

技術報告

半導体用アルミナ基板におけるセラミックス-メタライズ
界面ガラス相の選択溶解/誘導結合プラズマ発光分析法竹内 由美[®], 若林 信一^{*}

(1990年2月21日受理)

タングステンメタライズ-アルミナ界面のガラス相の選択分析法について検討した。試料のタングステンメタライズをはく離し、ガラス相を露出させた後、(1+5) 硫酸により 200°C, 1.5 時間の加圧酸分解を行うことによりガラス相のみの選択溶解が可能であった。そこで試料と同一濃度の硫酸及び標準的な試料に含まれる Al, Si, Mg, Ca を加えた標準液を用いて ICP-AES で分析を行った。その結果溶出量としてサンプル当たり ± 0.1 mg, 組成比として Al_2O_3 , SiO_2 が ± 1 wt%, MgO , CaO が ± 0.5 wt% の精度でメタライズ中に浸透したガラス量及び組成の評価が可能となった。

1 緒 言

半導体はプラスチック、ガラス、セラミックスなどの材料により封止、実装されているが、機械的強度、熱的特性、気密性、耐薬品性などが重視される高信頼性基板及びパッケージ材料としては、多くはアルミナセラミックスが使用されている。この場合、アルミナには多層積層技術により、数層にわたってタングステンによる導体回路が形成されている。

従来、このようなメタライズ層はモリブデン-マンガンなどのペーストをセラミックス基板上に印刷し、焼成する、後焼成法により作製されてきた。しかし、高密度、微細配線化が進行した現在では、ドクターブレード成形したグリーンシートにタングステンペーストを印刷、積層して焼成する同時焼成法が広く採用されている。

メタライズ層のセラミックスへの接合機構¹⁾は、Pincus²⁾によるアルミナと金属の化学結合説、Cole³⁾らによるメタライズ層中へのガラスの浸透固着による物理的結合説、があった。しかし、Nolte ら⁴⁾⁵⁾はこれを修正し、セラミックス成分が共融混合物を生成し、金属表面をぬらすと共に化学接合を行い、金属粒子間へのガラスの浸透を促進することにより、強固な接合を与えるとする説、すなわち、両説の複合機構が接合機構を支配することを指摘した。

その後、Chance⁶⁾、大塚ら⁷⁾は同時焼成におけるタングステンメタライズ-セラミックスの接合機構について検討し、基本的には後焼成の場合と同一の接合機構であることを示すと共に、メタライズ層とグリーンシートの焼成収縮を精度よく一致させる必要があることを指摘した。

この際、大塚ら⁷⁾はタングステン層中へのガラス浸透量を検討するに当たり、接合面の SEM 観察及び EPMA 分析を行い、接合強度を強くするうえで、セラミックスからタングステン層にわたって、フラックス成分をできるだけ均一に分布させる必要があることを指摘している。しかし、メタライズ層の接合に関与するガラス相について考えた場合、従来、この問題に関して、定性・定量を目的とする、分析的な研究はほとんど発表されていないことが分かる。従って、メタライズ層の接合機構について、より詳細に検討しようとする場合、接合面を直接観察すると共に、接合に関与するガラス相の組成及び生成量を正確に知る必要がある。

一般にセラミックス材料は試料の分解が難しく、溶液を試料とする機器分析では、酸分解法又は融解法による分解が行われている。このうち、テフロン密閉容器を使用する加圧酸分解法⁸⁾は、セラミックス上にガラス相が存在する場合のように、表面組成の異なる面を持つ試料については、分解条件を検討することにより、一方を選択的に溶解することが可能と考えられる。そこで、電解はく離法⁹⁾によりメタライズ層を除去し、ガラス相を露出させた試料を作製して、接合に関与したガラス相のみ

* 新光電気工業(株): 380 長野県長野市栗田 711 番地

の選択溶解法について検討した。次に、この溶液を試料とし、ICP-AESにより定量した。その結果アルミナ-メタライズ界面に生成するガラス相の選択分析方法を確立できたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP-AES 装置は日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-575 Mark II 型を使用した。ICP トーチは、同社製高塩濃度用 (FT-2)、ネブライザーは同社製石英製クロスフロー型 (CRN-1)、キャリアーガスにはアルゴンを使用した。

2.2 測定波長及び測定条件

ICP による各元素の測定波長及び測定条件は、感度が高く、しかも共存元素によるスペクトル妨害のないよう考慮して、Table 2 のように選定した。

2.3 試料及び試薬

測定用試料は次のように作製した。まず、セラミックス組成を Table 1 のとおりとし、この組成の無機粉末をアルミナボールと共にポットに入れ、メタノール、可塑剤、結合剤をそれぞれ 22.78, 2.97, 7.32 wt% になるよう添加して、ボールミルにより十分混練し、無機粉末 66.93 wt% のスリップを得た。次にこのスリップを使用してドクターブレード法によりグリーンシートを成形

し、これを、110 mm 角に型抜きした後、両面にタングステンペースト (平均粒径 1.3 μm) を印刷した。乾燥後、2.1 cm $\times$ 3.0 cm に型抜きし、これを 1570°C の湿潤雰囲気中で焼成し、メタライズ付きセラミックス試験片とした。次にこの試料を 10% NaOH 溶液中で陽極電解⁹⁾することにより、タングステンメタライズをはく離し、タングステンメタライズ中に浸透したガラス相を露出させ、分析用試料とした。

測定元素 (4 元素, Table 2 参照) の標準溶液はすべて和光純薬工業製原子吸光分析用金属標準液 (いずれも 1 mg/ml) から調整した。

メタライズ層中に浸透したガラス相の酸分解条件の検討に用いた酸 (塩酸, リン酸, 硫酸及びフッ化水素酸) は和光純薬工業製特級試薬である。

2.4 選択溶解条件と溶液の調製

2.3 で作製した試料を半分に切断し、テフロン製加圧分解容器¹⁰⁾ (三愛科学製 N-25 型, 内容量 25 ml, 耐熱温度 250°C) に入れ、各種酸の濃度を (1+2), (1+3), (1+4), (1+5), 分解時間を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 時間, 分解温度を 180°C, 200°C, 230°C と変化させ、ガラス相の選択溶解条件について検討した。各条件下で分解終了後、加圧容器を室温程度まで急冷し、試料をよく洗浄して取り出した後、この溶液を純水で 100 ml に調製して ICP 分析用試料溶液とした。又溶解後の試料表面は SEM 観察によりガラスの残存状態などを観察し、適正な選択溶解が行われたかどうかの目安とした。又、比較として、メタライズ層を印刷しなかったセラミックス試料についても、同様の操作により分析を行った。

3 結果及び考察

3.1 選択溶解条件

まず、メタライズ層中に浸透したガラス相を選択溶解するのに適当な酸について検討した。酸として、塩酸, リン酸, フッ化水素酸, 硫酸を使用し、200°C, 4 時間の条件で分解したところ、塩酸とリン酸ではガラス相が溶解されず、又フッ化水素酸ではセラミックスまで溶解され、不適當で、アルミナでの分解例¹¹⁾が報告されている硫酸が一番好ましいことが分かった。よって溶解酸としては硫酸を用いることにした。

次に、比較としてのメタライズ層を持たないセラミックスと、メタライズ層をはく離したセラミックス試験片について、分解条件を変化させて分解時間とセラミックス成分の単位面積当たりの溶出量の関係を求めた。

Table 1 Composition of alumina ceramics (wt%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaCO ₃
92.0	5.2	2.0	0.8

Table 2 ICP-AES analytical conditions

Operation conditions			
R. F Power	1.4 kW		
Carrier gas	0.5 l/min		
Plasma gas	0.9 l/min		
Coolant gas	16 l/min		
Observation height	15 mm		
Slit	10,10		
Signal measurement	5 times		
Integration	5 s		
Analytical lines/nm			
Al	396.155	Mg	279.55
Si	251.61	Ca	396.89

まず, セラミックスそのものの分解に及ぼす分解条件の影響について調べた結果を Fig. 1 に示す. Fig. 1 より, 分解温度が 230°C の場合, 硫酸濃度にかかわらず分解時間が 1 時間以上では急速にセラミックスの分解が進行することが分かる. 又, この際硫酸濃度 (1+5) の場合, 1 時間の分解で 0.07 mg/cm² の溶出が見られ, 組成は 38% Al₂O₃-40% SiO₂-13% MgO-9% CaO であったが, 2.0 時間では 0.9 mg/cm² が溶出し, 組成

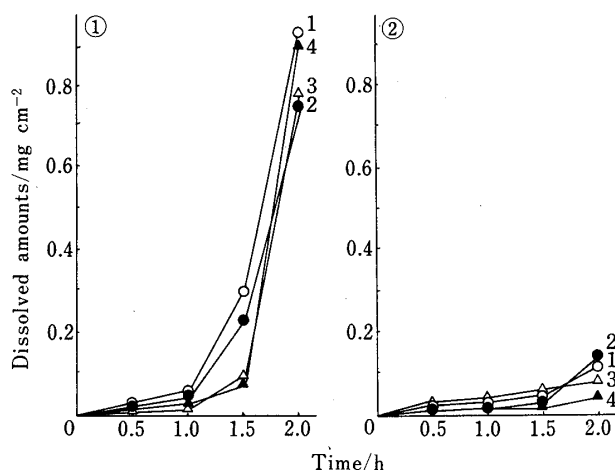


Fig. 1 Dissolved amounts of non-metallized alumina ceramics in sulfuric acid

Sulfuric acid concentration — 1: 1+2, 2: 1+3, 3: 1+4, 4: 1+5; Temperature: ① 230°C, ② 200°C

は 75% Al₂O₃-16% SiO₂-4% MgO-4% CaO であったことから, はじめは表面のガラス相の溶解が起こり, 続いてセラミックスの溶解が起こったものと考えられる.

一方, 200°C の場合, いずれの条件でも 1.5 時間までの溶出量は少なく, 2.0 時間でもわずかに増加が見られる程度であった. 硫酸濃度 (1+5) の条件では 2.0 時間の分解で 0.05 mg/cm² の溶出しか起こらず, その組成は 41% Al₂O₃-38% SiO₂-13% MgO-9% CaO であり, セラミックス表層の粒界にあるガラス相のみが溶出し, 下層のセラミックスの溶出はほとんど起こらなかった.

次に, メタライズ層をはく離したセラミックス試験片を使用して, 同様の実験を行った結果を Fig. 2 に示す. まず分解温度が 230°C の場合, 硫酸濃度 (1+2), (1+3), (1+4), では, 時間と共に溶出量が増加しており, その組成も 1 時間までは 45% Al₂O₃-29% SiO₂-16% MgO-10% CaO とほぼ一定であったが, 1.5 時間では Al₂O₃ 60% と Al₂O₃ の比率が高くなることが分かった. 硫酸濃度 (1+5) の場合は, 0.5 時間~1.5 時間の間で溶出量が 0.4 mg/cm² と一定になる傾向が見られたが, 1.5 時間後から溶出量が増加した. 溶出した成分の組成は 1.5 時間までは 40% Al₂O₃-30% SiO₂-15% MgO-10% CaO でほぼ一定であったが, 1.5 時間以降の Al₂O₃ の比率が高くなったことから, メタライズ層中に浸透したガラス相が溶解した後, セラミックスそのものの溶出が進行したものと考えられる. 従っ

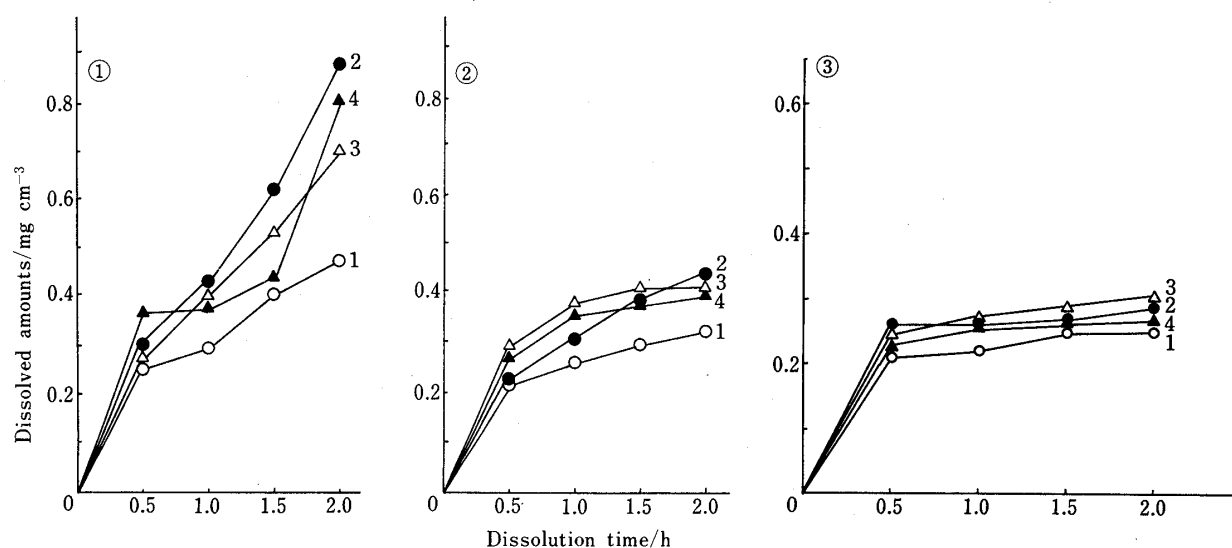


Fig. 2 Dissolved amounts of alumina ceramics with glassy phase formed by W metallization

Sulfuric acid concentration — 1: 1+2, 2: 1+3, 3: 1+4, 4: 1+5; Temperature: ① 230°C, ② 200°C, ③ 180°C

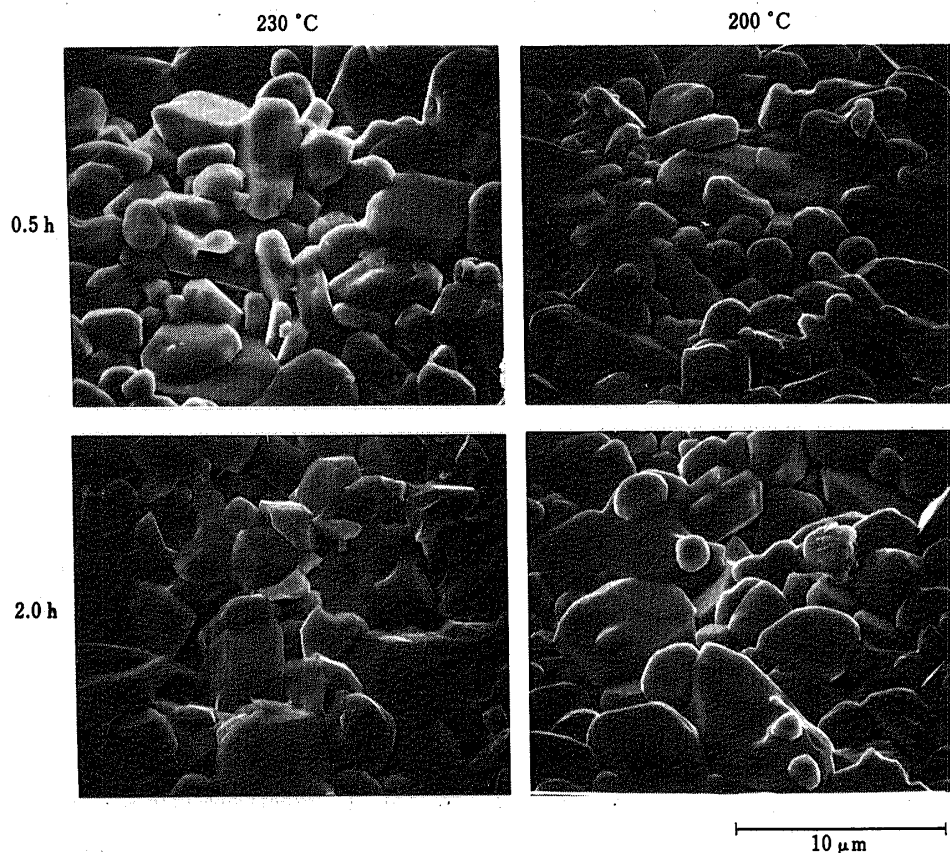


Fig. 3 Surfaces of non-metallized alumina ceramics after treatment with sulfuric acid

て選択性は低いものの、他に比べ硫酸濃度が低いことから多少の選択性が働いたものと考えられる。

一方、200°C の場合、硫酸濃度 (1+3), (1+4), (1+5) では、分解時間 1.0 時間で溶出量が約 0.4 mg/cm² と一定値に達し、組成比も 40% Al₂O₃-30% SiO₂-15% MgO-10% CaO と一定となった。これは森川¹¹⁾の報告にもあるように、アルミナの分解は 200°C では不十分のため、メタライズ層中に浸透したガラス相がすべて溶解し、セラミックス面に到達したところで溶解反応が停止したため、すなわちガラス相のみの選択溶解が行われたものと考えられる。又硫酸濃度 (1+3) ではアルミナが溶解しやすかったが、これは森川¹¹⁾や Gitzen¹²⁾の結果と一致しており彼らによると熱水が高温、加圧下でアルミナ焼結体と反応を示すためと報告されている。

更に、分解温度を 180°C とした場合、いずれの硫酸濃度でも溶出量は 0.5 時間で約 0.25 mg/cm² に到達し、それ以降はば一定値を示すことから、180°C では十分ガラス相の分解が進まないことが分かる。

そこで、上記の分解処理を行った場合の試料表面変化を観察した。メタライズ層を持たないセラミックスを、硫酸濃度 (1+5) とし、230°C 及び 200°C で処理した場合のセラミックス表面を Fig. 3 に示す。これより分解温度が 230°C の場合、分解時間が 2.0 時間を超えると、アルミナ粒の形がシャープになり、アルミナの溶解が進んでいることが分かる。一方、分解温度が 200°C の場合は 2.0 時間でも、アルミナ粒界が明確になるのみでアルミナ粒そのものは変化なく、アルミナの溶解は進まないことが分かる。同様に、メタライズ層をはく離したセラミックス表面の変化を観察した結果を Fig. 4 に示す。白く見える部分がメタライズ層中に浸透したガラス相であり、分解温度が 230°C の場合、1.5 時間でガラス相は完全に溶解し、メタライズ層はく離時の残留物とアルミナ粒が観察される。又、2.0 時間では更に溶解が進みセラミックスが溶解し始めていることが分かる。一方、分解温度が 200°C の場合、分解時間 1.0 時間で約 80%、1.5 時間で完全にガラス相が溶解している。しかも、セラミックスの溶解は観察されず、ガラス相が選択

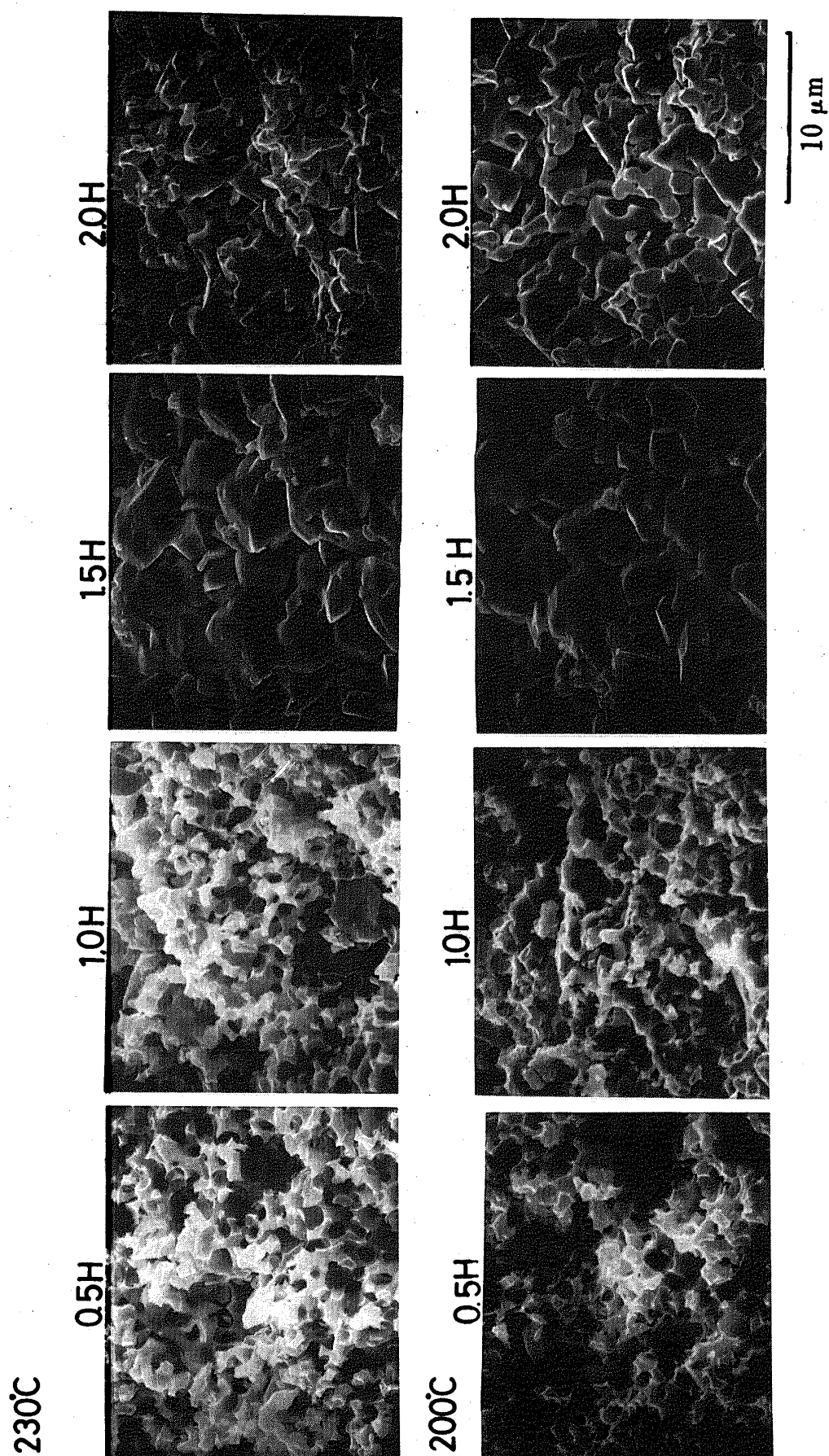


Fig. 4 Surfaces of glassy phase formed by W metallization after treatment with sulfuric acid

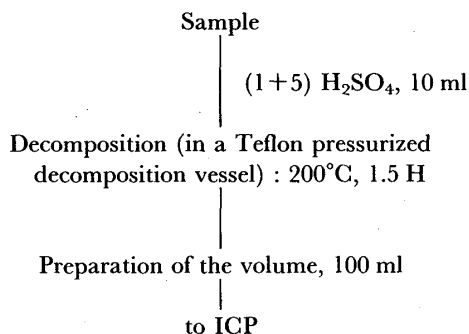


Fig. 5 Outline of decomposition procedure for glassy phase with H_2SO_4

的に溶解されていることが分かる。又分解温度が 180°C では 2.0 時間を超えてもその表面は Fig. 4 の 0.5 時間の表面のようにガラス相は溶解されなかった。これらの結果は Fig. 1, 2 に示した溶出結果と一致している。以上の結果からガラス相の選択溶解条件は、分解温度 200°C 、硫酸濃度 (1+5)、分解時間 1.5 時間が最適と考えられる。Fig. 5 にこの分解操作のフローチャートを示す。

3・2 硫酸濃度及び共存物質の影響

ICP-AES による Al, Si, Mg, Ca の分析において、発光強度に及ぼす硫酸の影響とそれらの元素間の相互干渉について検討した。

まず硫酸添加の影響について、各測定元素の濃度を变化させた溶液及び、これに (1+5) の硫酸が 10 vol% になるように添加した溶液を作製し、各分析波長での発光強度を調査した。Al の場合の発光強度変化を Fig. 6 に示す。これより、硫酸添加により Al の発光強度は約 10% 低下した。又、Si, Mg, Ca も同様であった。これは硫酸添加により溶液の粘度が上昇し、吸引効率が低下したためと考えられる。

次に、個々の元素による相互の干渉を調査する目的で、Al 10 ppm, Si 10 ppm, Mg 3 ppm, Ca 3 ppm を含む溶液を調製し、これにそれぞれ 1~20 ppm の間で濃度を变化させて添加した場合の発光強度の変化を調査した。Fig. 7 に Si 添加量による Al, Mg, Ca の発光強度の変化を示す。その結果 Si を 10 ppm 添加することにより Al は約 10% 発光強度が増加し、Mg と Ca の発光強度は逆に約 10% 低下することが分かった。又各元素の溶液に Al を 10 ppm 添加した場合には Si と Mg の発光強度が約 5% 低下した。しかし Mg と Ca は他元素の発光強度に影響を与えなかった。

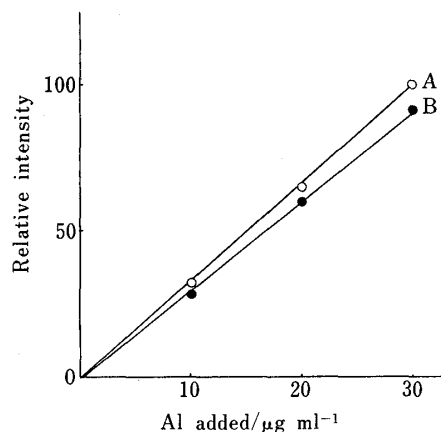


Fig. 6 Matrix effect by sulfuric acid on Al calibration curve

Matrix A: none added B: 1.7% H_2SO_4

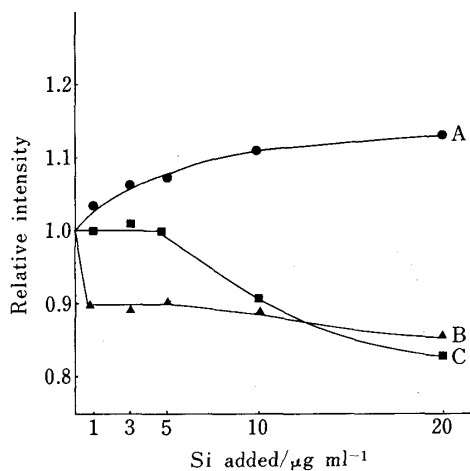


Fig. 7 Effect of Si concentrations on Al, Mg, Ca emission intensities

A: Al 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$; B: Mg 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$; C: Ca 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$

このように、マトリックスを構成する共存物質によって各元素の測定波長領域における発光強度が影響を受けた。そこであらかじめ Al 500 $\mu\text{g/ml}$, Si 500 $\mu\text{g/ml}$, Mg 50 $\mu\text{g/ml}$, Ca 50 $\mu\text{g/ml}$ に調製した水溶液から、1, 2, 3 ml を採取し、50 ml のメスフラスコに移し、ここに (1+5) の硫酸 10 vol% を添加し、純水で標線に調製した溶液を標準液とした。この標準液を用いて検量線を作成し、各元素の混合比率を変化させた混合試料溶液中の各元素濃度を分析した。この結果を Table 3 に示す。いずれの系についても添加量に対し ± 0.2 ppm 程度内に収まる分析値が得られた。従って実試料を分析する際にはマトリックスを補正した標準液を用いて分析すること

Table 3 Analytical results for synthetic solutions ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

No.	Al		Si		Mg		Ca	
	Added	Found	Added	Found	Added	Found	Added	Found
1	30	29.55	3	3.06	3	3.03	9	8.98
2	9	8.80	4	4.24	1	1.00	5	4.97
3	4	3.92	4	4.21	2	2.03	1	1.00
4	12	11.76	3	3.06	6	6.15	0.7	0.72
5	20	19.36	0.5	0.40	1.3	1.36	8	8.14

Table 4 Analytical results for glassy phase formed at different sintering temperature

Constituent	Sintering temperature	
	1570°C	1550°C
	Dissolution amount (mg/sample)($n=5$)	
Al_2O_3	1.31 ± 0.09	1.06 ± 0.1
SiO_2	0.93 ± 0.02	0.76 ± 0.05
MgO	0.44 ± 0.02	0.35 ± 0.05
CaO	0.29 ± 0.01	0.24 ± 0.02
Total	2.96 ± 0.1	2.49 ± 0.1

とした。

次に 92% Al_2O_3 -5.2% SiO_2 -2.0% MgO -0.8% CaO のアルミナセラミックスを, Fig. 5 に示した操作に基づいて溶解し, マトリックスを補正した標準液を用いてその組成を分析したところ, 各成分とも調製時の組成に対し $\pm 0.1 \sim 0.5\%$ の分析値が得られた。

3・3 実試料の分析

2・3 の条件で作製したメタライズ層付きシートを 5 個ずつ 1550°C 及び 1570°C で焼成した後, Fig. 5 に示した操作により, メタライズ層中に浸透したガラス相を定量分析した。その結果を Table 4 に示す。メタライズ層中に浸透するガラス量は焼成温度が高くなるにつれ増加する傾向があると言われているが, この結果もそれを裏付けており, 焼成温度が 20°C の差であっても, ガラス浸透量の違いを分析評価することが可能である。又その繰り返し精度も, 溶出量として 1 サンプル当たり $\pm 0.1 \text{ mg}$, 組成比として Al_2O_3 , SiO_2 が $\pm 1 \text{ wt}\%$, MgO , CaO が 0.5 wt% と高く, メタライズ層中に浸透したガラス量及び組成の評価として十分であると考えられる。

現在, 上記の方法を用いて, 種々の組成のアルミナセラミックスにおけるメタライズ層中に浸透したガラスの

分析を行っており, メタライズ層の接着強度との関係において興味ある結果が得られている。

(1988 年 10 月, 第 18 回中部化学関係学協会連合秋季大会において一部発表)

文 献

- 1) 上山 守: エレクトロニクセラミックス, 11 月号, p. 27 (1988).
- 2) A. G. Pincus: *Ceram. Age*, **63**, 16 (1954).
- 3) S. S. Cole, F. J. Hynes: *Am. Cera. Soc. Bull.*, **37** (3), 135 (1958).
- 4) H. J. Nottle, R. F. Spurr: *Television Eng.*, **1** (11), 14 (1950).
- 5) S. S. Cole, G. Sommer: *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (6), 265 (1961).
- 6) D. A. Chance: *Metallurgical Trans.*, **1**, 685 (1970).
- 7) K. Otsuka, T. Vsami, M. Sekihata: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 540 (1981).
- 8) 内田哲男: ふんせき, **1986**, 9.
- 9) 松村源太郎訳: “金属エッチング技術”, 第 2 版, (1982), (アグネ技術センター); {G. Petzow: “*Metallographisches Atzen*”, (1976), (Gebrüder, Borntraeger, Berlin, Stuttgart)}.
- 10) 内田哲男: ふんせき, **1986**, 71.
- 11) 森川 久, 飯田康夫, 石塚紀夫, 横田文夫: 分析化学, **35**, 636 (1986).
- 12) W. H. Gitzen: “*Alumina as a Ceramic Material*”, p. 103 (1970), (The American Ceramic Society, Inc., Ohio).

☆

Analysis of glassy phase formed at interface of metallized alumina for semiconductor substrate by ICP-AES after selective dissolution. Yumi TAKEUCHI and Shinichi WAKABAYASHI (SHINKO Electric Industries Co., Ltd., 711, Kurita, Nagano-shi, Nagano 380)

Elemental analysis of a glassy phase at metallized alumina interface by ICP-AES following selective dissolution was studied. A test sample was prepared by printing tungsten paste on a green sheet (92% Al_2O_3 -5.2% SiO_2 -2% MgO -0.8% CaCO_3) and by sintering at 1570°C. The glassy phase formed was exposed by removing the metal layer by anodic stripping in 10%

NaOH solution. Selective decomposition conditions for the glassy phase with sulfuric acid were studied using a Teflon pressurized decomposition vessel. The optimum decomposition was achieved at 200°C for 1.5 h with (1 + 5) sulfuric acid. In the ICP-AES determination, sulfuric acid reduced the emission intensities of Al, Si, Mg, Ca by approximately 10%. In order to compensate for the matrix effect, the use of a standard solution containing the same concentration of sulfuric acid as that in sample solution, 10 µg/ml of Al and Si, and 3 µg/ml of Mg and Ca was required. Variation of the total dissolved amount per sample was within 0.1 mg ($n=5$) and those

of the chemical composition were $\pm 1\%$ for Al_2O_3 and SiO_2 , $\pm 0.5\%$ for MgO and CaO by the proposed method.

(Received February 21, 1990)

Keyword phrases

selective analysis of glassy phase; alumina-tungsten metallization; ICP-AES; acid pressurized decomposition vessel.