

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2005～2008

課題番号：17206077

研究課題名（和文） 独立分散合金ナノ粒子の合成とナノペースト配線技術の基盤形成

研究課題名（英文） Synthesis of mono-dispersed metallic nanoparticles and its application to electronics wiring

研究代表者

菅沼 克昭 (SUGANUMA KATSUAKI)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：10154444

研究成果の概要：金属ナノ粒子は、その表面の活性さから、低温において焼結が可能になり、ナノ粒子を保護膜で覆い安定インク化することで、プリントド・エレクトロニクスの基本的な配線材料になると期待されている。本研究では、当初銀ナノ粒子に集中して開発を行い、ナノ粒子の保護膜としてドデシルアミンを用いたインクの塗布特性を評価したところ、塗布後の配線のアルコール洗浄により、劇的に抵抗値が下がることを見いだした。結果として、ナノ粒子インクを用いた常温配線技術を世界初の成果として達成し、そのアルコール洗浄反応のおよそのメカニズムを明らかにした。また、応用技術として、マイクロカプセル製造、常温接合技術の開発や、銀配線特性評価などへ展開を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	20,400,000	6,120,000	26,520,000
2006年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
-年度	-	-	-
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：高密度実装、ナノ材料、微細接続、インクジェット、配線

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、その不安定さから室温近傍においてさえ容易に粒子間結合や異種材料との著しい反応を生じ得る。この性質を利用することで、融点の高い材料でも通常のバルク状態では不可能な低温における接合や配線の形成が可能になる。一方、インクジェットなどの微細印刷技術は、日本の古くからの年賀状交換の習慣とデジタルカメラの普及によって著しい進化を遂げている。この両者の技術融合によって、ナノ粒子をインク状にして

インクジェットやオフセットで印刷し、環境に調和した次世代の超微細配線が可能になる。これら新印刷技術による配線形成が実現すれば、従来のマスク形成 - レジスト塗布 - 露光 - エッチング - 洗浄の複雑な過程を経て多量の廃棄物を排出する電子配線基板形成が、廃棄物もなくパソコンからダイレクトに基板形成を可能にし、機器のオンデマンド生産及び高付加価値を環境調和とともに実現してくれると期待される。また、本研究によってインクジェット配線塗布機構が解明されれば、

様々な微細配線形成技術への展開が理論的にも保証され、究極にはナノメートルレベルの配線技術へも到達し、半導体微細配線との融合領域へ迫ることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子インクとインクジェットなどの印刷技術との融合を目指して、新しいインターコネクタ技術の学術基盤形成を目標とした。まず、独立分散ナノ粒子の合成と表面分散剤の最適化を行い、ナノ粒子分散剤設計とこれに基づいた湿式還元によるナノ粒子の大量合成メカニズム・焼結メカニズムを解明する。また、インクジェットなど印刷技術を用いたナノ粒子塗布現象の解明を進める。さらに、各種環境における配線の安定性、設計基準、装置常数や制御に関する諸因子を明確にする。

3. 研究の方法

Agナノ粒子は、硝酸銀を出発原料とし、還元処理により液相合成した。この時、分散剤としてドデシルアミン($\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)を用い、インクには溶媒としてテトラデカン($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)を用いた。インクジェット印刷には、リコープリンティングシステムズ製のプリンターを用いた。基板は、ガラス基板、PETフィルム等を用いたが、基本的な実験は汚染の少ないガラス基板とした。

形成された配線のアルコール処理としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2メチル-2プロパノール等の他に、アセトン、酢酸、純水などの効果も試験した。

電気抵抗評価は、四端子法を用いた。組織評価は、高分解能FE-SEM、分析TEM(加速電圧200kV)を用いて行った。

4. 研究成果

4.1 常温配線形成

合成したナノ粒子は、銀、金、銅(酸化が著しい)などを還元法により合成した。これら、金属ナノ粒子インク化して塗布し、低温で結合させる方法として、従来の加熱処理ではなくアルコール洗浄による化学的処理方法を新たに見出した。合成したナノ粒子の中で、銀ナノ粒子のみアルコール洗浄による配線形成現象を確認した。銀ナノ粒子インクでインクジェット配線描画後、エタノールに浸漬すると、室温において30秒から300秒で金属結合が形成されることが分かった。その抵抗値の変化の様子を図1に示す。

分散状態の銀ナノ粒子は7nm前後の粒径であったが、このアルコール浸漬により図に示すように数十秒で粒径50~100nm程度に成長し、配線がバルク化されたことが分かった。

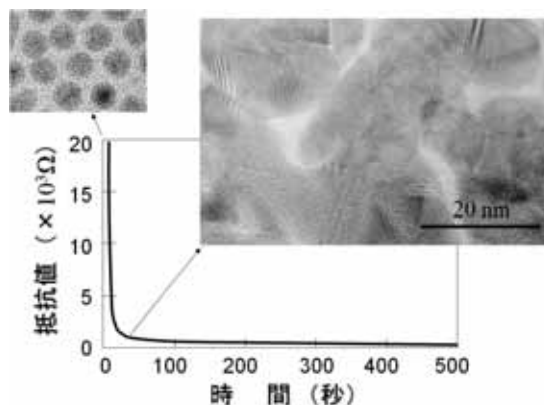


図1 常温における銀ナノ粒子配線のアルコール洗浄による抵抗値変化. 30秒間の浸漬を行い、大気中乾燥させた。

配線の体積抵抗率は $10^{-4} \sim 10^{-5} \cdot \text{cm}$ 台に達し、これはこのインクを180℃で1~2時間加熱処理したものに相当する電気抵抗率であった。従って、本発見は従来の技術を大きく凌駕する技術として注目される。

洗浄剤の種類の影響を確認するために、比較剤を含めた配線印刷後、洗浄導通実験を実施した。表1は結果をまとめたものである。

表1 各種溶媒で洗浄した場合の導通の様子 (○:良好, △:多少の抵抗低下, ×:絶縁)

金属		メタノール	エタノール	イソプロパノール	2メチル-2プロ	アセトン	酢酸	水
銀	本研究開発							
	A社製							
	B社製			×		×		×
金		×			×			×
銅		×	×	×	×	×	×	×

銀系インクでもっとも効果が現れ、金では多少の影響が見られるが、銅においてはほとんど効果がない。銅の場合は、酸化の影響が無視できないが、金の場合には銀より化学結合が強いものと考えられる。洗浄剤としては、極性を持つ溶媒の効果が大きい、特に低級アルコールでの効果が顕著である。

浸漬アルコールの温度を室温、40℃、60℃と振った場合の配線抵抗値の変化を評価したところ、図2のように室温と40℃、60℃では初期抵抗変化に大きく差があることが判明した。この変化が、ちょうど分散剤として用いるドデシルアミンのアルコールへの溶解度の変化に対応することから、本現象の大きな駆

動力は銀ナノ粒子を被覆するアミン分子の洗浄液中の溶解度が大きく影響することが言える。

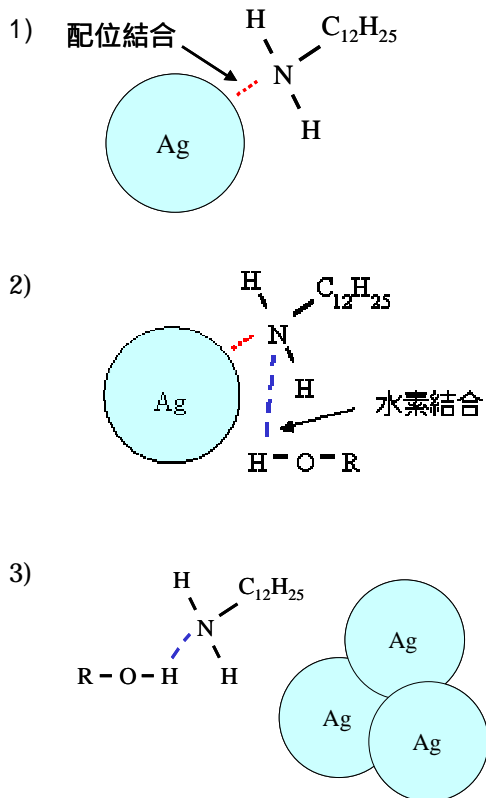


図2 考えられる常温配線メカニズム。

考えられる浸漬結合過程は模式的に図2のように表すことができる。インク描画状態では、銀粒子は分散剤であるドデシルアミンに弱い結合によりカバーされ、独立分散した状態を保っている(1)。エタノールに浸漬されると、金属と結合していたアミノ基がエタノールの還元力による働きで剥離し(2)、露出した銀ナノ粒子の活性表面が室温においても金属結合を形成し、粒成長が始まる(3)。また、剥離した分散剤(ドデシルアミン)とインク溶剤(テトラデカン)はエタノールから引き上げられる時に洗い流される。以上の浸漬過程によって、室温において金属結合が形成され、且つ処理の究極の低温化、時間化が図れる。洗浄後のアルコール中には、ドデシルアミンが分解されずに溶解していることを確認した。

4.2 マイクロカプセル製造

常温焼結現象を応用して、銀マイクロカプセルの製造を試みた。この方法では、インクジェット印刷機から吐出される液滴をそのままアルコール溶媒中へ落とし、洗浄を行うことで瞬時にカプセルを形成するものである。エタノールを用いて常温で実験を行ったとこ

ろ、図3のようなカプセルの製造に成功した。

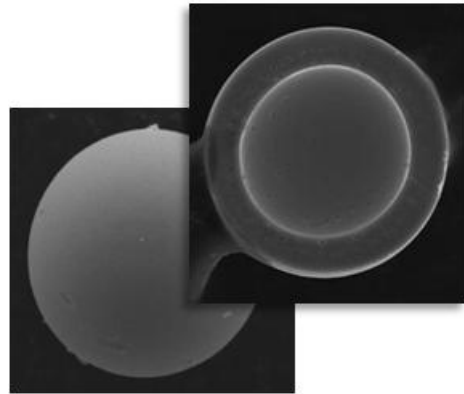


図3 常温焼結現象を利用した銀マイクロカプセル(直径20 μ m、SEM像)。

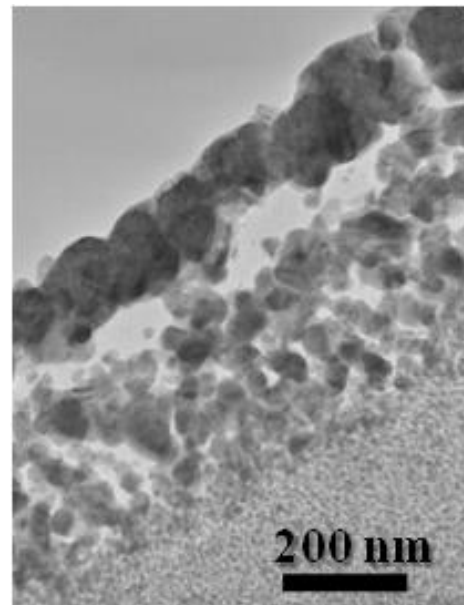


図4 マイクロカプセルの断面組織(TEM)。

マイクロカプセルは、真球に近くスムーズな表面を有している。直径は約20 μ m弱で、ほぼ吐出液滴の大きさに等しい(2pで16 μ m直径)、シェル thickness は数 μ mになる。さらに、殻の微細組織をTEM観察すると、図4に示すような外側の表面から500nm程度までがナノ粒子の粗大化が顕著になり、内に向かうに従い焼結が進行していないことが分かった。この特徴的な組織形成は、外側がアルコールに接触して十分に分散剤が外れるのに対して、内側に行くほどドデシルアミンを除去するために必要なアルコールが届かなくなるためと考えられる。実際に、内殻のナノ粒子の大きさは初期の大きさを保ち、粒子間には分子膜で覆われているために数nmのギャップが存在している。

4.3 常温接合への応用

常温焼結メカニズムの応用として、接合技

術への展開を検討した。接合は、プリントド・エレクトロニクス技術にとっても、部品実装、配線結線などに多用される技術となる。

まず、インクの安定性を評価するために、銀ナノ粒子の合成において添加するドデシルアミンの添加量を検討したところ、添加量を減じても保存性への影響がほとんどないが、溶媒としたトルエンを蒸発させた後は、自発焼結が発生することが分かった。このインクを用い、常温接合の可能性を検討した。

接合実験では、銅プレート小片を準備し1MPaの加圧下で最高12時間保持し、せん断強度の測定を行った。

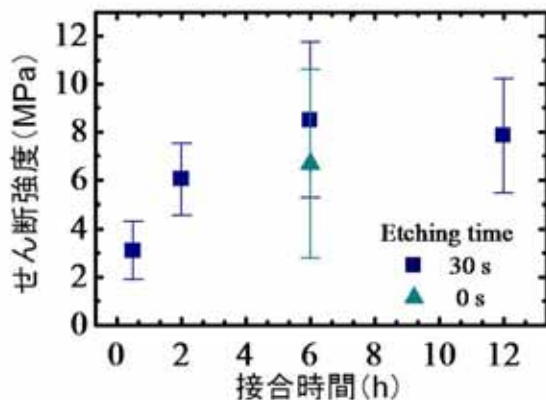


図5 常温接合体の強度へ及ぼす保持時間の影響。

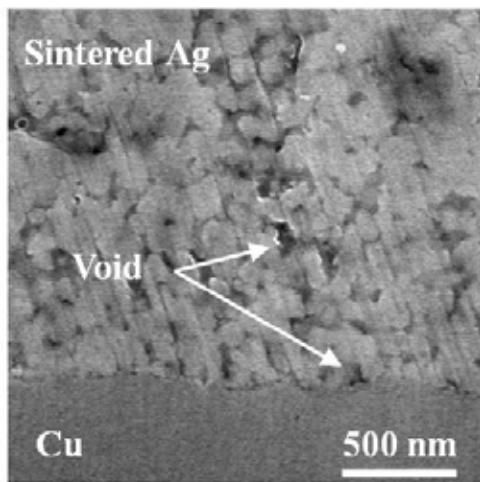


図6 常温接合界面のSEM写真。

まず、分散剤添加量を減らしたインクを用い場合でも、アルコール洗浄を施さなくても数分で接合反応が開始することが判明し、常温の配線ばかりでなく常温接合の可能性が明らかになった。図5は、接合保持時間に対してせん断強度の変化をプロットしたものである。接合時間とともに強度は増加し、6時間程度で飽和する傾向が見られる。酸処理により銅接合面を粗化し、面粗さの効果と比較したと

ころ、粗化処理により接合強度の増加が可能なが認められた。図6には、接合界面近くの微細組織を示すが、初期に数nmサイズのナノ粒子が数十nmの大きさに成長しており、粒子間の結合も形成されていることが認められる。分散剤添加量を低め溶媒の乾燥を促すだけで、十分にナノ粒子焼結が開始して接合が可能になることが明らかになった。

4.4 まとめ

以上、本研究により、銀ナノ粒子の塗布配線後のアルコール洗浄で常温配線を可能にする、画期的な成果が達成され、そのおよそのメカニズムを理解することが出来た。さらに、本技術の展開としてマイクロカプセルの形成、常温接合への応用など、新たな現象研究への発展が可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計22件)

1. D. Wakuda, K.-S. Kim, K. Suganuma, Room Temperature Sintering Process of Ag Nanoparticles Paste and its Conditions, IEEE Trans.CPMT, (2009), in press, 査読有.
2. 菅沼克昭, インクジェット技術の最新動向、電子材料、Vol.48, No.2(2009)、pp.67-73, 査読無.
3. 菅沼克昭, 進藤大輔, 大塚寛治, 荻谷義治, エレクトロニクス分野の導電性接着剤技術の動向、エレクトロニクス実装学会誌、Vol.12, No. 1 (2009)、pp.79-85, 査読無.
4. J.T. Jiu, K. Murai, D.-S. Kim, K.-S. Kim, K. Suganuma, Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process, Materials Chemistry and Physics 114 (2009), 333-338, 査読有.
5. 菅沼克昭, Printed Electronicsの最先端技術動向、コンバーテック、No.7(2008)、pp.1-4, 査読無.
6. 菅沼克昭, 和久田大介, 金槿銖, インクジェット技術による製造革新、月刊ディスプレイ、14[6](2008)、pp.41-47, 査読無.
7. 和久田大介, 金槿銖, 菅沼克昭, 常温焼結Ag粒子ペーストの性質と常温接合、エレクトロニクス実装学会(MES2008), (2008) pp. 147-150, 査読有.
8. D. Wakuda, K.-S. Kim, K. Suganuma, Room Temperature Sintering of Ag Nano-scale particles with drying of the solvent, IEEE Polytronic 2008 Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, August, (2008), pp.17-20, 査読有.
9. D. Wakuda, K.-S. Kim, K. Suganuma, Room

- temperature sintering of Ag nanoparticles by drying of the solvent, *Scripta Materialia*, 59[6] (2008), 649–652, 査読有.
10. 林大和、石川 大、滝澤博胤、井上雅博、菅沼克昭、新原皓一、トータルエコデザインによる貴金属ナノ粒子材料のプロセス開発とその応用粉体および粉末冶金、Vol.54、No.3(2007), pp.186-193, 査読有.
 11. 和久田大介、菅沼克昭、常温焼結ナノ粒子ペーストの性質及び焼結メカニズム、MES2007 (第17回マイクロエレクトロニクスシンポジウム), (2007), pp.35-38, 査読有
 12. D. Wakuda, K. Suganuma, Novel room temperature wiring process of Ag nanoparticle paste, Proc.6th International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronics 2007), Tokyo, Japan, (2007), pp.110-113, 査読有.
 13. K. Suganuma, Conductive Adhesives: Alternative to High Temperature Solders and The Future, 6th International IEEE Conference on Polymer and Adhesives in microelectronics and Photonics, Tokyo, (2007), pp.30-35, 査読有.
 14. M. Inoue, Y. Tada, K. Suganuma, H. Ishiguro, Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures, *Polymer Degradation and Stability*, 92 [10] (2007) 1833-1840, 査読有.
 15. D. Wakuda, M. Hatamura, K. Suganuma, Novel method for room temperature sintering of Ag nanoparticle paste in air, *Chemical Physics Letters*, 441 (2007), 305–308, 査読有
 16. M. Kawazome, K. Suganuma, M. Hatamura, K.-S. Kim, S. Horie, A. Hirasawa, H. Tanaami, Low Temperature Printing Wiring with Ag Salt Pastes, 39th International Symposium on Microelectronics (IMAPS2006), Bringing Together the Entire Microelectronics Supply Chain!, San Diego, October 8-12, (2006), pp.1050-1055, 査読有.
 17. Y. Hayashi, H. Takizawa, Y. Saijo, T. Sekino, K. Suganuma, K. Niihara, Fabrication and Applications of Nano-metal Particle Composites by Ultrasonic Eco-process, *Key Engineering Materials*, 317-318 (2006), 231-234, 査読無.
 18. M. Yamashita, K. Suganuma, Degradation by Sn diffusion applied to surface mounting with Ag-epoxy conductive adhesive with joining pressure, *Microelectronics Reliability*, 46[7], (2006), 1113-1118, 査読有.
 19. M. Inoue, K. Suganuma, Effect of curing conditions on the electrical properties of isotropic conductive adhesives composed of an epoxy-based binder, *Soldering & Surface Mount Technology*, 18[2](2006), 40-45, 査読有.
 20. M. Yamashita, K. Suganuma, Improvement in high-temperature degradation by isotropic conductive adhesives including Ag-Sn alloy fillers, *Microelectronics Reliability*, 46 (5-6) (2006), 850-858, 査読有.
 21. M. Yamashita, K. Suganuma, Differences in heat exposure degradation of Sn alloy platings joined with Ag-epoxy conductive adhesive, *J. Mater. Sci.*, 41 (2) (2006), 583-585, 査読有
 22. M. Inoue, K. Suganuma, Effect of curing conditions on the interconnect properties of isotropic conductive adhesives composed of an epoxy-based binder, Proc. 7th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design, Packaging and Failure Analysis (HDP'05), p.128-133 (2005), 査読有
- [学会発表] (計10件)
1. J. Jiu, K. Murai, K.S. Kim, K. Suganuma, Synthesis of Ag nanorods and application to soft die attaching, 7th IEEE Conference on Polymers & Adhesives in Microelectronics & Photonics, Germany, August 17-20 (2008).
 2. S. S. Kim, K.-S. Kim, K. Suganuma, H. Tanaka, Degradation Mechanism of Ag-Epoxy Conductive Adhesive Joints by Heat and Humidity Exposure, 2nd Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC 2008), University of Greenwich, London, UK, September 1-4 (2008) 903-908.
 3. D. Wakuda, C.-J. Kim, K.-S. Kim, and K. Suganuma, Room Temperature Sintering Mechanism of Ag Nanoparticle Paste, IEEE 2nd Electronics System-Integration Technology Conference, Greenwich, UK, September 1-4, (2008)
 4. D. Wakuda, K.-S. Kim, K. Suganuma, Room Temperature Sintering of Ag Nano-scale particles with drying of the solvent, IEEE Polytronic 2008 Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, August17-20, (2008), pp.17-20.
 5. J. Jiu, K. Suganuma, K.-S. Kim, T. Nemoto, T. Ogawa, S. Isoda, Large-sacel synthesis of micrometer-scale single-crystal gold nanosheets by polyol process, 2008 International Materials Research Conference, Chongqing, China, June 9 - 12, 2008
 6. K. Suganuma, Ink-Jet Printing Nanoparticle Pastes for Printed Electronics, International Conference on High Density Packaging(HDP2007), IEEE CPMT, June

- 27-28th, 2007, Shanghai
7. D. Wakuda, K. Suganuma, Novel room temperature wiring process of Ag nanoparticle paste, Proc.6th International Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronics 2007), Tokyo, Japan, Jan 16-18,2007, pp.110-113.
 8. K. Suganuma, Conductive Adhesives: Alternative to High Temperature Solders and The Future, 6th International IEEE Conference on Polymer and Adhesives in microelectronics and Photonics, Tokyo, Jan,16-18,2007, pp.30-35.
 9. M. Kawazome, K. Suganuma, M. Hatamura, K.-S. Kim, S. Horie, A. Hirasawa, and H. Tanaami, Low Temperature Printing Wiring with Ag Salt Pastes, 39th International Symposium on Microelectronics (IMAPS2006), Bringing Together the Entire Microelectronics Supply Chain!, San Diego, October 8-12, (2006), pp.1050-1055.
 10. K. Suganuma, Low/high Temperature Lead-free Soldering, Tin Whiskers and Next Steps Towards the Future, 1st Electronics Systemintegration Technology Conference(ESTC2006), IEEE CPMT, Dresden, Germany, September 5-7, 2006

〔図書〕(計 11 件)

1. 菅沼克昭、棚網 宏、プリンテッド・エレクトロニクス技術 (共著)、工業調査会、(2009)
2. 菅沼克昭、金 權銖、和久田大介、電子回路形成への応用(分担執筆)、Electronic Journal 別冊「2009インクジェット技術大全」、電子ジャーナル、(2008), pp.89-97.
3. 菅沼克昭、和久田大介、金 權銖、インクジェット技術による金属ナノ粒子インク配線 (分担執筆)、インクジェットプリンターの応用と材料、CMC出版、(2007), pp.209-218.
4. 菅沼克昭、インクジェット配線技術 (分担執筆)、最新導電性材料技術大全集<下巻>、技術情報協会、(2007), pp.221-233.
5. 菅沼克昭、インクジェット印刷による微細配線技術 (分担執筆)、最新インクジェット技術、技術情報協会、(2007), pp.213-220.
6. 菅沼克昭、金 權銖、和久田大介、電子回路形成への応用 (分担執筆)、Electronic Journal 別冊「2007インクジェット技術大全」、電子ジャーナル、(2007), pp.76-82.
7. 菅沼克昭、インクジェット印刷による微細配線技術 (分担執筆)、最新エレクトロニクス実装大全集<下巻>、技術情報協会、(2007), pp.102-109.
8. 菅沼克昭、金属ナノ粒子インクの合成と微

細配線形成(分担執筆)、最新エレクトロニクス実装大全集<下巻>、技術情報協会、(2007), pp.93-101.

9. 河染 満、金 權銖、畑村眞里子、菅沼克昭、Printed Electronicsのためのナノ粒子微細配線技術、粉碎、Vo.50 (2006/2007), pp.27-31.
10. 菅沼克昭、金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線 (監修)、シーエムシー出版、(2006.3)
11. 菅沼克昭、金 權銖、金属ナノ粒子ペーストと微細配線技術 (分担執筆)、導電性ナノフィラーと応用製品、CMC出版、(2005), pp.150-159.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：金属ナノ粒子の焼結方法およびその焼結方法を用いた配線

発明者：菅沼克昭、畑村眞里子、和久田大介
 権利者：財団法人大阪産業振興機構 / 国立大学法人大阪大学

種類：特許

番号：特願 2006-251329

出願年月日：平成 18 年 9 月 15 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

菅沼 克昭 (SUGANUMA KATSUAKI)
 大阪大学・産業科学研究所・教授
 研究者番号：10154444

(2)研究分担者

井上 雅博 (INOUE MASAHIRO)
 大阪大学・産業科学研究所・助手
 研究者番号：60291449

金 權銖 (KIM KEUN-SOO)

大阪大学・産業科学研究所・助手
 研究者番号：90304857

(3)連携研究者 なし