窒化アルミニウム基板用抵抗ペースト

Thick-film Resistors for AlN Substrates

石亀 重治* 藤村 賢二* 久保田 勉*

1. はじめに

近年、ハイブリッドICの高密度化、高出力化にともなって熱伝導性の大きな非酸化物セラミックス基板材料が開発されている。その代表的材料の一つとして、窒化アルミニウム (AlN) が注目されているが、残念ながらこの基板に適合する厚膜材料が実用化されるにいたっていない。その理由として、アルミナ (Al_2O_3) 基板用の既存の厚膜材料は、

- i) 熱膨張係数が窒化アルミニウム ($43 \sim 45 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$, R.T. $\sim 400^\circ\text{C}$ ¹⁾) に比べて大き過ぎること
- ii) 窒化アルミニウム基板上で発泡現象が起き、ぬれ性が劣ること

等があげられる。

特に、ガラスフリット質の含有量が多くなる中・高抵抗域の厚膜抵抗体は窒化アルミニウム基板を激しく分解し、抵抗特性を安定に発揮することが難しくなる。

これらの対策として、窒化アルミニウム基板表面の直接酸化法²⁾、CVD法³⁾、イオンプレーティング法⁴⁾によるアルミナ層の形成、Ti/Pt/Au系¹⁾等による薄膜メタライズ層の形成、無電解メッキ⁵⁾等の表面処理技術が応用されている。

弊社では、空気雰囲気中で既存のアルミナ基板と同じ条件で焼成でき、しかも窒化アルミニウムは表面処理のしていないものでも使用可能な厚膜材料を開発した。本稿では、主に厚膜抵抗材料について述べる。

2. 抵抗ペーストの開発

2.1 厚膜抵抗用組成物の検討

1) ガラスフリットの選択

共有結合性の強い材料である窒化アルミニウム基板上でガラスフリットを加熱し流動化させると、ガラス軟化点温度の低いガラス系ほど基板からの発泡が顕著になる。ガラス軟化点温度の異なったガラスフリットを使うことによって、窒化アルミニウム基板からのガス発生量がいかに変化するかガスクロマトグラフィを応用して分析した結果をTab. 1⁶⁾に示す。

この現象は窒化アルミニウム基板が溶融ガラスによって分解作用を受け、 N_2 や NO_2 のガスが発生することに起因すると言われている⁷⁾。

その結果、厚膜抵抗材料は基板へのぬれ性が損なわれたり、膜の火ぶくれにともなう膜強度の著しい低下、導電粒子の凝集、印刷ゾーン外へのガラスの流動等の弊害が起きやすくなる。アルミナ基板用の市販抵抗ペーストを窒化アルミニウム基板上で焼成すると、焼結抵抗体と窒化アルミニウム基板との境界部で、Fig. 1のSEMに示すように、発泡が著しく、ほとんど接合していないことが分かる。

また、ガラス軟化点の高いガラス系を用いて抵抗ペーストを作成した場合には、ガラスの流動温度が高くなるため窒化アルミニウム基板とのぬれ性が悪くなって、焼成膜の強度が弱く、基板から剥がれやすいという不具合が発生する。したがって、窒化アルミニウム基板用厚膜抵抗に用いられるガラスは焼成温度内で窒化アルミニウム基板にぬれ、しかも極力発泡の少ないガラス系であることが必要である。

*Juji Ishigame, Kenji Fujimura, Tsutomu Kubota
住友金属鉱山/Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

Tab.1 The decomposition of abuminum mitride by various glass-frits

Glass	Composition (wt%)						Softening Point [°C]	Generated Gas [N ₂ μℓ]
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	BaO		
A	—	15	50	10	—	25	844	60
B	5	20	10	—	65	—	635	190
C	30	20	5	—	45	—	—	430
D	70	10	10	10	—	—	480	430

われわれの厚膜抵抗の開発には、窒化アルミニウム基板の発泡問題に対処するため非晶質型ガラス系の限界を確認し、無機バインダーとして使うのをやめ、結晶型ガラス系を応用した。

また、窒化アルミニウム基板は表面処理をしていないの、空気雰囲気中で焼成可能であることを厚膜抵抗の開発対象とした。適切な厚膜抵抗用の結晶性ガラス系の選択基準として、

- 熱膨張係数を窒化アルミニウム基板のそれより若干小さめにし、焼結抵抗膜に圧縮残留応力を負荷して機械的強度を高める
- 窒化アルミニウム基板と適度なぬれ性をもち、発泡を少なくする
- 結晶の生成が安定していて、短時間で結晶化が完了する
- 焼結の初期段階において、酸化ルテニウム(RuO₂)導電粉末とよくぬれるためにガラスの粘性が低い
- 化学的耐久性がある

等を考慮した。

これらの諸条件を満足するガラス系として、種々の試行の後に、ZnO-B₂O₃-SiO₂系が好ましいことが分かった。この系はFig. 2に示すような組成範囲が実用上使われている結晶化範囲である⁸⁾。

このガラスフリットを高温顕微鏡下におき、50℃/分で昇温させ、850℃で10分間保持し、昇温中および保持中のガラスの挙動を観察した。その結果、750℃でガラスの流動が開始し、840℃で微細な結晶が表面に析出し、850℃で5分間の保持中に結晶の成長が完了した。ガラスの結晶相はZn₂SiO₄、Zn₃B₂O₆である。この結晶性ガラスのDTAデータをFig. 3に示す。この結晶相の出現にもなって、微細で緻密な結晶粒子がガラス全体にでき、ガラスの粘性が急速に上がり流動化が抑止される。結晶粒子の形態の一例をFig. 4に示す。

ガラスフリットの流動から結晶成長の完了までが短時間で起こるために、ガラスによる窒化アルミニウム基板の分解が極めて少なくなることが確認できた。また、焼成中に結晶化をしない非晶質ガラスは再焼成中に再度流

Fig.1 Cross-Sectional view between AlN substrate/fired thick-film resistor (for Al₂O₃ substrate) interace

Fig.2 The useful range of compositions as devitrifiable solder glasses in the ZnO-B₂O₃-SiO₂ system

動化して、さらに窒化アルミニウム基板を分解して抵抗膜を不安定にしていく。一方、結晶化ガラスは一度結晶化が完了してしまうと、再焼成によっても結晶粒子の溶解が起らず安定した膜を形成している。

ガラスフリット組成の調整により、非晶質成分の割合と結晶粒子径を適度にコントロールすることができ、窒化アルミニウム基板とぬれて、しかも発泡の少ない焼結膜ができる。

2) 添加物の選択

今回選択したガラスフリットを用いた場合でも、高抵抗域では抵抗体中のガラスの割合が多くなるので、若干

Fig.3 DTA curve of crystalline solder glass-frit in the ZnO-B₂O₃-SiO₂ system

Fig.4 Crystalline particles of ZnO-B₂O₃-SiO₂ solder glass-frit

Tab.2 Properties of thick-film resistors (R-ST series) for AlN substrate

	R-11ST	R-12ST	R-13ST	R-14ST	R-15ST	R-16ST
Resistivity [$\Omega/\square$]	10	100	1K	10K	100K	1M
TCR [ppm/°C]						
Hot (+25~+150°C)	+160	+20	-10	-70	-140	-300
Cold (-55~-25°C)	+120	-20	-20	-80	-170	-350
Quantech noise [dB]	—	-30	-18	-6	+5	+10

Resistor patterns: 1mm×1mm

Fired conditions: Maximum temperature 850°C

Hold-time at the max. temp.—9 minutes

Cycle—60 minutes

発泡現象が認められる。窒化アルミニウム基板、ガラスフリット双方に対して非反応性のセラミックフィラーを添加すると焼成中のガラスフリットの流動性を制御できるので発泡が抑止できる。

また、この粒度分布を正確にコントロールしてあるセラミックフィラーの適切な添加は焼結膜強度をより一層強くする作用を持っていることが分かった。

3) 抵抗特性の評価

上述した技術的観点に立って開発した抵抗ペーストの特性をTab.2⁶⁾に示す。

これらの焼結抵抗体の表面は発泡が少なく、ロット間の抵抗特性の変動も少なく安定している。焼結膜の切断面構造をFig.5に示す。

発泡の少ない、導電粉末の分散性のよい、きれいな膜を形成していることが分かる。TCRについては若干大きいものもあるが、現在微調整中である。ノイズ特性もアルミナ基板用厚膜抵抗体と同等であって、良好な値が出ている。開発した結晶化ガラスの熱膨張係数は約 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (R.T.~400°C)である。この値は窒化アルミニウム基板の熱膨張係数に近い。基板よりも厚膜焼結体の

Fig.5 Cross-sectional structure between AlN substrate fire / fired thick-film resistor (R-15ST) interface

熱膨張係数の方が大きくなる場合は、後者に引張応力が加わって膜が脆弱になり、トリミング時に膜にクラックが入って抵抗特性に悪影響を与える。既存のアルミナ基板用の抵抗ペーストを窒化アルミニウム基板上で焼結し、その膜面にピッカース試験用ダイヤモンドピラミッドを一定条件 (100 g 重, 15秒間) で押し、圧痕を観察したのがFig.6 (a)である。四角錐コーナー部から出ている

Fig.6 Vickers crack patterns on AlN substrate
(a) conventional thick-film resistor for Al_2O_3 substrate
(b) new thick-film resistor for AlN substrate

長い亀裂は焼成膜が強い引張応力を受けて伝播したことを如実に物語っている。一方、窒化アルミニウム基板用に開発した抵抗ペーストには亀裂の進展がなく、靱性強度の高い焼結膜であることが分かる (Fig. 6 (b))。

3. 導体ペースト

導体は窒化アルミニウム基板用に開発した低Pd含有率Ag-Pd系の一つである (CLP-6047)。もちろん導体は基板との接合強度に配慮した組成に設計してある。導体は850℃焼結で膜面に発泡がなく、半田ぬれ性、半田喰われ性が優れている。

この導体ペーストの特性値をTab. 3に示す。また、環境試験 (65℃/93%RH.~1000hrs.) 結果をFig.7に示すように、強度劣化の認められないAg-Pd導体膜である。

4. オーバーコート用ガラスペースト

Fig. 8 (a) に示すように、従来から使われてきたアルミナ基板用のオーバーコートガラスを窒化アルミニウム基板上で焼結すると無数の亀裂がガラス上に発生する。この原因は、オーバーコートガラスの熱膨張係数が窒化アルミニウム基板のそれに比べて大きすぎるため、強い引張応力がオーバーコートガラスに負荷されるためである。Fig. 8 (b) は低熱膨張係数をもつ基板用に開発されたオーバーコートガラス (GLP-7011) の窒化アルミニウム基板上での焼結膜である。膜面に亀裂、発泡、変色等の不具合がなく、特性が安定している。

Vol. 4, No. 4

Tab.3 Conductor properties

Resistivity	3.5 mΩ/□ /12μm
Adhesive strength	1.7 kg/mm ²
Solder wettability	7.5 mmφ
Solder leaching	>10 cycles

Evaluation Procedures

Adhesive strength : Pull-up method. Tin-plated copper wires (0.65mmφ) were adhered to 2×2mm pads after dipped into 2Ag / 62Sn/36Pb solder-bath at 230℃ for 10 sec
Solder wettability : 2Ag/62Sn/36Pb solder disk (4.0mmφ × 2.85mmH). Flowed at 230℃ for 10 seconds.

Solder leaching : The test pads (2×2mm) were dipped into 2Ag/62Sn/36Pb solder-bath at 230℃ for 10 seconds. This cycle were repeated until all pads were disappeared.

Fig.7 A reliability of Ag-Pd thick-film in 65℃/ 93%RH

5. ま と め

1) 10Ω/□~1MΩ/□で、表面処理を必要としない窒化アルミニウム基板用抵抗ペーストを開発した。この抵抗ペーストシリーズは空気雰囲気中で焼成でき、従来からのアルミナ基板用の抵抗ペーストと同じ焼成条件で使用できる。

2) この抵抗ペーストは主に酸化ルテニウム導電粉末と粒径を制御したZnO-B₂O₃-SiO₂系ガラスフリットからなっている。このガラスフリットは短時間に流動化し、微細な結晶相の生成が表面から進行してガラスセラミック質になる。これによって窒化アルミニウムの分解が抑えられ、かつ窒化アルミニウム基板にぬれやすくなる特徴を示す。ガラスの熱膨張係数は窒化アルミニウム基板より少し小さく、結晶相を含むことによって膜の靱性強度が増し、クラック耐性が向上する。

3) 高抵抗域では熱的に安定なセラミックフィラーを添加して、ZnO-B₂O₃-SiO₂系ガラスフリットの流動特性を制御し、窒化アルミニウム基板からの発泡を抑止でき

(a)

(b)

- (a) Conventional encapsulant glass
(Fractures originating from the glass)
- (b) New encapsulant glass
(No fractures)

Fig.8 Comparison of the two encapsulant glasses on the new thick-films

た。

6. おわりに

今後、窒化アルミニウム基板がその特徴を生かしつつ、広汎な応用と低価格化へと進展していくことを期待する。なお、本厚膜材料の開発に当たって、貴重な助言を数多くいただいた日本電気(株)材料開発試作センターの皆様に深謝いたします。

(この解説はIMC '88-Tokyoで発表した内容をもとに執筆した)

参考文献

- 1) 高見沢, 鎌田: 窒化アルミニウムセラミックスの特性とその応用, エレクトロニクス, 3月号, Vol.16, (1985)

- 2) 岩瀬他: AIN基板に形成した厚膜抵抗の検討, 昭和61年度電子通信学会全国大会, 1986-03
- 3) 特開, 昭62-182182
- 4) 特開, 昭62-182183
- 5) T. Osaka et al.: Metalization of AIN Ceramics by Electroless Ni-P Plating, J. Electrochem. Soc., Vol.133, No.11, (1986)
- 6) T. Kubota et al.: Technological progresses of a thick film resistor for Aluminum Nitride Substrates with devitrifiable solder glass, Proceedings of the 5th International Microelectronics Conference, Tokyo, 1988
- 7) 黒光, 吉田: ガラスと Al_2O_3 およびAIN基板との反応について, 新素材製造技術(第4回製錬技術研究会), p.20-28, 昭和62年11月20日
- 8) T. Takamori: Treatise on Materials Science and Technology, Vol.17, GlassII edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Press (1979), p.173-255