ガラスフリット入り Ag ペーストによる低温接合用 Al 表面上 Ag 下地膜の開発

Development of Sintered Silver Interlayer for Low Temperature Bonding on Aluminum with Glass Containing Silver Paste

西元修司*・寺崎伸幸*・長友義幸*・長瀬敏之*・黒光祥郎**

Shuji NISHIMOTO, Nobuyuki TERASAKI, Yoshiyuki NAGATOMO, Toshiyuki NAGASE and Yoshirou KUROMITSU

(Received May 7, 2013)

The silver paste containing glass frit was studied as metal interlayer for Aluminum. On this research, the adhesion tests between glass frit and Al interfaces were demonstrated. From these results, it was revealed that the glass composition to ensure the enough adhesion was determined. In addition, Low temperature die bonding test were demonstrated on the silver layer using Ag_2O paste. As the results, good adhesion between die / Ag bonding layer / Ag sintered layer / Al were obtained on the evaluation of die-shear tests.

Key Words: Low Temperature Bonding, Bonding Strength, Ag Paste, Die-bonding, Power Module

1. 緒言

DBA (Direct Brazed Aluminum) 基板は、AlN 等の絶縁セラミックスの両面に純 Al 板を接合した高信頼性パワーモジュール用絶縁基板である。塑性変形能力の高い純 Al が温度変化によって生じる熱応力を緩和するため、Cu 回路と比較して高い冷熱サイクル信頼性を示す¹⁾。Al 回路には Ni メッキが施され、はんだ付けにより Si 系デバイスが実装される。近年、この Si 系デバイスに替わる SiC パワー半導体が注目されているが、SiC 素子は出力密度が高く、パワーモジュール用基板及び周辺部材への熱的・電氣的負荷は格段に増大するため、SiC 素子の絶縁基板への実装には、はんだより高融点の接合材が必要となる。低温焼結 Ag、Cu ナノ粒子や、酸化銀を用いた接合方法等が実装技術として既に報告されているが、十分な接合強度は得られていない²⁾。更に、こうした技術で Al 回路に素子を実装するには、Al 表面に Au や Ag での薄膜形成前処理が必要となる³⁾。これらは高価かつ煩雑で有害な薬品が必要なプロセスであり、新たな技術が求められている。

2. Ag ペーストによる Al 表面上 Ag 下地膜の形成

金属上に Ag を形成する技術の一つとして、結晶系 Si 太陽電池用表面電極が一般的に知られている。この Ag 電極は、ガラスフリット含有 Ag ペーストをスクリーン印刷し、乾燥・焼成することにより形成することができる。ここで

Fig. 1 DBA substrate with sintered Ag layer.

焼成時において、ペースト中に含有するガラスフリットが基板界面に軟化・流動し、Si 表面の反射防止膜として形成されている SiN_x 膜と反応することにより密着性及び電氣的導通が得られる。この技術を Al 表面に応用することを検討した。

Fig. 1 に太陽電池表面電極用 Ag ペーストを DBA 基板上に形成した外観写真を示す。Ag ペーストは、 $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスフリット、エチルセルロース系樹脂及びアミン系分散剤が主成分であるものを用いた。これより、湿式工程を伴わず、安価かつ簡便な工程で半導体デバイスが実装される領域のみに Ag 焼成膜を得ることができた。この Ag 焼成膜の断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。太陽電池表面電

* 三菱マテリアル(株) 中央研究所 パワーエレクトロニクス材料研究部 (〒 364-0022 埼玉県北本市下石戸上 1975-2)
Mitsubishi Materials Corporation Central Research Institute Power Electronics Materials Department
(1975-2 Shimoishitokami, Kitamoto, Saitama, 364-0022 Japan)

** 三菱マテリアル(株) 中央研究所 (〒 311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14)
Mitsubishi Materials Corporation Central Research Institute (1002-14 Mukouyama, Naka, Ibaraki, 311-0102 Japan)

Fig. 2 Cross-section SEM image of Ag sintered layer/Al interface.

Fig. 3 EDX mapping of Ag sintered layer/Al interface.

極と同様のメカニズムにより Ag ペーストの焼成が進行し、Ag と Al の界面にガラス層が存在していることが分かる。さらにこのガラス層の EDX 元素マッピングを行った結果を Fig. 3 に示す。Al とガラスが反応し Al 酸化物としてガラス中に拡散しており、この反応により強固な密着性を有する Ag 焼成膜を得ることが可能である。

Fig. 4 に界面ガラス層の TEM 観察結果を示す。ガラス層中に微粒子が無数に分散していることが分かる。高分解能での観察により、この微粒子には格子像が確認されることからこの微粒子は結晶性物質である。さらに、デバイ・シェラーリングの回折パターンから Ag と Al の金属間化合物であると推定した。Fig. 5 にガラス中微粒子の STEM トモグラフィによる 3D 構造観察結果を示す。この微粒子はガラス中に相互に接触せずに存在していることが明らかとなった。このような微粒子がガラス中に無数に存在していることにより Ag/Al 界面において絶縁物であるガラスを介しても導通を得ることができると考えられ、実際に Ag/Al 間の

Fig. 4 TEM image of Ag/glass layer
(a) Nano-sized particles in glass layer
(b) Lattice image of nano-sized particle
(c) Debye-Scherrer ring of nano-sized particle

Fig. 5 STEM tomography of nano-sized particle 3D structure.

抵抗値を測定し、十分な導通を得られていることを確認した。

しかし、一般的な太陽電池用 Ag ペーストは低融点の PbO 系ガラスを含有するものがほとんどであり、無鉛ガラスを用いたもので十分な密着性を有する Ag 焼成膜は得られていなかった。そこで本研究においてはまず、Al と強固な接合を形成する無鉛ガラス組成を検討した。次に、最適化されたガラスを含有する Ag ペーストを用い Al 上に Ag 焼成膜を形成した。得られた Ag 焼成膜上に低温焼結 Ag ペーストを用いた接合を行い、接合強度評価及び断面観察を実施し、低温接合用 Al 表面上 Ag 下地膜としての実用性について考察した。

Fig. 6 Relations of Tg, Tf, Tc with glass/Al adhesiveness.

Fig. 7 BSE images of glass/Al interface.

3. ガラス / Al 密着性基礎試験

3.1 実験方法

ガラスフリットは、内製及び市販の $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RO-B}_2\text{O}_3$ 系 ($\text{R}=\text{Zn, Ba, Ca}$) のものを用いた。Al は 4N-Al 圧延板 $20 \times 34 \times 0.6 \text{ mm}$ (三菱アルミニウム株式会社製) を使用した。ガラスを $\phi 5.0 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ の一定体積になるよう Al 基板上に積載し、大気中 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間焼成した。得られた接合体に対しスクラッチ試験を行い、ガラス / Al 接合界面での剥離の有無を確認し、密着性評価を実施した。さらにガラス / Al 接合体を樹脂に包埋後研磨加工を行った。その後クロスセクションポリッシャ (日本電子株式会社製、SM-09010) を用いて Ar イオンエッチングを行うことで平滑な試料断面を得た。試料観察及び分析には、走査電子顕微鏡 (SEM-EDX, Carl Zeiss 社製、ULTRA55) を用いた。

3.2 実験結果

各種ガラスの密着性試験結果を Fig. 6 に示す。図中において、ガラス / Al 界面で剥離したものを ×、それ以外を ○ で示す。焼成温度 [Tf]、試験に用いたガラスのガラス転移温度 [Tg] および結晶化温度 [Tc] により密着性の良否を整理できた。すなわち、 $\text{Tf} - \text{Tg}$ 、 $\text{Tc} - \text{Tg}$ が小さい条件において密着性不良の領域 (I)、(II) があり、それぞれを満たす領域が良好領域 (III) として整理された。Fig. 7 に

Fig. 8 EDX mapping of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass/Al interface.

Fig. 9 EDX mapping of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass/Al interface.

Fig. 6 図中 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを Al 上 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した際のガラス / Al 界面観察結果を示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系は、ガラスがほぼ結晶化していたが、界面 $5 \mu\text{m}$ 程度の領域には非晶質層が存在していた。一方 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系のものは、ガラスの結晶化は確認できなかった。これらについて以下のように考察した。領域 (I) における密着不良は、Tg に対して Tf が小さく、ガラス構造の再配列が可能な温度域に達していないことにより Al とガラスが十分に反応しなかったためだと思われる。領域 (II) における密着不良は、Tc が小さいことにより焼成初期にガラスから結晶相 (固相) が析出し、過冷却液体状態 (液相) としての反応性を失うため、十分に Al と反応しなかったためだと考えられる³⁾。Fig. 8 及び Fig. 9 に、Fig. 7 中の基板界面の元素マッピング結果を示す。元素マッピング及び定量分析より、いずれも非晶質層中にも Al が酸化物と

して溶解していることを確認した。さらに、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系は Bi_2O_3 が還元され金属 Bi として非晶質層中に球状に析出している。一方、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系は、界面において厚さ数百 nm 程度の Zn を含有する酸化物反応層を形成していることが確認できる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスに関して、Al の非晶質層中への溶解に加えて、Zn 酸化物界面反応層の形成が Al に対する良好な密着性を有する理由だと考えられる。以上より、低 T_f で強固な密着性を実現するには低 T_g、かつ高 T_c の $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスが最適組成だと考え、以下試験で用いる Ag ペースト用ガラスフリットに適用した。

4. 低温焼結 Ag ペースト / Ag 焼成膜接合強度試験

4.1 実験方法

接合強度試験には、試験片材料として純度 2N-Al (A1070) を用いた。試験片の形状を Fig. 10 に示す。試験片を NaOH 水溶液 (50 °C, 1.25 mol/L) にて 80 秒洗浄し、希硝酸溶液 (6.6 mol/L) に 20 秒浸漬処理した。洗浄後の各試験片に 5 mm φ のパターンでガラス含有 Ag ペーストをスクリーン印刷した。本試験においては、ペースト中ガラス含有量を変量した。上記 Ag 膜付 Al を大気中 550 °C、10 分間処理することで、

Fig. 10 Schematic illustration of shear test sample.

Fig. 11 Shear strength of Al/Al specimen and content of glass frit (n=3).

Ag 焼成膜を形成した。さらに低温 Ag 接合材である酸化銀ペースト（還元剤：DEG 15 wt%）を 10 mm φ Al 試験片 Ag 焼成膜上に 50 μm 厚のメタルマスクで印刷し、試験片の接合を行った。比較として、Ag 焼成膜を形成せず直接酸化銀ペーストを用いて Al 試験片を接合する試験を実施した。接合は大気雰囲気にて赤外線加熱炉を用いて行なった。

接合試験により得られた各接合試験片について、継手強度試験機（株式会社レスカ、PTR-1101）を用いたせん断試験を行った。シェアツールを 0.1 mm/sec で移動させ、破壊時の最大強度をせん断強度とした。

4.2 実験結果

Fig. 11 にガラス含有 Ag ペースト中のガラス含有量とせん断強度の関係を示す。Ag 焼成膜中のガラス含有量が 5.0 wt% まではせん断強度が一様に増加し、5.0 wt% 以上では大きく変化しない傾向が得られた。Table 1 にせん断強度試験後の試験片表面写真及び破壊モードを示す。ガラス含有量が 0.5 % 及び 2.5 % の試験片上部側の黒色部は、Ag 焼成膜下の Al 表面が直接見えている箇所である。これよりガラス含有量が 5.0 wt% 未満ものはガラス / Al 界面反応が不十分なため、Ag 焼成膜 / Al 界面において破壊が生じたと思われる。一方ガラスを 5.0 wt% 以上含有しているものは、ガラス / Al が十分に反応しているため、Ag 接合層中で破壊したと考えられる。これより Ag 焼成膜として必要なガラス量を 5.0 wt% 以上と決定し、以下の試験におけるガラス含有 Ag ペーストとして用いた。

Fig. 12 に酸化銀ペーストの接合温度を変量した試験結果を示す。図中▲でプロットしたものは、酸化銀ペーストを

Table 1 Optical images of the fracture surface of specimen and the fracture mode.

Content of glass frit[wt%]	Upper side	Lower side	Fracture mode
0.5%			Ag/Al interface
2.5%			
5.0%			Inside Ag
15.0%

Fig. 12 Shear strength of Al/Al specimen and bonding temperature. (Pressure : 1MPa, n=3).

Fig.13 Schematic illustration of die-bonding sample.

用いて Al 試験片を直接接合したデータ、●でプロットしたものは、酸化銀ペーストを用いて Ag 焼成膜付 Al 試験片を接合した結果である。これより、酸化銀ペーストのみで直接接合したものは、これまでの先行文献と同等程度のシエア強度が得られた⁴⁾が、Ag 焼成膜を Al 表面に設けることで、いずれの接合温度においても従来報告されている値よりも高いシエア強度を有することが明らかとなった。

5. ダイボンディング試験

5.1 実験方法

DBA 基板 (Al: 0.6 mm/AlN: 0.635 mm/Al: 0.6 mm) に上記 4.1 と同様の方法で、最適化された Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ 系ガラス含有 Ag ペーストを用いて Ag 焼成膜を形成した。さらに酸化銀ペーストを用いて、裏面メタライズ (Ti/Ni/Au) Si 基板のダイボンディング試験を行った。2.5 mm×2.5 mm×0.2 mm の裏面メタライズ Si 基板を用いて接合温度及び加圧力を変量して接合し、せん断強度評価用試料とした (Fig. 13)。また、接合温度 300 °C、保持時間 10 分間、加圧力 3 MPa、大気雰囲気の中で接合したものを冷熱サイクル試験及び断面観察用試料とした。冷熱サイクル試験は、液

Fig. 14 Shear strength of Al/Al specimen and bonding temperature. (Pressure : 1MPa, n=3).

相冷熱衝撃装置 (TSB・51 エスベック株式会社) にて -40 °C ⇔ 125 °C の条件とした。

5.2 実験結果

Fig. 14 に上記試験片の各種条件におけるせん断強度試験結果を示す。これより、加圧力、接合温度の増加に従い、せん断強度は増加する傾向が見られた。もっとも強度の小さかった 200 °C 加圧力 1 MPa のものでも平均 9.8 MPa という値が得られ、同温度において加圧力 5 MPa のものは平均 23 MPa のせん断強度であった。Table 2 に、加圧力 5 MPa 各接合温度でのせん断強度試験後の試験片表面写真及び破壊モードを示す。200 °C で接合したものは素子裏面の Au 層が直接観察できることから、素子裏面 /Ag 接合層界面での破壊である。一方、250 °C のものは、両面に接合層 Ag 膜が存在しており、接合層内の Ag 凝集破壊であった。また、300 °C のものは、一部素子裏面メタライズ層が Al 側に存在しており、メタライズ層内での破壊であったことが確認できる。Ag 接合界面での破壊は存在せず、非常に強固な接合を得られていると考えられる。

Fig. 15 に、Si 基板 /Ag 接合層 /Ag 焼成膜 /Al 界面の反射電子像を示す。Si 基板と Al が、異なる焼結状態の Ag 層を介して接合していることが確認できる。Fig. 14 に、Ag 接合層 /Ag 焼成膜界面及び Ag 焼成膜 /Al 界面の反射電子像を示す。Ag 焼成膜の方位に沿う形で Ag 接合層が Ag 焼成膜と焼結していることがチャネリングコントラストから明らかであり、低温焼成でも金属結合が得られていることが確認できた。また、Ag 焼成膜と Al 界面には、ガラス層が存在しており、これより Ag 焼成膜が強固な密着性が得られていると考えられる。

Fig. 17 及び Fig. 18 に、Si/Ag 接合層 /Ag 焼成膜の断面観察結果を示す。冷熱サイクル試験前後において、Ag 接合界面において大きな剥離は確認できないため良好な冷熱サイクル試験に対しても良好な接合性を有しているといえる。

Table 2 Optical images of the fracture surface of die to Ag sintered layer and the fracture mode. (pressure @ 5MPa)

Bonding temperature	Al side	Die side	Fracture mode
300 °C			Inside die metallized layer
250 °C			Inside Ag bonding layer
200 °C			Die /Ag interface

Fig. 15 BSE image of die /Ag /Al interface.

Fig. 16 BSE image of left: Ag bonding layer / Ag sintered layer interface and right: Ag sintered layer / Al interface.

Fig. 17 Cross-section of die /Ag /Al interface before thermal cycle.

Fig. 18 Cross-section of die /Ag /Al interface after 3000 cycles. ($-40^{\circ}\text{C} \Leftrightarrow 125^{\circ}\text{C}$)

これらの結果より、本研究におけるガラスフリット含有 Ag 焼成膜は Al 上金属膜形成技術として有用な技術であることが示された。

6. 結言

ガラス含有 Ag ペーストを用いた Al 表面上の Ag 焼成膜形成技術を検討した。本研究にて得られた結果を以下に示す。

- 1) 各種ガラス組成を検討し、低 Tg かつ高 Tc のガラス組成ほど最適である傾向が示された。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの Al 界面反応の違いが明らかとなった。
- 2) 十分な接合強度を得るための Al 上 Ag 焼成膜として最適ペースト組成が分かった。
- 3) 先行技術として報告されている Al への酸化銀接合よりも高強度の接合が可能であることが明らかとなった。
- 4) 低温焼成銀接合材と Ag 焼成膜は焼結しており、下地用金属膜として十分な強度を有する膜であることが示された。

謝辞

本研究の遂行に際し、実験等にご協力頂きました九州大学大学院 総合理工学府 物質理工学専攻 波多聰准教授、量子プロセス理工学専攻 光原昌寿助教には、深甚なる感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 長友義幸、長瀬敏之、島村正一：エレクトロニクス実装学会誌 Vol.3, No. 4 (2000), pp.330-335.
- 2) T. Morita, Y. Yasuda, E. Ide and A.Hirose: Materials Transactions, Vol.50, No.1 (2009) pp.226-228.
- 3) Dipl.Ing.FH, Wolfgang Schmitt, Sebastian Fritzsche, Muriel Thomas: CIPS 2012, Nuremberg Paper P23.
- 4) 高田慎也、小椋智、井出英一、守田俊章、廣瀬明夫：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論文集、vol.18, (2012), pp.181-186.