

室温乾燥で $50\mu\Omega\text{cm}$ の体積抵抗値を示す ナノ粒子導電インクの開発

Development of Conductive Ink Showing Volume Resistivity of $50\mu\Omega\text{cm}$ by Drying at Room Temperature

武居 正史^{*1}
Masafumi TAKESUE

外村 卓也^{*1}
Takuya TOMURA

山田 充^{*1}
Mitsuru YAMADA

桑本 滋生^{*2}
Shigeo KUWAMOTO

畑 克彦^{*1}
Katsuhiko HATA

Conductive inks containing metal nanoparticles have spread out over an electronics market recently according to development of novel drawing methods for making a printed circuit board, for example, inkjet printing, flexographic printing. Such metal nanoparticles can be sintered at lower temperature than a melting point of bulk metal and show high conductivity. It is well-known that the sintering temperature of ideal metal nanoparticles depends on the particle size. On the other hand, the sintering temperature of actual metal nanoparticles dispersed in solvent probably depends on not only the particle size but also the surface condition of nanoparticle. In this work, we had studied the relationship between the sintering temperature and the surface condition of nanoparticle. Various silver nanoparticles having almost same particle size but different surface condition were prepared by a liquid-phase reduction method. The sintering temperature of silver nanoparticles dispersed in solvent seems to depend on the surface condition rather than the particle size because each silver nanoparticle showed different sintering temperatures. The silver nanoparticles having the lowest sintering temperature showed high conductivity by just drying at room temperature. The silver ink was patterned with a line width of $30\mu\text{m}$ on a paper substrate by a flexographic printing technique, showing the volume resistivities of $11\text{--}46\mu\Omega\text{cm}$ by drying at room temperature.

1. 緒言

プリント配線板の回路配線は、現在ほとんどが銅箔をフォトリソ法でパターンニングすることで量産されている。ところが、インクジェット印刷^{1,2)}をはじめとして、フレキシ印刷³⁾やレーザー誘導熱分解法⁴⁾など基板に回路を直接パターンニングする研究が近年盛んに行われている。この最大の理由は、ナノテクノロジーの進展に伴って、多様な金属インクが開発されたことがあげられる。

金属インクの主流は、金属ナノ粒子を必須成分としたインクである。このインクを上述のような方法でパ

ターニングし、乾燥や焼成を行うことにより、導電性のある金属被膜にすることで回路配線を形成する。金属種は、金^{2,4)}や銀^{1,3)}が中心となっている。銅は、酸化されやすいため合成や焼成に制約が多く、研究例は少数である。溶媒は水系溶剤も有機溶剤も用いられているが、有機溶剤が圧倒的に多い。

プリント配線板に適用する上で、金属ナノ粒子の最大の特徴は、金属の融点よりはるかに低い $150\text{--}300^\circ\text{C}$ 程度の焼成温度で粒子同士が融着して、高い導電性を示す金属被膜を形成することである。この焼成温度はポリイミド基板なら問題はないが、コストが低く耐熱温度も劣るポリエチレンテレフタレートなどの汎用樹脂、さらには紙を基板材料に使おうとすると、さらに温度を低下させることが望ましい。

金属ナノ粒子の融着温度は、一般的には粒径依存性

^{*1} R&D センター

^{*2} 財団法人ひょうご科学技術協会

があると説明されることが多い。Buffat と Borel は、高真空下で作成した、表面がかなり理想状態に近いと思われる金粒子の融着温度が粒径に依存することを報告した⁵⁾。一方、溶媒に分散している金属ナノ粒子の表面は、分散剤のような有機物などで覆われており、実質的には、融着温度は粒径だけでなく、表面に吸着した分散剤の性質にも依存すると考えられるが、そのような粒子の融着温度に関する研究はほとんど知られていない。そこで、粒径が同程度で分散剤が異なる種々の銀ナノ粒子について、分散剤種が融着温度に及ぼす影響を検討した。

さらに、銀ナノ粒子の生成機構に関する基礎的検討を行った。このような金属ナノ粒子は、すでに広く普及しているミクロンサイズの粒子より一般的に高価である。この原因は加工コストの違いによると思われるが、金属ナノ粒子の普及を阻む一因でもある。溶媒に分散している金属ナノ粒子を得るためには、液相中で金属ナノ粒子を化学的に還元して合成することが、ナノ粒子の表面エネルギーを制御するうえで最も適していると思われる。しかし、これまでの研究は合成後の粒子に関する物性評価に偏り、生成過程の粒子に関する研究は、実験手法が困難であることもあってほとんど行われておらず、粒子の生成機構は不明な点が多い。小角X線散乱はナノ粒子の粒径測定に優れた手法であるが、一般的な装置ではX線強度が低く精度の良い測定ができない。そのため、大型放射光施設 SPring-8 において、液相中における銀ナノ粒子の生成機構の検討を試みた。さらに、作成した銀ナノ粒子を用いた応用例の提案として、銀インクによるフレキシ印刷の可能性を検討した。

2. 実験方法

銀ナノ粒子は水溶液中での化学還元法で作成した。予め所定の条件で調整しておいた分散剤水溶液、還元剤水溶液と銀イオン水溶液を攪拌下に混合して、銀ナノ粒子を得た。得られた銀ナノ粒子は限外ろ過で精製するとともに、固形分が40wt%になるように濃度調整した。最終的に得られた銀ナノ粒子分散液はそのまま、あるいは界面活性剤、粘度調整剤等を添加して、銀インクとして用いた。

作製した銀ナノ粒子は、動的光散乱 (DLS)、電子顕微鏡写真 (SEM)、粉末X線回折 (XRD)、体積抵抗値測定により評価した。大型放射光施設 SPring-8 における小角X線散乱測定は、BL08B2 ビームラインを用いて、波長1 Å、カメラ長628–2285mmの条件で行い、原料水溶液を混合した溶液の散乱強度の時間変化を測定した。フレキシ印刷は、コムラテック社製フレキシ版を用いて行った。

3. 結果と考察

種々の条件で作成した銀ナノ粒子 (サンプル A、B、C) の粒度分布を図1に示す。平均粒径はいずれも25–30nm であるが、粒度分布はサンプル A よりも B、C がブロードな分布を示した。

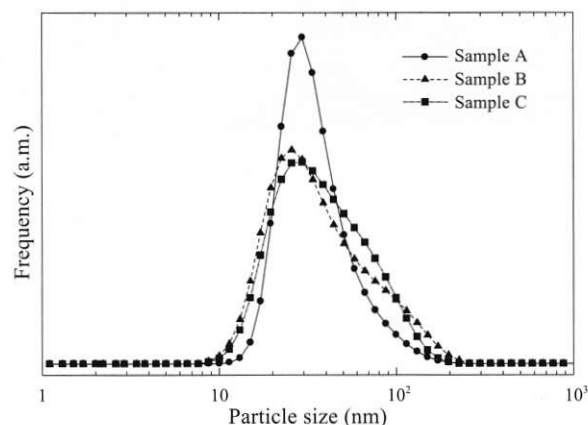


図1 銀ナノ粒子の動的光散乱測定による粒度分布

これらの銀ナノ粒子を塗布した被膜を種々の温度で焼成したときの体積抵抗値を図2に示す。いずれの粒子もある閾値的な温度域で急激に体積抵抗値が減少した。つまりこの閾値温度で銀ナノ粒子間に導電パスが形成されたと考えられる。図中には示していないが、サンプルCは室温で乾燥させるだけで、 $11-46 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を示した。

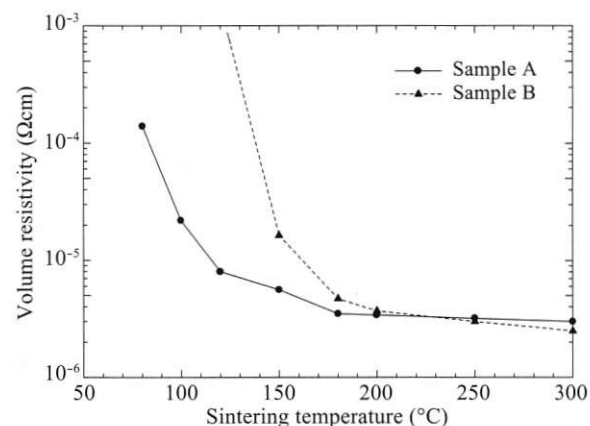


図2 焼成温度の異なる銀ナノ粒子 (サンプルA、B) の体積抵抗値

図3には、焼成温度を変えて作成したサンプル A からなる被膜と、室温で乾燥させたサンプル C からなる被膜のSEM像を示す。乾燥状態の銀粒子は実測で10–40nmであったが、DLSで測定した粒度分布と大体一致しているため、インク中に分散していた粒子がそのまま乾燥しただけで、形態的な変化は特に生じていない

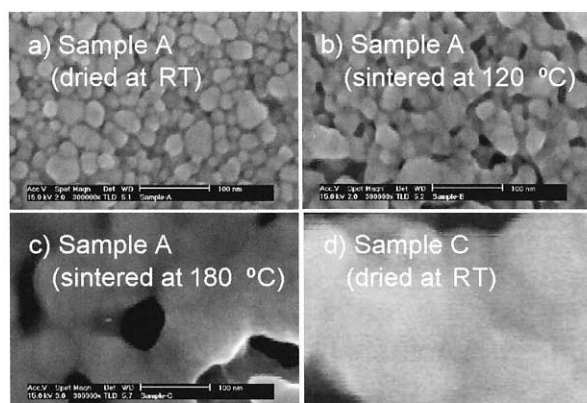


図3 処理条件が異なる銀ナノ粒子(サンプルA、C)のSEM像

と考えられる。120℃焼成後では、明らかに粒子間の融着が見られる一方で、まだ一つ一つの一次粒子が明確に区別できる。しかし、実測した一次粒子径は20–60nmであり、乾燥状態と比べて粒子は多少大きくなっているとともに、小さな粒子が明らかに減っていることから、小さな粒子が大きな粒子間をつなぐように融着していったと考えられる。180℃焼成後では、粒子間の融着はさらに進行し、一次粒子は明確に区別できなくなった。わずかに残っている粒子の痕跡を測定すると、一次粒子径は大体50–120nm程度であり、120℃と比較するとより大きな粒子も融着に関与したと考えられる。つまり、粒径の小さな銀粒子ほどより低温で融着すると考えられる。また、サンプルCを室温で乾燥させたものは、180℃で焼成したサンプルAの粒径に匹敵するまで融着が進行している。このことから融着温度には、粒径より粒子の表面状態の影響が大きいことがわかる。

サンプルAの焼成温度と対応したXRDスペクトルを図4に示す。いずれの状態でもAg(JCPDS no. 87-0720)に由来するピークのみが観測されたが、焼成温度が高くなるにつれて、(111)面の半値幅は小さくなり、Scherrer式より求めた結晶子サイズは大きくなった。こ

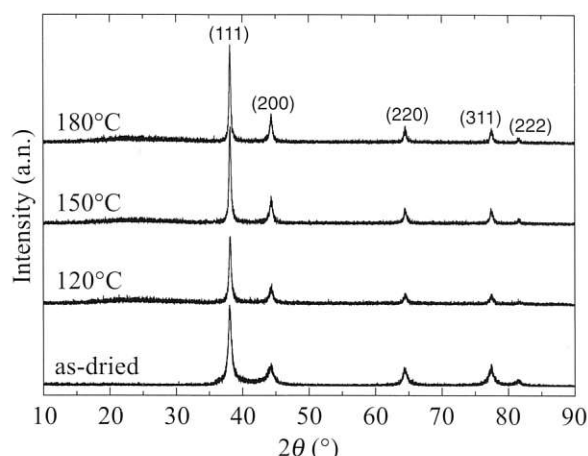


図4 焼成温度の異なる銀ナノ粒子(サンプルA)のXRDスペクトル

のことも焼成温度が高くなるほど粒子間の融着が進むことを示している。Scherrer式より求めた結晶子サイズは、SEM像から実測した一次粒子径と概ね一致するか、多少小さめの値を示した。小さめの値を示す理由は、融着して生じた粒子が多結晶であるためと考えられる。

サンプルA、B、Cでは、融着温度に大きな差が見られたが、粒径には大きな差がないので、融着温度は、粒径よりも粒子表面の分散剤が大きく影響していると考えられる。恐らく閾値温度で分散剤が粒子表面から脱着することが駆動力になって粒子間の融着が進行すると考えられる。逆に考えると閾値温度は分散剤と粒子表面の吸着力を示していると考えられる。粒子と分散剤界面との吸着力は、一般的には測定が困難である。しかし、粒径が大体同じような銀粒子における上述のような閾値温度は、分散剤の粒子表面への吸着力を表す指標になると考えられ、実験の範囲内では、分散剤の銀粒子表面への吸着力の強さはサンプルC<A<Bの順になると考えられる。ただし実際には、化学還元法においては分散剤も酸化還元反応に与ると考えられ、添加したままの化学種で銀粒子表面に吸着しているとは必ずしも言えず、配合系全体、例えば配合比、使用する還元剤の種類、使用する銀塩の種類が複雑に影響していると考えられる。

次に、このような銀ナノ粒子の大量生産技術のための基礎的検討として、高輝度放射光を利用して銀ナノ粒子の生成速度に関する検討を行った。銀ナノ粒子の原料溶液を混合してからの粒径の時間的成長を観測したところ、銀ナノ粒子の反応時間が極めて短いことが明らかにできた。また、一次粒子の思われる小角散乱ピークに加えて、個数分率としては少ないが、二次凝集粒子の成長を示すと思われるピークが発現した。

次に、このサンプルCを用いて作成した銀インクを用いて、フレキシ印刷により紙基板上に35μmの細線パターンを作成した。パターンの光学顕微鏡像を図5に示す。この被膜は、条件にもよるが、室温で乾燥させるだけで $11-46 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を示した。版や

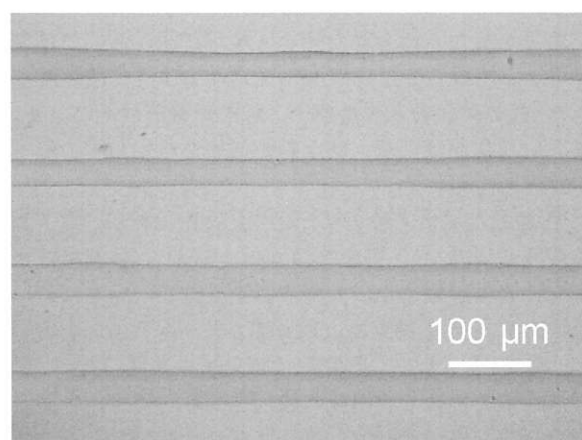


図5 銀ナノ粒子を用いたインクフレキシ印刷によるパターンニング

印刷条件をさらに検討することで、さらなる狭ピッチ化も可能だと考えられ、今後のプリンタブルエレクトロニクスの一つの方向性として、フレキシ印刷の可能性を示すことができたと考える。

4. 結 論

粒径が同程度で表面状態が異なる種々の銀インクを用いて、銀ナノ粒子の融着温度における影響を検討した結果、融着温度は一般的に言われている粒径よりも、むしろ粒子の表面状態に大きく依存することが明らかになった。最も融着温度が低い銀ナノ粒子を用いて、フレキシ印刷で紙基板上に35 μ mの細線パターンを描画したところ、室温で乾燥させるだけで $11-46 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を示した。

参考文献

- 1) H.-H. Lee, K.-S. Chou, and K.-C. Huang, *Nanotechnology* 16 (2005) 2436-2441.
- 2) J. Kolbe, A. Arp, F. Calderone, E.M. Meyer, W. Meyer,

H. Schaefer, and M. Stuve, *Microelectron. Reliab.* 7 (2007) 331-334.

- 3) A. Watanabe, Y. Kobayashi, M. Konno, S. Yamada, and T. Miwa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 464 (2007) 743-749.
- 4) D. Huang, F. Liao, S. Moles, D. Redinger, and V. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) G412-G417.
- 5) P. Buffat and J-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2287-2298.

[謝辞]

本報告の一部は、兵庫県が独立行政法人科学技術振興機構の選定を受けて行う地域結集型共同研究事業「ナノ粒子コンポジット材料の基盤開発」で実施されている研究の成果である。

[付記]

本稿はMES2007（2007年9月13-14日、主催: エレクトロニクス学会; 共催: 甲南大学）における発表原稿に一部修正を加えた。



武居 正史
Masafumi TAKESUE
1990年 入社
R&D センター



外村 卓也
Takuya TOMURA
1999年 入社
R&D センター



山田 充
Mitsuru YAMADA
2005年 入社
R&D センター



畑 克彦
Katsuhiko HATA
1985年 入社
R&D センター