

平成 2 2 ～ 2 3 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「無収縮セラミック多層基板用導電ペーストの開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 4 年 3 月

委託者 四 国 経 済 産 業 局
委託先 財団法人四国産業・技術振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1. 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1. 1. 1 研究開発の背景・研究目的	1
1. 1. 2 研究開発の目標	2
1. 2 研究体制	5
1. 2. 1 研究組織および管理体制	5
1. 2. 2 研究員及び管理員	6
1. 2. 3 経理担当者及び業務管理者	7
1. 2. 4 研究開発推進委員会	7
1. 2. 5 技術委員会（WG）	8
1. 3 当該研究開発の連絡窓口	8

第2章 本論

2. 1 Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化技術の開発	9
2. 1. 1 Ag 球状粒子の量産化テストプラントの検討	9
2. 1. 2 Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化テストプラントの検討	11
2. 1. 3 耐熱性 Ag 球状粒子の量産化テストプラントの検討	13
2. 2 導電ペーストの製造技術の開発	14
2. 2. 1 導電ペーストのテストプラントの検討	14
2. 2. 2 導電ペーストの物性の評価	15
2. 2. 2. 1 導電ペーストの物性の全般評価	15
2. 2. 2. 2 焼成膜の反射率について	17
2. 2. 2. 3 導電ペーストの耐マイグレーション性物性の評価	20
2. 2. 2. 4 導電ペーストの熱収縮率測定	24
2. 2. 3 導電ペーストの保存安定性及び印刷性の解析と改良	25
2. 2. 4 ファインライン印刷用ペーストの開発	26
2. 3 導電ペーストの実装評価	28
2. 3. 1 実装評価用導電ペーストのサンプルの製作	28
2. 4 まとめ	30

図表一覧

図 1.1.1-1	セラミック多層基板 (LTCC) の構造	1
図 1.1.2-1	基板と導電ペーストの熱収縮挙動	2
図 1.1.2-2	Pd 被覆 Ag 複合粒子のイメージ図	3
図 1.1.2-3	導電ペーストの製造プロセス	3
図 2.1.1-1	Ag 球状粒子の製造プロセス	9
図 2.1.1-2	Ag 球状粉末	9
図 2.1.1-3	A-61 の SEM 像	10
図 2.1.1-4	A-23 の SEM 像	10
図 2.1.1-5	A-27 の SEM 像	10
図 2.1.1-6	A-27 の FE-SEM 像	10
図 2.1.2-1	B-02 の FE-SEM 像	11
図 2.1.2-2	B-03 の FE-SEM 像	11
図 2.1.2-3	B-03 の STEM 像	11
図 2.1.2-4	B-03 の STEM-EDX マッピング	11
図 2.1.2-5	マッピング視野 (SEM 像)	12
図 2.1.2-6	Pd 分布状態	12
図 2.1.2-7	Ag 分布状態	12
図 2.1.2-8	Pd 被覆 Ag の模式図	12
図 2.1.3-1	PVP 20mass% FE-SEM 像	13
図 2.1.3-2	$2\theta = 38\text{deg}$ 付近の耐熱性 Ag 粒子の XRD パターン	13
図 2.2.1-1	導電ペーストの作製プロセス	14
図 2.2.1-2	作製した導電ペースト	14
図 2.2.1-3	プラネタリーミキサー	15
図 2.2.1-4	三本ロールミル	15
図 2.2.2-1	導電ペーストの印刷パターン	15
図 2.2.2-2	レーザー顕微鏡による評価点	16
図 2.2.2-3	Ag 粒子の粒径と絶対反射率の関係	17
図 2.2.2-4	Pd 含有率と絶対反射率の関係	18
図 2.2.2-5	Pd 被覆 Ag 粒子の SEM 像	18
図 2.2.2-6	被覆前の Ag 粒子の SEM 像	18
図 2.2.2-7	分散剤の添加量による絶対反射率の変化 (初期)	19
図 2.2.2-8	分散剤の添加量による絶対反射率の変化 (2 か月)	19
図 2.2.2-9	分散剤の添加量による絶対反射率の変化 (4 か月)	19
図 2.2.2-10	絶対反射率測定面の SEM 像	20
図 2.2.2-11	分散剤の添加率による絶対反射率の変化	20
図 2.2.2-12	評価試料	21
図 2.2.2-13	測定装置回路図	21

図 2.2.2-14	測定装置	21
図 2.2.2-15	評価試料の接続 (L/S=150/150)	21
図 2.2.2-16	マイグレーションの経過	21
図 2.2.2-17	粒径 D50 と短絡時間との関係	22
図 2.2.2-18	耐熱処理と短絡時間との関係	22
図 2.2.2-19	Pd 含有量と短絡時間との関係	23
図 2.2.2-20	短絡時間の Pd 被覆と混合の関係	23
図 2.2.2-21	様々な粒子径の Ag 粒子と他社製品との短絡時間における関係	24
図 2.2.2-22	TMA 測定用試験片の模式図	24
図 2.2.2-23	Ag 粒子径が異なる導電ペーストの TMA	25
図 2.2.4-1	ライン&スペース (L/S) = 30 / 30 (μm) 印刷性	26
図 2.2.4-2	レーザー顕微鏡による観察・測定	27
図 2.2.4-3	印刷パターンに使用したスクリーン	27
図 2.2.4-4	スクリーンの幅精度	27
図 2.3.1-1	各ペーストの TMA 測定結果	28
図 2.3.1-2	各ペーストの TMA 測定結果	29
図 2.3.1-3	各ペーストの TMA 測定結果	29
表 2.1.1-1	Ag 粒子の粉体特性	10
表 2.1.2-1	Pd 被覆 Ag 粒子の粉体特性	12

第1章 研究開発の概要

1. 1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1. 1. 1 研究開発の背景・研究目的

現在、セラミック多層基板（LTCC）に関して以下の課題が具体化してきている。

（ア）小型化および高精度・高密度の配線回路基板の製造

（イ）不良の極少化と製造歩留まりの飛躍的向上による安価な回路基板の製造

この課題を解決するために、次のような原因解析と改善方法が必要となる。

セラミック多層基板は、複数の積層されたセラミック層によって構成されており、基板内部にはセラミック層に形成した内部電極と、内部電極間を接続するようにセラミック層を貫通させたビアホール電極と、基板の外表面上に形成した外部電極を含んでいる。これまでのセラミック多層基板に用いる配線回路の導電ペースト材料技術では、セラミック多層基板のビア導体の周辺に空隙またはビア導体間の基板にクラックが発生する。さらには、セラミック基板の表面にビア導体が突き出し、熱収縮抑制シートの含有無機成分が付着し接触不良による接続信頼性が著しく損なわれるという問題を解決する必要がある。これらの問題が生じる原因は、焼成過程において、ビア孔に充填された導電ペーストとグリーン積層体との熱収縮挙動のズレにあると考えられる。

そこで本研究開発では、基板の熱収縮挙動に近似の挙動を有する導電ペーストの開発を目的とし、Ag 粒子の表面に Pd を無電解メッキ法によって均一に被覆した複合粒子の粉末を導電ペースト材料として用いる独自の技術を開発する。Pd 被覆量と被覆層の厚さを制御し、熱収縮特性をコントロールできる Pd 被覆 Ag 粉末の導電ペーストによって、セラミック多層基板のビア導体の周辺に空隙またはビア導体間の基板にクラックが発生するという課題を解決する（図 1. 1. 1-1 参照）。

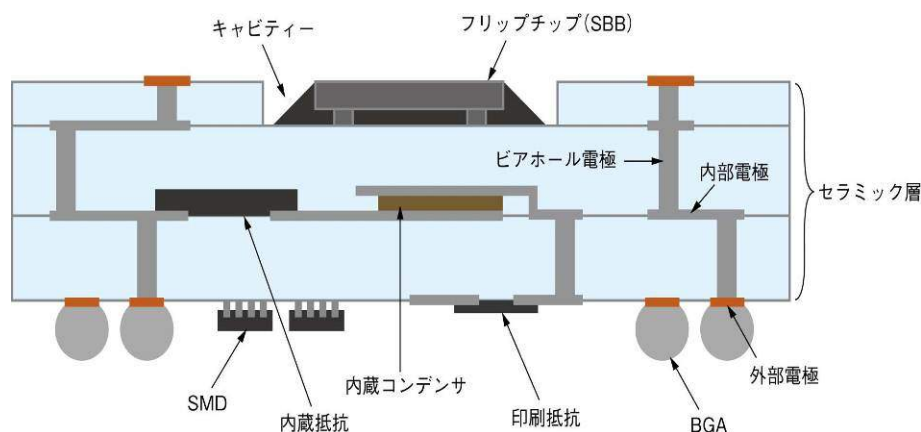


図 1. 1. 1-1 セラミック多層基板（LTCC）の構造

1. 1. 2 研究開発の目標

従来の導電ペースト材料には、Ag 粉末あるいは Ag と Pd、Pt の混合粉末を主成分として使用する。Ag 粉末を使用した導電ペーストの熱収縮は図 1. 1. 2-1（従来品 I）のような挙動をとり、基板の熱収縮挙動と著しくズレる。また Ag と Pd あるいは Pt の混合粉末を使用した場合には、混合する Pd 粉末あるいは Pt 粉末の配合比率や粒径の大小によって図 1. 1. 2-1（従来品 I、II）のような熱収縮挙動をとり基板の熱収縮挙動とズレる。また理想的な均一な混合粉を得ることができないために、熱収縮挙動が不均一で無収縮セラミック多層基板の品質のバラツキが著しい。現状では、セラミック多層基板の熱収縮挙動とのズレの緩和には至っていない。

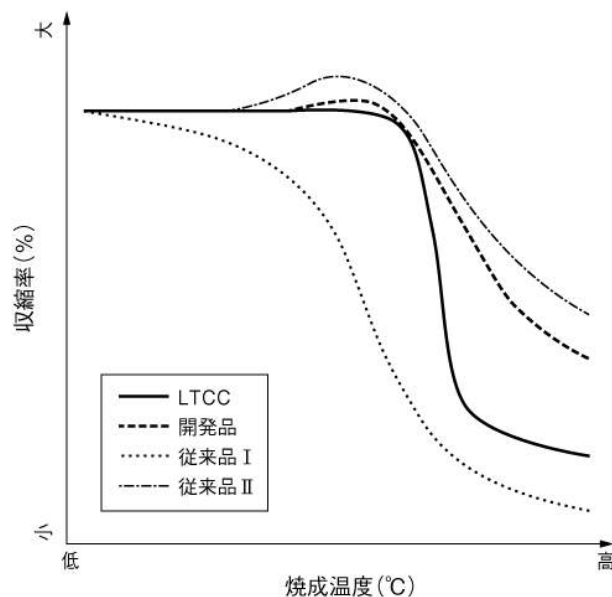


図 1. 1. 2-1 基板と導電ペーストの熱収縮挙動

本研究開発では Ag 粒子の表面に Pd を無電解メッキ法によって均一に被覆した複合粒子の粉末を導電ペースト材料として用いるという独自の技術を試みる（図 1. 1. 2-2 参照）。Pd 被覆量と被覆層の厚さを制御し、この熱収縮特性をコントロールできる Pd 被覆 Ag 粉末の導電ペーストによって、前述の課題を解決することを目指している。本開発の導電ペーストによって、小型化および高精度・高密度の配線回路基板の製造が可能となる。さらには不良の極少化と製造歩留まりの飛躍的向上による安価な回路基板の製造が可能となる。また従来技術における Pd や Pt のような高価な希少金属の使用量の大幅な削減も可能となることや、Ag のイオンマイグレーションの低減という品質向上も期待できる。

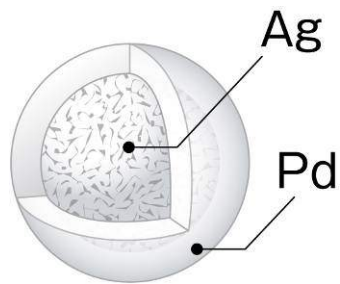


図 1. 1. 2-2 Pd 被覆 Ag 複合粒子のイメージ図

次に、本研究開発で開発する導電ペーストの製造プロセスを図 1. 1. 2-3 に示す。導電ペーストの評価では、各プロセスでの評価に加えスクリーン印刷機での電極パターン描画、焼成による電極作製を行い、物性の測定・評価を行う。

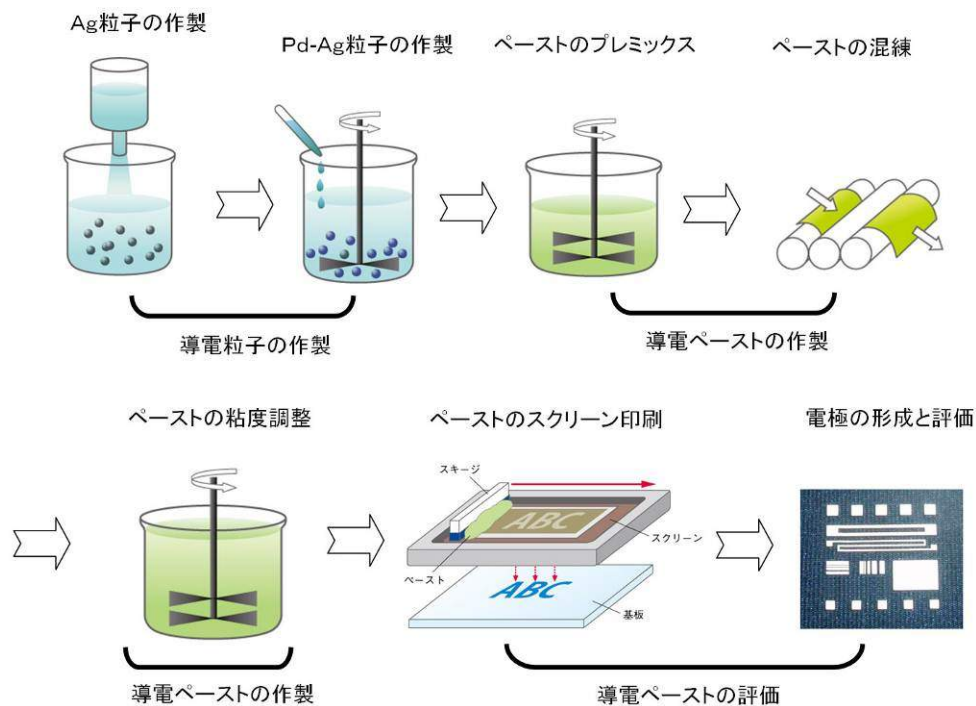


図 1. 1. 2-3 導電ペーストの製造プロセス

本研究開発の目的を達成するための主要各プロセスにおける技術的目標値は、以下の通りである。

- ①Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化技術の開発
 - i) Ag 球状粒子の量産化の確立

- ・ 1 バッチ当りの作製重量 8～20kg のプラントの確立
 - ；湿式反応、洗浄、ろ過、分級、乾燥、粉体解し、篩い分けの各工程
- ・ Ag 球状粒子の粉体特性
 - 粒子径： $D_{10}=0.20\sim3.50\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.40\sim7.00\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=1.00\sim13.00\mu\text{m}$ 、
 - $D(\text{SEM 径})=0.20\sim7.00\mu\text{m}$
 - 粉体比表面積： $0.5\sim2.8\text{m}^2/\text{g}$
 - タップ密度： $4.0\sim5.0\text{g}/\text{cm}^3$
 - 純度： 99.99%以上
- ii) Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化の確立
 - ・ 1 バッチ当りの作製重量 1～5kg のプラントの確立
 - ；無電解メッキ、洗浄、ろ過、乾燥、粉体解し、篩い分けの各工程
 - ・ Pd 被覆 Ag 球状粒子の粉体特性
 - 粒子径： $D_{10}=0.30\sim4.00\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.50\sim9.00\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=1.50\sim15.00\mu\text{m}$ 、
 - $D(\text{SEM 径})=0.30\sim9.00\mu\text{m}$
 - 粉体比表面積： $0.6\sim3.0\text{m}^2/\text{g}$
 - 粉体組成： 0～20%Pd-100～80%Ag
 - 被覆厚さ： 10～150nm
- iii) 耐熱性 Ag 球状粒子の開発
 - ・ 1 バッチ当りの作製重量 1～5kg のプラントの確立
 - ；表面処理、乾燥、熱処理、粉体解し、熱アルカリ処理、洗浄、乾燥の各工程
 - ・ 耐熱性 Ag 球状粒子の最適熱処理条件の確立
 - ； $420\sim650^\circ\text{C}$

②導電ペーストの製造技術の開発

- i) 導電ペーストの製造方法の確立
 - ・ 予備混合、ロール混練、粘度調整攪拌の各工程の製造方法および製造条件を確立
 - ・ 導電成分： Pd 被覆 Ag 球状粒子 5～95%、Ag 球状粒子 5～95%
 - ・ 粘度調整： $100\sim500\text{Pa}\cdot\text{s}$
- ii) 導電ペーストの保存安定性の確立
 - ・ 保存安定性の必須条件： $(100\sim500\text{Pa}\cdot\text{s})\pm30\%$ 以内、3～6 ヶ月
- iii) 導電ペーストの評価方法の確立
 - ・ 導電ペーストの粘度測定、印刷性評価、電気抵抗測定の方法および条件を確立
 - ・ スクリーン印刷性： $L(\text{ライン})/S(\text{スペース})=300\mu\text{m}/300\mu\text{m}$ 以下
 - ・ 電気抵抗値： $30\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下

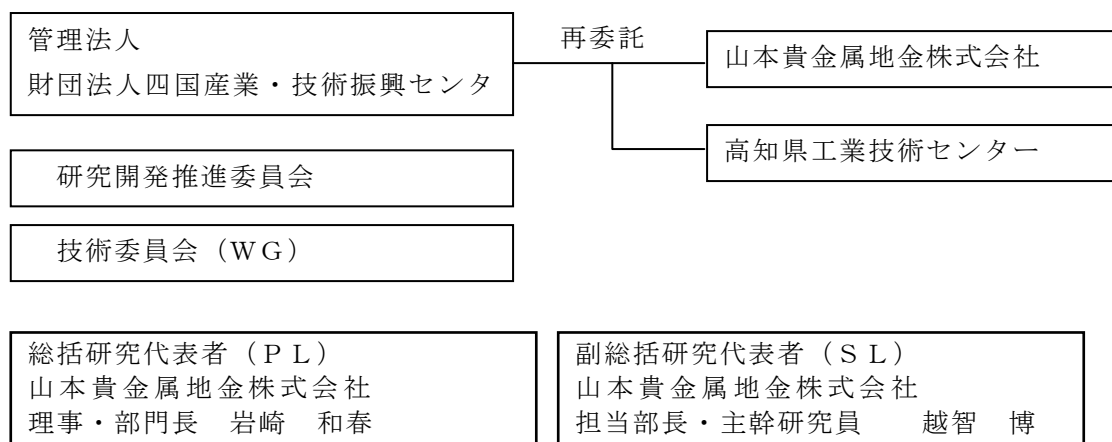
③導電ペーストの実装評価

- i) 実装評価用導電ペーストのサンプル試作条件の確立
 - ・ 1kg スケールのサンプル試作の完成

1. 2 研究体制

1. 2. 1 研究組織および管理体制

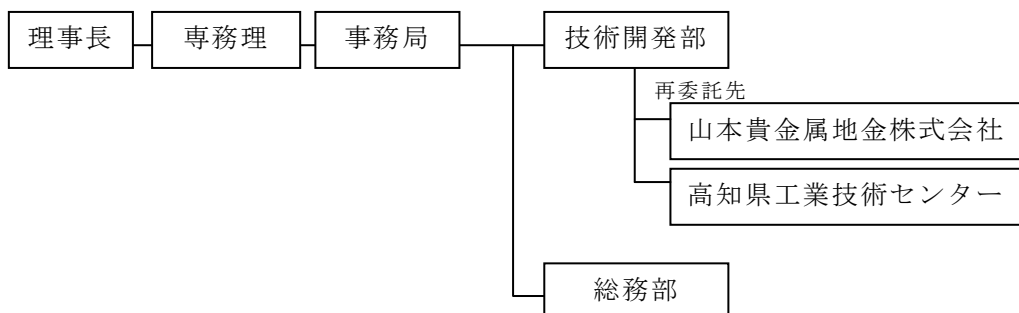
(1) 研究組織（全体）



(2) 管理体制

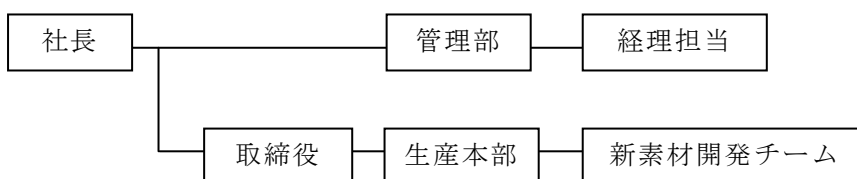
① 管理法人

[財団法人 四国産業・技術振興センター]

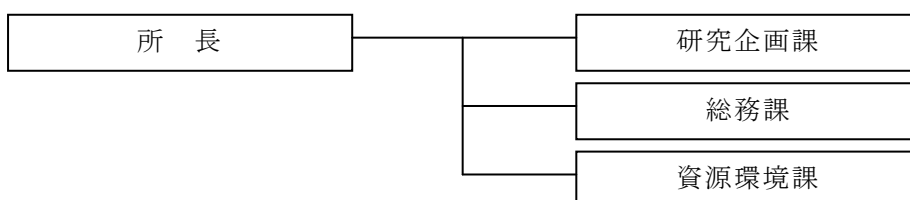


② 再委託先

[山本貴金属地金株式会社]



[高知県工業技術センター]



1. 2. 2 研究員及び管理員

【管理法人】

財団法人 四国産業・技術振興センター

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
橋本 誠一	事務局長	④
都築 秀典	技術開発部長	④
成瀬 英明	技術開発部 部長	④
濱野 奉彦	技術開発部 課長	④
漆原 秀樹	技術開発部 課長	④
瀬戸 昌子	総務部	④

【再委託先】

山本貴金属地金株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
岩崎 和春	理事・部門長	①、②、③
越智 博	生産本部 担当部長・主幹研究員	①、②、③
黒原 正仁	同 新素材開発チーム 主任	①、②、③
森本 太郎	同 新素材開発チーム	①、②、③
黒澤 桂介	同 新素材開発チーム	①、②、③
別役 大	同 新素材開発チーム	①、②、③
高橋 傑	同 新素材開発チーム	①、②、③

高知県工業技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
河野 敏夫	資源環境課 チーフ	①、②
竹家 均	資源環境課 研究員	①、②
矢野 雄也	資源環境課 研究員	①、②

※実施内容

- ① Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化技術の開発
- ② 導電ペーストの製造技術の開発
- ③ 導電ペーストの実装評価
- ④ プロジェクトの管理・運営

1. 2. 3 経理担当者及び業務管理者

(管理法人)

■財団法人四国産業・技術振興センター

(経理担当者) 総務部長 山地 清隆

(業務管理者) 技術開発部長 都築 秀典

(再委託先)

■山本貴金属地金株式会社

(経理担当者) 生産本部課長 鋤原 幸広

(業務管理者) 生産本部新素材開発チーム主任 黒原 正仁

■高知県工業技術センター

(経理担当者) 総務課事務次長 中島 行雄

(業務管理者) 研究企画課長 篠原 速都

1. 2. 4 研究開発推進委員会

役割	氏 名	所属・役職	備考
委員長	岩崎 和春	山本貴金属地金(株) 理事・部門長	PL
副委員長	越智 博	同 担当部長・主幹研究員	SL
委員	中道 史和	同 取締役	
委員	山村 力	同 理事	
委員	小林 剛	同 副工場長	
委員	黒原 正仁	同 新素材開発チーム 主任	
委員	森本 太郎	同 新素材開発チーム	
委員	黒澤 桂介	同 新素材開発チーム	
委員	別役 大	同 新素材開発チーム	
委員	高橋 傑	同 生産本部	
委員	篠原 速都	高知県工業技術センター 研究企画課長	
委員	川北 浩久	同 資源環境課長	
委員	河野 敏夫	同 資源環境課 チーフ	
委員	竹家 均	同 資源環境課 研究員	
委員	矢野 雄也	同 資源環境課 研究員	

1. 2. 5 技術委員会(WG)

役割	氏 名	所属・役職	備考
委員長	岩崎 和春	山本貴金属地金(株) 理事・部門長	PL
副委員長	山村 力	同 理事	SL
委員	越智 博	同 担当部長・主幹	
委員	小林 剛	研究員	
委員	黒原 正仁	同 副工場長	
委員	森本 太郎	同 新素材開発チーム 主任	
委員	黒澤 桂介	同 新素材開発チーム	
委員	別役 大	同 新素材開発チーム	
委員	高橋 傑	同 新素材開発チーム	
委員	篠原 速都	同 生産本部	
委員	川北 浩久	高知県工業技術センター 研究企画課長	
委員	河野 敏夫	同 資源環境課長	
委員	竹家 均	同 資源環境課 チーフ	
委員	矢野 雄也	同 資源環境課 研究員	
		同 資源環境課 研究員	

1. 3 当該研究開発の連絡窓口

財団法人四国産業・技術振興センター 技術開発部 三好、成瀬

TEL : 087-851-7081

FAX : 087-851-7027

E-Mail : miyoshi@tri-step.or.jp、naruse@tri-step.or.jp

第2章 本論

本研究開発のPd被覆Ag球状粒子とそれを使用した導電ペーストの技術開発により、以下のような成果を得ることができた。

2. 1 Pd被覆Ag球状粒子の量産化技術の開発

2. 1. 1 Ag球状粒子の量産化テストプラントの検討

図2.1.1-1にAg球状粒子の製造工程と図2.1.1-2に製造したAg球状粉末を示す。

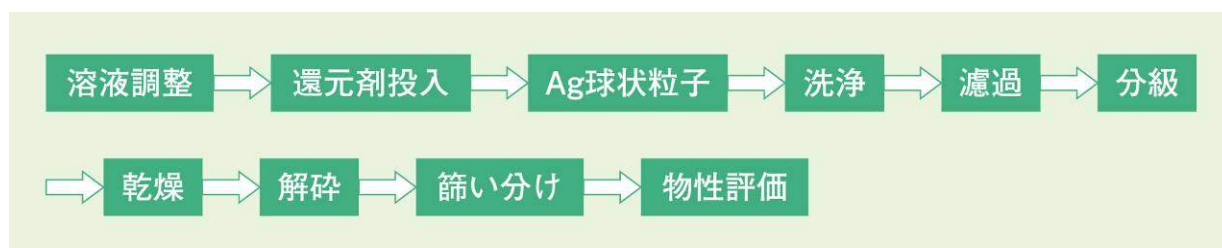


図 2. 1. 1-1 Ag 球状粒子の製造プロセス



図 2. 1. 1-2 Ag 球状粉末

1 バッチ当りの作製重量 2～24kg の条件下で、湿式反応により Ag 粒子を試作することが可能となった。Ag 濃度を任意に設定することによって、Ag 粒子の粒子径を制御することができた。一個の Ag 粒子は、100nm 以下のナノ粒子が多数集合し合体して形成されていることが分かった。

各 Ag 粒子の SEM 像を図 2. 1. 1-3～6 に、粉体特性を表 2. 1. 1-1 に示す。この SEM 像、粒径、比表面積の結果から、Ag 濃度を増加させることによって粒子径が増大することが分かる。Ag 濃度を設定することによって、Ag 粒子の粒子径を制御することができた。

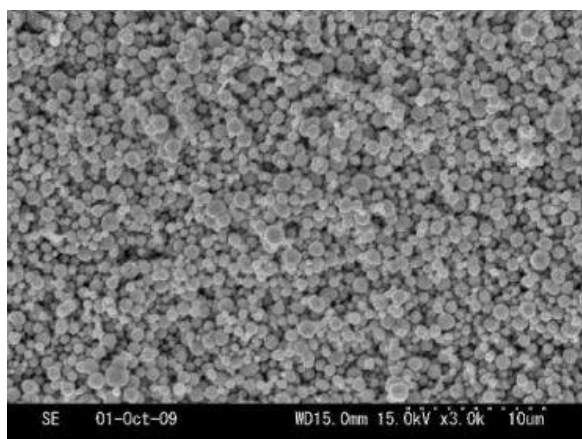


図 2.1.1-3 A-61 の SEM 像 (3,000 倍)

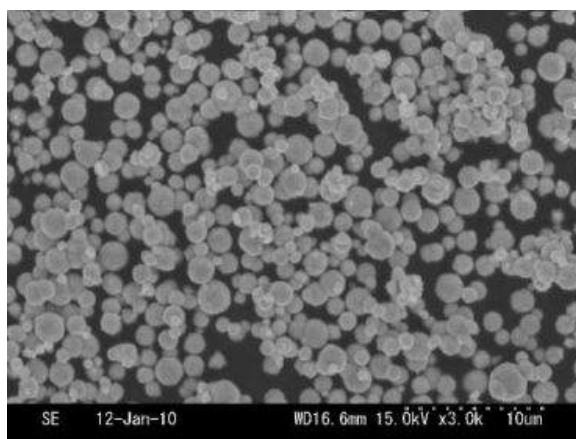


図 2.1.1-4 A-23 の SEM 像 (3,000 倍)

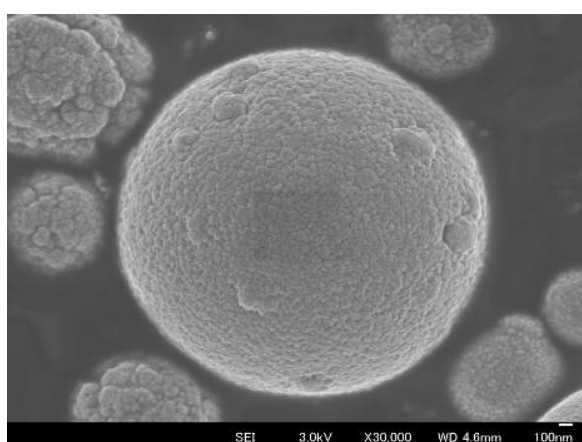


図 2.1.1-5 A-27 の SEM 像 (3,000 倍)

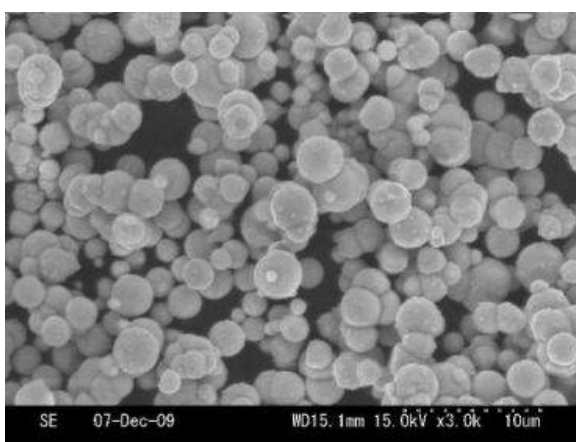


図 2.1.1-6 A-27 の FE-SEM 像 (30,000 倍)

表 2.1.1-1 Ag 粒子の粉体特性

試料 No	Ag 濃度 (g/L)	粒径 (μm)			タップ密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)	加熱減量 (wt%)
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀			
A-61	8	0.56	0.94	1.75	4.83	2.16	1.26
A-23	13.3	0.72	1.44	2.85	4.44	1.13	1.28
A-27	96	2.46	5.53	11.4	4.19	1.01	2.05

Ag 球状粒子の量産化テストプラントにおいて、1 バッチ当りの作製重量 24kg の基本的な製造条件を確立した。各製造工程（湿式反応、洗浄、ろ過、分級、乾燥、粉体解し、篩い分け）の最適化を実施し粉体特性の評価を行った。導入した作製装置を使用しほぼ設計通りの粉体特性を有する Ag 粒子を製造することが可能となった。また、精密反応制御装置を使用することで、従来よりも分布形のシャープな粉末が得られる傾向にあった。

2. 1. 2 Pd 被覆 Ag 球状粒子の量産化テストプラントの検討

Pd 被覆 Ag 粒子のテストプラントにおいて、各工程（無電解メッキ、洗浄、ろ過、乾燥、粉体解し、篩い分け）における作製装置を導入し、1 バッチ当りの作製重量 1 kg の条件下で、無電解メッキ法により Pd 被覆 Ag 粒子を試作することが可能となった。STEM-EDX マッピング、FE-SEM EDS マッピングおよび加速電圧を変化させた特性 X 線の分析から Ag 球状粒子の表面に Pd が均一に被覆されることが確認された。Pd 被覆量は 30% (Pd/Ag 比) までコーティング可能なことが確認できた。

Pd 被覆量の異なる代表的な Pd 被覆 Ag 粒子に関して、サンプル B-01 (5mass%Pd)、B-02 (10mass%Pd)、B-03 (20mass%Pd) の結果を以下に示す。

サンプル B-02 と B-03 の FE-SEM 像を図 2. 1. 2-1～2 に示す。また STEM 像と STEM-EDX マッピングを図 2. 1. 2-3～4 に示す。これらの電子顕微鏡観察から、Ag 球状粒子の表面に Pd が均一に被覆されることが分かった。

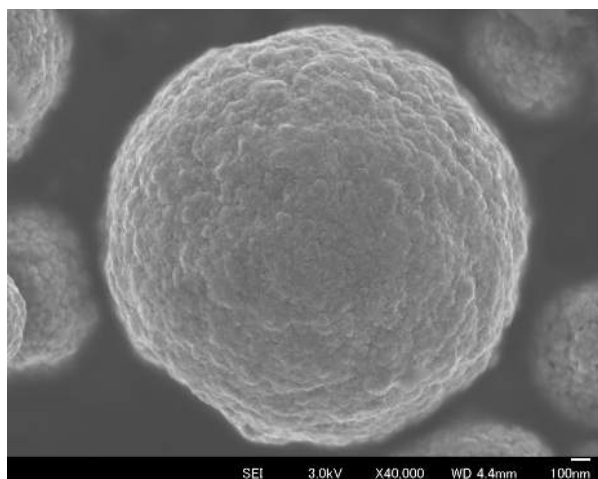


図 2. 1. 2-1 B-02 の FE-SEM 像 (40,000 倍)

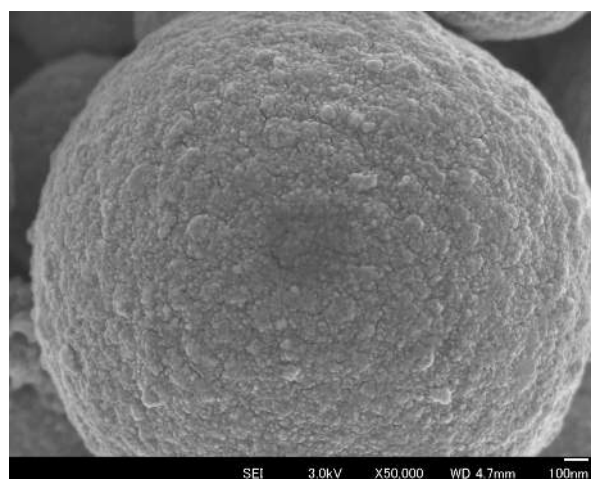


図 2. 1. 2-2 B-03 の FE-SEM 像 (50,000 倍)

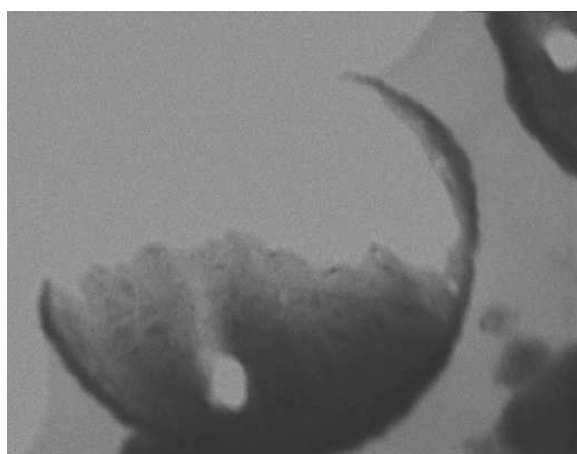


図 2. 1. 2-3 B-03 の STEM 像

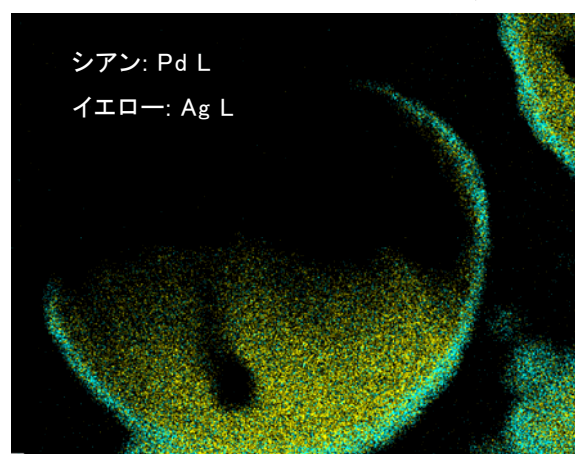


図 2. 1. 2-4 B-03 の STEM-EDX マッピング

図 2. 1. 2-5～7 に Pd 及び Ag の分布状態についてマッピングを行った結果を示す。Pd 及び Ag は観察視野において同一の座標に存在しており、Pd は Ag 粒子に均一にコーティングされていることが確認できる。

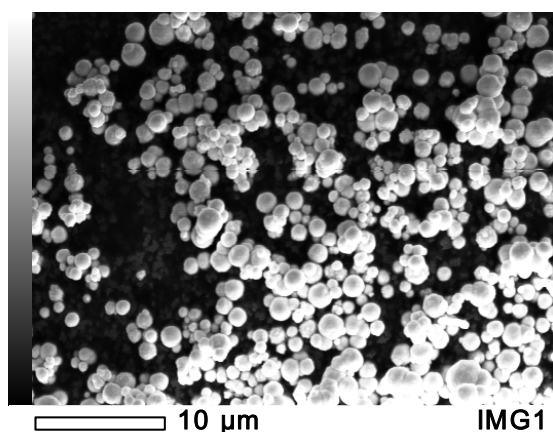


図 2.1.2-5 マッピング視野 (SEM 像)

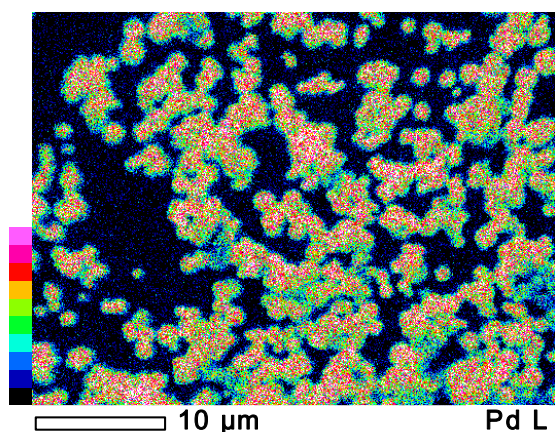


図 2.1.2-6 Pd 分布状態

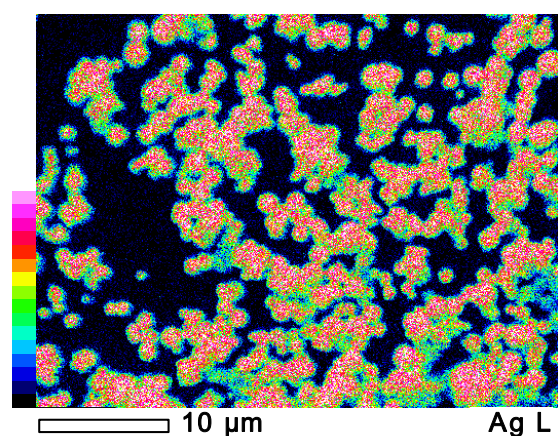


図 2.1.2-7 Ag 分布状態

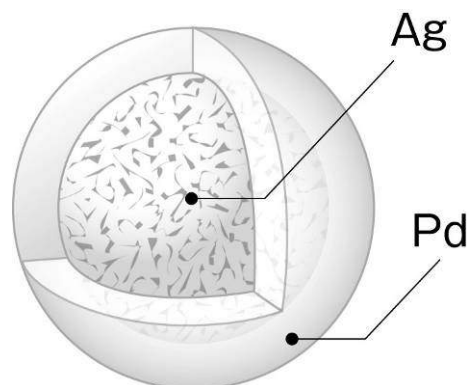


図 2.1.2-8 Pd 被覆 Ag の模式図

表 2.1.2-1 に Pd 被覆 Ag 粒子の粉体特性を示す。Pd 被覆 Ag 粒子の 80mass%Ag-20mass%Pd 組成は 20.0+0.32、-0.17mass%の 2.45%のバラツキ範囲に収まり、設計通りに組成を精密に制御することができた。Pd 被覆量の増加とともに平均粒径と比表面積が増加する理由は、Pd メッキの際に粒子間で凝集が起きるためである。

表 2.1.2-1 Pd 被覆 Ag 粒子の粉体特性

試料 No	Pd 仕込み量 (wt%)	粒径 (μm)			タップ密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)	加熱減量 (mass%)	組成 (wt%)	
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀				Ag	Pd
B-01	5	0.8	1.8	3.4	—	1.22	—	95.0	5.0
B-02	10	0.91	1.73	2.73	3.97	1.65	—	89.9	10.1
B-03	20	1.3	3.01	6.45	3.35	0.70	1.59	80.3	19.7

本装置によって設計通りの Pd 被覆 Ag 球状粉の作製が可能であることを確認した。導入した設備により、5kg/バッチまでの製造が可能となった。

2. 1. 3 耐熱性 Ag 球状粒子の量産化テストプラントの検討

分散剤を Ag 粒子表面に化学結合させる表面処理を施した後、熱処理を施すことによって Ag 粒子に耐熱性を付与することが可能となった。耐熱性 Ag 粒子は、未処理 Ag 粒子と比較すると粒径が小さく Ag 粒子の結晶子径が大きくなっている。これは、Ag 粒子内の結晶子が成長し粒子間の焼結が防止されているためである。熱処理温度の増加とともに結晶子は直線的に増大する。図 2.1.3-1 に FE-SEM 像を示す。耐熱性 Ag 粒子の表面は熱処理によって凹凸が少なく滑らかになっている。

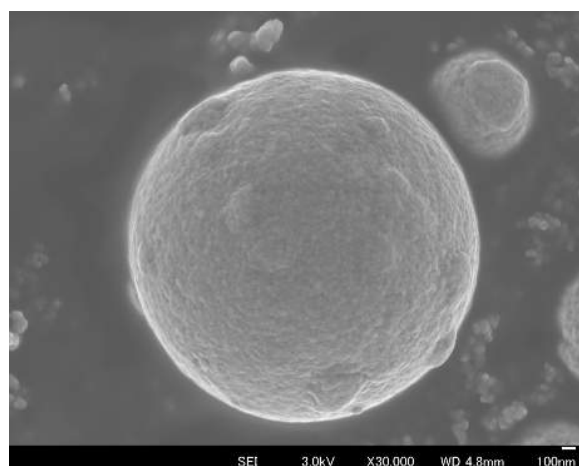


図 2.1.3-1 PVP 20mass% FE-SEM 像 (30,000 倍)

未処理粒子と耐熱性 Ag 粒子の XRD パターンを図 2.1.3-2 に示す。明らかに Ag のみの回折図形を示している。耐熱性 Ag 粒子は未処理粒子と比較して回折ピークの半値幅が狭く、結晶性が高いことが分かる。

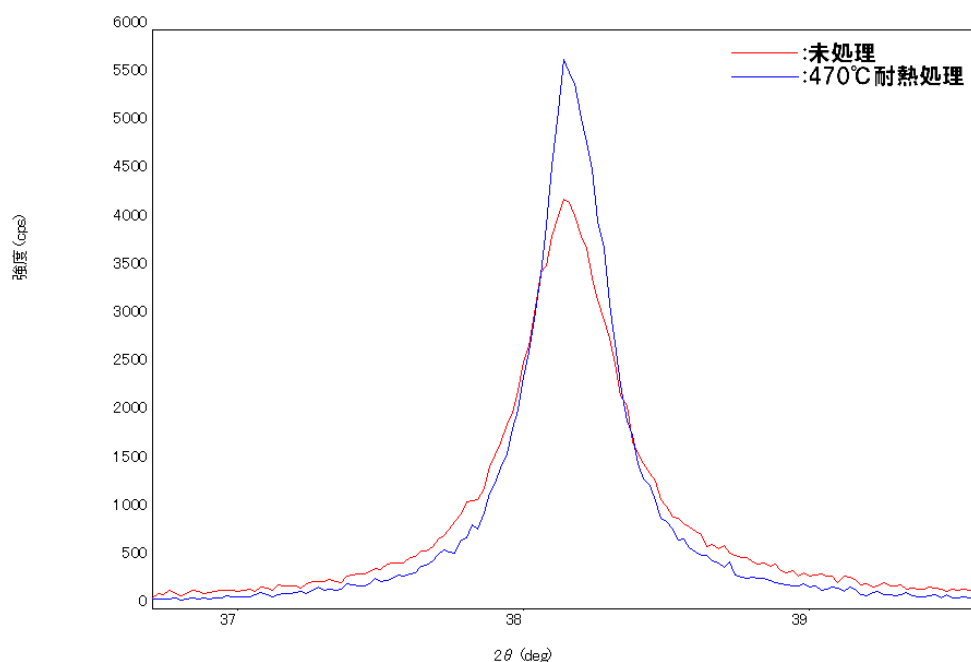


図 2.1.3-2 $2\theta = 38\text{deg}$ 付近の耐熱性 Ag 粒子の XRD パターン

耐熱性 Ag 球状粉のテストプラントにおいて、少量バッチのスケールのテストと同等の耐熱性 Ag 球状粉を作製することができた。本装置によって設計通りの耐熱性 Ag 球状粉の作製が可能であることを確認した。導入した設備により、5kg バッチまでの製造が可能となった。

2. 2 導電ペーストの製造技術の開発

2. 2. 1 導電ペーストのテストプラントの検討

5kg/バッチスケールのテストプラントを構築するために、予備混合機、プラネタリーミキサー、三本ロールミルの導電ペースト作製装置を導入した。また導電ペーストの物性（粘度、粒度、印刷性、電極厚み、電気抵抗、熱収縮率、反射率）の評価のために、スクリーン印刷機、熱機械分析装置、小型焼成コンベア炉、表面粗さ計、反射率測定器を導入した。導入した導電ペースト作製設備と評価装置によって、設計通りの特性を有する導電ペーストが作製できるかどうかを調べた。導電ペーストの作製プロセスを図 2.2.1-1 に示す。

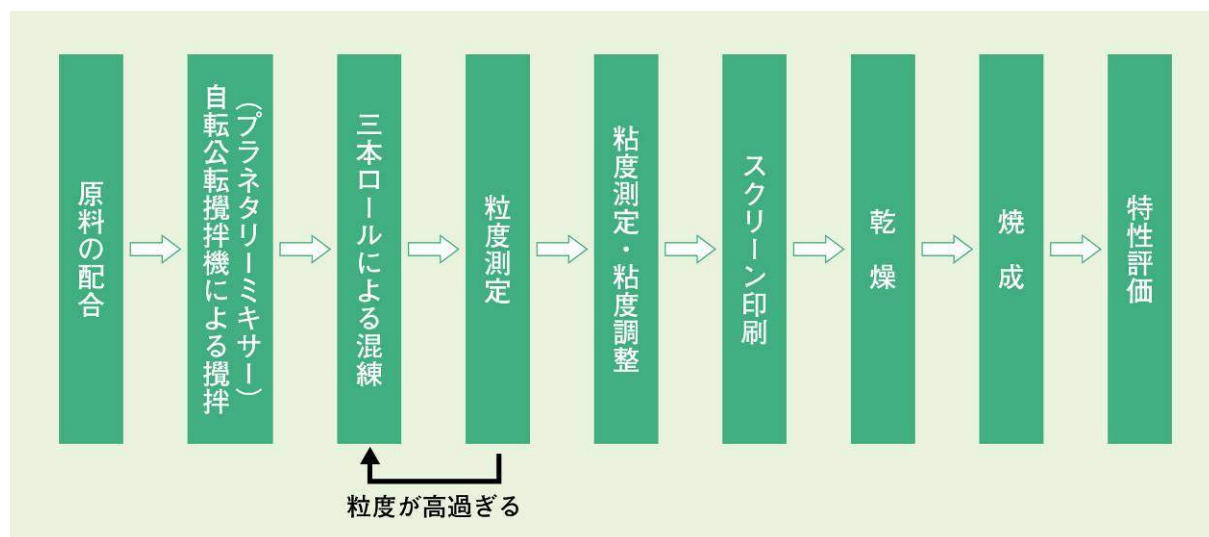


図 2.2.1-1 導電ペーストの作製プロセス

また、作製した導電ペーストを図 2.2.1-2 に示す。導入した導電ペースト作製設備と評価装置によって、設計通りの特性を有する導電ペーストが作製できることを確認した。



図 2.2.1-2 作製した導電ペースト

図 2.2.1-3～4 にそれぞれプラネタリーミキサー、三本ロールミルを示す。プラネタリーミキサーを使用して予備混練する。次に三本ロールミルによって混練して導電ペーストを作製する。粘度調整は導電ペーストに溶剤を添加してプラネタリーミキサーによって攪拌を行う。



図 2.2.1-3 プラネタリーミキサー



図 2.2.1-4 三本ロールミル

50kg/バッチのスケールの量産用テストプラントの各工程（予備混合、三本ロール混練、粘度調整攪拌）における作製装置を導入し、5kg/バッチのスケールの研究用テストプラントと同等の導電ペーストを作製することができた。本装置によって設計通りの導電ペーストの作製が可能であることを確認した。

2.2.2 導電ペーストの物性の評価

2.2.2.1 導電ペーストの物性の全般評価

導電ペーストの組成によって物性（粘度、粒度、印刷性、電極厚み、電気抵抗、熱収縮率、反射率）がどのように変化するかを調べた。粘度計で導電ペーストの粘度を測定し、スクリーン印刷機で図 2.2.2-1 に示すような電極パターンを描画した。小型焼成コンベア炉にて電極パターンを乾燥・焼成して電極を作製し、表面粗さ計で電極厚みを計測した。さらに、導電ペーストのグリーンシートを作製し、熱機械分析装置で導電ペーストの熱収縮特性の測定を行った。以上の評価方法によって次のような結果を得た。

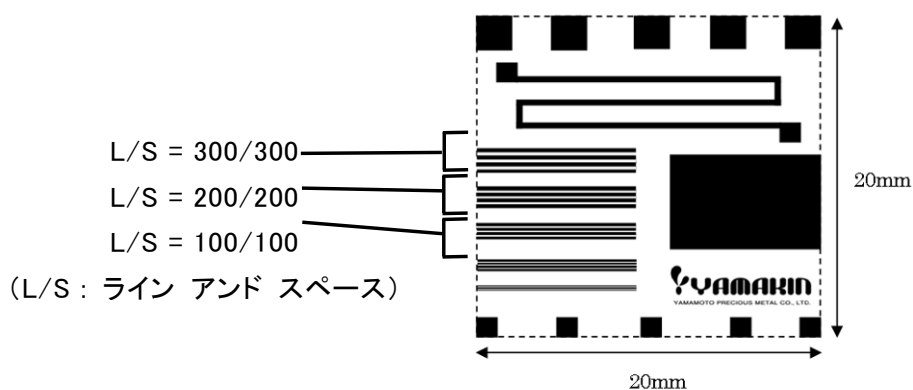


図 2.2.2-1 導電ペーストの印刷パターン

グリーンシートの反りは、今回導入した表面粗さ計及びレーザー顕微鏡の二種類の手法により、印刷パターンの 2mm 角の部分で表面粗さ計で、1mm 角の部分でレーザー顕微鏡でそれぞれ評価を行った。レーザー顕微鏡による評価を図 2.2.2-2 に示す。

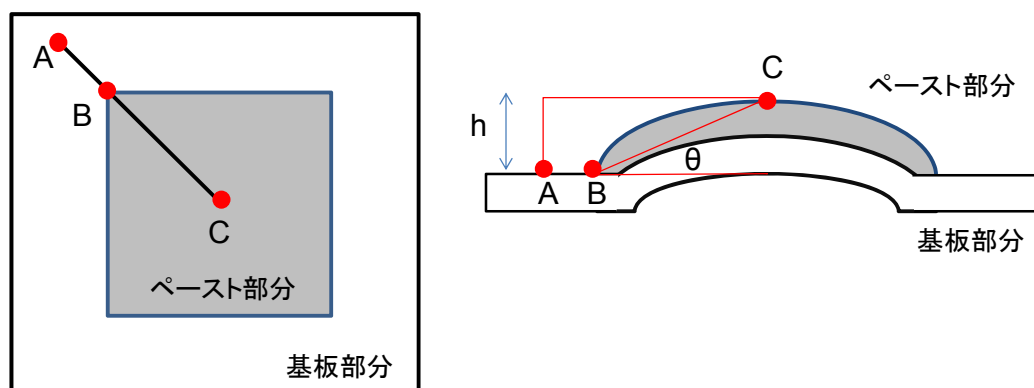


図 2.2.2-2 レーザー顕微鏡による評価点

- a) Ag 粒子の含有量が増加するほど導電ペーストの粘度が増加し、収縮率と体積抵抗が減少することが分かった。粘度および体積抵抗は設計通りの合理的な結果であった。
- b) Ag 粒子の粒径が導電ペーストの物性に及ぼす影響を調べたところ、導電ペーストの粘度および反りは、Ag 粒子の粒径が大きいくほど増加する傾向が見られた。他方、粒度、印刷性、体積抵抗は、Ag 粒子の粒径にほとんど依存せず良好な結果であった。反射率に関しては、Ag 粒子の粒径による違いは見られなかった。
- c) Pd 被覆 Ag 粒子の Pd 含有量が導電ペーストの物性に及ぼす影響を調べたところ、導電ペーストの粘度、粒度および印刷性は Pd 含有量にほとんど依存せず良好な結果であった。Pd 含有量の増加にともない体積抵抗は増大し、反りは減少する傾向が見られた。反射率に関しては、Pd の含有率が高くなるにつれて、低下する傾向が見られた。
- d) 耐熱性 Ag 粒子の表面処理剤の添加量が導電ペーストの物性に及ぼす影響を調べたところ、表面処理量によって導電ペーストの粘度、粒度、印刷性、体積抵抗に大きな差異が見られなかった。未処理 Ag 粒子の導電ペーストと比較すると、耐熱性 Ag 粒子の導電ペーストの粘度、体積抵抗は増加した。反りは表面処理量の増加にともない減少することが分かった。反射率に関しては、表面処理剤の添加量による影響はほとんど見られなかった。
- e) 耐熱性 Ag 粒子の熱処理温度が導電ペーストの物性に及ぼす影響を調べたところ、熱処理温度の増加とともに反りは減少する傾向を示した。未処理粒子に対して耐熱処理粒子の体積抵抗および熱収縮率は高い傾向にあった。しかし、耐熱処理温度に体積抵抗および熱収縮率は明瞭な依存性を示さなかった。粘度、粒度、印刷性に差異は認められないが良好な値を示した。反射率に関しては、耐熱処理温度の影響はほとんど見られなかった。
- f) 耐熱性 Ag 粒子の導電ペーストの熱収縮特性を未処理 Ag 粒子の場合と TMA によって比較して調べたところ、耐熱性 Ag 粒子とセラミックグリーンシートの熱収縮特性のマッ

チングが良いと判断できた。

- g) ガラス添加量が導電ペーストの物性に及ぼす影響を調べたところ、ガラス添加量の増加にともなって、粘度および体積抵抗が増大する傾向が見られた。他方、反りは著しく減少する傾向を示した。粒度、印刷性は良好であった。反射率に関しては、ガラスの添加量が 2.0mass%を超えると低下する傾向が見られた。

2.2.2.2 焼成膜の反射率について

導電ペーストの物性によって絶対反射率がどのように変化するかを調べ、以下の結果を得た。

- a) Ag 粒子の粒径が絶対反射率に及ぼす影響

Ag 粒子の粒径と絶対反射率の関係を図 2.2.2-3 に示す。Ag 粒子の粒径の違いでは、粒径に関係なく Ag 粒子の表面性状がほぼ等しいため絶対反射率に影響はなかったが、印刷表面の性状によって影響を受けると考えられる。

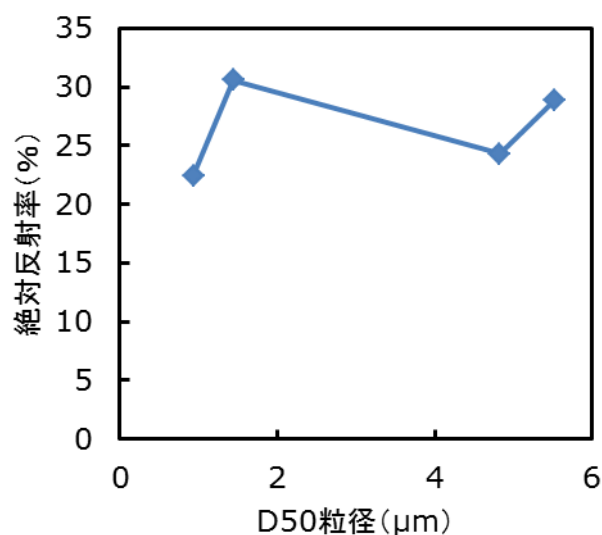


図 2.2.2-3 Ag 粒子の粒径と絶対反射率の関係

熱処理 (A-27D) を行うと絶対反射率が下がった。熱処理によって耐熱性が上がったために、焼結性が悪くなり、ち密性が低下して反射率が低下したと考えられる。また、今回開発したものは他社製ペーストよりも絶対反射率が高かった。

- b) Pd 被覆 Ag 粒子の Pd 含有率が導電ペーストの絶対反射率に及ぼす影響

Ag に対する Pd 含有率と絶対反射率の関係を図 2.2.2-4 に示す。また Pd 被覆前後の Ag 粒子の SEM 像を図 2.2.2-5 と図 2.2.2-6 に示す。

絶対反射率において、Pd 被覆 Ag 粒子は Ag のみを使用した A-27 と比較して低下し、Pd 含有率が高くなると大幅に低下した。無電解メッキによって Pd を被覆したことによって、SEM 像から判るように粒子の表面の起伏が大きくなり、乱反射の割合が増えたためと考えられる。

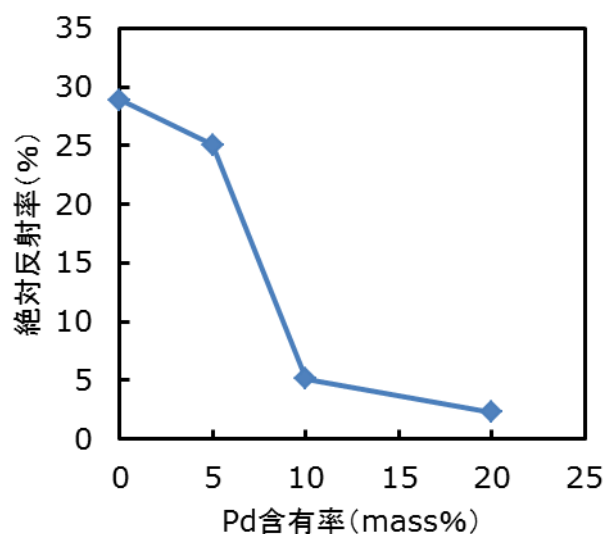


図 2.2.2-4 Pd 含有率と絶対反射率の関係

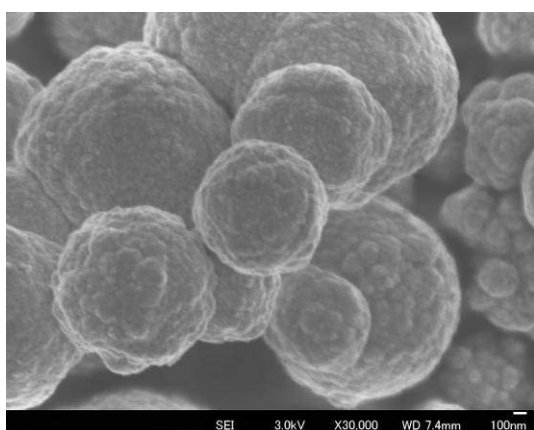


図 2.2.2-5 Pd 被覆 Ag 粒子の SEM 像

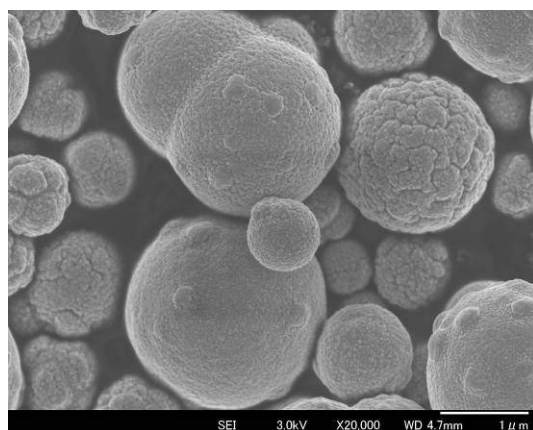


図 2.2.2-6 被覆前の Ag 粒子の SEM 像

c) LTCC 基板とアルミナ基板が絶対反射率に及ぼす影響

アルミナ基板と比較して LTCC 基板は、含まれているガラスによって焼結密度が向上し、表面の平滑性がよくなったことで絶対反射率が高くなったと考えられる。

d) 導電ペーストの組成が絶対反射率に及ぼす影響

分散剤と絶対反射率の関係を図 2.2.2-7～9 に示す。また印刷面を SEM で観察した結果を図 2.2.2-10 に示す。

分散剤の添加量を増加すると絶対反射率が低下した。分散剤が多くなる（粘度が高くなる）とスクリーンのメッシュ構造が表面に転写され、凹凸が生じ乱反射したと考えられる。樹脂による違いは、多少の上下はあるものの絶対反射率にほとんど差はなかった。

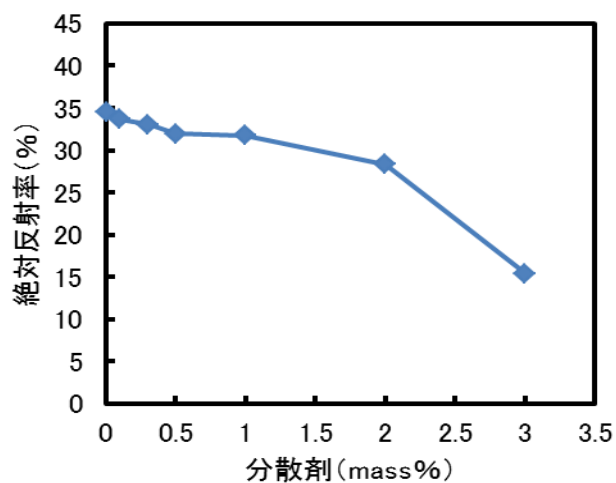


図 2.2.2-7 分散剤の添加量による絶対反射率の変化（初期）

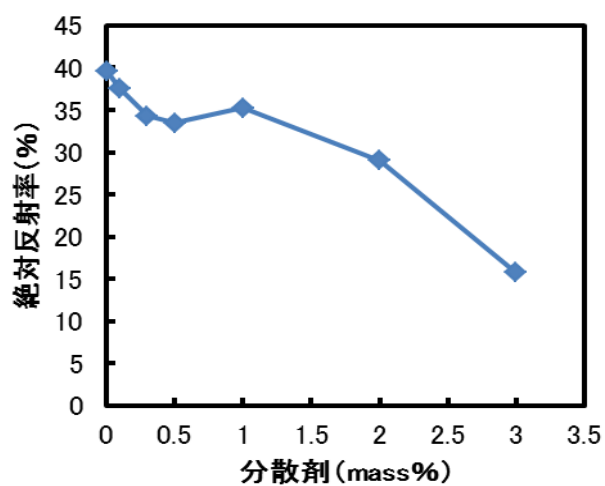


図 2.2.2-8 分散剤の添加量による絶対反射率の変化（2 か月）

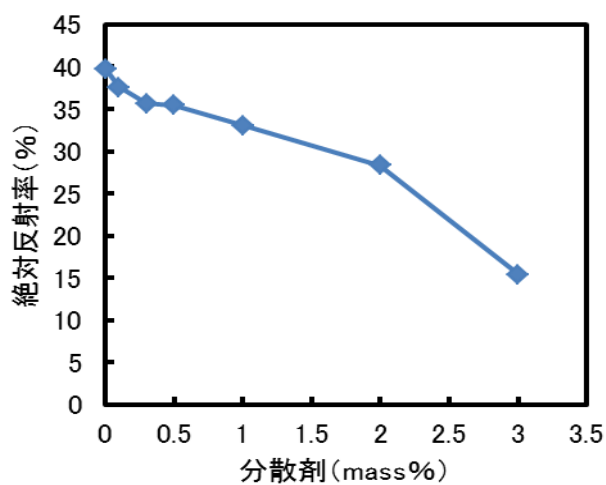


図 2.2.2-9 分散剤の添加量による絶対反射率の変化（4 か月）

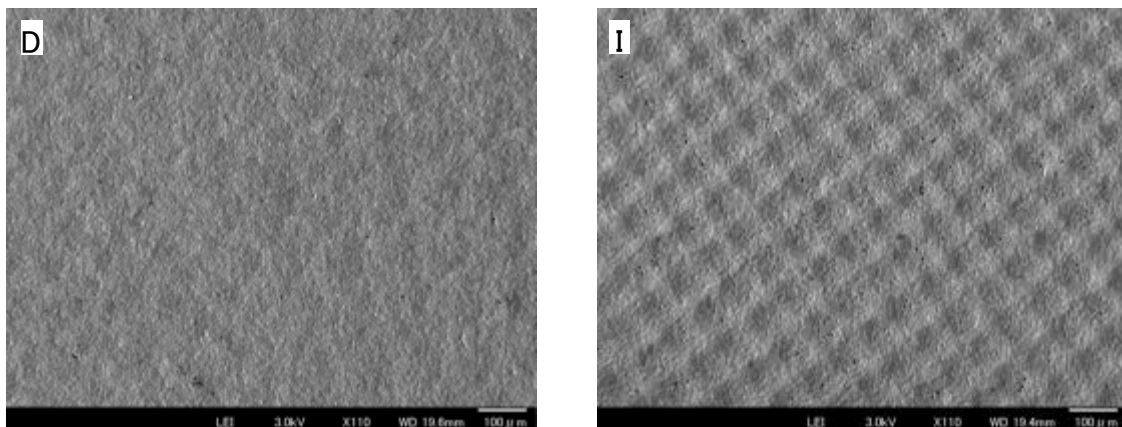


図 2.2.2-10 絶対反射率測定面の SEM 像（左：分散剤 0.5%、右：分散剤 3.0%）

e) 導電ペーストの保存期間が絶対反射率に及ぼす影響

図 2.2.2-11 に示すように、保存期間によって多少の上下はあるものの絶対反射率にほとんど差はなかった。

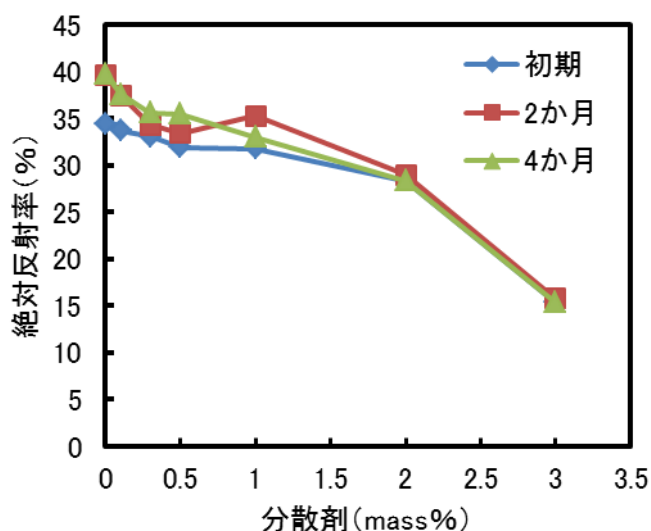


図 2.2.2-11 分散剤の添加率による絶対反射率の変化
保存安定性（初期～4 か月）

2.2.2.3 導電ペーストの耐マイグレーション性物性の評価

導電ペーストの物性によって耐マイグレーション性がどのように変化するかを調べ、以下の結果を得た。

耐マイグレーション性能は、簡易試験法である脱イオン水滴下法（Water-drop Test）を用いて評価した。評価試料は金属粒子をペースト化し、セラミックスグリーンシートに印刷した後、焼成した電極パターン（図 2.2.2-12）を使用し、試験装置は図 2.2.2-13～14 のように構成した。

試料の導通を確認後、A 部を切削した。図 2.2.2-13～15 のように試料（L/S=150/150）と電源および検出抵抗 R_D （1M Ω ）をシールドケーブルとハンダを用いて接続した。また検

出抵抗 R_D とデータロガーを並列接続することで、検出抵抗 R_D にかかる電圧値 V_D をモニターした。

電源から直流電圧 V を印加し断線を確認後、マイクロシリンジを用いて採取直後の MQ 水を断線したラインへ滴下し、レーザー顕微鏡でマイグレーションの経過を観察した（図 2.2.2-16）。

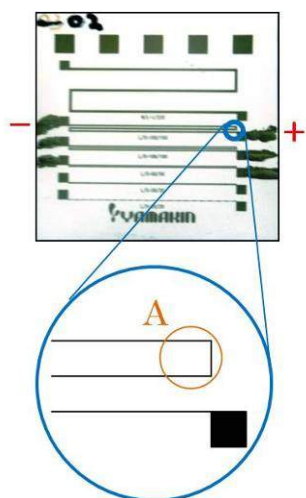


図 2.2.2-12 評価試料

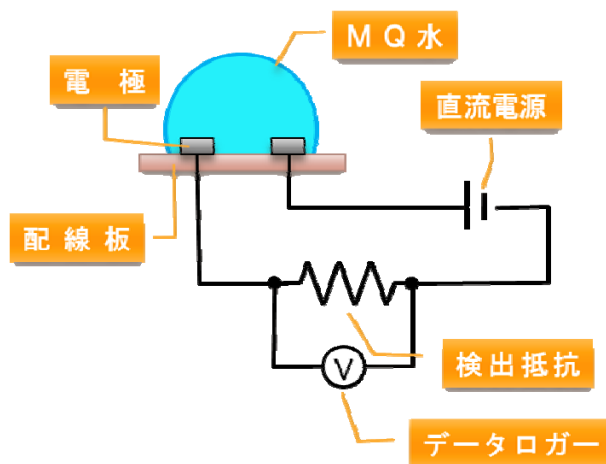


図 2.2.2-13 測定装置回路図

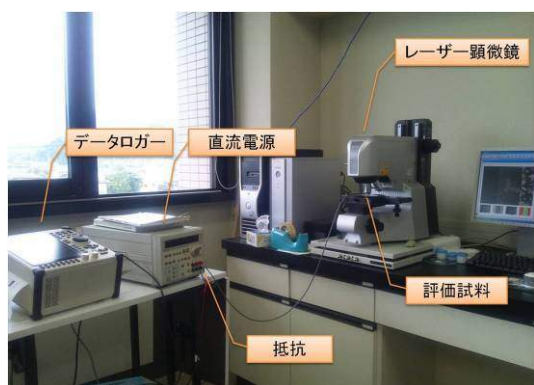


図 2.2.2-14 測定装置

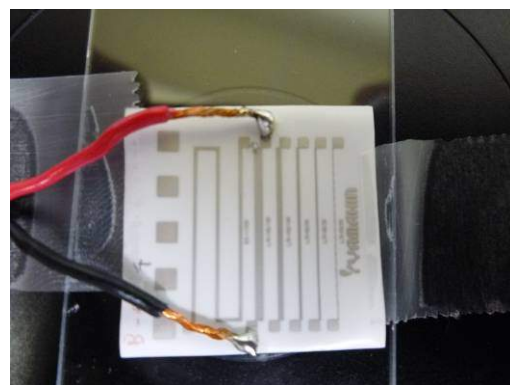


図 2.2.2-15 評価試料の接続 (L/S=150/150)



実験開始

短絡

図 2.2.2-16 マイグレーションの経過 ($\times 1,000$)

- a) Ag 粒子の粒径による影響については、図 2.2.2-17 に示すように粒径が大きいほど短絡しにくくなったが、粒径 D_{50} が約 $1.5\mu\text{m}$ までの小さい範囲ではあまり差が見られなかった。これは粒径が大きいほど水と触れる面積が少なく、溶出する箇所も少ないと考えられる。

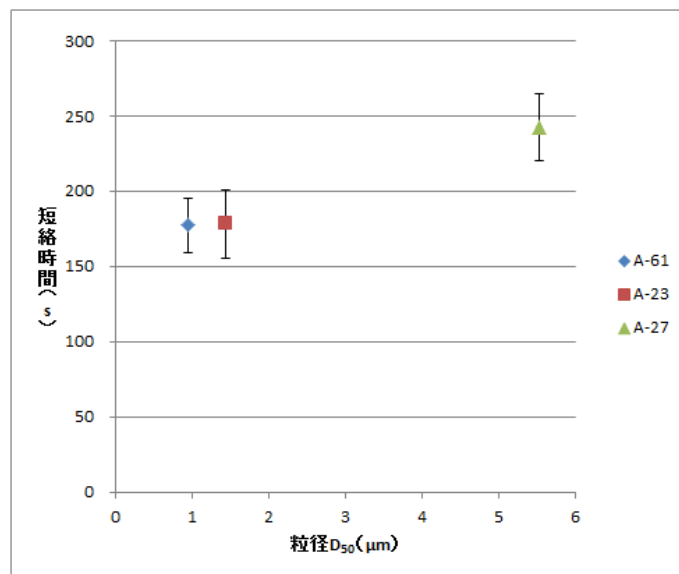


図 2.2.2-17 粒径 D_{50} と短絡時間との関係

- b) Ag 粒子への耐熱処理による影響については、図 2.2.2-18 に示すように耐熱処理の有無による短絡時間の大きな差は認められなかったが、耐熱処理粉がわずかに短絡しやすい。これは耐熱処理粉の粒径が小さいことから上述の a) と同様の原因と思われる。

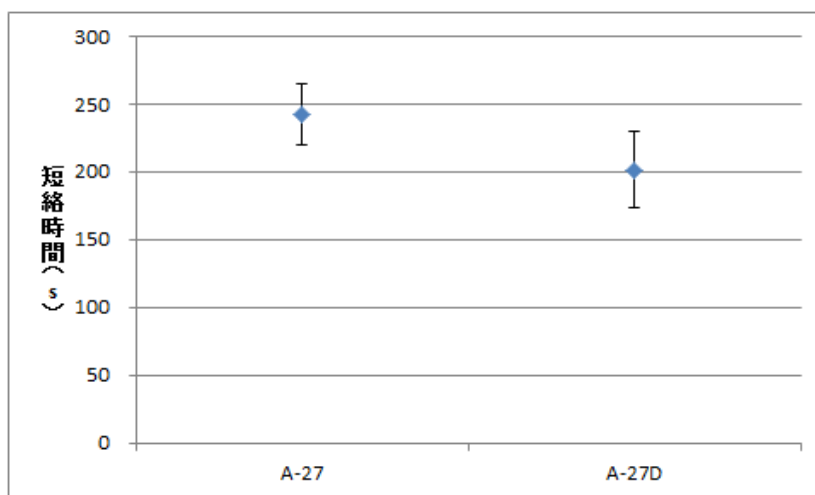


図 2.2.2-18 耐熱処理と短絡時間との関係

- c) Pd 被覆 Ag 粒子の Pd 含有量については、図 2.2.2-19 に示すように Pd 含有量が増えるにつれて短絡しにくくなる。Pd30wt%では 900s 以上短絡しなかった。

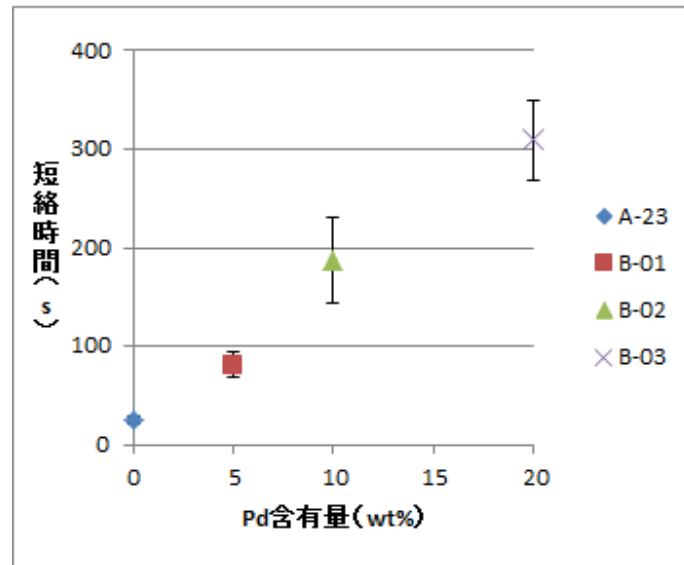


図 2.2.2-19 Pd 含有量と短絡時間との関係

d) Pd の被覆粉末と混合粉末の違いによる影響について、図 2.2.2-20 に示すように Pd 粒子の混合粉末の場合も被覆粉末と同様、短絡しにくくなり、10wt%程度までは同程度で、20wt%になると混合粉末が被覆粉末よりもより短絡しにくい。しかし混合粉末の場合サンプルのばらつきは多かった。このサンプル毎のばらつきは製品としての性能のばらつきとなるので、性能が安定している被覆粉末は混合粉末と比較してコントロールしやすいペーストである。

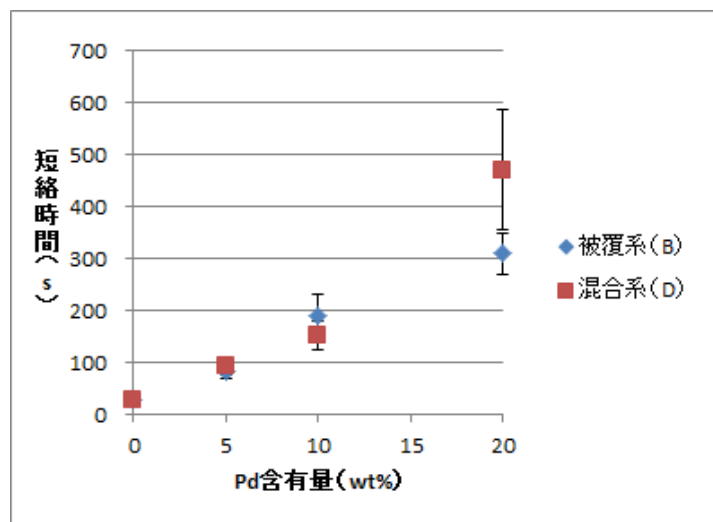


図 2.2.2-20 短絡時間の Pd 被覆と混合の関係

e) 他社製品と比較すると、図 2.2.2-21 に示すように、どの粒子径の Ag 粒子を使用したペーストでも、短絡時間は長く耐マイグレーション性は優れていた。

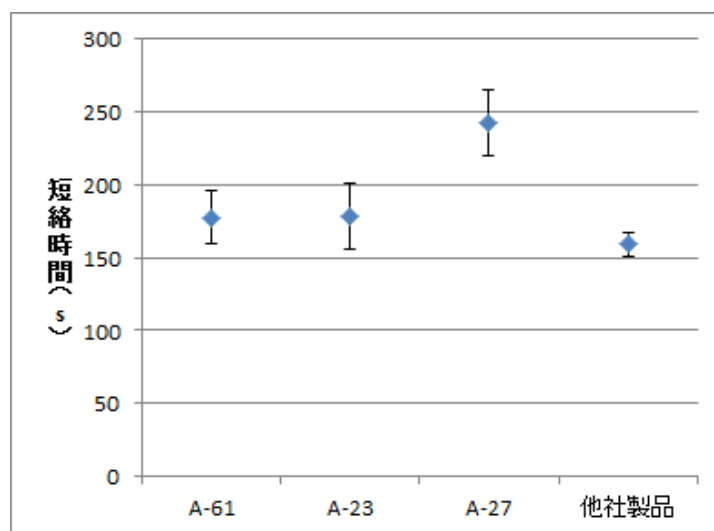


図 2.2.2-21 様々な粒子径の Ag 粒子と他社製品との短絡時間における関係

2.2.2.4 導電ペーストの熱収縮率測定

各パラメーターと熱収縮率の関係を調査した。図 2.2.2-22 に TMA 測定用試験片の模式図を示す。導電性ペーストを 0.2mm 厚程度に塗布して 2 枚のアルミナ板で挟み、120℃・大気雰囲気中で 1 時間の乾燥により溶剤を除去することで、TMA 測定用の試験片を作製し、TMA 測定を行った。

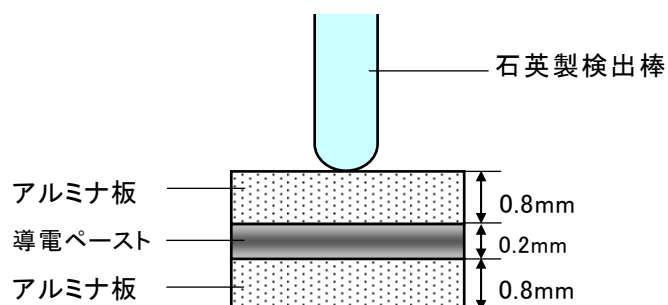


図 2.2.2-22 TMA 測定用試験片の模式図

導電ペーストの物性によって熱収縮率がどのように変化するかを調べ、以下の結果を得た。

- a) 図 2.2.2-23 に示すように、Ag 粒子の粒径が導電ペーストの熱収縮率に及ぼす影響を調べ、導電ペーストの熱収縮率は Ag 粒子の粒径が小さいほど熱収縮率が大きくなることが分かった。

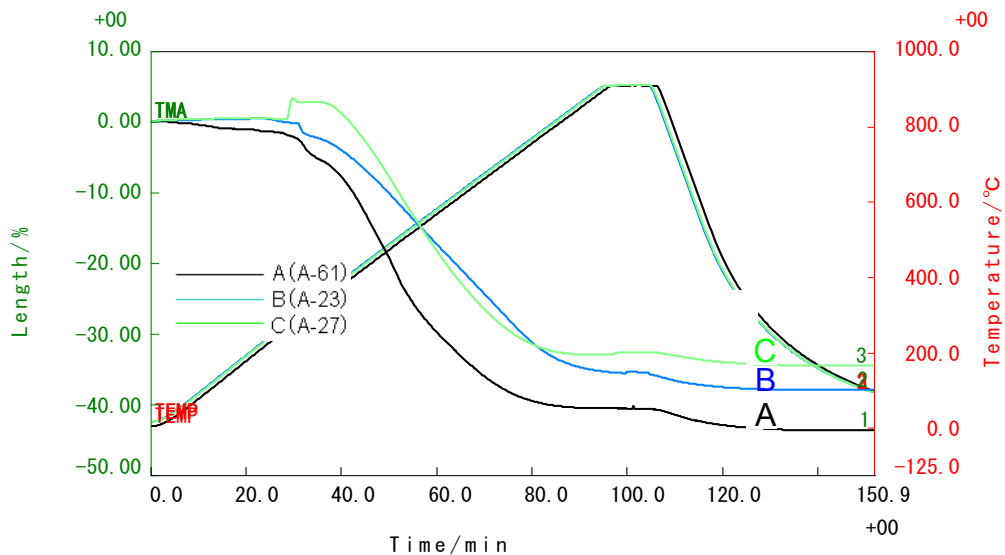


図 2.2.2-23 Ag 粒子径が異なる導電ペーストの TMA (昇温速度：10℃/min)

- b) Pd 被覆 Ag 粒子の Pd 含有量が導電ペーストの熱収縮率に及ぼす影響を調べた結果、導電ペーストの熱収縮率は Pd 含有量に依存した変化は見られなかったが、Pd 無添加ペーストが最も熱収縮率が高く、Pd 含有量が多い Pd 20%のペーストが最も熱収縮率が低いことが明らかになった。
- c) 耐熱性 Ag 粒子の表面処理剤の添加量が導電ペーストの熱収縮率に及ぼす影響を調べたところ、導電ペーストの熱収縮率は表面処理剤を添加したものは無添加のものより高くなったが、添加量による依存性は見られなかった。
- d) 耐熱性 Ag 粒子の熱処理温度が導電ペーストの熱収縮率に及ぼす影響を調べた結果、未処理粒子に対して耐熱処理粒子の熱収縮率は高い傾向にあるが、耐熱処理温度に熱収縮率は明瞭な依存性を示さないことが分かった。
- e) ガラス添加量が導電ペーストの熱収縮率に及ぼす影響を調べたところ、熱収縮率にガラス添加による影響は見られないことが分かった。

2. 2. 3 導電ペーストの保存安定性及び印刷性の解析と改良

導電ペーストの保存安定性及び印刷性の解析と改良について調べた。長期の保存安定性を有する導電ペーストの開発の為、適正な分散剂量や樹脂の種類について検討した。粘度変化が小さく、粒度や印刷性が安定な導電ペーストおよびセラミックスシートの反り（焼成歪み）について調査し以下の結果を得た。

導電ペーストの粘度や粒度およびライン解像度による印刷性の判別によって調べた。また、セラミックスシートの反りは、レーザー顕微鏡を用い、印刷パターンの 1mm 角の部分の評価した。レーザー顕微鏡による評価は、図 2.2.2-2 に示すとおり、A、B、C 点の高さを測定して、高低差(h)、角度(θ)を求めた。

- a) 分散剂量が少ないほど粘度の安定性は良い。少なすぎると経時的に凝集が起こり、ペースト粒度が増加する。

- b) 分散剤が 0.3 mass%以下および 1.0mass%以上では、2 ヶ月後および 4 ヶ月後の粒度が大きく増大する。分散材量は 0.3~1.0mass%が好ましい。
- c) 樹脂の番手（重合度）についてはペーストの粘度変化や粒度の変化に及ぼす影響は少ない事が分かった。
- d) 印刷性は粒度の経時変化が小さいペーストほど良い。
- e) 焼成歪みに与える分散剤の量および樹脂の粘度について明確な差は生じなかったが、より分散剤が少ない条件において焼成歪みが小さくなる傾向が得られた。

2. 2. 4 ファインライン印刷用ペーストの開発

ライン&スペース (L/S) = 30 / 30 (μm) が安定して印刷可能なファインライン印刷用導電ペーストの開発を目的として、Ag 粉末の選定および適切な溶剤の種類、樹脂量、溶剤量について検討を行った。

ライン&スペース (L/S) = 30 / 30 (μm) が安定して印刷可能な導電ペーストの開発を目的として、これまでに粒径の異なる Ag 粉末について検討を行い、Ag 粉末 A-61 が最も適当である事が示唆された (図 2. 2. 4-1)。

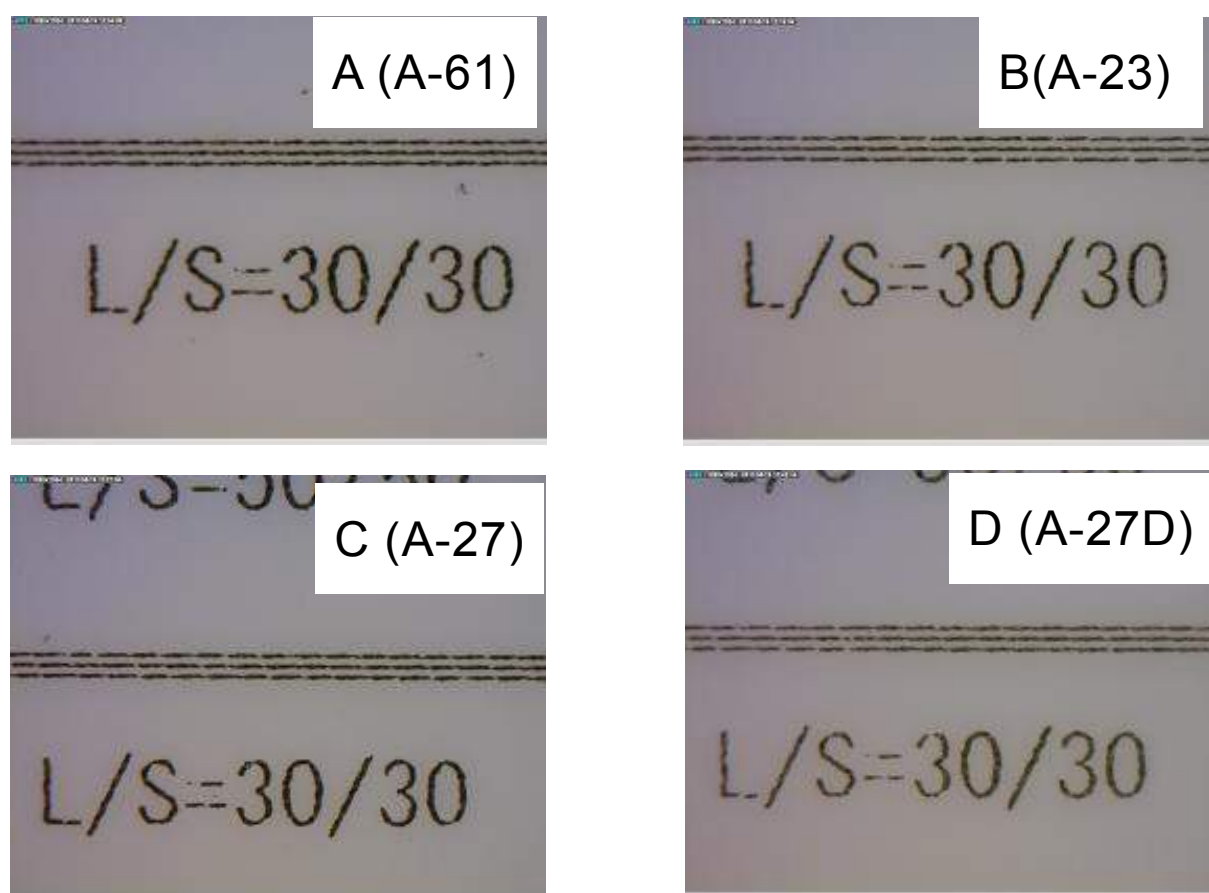


図 2. 2. 4-1 ライン&スペース (L/S) = 30 / 30 (μm) 印刷性

レーザー顕微鏡を用いて、セラミックスシート上に印刷したパターンの形状について観察・測定を行った。パターン形状の評価方法として、印刷時のにじみを「幅精度」、ライン

の断面積、およびパターンの表面の粗さを線粗さ Ra で評価した。

レーザー顕微鏡を用いて、セラミックスシート上に印刷したパターンの形状について観察・測定を行った（図 2.2.4-2）。またパターン印刷時に使用したスクリーンの形状評価も同時に行った（図 2.2.4-3）。

パターン形状の評価方法として、印刷時のにじみを「幅精度」、ラインの断面積、およびパターン表面の粗さを線粗さ Ra で評価した。

図 2.2.4-4 に示すように、スクリーンの幅精度は $50\ \mu\text{m}$ 以下になると劣化する傾向が見られた。

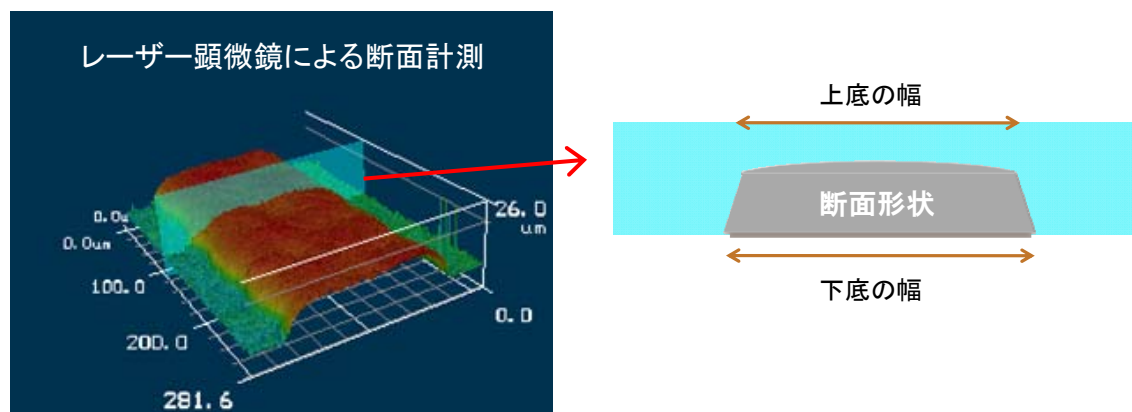


図 2.2.4-2 レーザー顕微鏡による観察・測定

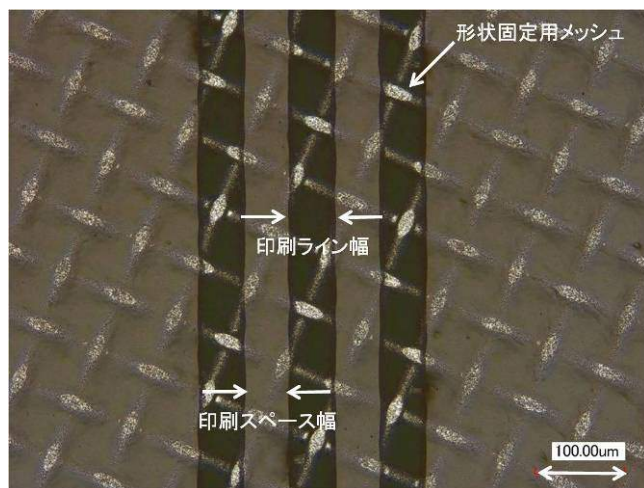


図 2.2.4-3 印刷パターンに使用したスクリーン
(拡大図)

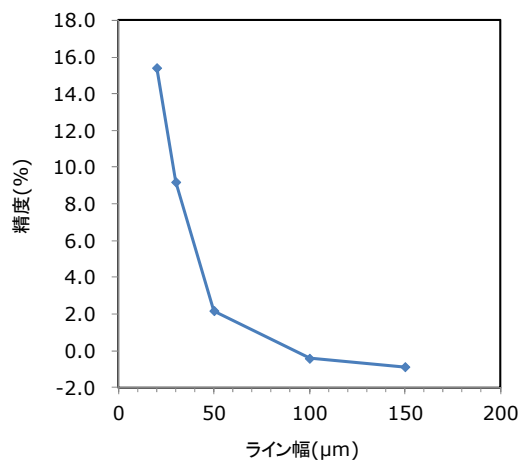


図 2.2.4-4 スクリーンの幅精度

4 種類の溶剤（TP0、NG-120、SATURN、BCA）、樹脂量 0.3、0.5、1.0、1.3、1.5 重量部、粘度 100、200、300、400、500Pa・s について評価した。その結果、Ag 粉末は微粒子（A-61）ほどファインライン形成に有効であることが分かった。溶剤は NG-120、樹脂量は 1.3mass%、溶剤量（粘度）は 13.2mass%（300Pa・s 程度）が最も適切である。

2. 3 導電ペーストの実装評価

2. 3. 1 実装評価用導電ペーストのサンプルの製作

試作したビア用導電ペーストサンプル（100～500 g）を川下メーカー（S 社）に提出し、実装評価結果をフィードバックしてもらい、導電ペーストの改良を行った。実装評価の結果の経緯を以下に示す。

- 1) 第一次サンプルの評価では、シンプルな組成のペースト V3 が S 社の実装基板と良いマッチングを示していると評価された。しかし、焼成後のビア周辺にマイクロクラックやビア表面に 10 μ m 程度の窪みが生じていることが分かった。（図 2. 3. 1-1 参照）
- 2) 第一次サンプルで高評価を得たペースト V3 に対して樹脂量を増減させ、改良した第二次サンプル V15、V16 を作製した（樹脂量減：V15、樹脂量増：V16）。川下メーカーによる評価の結果、ビア周囲のマイクロクラックやビア表面の窪みの改善が見られた。ビア中央部では以前 10nm であった窪みが 5nm に減少した。サンプル数を増やしたより詳細な二次評価では、V16 の不良率は 11.5% であり、V15 の不良率 12.5% よりも小さく、基板とより良いマッチングを示すことが分かった。（図 2. 3. 1-2 参照）
- 3) サンプル V16 を 2 つの視点から改良した。第一は、熱処理 Ag 粉の熱処理温度を下げ、Ag 粉への熱処理を和らげる事で熱収縮率を小さくする。第二は、Ag 含有率を減らした Ag 含有率が低いペーストが、ビアにペーストを充填し焼成した際の Ag の体積が少なく、結果として熱収縮率が小さくなり、周囲の基板に与える影響を小さく出来ることから、クラックの発生が抑えられると考えた。第二次サンプル V16 を元に、第三次サンプルとして熱処理 Ag 粉の熱処理温度を下げたペースト V17、V20 および Ag 含有率を減らした V21 を作製した。これら 3 つのペーストは全て V16 よりも熱収縮率が小さく、V21 が最も熱収縮率が小さかった。（図 2. 3. 1-3 参照）

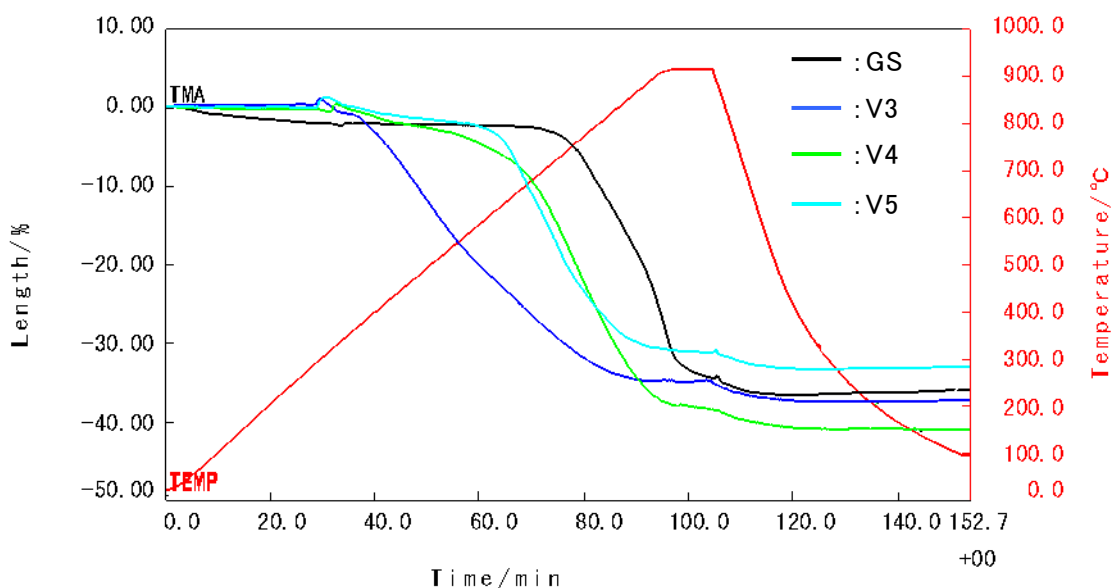


図 2. 3. 1-1 各ペーストの TMA 測定結果

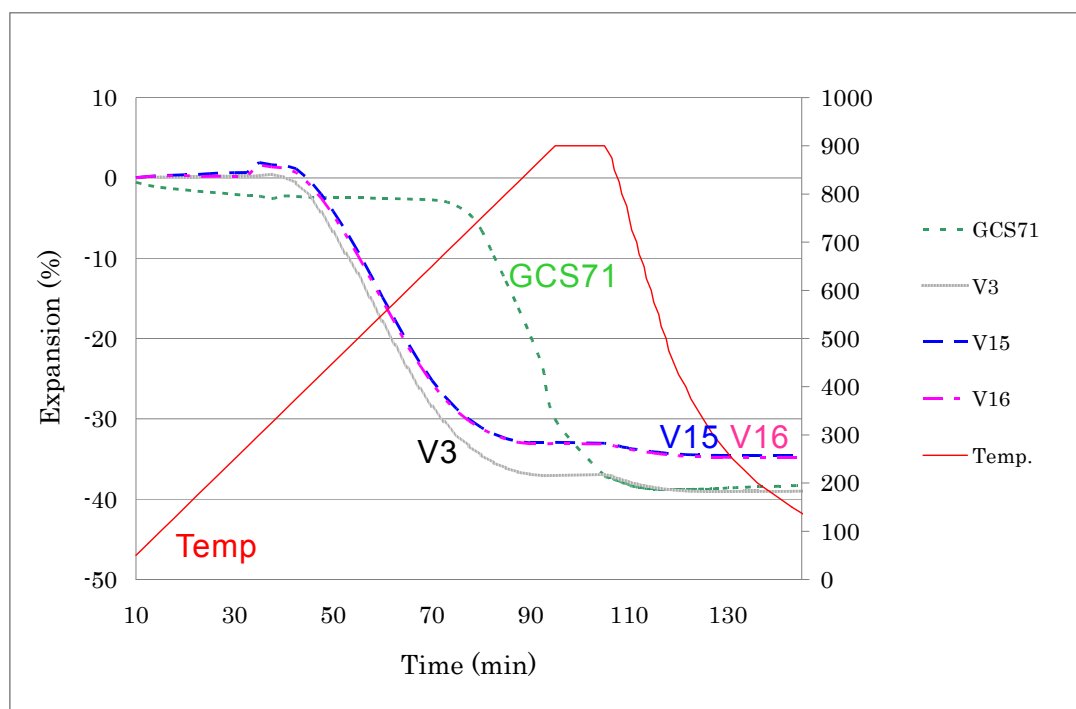


図 2.3.1-2 各ペーストの TMA 測定結果

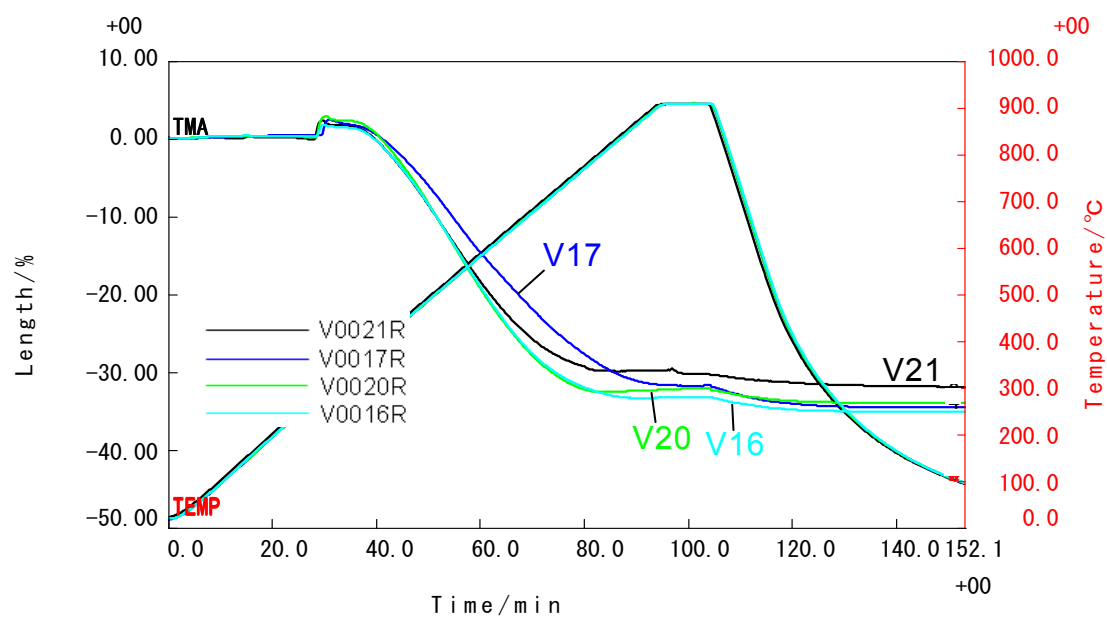


図 2.3.1-3 各ペーストの TMA 測定結果

2. 4 まとめ

本研究開発事業により、Ag 系導電ペーストの基本的な製造及び物性制御が可能となった。しかし、具体的な電子デバイス商品に応用し適合させていくには、一律の方法では対応できず、個々の電子デバイス商品に適合した導電ペーストを開発できるかどうか導電ペーストの事業化の重要なキーポイントとなる。今後、更なる導電ペーストの開発・技術力を向上させることが求められている。

また、本研究開発事業を通じて、ユーザー側との導電ペーストのサンプルワークから見てきたことは、導電ペーストのナノテク化が予想以上に前倒しで迫っていることである。シングルナノ〜数 10nm サイズの Ag 系ナノ粒子化とナノペースト（ナノインク）の電子デバイスへの応用展開が進み、市場の急速な拡大が展開しつつあると実感しており、今後これらに対応した研究開発と量産技術開発の態勢が急務になると考えられる。