# 2019年度

# 戦略的基盤技術高度化•連携支援事業

# 戦略的基盤技術高度化支援事業

「銅ナノ粒子ペーストを用いた大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷と 多面取り加工技術を用いた次世代パワー半導体用実装基板の新製造技術の開 発」

研究開発成果等報告書

2020年3月

担当局中国経済産業局

補助事業者 公益財団法人中国地域創造研究センター

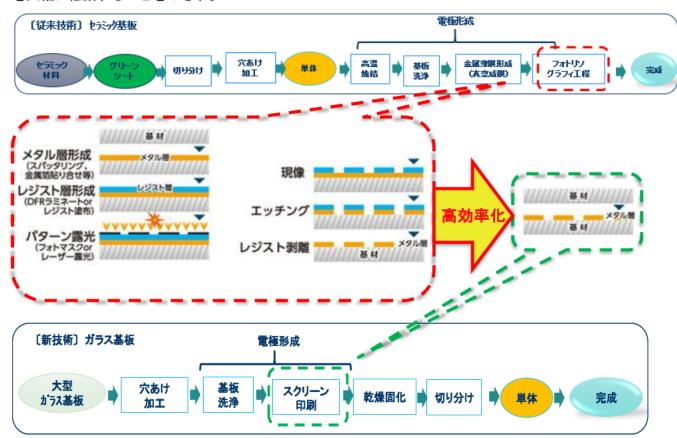
# 目 次

第1章 研究開発の概要	
1. 研究開発の概要(目的)・背景及び目標	3
1.1 研究開発の概要(目的)	3
1.2 研究開発の背景	3
1.3 研究目標	5
2. 研究体制	
2.1 研究体制	7
2.2 管理員及び研究員	7
2.3 研究開発推進会議委員	9
3. 成果概要	1 1
4. 当該研究開発の連絡窓口	1 2
第2章 本論	
1. 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発	
1. 1 銅ナノペースト・スクリーン印刷技術の開発	1 3
(1)銅ナノペースト材料の選定	1 3
(2)スクリーン印刷技術の開発	2 0
(3)銅ナノ粒子工業的製造技術の確立	3 0
1.2 スクリーン印刷量産装置の開発	3 4
2. 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発	
2.1 ガラス基板穴あけ加工技術の高度化	4 1
2.2 印刷後の裁断カット、面取り技術の開発	4 3
3. 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化	
3.1 検査装置の高度化	4 5
3.2 信頼性評価技術の高度化	4 7
第3章 全体総括	
1. 研究開発の成果(平成29年度~令和元年度)	
1. 1 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発	4 9
1.2 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発	5 1
1.3 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化	5 2
2. 今後の課題・事業化展開	
2.1 今後の課題	5 2
2.2 重業展盟	5.3

## 第1章 研究開発の概要

- 1. 研究開発の概要(目的)・背景及び目標
- 1.1 研究開発の概要(目的)

現在、パワー半導体デバイス用実装基板として使用されているセラミック製の基板では、材料を切り分けた後、加工、焼結、フォトリソグラフィー等の工程を経て製造されるため、高コスト化の要因となっている。本研究開発では、銅ナノ粒子ペーストを用いるスクリーン印刷技術により大型ガラス基板上に複数の単体基板を作製した後、切り分けることで、半導体実装基板1個あたりの製造コストを大幅に低減することをめざす。



具体的には、以下の3つの課題に取り組む。

- 1. 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発
- 2. 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断、面取り等の加工技術の開発
- 3. 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化

### 1.2 本研究開発の背景

近年、日本の半導体産業は海外メーカーの価格攻勢に押されてシェアの低下が続いている。 一方で、日本企業の技術開発力は特に次世代パワー半導体といわれるシリコンカーバイドや窒化ガリウム半導体に関する取り組みでは他国に比べて決して見劣りしない状況であり、例えばパワー半導体関連特許の件数でも日本(1332件)は米国(256件)やドイツ(75件)に比較して圧倒的な件数を有しており(2013年初頭のデータ)、企業別でも世界トップ 5 に 4 つの企業(東芝、デンソー、三菱電機、パナソニック、次いで米国の Cree 社)が占めているという状況で、高い競争力を維持して行ける土台があるとみられる。しかし、一旦市場化が始まる

と後発の外国勢に価格競争力で劣るために急速に市場を失う恐れがある。

以下に、今後期待が大きく高まる窒化ガリウム半導体の市場予測データ(需要と売上)を示す。



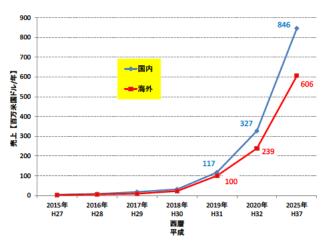


図. 窒化ガリウム半導体需要予測

図. 窒化ガリウム半導体売上予測

(出典:2015 富士経済)

### 【当該分野におけるこれまでの研究開発動向】

現在、パワーデバイス系では実装基板にセラミック材料を使用しており、代表的なプロセスではグリーンシートを単個サイズ(1 インチサイズ~)に切り分けて 1500℃近辺で焼結して、薄膜(時には厚膜で)成膜とフォトリソグラフィーで回路を描き、仕上げるという工程が一般的であるが、例えば、2014 年に NEDO、㈱ノリタケカンパニーリミテッドらが共同で開発した次世代高耐熱パワー半導体向け「金属セラミック基板」が注目され、この開発では、セラミック基板に電子回路の形成可能な銅ペースト製造方法と印刷方法と 500℃以下で低温焼成できる焼成方法を開発し、一40~250℃の温度範囲で1000サイクルに耐えられる耐熱サイクル性を有する金属セラミック基板を実現しているが、材料原価や加工性、量産性などのセラミック基板の課題を解決できていない。

一方、本提案の技術では、材料コストが安価なガラス基板を用いて、スクリーン印刷により実装基板を作製することをめざしているが、これまでは、ガラス基板に印刷できる導電性銅ペースト材がなかったため、ガラス基板への置き換えが試みられることは殆どなかった。しかし、ここ数年で導電性銅ペースト材の開発は著しく密着性の改善も大きく進展しており、本提案の実現性は高まってきている。

半導体用実装基板製造プロセスにおける従来技術と本提案技術との違いを下表にまとめて示す。

基板材質	従来技術	本提案技術
比較条件	セラミック基板を用いる	ガラス基板を用いる
材料単価	×:原材料単価が高い	〇:単価が安い液晶用大型ガラス材料が使用可能
加工性	Δ:硬化前後で17%収縮する為位置精度が悪い	〇:製造工程で収縮しないので位置精度が良い
回路印刷方式	Δ:フォトリソグラフィー方式が一般的で高コスト	〇:スクリーン印刷による多面同時印刷が可能
量産性	×:印刷後の加工(多面取り等)が困難	〇:印刷後の多面取りが可能
耐環境性	⊚ : -55°C~250°C	O : −55°C~150°C

注)セラミック基板でもスクリーン印刷は可能であるが多数個を一度に回路を描くことはアライメント上困難で、取り付け具に多数個取り付けた基板に均一に要求精度を出すことができない。

従来技術であるセラミック基板では、小型サイズ 1 個ずつの生産方式なので生産効率が非常に悪い、生産 効率を上げるために回路形成後に多面取りしようとすると、セラミック材は 1,500-1,600℃の高温焼結時に収 縮して寸法精度が悪化するため困難である(いずれにしてもセラミック材は多面取り用に大型化すると材料コ ストが高くなる)、回路形成時に真空成膜装置やフォトリソグラフィー工程を用いるために高クラスのクリーンル ームが必要となり、高コストの要因となっている、等の問題がある。

一方、今回提案の基板製造プロセスでは、国内液晶生産ラインの空きスペースを利用して大型ガラス基板 (液晶第 2.5 世代サイズ)を用いて、スクリーン印刷で回路を形成、乾燥固化したのち要求仕様に合わせたサイズにカットするというもので、セラミック基板に比べて、耐環境性の面ではやや劣るものの、1/10 以下の製造原価が見込まれる。当面のアプリケーションの対象としては、2020 年ごろに本格的な市場拡大が見込まれる次世代パワー半導体、特に GaN デバイスにターゲットを絞り、次のステップとしては SiC、更にその先にシリコン系パワーデバイス(IGBT など)に適用を広げて生産数量を増大させる計画である。また、将来的には、大型ガラス基板上の回路に半導体チップを組み込み、その後要求サイズに分断するというプロセスを取り入れると、自動化が可能となり、さらに生産性が上がると考えられる。

#### 1.3 研究目標

- [1] 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発
- [1-1] 銅ナノペースト・スクリーン印刷技術の開発
  - 1) 銅ナノペースト材料の選定

川下企業の半導体実装モジュールメーカー (シャープ(株)、シマネ益田電子(株)) が実装基板用の 導電性材料に対して要求する以下の品質目標値を技術的目標値とし、銅ペーストは、市販品の 中から性能の良いものを選定する。

川下企業/シャープ(株)福山の要求仕様:

電気抵抗値 =0.17~0.24mΩ□ (銅膜厚 70~100μm に対応する銅箔相当の電気抵抗値)
※銅箔相当で膜厚 70μm の場合、シート抵抗=銅体積抵抗率÷膜厚

=16.8  $\mu$   $\Omega$  • mm÷70  $\mu$  m  $\Rightarrow$  0.24m  $\Omega$   $\square$ 

・ガラス基板と導電性材料との密着性:約10N/cm幅

### 2)スクリーン印刷技術の開発

上記の品質目標をクリアする銅ナノペーストを工業的に大型ガラス基板にスクリーン印刷することが可能な印刷条件を決定する。決定する印刷条件は次の通りである。

- ・銅ナノペースト材の性状(粘度、体積抵抗率等)
- スクリーン(版)のメッシュ
- ・乾燥固化条件(方式と乾燥時間)

ここでめざすべき技術的目標値については、以下のように設定する。

- ・ガラス基板の寸法:開発当初は 100mm×100mm から着手し、最終目標は、405mm×515mm の大型 ガラス基板をめざす。
- ・銅ペースト膜厚(乾燥固化後): 70~100 μm

- ・印刷回数:1回塗り
- 3) 銅ナノ粒子工業的製造技術
- ・耐酸化性を有する銅ナノ粒子の工業的製造技術を確立する。
- 銅ナノ粒子の量産試作対応設備を製作する。(㈱ナノ・キューブ・ジャパンが実施)

## [1-2] スクリーン印刷量産装置の開発

- ・実用スクリーン印刷機の基礎設計を行って、装置を導入して<u>印刷性と操作性を実用化レベル</u>に到達させ、更に自動化を達成する。
- [2]大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発
- [2-1] ガラス基板穴あけ加工技術の高度化

サンドブラスト法とマルチドリル法の内、一方式を選択して、高精度の穴あけ加工装置 ( $\phi$ 0.7mm 及び  $\phi$ 0.8mm 貫通穴×約 9,000 個/405mm×515mm 大型ガラス基板) を開発する。

[2-2] ガラス基板裁断カット、面取り技術の開発

高効率な裁断面取り加工装置を開発する。

[3] 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化

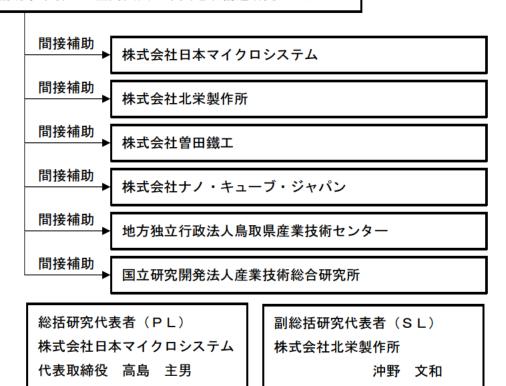
シャープ㈱が要求する半導体実装基板への信頼性(温度サイクル  $-55\sim150^{\circ}C\times1,000$  サイクル、 $\times1,000$ hr)をクリアすることをめざし、以下の技術目標を設定する。

- [3-1]検査装置の高度化:ガラス基板の各種検査方法を確立し、検査装置(電気的なオープン・ショートテストが主)を高度化する。
- [3-2]信頼性評価技術の高度化:川下企業 (シャープ(株)、シマネ益田電子(株)) 向け試作品の信頼性評価試験が実施可能にする。

# 2. 研究体制

# 2.1 研究体制

補助事業者 公益財団法人中国地域創造研究センター



# 2.2 管理員, 研究員及び補助員

《テーマ》

- [1] 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発
  - [1-1] 銅ナノペースト・スクリーン印刷技術の開発
  - [1-2] スクリーン印刷量産装置の開発
- [2] 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発
  - [2-1] ガラス基板穴あけ加工技術の高度化
  - [2-2] 印刷後の裁断カット、面取り技術の開発
- [3] 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化
  - [3-1] 検査装置の高度化
  - [3-2] 信頼性評価技術の高度化

# 【補助事業者】 公益財団法人中国地域創造研究センター

### 管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)			
成末 明博	理事 産業創造部長	[1-1] [1-2] [2-1] [2-2] [3-1] [3-2]			
山田 和浩	産業創造部 事業支援 G グループ長	[1-1] [1-2] [2-1] [2-2] [3-1] [3-2]			

松原	健之	産業創造部	事業支援 G 主幹	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
石原	稔久	産業創造部	事業支援 G 主幹	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
佐藤	あけみ	産業創造部	事業支援 G 主事	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]

# 【間接補助事業者】

# ①株式会社日本マイクロシステム

# 研究員

氏 名	所属・役職		実	施内容	(番号)	)	
高島 主男	代表取締役	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
佐々木 強	商品開発課 課長	[1-1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
太田 義弘	商品開発課	[1–1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
原田 隼人	商品開発課	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
中山 裕美子	商品開発課	[1-1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
丸本 恵	商品開発課	[1–1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
本田 稔光	商品開発課	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
森藤 学	メカテック開発課 主任	[1–1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
佐倉 一成	メカテック開発課	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
田中 章博	メカテック開発課 主任	[1-1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
橋本 祥太	メカテック開発課	[1-1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
高島 亨介	メカテック開発課	[1–1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
河合 英行	メカテック開発課 課長	[1–1]	[1-2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
佐々木 進	メカテック開発課 主任	[1–1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
八代 将司	メカテック開発課	[1–1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
吉野 卓郎	メカテック開発課	[1-1]	[1–2]	[2-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]

# ②株式会社北栄製作所

# 研究員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
沖野 逸雄	代表取締役	[2–1] [2–2]
竹田 有美	取締役	[2–1] [2–2]
沖野 文和		[2–1] [2–2]
津島 規弘		[2–1] [2–2]
平本 隆登		[2–1] [2–2]
岡本 勝彦		[2–1] [2–2]
清尾 功治		[2–1] [2–2]
松永 邦雄		[2–1] [2–2]
佐藤 光雄		[2–1] [2–2]
坂本 愛子		[2–1] [2–2]
小田 英明		[2–1] [2–2]
濱本 亘弘		[2–1] [2–2]
稲足 忠信		[2–1] [2–2]
沖野 桃子		[2–1] [2–2]

# ③株式会社曽田鐵工

# 研究員

氏	,名	所属・役職	実施内容(番号)
曽田	清	代表取締役	[1–2]
石飛	浩一	常務取締役	[1–2]
曽田	大輔	取締役 企画部部長	[1–2]

# ④株式会社ナノ・キューブ・ジャパン

# 研究員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
中﨑 義晃	代表取締役	[1–1]
音山 貴史	研究員	[1–1]

# 補助員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
中西 有紀子		[1–1]
和泉 貴子		[1–1]

# ⑤地方独立行政法人鳥取県産業技術センター

# 研究員

氏名	2	所属	<b>属・</b> 役職		実	施内容	(番号)
鈴木 好	明	機械素材研究所	所長	[1-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
玉井 博	康	機械素材研究所	副所長	[1-1]	[2-2]	[3-1]	[3-2]
加藤明		機械素材研究所	上席研究員	[2-2]	[3-1]		
今岡 睦	明	機械素材研究所	上席研究員	[1–1]	[3-2]		
田中 俊征	行	機械素材研究所	研究員	[1–1]	[3-2]		
木下 大		機械素材研究所	研究員	[2-2]	[3-1]		

# ⑥国立研究開発法人産業技術総合研究所

# 研究員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
徳久 英雄	電子光技術研究部門メゾスコピック材料グループ 主任研究員	[1-1]

# 2.3 研究開発推進会議委員

氏 名	所属•役職	備考
高島 主男	株式会社日本マイクロシステム 代表取締役	PL
佐々木 強	株式会社日本マイクロシステム 商品開発部 課長	
沖野 文和	株式会社北栄製作所	SL
曽田 大輔	株式会社曽田鐵工 取締役 企画部部長	
中崎 義晃	株式会社ナノ・キューブ・ジャパン 代表取締役	
鈴木 好明	地方独立行政法人鳥取県産業技術センター	

		機械素材研究所 所長	
玉井 博	夢康	地方独立行政法人鳥取県産業技術センター	
		機械素材研究所 副所長	
徳久 英	越	国立研究開発法人産業技術総合研究所	
		電子光技術研究部門メゾスコピック材料グループ	
		主任研究員	
鈴木 孝	季和	鈴木技術コンサル事務所 代表コンサルタント	アド バ イザ ー
西本 弘	ム之	独立行政法人国立高等専門学校機構米子工業高等専門学校	アド バ イザ ー
		特命教授	
		同校地域共同テクノセンター 産学連携コーディネーター	
本田 敏	次夫	オオアサ電子株式会社 執行役員 生産部 部長	アド バ イザ ー
佐藤 知	10稔	シャープ株式会社 電子デバイス事業本部	アド バ イザ ー
		技術開発センター 技術企画部 参事	
外嶋	昇	中沼アートスクリーン株式会社 取締役 技術部長	アト゛ハ゛ イサ゛ ー

# 3. 成果概要

開発テーマ	目標	結果	評価
[1]導電性銅ナノペー	[1-1]について		
   スト材料の大型ガラス	(1) 銅ナノペースト材料の選定		
基板への高精度スクリ	①電気抵抗値 0.17~0.24mΩ□	①体積抵抗率	①50%達成
一ン印刷技術の開発	体積抵抗率では16.8μΩmm	170 $\mu$ $\Omega$ mm	
	(at0.24 m $\Omega$ $\square$ , 70 $\mu$ m)		
[1-1]銅ナノペースト・ 	②ガラス基板との密着性	②評価方法を確立	②50%達成
スクリーン印刷技術の	約 10N/cm 幅		
開発	(2) スクリーン印刷技術の開発	③重ね塗りにより	③達成
[1-2]スクリーン印刷	③銅ペースト膜厚 70~100μm	100μm以上の膜厚を達	
量産装置の開発	④印刷回数 1回塗り	成	
	(3) 銅ナノ粒子工業的製造技術	④精度、膜厚を確保す	④未達成
	⑤耐酸化性を有する銅ナノ粒子のエ	るために重ね塗りで対	
	業的製造技術を確立して、量産試	応	
	作対応設備を製作	⑤量産試作対応設備を	⑤達成
		製作し、量産対応可を	
		確認	
	[1-2]について		
	①実用スクリーン印刷装置を製作	①実用スクリーン印刷	①達成
	し、印刷性と操作性を実用化レベ	装置を製作	
	ルに到達	印刷性と操作性が実用	
		レベルに到達	
	②実用スクリーン印刷装置の自動化	②ガラス基板の位置決	②50%達成
		めについて自動対応可	
		を確認	
[2]大型ガラス基板へ	[2-1]について	_	
の一括穴あけ、印刷後	①サンドブラスト法とマルチドリル	①総合的に判断してサ	①達成
の裁断カット、面取り	法の内、一方式を選択し、高精度	ンドブラスト法を採用	
等の加工技術の開発	の穴あけ加工装置の開発	(外注で対応)	
[2-1]ガラス基板穴あ			
け加工技術の高度化	[2-2]について	_	_
[2-2]ガラス基板裁断	①高効率な裁断面取り加工装置の開	①各種の方法を検討及	①達成
カット、面取り技術の	発	び試行したが、裁断面	
開発		のエッチングが必要と	
		判断(外注で対応)	

[3]半導体実装基板の	[3-1]について		
電気的検査技術の高度	①ガラス基板の検査装置を製作	①検査装置について製	①50%達成
化		作可能を確認	
[3-1]検査装置の高度			
化			
[3-2]信頼性評価技術	[3-2]について		
の高度化	①川下企業向けに試作したガラス実	①予備試験の実施	①50%達成
	装基板の信頼性評価試験を実施	実装基板での評価試	
		験は今後予定	
		(現状において、総合的	
		な試験は出来ていない	
		が、気になる項目につ	
		いては予備試験で確認)	

# 4. 当該研究開発の連絡窓口

当該研究開発に関する連絡窓口は、以下のとおりである。

[郵便番号] 〒730-0041

[住所] 広島市中区小町 4-33 中電ビル3号館5階 [組織名称] 公益財団法人中国地域創造研究センター

[担当者氏名] 産業創造部 主幹 石原 稔久

電話 082-241-9912 FAX 082-245-7629

e-Mail <u>ishihara@crirc.jp</u>

## 第2章 本論

- 1. 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発
- 1.1 銅ナノペースト・スクリーン印刷技術の開発

### (1) 銅ナノペースト材料の選定

(株)ナノキューブジャパンで製造された銅ナノ粒子 (NCJ-CuNP) をベースにスクリーン印刷可能な3種類の銅ペーストを設計し、それぞれに必要なペースト材料の選定及び評価を行った。市販銅ペーストに NCJ-CuNP を添加した銅ペースト1、マイクロ銅粒子に NCJ-CuNP を混合した銅ペースト2、NCJ-CuNP のみで作製した銅ペースト3をそれぞれ調整し、ガラス基板への密着性および電気抵抗について評価し材料選定を行った。

### 【銅ペースト1】

#### a. 具体的な開発内容

市販の厚膜用樹脂型銅ペーストに NCJ-CuNP を混合した銅ペーストを調整した。まず、銅ナノ粒子の混合比について検討を行った。0(リファレンス),10, 25, 50wt%の割合で銅ナノ粒子を混合し、自転・公転混練機により分散させた。窒素下 50°C、30 分間乾燥後、180°C、30 分間加熱することにより導体化した。膜厚及び面抵抗の結果を表 1.1.1 にまとめた。NCJ-CuNP の混合率が増加するにつれて、膜厚の減少が認められた。これは、①wet cake 状の銅ナノ粒子自体に含まれた溶剤により銅粒子の割合が増加するについて希釈されること、②銅ナノ粒子凝集体の体積収縮することによる 2 つの要因が考えられる。面抵抗は、10wt%が最も低く 25、50wt%と銅ナノ粒子の割合が増加すると面抵抗が上がる傾向があった。これは、銅ナノ粒子凝集体の分散性と加熱による体積収縮が大きく影響しているものと考えられる。以上の結果より、これ以降は 10wt%NCJ-CuNP 混合系を用いて、低抵抗化を試みた。

表1.1.1 銅ペースト1に含まれる NCJ-CuNP の割合と膜厚、面抵抗の関係

	膜厚(µm)	抵抗(mΩ/□) 180℃ 30min
市販銅ペースト	150	4.05
市販銅ペースト+10% NCJ-CuNP	147	3.61
市販銅ペースト+25% NCJ-CuNP	89	21.3
市販銅ペースト+50% NCJ-CuNP	46~67	159

### b. 成果およびその効果

加熱温度依存性について検討を行った。 $180^{\circ}$ Cから  $500^{\circ}$ Cまでの加熱処理における比抵抗を比較した(図 1.1.1)。加熱温度が高くなるにつれて、比抵抗が下がる傾向が認められた。 $500^{\circ}$ C加熱においては、 $180^{\circ}$ C 加熱の約 1/3 低抵抗化することが分かった。さらなる高温領域での低抵抗化が期待できるがコストの面

と、使用している基材がガラス板であることから 500°Cが上限であると考えた。この比抵抗増加の主要な理由の一つとして、銅ナノ粒子の融解および拡散によるバルク化に起因すると考えている。実際、350°C で部分バルク化が認められるものの 500°C 加熱すると体積収縮を伴うがバルク化することを確認している(図 1.1.2)。

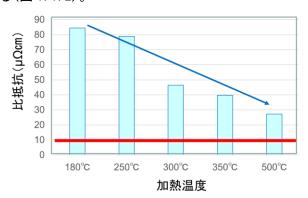
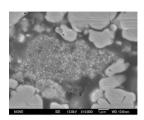


図 1.1.1 市販銅ペーストに 10wt%NCJ-CuNP 混合した銅ペースト1の加熱温度と比抵抗の関係

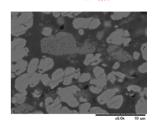
当初、市販銅ペーストに含まれるマイクロ銅粒子間に銅ナノ粒子が分散し、導電パスとして機能することで低抵抗化することを期待したが、これまでの結果では、銅ナノ粒子は数十 $\mu$  m径の凝集体としてほぼ独立して分散していた(図 1.1.3)。そこで、より市販銅ペーストに分散しやすい銅ナノ粒子を開発し、同様に 10wt%相当を市販銅ペーストに分散、混練し、導体化した。その結果、 $5\sim10\,\mu$  m径の銅粒子の間にサブ〜数 $\mu$  m径の銅ナノ粒子の凝集体が分散していることを確認した(図 1.1.4)。期待通り比抵抗は今回の分散性を高めた銅ナノ粒子を用いた方が、平均値で  $240\,\mu$   $\Omega$  mmと約 18%低抵抗化が確認され、チャンピオンデータではあるが  $170\,\mu$   $\Omega$  mm までの低抵抗化が認められた(図 1.1.5)。(平均値:  $240\pm40\,\mu$   $\Omega$  mm)

### 350℃加熱



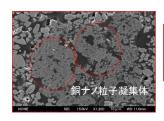
部分的バルク化

#### 500°C加熱



ほぼバルク化

### 図 1.1.2 350℃と 500℃加熱における銅ペースト1中に含まれる NCJ-CuNP 凝集体の断面 SEM 像

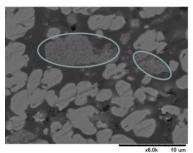


銅ナノ粒子は凝 集体としてマイ クロ銅粒子の間 に分散している



図1.1.3 銅ペースト1加熱処理後の銅ナノ粒子凝集体の分散の様子

# 銅ナノ粒子A



# 銅ナノ粒子B(今回開発品)

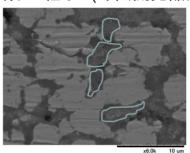


図 1.1.4 加熱処理後の銅ナノ粒子の分散の様子 (左)従来の銅ナノ粒子、(右)市販銅ペーストに分散性 の高い銅ナノ粒子

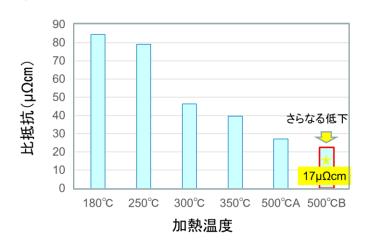
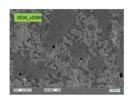
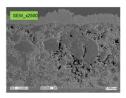


図 1.1.5 市販銅ペーストに分散性の高い銅ナノ粒子を含む銅ペーストの比抵抗

密着性については、簡単なテープ剥離テストによる検討を行った。その結果、10wt%混合系はリファレンス同様 1cm 幅スコッチテープによる剥離は生じなかった。以上のことより、ガラス基板にスクリーン印刷により配線パターン形成可能な銅ペーストとして、マイクロ銅粒子を含む市販の樹脂ベースの銅ペーストに、分散性の高い NCJ-CuNP 粒子を <math>10wt%加え、混錬したペーストを本事業で用いる銅ペーストのひとつとして選定した。抵抗の目標値として掲げた面抵抗  $0.17m\Omega/\Box$ は、その後の電解めっきにより達成した。図 1.1.6 は、めっき後の断面 SEM 像を示している。めっきは、単純に表面を被覆するだけでなく、表面から数十 $\mu$ m ほど深さ方向にメッキ液が浸透し進行していた。





サンプル	めっき前(mΩ/ロ)	めっき後(mΩ/口)
NCJ-CuNP+市販銅ペースト	162	0.16

図 1.1.6 銅ペースト1の加熱処理後に電解めっき処理した銅膜の断面とめっき処理前後の面抵抗

## 【銅ペースト2】

### a. 具体的な開発内容

マイクロ銅粒子と NCJ-CuNP を (2:1) の重量比で混合した粉末に樹脂と溶剤を含むビヒクルを加えて銅ペーストを作製した。マイクロ銅粒子として、三井金属製銀コート銅粉あるいは電解銅粉を使用した。スクリーン印刷によりラインパターン形成後、窒素下、ホットプレート上で 100℃、10 分間乾燥の後、500℃、10 分間加熱処理することにより導体化した。

### b. 成果およびその効果

光学顕微鏡及び SEM により導体表面および断面を観察し、マイクロ銅粒子と銅ナノ粒子の融着の様子を観察した。また、4 端子法により幅 1 mm x 長さ 1cm のラインパターンの抵抗を測定し、断面形状測定により断面積を抽出し、比抵抗を算出した。その結果を表 1.1.2 および図 1.1.7 にまとめた。

表 1.1.2 銅ペースト2の各処理におけるライン形状および抵抗

	(1)乾燥 100℃	(2)加熱処理 500℃	(3) ギ酸+加 熱処理500℃	
線幅(µm)	889	916	861	972
高さ(µm)	19	14	16	24
抵抗(Ω)	1600	0.83	0.3	0.011
比抵抗 (Ωcm)	0.27	1.1×10 <sup>-4</sup>	4.1×10 <sup>-5</sup>	2.6×10 <sup>-6</sup>





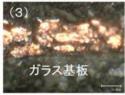




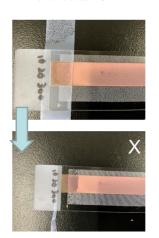
図 1.1.7 銅ペースト2の各処理における銅膜断面の光学顕微鏡写真

 $100^{\circ}$ C乾燥後(1)の断面の光学顕微鏡写真では、マイクロ銅粒子(銀コート銅)の間に黒っぽい NCJ-CuNP 粒子の凝集体が分散している様子が見えた。抵抗は、非常に高いが計測は可能であった( $1600\,\Omega$ )。 $500^{\circ}$ C加熱処理(2)を行った後は、全体的に体積収縮が生じ、銅粒子の間に新たな金属光沢を有する塊が観察された。銅ナノ粒子が体積収縮とともにバルク化することで形成されたものと考えられる。比抵抗は、大きく減少し  $110\,\mu$   $\Omega$ cmであった。適切な熱硬化性樹脂を選択することで、空隙部位をより小さくできれば抵抗はさらに下がると考えている。 $500^{\circ}$ C加熱処理時にギ酸雰囲気で行ったものが(3)に相当する。断面を見ると、より細かく銅ナノ粒子が分散し、マイクロ銅粒子間の導電パスとして機能していると考えられる。その結果、比抵抗は、 $41\,\mu$   $\Omega$ cmまで低下することが分かった。銅ナノ粒子の分散具合が変わった理由については、おそらくギ酸により酸化された銅ナノ粒子が一部ギ酸銅となることで凝集体が小片化されるだけでなく比較的低温域で自己還元反応および銅粒子の拡散が生じるためと考えている。さらに、(2)の状態から銅の電解めつきを行った(4)。その結果、めっきにより銅は導体表面に導入さ

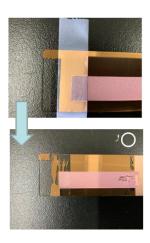
れるだけでなく、銅粒子間にもおよび全体的にバルクの状態となった。それにともない比抵抗も  $2.6\mu\Omega$  cmとほぼ銅単体のバルクレベル( $1.7\mu\Omega$ cm)近くまで低下した。これは、(2)で生じた空隙がガラス界面近くまでメッキ液が浸透できる構造を形成していたためで、今回用いた NCJ-CuNP の特徴を生かした方法であるといえる。

密着性については、簡易なテープ剥離試験を行ったが、ガラス未処理表面では、比較的簡単にはがれてしまうことが分かった。そこで、ガラス表面処理をいくつか行いその効果を検討した。①レーザー照射で表面に凸凹を形成したもの、②ガラス表面に直接金コートしたもの、③アミン末端を有するシランカップリング剤を修飾したものを用いてテープ剥離試験を行った。その結果、図 1.1.8 の通り、金コートを行ったもの、アミン末端を有するガラス表面(図なし)に銅ペースト2を塗布し加熱処理を行った場合、テープ剥離試験ではほとんど剥離が見られなかった。一方物理的に凹凸を施した表面では、未処理同様剥離することが分かった。





金コートガラス



未処理ガラス

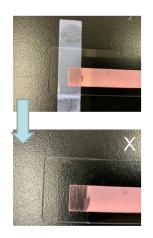


図 1.1.8 銅ペースト2/表面処理あり・なしガラスの簡易テープ剥離試験

## (左)レーザー照射によるガラス表面凸凹加工、(2)金スパッタコートガラス、(3)未処理ガラス

銅ペースト2の系では、加熱処理後の空隙の充填が低抵抗化のための一つのカギであると考えた。そのひとつが前述のめっき処理であるが、ここではその他の方法として、自己還元型の銅錯体を用いて空隙の充填及び低抵抗化を行った。一つは、銅錯体を含む溶液を加熱処理後に重ね塗りすることにより空隙を充填することを行った。もう一つは、銅ナノ粒子凝集体中に生じる空隙をあらかじめ銅錯体を含む溶液で充填し、マイクロ銅粒子と混合した銅ペーストを用いて検討を行った。

その結果、重ね塗りでは表面から銅錯体が浸透し、加熱による自己還元により抵抗は、1/2~1/5 まで低下した(図 1.1.9)。一方、あらかじめ銅錯体を浸透させた銅ナノ粒子を用いた場合、通常 500℃加熱により激しく体積収縮するが、それが抑制されマイクロ銅粒子間を連結している様子が分かる(図 1.1.10)。その結果、比抵抗が 1/3 以上小さくなることが分かり、空隙を充填することによる低抵抗化が確認できた。

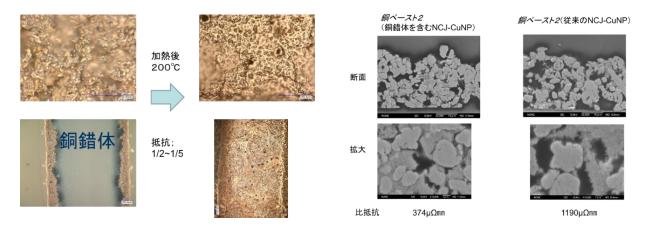


図 1.1.9 銅ペースト2の加熱処理後表面に自己還元銅錯 体塗布・加熱処理前後の表面の様子

図 1.1.10 自己還元型銅錯体による NCJ-CuNP の体積収縮 抑制効果と低抵抗化

以上のことより、銅ペースト2の系は、マイクロ銅粒子(銀コート銅あるいは電解銅粒子)と NCJ-CuNP を2:1の重量比で混合し、バインダー樹脂と溶剤を混合したものを選定した。NCJ-CuNP は、自己還元型の銅錯体溶液を浸透させたものを用いる。バインダー樹脂により適切な熱硬化性樹脂を選定すれば、より低抵抗化が望める。ガラス基板密着性においては、表面修飾する必要はあるが、抵抗はバルク抵抗まで下げることが期待できる。

## 【銅ペースト3】

### a. 具体的な開発内容

シングルナノオーダーサイズで保護膜をもたない銅ナノ粒子 NCJ-CuNP をベースにした銅ペーストの作製を試みた。

#### b. 成果およびその効果

前述にあるように、NCJ-CuNP は、二次凝集体として存在し、加熱により激しく体積収縮することが分かっている。本材料を用いて銅膜を作製するためには、体積収縮を抑制し、均一な膜を形成するよう材料を選定し、調整する必要がある。実際、NCJ-CuNP を銅ソースとして 100%用いた系において 500 $^{\circ}$ C加熱すると収縮が生じ、バルク化した銅塊が島状に点在する状態になった(図 1. 1. 11)。そこで体積収縮を抑制する一つの方法として、自己還元型の銅錯体を二次凝集体の隙間に充填することを試みた。その結果、面内体積収縮が抑制され、図 1. 1. 11 のように均一な  $10\sim150\,\mu$ m 大の様々な大きさ・形の板状構造体(膜厚約  $12\,\mu$ m)にガラス面を分散することが分かった。さらに、カーボン系の添加物を混合させることで、さらなる面内体積収縮が抑制でき、亀裂はまだ存在しているが、均一な膜状(膜厚約  $3.6\,\mu$ m)のパターンを形成することが可能となった。今後添加するバインダー樹脂を最適化することで、より均一な膜を作製することが可能になると考えている。

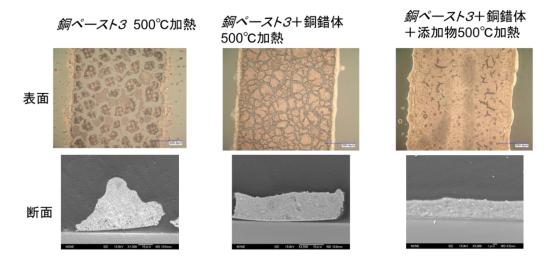


図 1.1.11 銅ペースト3の添加物による体積収縮抑制効果

以上のことより、銅ペースト3は完成品には至っていないが、NCJーCuNP を用いることで、ガラス基板上にバルク状の銅膜作製の可能性を示唆する結果を得た。

### (2)スクリーン印刷技術の開発

本項については、前項で実施した「銅ナノペースト材料の選定」で開発した本事業開発ペースト(「(1) 銅ナノペースト材料の選定」では「ペースト1」と記載しているが、以下の説明では、「ペースト1.0b」と記載)を用いて、工業的に大型ガラス基板にスクリーン印刷することが可能な印刷条件について検討を実施した。本事業開発ペーストが未完成の時期の試作や性能比較のため、市販の銅ペースト(以下の説明では、「ペースト1.0」と記載)も使用して試作及び評価試験を実施した。また、評価試験項目は、本事業計画時の内容に加え川下企業からの要望内容(細線性、スルーホール形成)についても実施した。

### 【市販の銅ペーストを使用した試作:試験1】

### a. 具体的な開発内容

印刷条件の検討として、基本的な印刷技術の確認のため印刷機は卓上スクリーン印刷機 (手動印刷) を使用して試作試験を行った。本試験では、市販の銅ペースト(高粘度タイプ)を使用し、乾燥・焼成条件はペースト仕様に合わせた。評価用基板について、川下企業から回路パターンの提供を受け、スクリーン版製造メーカーの助言を受け2種類のメッシュを選定してスクリーン版を作成した。(評価用基板の回路パターンは、川下企業の機密情報を含むため試験結果を示すのに必要な部分のみを掲載する。)

表 1.2.1 市販銅ペーストによる試作に使用したスクリーン版

<スクリーン版の情報>

スクリーン版	メッシュA	メッシュB
紗厚	36μm	77μm
乳剤厚	30μm	15 µ m
総厚さ	66μm	92 μm
備考	細線精度を重視	厚膜形成を重視

### b. 成果およびその効果

#### b-1. 最小線幅

設計線幅:  $150 \, \mu \, \text{m}$  の細線部について、線幅の測定を行った。2 種類のスクリーン版共に設計線幅の  $150 \, \mu \, \text{m}$  より太くなっており、膜厚形成を重視したスクリーン版(メッシュ B)では細線部の線幅が不均一になっている。線幅は、線幅精度を重視したスクリーン版(メッシュ A)を用いても、設計線幅より太くなることが分かった。そのため、最小線幅  $150 \, \mu \, \text{m}$  を達成するため設計線幅を細くして再試験を実施することとした。

表 1.2.2 線幅 150 µm の印刷試験結果

スクリーン版	メッシュA	メッシュB
線幅[μm]	247~279	195~268
線の均一性	あり	なし
画像		A TOTAL TOTAL

### b-2. 膜厚、抵抗值、表面抵抗率

ベタパターンを利用して、スクリーン版で使用しているメッシュの違いや焼成時の雰囲気の違い(窒素ガス流入の有無)による膜厚や抵抗値を計測した。膜厚はスクリーン版(メッシュB)の方が厚く、スクリーン版(メッシュA)の約2倍となっている。また、表面抵抗率は、膜厚が厚い方が低くなり、また、焼成時の窒素ガスの流入がある方が低くなることを確認した。ただ、膜厚を重視して選定したメッシュを用いても、1回印刷では $20\,\mu$ m 程度が限界であることが分かったため、膜厚 $70\sim100\,\mu$ m を達成するため複数回印刷を実施することとした。

表 1.2.3 膜厚、抵抗值、表面抵抗率

スクリーン版	メッシ	/ <b>a</b> A	メッシュB		
膜厚[μm]	11.1 12		23.4	22	
抵抗値[Ω]	1.38E-02	1.43E-02	4.33E-03	7.49E-03	
表面抵抗率[mΩ/□]	34	41.5	11.5	21.7	
焼成時 窒素ガス流入	あり	なし	あり	なし	

#### b-3. スルーホールの穴埋め

基板の穴部分をマイクロスコープで観察した。スルーホール形成する場合、印刷パラメーターの調整が必要で手動印刷では難しいことが分かった。そのため、印刷パラメーターの調整が可能な印刷装置により再試験をおこなうこととした。



図 1.2.1 スルーホールの穴埋め

また、スクリーン印刷では選定するメッシュによって、膜厚と線幅精度は相反関係にあるため、目的に応じたスクリーン版を作成する必要があること、メッシュ特性等の情報から想定膜厚が計算できることが分かった。

# 【市販の銅ペーストを使用した試作:試験2】

#### a. 具体的な開発内容

手動印刷では、印刷パラメーターが作業者の感覚に依存し、再現性が乏しいため、印刷機は曽田鐵工 所有のスクリーン印刷機を使用して(一部、比較のために手動印刷でも試験実施)最小線幅、目標膜厚、 表面抵抗率、およびスルーホールの穴埋めについて試験を実施した。

## b. 成果およびその効果

### b-1. 最小線幅

設計線幅:  $50 \, \mu$ m  $\sim$   $160 \, \mu$ m の細線について、線幅測定を行った。いずれの線幅においても設計線幅より太くなっている。印刷線幅の値をプロットして近似直線を引くと、設計線幅:約  $90 \, \mu$ m 以下で最小線幅:  $150 \, \mu$ m を達成できることが分かる。

表 1.2.4 設計線幅と印刷線幅

設計線幅[μm]	50	60	70	80
線幅【μm】	98	108.2	124.7	138
設計線幅[μm]	90	100	110	120
線幅【μm】	157.7	166.3	177.5	188.3
設計線幅[μm]	130	140	150	160
線幅【μm】	203.8	209	225.4	228.7

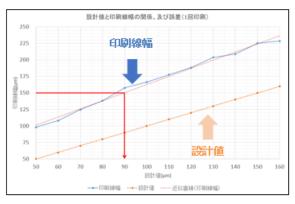


図1.2.2設計線幅と印刷線幅

# b-2. 目標膜厚と表面抵抗率

ベタパターンを利用して、膜厚、体積抵抗率、表面抵抗率の測定を行った。なお、スクリーン印刷機と 手動印刷機の比較試験も実施した。

いずれも、印刷回数に比例して膜厚が厚くなっている。また、印刷回数を増やす事により、体積抵抗率、表面抵抗率が減少している。スクリーン印刷機-試験 1~3 回目では、表面抵抗率、体積抵抗率について 1回印刷と 2回印刷での値の差が最も大きくなり、3回目以降は減少量が少なくなっている。膜厚が約 20 $\mu$ m以上になると、体積抵抗率、表面抵抗率の変化が少なくなり、表面抵抗率については、膜厚が約 20 $\mu$ m以上になると、理論値 (図 1. 2. 4 参照) とほぼ一致していることが分かる。

表 1.2.5 膜厚、抵抗值、表面抵抗率

卓上スクリーン印刷機 ※6										
印刷回数 10 20 30 40 50										
膜厚[μm]	21	40.3	62.1	83.5	110.1					
体積抵抗率 [μΩ·mm]	498.8	389.0	397.5	419.9	422.9					
表面抵抗率 [mΩ/□]	23.7	9.6	6.4	5	3.8					

	スクリーン印刷機														
	試験1回目					試験2回目				試験3回目					
印刷回数	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
膜厚[μm]	10.6	21	31.1	43	53	9.9	20	30.1	40.7	51	11.2	21.6	31.4	42.6	52.9
体積抵抗率 [μΩ·mm]	1177.1	478.2	405.7	387.8	383.6	1269.0	444.8	383.3	365.5	363.5	1061.8	465.0	399.8	389.5	371.4
表面抵抗率 [mΩ/□]	110.3	22.5	13.2	9.1	7.3	128.7	22.6	12.6	9.1	7.1	94.9	21.6	12.8	9.1	7

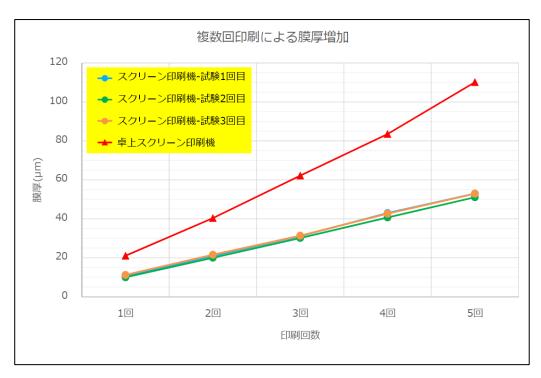


図1.2.3印刷回数と膜厚

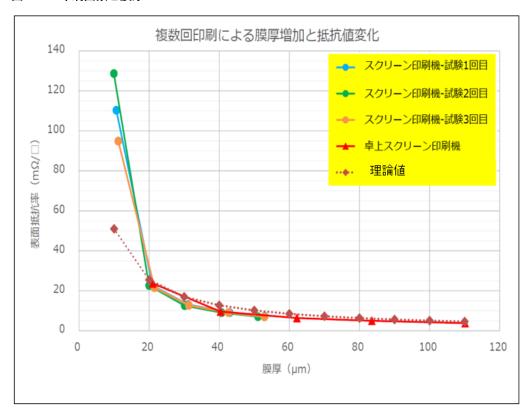


図 1.2.4 膜厚と表面抵抗率

※理論値  $(m\Omega/\Box)$  = 市販の銅ペーストの体積抵抗率のカタログ値  $(500\,\mu\,\Omega\cdot mm)$  ÷ 膜厚  $(\mu\,m)$ 

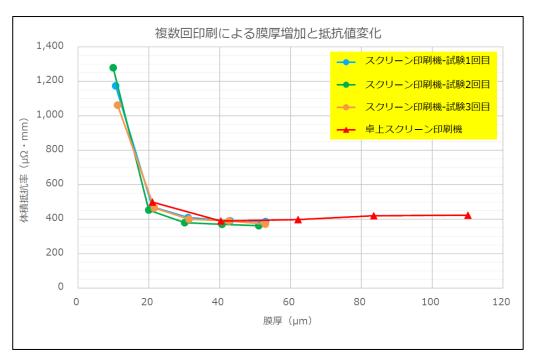


図 1.2.5 膜厚と体積抵抗率

## b-3. スルーホールの穴埋め

基板の穴部分をマイクロスコープで観察した。試験 2 回目については、穴埋めができていることが確認されたが、試験1回目については、穴埋めができていない。これは、印刷条件が適正でなかったこと、また、穴に対して印刷位置が少しずれたことにより、穴に対して銅ペーストが十分に充填されなかったためではないかと考えられる。

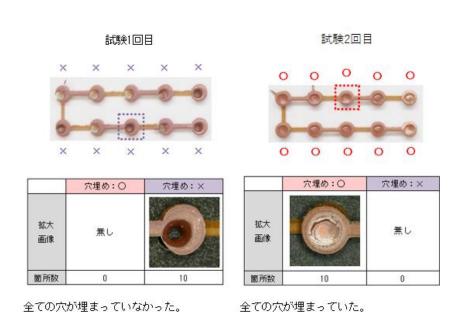


図 1.2.6 スルーホール穴埋めの結果

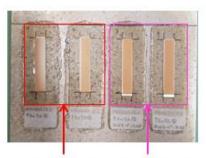
# 【市販の銅ペーストを使用した試作:試験3】

# a. 具体的な開発内容

銅ペーストの密着強度の試験方法を確立するために、メタルマスクを使用してスライドガラスに印刷することでサンプル基板を作成して、オートグラフ(島津製作所 AG-100KNG)を使用して剥離接着強度の測定を実施した。



スライドガラスにアルミテープ片を貼付した状態



スライドガラスに直接 アルミテープ片を貼り付けた 印刷したサンブル基板 後に印刷したサンブル基板



硬化後、アルミ板の横にカッターで切り込みを入れた

### 図 1.2.7 試験基板の作成方法

### b. 成果およびその効果

アルミテープ無しでは、ガラス基板から銅膜が全く剥がれなかったが、アルミテープありでは、ガラス板から銅膜が剥がれた。この結果から、アルミテープありの試験方法にて、剥離接着強度が測定出来ると推察する。

アルミテープ無し

	最大荷重 (N)	密着強度(N/cm)	試験後の銅膜
基板   枚目	142.7	285.5	
基板 2 枚目	145.8	291.5	
平均値	144.2	288.5	920

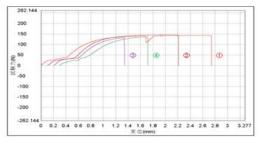


図 1.2.8 剥離接着強さのデータ

アルミテープあり

	最大荷重(N)	密着強度(N/cm)	試験後の銅膜
基板 1 枚目	132.6	265.2	
基板 2 枚目	135.4	270.7	
平均值	134.0	268.0	

1.アルミテープ無し

①:基板1枚目、②:基板2枚目

2.アルミテープあり

③:基板1枚目、④:基板2枚目

### 【本事業開発銅ペーストを使用した試作:予備試作】

## a. 具体的な開発内容

本事業開発銅ペースト(「(1)銅ナノペースト材料の選定」では、「銅ペースト1」と記載)【以下、ペースト1.0b】の試作品について産総研から提供があったので、市販の銅ペースト【以下、ペースト1.0】と比較評価試験を、メタルマスクを使用してスライドガラスに印刷する方法で行った。乾燥・焼成時は、本事業開発銅ペースト仕様に合わせて脱酸素下で行った。

### b. 成果およびその効果

膜厚はペースト 1.0b よりもペースト 1.0 (高粘度) の方が  $30\,\mu$ m 程度厚くなった。これは、ペースト の粘性の違いによるものと考えられる。これは画像からも確認できる。ペースト 1.0 (高粘度) はメタル マスクの形状とほぼ同じであるが、ペースト 1.0b は四方に広がっていることから、ペースト 1.0 (高粘度) よりも粘度が低いことが分かる。目標の表面抵抗率:  $0.17\sim0.24$ m $\Omega$ /口は達成していないが、表面抵抗率と体積抵抗率共にペースト 1.0b の方が低くなり、産総研での試験結果の比抵抗(体積抵抗率)「平均値:  $240\pm40\,\mu$  $\Omega$ ・mm」が再現できる事を確認した。

表 1.2.6 試作結果

ペースト・サン:	ブル名	膜厚 [μm]	抵抗値 [Ω]	表面抵抗率 [mΩ/□]	体積抵抗率 [μΩ・mm]	画像
	サンブル1	119.8	9.70E-04	3.5	423.9	
ベースト1.0	サンブル2	119	9.70E-04	3.6	424.2	
(高粘度)	サンブル3	126.9	9.60E-04	3.5	445.3	
	サンブル4	114.2	9.70E-04	3.2	365.6	
	サンブル1	88.1	8.10E-04	3	261.4	
	9 2 2 701	00.1	0.105-04	3	201.4	
ベースト1.0b	サンブル2	83.7	7.80E-04	2.9	238.7	
\_\\_\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	サンブル3	83.7	8.30E-04	3.1	255.2	
	サンブル4	84.8	8.60E-04	3.2	270.6	

## 【本事業開発銅ペーストを使用した試作】

スクリーン印刷での評価試験を実施するため信頼性試験用の回路パターンを用いて、評価基板を作成 し抵抗値について評価試験を行った。本試験以降は、本事業で導入したスクリーン印刷機を使用して印 刷をしている。本事業開発ペーストは、焼成時の温度が500℃で脱酸素環境が必要なため、鳥取県産業技 術センターの電気炉を使用している。

#### a. 具体的な開発内容

市販の銅ペーストは、予備試作で使用したペースト 1.0 (高粘度) よりも粘度が低いタイプ【以下、ペースト 1.0】を使用している。以下に、示すようにペースト 1.0b は、酸化の影響を受けやすいことが分かったので、焼成用ケースの再検討や複数回印刷を実施した。

### b. 成果およびその効果

### b-1. 膜厚及び抵抗値

# ・試験1回目:焼成用ケース①(鉄製で、ケース内の寸法「225×225」で1回に4枚焼成可能)

作成した基板のベタパターン[8mm×40mm]について、膜厚及び抵抗値、表面抵抗率、体積抵抗率を測定した。メタルマスクを用いた予備試験の結果と異なり、本事業で開発したペースト 1.0b の方が市販のペーストよりも比抵抗が高い結果となった。脱酸素が原因と推測される色ムラが発生しているため、焼成用ケースの材質を鉄製からアルミ製に変更して再試験を行う事とした。また、印刷方法の違いによる影響も考えられるため、メタルマスクで作成したサンプルも同条件で焼成することした。

表 1.2.7 試作結果

ベース	<b>١</b> ٠	膜厚	抵抗値	表面抵抗率	体積抵抗率	備考
サンブ	ル名	[µm]	[mΩ]	[mΩ/□]	[μΩ·mm]	(スルーホール)
	サンブル1		6.3	22.5	532	あり
7110	サンブル2	00.04	6.1	21.6	510	あり
ペースト1.0	サンブル3	23.64	6.6	23.6	558	なし
	サンブル4		6.1	21.6	510	なし
	و روف دید		8	00.4	000	±
	サンブル1		0	28.4	668	あり
ベースト1.0b	サンブル2	23.56	6.2	22.1	521	あり
7 - 7 F1.00	サンブル3		7.9	28	659	なし
	サンブル4		7.7	27.5	648	なし

・試験2回目:焼成用ケース②(アルミ製で、ケース内の寸法「225×225」で1回に4枚焼成可能) 本事業で開発したペースト 1.0bの方が市販のペーストよりも比抵抗が高い結果は、改善しなかった

が、メタルマスク印刷したサンプルでは比抵抗が低くなることが確認できたので、焼成用ケースのサイズを変更し脱酸素性の向上を図り再試験を行った。

表 1.2.8 試作結果

サンブル名		膜厚	抵抗値	面抵抗	比抵抗
		μm	mΩ	mΩ/□	μΩ·mm
	サンブル ①	23.59	7.66	27.30	644.01
スクリーン印刷	サンブル ②	23.59	8.73	31.10	733.65
J ね ロ フ フ カ	サンブル ①	82.61	0.62	2.26	186.70
メタルマスク	サンブル ②	112.00	0.58	2.13	238.56

## - 試験3回目:焼成用ケース③(アルミ製で、ケース内の寸法「150×150」で1回に1枚焼成可能)

焼成用ケースを小型化することで比抵抗に改善が確認できた。膜厚が薄い場合は、焼成時の酸化の影響を受け易いと考えられる。複数回印刷を行うことで膜厚を厚くした場合、焼成時の酸化の影響が改善するか調査するため、4回目の試験を行う。また、比較のために焼成用ケース②と焼成用ケース③で試作を行った。

#### 表 1.2.9 試作結果

ベース	<b>١</b> ٠	膜厚	抵抗値	表面抵抗率	体積抵抗率	備考
サンプ	ル名	[µm]	[mΩ]	[mΩ/□]	$[\mu \Omega \cdot mm]$	(脚定ポイント)
^° — 7	ペースト1.0b サンプル1	15.8	5	17.9	283	ポイント1
7-X F1.00		10.0	5.3	18.9	298	ポイント2



図 1.2.9 試作結果の画像

### •試験4回目:3数回印刷

3回印刷を行ったサンプルは、比抵抗が  $200 \mu \Omega \cdot mm$  程度となり、産総研での試験結果の再現が確認できた。また、焼成用ケース②であっても比抵抗はあまり変わらなかったことから膜厚が厚い場合は、焼成時の酸化の影響を受け難いと考えられる。

表 1.2.10 試作結果

焼成用	ケース	膜厚	抵抗値	表面抵抗率	体積抵抗率	備考						
サンフ	ガル名	[µm]	[mΩ]	[mΩ/□]	[μΩ·mm]	(測定ポイン ト)						
	サンブル1	43.1	1.2	4.4	191	ポイント1						
ケース②	ソンフルロ	45.1	1.2	4.4	190	ポイント2						
7-20	サンブル2	46.2	1.2	4.3	200	ポイント1						
	9 2 2 102	40.2	1.2	4.4	201	ポイント2						
	サンブル1	45.3	1.2	4.4	198	ポイント1						
ケース③	וערכים	ソンフルロ	クンフルロ	9 2 2 101	9 2 2 101	9 2 2 7 7 1	クンフルロ	40.0	1.3	4.5	202	ポイント2
7-20	サンブル2		42.2	1.3	4.5	192	ポイント1					
			サンフル2	サンフル2	42.2	1.3	4.5	189	ポイント2			



図 1.2.10 焼成用ケース③で焼成



図 1.2.11 焼成用ケース②で焼成

## - 断面の成分分析

ペースト 1.0b を使用して作成した 1 回印刷と 3 回印刷の評価基板について、電子顕微鏡にて抵抗値に影響する代表的な 3 元素(銅、炭素、酸素)の断面成分分布を調査した。3 回印刷では、銅粒子が全体的に分散しているが、1 回印刷では粒子が凝集している箇所とほとんどない箇所の両方が存在する。このように、印刷回数の違いにより、銅粒子の連続性が異なることが分かる。

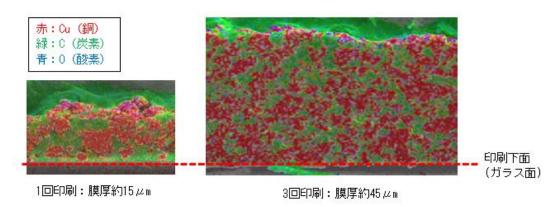


図 1.2.12 電子顕微鏡を用いた成分分析

### b-2. スルーホールの穴埋め

【ペースト 1.0】 1 つ目のパターン(表側印刷)において穴の塞がり方が異なると、2 つ目のパターンを印刷した際に穴の径が大小様々になるためペーストが一部にじんでいた。また、穴と他のパターンとの間が狭い場合も、穴に吸引されたためかペーストが一部にじんでいた。

【ペースト 1.0b】ペースト 1.0 と同様に、ペーストが一部にじんでいたが、ペースト 1.0 より粘度が低い分発生頻度が高くなっていた。

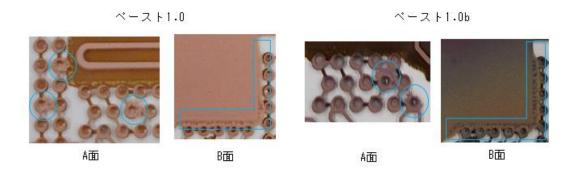


図 1.2.13 スルーホールの穴埋め試作の画像

#### くまとめ>

本事業の品質目標をクリアする印刷条件は、銅ペーストの特性等(粘度、体積抵抗率、焼成時の脱酸素の有無)に依存する部分が多く、スクリーン印刷のみの回路形成では、目標を達成するに至っていないが、スクリーン印刷による基板の作成が可能であることを確認できた。

## (3) 銅ナノ粒子工業的製造技術の確立

本項については、前項で実施した「銅ナノペースト材料の選定」で使用している銅ナノ粒子について、 既に(株)ナノ・キューブ・ジャパンが確立した一連の量産製造設備をもとに工業的製造装置(パイロット設備)を開発、製作を実施した。

### 【銅ナノ粒子の工業的製造技術の確立と量産試作対応設備の検討】

#### a. 具体的な開発内容

銅ナノ微粒子の技術に関して、(株)ナノ・キューブ・ジャパンは以下に示す開発を終了している。

- ・銅ナノ粒子の合成:低温焼結性発現のための 5nm 以下の銅ナノ粒子合成に成功した。
- ・粒子径の均一性:マイクロ化学プロセスにより、標準偏差1%以下の粒子径分布を達成した。
- ・抗酸化性付与:空気中での酸化を防止して導電性を低下させない抗酸化性付与に成功した。

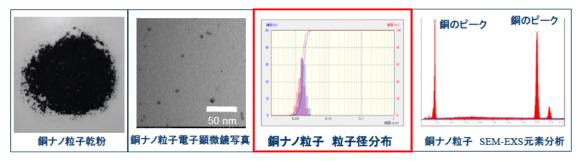


図 1.3.1 ナノ銅粒子の特長

上記のナノ粒子合成技術を基に、平成29年(2017年)度は、下記の検討を行った。

- ・耐酸化性を有する銅ナノ粒子の工業的製造技術を確立する。
- ・銅ナノ粒子の量産試作対応設備を製作する。((株)ナノ・キューブ・ジャパンが実施)

### b. 成果およびその効果

更に(株)ナノ・キューブ・ジャパンは、同社が開発した銅ナノ微粒子を銅ナノペースト化する製造技術の 開発を大手ペースト化企業と共同で取り組んでいるが、平成29年度現在では、実装基板として要求され る「目標抵抗値」にはまだ至っていない。

## 【銅ナノ粒子の分散性の向上】

#### a. 具体的な開発内容

平成 29 年度の結果を基に、銅ナノ粒子同士の凝集力が小さく比較的凝集しにくく、より分散しやすい銅ナノ粒子を合成するための検討を行った。銅化合物は変更せずに反応助剤を種々変更し、さらに反応条件も種々探査した。

### b. 成果およびその効果

種々の反応条件で検討した結果、銅ナノ粒子同士の凝集力が小さく比較的凝集しにくい銅ナノ粒子コロイド溶液を得ることができた。さらに分散媒についても種々検討した結果、表 1.3.1 と図 1.3.2 に示す

ようにエタノールやエチレングリコールよりもポリエーテルが耐酸化性に優れた分散媒であることが判った。

表 1.3.1 分散媒による銅ナノ粒子の特性の差異

分散媒	色目	
エタノール	黒	酸化物あり
エチレン グリコール	黒	酸化物あり
ポリエーテル	黒赤	酸化物未検出

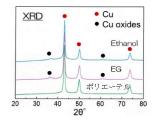


図 1.3.2 分散媒の違いによる銅ナノ粒子の耐酸化特性(XRD)

## 【銅ナノ粒子の量産対応設備の試作】

### 1. 量産検討用連続合成プラントの試作

## a. 具体的な開発内容

平成 29 年度は、銅ナノ粒子の量産にむけて、試作対応設備を設計し、製作した。具体的な目標値は、マイクロリアクター1 流路あたり 10kg-Cu/日 (3.65ton/年) を目標とした。さらに図 1.3.3 に示す概念に基づく「内部ナンバリングアップ法」による「集積化マイクロリアクター」を作成し、連続合成用マイクロ化学プラントに組み込んで、量産に向けた検討を行った。

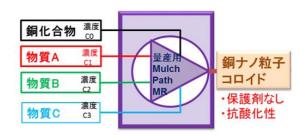


図 1.3.3 内部ナンバリングアップ法による集積化マイクロリアクターの概念図

#### b. 成果およびその効果

平成 30 年度に試作した銅ナノ粒子量産プラントを図 1.3.4 に示す。本プラントは複数の原料タンク、送液ポンプおよびマイクロリアクター(内部ナンバリングアップの概念を具体化)からなり、操業条件を種々探索した結果、当初の目標値であった「マイクロリアクター1 流路あたり 10 kg-Cu/H (3.65ton/年)」での合成を実現することができた。



図 1.3.4 量産検討用 連続合成プラント

### 2. 量産検討用 精製装置の試作

## a. 具体的な開発内容

銅ナノインクを調製するためには、主原料である銅ナノ粒子コロイド溶液に含まれる銅原料由来の陰イオンや合成助剤に由来するイオンや分子を除去する必要がある。5nm 以下の粒子とイオンを分離することは難しく、大量に処理することは更に困難である。

そこで平成 30 年度には、まず銅ナノ粒子とイオンを分離するための膜を探索した。実際に種々の膜について、図 1.3.5 に示すような回分式精製装置を用いて実際に分離性能試験を行ない選定した。この膜素材からなる精製用ユニットを作成し、この精製用ユニットを組み込んだ連続精製装置(図 1.3.6)を試作した。



図 1.3.5 回分式 精製装置



図 1.3.6 量産検討用 連続式 精製装置

### b. 成果およびその効果

平成30年度に試作した量産検討用連続式精製装置を用いて精製を行ったところ、表1.3.2に示すように、従来使用していた回分法装置に比べて、銅ナノ粒子の精製量で600倍、さらに処理量で120倍もの性能向上を示した。

項目	精製量 g-Cu/day	処理量 L-colloid/day
回分式	0.5	0.5
連続式	300	60
処理比(連続/回分)	600	120

表 1.3.2 精製法による処理量の差異

## 【銅ナノ粒子の量産対応設備の製作】

### 1. 量産検討用連続合成プラントの製作

#### a. 具体的な開発内容

2019 年度は、銅ナノ粒子工業的製造技術確立として、銅ナノペースト性能の更なる向上に取り組むとともに、(株)ナノ・キューブ・ジャパンは、銅ナノ粒子の量産試作対応設備について、平成30年度に試作した量産検討用連続合成プラント(図1.3.4)の改良ならびに操作条件のさらなる検討を行った。具体的には、平成30年度に試作した銅ナノ粒子量産検討用連続合成プラントをベースに、銅ナノ粒子の量産試作対応設備について改良を行った。具体的には、マイクロリアクターの改良及び送液に最適なポンプを採用する等の送液方法についてブラッシュアップした。

## b. 成果およびその効果

ブラッシュアップした銅ナノ粒子量産プラントの最終的な概要を図 1.3.7 に示す。操業条件を種々探索した結果、本プラントにおける当初の目標値であった「マイクロリアクター1 流路あたり 1 kg-Cu/h (24 kg-Cu/H: 8.7 ton/年)」の製造レベルに達し、銅ナノ粒子量産試作対応設備を完成させることができた。



(a) プラント全景



(b) マイクロリアクター収納部とポンプ群

図1.3.7量産検討用 連続合成プラント

### 1.2 スクリーン印刷量産装置の開発

印刷性、操作性、自動化を目標としてスクリーン印刷機の基礎設計を行い、装置の導入と評価試験を実施した。

# 【スクリーン印刷量産装置の設計・製作】

#### a. 具体的な開発内容

スクリーン印刷量産装置で、必要となる印刷条件(印刷パラメーター)を検討するため、卓上スクリーン印刷機を用いて、以下の手順で印刷を行うことで印刷に必要な条件の検討を行った。

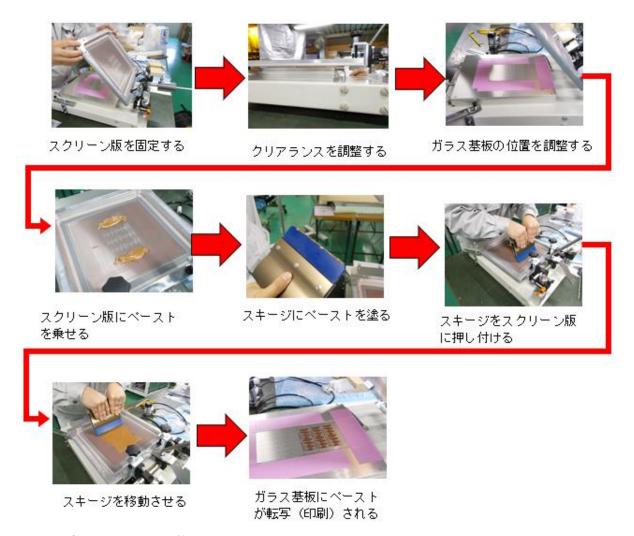


図 2.1.1 卓上スクリーン印刷機での印刷手順

## b. 成果およびその効果

### b-1. 印刷者の違いによる影響

印刷者 A と B が同一パターンのスクリーン版を使用して基板試作を行い、膜厚を測定した。なお、印刷者を変更する際、クリアランスとスクリーン版の取り付け位置は変更しないこととした。

#### 表 2.1.1 膜厚測定結果

印刷者・サンブル名		膜厚【μm】
	サンブル1	13.2
А	サンブル2	12.9
	サンブル3	14
В	サンブル1	25.7
0	サンブル2	23.5

印刷者が異なることにより、膜厚に差があることが分かる。ガラス基板の位置は膜厚には影響しないと 考えられるため、スキージ圧力と角度、及び印刷速度の影響とみられる。

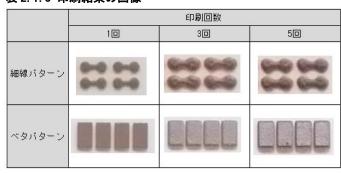
#### b-2. 印刷位置のずれによる影響

複数回印刷(1回印刷~5回印刷)の基板を1枚ずつ作成して、設計線幅:7.5mmの線幅を測定した。また、印刷パターンの一部について、画像で比較した。

表 2.1.2 線幅測定結果

線幅【mm】	印刷回数				
市水中田 【川川】	10	30	50		
ポイント1	7.73	7.97	8.04		
ポイント2	7.72	8.01	8.11		
ポイント3	7.68	7.97	8.01		
ポイント4	7.69	7.95	7.93		

表 2.1.3 印刷結果の画像



理想的には線幅はほぼ一定になるはずであるが、実際には 1 回印刷よりも 3 回印刷あるいは 5 回印刷の方が広がっている。また、画像から細線の線幅が太くなること、あるいはベタパターン間の隙間が狭くなっていることが確認される。原因として、印刷時のガラス板の位置合わせが不十分で、印刷毎に位置がずれていたためではないかと考えられる。

#### 【印刷機の仕様】

### a. 具体的な開発内容

卓上スクリーン印刷機での印刷により、以下の課題が見つかった。

- ・スキージ圧力と角度、及び印刷速度が一定にならない。
- ・スクリーン版の取り付け位置が一定にならない。
- ・ガラス基板の位置が一定にならない。
- ・全印刷工程を手動で行う必要があり、量産が困難である。

卓上スクリーン印刷機での課題を基に印刷機の仕様検討を行い、以下の様に確定した。

# b. 成果およびその効果

# b-1. 印刷機の仕様概要

# 表 2.1.4 印刷機の仕様概要

印刷各種バラメーター	説明
印刷クリアランス	設定範囲:Omm~15mm(設定最小寸法:O.O1mm)
印刷圧力設定	スキージ圧力:100kPa~500kPa(設定最小圧力:1kPa)
印刷速度設定	5mm/秒~350mm/秒(設定最小速度:1mm/秒)
ワークサイズ	最小:₩100mm×L100mm~最大:₩250mm×L250mm(厚み:0.7mm)
スクリーン版枠寸法	₩500mm×D500mm×H30mm
印刷方式選択	・シングルスキージ スクリーン印刷の印刷モードで、スキージとドクターの 組み合わせとなる ・ダブルスキージ: メタルマスク等の印刷モードで、ドクター取り付け部に スキージをセットする
スキージ寸法	スキージホルダーサイズ:150mm~350mm
スキージ角度	手動角度調整:60~90度
スキージ形状	平スキージ、マイクロスキージ、メタルマスク用スキージ

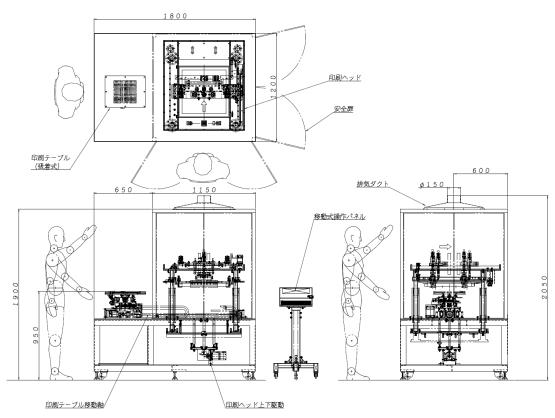


図 2.1.2 印刷機の図面

設備寸法 : W1800mm×D1200mm×H1900mm(設備重量 : 約 1,500kg)

# 【製作した印刷機】

## a. 具体的な開発内容

印刷機の仕様及び図面を元に、曽田鐵工にて印刷機を製作した。

### b. 成果およびその効果

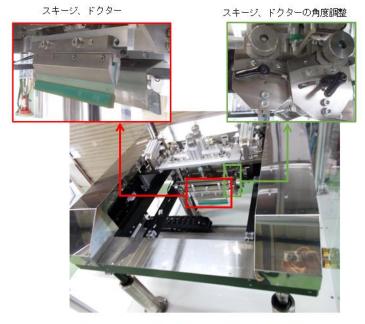
卓上スクリーン印刷機での印刷で見つかった課題が、印刷機で解決することを確認した。

- ・スキージ圧力と角度、及び印刷速度が一定にならない。
  - → 操作パネルから印刷パラメータを設定することで可能
- ・スクリーン版の取り付け位置が一定にならない。
  - → スクリーン版取り付け時に、取り付け部の左隅に当てるように取り付けることで 一定の位置に取り付けが可能
- ・ガラス基板の位置が一定にならない。
  - → 位置決めステージ、印刷位置調整で微調整が可能
- ・全印刷工程を手動で行う必要があり、量産が困難である。
  - → 印刷工程の主要部分の自動化でき、量産化の目途がたった。



印刷テーブル

### 図 2.1.3 印刷機外観





スクリーン版

### 図 2.1.4 印刷機内部

①ハードスイッチ



装置立ち上げ時、自動運転時、緊急時に操作するボタンとなる。



【メイン画面】主要な印刷条件を表示する。また、自動運 転と手動:難云の切り替え、ステージ吸着などの印刷準備に 必要な操作、各種印刷条件設定画面への遷移が可能である。



【位置決めステージ 印刷位置調整】X軸テーブル、Y軸 テーブル、P軸テーブルの位置を補正することで、対象



【印刷条件設定】試作する対象ワークの厚さ、スクリーン 版の種類により、印刷速度、スキージ圧力、クリアランス、 版離れストロークなどの話条件について設定が行える。

## 図 2.1.5 印刷機の操作パネル



図2.1.6 印刷機の印刷手順

## 【自動化に向けた位置決め技術の検討】

## a. 具体的な開発内容

自動化に向け、ガラス基板のX、Y、 $\theta$ のズレ量の位置補正方法の検討を行った。

## b. 成果およびその効果

下記に示す画像処理による X、Y、 $\theta$  のズレ量を検出する「位置決め機構」を構築し、印刷機の位置決めステージ、印刷位置調整を制御することで実現できることを確認した。



図 2.1.7 印刷機と位置決め機構の制御イメージ

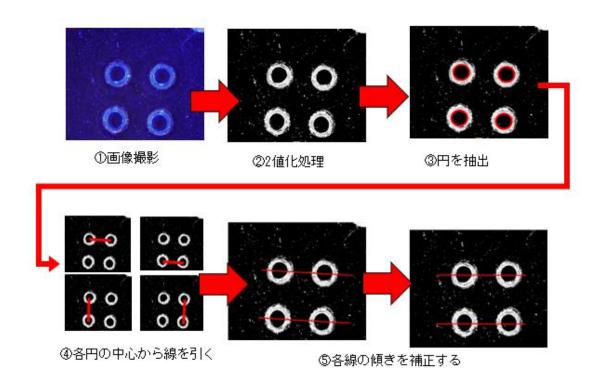


図 2.1.8 画像処理による X、Y、 $\theta$  のズレ量を検出す処理のイメージ

## 2. 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発

## 2.1 ガラス基板穴あけ加工技術の高度化

高精度の穴あけ加工装置 ( $\phi$ 0.7mm 及び $\phi$ 0.8mm の貫通穴×約9,000 個、405mm×515mm の大型ガラス基板) の開発を目標として、2種類の加工技術、サンドブラスト法とドリル法を実施した。

## 【ドリル方式】

### a. 具体的な開発内容

穴あけ加工の難しいガラスに対して、高精度の穴あけ加工を行うために「超音波加工ユニット」を使用 することで加工が可能になるか下記の試験加工を実施した。

### b. 成果およびその効果

加工結果の画像や加工した穴径の結果から「超音波加工ユニット」の有効性が確認できた。



図 3.1.1 加工結果の画像

表	3.	1.	1	加工	した	穴径

加工	穴径(mm)	
φ0.7	穴1	0.7
Ψυ.ι	穴2	0.68
φ0.8	穴3	0.82
φυ.ο	穴4	0.82

次に、加工プログラムは、汎用の金属加工用であるため、ガラス超音波加工用プログラムとして使用する ために次の機能を実装した。

- 段階的に主軸回転数を上昇・降下させるための機能 段階的に主軸回転数を上昇させるための機能を実装した超音波加工用プログラムの一部と出力された NC コードの一部を次に示す(降下機能は省略)。
- ・超音波を用いたステップ加工用穴あけサイクル機能 超音波を用いたステップ加工用穴あけサイクル機能を実装した超音波加工用プログラムの一部と 出力された NC コードの一部を次に示す。

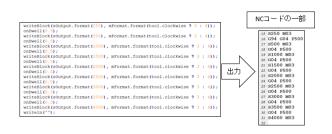


図 3.1.2 段階的に主軸回転数を上昇・降下させるための機能の NC コードのイメージ

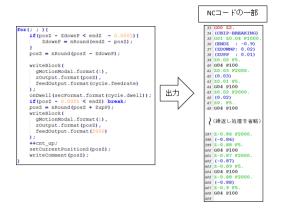


図 3.1.3 超音波を用いたステップ加工用穴あけサイクル 機能 NC コードのイメージ

試験加工の結果、加工穴精度は良好であるが、ガラスが割れないように加工するためには、1 つの穴加工に数秒~数十秒の時間を要し、ガラスに微細なクラックが発生している懸念もあるため試作加工には向いているが量産加工には不向きであることが分かった。

## 【サンドブラスト方式】

#### a. 具体的な開発内容

外注にて下記の試験加工を実施し、穴の外径と内径の測定を行った。

## b. 成果およびその効果

以下、穴の外径と内径の測定データを示す。

#### 表 3.1.2 加工条件

	加工1回目	加工2回目 ※2	
加工時期	2018年10月 2019年1月		
ガラス基板 ※1	アルカリガラス(t:0.7mm)		
ガラスのカット方式	ブロッターカット		
穴あけ加工方式	サンド:	ブラスト方式	
加工面	両面		
エッチング処理	あり		



図 3.1.4 実物の写真

#### 表 3.1.3 加工結果

設計穴径	加工サンブル		最大値	最小値	平均値
	加工1回目	外径	1.111	1.046	1.072
φ0.7	/WIII 1010	内径	0.646	0.569	0.615
φυ.γ	加工2回目	外径	1.145	0.924	0.967
		内径	0.611	0.525	0.578
φ0.8	加工1回目	外径	1.18	1.142	1.161
	/WIII 101	内径	0.733	0.684	0.7065
	加工2回目	外径	1.101	1.064	1.077
	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	内径	0.685	0.655	0.6715

設計値 との差	内径と 外径の差		
0.372	0.457		
-0.085	0.401		
0.267	0.389		
-0.122	0.303		
0.361	0.454		
-0.094	0.434		
0.277	0.406		
-0.129	0.400		

ブラスト加工(両面) <del>< )</del> 内径 <del>( )</del> 外径

図 3.1.5 想定される穴形状

(単位:mm)

加工1回目は、穴径が設計寸法より大きくなったため、加工2回目では、マスク設計の変更をすることで設計寸法に近づいている。また、いずれの場合も外径と内径に約0.4mmの差があり、ツツミ状になっていることが推測される。外注先では、サンドブラストで穴あけ加工後にフッ酸処理をしているのでガラスに微細なクラックも残っていないことが確認できた。

### 【まとめ】

単位:mm

2つの方法を検討した結果、量産時はサンドブラスト方式で行うことに決定した。

# 2.2 印刷後の裁断カット、面取り技術の開発

# a. 具体的な開発内容

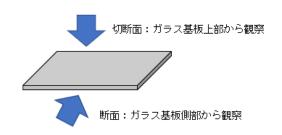
高効率な裁断面取り加工装置の開発を目標として、以下の表に示すように、4種類の加工方法でガラス 基板の裁断と面取り方法の評価試験を実施した。

表 3.2.1 評価試験内容

試験	使用物品	方法	
試験①	本事業で導入したガラスカッター、ランニングプライヤー	スクライブ& ブレイク方式	
試験②-1	本事業で導入したダイヤモンドカッター	ダイヤモンドカッターで切断	
■1/10×(2/-1	(粒度:230)		
試験②-2	②-1と同様(粒度:120)	ダイヤモンドカッターで切断	
試験③	本事業で導入した分断・面取り装置	スクライブ方式(ブレイク・レス)	
試験④-1	外注でのガラス加工(2018年度)	スクライブ(ブレークレス)方式+面取り	
試験④-2	外注でのガラス加工(2019年度)	スクライブ&ブレイク方式+面取り	

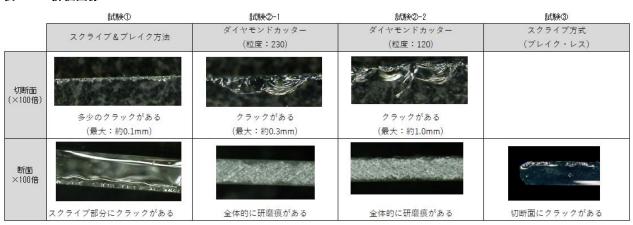
# b. 成果およびその効果

各基板の切断面及び断面をマイクロスコープで観察した。

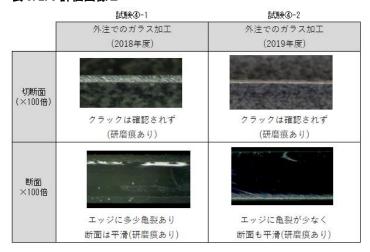


### 図3.2.1評価画像の撮影方法

## 表 3.2.2 評価画像 1



#### 表 3.2.3 評価画像 2



外注での分断方式が、エッジの亀裂も少なく断面も平滑になることが分かる。ただ、面取りにより研磨 痕が発生するため熱サイクル試験時にマクロクラックの発生が懸念される。

# 【まとめ】

検討の結果、量産時にマクロクラックを避けるためにはフッ酸処理が必要となるため、外注委託することとした。

# 3. 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化

## 3.1 検査装置の高度化

## a. 具体的な開発内容

ガラス基板の各種検査方法を確立し、検査装置(電気的なオープン・ショートテストが主)の高度化を 目的として、検査に必要となる下記の主要機能について検討を行った。

## b. 成果およびその効果

## b-1. ピンボード治具作成

以下の手順でピン位置を設計し、ピンボード治具を作成する。

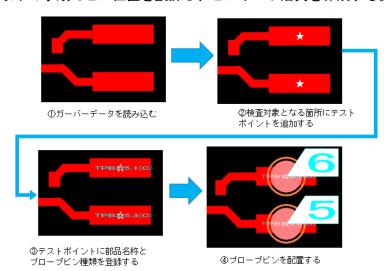




図 4.1.2 ピンボード治具(イメージ)

図 4.1.1 ピン配置の設計

### b-2. 基板の検査

以下の手順でオープンショート検査データを作成する。なお、オープンショート検査データ作成には、 日本マイクロシステムのインサーキットテスターを使用する。



図 4.1.3 日本マイクロシステムのインサーキットテスター



①機種データを登録する。



②ビンボード治具に良品基板をセットする。

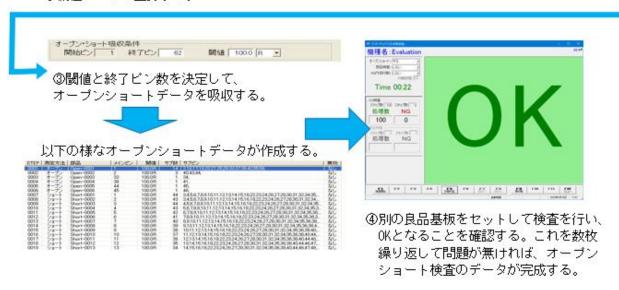


図 4.1.4 オープンショート検査データ作成手順

## 【まとめ】

検査装置(電気的なオープン・ショートテストが主)についての実現の目途を確認した。

## 3.2 信頼性評価技術の高度化

川下企業向け試作基板の信頼性評価試験を実施することを目的として、以下の評価試験を行った。

#### 【温度サイクル試験の予備試験】

#### a. 具体的な開発内容

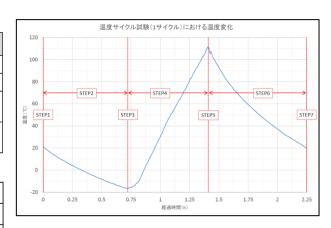
信頼性試験の試験項目の1つである温度サイクル試験で、本事業開発ペーストであるペースト 1.0b に影響があるか確認するために、予備試験を実施した。試験方法は、冷熱温度繰返し試験機で温度サイクル試験を 250 サイクル実施して、膜厚、表面抵抗率、体積抵抗率を測定した。また、剥離試験(テープ剥離)も実施した。比較のため、市販銅ペーストであるペースト 1.0 も試験を実施した。

表 4.2.1 試験用基板の印刷条件

	ベースト1.0 (高粘度)	ベースト1.0b	
ガラス基板	スライドガラス		
印刷方式	メタルマスク		
乾燥温度・時間 N2流入	50℃×20min、 N₂流入あり	80℃×5min、 N₂流入あり	
焼成温度・時間 N2流入	50℃×30min、 N₂流入あり	160℃×1h、 N₂流入あり	

表 4.2.2 冷熱温度繰返し試験機

機器名	(株)いすゞ製作所 μ-352R
使用温度範囲	-35∼120°C
内寸法	600mm(W) × 500mm(D) × 700mm(H)



※上記のサイクルを 250 サイクル実施

図 4.2.1 冷熱温度繰返し試験機のプロラム

## b. 成果およびその効果

表 4.2.3 サイクル試験後の測定結果

ペースト1.0	試験前	試験後	差異	試験後の画像
膜厚 [μm]	122	122	0	
表面抵抗率 [mΩ/□]	3.5	3.9	0.4	
体積抵抗率 [μΩ·mm]	431	479	48	剥離なし

ペースト1.0b	試験前	試験後	差異	試験後の画像
膜厚 [μm]	85	87	2	
表面抵抗率 [mΩ/□]	3.0	3.2	0.2	
体積抵抗率 [μΩ·mm]	252	278	27	制態なし

## 【温度サイクル試験の実施】

# a. 具体的な開発内容

川下企業より評価用基板案の提示があり、評価基板の試作を行った。評価用基板は、スクリーン版4枚を使用して、印刷と乾燥を交互に実施することで作成することとした。スクリーン版の構成は、A面パターン:2枚(穴埋め用、細線用)、B面パターン:2枚(穴埋め用、ベタパターン用)とした。

### b. 成果およびその効果

試作基板のはんだの濡れ性が悪かったため、川下企業での評価試験は出来なかった。なお、はんだの濡れ性については、ギ酸銅ペーストやはんだの濡れ性の良好な別の市販銅ペーストを使用することで、問題解決を得ている。

## 【まとめ】

予定していた総合的な評価試験は出来なかったが、気になる項目については、予備試験で確認しており、これより評価試験の温度サイクル試験では、問題なく良好な結果が得られると考えている。

## 第3章全体総括

- 1. 研究開発の成果(平成29年度~令和元年度)
- 1.1 導電性銅ナノペースト材料の大型ガラス基板への高精度スクリーン印刷技術の開発
- 1.1.1 銅ナノペースト・スクリーン印刷技術の開発
- (1) 銅ナノペースト材料の選定

(株)ナノキューブジャパンで製造された銅ナノ粒子 (NCJ-CuNP) を用いてスクリーン印刷可能な銅ペーストとして、市販銅ペーストに NCJ-CuNP を分散させて調整した銅ペースト1、マイクロ銅粒子 (銀コート銅粒子あるいは電解銅粒子) と NCJ-CuNP を混合し、バインダー樹脂を含むビヒクルに分散しスクリーン印刷が可能なペーストに調整した銅ペースト2、NCJ-CuNP をベースとしてペースト化した銅ペースト3の3種類を設計した。

## 銅ペースト1について

銅ペースト1においては、スクリーン印刷性に優れた市販銅ペーストに分散性がいい NCJ-CuNP を開発し、10wt%の割合で市販銅ペーストに混合して調整した銅ペーストを  $500^{\circ}$ C加熱処理することで、チャンピオンデータではあるが  $170\,\mu$   $\Omega$  mm 比抵抗の銅厚膜を得ることができた。(平均値:  $240\pm40\,\mu$   $\Omega$  · mm) NCJ-CuNP は、表面に保護層を持たないため二次凝集体として存在し、遠心分離後の形態が溶剤を含む wet cake 状になっているため、混合比が大きくなると市販銅ペーストの粘度が小さくなり、また加熱処理による体積収縮が大きくなるため、10wt%の混合比が最も印刷性および低抵抗化に優れていた。本ペーストは、ガラス基板への密着性もよいことから完成品の一つとして耐久性試験も行った。

### 銅ペースト2について

銅ペースト2においては、マイクロ銅粒子: NCJ-CuNP(2:1)の混合粉を、バインダー樹脂と混練りすることにより作製した。ペースト1と同様に  $500^{\circ}$ C加熱することにより導体化したが、比抵抗は  $100\,\mu$   $\Omega$  cm 程度であった。その主要な理由の一つとしては、33%比の NCJ-CuNP が加熱処理により体積収縮することで加熱処理後膜内に空隙が生じていたためと考えられる。その空隙は、次のめっき処理においては、めっき液を浸透しやすくする空孔として機能し、めっき処理後バルク化することが分かった(比抵抗  $26\,\mu$   $\Omega$  mm)。

#### 銅ペースト3について

銅ペースト 3 は、NCJ-CuNP をベースにしたペーストとして作製した。NCJ-CuNP は、前述にあるように加熱処理により体積収縮するため、その抑制が大きな課題であった。一つの解として、NCJ-CuNP の二次凝集体の隙間に自己還元型の銅錯体を導入することを試みた。その結果、面内の収縮は抑制され、分離はしているが膜厚(約  $12 \mu m$ )が均一な  $10 \sim 150 \mu m$  大の様々な大きさ・形の板状構造体を形成した。さら

に、カーボン系の添加物を加えることにより亀裂は存在しているが均一な膜(膜厚約  $3.6\,\mu$ m)を形成することが分かった。

## (2)スクリーン印刷技術の開発

本項については、前項で実施した「銅ナノペースト材料の選定」で開発した銅ナノペーストを用いて、 工業的に大型ガラス基板にスクリーン印刷することが可能な印刷条件について検討を実施した。

### 銅ナノペースト材の性状(粘度、体積抵抗率等)

ペーストの粘度

本事業開発ペーストの粘度で、スクリーン印刷が可能であることを確認した。

• 体積抵抗率

市販の銅ペースト(高粘度タイプ)で試作した結果、体積抵抗率のカタログ値( $500 \mu \Omega \cdot mm$ )を実現するためには、膜厚が  $20 \mu m$  以上必要であり、膜厚が薄すぎると実現できないことが分かった。(本事業開発ペーストも同程度の膜厚が必要であることが推察される。)

## スクリーン(版)のメッシュ

スクリーン版のメッシュを選定する場合、膜厚と線精度は相反関係ありどちらを優先したメッシュを選定するか目的に応じた選択をする必要があることが分かった。また、メッシュの特性、基板基材の特性、ペーストの特性によって、想定膜厚が計算できることも分かった。本事業の目標膜厚の  $70\sim100\,\mu\,\mathrm{m}$  を 1 回印刷で達成可能か市販の銅ペースト (高粘度タイプ)で試作を実施した。スクリーン印刷の場合、1 回印刷で形成できる膜厚は限界があることが分かった。

また、川下企業からの要望のあった、細線印刷の目標線幅の  $150\,\mu\,\mathrm{m}$  が達成可能か試作を実施した。細線重視のスクリーン版を選定した場合で目標線幅  $150\,\mu\,\mathrm{m}$  を達成するためには、設計線幅を約  $90\,\mu\,\mathrm{m}$  にすることで達成できることが分かった。

同様に川下企業からの要望のあった、穴埋め印刷については、印刷時のスキージ角度・スキージ圧力、 印刷速度などの印刷パラメーターの最適化を実施することで実現できることが確認できた。ただし、穴 埋めする穴に対してベタ径が小さい場合は位置調整が不十分であると穴埋めが不十分となり電気的な導 通性が確保できない可能性があること、使用するペーストの粘度によっては、スルーホール間の間隔も 一定以上あけないとスルーホールのベタ部分が他のパターンと接触してしまいパターン同士がショート してしまう可能性があることが分かったので、スクリーン版の設計時に考慮する必要があることが分かった。

### 乾燥固化条件(方式と乾燥時間)

乾燥工程

乾燥工程は、市販の銅ペースト、本事業開発ペースト共に大気下で実施可能であることを確認した。

• 固化(焼成)工程

本事業開発ペーストは、ナノ銅を使用しているため、同程度の膜厚で比較した場合、脱酸素が十分

な状態で実施した場合は市販の銅ペーストより体積抵抗率が低くなることを確認したが、脱酸素が不十分な状態で実施した場合、市販の銅ペーストと差異がないことも確認したので、焼成時は脱酸素下で実施する必要があることを確認した。

## (3) 銅ナノ粒子工業的製造技術の確立

### 銅ナノ粒子の分散性の向上について

種々の反応条件で検討した結果、銅ナノ粒子同士の凝集力が小さく比較的凝集しにくい銅ナノ粒子 コロイド溶液を得ることができた。さらに分散媒についても種々検討した結果、エタノールやエチレン グリコールよりもポリエーテルが耐酸化性に優れた分散媒であることが判った。

## 量産検討用連続合成プラントの試作について

本プラントは複数の原料タンク、送液ポンプおよびマイクロリアクター(内部ナンバリングアップの概念を具体化)からなり、操業条件を種々探索した結果、平成30年度には当初の目標値であった「マイクロリアクター1流路あたり10kg-Cu/日(3.65ton/年)」のでの合成を実現することができた。さらに銅ナノ粒子の量産試作対応設備について改良を行った結果、2019年度には当初の目標値の2.4倍に相当する「マイクロリアクター1流路あたり1kg-Cu/h(24kg-Cu/日:8.7 ton/年)」の製造レベルに達し、銅ナノ粒子量産試作対応設備を完成させることができた。

### 量産検討用 精製装置の試作について

平成30年度に試作した量産検討用連続式精製装置を用いて精製を行ったところ、従来使用していた回 分法装置に比べて、銅ナノ粒子の精製量で600倍、さらに処理量で120倍もの性能向上を示した。

### 1.1.2スクリーン印刷量産装置の開発

卓上スクリーン印刷機を用いて手動による印刷での課題を検討し、その結果をもとにスクリーン印刷機の仕様を確定し実機を導入した。また、量産時に必要となるガラス基板の位置決めについても実施方法を検討し実現の目途を立てた。

#### 1.2. 大型ガラス基板への一括穴あけ、印刷後の裁断カット、面取り等の加工技術の開発

# 1.2.1 ガラス基板穴あけ加工技術の高度化

ドリル方式とサンドブラスト方式の2つの方法を実施した。

ドリル法は、超音波加工を用いて、ガラス穴あけ用ステップ加工 NC プログラムの自動生成を可能とすることで、ガラスへの穴あけ加工ができるようになった。ドリル方式は、加工穴精度は良好であるが、ガラスが割れないように加工するためには、1 つの穴加工に数秒~数十秒の時間を要し、ガラスに微細なクラックが発生している懸念もあるため試作加工には向いているが量産加工には不向きであることが分かった。サンドブラスト方式は、設計時の穴径より大きくなる傾向があるが、加工効率が良いことが分かった。また、サンドブラストで穴あけ加工後にフッ酸処理をしているのでガラスに微細なクラ

ックも残っていないことが確認できた。この結果から、ドリル方式は試作時に使用することとし、量産 時は、サンドブラスト方式を採用することとした。

### 1.2.2 印刷後の裁断カット、面取り技術の開発

ガラス基板の裁断と面取りを4種類の加工方法で実施した結果、外注の分断方式が、エッジの亀裂も少なく断面も平滑になることが分かる。ただ、面取りにより研磨痕が発生するため熱サイクル試験時にマクロクラックの発生が懸念される。量産時にマクロクラックを避けるためにはフッ酸処理が必要となるため、外注委託することとした。

### 1.3 半導体実装基板の電気的検査技術の高度化

## 1.3.1 検査装置の高度化

ガラス基板の各種検査方法を確立し、検査装置(電気的なオープン・ショートテストが主)の高度化を 目的として、検査に必要となる主要機能について検討を行った。日本マクロシステムが所有する技術を 用いることで、検査装置(電気的なオープン・ショートテストが主)が実現可能であることを確認した。

# 1.3.2 信頼性評価技術の高度化

#### 温度サイクル試験の予備試験

信頼性試験の試験項目の1つである温度サイクル試験で、本事業開発ペースト (ペースト 1.0b)に影響があるか確認するために予備試験を実施した。試験方法は、冷熱温度繰返し試験機で温度サイクル試験を 250 サイクル実施して、膜厚、表面抵抗率、体積抵抗率の測定と剥離試験を実施した。膜厚、表面抵抗率、体積抵抗率ともに若干の変化におさまった、剥離試験でも剥離することもなかった。予備試験の結果から、市販銅ペーストと同等であったことから、本事業開発ペースト(ペースト 1.0b)は温度サイクル試験を問題なく実施できると判断した。

## 評価基板の試作・評価試験

川下企業より評価用基板案と評価用基板案での評価方法の提示があり、評価基板を試作したが、はんだの濡れ性が悪く、本事業の実施期間では、実装基板の作成ができなかったため、信頼性評価の実施に至らなかった。今後、温度サイクル試験を含めた信頼性評価試験を実施する予定である。

なお、はんだの濡れ性については、改善策を策定でき、実装基板の作製に目途を立てた。

## 2. 今後の課題・事業化展開

#### 2.1 今後の課題

### (1)電気抵抗値

本事業開発ペーストのみで、パワー半導体で利用可能な電気抵抗値(16.8μΩ·mm)を実現するに至っていないが、本事業開発ペーストにメッキ加工を行うことで実現できることは確認できた。ただ、製造工程にメッキ工程を追加すること製造コストアップにつながるため、ペーストの更なる改良が必要である。

## (2)ペーストの量産化

本事業開発ペーストは、産総研での試作段階で、量産化には、ペーストメーカーでの製造が必要となる。

# 2.2 事業展開

# (1)本事業開発ペースト

本事業開発ペーストの電気的特性の実力値  $(240\pm40\,\mu\,\Omega\cdot\text{mm})$  は、現在市販されている銅ペーストより優れているので、利用用途を見つけることで事業展開の可能性を模索する。

## (2)スクリーン印刷技術を用いた回路形成技術

本事業で、スクリーン印刷を用いた回路形成が可能となったので、カラス基材はもとより柔軟性のある基材に回路形成するなど利用用途の拡大による事業展開を模索する。