

超高精細な印刷はなぜできる？

— 銀ナノインクの不思議を解き明かす —

1. 発表者：

長谷川 達生（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 教授／（兼）産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター 総括研究主幹）
荒井 俊人（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 講師）

2. 発表のポイント

- ◆銀ナノ粒子の吸着性とインクの安定性が両立するメカニズムを明らかにした。
- ◆銀ナノ粒子表面を保護するため、わずかに含まれる脂肪酸が巧みに機能していたことを新たに発見。
- ◆新たな高機能ナノインク開発と高度印刷技術への展開が期待される。

3. 発表概要：

国立大学法人 東京大学【総長 五神 真】（以下「東大」という）大学院工学系研究科物理工学専攻 長谷川 達生 教授（兼）国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】（以下「産総研」という）フレキシブルエレクトロニクス研究センター【研究センター長 鎌田 俊英】総括研究主幹、荒井 俊人 講師らは、国立大学法人 山形大学【学長 小山 清人】（以下「山形大学」という）学術研究院 栗原 正人 教授、富樫 貴成 助教と共同で、超微細回路を簡便・高速・大面積に印刷できるスーパーナップ法（注1）について、技術の鍵となる、銀ナノ粒子の吸着性とインクの安定性が両立する不思議なメカニズムを解明しました。

塗布や印刷によりフレキシブルな電子機器を製造するプリンテッドエレクトロニクス技術は、大規模・複雑化した従来のデバイス製造技術を格段に簡易化できる革新技术として期待されています。スーパーナップ法は、線幅1マイクロメートル以下の銀配線を簡易に印刷できる画期的な印刷技術として、現在、これにもとづく透明で曲げられるタッチパネルセンサの量産化が進められています。スーパーナップ法では、インク中に含まれた特殊な銀ナノ粒子が、基材表面に選択的に吸着する新たな仕組みが技術の鍵となっていますが、高活性な銀ナノ粒子を大量に含んだインクが、印刷に至る過程で安定なままたもたれる理由は不明でした。今回、インク中で銀ナノ粒子が凝集するメカニズムを詳しく検討した結果、銀ナノ粒子表面を保護するため、わずかに含まれている脂肪酸（注2）の分子鎖の挙動が、銀ナノ粒子の吸着性とインクの安定性を両立させるため、巧みに機能していることが明らかになりました。

本研究成果は英国科学誌 *Scientific Reports* に2018年4月17日（英国夏時間）掲載されます。

本研究は、国立研究開発法人 科学技術振興機構の戦略的イノベーション創出推進プログラム（S-イノベ）の研究開発テーマ「有機材料を基礎とした新規エレクトロニクス技術の開発」の研究課題「新しい高性能ポリマー半導体材料と印刷プロセスによるAM-TFTを基盤とするフレキシブルディスプレイの開発」から一部助成を受けています。

4. 発表内容：

① 研究の背景

人間とコンピュータがより心地よく繋がった未来社会の実現に向けて、身体にフィットしたウェアラブルでフレキシブルなエレクトロニクスの開発が求められています。既存のシリコン技術が不得手とするこれらデバイスの実現には、常温・常圧付近の塗布や印刷により金属導配線や半導体を形成し、様々な電子回路を構築する、プリントエレクトロニクス技術が有利になると期待されています。

電子回路を構成する基本となる金属導配線を印刷法で製造するには、インクとして、10~100 ナノメートル（ナノメートルは10億分の1メートル）程度の粒径を持つ金属ナノ粒子を多量に含む、金属ナノインクの利用が適しています。現在までに、各種の金属ナノインクや印刷法の開発が進められてきましたが、なかでも一昨年開発されたスーパーナップ法は、基材表面に真空紫外光（注3）をパターン照射し、その表面を特殊な銀ナノインクで短時間濡らすだけで、基材に強く固着し、かつ線幅が1マイクロメートル以下の、高精細で高品質な銀配線を製造できることが明らかになっています。紙幣の高精細画の印刷などに用いられる既存の高精細印刷法と比べ、その精細度は二十倍以上にも達しています（図1）。このため用いられる銀ナノインク中には、活性の高い特殊な銀ナノ粒子が、40~60重量パーセントもの高い濃度で含まれています。この銀ナノインクが前述の基材表面に接すると、インク中の銀ナノ粒子がパターン表面上に素早くかつ選択的に化学吸着（注4）し、吸着した銀ナノ粒子どうしが常温で自己融着していくことで、銀配線の形成が進みます。しかし、このように活性の高い銀ナノ粒子を高濃度に含むインクが、印刷に至る過程では各粒子が高速にブラウン運動（注5）する状態を保持したまま、長期間（~数ヶ月）にわたり凝集することなく安定に保たれる理由は不明でした。

② 研究内容

スーパーナップ法では、アルキルアミン（注6）を主な保護基（注7）とし、これに脂肪酸をごく少量添加した、半径約7ナノメートルの銀ナノ粒子が用いられます（図2中）。インク化するための分散媒（注8）には、オクタンとブタノールの混合液（注9）が用いられます。安定なインクは特定の配合比の保護基・分散媒により得られますが、それらの役割やインク中の銀ナノ粒子の分散挙動は不明でした。インクは光を通さない真黒な液体であるうえ、希薄にすると銀ナノ粒子どうしが直ちに凝集し沈殿が生じるなど、通常の動的光散乱（DLS）法（注10）により、インク中の粒子の運動挙動を調べることは不可能でした。そこで本研究では、液体界面近くの微小領域からの散乱光を高感度に捉えることが可能な共焦点DLS法（注11）（図2上）を適用し、上記インク中の粒子の分散挙動を調べることに初めて成功しました。

まず、印刷に適した安定なインク中の粒子の粒径分布を調べた結果を図3に示します。各粒径の粒子の数密度分布の解析結果（図3左）から、もとのサイズの銀ナノ粒子が多数を占める状態は、数ヶ月にわたって保持されることが分かります。ただ大きな粒子からの散乱光をより強く反映する散乱光強度分布（図3中）には、銀ナノ粒子が凝集してできた粗い粒子（半径50~200ナノメートル）が時間とともに増えていく様子が見てとれます。実際、インク調整3ヶ月後にインクを乾燥し電子顕微鏡観察したところ、調整1日後には見られなかった粗い粒子が、多数確認されました（図3右）。

次に、銀ナノ粒子表面を保護する2種の保護基のうち、粒子表面と比較的強く結合する脂肪酸の含有比が異なる3種類のインク（脂肪酸/全保護基比 = ① 1.7%、② 2.2%（最適値）、③ 2.5%）を用意し、インクの安定性と印刷性を調べました。その結果、脂肪酸の含有比が大きいほど粒径分布が鋭く、インクの安定性が高まることが分かりました（図4上）。ところが、これらインクによる印刷性を調べたところ、高精細（線幅数マイクロメートル以下）な印刷は、脂肪酸の含有比が②の場合にのみ可能で（図4下）、その電気抵抗値も最小となることが分か

りました。一方、脂肪酸の含有比が少ない①のインクは銀ナノ粒子どうしが凝集しやすく、粗い粒子がパターン表面に付着し、銀層が劣化していました（図4左下）。また脂肪酸の含有比が多い③のインクは、あらかじめ形成したパターンよりかなり幅広の銀配線が得られました。これより、保護基の含有比としてはごくわずか（表面銀原子46個あたり1個）な脂肪酸が、印刷の精細度と電気伝導度に、決定的影響を及ぼすことが分かりました。

さらに銀ナノ粒子をインク化するため用いる分散媒の組成比を変えたインクを調整し、インクの安定性を調べました。インクは、分散媒の成分であるオクタンやブタノールを単成分の分散媒とした場合は著しく不安定で、調整直後に二相分離（図5左上）や、十数分程度で沈殿（図5右上）が生じました。組成比が異なる分散媒で調整したインクの粒径分布を調べたところ、最適組成（混合比4：1）からずれると、いずれも銀ナノ粒子どうしが凝集しやすく、粗い粒子がインク調整直後に観測されました（図5下）。

以上から、銀ナノ粒子の分散安定性は、保護基と分散媒の組成比が最適な値でバランスした場合のみみ得られ、かつこのとき初めて、スーパーナップ法による超高精細印刷が可能になることが明らかになりました。コロイド（注12）の分散安定性理論にもとづく検討から、従来のコロイドにないこれらの特異な挙動は、以下のメカニズムによるとの結論が得られました。インク中でブラウン運動する銀ナノ粒子どうしの衝突に伴う粒子の凝集を防ぐには、銀ナノ粒子間に強い立体反発力が働く必要があります。スーパーナップ法で用いられる銀ナノインクでは、その反発力は主として脂肪酸により担われていると考えられます。またこれらの反発力が有効となるためには、銀ナノ粒子を取り囲む溶媒分子と保護基の脂肪酸の馴染み（親和性）が良好で、脂肪酸の分子鎖が剛直性を示している必要があります（図6上）。実際、脂肪酸と分散媒の間の親和性は、オクタンの体積分率が0.74のとき最大になることが理論的に予測され、実験で得られた最適組成比（体積分率0.8）とほぼ一致していました。分散媒がこの組成比からずれると、脂肪酸と溶媒分子の間の馴染みが悪化して分子鎖が折り畳まれ、結果として銀ナノ粒子間の反発力が失われて、銀ナノ粒子どうしが凝集していくと考えられます（図6下）。このように、銀ナノインク中にごく微量に含まれた脂肪酸がインクの安定性を主として担うとともに、分散媒等の環境によりその挙動が大きく変化し、銀ナノ粒子の吸着性が活性化するという不思議なメカニズムの一端が明らかになりました。

③ 今後の予定

今後は、基材表面近傍における銀ナノ粒子の挙動をさらに詳しく調べることにより、銀ナノ粒子の表面化学吸着メカニズムの解明を進めていきます。さらに以上の理解をもとに、優れたポテンシャルを有するナノインクの利用にもとづくイノベーションの出現を目指し、新たな高機能ナノインクの開発と高度印刷技術への展開を推進していきます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Scientific Reports*」（オンライン版：4月17日）

論文タイトル：Unique coexistence of dispersion stability and nanoparticle chemisorption in alkylamine/alkylacid encapsulated silver nanocolloids

著者：Keisuke Aoshima, Yuya Hirakawa, Takanari Togashi, Masato Kurihara, Shunto Arai, and Tatsuo Hasegawa

DOI番号：10.1038/s41598-018-24487-9

アブストラクト URL：www.nature.com/articles/s41598-018-24487-9

6. 問い合わせ先：

【研究内容に関すること】

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻
(兼) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター
総括研究主幹
教授 長谷川 達生 (はせがわ たつお)
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 工学部 6号館

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻
講師 荒井 俊人 (あらい しゅんと)

国立大学法人 山形大学 学術研究院
教授 (ナノ構造化学・無機化学) 栗原 正人 (くりはら まさと)
〒990-0828 山形市小白川町 1-4-12

【取材に関する窓口】

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 広報室

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室
〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1
つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

国立大学法人 山形大学 総務部広報室
〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12

7. 用語解説：

(注1) スーパーナップ法

表面光反応性ナノメタル印刷 (Surface Photo-Reactive Nanometal Printing; SuPR-NaP (R)) 法。従来の印刷法では、液状やペースト状のインクを流体としてパターン塗布した後に溶剤を乾燥させるが、スーパーナップ法では、インク中の銀ナノ粒子のみを基材表面パターン上に選択的に化学吸着 (注3を参照) させることで、従来印刷法にない超高精細な銀配線の形成が実現した

(http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160420/pr20160420.html)。現在、スーパーナップ法を用いて製造したほぼ不可視な極細線 (線幅 2~4 マイクロメートル) のメタルメッシュフィルムにより、曲がるタッチパネルセンサを製品化する取り組みが進められている (<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20171214/index.html>)。

(注2) 脂肪酸

アルキル鎖 (メタン系炭化水素から水素 1 原子を除いた残りの原子団からなる鎖) の末端にカルボン酸 (COOH) がついた弱酸。カルボン酸イオン (COO⁻) として銀などに配位結合する。

(注3) 真空紫外光

波長が 200nm 以下の紫外光。光子エネルギーが高く、表面改質のためしばしば用いられる。スーパーナップ法では、Xe₂エキシマーランプにより発生させた波長 172nm の真空紫外光が用いられる。

(注4) 化学吸着

一般に固体表面上でのインクなどの流体の濡れ現象（親水性や撥水性）は、固体表面と溶剤などの間の弱い分子間力（ファン・デル・ワールス力）によってひきおこされ、これを物理吸着という。これに対し、化合物の生成をひきおこす力と同程度の力によっておこる吸着現象を化学吸着という。固体表面への化学吸着は物理吸着の場合とくらべてはるかに大きい力で生じ、一種の表面化合物の形成とみなすことができる。スーパーナップ法では、インク中の銀ナノ粒子の選択的な表面化学吸着現象を利用している。

(注5) ブラウン運動

媒質中におかれた微小粒子が普遍的に示す熱運動。平均運動速度はエネルギーの等分配によって導かれ、粒子の速度は質量（粒径）が大きいほど遅く、質量が小さいほど速い。

(注6) アルキルアミン

アルキル鎖の末端にアミン基（NH₂）がついた弱塩基。本研究で用いた銀ナノ粒子の主たる保護基のひとつでアミン基が銀原子に配位する。

(注7) 保護基（脂肪酸と脂肪族アミン）

保護基のない金属ナノ粒子の裸の金属表面は非常に活性に富んでおり、粒子どうしが一旦接触すると、金属どうしの融着や溶融がはじまって切り離すことはできなくなる。このため金属ナノインクの形成には、金属ナノ粒子表面を様々な有機官能基で保護し、粒子の凝集を防ぐ必要がある。金属ナノ粒子の保護基には、金属に配位結合する様々な有機分子が用いられる。そのうち脂肪酸は、アルキル鎖（メタン系炭化水素から水素 1 原子を除いた残りの原子団からなる鎖）の末端にカルボン酸（COOH）がついた弱酸。脂肪族アミンは、アルキル鎖の末端にアミン基（NH₂）がついた弱塩基。

(注8) 分散媒（オクタンとブタノール）

オクタンは炭素を 8 個持つ飽和炭化水素（C₈H₁₈）。ブタノールは炭素数 4 の一価アルコール（C₄H₁₀O）。いずれもごく一般的な有機溶剤だが、これらの混合溶媒は多種の表面に対するきわめて高い濡れ性を示し、スーパーナップ法で用いる銀ナノインクの溶剤として用いられる。

(注9) オクタンとブタノールの混合液

オクタンは炭素を 8 個持つ飽和炭化水素（C₈H₁₈）。ブタノールは炭素数 4 の一価アルコール（C₄H₁₀O）。いずれもごく一般的な有機溶剤だが、これらの混合液体は多種の表面に対するきわめて高い濡れ性を示し、スーパーナップ法で用いる銀ナノインクの分散媒として用いられる。

(注10) 動的光散乱 (DLS) 法、共焦点 DLS 法

動的光散乱 (Dynamic Light Scattering; DLS) 法は、液体中に分散した粒子からの散乱光が粒子のブラウン運動により時間変化する様子から、粒子の運動速度を計測し、その粒径を求める実験法。共焦点 DLS 法は、光源近くと検出器近くにスリットを挟み、レンズで集光した微小空間からの散乱光のみを検出する動的光散乱法。

(注11) 共焦点 DLS 法

共焦点 DLS 法は、光源近くと検出器近くにスリットを挟み、レンズで集光した微小空間からの散乱光のみを検出する動的光散乱法。

(注12) コロイド

物質が原子あるいは低分子よりは大きい粒子として液体などの分散媒の中でバラバラな状態で存在 (分散) しているとき、コロイド状態にあるという。金属ナノインクはコロイドの一種である。

8. 添付資料 :

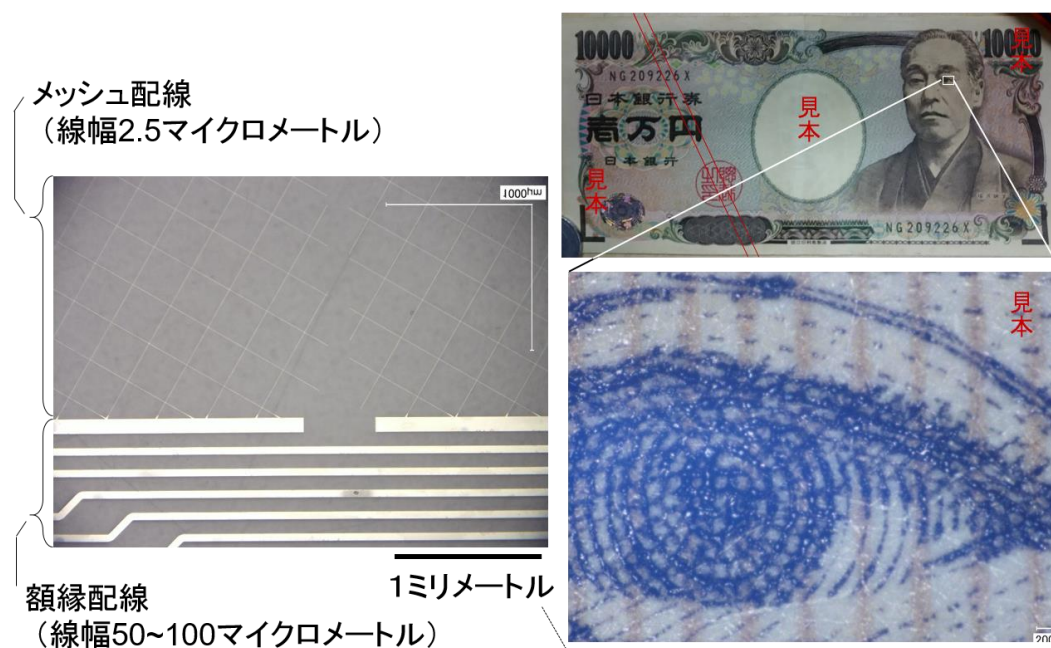


図1 スーパーナップ法により作製した銀配線の拡大写真 (左)、紙幣 (壹万円札) に印刷された高精細画の拡大写真 (右)。スーパーナップ法の精細度は、従来の高精細印刷 (最小線幅は約2.5マイクロメートル) と比べて二十倍以上に達している。

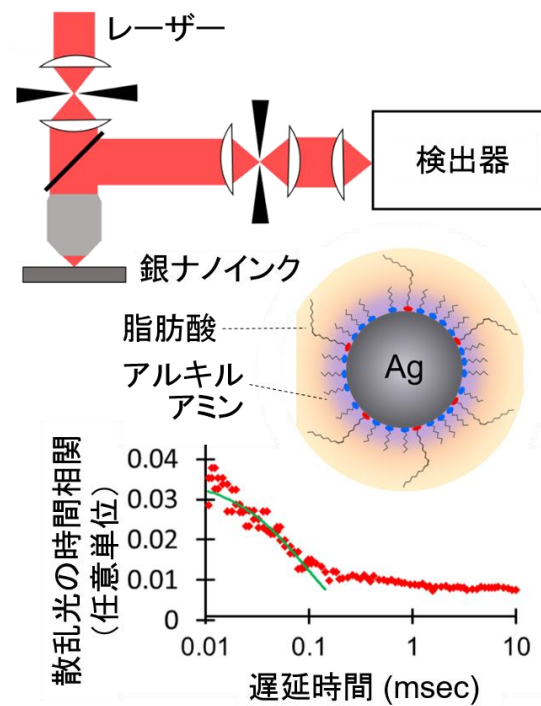


図2 共焦点動的散乱測定系の模式図（上）、銀ナノ粒子の模式図（中）、散乱光の時間相関の一例（下）。

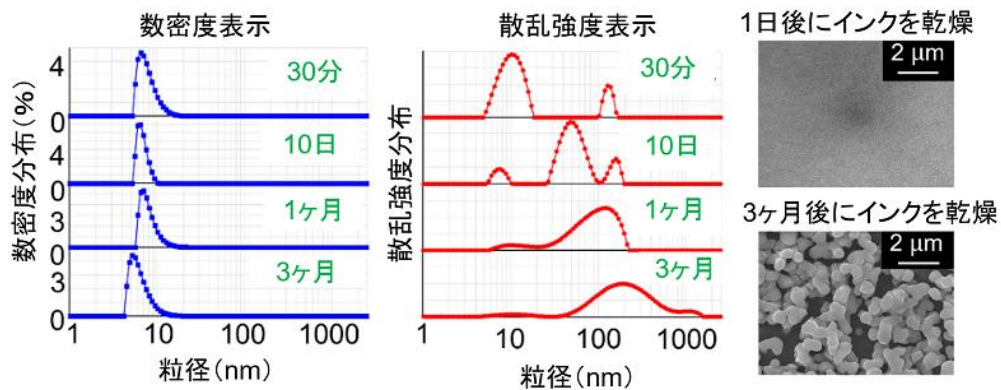


図3 最適組成インク内の粒径分布が経時により変化する様子（左：数密度表示、中：散乱強度表示）。インク乾燥後の電子顕微鏡像（右）。

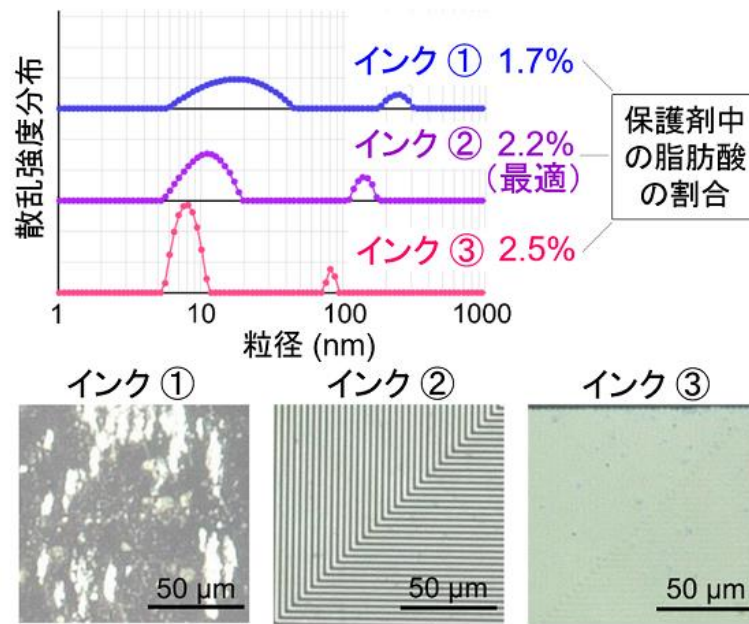


図4 脂肪酸の組成比を変えた場合の粒径分布（上）、各インクによる高精細配線印刷の結果（下）。

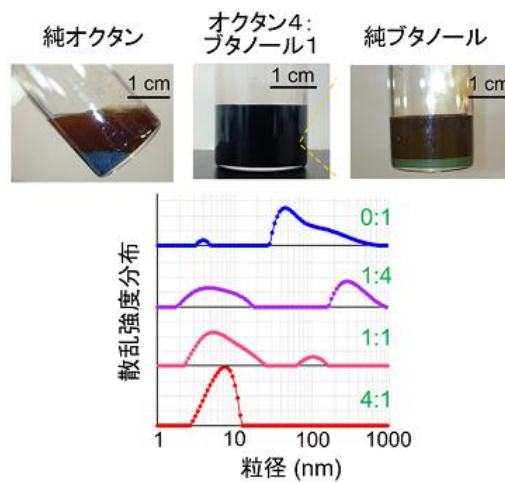


図5 分散媒組成を変えた場合のインクの様子（上）、オクタン vs.ブタノールの混合比を変えたインクの粒径分布（下）。

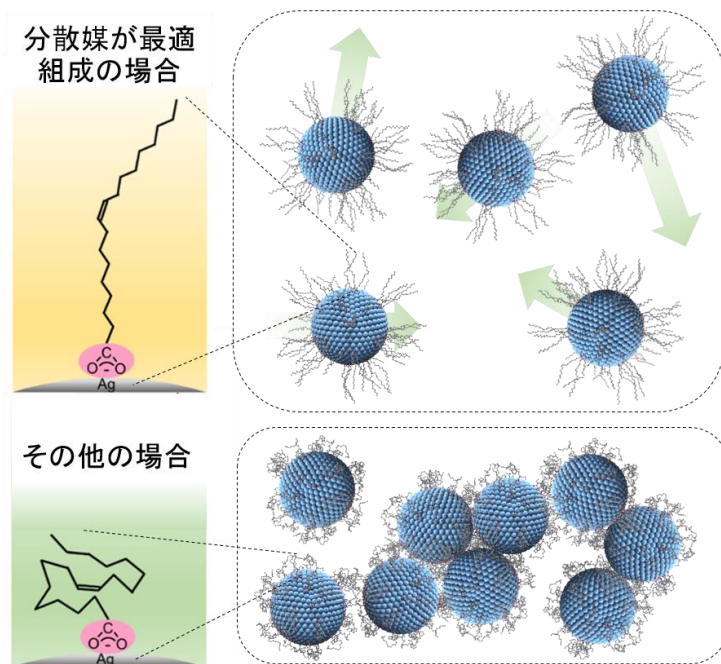


図6 銀ナノ粒子を表面保護する脂肪酸の分子鎖の振る舞いと、銀ナノ粒子の分散・凝集のメカニズム。