インクジェット法によるLTCCへの銅電極の作製

坂井雄一^{*,***,†}・二口友昭^{**}・安達正利^{***}

(2008年9月2日受付；2008年11月12日受理)

要 旨

インクジェット法によるLTCCへの卑金属配線形成について検討した。水系のCuO含有インクジェット用インクを作製した。このインクをLTCC用グリーンシートにインクジェット法にて印刷した。印刷後の顕微鏡観察の結果、グリーンシートへの酸素プラズマ処理がインクのグリーンシートへの濡れ性向上に有効であることがわかった。X線光電子分光の結果、酸素プラズマ処理によりLTCC表面に親水基が増加することがわかった。CuOインク膜が印刷されたグリーンシートを積層し、3% H₂-N₂雰囲気中で焼成した。XRDおよびEPMAより、CuOは焼成によりCuへと還元されることが明らかとなった。また、CuとLTCCの間の反応や拡散は見られなかった。焼成後の積層セラミックス内部のCuの体積抵抗率は約18 μΩ・cmであった。以上より、酸化物インクによるLTCC多層基板への卑金属配線描画の可能性が示された。

1. 緒 言

インクジェット技術は、記録技術として発達してきており、代表的な応用製品であるインクジェットプリンターはPCからの出力装置としてわれわれの生活に定着しつつある。近年、機能性材料をインクとして用いることでインクジェット技術を産業用の製造技術として利用しようという取り組みがなされている。配線¹⁾、有機トランジスタ²⁾、有機ELディスプレイ³⁾などの作製について報告があるほか、実装技術としても期待されている⁴⁾。インクジェット法の産業利用のメリットは、非接触印刷が可能で、マスクレスでのパターンニングが可能で工程数や使用材料の削減につながる点である。一方、近年、電子デバイスの小型化、高機能化にともない電子部品も小型化、機能の複合化が進んでいる。これに対応する技術として樹脂やセラミックス材料による積層基板作製技術がある。セラミックス多層基板技術の一つとして、低温同時焼成セラミックス (LTCC) 技術がある。通常、グリーンシートに金属ペーストをスクリーン印刷することで電極や配線パターンが形成されるが、グリーンシートの薄層化にともない、印刷時のグリーンシートへの応力印加ができるだけ小さな工法や電極パターンの微細化に対応した工法が望まれている。インクジェット法は、このような要求に応える技術として期待されており、Agナノインクを用いたイ

ンクジェット法によるLTCCへの配線形成について報告がある⁵⁾。電極材料としては貴金属が用いられてきたが、電極材料の低コスト化のために、貴金属からCu、Niといった卑金属への切り替えの要望がある。ナノサイズの卑金属を含むインクジェット用インクは開発されつつあるが、ナノサイズの微粒子の作製やインクへの分散には特別な技術が必要で、高価なものとなっているだけでなく、インクに含まれる有機溶剤がグリーンシートに含まれる樹脂を溶解させることによってグリーンシートに与えるダメージも懸念される。そこで、安価、取り扱いが容易、グリーンシートへ与えるダメージの小さな卑電極形成用インクが求められている。

われわれは、取り扱いが金属よりも容易な酸化物を原料としたインク作製と、それを用いた電極形成について検討してきた。酸化物は金属と比べて展性が低く、粉碎による微粒子化が容易であるだけでなく、金属のように酸化の影響を懸念する必要がある。これまで、NiOを含むインクを作製、チタン酸バリウム系積層セラミックスの内部Ni電極として使用可能であることを確認し、非鉛系積層アクチュエータとしての基礎特性を確認した⁶⁾。今回は、CuOを含むインクジェット用インクを作製し、LTCC多層基板の内部卑金属電極の形成について検討した。

2. 実 験

インクの出発原料として平均粒子径が4 μmの市販のCuO粉末を用いた。これをボールミルで24時間粉碎することで平均粒子径を約400 nmとした。このCuO微粉末を水、エチレングリコールを含む溶媒に分散させ、インクを作製した。印刷には、ノズル径65 μmの圧電型インクジェットヘッドおよび自動X-Yステージからなるシステム (Microjet, MJP-1500V) を用いた。

* 富山県工業技術センター
富山県富山市高田383 (〒930-0866)

** 富山県工業技術センター
富山県富山市二上町150 (〒933-0981)

*** 富山県立大学工学部
富山県射水市黒河5180 (〒939-0398)

† Corresponding Author, E-mail : sakai@itc.pref.toyama.jp

Fig. 1 Preparation process of multilayer ceramics.

LTCC用のグリーンシートは厚み97 μm のGCS71C (NEC真空硝子)を用いた。積層セラミックス作製のフローチャートを図-1に示す。LTCCグリーンシートに酸素プラズマ処理により表面改質を行った後、インクジェット法にてCuOインクの印刷を行った。130℃30分の乾燥の後、グリーンシートの積層を90℃, 30 MPaの条件で行った。500℃での脱バインダーの後、電極とセラミックスを3% $\text{H}_2\text{-N}_2$ ガス雰囲気下で850℃1時間の条件でセラミックスと電極の同時焼成を行った。

改質前後のグリーンシートについてX線光電子分光法 (XPS, Ulvac-Phi, Q2000) で表面分析を行った。積層体内部の焼成前後の印刷膜の結晶構造を調べるため、カットした積層体の断面について直径300 μm のコリメータを用いてX線回折測定 (XRD, Bruker-AXS, D8DISCOVER with GADDS) を行った。CuO粉末の焼成中の重量変化を調べるために示差熱重量分析 (TG-DTA, Bruker-AXS, TG-DTA2020SA) を行った。焼成後の各種元素の分布状態を確認するため、積層体断面についてEPMA (JEOL, JXA8800RL) にて面分析を行った。また、積層体内部に形成されたパターンの電気特性を測定した。

3. 結果および考察

作製したCuOインクは、インクジェットヘッドの設定温度と同じ30℃において、表面張力が36 mN/m、粘度がシェアレート12.2/sのときに10 mPa $\cdot$ sであった。このインクを用い、インクジェット法でグリーンシート上にラインパターンを印刷した。その際の光学写真を図-2に示す。図-2 (a) ~ (c) はプラズマ処理前、図-2 (d) ~ (h) はプラズマ処理後のグリーンシートへの印刷結果である。また、ライン形状を印刷する際のインクの液滴間隔 (ドットピッチ) は、図-2 (a) と (d) が50 μm , (b) と (e) が75 μm , (c) と (f) が100 μm , (g), (h) はそれぞれ125, 150 μm に設定した。同じドットピッチでの印刷でも、プラズマ処理前のグリーンシートでは、ラインは細く、バルジが形成され、ライン幅は不安定となった。このとき、ドットピッ

Fig. 2 Optical microscope images of printed CuO lines onto LTCC green sheets with various dot intervals.

チ75 μm 以上の印刷ではラインが不連続となった。一方、プラズマ処理後のグリーンシートでは印刷後のインクが適宜広がり、ドットピッチが100 μm のときにライン幅は約130 μm と安定した線幅となった。このとき、インク1滴で処理後のグリーンシート上に形成されるドットの直径は110~130 μm 程度であった。プラズマ処理による印刷性向上の要因について調べるため、プラズマ処理前および処理後のグリーンシートについてXPSによる表面分析を行った。図-3は、(a) 処理前および (b) 処理後のグリーンシートのC1s軌道のXPSナロースペクトルである。それぞれのスペクトルについて波形分離を行ったところ、処理前後ともに、284.6 eVのC1s (1), 286.0 eVのC1s (2), 287.4 eVのC1s (3), 288.7 eVのC1s (4) と四つのピークに分けられた。C1s (1) は、C-H, C-C結合, C1s (2) はC-O結合, C1s (3) はC=O, O-C-O結合, C1s (4) はO=C-O結合の存在を示している⁷⁾。処理後では処理前と比べてC1s (4) のピーク強度が大きくなっている。C1s (4) のような極性の強い官能基の増加は親水性増加の一因として知られており⁸⁾、酸素プラズマ処理によりグリーンシート表面のバインダー樹脂が親水性の官能基が生成し、今回作製した水系インクに対する濡れ性が向上した結果、安定したライン形状が得られたものと考えられる⁹⁾。一方、プラズマ処理前のグリーンシートはバインダー樹脂が水系のインクをはじくため、バルジのあるラインとなった。今回は、親水化処理を行ったため、ライン幅がやや広くなった。撥水性をコントロールし、積極的に利用したり¹⁰⁾、インクジェットヘッドのノズル径を、より小さなものに変更したりすることで、さらに細いラインを描画することも可能と考えられる。

CuO粉末を焼成時と同じ、3% $\text{H}_2\text{-N}_2$ ガス雰囲気下でTG-DTA測定を行った。その結果を図-4に示す。320℃付近を中心に重量減少が確認された。400℃で重量減少はほぼ終了し、LTCCの焼成温度である850℃での重量減少は約21%であった。CuO

Fig. 3 C1s XPS spectra and curve fitting results for LTCC (a) before and (b) after oxygen plasma treatment.

Fig. 4 TG-DTA curve of CuO powder under 3% H₂-N₂ atmosphere.

に対するOの化学量論比は20.1%であることから、還元によりOが完全に除去されたものと考えられ、CuOインクを印刷したLTCCにおいても焼成によりCuへと還元されることが期待される。測定値における重量減少量が化学量論比よりも若干大きいのは、粉碎時にCuOに付着した有機物や溶媒成分によるものと考えられた。焼成前後の積層体をカットし、その断面についてXRD測定を行った結果を図-5に示す。焼成前はLTCCの主成分

Fig. 5 XRD patterns of cross section of LTCC with inner electrode.

Table 1 FWHM and peak area ratio for the XRD patterns of LTCC.

	FWHM / °		Area ratio	
	before	after	before	after
Peak A	0.25	0.23	1	1
Peak B	0.25	0.30	3.0	3.4
Peak C	0.33	0.27	1.5	1.5
Peak D	0.37	0.30	2.7	2.7

であるAl₂O₃によるピークのほかに2θ=35.5°付近にCuOの(002), (-111)によるピークが、38.8°付近にCuOの(111), (200)によるピークが確認された。一方、焼成後は、Al₂O₃によるピークのほかに2θ=50.43°にCuの(200)によるピークが確認されたが、CuOや反応物によるピークは確認されなかった。Al₂O₃のピークと比べ、CuやCuOによるピーク強度が小さいのは、X線が照射される積層体断面に占める配線断面の面積が小さいためである。図-5に示したA～Dの四つのピークについて、焼成前後の半値全幅 (FWHM) およびピークAの面積強度を1としたときの各ピークの面積強度の比を表-1に示した。ピークA, C, Dはいずれも焼成後にFWHMは小さくなった。これは焼成によりAl₂O₃の結晶性が良くなったことを示している。ピークAに対する面積比はピークC, Dは焼成前後で変化がなかった。一方、ピークBは焼成後にFWHMが広くなり、ピークAに対する面積強度も強くなった。これは、2θ=43.35°にあらわれるAl₂O₃の(113)ピークのほかに、2θ=43.30°にCu(111)の回折線が出現したためと考えられる。X線回折の結果から、焼成後は積層体内部においてもCuOインクがCuへと還元されていることが確認された。図-6に焼成後の積層セラミックス断面をEPMAにて面分析した結果を示す。6回印刷したもので断面が厚み約5 μm、幅約120 μmのラインとなっていることが確認された。また、Cuのセラミックスへの拡散は見られなかった。これは、焼成時にCuのセラミックス層への拡散や反応を起こしていないことを示すだけでなく、印刷時にインクがグリーンシートへ浸透していないことも示している。撥水性のグリ

Fig. 6 Elemental map images of cross section of LTCC with inner electrode.

Fig. 7 Frequency dependence of impedance for copper line prepared by inkjet printing in LTCC.

ーンシートの表層のみが親水化することで、インクの浸透がない良好な印刷性が得られているものと考えられる。焼成後の積層セラミックス内部のCuラインについて、インピーダンスの周波数依存性を測定した結果を図-7に示す。インピーダンスの大きな変化は見られず、周波数によらない安定した値を示した。ドットピッチ75 μmの印刷で形成された積層セラミックス内部のCuラインについて体積抵抗率を測定したところ、約18 μΩ・cmであった。ドットピッチ100 μmでは約560 mΩ・cmと非常に大きな値となり、ドットピッチ125 μm以上では導通が見られなかった。印刷後の液滴1点の直径が110～130 μm程度であることから、ドットピッチが100 μm以上では、印刷後に隣接する液滴の重なりが不十分であり、十分な導通が得られなかったも

のと推察される。また、作製したCuラインにおいてはX線回折の検出下限以下のCuOやバインダーの残存、脱バインダー時の微小ボイドの影響¹¹⁾の可能性があり、焼成条件、インク組成の最適化などによる体積抵抗率の低下が今後の課題である。

4. 結 論

水系のCuOインクを作製し、LTCCの内部Cu電極形成について検討した。LTCC用グリーンシートにインクジェット法にてパターン印刷を行った。グリーンシートへの酸素プラズマ処理は、表面に親水性の官能基を生成し、安定したパターン形成に有効であることがわかった。グリーンシートにインクジェット法で印刷されたCuOインクは、積層セラミックス内部において、還元性ガス雰囲気下における電極とセラミックスの同時焼成でCuへと還元され、このときセラミックス層への拡散や反応は見られなかった。焼成後の積層体内部の体積抵抗率は約18 μΩ・cmであった。以上より、金属ナノ粒子を使用しない酸化物インクによるLTCC多層基板への卑金属配線描画の可能性が示された。

文 献

- 1) 村田和広：エレクトロニクス実装学会誌，**7**，487 (2004)。
- 2) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo : *Science*, **290**, 2123 (2000)。
- 3) 関 俊一，宮下 悟：応用物理，**70**，70 (2001)。
- 4) 2007年度版日本実装技術ロードマップ，(社)電子技術産業協会 (2007)。
- 5) 小岩井孝二，河村祐貴，永田久和，山口祥子，田中哲郎，佐久間敏幸，林 琢夫，桜田和昭，小林敏之，和田健嗣：第15回マイクロエレクトロニクスシンポジウム，p.245 (2005)。
- 6) Y. Sakai, T. Futakuchi, and M. Adachi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7630 (2008)。
- 7) N. M. D. Brown, J. A. Hewitt, and B. J. Meenan : *Surf. Interface Anal.* **18**, 199 (1992)。
- 8) J. Chai, F. Lu, B. Li, and D. Kwok : *Langmuir* **20**, 10919 (2004)。
- 9) Y. Sakai, T. Futakuchi, and M. Adachi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7247 (2006)。
- 10) 下田達也：まてりあ，**44**，510 (2005)。
- 11) M. Okamoto, M. Minagawa, S. Ishihara, N. Ami, and K. Shinozaki : *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 909 (2008)。

用語解説

グリーンシート

焼成前の生のセラミックスシート。セラミックス粉体に有機バインダー，溶剤，分散剤を加えてスラリーとし，キャリアフィルム上に広げたあとに乾燥することで，シート状に成形される。

LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic)

金属配線とセラミックスの同時焼成が可能な材料。従来の高温同時焼成セラミックス (HTCC) の焼成が必要とされた1500℃よりも低温である900℃以下で焼成が可能な低温同時焼成セラミックス。LTCCのグリーンシートにAgやCuといった材料を含むペーストで回路パターンを印刷，乾燥したのち積層し，電極とセラミックスを同時焼成することで，セラミックス多層基板が作製される。

Preparation of Copper Electrodes on Low Temperature Co-fired Ceramics by Inkjet Printing

Yuichi SAKAI ^{*,***,†}, Tomoaki FUTAKUCHI ^{**} and Masatoshi ADACHI ^{***}

** Toyama Industrial Technology Center*

383 Takada, Toyama 930-0866, Japan

*** Toyama Industrial Technology Center*

150 Futagami, Toyama 933-0981, Japan

**** Department of Intelligent Systems Design Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University*

5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398, Japan

† Corresponding Author, E-mail : sakai@itc.pref.toyama.jp

(Received September 2, 2008 ; Accepted November 12, 2008)

Abstract

Preparation of base metal electrodes on low temperature co-fired ceramic (LTCC) by an inkjet method was investigated. CuO powder containing water based ink was printed onto LTCC green sheets by an inkjet method. Prior to the printing, the LTCC green sheets were treated with oxygen plasma. The results of XPS showed that the number of hydrophilic functional groups on the surface of the sheets was increased and the wettability of the surface was improved. The green sheets printed with CuO ink were stacked and co-fired under 3 % H₂-N₂ atmosphere. From the results of XRD measurement and EPMA for the cross section of LTCC, it was clarified that CuO was reduced to metal Cu by firing, and no reaction and diffusion between Cu and LTCC were observed. The volume resistivity of Cu in the multilayer ceramics was approximately 18 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. The possibility of preparation of base metal electrodes on LTCC by inkjet method using metal-oxide-containing ink was indicated.

Key-words : *Inkjet, LTCC, Base metal, Copper, Oxygen plasma treatment*