

新潟大学 大学院 自然科学研究科 令和2年度博士論文

論文 題目	導電性ペーストのレオロジー特性が ディップコーティングによる端子電極形成に及ぼす影響
----------	---

専攻名	材料生産システム
在籍番号	F18K008B
氏名	高橋 竜太郎
主指導教員	職名 教授 氏名 鳴海 敬倫

目次

第1章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 従来の研究	4
1.3 本研究の目的	5
1.4 本論文の構成	6
1.5 使用記号	7
第2章 デIPPING用ペーストのレオロジー	8
2.1 はじめに	8
2.2 レオロジー物性とその測定方法	9
2.2.1 物性測定装置（レオメータ）	9
2.2.2 定常粘度	10
2.2.3 動的粘弾性	11
2.2.4 チクソトロピー性	11
2.3 レオロジーコントロール剤の分子量などの流動特性への影響	12
2.3.1 供試ペースト	12
2.3.2 レオロジー特性	14
2.3.2.1 粘度特性	14
2.3.2.2 動的粘弾性特性	15
2.3.2.3 分子量などのレオロジー特性への影響に関する考察	17
2.4 レオロジーコントロール剤の配合比率によるペーストの流動性の調整	19
2.4.1 供試ペースト	19
2.4.2 レオロジー特性	20
2.4.2.1 粘度特性	20
2.4.2.2 動的粘弾性特性	21
2.4.2.3 チクソトロピー性の検討	23
2.5 まとめ	29
第3章 デ IPP コーティングによる電極形成	31
3.1 はじめに	31
3.2 実験装置	31
3.3 実験方法	33
3.3.1 模擬チップの設置・ゼロ点合わせ	33

3.3.2	ディップ工程.....	34
3.3.3	ブロット工程.....	35
3.3.4	乾燥工程	35
3.3.5	塗布膜厚の評価方法.....	35
3.4	実験結果および考察.....	37
3.4.1	ディップ工程およびブロット工程におけるペーストの流動と変形.....	37
3.4.1.1	液柱破断までの流動.....	37
3.4.1.2	レベリング時の変形.....	38
3.4.1.3	側面部の流動.....	38
3.4.2	Top 部の塗膜厚さに対するブロット工程の効果.....	43
3.4.3	Top 部の塗膜厚さに対するチクソトロピー性の影響.....	46
3.4.4	Side 部の膜厚	49
3.4.5	Edge 部の膜厚と edge 部における流動.....	50
3.5	まとめ	54
第 4 章 結論		55
参考文献.....		57
謝辞		58

第1章 緒論

1.1 研究背景

パソコンやスマートフォンをはじめとする電子機器や自動車の制御装置，電源系には Fig.1.1.1 のような抵抗器（レジスタ），コンデンサ（キャパシタ），コイル（インダクタ）などの受動部品が数多く使用されている．特に，近年の自動車業界においては ADAS(先進運転支援システム)の急速な成長に伴い，Fig.1.1.2 に示すような付随するレーダー，カメラおよび加速度センサ類が多く使用されてきている．これらのセンサ類に大量に使用される受動部品には高い性能と信頼性が要求されている．その中で，電源回路に使用されるインダクタはパワーインダクタと呼ばれ，電流の整流や信号のノイズ除去により製品寿命向上に寄与している．インダクタは Fig.1.1.3 に示すように素体の内部にコイルを有する構造となっており，素体の両端に電極を有している．この電極は Fig.1.1.4 のように素体の両端に導電性ペーストを塗布・硬化し，ニッケルメッキとスズメッキを施し部品として完成する．インダクタは受動部品の中でも単価が高く，高付加価値が得られるため受動部品メーカーはインダクタの高性能化に注力している．受動部品メーカーは新規材料の導入や，部品内部の機能要素部分の大型化・端子電極の最適化により要求に応じている．一方で多数の部品が集約される基板全体では小型化が必要になるため，端子電極の塗膜厚み・形状といった要素は特性向上のための重要な鍵となる．受動部品の端子電極は主として導電性ペーストをチップ端面にディップコーティング方式で塗布することで形成される．限られたスペースに部品を実装するため端子電極は薄く均一な塗膜であることが求められる．受動部品メーカーにとって設備を変更せず，ペーストの物性調整により塗布の最適化ができれば大きなメリットとなる．

熱硬化型の導電性ペーストは焼成型の導電性ペーストと比較して低温で処理でき，かつ樹脂により接着性を与えるため低弾性の硬化物となることから，耐ベンディング性が要求されるチップ型の受動部品の端子電極に利用される．チップ型の部品に端子電極を形成する際には Fig.1.1.5 のようにチップをペースト層に浸漬し，引き上げることで電極を形成するディップコーティング方式が用いられている¹⁾．インダクタや MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)に代表される直方体のチップ部品は，直方体の両端に端面電極を形成する．ディップコーティング方式は主に2つの工程，チップの一端を固定しペースト層に浸漬，引き上げることによりチップ端面にペーストを塗布するディップ工程 (Fig.1.1.5(a)) と，ディップ後のチップを平板上に押し付け再度引き上げることでチップ上の余分なペーストを平板上に転写させて，落とすプロット工程 (Fig.1.1.5(b)) から構成される．そして，プロット工程後に乾燥させ，硬化し，最後にメッキを施し部品が完成する．導電性ペーストを塗布した際の塗布形状は部品の寸法に影響を及ぼすため，基板実装時に既定の寸法内に収まらないといった不具合につながる．そのため端子電極は凸形状のない平坦な形状となることが求め

られる。また、エッジ部の厚みは端子電極の面同士の導通を取るためにある程度の膜厚みを確保する必要がある。塗布形状を最適化するには、ペーストのレオロジー特性を把握することが重要である。しかし、このレオロジー特性の塗布工程への影響については、十分な検討がなされておらず、一般的な粘度計で、「特定のせん断速度で測定した値が、いくつになること」と言うような慣習的な設定が行われている程度である。場合によっては、各メーカーでノウハウとして基準があるかもしれないが、公にはなされておらず、その場合、かえって業界全体の発展を阻害している可能性がある。従って、ペーストのレオロジー特性とその塗布工程への影響を明らかにし、公にすることは、ペーストメーカーの業界全体の活性化にも寄与すると考えられる。



Fig.1.1.1.1 基板上の受動部品

(a)レジスタ, (b)MLCC, (c)インダクタ

Electronics-notes.com HP より (URL:https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/capacitors/smd-smt-surface-mount-capacitor.php)

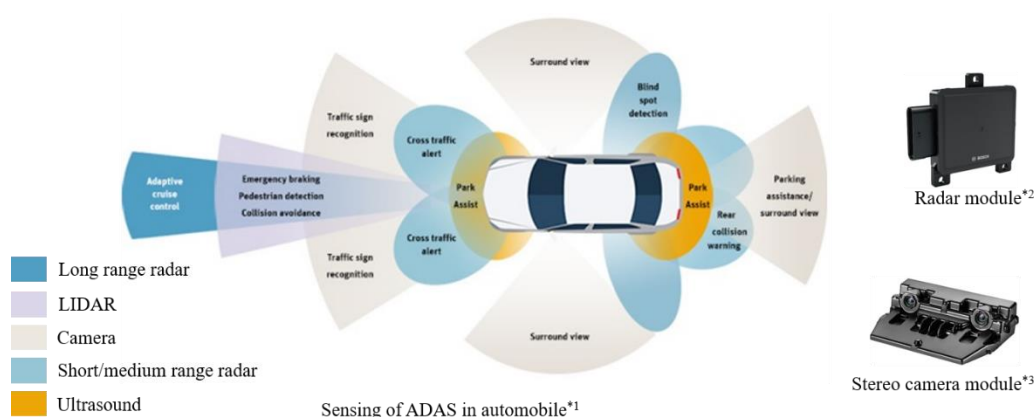


Fig.1.1.2 自動車の ADAS と使用されるセンサ類

Anslys.com HP より <https://www.ansys.com/blog/optimizing-autonomous-vehicle-adas-radar-systems-virtual-world>

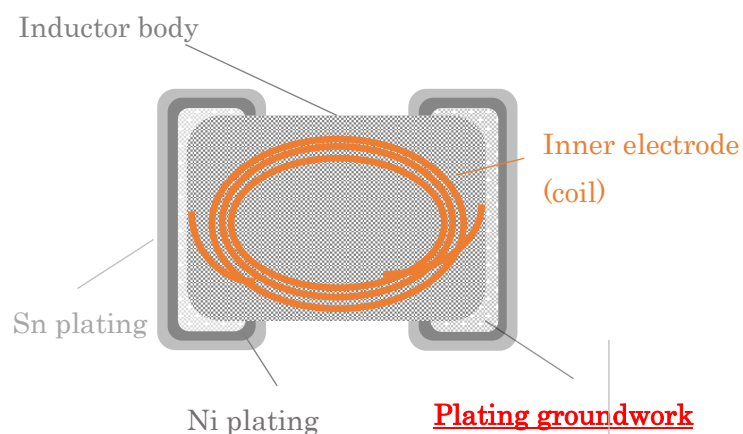


Fig.1.1.3 メタルインダクタの模式図

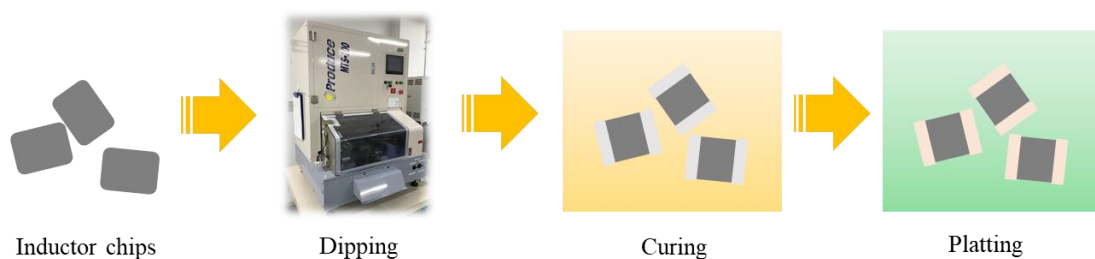


Fig.1.1.4 インダクタ端子電極製造工程

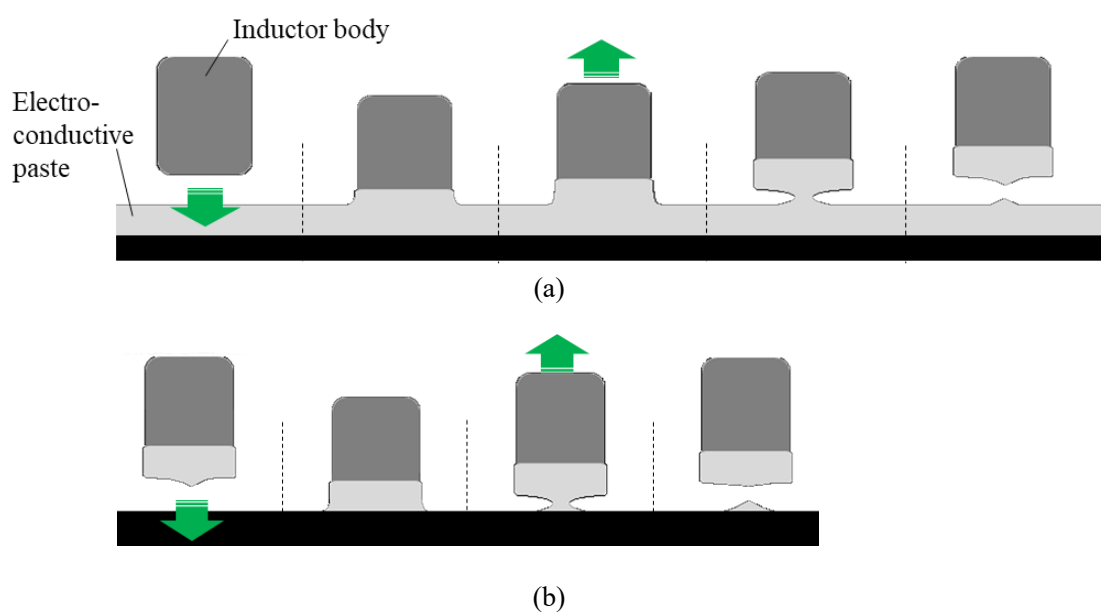


Fig.1.1.5 デIPPING工法
(a)ディップ工程, (b)プロット工程

1.2 従来の研究

ディップコーティングは様々な分野で用いられており、それによる薄膜形成に関する論文なども見られる²⁾。しかし、塗布材のレオロジー特性との関連を調べた論文は少なく、高分子材料との関係を述べている例³⁾がある程度であり、ペーストのレオロジー物性とディップコーティング特性を扱った論文は筆者の知る限り見当たらない。

ペーストのディップコーティングに関する論文としては、受動部品のディップコーティング方式自体に関して、超音波を用いた工程の改善による電極形状への影響に関する研究が報告されている⁴⁾。また、ペースト組成と種々の欠陥との関連は報告されているが⁵⁾、具体的なレオロジー特性と電極形状との相関に関しては述べられていない。

この様に、本研究に関連する学術論文としてのペーストの受動部品に対するディップコーティングに関する報告はほとんど見られないが、電極形状を改善するために部品メーカー、ペーストメーカーでは塗布の工法面、ペーストのレオロジー特性の改良といった面から様々な研究がなされ特許化を行っている。そこで、以下に特許例から現状の研究状況をまとめる。

久木ら⁶⁾はチップ部品の外部電極について、ディッピングによるチップ中央部の凸形状改善について特許化を行っている。端子電極をディッピングで形成する際、まず Edge 部のみを選択的に導電性ペーストを塗布・乾燥することで Edge 部に厚みを持たせ、その後に端面全体に導電性ペーストを塗布することでチップ中央部の凸形状改善を図った。

櫻井ら⁷⁾は導電性無機充填剤の組み合わせにより特定の粘度比条件に落とし込み、ディップ塗布時の糸引きや角立ちを抑制する方法について特許化を行っている。

今井ら⁸⁾は MLCC 内部電極用ペーストの印刷性において接着性向上を狙った従来の樹脂バイнда組成では弾性的なレオロジー特性となり、電極の均質性が低下し MLCC の容量低下や信頼性低下が発生する場合があった。この問題に対してバイндаとして構成される樹脂の組成比の範囲を定めることで接着性を保ちつつ、レオロジー特性として定常粘度測定と動的粘弾性測定を行い、定常粘度がせん断速度 40s^{-1} と 4s^{-1} の粘度比が 4.5 以下であり、且つ角周波数 6.284rad/s でひずみ振幅 0.02 および 0.2 を加えた際の損失角 δ が 40° 以上になることで問題の解決を図り、特許化を行っている。

越智ら⁹⁾は MLCC 内部電極用ペーストの印刷時に問題となる樹脂、溶剂量削減によるペーストの流動性低下によって生じる膜厚低下や表面形状の乱れといった問題に対して検討を行った。せん断速度 10s^{-1} で 1s 間、 0.01s^{-1} で 1s 間測定した際の粘度を測定し、立ち上がり粘度を $(\eta_{10\text{s}^{-1}} - \eta_{0.01\text{s}^{-1}})$ と定義してレベリングやタレの挙動を示す目安とし、これらの範囲を $300 \sim 1500\text{Pa} \cdot \text{s}$ となるような組成とすることで問題解決を図り、特許化を行っている。

金森ら¹⁰⁾は焼成タイプの端子電極向け導電性ペーストについて端子電極を薄膜化しても欠陥が生じない導電性ペーストについて検討を行っている。せん断速度 10s^{-1} から 0s^{-1} まで 30s かけて減速してフローカーブを測定した際に得られる曲線の 9s^{-1} から 4s^{-1} までの範囲に Casson 近似を適用し降伏値を算出する。これらの降伏値を $3.2 \sim 5.8\text{Pa}$ の範囲にすることで端子電極の欠陥を防止することができるとして、特許化を行っている。

ディップコーティングに関する特許ではないが、佐藤ら^{11), 12)}は積層電子部品向け内部電極印刷用導電性ペーストについて定常粘度と動的粘弾性測定に着目し、定常粘度が 25°C に

におけるせん断速度 500s^{-1} で $1.0\sim 10.0\text{Pa}\cdot\text{s}$, 10s^{-1} で $5.0\sim 20.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲で、且つ動的粘弾性測定において周波数 1Hz にて貯蔵弾性率と損失弾性率との比 $\tan\delta$ が 2.0 以上 8.0 以下の範囲にすることによりスクリーン印刷時のにじみ、糸引き等の不具合が印刷時の高せん断速度下の粘度から解放され、低せん断速度下に変化した際の構造回復の速さは粘性成分と弾性成分の割合に影響すると考え、特定の周波数 1Hz における損失角 δ を特定の範囲に調整することで解決を図った。また、同時に動的粘弾性測定で 0.05Hz における損失角 δ が $43^\circ\sim 72^\circ$ を満たすことでさらに良好な印刷性が得られるとしている。

この他の特許等^{13)~20)}でも、各構成材料の最適配合について多くの記載がある。

以上示した例のように、塗布形状改善のために製造工程における工夫、ある特定の条件下におけるレオロジー物性の範囲を指定するといった形の特許がほとんどである。権利の範囲を明確にするという特許の特性上仕方がないが、種々の工程からなる塗布に対し、流動のメカニズムを系統的に明らかにしている例は少ない。本来ならば、流動メカニズムを解明し、共有することが、この分野の発展につながると考えられる。なお、共有する知見としての学術論文などでの報告はほとんど見当たらないのは、どのレオロジー特性が塗布や印刷といった現象と最終形状に支配的に影響を及ぼすかは、ペーストメーカーがノウハウとして社内に留めることがほとんどであるためと考えられる。特に本論文で扱う熱硬化型導電性ペーストについて動的粘弾性および、粘度の時間依存性といったレオロジー特性とディッピングによる塗布特性との関係について述べた学術論文および特許も見当たらない。しかし、業界更には社会全体の発展のためには基本的な観点の共有も重要である。ペーストの組成はノウハウであり、多岐にわたっている可能性がある。本論文でも、企業との共同研究であることから、ペースト組成を公にしない形で扱うため、組成を含めた普遍的な結果を議論することは難しいが、塗布に対するペーストの物性の効果を定性的でも解明して共有することは、工業レオロジーとして業界全体の活性化に寄与すると考えられる。

1.3 本研究の目的

チップ部品の端子電極形成におけるディップコーティング時の導電性ペーストのレオロジー特性は電極形成に大きくかかわると考えられている。そのため従来では良好な電極形状を得るため、経験から慣習的な設定で、たとえば、シアニング性を低くなるような配合設計にすることや、前節の特許の紹介でも示したように、特定のせん断速度における粘度値や動的粘弾性測定で得られる損失角といったペーストのレオロジー特性を定めた方法が用いられている。このようにマクロ的な物性が最終的に電極形状に影響を及ぼすことは慣習的には予想されているが、各工程への影響などに関しては知られていない。また、塗布工程全体に対する、特許などに記されている特定の条件の影響などは明確ではない。これらの点から、工業的にも多くの需要がある導電性ペーストを活用する分野の発展のためには、各種工程からなる塗布のメカニズムを系統的に明らかにする必要がある。本研究対象であるディップコーティングについて言えば、どのレオロジー物性がディップ工程、プロット工程、乾燥・硬化工程といった工程の中の、どの流動に影響を及ぼすかについて、系統的に明らか

にする必要がある。

そこで、本研究では、導電性ペーストの特徴的なレオロジー物性と塗布特性との相関を明らかにする基礎的データを示し、最適な電極形成に有用なファクターを系統的に解明することを目的とする。具体的には、まず、レオロジーコントロール剤といった添加剤でレオロジー物性を变化させたペーストを作製し、これまで報告されていないが、ディップコーティングに影響すると考えられるレオロジー物性を明らかにする。続いて、ディップコーティング模擬装置を使用して工程を可視化することでディップコーティング時の各工程におけるペースト流動を実験的に解明する。これらの結果から、チップ端面の塗布形状（薄膜化）およびエッジ部の膜厚維持という相反する塗布性とペーストの粘度、動的粘弾性、チクソトロピー性（主には静止時の流動性低下）を中心としたレオロジー特性との関連を明らかにすることを目的としている。さらに、これらの結果を、社会的に共有することにより、ディップコーティング技術の進展に寄与することも目標とする。

1.4 本論文の構成

本論文は4章から構成され、その概要を以下に示す。

第1章 「緒論」では、本研究の背景、従来の研究、本研究の意義、本研究の目的を述べている。また本論文で使用する記号について付記している。

第2章 「ディッピング用ペーストのレオロジー」では、ペーストに配合されるレオロジーコントロール剤の分子量や種類を変えた場合と異なるレオロジーコントロール剤の配合比率を変えた場合の、レオロジー特性への影響を調べた結果について述べている。まず、検討するレオロジー物性とそのレオメータで用いた測定について概略を示している。次に、分子量などの影響について、定常粘度特性の測定結果を示し、シアシニング性の低減効果を論じている。また、動的粘弾性特性で見られるゲル化現象の有無などについて明らかにしている。続いて、異なる2種類のレオロジーコントロール剤の配合比率を変えた場合については、まず、定常粘度特性を明らかにしている。動的粘弾性特性においては、低応力下でのゲル化傾向の違いと高応力下での流動性について述べている。最後に、チクソトロピー性に関連し、静止後に流動再開した場合の流動性の変化への休止時間の影響について明らかにしている。

第3章 「ディップコーティングによる電極形成」では、まず、ディップコーティングの流動を把握するために作製したディップコーティング模擬装置について示し、実験条件等を述べている。続いて、ディップ工程、プロット工程における流動現象について、液柱破断までの現象を述べ、粘度特性の相関を示している。また、プロット工程での塗膜厚さ減少傾向についても粘度特性から考察している。続いて液柱破断後のレベリング特性に対するチク

ソトロピー性の影響を明らかにしている。そして、乾燥・硬化誤も含め、塗膜厚さに対するペーストのレオロジー特性との関係を明らかにし、特に2章のチクソトロピー性の測定結果から算定した応力増加率を用いて、塗膜厚さとの相関を明らかにしている。また、側面部での塗膜厚さやエッジ部での塗膜破断についても、主に試料のゲル化傾向との関連を考察している。

第4章「結論」では、本研究において明らかにしたペーストのレオロジー特性とディップコーティングによる電極形成の関係をまとめると共に、本研究の結論を述べている。

1.5 使用記号

記号	記号の説明	単位
t	時間	[s]
t_r	休止時間	[s]
t_2	液柱破断時からの経過時間	[s]
η	せん断粘度	[Pa·s]
γ	ひずみ	[-]
$\dot{\gamma}, dy/dt$	せん断速度	[s ⁻¹]
G'	貯蔵弾性率	[Pa]
G''	損失弾性率	[Pa]
δ	損失角	[°]
τ	応力	[Pa]
τ_{\max}	チクソトロピー性測定における休止直後の流動時に測定される最大応力	[Pa]
τ_{∞}	チクソトロピー性測定における一定せん断速度で流動させた際に応力が一定値に落ち着いた際の値	[Pa]
H	ディップ工程、ブロット工程におけるチップ中央部に塗布された top 部膜厚さ	[μm]
H_d	ディップ工程後の top 部液膜厚さ	[μm]
H_b	ブロット工程後の top 部液膜厚さ	[μm]
H_c	乾燥・硬化後の top 部膜厚さ	[μm]
H_{cc}	乾燥・硬化後の edge 部膜厚さ	[μm]
H_{sc}	乾燥・硬化後のチップ側面部 (side 部) の最大膜厚	[μm]
H_{ecmin}	乾燥・硬化後のチップ側面と端面の端部 (edge) 部における最小膜厚	[μm]
V_u	ディップ工程、ブロット工程におけるチップの引き上げ速度	[mm/s]

第2章 ディッピング用ペーストのレオロジー

2.1 はじめに

第1章でも述べたように、導電性ペーストは電子部品業界や太陽光発電といった分野をはじめ、多種多様な分野で使用されている。導電性ペーストを分類する際には、使用時の処理温度によって焼成型導電性ペースト、熱硬化型導電性ペーストの2種類に分けることができる。焼成型の導電性ペーストは約800°C程で処理されるため、基材自体が高温で処理しても問題ない用途で用いられる。一方熱硬化型の導電性ペーストは100°Cから200°C程度の比較的低温で処理され、使用される基材が高温で処理できないもの、また電極に柔軟性が要求される用途で用いられる。本研究では、ディップコーティングによる電極形成を扱っており、ある程度柔軟性を必要とするため、後者の熱硬化型の導電性ペーストを扱う。

熱硬化型の導電性ペーストは導電性を得るための銀、銅、ニッケルおよびカーボンといった導電フィラー、フィラーの保持および基材への接着を担うエポキシ樹脂、アクリル樹脂といった熱硬化性の樹脂、ペーストの流動性をコントロールするためのレオロジーコントロール剤、粘度を整えるための有機溶剤および、各種添加剤で構成される。ペーストのレオロジー特性を調整する際は配合される導電フィラーの形状、粒子径が異なるフィラーを使用することで調整できることが知られている⁷⁾。また、導電性などによる形成後の特徴を変えずに流動性を変化させる場合には、使用する熱硬化型樹脂の分子量やレオロジーコントロール剤、分散剤といった添加剤により調整される。さらに、使用される用途により要求されるレオロジー特性は異なり、例えばスクリーン印刷用であれば版抜け性向上のため低せん断速度域で粘度が高く、高せん断速度域で粘度の減少量が大きい、すなわちシアシニング性が高いことが求められ、一方、ディッピング用であればハンドリング性や薄膜化の観点から低粘度でシアシニング性が低くすることが一般的に求められている。ペーストメーカーでは、慣習的に、製品紹介の際に回転粘度計で測定された特定のせん断速度での粘度値とシアシニング性を特定のせん断速度間での粘度比で表したチクソ比と呼ぶ値で示すことが多いが、粘度とチクソ比のみで実現象とうまく相関が得られていることは少ない。そのため実現象と相関が得られるようなレオロジー特性を把握することはペーストメーカーおよび部品メーカーにとって非常に意義の有ることである。そこで本章では、ペーストの導電性に影響する基本的組成は変えずに、レオロジーコントロール剤を調整することで、ペーストのレオロジー特性がどのように変化し、また、制御できるかを実験的に明らかにすることを目的とする。ここでは、まず、検討対象とするレオロジー物性とその測定方法について述べる。続いて、代表的なレオロジーコントロール剤で分子量が異なる場合とレオロジーコントロール剤の違いによるレオロジー特性への影響を調べた結果を示す。そして、レオロジー特性の制御性の観点から、2種類のレオロジーコントロール剤の配合比率を変化させた系を用い、

物性の変化結果について考察する。

2.2 レオロジー物性とその測定方法

ペーストメーカーでは回転型粘度計を用いて測定される特定の回転数における粘度やチクソ比を比較することが多いが、同じ粘度やチクソ比であっても実際の塗布結果は異なることが多い。また、ペーストのレオロジー特性に関しては温度依存性があると考えられるが、ほとんどの部品メーカーでは常温 25°C程度で使用されているため、レオロジー特性は 25°C に設定し測定を行った。本研究では、メーカーにおいても容易に利用できる多様なペーストの流動特性が測定可能なレオメータを用いた物性を対象として検討した。まず、一般的に行われており、ペーストの流動性の目安となる定常粘度を測定した。続いて、ペーストの持つ弾性的および粘性的な性質を比較するための動的粘弾性測定を行った。そして、ペースト塗布時に表れるレベリング性に関連して、チクソトロピー性に関する測定を行った。最後の測定は一般にはあまり行われて（報告されて）おらず、本研究の独自の観点であり、ペーストのゲル化（再凝集）速度に関連している。

2.2.1 物性測定装置（レオメータ）

定常粘度測定、粘弾性測定には応力制御型レオメータ HAAKE MARS III（Thermo Fisher Scientific 社製）を使用した。Fig. 2.2.1 に測定部の概略図に示すように、測定端子にはコーン角 2°、プレート直径 35 mm のコーンプレート C35/2°Ti L を用いた。なお、その中心部の隙間は 0.105 mm であり、ペースト粒子直径(約 3 μ m : 正確には後述) に対しては、十分大きい。本レオメータは上部円板と下部円板の間に試験流体をはさみ込み、応力制御型であるので、上部円板にトルクを印加し、その時の円板の変位（回転角）の時間変化を測定し、試験流体の流動特性を算定する装置である。また、粘度の時間依存性測定にはひずみ制御型レオメータ ARES G2（TA 社製）を使用した。Fig.2.2.2 に測定部の概略図に示すように、測定端子には平行プレート直径 25 mm を用いた。隙間は 0.500 mm であり、ペースト粒子直径に対しては、十分大きく設定した。本レオメータは上部円板と下部円板の間に試験流体をはさみ込み、ひずみ制御型であるので、下部円板に変位（回転角）を印加し、測定されるトルクの時間変化を測定し、試験流体の流動特性を算定する装置である。なお、測定温度は 25°C に設定して行った。

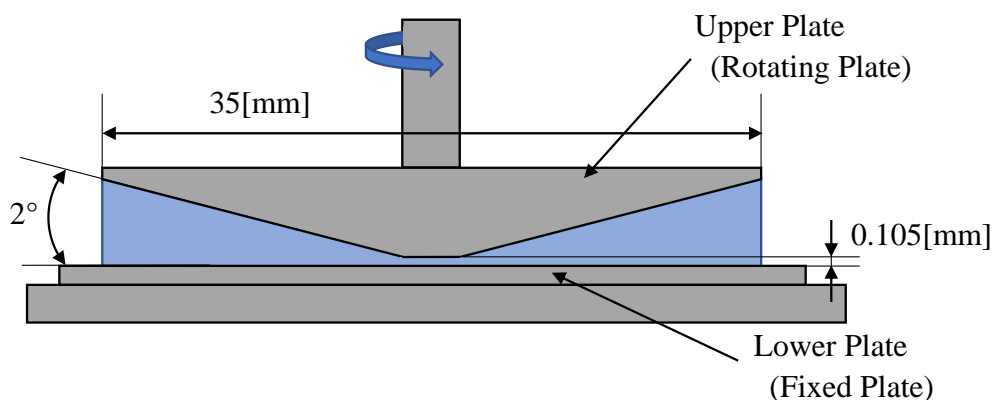


Fig.2.2.1 コーンプレートジオメトリ測定部の概略図 (HAAKE MARS III)

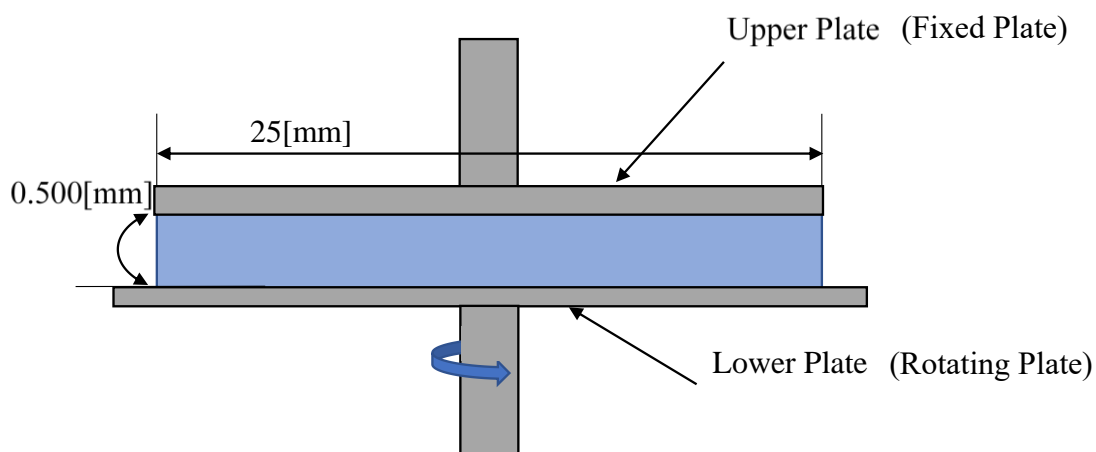


Fig.2.2.2 パラレルプレートジオメトリ測定部の概略図 (ARES G2)

2.2.2 定常粘度

定常粘度の測定方法について述べる。二円板間にはさみ込んだ試験流体に対して上部円板に一定のトルク（せん断応力）を印加し、せん断速度の定常値が得られたらその時点での数値を用いて粘度を計算し、さらに印加するトルクをステップ状に変化させるマルチステップによる測定を行った。この測定におけるせん断速度の定常値は、一定のせん断応力を加えた後にせん断速度の時間に対する変化率の絶対値が $|\frac{\Delta\dot{\gamma}}{\Delta t}| \leq 0.005$ を維持して 3 秒経過した点での値と定義した。なお、この条件を満たさない場合は、各せん断応力を印加し始めてから 360 s 後のせん断速度の値を定常値とするように設定したが、この条件になることはなかった。また、試験流体をはさんだ後は、最初の測定に対する構造の初期条件を統一するために予せん断として一定のせん断応力 50 Pa を印加し、休止時間を 120 s 与えた後測定を行っ

た。測定された結果は横軸にせん断速度 dy/dt 、縦軸にせん断粘度 η を取りグラフ化し、各せん断速度における定常粘度値および、グラフの傾きからそれぞれのペーストのシアシニング性（ペーストメーカーにおけるチクソ比に該当）を比較する。

2.2.3 動的粘弾性

ペーストの粘弾性特性を比較するため動的粘弾性測定を行った。本研究では周波数を固定して印加する応力振幅を変化させる応力依存性測定および、応力振幅を固定して周波数を変化させる周波数依存性測定を行った。レオメータのセンサにはコープレートを用い、挟まれたサンプルに正弦波状のトルクを印加した際の変位の応答を測定した。従来の研究で示したように印刷用のペーストの要件として動的粘弾性を用いる場合でも、特定の周波数、ひずみ振幅における損失角 δ の範囲を示す程度であり、貯蔵弾性率 G' や損失弾性率 G'' の全体の傾向について述べられていない場合が多い。そこで、本研究ではペーストで予想されるゲル化傾向がわかるように、応力振幅を変化させた際の G' や G'' の全体の変化に注目した検討を行う。これは、これまであまり取り上げられていなかった手法である。

2.2.4 チクソトロピー性

チクソトロピー性とは時間経過によって物質の内部構造が変化する性質である。例えば、静置した場合に粒子同士の凝集が進み、ゲル化し、その後、変形を加えた場合に、凝集が崩れてゾル化し、流動性が増す現象が知られている。変形により流動性が増す、すなわち粘度が下がることから、シアシニング性と混同して使用される場合もある。正確には、静置により時間経過とともに、ゲル化が進む時間依存性の現象であり、本論文も「チクソトロピー性」というタームを、この定義の下で用いる。ディップコーティングに用いられる導電性ペーストは、フィラーや樹脂・添加剤によって再凝集・ゲル化する性質を持ち、流動停止とともに状態変化（ゲル化）が進行するチクソトロピー性を有していると考えられる。今回扱うディッピング塗布では時間とともに変形状態から静止に向かう電極の形状変化が生じる。従って、塗布材料の物性の時間依存性の有無を検討しておくことは重要である。そこでゲル化のしやすさを確認するために、以下のような手順でチクソトロピー性の測定を行った。測定原理としては、Fig.2.2.3 に示すようなせん断と流動停止を繰り返す測定を行う。せん断速度を制御し、その際の応力の応答を測定する。まず一定せん断流れを与えることでペースト中のゲルをある程度解砕した平衡状態にして、その後流動を任意の時間停止させる。流動停止させることでゲル化する性質を持つペーストは時間とともにゲル化が進行すると考えられる。その後、再度流動させた際に、瞬間的に休止時間中に形成されたゲルが解砕されるために最大応力値が測定される。その後、流動下でのゲル化状態が再び平衡状態になると一定の応力値に収束する。そしてゲル化の進行具合により最大応力値に差が生じると考えられるため、

この最大応力値を測定することでゲル化のしやすさ、つまりチクソトロピー性を判断する。

本実験では、初期状態として一定のせん断速度で30s プレシア流れを印加した後に5分間の休止時間を設けた。ただし、装置の設定の関係上 0.0001s^{-1} のせん断速度で維持することを休止としている。その後、同じせん断速度の流動を印加し、休止させた後に再び同じステップ状のせん断流動を繰り返し印加する実験を行った。その時の休止時間 t_r を 2s, 5s, 10s, 15s, 20s, 30s, 60s と変化させた。なお、本研究は実際の製造工程での生産性の観点から最大休止時間を60sとした。また、せん断速度が 1s^{-1} と 10s^{-1} の場合とせん断印加時間を10s, 20sの測定を行い、与えるせん断速度やせん断時間による傾向の変化を確認した。

Input : shear rate

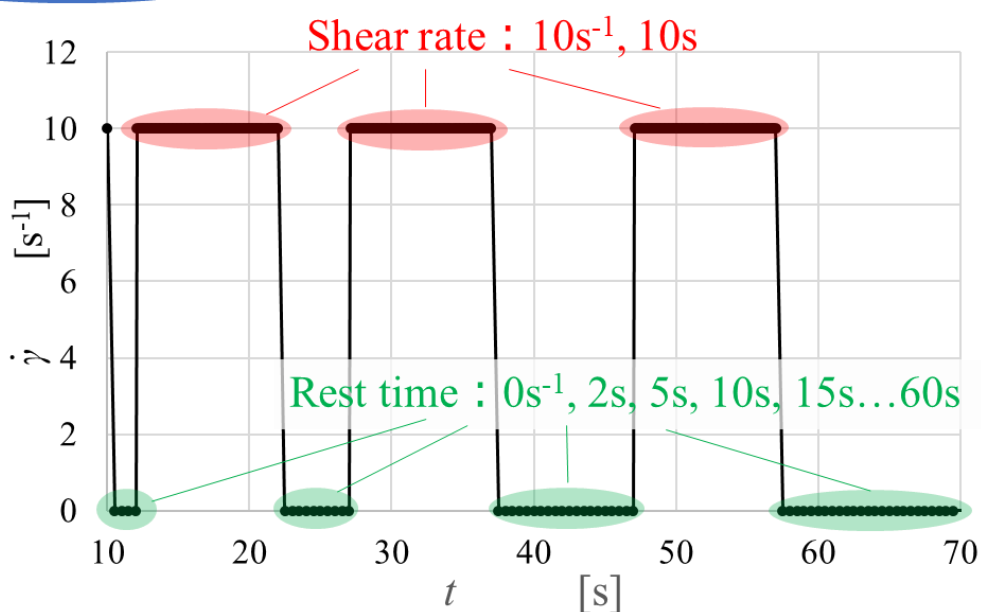


Fig.2.2.3 ペーストの流動性に対する直前の静止時間依存性測定のためのせん断速度入力波形 ($d\gamma/dt$ 10s^{-1} , t_s 10s の例)

2.3 レオロジーコントロール剤の分子量などの流動特性への影響

本研究ではペーストの組成を変更し、レオロジー特性への影響について検討を行った。本節では、組成上レオロジー特性にも影響を与えられと考えられる導電フィラー、熱硬化樹脂、有機溶剤の種類を一定とし、レオロジーコントロール剤の種類およびレオロジーコントロール剤の分子量を変化させた場合のレオロジー特性への影響を検討した。

2.3.1 供試ペースト

試験流体として用いる導電性ペーストはナミックス株式会社で調整した 6 種類である。

Table 2.3.1 にペースト組成の概略を示す。まず、共通的な仕様を述べる。導電フィラーと熱硬化性樹脂はそれぞれ重量比 90.0, 10.0 になるように配合し、導電フィラーとして良好な導電性を得るために一般的に用いられる球状およびフレーク状の銀粉の混合物を使用した。平均粒径が約 1 μm の球状銀粉、平均粒径が約 3 μm のフレーク状銀粉を 50:50 の比率で混合し使用されている。熱硬化性樹脂として分子量が約 700 のエポキシ樹脂、粘度調整用の溶剤にグリコール系の溶剤を使用した。

続いて、この構成成分に加えた添加剤について述べる。主に期待される効果としてはペーストのシアニング性の低下である。この目的でペーストに対し Table 2.3.1 に示す重量比率で 1.0 の割合で異なる 5 種類のレオロジーコントロール剤 A_i , A_{ii} , A_{iii} , A_{iv} , B を添加し、リファレンスとしてレオロジーコントロール剤を抜いたサンプルも同時に作製し、実験に供した。一般的にシアニング性を低下させる目的でのレオロジーコントロール剤は分子量の高い樹脂が用いられる。 $A_i \sim A_{iv}$ が同系列で分子量の違うレオロジーコントロール剤であり、 A_i が最も分子量が低く、 A_{iv} が最も分子量が高くなっており、これにより分子量の影響について検討を行った。別の種類のレオロジーコントロール剤として、添加剤 B も用いており、レオロジーコントロール剤 A_{ii} と同程度の分子量となっている。レオロジーコントロール剤の分子量の概略値を Table 2.3.2 に示す。サンプル名はそれぞれレオロジーコントロール剤を抜いたペーストを P_0 , A_i を添加したものを P_i , A_{ii} を添加したものを P_{ii} , A_{iii} を添加したものを P_{iii} , A_{iv} を添加したものを P_{iv} , B を添加したものを P_v とした。ペーストは導電フィラー、樹脂、添加剤、レオロジーコントロール剤をミキサーで混練し、3本ロールミルで分散させペースト化する。ペースト化した後、ディッピング工法に適した粘度まで有機溶剤を用いて粘度調整を行う。今回は慣習的に設定されている条件を採用し、回転型粘度計 Brookfield HB 型を用いてせん断速度 4s^{-1} で $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ になるように調整した。ディップコーティングにおいてはチップやプロット面への濡れ性といった部分も考慮する必要があるが、今回の検討で使用するペーストについては、主として濡れ性に影響する樹脂や溶剤種を固定し、配合上変更したレオロジーコントロール剤も非常に微小な量であることから今回扱うペーストについてはほぼ同一の濡れ性を有していると考えられる。

なお、添加剤 A と B の組成の違いの概略は後に簡単に述べるが、詳細な組成はノウハウの関係上、省略させていただき、結果として生じる物性の違いとして議論する。

Table 2.3.1 導電性ペースト組成

[weight]	P ₀	P _i	P _{ii}	P _{iii}	P _{iv}	P _v
Electro-conductive filler	Ag powder Flake / Sphere 50 / 50 [90.0]					
Resin	Epoxy resin [10.0]					
Additive	Curing agent / Coupling agent [0.5]					
Rheology control agent	-	A _i [1.0]	A _{ii} [1.0]	A _{iii} [1.0]	A _{iv} [1.0]	B [1.0]
Solvent	Glycol solvent [14~16]					

注) 表中の[90.0]などは、導電フィラーおよび樹脂の合計重量を100とした際の重量比率を表している。

Table 2.3.2 レオロジーコントロール剤の分子量目安

Rheology control agent	A _i	A _{ii}	A _{iii}	A _{iv}	B
Molecular weight [×10 ⁴]	5	12	16	30	13

2.3.2 レオロジー特性

本研究では、本節の結果から、レオロジー物性への影響を確認し、レオロジー物性の異なる材料の調整法を検討する。そこで、基本的物性として粘度特性と、動的粘弾性特性を検討した。チクソトロピー性についてはここでは扱わず、次節で調整したサンプルに関して示す。

2.3.2.1 粘度特性

まず上記6種類のペーストについて定常粘度測定を行った結果を、Fig.2.3.1に示す。図の横軸はせん断速度 dy/dt であり、縦軸はせん断粘度 η である。図からも確認できるが、先に述べたように粘度調整を行っているためせん断速度 $4s^{-1}$ 付近ではペースト間の粘度に差はない。また、いずれのペーストもせん断速度の増加とともに粘度が低下するシアニング性を示し、レオロジーコントロール剤を添加していない P_0 ではその傾向が強く、添加剤の効果が表れていることが分かる。一方添加剤 A_i から A_{iv} を添加した $P_i \sim P_{iv}$ ではほとんど差は見られなかった。すなわち、数10万程度の分子量の差では、粘度調整後の粘性特性に影響がないことが分かる。一方で、 P_v では今回検討した系の中では一番シアニング性が低くなっており、分子量とは別の要因が影響していることが分かる。

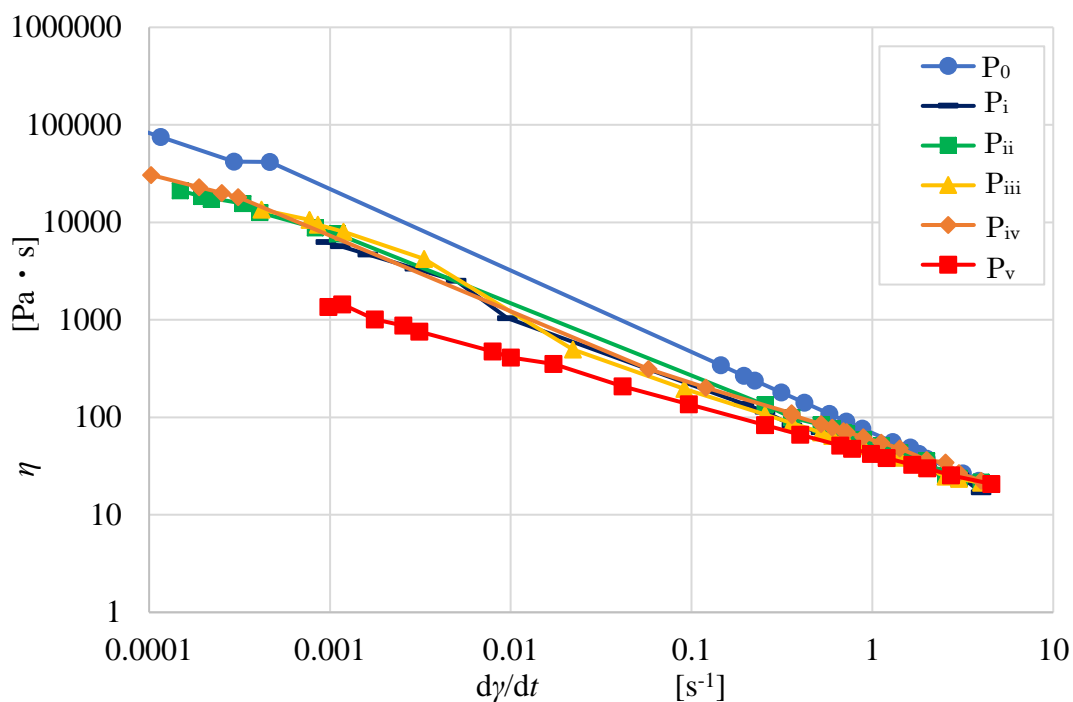


Fig. 2.3.1 定常粘度測定結果

2.3.2.2 動的粘弾性特性

Fig. 2.3.2 に供試ペーストの動的粘弾性特性の測定結果を示す。測定では周波数を 1Hz で固定し、応力振幅を 1~100Pa または約 250Pa まで変化させた。図の横軸は応力振幅 τ 、縦軸は貯蔵弾性率 G' であり、弾性的な挙動の違いについてその違いを示している。また、Fig. 2.3.3 に同じ測定で得られたひずみ振幅 γ の変化を示す。

Fig. 2.3.2 からレオロジーコントロール剤を添加していない P_0 では応力振幅 3Pa 程度まで一定の値を示し、強い弾性的な特性を示すことが分かる。その後、応力振幅が増加するに伴い G' は急激に低下し、弾性的な性質は非常に弱まる傾向がみられる。一方 $P_i \sim P_{iv}$ では応力振幅によらずほぼ一定の値を取り、 P_0 の応力振幅が 10Pa 以上の際の数値と同程度となっている。また、定常粘度測定結果と同様に $P_i \sim P_{iv}$ の間でほとんど差は見られず、分子量による G' への影響はほとんど見られなかった。 P_v では P_0 と同様に応力振幅 3Pa 程度まで一定の値を示し、応力振幅が増加するに伴い G' は低下した。

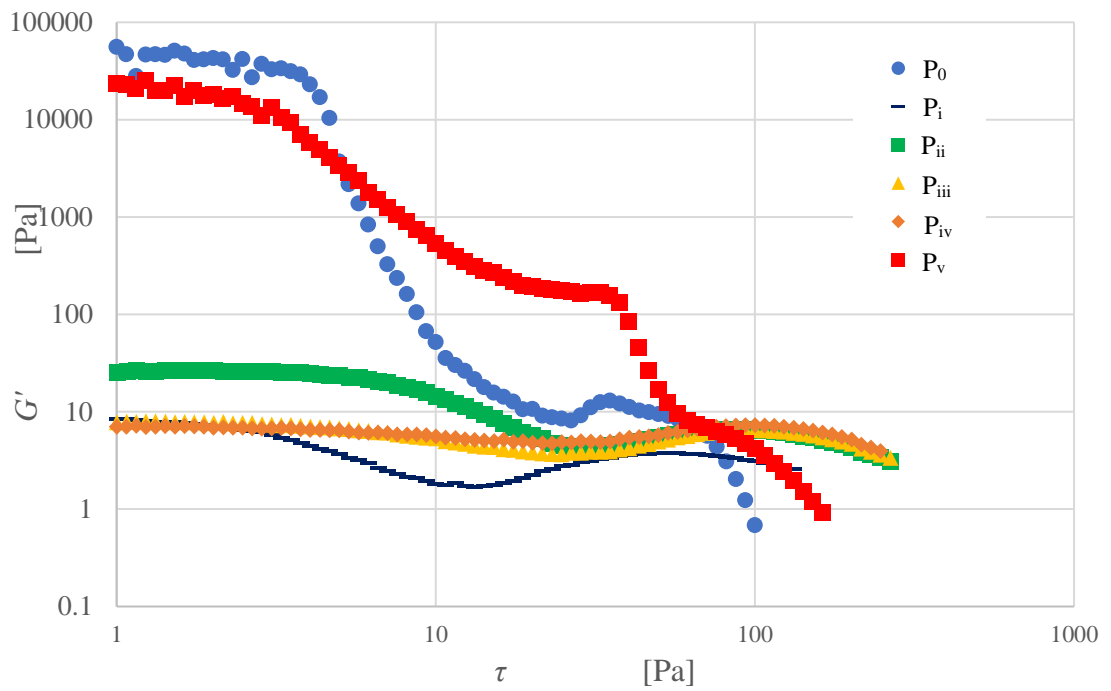


Fig. 2.3.2 動的粘弾性測定における貯蔵弾性率の変化

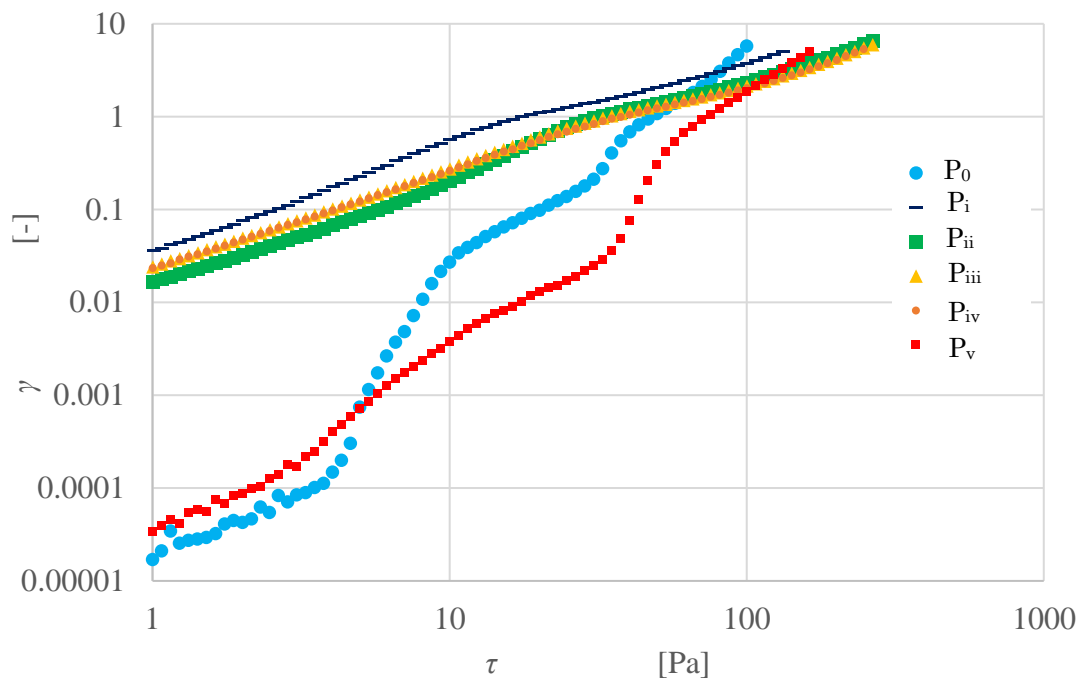


Fig. 2.3.3 動的粘弾性測定におけるひずみ振幅の変化

2.3.2.3 分子量などのレオロジー特性への影響に関する考察

ここで定常粘度測定結果と動的粘弾性測定結果について考察する。まず、定常粘度測定についてレオロジーコントロール剤を添加したペーストは添加していない P_0 に比べてシアシニング性が低下した。粒子分散系においては粒子が細かいほど凝集しやすくなるが、これにより低せん断速度において粘度が高く、せん断によって凝集構造が破壊され、シアシニング性が生じることが知られている。レオロジーコントロール剤は、それらが粒子間に介在し、凝集を抑制することでシアシニング性を低くしていると考えられる。また $P_i \sim P_{iv}$ の結果から、今回の検討で使用したレオロジーコントロール剤の分子量約 5 万から約 30 万の範囲では、シアシニング性が低下する傾向は同程度であり、分子量による効果の差は見られなかった。 P_v では分子量が P_{ii} と同程度にもかかわらず、 P_v の方がシアシニング性が低くなっていることから、分子量よりも分子自体の構造がより影響すると考えられる。 $P_i \sim P_{iv}$ に使用されているレオロジーコントロール剤 (A 系と呼称する) のものは、分子構造が直鎖型のものであるが、 P_v に使用されているレオロジーコントロール剤 (B 系と呼称する) の分子の構造は A 系のものよりも水素や酸素を含む構造となっており、ペースト中で分子同士が水素結合し、3次元的な構造を取っていると考えられる。この構造は、粘度測定のような大変形下では、粒子の凝集を阻害し、シアシニング性を下げるが、動的粘弾性測定で見られたような非常に応力振幅が低く、ひずみが低い場合には、 P_0 とほぼ同様の傾向となることから、逆に粒子間の凝集を助け、固体的な振る舞いが発生したと推測される。これは P_v が粘度測定ではシアシニング性が最も低い結果となったにもかかわらず動的粘弾性測定では P_0 と同様に弾性的な性質を示していることに対応する。実際、Fig. 2.3.2 で P_0 , P_v では G' が高い水準を示す $\tau=3\text{Pa}$ 以下の領域で、Fig. 2.3.3 でひずみ振幅が 10^{-4} 以下と非常に低くなっており、このひずみ振幅が非常に小さい範囲での P_0 , P_v は、ゲル化していることが予想される。この状態から、加える応力が大きくなるにつれてゲル構造が崩れ変形していく過程が Fig. 2.3.2 に表れていると考えられる。ただし、 P_0 と P_v では、凝集に関するメカニズムが異なっていると考えられる。 P_0 では、もともとレオロジーコントロール剤がないため、粒子間の凝集性が強く、それがゲル化とシアシニング性の強さに表れていると考えられる。これに対し、 P_v では微小変形時にはレオロジーコントロール剤自体が要因となりゲル化するが、大変形時の運動状態ではゲル化傾向を落とす本来の働きをしていることになり、大変興味深い結果と言える。レオロジーコントロール剤の詳細な分子構造がノウハウのため確認できないため、考察はこの程度にとどめる。一方で $P_i \sim P_{iv}$ ではゲル化の傾向はほとんど見られず、微小変形時にも流動性を保っていることが分かる。

以上の点から、A 系のレオロジーコントロール剤は、流動性の調整には有効であるが、ディッピング時に現れるレベリング現象などで、流動性を変化させることは困難であることが予想される。一方で、B 系のようにシアシニング性を抑制しつつも、弾性的特徴が発現する系では、今までペーストメーカーが検討しきれていない効果も期待できる。ただ

し、どの程度の弾性的効果もしくはその原因であるゲル化傾向が有効かに関しては知見がなく、さらに進んだ検討が必要である。そこで、次節では、A系とB系のレオロジーコントロール剤の混合比を変えることにより、どの程度、本節で見られた弾性的特徴またはゲル化の特徴が調整できるかを明らかにする。

2.4 レオロジーコントロール剤の配合比率によるペーストの流動性の調整

ペーストメーカーでは複数のレオロジーコントロール剤を添加しレオロジー特性を変化させて塗布形状向上を目指す場合がある。本節では2.3において使用したレオロジーコントロール剤 Aiv(本節内ではAと略す)とBの2種類を配合し、その配合比率を変化させレオロジー特性への影響を確認した。

2.4.1 供試ペースト

本検討ではレオロジーコントロール剤AとBの配合比率が異なる5種類の導電性ペーストを用いて実験を行った。Table 2.4.1にペースト組成の概略を示す。レオロジーコントロール剤以外の組成は2.3.1項と同様になっている。サンプル名はそれぞれレオロジーコントロール剤A 100%を添加したものをP1、A 75% B 25%をP2、A 50% B 50%をP3、A 25% B 75%をP4、B 100%を添加したものをP5とした。ペースト化した後、回転型粘度計 Brookfield HB型を用いてせん断速度 $4s^{-1}$ で $20Pa \cdot s$ になるように調整した。なお、作製した試料は、作製・調整後も若干の不均質性が残り、同じ試料でもサンプルを変えた場合には、 $\pm 10\%$ 程度の測定値のばらつきが生じた。本論文では、その影響を超えて十分な差がある場合を議論する。

Table 2.4.1 ペースト組成

[weight]	P1	P2	P3	P4	P5
Electro-conductive filler	Ag powder Flake / Sphere 50 / 50 [90.0]				
Resin	Epoxy resin [10.0]				
Additive	Curing agent / Coupling agent [0.5]				
Rheology control agent	A 100% [1.0]	A 75%, B25% [1.0]	A 50%, B50% [1.0]	A 25%, B75% [1.0]	B 100% [1.0]
Solvent	Glycol solvent [14~16]				

注) 表中の[90.0]などは、導電フィラーおよび樹脂の合計重量を100とした際の重量比率を表している。

2.4.2 レオロジー特性

2.4.2.1 粘度特性

まず上記 6 種類のペーストについて定常粘度測定を行った。Fig.2.4.1 にせん断速度が 0.001s^{-1} から 1000s^{-1} の範囲の定常粘度測定結果を示す。図の横軸はせん断速度 $d\gamma/dt$ であり、縦軸はせん断粘度 η である。各ペーストともせん断速度の増加と共にせん断粘度が低下するシアニング性を示す。当然であるが、粘度調整を行った 4s^{-1} 付近ではペースト間の粘度に差はほとんど見られない。また、P2, P3, P4 については測定範囲全体でほぼ同じ粘度変化をしている。P1 は低せん断速度域で他の試料に比べ粘度がやや低くなり、P5 では、逆に高せん断速度域で、他の試料に比べ粘度がやや低くなっている。次章で検討するディップコーティングにおいては、レベリング現象の影響があると考えられる。一般にレベリングでの代表的なせん断速度は高々 0.1s^{-1} 程度と言われる。また、後に示すように本研究で生じる変形速度も P5 で差が出る領域ほど高くないと予想される。これらの点から、P1 以外のサンプルの定常せん断粘度という観点からの影響はほぼ同じと考えられる。

ところで、ディップコーティング方式では、伸長粘度も影響している可能性がある。後の項で述べるように本節で用いたサンプルは、ゲル化または凝集構造形成を伴う時間依存性を有し、その影響を除いた伸長特性の測定は難しい。そこで、本論文では次章で述べる実際のディップ工程での伸長流動を考察することから、その影響の有無を議論することとする。

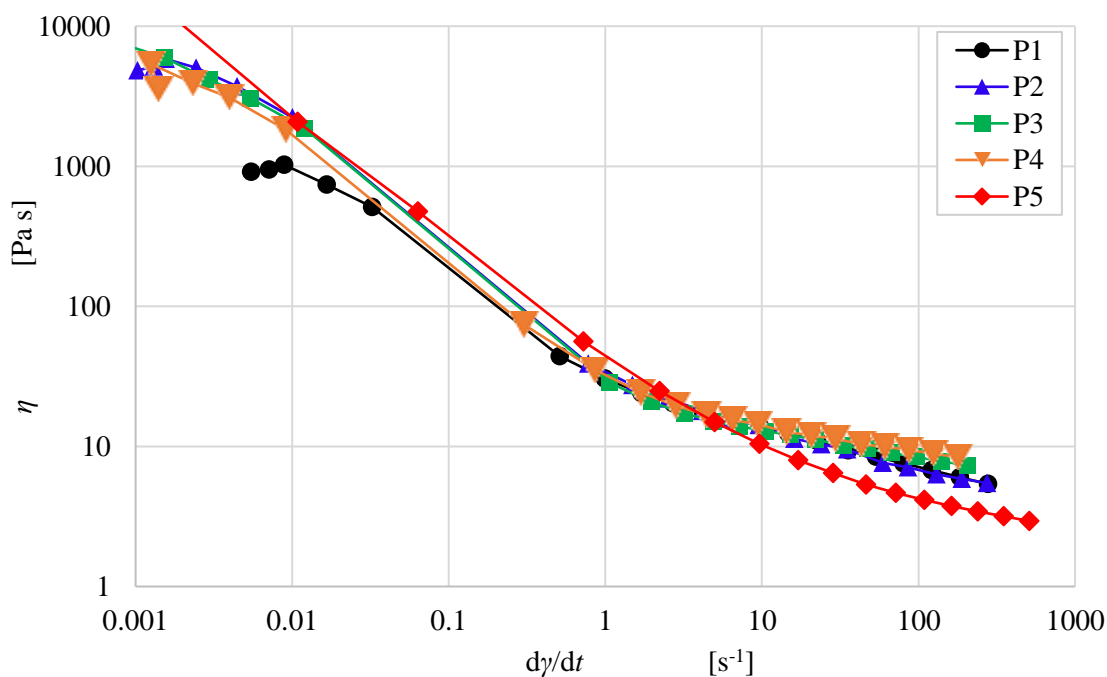


Fig. 2.4.1 定常粘度に対するレオロジーコントロール剤の配合比の影響

2.4.2.2 動的粘弾性特性

次にペーストの粘弾性特性を比較するため動的粘弾性測定を行った結果を示す。ここでは周波数を固定して応力掃引した結果と、応力を固定して周波数掃引した結果からペーストの特性を考察する。コーンプレートを用い、挟まれたサンプルに正弦波状のトルクを印加した際の変位の応答を測定した。まず周波数を 1Hz に固定し、印加応力を 0.5Pa から 50Pa まで変化させて測定した結果を Fig. 2.4.2 に示す。縦軸は弾性率 G' , G'' , 横軸には印加した応力振幅 τ を示している。P1 はすべての領域において損失弾性率 G'' が貯蔵弾性率 G' より高くほぼ一定の値をとり、粘性が支配的であることがわかる。P2, P3 は G' と G'' がほぼ重なり、印加応力 20Pa 程度までほぼ一定の値を示している。P4, P5 の順に G' が G'' よりも高く弾性的になっている。特徴的な点は、ある応力以上になるといずれの値も低下し、最終的には粘性が支配的になる点である。Fig.2.4.3 に Fig.2.4.2 の横軸をひずみ振幅に変更した図を示す。この図から結果として生じるひずみ振幅は高くても 1 未満であり、この測定のほとんどは線形範囲（ひずみが 0.5 未満）で行われていることが分かる。そして、ひずみ振幅は P5 が最も低い範囲で測定されている。この点から、低応力範囲では凝集体もしくはそれによるゲル化状態が維持されるが、ある応力以上になると凝集構造の破壊が起きていることが予想される。そして、P5 では大規模な構造体の形成により、高弾性率を保つが、比較的その強度は低く、崩れやすいことと考えられる。P4, P3, P2 とその傾向は低くなる、すなわち構造体のサイズが小さく、その結果、弾性率は低いとその構造は小さい分だけ変形の中でも、ある程度高い応力まで維持されることが考えられる。これらの材料の定常粘度特性に差があまりないことは、Fig. 2.4.2 で応力が高い領域（＝変形量がある程度大きくなった領域：以下、高応力領域）で変形性（弾性率）に差が少なくなっている点と対応していると考えられる。このようにこれらの試料は、応力が低く、変形量が十分小さい範囲（以下、低応力領域）でその特性に明確な差が表れることがわかる。

Fig.2.4.4 に応力振幅を 1Pa で固定し、周波数を 0.1~100Hz で変化させて粘弾性の周波数依存性の測定を行った結果を示す。横軸は角周波数を示し、縦軸は G' と G'' を示している。P1~P4 の G' と G'' は角周波数依存性を示し、周波数の増加とともに弾性率が増加している。その値の大小関係は Fig. 2.4.2 に対応する粘弾性特性を示し、この低応力領域では試料の粘弾性特性の違いは維持されることがわかる。一方 P5 では G' の角周波数依存性が非常に弱く、応力が小さい領域では流体と言うよりもゲル化している状態に近いことが確認できる。以上の結果から低応力領域では P5 では比較的弾性的な性質を持っておりゲル化が起こることが考えられ、また P1 ではゲル化がほとんど起こらないことが予測できる。レオロジーコントロール剤 B の割合が増えるとゲル化しやすい傾向にあると考えられる。次項では、これらを確認するためにペーストの粘度のチクソトロピー性（時間依存性）を確認する。

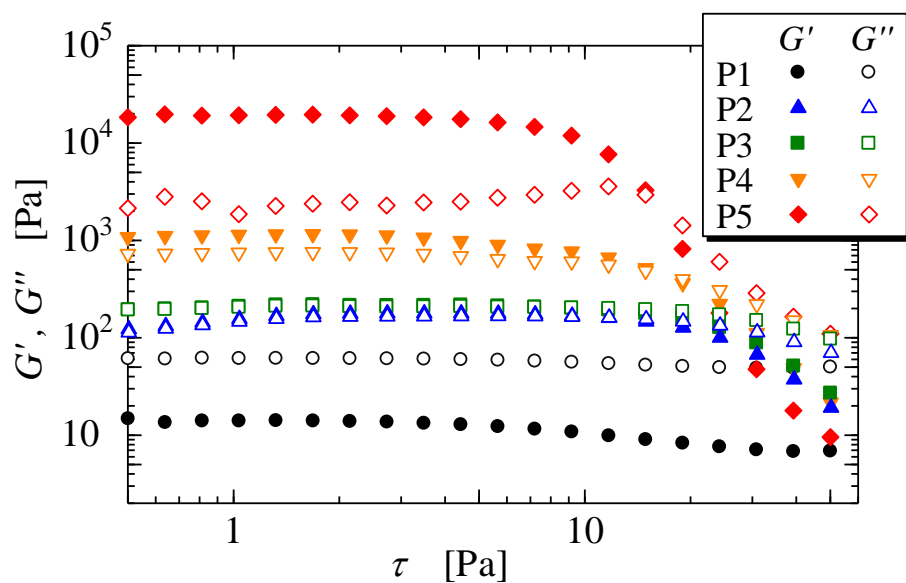


Fig.2.4.2 動的粘弾性特性の応力依存性

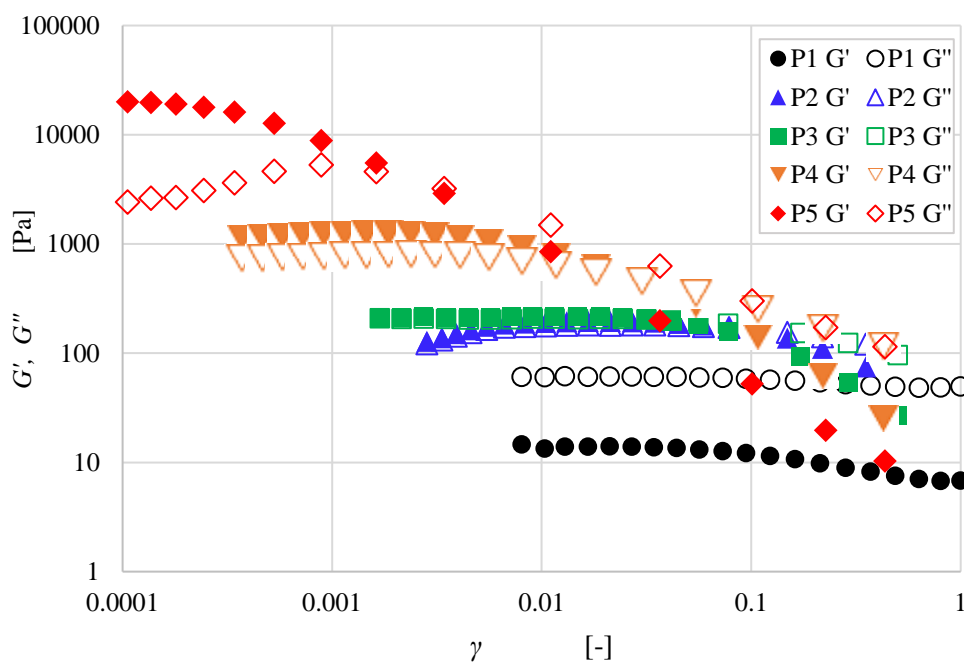


Fig.2.4.3 動的粘弾性特性のひずみ振幅との関係

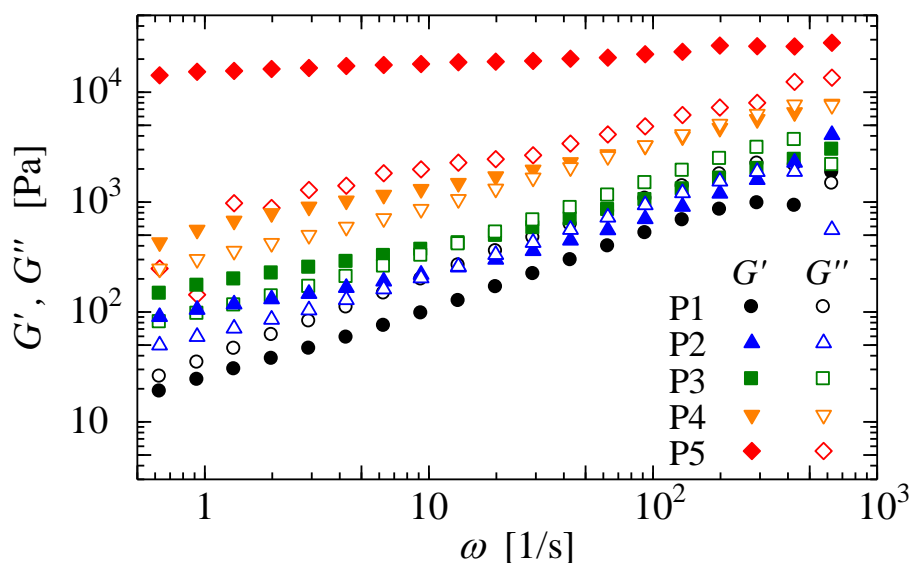


Fig.2.4.4 動的粘弾性特性の周波数依存性

2.4.2.3 チクソトロピー性の検討

前述の通り，これらのペーストはゲル化もしくは凝集構造を形成している可能性が高い。また，ディップコーティングは非定常工程であり，時間とともに形状変化が生じる。従って，塗布材料の物性の時間依存性の有無を検討しておくことは重要である。特にディップコーティング方式による電極形成では，流動後のレベリング性の影響が大きいと考え，流動停止時の粘度の上昇すなわち，構造の回復性(チクソトロピー性)について検討した。2.2.4項で，Fig.2.2.3に例示したように流動休止時間を変化させ，その間に構造回復によりどれだけ粘度増加が生じるか，具体的には，その影響による流動再開に要する応力の休止時間依存性の測定を行った。

Fig. 2.4.5に，P5を用いて，せん断速度 dy/dt が $10s^{-1}$ ，せん断印加時間 t_s が $10s$ の場合に得られた応力の応答波形を例示する。同図から，流動開始直後に応力の最大値を示し，その最大値が休止時間の増加とともに増加しているというチクソトロピー現象の典型的な傾向が確認できる。すなわち，休止時間中に凝集構造の成長によるゲル化が進んでいることがわかる。一方でゲル化が起こらないペースト (P1) では Fig. 2.4.6のように流動開始直後の応力の増加はわずかでありほぼ一定の値を示している。これらの結果から，Fig. 2.4.5に示す流動再開直後の最大応力を τ_{max} と定義し，また流動後半のほぼ一定値になった値を τ_{∞} と定義し，検討した。

まず，この最大応力 τ_{max} と応力の定常値 τ_{∞} の妥当性について確認する。用いたレオメータの特性上，流動開始時の瞬間的な立ち上げデータを得ることができず， τ_{max} はここに示す値より高い可能性がある。この点を考慮して外挿値などを用いて検討した例を Fig.2.4.7に示

す。サンプリングレートの関係で、流動開始後の最初のサンプリング時 0.1s での測定値が τ_{\max} となるが、それ以前に τ_{\max} が生じている可能性もある。そこで、このデータラインを 0s まで外挿し、最大で見積もられる近似値を求めてみた。図より 250Pa 程度と予測される。これは最も極端な近似であり、立ち上げ時の遅れを考えれば、ここまで大きな差はないと予想される。しかし、念のためこの値を用いて差を検討してみた。今回用いた P1~P5 ではこれらの実測値と外挿値の差は最大でも 20%程度であった。以下に示す Fig.2.4.9 でこの誤差は、材料による違いに対し、定性的には影響しなかったため、ここでは 0.1s での測定結果を便宜的に τ_{\max} として示す。また、流動時間 10s の場合での τ_{∞} は、Fig.2.4.8 に例示されるように、休止時間には依存せず一定の値を示し、そのばらつきはペーストによらず最大でも 10%以下であった。したがって、10s 以上流動した場合の τ_{∞} は定常値と見なして問題ないことが確認された。

Output : shear stress

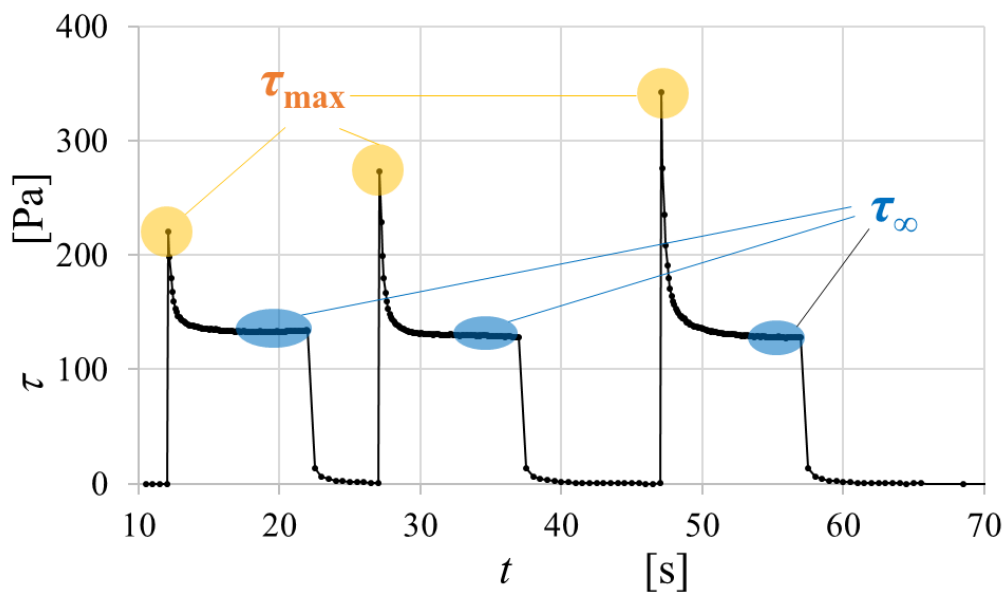


Fig.2.4.5 休止時間後の再流動時の応力応答 (P5)
 ($d\gamma/dt = 10s^{-1}$, $t_s = 10s$)

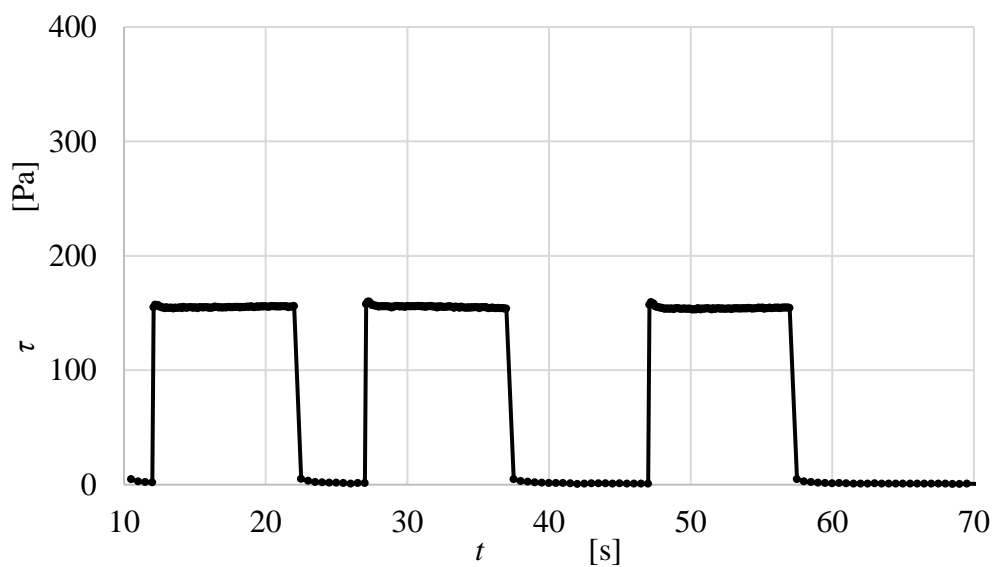


Fig. 2.4.6 休止時間後の再流動時の応力応答 (P1)
 ($d\gamma/dt = 10s^{-1}$, $t_s = 10s$)

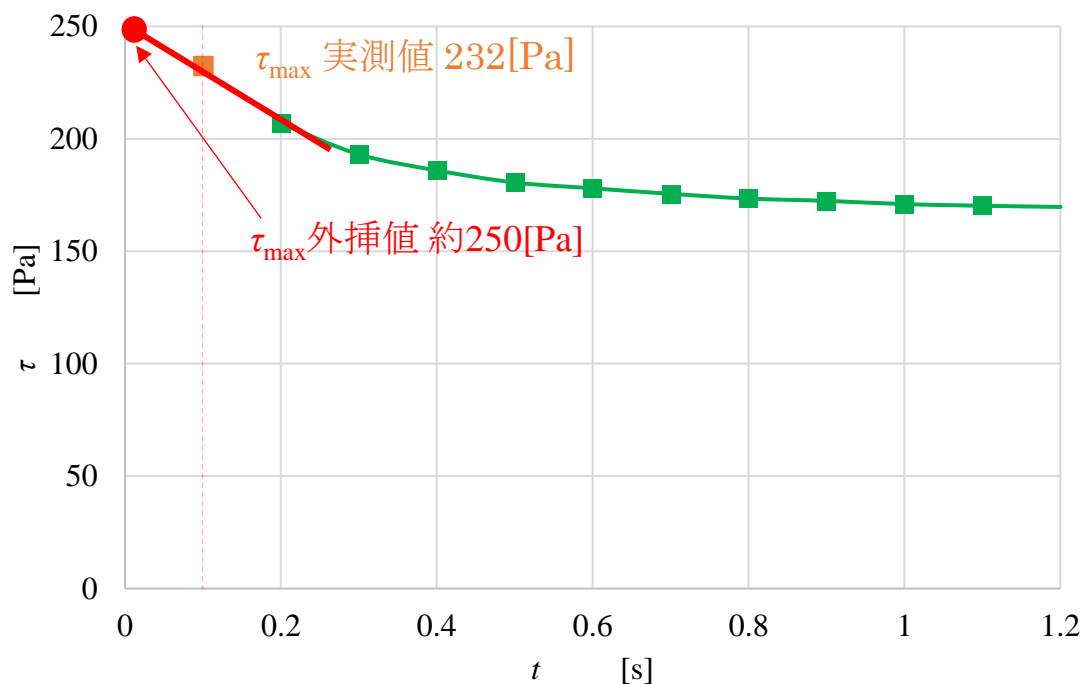


Fig.2.4.7 τ_{\max} の妥当性の検討例 (P3 ; $dy/dt=10s^{-1}$, $t_r=2s$)

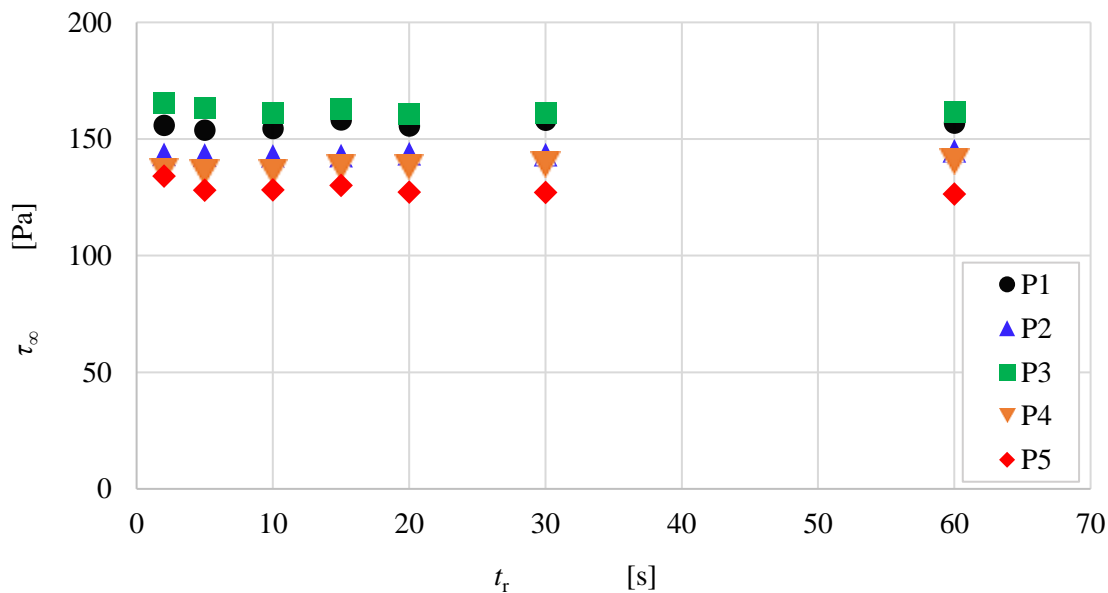


Fig.2.4.8 τ_{∞} に対する休止時間 t_r の影響
($dy/dt=10s^{-1}$, $t_s=10s$)

これらの結果を踏まえて、以下で休止時間中に構造がどの程度再構築されたか（ゲル化が進行したか）の指標として、流動再開後の最大せん断応力 τ_{\max} と定常値 τ_{∞} との差（すなわち、増分）を定常値 τ_{∞} で除した $(\tau_{\max}-\tau_{\infty})/\tau_{\infty}$ を定義し、休止時間に対し整理した。せん断速度 10s^{-1} の場合の結果を Fig. 2.4.9 に示す。この測定範囲内では、増分と休止時間はべき乗の関係が仮定できるが、この増分は最終的には完全にゲル化が完了して一定値になると考えられ、ここに示した時間範囲内では構造化もしくはゲル化が進行中のデータと見なすことができる。そして、同じ休止時間で、この値が高いほどゲル化が進んでいることを意味する。同図から、P1 の休止時間に対する $(\tau_{\max}-\tau_{\infty})/\tau_{\infty}$ の増加がごくわずかであることから、休止時間中に凝集構造の成長はほとんどないことがわかる。P2 から P4 はある程度凝集構造が成長することがわかり、P5 はわずかな休止時間でも値が増加することから、ゲル化が急激に進行することがわかる。この特徴が、ディップコーティングの結果にも影響していることが予想される。

せん断印加時間 20s の結果を Fig.2.4.10 に示す。図中の直線は Fig.2.4.9 で求められた近似線である。近似線と測定データを比較し、こちらは、先に検討したようにせん断印加時間が 10sec 以上の結果であるので Fig.2.4.9 とほぼ同じ結果が得られていることが確認できる。なお、測定時に P5 が継時変化による変質が確認されたため P1～P4 までの結果のみで検討した。次にせん断速度の影響を検討する。せん断速度 1s^{-1} の場合に P1～P4 で得られた結果を、Fig.2.4.11 に示す。図中の直線は、前図同様に Fig.2.4.9 の近似線である。せん断速度が $1/10$ になったにもかかわらず、 10s^{-1} の結果とほぼ同じであることが分かる。すなわち、本実験条件範囲内で算定された $(\tau_{\max}-\tau_{\infty})/\tau_{\infty}$ は、せん断印加時間が十分である場合には、せん断速度によらずほぼ同じ値を示すことがわかる。

以上、ある程度限られた実験条件内ではあるが、休止時間中のゲル化の進行状態をせん断速度によらず示すことから、この値がディップコーティング時のレベリング現象の評価の指標となるか否かを、次章で議論する。

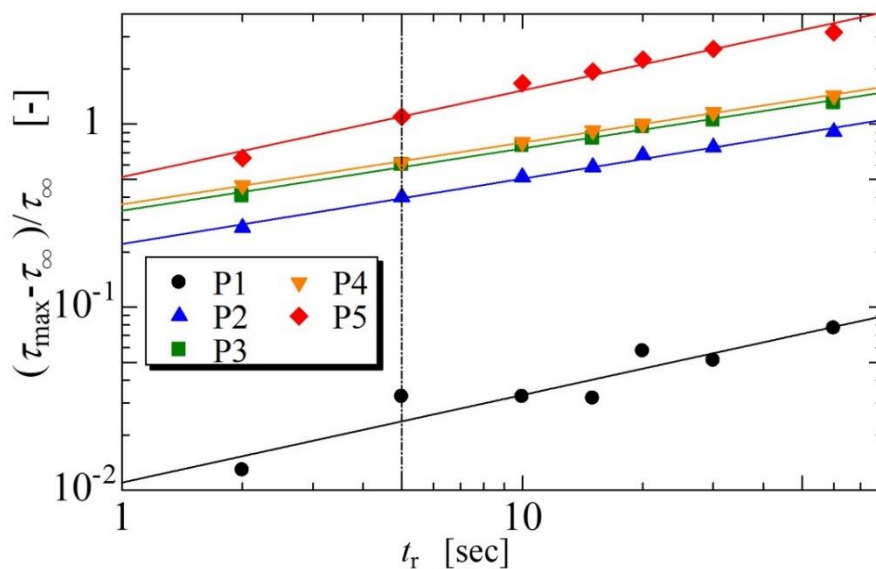


Fig.2.4.9 流動休止直後の基準化された応力増加量
($dy/dt = 10s^{-1}$, $t_s = 10s$)

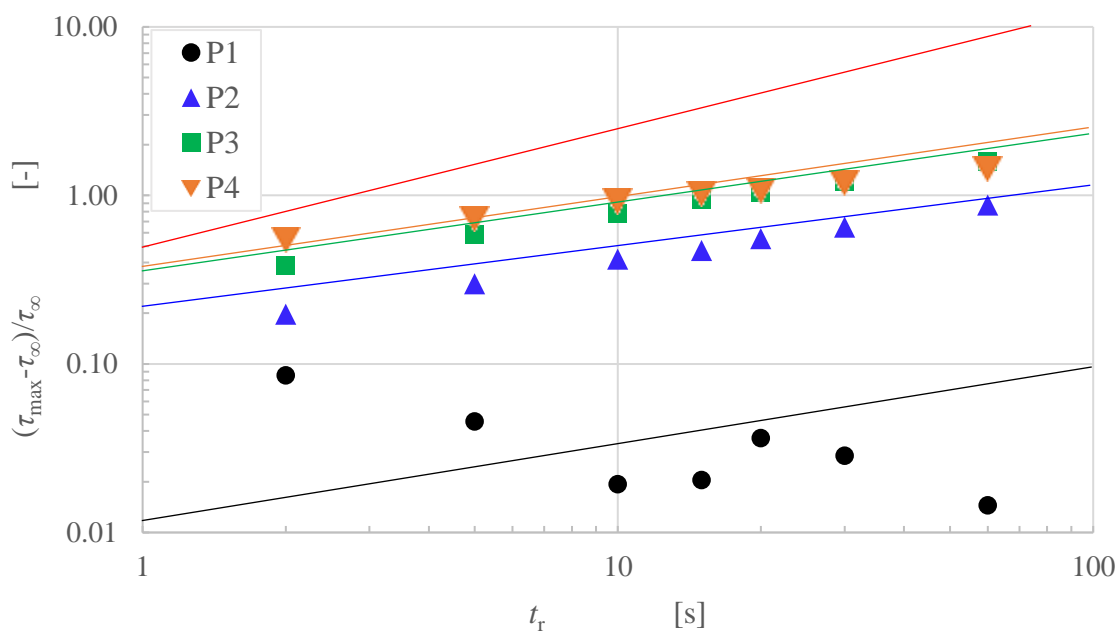


Fig.2.4.10 流動休止直後の基準化された応力増加量
($dy/dt = 10s^{-1}$, $t_s = 20s$)

*図中の直線は Fig.2.4.9 で求めた近似線

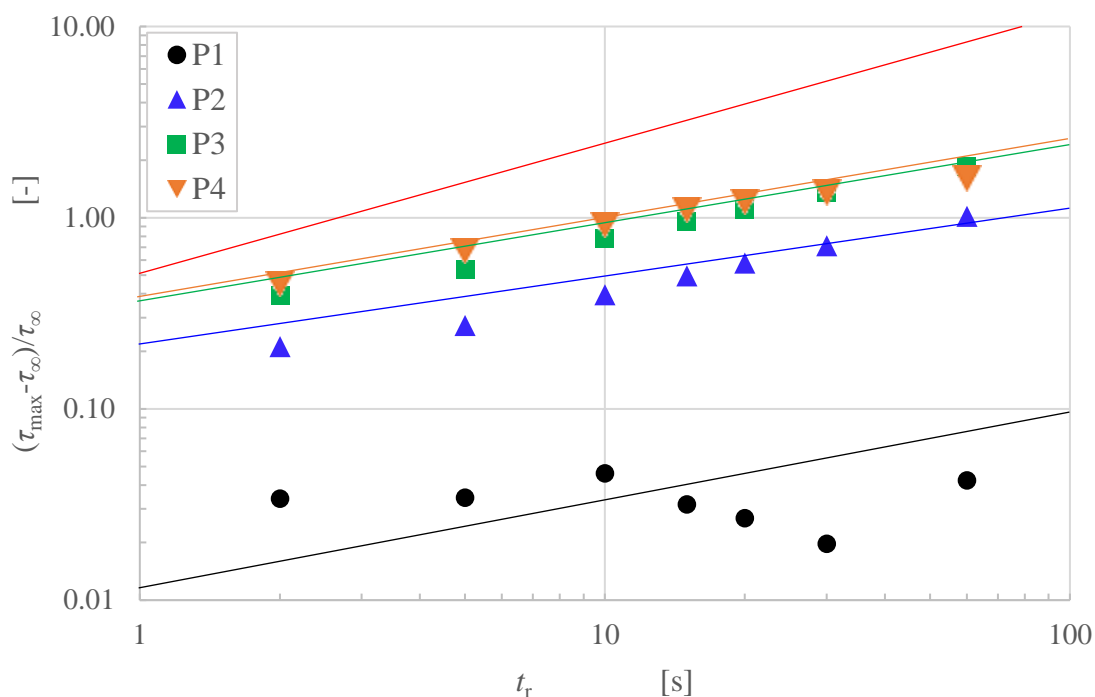


Fig.2.4.11 流動休止直後の基準化された応力増加量

($dy/dt=1s^{-1}$, $t_s=10s$)

*図中の直線は Fig.2.4.9 で求めた近似線

2.5 まとめ

ディップコーティングに用いられる導電性ペーストにおいて、導電性に影響する母材の組成を等しくし、レオロジーコントロール剤を変えた場合の流動性について、メーカーでも利用可能な一般的なレオメータを用いて、検討し、以下の結果を得た。

まず、同系統で分子量の異なるレオロジーコントロール剤 (A 系) 4 種類と系統の異なるコントロール剤 (B 系) 1 種類、計 5 種類を添加した効果を、添加していないペーストと比較した。定常粘度に対しては、レオロジーコントロール剤を使用することでシアニング性の低減が確認されたが、A 系において変化させた分子量の範囲ではシアニング性の低減効果にほとんど差は見られなかった。B 系では A 系以上のシアニング性低減効果が確認できた。この点からシアニング性の低減には分子量よりもレオロジーコントロール剤の分子構造が影響していると考えられた。

続いて、異なるレオロジーコントロール剤 A 系と B 系を組み合わせ、その配合比率の影響について検討した。定常粘度はあるせん断速度での粘度を揃えれば、ほぼ等しいシアニング性を示すことが分かった。動的粘弾性特性では、低応力下では凝集構造が存在しゲル化する傾向が、配合比によって異なることが確認された。また、高応力下では材料による差

はほとんどなくなり、定常粘度測定の場合と似た傾向を示すことが明らかになった。さらに、チクソトロピー性に関しては、静止時間中に凝集構造が成長し（ゲル化が進み）、流動再開には高い応力が必要となることが確認され、その程度はレオロジーコントロール剤 B 系の比率が高いほど顕著に表れることが明らかになった。

動的粘弾性特性の低応力下と高応力下での流動性の変化やチクソトロピー性の検討はこれまで報告例がなく、本研究で初めて明らかに（報告）されたものである。これらの特性の違いを考慮し、次章で、この特性がディップコーティングで発生する現象にどのように影響しているかを解明する。

第3章 ディップコーティングによる電極形成

3.1 はじめに

ディップコーティングは電子部品業界においてチップ部品，例えば今回扱うインダクタをはじめ MLCC やチップ抵抗器，タンタルコンデンサなどの電極形成などに広く用いられている。ディップコーティングでは，導電ペーストの中に電極を形成しようとする部品を浸漬し，浸漬した部分にペーストが付着，その後乾燥・硬化を行うことで部品に電極を形成する。実際の塗布機では，定盤上に均一な厚さにスクレーパを用いてペーストを伸ばし，その上に数百個単位のチップを取り付けた板（キャリアプレート）を押しつけ，引き上げる。この工程をディップ工程と呼ぶ。続いて，定盤上のペーストを一度スキージで掻き取り，再び何も無い定盤上にディップ工程後のキャリアプレートを押しつけ引き上げる。これによりディップ工程後の余分なペーストを定盤上に転写し，落とすことができる。この工程をプロット工程という。そしてこの後に乾燥・硬化工程と続く。このようにして一度に大量の部品に電極を形成できるのがディップコーティングの利点となる。理想の形状としては凸形状のない平坦な形状であり，膜切れがなく膜厚さが均一であることが求められる。また，面と面との導通を必要とするため角部(edge 部)においてある程度の膜厚が確保されていることが求められる。

ディップコーティング時のペーストの流動を把握することは非常に重要である。しかし一方でその流動挙動の観察は装置の構造上難しいとされてきた。そこで本研究では塗布工程を模擬したディップコーティング模擬装置を製作し，単一のチップについてディップ工程，プロット工程を行い観察することでペーストの流動および変形挙動を把握する。その上で，2章で明らかにしたペーストのレオロジー特性と塗布特性とを比較し，その関係について検討した。

3.2 実験装置

本実験で使用したディッピング装置の全体像を Fig.3.2.1(a)に示す。上部にパルスモータで制御される自動ステージ (ALS-4001-G0M) を縦に設置することで，このステージ面に取り付けられている模擬チップの固定装置を上下動できるようになっている。チップ固定部を Fig. 3.2.1(b)に示す。先端にスリットが切られており，ボルトで締めることにより，同図で確認できる穴部に装着されたチップを保持する構造になっている。また，下部にパルスモータで制御される自動 Z ステージ (ALV-300-HM) を設置し，その上にペースト槽を置くことでペースト槽全体を上下動できる構造になっている。本実験では模擬チップの位置を上部ステージで調整した後，下部に設置した Z ステージを上下動することでディッピングを

模擬した。ペースト槽の写真を Fig. 3.2.1(c)に、またその模式図を Fig.3.2.2 に示す。Fig. 3.2.1(c)の左側の槽 (7.0mm×7.0mm×1.0mm) にペーストを擦切る形で入れて、ディップ工程のペースト槽とした。ブロット工程では、ペースト槽を横にスライドさせ、中央平面部をブロット面として用いた。実験には模擬チップとして 3.5mm×2.7mm×1.8mm のフェライト系の金属粒子をエポキシ樹脂で固めたダミーチップを使用した。インダクタチップを模擬したものである。その模式図を Fig. 3.2.3 に示す。チップの 2.7mm×1.8mm の面への塗布を行っている。まず、ディップ工程では模擬チップをペースト槽に 0.5mm 浸漬し、5 秒間静止後に、 $V_u=0.04$ mm/s の速度で下部ステージを 2.5mm 下げる。ブロット工程ではチップ端面とブロット面間のすきまが 0.1mm となる位置まで 2 面を接近させ、10 秒間静置する。その後、ディップ工程と同じ条件で下部ステージを下げる。これらの工程は連続して行い、その際のペーストの流動・変形状態をビデオカメラ VW-9000(Keyence 社製)を用いて 30fps で撮影して、解析した。各ペーストともに 3 回の実験結果から、ディップ・ブロット時のペーストの流動挙動および塗布直後の膜厚について比較を行った。ブロット工程後に、模擬チップを 200°C に設定した送風乾燥機(DO-300FA)に入れ 30 分間乾燥・硬化させた。硬化後の膜厚も測定するとともに、コーティング部を切断し VE-8800(Keyence 社製)を使用して、断面観察を行い、乾燥・硬化後のエッジ部の膜厚も検討した。

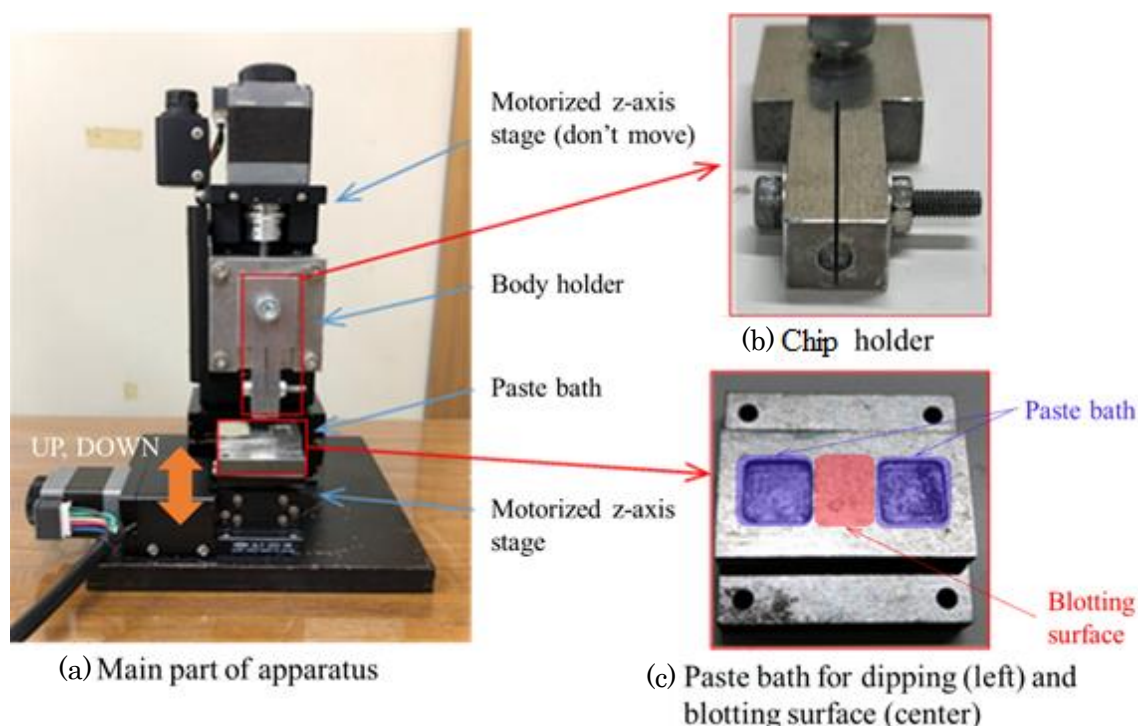


Fig. 3.2.1 ディッピング装置

((a) 全体図, (b) チップホルダー, (c) ペースト層, ブロット面)

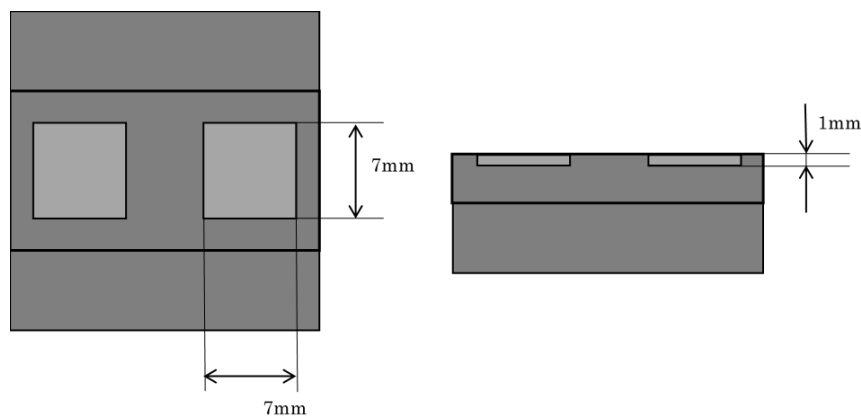


Fig. 3.2.2 ペースト槽，プロット面の模式図

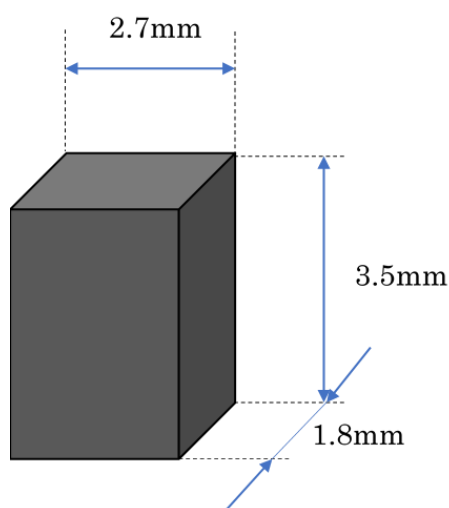


Fig. 3.2.3 模擬インダクタチップの模式図

3.3 実験方法

3.3.1 模擬チップの設置・ゼロ点合わせ

まず，模擬チップをピンセットでつかみ，Fig.3.3.1の模擬チップホルダーに模擬チップを固定する．次にペースト槽を下部 Z ステージの上に置く．本実験では模擬チップをプロット面に下げ，模擬チップの下端がプロット面と接したときの点をゼロ点とし，模擬チップをペーストの入っているディップ槽に下げ，模擬チップの下端がディップ槽のペースト液面と接したとき，つまり，ペーストに付着し始めるときの点を液面ゼロ点とした．

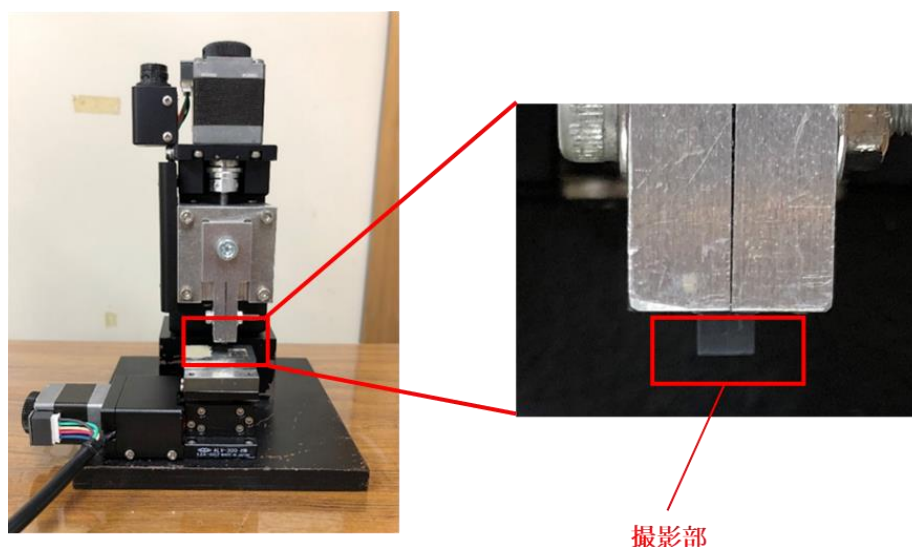


Fig. 3.3.1 ディッピング工程観察部

3.3.2 ディップ工程

ディップ工程の模式図を Fig.3.3.2 に示す。まず、上部 Z ステージを動かすことにより模擬チップを液面ゼロ点に合わせる。次に、3.2 で述べた通り、下部 Z ステージを上げて模擬チップをペーストに 0.5mm 浸漬する。その後 5 秒間静止させ、続いて $V_u=0.04 \text{ mm/s}$ の速度で下部 Z ステージを下げる。この工程により、模擬チップにペーストを付着させた。この時のペーストの状態をハイスピードカメラで撮影した。

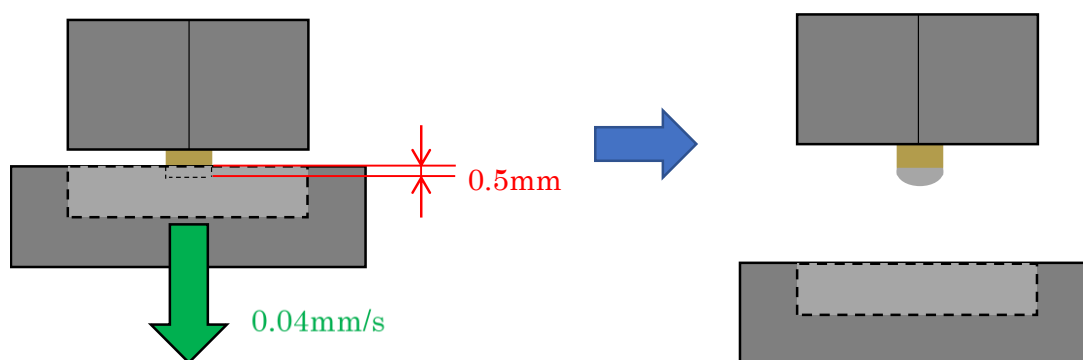


Fig. 3.3.2 ディップ工程模擬図

3.3.3 ブロット工程

ブロット工程の模式図を Fig.3.3.3 に示す. 3.2 で述べた通り, ゼロ点と模擬チップの下端の間が 0.1 mm になるように下部 Z ステージを上げる. これにより, 模擬チップに塗布されたペースト下面はブロット面に付着する. その後, 10 秒経過してから 0.04 mm/s で下部ステージを下げる. これによりペーストはブロット面との間で伸長を受け, その一部がブロット面に転写され, 塗布厚さを減ずることができる. この場合もその際のペーストの流動を, ハイスピードカメラで撮影した. 撮影条件は, ディップ工程の際と同じである.

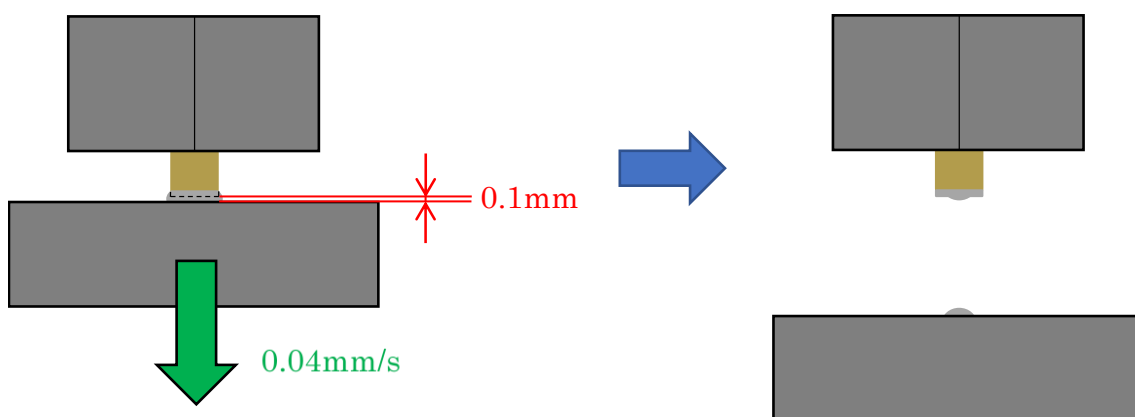


Fig. 3.3.3 ブロット工程模擬図

3.3.4 乾燥・硬化工程

ディップ・ブロット工程終了後, 強制対流式定温乾燥機 (DO-300FA) を使用して 30 分間約 200°C で乾燥・硬化させた.

3.3.5 塗布膜厚の評価方法

Fig. 3.3.4 にディップ工程後とブロット工程後のペーストの状態を撮影した結果を例示する. ディップ工程後のチップ端面の液膜厚さ H_a とブロット工程後の液膜厚さ H_b を Fig. 3.3.4 のように定義して, 撮影した画像から画像解析ソフトを用いて測定を行った. また, 乾燥・硬化工程後の液膜厚さ H_c および, 後に示す Side 膜厚 H_{sc} を Fig.3.3.5 に示すようにマイクロメータを用いて測定を行った. また, 製品化させた際に塗布された面同士の導通は非常に重要であるためエッジ部の膜厚 H_e も Fig.3.3.6 に示すように SEM 写真から測定した.

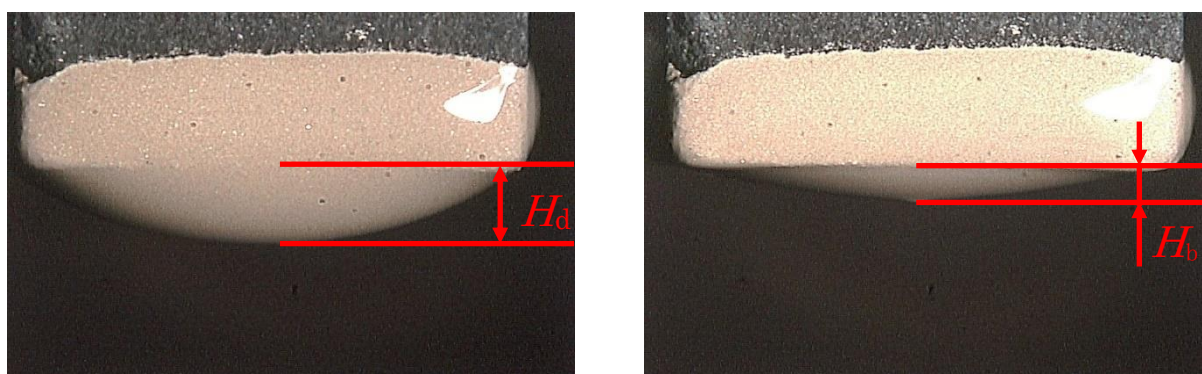


Fig. 3.3.4 ディップ工程後の液膜厚さ H_d とプロット工程後の液膜厚さ H_b

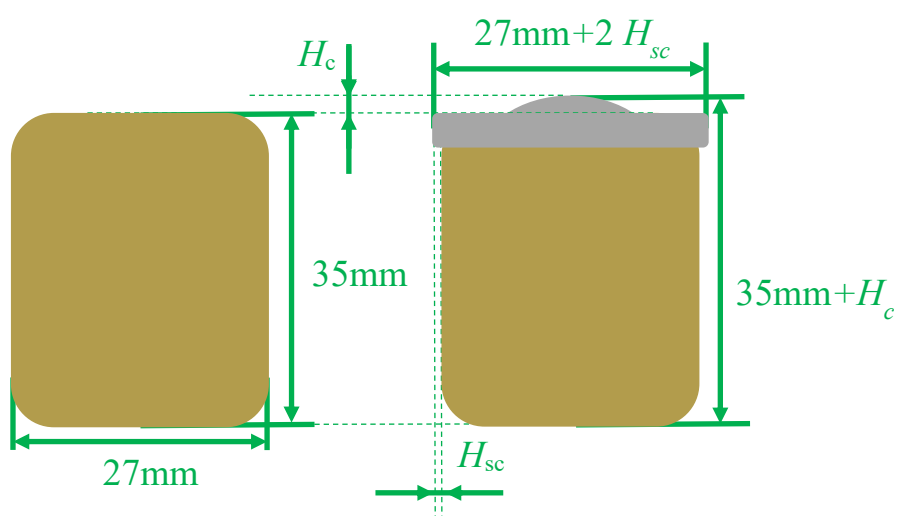


Fig. 3.3.5 乾燥・硬化後の膜厚さ H_c と side 膜厚 H_{sc}

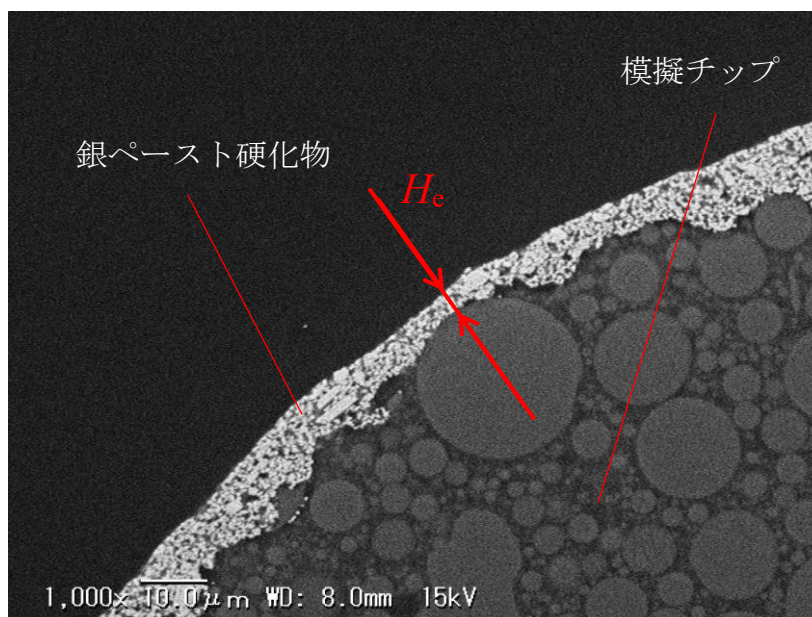


Fig. 3.3.6 乾燥・硬化後の edge 膜厚さ H_e

3.4 実験結果および考察

3.4.1 ディップ工程およびプロット工程におけるペーストの流動と変形

まず、ディップ工程での引き上げ時の流動の様子 (P3) を Fig. 3.4.1 に例示する。図の(a)から(d)へと時間進行しており、ペーストの液柱がくびれ、破断後、レベリングしている現象が確認できる。この図では液柱破断までは、伸長の影響が強い流れに見えるが、流動初期の段階も確認してみる。プロット工程での引き上げ時の流動の様子(P3) を Fig.3.4.2 に例示する。ディップ工程と同様に引き上げと同時に液柱が形成され、Fig.3.4.2(b)、(c)に矢印で示したように液柱が収縮する方向に流動する様子が確認できる。このことからディップ工程およびプロット工程では液柱の収縮時には、せん断変形、伸長変形の両面を検討する必要があることが分かる。なお、本論文では、付着後流動変形するペーストの各部位を、Fig. 3.4.3 に示すように top 部, side 部, edge 部と称す。

3.4.1.1 液柱破断までの流動

まず、top 部に関連して、Fig. 3.4.1 の(c)までの流動を検討する。最終的な液膜厚さには、破断時にどれだけチップ側にペーストが残っているかも影響する。そして、この破断現象には伸長的な流動も影響している可能性がある。

まず、予備的に行った実験結果を示す。Fig.3.4.4 に今回検討を行ったペーストと類似の組成（銀粉及び銀樹脂比率が同じで P3 と同様のレオロジーコントロール剤比率で、レオロジーコントロール剤の添加量と溶剤種が異なる）からなるペーストを用いてディップ工程における引き上げ時のペーストの糸曳き性について引き上げ速度を変えた実験を行った結果の例を示す。引き上げ速度 V_u を 0.3mm/s, 3.0mm/s, 30.0mm/s と変化させて実験を行い、ペースト液面から 5mm の高さにおける糸曳きの状態を比較した。このケースでは引き上げ速度が 3.0mm/s, 30.0mm/s と引き上げ速度が高い場合に、糸曳きが見られるが、引き上げ速度が低い場合には、糸曳き性の傾向はみられていない。また、このペーストを用いて top 部の膜厚の引き上げ速度依存性についても検討を行った結果を示す。実験手順は、ペースト層を下げるのではなくチップを上げる方法で行った以外は、本実験と同じである。引き上げ速度 V_u を 0.04mm/s, 0.4mm/s, 2.0mm/s, 4.0mm/s と変化させた際のディップ工程後の top 部膜厚およびプロット工程後の top 部膜厚を測定した。その結果を Fig.3.4.5 に示す。図からディップ工程、プロット工程どちらにおいても引き上げ速度を上げると top 部膜厚が厚くなる傾向にあるが、0.4mm/s 以下では引き上げ速度の影響が非常に少ないことが分かる。以上のように、伸長流動が影響し、液膜厚さに影響が出る条件は引き上げ速度が高い場合であると言える。

さて、本実験においては、下部液面の離反速度は 0.04mm/s と十分遅く、浸漬した状態から 2.5mm 移動し静止するまで 62.5 秒を要する。また、最終的なすきまは 2mm で上部平面

(2.7×1.8mm) のサイズと同程度であり、伸長流れというより外周からのペーストが流下し、液柱が細くなる現象とみなせる。すなわち、液柱破断までは、Fig.3.4.2 で例示したように、外周から中心に向かう流れで生じるせん断変形の影響が強い流動現象と考えられる。今回の実験における液柱が切れるまでの時間は、P1 で約 60 秒、P5 で約 70 秒となり、ペーストによる差はわずかであった。このわずかな違いは、伸長特性と言うよりも、長い時間の間に先に述べた凝集構造形成が進み、材料による流下時間の違いが生じたと予想される。しかし、切れた瞬間のチップ側の液面高さにはサンプルによる有意な差は見られなかった。(Fig.3.4.6 で結果の 1 例を示しているが、詳細は後述する)

この結果について、2 章のレオロジー特性との相関から考察する。液柱が切れるまでの流動は、せん断が支配的な大変形が加わる高応力領域での現象と考えられる。この点から、定常粘度測定結果 Fig. 2.4.1 との相関を見ることが妥当と考えられる。2 章で述べたように、定常粘度は、P1 から P5 でほぼ差がなかった。従って、液柱破断までの現象にペーストによる大きな差がないことは、大変形下の流動特性の一致と対応していると考えられる。

3.4.1.2 レベリング時の変形

続いて、レベリング時の影響を検討する。Fig.3.4.1 のように液柱の形成から破断、破断からのレベリングによる変形について取り扱う。ここではゲル化もしくは凝集構造形成に違いがある P3 と P5 のレベリングによる top 部の高さ H の変化を測定した結果を Fig. 3.4.6 に例示する。それ以外の試料の結果も検討したが、P1, P2 では P3 と比較して明確な差がみられなかった。そこで、ここでは代表として P3, P5 の 2 種類の結果を比較する。横軸は液柱破断時(Fig.3.4.1(c)の状態)をゼロとした際の経過時間 t である。ディップ工程とブロット工程どちらも、P3 と P5 で破断時の液高さに差がほぼないことが分かり、前述の結果を示している。しかし、その後のレベリング時にサンプルによる差が生じている。図の右側には最終的なペーストの形状を示しており、P5 が山型形状を残して変形が止まっていることが確認できる。これらの点から、今回のディップコーティング方式での電極形成にはレベリング時のゲル化傾向が影響していることがわかる。

本来ならば、Fig. 3.4.6 の写真で確認できる膜厚の分布形状を調べることが、現象の把握には必要であるが、硬化後実装時にサイズとして影響してくるのは、最大高さである点を考慮し、本研究では中心部の最大高さ(厚さ)のみを比較する。同図の P3 と P5 の写真の比較で分かるように、P3 のように表面張力で液的形状になる前に、ゲル化して変形が止まってしまったのが P5 であることが分かり、ゲル化傾向が膜厚に強く影響していることが分かる。

3.4.1.3 側面部の流動

次に、side 部での流動について検討した結果を例示する。ディップ工程における側面のペーストの流動の撮影結果から、5 秒間の多重露光写真を作製した例を Fig.3.4.7 に示す。ペースト表面にある銀粉がトレーサーとなり、経路線が形成される。明確な経路線の確認は難し

いが、Fig. 3.4.7(a)に示すようにぼやけた経路線群の画像として、流れが存在することが確認できる。一方で、同図(b)では流れがない状態であり静止している個々の粒子を、明瞭に確認することができる。この手法で、引き上げ工程でその途中で流動が止まるまでの時間を確認した。引き上げ開始から P1 では 20 秒以上流動しているのに対し、P2, P3 は 20 秒程度、P4 は 10 秒程度で side 部の流動が止まることが確認された。さらに、P5 では流動している時間はほぼ無いという結果になった。この部分も側面における流下現象であるが、途中でほぼ流動が停止することから、ゲル化などが生じている影響であることがわかる。なお、edge 部の流れは確認することが困難であったため、最終的な膜厚から検討を加える。

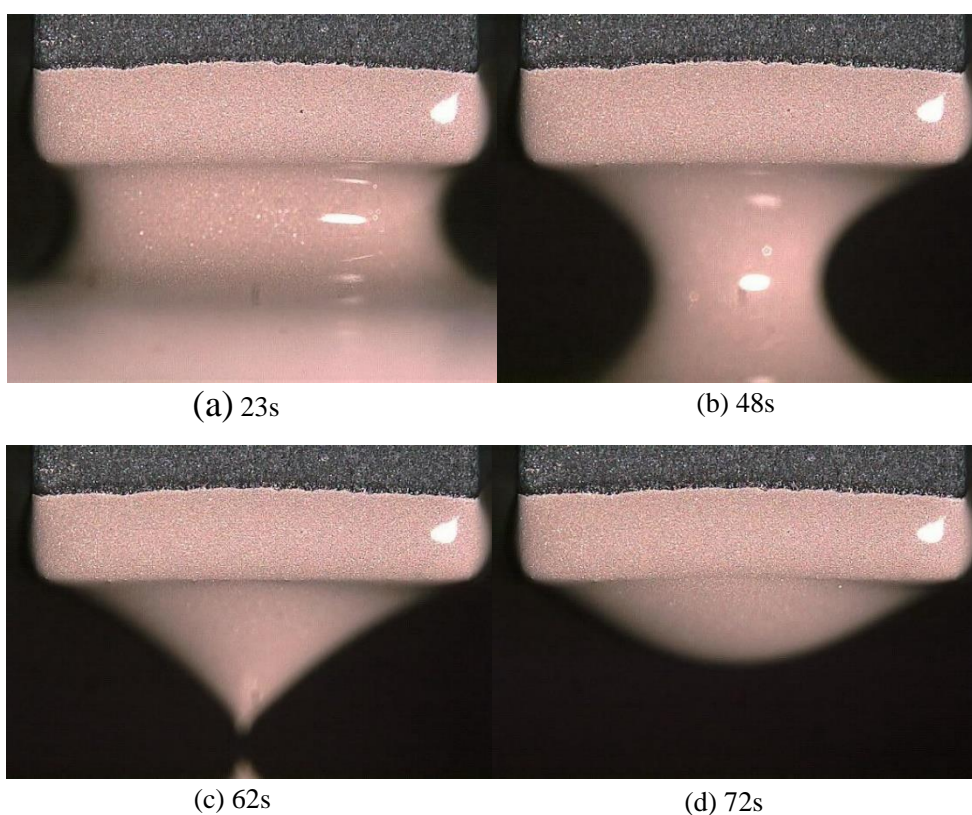


Fig.3.4.1 ディップ工程におけるペーストの変形挙動の例 (P3)

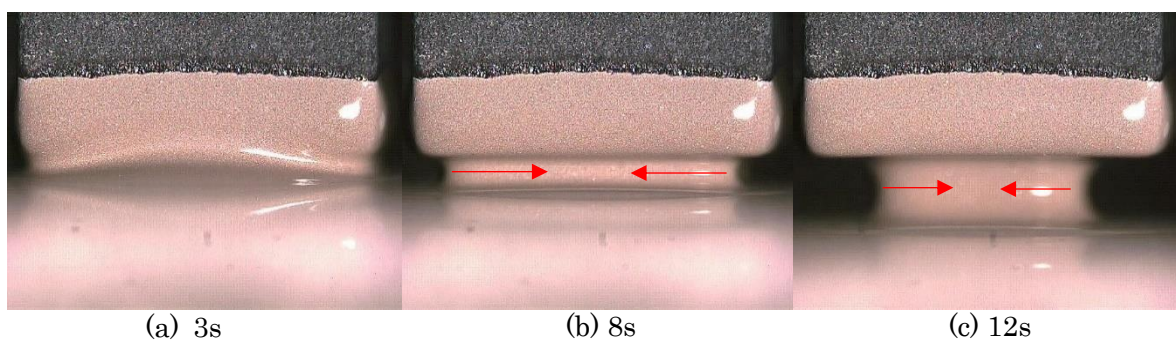


Fig.3.4.2 ブロット工程における液柱の収縮 (P3)

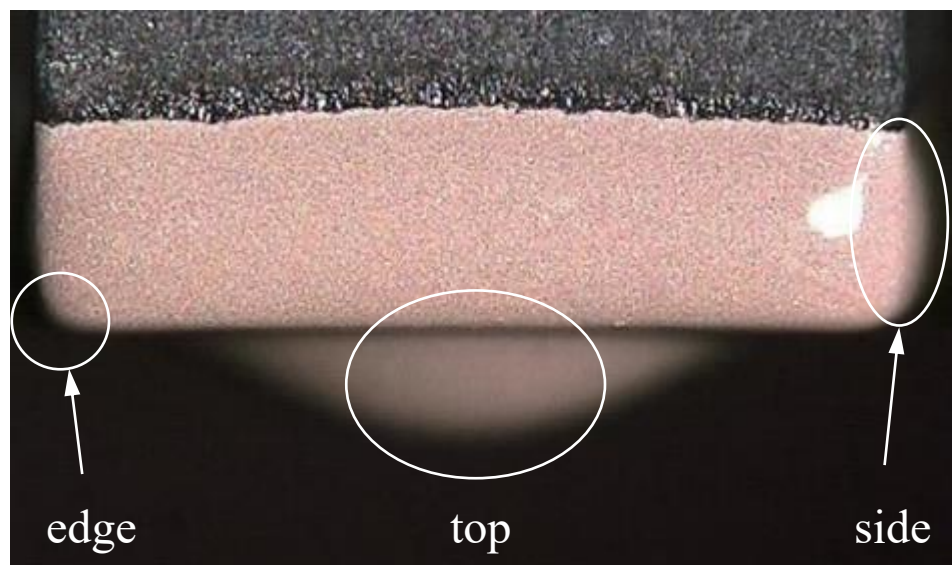


Fig.3.4.3 ディップ工程後の形状(P3)を用いた部位の定義

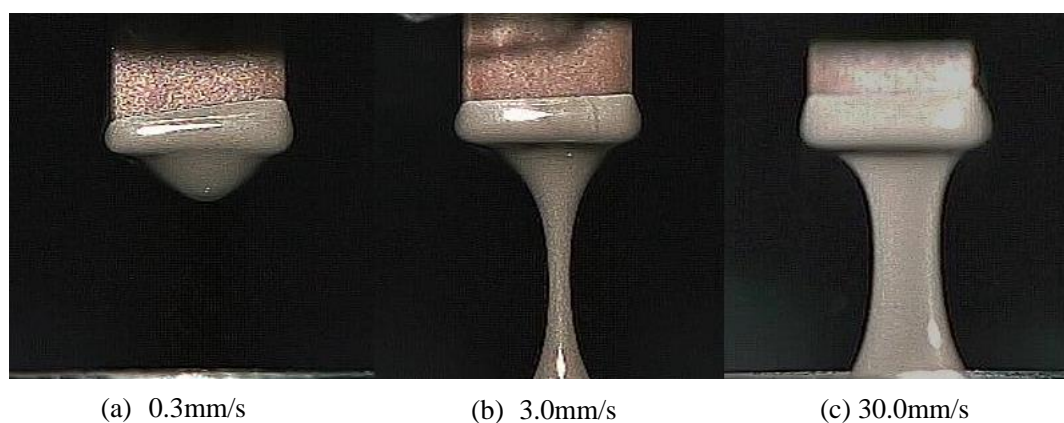


Fig.3.4.4 ペーストの糸引き挙動に対する引き上げ速度依存性

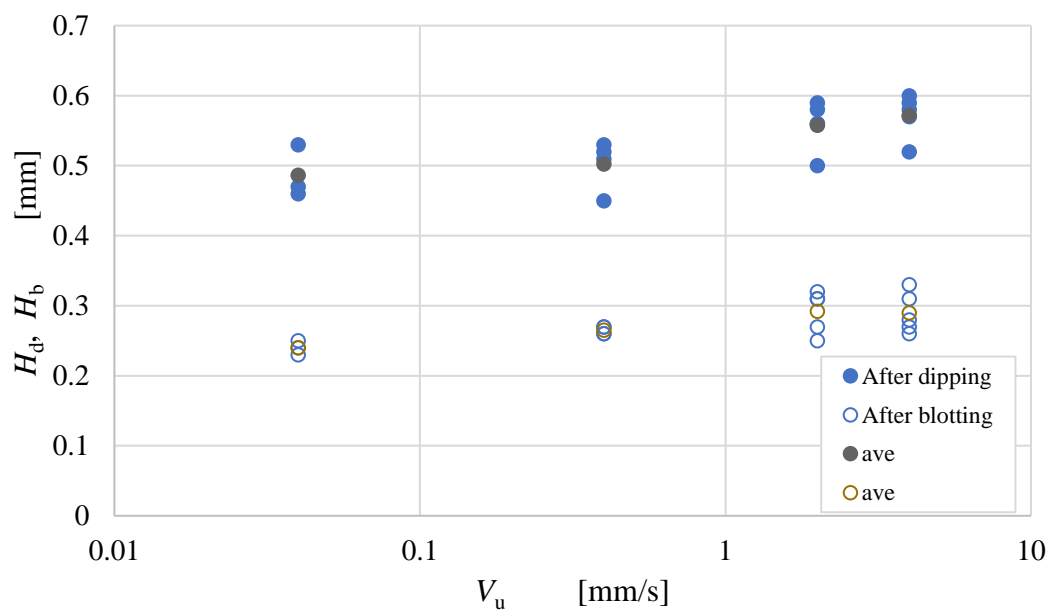


Fig.3.4.5 デイップ工程, ブロット工程における top 部膜厚に対する引き上げ速度の影響

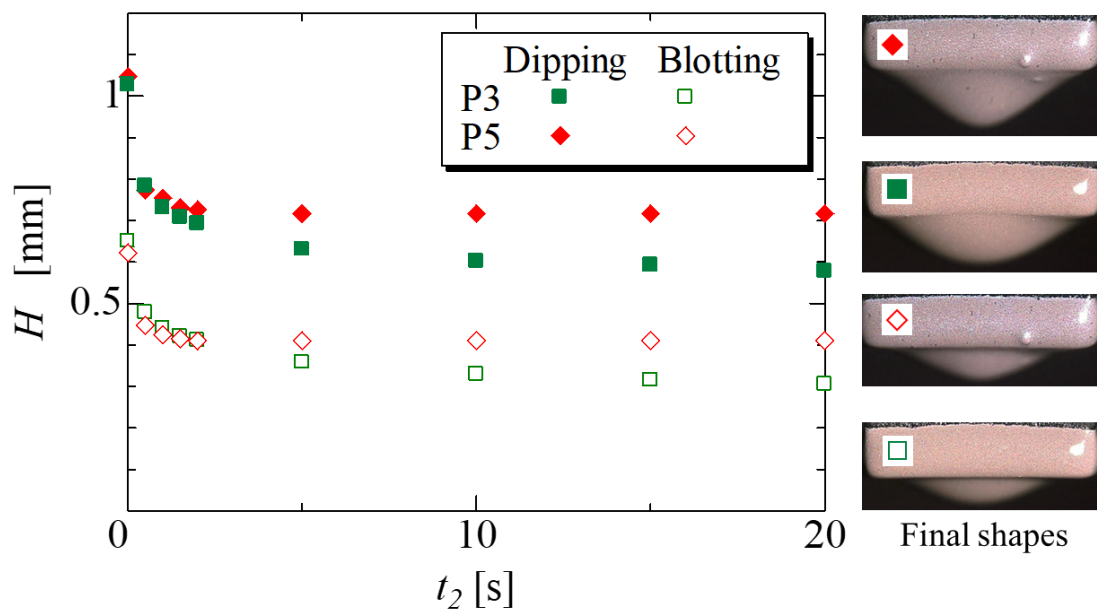
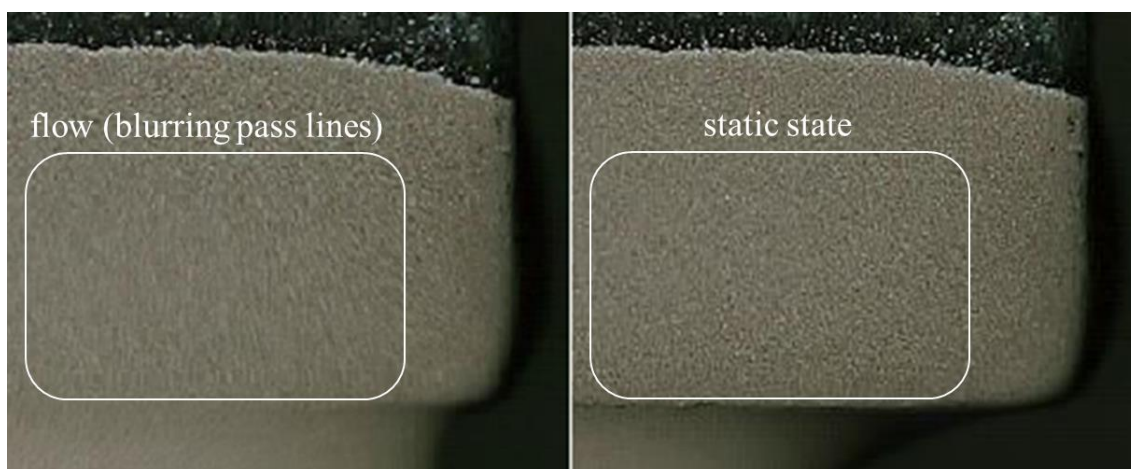


Fig.3.4.6 液柱破断後の top 部の液膜厚の変化（レベリング挙動）（P3 および P5）



(b) 流動

(a) 流動停止

Fig.3.4.7 side 部における流動（5 秒間の多重露光写真）

3.4.2 Top 部の塗膜厚さに対するブロット工程の効果

本項以降は、製品で求められる膜厚さに対する諸条件の影響について考察する。Top 部の液膜厚さにはレベリング現象が影響していることを前項で示したが、まず、ディップ工程後にブロット工程を行うことがどのような効果を得ているかを確認した。ディップ後の膜厚 H_d と、ブロット後の膜厚 H_b を、サンプルごとに比較した結果を Fig. 3.4.8 に示す。また、両者の比 H_b / H_d を比較した結果を Fig. 3.4.9 に示す。サンプルによる液膜厚さ自体の違いは、レベリングによる影響と考えられるが、この点は後の項で述べる。Fig. 3.4.9 で P2~P5 のブロットによる液膜の減少量は 40% でほぼ同じであり、P1 がやや多い。これは Fig. 2.4.1 の低せん断速度域の定常粘度の傾向と等しく、ブロット工程による液膜制御の効果は、高応力領域の流動特性でほぼ予測できることがわかる。

また、参考に、Fig. 3.4.5 の結果を用いて、ブロット工程における液膜制御効果の引き上げ速度依存性についても検討してみた。その H_b / H_d を比較した結果を Fig. 3.4.10 に示す。図から引き上げ速度によらずブロット工程での液膜制御効果はほぼ一定となり、引き上げ速度も依存しないことがわかる。

再度、ペースト物性との関係をまとめると、ブロット工程における膜厚制御の効果は P2 ~ P5 でほとんど変わらず、P1 で低くなり Fig. 2.4.1 で示した定常粘度測定における比較的低せん断速度における粘度の結果と対応することが分かった。すなわち、大変形下の粘度特性によりブロット工程の効果を予測できると言える。

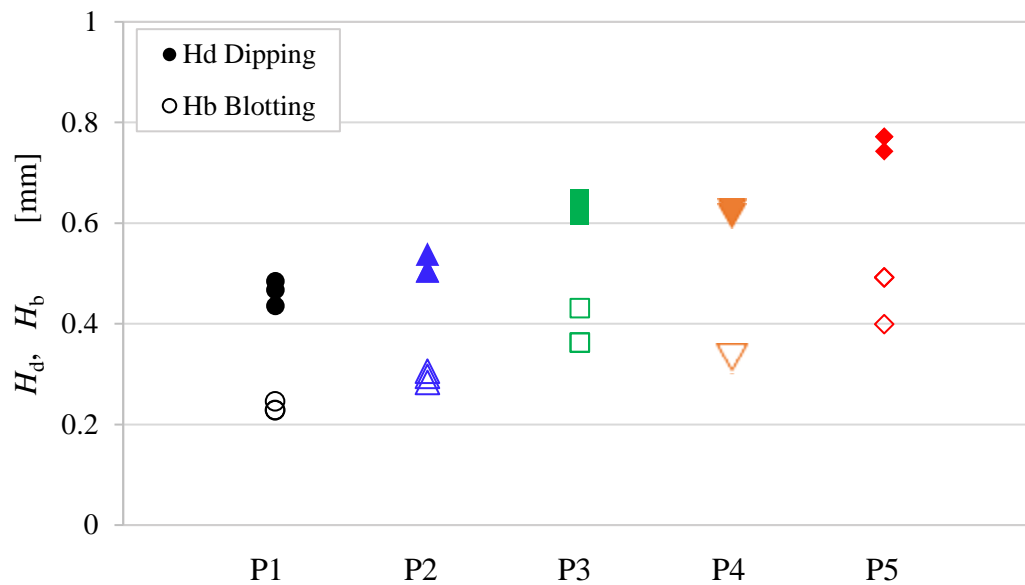


Fig.3.4.8 ディップ工程, プロット工程により形成される top 部の液膜厚さ

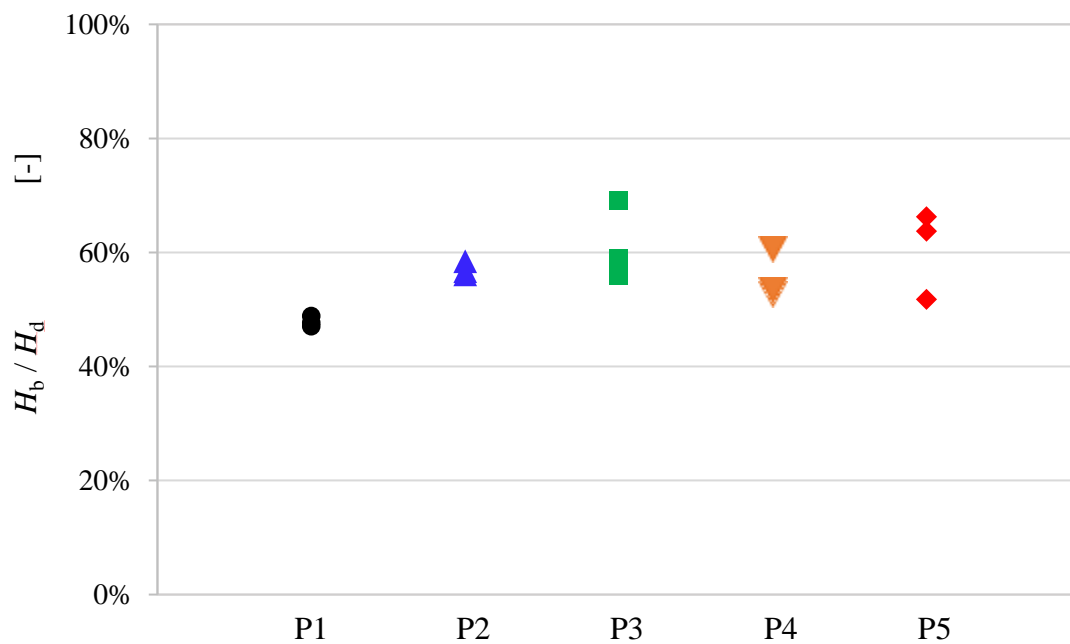


Fig.3.4.9 液膜厚さ比によるプロット工程による液膜制御効果

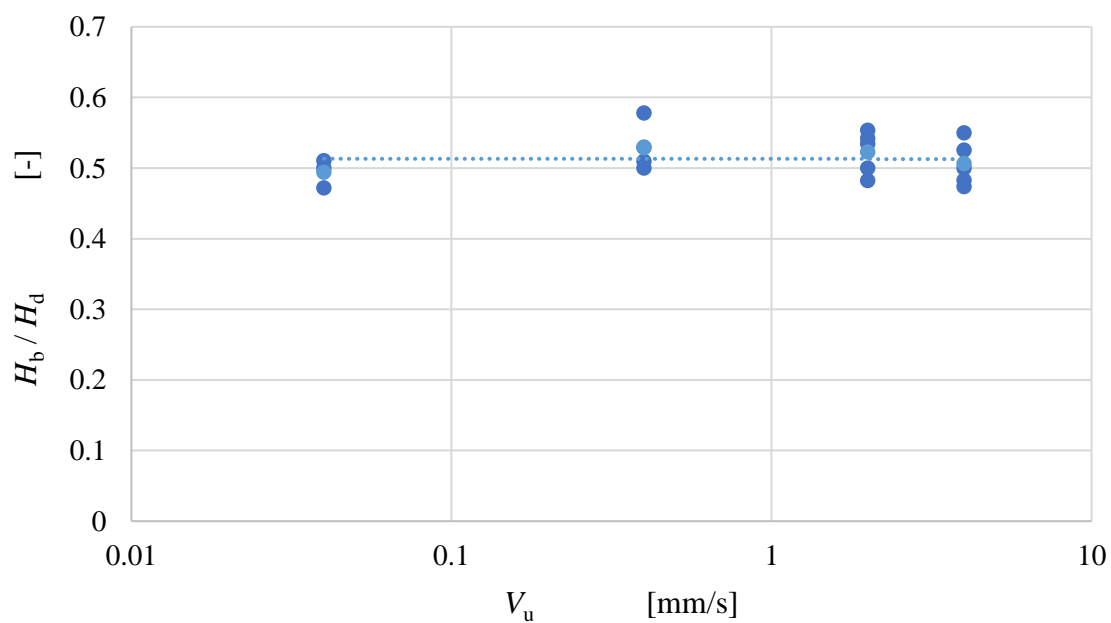


Fig.3.4.10 プロット工程における液膜制御効果に対する引き上げ速度の影響

3.4.3 Top 部の塗膜厚さに対するチクソトロピー性の影響

これまで示してきたように、本実験に用いたサンプルは定常粘度特性をほぼ等しくしたため、大応力下の変形でのサンプルによる違いは少なく、レベリング時の低応力下の変形時にその特性の違いが表れる。2.4.2 項で示したように、静止時のゲル化もしくは凝集構造成長に関連するチクソトロピー性には、サンプルにより大きな違いが生じていた。そこで、Fig. 2.4.1 の結果を用いてゲル化の進行速度を代表するファクターを便宜的に定義し、その値とデイップコーティング方式で形成される液膜厚さの関係を検討した。まず、デイップコーティングでのレベリング現象は Fig.3.4.6 に示すように、液柱破断後に流動が遅くなると共にゲル化が進行して、表面張力などによる変形に抗して流動停止に至る現象と考えられる。Fig.3.4.6 の P5 では 5 秒程度、P3 でも 10 秒程度で変形が止まっている。すなわち、比較的短い時間でのゲル化特性が影響していると判断される。そこで、流動状態は異なるが、Fig.2.4.9 一点鎖線で示した $t_f = 5s$ における $(\tau_{max}-\tau_{\infty})/\tau_{\infty}$ をゲル化進行速度に対応する便宜的なファクターとして、各工程における厚みの関係との相関を調べた。その結果を Fig.3.4.11 に示す。P1 ではレベリング時にもほぼ凝集構造成長が期待できず、表面張力の影響で形成された液膜とみなすのが妥当と考えられる。それに対し P2 以上では、構造成長によるゲル化で電極形状の変化が、レベリング途中で止まり、その傾向の強い $(\tau_{max}-\tau_{\infty})/\tau_{\infty}$ が高いペーストで厚い膜を形成することがよく整理されている。製品としての評価としては H_c すなわち、乾燥硬化後の膜厚が問題となる。 H_b から H_c にかけての膜厚の変化はペーストの流動による変化ではなく樹脂の硬化収縮やペースト中の溶剂量によって決まることが知られており、ブロット工程後から硬化工程後の厚みの変化は今回のペーストではいずれも 50~60% となった。最終的にどの程度の H_c が許容されるかは、製品にもよるが、P1 と P5 では 2 倍程度の膜厚の差があり、チクソトロピー性（ゲル化特性）の制御により、膜厚の制御が可能であることがわかる。その際、本論文で用いたようなゲル化進行速度を考慮したファクターを用いることが、膜厚予測に有効であることがわかった。なお、参考のため t_f が 10s と 60s の場合の結果を Fig.3.4.12, Fig.3.4.13 に示す。傾向は定性的には同様であり、どの場合の t_f を採用しても定性的な傾向に違いがないことが分かる。

以上の結果から膜厚の傾向はデイップ工程からブロット工程、乾燥・硬化工程まで引き継がれる。今回のようにブロット工程における膜厚制御効果、乾燥・硬化工程における膜厚変化がほとんど変わらない場合はデイップ工程における膜厚の傾向がそのまま最終的な膜厚の傾向となることが分かった。また、このデイップ工程における膜厚はチクソトロピー性測定の結果で示したようにペーストの持つゲル化特性、ゲル化のしやすさにより決定されるとわかった。そのためゲル化の特性を制御することによって膜厚の制御が可能であると考えられる。このために、従来あまり行われていない、本研究での 2 章で示したチクソトロピー性の検討が有効であることが明らかになった。

なお、本研究では最大応力を用いて相関を述べたが、Fig.2.2.4.2 の応力減少変化などを用

いて時定数なども出せる可能性があり，より普遍的な相関を明らかにするためには更なる研究が必要である．

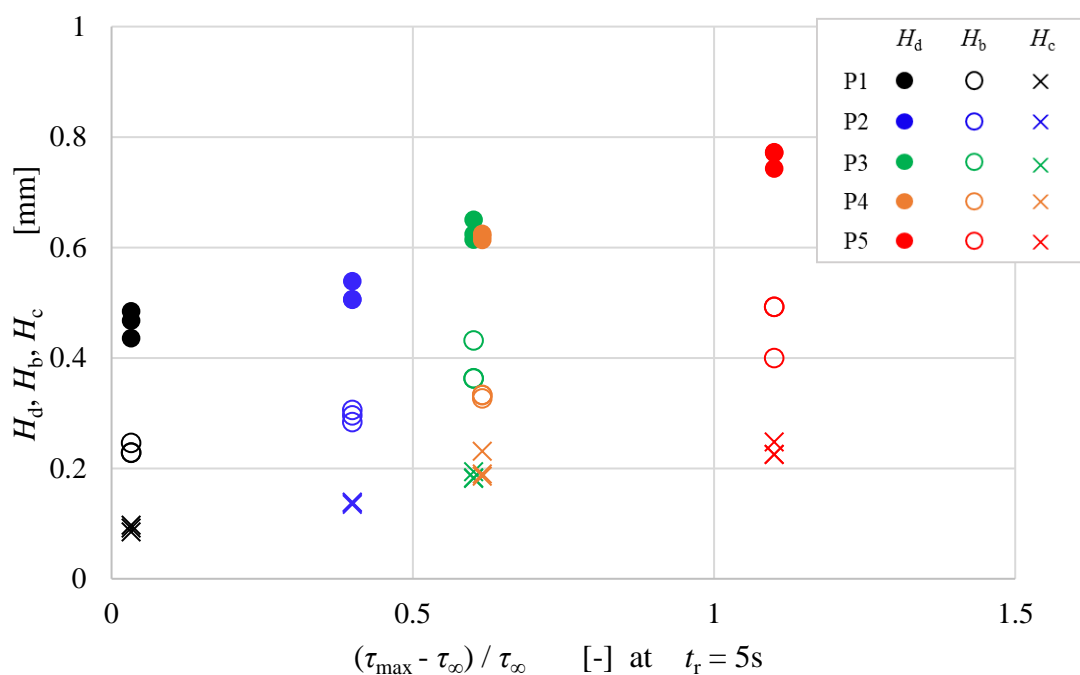


Fig.3.4.11 休止時間 5sec における応力増分と各工程における top 部膜厚

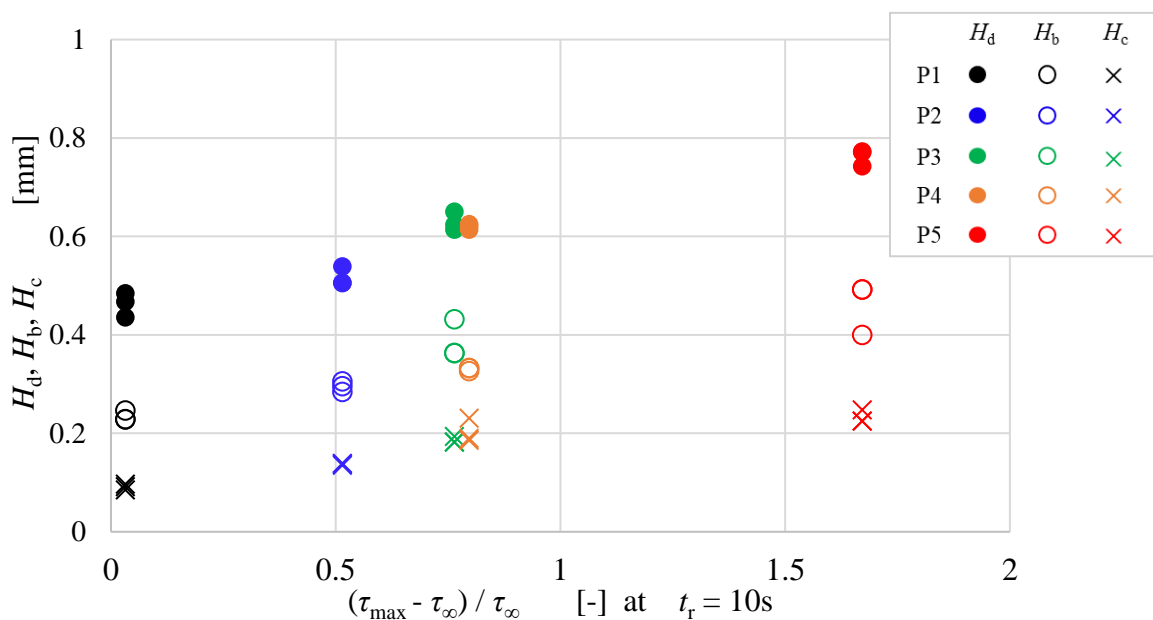


Fig.3.4.12 休止時間 10sec における応力増分と各工程における top 部膜厚

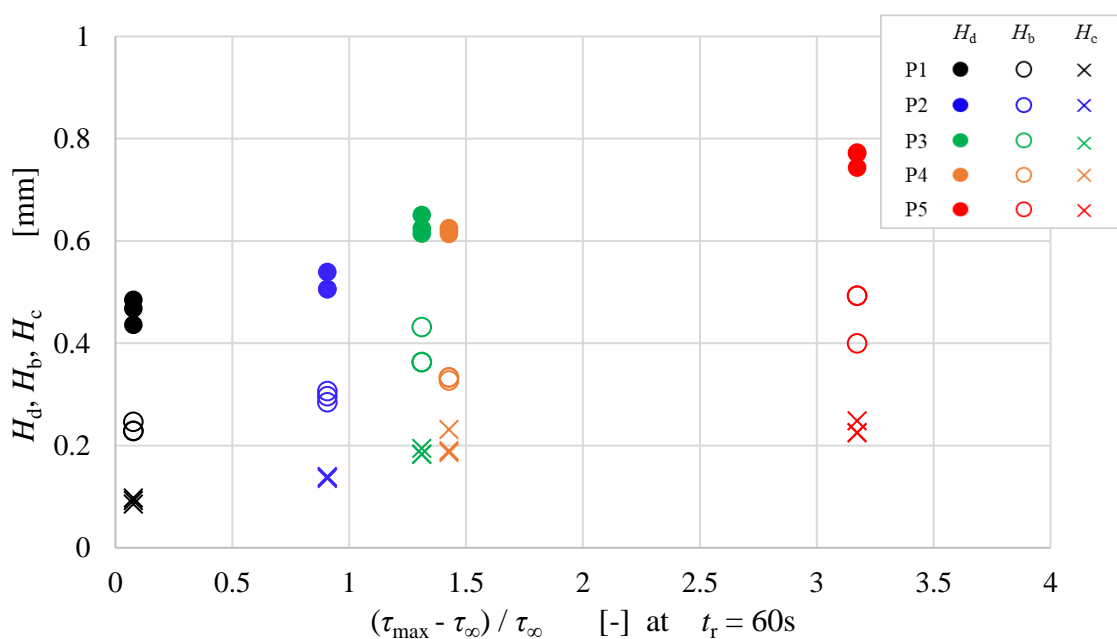


Fig.3.4.13 休止時間 60sec における応力増分と各工程における top 部膜厚

3.4.4 Side 部の膜厚

以上のように、top 部の電極厚さは、大応力領域での粘度が同じであってもチクソトロピー的な特性によって調整できることがわかったが、電極の最終的な評価は、 H_c だけではなく、他の部位の状態も検討する必要がある。まず、硬化後の side 部の最大厚さ H_{sc} について検討を行った。Fig.3.4.14 に各ペーストの H_{sc} を示した。結果的には top 部膜厚と同様に P1 で薄く P5 で厚めになる傾向となった。Side 厚みは重力による影響を受けやすいと考えられ、ゲル化が進み難い P1 では Side 部から端部へ流出するため膜厚とが薄くなったと考えられる。ただ、どの場合も、 H_{sc} は 0.03~0.04mm と十分薄く、製品のスペックとしては、問題がないと判断される。

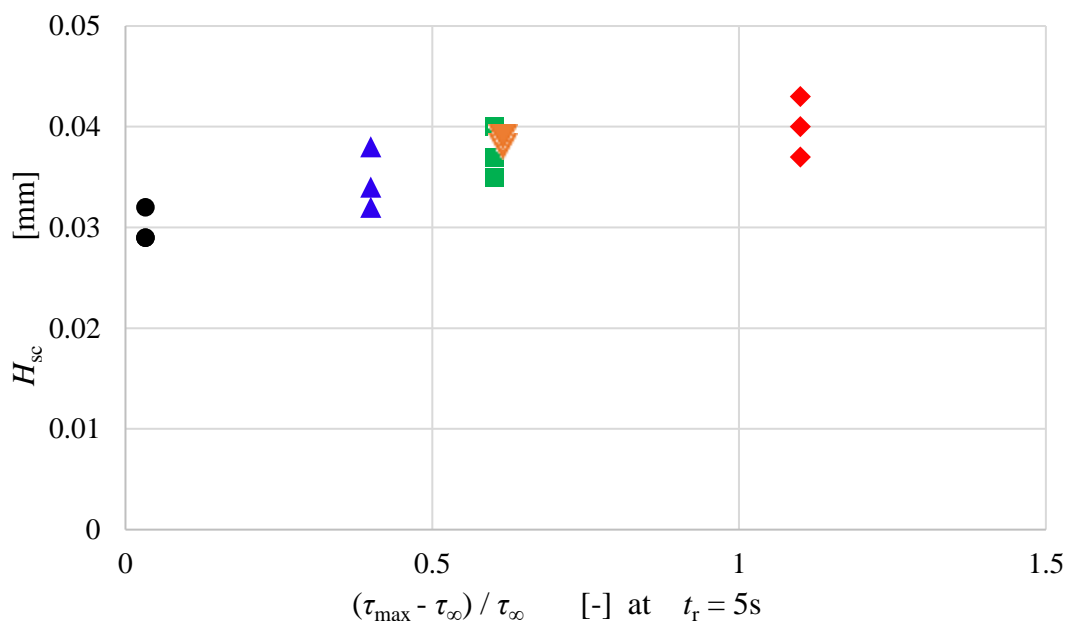


Fig.3.4.14 休止時間 5sec における応力増分と乾燥・硬化後の side 部膜厚

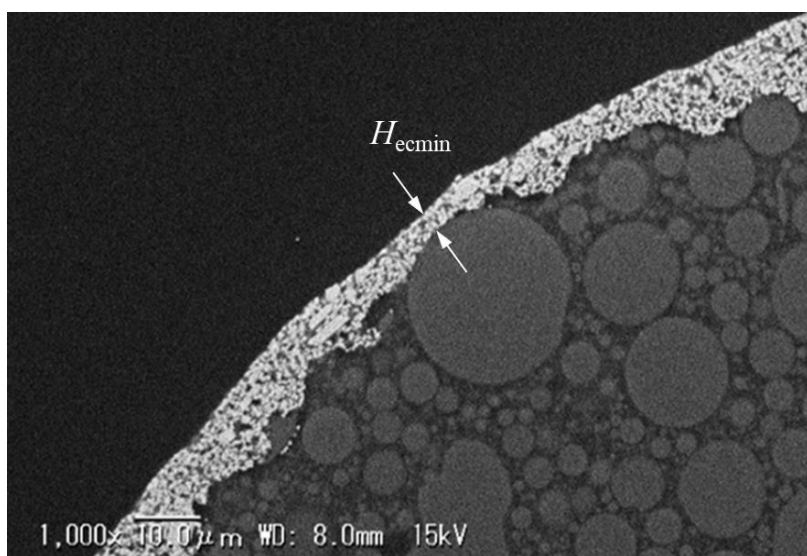
3.4.5 Edge 部の膜厚と edge 部における流動

最後に、Fig. 3.4.3 における edge 部の硬化後の膜厚を検討した。Fig. 3.4.15 に示すように、チップを切断し断面観察を行った。edge 部で最も薄くなっている部分の膜厚を H_{ecmin} と定義した。膜厚分布も重要であるが、市場では、塗布された面同士の導通を確保するため、edge 部では $4\mu\text{m}$ 以上の厚みを持たせることなどが求められる。また、このペーストの上からメッキされるが、膜切れはその部分にメッキが付かないことにより外観不良の不具合につながる可能性もあり、その有無が重要視される。Fig. 3.4.15 (b) の P1 の例では膜切れが生じており、この場合は $H_{ecmin} = 0$ とした。Fig. 3.4.16 に各ペーストの H_{ecmin} を Fig. 3.4.11 と同じ横軸で整理した結果を示す。定性的な傾向は Fig. 3.4.11 と同じであるが、P1 と P2 に関しては、 H_{ecmin} がゼロとなり、膜が切れているケースがある。P3 以上では、液膜が切れる前に流動が止まり、 $4\mu\text{m}$ 以上の液膜が維持されている。すなわち、本実験に供した試料の中では P3 以上が市場の条件に適合することになる。なお、この現象には、濡れ性も影響している可能性があるが、ペースト状で接触角などを測ることが困難であった。本実験に用いた 5 種類の試料の組成は大きく変わらず、被塗布材料も同じであることから、極端に濡れ性が違うことは考え難い。従って、この edge 部での膜厚の維持はゲル化による流動停止によると予想される。

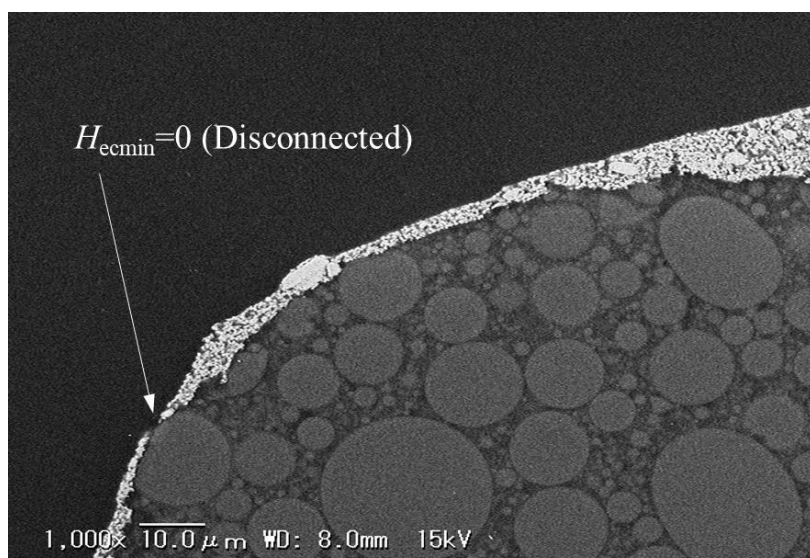
この点の流動との関係を確認するため、Fig. 3.4.4 などと同じ試料を用いて edge 部の流動について観察を試みた。ペーストに使用する銀粉に大きめの扁平率の高いフレーク状銀粉を少量添加し、ディップ・プロット工程の観察時にこれらの大きい銀粉が光を反射すること

でトレーサー粒子として働き可視化される。さらに、多重露光することでペーストの流動とともにこれらの粒子も移動するため、流動挙動の可視化が可能となる。Fig.3.4.17 に流動挙動観察結果の1例を示す。この図から edge 側から中央下部に向かいペーストが流出している様子が確認でき、この流動により edge 部に存在したペーストが時間とともに移動し、最下部には供給されていないことが分かる。今回のゲル化しにくい P1 のような流動特性を持つペーストではこの edge から流出する流れを止めることができないため膜が途切れてしまう、つまり膜破断置きやすい状況と考えられる。一方で P5 のようにゲル化が容易に起こるペーストでは edge からの流動をゲル化により抑制し、edge 部にあったペーストを留めることで厚みを持たせることができると考えられる。

以上のように、edge 部における膜厚はゲル化しにくい場合は膜厚が保てず、一方でゲル化しやすい場合は膜厚を保つことができる。top 部ではゲル化により膜厚が厚くなりすぎると問題となる。つまり top 部における膜厚とトレードオフの関係にあることがわかる。edge 部と top 部の膜厚を両立させるにはレオロジーコントロール剤の配合比率を適宜調整しゲル化特性を制御する必要がある。



(a) P3



(b) P1

Fig.3.4.16 Edge 部膜厚測定

(a) P3, (b) P1: 膜破断

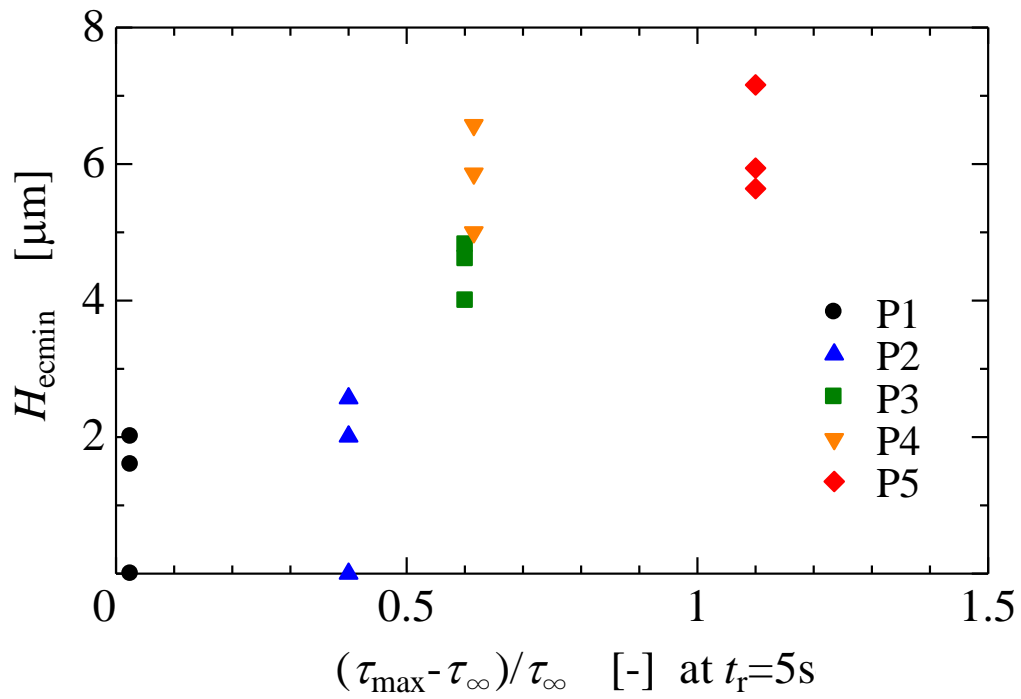


Fig.3.4.17 Edge 部膜と応力増分($t_r = 5s$)

(b) P3, (b) P1 : 断線

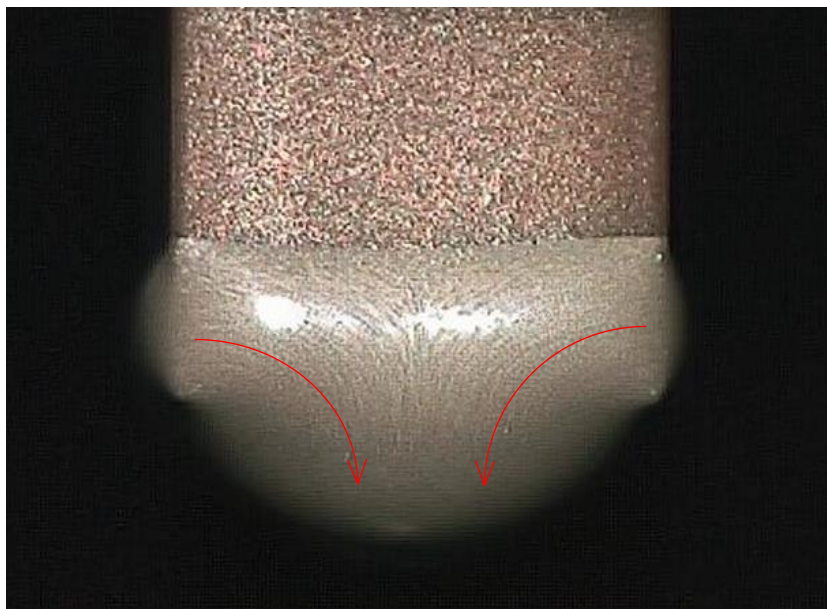


Fig.3.4.18 Edge 部におけるペーストの流動挙動

3.5 まとめ

ディップコーティングを模した装置を用い、レオロジー物性を変えたペーストに対し、コーティング特性を比較検討した結果、以下の点が明らかになった。

本実験条件下では、液柱破断までは、ペーストの伸張特性を考慮する必要はなく、大変形を伴うせん断流動時の流動特性で現象を把握できる可能性があることが分かった。すなわち、ペーストの粘度特性を同じにした場合は、液柱破断まではほぼ同じ流動が生じていることが明らかになった。

ブロット工程における膜厚制御の効果も、粘度特性にほぼ対応し、ペーストの粘度特性が同じ場合は同程度の効果が生じることが明らかになった。

液柱破断後のチップ表面のレベリング流動を検討し、ペーストのゲル化特性と相関があることが明らかになった。すなわち、2章で示したチクソトロピー性の検討結果は、最終的な top 部の膜厚と良好な相関があり、膜厚制御のための有用な情報となることが明らかになった。

一方で、塗布後の edge 部における膜厚は、ゲル化しにくい場合は膜厚が保てず、ゲル化しやすい場合は膜厚を保つことができるが、top 部における膜厚とトレードオフの関係にある。edge 部と top 部の膜厚の要件を両立させるにはレオロジーコントロール剤の配合比率を適宜調整しゲル化特性を制御する必要がある。

第4章 結論

本研究では、ディップコーティングに用いられる導電性ペーストの特徴的なレオロジー物性と塗布特性との相関を明らかにし、最適な電極形状を形成するために有用なファクターを解明することを目的とし、まず、レオロジーコントロール剤によるレオロジー特性の変化を実験的に調べた。さらにディップコーティング模擬装置を作製し、模擬チップを用いて、ディップ工程、プロット工程でのペーストの流動・変形挙動の観察と、硬化後も含めた塗布形状および塗膜厚について調べ、以下の点を明らかにした。

ディップコーティングに用いられる導電性ペーストのレオロジー特性

レオロジーコントロール剤の分子量および種類の定常粘度に対する影響については、まず、レオロジーコントロール剤添加によるシアニング性の低減は確認された。しかし、今回使用したレオロジーコントロール剤の分子量の範囲では、シアニング性の低減効果にほとんど差が見られず、シアニング性の低減効果は分子量よりもレオロジーコントロール剤の分子構造が影響していることが明らかになった。

異なるレオロジーコントロール剤を組み合わせ、その配合比率を変更した場合でも、定常粘度はあるせん断速度での粘度を揃えれば、ほぼ等しいシアニング性を示すことが確認された。動的粘弾性特性においては、低応力領域で凝集構造形成によりゲル化する傾向が、配合比によって異なることが解明された。また、高応力領域では材料による差はほとんどなくなり、定常粘度測定の場合と似た傾向を示すことが明らかになった。さらに、チクソトロピー性に関しては、静止時間中に凝集構造が成長し（ゲル化が進み）、流動再開には高い応力が必要となることが確認され、その程度はレオロジーコントロール剤の比率により異なることが明らかになった。

ディップコーティングによる電極形成

レオロジーコントロール剤を組み合わせたペーストに対するディップコーティングの模擬実験から、まず、市場の塗布工程と同じで本実験のように引き上げ速度が遅い場合では、液柱破断までペーストの伸長特性を考慮する必要はなく、大変形を伴うせん断流動時の流動特性で現象を把握できることが分かった。すなわち、ペーストの粘度特性を同じにした場合は、液柱破断まではほぼ同じ流動が生じていることが明らかになった。また、プロット工程における膜厚制御の効果も、粘度特性にほぼ対応し、ペーストの粘度特性が同じ場合は同程度の効果が生じることが明らかになった。

液柱破断後のチップ表面のレベリング流動では、ペーストのゲル化特性と相関があることが明らかになった。すなわち、本論文で明らかにした導電性ペーストのチクソトロピー性の検討結果は、最終的な top 部(チップ端面)の膜厚と良好な相関があり、膜厚制御のた

めの有用な情報となることが明らかになった。

一方で、塗布後の edge 部(チップ角部)における膜厚は、ゲル化しにくい場合は膜厚が保てず、ゲル化しやすい場合は膜厚を保つことができるが、top 部における膜厚とトレードオフの関係にあり、edge 部と top 部の膜厚の要件を両立させるにはレオロジーコントロール剤の配合比率を適宜調整しゲル化特性を制御する必要があることが分かった。

市場では、主に高い応力印加により生じる高せん断速度下での流動特性を元に、ペーストのレオロジー特性の調整が行われる。この点は、ディップ工程での液柱の流れやプロット工程の効果などの予測には有用であるが、その特性が同じであっても、本研究で用いた試料のように低応力条件下(低せん断速度下)でのレベリング特性に差が出て、電極厚さに影響を及ぼす。この特徴は、ゲル化に関連するチクソトロピー性に関連した凝集構造の成長性を考慮して定義できる、ゲル化のしやすさと相関があることが、本研究から明らかになった。

製品による組成の多様性が予想される中で、特徴的なレオロジー特性とディップコーティング方式で生じる流動変形との関連を明らかにしたことは、ペースト開発において一つの指針となる有用な知見と考えられる。

今後、本研究結果をさらに有効に活用するためには、現象の普遍的な記述が必要である。諸条件(チップサイズ、各工程での運動条件など)による影響や、前章でも述べたが、チクソトロピー性評価における時定数の算定などの検討を進めることにより、導電性ペースト開発により有効な知見が得られると考えられる。

参考文献

- 1)株式会社トーヤ <http://kktoya.com/tainetu.html>
- 2)滝瀬宏樹, 新谷拓人, 鈴木昌人, 高橋智一, 青柳誠司, フレキシブル発電素子への応用を想定したディップコーティング法による PEDOT 導電性高分子薄膜および PVDF 圧電性高分子薄膜の成膜, 電気学会論文誌 E(センサ・マイクロマシン部門誌)139 巻 (2019)12 号 p.406-411
- 3)森教安, 野島直典, 山本剛宏, 中村喜代次, 高分子流体のディップコーティングにおける膜厚に対する引き上げ速度とレオロジー特性の影響, 繊維機械学会誌 56 巻 5 号 p.T21-T26
- 4)Eiji SATO, Masahiko JIN, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 11, 1000, (2019).
- 5)UMESH KUMAR, Achive and Passive Elec. Comp., 25, 169, (2002).
- 6)特許 4730807 株式会社村田製作所 久木俊邦 2011/4/28 登録
- 7)特許 6254015 京セラ株式会社 櫻井一慶 2017/12/8
- 8)特許 6119939 昭栄化学工業株式会社 今井嵩暢 2017 年 4 月 26 日登録
- 9)特開 2019-053856 株式会社ノリタケカンパニーリミテド 越智浩輔 2019 年 4 月 4 日公開
- 10)特開 2014-220127 株式会社村田製作所 金森有紀 2014 年 11 月 20 日公開
- 11)特開 2008-112716 昭栄化学工業株式会社 佐藤稔 2008 年 5 月 15 日公開
- 12)特開 2014-194013 京セラケミカル株式会社 藤原 正和 2014 年 10 月 09 日公開
- 13)特開 2012-84440 ナミックス株式会社 2012 年 4 月 26 日公開
- 14)特願 2009-146679 ナミックス株式会社 2007 年 7 月 2 日公開
- 15)特開 2020-88353 昭栄化学工業株式会社 西岡 信夫 2020 年 06 月 04 日公開
- 16)特開 2014-74132 京セラケミカル株式会社 藤原 正和 2014 年 4 月 24 日公開
- 17)特許 6414612 株式会社村田製作所 宗内敬太 2018 年 10 月 12 日登録

謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導を賜りました新潟大学大学院自然科学研究科 鳴海 敬倫教授に心から感謝の意を表します。また、副指導教員としてご指導、ご助言いただきました、新潟大学大学院自然科学研究科 田邊 裕治教授、新田 勇教授に深く感謝いたします。さらに、新潟大学大学院自然科学研究科 牛田 晃臣准教授、新潟大学研究推進機構超域学術院 佐藤 大祐助教には研究遂行時に多くのご助言を頂きました。ここに感謝申し上げます。実験装置作製および実験遂行にご協力頂いた新潟大学工学部 萱場龍一氏、流体力学研究室の水上 拓己氏、菱沼 優氏をはじめ、関係各位に感謝の意を表します。

最後に本研究の遂行にあたりご協力を賜りましたナミックス株式会社の吉井 明人取締役、小高 潔本部長補佐、五十嵐 仙一グループマネージャー、平田 康一グループマネージャー、実験にご協力頂きました多くの皆様に深く感謝申し上げます。