

Nd:YVO₄ グリーンレーザを用いた液晶高分子基板への銅厚膜配線形成

園田 久也*, 大橋 翔太**, 御田 護***,
前川 克廣***, 山崎 和彦**

*株式会社アルファジャパン (〒310-0841 茨城県水戸市酒門町 4343-3)

**茨城大学大学院理工学研究科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

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

aj-h.sonoda@room.ocn.ne.jp

Thick Copper Wiring on Liquid Crystal Polymer Substrate by Nd:YVO₄ Green Laser Irradiation

SONODA Hisaya, OHASHI Shota, MITA Mamoru, MAEKAWA Katsuhiko and YAMASAKI Kazuhiko

(Received October 15, 2019)

A study of thick-copper wirings on liquid crystal polymer (LCP) substrates was carried out by the laser sintering of copper micro-particles. The copper micro-particle pastes and the LCP substrate have a high absorption rate of a green laser beam with a wavelength of 532 nm. Therefore, laser-sintered copper films with 10 μm thickness and 65 μΩ·cm specific resistance were formed by Nd: YVO₄ green laser irradiation. The laser-sintered copper films on the LCP substrate show high adhesiveness because LCP is a thermal plastic; it was softened and mechanical locking was induced at the interface between the films and substrate. Moreover, the capacitance of the laser-sintered Cu pattern on the LCP substrate was approximately 2.4 pF and the value was stable in a frequency range of 20 kHz to 100 kHz.

Key words : laser sintering, copper micro-particles, liquid crystal polymer, thick wiring, capacitance, molded interconnected devices

1. 緒 言

近年, 微細配線導体形成や電気接点などに向けた部分的機能性膜形成法として, 金属ナノ粒子インクを用いたプリンテッド・エレクトロニクス (PE) 技術が注目されている。粒子サイズをナノレベルまで小さくした金属ナノ粒子では, 焼結温度が低下するサイズ効果¹⁾を利用し, 炉焼成やプラズマ焼成法, レーザ焼結法などにより, エネルギーを加えて金属ナノ粒子の保護膜を分解し, ポリイミドやガラス, シリコンなどの絶縁基板上や, 銅リードフレーム上に金属膜を形成することができる^{2,7)}。これにより, めっき装置やエッチング装置を使用せずに, 微細配線や局所的な電気接点の形成が可能となる。

一方, 車載用や PC 用などの小型高機能電子モジュールの製造において, デジタル・アナログ信号の高速伝送特性向上の観点から, 膜厚 7 μm 以上の導電膜が求められる。炉焼成やプラズマ焼成法などで, 金属ナノ粒子を焼成する従来法やレーザ焼結法など, これまでの PE 技術では, 膜厚が厚くまた高密着性を示す導電配線を形成することが非常に困難であった。近年では, ナノ粒子インクの多層塗りによる厚膜形成⁸⁾や, 金属ナノ粒子の焼結とめっき技術を組合せた製造法⁹⁾や, フラッシュシンタリング法¹⁰⁾, ナノ粒子とマイクロ粒子のハイブリッドペースト¹¹⁾, などの研究が行われている。

これらの手法には, 厚膜形成に非常に長い時間を要する点のほか, ケミカルエッチング処理が必要で環境への負荷が高い, 初期設備導入コストが高い, などの課題があるため, 本研究では 1 回の塗布で厚膜導体を形成できる銅マイクロ粒子レーザ焼結法の開発を進めてきた^{12,13)}。マイクロ粒子は, 金属ナノ粒子の特徴である焼結温度の低下効果は得られないが, レーザ照射条件 (波長, 周波数, フルエンスなど) の調整によって金属粒子の焼結が可能で, バルク膜形成も期待できる。

また, 微細配線形成のための基板材料の候補として, 高周波信号伝送用樹脂基板を選択した。樹脂基板へのめっきは比較的困難で, レーザ焼結法を用いた配線形成法に関する研究が進められている。熱可塑性樹脂への配線形成法として, 熱溶解積層 (FDM) 方式の 3D プリンタ¹⁴⁾や, レーザ光の照射を組み合わせた射出成形回路部品への表面の配線導体形成技術 (MID)¹⁵⁾の研究, 銅ナノ粒子ペースト膜へのレーザ光照射による焼結に関する研究¹⁶⁾, が行われている。

その中で液晶高分子材料 (LCP) は, 高速信号伝送に向けた低誘電率基板材料として注目されている。そこで本研究では, 電子回路基板用の熱可塑性樹脂基板の LCP 基板に, Nd:YVO₄ グリーンレーザ (波長 532 nm) 照射による銅マイクロ粒子焼結膜形成法について検討する。銅マイクロ粒子のレーザ焼結特性や, 焼結膜と基板との密着性, 配線

の電気特性などを評価した。

2. 銅マイクロ粒子ペーストのレーザー焼結実験方法

2.1 銅マイクロ粒子ペーストの作製

導電膜形成材料として、Fig. 1 に示すガスアトマイズ銅マイクロ粒子（日本アトマイズ加工株式会社，平均粒子径 1.12 μm）を使用した。Table 1 に、銅マイクロ粒子の成分を示す。銅マイクロ粒子に含まれる銅成分は約 99.46 mass%，酸素が約 0.5 mass% 含まれている。平均粒子径 1 μm 程度の銅粒子は、銅ナノ粒子と比較して粒子凝集性がないため取扱いが容易で、焼結用レーザー線源の選定と、その条件の最適化によって 7 μm を超える厚膜形成が可能となる。

銅マイクロ粒子ペーストの作製は、まず主溶媒である酢酸 3-メトキシブチルに、粒子結合用バイндаであるエチルセルロースを溶解した後、粘度調整用に高沸点のデカノールを混合した。酢酸 3-メトキシブチルなどの高分子量の高沸点溶媒は、高分散性インクやアクリルなどの樹脂系塗料に利用される¹⁷⁾。ペースト作製時は、銅マイクロ粒子の酸化防止のために、窒素ガス雰囲気中で混合した 2 溶媒系混合溶液に銅マイクロ粒子を投入し、攪拌して銅マイクロ粒子ペーストを作製した。

Table 2 に、ペースト作製に用いた材料や溶媒の物性と配合量を示す。作製したペースト中に含まれる銅マイクロ粒子の体積比は約 25% となる。溶媒乾燥除去後は、有機物としてのエチルセルロース溶解デカノールと銅マイクロ粒子のみが残り、銅マイクロ粒子の含有割合は約 56.6 vol% と見積もられる。これにより、短時間のレーザー照射によって有機物の分解が誘起されて銅マイクロ粒子の焼結に至る。

銅マイクロ粒子ペースト (Table 2 参照) をガラス基板上に塗布し、100℃で 15 min 間乾燥して形成した塗布膜の光学特性 (反射, 吸収, 透過分光スペクトル) を、分光光度計 (株式会社日立ハイテクノロジー, U-4100) を用いて

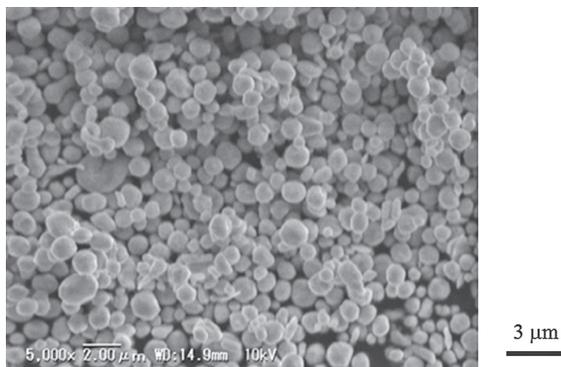


Fig. 1 SEM image of Cu microparticles.

Table 1 Chemical composition of gas atomized Cu micro-particles.

O	Sn	Pb	S	Fe	Cu
0.53	0.1 ×10 ⁻²	< 0.2 ×10 ⁻²	< 0.2 ×10 ⁻²	0.2 ×10 ⁻²	>

測定した。Fig. 2 に光学特性の測定結果を示す。

銅マイクロ粒子ペースト塗布膜 (膜厚約 21 μm) は、紫外から 550 nm まで 90% を超える高い吸収特性を示し、焼結に利用したレーザー波長の 532 nm における吸収率はおよそ 97% であった。また長波長側になるにつれて、銅マイクロ粒子ペースト塗布膜の吸収率は 60% 程度までだらかに低下する。

2.2 樹脂基板

樹脂基板は、配線基板としての利用が期待される低誘電率材料の LCP 基板 (E5204L B, 住友化学株式会社, t0.51×15×15 mm, 誘電率 ε = 3.1@10 MHz, 2.8@10 GHz) を使用した。LCP 樹脂は、芳香族ポリエステルに加え、ガラス繊維が 1~10%, ガラスビーズが 10~25%, カーボンブラックが ~1% 含まれる。Fig. 3 に LCP 樹脂基板表面の光学顕微鏡像を示す。樹脂基板表面には、樹脂の射出形成時に形成した直径 ~20 μm のランダムな気泡やスクラッチが確認される。

銅マイクロ粒子ペーストと同様に、LCP 基板 (板厚 0.51 mm) の光学特性を評価した結果を Fig. 4 に示す。LCP 基

Table 2 Composition of Cu micro-particle paste and properties of mixing materials.

Materials	Density [g/cm ³]	Boiling point [°C]	Composition [g]
Cu micro particle	8.82	-	1.15
Ethyl cellulose	1.1	-	0.05
3-Methoxybutyl acetate	0.96	172	0.61
Decanol	0.83	231	0.15

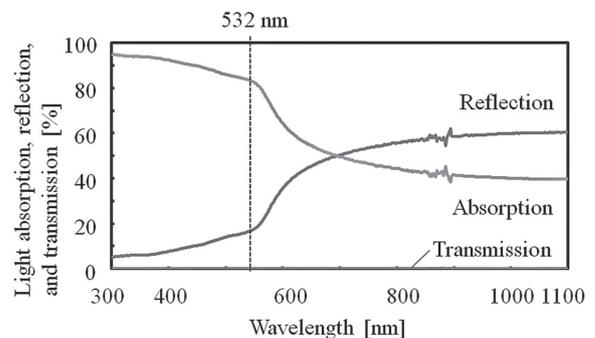


Fig. 2 Optical properties of Cu microparticles layer.

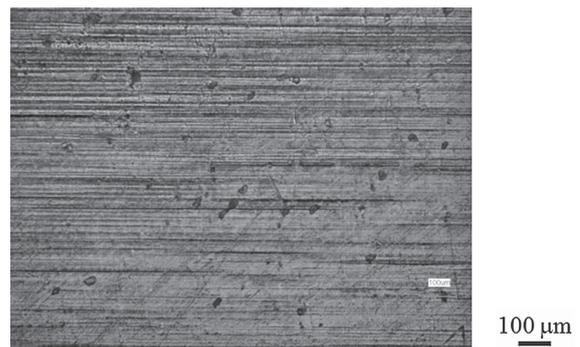


Fig. 3 Microscopic image of LCP substrate surface.

板の光学特性から、基板は可視光域で 90% 以上の吸収率を示すことがわかる。この高い吸収率の要因は、樹脂の着色のために基板内にカーボンが~1% 混合されているためである。

レーザ波長 532 nm における銅マイクロ粒子ペーストと LCP 樹脂基板の吸収率は、それぞれ約 97%, 約 92% となった。銅マイクロ粒子ペーストの吸収率が樹脂基板よりも 5% 高く、また膜厚約 21 μm の塗布膜は透過率が 0% であることから、レーザエネルギーは効率良く銅マイクロ粒子に吸収され、粒子の焼結が開始される。

2.3 銅マイクロ粒子ペーストの塗布膜形成

耐水 SiC 研磨紙 (#4000) で表面を研磨した樹脂基板上に、接着性を有するマスキングテープ (厚さ 50 μm) を用いて、配線パターンに応じた任意形状の印刷マスクを形成した。開口部に銅マイクロ粒子ペーストを滴下し、スキージを用いて均一厚さの塗布膜を形成した。その後、乾燥炉を用いて 100℃, 15 min の加熱乾燥を行うことで、膜中の溶剤成分を除去した。銅マイクロ粒子は 120℃ を超えると、大気中で急速に亜酸化銅 (Cu₂O) 被膜が形成されるため乾燥炉の温度を 100℃ に設定した。酢酸 3-メトキシブチルは沸点が 100℃ を超えるため、10 kPa に減圧しながら加熱乾燥を行った。

2.4 銅マイクロ粒子のレーザ焼結

Fig. 5 に、グリーンレーザ焼結法の模式図を示す。加熱乾燥後の塗布膜に、パルス発振の Nd:YVO₄ グリーンレーザ (株式会社キーエンス, MD-S9910A, 波長 532 nm, 最

大出力 6 W, 繰返し周波数 30 kHz, パルス幅 6~8 ns, ビームスポット径 φ 約 25 μm, 楕円形状, 擬似ガウシアン分布) を集光照射した。出力は 0.9~2.2 W とし、焦点位置を基板表面から基板内側に約 6.0 mm デフォーカスさせてスポット径を 25 μm から約 250 μm まで拡大することで、ビームのフルエンスを 0.06~0.16 J/cm² に調整した。短パルス Nd:YVO₄ グリーンレーザによる銅マイクロ粒子の焼結では、フルエンスを約 0.05~0.14 J/cm² 程度まで下げること、急激な銅マイクロ粒子の焼結の抑制と反射率増大を低減し、塗布膜と基板界面側から焼結が進行する^{12,13)}。

ラインを形成する場合は、ガルバノスキャナを用いて 1 軸 (Y 方向) に走査速度 15~30 mm/s, 長さ約 5~10 mm を走査した。銅マイクロ粒子の酸化防止のため、レーザ焼結は窒素ガス (供給流量 3 L/min) で満たしたチャンバ内で行った。Table 3 にレーザ焼結条件を示す。

2.5 レーザ焼結銅膜の評価法

レーザ照射後に、レーザ光を照射していない部分をエタノールで洗浄し、その後レーザ顕微鏡 (株式会社キーエンス, VK-8700) を用いて焼結膜の表面プロファイルおよびレーザ照射による基板損傷の程度を観察した。また、基板を導電性埋め込み樹脂に埋め込み研磨した後、焼結膜と基板の断面および界面を走査型電子顕微鏡 (株式会社キーエンス, VE-9800) で観察した。

銅焼結膜の密着性は、エタノール含浸の綿棒による払拭試験および、メンディングテープ (3.93 N/cm) による強制剥離試験で評価した。また、焼結膜と基板との引張荷重を評価するため、メタルロック (セメダイン株式会社) による接着および引張試験を実施した。リン青銅板 (0.4×5.0×30 mm) を、レーザ焼結膜に沿うように基板に対して垂直に接着し、室温で 4 時間以上放置することで硬化させた。その後、Fig. 6 に示すように、中央に φ 10 mm の穴のある抑え板 (治具) を用いて密着性評価サンプルを XY ステージに貼着し、チャッキング時の応力集中で焼結膜が剥離しないよう、リン青銅板に付着したテープを介してデジタルフォースゲージ (日本電産シンボ株式会社, FGP-5) に保持した。引張試験中のクロスヘッド速度は、JIS C6481-1996¹⁸⁾ を参照し、50 mm/min となるよう手動式タテ型フォースゲージスタンド (日本電産シンボ株式会社, FGS-50H) を操作し、フォースゲージからの出力を 0.1 秒毎に記録した。

次に得られた銅焼結膜の電氣的評価を行った。まず、直

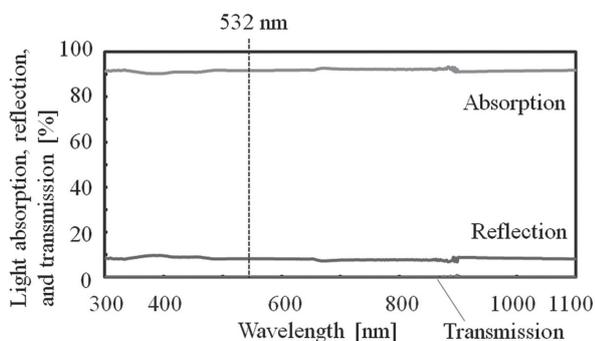


Fig. 4 Optical properties of LCP substrate.

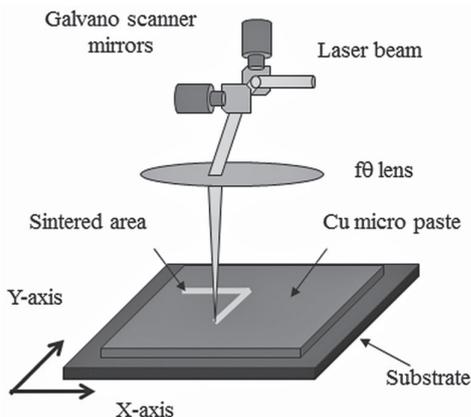


Fig. 5 Green laser sintering of Cu micro-particles.

Table 3 Parameters for laser sintering.

Wavelength [nm]	532
Repetition rate [kHz]	30
Pulse duration [ns]	6 - 8
Spot size [μm]	250
Aspect ratio, r _x /r _y	1.1
Fluence [J/cm ²]	0.06
Scanning speed [mm/s]	15 - 30
N ₂ Gas flow rate [L/min]	3

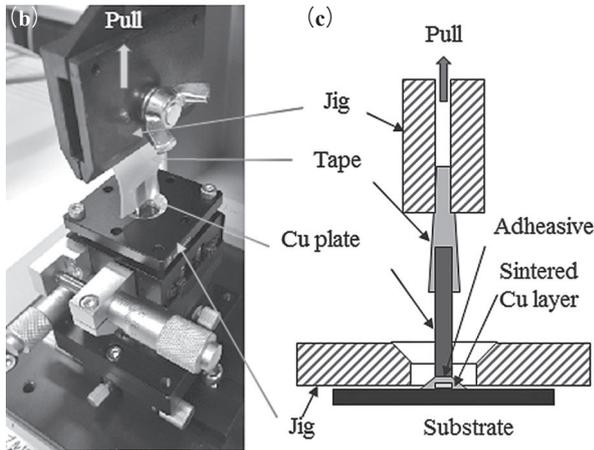
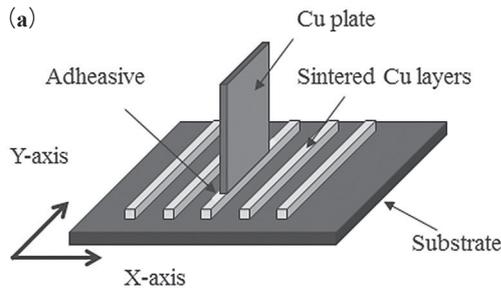


Fig. 6 Pull test of laser-sintered Cu wiring on LCP substrate. (a) Schematic of sample for pull test, (b) Set up of pull tester, (c) Schematic of pull test

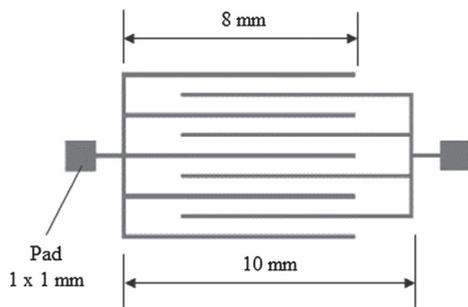


Fig. 7 Cu wiring pattern on LCP substrate for capacitance measurement.

流抵抗計（日置電機株式会社，抵抗計 3541，ピン形端子電極 9455）による 4 端子法で，焼結膜の抵抗値を測定し，焼結膜の幅と断面観察から得られた膜厚から比抵抗を算出した。次に，LCP 基板上に高周波電気特性評価用のパターンを形成し，銅焼結膜配線の静電容量と高周波インピーダンス特性を測定した。Fig. 7 に評価用パターンを示す。配線は X 方向に長さ 8 mm，配線幅 0.3 mm，クリアランス ~0.5 mm を目標とし，電気特性測定用に両端に測定端子として 1 x 1 mm のパッド部を配置した。

高周波電気特性評価用パターンにおける，直線配線形成のためのレーザ条件は，フルエンス 0.08 J/cm²，周波数 30 kHz，走査速度 20 mm/s とした。またパッド部分の条件は，パッド全体が焼結されるよう，フルエンス 0.16 J/cm²，周波数 30 kHz，走査速度 12 mm/s とし，Y 方向のピッチは配線の 2/3 程がオーバーラップするように 100 μm とした。

Table 4 Parameters for preparation of Cu wiring pattern.

Parameters	Wiring	Pad
Spot size [μm]	250	
Aspect ratio, r _x /r _y	1.1	
Fluence [J/cm ²]	0.08	0.16
Scanning speed [mm/s]	20	12
ΔY Pitch [μm]	-	100

Table 4 に高周波電気特性評価用パターンの作製条件を示す。くし形電極のパッド部分に銅ワイヤーをはんだ付けし，LCR メーター（株式会社エヌエフ回路設計ブロック，ZM2376）を用いて周波数 1~300 kHz における銅焼結膜配線の静電容量とインピーダンスを測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 LCP 基板への銅マイクロ粒子レーザ焼結

100℃で 15 min 加熱乾燥を行った銅マイクロ粒子ペースト塗布膜に，フルエンス約 0.06 J/cm²，走査速度 15~30 mm/s でグリーンレーザを照射した。レーザ焼結は窒素ガス雰囲気中で実施した。

Fig. 8 に，仮乾燥後の塗布膜の外観（同図 (a)）と，未焼結部位を洗浄した後のレーザ焼結膜表面（同図 (b)）と断面のレーザ顕微鏡像（同図 (c)）を示す。得られた焼結膜の幅は約 180~410 μm で，走査速度の低下に伴って増加した。また焼結膜の厚さは約 9~10 μm であった。焼結膜の表面には鱗状の模様やクラック，変色が確認された。これは焼結時にバインダであるエチルセルロースと樹脂基板が分解して発生したガスを起因とするプラズマの発生と消滅が周期的に起こり，その結果，銅マイクロ粒子ペースト塗布膜へのレーザ照射が周期的に妨げられることが原因と考えられる。

焼結膜断面の白色部は，平均粒子径約 1 μm の銅マイクロ粒子が，レーザ照射によって焼結した部分と考えられる。これまでに得られたレーザ照射後の銅マイクロ粒子焼結膜の EPMA 分析結果では，焼結膜表面に銅が約 95 mass%，酸素が約 5 mass% 含まれ，C および Si のピークはないことから，大気中のレーザ焼結で有機溶媒やエチルセルロース中の有機物は分解，揮発したと推測されている¹²⁾。

また配線の両端には黒褐色の部分が残った (Fig. 8 (b))。この部分は，ビーム照射で基板側に形成する熱影響域と考えられ，熱影響後の基板表面に残った膜厚 1 μm 前後の薄い銅マイクロ粒子焼結膜である。熱影響域の範囲は，レーザの走査速度が速くなるほど幅が広がる傾向にある。これは，焼結幅は低走査速度条件になるに従って拡大するが，熱影響域には限界があるために相対的に小さくなるためと推測される。

Fig. 8 (c) の断面像から膜厚を測定し，各焼結膜の比抵抗を算出した。Fig. 9 に，レーザの走査速度に対する焼結膜の線幅と膜厚，比抵抗の関係を示す。線幅は Fig. 8 (a) の照射部中央の焼結膜とした。その結果，焼結膜の比抵抗は 65~80 μΩ·cm で，バルク銅の比抵抗 1.68 μΩ·cm の約

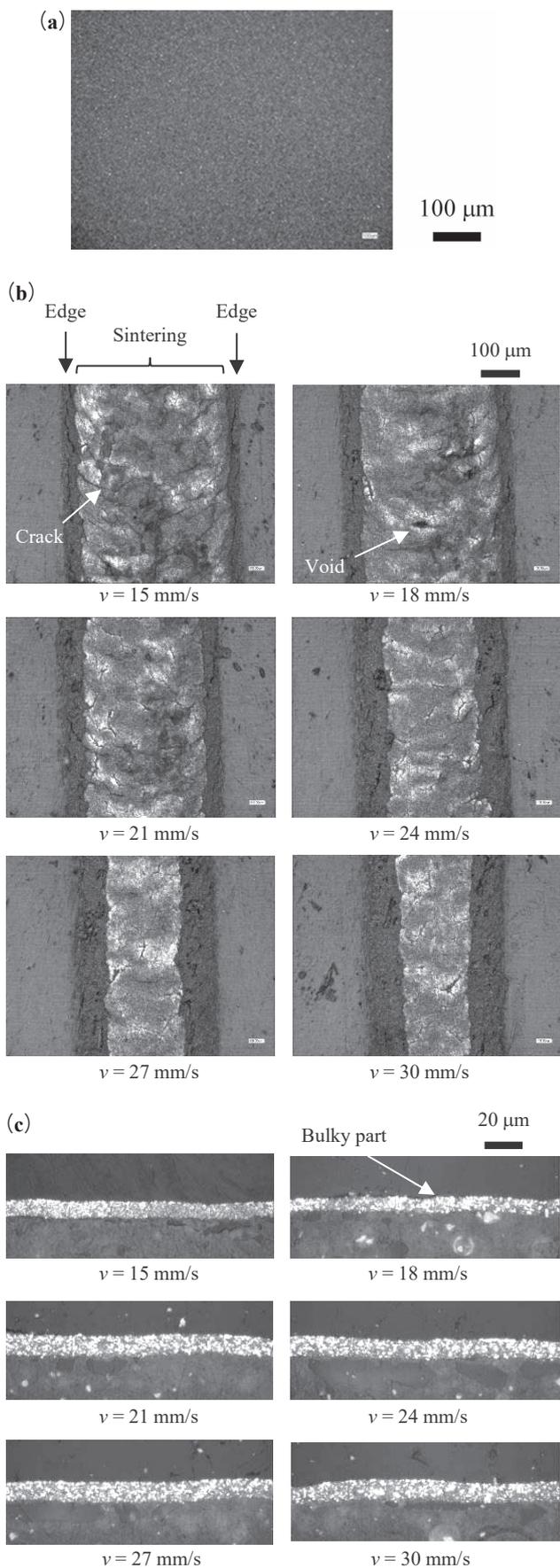


Fig. 8 Images of coated film and laser-sintered Cu wiring on LCP substrate by laser scanning microscope. (a) Surface image of coated film after pre-bake process, (b) Surface images, (c) Cross-sectional images

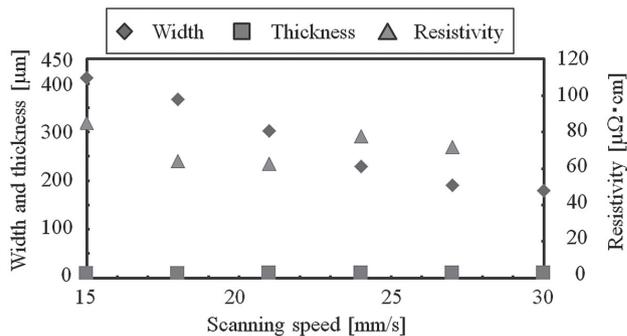


Fig. 9 Relationship of irradiated pulse energy and width/thickness of laser-sintered Cu layer.

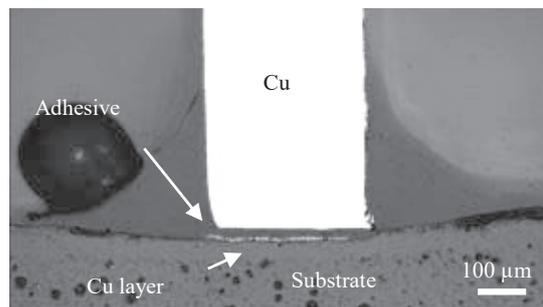


Fig. 10 Cross-sectional image of bonding Cu plate and laser-sintered Cu layer on LCP substrate: 0.06 J/cm², 18 mm/s.

40~50 倍程度と見積もられた。この高い比抵抗の原因は、走査速度 15 mm/s の低走査速度条件の場合は焼結膜に形成したクラック、走査速度 24, 27 mm/s の高走査速度条件の場合は、照射フルエンスの低下による未焼結部の混在が推測される。また得られた焼結膜のエタノール含浸の綿棒による払拭試験や、メンディングテープ (3.93 N/cm) によるピール試験を行ったところ、LCP 基板から焼結膜の剥離は確認されなかった。

3.2 LCP 基板上の銅マイクロ粒子レーザ焼結膜の引張試験

レーザ焼結膜と LCP 基板との接合強度を評価するため、メタルロック接着後に引張試験を行った。Fig. 10 に引張試験前の焼結膜の接着部断面を示す。引張治具への保持に用いる銅板は、接着剤を介してレーザ焼結膜の直上に位置することがわかる。このとき、メタルロックを用いて銅焼結膜を介さずにリン青銅基板と LCP 基板とを接合したときの接着荷重はおおむね 1 N 以下であった。

フルエンス約 0.06 J/cm²、レーザの走査速度 15~30 mm/s の条件で形成された焼結膜に対する引張試験の結果を Fig. 11 に示す。焼結時の条件が低走査速度ほど、最大引張荷重が大きい傾向にある。走査速度 15 mm/s では、レーザ照射時の焼結膜のクラックが見られるものの、引張荷重 5.4 N が得られた。この値は、焼結膜幅とリン青銅板の幅 (5.0 mm) を考慮すると、約 2.6 N/mm² と見積られる。走査速度 18 mm/s や 21 mm/s の条件では、それぞれ 7.1 N (約 3.9 ± 0.5 N/mm²) と 5.4 N (約 3.6 ± 0.3 N/mm²) の最大荷重、引張応力が得られたものの、誤差は ±10% を超える。こ

の原因は、メタルボンドとの接着状態のほか、ペーストの分散状態や塗布膜の均一性などに起因すると考えられる。レーザーの走査速度 24 mm/s 以上では、約 4.0 N/mm² の引張応力が得られているが、比抵抗は 2 割ほど大きいことから未焼結膜と推測される。レーザーの走査速度 30 mm/s では、最大引張荷重 1.7 N (約 1.9 N/mm²) と小さくなった。

Fig. 12 に引張試験後の LCP 基板表面 (Fig. 12 (a)) と、剥離した銅焼結膜/リン青銅基板 (Fig. 12 (b)) を示す。焼結膜の剥離は凝集破壊ではなく、焼結膜と LCP 基板との界面剥離であった。銅焼結膜が剥離した部分を拡大した Fig. 12 (c), (d) では、丸い気泡やスクラッチは観察されず、引張試験によって延性破壊した樹脂や、基板表面に残留した銅焼結膜、変形したボイドや凹凸が観察される。焼結膜両端の薄い銅マイクロ粒子焼結膜は、剥離した接着剤側に移動し、基板表面には熱影響による変色が観察される。

このことから、熱可塑性樹脂基板とレーザー焼結膜との密着性は、レーザー照射時の加熱溶融と微細空隙形成によって誘起したと考えられる。フルエンス約 0.06 J/cm² のレーザー光を照射することで、銅マイクロ粒子の焼結が比較的ゆっくりと進行する。塗布膜と基板表面が加熱、変形、粗化され、LCP 基板内部のガラス繊維やフィラー間に、直径 1.1 μm の銅マイクロ粒子が入り込んだ状態で焼結が進行することで、焼結膜と LCP 基板との機械的アンカー効果が発現したと推測される。

3.3 LCP 基板上に形成した銅マイクロ粒子レーザー焼結膜の静電容量測定

LCP 基板上に形成した銅焼結膜の高周波電気特性を測定した。Fig. 13, 14 に LCP 基板上の電極パッド付静電容量測定用パターンを示す。直線配線とパッドから構成されるくし形電極形状とし、直線部分は、低い比抵抗と高い密着性が得られているフルエンス約 0.08 J/cm²、周波数 30 kHz、走査速度 20 mm/s とした。またパッド部分は、フルエンス約 0.16 J/cm²、周波数 30 kHz、走査速度 12 mm/s、Y 方向のピッチ 0.1 mm で形成した。

Fig. 13, 14 から、得られた銅配線の寸法は、X 方向 (横) の配線幅は 290~310 μm、Y 方向 (縦) の配線幅は 350~370 μm となった。ビーム形状は円形の擬似ガウシアン分布のため、方向によって焼結幅に約 20% の差が生じた原因は、焼結用レーザーの楕円形状の強度分布と偏光方向と考

えられ、X 方向の焼結範囲が大きくなる。結果的に、配線間隔 (クリアランス) は 340~380 μm となった。一方、パッドサイズは、X 方向 (横) が 1130~1150 μm、Y 方向 (縦) は 1080~1110 μm と、ほぼ同じサイズとなった。配線幅 0.1 mm 以下のような、さらなる配線の微細化においては、ビーム径やデフォーカス量、走査速度などのレーザー条件の最適化が必要と考えられる。

Fig. 14 の焼結膜表面の拡大図から、全体的に均一な赤褐色の銅焼結膜が確認でき、配線の両端には熱影響域と考えられる薄い銅マイクロ粒子焼結膜も確認される。またレーザー溶接におけるビードのような周期的な凹凸に加え、特に配線の結合部やパッド内でクラックの形成が認められた。クラックは塗布膜中のバインダの蒸発や、一度焼結した膜近傍に再度レーザー光が照射されることによって形成したと推測される。断面から得られた膜厚は、これまで同様 9~10 μm であった。

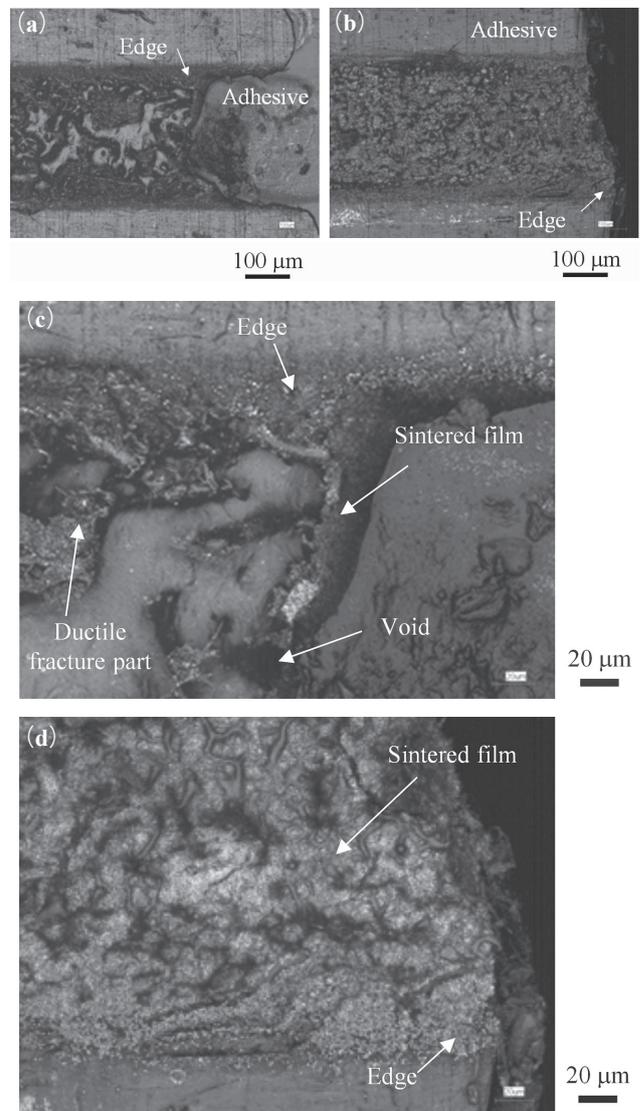


Fig. 12 Surface images of laser-sintered Cu layer on LCP substrate after pull test: 0.06 J/cm², 18 mm/s. (a) Substrate after peeling, (b) Cu layer on Cu plate, (c) Enlarged image of (a), (d) Enlarged image of (b)

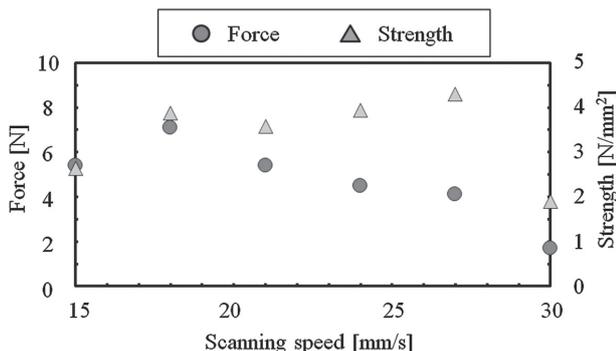


Fig. 11 Results of pull test.

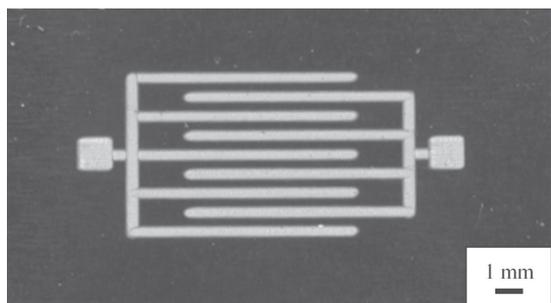


Fig. 13 Laser-sintered Cu pattern on LCP substrate.

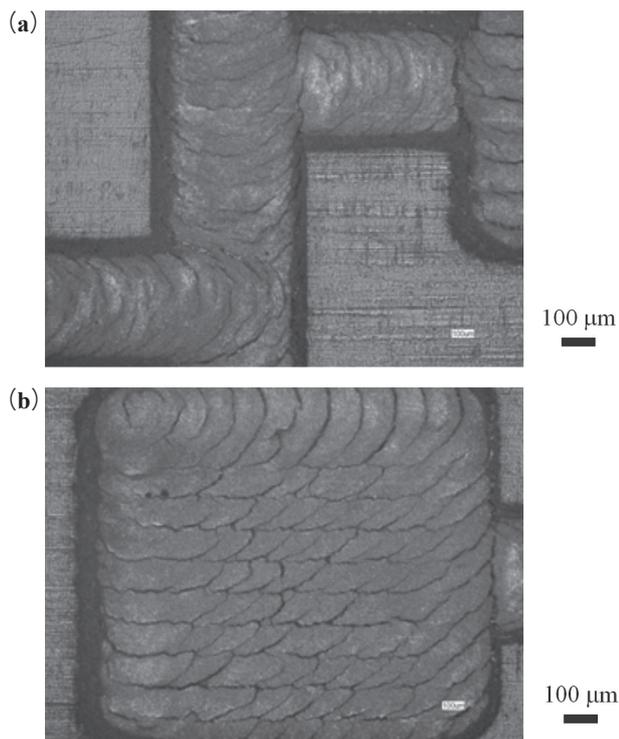


Fig. 14 Laser-sintered Cu pattern and Pad on LCP substrate. (a) Cross point of Cu pattern, (b) Cu Pad

Fig. 15 に, LCP 基板上に形成したレーザ焼結膜の, 周波数 1~300 kHz 帯域における静電容量とインピーダンス測定結果を示す. 静電容量は周波数 20 kHz 以上で 2.4 pF に収束し, またインピーダンスは, 低周波数帯域から 300 kHz にかけて次第に低下し, 0.1 MΩ 台まで低下する. たとえば信号伝送における 100 kHz 帯域は, 音声データ送信に使用される. 移動通信システムでは GHz 帯域が用いられ, また 10 GHz 帯域は CATV などに使用される.

このような高周波数帯域におけるパルス信号伝送においては, 信号出力の減衰と波形の歪が特に重要である. そのため, 焼結膜の比抵抗のさらなる低下と, 特性インピーダンスの伝送回路における整合が重要となる. 配線幅の変動が少なく, また直線性に優れ, 表面や焼結膜と基板との界面がより平滑な焼結膜配線の形成が課題となる.

本研究では, 短パルス Nd:YVO₄ グリーンレーザ (波長 532 nm) を用いて銅マイクロ粒子を焼結させ, 熱可塑性樹脂の LCP 基板に, 膜厚 7 μm を超える焼結膜を形成した.

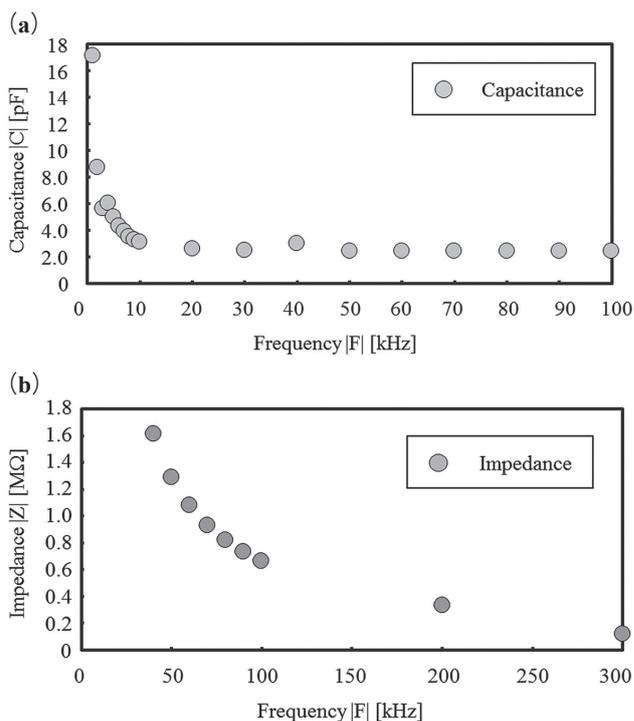


Fig. 15 Capacitance and impedance of laser-sintered Cu pattern. (a) Capacitance, (b) Impedance

比抵抗はバルク銅の約 40 倍であったものの, 基板との十分な密着性が得られた. また, 基板上に形成した櫛型電極から測定された静電容量の数値から, 次世代の高速通信用デバイスや, 環境負荷を大きく低減できる MID 製造技術の代替として応用が期待される.

4. 結 言

本研究では, 銅マイクロ粒子ペーストを用いて熱可塑性樹脂である LCP 基板へのレーザ焼結膜の形成, およびその評価を行った. その結果を以下にまとめる.

- (1) 銅焼結膜の線幅は約 400 μm, 膜厚は約 10 μm, 焼結膜の比抵抗は約 65 μΩ・cm と, バルク銅の約 40 倍であった.
- (2) 銅マイクロ粒子レーザ焼結膜と LCP 基板との密着性は, 熱変形した樹脂の間に, 直径 1.1 μm の銅マイクロ粒子が浸透し, その状態で焼結することで発現する機械的アンカー効果によってもたらされる.
- (3) LCP 基板上に形成した銅焼結膜の静電容量は, 周波数 20 kHz 以上で 2.4 pF の値に収束する. またインピーダンスは, 低周波数帯域から 300 kHz にかけて次第に減少し, 0.1 MΩ 台まで低下する.

謝 辞

本研究で使用した基板の光学特性評価にご協力いただいた, 茨城県工業技術センター, 産業技術イノベーションセンターの加藤健氏に感謝の意を表す. また高周波電気特性評価においてご協力いただいた, 株式会社サイテックの山口厚氏に感謝の意を表す.

参考文献

- 1) Buffat, Ph. and Borel, J-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, **13**, (1976), 2287-2296.
- 2) Halonen, E., Viiru, T., Östman, K., Cabezas, A. L. and Mäntysalo, M.: Oven Sintering Process Optimization for Inkjet-Printed Ag Nanoparticle Ink, *IEEE, Trans. CPMT*, **3-2**, (2013), 350-356.
- 3) Yoshida, Y., Wada, H., Izumi, K. and Tokito, S.: Three-dimensional interconnect layers inkjet printed on plastic substrates using continuous-wave xenon light sintering, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, (2019), 016507.
- 4) Maekawa, K., Yamasaki, K., Niizeki, T., Mita, M., Matsuba, Y., Terada, N. and Saito, H.: Drop-on-demand Laser Sintering with Silver Nanoparticles for Electronics Packaging, *IEEE, Trans. CPMT*, **2-5**, (2012), 868-877.
- 5) Yamaguchi, M., Miyagi, N., Mita, M., Yamasaki, K. and Maekawa, K.: Selective Laser Sintering with Gold Nanoparticles on Stainless Steel for Electrical Components, 2016 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging (Trans. JIEP), **9**, (2016), E16-008-1.
- 6) Zenou, M., Ermak, O., Saar, A. and Kotler, Z.: Laser Direct Laser sintering of Copper Nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, (2014), 025501.
- 7) Soltani, A., Khorramdel Vahed B., Mardoukhi, A., Mäntysalo, M.: Laser sintering of copper nanoparticles on top of silicon substrates, *Nanotechnology*, **27**, (2016), 035203.
- 8) Kang, J. S., Kim, H. S., Ryu, J., Hahn, H. T., Jang, S. and Joung, J. W.: Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink, *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, **21**, (2010), 1213-1220.
- 9) Inagaki, J.: Fabrication technology of conductive patterns by combination of electro photography and plating, Proc. of the 26th JIEP Annual Meeting, 8G-04, (2013), 407-408. (in Japanese)
- 10) Gu, X. and Yung, K. C.: Ink-jet printed high conductive silver traces on polymer substrates sintered at room temperature by a camera flash lamp, Proc. of 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), (2015), 642-644.
- 11) Kahler, J., Heuck, N., Palm, G., Stranz, A., Waag, A. and Peiner, E.: Low-Pressure Sintering of Silver Micro- and Nanoparticles for a High Temperature Stable Pick & Place Die Attach, Proc. of Microelectronics and Packaging Conference (EMPC), (2011), 1-7.
- 12) Adachi, S., Maekawa, K., Yamasaki, K. and Mita, M.: Laser sintering of copper microparticles for the formation of over-7 μm -thick conductive films, Proc. of the 29th JIEP Annual Meeting, 18E3-1, (2015), 552-554. (in Japanese)
- 13) Sonoda, H., Adachi, S., Mita, M., Yamasaki, K., Maekawa, K.: Thick Copper Wiring on Thermosetting Resin Substrates by Nd:YVO₄ Green Laser, Proc. of the 26th Micro Electronics Symposium (MES), (2016), 91-94. (in Japanese)
- 14) Yan, Y.D.T., Ngo, K., Mei, Y. and Lu, G.-Q.: Additive Manufacturing of Magnetic Components for Power Electronics Integration, Proc. of ICEP 2016, (2016), 368-371.
- 15) Hüske, M., Kickelhain, J., Müller, J. and Eßer, G.: Laser Supported Activation and Additive Metallization of Thermoplastics for 3D-MID, Proc. of the 3rd LANE2001, (2001), 95.
- 16) Dunia, L.-E., Eamonn, F., Stuart, E., Geoffrey, D.: Direct Write processing of multi-micron thickness copper nano-particle paste on flexible substrates with 532 nm laser wavelength, *Physics Procedia*, **83**, (2016), 194-203.
- 17) JPMA: Handbook of Painting Material, (2014), 536. (in Japanese)
- 18) JSA: JIS C6481:1996, Test methods of copper-clad laminates for printed wiring boards, JIS Handbook, (2008), 866-888. (in Japanese)