

## 技術論文(2)

# インクジェットによる導電膜形成のための材料： 金属ナノ粒子インクの開発



株式会社アルバック 千葉超材料研究所  
主事 大沢 正人

## 1. はじめに

近年、インクやペースト状の金属ナノ粒子の分散液を使用して、スクリーン印刷やインクジェット印刷などの印刷プロセスにより導電膜を形成する手法が注目されている。印刷プロセスは、真空プロセスに比べ簡便な工程であり、特に、金属ナノ粒子分散液をインクとしたインクジェット印刷は、良好な導電膜をオンデマンドで形成することを可能にし、プリントドエレクトロニクスの分野において期待が高まっている<sup>1)</sup>。本稿では、インクジェット法により導電膜を形成するための材料となる金属ナノ粒子インクの特徴について述べる。

## 2. 導電膜形成に用いる金属ナノ粒子

金属は、超微粒子化により劇的に融点が低下することが知られている。これは、金属粒子の径が小さくなるのに伴って、単位重量当たりの

表面積が増加し表面エネルギーが増大することによるものである。この効果を利用すれば、低温であっても粒子同士の焼結を進行させることが可能となるため、金属ナノ粒子インクにより得られる金属膜は優れた導電性を発現する<sup>2,3)</sup>。実際、表面が清浄な“裸の”ナノ粒子同士では、常温でも凝集・焼結が進行してしまう(図1)。このため、常温においてインクやペースト中でナノ粒子を凝集させずに安定化させるためには、ナノ粒子表面に分散剤を吸着させることが不可欠である。

一方、成膜のための焼成温度は、粒子表面に

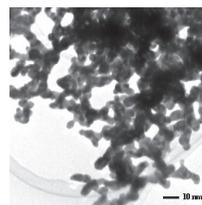


図1. 一般的なAuナノ粒子のTEM像。

吸着する分散剤の脱離する温度に大きく依存するため、分子量の大きい分散剤で粒子表面を吸着させた場合、成膜時の焼成温度の上昇をもたらす。したがって、可能な限り分子量の小さい分散剤が表面に吸着した粒子を用いるか、非常に温和な条件で脱離する分散剤が表面に吸着した粒子を用いて分散液を作製することが必要となる<sup>1)</sup>。

### 3. 金属ナノ粒子の作製法

金属ナノ粒子を作製する方法には、大別して、減圧下または若干の不活性ガス中で金属を蒸発して作製する方法と、液相または気相で化学反応を利用して作製する方法がある。先に述べたように、生成直後のナノ粒子は凝集しやすいため、生成したナノ粒子の表面に分散剤を吸着させる必要がある。

金属の蒸発によりナノ粒子を作製する方法のひとつとして、ガス中蒸発法が挙げられる。通常、ガス中蒸発法では、蒸発室のルツボから蒸発した金属原子は雰囲気中のガスと衝突し、冷却されて凝縮し、ナノ粒子となる。ルツボ近傍では粒子は孤立状態で存在するが、遠ざかるにつれて粒子は衝突を繰り返し、二次凝集を形成する。そこで、ガス中蒸発法の改良を行い、孤立状態にある粒子に分散剤となる有機物を供給する機能を付加した<sup>4, 5)</sup>。この改良型のガス中蒸発法では、得られる金属ナノ粒子の表面に、供給された有機物の分散剤が吸着するため、個々の粒子が凝集することなく完全に独立分散しているナノ粒子を生成することが可能となっている<sup>6)</sup>。この方法により作製した金属ナノ粒子を有機溶媒に分散させてなるインクの製品名を「ナノメタルインク」という。

ナノメタルインク中に分散している粒子表面に吸着する分散剤は、疎水基（新油基）を外側に向けて吸着している。したがって、この金属ナノ粒子は、低極性のトルエン、テトラデカン、シクロドデセンなどの炭化水素系の有機溶媒に安定に分散する。例として、Auナノメタルインク中に分散するAuナノ粒子のTEM像を図2に示す。

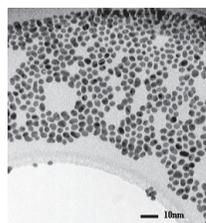


図2. Auナノメタルインク中の粒子のTEM像。

### 4. ナノメタルインクの焼結メカニズム

ナノメタルインクの焼結メカニズムの模式図を図3に示す。加熱により分散剤が脱離し、ナノ粒子の表面が“裸”の状態になると、その表面活性によりナノ粒子同士が焼結して粒成長が進行する。このことによりインク膜に導電性が発現する。したがって、ナノメタルインクの焼成温度は、分散剤が粒子表面から脱離する温度に実質的に等しい。

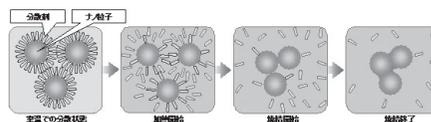


図3. ナノメタルインクの焼結メカニズム。

### 5. インクジェットプロセス

従来のフォトリソグラフィ法によるプロセスとインクジェット法のプロセスを図4に示す。

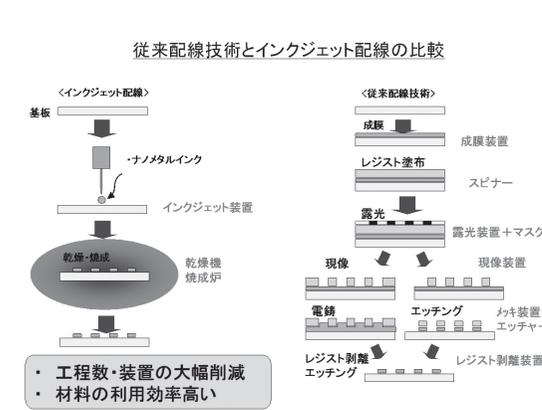


図4. フォトリソグラフィー法（従来法）とインクジェット法との比較。

インクジェット法はフォトリソグラフィー法に比べ、①露光のためのマスクが不要、②必要な場所にだけ描画するため、材料の利用効率が高い、③大型基板への適用が容易、④装置コストが小さい、⑤段差のある基板の上でも描画が可能、⑥CADデータがあれば、オンデマンド印刷が可能であり短納期、といった特徴があり、電子デバイスの製造に革新をもたらすことが期待されている<sup>4)</sup>。

一般に、インクジェット法により基板上に成膜するプロセスは、基板表面の前処理、描画、熱処理という3つの工程からなる<sup>7)</sup>。

基板の表面が親液性であれば、インクは着弾後に濡れ拡がる。インクが濡れ拡がり過ぎてしまうと、微細配線の形成が困難となってしまう。一方、基板の表面が撥液性であれば、インクは着弾後も濡れ拡がらずに高い接触角を保ったままとなる。しかし、撥液性が強すぎると、インクは基板上に定着せずに容易に移動してしまう<sup>7,8)</sup>。したがって、基板表面の親液/撥液性の調整が重要である。基板表面の親液処理や撥液処理は、一般に、プラズマ処理や塗布液により行う。

インクジェット法では、ノズルから数ピコリ

ットルから数十ピコリットルの液滴が連続的に吐出される。飛行中の液滴は、直径が数十マイクロンの球体であり、飛行中あるいは着弾後に溶媒の乾燥が進行する。したがって、描画においては、インク量、インク滴下間隔およびインクの滴下順序が重要とされる。前述のように、液滴が着弾する基板表面の撥液性が強いと、液滴が基板表面に定着せずに移動し、バルジと呼ばれる液だまりを形成してしまう。また、インクの滴下間隔、すなわち着弾後の液滴の重なり具合も重要であり、液滴に重なりがないと連続膜にならず、逆に、液滴が過度に重なってしまうとバルジが発生してしまう。バルジの発生を防ぐには、着弾した液滴が移動しないようなピンギングを行う<sup>7,8)</sup>。

基板に着弾した液滴の濡れ拡がりの調整や、着弾後の液滴の移動を抑制するには、描画時に基板を加熱する方法が有効である。加熱されている基板の表面に着弾した液滴では、より速く乾燥が進行する。このため、基板加熱をしない場合に比べ、着弾後のインク液滴の濡れ拡がりや着弾後のインク液滴の移動が抑制される効果がある。インクジェット描画時の基板加熱温度は、一般に100°C以下の温度である。基板加熱温度が高すぎると、着弾した液滴の痕が残リドット状になってしまうことがある。

なお、ナノメタルインクを用いて、工業用のインクジェット装置により線幅50 $\mu$ mの金属配線を形成することが可能である<sup>4,9)</sup>。

## 6. ナノメタルインクの特性

以下に、各種ナノメタルインクの特性と印刷事例を簡単に紹介する。

### Auナノメタルインク

Auナノメタルインクの焼成温度と比抵抗との関係を図5に示す。従来のAuナノメタルインクは350°C以上の焼成温度が必要とされていた。

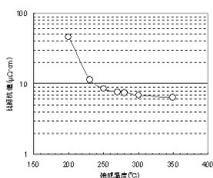


図5. Auナノメタルインクの焼成温と比抵抗.

しかしながら、分散安定性を維持しながら、より低温で脱離する特性を有する分散剤に改良することにより、現在では、250°C焼成で得られるAu膜の比抵抗が10 μΩ·cm以下となるAuナノ粒子インクが開発されている。

### Agナノメタルインク

Agナノメタルインクの焼成温度と比抵抗との関係を図6に示す。また、このAgナノメタルインク（テトラデカン溶媒）を用いて、ポリイミドフィルム基板の上にインクジェットにより形成したAg配線パターンを図7に示す。

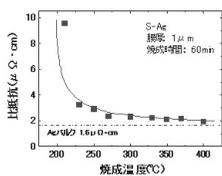


図6. Agナノメタルインクの焼成温と比抵抗.

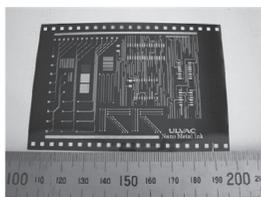


図7. インクジェットによりポリイミドフィルム基板上に形成したAg配線 (Agナノメタルインクを使用).

230°Cの焼成により得られるAg膜の比抵抗は4 μΩ·cm以下であり、優れた導電性を示す。低温焼成型Agナノメタルインク

上記のAgナノメタルインクでは、焼成温度が230°C以上であるために、耐熱性が低いPETなどのフィルム基板への成膜は困難であり、より低温の焼成で成膜が可能な金属ナノ粒子インクの開発が望まれていた。より低温の焼成で成膜を可能とするためには、より低温で脱離する分散剤をナノ粒子表面に吸着させることが必要となる。一般に、金属ナノ粒子の表面に、分子量の小さい分散剤が吸着していれば、低温の焼成で導電膜を得ることが可能となる。しかしながら、分子量の小さい分散剤を用いると、粒子の分散安定性が低下してしまうことがある。そこで、粒子の分散安定性を維持しながら、より低温で脱離する分散剤をAgナノ粒子表面に吸着させることにより、耐熱性の低いフィルム基板上でも成膜が可能な低温焼成型のAgナノメタルインクも開発されている。

低温焼成型のAgナノメタルインク (L-Agナノメタルインク) の焼成温度と比抵抗との関係を図8に示す。また、このL-Agナノメタルインク（テトラデカン溶媒）を用いて、PETフィルム基板上にインクジェットにより形成したAg配線パターンを図9に示す。

150°C以上で60minの焼成により得られる

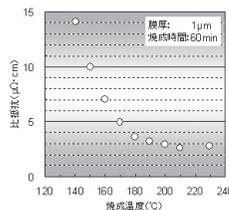


図8. 低温焼成型Agナノメタルインクの焼成温度と比抵抗.

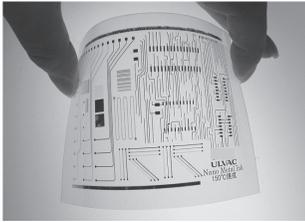


図9. インクジェットによりPETフィルム基板上に形成したAg配線（低温焼成型Agナノメタルインクを使用）。

Ag膜の比抵抗は $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、低温焼成で優れた導電性を示す。

### ITOナノメタルインク

ITOナノメタルインクの成膜は、8Pa程度の減圧下（真空）での焼成と、それに続く大気中での焼成の2段階の焼成により行われる。減圧下での焼成および大気中での焼成どちらの工程も、焼成温度は $230^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。

ITOナノメタルインクによって得られるITO膜の真空焼成温度と比抵抗との関係を図10に示す。図10に示すITOナノメタルインク膜は、

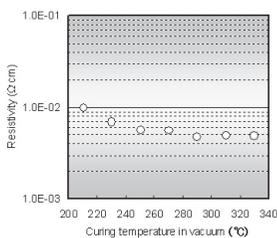


図10. ITOナノメタルインクの焼成温度と比抵抗。  
焼成条件：真空(8Pa)210~330°C×60min + 大気230°C×30min, 膜厚200nm.

真空（8Pa）雰囲気にて210~330°Cにて60minの焼成をした後、さらに、大気雰囲気にて230°Cにて30minの焼成により得られたものである。

ITOナノメタルインクにより、比抵抗が $10^{-3}\Omega\text{cm}$ オーダーのITO膜が得られる。この比抵抗値は、スパッタITO膜の比抵抗値よりも高い値となっているが、塗布型ITO材料の中では、

$230^\circ\text{C}$ 以上という比較的低温の焼成で導電性が発現するため、耐熱性の低いフレキシブル基板上やカラーフィルター上に、印刷法で透明導電膜を形成することが可能となる<sup>10,11)</sup>。

ITOナノメタルインク膜の透過率を図11に示す。図11に示すITOナノメタルインク膜は、真空(8Pa)雰囲気のもと $230^\circ\text{C}$ で60min焼成し、

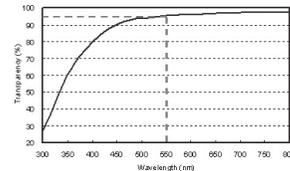


図11. ITOナノメタルインク膜の透過率。  
焼成条件：真空(8Pa)230°C×60min + 大気230°C×30min, 膜厚200nm.

さらに大気雰囲気のもと $230^\circ\text{C}$ で30min焼成して作製したものである。ITOナノメタルインク膜は、スパッタITO膜に比べて優れた透過性を有しており、波長550nmでの透過率は95%を示し、また、450nm以下の短波長に対しての透過率の落ち込みが小さいという特徴を有している。また、大気中での焼成温度を $230^\circ\text{C}$ 以上に高くすると、得られるITO膜の透過率は増大することが判明している<sup>12)</sup>。

ITOナノメタルインク（シクロドデセン溶媒）を用いて、ガラス基板上にインクジェットにより形成したITO電極パターンを図12に示す。

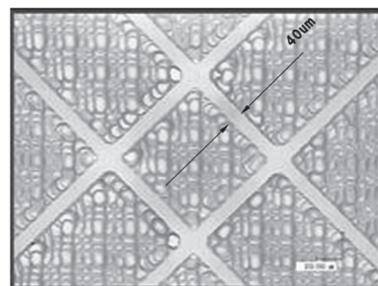


図12. インクジェットによりガラス基板上に形成したITO透明電極（ITOナノメタルインクを使用）。

## 7. おわりに

金属ナノ粒子の作製の代表的な方法のひとつとしてガス中蒸発法があり、この方法を用いて作製したナノメタルインクについて述べた。ガス中蒸発法では、バルクの金属そのものを原料として使用する。このため、最終的に得られる膜は、原料の純度を反映して高純度であり、また、粒子表面に吸着している分散剤にもアルカリやイオウ等の不純物が含まれないため、信頼性が不可欠な電子材料として好適である。また、ナノメタルインクは、粒子の分散安定性に優れており、ノズルから微細な液滴を吐出するインクジェット印刷に用いるインクとして好適である。

## 参考文献

- 1) 米沢 徹：MATERIAL STAGE, Vol.3, No.11, 7-11 (2004)
- 2) 小田 正明ほか：超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集, 15 (2001)
- 3) “超微粒子—科学と応用” (化学総説No.48), 日本化学会, 学会出版センター (1985)
- 4) 小田 正明：MATERIAL STAGE, Vol.3, No.11, 41-57 (2004)
- 5) 小田 正明：エレクトロニクス実装学会誌, 5, 523-528 (2002)
- 6) Suzuki, T. and Oda, M.: Proceeding of IMC 1996, Omiya, April 24, 37 (1996)
- 7) 水垣 浩一ほか：エレクトロニクス実装学会誌, Vol.9, No.7, 546-549 (2006).
- 8) 下田 達也：MATERIAL STAGE, Vol.5, No.11, 14-22 (2006)
- 9) Furusawa, M et al.: 2002 SID International Symposium Digest of Technical Papers, 753 (2002)
- 10) 大沢 正人ほか：透明導電膜の新展開Ⅲ, 南 内嗣 監修, 108-117 (2008)
- 11) 大沢 正人, 崎尾 進, 齊藤 一也：月刊ディスプレイ Vol.16, No.6, 36-43 (2010)
- 12) 大沢 正人ほか：MATERIAL STAGE, Vol.5, No.11, 8-13 (2006)