

低温焼結性銀ナノ粒子の開発

Development of low-temperature sintering silver nanoparticles

平山 悠斗 / 小沢 将大

Yuto Hirayama

Masahiro Ozawa

研究開発カンパニー 研究開発センター 先端技術開発室

Advanced Technology Development, R&D Center, R&D Company



平山悠斗

小沢将大

1 はじめに

近年、半導体関連の電子材料技術革新が急速に進行している。これは、電気自動車技術や通信技術（5G/beyond5G）等が著しく進化しているためである。

電気自動車（EV）は、従来の自動車がエンジンを動力源としているのに対し、外部電源からバッテリーに充電した電気を動力源としてモーターで走行する自動車である。そのため、電子材料としては、より効率よく電気から動力に変換する素材・技術が常に求められている。

5G/Beyond 5Gは、従来の通信技術から「高速・大容量」「低遅延」「多数同時接続」の機能をさらに高度化することが必要とされており¹⁾、電子材料としては小型化・高密度化することが求められている。

この状況下で、電子材料事業は既存の技術を大きく向上させるために新しい素材・技術の開発を行う必要がある。私たちは、顧客からのさまざまな要求特性に応えるべく、金属ナノ粒子合成のコア技術をベースに低温焼結性銀ナノ粒子の開発を行った。

2 金属ナノ粒子とは

2-1 金属ナノ粒子の性質

金属ナノ粒子は直径数nm～100nmの非常に小さい金属粒子であり、ナノサイズ特有の特性と金属特有の特性の両方を併せ持つことが特徴である。例えば、銀ナノ粒子では図1に示すようなナノサイズ特有の特性である融点降下による低温焼結性²⁾、低濃度で色彩を示す表面プラズモン共鳴、微細箇所への適用性等の特性と、銀特有の特性である高い導電性、放熱性、抗菌性等の特性を併せ持つ。そのため、銀ナノ粒子は主に電子材料用途での適用検討が広く行われている。

2-2 銀ナノ粒子の用途

銀ナノ粒子の適用が検討されている用途の1つとして、図2に示すようなパワー半導体と基板を接合する材料が挙げられる。半導体とは、電気が流れやすい性質を有する導体と電気が流れにくい性質を有する絶縁体の両方の性質を

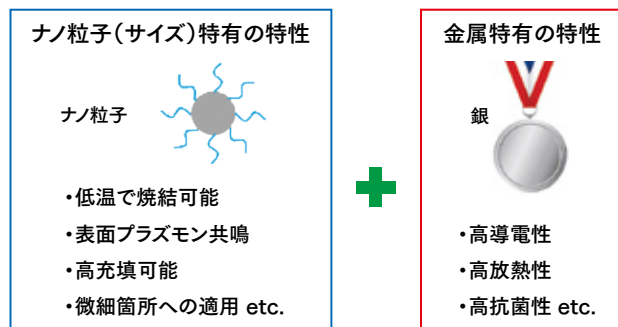


図1 銀ナノ粒子の特徴について

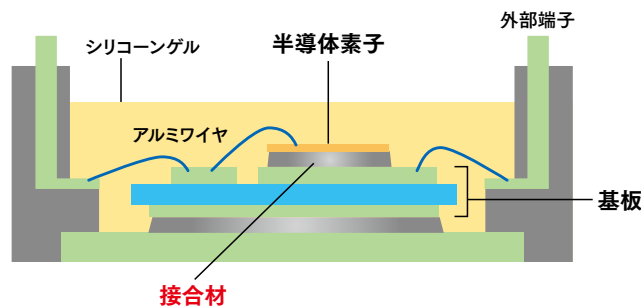


図2 パワー半導体の構造

持つ物質のことである。半導体の中で、電源などの電力の制御や変換を行うものをパワー半導体と呼んでいる。低電力で記憶や演算を行うマイクロプロセッサやメモリーといった半導体は、電子機器の「頭脳」に例えられるのに対して、パワー半導体は電力の制御や供給を行う電子機器の「心臓」に例えられる。そのため、パワー半導体は電源回路を有するすべての電子機器に搭載されており、身近なスマホや家電等にも使われている。特に近年開発が盛んであるEVについては、モーターの駆動やバッテリーからの電源供給の制御等にパワー半導体が使用されており、従来の自動車からEVに置き換える需要の増加と同時にパワー半導体の需要も増加することが予想される。

パワー半導体のトレンドとして、従来から接合材料として使用されているシリコン（Si）半導体に比べ、より効率的に電力を変換することができ、電力損失が少ないシリコンカーバイド（SiC）を使用したパワー半導体が注目を浴びている。

SiCパワー半導体の特徴の1つは、動作温度が高い点であるが、従来から使用されている鉛フリーはんだの融点は約220℃程度であるため使用できない。また、融点の高い

高鉛はんだは、熱伝導性が低くSiCの性能を十分に発揮できていない状態であり、RoHS等の環境規制の観点からも代替材料が求められている。

銀ナノ粒子を使用した接合材料は、低温低加圧下での焼結条件を可能にすることで、素子や基板への熱ダメージを低減し、焼結後の状態は銀バルクと同等の融点（約950℃）を持つことから、高い耐熱性・熱伝導性を示す。以上の特性から、銀ナノ粒子は高鉛はんだの代替材料として適用検討が進められている。^{3) 4)}

もう1つの銀ナノ粒子の用途として、ウェアラブルデバイス等で使用されるフレキシブル基板への配線形成用途が挙げられる。

ウェアラブルデバイス（Wearable Device）とは、その名前のおり身につけて使用する小型の電子機器のことである。血圧や心拍数といった健康データをモニタリングする時計型のデバイスや、VRやメタバース空間を提供する眼鏡型のデバイス等、多様な形態が開発されさまざまな情報を取得・提供することができる。これらのデバイスの普及には、通信技術の発達が必須であり、それに伴い、市場規模も加速度的に拡大することが考えられる。

ウェアラブルデバイスの構造には、人体の複雑な動きに対しても追従できる柔軟性が必要とされているため、電子機器の回路基板でよく使われている固く曲がらないリジッド基板よりも、柔軟性に富み折り曲げられるフレキシブル基板が多く使用されている。また、フレキシブル基板の耐熱性は低いことが多い。そのため、使用される配線材料は、柔軟性に富み、低温下で加工できる導電材料であることが望ましい。さらには、機器の小型化に伴い、数 μm オーダーでの微細な配線が必要であることも多い。

銀ナノ粒子は、インクジェット印刷方法によって屈曲した基板への印刷を可能とし、サイズ由来の効果によって、低温焼結と配線の微細化をも可能にした材料である（図3）。したがって、銀ナノ粒子はフレキシブル基板への配線形成用途として適用が期待される。^{5) 6)}

ここで紹介したパワー半導体およびウェアラブルデバイスへの適用時に求められる材料の共通性能として、「低温焼結性」が挙げられる。そのため、当社でも銀ナノ粒子の低温焼結性を有した製品の開発を進めている。

2-3 当社ラインナップの現状

当社では、銀ナノ粒子を含むペーストとして、LED等の半導体素子の接合用途にNH-3000D⁷⁾、配線形成用途にNPS-Lをラインナップしている（表1）。

NH-3000Dは、フィラーとして1 μm の銀粉と10nmの銀ナノ粒子を配合したハイブリッド型の銀ペーストであり、印刷後の加工温度としては、190℃下で90分加熱することで体積固有抵抗率20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ となる材料である。

一方、NPS-Lは、フィラーとして10nmの銀ナノ粒子のみを含有している銀ナノペーストであり、印刷後の加工温



図3 フレキシブル基板（PET）へ印刷された銀ナノ粒子配線

表1 当社の銀ナノ粒子を含む製品ラインナップ

	接合用銀ペースト	配線用銀ペースト
品名	NH-3000D	NPS-L
フィラー	1 μm 銀粉 10nm銀ナノ粒子	10nm銀ナノ粒子
推奨印刷方法	ピン転写	インクジェット
粘度	2~3Pa \cdot s	10mPa \cdot s
推奨加工温度	大気 190℃ \times 90min	大気 120℃ \times 60min
体積固有抵抗率	20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

度としては、120℃下で60分加熱することで体積固有抵抗率10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ となる材料である。

しかし、2-2で記述したようにパワー半導体の接合用途では、加工時の温度が高いと熱ストレスによるダメージによって信頼性（冷熱サイクル特性）への悪影響が懸念されるため、さらなる加工温度の低温化が望まれる。また、フレキシブル基板への配線形成用途でも、安価で広く活用が期待されるPET基板は、耐熱温度が100℃付近であることから、加工温度が100℃以下であることが好ましいとされる。

私たちは、これら用途に対応するためには、銀ナノ粒子自体の低温焼結性向上が必要と考え、開発に取り組んだ。開発の結果、大気雰囲気100℃以下での焼結が可能な銀ナノ粒子の開発に成功したため、本稿にて報告する。

3

銀ナノ粒子の低温焼結化検討

3-1 銀ナノ粒子の低温焼結性について

焼結とは、その金属が有する融点よりも低い温度の加熱によって粉体同士が固まる現象である。図4に概略図を示した。本現象は接している粒子同士の表面エネルギーが安定化するように粒子（原子）が移動し、表面同士が結合することによって完了する。⁸⁾

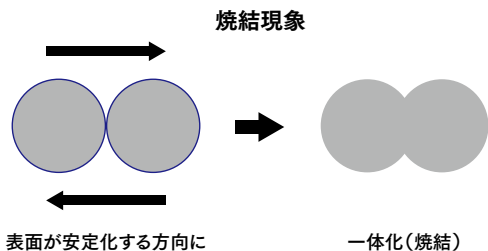
ナノ粒子は、直径数nm~100nmの非常に小さな粒子であるために、単位体積に対する比表面積の割合が大きい。比表面積が大きいと、他界面と接している面が多くなり、非常に不安定な表面エネルギーを有することとなる。したがって、ナノ粒子は表面エネルギーを安定化させようとするために、低温下でも焼結現象が起きやすい材料となっている。

一方で、ナノ粒子単体では非常に不安定であるため、常温下でその粒子が小さな状態を維持することは難しい。そのため、ナノ粒子を安定化させる方法として、図5に示す

ように表面に分散剤を吸着させることが必要である。

図6にナノ粒子が焼結するまでの過程を示している。図のとおり、焼結の進行過程ではナノ粒子自体の表面エネルギーを不安定化させるため、ナノ粒子を安定化させていた分散剤を解離・分解させる工程が必須である。

よって、ナノ粒子の焼結をより低温で起こすためには、①ナノ粒子の小粒子径化、②分散剤の良解離性・分解性が重要である。私たちはこの2つの着眼点をベースに銀ナノ粒子の改善検討を実施した。



表面が不安定なほど焼結しやすい

図4 焼結現象のイメージ

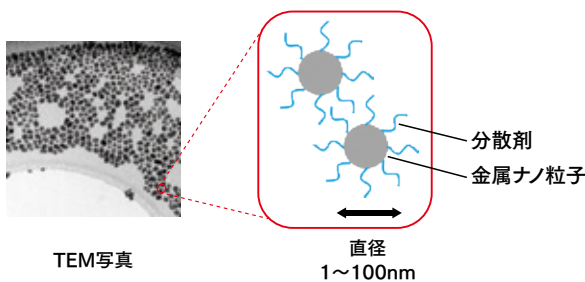


図5 銀ナノ粒子の構造

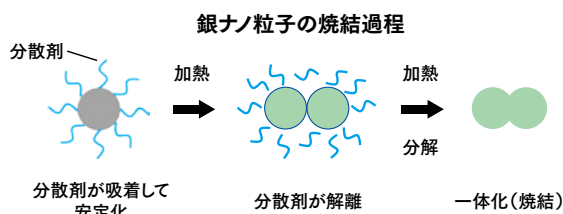


図6 銀ナノ粒子の焼結までのメカニズム

3-2 銀ナノ粒子の小粒子径化検討

前項で述べたように、粒子の低温焼結性には①銀ナノ粒子の小粒子径化、②分散剤の良解離性・分解性が重要である。本項では①の要素に関して掘り下げを行う。

私たちは、前駆体の銀錯体を分散剤で還元することで銀ナノ粒子を作製する液相法を用いている。

図7に液相法で合成する際の銀ナノ粒子の生成モデル(LaMerモデル)を示した。銀原子濃度を縦軸に、時間を横軸にとった場合、前駆体の還元によって系内に銀原子が生成、時間経過とともに濃度が上昇し、一定を超えると核が生成する。また、核生成と同時に成長も起こるため、最初に生成した核が粗大化して平均粒子径が大きくなる。

そこで、私たちは核成長の部分に着目、立体障害性の高い分散剤を用いることで成長を抑制し、微細な粒子を作製

できるのではないかと考えた。

使用した分散剤の立体障害性を独自に評価し、FE-SEMで観察した粒子の D_{50} 値と立体障害性のプロット図を作成した(図8)。

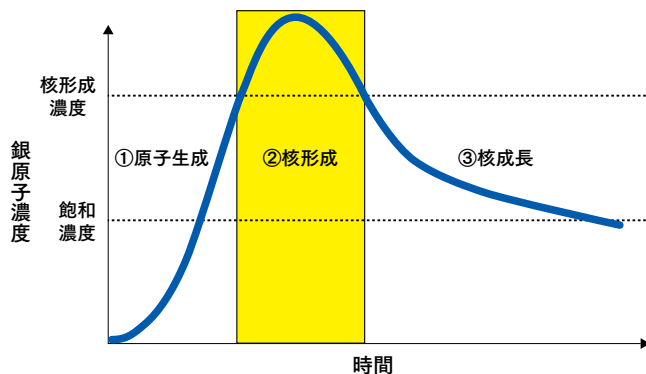


図7 LaMerモデル概略図

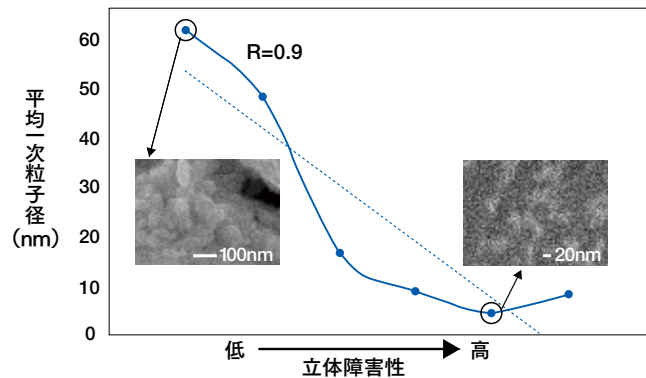


図8 分散剤の立体障害性と平均粒子径の D_{50} 値

検討の結果、分散剤の立体障害性が高くなるほど粒子が微細化する傾向を確認し、平均一次粒子径約4nm程度の粒子を作製できた。一方、立体障害性が最も高い分散剤では平均一次粒子径が若干増大した。原因としては、立体障害性が高く粒子前駆体と分散剤の反応性が悪化し、核生成のタイミングにばらつきが生じたと考えられる。

以上より、粒子径を制御するパラメーターとして分散剤の立体障害性が重要であることがわかった。次に分散剤の良解離性・分解性について調査、検討を行った。

3-3 分散剤の良解離性・分解性検討

前項の検討で、低温焼結因子の1つである①銀ナノ粒子の小粒子径化を達成できた。本項ではもう1つの因子である②分散剤の良解離性・分解性の検討結果を述べる。

一般的に、解離性・分解性は低分子量の分散剤を用いることで向上するが、背反事項として立体障害性が低下し粒子が粗大化する懸念がある。

そこで、同等の立体障害性を持ちつつ熱分解しやすい分散剤を用いることで、低温焼結可能な銀ナノ粒子が作製できないかと考えた。

スクリーニングとして、まずは同等の立体障害性を持つ分散剤を選定した後、TG-DTAで熱分解性を評価、解離性

の高い分散剤の選定を行った。

従来品と新規品の分散剤のTG-DTA結果を示した(図9)。その結果、従来品と比較して、新規品は15°C程度低温で分解が完了することがわかった。

また、新規品に関しては、特有の構造を有し、分子量の異なる分散剤を用いて銀ナノ粒子を作製、低温焼結性に寄与するかどうか、調査を行った。

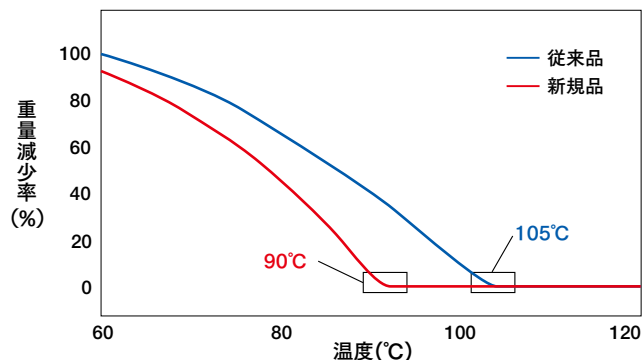


図9 従来品および新規品のTG-DTA結果

3-4 開発品銀ナノ粒子の低温焼結性について

特有の構造を有し分子量の異なる分散剤を使用した新規銀ナノ粒子3種を作製し、低温条件での焼結可否を確認するため、100°C以下の各温度で1時間焼成し、銀ナノ粒子の焼結状態を表2に記載している方法にて判定した(表3)。結論としては、特有の分子構造を有し、分子量の最も小さい分散剤を使用した銀ナノ粒子にて、焼成温度60°Cで高い焼結性(焼結度4)を達成した。一方、分子量が大きくなるに従い、焼結度4に到達する焼成温度が上昇したことから、低温焼結性には低分子量の分散剤の選定が有効であることが判明した。これは、分子量を小さくすることによって分解性がよくなると同時に、より低温下で分解物が系外へ放出されることで焼結の妨げとならなかったためだと考えられる。

4 まとめ

さまざまな用途へ適用させるため100°C以下の低温焼結性を有した銀ナノ粒子の開発検討を実施した。私たちは、①銀ナノ粒子の小粒子径化、②分散剤の良解離性・分解性に着眼し、新規銀ナノ粒子を開発した。①銀ナノ粒子の小粒子径化に関しては、分散剤の立体障害性を制御することによって、約4nmの粒子を作製することに成功した。②分散剤の良解離性・分解性については、TG-DTAにて分解性のよい分散剤を選定した。

開発した新規銀ナノ粒子は、分散剤の分子量によって焼結性が変わることが判明し、分子量の最も小さい分散剤を使用した銀ナノ粒子では、焼成温度60°Cという低温でも高い焼結性を示した。

表2 焼成物の各種焼成条件での焼結度

焼結度	1	2	3	4
焼結イメージ				
状態	焼成前と同じ	1次粒子が増大	一部焼結	焼結完了
FE-SEM写真				

表3 分散剤分子量の異なる銀ナノ粒子の各種焼成条件での焼結度

分子量	小	中	大
加熱 100°C×1h			
加熱 80°C×1h			
加熱 60°C×1h			n.d
加熱 40°C×1h		n.d	n.d

5 おわりに

今回作製した新規銀ナノ粒子は、低温焼結性の特徴を活かし、次世代パワー半導体用の接合材料の添加成分またはフレキシブル基板への配線形成用材料などの用途で適用を検討する。

今後は、今回得られた知見と、当社が保有する分散技術およびペースト化技術を融合させ、上記用途での試作品作製、各種データ取得を進める。さらに、これまで銀ナノ粒子が適用されていない分野についても、ニーズ調査と可能性検証を行い、未開拓分野への展開にも積極的にチャレンジしていきたい。

(参考文献)

- 1) 総務省, Beyond 5G推進戦略 —6Gへのロードマップ—
- 2) S.L.Lai, J.Y.Guo, V.Petrova, G.Ramanath, and L.H.Allen, Phys.Rev.Lett. 77 (1996), pp.99-102
- 3) J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 67 (2020), p.471-477
- 4) T.Egawa, K.Sugawara et al., 2019 20th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), Sinterability improvement of hybrid silver sinter joining paste by adding silver nanoparticles.
- 5) R.Singh, E. Singh, H.S.Nalwa, RSC Adv., 2017, 7, 48597-48630
- 6) M.I.Suhaimi, Z.samsudin et al., Sensing and Bio-Sensing Research, 38, 2022, 100537
- 7) 塩井直人, Harima Quarterly 110, Technology Report, 2012
- 8) 吉田英弘, までりあ (Materia Japan), 第58巻, 第11号 (2019), p.677-683