フォトシンタリングを利用した導電性銅ナノインクの焼結と Cu / ポリイミド界面の観察

Sintering of Conductive Cu Nano Ink by Photo-sintering Process and Observation of Interface between Cu Film and PI

川戸 祐一*・有村 英俊*・工藤 富雄*
Yuichi KAWATO, Hidetoshi ARIMURA and Tomio KUDO

(Received May 8, 2013)

The conductive Cu nano ink can be printed by ink-jet printing on polyimide substrate, and then photo-sintered in the air atmosphere within 1 second. In the present work, the spin coated Cu nano ink on polyimide substrate was photo-sintered under various conditions. The microstructures of the sintered Cu films were observed by scanning electron microscopy. Neck formation and grain growth were promoted with increasing of irradiation energy. The mechanism of the photo-sintering process is studied in comparison with a firing process in nitrogen atmosphere. The obtained Cu film by photo-sintering process has low resistivity of $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ and good adhesion vs. polyimide. In contrast, the sintered Cu film by firing process in nitrogen atmosphere has high resistivity of $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ and poor adhesion. It was suggested that good adhesion between Cu film and polyimide is contributed by the bite into the substrate.

Key Words: Photo-sintering Process, Cu Nano Ink, Low Resistivity, Adhesion to Polyimide

1. 緒言

印刷技術を活用し、電子回路、センサー、素子などを製造するプリントド・エレクトロニクス分野は、現在主流であるフォトリソグラフィ、成膜、エッチングを繰り返すプロセスと比べ、製造プロセスの大幅な簡略化、製造の短期化、コストの削減、低環境負荷であることから注目されている¹⁾。印刷技術については、従来から、太陽電池の電極形成にスクリーン印刷技術が用いられてきた他、近年、液晶ディスプレイのカラーフィルターや配向膜形成においても、インクジェット (IJ)、フレキソなどの各種印刷法の採用が進んでいる。また、各種印刷法に適応した導電性インクの開発が行われている。現在、Organic Electro-Luminescence Display (OLED)、パッケージ、Radio Frequency Identification Tag (RFID タグ)、太陽電池などの様々な分野において、低温での回路形成が可能な銀ナノ粒子を含む導電性インクが検討されている。銀は金属で最も比抵抗が小さく、酸化しにくい、粒子径の小さなナノ粒子を溶媒中に比較的長期間安定して分散することが可能である。そのため、IJ 印刷用の低粘度インク、スクリーン印刷用の高粘度インクなど、様々な印刷法に適応した銀ナノインクが製品化されている。しかし、銀配線において、電子の移動に伴い配線中の銀原子が移動するエレクトロマイグ

レーション (EM) による配線のショートや断線が懸念されている。また、銀原料は高価であり、コスト面から用途が限定される。そこで EM 耐性が高く、原料の安価な銅ナノ粒子を含む導電性銅ナノインクによる回路形成が切望されている。しかし、銅ナノ粒子は表面が活性であり、容易に酸化するため、印刷後に不活性もしくは還元性雰囲気において、長時間焼成する必要があり、耐熱性の低い有機基板への利用は難しい。また、酸化を防止するために保護剤や樹脂で粒子表面を覆うと、焼成後の比抵抗が数十 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ と純銅よりも数十倍高くなるなど、電子回路として適用するための多くの技術的課題がある²⁾。

最近、これらの課題を解決するために、大気雰囲気下で乾燥、銅皮膜化が可能であるフラッシュランプを用いた短時間焼成が注目を浴びている。Schroder らは約 25 nm の銀及び銅ナノ粒子を含む分散液を PET 基板上に塗布し、フラッシュランプで数 ms 間照射することで約 $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗の銀及び銅皮膜が得られることを報告している³⁾。Yaniv らは、約 50 nm の銅ナノ粒子を分散させたインクジェット印刷可能な銅ナノインクをポリイミド (PI) 基板上に塗布し、数 ms 間キセノンフラッシュランプで光照射することで、約 $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の低比抵抗な銅皮膜が得られることを報告している⁴⁾。Kim らは、poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) で被覆した約 30 nm の銅ナノ粒子を分散させたインクにフ

* 石原薬品㈱ 第三研究部 開発一課 (〒 652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)
Ishihara Chemical Co., Ltd. (5-26 Nishi-yanagiwara, Hyogo, Kobe, Hyogo, 652-0806 Japan)

フラッシュランプを用いて光照射することで低比抵抗の銅皮膜が得られることを報告し、光照射の最適条件や PVP 量の影響について調べている⁵⁾⁶⁾。これらの報告では、フラッシュランプを用いて低比抵抗の銅皮膜を得ることに着目が置かれ、光照射の条件と銅ナノ粒子の焼結現象との関係や、銅皮膜と基板の密着性については詳細に検討されていない。

このような背景の下、キセノンのフラッシュランプを使用したプロセス（フォトシンタリングプロセス）に適した導電性銅ナノインクを開発し、スピンコート法でポリイミド基板の上にベタ膜を形成し、フォトシンタリングの条件について検討した。得られた銅皮膜の密着性や比抵抗測定などの物性評価を行い、密着機構について考察した。また、焼成法が銅皮膜に及ぼす影響を調べるため、導電性銅ナノインクを窒素雰囲気中で熱焼成し、フォトシンタリングにより形成された皮膜と比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

開発した導電性銅ナノインクは黒色の分散液であり、溶剤にはグリコール系の有機溶媒を使用し、金属含有量は 40 mass%、粘度は 11 ~ 14 mPa・s、銅粒子の平均粒径は 70 nm 程度である。2 cm 角に切出したポリイミド (PI) 基板 (東レ・デュポン株式会社製、Kapton 200EN、膜厚約 50 μm) 上にインクを一定量滴下し、1500 rpm で 10 s 間、スピンコートして、所定の膜厚の皮膜を作成した。インク塗布後、溶媒を除去するため、乾燥機にて大気下、100 $^{\circ}\text{C}$ で 10 min、乾燥して試料とした。

乾燥後の試料に、大気下、室温でフォトシンタリングを行った。光源としてフラッシュ照射実験装置 (ウシオ電機株式会社製、SUS462) を用いた。ランプ-試料間の距離と印加電圧を一定に保ち、照射時間 (ms オーダー) を変えて、試料に与えるエネルギーを変更した。照射エネルギーはエネルギーメーター (株) オフィール製、VEGA、エネルギーモード、レンジ: 波長 800 nm 以下) で測定した。

フォトシンタリングプロセスと比較するため、同様に準備した試料を、管状電気炉を用いて窒素雰囲気中で 450 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 間熱焼成を行った。

得られた銅皮膜の比抵抗は、抵抗率測定器 (NPS 社製、 Σ -5+) を用いて、四探針法により測定し、基板との密着性は、テープ剥離試験 (JIS K 5600) により評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 フォトシンタリングプロセスによる銅皮膜形成

PI 基板上に導電性銅ナノインクを用いて、ベタ膜を塗布した試料のフォトシンタリング後の外観写真を Fig. 1-a) に示す。光照射は 4.0 ms 間実施し、この照射条件における照射エネルギーをエネルギーメーターで測定した結果 5.00 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。光照射により、銅インクベタ膜が黒色から、橙赤色になった。フォトシンタリング前後の皮膜の断面を

Fig. 1 Appearances and SEM images of Cu film on PI. The appearance of a) photo-sintered Cu film at $5.00 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ and b) sintered at 450°C in nitrogen atmosphere, and the SEM image of x) a) and y) b).

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of deposited Cu film on PI, a) before photo-sintering and b) after photo-sintering at $5.00 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を Fig. 2 に示す。フォトシンタリング前の皮膜断面では凝集した粒子と空孔が多数認められるが、フォトシンタリング後の皮膜断面は、粒子の焼結が進み、比較的緻密な銅皮膜であった。フォトシンタリング前の塗布皮膜の膜厚は、およそ 2.0 μm であり、フォトシンタリング後の銅皮膜の膜厚は、およそ 1.0 μm であった。

フォトシンタリング後の銅皮膜と PI 基板との密着性をテープ剥離試験により評価したところ、銅皮膜の剥離は認められず、PI 基板と良好な密着性を有することがわかった。得られた銅皮膜の比抵抗を四探針法により測定した結果、 $3.0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、純銅の比抵抗値 ($1.67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) に近い比較的小さな値であった。

3.2 窒素雰囲気における熱焼成との比較

フォトシンタリング用銅ナノインクを PI 基板上に同様に塗布、乾燥した試料を、管状電気炉を用いて窒素雰囲気中で熱焼成した後の外観写真を Fig. 1-b) に示す。窒素雰囲気における熱焼成により、銅インクベタ膜は黒色から、橙赤

Table 1 Properties of photo-sintered Cu film on PI.

Sample No.	a	b	c	d	e
Appearance
	Black	Purple	Copper-colored	Oxidized surface	Blow-off
Irradiation energy / $\text{J} \cdot \text{cm}^2$	-	2.43	5.00	8.55	9.75
Resistivity / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	N/A	10.0	3.0	4.5	-
Cellophane tape test	peeled	not peeled	not peeled	peeled	-

色となったが、フォトシンタリング時 (Fig. 1-a) と比較して光沢が見られなかった。窒素雰囲気における熱焼成後とフォトシンタリング後の皮膜表面を SEM で観察した結果を Fig. 1-x) 及び y) に示す。Fig. 1-x) と比較して、Fig. 1-y) では粒成長が進み、空孔が多数確認された。窒素雰囲気における熱焼成後の銅皮膜の PI 基板との密着性をテープ剥離試験により評価したところ、銅皮膜の剥離があり、密着性が低かった。得られた銅皮膜の比抵抗は、 $15.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。窒素雰囲気における熱焼成の結果と比較して、フォトシンタリングプロセスは、銅皮膜の比抵抗と密着性において特長が見られる。Fig. 1 の SEM 像 x) 及び y) の比較から明らかなように、フォトシンタリングプロセスにより形成された銅皮膜は緻密であり、このため比抵抗がより低下したものと考えられる。なお、焼成後の銅皮膜の膜厚は、窒素雰囲気における熱焼成、フォトシンタリングプロセスのいずれにおいても、焼成前と比べて半分程度になっておりほぼ同一である。なお、窒素雰囲気における熱焼成の温度条件 (450°C) は、本インクで比抵抗が最も低くなるよう調整した条件である。

3.3 フォトシンタリング条件

照射エネルギーの変化に伴う銅ナノ粒子の焼結状態を確認するため、照射エネルギーを $2.43 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ から $9.75 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ まで変更して、フォトシンタリングを実施した。各照射エネルギーにおける外観、比抵抗、テープ剥離試験の結果を Table 1 に示す。Sample a は未照射の場合である。照射エネルギーが $2.43 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ (Sample b) の場合に、銅皮膜表面は黒紫色であり、純銅の色である橙赤色を呈していなかったが、比抵抗は $10.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、基板との密着性もあり、焼結が進行していることが確認された。照射エネルギーが $8.55 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ (Sample d) の場合には、照射エネルギーが $5.00 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ の場合と比較して外観が赤紫色に変色し、比抵抗がわずかに上昇、密着性が低下した。照射エネルギーが $9.75 \text{ J} \cdot \text{cm}^2$ (Sample e) の場合には、銅皮膜はほぼ吹き飛び (blow-off)、PI 基板表面は荒れた状態 (不透明) であった。

Fig. 1 と Table 1 からフォトシンタリングの機構を考察した。Fig. 1 の 2 つの SEM 像を比較すると、1 h と長時間を要する窒素雰囲気中焼成では、銅粒子の焼結、粒成長に伴い、空孔拡散が起こり、空隙が大きくなっている。一方、数 ms で完了するフォトシンタリングプロセスにおいては、銅粒子同士の表面拡散が優勢であり、同時に粒成長も見られる。フォトシンタリングによって、黒色の銅ナノ粒子がフラッシュ光を吸収し、直ちに高温になり、焼結し、また、光の照射時間が極短時間であるため、熱伝導と放熱のバランスで焼結の進行が決定するものと推察される。Fig. 3 に Sample a, c, d の SEM 像を示す。照射前 (Fig. 3-a) と比較して、Sample c の場合 (Fig. 3-b) に粒成長と粒子間にネックが形成され、照射エネルギーを強くすると (Sample d)、さらに焼結が進行する様子が観察される (Fig. 3-c)。ただし、Sample d の場合には、表面が変色し、比抵抗が増大している (Table 1)。これは、フラッシュ光により与えられたエネルギーが高く、散逸しきれず、形成された銅皮膜と大気中の酸素が反応し表面が酸化したのと考えられる。

3.4 各種基板上でのフォトシンタリング条件

PI におけるフォトシンタリング条件と焼結状態の考察から、銅皮膜の焼結には基板の熱伝導が影響するものと推察される。基板によるフォトシンタリング条件の違いを確認するため、ソーダガラス (スライドガラス)、無アルカリガラス (コーニング製 EAGLE-XG)、PET (東レ製ルミラー)、PEN (Dupont 製 Teonex) 上に PI と同様にスピコートにより導電性銅ナノインクを塗布、フォトシンタリングを行い、比抵抗を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。各基板の熱伝導率を Table 2 に示す。PI より低耐熱性基板である PET、PEN 基板上においては、より低い照射エネルギーにおいて、僅かな照射エネルギーの増大で比抵抗が急激に低下し、PI 上銅皮膜と同程度の比抵抗が得られる前に皮膜が吹き飛んだ (Blow-off)。PI より高耐熱性のソーダガラス、無アルカリガラス基板上においては、より高い照射エネル

Fig. 3 SEM images of deposited Cu film on PI, a) Sample a, b) Sample c and c) Sample d on Table 1.

Table 2 Thermal conductivity of various substrates.

Substrate	Thermal conductivity
—	W/mK
PET	0.14
PEN	0.27
PI	0.18
Soda glass	0.74
Non-alkali glass	1.09

ギーを必要とし、PIと同程度の比抵抗の銅皮膜を得るためには、約 $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ の照射エネルギーを与える必要があった。以上の結果より、フラッシュ光で与えた熱の大部分は基板に拡散し、基板の熱伝導度の違いによって導電性銅ナノインクの焼結の進行度合いが変化するものと推察される。

3.5 PI に対する密着機構

フォトシンタリングのPIに対する密着性について考察した。従来の湿式法や乾式法による銅皮膜形成法では、銅

Fig. 4 Resistivity of deposited Cu film changing with irradiation energy on various substrates.

Fig. 5 Photo-sintered Cu film on PI, a) the BF-STEM image b) the HAADF-STEM image, c) part of a), d) part of b).

とPI基板間の密着が得られない⁷⁾⁸⁾。フォトシンタリングプロセスでは、大気雰囲気下、常温にもかかわらず、瞬間的に銅粒子は焼結温度に達し、熱伝導によって、銅ナノ粒子と接触している界面のPI基板は分解温度近傍(500℃前後)に達しているものと推察される。**Fig. 2**のフォトシンタリング前後の断面SEM像より、フォトシンタリング後の銅皮膜-PI基板界面(**Fig. 2-b**)は、前に比較して平滑ではなく、銅の基板への食い込みが認められる。銅皮膜-PI基板界面を詳細に解析するために、PI上で $5.00 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ の照射エネルギーで照射した銅皮膜をFIB法で切断し、TEM観察を行った。**Fig. 5**に銅皮膜/PI界面の明視野(BF)及び高角度環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す。**Fig. 5-a)** b)においても、**Fig. 2-b)**のSEM像と同様にPI基板への銅の

Fig. 6 Photo-sintered Cu film on PI,
a) microgram, b) the SEM image, c) and d) part of b).

食い込みが認められた。また、**Fig. 5 - c)** 及び **d)** より、銅層に格子縞が観察された。**Fig. 5 - d)** の HADDF 像において、明確な銅 /PI 界面が確認されないことから、銅の PI への拡散が示唆される。**Fig. 5** の観察結果から、銅 /PI 間の密着については、フラッシュ光の強烈なエネルギーによって銅が PI へ拡散し、アンカー効果を発現しているものと考えられる。ここで、照射エネルギーの銅皮膜と基材の密着性に与える影響を検討した結果 (**Table 1**)、照射エネルギーが $5.00 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ から $8.55 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ と強くなるに従って、銅皮膜-PI 基板界面間の密着性が低下し、さらに $9.75 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ では、銅皮膜が吹き飛んだ (blow-off)。Sample e の顕微鏡写真及び SEM 像を **Fig. 6** に示す。**Fig. 6 - c)** 及び **d)** は **Fig. 6 - b)** の剥離した部分の拡大図である。剥離界面の銅皮膜の一部に PI と見られる付着物が認められた (**Fig. 6 - c)**)。 **Fig. 6 - d)** では、剥離界面の PI 表面が荒れていることが認められた。この照射条件では、PI 基板が銅粒子の発熱とそれに伴う熱伝導により達する温度に耐えられず、剥離したものと考えられる。以上から、PI 基板と銅皮膜の密着性はフォトシンタリングによる熱的な影響が支配的な現象と考えられるが、密着機構に関しては、更なる検証が必要である。

4. 結論

フォトシンタリングプロセスに適応する導電性銅ナノインクを開発した。フォトシンタリングプロセスにより得られた銅皮膜は、比抵抗が $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と純銅の数倍程度であり、基板との密着性も良好である。また、大気下、室温、短時間で皮膜化が可能であることから、ロールトゥーロールへの適応も可能である。現段階では、耐熱性の高い PI 基板、ガラス基板などを中心にプリントド・エレクトロニクスへの展開を検討しているが、PI 基板でのフォトシンタリング機構の考察から、PET、PEN などの低コスト、低耐熱性の基板への適用が期待される。

引用文献

- 1) 菅沼克昭、能木雅也、Xinting JIU、徳野剛大、荒木徹平：プリントド・エレクトロニクスのための低温配線技術、エレクトロニクス実装学会誌、Vol. 14, No. 6, 471, 2011.
- 2) 柏木行康、中許昌美、“プリントド・エレクトロニクスのための銅系ナノ粒子インクによる配線形成”、エレクトロニクス実装学会誌、Vol.14, No.6, 449, 2011.
- 3) K. A. Schroder, S. C. McCool, W. R. Furlan, Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, 3, 198, 2006.
- 4) Z. Yaniv, “Novel inkjettable copper ink without the need of inert atmosphere and processing temperatures under 100 degreesC”, Printed Electronics USA 08, San Jose, CA, Dec. 2008.
- 5) Won-Suk Han, Jae-Min Hong, Hak-Sung Kim, Yong-Won Song, “Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nanoinks”, Nanotechnology, 22, 395705, 2011.
- 6) Wan-Ho Chung, Hyun-Jun Hwang, Seung-Hyun Lee, Hak-Sung Kim, “In situ monitoring of a flash light sintering process using silver nano-ink for producing flexible electronics”, Nanotechnology, 24, 035202, 2013.
- 7) D.Y.Shih, N.Klymko, R.Flitsch, J.Paraszczak, S.Nunes, “Oxygen induced adhesion degradation at metal/polyimide interface”, J.Vac. Sci. Technol., A9, 2963, 1991.
- 8) 吉野正洋、増田豊士、笹野順司、松田五明、逢坂哲彌、”ポリイミド樹脂上への直接銅成膜の検討”、表面技術 55(12), 960, 2004.