

金属糊を用いた還元ガスを不要とする革新的銅接合材料

研究代表者

米澤 徹 北海道大学大学院工学研究院 教授

共同研究者

塚本 宏樹 北海道大学大学院工学研究院 学術研究員



1. 研究の背景と達成目標

銅を用いた導電材料・接合材料は、日本のプリントドエレクトロニクス、パワー半導体分野を支えるために必須の材料である。この分野では多くの研究がおこなわれているが、低温焼成用銅材料には、金属のナノ化による融点降下を狙い微細化が行われてきた。小さな粒子は比表面積が格段に増加するため、ペースト化の際には焼結後に絶縁体となる分散剤の添加量が非常に多く要求されるほか、安定性・保存性が良くないなどデメリットが多い。我々はこれまで、銅の導電材料・接合材料の開発に取り組み、その過程で、比較的大きな銅微粒子を用いても、焼結プロセスの工夫により低温焼結が可能であることを見出した。本研究では、この知見を応用して、以下に示す目標を達成するべく、サブミクロンからミクロンレベルの銅微粒子と、この粒子を接合する「糊」として機能する低温還元性銅錯体を混合した新たな発想の銅導電材料・接合材料を創製する。

- 1) 銅導電材料として、自己焼結性を示す銅粒子と金属糊を創生し、100℃窒素下において短時間で焼結できる銅導電性ペーストを構築する。
- 2) 銅接合材料として、上記導電性ペーストを改良し、100℃窒素下において 15 分で焼結可能な銅接着ペーストを構築する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- 100℃で迅速に焼結可能な自己還元性サブミクロン銅微粒子の開発
自己還元性の付与は、僅かに表面を酸化させた銅粒子とカルボン酸被膜により実現した。カルボン酸は表面酸化物を溶解して清浄化させる。清浄化された金属界面は極めて不安定となり、隣接した銅粒子と結合して焼結が進行する。サブミクロン銅微粒子を 100℃数分で焼結した例はこれまでに報告がない。この粒子に少量の還元性化合物を添加した銅ペーストは、現行の代表的な銅ペーストの焼結条件（窒素下 150℃30分）を凌駕し、窒素下 100℃15分で同水準の導電性を有する薄膜が形成可能で、空気下でも条件によっては導電性を示すことがわかり、プリントドエレクトロニクスへの適用が期待される。
- 150℃窒素下での銅試験片の接着
上記の自己還元性銅粒子に、金属糊としてアミン被覆微酸化 Cu/Cu 金属糊錯体を混合してなるボンディング用接着ペーストは 100℃での焼結は進んだ。しかし十分な接着は叶わなかったが、150℃窒素中での接着を確認した。市場ベースの代表的な銅接着ペースト接合条件（水素雰囲気中で 225～300℃）を考慮すると、これはインパクトの大きい数字である。

3. 研究成果

低温で迅速に焼結可能な 100～200 nm の自己還元性銅粒子を開発し、100℃以下数分で焼結することを確認した。この粒子に溶媒と少量の還元剤を加えた導電性ペーストの塗膜は 100℃15分の焼結条件において窒素中だけでなく大気中でも導電性を示した。上記自己還元性銅粒子の空隙を

埋める金属糊には微酸化銅ナノ粒子の開発を行い、両者の混合ペーストにより、鏡面仕上げした銅円盤を 150 °C 窒素中で接着することに成功した。

銅粒子への自己還元性の付与は、僅かに表面を酸化させた銅粒子とカルボン酸被膜により実現した。カルボン酸には炭素数の異なるものを検討した結果、最終的にカプロン酸を用いた。合成は液相還元により、最大 25 g/バッチの製作が可能である。得られた粉体の加熱 TEM その場観察では、100 °C 以下数分での焼結を確認した(別紙 図 1)。ヘキササン酸は常温で保護剤として機能し、加熱時には表面酸化物を溶解して清浄化させる。

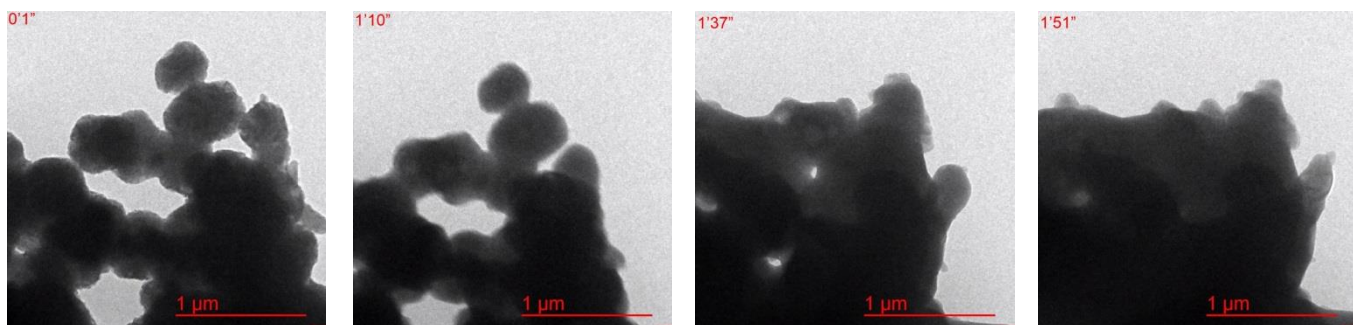


図 1. 加熱 TEM その場観察によるヘキササン酸被覆銅粒子の焼結挙動 (100°Cへと昇温中)

清浄化された金属界面は不安定となり、隣接した銅粒子と結合して焼結が進行するものと考えられる。本粒子と溶媒及び少量の還元剤を加えた導電性ペーストを基板に塗布した塗膜は、100 °C 15 分で焼結し、真空・窒素中で 10^{-4} Ω cm、大気中でも条件は限定されるものの 10^{-3} Ω cm オーダーの低抵抗を示した(図 2)。

自己還元性銅粒子の空隙を埋める金属糊には、当初はギ酸銅錯体を利用した。しかしながら、100 °C では反応が遅く(図 3)迅速な焼結にはあまり適さ

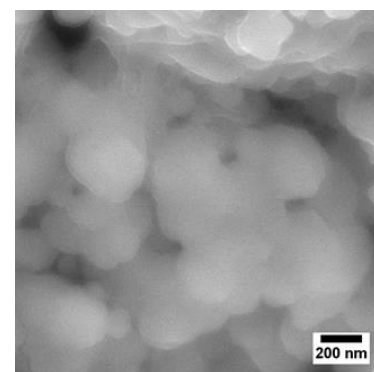
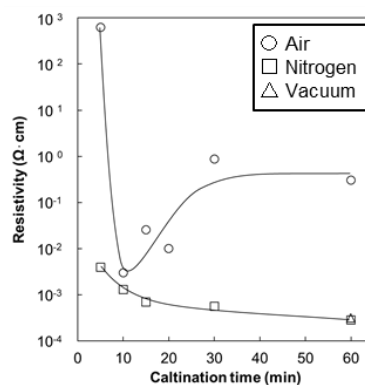


図 2. ヘキササン酸被覆銅粒子ペーストの 100°C 焼成結果 (左: 焼結時間と比抵抗、右: 窒素中 15 分の焼結体 SEM 像)。

なかつた。その解決策として、新しい発想の金属糊として微酸化銅ナノ粒子を考案し、アミノアルコール系分子及びヘキササン酸で被覆された二種類の粒子を得た。

ボンディング用接着ペーストは 100 nm の自己焼結性銅粒子と、金属糊として微酸化銅ナノ粒子を 1:1 にて混合ペース

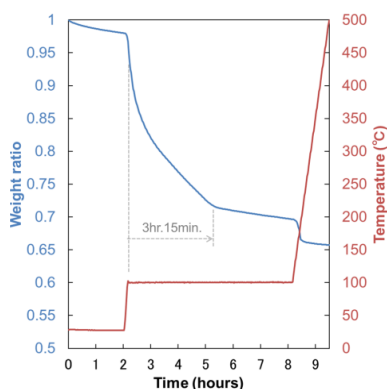


図 3. ギ酸銅アミン錯体/銅粒子ペーストの TG 曲線

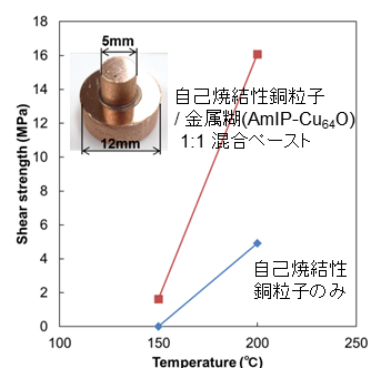


図 4. 接着温度とせん断破壊強度 (15 MPa、15 分)

トとし、鏡面仕上げした銅試験片に塗工、150～200 °C、15 MPa、15 分にて接合を試みた。150 °C、200 °Cともに接合体が得られたが、特に 200 °Cでは十分な接合強度が確認された(図 4)。この試料の破断面の SEM 像は密なる焼結体の接着層の形成を示し、高い接合強度に寄与していることがわかる(図 5)。

4. 今後の展開

本研究開発支援により得られた有益な知見に基づき、低温焼結性銅接合材料の研究を継続する。導電性銅ペーストについては、本研究の成果として、窒素下における低温迅速焼結に一応の目途がたち、市場からの要望の多い空気下においても、限られた条件下ではあるが、一応の導電性が得られた点は大きな収穫であった。今後、本知見を発展させてプリントドエレクトロニクスへの本格的普及に向けて邁進する。ボンディング用銅接着ペーストについては、今回初の試みで時間的に十分に検討できなかった面もある。特にペーストに用いる溶媒の選択は接着面のクラックなどの品質に直結するため、引き続き吟味したい。溶媒の代わりに粘調な液体銅錯体を用いた新しいペーストなどの現状のアイデアベースの技術についても検討を進め、現在開発が進められている SiC、GaN パワーデバイスの普及に貢献していきたい。

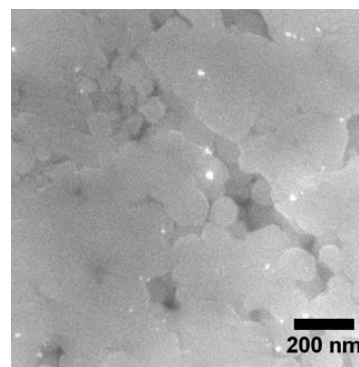


図 5. 接着層の破断面 SEM 像 (200 °C、15 MPa、15 分)。

5. 発表実績

1. K.-M. Huang, H. Tsukamoto, Y. Yong, H.-L. Chiu, M. T. Nguyen, T. Yonezawa,* and Y.-C. Liao*
“Stabilization of the thermal decomposition process of self-reducible copper ion ink for direct printed conductive patterns”
RSC Adv., **7(40)**, 25095-25110 (2017).
2. T. Yonezawa,* H. Tsukamoto, and M. T. Nguyen
“Particle Size Tuning in Scalable Synthesis of Anti-oxidized Copper Fine Particles by Polypeptide Molecular Weights”
Adv. Powder Tech., **28(8)**, 1966-1971 (2017).
3. Y. Yong, M. T. Nguyen, H. Tsukamoto, M. Matsubara, Y.-C. Liao, and T. Yonezawa*
“Effect of decomposition and organic residues on resistivity of copper films fabricated via low-temperature sintering of inks composed of a copper complex and copper particles”
Sci. Rep., **7**, 45150 (pp. 1-9) (2017).
4. Y. Yong, M. T. Nguyen, T. Yonezawa,* T. Asano, M. Matsubara, H. Tsukamoto, Y.-C. Liao, T. Zhang, S. Isobe, Y. Nakagawa
“Use of decomposable polymer-coated submicron Cu particles with effective additive for production of highly conductive Cu films at low sintering temperature”
J. Mater. Chem. C, **5(5)**, 1033-1041 (2017).
5. 米澤 徹
「非酸化銅微粒子の合成と低温焼結への応用」
SEAJ Journal, **156(1)**, 47 (2017).
6. 塚本宏樹・米澤 徹
「低温焼成銅微粒子システム～PE への応用を目指して」
コンバーテック, **45(4)** (通巻 529 号), 48-51 (2017.4).
7. 米澤 徹、朝倉清高、幾原雄一
「ナノ材料解析の実際」
講談社 ISBN 978-4061543928
8. 日本学術振興会 素材プロセッシング第 69 委員会 第 2 分科会 (新素材関連技術) 第 71 回研究会

米澤 徹【招待講演】

「低温焼結に向けた銅微粒子システム」

(2017.10.3, 千葉工業大学(千葉・津田沼))

9. 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会 (2017.9.6-8, 神戸大学鶴甲第一キャンパス(神戸))

シンポジウム4 粒子分散系がつくる新しい基礎科学と応用技術(米澤 徹、武田真一)

米澤 徹

「銅ナノ粒子の導電性ペーストへの応用を目指す分散と利用」

10. PCT 出願 1 件