

# 銀ハイブリッドペーストの開発とその応用

Development and Application of Silver Hybrid Paste

齊藤 寛 / 筑波研究所 研究グループ 第一チーム  
Hiroshi Saito Tsukuba Research Laboratory

(2012年1月31日に開催されたMate2012「第18回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム」での講演内容の概略を示す)



## 1 はじめに

エレクトロニクス実装は、近年目覚ましい進化を続けている電子機器の小型・薄型化、軽量化を支える技術として、その重要性がますます増大している。欧州において2006年7月に施行された電気電子機器への鉛の使用を禁止する有害化学物質規制（RoHS指令）により、はんだの鉛フリー化が急速に進められている。しかし、パワー半導体のダイボンディング材料として広く用いられているPb含有率85%以上の高温はんだは、250℃以上の耐熱性、高信頼性を備えており、現在も鉛フリー化技術が確立されていないため、RoHS指令の対象から除外されている。今後は高温はんだも規制対象になることが予想され、代替材料の開発が活発化している<sup>1)</sup>。

金属ナノ粒子は、ナノサイズ効果によりバルク材に比べて著しく融点が降下<sup>2)</sup>することが知られており、比較的低温で焼結が進行して高耐熱の金属接合が得られる。そのため金属ナノ粒子を均一に分散したペースト<sup>3-4)</sup>は、近年高温はんだ代替材料として検討されている<sup>5-7)</sup>。一般にナノ粒子には凝集を防ぐために分散剤が付着している。焼成時に分散剤が蒸散すると体積収縮によりボイドが発生しやすくなるため、接合強度への影響が懸念される。マイクロサイズの銀微粒子は、ナノ粒子に比べ安価であり、アルコール系有機溶剤が共存すると低温加熱で粒子同士がネッキングすることが知られており、ダイボンディング材料への適用が報告されている<sup>8-9)</sup>。

そこで本研究では、銀ナノ粒子と銀マイクロ粒子の低温焼結性を利用してこれらを組み合わせた銀ハイブリッドペーストを作製し、焼成時の収縮抑制とボイドの減少を検討して接合材料への応用を試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 銀マイクロ粒子の焼結性

平均粒子径が1μmの球状銀粒子に溶剤として1-デカノー

ルを加えてペースト状にし、熱風循環式加熱オーブンを用いて各温度で60分硬化させた。150℃で処理したところ、少しネッキングが起これり、180℃に上げるとかなり焼結が進行していた（図1）。粒子径の影響を確認するため、平均粒子径が1μmと3μmの銀粒子に1-デカノールを加えて250℃で60分硬化し、表面の様子を観察した（図2）。1μm粒子を使用した方がボイドが小さく、より緻密な構造になることが分かった。

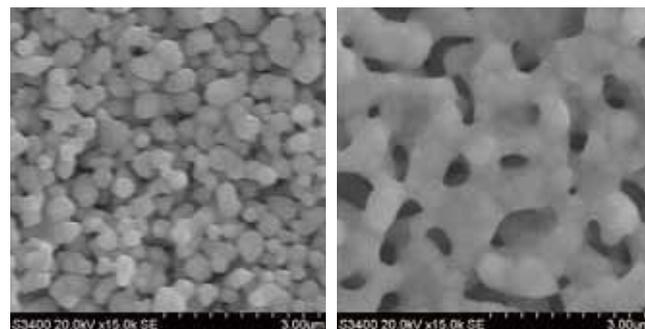


図1 焼成後の銀粒子 SEM 写真  
(a) 焼成温度 150℃ (b) 焼成温度 180℃

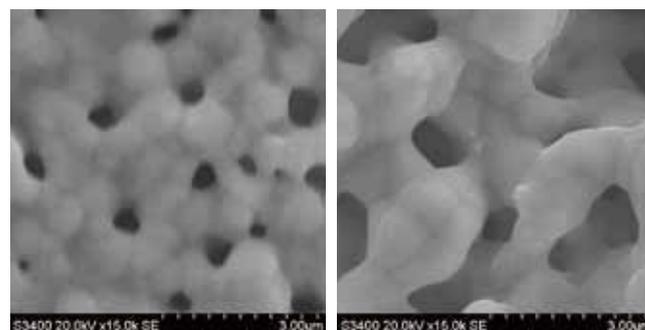


図2 焼成後の銀粒子 SEM 写真  
(a) 1μm 銀粒子 (b) 3μm 銀粒子

### 2.2 銀ハイブリッドペースト

図2の結果から、銀ハイブリッドペーストの銀マイクロ粒子には1μm粒子を使用し、銀ナノ粒子と分散剤、溶剤として1-デカノールを加えてペーストを調製した。

### 2.3 体積固有抵抗率測定

ペーストの特性を評価するため、体積固有抵抗率を測定

した。スライドガラス上に幅10mm×長さ50mm×厚さ40 $\mu\text{m}$ になるように銀ハイブリッドペーストを印刷、焼成した。膜厚依存性を確認するため、厚さを変えたときの特性についても評価した。四端子法により線抵抗 $R$  ( $\Omega$ )、レーザー変位計にて焼成後の膜厚 $t$  (cm)、面積 $S$  ( $\text{cm}^2$ )を測定し、式 (1) から体積固有抵抗率 $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を求めた。

$$\rho = R \times S / t \quad \dots \text{式 (1)}$$

#### 2.4 接合強度測定

銀めっき処理した銅基材上に銀ハイブリッドペーストを一定量印刷し、銀電極を形成した2mm角、厚さ0.4mmのSiチップを搭載し、無加圧、大気中で熱風循環式加熱オープンを用いて100 $^{\circ}\text{C}$ から250 $^{\circ}\text{C}$ に10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温後、250 $^{\circ}\text{C}$ で30分保持して接合強度評価サンプルを作製した。作製した試料はダイシエアテスターを用いて、せん断速度300 $\mu\text{m}/\text{秒}$ の条件で接合強度を測定した。図3にシエア強度試験方法を示す。

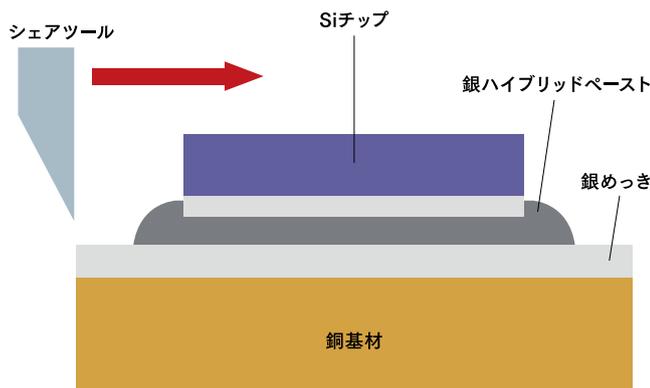


図3 シエア強度試験方法

#### 2.5 プル強度測定

銅基材上に銀ハイブリッドペーストを印刷し、窒素雰囲気中で赤外線加熱炉を用いて300 $^{\circ}\text{C}$ で10分焼成してボンディングパッドを形成した。この上にワイヤボンダを用いて直径30 $\mu\text{m}$ の金線を接合し、プル強度を測定した (図4)。

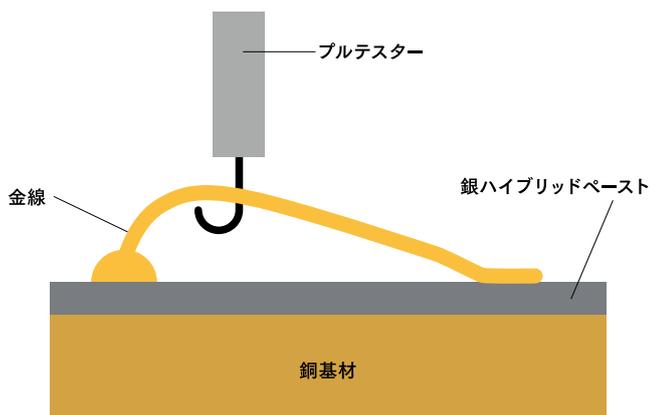


図4 プル強度試験方法

### 3

#### 結果と考察

##### 3.1 銀ハイブリッドペーストの特性

図5に焼成温度と時間を変更したときの体積固有抵抗率の変化を示す。焼成後の膜厚は、22 $\mu\text{m}$ 前後となった。焼成温度150 $^{\circ}\text{C}$ では時間を長くするにつれて体積固有抵抗率が下がり、60分で5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下まで低下した。また、温度を上げるとより短時間で抵抗が安定化することが分かり、200 $^{\circ}\text{C}$ 10分で3.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、バルクの銀の体積固有抵抗率に迫る低い値となった。焼結状態を確認するため、150 $^{\circ}\text{C}$ と180 $^{\circ}\text{C}$ で各60分処理して得られた膜の表面を観察した (図6)。銀ナノ粒子を保護していた分散剤は150 $^{\circ}\text{C}$ で分解、除去され、銀ナノ粒子は銀マイクロ粒子やナノ粒子とネッキングしていることが分かった (図6 (a))。図6 (b) に示すように、180 $^{\circ}\text{C}$ では焼結がより進行して銀マイクロ粒子の形状がなくなり、銀マイクロ粒子のみで形成した膜 (図1 (b)) よりもポイドが減少して緻密な膜を形成していた。

銀ハイブリッドペーストの膜厚を変更した場合の特性を図7に示す。150 $^{\circ}\text{C}$ では厚膜化するにつれて体積固有抵抗率が上昇した。これは、膜が厚くなると内部への熱の伝わり方が遅くなり、分散剤の分解や溶剤の揮発が抑制されたためであると推察された。温度が180 $^{\circ}\text{C}$ 以上では膜厚依存性はなくなり、図8に示すように22 $\mu\text{m}$ と73 $\mu\text{m}$ の厚み

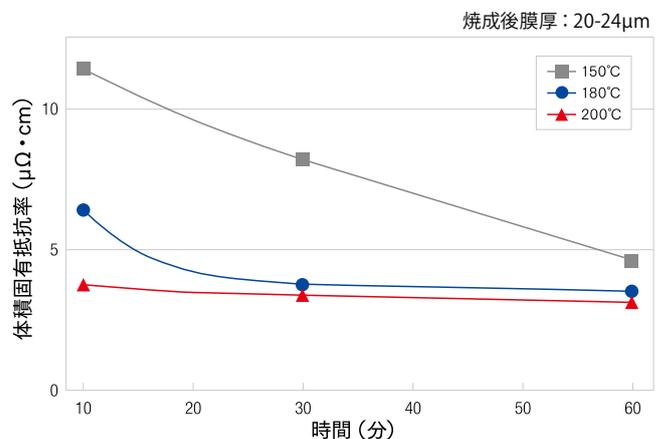
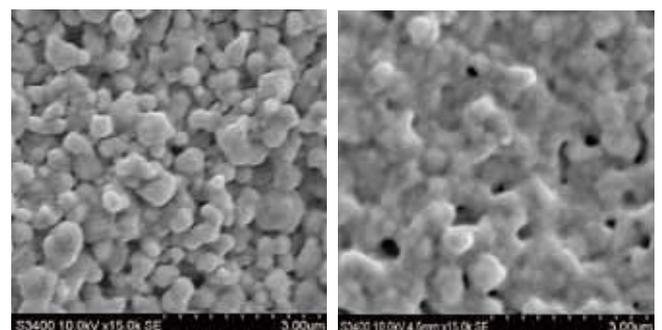


図5 焼成条件による体積固有抵抗率の変化



(a) 焼成温度 150 $^{\circ}\text{C}$  (b) 焼成温度 180 $^{\circ}\text{C}$

図6 焼成後の銀ハイブリッドペースト SEM 写真

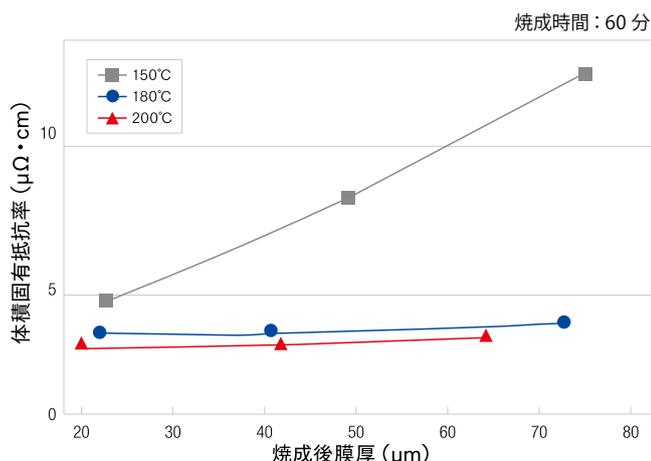


図7 焼成温度と膜厚による体積固有抵抗率の変化

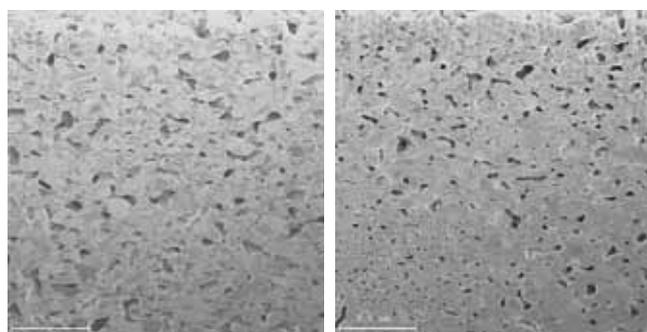


図8 銀ハイブリッドペースト焼成膜の断面写真

で内部構造はほとんど変わらなかった。この結果から、180℃以上では膜厚の影響をほとんど受けない安定した導電特性が得られることが分かった。

以上の結果から、銀ハイブリッドペーストは低温で焼結が進行して金属膜を形成できることが分かったため、次に接合材料としての検討を行った。

### 3.2 接合性評価結果

接合性評価に用いた銀ハイブリッドペーストNPS-HBの物性を表1に示す。銀めっき処理した銅基材上に銀ハイブリッドペーストを用いて銀電極を形成したSiチップを搭載

表1 銀ハイブリッドペーストNPS-HBの特性一覧

項目	NPS-HB	付記
外観	灰色ペースト	
配合フィラー	銀フィラー+銀ナノ粒子	銀フィラー：1μm球状
金属含有量	83-88wt%	
溶剤・希釈剤	1-デカノール	
粘度	20-40Pa・s	スパイラル型、25℃、10rpm
焼成条件	180℃ 30分以上	大気循環硬化炉
体積固有抵抗率	3-5μΩ・cm	

し、100℃から250℃に10℃/分で昇温後、250℃で30分保持して接合したサンプルの外観を図9〈a〉に示す。ダイシエアテスターを用いて接合強度を測定した結果、シエア強度は117Nと高い接合強度が得られ、破壊モードも銀ハイブリッドペースト焼成膜の凝集破壊だった。しかし、チップを搭載したサンプルのX線透過画像を確認すると、焼成膜中にボイドが存在していることが分かった (図9〈b〉)。

ボイドの発生により接合強度が低下することが懸念されるため、昇温速度や焼成温度などを変更して接合条件の最適化を行い、ボイドの改善を試みた。昇温速度を5℃/分に変更しても効果はみられなかった (図10〈a〉)。また、100℃で投入して5℃/分で昇温後、最終温度を200℃にして60分保持したサンプルでは、銀ハイブリッドペースト焼成膜中にクラックが発生していた (図10〈b〉)。ボイドやクラックの発生は、チップが搭載されたことにより、

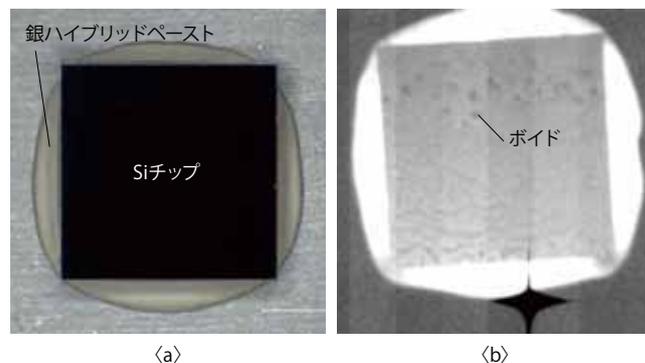


図9 〈a〉チップ搭載サンプル 〈b〉X線透過画像

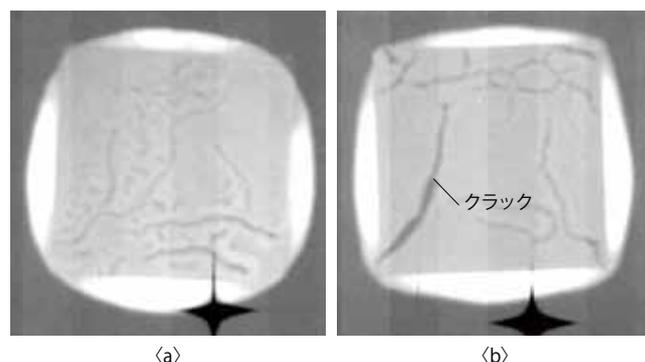


図10 X線透過画像

加熱中に分解、揮発する銀ナノ粒子の分散剤や溶剤の抜け道が少なくなり、これらの有機物が完全に除去される前に銀マイクロ粒子やナノ粒子が焼結してしまったことが原因であると考えられた。そこで、焼結が進行する前に有機物ができるだけ除かれるように投入温度を下げて検討した。その結果、40℃から250℃に5℃/分で昇温後、250℃で15分保持したサンプルではボイドやクラックはみられなくなった (図11〈a〉)。このサンプルの接合強度を測定したところ、チップが強固に接合されていたため、図11〈b〉に示すように測定時にチップが破壊されてしまい、結果と

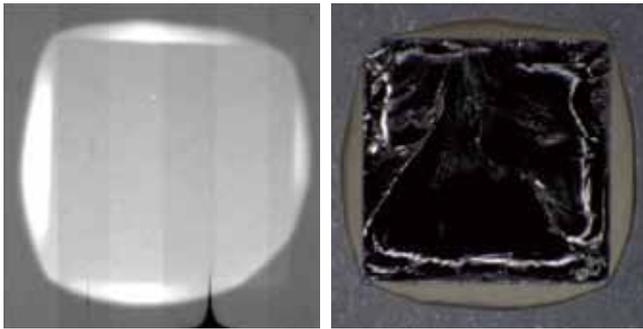


図11 (a) X線透過画像 (b) シェア強度測定後

してシェア強度は59Nとなった。

250℃以上の耐熱性および高信頼性を有する高温はんだと銀ハイブリッドペーストの差異を明らかにするため、ビッカース硬度を測定した。銀ハイブリッドペーストは、ボイドが生じなかった図11 (a) の条件で焼成した膜を使用した。表2に示すように、高温はんだのビッカース硬度は10前後なのに対して、銀ハイブリッドペースト焼成膜は45程度と硬いことが分かった。高温はんだはかなり柔らかい

表2 ビッカース硬度

材料	高温はんだ	銀ハイブリッドペースト焼成膜
ビッカース硬度	10	45

ため、チップや基材から信頼性試験中に受ける熱膨張差による応力を緩和することができると考えられる。銀ハイブリッドペーストと高温はんだの硬度差による影響は、今後各種信頼性試験を行って確認していく。銀ハイブリッドペースト焼成膜の内部は金属化しており、高温での接合強度は高いと期待できる。

### 3.3 ワイヤボンディング評価結果

銅基材上に銀ハイブリッドペーストを印刷し、銅の酸化を防ぐため窒素雰囲気中300℃で10分焼成してボンディングパッドを形成した。この上に直径30μmの金線を接合したサンプルの外観を図12に示す。プル強度を測定した

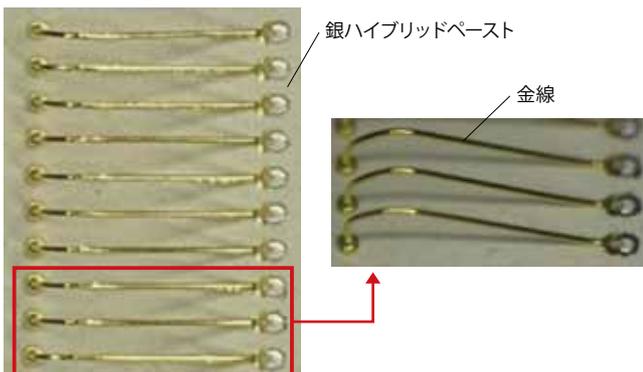


図12 ワイヤボンディング写真

結果、平均値が14gと高く、破壊モードも1stネック切れとなった。この結果から、銀ハイブリッドペースト焼成膜が、通常ボンディングパッドとして用いられている銀めっきの代替として使用できる可能性があることが明らかとなった。今後は、焼成条件の最適化を行い、膜厚や各種信頼性試験の影響について確認していく。

## 4

### おわりに

本研究では、銀ナノ粒子と銀マイクロ粒子を組み合わせた銀ハイブリッドペーストを開発し、低温焼結性を利用して接合材料への適用を試みた。以下に、本研究で明らかになった主な成果について述べる。

- ①粒子径が1μmの球状銀粉は、アルコール系溶剤存在下150℃の加熱でネッキングが起り、180℃ではかなり焼結が進行し、粒子形状がみられなくなった。
- ②銀ハイブリッドペーストは、焼成温度150℃では低抵抗化するのに60分程度必要であったが、温度を上げるにつれてより短時間で抵抗が安定し、緻密な膜を形成していた。また、180℃以上では膜厚の影響は受けなかった。
- ③接合試験では高い接合強度が得られたが、銀ハイブリッドペースト焼成膜内部にボイドが存在していた。投入温度や昇温速度など接合条件を最適化することにより、ボイドは改善し、チップとの接合性はより強固になった。
- ④銀ハイブリッドペースト焼成膜へのワイヤボンディング試験では、プル強度が高い値を示し、ボンディングパッドとして使用されている銀めっき代替の可能性があることが明らかとなった。

今後は、銀ハイブリッドペーストで接合したサンプルで各種信頼性試験を行い、硬度の影響を確認する。また、ペースト塗布量を変更することで硬度や信頼性に与える影響についても検討する。

#### <参考文献>

- 1) 金声俊, 金鐘録, 金善植, 菅沼克昭, "Zn-Sn系高温鉛フリーはんだのダイアタッチ接合特性" MES2008, vol. 18 (2008), pp. 9-12.
- 2) S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, "Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocarorimetric measurements," Phys. Rev. Lett. 77 (1996), pp. 99-102.
- 3) 松葉頼重, "ナノペースト-金属ナノ粒子を用いた導電ペースト", Material Stage, vol.1, No.7 (2001), pp. 51-54.
- 4) 小田正明, "金属ナノ粒子", エレクトロニクス実装学会誌, vol. 5, No.6 (2002), pp.523-528.
- 5) E. Ide, S. Angata, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, "A novel bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles," Acta Mater. 53 (2005), pp. 2385-2393.
- 6) J. G. Bai, Z. Z. Zhang, J. N. Calata, G-Q. Lu, "Low temperature sintered nanosilver as a novel semiconductor device-metallized substrate interconnect material," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, vol. 29 (2006), pp. 589-593.
- 7) 松林良, 岩黒弘明, 丸山稔, 小松晃雄, 磯田正二, "銀ナノ粒子ペーストを用いた焼結接合と半導体接合への適用," Mate2009, Yokohama, vol. 15 (2009), pp. 185-188.
- 8) 梶原良一, 伊藤和利, 石井利昭, 新井克夫, "焼結Ag粒子ペーストを用いた鉛フリーパワー半導体パッケージの開発," マイクロ接合研究委員会, vol. 94 (2010), pp. 77-86.
- 9) 坂元創一, 菅沼克昭, "Agフレークを用いた低温接合用ダイボンディング材料", MES2011, vol. 21 (2011), pp. 9-12.