研究報告

多層基板用 Ag 導体の半田付け後の エージング強度に関する研究

五十嵐 克彦,* 宮内 泰治,* 神谷 貴志,*
川村 敬三,* 野村 武史,*

Degradation of Adhesion Strength Between Thick Film Ag Conductor and Multilayer Ceramic Substrate.

by

Katsuhiko IGARASHI[†], Yasuharu MIYAUCHI[†], Takashi KAMIYA[†],
Keizo KAWAMURA[†] and Takeshi NOMURA[†]

Effect of additives on the degradation of adhesion strength between thick film conductor and multilayer ceramic substrate is studied with special reference to the microstructure. Degradation of adhesion strength is caused by the solder diffusion which brings about the expansion of Ag conductor and destruction of the interface between Ag conductor and multilayer ceramic substrate during ageing at 150°C.

Addition of precious metal such as Pd or Pt is effective to prevent the degradation of adhesion strength. In the case of Ag conductor, γ -Ag₃Sn is easily formed during ageing. Addition of Pd or Pt suppress the formation of γ -Ag₃Sn. Accicular precipitates such as celsian is most effective in toughening the interfacial strength.

Key Words : Silver-palladium, thick-film conductive paste, thermal ageing, adhesion strength

1. 緒 言

電子機器の小型化, 高機能化の要求から IC の高集積化が急速に進展し, セラミック多層基板に対する要求が高まっている。一方, 表面実装技術 (SMT) の

発展にともない, 高密度モジュール用としての多層基板の応用展開も始まりつつある。このような状況の下で, セラミック多層基板の実装の信頼性向上が強く望まれている。多層基板には L, C, R 等の受動素子が内蔵もしくはチップとして実装される。さらに, 配線材としての導体材料 (Ag, Ag・Pd, Cu 等) が内蔵され同時焼成が行われている。実装の信頼性という点では外部導体の性能が非常に重要であり, 導体組成, 焼成条件等について多くの研究がなされている¹⁻³⁾。外部導体の金属成分は主として Ag・Pd が用いられ

平成3年10月15日受付

* TDK 基礎材料研究所

〒286 千葉県成田市南羽鳥字松ヶ下570-2

[†] Materials Research Center, TDK Corporation 570-2,
Aza-Matsugashita, Minami-Hatori, Narit-shi, Chiba

286

ている。この外部導体はセラミック多層基板にペーストを塗布、焼き付けして形成されているが、半田付け後の高温保持によって、外部導体と基板の接着強度が経時劣化を起こすという問題が知られている⁴⁻⁶⁾。この強度劣化現象は半田中の Sn が導体中に拡散し、導体と基板間の接着部を破壊するために生じるとされている。この Sn の拡散について杉下ら⁷⁾及び内藤ら^{8, 9)}は導体の粒界を通して行われると報告している。また、Crossland ら¹⁰⁾は、導体を形成する Ag や Pd と Sn が金属間化合物を生成し、それにともなう体積変化が接着部を破壊すると報告している。さらに Taylor ら¹¹⁾及び斎木ら¹²⁾は、金属間化合物の生成と併せて導体中にフリット成分として添加している Bi_2O_3 と Sn とがエージングにより、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{Sn} \rightarrow 3\text{SnO}_2 + 4\text{Bi}$ の反応を生じ、もろい金属である Bi が基板界面に析出することにより強度劣化を起こすとしている。しかしながら、この強度劣化現象について未だ十分には解明されていない。また、強度劣化を抑制するためには、破壊される接着部の微細構造を制御することが重要であると考えられるものの、このことについてはほとんど研究されていない。そこで本研究ではこの接着強度劣化現象の解明及び接着強度向上を目的として、導体に添加する貴金属の効果と、導体と基板との接着部の微細構造について検討を行った。

2. 実験方法

Ag 及びガラスフリットを所定量になるように秤量しバインダーとしてエチルセルロースを Ag に対して 10 wt %, 溶剤としてはジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル (D. G. E) を Ag に対して 15 wt % 添加した。これらを主成分として、さらに Pd, Pt 等の貴金属、あるいは Bi_2O_3 , Al_2O_3 等の酸化物を添加した後、混練機である三本ロールで混練して導体ペーストを得た。これを焼成されたガラスセラミックス基板 (Al_2O_3 : 50 wt %, SiO_2 : 32 wt %, SrO : 18 wt %) 上に、スクリーン印刷法により 2 mm □ のパターンで厚さ $30 \pm 4 \mu\text{m}$ に印刷した。150 °C で 10 分間乾燥した後、ベルト炉にて 50 °C/min の昇降温度にて 850 °C で 10 分間焼成した。なお、焼成後の導体膜厚は $15 \pm 2 \mu\text{m}$ であった。得られた導体を 230 °C の半田浴 (Sn: 60 wt %, Pb: 37.5 wt %, Ag: 2.5 wt %) で、5 秒間の浸漬により Sn めっき導線 (0.8 mm φ) を半

田付けした。接着強度の測定はピール試験法にて行った。この試験法は半田付けされた Sn めっき銅線を導体面に対し垂直に曲げ、10 mm/min の速度で Sn めっき銅線を引き上げ、基板とのはがれが生じた時の荷重を接着強度として測定する方法である。接着強度を劣化させるための加速試験 (エージング) は 150 °C の恒温槽に所定時間保持して行った。また、得られた導体の構造、導体と基板との接着部の構造については、CMA, SEM 及び X 線回折により解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 エージング強度劣化現象の解析

導体—基板間の接着強度が劣化する現象の原因を調べるために、基板上に形成された Ag・Pd 導体に半田付けし、150 °C で 72 h エージングを行った後、断面を CMA で解析した。結果を Fig. 1 に示す。明るい色ほど高濃度であることを示している。半田付け直後には半田 (Sn/Pb) は導体内へほとんど拡散していないのに対して、72 h エージング後には半田が導体—基板界面にまで達していることが分かる。特に Sn の拡散が顕著であることからこの拡散現象が接着強度の

Fig. 1 Effect of ageing on the solder diffusion into the Ag/Pd conductor.

経時劣化を起こす原因であると考えられる。また、半田—導体間で Pb に富む領域が現れている。このような領域の発生は Sn が Pb よりも速く導体内へ拡散していくことを示している。エージング中に導体に近い Sn から順次導体内へ拡散した結果、Pb が半田—導体間に偏析したものと考えられる。

エージング前後における接着強度試験時の破壊モードの解析結果を Fig. 2 に示す。エージング前の破壊はガラス反応層と基板内部で破壊される基板内破壊であるのに対して、エージング後には導体と基板との界面で破壊されている。従って、半田成分が導体中へ拡散することによって導体の体積が膨張し、この時に生じる応力及び、サンプルの取り出しの際に高温から常温に急冷される時に導体と基板の線膨張率の相違に生じる応力によって、接着を支配するガラス反応層にマイクロクラック等を生じ、強度が低下することが予想される。この強度劣化の原因は、これらの応力に対して導体—基板間の接着部が弱いためと考えられる。ここには結果を示さないが、ガラスの組成を選択することによって接着強度及び破壊モードは大きく異なっていた。従って、接着強度は導体中のガラス成分と基板

との反応により支配されていると言える。この接着部の微細構造が強度劣化に対して非常に重要であることについては後述する。

3.2 半田—導体の金属間化合物の解析

エージングによる半田の導体内への拡散は、半田と導体との反応が原因であると考えられた。そこでガラスフリットの影響を排除して半田の拡散状態、及び反応状況を解析することを試みた。厚膜導体と同条件で焼成した Ag 及び Ag・Pd の焼結体の上面に半田付けをした拡散対を作成し、150°C で 72 h のエージングを行った。結果を Fig. 3 に示す。明るい色ほど高濃度であることを示している。Ag に Pd を添加した場合と比較して Ag の方が半田の拡散が顕著であることが分かる。Pd を添加することにより Sn の拡散が抑えられたものと考えられる。また、Pb は初期において層状構造を形成し、エージングによりそのまま拡散するという特異な減少が認められる。しかし、この原因については現在のところ明らかではない。これらのことから半田、特に Sn の拡散を抑えるためには、Ag に添加物を加えることが有効であると考えられた。

Ag 内部への Sn の拡散を抑制する目的で各種添加

Fig. 2. Typical destruction. (a) Destroyed in the ceramic substrate, (b) Destroyed at the conductor/substrate interface.

Fig. 3 CMA images of the diffusion couples composed of solder and metals.

物の影響について報告がある^{13, 14)}。しかし、いずれも導電成分に Ag・Pd や Ag・Pt を選択しており、Ag 導体における添加物効果の検討を行った報告はほとんどない。そこで、本研究では Ag 導体の接着強度の経時劣化に及ぼす貴金属添加物の影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。ガラスを限定し、Ag に対し Pt, Pd 及び Ru の貴金属を 5 vol % 添加した。初期強度が異なっているのは、融点の異なる貴金属を添加したことによりガラス等と接着する導体の界面状態がそれぞれ異なっているためであると考えられる。Ag 及び Ag・Ru 導体の場合接着強度の経時劣化が顕著なのに対して、Ag・Pt 及び Ag・Pd 導体の場合、強度劣化が著しく小さくなっていることが分かる。この他に強度の経時劣化に対し抑制効果の認められる貴金属として Au 及び Rh が挙げられた。これまでの報告では^{7, 8)}、通常用いられる Ag : Pd = 80 : 20 導体と Ag 比率を高めるために Pd を Pt に換えた Ag・Pt 導体 (Pt 含有は 0.3~3 % が一般的である) とを比較して、強度劣化は Ag・Pt 導体の方が遅くなるとしている。その理由として以下のような説明がなされている。Ag 比率の高い導体の表面状態は粒界領域が少なく、しかも膜構造は緻密である。そのため粒界を通して行われる導体内への Sn の拡散が遅くなる。つまり、Sn の粒界拡散が支配的であるとしている。しかしながら、これでは表面状態及び膜構造がより緻密である Ag 導体の強度劣化が最も顕著であることや Pd 及び Pt を添加した Ag 導体の強度劣化が抑制されているという本研

Fig. 4 Effect of precious metal addition on the degradation behavior of adhesion strength during ageing at 150°C.

Fig. 5 Effect of Pt addition on the degradation behavior of adhesion strength during ageing at 150°C.

究の実験事実と反する。さらに Fig. 1 に示したように、Sn の分布状態からは、粒界拡散が支配的であるとは言えないことが明らかである。

次に強度劣化の抑制効果が認められた Pt 添加についてさらに詳細に検討した。Pt の添加が接着強度の経時劣化挙動に及ぼす影響を Fig. 5 に示す。初期強度が異なっているのは、Pt の添加量によってガラス等と接着する導体の界面に変化が生じているものと考えられる。Ag 導体に微量の Pt を添加することで接着強度の経時劣化が著しく抑制されていることが分かる。微量の Pt を添加した場合、100 時間を過ぎると接着強度は急激に劣化する傾向にある。しかし Pt 添加量が多くなるにつれ 1000 時間のエージングにおいても強度劣化は小さく抑えられている。このことから、Pt の添加が Sn の導体内への拡散に何か影響を及ぼしているものと推察される。Pt の添加効果を解析するために、Pt 添加量が 1 % 及び 22 % の導体についてエージング前後の半田の拡散状態を CMA で解析を行った。結果を Fig. 6 に示す。明るい色ほど高濃度であることを示している。Pt の添加量にかかわらず 72 h のエージングで Sn の拡散が生じていることは明らかである。Pt 添加量が 1 % の場合、Sn は Ag 中へ拡散しているが、部分的に Pt と Sn の領域が一致していることが分かる。一方、Pt 添加量が 22 % の場合、初期においては Ag と Pt が同一の領域に存在 (固溶) していたのに対して、エージングによる Sn の導体中への拡散にともない Ag は Pt と分離しており、Pt は Sn の拡

Fig. 6 CMAimages of soldered Ag/Pt conductor aged at 150 °C.

(a) As soldered, (b) Ag : Pt=99 : 1, aged for 72 h (c) Ag : Pt=78 : 22, aged for 72 h

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of soldered Ag aged at 150 °C for 72 h

(a) Soldered Ag, (b) Pure Ag.

散分布状態と一致していることが明確に分かる。この現象は Pd を添加した場合にも同様に認められており、金属間化合物として析出している可能性が考えられた。そこでこれらについて X 線回折で相の同定を行った。結果を Fig. 7 に示す。Ag 導体の場合、エージングにより、Ag のピークが高角側へにシフトしていることが分かる。格子定数を求めたところ $4.09 \text{ \AA}$ から $4.03 \text{ \AA}$ へ変化していた。Ag と何かの固溶体が形成されているものと考えられる。また Ag の他に格子定数が $4.78 \text{ \AA}$ の相が認められた。このことから Sn との反応により $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ なる金属間化合物が生成していることが分かった。一方、Pt を添加した場合、 $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ 及び PtSn_4 の金属間化合物の生成が認められた。さらにエージングを行った場合は、 $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ のピークが小さくなっていくことも分かった。Ag 導体の場合、エージングにより Sn が Ag 中へ拡散し $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ の金属間化合物が生成、成長する。それに対し Ag・Pt 導体の場合 Sn は Ag の中へ拡散し、初期においては $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ の金属間化合物を生成するが、エージングとともに Pt と化合物を生成して析出するものと考えられる。

エージングにおける接着強度の劣化は Pt を多く含む導体の方が小さいことから、導体が応力を緩和する構造であることが予想された。そこで、Ag 及び Ag・Pt 導体の微細構造について調べた。結果を Fig. 8 に示す。Ag 導体膜に比べ、Ag・Pt 導体膜は Ag よりも融点の高い貴金属 Pt を含んでいるために、その厚膜の構造はポーラスであり、Pt 量の増加にともなって、より多孔質になっていることが分かる。Ag 導体の接着強度の経時劣化が大きいということは、 $\gamma\text{-Ag}_3\text{Sn}$ の成長によって発生する応力がおおきいことを暗示している。一方、Ag・Pt 導体の場合、強度の経時劣化が抑制されている。これは厚膜構造が多孔質であるために、 PtSn_4 の生成及び膨張による応力が緩和されているものと考えられる。また、Pd を添加した場合、 PdSn_3 なる金属間化合物の生成が X 線回折により認められた。これは Crossland¹⁰⁾ ら、Taylor¹¹⁾ らの報告と一致する。また Pd の添加量を多くしていくと Pt と同様に強度劣化が小さくなることも分かった。

3.3 界面の微細構造の影響

接着強度を考えた場合、半田の Ag 導体内への拡散

Fig. 8 SEM images of the thick film conductors.
(a) Pure Ag (b) Ag : Pt = 99 : 1,
(c) Ag : Pt = 78 : 22.

だけでなく導体—基板界面の微細構造を制御することも非常に重要であると考えられる。接着部の破壊は、導体—基板間の接着界面で生じていることから、この界面は最も強度が小さいと言える。最も強度の小さい部分を強化することが、経時劣化を抑制する上で非常に重要である。また、半田の導体内への拡散にともなう応力等がこの接着界面を破壊することから、この界面の微細構造を応力に耐える構造に制御する必要があると考えられた。

Fig. 9 SEM images of the interface between thick film conductor and ceramic substrate, (a) Pb-B-si-O glass, (b) Pb-B-si-O glass + Bi₂O₃ + MnO.

導体と基板とを接着させるために、通常、導体にガラスが添加されている。これによって得られる接着形態は一般にガラスボンドタイプと言われている⁷⁾。厚膜導体に添加されるガラスは、ホウケイ酸鉛ガラスとホウケイ酸亜鉛ガラスに大別され、用途に応じて適切なガラスが選択される。一般には導体の焼結性を向上させるために低軟化点ガラスであるホウケイ酸鉛ガラスが使用される。また、ガラスの他に Bi₂O₃ が添加されている。もっともこの Bi₂O₃ は、主として半田濡れ性を改善するための添加物として使用されている^{15, 16)}。しかし、この Bi₂O₃ と強度劣化の関係についての報告はない。そこで、これらのガラス及び Bi₂O₃ を導体に添加し導体-基板界面の微細構造を調べた。結果を Fig. 9 に示す。ホウケイ酸鉛ガラスを選択した場合、基板との反応により、3 μ m 程度の反応層が層状に基板界面に生じていることが分かる。ホウケイ酸亜鉛ガラスを選択しても同様な層状の反応層が生じていた。一方、導体に Bi₂O₃ を添加すると基板界面に針状結晶物が析出する。さらに MnO を主体とした遷移金属酸化物を添加する¹⁷⁾ と、この針状結晶物が単斜晶系の SrAl₂Si₂O₈ (CELSIAN) なる結晶構造を有するもの

Fig. 10 Effect of Bi₂O₃ addition to the Ag conductor on the degradation behavior of adhesion strength during ageing at 150 °C.

となることが X 線回折により確認された。これらのガラスを用いた時の強度の経時劣化挙動を Fig. 10 に示す。接着界面の反応層の形態により、強度の経時劣化は著しく異なっていることが分かる。ホウケイ酸鉛ガラスを用いた場合、強度劣化が非常に大きくなっていることが分かる。ホウケイ酸亜鉛ガラスを用いた場合も同様の傾向を示した。一方、界面に針状結晶物が析出している場合経時劣化は著しく小さくなっていることが分かる。さらに SrAl₂Si₂O₈ の針状結晶物が析出している場合、強度劣化がかなり抑えられていることは明確である。従って接着強度の経時安定性を高める上で、導体-基板間の接着界面の微細構造を制御することが非常に重要であると言える。

導体に添加するガラスの組成、添加量、焼成条件、その他に添加物として加える金属酸化物の選択により接着強度は大きく変化する。ここには結果を示さないが、初期強度とエージング後の強度とに相関はなく、初期強度が大きくてもエージング後の強度も大きいとは限らないことが実験により確認された。

4. 結 論

半田付け後の高温放置による厚膜導体の接着強度劣化現象の解析、及び強度劣化抑制のために界面の微細構造について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 接着強度の経時劣化は、導体中への半田拡散にともなう体積変化による応力によって導体-基板間の

接着部が破壊されることにより生じる。

- (2) Ag に Pt あるいは Pd を添加することによって γ -Ag₃Sn の生成が抑制され、結果として半田の Ag 中への拡散が抑制される。また、導体の膜構造が多孔質になるため体積変化による応力を緩和することができる。
- (3) 導体-基板間の接着界面を Sn の拡散にともなう応力に耐えるように微細構造を制御することが接着強度の経時安定性を高める上で必要である。SrAl₂Si₂O₈ の針状結晶物が接着界面に析出した場合、接着強度の経時安定性に優れることが分かった。

References

- 1) N. Sugishita and Y. Watanabe : Denshi Gijutsu, Zoukangou, **11**, 76—808 (1986).
- 2) S. Nishigaki and T. Nonomura : '87~'88 Hybrid Technology, 71—81 (1988).
- 3) T. Kaneko, M. Yotsuyanagi and M. Sakamaki : Toshiba Review, **41** (6), 563—66 (1986).
- 4) D. H. R. Sarma, D. G. Weaver and P. S. Palanisamy : ISHM '87 Proceedings, 554—61 (1987).
- 5) K. Kawaguchi, K. Inagaki and T. Haraguchi : ISHM JAPAN 1st. Ronbunshu, 61—64 (1985).
- 6) B. E. Taylor, J. J. Felter and J. R. Lary : ECC Proceedings, 3—18 (1980).
- 7) N. Sugishita : "HIC Pehsutozairyou to Insatsu Syousei Gijutsu", Nihon—Kagaku Jouhou
- 8) K. Naitou : Denshi Zairyou, May, 85—91 (1986).
- 9) K. Naitou : Zairyou Kagaku, May, 44—50 (1990).
- 10) W. A. Crossland and L. Hailes : Solid State Tech, **14** (2), Feb. 42—47 (1971).
- 11) B. E. Taylor, S. J. Horowitz, S. Ishibashi, N. Nishii and J. Yshimatsu : Ceramice **16** (4), 260—66 (1981).
- 12) T. Saiki and N. Ooki : Taiyou Yuuden Gihou, **5**, 29—30 (1989).
- 13) Laying open for public inspection of an application, No. 283184 of 1988 Japan.
- 14) S. Yu, B. Kang and E. Lin : Precious Metals, 397—407 (1986).
- 15) T. Minowa and T. Hiwatashi : Asahi Glass Kenkyuhoukokusho, **39** (1), 37—51 (1989).
- 16) T. Inokuma and Y. Takeda : "Atsumaku IC, Ka Gijutsu" Nippon Maikuroerekutoronikusu Kyoukai.
- 17) K. Igarashi, et al. : Patent applied for, No. 128455 of 1991 Japan.