

銀ナノペーストの改良と 銀ハイブリッドペーストへの応用

Development of Silver Nano Paste and Its Application to Silver hybrid Paste

中谷誠登 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 筑波研究所
Makoto Nakatani Tsukuba Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

印刷技術を駆使して電子デバイスを製造するプリンテッドエレクトロニクス技術は、低電力、省資源で、生産性高くエレクトロニクス製品を製造できる技術として注目を集めている¹⁾。この技術の確立には印刷技術をはじめ製造装置やプロセス開発、印刷適正を持つ半導体材料や導電性材料の開発など、さまざまな分野が結集した研究開発が求められている²⁾。

われわれはプリンテッドエレクトロニクス技術の実用化の一翼を担う導電性材料として、金属ナノ粒子を溶剤に均一に分散させた、ナノペーストの商品開発と用途展開を行ってきた³⁾。また、近年では金属ナノ粒子とマイクロサイズの金属粉からなるハイブリッドペーストの開発⁴⁾にも取り組んでおり、要求される用途に応じた導電性材料の開発を行っている。本稿では、これらペーストの実用化に向けた取り組みとして、銀ハイブリッドペーストに絞り、銀ハイブリッドペースト焼成膜の内部構造の改善と、高耐熱接合材料への展開について述べる。

2 銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストの特徴

表1に銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストの特徴をまとめた。銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストは、いずれも基板に塗布した後に焼成工程を経ることで金属膜を得ることができる。銀ナノペーストは分散剤で保護されたナノサイズの銀粒子（銀ナノ粒子）を溶剤中に均一に分散させた材料である。焼成工程で溶剤や分散剤が除去されると、ナノ粒子特有の融点降下現象⁵⁾により、材料によっては120℃程度の焼成で銀の焼結が進み、電気抵抗が低い

表1 銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストの特徴

	銀ナノペースト	銀ハイブリッドペースト
外観	 濃紺色ペースト	 灰色ペースト
配合フィラー	銀ナノ粒子	銀ナノ粒子 + マイクロ銀粉
主な印刷法	インクジェット印刷 スクリーン印刷	スクリーン印刷
形成可能膜厚	0.1 μm ~ 数 μm	5 μm ~ 100 μm

金属膜を得ることができる。一方、銀ハイブリッドペーストは銀ナノ粒子とマイクロサイズの銀粉（マイクロ銀粉）を含む複合材料である。一般的に、マイクロ銀粉を焼結させるためには銀ナノ粒子の焼結よりも高温を要すが、銀ナノ粒子とマイクロ銀粉を混合させた銀ハイブリッドペーストは、焼結性に優れる銀ナノ粒子がマイクロ銀粉間の焼結をアシストする「金属糊」として働くため、比較的低温での焼成で電気抵抗が低い金属膜を得ることができる。また、銀ナノ粒子に比べると安価なマイクロ銀粉を多く用いてい

るため、銀ナノ粒子単独で構成される銀ナノペーストよりもコストを抑えた材料設計が可能となる。

銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストは、用途や金属膜の物性に依じて使い分けことが好ましい。銀ナノペーストは薄膜の形成に適する反面、 $10\mu\text{m}$ を超える厚膜を形成する場合は電気抵抗の悪化やクラックの発生といった問題が生じやすい。一方、マイクロ銀粉を配合している銀ハイブリッドペーストは焼成膜の厚さに依存しない低抵抗な膜の形成が可能⁴⁾であるため、われわれは厚膜の形成が求められる用途や、第4章で述べるような接合用途への適用を検討している。

3 銀ハイブリッドペーストの内部構造の改善

銀ハイブリッドペーストが抱える技術課題のひとつとして、焼成膜の空隙(ポイド)の存在が挙げられる。ポイドの存在は焼成膜の強度不足、電気導通性や熱伝導性の悪化につながるため、改善が求められている。

図1に示すとおり、銀ハイブリッドペーストは銀ナノ粒子とマイクロ銀粉に加えて、分散剤と溶剤から構成される。図2に 230°C で焼成を行った銀ハイブリッドペーストの断

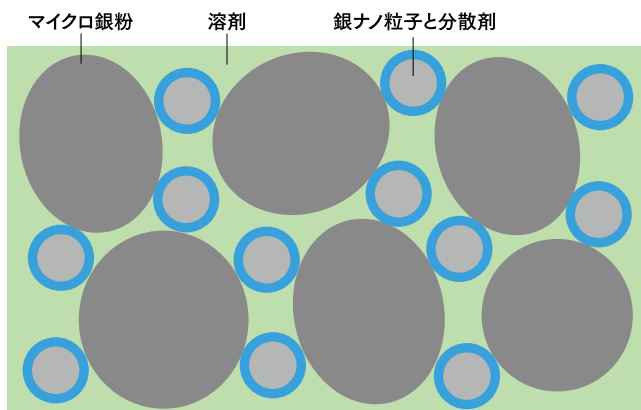


図1 銀ハイブリッドペーストの構成成分と模式図

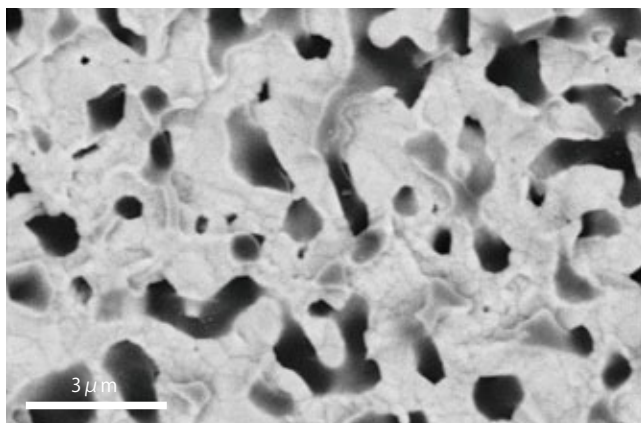


図2 銀ハイブリッドペーストの焼成膜断面構造 (焼成条件： 230°C ×60分間)

面構造を示す。金属間のすき間に黒く確認される空間がポイドである。この空間には揮発成分である分散剤や溶剤が存在していたと推察されるため、ポイドを減らすためには揮発成分が少ない材料設計が有効と考えられる。

また、ポイドを低減させることは銀を高密度に充填させることに等しい。そのため材料構成としては、焼結性が高く金属間の融合が進みやすい銀ナノ粒子とマイクロ銀粉を選定することに加え、銀ナノ粒子とマイクロ銀粉のサイズと配合比のバランスを調整することが重要と考えられる。

われわれは銀ナノ粒子の粒子サイズと、銀ナノ粒子に吸着する分散剤の質量に着目し、銀ハイブリッドペースト焼成膜のポイドの低減を検討した。表2に球体の粒子サイズが異なる、2種の銀ナノ粒子のモデルを示す。ナノ粒子のサイズがDの粒子Aと、その2倍の2Dのサイズを有するナノ粒子Bを想定し、それぞれが同じ質量分存在すると仮定する。この際粒子Aが8個分存在すると粒子Bと同一の質量となる。前述のとおり、金属ナノ粒子にはバルク金属に比べて融点が低下する現象が見られる。サイズの小さい粒子ほどこの恩恵をより強く受けるため、粒子Bよりも粒子Aの方が金属の焼結性には優れている。一方、両者の比表面積を比較すると、粒子Aの比表面積をSとした場合、粒子Bでは $S/2$ と算出される。分散剤はナノ粒子の表面に吸着し存在するため、粒子Aと比べると比表面積の小さい粒子Bではポイド発生の要因となりうる分散剤の質量をより少ない量に抑えることができる。すなわち、ナノ粒子のサイズに着目すると、焼結性を高めることと分散剤の質量を低減させることはトレードオフの関係にあり、ポイドの少ない焼成膜を得るためにはこの点を考慮して材料設計を行うことが重要となる。

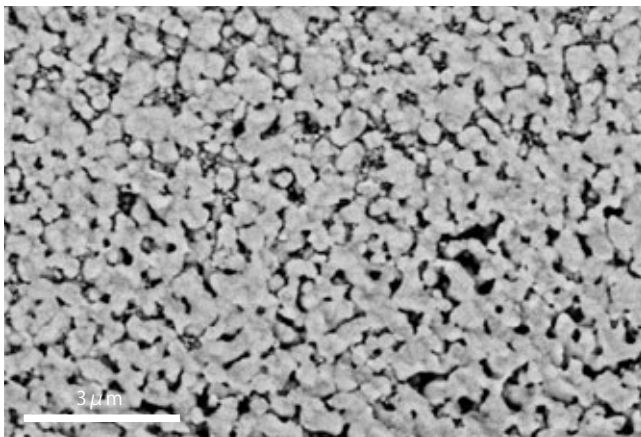
先にわれわれはナノ粒子作製時の反応性を制御することにより、粒子サイズの調整が可能な銀ナノ粒子の作製手法を開拓している⁶⁾。この手法を用いることで、銀ハイブリ

表2 同じ質量の銀ナノ粒子2種の物性比較

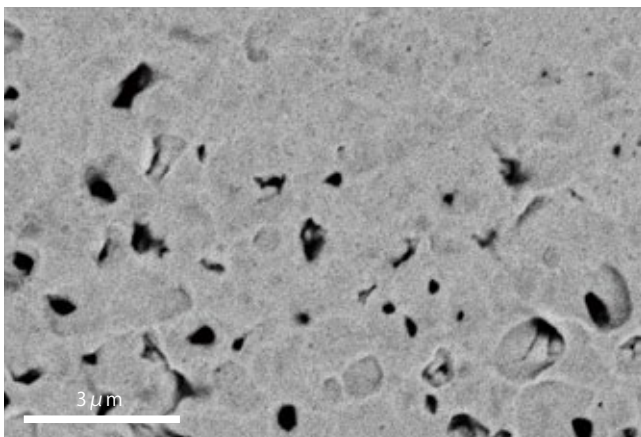
	粒子A	粒子B
粒子サイズ	D	2D
比表面積	S	$S/2$

ッドペーストに用いる銀ナノ粒子の粒子サイズの最適化を行った。従来の銀ハイブリッドペーストの開発においては、シングルナノサイズの銀ナノ粒子や、100nm程度の銀ナノ粒子を用いてきたが、図2に示したとおり、焼成膜中のボイドを低減させることは困難であった。従来の銀ナノ粒子では焼結性や分散剤の質量や、さらにはマイクロ銀粉を含めた銀の充填性の面において、適切な材料構成にはなっていなかったと考えられる。この点を踏まえ改良検討を重ねた結果、粒子サイズの分布を15nmから30nm程度に調整した銀ナノ粒子を用いることで、銀ハイブリッドペースト焼成膜のボイドを大幅に低減させることに成功した。図3に改良した銀ハイブリッドペースト焼成膜の断面構造を示した。180℃の焼成においては金属間の焼結は若干不十分であるものの、マイクロ銀粉のすき間に銀ナノ粒子がバランスよく充填している様子が観察された(図3 <a>)。焼成温度を230℃まで上昇させると、銀の焼結が進み、ボイドが大幅に低減された焼成膜が得られた(図3)。焼成膜の体積固有抵抗率はおよそ $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、バルク銀の抵抗率($1.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$)に匹敵する高い電気導通性を示した。

新たに改良した銀ナノ粒子は、180℃程度の焼成で銀の



<a> 焼成条件：180℃×60分間



 焼成条件：230℃×60分間

図3 内部構造を改善させた銀ハイブリッドペーストの焼成膜断面構造

焼結が可能であり、かつ分散剤の質量をおよそ5質量%と少ない範囲に調整した材料設計を施している。この銀ナノ粒子を配合させた銀ハイブリッドペーストは、従来の銀ハイブリッドペーストと同程度の焼結性を有しつつ、銀ナノ粒子とマイクロ銀粉を高密度に充填させた構成が可能となっており、このことが銀ハイブリッドペーストのボイドの低減につながったと推察される。

4

銀ハイブリッドペーストの高耐熱接合材料への展開

最後に、銀ハイブリッドペーストの高耐熱接合材料への展開について述べる。

現在、実装業界における接合材料としては、はんだや導電性接着剤が広く使用されている。近年の半導体パワーデバイスの開発において半導体素子の動作温度は高くなりつつあり、接合材料には高温下での信頼性が求められている。鉛を含有する高温はんだは250℃以上の耐熱性、高信頼性を備えているが、RoHS指令に代表される近年の環境規制の高まりから、鉛フリー材料の登場が望まれている。一方、導電性接着剤においては樹脂をはじめとする有機化合物を多く含むため、高温下での耐熱性には限界がある。

銀ハイブリッドペーストは、焼成工程で銀のみの金属体となった後は銀融点付近の高温(962℃)までの耐熱性を有するため、既存材料に代わる高耐熱性の接合材料として検討を重ねてきた。一般的に、基板上にペースト材料を塗布し、シリコンチップ等の半導体デバイスを搭載して焼成を行うと、未搭載の場合に比べペーストの揮発成分を効率よく除去することが困難となり、焼成膜に大きなボイドやクラックが発生しやすい。これまでの銀ハイブリッドペーストを用いたシリコンチップの接合検討においては、焼成プロセスを最適化することで、大きなボイドやクラックの発生を抑えることが可能であるが、対応できるチップのサイズは2mm角以下に限られていた⁴⁾。前章の検討において、焼成膜中のボイドの少ない銀ハイブリッドペーストの材料設計が可能となったため、このペーストを用いての接合プロセスを検討した。本章では従来よりも大面積なチップの接合技術の確立を目指し、5mm角のチップ接合に関して報告する。

前章で示したボイド低減が可能な材料設計をベースに、新たに5mm角チップ接合用の銀ハイブリッドペーストを開発した。2mm角チップ搭載時よりもボイドやクラックの発生が起これやすくなることが想定されるため、金属間の充填率や揮発成分の組成を見直した。

銀めっき処理した銅基板上に銀ハイブリッドペーストをメタルマスク印刷により一定量塗布し、金電極を形成した

5mm角シリコンチップを搭載した。その後、無加圧、大気雰囲気中で熱風循環式オープンを用いて焼成し接合サンプルを作製した。作製した接合サンプルはダイシエータを用いて接合強度を測定した。図4に焼成プロファイル、図5に作製したサンプルの模式断面図を示す。

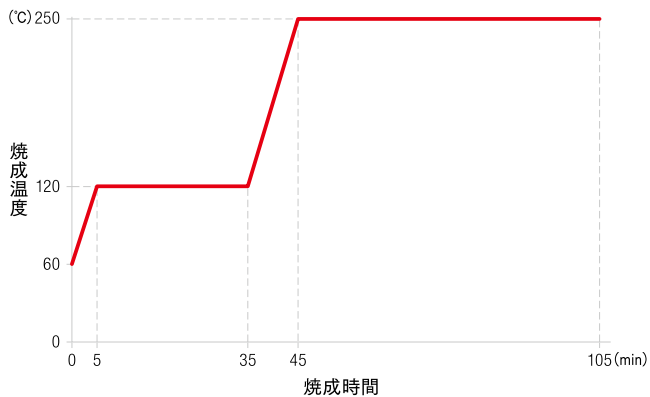


図4 焼成プロファイル

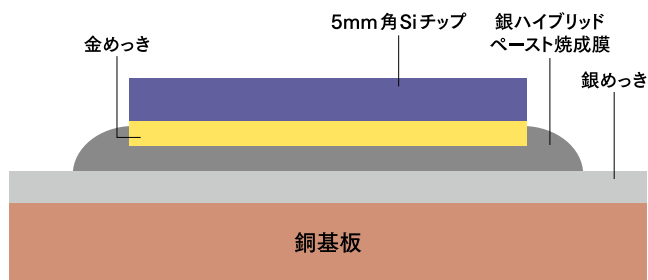


図5 サンプルの模式断面図

まず、比較検討として従来型の銀ハイブリッドペーストを用いた5mm角チップの接合を行った。焼成後の断面構造を観察すると、大きなサイズのボイドが複数存在しており、全体的に不均一な膜質であることが確認された(図6)。一方、5mm角チップ接合用に開発した銀ハイブリッド

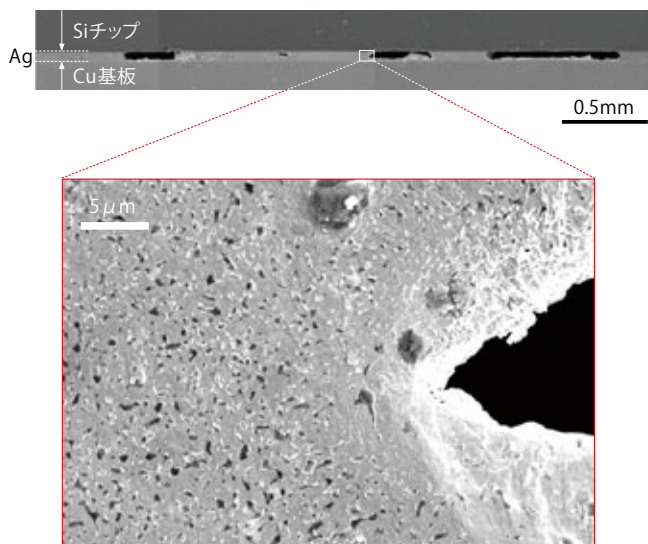


図6 銀ハイブリッドペースト(従来型)を用いた接合サンプルの断面構造

ペーストを用いた接合においては、焼成膜中のボイドは大幅に低減しており、全体的に均一な膜構造であった(図7)。

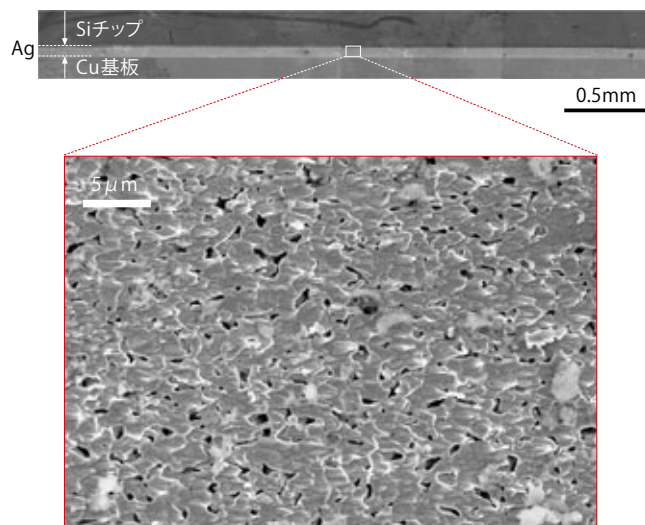


図7 銀ハイブリッドペースト(接合用)を用いた接合サンプルの断面構造

また、金属の焼結が内部まで進行していることに加え、接合強度試験において200Nを超える接合強度が得られたことから、高耐熱性を有する接合材料としての可能性が示唆された。今後は耐熱性試験やヒートサイクル試験を行い接合材料としての実用性を評価するとともに、より大きなサイズのチップに適用可能な材料設計にも取り組む。

5 おわりに

われわれはプリントエレクトロニクス向けの導電性材料として銀ナノペーストと銀ハイブリッドペーストの開発に取り組んでおり、用途や金属膜の物性に応じた材料の設計を行っている。厚膜形成が可能な銀ハイブリッドペーストにおいては、配合する銀ナノ粒子の粒子サイズの最適化を行うことで、ボイドの少ない緻密な焼成膜を形成することに成功した。新たに構築した材料設計を接合用途に応用することにより、従来よりも大きな面積のシリコンチップの接合が可能となり、高耐熱接合材料としての銀ハイブリッドペーストの可能性が示唆された。今後は各種信頼性試験データを取得し、材料の本格的な実用化を目指した取り組みを進めていく。

<参考文献>

- 1) 菅沼克昭他, プリントド・エレクトロニクス技術, 工業調査会 (2009)
- 2) 時任静士, 日経エレクトロニクス, pp64-73, 2014
- 3) 阿部真太郎, 寺田信人, Harima Quarterly 101, Technology Report, 2009
- 4) 齊藤寛, Harima Quarterly 111, Technology Report, 2012
- 5) S.L.Lai, J.Y.Guo, V.Petrova, G.Ramanath, and L.H.Allen, Phys.Rev. Lett.77(1996), pp.99-102
- 6) 特許出願中