

低温での金属接合を可能にする銀ナノ粒子接合材料

AgNP-based Die-attach Materials for Metal-metal Bonding at Low-temperatures

山田 充*¹
Mitsuru YAMADA渡辺 智文*¹
Tomofumi WATANABE下山 賢治*¹
Kenji SHIMOYAMA武居 正史*¹
Masafumi TAKESUE畑 克彦*¹
Katsuhiko HATA

Silver nanoparticle (AgNP) pastes are promising candidates for die-attach materials of power LED and power semiconductor devices. Effect of bonding conditions on shear strength and thermal conductivity was investigated with AgNP pastes. The AgNP pastes showed high shear strengths of around 30 MPa and high thermal conductivities of around 100W/mK although they were sintered at temperatures lower than 300°C without any outer applied stress.

1. 緒 言

エレクトロニクス実装分野におけるダイアタッチ用接合材料の主要機能は、相手材を機械的、電気的、および熱的に接続することである。相手材の材質や必要とされる特性に応じて、現在は主にはんだや導電性接着剤が使い分けられている。いずれも実績が豊富な優れた材料であるが、SiC パワー半導体やパワー LED の開発に代表されるように、半導体素子の使用温度は高くなる方向で開発が進んでおり、接合材を含む周辺部材には一層高い耐熱性が要求される傾向にある。はんだを用いた接合は金属の溶解凝固を利用しているため、耐熱温度を上げようとするとはんだ材料の融点を上げざるを得なくなり、接合温度が高くなるデメリットを生じる。導電性接着剤は一般的に熱硬化性エポキシ樹脂のような有機物を多く含むため、耐熱温度にはおのずと制約が生じる。さらには、デバイスの熱抵抗

を下げて耐熱信頼性を高める観点から、接合材料には熱伝導率を上げることも望まれているが、はんだや導電性接着剤ではいまの値を大きく上げることは難しい。このようなユーザーニーズの変化のため、ハイパワー素子を用いる実装分野においては、熱伝導率が大きく、かつ接合温度を上げることなく高い耐熱性が得られる新規な接合材料が求められている。

近年提案されている新しい概念の接合材料のひとつに、貴金属ナノ粒子を用いる接合材料がある[1]。金や銀のような貴金属は本質的に熱伝導率と機械的強度が大きいが、融点も高い(表1)。しかし、貴金属ナノ粒子の融点は、サイズ効果によって室温程度にまで大きく低下すること、そして粒子間の融着が進むと融点は再び上昇することがよく知られている[2]。つまり、このような貴金属ナノ粒子の特性を利用することによって、上述した特性を兼ね備えた接合材料が可能になると考えられる。

表1. 各種材料の物性比較

材料		ヤング率 GPa	熱伝導率 W/mK	抵抗率 $\mu\Omega\text{cm}$	融点 ℃
現行接合材	鉛はんだ	(20)	35	21	300
	鉛フリーはんだ	(30)	50	11	217
	金スズはんだ	(60)	54	10	280
	導電性接着剤	(2)	(5)	(100)	(分解)
貴金属	金	78	320	2.2	1064
	銀	83	420	1.6	962

*¹ R&D センター

これまでに我々は、プリントエレクトロニクスに向けた各種金属ナノ粒子インクの製品開発を行っている[3,4]。我々の技術的特徴は、低い焼成温度と高い分散安定性の両立にある。焼成温度が低いことは、ナノ粒子間の融着が生じやすいことをも意味するため、そのようなナノ粒子は一般的には分散安定性、ひいては貯蔵安定性が損なわれる。我々は、ナノ粒子創製技術にさかのぼって取り組むことと、さらには社内では長い歴史を持つエラストマー材料におけるフィラーのナノ分散技術を活用することで、この相反する特性を両立させている。これらの技術は、金属ナノ粒子を接合材料に適用する上でも重要な技術であり、銀ナノ粒子接合材の合成条件と分散条件を新たに検討することで、接合材料として有望な銀ナノ粒子も調整することができた。本報告では、この銀ナノ粒子接合材の接合強度、熱伝導性、耐熱性を中心に述べる。

2. 実験方法

合成した銀ナノ粒子は平均粒径がおおよそ数十 nm であり、形状は主に球形であった。得られた銀ナノ粒子にペースト化処理を行って銀ナノ粒子接合材を作成した。銀ナノ粒子接合材の粘度は、レオメーターを用いて評価した。接合実験は、接合面に金めっきを施した部材を用いて行った。銀ナノ粒子接合材の塗布は、おもにピントランスファー印刷法、またはスクリーン印刷法によって行った。接合は、電気オープンを用いて大気雰囲気中で焼成することで行った。焼成中、特に加圧は行わなかった。接合温度は190–350℃の間で変量した。熱伝導率はXeフラッシュ法で測定した。結晶子径は粉末X線回折測定で求めた銀の回折ピークの半値幅をScherrer式に代入して求めた。接合部の断面評価は、イオンミリング法によって試料調整した接合部の断面を走査型電子顕微鏡によって形態観察し、エネルギー分散型X線分光測定によって元素分析することで行った。接合強度はボンディングテスターを用いて測定した。ヒートサイクル試験は、接合した試料を専用の電気オープンに入れ、低温側は−40℃、高温側は125または175℃として、30min毎に冷却と加熱を繰り返し、一定回数後の接合強度を測定することで評価した。

3. 結果と考察

本研究で得られた銀ナノ粒子接合材の代表的なせん断粘度を図1に示す。配合Aはピントランスファー印刷、配合Bはメタル版を用いたスクリーン印刷、またはディスペンサー印刷が可能であった。

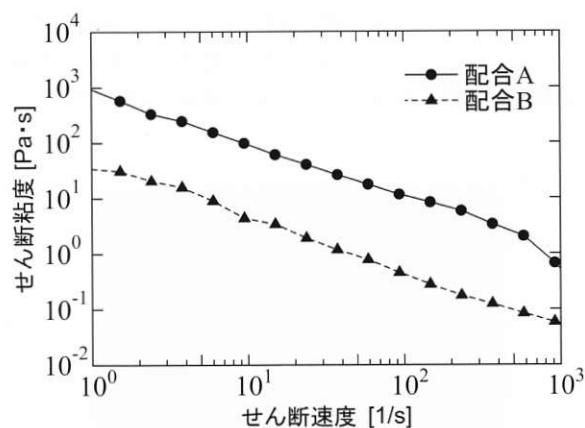


図1. 銀ナノ粒子接合材のせん断粘度

次に、得られた銀ナノ粒子接合材を用いて、接合温度、接合時間を変量して接合した試料の接合強度を図2に示した。銀ナノ粒子接合材は、無加圧による接合にもかかわらず、240℃では接合強度は1500gf/mm²以上、270℃では2000gf/mm²以上、300℃では4500gf/mm²にも達した。図2の傾向より、接合温度と接合時間はともに接合強度に寄与するが、どちらかといえば接合温度のほうが接合強度に大きく影響すると言える。接合強度が増加したのは、銀ナノ粒子間の融着が進行したためと考える [REF]。銀ナノ粒子間の融着は粒子表面に吸着した有機物の揮発を伴うため、接合温度の影響が大きく出る結果になったと考えられる。現行の汎用的な接合材の中で最も耐熱性が高く、従来型のSiパワー半導体の接合にも用いられている鉛はんだ（鉛を80–95%含有している）は、通常350℃で接合され、接合強度はおおよそ1500–2000gf/mm²である。つまり、銀ナノ粒子接合材を用いることで、鉛はんだよりも低い接合温度でも高い接合強度が得られることが分かった。

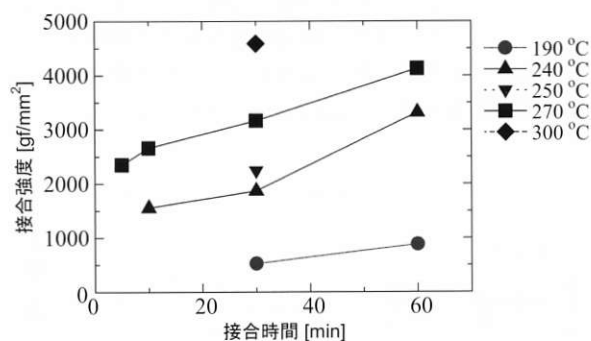


図2. 銀ナノ粒子接合材の接合強度の接合条件依存性

破壊面の顕微鏡観察から、いずれの試料においても、破壊は銀接合層内での凝集破壊であり、金–銀界面での破壊は認められなかった。典型的な接合部断面の電子顕微鏡写真と元素分析測定結果を図3に示した。接合材層は大きな気泡もなく緻密に形成されていた。また、元素分析結果から、銀–金界面において、

銀と金が原子レベルで相互に拡散していることが認められた。つまり、この銀ナノ粒子接合材の本質的な接合機構は、物理的な結合ではなく金属拡散結合であることが分かった。

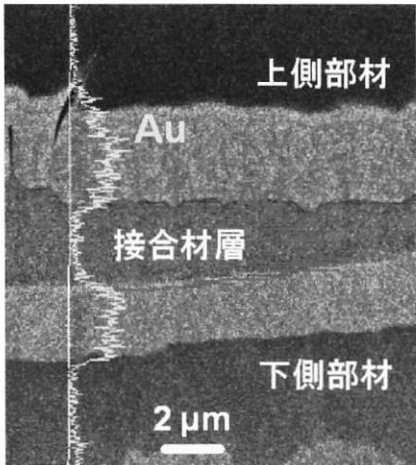


図 3．銀ナノ粒子接合材を用いた接合部の断面観察結果

銀ナノ粒子接合材を使用して種々の条件で接合した試料のヒートサイクル試験結果を図 4 に示す。高温側は175℃（図中の黒●▲）、または125℃（図中の白○△）で行った結果を示している。いずれの接合条件でも、400－500サイクル経過後に接合強度の低下が見られなかったことから、銀ナノ粒子接合材が期待したような耐熱性を示すことを明らかにできた。なお、別途行った銀接合層の熱分析から、接合後の銀ナノ粒子の融点がバルク銀とはほぼ同じ960℃であることを明らかにした。さらに、接合した試料を250℃の電気炉に入れ、一定温度における耐熱性試験も別途実施した。結果は図示しないが、190℃で接合した銀ナノ粒子接合材を250℃で長時間保持しても再融解することはない、接合後の銀ナノ粒子の融点は確かに上昇していることがわかった。また、接合強度が大きく増加することなかったため、接合温度を超える熱処理で銀ナノ粒子間の融着がさらに進行することもなかったと言える。

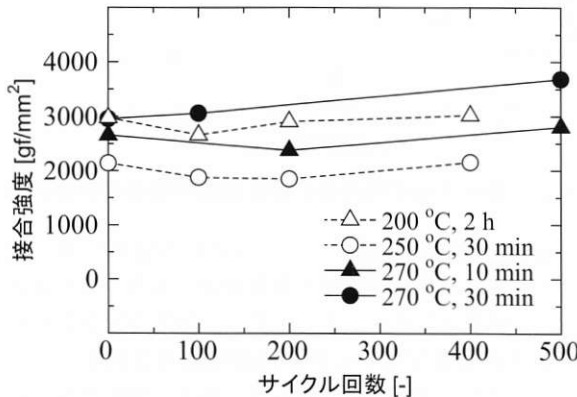


図 4．銀ナノ粒子接合材のヒートサイクル試験結果

種々の条件で焼成した銀ナノ粒子接合材の熱伝導率を表 2 に示した。熱伝導率も接合強度と同様に、接合温度が高くなるほど増加する傾向を示した。これも銀ナノ粒子間の融着の進行によって、機械的強度が上昇したことと合わせて、熱伝導経路の形成も進んだためと考える。熱伝導率は、250℃焼成では80W/mK、350℃焼成では99W/mK に及んだ。すなわち、銀ナノ粒子接合材を用いることで、一般的なエポキシ銀系導電性接着剤やはんだでは到底到達しえない水準の熱伝導率が得られることが分かった。またこれらの焼成条件における銀ナノ粒子接合材の体積抵抗率はおよそ2－5 μΩcm の水準にあり、現行の接合材を大きく上回ることも分かった。

表2. 銀ナノ粒子接合材の熱伝導率

焼成温度 ℃	焼成時間 min	熱伝導率 W/mK
200	120	77
250	30	80
350	30	99
400	30	125
500	30	212

さらに、銀ナノ粒子間の融着と熱伝導率の関係を明確にするために、いくつかの試料の熱伝導率を銀ナノ粒子の結晶子径でプロットした結果を図 5 に示した。熱伝導率は結晶子径に対しておおむね正の相関を示したことから、銀ナノ粒子間の融着の進行によって熱伝導経路の形成が進行したとする上述の関係が裏付けられた。

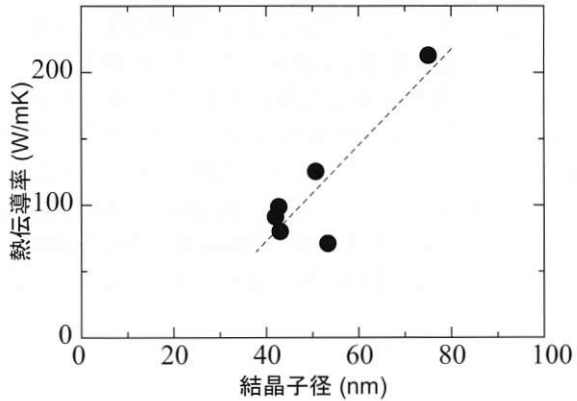


図 5．焼成した銀ナノ粒子接合材の熱伝導率と結晶子径の関係

4. 結 言

新たに検討した銀ナノ粒子接合材は、特に焼成中に加圧を行わなくても低温度での金属拡散接合が可能であった。接合時間よりむしろ接合温度が接合強度に大きく依存した。銀ナノ粒子間の融着の進行が接合強度、さらには熱伝導率に効果的に影響することが分かった。従来より高耐熱接合材として用いられている鉛はんだよりも低い接合温度で、高い接合強度、高い熱伝導率が得られた。熱伝導率は200–350℃の焼成条件では77–99W/mK と、既存の接合材料では得ることができない水準に達することが分かった。ヒートサイクル試験などの結果は、今回得られた銀ナノ粒子接合材が優れた耐熱信頼性を持つことを示した。

参考文献

- 1) K.S. Siow, Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials, *J. Alloys Compd.* 2012, 514, 6–19.
- 2) Q.S. Mei, K. Lu, Melting and superheating of crystal-

line solids: From bulk to nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52, 1175–1262.

- 3) 武居正史、外村卓也、山田充、桑本滋生、畑克彦、室温乾燥で $50\mu\Omega\text{cm}$ の体積抵抗値を示すナノ粒子導電インクの開発、バンドーテクニカルレポート、2009、13、9–12。
- 4) 畑克彦、金ナノ粒子の技術開発、バンドーテクニカルレポート、2010、14、22–25。
- 5) 山田充、渡辺智文、武居正史、畑克彦、銀ナノ粒子を用いた貴金属–貴金属間の無加圧低温接合、2011年度日本接着学会年次大会講演予稿集。
- 6) 武居正史、山田充、渡辺智文、下山賢治、無加圧低温接合が可能な金属ナノ粒子ペースト、2012年度エレクトロニクス実装学会春季講演大会講演予稿集。

〔付 記〕

本稿は、2011年度日本接着学会年次大会と2012年度エレクトロニクス実装学会春季講演大会での発表内容[4,5]を補足修正を行ったものである。



山田 充
Mitsuru YAMADA
2005年 入社
R&D センター



渡辺 智文
Tomofumi WATANABE
2009年 入社
R&D センター



下山 賢治
Kenji SHIMOYAMA
2005年 入社
R&D センター



武居 正史
Masafumi TAKESUE
1990年 入社
R&D センター



畑 克彦
Katsuhiko HATA
1985年 入社
R&D センター