

室温～低温焼結型銀ナノ粒子の技術

Room- and low-temperature sinterable Ag nanoparticles, FlowMetal®

武居 正史

Masafumi TAKESUE

Abstract

Silver nanoparticles can be sintered at room- and low-temperatures as a result of melting point depression and size effect. It is the key technology for industrial usages of silver nanoparticles not only to prepare nanoparticles but also to keep dispersing nanoparticles into inks or pastes for practical lifetimes. Dispersing technology, which originates in rubber and elastomer compounding technology in Bando, is one of our core technologies. Here we show our silver nanoparticle dispersing technology and some applications, for example, metallic circuit patterns, RFID patterns, TFT applications, and die-attach materials for power LED and power semiconductor devices.

Keywords: room- and low-temperature sinterable; Ag nanoparticles; printed electronics; die-attach material

1. 緒 言

数 nm から数十 nm の粒子サイズを持つ銀ナノ粒子がバルク銀の固有の融点よりはるかに低い温度で焼結してバルク化するナノサイズ効果は、すでによく知られている銀ナノ粒子固有の性質である。当社では、創業技術でもあるゴム・エラストマーの配合技術に由来する分散技術をコア技術のひとつとして位置付けている。当社におけるナノ粒子技術は、この分散技術の延長線上にある。すなわち、上述のナノサイズ効果を最大限に発揮させるためには、ナノ粒子の製造から顧客が使用するまでの期間を通してナノ粒子が安定に分散した状態を維持する必要がある。当社の銀ナノ粒子が室温あるいは 100℃ 程度の低温で焼結させて使用することができるのは、分散技術にこだわりを持った技術開発を進めている結果だと考えている。本論では、FlowMetal® として製品化している当社の室温～低温焼結型銀ナノ粒子の技術について述べる。

2. 銀ナノ粒子の設計技術

銀ナノ粒子の最大の特徴であるナノサイズ効果は粒子サイズに依存する性質であるが、数十 nm 程度の粒子サイズであれば室温程度で焼結する性質を本質的に持っている。つまり、このような銀ナノ粒子をそのままの状態におくと生成直後から焼結が自発的に進み、個々のナノ粒子が分散している状態からナノ粒子同士が焼結して凝集した状態に不可逆的に変化する。この、

意図しない凝集を防ぐのがナノ粒子表面に吸着している安定化剤（分散剤、保護剤などとも表現されるが、本論では安定化剤に統一する）である。安定化剤に求められる機能は、保存状態では銀ナノ粒子自身にしっかりと吸着して意図しない焼結を防ぐことに加えて、所望の際には速やかに脱着してナノ粒子の焼結を促進することである。安定化剤はファンデルワールス力や疎水性相互作用、あるいは配位結合によって銀ナノ粒子表面に吸着している。そして、熱や光のエネルギーあるいは化学作用のような何らかの引き金を与えることによって、安定化剤をナノ粒子表面から脱着させることで、ナノ粒子の焼結をコントロールすることができる。

このように銀ナノ粒子の設計、製造上の重要な点は、第一にナノ粒子化すること、そして第二にナノ粒子の分散状態を安定に維持することである。分散技術がナノ粒子にとって重要である理由はまさにここにある。当社の特徴のひとつは銀ナノ粒子の設計、製造からインク・ペースト化工程まですべて自社内で取り組んでいることである。銀ナノ粒子製品の製造においては、材料技術と製造技術の合わせ込みが重要になるため、製造を自社で一貫して行うことが大きな強みであると考えている。また、ナノ粒子化技術に関しては、世界有数の高輝度放射光施設である SPring-8 を用いてナノ粒子生成の素過程を解明する¹⁾ など、原理原則にこだわった技術開発を行っている。

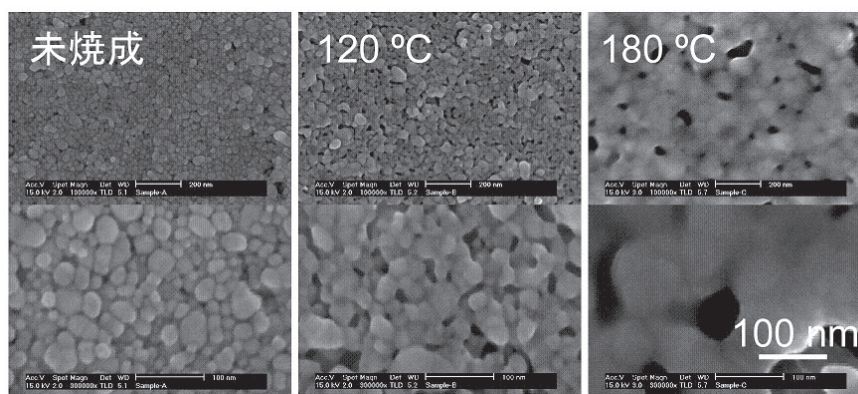


Figure 1 SEM images of Bando FlowMetal® printed on a glass substrate (left), and heated at 120 °C (middle) and 150 °C (right).

3. 低温焼結型銀ナノ粒子

銀ナノ粒子の焼結は上述のようにナノ粒子表面に吸着している安定化剤を脱着させることで発現する現象である。工業材料として見た場合、品質をできるだけ長期間安定させることが必要になるので脱着しにくい設計が必要になる。その一方、周辺材料の耐熱温度の制約やプロセスコストの観点から、焼結温度はできるだけ低くすることが望まれるので脱着しやすい設計が必要になる。つまり銀ナノ粒子における設計上の課題は、この安定性と焼結温度の排反事象を高い水準で両立させることだといえる。当社では銀ナノ粒子技術を分散技術のひとつとして考えており、銀ナノ粒子の性能はナノ粒子の形成時点で決まるために、ナノ粒子の製造からインク化まで一貫して自社で行っていることは先に述べた通りである。

当社の銀ナノ粒子が加熱焼結する様子を図1に示す。ガラス基材上に塗布し乾燥させただけの状態（図1左）では、粒径は10～40nmの範囲である。これは塗布前のインクを動的光散乱法で測定した粒径と一致しているため、乾燥させただけでは焼結は生じていないといえる。さらに、当社の銀ナノ粒子はインク状態では凝集がほとんどない一次粒子の状態で分散しているということがいえる。120℃で加熱した状態（図1中）では、銀ナノ粒子同士の連結が見られ、ナノ粒子間での焼結が生じ始めたことがわかる。さらに、一つ一つの一次粒子の輪郭はまだ明瞭に区別できるが、図1左に見られるような小さなサイズの粒子が明らかに減っていることから、より焼結温度の低い小さな粒子が大きな粒子を連結するように焼結が進行していると考えることができる。180℃で加熱した状態（図1右）では、ナノ粒子間の焼結が一層進行して元々の一次粒子が識別できなくなるまで銀ナノ粒子の形態変化が生じていることがわかる。これらの銀被膜の体積抵抗値は、加熱前は計測できないほど高かったが、120℃加

熱後は $8.0 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 、180℃加熱後は $3.5 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ と、バルク銀の固有値と同じオーダーにまで低下した。銀ナノ粒子の焼結による形態的变化から、体積抵抗値の低下は導電パスを形成した結果と理解することができる。

4. 室温焼結型銀ナノ粒子

焼結温度を限界まで下げて欲しいという顧客の要望に応えることができるのが、室温焼結型の銀ナノ粒子である。室温焼結を実現するコンセプトとしては、安定化剤を室温で揮発、分解させる考え方と、室温で除去する考え方がある。当社では両方の考え方を応用した技術開発を行っているが、前者の考え方では意図しない焼結と意図的な焼結を工程上切り分けることがやや難しい面がある。一例をあげると、印刷後の版やインクジェットノズルに若干残った銀ナノ粒子が長時間放置されてそこで焼結してしまうとその後の印刷に問題が出る可能性が生じる。ここでは後者の考え方で開発した技術を中心に述べる。

当社が開発した室温焼結性のコンセプトは、ある基材上に銀ナノ粒子インクを塗布した際、安定化剤が外れやすくさせることで銀ナノ粒子同士を焼結させることである。実際に自然乾燥させるだけで粒子間の焼結が生じた様子を図2に示す。ガラス基材上で乾燥させた図1左の被膜と異なる点は、溶媒が被膜の上側から単純に揮発するだけでなく、溶媒が安定化剤を銀ナノ粒子表面から脱着させながら基材に吸収される点である。この基材上にフレキシ印刷で $35 \mu\text{m}$ の細線パターンを印刷し室温乾燥させて作成した銀被膜は $11 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗値を示した。加熱なしに導電回路が得られることも、当社銀ナノ粒子の大きな特徴である。このような室温焼結性銀ナノ粒子の材料と基材に関して当社は多数の特許権を保有している。

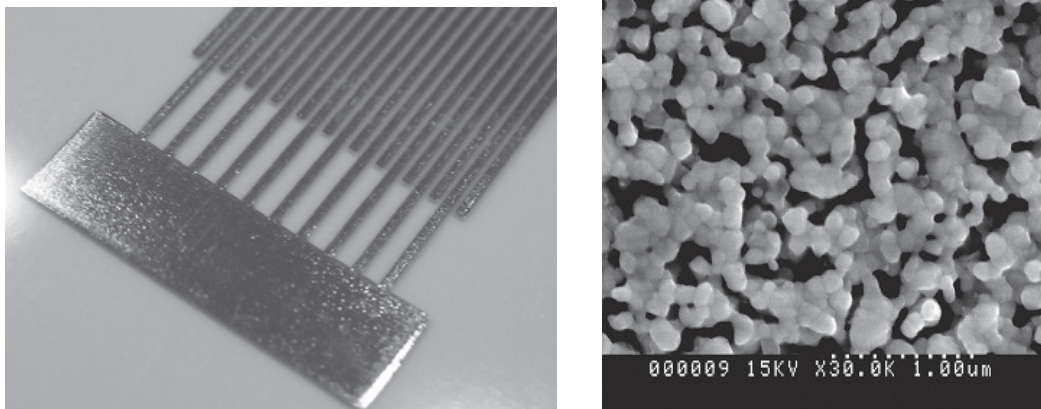


Figure 2 Photo (left) and SEM image (right) of Bando FlowMetal® printed on a specially made substrate and dried at room temperature.

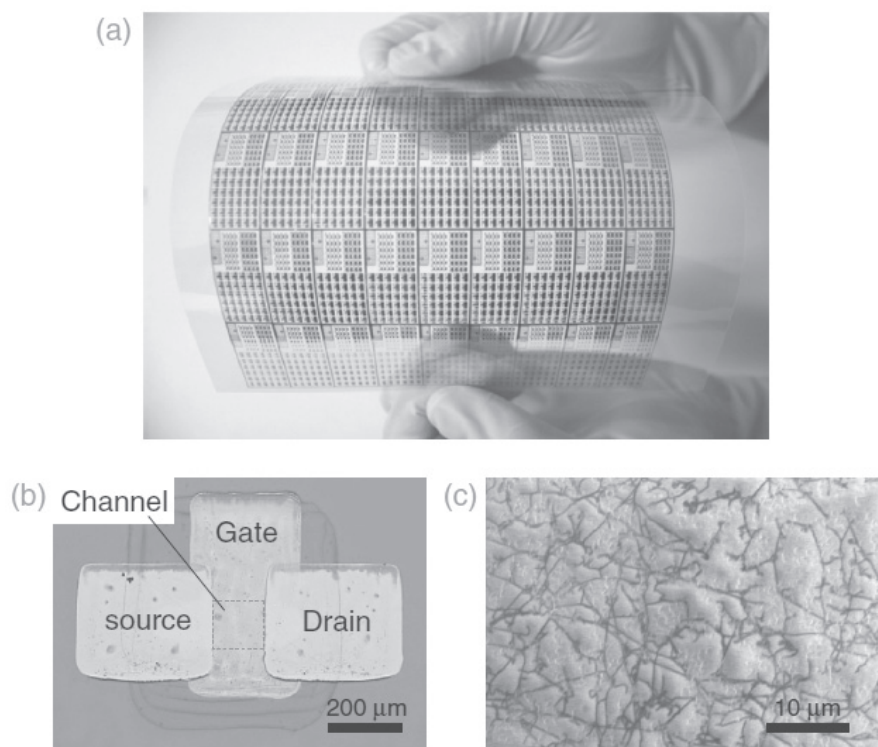


Figure 3 (a) Printed CNT TFT array on a transparent flexible plastic film of 15 x 15 cm².
 (b) Micrograph of a printed CNT TFT. (c) Scanning electron microscope image of CNT film.
 Copyright (2013) The Japan Society of Applied Physics.

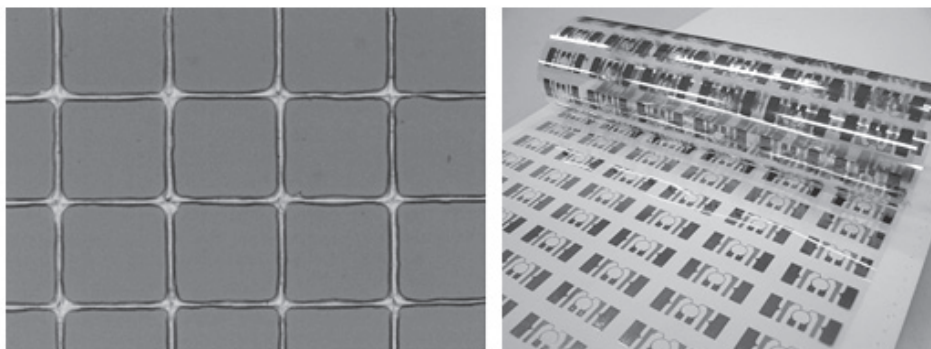


Figure 4 Grid pattern (left) and RFID pattern (right) prepared with Bando FlowMetal® by a flexograph printing.

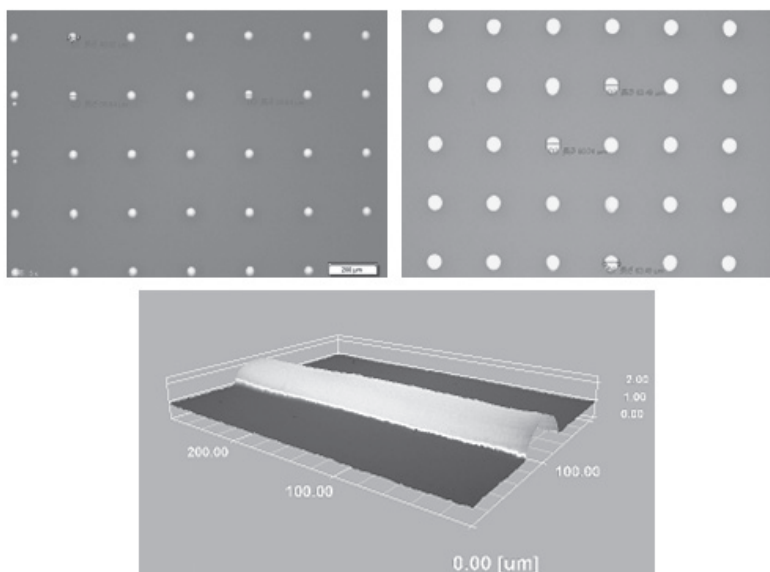


Figure 5 Optical micrographs of inkjet droplets of Bando FlowMetal® on a untreated PET film (top left) and a hydrophilic treated PET film (top right). 3D image of a thin line pattern (bottom).

5. 室温～低温焼結型銀ナノ粒子の応用

当社では、この室温～低温焼結型銀ナノ粒子を応用して主に二つの用途に向けた製品開発を行っている。ひとつはプリントエレクトロニクスでの導電回路を想定したインクであり、もうひとつは LED やパワーデバイスのような半導体チップの接合を想定したペーストである。プリントエレクトロニクスの分野で銀ナノ粒子が注目を集めている大きな理由は、フレキシブルな電子デバイスが実現できるためである。我々はフレキシブルなディスプレイ、センサなどの電子デバイスを実現するための共通の基盤となるフレキシブル TFT の開発も進めている。図3は当社の低温焼結性銀ナノ粒子インクを用いて、有版印刷のひとつであるフレキソ印刷によって電極形成した印刷型 CNT-TFT フィルムである²⁾。この CNT-TFT は、 $157\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度、 10^4 の高いオン／オフ比を

示した。

その他にも、透明導電膜のような用途が想定できる $10\mu\text{m}$ の細線格子パターン（図4左）や、RFID パターン（図4右）を作成することも当社インクは可能である。版作成が不要にできるインクジェット印刷は、インクジェットヘッドの容積によって液滴サイズが決まるが、基材の表面処理によっても液滴サイズのコントロールが可能である。図5は表面状態の異なる二種類の基材に同じインクジェットヘッドを用いて当社銀ナノ粒子インクを印刷した液滴とラインパターンである。未処理の PET（図5左上）では液滴サイズが $35\mu\text{m}$ であるが、親水化処理を行った PET では $60\mu\text{m}$ となった（図5右上）。インクジェット印刷でもフレキソ印刷のような有版印刷でも、最適な印刷を連続的に行うためには、基材、印刷条件に適したインク特性が必要となるが、インク特性を調整するための添加剤は銀ナノ粒子の分散安定性を悪化させやすい。当社で

はナノ粒子の製造からインクの配合まで一貫して自社で行っているため、分散性に影響しない設計が可能である。

低温焼結性の特徴は導電配線の形成だけでなく、金属接合に適用することもできる。パワーデバイスやパワー LED に用いられる半導体チップは、基板に機械的に接合するだけでなく、熱的、電気的にも接続することが求められるが、ハイパワー化につれて要求される耐熱性が上がっている。従来使われているはんだは融解と凝固を利用して接合するため、耐熱温度を上げようとするとき接合温度も上げざるを得なくなる。一方、低温焼結性銀ナノ粒子の融点は焼結後にはバルク銀の融点に不可逆的に戻るため、はんだでは不可能である低い接合温度と高い耐熱温度を両立させることができる。このため、ますますハイパワー化している半導体デバイスの接合に銀ナノ粒子は最適といえる。

当社で開発した銀ナノ粒子ペーストを用いて、セラ

ミックス基板と半導体チップを 250℃で接合した事例を紹介する。超音波探傷試験で評価したボイド率は2%以下であった。そして 200℃/−40℃ の熱衝撃試験を 1000 サイクルまで行ったところ、ボイド率に変化が見られなかったほか、接合部の断面観察（図6）でもクラックの発生が見られなかった。このことから、当社の銀ナノ粒子ペーストが高い耐熱性を持つことが実証できた。

6. まとめ

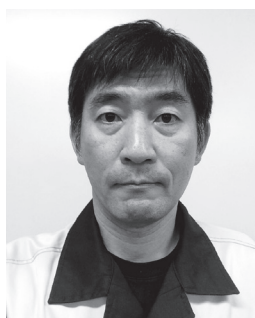
本論では、当社の室温～低温焼結性銀ナノ粒子の技術と、このナノ粒子を活用した導電性インク・ペーストの開発事例を中心に述べた。銀ナノ粒子の特徴を最大限に発揮できるひとつの取り組みがプリントドエレクトロニクスである。プリントドエレクトロニクスは、国家レベルでの取り組みが多数の国で進行しており、日本においては、当社も参画している次世代プリントドエレクトロニクス技術研究組合（JAPER）が中心となって進められている。省エネルギー化、環境対策で非常に有望なプリントドエレクトロニクスであるため、当社もこの分野におけるさらなる技術革新を行い、社会に貢献していきたいと考えている。

References

- 1) M. Takesue, T. Tomura, M. Yamada, K. Hata, S. Kuwamoto, T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14164–14167.
- 2) K. Higuchi, S. Kishimoto, Y. Nakajima, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, E.I. Kauppinen, Y. Ohno, Appl. Phys. Express, 2013, 6, 085101.



Figure 6 Cross-sectional SEM image of a sintered silver layer prepared with Bando FlowMetal® after 1000 cycles of a 200/−40°C thermal cycle test.



武居 正史

Masafumi TAKESUE

1990年 入社

R&D センター