

プリントド・エレクトロニクスにおける焼成不要金属ナノ粒子インクの開発

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 佐藤 井一

1. 研究の背景と目的

近年、濃度 1 wt%以上の金属ナノ粒子コロイド¹⁻⁷が、プリントド・エレクトロニクスにおける電極・配線形成用インクとして利用されている。その金属ナノ粒子の表面は、溶媒内で粒子どうしが融合しないように、厚さ 1 nm 以上の有機単分子膜などで保護されている。この表面被膜のため、金属ナノ粒子インクは室温で乾燥しただけでは導電膜とはならない。現在までに報告されている多くの金属ナノ粒子インクは、滴下後、電気伝導性を発現させるために 100~300 の焼成をおこない金属コアどうしを融合させている。加熱以外の方法としては、報告数が少ないものの、レーザー照射⁸や、紫外光照射⁹、マイクロ波照射¹⁰により隣接コアを融合させる手法や、有機溶媒や酸化剤に浸漬することで金属ナノ粒子表面の有機膜を剥がす方法がある。有機溶媒や酸化剤を使用する方法では、表面有機膜の除去後に、洗浄工程がさらに必要となる。

申請者は過去 10 年以上にわたって、金や銀ナノ粒子の表面を薄い有機単分子層 (1.0 nm 以下) で覆い、水溶液中でそれらナノ粒子の分散・集合を制御してきた。溶媒の pH と温度を調節することで、ナノ粒子を最密充填状に配列させることも可能である¹¹(図 1)。昨年度、申請者はこれまでの知見を元に、大気中・室温で乾かすのみで導電膜となる金ナノ粒子を合成することを試み、これに成功した。図 2 にその目視観察結果を示す。

これまで行ってきた実験から、室温で導電膜を形成する金ナノ粒子を得るためには以下の作業が有効であると思われる。

- ・非常に薄い有機単分子膜 (厚さ 1.0 nm 以下) で金ナノ粒子を覆う。
- ・その後、ナノ粒子の溶媒内における分散性を損ねない程度に表面有機分子を間引く。

これまでに得られた乾燥膜の導電率は 10^4 S/cm であり、現時点でも電極としての利用が可能ではある。申請者の知るところ、本研究のように一切の後処理を必要としないナノ粒子インクの論文報告は他に無い。

本研究では、ナノ粒子の構造を変化させ、その電氣的性質を調べることで、熱、光、化学処理を行わずに電極形成するための最適なナノ粒子インク作製条件を探る。

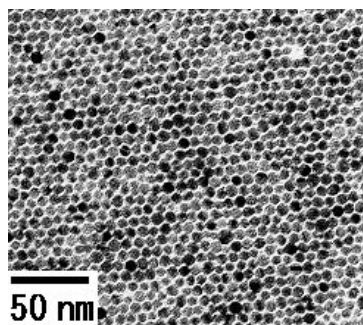


図 1. 金ナノ粒子集合膜の透過型電子顕微鏡像

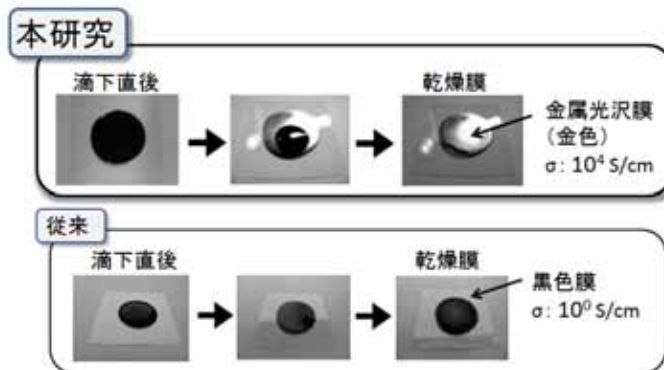


図 2. 金ナノ粒子分散液が常温で乾く様子を撮影した写真。比較のために下の列に従来の金ナノ粒子分散液が乾く様子を示す。

2. 研究方法・研究内容

これまでの申請者の研究で、大気中・常温で導電膜となる金ナノ粒子インクは次の方法で作製可能であることが分かっている¹¹。テトラクロロ金酸(HAuCl_4)をメルカプトコハク酸(MSA)もしくはメルカプトプロピオニルグリシン(MPG)(図3)を含む溶液内で還元することにより、MSAもしくはMPG単分子層で保護された金ナノ粒子を化学合成する(図4)。MSA、MPGともに、金表面原子とは硫黄(S)で結合する。MSAが表面修飾層を形成した時の厚さは約0.6 nm、MPGの場合は0.9 nmであると、それぞれの分子構造から推測される。以下、本報告書ではMSAで修飾されたAuナノ粒子をAu-MSAと記し、MPGで修飾されたAuナノ粒子をAu-MPGと記す。得られたAu-MSAもしくはAu-MPG分散液に超音波を照射して、ナノ粒子表面のMSAもしくはMPGを徐々に間引く。これを適度に行うことにより、水中では分散し、乾燥すると導電膜となる金ナノ粒子を得る。

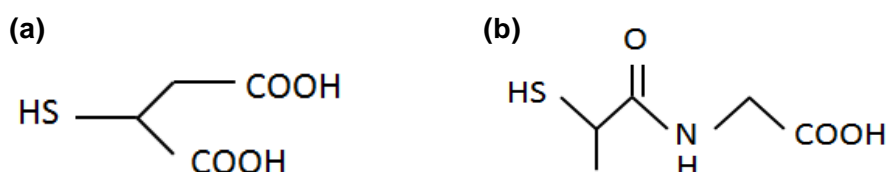


図3. 表面修飾子の種類:(a)MSA、(b)MPG。MSA表面修飾層の厚さは約0.6 nm、MPG表面修飾層の厚さは0.9 nm。

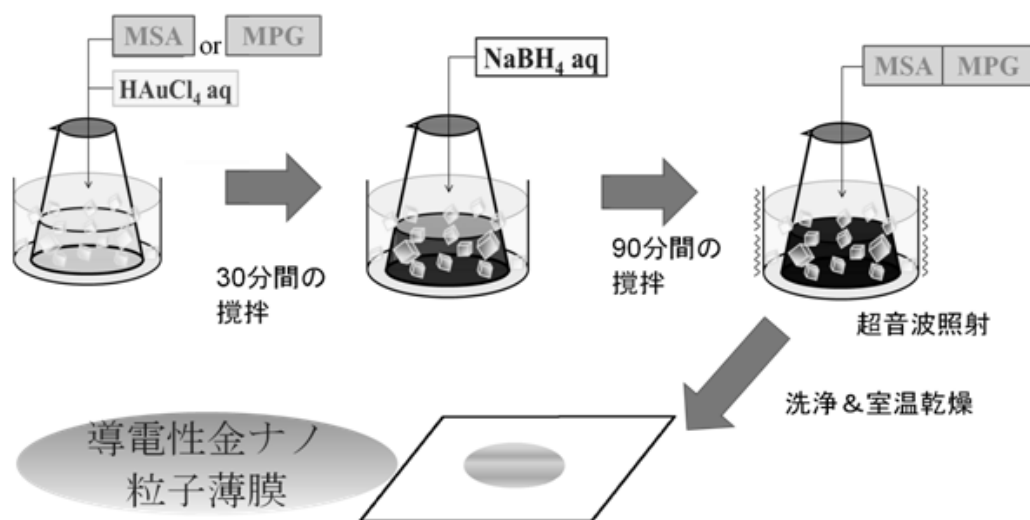


図4. 実験手順

3. 研究成果

動的光散乱(DLS)測定より、Au-MSA、Au-MPGとも平均直径は約18 nmと見積もられた(図5)。エネルギー分散型X線分析(EDX)で定量分析を行った結果を図6に示す。これらの結果をもとに、1つの表面修飾分子がAuナノ粒子表面上で占める面

積を概算したところ、表面修飾子がMSA (MPG)の場合、超音波照射前では0.11 (0.16) nm²であるのに対し、超音波照射後は0.32 (0.30) nm²となった。この結果は、超音波処理により表面修飾子密度が減少したことを示しており(図7)、これが常温で導電膜を形成する原因であると推測される。

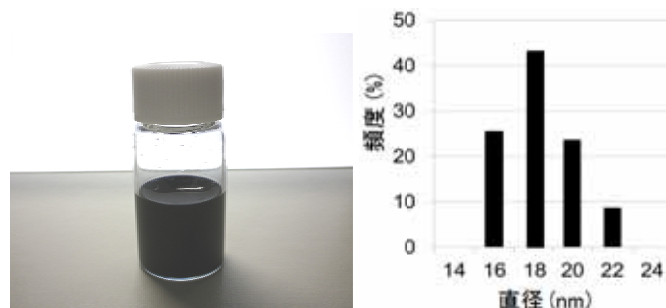


図5. Au-MSAインクと動的光散乱(DLS)測定より求めた粒径分布

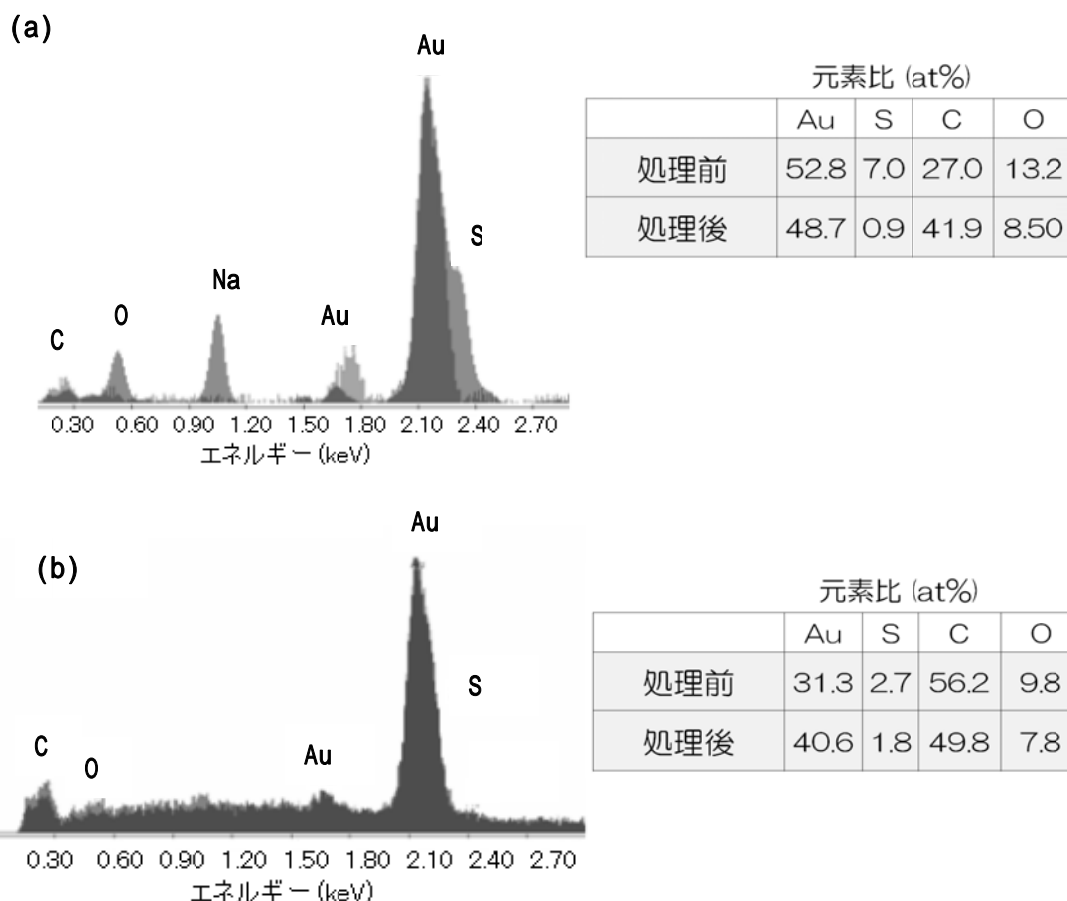


図6. エネルギー分散型X線分析(EDX)スペクトル:(a)Au-MSA、(b)Au-MPG。超音波照射前の試料のスペクトル(薄いグレー)と、超音波照射後の試料のスペクトル(濃いグレー)。図中の表は、超音波照射前後における各元素の定量分析結果。

表面有機膜

Au コア

図7. 超音波処理前(左)と後(右)の金ナノ粒子

Au-MSA、Au-MPGともに、I-V特性はオームの法則に従った(図8)。抵抗率は、Au-MSAが $5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 、Au-MPGが $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。抵抗率の温度依存性を調べたところ、抵抗率の温度係数は両者ともほぼ $7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となった(図9)。この温度係数はバルク金の約1/50であり、非常に小さい。これは、本研究のAuナノ粒子の粒径がバルクAu内の伝導電子の平均自由行程¹²(42 nm)よりも小さいため、伝導電子は格子振動で散乱されるよりも早くAuコア/有機分子層界面で散乱されるためと考えられる。

図8. Au-MSA 乾燥膜の I-V 特性。実線が室温、破線が 20 K での測定結果。

図9. 抵抗率の温度依存性:(a)Au-MPG、(b) Au-MSA、(c)バルク Au

本研究の乾燥膜内の隣接Auコア間の接合抵抗(図10)を概算した。この概算では、乾燥膜をナノ粒子から成る量子細線が集合したものと仮定^{13,14}する。その結果、Au-MSA間の接合抵抗は約30 Ω 、Au-MPG間の接合抵抗は約900 Ω となった。これらの値は、超音波処理していないAu-MSAが最密充填構造に配列した3次元超格子内での接合抵抗(約3k Ω)¹⁵よりも小さい。これは、超音波処理により表面修飾子の密度が低くなったためと考えられる。

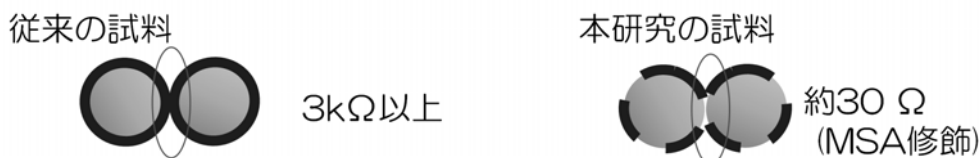


図 10. 接合抵抗の比較

4 . 生活や産業への貢献および波及効果

これまでのフォトリソグラフィ技術では、熱処理(プリベークやポストベーク)や電子線あるいは紫外線照射、有機溶媒による洗浄のために、微細電子回路に組み込む物質にある程度の熱的耐性、化学的耐性、高強度の光に対する耐性が必要であった。金属ナノ粒子インクを用いたプリンテッド・エレクトロニクス技術においても、いずれか1つの耐性が必要であることは前に述べたとおりである。本研究の金属ナノ粒子インクがインクジェットなどで利用されれば、それらの耐性が無い物質上にも図 11 のように電極形成が可能となり、デバイス応用への可能性を検討することができるようになる。現在までに様々な生体物質あるいは熱に弱い有機物がセンサーの候補として挙がっている。例えば、O157 などの細菌性細胞の検出用生体物質¹⁶や、各種病原菌検出物質など¹⁷である。本研究の金属ナノ粒子インクならば、それらの物質上に直接微細電極を描くことが可能になる。

本研究のナノ粒子インクにより、これまでデバイス化できなかった物質をデバイス化する困難さを軽減できる。これは、物質系研究分野と電子デバイス系研究分野の双方にとって朗報であると思われる。



図 11. プラスチック基板の上に室温乾燥させた金ナノ粒子(Au-MSA)インク

参考文献

- 1 D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, G412.
- 2 M. J. Coutts, M. B. Cortie, M. J. Ford, A. M. McDonagh, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1325.
- 3 T. Bakhishev, V. Subramanian, *J. Electron. Mat.* **2009**, *38*, 2720.
- 4 D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, G412.
- 5 E. Ide, S. Angata, A. Hirose, K. F. Kobayashi, *Acta Mater.* **2005**, *53*, 2385.
- 6 D. Wakuda, M. Hatamura, K. Sukanuma, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 305.

- 7 S. Jeong, H. C. Song, W. W. Lee, S. S. Lee, Y. Choi, W. Son, E. D. Kim, C. H. Paik, S. H. Oh, B.-H. Ryu, *Langmuir* **2011**, *27*, 3144.
- 8 S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679.
- 9 S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, D. Poulikakos, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 141103.
- 10 Z. Radivojevic, K. Andersson, K. Hashizume, M. Heino, M. Mantysalo, P. Mansikkamaki, Y. Matsuba, N. Terada, Proceedings of 12th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems, Nice France, September 27-29, **2006**, 163.
- 11 T. Oonishi, S. Sato, H. Yao, K. kimura, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 114314.
- 12 U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1995**, p.22.
- 13 T. Ichinohe, S. Masaki, K. Uchida, S. Nozaki, and H. Morisaki, *Thin Solid Films* **2004**, *466*, 27.
- 14 T. Ichinohe, Ph.D. Thesis, University of Electro-Communications, Tokyo, **2004**.
- 15 S. Sato, A. Matsuda, T. Sugimoto, K. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 01BH01.
- 16 X. Zhao, L. R. Hilliard, S. J. Mechery, Y. Wang, R. P. Bagwe, S. Jin, W. Tan, *PNAS* **2004**, *101*, 15027.
- 17 J. B. H. Tok, F. Y. S. Chuang, M. C. Kao, K. A. Rose, S. S. Pannu, M. Y. Sha, G. Chakarova, S. G. Penn, G. M. Dougherty, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6900.