

ナノペースト[®]の 電子材料分野への応用

Direct Patterning of Nano Paste[®] and Its Application to Electronic Materials

阿部真太郎 / 筑波研究所 研究グループ 第一チーム
Shintaro Abe Tsukuba Research Laboratory

寺田信人 / 筑波研究所 研究グループ グループ長
Nobuto Terada Tsukuba Research Laboratory

(本研究は本年4月に京都国際会館で開催された
International Conference on Electronics Packaging, ICEP 2009にて発表しました)



阿部真太郎



寺田信人

1 はじめに

近年、インクジェット技術などの印刷技術を使って電子部品を製造するプリンタブルエレクトロニクスが脚光を浴びている。これは電子デバイスの製造分野において革新的な技術といえ、プリント配線板の配線材料、液晶の配向膜、TFT(Thin Film Transistor) や有機EL (Electro Luminescence) パネル、電子ペーパー、太陽電池、電磁波シールド、ICカード、メモリ、RFID (ICタグ)のアンテナなどへの応用が試みられている¹⁾。実際に、インクジェット印刷で実用化されている事例としては液晶のカラーフィルター(RGB顔料)などが知られている。

我々が開発を進めているナノペーストは、金属ナノ粒子、溶剤などから構成されており金属含有量を調整することによって、様々な印刷方式に対応したペーストを提供できる²⁾。携帯電話やPCなどに使われる電子デバイスの配線板製造工程は、半導体集積回路の製造工程と同じようにフォトリソグラフィ法が採用されている。基材に銅箔を貼り付け、フォトレジストを塗布、マスクでパターンを形成、フォトレジストを現像、銅箔をエッチング除去するなど多数のプロセスを必要とし、それに伴って多量の廃棄物・廃液も排出する。

一方、インクジェットではインクをノズルから必要な場所に必要な量だけ吐出して文字や画像を印刷できるため、廃棄物や廃液を最小限に抑えることが可能である。また、導電性インクを非接触で印刷することで立体配線を形成することができる。さらにマスクを作製する必要がなく、CAD (Computer Aided Design) データから直接パターンを描画できるため、工程を大幅に簡略化できると期待されている。

そこで本稿では、金属ナノ粒子から成るナノペーストの特徴、開発状況などを踏まえ電子材料分野への応用事例を報告する。

2 金属ナノ粒子の特徴

粒径の大きな金属粒子を積み上げると粒子間に多くの隙

間形成されるため、緻密な金属構造を形成するには融点近くの高い温度が必要となる。金属ナノ粒子の場合、「量子サイズ効果」と呼ばれる金属ナノ粒子特有の現象があらわれるため、200℃程度の比較的低い温度で焼成することができる。この現象は金属粒子の径が小さくなるに従って、粒子表面に存在する金属原子数の割合が多くなり、金属の融点が劇的に低下することによると考えられている³⁾。

一方、粒子を小さくするほど粒子の表面エネルギーが増加するため、粒子同士の凝集・沈降が生じやすくなる。個々の粒子を安定化させるためには、粒子表面を保護剤で被覆し表面エネルギーを下げる必要がある。ナノ粒子の粒径が小さくなるほど多くの被覆剤が必要となり、導電性を発現させるには加熱などの処理によって保護剤を効率よく除去する必要がある。そこで、シングルナノサイズの金属ナノ粒子の焼結には、焼成条件や塗布したナノペーストの厚みなどが重要な要素となる。

3 ナノペーストの紹介

ナノペーストはナノメートル領域に粒度分布を持った金属ナノ粒子で構成されている。図1に示すTEM像 (Transmission Electron Microscope Image) はナノペーストに使用した金のナノ粒子と銀のナノ粒子である。ナノ粒子は分散剤と呼ばれる有機成分に覆われているため、有機溶剤中に均一に

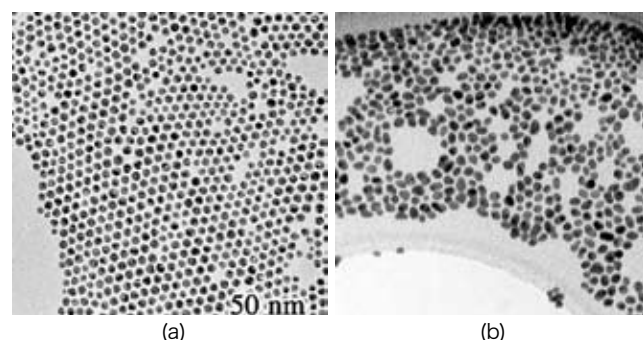


図1: ナノ粒子のTEM像 (a) 金ナノ粒子、(b) 銀ナノ粒子

分散することができる。図2(a)に示すように、これらのナノ粒子の平均粒径は5nmであるが、長時間放置しても凝集や沈殿を生じない。粘度を高くすればスクリーン印刷、粘度を低くすればインクジェット印刷用のインクとして扱うことができる。例えば銀ナノペーストの場合、金属含有量が60wt%であってもその粘度は約10mPa・sであり、図2(b)に示すように液体として扱うことができる。

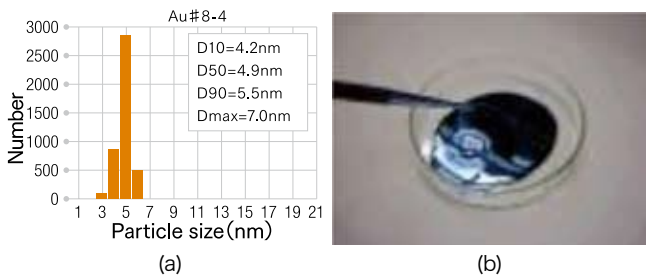


図2: (a) 金ナノ粒子の粒度分布、(b) 銀ナノペーストの外観

4 焼結後の銀ナノペーストの内部構造

金・銀ナノペーストは基板に印刷後、加熱するだけで容易に金属膜を形成することができるが、焼成温度は分散剤の分解・脱離温度に大きく依存する。図3に示すように銀ナノペーストの場合、 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の金属膜を形成させるためには、 180°C 以上の温度で60分間の加熱が必要であることがわかった。 200°C 以上に焼成温度を高くすると、焼成膜の体積抵抗値は約 $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ となり、バルク銀($1.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$)とほぼ同等の導電性を示していた。導電性と焼結構造

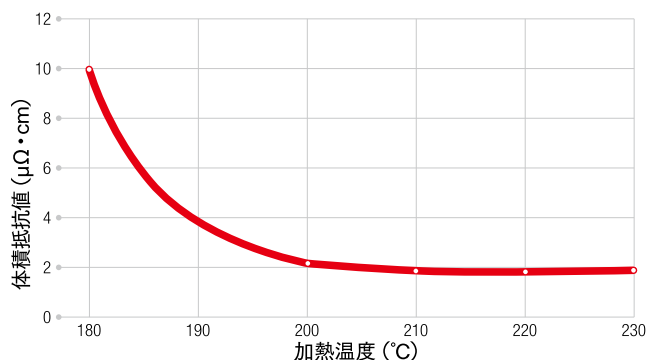


図3: 銀ナノペーストの焼成温度と体積抵抗値の関係

の相関性を解析するため、焼結体の内部構造をFIB (Focused Ion Beam) 装置によって観察した。それぞれの焼成温度で形成した銀ナノペーストの断面SIM像 (Scanning Ion Microscope Image)を 図4に示す。 180°C で焼成した銀膜では $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の体積抵抗値が示すように個々の金属結晶が大きく成長しておらず、比較的多孔質な焼成構造が確認された。しかし、 200°C 以上で焼成した銀膜は低い体積抵抗値が示すように緻密な内部構造が形成されていた。同じ $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の体積抵抗値でも、 220°C で焼成した場合は 200°C で焼成した膜よりも金属結晶が大きく成長していることが確認された。

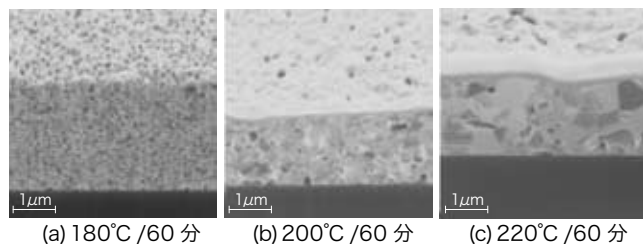


図4: 焼成後の銀ナノペーストの断面SIM像

5 銀めっき代替用途への応用

図5に示すIC・LSIパッケージでは、半導体チップとリードフレームを電氣的に接合するワイヤボンディングのボンディングパッドを形成するため銀めっきが利用されている。インクジェット印刷によるボンディングパッドの形成は、デバイスの微細化に伴うボンディングエリアの狭ピッチ化に対応できるだけでなく、シアン化銀 (AgCN) のような人体に有害な化合物を使用しないという点で、銀めっきに代わる新しい技術として注目されている。

銀ナノペーストと銀めっきの性能を比較するため、銀ナノペーストを使用して $200\mu\text{m}$ 角の銀パッドを銅板上に形成し、直径 $30\mu\text{m}$ の金ワイヤを超音波接合した(図6)。接合した金ワイヤのプル強度試験結果を 図7に示す。金ワイヤ接合したすべてのポイントで、 14kgf 以上のプル強度を示しており、銀めっきと同等の高い接合力が均一に得られた。

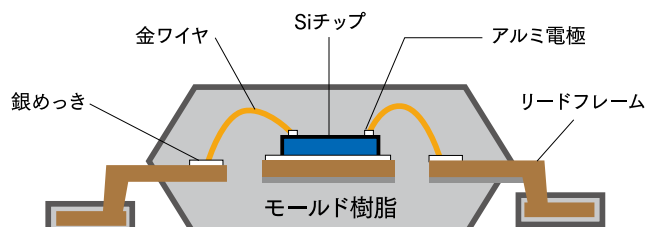


図5: プラスチックパッケージICの断面形状



図6: ナノペーストによって形成した銀パッドへの金ワイヤ接合試験

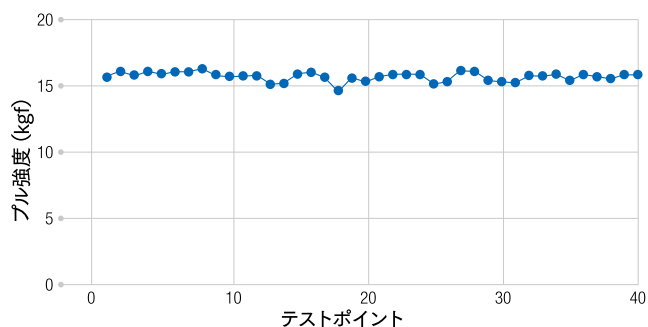


図7: 金ワイヤ接合のプル強度

図8には、実際にコンピュータ上で作成したビットマップデータをインクジェット印刷した銀パッドと半導体チップ上のアルミパッドを金ワイヤで接合した例を示す。インナーリードからはみ出すことなく、高い精度で銀ナノペーストを印刷でき、かつ高いプル強度も得られていた。このような点から、銀ナノペーストはめっき代替材料として十分な可能性を持っているといえる。

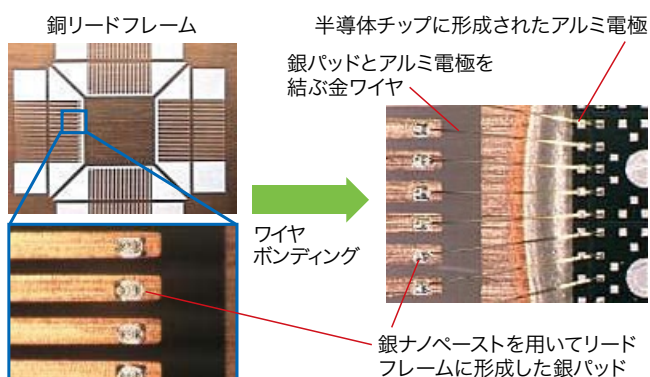


図8：ワイヤボンディングの実施例

6 SiP (System in Package) への応用

プリンタブルエレクトロニクスへのナノペーストの応用として、ノキアで設計したモバイル端末用のSiP作製例を示す⁴⁾。このSiPは4つの導電層と絶縁層で形成されている。導電層形成用としてハリマ化成の銀ナノペースト、絶縁層形成用として協立化学産業のエポキシ樹脂を用いた。バンプ形成および配線パターンの形成はインクジェット印刷で行った。図9には、3層目の導電層を示す。最終的には、実際にモジュールをモバイル端末に搭載し動作することを確認した。

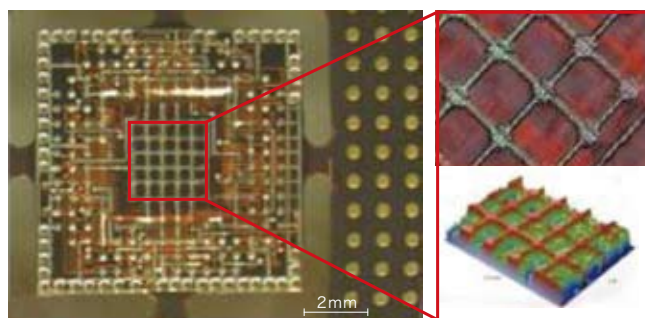


図9：モバイル端末用のSiP作成例

7 銅ナノペーストの開発

銀を使用する場合、マイグレーションの懸念やコストの問題がある。プリンタブルエレクトロニクス分野における電子回路、接合材料の汎用材料として銅が期待されている⁵⁾。しかし、銅ナノペーストを構成する銅ナノ粒子は大気下で酸化されやすいため、金や銀ナノ粒子と同じように焼

成することができない。表面が酸化された銅ナノ粒子は、効率よく銅に還元し焼結させるため、銅ナノペーストによる導電性パターンを形成するには焼成プロセスを工夫しなくてはならない。この問題を克服するため、私たちは新規な銅ナノ粒子の焼成方法を開発した。図10に銅ナノペーストをインクジェット印刷しポリイミドフィルム上にパターンを形成した例を示す。銅ナノペーストを特殊な還元雰囲気下、250°Cで焼成することによって導電性パターンを作製することができた。銅ナノペーストを300°Cで焼成すると $5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性に優れた銅配線パターンを得ることができた。この銅膜の断面構造を図11に示す。銀ナノペーストと同様に金属結晶の成長が見られ緻密化した構造が得られていることを確認した。

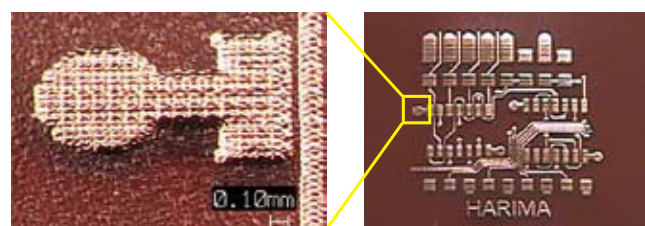


図10：銅ナノペーストのインクジェット印刷によるパターン形成

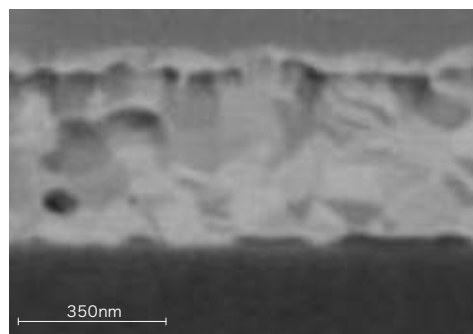


図11：焼結後の銅ナノペーストの断面SIM像

8 おわりに

銀ナノ粒子から構成される銀ナノペーストの焼結性を確認した。200°C以上の温度でバルク銀と同等の導電性を得ることができた。このナノペーストをインクジェット印刷しパターンを形成することによって、めっき代替材料や配線材料などの電子材料分野へ応用することができた。配線材料として期待されている銅ナノペーストについては焼成方法を新たに開発し、導電性に優れたパターンを形成することができた。今後もナノペーストの本格的な実用化を目指し、プリンタブルエレクトロニクスの発展に寄与していきたい。

<参考文献>

- 1) T. Someya, Proceedings of the Japan Society of Applied Physics and related Society, 66th 2005, p.1160
- 2) H. Saito, M Ueda, K Oyama, Y Matsuba, Proceedings of the ICEP 2005, pp.269-272
- 3) P. Buffat, Physical Review A, 13, pp.2287-2298 (1976)
- 4) M. Mantysalo, Proceedings of the Electronic Components and Technology Conference 2007, p.89
- 5) 週間ナノテク, 1217, pp.6-13 (2005)