OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Ag-エポキシ系等方性導電性接着剤の接続信頼性における高温劣化機構とその改善
Author(s)	山下, 宗哲
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2143
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

工学9835

Ag-エポキシ系等方性導電性接着剤の接続信頼性における高温劣化機構とその改善

平成１５年１２月

大阪大学大学院工学研究科
知能機能創成工学専攻
山下 宗哲

Ag-エポキシ系等方性導電性接着剤の接続信頼性における高温劣化機構とその改善

平成１５年１２月

大阪大学大学院工学研究科
知能機能創成工学専攻
山下 宗哲

概要

Ag-エポキシ系等方性導電性接着剤(ICA)は，多くの導電性接着剤の中ではんだ代替として最も有力とされ，多方面から研究が行われている．中でも，信頼性試験は最も重要な試験の一つであるが，現状では試験結果に対する詳細な検討が少ない．本研究では，接続信頼性試験を行い，劣化機構を明らかにし，さらにその劣化に対する改善について検討することを目的とした．

突き合わせ接続体と基板実装部品を用い接続信頼性試験を行った結果，Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっきの高温保持による強度劣化，および高温高湿保持による電気抵抗劣化が明らかになった．高温高湿保持による劣化機構にはガルバニック腐食の例が当てはまる．その他の信頼性試験の結果では，Cu の接続体は高温保持後であっても強度・電気抵抗ともに劣化せず，優れた信頼性結果が得られた．また，熱疲労試験，耐熱試験についても，ICA の接続体は優れた信頼性を示す．

高温劣化は，めっき中の Sn が ICA 中の Ag へ一方向拡散することで起こる．この時，めっき中に欠陥が生成し，ICA 中の Ag は Ag-Sn の金属間化合物である Ag_3Sn，Ag_4Sn に変化する．ICA の種類によれば，自由表面近傍の ICA/Sn 系めっき界面で剥離が発生し，強度・電気抵抗の劣化につながる．また，接続時の加圧力を低くした場合，明白な Sn の一方向拡散は起こらないが Ag と Sn は反応し Ag-Sn の金属間化合物を生成する．低加圧時の接続体の劣化は，基板実装時の劣化に類似している．

Sn の一方向拡散による高温劣化を改善するため，Ag フィラーの代わりに Ag-Sn 合金フィラーを用た ICA により，Sn の一方向拡散を防ぐことができたが，その一方で電気抵抗は劣化した．また，Ag-Sn フィラーに低融点合金である Sn-58wt%Bi フィラーを添加したものを用いた ICA であっても，強度劣化は改善できるが，電気抵抗はやはり劣化する．Ag めっきを施した Ag-Sn フィラーを用いた ICA は，フィラー間およびフィラー-電極間に容易に金属結合を形成させることができ，他の Ag-Sn 系フィラーの場合に起こる電気抵抗の劣化も防ぐことができる．

目次

第１章　緒言　1

１．１　導電性接着剤の構成　2

１．１．１　フィラー　2

１．１．２　バインダー　3

１．２　導電性接着剤の導電機構　7

１．３　はんだ代替としての ICA の現状および研究例　8

１．３．１　パーコレーション　9

１．３．２　ICA の硬化過程における速度論　9

１．３．３　セルフアライメントおよびリペア性　10

１．３．４　接続信頼性の研究例　11

１．４　接続信頼性の現状および本研究の目的　12

第２章　Ag-エポキシ系 ICA を用いた接続信頼性評価　15

２．１　緒言　15

２．２　実験方法　16

２．２．１　突き合わせ試験片を用いた信頼性　16

２．２．２　基板実装部品を用いた信頼性試験　18

２．３　突き合わせ接続体を用いた信頼性評価　19

２．３．１　突き合わせ接続体を用いた高温信頼性試験　19

２．３．２　突き合わせ接続体を用いた高温高湿信頼性試験　24

２．３．３　突き合わせ接続体を用いた耐熱信頼性　30

２．４　基板実装における接続信頼性評価　31

２．４．１　基板実装部品を用いた高温信頼性試験　31

２．４．２　基板実装部品を用いた高温高湿信頼性試験　32

２．４．３　基板実装部品を用いた熱疲労信頼性試験　33

２．５　結言　35

第３章　Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっき接続体の高温劣化機構　37

３．１　緒言　37

３．２　実験方法　38

３．３　突き合わせ試験片を用いた高温劣化機構の検討　39

３．３．１　突き合わせ試験片の破断面観察および解析　39

３．３．２　突き合わせ試験片の界面観察および解析　42
３．３．３　自由表面近傍の界面観察および解析　44
３．３．４　Sn 系めっき突き合わせ試験片の高温劣化機構　47
３．４　接続時の加圧力の影響と基板実装における高温劣化の適応性の検討　50
３．４．１　基板実装時の接続界面組織　50
３．４．２　Sn の拡散に対する加圧力の影響　52
３．４．３　強度劣化に対する加圧力の影響　55
３．４．４　低加圧時における微細組織　56
４．結言　57

第４章　Ag-Sn 合金フィラーを用いた高温劣化の改善　59
４．１　緒言　59
４．２　実験方法　60
４．３　球状 Ag-Sn フィラーを用いた高温信頼性評価　62
４．３．１　球状 Ag-Sn フィラーの観察および解析　62
４．３．２　球状 Ag-Sn ICA 接続体の組織観察および解析　63
４．３．３　球状 Ag-Sn ICA を用いた高温信頼性試験　65
４．４　フレーク状 Ag-Sn/Sn-Bi 合金混合フィラーを用いた高温信頼性評価　66
４．４．１　フレーク状 Ag-Sn/Sn-Bi 合金混合フィラーの観察および解析　66
４．４．２　Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いた高温信頼性試験　68
４．４．３　Ag-Sn/Sn-Bi ICA 接続体の組織観察および解析　69
４．５　Ag めっき Ag-Sn 合金フィラーを用いた高温信頼性評価　73
４．５．１　Ag めっき Ag-Sn 合金フィラーの観察および解析　73
４．５．２　Ag/Ag-Sn ICA を用いた高温信頼性試験　75
４．５．３　Ag/Ag-Sn ICA 接続体の組織観察および解析　76
４．６　結言　81

第５章　総括　83

謝辞　87
参考文献　88
本研究に関する発表論文・学会発表　96

第1章　緒言

1956 年にアメリカ合衆国において導電性接着剤の特許が出願され[1]，その翌年には，我が国で日本電信電話公社と藤倉化成により導電性接着剤が開発された．導電性接着剤は，金属粉末などの導電粒子（フィラー）と接着剤（バインダー）の混合物であり，はんだ付けのように被着部材を機械的・電気的に接続することができるものである．導電性接着剤には大きく分けて等方性導電性接着剤（Isotropic Conductive Adhesive: ICA）と異方性導電性接着剤（Anisotropic Conductive Adhesive: ACP）あるいは異方性導電性フィルム（Anisotropic Conductive Film: ACF）がある（図 1.1）．導電性接着剤の特徴として，バインダーの種類により形態をペースト状，フィルム状，インク状などにすることができ，また金属・セラミックス・半導体・プラスチックなど様々なものを幅広い温度域で接続することができる．このような性質を利用して，導電性接着剤は水晶振動子やカーボンブラシの接続，半導体チップ，コンデンサ，IC カード，液晶ディスプレイなどの内部接続，あるいは単に塗布することでスルーホール充填，電磁シールド，焼成電極の作製用などとして，開発された当初から現在に至るまで用いられている．

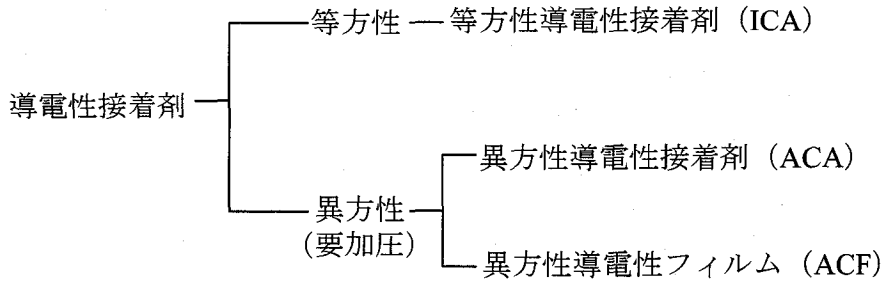


図 1.1　導電性接着剤の分類

１．１　導電性接着剤の構成

１．１．１　フィラー

表 1.1　導電性接着剤に用いられる主なフィラーの例

貴金属系	卑金属系	複合系	その他	形状
Ag	Cu	Agめっき Cu	C（グラファイト）	球状
Au	Ni	Agめっきガラス	導電性高分子[8]	フレーク状
Pt	Al	Auめっき樹脂	etc.	繊維状[9]
Pd	etc.	Sn-Biめっき Cu[2-7]		不定形[10]
etc.		In-Ag		etc.
		etc.		

表 1.1 に，導電性接着剤に用いられる主なフィラーを示す．フィラーは，貴金属系，卑金属系，複合系，その他に分類できる．貴金属系は，全体として耐酸化性に優れているが，非常に高価である．Ag は，貴金属系の中でも比較的安価で，古くから用いられおり，現在 ICA として最も実用例が多い．特徴としては，耐酸化性に優れ，全元素中でバルクとしての電気抵抗が最も低いが，エレクトロマイグレーションの危険性がある．また，Ag の酸化物である Ag_2O は熱力学的に 154 ℃で Ag に還元するため[11]，近年では自己還元性を利用したペースト状のものが報告されている[12]．卑金属系は，貴金属系に比べると安価であるが，酸化しやすいため用途が限られる．Cu は，Ag と並びバルクの電気抵抗が低いため，古くから用いられているが，酸化膜が不動態にならず内部まで進行するため，特に高温環境下での電気的な信頼性に問題がある[13, 14]．Ni や Al は不動態膜を作るが，導電性接着剤として用いる場合は不動態膜の影響が大きく，電気抵抗が高くなる．卑金属系のものは，主に電気抵抗に比較的余裕のある電磁シールド用に実用化されている．複合型は，近年様々な問題点を克服するために開発されたものである．Cu の場合は，酸化による電気抵抗の増加を防ぐために表面に Ag をめっきしたもの[16]，Sn-Bi などの低融点合金をめっきしフィラー間の金属結合を形成させているものがある[2-7]．Ag の場合は，コストを下げるために Ag めっきをしたガラスなどがある．また，Au

めっき樹脂は主に ACP，ACF に用いられている．その他に分類した C は，安価で通常の使用環境下では酸化せず，古くからバインターと混合して用いられているが，バルクの電気抵抗が高いため導電性接着剤接着剤としてはあまり用いられていない．主な用途として，ゴムと混合した接点材料や帯電防止用がある．また，C より電気抵抗が低い導電性高分子を用いた導電性接着剤も近年報告されている[8].

古くから，フィラー形状は，球状・フレーク状のものが用いられている．フレーク状のフィラーは，フィラー同士の接点が線あるいは面であり，点接触の球状のフィラーに比べて導電性接着剤として用いた場合の電気抵抗が低いため，よく用いられている．フィラーの形状と充填度が電気伝導性におよぼす影響は，パーコレーションの原理を用いた研究がなされている．パーコレーションの研究例については後の節で紹介する．Ag フィラーの作成方法としては，アトマイズ法，還元法，電解法がある．フレーク状のフィラーは，前記の方法で作成したフィラーを，ステアリン酸等の脂肪酸を潤滑剤として機械的にフレーク加工したものである．フレーク加工時に残留する脂肪酸の熱分解の様子を赤外線分光分析，示差熱走査熱量分析，熱重量測定等で調べた報告もある[15-16]．特殊な形状では，繊維状のフィラーや[9]，花弁型あるいは針状や棹強の突起がある不定型なフィラーも報告されている[10]．Ag の場合，フィラーサイズは 0.1 ～ 10 μm 程度の大きさのものが汎用であるが，近年ではナノメートルサイズのフィラーを用いた様々な報告例[19-22]もある．

１．１．２　バインダー

表 1.2 に，導電性接着剤に用いられる主なバインダーを示す．エポキシ系は，主剤にエポキシ環を含むものの総称であり，主剤・硬化剤を選択することにより，物性および硬化温度・時間を変化させることができ，導電性接着剤用として最も普及している．なお，エポキシ系についての詳細は後述する．フェノール系は，原材料がフェノールとホルムアルデヒドであるため安価であり，高強度・高弾性で耐熱性が良く，硬化後の特性のバランスが良い．耐薬品性は強アルカリに若干弱い．ベンゼン環を多く含むため，耐アーク性は劣るが導電性接着剤として用いる場合には大きな影響はない．硬化剤として，ヘキサメチレン

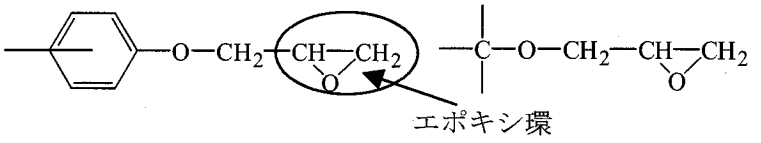
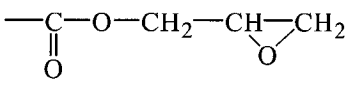
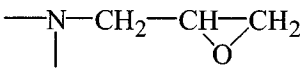
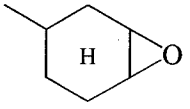
表 1.2　導電性接着剤に用いられる主なバインダーの例

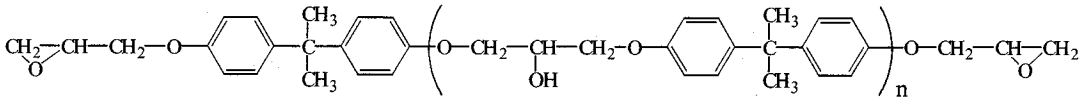
バインダー
エポキシ系
フェノール系
アクリル系
ポリイミド系
シリコン系
ウレタン系
etc.

テトラミン等のホルムアルデヒド-アンモニアの誘導体を主に用いるため，Cu 等の接続にはアンモニアによる腐食が懸念され，また硬化時に揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：VOC）の発生の懸念もある．アクリル系は，トルエンなどで希釈したアクリル系ポリマーをバインダーとしたものが主であり，室温でも接続できることが特徴である．また，希釈剤を用いることにより容易に接続部分を解体できるが，その反面耐薬品性に劣る．また，導電性接着剤として用いた場合の強度・電気伝導性は他に比べて劣る．ポリイミド系は，イミド基を持つものであり，耐薬品性に優れ，また接着剤の中で最も耐熱性に優れたものである．耐熱性に優れる反面，硬化温度も高くなり，また特殊な溶剤でしか希釈できないため用途が限られている．シリコン系は，ポリマー中に Si を含んでいるものであり，耐熱性に優れ，柔軟性があるため耐衝撃性にも優れているため，近年水晶振動子接続用にエポキシ系に代わって用いられている．また，付加型のシリコン樹脂を用いているため VOC が少ないが，強度が低く硬化に長時間あるいは高温を必要とする．ウレタン系は，イソシシアネートが付加重合したものであり，エポキシ系に比べて柔軟性を有している点ではシリコン系と重複する．低温あるいは短時間で硬化できるが，耐熱性に劣り高温で分解しやすく，用途が限られている．

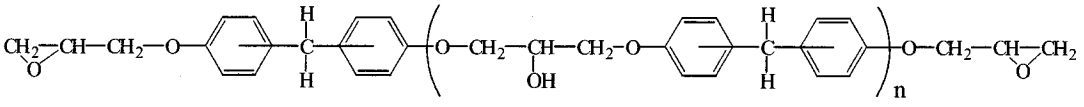
表 1.3 に，主なエポキシ樹脂の末端基周辺構造を示す．グリシジルエーテル型，グリシジルエステル型，グリシジルアミン型，脂環型があり，脂環型以外

表 1.3　エポキシ樹脂の端末基周辺構造による分類[23]

グリシジルエーテル型	
グリシジルエステル型	
グリシジルアミン型	
脂環型	



a. ビスフェノールＡ型



b. ビスフェノールＦ型

図 1.2　ビスフェノールＡ型およびＦ型エポキシ

はエピクロロヒドリン（ECH）と活性水素を反応させてエポキシ化したものである．グリシジルエーテル型は，アルコールまたはフェノールに ECH を反応させたものであり，骨格にフェノールを含む樹脂が全エポキシ樹脂生産量の 90 %以上を占めている．2 官基型と多官基型のエポキシ樹脂があり，一般に多官基型のエポキシ樹脂は常温で固体であり，接着剤として用いるには多量の希

釈剤を要する．2 官基のグリシジル型エポキシ樹脂で代表的なものに，ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂がある（図 1.2）．ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は，フェノールとアセトンから合成したビスフェノール A に ECH を縮合させたものであり，ビスフェノール F 型エポキシ樹脂は前期のアセトンがホルムアルデヒドに代わって合成したものである．ビスフェノール A 型エポキシ樹脂，ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の硬化物は，共に耐熱性・耐薬品性に優れている．また，ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の特徴は，低粘度であることであり，希釈剤の使用が少量で済む．

表 1.4　エポキシ接着剤の主な硬化剤

アミン系		酸無水物系	フェノール系
ポリアミン系	その他	脂肪族酸無水物	ノボラック型フェノール
芳香族アミン	ジシアンジアミド	脂環族酸無水物	
脂肪族アミン	イミダゾール類	芳香族酸無水物	
脂環族アミン			
変性アミン			

表 1.4 に，エポキシ接着剤の主な硬化剤を示す．アミン系は，分子中に N を含むものであり最も古くから用いられ，種類も多い．ポリアミン系は，室温で硬化が進みやすく導電性接着剤用にはあまり向かない．ジシアンジアミド，イミダゾールは潜在性を示し，熱をかけることにより硬化が進むため，導電性接着剤用としてよく用いられている．アミン系には，腐食性と若干の毒性がある．ポリアミン系はケトン，ダイマー酸，エポキシ等を用いて変性することにより，毒性を抑え室温安定性を持たすことができる．酸無水物系は，分子中に 1 つ以上の酸無水物を含むものである．脂環型酸無水物は室温で液体のものもあり，エポキシ主剤と混合した場合フィラーを多く充填できる．酸無水物は，一般に硬化に長時間を要すため，3 級アミンやイミダゾール類等を硬化促進剤として併用している．エポキシ樹脂用の硬化剤として用いるノボラック型フェノールは，通常のフェノール樹脂でフェノールを平均 4 個程度のものである．遊離したフェノールやホルムアルデヒドは毒性を持つが，ノボラック型フェノールは

水に溶けにくく，毒性は少ない．ノボラック型フェノールのみではエポキシ樹脂を硬化させることはできないため，3 級アミン，イミダゾール類，ルイス酸等を促進剤として用いる．ノボラック型フェノールで硬化させたエポキシ樹脂は，耐熱性・機械的特性に優れる．

実際の ICA に用いられているバインダーには，エポキシ主剤・硬化剤の他に粘度調整のための希釈剤，機械的・電気的接続特性を向上させるために還元剤やカップリング剤等の様々なものが微量に添加されている．

1．2　導電性接着剤の導電機構

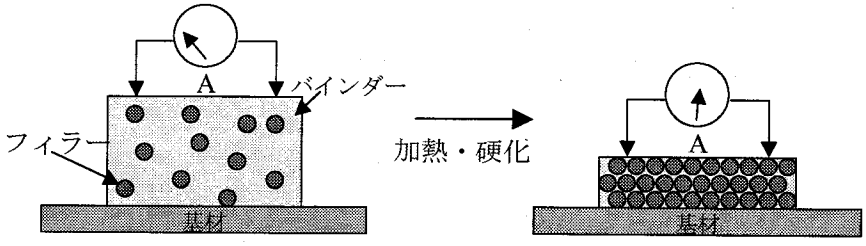


図 1.3　導電性接着剤の硬化模式図

図 1.3 に，導電性接着剤の硬化前後の模式図を示す[14]．硬化前の導電性接着剤は，フィラーがペースト状のバインダー中で独立して存在し電気は流れないが，硬化後の導電性接着剤は，硬化・収縮したバインダー中でフィラーが互いに接触しており導電性が得られる．また，フィラー間の導電機構は，古くから予測されている例では[13, 14, 24]，金属フィラー表面には酸化膜が存在しており，この酸化膜を通じて電気が流れるとされている．この理論において，Ag や Au は，酸化膜が薄く酸化物自身も酸化物の中では比較的電気抵抗が低いため，フィラーとして用いるのに適している．一方，Al や Ni などは，酸化膜の電気抵抗が高く，導電性接着剤として用いた場合，バルクの電気抵抗の割には，電気抵抗が高くなる[13, 14]．物理的な接触部分を通じての導通の他に，空気や誘電体の間隔を通した熱電子ふく射やトンネル効果などが組み合わせにより，電気伝導が得られるという理論もある[25]．近年では，バインダーの硬化

時における収縮の影響を多官能基型のエポキシ樹脂を用い架橋密度の違いを算出し電気抵抗への影響を検討した報告や[26]，トンネル効果について詳細に検討したICAの導電機構の報告もある[27].

１．３　はんだ代替としてのICAの現状および研究例

ICA の特性がはんだの特性よりも著しく劣っていれば，はんだ代替としてICA を用いるには及ばない．また，ICA の特性に関するデータは，はんだに比べるとはるかに少ないため，1990 年以前では，はんだ代替としてはあまり用いられていない．1980 年から 90 年にかけてでもICA に関する報告[13, 14, 24, 28]はあるが，ICA 本来の特性を評価するには十分に至らない．

表 1.5　はんだとのICA 比較

		Sn-Pb 共晶はんだ	Sn-Ag-(Cu)系はんだ	Ag-エポキシ系 ICA
実装温度		やや高：～230℃	高：230℃～	低：150℃ (標準)
実装時間		短	短	長：30min (標準)
実装行程		多	多	少 (フラックス不要)
接続強度		普通	高	やや低
電気抵抗		低	低	やや高
コスト		低	高	高
耐熱性	短時間	～183℃ (共晶点)	～221℃ (Ag-Sn 共晶点)	～300℃
	長時間	～125℃	～150℃	～200℃
セルフアライメント		有	有	無
リペア性		有	有	無

1990 年代に入ってからは，はんだの Pb フリー化の進行に伴い，ICA を用いたはんだ代替実装に関する研究・特許が多く報告されるようになってきた．はんだ代替を達成するためには，現状のはんだと特性を比較し，十分な特性が得られなければならない．表 1.5 に，はんだと Ag-エポキシ系 ICA の比較をまと

めたものを示す．Ag-エポキシ系 ICA は，低温実装，省実装行程，耐熱性などの点ではんだよりも優れている．

１．３．１　パーコレーション

Ag-エポキシ系 ICA のコストは高いが，その要因はフィラーに用いている Ag の価格に依存しており，Ag フィラー充填率が低いほど単純にコストは低くなる．絶縁体-導電粒子複合材として，フィラー充填率の電気抵抗及ぼす影響に関する研究は，パーコレーション理論を基に古くから行われている[29, 30]．計算上はフィラーを多くすれば電気抵抗は低下し，フィラー充填率が高いほど導電体として適しているが，充填率が高すぎると作業性・接続強度等を悪化させ，コスト面からも実用上は最低限の充填率で用いる方が望ましい．フィラーの大きさの依存性に関しては，フィラー径が小さい方が少ない体積充填率で高い導電率を得られた報告もある[31]．フィラーが球状よりもアスペクト比を有している方が，同じ充填率でも電気抵抗が低いことは良く知られている．ICA の導電機構ではフィラー表面の酸化膜を通じて電流が流れており，このような酸化膜等の接触抵抗をパラメーターに加えた計算が行われており，アスペクト比を有する形状のフィラーを仮定した 3 次元の計算例[32]やバインダー中の導電の影響を加えて導電経路を複雑にした計算例[33]，さらにマイクロサイズのフィラーとナノサイズのフィラーの混合体をモデルにした計算例[22]も報告されている．

１．３．２　ICA の硬化過程における速度論

ICA は，バインダーの種類により様々な硬化温度・時間を選択することができ，はんだより接続に長時間を要するが，低温接続可能な長所がある．バインダーが非反応性希釈剤を用いていない場合の ICA の硬化状態については，一般的な熱硬化型樹脂について成立している自己触媒反応モデル[34-36]を用い，硬化状態を速度論的に解析し，ICA の最適な硬化温度・時間を見積もることができる．また，このモデルを ICA に適応させ，接続信頼性との関係を調査した報告もある[37]．この報告では，硬化が十分に完了しなければ，高温高湿保持中に ICA 硬化が進行し，電気抵抗が下がる結果が得られている．つまり，

信頼性試験においては，ICA の初期状態における硬化状態が重要な因子であることが知られている．

１．３．３　セルフアライメントおよびリペア性

セルフアライメントおよびリペア性は，はんだには備わっているが ICA には備わっていない．近年は，これらの性質を ICA に持たせる方法が提案されている．セルフアライメントは，低融点合金をフィラーとして用い，ICA の硬化時に低融点合金の表面張力により達成できることを，その場観察により証明している[38-40]．これらの低融点合金を添加することにより，ICA 自身が低い電気抵抗になることも報告されている[41-43]．リペア性に関しては，バインダーがある条件で分解する特性を持たせることで達成することができる．例としては，ビスフェノール-A-ビス-[2-（6-メチル-5，6-エポキシ）ヘプチル]カーボネイト（図 1.4（a））[44]，あるいはジ-3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカーボネイト（図 1.4（b））など[45]，エポキシ主剤の骨格中にケタール基を有するものをバインダーとして用い，高温でケタール基が分解する特性を利用しリペアに応用した報告がある．しかしながら，これらのセルフアライメントおよびリペア性は，まだ十分な実用化には至っていない．

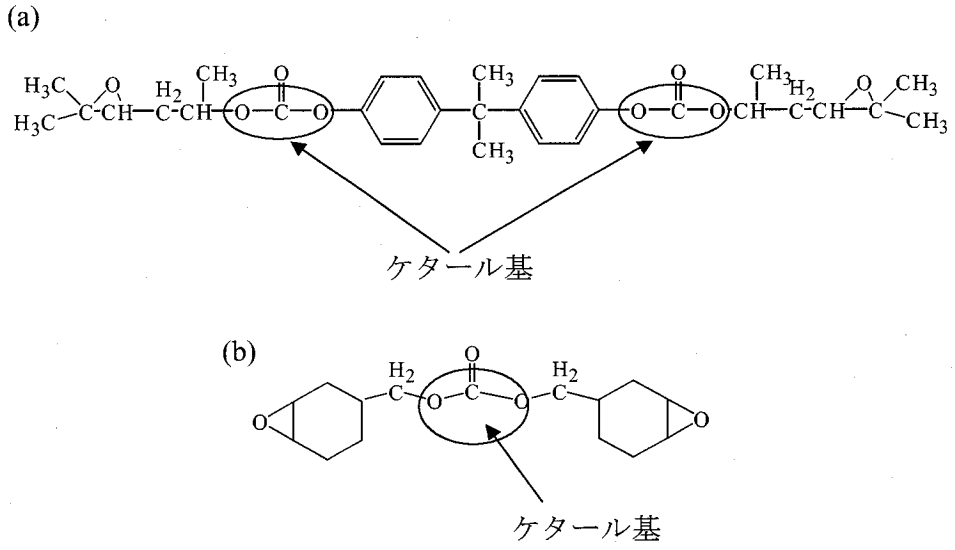


図 1.4　分解可能なエポキシ樹脂

１．３．４　接続信頼性の研究例

はんだ代替としての ICA は，部品-基板の接続を目的として用いられる．部品および基板の電極は，表面実装ではんだ用に用いられているものと同様であり，代表的なものとしては Cu，Ag/Pd，Sn および Sn 合金，Au/Ni，Ni の電極がある．初期における接続強度・電気抵抗等は，当然重要であるが，接続体として，どの程度の耐久性を有しているか，いわゆる信頼性も重要である．信頼性試験方法の例としては，高温保持試験，高温高湿保持試験，熱疲労試験，機械疲労試験，衝撃試験，バイアス試験，耐熱試験等がある．高温保持試験[5, 48, 50]は，最も単純であるが，ICA は比較的耐熱性があるため高温高湿保持試験，熱疲労試験の結果を優先して判断される傾向ある．高温保持試験は，およそ 100 ～ 150 ℃の任意の一定温度で数千時間程度まで保持する方法が一般的である．高温高湿保持試験の試験条件は，85 ℃/85%RH あるいは 60 ℃/90%RH などの条件で数千時間程度まで保持するのが一般的であり，バイアス試験と同時に行う場合もある．また，ICA のバインダーは高分子であり，高湿雰囲気下においては水を吸収するため，信頼性試験の中でも特に高温高湿保持試験は重要視され，報告例も多い[5, 8, 37, 39, 41, 42-44, 46-67]．これらの報告では，被着側が貴金属の場合は劣化があまり起こらず，卑金属の場合は劣化しやすい傾向である．高温高湿保持試験において酸化が劣化の因子として一般に考えられている．エポキシ樹脂は吸湿しやすいため，親水基が少なく吸湿しにくい熱可塑性樹脂をバインターとして用い，吸湿により高温高湿保持で違いが現れるという報告もある[63-67]．その他には，電極/フィラー間のガルバニック腐食について，様々な組み合わせで電気抵抗の変化の違いを計測したもの[46]，腐食原因になる成分をあえて添加し電気抵抗の変化の違いを計測したもの[47]，状態分析や微細組織の観察を基に劣化機構を考察したものもある[58-62]．また，ICA ではないが，フィラーが充填されたエポキシ樹脂中の水分拡散を数式モデルで表した報告がある[68]．高温高湿保持試験に次いで熱疲労試験の報告例は多い[5，8，48-53，69-71]．熱疲労試験は，-60 ～-40 ℃程度を低温，100 ～ 150 ℃程度を高温として低温-高温の保持を周期的に繰り返して行う方法が一般的である．熱疲労試験も，高温高湿保持試験と同様に，卑金属電極よりも貴金属電極を接続した場合が良い信頼性の傾向である．また，熱疲労試験は，熱膨張係数やガラ

ス転移温度等のバインダーの物性に大きく依存し，接続条件が最適であれば数千回の熱疲労後においても劣化しない[71]．機械疲労試験[72-74]，衝撃試験[56, 57, 75, 76]，バイアス試験は，報告例が少なく試験方法は確立していないが，実際の製品を作るためには必要な試験である．バイアス試験は，高温高湿保持試験と同時に行われる場合が多く，Ag フィラー含有 ICA では Ag のマイグレーションを想定して行われている．衝撃試験は，接続体を実際にある高さから落下させて行うものが一般的であるが，ひずみ速度を速くして衝撃試験を想定した報告もある[76].

１．４　接続信頼性の現状および本研究の目的

はんだは合金系が決まれは信頼性の再現性は良い．一方，ICA では同じ Ag-エポキシ系であっても既に述べているようにバインダーのエポキシ主剤・硬化剤だけでも多くの種類があり，さらに硬化促進剤などの添加剤が存在するため，それぞれの場合で試験結果が得られても当然である．しかしながら，市販の ICA のバインダーに含まれている詳細な成分の大半は，企業秘密として明らかにされていない．また，同じ ICA を用いても，部品形状や接続方法等で異なる結果が得られることも予想ができる．単純に ICA を用いた信頼性試験の結果だけではなく，信頼性試験の結果ついて学術的根拠があれば，その結果は異なる ICA を用いた場合においても有効であり，ICA の普及につながるだろう．しかしながら，このような報告は現状では前節で示したように信頼性試験の数の割には高温高湿試験において一部しか存在しない．つまり，現状では ICA の接続体について一貫したデータが不十分であると言える．

そこで，本研究では，まず信頼性試験を行い機械的・電気的特性の劣化状況を確認し，組織観察を基に劣化機構の解明，さらに劣化の改善方法の提案を目的とした．

第１章では，導電性接着剤の構成および現状の研究例ついてまとめ，接続信頼性の問題点について提示した．

第２章では，3 種類の Ag-エポキシ系 ICA を用い，主に Sn 系めっき Cu，あるいは Cu による突き合わせ試験片，および Sn-Pb めっきジャンパーチップを FR-4 基板上の Cu ランドに実装したものを作製し，信頼性試験として，高温保持，高温高湿保持，熱疲労，耐熱のそれぞれの保持試験を行い，各保持試験後の接続体について強度および電気抵抗を測定した．

第３章では，Ag-エポキシ系 ICA で接続した Sn 系めっき Cu の突き合わせ試験片を用い，高温保持による強度劣化機構について組織観察を基に解明した．さらに，Cu の自重により接続時の ICA にかかる加重を実際の基板実装時に近づけ，強度劣化機構の基板実装部品への適応性を検討した．

第４章では，高温強度劣化の改善として，3 種類のフィラー（Ag-Sn 合金フィラー，低融点合金添加 Ag-Sn 合金フィラー，Ag めっき Ag-Sn 合金フィラー）を用いて ICA を作製し，Sn めっきおよび Cu 電極材料に対して高温保持による接続信頼性評価を行った．さらに，Cu/ICA 界面の高温保持による組織変化を観察し，界面の高温安定性を検討した．

第５章では，本論文を総括した．

第２章　Ag-エポキシ系 ICA を用いた接続信頼性評価

２．１　緒言

前章で述べたように，ICA を用いた接続信頼性評価は，高温高湿保持試験を始めとして多く行われているが，報告数に比べて詳細で系統的な検討を行っている報告例は少ない．また，同じ Ag-エポキシ系 ICA であっても，バインダーの違いや接続状態の違いより，他の報告と同じ結果が得られるとは限らない．

接続体の形態としては，基板にセラミックチップを接続したものを用いて信頼性試験を行う方法が製品化を想定した場合には最適である．しかしながら，このような基板接続したものは，接続部分の組織観察や状態分析を行うには適していない．また，基板・部品形状は基より接続面積や ICA 厚さなども報告により異なり，評価結果の再現性を得るには容易ではない．特に，はんだとは異なり，ICA はセラミック部分やソルダーレジスト部分でも接続するため，試験片毎にこの点の注意が必要になる．このような問題点を解消するため，引張せん断型[56, 77]や二重片持ち梁型[62, 75]の接続体など，様々な接続モデルを用いた報告がある．引張せん断型の試験片は，接続面積の制御が困難であるため，強度・電気抵抗を絶対値で評価するには適さない．二重片持ち梁型は，靭性値を測定できる利点があるが，試験片が少々複雑になる．本研究では，簡易形状のモデル接続体として，突き合わせ試験片を用いた．突き合わせ試験片は，形状が簡易であるため同じ条件の試験片を単純な行程で多量に作製することができ，組織観察用の試験片も突き合わせ試験片から容易に作成できる．

本章では，Ag-エポキシ系 ICA で接続した突き合わせ試験片と基板にセラミックチップを実装したものを用い，高温保持，高温高湿保持，耐熱，熱疲労の各信頼性試験を行った．

２．２　実験方法

２．２．１　突き合わせ試験片を用いた信頼性

Ag フィラー–エポキシ系（1 液）の ICA として藤倉化成製の FA-705A，およびナミックス製の XH9626，XH9626-7 の 3 種類を用意した．これらの主要な組成および物性を表 2.1 に示す．

表 2.1 各 ICA の主要な組成および物性

	FA-705A [78]	XH9626 [79]	XH9626-7 [79]
Ag フィラー形状	フレーク	フレーク	フレーク＋球
フィラー含有率（wt%）*	73	81	83
主剤	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
硬化剤	－	フェノール樹脂	フェノール樹脂
硬化促進剤	－	アミン	アミン
接着強度（MPa）	15	40	40
比抵抗（μΩm）	2.0	1.5	2.0
ヤング率（室温）（GPa）	3.0	7.0	6.5
ガラス転移温度（℃）	125	117	115

*：熱重量測定装置で計測

純度 99.9%で 15mm × 15mm × 15mm の Cu ブロックを用意し，接続面をバフで鏡面に研磨後，超音波洗浄をした．Cu 電極材料として用いる場合はこのまま接続用とした．表 2.2 に，電解めっき条件およびめっき厚さを示す．Cu に Ni 下地めっきを施した後，Sn-10wt%Pb，Sn-3wt%Bi（以後 wt%は省略），Sn の 3 種類の Sn 系めっきを施した．表 2.3，に Sn ディップめっきの条件を示す．なお，Sn ディップめっきは Cu ブロックに直接行った．Cu に Sn めっきしたものは Sn/Cu とする．高温高湿試験用には，99.99 %で 15mm × 15mm × 15mm の Ag ブロックも Cu と同様に研磨・洗浄し，Ag 電極材料として用いた．

上記のそれぞれのブロック 2 つの接続面に ICA を塗布し，150 ℃-30　min で ICA を硬化させ接続した．接続時にスペーサーを用い ICA 厚さを調整することで，FA-705A の ICA 厚さは約 70 μm，XH9626 および XH9626-7 の ICA 厚さ

表 2.2 電解めっき条件およびめっき厚さ

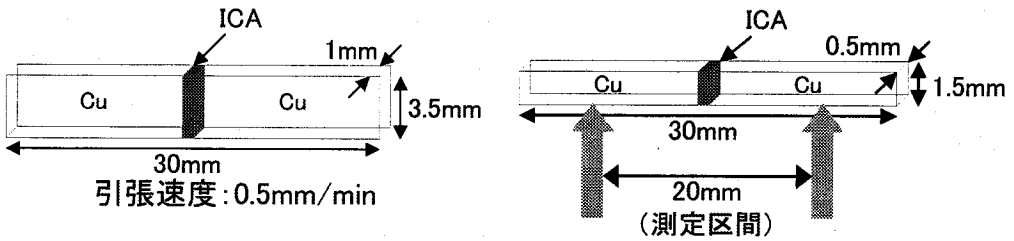
	Ni 下地めっき	Sn-10Pb めっき	Sn-3Bi めっき	Sn めっき
陰極電流密度（A/dm^2）	2.0	4.0	5.0	4.0
めっき時間（s）	360	380	260	405
浴温（℃）	60	25	35	25
撹拌速度（rpm）	900	350	350	350
平均めっき厚さ（μm）	2.0	8.8	8.4	7.5

表 2.3 Sn ディップめっき条件

めっき温度（℃）	270
めっき時間（s）	30
めっき厚さ（μm）	5～10

は約 100 μm の厚さになった．特に表記のない場合，電解めっきを施した Cu は FA-705A で接続し，ディップめっきを施した Cu は XH9626，XH9626-7 で接続した．

図 2.1 に，引張試験片および電気抵抗測定用の試験片を示す．接続したブロックを 30 mm × 3.5 mm × 1 mm の大きさに切断し，接続界面に垂直方向へ引張速度 0.5 mm/min で引張試験を行った．1 つの測定点に対して，5 回以上の引張試験を行った．電気抵抗は，接続したブロックを 30 mm × 1.5 mm × 0.5 mm の大きさに切断し，ICA を含む区間 20 mm をマルチメーターの 4 端子法モードで積分時間 0.2 s で測定した．1 つの測定点に対して，8 本以上の試験片を測



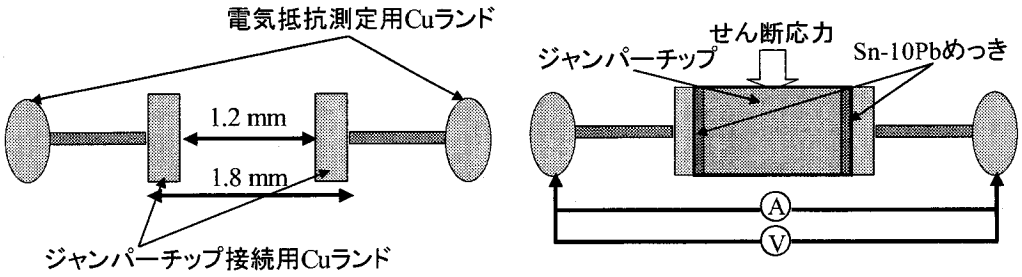
a. 引張試験　b. 電気抵抗測定

図 2.1 引張試験片および電気抵抗測定用試験片

定した.

引張試験片・電気抵抗測定用試験片を，大気中 150 ℃および 85 ℃/85%RH に最高 1000 h まで保持し，室温まで冷却した後，引張試験・電気抵抗測定を行った．一部の試験片は，比較用に乾燥大気中 85 ℃（85 ℃/dry）で保持し，電気抵抗測定を行った．また，耐熱試験として，Cu を FA-705A で接続したもののみを用い，250 ℃および 300 ℃に到達した時を 0 s とし，各保持時間後の室温における引張試験・電気抵抗測定を行った.

2．2．2　基板実装部品を用いた信頼性試験



a. 基板側電極　　b. せん断試験および電気抵抗測定試験

図 2.2 基板接接続体の模式図

ICA としては，FA-705A のみを用いた．図 2.2 に示すように，セラミックチップとしてローム製の 1608 サイズ 0 Ω ジャンパーチップを FR4 基板に接続し，強度・電気抵抗を測定した．デイジ製 Dage4000 シリーズ・ボンドテスターを用い，せん断速度 500 μm/s でせん断試験を行った．エスペック製の導体評価システム AMR を用い，FR4 基板の電気抵抗測定用 Cu にランドに端子をはんだで接続して，電気抵抗測定を行った.

高温保持および高温高湿保持は，基板実装したものを Cu 突き合わせ試験片と同条件で保持し，各保持時間においてせん断強度・電気抵抗を測定した．熱疲労試験は，図 2.3 に示す温度サイクルで 1 サイクルを 1 回の熱疲労とした．最高 1000 回まで熱疲労を行い，各疲労回数においてせん断強度・電気抵抗を測定した.

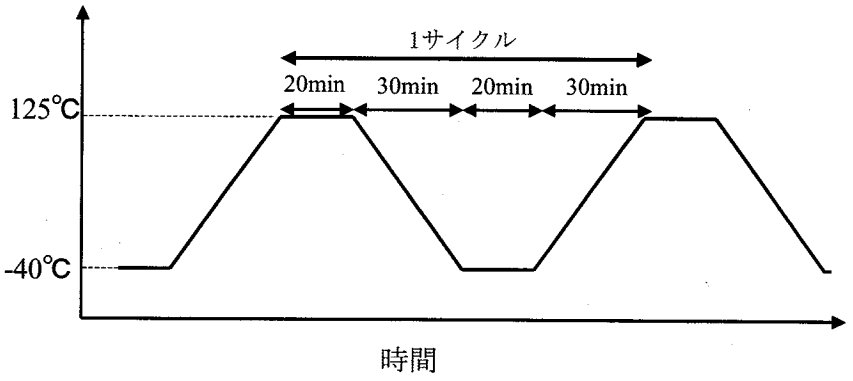


図 2.3 熱疲労試験における 1 サイクル

２．３　突き合わせ接続体を用いた信頼性評価

２．３．１　突き合わせ接続体を用いた高温信頼性試験

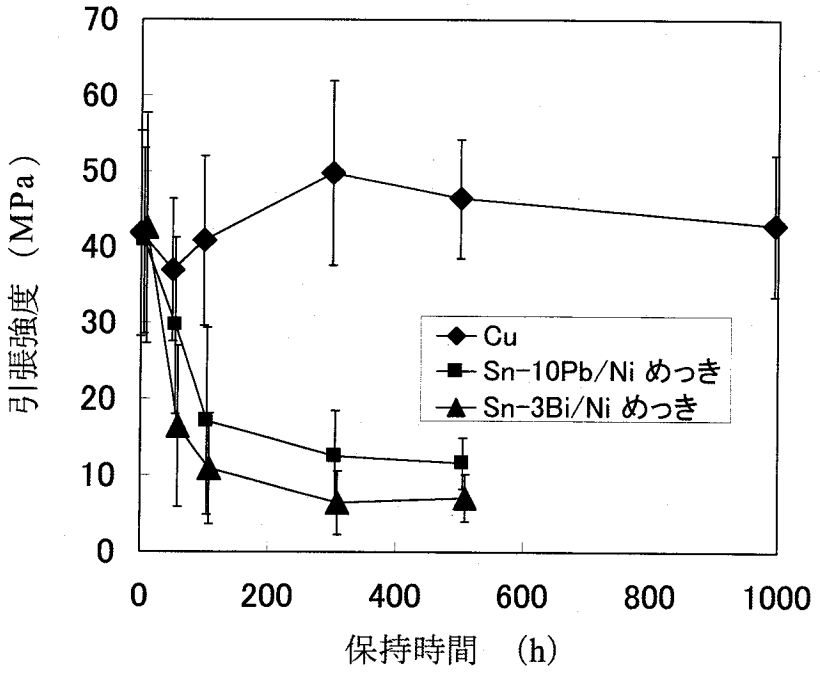


図2.4 高温保持試験結果（強度, FA705-A）

図 2.4，2.5 に，FA-705A を用いた接続体の高温保持における強度および電気抵抗の変化を示す．めっきなし Cu（Cu）の場合は，150 ℃で 1000h 保持して

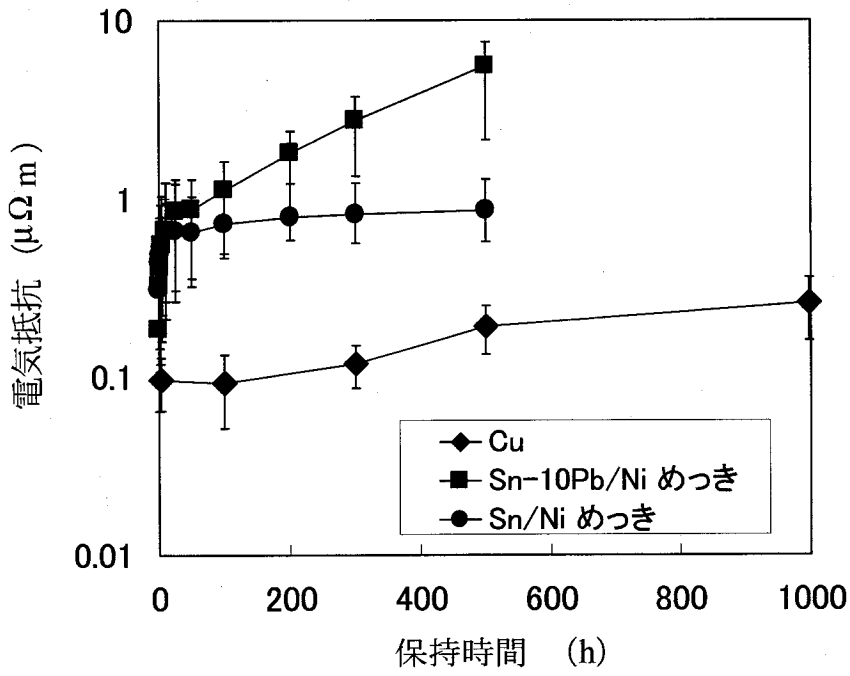


図2.5 高温保持試験結果（電気抵抗, FA705-A）

も強度はほとんど変化なく，電気抵抗の増加も小さい．一方，Sn 系めっきを施した Cu（Sn 系めっき Cu）の接続体については，初期強度・初期電気抵抗は Cu とあまり変化はないが，高温保持により初期の短時間で強度は著しく低下し，電気抵抗も急激に増加する．この高温保持における Sn 系めっき Cu 接続体の劣化機構については次章で詳細に検討する．

図 2.6，2.7 に，XH9626 を用いた接続体の高温保持における強度および電気抵抗変化を示す．Cu，Sn めっき Cu 接続体のいずれも初期段階で強度が上昇し，その後は FA-705A で接続した場合と同様に，Cu の場合は変化せず Sn めっき Cu の場合は低下している．電気抵抗は，Cu の場合は初期に低下，Sn の場合は初期に増加し，その後はいずれも徐々に低下していく．XH9626/Sn めっき Cu の場合の電気抵抗変化は，FA-705A/Sn 系めっき Cu 接続体の場合と異なる劣化挙動を示した．また，Sn-10Pb/Ni 電解めっきを施した Cu を XH9626 で接続した場合は，強度・電気抵抗ともに，FA-705A/Sn-10Pb/Ni めっき Cu よりも XH9626/Sn めっき Cu の場合に近い傾向を示した（図 2.8，2.9）．図 2.10，2.11 に，XH9626-7 を用いた接続体の高温保持における強度および電気抵抗変化を示す．強度の変化は，Cu，Sn めっき Cu のいずれも XH9626 の場合と似た変化

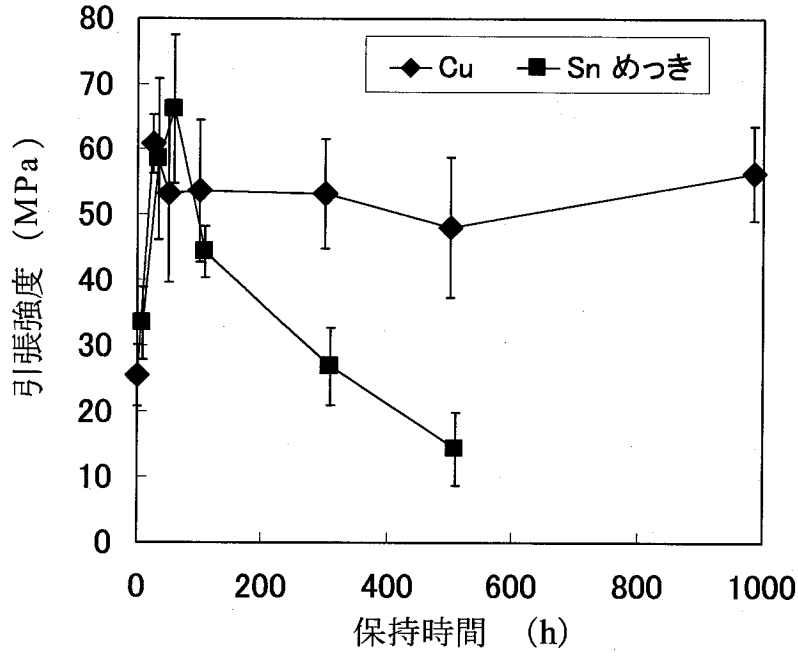


図2.6 高温保持試験結果（強度, XH9626）

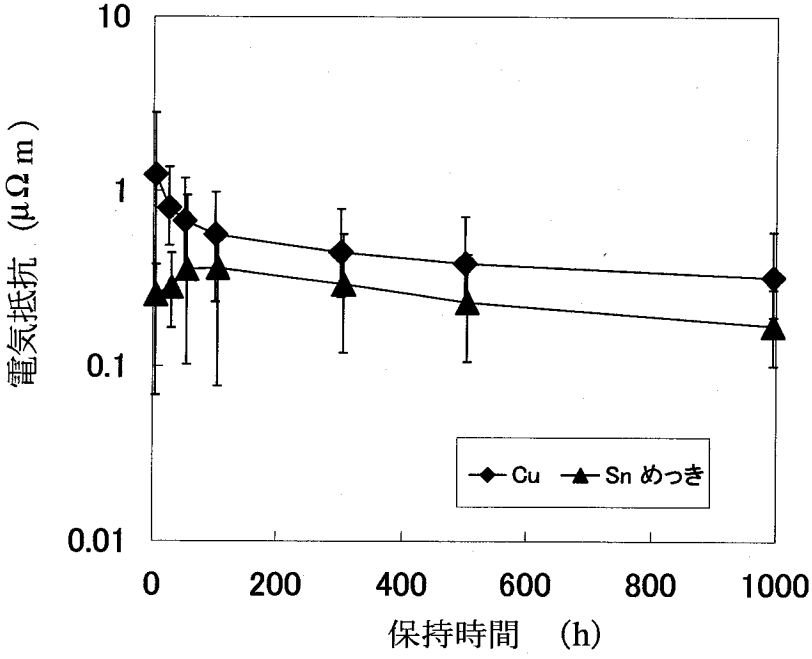


図2.7 高温保持試験結果（電気抵抗, XH9626）

を示す．電気抵抗は，Cu 接続体の場合は初期段階で急激に減少しその後あまり変化がなくなり，Sn めっき Cu 接続体の場合は小さい変化ながら徐々に増加

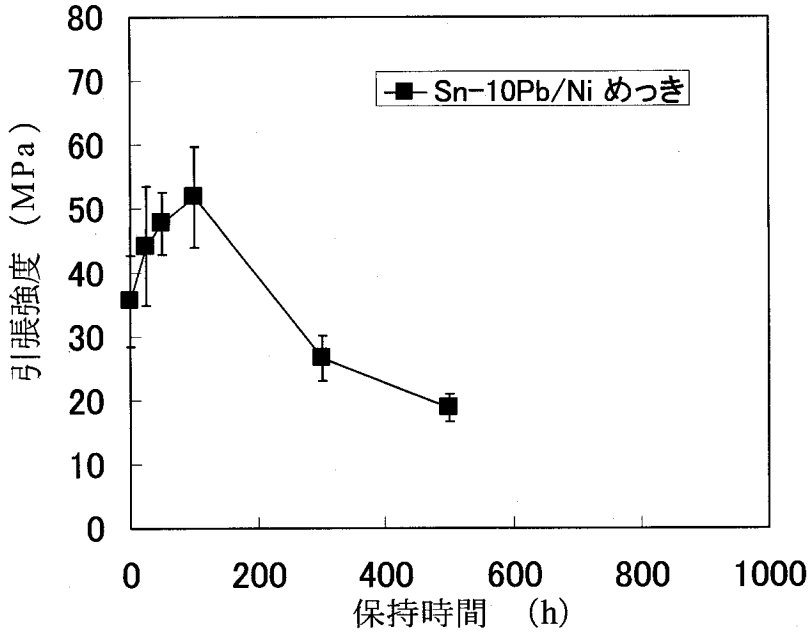


図2.8 高温保持試験結果（強度, XH9626,電解めっき）

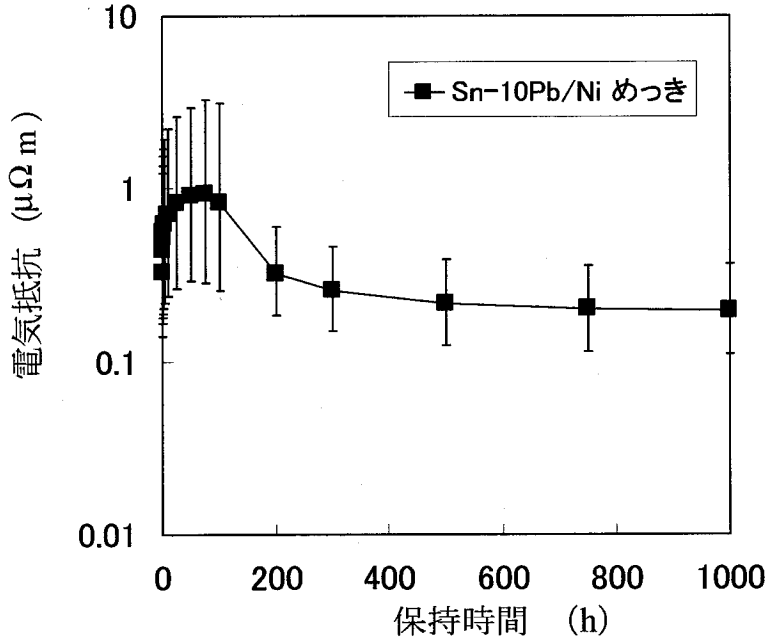


図2.9 高温保持試験結果（電気抵抗, XH9626, 電解めっき）

していく．XH9626 および XH9626-7 を用いた接続体は，いずれも初期段階に強度上昇・電気抵抗減少が起きるが，これは 150 ℃-30 min では十分にバイン

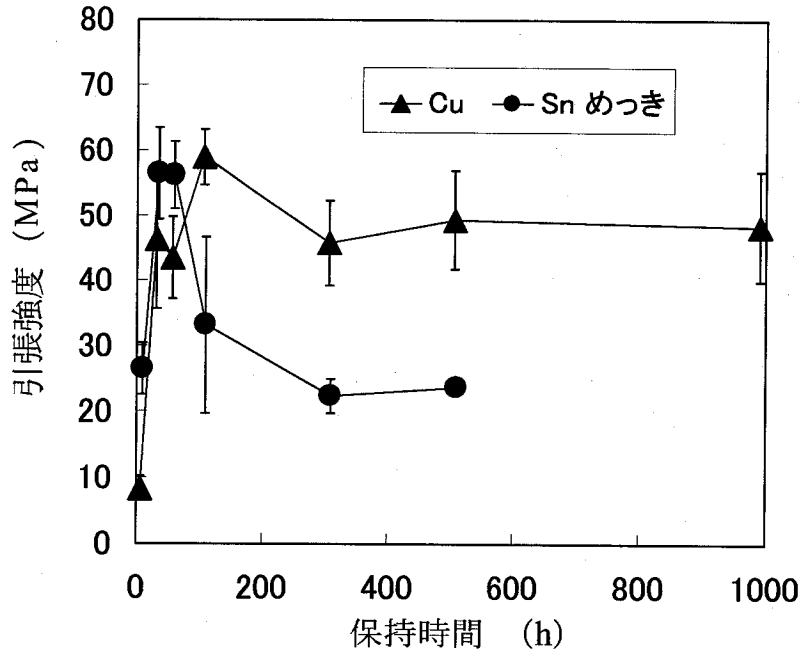


図2.10 高温保持試験結果（強度, XH9626-7）

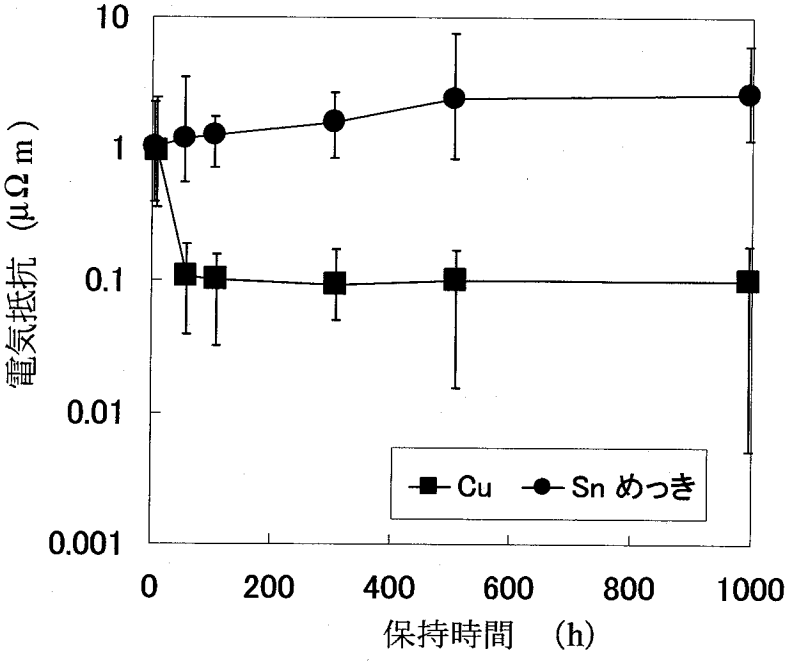


図2.11 高温保持試験結果（電気抵抗, XH9626-7）

ダーが硬化していないことが原因と考えられる．表 2.4，2.5 に，XH9626 および XH9626-7 を用いた接続体の硬化時間の違いによる，初期強度および初期電

気抵抗を示す．強度・電気抵抗いずれの値も，硬化時間の違いで大きく変化することがわかる．

表 2.4　硬化時間による初期強度の違い

	30 min 硬化（MPa）	3 h 硬化（MPa）
XH9626/Cu	25.5	42.7
XH9626-7/Cu	8.36	15.1

表 2.5　硬化時間による初期電気抵抗の違い

	30 min 硬化（μΩm）	3 h 硬化（μΩm）
XH9626/Cu	1.18	0.753
XH9626-7/Cu	0.962	0.149

２．３．２　突き合わせ接続体を用いた高温高湿信頼性試験

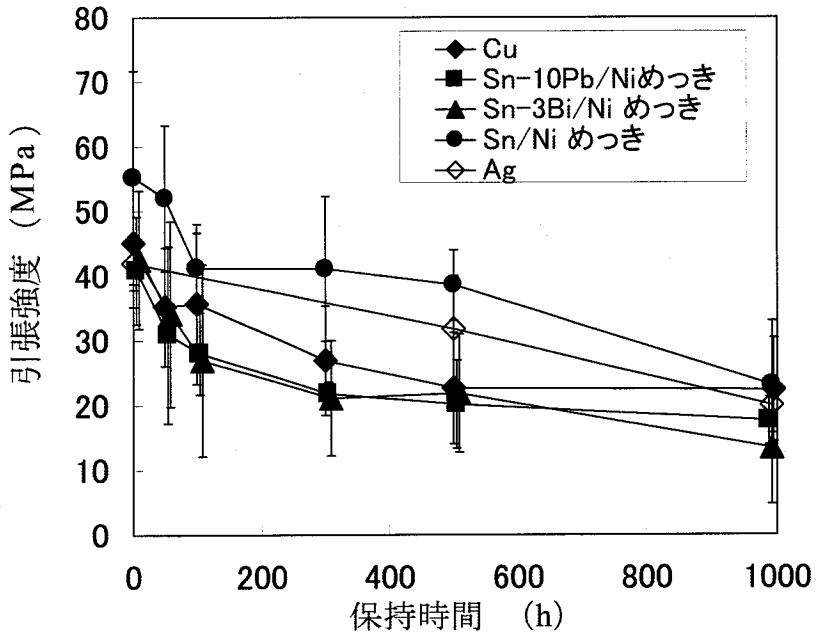


図2.12 高温高湿保持試験結果（強度, FA-705A）

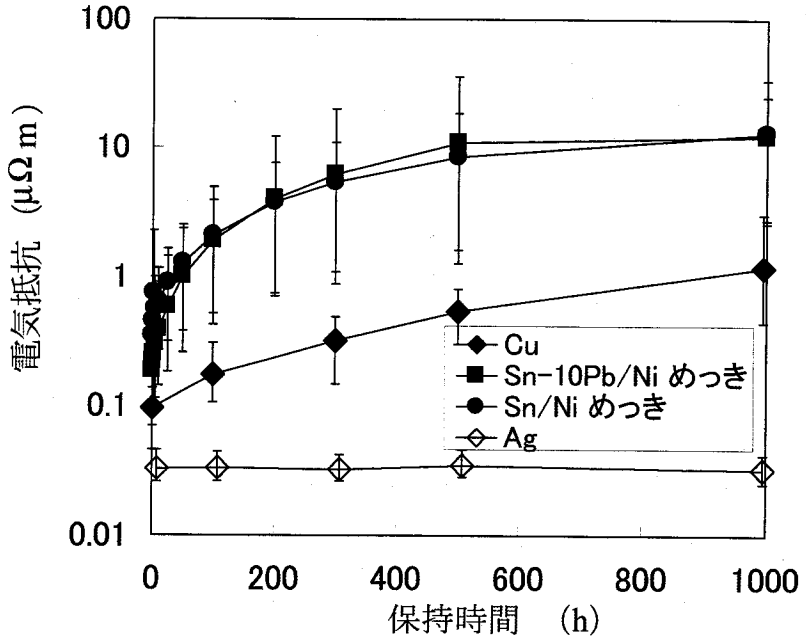


図2.13 高温高湿保持試験結果（電気抵抗, FA-705A）

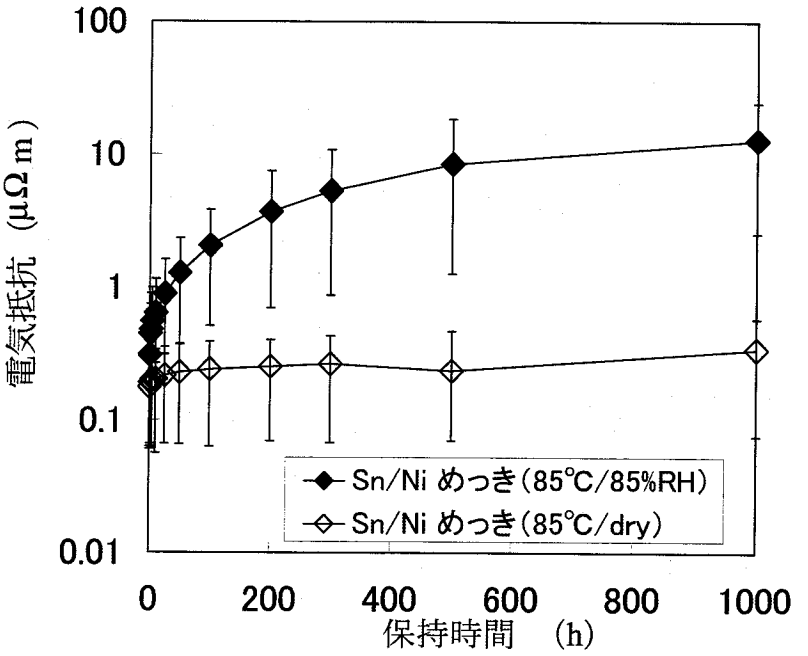


図2.14 湿度による電気抵抗変化の違い（FA-705A）

図 2.12，2.13 に，FA-705A を用いた接続体の高温高湿保持における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は，いずれの接続体も時間の経過とともに低下

表 2.6　水溶液系における標準電極電位（25 ℃）[80]

電極反応	E°/V
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftarrows Ag$	0.7991
$Cu^{+} + e^{-} \rightleftarrows Cu$	0.5200
$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Sn$	-0.1375
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Pb$	-0.1263
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Ni$	-0.2570
$Pd^{+} + e^{-} \rightleftarrows Pd$	0.9150

した．この試験片の破断位置は 300 h まではいずれも ICA 内部であったが，500 h 以降で Ag 以外の試験片の破断位置は ICA/電極材料界面であった．破断位置より，300 h まではバインダーの吸水による体積変化あるいは加水分解などにより ICA 自身の強度が低下し，500 h 以降では ICA/電極材料界面の腐食により強度が低下していると考えられる．一方，電気抵抗は，Ag の場合 1000 h 保持後においても増加しないが，他の場合は増加し，Sn 系めっき Cu の方が Cu よりも著しく増加した．また，Sn/Ni めっき Cu 接続体の電気抵抗は，85 ℃/dry 保持によりほとんど変化しない（図 2.14）．高温高湿保持における劣化は電極-フィラー間のガルバニック腐食による電極の酸化が原因というのが有力な説であり，様々な元素の電極-フィラーの組み合わせで電気抵抗の変化が確認されている[46]．表 2.6 に，電極材料として使われる主な元素の水溶液系における標準電極電位を示す[80]．Cu-Ag に比べ Sn-Ag の標準電極電位の差が大きく，吸水した高分子中で，自由水が存在していれば，卑な方の金属が酸化し，電気抵抗の増加に関係していると言える．また，Ag-エポキシ系 ICA/Cu 界面において，高温高湿保持により，Cu_2O[60]，あるいは CuO[67]が生成することが報告されており，Ag-エポキシ ICA/Sn-Pb 界面においては，PbO[60]が生成することが報告されている．図 2.15，2.16 に，XH9626 を用いた接続体の高温高湿保持における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は，FA-705A の場合と異なり，高温高湿保持により Cu，Sn いずれも強度は低下せずに増加した．増加した原因としては，初期硬化が不十分であり，高温高湿保持により硬化が促進したことが主であると考えられる．また，XH9626 のバインダーに含まれる硬

化剤はフェノール系であり，フェノールとエポキシ基は，硬化によりフェノールの-OH とエポキシ基が重付加し，疎水性であるエーテル結合を形成するため，吸水量が他のエポキシ系に比べ少なく，さらにエーテル結合は加水分解が

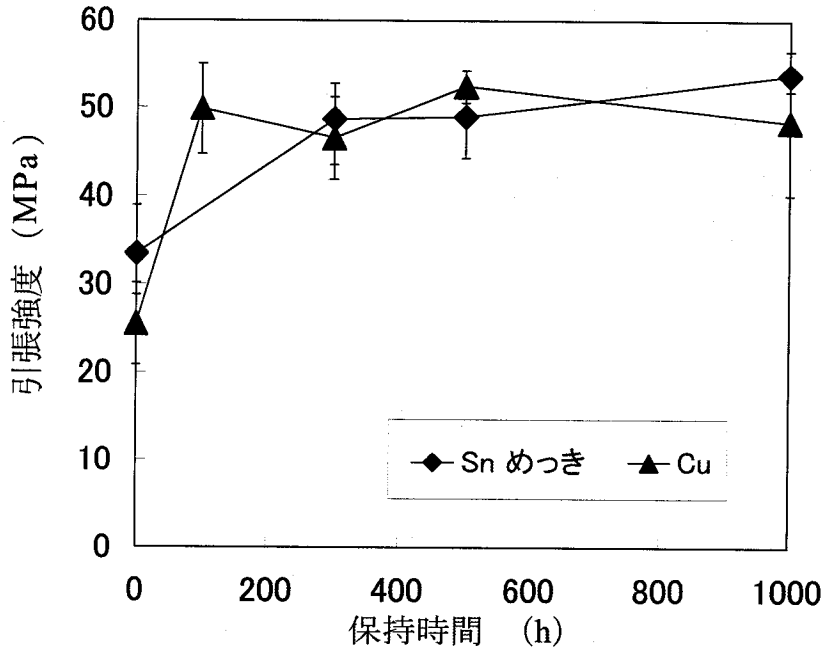


図2.15 高温高湿保持試験結果（強度, XH9626）

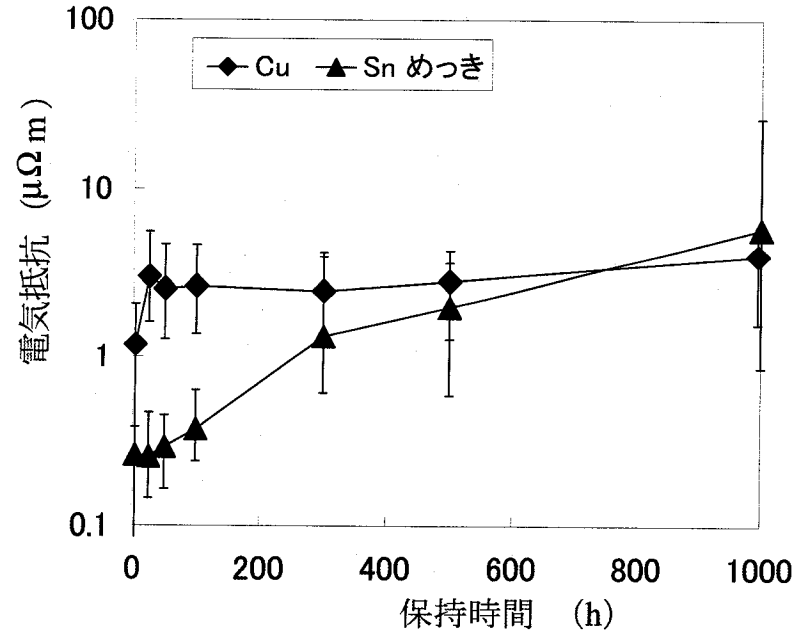


図2.16 高温高湿保持試験結果（電気抵抗, XH9626）

起こりにくいため，強度劣化に至らなかったと考えられる．硬化剤にアミン系を用いている場合，硬化前後に関わらず，N の非共有電子対は親水性で塩基性

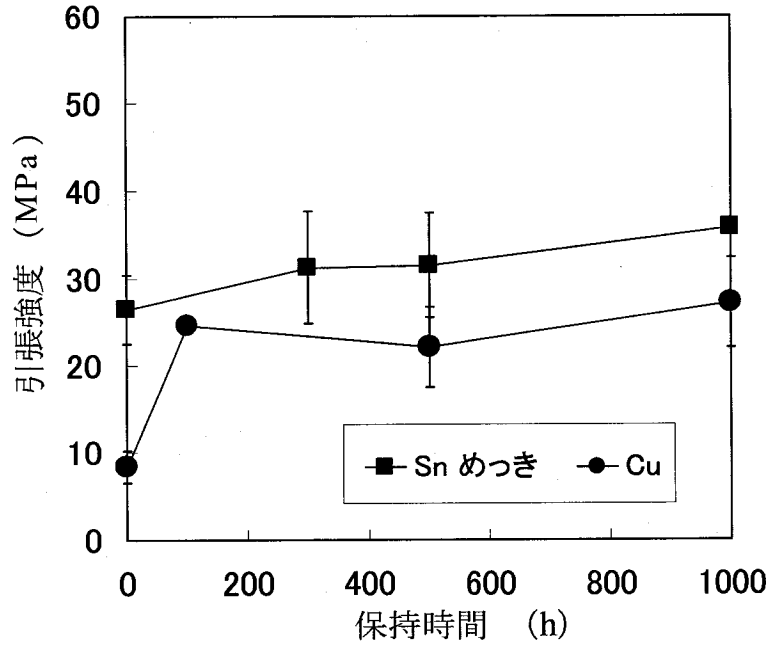


図2.17 高温高湿保持試験結果（強度, XH9626-7）

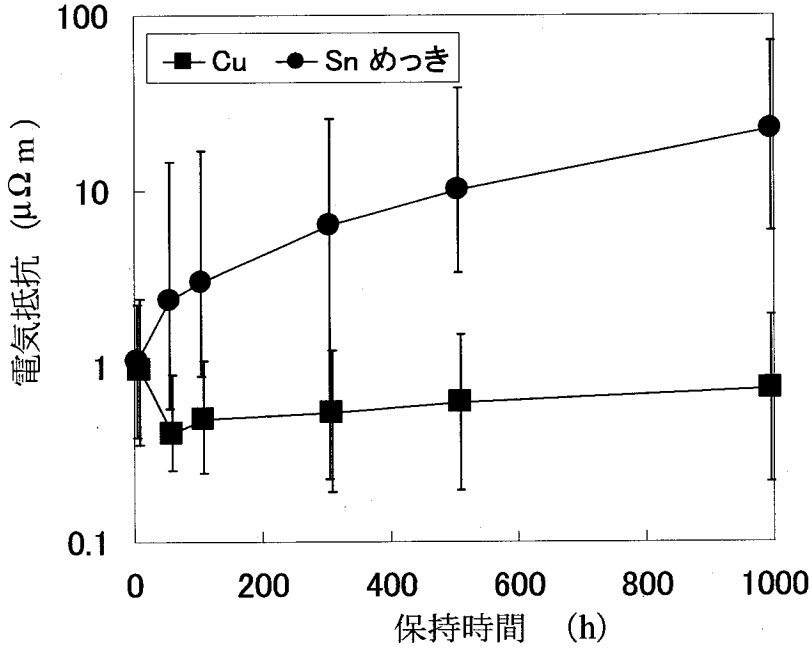


図2.18 高温高湿保持試験結果（電気抵抗, XH9626-7）

を示し，吸水しやすいと考えられる．硬化剤に酸無水物系を用いている場合は，硬化前後にかかわらずカルボニル基を有しているため，フェノール系硬化剤に比べれば吸水しやすいと考えられる．電気抵抗は，FA-705A の場合のように Cu および Sn めっき Cu 接続体いずれも増加し，また Sn めっき Cu 接続体の方が増加は著しくなった．図 2.17，2.18 に，XH9626-7 を用いた接続体の高温高湿保持における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は，XH9626 と同様に，高温高湿保持により増加した．電気抵抗は，Sn めっき Cu 接続体の場合は，他の ICA/Sn 系めっき Cu 接続体と同様に，高温高湿保持により増加した．Cu 接続体については，高温保持と同様に，高温高湿保持初期段階で電気抵抗が低下し，その後は安定している．XH9626，XH9626-7 ともに，硬化剤はフェノールであるにもかかわらず，Cu を接続した場合に電気抵抗の変化に違いがあるが，硬化促進剤に用いられているアミンの種類が影響していると考えられる．また，硬化時間を 150 ℃-3 h としたとき，XH9626/Cu 接続体の電気抵抗増加は緩やかになり，XH9626-7/Cu 接続体の電気抵抗変化はほとんど起こらない（図 2.19）．このように，高温高湿保持による劣化挙動には，バインダーの硬化状態，特に残留した親水基の影響も大きい考えられる．

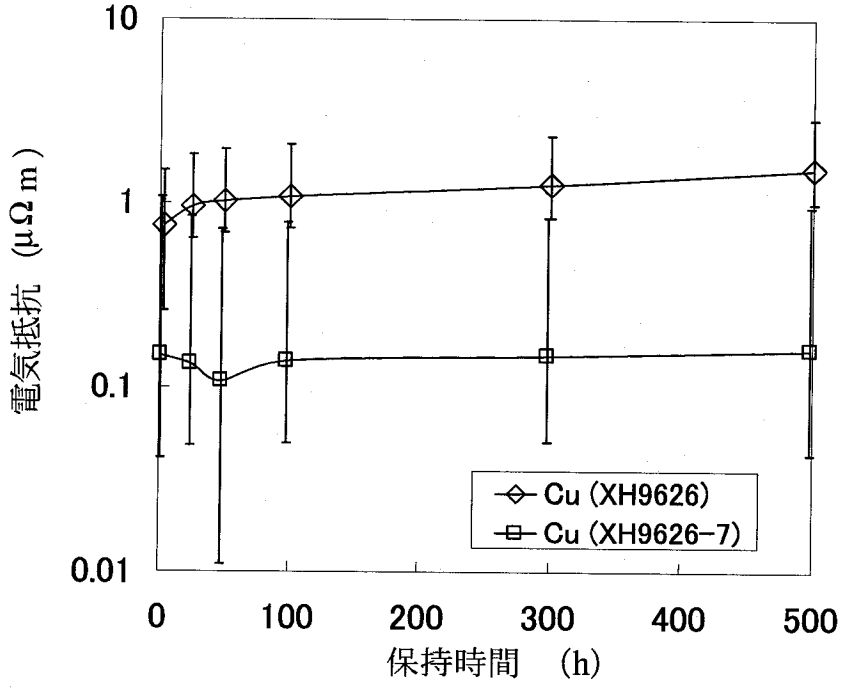


図2.19 高温高湿保持試験結果（電気抵抗, 硬化時間:3h）

２．３．３　突き合わせ接続体を用いた耐熱信頼性

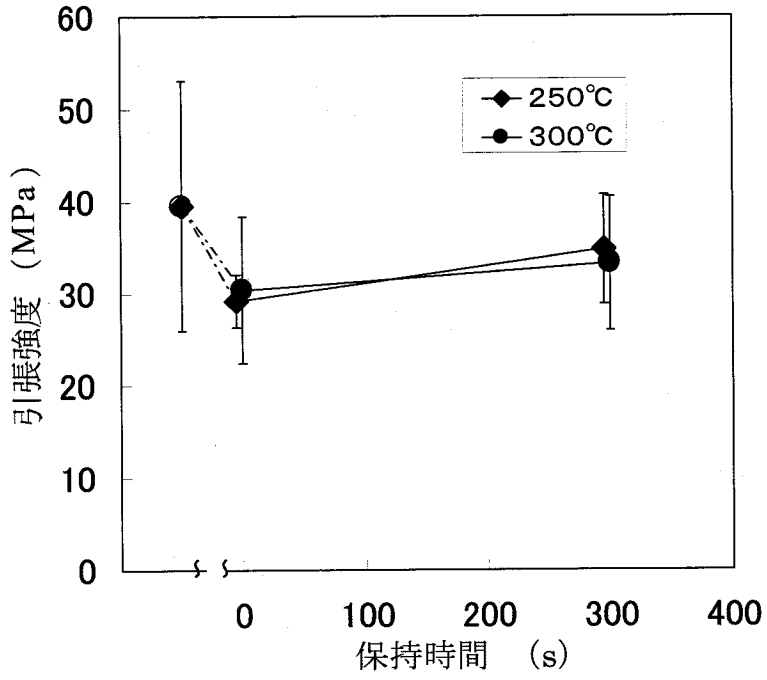


図2.20耐熱試験結果（強度, FA-705A）

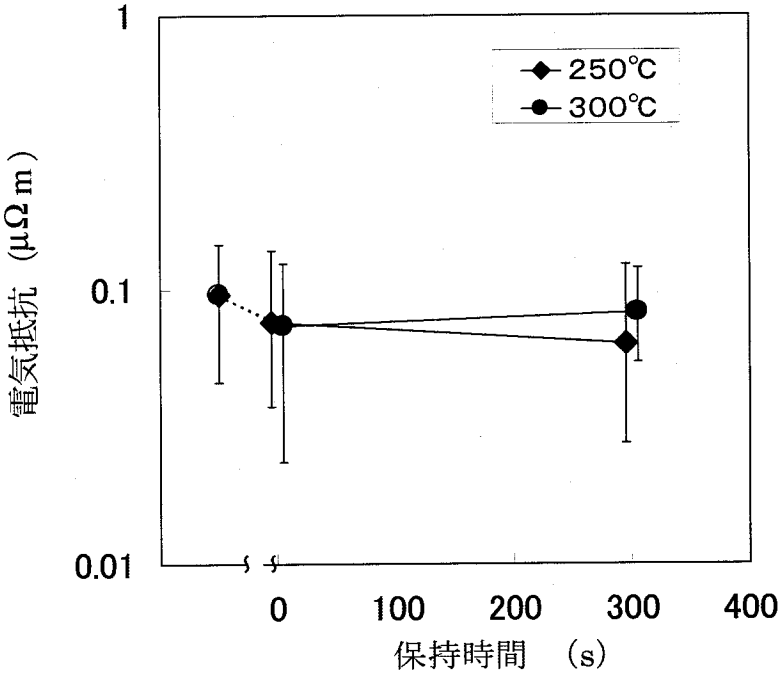


図2.21耐熱試験結果（電気抵抗, FA-705A）

図 2.20，2.21 に，FA-705A で接続した Cu の耐熱試験における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は 300 ℃-300　s の保持でも初期の 70　%を維持して

おり電気抵抗も初期に比べて減少した．つまり，Ag-エポキシ系 ICA は，短時間であれば 300 ℃程度の高温においては機械的・電気的な接続は十分維持できる．

２．４　基板実装における接続信頼性評価

２．４．１　基板実装部品を用いた高温信頼性試験

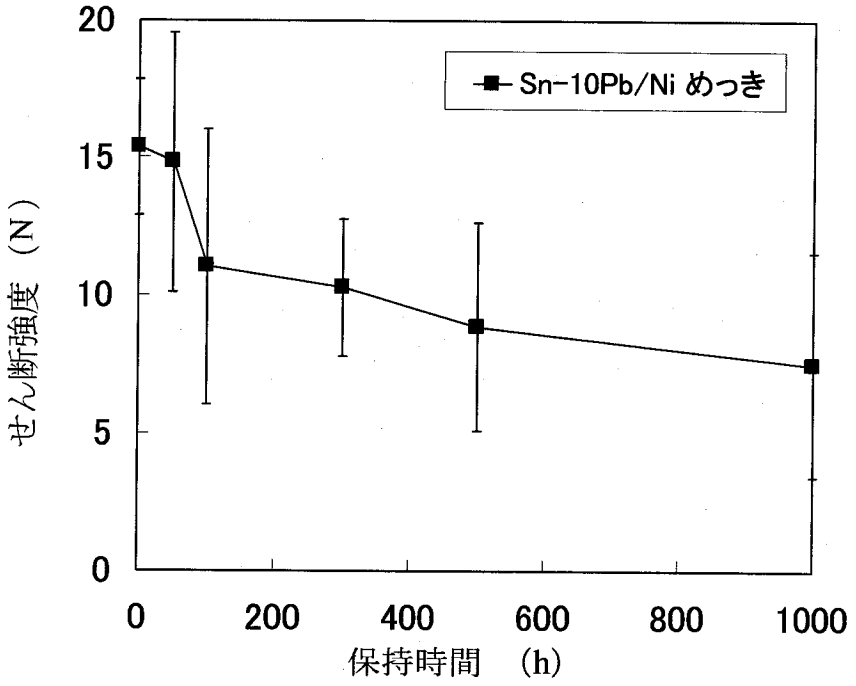


図2.22 高温保持試験結果（強度, 基板接続, FA-705A）

図 2.22，2.23 に，FA-705A を用いて基板実装した接続体の高温保持における強度および電気抵抗の変化を示す．突き合わせ試験片と同様に強度は高温保持により低下するが，1000　h 保持後で初期の 50%程度の低下であった．電気抵抗は，FA-705A/Sn-10Pb/Ni めっき Cu 突き合わせ試験片のような単調増加は起こらず，初期段階でわずかに増加しその後減少し再度増加する複雑な変化を示した．また，界面組織の変化は，突き合わせ試験片の組織変化と合わせて，第３章で検討する．

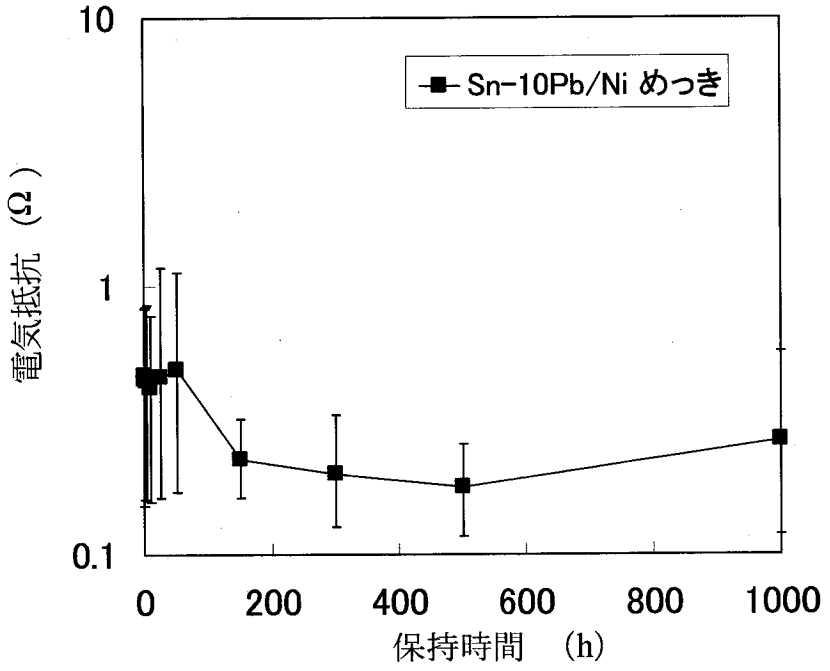


図2.23 高温保持試験結果（電気抵抗, 基板接続, FA-705A）

２．４．２　基板実装部品を用いた高温高湿信頼性試験

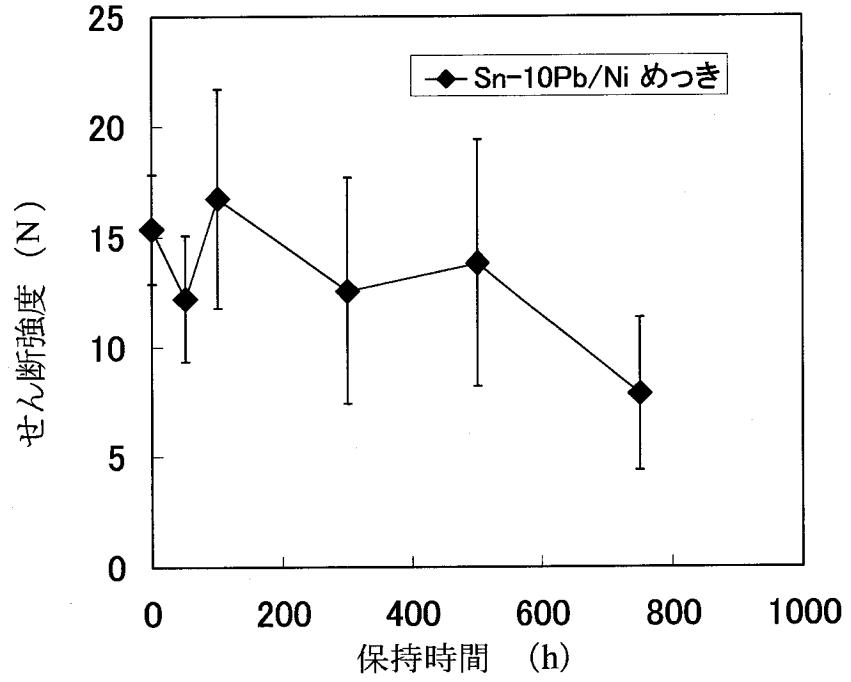


図2.24 高温高湿保持試験結果（強度, 基板接続, FA-705A）

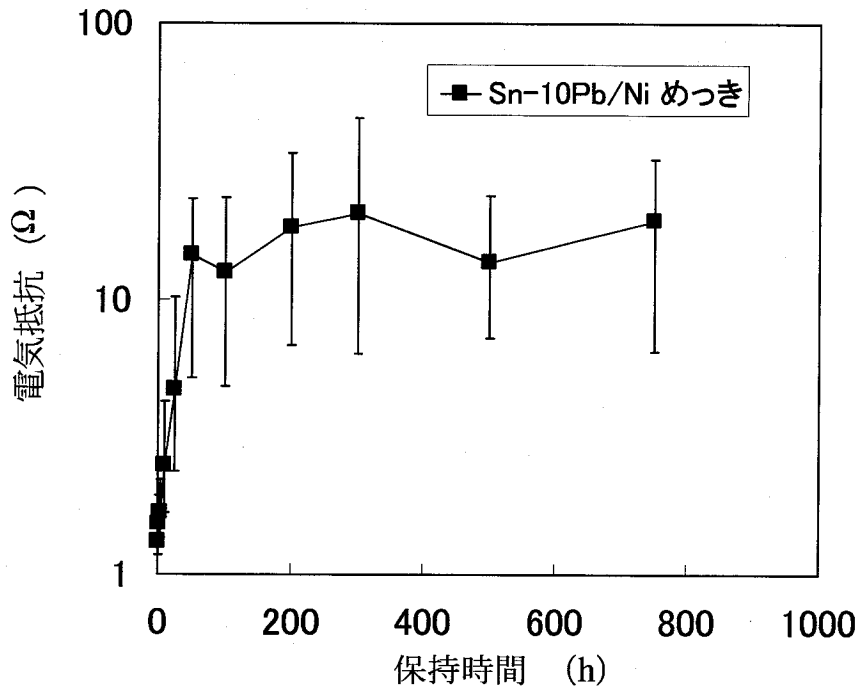


図2.25 高温高湿保持試験結果（電気抵抗, 基板接続, FA-705A）

図 2.24，2.25 に，FA-705A を用いて基板実装した接続体の高温高湿保持における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は時間の経過とともに低下し，電気抵抗は初期段階で急激に増加し，Sn-10Pb/Ni めっき Cu の突き合わせ試験に似た傾向である．なお，界面組織の明白は変化は起こらない．

２．４．３　基板実装部品を用いた熱疲労信頼性試験

図 2.26，2.27 に，FA-705A を用いて基板実装した接続体の熱疲労における強度および電気抵抗の変化を示す．強度は 1000 回疲労後でも変化はほとんど見られない．電気抵抗は，初期で低下し，その後徐々に増加するが，1000 回疲労時と初期を比べるとわずかに増加しているだけである．よって，Ag-エポキシ系 ICA で基板実装を行った場合，熱疲労に対して十分良好な信頼性を示す．

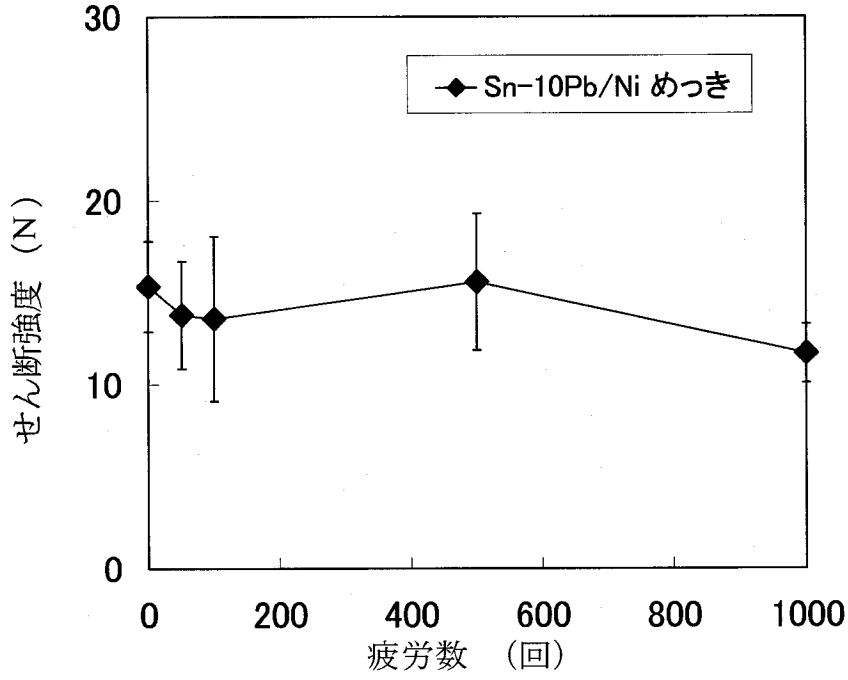


図2.26 熱疲労試験結果（強度, 基板接続, FA-705A）

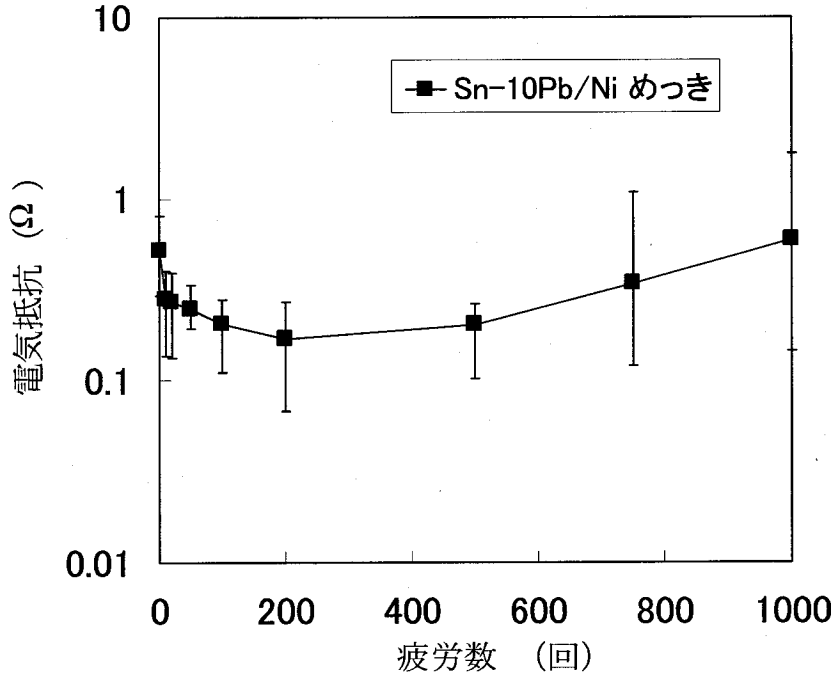


図2.27 熱疲労試験結果（電気抵抗, 基板接続, FA-705A）

２．５　結言

本章では，市販の Ag-エポキシ系 ICA を用い基本的な接続信頼性に関する各種パラメーターを明らかにした．信頼性評価としては，電極材料の接続体を用いて高温保持，高温高湿保持，熱疲労，耐熱の各信頼性試験を行い，強度・電気抵抗を測定した．得られた結果を以下にまとめる．

（１）突き合わせ試験片を用いた信頼性

１）3 種類の ICA について，いずれの ICA で接続した場合も，Cu 接続体は高温保持によりすべて強度・電気抵抗ともにほとんど劣化せず，優れた信頼性を有する．ICA/Sn 系めっき Cu 接続体の強度は，高温保持により ICA の種類に関わらず著しく劣化する．

２）ICA/Sn 系めっき Cu 接続体の電気抵抗は，FA705-A を用いた場合は，高温保持時間に伴い単調に増加し，XH9626 および XH9626-7 を用いた場合は，高温保持初期段階で増加しその後緩やかに減少する．

３）FA705-A で接続した Cu，Sn 系めっき Cu，Ag 接続体の強度は，高温高湿保持により劣化する．XH9626 および XH9626-7 で接続した Cu および Sn めっき Cu 接続体の強度は，高温高湿保持で劣化しない．

４）3 種類の ICA を用いた Sn 系めっき Cu 接続体の電気抵抗は，高温高湿保持により著しく劣化する． ICA/Cu 接続体の高温高湿保持による電気抵抗変化は，ICA の種類により異なり，FA705-A および XH9626 の場合は電気抵抗が劣化し，XH9626-7 の場合は劣化しない．また，ICA/Ag 接続体の電気抵抗は，高温高湿保持により劣化しない．

５）ICA/Cu 接続体は，300 ℃-300　s でも初期状態の 7 割程度の強度・電気抵抗を維持でき，優れた耐熱性を有する．

（２）基板実装部品を用いた信頼性

６）ICA/Sn めっき Cu 突き合わせ接続体のような急激な変化ではないが，高温保持により強度は劣化する．電気抵抗は高温保持により初期段階で増加し，その後減少し，再度わずかに増加する．

７）高温高湿試験により，強度は緩やかに減少し，電気抵抗は FA-705A/Sn

系めっきCu突き合わせ接続体の場合に似た低下を示す.

8）熱疲労に対しては優れた信頼性を有する.

第３章 Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっき接続体の高温劣化機構

３．１　緒言

第２章において，ICA/Sn 系めっき接続体について，高温高湿保持による電気抵抗の劣化，および高温保持による強度の劣化が明らかであることがわかった．高温高湿保持による劣化に関しては，既に報告されている例[46]が当てはまる．高温保持による劣化に関しては，これまでに明確な劣化機構を調査した報告はなく，高温高湿と同様に，電極の酸化であると単純に考えられているだけであった．

また，突き合わせ試験片と基板接続ではいくつかの条件が異なる．被接続物の質量，熱膨張係数，熱伝導率，熱容量，接続面および ICA の大気に暴露されている部分などが挙げられる．この中で被接続物の質量は接続時の加圧力に直接影響する．第２章で用いた Cu およびジャンパーチップの自重による接続時の圧力は，計算により求めると，それぞれ 1.31　kPa および 0.05　kPa 程度であり，2 つの間には大きな差がある．加圧力の電気抵抗への影響を実験で調査した報告[81]や計算で報告したもの[33]はあるが，いずれの報告も，実際の ICA の接続過程においては，あり得ない大きな加圧力を例にしている．さらに，硬化時の加圧力が，自己触媒反応モデル下における硬化を速くするという報告もある[82]．硬化状態が異なれば，強度，電気抵抗，組織等の変化に影響を及ぼす可能性がある．

以上のことから本章では，ICA/Sn 系めっき電極材料の突き合わせ試験片を用い，組織観察および解析結果を基に高温劣化機構を解明することを目的とした．さらに，接続時の加圧力を変化させ，高温劣化機構の基板実装部品への適応を検討した．

3．2　実験方法

突き合わせ試験片の作製および基板実装は，第２章と同じ方法で行った．また，本章で用いたICAは，基本材料としてFA-705Aである．

Sn板と板状またはブロック状のCuを用い，接続時の加圧力（初期加圧力）の影響を調べた．図3.1に接続体のモデル図を示す．Cu厚さXを0.3～15 mmとし，Cuの自重で加圧力を0.026～1.23 kPaとした．Sn板は270℃の溶融SnをFe製定盤上で急冷し，切断・研磨により20 mm × 15 mm × 1 mmの大きさにし，150℃-10 minで焼鈍し作製した．ICAでSnとCuを接続し，厚さ1 mmに切断し組織観察・解析用の試験片とした．引張試験用にはSn板の代わりに接続面を鏡面研磨した20 mm × 15 mm × 15 mmのNiブロックを用い，表2.3の条件でディップめっきしたものを用いた．Snめっき NiとCuブロックを接続し，X mm × 3.5 mm × 1 mm（X: 18～30）の大きさに切断し引張試験片とした．高温保持および引張試験の条件は第２章と同様である．

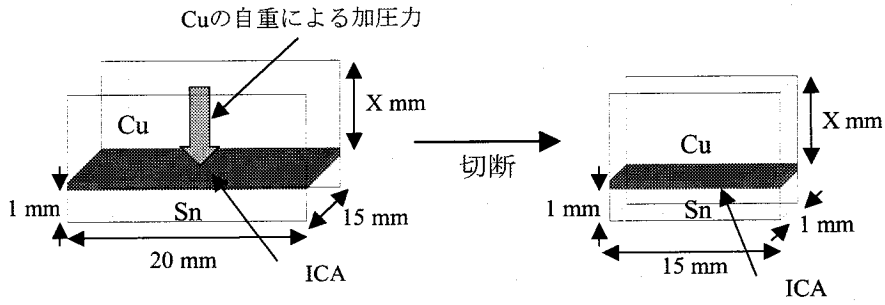


図3.1 接続体の模式図

各試験片について，走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）を用い加速電圧15～25 kVで破断面および界面の観察，電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analysis: EPMA）を用い加速電圧15～25 kVで破断面および界面の解析，X線回折装置（X-ray Diffraction: XRD）を用い破断面の解析，透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）を用い加速電圧200 kVで組織観察および電子線回折を行った．XRDには，CuのKα線を用いた．TEM用の試料は，ミクロトームでダイヤモンドナイフを用い20～30 nmの切断送り設定で切り出し，マイクログリッド付きCuメッシュに回収して作製した．XRDおよび電子線回折の同定には，Ag，Pb，Sn，

Ag_3Sn, Ag_4Sn のそれぞれについて JCPDS#4-673[83], #4-686[84], #4-783[85], #44-1300[86], #29-1151[87]を用いた.

３．３　突き合わせ試験片を用いた高温劣化機構の検討

３．３．１　突き合わせ試験片の破断面観察および解析

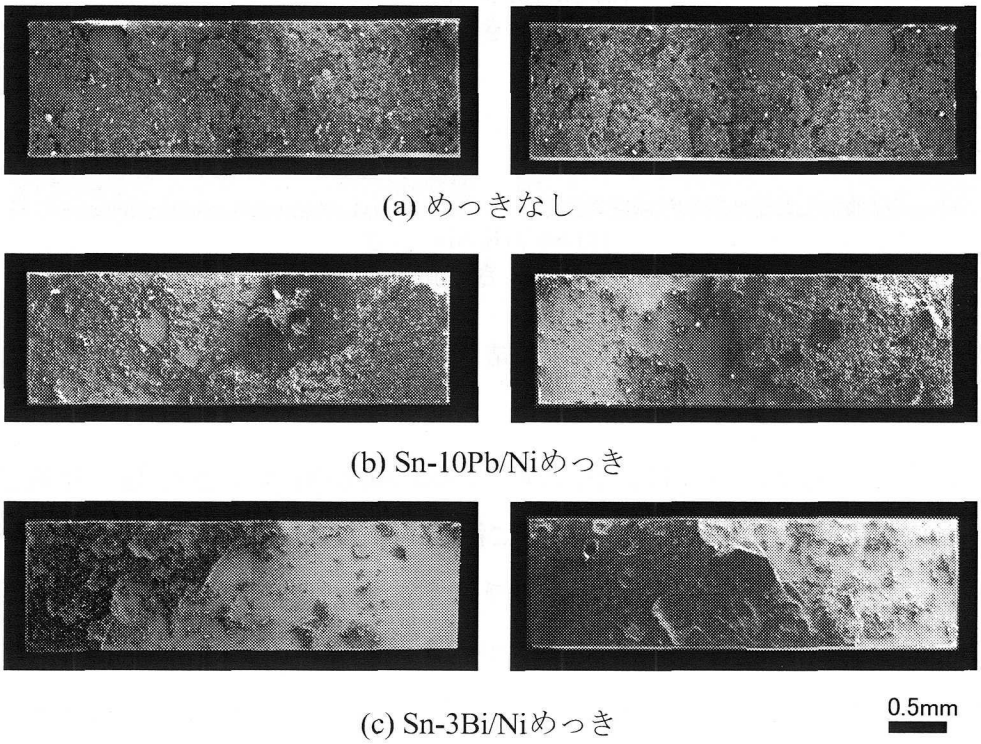
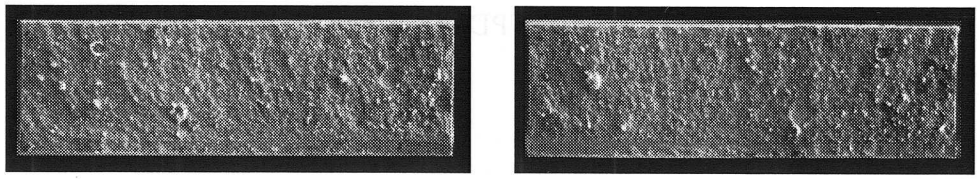
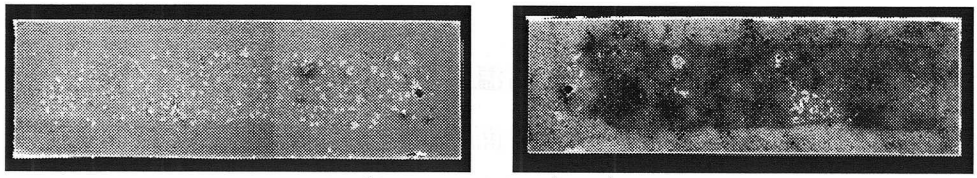


図 3.2 破断面観察結果（初期状態）

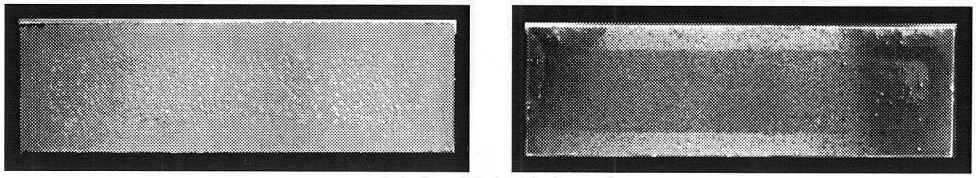
図 3.2 に，各引張試験片の初期状態における破断面の SEM 写真を示す．それぞれの両破断面に ICA と電極材料が存在し，いずれの破断位置も ICA 内部と ICA/電極材料界面の混在であり，破断経路は一定でない．図 3.3 に示す高温保持後の破断面では，Cu と Sn 系めっき Cu 接続体の場合とで大きな違いが見られる．Cu 接続体の 1000 h 高温保持後の破断面では，いずれの破断面にも ICA が見られ，破断位置は主に ICA の内部である．一方，Sn 系めっき Cu 接続体に関しては，破断面の両面で明らかに異なる様子が見られ，この場合の破断位置は ICA/Sn 系めっき界面であり，ICA/Sn 系めっき界面の強度が接続強度を支



(a) めっきなし（150℃-1000h保持後）



(b) Sn-10Pb/Niめっき
（150℃-100h保持後，左：めっき側破断面，右：ICA側破断面）

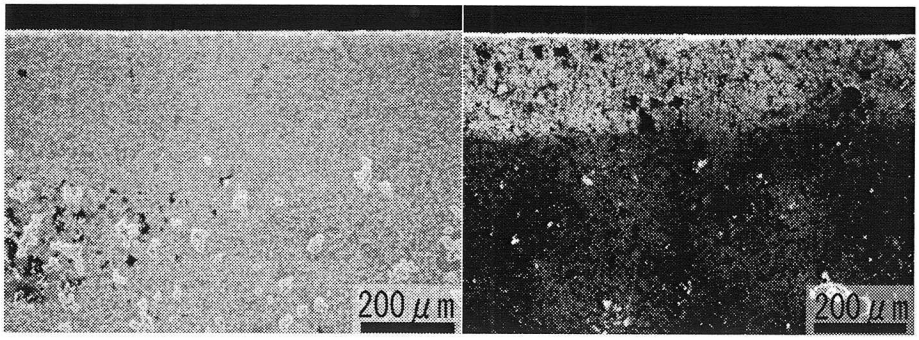


(c) Sn-3Bi/Niめっき
（150℃-100h保持後，左：めっき側破断面，右： ICA側破断面）

0.5mm

図 3.3 破断面観察結果（高温保持後）

配していると言える．さらに，図 3.4 に，Sn-10Pb/Ni めっきを施した場合の高温保持後の破断面について，より詳細に観察した結果を示す．ICA 側破断面は，自由表面近傍で白く内部で黒くコントラストのある像となっている．この白く見える部分の原因は，絶縁体を SEM で観察したときに表れるチャージアップであると考えられ，自由表面近傍と内部では，電気伝導性に相対的な差が生じていると考えられる．また，破断面のめっき側については，内部に多数のボイ



(a) めっき側　　(b) ICA側

図 3.4 破断面観察結果（図 3.3 (b) 自由表面近傍拡大）

ド状欠陥が発生しており，この欠陥生成が強度劣化に大きく影響していると考えられる．

図 3.5 に，図 3.3 の Sn-10Pb/Ni めっきの場合の ICA 側破断面について，EPMA 面分析を行った結果を示す．SEM 観察で黒く見えた内部の領域には Sn が検出され，Ag が自由表面部分に比べ相対的に検出量が若干少なくなっている様子がわかる．さらに，図 3.6 に，図 3.5 の内部の領域についてより高倍率で EPMA 面分析を行った結果を示す．ここで，Sn の検出されている部分は，C ではなく Ag の検出されている部分と良く一致しており，Sn と Ag が反応していることが示される．

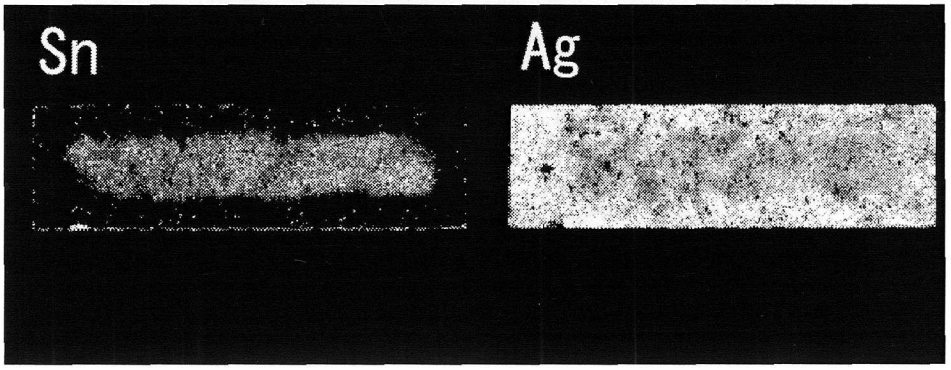


図 3.5 ICA 側破断面 EPMA 面分析結果
（Sn-10Pb/Ni めっき，150℃-100h 高温保持後，図 3.3(b) ）

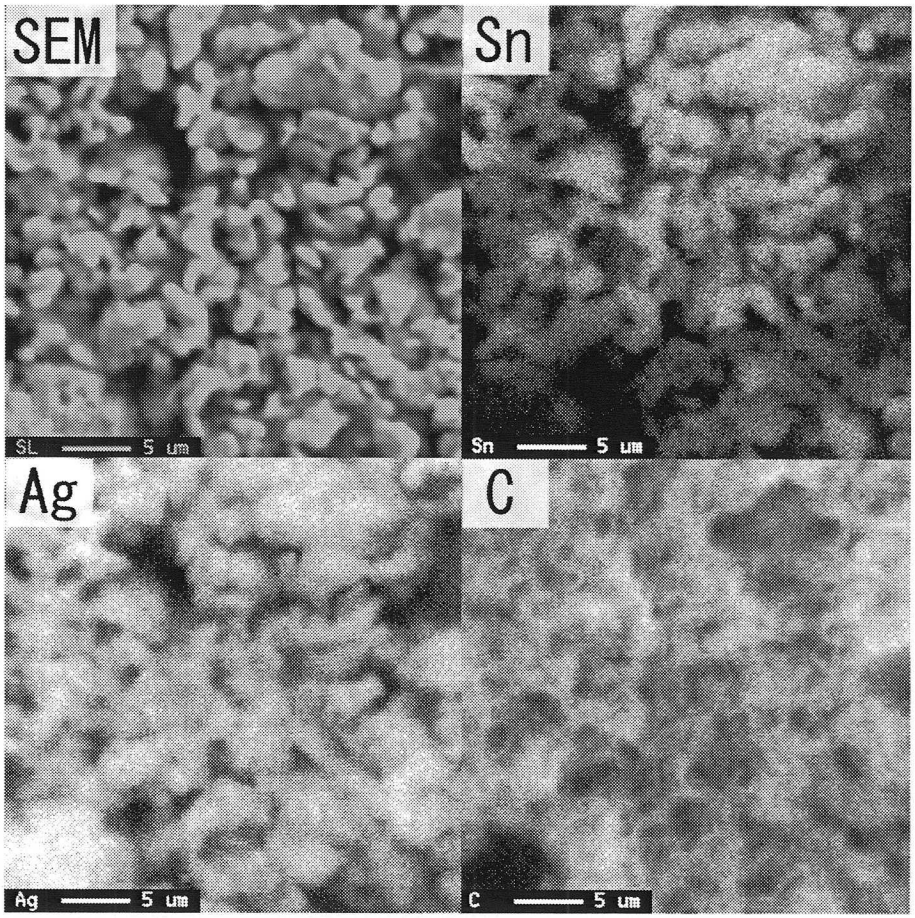
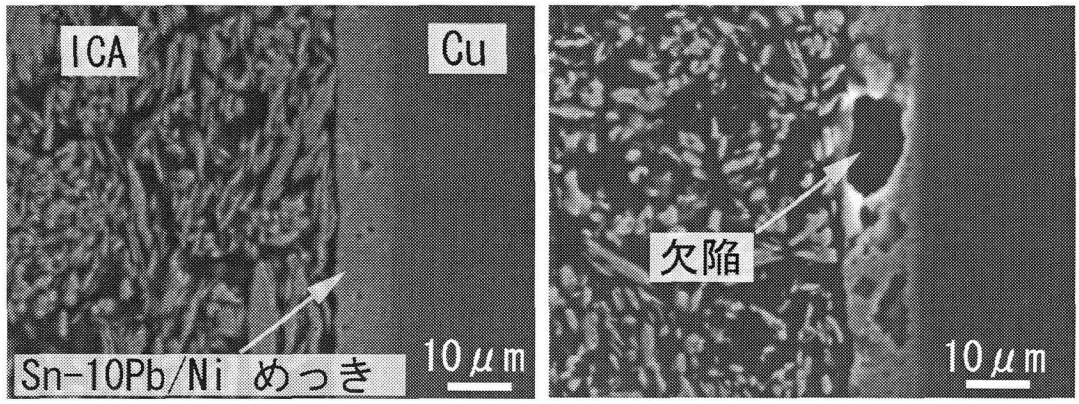


図 3.6 ICA 側破断面 EPMA 面分析結果
（図 3.5 内部領域拡大）

３．３．２　突き合わせ試験片の界面観察および解析

図 3.7 に，初期状態と高温保持後の接続界面を観察したものを示す．Cu 接続体の場合，初期状態と高温保持後には，ほとんど違いは見られないが，Sn-10Pb/Ni めっき Cu 接続体の場合，高温保持後はめっき中に 10 μm 程度の大きさの粗大なボイド状欠陥が多数発生していることがわかる．この高温保持後の ICA/Sn-10Pb めっき界面について，EPMA で面分析を行った結果を図 3.8 に示す．これより，Ag はほとんど Sn 側には拡散せず，Sn は ICA 側の Ag に多量に拡散している様子がわかる．また，Pb もほとんど ICA 側へ拡散している様子は認められず，めっき内部で凝集しているだけである．Ni はわずかに Sn 側に拡散しているが，破断位置に関与していないことから，Ni の拡散が原因で強度の劣化に関係しているとは考え難い．O に関しては，初期状態と比べて元素分布上の明らかな違いは見られない．



(a) 初期状態　　(b) 150℃-300h高温保持後

図 3.7 界面観察結果（Sn-10Pb/Ni めっき）

高温保持後の ICA 側の破断面（図 3.7 で Sn が拡散している側）について，X 線回折を行った結果を図 3.9 に示す．Ag，Ag_4Sn，Ag_3Sn を示すピークが多く見られる．先に示した組織変化と合わせて考えると，ICA/Sn-10Pb めっき界面では，主にめっきの Sn が ICA の Ag 中へ一方的に拡散し Ag_4Sn および Ag_3Sn を形成し，また Sn の一方向拡散によりカーケンドル効果で Sn-Pb めっきに粗大なボイドが形成されたと結論される．また，拡散が進行することで，Ag フィラー間のネックが成長し，ICA 側の破断面観察でコントラスト上黒く見えた部分では，相対的に電気伝導性が良くなっていると考えられる．

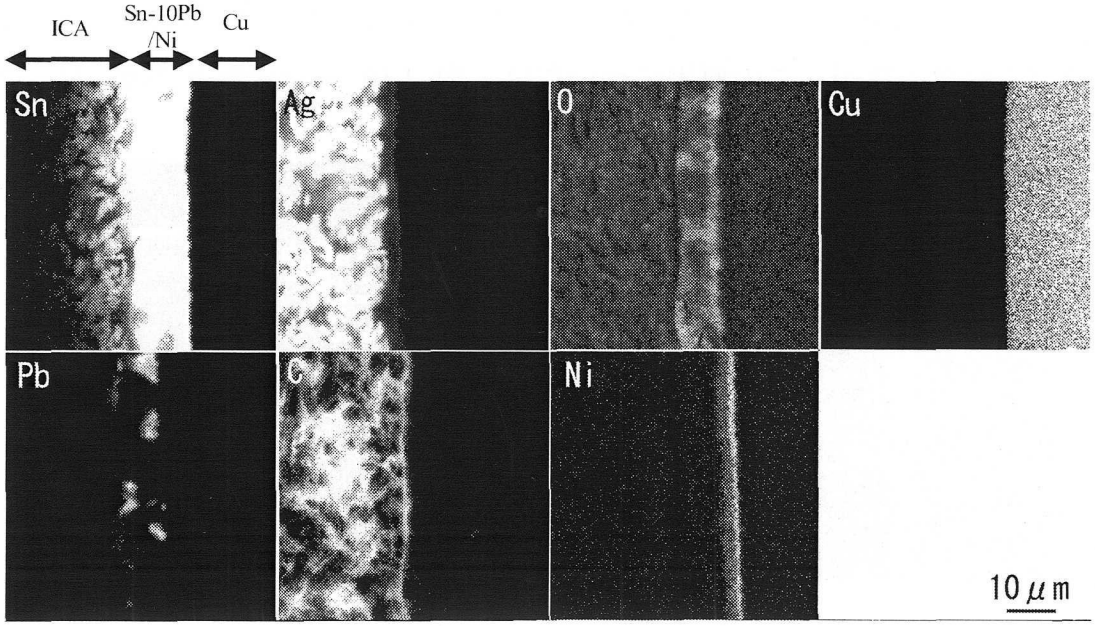


図 3.8 EPMA 面分析結果
（Sn-10Pb/Ni めっき，150℃-300h 高温保持後，図 3.7(b)）

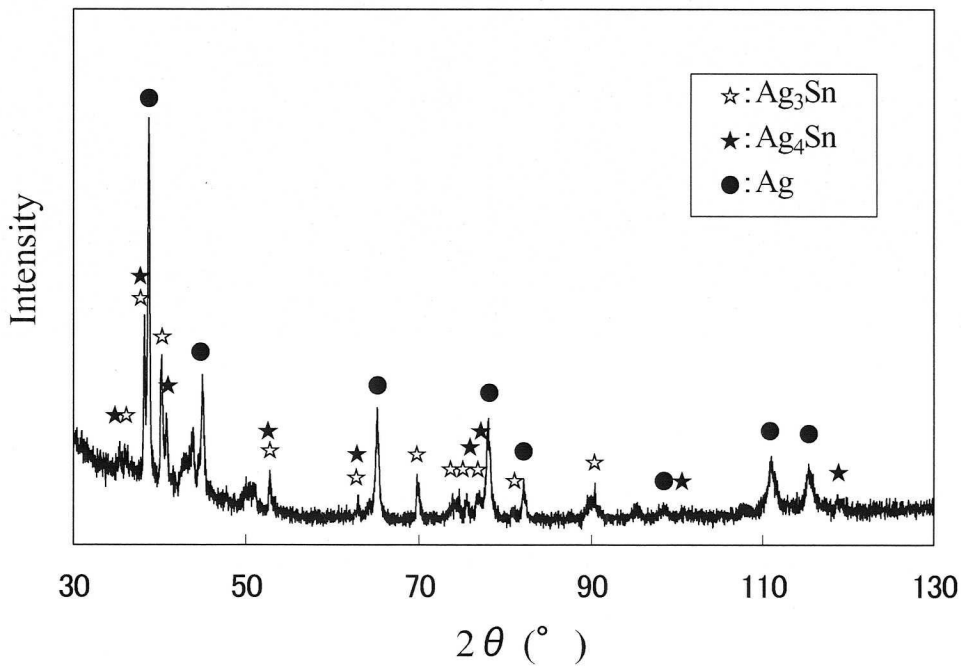
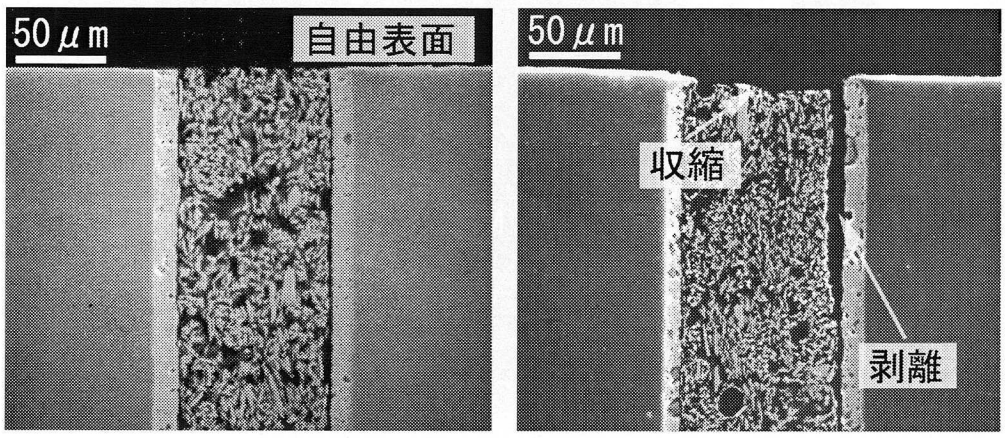


図 3.9 X 線回折結果
（Sn-10Pb/Ni めっき，150℃-300h 保持後，破断面 ICA 側）

３．３．３　自由表面近傍の界面観察および解析

Sn 系めっきを施した Cu 接続体の場合，ICA 側破断面の自由表面近傍では Sn が検出されなったが，この原因については，図 3.10 に示す自由表面近傍の観



(a) 初期状態　　(b) 150℃-300h高温保持後

図 3.10 自由表面観察結果（Sn-10Pb/Ni めっき）

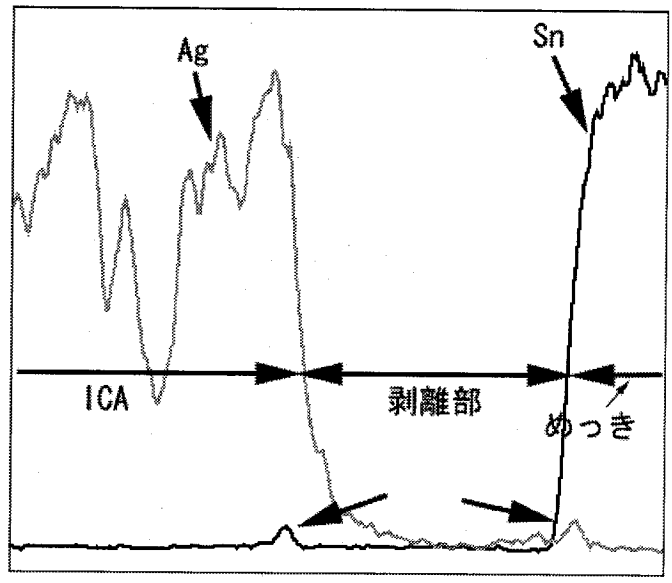


図 3.11 剥離部 EPMA 線分析結果（図 3.10(b)剥離部）

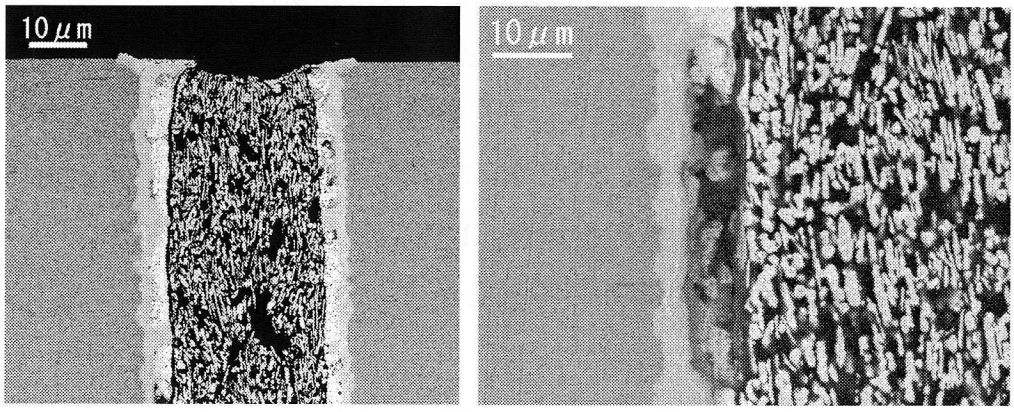
察で説明できる．初期状態では ICA の自由表面は平らであるが，高温保持後では明らかに ICA が電極との界面に水平方向および垂直方向に収縮し，自由表面から内部に向かって 150 μm 程度 ICA/Sn-10Pb めっき界面で剥離している様子がわかる．150 ℃-30 min の硬化条件で完全に硬化していないバインダーが，高温保持により架橋密度や重合度の増加，希釈剤の気化により硬化が徐々に進行し，収縮すると考えられる．また，剥離の発生により Sn が Ag への一方向拡散が発生しないため，図 3.5 のような Sn の分布が起きると考えられる．当然，剥離が引張試験時の破壊の起点となり，強度低下につながることや，導電経路が減少し電気抵抗増加につながることは，容易に予想される．さらに，この剥離部分について EPMA で線分析を行った結果を図 3.11 に示す．ICA 側にはごく微量の Sn が，めっき側にはごく微量の Ag が存在することがわかる．Ag-Sn 間のわずかな Sn の拡散でも，Sn に微細な欠陥が発生し，ICA/Sn 界面強度の低下につながる可能性がある．表 3.1 に，Ag, Sn および JCPDS より計算した主な Ag-Sn 系金属間化合物の密度を示す．密度の大きさは，Ag ＞ Ag_4Sn

表 3.1 Ag, Sn および主な Ag-Sn 系金属間化合物の密度

	Ag	Ag_4Sn	Ag_3Sn	Sn
密度 (g/cm^3)	10.5	10.0 [87]	9.93[86]	7.28

> Ag_3Sn > Sn の順である．つまり，Ag と Sn の反応において，Ag-Sn 系金属間化合物が生成することは，Sn 側では体積の減少につながり，Sn にとっては圧縮応力がかかることになる．また，Ag-Cu 間では金属間化合物は生成せず，150℃では互いにほとんど拡散しない．実際に Cu 電極の場合では，ICA の収縮は起きていたが剥離は発生していない．これらより，剥離は Ag-Sn 間の反応による圧縮応力とバインダーの高温における収縮による圧縮応力が，欠陥生成あるいは金属間化合物生成で脆弱になった ICA/Sn 界面および界面付近に影響を与えたことで発生すると考えられる．

一方，剥離は ICA が異なれば起こらない場合がある．図 3.12 に，XH9629/Sn-10Pb/Ni めっき接続体の 150 ℃-1000 h 高温保持後における自由表面近傍および内部の界面観察結果を示す．めっき中に欠陥は生じるが，自由表面近傍に図 3.8 のような明らかな剥離は生じていない．FA-705A と XH9626 では，バインダーの主剤がエポキシ系樹脂であることとフィラーがフレーク状 Ag であること以外は基本的に異なる．剥離の発生について影響を及ぼす因子はいくつか挙げられるが，一つの因子として Ag フィラーの含有率が影響していると考えられる．FA-705A，XH9626 の Ag フィラー含有率はそれぞれ 73 wt%，81 wt%であり，XH9626 の方が Ag フィラーを多く含有している．これらの ICA の硬化後における収縮を考えたとき，収縮するのはバインダーであるエポキシ接着剤であり Ag ではない．すなわち，バインダーの収縮率が同じであれば，Ag の含有率が高いと ICA の収縮率は小さくなるはずである．また，収縮の速さ



(a) 自由表面近傍　　(b) 内部

図 3.12 XH9626/Sn-10Pb/Ni 界面観察結果（150℃-1000h）

は硬化速度と同等であり，硬化速度は XH9626 の方が FA705-A よりも遅いため，初期状態で未硬化の部分は多い．よって，FA705-A の方が XH9626 よりも収縮が大きくなり，Sn 系めっき電極に対して剥離を起こしやすくなると考えられる．

3．3．4　Sn 系めっき突き合わせ試験片の高温劣化機構

すでに述べたように，高温保持による強度劣化には Sn の一方向拡散が大きく影響している．より詳細に一方向拡散を検討するために Sn および Ag の拡散速度を比較して考察する．拡散速度を D としたとき，一般的な体拡散はアレニウス型の次式で表される．

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (3.1)$$

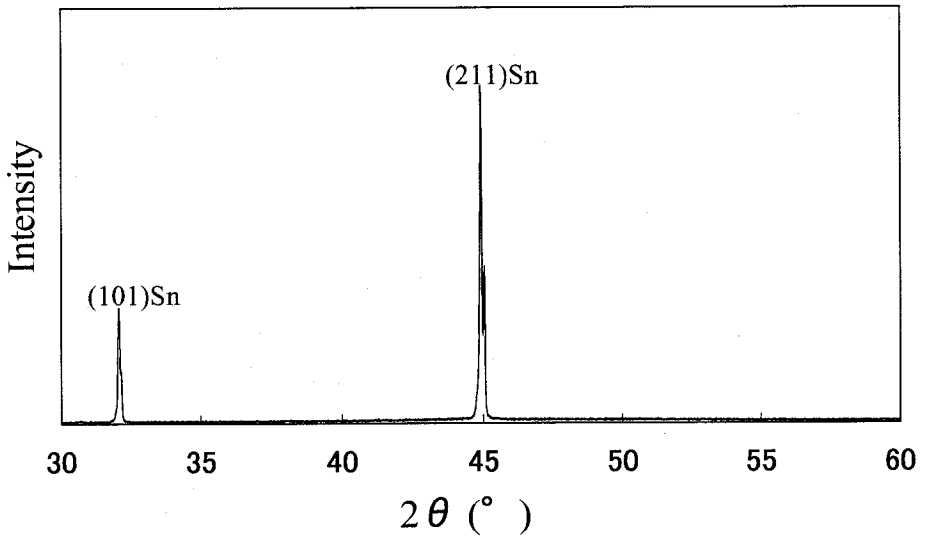
ここで，D_0：頻度因子，Q：活性化エネルギー，R：気体定数 (8.31 J/K mol)，T：絶対温度である．表 3.2 に，式 3.1 から計算した 150 ℃における Sn および Ag の各母相中の拡散速度を示す．150 ℃における Ag 中の Sn の拡散速度（2.31×10^{-17} m^2/s）は Sn 中の Ag の拡散速度（2.32×10^{-20} m^2/s）よりもはるかに速い．また，Ag_3Sn 中の Sn の拡散速度（6.37×10^{-12} m^2/s）は Ag 中の Sn の拡散速度よりも更に速く，Ag_3Sn の形成も Sn の拡散を妨げの原因にはならない．よって，Sn の一方向拡散，いわゆるカーケンドル拡散がめっきから ICA 中の Ag へ起こり，めっき中の Sn が不足し初期状態にみられる微細な欠陥を核として，粗大なカーケンドルボイドの生成につながると言える．また，一方向拡散が起

表 3.2 Sn-Ag 系の拡散に関する各係数と 150 ℃における拡散速度 [88, 89]

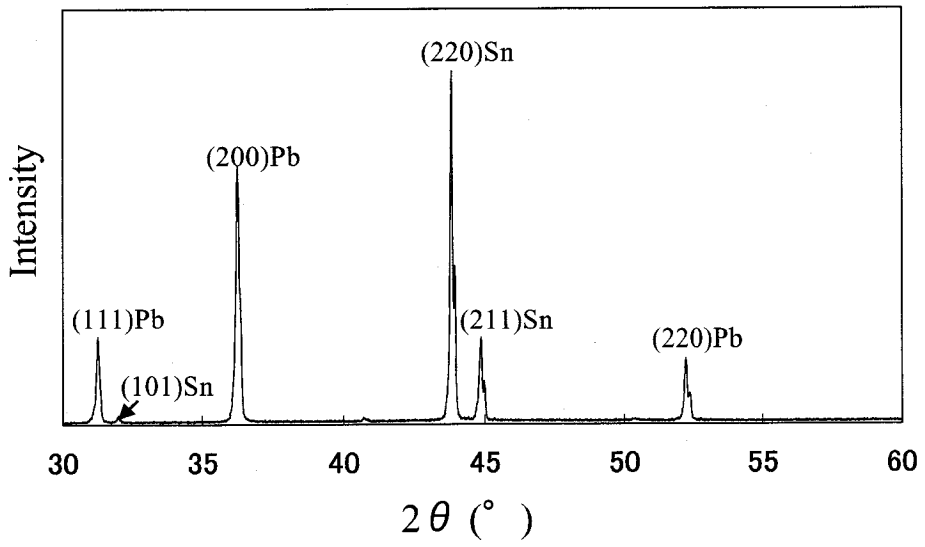
元素 (母相)	頻度因子：D_0 (m^2/s)	活性化エネルギー：Q (J/mol)	拡散速度 (150 ℃)：D (m^2/s)
Sn (Ag)	1.70×10^{3}	1.69×10^{5}	2.31×10^{-17}
Ag (Sn)	1.00×10^{5}	1.91×10^{5}	2.32×10^{-20}
Sn (Ag_3Sn)	4.01	9.55×10^{4}	6.37×10^{-12}
Ag (Ag_3Sn)	1.03×10	9.38×10^{4}	2.65×10^{-11}

こると同時にめっき表面が ICA に浸食され，粗大な欠陥が生成するよりも前に，接続強度は著しく低下すると予測できる．

図 3.13 に，接続前の Sn-10Pb めっきおよび Sn-3Bi めっきの X 線回折結果を，表 3.3 に Sn の JCPDS の一部をそれぞれ示す．Sn がランダムな多結晶体であれば，Sn のピークの相対強度は JCPDS のデータに近づくはずであるが，今回使用した Sn-10Pb めっきには，本来相対強度が 4 番目であるはずの（220）面に



(a) Sn-10Pb/Ni めっき



(b) Sn-3Bi/Ni めっき

図 3.13 X 線回折結果 （接続前）

表3.3 SnのJCPDS [85]

d (Å)	2θ (Kα) (degree)	相対強度	面指数 : hkl
2.9146	30.649	100	200
2.7933	32.015	90	101
2.0619	43.874	34	220
2.0169	44.904	74	211

起因するピークが最も強く現れ，Sn-3Bi めっきには相対強度が 3 番目であるはずの（211）面に起因するピークが最も強く現れている．つまり，Sn の結晶に方向性が存在していることが言える．また，この Sn（β-Sn）は，正方晶であり，c 軸に垂直方向と平行方向で Sn の自己拡散速度が異なる．表 3.4 に Sn の自己拡散に関する係数と，150 ℃における拡散速度を示す．150 ℃において，Sn の c 軸に対して垂直方向の拡散速度は，c 軸に対して平行方向の拡散速度よりも約 2 倍速い．図 3.13 の Sn-10Pb めっきについて，最も大きいピークに起因する（220）面は，c 軸に対して平行な面である．よって ICA 接続体の場合，ICA/Sn-10Pb めっき界面に対して垂直方向の Sn の拡散が平行方向よりも速くなる．また，Ag フィラーとの接点はめっき全面ではなく，点あるいは面で接触しているため，Ag フィラー/めっき接点で Ag 側に拡散した Sn によりめっき中に発生した空孔へジャンプする Sn は，ICA/Sn-10Pb めっき界面に対して垂直方向からが多く，めっきの結晶方向が，ボイド状の欠陥の生成に至る要因の一つの可能性がある．また，Sn-3Bi めっきについて，c 軸に対して平行な面は少なく，欠陥生成が ICA/Sn-3Bi 界面に垂直方向へ成長しにくいと考えられ，つまり図 3.3，3.4 に示す破断面のような，ICA/Sn-3Bi 界面に平行な断面においては，欠陥の面積が大きくなりやすくなり，Sn-10Pb めっきに比べ短時間で強度が劣化すると考えられる．

表3.4 Snの自己拡散に関する各係数と150 ℃における拡散速度 [90]

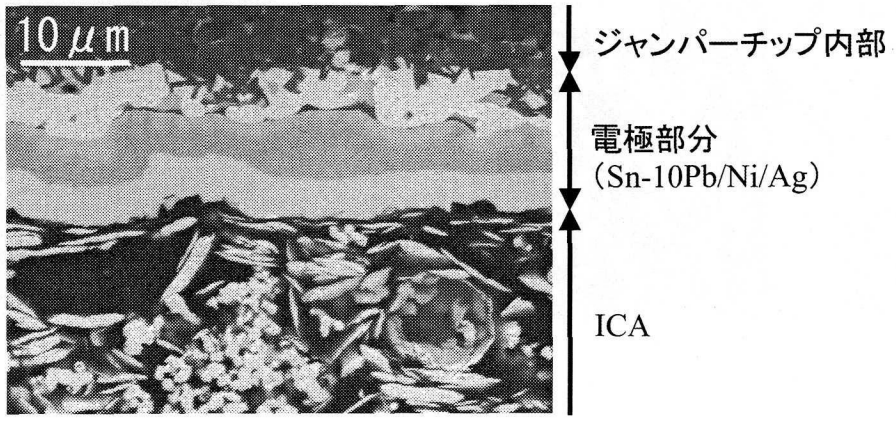
拡散方向	頻度因子 : D_0 (m^2/s)	活性化エネルギー : Q (J/mol)	拡散速度 (150 ℃) : D (m^2/s)
∥ c	1.28×10^{5}	1.09×10^{5}	4.37×10^{-9}
⊥ c	2.10×10^{5}	1.08×10^{5}	9.52×10^{-9}

自由表面近傍の ICA/Sn-10Pb めっき間の剥離は，前述のように事後硬化の進行によるバインダーの収縮，Ag-Sn 間の反応による体積変化・脆弱層生成が互いに影響して発生している．しかし，FA-705A で接続した場合は剥離が生じたが，XH9626 では剥離が生なかった．FA-705A，XH9626 いずれで接続した場合も強度は時間とともに低下したが，電気抵抗 100 h 保持以降では異なる挙動を示した．つまり，FA-705A/Sn 系めっき接続体の 100 h 保持以降における電気抵抗増加には，自由表面近傍の FA-705A/Sn 系めっき間の剥離により，導通面積が減少することが大きく影響している．また，その他の電気抵抗増加の要因としては，Sn 拡散による Ag の純度低下，めっき中の欠陥生成，Sn の酸化が挙げられる．逆に電気抵抗減少の要因は，事後硬化によるバインダーの収縮にともなう，あるいは Sn の拡散による Ag フィラー間のネック成長が挙げられる．よって，高温保持による電気抵抗の増加要因は，様々な因子が影響するため，ICA の成分，Sn めっきの状態，硬化条件により微妙な違いが現れる．

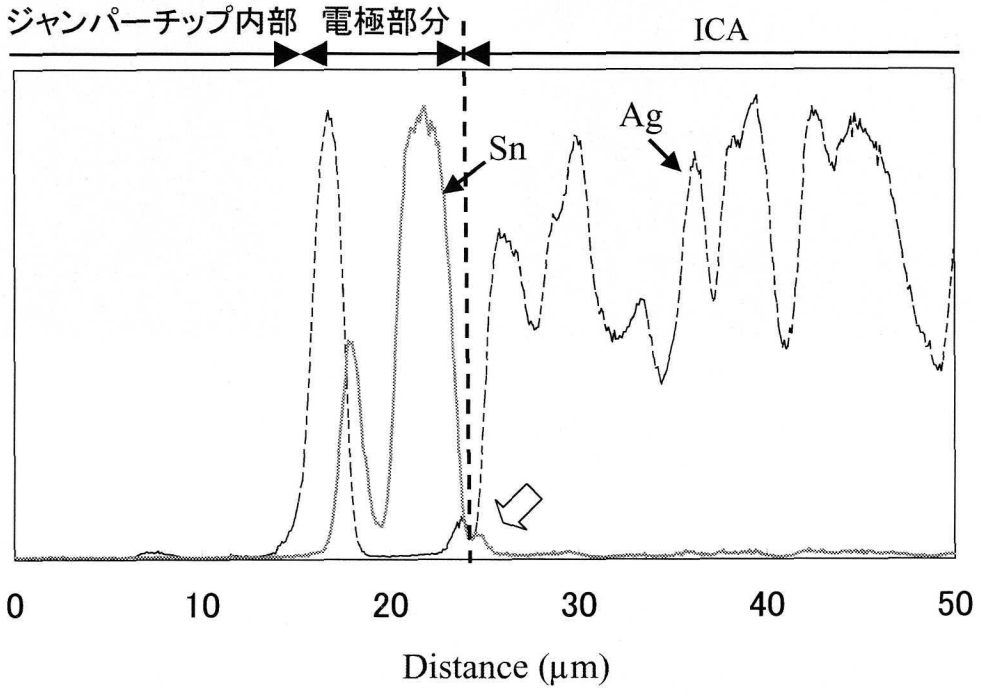
３．４　接続時の加圧力の影響と基板実装における高温劣化の適応性の検討

３．４．１　基板実装時の接続界面組織

図 3.14 に，150 ℃-1000 h 保持後の基板実装における ICA/ジャンパーチップ電極界面の組織観察と EPMA 線分析結果を示す．EPMA 線分析の結果，Sn が ICA 側に拡散しているが，Cu ブロック突き合わせ試験片に比べると，はるかに Sn の ICA への拡散は少ない．Cu ブロックの突き合わせと基板実装では値が大きく異なるパラメーターがいくつかある．接着面積，熱伝導率の分布，めっきの状態，ICA にかかる加重などが主なものとして挙げられるが，以後は特に界面形成に影響が大きいと考えられる ICA にかかる加重（加圧力）について検討する．



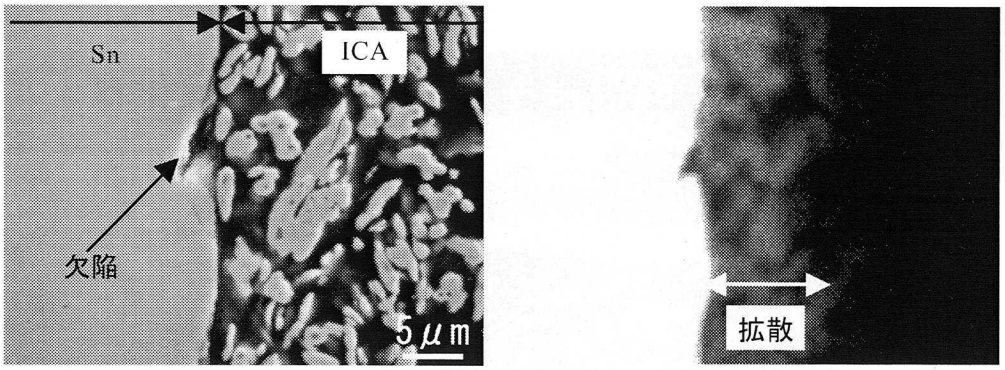
(a) Sn-10Pb/ICA 界面観察



(b) 接続界面の EPMA 線分析結果

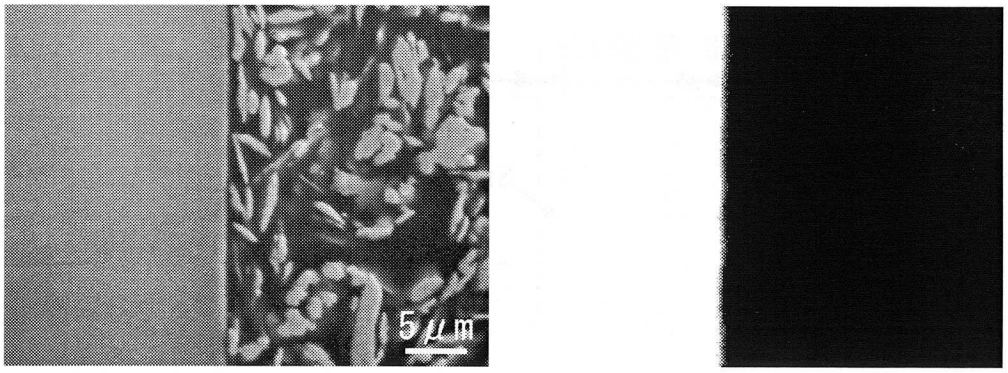
図 3.14 基板実装における ICA/Sn-10Pb 界面観察および EPMA 線分析結果（150℃-1000h）

3．4．2　Snの拡散に対する加圧力の影響



(a) SEM像　　(b) EPMA面分析 (Sn)

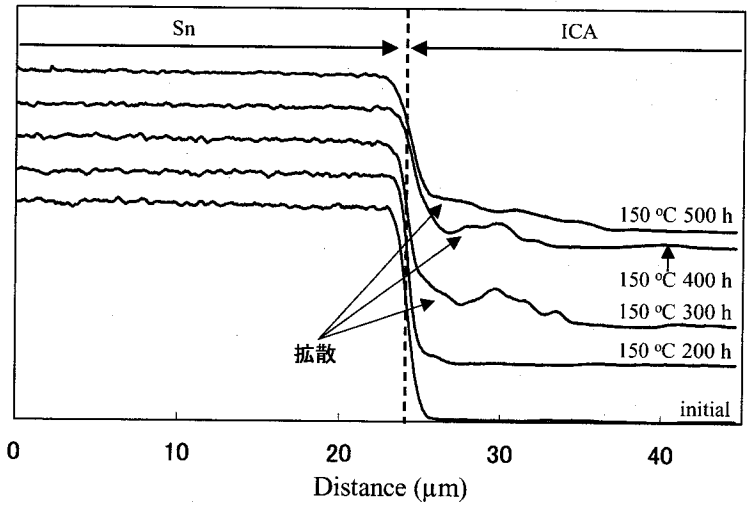
図 3.15 Sn/ICA 界面観察および EPMA 面分析結果
(150℃-300h，加圧力: 0.7 kPa)



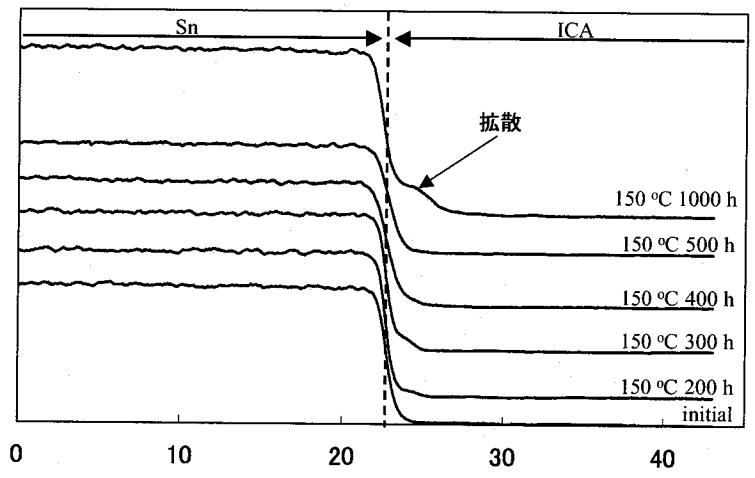
(a) SEM像　　(b) EPMA面分析 (Sn)

図 3.16 Sn/ICA 界面観察および EPMA 面分析結果
(150℃-300h，加圧力: 0.026 kPa)

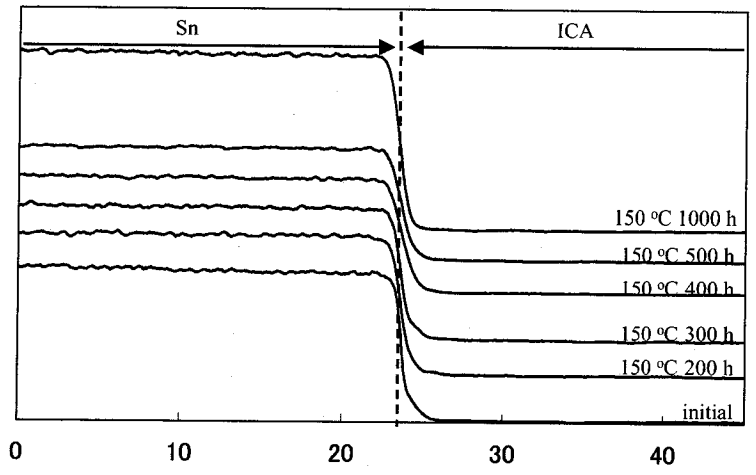
図 3.15，3.16 に，加圧力 0.7 kPa および 0.026 kPa で Sn を ICA で接続し，150 ℃-300 h 保持後の ICA/Sn 界面観察および EPMA 面分析結果を示す．加圧力 0.7 kPa で接続した場合，突き合わせ試験片と同様に Sn 板中に欠陥が生じ，Sn が ICA 中の Ag に拡散している様子がわかる（図 3.15）．一方，加圧力 0.026 kPa で接続した場合，欠陥は生じず明らかな拡散も起こらない．図 3.17 に，ICA/Sn 接続体の各加圧力・各保持時間における Sn の ICA への拡散を EPMA 線分析で示す．加圧力 0.7 kPa の場合は，150 ℃-300 h で容易に Sn が ICA に拡散しているが，加圧力 0.026 kPa では，150 ℃-1000 h 保持後であっても Sn が ICA へ拡



(a) 加圧力:0.7 kPa



(b) 加圧力:0.26 kPa



(c) 加圧力:0.026 kPa

図 3.17 EPMA 線分析結果（Sn）

散していない．また，加圧力 0.26　kPa の場合は，150 ℃-500　h 保持後では Sn の ICA への拡散は明白に起きていないが，150 ℃-1000 h 保持後では Sn が ICA に拡散している様子が伺える．つまり，初期加圧力が高くなれば，Sn の ICA への拡散が短時間で起こりやすくなると言える．これは，図 3.14 で示した基板実装時の高温保持後における Sn の拡散の挙動に似ている．また，加圧力の低い場合は，表 3.5 に示すように電気抵抗も高くなる．初期加圧力の高いときはフィラー/フィラー間，あるいはフィラー/Sn 間の接続で金属結合の割合が大きく，電気抵抗が低くなり Sn の拡散も容易に進行しやすくなるが，逆に初期加圧力が低いときは，金属結合の割合が低く電気抵抗が高くなり，Sn の拡散も起こりにくいと考えられる．

表 3.5 ICA の初期厚さと電気抵抗

Cu 厚さ（加圧力）	ICA 厚さ	電気抵抗
0.3 mm (0.026 kPa)	280 μm	3 mΩm
3 mm (0.26kPa)	230 μm	3 mΩm
8 mm (0.7 kPa)	70 μm	<1 mΩm

3．4．3　強度劣化に対する加圧力の影響

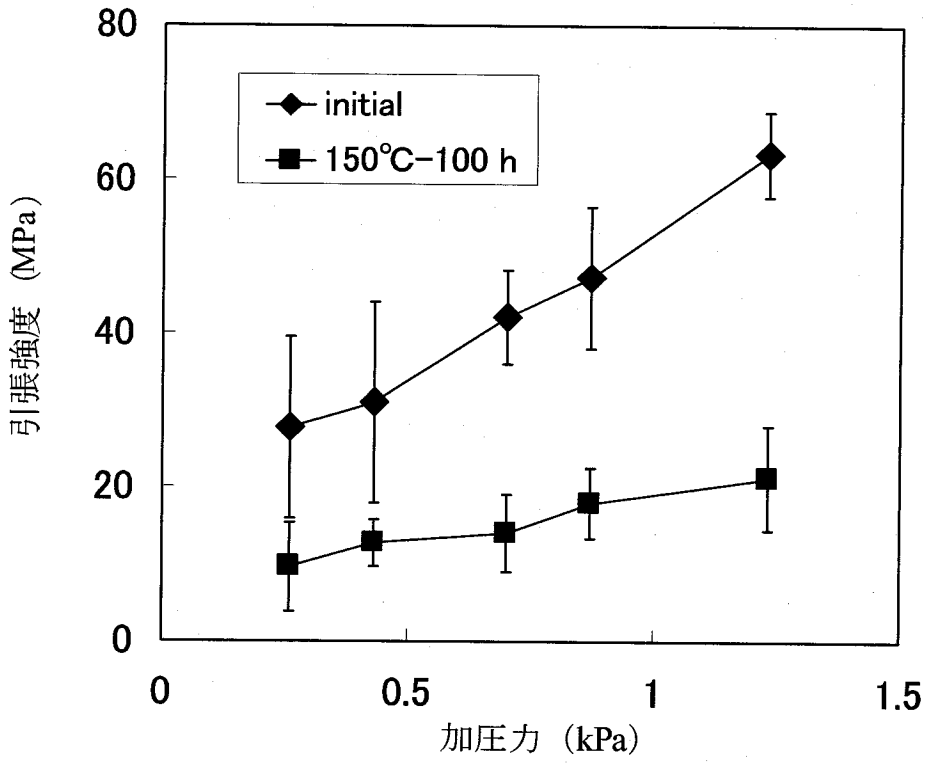


図3.18 強度試験結果 (Cu/FA705-A/Sn/Ni)

表3.6 初期加圧力の違いによる劣化後と初期強度の比

加圧力（KPa）	0.026	0.087	0.26	0.43	0.7
100 h後強度/初期強度	0.35	0.41	0.33	0.38	0.34

図 3.18 に，初期加圧力と高温保持による強度劣化の関係を示す．高温保持後の破断位置は初期加圧力にかかわらずICA/Sn界面であり，SnのICAへの拡散が確認できた．また，初期加圧力が高いと初期強度も大きくなるが，初期強度と高温保持後強度の差も大きくなる．このように，初期加圧力が大きいと劣化は著しく見えるが，初期強度と高温保持後の強度の比は，初期化圧力が変わってもあまり違いはない（表3.6）．基板実装時において，接続面ははんだとは異なりめっき電極部分だけではなくセラミック部分も含まれる．チップ部品による加重が小さく，また強度が劣化するSn系めっき部分以外でも接続しているため，強度低下が見かけ上は小さくなる，あるいは起こらなくなることもあ

り得ると考えられる．

３．４．４　低加圧時における微細組織

図 3.19 に，初期化圧力 0.087 kPa で ICA を用いて接続した Sn の 150 ℃-500 h 保持後における ICA/Sn 界面組織を示す．ICA/Sn 界面に反応層 Ag_3Sn が生成していることがわかる．初期加圧力が低い場合は，Sn が ICA にほとんど拡散していないが，Ag フィラーと Sn の接点において反応していると言える．また，反応層に隣接して欠陥と思われる空間が存在している．つまり，初期加圧力が低い場合でも，Sn-Ag 間の拡散は生じており，強度劣化につながることは，初期加圧が大きい場合と同様であると言える．EPMA で Sn が ICA 中に拡散している様子が確認できなかったのは，低加圧時には接続界面やフィラー間の十分な金属結合が形成されず，容易に Sn が拡散できなかったためであると考えら

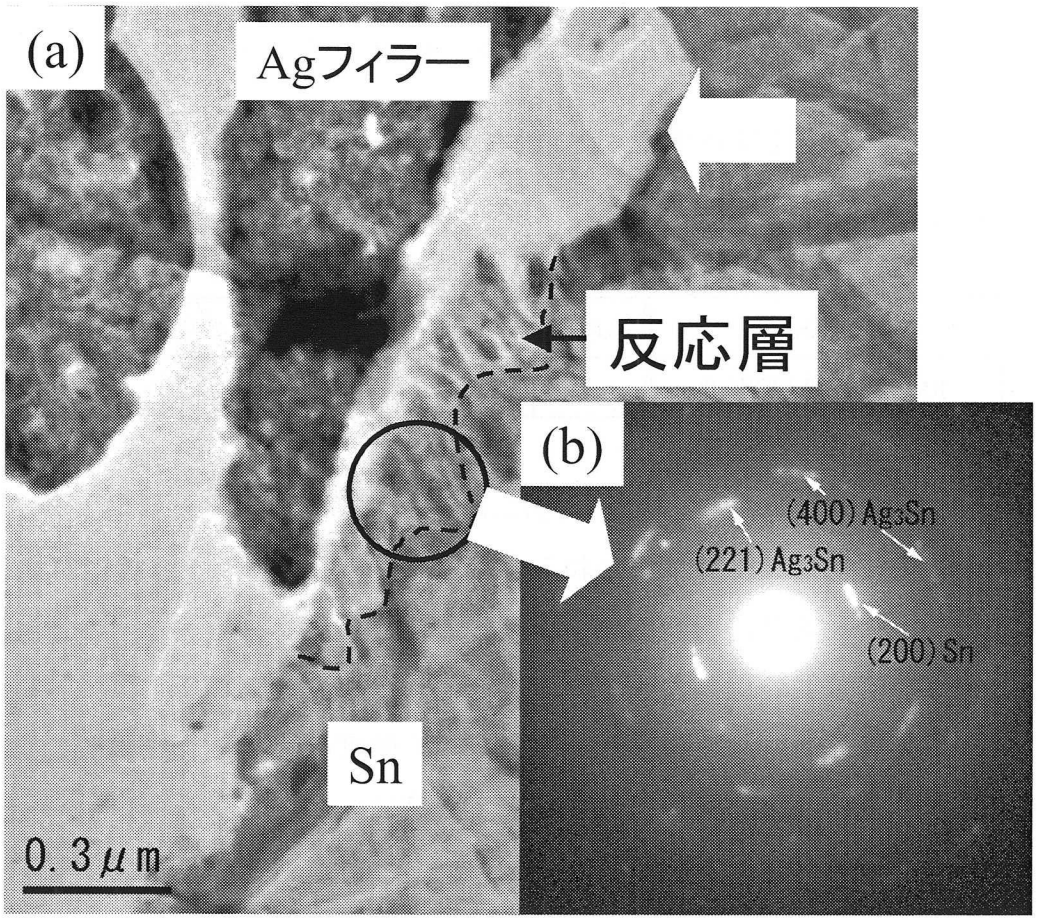


図 3.19 Sn/ICA 界面観察および電子線回折像
(a) TEM 像，(b) 電子線回折像 (150℃-500h，加圧力: 0.087 kPa)

れる.

4．結言

本章では ICA/Sn 系めっき接続体の高温劣化に関して，組織観察の関連から劣化機構を検討した．以下にその結果をまとめる.

（1）ICA/Cu 接続体の破断位置は，初期状態と高温保持後で変化はない．ICA/Sn 系めっき接続体の破断位置は，初期状態で ICA 内部・ICA/Sn 系めっき界面の混在であったが，高温保持後には，ICA/Sn 系めっき界面に変化し，自由表面近傍と内部では異なる組織になっている.

（2）高温保持により，Sn 系めっきから Sn が ICA の Ag に一方向拡散し，多数の欠陥が Sn 系めっき層に生成する．この時，ICA 中の Ag は Ag_3Sn あるいは Ag_4Sn に変化する.

（3）FA705-A/Sn 系めっき接続体で，自由表面近傍で ICA の収縮に伴い ICA/Sn 系めっき界面で 150 μm 程度の剥離が生じる．剥離した ICA 側には，微量の Sn が，Sn めっき側には微量の Ag が検出できた．XH9626/Sn 系めっき接続体の場合は，ICA/Sn 系めっき間に明白な剥離は起こらない.

（4）突き合わせ試験片を用いた場合の Sn 系めっきに対する高温強度劣化機構は，めっきの Sn が ICA の Ag への一方向拡散することで起きるめっきの浸食である．また，電気抵抗の劣化には，高温保持初期段階では Sn の酸化と Ag の純度低下が挙げられ，100 h 保持以降では ICA/Sn 系めっき界面の剥離が大きく影響している.

（5）基板実装においては，Sn-10Pb めっきから ICA 中の Ag への拡散は起こるが突き合わせ接続体の場合ほど顕著ではない．初期加圧力が低い場合，高温保持による Sn の ICA 中の Ag への拡散は進行しにくい.

（6）初期加圧力が低い場合でも高温保持により強度は劣化し，初期加圧力が低いと初期強度が低くなるため，見かけ上の強度低下の値は小さくなる．しかし，この場合でも，高温保持により Sn と ICA 中の Ag は反応するため，突き合わせ試験片の強度劣化モデルは有効である．

第４章　Ag-Sn 合金フィラーを用いた高温劣化の改善

４．１　緒言

第３章において，Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっき接続体を高温保持により，めっき中の Sn が ICA 中の Ag へ一方向拡散することで著しい強度劣化が起こることを明らかにした．従って，この劣化の改善は，Sn の一方向拡散を防ぐことで達成できる．改善案としては大きく分類して３つの方法が挙げられる；

① Sn 系めっき部品を使わない．
② Sn や Ag の表面にバリア層を形成させることのできる添加剤をバインダーに加える．
③ Ag フィラー以外のフィラーを用いる．

①は第２章，第３章で劣化しなかった Cu，あるいは Ni 等の卑金属電極の部品を用いることであり，最も単純であり優れた信頼性が期待できる．しかしながら，ICA をはんだ代替で用いる以上，はんだ用の部品を接続することが第一であり，保管中に酸化が進行しやすい Cu や Ni 電極部品が，現状以上に普及して Sn 系めっき電極部品を完全に撤廃することは容易ではない．この視点から考えると，②，③を達成することは ICA を改善するため現状の部品変更を要求せず汎用性を与えるものである．②はバインダーにカップリング剤やキレート剤を添加するなどが方策として考えられ，バインダー自身の特性も改善し，現状の接続行程を変更しないで用いることができる可能性もある．しかしながら，このような添加剤に関しては，微量で特性が大きく変化し，どのような機構で添加剤が劣化の改善に寄与しているのかを明確にするのは難しく，またバインダー自身の硬化前・硬化後の特性が大きく変化する可能性がある．③は Ag フィラーの代わりに，Sn が拡散しにくい Al や Ni 等のフィラーを用るか，あるいは Ag に Sn を添加した合金フィラーを用いて，Sn が一方向に拡散することを防ぐ方法である．この方法は，現状の接続行程を変更することなく，バインダーの特性も大きく変化させないと考えられる．Al や Ni フィラーは第１章

で述べたように酸化膜の影響が大きく，良好な電気抵抗を得るのは難しい．Ag-Sn 合金フィラーも，Sn の添加量次第では酸化が影響を及ぼす可能性がある．酸化の影響を防ぐためには，低融点合金フィラーの添加と，フィラーに Ag などの貴金属めっきを施す方法が有効であると考えられる．低融点合金の添加例には，電気抵抗の低下やセルフアライメントの付加を目的とした例がある[38-43]．しかし，Al や Ni に低融点合金はぬれにくく，Ag めっきを施した Al や Ni フィラーでは，やはり Sn の Ag めっきへの一方向拡散が起きる可能性がある．Ag-Sn 合金フィラーに関しては，Ag のエレクトロマイグレーションを防ぐことができるという報告がある[91]．また，歯科材料の分野で Ag めっき Ag-Sn 合金粉末に関しては，めっきのない Ag-Sn 合金粉末では Hg と反応が起こりにくいが，Ag めっきを Ag-Sn 合金粉末に施すことで，Ag めっきの活性な性質を利用し，容易に Hg と反応させることができるという報告がある[92]．このように，Ag めっきが ICA 中でも活性であれば，金属結合を促進させ優れた信頼性を示す可能性がある．

本章では，Ag-エポキシ系 ICA/Sn めっき界面劣化を改善するため，Ag フィラーの代わりに Ag-Sn 合金フィラー，低融点合金を添加したフィラー，Ag めっきを施した Ag-Sn フィラーを用い信頼性試験を行い，組織観察を基に信頼性試験の結果を検討する．

４．２　実験方法

Ag-Sn フィラーとして，球状の Ag-Sn 合金フィラー（球状 Ag-Sn フィラー），フレーク状 Ag-Sn 合金/Sn-Bi 合金混合フィラー（Ag-Sn/Sn-Bi フィラー），Ag めっき Ag-Sn 合金フィラー（Ag/Ag-Sn フィラー）の 3 種類を用意した．Ag-26.8wt%Sn 合金から，ガスアトマイズ法で球状 Ag-Sn フィラーを作製した．また，Ag-35wt%Sn からガスアトマイズ法で作製した粉末を Sn-58wt%Bi フィラーと混合しフレーク加工することで，Ag-Sn/Sn-Bi フィラーを作製した．Ag-Sn/Sn-Bi フィラーを活性化処理した後，無電解めっきで Ag めっきを施し，Ag/Ag-Sn フィラーを作製した．なお，Ag めっきによりフィラーの質量は 30wt

%増加した.

XH9626 に用いられているバインダーに，3 種類の Ag-Sn フィラーおよび典型的なフレーク状 Ag フィラーそれぞれを混合し，ICA を作製した．これらの混合比を表 4.1 に示す．また，それぞれの ICA を球状 Ag-Sn/ICA，Ag-Sn/Sn-Bi ICA，Ag/Ag-Sn ICA，Ag ICA とする．

表4.1　フィラーとバインダーの混合比

ICA	フィラー	フィラー：バインダー（質量比）
球状 Ag-Sn/ICA	球状 Ag-Sn	１８：２
Ag-Sn/Sn-Bi ICA	Ag-Sn/Sn-Bi	１１：２
Ag/Ag-Sn ICA	Ag/Ag-Sn	１０：２
Ag ICA	Ag	１０：２

電極材料として，第２章と同様の Cu ブロック（Cu），Sn めっき Cu ブロック（Sn/Cu），および，15 mm × 15 mm × 15 mm の Ni ブロックに，第３章と同様の方法で Sn めっきをしたもの（Sn/Ni）を用意した．

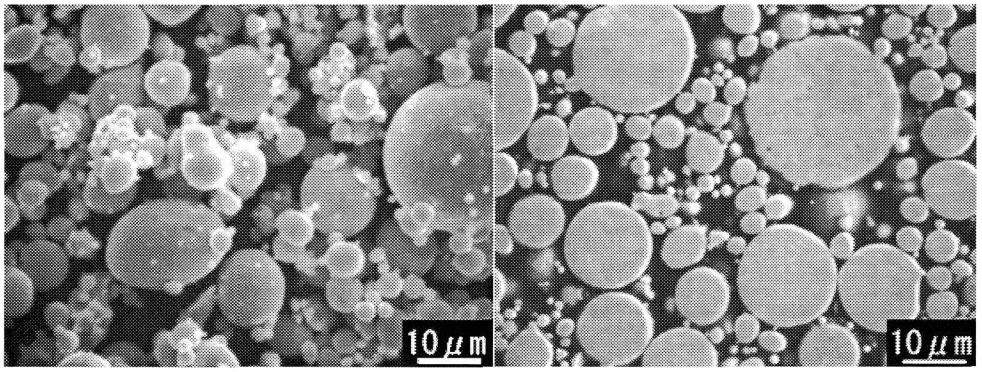
球状 Ag-Sn　ICA は，Cu および Sn/Cu の接続に用いた．第２章と同様に ICA を塗布した 2 つのブロックを重ね合わせ，150 ℃-30　min で接続した．なお，接続時に ICA が流出するため ICA 厚さの調整は不可能であった．他の 3 種類の ICA について，第２章と同様に ICA を塗布した 2 つの Cu および Sn/Ni を重ね合わせ，150 ℃-1 h で接続した．スペーサーを用い ICA の厚さを 50 ～ 100 μm に調整した．

引張試験および電気抵抗測定用の試験片形状，試験条件および高温放置条件は，第２章と同様である．また，SEM，EPMA，XRD，TEM による観察・解析の条件は，第３章と同様である．XRD および電子線回折の同定には，Ag，Sn，Cu，Bi，Ag_3Sn のそれぞれについて JCPDS#4-673[83]，#4-783[85]，#4-836[93]，#5-519[94]，#44-1300[86]を用いた．また Cu_3Sn は，Wanatabe らのデータを基に同定した[95].

４．３　球状 Ag-Sn フィラーを用いた高温信頼性評価

４．３．１　球状 Ag-Sn フィラーの観察および解析

図 4.1 に，球状 Ag-Sn フィラーの表面および断面観察結果を示す．フィラーの大きさは，1 ～ 40 μm 程度である．図 4.2 に，球状 Ag-Sn フィラーの X 線回折結果を示す．フィラーの大半は Ag_3Sn であることがわかる．また，微小なピークであるが Sn の存在も確認できた．



(a) フィラー表面　　(b) フィラー断面

図 4.1 Ag-Sn 球状フィラー

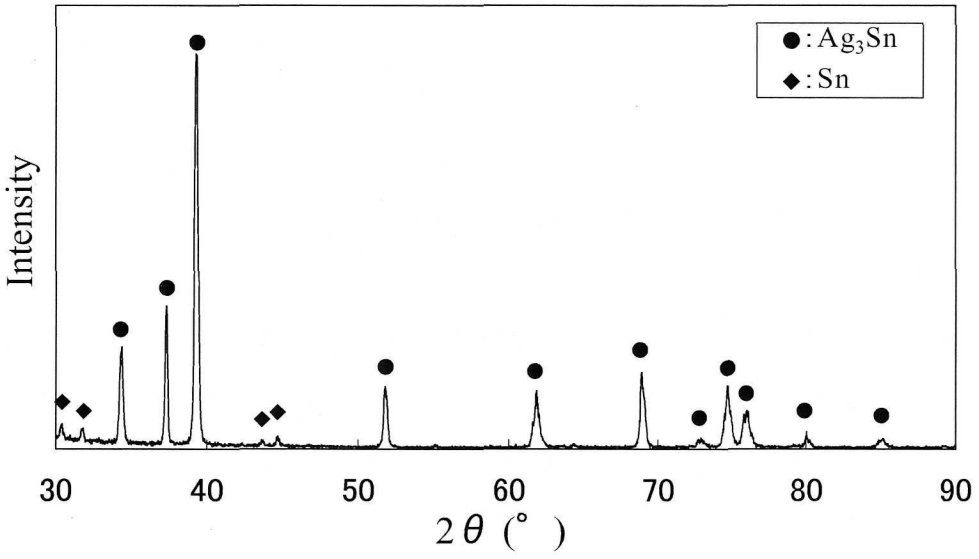
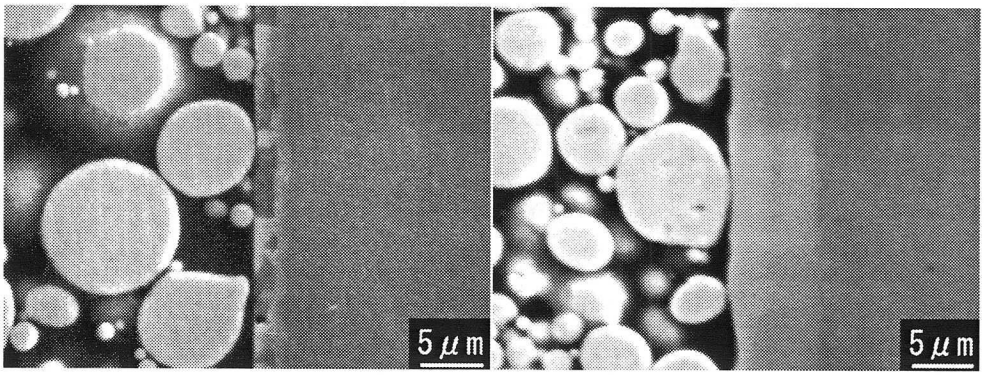


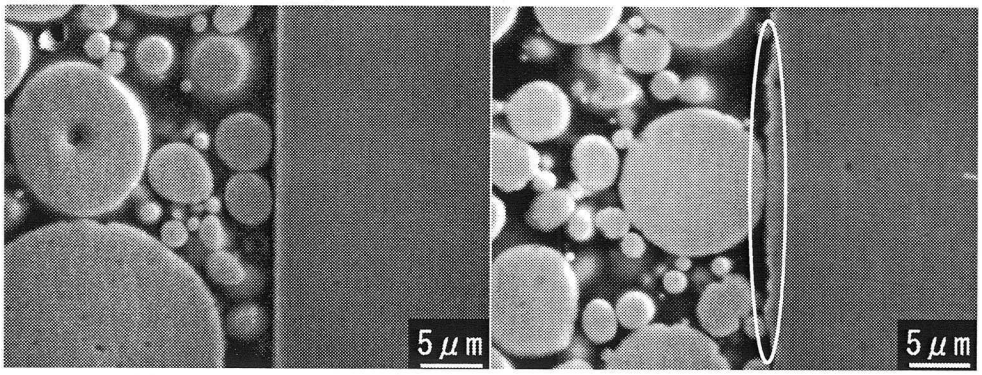
図 4.2 X 線回折結果（Ag-Sn 球状フィラー）

４．３．２　球状 Ag-Sn ICA 接続体の組織観察および解析



(a) 初期状態　　(b) 150℃-1000 h高温保持後

図 4.3 Ag-Sn ICA/Sn/Cu 界面観察結果



(a) 初期状態　　(b) 150℃-1000 h高温保持後

図 4.4 Ag-Sn ICA/Cu 界面観察結果

図 4.3 に，球状 Ag-Sn　ICA/Sn/Cu 界面の観察結果を示す．初期状態と高温保持後を比較すると，Sn めっきが Cu との反応層が成長しているが，球状 Ag-Sn ICA/Sn 界面に明白な反応は見られず，安定した界面であると言える．図 4.4, 4.5 に，球状 Ag-Sn　ICA/Cu 界面の観察および EPAM 線分析結果を示す．初期状態と高温保持後を比較すると，初期状態で平滑であった球状 Ag-Sn　ICA/Cu 界面が 1000　h 保持後で平滑ではなくなり，フィラー中の Sn が Cu 側に拡散している様子がわかる．また，後に示す引張試験片の破断位置は，保持時間にかかわらず ICA 内部と ICA/電極材料界面の混在である．図 4.6 に，球状 Ag-Sn ICA/Cu 接続体の破断面を X 線回折した結果を示す．接続前から存在している Ag_3Sn, Cu を示すピークが検出され，さらに Cu_3Sn を示すピークも検出できた．つま

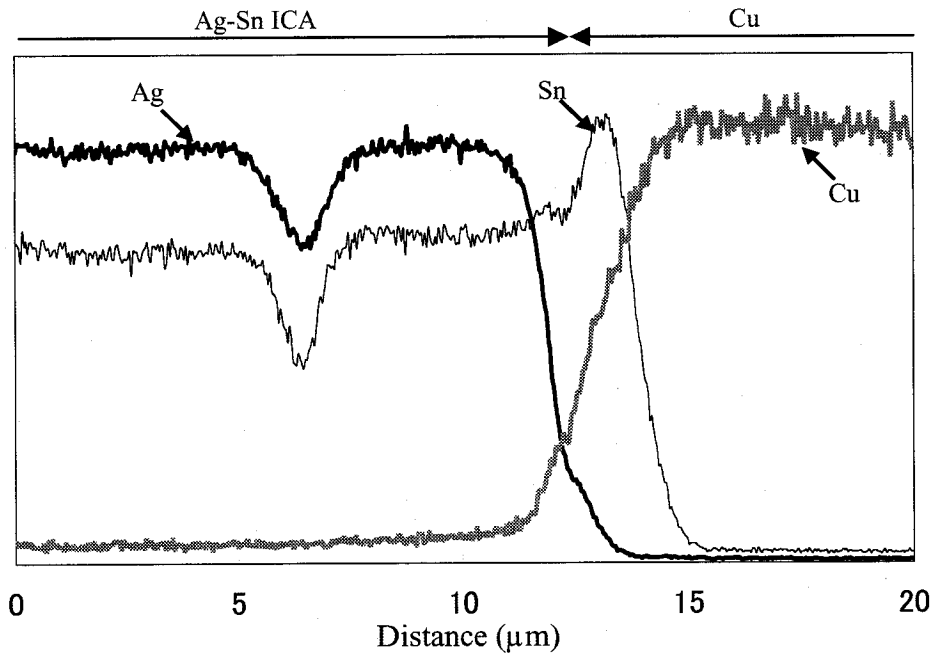


図 4.5 EPMA 線分析結果（図 4.4(b), ICA/Cu 界面）

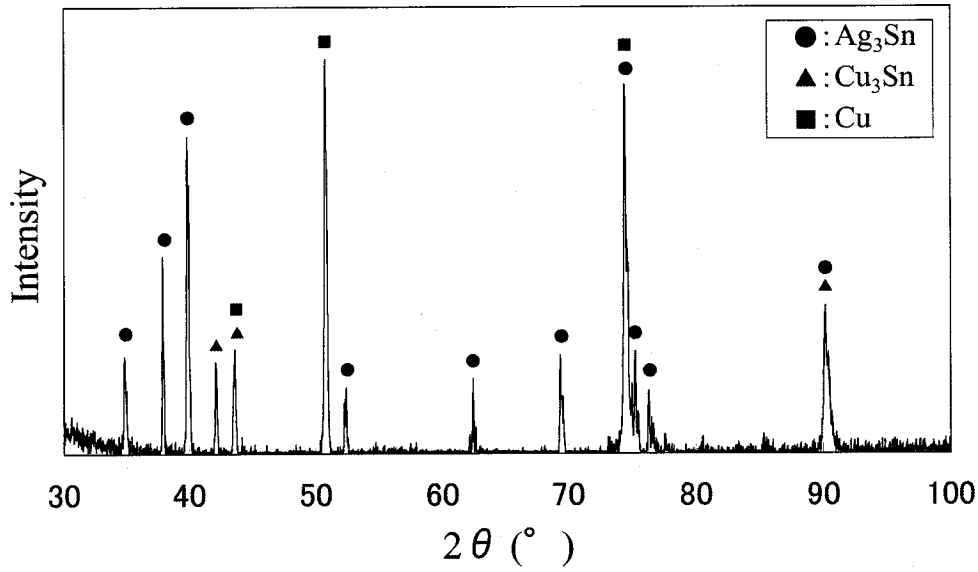


図 4.6 X 線回折結果（Ag-Sn ICA/Cu 破断面, 150℃-1000 h 保持後）

り，図 4.4，4.5 で Sn と Cu が反応している部分に Cu_3Sn が存在していると言える．

４．３．３　球状 Ag-Sn ICA を用いた高温信頼性試験

図 4.7 に，球状 Ag-Sn　ICA 接続体の高温保持における強度変化を示す．XH9626 で接続したものと同様に，高温保持初期で 150 ℃-30　min で硬化が不十分あるため，強度の上昇が起きている．Cu の接続体を例にすると，2.5　h 保持で 41.2 MPa から 57.7 MPa に上昇している．100 h 以降で，Sn めっきの場合で FA-705A/Sn 系電極材料接続体のような急激な高温劣化は起こらず，Sn めっきに対する強度劣化は改善できた．Cu に対しては 100　h 以降で Sn に比べて強度の低下が大きくなり，Cu のみを接続する場合には，Ag-Sn 合金フィラーは適さない．この強度劣化は，Ag-Sn フィラーから Sn が Cu へ拡散することで，球状 Ag-Sn　ICA/Cu 界面に脆弱な Cu_3Sn の金属間化合物層が，体積変化を伴いながら生成することが原因の一つであると考えられる．

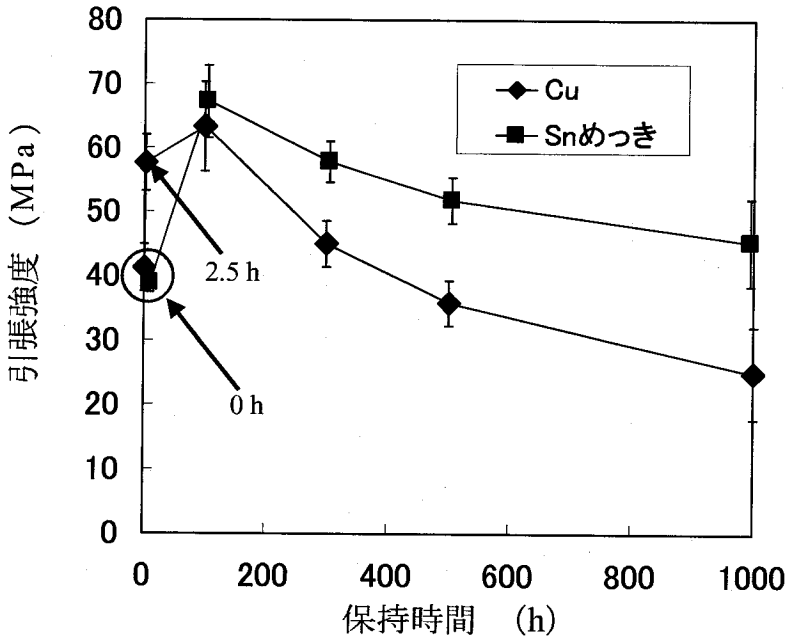


図4.7 高温保持試験結果（強度, Ag-Sn ICA）

図 4.8 に，球状 Ag-Sn ICA 接続体の高温保持による電気抵抗変化を示す．Cu, Sn めっきのいずれの場合も 100 h 保持で電気抵抗が 1 桁以上増加し，その後 Cu の場合は徐々に減少し，Sn めっきの場合はほとんど変化しない．球状 Ag-Sn フィラーを用いることで強度の高温劣化は改善できたが，電気抵抗は高温保持において不安定な結果になった．Ag-Sn 合金は塊状であれば安定であるが，箔

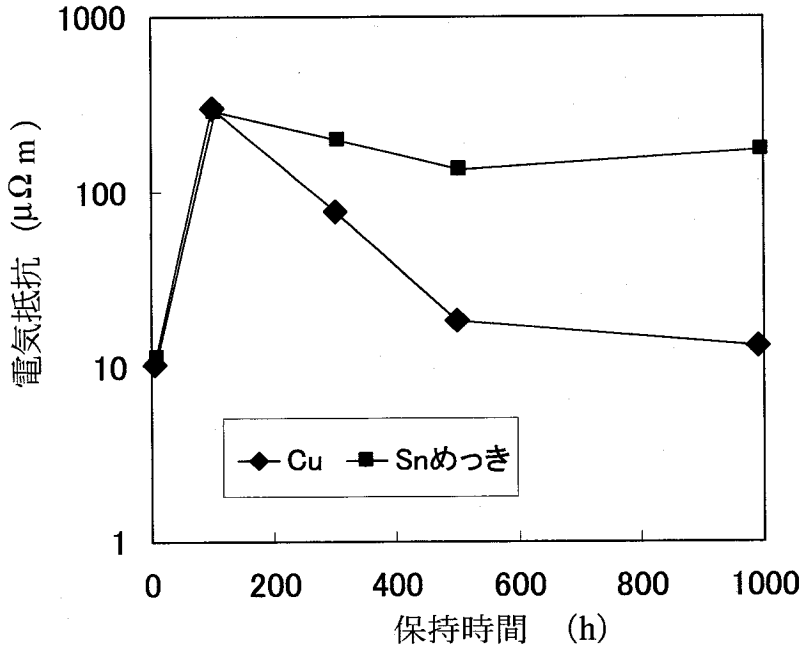


図4.8 高温保持試験結果（電気抵抗, Ag-Sn ICA）

状であると容易に酸化され変色するため[96]，Ag-Sn フィラーの酸化が，高温保持初期段階における電気抵抗増加の原因であると考えられる．100 h 以降における Cu の場合の電気抵抗減少は，Ag-Sn フィラー/Cu 間で Sn の拡散によりネックが成長し導通面積が増加することで起きていると考えられる．

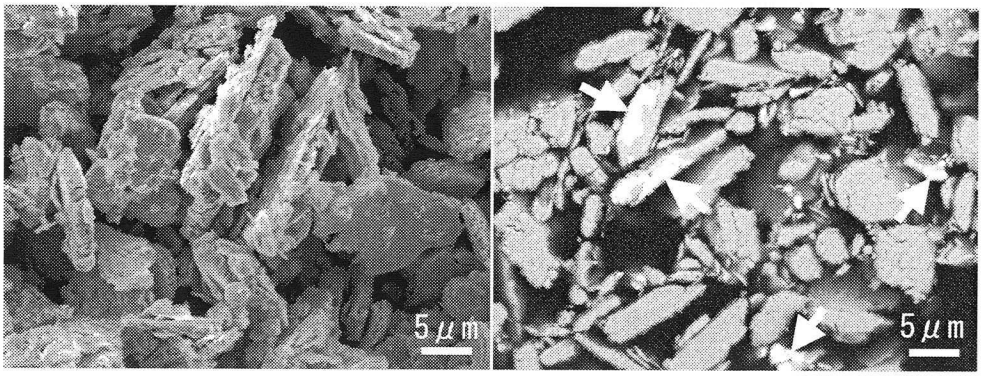
また，球状フィラーのため Cu の自重により硬化時に ICA が流出し，スペーサーを用いた ICA の厚さ調整が行えず，ICA 厚さは 30 ～ 40 μm，つまりフィラーの最大径が ICA 厚さとなり，これは部分的に異方性導電性接着剤であるため，通常の ICA と電気抵抗の絶対値を比較するには適さないであろう．

４．４　フレーク状 Ag-Sn/Sn-Bi 合金混合フィラーを用いた高温信頼性評価

４．４．１　フレーク状 Ag-Sn/Sn-Bi 合金混合フィラーの観察および解析

図 4.9 に，Ag-Sn/Sn-Bi フィラーの表面および断面観察結果を示す．フィラー形状は，厚さ 1 ～ 2 μm で面方向の長さ 10 μm 程度である．断面写真でフィラー中の白い部分は，EPMA 面分析から Bi であることを確認している（図

4.10)．図 4.11 に Ag-Sn/Sn-Bi フィラーの X 線回折結果を示す．フィラーには Ag_3Sn，Sn，Bi が存在していることがわかる．



(a) フィラー表面　　(b) フィラー断面

図 4.9 Ag-Sn/Sn-Bi フィラー

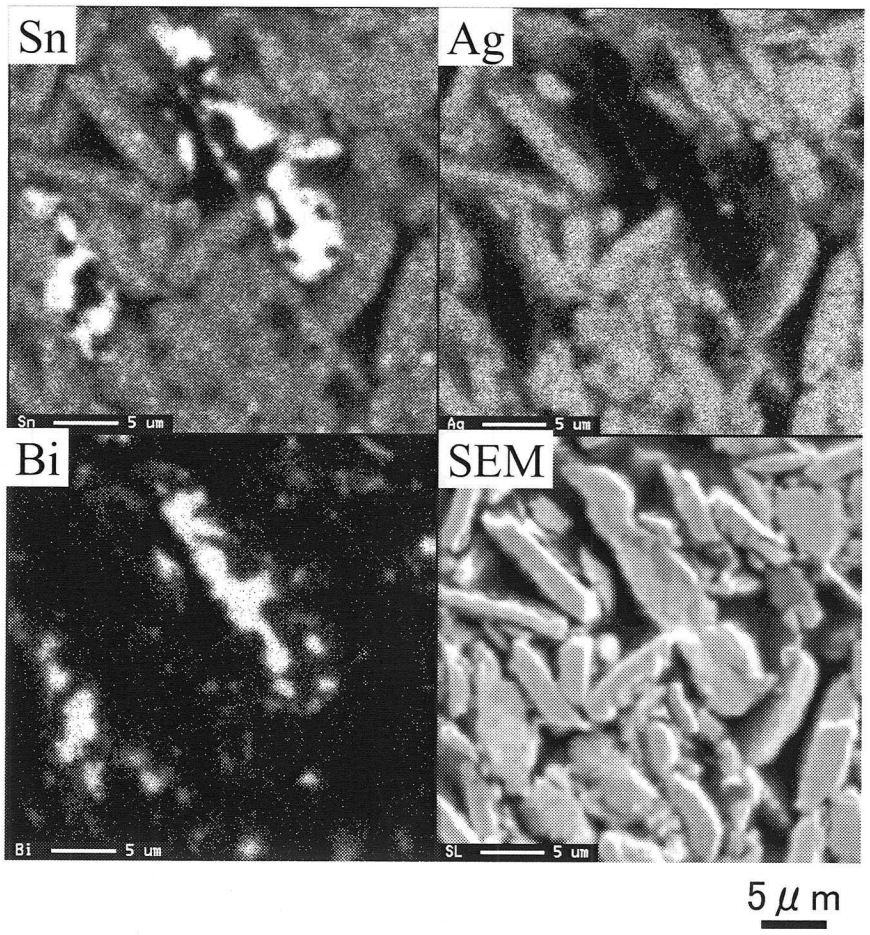


図 4.10EPMA 面分析結果 Ag-Sn/Sn-Bi フィラー

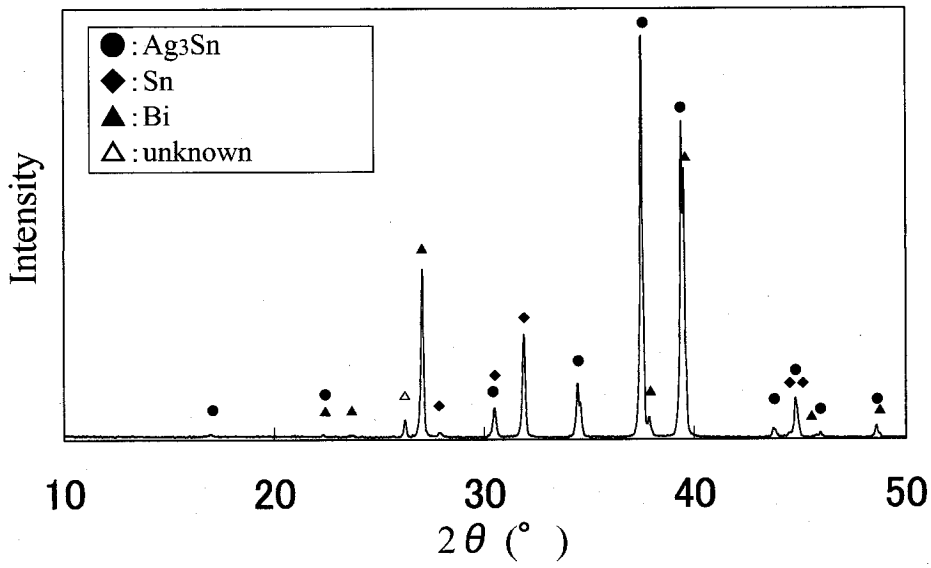


図 4.11 X 線回折結果（Ag-Sn/Sn-Bi フィラー）

４．４．２　Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いた高温信頼性試験

図 4.12 に，Ag-Sn/Sn-Bi　ICA 接続体の高温保持による強度変化を，Ag　ICA の場合と合わせて示す．Ag-Sn/Sn-Bi　ICA/Sn/Ni 接続体と Ag　ICA/Sn/Ni 接続体に初期強度差はほとんどないが，Ag　ICA/Sn/Ni 接続体の高温保持後の強度は

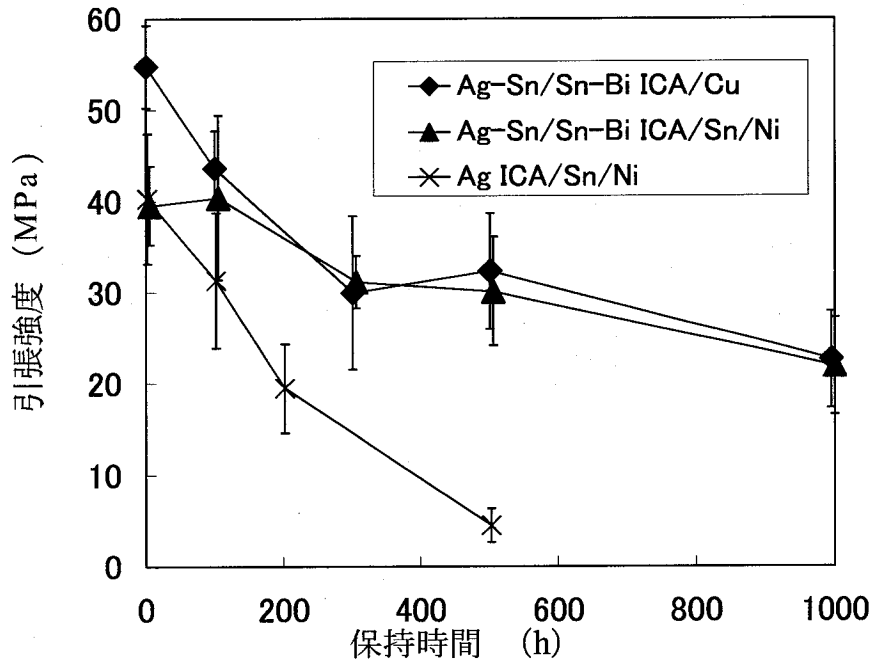


図4.12 高温保持試験結果（強度, Ag-Sn/Sn-Bi ICA）

第３章で述べたように急激に低下し，Ag-Sn/Sn-Bi ICA/Sn/Ni 接続体の高温保持後の強度は急激に低下しない．よって，Sn めっきに対してフレーク状の Ag-Sn/Sn-Bi フィラーを用いることで，ICA として Sn めっきに対する高温強度劣化を改善できた．

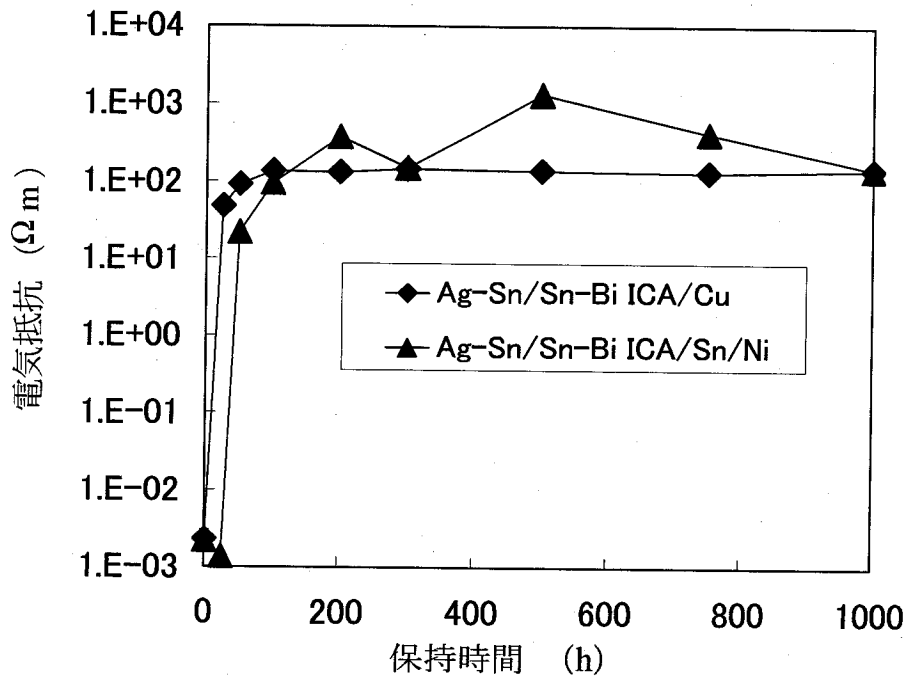


図4.13 高温保持試験結果（電気抵抗, Ag-Sn/Sn-Bi ICA）

図 4.13 に，Ag-Sn/Sn-Bi ICA 接続体の高温保持による電気抵抗変化を示す．Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Cu 接続体で 25 h 保持後で，また，Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Sn/Ni 接続体で 50 h 保持で急激に電気抵抗が上昇し，その後は高い電気抵抗のままほとんど変化しない．つまり，本実験における Sn-Bi 添加量では，十分な電気的信頼性を得ることはできない．

４．４．３　Ag-Sn/Sn-Bi ICA 接続体の組織観察および解析

図 4.14 に，初期状態の Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Cu 接続体の破断位置を示す．写真から明らかなように，破断位置は ICA の内部である．また，高温保持後にお

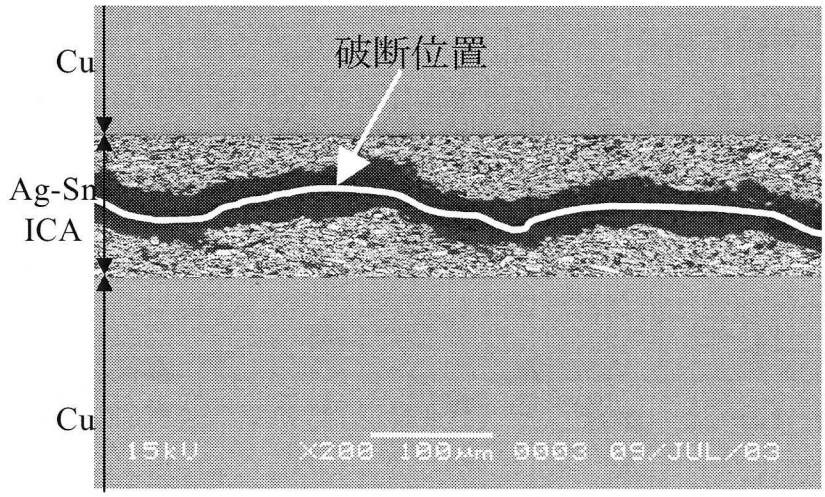


図 4.14 破断位置（Ag-Sn/Sn-Bi ICA/Cu, 初期状態）

いても破断位置は ICA 内部であり，Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Sn/Ni 接続体の初期状態における破断位置，高温保持後における破断位置も ICA 内部である．つまり，Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いて Cu および Sn めっき電極材料を接続した場合の強度は，初期・高温保持後のいずれも接続界面は強く，ICA の強度に依存していることが言える．図 4.15 に，150 ℃-500 h 後の Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Cu 接続体における ICA 内部の観察結果を示す．Sn-Bi フィラー近傍に粗大な欠陥が生じていることがわかる．Sn-Bi の共晶温度以上で高温保持しているため，Sn-Bi フィラーが液相になり冷却時に起こる凝固収縮，接触している Ag-Sn フィラーへ

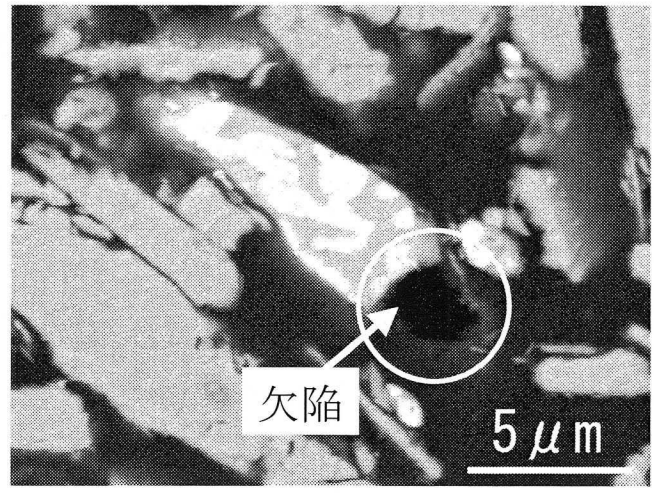


図 4.15 Ag-Sn/Sn-Bi ICA の内部組織（Ag-Sn/Sn-Bi ICA/Cu, 150℃-500 h 保持後）

の Sn の拡散，あるいはフィラーとバインダーの熱膨張係数の差などが欠陥生成の要因と考えられる．また，破断位置が ICA 内部であり，この欠陥生成が徐々に強度が低下する原因であると考えられる．

図 4.16 に，150 ℃-500 h 後の Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Cu 界面の EPMA 面分析結果を示す．図 4.10 では，Ag-Sn フィラー中に Sn の明白な凝集が見られなかったが，図 4.16 では，Sn フィラー中に Sn の凝集が見られる．また，Cu に隣接しているフィラー中にも Sn が凝集しており，Cu/Ag-Sn フィラー間，および Ag-Sn フィラー/Ag-Sn フィラー間には十分な金属結合が形成していないことを意味している．つまり，Ag-Sn フィラーの表面に酸化膜などの Sn の拡散を障害する層が存在し，Ag_3Sn の組成比に対して過剰な Sn が隣接するフィラーや Cu に拡散できないことで，Ag-Sn フィラー中に凝集していると考えられる．また，このような障害層のために，電気抵抗も増加すると考えられる．

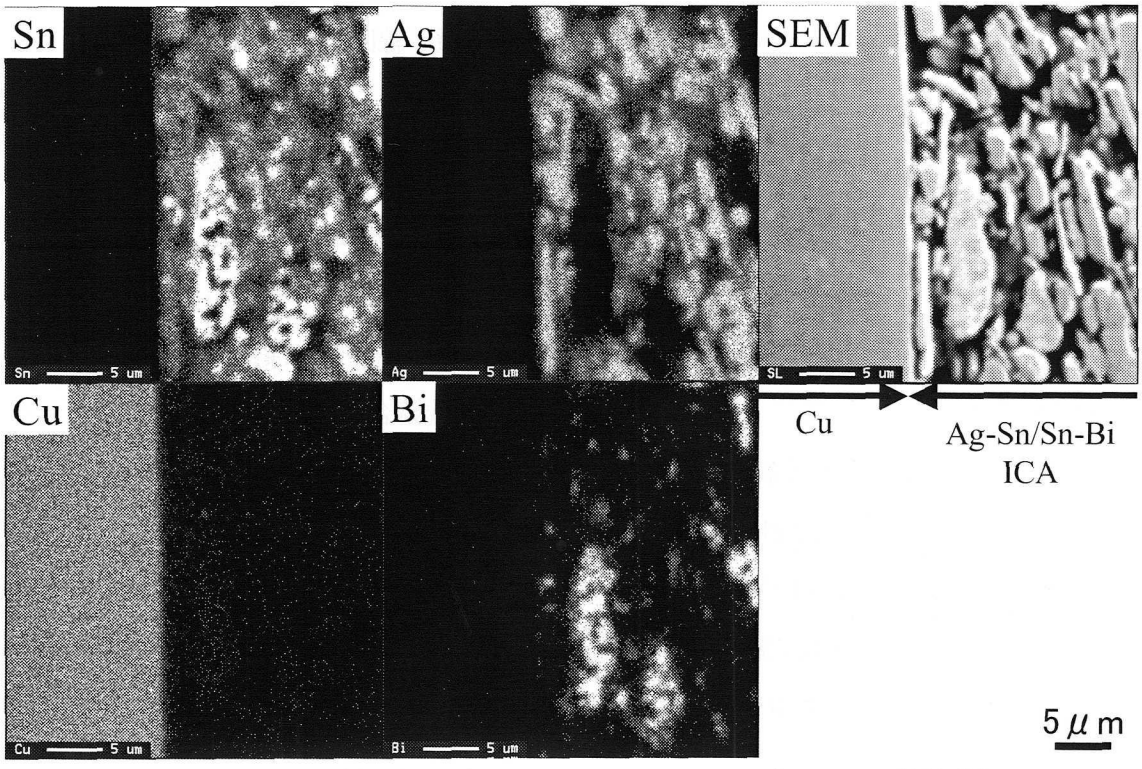


図 4.16 EPMA 面分析結果（Ag-Sn/Sn-Bi ICA/Cu, 150℃-1000 h 保持後）

図 4.17 に，初期状態の Ag-Sn/Sn-Bi ICA /Cu 界面の TEM による観察結果および電子線回折像を示す．Cu_3Sn が生成し，Cu にフィラーが金属結合していることがわかる．この場所は，図 4.17（d）より，金属結合部分に最も近いフ

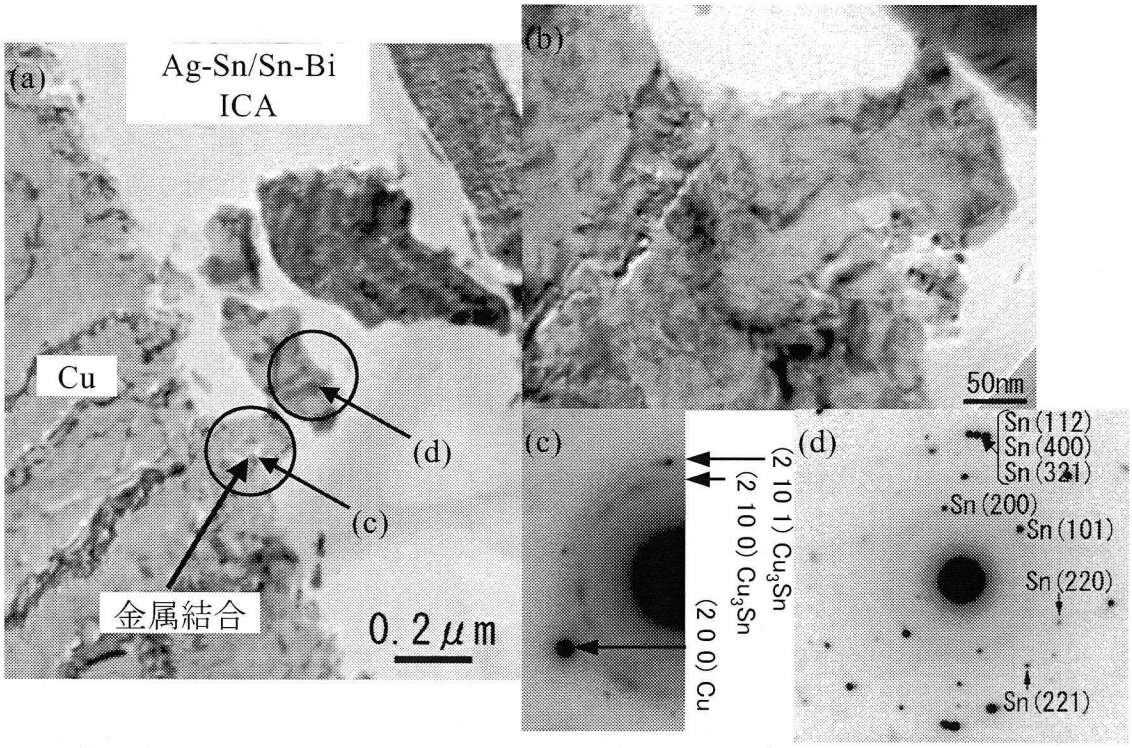


図 4.17 Ag-Sn/Sn-Bi ICA/Cu 界面観察結果および電子線回折像（初期状態, TEM）

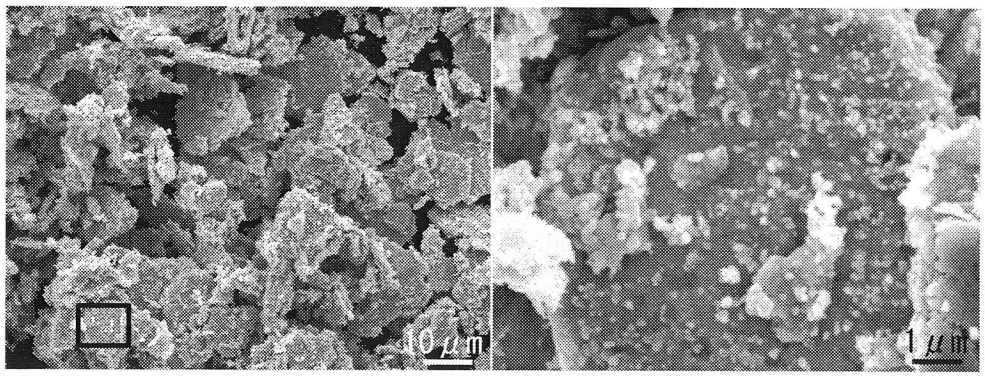
ィラーから Ag_3Sn ではなく，Sn が同定されたため，このフィラーは Sn-Bi フィラーであることがわかる．よって，150 ℃-1 h の硬化で溶融した Sn-Bi フィラーが，Cu と反応し金属結合を形成したと言える．Cu_3Sn 以外に Cu-Sn 合金系で Cu_6Sn_5 が生成する可能性もあるが，今回の試料からは検出できなかった．

Sn-Bi フィラーの添加により，150 ℃-1 h で金属結合を形成することはできたが，十分な電気抵抗の高温信頼性を得るには至らない．Ag-Sn フィラーによる金属結合が十分に形成されず，ICA 全体で電気抵抗が不安定になっていることが原因であると考えられる．Sn-Bi フィラーを多く添加すれば，金属結合は多く形成できるが，高温保持により欠陥も多く形成し強度劣化の改善は期待できない．Ag-Sn フィラーを用いる場合に重要なことは，Ag-Sn フィラー自信の表面状態であると考えられる．

４．５　Agめっき Ag-Sn 合金フィラーを用いた高温信頼性評価

４．５．１　Agめっき Ag-Sn 合金フィラーの観察および解析

図 4.18 に，Agめっき Ag-Sn 合金フィラーの表面観察結果を示す．フィラーの形状は，めっきなしの場合と同様で，厚さ 1 ～ 2 μm で，面方向の長さ 10 μm 程度である．図 4.18（b）より，0.1 μm 以下の粒子状の存在がわかる．図 4.19



(a) フィラー表面　　(b)フィラー表面 拡大

図 4.18 Ag/Ag-Sn フィラー

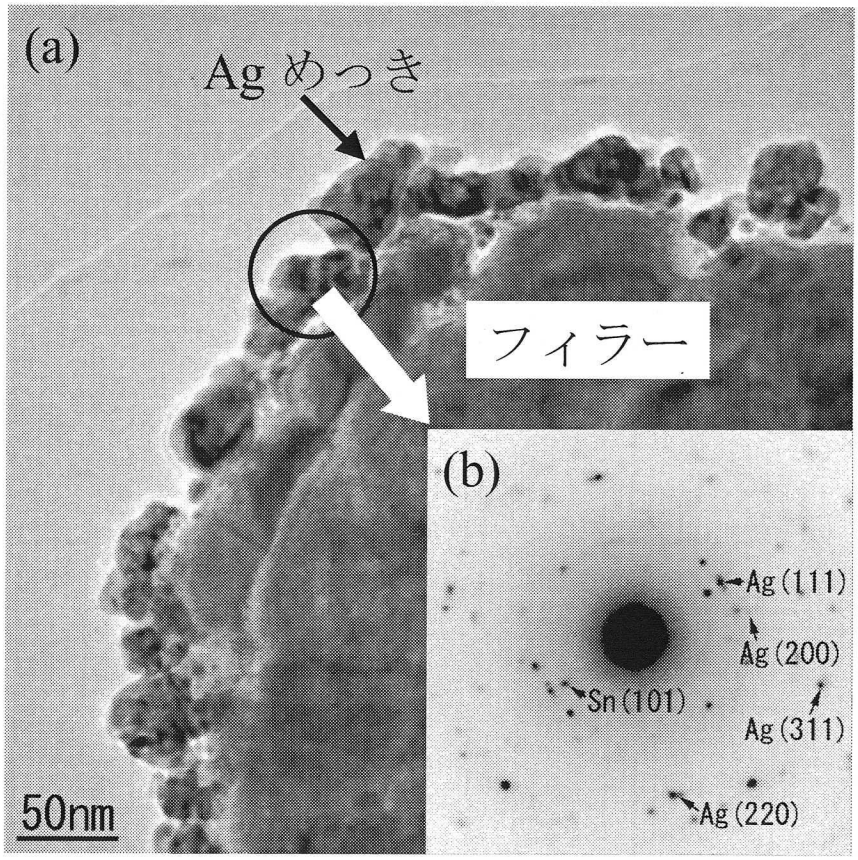


図 4.19 Ag/Ag-Sn フィラー表面近傍付近の組織観察および電子線回折像（TEM）

に，Ag めっき Ag-Sn 合金フィラー表面付近の TEM による観察および電子線回折像を示す．Ag めっきは粒子状で，めっき厚さは 10 ～ 50　nm であり，Ag めっきとフィラーの界面は密着性が悪い不整合が見られる．また，他のフィラーではめっき厚さが 100　nm 程度の部分もある．電子線回折像より，Ag-Sn フィラーにめっきをした時点では，めっきの Ag は Sn とほとんど反応していないことがわかる．別の視野では，図 4.20 に示すように Ag のみが凝集している部分も見られた．図 4.20（c）より，Ag めっきの結晶粒径はおよそ 10 ～ 20 nm 程度である．

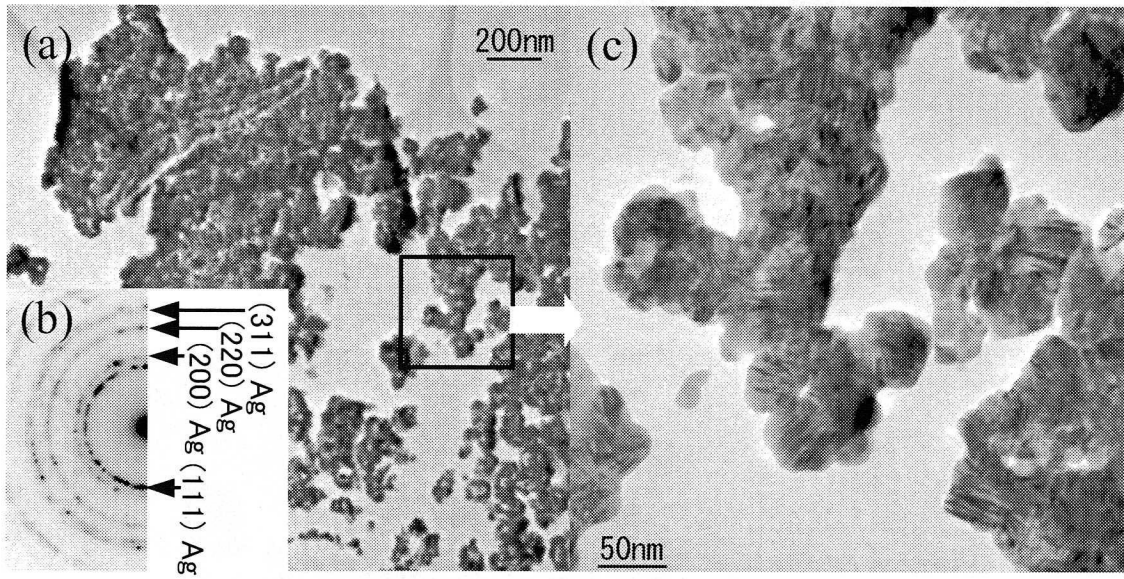


図 4.20 Ag/Ag-Sn フィラーの組織観察および電子線回折像（Ag の凝集部分, TEM）

４．５．２　Ag/Ag-Sn ICA を用いた高温信頼性試験

図 4.21 に，Ag/Ag-Sn　ICA 接続体の高温保持による強度変化を示す．Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いた接続体に比べて，全体的に強度は低いが，Sn/Ni に対しての強度低下は小さくなっている．よって，Ag/Ag-Sn　ICA を用いても Sn，めっき電極に対して高温劣化を改善できる．

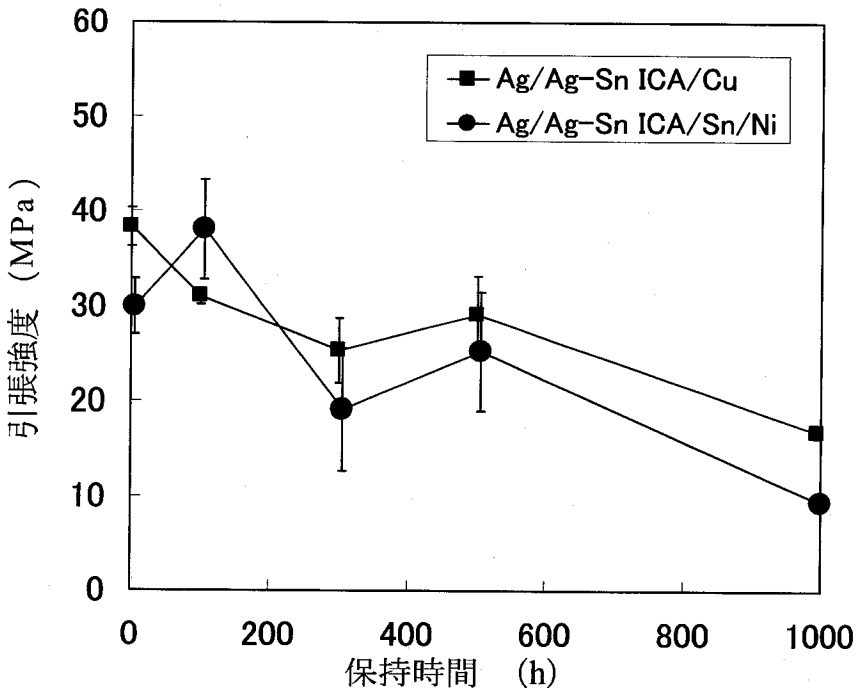


図4.21 高温保持試験結果（強度, Ag/Ag-Sn）

図 4.22 に，Ag/Ag-Sn　ICA 接続体の高温保持による電気抵抗変化を，Ag-Sn/Sn-Bi　ICA 接続体の場合と合わせて示す．Ag/Ag-Sn　ICA/Cu の初期電気抵抗は，4.81×10^{-4} であり Ag-Sn/Sn-Bi　ICA/Cu の初期電気抵抗値 2.29×10^{-3} の 1/5 程度である．また，Ag/Ag-Sn　ICA/Sn/Ni の初期電気抵抗は，1.58×10^{-4} であり，Ag-Sn/Sn-Bi　ICA/Sn/Ni の初期電気抵抗値 2.21×10^{-3} よりも 1 桁以上低い．Ag/Ag-Sn　ICA 接続体の電気抵抗は，高温保持初期段階で若干変化するが，50 h 保持以降は安定し，急激な電気抵抗の増加は起こらない．よって，Ag をめっきした Ag-Sn フィラーを用いることで，Sn めっき電極材料に対して強度および電気抵抗劣化を改善することがきた．

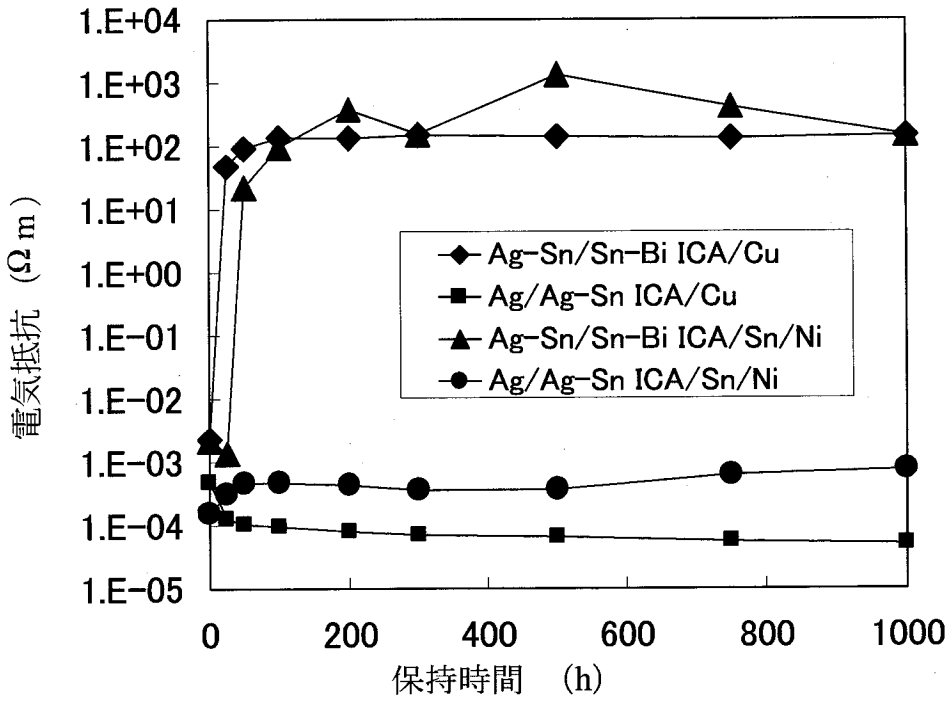


図4.22 高温保持試験結果（電気抵抗, Ag/Ag-Sn ICA）

４．５．３　Ag/Ag-Sn ICA 接続体の組織観察および解析

図 4.23 に，150 ℃-1 h で硬化した Ag/Ag-Sn ICA の Ag/Ag-Sn フィラー界面の TEM 観察および電子線回折結果を示す．Ag めっきの結晶粒径が大きくなり，めっきの Ag が Ag_3Sn に変化していることがわかる．つまり，150 ℃-1 h で Ag めっきが Ag-Sn 合金中の Sn と反応し，Ag_3Sn になったことを意味している．図 4.24 に，図 4.23 と同条件で別の視野の観察および解析結果を示す．150 ℃-1 h でフィラーが互いに Ag_3Sn に変化しためっきを介して金属結合していることがわかる．Ag めっきが微細で活性なため，隣接する他のフィラーの Ag めっきと 150 ℃で容易に結合し，フィラー中の過剰な Sn が Ag に拡散するため，フィラー間の金属結合が起こりやすいと考えられる．このように金属結合が起きているために，めっきのない Ag-Sn フィラーを用いたときのような，高温保持で電気抵抗が増加しない．なお，表 3.2 の値より計算すると，150 ℃-1 h で Sn は Ag 中を 288 nm 拡散でき，さらに体拡散よりも拡散速度の速い表面拡散・粒界拡散の影響があるとすれば，Sn が Ag 中を 100 nm 程度拡散すること

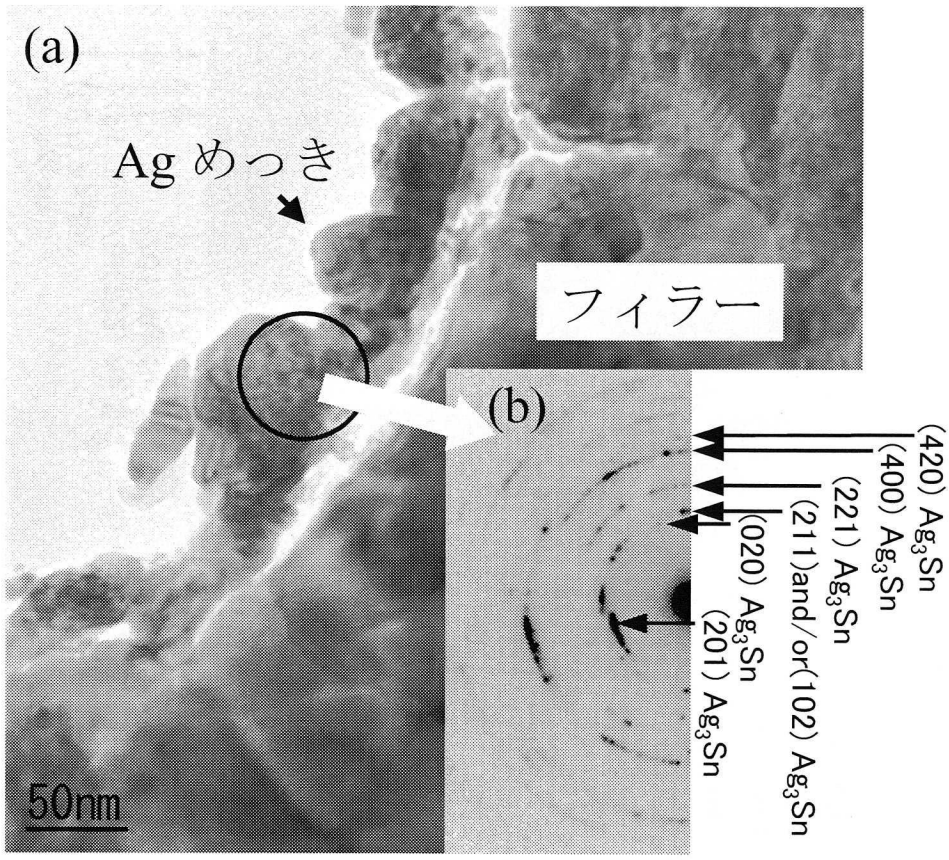


図 4.23 Ag/Ag-Sn ICA の内部組織観察
および電子線回折像（Ag/Ag-Sn ICA/Cu, 初期状態, TEM）

は妥当である.

Ag/Ag-Sn ICA を用いた接続体の破断位置は，Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いた接続体の破断位置(図 4.14)とマクロには同様で, ICA の内部で破断している. 図 4.25 に, 初期状態における Ag/Ag-Sn ICA/Cu の破断面観察結果を示す. 破断面から, めっきが剥離したフィラーの存在や剥離しためっきがバインダー表面に付着している様子がわかる. つまり，Ag めっき/フィラー界面でも破断していることを意味している. Ag-Sn/Sn-Bi ICA を用いた接続体に比べて強度が低い原因は, Ag めっき/フィラー界面の密着性が悪いためであり，高温保持初期段階で強度の上昇が起きるのは，高温保持により Ag めっき/フィラー界面の密着性が良くなるためであると考えられる.

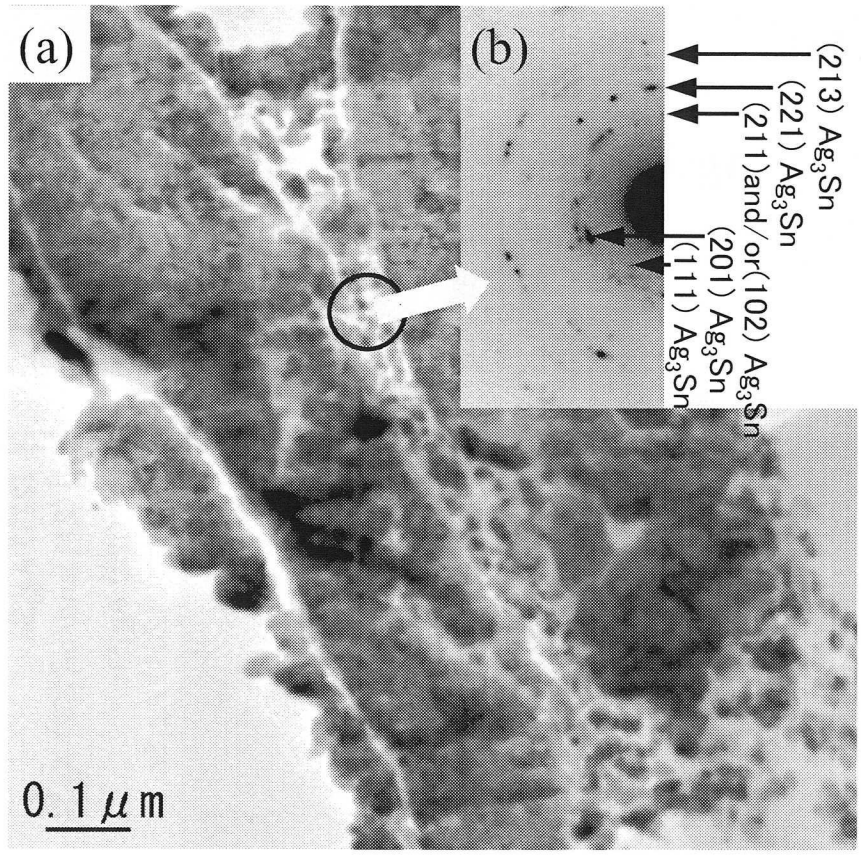


図 4.24 Ag/Ag-Sn ICA の内部組織観察および電子線回折像
（フィラー/フィラー界面，初期状態, TEM）

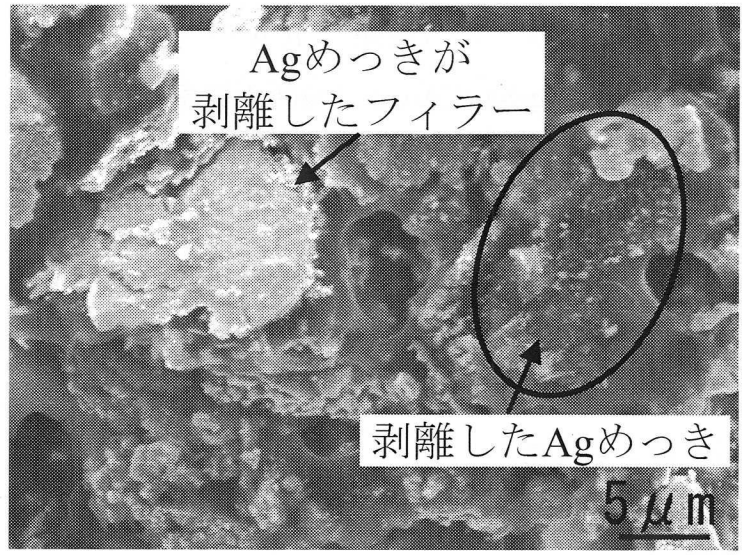


図 4.25 破断面観察結果（Ag/Ag-Sn ICA/Cu，初期状態, SEM）

図 4.26 に，150 ℃-500 h 後における Ag/Ag-Sn ICA/Cu 界面の EPMA 面分析結果を示す．Sn が，フィラー中だけでなく ICA/Cu 界面にも分布している様子がわかる．また，図 4.16 の Ag めっきのない場合と比較すると，Ag-Sn フィラー中に Sn が凝集していないことがわかる．Ag-Sn フィラー/Ag-Sn フィラー間，および Cu/Ag-Sn フィラー間に金属結合が生成しているため，Ag_3Sn の組成に対して過剰な Sn が，Ag-Sn フィラー中で凝集せず，結合したフィラーを通じ，

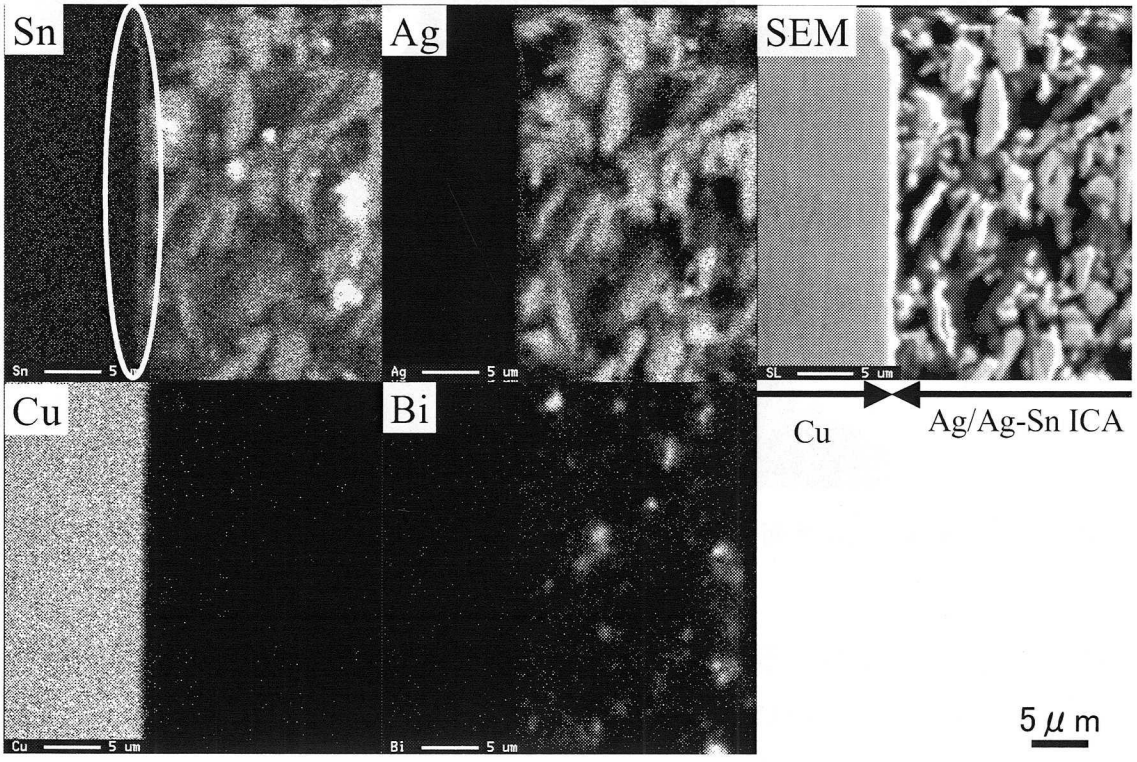


図 4.26 EPMA 面分析結果（Ag/Ag-Sn ICA/Cu, 150℃-500 h 保持後）

Cu まで拡散していると考えられる．図 4.27 に，150 ℃-500 h 後における Ag/Ag-Sn ICA/Cu 界面の TEM による観察，および電子線回折結果を示す．図 4.26 で ICA/Cu 界面で Sn の分布に相当する部分に，厚さ 0.1 ～ 0.2 μm 程度の反応層が生成し，この反応層は電子線回折像より Cu_3Sn であると同定された．また，電子線回折像より Cu に隣接するフィラーは Ag_3Sn のままであり，Ag_4Sn に変化していないことがわかる．Ag/Ag-Sn ICA 接続体の破断位置は ICA 内部であることより，Ag-Sn ICA/Cu 界面に Cu_3Sn が生成することは強度の低下に直接影響していない．しかし，フィラー中に Sn-Bi を含んでいない場合は ICA

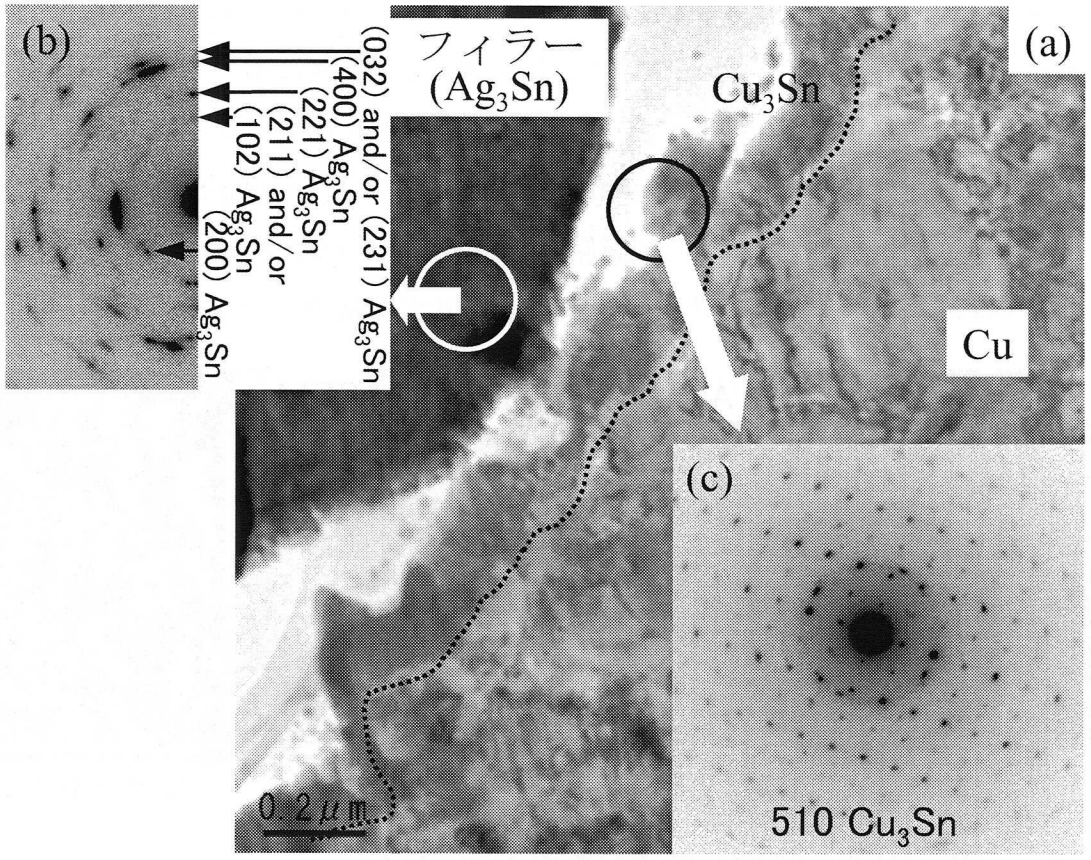


図 4.27 Ag/Ag-Sn ICA/Cu 界面観察結果および電子線回折像（150℃-500 h 保持後, TEM）

自体の強度はより安定するはずであり，Ag-Sn　ICA/Cu 界面に Cu_3Sn が生成することで強度劣化につながる可能性がある．Ag-Sn フィラー/Cu 間の Sn の濃度差を少なくするためフィラー作製時の Sn 量を少なくし，高温保持において隣接のフィラーが Ag_3Sn から Ag_4Sn に変化するようにすれば Cu_3Sn の成長を抑えることができるかもしれない．なお，Ag-Sn　ICA/Cu 界面に Cu_6Sn_5 の生成は確認できなかったが，反応系全体の Sn が量的に少ないため Cu_6Sn_5 は生じ難いと考えられる．すなわち，一般的なはんだと Cu の接続とは異なり，Ag-Sn 中の Sn はほとんど Ag_3Sn の部分で安定化され，平衡状態で Cu_6Sn_5 が生成するほど Sn 量が存在しない．

４．６　結言

本章では，Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっき接続体の高温劣化を改善するため，Ag フィラーの代わりに，Ag-Sn 合金フィラー添加した ICA を用いて高温における接続信頼性評価を行い，高温保持に伴う組織の変化を観察した．以下にその結果をまとめる．

（１）球状 Ag-Sn フィラーを用いた ICA

１）球状 Ag-Sn ICA/n/Cu 接続体を用い高温劣化を改善することができたが，電気抵抗は高温保持初期段階で劣化する．球状 Ag-Sn ICA/Cu 接続体の強度は，球状 Ag-Sn ICA /Sn/Cu 接続体の強度よりも高温保持することで低下しやすい．

２）高温保持後の球状 Ag-Sn ICA /Cu 界面に Cu_3Sn が生成する．

（２）Ag-Sn/Sn-Bi 混合フィラーを用いた ICA

３）球状 Ag-Sn ICA の場合と比較して，Ag-Sn/Sn-Bi ICA Sn/Ni 接続体を用い強度劣化の改善は維持できたが，高温保持における電気抵抗は著しく劣化し改善には至らない．

４）高温保持にかかわらず，接続体は ICA 内部で破断する．また，Ag-Sn/Sn-Bi ICA 中の Sn-Bi フィラー近傍に欠陥が生じ，高温保持後の強度に影響する．

５）高温保持により，Ag-Sn フィラー中の過剰な Sn がフィラー中に閉じこめられ凝集する．

６）Cu を接続した場合，150 ℃-1 h の硬化時間で Sn-Bi フィラーと Cu が金属結合し，Cu_3Sn を生成する．

（３）Ag めっき/Ag-Sn フィラーを用いた ICA

７）球状 Ag-Sn ICA ，Ag-Sn/Sn-Bi ICA の場合と比較して，Ag/Ag-Sn ICA/Sn/Ni 接続体を用いて高温強度劣化改善は維持でき，電気抵抗劣化も改善できる．

８）150 ℃-1 h の硬化時間で，Ag めっきがフィラー中の Sn と反応し Ag_3Sn に変化し，フィラー同士は旧 Ag めっきを通じて金属結合する．

９）接続体の破断位置は ICA 内部であるが，Ag めっき/フィラー界面も含む．

１０）Ag/Ag-Sn　ICA/Cu 接続体において，高温保持により Ag-Sn フィラー中の過剰が Sn は金属結合したフィラーを通じて Cu まで拡散し，フィラー中に凝集しない．

１１）150 ℃-1000　h の高温保持により，Ag/Ag-Sn　ICA と Cu の界面に 0.1 ～ 0.2 μm 程度の Cu_3Sn 層が生成し，隣接するフィラーは Ag_3Sn のまま残る．

第５章　総括

本研究では，Ag-エポキシ系 ICA を用いて接続信頼性試験を行い，Sn めっきに対する高温劣化機構を明らかにし，高温劣化の改善案として Ag フィラーの代わりに Ag-Sn 合金フィラーを用いることを提案した．以下に本論文を総括する．

第１章では，導電性接着剤の構成および現状の研究例と問題点についてまとめた．

第２章では，3 種類の Ag-エポキシ系 ICA を用い，Cu，Sn 系めっき Cu，Ag を接続した突き合わせ試験片と Sn-Pb めっきジャンパーチップを FR4 基板に実装したものについて，高温保持，高温高湿保持，熱疲労，耐熱の各試験を行い，強度および電気抵抗を測定した．

・突き合わせ試験片を用いた高温保持試験

いずれの ICA で接続した場合も，ICA/Cu 突き合わせ試験片では 1000　h 保持後でも強度および電気抵抗ともに劣化せず，優れた信頼性を示す．一方，ICA/Sn 系めっき Cu 突き合わせ試験片では，いずれの ICA で接続した場合でも強度は著しく劣化するが，電気抵抗は ICA により変化の挙動が異なる．

・突き合わせ試験片を用いた高温高湿保持試験

突き合わせ試験片により，強度は ICA により徐々に劣化する場合としない場合がある．バインダーにフェノール系を用いた ICA で接続した場合，強度低下は起こりにくい．

いずれの ICA で接続した場合も，ICA/Sn 系めっき Cu 突き合わせ試験片では電気抵抗が著しく劣化する．また，ICA/Ag 突き合わせ試験片では電気抵抗は劣化せず，ICA/Cu 突き合わせ試験片では ICA により劣化する場合としない場合がある．ICA/Cu 突き合わせ試験片で，ICA の硬化が十分に進行していれば電気抵抗の増加

は小さい.

・突き合わせ試験片を用いた耐熱試験

ICA/Cu 突き合わせ試験片では，300 ℃-300 s の耐熱試験後においても，強度および電気抵抗は初期状態の 70%を維持でき，十分な信頼性を維持している.

・基板実装部品を用いた高温保持試験

ICA/Sn 系めっき Cu 突き合わせ試験片のように著しくはないが，高温保持により強度は劣化した．高温保持により，電気抵抗は増加・減少するが，明白な劣化は起こらない.

・基板実装部品を用いた高温高湿保持試験

高温高湿保持により強度は徐々に劣化し，電気抵抗は ICA/Sn 系めっき Cu 突き合わせ試験片のように著しく劣化した.

・基板実装部品を用いた熱疲労試験

強度・電気抵抗ともに，熱疲労により変化するが，1000 回の熱疲労では明らかな劣化は起きず，優れた信頼性を有する.

第 3 章では，Ag-エポキシ系 ICA/Sn 系めっき Cu 突き合わせ試験片を用い，組織観察を基に，高温劣化機構を明らかにした．また，接続時の加圧力を実際の実装時に近づけることで，高温劣化機構を基板実装部品に適応させた.

ICA/Sn 系めっき Cu 接続体では，めっき中の Sn が ICA 中の Ag に一方向拡散することで，めっきが浸食され著しい強度劣化が起こる．この時，ICA 中の Ag は Ag_3Sn，Ag_4Sn に変化し，めっき中に粗大な欠陥が生成する．また，高温保持により，電気抵抗の劣化が著しい ICA/Sn 系めっき Cu 接続体には，自由表面近傍の ICA/Sn 系めっき界面に明白な剥離を生じる.

基板実装部品については，高温保持により Sn は ICA にわずかに拡散する．接続時に ICA にかかる加圧力を小さくした場合，Sn の ICA への明白な拡散は起こ

りにくくなる．突き合わせ試験片を用いた場合，加圧力が小さくなれば初期強度は低く，強度劣化の絶対値は低くなり，見かけ上劣化が起こりにくくなる．しかしながら，初期強度と高温保持の強度比は，接続時の加圧力が変化しても違いは見られない．また，加圧力が低い場合，Sn の ICA への明白な一方向拡散は起こらないが，Sn と Ag の間では反応は起こり，Ag_3Sn は生成している．

第４章では，Sn の拡散一方向による高温劣化を改善するため，3 種類の Ag-Sn 合金フィラー（球状 Ag-Sn フィラー，Ag-Sn/Sn-Bi 混合フィラー，Ag めっき/Ag-Sn フィラー）を用いた ICA で接続信頼性評価を行った．また，高温保持における Cu に対する接続界面の安定性について組織観察を基に検討した．

いずれの Ag-Sn フィラーを用いた ICA でも，高温保持における Sn の一方向拡散は防ぐことができ，強度劣化は改善できた．球状の Ag-Sn フィラーを用いた ICA では高温保持により電気抵抗が劣化する．低融点合金である Sn-58wt%Bi を添加した Ag-Sn/Sn-Bi フィラーを用いても，高温保持による電気抵抗の劣化を防ぐことはできず，逆に ICA 中の Sn-Bi フィラー近傍に欠陥が生じる．Ag/Ag-Sn フィラーを用いた ICA では，他の Ag-Sn 系 ICA に比べて強度は少し低いが，高温保持により著しい電気抵抗の劣化は起こらず，Sn めっき電極に対する高温劣化は改善できた．

Ag-Sn/Sn-Bi フィラーを用いた ICA で Cu を接続した場合，150 ℃-1　h の硬化時間で ICA 中の Sn-Bi フィラーは Cu と金属結合を形成し，金属結合部分に Cu_3Sn を生成する．高温保持により，Ag_3Sn の組成域に対して過剰な Sn は，Ag-Sn フィラー中の Sn は閉じこめられ凝集する．

Ag/Ag-Sn フィラーを用いた ICA では，150 ℃-1　h の硬化時間で，Ag めっきがフィラー中の Sn と反応し Ag_3Sn に変化し，フィラー同士は Ag めっきを介して金属結合を形成する．高温保持により，Ag_3Sn の組成域に対して過剰な Sn は，金属結合したフィラーを通じて Cu まで拡散し，Cu/ICA 界面に Cu_3Sn 層を形成する．

第５章では，本論文の結果を総括した．

謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所 菅沼 克昭 教授の御指導の下で遂行できたものであり改めてこれに感謝の意を示します.

大阪大学大学院工学研究科 黄地 尚義 教授, 並びに大阪大学工学研究科 小林 紘二郎 教授には, 本論文作成に当たり適切な助言をいただき厚くお礼を申し上げます.

同研究室のスタッフとして平素より多くの協力・助言を頂きました奥 健夫 助教授, 山口 俊朗 助手, 井上 雅博 助手, 谷畑 公昭 技官には厚くお礼を申し上げます.

SEM, XRD, EPMA の利用に当たり大阪大学産業科学研究所 田中 高紀 技官には多くの助言をしていただきこれに感謝致します. TEM の利用に当たり大阪大学産業科学研究所 中山 忠親 助手には詳細な御指導をしていただき厚くお礼を申し上げます.

ICA を提供していただいた藤倉化成株式会社およびナミックス株式会社, めっきの試作をしていただいた石原薬品株式会社および株式会社ミレニアムゲートテクノロジー, ジャンパーチップを提供していただいたローム株式会社の皆様には厚くお礼を申し上げます.

同研究室の構成員として日々の研究生活を共に過ごした諸先輩・同輩・後輩の皆様に感謝致します.

参考文献

[1] H. Wolfson and G. Elliott: Electrically Conducting Cements Containing epoxy resins and silver, US Patent 2, P.774, P. 747, 1956

[2] S. K. Kang, R. S. Rai and S. Purushothamann: Development of High Conductivity Lead (Pb)-free Conductive Adhesives, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 21, P. 18, Mar, 1998

[3] S. K. Kang, R. S. Rai and S. Purushothamann: Development of Low Cost, Low Temperature Conductive Adhesives, 1998 Electronic Components and Technology Conference, P. 1031

[4] S. K. Kang and S. Purushothamann: Development of Conducting Adhesive Materials for Microelectronic Applications, J. Electron. Mater., 28, P. 1314, 1999

[5] C. Shearer, B. Shearer, G. Matijasevic and P. Gandhi: Transient Liquid Phase Sintering Composites: Polymer Adhesives with Metallurgical Bonds, J. Electron. Mater., 28, P. 1319, 1999

[6] S. K. Kang, S. Buchwalter, N. LaBianca, J. Gelorme, S. Purushothamann, K. Papathomas, and M. Poliks: Development of Conductive Adhesive Materials for Via Fill Applications, 2000 Electronic Components and Technology Conference, P. 887

[7] S. K. Kang, S. Buchwalter, N. LaBianca, J. Gelorme, S. Purushothamann, K. Papathomas, and M. Poliks: Development of Conductive Adhesive Materials for Via Fill Applications, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 24, P. 431, Sep, 2001

[8] M. Bouguettaya, N. Vedie and C. Chevrot: New conductive adhesive based on Poly(3,4-ethylene dioxythiophene), Synthetic Metals, 102, P. 1428, 1999

[9] 牛島 均, 秋葉 義信, 加藤 達也, 加藤 孝幸, 江頭 誠: 銅マイクロファイバーの導電性ペーストへの応用, 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌), 2000 年 5 月, P. 631

[10] 窪田 規: 導電性接着剤, 電子材料, 2001 年 7 月, P. 89

[11] 田部浩三, 清山哲朗, 笛木和雄: 金属酸化物と複合酸化物, 第 1 刷, P. 15, 講談社, 1978

[12] 本田 俊之, 岡本 航司, 伊藤 雅史: 新しい塗膜形成機構による低温硬化・

高導電性ペースト, 第 12 回マクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, P. 159

[13] 太田 文夫, 久木元 豊: 導電性接着, 工業材料, 1983 年(31)第 4 号, P. 45

[14] 小浜 信行: 導電性接着剤, 工業材料, 1989 年(37)第 12 号, P. 167

[15] H. L. Hvims: Conductive Adhesives for SMT and Potential Applications, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 284, May, 1995

[16] D. Lu and C. P. Wong: Characterization of Silver Flake Lubricants, J. Therm., Anal. Cal., 59, P. 729, 2000

[17] D. Lu and C. P. Wong: Thermal Decomposition of Silver Flake Lubricants, J. Therm., Anal. Cal., 61, P. 3, 2000

[18] D. Lu Q. K. Tong and C. P. Wong: A Study of Lubricants on SilverFlake for Microelectronics Conductive Adhesives, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 22, P. 365, September, 1999

[19] S. Kotthaus, B. H. Günther, R. Haug and H. Schäfer: Study of Isotropically Conductive Bondings Filled with Aggregates of Nano-Sized Ag-Particles, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 20, P. 15, March, 1997

[20] L. Ye, Z. Lai, J. Liu and A. Thölén: Effect of Ag Particle Size on Electrical Conductivity of Isotropically Conductive Adhesives, IEEE Trance. Electron., Packag., Manufact., 22, P. 299, October, 1999

[21] 小田 正明: 独立分散金属ナノ粒子を用いた成膜と低温硬化型導電性ペーストへの展開, エレクトロニクス実装技術, 18, P. 26, 2002

[22] Y. Fu, M. Willander and J. Liu: Spatial Distribution of Metal Fillers in Isotropically Conductive Adhesives, J. Electron. Mater., 30, P. 866, 2001

[23] 日本接着学会編: 接着ハンドブック, 第 3 版, P. 376, 日刊工業新聞社, 1996

[24] J. C. Bolger and S. L. Morano: Conductive Adhesives: How and Where they Work, Adhesives Age, June, 1984, P.17

[25] V. E. グール; 貞政 忠利 訳: 導電性ポリマーの研究と応用, 横川書房, 1970 ([14] より引用)

[26] D. Lu and C. P. Wong: Effect of Shrinkage on Conductivity of Isotropic Conductive Adhesives, Int. J. Adhes. Adhes., 20, P. 189, 2000

[27] D. Lu Q. K. Tong and C. P. Wong: Conductivity Mechanisms of isotropic Conductive Adhesives (ICA' s), IEEE Trance. Electron. Packag. Manufact. 22, P. 223, July, 1999

[28] A. Burkhart, H Yoshigahara, Y Sagami and T Yamazaki: Conductive polymeric Adhesives Solve SMD Assembly Problems, Adhesives Age, Oct., 1990, P.36

[29] A. Malliaris and D. T. Turner: Infuluence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compactrd Mixtures of Polymeric and Metallic Powders, J. Appl. Phys., 42, P. 614, February, 1971

[30] B. E. Springett: Conductivity of A System of Metallic Particles Dispersed in An Insulating Medium, J. Appl. Phys., 44, P. 2925, June, 1973

[31] A. M. Lyons: Electrically Conductive Adhesives: Effect of Particle Composition and Size distribution, Polym. Eng. Sci., 31, P. 445, March. 1991

[32] L. Li and J. E. Morris: Electrical Conduction Models for Isotropically Conductive Adhesive Joint, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 20, P. 3 Mar, 1997

[33] A. Mikrajuddin, F. G. Shi, S. Chungpaiboonpatana, K. Okuyama, C. Davidson and J. M. Adams: Onset of Electrical Conduction in Isotropic Conductive Adhesive: A General Theory, Mater. Sci. Semicond. Process., 2, P. 309, 1999

[34] M. R. Kamal and S. Sourour: Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, Polym. Eng. Sci., 13, P. 59, 1973

[35] M. R. Kamal: Thermoset Characterization for Moldability Analysis, Polym. Eng Sci., 14, P. 231, 1974

[36] A. Dutta and M. E. Ryan: Effect of Fillers on Kinetics of Epoxy Cure, J. Appl. Polym Sci., 24, P. 635, 1979

[37] D. Klosterman, L. Li and J. E. Morris: Materials Characterization, Conduction development, and Curing Effects on Reliability of Isotropically Conductive Adhesives, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 21, P. 23 Mar, 1998

[38] K. S. Moon, J. Wu and C. P. Wong: Study on Self-Alignment Capability of Electrically Conductive Adhesives (ECAs) for Flip-Chip Application, 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials, P. 341

[39] J. Wu, K. S. Moon and C. P. Wong: Self-Alignment Feasibility Study and Contact Resistance Improvement of Electrically Conductive Adhesives (ECAs), 2001 Electronic Components and Technology Conference, P. 571

[40] C. P. Wong and K. S. Moon: The Study of Self-Alignment Capability of electrically Conductive Adhesives (ECAs) Using Low Melting Point Alloy for Flip-Chip Application, 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. Incorporating POLY, PEP and Adhesives in Electronics. Proceedings, P. 112, 2001 (Polytronic 2001)

[41] D. Lu and C. P. Wong: Isotropic Conductive Adhesive Filled with Low-Melting-Point Alloy Fillers, IEEE Trance. Electron., Packag., Manufact., 23, P. 185, July, 2000

[42] C. P. Wong and D. Lu: Recent Conductive Adhesive for Electronics Applications, International Conference on Advanced Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing, presented at Adhesive in Electronics 2000, Proceedings, P. 121

[43] K. S. Moon, J. Wu and C. P. Wong: Improved Stability of Contact Resistance of low Melting Point Alloy Incorporated Isotropically conductive Adhesives, IEEE Trance. Electron., Packag., Technol., 26, P. 375, June, 2003

[44] H. Li and C. P. Wong: A Reworkable Epoxy Resin for Isotropically Conductive Adhesive, 2003 Electronic Components and Technology Conference, P. 1391

[45] L. Wang, H. Li and C. P. Wong: Syntheses and Characterizations of Thermally Reworkable Epoxy Resins II, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 38, P. 3771, 2000

[46] D. Lu, Q. K. Tong and C. P. Wong: Mechanisms Underlying Unstable Contact Resistance of Conductive Adhesives, IEEE Trance. Electron. Packag. Manufact. 22, P. 228 July, 1999

[47] D. Lu and C. P. Wong: Development of Conductive Adhesives for solder Replacement, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 23, P. 620, December, 2000

[48] J. C. Jagt, P. J. Beris and G. F. C. Lijten: Electrically Conductive Adhesives: A prospective Alternative for SMD Soldering?, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 292, May, 1995

[49] R.S. Rörgren and J. Liu: Reliability Assessment of Isotropically Conductive Adhesive Joints in Surface Mount Applications, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 305, May, 1995

[50] K. Suzuki, O. Suzuki and M. Komagata: Conductive Adhesive Materials for Lead Solder Replacement, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 21, P. 252, June, 1998

[51] J. C. Jagt: Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface mount Applications: A Summary of the State of Art, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 21, P. 215, June, 1998

[52] R. Dudek, H/ Berek, T. Fritsch and B. Michel: Reliability Investigations on Conductive Adhesive Joints with Emphasis on the Mechanics of the Conduction Mechanism, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 23, P. 462, September, 2000

[53] O. Rusanen and J. Lenkkeri: Reliability Issues of Replacing Solder with Conductive Adhesives in Power Modules, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 320, May, 1995

[54] M. Zwolinski, J. Hickman, H. Rubin, Y. Zaks, S. McCarthy, T. Hanlon, P. Arrowsmith, A. Chaudhuri, R. Hermansen, S. Lau and D. Napp: Electrically Conductive Adhesives for Surface Mount solder Replacement, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part C, 19, P. 241, October, 1996

[55] D. Lu and C. P. Wong: A Study of Resistance of Conductive Adhesives Based on Anhydride-Cured Epoxy Systems, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 23, P. 440, September 2000

[56] D. Lu and C. P. Wong: High Performance Conductive Adhesives, IEEE Trance. Electron. Packag. Manufact. 22, P. 324 October 1999

[57] Q. K. Tong, D. L. Markley, G. Fredricson, R. Kuder and D. Lu: Conductive Adhesives with Stable Contact Resistance and Superior Impact Performance, 1999 Electronic Components and Technology Conference, P. 347

[58] D. Lu and C. P. Wong: Novel Conductive Adhesives for Surface Mount Applications, J. Appl. Polym. Sci., 74, P. 399, 1999

[59] J. Liu, L. Ljungkrona and Z. Lai: Development of Conductive Adhesive Joining

for Surface-Mounting Electronics Manufacturing, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 313, May, 1995

[60] J. Liu, K. Gustafsson, Z. Lai and C. Li: Surface Characteristics, Reliability, and Failure Mechanisms of Tin/Lead, Copper, and Gold Metallizations, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part A, 20, P. 21, March, 1997

[61] T. W. Giants: Aging Effect on the Electrical Properties of Silver-Filled Epoxy Adhesives, J. Adhes. Sci. Technol., 12, P. 593, 1998

[62] S. Xu, D. A. Dillard and J. G. Dillard: Environmental Aging on the Durability of Electrically Conductive Adhesive Joints, Int. J. Adhes. Adhes., 23, P. 235, 2003

[63] S. Liong and C. P. Wong: Development of Thermoplastic Isotropically Conductive Adhesive, 2001 Electronic Components and Technology Conference, P. 586

[64] K. Moon, C. Rockett, C. Kretz, W. F. Burgoyne and C. P. Wong: Adhesion Improvement of Thermoplastic Conductive Adhesives under Humid Environment, 2003 Electronic Components and Technology Conference, P. 1791

[65] S. Liong, C. P. Wong and W. F. Burgoyne Jr.: Conductivity Improvement of Thermoplastic Isotropically Conductive Adhesive, 2002 Electronic Components and technology Conference, P. 1140

[66] S. Liong, C. P. Wong and W. F. Burgoyne Jr.: Adhesion Improvement of Isotropically Conductive Adhesive, 2002 Electronic Components and technology Conference, P. 1631

[67] S. Liong and C. P. Wong: An Alternative to Epoxy Resin for Application in Isotropically Conductive Adhesive, 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials, P. 13

[68] M. Uschisky and E. Suhir: Moisture Diffusion in Epoxy Molding Components Filled with Particles, J. Electron. Packag., 123, P. 47, March, 2001

[69] M. G. Périchaud, J. Y. Delétage, H. Frémont, Y. Danto, C. Faure and M. Salagoïty: Evaluation of Conductive Adhesives for Industrial SMT Assembles, 1998 IEEE/CPMT Int' l Electronics Manufacturing Technology Symposium, P. 377

[70] M. G. Périchaud, J. Y. Delétage, H. Frémont, Y. Danto and C. Faure: Reliability

Evaluation of Adhesive Bonded SMT Components in Industrial Applications, Microelectron. Reliab., 40, P. 1227, 2000

[71] J. B. Nysæther, Z. Lai and J. Liu: Thermal Cycling Lifetime of Flip Chip on Board Circuits with Solder Bumps and Isotropically Conductive Adhesive Joints, IEEE Trans. Adv. Packag., 23 P. 743, 2000

[72] J. H. Constable, T. Kache, H. Teichmann, S. Mühle and M. A. Gaynes: Continuous Electrical Resistance Monitoring, Pull Strength, and Fatige Life of Isotropically Conductive Adhesive Joints, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 22, P. 191, June, 1999

[73] R. Gomatam and E. Sancaktar: Behavior of Electrically Conductive Filled Adhesive joints under Cyclic Loading Part 1: Experimental Approach, 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials, P. 6

[74] Z. Mo, X. Wang. T. Wang, S. Li. Z. Lai and J. Liu: Electrical Characterization of Isotropic Conductive Adhesive under Mechanical Loading, J. Electron. Mater., 31, P. 916, 2002

[75] S. Xu and D. A. Dillard: Determining the Impact resistance of Electrically Conductive Adhesives Using a Falling Wedge Test, IEEE Trance. Comp. Packag. Technol., 26, P. 554, September, 2003

[76] C. M. L. Wu, R. K. Y. Li and N. H. Yeung: Impact Resistance of SM Joints Formed with ICA, J. Electron. Packag. 125, P. 93, March. 2003

[77] M. A. Gaynes, R. H. Lewis, R. F. Saraf and J. M. Roldam: Evaluation of Contact Resistance for Isotropic Electrically Conductive Adhesives, IEEE Trance. Comp., Packag., Manufact., Technol., Part B, 18, P. 299, May, 1995

[78] 甲斐 朋斉: 耐熱型導電性接着剤の技術動向, 表面実装マガジン, 電子技術 2002 年 2 月別冊, P. 51

[79] M. Komagata, G. Toida, T. Hocchi and K. Suzuki: Conductive Adhesive for Plated Sn or Sn/Pb Electrode, Adhesive in Electronics 2000, P. 216

[80] 社団法人電気化学会 編: 電気化学便覧第 5 版, 丸善, P. 92-94

[81] E. Sancaktsr and N. Dilsiz: Pressure-Dependent Conduction Behavior of Various Particles for Conductive Adhesive Applications, J. Adhes. Sci. Technol., 13, P. 679,

1999

[82] M. Inoue, T. Miyamoto, M. Yamashita and K. Suganuma: Analytical Cure Kinetics of an Anisotropic Conductive Film Based on the Time-Temperature Superposition Principal, J. Electron. Mater., 投稿中

[83] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 4-673

[84] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 4-686

[85] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 4-783

[86] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 44-1300

[87] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 29-1151

[88] P. Gas and J. Bernardini: Silver and Tin Bulk Diffusion in Silver-Tin Alloys, Scr. Met., P. 367, 12, 1978

[89] T. Okabe, R. F. Hochman and M. E. McLain: Tracer Diffusion of Silver and Tin in a Dental Alloy (Ag_3Sn), J. Biomed. Mater. Res., 8, P. 381, 1974

[90] F. H. Huang and H. B. Huntington: Diffusion of Sb^{124}, Cd^{109}, Sn^{113}, and Zn^{65} in Tin, Phys. Rev. B, 9, P. 1479, 1974

[91] Y. Shirai, M. Komagata and K. Suzuki: Non-Migration Conductive Adhesives, Polytronic 2001, P. 79

[92] Marquez JA, Murr LE and Agüero V: A Study of Alternative Metal Particle Structures and Mixture for Dental Amalgams Based on Mercury Additions, J. Mater. Sci. Mater. Med., 11, P. 469, 2000

[93] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 4-836

[94] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 5-519

[95] Y. Watanabe, Y. Fujinaga and H. Iwasaki: Lattice Modulation in the Long-Period Superstructure of Copper-Tin (Cu_3Sn), Acta Cryst. Sec. B, B39: P. 306, 1983

[96] 柴田 雄次, 木村 健二郎: 無機化学全書 XII-1-1 スズ, P. 411, 丸善, 1963

本研究に関する発表論文

1. M. Yamashita and K. Suganuma: Improvement of electric resistivity of conductive adhesive with Ag-Sn alloy fillers by Ag plating, 執筆中

2. M. Yamashita and K. Suganuma: Heat exposure durability of joint between Ag-Sn/epoxy conductive adhesive and electrode with or without Sn plating, 執筆中

3. M. Yamashita and K. Suganuma: Effect of the joining pressure on Ag-epoxy conductive adhesive/Sn interfaces exposed to heat, Journal of Materials Science Letters Volume 22, P1311-1313, 2003

4. M. Yamashita and K. Suganuma: Degradation mechanism of Ag-epoxy conductive adhesive/Sn-Pb plating interface by heat exposure, Journal of Electronic Materials, Volume 31(6), P551-556, 2002

5. M. Yamashita, K. Suganuma, M. Komagata and Y. Shirai: An improvement of conductive adhesives on high temperature endurance by using Ag-Sn alloy powder, 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. Incorporating POLY, PEP & Adhesives in Electronics. Proceedings, P265-269, 2001

6. K. Suganuma and M. Yamashita: High temperature degradation mechanism of conductive adhesive/Sn alloy interface, Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces, P19-22, 2001

本研究に関する学会発表

1. 山下宗哲，白井恭夫，森光正明，菅沼克昭: Ag-Sn 合金-エポキシ系導電性接着剤を用いた高温信頼性に関する検討: 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム，大阪，2003 年 10 月 17 日

2. M. Yamashita and K. Suganuma.: Degradation mechanism of Ag-epoxy conductive adhesive/Sn-Pb plating interface by heat exposure, Proceedings of 5th Sanken International Symposium, Osaka, March 14-15, 2002

3. M. Yamashita, K. Suganuma, M. Komagata and Y. Shirai: An improvement of conductive adhesives on high temperature endurance by using Ag-Sn alloy powder, 1st International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics Incorporating POLY, PEP & Adhesives in Electronics, Potsdam, October, 21-24, 2001

4. K. Suganuma and M. Yamashita: High temperature degradation mechanism of conductive adhesive/Sn alloy interface, Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces, IMAPS, Georgia, March 11-14, 2001

5. 山下宗哲，菅沼克昭，工藤富雄: 導電性ペースト/Sn-Pb めっき界面の高温劣化機構，第 10 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム，大阪，2000 年 11 月 9 日

6. 山下宗哲，井上雅博，奥健夫，菅沼克昭: 導電性ペースト/Sn 合金めっき電極界面の高温保持による劣化，第 14 回エレクトロニクス実装学会学術講演大会，横浜，2000 年 3 月 17 日

7. 山下宗哲，井上雅博，奥健夫，菅沼克昭: Sn 合金メッキ/導電性ペースト接合界面の高温信頼性評価，日本金属学会 1999 年秋期大会(第 125 回)，石川，1999 年 11 月 22 日

8. 山下宗哲，井上雅博，奥健夫，菅沼克昭: 導電性ペースト/接続端子界面観察による高温保持信頼性の評価，第 9 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム，大阪，1999 年 10 月 29 日