



新規貴金属微粒子を用いた 導電性インク、導電性ペーストの製作

高山 俊夫* 渡部 正利** 古川 成明***

Preparation for Conductive Ink and Paste Using Novel Metal Nano-Particles

Toshio TAKAYAMA* Masatoshi WATABE** Nariaki FURUKAWA***

1. 緒言

現在、ナノテクノロジーの実現を目指した多くの組織やプロジェクトが立ち上がっているが、そのターゲットとする重点産業は幾つかの分野に分けられる。その中でエレクトロニクス実装に直接関連するのは、分野の呼称で言うと「ネットワーク・ナノデバイス産業」と「ナノ計測・加工産業」に相当する。前者には、次世代半導体、特に微細加工、ネットワーク関連など高度情報機器や次世代ディスプレイなどの情報通信機器や情報家電製品が含まれる。一方、後者にはメムス(MEMS)や配線技術としてのインクジェット(IJ)技術が含まれている(1,2)。

ナノテクノロジーの実装分野、特にインターコネクト(接続や配線)での展開で最も期待されているのが、ナノ粒子を適当な樹脂に混合しペースト化した配線技術である。実装分野の利用の中で最も興味深いものは、導電性に着目した金属ナノ粒子を用いたペーストである。ナノペーストは、粘度調節により流動性に富むペーストも容易に得られ、焼成後の分散状態をコントロールすることで半導体的性質、或いは良好な金属導電性を得ることが可能になる。この配線技術を可能にするのがIJ印刷技術で、微細配線形成技術として注目されている。この技術は、金属ナノ粒子を溶媒中に分散させた金属イオンを基板へ直接描画・焼成するのみで微細配線を形成する方法であり、現在、回路形成法として広く用いられているフォトリソ薄膜回路法と比較して、工程の簡略化が可能で、新たな回路形成法としてエレクトロニクス分野を中心に幅広い分野にて期待されている(3,4)。

IJ回路形成の特色は、配線だけでは留まらない。セラミックスもナノ粒子化は簡単に出来るので、電子デバイスをIJで形成することが出来る。さらに、最近セラミックスには特性が及ばないもの有機半導体の合成が可能になっている。有機半導体は、もともと有機物であるからインク化することが容易なので、配線材料、更に絶縁有機材料と別々のタンクに收容することで、IJプリンターでデバイス、基板から配線まですべてを描画することが可能になる。つまり、これまで複雑な過程を経て回路基板を作製し、電子部品を搭載し、はんだ付けてきた実装基板が、IJプリンターを用いるプロセスで仕上がることになるわけである。しかも、部品を搭載しはんだ付けする過程では、部品のずれが生じやすく歩留まりが悪いが、IJ印刷では、これも解消される。環境調和を達成するとともに、設備投資が少なく大幅なコストダウンが期待される(5)。

IJ印刷技術のうち、金属ナノ粒子の製造が重要な鍵となる。金属ナノ粒子のエレクトロニクス材料としての利用では、やはり安定性からいって銀、金、白金などの貴金属粒子が中心となる。その合成法には、金属を真空蒸発し凝縮させる気相法や、金属無機塩や有機金属錯体の溶液に膜形成する分子を添加し還元処理する手法等が考えられているが、これらはいずれも多数の工程を要するという欠点がある。そこで、これら貴金属ナノ粒子を凝集させず独立分散させることによって安定なインキの製造方法の確立が急務となっている(6-8)。

以上のことから、本研究課題はインキ材料として化学的に安定化した貴金属を選定し、独自の製法により開発した金属ナノ粒子の製造技術を応用することで、分散性・導電性に優れた金属ナノインキおよびペーストを開発することを目的とした。

*准教授 神奈川大学物質生命化学科
Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry
**教授 工学院大学
Professor, Kogakuin University
*** 研究員 ワインレッドケミカル(株)
Researcher, Winered Chemical Co.Ltd

2. 実験

金属ナノ粒子の合成方法として一般的に行われているのは湿式法で、金属イオン、還元剤、保護剤等を使用し、金属イオンをゼロ(0)価に還元する方法である(9-11)。我々はさらに効果的に金属ナノ粒子を得るために還元剤、保護剤の開発と研究を行った(合成1~5)。まず、還元剤として各種アミノ酸やグリシルグリシン(digly)を使用した方法で、銀ナノ粒子及びパラジウム-銀複合ナノ粒子を合成し、粒径等の特徴の違いを比較検討した。また、保護剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を用いた場合と用いない場合についての比較検討も行った。合成1~4にそのスキームを示す(Fig.1)。

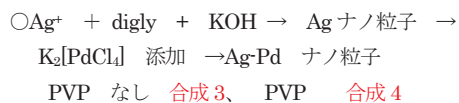
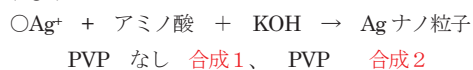


Fig.1 Ag と Ag-Pd ナノ粒子の合成

さらに、合成1~4の還元剤より還元力の強いことが予想される、アミノ酸シッフ塩基 2,4-ジヒドロキシチロニン(Salgly)を配位子とする各種金属錯体を合成し、pH調整を行うことによって各種金属のナノ粒子の合成を試みた(合成5)。合わせて NMR 法を用いてナノ粒子の生成機構の解明も行った。

【合成1~4】

アミノ酸類還元剤を用いた銀ナノ粒子 合成1,2

あらかじめ78~80°Cの湯浴で加温しておいた水に、1% w/v に調製した(合成2のみ PVP 溶液 (M.W.=360,000)22.5ml)、AgNO₃ 溶液 7.5ml、アミノ酸類還元剤 15.0 ml、1M-KOH 7.5ml を加え、全量を 1000ml にし、60~90 分間攪拌反応させた。次に、透析、限外濾過により未反応配位子や不純物の除去及び液の濃縮をした。その後、UV 測定、粒径測定、TEM、にてナノ粒子の観測・測定を行った。本実験では、保護剤としてPVPを用いた場合と用いない場合について比較検討した。

Digly を還元剤として用いたパラジウム-銀複合ナノ粒子 合成3,4

あらかじめ78~80°Cの湯浴で加温しておいた水に、1% w/v に調製した(合成4のみ PVP 溶液 (M.W.=360,000)22.5ml)、AgNO₃ 溶液 7.5ml、Digly 溶液

15.0 ml、1M-KOH 7.5ml、最後に 1% w/v K₂[PdCl₄] 溶液を加え、全量を 1000ml にし、60~90 分間攪拌反応させた。次に、透析、限外濾過をすることで未反応配位子や不純物の除去及び液の濃縮をした。その後、UV 測定、粒径測定、TEM にてナノ粒子の観測・測定を行った。本実験では、保護剤としてPVPを用いた場合と用いない場合について比較検討した。また、TEM の EDS (エネルギー分散型 X 線検出器) による成分割合の測定、XPS (電子分光分析システム) 測定も行った。

結果及び考察 合成1~4

アミノ酸類還元剤を用いた銀ナノ粒子の特徴の比較 合成1, 2

アミノ酸の種類により、粒径の違いがあることがわかった (Table 1)。また、PVP を用いることにより粒径を小さくすることができた。アミノ酸の銀イオンへの配位による保護能力及び還元力の違いが粒径の違いに影響したと考えられる。また、保護剤であるPVPを添加することにより、凝集を制御でき、単分散に近い銀ナノ粒子を合成することができた。

Table 1 アミノ酸類還元剤を用いた銀ナノ粒子の特徴 (p.9へ)

Digly を還元剤として用いたパラジウム-銀複合ナノ粒子 合成及びその保護システム 合成3, 4

パラジウム-銀ナノ粒子は、パラジウム添加により、384.5nm~433.0nm の吸収波長を示すことが観測された (Fig.2)。また、パラジウムを添加するほど、粒径は小さくなることがわかった(Fig.3)。パラジウムナノ粒子の存在により、銀ナノ粒子の凝集を防ぐことで粒径が小さくになると考えられる。パラジウムを添加すると吸収波長が大きくなるはずであったが、逆に小さくなっていたのは粒径が小さくなっていることを示唆している。このように、パラジウム化合物の添加量の調整により、容易に粒径コントロールが可能となった。ある程度のパラジウムを加えると、粒径が大きくなるのはパラジウムナノ粒子が増加し、銀ナノ粒子を覆ったり、不規則にパラジウムナノ粒子が存在したためと考えられる。Fig.4には、パラジウム添加によるパラジウム-銀ナノ粒子の色の変化を示した。銀ナノ粒子特有の黄色から、パラジウムを添加していくほど、パラジウムナノ粒子が増加し、パラジウムナノ粒子特有の黒色が強くなったことを示したと考えられる。また、TEM 写真からも粒径が小さくなっていることが分かった (Fig.5, 6)。

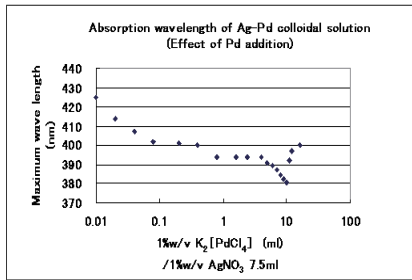


Fig.2 Ag-Pd ナノ粒子水溶液の吸収波長

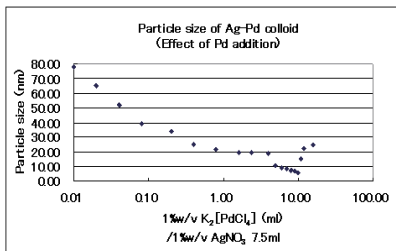


Fig.3 Ag-Pd ナノ粒子の粒径



Fig.4 Ag-Pd ナノ粒子水溶液の色相変化

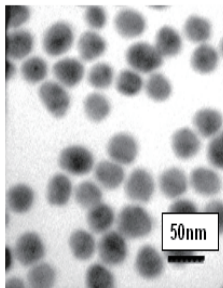


Fig.5 Pd 0.20ml の TEM
粒径≒33.75nm

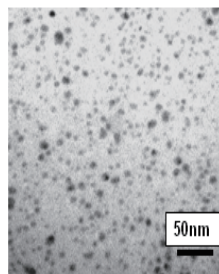


Fig.6 Pd 10.0ml の TEM
粒径≒5.76nm)

成することができることが明らかになった。

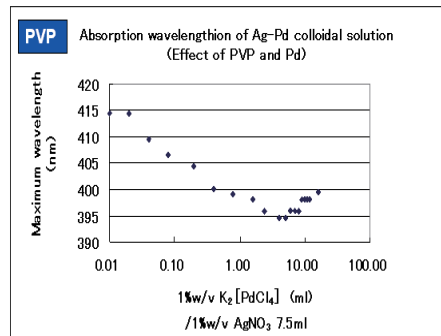


Fig.7 Ag-Pd ナノ粒子水溶液の吸収波長



Fig.8 PVP 存在下の Ag-Pd ナノ粒子水溶液の色相変化 solution

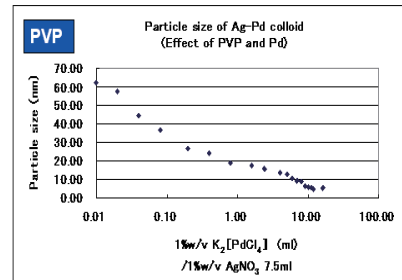


Fig.9 Ag-Pd ナノ粒子の粒径

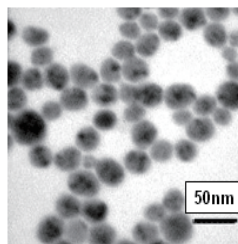


Fig.10 Pd 0.08ml の TEM
粒径≒18.88nm

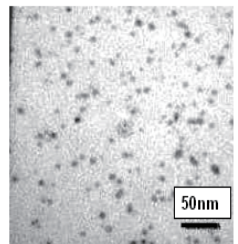


Fig.11 Pd 16.0ml の TEM
粒径≒5.51nm

PVP 存在下での吸収波長 (Fig.7) と色の変化を Fig.8 に示す。PVP を用いるとパラジウムを添加するほど、粒径は小さくなることが分かった(Fig.9~11)。本実験で PVP を用いることで、粒径が均一で安定なコロイドを合

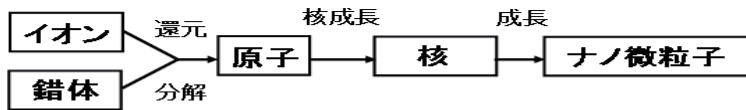


Fig.12 一般的な湿式化学合成法



Fig.13 Digly を還元剤とした Ag-Pd ナノ粒子合成法

一般的なナノ粒子の調整法のうち湿式合成法は、Fig. 12 に示すように、その前駆体を分解・還元することによって0価の金属原子を作成、核を生成させた後、その凝集をコントロールすることによってナノサイズの金属原子の塊を作るという手法である。本研究ではパラジウムを入れる前に、還元剤及び還元促進剤を用い、銀イオンを還元させた。先に銀イオンがペプチドのアミノ基やカルボキシル基と結合し、金属錯体を形成する。還元促進剤を用いているため、急激に銀イオンを金属原子(0価)に還元し、それらが集合して核を形成する。続いて核が集合し、銀ナノ粒子が形成される。続いてパラジウムイオンも還元され、パラジウム原子が銀ナノ粒子の表面や内部に析出してパラジウムナノ粒子を形成し、複合ナノ粒子を形成していると推測した。PVP を用いた場合には、PVP のカルボニル基が表面パラジウム原子や表面銀原子に配位して錯体を形成し、核成長を防ぎ、ナノ粒子の凝集を防いでいると考えられる。PVP は、さらに凝集を防ぐ保護剤の役割をしていると考えられる。本実験では、パラジウムを添加するほど粒径が小さくなっている。これは、パラジウムが多いほど強く銀ナノ粒子を強く保護し、凝集を防ぎ、粒径を小さくしたと考えられる(Fig.13)。

XPS(電子分光分析システム)からは、Fig.14 より、銀及びパラジウムの存在を確認することができた。2層(約50nm)、3層(約100nm)と共に銀ナノ粒子及びパラジウムが存在していることがわかり、複合ナノ粒子は銀とパラジウムのナノ粒子がランダムに存在して、合金ナノ粒子のような構造をしていると考えた(Fig.15)。酸素は多く表面に存在することがわかり、保護基の存在を確認することが出来た。

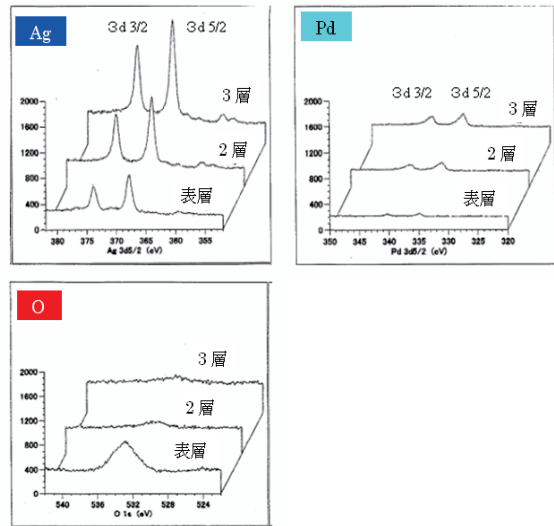


Fig.14 パラジウム-銀複合ナノ粒子のXPS

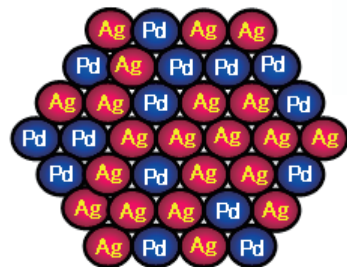


Fig.15 パラジウム-銀複合ナノ粒子構造

以上の方法で得た銀ナノ粒子の粉末を50g使用し銀塗料を調製し、スクリーン印刷を行った。

銀ナノ粒子の導電性ペースト：



成分：エチルセルロース 約3%
アルキッド樹脂 約4%
溶剤 約23%

粘土：1000 poise/25℃ by Rion Viscotester VT-04
No. 2 Roter

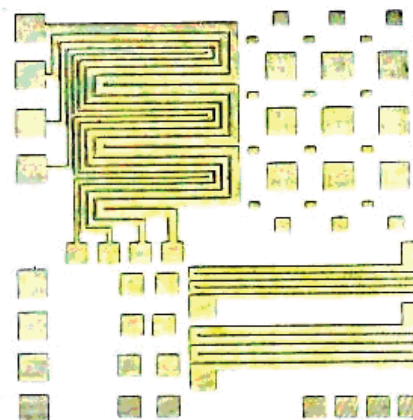
スクリーン印刷品：

基板：石英ガラス 乾燥：150℃/5分
焼成：500℃/30分

①比抵抗測定：1.4 mΩ 200mesh 500℃/30分焼成
厚み 約4 μm

厚みおよび500℃焼成品としては、低い抵抗値で良好であった。但し、焼結性が弱く、被膜としては脆さが見えた。検討を要する。

②微細パターン印刷：325mesh 500℃/30分焼成品
粘土が高く、印刷性は良好であった。
しかもマスク抜けは良好であった。



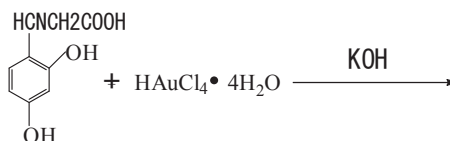
結論 合成1~4

- 1) アミノ酸類還元剤を用いた銀ナノ粒子の合成では、アミノ酸の構造の違いにより、還元力や銀への配位能が異なり、粒径に違いが生じた。
- 2) 保護剤(PVP)を用いることにより、アミノ酸やグリシルグリシン保護以上に凝集を制御することが可能で、粒径を小さくすることができた。
- 3) Digly を還元剤として用いたパラジウム-銀複合ナノ粒子合成では、パラジウムの添加量の調整により、粒径コントロールが可能であることが分かった。
- 4) ICP、EDS 及び XPS により、パラジウム-銀複合ナノ粒子の構造は合金やランダム構造の複合ナノ粒子であると考えられる。

実験 合成5

2,4-ジヒドロキシサリチリデングリシン(Salgly)を還元剤として用いた金、白金、銀、パラジウムナノ粒子の合成

合成1~4の還元剤より還元力の強いことが予想される、アミノ酸7塩基2,4-ジヒドロキシサリチリデングリシン(Salgly)を配位子とする各種錯体を合成し、pH調整を行うことによって各種金属のナノ粒子の合成を試みた(12)。さらにナノ粒子の生成機構の解明をNMR法を用いて行った。ナノ粒子の構造解析はTEM、XRDにより、反応機構解明はNMR(JEOL-ECA270MHZ)にて行った。



Salgly (上記) は2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドとグリシンから合成した。等モル量の Salgly とそれぞれの金属塩 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 、 AgNO_3 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ から金属錯体を合成し、次いでKOH水溶液でpH=10.8、70℃で3時間加熱攪拌しそれぞれAu、Pt、Ag、Pd金属ナノ粒子溶液を得た。集積した沈殿をろ別し、ろ液の水を減圧下除去し、真空乾燥してナノ粒子を得た。

【金ナノ粒子】

溶液の色はワインレッドであった(Fig. 16)。

その溶液の吸収スペクトル(AB)をFig.17に示す。

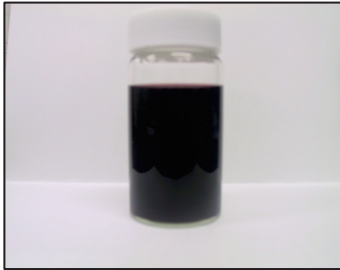


Fig.16 金コロイド溶液

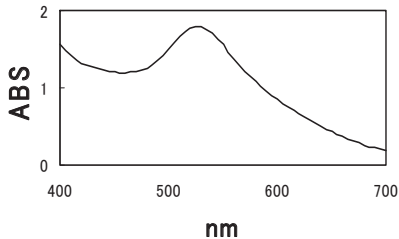


Fig.17 金コロイド溶液の AB スペクトル

金ナノ粒子の TEM 写真(50nm)を Fig.18 に示す。

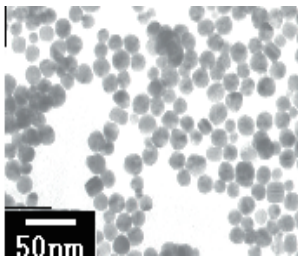


Fig.18 金ナノ粒子(50nm)

考察 金ナノ粒子

AB スペクトルから波長 525nm に金のプラズモンと考えられる吸収極大のピークが見られ、金ナノ粒子の存在を確認することができた。また波長 350nm 付近には Salgly 酸化体のベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因していると考えられるピークを確認することができた。TEM 像から平均粒径 6~10nm のナノ粒子を得ることが確認することができた。また、XRD から金のナノ粒子であることも確認している。

【白金ナノ粒子】

溶液の色は茶色であった。

その溶液の AB を Fig.19 に示す。

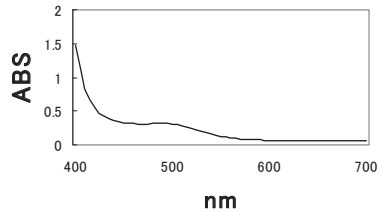


Fig.19 白金コロイド溶液の AB スペクトル
白金ナノ粒子の TEM 写真(10nm)を Fig.20 に示す。

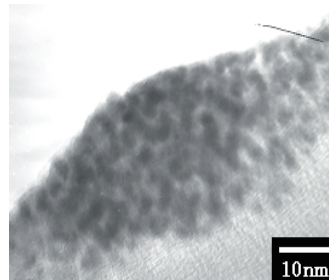


Fig.20 白金ナノ粒子(10nm)

考察 白金ナノ粒子

AB スペクトル結果から 490nm 付近にブロードなプラズモン吸収と考えられる吸収極大が見られたことから、白金ナノ粒子の存在を確認することができた。350nm 付近ではベンゼン環からなる $\pi-\pi^*$ 遷移に起因していると考えられるピークを確認することができた。TEM 像から平均粒径 5nm のナノ粒子を確認することができた。若干集積している部分もあった。また、XRD から白金のナノ粒子であることも確認している。

【銀ナノ粒子】

溶液の色は黄土色であった(Fig.21)。

その溶液の吸収スペクトル(AB) を Fig.22 に示す。

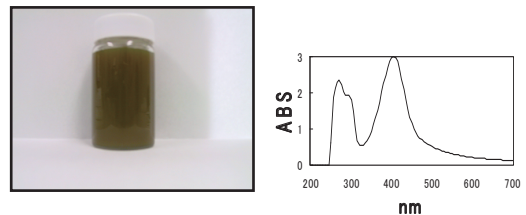


Fig.21 銀コロイド溶液(黄土色)

Fig.22 銀コロイド溶液の AB スペクトル

銀ナノ粒子の TEM 写真(50nm)を Fig.23 に示す。

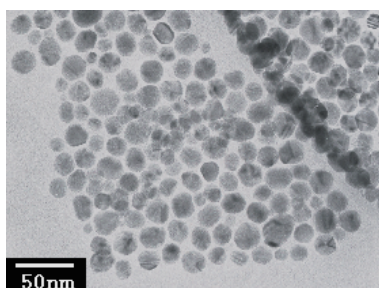


Fig.23 銀ナノ粒子(50nm)

考察 銀ナノ粒子

AB スペクトル結果から波長 405nm に銀のプラズモンと考えられる吸収極大を見ることができ、銀ナノ粒子の存在を確認することができた。また、波長 270nm 付近には Salgly 酸化体のベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因していると考えられるピークを確認することができた。また TEM 像からは平均粒径 20nm のナノ粒子を得ることができた。また、XRD から銀のナノ粒子であることも確認している。

【パラジウムナノ粒子】

溶液の色は茶色であった (Fig. 24)。その溶液の AB を Fig.25 に示す。

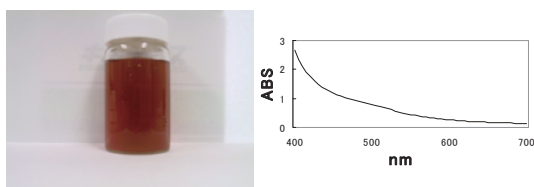


Fig. 24 パラジウムコロイド溶液 (茶色)

Fig. 25 パラジウムコロイド溶液の AB スペクトル

パラジウムナノ粒子の TEM 写真 (20nm) を Fig.26 に示す。

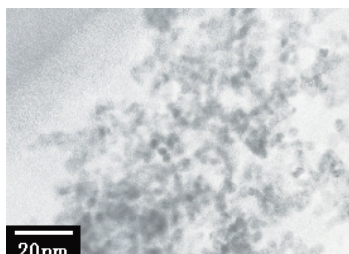


Fig.26 パラジウムナノ粒子(20nm)

考察 パラジウムナノ粒子

AB スペクトル結果から 520nm 付近にブロードなブ

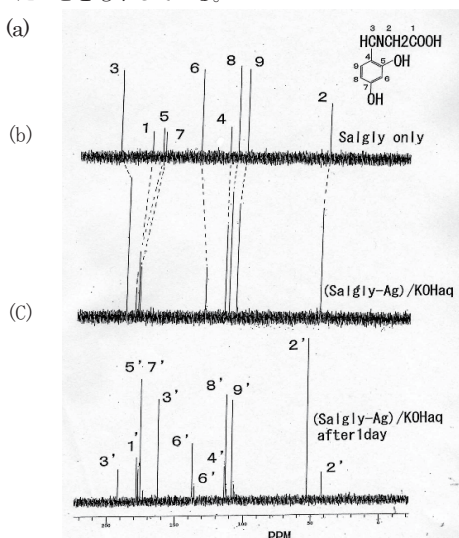
ラズモンと考えられる吸収ピークを検出することができ、パラジウムナノ粒子の存在を確認することができた。350nm 付近ではベンゼン環からなる $\pi-\pi^*$ 遷移に起因していると考えられるピークを確認することができた。TEM 像から平均粒径 5nm のナノ粒子を確認することができた。若干集積している部分もあった。また、XRD からパラジウムのナノ粒子であることも確認している。

NMR 法によるナノ粒子形成機構解明 合成 5

各種金属イオンが還元剤で還元されて、生成した金属がどのような配位子で保護されてコロイドになっているかの解明を、溶液内で時間の経過ごとの配位子の変化を ^{13}C -NMR を用いて行った。Salgly、それぞれの金属イオンを $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ に溶解し KOH 水溶液にて pH を 10.8 にして NMR セルに入れ、1 時間ごとに測定を行った。1 回の測定 (積算) 時間は約 10 分であった。基準は TMS-Na ($\delta = 0.0$) とした。

^{13}C NMR スペクトルを Fig. 27 にまとめる。

- (a) Salgly のみのスペクトル、化学シフトの帰属は番号で示す。
- (b) (Salgly-Ag)/KOHaq のスペクトル、銀が配位しているために (a) の化学シフトと異なっている。
- (c) (b) の試料を一日後に測定したスペクトル。各ピークの化学シフトが複雑に分裂していた (帰属が特定できなかった) ので番号にダッシュ (') を付ける。グリシル基 ($-\text{NCH}_2\text{COOH}$) が分裂遊離したことを示していた。さらにジヒドロキシル基がジケトン基に変化したことをも示している。

Fig. 27 ^{13}C NMR スペクトル

以上のNMR スペクトルから推定した金属ナノ粒子が生成する機構を Fig. 28 に示す。

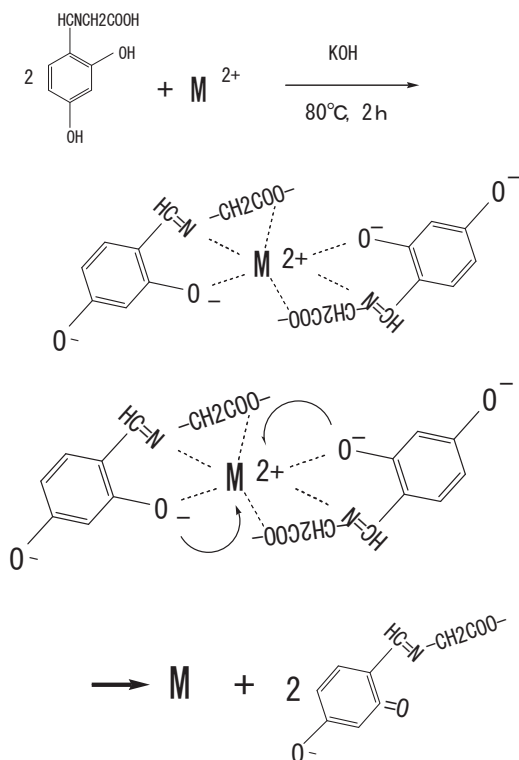


Fig. 28 金属ナノ粒子が生成する機構

結論 合成5

本反応は還元剤として作用する Salgly の Sal 基のジヒドロキシ部分がジケトンになり電子を金属に与え、自らは保護コロイドを形成し金属微粒子を安定化させることによって起こっているものと思われる。これらの金属微粒子は長期間安定な金属コロイドを形成していた。

【総括】

本研究課題はインキ・ペースト材料として化学的に安定化した貴金属を選定し、独自の製法により開発した金属ナノ粒子の製造技術を応用することで、分散性・導電性に優れた金属ナノインキ・ペーストを開発することを

目的とした。湿式法で金属イオン、還元剤、保護剤等を使用し、金属ナノ粒子を得た。還元剤として各種アミノ酸やグリシルグリシン (digly) を使用した方法で、銀ナノ粒子及びパラジウム-銀複合ナノ粒子を合成し、粒径等の特徴の違いを明らかにすることが出来た。また、保護剤として用いたポリビニルピロリドン(PVP)を用いた場合かなりの効果があることも分かった。

さらに、上記還元剤より還元力の強い 2,4-ジヒドロキシリブレンガリン (Salgly) を用いることによって高濃度のナノ粒子の合成に成功した。今まではっきりしていなかったナノ粒子の生成機構の解明にも NMR 法にて明らかにすることが出来た。

【参考文献】

- 1) 「金属ナノ粒子を応用したマイクロファブ리케이션」 Keunsoo KIM 菅沼克明 エレクトロ実装学会誌 vol.9 No.7 (2006)
- 2) 「金属ナノ粒子および合金ナノ粒子ペーストによる微細回路形成」 中許昌美 エレクトロ実装学会誌 vol.9 No.7 (2006)
- 3) 「金属ナノ粒子の合成・調整・コントロール技術と応用展開」 米沢 徹 監修 技術情報協会
- 4) 「ナノ粒子の調整及び分散・凝集コントロールとその評価」 技術情報協会
- 5) 「ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術」 技術情報協会
- 6) 「コロイドの話」 北原文雄 監修 培風館
- 7) 「金属ナノ粒子」 戸島直樹 分析 2004 3
- 8) 「超微粒子金触媒」 春田正毅 化学と工業 第50巻 第11号 (1997)
- 9) Y. Wang and N. Toshima, J. Phys. Chem. B, 101, 5301-5306 (1997)
- 10) T. Yonezawa and N. Toshima, J. Phys. Chem. Soc., Faraday Trans., 99, 4111 (1995)
- 11) N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, J. Phys. Chem., 96, 9927 (1992)
- 12) M. Haruta, CATTECH, 6(3), 102 (2002)

発表論文

- 1) 栗田 哲、渡部正利、高山俊夫、「パラジウム含有銀ナノ粒子の錯体経由合成法」、第56回錯体化学討論会 (広島、2006-9)
- 2) 高山俊夫、引地史郎、渡部正利、「錯体化学的手法を用いた金属ナノ微粒子の合成」、日本化学会第87春季年会 (大阪、2007-3)

- 3) 渡部正利、栗田 哲、高山俊夫、「銀パラジウム複合ナノ粒子の合成」、日本化学会第 87 春季年会(大阪、2007-3)
- 4) 高山俊夫、引地史郎、渡部正利、田野倉 誠、「金属酸化物ナノ粒子の合成」、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会(松本、2007-9)
- 5) 渡部正利、高山俊夫、田野倉 誠、「貴金属複合ナノ粒子の合成」、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会(松本、2007-9)

(p. 2 の続き)

Table 1 アミノ酸類還元剤を用いた銀ナノ粒子の特徴

Amino acid	Side chain	Absorption Wavelength (nm)		Average particle size (nm)	
		PVP free	PVP	PVP free	PVP
L-serine	-CH ₂ OH	413	403	66	37
L-threonine	-CH(CH ₃)OH	423	404	115	46
D-aspartic acid	-CH ₂ COOH	412	407	48	13
L-glutaric acid	-CH ₂ CH ₂ COOH	423	414	58	46
L-asparagine	-CH ₂ CONH ₂	390	400	38	33
L-glutamine	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	423	415	42	17
glycine	-H	×	393	×	25