

エレクトロニクス実装用銀ナノ粒子ペーストのレーザ焼結特性

山崎 和彦, 前川 克廣

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)

Laser Sintering Characteristics of Silver Nanoparticle Paste for Electronics Packaging

YAMASAKI Kazuhiko, MAEKAWA Katsuhiro

(Received January 10, 2012)

Ibaraki University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering
(4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan)

In terms of electronics packaging with conservation of resources and energy as well as low environmental damage, we investigated laser-sintering technology followed by printing of metal nanoparticles: especially, minute wiring and wire-bonding-pad formation using silver nanoparticles. A line width of 100 nm, a specific resistance of $4.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, and pull wire-bond strength similar to that of electroplating were achieved. A bulk-like functional-film structure can be obtained by sintering to be started from the substrate using a continuous-wave, near-infrared laser beam with low-absorbance of the paste, together with preheating to reduce solvents in the paste.

Key words : metal nanoparticles, laser sintering, patterning, thin film, wire bonding, electronics packaging

1. 緒 言

半導体集積回路や配線基板では微細化, 高密度化が進み, エレクトロニクス実装では SiP, SoC などの多層化, 高集積化が進展している. 半導体製造や実装工程における微細配線や機能性膜形成では, 通常, 化学エッチングや電気めっきなどのウェットプロセスが用いられる. 大量の有機溶剤や洗浄水, めっき液が使用されるため, 環境負荷や省資源・省エネルギーの観点からは課題も多い.

一方, プリントドあるいはフレキシブルエレクトロニクス分野では, 金属ナノ粒子やカーボンナノチューブが用いられはじめた. これらをスクリーン印刷あるいはインクジェット印刷して, 導電パターン形成や, 薄膜トランジスタ, センサーやアクチュエータの作製が行われている¹⁾. これらの方法は, 材料効率がよく, 環境にも優しい技術であるが, 加熱処理に伴う不完全なバルク化や基板との低い密着性が課題となっている.

本研究では, 銀ナノ粒子ペーストを用いた微細配線およびワイヤボンディング用パッド形成について, レーザ焼結によるバルク化および基板との密着性の向上について検討した.

2. 銀ナノ粒子ペーストのレーザ焼結法

2.1 銀ナノ粒子ペースト

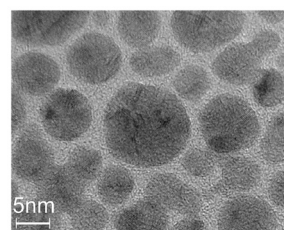
金属ナノ粒子は活性に富むので, 凝集しやすい. このため有機分子膜で保護されて用いられる. Fig. 1 は, アミン

系の分散剤で被覆され, テトラデカンの溶媒中に浮遊する銀ナノ粒子である. (a) は TEM 像で, 平均粒径は 5 nm である. (b) はハリマ化成製のナノペースト NPS-J を示す. 粘度は 10 mPa·s, 金属含有率は 65 wt% である.

2.2 レーザ焼結法

この銀ナノ粒子ペーストを基板に塗布し, 溶媒を除去するための乾燥工程を経てから, レーザ照射により必要個所を焼結する.

微細配線実験のための基板材料としては, ポリイミド (PI) シート (Torey/DuPont 製 Kapton500H, 厚さ 0.125 mm) を用いた. Fig. 2 は配線工程を示す. スピンコートで均一厚さに塗布した銀ナノペーストを, ホットプレートで 100°C, 1 min 仮乾燥させる. 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しまう. その後, X-Y ステージに移し, レーザ光を走査速度 4 mm/s で一度



(a) TEM image



(b) NanoPaste®

Fig. 1 Ag-nanoparticle paste used in laser sintering.

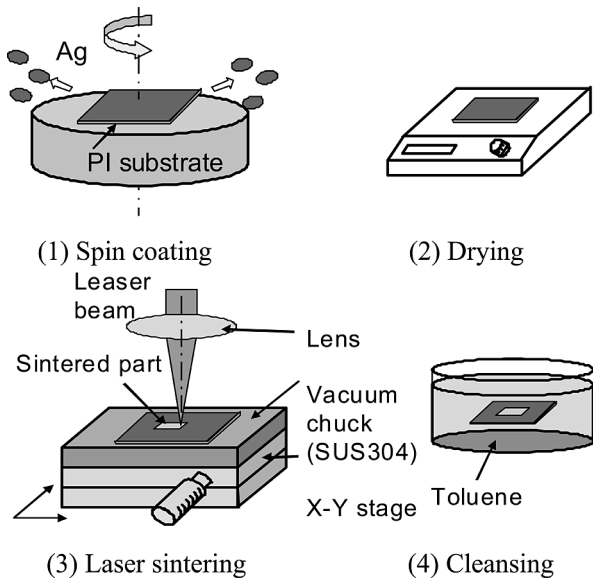


Fig. 2 Procedures for minute wiring onto polyimide substrate.

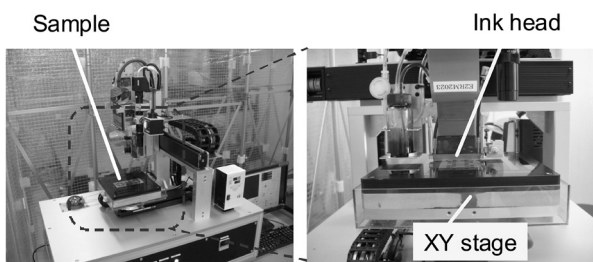


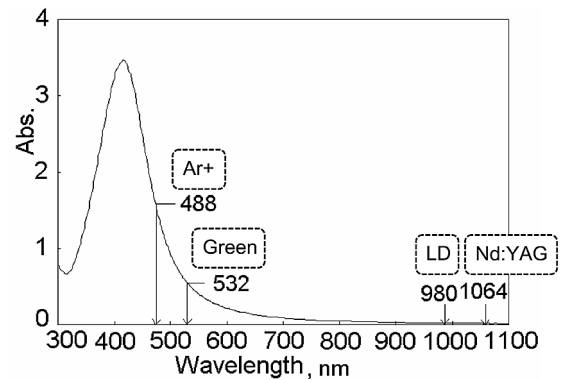
Fig. 3 Ink-jet printing apparatus as part of laser sintering.

だけ集光照射する。最後に、レーザを照射していない部分をトルエンにより除去すると、配線部分が残る。

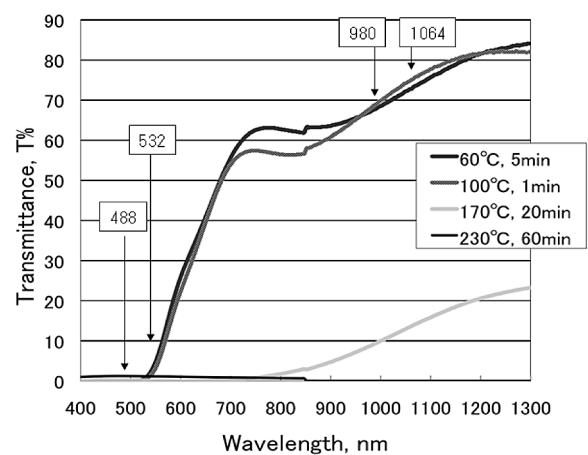
使用したレーザは、Nd:YAG レーザ(波長 1,064 nm, 連続発振, ビームスポット径約 0.4 mm, 最大出力 140 W), 半導体レーザ(980 nm, 50 W), グリーンレーザ(532 nm, 5 W), Ar イオンレーザ(488 nm, 1.4 W)である。

一方、ワイヤボンディング用のパッド形成実験では、銅リードフレーム(JIS C1220P 材, 板厚 0.1 mm, リード幅 0.3 mm)を用いた。Fig. 3 に示すインクジェット印刷装置を使用して、リード先端の $\phi 300 \mu\text{m}$ の微小領域に銀ナノ粒子ペーストを滴下する。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 11 pl, 解像度は 1,200 dpi である。ホットプレートで 100°C , 1 min 仮乾燥させてから、X-Y ステージに移し、上述の Nd:YAG レーザ光を 4 mm/s で一度だけ集光照射し、焼結膜を形成した。なお、X-Y ステージ上に置いた基板はステンレス鋼製ジグで固定し、ジグの内側に 3 l/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、焼結時の酸素分率は 3% 前後であった。

Fig. 4 は、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と透過スペクトルを示す。このペーストは、波長 600 nm から短波長側に吸収があり、波長 420 nm 付



(a) Absorption spectrum



(b) Transmission spectrum

Fig. 4 Optical properties of Ag-nanoparticle paste.

近において吸収のピークが見られる。近赤外波長領域においては吸収が少ない。一方、透過スペクトルは、ペーストの仮乾燥条件にもよるが、 100°C , 1 min では可視光領域の透過率はほぼゼロである。近赤外領域では 70 % 以上の光が透過する。なお、 220°C , 60 min 加熱すると、金属バルク化が進行し、光を通さなくなることがわかる。

2.3 焼結膜の評価法

焼結膜の評価は、集束イオンビーム照射後の断面観察(FIB-SIM)とレーザ顕微鏡(LSM)観察、曲げ戻し-ピール試験、比抵抗測定、ワイヤボンダブル強度試験、高温保持試験を行った。FIB-SIM では、試験片を集光 Ga イオンビームによって階段状に加工後、 30° 傾けて観察した。LSM では、表面プロファイルと膜厚、表面粗さを測定した。曲げ戻し-ピール試験では、PI 試験片を頂角 90° -0.5R のポンチで曲げた後、水平まで曲げ戻した。曲げ戻し速度は 2 mm/s とした。その後、曲げ戻した箇所に粘着テープを貼り、速度 10 mm/s で引きはがし、剥離の有無を観察した。

比抵抗測定では、得られた配線膜厚と幅からその断面形状を直方体と仮定し、4 端子法により体積抵抗率を求めた。プル強度試験では、隣り合うリード間で、 $\phi 25 \mu\text{m}$ の金線を手動でワイヤボンディングした後、金線にフックをかけ、引張破断荷重を測定するとともに、焼結膜の剥離の有無も

観察した。

高温保持試験では, 電気炉を用いてレーザ焼結膜を大気中で 150°C, 500 h および 1,000 h 保持し, 試験前後の接合部およびボンディング特性を比較評価した。

3. ポリイミド基板上への微細配線形成

Fig. 5 は, 4 種類のレーザを照射して形成したそれぞれの銀配線について実施した曲げ戻し-ピール試験後の様子を示す。レーザ出力が大きすぎると PI 基板が耐熱限界を超え燃焼する。図中の出力は, 燃焼が生じない最大値である。いずれの場合も焼結膜と 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。また, 焼結時のレーザ出力が小さいほど, 線幅は細くなっている。グリーンレーザでは約 100 μm , 近赤外レーザでは 500 μm 前後である。

Fig. 6 に, LD と Ar イオンレーザの場合について銀焼結膜の比抵抗とレーザ出力の関係を示す。用いたスピンコータの回転数は 1,000 rpm で, 焼結膜厚は約 0.50 μm である。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し, 出力が十分に高いときは, 内部に

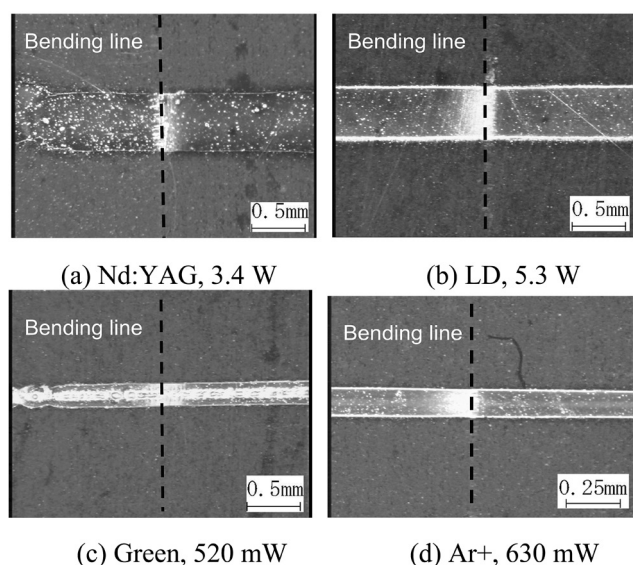


Fig. 5 Comparison of laser-sintered Ag on polyimide after bend-peel test.

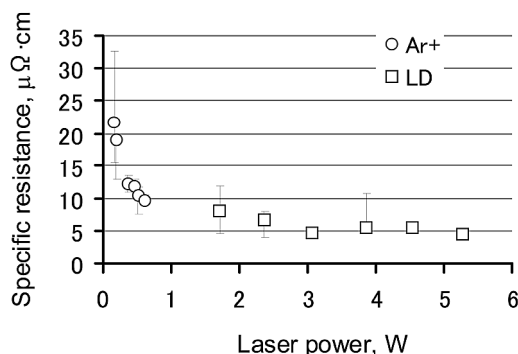


Fig. 6 Comparison of specific electric resistance of laser-sintered Ag on polyimide.

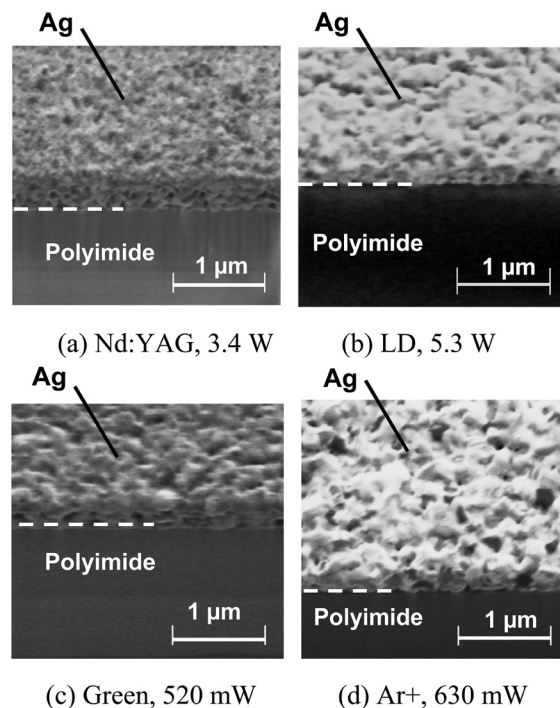


Fig. 7 Comparison of FIBed cross-sections of sintered Ag on polyimide.

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で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。これはバルク銀の比抵抗の約 3 倍である²⁾。一方, Ar イオンレーザの場合, 最小の比抵抗値は約 8.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ である。

Fig. 7 に, 4 種類のレーザを照射して形成した焼結膜の FIB-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。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近赤外レーザの方が, 比較的緻密な焼結膜が得られている。**Fig. 6** においてレーザ焼結膜の比抵抗値がバルク銀のそれより大きいのは, 多孔質構造の影響と考えられる。

4. ワイヤボンディング用機能性膜の評価

リードフレーム上のワイヤボンディング用機能性膜として, 長期信頼性を得るためには, 少なくとも 2 μm 以上の膜厚の機能性膜が必要となる。1 度のインクジェット印刷 (単層印刷) では, バルク膜が形成されるものの, 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移流集積 (coffee stain) 現象により, 膜端部の膜厚のみが増加する (**Fig. 8** 参照)。その結果, 中央部のパッド膜厚は約 0.20 μm 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マルチステップ印刷法を考案した。まず, やや大きめの第一層を 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二層を作る。こ

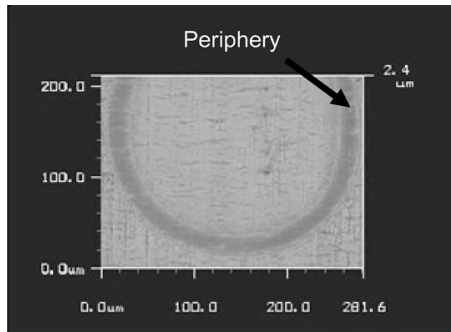


Fig. 8 LSM image of surface profile of laser-sintered Ag pad with single-step printing.

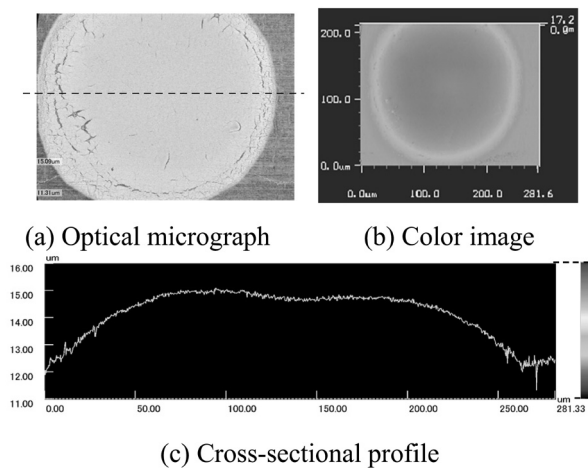


Fig. 9 LSM images of surface profile of laser-sintered Ag pad on Cu lead tip.

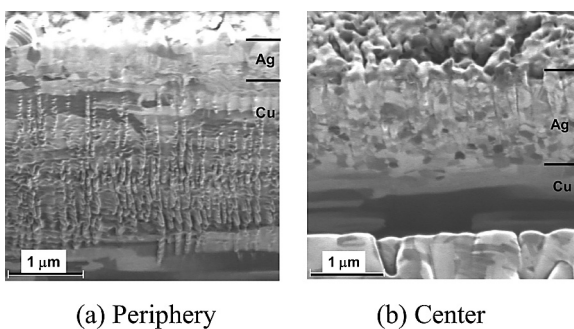


Fig. 10 FIBed cross-sections of laser-sintered Ag pads on Cu lead tip.

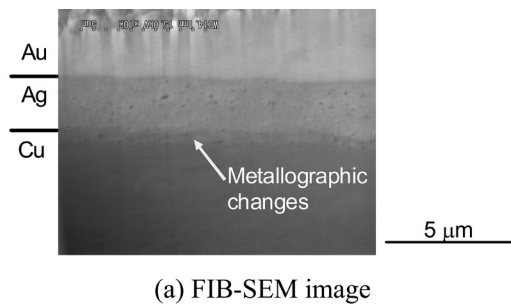
のステップを何度か繰り返した後、印刷したパッドがあるリード先端のみに Nd:YAG レーザ(出力約 100 W)を一回だけ照射すれば、ほぼ平坦な厚い膜を得ることができる³⁾。

Fig. 9 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を、Fig. 10 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°)。マルチステップ印刷法により、パッド周辺部、中央部とも約 3.0 μm の膜厚が得られ、基板界面での未焼結部位も存在しない。また、得られた機能性膜のワイヤボンドプル強度を評価したところ約 8.6 cN と、めっき膜とほぼ同等の強度が得られている³⁾。

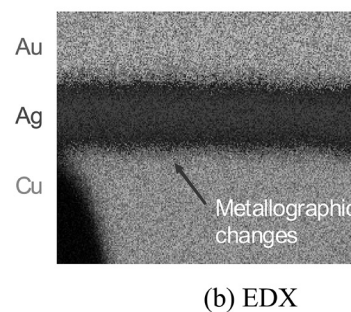
次に、機能性膜の高温保持試験を行った。150°C で保持

Table 1 Pull strength and fracture modes of laser-sintered pads before/after heat soak tests.

Soak time at 150°C		0 h	500 h	1,000 h
Pull strength	Average	9.2 cN	8.8 cN	8.8 cN
	Maximum	10.7 cN	10.7 cN	10.9 cN
	Minimum	7.5 cN	7.8 cN	7.8 cN
Fracture modes	1st bond	0	0	0
	Wire	100%	100%	100%
	2nd bond	0	0	0



(a) FIB-SEM image



(b) EDX

Fig. 11 Cross-sectional analysis of laser-sintered Ag pad at 150°C for 1000 h.

することによって、試験前(0 h)で観察されていた金属光沢がなくなり、全体が酸化により黒く変色した。

Table 1 に、それぞれの機能性膜に対するワイヤボンド金線のプル強度測定結果を示す。試験前(0 h)の平均プル強度は約 8.6 cN で、500 h、1,000 h 保持後においても約 8.8 cN と高い値を示し、ボール(1st)またはウェッジ(2nd)ボンド側で剥離する破断モードはない。

高温保存による銀焼結膜への銅の拡散の度合いを把握するため、サンプル断面の EDX 元素分析を行った。Fig. 11 に示すように、1,000 h 保持後のサンプルで、Ag/Cu 界面においてわずかな組織変化が観察されたが、Cu が Ag/Au 界面まで拡散していない。このように、厚く形成した銀焼結膜が銅の拡散を抑制するために、プル強度の低下や破断モードへの影響のない、良好な信頼性が得られている。

5. 考 察

5.1 レーザ波長が焼結機構に及ぼす影響

銀ナノ粒子ペーストに対して、吸光度の高い可視光レーザが焼結には有利に働く。Fig. 5 に見るように、狭い配線

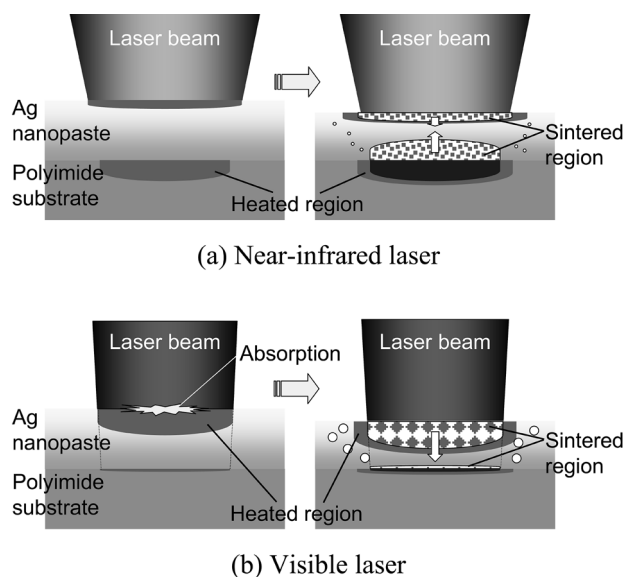


Fig. 12 Schematic of laser sintering process with different wavelengths or absorbance of light.

幅が低いレーザ出力で得られる。しかし、**Fig. 7**のFIB-SIM像からは、可視光レーザは近赤外レーザに比べて、焼結膜はより多孔質構造となり、表面粗さも大きいことが見て取れる。

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. 12**に焼結メカニズムの模式図を示す。前述の**Fig. 4**に示すように、半導体やNd:YAGレーザのような近赤外光は、銀ナノ粒子ペーストであまり吸収されず、ペースト中を透過してPI基板に吸収され、その部位を加熱する(**Fig. 12(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み、その結果、ガスの放出が容易になったものと考えられる。

これに対し、グリーンレーザやArイオンレーザの波長域においては、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. 12(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。このため多孔質構造となりやすく、表面も粗くなる。さらに、比抵抗も増加したものと推測される。

5.2 レーザ焼結膜の密着性向上メカニズム

金属ナノ粒子のレーザ焼結により高い密着性が得られる理由は、基板と焼結された銀との界面構造にあると考えられる。**Fig. 13**は、Ag/PI界面のTEM像である。銀ナノ粒子ペーストにほとんど吸収されずにPI表面に到達したレーザ光がPI表面を熔融する。この熔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。

一方、**Fig. 14**はAg/Cu界面のX線光電子分光(XPS)分析結果の一例である。Nd:YAGレーザ(出力約133 W)の

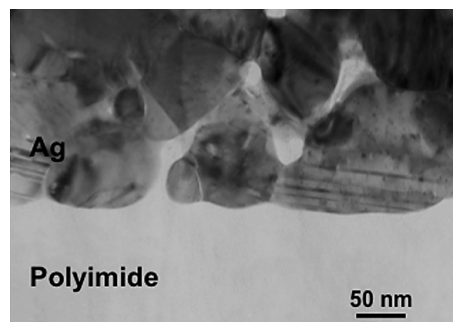
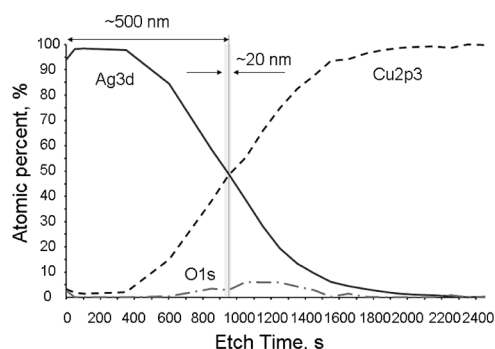
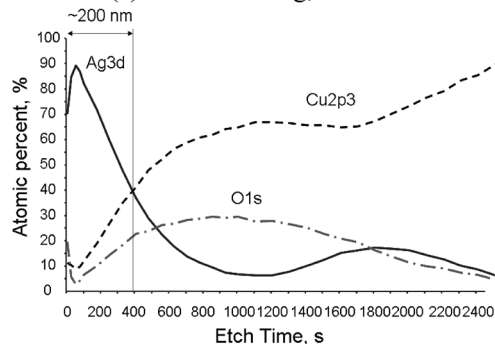


Fig. 13 TEM image at laser-sintered Ag/polyimide substrate interface.



(a) Laser sintering, 133 W



(b) Furnace curing, 220°C for 60 min

Fig. 14 Atomic percent profiles of cross-section of sintered-Ag/Cu interface.

照射で得られた焼結膜では膜表面の成分の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る。なお、レーザ光が1リードあたり75 ms照射され、銅合金の軟化温度500°Cを越える600°C付近まで達すると仮定した場合、Ag/Cu間の拡散距離を見積もると、最大で約20 nmとなる。レーザ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。一方、同図(b)は炉焼成(220°C, 60 min)の例を示す。膜厚はレーザ焼結膜と異なるが、Ag/Cu界面で観察されている酸化銅が、膜と基板との密着性低下の原因と推測される。

5.3 粒径100 nm銀粒子のレーザ焼結

膜厚2 μm以上の機能性膜を単層焼結で得るために、粒径100 nmの銀ナノ粒子ペーストを用いた。**Fig. 15**に金属含有率80 wt%のペーストを示す。これを銅リードフレー

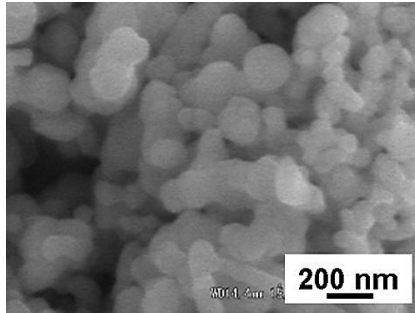
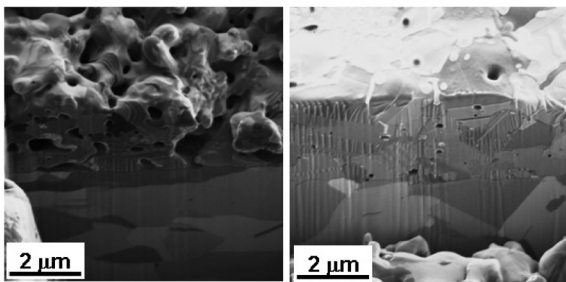


Fig. 15 SEM image of ϕ 100-nm-sized Ag particles.



(a) Center of sintered film (b) Edge of sintered film

Fig. 16 FIBed cross-sections of laser-sintered ϕ 100-nm-particle paste.

ム上にスピコートして、その後、レーザ出力 88 W の連続波 Nd:YAG レーザを照射した。

Fig. 16 はこのときの焼結膜の FIB-SIM 像である。2 μ m 以上の膜厚が得られているが、同図(a)のパッド中心部と(b)の周辺部では焼結構造が異なっている。熱が逃げにくいパッド周辺部では高温状態となり、完全なバルク結晶構造が得られている。またこの箇所では、Ag/Cu 界面での相互拡散により、銀膜表面で銅基板に含まれていた Cr が観察された。これに対して、中心部では多孔質で、表面が粗い構造が得られている。

このように粒径が 100 nm と大きいと、サイズ効果が発現しないので、焼結に必要なレーザ出力が高くなり、熔融を伴う焼結が進行する。形成された膜質も不十分で、基板への熱ダメージも顕在化する⁴⁾。

6. 結 言

平均粒径 5 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ほとんど必要としないこと、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。

銅リードフレーム上への WB 用パッド形成に関しては、マルチステップ印刷法の確立により膜厚 2~3 μ m の十分に厚く、平坦なバルク構造の焼結膜を形成できること、この焼結膜にボンディングした金線のプル強度やその再現性はめっき膜とほぼ同等であることを明らかにした。さらに、150°C で 1,000 h 保持後においても、プル強度の低下や破断モードへの影響のない、良好な信頼性が得られることが確認された。

謝 辞

本研究は、(独)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。ご協力いただいた(株)M&M 研究所御田護氏、ハリマ化成(株)筑波研究所松葉頼重氏、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。

参 考 文 献

- 1) Wong, W.S. and Salleo, A. (eds): Flexible Electronics: Materials and Applications, Springer, New York, (2009).
- 2) Haynes, W.M. (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.), CRC Press, (2011), 12-42.
- 3) Maekawa, K., Yamasaki, K., Niizeki, T., Mita, M., Matsuba, Y., Terada, N. and Saito, H.: High-Speed Laser Plating for Wire-Bonding Pad Formation, Trans. The Japan Institute of Electronics Packaging, 3-1, (2010), 7-13.
- 4) Tsutsui, Y., Yamasaki, K., Maekawa, K., Niizeki, T., Bucheri, A., Mita, M., Matsuba, Y., Terada, N. and Saito, H.: Size Effect of Ag Nanoparticles on Laser Sintering and Wire Bondability, Proc. ECTC 2010, (2010), 1870-1876.