

第9章 100°C以下で低温融着する高純度銀微粒子 — その表面構造制御と低コスト・大量合成 —

山形大学 栗原 正人

はじめに

新たな産業基盤を創生する革新技術の一つとして、「プリントドエレクトロニクス」の現に向けた世界的取り組みが進められている。プリントドエレクトロニクスでは、デバイスの製造工程が劇的に簡便・時間短縮化されると同時に更なる省資源・省エネルギーが達成できることから、我が国でも、グリーン・イノベーションに繋がる重点課題の一つでもある。殊に、有機エレクトロニクスの柱となる有機TFTに代表される次世代の「フレキシブルデバイス」に「印刷製造」を融合させた高付加価値技術を一早く産業化へ導き、また、世界競争下にあるこの分野を先導するため、例えば、「次世代プリントドエレクトロニクス技術研究組合(JAPER)」(平成22～27年度)では、産官学の積極的な取り組みが進められている。こうした有機エレクトロニクスへの期待と潮流の中、プリントドエレクトロニクスは、特に、フレキシブル性が高い有機基板に印刷によって回路形成(パターニング)を行う技術の総称としても扱われている。

プリントドエレクトロニクスに適合する印刷材料として、機能性ナノ微粒子¹⁾が溶剤に安定分散するナノ微粒子インク/ペースト、例えば、高性能金属ナノ微粒子、酸化物ナノ微粒子、配位高分子ナノ微粒子²⁾インク/ペースト等の開発競争が産学問わず世界で激化している。配線の断線や短絡の原因となるエレクトロマイグレーションに対する課題解決が進められている中、銀ナノ微粒子分散インク/ペーストは、印刷や焼成工程において酸化されてしまう懸念が無く大気で扱うことができる利点から、高精細な印刷電極配線を施すための実用化に最も近いプリントドエレクトロニクス用電極材料である。

有機TFT・フレキシブルデバイス等有機エレクトロニクス市場が当初の想定ほどは、まだ、拡大していない現状とも聞かれる。そうした背景において、プリントドエレクトロニクスでは、多方面での用途開発が水面下で展開・加速化されており、その産業化も現実味を帯びてきている。米国NanoMarketsによれば、プリントドエレクトロニクスは、エンドユーザーを含めそのバリューチェーンに属する全ての階層が協力し、スマートパッケージングやスマートカード、インタラクティブ印刷メディア、使い捨て商品用電子回路、モバイル用及びテレビ用ディスプレイ、照明、ならびにソーラーパネル等多方面での用途開発に注力がなされているよ

うである³⁾。

印刷技術においても、ライン&スペース(L/S) = 10/10 μm , 更には、シングルミクロンに迫る高精細技術を目指し、当初のインクジェット印刷のみならず、グラビアオフセットや反転印刷といった多様化も加速しているようである。

このように、プリントエレクトロニクスにおける用途開発やこれに適合する印刷技術は、新たな局面を迎えようとしている。こうした中で、プリントエレクトロニクス材料を着実に産業化に結び付けるには、材料メーカーに留まらないバリューチェーンに属する全ての階層が協力し、例えば、電極材料では、(1)誰もが取り組める簡便な製造法であり→(2)多様な用途に応じて粒子性能を自在に改良→(3)独自の粒子を個々に開発できる、つまり、ユーザビリティに優れた銀ナノ微粒子の製造技術の提供がますます求められるようになると考えられる。

グリーン・イノベーションに当たって、我々は、機能性ナノ微粒子開発での貢献を念頭に、研究資源に必ずしも恵まれていない地方大学こそ「産業界に提案できる省資源・省エネルギーものづくり」=「少ない研究資源から独創的・創意工夫で高機能材料を創造」できる実践場と捉え、特に、持続可能な産業基盤創生のため溶媒レス合成の実現を目指してきた。機能性ナノ微粒子はナノテクノロジーを支える基盤材料の一つであり、いよいよその実用化へ期待が高まる一方、「高コスト合成」・「大量合成」に対する課題がボトルネックになっている。

ここでは、金属錯体化学に関する長年の我々の研究背景から生まれた「シュウ酸架橋銀アルキルアミン錯体の自己熱分解法」による銀ナノ微粒子の溶媒レス・高収率・安価・簡便・大量合成できるユーザビリティに優れた革新的製造技術について説明する。また、従来のナノサイズに留まらないサブミクロンサイズ領域に迫る100℃以下・室温でも低温融着する高純度銀微粒子についても触れたい。

1. 銀ナノ微粒子の自発融着能

ナノサイズ粒子の特徴として、例えば、10 nm程度の球状の銀ナノ微粒子の場合、その原子数が数万個にも及ぶものの、全原子数の十数%を超える銀原子がその粒子表面に露出している。その界面(表面)に露出した銀原子は、四方を金属結合で拘束された内部の銀原子に比べ、自由度が極めて高いため容易に移動することができる。そのため、粒子同士が接触すると、自発的に融合し粒子径の増大や形状(モルフォロジー)が変化する。この粒子径の増大→表面積の減少=表面原子数と自由度の減少により、この自発的融着は発熱的に進行すると考えられる。このような表面原子の自由度に起因するナノ微粒子同士の融着や形状変化は、当然、バルクサイズに比べて極めて低温で起こるはずである。この現象を「ナノサイズ効果」の一つとして、「融

見 本

4. 金属ナノワイヤ分散液の調製と塗布型導電膜への応用

4.1 銀ナノワイヤ分散液の調製と塗布型導電膜への応用

液相還元法で合成される銀ナノワイヤの表面保護剤として広く用いられているPVPは水溶性高分子であり、ケトン類を除く水から有機溶媒に至る広範囲な溶媒に可溶である。したがって、PVP被覆銀ナノワイヤも、合成時のPVP濃度を適度に調整することで、分散安定剤無添加でも種々の分散媒に対して良分散性を示す。図9にPVP被覆球状銀ナノ粒子・銀ナノワイヤ分散インクジェット塗布時の、インクジェットヘッド駆動電流、電圧や駆動波形が、インクジェット液滴の吐出挙動に及ぼす影響を示す²³⁾が、いずれの場合でも安定な吐出領域が存在することがわかる。また銀ナノ材料を含まずに溶液粘度のみを等しくした液体の吐出挙動との比較より、インクジェット液滴吐出挙動はインクジェット液の粘度のみに依存しており、銀ナノ材料の有無にはほとんど依存しないこともわかった。線幅が50~200 μm 程度の銀ナノワイヤインクジェット塗布膜のシート抵抗値を求めるのは困難なため、ガラス基板上にキャスト法で塗布した後、空气中で1時間加熱乾燥させて作成した銀ナノ粒子及び銀ナノワイヤ薄膜のシート抵抗を4端子法で測定した。乾燥時の加熱温度とシート抵抗値の関係を薄膜の電子顕微鏡写真とともに図10に示すが、球状銀ナノ粒子塗布膜の場合、ナノ粒子が焼結する温度と思われる150 $^{\circ}\text{C}$ より低い温度では大きなシート抵抗値をとるのに対し、銀ナノワイヤ塗布膜の場合、分散媒で

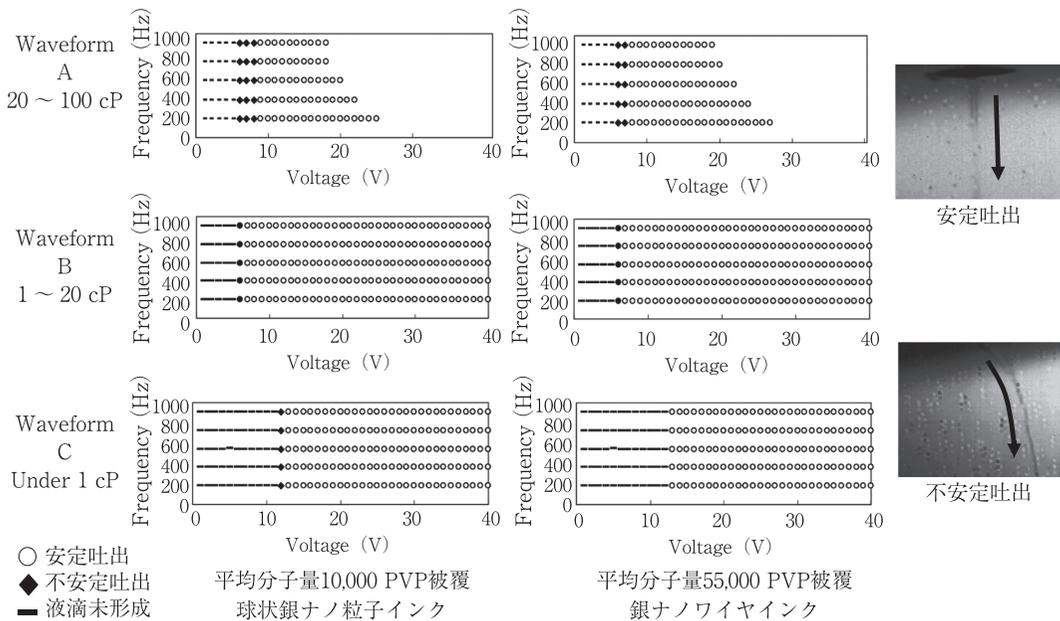


図9 銀ナノ粒子インクのインクジェット吐出挙動

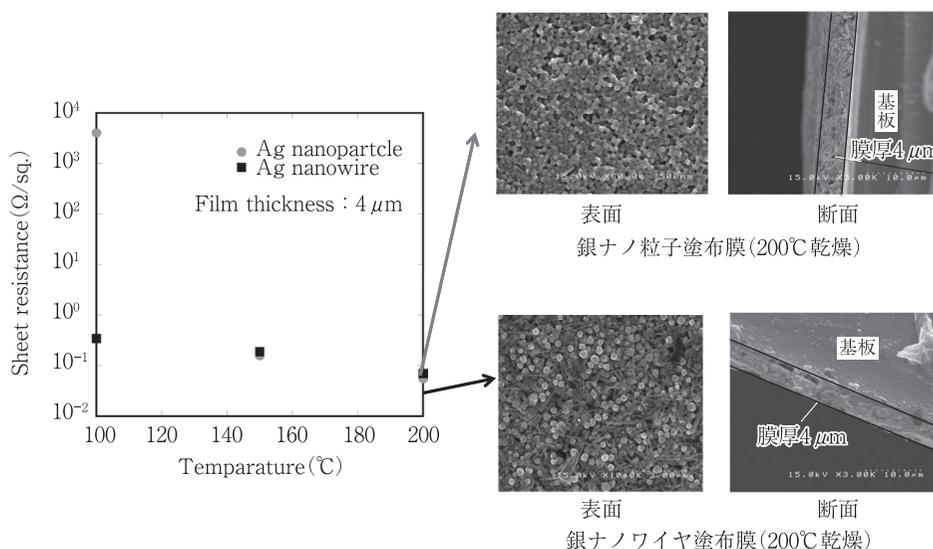


図10 銀ナノ粒子塗布薄膜のシート抵抗に及ぼす粒子形状の影響

ある水が蒸発する温度である100°C程度の比較的低温域から低いシート抵抗値をとることがわかる。この銀ナノワイヤの特徴を生かして、樹脂基板等に印刷した銀ナノワイヤ塗布膜を、可視光ランプによる高速焼結によって樹脂基板の温度上昇を低減させながら導電膜を作製するプロセスも既に開発されており²⁴⁾、ロール・ツー・ロールプロセスへの適応が期待されている。

4.2 銅ナノワイヤ分散液の調製と塗布型導電膜への応用

銅ナノワイヤは酸化されやすく焼結温度が銀ナノワイヤに比べて高いため、窒素、アルゴン気流等の不活性雰囲気下または水素気流等の還元雰囲気下で350°C程度の加熱が必要であり、ガラスやシリコンウェハ基板へは適用可能でもポリエチレンテレフタレート(PET)等のプラスチック基板への適用は難しい。またナノワイヤインク・ペースト媒体中でナノワイヤ同士が凝集しやすいため、透明基板への塗布した際の透過率も銀ナノワイヤベース塗布導電膜が90%を超えるのに比べ60%程度とかなり低い⁶⁾。これらの問題に対してWilleyらは銅ナノワイヤ合成中にPVPを添加して銅ナノワイヤのインク媒体中への分散性を向上させること、インク媒体の組成をニトロセルロースベースにし、銀ナノワイヤ分散性を増加させる複数の助溶媒を添加する等、インク媒液組成を細く調整すること、基板へ塗布・乾燥後プラズマ照射にすることでニトロセルロース等の残存有機物を分解した後、水素気流下175°Cで加熱することで、PET基板の上に銀ナノワイヤベース塗布膜と同程度のシート抵抗と透過率を兼ね備えた銅ナノワイヤベース透明導電膜を作成することに成功している⁷⁾。

布型デバイス是有機半導体のみの部分的な塗布で作られるケースが圧倒的多数であった。近年、導電性高分子や金属ナノ粒子等の電極及び配線を形成できる材料が広く供給されているにもかかわらず、特性のよいデバイスに用いられない点を整理すると、前者は導電率の不足と材料の不安定性が、後者は150℃以上の高い熱処理温度と電極-半導体間の界面抵抗が問題となっている。特に従来の材料では、単に電気を流せばよい配線用途には十分であっても、界面の電荷注入が必要不可欠な電極として良好な機能を果たすことが難しい。もし、低温塗布で界面抵抗の小さい電極を形成できる材料ができれば、各種デバイスを低温プロセスで製造するために必要不可欠な材料となり得る。本稿では熱処理等の後処理を一切必要としない、常温での塗布乾燥によって電極及び配線を形成可能な焼成フリー金属ナノインクを取り上げる。

1. 印刷用金属材料の背景と焼結フリー金属ナノインク

1.1 印刷用金属材料の背景

まず、現状ですでに実用化されている信頼性の高い印刷用材料として、銀ペーストがある。銀ペーストは、10 μm 以下程度のサイズを有する球状粒子をビーズミル等で扁平化し、鱗片状とした銀フィラーと各種バインダー成分から構成される。ペーストと名のつくように、粘度は1 cps以上が多いようで、かなりの高粘度である。これには理由があり、高粘度にしなければ銀フィラーが容易に沈殿するため、混ぜるための行程が増えることになる。銀ペーストはこのような高粘度を生かして、主にスクリーン印刷で利用されている。フィラーの沈殿を防ぐため、高粘度にせざるを得ないということは、銀ペーストのインクジェット等の印刷法への応用は不可能であることを示している。例えば近年、スマートフォン等のデバイスにおいて、タッチパネルが必須となってきている。タッチパネルからの取り出し配線には銀ペーストのスクリーン印刷が用いられているケースがあり信頼性は高い。しかしながら近年は微細化への要求が厳しく、スクリーン印刷で十分な生産性を出せるレベルを超えてきている。スクリーン印刷では線幅50 μm 以下での安定した繰り返し印刷は難しい。そのため、さらに微細化が期待できる他の印刷法への期待が高まっている。

インクジェット、フレキソ、グラビアオフセット等の印刷法へ展開するには、金属成分が均一に分散したインクを用いる必要がある。このような用途には金属ナノインクは欠かせない。ナノサイズの金属超微粒子(金属ナノ粒子)を均一分散させた溶液をベースとし、バインダー成分や表面張力を調整するための界面活性剤等を含んだものが金属ナノインクである。金属ナノインクは、最終的な導電性の高さから、極めて期待度の高い溶液導電材料である¹⁾。金属ナノ粒子はその広大な表面積による本質的な不安定性のため、配位子によって安定化されない限

り速やかに凝集し沈殿を形成する。一般的に配位子として用いられる化合物は、脂溶性金属ナノ粒子ではアルキル基を有するアミン、カルボン酸及びチオール等、水溶性ではクエン酸塩及びポリビニルピロリドン等の水溶性ポリマーである。いずれの分子も絶縁性であるため、金属ナノ粒子は塗布乾燥させた後、配位子を除去するための150℃程度以上の熱処理を必要とする。このプロセスではナノ粒子表面の配位子が除去される過程で必ず体積収縮を伴うため、クラックや多孔質膜の形成が生じ、このような荒れた表面には高密度の電荷トラップ準位が形成されるため、配線用途では十分でもデバイス用電極としては好ましくない。また、実用上高温熱処理が必須となると、基板や半導体層等の耐熱が問題になるため、可能な限り焼結温度の低温下をはかる必要があった。これまでの手法では、配位子をできるだけ小さくし、ナノ粒子表面からの配位子の脱離温度を低下させる効果を用いて焼成温度を下げるアプローチが多かった。しかしながら、ナノ粒子を安定化するためにはある程度かさ高い配位子が必要であり、小さい配位子はナノ粒子の溶液安定性を劇的に低下させるため、安定性と低温焼結性の両立は難しい。安定な脂溶性ナノインクは200℃以上の焼成温度が必要とされると考えるべきである。それ以下の焼成温度を有する低温型ナノインクでは保存性に難点があり、安定かつ信頼性の高いプロセスは望めないものと思われる。

1.2 焼結フリー金属ナノインクの背景

上記の問題は、配位子の除去を必要としない、すなわち塗るだけで導通する金属ナノインクができれば解決するはずである。我々は、このような材料を作るため、大きな π 共役系分子の利用を検討した。金属ナノ粒子表面に、環状 π 共役系分子の共役平面を可能な限り近接させて貼り付けた構造を作れば、有機 π 軌道を導電性が有利な方向性でナノ粒子の周囲全方位に配置できるため、粒子間のキャリア輸送が改善されると考えた。我々はこのようなナノ粒子を、有機 π 共役平面がべったり糊付けされている意味をこめて「 π 接合ナノ粒子」と名付けた(図1)。このコンセプトで合成した初めての材料が、図2に示すポルフィリン誘導体SC₀Pによって保護された金ナノ粒子である²⁾。結論から述べると、このSC₀P保護金ナノ粒子の導電性は悪く、室温で溶液を塗布乾燥させた薄膜の導電性はおよそその見積もりで 10^{-5} S/cm程度のものであった。塗布薄膜は使い古しの銅貨のような色で、かろうじて金属光沢を有していた。しかし

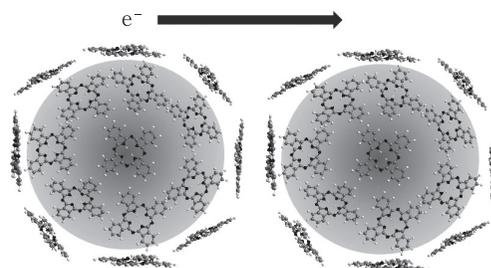


図1 π 接合金属ナノ粒子の模式図。配位分子はフタロシアニン

第16章 パルス光照射やマイクロ波加熱を用いた焼成方法と それに適した導電性インク

昭和電工(株) 内田 博

はじめに

電子部品の製造には、基材の上に金属箔を貼付または高機能薄膜を製膜し、フォトリソグラフィによりエッチングレジストをパターン化した後、金属箔や高機能膜を選択的にエッチングする方法で製造されてきた。最近になってナノ粒子合成技術の進歩とともに図1に示すように印刷技術を活用し、電子回路/センサー/素子等を製造しようといういわゆるプリントドエレクトロニクスの開発が盛んになってきている。従来よりも大幅に工程を短縮できるとともに、VOCの発生、排水、廃液処理の負荷も低いので環境に優しく、オンデマンドで製造を行える可能性もあることから、特に少量多品種の製品を製造するのに向いた方法である。ここでキーとなる技術は焼成後の機能性薄膜の性能をいかに向上できるかであり、高機能性粒子の合成が重要であることはいうまでもないが、機能性粒子を焼結し活性化する工程の比重も重要である。特に機能性粒子がナノレベルにまで微粒子化されると、表面積も飛躍的に広くなり焼結しやすくなる反面、酸化に対してよりセンシティブになる。種々の手法により低温焼結の技術が進んでいるとはいえ、150℃以上の高温での焼成が必要なものが多く、耐熱性の低い基材

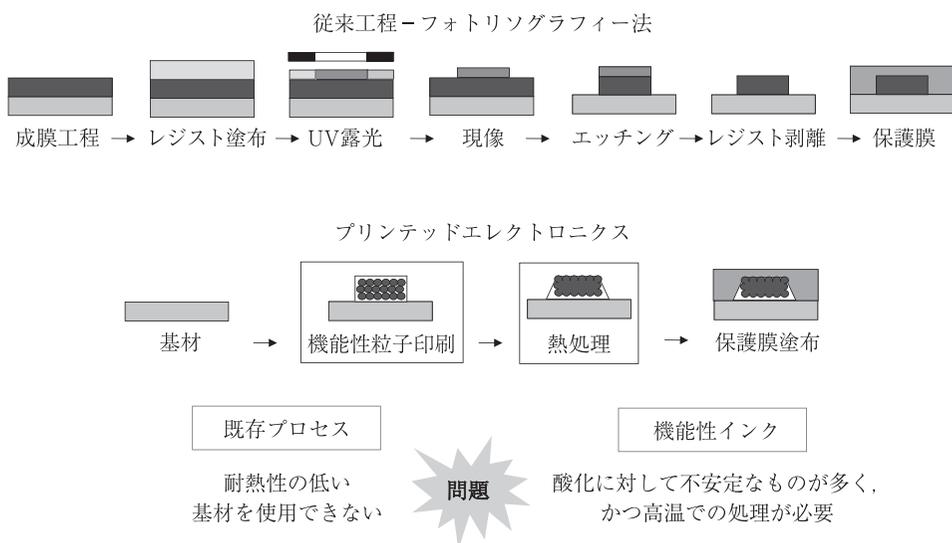


図1 プリントドエレクトロニクスの製造工程

を使用することができないので、機能性粒子の合成と並んで焼成工程の開発も重要である。

このような背景のもとに、我々は伝導、対流、輻射を利用した加熱炉を用いた焼成ではなく、光やマイクロ波を利用した焼成方法に着目して研究を行ってきた。

本章ではこのような内部発熱を利用する加熱方式について説明するとともに、その方式に適した導電性インクを紹介する。

1. 内部発熱を利用した焼成方法

加熱炉により外部から熱量を投入する間接加熱に対して、被加熱体を直接発熱させる方法は種々知られており、電気を直接流してジュール発熱により加熱する方法はその代表的なものである。それらの中でも機能性粒子を含むインクを印刷してパターン化された薄膜を焼成する方法としては、電磁波を照射しそのエネルギーを吸収させて発熱させることが適していると考えられる。その中からパルス光照射とマイクロ波加熱について説明する。

1.1 パルス光照射技術

光を利用する加熱方式としては、遠赤外線ヒーターのように熱線を照射して加熱する方式と黒体のように光エネルギーを吸収して熱に変換する方法があるが、後者を利用した方法として、NovaCentrix社がキセノンランプを用いて非常に短時間に発光させ、そのパルス光を利用した光照射技術(Photonic Curing)を開発している¹⁾。図2にその光照射装置を示す。この装置は水冷式のキセノンパルスランプを採用し、パワーの強い光を数十～数千 μ 秒という非常に短時間に基材に照射することを可能にした焼成装置である。

このようなパルス光を照射した場合の発熱挙動をシミュレーションにより計算した結果を図3に示す。この図には150 μ mのPETフィルム上に1 μ mの銀インクを塗布して、300 μ 秒間

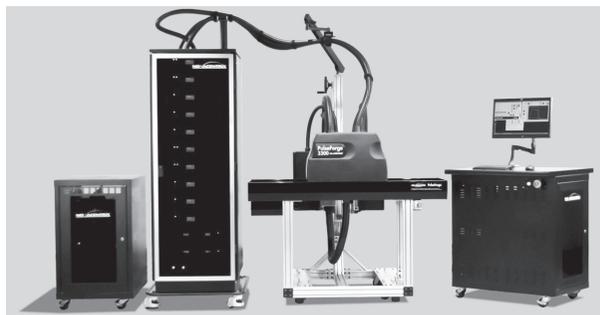


図2 NovaCentrix社光照射装置

第18章 フォトシンタリングプロセスに適応した 導電性銅ナノインクの開発と応用

石原ケミカル(株) 有村 英俊

はじめに

印刷法を利用して、電子回路、電極、アンテナ、電子デバイス等を製造する「プリントドエレクトロニクス(PE)」技術は、これまでのフォトリソグラフィ、成膜、エッチングを繰り返す従来法と比較して、製造プロセスの簡略化による製造コストの大幅な削減、CADデータから直接回路形成できることから少量多品種への対応が可能、必要な材料を必要な量だけ使用することから省資源で低環境負荷なものづくりが期待できる、等さまざまな観点から注目されている¹⁻³⁾。PEで利用される導電性材料として、マイクロメートルサイズの銀のフレークや粒子を含有した導電性銀ペーストが太陽電池の電極形成やディスプレイやタッチパネルの配線形成において、実用化されている¹⁾。また、近年、Organic Electro-Luminescence Diode (OLED)、Radio Frequency Identification Tag (RFID タグ)、有機半導体デバイス等の分野において、高い生産性の実現を目的として、配線形成だけでなく、製造工程のほとんどをPEでおこなう方法が検討されている⁴⁻⁹⁾。PEを利用した製品製造を実現するためには、導電性インクや絶縁性インク等の材料と印刷プロセスを開発すると共に、印刷した基材の乾燥、硬化、焼成等のプロセスも重要な要素技術であり、材料とそれぞれの要素技術を同時に開発する必要がある。更に、近年、低価格なPET、PEN、PC等の低耐熱性基材上で線幅10 μm 以下の微細で低抵抗な回路形成への要望も多く、基材にダメージの少ない、低温焼成プロセスとそれに適応した導電性インクの開発が切望されている。低温焼成プロセスを利用して導体化が可能なインク材料として、ナノ粒子の融点降下を利用し低温での導体化が可能な銀ナノ粒子を含む導電性インクについて、多くの報告がある^{1-4,10,11)}。銀は金属で最も比抵抗が小さく、酸化しにくいことから、粒子径の小さなナノ粒子を比較的長期間安定して溶媒中に分散可能であることから、インクジェット(IJ)印刷用の低粘度からスクリーン印刷用の高粘度まで、さまざまな印刷法に適応した銀ナノインクが開発されている。しかし、銀は、電子の移動に伴い原子が移動するエレクトロマイグレーション(EM)耐性が低く、回路の断線が懸念されている。また、工業化に向けて低価格な銀ナノインクが検討されているものの、金属原料としての銀は高価であり、用途が限定される。そこでEM耐性が高く、原料の安価な銅をナノ粒子化し、銅ナノ粒子を含む導電性銅ナノインクを用いた回路形成が検討されている。しかし、銅ナノ粒子は表面活

性が大きく、室温で容易に酸化するため、印刷後に高温で不活性下もしくは還元雰囲気、長時間焼成する必要があり、低耐熱性基材上での導体化が困難である。また、酸化を防止するために保護剤や樹脂で粒子表面を覆うと、焼成後の比抵抗値が大きくなり、電子回路用途としての利用が困難となる。銅ナノインクから低抵抗な銅皮膜を得るためには、インク材料と焼成プロセスの技術革新が必要不可欠である。

このような背景の下、フラッシュ光により大気下で短時間に導電性インクを導体化する方法が注目されている。Schroderらは約25 nmの銀及び銅ナノ粒子を含む分散液をPET基板上に塗布し、フラッシュランプで数ms間照射することで約 $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗の銀及び銅皮膜が得られることを報告している¹²⁾。Yanivらは、約50 nmの銅ナノ粒子を分散させたインクジェット印刷可能な銅ナノインクをポリイミド(PI)基板上に塗布し、数ms間キセノンフラッシュランプで光照射し、約 $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の低比抵抗な銅皮膜が得られることを報告している¹³⁾。Kimらは、poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP)で被覆した約30 nmの銅ナノ粒子を分散させたインクにフラッシュランプを用いて光照射し、低比抵抗の銅皮膜が得られることを報告し、光照射の最適条件やPVP量の影響について検討している^{14,15)}。また、我々は、これまでに光焼結(フォトシンタリング)可能な導電性銅ナノインクを用いて、ポリイミドやガラス基材上で低抵抗な銅皮膜の形成し、その密着機構について報告した¹⁶⁻¹⁸⁾。

本章では、フォトシンタリングプロセスと、そのプロセスに適応した導電性銅ナノインクについてメカニズムを含めて解説する。また、フォトシンタリングプロセスから得られた銅皮膜の特性や各種印刷法による回路形成等の応用についても紹介する。

1. 導電性銅ナノインクとフォトシンタリングプロセス

フォトシンタリングに適応した導電性銅ナノインクの特長を表1に示す。IJ印刷用のインクは黒色の銅ナノ粒子分散液であり、溶剤には有機溶剤を使用し、銅粒子の平均粒径は70 nm程度、金属含有量は50 mass%未満、粘度は、それぞれ10-20 mPa・sの範囲に調製した。また、グラビアオフセット用のインクは、金属含有量は80 mass%未満、粘度は100-3000 mPa・sの範囲に調製している。金属含有量、粘度、表面張力等のインク特性は、使用するIJヘッドや印刷装置に合わせて、調製が可能である。ここで、フォトシンタリングプロセスの概略を図1に示す。表1に示す導電性銅ナノインクを用いて、基材上に印刷し、大気下、100℃以下で乾燥する。乾燥後のサンプルにキセノンランプを搭載した装置で光照射し、銅回路を形成する。この印刷、乾燥、光照射による銅回路形成プロセスをフォトシンタリングプロセスとする。キセノンランプから照射される光は、紫外から赤外までの幅広い波長であり、フォトシンタリン