

平成28年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「パワー半導体の鉛フリー化を実現する特殊マイクロ銀焼結ペーストの
開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

1-1-1 研究開発の背景

1-1-2 研究目的および目標

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 最適形状の銀粒子の研究開発

2-1-1 粒径0.3 μm 以上の銀粒子の開発作製

2-1-2 粒子形状と焼結時の収縮率の関係明確化

2-1-3 銀粒子の基板への密着性の確認

2-2 表面処理技術の研究開発

2-2-1 表面処理剤の処理量の定量化検討

2-2-2 銀粒子形状と表面処理剤脱離エネルギーの関係確認

2-2-3 表面処理剤が無酸素下300℃で99%脱離する銀粒子の開発と評価

2-3 ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発

2-3-1 銀ペースト評価

2-3-1-1 粘度調整方法の確立

2-3-1-2 無酸素下300℃以下で焼結できるペースト組成の確立

2-3-2 実装・接合評価技術

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

3-2 研究開発後の課題及び事業化展開

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

1-1-1 研究開発の背景

パワー半導体の2012年から2020年までの年平均成長率は10%、2020年の市場規模は2012年の2.1倍になると予測されている（出典：「パワー半導体の世界市場に関する調査結果2013」、矢野経済研究所）。パワー半導体は大電流、高電圧で使用され発熱量が極めて大きいうえに、高い信頼性が要求されるため、未だ高鉛はんだが使用されている。200℃以上の耐熱性が要求されるパワー半導体の接合には高鉛はんだに替わる適切な融点と特性を有した材料がなく、RoHS指令においても規制の対象外となっている。しかし、環境規制強化の流れのなか、RoHS指令においても2018年の見直しを控え、高鉛はんだが今後も使用できるとはいいがたく、今後も成長するパワー半導体における鉛フリー化は急務の課題である。こうした状況のなか、川下企業である車載用パワー半導体製造業者や接合材製造業者からは、「鉛フリー」そして、「パワー半導体に使用可能」を両立する新規接合材についての可及的速やかな開発を求められている。

1-1-2 研究目的および目標

○高度化目標：ウ。有害金属の低減

本計画では、実装部位の酸化を抑制し接合強度を向上させることにより基板の信頼性を実現する、高耐熱性鉛フリーマイクロ銀粒子接合材の開発を行う。川下企業らが接合材に求める要求性能と、本計画の高度化目標の関係については、下記表に示す。これらの要求仕様は端的には、「最適形状の銀粒子の研究開発」、「表面処理技術の研究開発」、「ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発」に集約されるため、次の研究項目を設定し、それぞれの技術目標値を達成すべく取り組む。

表1 銀ペースト性能目標値

性能	性能項目	川下企業要求性能	
		評価条件	川下企業の要求レベルまたは高度化目標
接合性	窒素下	酸素濃度 500ppm	300℃以下焼結可能

	無 加 圧 接 合		粒子径 0.3 μm 以上
	接合強度	ダイシェア強度、 5mm $\square$	40MPa 以上
印刷性	ディスペンス塗布	シリンジ 21G~24G でディスペンス可能な こと	10~300Pa $\cdot$ s
伝導性	熱伝導性	熱伝導測定	120W/m $\cdot$ K 以上
	電気伝導性	比抵抗測定	10 ⁻⁵ $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下
信頼性	高温高湿 耐性	85 $^{\circ}\text{C}$ /85 $^{\circ}\text{C}$ RH/168hr	割れ、剥離などなきこと
	リフロー 耐性	260 $^{\circ}\text{C}$ MAX $\times$ 10s +250 $^{\circ}\text{C}$ MAX $\times$ 50s +200 $^{\circ}\text{C}$ MAX $\times$ 90s	割れ、剥離などなきこと

○研究項目および技術開発目標値

【1】最適形状の銀粒子の研究開発

<技術開発目標値>

粒子径：0.3 μm 以上、300 $^{\circ}\text{C}$ 以下での安定した焼結と基板への接合が可能
なこと

【2】表面処理技術の研究開発

<技術開発目標値>

300 $^{\circ}\text{C}$ 窒素下で99%以上の表面処理剤が除去されること

【3】ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発

【3-1】銀ペースト評価

<技術開発目標値>

ペースト粘度：10~300Pa $\cdot$ s

表面処理剤と添加剤含有量：10%以下、ペーストとして300 $^{\circ}\text{C}$ で焼結
すること

【3-2】実装・接合評価技術

<技術開発目標値>

熱伝導率：120W/m $\cdot$ K以上、比抵抗：10⁻⁵ $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下

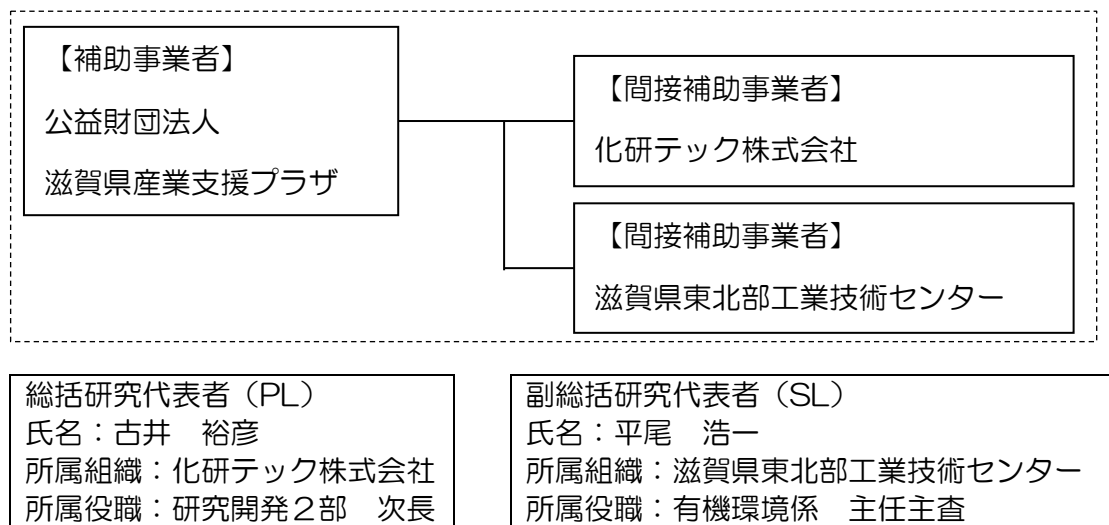
接合強度：40MPa以上、

高温高湿耐性：85℃、85%RH、168hrの試験後、割れ、剥離等が発生しないこと

リフロー耐性：260℃×10s、250℃×50s、200℃×90sの熱負荷後、割れ、剥離等が発生しないこと

1-2 研究体制

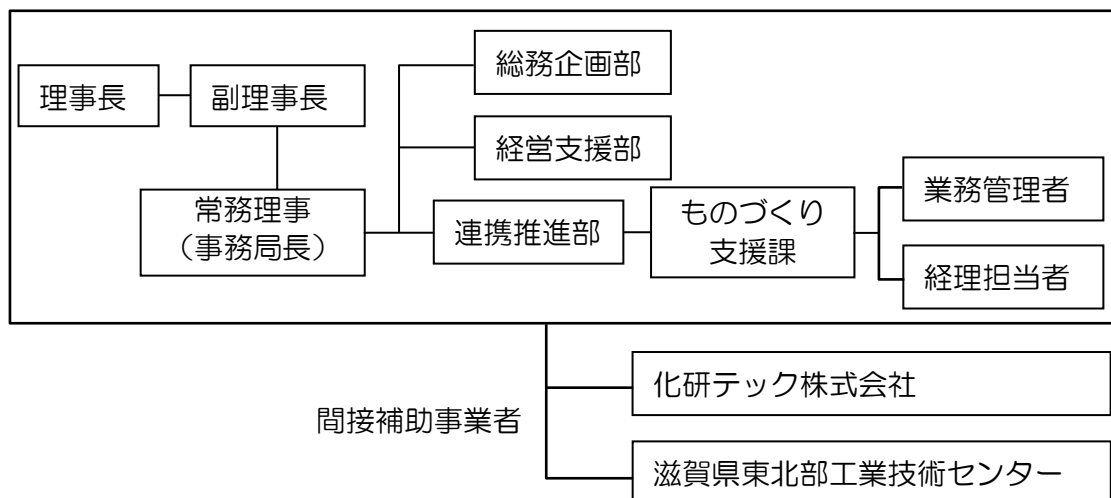
(1) 研究組織



(2) 管理体制

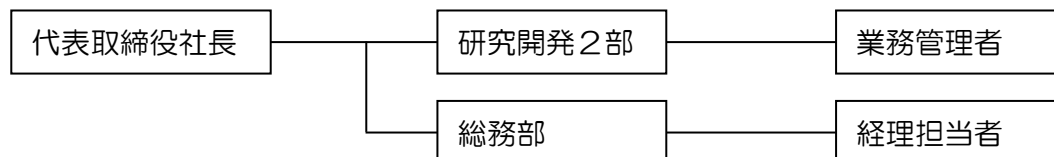
①事業管理機関

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

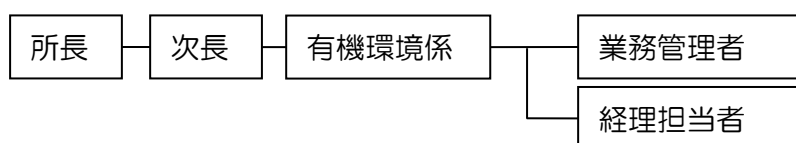


②間接補助事業者

1) 化研テック株式会社



2) 滋賀県東北部工業技術センター



(3) 管理員および研究者氏名

【事業管理機関】 公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

管理員（プロジェクト管理員）

氏名	所属・役職
田中 勝晴	連携推進部 部長
篠原 弘美	連携推進部 ものづくり支援課 課長
山本 博之	連携推進部 ものづくり支援課 参与
佐枝 絵美子	連携推進部 ものづくり支援課

【間接補助事業者】

1) 化研テック株式会社 ※研究員のみ

氏名	所属・役職
古井 裕彦	研究開発2部 次長 PL
藤田 晶	研究開発2部 課長
齋藤 六雄	研究開発2部 顧問

2) 滋賀県東北部工業技術センター ※研究員のみ

氏名	所属・役職
平尾 浩一	有機環境係 主任主査 SL
脇坂 博之	有機環境係 主任主査

(4) アドバイザー

公立大学法人 兵庫県立大学

氏名	所属・役職
岸 肇	大学院 工学研究科 化学工学専攻 教授

田中貴金属工業株式会社

氏名	所属・役職
奥田 晃彦	執行役員 化学回収カンパニー 湘南工場 工場長
田中 壯和	グローバル30ビジネスユニット Ag 接着剤 BU マーケティング部 チーフマネージャー

1-3 成果概要

平成26年度から28年度の3年間の事業期間において、窒素雰囲気下（酸素濃度500 ppm以下）300℃以下で加熱焼結接合可能なマイクロ銀焼結ペーストを開発することができた。この新たに開発したマイクロ銀焼結ペーストにより、本研究の目標であった川下企業の求める各技術開発目標値（接合強度 40 MPa、熱伝導率 120 W/m・K、比抵抗、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、85℃/85%RH/168h r および接合後260℃×10sec 後剥離および強度低下がみられない）を達成することができた。

しかしながら、事業期間中の市場調査により、より低温での焼結要求や、10mm角以上の大きなチップでの接合要求、緻密な焼結要求（SiCを想定した高温動作環境でのさらなる信頼性向上のため）など、新たな市場要求がみられており、それらの市場要求に対する研究開発が必要である。それぞれの新たな要求に対して対策を立て改良を行っていく予定である。

【1】最適形状の銀粒子の研究開発概要

本事業により、0.3 μm以上の任意の粒子径および形状の銀粒子を作製することが可能となった。

加えて、銀粒子のタップ密度について、タップ密度が高い方が300℃加熱下での銀粒子層の収縮率が少なく、接合後のダイシェア強度が高くなることを見出した。そして、窒素雰囲気下300℃加熱で基板への十分な接合が可能な銀粒子を得ることができた。

【2】表面処理技術の研究開発

窒素雰囲気中（酸素濃度500 ppm以下）加熱下で脱離しやすい銀粒子の表面処理剤の研究開発を行った。

各種官能基の異なる表面処理銀粒子や、粒子径・粒子形状の異なる銀粒子の窒素雰囲気下での活性化エネルギーを、本事業により導入した高精度なTGA測定により求めた。加えて、各種銀粒子のTG-DTA-MSを用いたHe雰囲気下での表面処理剤脱離挙動分析を行った。TGAによる活性化エネルギーの分析や、TG-DTA-MSによる表面処理剤脱離挙動分析で得られた結果により、表面処理剤の銀表面からの脱離は、表面処理剤の化学的な構造の影響よりも雰囲気中の微量の酸素が影響していることがわかった。

一方で収縮率・強度に影響を与えるタップ密度が表面処理剤の種類や処理量により異なることがわかった。

上記の結果を踏まえて、不飽和脂肪酸を処理した $2\mu\text{m}$ のフレーク状銀粒子を開発した結果、窒素雰囲気下（酸素濃度 500ppm 以下） $300^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ 加熱により、 99% 以上の表面処理剤が脱離することを確認した。

【3】ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発

【3-1】銀ペースト評価

銀ペースト評価において、目標値である銀含有率 $90\text{wt}\%$ 以上で粘度目標値 $10\sim 300\text{Pa}\cdot\text{s}$ を達成するために、銀粒子のタップ密度を $4.0\text{g}/\text{cc}$ 以上にする必要があることを見出した。【1】【2】により開発した $2\mu\text{m}$ フレーク銀粒子を用いて、銀含有率 $93\text{wt}\%$ 、粘度 $33\text{Pa}\cdot\text{s}$ のペーストを得た。

300°C 以下で焼結できるペースト組成の確立については、上記で得たペーストを用いることで窒素雰囲気下（酸素濃度 500ppm 以下）において、 $300^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ 加熱することで、銀粒子そのものも十分に焼結しかつ、被着体Si（Ag処理）チップ（以下Si（Ag））面と被着体リードフレーム（Cu基板へのAgメッキ処理品）（以下LF（Ag））面との十分な焼結接合が得られることを、接合断面観察により確認した。

さらに低温化を達成するため、窒素雰囲気下 230°C 加熱時間の影響を確認した結果、 $230^{\circ}\text{C}\times 3\text{hr}$ 加熱することで、断面観察結果およびH28年度に導入した超音波映像装置（以下SAT）により、接合層の中央部まで焼結が進行し、各被着体とも良好な焼結接合が得られることがわかった。

【3-2】実装・接合評価技術

【3-1】で得られた $2\mu\text{m}$ フレーク銀粒子を用いたペーストの窒素雰囲気下 300°C 加熱後の各種特性評価を行った。 300°C 焼結接合後の初期ダイシェア強度の測定を行った結果、初期ダイシェア強度が 60MPa 発現することがわかった。

$85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/168\text{hr}$ 放置後の接合状態をSATによる観察および断面観察を行った結果、所定の時間経過後もクラックの発生・進展がみられないことを確認した。加えて、恒温恒湿放置前後の接合強度を測定した結果、強度低下がみられないことがわかった。

また、リフロー耐性を260℃×10sec加熱後の超音波映像装置による観察および断面観察、ダイシエア強度の測定により評価した結果、こちらもクラックの発生や強度低下がみられないことを確認した。以上の結果より、技術開発目標を達成可能なマイクロ銀焼結ペーストを開発することができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

【事業管理機関】

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

連携推進部 ものづくり支援課 参与 山本 博之

〒 520-0806

滋賀県大津市打出浜2-1 コラボしが21 2階

電 話 077-511-1414 FAX 077-511-1418

E-mail h-yamamoto@shigaplaza.or.jp

【研究開発機関】

化研テック株式会社 材料開発研究所

担当者 研究開発2部 次長 古井 裕彦

〒 527-0065

滋賀県東近江市下二俣町901

電 話 0748-25-7510 FAX 0748-25-7511

E-mail furui@kaken-tech.co.jp

第2章 本論－（１）

2－1 最適形状の銀粒子の研究開発

2－1－1 粒径0.3 μm 以上の銀粒子の開発作製

これまでの化研テック(株)の取り組みで、毬栗状マイクロ銀粒子による焼結接合では、接合強度が想定値を下回るものとなっている。この結果は加熱接合時に毬栗状マイクロ銀粒子の突起部の収縮が大きいためと考えられる。そのため、針状の突起をもった粒子ではなくなだらかな表面起伏をもった銀粒子であることが望ましいと考えられる。

一方で、化研テック(株)において球状マイクロ銀粒子を用いて開発したペーストが大気中250℃加熱下で良好に焼結接合できることを確認しているが、N₂雰囲気下など窒素雰囲気下（酸素濃度500ppm以下）では焼結接合が不十分であった。

車載用パワー半導体に用いられる高鉛はんだの代替技術の一つとして、銀ナノ粒子（100ナノメートル以下：0.1 μm 以下）を用いたナノ銀ペーストの開発が進められているが、多量の表面処理剤の分解・脱離による大量のボイドの発生や、高コスト、欧州を中心にナノ材料の人体への影響懸念などの課題があり、実用化されていない。上記より0.3 μm 以上で、窒素下焼結に適した粒子径、粒子形状の銀粒子の開発を行った。

研究の成果により、粒子径や形状（球状・粒状・フレーク状など）について、銀粒子製造時の条件をコントロールすることで、目標である0.3 μm 以上の銀粒子を、任意の形状に作製することが可能になった。

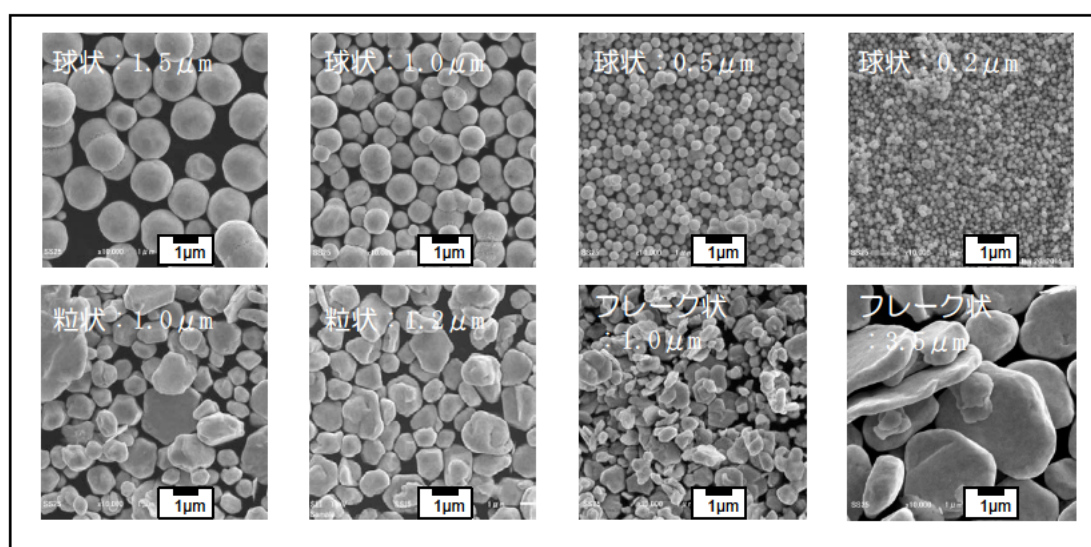


図.1 作製した粒子径・形状銀粒子のSEM観察結果

図. 1に本事業において新たに作製した銀粒子のSEM観察写真の一部を示した。観察は日本電子（株）製 JSM-6010PLUS/LAを用いた。観察条件は、加速電圧10kV、二次電子像観察とした。

図. 2および表 2には、粒子径の異なる球状銀粒子のSEM観察画像から粒度解析ソフト（（株）マウンテック製 Mac-View Ver. 4）を用いて測定した粒度分布測定結果を示した。

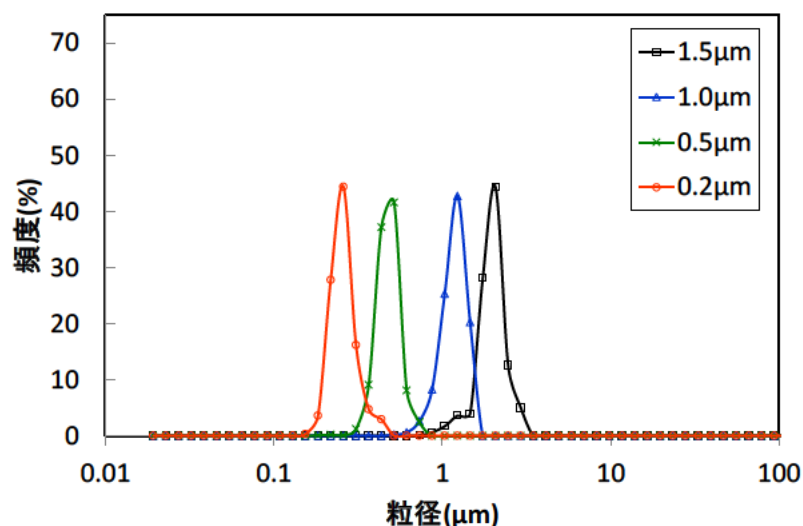


図. 2 粒子径の異なる球状銀の粒度解析結果

表 2 粒子径の異なる球状銀の粒度解析結果

	形状	粒径 (μm)	表面処理剤	タップ密度 (g/cc)	D50 (μm)	MV (μm)
サンプル①	球状	1.5	脂肪酸A	5.3	1.83	1.83
サンプル②	球状	1.0	脂肪酸A	4.4	1.09	1.08
サンプル③	球状	0.5	脂肪酸A	4.2	0.44	0.44
サンプル④	球状	0.2	脂肪酸A	4.0	0.23	0.24

本事業により作製した銀粒子は、目的粒子径に対してシャープな粒度分布の銀粒子を作製することが可能である。

次にビーズミルを用いた銀粒子のフレーク化の検討結果を示した。本事業の成果により銀粒子の還元過程でフレーク状の銀粒子を作製することが可能であるが、このフレーク銀粒子は粒子径と厚みの比（アスペクト比）が比較的大きくなり、銀粒子のタップ密度が小さくなる傾向がある。より高充填可能な銀粒子を作製するために、粒状粒子をわずかに扁平状に処理し高充填化が可能かを検討した。

フレーク状銀粒子を作製する方法として、銀粒子を機械的に粉砕しフレーク化する方

法がある。その方法として、ボールミルやビーズミルによるフレーク化方法が挙げられる。ボールミルは、容器内に、ボール/銀粒子/分散媒を封入し、容器を回転させることで、ボールの自重を利用しボール同士の衝突により、銀粒子を粉砕するものである。それに対して、ビーズミルは、構成はビーズ/銀粒子/分散媒とボールミルと同じだが、ビーズを攪拌機により強制的に攪拌し、その攪拌力によりビーズと銀粒子を衝突させることで銀粒子を粉砕する方法であり、ボールミルよりも小さなビーズを用いての処理が可能である。ボールミルは、自重によりボールを衝突させるため、ボールが $\Phi 1\text{ mm}$ より小さくなった場合、銀粒子のフレーク化が困難なことがこれまでの化研テック（株）での研究でわかっている。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の銀粒子と $\Phi 1\text{ mm}$ のボールでは、ボールと銀粒子の大きさの差が1000倍程度あり、ボールと銀粒子の衝突の機会が少なく、均一な処理が困難な問題がある。上記の問題に対して、ビーズミルは強制的な攪拌によるため銀粒子を粉砕する力が強く、 $\Phi 1\text{ mm}$ より小さなビーズでも銀粒子のフレーク化が可能であり、フレーク化処理能力が高く、ボールミルに比べより均一なフレーク化が可能と考えられる。より均一なフレーク化により、タップ密度の向上が可能と考えている。

上記の背景から、導入したビーズミル（図. 3）により機械的に粉砕しフレーク化する検討を行った。

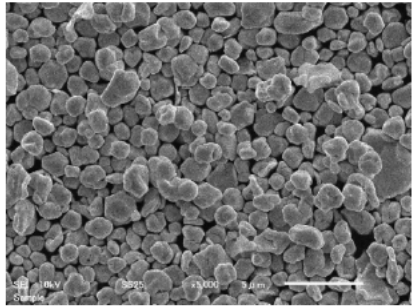
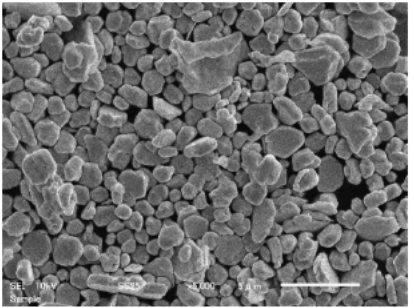


図. 3 ビーズミル外観

処理する銀粒子として、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 粒状粉を選択した。これを、分散媒のIPAに分散させ、処理回転数： 1800 rpm 、処理時間 30 min としビーズミル処理を行っ

た。処理ビーズは0.3mmガラスビーズを用いた。ビーズミル処理した粒子のSEM観察画像と粒度分布測定結果を表 3 および図. 4に示した。

表 3 銀粒子のビーズミル処理結果

	元粒子	ビーズミル処理
MV(μm)	1.6	1.8
D10(μm)	1.0	1.0
D50(μm)	1.4	1.6
D90(μm)	2.4	2.8
Dmax(μm)	6.5	6.5
タップ密度(g/cc)	6.5	6.4
外観 SEM x5,000		

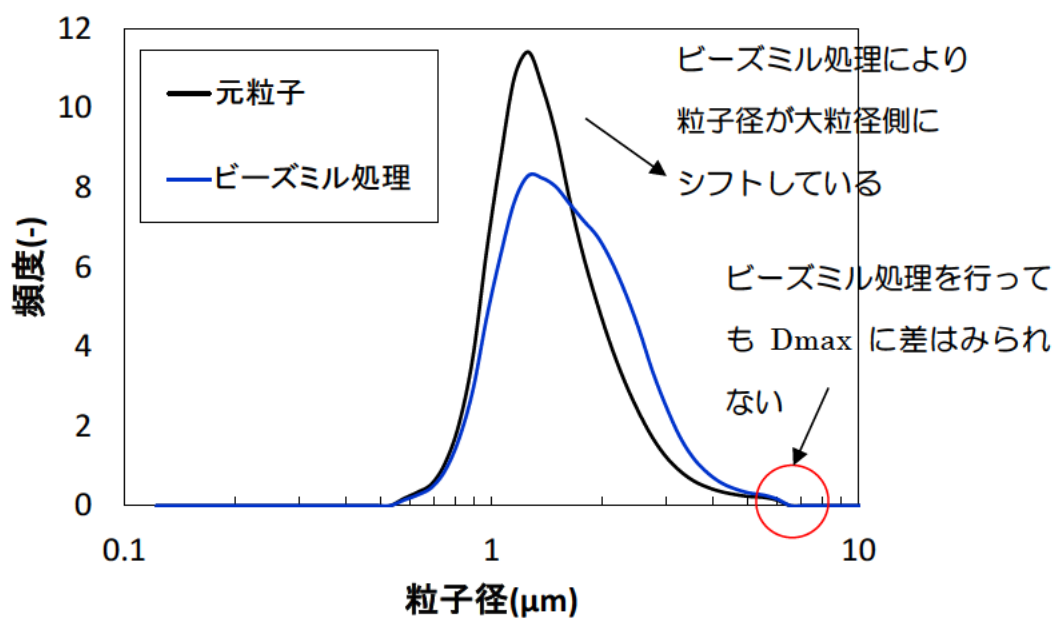


図. 4 フレーク化処理前後の銀粒子の粒度分布解析結果

今回の検討結果で、表 3中のSEM外観および、粒度解析結果(Dmax)より、

銀粒子の粒子径が大粒径側にシフトしているも関わらず、Dmaxのサイズは同等であることがわかった。つまり当初の期待通り、ビーズミル処理により扁平化ができかつ均一なフレーク化（粗大粒子が発生しない）が可能であることがわかった。

またビーズミル処理前後のタップ密度を比較した場合、処理前：6.5g/ccに対し処理後は6.4g/ccとほとんどタップ密度に変化がみられず処理可能なことを見出した。

2-1-2 粒子形状と焼結時の収縮率の関係明確化

図. 5に銀粒子の収縮率を本事業により導入したTMAにより測定した結果例を示した。図. 5のように、焼結温度到達1時間後の収縮率と十分に焼結したサンプルの収縮率をもとめ、1時間収縮率と最終収縮率、及びその比を表4 にまとめた。さらに分かりやすくするために、収縮速度（1時間で収縮する割合）が30 未満：××、30 以上：×、50 以上：△、75 以上：○、90 位上：◎、最終収縮率が40 以上：××、30以上：×、20 以上：△、10以上：○、10 未満◎として表5に示した。

これより、収縮が焼結時間内にできるだけ速く進み安定状態に近づくことにおいては球状やフレーク状で粒子径が小さいこと、最終収縮率が小さいのは、粒子径の

大きいフレーク状や粒状の粒子であることがわかった。

各形状・粒子径の銀粒子の窒素雰囲気下300℃における収縮率と、各種銀粒子を300℃で接合し

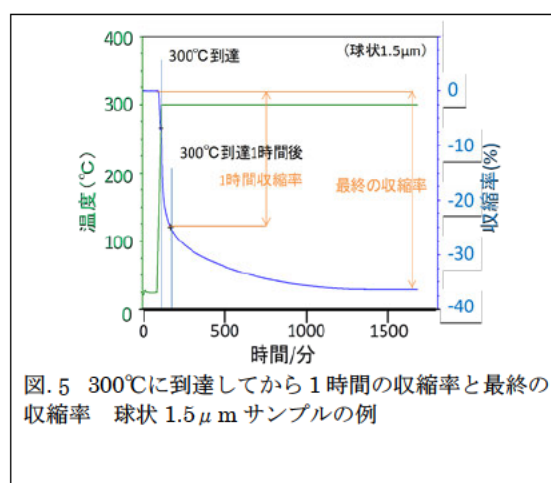


図. 5 300℃に到達してから1時間の収縮率と最終の収縮率 球状 1.5 μm サンプルの例

表 4 サンプル形状による1時間収縮率/最終収縮率とその割合

形状	表面処理剤	TMA収縮			
		300℃		230℃	
		1時間/最終	1時間収縮割合	1時間/最終	1時間収縮割合
球状0.2μm	脂肪酸A	42%/44%	95%	41%/45%	91%
球状0.5μm	脂肪酸A	36%/38%	95%	37%/56%	67%
球状1.0μm	脂肪酸A	36%/47%	77%	30%/39%	77%
球状1.5μm	脂肪酸A	25%/36%	69%	12%/18%	61%
粒状1.0μm	脂肪酸B	16%/24%	67%	15%/19%	78%
フレーク1.0μm	脂肪酸B	28%/32%	88%	23%/25%	91%
フレーク3.0μm	脂肪酸B	8%/18%	42%	6%/7%	83%
いがぐり3.0μm	脂肪酸B	33%/46%	72%	23%/32%	72%

た後のダイシエ強度との相関を確認した結果を図. 6、図. 7 に示した。

図. 6より、形状に関わらずタップ密度が高いものほど300℃での収縮率が小さくなることがわかった。加えて図. 7より300℃収縮率が小さい方が300℃焼結後のダイシエ強度が高くなる傾向が確認できた。これらの結果を図. 8

にまとめた。

表5 サンプル形状による収縮速度と最終収縮率の判定 (300℃の結果/230℃の結果)

	収縮率	収縮速度
球状小	××/××	◎/◎
球状大	×/××	△/△
フレーク小	×/△	○/◎
フレーク大	○/◎	×/○
粒状	△/○	△/○
稜栗状	××/×	△/△

最終収縮率 40 以上 ××、30 以上 ×、
20 以上 △ 10 以上 ○ 10 未満 ◎
収縮速度 (1 時間収縮率/最終収縮率)
30 未満 : ××、30 以上 : ×、50 以上 : △、
75 以上 : ○、90 以上 : ◎

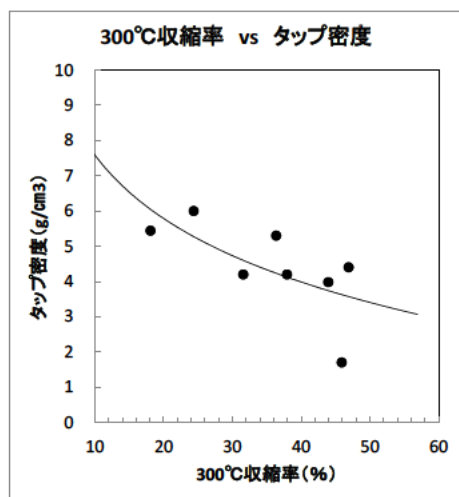


図. 6 タップ密度とダイシエ強度

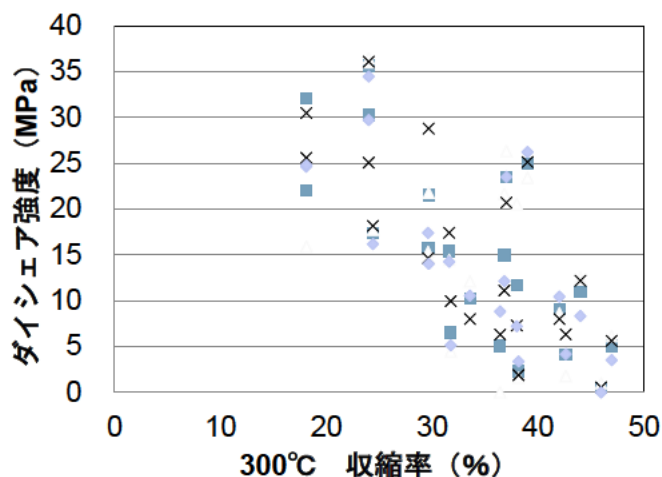


図. 7 300℃収縮率とダイシエ強度

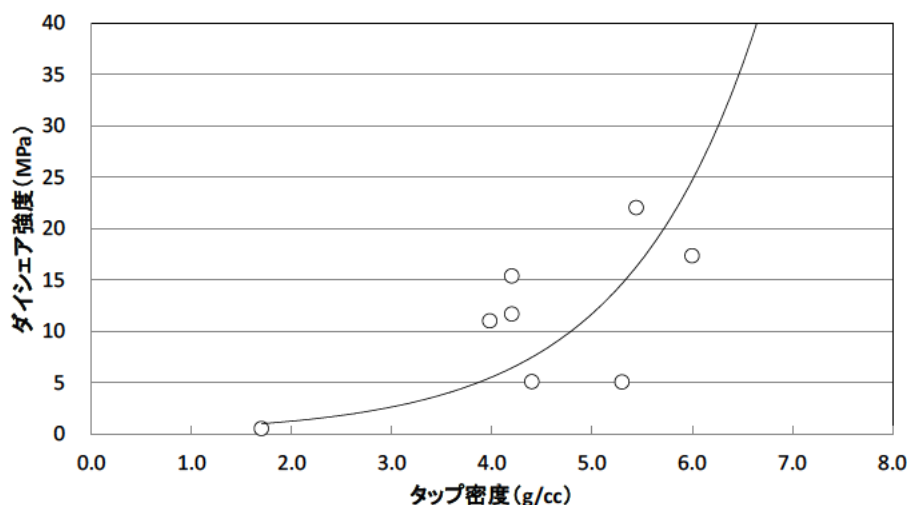


図. 8 タップ密度とダイシエ強度

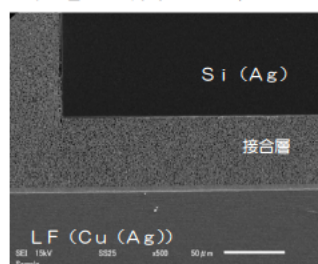
以上の結果より、窒素雰囲気下300℃加熱において、接合時の接合強度を高くするためには、タップ密度が高く、収縮率が小さい銀粒子が必要であることがわかった。

2-1-3 銀粒子の基板への密着性の確認

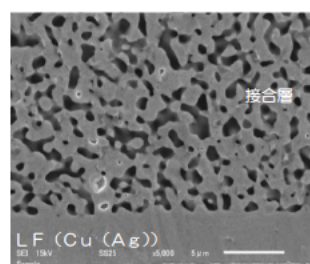
2-1-1で作製した各銀粒子をペースト化した後、窒素雰囲気下（酸素濃度500ppm以下）で300℃加熱した後のLF（Ag）への銀粒子の焼結性を、SEMによる断面観察により確認した。

Si（Ag）／LF（Ag）接合試料の断面観察は、まず、Si（Ag）／LF（Ag）接合試料を埋込樹脂に埋め込み、樹脂硬化後に研磨装置（丸本ストルアス（株）製 テグラミン-20）により機械的断面研磨を行った。研磨条件は下記条件とした（#320→#1000→#9μmダイヤモンド→3μmダイヤモンド→1μmダイヤモンド→0.04μmコロイダルシリカ）。機械的研磨を行ったSi（Ag）／LF（Ag）接合試料を、イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ製 IM-4000）を用いて仕上げ研磨を行いSEMにより接合断面の観察を行った。

基板への接合状態を観察した例を図. 9に示した



a) 接合断面観察 ×500



b) 接合断面観察 ×5000

図. 9 LF（Ag）基板への銀粒子への接合状態観察結果

b) の5000倍SEM観察において、銀粒子が十分に焼結しており、かつ被着体のLF（Ag）に焼結接合していることが確認できた。

結果の詳細については2-3-2に記載した。

2-2 表面処理技術の研究開発

2-2-1 表面処理剤の処理量の定量化検討

表面処理を施した銀粒子を、窒素雰囲気下・温度一定で加熱を行うと、はじめは表面処理剤が徐々に除去され、次に銀粒子の焼結が進行して、最終的に焼結が十分になされ

ると推定されている。(図. 10)

そのうち、焼結が進行して急激に重量減少が生じるところでは、温度が変化しても重量減少速度が変化しないことも多く、活性化エネルギーが求まるような 1 次反応が律速ではないと推定される。一方、徐々に表面処理剤が除去される領域は、時間的にも長く焼結の律速段階になると考えられる。この部分の見かけの活性化エネルギーを求めるために、160℃と 180℃で一定に保ち、重量減少を観測し、その重量減少速度から見かけの活性化エネルギーを求めた。表6に、銀表面処理剤について、同じ鎖長で飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の違いを活性化エネルギーにより求めた結果を示した。同じ鎖長の脂肪酸では、飽和脂肪酸より不飽和脂肪酸の方が表面処理剤脱離の見かけの活性化エネルギーが低いことがわかった。

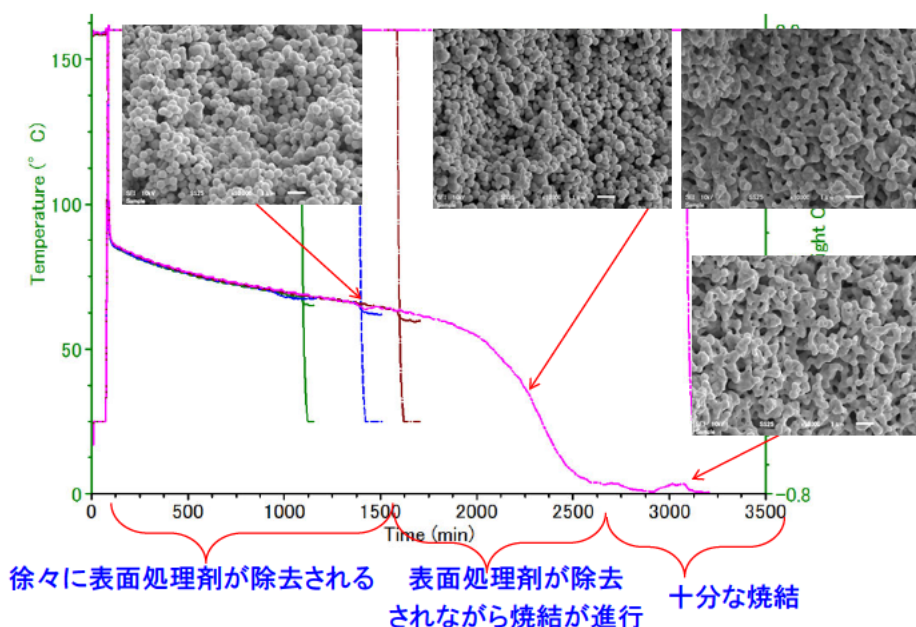


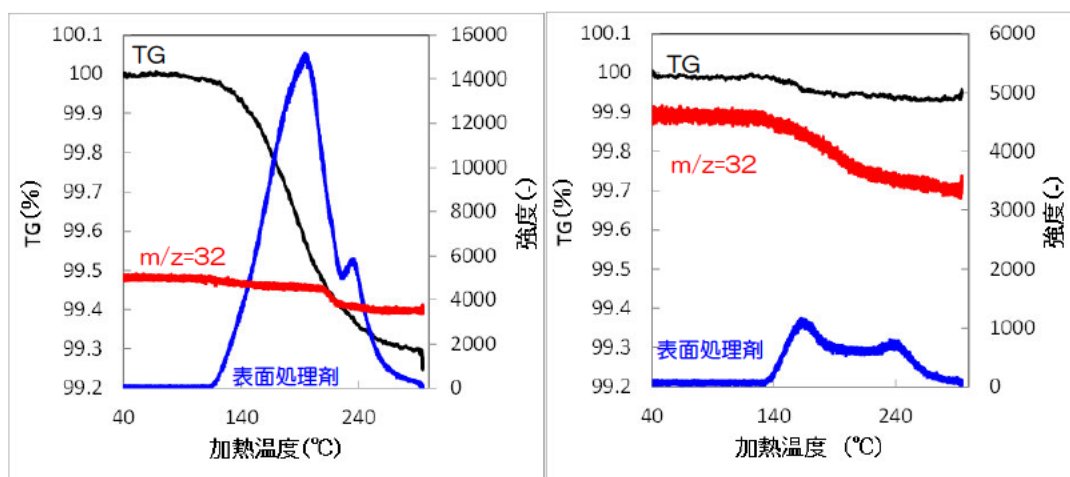
図.10 一定温度でのTGA測定結果と各時間での銀粒子の焼結状態観察結果

表 6 脂肪酸、不飽和脂肪酸と処理方法による脱離の見かけの活性化エネルギー(kJ/mol)

	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸
活性化エネルギー	82	74

図. 11に 1.0 μm 球状銀粒子(脂肪酸 A 処理)および 2.0 μm フレーク銀(不飽和脂肪酸処理)：1.0 μm 粒状銀粒子をビーズミルによりフレーク化処理した銀粒子の

TG-DTA-MS 分析結果を記載した。TG-DTA-MS測定にはネッチジャパン株式会社製 STA-449F5 Jupiter-JMS-Q1500GCのシステムを用いた。



a) 1.0 μm 球状銀（脂肪酸A処理） b) 2.0 μm フレーク銀（不飽和脂肪酸処理）

図. 11 各種銀粒子の TG-DTA-MS 測定結果

測定条件として、銀粒子サンプル量：約 100mg 秤量後、TG 内に設置し、TG 試料室内を真空引きした後、He ガス（純度 99.99995%以上）を充填した。TG 試料室内を 50ml/min の流量で He ガスを流入させながら、昇温速度 5°C/min で 300°Cまで昇温させた後、60min 保持し発生ガス分析を行った。トランスファーラインの温度は 300°Cに加温し、発生ガスが MS 部まで滞りなく移動するように設定した。MS 部において、電子衝撃法（EI 法）により発生ガスをイオン化し、質量分析を行った。この際のイオン化エネルギーは 70eV、イオン化電流を 50 μA 、MS スキャン範囲を m/Z 10~300 とした。

図. 12に TG-DTA-MS 外観を示した。

図.11 a)より、TG 測定において重量減少が多い銀粒子は、130°C程度の低温からの重量減少の開始がみられるが、300°C到達後も重量減少が継続する傾向がみられた。また表面処理剤由来のイオンクロマトグラムは、重量減少が開始する温度からピークの上昇がみられ、190°C程度で一度ピークを迎え減少するが、220°C程度で再度上昇した後減少する二山のピークであることがわかった。また二山目のピークがみられる温度近辺で、m/z=32（酸素）由来のイオンクロマトグラムが減少することがわかった。こ

のことより、表面処理剤由来のイオンクロマトグラムについて、前半のピークでは銀粒子表面に過剰に付着した表面処理剤の揮発を表し、後半のピークは、銀最表面に処理された表面処理剤が酸素により燃焼劣化し脱離したことを表すと考えられる。

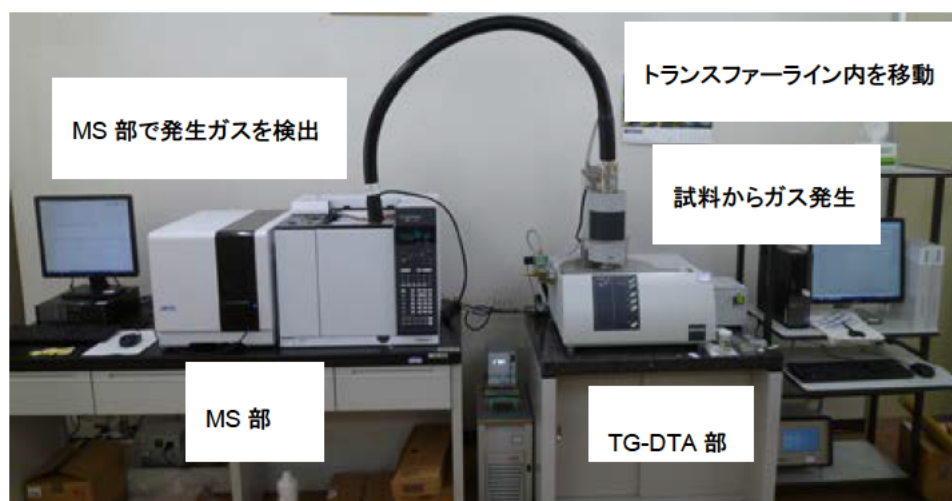


図.1 2 TG-DTA-MS 外観

図. 1 1 b)の不飽和脂肪酸処理マイクロ銀の場合、重量減少が a)に比べて極端に少ないことがわかる。b)の場合も表面処理剤由来のイオンクロマトグラムは二山のピークがみられた。 $m/z=32$ （酸素）由来のイオンクロマトグラムは、 140°C 程度から減少していることがわかるため、不飽和脂肪酸処理銀粒子は 140°C 程度の低温から銀表面の表面処理剤が酸素により燃焼劣化し脱離が開始していると考えられる。またTG-DTA-MSの各 m/z のピーク強度を考慮した場合、 300°C 加熱時の減少は表面処理剤に由来する成分の除去が多くを占めると考えられる。

表7に各種銀粒子のTGA測定結果を示した。

表7 各種銀粒子のTGA測定結果

形状	サイズ	表面処理剤	タップ密度 (g/cc)	重量減少 (wt%)※
球状	$1.5\ \mu\text{m}$	脂肪酸A	5.3	0.73
球状	$1.0\ \mu\text{m}$	脂肪酸A	4.4	1.21
球状	$0.5\ \mu\text{m}$	脂肪酸A	4.2	0.79
球状	$0.5\ \mu\text{m}$	アルコール系B	4.4	0.44
球状	$0.5\ \mu\text{m}$	ケトン系A	未測定	0.43
粒状	$1.0\ \mu\text{m}$	脂肪酸B	6.0	0.18
粒状	$1.0\ \mu\text{m}$	脂肪酸B(条件変更)	3.8	0.14
粒状	$1.0\ \mu\text{m}$	脂肪酸Bメチル	3.7	0.12
粒状	$1.0\ \mu\text{m}$	不飽和脂肪酸	6.5	0.25
粒状⇒ フレーク	$2.0\ \mu\text{m}$	不飽和脂肪酸	6.4	0.21
粒状	$1.0\ \mu\text{m}$	シュウ酸	3.4	0.06

※ TGA測定において窒素雰囲気下 300°C 加熱時の重量減少率

脂肪酸Aを処理した球状銀 1.0 μm を除き、TGA測定による重量減少率は1 wt %以下となっている。TG-DTA-MSの分析結果を考慮した場合、球状銀 1.0 μm 以外は窒素雰囲気下300℃の加熱により99%以上の表面処理剤が除去されたと考えられる。以上の結果よりTG-DTA-MS測定に加えTGA測定測定することで、銀粒子に処理された表面処理剤の定量化が可能となった。

2-2-2 銀粒子形状と表面処理剤脱離エネルギーの関係確認

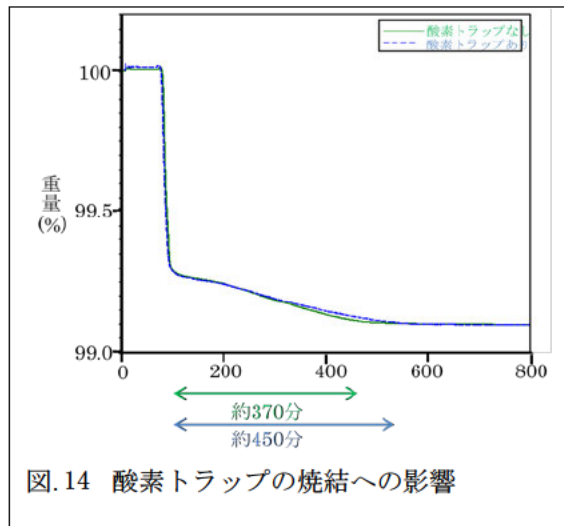
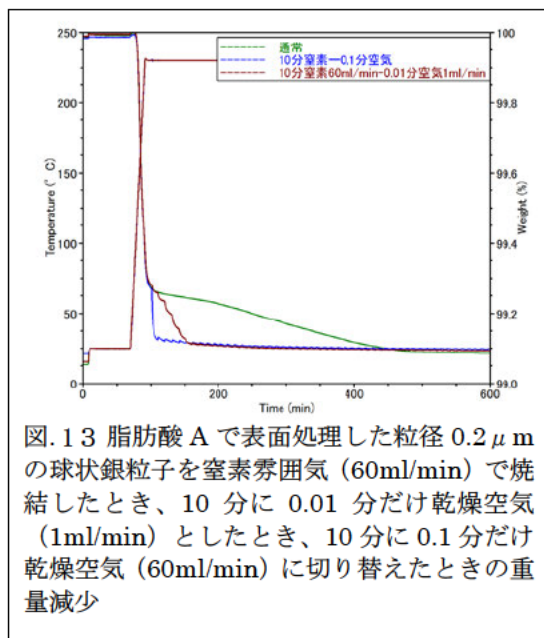
本事業において、炭素数や、官能基（カルボン酸、アルコール、アミンなど）の異なる表面処理剤により処理した銀粒子や、粒子形状、粒子径の異なる銀粒子の活性化エネルギーを測定したが、その活性化エネルギーは、いずれも40~200程度である。この活性化エネルギーはオレフィンの燃焼の活性化エネルギーに近い値となっている。（PE及びFeOOHを30%含むPEの燃焼の活性化エネルギー 170kJ/mol、89kJ/mol（化学工学論文集,25、935(1999)）また、この程度の活性化エネルギーであるにも関わらず表面処理剤の脱離に数100分も要することから反応に時間を要する原因は頻度因子が低いことによると考えられる。

そこで酸素の影響を調べるために、熱重量分析装置のサンプルに吹き付けるガスを10分に0.01分だけ窒素（60ml/min）から乾燥空気（1ml/min）へ、また、10分に0.1分だけ窒素（60ml/min）から乾燥空気（60ml/min）へ、変更して重量減少を観測したところ、乾燥空気を入れる時間を増すにつれて著しく重量減少が見られた。（図. 13）

さらに、酸素の影響を調べるために、窒素中の酸素をできるだけ除くために、装置の入り口、及び炉の入り口にオキシゲントラップを取り付けて窒素配管からのガス中の酸素を極力除いて一定温度熱重量測定を行った。その結果を図. 14に示した。オキシゲントラップをつける前には、10℃/minで230℃に昇温後約370分で一定重量になったのに対して、オキシゲントラップをつけたことにより約450分を要した。これより、焼結に極微量の酸素も影響していることが分かった。

以上の結果より、表面処理剤の除去には酸素の影響があることが分かった。酸素源としては、窒素フロー中の微量の酸素とサンプル内部から出てくる酸素があると想定される。これらの酸素すべてを除去するために、減圧により、サンプル内部からでてくる酸

素を除去することを試みた。その結果、想定に反して重量減少が速くなった。この原因として、減圧することにより、表面処理剤が除去されやすくなった可能性やサンプル内部から酸素が引き出されやすくなり表面処理剤へ影響した可能性も考えられる。



2-2-2の研究開発により、銀粒子形状や粒子径、表面処理剤の種類が表面処理剤脱離エネルギーに与える影響に比べ、雰囲気中に存在する微量な酸素濃度の差が表面処理剤脱離エネルギーに与える影響の方が大きいことがわかった。

2-2-3 表面処理剤が無酸素下 300°C で 99% が脱離する銀粒子の開発と評価

表8に各種銀粒子のTGA測定による重量減少率と TG-DTA-MS 測定の結果を示した。

どの粒子径、形状、表面処理剤でも銀粒子単体でみた場合、 300°C 到達後 5 分程度で表面処理剤に由来するイオンクロマトグラムの検出が終了することから、表面処理剤がほぼ100%脱離したことを示していると考えられる。

TGA 測定結果と TG-DTA-MS 結果で、表面処理剤の脱離が終了する時間に差がみられるが、これは雰囲気ガス中の酸素濃度の影響と考えられる。TGA 測定では、オキシгентラップを装着した状態で測定を行ったように雰囲気中の酸素を可能な限り除去した状態で測定を行っている。表面処理剤の銀粒子最表面からの脱離は、雰囲気中に含まれる極微量の酸素による酸化劣化（燃焼）と考えられるため、オキシгентラップを

装着した TGA 測定は、TG-DTA-MS 測定に比べ表面処理剤の脱離の完了に時間がかかったと考えられる。

表8 各種銀粒子の TG-DTA-MS 測定結果

形状	サイズ	表面処理剤	タップ密度 (g/cc)	重量減少 (wt%)	重量減少 開始温度 (°C)	m/z: 32 減少開始温度 (°C)	表面処理剤 MS検出終了 時間
球状	1.5 μ m	脂肪酸A	5.3	0.73	116	181	300°C到達後5min
球状	1.0 μ m	脂肪酸A	4.4	1.21	141	207	300°C到達後5min
球状	0.5 μ m	脂肪酸A	4.2	0.79	118	185	300°C到達後5min
球状	0.5 μ m	アルコール系B	4.4	0.44	140	165	300°C到達後5min
球状	0.5 μ m	ケトン系A	未測定	0.43	125	171	300°C到達後5min
粒状	1.0 μ m	脂肪酸B	6.0	0.18	185	190	300°C到達後5min
粒状	1.0 μ m	脂肪酸B(条件変更)	3.8	0.14	195	187	300°C到達後5min
粒状	1.0 μ m	脂肪酸Bメチル	3.7	0.12	215	178	-
粒状	1.0 μ m	不飽和脂肪酸	6.5	0.25	140	150	300°C到達までに終了 (290°C)
粒状⇒ フレーク	2.0 μ m	不飽和脂肪酸	6.4	0.21	147	152	300°C到達までに終了 (290°C)
粒状	1.0 μ m	シュウ酸	3.4	0.06	209	191	-

※重量減少 (wt%) は TGA 測定結果を記載した。

本研究で開発した特殊マイクロ銀焼結ペーストが使用される（顧客より要求されている）雰囲気酸素濃度は 500ppm 以下の酸素濃度である。オキシゲントラップを装着した TGA 測定雰囲気に比べ酸素濃度が高い雰囲気と想定されるため、TGA 測定より短時間で表面処理剤の脱離が可能と考えられる。

一方で、同一粒子径・同一形状の銀粒子について、タップ密度を比較した場合、表面処理剤の種類によりタップ密度が異なることがわかった。今回評価した表面処理剤の中では、脂肪酸および不飽和脂肪酸を用いた場合、タップ密度が大きくなる傾向がわかった。

2-3 ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発

2-3-1 銀ペースト評価

2-3-1-1 粘度調整方法の確立

（粘度：10～300Pa・s、銀含有率 90wt %以上）；

粘度調整方法について、2-1 で作製した銀粒子を用い、分散媒をジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（以下BCA）に固定し、銀粒子径と粘度の影響

確認および銀含有率の粘度への影響確認を行った。加えて、粒子径の異なる銀粒子を用いた焼結銀ペーストのレオメータ測定を行い、周波数と粘度挙動の影響を確認した。

結果として、本事業の成果により、銀粒子のタップ密度が 4.0g/cc 以上の場合、各種銀粒子をペースト化するための分散媒として、グリコール系溶剤の BCA を用いた場合、粘度目標値の 10~300Pa・s 以内に調整可能なことがわかった。

以下詳細を記した。

銀粒子のペースト化

2-1 において作製した粒子径の異なる各銀粒子のペースト化を行った。ペースト化を行った銀粒子を表 9 にまとめた。

表 9 ペースト化に用いた銀粒子

	形状	粒径 (μm)	表面処理剤	タップ密度 (g/cc)	D50 (μm)	MV (μm)
サンプル①	球状	1.5	脂肪酸A	5.3	1.83	1.83
サンプル②	球状	1.0	脂肪酸A	4.4	1.09	1.08
サンプル③	球状	0.5	脂肪酸A	4.2	0.44	0.44
サンプル⑬	球状	0.2	脂肪酸A	4.0	0.23	0.24

ペーストの作製を以下のように行った。各銀粒子をそれぞれ所定量はかり取り、そこに分散媒として BCA を所定量添加し、手攪拌を行った。これを三本ロールミルにより銀粒子を分散媒に分散させペースト化を行った。三本ロールミル後、減圧脱泡を行い、マイクロ銀焼結ペーストを得た。

銀粒子径の粘度への影響確認

銀粒子径の粘度への影響を検討した。粒子径の粘度への影響を確認するため、球状粒子において粒子径が 1.5 μm 、1.0 μm 、0.5 μm 、0.2 μm の粒子をペースト化したものを用いた。上記作製方法により作製した銀ペーストを、E 型粘度測定装置（東機産業製 TVE-35H）を用いて粘度測定を行った。測定条件は、0.5 rpm×2 分、および 5 rpm×2 分とし、各回転数での粘度比を算出した。

粘度測定結果を表 10 および図. 15 に示した。銀粒子と分散媒の混合比率を 10

0：10（銀含有率：91wt%）と固定し、粒子径の異なる銀粒子のペースト化を行った結果、1.5、1.0、0.5 μm はペースト化することができ、かつ、粘度目標値：10～300 Pa・s 以内であることがわかった。

表10 粒子径の影響確認用銀ペーストの粘度測定

		1.5 μm	1.0 μm	0.5 μm	0.2 μm
球状	1.5 μm 脂肪酸A	100.00			
球状	1.0 μm 脂肪酸A		100.00		
球状	0.5 μm 脂肪酸A			100.00	
球状	0.2 μm 脂肪酸A				100.00
分散媒	BCA	10.00	10.00	10.00	10.00
銀含有率	(wt%)	91	91	91	91
0.5rpm粘度	(Pa・s)	25	130	237	ペースト化 できず
5rpm粘度	(Pa・s)	9	32	51	
0.5rpm粘度/5rpm粘度	(-)	2.8	4.1	4.7	

0.2 μm 粒子は銀粒子：分散媒＝100：10ではペースト化することができなかった。粒子径が小さくなると、比表面積が増加し、粉体層がかさ高くなる、つまり、タップ密度が軽くなるため、0.2 μm 粒子において銀粒子：分散媒＝100：10ではペースト化できなかったと考えられる。

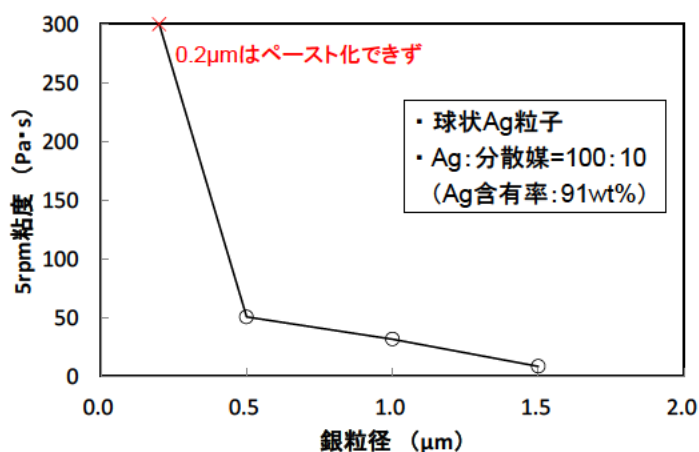


図.15 粒子径の粘度への影響確認結果

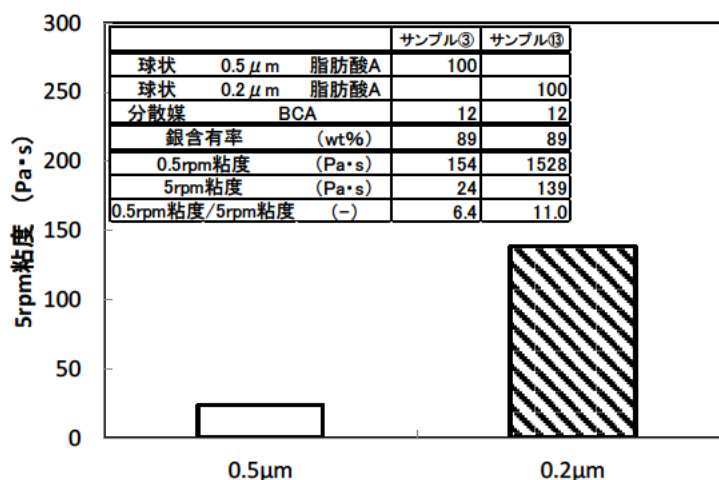


図.16 0.5 μm および 0.2 μm 球状粒子ペーストの粘度比較

そのため、銀と分散媒の比率を100：12としてペースト化を行ったところ、ペースト化することができた。評価結果を図.16に示した。ただし100：12の比率では銀含有率が89wt%となり、今回の作製条件では、目標を達成することができないことがわかった。

作製したペーストの内、1.5 μm 球状粒子ペーストと0.5 μm 球状粒子ペーストについてレオメータの測定を行った（図. 17）。レオメータの測定は $\Phi 20\text{mm}$ 2° の傾斜を持つジオメトリ（冶具）を使用し、25℃環境下において測定を行った。測定周波数を0.1 Hz～100 Hzに変化させた場合の複素粘度の測定結果を図に示した。低周波数から高周波数になるにしたがい、複素粘度が低下する傾向がみられた。また、E型粘度計測定結果と同様に、1.5 μm 球状銀粒子の方が、0.5 μm 球状粒子より複素粘度の低い結果となった。

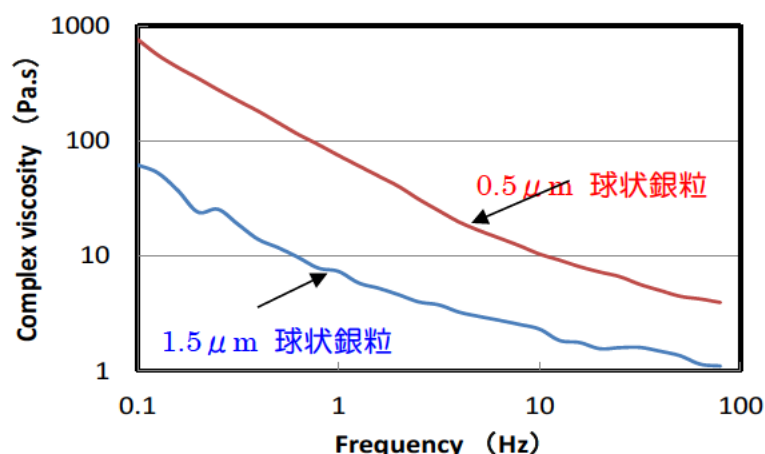


図.17 1.5 μm および0.5 μm 球状粒子ペーストのレオメータ測定結果

粒子径の違いにより粘度およびレオメータでの複素粘度に差がみられたことから、粒子径が粘度へ与える影響が大きいと考えられる。とくにナノサイズに近づくと二次関数的に粘度が増大することが確認でき、銀含有率90wt%以上の目標値をクリアするにあたり、目標値0.3 μm 以上の粒子径の銀粒子にする方がよいことがわかった。

銀粒子の銀含有率の粘度への影響確認

0.5 μm 球状銀粒子、分散媒はBCAに固定し、銀含有率の粘度への影響を検討した。また比較として、化研テック(株)の毬栗状銀粒子（3 μm ）も同様に測定を行った。0.5 μm 球状粒子について銀含有率を93wt%、91wt%、89wt%とした場合の粘度測定結果を表11に示した。

表 1 1 銀含有率の影響確認用銀ペーストの粘度測定結果

	93wt%	91wt%	89wt%
球状 0.5 μ m 脂肪酸A	100.00	100.00	100.00
分散媒 BCA	8.00	10.00	12.00
銀含有率 (wt%)	93	91	89
0.5rpm粘度 (Pa・s)	1398	237	154
5rpm粘度 (Pa・s)	167	51	24
0.5rpm粘度/5rpm粘度 (-)	8.4	4.7	6.4

銀含有率の増加により粘度および0.5rpm 粘度と5rpm 粘度の比（以下チキソ比）が増加する傾向が確認できた。今回の粒子径、表面処理剤、分散媒では、目標値銀含有率90wt%以上で粘度10～300Pa・sの目標値を達成できることがわかった。稗栗状銀粒子ペーストとの比較結果を図. 18に示した。

従来稗栗状銀粒子も銀含有率と粘度との間に、球状銀粒子と同様に相関がみられたが、0.5 μ m 球状銀粒子に比べ銀含有率の少ない85wt%でもペースト化することができなかった。80wt%では粘度目標値以内の粘度になることが確認できたが、銀含有率目標値の90wt%の達成は困難であることが確認できた。このように粒子形状が異なるとペースト化可能な銀含有率に違いが生じることが確認できた。これは銀粒子のタップ密度が影響していると考えられる。

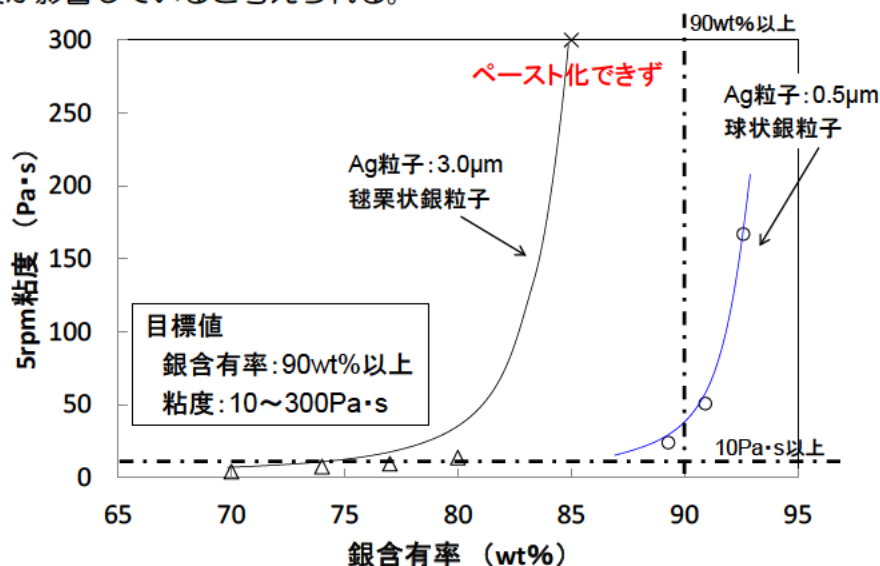


図. 18 銀含有率と粘度の関係確認結果

本事業の成果により、銀粒子のタップ密度が 4.0g/cc 以上の場合、各種銀粒子をペースト化するための分散媒として、グリコール系溶剤の BCA を用いた場合、粘度目標値の 10～300Pa・s 以内に調整可能なることがわかった。

2-3-1-2 無酸素下300℃以下で焼結できるペースト組成の確立

2-1、2-2より、2.0 μ mフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）が、N₂中300℃での焼結性が良好であることがわかっている。図. 19に銀粒子の外観写真を示した。

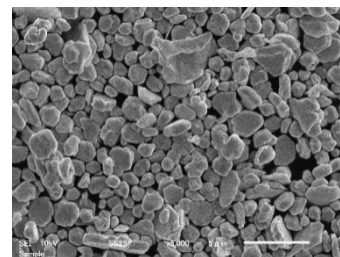


図. 19の銀粒子をBCAによりペースト化した結果、5rpm粘度が33Pa・s、銀含有率94wt%、配合粒子2 μ mのペーストが得られ目標を達成可能であることがわかった。

図. 19 2.0 μ mフレーク銀
(不飽和脂肪酸処理)

また焼結温度の低温短時間化を目標に小粒径（0.3 μ mフレーク）銀を混合した場合について、100：40で混合したペーストは5rpm粘度が44Pa・s、銀含有率93wt%であり、小粒径銀粒子を100：40の比率で混合した場合でも粘度および銀含有率目標を達成可能であることがわかった。

大粒径と小粒径のフレーク状銀の混合サンプルとそのペーストサンプルについて、230℃焼結時の発熱を測定した結果を図.20に示した。また、発熱のピークまでの時間と焼結が終了する時間（発熱が終了する時間）を表12にまとめた。

いずれも小粒径の銀粒子が増すにつれて焼結による発熱が大きくなったが、これは粒子が小さいほど銀同士の焼結の反応が多くなることによる。また、粒径の小さい粒子が増すにつれて焼結が終了するまでの時間が長くなった。

銀粒子のみとペースト化したサンプルの比較を行うと、粒径が大きい銀粒子のみの場合は発熱のピークまでの時間や焼結が終了するまでの時間はペーストの方が短くなったが、粒径の小さい銀粒子が増すにつれて発熱のピークまでの時間も焼結完了までの時間も銀粒子のみに比べてペースト化した方が長くなった。2-1において小粒径の銀粒子が多いときにも収縮率などでみれば良い結果が得られていたが、小粒径の銀粒子が多すぎると焼結が完了しにくくなることが分かった。

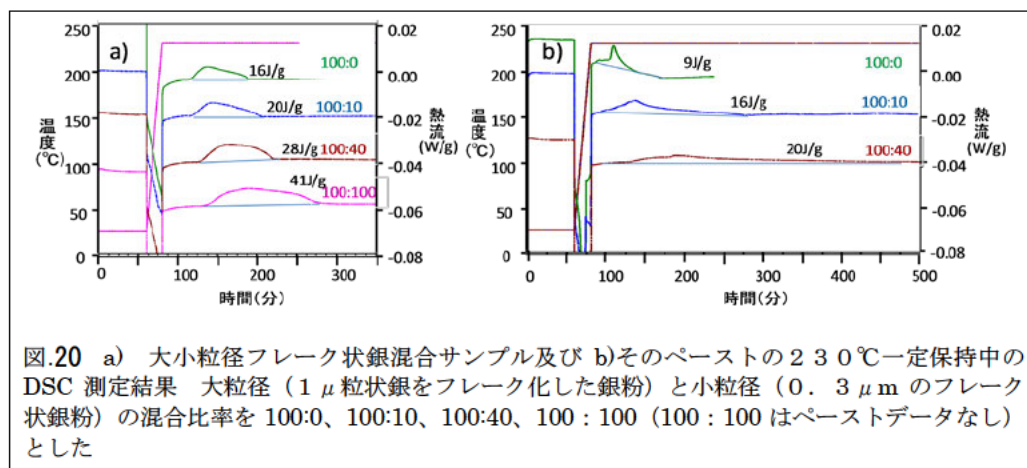
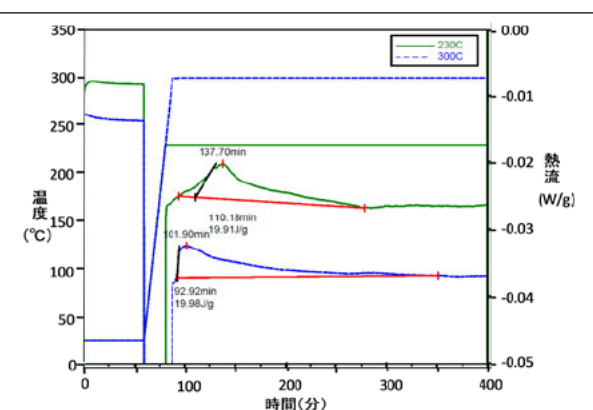


表12 銀混合粒子の昇温から発熱ピークまでの時間と焼結終了までの時間

サンプル	昇温から発熱のピークまでの時間		昇温から焼結終了までの時間	
	粒子	ペースト	粒子	ペースト
100:0	56 分	27 分	109 分	87 分
100:10	61 分	56 分	127 分	160 分
100:40	81 分	106 分	142 分	387 分
100:100	110 分	—	220 分	—



さらに、大粒径と小粒径の 100:10 フレーク状混合粒子について、230℃と 300℃で焼結したときの DSC 測定の結果を図.21 に示した。230℃に比べて300℃では、焼結が速く進み短時間で焼結がなされることが分かった。収縮の接合強度への影響を考えれば焼結温度が低く収縮が小さい方が望ましいが、熱伝導や電気抵抗など焼結が進むほどよくなると考えられる物性では、焼結温度をできるだけ高くして焼結を完了することが望ましいと考えられる。窒素雰囲気下での焼結温度をできる限り低くかつ、加熱時間を短時間で行うために、銀粒子そのものでは、窒素雰囲気下での焼結性が良好でかつ、適切な量を配合することで粉体層のタップ密度が向上可能なサブミクロンサイズの銀粒子の配合を検討したが、3年間の本事業の間では、適切な配合比率を見極めることができなかった。サブミクロンサイズの微細な銀粒子は、比表面積が大きく、処理される表面処理剤量が多くなる傾向がみられる。Si (Ag) と LF (Ag) を接合する場合、銀粒子が Si (Ag) と LF (Ag) に挟まれる状態になるため、銀粒子そのものを焼結させる場合に比べサブミクロン粒子を配合したペーストでは焼結状態が不十分になったと

考えられる。

2-3-2 実装・接合評価技術

本研究では、大粒径銀粒子のみを配合したマイクロ銀ペーストについて実装・接合評価を行った。

以下に本事業の技術開発目標値を挙げた。

＜技術開発目標値＞

- 1) 熱伝導率： $120\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上
- 2) 比抵抗： $10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下
- 3) 接合強度： 40 MPa 以上
- 4) 高温高湿耐性： $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}/168\text{ hr}$ の試験後、割れ、剥離等が発生しないこと
- 5) リフロー耐性： $260^{\circ}\text{C}\times 10\text{ s}$ 、 $250^{\circ}\text{C}\times 50\text{ s}$ 、 $200^{\circ}\text{C}\times 90\text{ s}$ の熱負荷後、割れ、剥離等が発生しないこと

まず、各評価項目を測定するために、窒素雰囲気下 $300^{\circ}\text{C}\times 1\text{ hr}$ 加熱し接合サンプルを作製した。

酸素濃度計を備えたイナートオープン（エスパック株式会社製 IPHH-202M）を用いて、各評価用の試料を作製した。窒素ガス発生装置にて槽内に低酸素（酸素濃度 $0\sim 5\text{ ppm}$ 程度）の窒素ガスを 30 L/min で導入し、イナートオープン内を 500 ppm 以下の酸素濃度にした後、図. 22 に示した温度プロファイルにおいて $300^{\circ}\text{C}\times 1\text{ hr}$ 加熱した。

今回の試料作製時の温度プロファイルと酸素濃度の計測結果を図. 23に示した。 $0\sim 5\text{ ppm}$ の酸素濃度の窒素ガスを 30 L/min 導入することで、槽内の酸素濃度は約 40 ppm まで低下していることを確認した。技術開発目標の酸素濃度は、 500 ppm 以下であり、目標値に対して十分低い酸素濃度において試料の作製を行った。ペーストは2-3-1-2において作製した、 $2\ \mu\text{m}$ フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストを用いた。

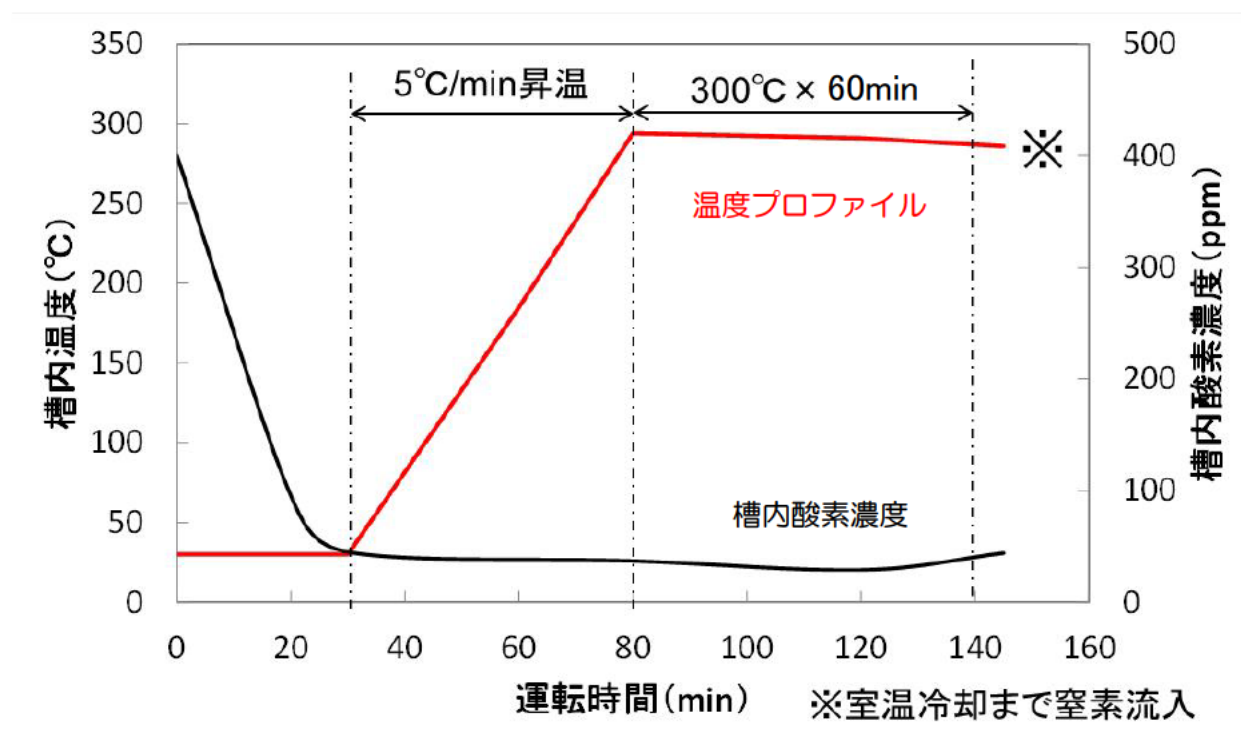


図. 2 2 試料作製時の温度および酸素濃度計測結果。

1) 熱伝導率の評価

熱電伝導率測定用の試料は、 $\phi 10\text{mm}$ で厚さ 2mm になるように 300°C 焼結後の試料を研磨し調整した。熱伝導率の測定は、ネッチジャパン(株)製フラッシュアナライザー：LFA447を用いて行った。熱伝導率は、熱拡散率と比熱、密度の積から算出される。密度は作製した試料の重量と体積から算出した。フラッシュアナライザーを用いて熱拡散率と比熱の測定を行った。算出した熱伝導率を表13に示した。

表13 熱伝導率測定結果

	弊社従来品	開発品
加熱雰囲気	大気中	N2
加熱温度	250°C	300°C
焼結後密度(g/cc)	5.8	6.6
熱拡散率(mm ² /s) ※n=3の平均	105.8	103.5
比熱(J/g/k)	0.23	0.25
熱伝導率(W/m・k) ※目標値120W/m・k以上	138	171

2 μm フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストの窒素雰囲気中 $300^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$

後の熱伝導率は $170\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、技術開発目標値を達成することがわかった。焼結後の密度が、化研テック（株）従来品（大気中 250°C 焼結品）は 5.8 g/cc に対し本事業の成果である開発品は 6.6 g/cc とより密度高く焼結していることがわかった。言い換えると熱伝導や導電性の妨げになる空隙が少ないということであり、そのため、熱伝導率も化研テック（株）の従来品より良好な結果となったと考えられる。これは、銀粒子そのもの高タップ密度化を進めた成果と考えられる。

本事業では、 Si (Ag) と LF (Ag) 基板を接合した場合の放熱特性まで評価することはできなかった。しかしながら、化研テックの従来品は顧客評価により、高鉛はんだの放熱特性より 20% 程度良好であるとの評価を得ている。この化研テックの従来品より熱伝導率が 1.2 倍強良好な $2\mu\text{m}$ フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストは、接合状態も良好であることが確認できているため、化研テックの従来品よりも接合後の放熱性が良好であると期待できる。

2) 比抵抗評価

$2\mu\text{m}$ フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストを厚みが $100\mu\text{m}$ 程度になるようにメタルマスクを用いて 1mm 幅 $\times 70\text{mm}$ 厚でスライドガラス上に印刷し、窒素雰囲気下 $300^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ の加熱を行った。焼結後の試料について、測定間距離 7mm 間の抵抗を測定し、下記の式を用いて比抵抗を算出した。

$$\text{比抵抗}(\Omega\cdot\text{cm}) = \text{測定した抵抗}(\Omega) \times \text{幅}(\text{cm}) \times \text{厚み}(\text{cm}) / \text{測定間距離}(\text{cm})$$

上記式を用いて比抵抗を算出した結果、 $4.8 \times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ であり、 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下を達成した。

3) 4) 接合強度および恒温恒湿耐性の評価

接合強度を評価するため、 Si/Ti/Ag で処理された Si チップと LF (Ag) 基板を用いた。実際の顧客評価では、エポキシ樹脂等のモールド樹脂や封止樹脂で覆われた状態で恒温恒湿耐性を評価されるが、本研究では、モールド樹脂によるモールドが困難なため、モールドしない状態で恒温恒湿耐性の評価を行った。そのため Si (Ag) の電極層に Ni が存在した場合、雰囲気的水分により腐食が生じ、剥離が生じることが検討中に判明した。本事業により開発した特殊マイクロ銀ペー

ストの窒素雰囲気下での接合状態を評価するため、Ni層腐食の影響がない、Si/Ti/Ag仕様のSiチップを使用した。

図. 23に2μmフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストの窒素雰囲気下300℃×1hr加熱焼結後と、85℃/85%RH/168hr後のダイシエア強度測定結果を示した。加えて、SAT像観察および断面観察結果を図. 24に示した。SAT観察には、日立パワーソリューションズ製FS300Ⅲを用いた。

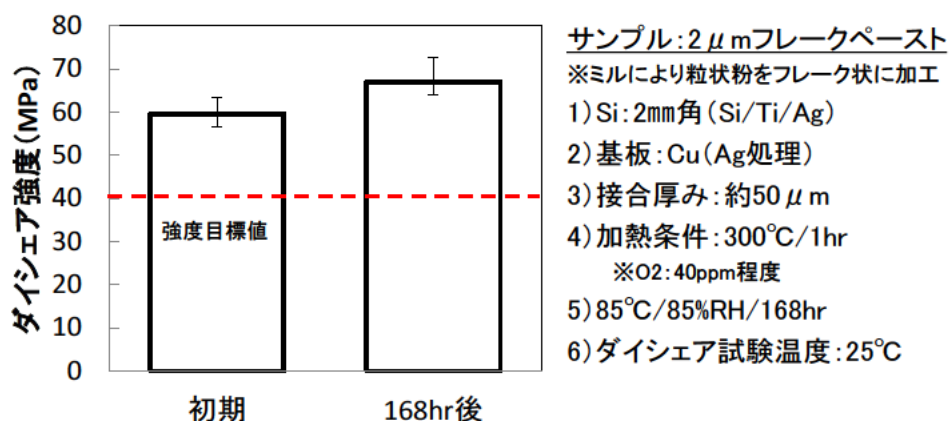


図. 23 85℃/85%RH/168hr 放置前後でのダイシエア強度測定結果

初期ダイシエア強度は、60MPa程度発現しており、強度目標の40MPaを大きくクリアすることがわかった。加えて、85℃/85%RH/168hr後の恒温恒湿試験後でも強度低下がみられないことがわかった。SAT像観察でも、試験前後で大きな差はみられなかった。異種材料接合時に応力がかかりやすく、剥離が生じやすい接合端部を観察した結果、Si (Ag) 側、LF (Ag) 側とも剥離はみられなかった。

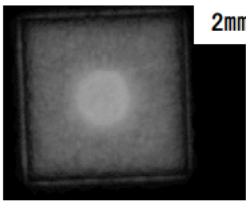
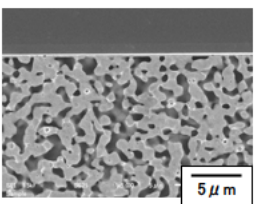
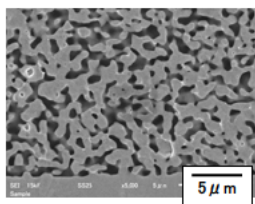
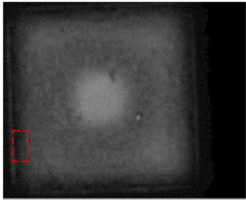
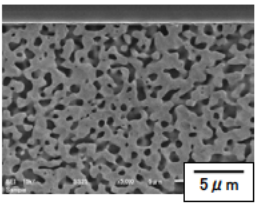
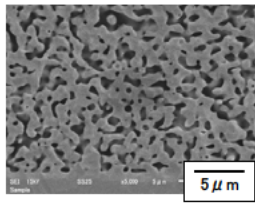
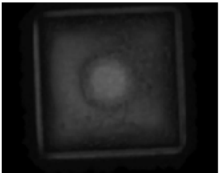
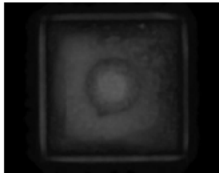
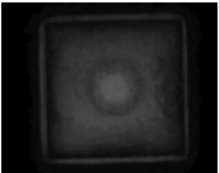
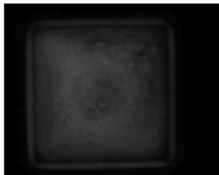
	SAT像	断面: 端部Si側	断面: 端部LF側
試験前			
85℃/85%RH/168hr後			

図. 24 85℃/85%RH/168hr 前後のSA像と端部断面観察結果

5) リフロー耐性：

図. 25に2 μ mフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストの300℃加熱×1hr加熱後の評価前SAT像と、260℃×10sec加熱後のSAT像を示した。

	N2 300℃×1hr加熱		
	n=1	n=2	n=3
評価前			
260℃×10sec後			

Si(Ti/Ag) : 2mm角

図. 25 260℃×10sec加熱前後でのSAT像観察

260℃×10sec加熱前後でSAT像に剥離を示す白色部分はみられず、技術開発目標の内、最も温度が高く接合部に熱負荷がかかる260℃加熱でも、顕著な剥離は生じていないことがわかった。

次に、260℃×10sec加熱後のダイシエア強度を測定した。測定結果を図. 26に示した。

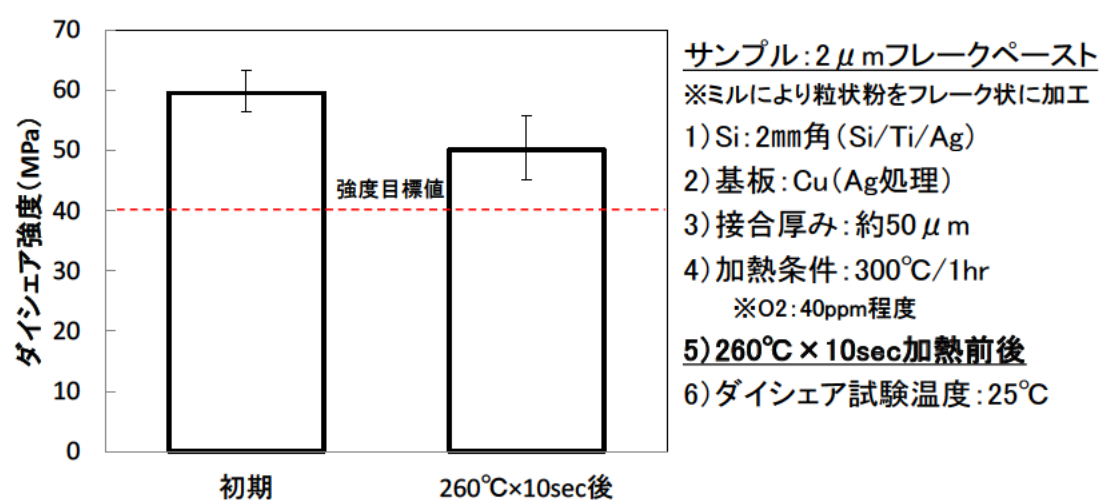


図. 26 260℃×10sec加熱後のダイシエア強度測定結果

図. 26に示した通り、 $260^{\circ}\text{C} \times 10\text{sec}$ 後も顕著な強度低下はみられず、接合強度目標の 40MPa 以上を保持することがわかった。

図. 27には、 $\text{Si}/\text{Ti}/\text{Au}$ 仕様の Si チップを用いた場合のリフロー試験後の断面観察結果を示した。近年、 Si の裏面電極仕様は Ag のみでなく Au や ppf 、 Cu などへの接合要求がされ始めている。接合材が銀粒子である銀ペーストの銀以外への焼結は非常にハードルが高い。本事業により開発したペーストの Au への焼結状態を観察するために断面観察を行った。

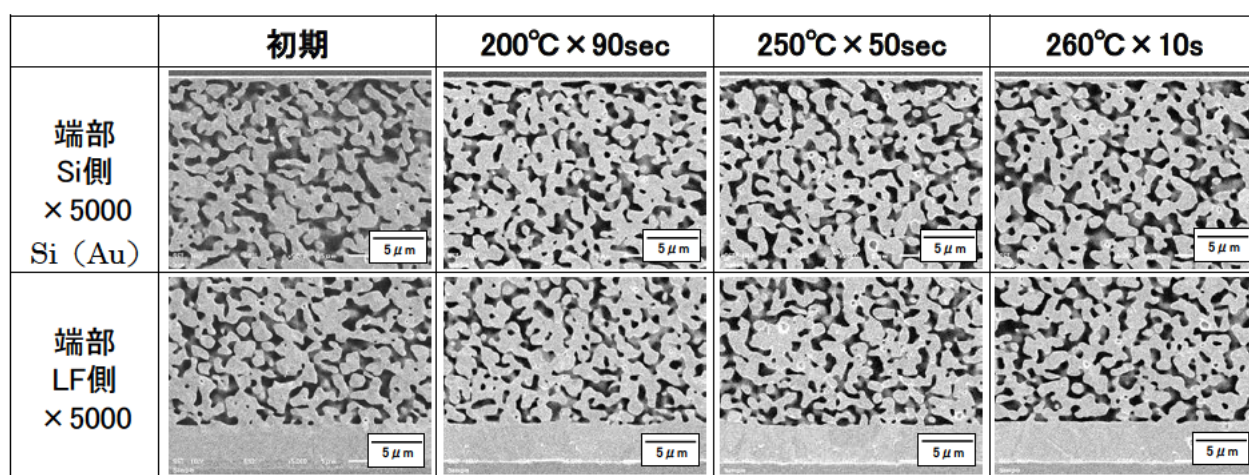


図. 27 Si (Au) と LF (Ag) 接合後および各リフロー試験後の断面観察結果

初期状態で Au 面への接合が確認できたが、各条件でのリフロー試験後も初期と同等の接合状態を保持できていることを確認した。

260°C 加熱下でのダイシェア強度

接合状態を表す一つの指標であるダイシェア強度について、本事業の技術開発目標値は市場の要求より 40MPa としたが、その後の市場調査により、欧州市場（例えば Die Attach 5: DA5 ）では、 260°C 雰囲気下で 25°C 雰囲気での強度と変わらない強度が要求される場合があることがわかった。（要求値としては 25°C および 260°C 雰囲気下で 15MPa 以上のダイシェア強度）。

今回補足として、 $2\mu\text{m}$ フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストの $260^{\circ}\text{C} \times 60\text{sec}$ 時点でのダイシェア強度を測定した。その結果を図. 28に示した。

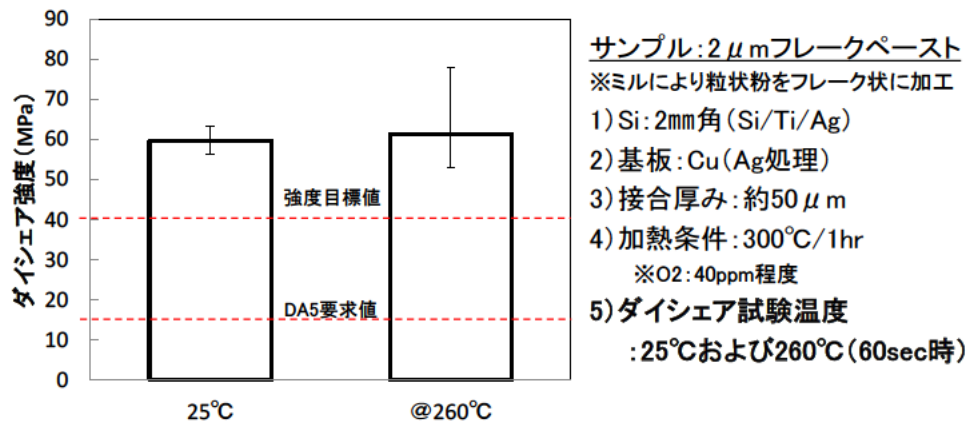


図. 28 25°Cおよび260°C雰囲気でのダイシエ強度

260°C加熱雰囲気下でのダイシエ強度は、25°Cでのダイシエ強度に比べバラツキは増える傾向がみられるが、25°Cと同等のダイシエ強度であることがわかった。焼結タイプではなく、エポキシ樹脂などの接着剤樹脂に銀を分散させた通常の導電性接着剤では、樹脂のガラス転移温度を越えた場合、シエ強度が極端に低下する傾向がみられる。樹脂系の導電性接着剤では、260°Cでのダイシエ強度を保持することは困難だが、本事業により開発したマイクロ銀ペーストは、銀の焼結接合により各被着体間を接合しているため、260°Cでの高温でも強度が保持可能であることを示せた。

窒素雰囲気での焼結温度低下検討

本事業を進めていく中で、加熱焼結温度についてより低温での焼結接合を要求される場合がでてきた。そのため、上記検討した2 μ mフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストの窒素雰囲気230°Cでの焼結条件（加熱時間）の検討を行った。

図. 29に230°C加熱時間を、1、2、3 hr と変更した際の接合状態のSAT像を示した。

図. 29より、加熱時間が長くなるにつれて、外周部から中央部にかけての白色部分の面積が減少していることがわかる。これは加熱時間が長くなるにつれ、外側から内側にかけて、銀の焼結接合が進行していることを表していると考えられる。

この現象を確認するために、各時間での断面観察を行った。結果を図. 30および図. 31に示した。

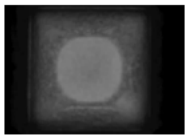
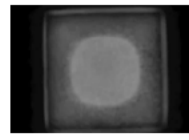
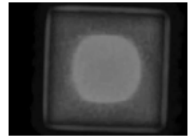
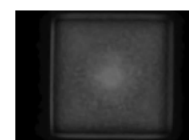
2 μ m フレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペースト			Si(Ti/Ag):2mm角
	n=1	n=2	n=3
230°C × 1hr			
230°C × 2hr			
230°C × 3hr			

図. 29 230°C加熱時間の影響 SAT像

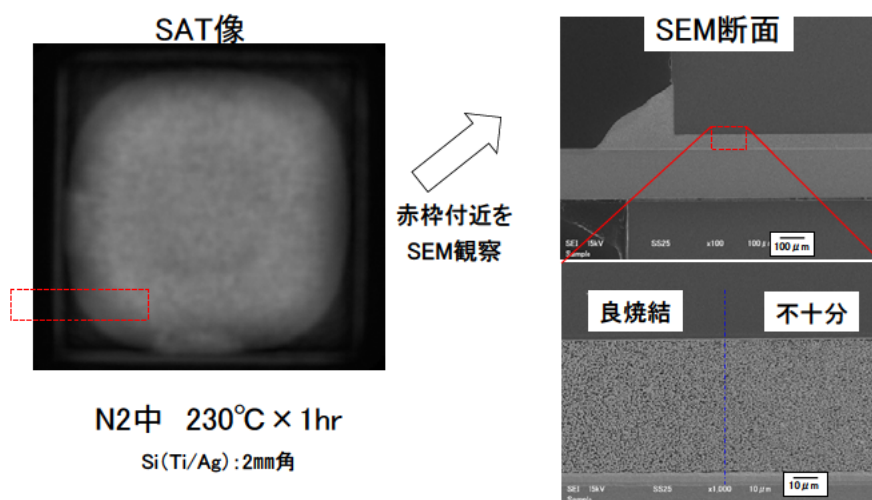


図. 30 窒素雰囲気下230°C×1hr後の接合断面観察（SAT像との比較）

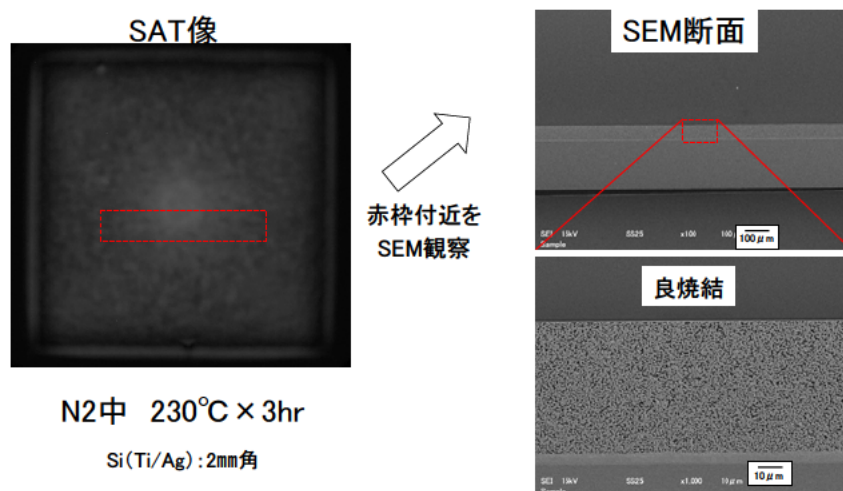


図. 31 窒素雰囲気下230°C×3hr後の接合断面観察（SAT像との比較）

図. 30より、SAT像により黒く観察された部分は、銀同士の焼結が十分に進行しており、かつ、被着面への焼結接合もできているが、白色部分は銀同士の焼結そのものが不十分であり、そのため被着体との接合も生じていないことがわかった。それに対し、図. 31の230℃×3hr加熱した場合の断面観察では、接合層中央部でも良好に焼結しており、SAT像において、白色部分がない状態で、接合層全面が十分に焼結していることがわかった。

本事業の成果である2μmフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペーストは窒素雰囲気（酸素濃度100ppm以下）下で230℃×3hr加熱することで、2mm角Si（Ag）をムラなく接合可能なことがわかったので、300℃で評価したダイシエア強度などの評価を行った。

まず、230℃×3hr後の接合断面観察を行った結果を図. 32に示した。

SAT像観察においても確認できていたが、5000倍のSEM断面観察でも、230℃×3hr加熱することで窒素雰囲気でも中央部まで焼結接合が十分に生じていることを確認した。

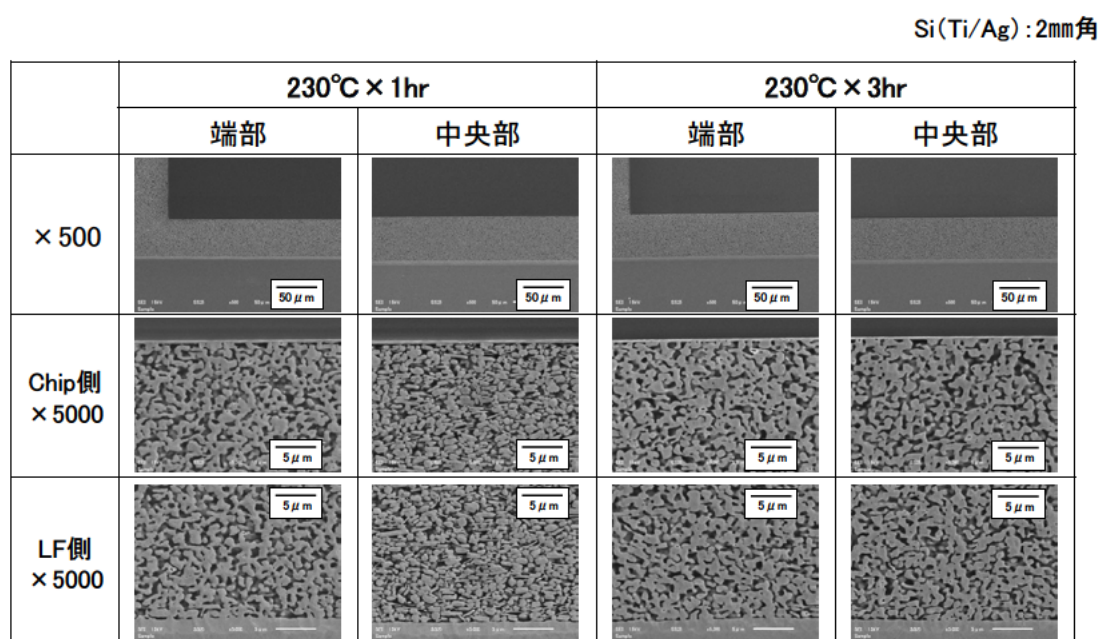


図. 32 2μmフレーク化銀（不飽和脂肪酸処理）ペースト230℃×1hr、3hrの接合断面観察結果

次に230℃×1hr及び3hr加熱焼結後のダイシエア強度測定結果を図. 33に示した。窒素雰囲気下300℃での焼結では接合強度が60MPa程度発現していたが、銀同士の焼結進行度合い・ネッキングの太さに差があるのか、接合強度は30MPa程度であるこ

とがわかった。230℃×1hrと3hrで、ダイシエ強度に顕著な差はみられず、応力集中が生じるチップ端部が十分に焼結していれば、ある程度の強度が確保できると考えられる。

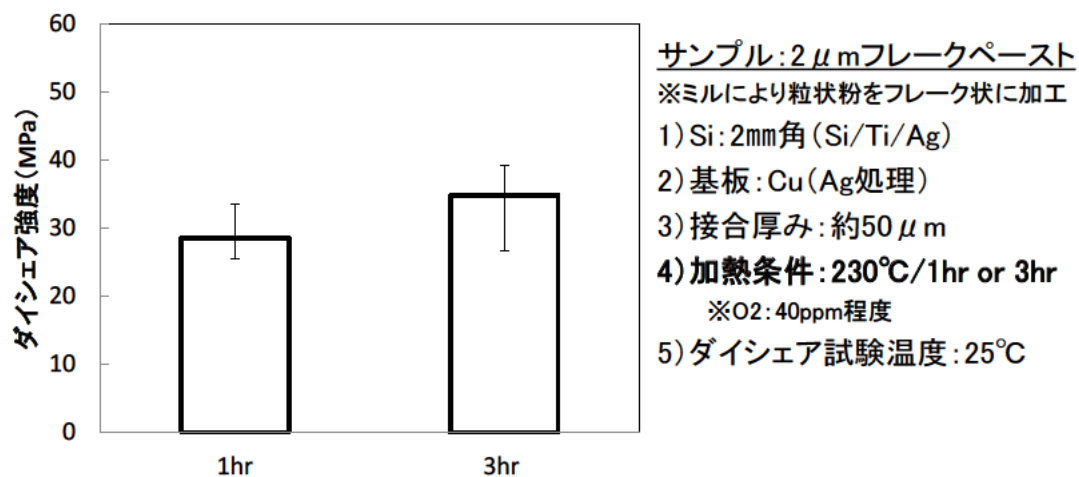
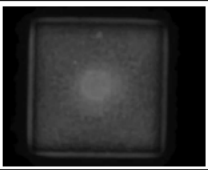
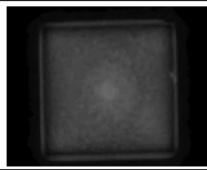
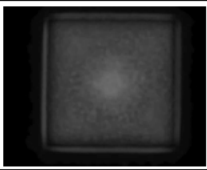
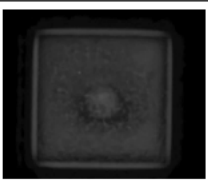
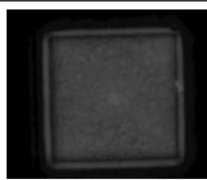
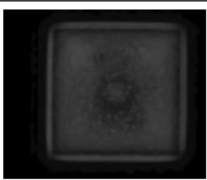


図. 33 窒素雰囲気下 230℃×1hr および3hr 後のダイシエ強度測定結果
 次に、窒素雰囲気下 230℃×3hr 加熱焼結後、85℃/85%RH/168hr 前後のSAT像観察および断面観察結果、ダイシエ強度をそれぞれ図. 34、図. 35、図. 36に示した。

	N ₂ 230℃×3hr加熱		
	n=1	n=2	n=3
評価前			
85℃/85%RH /168hr後			

Si (Ti/Ag) : 2mm角

図. 34 窒素雰囲気下230℃×3hr 焼結後、85℃/85%RH/168hr 前後のSAT像観察結果

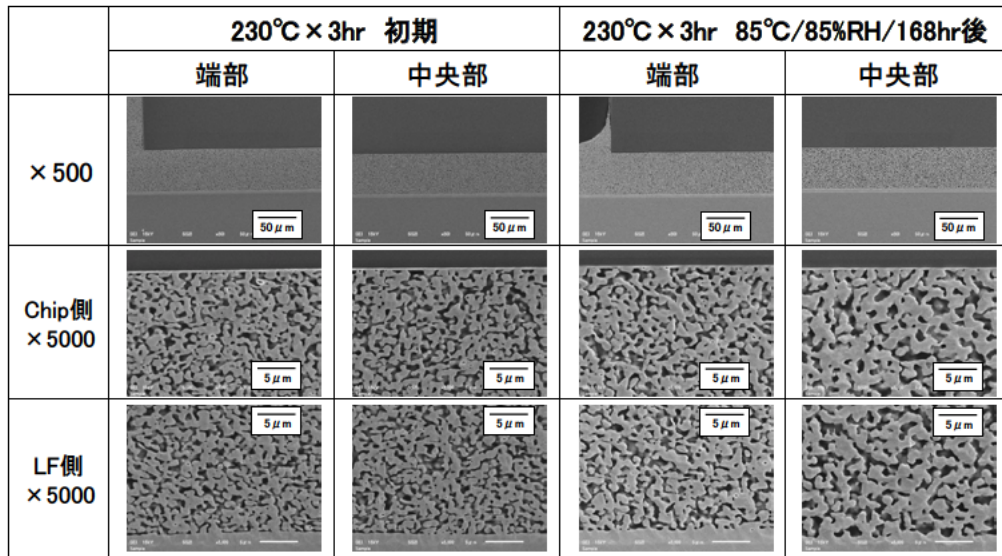


図. 35 窒素雰囲気下230℃×3hr焼結後、85℃/85%RH/168hr前後の断面観察結果

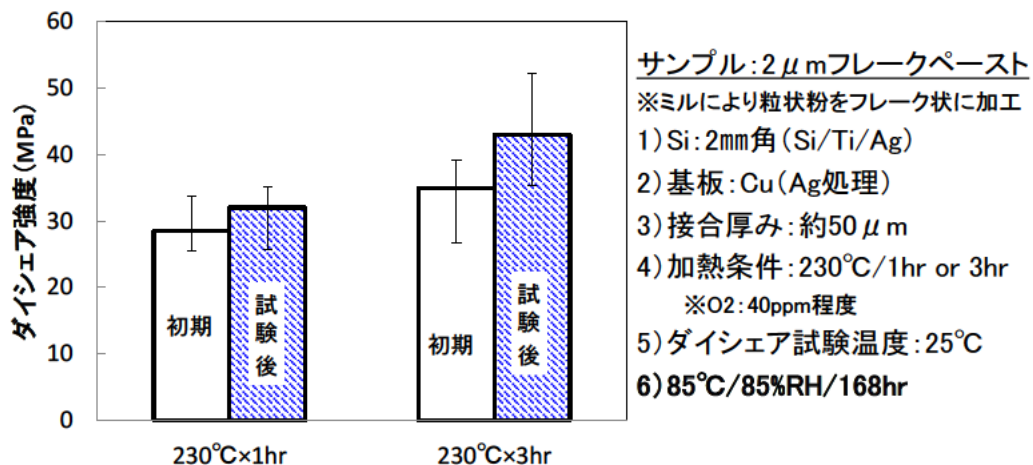


図. 36 窒素雰囲気下230℃×3hr焼結後、85℃/85%RH/168hr前後のダイシエア強度測定結果

85℃/85%RH/168hr前後SAT像観察および断面観察より、接合層端部および中央部にて剥離が生じていないことが確認できた。一方でダイシエア強度結果より、恒温恒湿試験前後で、試験後に強度の向上がみられた。断面観察結果から、85℃/85%RH/168hr後の方が焼結状態が進行しているように観察されており、85℃と低温だが湿度雰囲気下にさらされたことで、焼結が進行した可能性がある。この現象を解析することで、より低温・短時間での焼結に活用できる可能性があるため、今後原因解析を行う予定である。

図. 37にリフロー試験（260℃×10sec）前後のダイシエア強度測定結果を、図. 38に、260℃雰囲気でのダイシエア強度測定結果をそれぞれ示した。

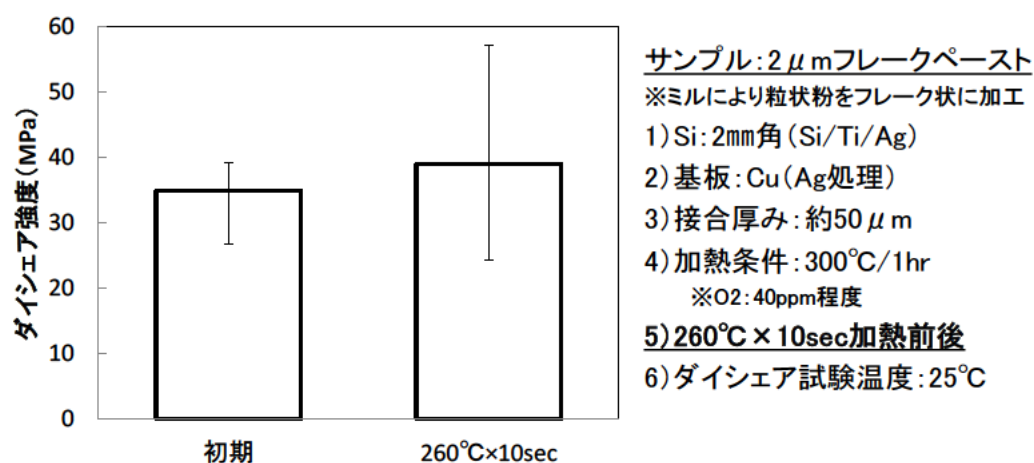


図. 37 リフロー試験（260℃×10sec）前後のダイシエア強度測定結果

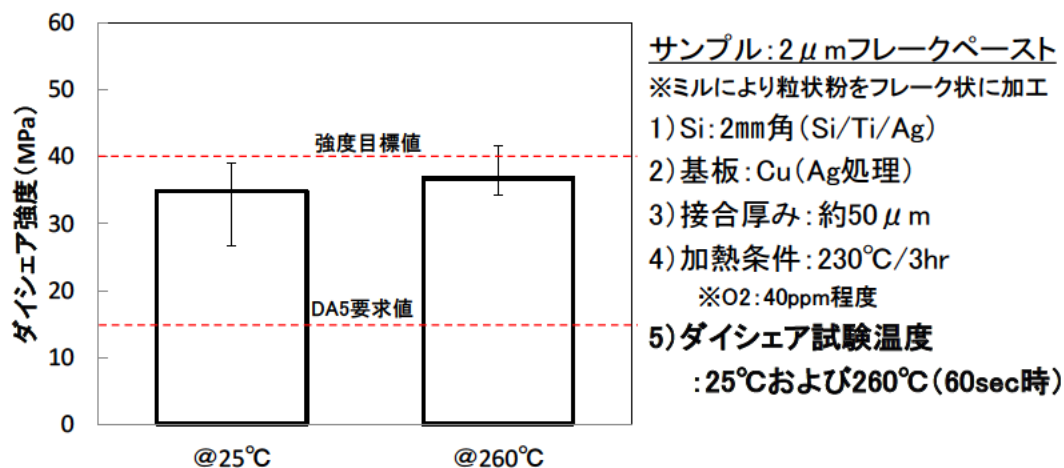


図. 38 25℃および260℃のダイシエア強度測定結果

図. 37より、260℃×10sec後に顕著な強度低下はみられないことがわかった。また図. 38より260℃雰囲気下でのダイシエア強度でも抵抗悪化はみられず、25℃雰囲気と同等の接合強度であることがわかった。窒素雰囲気下230℃×3hrでは、本事業目標のダイシエア強度40MPaは達成できていないが、85℃/85%RH/168hr後およびリフロー耐性（260℃×10sec）、260℃雰囲気下でのダイシエア強度で欧州要求の15MPa以上を確保しており、適用可能な用途はあると考えられる。市場要求にあわせて、今後より低温短時間化検討を行っていく予定である。

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

本事業では、実装部位の酸化を抑制し接合強度を向上させることにより基板の信頼性を実現する、高耐熱性鉛フリーマイクロ銀粒子接合材の開発を行うことを目指した。川下企業らが接合材に求める要求性能を満たすために取組んだ、「最適形状の銀粒子の研究開発」、「表面処理技術の研究開発」、「ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発」の三つの研究項目について、それぞれの技術目標値を達成すべく取り組んだ結果を表14および表15に示した。

表14、表15より、各サブテーマについて、目標を達成することができた。さらに事業開始時に川下企業らが接合材に求めた各技術開発目標についても当初目標を達成することができた。

表14 研究開発スケジュール

実施内容	実施機関	実施時期												現在の進捗	
		初年度				第二年度				第三年度					
		1/4	2/4	3/4	4/4	1/4	2/4	3/4	4/4	1/4	2/4	3/4	4/4		
【1】最適形状の銀粒子の研究開発															
①粒径0.3μm以上の銀粒子の開発作製	化研テック														○
②粒子形状と焼結時の収縮率の関係明確化	工技センター														○
③銀粒子の基板への密着性の確認(300℃以下加熱)	化研テック														○
【2】表面処理技術の研究開発															
①表面処理剤の処理量の定量化検討 (付着量や結合量など)	化研テック														○
②銀粒子形状と表面処理剤脱離エネルギーの関係 確認	工技センター														○
③表面処理剤が無酸素下300℃で99%脱離する銀粒子 の開発と評価	工技センター														○
【3】ペースト評価技術および実装評価技術の研究開発															
【3-1】銀ペースト評価															
①粘度調整方法の確立 (粘度:10~300Pa・s、銀含有率:90wt%以上)	化研テック														○
②無酸素下300℃以下で焼結できるペースト組成の 確立	化研テック														○
【3-2】実装・結合評価技術															
①実装性能評価(技術開発目標値を満たすこと)	化研テック														○
②実装評価の【1】【2】へのフィードバック	化研テック														○

表 15 開発ペーストの技術開発目標達成状況

銀組成		1.0 μm 粒状粉(フレーク化)⇒2 μm フレーク銀 不飽和脂肪酸処理	判定
タップ密度		6.4g/cc	
項目	技術開発目標値		
粒子径	0.3 μm 以上	2 μm	○
300℃表面処理剤 除去率	99%以上	銀粒子として、He中300℃×1hr後 約100%除去(TG-DTA-MS測定)	○
ペースト粘度	10～300Pa・s (5rpm粘度)	33 Pa・s	○
銀含有率	90wt%以上	銀含有率 94wt%	○
ペーストとして300℃以下で焼結すること		① 300℃で焼結可能。 ② 230℃において、3hr加熱することで中央部まで焼結可能な ことを超音波画像装置および断面観察により確認した。	○
接合強度	40MPa以上(300℃焼結後)	平均 60MPa(N ₂ 中 300℃×1hr後)	○
熱伝導率	120W/m・k	170W/m・k(N ₂ 中 300℃×1hr後) ※ レーザーフラッシュ法	○
比抵抗	10-5 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下	4.8×10 ⁻⁶ $\Omega\cdot\text{cm}$ (N ₂ 中 300℃×1hr後)	○
恒温恒湿耐性	85℃/85%RH/168hr後、 割れ・剥離なし	超音波画像装置および断面観察より、85℃/85%RH/168hr では割れ剥がれの進展が生じていないことを確認した。 強度低下もみられなかった。	○
リフロー耐性	260℃/10s、250℃/50s、 200℃/90s 熱負荷後、割れ、剥離なし	260℃熱負荷後、超音波画像装置による観察で顕著な剥 がれが生じていないことを確認した。 強度低下もみられなかった。	○

3-2 研究開発後の課題および事業化展開

本事業の当初目標は全て達成することができたが、事業実施中の市場調査により、より低温での焼結要求や、10mm以上の大チップでの接合要求、さらなる信頼性向上のためより緻密な焼結要求など、さらなる市場からの要求がみられており、新たな要求に対する対策および研究開発が必要である。それぞれの新たな要求について、必要性を再考し、必要な要求に対して対策を立て改良を行っていく予定である。

一方で窒素雰囲気下焼結用の開発した本事業の特殊マイクロ銀ペーストを大気中で焼結させた場合、200℃未満でも焼結可能であることがわかった。詳細な結果は本報告書に記載しないが、化研テック（株）の従来の焼結ペーストは大気中250℃以上の加熱温度が必要であったが、焼結温度を50℃以上低下させることができおり、パワー半導体以外の用途、例えば耐熱性の低いLED用途などへの展開も可能と考えられるため、現状の開発品の性能にあった用途を幅広く開拓する予定である。