

平成 23 年度第 3 次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「耐環境性・高信頼性車載用電子実装に資するハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの開発」

## 研究開発成果等報告書

平成 2 5 年 5 月

委託者： 近畿経済産業局

委託先： 地方独立行政法人大阪市立工業研究所

# 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
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果の概要
- 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

## 第2章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

- 2-1 金属ナノ粒子の粒子径および配合比の最適化の検討
  - 2-1-1 金属ナノ粒子ペーストの調製
  - 2-1-2 金属ナノ粒子の粒子径の最適化
  - 2-1-3 配合比の最適化の検討
- 2-2 ペースト成分の最適化の検討
- 2-3 接合プロセスの最適化の検討

## 第3章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性向上

- 3-1 耐イオンマイグレーション特性の評価
- 3-2 高温高湿特性の評価
- 3-3 熱疲労特性の評価

## 第4章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストのデバイスへの適用評価

- 4-1 チップ接合部の強度特性評価

## 第5章 研究計画履行状況

## 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

自動車は、その安全性能向上・快適性向上、省エネルギー・環境対策が求められており、各種制御ユニット等の電子技術を活用して解決するよう進められている。しかし、自動車に搭載する電子機器は、非常に厳しい環境下で使用されるため、小型化、高速化に対応する高密度実装技術とともに、耐環境性、高信頼性を実現する実装技術が必要である。特に、エンジンルーム内で使用される電子機器の実装接合部には高い耐熱性が要求されるが、現在の実装技術では高温はんだに頼らざるを得ず、鉛を高濃度を含むはんだ(Pb-5Sn、Pb-15Sn 等)が用いられている。また、IC 内部のダイ接合についても、未だ決定的な代替材が開発されていないことから、鉛リッチはんだを使用せざるを得ない状況にある。欧州の ELV 指令では現在、鉛含有高温はんだの利用を例外的に認めているが、2014年にはそれを見直すことが決まっており、自動車業界において高温はんだの鉛フリー化の問題は早急に解決すべき課題の一つとなっている。

一方、地球温暖化対策として、ハイブリッド自動車(HV)や電気自動車(EV)の普及に大きな期待が寄せられているが、HV や EV にはインバータ等のパワーデバイスが搭載されるため、その高効率化・小型化に向けては大電流に対応できる高密度実装技術の確立が求められている。インバータには従来、Si 素子を用いたデバイスが採用されてきたがその性能は限界に達しており、近年、低損失で 200°C 以上の高温でも作動が可能な SiC パワーデバイスに大きな関心が寄せられている。その実用化に向けては、SiC デバイスと基板の接合部が優れた耐熱性を発揮することが必要であり、耐高温環境性および高信頼性を有する鉛フリーの実装技術の開発が課題となっている。

中許等は、これまでに銀ナノ粒子の粒子径制御技術を確立すると共に、従来は困難とされていた耐酸化性に優れた銅ナノ粒子の湿式製造プロセスを他に先駆けて開発し、これらのナノ粒子を用いた接合材料および接合プロセスについて種々の検討を行ってきた。その結果、(i) 2種以上の粒子径の異なる銀ナノ粒子を適切な割合で混合して接合に供することで、無加圧の接合条件においても高温用鉛リッチはんだと同等の接合強度(20MPa)が得られる(特願 2010-39267「接合用材料及び接合方法」)、(ii) 銅ナノ粒子ペーストを用いて得られる接合部は、銀ナノ粒子ペーストと比較して格段に優れた耐イオンマイグレーション特性を示す、(iii) 銀ナノ粒子と銅ナノ粒子を混合したペーストを用い、300°C-10MPa の条件で接合を行うと、高温用鉛リッチはんだよりも2倍以上高い接合強度が得られ、接合部は銀ナノ粒子のみを用いた場合よりも優れた耐イオンマイグレーション特性を示すことなどを明らかにしてきた(特願 2009-208307「銀-銅系混合粉末及びそれを用いた接合方法」)。

上記の検討結果を踏まえ、本研究開発では車載用電子実装技術の高度化に資することを目的として、銀ナノ粒子と銅ナノ粒子の粒子径および混合比を最適化することで、無加圧接合が可能なハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを新たに開発し、これを高温用鉛はんだ代替の接合材料として用いることで、耐環境性と信頼性に優れた実装接合部を提供する環境調和型接合プロセスを確立する。本接合プロセスが実用化できれば、パワーデバイスの高効率化・小型化に加えて、デバイスの高温動作が可能になることから、エンジンルーム内の冷却部品の小型化や部品数の削減にも貢献できることが期待できる。

なお、本研究開発は特定ものづくり基盤技術高度化目標のうち、以下の項目に対応する。

(三) 電子部品・デバイスの実装に係る技術に関する事項

(2) 自動車に関する事項

オ. 放熱・冷却構造、低抵抗配線化、高電圧化対応技術の実現

カ. リペア実装技術、材料リサイクル、鉛フリー実装等の環境負荷物質低減化技術、低温はんだ実装技術の開発

すでに述べたように、耐熱性が必要となる実装分野では現在も高温用鉛はんだ接合が適用されているが、これに代替する技術としては下記のような条件が必要である。

- 1) 300°C 以下の温度で無加圧で接合ができること
- 2) リフロー温度で(最高 260°C) で再溶融しないこと
- 3) 常温および高温下で安定した高い接合強度を示すこと
- 4) 加熱冷却の温度サイクル下での熱疲労に優れること、
- 5) 耐イオンマイグレーション特性にも優れた接合部が得られること

しかしながら、これまでの技術では、金属ナノ粒子ペーストの接合には加圧力が必要であり、これが金属ナノ粒子ペーストを用いる実装プロセスの実用化を阻む障害となっている。また、銀ナノ粒子ペーストに関しては、銀の本質的な欠点として、イオンマイグレーション耐性に劣ることや硫黄含有雰囲気下等で腐食しやすいなどの問題点があり、これらの特性の改善が求められている。さらに、自動車に搭載される電子機器での実用化に向けては、高温環境条件下での耐熱性や加熱冷却サイクル下での信頼性の確保が必要となっている。

上記の課題を解決するため、本研究では下記の技術的目標値を設定し、研究開発に取り組む。

### ＜技術的目標値＞

#### 【1】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計および接合プロセスの最適化により、無酸素銅を用いた無加圧条件での接合試験において、300℃以下の接合温度で常温せん断強度 20MPa 以上の接合強度を達成すること。

#### 【2】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性の向上

楕型試験電極を用いた 85℃/85%RH、1000 時間のイオンマイグレーションテストにおいて、電極間に短絡が生じないこと。また、無酸素銅を用いた無加圧接合において、接合部が下記の特性を有すること。

○85℃/85%RH、1000 時間の高温高湿試験において接合強度が低下しないこと

○-40℃～125℃、連続 1000 サイクルの熱サイクル試験において接合強度が低下しないこと

### ＜研究開発項目および方法＞

#### 【1】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

##### 1-1 金属ナノ粒子の粒子径および配合比の最適化

銀ナノ粒子および銅ナノ粒子の粒子径と配合比を変化させたハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを調製し、無酸素銅を被接合材として無加圧条件での接合試験を行い、接合強度および接合部の焼成組織に及ぼす粒子径および配合比の影響を検討する。

##### 1-2 ペースト成分の最適化

各種の溶媒を用いてペーストを調製して無加圧接合試験を行い、接合強度に及ぼす使用溶媒の影響を検討する。また、接合材料として用いる場合、ペーストの粘度調整が必要になることから、増粘剤や分散剤等を添加した際の影響についても検討する。

##### 1-3 接合プロセスの最適化

昇温速度や保持時間等の接合プロファイルを変化させた接合試験を行い、接合強度に及ぼす影響を検討する。また、被接合材である無酸素銅の表面に各種の金属めっき処理を施すことにより、接合強度に及ぼすめっき処理の影響についても検討する。これらの結果を基に、ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを用いる無加圧接合プロセス条件の最適化を図る。

#### 【2】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性の向上

##### 2-1 耐イオンマイグレーション特性の向上

ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用して楕型の試験電極を作成し 85℃/85%RH 高温高湿雰囲気下でのイオンマイグレーションテスト(1000 時間)を行う。

## 2-2 高温高湿特性の向上

ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用して接合した試験片について 85°C/85%RH の条件による 高温高湿試験(1000 時間)を行った後、ボンディングテスターにより接合部の接合強度を測定する。

## 2-3 熱疲労特性の向上

ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用して接合した部位について、-40°C~125°Cの熱サイクル試験(1000 サイクル)を行った後、ボンディングテスターにより接合部の接合強度を測定する。

### 【3】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストのデバイスへの適用

上記【1】および【2】で得られる知見を基に、無加圧接合材料として機能設計されたハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを試作し、電極や基板上に半導体チップやデバイスが無加圧で実装した後、下記の性能評価を行う。

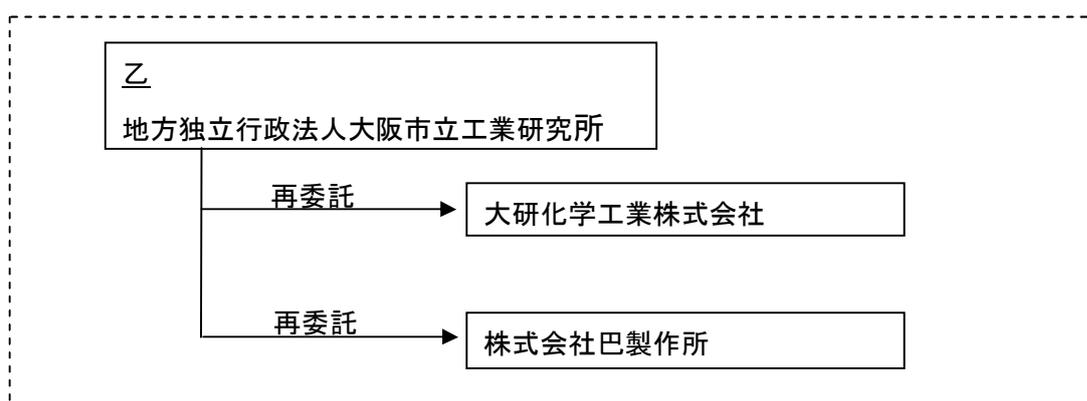
#### 3-1 チップ接合部の強度特性評価

ボンディングテスターによりチップ(デバイス)と基板との接合強度を測定すると共に、走査電子顕微鏡による接合部の断面観察等を行い、ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる無加圧実装技術の有用性を検証する

## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名）

### (1) 研究組織及び管理体制

#### 1) 研究組織(全体)



#### 総括研究代表者（PL）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所  
理事長 中許 昌美

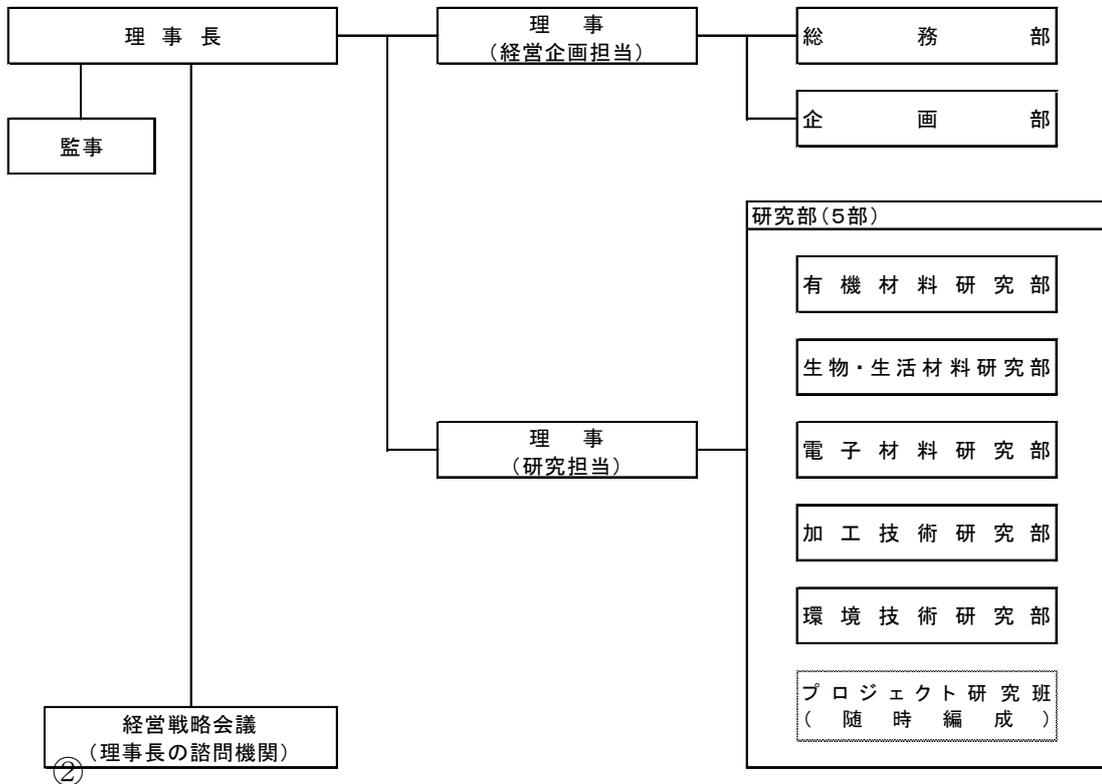
#### 副総括研究代表者（SL）

大研化学工業株式会社  
取締役 電子材料事業部部长  
吉田 幸雄

## 2) 管理体制

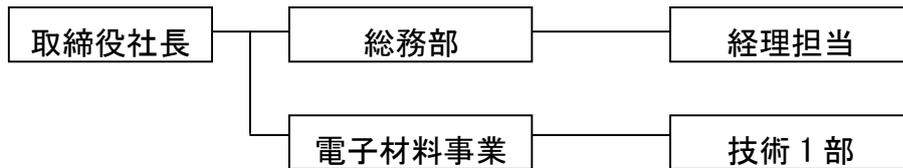
### ① 事業管理機関

[地方独立行政法人大阪市立工業研究所]



### ② (再委託先)

大研化学工業株式会社



株式会社巴製作所



## 1-3 成果の概要

### 【1】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

#### 1-1 金属ナノ粒子の粒子径および配合比の最適化

銀ナノ粒子と耐酸化性銅ナノ粒子を用いて銀-銅混合ナノ粒子ペーストを調製し、無酸素銅を被接合材として 300℃での無加圧接合試験を行い、接合強度に及ぼす粒子径および配合比の影響を検討した。その結果、粒子径が 50～200 μm で金属含有率が 97.5mass%の銀ナノ粒子(表示名:Ag-L)と、粒子径が 100～500 μm で金属含有率が 98.2mass%の銅ナノ粒子(表示名:Cu-M)を選び、Cu-M の含有量が 20mass%以下の配合比で混合したハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを用いた場合に、無加圧接合で得られる継手の接合強さが目標値(20MPa)を超えることを明らかにした。

#### 1-2 ペースト成分の最適化

増粘剤や分散剤成分等を添加したハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを接合材料として用い、継手の接合強度に及ぼす影響を無加圧接合試験により検討した結果、これらの添加剤の使用は継手の接合強さを低下させる要因になることを明らかにした。

#### 1-3 接合プロセスの最適化

昇温速度や保持時間等の接合プロファイルを変化させた無加圧接合試験を行い、接合強度に及ぼす影響を検討した結果、ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを用いる無加圧接合での最適なプロセス条件を決定することができた。また、電子部品の接続端子表面に施されるめっき層の影響をめっき付き試験片を用いて検討した結果、金めっき処理については接合強度に全く影響を及ぼさなかったが、錫めっきの場合には接合強度が著しく低下することを明らかにした。

### 【2】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性の向上

#### 2-1 耐イオンマイグレーション特性の向上

銀ナノ粒子と銅ナノ粒子の配合比を変えた銀-銅混合ナノ粒子ペーストを用いてスクリーン印刷により楕形電極パターンを作製し、イオンマイグレーション試験を行った結果、Ag 電極、Ag:Cu(5:5)電極、Ag:Cu(7:3)電極は、短絡による抵抗値の低下が観測され、イオンマイグレーションの発生が示唆された。これに対し、Ag:Cu(3:7)電極および Ag:Cu(1:9)電極は、1800 時間まで抵抗値の低下が観測されず、良好なイオンマイグレーション耐性を示すことを明らかにした。また、試験後の電極の表面状態を詳細に調べることにより、電極表面の濡れ性や電極表面での金属ナノ粒子の焼成状態等が試験結果に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

#### 2-2 高温高湿特性の向上

Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成を有するハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用して無加圧接合(300℃)した継手について 85℃/85%RH の条件で 1000 時間保持の高温高湿試

験を行った結果、接合部内部へ侵入した水分の影響で無酸素銅の表面で腐食が起こり、接合強度が低下することが明らかとなった。

### 2-3 熱疲労特性の向上

同じく、Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成を有するハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用して無加圧接合(300℃)した継手について、-40℃×30分保持と125℃×30分保持の加熱冷却サイクルを1000回連続で負荷する熱疲労試験を実施した結果、どちらのペーストを使用しても接合強度は低下せず、接合部は良好な耐熱衝撃疲労特性を有することが明らかとなった。

## **【3】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストのデバイスへの適用**

### 3-1 チップ接合部の強度特性評価

Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成を有するハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを使用し、市販の耐熱用アルミニウム基板と表面実装用チップダイオードを用いて、300℃、窒素雰囲気下での実装試験を行なった結果、無酸素銅を用いた接合試験の場合と比較して、部品と基板の接合部は極めて低い接合強度を示した。この原因を調査した結果、部品の接合端子部の錫めっきが加熱時に溶融し、部品端子と基板間の接合部に流入してハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合を阻害していることを明らかにした。

## **1-4 プロジェクト連絡窓口**

〒536-8553 大阪市城東区森之宮1丁目6番50号

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

企画部 梁田 瑞穂

## 第2章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

### 2-1 金属ナノ粒子の粒子径および配合比の最適化の検討

#### 2-1-1 金属ナノ粒子ペーストの調製(研究開発項目 1-1 に対応)

金属錯体の熱分解制御法により、有機物で表面を保護した銀ナノ粒子および耐酸化性銅ナノ粒子を合成した。銀ナノ粒子の合成は株式会社巴製作所が担当し、銅ナノ粒子の合成は大阪市立工業研究所において行った。

銀ナノ粒子および銅ナノ粒子の透過電子顕微鏡(JEM-2100IM、日本電子)による観察結果と粒度分布を図1および図2に、示差熱重量同時測定装置(TG/DTA320、セイコー電子工業)で測定した各ナノ粒子の金属含有量を表1に示す。銀ナノ粒子は2種類、銅ナノ粒子については3種類の粒径分布の異なる金属ナノ粒子が得られており、示差熱分析から得られたそれぞれのナノ粒子の有機保護層の分解終了温度はいずれも 300°C以下であった。

金属ナノ粒子ペーストの調製に際しては、表1の金属ナノ粒子を単体または混合して適当な量の溶媒と混練しペースト化した。溶媒は主にターピネオールを使用した。

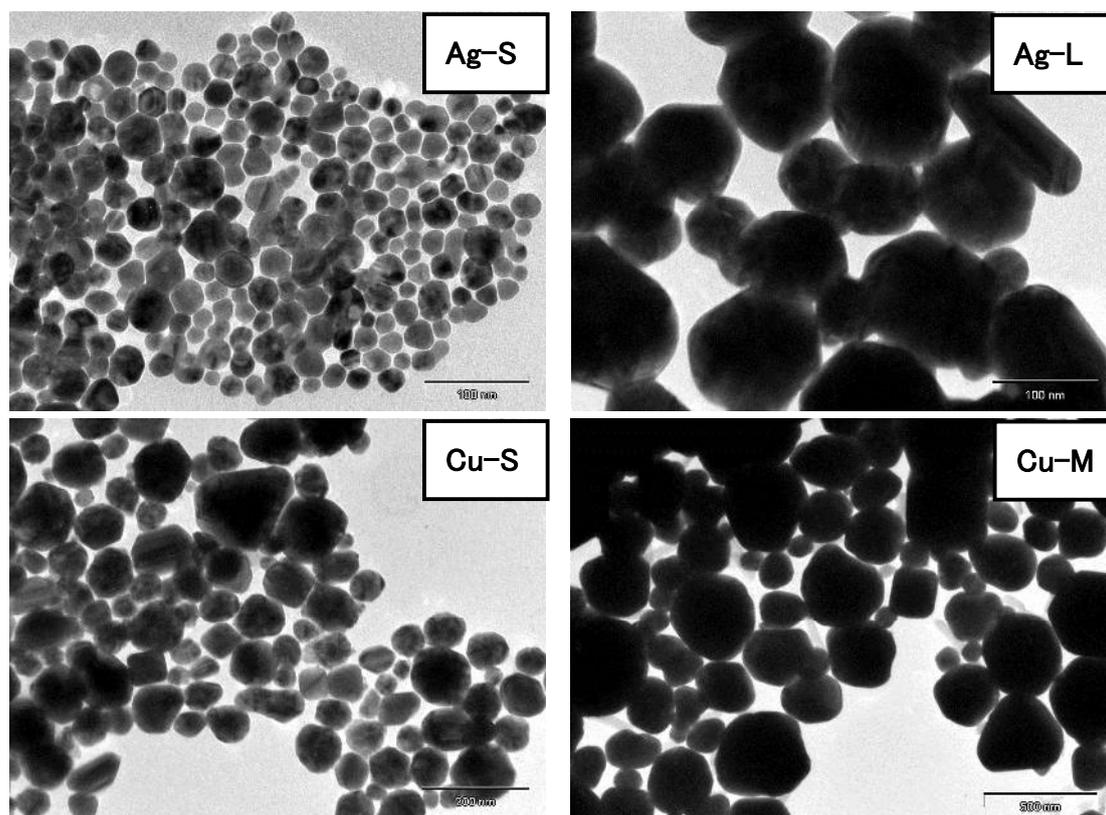


図1 金属ナノ粒子(Ag, Cu)の透過電子顕微鏡写真

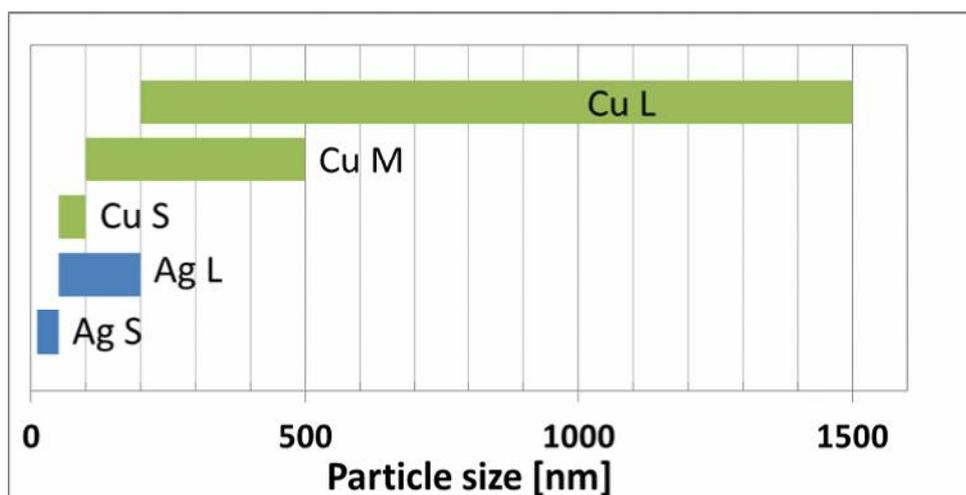


図2 金属ナノ粒子の粒度分布

表1 金属ナノ粒子の金属含有率

金属ナノ粒子	Ag-S	Ag-L	Cu-S	Cu-M	Cu-L
金属含有率 (mass%)	93.1	97.5	97.3	98.2	99.7

## 2-1-2 金属ナノ粒子の粒子径の最適化 (研究開発項目 1-1 に対応)

### 【実験方法】

接合試験に用いた無酸素銅からなる大小対の円板上試験片(10φ×5mm、5φ×2mm)を図3に示す。それぞれの試験片の接合面はRmax = 3.2Sとなるように旋盤加工により仕上げ、アセトン中での超音波洗浄と5%希硫酸中での酸洗いをを行った後、水洗と乾燥を経て試験に供した。

金属ナノ粒子ペーストの調製には溶媒としてターピネオールを用い、Ag ナノ粒子ペーストに関しては粒子70mass%/溶媒30mass%、銅ナノ粒子ペーストの場合には粒子90mass%/溶媒10mass%の混合比でペーストを調製した。

大小両方の銅試験片の接合面に金属ナノ粒子ペーストを一定量塗布した後、両方の試験片の塗布面を重ねて接合試験に供した。ペーストの塗布にはニードル式ディスペンサー(XD-2000、アプライド・マイクロシステム)を用い、専用の接合試験装置(VF-11-580、日本特殊器械)で窒素ガス雰囲気下での無加圧条件の接合試験を行なった。これまでの研究が



図3 無酸素銅接合試験片(大、小)

ら、加圧条件(5~20MPa)下での接合試験では、150°Cぐらいの温度で一定時間保持し、ペースト中の溶媒を十分に除去してから焼成を行う方が高い接合強度が得られるという知見を得ていることから、今回の無加圧接合試験においても150°Cで5分間の予熱処理を導入した。予熱処理を行った後は、接合試験機内に充満した溶媒の分解ガス等を一旦、真空引きで系外に排出し、再度窒素ガスで置換した後に接合温度まで加熱を行った。

本研究開発では300°C以下の無加圧接合で利用可能な接合用金属ナノ粒子ペーストの開発を目的としていることから、接合試験は基本的に300°Cの温度で行った。また、本焼成工程については、これまでの研究から得られた知見を基に、300秒(5分)を標準の保持時間とした。接合試験により得られた接合継手についてボンディングテスター(PTR-1102、RHESCA)を用いてせん断強度試験を行った。また、得られた破断面についてエネルギー分散型の蛍光X線装置を付属した分析型走査電子顕微鏡(JSM-6610LA、日本電子)による破面観察等を行なった。



図4 無加圧接合に用いた試験装置

#### 【結果】

無酸素銅を被接合材とする無加圧下での接合試験の結果を図5に示す。Ag ナノ粒子に関しては平均粒子径が大きい方のAg-Lが高い接合強度を示し、強度のバラツキも少なかった(N=3)。一方、Cu ナノ粒子の場合には、粒子径が1mmを超える粒子を含むCu-Lが全く接合できなかったのに対し、Cu-SとCu-Mが5MPa前後のほぼ同じ接合強さを示した。但し、強度レベルとしてはAg-Lの場合の20~25%程度の大きさしか得られなかった。

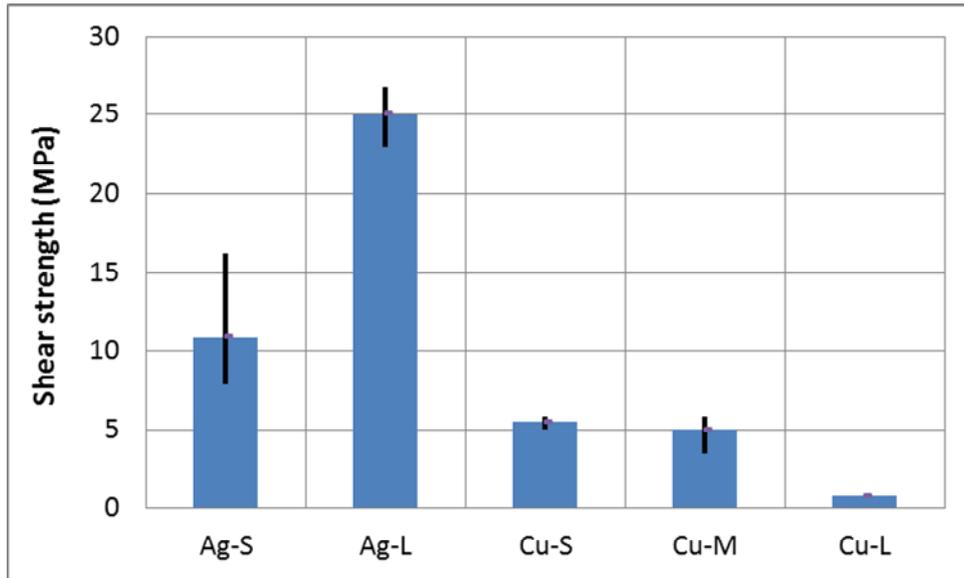


図5 単一の金属ナノ粒子ペーストを用いた場合の継手の接合強度

次に、高い接合強度が得られた Ag-L を銀ナノ粒子として用い、Cu-S および Cu-M との組み合わせによる銀-銅混合ナノ粒子ペースト (Ag と Cu の混合比は 1:1) を調製し、無加圧接合試験を行った結果を図6 に示す。Ag-L と Cu-M からなる混合ナノ粒子ペーストにおいて高い接合強度を示す接合継手が存在したが、それ以外の継手はほぼ同じ接合強度を示しており顕著な違いは得られなかった。それぞれの粒子特性の比較から、Cu-M の方が Cu-S よりも金属含有率が 1% 程度高く、表面有機保護層の分解終了温度も Cu-M の方が Cu-S よりもやや低温であることから、本研究で開発を目指すハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの調製には、銀ナノ粒子として Ag-L を、銅ナノ粒子として Cu-M をそれぞれ使用することにした。

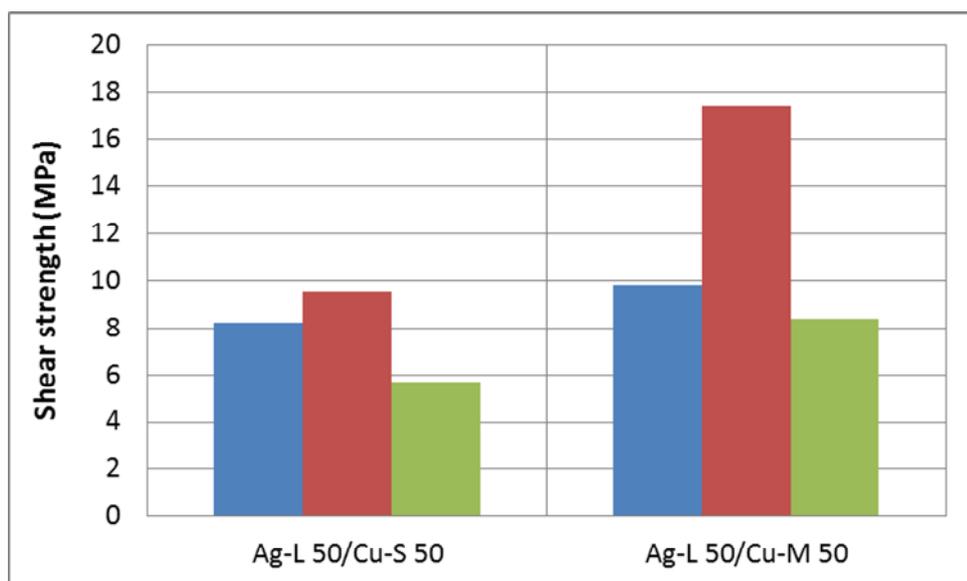


図6 銀-銅混合ナノ粒子ペーストにより得られる継手の接合強度

### 2-1-3 配合比の最適化の検討 (研究開発項目 1-1 に対応)

#### 【実験方法】

Ag-L 粒子からなる銀ナノ粒子ペースト(粒子 80mass%/溶媒 20mass%)と、Cu-M 粒子からなる銅ナノ粒子ペースト(粒子 90mass%/溶媒 10mass%)を予め調製し、これらのペーストをさらに混合して銀-銅混合ナノ粒子ペーストを得た。これらの混合ナノ粒子ペーストを用い、300℃の窒素雰囲気下で無酸素銅を被接合材とする無加圧条件の接合試験を行った。

#### 【結果】

図7に、銀-銅混合ナノ粒子ペーストを用いて無加圧接合した継手の接合強さを示す。混合ナノ粒子ペースト中の Cu-M 粒子の含有量が 10mass%を超えると、得られる継手の接合強さが 20MPa 以下に低下してしまう結果が得られた。図8は Ag:Cu=80:20 の配合組成を有する混合ナノ粒子ペーストを用い、本焼成工程での加熱速度および保持時間を変化させた場合の接合強さを求めた結果である。銅ナノ粒子(Cu-M)の含有量が 20mass%に増加したペーストの場合でも、本焼成工程での保持時間を長くすることにより、常温せん断強度が 20MPa の値を示す継手が得られることが分かった。

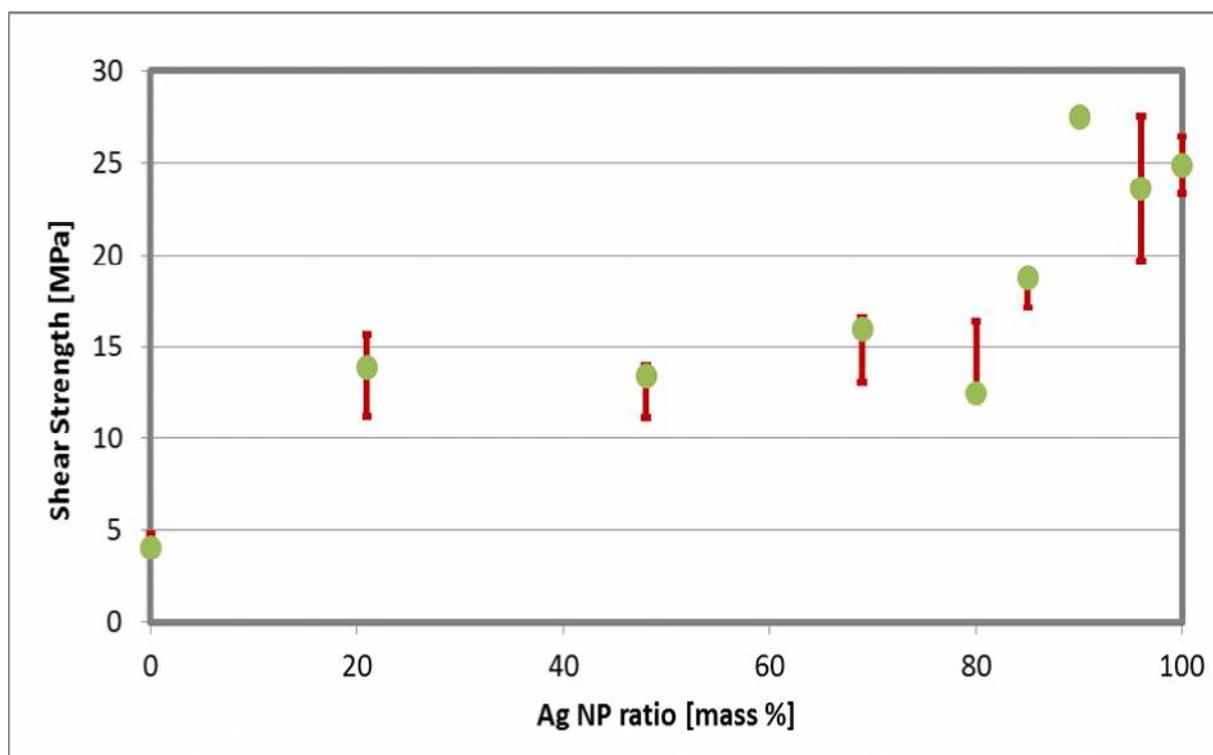


図7 継手の接合強さに及ぼす Ag-Cu 混合ナノ粒子ペーストの組成の影響

Ag:Cu=80:20 の配合組成を有する混合ナノ粒子ペーストを用いて無加圧接合した継手の破断面を分析型走査電子顕微鏡(SEM-EDS)で観察した結果、本焼成工程である 300℃で 15min 間保持した継手の場合には、接合面全体で金属ナノ粒子同士の焼成が進展しており、継手の破壊はで金属ナノ粒子の焼成層内で進展している状態が観察できた。これに

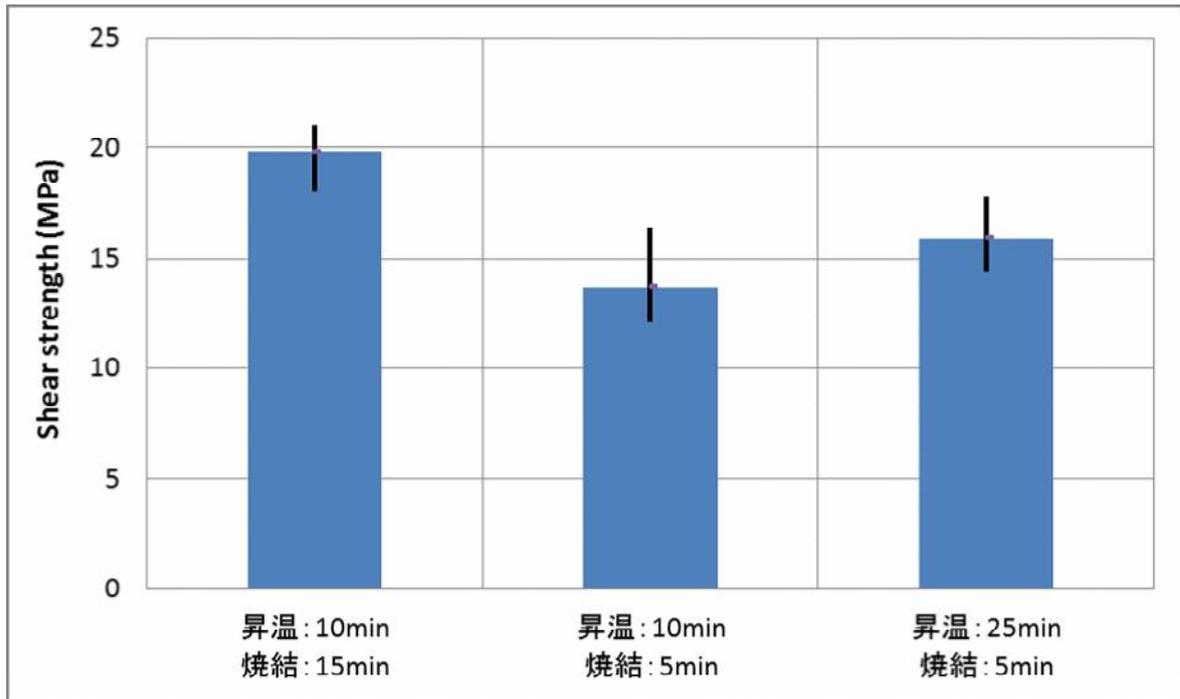


図8 Ag:Cu=8:2 の混合ナノ粒子ペーストにより得られる継手のせん断接合強さ

対し、300°Cで5min間保持した継手の場合には、金属ナノ粒子の焼成層内で破壊が生じたことを示唆する破面模様と共に、比較的平坦な破面形態を有する箇所が観察され、銅試験片と金属ナノ粒子焼成層との界面で破壊が進展している状況が見受けられた。

以上の結果から、300°C以下の無加圧接合において、開発目標である常温せん断強さ20MPaを達成するためには、銀-銅混合ナノ粒子ペースト中の銅ナノ粒子(Cu-M)の配合比を20mass%以下にすると共に、本焼成工程での保持時間を長くする必要のあることが分かった。

## 2-2 ペースト成分の最適化の検討 (研究開発項目 1-2 に対応)

### 【実験方法】

Ag-L粒子からなる銀ナノ粒子ペースト(粒子70mass%/溶媒30mass%)とCu-M粒子からなる銅ナノ粒子ペースト(粒子90mass%/溶媒10mass%)を用い、銀ナノ粒子と銅ナノ粒子の混合比が1:1の組成を有する銀-銅混合ナノ粒子ペーストを調製した。この混合ナノ粒子ペーストに対し、増粘剤や分散として用いられる薬品をさらに添加し、継手の接合強さに及ぼす影響を検討した。

さらに、ターピネオール以外の溶媒の適用性を検討する目的で、エチレングリコールを溶媒に使用した銀-銅混合ナノ粒子ペースト(Ag:Cu=1:1)を調製し、接合強度に及ぼす影響を検討した。

### 【結果】

増粘剤や分散剤を添加した銀-銅混合ナノ粒子ペースト(Ag:Cu=1:1)を用いて、無加圧下の接合試験で得られた継手のせん断強さを図9に示す。添加剤を含んだペーストは全て、溶媒(ターピネオール)のみで調製したペーストよりも低い接合強度を示しており、今回使用した添加剤に関してはいずれの場合も接合強度を低下させる結果となった。

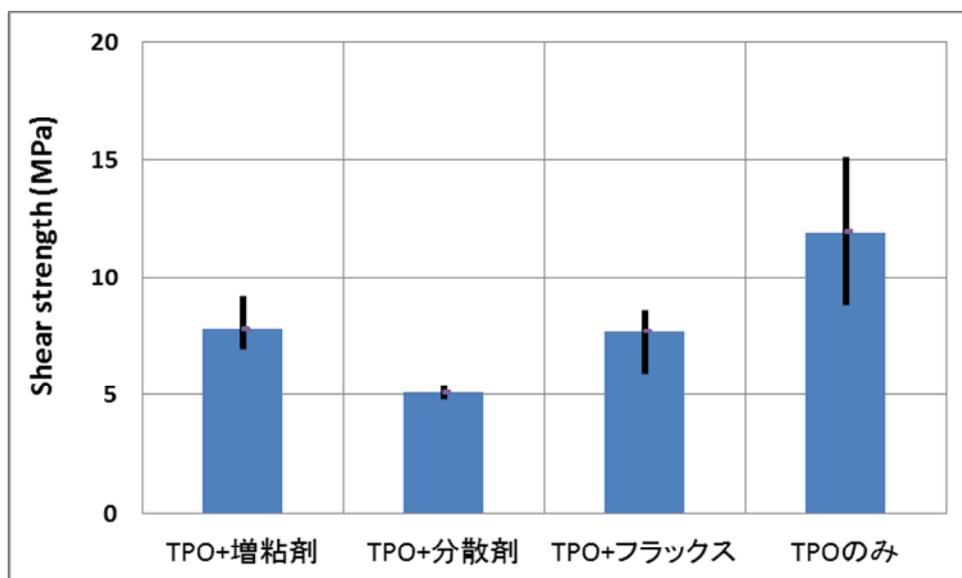


図9 継手の接合強さに及ぼす各種添加剤の影響

一方、溶媒の種類の影響を検討する目的で、ターピネオールの代わりにエチレングリコールを使用して銀-銅混合ナノ粒子ペースト(Ag:Cu=1:1)の調製を行ったが、ターピネオールの場合よりも金属ナノ粒子とのなじみが悪く、混練を終えるまでには長時間を必要とした。このペーストを用い無加圧接合試験で得られた継手のせん断強さを測定した結果、ターピネオールを使用したペーストよりも著しく低い接合強度となった。強度低下の大きな要因としては、エチレングリコールを用いたペースト中での金属ナノ粒子の分散状態が、ターピネオールを使用したペーストよりも不均一であることを反映した結果であると推察される。

接合材料としてのハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの実用化に向けては、機能設計の一つとして、接合部への塗布方法に応じたペーストの粘度調整が必要になると想定されるが、今回の実験結果を見る限りでは、増粘剤や分散剤の添加は接合強度を低下させる要因の一つになると考えられることから、使用する溶媒の特性等を活かした適正な方法での粘度調整や添加剤の使用量調整が必要になるものと思われる。

### 2-3 接合プロセスの最適化の検討(研究開発項目 1-3 に対応)

#### 【実験方法】

はじめに、無酸素銅に対して安定した高い接合強さが得られる銀ナノ粒子ペースト(Ag-L)を接合材料として、各種の条件で接合試験を行ない、継手の接合強さに予熱の効

果および本焼成工程での保持時間の影響等を検討した。次に、Ag-L 粒子からなる銀ナノ粒子ペースト(粒子 70mass%/溶媒 30mass%)と Cu-M 粒子からなる銅ナノ粒子ペースト(粒子 90mass%/溶媒 10mass%)を混合し、銀ナノ粒子と銅ナノ粒子の配合比が1:1となる銀-銅混合ナノ粒子ペーストを調製し、このペースト(Ag:Cu=1:1)を用いて、大気中、窒素(N<sub>2</sub>)ガス中および還元ガス(N<sub>2</sub>-3%H<sub>2</sub>)中での接合試験を実施し、継手の接合強さに及ぼす加熱雰囲気の影響を検討した。

### 【結果】

図 10 は銀ナノ粒子ペーストを用いて予熱処理の影響について検討した結果であるが、無加圧接合プロセスにおいても、予熱の工程が重要であることを示唆する結果が得られた。さらに、予熱工程での保持時間の影響も検討したが、接合強度に対してはあまり大きな影響は及ぼさないことが分かった。

本焼成工程における保持時間の影響については、2-1-3 項において既に述べたとおりであり、銅ナノ粒子の含有量が少ない銀-銅混合ナノ粒子ペーストの場合には保持時間を長くすることで、継手の強度を向上させることができた(図13および15参照)。

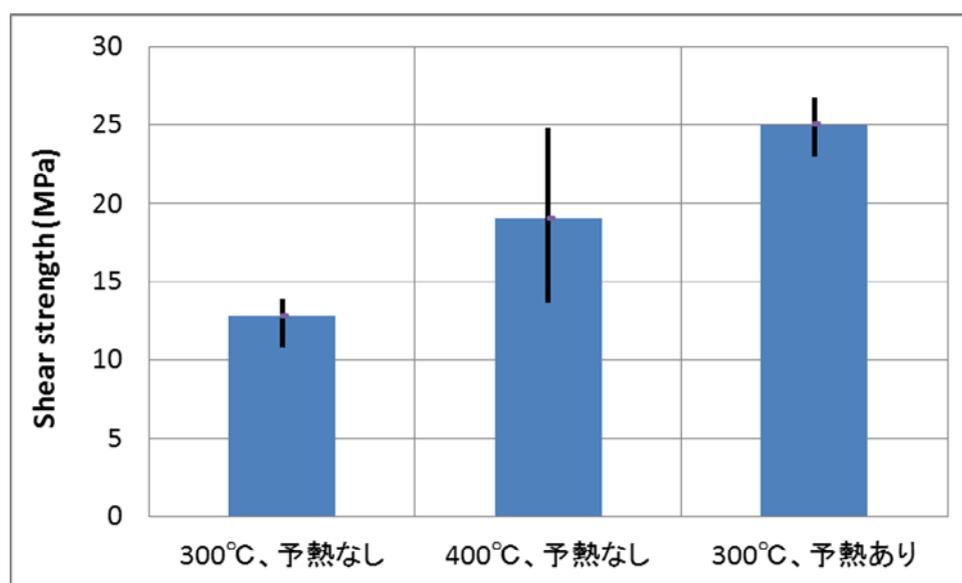


図 10 継手の接合強度に及ぼす予熱処理の影響

図11には接合雰囲気の影響を検討した結果を示すが、継手の接合強度に対する雰囲気の影響はほとんど認められなかった。これまでに行った加圧下での接合試験においても、雰囲気の種類の影響はほとんど認められないことが明らかとなっており、今回の無加圧条件での接合試験においても同様な結果となった。以上のことから、金属ナノ粒子の有機保護層が熱分解する過程で発生するガスが本焼成時に一種の保護ガスとして作用し、被接合材である銅試験片接合面の表面酸化を抑制しているのではないかと推察される。

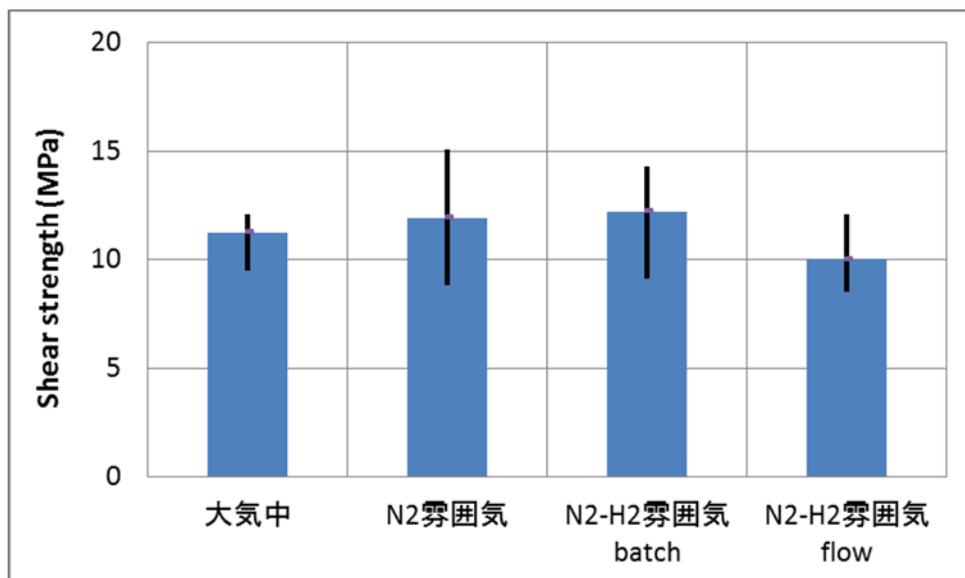


図11 継手の強度に及ぼす接合雰囲気の影響

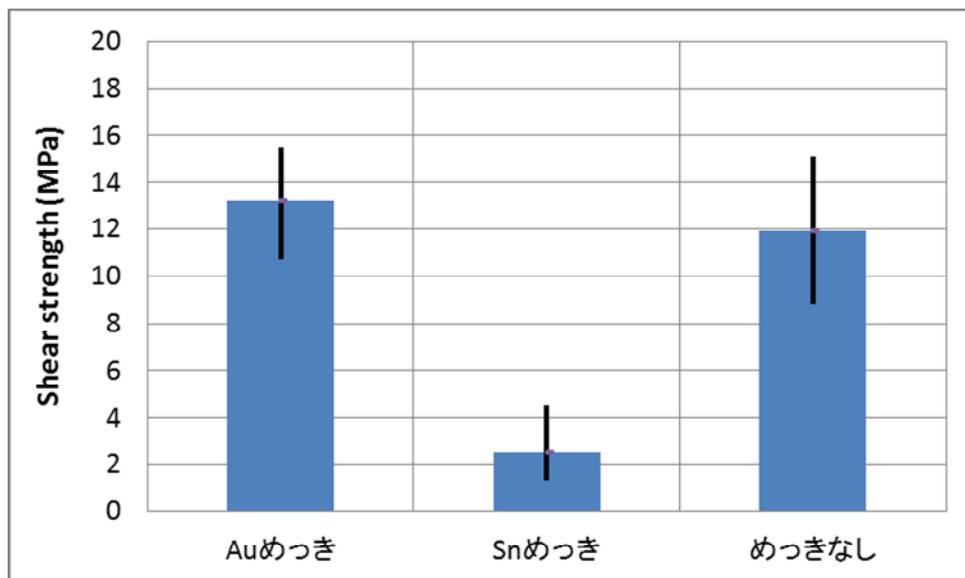


図12 継手の接合強さに及ぼすめっき処理層の影響

図12は、銀-銅混合ナノ粒子ペーストを用い、めっき付き試験片で接合試験を行った結果である。めっき無しの場合と比較して、金めっきの場合は接合強度への影響は認められなかったが、錫めっきの場合は接合強度が著しく低下する結果となった。

以上の検討結果から、ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを用いる場合の最適な無加圧接合プロセス条件(接合温度 300℃)を下記の通りに決定した。

- 予熱温度 150℃
- 予熱保持時間 5min~10min
- 本焼成(300℃)での保持時間 15min
- 接合雰囲気 N<sub>2</sub>ガス中

## 第3章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性向上

### 3-1 耐イオンマイグレーション特性の評価(研究開発項目 2-1 に対応)

#### 【実験方法】

#### 1) ナノ粒子ペーストの作製方法

金属ナノ粒子(Ag-L、Cu-M)と溶剤に溶かした樹脂を混合し、自動乳鉢(ANM-1000、日陶科学)を用いて1時間混練後、三秦式3本ロールミル(三秦製作所)を用いてさらに混練し、銀ナノ粒子ペーストと銅ナノ粒子ペーストをそれぞれ作製した。上記の銀ナノ粒子ペースト(金属含有率 92mass%)と銅ナノ粒子ペースト(金属含有率 82mass%)を銀と銅の重量比が7:3、5:5、3:7、1:9となるように混合し、自転公転ミキサー「あわとり練太郎」(シンキー)で分散させ、銀-銅混合ナノ粒子ペーストを調製した。

#### 2) 楕形電極パターンの作成

図13に示すスクリーンマスク(ミタニ マイクロニクス)とスクリーン印刷機(DP-320、ニューロング)を用いて、アルミナ基板上にナノ粒子ペーストを印刷し、楕形電極パターンを作製した。楕形電極パターンは、JPCA-ET01に準拠し、電極幅Lと電極間距離Sは $L/S=0.318/0.318$  mmを使用した。印刷パターンを光学顕微鏡で観察し、短絡や線幅の広がりが無いことを確認した後に、電気炉で焼成した。

#### 3) イオンマイグレーション試験

イオンマイグレーション評価システム(AMI-025-U-5、エスペック)および小型環境試験器(SH-241、エスペック)を用いて、印加電圧 100 V、温湿度 85°C/85%RH 環境下で試験を行った。抵抗値が $1 \times 10^{-6} \Omega$ 以下でイオンマイグレーションが発生したと判定した。

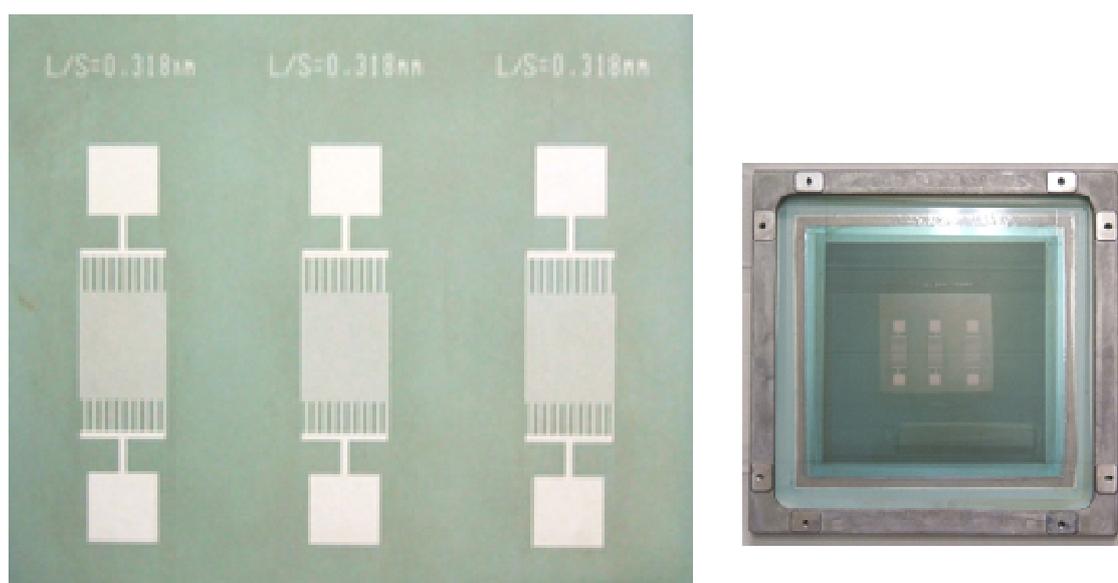


図13 楕形電極の作製に用いたスクリーンマスク

## 【結果】

イオンマイグレーション試験結果を図14に示す。Ag 電極、Ag:Cu(5:5) 電極、Ag:Cu(7:3) 電極は、短絡による抵抗値の低下が観測され、イオンマイグレーションの発生が示唆された。一方、Ag:Cu(3:7) 電極、Ag:Cu(1:9) 電極、および Cu 電極は、1800 時間まで抵抗値の低下が観測されず、イオンマイグレーションが発生しなかった

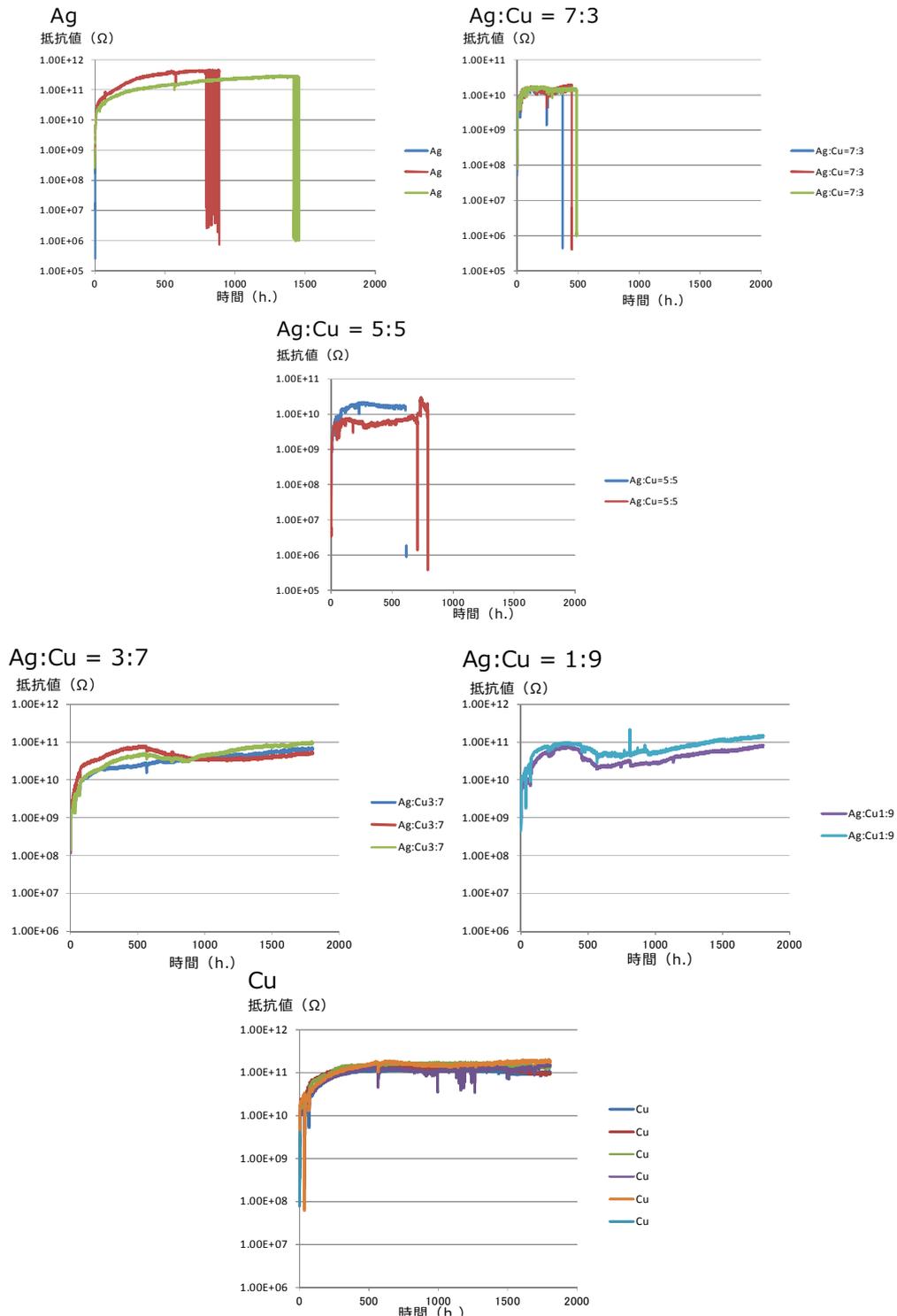


図14 イオンマイグレーション試験の結果

### 3-2 高温高湿特性の評価 (研究開発項目 2-2 に対応)

#### 【実験方法】

銀ナノ粒子(Ag-L)と銅ナノ粒子(Cu-M)の含有量がAg:Cu=9:1 および8:2の組成となるような2種類のハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを調製した。これらのペーストを無酸素銅の試験片(図4)に塗布した後、接合試験機内に設置し、第2章で明らかにした最適プロセス条件で無加圧接合を行った。得られた接合継手を小型環境試験器(SH-241、エスペック)の試験槽内に直ちに設置し、85°C/85 RH 条件で1000時間の暴露試験を行った。また、比較のために、Sn=7mass%、Ag=3mass%。残部Pbの組成を有する市販の鉛含有高温はんだ(巻線状)を用いて無酸素銅の接合を行い、同じ条件での高温高湿試験を行った。

#### 【結果】

銀-銅混合ナノ粒子ペーストで接合した継手については、高温高湿環境下で長期間保持されていたため、無酸素銅の表面が酸化され若干変色している状況が観察された。一方、鉛含有高温はんだで接合した接合継手に関しては表面の変色がペースト接合材よりも顕著であり、無酸素銅の表面が激しく腐食されている状況が観察された。鉛含有高温はんだではフラックスを使用することから、この残留物が腐食(湿食)を促進したものと推察される。

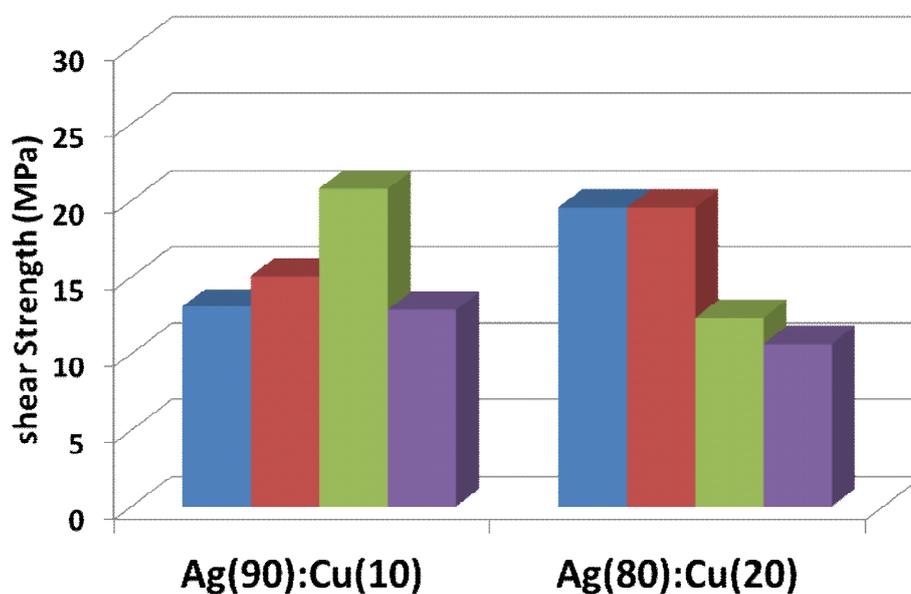


図15 高温高湿試験後の継手の接合強度

図15に、高温高湿試験(85°C/85%RH、1000時間)を行った後の継手の接合強さを示す。高温高湿試験後の継手に関しては強度データのバラツキが大きくなり、強度が相対的に低下するような傾向が認められた。すでに述べたように、無加圧接合で得られるペーストの焼成組織には空隙が存在していることから、これらの空隙を介して毛細管現象により接合面

に水分が侵入し、金属ナノ粒子との接合状態が不完全な無酸素銅の表面において腐食が進行したものと推察される。

### 3-3 熱疲労特性の評価 (研究開発項目 2-3 に対応)

#### 【実験方法】

3-2 項で作製した Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成を有する2種類のハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを無酸素銅の試験片に塗布した後、接合試験機内に設置し、第2章で明らかにした最適プロセス条件での無加圧接合を行った。得られた接合継手を熱サイクル試験機 (ES-48LTM、日立製作所) 内に設置し、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 30 分保持と  $125^{\circ}\text{C}$  で 30 分保持の加熱冷却サイクルを 1000 回連続で負荷する熱疲労試験を実施した。

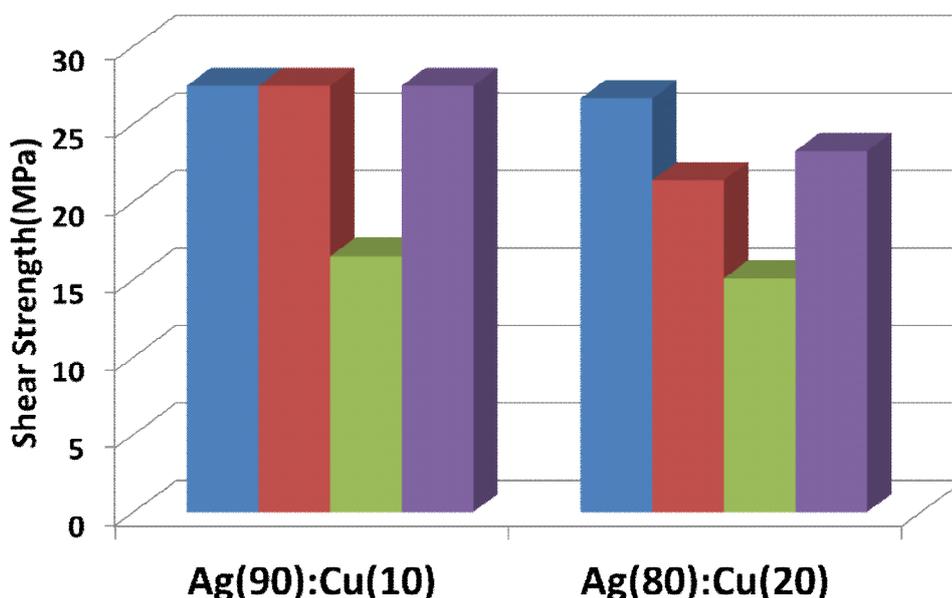


図16 熱疲労試験後の継手の接合強度

#### 【結果】

熱疲労試験後の接合継手については表面が薄らと変色しているだけで、変色の程度は軽微であった。これに対し、鉛含有高温はんだを用いた接合継手に関しては高温高湿試験後の継手と同様に、表面の変色が顕著であり、無酸素銅の表面が激しく腐食されていた。

熱疲労試験後の継手の接合強度を図 16 に示す。常温せん断強さの平均値は、Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成を有するペーストで、それぞれ 25MPa と 20MPa であったが、どちらのペーストを使用しても熱疲労試験後に接合強度が低下するような傾向は認められず、接合部は良好な耐熱衝撃疲労特性を有していることが確認できた。

## 第4章 ハイブリッド金属ナノ粒子ペースのデバイスへの適用評価

### 4-1 チップ接合部の強度特性評価 (研究開発項目 3-1 に対応)

#### 【実験方法】

図17に示すように、金フラッシュめっきを施したランド(2.0 mm×0.7 mm)が多数設けられている片面 SMD プロトタイピングアルミニウム基板(72×47 mm、株式会社矢島製作所)と、表面実装用ショットキーバリアダイオード(SK54、PANJIT INTERNATIONAL INC.)を用いて実装試験を行った。

実装試験は下記の方法により行った。溶媒にターピネオール(TPO)を用い、粒子 80mass%/TPO 20mass%の銀ナノ粒子ペース(Ag-L)を、粒子 90mass%/TPO 10mass%の銅ナノ粒子ペース(Cu-M)をそれぞれ調製した。両方のペーストをさらに混合し、銀ナノ粒子と銅ナノ粒子の含有量が Ag:Cu=9:1 および 8:2 の組成となるような2種類のハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを調製した。これらのペーストを、アルミニウム基板のランド部およびチップダイオードの接続端子の接合面にそれぞれ塗布した後、チップダイオードを基板の上に装着した。この際、部品の上からの垂直方向の加圧は行わなかったが、部品を傾くことなく基板上に実装させるために、部品をピンセットでつかんだ状態で水平方向に 2、3 回程度、僅かに動かす操作を加えた。部品を実装したアルミニウム基板を接合試験機内の面ヒータの上に置き、第 2 章で決定した最適接合プロファイル条件の下で、窒素ガス雰囲気下での無加圧接合を行った。

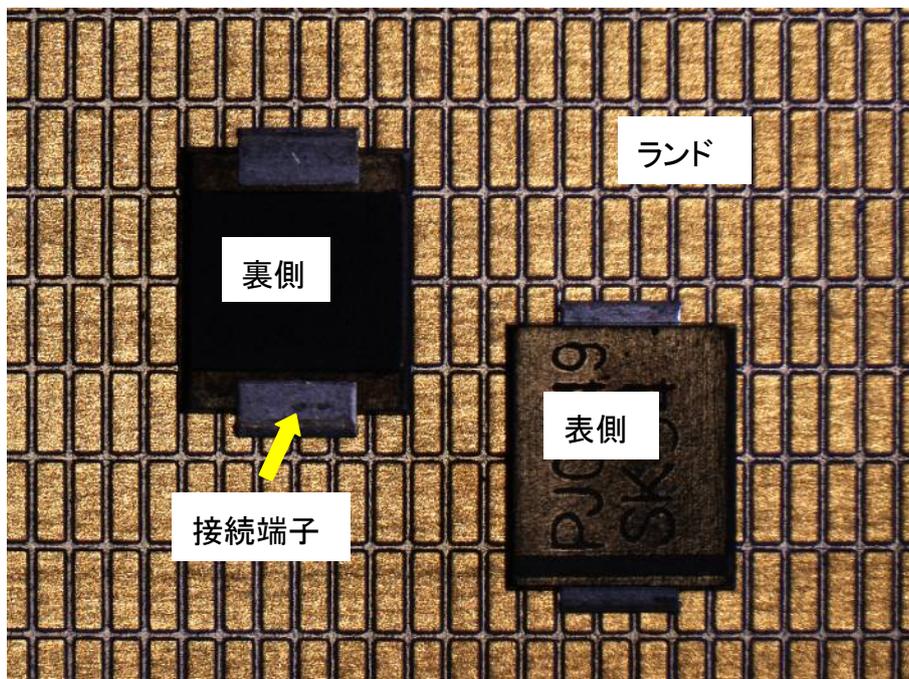


図17 実装試験に使用したアルミニウム基板と表面実装用部品

## 【結果】

300°Cで加熱を行っても、チップダイオードや基板のランド部に異常は認められず、部品の接合部でも特に注目するような変化は認められなかった。表2に、チップダイオードと基板との接合強さを測定した結果を示す。無酸素銅の試験片で得られた接合強度と比較すると、部品と基板の接合部は極めて低い接合強度を示す結果となった。この原因を明らかにするために、強度試験後の基板側の破断面を SEM-EDS で観察(反射電子組成像)した結果を図18に示す。破断面は比較的平坦な箇所(組成像で明るい部分)と凹凸のある箇所(組成像で暗い部分)に大別されたが、像観察だけではそれぞれの箇所の状態を明確にすることはできなかった。そこで、これらの破断面において EDS による元素マッピングを行った結果、比較的平坦な箇所で銀元素(Ag)が富化しており、ペーストの焼成層に相当することが明らかとなったが、部品側との接合が不十分で界面破壊した箇所であると推察された。また、錫元素(Sn)が局所的に分布している状況が認められた。一方、凹凸のある箇所では、Ag 元素は検出されずに Sn 元素が大量に富化している分析結果が得られた。当初、この箇所はペーストの焼成層が破壊を起こした破断面に相当すると推察していたが、接合面にも関わらず大量の錫が検出される結果となった。

今回の実装試験に際しては、部品側の接続端子表面に施された錫めっきを除去して試験を行ったが、接合面以外の箇所(端子の側面や上面)に残った錫めっきが加熱実装時に熔融し、部品端子と基板ランド間の接合部に流入したものと推察される。結果として、ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合が阻害され、低い接合強度を示す結果になったものと考えられる。

市販の表面実装用電子部品の接続端子には、はんだ接合を容易にするための錫めっきが行われているのが通常であり、今回の実装試験では、この錫めっき処理の影響により、部品実装へのハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの適用性を適正に評価することができなかった。市販の電子部品の接続端子表面から完全に錫めっきを除去することは相当の困難が予想されることから、端子部に錫めっきを行う前の表面電子部品を調達することなどが必要であり、ハイブリッド金属ナノ粒子ペースト向けの部品実装試験方法の構築が今後の検討課題として残った。

表2 ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストにより実装した部品の接合強さ

ペースト組成	接合部のせん断強さ(MPa)							
	a	b	c	d	e	f	g	h
Ag(90)Cu(10)	5.2	4.2	1.6	1.7	4.5	2.3	5.3	1.7
Ag(80)Cu(20)	2.6	1.5	1.2	1.4	2.9	2.3	1.8	2.3

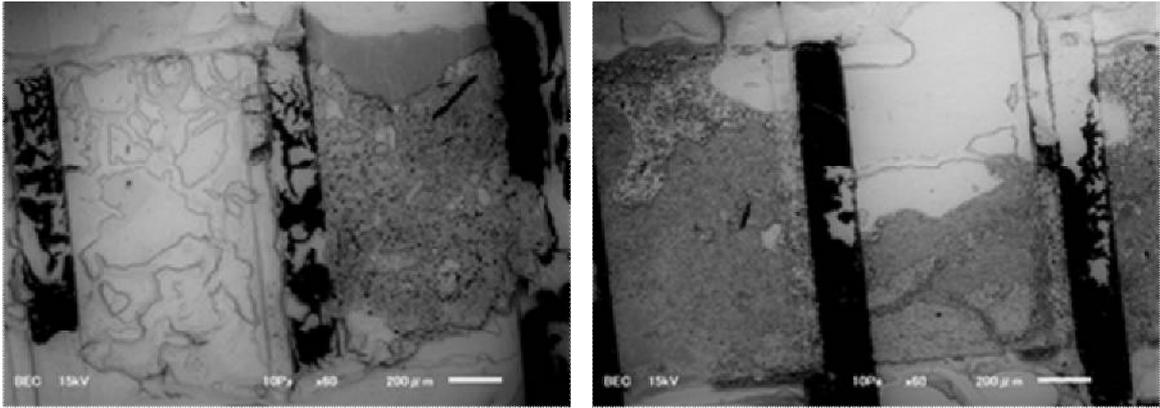


図18 せん断強度試験を行った後の基板の走査電子顕微鏡

## 第6章 事業計画履行状況

本研究開発では、車載用電子実装技術の高度化に資することを目的として、無加圧接合が可能なハイブリッド金属ナノ粒子ペーストを開発し、耐環境性と信頼性に優れた鉛フリーの環境調和型接合プロセスの確立について検討を行った。研究開発にあたっては、大研化学工業株式会社、株式会社巴製作所、地方独立行政法人大阪市立工業研究所が連携して取り組んだ結果、当初計画に掲げた下記の全ての研究項目を期間内に実施することができた。

### <研究開発項目および方法>

#### 【1】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストの機能設計

- 1-1 金属ナノ粒子の粒子径および配合比の最適化
- 1-2 ペースト成分の最適化
- 1-3 接合プロセスの最適化

#### 【2】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストによる接合部の信頼性の向上

- 2-1 耐イオンマイグレーション特性の向上
- 2-2 高温高湿特性の向上
- 2-3 熱疲労特性の向上

#### 【3】ハイブリッド金属ナノ粒子ペーストのデバイスへの適用

- 3-1 チップ接合部の強度特性評価

また、本研究開発では、下記の技術的目標値を定めて研究開発に取り組んだ。

### <技術的目標値>

- ①無酸素銅を用いた無加圧条件での接合試験において、300℃以下の接合温度で常温せん断強度 20MPa 以上を達成すること。
- ②櫛型試験電極を用いた 85℃/85%RH、1000 時間のイオンマイグレーションテストにおいて、電極間に短絡が生じないこと
- ③無酸素銅を用いた無加圧接合において、接合部が下記の特徴を有すること。
  - ③-1 85℃/85%RH、1000 時間の高温高湿試験で接合接合が低下しないこと
  - ③-2 -40℃～125℃、連続1000サイクルの熱疲労試験で接合強度が低下しないこと

本研究開発の終了時点迄で、①および③-2 に関しては目標値を達成する事ができたが、③-1 に関しては目標値を達成できなかった。②に関しては、本来、接合部のイオンマイグレーション特性を直接評価する試験方法ではないが、本検討を通じて多くの有用な知見が得られ概ね目標を達成したと云える。

以上のように、当初計画に掲げた技術的目標値を全て達成するまでには至らなかったが、研究開発に関しては当初計画に沿って実施し、今後の研究開発をすすめる上で有用となる成果を得ることができたと考えている(成果の概要に関しては、第1章 1-3を参照)。