

## Printed Electronicsのためのナノ粒子微細配線技術 Nano Particles Fine Pitch Wiring for Printed Electronics

河染 満<sup>a)</sup>, 金 權銖<sup>b)</sup>, 畑村 真理子<sup>c)</sup>, 菅沼 克昭<sup>d)</sup>

Mitsuru KAWAZOME, Kuen-Soo KIM, Dr., Mariko HATAMURA and Katsuaki SUGANUMA, Dr.

大阪大学産業科学研究所

Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

a)博士課程 Ph.D. Student, b)特任助手 Research Associate, c)研究補助員 Research Assistant, d)教授 Professor

ナノテクノロジーは、様々な分野に新たな可能性を広げている。金属ナノ粒子を用いたナノ粒子ペーストは、インクジェット、スクリーン、オフセットなどの新しい印刷による多層ファインピッチ配線の可能性をみせている。本稿では、ナノ粒子ペーストを用いた配線形成技術の現状を紹介し、今後克服すべき技術課題を整理する。

### 1. ナノテクノロジー戦略

2000年の米国ナノテクノロジー国家戦略宣言(National Nanotechnology Initiative)に端を発したナノテクノロジー研究開発は、瞬く間に世界各国へ波及し、今日の科学技術の最先端重要分野の一つと目されるようになった。ナノテクノロジーはもともと半導体加工や化学工業に強い日本の得意分野であった。その十八番を米国が科学技術戦略に設定したことで、あらためて日本においては科学技術基本計画の中で、国家的・社会的課題に対応した研究開発の重点的4分野、すなわち「情報」「バイオ」「環境」そして「ナノテクノロジー・材料」の領域が設定されたわけである。ナノテクノロジーはもちろん新しいサイエンスを生み出すキーワードであるがその前にターゲットをはっきり設定した技術開発であるべきであり、ユビキタスを代表とするエレクトロニクスはその重要な応用分野になる。

今年度、第3期に移った科学技術基本計画(平成18~22年度)では、第2期の基本理念を受け継ぐと同時に、「社会・国民に支持され、成果を還元する科学技術」が最重点目標に据えられた。具体的な成果還元が、ナノテク開発に求められていることになる。

わが国においては、ナノテクノロジー戦略の分野が「ナノテクノロジー・材料」と呼称され、4つの重点分野の一角を成している。つまり、材料およびその加工技術開発がナノテクノロジー実現のための重要な位置に据えられている。すでに経済産業省や文部科学省などの主導のもとにナノテクノロジー実現をめざした多くの組織やプロジェクトが形成されている。総合科学技術会議に設置された「ナノテクノロジー・材料研究開発推進プロジェクトチーム」では、ナノテクノロジーのターゲット産業が5大分野に分け、表1のように10年後に期待される市場規模をまとめている<sup>1)</sup>。

エレクトロニクス実装に直接関連する分野は、「ネットワーク・ナノデバイス産業」「ナノ計測・加工産業」になる。前者には次世代半導体、特に微細加工、ネットワーク関連など高度情報機器や次世代ディスプレイなど情報通信・情報家電製品が含まれ、その10年後の市場規模は20兆円の非常に大きな規模を予測している。後者にはインクジェット技術が含まれている。エレクトロニクス産業に対する期待は日本ばかりでなく、言うまでもなく世界共通の期待にもなっている。そこで本稿では、ナノ粒子を用いた微細印刷技術が、近未来のエレクトロニクス産業の基盤技術となるための要素に関して以下に紹介する。

### 2. 金属ナノ粒子の合成

ナノ材料の一つの利用形態として、ナノ粒子を適当な樹脂に混合しペースト化し、ナノ粒子を適当な樹脂に混合しペースト化し、塗料のように利用するケースがある。すでに、セラミックスのナノ粒子を化学的に合成する手法は今日確立され、セラミックス電子部品

表1 ナノテクノロジーが実現する新規産業分野と10年後の市場規模<sup>1)</sup>

産業分野	具体的マーケット	市場規模
ネットワーク・ ナノデバイス産業	・次世代半導体関連 ・センサー部品関連 ・ストレージ関連 ・光ネットワーク関連 ・高速無線関連 ・次世代ディスプレイ関連	17～20兆円
ナノバイオニック産業	・バイオチップ関連 ・DDS, 医療用マイクロマシン関連 ・生体適合材料関連 ・人工臓器関連	0.6～0.8兆円
ナノ環境エネルギー産業	・燃料電池関連 ・革新的材料を用いた輸送機器, 発電関連 ・環境モニタリング関連 ・有毒物質除去関連 ・環境改善関連	0.9～1.7兆円
革新的構造材料産業	・高信頼性構造材料関連 ・維持, 補修メンテナンス関連	0.6～1.4兆円
ナノ計測・加工	・MEMS関連, ナノ加工関連 ・マイクロリアクター関連 ・ナノ計測, 評価関連	0.8～2.2兆円

や塗料, コスメティックなどの分野で大きな実績がある。

数 nm から数十 nm のサイズの金属ナノ粒子は, バルク材料にないさまざまな特性が実現でき, これまでにも触媒ばかりでなく, 電子材料, 光学材料, 塗料などへ幅広く実用されている。実装の分野で利用する場合に最も興味深いものは, 導電性に着目した金属ナノ粒子を用いたペーストである。ナノ粒子ペーストはインクの様に流動性に富み, 焼成後の分散状態をコントロールすることで半導体的性質, あるいは金属導電性を得ることが可能になる。金属ナノ粒子は, 真空蒸発させ凝縮させる気相法で作製が可能であるが, 金属イオンを化学的処理を用いてコロイド状に析出させる手法が量産法として確立している。特に, エレクトロニクス実装産業において利用価値の高い銀や金などの貴金属ナノ粒子の合成法として, 均質な原料素材を得る方法として優れている。

原料の合成で一つの鍵となるのは, 生成されたナノ粒子をいかに凝集させず独立分散させるかである。数 nm から数十 nm の金属粒子は表面の持つ効果が大きく, 本来の融点よりも低い温度でも溶解し (X線的に溶解すると判断されている), 室温においてさえナノ粒子間の凝集が進むが, ナノ粒子サイズが与えるペー

ストの流動性を確保するためには独立分散状態を保持しなければならない。貴金属ナノ粒子に対しては, 独立分散手法としてすでいくつかの方法が提案されており, 基本的にはナノ粒子表面に有機分子層を形成することになる。図1は, 当研究室において液相還元法で合成した銀ナノ粒子のTEM像を示すが, 分子膜で保護されているために凝集はなく独立分散している。

図2はナノ粒子の製造法の代表的な種類を模式的に示した。気相合成法と液相還元法(金属塩還元, 超音波利用酸化物還元, 金属錯体還元)に分けられるが, それぞれにメリットがある。気相法では, 多少の収率は犠牲になるが, 粒子径のそろったナノ粒子が得られる。対して液相還元法では, 比較的安価な量産を可能にする。いずれの方法でも, 数 nm ～数十 nm の大きさの各種粒子の製造が可能である。粒子形状は様々であり, 単なる粒状でなく長鎖状や数 nm のナノ粒子が凝集した数十 nm のサイズの球状にも形成できる。

### 3. ナノ粒子ペーストの利用

さて, 金属ナノ粒子のエレクトロニクス材料としては, やはり電気的な性質, 熱的な性質, さらに安定性からいって銀粒子や金粒子の価値が高い。価格を考え

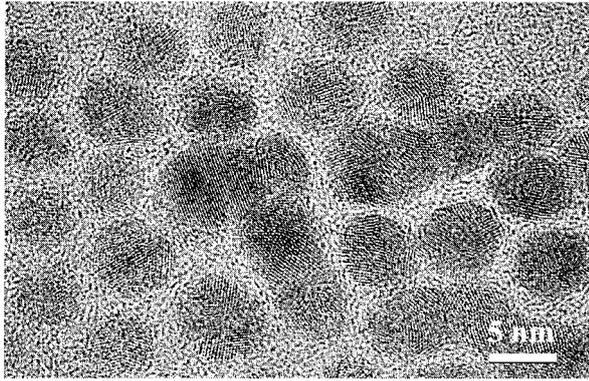


図1 液相還元法により合成された銀ナノ粒子のTEM像

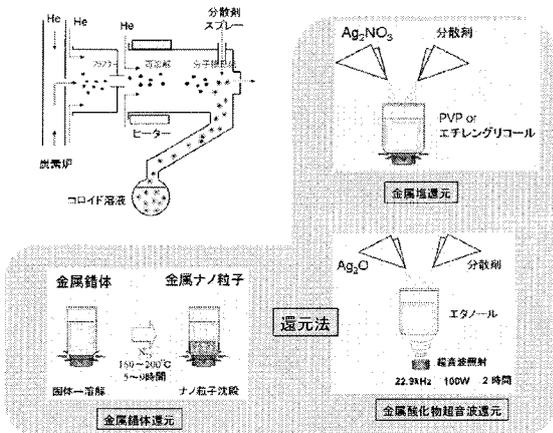


図2 各種金属ナノ粒子合成方法

ると、特に銀の利用価値は大きい。また銀は、標準状態で室温において酸化し、還元反応が約200℃で生じる。200℃という温度はちょうど実装条件に近い温度範囲であり、適当な還元剤を用いることで酸化銀→金属銀への反応がより低温でも促進され、同時に結晶構造の変化と大きな物質移動が生じるので、電極形成促

進などの効果を付与することができる。これは、実装材料としては願ってもない特性になる。図3は市販のナノ粒子ペーストの焼結過程を示差熱分析で評価したものである<sup>2)</sup>。

100℃近くから溶媒の蒸発が開始し、150℃近傍から重合化、さらに200℃以上で分散剤の蒸発とナノ粒子の焼結が進行している。これら一連の組織変化の様子を図3にあわせて示す。抵抗値はナノ粒子の焼結が始まる200℃以上で急速に進行し、230℃で30分以上のキュアを行うと、 $10^{-6} \Omega\text{cm}$ のオーダーのハンダより小さな抵抗値が得られるようになる。

表2にはナノ銀ペーストに取り組む企業と代表的な配線の抵抗値を示す<sup>3)</sup>。中には、焼結条件によりバルク銀の電気抵抗値に近い数値を示すものもある。

銀ナノ粒子の独立分散効果により、溶媒を選ぶことでナノ粒子ペーストはインクジェットに適した良好な流動性をもたせることも可能で、またスクリーン印刷に適した高い粘性を与えることもできる。インクジェット配線は中でも注目を集めているが、そのメリット

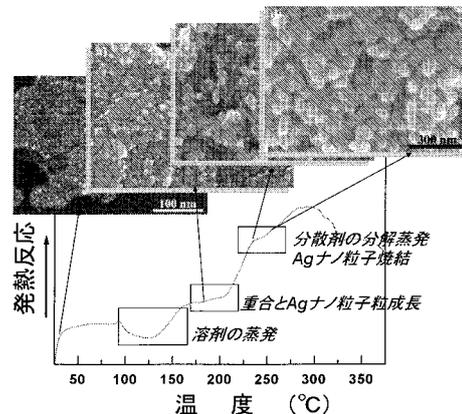


図3 ナノ粒子ペーストのDSC分析と焼結の様子(SEM)<sup>2)</sup>

表2 ナノ銀ペーストに取り組む企業と代表的な特性

企業名	電気抵抗値 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	印刷方法	焼結条件
ハリマ化成	3.0	インクジェット	220℃
アルバック	1.9	インクジェット	200~350℃
フジクラ	3.0	スクリーン	150~200℃
日本ペイント	4.0	塗布	200℃, 60分
大研化学	2.5	スクリーン	300℃, 30分
住友電工	2.0	インクジェット	300℃, 30分
バンドー化学	3.0~8.0	スクリーン	1200~250℃
戸田工業	10	インクジェット	170℃, 30分

(バルク銀の電気抵抗値 =  $1.6 \mu\Omega\text{cm}$ )

としては、①オンデマンド生産、②低環境負荷、③3次元化可能、④大型化が容易、⑤ファインピッチ化、⑥材料選択の幅が広い、などがあげられる。

低環境負荷の説明として、図4をみてほしい。通常の回路基板の作製プロセスとインクジェットプリンターを用いたプロセスを模式的に比較している。従来の基板製造では、まず、銅箔を貼り付けた生の基板を準備する。銅箔の必要な部分を配線として残すために、特殊なレジスト膜コーティングを施し、あらかじめCAD作成した回路のネガフィルムを用い露光し焼き付ける。これにエッチングを施し、露光されない部分の銅箔の除去を行う。続いて基板を洗浄・乾燥し、回路基板が得られる。このように、これまでは、露光のためのネガフィルム作製、エッチングや洗浄などを経るため、多くの廃棄物や廃液を生じ、環境負荷の高いプロセスとなる。これがインクジェット法では、CADを描いたパソコンをインクジェットプリンターに接続するだけで、基板へ直接の回路形成が可能になる。この特色をもっとも生かすのが、オンデマンド少量多品種生産であり、しかも歩留まりは高く廃棄物はほとんど生じない。まさに、机上で回路を作製できるわけである。

図5には、プログラム実装コンソーシアムで達成し

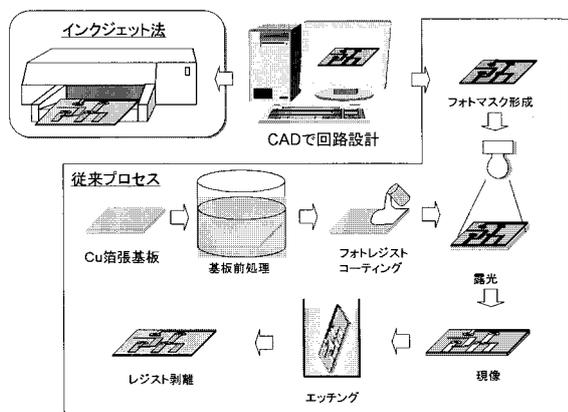


図4 従来の回路基板作製プロセスとインクジェット配線プロセス

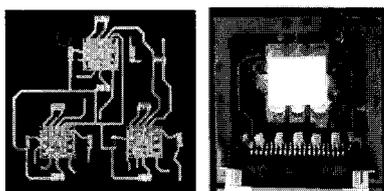


図5 インクジェット回路で形成したSiP（プログラム実装コンソーシアムより）

た、世界初のインクジェット形成回路の写真を示した。この例でははじめにLEDドライバーと受動部品を樹脂モールドし、その上に3層の配線を描画している。絶縁層はポリイミドで、これもインクジェット描画である。このようなSiP（システム・イン・パッケージ）はインクジェット細線形成の一つの目玉となることが期待されている。現状、インクジェット配線ピッチは数十 $\mu\text{m}$ であるが、1ノズルのインクジェットではすでに3 $\mu\text{m}$ 幅配線も達成されており、用途に応じた技術展開が見込まれている。

微細配線を可能にするのは、インクジェット技術ばかりではない。スクリーン印刷やオフセット印刷技術によってはさらに微細な配線も可能になっている。ナノ粒子ペーストを用いて詳細スクリーン印刷すると、現在10 $\mu\text{m}$ ライン幅／ラインスペースの印刷が可能になる。オフセット印刷でも、すでに10 $\mu\text{m}$ オーダーのライン幅が達成されている。これらの技術に対しても、インクジェットにない利点もあり、今後の発展に期待がかかる。

#### 4. 終わりに

本稿では、印刷技術、特にインクジェットを中心としたナノ粒子ペーストを用いた各種ファインピッチ配線印刷技術に関して簡単に現状を紹介した。金属ナノ粒子は様々開発されているが、まだ配線材料としても完成されたものではない。徐々にその全貌を明らかにしつつあるものの、ようやくペーストの特性が理解され始め、いくつかの印刷技術とのマッチングが提案されつつあるところと言える。ナノ粒子ペースト配線も例に漏れず、技術に端緒が開かれたところから実用化まで至るには、いくつかのブレイクスルーが必要である。特に実装においては、素材やプロセス選択の経済性から始まって、生産性、機器信頼性に至るまでの幅広い要求項目を保証することが必須になる。信頼性においては、付加価値の高い実装領域をねらうことから、ナノ粒子材料で「どのような優れた特性が得られるか」と同時に、「なぜそうなったのか」を理解しないと実用化への踏み切りは難しい。現象を十分に理解しないうちに実用化に踏み切ってしまうと、思わぬ不具合が生じるかもしれない。まだまだナノ領域でどのような現象が生じて接続がなされているかは理解に達していない状況であり、実用化は今後の技術開発のいかんと同時に、基礎的現象に関する研究努力にかかっ

ていると言える。

ここで紹介したいずれの技術でも、まだ解決しなければならない課題が残されている。そこで、今後のためにナノ粒子ペーストを配線技術の実用化の前に解決すべき課題を整理しておこう。次の課題が主なものとして挙げられる。

- ① ペースト特性の各種印刷技術への最適化：合金組成、粒子形状・サイズ、粘性・流動性、印刷性（広がり／はじき、幅／ピッチ、厚さ）、印刷密着性（時間依存性）、焼結性（分散剤分子構造—添加剤）、キュア後の界面温度
- ② 配線電気特性：抵抗（高周波特性）、耐環境性（高温、高湿、マイグレーション、腐食）、ハンダ付け性・ワイヤボンダ相性
- ③ 生産性：保存性・価格・環境調和性、印刷技術（ヘッドと制御技術の成熟）、他の印刷技術の展開
- ④ 解析手段：ナノレベルの評価・保証手段の確立

特に、インクジェット技術では、そのヘッドが命ともいわれ、精度が良く目的に合ったヘッドの開発は今後も続けられる。対応するインクの特性も、目的ごとの最適化が必要になる。たとえば、配線に用いるインクは、汎用基板が劣化しないために焼成温度100℃程度にまで下げたい。温度を下げることで有機膜で保護された金属ナノ粒子がきちんと金属配線に固まることは相反することであるので、有機膜の設計制御と条件最適化が必要である。微細配線描画のための装置と制御ソフトの開発も、重要な項目である。材料—ハードウェア—ソフトウェアの3本柱がそれぞれにマッチして、新たな技術へと成長できる。これらの技術課題の解決を経て、初めてインクジェットプリンターが新しい世界を開くことになるだろう。

## 参考文献

- 1) 総合科学技術会議のナノテクノロジー産業発掘戦略ナノテクノロジー・材料研究開発推進プロジェクトチーム資料（2003年3月）。
- 2) K.-S. Kim, M. Hatamura, S. Yamaguchi, K. Suganuma, Proc. 3<sup>rd</sup> International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronics 2003), p369-374, Montreux, Switzerland (2003).
- 3) 日経ナノビジネス 2005.09.26 p2.

## Caption

Fig. 1 TEM photograph of Ag nanoparticles fabricated by the reduction of AgNO<sub>3</sub>.

Fig. 2 Various types of fabrication methods for metallic nano particles.

Fig. 3 DSC curve of commercial Ag nanoparticle paste with SEM photographs<sup>2)</sup>.

Fig. 4 Ink-jet wiring process compared with the conventional production.

Fig. 5 SiP module fabricated by Ink-jet of Ag nanoparticles (from Program Jisso consortium)

Table 1 New industrial fields to be created by the nanotechnology and their market volume in 10 years<sup>1)</sup>.

Table 2 A list of companies engaged in preparation of silver nanoparticle paste and its typical properties.