プリントエレクトロニクス用レーザ焼結技術： 銀ナノ粒子ペーストを用いた微細配線および機能性膜形成

前川 克廣*, 山崎 和彦*, 新関 智丈*, 御田 護**, 松葉 頼重***,
寺田 信人***, 齊藤 寛***

**Laser Sintering Technology for Printed Electronics:
Minute Wiring and Functional Coating with Ag-Nanoparticle Paste**

Katsuhiro MAEKAWA*, Kazuhiko YAMASAKI*, Tomotake NIIZEKI*, Mamoru MITA**, Yorishige MATSUBA***,
Nobuto TERADA***, and Hiroshi SAITO***

* 茨城大学工学部機械工学科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1)

** M&M 研究所 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1)

*** ハリマ化成株式会社筑波研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台5-9-3)

* Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University (4-12-1 Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

** M&M Laboratory, Co., Ltd. (4-12-1 Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

*** Tsukuba Research Laboratory, Harima Chemicals, Inc. (5-9-3 Tokodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-2635)

概要 微細配線とワイヤボンディング用パッド形成に適用可能な、金属ナノ粒子ペーストのレーザ焼結に関する研究開発を進めた。平均粒径5nmの銀ナノ粒子ペーストを用い、バルク構造に近い機能性膜を得るためには、レーザ焼結前に溶媒除去を目的とした加熱処理が必要であること、ペーストに対して吸光度の低い連続波近赤外レーザ光を照射して基板側から焼結させること、高分子保護膜を離脱させるための加熱時酸素を必要としないこと、などを明らかにした。銅基板やポリイミド基板上への微細配線形成では、90°-0.5R曲げ戻しピール試験に耐える基板との高い密着強度が得られ、また、約 $4.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗値を示す導電膜が形成された。銅基板や銅リードフレーム上へのワイヤボンディング用パッド形成に関しては、マルチステップ印刷法の採用により、膜厚2～3 μm の焼結膜形成が可能となった。ボンディング後の金ワイヤのプル強度もめっき膜と同等であることを確認した。

Abstract

An attempt has been made to develop laser sintering incorporated with ink-jet printing of metal nanoparticles. To attain a bulk-like functional-film structure with a Ag-nanoparticle (5 nm in average diameter) paste, we have clarified that preheating is necessary to reduce solvents in the paste before laser sintering, that sintering is to be started from the substrate using a continuous-wave, near-infrared laser beam with low-absorbance of the paste, and that atmospheric sintering without oxygen or argon atmosphere enables the nanoparticles to separate from the organic dispersant. Regarding minute wiring on a polyimide substrate, a high interface-adhesion induced by molecular-level mechanical-locking as well as a low specific resistance of $4.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ were obtained. In terms of wire-bond-pad formation on a Cu leadframe, a multistep printing process made it possible to form a 2–3 μm thick, $\phi 100\mu\text{m}$ flat pad near the lead apex. Pull tests reveal that the wire bondability of the laser-sintered Ag pads is as good as that of electroplated ones.

Key Words: Metal Nanoparticles, Ink-Jet Printing, Laser Sintering, Polyimide, Leadframe, Minute Wiring, Wire-Bonding Pad

1. 緒言

近年、急速な発展を続ける携帯電話などの小型電子機器には、さらなる高機能化や軽量化が求められ、その内部にある導電回路を形成したプリント配線板の微細化や製造工程の発展、電子モジュール実装数のさらなる増加が必要となっている。

このような微細配線や電子モジュール実装には、局所的に金属膜を形成する技術が欠かせない。例えば微細配線においては、絶縁基板上に幅30～40 μm 、厚さ7 μm 程度の金属の微細パターンを形成する。一方の電子モジュールの実装では、銅製のリードフレーム (LF) の先端に、機能性膜と呼ばれるワイヤボンディング (WB) 用パッドを形成

し、半導体チップと、リード上のパッドを金線などで接合する。このWB用パッドは、チップとの接合の長期信頼性を実現するために必要となる。

絶縁基板やLF上に、局所的に金属膜を形成するためにはフォトリソグラフィ法や電気めっき法が用いられている。フォトリソグラフィ法による微細配線形成には、絶縁基板の洗浄、銅箔のラミネート、感光性レジストの塗布、配線パターンの露光および現像、銅箔のケミカルエッチング、剥離などの工程が必要となる¹⁾。このような煩雑なプロセスに加え、材料の使用効率の低さやエッチング後の廃液処理なども課題となる。

めっき作業においても、素地の油脂、アルカリ、酸化膜、さび、ごみなどを除去するための前処理 (研磨、溶剤

脱脂、酸処理、水洗)、めっき浴の管理、後処理(水洗、乾燥)、廃液処理などの関連工程が必要である。これらの工程では、大量の化学薬品と液体を必要とし、これらすべてを回収して無害化しなければ工場外に排出することができない。

また、フォトリソグラフィ法や電気めっき法におけるプロセスの複雑さは、製造コストの削減において大きな障壁にもなり、環境負荷が大きい点も、近年の省エネルギー・省資源の観点から問題である。そのため、局所的な金属膜を形成する技術や製造プロセスにおける省資源化や低環境負荷化が要求されている。

一方、微細配線や機能性膜形成技術として、金属ナノ粒子ペーストのインクジェット (IJ) 印刷技術、およびその金属化プロセスからなるドライプロセスが注目を集めている²⁾。IJ印刷技術では、少量の金属ナノ粒子ペーストを、所要部位にのみ供給できることから、微細配線パターンや局所的な機能性膜形成が可能となる。そのため、金属材料の使用効率が良く、省資源・低環境負荷で、低コスト化の面においても期待されている。

金属ナノ粒子ペーストの金属化プロセスとしては、これまで、電気炉などを用いて220~250°C付近で加熱を行う炉焼成法が用いられてきた。しかし近年では、このような熱処理工程で発生した熱ダメージが、膜と基板との密着強度の低下の原因となるため、局所加熱で基板への熱ダメージが少ない金属ナノ粒子のレーザ焼結法に関する研究が盛んとなっている^{3)~5)}。

Fig. 1に、金属ナノ粒子のIJ印刷ならびにそのレーザ焼結法を用いた、微細配線および機能性膜形成技術の概念を示す。ポリイミド (PI) 基板やLF上の、任意の部位に塗布した金属ナノ粒子ペーストにレーザ照射を行い、局所的に加熱、焼結させることで金属膜を形成する。このように、本手法ではパターン印刷のためのマスクが必要なく、また大気中で行うドライプロセスであるため、フォトリソグラフィ法のような基板の前処理工程や廃液処理を必要としない。

また、必要な部位にのみペーストを塗布できるため、導電材料の利用効率も高く、炉焼成法と違って一瞬で膜形成プロセスが完了する。このことから本技術は、省資源・低環境負荷型の「高速レーザめっき法」といえる。

本研究では、金属ナノ粒子ペーストのIJ印刷技術とレーザ焼結技術を組み合わせ、省エネルギーでインライン化が可能な、微細配線やWB用パッド形成を可能とするドライプロセスの開発を目的とする。とくに、金属ナノ粒子ペーストのレーザ焼結に着目し、そのメカニズムを明らかにする。

ここでは、微細配線技術の確立に向け、銅やPI基板上に微細配線を形成し、得られた膜の組織、銀焼結膜と基板との密着性、銀線の導電性に及ぼすレーザ波長の影響につ

Fig. 1 Schematic of minute wiring and functional coating by (a) ink-jet printing and (b) laser sintering using metal nanoparticles

いて検討した。また、リード先端に形成したWB用パッドの組織観察のほか、WB後のワイヤのプル強度試験を行うことで膜と基板との密着性を評価し、本技術の実用化に向けた検証を行った。

2. 金属ナノ粒子のインクジェット印刷とレーザ焼結

今回は、平均粒径5nmの銀ナノ粒子ペースト (ハリマ化成, NPS-J-HTBもしくはNPS-J) を、スピンコート法、もしくはあらかじめ決められたパターンで基板上にIJ印刷し、レーザ照射を行うことで配線パターンや機能性膜を形成した。

Fig. 2は、銀ナノ粒子ペーストの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。分散した銀ナノ粒子が観察されている。また、Fig. 3に、20,000倍に希釈した銀ナノ粒子ペーストの吸収スペクトルを示す。このペーストは、波長600nmから短波長側に吸収があり、波長420nm付近において吸収のピークが見られる。一方、近赤外波長領域においては吸収が少ない。

この銀ナノ粒子ペーストを、基板上に塗布し、ホットプレートによる仮乾燥 (銅基板用には温度170°C, 保持時間20min, PI基板用には100°C, 1min) を行った。仮乾燥はペースト中の溶媒の除去が目的であり、これを行わなければレーザ照射時の溶媒の気化に伴い、ナノ粒子が飛散して

Fig. 2 TEM image of Ag-nanoparticle paste

Fig. 3 Absorbance spectrum of Ag-nanoparticle paste

しまう。その後、Nd:YAG レーザ（波長1,064nm、連続発振または繰り返し周波数1kHz、ビームスポット径約0.4mm）や、半導体レーザ（波長980nm）、Ar イオンレーザ（波長488nm）を、目的に応じてビーム走査速度0.5～18.9mm/sで集光照射し、焼結膜を形成した。

Fig. 4に用いたIJ印刷装置を示す。IJ印刷装置は印刷ヘッド、XYステージ、インクタンク、コントローラなどで構成されている。印刷ヘッドは128個のマイクロノズルをもち、インク吐出量は11pl、解像度は1,200dpiである。同図 (b) はヘッドから吐出された直後の液滴の様子を示す。糸を引いた液滴は、ある一定の距離を助走した後球形になる。

Fig. 5は、Nd:YAGレーザ焼結装置である。発振部はLASER SOS社製SOS8956QSSであり、f θ レンズを介して集光されたレーザ光は、XYステージ上の基板に照射される。同図 (b) は、レーザ照射部を示す。基板には、金属ナノ粒子ペーストが必要な箇所だけに塗布されており、これをステンレス鋼製ジグで固定し、ジグの内側に3l/minのArガスを流した。Arガスは、基板の酸化防止と冷却、焼結時の排出ガス除去を目的に使用した。酸素濃度計による測定では、このときの酸素分率はゼロであった。

3. 基板上への微細配線形成

3.1 銅基板上への微細配線形成⁶⁾

基板上への微細配線形成のための基礎研究として、まず

(a) IJ printer

(b) Discharge appearance

Fig. 4 Ink-jet printing apparatus

(a) Nd: YAG laser

(b) Irradiation position

Fig. 5 Laser sintering apparatus

銅基板（JIS C1220P材、板厚1mm）上に、銀ナノ粒子ペーストの配線パターンをIJ印刷により形成し、仮乾燥（温度170℃、20min）を行った。このときの配線幅は約70 μ m、平均膜厚は約2 μ mであった。その後、大気雰囲気下でNd:YAGレーザ（連続発振、出力90W、もしくはパルス発振、出力0.2～15mJ/pulse、繰り返し周波数1kHz）を集光照射した。このときのレーザの走査速度は18.9mm/sとした。

Fig. 6 (a) および (b) に、パルスレーザ照射前後の配線サンプルの光学顕微鏡像を示す。同図 (b) より、照射エネルギーが増すと焼結部位基板が透けて見えるようになる。このことは、焼結時により多くの銀粒子が飛散したことを意味する。なお、連続発振レーザによる照射では、仮乾燥後膜厚が2 μ mを超える場合には、塗布したペースト内部まで完全に焼結しない場合がある。未焼結部位が残ることは、別報⁶⁾により確認されている。

Fig. 6 (c) に、レーザ照射後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。SEM像から、銀配線がレーザ照射により形成された銀焼結粒の集合体であることが確認された。焼結粒のサイズは、照射エネルギーの増加に伴って0.4～1.0 μ mへ増大している。またエネルギー分散型X線 (EDX) 分析の結果 (Fig. 7参照) から、焼結粒中心付近Bでは約51wt%の

Fig. 6 Ag wiring before/after laser sintering: (a) optical micrograph before sintering, (b) optical micrograph after sintering, (c) SEM image after sintering

Fig. 7 Result of energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) analysis of sintered Ag particles: irradiated pulse energy, about 11 mJ

銀が測定された。一方、焼結粒と焼結粒との間Aにおいても約7.4wt%の銀が確認された。SEM-EDXのプロブ径は28.6nmであり、粒間距離も200nm以上であることから、銀焼結膜は、焼結範囲全体に形成していると推測される。

次に形成した銀の配線サンプルの90°-0.5R曲げ戻しピール試験を行い、基板との密着性について評価した。この試験法は、0.5Rの丸みをもつ圧子を基板に押し付けて90°曲げた後、水平に曲げ戻し、その後粘着テープによる剥離の有無を調べるものである。Fig. 8に曲げ戻しピール試験後のサンプルの様子を示す。低出力の場合には銀配線にわずかの剥離が観察されるが、高出力の場合は剥離がまったく確認されない。なお、照射したパルス数は、前述のNd:YAGレーザの照射条件（繰り返し周波数1kHz、ビームスポット径約0.4mm、ビーム走査速度18.9mm/s）では線幅70μm当たり、21パルス前後である。

Fig. 8 Optical micrographs after bend-peel test

Fig. 9 Wiring procedures on polyimide substrate

3.2 ポリイミド基板上への微細配線形成⁷⁾

次にPI基板上への微細配線形成を試みた。PI基板（東レ・デュポン、カプトン500H、板厚0.125mm）上に、膜厚制御に優れたスピンコート法を用いて銀ナノ粒子ペーストを塗布した。PI基板では、基板表面の撥水作用の制御が困難で、高精度な配線パターン印刷や膜厚制御が銅基板よりも難しい⁶⁾。

Fig. 9に配線形成方法を示す。異なる回転数1,000, 2,000, 4,000 rpmで銀ナノ粒子ペーストをスピンコートし、仮乾燥（温度100°C, 1min）を行った。その後、大気中雰囲気下において連続発振の半導体レーザ（波長980nm）またはArイオンレーザ（波長488nm）を集光照射した。レーザの走査速度はレーザ波長にかかわらず一定とし、4mm/sとした。レーザ照射後、トルエンによる洗浄を行い、未焼結部分の銀ナノ粒子を除去した。

PI基板上に形成した銀配線について、銅基板上に作製したサンプル同様、90°-0.5R曲げ戻しピール試験を行い、銀焼結膜と基板との密着性を評価した。Fig. 10(a)に、半導体レーザ照射によって得られた銀配線の様子を、Fig. 10(b)

Fig. 10 Ag wiring on polyimide substrate before/after bend-peel test: spin-coater speed, 1,000rpm; laser diode output, 5.3W; scanning speed, 4mm/s

Fig. 11 Cross-sectional TEM images of Ag/polyimide interface

に、その配線の曲げ戻しピール試験後の様子を示す。その結果、焼結膜とPI界面で剥離は生じず、基板との高い密着性が得られている。一方、Arイオンレーザ照射で得られた配線サンプルにおいても、基板との剥離は生じず高い密着性が確認されている⁷⁾。

このような高い密着性が得られる理由は、PI基板と焼結された銀との界面の構造にあると考えられる。Fig. 11は、Ag/PI界面のTEM像である。銀ナノ粒子ペーストにはほとんど吸収されずにPI表面に到達したレーザ光がPI表面を溶融する。この溶融層に有機分子保護膜の取れた銀ナノ粒子が入り込み、その状態で焼結が進んでいく。その結果、PI表面の凹凸に銀原子が入り込んだ状態が観察されている。すなわち、機械的アンカー効果が密着力を高めているものと考えられる。

Fig. 12に、レーザ出力と銀焼結膜の比抵抗値の関係を示す。ここで、得られた膜厚は、回転数1,000, 2,000, 4,000rpmの条件で、それぞれ約0.50, 約0.20, 約0.15 μm である。すべての回転数条件において、レーザ出力が高くなると、配線の比抵抗値が小さくなる傾向にある。これは、照射するレーザ出力の増加によって膜内部まで焼結が進行するが、出力が十分に高いと内部に未焼結部位が存在しないためと推測される。なお、図中のレーザ出力の最高値はPI基板の耐熱限界である。結果として、半導体レーザの照射によって得られた銀配線の最小の比抵抗値は約4.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ である。これは金属ナノ粒子ペーストの炉焼

(a) 1000 rpm

(b) 2000 rpm

(c) 4000 rpm

Fig. 12 Specific resistance of Ag wires vs. laser power as a function of spin-coater rotation speed, depending on laser sources and spin-coater speed with scanning speed 4 mm/s

成によって得られたバルク銀の比抵抗の約1.5倍である。一方、Arイオンレーザの場合、最小の比抵抗値は約8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ となっている。

Fig. 13にレーザ焼結膜の集束イオンビーム (FIB) 加工後の断面の走査イオン顕微鏡 (SIM) 像を示す。ここで、FIB-SIM像では、サンプルの傾斜角度が30°であるため、縦方向の実距離は横方向のスケールの2倍となる。Fig. 13 (a) は半導体レーザ、同 (b) はArイオンレーザ照射によって得られた銀焼結膜であるが、いずれの焼結膜もやや多孔質構造である。また波長のより長い半導体レーザの方が、比較的緻密な焼結膜が得られている。なお、Fig. 12において薄膜厚の比抵抗値が大きいのは、多孔質構造の影響

Fig. 13 FIBed cross-sectional SIM images of Ag film sintered on polyimide substrate (scanning speed 4 mm/s, tilted by 30°)

Fig. 14 Influence of laser wavelength on sintering mechanism of Ag-nanoparticle paste

響と考えられる。

この原因は、焼結メカニズムの違いによるものと推測される。Fig. 14に焼結メカニズムの模式図を示す。前述のFig. 3に示すように、半導体レーザ光（波長980 nm）は、銀ナノ粒子ペーストであり吸収されず、ペースト中を透過してPI基板に吸収および加熱される（Fig. 14 (a) 参照）。これにより、基板側からの熱伝導によって銀ナノ粒子の焼結が進む。

これに対し、Arイオンレーザの波長域（波長488 nm）

Fig. 15 FIBed cross-sectional SIM images of Ag film sintered on Cu substrate (tilted by 30°) as a function of spin-coater rotation speed

においては、ペーストに強い吸収があり、ほとんどの光が銀ナノ粒子ペースト表面で吸収され、ペーストの表面側から焼結が進む（Fig. 14 (b) 参照）。その結果、ペースト中の溶媒が逃げ場を失って内部圧力が高まり、気化したガスが放出する過程で比較的大きな空洞が形成される。これにより、比抵抗値が増加したものと推測される。

以上のことから、銅基板やPI基板上への微細配線形成では、基板との高い密着強度を示す導電膜の形成が可能である。しかしながら、微細配線への応用を考えると、バルクの膜質に近い、少なくとも膜厚7 μmを超える焼結膜を得るための焼結プロセスの確立が課題である。

4. 銅リードフレーム上の機能性膜形成

4.1 銅基板上への機能性膜形成^{6,8)}

機能性膜形成に向けた基礎研究として、銅基板上への機能性膜形成を試みた。アルカリ溶液による脱脂およびリンスを行った銅基板（JIS C1220P材、板厚0.3 mm）上に、異なる回転数2,000, 4,000, 6,000 rpmで銀ナノ粒子ペーストをスピコートし、その後、大気中雰囲気下において連続発振のNd:YAGレーザ（波長1,064 nm、出力130 W）を照射した。このときレーザの走査速度は0.5 mm/sとした。

その結果、比較的膜厚のある回転数2,000 rpmのサンプル表面は未焼結（青みがかった色）であり、それ以外の膜は金属光沢を示した。Fig. 15に、それぞれの焼結膜のFIB加工後の断面SIM像を示す（傾斜角度30°、縦方向の実距離はスケールの2倍）。得られた焼結膜の膜厚は0.12～0.50 μmで、塗布時の回転数が増加するにつれ薄膜が形成している。

次に、得られた焼結膜のX線光電子分光（XPS）分析を行った。Fig. 16はその結果の一例である。膜表面の成分の

Fig. 16 Atomic percent of cross-section of sample in Fig. 15 (b)

Fig. 17 Wire bonding on Ag film sintered on Cu substrate

ほとんどが銀であり、銅基板との界面にわずかな酸化層や拡散した銀ならびに銅の成分が確認された。レーザー焼結膜の基板との高い密着力は、このような、界面でのAgとCuの相互拡散が寄与しているものと考えられる。

これらの結果から、1回のレーザー照射により得られる焼結膜の最大厚さは約 $0.20\mu\text{m}$ となる。そこで、ペーストの塗布とレーザー焼結を繰り返す積層膜形成法を用い、5層の積層焼結膜形成を試みた。その結果、厚さ約 $1.0\mu\text{m}$ の焼結膜が得られ、銀-銅間だけでなく銀-銀層間においても剥離がないことが確認された。これにより銀焼結膜の厚膜化においては積層法が有効であることがわかった⁸⁾。

次に、マニュアルワイヤボンダを用い、直径 $\phi 25\mu\text{m}$ の金線のWBを行い、そのプル強度を評価した。Fig. 17に、焼結膜上にボール (1st) ボンディングを行った様子を示す。断面SIM像から、膜の剥離は観察されず、WBパッドとして機能しているが、銅基板に存在する圧延痕に起因する隙間が観察されている。

ボンディングした金線にフックを引っ掛け、ワイヤまたは膜が破断するまで引張り、その強度を測定した。測定したプル強度試験を、Fig. 18に示す。サンプル数は20で、炉焼成膜 (220°C , 60 min) と比較した。その結果、すべての焼結膜において金線のプル強度はおおむね $5.5\sim 6\text{cN}$ であったが、レーザー焼結膜では、ほとんどがウェッジ (2nd) ボンディングで剥離した。また膜厚 0.12 , $0.20\mu\text{m}$ の焼結膜に対する剥離率は約4%、膜厚 $0.50\mu\text{m}$ のときは約30%、

Fig. 18 Pull strength of Au wire bonded on Cu substrate with Ag film (20 samples)

前述の5層積層膜 (膜厚 $1.0\mu\text{m}$) の剥離率は約4%であった。炉焼成膜に比べて、レーザー焼結膜のプル強度がばらついている。

以上のように、焼結膜の膜厚や膜質、評価サンプル数などさらなる改善が必要であるが、本技術で得られた銅基板上の銀焼結膜は、WB用パッドとして有効に機能することがわかった。

4.2 銅リードフレーム上への機能性膜形成^{9),10)}

4.2.1 シングルステップ印刷

リード先端幅 0.3mm の銅LFのリード先端に、銀ナノ粒子ペーストのIJ印刷を行った。このときの印刷パターンは、液滴量 11pl の銀ナノ粒子ペーストを1回印刷するパターンとした。その後、不活性ガス雰囲気下で、連続発振のNd:YAGレーザー (波長出力 $1,064\text{nm}$, $50\sim 130\text{W}$) を集光照射した。またレーザーの走査速度は 4mm/s とした。

Fig. 19に、リード先端に形成した焼結膜の様子を、またFig. 20にレーザー焼結膜の断面TEM像を示す。焼結膜の形成範囲は $\phi 250\sim 300\mu\text{m}$ で膜厚は約 $0.20\mu\text{m}$ であった。膜厚が薄い場合には、銀焼結膜はほぼ完全にバルク化しており、格子間隔 0.2nm の結晶構造も観察される。これは、 75ms の短時間のレーザー照射によって、銀ナノ粒子ペーストの焼結が完了することを表している。しかしながら、焼結後の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上と厚い場合には、多孔質膜が形成される傾向にある。LF上の機能性膜形成技術としての実用化に向け、長期信頼性を得るためには、少なくとも $2\mu\text{m}$ 以上の膜厚の機能性膜が必要となる。

Fig. 19には、銀の移流集積も観察される。Coffee stain現象¹¹⁾とも呼ばれ、溶媒中の微粒子が加熱時に熱対流により液滴周囲に集まる現象である。液滴量を増やせば、この現象が助長され、凹状の中央部をもつ焼結膜となってしまう。その結果、WBに必要な平坦なパッドを得ることができない。

Fig. 19 Single-step IJ-printed and laser-sintered patterns on Cu leads

Fig. 20 Cross-sectional TEM image of laser-sintered Ag nanoparticle paste

Fig. 21 Multi-step IJ-printed and laser-sintered patterns on Cu leads

4.2.2 マルチステップ印刷

単層印刷による機能性膜形成では、膜厚約 $0.20\mu\text{m}$ が限界であった。そこで、機能性膜の厚膜化と平坦化に向け、複数回に分けてペーストを塗布する積層印刷法を考案した。液滴の移流集積現象を利用し、まず、やや大きめの第1層をIJ印刷した後、溶媒を除去するための乾燥工程を入れ、周囲に土手を作る。次に、土手から溢れないように液滴量を調節して第2層を作る。このステップを何度か繰り返した後、印刷したパッドがあるリード先端のみにレーザを1回だけ照射すれば、ほぼ平坦な厚い膜を得ることができる。

Fig. 21 に、マルチステップ印刷法を用いてリード先端に形成した機能性膜の様子を示す。Fig. 21 (b) に示すレーザ照射後では、膜表面に金属光沢が観察されている。Fig. 22 に、レーザ顕微鏡を用いてこの焼結膜の膜厚プロファイル

Fig. 22 LSM images of laser-sintered Ag nanoparticle paste

Fig. 23 FIBed cross-section of laser-sintered Ag nanoparticle paste on Cu lead (tilted by 30°)

を測定した結果を示す。適したパターンと乾燥工程を用いてペーストを積層印刷することで、厚みがあり、かつ平坦な膜の形成に成功している。

Fig. 23 に、レーザ焼結膜のFIB加工後の断面SIM像を示す(傾斜角度 30°)。前述の単層印刷法による焼結膜の膜厚が約 $0.20\mu\text{m}$ (Fig. 19, 20 参照)であったのに対し、積層印刷法では約 $3.0\mu\text{m}$ の膜厚が得られ、基板界面での未焼結部位も存在しない。前述の銅基板上での基礎研究では、レーザ出力を増加しても、膜内部での未焼結部位が観察されていた。このような基板とリード先端における焼結特性の差は、リード先端の三方が大気にも囲まれていることによる。すなわち、リード形状が蓄熱効果を生み、レーザのエネルギーが効率良くナノ粒子の焼結に利用されたために生じたのではないかと推測される。

次に、リード先端に形成した機能性膜のWBプル強度を評価した。比較のため、同じ銅LF上にめっき膜を形成し、それぞれ直径 $25\mu\text{m}$ の金線のWBを行った後、プル強度を測定した。Table 1 に、それぞれの機能性膜に対するプル強度測定結果を示す。膜厚約 $0.20\mu\text{m}$ と約 $3.0\mu\text{m}$ のレーザ焼結膜における平均プル強度は、それぞれ約 8.2cN 、約 8.6cN と、めっき膜とほぼ同等の強度が得られている。

Table 1. Pull strength of $\phi 25\ \mu\text{m}$ Au wire bonded to Ag pad

Pad formation	Thickness, μm	Strength, cN		
		Max.	Min.	Avg
Laser sintering	0.20	10.3	6.0	8.2
	3.0–3.2	10.5	7.0	8.6
Electroplating	0.20	9.9	7.0	8.4
	2.0	10.1	7.6	8.5

(100–110 samples for laser sintering, 50 samples for electroplating)

Fig. 24 Chip to substrate wire bonding with laser-sintered pads

ここで、膜厚約 $0.20\ \mu\text{m}$ の焼結膜では、ボンディング数110に対し、ワイヤの接合割合は約95%であるが、約50%以上の割合でウェッジ (2nd) ボンド側で破断し、接合割合やその強度がばらついた。一方で膜厚約 $3.0\ \mu\text{m}$ の焼結膜では、ボンディング数100前後に対し、ワイヤの接合割合は約100%で、ウェッジ (2nd) ボンド側での破断もなく、非常に良好な結果が得られている。このように、膜厚増加によるばらつき改善効果も加わり、データの再現性に関しても、めっき膜とほぼ同等の値が得られた。

現在、銅LFのダイパッドに、アルミニウムを蒸着したダミーチップを搭載し、そのチップとリード先端とのWBにも成功している (Fig. 24参照)。今後は、本技術の実用化に向け、銅LF上の機能性膜のさらなる信頼性獲得が課題となる。

5. 結 論

本研究では、金属ナノ粒子ペーストのインクジェット印刷技術とレーザ焼結技術を組み合わせた省資源・低環境負荷型のプリントエレクトロニクス製造に関し、とくに微細配線やワイヤボンディング用パッド形成に適用するための実用化検証を進めてきた。その過程で、平均粒径 $5\ \text{nm}$ の銀ナノ粒子ペーストを用いて、バルク構造に近い機能性膜を得るためには、レーザ焼結前に溶媒除去を目的とした加熱処理が必要であること、ペーストに対して吸光度の低い連続波近赤外レーザ光を照射して基板側から焼結させること、高分子保護膜を離脱させるための加熱時酸素を必要としないこと、など金属ナノ粒子ペーストのレーザ焼結に特有な知見が得られた。

銅基板やPI基板上への微細配線形成では、基板との高い密着強度を示す導電膜の形成が可能であることを確認した。

一方、銅基板や銅LF上へのWB用パッド形成に関しては、下記に挙げる結果が得られた。

(1) 本手法を用い、銅基板または銅LF上への銀焼結膜形成が可能である。

(2) シングルステップ印刷時に得られる最大の膜厚は、銅基板および銅LF上で約 $0.20\ \mu\text{m}$ である。

(3) マルチステップ印刷法の確立により、銅LF上へ膜厚 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の十分に厚く、平坦な焼結膜を形成することができる。

(4) 膜厚 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の焼結膜にボンディングしたワイヤのプル強度や再現性は、めっき膜とほぼ同等である。

しかしながら、現状では、実用化に必要な膜厚 $7\ \mu\text{m}$ に対して十分な膜厚が得られないことから、今後は、微細配線形成条件などの最適化が必要である。一方、WB用パッドとしてさらなる信頼性獲得のほか、IJ印刷とレーザ焼結を組み合わせたレーザアシスト焼結装置の設計開発や、分子保護膜付き金属ナノ粒子の焼結メカニズムの解明を進めていく。

謝 辞

機能性膜の分析・評価にご協力いただいた茨城県工業技術センター 浅野俊之氏に感謝の意を表する。本研究は、科学技術振興機構JSTイノベーションサテライト茨城平成18年度採択課題 (育成研究)、ならびに平成21年度JST研究成果最適展開支援事業 (A-STEP) 「フィージビリティスタディ (起業検証)」の支援の下に実施された。

(2011.7.23-受理)

文 献

- 1) R. K. Ulrich and W. D. Brown: "Advanced Electronic Packaging," 2nd Ed., Wiley-Interscience, pp. 112–127, 2006
- 2) Z. Radivojevic, K. Andersson, K. Hashizume, M. Heino, M. Mantysalo, P. Mansikkamaki, Y. Matsuba, and N. Terada: "Optimised Curing of Silver Ink Jet Based Printed Traces," Nice, Côte d'Azur, France, 27–29 September 2006, TIMA Editions/THERMINIC, pp. 163–168, 2006
- 3) N. R. Bieri, J. Chung, D. Poulikakos, and C. P. Grigoropoulos: "An Experimental Investigation of Microresistor Laser Printing with Gold Nanoparticle-Laden Inks," Appl. Phys. A, Vol. **80**, pp. 1485–1495, 2005
- 4) P. Laakso, S. Ruotsalainen, E. Halonen, M. Mäntysalo, and A. Kemppainen: "Sintering of Printed Nanoparticle Structures using Laser Treatment," ICALEO 2009, Paper #N205, 2009
- 5) 遠藤聡人, 明渡 純: "レーザー援用インクジェット技術の開発—高スループットとファイン化の両立を目指した配線技術—," 産総研学術ジャーナル シンセシオロジー, Vol. **4**, No. 1, pp. 1–10, 2011
- 6) K. Maekawa, M. Mita, K. Yamasaki, T. Niizeki, Y. Matsuba, N.

Terada, and H. Saito: "Packaging of Electronic Modules through Completely Dry Process," The 58th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008), Lake Buena Vista, Florida, USA, May 27–30, pp. 950–955, 2008

- 7) K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, and H. Saito: "Influence of Wavelength on Laser Sintering Characteristics of Ag Nanoparticles," The 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2009), San Diego, California, USA, May 26–29, pp. 1579–1584, 2009
- 8) T. Niizeki, K. Maekawa, M. Mita, K. Yamasaki, Y. Matsuba, N. Terada, and H. Saito: "Laser Sintering of Ag Nanopaste Film and Its Application to Bond-Pad Formation," The 58th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2008), Lake Buena Vista, Florida, USA, May 27–30, pp. 1745–1750, 2008
- 9) K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, and H. Saito: "High-Speed Laser Plating for Wire-Bonding Pad Formation, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging," Vol. 3, No. 1, pp. 7–13, 2010
- 10) K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, and H. Saito: "High-Speed Laser Plating on Cu Lead-frame Using Ag Nanoparticles," 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2010), Paris Las Vegas, Las Vegas, NV USA, June 1–4, pp. 440–446, 2010
- 11) T. Kajiya, D. Kaneko, and M. Doi: "Dynamical Visualization of "Coffee Stain Phenomenon" in Droplets of Polymer Solution via Fluorescent Microscopy," Langmuir, Nov. Vol. 4, No. 24(21), pp. 12369–12374, 2008

著者紹介

前川克廣（まえかわ かつひろ）

1979年，東京工業大学大学院博士課程機械物理工学専攻修了，工学博士。現在，茨城大学工学部機械工学科教授。

レーザ応用マイクロ構造創製の研究に従事。日本機械学会，精密工学会，応用物理学会，エレクトロニクス実装学会会員。

山崎和彦（やまさき かずひこ）

2003年，徳島大学大学院工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。現在，茨城大学工学部機械工学科講師。

レーザプロセッシング，微細加工の研究に従事。日本機械学会，精密工学会，応用物理学会会員。

新関智文（にいぜき ともたけ）

2004年，茨城大学大学院理工学研究科博士後期課程環境機能科学専攻単位取得退学。茨城県工業技術センター，科学技術振興機構，茨城大学において研究員を務め，現在，（株）アート科学で研究開発を担当。

御田 護（みた まもる）

（株）M&M研究所代表取締役。

元日立電線（株）半導体材料事業本部企画開発部長，専門分野は半導体実装プロセス，金属表面技術，技術士（金属部門），博士（工学）。「高速レーザめっき法」を提唱し，事業化に向け奮闘中。

松葉頼重（まつば よりしげ）

1979年，岡山大学大学院工学研究科修了。現在，ハリマ化成（株）取締役筑波研究所所長。

2000年，金属ナノ粒子による導電性インク「ナノペースト」を開発。インクジェットとの組合せによる「リキッドワイヤリング工法」を提唱し，実用化に向け奮闘中。

寺田信人（てらだ のぶと）

1983年，名古屋工業大学工学部卒業。現在，ハリマ化成（株）筑波研究所研究グループ長。

中央研究所にて塗料用樹脂の開発に従事後，1988年から筑波研究所にてアンダーフィル材等を商品化。その後，ナノペースト，導電性ペーストの開発を担当。

齊藤 寛（さいとう ひろし）

2001年，筑波大学大学院化学研究科博士課程修了。現在，ハリマ化成（株）筑波研究所研究員。入社以来，金属ナノ材料の開発およびインクジェット印刷を中心にプリントドエレクトロニクスへの材料応用の研究に従事。