

補助事業番号 2023M-354

補助事業名 2023年度 ポスト5G微細配線に向けた100℃以下での低温焼成を可能とする銅系導電性ペーストの開発補助事業 補助事業

補助事業者名 北海道大学 大学院工学研究院 米澤徹

1 研究の概要

本研究では、安定に分散可能な銅ナノ粒子および2官能性の錯体分子を用いて低温で分解する液体銅錯体を用いて、低温焼成を可能とする銅系導電性ペーストを作製し、導電材として応用することを目標としている。安定なペースト製造が可能となるようとし、より高濃度の銅ナノ粒子を得ることを目指す。銅と基板との相互作用を錯体分子で可能として基板との密着性も向上させる。さらには、実用性の高い銅ペーストとするために、安定性・耐酸化性向上のため、ニッケル錯体を添加する。ニッケル-銅の固溶体を形成させることで、高温・高湿度条件での安定性も向上させる。当該ペーストは100℃での焼成が可能であることが見いだされた。一方で導電性はさらなるペースト安定性、加熱プロファイルなどを制御することで向上をはかりたい。

2 研究の目的と背景

導電材料、接合材料としてこれまで銀がよく提案されてきている。しかしながら、銀はマイグレーション耐性に難があり、微細配線形成に必ずしも向いていないほか、コストも高くなる。一方で、銅ナノ粒子を用いたペーストも検討はされているものの、こちらは耐酸化性の問題があり、どうしても焼結温度が高くなってしまふ。研究代表者らはこれに対し、より安定な銅ナノ粒子を求めて検討を重ねてきた。その結果、酸化状態や結晶状態を制御した銅ナノ粒子がより安定なペーストを形成しうることを見出した。さらには、低温で原子を放出する銅錯体を用いれば、100℃台の低温でも銅微粒子同士のネッキング形成を強固にし、ネットワーク形成を進め、導電性の高い細線形成が可能となりうることを見出した。それにより、インプリントやリソグラフィ、めっきなどを必要としない配線形成を可能とできると考えた。

そこで、このように制御された銅ナノ粒子を高濃度に分散させるペーストを作製する際、液体状態の銅錯体を用いることで低温で焼成可能な銅系配線材料を形成できると考え、そうした研究を開始することとした。これにより、銅ナノ粒子のみよりもさらに低温で導電性を高くできると考えられた。さらには、耐候性を向上させるために少量のニッケルを導入し、銅と固溶体形成させることで高温・高湿条件下での抵抗率上昇を抑え、細線の安定化を図ることとした。

3 研究内容

(1) 低温焼成に向けた錯体の開発(<https://nanoparticle.hokkaido.university/research/post5g>)

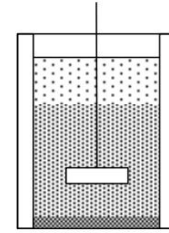
低温焼成のために、100℃以下の温度で分解し銅原子を放出しうる錯体を合成した。この錯体を構成する錯形成化合物は2官能性で、高分子基板と銅との密着性の向上も可能となると示唆された。実際、この錯形成化合物を増量した場合には、焼成後の密着性が向上していた。

(2) 低温焼成銅ペーストの開発

① 低温焼成用銅ナノ粒子の合成システムの調査

低温焼成用銅ナノ粒子の大量合成に向けた攪拌システムの設計を行った。原料として酸化銅粉末を用いているために、その粉末が均一浮遊している条件を設定する必要がある。そこで、攪拌翼の大きさと反応容器の大きさからシミュレーションした結果、大き目の翼を用いて攪拌回転数を1100rpmと大きくすることで粉末の均一浮遊がはかれることが明らかとなった。このような高速回転攪拌機を用いることで銅ナノ粒子を大量、安定に供給できるようにした。

完全浮遊



完全浮遊の模式図。

② 低温焼成銅ペーストの調査研究 (<https://nanoparticle.hokkaido.university/research/post5g>)

低温焼成のために、まず銅錯体のみでの焼成を行った。長鎖アミンとの混合で、銅ナノ粒子の焼結体を低温で得ることができた。さらには、銅粒子との混合を行った。しかしながら粘度が向上し、印刷性能があまり優れなかった。こうして得られたペーストを基板上に塗布印刷したのちに低温焼結を行った。焼結後は金属銅が得られており、低温焼成による銅薄膜の形成は十分に可能であることが見いだされた。低粘度の溶媒などの混合をさらに検討していく必要がある。

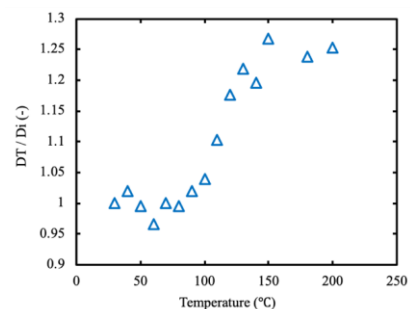


錯体インク中の銅の還元プロセス

③ 低温焼結性銅ペーストの焼結挙動の研究

(<https://nanoparticle.hokkaido.university/research/post5g>)

錯体と銅ナノ粒子とを混合したペーストを作製した。錯体は液体であるが粘度がある程度高く、粒子との混合では、印刷特性が優れてはいなかった。しかしながら、70 wt%銅ナノ粒子を含むペーストは安定的に印刷でき、導電性も低温焼成で確保できた。図に示す通り、このペーストでは、結晶子サイズが100°C以上で大きく向上していることから、100°Cでの焼成も今後可能であることが示唆されている。さらにペースト作製についてより粒子の酸化を抑制した状態で行うことが求められることも明らかになっており、分散機の設計やその条件設定などが重要であると考えられ、今後さらに粒



70wt%銅ナノ粒子含有ペーストの結晶成長観察。

も明らかになっており、分散機の設計やその条件設定などが重要であると考えられ、今後さらに粒

子の粒子径を変えたものなどとの混合を行いながら高い導電率をもった被膜を低温で製造できるように進めたい。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究において低温で高導電性を示しうる銅ナノ粒子および錯体との混合材料が構築できた。本事業成果により、銀に代えて、銅ペーストによる100℃程度の温度からの低温焼成が可能となることが示された。ポスト5Gにおいて必要な微細配線形成が可能となることが期待される。さらには少量のニッケル添加がその高温・高湿での安定性向上にも寄与することが示された。これは、低温焼成銅導電材、銅接合材にとって新しい材料の構築となる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

金属ナノ粒子の研究を長年続けてきた中で、研究代表者は貴金属、遷移金属のナノ粒子の合成法を開拓するとともに、その微細構造、物性についての検討重ねてきている。そのなかで最近、低温焼成用銅ナノ粒子およびその濃厚分散体であるペーストの製造に成功している。さらに、こうして得られたペーストの粘度調整、印刷特性の向上、焼結条件の細かいプロファイルの設定により、より低温でネッキングを広く生じさせて高い導電率を持つ銅被膜を得られるように努力する必要がある。

結果として、ペースト合成においては、単に有効成分を混合するだけでなく、その比や助材となる成分の設計、混合比率の細かな制御など、条件設定を最適化する必要があることが明確となった。しかしながら、設計指針としては間違っていないことが本研究で明らかになったことから、さらなる検討により、ポスト5Gの優れた導電材料として将来長くに分かって使用される導電性基材としたい。今後さらに新規な銅材料の開発研究を進展できる意欲がわいてきた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

出願番号 特願2023-063000 出願日 2023年4月7日 →PCT出願

「シート状接合用材料, 接合体の製造方法および接合体」

出願番号 特願2024-006167 出願日 2024年1月8日 出願中

「微酸化銅シェルを有する銅粒子」

出願番号 ZL201780097307X 移行出願日 2023年5月2日→中国移行

「低温焼結性銅微粒子とそれを用いた焼結体の製造方法」

招待講演

●第20回 RC294 「低炭素社会実現に向けた電子実装と熱制御に関する研究分科会」
(機械学会) (2024. 3. 26, オンライン)

米澤 徹【招待講演】「低温焼結接合を目指す結晶制御を利用した銅ナノ粒子濃厚分散系」

●2023 TwIChE 台湾化学工程学会70週年年会暨国科会化学工程学門成果发表会/国際分子與生醫工程研討會 (2023. 12. 9~10、國立台灣大學 綜合教學館/ 普通教學館 National Taiwan University)

Tetsu Yonezawa 【Invited Lecture】“Controlled copper oxide nanoparticles for low temperature sintering die-attach materials”

●NanoThailand 2023 (2023. 11. 29~12. 1, Dusit Thani Pattaya, Pattaya, Thailand)
Tetsu Yonezawa 【Invited Lecture】” Exploring a Novel Oxide State of Copper for Semiconductor Technology Materials”

●5th International Conference on Nanojoining and Microjoining (NMJ 2023)
(2023. 11. 27~29, Radisson Blu Hotel, Leipzig, Germany)

Tetsu Yonezawa 【Invited Lecture】

” High-strength bonding with low-temperature sintering copper nanoparticles”

展示会

●Nanotech 2024 (2024. 1. 31~2. 2, 東京ビッグサイト)

先進材料ハイブリッド工学研究室 展示 (北海道大学ブース)

●北海道大学 工学研究院 材料科学部門 米澤研究室 SEMICON JAPAN 2023
(2023. 12. 13~15, 東京ビッグサイト)

阿曾崇志・塚本宏樹・米澤 徹【SUMCO賞受賞】

「低温焼成銅微粒子系による接合・導電材料」

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

長期安定銅錯体インク

銅ナノ粒子-銅錯体混合ペースト

(<https://nanoparticle.hokkaido.university/research/post5g>

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 北海道大学 大学院工学研究院

(ホッカイドウダイガク ダイガクインコウガクケンキュウイン)

住 所: 〒060-8628

北海道札幌市北区北十三条西8丁目

担 当 者: 教授 米澤 徹 (ヨネザワテツ)

担 当 部 署: 材料科学部門 (ザイリョウカガクブモン)

E - m a i l: tetsu@eng.hokudai.ac.jp

U R L: <https://nanoparticle.hokkaido.university>