しかし、AlNセラミックスは半導体パッケージとしての歴史が浅いため、これと各金属薄膜との密着強度、材料およびプロセスの条件との関係をしめすデータはほとんどない。薄膜メタライズのプロセスを図1.3 にしめす。回路パターン部は不要な部分の金属薄膜をエッチングにより除去して作られる。このため、回路パターン部は基板との高い密着強度が要求される。これに対してエッチングにより除去される金属薄膜部分は基板から簡単に剥離可能なことが要求され、除去後の基板表面はAlNセラミックス本来の高い電気抵抗が必要となる。すなわち、薄膜メタライズの根幹である基板と金属薄膜との密着および剥離についての詳細な理解には密着強度を発現している界面の接合メカニズムを検討することが必要である。これには①金属薄膜の種類とその密着強度、②高い密着強度を発現する接合メカニズム、③この接合構造を支配する因子、④金属薄膜除去後のAlNセラミックス表面の電気抵抗、⑤金属薄膜除去後の表面の組成と接合構造の影響、⑥金属薄膜除去に使用するエッチング水溶液におけ

るAlNセラミックス表面の溶解現象などを明らかにする必要がある。

この種のデータは半導体パッケージのプロセス設計や信頼性において重要かつ必要不可欠である。

1.1.2: 本研究の目的

図1.4 に薄膜メタライズプロセスにおける本研究の位置づけを、図1.5 に薄膜メタライズ構造と本研究の概要および各章の相対関係をしめす。研究の第1 目的はAlNセラミックスの薄膜メタライズにおける熱処理前後の密着強度の支配要因を解明することである。これには金属薄膜の種類に応じた密着強度と界面の反応生成物を確認・分類する。さらにTi 薄膜を使用した際の各温度における反応層の成長や熱処理の昇温速度依存性から界面反応層の構造を解明する。反応生成物は金属薄膜とAlNセラミックスとの反応により形成するが、各金属薄膜のAlNセラミックスとの反応性について反応開始の有無を界面の化学状態から述べる。

第2の目的は金属薄膜を除去した後のAlNセラミックス表面物性の詳細な理解である。薄膜回路パターンの形成では基板表面に形成した金属薄膜をエッチング除去する、いわば膜の剥離性が重要となる。すくなくとも金属薄膜をエッチング除去した表面はAlNセラミックスの状態をしめすことが必要である。金属薄膜としてTi を除去したAlNセラミックス表面の物性として電気抵抗の測定を行った。薄膜メタライズでは基板研磨およびウエットエッチングプロセスにおいてAlNセラミックス表面が酸・アルカリ薬品にさらされる。これら酸・アルカリ水溶液におけるAlNセラミックス表面の腐食挙動を薄膜回路パターン形成の観点から述べる。

1.2: 既往の研究

1.2.1: AlNセラミックスの薄膜メタライズと接合メカニズム

AlNの発見は1862年にFr. Briegleb が行った金属Alと窒素ガスからの熱合成にまでさかのぼる[7]。しかし、半導体パッケージとしての研究は日が浅く、薄膜メタライズおよびこれを用いた接合に関する文献は1984年以降になって初めて発表されている。

AlNセラミックス上にTi/Pd/Au、NiCr/Pd/AuやTa₂N/NiCr/Pd/Auなどの薄膜層を形成した基板が半導体レーザ実装用のヒートシンクとして使用された[8-11]。成膜方法は蒸着法とスパッタ法の2種類があり、スパッタ法では24MPaの密着強度が報告されている。このNiCr/Pd/Au膜のNiCr膜をAES (Auger electron spectroscopy) で観察するとNi、Cr元素はAlN基板内に深く拡散しており、これにより高い密着強度を得ている[12]。

AlNセラミックスと金属薄膜との接合メカニズムに関しては少なく1989年以

降に報告されている。AlN/Ti/Pt/Au構造の薄膜メタライズやこれを熱処理した試料のAlN/Ti (1 μm) 界面のTEM (Transmission electron microscopy) 観察から、界面に存在する厚さ130 nmのTiリッチな層からAlが検出されている。AESの結果からはAlN基板内からもTiが検出され、相互に拡散が生じていることを示唆している。また、界面付近はAl、N、O、Tiが存在している[13]。

AlN/Ti界面の熱処理試料ではTiがAlNを還元して界面にTiAl₃やTi₂AlN、Ti₂Nなどの反応層が生成する[14-16]。これら反応層の生成はAlNセラミックスと金属薄膜間に反応の駆動力が存在することを示唆している。

基板上に超高真空中で薄膜AlNを形成し、さらにこの上にTiもしくはCuを連続して原子層オーダーで形成させた際のXPS (X-ray photo-electron spectroscopy)、UPS (Ultra violet photo-electron spectroscopy) によるその場観察が行われている[17-19]。薄膜AlN上にこれらの金属を数原子層形成するとAlNと金属との間に電子のやり取りが発生し、AlN薄膜の還元がおこる。焼成したAlNセラミックス基板を使用しての薄膜形成は到達真空度 1×10^{-4} Pa程度のスパッタで行うため、基板表面に自然酸化膜が存在するので、このような超高真空中でのデータが界面状態の検討に使用してよいかは疑問の余地がある。

このほか、半導体パッケージを用途としたAlNセラミックスの薄膜メタライズ関しての研究例はない。

1.2.2: 半導体セラミックパッケージのメタライズと接合技術

半導体セラミックパッケージにおけるメタライズと接合技術は配線パターンの形成、セラミックス基板とパッケージを構成している金属部品との接合が中心となっている。半導体パッケージには半導体の種類に対応したさまざまな品種がある。図1.6にセラミックパッケージの構造例をしめす。メタライズ技術および、接合技術として代表的なろう付けおよびはんだ付け技術はパッケージの配線層、気密封止部および入出力端子部に使われ、半導体の機械的信頼性や電気特性上重要なことが分かる。

セラミックパッケージに搭載される主な半導体素子にはMPU、ゲートアレイLSI、パワートランジスタ、サイリスタなどがある。このような半導体素子では入出力端子数の増大、信号速度の高速化、素子の高発熱化などの要求や問題がおこり、セラミックパッケージに対して高密度配線、高放熱、高信頼化が要求されている。

セラミックパッケージのメタライズ・接合技術は①セラミック表面のメタライズ、②ろう材もしくは、はんだ材料による接合の2段階に分けられる。このうち、①のメタライズはパッケージの配線材料として使用されるほか、セラミックと金属およびセラミックとセラミックとの異種・同種材料間の接合において密着強度を左右し、重要

である。表1.1 に代表的なメタライズ技術の概要をしめす。

テレフンケン法 (Telefunken method) は1943年ドイツにおいて発明された。本方法はMo-Mnなどの高融点金属ペーストを使用して主に酸化物セラミックスの表面にメタライズしたり接合に用いられる。また、酸化物セラミックスに含まれる SiO_2 、 MgO 、 CaO などの副成分とMnとの反応による中間層を形成して接合させている[20]。

同時焼成法はセラミック誘電体材料と配線材料の高融点金属を同一の熱処理により焼結する技術で、この際のメタライズは配線パターン、ろう付け、はんだ付けに利用される。セラミックスへの副成分の浸透、高融点金属とセラミックスとの界面におけるアンカー効果が接合力となる[21]。

活性金属法はTi、Zrなどの活性金属を加えたらう材を用いて直接配線材料をろう付けする技術である。この方法はテレフンケン法におけるメタライズとろう付けの2段階熱処理が不要となる。本技術は、接合面における活性金属元素の偏析とセラミックスとの反応を接合に利用している[22-24]。最近この方法は従来からの Al_2O_3 に対してだけでなく、通常の厚膜メタライズの濡れ性が低い非酸化物へも適用されている。ろう材への活性金属添加は薄板、箔ろう材を活性金属に圧接するか、ペーストラう材に活性金属を混合して行う。

薄膜金属法ではセラミック表面にスパッタ、イオンプレーティング、蒸着などの薄膜成膜法を用いてメタライズを行なう。活性金属法はセラミック表面への接合金属の偏析を利用するのに対し、本法ではこの偏析層を接合層の役割として人工的に形成し、ろう付け熱処理によりセラミックスと反応させる。フォトリソグラフィを使用することにより微細な形状のメタライズが容易に作製可能で、最近、高密度な配線形成を目的とした半導体パッケージに使用されている[25]。

セラミックパッケージは以下に述べるプロセスによりメタライズ面に接合が行われる。1.2.2 で説明したメタライズ表面上にNiめっきもしくはNi/Au、Ni/Cuなどの多層めっきによりさらにメタライズを行った後、コパール (29%Ni-17%Co-54%Fe合金) や42アロイ (42%Ni-58%Fe合金)、Cu、はんだボールなどと接合する。これらの金属部品は接合時のろう材もしくははんだづけ濡れ性を向上するために、必要に応じてセラミックメタライズ表面と同様にめっき処理される。

図1.7 にセラミックパッケージのろう付けの一例としてピングリッドアレイ (PGA) における入出力ピン接合方法をしめす。接合プロセスは図1.6 にしめした金属部品とセラミック基板をグラファイト製の治具に乗せ接合位置を固定する。ろう材はAg-Cu系合金が、はんだはPb-Sn系合金が多く用いられる。これら接合材料は金属部品とメタライズしたセラミックとの間に置かれる。この後、パッケージを固

定した治具を真空炉や還元性もしくは非酸化性雰囲気の連続炉などで熱処理し、接合が完了する。

非接合部であるパッケージの配線金属層もこれら一連の接合熱処理を受けるため、密着強度や電気特性が熱処理後も劣化しないことが必要となる。図1.8 にセラミックパッケージにおけるろう付け接合部の一例をしめす。このろう付け接合部では機械的および電氣的接続をろう付け熱処理で一括して行う。

1.2.3: AlNパッケージのメタライズと接合技術

これまで、セラミックパッケージのほとんどは Al_2O_3 製を使用しており、このメタライズおよび接合の技術の基礎原理やプロセスにあらゆるセラミックパッケージの手本となっている。

超LSIパッケージには Al_2O_3 を誘電体材料として使用した同時焼成多層配線基板が使用されており、配線材料として使用されているWやMoを接合メタライズとしても用いる。

図1.9 に同時焼成法によるメタライズプロセスをしめす。調合されたセラミック原料粉体に所定の有機高分子バインダー、可塑材、有機溶剤、分散剤を加え、これを混合し、セラミックスラリーを作成する。このスラリーをドクターブレード装置によりグリーンシートに成形し、外形を切断した後、ビアホールを形成する。WあるいはMoの導体ペーストによりビアホールを充填する。導体ペーストにより配線パターンを印刷した後、グリーンシートを積層する。積層体に含まれる有機高分子バインダーをはじめとする有機成分を脱脂熱処理により除去し、焼成温度にて配線金属と誘電体とを同時焼結する。このメタライズ上にNiなどのめっきを施し、コパール、42アロイなどの入出力ピンをろう付けする。その後、必要に応じてAuめっきされる。

Wをメタライズ材料として選定した Al_2O_3 パッケージにおいては、ろう付け条件によってはWメタライズ層内部が破壊され、入出力ピンの密着強度が低下するため、ろう付け条件が入出力ピンの密着強度に与える影響について研究が行われている。これによると、Wメタライズ層の破壊はWメタライズ層へのろう材浸透により起こる。1ピン当たりのAg-Cu (BAg-8; 72%Ag-28%Cu) ろう材量のマイクログラムオーダでの制御、Wメタライズパッドとピンとの位置決め精度、Wメタライズ膜厚制御が密着強度の向上に重要であるとし、これらの結果により、45MPaの密着強度を達成している[21]。

同時焼成 Al_2O_3 パッケージへのメタライズ法として厚膜導体を利用した個別焼成法がある。本法では内部配線層と誘電体層を同時焼成した後、パッケージ表面に厚膜導体による配線層が別途形成される。この配線層には同時焼成で使用されているW配線にくらべて1/2以下の低い抵抗率をもつAu、Cu、Ag系の配線材料が使用

可能である。これら低い抵抗率の金属の厚膜ペーストをパッケージ表面に印刷した後、 $850^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の焼成温度でメタライズする。この上にコパールまたは42アロイ製入出力端子ピンとCu-W製ヒートシンクを $550^{\circ}\text{C}\sim 760^{\circ}\text{C}$ の温度で、窒素ガス雰囲気中にてAg-Cu-In合金によりろう付けされる。信頼性試験として 150°C 、48時間の高温放置と $-65^{\circ}\text{C}\rightarrow 150^{\circ}\text{C}$ の熱衝撃試験（空気→空気および液体→液体浸せき各20サイクル）を行ったところ、密着強度は初期値43MPaに対し試験後42MPaとほとんど変化しない[26]。破壊モードはすべてピン破断であった。気密性については不明であるが、気密封止が達成できればろう付けの可能な低抵抗、低温メタライズ法として注目される。

テレフンケン法を使用している例として図1.10にゲート・ターンオフ・サイリスタを実装する電力素子用平型パッケージの構造をしめす。セラミック材料として92% Al_2O_3 を使用している。図中太い矢印がMo-Mnメタライズ実施部分である。このメタライズ上にNiめつきを行い、42アロイをAg-Cu (BAg8) 合金を使用しろう付けしている[27]。Mo-Mn系では Al_2O_3 /Mo-Mn/Ni上へのAg-Cu合金によるろう付けにおいて、50MPaの密着強度が得られている。前述したようにMo-Mn系メタライズを利用したろう付けでは Al_2O_3 セラミック中の副成分とMnとが反応した中間層を形成する。この中間層は30 μm 程度の厚さで、Mnの酸化で生成したMnOと92% Al_2O_3 に含まれる副成分 SiO_2 、CaOとMgOとが反応して生成したガラスとMnO $\cdot$ Al_2O_3 化合物からなる[20]。

この系において強い接合力を発現させるためには、基板/メタライズ界面におけるガラス成分の移動を抑えるマイグレーション制御が重要となる。マイグレーションは Al_2O_3 基板中の気孔および焼結助剤成分のガラス粒子とMo焼結層のポアの寸法、分布に影響を受ける[28]。

AlNセラミックは高い熱伝導率（ $70\sim 270\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）を持ち、ポスト Al_2O_3 パッケージ材料として実用が始まりつつある。しかしながら、メタライズプロセスにおいてこれまで使用されていた酸化物にくらべて表面の濡れ性が低い、メタライズ中の反応により基板が分解して容易に窒素ガスが発生する、酸・アルカリ耐性が低く基板表面があれなどの特徴的挙動のため、 Al_2O_3 で使用されているメタライズや接合技術がそのまま適用できない技術的課題を持っていた。しかし、最近では非酸化物であるAlNもテレフンケン法を用いて Al_2O_3 パッケージなみのメタライズ性、接合性、信頼性が得られている。図1.11のパッケージはW導体を使用した同時焼成基板である。ここでは密着強度と気密性を確保するためにテレフンケン法によりシール部のメタライズを行い、シールリングをろう付けしている。AlN

セラミックスは純度が高く、92～96% Al_2O_3 には含まれているガラス系の副成分を含有しないため、テレフンケン法によるMo-Mnメタライズでは十分な密着強度が得られない。図1.11のパッケージではMoに中間生成物であるMnO-SiO₂ ガラスを添加しメタライズを行う。さらに、このメタライズ上にコパール製リードフレームとMo製シールリングをAg-Cu合金によりろう付けしている。MnO-SiO₂ ガラスの発泡を防ぐためメタライズ雰囲気ガスの水分量制御が必要となる。このパッケージではシールリングにコパールを用いた場合ではろう付け熱処理後、き裂を基板に生じる。しかし、 AlN との線熱膨張係数の差がコパールより小さいMoをシールリングとして接合した場合にはき裂はなく、-65℃→150℃の熱衝撃試験1,000サイクル後も気密性を確保している[29]。

MoにMnO-SiO₂ (64:36wt%) ガラスを10～15wt%添加したメタライズでは、80MPaの密着強度が得られている。焼結雰囲気として水蒸気を添加したフォーミングガス($H_2 + N_2$)を使用している。水の添加はメタライズ部の焼結状態に影響を与え、密着強度を左右している。接合メカニズムはガラス結合であることが界面付近のX線回折から明らかとなり、中間層にMnO· Al_2O_3 化合物が存在した Al_2O_3 セラミックの場合と異なっている。メタライズ試料の信頼性は、-50℃(25分)→室温(5分)→150℃(25分)(1サイクル)の熱サイクル試験を1,000サイクル実施し、ろう付けに起因する接合強度低下は観察されなかった[30]。

活性金属法ではAg-Cu-Tiペーストを用いて42アロイのリードピンをろう付けした場合、密着強度は20MPa程度である。この値は多くの電子部品の実用限界付近のため、リードピンのろう付けに際して図1.12に示す接合面積を増加させる構造を用いたパッケージで63MPaの見掛けの密着強度を得て接合の信頼性を高めている。ろう接部の断面観察から、 AlN とろう材およびWバイアホールとろう材との濡れ性も良好なことが報告されている[31]。このため、本メタライズおよび接合の密着強度は本質的に低いと考えられる。このメタライズ法はディスペンサ法、印刷法が可能なペースト状ろう材を使用しているため、量産性に優れている。

一方、ろう材にAg-Cu-Ti箔を使用した例では142MPaの密着強度が得られており、メタライズプロセスに依存性のあることが分かる[32]。 AlN に活性金属としてTiを使用したろう付け試料の界面解析から、接合メカニズムが調べられている。この系ではTiの AlN 表面への凝集と反応、厚さ数 μm のTiN層生成、TiN表面の凹凸へのろう材浸透によるアンカー効果が提案されており、TiNとろう材との界面で密着強度が律速されている[33-35]。

AlN セラミックとAg-Cu-Tiろう材界面のTEM観察からは $AlN/TiN/(Ti, Cu, Al)$ の構造が、また900℃ろう付け熱処理後では $AlN/$

Ti界面に金属Alが確認されている[36, 37]。これらのことから、ろう合金中に含まれるTiとAlNとの化学反応が密着強度を支配していると考えられる。活性金属法により配線材料としてCu箔をAlNと接合した基板ではAg-Cu-Ti活性金属ペーストへのTi添加量に密着強度が影響を受ける。5wt%のTi添加量で20MPaの最大密着強度をしめしている。この接合界面からは(Ti_xAl_{1-x})Nを主成分とする反応層が検出されている[38]。しかし、CuとAlNの線熱膨張係数差が大きく、セラミック中に割れが発生している。線熱膨張の緩衝材としてWをAg-Cu-Tiペーストに添加しこれを回避している。W添加はろう材層の線熱膨張係数の低減とヤング率を向上させる[39]。Ag-Cu-Tiろう付けによるAlNとCu箔接合材の熱疲労試験結果から、Cu箔とろう材厚さの低減が熱疲労寿命向上に効果を与えている[34]。

薄膜メタライズの例として、Ti/Ni/Au多層薄膜を利用した図1.13に示す構造のAlNセラミックパッケージが報告されている[25]。Tiを接合層、Niをろう付けバリア層、Auを酸化防止層として用いている。Ti/Ni/Auを膜厚50nm/500nm/200nmとなるようスパッタし、さらにAuを4μmめっきした。この多層膜を配線、ピンパッド、シールリングの各パターンにフォトリソグラフィを使って加工した。ピンパッドは直径0.8mmおよび1.15mmの2種類用意した。この薄膜上にヘッド径0.6mmφ、ピン径0.3mmφ、全長3.0mmの入出力ピンと外径29.3mm、内径25.9mm、厚さ0.5mmのシールリングを830℃、5分間、真空中の条件でろう付けした。ろう材はAg-Cu合金(BAg-8)を使用した。入出力ピン数は600本である[25]。この後、コパール製シールキャップをシールリングにレーザー溶接した。ピンの密着強度は55MPa以上が得られている。図1.14にろう付けした入出力ピンの熱サイクル試験(-55℃、30分~150℃、30分:1サイクル)の結果をしめす。直径1.15mmのピンパッドでは破断荷重換算で44N/ピン以上の密着強度が得られ、1,000サイクル後も変化がなかった。密着強度は実用目標値34N/ピンをクリアする値であった。この破断モードは全数ピン切れであった。しかし、直径0.8mmのピンパッドでは密着強度が熱サイクルとともに低下し、破断モードも基板割れが一部認められた。これは後述するようにピンパッド寸法によりろう材とピンの接触角が変化し、ろう付け後の残留応力に影響をおよぼすためである。メタライズ部の密着強度は熱処理前の26MPaから熱処理後44MPa以上に増加した。

シールリング、ろう接部の気密性を調べるため熱サイクル試験およびブレッシャーツカ試験(2atm、121℃)をそれぞれ300サイクル、300時間行ない、その後Heリークテストを行なった。結果を表1.2にしめす。いずれも測定限界以下に相当する 5×10^{-11} atm・cc/s以下のリーク量であり、メタライズおよび

接合が有効であること分かる[25]。

ろう付け部の残留応力について図1. 15にしめすようなシミュレーションを行ない、ピンとパッドの位置関係、ろう材量、フィレット形状（接触角）から信頼性向上につながる最適条件を検討している[40]。ろう接熱処理温度に相当する830℃でアニールした試料の接合メカニズム解析からすでに述べたように界面にTiAl₃化合物層を生成する。これがろう接熱処理後のメタライズの高い信頼性を裏付けていると推察されている[41, 42]。

以上半導体パッケージの要素技術であるメタライズおよび接合に関して述べたが、いずれの方法においてもパッケージにおける配線パターン形成、金属部品との接合ではセラミック表面のメタライズが基本となっていることが分かる。

1.3:まとめ

第1章では本研究の背景および目的と内容について述べた。本研究はAlNセラミックスパッケージへの薄膜メタライズに関する接合メカニズムを解明するものである。1.2.2 より基板表面のメタライズは半導体セラミックパッケージの根幹の要素技術を成し、このメカニズムの解明はメタライズ・接合技術の基礎データとして重要なことが分かる。

参考文献

- [1] N. Iwase, K. Anzai, and K. Shinozaki, Solid State Technol., 29, 135-38 1986.
- [2] H. Asai et al., IEEE Trans. Comp., Hybrids Manufac. Technol., 13, 457-61 1990.
- [3] S. Komatsu, and N. Iwase, Nikkei Microdevices, 89[11] 1992 p. 81-86
- [4] T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Shinosawa, and N. Iwase, Proc. the Ceramic Society of Japan Annual Meeting, Tokyo 1991 p. 20.
- [5] C. W. Nelson, Proc. Int. Symp. Hybrid Microelectronics, Dallas Texas ISHM 1969 PP. 413-438.
- [6] D. M. Mattox, Thin Solid Films, 18 pp. 173-186 1973.
- [7] von Fr. Briegleb, and A. Geuther, Liebigs. Ann., 123, pp. 228-241 1862.
- [8] Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamisawa, T. Kamata and S. Noguchi, Proc. 1st IEEE CHMT Symp p15 1984.
- [9] Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamisawa, T. Kamata and S. Noguchi, IEEE Trans. Comp. Hybrids. Manufac. CHMT-8, pp. 247-252 1985.
- [10] Y. Kurokawa, H. Hamaguchi, Y. Shimada, K. Utsumi, and H. Takamisawa, NEC Res. & Develop., 85 pp. 15-22 1987.

- [1 1] Y.Sugiura and N.Iwase. TOSHIBA REVIEW 44, P629 1989.
- [1 2] Y.Kurokawa, H.Hamaguchi, Y. Shimada, K.Utsumi, Takamisawa, T.Kamata, and S.Noguchi. Technical report of ICICE., CPM86-59 1986
- [1 3] A.D.Westwood and M.R.Notis, "Advance in ceramics" 26, Am. Ceram, Soc., Westerville, Ohio 1989 171-87.
- [1 4] Y.Imanaka, Proc. Fall Meeting of The Ceramic Society of Jpn.114 1995.
- [1 5] T.Hara, M.Yokoshi, N.Iwase, and T.Yasumoto, Proc. Jpn. International Electric Manufacturing Technology Symposium, 191- 194 1995.
- [1 6] M. Sakurai, M. Yogoshi, T. Hara, N. Iwase, and T. Yasumoto, 電気学会電子回路研究会資料、ECT-94, pp.1-6 1994.
- [1 7] F. S. Ohuchi, R. H. French, and R. V. Kasowski, J. Appl. Phys. 62 pp.1186-2289 1987.
- [1 8] J. H. Selverian, F. S. Ohuchi, M. Bortz, and M. R. Notis, J. Mat. Sci., 26 pp.6300-6308 1991.
- [1 9] F. S. Ohuchi, and M. Kohyama, J. Am. Ceram. Soc., 74 pp.1163-1187 1991.
- [2 0] H.Takashio, yogyo-kyokai-shi, 79 p.330 1971. (J. Ceram. Soc. Jpn)
- [2 1] M. Kamiyama, and T. Yamamoto, J. Jpn. Powder and Powder Metallurgy, 38, p. 879 1991.
- [2 2] R. E. LOEHMAN and A. P. TOMSIA, Am. Ceram. Soc. Bull., 67 p.375 1988.
- [2 3] R.K.Brow and R.E.Loehman, Advances in Ceramics, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1989)189.
- [2 4] J.A.Pask, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 p.1187 1987.
- [2 5] N.Iwase, T.Yasumoto, K.Iyogi, Y.Yokono, K.Itoh, and T.Takahashi, Proc. International Electronics Packaging Conference, 1990 p.191.
- [2 6] R.L.Keusseyan, IEEE. Trans. Comp. Hybrids. Manufac. Technol., 13 p.219 1990.
- [2 7] Y.Uchida, Nikkei-New Materials, 2-17 p.51 1992.
- [2 8] M.E.Twentyman, J. Mater. Sci., 10 765 1975.
- [2 9] E.Y.Luh, J.H.Enloe, L.E.Dolhert, J.W.Lau, A.L.Kovacs, and M.R.Ehlert, IEEE. Trans. Comp. Hybrids. Manufac. Technol., 14 538 1991.
- [3 0] M. Takahashi, I. Yamada, K. Kanai, and K. Kurihira, J. ICICE, C-II J72-C-II, p.1 1989.
- [3 1] K. Iyogi, M. Nakahashi, N. Iwase, and H. Takeda, Proc. ICICE Fall

Meeting 1988.

- [32] N.C. Anderson, S. Weinshanker, Intl. J. Hybrid Microelectron., 14 121 1991.
- [33] M. Nakahashi, M. Shirokane, and H. Takeda, Hyomen, 24, pp. 595-604 1986.
- [34] M. Nakahashi, M. Shirokane, T. Yanazawa, K. Iyogi, N. Iwase, and H. Takeda, Proc. 2nd-Micro-Electronics symposium 141 1987.
- [35] M. Nakahashi, M. Shirokane, and H. Takeda, J. Jpn Inst. Metals, 53 1153 1989.
- [36] A. H. Carim, J. Mater. Res., 4 1456 1989.
- [37] A. H. Carim, J. Mater. Res., 5 1520 1990.
- [38] Y. Takeshima, Y. Yoneta, and Y. Sakabe, Proc. 3rd-Fall meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 2-1D02 1990.
- [39] Y. Takeshima, M. Saito, Y. Yoneta, and Y. Sakabe, Proc. 30th symposium of Basic Science of Ceramic, Jan., 2B-29 1991.
- [40] T. Yasumoto, K. Yamakawa, K. Iyogi, K. Koiwa, and N. Iwase, yosetsu-gakkai-shi, 61 pp. 326-331 1992.
- [41] K. Yamakawa, K. Koiwa, K. Iyogi, T. Yasumoto, M. Endo, and N. Iwase, Report of ICICE, CPM 91-78 PP. 23-28 1991.
- [42] H. Asai, M. Endo, K. Yano, and T. Takahashi, 電気学会電子回路研究会資料、ECT-94-56, pp. 49-57 1994.

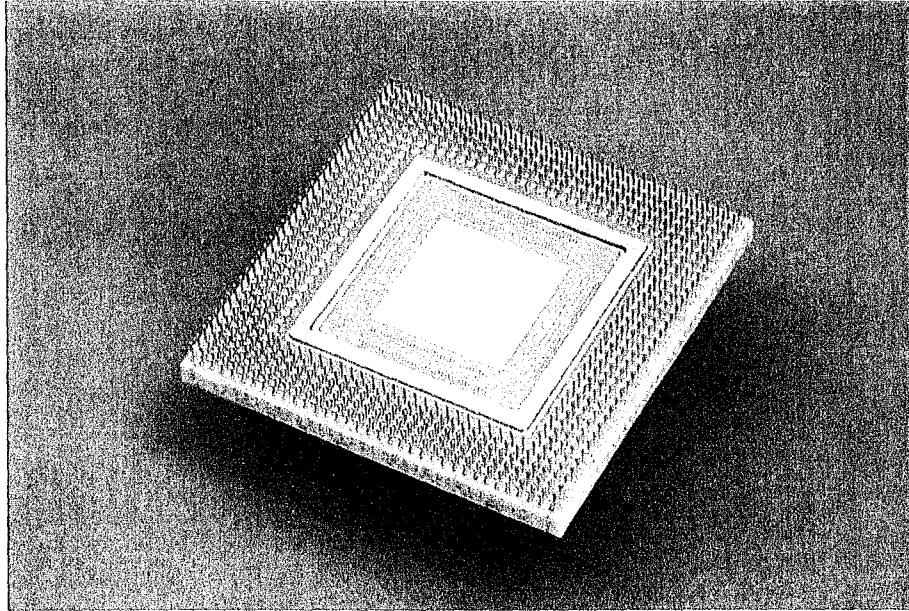


Figure 1.1 Thin film metallized AlN ceramics package.

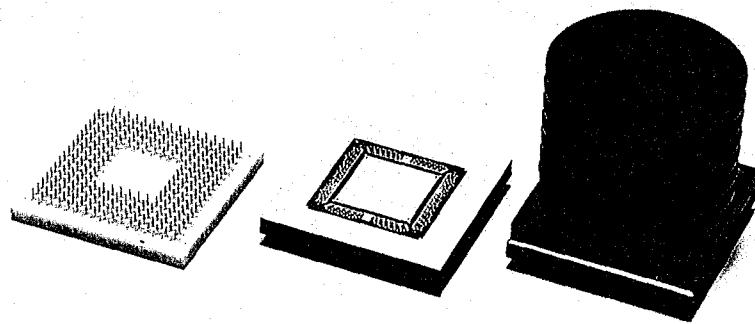


Figure 1.2 Thin film metallized AlN ceramics package.

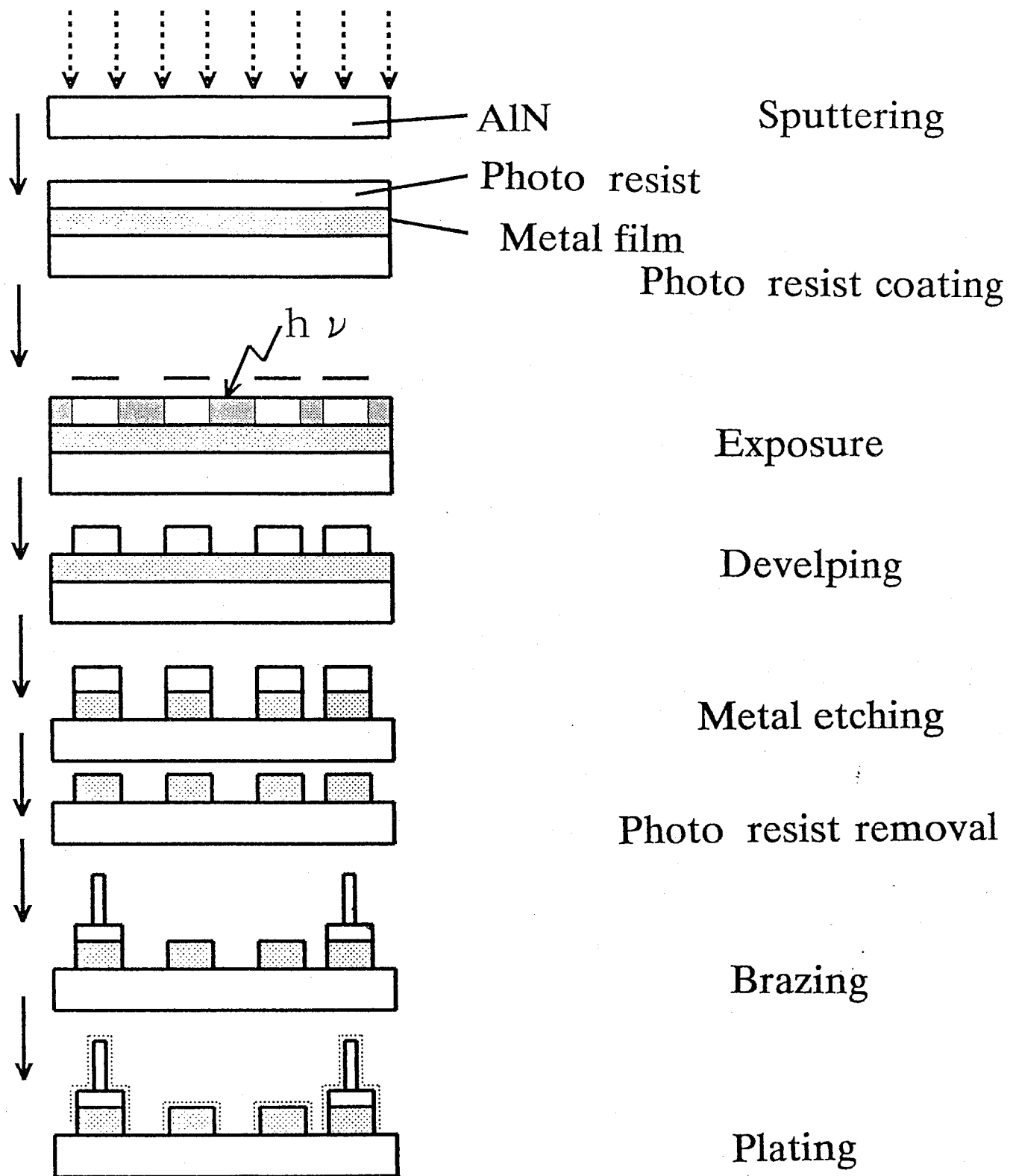


Figure 1.3 Thin film metallizing process

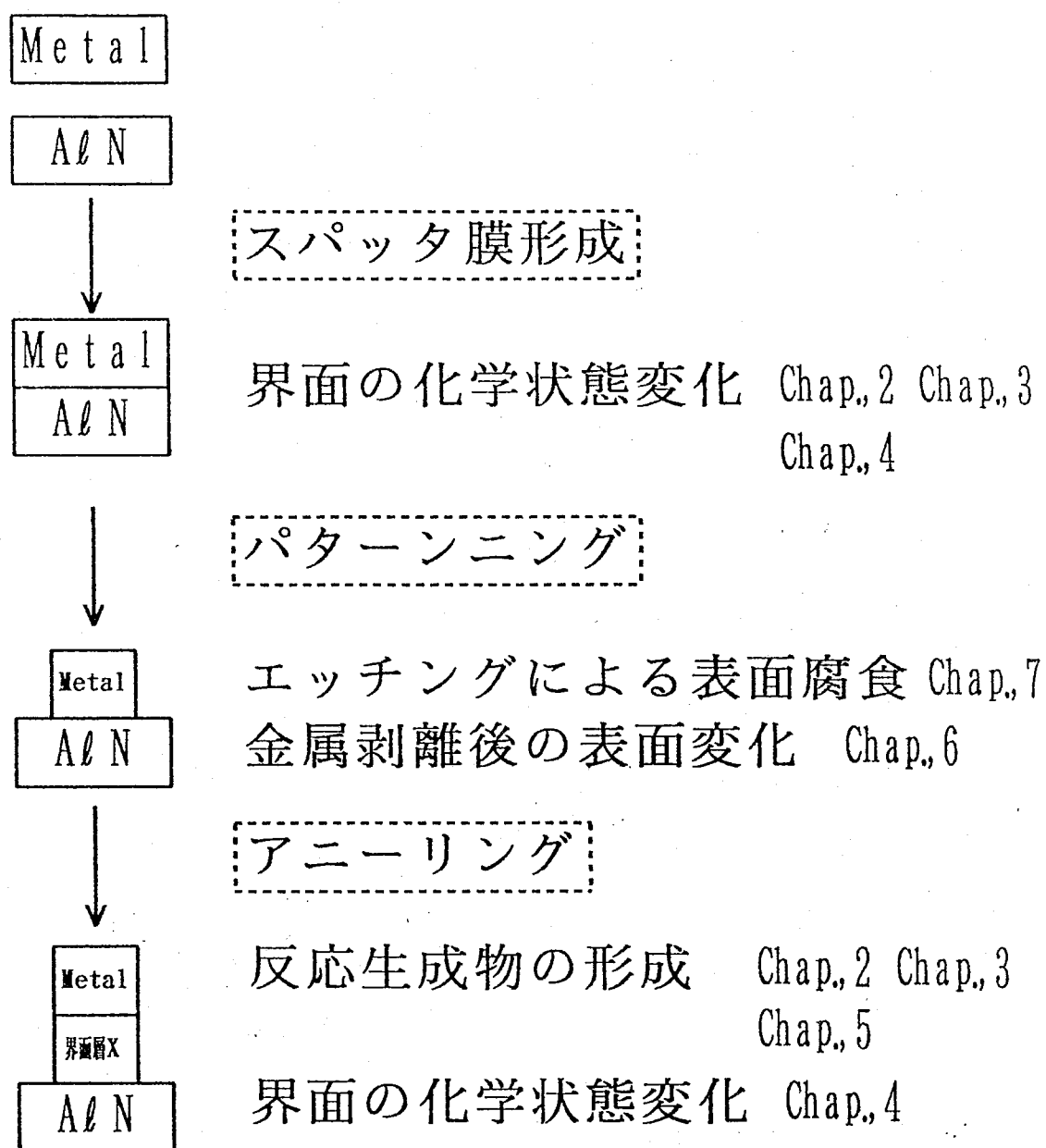
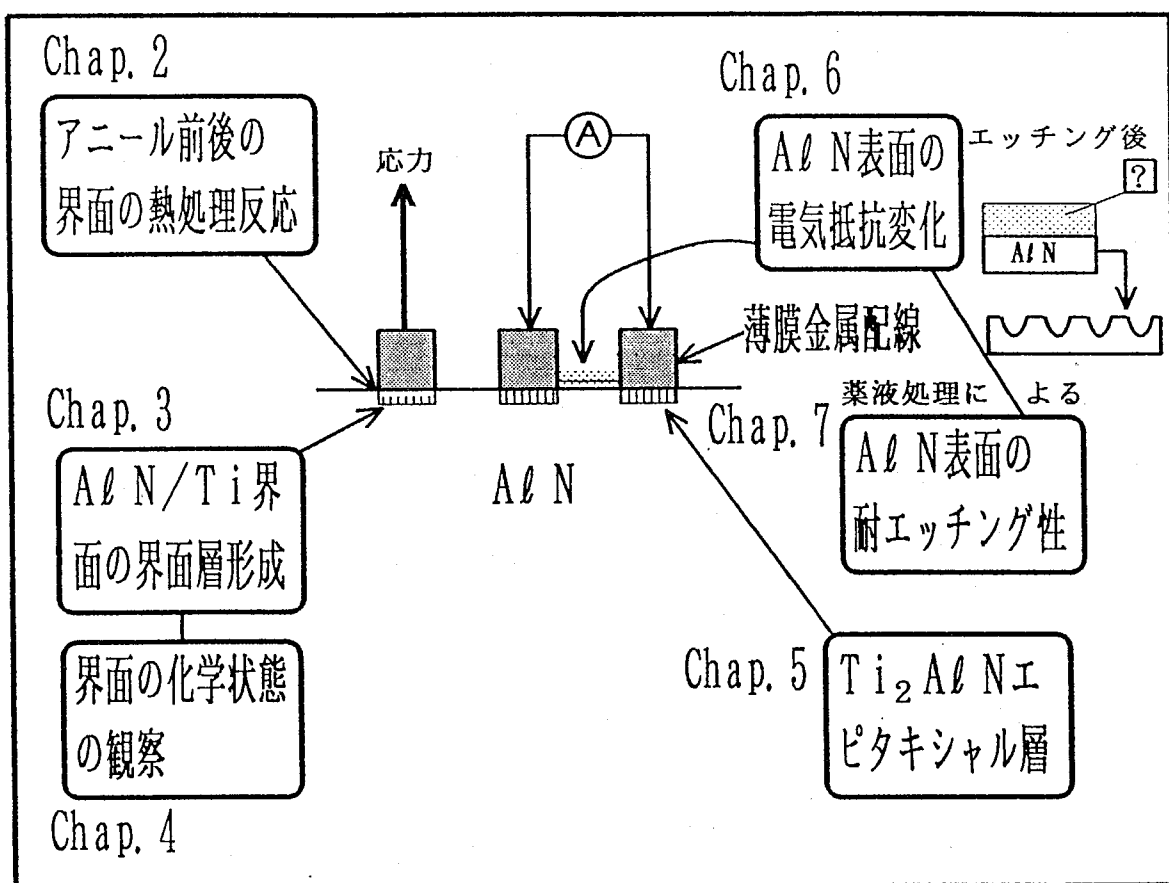


Figure 1.4 Metallizing process of this work.

Chap. 1

緒言



結言

Chap. 8

Figure 1.5 Concept of this work.

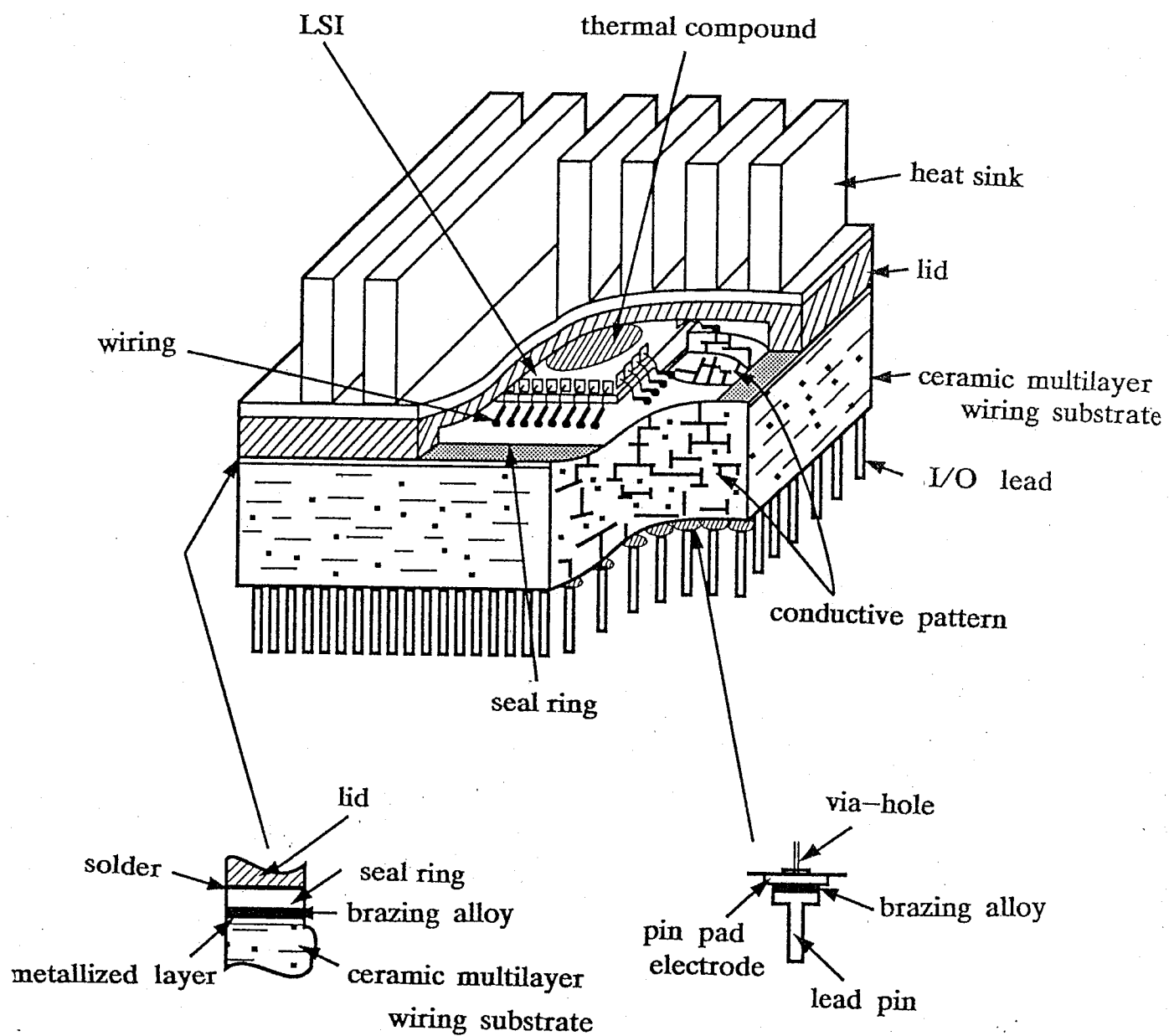


Figure 1.6 Structure of thin film metallized AlN ceramics package.

— pin grid array (PGA) —

Table 1.1 Metallizing technology

Metallizing	Telefunken method	Co-firing method	Active metal method	Thin film method
Metallizing materials	Mo-Mn, Mo-SiO ₂	W, Mo	Ag-Cu-Ti	Ti/Ni/Au Cr/NiCr/Au
Metallizing temperature (°C)	1200~1550	1500~1900	750~900	25~200
Adhesion strength after brazing (MPa)	50	45	20	55
Joining mechanism	Interlayer formation	Penetration of glass contents Anchor effect	Reaction layer formation Anchor effect	Reaction layer formation
Thickness of joining area	30 μm	—	1-10 μm	5~15 nm
Wiring rule (μm)	100	50	100	5

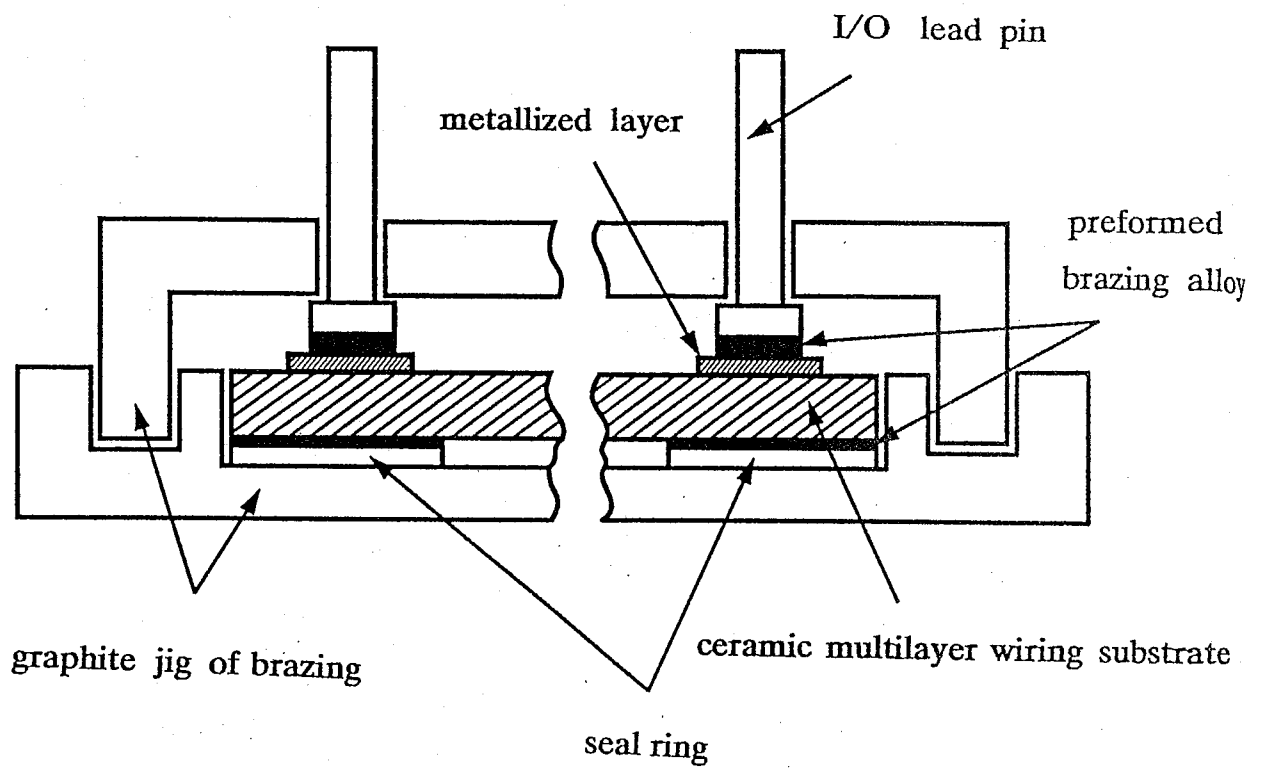


Figure 1.7 Schematic cross section of I/O lead pin joining.

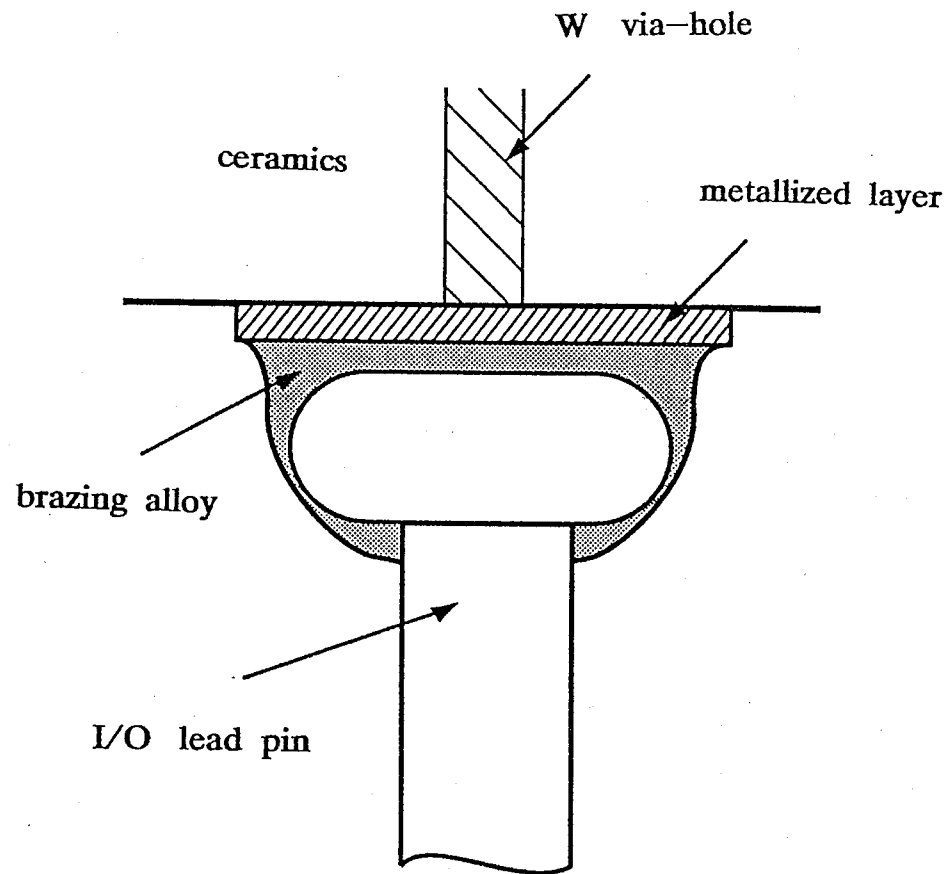


Figure 1.8 Schematic cross section of I/O lead pin brazing.

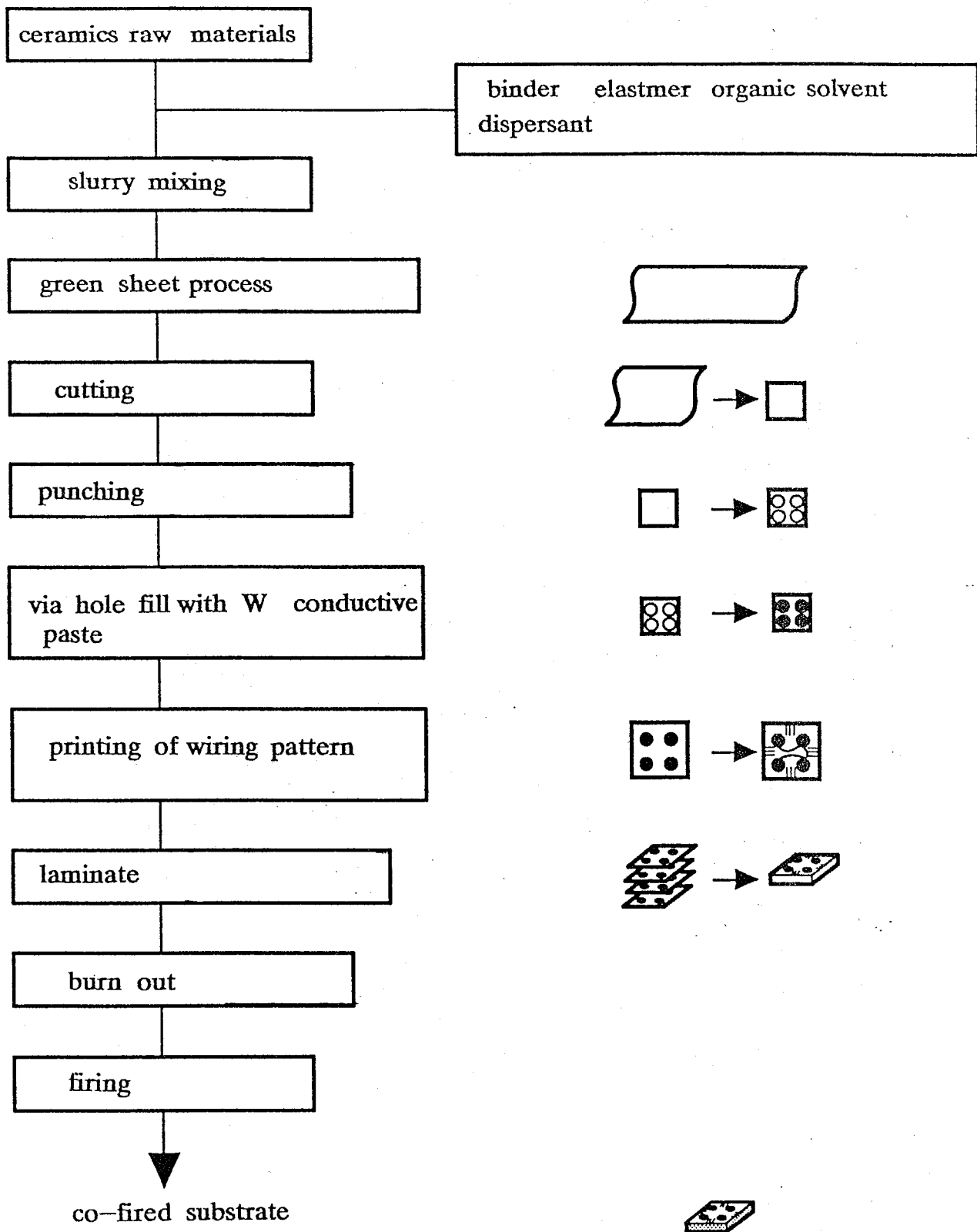


Figure 1.9 Co-fired metallizing process.

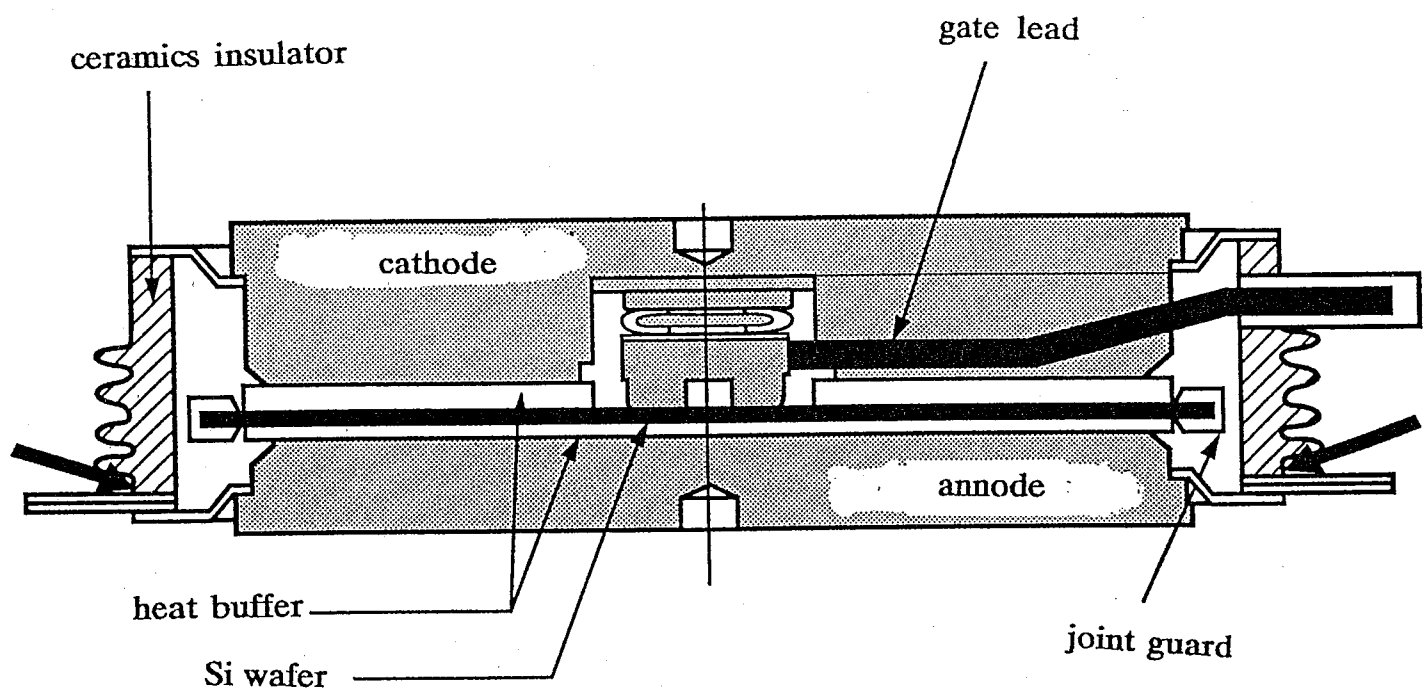
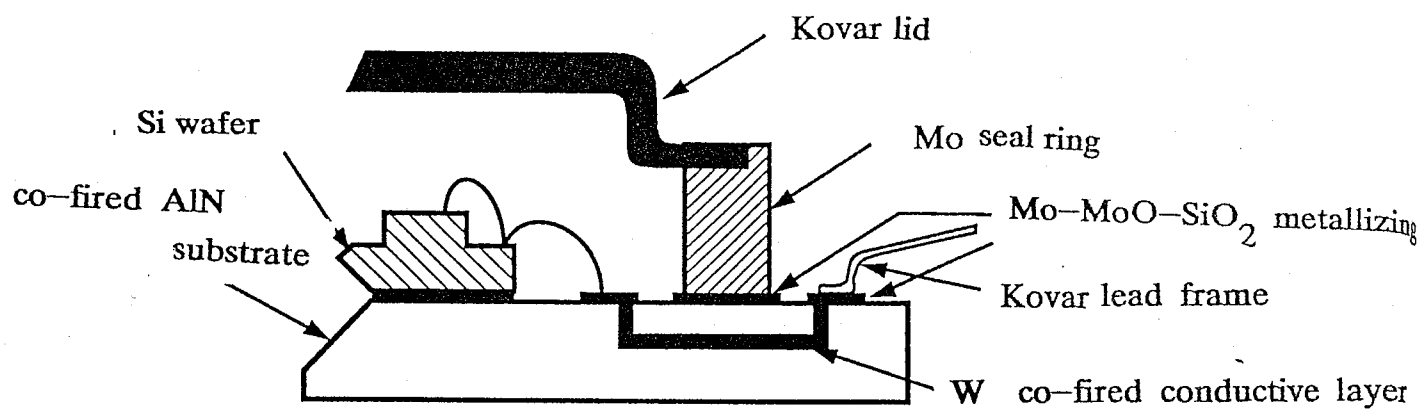
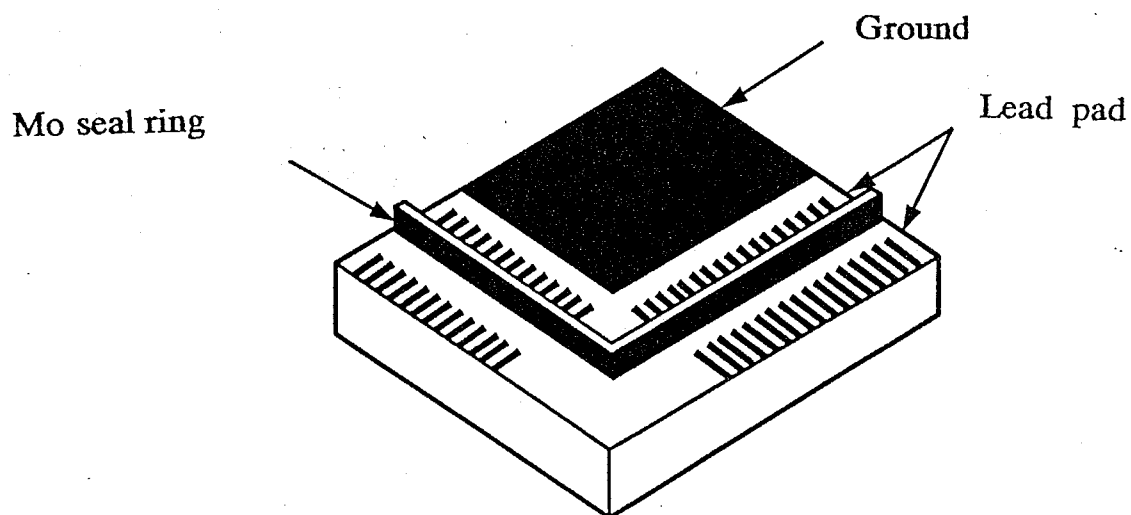


Figure 1.10 Power semiconductor package.



(1) Schematic cross section



(2) Cross section corner detail

Figure 1.11 Mo-Mn metallizing in ceramics package.

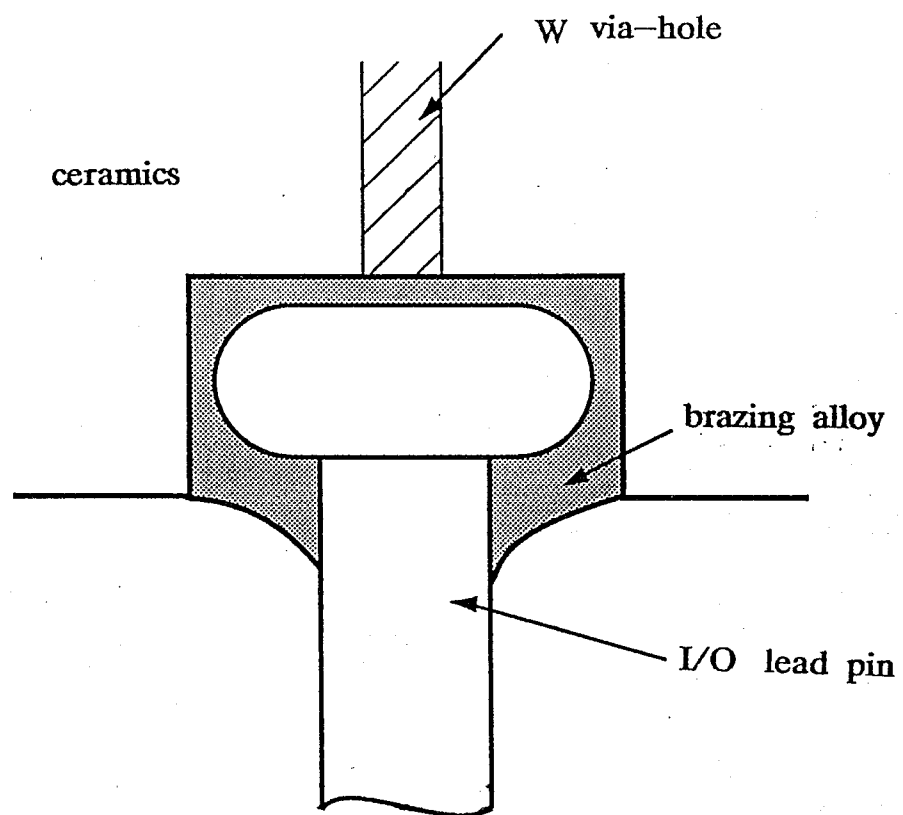


Figure 1.12 Schematic cross section of I/O lead pin brazing.

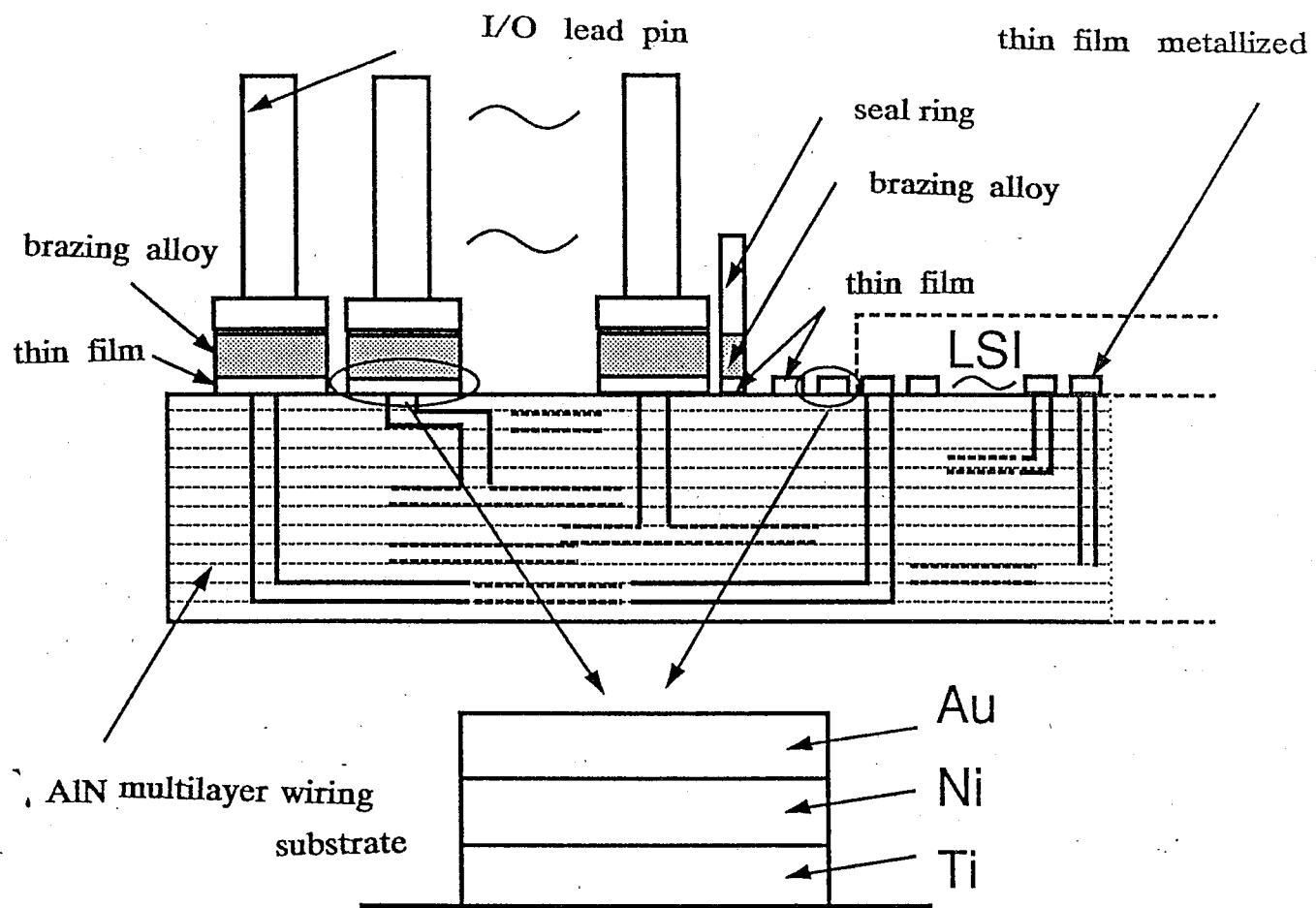


Figure 1.13 Schematic cross section of AlN ceramics package.

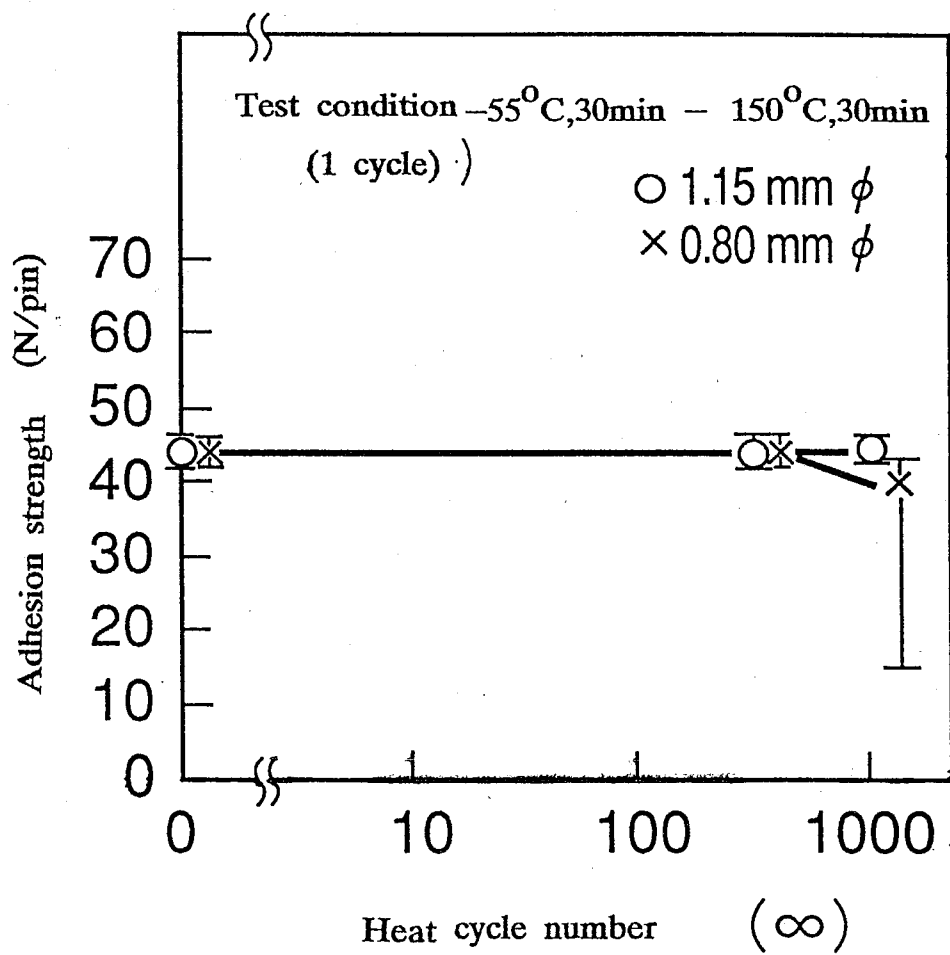
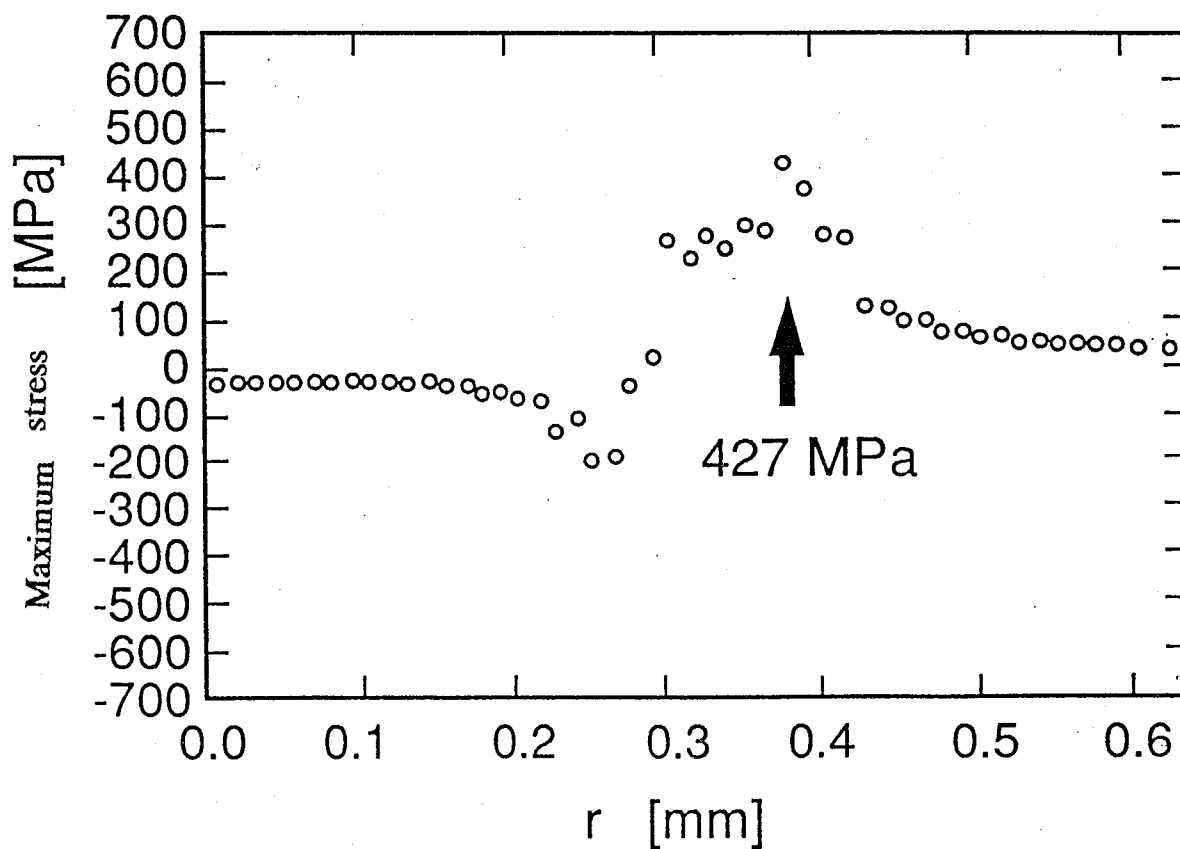
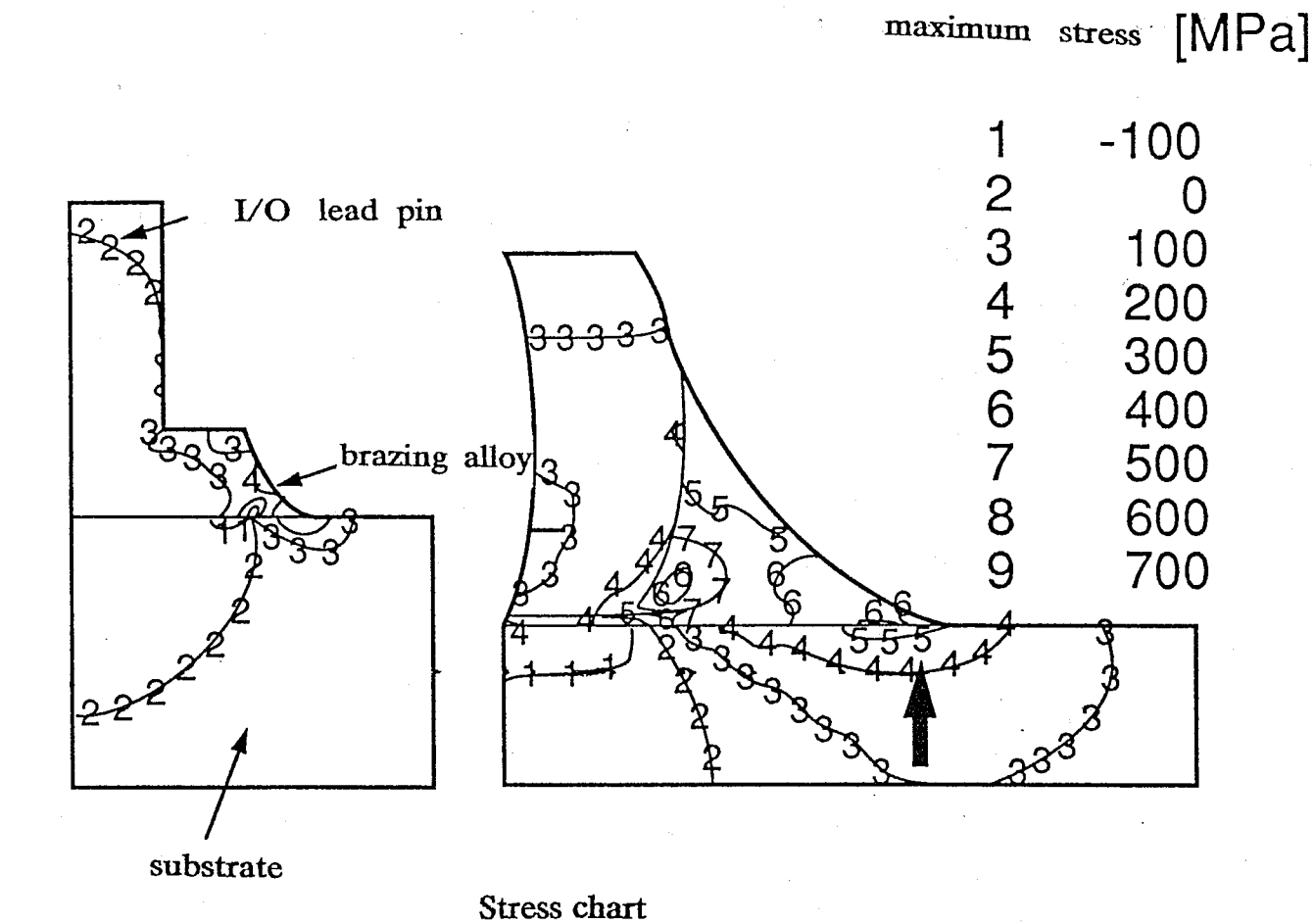


Figure 1.14 Heat cycle reliability test.

Table 1.2 Results of reliability test

	He leakage atm · cc/s			
Hour or number	0	24	100	300
Heat cycle -55°C, 30 min room temperature, 5 min 150°C, 30 min	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}
Pressure and cooker 2 atm 121°C	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}	below 5×10^{-11}



Stress distribution of AlN surface

Figure 1.15 Simulation result of residue stress.

第2章：AlN基板と金属薄膜との界面における熱処理反応

2.1: はじめに

AlN基板上の金属薄膜配線は半導体パッケージとして実用強度を持つが、1.2に述べたようにAlNと金属薄膜との界面の反応に関する報告は少ない。第2章ではAlNと金属薄膜との密着強度を支配する要因としてこれらの相互反応の有無に着目した。すなわちAlNと金属薄膜との反応生成物、反応メカニズム、反応が進行する条件に注目して検討を行った。

2.2: 実験方法

2.2.1: 試料の作成方法

第2章における実験方法を図2.1に示す。金属薄膜は図2.2に示すRFマグネトロンスパッタリングによりAlN基板表面に形成した。接合メカニズムを調べる試料では、金属薄膜としてTi、Zr、Cr、Ta、Niを電気陰性度の観点から選択し、スパッタ膜厚は130nmとした。スパッタに先立ち基板表面のArスパッタクリーニングをArガス分圧1.0Pa、RF(13.56MHz)パワー300W、スパッタ時間180s、基板温度200℃の条件で行った。スパッタはチャンバー内の真空到達圧力 2×10^{-4} Pa、スパッタArガス分圧0.6Pa、RFパワー500W、基板温度200℃の条件で行った。使用したAlN基板の熱伝導率は $270 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。このAlN基板はX線的にAlN単相であり、 Y_2O_3 などの焼結助剤とAlNとの反応による化合物を含まない。図2.3に示すようにAlN基板に含まれる不純物と濃度はO(300ppm)、C(700ppm)、Y(190ppm)、Si(100ppm)、Ca(17ppm)、Fe(17ppm)であった。スパッタターゲットに使用した金属の純度は99.99wt.%であった。基板表面はアルミナ砥粒を使用して平均表面粗さ(Ra)が30nm以下となるまでラッピング、ポリッシングによる研磨を受けた。

密着強度を測定する試料ははんだ接合およびろう付けを行うためにNi/Au層を前述した金属薄膜上に連続してスパッタ形成した。これらの多層膜の種類・構成と膜厚はTi/Ni/Au、Zr/Ni/Au、Cr/Ni/Au、Ta/Ni/Auが順に50/500/200nm、Ni/Auが550/200nmであった。これらの試料の熱処理はスパッタ後830℃、300s、昇温・降温速度1℃/sの条件で行った。さらにAlN/Ti試料については700℃、950℃の熱処理を同じ条件で行った。

図2.4に熱処理を行った炉の構造を示す。排気系はオイルによる汚染を防ぐためにターボ分子ポンプを使用した。熱処理は 1×10^{-5} PaのArガス雰囲気中で行い、あ

らかじめ 1×10^{-4} Paまで排気を行ったのちArガスを導入した。

2.2.2: 試料の評価方法

AlNと金属薄膜の反応層の解析はX線回折装置 ($\theta-2\theta$ 法) によって行った。特性X線はCuK α 線を使用し、電圧50kV、電流200mAで発生させた。発散スリットは 1° の発散角、受光スリットは0.2mm幅を使用し、 2θ は $20\sim70^\circ$ の範囲を $0.04^\circ/\text{s}$ のステップ速度でスキャンした。

薄膜の密着強度は薄膜上に接合した治具を垂直に引っ張り破断荷重を測定した。接合部ははんだろう材を用いた図2.5 にしめす2種類の接合方法により形成した。はんだ接合は直径1mmの銅線をAu電極上にSn60%–Pb40%はんだを使用して行った。基板側の接合部は2mm角の薄膜パターンをウェットエッチングにより形成し、さらに薄膜パターン上に膜厚4 μm の電解Auめつきを行った。接合条件はN₂雰囲気中にて250°C、5sはんだこてにより加熱した。N₂雰囲気はグローブボックス中を窒素ガスにて置換し調整した。本実験で使用したAlNは高い熱伝導率を持ち放熱による温度低下が大きいいため、接合にあたり基板をあらかじめ150°Cに加熱したホットプレート上に乗せ予備加熱し、このままはんだづけを行った。

ろう接合は42アロイのリードピンをAg–Cuろう材にてAu電極上にろう接した。リードピンはヘッド直径0.6mm、ピン直径0.3mmを使用した。ろう材はAg72%–Cu28%を使用し、単位面積あたり260 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ のろう材量をピンヘッドにプリフォームした。基板側の接合部は直径1.15mmのピンパッドパターンをウェットエッチングにより形成した。ろう接条件は830°C、5分間、 1×10^{-3} Paとした。リードピンとピンパッドとの位置合わせはグラファイト製治具により行った。

密着強度は銅線もしくはリードピンをこれに垂直に引っ張り速度10mm/minの条件で破断荷重を測定し、これと接合部断面積とから求めた。測定試料数は各条件10個とした。

2.3: 結果と考察

2.3.1: アニール処理前後の金属薄膜とAlN基板との密着強度

表2.1 および図2.6 に各金属薄膜とAlNとの密着強度をしめす。すべてのアズスパッタ膜試料は26MPaの密着強度をしめした。これらの試料は金属薄膜とAlNとの界面から破断しており、この値が両者の密着強さと考える。アニール処理した試料の密着強度はTi、Zr、Cr、Taの金属薄膜にて44MPaが得られている。この破断モードは銅線破壊となっており、実際にはこれ以上の密着強度を持っている。ところが、Ni薄膜とAlNとの密着強度は0.44MPaをしめした。破断モードは金

属薄膜とAlNとの界面であった。この値はアズスパッタ膜の密着強度値を2けた下回る低い値である。

2.3.2: ろう接合処理前後の金属薄膜とAlN基板との密着強度

金属薄膜上へろう接合した試料の密着強度はTi、Zr、Cr、Taの金属薄膜にて52MPaが得られている。破断モードはリードピン破壊をしめし、実際にはこれ以上の密着強度を持っている。Ni薄膜とAlNとの密着強度はアズスパッタ膜より低下するが、22MPaをしめし、金属薄膜とAlNとの界面で破断した。ろう接合試料ではアニール試料にくらべて密着強度の低下は少ない。

アニールおよびろう接合処理はTi、Zr、Cr、Taの各金属薄膜とAlNとの密着強度を向上させている。アニール処理にともなう密着強度の向上は金属薄膜とAlNとの相互反応によるこれら界面の接合状態の変化を意味している。Niメタルでは、アニールとろう接合では界面の強度に2桁の差が生じた。ろう接合では界面にAg-Cu合金の融液が存在するため、この影響と思われる。

Ag-Cu-Ti合金を使用した活性金属ろう接合ではAlNとの界面にTiを主体とした活性金属の偏析層により高い密着強度が得られている[1]。しかし、バルク材料の接合ではAlNとTi界面には密着が生じないことが報告されている[2]。この2つは次の点において異なる。①活性金属ろう接合では接合温度においてAg-Cuが溶融し、Tiを含んだ融液がAlN表面を覆い、雰囲気から遮断している、②Ag-Cu融液中のTi元素は選択的にAlNと反応し偏析層を形成するが、バルク材料の突き合わせ接合では点接触であり、AlNとTiとの界面のほとんどが雰囲気（真空残留ガスも含む）をかいしている。

金属薄膜は直接AlN上にスパッタにより低温で形成されており、活性金属ろう接合における偏析層を熱処理前に人工的に形成したものに相当する。

2.3.3: AlN/Ti 薄膜試料のXRD相分析

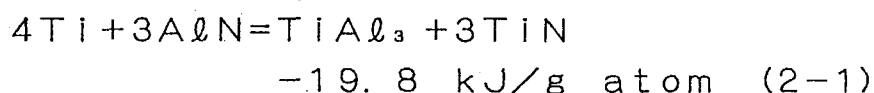
図2.7 にアズスパッタTi膜のX線解析図形をしめす。アズスパッタTi膜では(002)、(010)のTiピークと下地のAlN各ピークが観察された。Ti膜とAlN基板との反応生成物のピークは観察されなかった。アルミナイドや窒化物などが生成しているのであれば、生成層はアモルファスもしくは検出限界以下の膜厚といえる。図2.8、図2.9 および図2.10に700℃、830℃および950℃の温度でそれぞれ5分間熱処理を行ったAlN/Ti試料のX線解析図形をしめす。下地AlNを除くと700℃以上の温度ではTiとTiAl₃が検出された。

TiとAlの化合物には窒化物や酸化物、Ti_xAl_y、TiN_x、TiO_x、Ti_xAl_yN_zなど多数が存在するが、各温度におけるピーク位置から総合的に判断す

るとTiAl₃と考えられる。TiAl₃はDO₂₂型の結晶構造を持ち、正方晶、a軸3.849、c軸8.610をしめす化合物である[3]。TiAl₃は金属間化合物の一種であり、200MPaの高い引っ張り破断強度を持つと報告されている[4]。TiAl₃をふくむTi-Al系アルミナイド化合物は比重に対して強度が高く航空機用エンジン材料として研究されている[5]。TiAl₃アルミナイド化合物が形成されるとAlNとTiとの間に44MPaを越える高い密着強度を発生させている。アルミナイドの形成はAlNとTiとの間の接合における高い密着強度を持つひとつの構成要因である。950℃アニール試料のTiAl₃ピーク値は相互反応により増加し、Ti₂Nピークも出現する。図2.9と図2.11はAlN/Ti試料を830℃、5分間および830℃、60分間Ar雰囲気中にてアニールした後のX線回折図形である。60分間の熱処理によってTiNピークがこれまでのピーク中に現れ、AlNとTiとの界面の相互反応がさらに進行している。この試料の表面色はTiの銀からTiNをしめす金に変化しており、TiNがTi膜の表面側に形成されていることをしめす。この事実はさらにTiAl₃がTi膜のAlN側に形成されることをしめしている。表2.2にこれらX線解析結果のまとめをしめす。

2.3.4: AlN/Ti 薄膜試料の接合とTiAl₃生成反応モデル

Ti膜とAlNとの反応は2-1式にしたがいTiAl₃を生成する。この反応はTi膜中の窒素含有量が50at. %、Ti中の窒素固溶限界に達するまで進行する。



2-1式の反応は以下のような素過程から構成されと考えられる。

①TiによりAlNが還元を受けAlとNに分解する過程

AlNがAlとNに分解するためにはTiによる還元が必要である。TiNとAlNの生成熱はそれぞれ-168 kJ/g atom、-159 kJ/g atom であるので熱力学的に分解可能である。

②AlとNがTi膜中に拡散する過程

NのTi膜への拡散係数は $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、AlのTi膜への拡散係数は $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲である[6]。これはTi膜中のNの拡散がAlにくらべて非常に速く、たとえばNはTi膜の界面付近から膜中を通り表面へ移動しても、Alはまだ界面付近に高濃度で存在するAlとNの分離モデルが成立する。Ti膜中のNの拡散は格子定数データからも推定でき、アニール温度830℃で処理後の

Ti膜の格子定数はアズスパッタ膜の値にくらべa軸が0.78%、c軸が1.80%増加している。これはAlNの還元によって生成した窒素が α -Ti膜中に固溶していることをしめす。現象的には窒素はTiメタル中へ固溶するためにAlN上のTi薄膜を窒素ガスの膨脹に起因するふくれや剥離発生から防いでいる。

③界面にTiAl₃が生成する過程

TiAl₃は金属Alと金属Tiとの界面に生成し、金属AlがTiAl₃層を通りTi表面で反応することが報告されている[3]。AlN/Ti界面においても還元により発生したAlとTi膜との反応から生成されるものと考えられる。

図2.12はX線回折結果から得られたAlN/Ti界面の反応モデルである。

TiAl₃が生成するためにはAlN/Ti界面の反応は次の3段階から構成されると推定した。1. AlNがTiにより還元を受ける、2. この段階は以上の結果に基づき推定によるが、還元により生成したAlとNはTi膜へ拡散し、AlはAlN/Ti界面付近に、NはTi膜中へ移動する、3. 界面にTiAl₃・アルミナイドが生成する。

活性金属ペーストによる厚膜接合ではAlNとAg-Cu-Ti合金界面にTiNが生成しており、TiAl₃は生成していない[2]。熱処理に際して金属薄膜ではAlN表面上を固相Ti膜が覆っているが、Ag-Cu-Ti合金では液相膜であるTiが分散したAg-Cu溶融金属がAlN表面上を覆っておりこれらの差が薄膜と異なった界面構造をもたらしていると考えられる。

2.3.5: AlN/Zr、Cr、Ta、Niスパッタ薄膜のXRD相分析

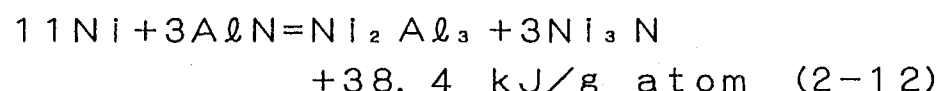
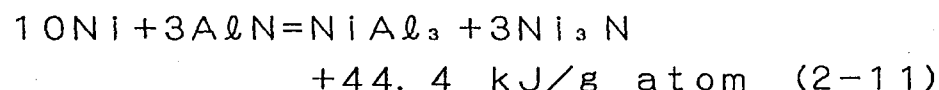
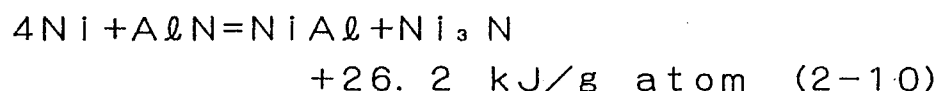
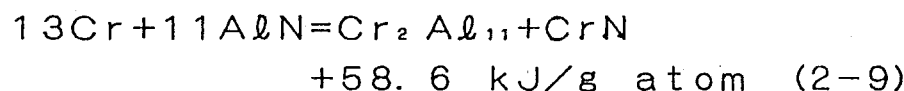
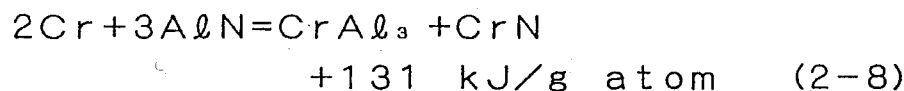
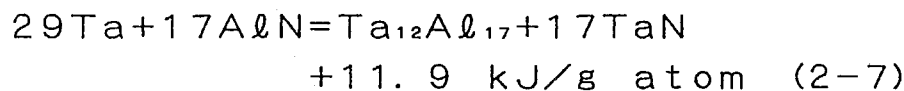
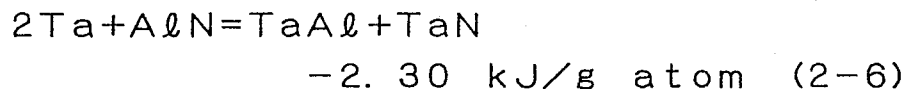
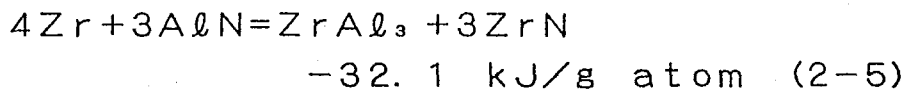
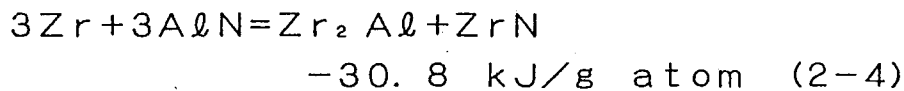
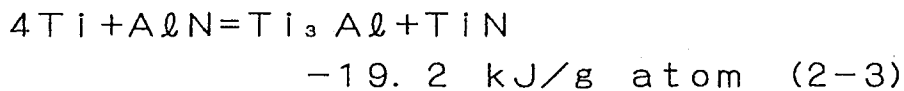
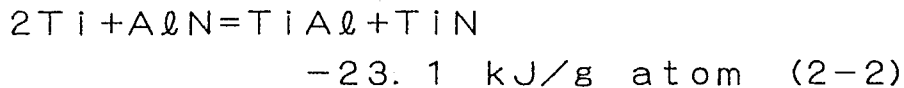
図2.13、図2.14、図2.15および図2.16にそれぞれZr、Cr、Ta、Niのスパッタおよびアニール後の膜のX線回折図形をしめす。アズスパッタ膜のX線回折図形はいずれも各メタルとAlNの回折ピークから構成されている。アニール後のZr薄膜試料にはこれらに加えてZr₂Al・アルミナイドピークが現れている。Zr₂AlはMgZn₂型の結晶構造を持ち、六方晶、a軸5.282、c軸8.748をしめす化合物である[7]。

図2.6の結果と合わせて考えるとこの化合物はAlN/Zr界面における密着強度を向上させている。830℃アニール試料はX線回折の分析では窒化物ピークはアニール時間が短いためか認められなかった。この結果はAlNと金属薄膜間の相互反応が界面付近に限定されることをしめしている。

他の金属薄膜Cr、Ta、Niはすべて金属とAlNのピークから構成されアニール後にこのようなアルミナイド化合物をしめさなかった。

2. 3. 6 : 各金属薄膜によるアルミナイドの生成熱の算出

これらの膜は図2. 17にしめす3つのグループに分類される。第一のグループは、活性金属として代表的なTiとZrは高い密着強度を持ち、アルミナイド層を形成する。第2のグループであるCrとTaは高い密着強度を持つが、反応層はない。第3のグループであるNiは低い密着強度をしめし反応層はない。これらの結果からアルミナイド層はAlNと金属薄膜との密着強度を高める1つの条件である。アルミナイド形成にたいする金属薄膜の接合条件を把握することはAlNへの高信頼性接合を実現するために重要である。AlNセラミックスと金属薄膜との反応におけるアルミナイド形成は以下にしめす反応式によって考察を行った[6, 8]。



CrとNi金属のアルミナイド標準生成熱は正をしめし、アルミナイド形成に対して低い反応性を持っている。Ti、ZrおよびTaは熱力学的にAlNと金属薄膜間の

相互反応によりアルミナイドを形成可能である。AlNのAlとNへの分解は図2.12に示したアルミナイドを形成する条件の1つである。この分解にはAlNと金属との酸化・還元反応がありTiを使用した場合にはLewisの酸・塩基説においてAlNはアクセプターとして、Tiはドナーとして作用する。これらの関係をさらに明確にするために以下のような整理を行った。

2.3.7: 薄膜金属の電気陰性度とアルミナイドの生成熱によるアルミナイド形成条件

アルミナイドを生成する素過程であるAlNの還元には電子の交換がともない、物質間の電子の交換能力からアルミナイドを形成する条件が推察可能である。物質間の電子の交換に関連深いイオン化ポテンシャル I_v および電子親和力 E_v と電気陰性度 χ_v の関係は式2-13

$$\chi_v = (I_v + E_v) / 2 \quad (2-13)$$

にて表される[9]。これは、AlNと金属薄膜間の電子の交換能力、すなわちAlNを分解し金属Alを生成し、アルミナイドにいたる一連の反応可能性を金属の電気陰性度に注目して表現することができる。R. Pretorius らはシリサイドの生成反応をSiと各種金属に注目しシリサイドの標準生成熱と各種金属の電気陰性度の関係からシリサイド形成条件を求めている[10]。また、アルミナイドについて効果的標準生成熱 (Effective heat of formation) を定義し、Ti-Al化合物のうちTiAl₃が他の化合物よりも容易に生成しやすいことを説明している[8]。

図2.18はアルミナイドの標準生成熱と電気陰性度の関係をしめす。実線は最小二乗法によって求めた回帰直線である。金属の電気陰性度によりAlNに対する酸化・還元反応能力を表わすことができる。金属の電気陰性度が1.34 eVをしめす場合にアルミナイドの標準生成熱が0となる。1.34 eV以下の電気陰性度をしめす金属、たとえばZr (1.22 eV)、Nb (1.23 eV)、Mg (1.23 eV)、Hf (1.23 eV)、Mo (1.30 eV)、Ta (1.33 eV) はAlNとの間にアルミナドを形成可能である。Ta金属薄膜はアルミナイドの標準生成熱が負であるためアルミナイドを生成可能なことが分かる。しかしながら、X線回折図形からAlN/Ta試料にはアルミナイド生成が確認されず、AlN/Ta界面の金属Al生成量が少ない、金属Alが生成してもアルミナイドとして成長しない、アルミナイドが生成してもアモルファス状態であるなどの理由によると考えられる。界面付近の金属Al生成に関しては第4章で述べる。

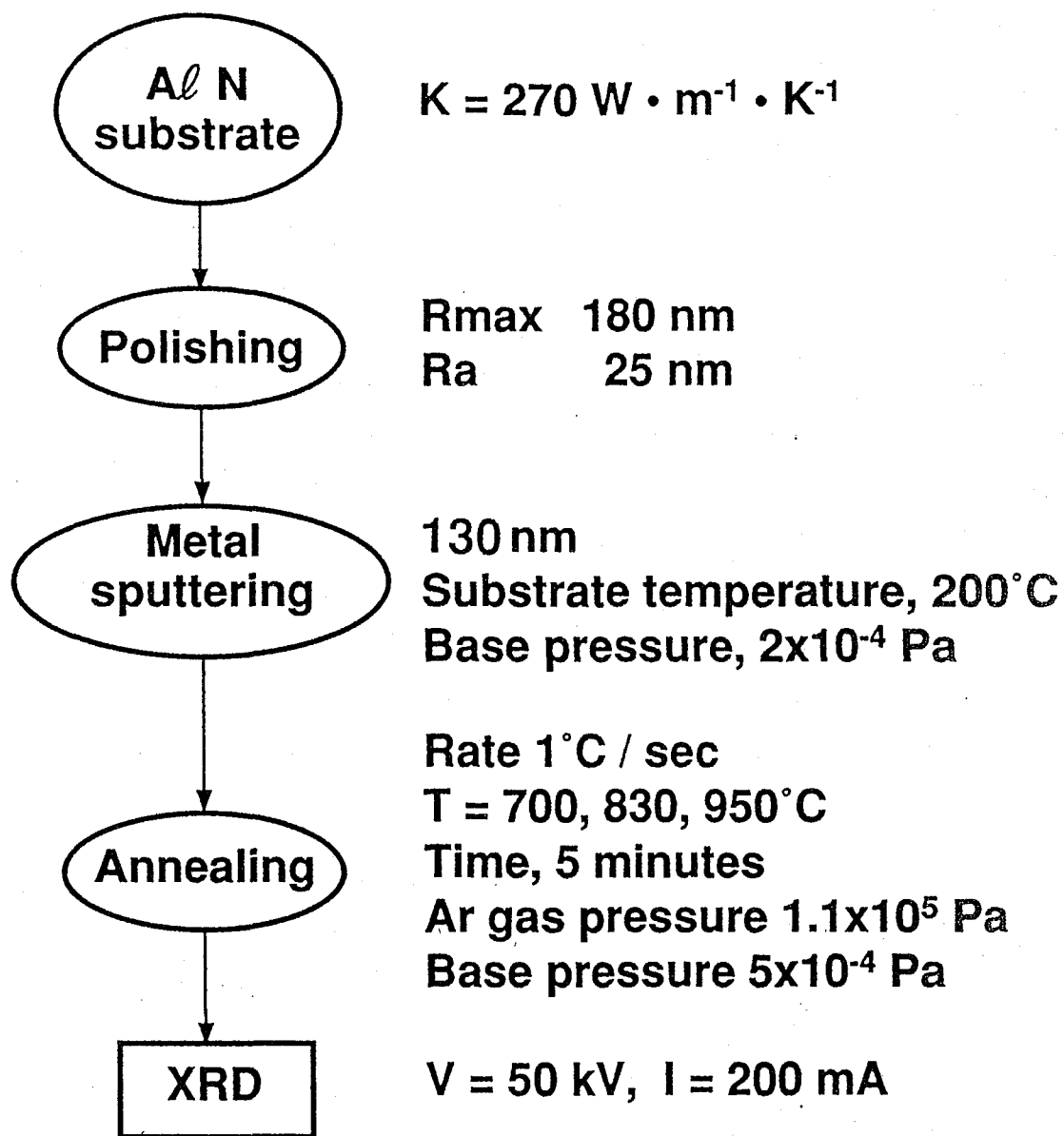
2-7:まとめ

AlNと薄膜金属間のアルミナイドの生成と高温アニール後の密着強度向上との関係を検討した。Ti、Zr、Cr、TaおよびNiの各金属薄膜をAlN上に形成し調べた結果、これらの金属薄膜は以下の3グループに分類されることが分かった。第1のグループはTiおよびZrの場合で高温アニール後高い密着強度を持ち、AlNと薄膜界面にアルミナイド層を形成した。第2のグループはCrおよびTaの場合で高温アニール後高い密着強度を持つがアルミナイド等の反応層はない。第3のグループはNiの場合で低い密着強度をしめし、アルミナイド等の反応層はない。AlN上に形成した活性金属であるTi金属は700℃から950℃の温度範囲でTiAl₃を形成することをしめした。TiAl₃を生成する一連の反応は以下の3段階により進行することが示唆された。1. TiはAlN表面をAlとNに還元する、2. 生じたAlとNはTi膜中に拡散する、3. アルミナイドが界面に生成する。

AlN上のTi膜およびZr膜はアルミナイド形成が主体となつて高い密着強度が得られた。アルミナイド形成能力は金属の電気陰性度に依存する。

参考文献

- [1] K. Iyogi, M. Nakahashi, N. Iwase, and H. Takeda, Proc. ICICE Fall Meeting 1988.
- [2] M. Nakahashi, M. Shirokane, and H. Takeda, Hyomen, 24, pp.595-604 1986.
- [3] F. J. J. van Loo, and G. D. Rieck, Acta Metall., 21, pp.61-71 1973
- [4] M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, and T. Yamane, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 81, pp.275-86 1987.
- [5] T. Tsuzimoto, Keikinzoku, 36, pp.162-167 1986.
- [6] H. Bakker, "Landort-Börnstein, New series III/26", Springer-Verlag, Berlin pp.101-476 1990.
- [7] Wilson, Acta Cryst., 12, p.660 1959.
- [8] R. Pretorius, T. K. Marais and C. C. Theron, Mat. Sci. Eng., 10 pp.1-83 1993.
- [9] Jürgen Hinze, M. A. Whitehead and H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 85, p.149 1963.
- [10] R. Pretorius, J. M. Harris and M. A. Nicolet, Solid State Electronics, 21, pp.667-75 1978.



XRD : X - ray diffraction analysis

Figure 2.1 **Experimental procedure**

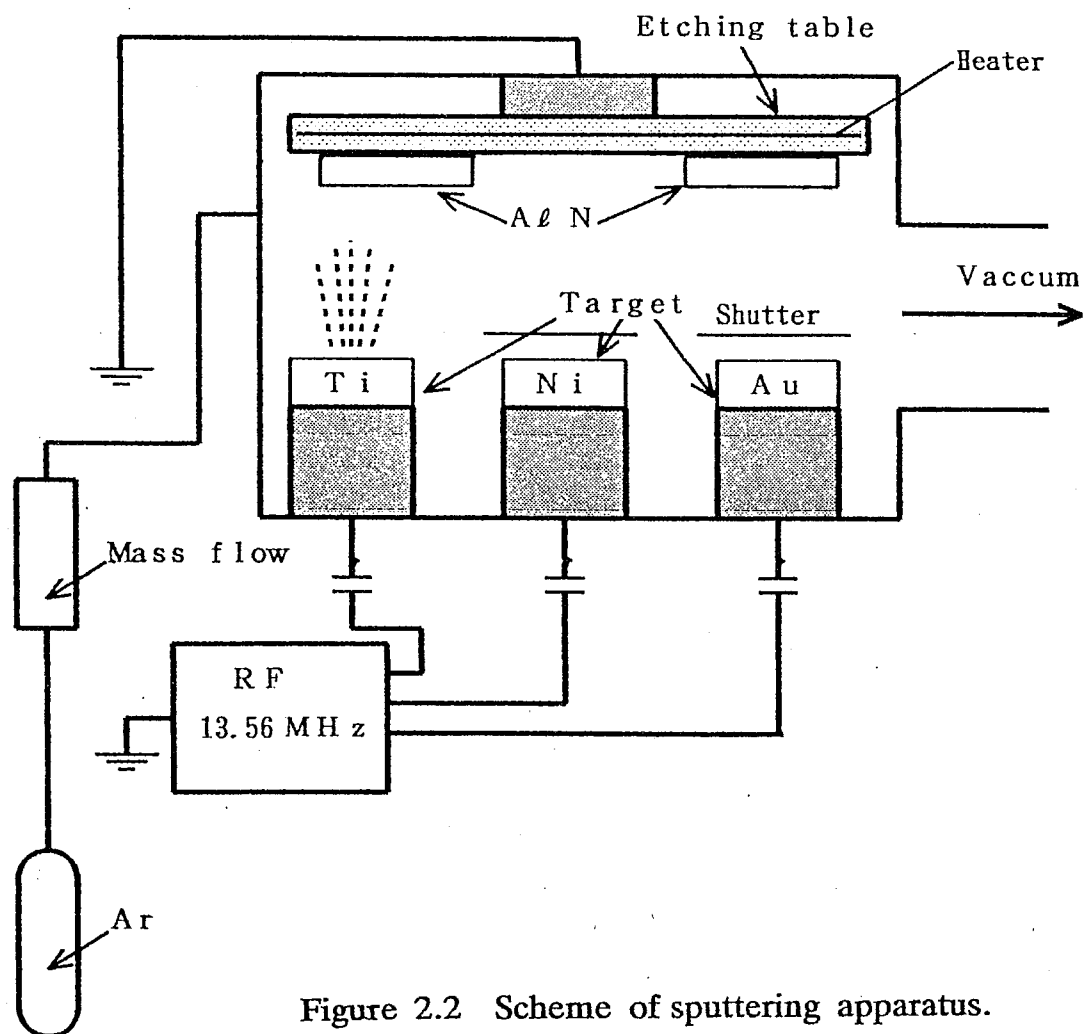


Figure 2.2 Scheme of sputtering apparatus.

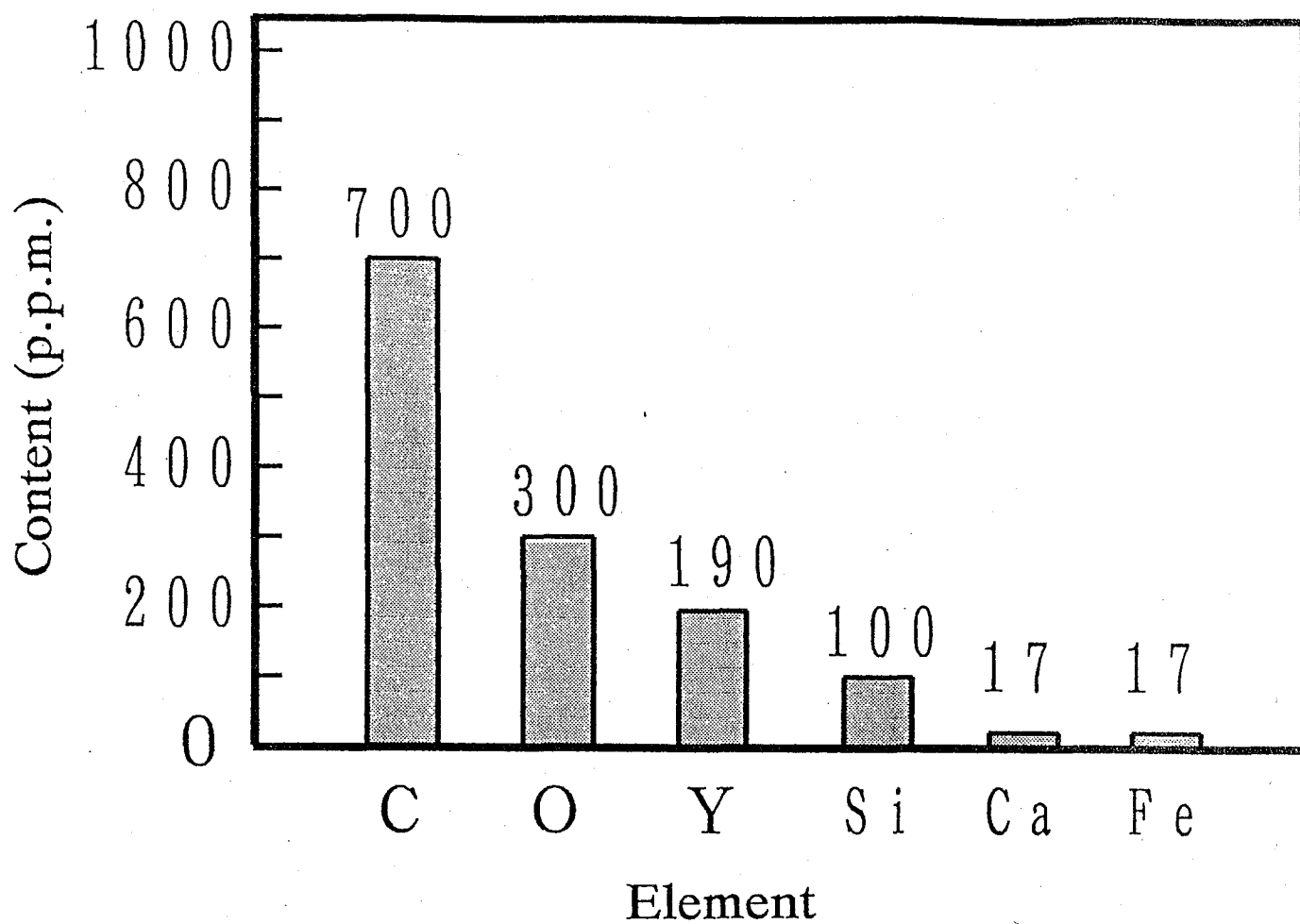


Figure 2.3

Concentration of impurities in AlN substrate

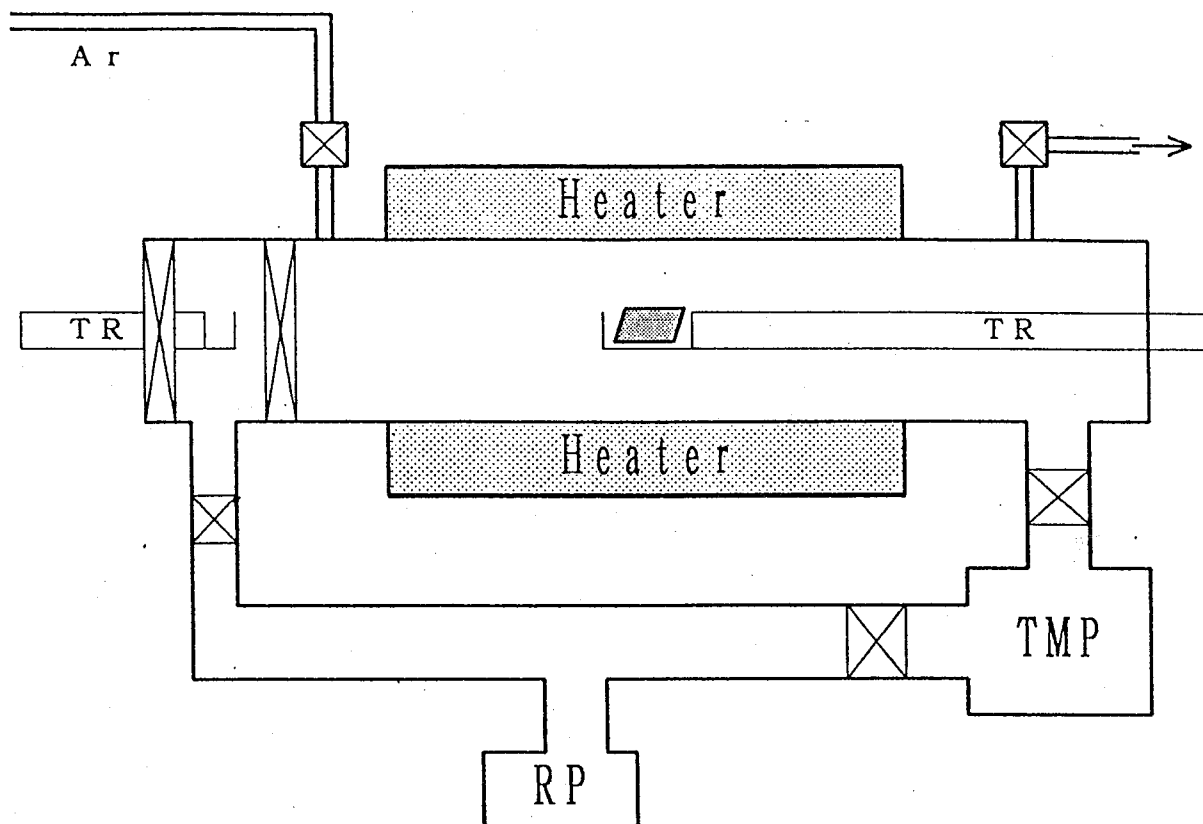


Figure 2.4 Scheme of annealing apparatus.

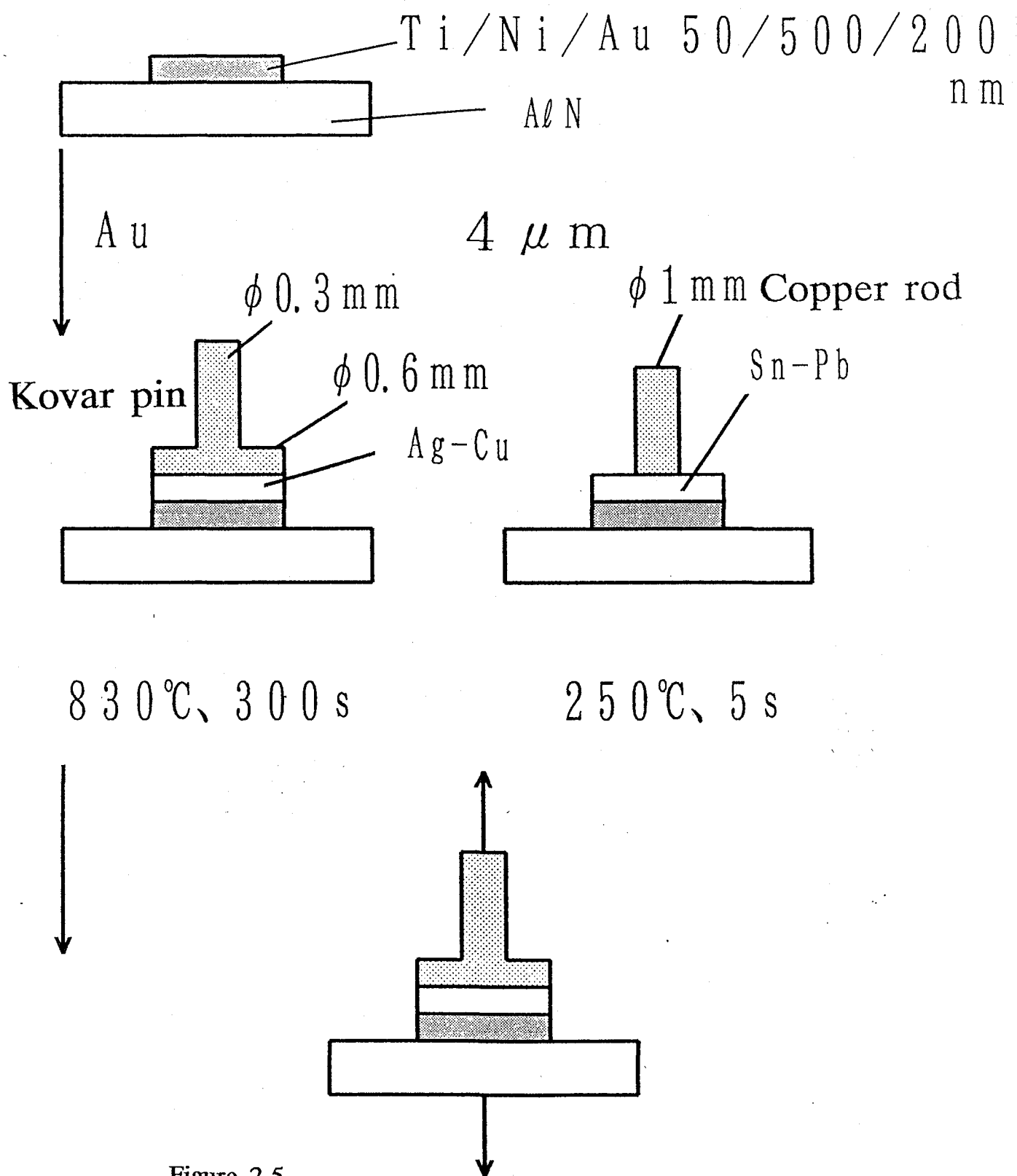


Figure 2.5

Joining method of adhesion test jig

Table 2-1 Adhesion strength of thin film on AlN

Adhesion metal	Ti	Zr	Ta	Cr	Ni
As-sputtered	26	26	26	26	26
830 °C, 300s annealing	44	44	44	44	0.44
830 °C, 300s brazing	52	52	52	52	22

(MPa)

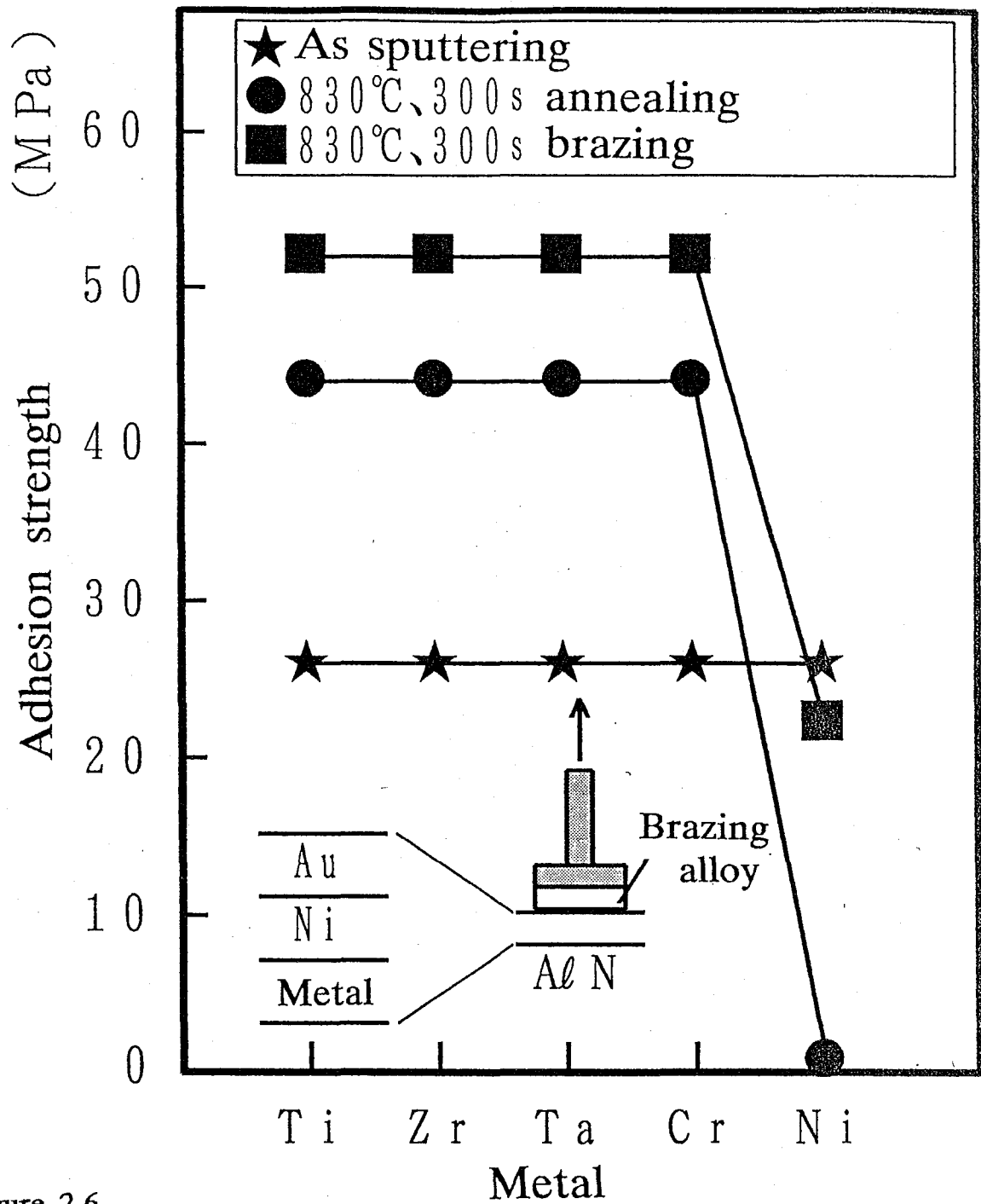


Figure 2.6

Relation between metal film and adhesion strength

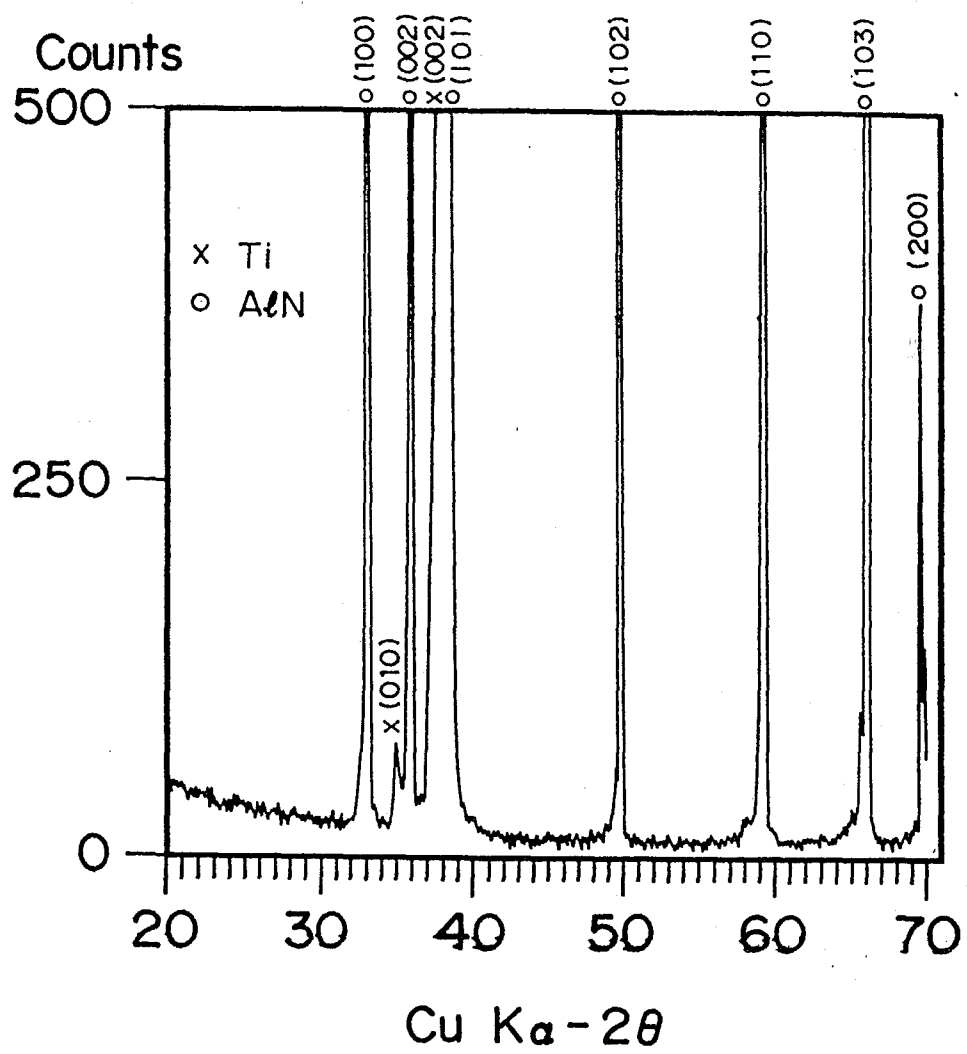


Figure 2.7 XRD pattern of AlN/as-sputtered Ti.

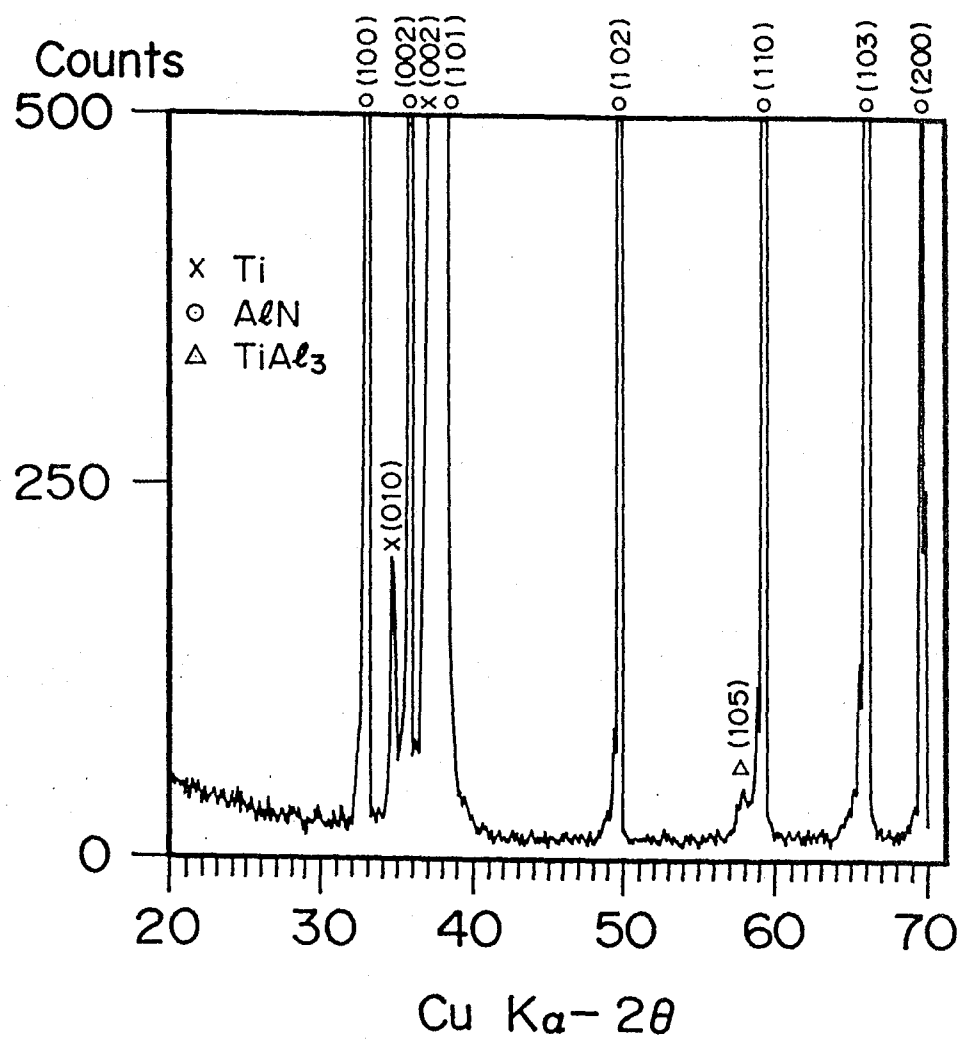


Figure 2.8 XRD pattern of AlN/Ti, after 700 °C, 5 min annealing.

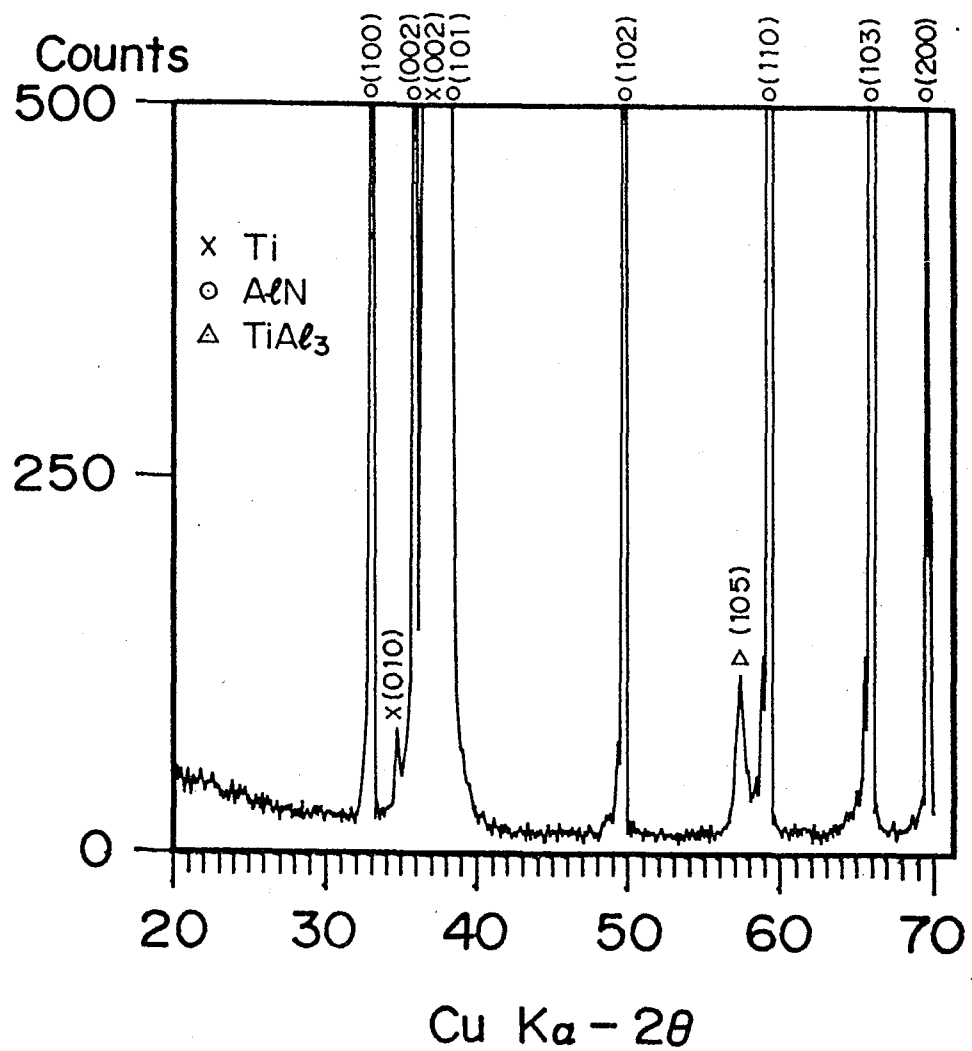


Figure 2.9 XRD pattern of AlN/Ti, after 830 °C, 5 min annealing.

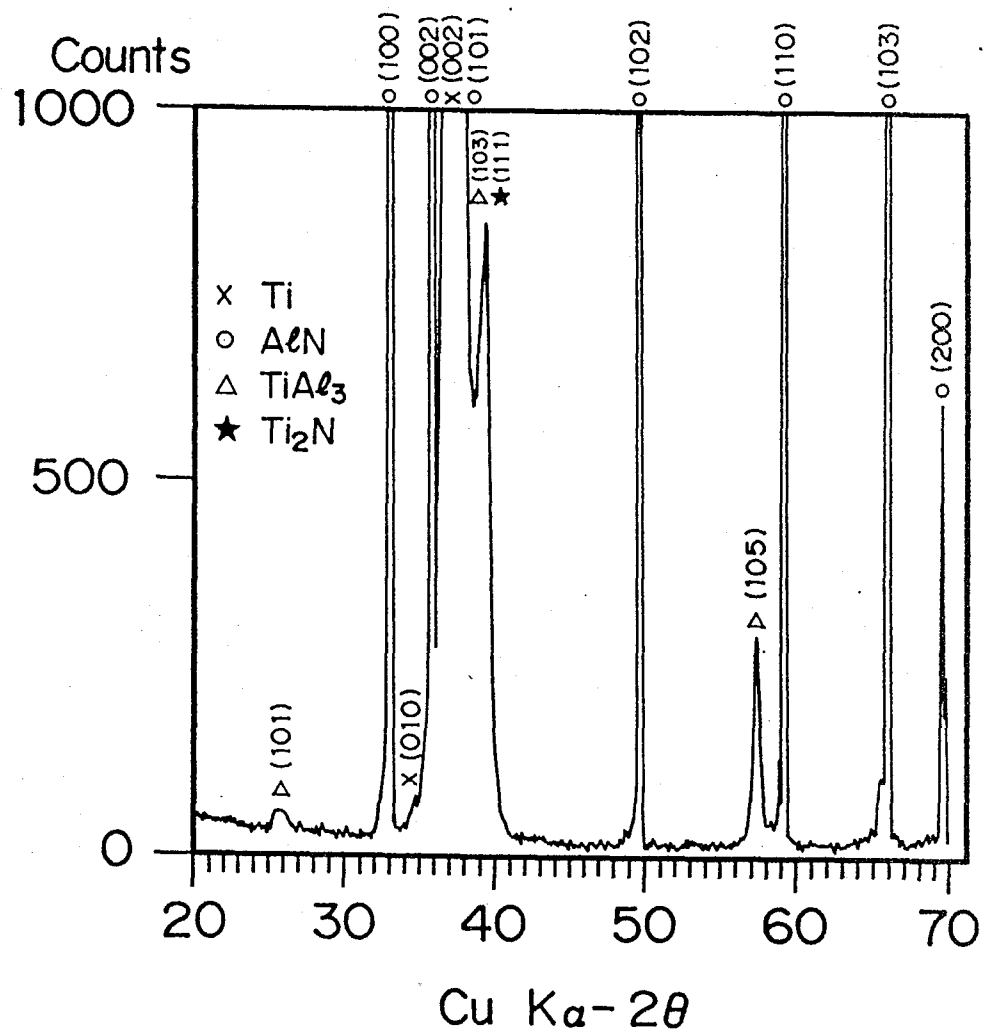


Figure 2.10 XRD pattern of AlN/Ti, after 950 °C, 5 min annealing.

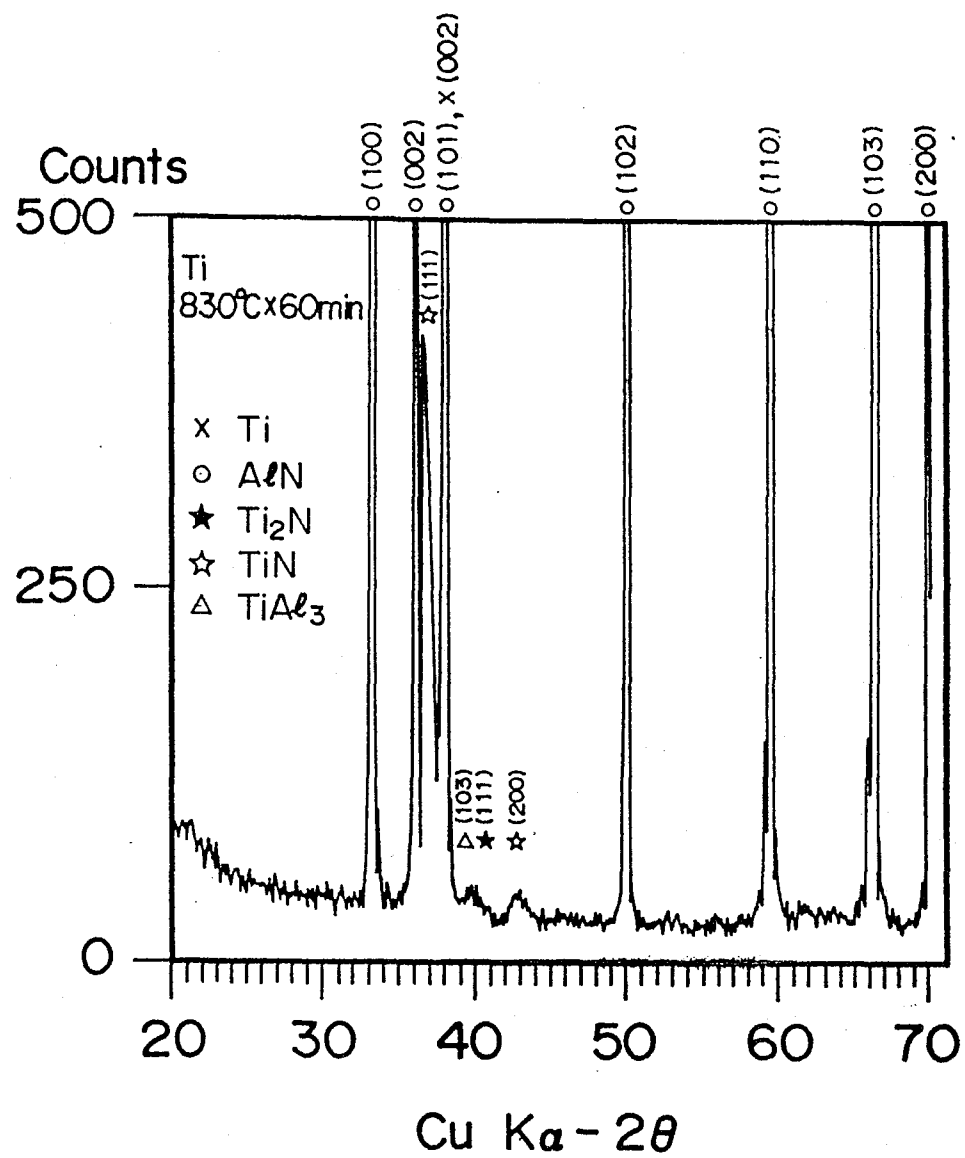
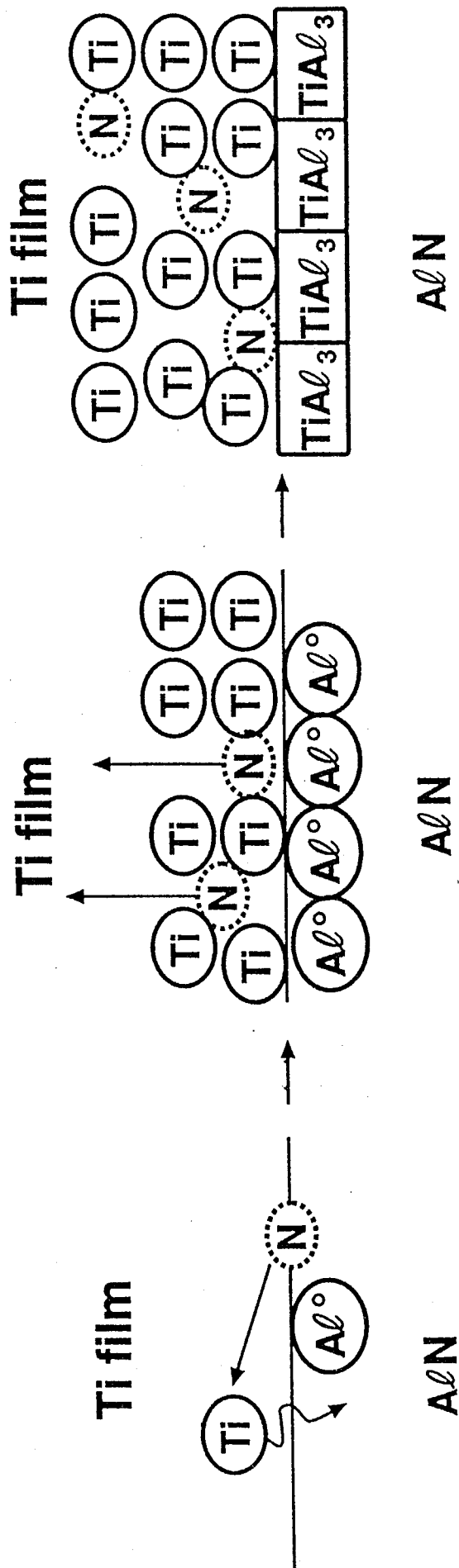


Figure 2.11 XRD pattern of AlN/Ti, after 830 °C, 60 min annealing.

Table 2.2 Result of XRD of AlN/Ti

Treatment Temp.($^{\circ}$ C), time(s)	Compounds
As sputter	Ti, AlN
700、300	TiAl ₃ 、 Ti, AlN
830、300	TiAl ₃ 、 Ti, AlN
950、300	TiAl ₃ 、Ti ₂ N Ti, AlN
830、3600	TiN、TiAl ₃ Ti ₂ N、Ti, AlN

Diffusion coefficient of N in Ti: 10^{-5} to $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
 Diffusion coefficient of Al in Ti: 10^{-9} to $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$



1. Reduction of AlN 2. Diffusion of N in Ti film 3. Forming of TiAl_3

Figure 2.12 Reaction mechanism for forming TiAl_3 between AlN and Ti film

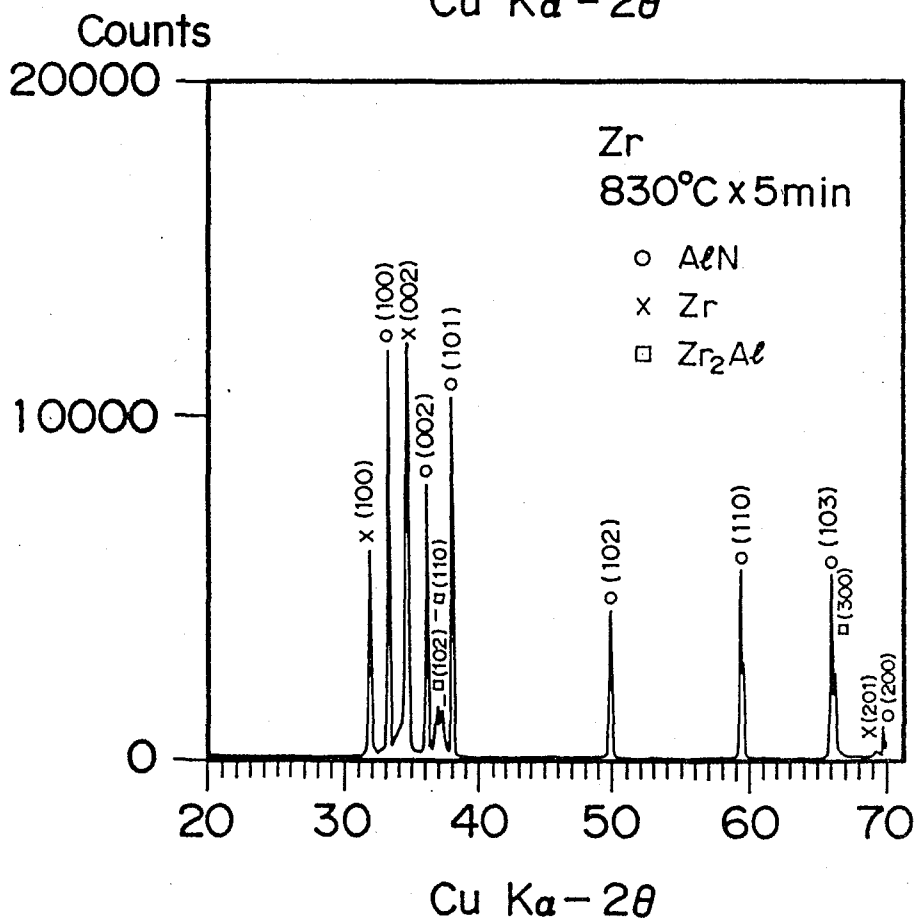
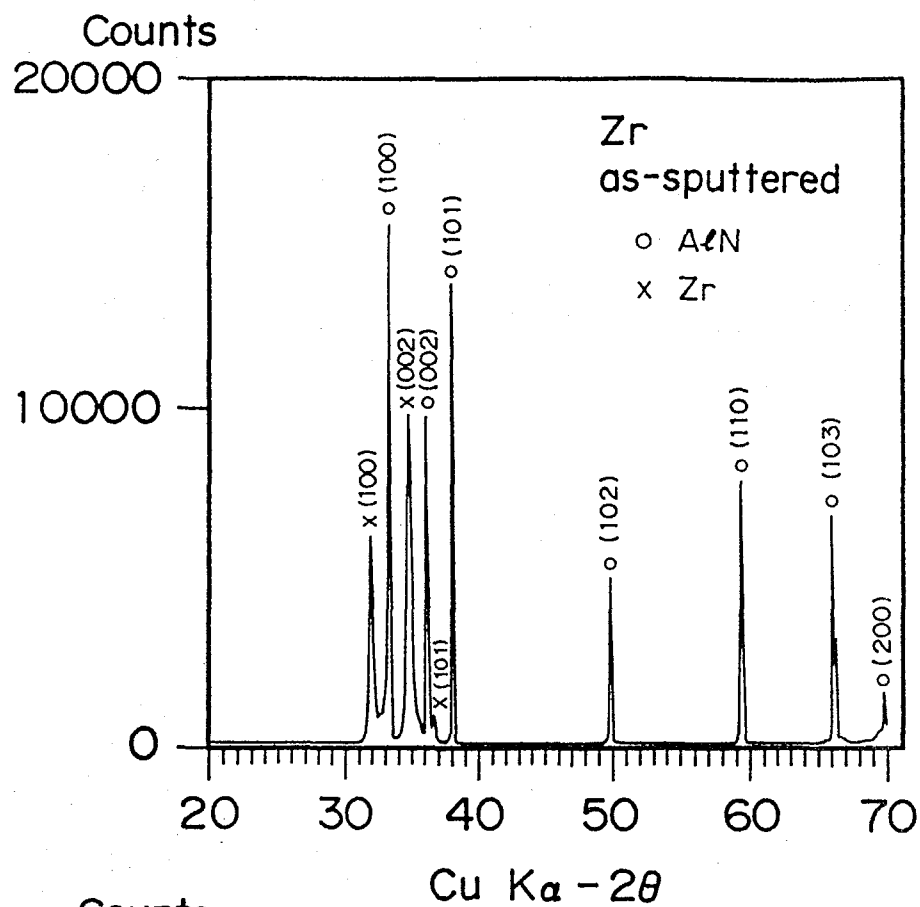


Figure 2.13 XRD patterns of AlN/Zr.

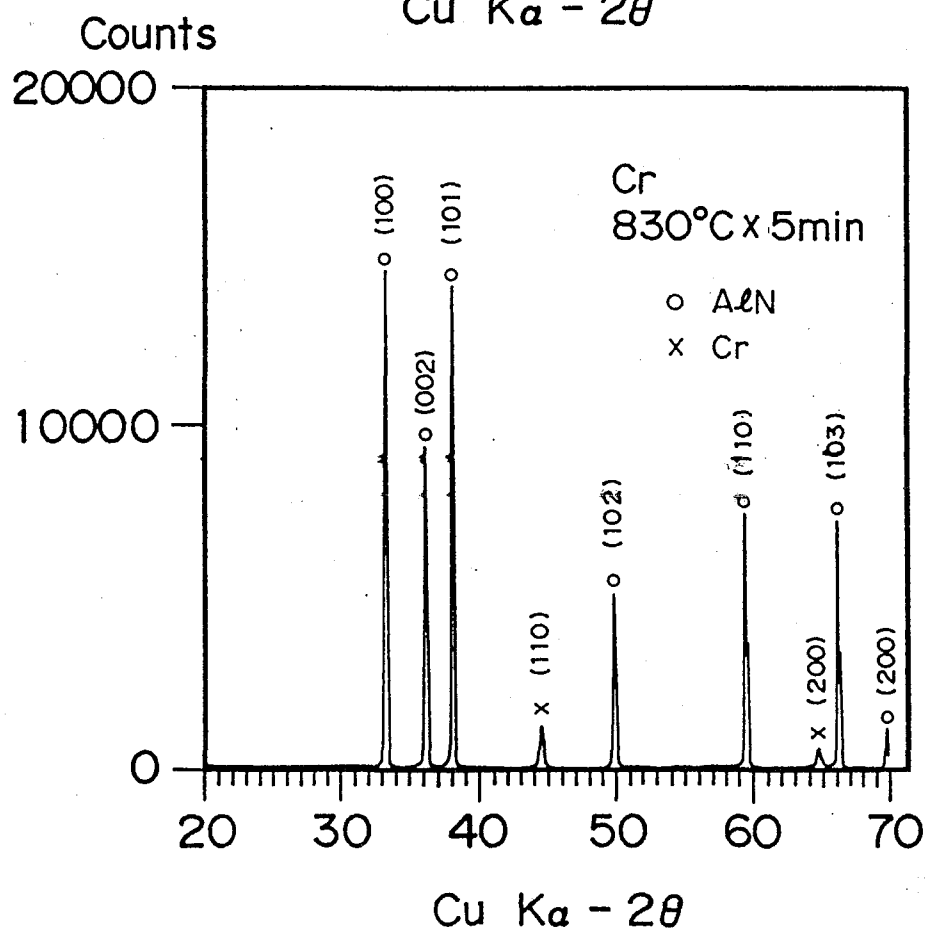
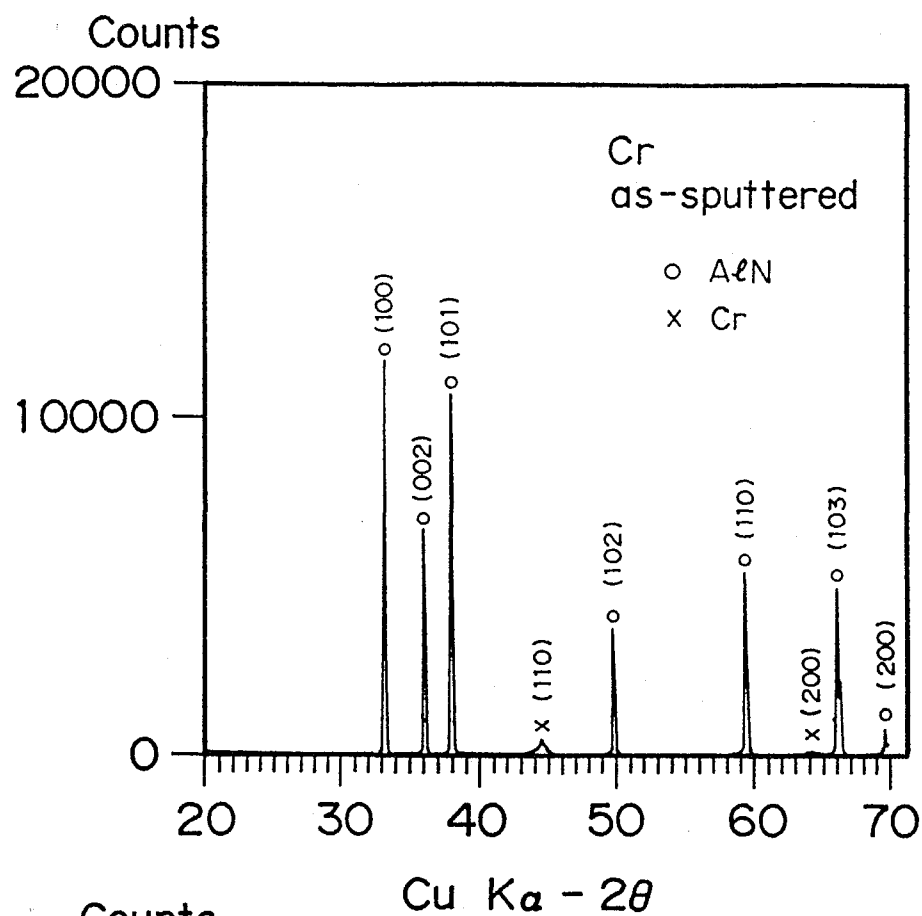


Figure 2.14 XRD patterns of AlN/Cr.

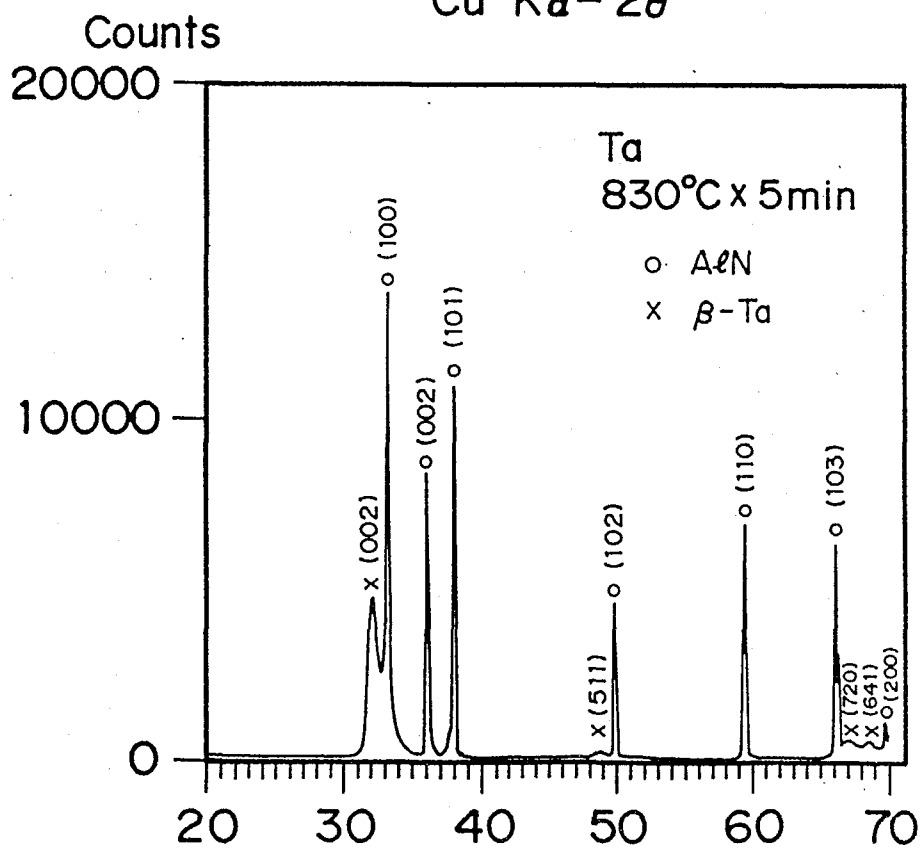
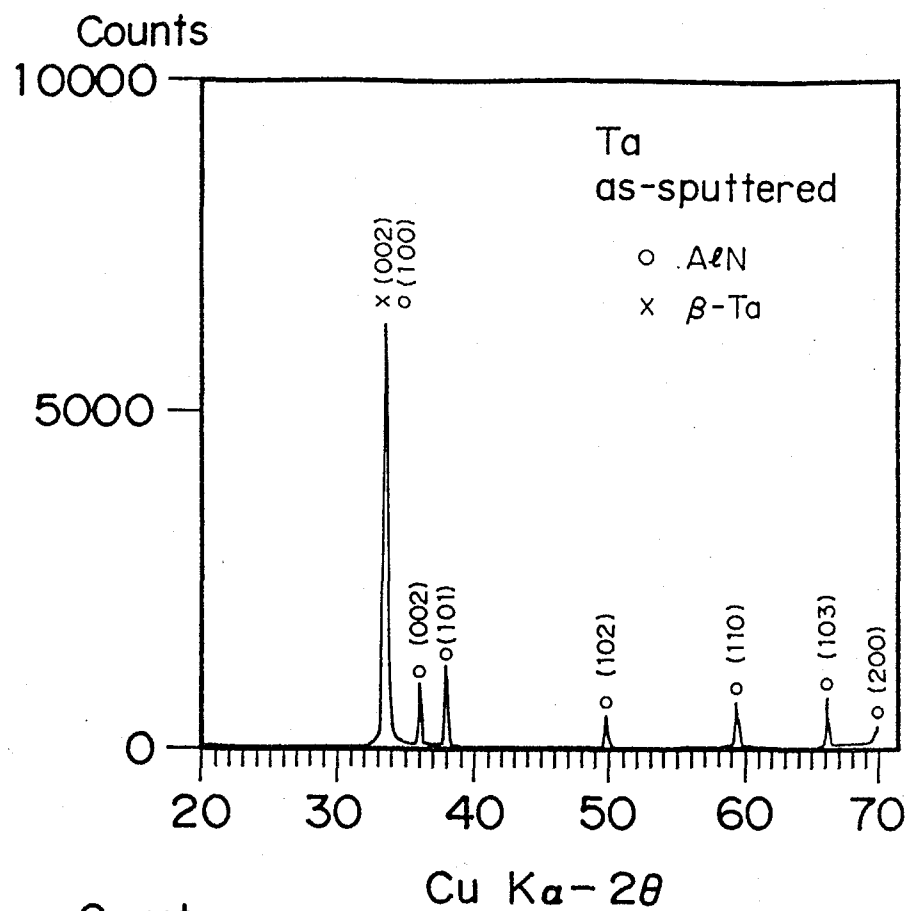


Figure 2.15 XRD patterns of AlN/Ta.

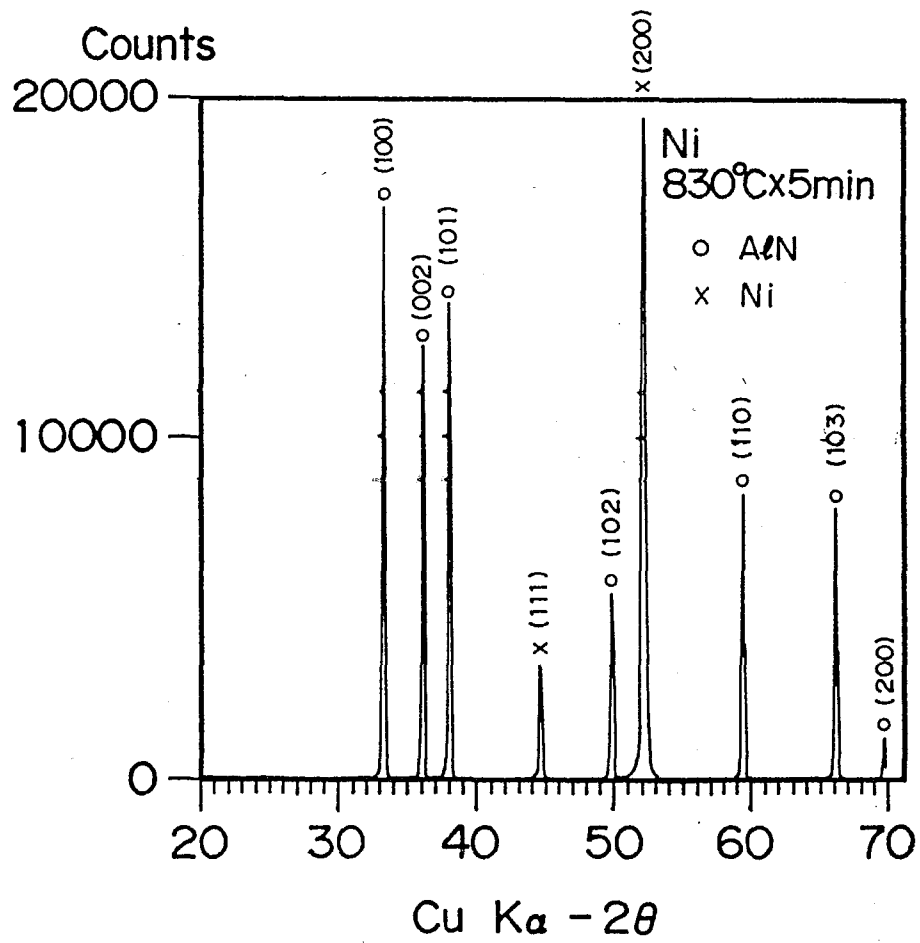
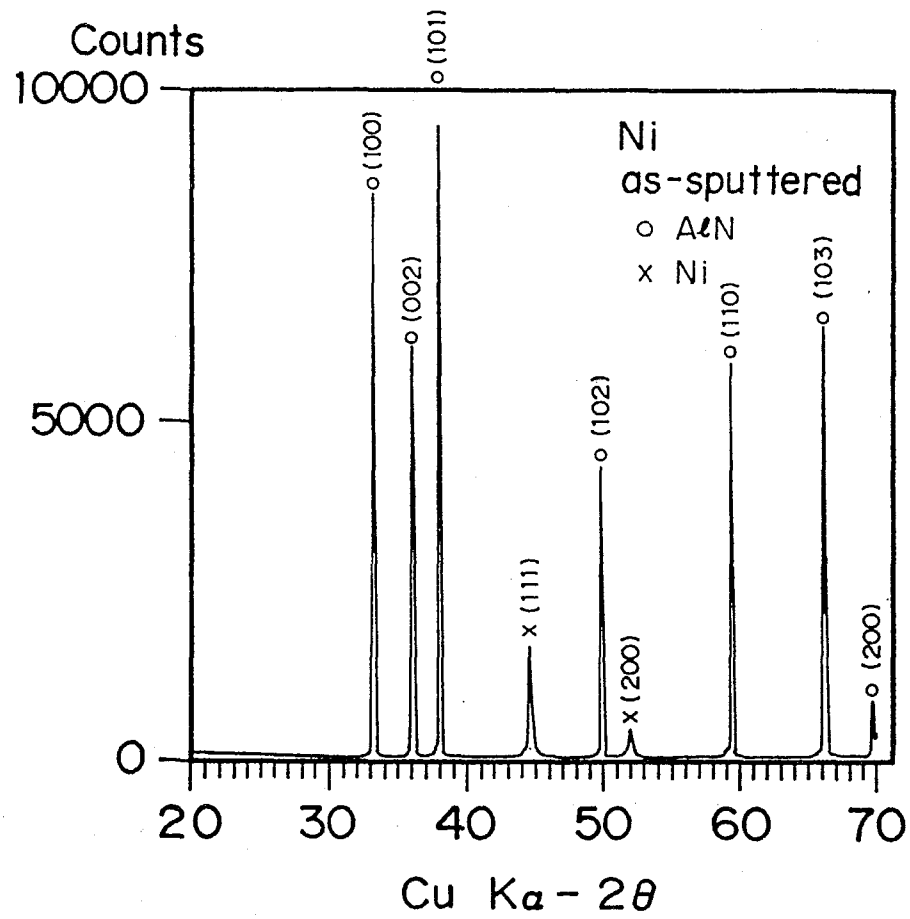


Figure 2.16 XRD patterns of AlN/Ni.

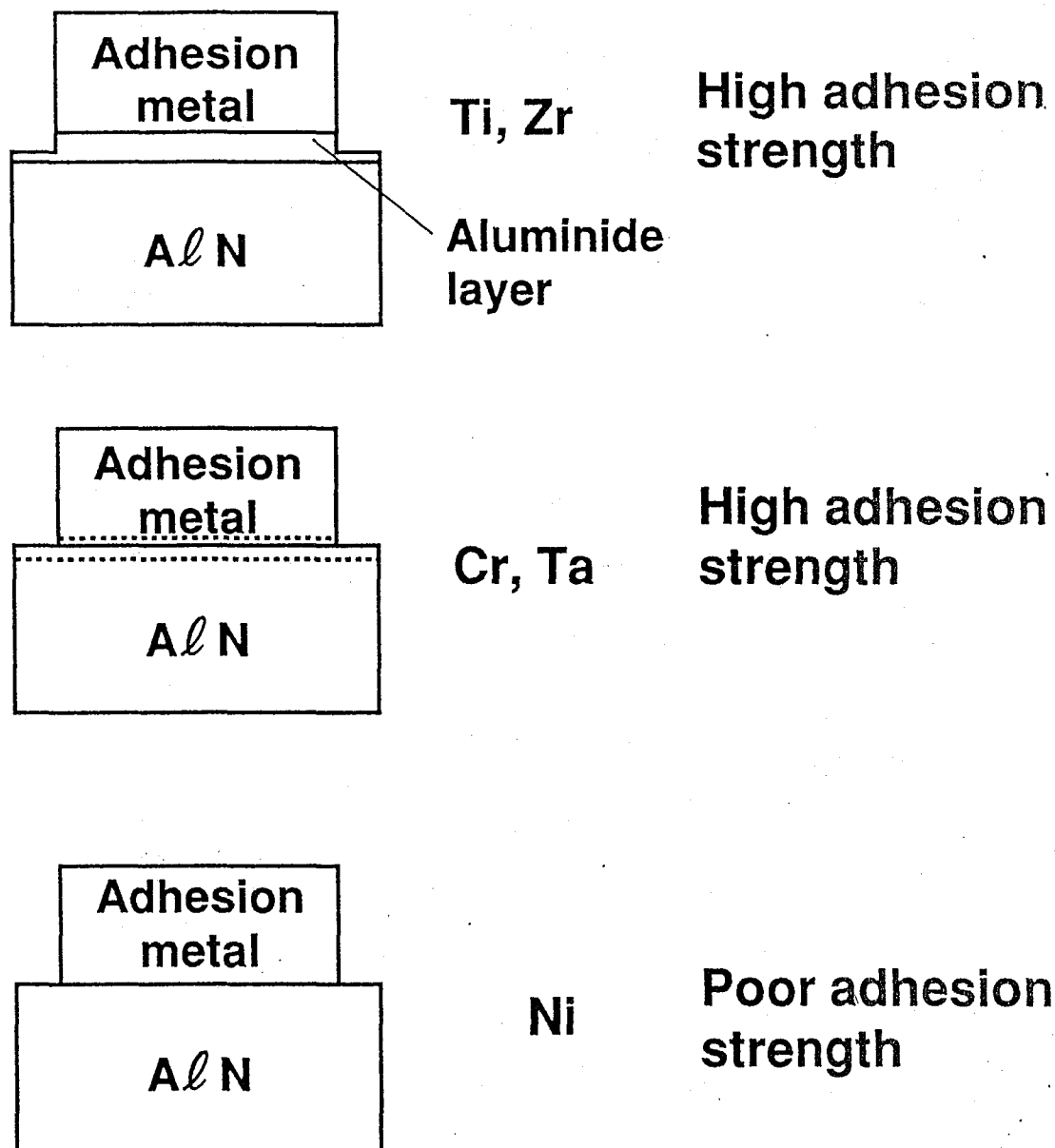


Figure 2.17 Reaction models between AlN and an adhesion metal film during 830 °C, 5 min annealing.

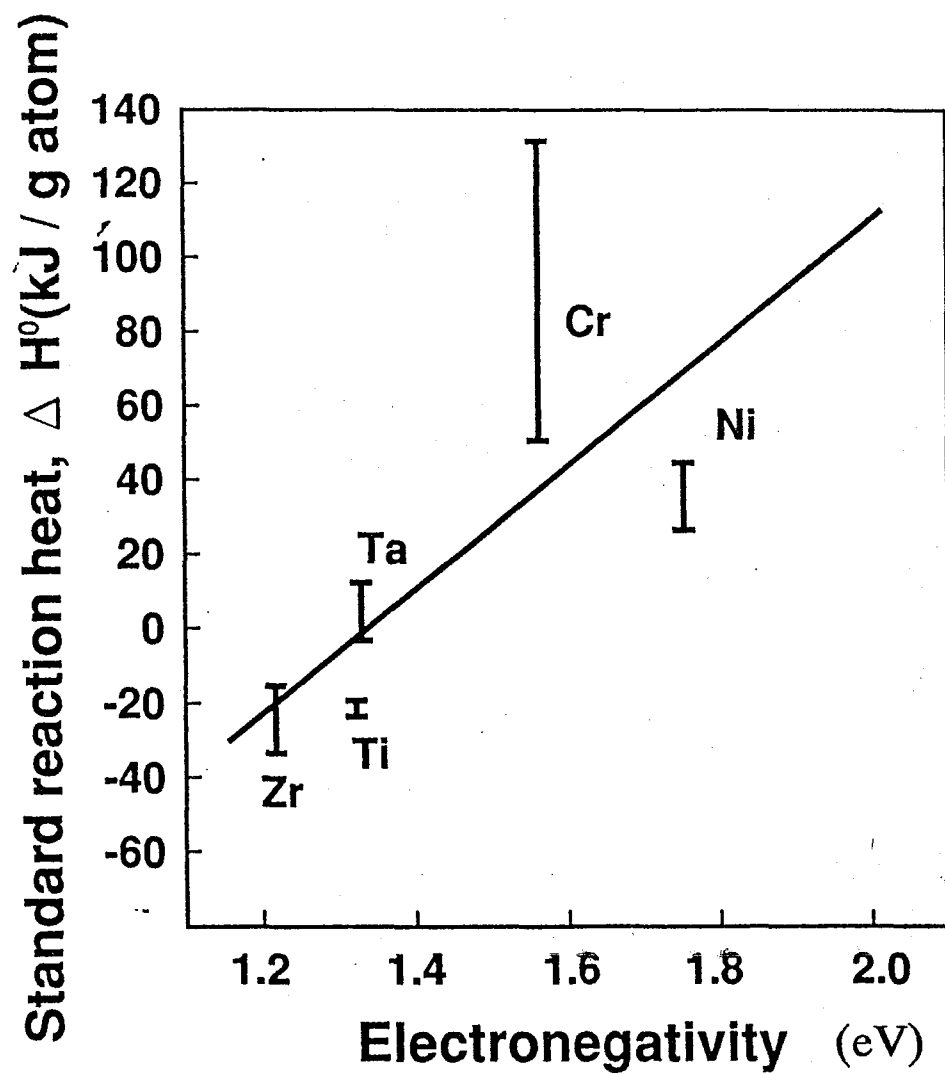


Figure 2.18 Relationship between standard reaction heat for aluminide and electronegativity.

第3章：AlN基板と金属薄膜との界面層の形成とその構造

3.1: はじめに

第2章ではTi、Zr、Cr、TaおよびNiの各金属薄膜をAlN上に形成し検討した結果、以下の3グループに分類できた。第1のグループはTiおよびZrの場合で高温アニール後高い密着強度を持ち、AlNと薄膜界面にアルミナイド層を形成した。第2のグループはCrおよびTaの場合で高温アニール後高い密着強度を持つがアルミナイド等の反応層はない。第3のグループはNiの場合で低い密着強度をしめし、アルミナイドなどの反応層はない。

第3章ではこのうち、第1のグループであるAlNとTiとの界面に生成したアルミナイド化合物・TiAl₃の接合界面の構造に関してアルミナイド層の成長メカニズムをアニール前後の界面の断面観察から明らかにすることを目的とする。

3.2: 実験方法

3.2.1: 試料の作成方法

第3章の実験方法を図3.1 にしめす。試料として用いたAlN基板、Ti膜のスパッタ方法は2.2.1と同様とした。試料のアニール条件は830℃、890℃および950℃の3条件とし、各温度において保持時間200s、300s、500sとした。これ以外の条件は2.2.1と同様とした。

3.2.2: 試料のTEM観察方法

TEM観察試料は半導体デバイスにてよく使われる両面張り合わせによるイオンミリング法により準備した。2つに切断した基板の薄膜面を接着剤を介して張り合わせ、これを精密切断機で0.5~1.0mmの板状に加工する。その後、超音波カッターにより円盤状に加工し、これを厚さ100μmまでダイヤモンド研磨する。さらに、厚さ約30μmまでディンプル研磨し、補強リングにて固定後する。その後、Arイオンミリングを傾斜角±45°にて行い作成した。

界面構造は加速電圧400kVのHR-TEM (High resolution -TEM) を使用し観察した。EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) は分析ビーム径50nmを使用した。TiAl₃界面層の膜厚はTEM像から求めた。熱処理によってAlN/Ti界面にはTiAl₃層が形成し、この際に下地AlN基板が分解するが、この見掛けの減少厚みはアズスパッタTi膜厚とTiAl₃層を含めたアニールTi膜厚との差から求めた。

3.3: AlN基板とTiとの界面構造

3.3.1: AlN基板上に形成したTi膜の界面構造

図3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8に各温度、アニール時間300s条件におけるAlN基板とTiとの界面のTEM像をしめす。界面の反応層は830℃以上のアニール温度で確認された。アズスパッタ膜試料では反応層はなく、平坦な界面となっている。この結果は第2章で述べたX線回折で確認されたアズスパッタ膜試料がTiとAlNピークからのみ構成される結果を裏付けるものである。Ti膜とAlNとの密着強度はアニールにより26MPaから44MPa以上に増加するが、TEM像にしめた反応層がこの効果をあたえている。この反応層は第2章でTiAl₃と同定されている。反応層の平均膜厚は830℃アニールの10nm、890℃アニールの39nm、950℃アニールの55nmである。また、Ti粒子もアニールにより粒子径が20nmから50nmへ成長している。界面の反応層は各アニール温度において大きな凹凸が形成されている。また、微細なフリンジパターンが存在しており、TiAl₃層形成にともなう内部欠陥と思われる。

3.3.2: TiAl₃ 界面層の形成

TiAl₃ 界面層の形成について2章で述べた3段階の反応モデルは1. AlNのAlとNへの分解、2. Ti膜中へのAlおよびNの拡散、3. TiAl₃の形成から構成されることを述べた。この1. および2. を調べるために界面付近の組成分析を行った。界面層の幅とEDXのビームスポット径50nmより950℃試料についてのみ観察が可能であった。

図3.9は950℃アニール試料におけるEDX元素分析の結果である。NおよびAlはTi膜、TiAl₃ 界面層、AlN基板すべての層に存在する。TiはTi膜、TiAl₃ 界面層に存在するが、基板中には観察されない。反応式2-1ではTi膜とAlNの反応はTi膜中の窒素濃度が50at. %、すなわち固溶限界に到達するまで進行するが、Ti膜中にはAlも存在する。XRDなどの結果からTi膜はアニール後もTi構造をしめしている。Ti-Al-N系状態図から、Alの固溶限界は35at. %、Nの固溶限界は50at. %である。このためNおよびAlはこの固溶限界以下の濃度でTi膜中に存在すると考えられる[1]。

3段階の反応モデルにおけるステップ2ではTi膜中へのAlおよびNの拡散が生じるが、最終的にAlの濃度が高い部分がTiAl₃ 界面層に成長すると考えられる。Alの濃度が高い部分が界面に生じる原因としてTi膜中でのAlとNの拡散速度が2~6桁も異なることがあげられる。このためステップ2を詳細にモデル化すると、AlNが分解しAlとNが生成するとNはただちにTi膜中に広く、低い濃度で分散するが、Alは拡散に時間を要するため界面付近のAl濃度が高くなる極端な状態が考えられる。いわば、TiはTi膜中にてAlとNを分離させる効果を持つ。AlN

基板中にTiは検出されず、AlN格子間へのTiの拡散は困難である事実と一致する[2]。このため、AlNは基板表面から分解されAlとNがTi膜中へ拡散する一方向の流れとなっている。

3.4: TiAl₃ 層形成のメカニズム

3.4.1: TiAl₃ 膜厚とアニール時間との関係

各温度におけるTiAl₃ 層の膜厚とアニール時間の関係を図3.10に示す。TiAl₃ 層の膜厚はアニール時間の平方根にほぼ比例しており、TiAl₃ 層の成長は拡散により支配されている。以下にアニール時間300 sの界面について成長メカニズムを考察する。

3.4.2: TiAl₃ 層成長の活性化エネルギー

ここではステップ3のTiAl₃ 層を形成する活性化エネルギーについて述べる。図3.11にアニール時間300 sのTiAl₃ 層膜厚とアニール温度の逆数の関係をしめす。図の直線の傾きからTiAl₃ 層のみかけの活性化エネルギーは $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。図3.12は分解したAlNの膜厚とアニール温度の逆数の関係をしめす。図の直線の傾きから分解したAlNのみかけの活性化エネルギーは $15.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。TiAl₃ 層のみかけの活性化エネルギーにくらべて小さい値である。Ti膜中のAl拡散の活性化エネルギーは $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であることが報告されており、本実験のTiAl₃ 層のみかけの活性化エネルギーの値に近い[3]。バルクのTiおよびAlを突き合わせた界面においてTiAl₃ 化合物を生成する活性化エネルギーは $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と報告されている[4,5]。バルクのAlとAlを含有するTi合金との界面においてTiAl₃ 化合物を生成する活性化エネルギーは50 at. % Alを含有するTi合金の場合に $95.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、2.5 at. % Alを含有するTi合金の場合に $105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と報告されている[6]。これはTi膜中のAl量が増えるとTiAl₃ を生成する活性化エネルギーが低下することをしめしている。

ここでTiAl₃ の生成と成長のモデルを以下に考える。

①界面において分解・生成したAlとNがTi膜中に拡散する。②Ti中の拡散係数の違いからAlは界面付近に、NはTi膜全体に分布する。③Al濃度が特定の値となる場所でTiとからTiAl₃ が生成する。④いったんTiAl₃ 層ができると界面において生成したAlのうち一部はTiAl₃ を通り抜けTi膜中へと移動し、一部は反応しTiAl₃ 層を成長させる。生成したNはTiAl₃ およびTi層に分布するが固溶範囲内にとまるため窒化物は生成しない。TiはTiAl₃ 層に向かって拡散する。いったんTiAl₃ 層が形成されるとTiおよびAlはTiAl₃ 層を相

互に拡散する。

バルクのTiとAlの接合試料における界面の拡散ではAlのとなりにTiAl₃層が生成し、順次Ti方向に向かってTiリッチなTi-Al化合物層が数層生成している[4]。このため、TiAl₃層の成長はTiおよびAlの相互拡散により形成され、TiAl₃層のみかけの活性化エネルギーは両方向の拡散現象の合成した結果と考えられる。TiAl₃中のTi拡散の活性化エネルギーは $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と報告されているが、TiAl₃中のAl拡散のデータはない[3]。

これは、TiAl₃層の成長メカニズムの解明には前述したTiAl₃の生成と成長モデルのうち④についてTiAl₃中のTiおよびAlの拡散現象を詳細に観察する必要があることをしめしている。また、AlNの分解過程についてもAlとNの拡散に関してそれぞれの元素単独とAlとNが相互に関係した挙動を押さえる必要が今後の課題である。

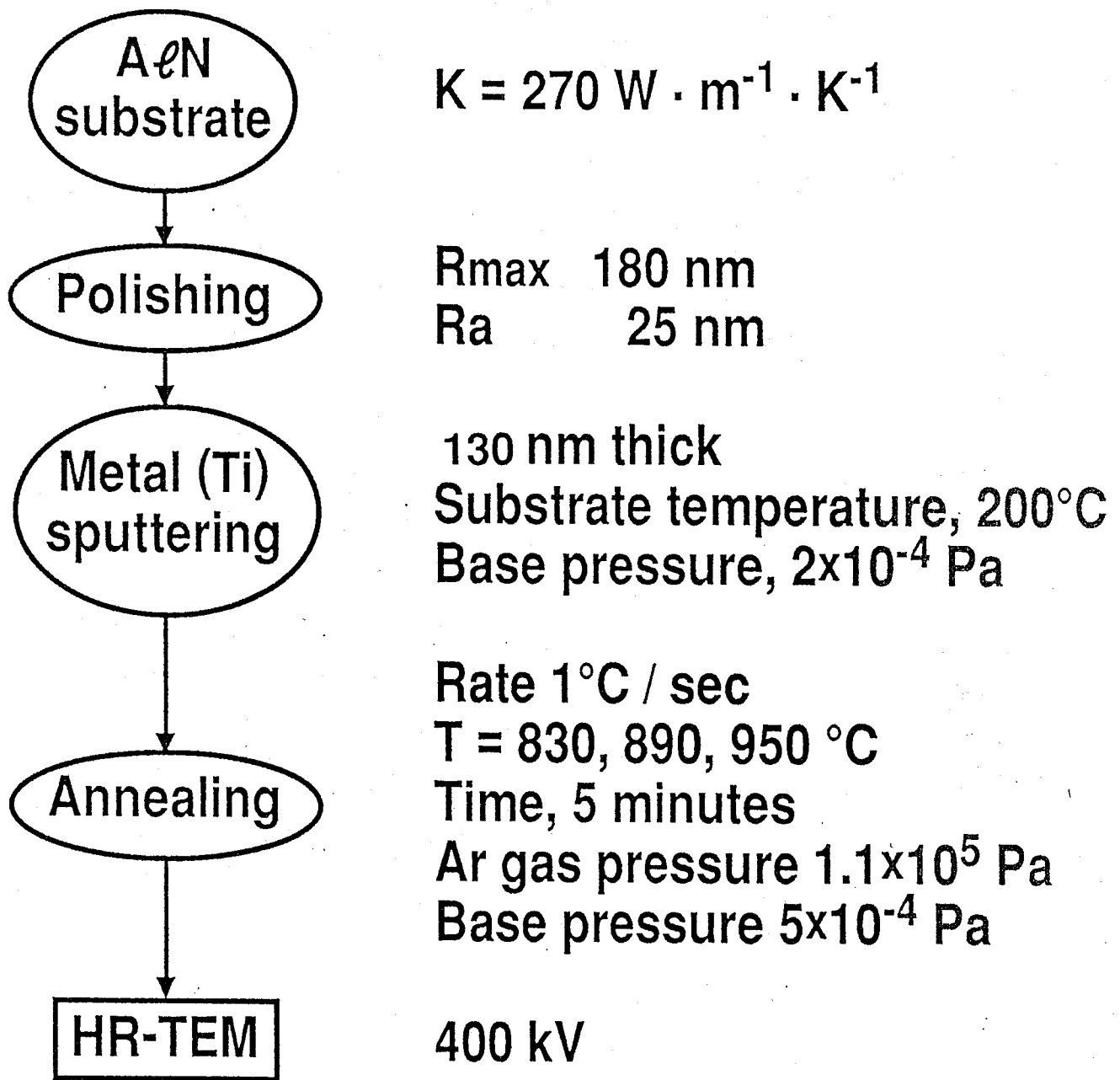
以上の議論からAlN上のTiAl₃層を形成するメカニズムは図3.13にしめす経路で表わすことができる。

3.5: まとめ

アニール処理にともなうAlNとTi膜間のTiAl₃層成長のメカニズムを断面のTEM観察結果より述べた。TiAl₃層の膜厚はアニール温度および時間とともに増加した。TiAl₃層の形成反応は活性化エネルギーは $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ をしめた。これらの結果を用いて界面層の生成機構を提案できた。

参考文献

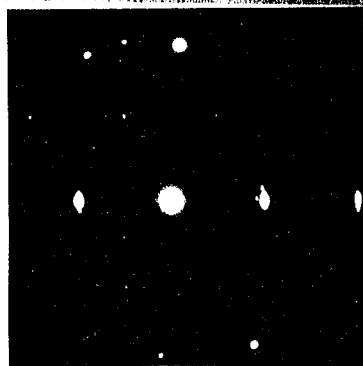
- [1] T. Ikeda et. al., J. Jpn Inst. Metals, 57 pp.919-925 1993.
- [2] J. C. Schuster, J. Solid State Chem., 53, pp.260-265 1984.
- [3] H. Bakker, "LANDOLT-BÖRNSTEIN, New Series Vol.26", Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [4] F. J. J. van Loo and G. D. Rieck, Acta Metal, 21 61-71 1973.
- [5] F. J. J. van Loo, J. Kral, M. Ferdinandy and D. Lisaka, Mat. Sci. Eng., A140, 479-485 1991.
- [6] S. J. Kral, M. Ferdinandy and D. Liska, Mat. Sci. Eng., A140, PP.479-485 1991.



HR-TEM : High resolution TEM

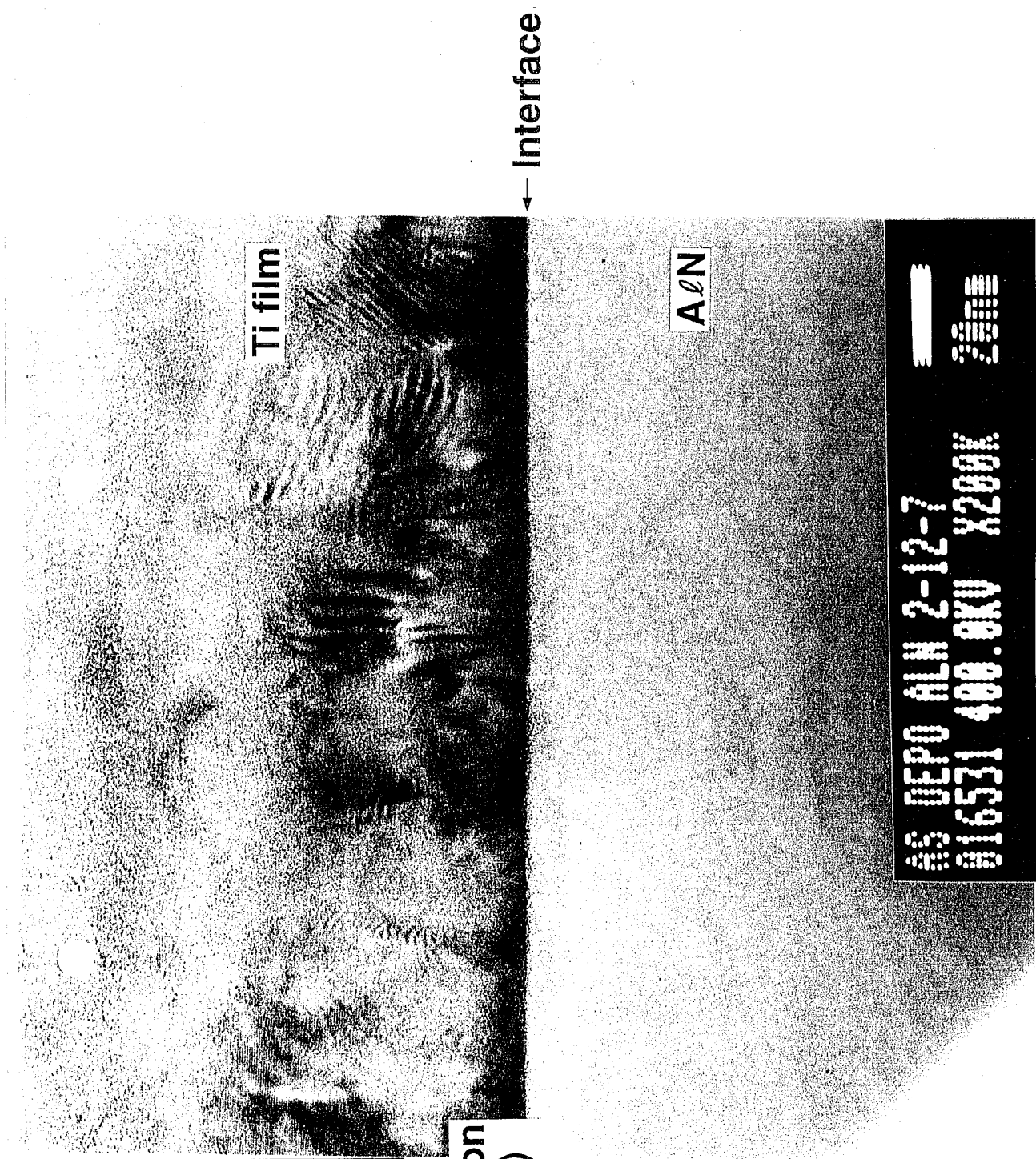
Figure 3.1

Experimental procedure



AS DEPO ALN 2-12-7
016535 400.0KV 3.0um

Electron diffraction
pattern Ti (100)



Ti film

AlN

← Interface

AS DEPO ALN 2-12-7
016535 400.0KV X200K
100um

Figure 3.2

TEM image of interface AlN and as-sputtered Ti film.

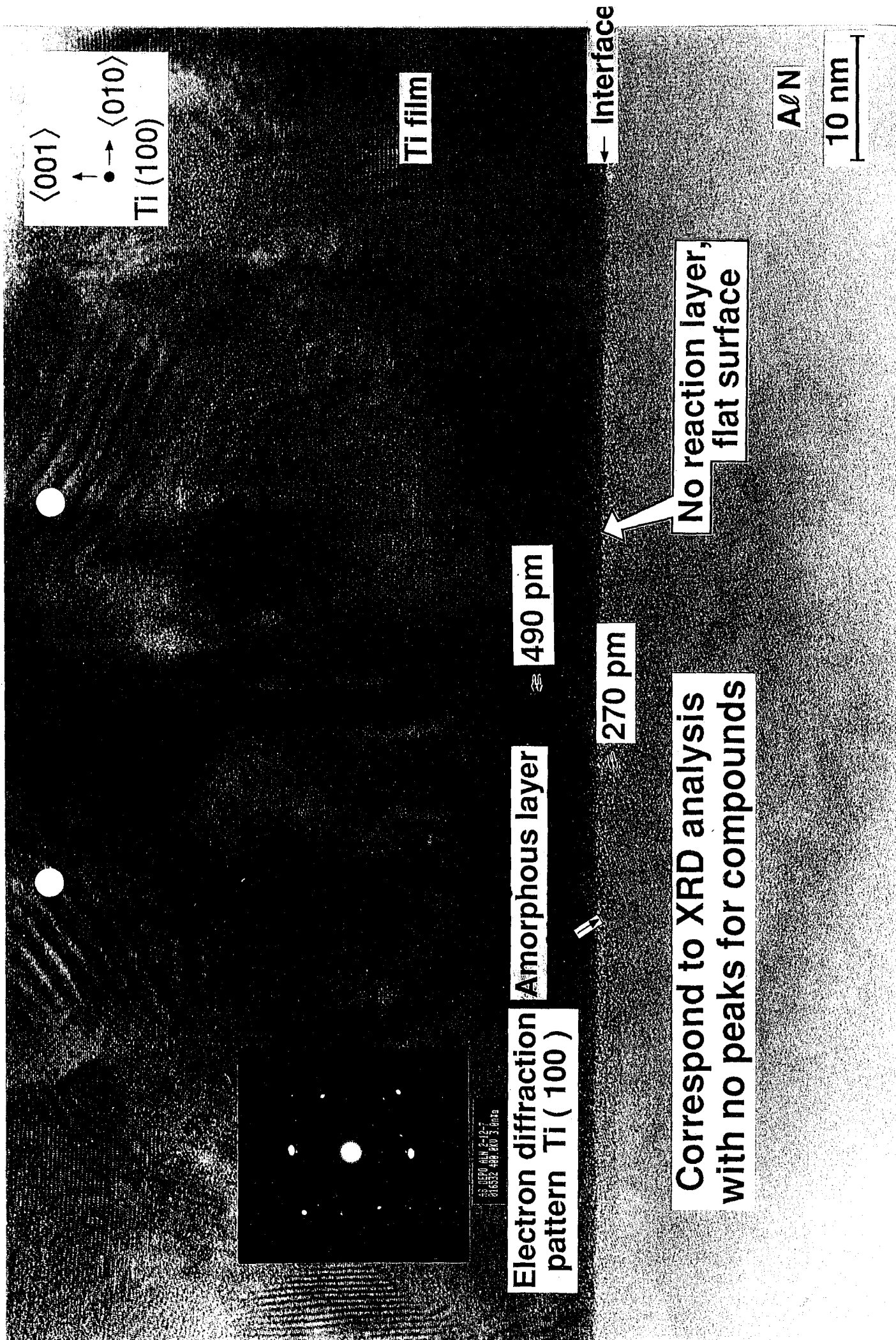
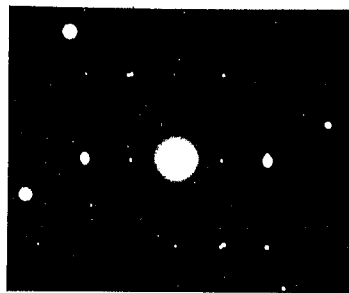


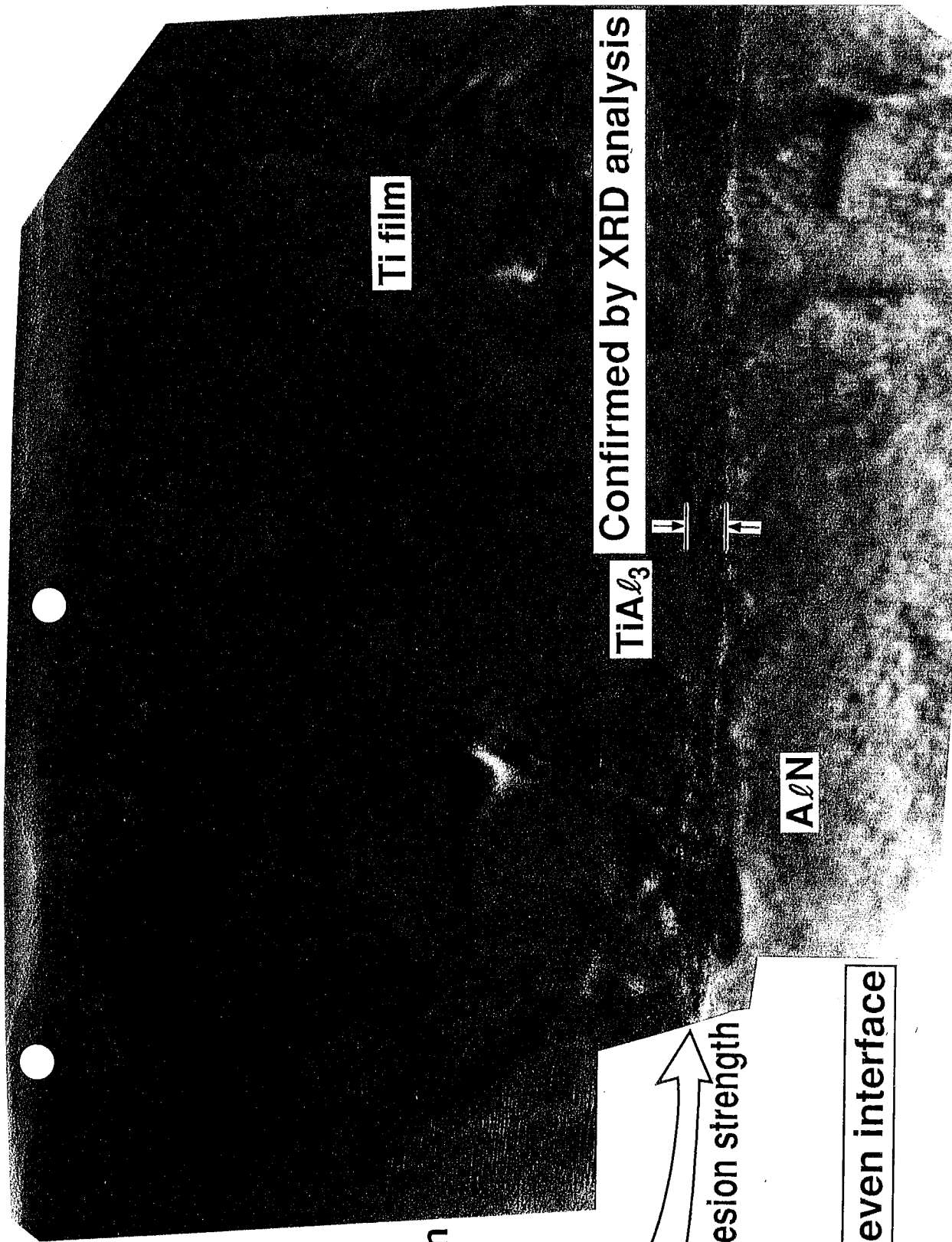
Figure 3.3

TEM image of interface AlN and Ti film



Electron diffraction pattern

Ti (100)



10nm reaction layer

Improves adhesion strength

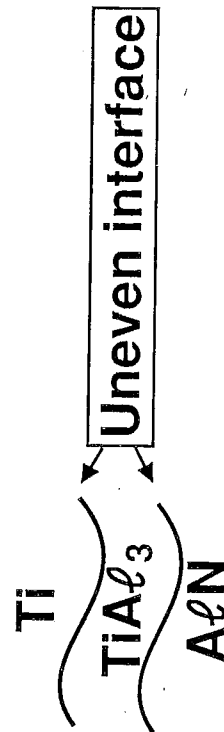


Figure 3.4

TEM image of interlayer between AlN and Ti film, after 830 °C, 300 s annealing

Confirmed by XRD analysis

TiAl₃

AlN

950CYSH ALN 2-12-7

016546 100.0KV X200K



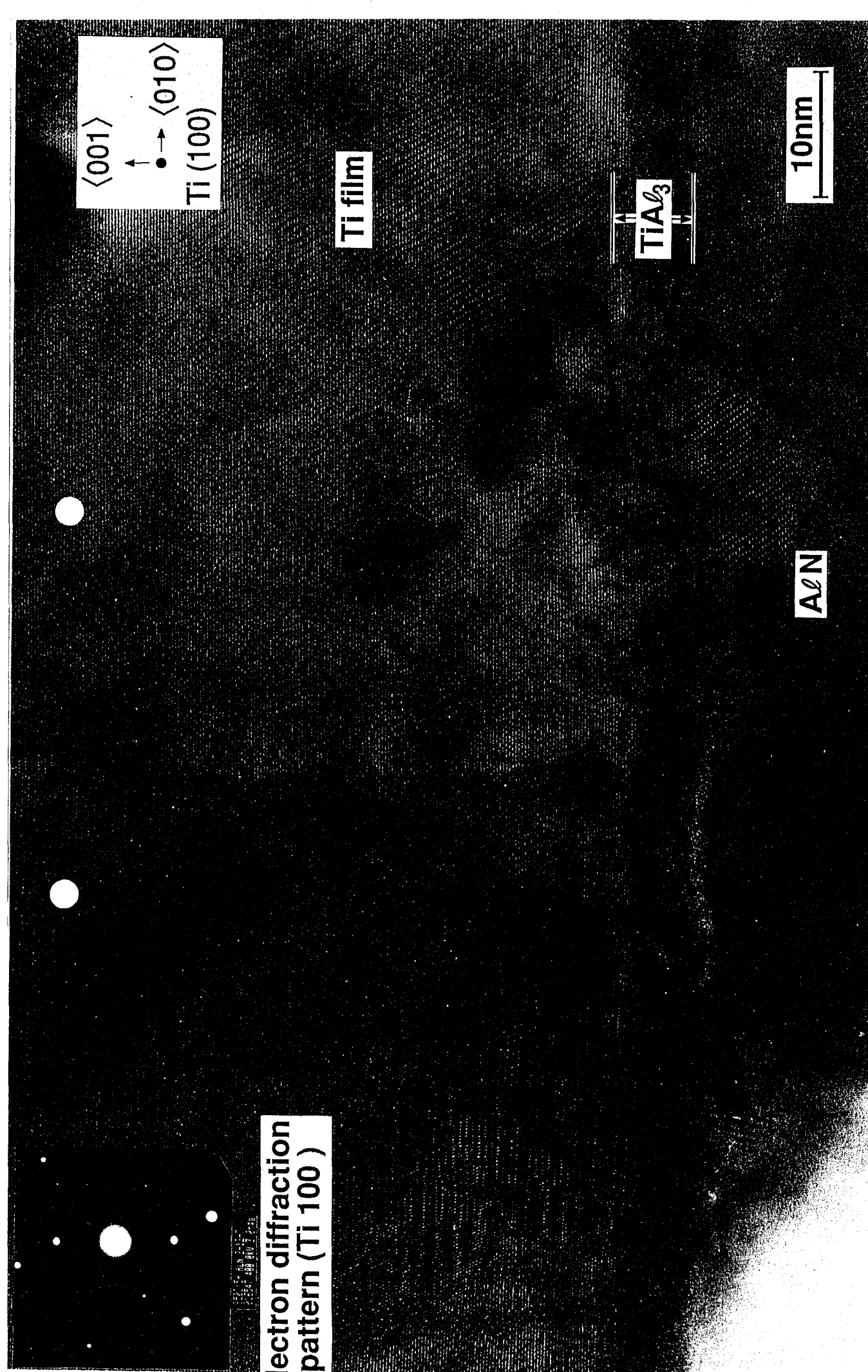
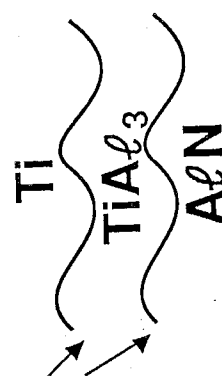


Figure 3.5 TEM image of interlayer between AlN and Ti film, after 830° C 300 s annealing



Figure 3.6
TEM image of interlayer between AlN and Ti film,
after 890 °C, 300 s annealing

Uneven interface



Reaction layer increased up to 50 nm

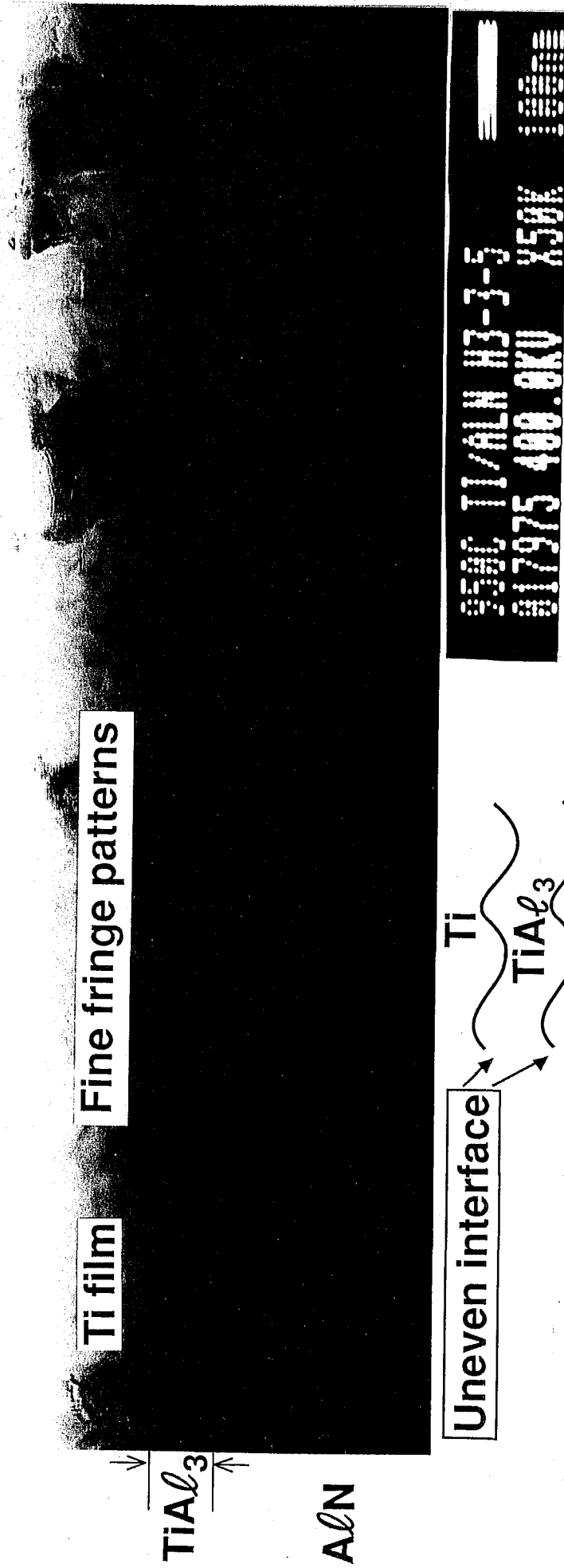


Figure 3.7

TEM image of interlayer between AlN and Ti film, after 950°C, 300 s annealing

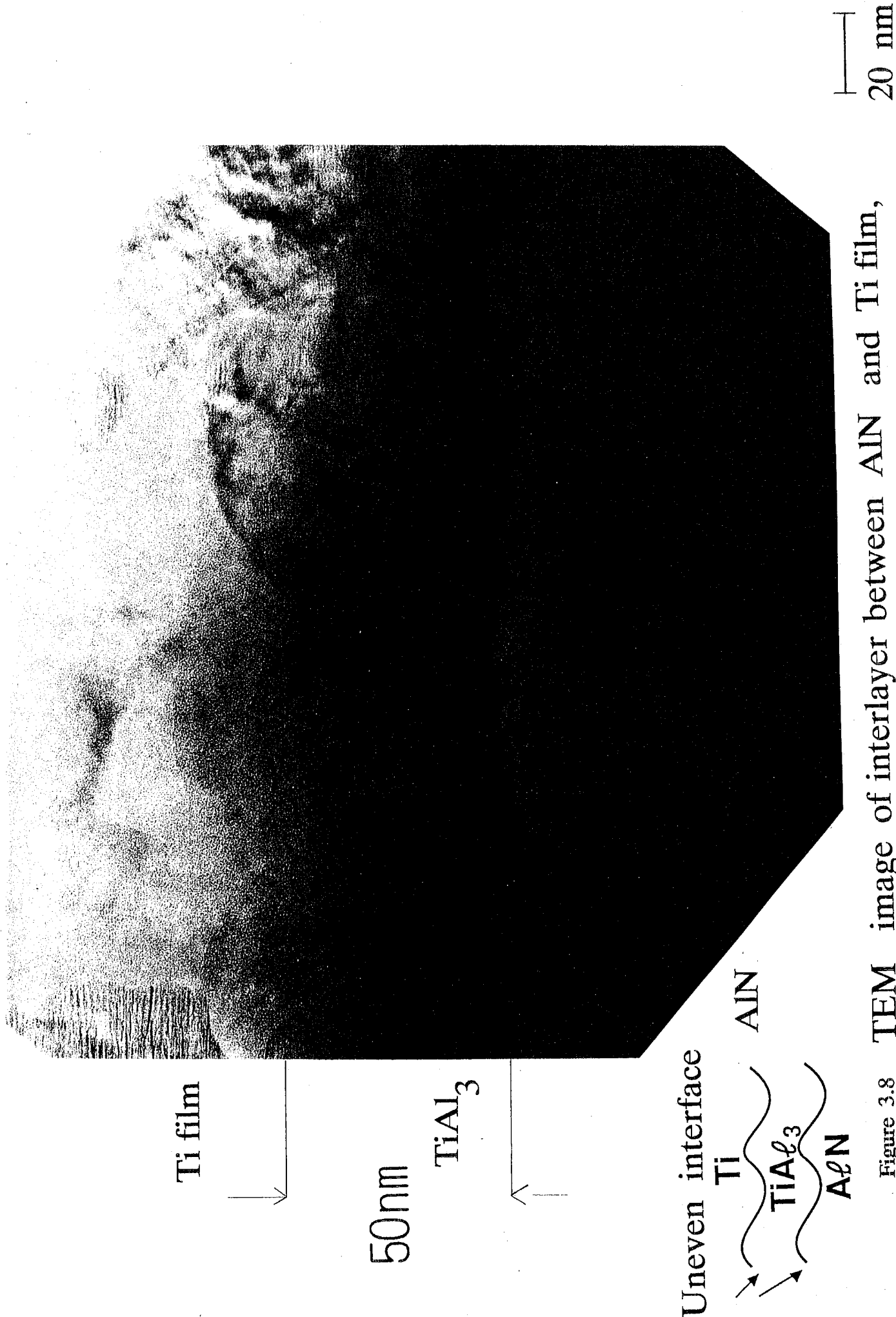
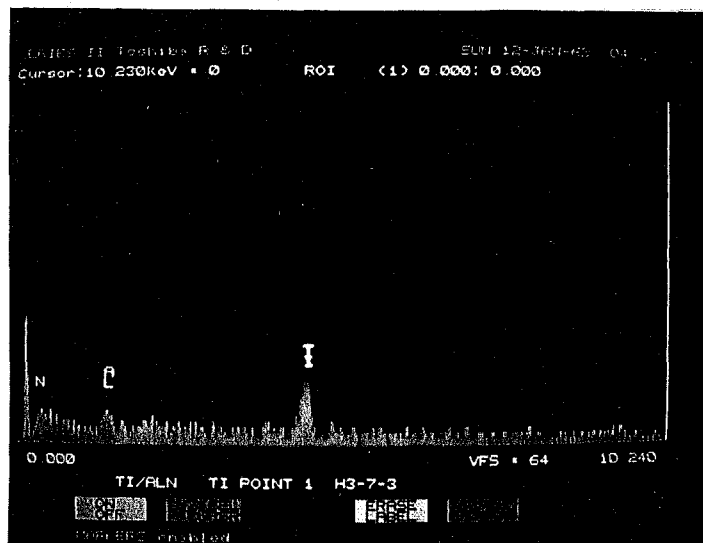
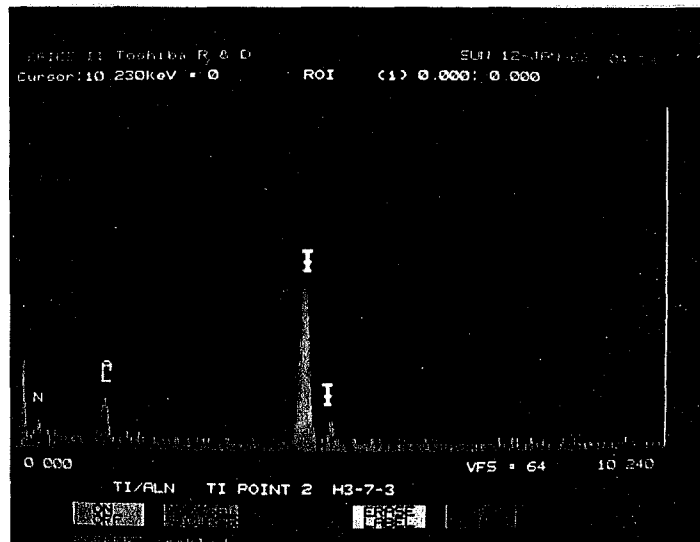


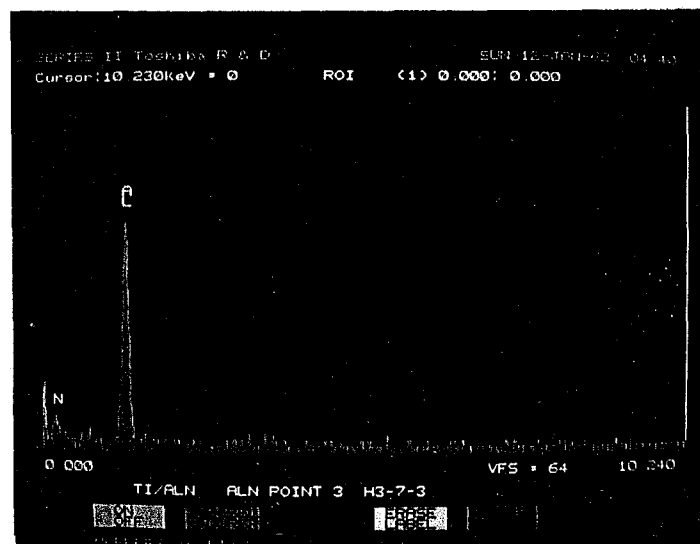
Figure 3.8 TEM image of interlayer between AlN and Ti film, after 950 °C, 300 s annealing



(1) Ti film ; Ti, Al and N were detected



(2) Interlayer ; Ti, Al and N were detected



(3) AlN substrate

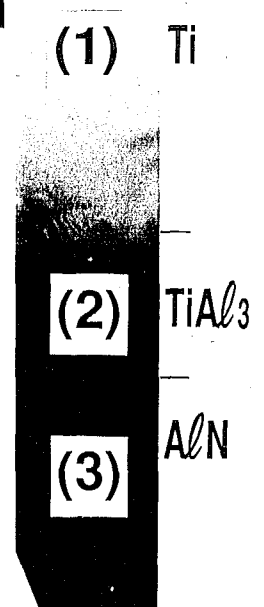


Figure 3.9 TEM image and EDX spectrum of AlN/Ti after 950 °C, 300 s annealing.

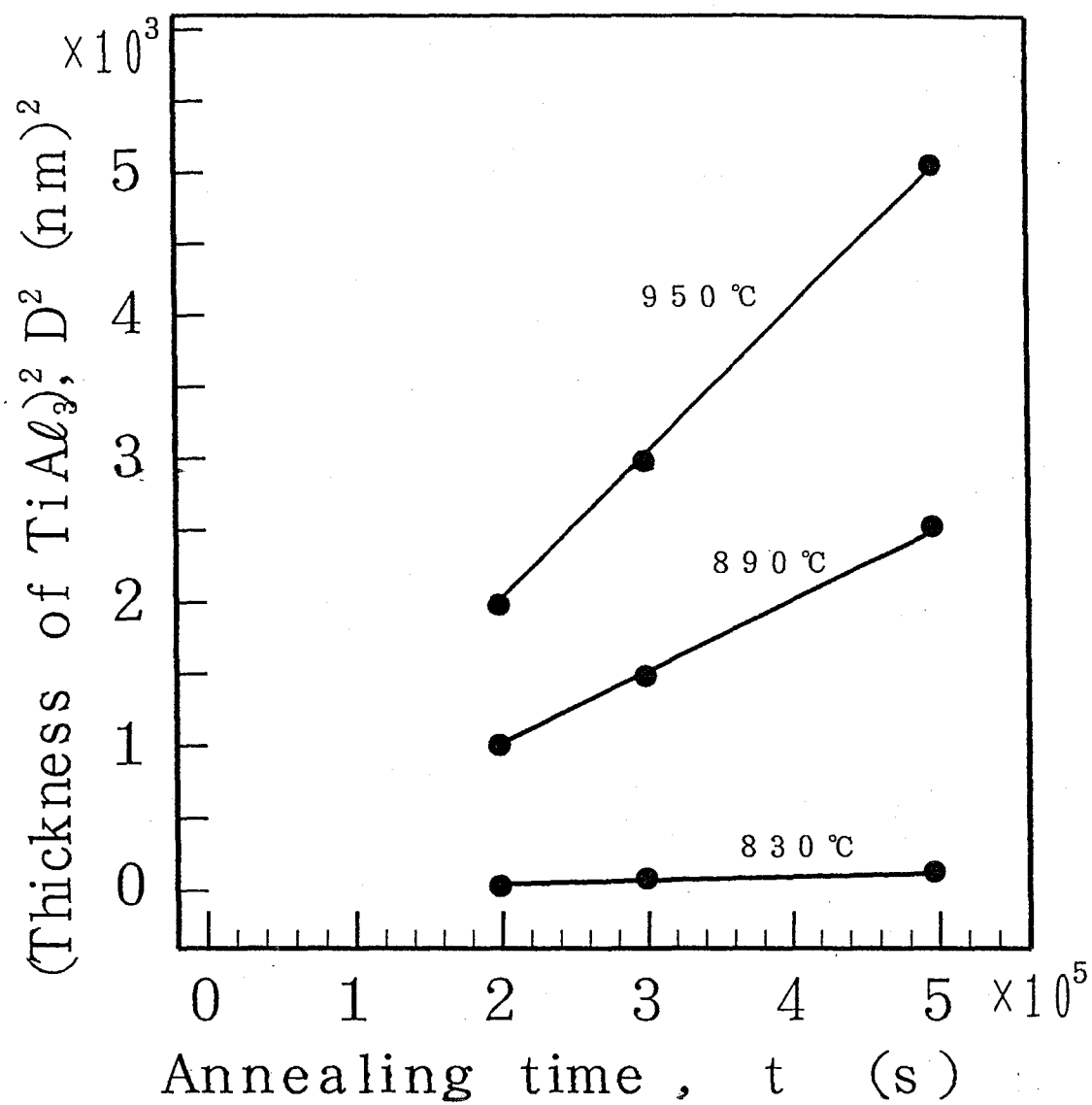


Figure 3.10 Relationship between annealing time and thickness of TiAl_3

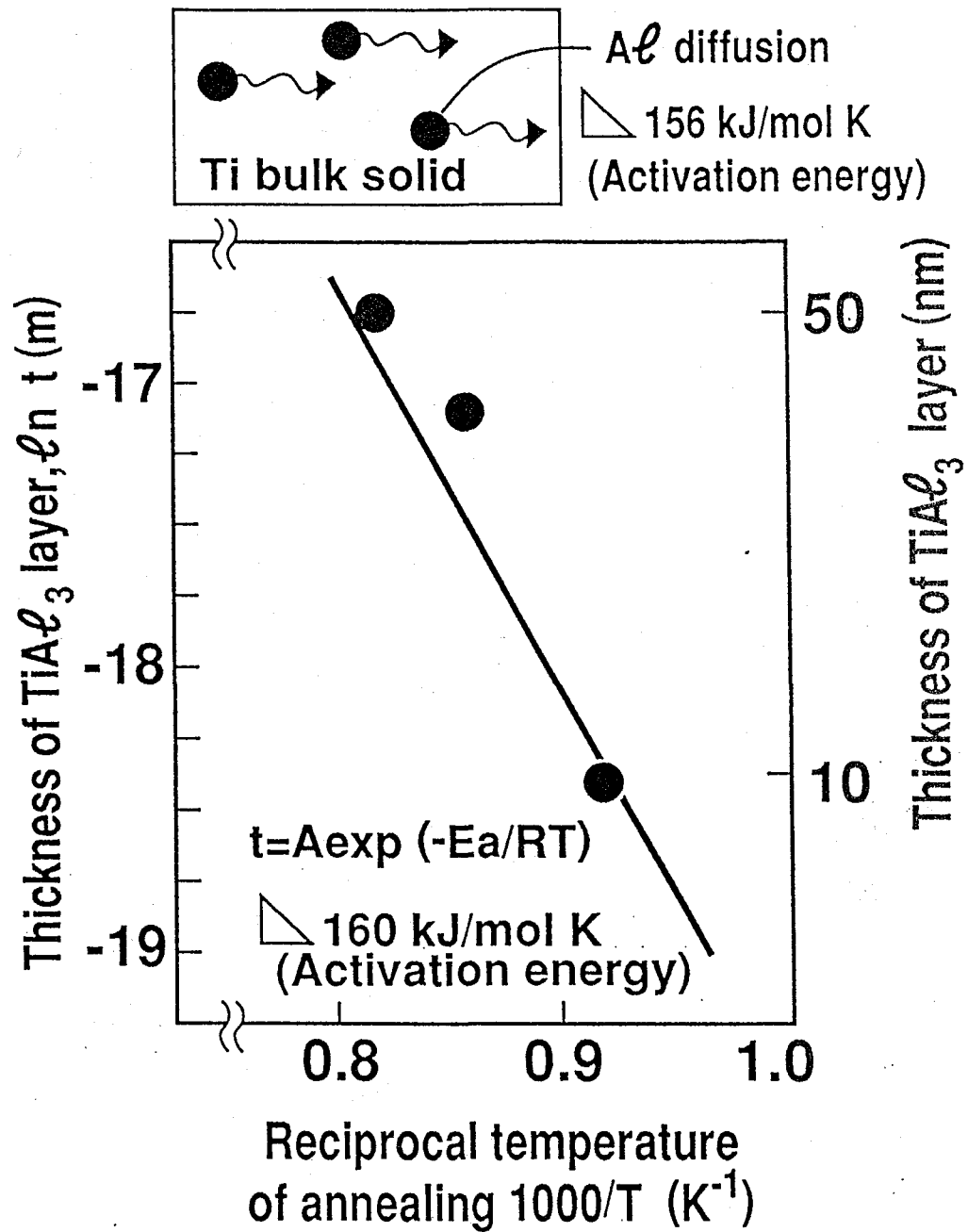


Figure 3.11

Relationship between reciprocal temperature and thickness of TiAl₃ layer

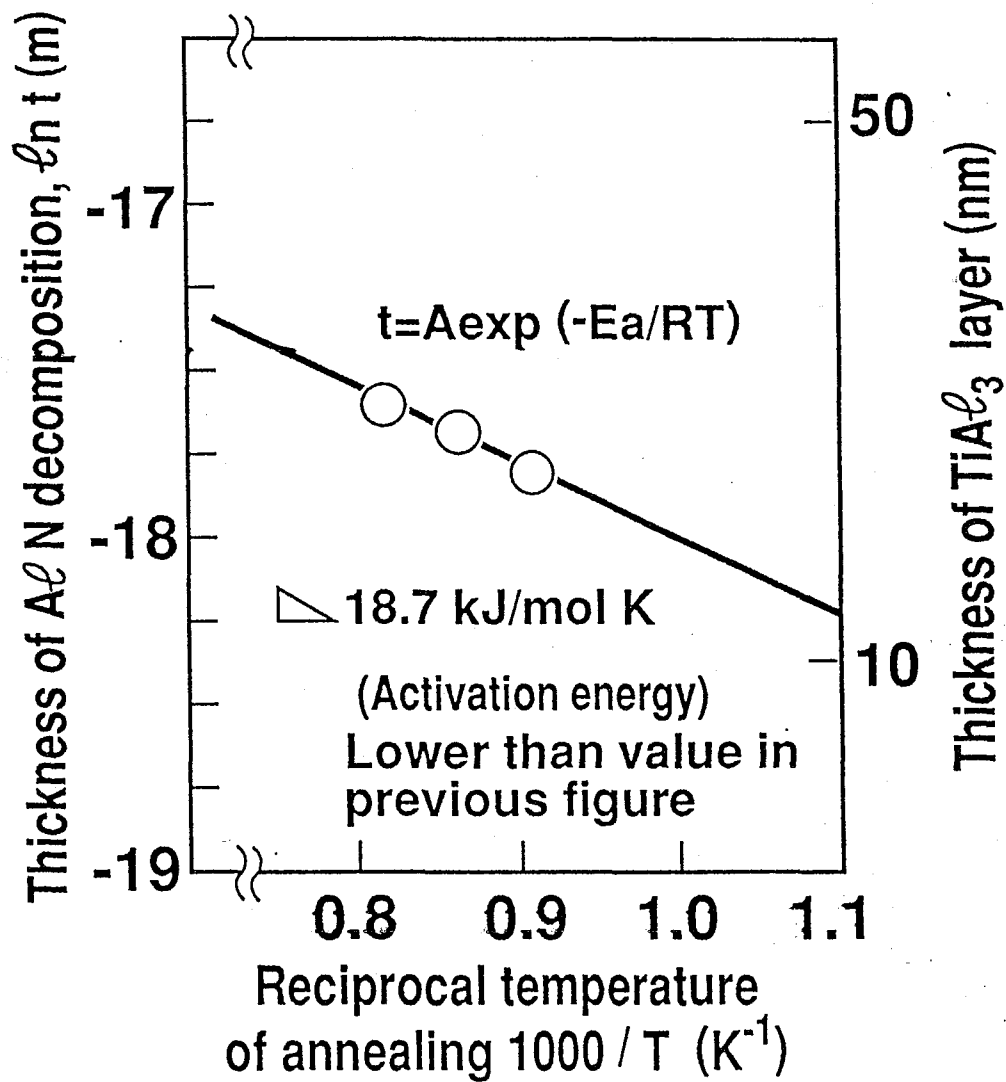


Figure 3.12

Relationship between reciprocal temperature and thickness of AlN decomposition
(During TiAl_3 layer forming)

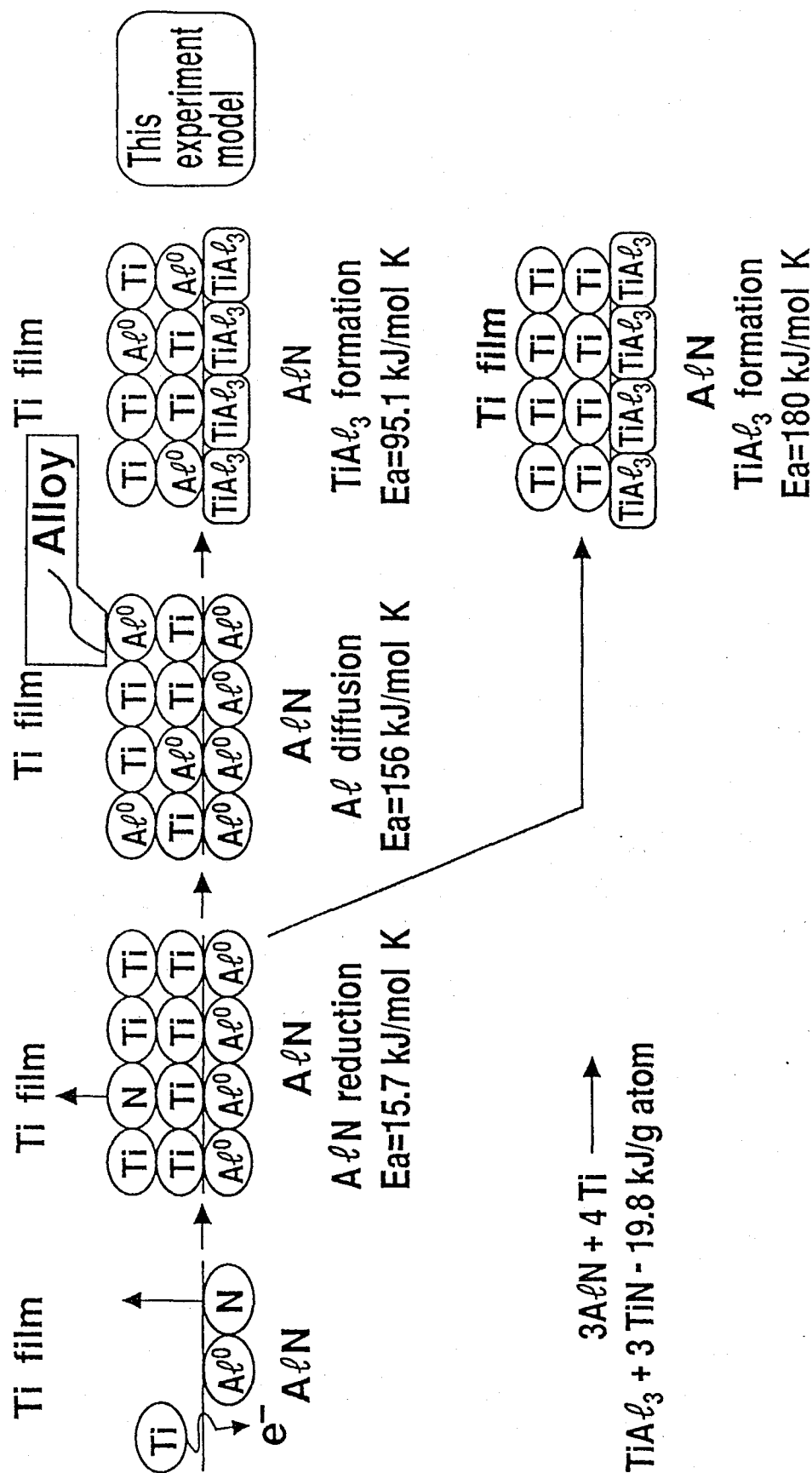


Figure 3.13

Reaction mechanism for forming TiAl_3 between AlN and Ti film, and activation energy

第4章：アニール前後のAlN基板と金属薄膜との界面の光電子分光による化学状態

4.1: はじめに

第2章ではAlNへ形成する薄膜が次の3グループに分類されることをしめた。第2章および第3章では第1グループのTiによるアルミナイド層の形成は次の3段階のステップ、1. AlNの還元、2. AlとNのTi膜中への拡散、3. TiAl₃の生成から構成され、この界面層生成はTi膜中へのAl拡散に律速されることをしめた。AlNとTi薄膜との間には反応性があり、反応の程度がAl生成や反応層の成長や両者の密着強度を支配していることを示唆する結果であった。

第4章では金属薄膜の種類によるAlNとの反応性を判定するため、光電子分光により界面の化学状態を検討した結果を述べる。

4.2: 実験方法

4.2.1: 試料の作成方法

図4.1に第4章の実験方法をしめす。試料として用いたAlN基板、Ti、Zr、Cr、Ta、Ni膜の成膜方法は2.2.1と同様とした。また、Ti膜試料については比較のため、必要に応じて基板温度25℃によるRFスパッタ法およびスパッタ膜と比較するため、基板温度100℃のEB (Electron beam) 蒸着法による成膜も行った。蒸着時の到達真空度はRFスパッタ法と同様であった。試料のアニール条件は830℃とし、これ以外の条件は2.2.1と同様とした。

4.2.2: 試料のXPS観察方法

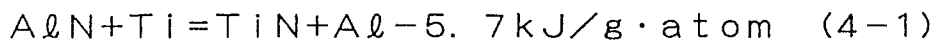
界面の電子状態はX-ray photoelectron spectrometry (XPS) により金属薄膜表面からArエッチングを繰り返しながら高分解能測定した。モノクロメーターはAl単結晶を使用した。Al-K α 線は10kV、10mAで発生させた。測定は真空度 1.3×10^{-7} Paの雰囲気で行い、X線のスポット径はワイドスキャン300 μ m、ナロウスキャン150 μ mを使用した。光電子取り出し角度は試料表面に対して35°とした。デプスプロファイルを測定する際のイオンエッチングはArガス圧 3.3×10^{-6} Paにて加速電圧3kVで行った。スペクトル分解能はデプスプロファイルが1.33eV、高分解能測定が830meVであった。結合エネルギーの補正はZr3d5/2ピークに対して178.7eV、Ti2p3/2ピークに対して453.8eV、Ta4f7/2ピークに対して21.7eV、Cr2p3/2ピークに対して574.1eV、Ni2p3/2ピークに対して852.4eVの値を使用した。バックグラウンドはスペクトルの最小値が0となるように差し引きを行った。

スムージングはSavitskyの重みつき平均法を使用した。ベースラインはシャーレイのバックグラウンドを使用した。ピーク形状は80%ガウシアン、20%ローレンツィアンの割合にて合成したものをを使用した。

4.3: 結果と考察

4.3.1: AlN基板とTi薄膜との界面のXPS観察結果

第3章では、AlN/Ti界面にTiAl₃化合物が生成するためにはAlのTi膜中拡散および界面におけるAlの生成が必要条件であった。TiNの生成熱は $-168 \text{ kJ/g} \cdot \text{atom}$ 、AlNの生成熱は $-159 \text{ kJ/g} \cdot \text{atom}$ であるため4-1式に示すようにAlNはTiによって還元を受ける。



このように、AlN/Ti界面では熱力学的にAlNの還元によりAlの生成・供給が可能である[1]。図4.2はAlN/Ti界面のXPS高分解能測定結果のうちAl 2p核のXPSピーク（以後Al 2pピークと省略する）をしめす。Al 2pピークは2つのピークから構成される。結合エネルギー74.5 eVのピークはAl³⁺を、低結合エネルギー側の71.9 eVの副ピークはAl⁰に相当する[2]。この0価のAl成分は上述したTiによるAlNの還元が生じたことをしめしている。

第2章ではアズスパッタTi膜とAlNの密着強度は26 MPaと述べたが、この密着強度は界面におけるAl⁰形成が一因と考えられる。いわばこのAl⁰はAlN/Ti界面の接合層の役割を果たしている。

この実験に先立ち、0価のAl成分がAlNのArエッチングにより生成する可能性を調べた。試料はメタライズのないAlNを使用した。Arエッチング後のAl 2pピークのAl成分はすべてAl³⁺をしめし、エッチングがAl⁰生成の原因ではないことが判明した。

図4.3はAlNとTiとの界面のTi 2pピークをしめす。スペクトラムaは0価のTiピークに、スペクトラムbはTi 2pピークとスペクトラムaとの差の副成分ピークに相当する。光電子のエネルギーデータによるとTiNが455.7 eV、TiOが458.7 eV、TiO₂が458.5 eV、Ti₂O₃が458.1 eV、Ti₃O₅が459.1 eVと報告されている[2]。AlN/Ti界面ではAlN表面の自然酸化膜成分としてのO成分、TiによるAlN還元により生成したN成分が予想される。図4.3のTi 2pスペクトルの副成分ピークにはこれらの化合物に相当する結合エネルギー値がほとんど含まれるが、AlN還元に対する直接的情報としての化合物の特定・分離は困難である。このため、AlNの還元によるAl⁰生成が

AlNと薄膜との反応性評価には都合がよい。

図4.4はAlN/Ti試料のXPSデプスプロファイルをしめす。Al成分はAl³⁺とAl⁰成分に分けて表示した。Al⁰成分はAlN/Ti界面に集中している。Al⁰成分の最大生成量はTi量が33~78at.%で5at.%をしめした。また、Ti量が12~100at.%の広い範囲で界面に存在する。Al⁰生成量はTi量が77~100at.%の範囲でAl³⁺のAl量にほぼ等しくの付近ではAlNの約半分が還元を受けている。分解生成したNはTi中に拡散、固溶していると考えられる。Al⁰の分布はTi量38~77at.%でAl⁰生成量5at.%の最大値をしめしている。図4.2の結果はAl⁰生成量3at%、Ti量25at%の界面に相当する。

Ti量が50at.%を界面の中心とするとAl⁰はTi膜側に存在する。界面には酸素が最大16at.%存在する。酸素の最大ピークはTi量の30at.%の位置に相当し、界面の中心からAlN側に存在する。これはAlNの自然酸化膜成分とすると考えやすい。AlおよびN量はAlN内部においてもAl/N比が1.21とAlリッチになっているが、これはXPSの際のArエッチングによりNが選択的に脱離したものと考えられる。

図4.5は830℃アニール試料の界面のAl_{2p}ピークをしめす。Al_{2p}ピークは2つのピークから構成され、図4.2のアズスパッタ膜試料と同等の結果が得られた。結合エネルギー74.5eVのピークはAl³⁺を、低結合エネルギー側の71.9eVの副ピークはAl⁰に相当する。第3章で述べたTiAl₃がどのようなピークを形成するのかわかるが、少なくともアルミナイド層が生成するアニール後にも金属Al⁰が形成している。本試料のXPSデプスプロファイルから界面のAl⁰は最大5at.%でアズスパッタ膜レベルであった。この金属Alは界面層TiAl₃の生成に必要なAlNの還元成分と考えられるが、界面層TiAl₃とAlNとの接合層としての役割も果たすものと考えられる。

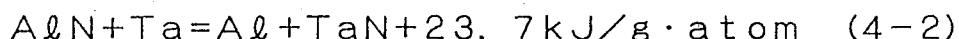
AlN上に形成したTi、Zr、CrおよびTa薄膜の密着強度は44MPaを越え、AlN上に形成したNi薄膜は他の薄膜の1/100の0.44MPaであった。AlNと金属薄膜界面におけるアルミナイドの生成は密着強度を高める一つのポイントである。AlN/Tiの界面では第2章に述べたように熱力学的にTiAl₃化合物が生成することが可能であった。アルミナイド形成にはAlN還元によるAl生成が必要条件であるが、基板と薄膜との界面のXPS観察から金属Alの存在がアズスパッタおよびアニール試料において確認できた。アズスパッタのAlN/Ti界面にはXRDによるアルミナイドおよびTEMによる界面層は確認されていないが、金属Alにより密着強度26MPaが得られると考えられる。

図4.6にAlN/Ti界面のAl生成量とろう接密着強度の関係をしめす。界面Al

量の制御は以下の方法により行った。界面Al量5 at. %は基板温度200℃のRFスパッタ法、界面Al量3 at. %は基板温度25℃のRFスパッタ法、界面Al量0 at. %は基板温度100℃のEB蒸着法で得られている。界面のAl量が0 at. %の場合、ろう接密着強度は1 MPaと低い。界面のAl量が3 at. %以上では52 MPaの密着強度をしめした。界面Al量が成膜条件により変化する結果は低真空の成膜では基板表面の状態、たとえばAlN表面に吸着している水の量などがTiによるAlNの還元に影響すると考えられる。以上から高い密着強度を得るためにはTi膜の存在と界面AlNの還元が必須であることをしめしている。ろう接の際にTi膜が存在するが低い密着強度をしめす原因としてはスパッタ膜厚が130 nmと薄いために活性なTi量が少ないことも推定される。

4.3.2: AlN基板とTa薄膜との界面のXPS観察結果

CrおよびTa薄膜では高い密着強度を持ちながらアルミナイト層のような反応層を形成しない。また、Ni薄膜もアルミナイト層などの反応層がないが、密着強度も低い。CrおよびTa薄膜での結果は密着強度がアルミナイトなどの界面層に基づく考え方だけではないことをしめしている。4.3.1 ではAlN/Ti界面の密着モデルが述べられ、アズスパッタ試料は金属Al、アニール後の試料ではアルミナイト層形成+金属Alが密着の必要条件と考えられた。ところが、上記のCrおよびTa薄膜ではAlNとの界面にアルミナイトは存在しない。界面の金属Alは4-2式にしめすように熱力学的に生成が困難である。



ここでは、AlNとTa薄膜の接合界面について述べる。

図4.7 はAlNとTaアズスパッタ膜界面におけるAl 2sピークをしめす。Alの電子状態の解析には通常Al 2pピークが使われるが、Ta薄膜ではTa 4fピークが同じ結合エネルギーを持つため、Al 2sピークを使用した。図4.7 の説明に先立ちAl 2sピークの妥当性について述べる。図4.8 および図4.9 は金属AlとAl³⁺が混在する標準試料についてそれぞれAl 2pピークおよびAl 2sピークを測定した結果である。Al 2sピークはAl 2pピークに比べて、ピークの幅が広く、金属AlとAl³⁺の化学シフトがやや小さいが、Al 2sピークでも金属AlとAl³⁺の化学シフト幅が2.7 eVと充分あり金属Al成分の存在について調べることは可能である。図4.10 はアズスパッタAlN/Zr界面のAl 2sピークとAl 2pピークの関係であるが、Al⁰ピークとAl³⁺のピークの割合はほぼ同じであるため、両ピークによる比較検討が可能と判断した。

さて図4.7の分離ピーク（点線）では主ピークの結合エネルギー119.2 eVは3価のAl状態に相当する。Al 2sピークの低エネルギー側に結合エネルギー116.2 eVの副ピークがあり、0価の金属Alに相当する[2]。Al⁰は最大でも3 at.%存在する。これはAl N表面がTa膜のスパッタ中に還元を受けたことを意味している。本データは少ない値であるため次のような検証を行った。本実験で使用したXPSでは全Al量の3%が限界であり、実験値はこれをわずかであるが上回っている。さらに図4.7の116.2 eVの副ピーク、図中bスペクトルに注目するとこのピークの半値幅は1.65 eVである。高分解能測定の限界値は830 meV、図中の点は測定値の最小サンプリング幅であるが、この間隔は140 meVである。いずれの値も副ピーク値に対して小さいため、116.2 eVの副ピーク分離そのものは十分信頼性が高いと判断した。

この結果、(4-2)式に示したようにAl NはTaによる還元が困難と思われるが、スパッタリングなど界面の限定された領域では、特定の条件下で少なくともAl Nの還元が可能と考えられる。前述した密着強度のデータと合わせて考えると界面のAl⁰はAl NセラミックスとTa薄膜との密着層の役割を果たしている。

図4.11はAl N上に形成したTaアズスパッタ膜のXPSデプスプロファイルである。Al N基板とTa膜との界面をはさむ拡散は小さい。Ta量10~100 at.%の範囲の界面にAl⁰が最大3 at.%存在する。Al⁰生成量はTi膜試料に比べて少ない。最大14 at.%の酸素元素が界面に検出されており、図4.5と同じくAl N表面の自然酸化膜と考えられる。

図4.12はAl NとTaアズスパッタ膜界面におけるTa 4fピークをしめす。このスペクトルはTaメタルのAスペクトルと副成分と思われるBスペクトルに分離される。Bスペクトルの割合はTa 4fピークの22%である。結合エネルギーデータやデプスプロファイルの化学組成からBスペクトルは酸化物もしくは窒化物に相当する。Bスペクトルは21.4 eV、23.1 eVおよび24.7 eVの3つのピークを含んでいる。Taメタルおよび酸化物の結合エネルギーはそれぞれ、Ta 4f 7/2が21.7 eV、Ta₂O₅が26.8 eV、TaOが21.4 eVである[2,3]。しかし、Ta窒化物の結合エネルギーはXPSのデータベース中に存在しない。McGuireはTa化合物の結合エネルギーを推測する方法について述べている[4]。Ta₂Nはこの方法により26.9 eVの結合エネルギーとしている。このため、結合エネルギー21.4 eVから26.9 eVの間はBスペクトルの21.4 eVピークがTaOに相当するほか、残りの2つのピークは、酸化物Ta_xO_{1-x}や窒化物Ta_xN_{1-x}が該当しており、これらに相当すると考えられる。これらの化合物の生成はTaによるAl NやAl N自然酸化膜の還元が進行していることをしめしている。しかし、Ti膜におけるAl 2pピークやTa膜におけるAl 2sピークでみられた

AlN還元程度すなわち反応性に関して数値化が困難なため、Ta膜についても以後評価を行わない。

図4.13にアニール後のAlN/Ta薄膜界面のAl2sピークをしめす。このピークも結合エネルギー116.2 eVにAl⁰ピークが現れている[2]。デプスプロファイルからAl⁰の生成量はアズスパッタ試料の界面と同じ値、最大で3 at. %であった。Al⁰の生成量はアニールの前後で変化しないが、密着強度はアニール前の26 MPaから44 MPaへ向上しており、TaとAlの拡散などの界面状態の変化を示唆している。以上熱力学的に反応が制限を受けるAlNとTaとの界面においてAl⁰の生成が観察され、Taスパッタ膜は限られた領域でAlNを還元することが判明した。

4.3.3: AlN基板と各金属薄膜との界面における金属Al生成量

このようにAlNとTiとの界面およびAlNとTaとの界面のXPS観察結果についてのべたが、これらのうち金属薄膜とAlNとの反応に関し、界面のAl⁰生成と密着強度は関連深いものと言える。以下にZr、Cr、およびNiの金属薄膜とAlNとから金属Alを生成する反応式をしめす。

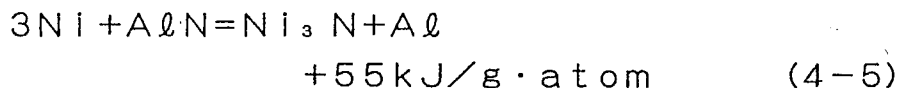
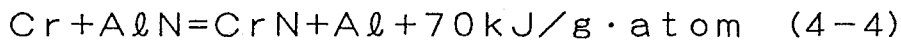
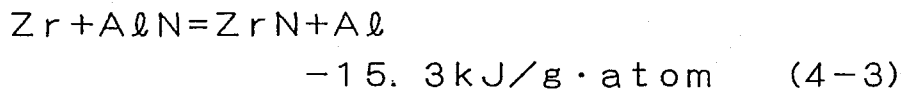


図4.14はAlの標準生成熱と薄膜金属の電気陰性度の関係をしめす。標準生成熱から反応により金属Alを生成する金属はZr、およびTiの2つが熱力学的に可能である。残ったTa、Cr、およびNiは生成熱が正となるため熱力学的にAlの生成が困難である。しかしながら、Cr膜の密着強度はNiにくらべて高く、Ta膜と同様に界面のAl生成の有無を確認する必要がある。図4.12は各アズスパッタ膜を形成した界面のAl2sをしめす。デプスプロファイルからAl⁰生成量はZrが9 at. %、Tiが5 at. %、Taが最大3 at. %、Crが最大2 at. %、Niが0 at. %であった。すなわち、アニール後の密着強度が44 MPaをしめした試料では界面にAl⁰が生成していた。密着強度の低いNi膜は界面にAl⁰は存在しなかった。アニール後のAl⁰生成量はアズスパッタ膜界面と同様で、Ni膜は界面にAl⁰が観

察されなかった。アニール処理の有無は界面の Al^0 生成に対して影響が小さい。

4.3.4: AlN 基板と各金属薄膜との界面における金属 Al 生成量と薄膜金属の電気陰性度との関係

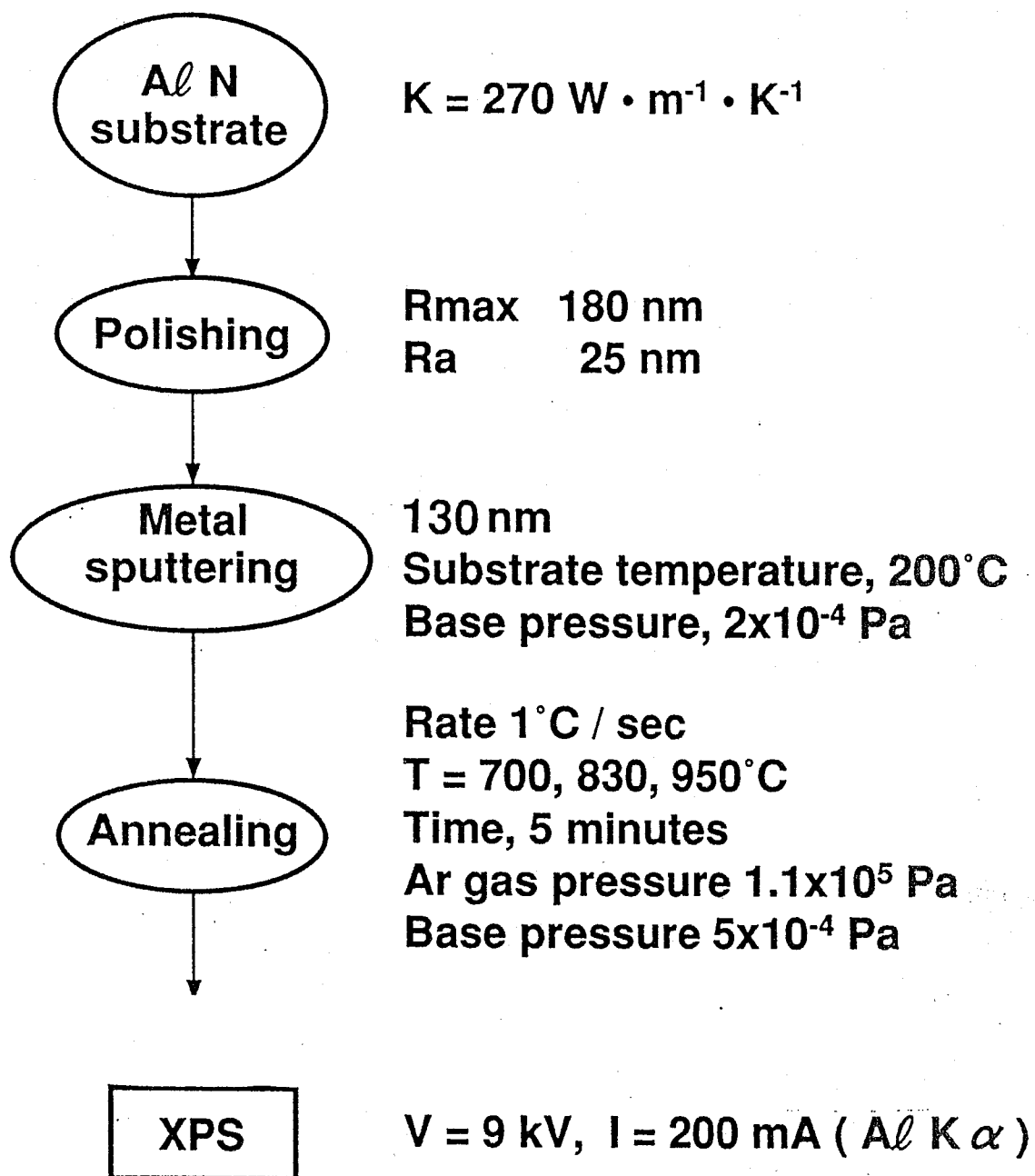
図4.16にスパッタ膜の電気陰性度と界面の Al^0 生成量の関係をしめす。 Al^0 生成量は電気陰性度とともに減少している。 Ta の電気陰性度 1.33 eV を中心として2つの直線の領域から構成される。 Zr (1.22 eV) から Ta (1.33 eV) の範囲では Al^0 量が急激に減少するが、 Ta から Ni (1.75 eV) の範囲では Al^0 量はゆるやかに減少する。これらの関係は半導体パッケージの金属薄膜の選択や設計にとって有用な情報をあたえる。図4.17にスパッタの際に AlN が Ti により還元を受け Al と N に分解する過程が加わった AlN/Ti の反応モデルをしめす。

4.4: まとめ

AlN /薄膜界面のXPSによる化学状態の観察から Zr 、 Ti 、 Ta および Cr は界面に金属 Al を生成した。 Ni 界面では金属 Al が観察されなかった。この結果、密着強度が高い Zr 、 Ti 、 Ta および Cr 薄膜を形成した試料は界面において金属 Al が観察され、 AlN の還元反応が進行もしくは可能性の高いことが明かとなった。

参考文献

- [1] K. Takahashi, H. Ishii, Y. Takahashi and K. Nishiguchi, Thin Solid Film, 221, 98-103 1992.
- [2] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Mullenberg, 'Hand book of X-ray photoelectron spectroscopy', Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Minnesota 1979.
- [3] D. Briggs, and M. P. Sear, 'Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy', John Willey & Sons Ltd., Sussex 1988 p.191.
- [4] G. E. McGuire, Inorganic Chemistry, 12, 2450-53 1973.



XPS : X - ray photoelectron spectrometry

Figure 4.1 **Experimental procedure**

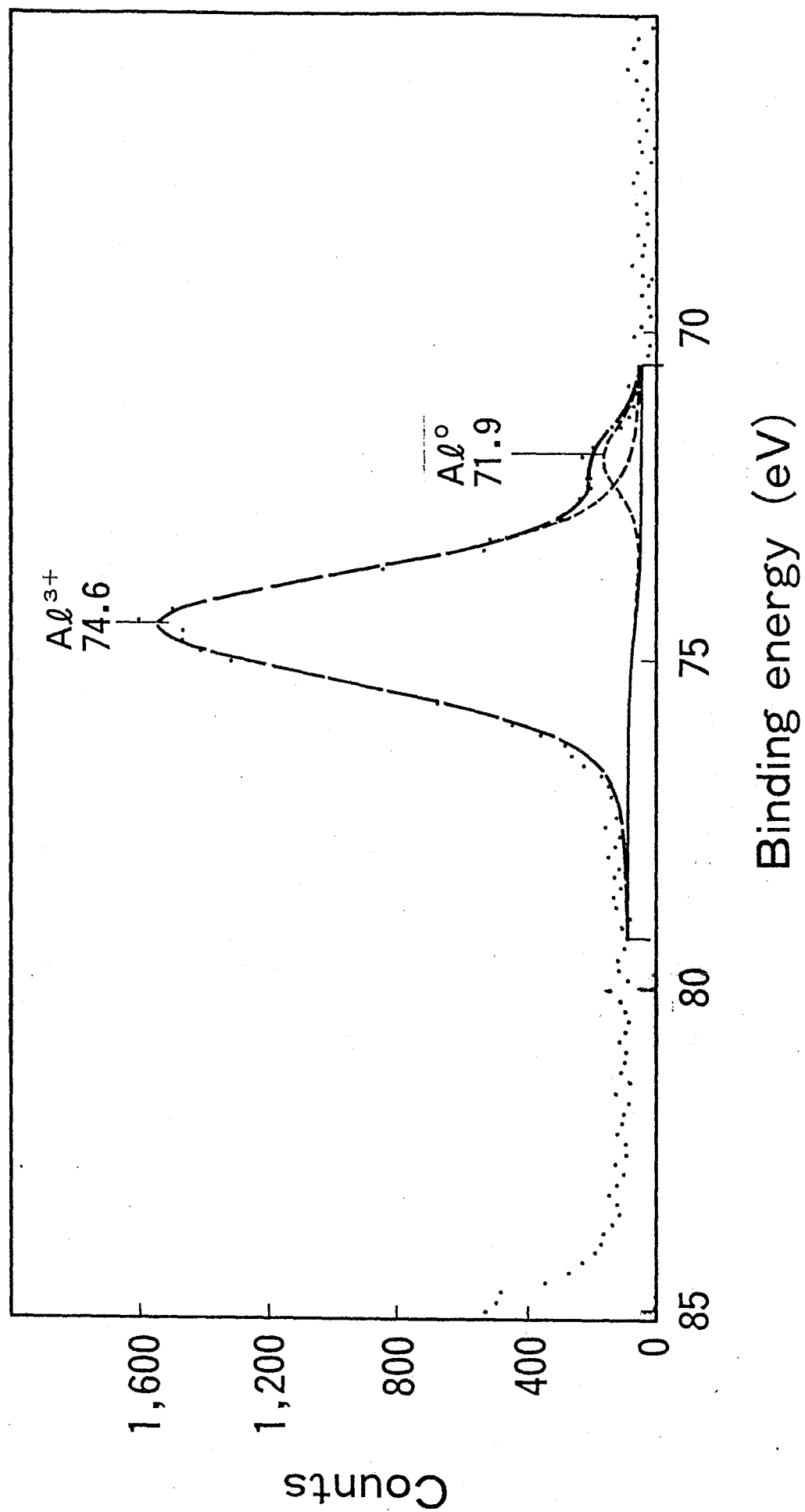


Figure 4.2 XPS of Al_{2p} core level between AlN and as-sputtered Ti film.

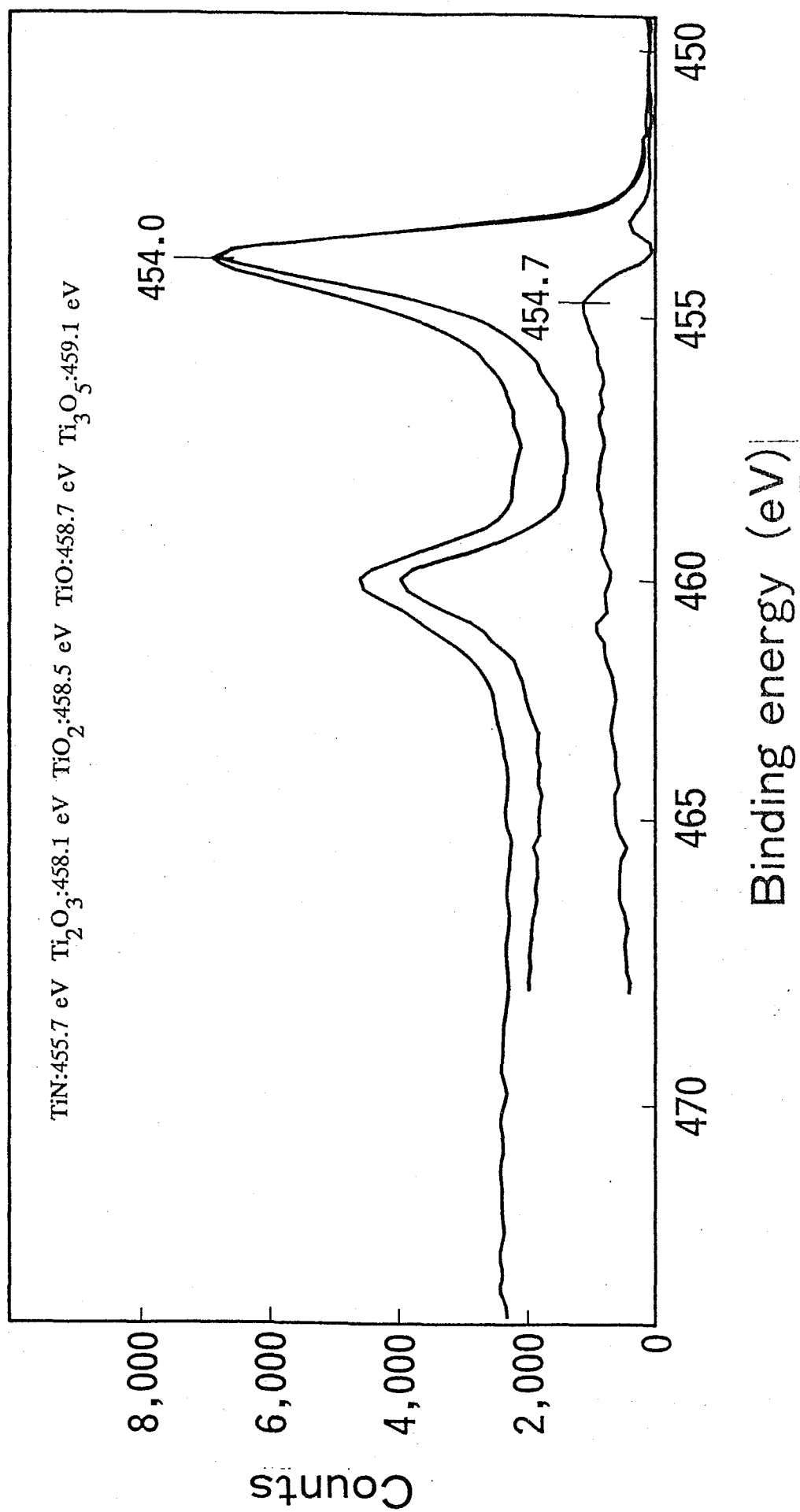


Figure 4.3 XPS of Ti_{2p} core level between AlN and as-sputtered Ti film.

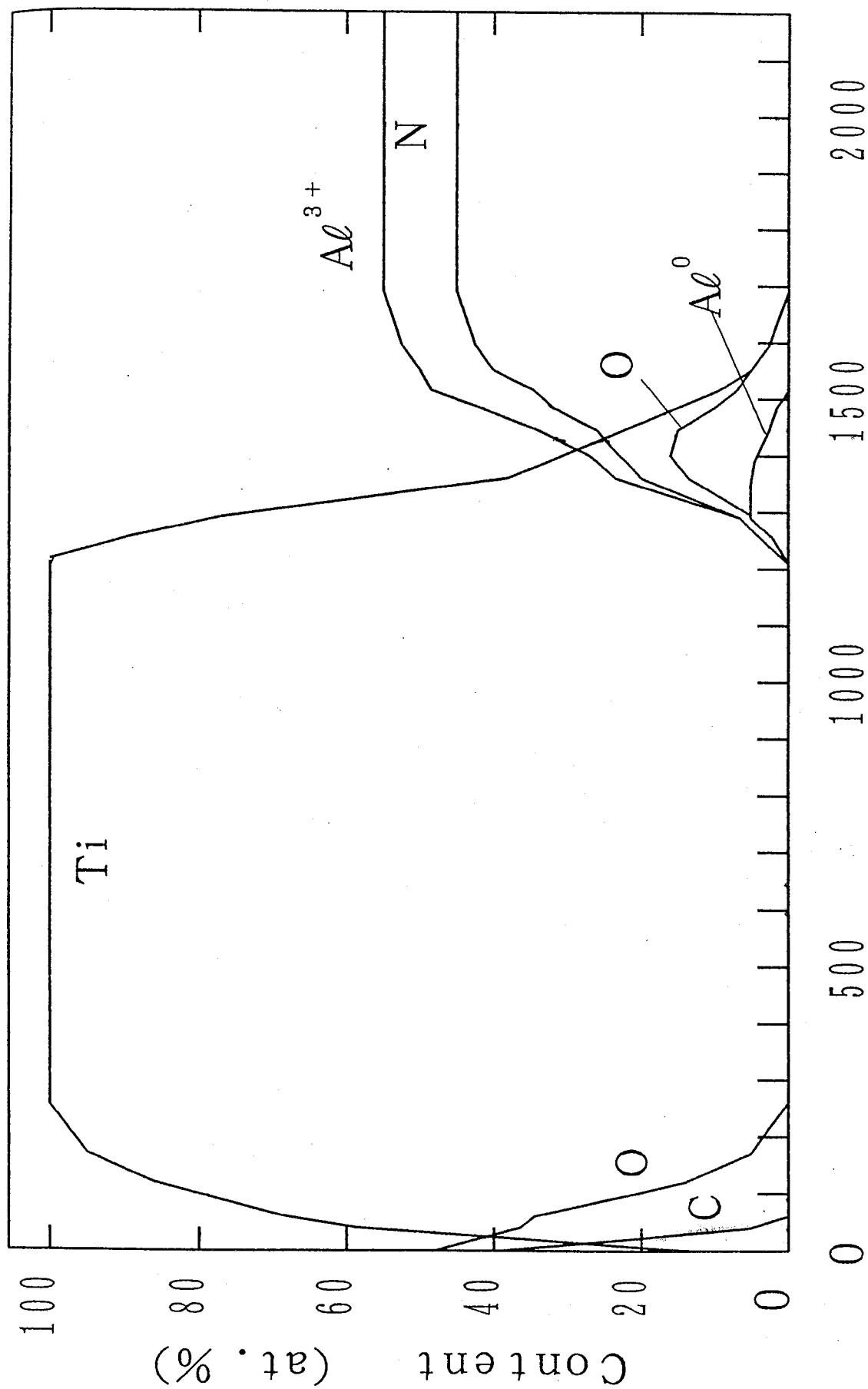


Figure 4.4 XPS depth profile of as-sputtered Ti film on AlN.

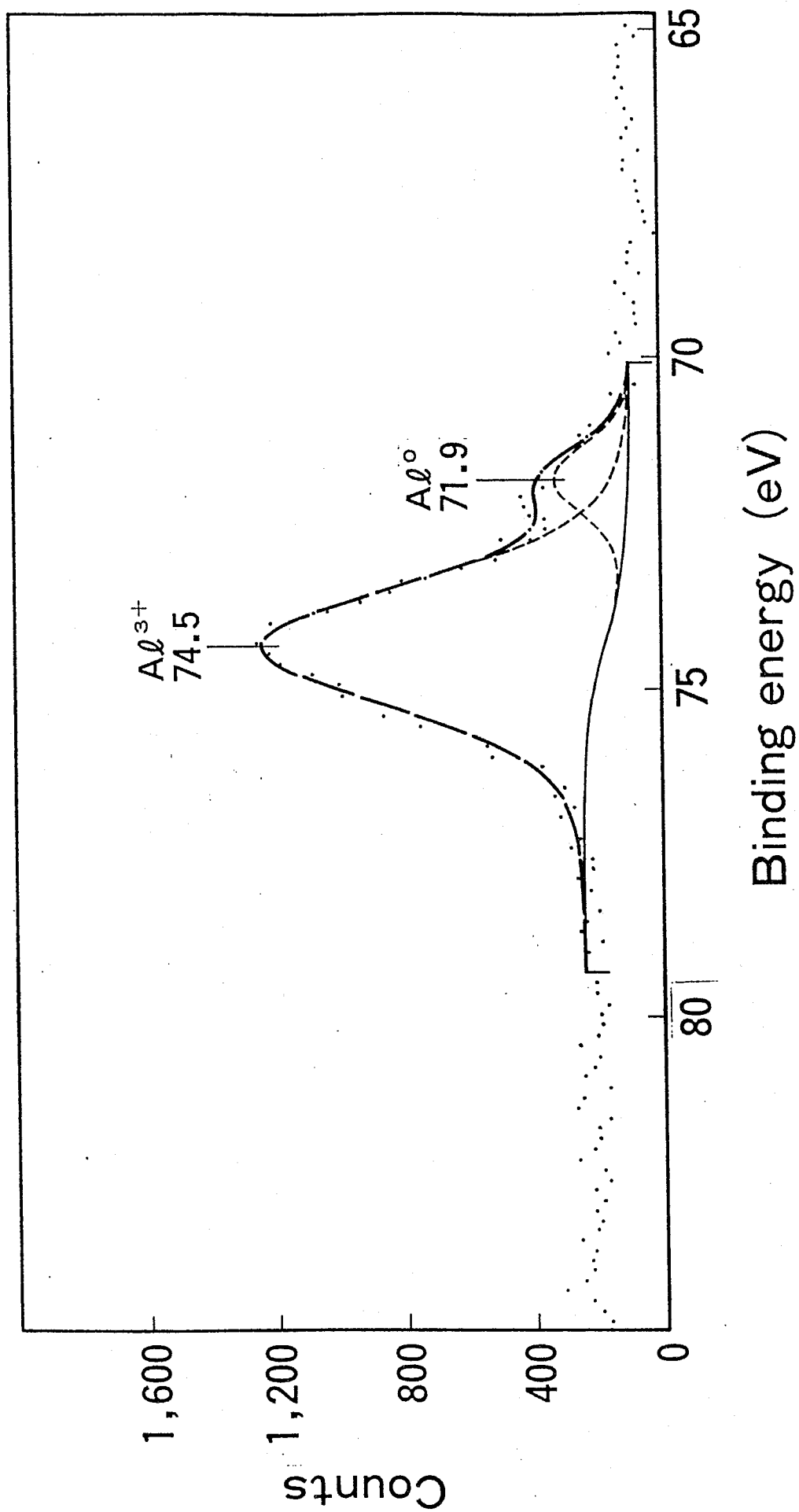


Figure 4.5. XPS of Al_{2p} core level between AlN and Ti film, after 830 °C, 5 min annealing.

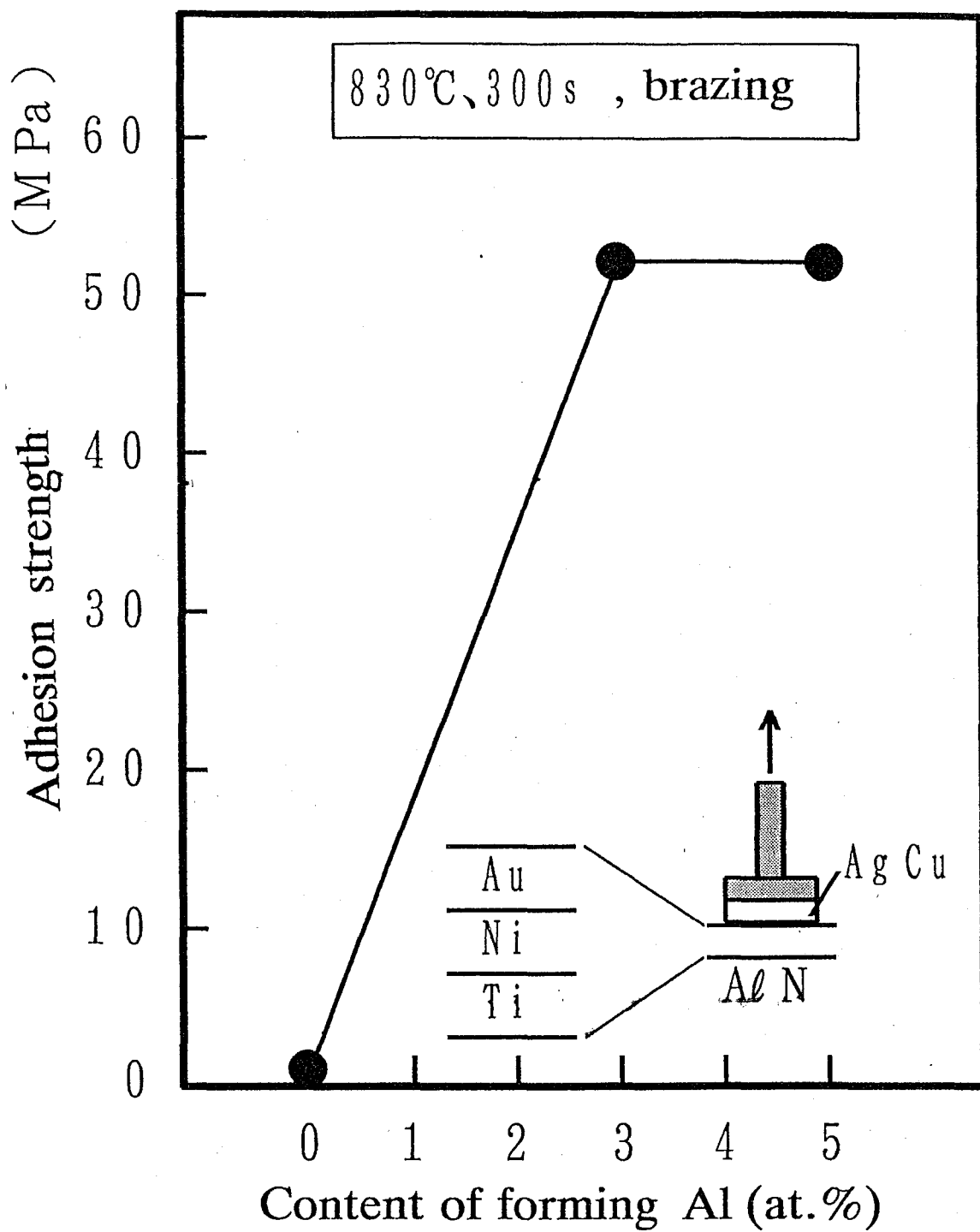


Figure 4.6

Relation between adhesion strength and content of forming Al

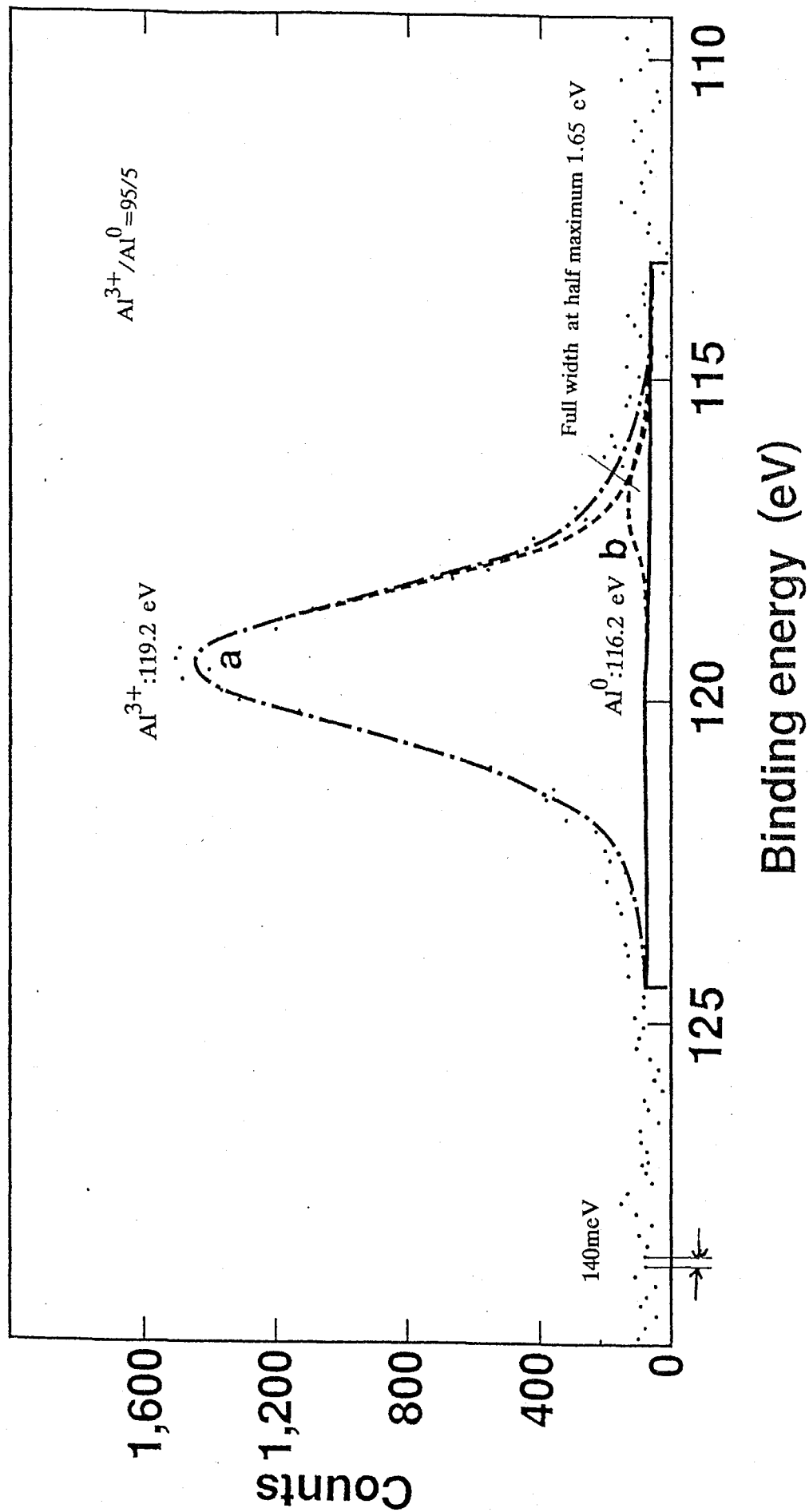


Figure 4.7 XPS of Al_{2s} core level between AlN and as-sputtered Ta film

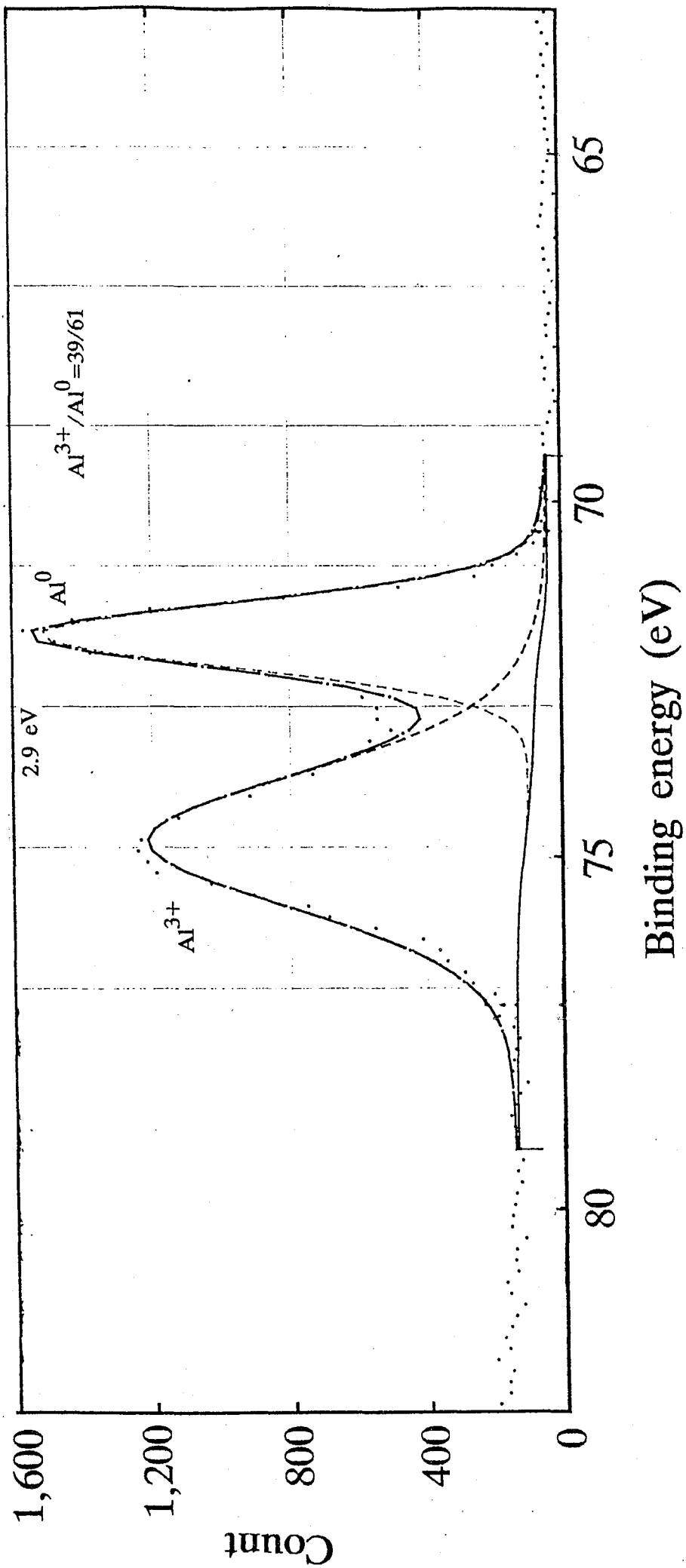
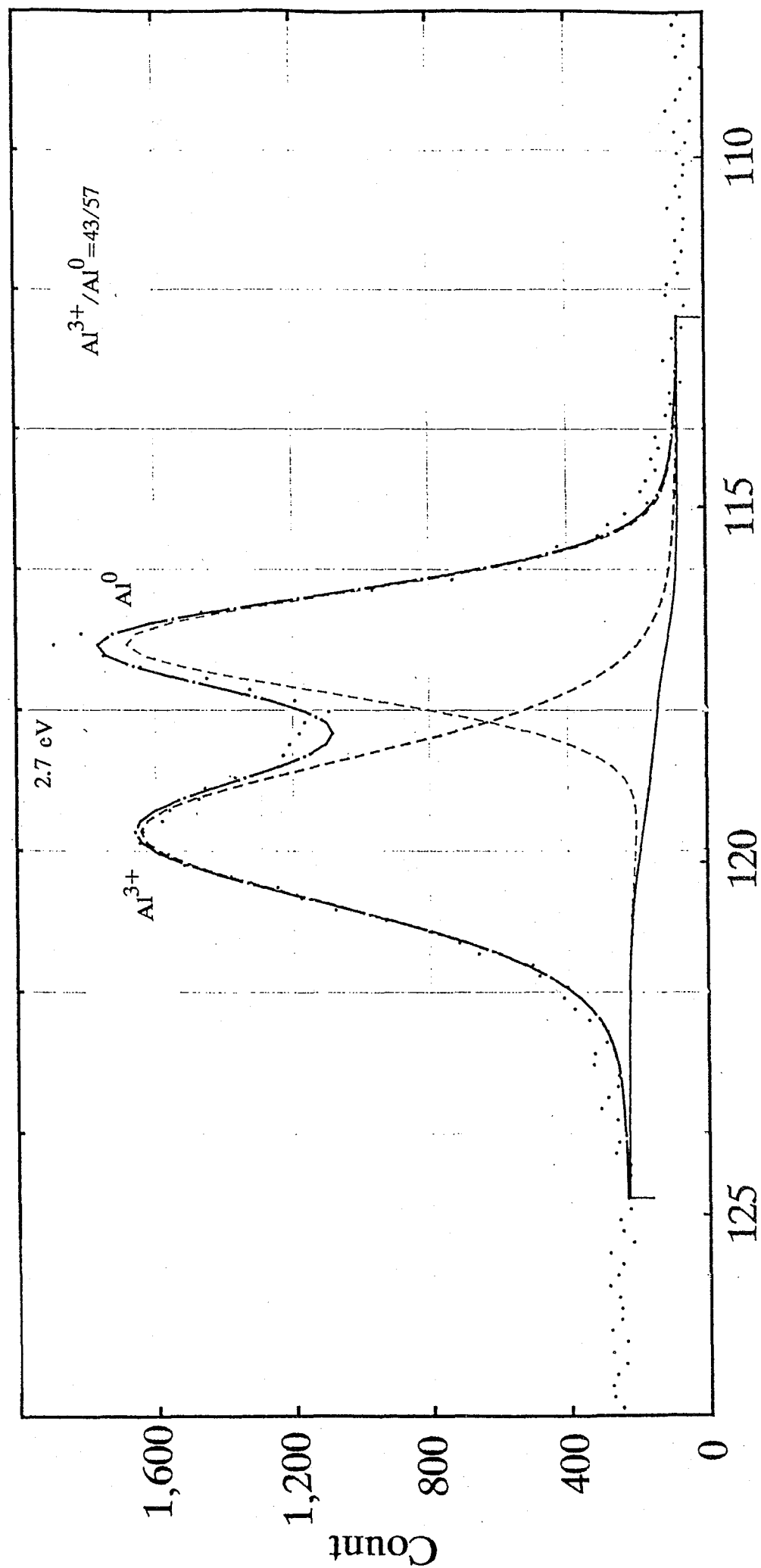


Figure 4.8 XPS of Al_{2p} core level of standard sample.



Binding energy (eV)

Figure 4.9 XPS of Al_{2s} core level of standard sample.

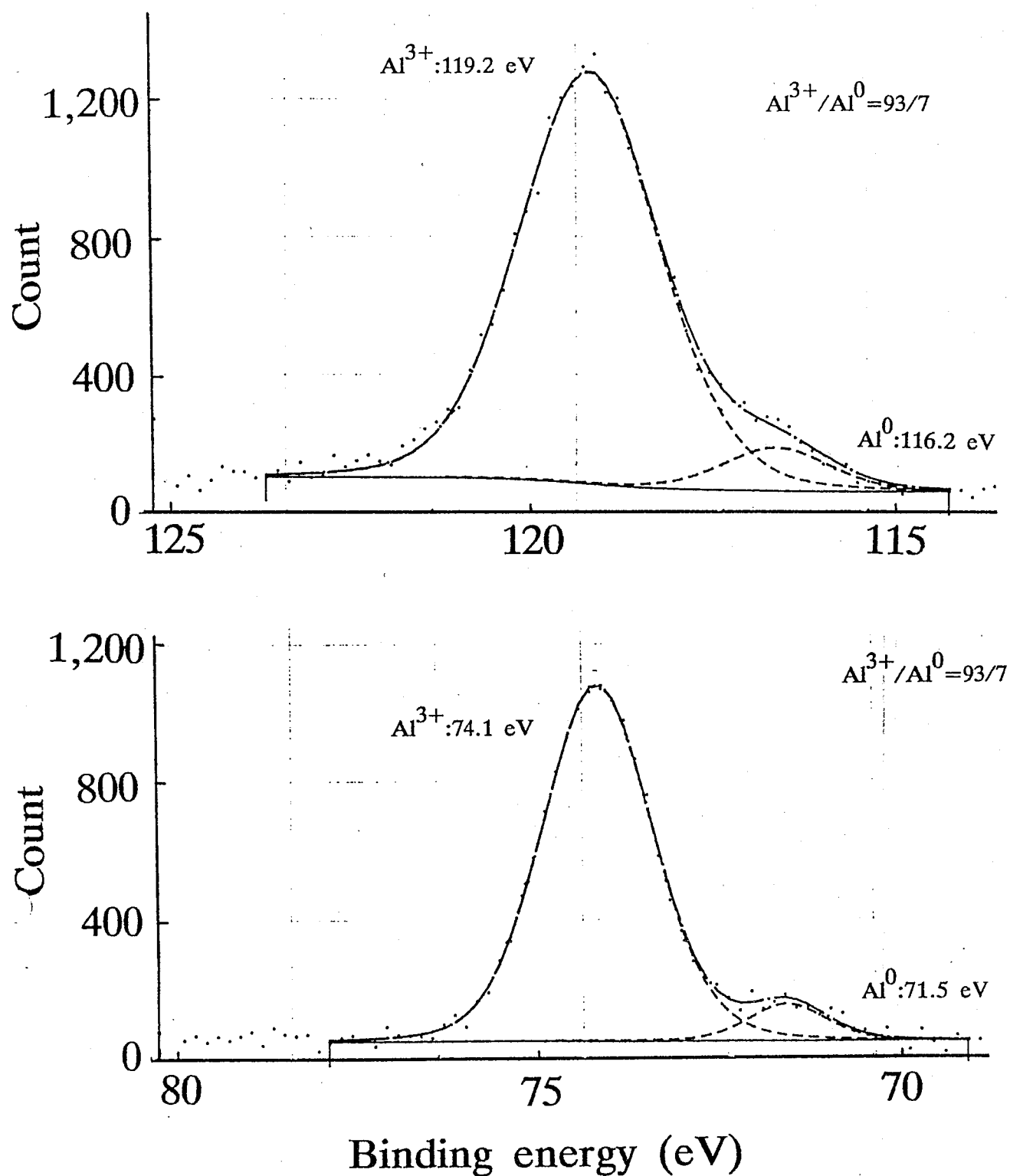


Figure 4.10 XPS of Al_{2s} and Al_{2p} core levels between AlN and as-sputtered Zr film.

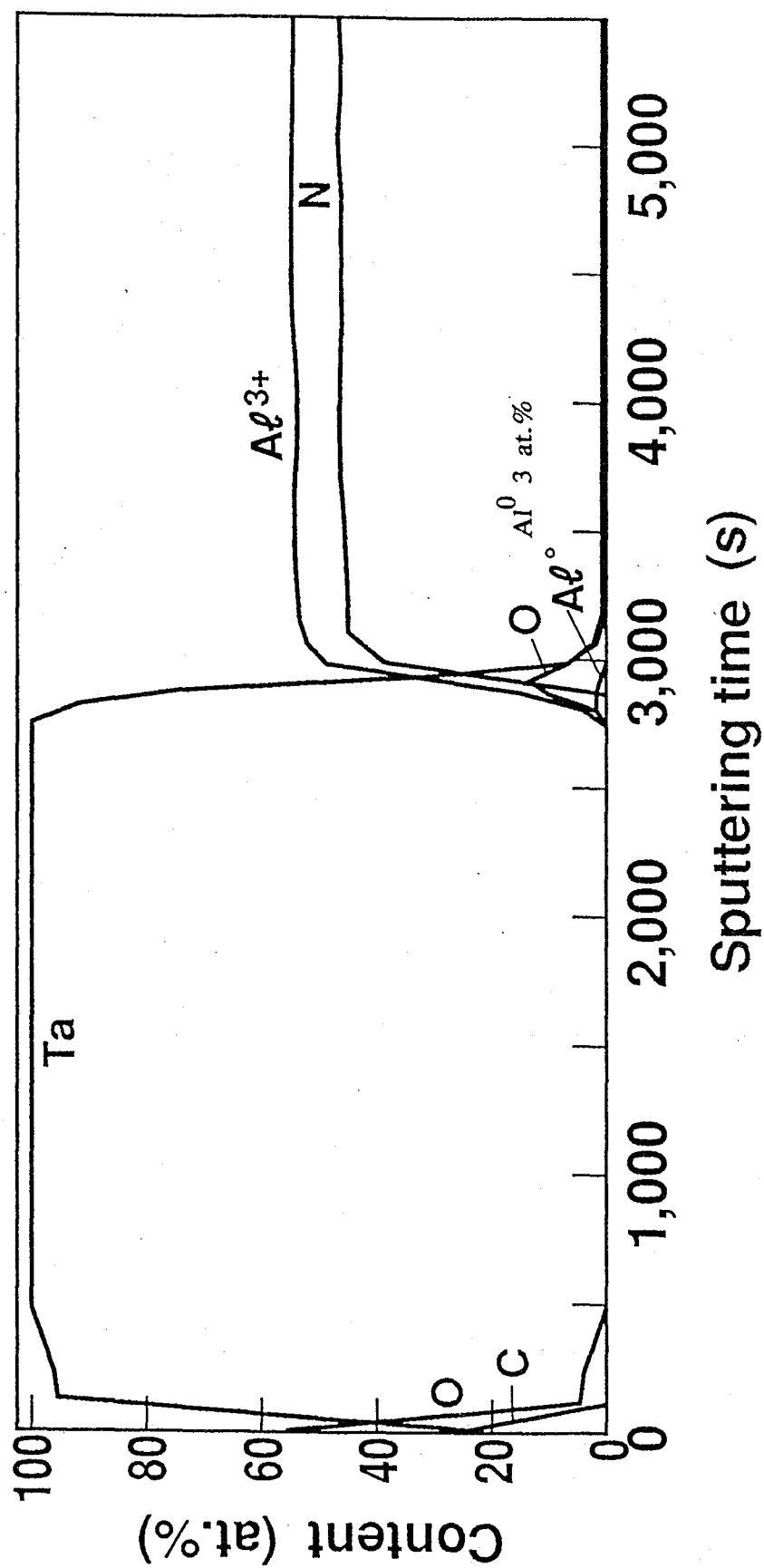


Figure 4.11 XPS depth profile of as-sputtered Ta film on AlN

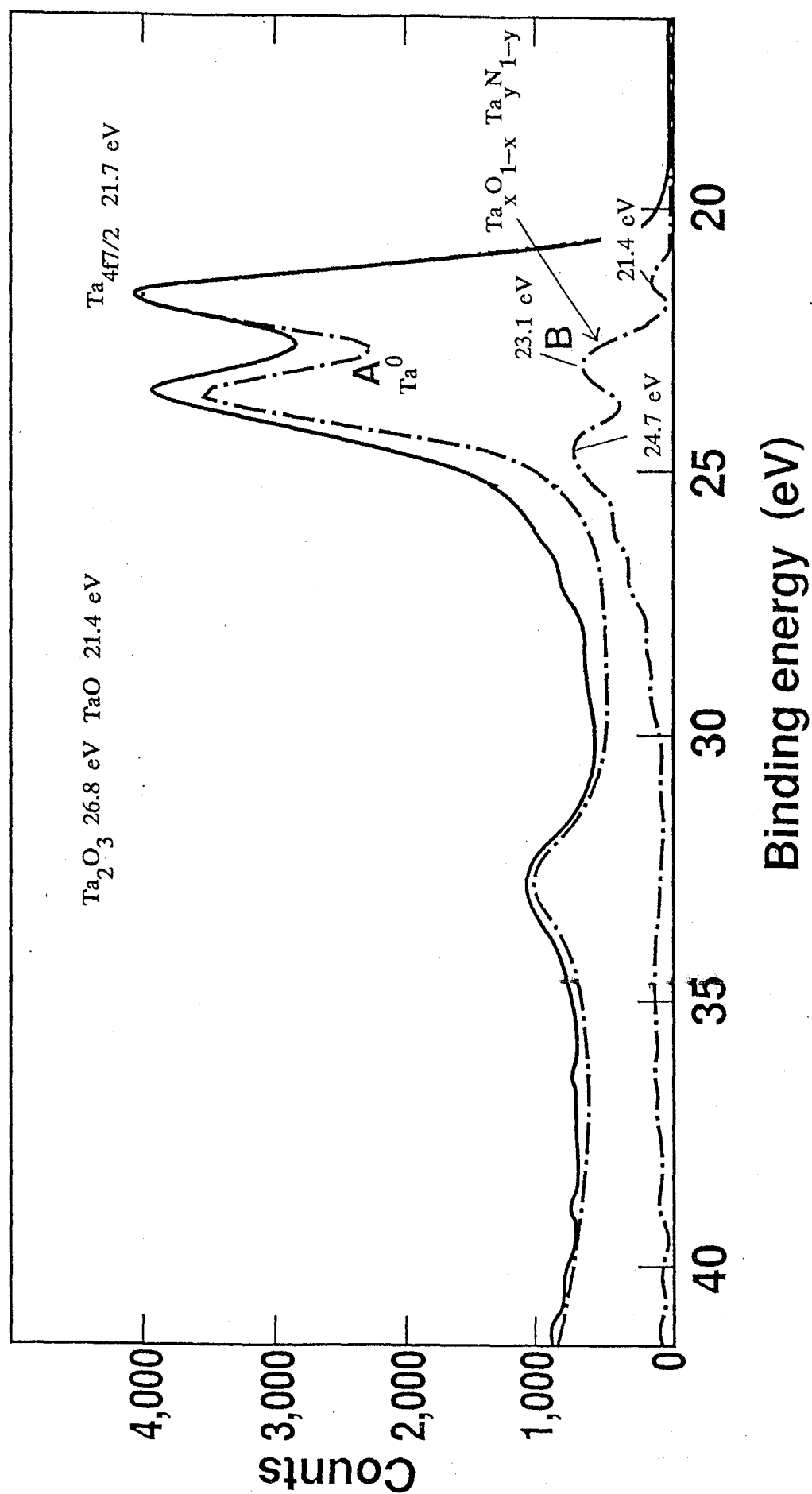


Figure 4.12 XPS of Ta_{4f} core level between AlN and as-sputtered Ta film

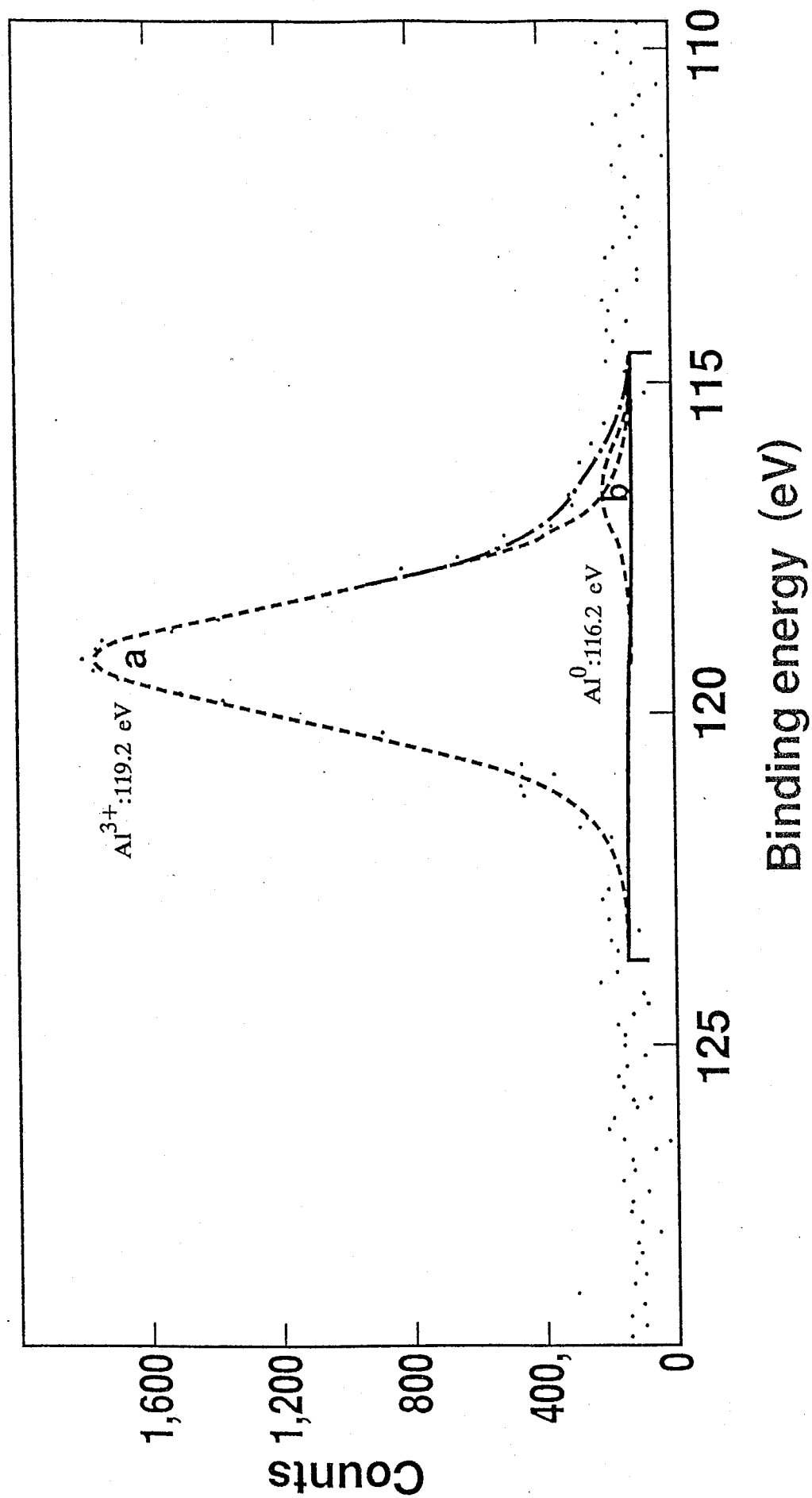


Figure 4.13 XPS of Al_{2s} core level between AlN and Ta film after annealing at 830°C , 5min.

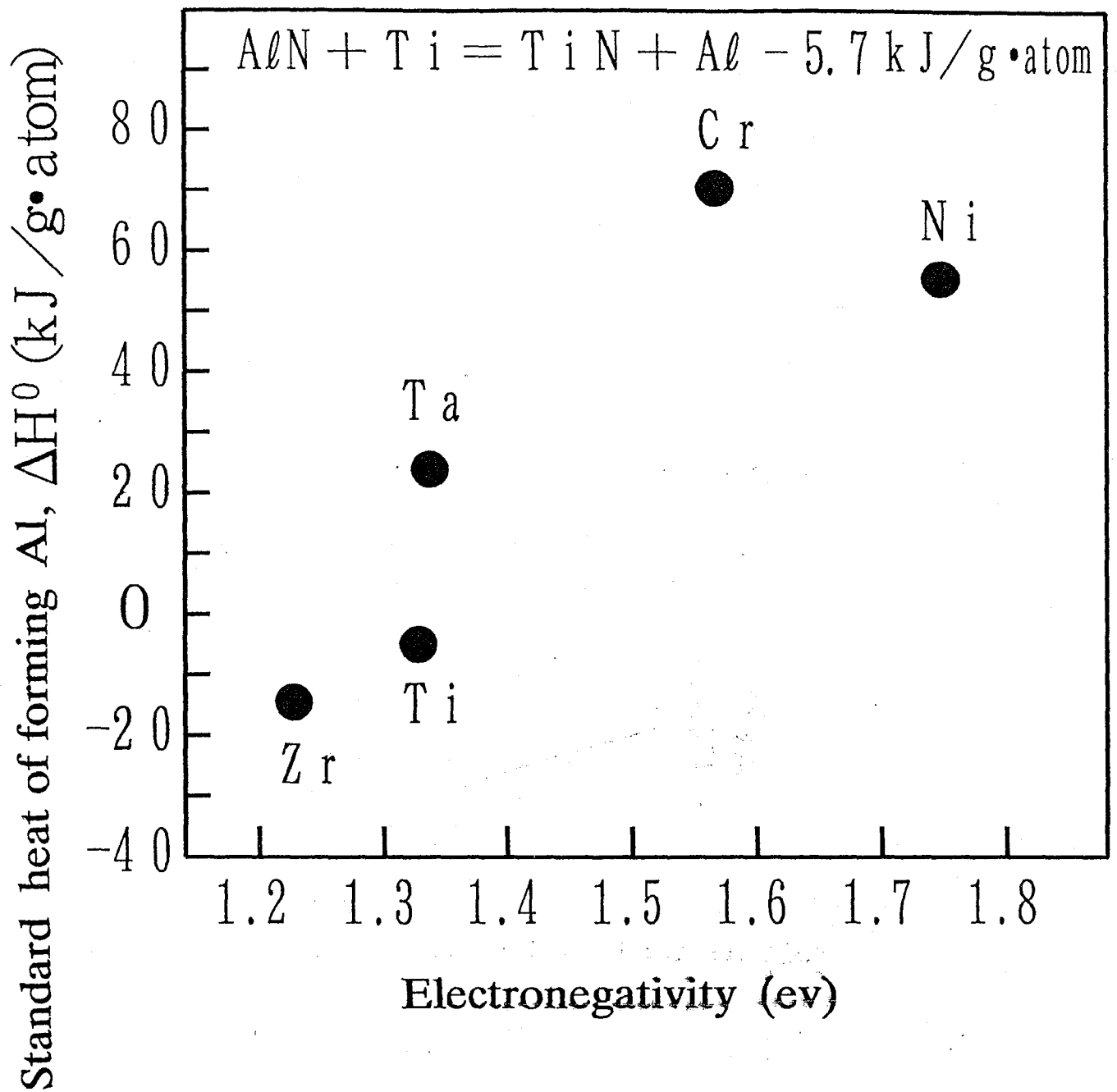


Figure 4.14

Relation between standard heat of Al and electronegativity of metal

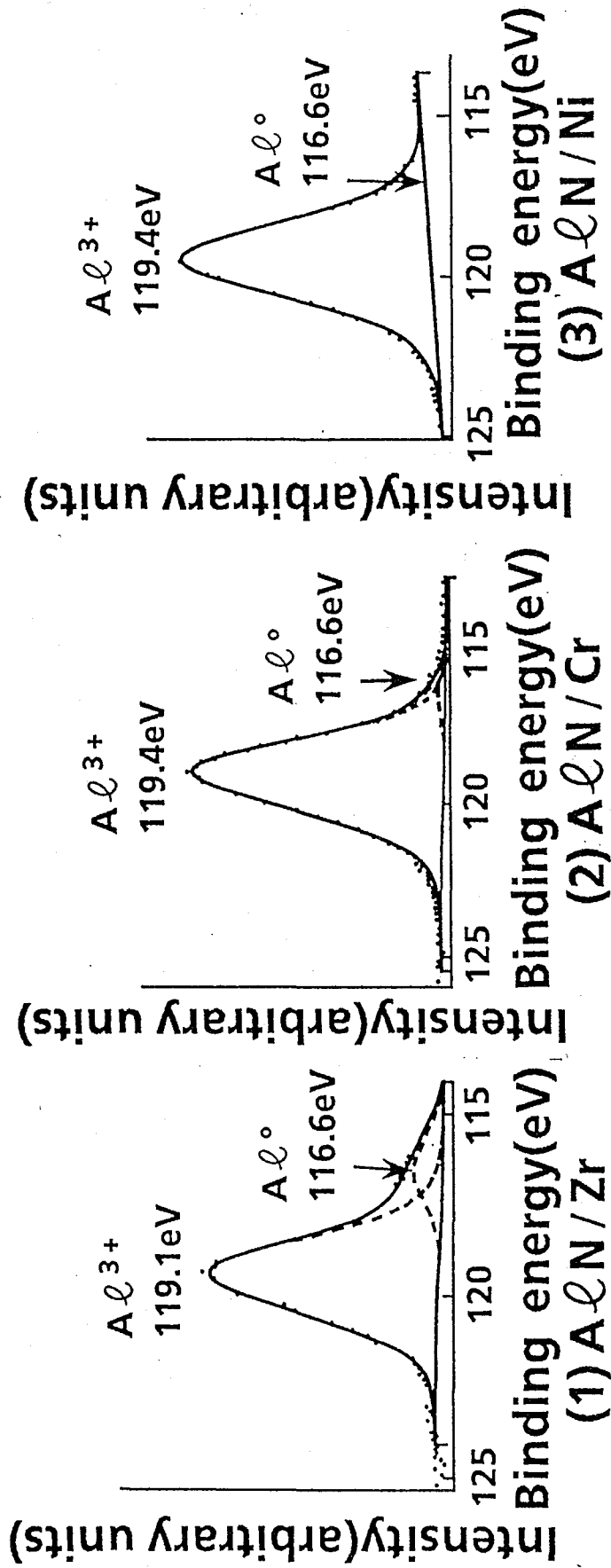


Figure 4.15 XPS of Al_{2s} core level between AlN and as-sputtered Zr, Cr, and Ni film.

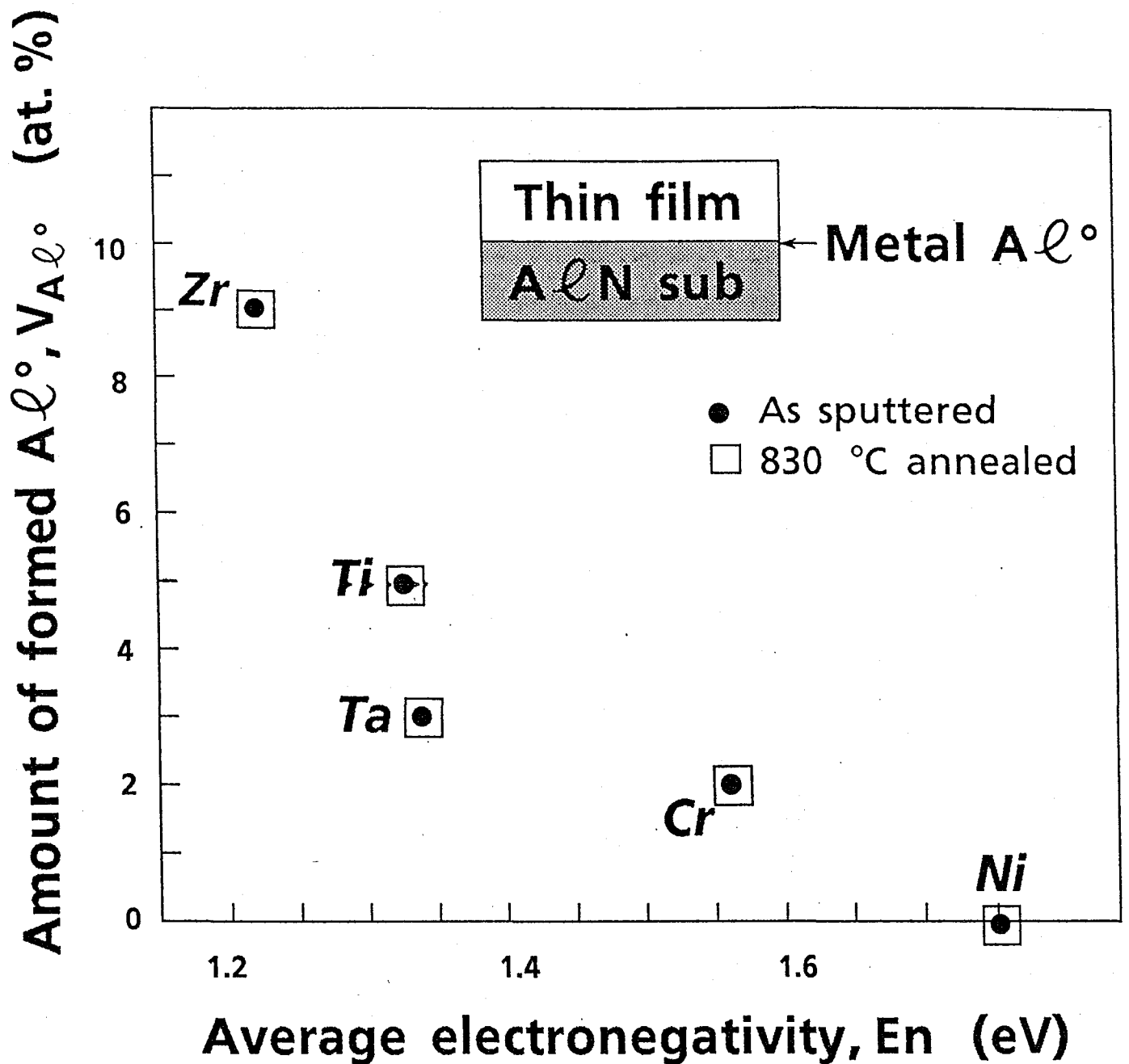


Figure 4.16

Relationship between amount of formed AlN and average electronegativity

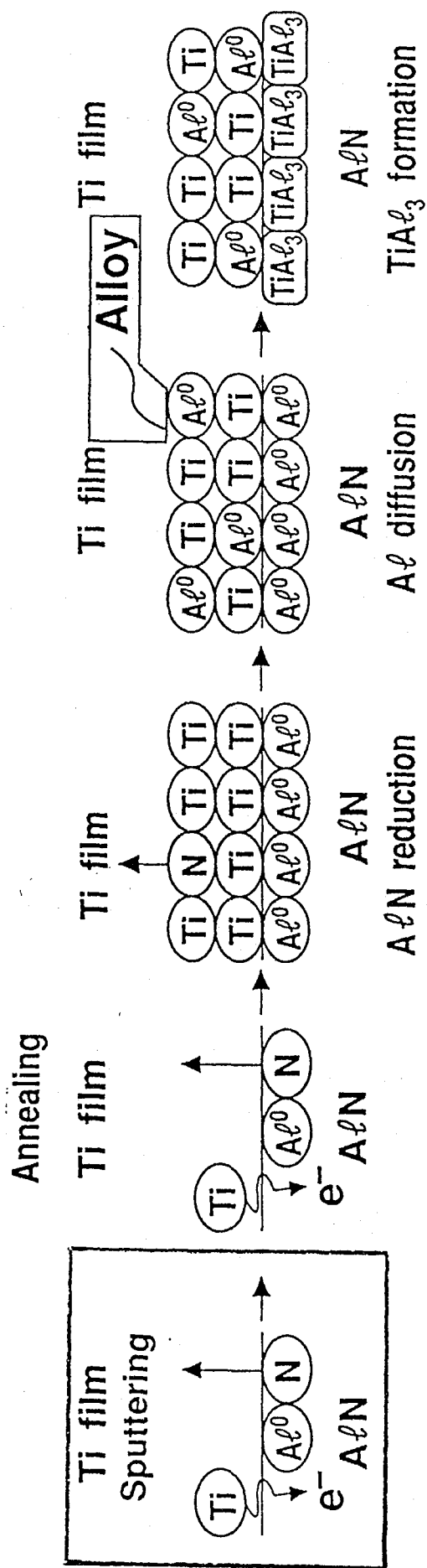


Figure 4.17 Reaction mechanism for forming TiAl_3 between AlN and Ti film

第5章：AlN基板とTi薄膜との界面におけるTi₂AlNエピタキシャル層の形成

5.1: はじめに

昇温・降温速度は界面反応の範囲すなわち、界面をはさむ物質の拡散状態に影響をあたえる。ここではアニールの昇温・降温速度が接合界面の膜構造にどのような影響をあたえるのかについて検討した結果を報告する。

5.2: 実験方法

図5.1 に第5章の実験方法をしめす。試料として用いたAlN基板へのTi膜のスパッタ方法は2.2.1と同様とした。試料のアニール温度条件は890℃とした。これ以下のアニール温度では反応層の膜厚が、第3章でしめしたように電子線回折用ビーム直径の50nmに対して10nmと小さいためである。昇温速度および降温速度は100℃/sとした。これ以外の条件は2.2.1と同様とした。アニールは2.2.1の図2.4にしめす炉を使用し、昇温速度および降温速度は図2.4にしめすトランスファークロッドにより試料をアニール炉の室温部と均熱部間の温度差と移動時間から求めた見掛けの値である。アニール雰囲気はArガスを使用し、ガス導入に先立つ真空排気方法などは2.2.1と同様とした。Ti薄膜試料の反応生成物の観察は粉末X線により行った。測定条件は2.2.2と同様とした。

890℃の試料についてはTEM観察を行った。試料作成方法およびTEM観察方法は3.2.2にしめした方法を使用した。

5.3: 結果と考察

5.3.1: AlNとTi薄膜との密着強度にあたえる昇温・降温速度の影響

図5.2 に各昇温速度の条件でアニールした試料の密着強度をしめす。密着強度は44MPa以上の値をしめし、昇温速度に依存しない。破断モードはいずれもリード切れであった。

5.3.2: XRDによる構成相同定

図5.3 および図5.4 に890℃でアニールした試料のX線回折図形をしめす。図5.3の昇温・降温速度1℃/sの試料では基板のAlNピークを除くとTiが主ピークとなり、このほか39.6°にTiAl₃、Ti₂Nのピークが認められ、第2章で述べた昇温速度1℃/s、降温速度5℃/sの試料と同様の結果となっている。図5.3の昇温・降温速度100℃/sの試料では主ピークのTiはそれ以外のピークの回折強度に減少し、昇温・降温速度1℃/sの試料にくらべてTiとAlNの反応進行が予想される。表5.1にTi₂AlNのJCPDSデータをしめす[1]。TiAl₃、Ti₂AlNに相当するピークが39.8°に、Ti₂AlNに相当するピークが44.1°に出現している。TiAl₃、Ti₂Nは図5.3で見られた位

置39. 6°より高角側の39. 8°に移動し、25. 3°および57. 6°のTiAl₃ピークが消失している。このことからTiAl₃に代わりTi₂AlNが生成していると考えられる。

5.3.3: Ti₂AlNエピタキシャル反応層の同定

図5.5に890℃、昇温・降温速度100℃/sでアニールした試料のTEM像をしめす。AlN基板とTi膜にはさまれた反応層が確認され、平均膜厚は60nmである。図5.6に図5.5の格子像と電子線回折像をしめす。反応層はAlNからTi膜に達するまでおなじ配向をしめし、AlNの格子とも連続している。反応層の回折パターンは基板のAlNと思われるスポットが重なっている。AlN基板とおもわれるスポットの指数と面間隔の実験値を表5.2にしめす。AlNの計算値も表5.2にしめす。反応層の電子線回折による観察面の指数と面間隔の実験値を表5.3にしめす。Ti₂AlNの計算値もあわせて表5.3にしめす。表5.4および表5.5にTi₂AlNおよびAlNの面間隔計算値をしめす。これらの結果より、表5.3は(011)面のAlN、表5.3の反応層は(011)面のTi₂AlNであることが確認された。すなわち反応層であるTi₂AlNはAlN上にエピタキシャル関係にあり、[0-1-1]を晶帯軸とした図5.7にしめす方位関係となっている。

図5.8および図5.9は図5.5および図5.6にしめしたAlN粒と別のAlN粒上のTEM像である。図5.9の格子像と電子回折図形より(012)面のAlNと(012)面のTi₂AlNがエピタキシャルな関係にある。Ti₂AlNはAlNの各粒の方位に合わせてエピタキシャルな関係に成長することが推察される。

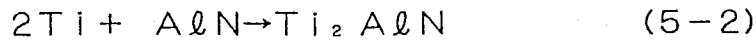
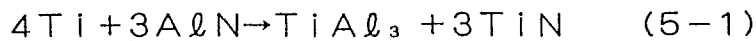
Ti₂AlNはAlNと同様の六方構造を持ち、格子定数はa軸が2.994、c軸が13.61となり、a軸はAlNの3.1114に近い値である。界面全体がエピタキシャルとなるセラミックス/金属接合界面はAl₂O₃/Nb界面に生成したAl₂O₃/NbO_xエピタキシャル界面を除いてほとんど知られていない[1,2]。

(1-11)面の格子ミスマッチは7%をしめす大きな値で15原子層に1本のミスフィット転位を含むことになる。しかし、ミスフィット転位はノンエピタキシャルの接合に比べて歪みの解放機構が作用するため、安定な接合形態となることが報告されており、本接合における高い密着強度を説明できる[3]。

なお、昇温速度および降温速度1℃/sの試料はTEM試料膜厚が厚く電子線回折像が観察できなかった。

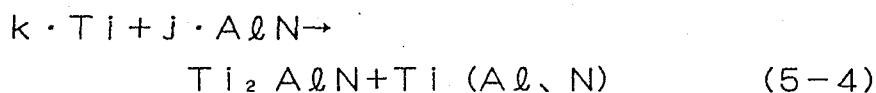
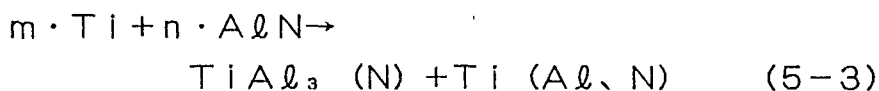
5.3.4: Ti₂AlNエピタキシャル反応層の形成メカニズム

Ti₂AlN反応層が生成するためにはこれまでのTiAl₃金属間化合物を形成する(5-1)式から(5-2)式に変化している。



(5-1) 式の反応はTiがAlNを還元し、生成した金属AlとTiとから金属間化合物TiAl₃を生成する。本試料では、TiNは1℃/sの昇温・降温速度、830℃の処理温度では3.6ksのアニール時間で確認されている。Ti膜厚が150nmの試料ではアニール時間300s以内では(5-1)式が平衡に到達しないと考えられる。890℃処理、1℃/sの昇温・降温速度試料についてもXRDおよび界面のTEM像からTi層が残っており、界面の反応層と反応途中のTi層による2層構造が考えられる。このため、アニール時間が300sでは非平衡であるため(5-1)式の右辺は式中の係数を無視すると見掛け上TiAl₃(N) + Ti(N)となる。これは上記のアニール時間ではAlNから遊離したNの量は少なく、Ti膜中に拡散するが固溶段階すなわち50at.%以下の濃度にとどまるためと考えられる。(5-2)式の反応はTiがAlNを還元し、生成した金属AlとTiとから3元系複合窒化物Ti₂AlNを生成する。100℃/sの昇温・降温速度試料についてもXRDおよびTEM像の結果からTi層が残留し、右辺はTi₂AlN + Ti(N)である。このため、AlNとTiとの反応は平衡に未到達で、トランジエントな界面状態であると考えられる。

図5.5 にしめした昇温・降温速度100℃/sの試料断面のEDXスペクトルから、Ti膜中にもAlとNが検出されており、アニールにより拡散した結果と考えられる。AlN基板中にTi元素は検出されなかった。昇温・降温速度1℃/sの試料のEDXスペクトル(第3章にしめした)も同様であった。このため、(5-1)式および(5-2)式は以下の反応層と反応途中のTi層の2層構造から形成される(5-3)式、(5-4)式となる。



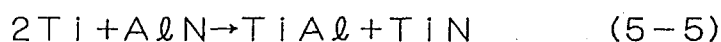
これまでの結果より次の2点が明らかになった。①(5-3)式、(5-4)式では界面においてTiによりAlNがAlとNに還元・分解されTi(Al, N)膜へ向かって拡散する。②生成した反応層の化合物は昇温・降温速度によって異なり、界面付近のTi、Al、Nの濃度に差が生じている。①および②に関し以下に詳述する。図5.10にこのモデル図をしめす。1. Ti膜とAlN界面にはスパッタにより還元・

分解したAlとNが存在する。2. アニール開始とともに試料温度が上昇し、すくなくとも700℃を越えるとTiによるAlNの分解が進行する。生成したAlとNはTi膜に向かって拡散し、AlN基板からTi膜へ濃度勾配が生じる。昇温速度が100℃/sと大きいとTiAl₃が生成した昇温速度である1℃/sのアニールにくらべて反応は急激で界面付近のNの分布量が多い。反応が開始する700℃からアニール温度890℃までの所要時間は昇温速度1℃/sが190s、昇温速度100℃/sが1.9sである。3. アニール温度に達するとTiとAlNの反応によるAlとNの生成とこれらのTi膜への拡散が最大となる。昇温速度が大きいとTi膜中のAlおよびN濃度が高い場所では固溶限界を越えTi₂AlNが生成を始める。アニール時間が短くAlおよびNが固溶したTi膜がTi₂AlN層の上に残る。本モデルでは反応後もTi膜が残留するためアニール時間300sは反応に対して十分とはいえない仮定を用いている。これは2.3.3の図2.11で830℃、3.600sの熱処理後も主ピークとしてTi膜が残留している結果を根拠としている。4. 冷却とともにTiによるAlNの還元反応は止まり、Ti膜へのAlとNの拡散は遅くなる。降温速度が100℃/sと大きい試料ではTi₂AlN/Ti(Al、N固溶)構造が生成する。降温速度が1℃/sでは3.4.2に述べたようにNのTi膜への拡散時間が十分あるためTiAl₃/Ti(Al、N固溶)構造が生成する。

このモデルではTiとAlNの反応によるAl、N生成量とこれらが一定の濃度で拡散しているTi膜中の存在幅の2つが重要な働きをしている。昇温・降温速度が1℃/sではTiAl₃が生成するが、昇温・降温プロセスがゆっくり起こるため、AlとNの拡散速度の差からNのTi膜中の存在幅が大きく、生成相はNを固溶した金属となる。

昇温・降温速度が100℃/sでは、反応時間が短いためNのTi膜中の存在幅が小さく、昇温・降温速度が1℃/sの試料にくらべてNが高濃度となる。このため、窒化物Ti₂AlNが生成する。

Ti₂AlN層は平衡系においてTiAlとTiNからの反応が可能と報告されており、Ti-AlN系においては(5-5)式と(5-6)式とから生成する[2],[4]。



XRDおよびTEM観察結果からアニール後もTi膜が残ること、TiNは存在しないことからこのような平衡系の議論は困難と考えられるが、界面では局所的にAlと

N濃度が高まりこのようなTi₂AlNを生成する反応経路として推察される。

しかしながら、以上の結果をさらに厳密に論じるためにはアニールにおける昇温速度、保持時間、降温速度をそれぞれ独立に、またそれぞれを組みあわせた実験を行い検証する必要がある。

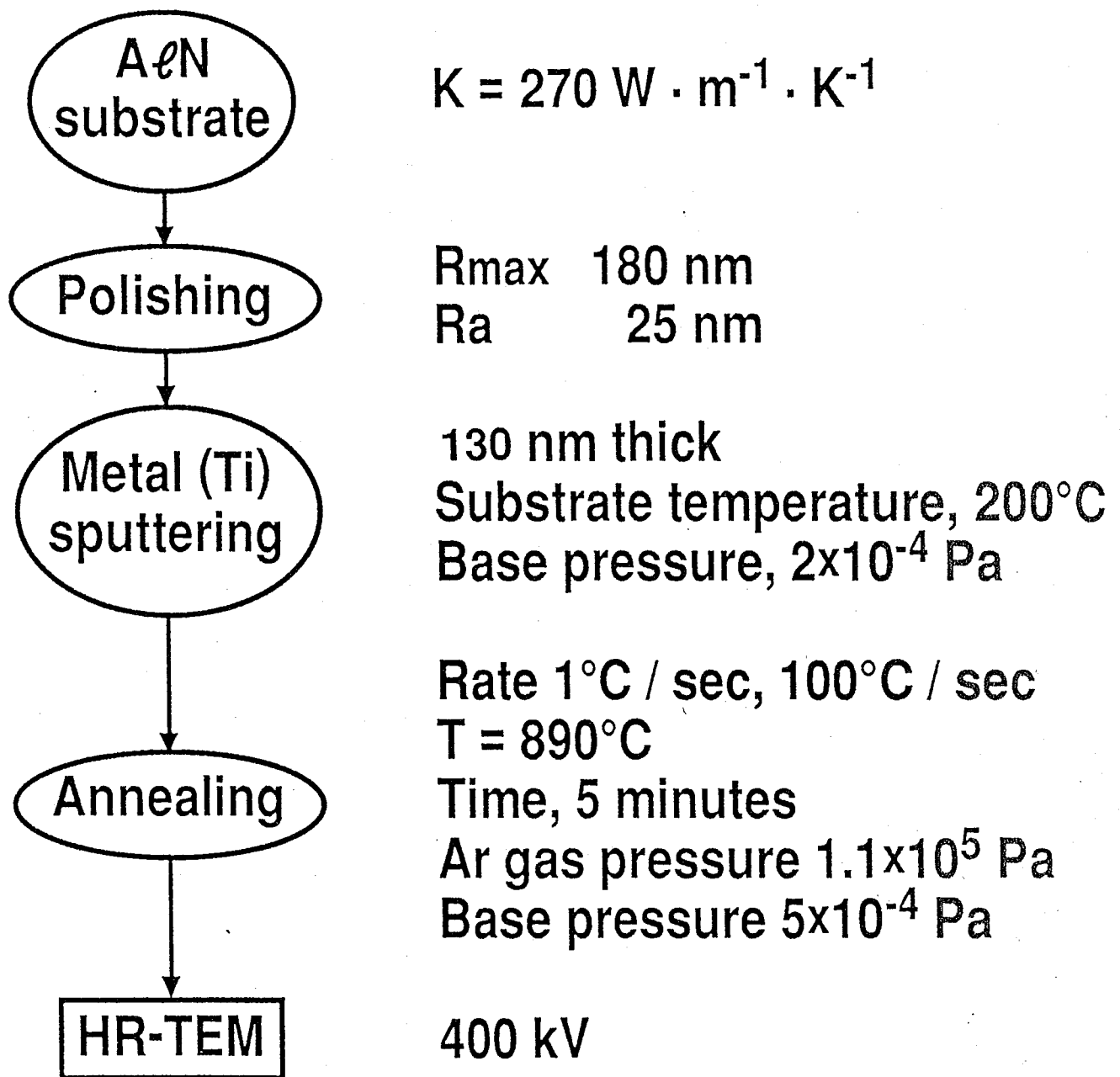
図5.12に昇温・降温速度による界面層形成を加えたAlN/Tiの反応モデルをしめす。

5-4 : まとめ

AlN/Ti試料は界面の反応生成物がアニールの昇温・降温速度により変化した。昇温・降温速度が100°C/sでは界面にTi₂AlN反応層が生成し、下地AlNに対してエピタキシャルな方位関係にあった。昇温・降温速度が1°C/sの試料ではTiAl₃反応層であった。昇温・降温速度を変化させることがAlNとTiとの反応時間および反応により生成したAlとNのTi膜中への拡散時間を変化させることになるのでその結果、界面の反応幅を決定することになると考えられる。

文献

- [1] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 94 pp.1198-1200 1963.
- [2] J. C. Schuster, J. Solid State Chem., 53, pp.260-265 1984.
- [3] 石田洋一、東大生産技術研究所セミナーテキスト、コース1 『セラミック・メタル接合の基礎第3回』 1989 PP.23-27
- [4] R. Beyers, and R. Sinclair, J. Vac. Sci. Technol. B2 783 1984.



HR-TEM : High resolution TEM

Figure 5.1 **Experimental procedure**

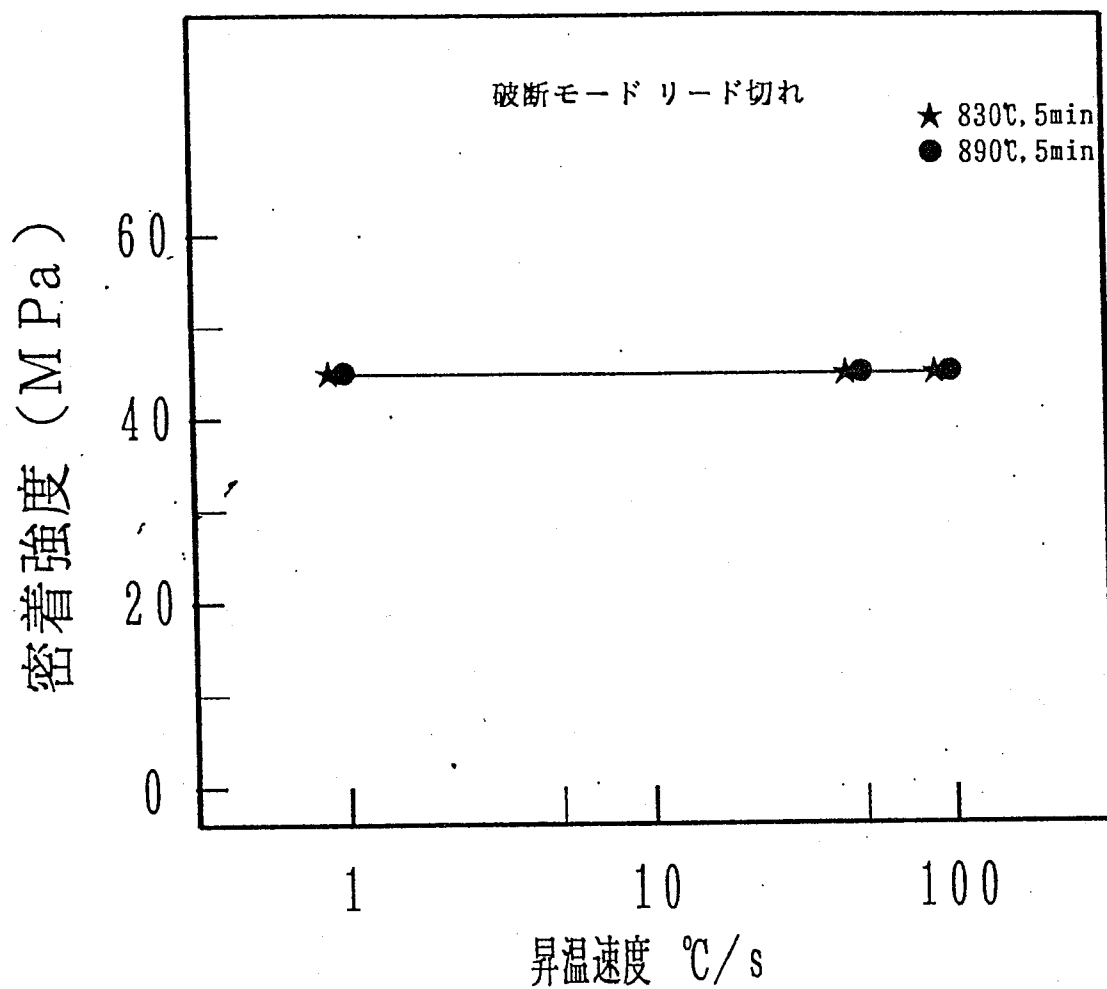


Figure 5.2 Adhesion strength between AlN and thin films annealed with each heating and cooling rate.

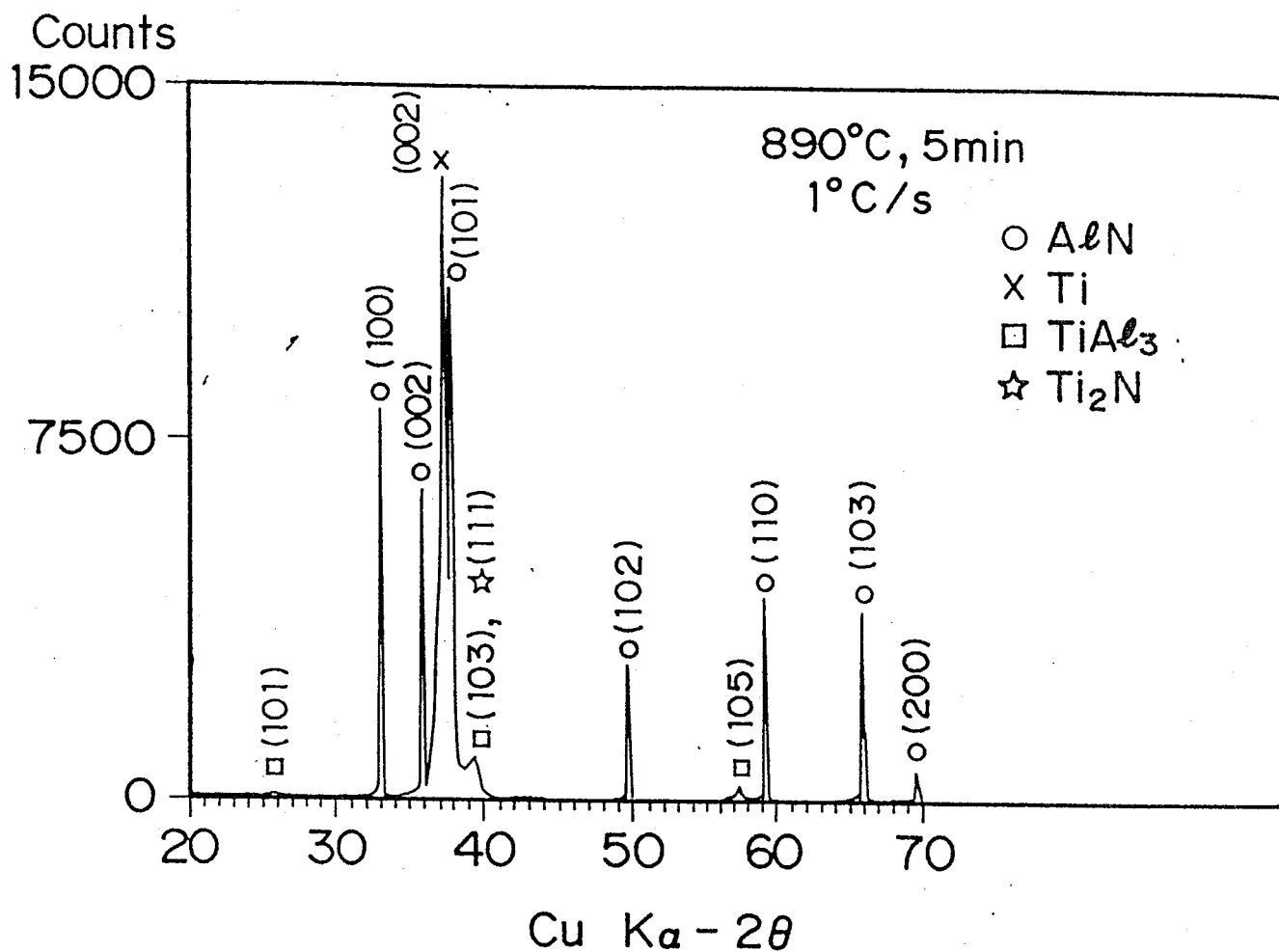


Figure 5.3

XRD analysis of Ti film on AlN, after 890°C, 5min, 1°C/s annealing

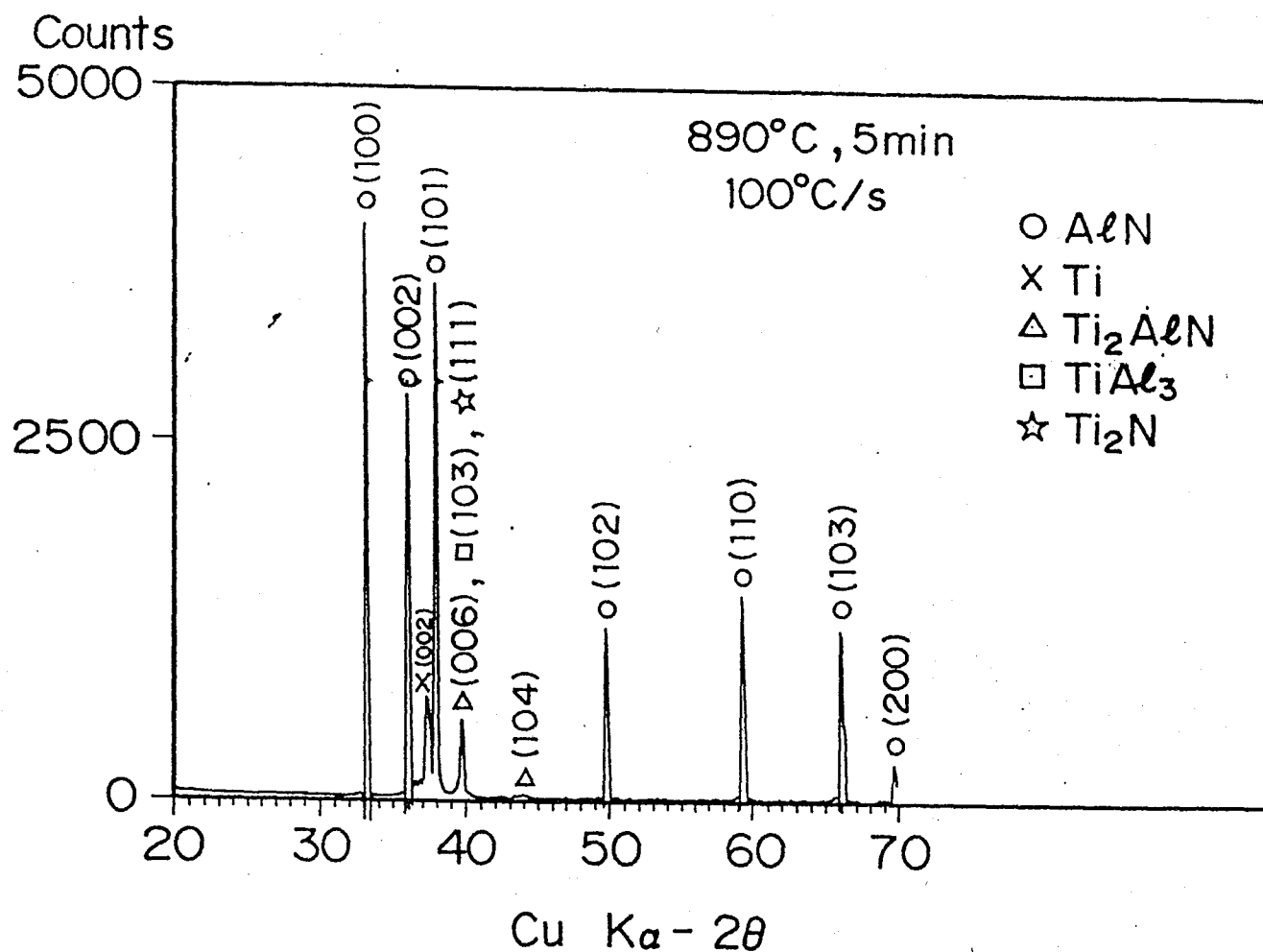


Figure 5.4

XRD analysis of Ti film on AlN, after 890°C, 5min, 100°C/s annealing

Table 5-1 JCPDS data of Ti_2AlN

18-70

d	2.25	6.80	1.25	6.80	$(\text{Ti}_2\text{AlN})_{8H}$		
I/I ₁	100	80	80	80	Aluminum Titanium Nitride		
Rad. CuK α λ 1.5418 Filter Ni Dia.					d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁ Visual					6.80	80	002
Ref. Jeitschko et al., Monatsh. Chem. 94 1198-1200 (1963)					2.587	50	100
					2.536	10	101
					2.251	100	006,103
					2.055	10	104
Sys. Hexagonal S.G.					1.702	60	106,008
a_0 2.994 b_0 c_0 13.61 A C 4.544					1.550	5	107
γ β γ Z 2 Dx 4.30					1.492	60	110
Ref. Ibid.					1.366	5	114
t_a $n\omega\beta$ $t\gamma$ Sign					1.300	55	109
2V D mp Color					1.246	80	116,203
Ref							

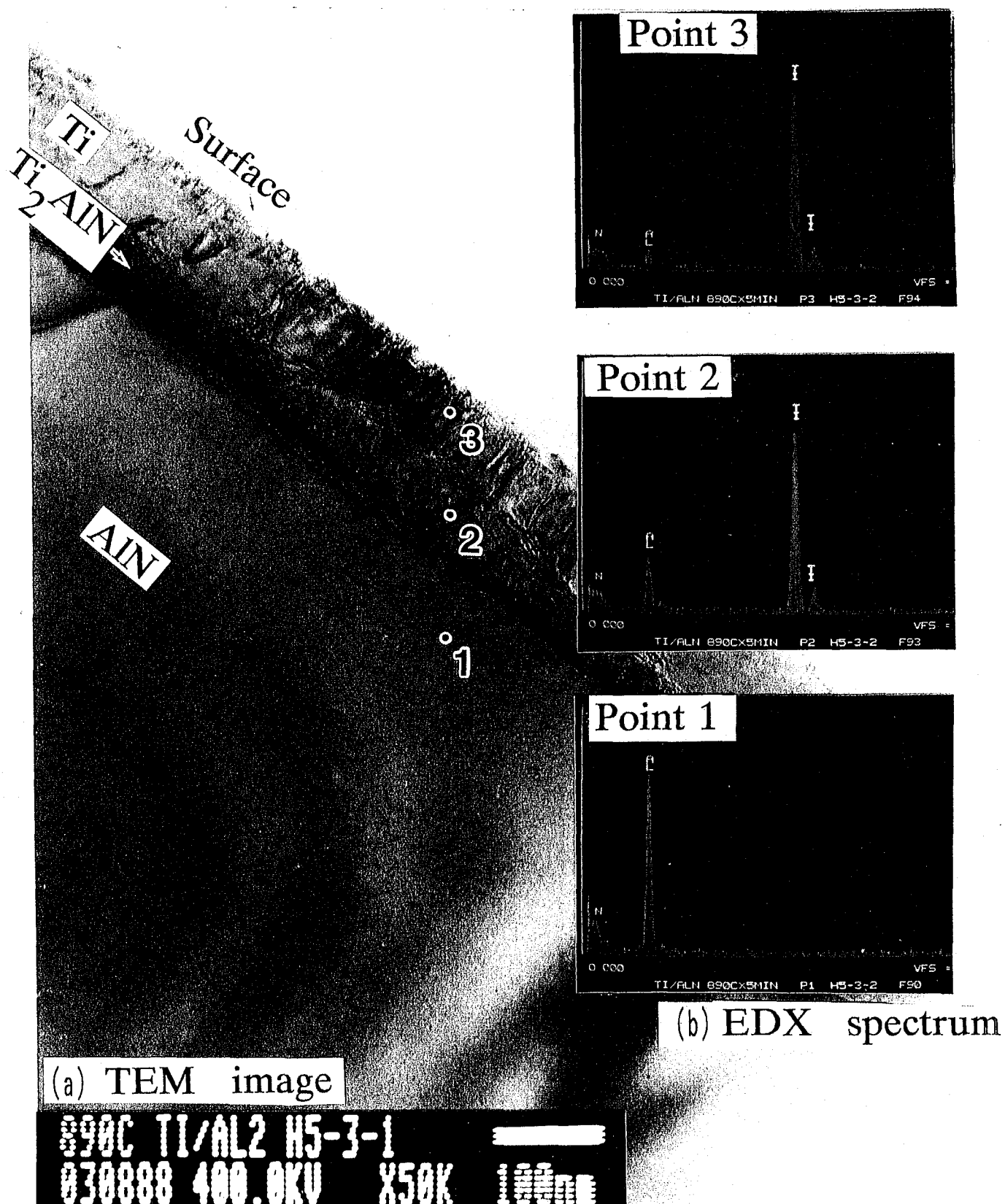


Figure 5.5
 TEM image and EDX spectrum of AlN/Ti after 890 °C, 300 s annealing with 100 °C/s of heating and cooling rate

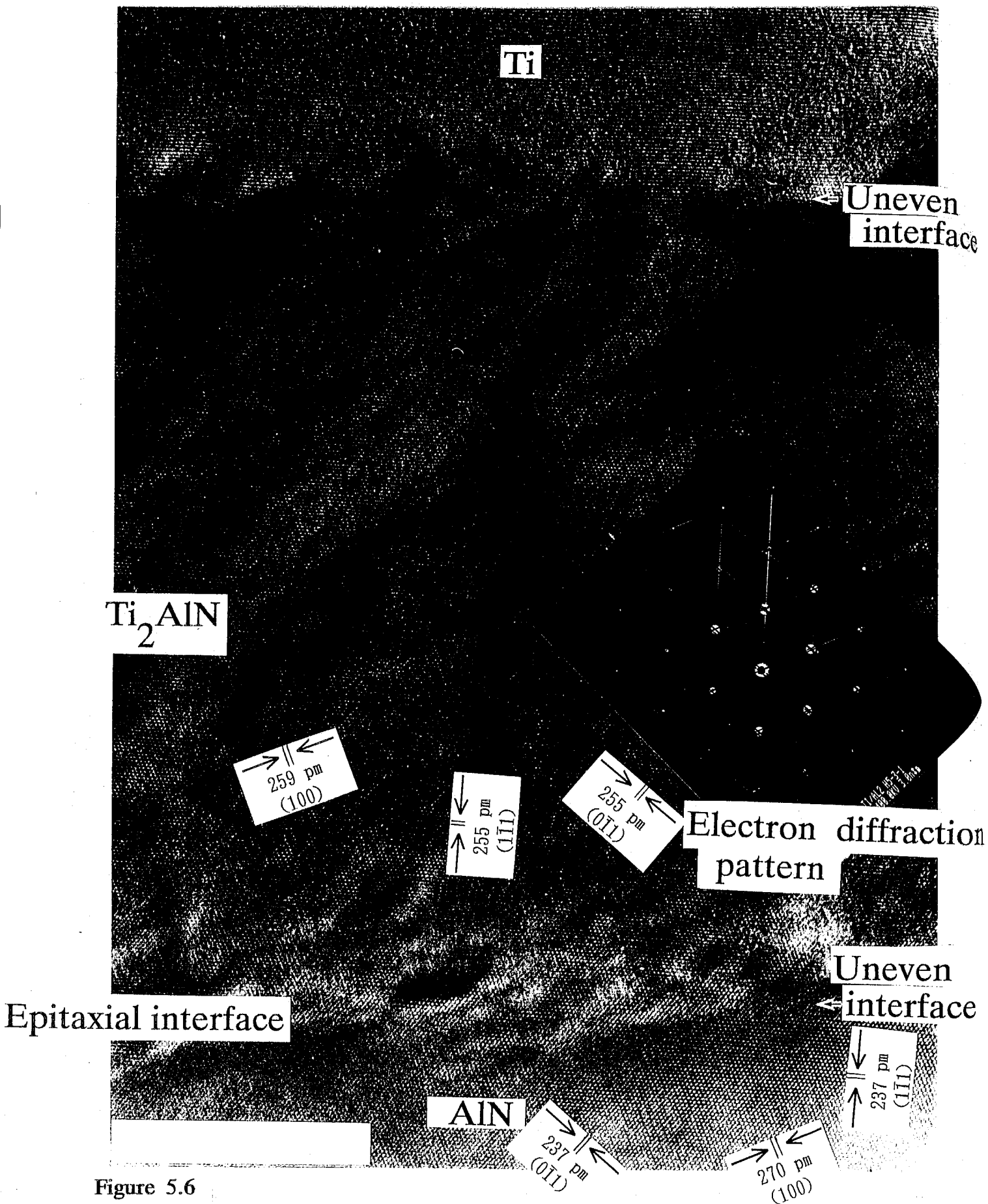


Figure 5.6

HR-TEM image and ED pattern of AlN/Ti after 890 °C, 300 s annealing with 100 °C/s of heating and cooling rate

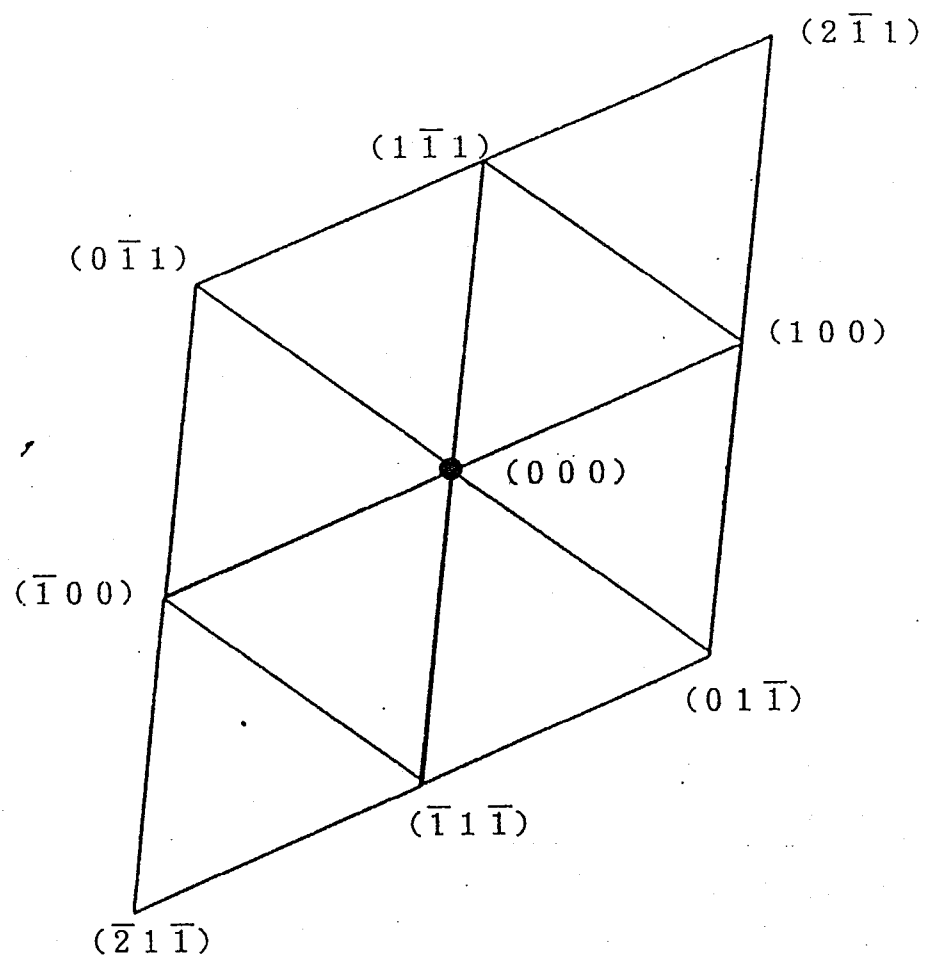


Figure 5.7 ED pattern of Ti_2AlN .

Table 5.2 Result of ED of AlN

面指数 (h k l)	面間隔 (Å)	
	実験値	計算値
$\bar{1}1\bar{1}$	2. 286	2. 370
$\bar{1}00$	2. 759	2. 695
$\bar{2}1\bar{1}$	1. 481	1. 485
$01\bar{1}$	2. 286	2. 370
$\bar{1}2\bar{2}$	1. 263	1. 319
$11\bar{1}$	1. 481	1. 485
$12\bar{2}$	0. 9524	0. 9426

Table 5-3 Result of ED of reaction layer.

面指数 (h k l)	面間隔 (Å)	
	実験値	計算値
$\overline{111}$	2.449	2.547
$\overline{100}$	2.637	2.593
$\overline{211}$	1.519	1.488
011	2.400	2.543
$\overline{122}$	1.333	1.462
$11\overline{1}$	1.481	1.488
$12\overline{2}$	0.9524	0.9700

Table 5-4 Lattice spacing of AlN. (KLM)は(K-LM)と表記した

h k l	面間隔	h k l	面間隔	h k l	面間隔	
1 0 0	2.695	2 0 0	1.347	3 0 0	0.8982	a=3.1114、 c=4.9792 -11-1 2.370
1 0 1	2.370	-101	2.370	10-1	2.370	
-10-1	2.370	1 1 1	1.485	-111	2.370	
1-11	2.370	11-1	1.485	-1-11	1.485	
1-1-1	2.370	-1-1-1	1.485	2 0 1	1.301	
-201	1.301	20-1	1.301	-20-1	1.301	
1 0 2	1.829	-102	1.829	10-2	1.829	
-10-2	1.829	2 1 1	0.9978	-211	1.485	
2-11	1.485	21-1	0.9978	-2-11	0.9978	
-21-1	1.485	2-1-1	1.485	-2-1-1	0.9978	
1 1 2	1.319	-112	1.829	1-12	1.829	
11-2	1.319	-1-12	1.319	1-1-2	1.829	
-11-2	1.829	-1-1-2	1.319	1 2 2	0.9426	
-122	1.319	1-22	1.319	12-2	0.9426	
-1-22	0.9426	1-2-2	1.319	-12-2	1.319	
-1-2-2	0.9426	2 0 2	1.185	-202	1.185	
20-2	1.185	-20-2	1.185	2 2 1	0.7685	
-221	1.301	2-21	1.301	22-1	0.7685	
-2-21	0.7685	2-2-1	1.301	-22-1	1.301	
-2-2-1	0.7685	2 2 2	0.7425	-222	1.185	
2-22	1.185	22-2	0.7425	-22-2	1.185	
2-2-2	1.185	-2-22	0.7425	-2-2-2	0.7425	
1 0 3	1.413	-103	1.413	10-3	1.413	
-10-3	1.413	0 0 2	2.490	0 0 3	1.660	
0 0 4	1.245	0 0 5	0.9958	1 1 3	1.135	
-113	1.413	1-13	1.413	11-3	1.135	
1-1-3	1.413	-1-13	1.135	-11-3	1.413	
-1-1-3	1.135	3 1 1	0.8550	-311	0.9097	
3-11	0.9097	31-1	0.8550	-3-11	0.8550	
-31-1	0.9097	3-1-1	0.9097	-3-1-1	0.8550	
1 1 4	0.9720	-114	0.8830	1-14	0.8830	
11-4	0.9720	-1-14	0.9720	-11-4	0.8830	
1-1-4	0.8830	-1-1-4	0.9720			

Table 5-5 Lattice spacing of Ti_2AlN .

h k l	面間隔	h k l	面間隔	h k l	面間隔	
1 0 0	2.593	2 0 0	1.296	3 0 0	0.8643	a=2.994 c=13.61
1 0 1	2.547	-101	2.547	10-1	2.547	
-10-1	2.547	1 1 1	1.488	-111	2.597	-11-1 2.547
1-11	2.547	11-1	1.488	-1-11	1.488	
1-1-1	2.547	-1-1-1	1.488	2 0 1	1.291	
-201	1.291	20-1	1.291	-20-1	1.291	
1 0 2	2.423	-102	2.423	10-2	2.432	
-10-2	2.423	2 1 1	0.9775	-211	1.488	
2-11	1.488	21-1	0.9775	-2-11	0.9775	
-21-1	1.488	2-1-1	1.488	-2-1-1	0.9775	
1 1 2	1.462	-112	2.423	1-12	2.423	
11-2	1.462	-1-12	1.462	1-1-2	2.423	
-11-2	2.423	-1-1-2	1.462	1 2 2	0.9700	
-122	1.462	1-22	1.462	12-2	0.9700	
-1-22	0.9700	1-2-2	1.462	-12-2	1.462	
-1-2-2	0.9700	2 0 2	1.274	-202	1.274	
20-2	1.274	-20-2	1.274	2 2 1	0.7474	
-221	1.291	2-21	1.291	22-1	0.7474	
-2-21	0.7474	2-2-1	1.291	-22-1	1.291	
-2-2-1	0.7474	2 2 2	0.7440	-222	1.274	
2-22	1.274	22-2	0.7440	-22-2	1.274	
2-2-2	1.274	-2-22	0.7440	-2-2-2	0.7440	
1 0 3	2.251	-103	2.251	10-3	2.251	
-10-3	2.251	0 0 2	6.805	0 0 3	4.537	
0 0 4	3.403	0 0 5	2.722	0 0 6	2.268	
0 0 7	1.944	0 0 8	1.701	0 0 9	1.512	
0 0 10	1.351	0 0 11	1.237	0 0 12	1.134	
0 0 13	1.047	0 0 14	0.9721	3 0 1	0.8626	
		1 1 3	1.422	-113	2.251	
1-13	2.251	11-3	1.422	1-1-3	2.251	
-1-13	1.422	-11-3	2.251	-1-1-3	1.422	
3 1 1	0.7181	-311	0.9775	3-11	0.9775	
31-1	0.7181	-3-11	0.7181	-31-1	0.9775	
3-1-1	0.9775	-3-1-1	0.7181	1 1 4	1.370	
-114	2.062	1-14	2.062	11-4	1.370	
-1-14	1.370	-11-4	2.062	1-1-4	2.062	
-1-1-4	1.370					

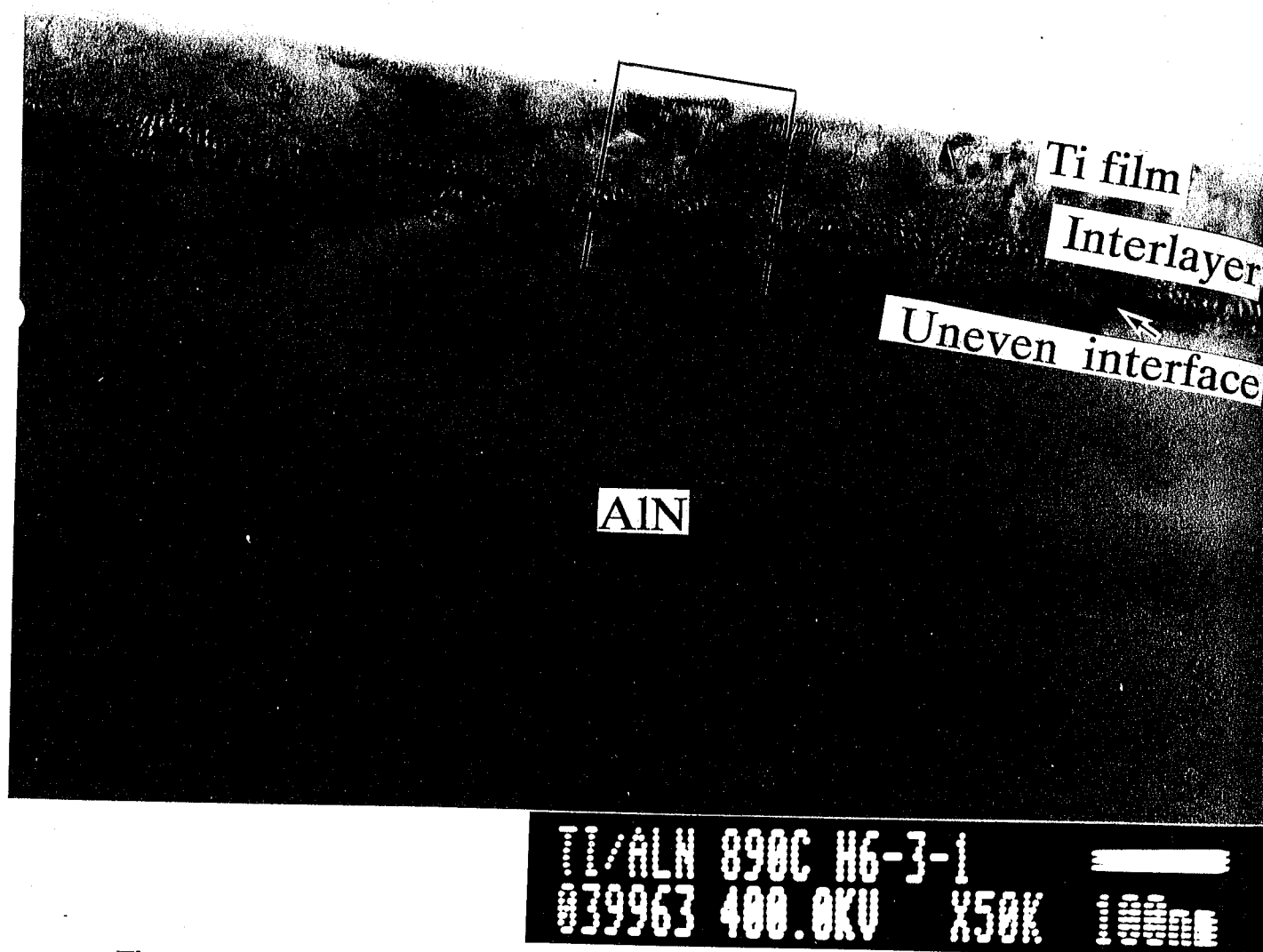


Figure 5.8

HR-TEM image of AlN/Ti after 890 °C, 300 s annealing with 100 °C/s of heating and cooling rate

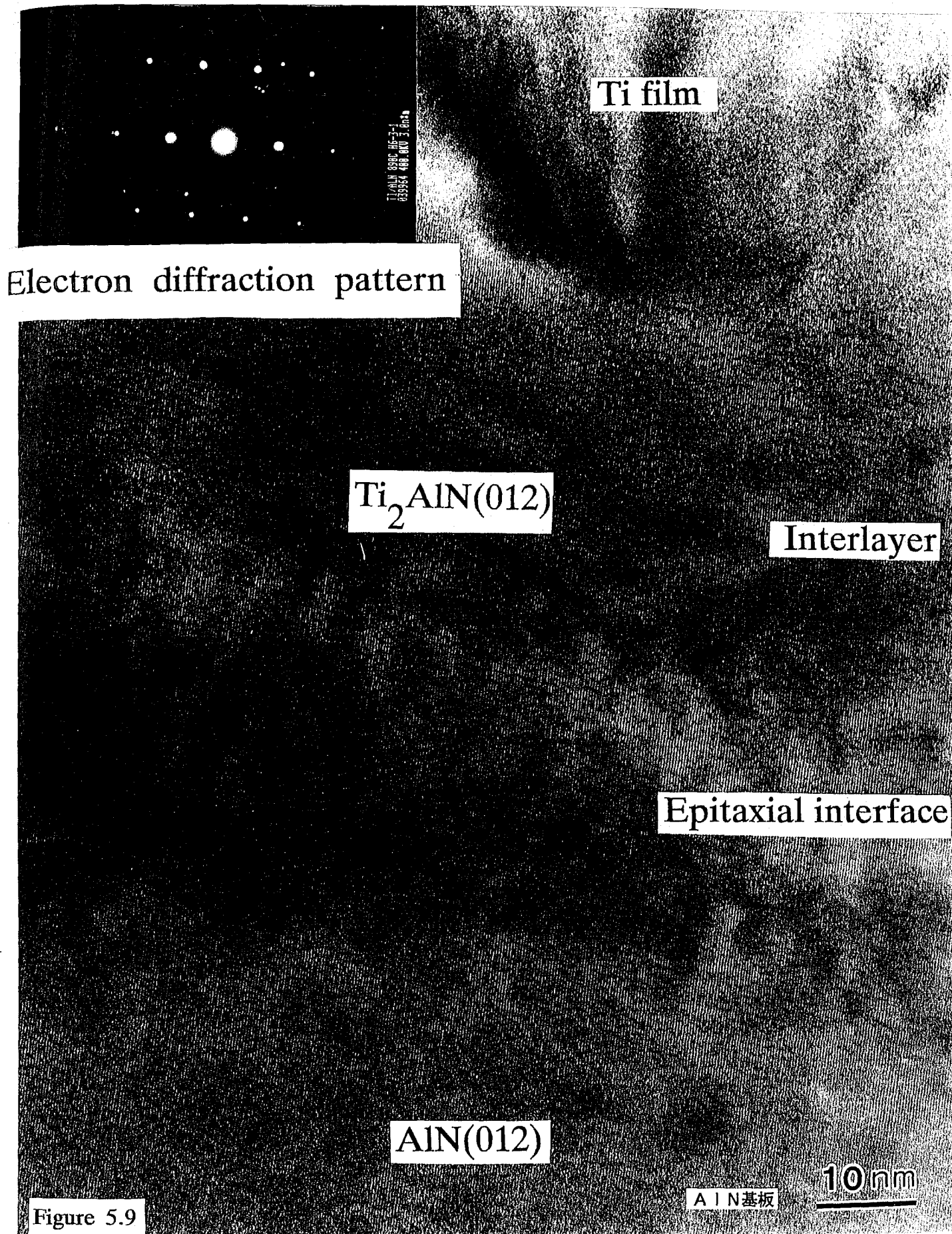
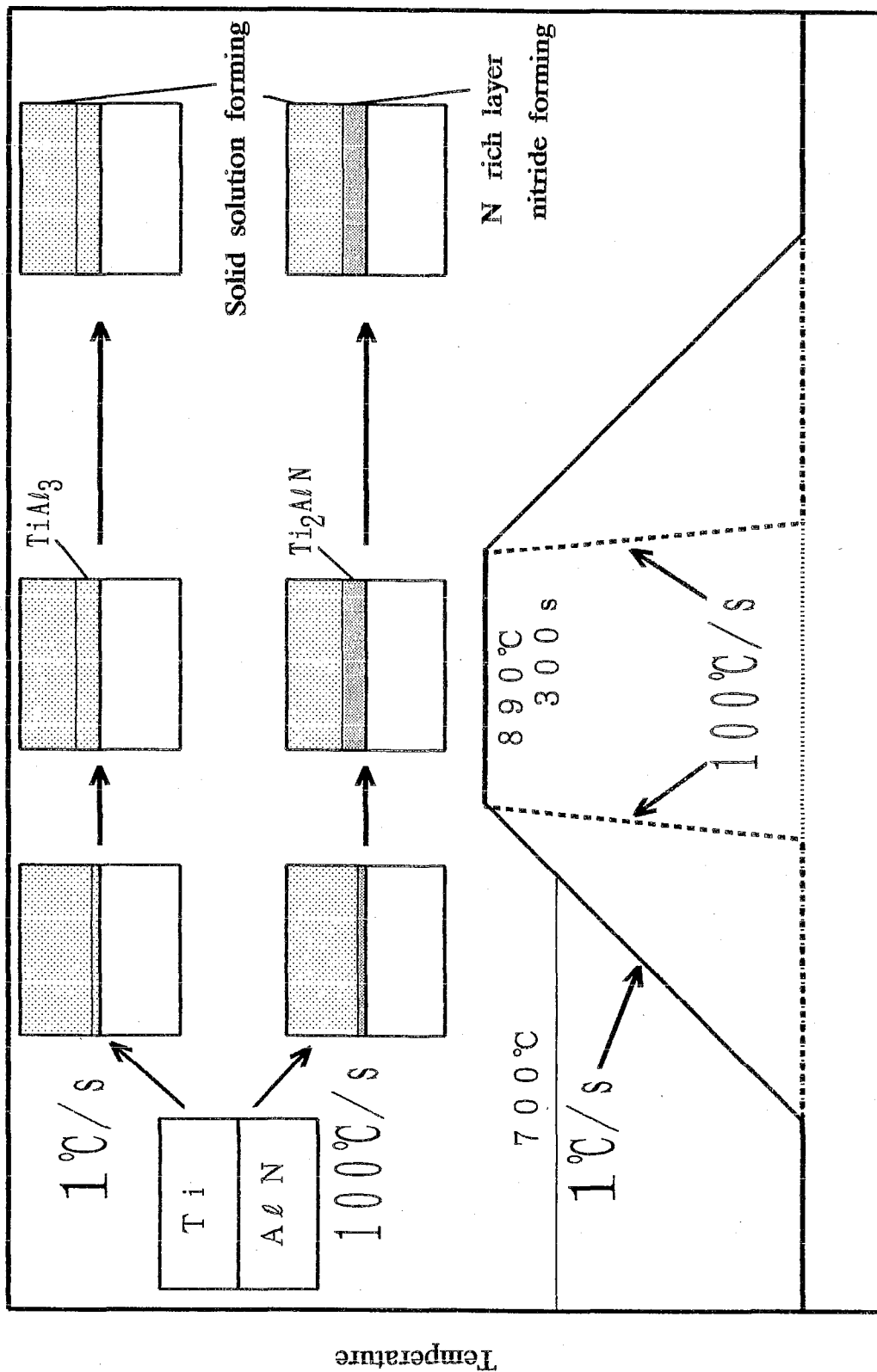


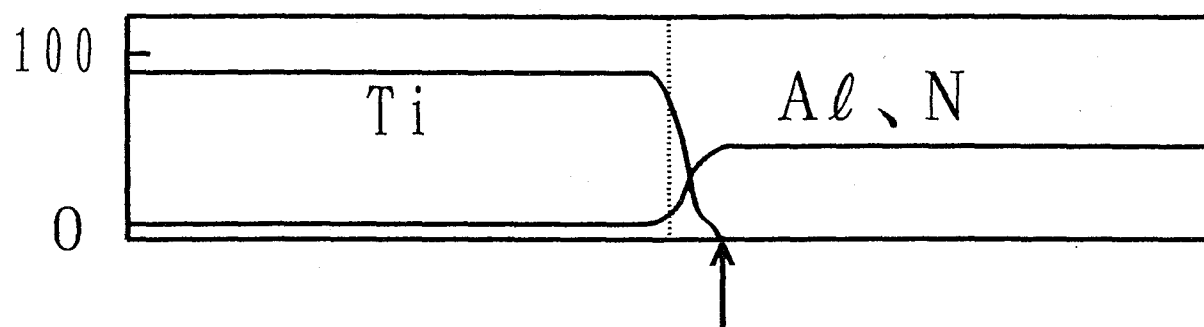
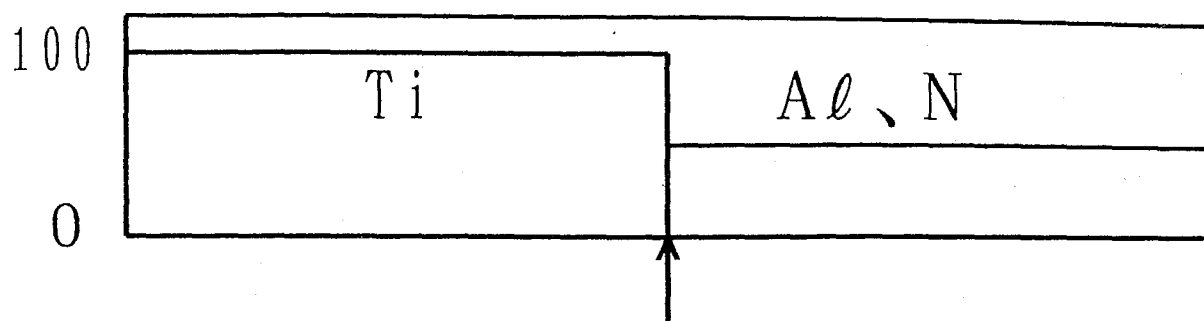
Figure 5.9

HR-TEM image and ED pattern of AlN/Ti after 890 °C, 300 s annealing with 100 °C/s of heating and cooling rate

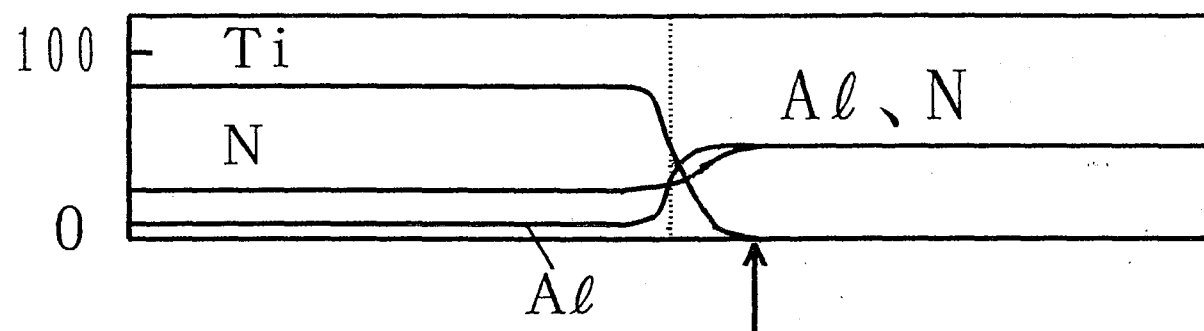


Annealing time

Figure 5.10 Reaction model with each heating and cooling



$100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$



$1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$

Figure 5.11

Diffusion model of interface at each heating speed

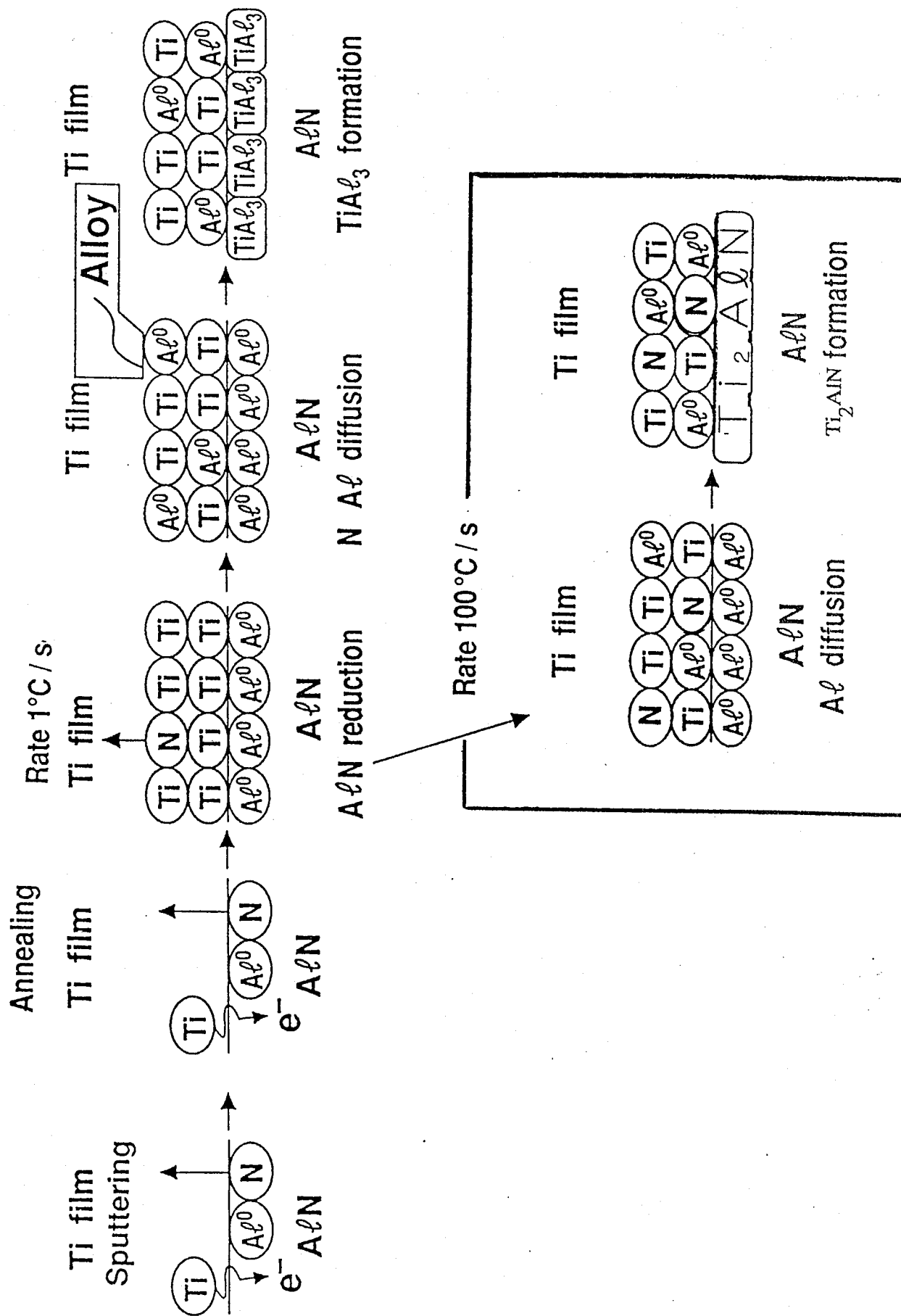


Figure 5.12 Reaction mechanism for forming interlayer between AlN and Ti film

第6章：エッチングによるTi薄膜除去後のAlN基板表面の電気抵抗変化

6.1:はじめに

薄膜導体回路を導体として形成するAlNパッケージでは、大きく分けて次の3段階の工程が使用される。①配線金属薄膜をスパッタリングによりAlN表面に形成する。②金属薄膜上にレジストによる回路パターンを形成する。レジストパターンのない金属薄膜をAlN表面からエッチング除去し、薄膜導体回路を形成する。③薄膜導体回路上にAuめっきを行いワイヤボンディングなどの実装に必要な膜厚とする。

導体回路部分では金属薄膜とAlN間に密着強度が要求される。これまで第2章から第5章ではAlN基板と金属薄膜との接合性・密着性に関連する高い相互反応性に重点をおいた界面構造について述べてきた。②にしめしたように、回路パターン以外の基板表面では回路形成に際して金属薄膜がAlN表面から容易に除去されることが要求される。さらに再び姿を表わしたAlN表面は導体配線間の絶縁などAlN基板自体の特性を維持するような金属薄膜との低い反応性が必要である。

AlNと金属薄膜との密着性と剥離性は背反する事項であるが、第5章ではAlN上の金属薄膜を除去した表面の電気抵抗変化に関して検討した。

6.2:実験方法

6.2.1:薄膜導体の形成

図6.1 に第6章の実験方法をしめす。AlN基板表面にTi/Ni/Auをそれぞれ50nm、500nm、200nmの膜厚となるようスパッタした。スパッタの際の基板の加熱温度は25℃、100℃、および200℃の3条件とした。25℃は基板を無加熱の条件である。その他のスパッタ条件および基板研磨条件は第2章にて述べた。

必要に応じ、この薄膜導体の上にAu膜厚が4μmとなるよう電解めっきを行った。めっき浴はEEJA製ニュートロネクス210を使用した。電解めっき条件は電流密度4mA/cm²、時間960sとした。

今後、とくに断りのない試料は薄膜導体の形成のみを行ったものとする。

6.2.2:エッチオフ評価用回路パターンの形成

この基板表面に表6.1 にしめす配線幅、配線間隔の平行配線パターンを形成した。パターン面積は2インチ平方である。配線形成プロセスを図6.2 および図6.3 にしめす。回路パターンは電解Auめっき用の配線を備えている。レジストはヘキスト社製AZ4620ポジタイプ、現像液は20%希釈のAZ400K、剥離液はAZリムーバー200原液を使用した。レジストはスピナーにより基板表面に塗布し、回転数

プロファイルは3,000r.p.m. ×60s→5,000r.p.m. ×3sとした。レジストのベーク条件は90℃、150sとした。ガラスマスクは形成する回路パターンを描画した5インチ角を使用した。露光時間は35sとし、波長405nm、エネルギー密度15mW/cm²の光源を使用した。エッチングは表6-2 にしめす水溶液にて行い、Auが15s、Niが45s、Tiが35～70sのエッチング時間とした。各エッチング終了後は基板のリンスを超純水にて600s行った。レジスト剥離はNiエッチング後に100℃の剥離液に300s浸漬して行い、IPA（イソプロピルアルコール）と超純水にてリンスを行った。今後とくに断りのないデータはエッチオフにより形成した評価用回路パターンから得たものである。

6.2.3: リフトオフ評価用回路パターンの形成

スパッタ成膜の影響を除いた基板表面の状態を調べるためにリフトオフ法により表6.1 にしめした回路パターンを形成した。配線形成プロセスを図6.4 にしめす。本法では配線間など回路パターン以外の基板表面にあらかじめレジストを塗布した後、スパッタによる成膜を行うもので、スパッタ膜を回路部分のみに形成できる特徴を持っている。

レジスト、塗布およびベーク条件は6.2.2 と同様とした。ガラスマスクは形成する回路パターンを反転描画したものを使用した。その他の条件は6.2.2 と同様とした。レジストによる回路パターン形成後、スパッタ中のレジストからのガス放出を低減するためにあらかじめ酸素プラズマにより表面硬化を行った。酸素分圧50Pa、RF30W、処理時間5sとした。この後、6.2.1 で述べた薄膜を形成した。

スパッタ後、剥離液およびアッシャーによりレジストを剥離した。アッシング条件は酸素分圧100Pa、RF500W、処理時間300sとした。

6.2.4: 評価方法

エッチング後の配線間の電気抵抗は印加電圧100V、印加後60sの値を測定した。電気抵抗の測定は30℃および温度範囲30℃～110℃で行った。電気抵抗の測定に先立ちAuめつき用配線を機械的に切断し、各配線パターンを電氣的に独立とした。さらにエッチング後の基板表面の表面状態をXPSにより観察した。XPSおよび観察方法は第4章に詳述した。

6.3: 結果と考察

6.3.1: スパッタ温度とAlN表面の電気抵抗の関係

図6.5 に回路パターンの配線間隔と配線間抵抗の関係をしめす。スパッタ基板温度に対する依存性は大きく、スパッタ基板温度25℃では $1.2 \times 10^{11} \Omega$ 、200℃

では $1.4 \times 10^9 \Omega$ と2けたの差がある。スパッタ基板温度 100°C および 200°C の配線間の抵抗値は配線間隔が $10\mu\text{m}$ と $40\mu\text{m}$ では約2倍の差があるが、基板温度 25°C では配線間隔による変化は小さい。リフトオフにより作成した試料ではスパッタ基板温度 25°C およびスパッタ基板温度 200°C の配線間抵抗値は $2 \times 10^{11} \Omega$ をしめし、配線間隔に対し変化はない。リフトオフ試料では配線間にレジスト膜をつくりスパッタによる金属薄膜の形成を行っていないため、金属薄膜の影響を受けないAlN自身の表面の抵抗値をしめしていると考えられる。

6.3.2: スパッタ基板温度とAlN基板表面へのAuめっき粒子の付着数との関係

これらの基板に6.2.1 にしめしたAuめっきを行ったところ、スパッタ基板温度 200°C の試料では本来薄膜メタライズパターンがなく、Auめっきが析出しない配線間のAlN基板表面にも配線部から連続してAuが析出した。スパッタ基板温度 25°C の試料では薄膜メタライズパターン以外のAlN基板表面への付着は観察されなかった。図6.4 に基板あたりのAlN基板表面への析出個数と配線間距離の関係をしめす。スパッタ基板温度 200°C の試料では配線間隔 $10\mu\text{m}$ のパターン間のAlN基板表面にAuの析出が発生している。配線間隔 $20\mu\text{m}$ 以上の試料には観察されなかった。スパッタ基板温度 25°C の試料ではいずれのパターン間にもAu析出は観察されなかった。リフトオフにより作成した試料ではスパッタ基板温度 25°C およびスパッタ基板温度 200°C ともにAu析出は観察されなかった。6.3.1の結果と合わせて考えると見掛け上の配線間抵抗が $1.4 \times 10^9 \Omega$ を越えると配線間へのAu析出が発生しない。

6.3.3: スパッタ基板温度とTi除去後のAlN基板表面の組成との関係

図6.7 および図6.8 にスパッタ基板温度 25°C および 200°C で成膜したTi/Ni/Au薄膜をエッチオフしたAlN表面のXPSスペクトルをしめす。スパッタ基板温度 200°C の試料ではTi 2pピークが明確に認められる。Tiは接合層としてAlN表面上にあり、これがエッチング後も残留したためと考えられる。AlN表面の組成を表6.3 にしめす。スパッタ基板温度 200°C の試料は最低でも $1.5\text{at. \%}$ のTi成分が存在する。スパッタ基板温度 100°C の試料は少なくとも $0.65\text{at. \%}$ のTi成分が存在する。スパッタ基板温度 25°C の試料はほとんどないレベルか、あっても $0.09\text{at. \%}$ である。このスパッタ基板温度 25°C の試料ではTi 2pピークがほとんど観察されないが、図6.5 にしめしたスパッタ基板温度 25°C とリフトオフ試料の配線抵抗値には差がありTi成分の残留が予想される。いずれにしても基板表面のTi量は配線間の抵抗に影響を与えている。

図6.9 はスパッタ基板温度 25°C およびスパッタ基板温度 100°C 、 200°C 試料

のAlN表面XPS高分解能スペクトルをしめす。3試料ともにTi 2pピークは458 eVの結合エネルギーを持ち、酸化物として存在することが分かる。Ti酸化物としてTiO₂、TiOが相当するが、これ以外はXPSのデータベースに記載がない。Ti酸化物はこれ以外にもTi₄O₇、Ti₅O₉、Ti₈O₁₅などがあるが種類は多く、区別はほとんどできない[1]。Ti酸化物の抵抗率は例えばTiO_{1.32}は $9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と低いものもあり配線間の抵抗低下の原因として十分考えられる。Ti酸化物の生成原因として①Ti膜のエッチング時の酸化、②Tiスパッタ時のAlN表面の酸化物還元が考えられる。図6.10にAlN/Ti試料のRBSによるデプスプロファイルをしめす。スパッタ基板温度200℃の界面には酸素が11 at.%、スパッタ基板温度25℃の界面には酸素が16 at.%存在する。スパッタ基板温度が高い200℃の試料では界面の酸素濃度が少ないがエッチング後の基板表面に残留するTi酸化物は多く、スパッタ基板温度25℃の試料ではこの反対である。この界面酸素はAlN表面の自然酸化膜と考えられる。

6.3.4: AlN基板表面の残留Tiの存在形態

図6.11は線間抵抗値逆数のArrheniusプロットをしめす。リフトオフ試料では配線間が成膜中にレジストでコートされるため、残留Tiの影響を無視できる。この直線の傾きから18.8 kJ/(mol·K)の活性化エネルギーが得られており、これはAlNで報告されている16.4 kJ/(mol·K)に近い値である[1]。25℃のスパッタ試料では活性化エネルギーが18.7 kJ/(mol·K)が得られリフトオフ試料のAlN表面の値に等しいことが分かる。Ti成分がほとんどないXPSの結果を裏付けるものである。

200℃スパッタ試料では1.85 kJ/(mol·K)の活性化エネルギーをしめす。この値はTi₂O₃で報告されている活性化エネルギー1.60 kJ/(mol·K)に近く、この酸化物によりAlN表面が覆われていると考えられる。Ti₂O₃の抵抗率は $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と低く、配線間の抵抗低下やAuめっき析出はこのような化合物によって生じたことをしめしている[1]。スパッタ基板温度200℃の試料についてTiエッチングを通常の10倍に相当する700 s行ったが、配線間の抵抗値は変化がなく、温度特性も同様であった。スパッタ基板温度200℃では、AlNとTi膜界面の生成物がエッチングにより除去できない。

6.3.5: AlN基板表面のTi残留モデル

図6-12にTiエッチングに要する時間とスパッタ基板温度の関係をしめす。膜厚50 nmのTi膜をエッチングするのに必要な時間はスパッタ基板温度とともに増加している。スパッタ基板温度が高くなるにしたがってTi膜の剥離性を低下させてい

る。この結果から、スパッタ基板温度がどのような効果を与えるのかについては AlN と Ti 膜との反応性すなわち接合メカニズムが影響をおよぼしていると考えられるべきである。第4章では Ti を AlN 表面にスパッタすると AlN を還元し、界面に金属 Al を生成した。図6. 13および図6. 14にそれぞれスパッタ基板温度 200℃および 25℃の XPS 高分解能スペクトルをしめす。いずれも Al 2p ピークは 0 価の金属 Al が含まれている。AlN/Ti 試料の界面付近のデプスプロファイルから金属 Al 量の最大値を求めると、金属 Al 量の最大値はスパッタ基板温度 200℃では 5 at. %、100℃では 4 at. %、スパッタ基板温度 25℃ではすくなくとも 3 at. % が観察された。

図6. 15に配線間の抵抗値と基板表面の残留 Ti 濃度および AlN 基板と Ti との界面の金属 Al 生成量についてスパッタ基板温度との関係をしめしている。配線間の抵抗値は Ti 残留量が増えるにしたがい低下する。金属 Al 量はスパッタ基板温度が上昇するにしたがい増加する。Ti 残留量はスパッタ基板温度および金属 Al 量に比例し、AlN 基板と Ti との界面の金属 Al がエッチング時の Ti 残留に関係すると考えられる。金属 Al は界面における Ti の接着層として作用すると考えられる。

金属 Al の生成量はスパッタ基板温度に依存しており、スパッタ基板温度が界面の反応性に影響をあたえると考えられる。この反応性の中身として① AlN の還元速度、② AlN 表面の清浄度があげられる。①は金属薄膜により異なる。図6. 10ではスパッタ基板温度が高いほど AlN 基板と Ti との界面の酸素量が少く、この界面酸素は AlN 表面の自然酸化膜成分のうちの吸着した水と考えられる。すなわち②の AlN 表面の清浄度も一因として考えられる。

6. 3. 6: AlN 基板表面の残留 Ti 膜厚の推定

残留 Ti の膜厚を推定するため Ti 膜厚を 600 nm、1 nm、2 nm、10 nm の4種類とし、これらの上に Ni 500 nm、Au 200 nm をスパッタ基板温度 25℃で成膜した試料を用意した。エッチングは Au、Ni で止め、Ti 膜を配線間に残留させた試料を作成した。Ti 膜厚は成膜速度からのスパッタ時間により制御した。図6. 16に Ti 膜厚と配線間の電気抵抗の関係をしめす。配線間の電気抵抗は Ti 膜厚の増加により減少し、膜厚 1 nm では $1 \times 10^{12} \Omega$ であるが、膜厚 2 nm では $1 \times 10^5 \Omega$ をしめす。6. 3. 2 では AlN 表面への Au 析出が配線間抵抗 $1.4 \times 10^9 \Omega$ で発生しており、この Ti 膜厚を図6. 16より求めると金属薄膜換算で 1.3 nm に相当する。6. 3. 3 で述べた RBS データでは Ti 膜の表面に 30~50 nm の自然酸化膜が形成されている。これは Ti スパッタ後に空気中で生成したものである。また、Ti の蒸着膜では Ti 膜厚 8 nm までは基板表面の吸着水のために TiO₂ であることが報告されている[2]。本実験における Ti 膜厚 2 nm 以下の領域では Ti 膜

が空気中では十分酸化されるものと考えられる。このため、Ti酸化膜の配線間抵抗に等しいと考えられる。

Ti膜は接合層として密着強度を得るために形成する。図6.17はTi膜厚と密着強度の関係をしめす。密着強度はAg-Cuろう材により830℃で接合したコバールピンを測定した。測定方法は第2章に述べた方法を用いた。Ti膜厚が600 pm以上で52 MPaの密着強度をしめした。Ti膜を形成しない試料、膜厚0では22 MPaであった。破断モードはTi膜厚が600 pm以上ではピン破断であったが、膜厚0ではAlNとNi膜界面であった。Ti膜厚が600 pmはTi原子10個分に相当するが、密着強度の発現に必要なTi膜厚は非常に薄いことが分かる。

図6.18にTi膜をエッチング除去後の表面状態を加えたAlN/Ti反応モデルをしめす。

6.4: まとめ

AlN表面に形成した金属薄膜を除去した表面の電気抵抗変化に関する知見について述べた。AlN/Ti界面ではスパッタ基板温度によりTiエッチング後のAlN基板表面の抵抗に100倍の差が生じた。スパッタ基板温度200℃ではTiがエッチング後もAlN表面に残留し、XPSや配線間抵抗の温度特性からTi₂O₃の酸化物に覆われていると推定された。スパッタ基板温度25℃ではTi残留量は非常に少なく、AlN表面に近い状態であった。Ti残留量はTiスパッタ時の界面に生成する金属Al量に依存することが判明した。残留するTiの膜厚は金属薄膜換算で1.3 nm以下であった。

参考文献

- [1] O. Madelung, Landolt-Bernstein NSIII17-g pp148-442 1984.
- [2] S. Iida, J. J. Appl. Phys., 29 L361-L363 1990.

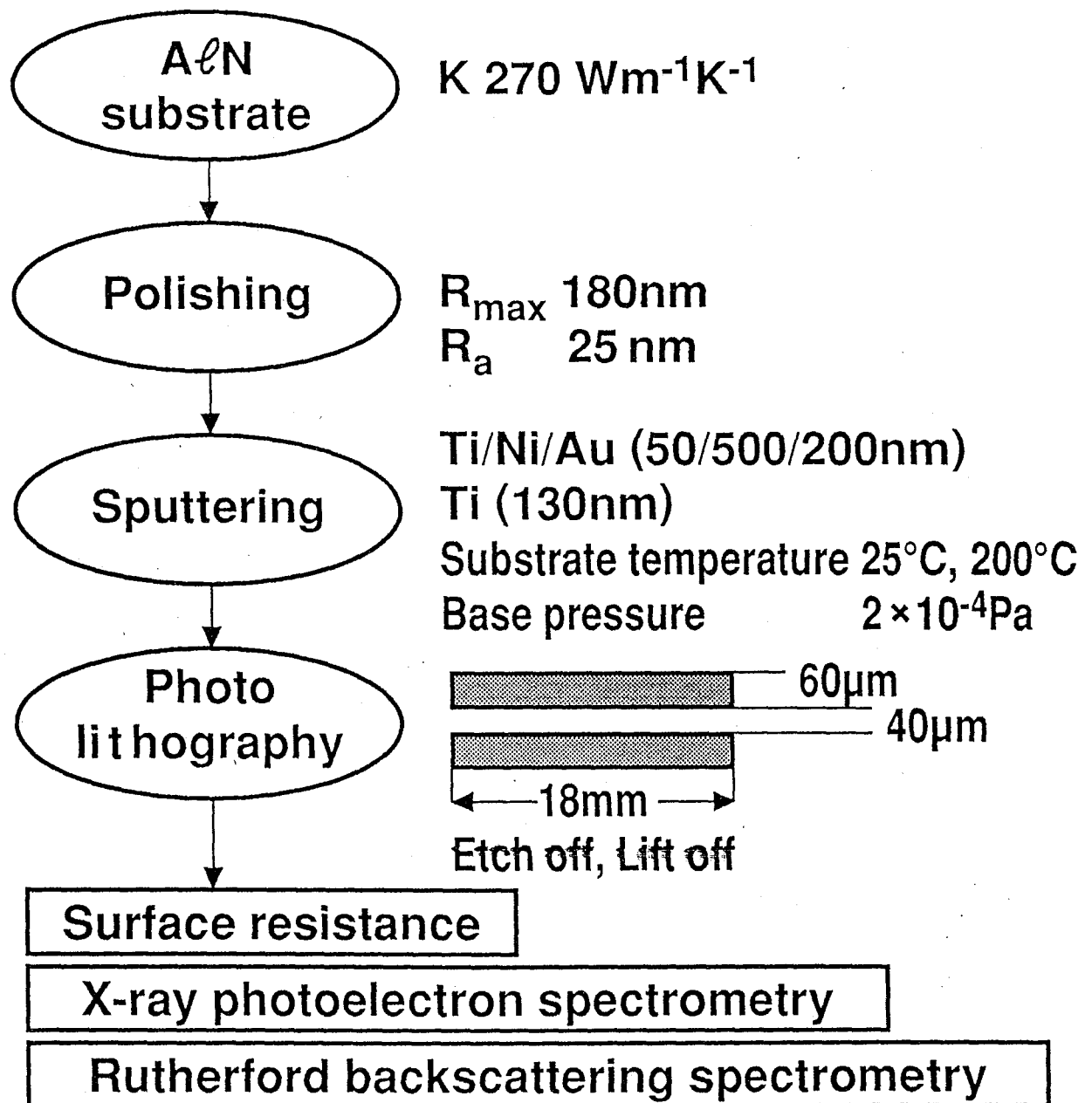


Figure 6.1 Experimental procedure

Table 6-1 Line and space of test pattern

Line space (μm)	10	20	30	40	50	80	100
Line width (μm)	15	30	45	60	75	120	150

Table 6-3 Chemical composition of AlN surface after Ti removal

	Substrate temperature	Ti _{2p}	Al _{2p}	N _{1s}	O _{1s}	C _{1s}
Content (at.%)	25 °C	0.09	25.6	17.9	30.7	25.7
	200 °C	1.45	28.9	21.9	27.1	20.7
Binding energy (eV)	25 °C	458	73.3	396	532	285
	200 °C	458	73.5	397	532	285

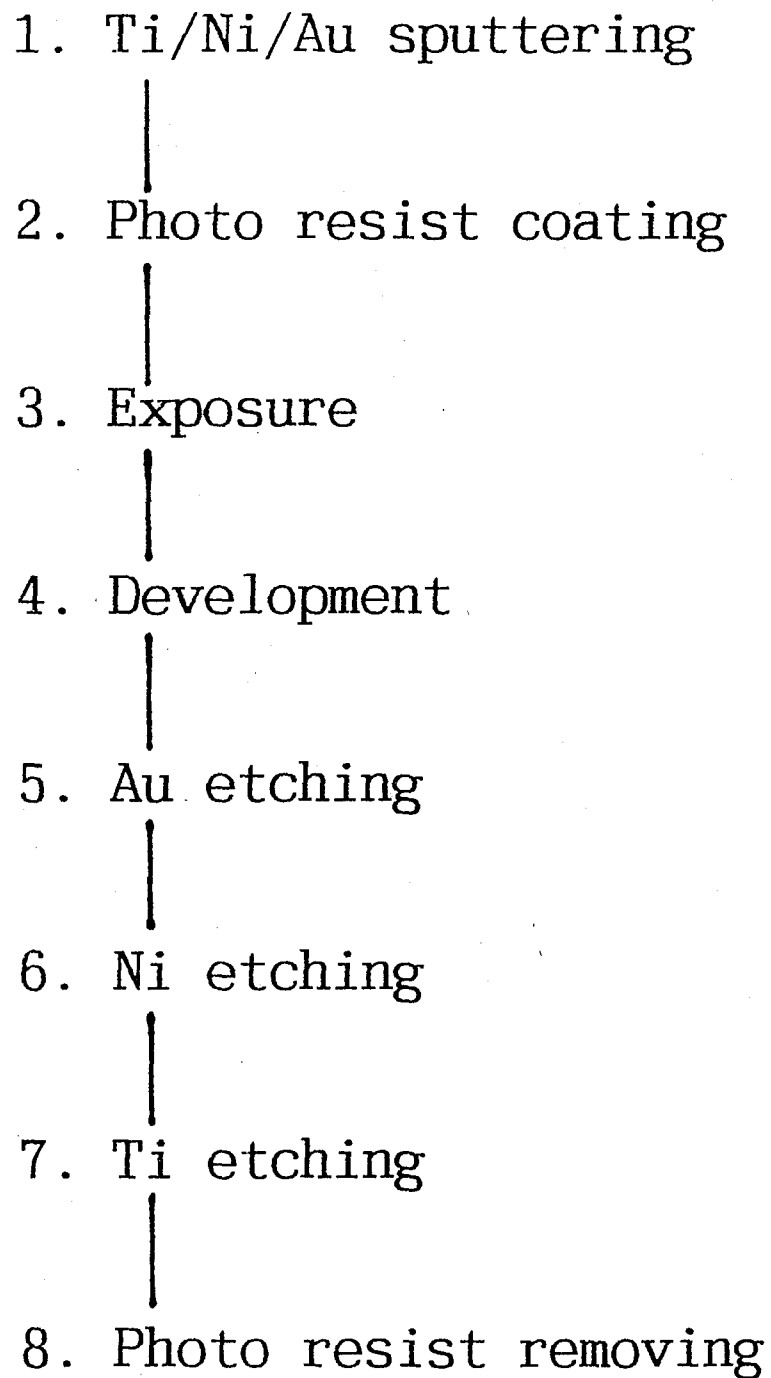
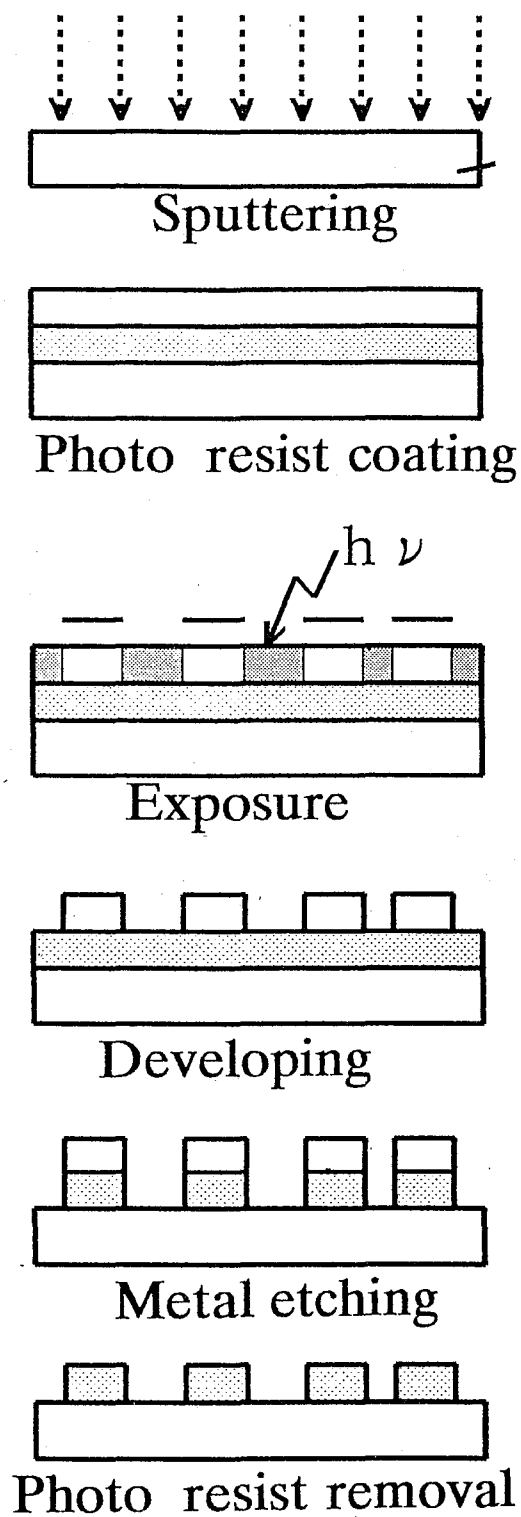


Figure 6.2 Etch off process flow chart



AlN

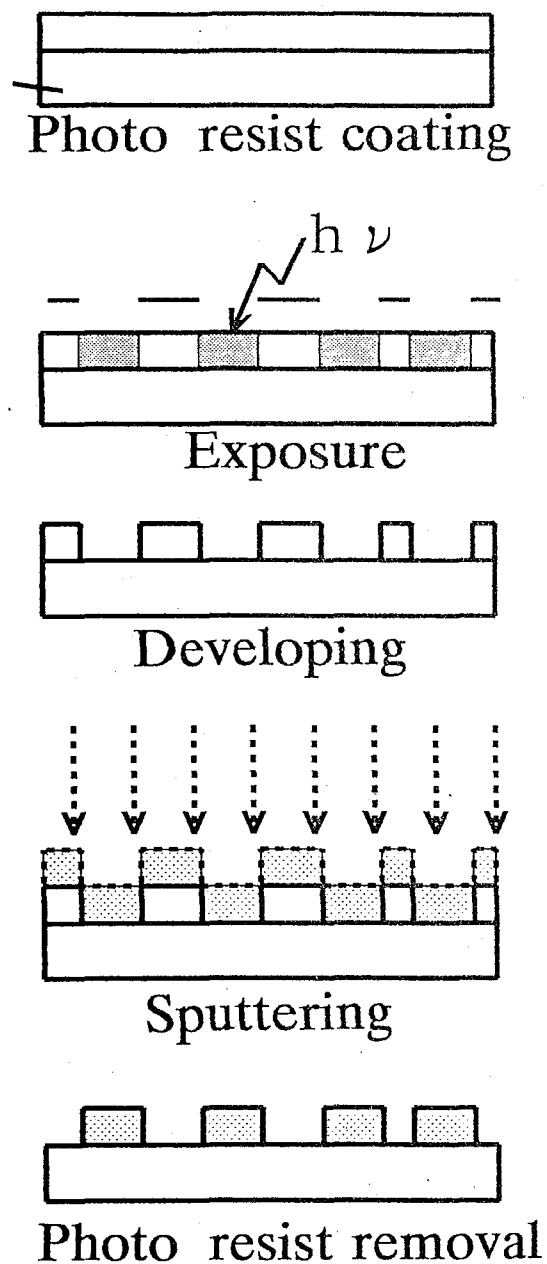


Figure 6.3 Patterning method

Table 6-2. Composition of etching
aqueous solution

Au

$I_2:KI:H_2O=1:1:4$ (Weight)

Ni

$FeCl_3:H_2O=1:25$ (Weight)

Ti

$NH_4OH:H_2O_2:H_2O=7:12:40$ (Volume)

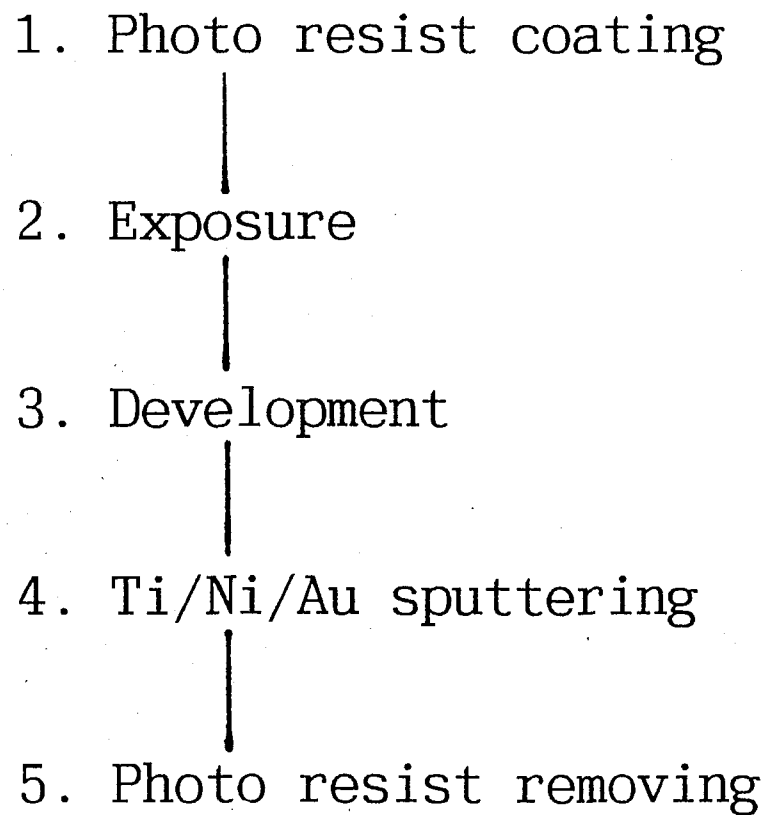


Figure 6.4 Lift off process flow chart

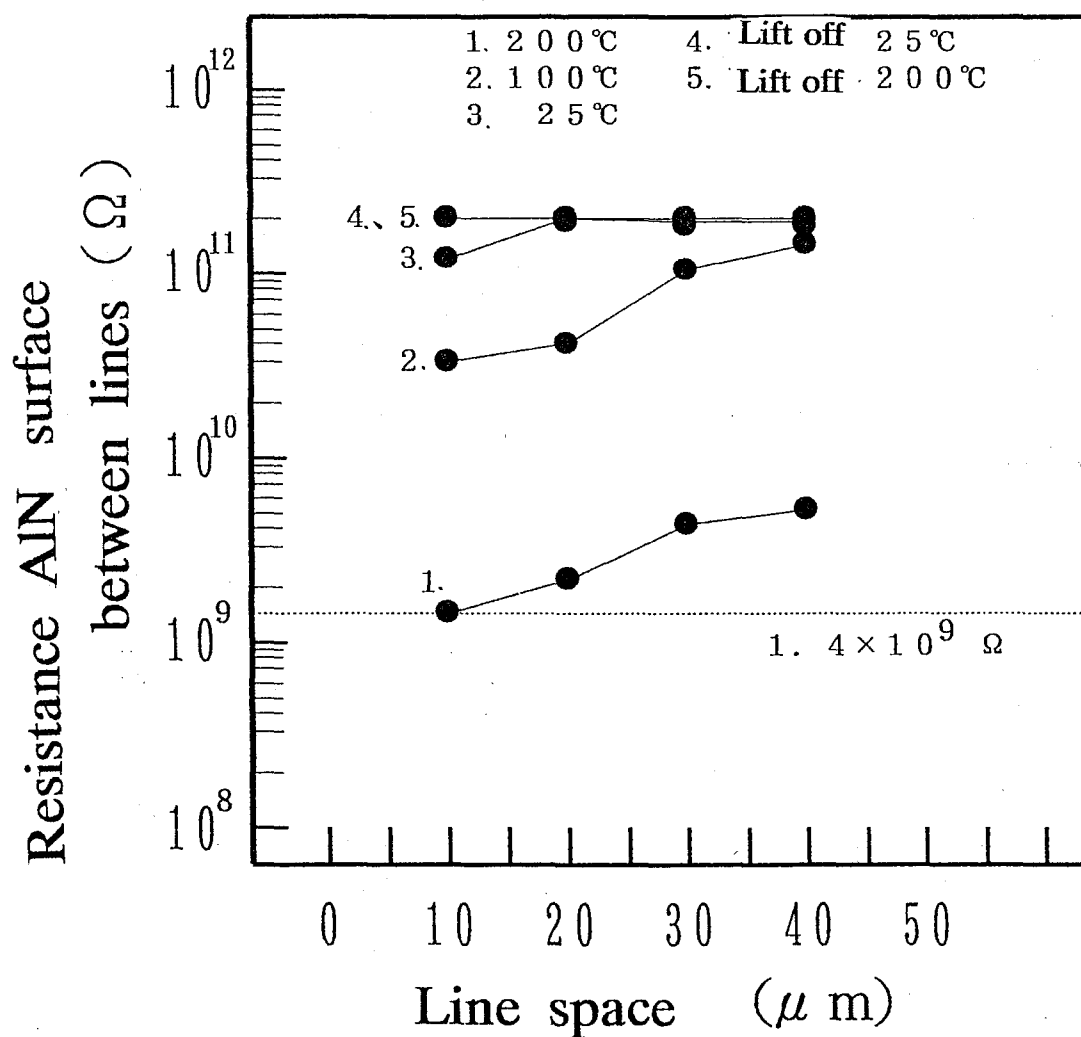


Figure 6.5 Relationship between line space and resistance of AlN surface between lines.

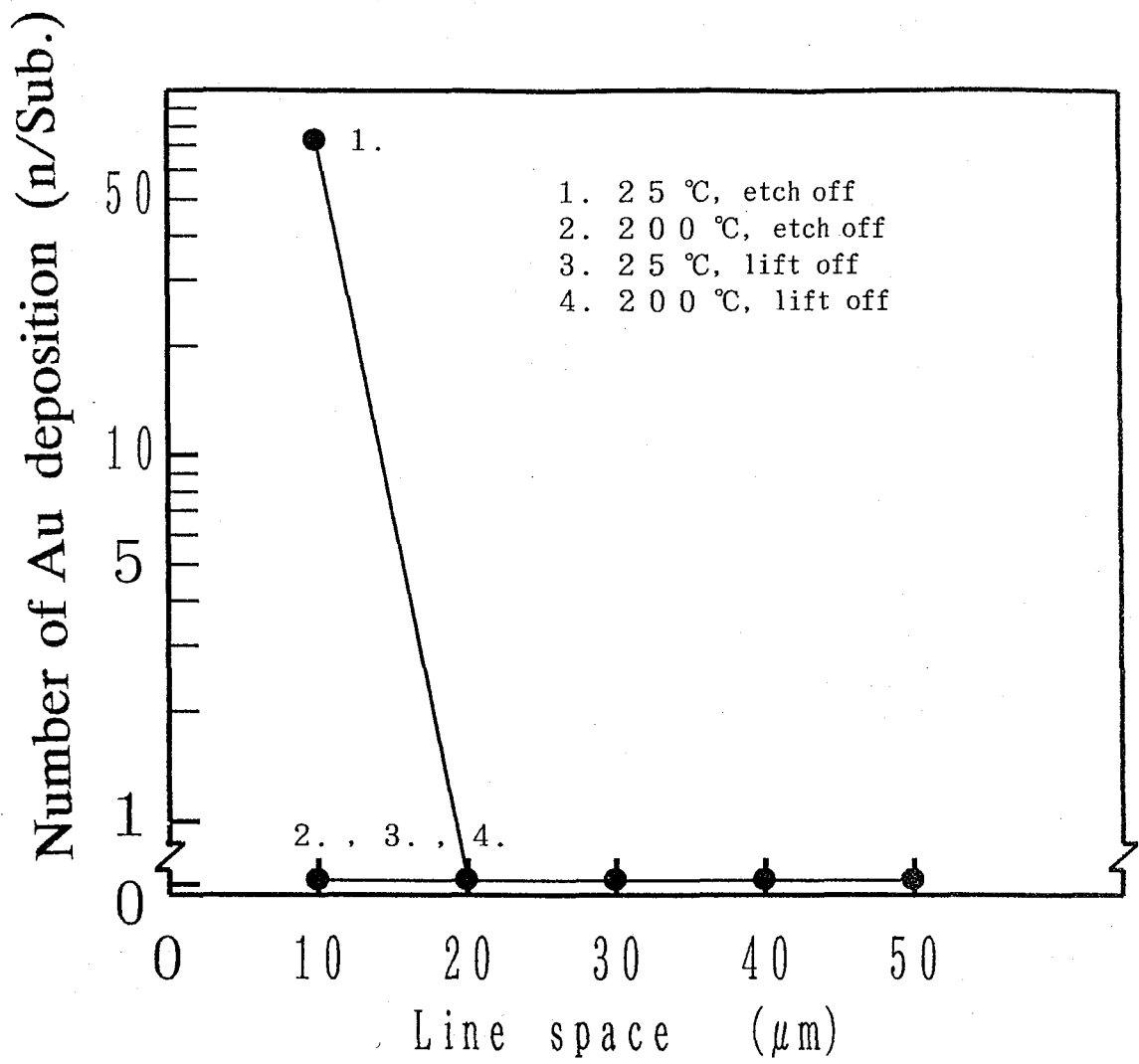


Figure 6.6 Relationship between number of Au deposition and line space.

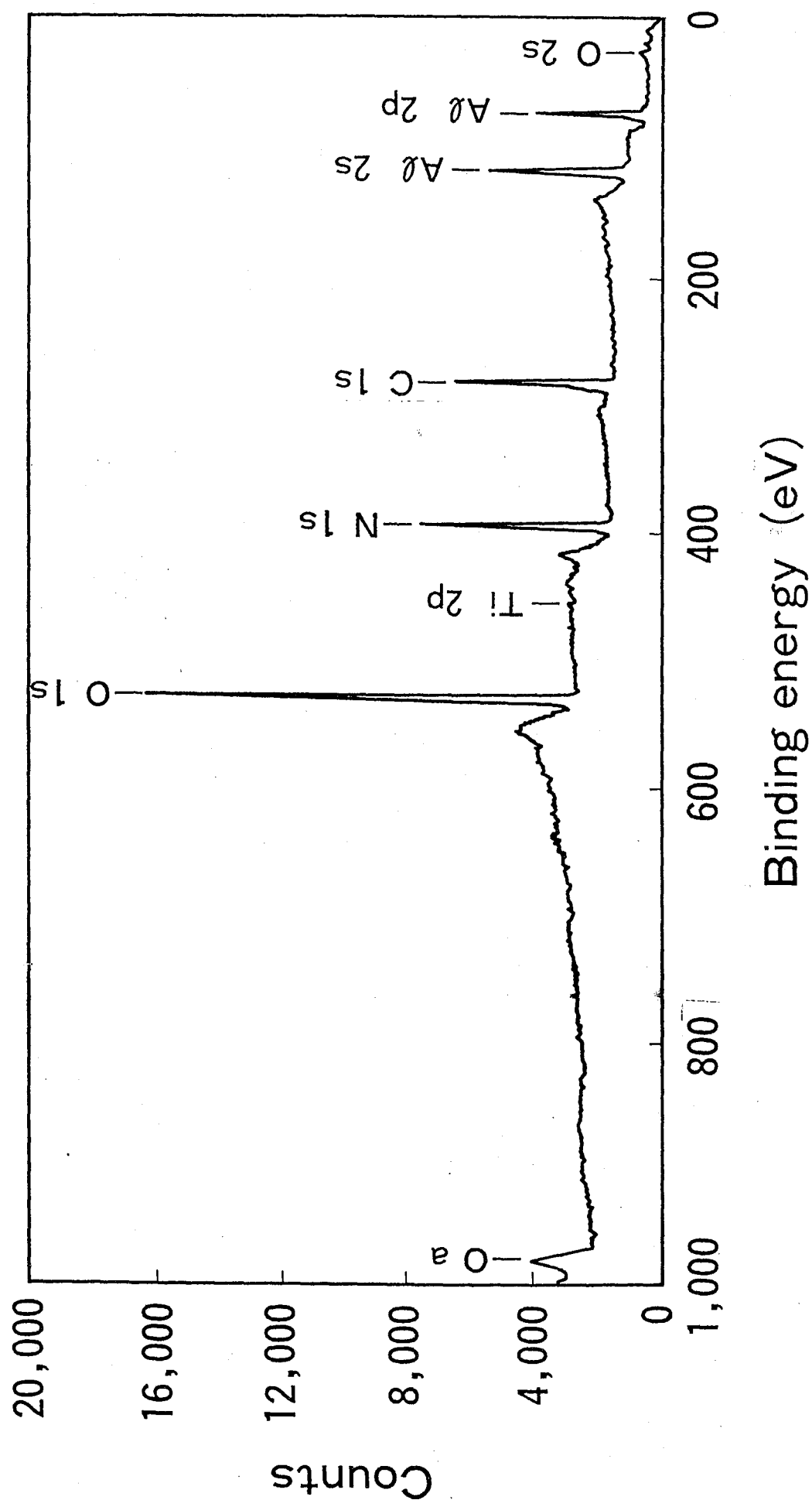


Figure 6.7 XPS spectrum of AlN surface after thin films removal, substrate temperature of 25 °C.

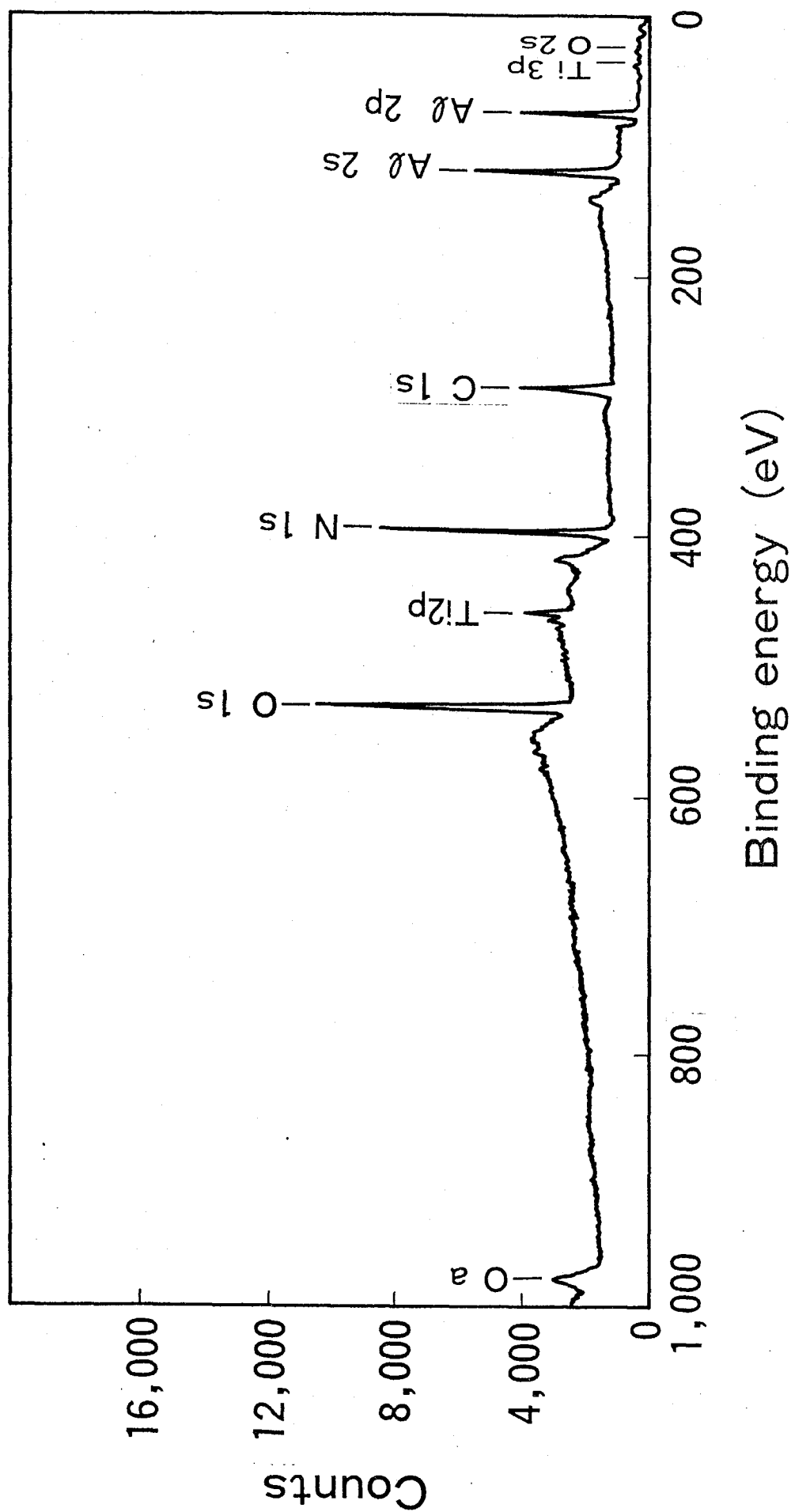


Figure 6.8 XPS spectrum of AlN surface after thin films removal, substrate temperature of 200 °C.

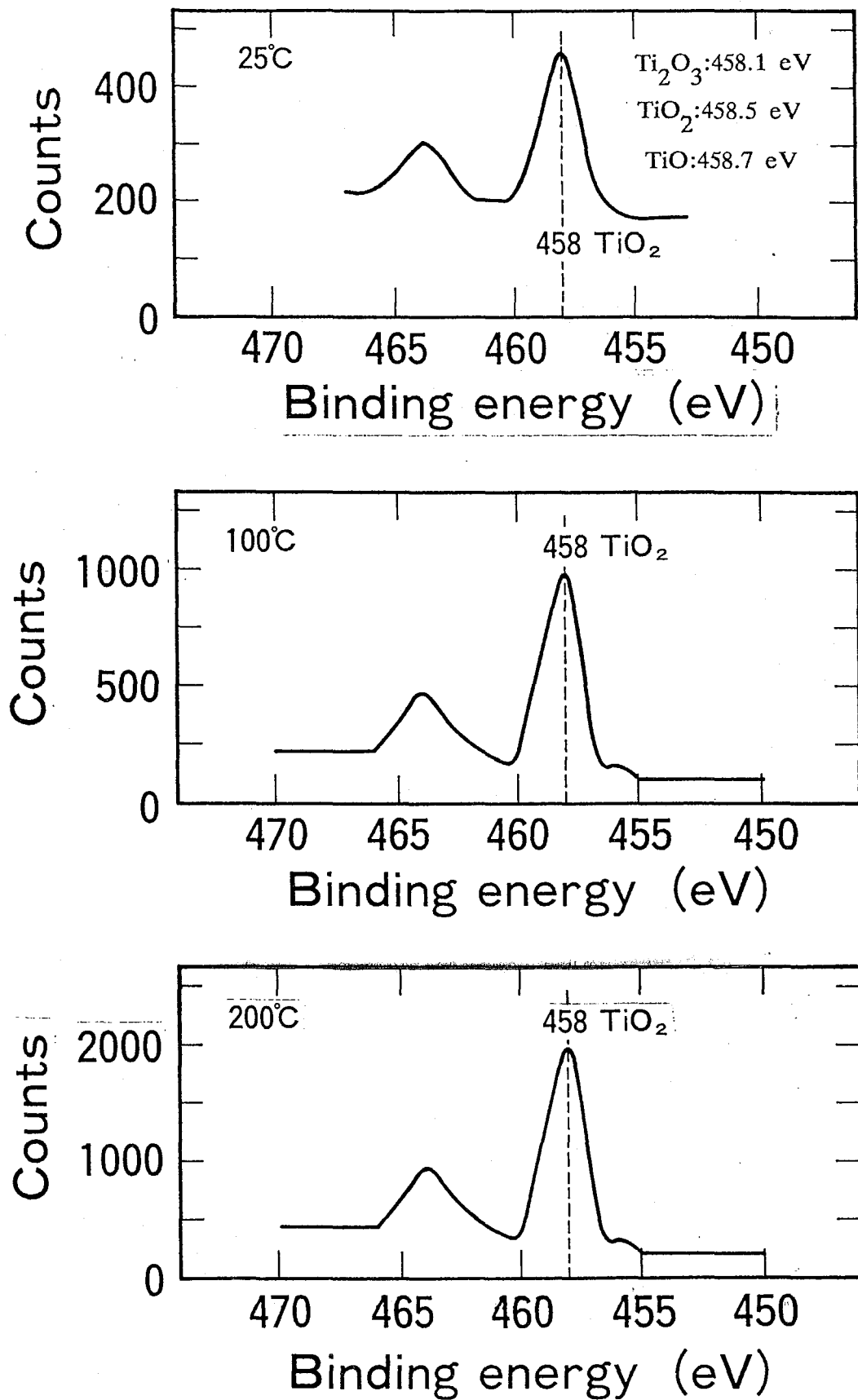


Figure 6.9 High resolution XPS spectrum of AlN surface.

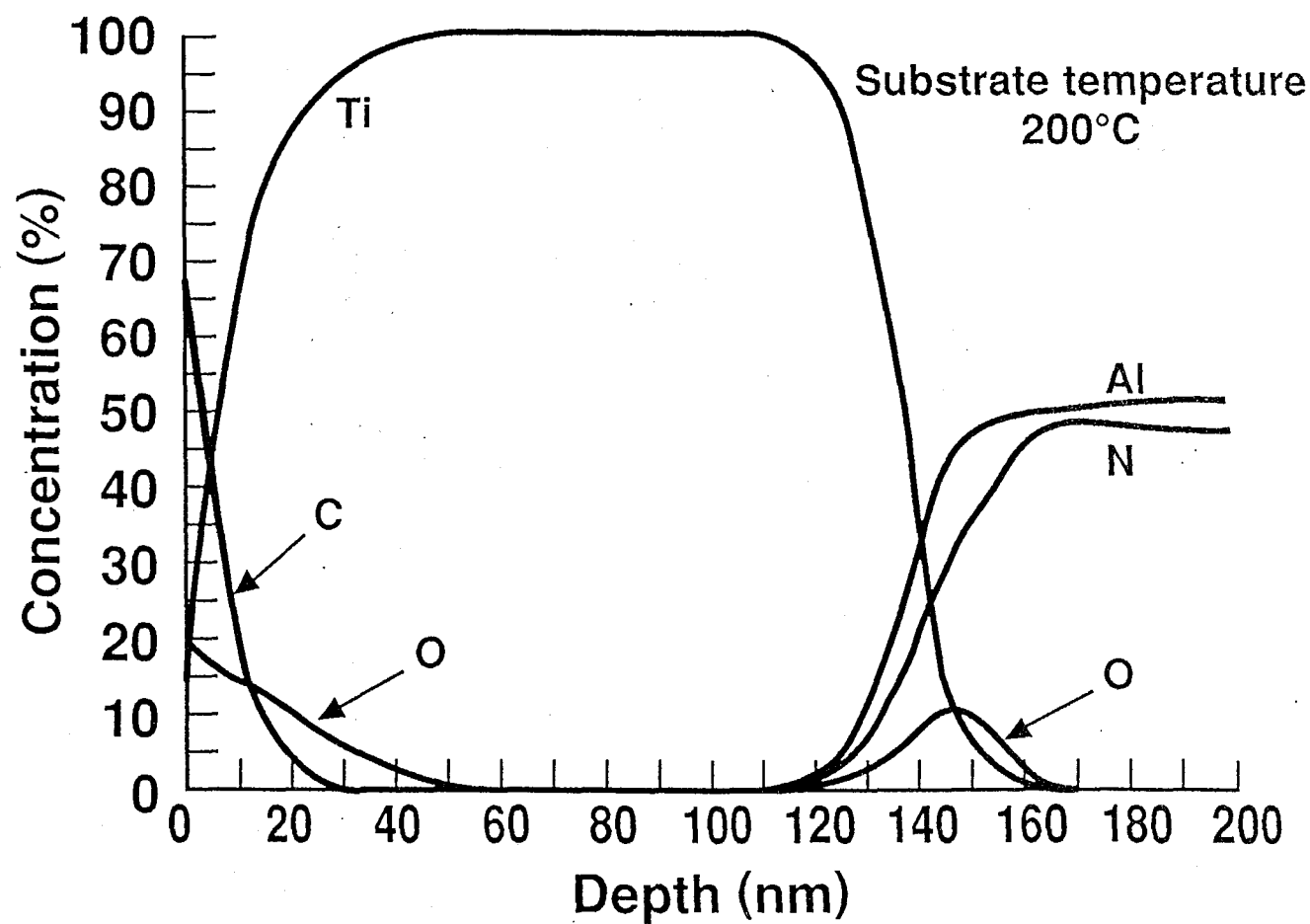
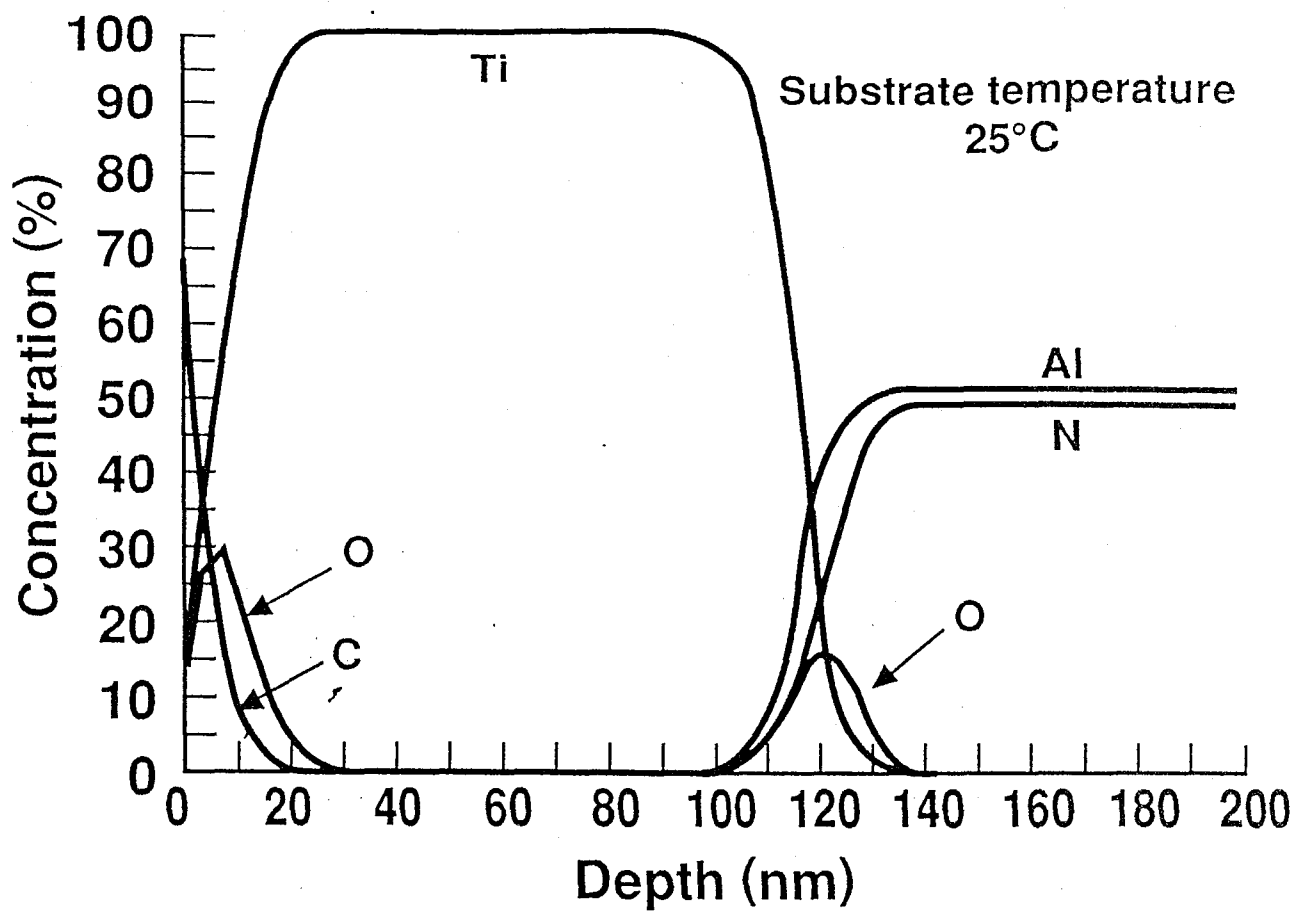


Figure 6.10 RBS depth profile for as-sputtered Ti film on AlN

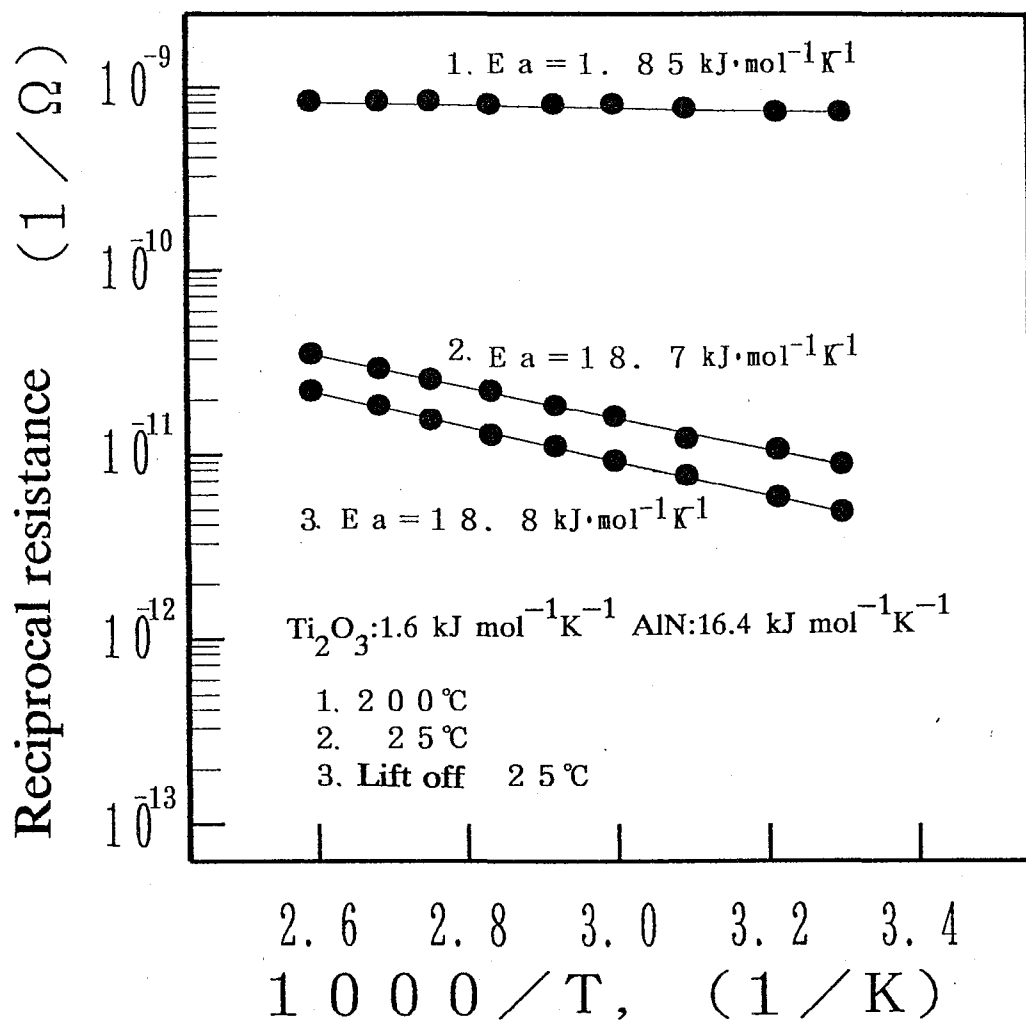


Figure 6.11 Relationship between reciprocal resistance and reciprocal temperature.

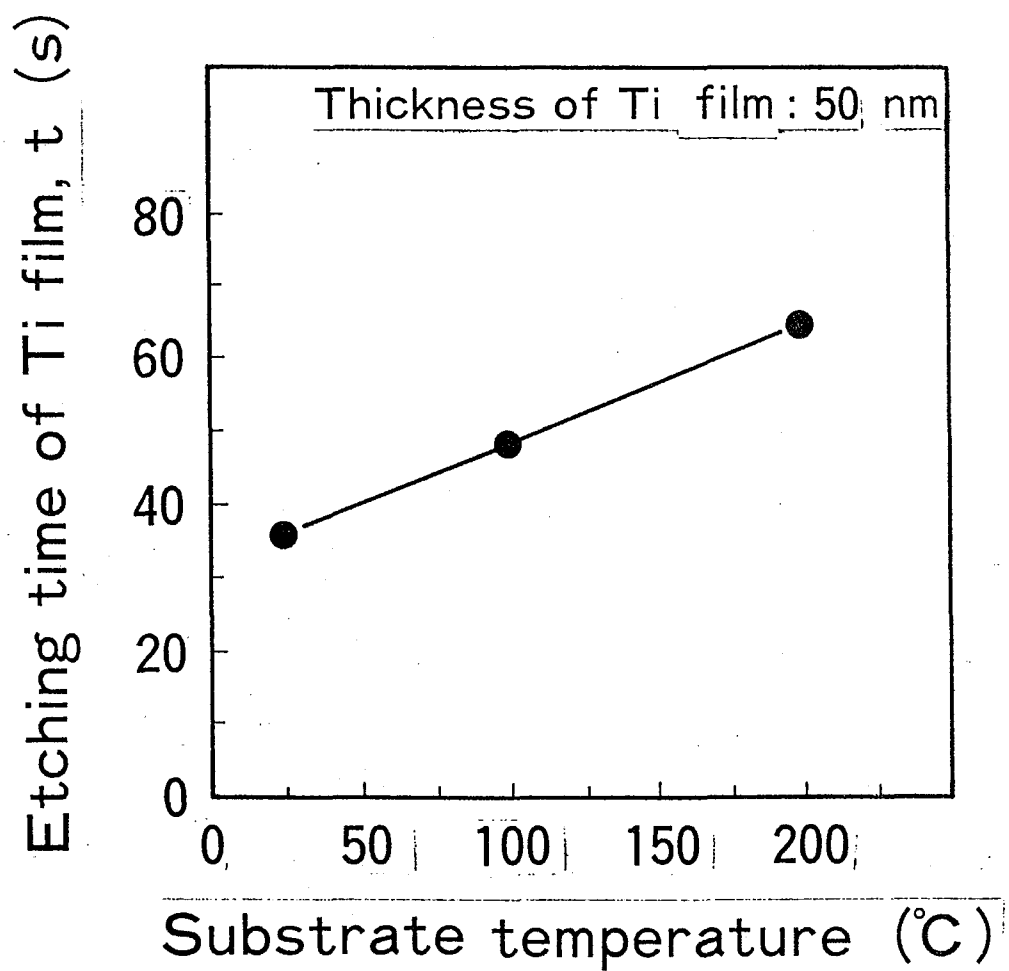


Figure 6.12 Relation between substrate temperature and etching time of Ti film.

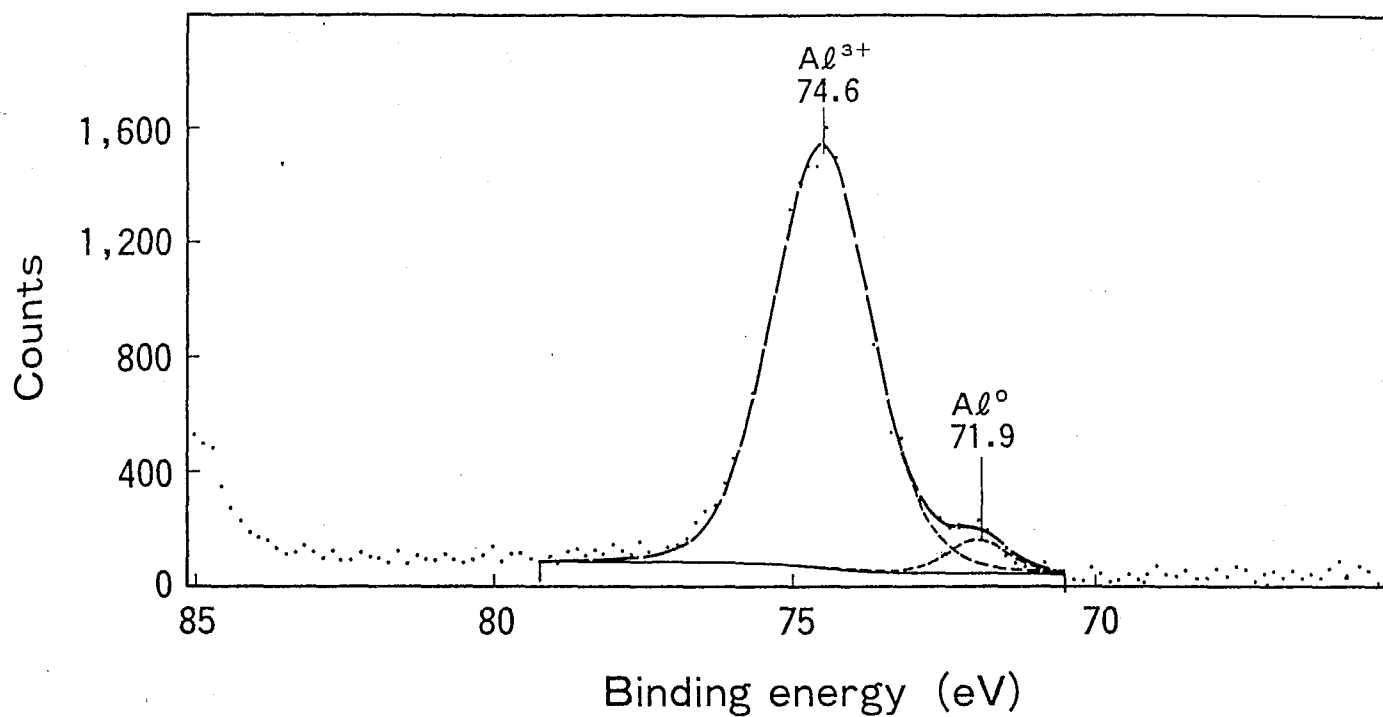


Figure 6.13 High resolution XPS spectrum of AlN/Ti, substrate temperature of 25 °C.

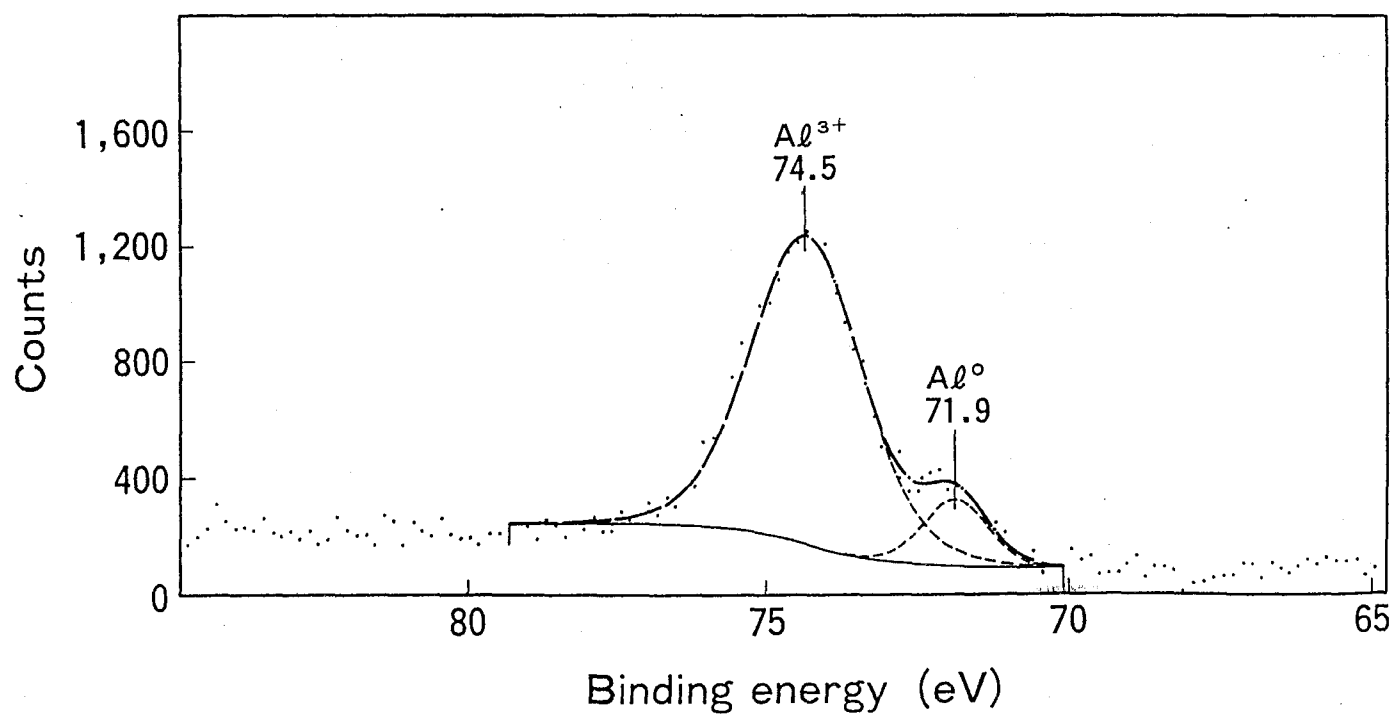


Figure 6.14 High resolution XPS spectrum of AlN/Ti, substrate temperature of 200 °C.

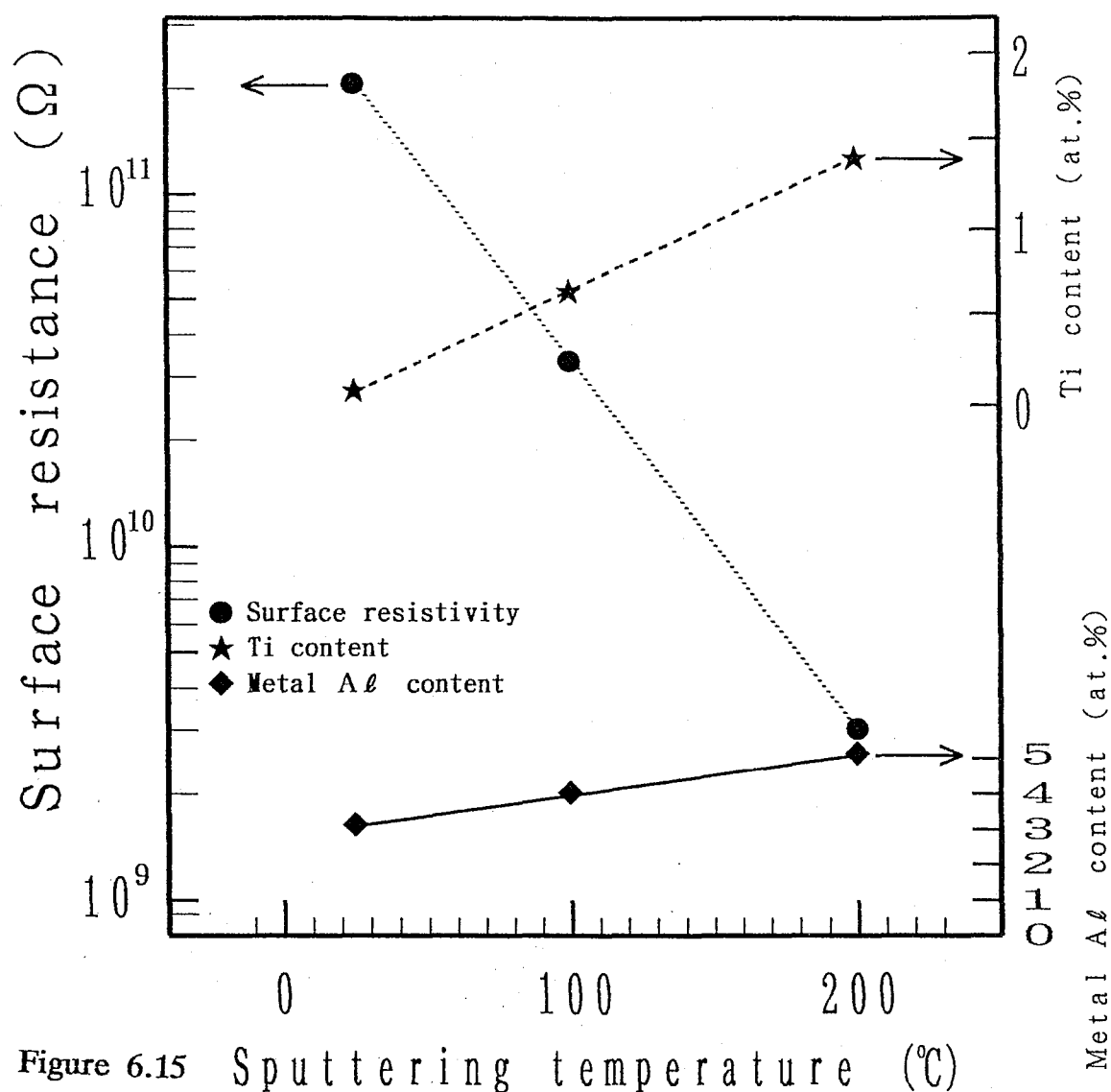


Figure 6.15 Sputtering temperature (°C)

Effect of sputtering temperature
on surface resistance, Ti content,
and metal Al content

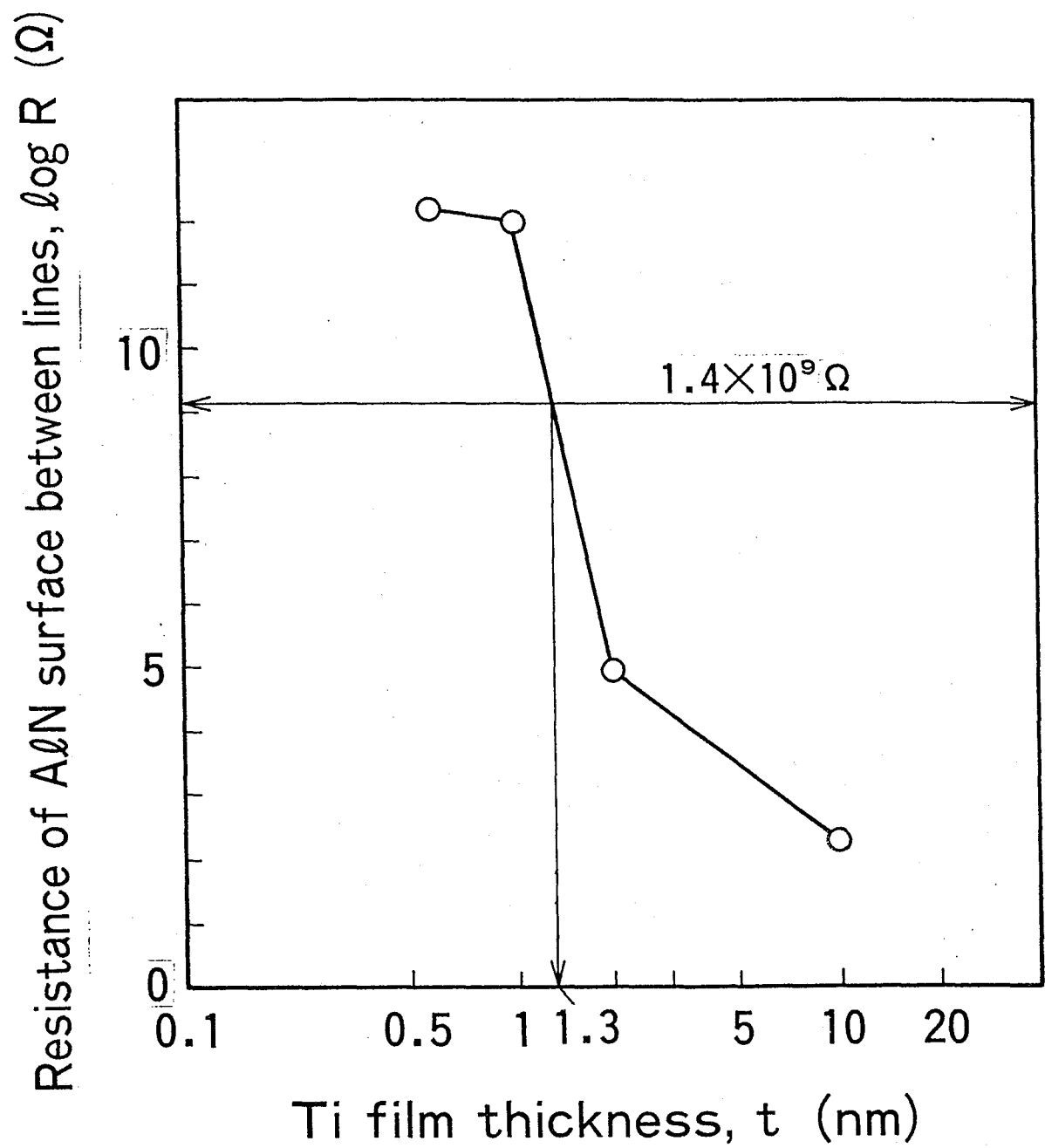


Figure 6.16 Relation between Ti film thickness and resistance of AlN surface between lines.

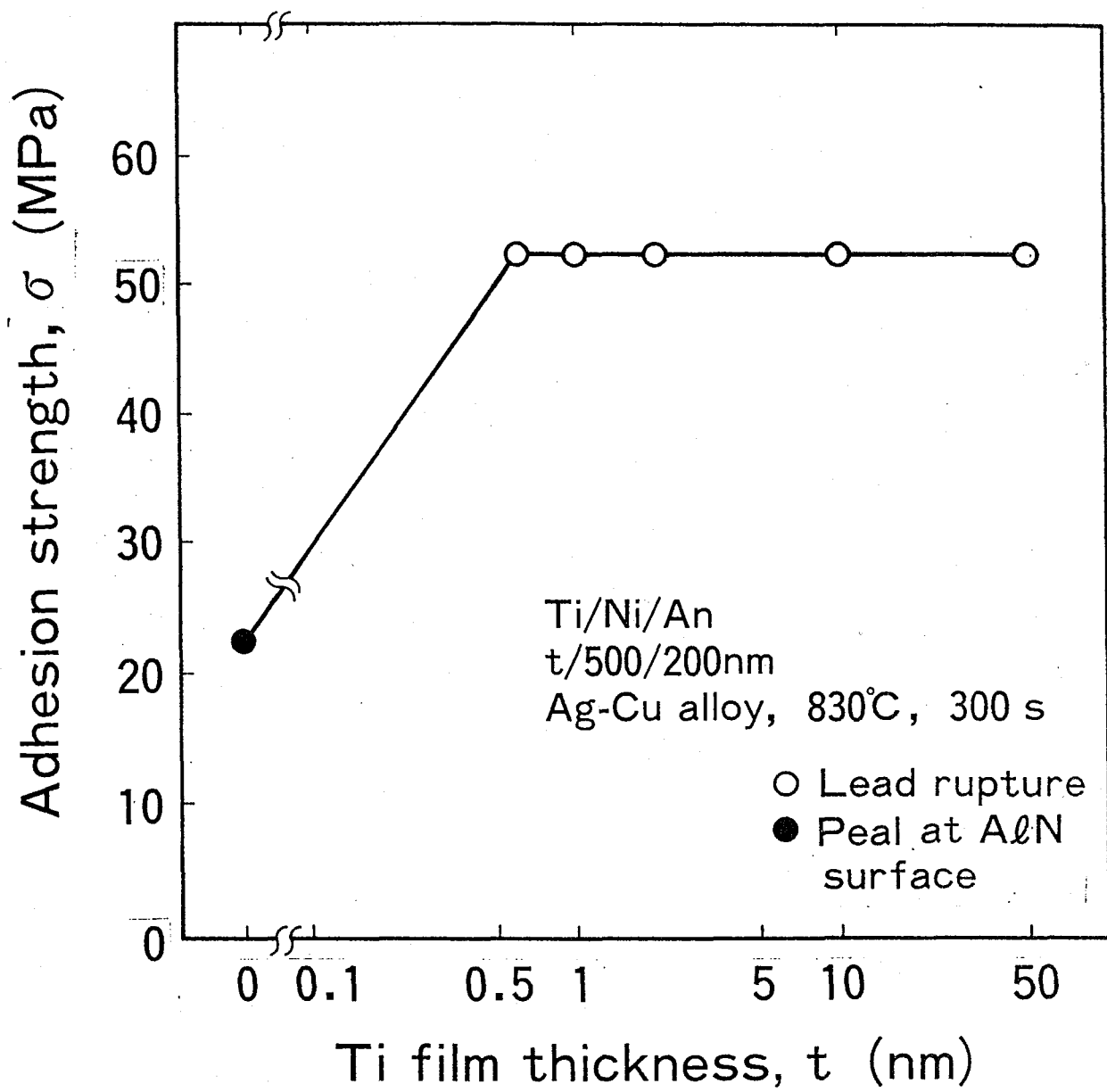


Figure 6.17 Relation between Ti film thickness and adhesion strength.

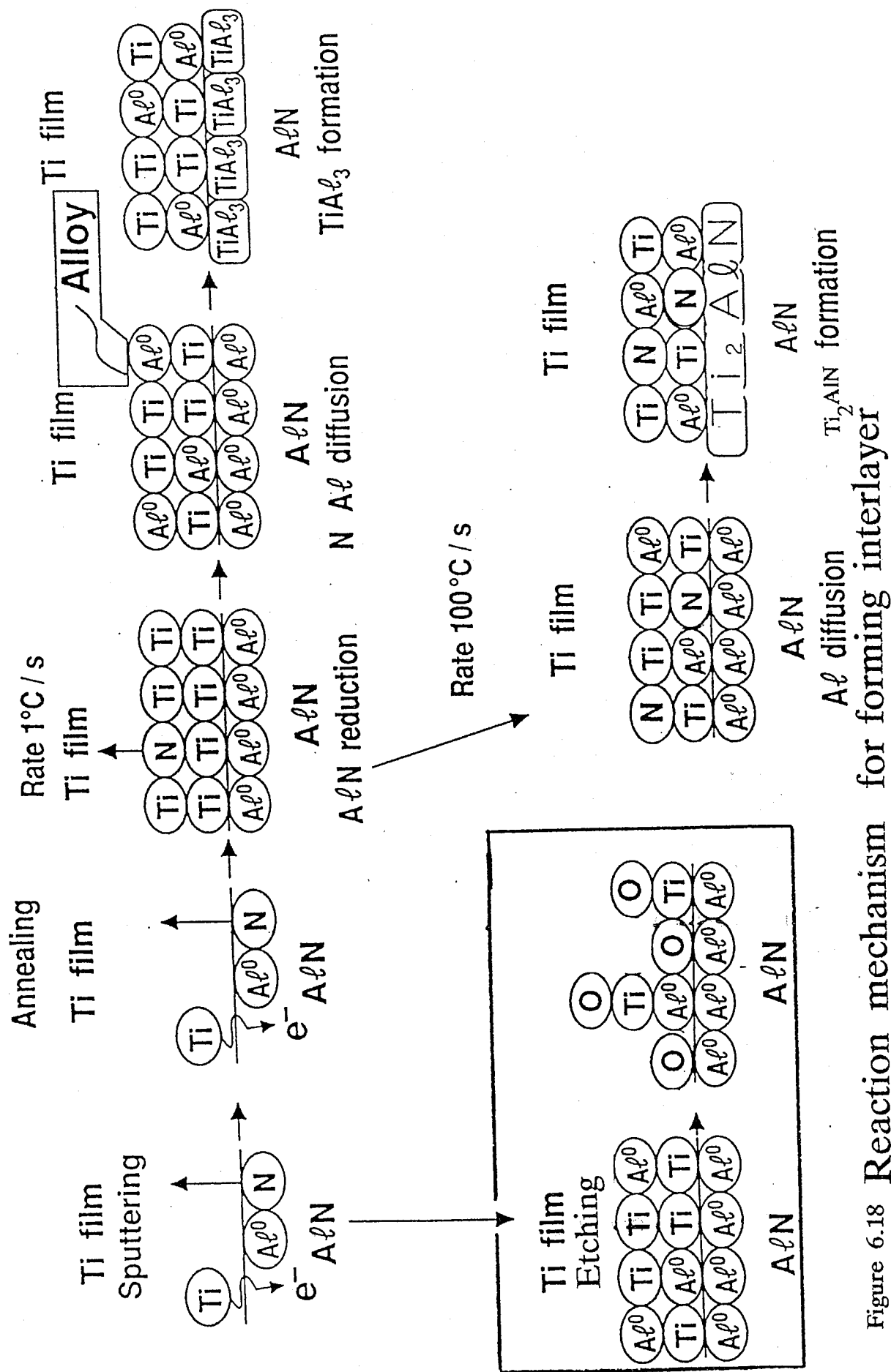


Figure 6.18 Reaction mechanism for forming interlayer between AlN and Ti film, and etching mechanism for Ti film

第7章：AℓN基板表面の耐エッチング性

7.1:はじめに

多層薄膜を使用するAℓNパッケージではこれまでの章で述べたようにウエットエッチングにより回路パターンを形成する。この工程ではKOH、KCNなどのアルカリやHClなどの酸から構成されるレジスト現像液やウエットエッチング水溶液を使用する[1]。また、薄膜形成前の一般的な基板洗浄処理としてH₂SO₄、HNO₃、NH₄OH、HCl水溶液など[2,3]。AℓNセラミックスの水溶液中におけるエッチング現象についていくつか報告されている[4-7]。

第7章では薄膜回路AℓNパッケージプロセスにて使用する各種の酸・アルカリ水溶液中で受けるAℓN表面の耐エッチング性について調べた結果を報告する。

7.2:実験方法

7.2.1:AℓN基板表面の耐エッチング性が要求される条件項目

図7.1 に第7章の実験方法をしめす。AℓN表面の耐エッチング性を評価するためにはAℓN粒子の脱粒現象と不均一な表面溶解を理解する必要がある。図7.2 にAℓNセラミックスのエッチングモデルをしめす。AℓN粒子の脱粒とは粒界エッチングが優先的に進みAℓNが粒ごと脱落する現象である。AℓNの湿式ラップおよびポリッシュでは報告されているが、酸・アルカリによるエッチングでも報告されている[1]、[8,9]。脱粒が配線金属層の下地のAℓNで発生すると配線金属層の密着強度低下や剥離につながる恐れがある。このため、エッチング深さは結晶粒径以下に押さえる必要がある。本実験では2種類の代表的なAℓNを使用した。結晶粒径が小さい試料はエッチングにおける脱粒に対して不利である。

不均一な表面溶解とはエッチング速度がAℓN粒子と、焼結助剤とAℓN原料とが反応して生成した粒界相との両者で異なるため発生する現象である。不均一な表面溶解は基板表面のピット発生源となる。基板表面のピットはウエットプロセス終了後の酸・アルカリ残留を引き起こすため薄膜回路AℓNパッケージにとって薄膜メタライズ部の腐食など重大な問題を生じる。

AℓN基板の耐エッチング性を評価するため表面形状によりエッチング深さやピットを重量変化によりエッチング量を観察する必要がある。

7.2.2:AℓN基板表面の耐エッチング性の評価方法

AℓN粒子の脱粒はエッチングを受けたAℓN表面の最大段差寸法（以後最大段差と略す）により評価した。これは図7.2 にしめすモデルより結晶粒の寸法以上の段差がエッチングにより生じた場合、結晶粒子間の結合が失われると仮定した。不均一な

溶解は基板表面形状を観察しピットの有無により判断した。基板はエッチングに先立ちラッピングとポリッシングを行い30 nm以下の表面粗さ(Ra)とした。

AlNセラミックスはAlN結晶粒と粒界相とから形成される。焼結助剤として Y_2O_3 を使用した場合には $Al_2O_3 - Y_2O_3$ 系化合物が粒界相として生成し、焼結助剤としてCaOを使用した場合には $Al_2O_3 - CaO$ 系化合物が粒界相として生成する[10, 11]。このため、本実験では基板として Y_2O_3 を5 wt. %添加したAlNとCaOを3 wt. %添加したAlNの2種類を使用した。

AlNのエッチングは濃度2.5 mol、温度50℃のKCN、 NH_4OH 、HCl、 H_2SO_4 水溶液を使用した。基板表面はSEMおよびAFM (Atom Force Microscopy) により観察した。基板表面の最大段差は段差計αステップを使用した。エッチングの前後で基板重量を測定した。

7.3: 結果と考察

7.3.1: KCN水溶液中におけるAlN基板表面の耐エッチング性と表面形状

図7.3はKCN水溶液中におけるAlN表面の最大段差とエッチング時間の関係をしめす。CaO添加したAlNは研磨面の最大段差は Y_2O_3 添加試料にくらべて小さい値をしめす。 Y_2O_3 添加AlNは300 sまで最大段差値がほとんど変化しない。CaO添加AlNはこの間に徐々に最大段差値が増加する。1 k sまでは両者にあまり大きな変化は観察されない。 Y_2O_3 添加AlNは1 k sを越えると最大段差の増加が顕著になる。10 k sでは最大段差は700 nmに達する。この値は結晶粒径4 μm を下回るため脱粒は生じない。最大段差が限界値4 μm となる時間を外挿すると600 k sであった。CaO添加AlNの最大段差は3 k sから急激に増加する。CaO添加AlNは3 k sで最大段差が2 μm を越え、結晶粒径に等しい。この値は Y_2O_3 添加AlNが使用可能な時間の1/200と小さく、耐エッチング性に劣る。10 k sではさらに表面の段差は大きく、30 μm となる。

図7.4にエッチング時間と重量減少の関係をしめす。 Y_2O_3 添加AlNの重量減少は300 sまで変化が少ないが、1 k sを越えると急増する。CaO添加AlNの最大段差は300 sから増加が始まる。

Y_2O_3 添加AlNの重量減少は300 sを境にこれ以下のエッチング時間ではCaO添加AlNの重量減少よりも多く、これ以上のエッチング時間ではCaO添加AlNの重量減少が多くなる。1 k sのエッチング時間では2種類のAlNで重量減少が等しいが、図7.3の最大段差はCaO添加AlNが Y_2O_3 添加AlNの2倍をしめした。10 k sのCaO添加AlNの重量減少は3 k sの Y_2O_3 添加AlNに等しい。図7.3ではCaO添加AlNの3 k sにおける最大段差は Y_2O_3 添加AlNの10 k sにおける値の3倍に達している。このため、重量減少が等しい場合

でも最大段差は異なる。基板の溶解量が同じであっても基板の表面形状はAlN基板に添加する焼結助剤により異なる。

図7.5 および図7.6 はY₂O₃ 添加およびCaO添加AlNの研磨表面のAFM像をしめす。Y₂O₃ 添加AlNはCaO添加AlNにくらべて結晶粒子ごとの段差が大きく、表面粗さも大きい。

図7.7 にY₂O₃ 添加およびCaO添加AlNのKCN水溶液におけるエッチング後のSEM像をしめす。Y₂O₃ 添加AlNの表面凹凸はエッチング時間とともに大きくなっている。粒内および粒界に沿った溝がエッチング時間30 sで形成される。表面形状は1 k s以上になると各結晶粒によって異なる表面凹凸をしめすが、AlNおよび液相が同時に溶解している。1 k s以上で最大段差の増加が顕著となるデータと合わせて考えると結晶粒間の段差が最大段差に大きく反映されている。10 k sでは各粒子間における表面凹凸の差はさらに大きくなるが、表面ピットは観察されず実用上問題ない。これまでAlNはアルカリに弱いとの報告が多いが、一定の条件下では共存可能なことが分かる。

CaO添加AlNの表面はこれとは反対に、30 sのエッチング時間で多数のピットが結晶粒界に現れ、耐エッチング性は低い。粒界に沿った溝もピットと同様に結晶粒界に存在する。これらのピットは300 sのエッチング時間では結晶粒に沿った深いき裂として成長する。粒界に沿った溝やピットはAlNセラミックスの結晶粒子が結晶粒界にくらべて耐エッチング性が高いことをしめしている。ところで、CaO添加AlNの液相成分はCaO-Al₂O₃ 化合物から構成されるが、これはアルミナセメントの構成成分に近く結晶粒界の選択的なエッチング原因を示唆している。1 k sになると連続した結晶粒子が互いに切り離され、脱粒が観察される。エッチング時間が3 k s以上ではAlN結晶粒子が薄片状のエッチング残渣に変化する。この結果、CaO添加AlNは表面の異方エッチング性に対する感受性が高く、30 sのエッチング時間が限界である。

Y₂O₃ 添加AlNの耐エッチング性はCaO添加AlNの約300倍である。

図7.8、図7.9、図7.10、図7.11にエッチング時間30 sおよび300 sのAFM像をしめす。図7.7のSEM像ではAlN結晶粒のエッチングに着目すると、30 sではAlN結晶粒子表面に溝があるものとなないものに分かれ、特定の面方位でエッチング速度が異なるためと考えられる。AFM像によると結晶粒子内は細かくエッチングによる溶解を生じている。300 sではこの変化がさらに進んでいる。この変化はY₂O₃ 添加AlNおよびCaO添加AlNにおいて大差はなくAlN自身のエッチング挙動は同程度と推察される。

7.3.2: NH₄OH水溶液におけるAlN 基板表面の耐エッチング性と表面形状

図7.12は NH_4OH 水溶液におけるエッチング時間と最大段差の関係をしめす。 Y_2O_3 添加 AlN は3ksまで徐々に増加し、10ksで限界値4 μm に到達する。 CaO 添加 AlN は300s以下ではわずかな増加であるが、1ks以上では急増し、3ksで限界値2 μm を越える。1ksと10ks間を直線で近似した場合、2.5ksが限界値に相当するエッチング時間となる。 CaO 添加 AlN は Y_2O_3 添加 AlN の10倍の最大段差をしめした。

図7.13に NH_4OH 水溶液におけるエッチング時間と重量減少の関係をしめす。 KCN 水溶液に較べて重量減少値は各エッチング時間において1/10と小さい。いずれの基板も直線的に増加する傾向をしめす。両者の重量減少値はエッチング時間とともに差が小さくなり、 KCN と反対の結果をしめした。

図7.14に NH_4OH 水溶液におけるエッチング後のSEM像をしめす。 Y_2O_3 添加 AlN では図7.7で見られたように表面凹凸の成長が進み、300sで特定の結晶粒子の優先エッチングが進行している。3ksでは KCN 水溶液での10ksに相当する表面となり、10ksではグラニユラーな結晶粒子が針状に変化している。針状粒子は AlN が水酸化物などに变化した可能性が高い。

7.3.1で述べた KCN 水溶液では10ksでの重量減少値が2倍大きいにもかかわらず基板表面の変化は小さく、表面エッチングにおける平坦化能力が高い。

CaO 添加 AlN は300sでピットや溝が形成されている。これらのピットや溝は1ksでは深いき裂となり、3ksでは AlN 結晶粒子溶解が顕著となる。以上から限界エッチング時間は Y_2O_3 添加 AlN が3ks、 CaO 添加 AlN が300sとなる。

図7.15、図7.16は NH_4OH 水溶液における30sエッチング後のAFM像をしめす。 Y_2O_3 添加 AlN では結晶粒によって表面形状が平坦部と突起部に分かれ、結晶粒間に段差がある。 CaO 添加 AlN ではさらに粒界にピットが形成されつつある。

7.3.3: HCl 水溶液における AlN 基板表面の耐エッチング性と表面形状

図7.17は HCl 水溶液におけるエッチング時間と最大段差の関係をしめす。2種の AlN は10ksのエッチング時間において400nm以下の値をしめし、ほとんど変化がない。

図7.18に HCl 水溶液におけるエッチング時間と重量減少の関係をしめす。 Y_2O_3 添加 AlN は重量減少値が負となり、 AlN が HCl 水溶液により変化を受け、水酸化物もしくは酸化物、塩化物などの生成による重量増加を意味している。この値は10ksまで変化がなくこれら HCl 水溶液では溶解はほとんど起こらないと考えられる。これに対して CaO 添加 AlN ではエッチング時間30sでは負の重量減少値をしめすが、300s以上では正の値すなわち溶解が始まり、この値は10k

sまで直線的に増加する。重量減少値も10ksではKOH水溶液と同じく大きな値をしめす。

図7.19にHCl水溶液におけるエッチング後のSEM像をしめす。Y₂O₃添加AlNは平坦な表面で10ksまでほとんど変化がなく、図7.17でしめした最大段差データを裏付けている。CaO添加AlNは30sで多数のピットが生成している。300sでは結晶粒子の周辺に溝が形成される。エッチング時間とともにピット数は増加し、溝の輪郭はより明確になる。10ksでは多数のピットが連続したき裂になっている。AlN粒子表面は変化なく、Y₂O₃添加AlNと同様である。図7.18でしめした重量減少はすべてピットと溝の形成によることが分かる。Y₂O₃添加AlNのエッチング限界時間はCaO添加AlNの約300倍となる。

図7.20、図7.21はHCl水溶液における30sエッチング後のAFM像をしめす。Y₂O₃添加AlNは平坦で突起物がない。CaO添加AlNは表面凹凸が大きく耐エッチング性の低いことが分かる。図7.22はHCl水溶液におけるY₂O₃添加AlNの10ksエッチング後のAFM像をしめす。AlN表面に直径500nm、高さ10~50nmの円錐形の突起物が生成している。図7.18で観察された重量増加は反応生成物付着であることが分かる。

7.3.4: H₂SO₄ 水溶液におけるAlN 基板表面の耐エッチング性と表面形状

図7.23はH₂SO₄水溶液におけるエッチング時間と最大段差の関係をしめす。両AlNともにエッチング時間10ksで30nm以下の値である。

図7.24はH₂SO₄水溶液におけるエッチング時間と重量減少の関係をしめす。7.3.6でのべたHCl水溶液と同様にY₂O₃添加AlNは重量減少値が負をしめし、10ksまで変化しない。CaO添加AlNは30sから10ksの範囲で溶解を意味する正の値をしめす。1ks以上で重量減少が急増するが、絶対値はHCl水溶液にくらべて小さい。

図7.25はH₂SO₄水溶液におけるエッチング後のSEM像をしめす。HCl水溶液と同様である。Y₂O₃添加AlNは平坦な表面で10ksまでほとんど変化がない。CaO添加AlNは30sで多数のピットが生成している。Y₂O₃添加AlNのエッチング限界はCaO添加AlNの約300倍となる。図7.26、図7.27はH₂SO₄水溶液における30sエッチング後のAFM像をしめす。HCl水溶液とことなり、表面に微細なき裂がある。CaO添加AlNは粒界が優先エッチングされている。

7.3.5: AlNおよび粒界相のエッチングのメカニズム

図7.28にエッチング時間と重量減少の関係を代表的な例によりしめす。Y₂O₃添加AlNはアルカリのKCN水溶液では重量減少が2つの部分から構成される。エッ

チング時間が30 sから1 k sまでの傾き0.08と1 k sから10 k sまでの傾き0.85の領域である。KCN水溶液におけるエッチング後のSEM像ではAlN結晶粒子および粒界・液相による差は小さく、全面のエッチングが生じている。図6.10のAlN/Ti膜界面のRBSデプスプロファイルからAlN表面に自然酸化膜、Al-O-N膜が存在している。傾き0.08および0.85の2つの領域は自然酸化膜であるAl-O-N膜とAlN粒子とのエッチング速度の差が現れるものと考えられる。Al-O-N膜の保護効果と考えられる。NH₄OH水溶液では図7.13から傾きが0.90とKCN水溶液の第2の領域のみ現れ、Al-O-N膜とAlN粒子とのエッチング速度に差が生じない。酸性のHCl水溶液ではCaO添加AlNの重量減少が1つの部分から構成され、傾きが1.6となる。この傾きは粒界の優先エッチングに相当する。

7.4:まとめ

薄膜回路を形成するAlNパッケージプロセスにて使用する各種の酸・アルカリ水溶液に対するAlN表面の耐エッチング性について調べた。AlNに添加する焼結助剤により耐エッチング性が大きく変化した。2.5 molのKCN、NH₄OH、HCl、H₂SO₄の各水溶液においてY₂O₃添加AlNは安定であったが、CaO添加AlNはエッチング初期において粒界にピットを形成し、低い耐エッチング性をしめした。

文献

- [1] H. Asai, M. Endo, K. Yano, and T. Takahashi, 電気学会電子回路研究会資料、ECT-94-56, pp.49-57 1994.
- [2] R. Messoussi, S. Verhaverbeke, T. Yabune, M. Nose, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. 35 pp.1989-1992 1996.
- [3] T. Ohmi, K. Matsumoto, K. Nakamura, K. Makiyama, J. Takano, and K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 62, pp.405-407 1993.
- [4] T. Osaka, H. Nagata, E. Nakajima, I. Koiwa, and K. Utsumi, J. Electrochem. Soc.:Solid-state science and technology, 133, pp.2345-2349, 1986.
- [5] K. A. Macchiarola, R. R. Biederman and R. D. Sisson, Jr., Microstruct Sci., 18, pp.467-474, 1990.
- [6] B. S. Chiou, J. H. Chang, and J. G. Duh, Plat. Surf. Finish, 80, pp.65-68, 1993.
- [7] C. D. Young, and J. G. Duh, J. Mat. Science. 30, pp.185-195, 1995.

- [8] Y. Takahashi, M. Kikuchi, S. Suzuki and T. Suga, J. Ceram. Soc. Jpn. 99 pp.613-619 1991.
- [9] Y. Takahashi, K. Okano, S. Suzuhi, and T. Suga, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 pp.675-679 1992.
- [10] N. Mizutani and K. Shinozaki, Ceramics 26 pp738-743 1991.
- [11] T. Yagi, K. Shinozaki, M. Kato, Y. Sawada, and N. Mizutani, J. Ceram. Soc. Jpn. 98 pp198-203 1990.

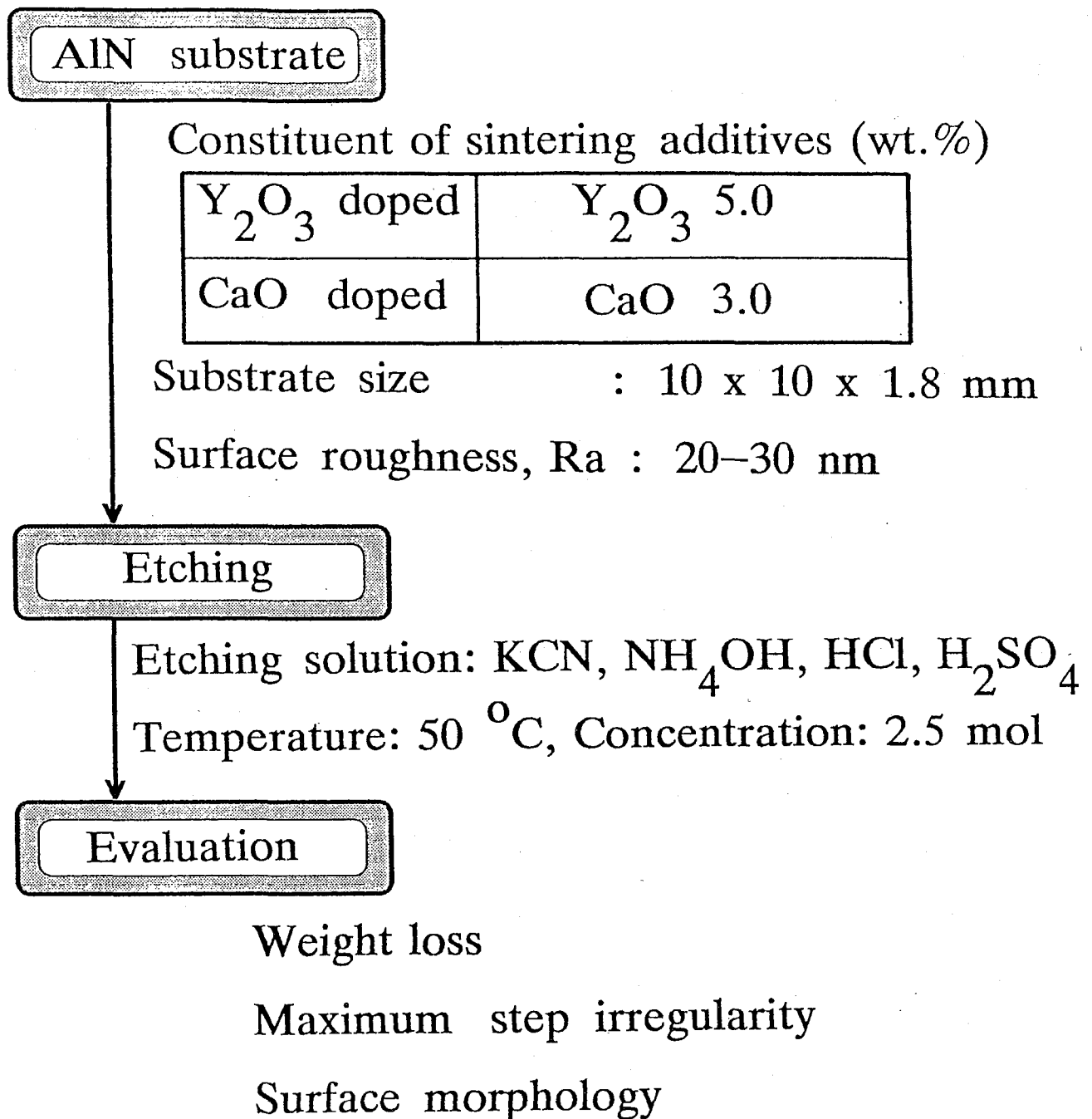
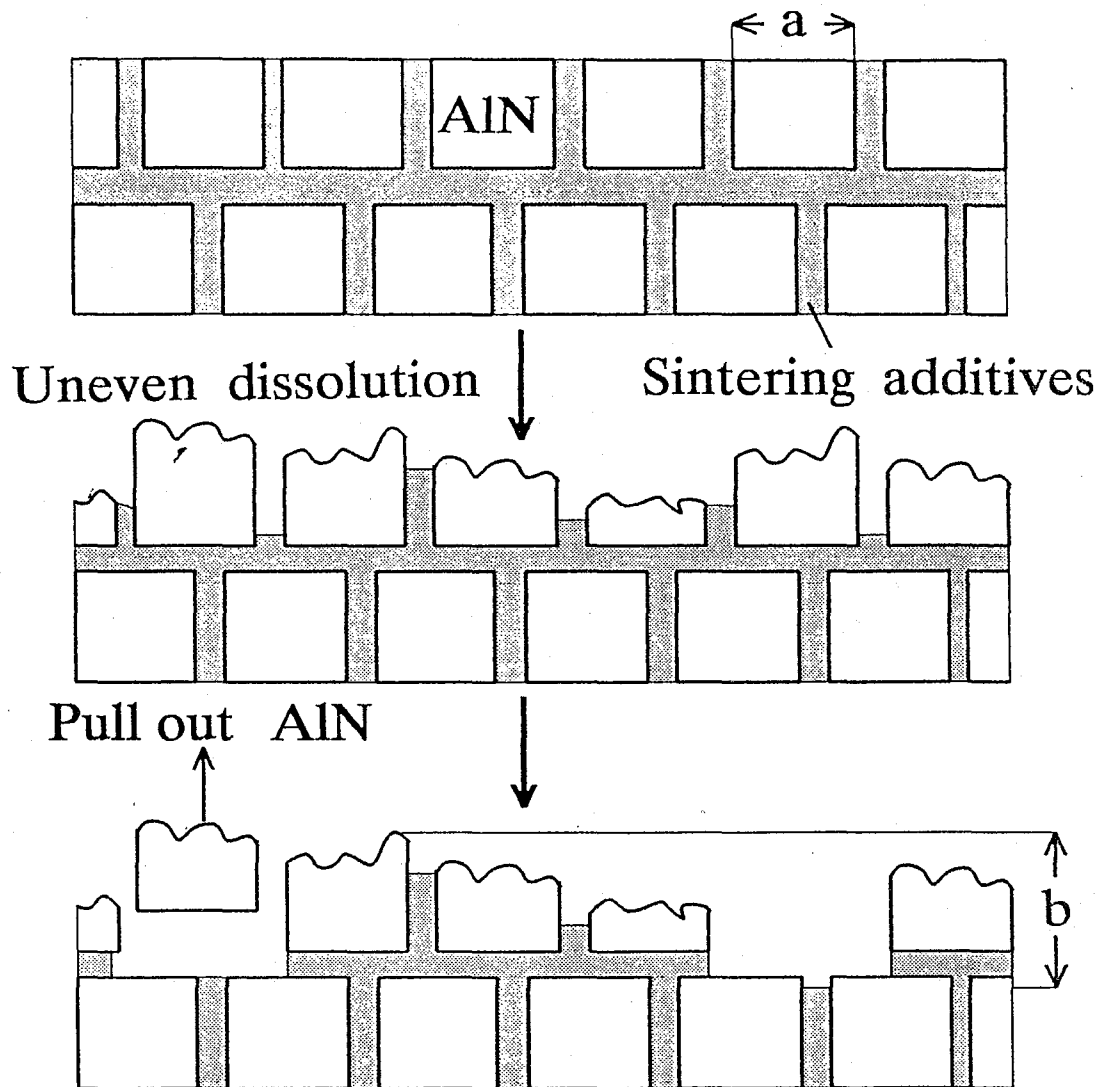


Figure 7.1 Experimental procedure



a: Grain size,
 4×10^{-6} m for AlN with Y_2O_3 ,
 2×10^{-6} m for AlN with CaO

b: Maximum step irregularity

Figure 7.2 Etching model of AlN ceramics

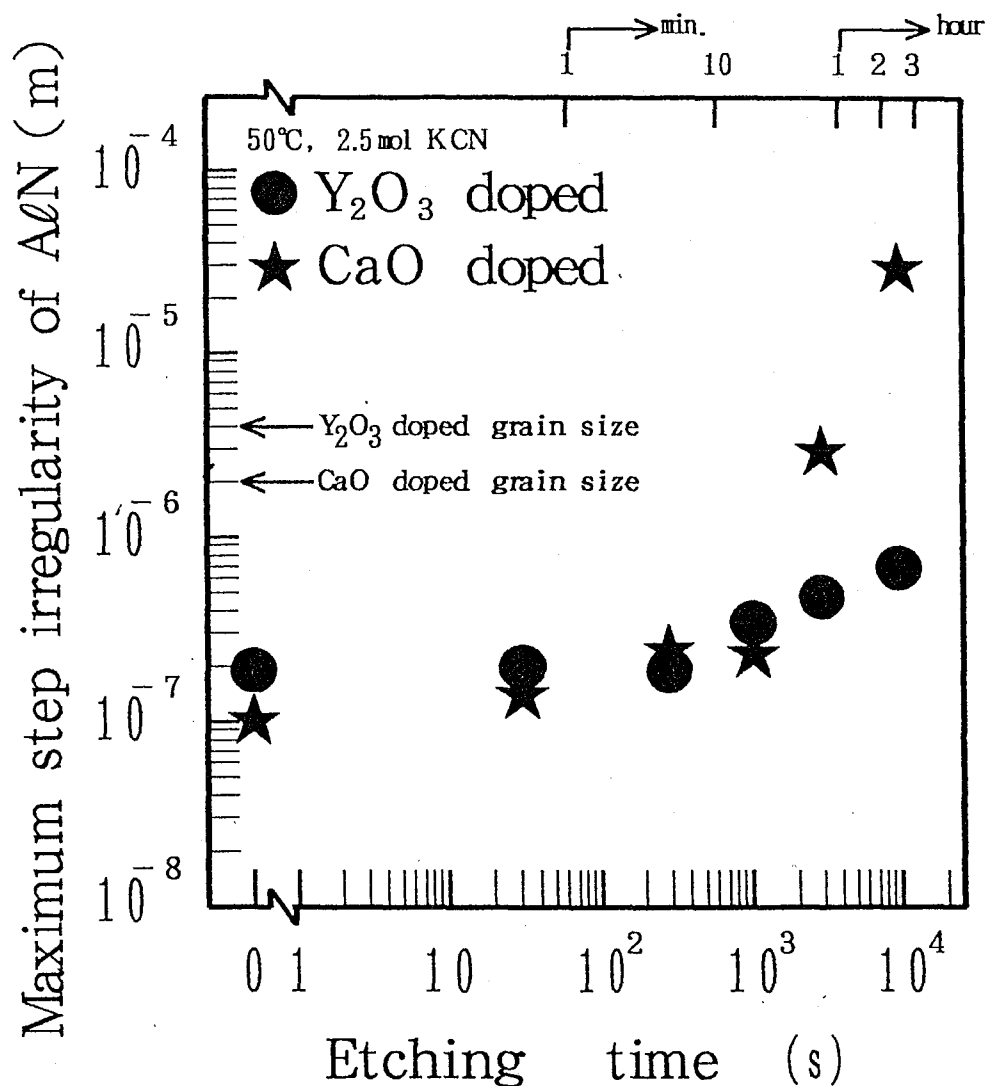


Figure 7.3

Change of maximum step irregularity of AlN surface with etching time in KCN aqueous solution

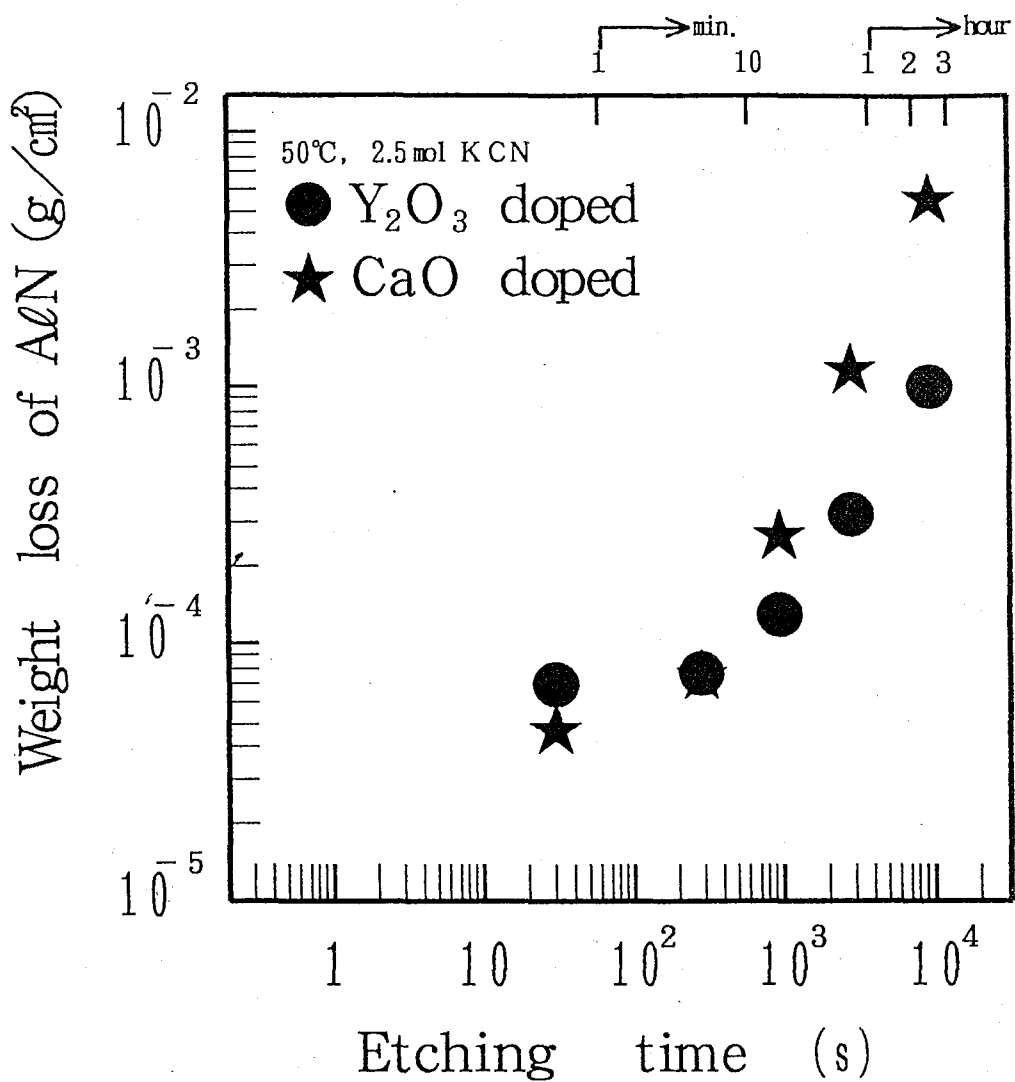
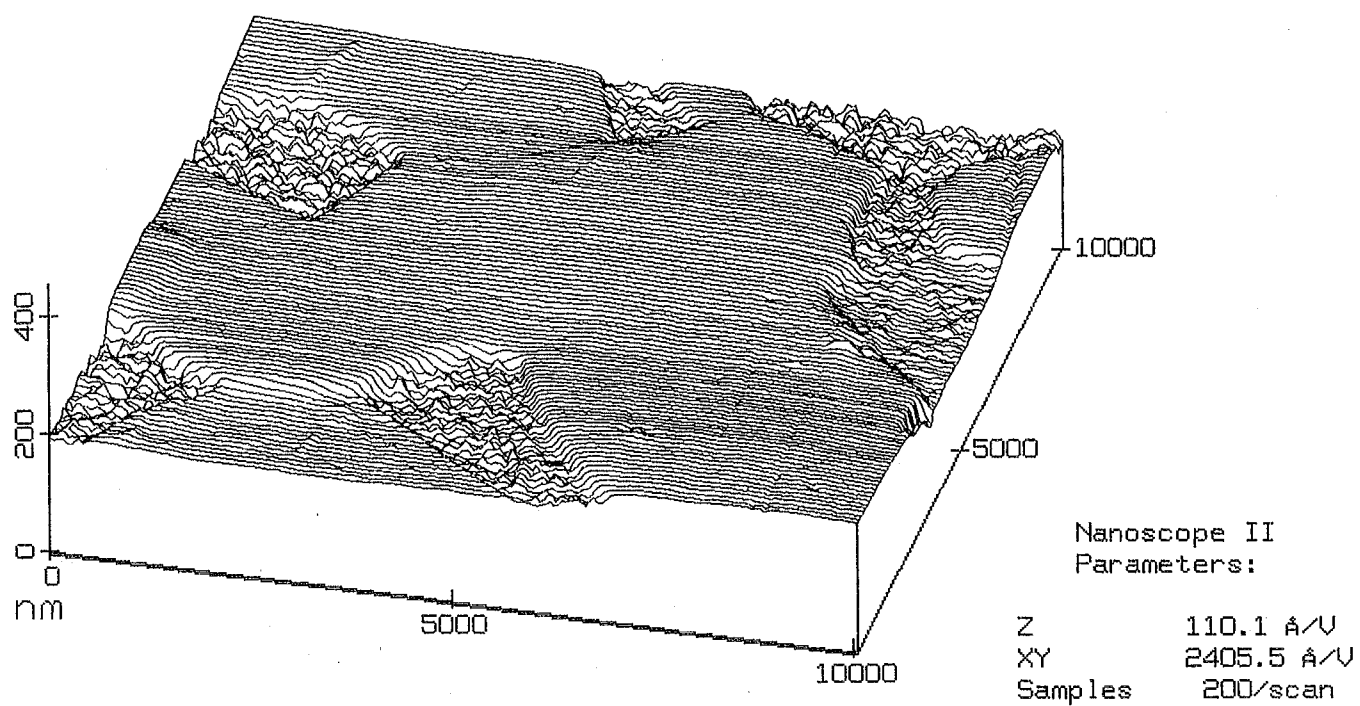


Figure 7.4

Relationships between etching time and AlN weight loss in KCN aqueous solution

AFM data

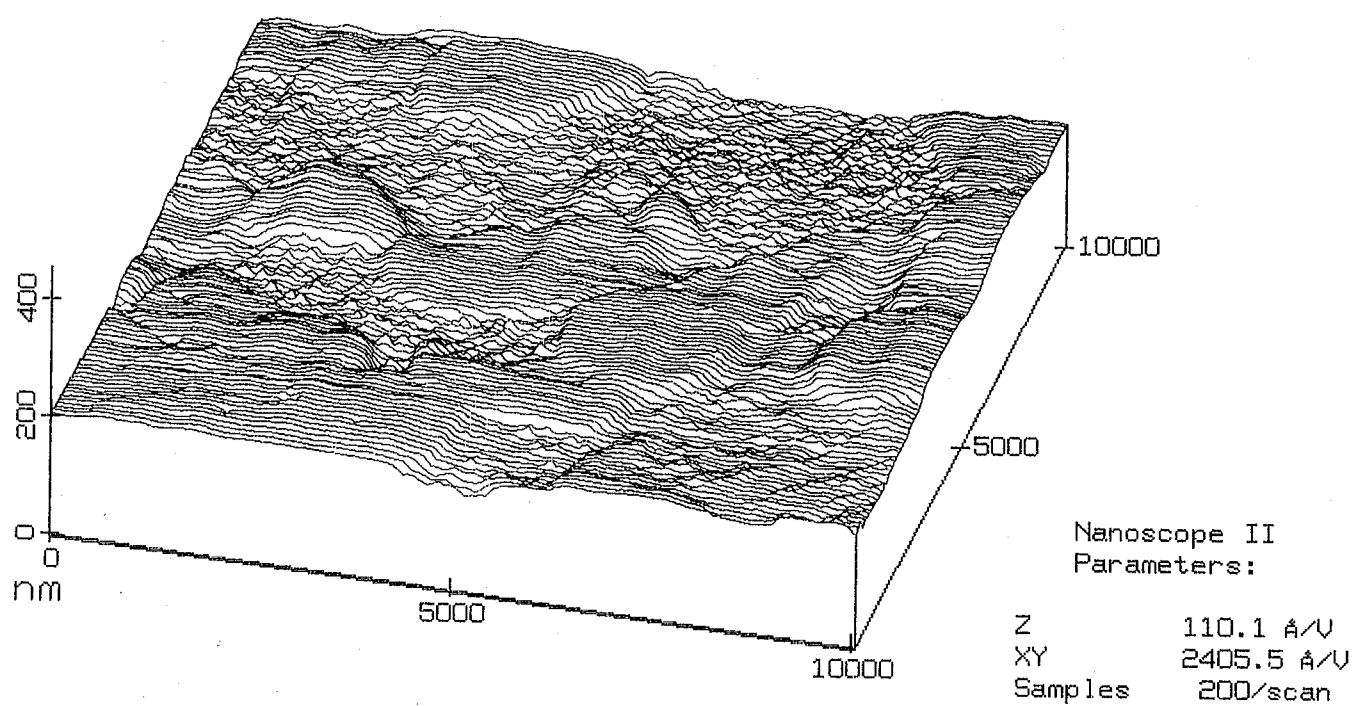


132 1994

ed 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.5 AFM image of as-polished AlN with Y_2O_3 .

AFM data



sV

Data taken Fri Aug 19 10:20:34 1994

Buffer 6(10:20:34(F)), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.6 AFM image of as-polished AlN with CaO.

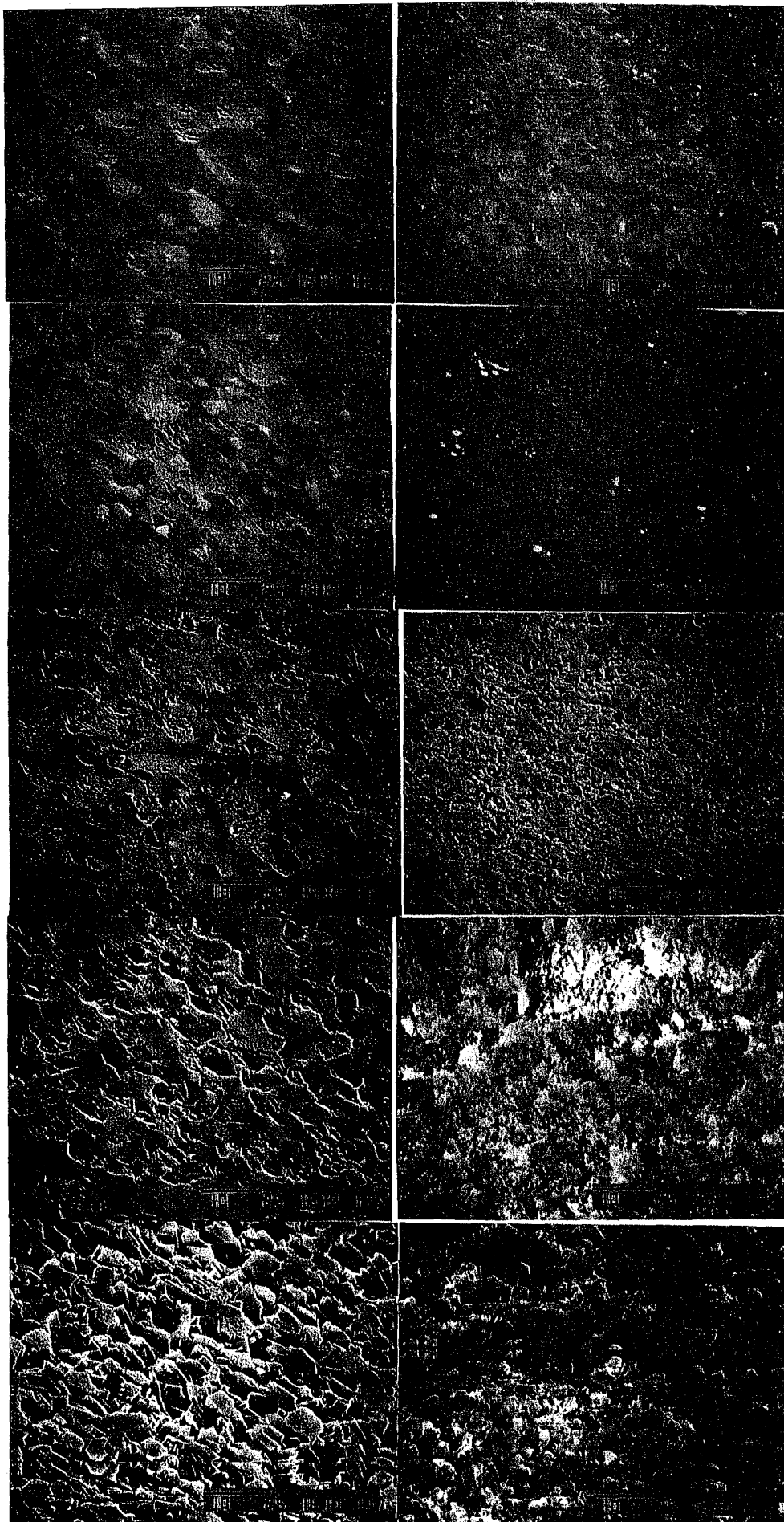
30 s

300 s

1 ks

3 ks

10 ks



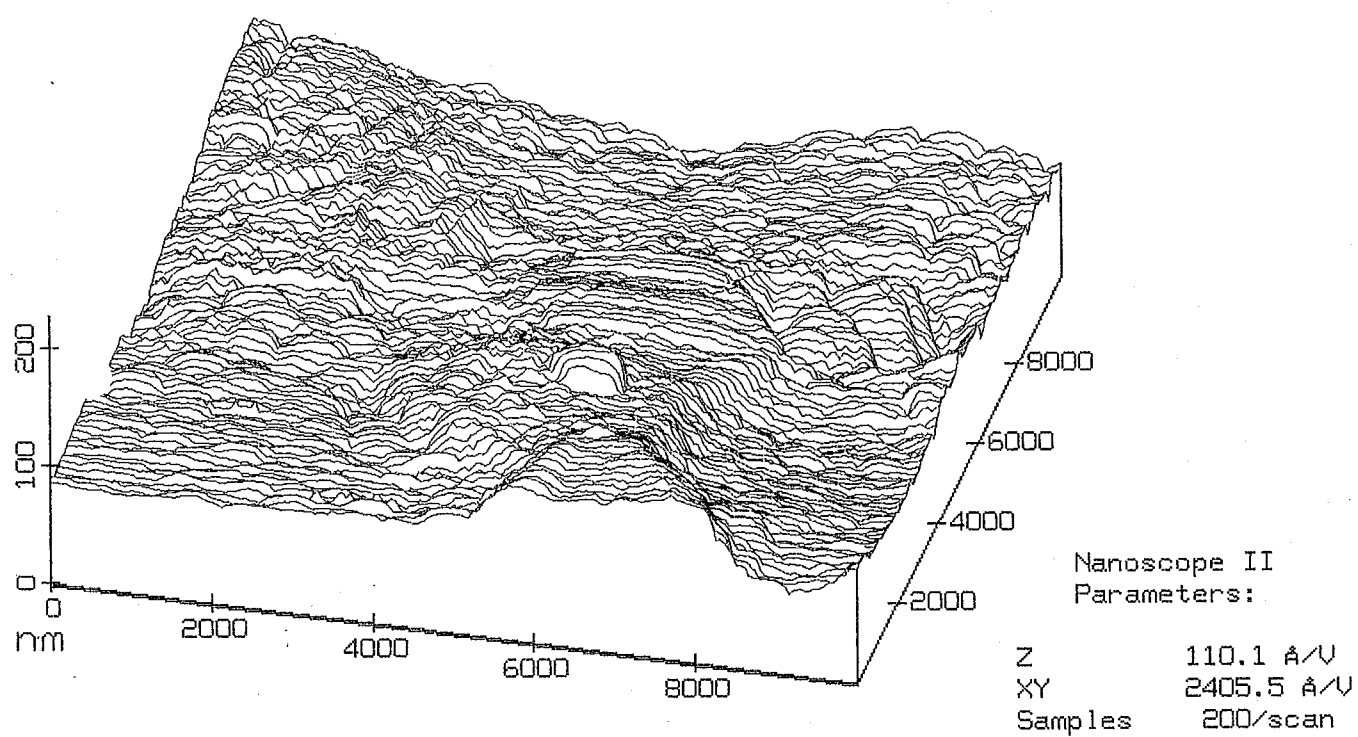
Y_2O_3 doped

CaO doped

Figure 7.7

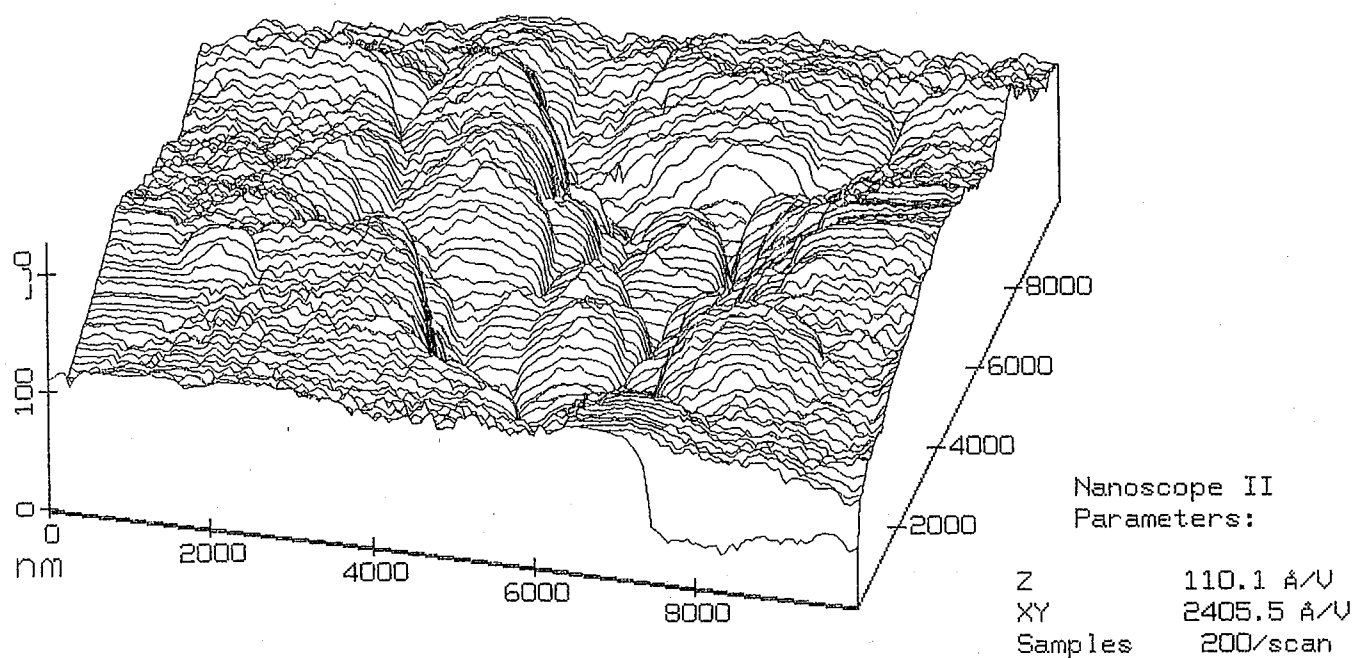
SEM images of AlN surface after
etching in KCN aqueous solution

AFM data



94091 Data Buffer: **Figure 7.8** AFM image of AlN with Y₂O₃ surface after 30 s etching in KCN aqueous solution.

AFM data



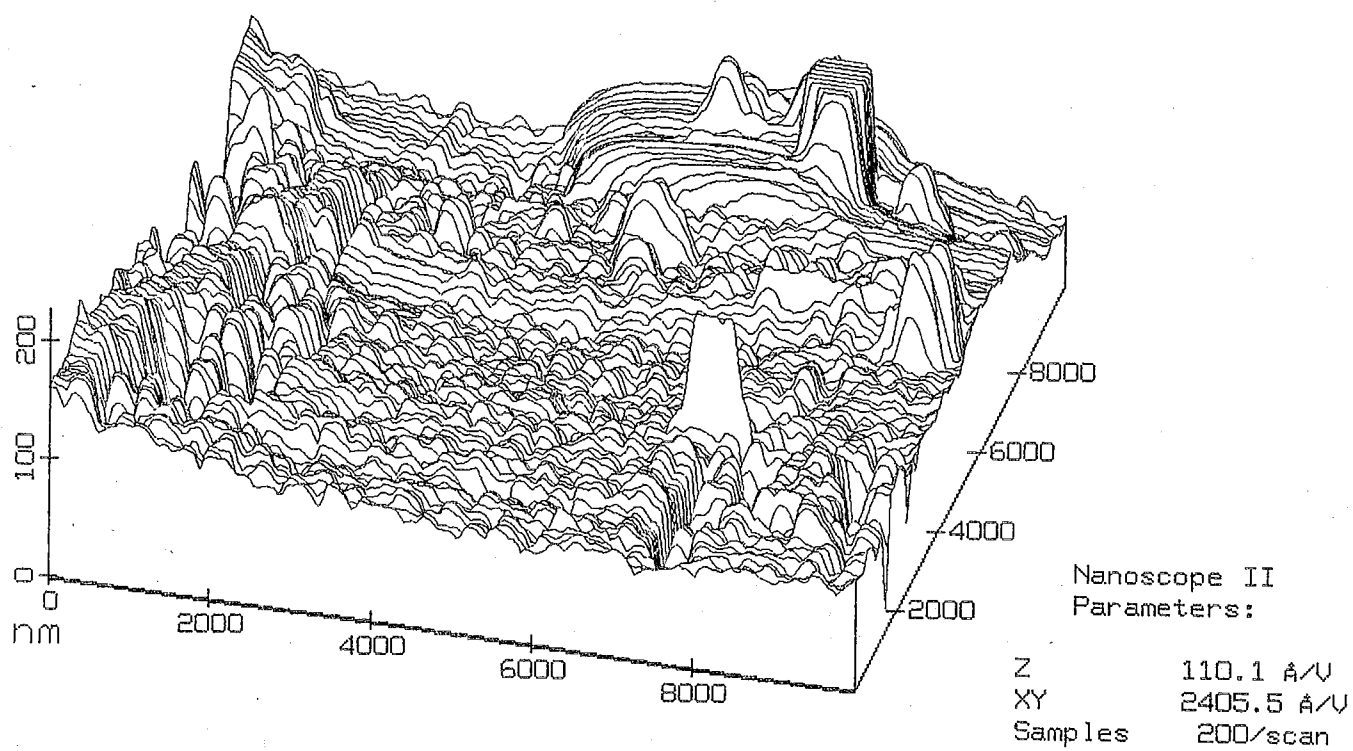
94091303S12CN

Data taken Tue Sep 13 12:14:21 1994

Buffer 4(12:14:21(F)), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.9 AFM image of AlN with CaO surface after 30 s etching in KCN aqueous solution.

AFM data



94092015T12CN30

Figure 7.10 AFM image of AlN with Y_2O_3 , surface after 300 s etching in KCN aqueous solution.

AFM data

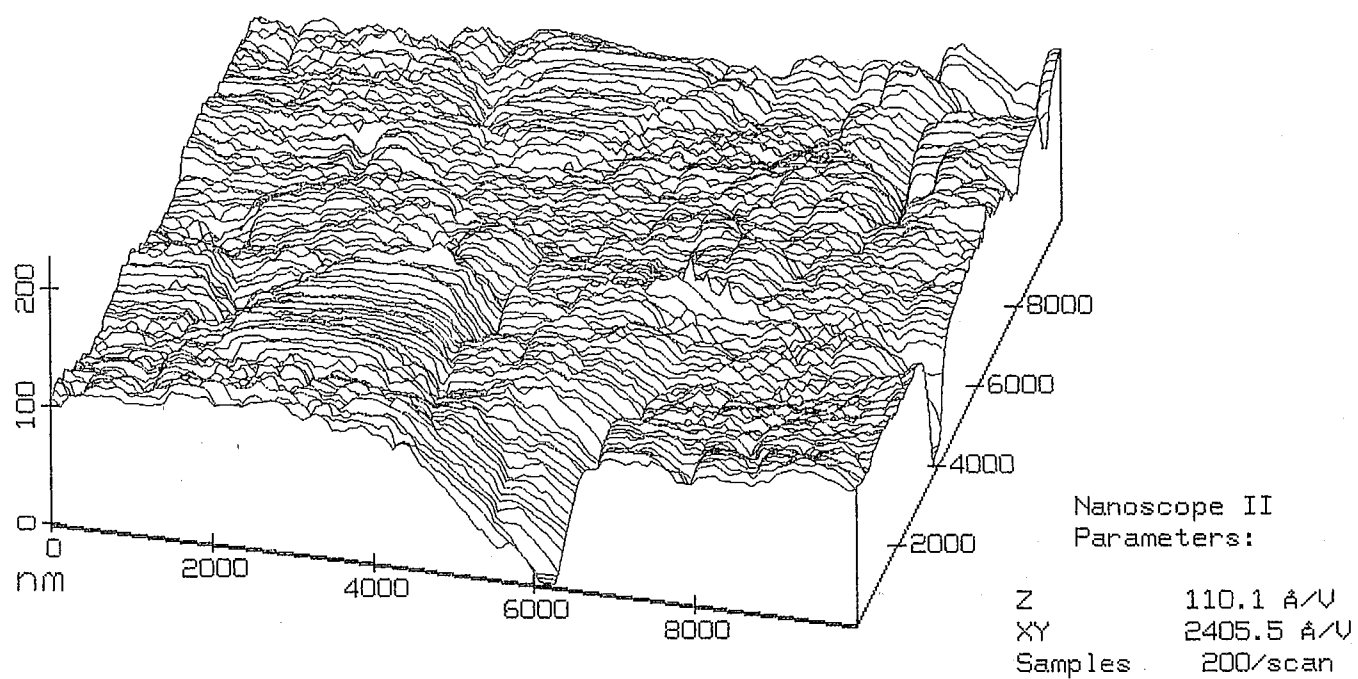


Figure 7.11 AFM image of AlN with CaO surface after 300 s etching in KCN aqueous solution.

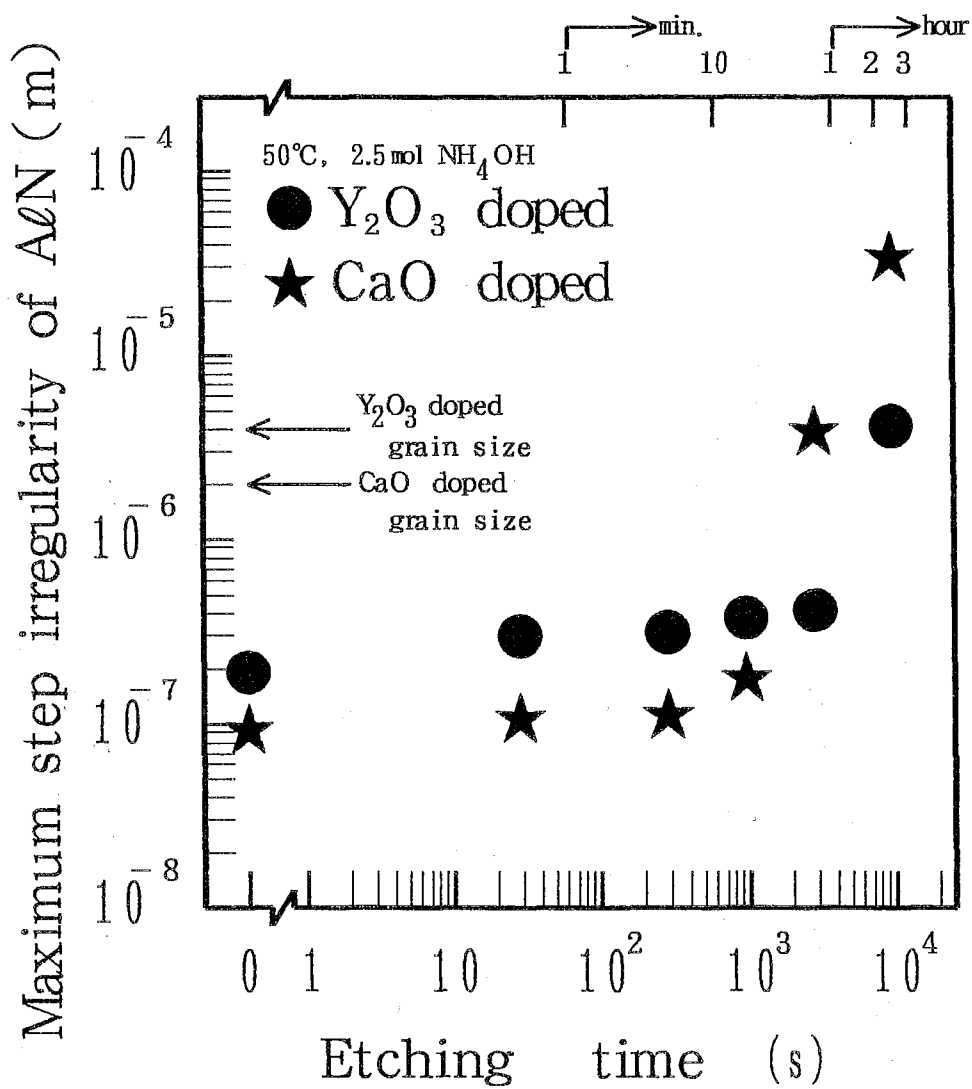


Figure 7.12 Change of maximum step irregularity of AlN surface with etching time in NH₄OH aqueous solution.

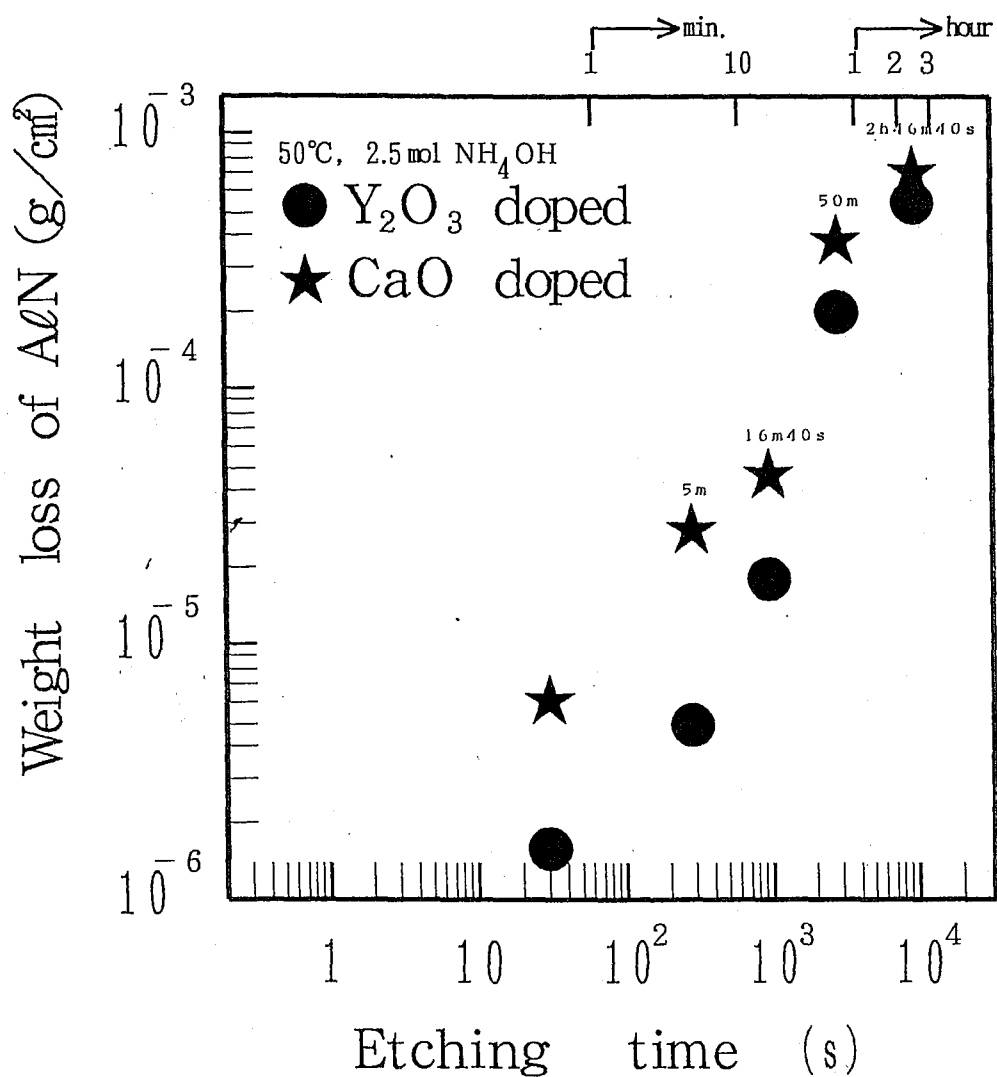


Figure 7.13

Relationships between etching time and AlN weight loss in NH₄OH aqueous solution

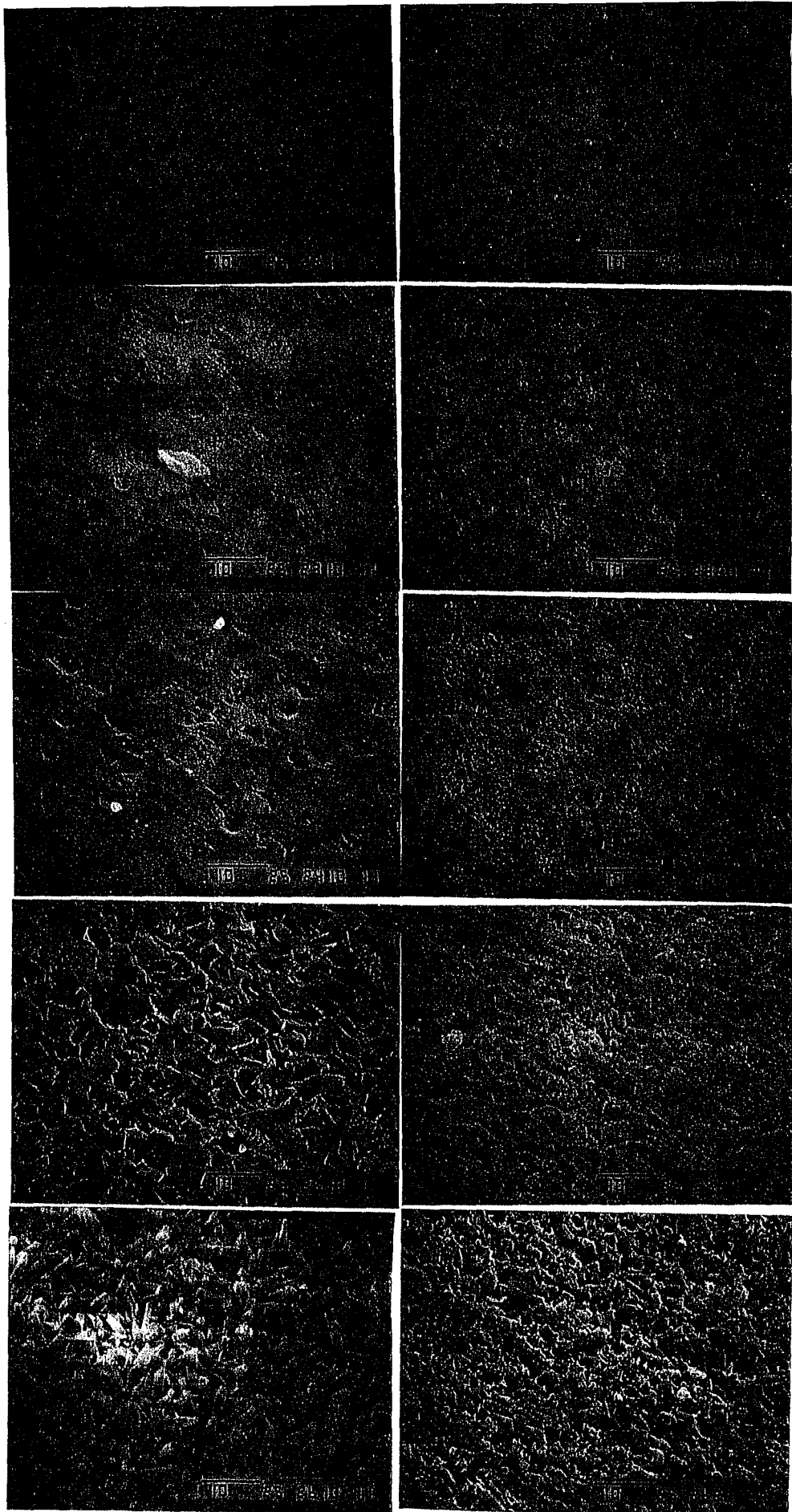
30 s

300 s

1 ks

3 ks

10 ks



Y_2O_3 doped

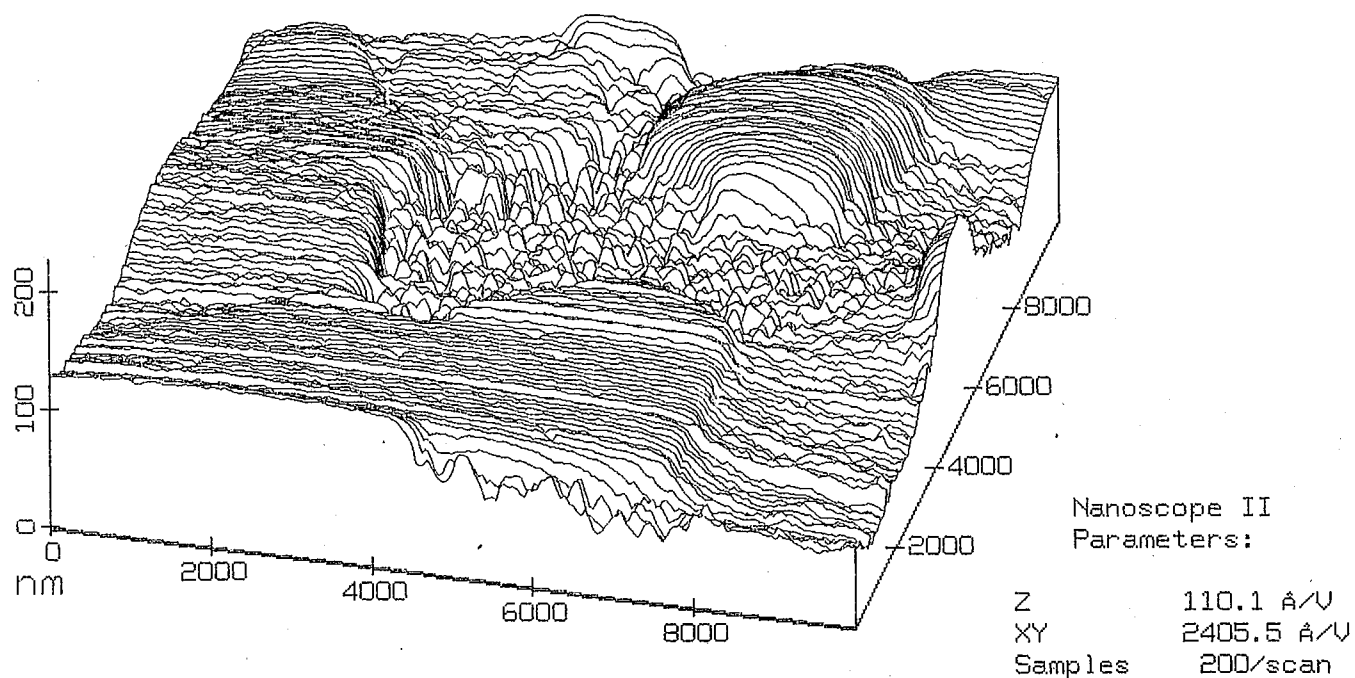
CaO doped

Figure 7.14

SEM images of AlN surface after etching

in NH_4OH aqueous solution

AFM data



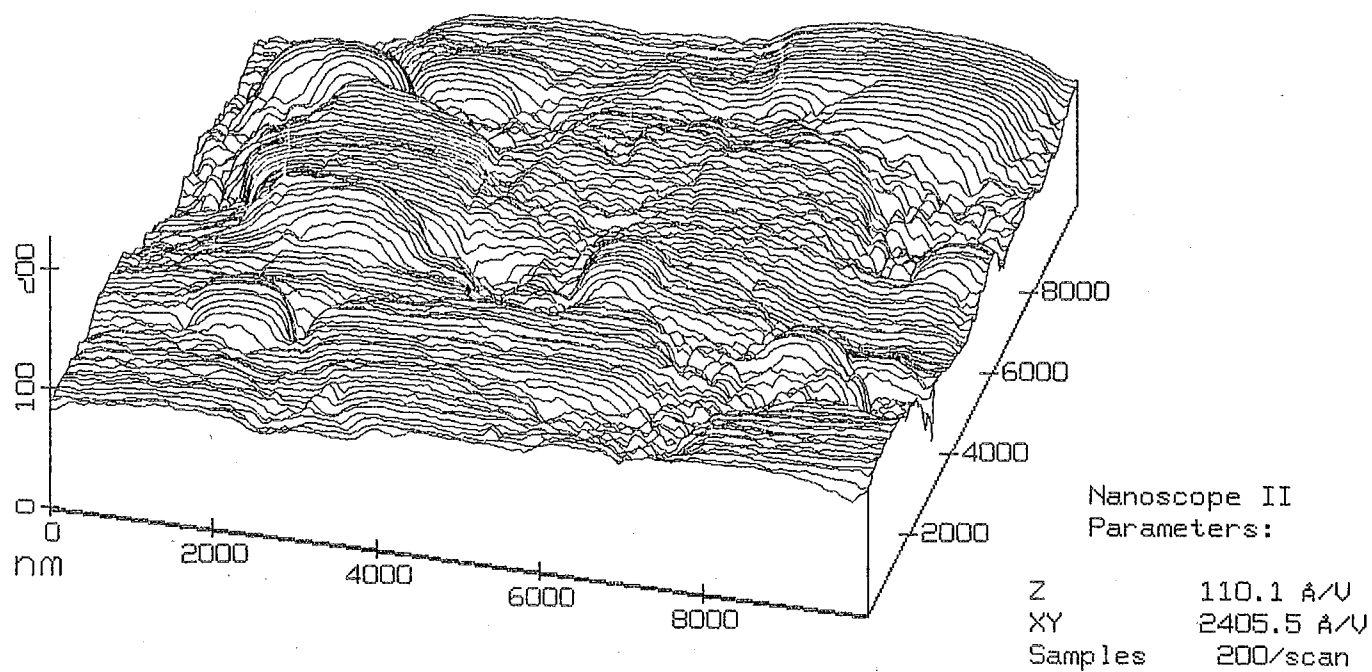
94091312T22NH

Data taken Tue Sep 13 17:00:20 1994

Buffer 2(17:00:20(F)), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.15 AFM image of AlN with Y_2O_3 surface after 30 s etching in NH_4OH aqueous solution.

AFM data



94091314S22NH

Data taken Tue Sep 13 17:26:24 1994

Buffer 6(17:26:24(F)), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.16 AFM image of AlN with CaO surface after 30 s etching in NH_4OH aqueous solution.

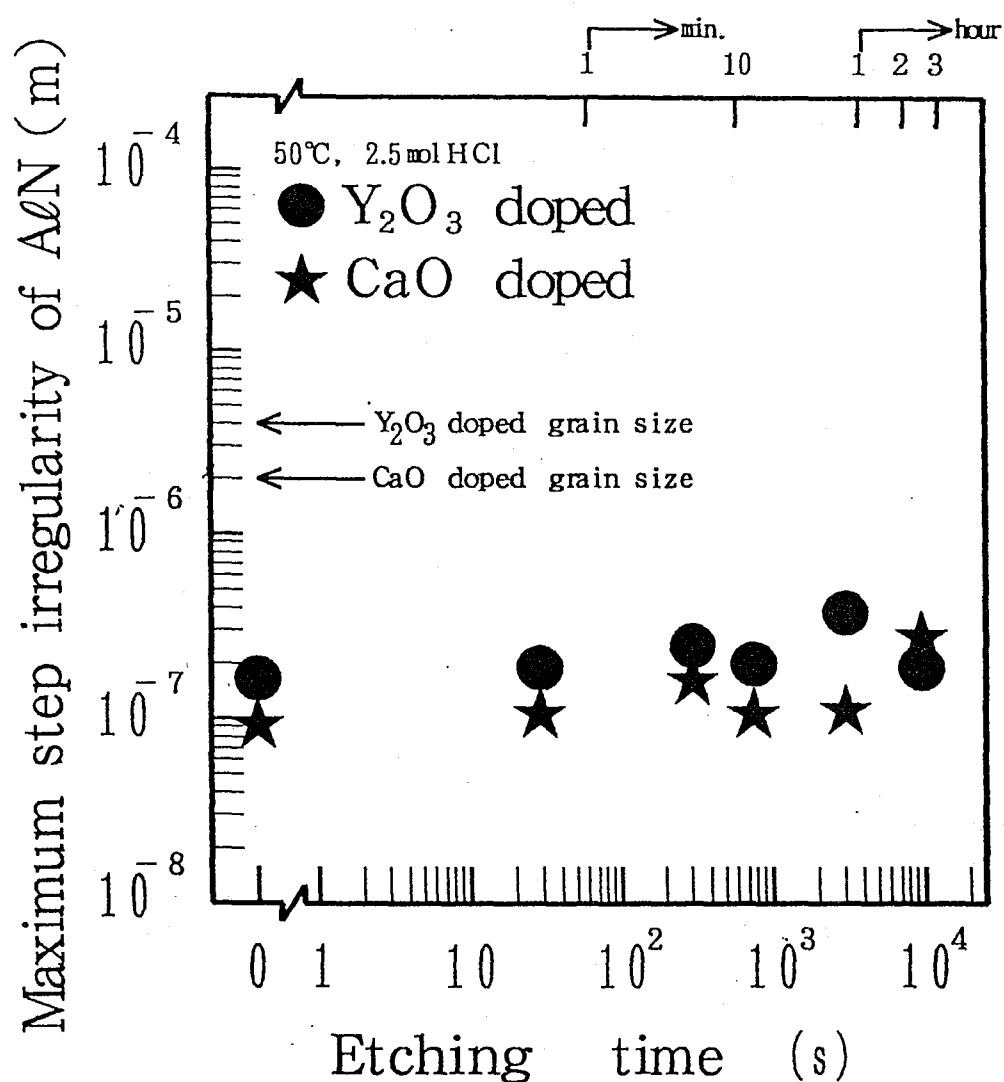


Figure 7.17

Change of maximum step irregularity of AlN surface with etching time in HCl aqueous solution

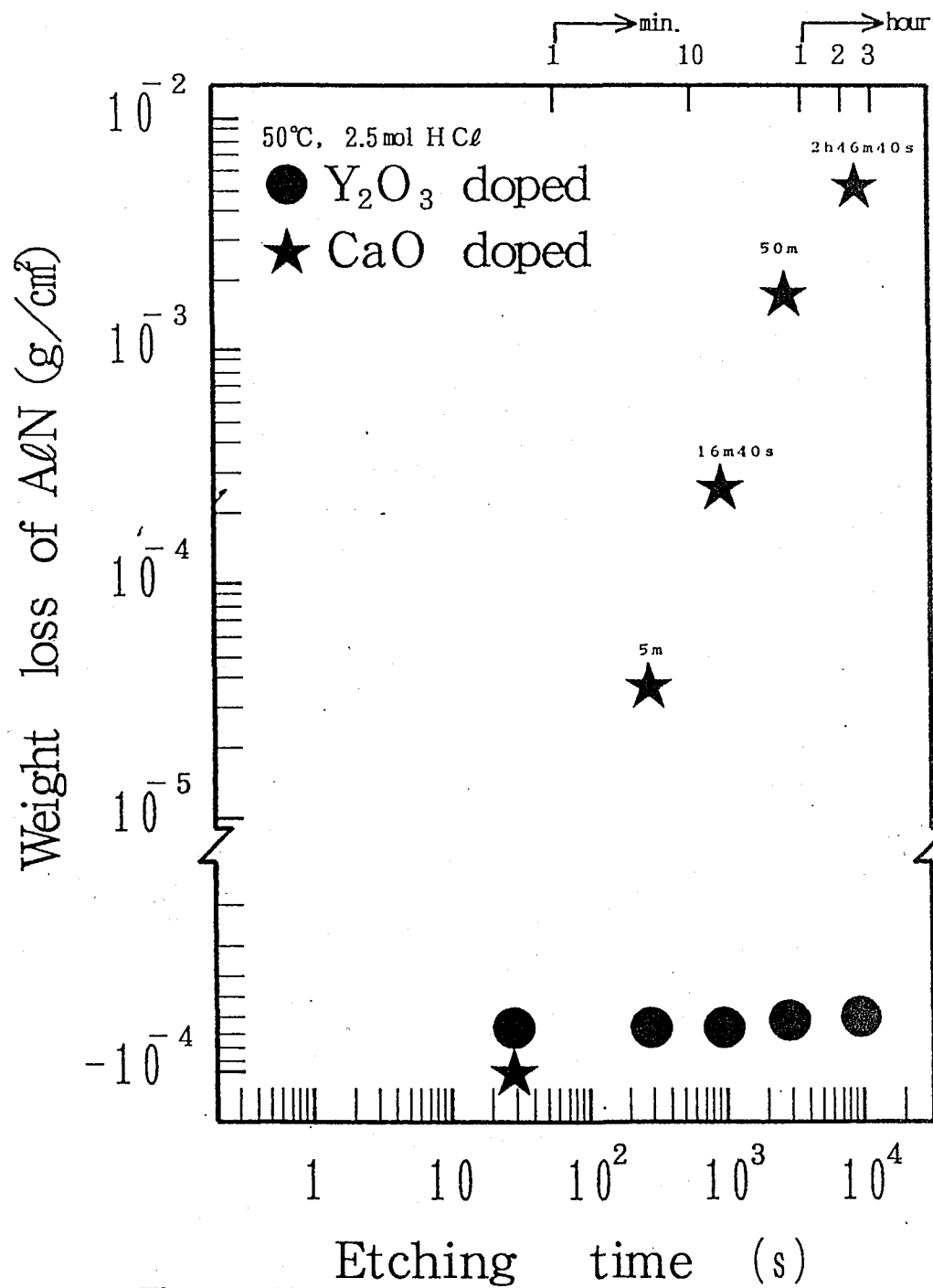


Figure 7.18

Relationships between etching time and AlN weight loss in HCl aqueous solution

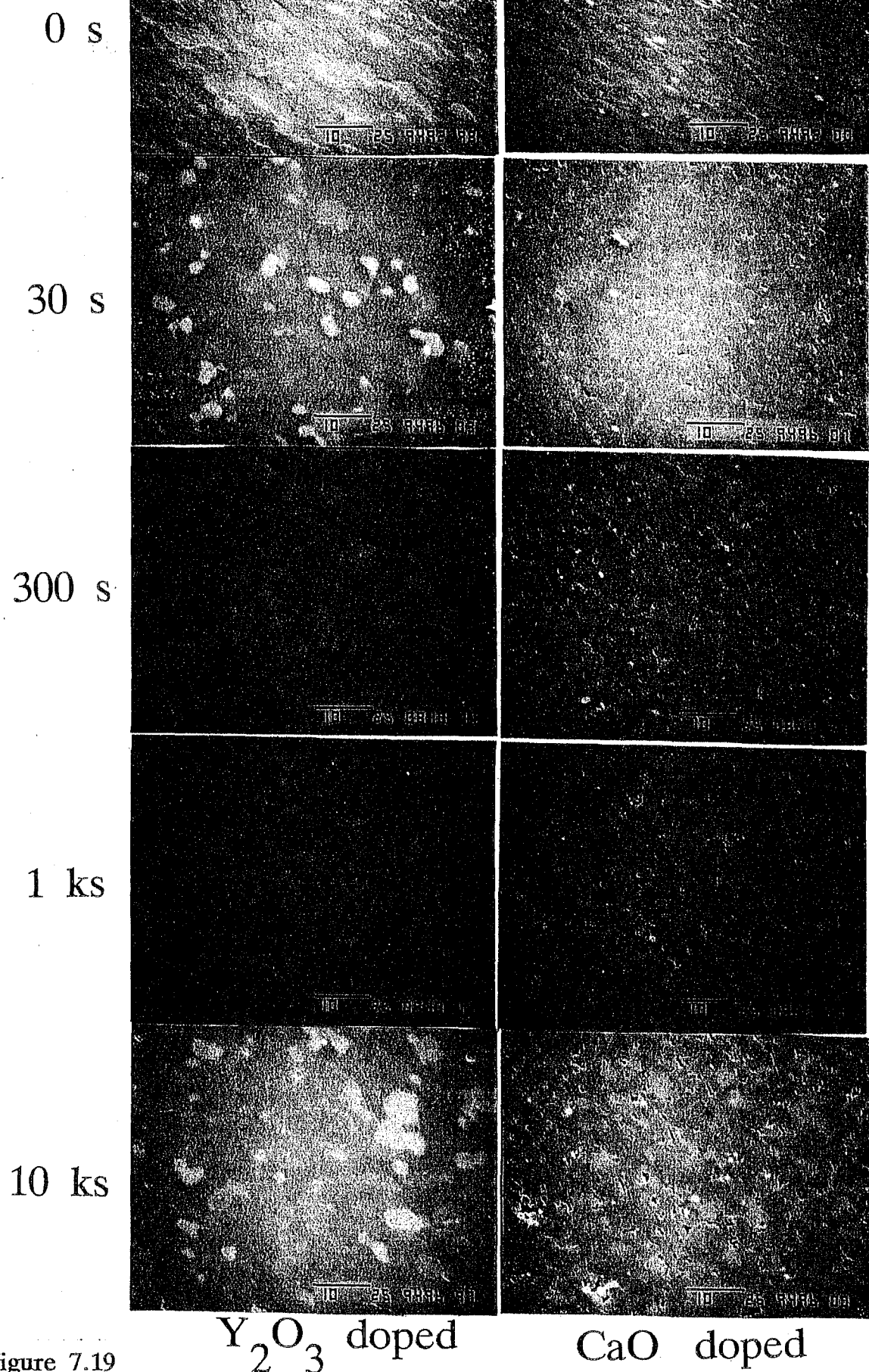
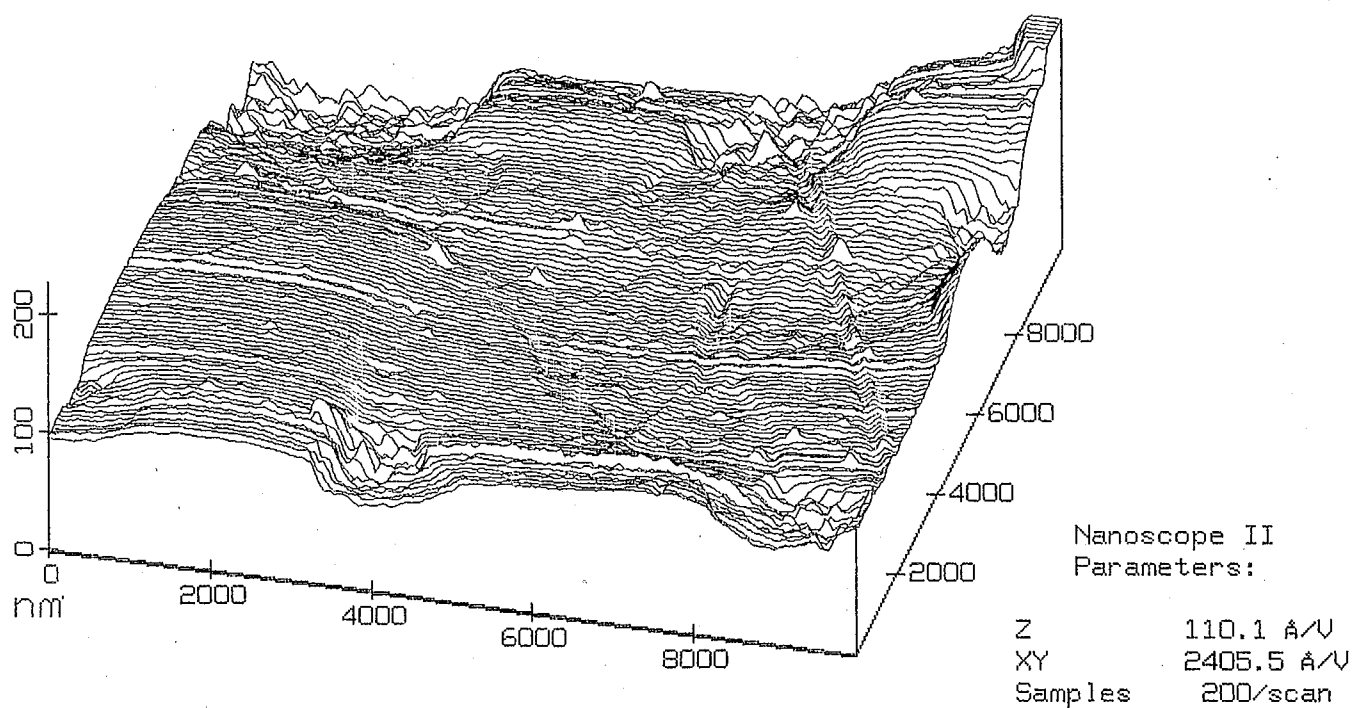


Figure 7.19

Y_2O_3 doped CaO doped
SEM images of AlN surface after etching in HCl
aqueous solution

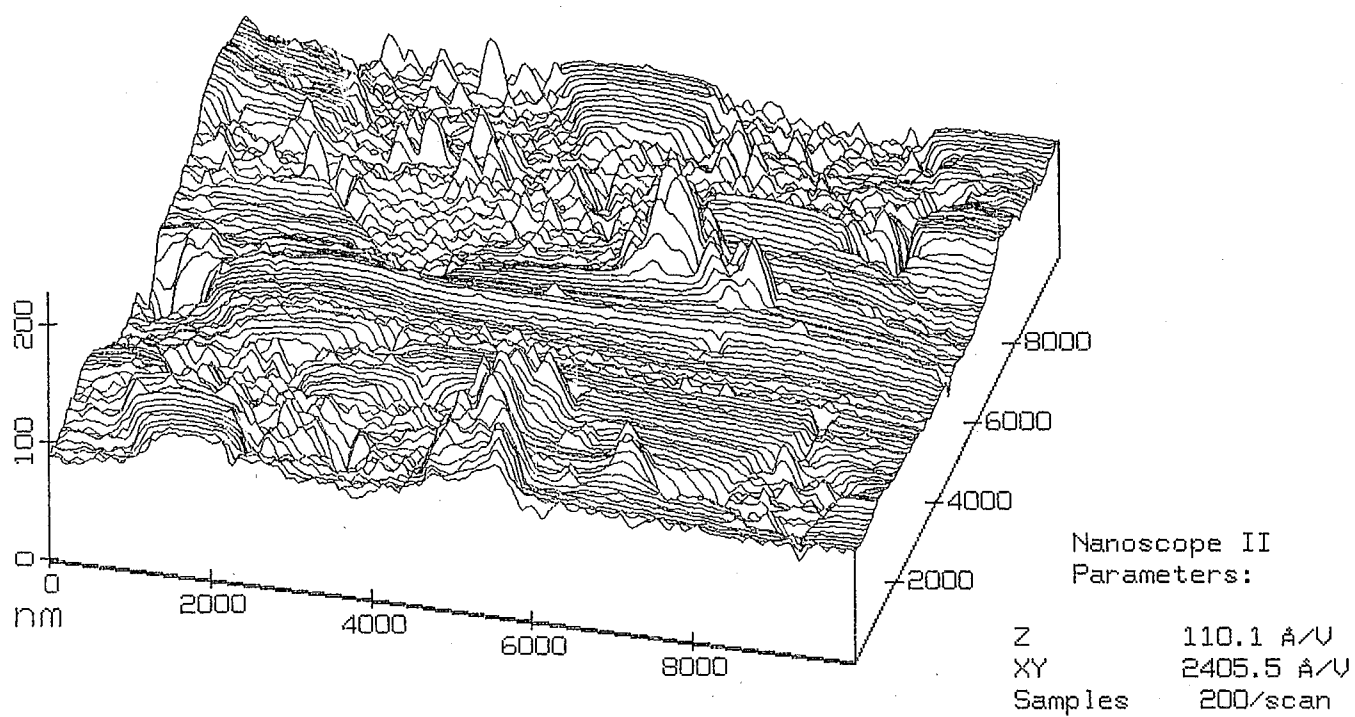
AFM ♥♥♥
H₂ ♥♥♥
H-M data



But

Figure 7.20 AFM image of AlN with Y_2O_3 surface after 30 s etching in HCl aqueous solution.

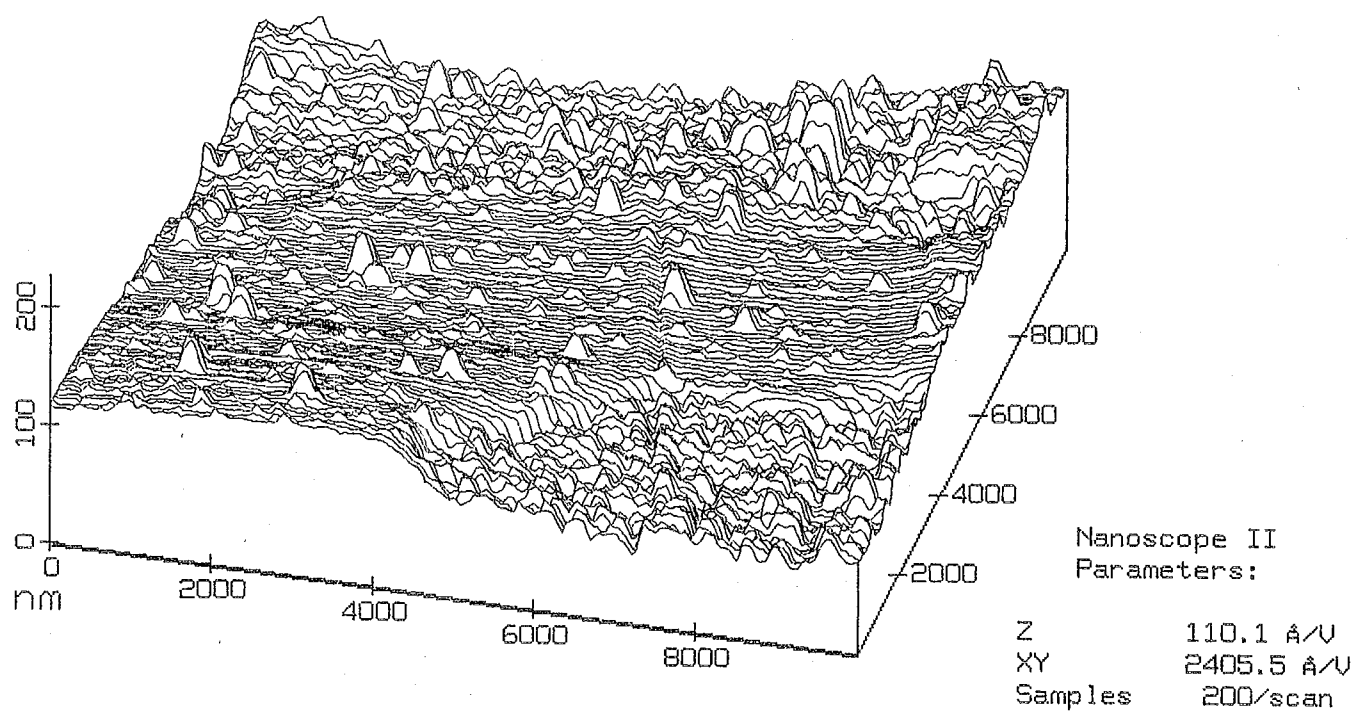
AFM data



94092005S7C130

Figure 7.21 AFM image of AlN with CaO surface after 30 s etching in HCl aqueous solution.

AFM data



94092013T11C110000

Data taken Tue Sep 20 14:44:41 1994

Buffer 6(14:44:41(F)), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.22 AFM image of AlN with Y_2O_3 surface after 10 ks etching in HCl aqueous solution.

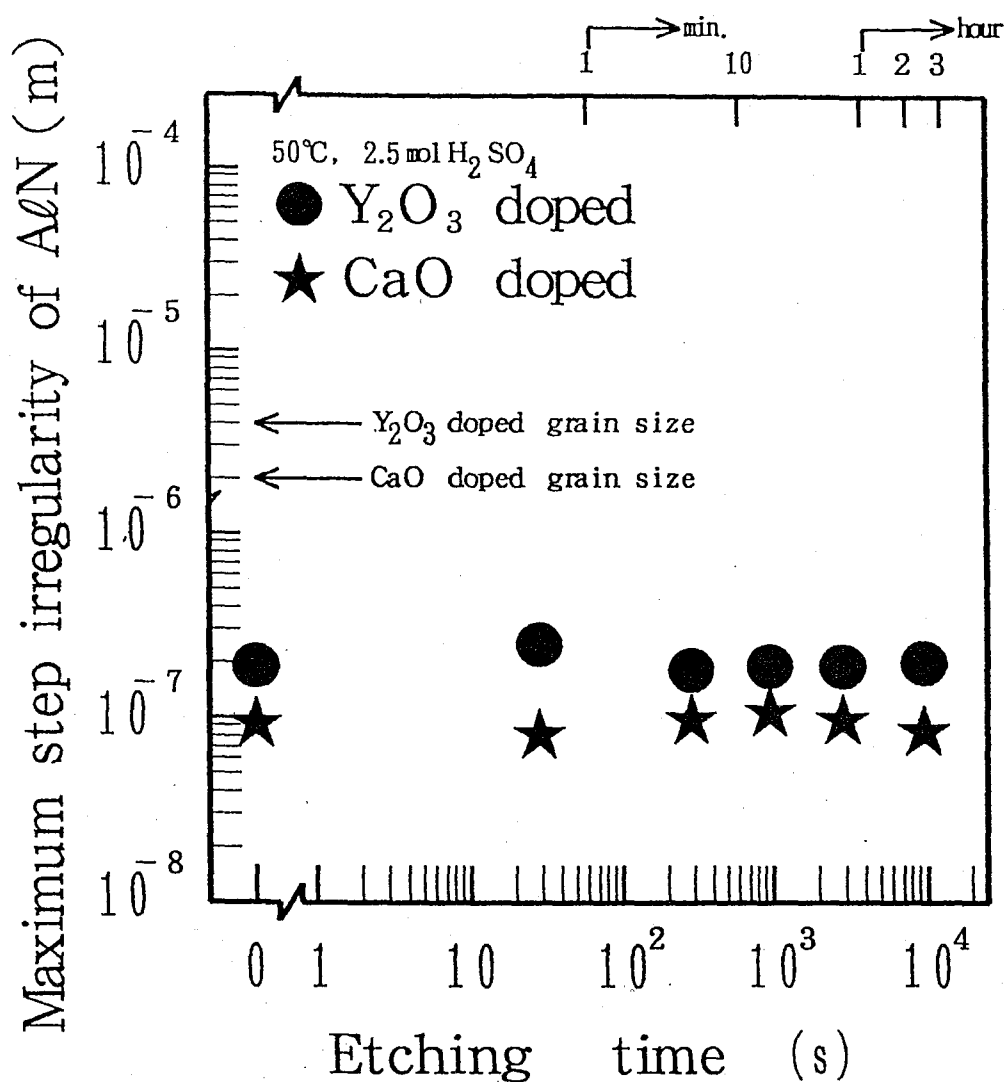


Figure 7.23

Change of maximum step irregularity of AlN surface with etching time in H₂SO₄ aqueous solution

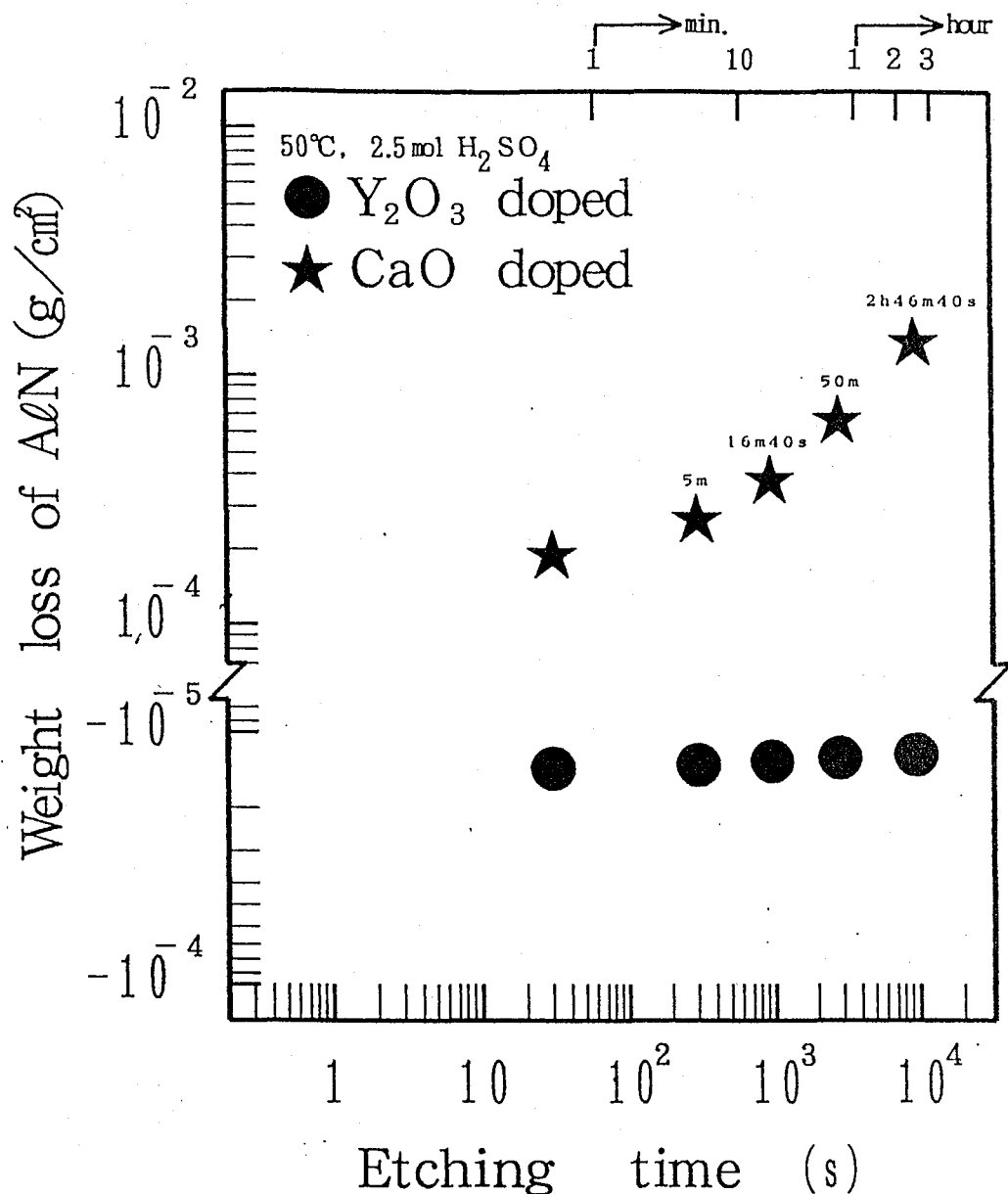


Figure 7.24

Relationships between etching time and AlN weight loss in H_2SO_4 aqueous solution

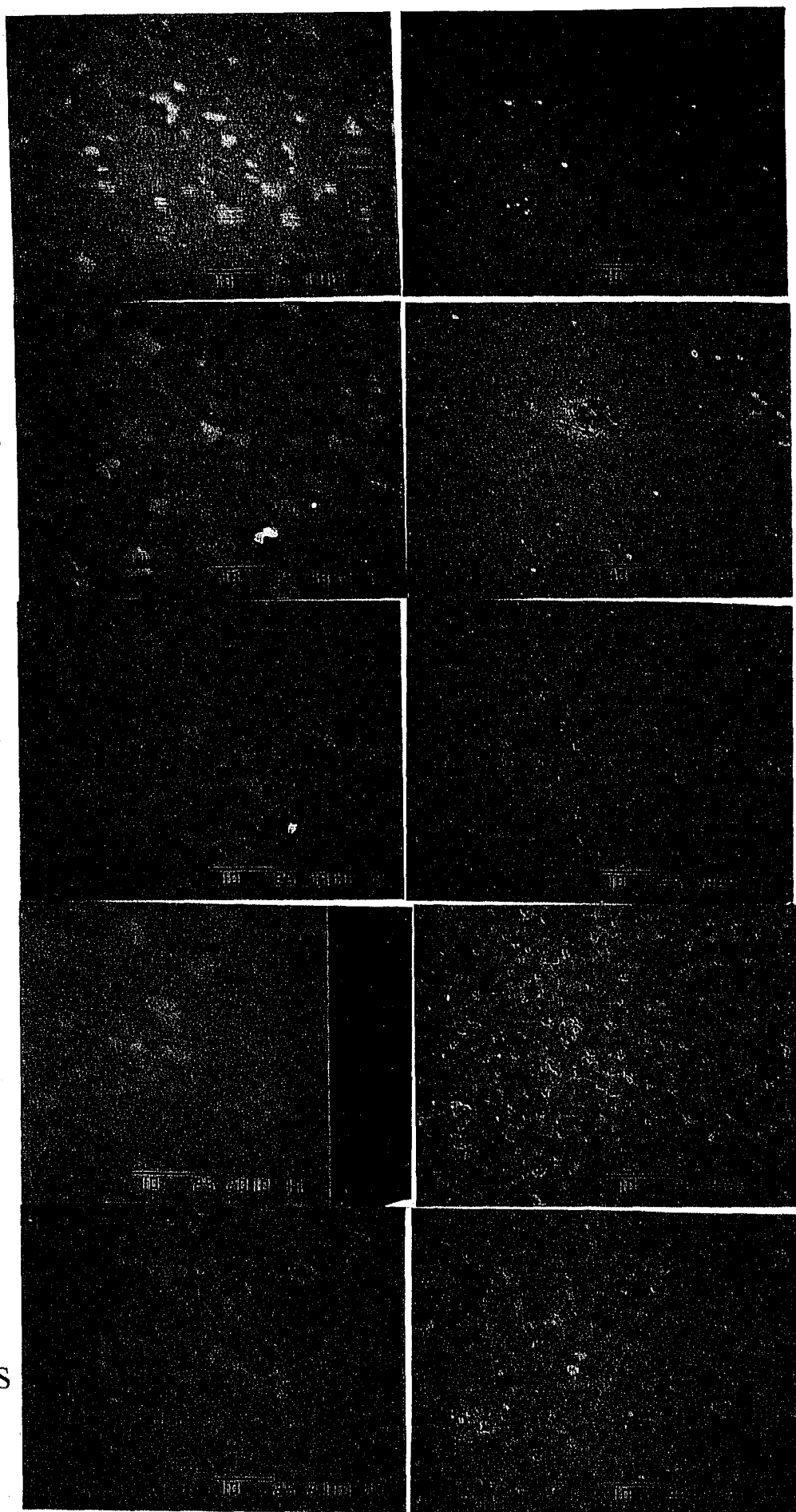
30 s

300 s

1 ks

3 ks

10 ks



Y_2O_3 doped

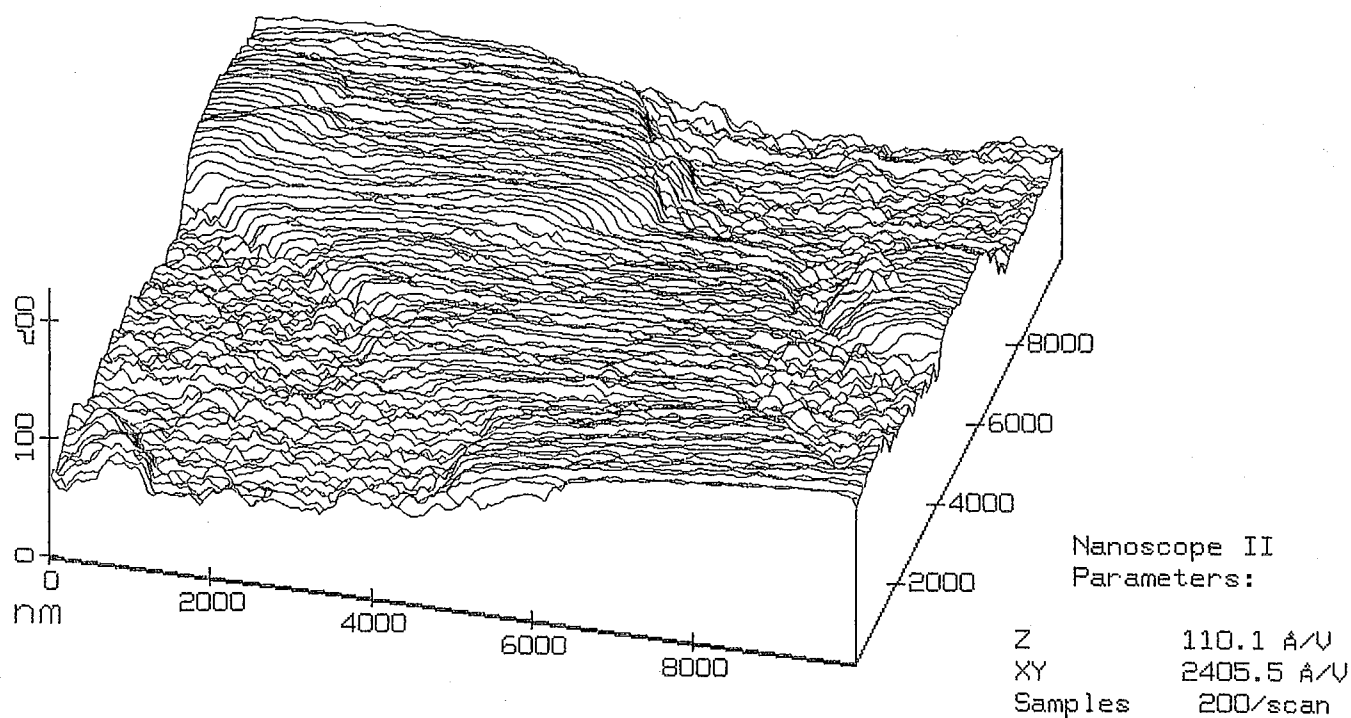
CaO doped

Figure 7.25

SEM images of AlN surface after

etching in H_2SO_4 aqueous solution

AFM data



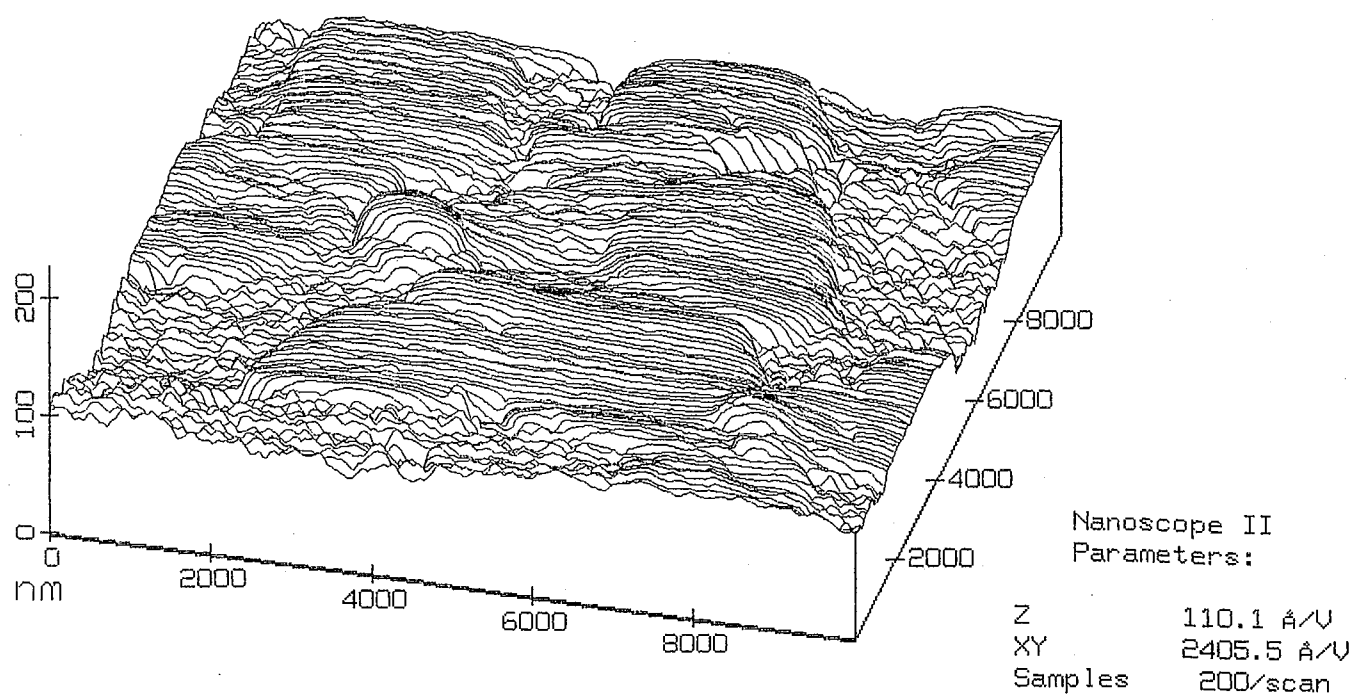
94091306T17S

Data taken Tue Sep 13 14:44:03 1994

Buffer 4(94091306), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figure 7.26 AFM image of AlN with Y_2O_3 surface after 30 s etching in H_2SO_4 aqueous solution.

AFM data



940910000175

Figure 7.27 AFM image of AlN with CaO surface after 30 s etching in H_2SO_4 aqueous solution. s [nm], Z axis [nm]

Buffer 1(9409

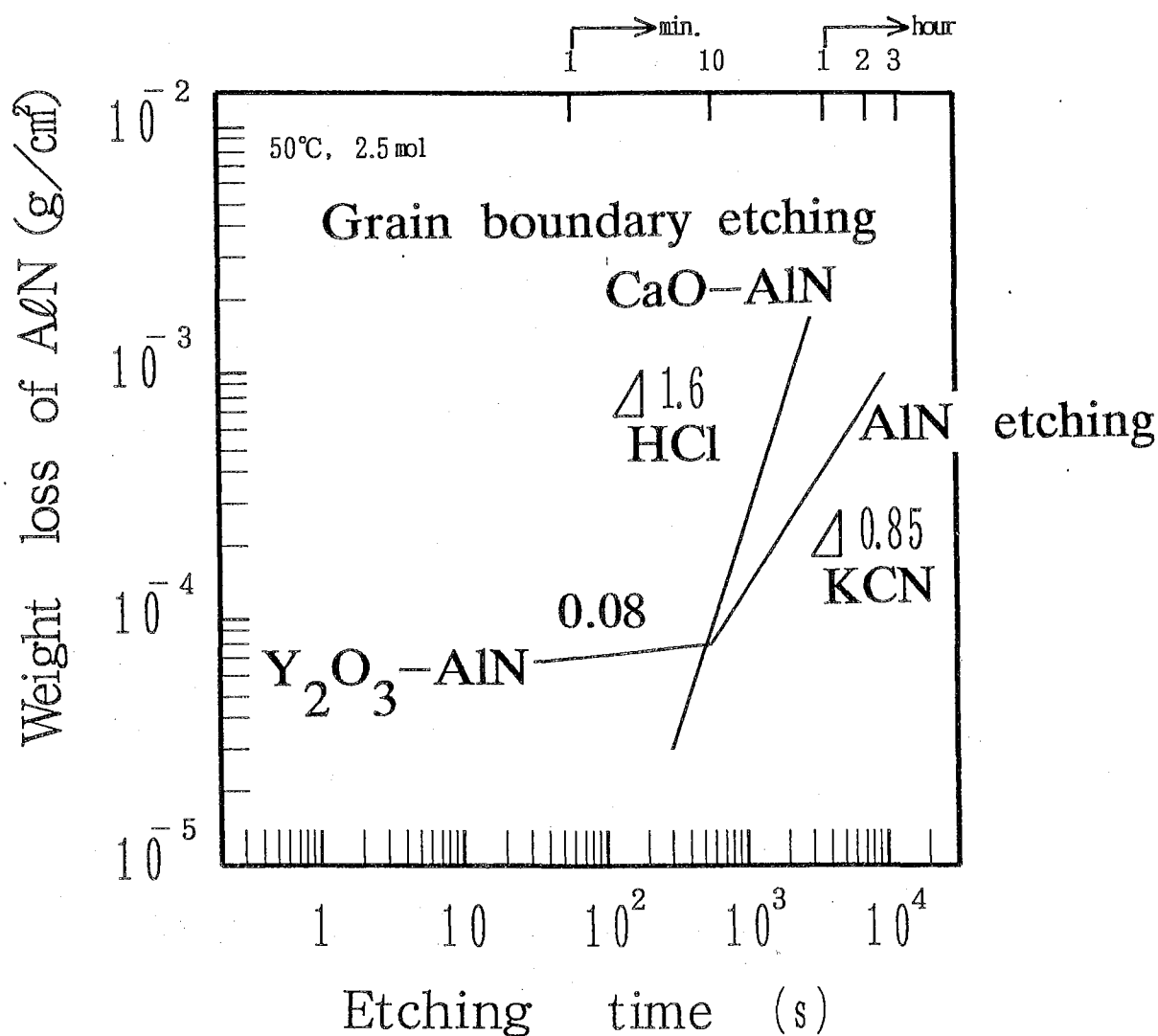


Figure 7.28

Relationships between etching time and AlN weight loss in each solution

第8章：総括と今後の課題

8-1：総括

本論文では半導体パッケージのAlNセラミックスと薄膜金属との界面における相、構造、化学組成などを検討し、AlNセラミックスの薄膜メタライズにおける熱処理前後の密着強度を支配する要因、および薄膜金属を除去した後のAlNセラミックスの表面物性の詳細な理解を目的としたものである。本研究の概要とそれに対応する結果について図8.1 にしめす。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。

第2章ではAlNセラミックスと薄膜金属間のアルミナイドの生成と高温アニール後の密着強度向上との関係を検討した。Ti、Zr、Cr、TaおよびNiの各金属薄膜をAlN上に形成し調べた結果、これらの金属薄膜は以下の3グループに分類されることが分かった。第1のグループはTiおよびZrの場合で高温アニール後高い密着強度を持ち、AlNと薄膜界面にアルミナイド層を形成した。第2のグループはCrおよびTaの場合で高温アニール後高い密着強度を持つがアルミナイド等の反応層はない。第3のグループはNiの場合で低い密着強度をしめし、アルミナイド等の反応層はない。AlN上に形成した活性金属であるTi金属は700℃から950℃の温度範囲でTiAl₃を形成する。TiAl₃を生成する一連の反応は以下の3段階により進行することが示唆された。1. Tiは表面のAlNをAlとNに分解する、2. 生じたAlとNはTi膜中に拡散する、3. アルミナイド(TiAl₃)が界面に生成する。AlNセラミックス上のTi膜およびZr膜はアルミナイド形成が主体となって高い密着強度が得られた。アルミナイド形成能力は薄膜金属の電気陰性度に依存している。

第3章ではアニール処理にともなうAlNセラミックスとTi膜間のTiAl₃層の成長メカニズムをTEM観察結果を基に考察した。TiAl₃層の膜厚はアニール温度とともに増加した。TiAl₃層の成長の活性化エネルギーは160 kJ・mol⁻¹・K⁻¹で、これはTi中のAlの拡散する活性化エネルギーとほぼ一致することからこの成長はTi膜中へのAlの拡散によって律速されている。

第4章ではAlNセラミックスと金属薄膜との界面をXPSを用いて各成分元素の化学状態を観察し、Zr、Ti、TaおよびCrがこの界面でAlNから金属Alを生成させることを明らかにした。Ni界面では金属Alが観察されなかった。TaおよびCrは熱力学的にAlNを還元できないが、界面では局所的に金属Alが生じた。この結果、密着強度が高いZr、Ti、TaおよびCr薄膜を形成した試料は界面において金属Alが生成するAlNセラミックスの還元反応が進行するか、もしくは進行する可能性の高いことが明かとなった。

第5章ではAlN/Ti試料は界面の反応層の構造がアニールの昇温・降温速度により変化した。昇温・降温速度が100℃/sでは界面にTi₂AlN反応層が生成し、下地AlNに対してエピタキシャルな方位関係にあった。昇温・降温速度が1℃/sの試料ではTiAl₃反応層が生成した。昇温・降温速度を変化させることはAlNセラミックスとTiとの反応時間および反応により生成したAlとNのTi膜中への拡散時間を変化させることになるのでその結果、界面の反応幅を決めることになると思われる。

第6章ではAlNセラミックス表面に形成した薄膜金属を除去した表面の電気抵抗変化を検討した。AlN/Ti界面ではスパッタ基板温度によりTiエッチング後のAlNセラミックス表面の抵抗に100倍の差が生じた。スパッタ基板温度200℃の場合、エッチング後もTiが基板表面に多く残留し、XPSや配線間抵抗の温度特性からTi₂O₃の酸化物に覆われていると推定された。スパッタ基板温度25℃の場合、エッチング後の表面はTiの残留量も非常に少なく、AlNセラミックス表面に近い状態であった。Ti残留量はTi薄膜をスパッタする際の界面に生成する金属Al量に依存することが判明した。残留するTiの膜厚は金属薄膜換算で1.3nm以下であった。

第7章では薄膜回路を形成するAlNパッケージプロセスで使用する各種の酸・アルカリ水溶液に対するAlNセラミックス表面の耐エッチング性について調べた。AlNに添加する焼結助剤により耐エッチング性が大きく変化した。2.5molのKCN水溶液ではY₂O₃添加AlNがCaO添加AlNの約300倍の耐エッチング性をしめした。Y₂O₃添加AlNは酸・アルカリ水溶液で安定であった。CaO添加AlNはエッチング初期において粒界にピットを形成し、低い耐エッチング性をしめした。

本研究の結論から図8.2にしめす金属薄膜と界面層膜厚の関係が推定される。アルミナイドのような化合物層を界面に形成するTi、Zrでは10~100nmの界面層が、金属Al層による結合が見られたTa、Crでは1~10nmの界面が、成膜時のイオンミクシングによる結合と推定されるNiでは1nm以下の界面に分類される。密着強度はこの順序に低下すると考えられる。

接合など密着強度が優先されるべき構造ではより強固な界面層が望ましい。しかし、誘電体層の薄膜化が性能向上の一手段であるキャパシターなどでは界面層による誘電特性への影響が少ないことが望ましく、ある程度の密着強度を満足すれば金属薄膜と誘電体との反応は少ないことが要求される。このため、密着強度の低いNi系などを中心とした研究も望まれる。

8-2：今後の課題

本研究における課題として2種類がある。1つは各章で述べた内容のさらなる深耕である。本論文ではAℓNセラミックスに組み合わせる薄膜金属を電気陰性度および実験データを用いて分類を行ったが、半経験的な方法、局所密度関数法などにより第1原理的な電子状態を求める界面シミュレーションや計算理論を活用すると界面の結合に関与する因子の直接的理解が可能となり、基板にたいして最適な結合形態が設計できる。

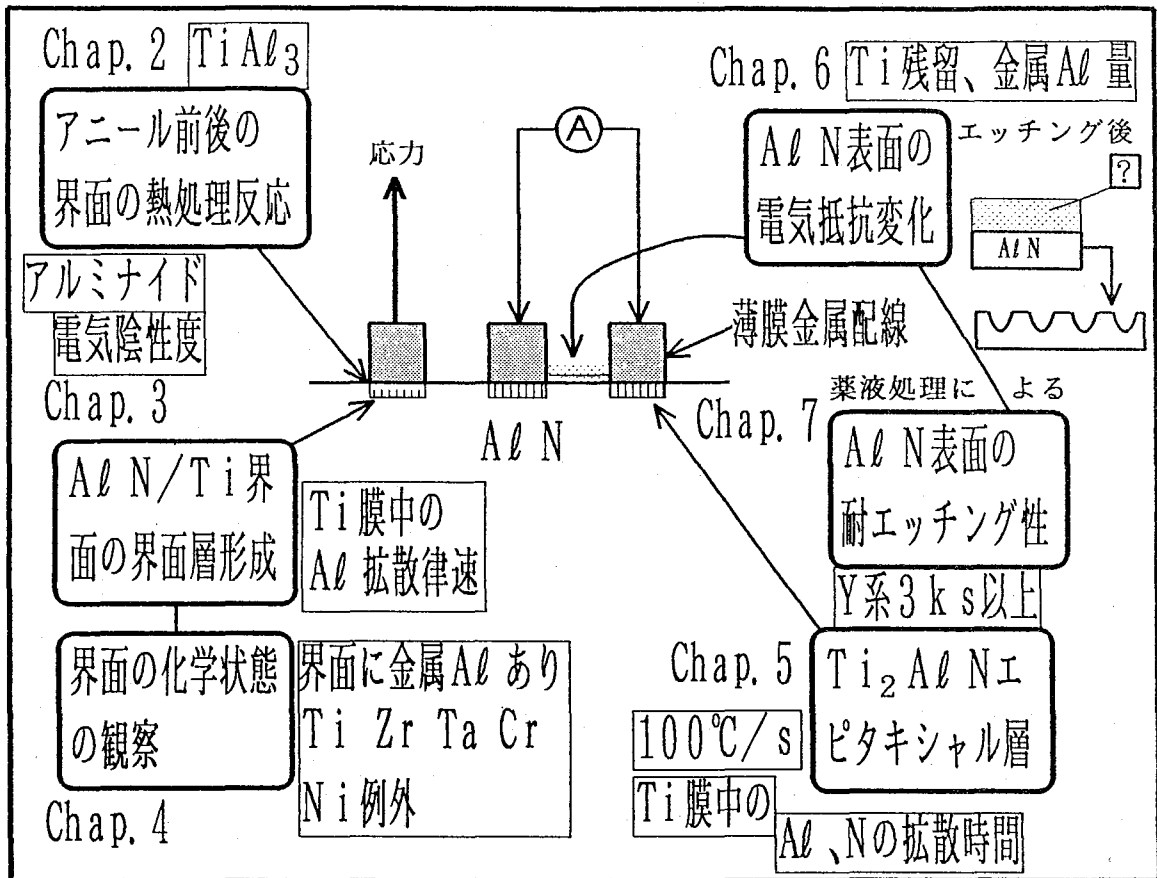
薄膜メタライズでは本論文で述べたようにTi・密着層/Ni・バリア層/Au・導体層などの多層膜構造を用いる。本論文ではこのうちAℓNセラミックス上に第1層目として形成する密着層金属に着目した実験を行ったが、密着層にバリア層、導体層を加えた構造について、基板との密着性を評価することによりバリア層、導体層の影響について包括的に議論できる。半導体パッケージはメタライズ後になんらかの熱処理を受けるため、多層膜の拡散による界面の密着強度への影響は大きいと考えられる。

Cu膜の直接メタライズは半導体パッケージとして究極の姿である。上に述べた研究における基礎データはAℓNセラミックスに対して直接成膜が困難なCu薄膜メタライズのアプローチとして重要であると考ええる。

課題の2つ目はAℓNパッケージのより簡単なメタライズ法の確立である。本論文で取り上げた薄膜メタライズは半導体パッケージの高性能化には有利な方法である。薄膜プロセスは全面成膜→パターンニング→部分剥離を行うため、プロセスが複雑で、高価格製品指向となる。また、近年の環境問題を考えると不必要な場所にメタライズを行い、それをまた剥離するというのはエコマテリアル、エコプロセスとはいえない。必要な部分だけにメタライズを行うことがエコマテリアル、エコプロセスとして重要となる。この答えは選択的なメタライズ方法、たとえば無電解めっきやCVDなどの確立であるが、その際に薄膜メタライズで得た接合モデル、接合アプローチなどが参考になると確信している。

Chap. 1

緒言



結言

Chap. 8

Figure 8.1 Concept and result of this work.

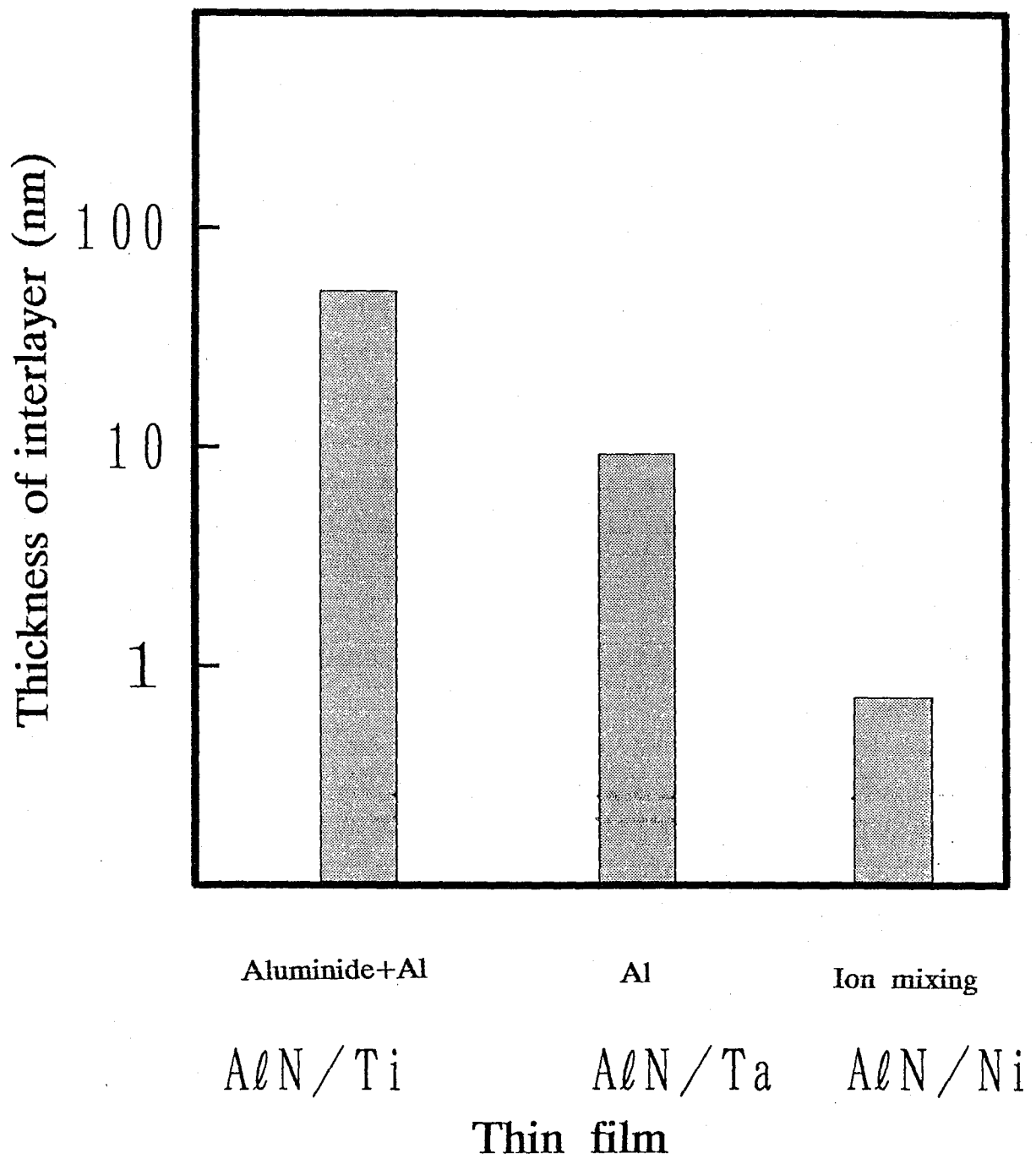


Figure 8.2 Joining model of thin film

Abstract of a thesis for a doctorate

Study of the interface phenomenon between metal thin film and substrate on AlN ceramics package

Taka-aki Yasumoto, 93D50072

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,

Tokyo Institute of Technology

1. Introduction

Aluminum nitride (AlN) ceramics has been applied to semiconductor packages and substrates owing to its high thermal conductivity. Thin film metallizing achieves a higher wiring density and a larger number of input/output terminations for a package than can be realized with conventional metallization. The characterization of the interface between AlN ceramics and a thin film metal is important for process design and reliability in semiconductor packages.

In this paper, the thin film metallization on the AlN ceramics was studied from the viewpoint of the mutual reaction between AlN ceramics and metal thin films.

2. Reaction at the interface between AlN ceramics and metal thin films during heat treatment

High temperature reaction between AlN and metal thin films were studied. Thin films of Ti, Zr, Cr, Ta, and Ni were sputtered on ceramics AlN and annealed at temperature between 700 °C and 950 °C. These films have been classified into the following three groups after 830 °C annealing. Thin films of Ti and Zr formed aluminides at the interface and showed a high adhesion strength over 44 MPa. Thin films of Cr and Ta had high adhesion strength over 44 MPa, observed not compound peak by XRD. Poor adhesion strength of 44 kPa was obtained between AlN and Ni and no compound was found at the interface. Films of Ti formed TiAl_3 aluminide in the temperature range of 700 °C to 950 °C. It was assumed that the following steps occurred, (1)Ti reduced the surface of AlN ceramics to metallic Al and N, (2)Al and N

diffused into the Ti film, and (3) an aluminide compound formed as shown in Fig. 1. The obtained high adhesion strength of Ti and Zr thin films on AlN ceramics is considered to have been resulted from the aluminide formation by reaction between AlN and metal thin films.

These abilities depend on the electronegativity of metals. The degrees of reaction between AlN ceramics and metal thin films were estimated from the relationships of their electronegativity and standard heat of formation of aluminides as shown in Fig. 2. It is possible that aluminides are formed on AlN ceramics with elements having electronegativities under 1.34 eV, such as Zr (1.22 eV), Nb (1.23 eV), Mg (1.23 eV), Hf (1.23 eV), Mo (1.30 eV), and Ta (1.33 eV).

3. Formation of the interlayer between AlN ceramics and metal thin films, and the interfacial structure

The mechanism of TiAl_3 layer growth between AlN and Ti film during high temperature annealing at temperature range from 830 °C to 950 °C was studied for interfacial structure analysis using HR-TEM. The thickness of the interlayer increased with increasing annealing temperature. Figure 3 shows the reaction mechanism for forming TiAl_3 between AlN and Ti film, and activation energy. The activation energy for forming the TiAl_3 layer was 160 kJ/mol K, and this reaction was controlled by the process of Al diffusion in the Ti layer.

4. Observation of chemical state from XPS analysis of the interface between AlN ceramics and metal thin films before and after heat treatment

Metallic Al of 0 valence was confirmed in the as-sputtered and 830 °C annealed samples using Ta, Cr, Ti and Zr films. The amount of metallic Al formed at the interface was 9 at.% for Zr, 5 at.% for Ti, 3 at.% for Ta, 2 at.% for Cr, and 0 at.% for Ni in both samples. These films have been classified into three groups. In the first group, Ti and Zr metals had high adhesion strength and an aluminide layer, and Al was found at the interface. In the second group, Ta and Cr metals had high adhesion strength and Al was found at the interface. In the third

group, Ni metal showed a low adhesion and no Al.

Metallic Al was formed at the interface of AlN ceramics and Zr, Ti, Ta, and Cr thin films. Those films reduced the surface of AlN ceramics to metallic Al and N. In spite of the standard heat formation of Al, such as Cr for +70 kJ/g atom and Ta for +23.7 kJ/g atom, the reduction of AlN occurred at a limited area of interface. Figure 4 shows the relationships between amount of formed metallic Al and average electronegativity. The forming layer of containing of metallic Al plays a role of an adhesion layer at the interface.

5. Formation of Ti_2AlN epitaxial layer at the interface between AlN and Ti film

Ti_2AlN epitaxial layer between AlN and Ti film was formed at 890 °C for 300 s with 100 °C/s heating and cooling speed. Figure 5 shows the result of electron diffraction of Ti_2AlN epitaxial layer. TiAl_3 layer between AlN and Ti film was formed at 890 °C for 300 s with 1 °C/s heating and cooling speed. The formation of interlayer depends on heating and cooling speed. Diffusion coefficient of N into Ti film is about $10^2 - 10^6$ times as long as that of Al. The concentration of N diffused into Ti film with 100 °C/s heating and cooling speed was higher than that with 1 °C/s heating and cooling.

6. Electrical resistance change at AlN ceramics surface after Ti film removal

Electrical resistance at AlN ceramics surface after removal Ti film depends on the substrate temperature during Ti sputtering. Electrical resistance of AlN ceramics surface at the substrate temperature of 25 °C during sputtering was nearly close to that of AlN ceramics before Ti sputtering. Figure 6 shows the effect of sputtering temperature on surface resistance, Ti content, and metallic Al content.

Electrical resistance of AlN ceramics surface at the substrate temperature of 200 °C during sputtering was about 100 times as long as that at the substrate of 25 °C. The residue of Ti at AlN ceramics surface after Ti removal was 1.45 at.% for AlN ceramics at the substrate temperature of 200 °C during sputtering. On the other hand,

the residue of Ti was 0.09 at.% for AlN ceramics at the substrate temperature of 25 °C. Ti_2O_3 covered with AlN ceramics surface at the substrate temperature of 200 °C. The amount of Ti residue depends on the amount of metallic Al formed at the interface during Ti sputtering.

7. Etching resistivity of AlN ceramics surface

The etching resistivity of AlN ceramics surface was investigated on properties of pull-out for AlN ceramics grain and uneven dissolution in chemical agents. Maximum step irregularity (MSI) of AlN with Y_2O_3 finally reaches to 7×10^{-7} m at 10 ks at 50 °C in the aqueous solution of 2.5mol KCN as shown in Fig.7 . This value is below the grain size of AlN ceramics, 4×10^{-6} m. AlN grains did not begin to pull-out, when the MSI value was below the AlN grain size. MSI of AlN ceramics with CaO reached to 2×10^{-6} m at 3 ks in the same solution. This value is equal to the limit value of 2×10^{-6} m. No pit was observed on the surface of AlN ceramics with Y_2O_3 until 10 ks from SEM result. However, many pits were observed at the grain boundary even at 30 s on the surface of AlN ceramics with CaO. The etching resistivity for AlN with Y_2O_3 is about 300 times as long as that with CaO.

Etching resistivity in 2.5 mol NH_4OH , HCl , and H_2SO_4 aqueous solution was also investigated and discussed. The surface of AlN ceramics with Y_2O_3 was confirmed to be stable against the each aqueous solution from the evenly AlN etching model as shown in Fig.8. The surface of AlN ceramics with CaO received a great deal of damage in etching solution from the preferred grain boundary etching model.

8. Conclusion

In this paper, the adhesion mechanism between AlN ceramics and metal thin films after high temperature annealing was clarified, and the surface characterization of AlN ceramics etched off thin films were investigated.

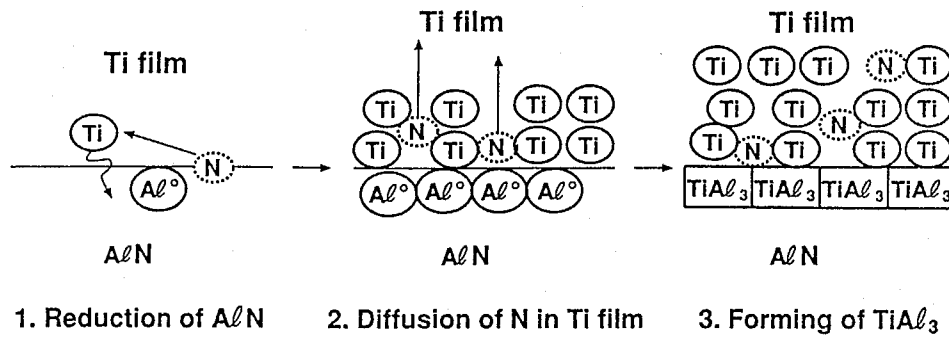
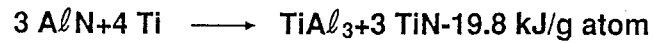


Figure 1 Reaction mechanism for forming TiAl_3

KS2-3

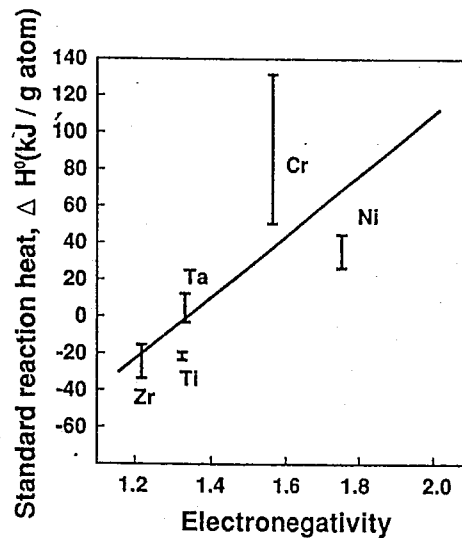


Figure 2 Relationship between standard reaction heat for aluminide and electronegativity.

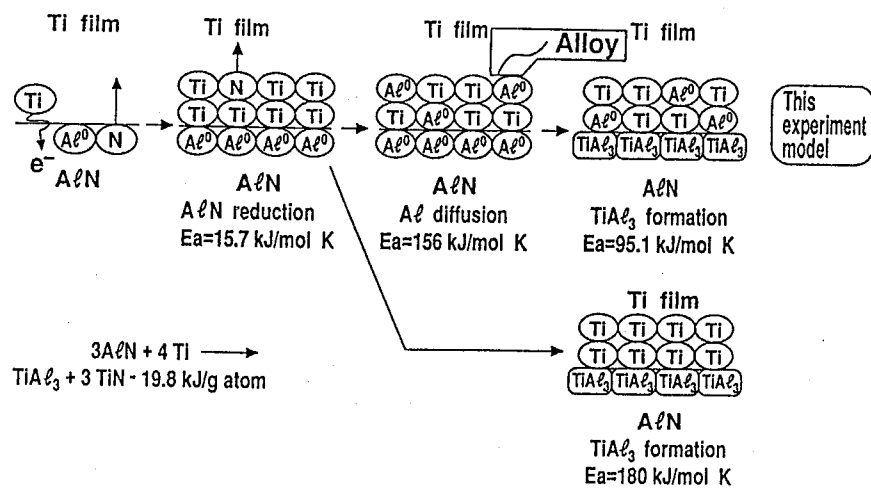


Figure 3
Reaction mechanism for forming TiAl_3 between AlN and Ti film, and activation energy

8-4 ystumoto

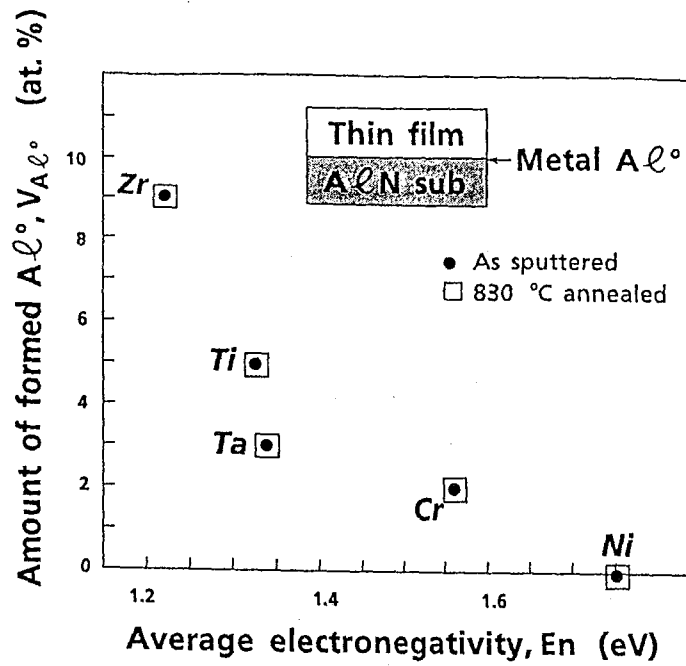


Figure 4
Relationship between amount of formed AlN and average electronegativity

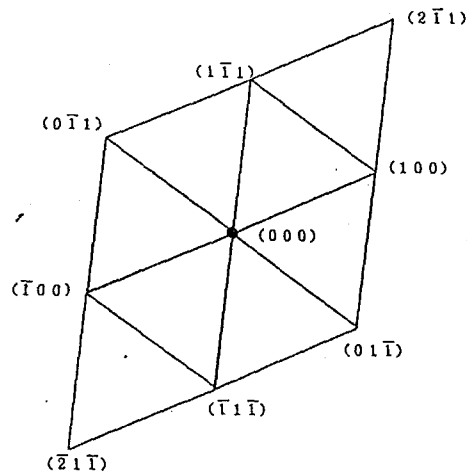


Figure 5 ED pattern of Ti_2AlN .

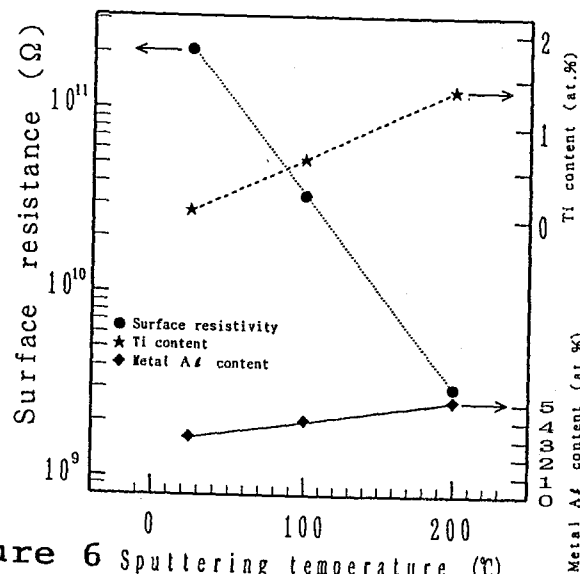


Figure 6 Sputtering temperature (°C)
Effect of sputtering temperature on surface resistance, Ti content, and metal Al content

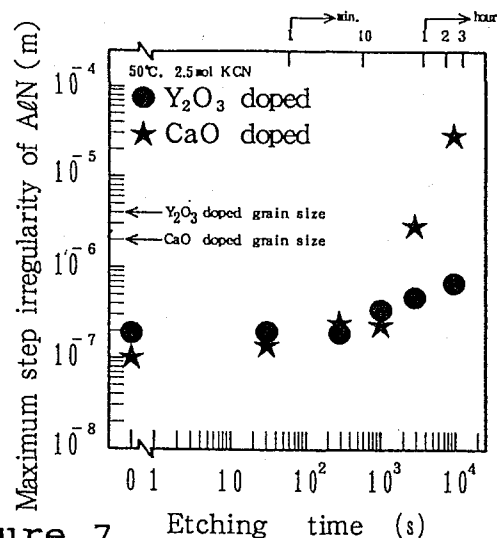


Figure 7 Etching time (s)
Change of maximum step irregularity of AlN surface with etching time in KCN aqueous solution

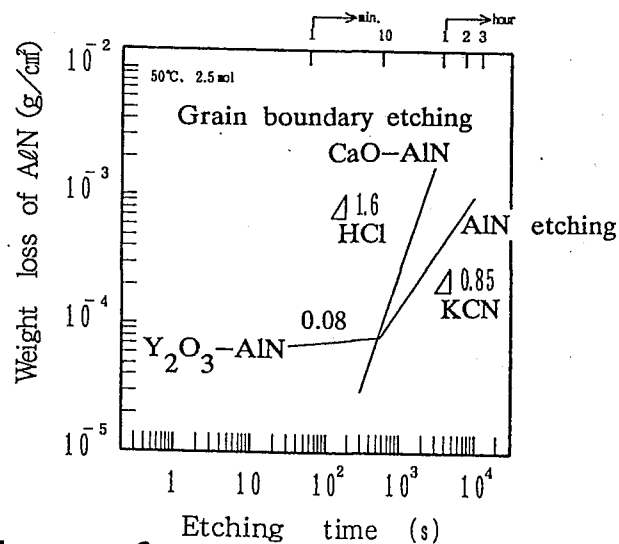


Figure 8 Etching time (s)
Relationships between etching time and AlN weight loss in each solution

本論文に関連した発表論文一覧

[Paper]

1. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, "Reaction between AlN and Metal Thin Films during High Temperature Annealing" J. Ceram. Soc. Jpn 101, 969-973 1993.
2. T. Yasumoto, and N. Iwase, "XPS analysis of the interface between AlN ceramics and metal thin films" 投稿中
3. T. Yasumoto, and N. Iwase, "Formation of Ti_2 AlN epitaxial layer at the interface between AlN ceramics and metal thin films" 投稿中

[国際学会]

1. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and H. Asai, "The mechanism of aluminide layer growth between AlN ceramics and Ti thin film during high temperature annealing" Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B, 1121-1124 1993.
2. T. Yasumoto, H. Asai, J. Monma, and N. Iwase "Etching resistivity of AlN ceramics surface" Proc. Jpn International Electronic Manufacturing Technology Symposium Omiya, TA3-4 pp.244-247 1995.

[Review]

1. T. Yasumoto, K. Yamakawa, K. Iyogi, K. Koiwa, and N. Iwase, "Recent research and development in brazing technology in microelectronics" Yosetsu-gakkai-shi 61 pp.326-331 1992.

[国内口頭発表]

1. T. Yasumoto, N. Iwase, M. Harata, and F. Ueno, Proc. Spring Meeting of J. J. Appl. Phys., 31a-S-1 2-478 1988.
2. T. Yasumoto, N. Iwase, and N. Nakagawa, Proc. 7th symposium of Hybrid Micro Electronics Soc., P.19 1990.
3. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, Proc. The 5th U.S.-Japan Work shop on Dielectric and Piezoelectric Materials (1990).
4. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, Proc. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 1A20 1991.
5. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, Proc. 30th

- symposium of Basic Science of Ceramic, Jan., 2B-28 1992.
6. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, Proc. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 1B12 1992.
 7. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase and H. Asai, Proc. 31th symposium of Basic Science of Ceramic, Jan., 2B-20S 1993.
 8. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase, and N. Shinosawa, Proc. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 3C03 1993.
 9. T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase and S. Nakanura, Proc. 32th symposium of Basic Science of Ceramic, Jan., 2D-2 1994.
 10. T. Yasumoto, K. Yamakawa, K. Iyogi, and N. Iwase, Proc. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 1D02 1994.
 11. T. Yasumoto, H. Asai, J. Monma, and N. Iwase, Proc. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 3A13 1995.
 12. T. Yasumoto, and N. Iwase, 日本セラミックス協会第15回電子材料研究討論会 1995.

謝辞

本研究を遂行するにあたり多くの方々にお世話になりましたことを深く感謝し、ここにお礼を記させていただきます。

本論文をまとめるにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました東京工業大学 工学部 無機材料工学科の水谷惟恭教授に深く感謝いたします。また、ご多忙中にもかかわらず論文の作成において有益なご助言をいただいた同無機材料工学科の井関孝善教授、篠崎和夫助教授、金属材料工学科の神尾彰彦教授、機械知能システム学科の恩澤忠男教授に深く感謝いたします。無機材料工学科の船窪浩助手、佐伯淳助手、脇谷尚樹助手、桜井修技官、研究室の学生の皆様には研究室の同じ学生として暖かいご支援、ご討論を頂きました。

㈱東芝 材料部品開発・試作センターの藤原立雄所長、西田勝利GPM、岩瀬暢男参事には社会人博士課程への貴重な機会を与えて頂きました。とくに岩瀬暢男参事には入社以来A & Nに関する仕事の遂行にあたりご指導、ご配慮をいただきました。

A & Nグリーンシートの供給では同 材料部品開発・試作センターの門馬旬主務、中山憲隆社員にご協力をいただきました。同 材料部品事業部の岡本光宏主務、同研究開発センターの加曽利光男主務、堀口昭宏主務には貴重な $270\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ A & N基板の提供を受けました。成膜およびエッチング、接合プロセスでは元㈱東芝新素材応用研究所の篠沢法子主事、㈱東芝 研究開発センターの小松周一主幹、阿部和秀主務、同材料部品開発・試作センターの山川晃司主務、浅井博紀主務、五代儀靖主事、小岩馨主事にご協力をいただきました。TEM観察では同 研究開発センターの中村新一主務にTEM像の撮影にあたり多大なるご協力をいただきました。試料の熱処理にあたり同 研究開発センターの伊藤仁主任研究員、國島巖主務にご協力、ご討論をいただきました。

同 研究開発センター飯田敦子主務、宮城武史主務、㈱東レリサーチセンター綱井悦子氏、奥村治樹氏には研究遂行にあたり貴重なご意見をいただき、相談にのっていただきました。

職場の皆様には暖かい励ましをいただきました。

最後に日々家庭を支えてくれた妻和子に感謝いたします。

以上の方々に心より感謝し、ここに厚くお礼申し上げます。

平成8年11月18日

安本 恭章