

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5753338号
(P5753338)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月29日 (2015. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 B 1/12 (2006. 01)
 HO 1 B 1/22 (2006. 01)
 B 8 2 B 1/00 (2006. 01)
 B 8 2 B 3/00 (2006. 01)

HO 1 B 1/12 F
 HO 1 B 1/22 A
 B 8 2 B 1/00
 B 8 2 B 3/00

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-520015 (P2008-520015)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月3日 (2006. 7. 3)
 (65) 公表番号 特表2009-500802 (P2009-500802A)
 (43) 公表日 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/001829
 (87) 国際公開番号 W02007/004033
 (87) 国際公開日 平成19年1月11日 (2007. 1. 11)
 審査請求日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)
 (31) 優先権主張番号 60/695, 929
 (32) 優先日 平成17年7月1日 (2005. 7. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 507335687
 ナショナル ユニヴァーシティー オブ
 シンガポール
 シンガポール・119077・シンガポー
 ル・ローワー・ケント・リッジ・ロード・
 21
 (74) 代理人 100095577
 弁理士 小西 富雅
 (72) 発明者 ホー, ピーター, キアン・フーン
 シンガポール国 シンガポール 6695
 66 ヒルビュー アベニュー #02-
 04, ブロック 53

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性複合材料であって、
 ポリマー懸濁マトリックスと、
 該ポリマー懸濁マトリックスの中で懸濁される金属ナノ粒子と、
 を備え、
 該金属ナノ粒子は貴金属ナノ粒子であり、該金属ナノ粒子が不活性金属のナノ粒子であ
り、該不活性金属が、金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 及び
その任意の組み合わせ又はそれらの合金から成るグループから選択され、
 該金属ナノ粒子の平均直径が 1 ~ 20 nm の間であり、
 該ポリマー懸濁マトリックスはポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフエン) - ポリス
 チレンスルホン酸 (PEDT: PSS) 若しくはポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフ
 エン) - ナフィオンである高分子電解質複合体であり、
 該金属ナノ粒子に対する該ポリマー懸濁マトリックスの体積分率が 20 ~ 80 % の間で
 あり、

該導電性複合材料が $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を超える導電率を有し、隣接する前記金属ナノ
 粒子間のコア - コア癒着に起因する伝達経路を含む導電性複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に金属ナノ粒子懸濁液マトリックス複合材料、導電性複合材料を製造する方法、及び導電性複合材料を組み込んだメモリ素子だけではなく、導電性複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロエレクトロニクス分野では、構成要素の中、及び構成要素の間の両方に導電素子を有することが望ましい。マイクロエレクトロニクスは、広い領域に、及び平らではない、及び／または非剛体の媒体の上に構成要素を「印刷」するための潜在的に安価な方法を利用するために、デバイスレベルと集積回路（IC）レベルの両方での溶解処理によって高品質構成要素の可用性に対する需要を作り出している。

10

【0003】

材料系は、適切な製剤で溶解処理可能であり、さらに適切な溶媒及び熱的特性を備える製造方式に取り込むことができる所望される電子（及び光電子工学）特性を有するように設計されなければならない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

半導体材料系の機能及びそれらのデバイス構造は使用目的に応じて大きく変わる。例えば、国際公開第90/13148号パンフレットに開示されているような発光ダイオード、国際公開第96/16449号パンフレットに開示されているような電界効果トランジスタ、フォトダイオード、米国第5523555号に開示されるような光伝導体、メモリまたは他はすべて大きく異なる構造を有している。発光ダイオード技術では、半導体材料は例えば電子正孔の再結合によって発光できなければならない。電界効果トランジスタでは、半導体材料は電界効果伝導できなければならない。

20

【0005】

しかしながら、すべてのケースでは、導電性の素子に対するニーズがある。導電性素子は、配線をつなぎ、適切な電力と信号を多様な回路構成要素に届けるために相互接続線及びパイア接点としてICレベルだけではなく、デバイスに対する電極接点（例えば、発光ダイオードの、及びフォトダイオードの陰極と陽極として、及び電界効果トランジスタのソース電極、ドレイン電極及びゲート電極として、ならびにトンネル誘電体をベースにした電氣的にプログラム可能なメモリ素子の）として構成要素レベルでも必要とされる。いくつかのケースでは、本来同じ導体材料系から製造される回路相互接続とデバイス電極の両方を有することが望ましい。

30

【0006】

これを達成する1つの方法は、例えば金、銅、及びアルミニウム等の金属のフォトリソグラフィパターン化である。これは、費用または集積化の問題のために有機デバイス技術の多くの例では実用的でない。

【0007】

代替の手法は、印刷可能な金属を使用することである。有機溶媒の中に溶かされた高分子結合剤の中の大きな金属性の金の粒子または銀の粒子の懸濁液に基づいた印刷可能な金または銀の塗料は長い間公知である。有機溶媒が蒸発するにつれて、金属性の金の粒子または銀の粒子は接触し、必要な導電性を提供する。同様にアルコール溶媒の中で懸濁された導電性黒鉛の粒子の導電黒鉛ペーストも公知である。これらの材料系の1つの特性は、調合物全体で50ミクロンを超える大きな粒子がかなりの割合で存在することである。これは特に、有機デバイス技術における将来的応用に適さない恐れがある。さらに、（ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、エポキシド等の）従来の技術で使用された高分子結合剤は、有機半導体技術とは互換性がない可能性がある。大きな粒子サイズは、高性能半導体素子で必要とされる微細な機構が達成できないことを意味している。これらの高分子結合剤の存在は、半導体材料自体の汚染にまつわる問題につながり、再分解の問題のためにマルチレベル統合の可能性を制限する。最後に、このような導体ペーストは、有機デ

40

50

バイス及び回路の処理の間に（短く）発生する可能性のある200 を超える温度に耐えることはできない。例は、ロードアイランドのEpoxyes Etc...によって販売されている導電性インク40-3920である。

【0008】

代替策として、導電性ポリマーが、有機半導体素子技術における相互接続及び電極のために提案されてきた[F. J. Touwslager、N. P. Willard、及びD. M. de Leeuw、「ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)電極のインラインソグラフィ及び全ポリマー集積回路における応用例(I-line lithography of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes and application in all polymer integrated circuits)」、Applied Physics Letter、81(2002年)4556ページから4558ページ]。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)システムに基づいて、今日までこのような材料によって提供できた最良の導電率は約 1 Scm^{-1} であり、高沸点ポリヒドロキシル可塑剤でドーピングすることによって 100 Scm^{-1} まで拡張可能である。このような導電率は大部分の応用例にとって十分ではない。デバイス性能に対する潜在的な悪影響に起因する高沸点ポリヒドロキシル可塑剤がないシステムを開発することもきわめて望ましい。

【0009】

金のナノ粒子がこのような応用例のために開発されてきた[D. Huang、F. Liao、S. Molesca、D. Redinger及びV. Subramanian、「柔軟な電子工学のためのプラスチック適合低抵抗印刷可能金ナノ粒子導体(plastic-compatible low resistance printable gold nanoparticles conductors for flexible electronics)」、Journal of Electrochemical Society、150(2003年)G412ページから417ページ、Fuller、S. B.、Wilhelm、E. J.、Jacobson、J. M. インクジェット印刷されたナノ粒子微小電気機械システム(Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems)」、Journal of microelectromechanical systems 11、54-60(2002年)]。これらのシステムは、1から5ナノメートルサイズ範囲でのアルキルチオールで保護された金のクラスタ及びコロイドの使用に基づいている。このような金属ナノ粒子は、1064 のバルク金の融解温度よりはるかに低い200 から300 の低表面融解温度を示す。本文献に開示されている物質は、トルエン及び他の芳香族炭化水素で溶解性であるが、水及びアルコールの中では不溶性である。このような芳香族炭化水素溶媒からのフィルム及びパターンの蒸着は、膨張及び再分解に起因して前のステップで形成された構造体の完全性に干渉する可能性がある。さらに、蒸着の間、及び特にそれを導電体に変換するために必要な熱アニールの間、かなりの体積の収縮が発生する。フィルムの中での不十分な粘着は、微小クラックの進行につながる。このような欠陥の存在は、達成可能である最終的な限界寸法を制限する、厚い膜を蒸着することによって克服できる。さらに、金もアルキルチオールのどちらの単分子層保護も、例えば標準的な粘着テープ剥離試験に合格するために必要とされる接着強度を生じさせることはできないため、この方法が基板に対する良好な接着を生じさせることができるとは考えられない。

【0010】

金属ナノ粒子を芳香族炭化水素及び関連する溶媒に制限しないことが望ましい。水とアルコールのような極性溶媒の中で分散可能な金属ナノ粒子を準備するために多くの手法が報告されてきた。これらすべての手法は、ナノ粒子のための保護分子として水溶性ポリマー、あるいは水溶性分子を選択することに基づいている。これらは、単相または二相のbrustのようなプロセスにおけるカルボキシル官能基化及びヒドロキシル官能基化され

10

20

30

40

50

た短鎖芳香族チオール及びアルカンチオールの使用を必要とする。1つの例は、メルカプトフェノールのようなアミン基とカルボキシル基とともに小さい芳香族チオールを使用し、単相 Brust プロセスを使用することによるものであった [Johnson, S. R., Evans, S. D. 及び Brydson, R., 「界面活性剤により安定化された金ナノ粒子の物理特性に対する終端の官能性の影響 (Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant stabilized gold nanoparticles)」, Langmuir 14 (1998年)、6639ページから6647ページ)。これらはメタノールでは溶解性であったが、凝集しがちであった。メルカプトコハク酸の使用により [Chen S. 及び Kimura K., 「水中で分散するカルボン酸塩で改質された金のナノ粒子粉末の合成及び特徴付け (Synthesis and characterization of carboxylate-modified gold nanoparticle powders dispersible in water)」, Langmuir 15 (1999年) 1075ページから1082ページ」、水分散性の金クラスタシステムが開発された。残念なことに、このような手法により生成された金属ナノ粒子の溶解度はやや制限されていると考えられる。例えば引用された文献では、直径1 - nmの金のクラスタの溶解度は2 mg/mLにすぎず、より大きな粒子の場合おそくなおさらに低くなる。印刷による実用的な溶液処理のため、少なくとも10 mg/mL (好ましくは50 mg/mL) の濃度が、これらの物質の高い質量密度のために必要とされる。さらに、引用された文献で生成された物質は凝集に非常に敏感であるとも考えられ、それによって金のナノ粒子は凝集し、調製後数日間以内に500 nmより大きな粒子を示す。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の態様に従って、
懸濁液マトリックスと、
懸濁液マトリックスの中で懸濁される金属ナノ粒子と、
を備える導電性複合材料が提供され、
該導電性複合材料が 10^4 S cm^{-1} より大きい導電率を有する。

【0012】

本発明の第2の態様に従って、
懸濁液マトリックスと、
懸濁液マトリックスの中で懸濁される金属ナノ粒子と、
を備えた導電性複合材料が提供され、
該導電性複合材料が少なくとも200 の温度許容限度を有する。

【0013】

該温度許容閾値は少なくとも250 であってよい。
該温度許容閾値は少なくとも300 であってよい。
該導電性複合材料は、かなりの機械的な変形または電気性能の劣化を受けずに溶媒に耐えてよい。

該導電性複合材料の導電率は、 10^4 S cm^{-1} より大きくてよい。
該導電性複合材料の伝導率は、 10^{-6} と 10^5 S cm^{-1} の間であってよい。
該金属ナノ粒子の平均直径は、20 nm未満であってよい。
該金属ナノ粒子の平均直径は、5 nm未満であってよい。
該金属ナノ粒子は、不活性金属ナノ粒子である。
該不活性金属は、金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) 及び/
または任意のその組み合わせから成るグループから選択されてよい。
該懸濁液マトリックスは、ポリマーマトリックスであってよい。
該懸濁液マトリックスは、導電性ポリマーマトリックスであってよい。
該導電性ポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDT)、高分子電解質複

10

20

30

40

50

合体ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホン酸PEDT:PSS及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ナフィオンから成るグループから選択されてよい。

該懸濁液マトリックスの体積分率は、70%未満であってよい。

該懸濁液マトリックスの体積分率は、20%を超えてよい。

該導電性複合材料は、50 μ m未満の厚さを有してよい。

【0014】

本発明の第3の態様に従って、

保護単層材料を金属塩、還元剤、及び相間移動剤と混合することと、

混合物から保護された金属ナノ粒子を抽出することと、

を備える金属複合材料ナノ粒子を調製する方法が提供され、

該保護単層材料は、一方の端部で、保護された金属ナノ粒子に結合できる基(X)で、他方の端部で非有機的な溶媒の中で溶媒和できる基(Y)で官能基化された1つまたは複数のアルキル鎖または芳香族部分を備え、その結果XとYの間の距離が10オングストロームを超える。

【0015】

該保護された金属ナノ粒子の溶解度は、10mg mL⁻¹を超えてよい。

該保護された金属ナノ粒子の溶解度は、50mg mL⁻¹を超えてよい。

該保護された金属ナノ粒子の溶解度は、75mg mL⁻¹を超えてよい。

該保護された金属ナノ粒子は、非凝集クラスタまたはコロイドであってよい。

該保護された金属ナノ粒子は、直径3nmより小さい小型ナノ粒子の数によって20%より多いかなりの留分と多分散されてよい。

該金属ナノ粒子は、不活性金属ナノ粒子であってよい。

該不活性金属は、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)及び/または任意のその組み合わせから成るグループから選択されてよい。

該保護されている金属ナノ粒子は、2相有機水溶液系を使用して抽出されてよい。

【0016】

本発明の第4の態様に従って、複合材料分散液を形成するために、保護単層を有する金属ナノ粒子と懸濁液物質を溶媒中に分散させることを備える、導電性複合材料を調製する方法が提供される。

【0017】

該金属ナノ粒子は、前記段落のどれかに従って調製されてよい。

該懸濁液物質はポリマーであってよい。

該懸濁液物質は、導電性ポリマーであってよい。

該懸濁液物質がポリカチオンである場合、保護単層材料は、正である、金属ナノ粒子上の電荷符号を生じさせてよい、あるいは懸濁液物質がポリアニオンである場合、保護単層材料は、負である、金属ナノ粒子の電荷符号を生じさせてよい。

該方法は、複合フィルムを形成するために複合材料分散液を付着させることをさらに備えてよい。

該方法は、焼き入れされていない複合材料を形成するために複合フィルムから溶媒を蒸発させることをさらに備えてよい。

該方法は、さらに、導電性複合材料を形成するために変態温度で焼き入れされていない複合材料を焼き入れすることをさらに備えてよい。

焼き入れすることは、焼き入れされていない複合材料を300 という変態温度を超えて加熱することを備えてよい。

焼き入れすることは、200 という変態温度を超えて焼き入れされていない複合材料を加熱することを備えてよい。

該方法は、遷移温度を特定するために導電率を測定することをさらに備えてよい。

該方法は、焼き入れ後に導電性複合材料に電圧パルスを適用することをさらに備えてよい。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明の第5の態様に従って、
懸濁液マトリックスと、
懸濁液マトリックスの中で懸濁された金属ナノ粒子と、
メモリセルのマトリックスを形成するために懸濁液マトリックスの回りに直角に配置される少なくとも2つの電極アレイであって、各メモリセルがそれぞれの電極アレイの交差点の間に形成される電極アレイと、
を備えるメモリ素子が提供される。

【0019】

該懸濁液マトリックス及び金属ナノ粒子は、ともに導電性複合材料を形成し、導電性複合材料は、前記段落のどれかで主張される導電性複合材料を備える。

10

該導電性複合材料の平均導電率は、電圧パルスの印加によって少なくとも1桁恒久的に高められてよい。

該導電性複合材料の平均導電率を高めるための電圧パルスは、 0.5 MV cm^{-1} より大きい電界に対応してよい。

該電極アレイは金属製であってよい。

該電極アレイは、金、白金、銀、パラジウム、アルミニウム及び/または任意のその組み合わせから作られてよい。

1つまたは複数の例の実施形態は、図面を参照してさらに説明される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

図1を参照すると、本発明の第1の実施形態による導電性複合材料100が断面で示されている。この複合材料はポリマーまたは有機電子デバイスの中に配置され、構成要素の中で電極として使われるために、あるいは構成要素の中で機能層となるために、構成要素間に電気的な接続を提供してよい。

【0021】

複合材料は、一般的には懸濁液マトリックス104の中で懸濁される金属ナノ粒子102を備える。すべての応用例においては、基板とデバイスの中の他の層に対する適切な接着、及び粘着に対するニーズがある。複合材料は、製造での応用及び/またはマイクロエレクトロニクス応用例での使用のために堅牢でなければならない。例えば、複合材料は有機半導体デバイスの中で相互接続及び/または電極として使用されてよい。このケースでは、複合材料は以後の溶媒（有機溶媒と無機溶媒両方）及び熱処理に耐性がなければならない。

30

【0022】

金属、特に貴金属は、通常は 10^5 S cm^{-1} を超える導電率を有する。通常は、複合材料は少なくとも 10^4 S cm^{-1} の導電率を有さなければならない。 10^4 S cm^{-1} は、かなりの加熱及び/または電圧降下を被らずに電流を運ぶために、大部分のマイクロエレクトロニクス応用例にとって適切なレベルの導電率である。代わりに、 10^{-6} から $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という導電率は、例えば 1Ω から $10^7 \Omega$ の実用的な抵抗器を容易に製造できるようにする。したがって、導電率のレベルの柔軟性が広範囲の応用例を提供する。

40

【0023】

マイクロエレクトロニクス応用例では、複合材料は少なくとも200、例えば250または300の温度許容限度を有さなければならない。温度許容限度は、かなりの機械的変形または電気性能の劣化が発生しない温度の中で最も高い使用可能温度である。

【0024】

金属ナノ粒子

金属ナノ粒子は変換されている、あるいはそれ以外の場合効果的な導体として動作するために十分な電子可動性を伝達経路に与えるほど十分に密集している。

金属ナノ粒子は不活性金属ナノ粒子である。例えば、不活性金属ナノ粒子は、貴金属ナ

50

ノ粒子である。典型的な貴金属ナノ粒子は、金（Au）、銀（Ag）及び白金（Pt）、パラジウム（Pd）及び任意のその合金組み合わせを含むが、これに限定されない。

【0025】

ナノ粒子は、通常は200nm未満の少なくとも1つの寸法を有する。金属ナノ粒子は、20nm未満であってよい。例えば、導電性ナノ粒子の平均直径は5nm未満且つ1nm以上であってよい。

【0026】

金属ナノ粒子材料は、低表面融解温度を有さなければならず、その結果きわめて導電性の金属状態への変換は、例えば300℃以下の高速熱アニールによって達成できる。これは、妥当に低い温度で導電率が高い変換済み/焼結済み/融合済みの状態へのナノ粒子の変換を可能にする。

10

【0027】

懸濁液マトリックス

図1に示されているように、金属ナノ粒子102は懸濁液マトリックス104の中で懸濁される。懸濁液マトリックス104は、粒子がバルク導体塊に崩壊するのを効果的に妨げる。金属ナノ粒子及び懸濁液マトリックスによって形成される複合材料100は、それによって（付着と焼き入れ両方の間の）凝集性と、隣接する要素に対する接着性を達成する。

【0028】

懸濁液マトリックス104は、ポリマー系物質であってよい。例えば、ポリマー、ポリ-エチレン-ジオキシチオフエン（PEDT）、高分子電解質複合体ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリスチレンスルホン酸PEDT:PSS及びポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）-ナフィオン等の導電性ポリマー材料が使用されてよい。高分子電解質（ポリスチレンスルホン酸及びポリスチレンスルホン酸塩）及び他の有機導電性分子及びオリゴマーの高分子電解質複合体を含む他のマトリックス材料も考えられる材料である。例えば誘電性ポリマー（PVP）等の誘電体も使用されてよい。

20

【0029】

第1の実施形態による複合材料は、特にフィルム100nm以下の場合、ナノ粒子単独のフィルムよりも優れたフィルム粘着及び接着を示す。実施された実験では300℃までマイクロクラックの証拠は観察されない。加えて、サンプルは、3アミノプロピル処理された表面で、及びカルボキシル処理された表面で粘着テープ剥離試験に合格する。さらに、本発明に従って生成された金のナノ粒子は、従来の技術の物質よりも優れた基板に対する接着を示す。

30

【0030】

第1の実施形態による複合材料は、ナノ粒子単独のフィルムよりも大きい熱安定性を示す。図2を参照すると、多様なレベルの温度にさらされたナノ粒子フィルム及び複合材料を比較する、親水性の溶融石英基板上での一連の光学顕微鏡写真が示されている。図2（a）では、厚さ0.5µmのAu（33-）のフィルムが室温で示されている。図2（b）では、窒素環境における5分間の180℃の焼き入れ後のナノ粒子フィルムが示されている。図2（c）では、示されているナノ粒子フィルムは240℃での焼き入れにさらされ、図2（d）では280℃での焼き入れにさらされた。

40

【0031】

図2（e）では、厚さ0.5µmの70:30Au（33-）-PEDT複合材料が室温で示されている。図2（f）では、280℃での焼き入れ後の複合材料が示されている。

【0032】

図2（g）は、240℃での焼き入れ後のナノ粒子フィルムのAFM画像を示す。図2（h）は、240℃での焼き入れ後の複合材料のAFM画像を示す。初期に黒いフィルムはナノ粒子フィルムの場合200nm、複合材料の場合210nmを超える金の光沢を適用する。極めて小さいひびが、相対的に低い焼き入れ温度でもナノ粒子フィルムで検出される

50

が、複合材料では検出されない。250 を超える上昇した温度では、体積収縮及び原子の高い移動性の結果として巨大なクラックが出現し、ナノ粒子フィルムに空隙を開ける。他方、複合材料は、少なくとも300 までは滑らか且つ連続的なままである。

【0033】

マイクロクラックは、5 の配位子殻の中にカプセル化された33 のAuコアの場合合計50%になることもある、保護する配位子殻の削減を伴う激しい体積削減に起因して、相対的に低い温度でもナノ粒子フィルムでは形成される。さらに、取得される超薄ナノ粒子フィルムは、熱的に安定しておらず、250 を超えると(Au原子の高い表面移動性に起因して)分裂する兆候を示し始める。複合材料の中の懸濁液マトリックスは、蒸着時と、以後の焼き入れの間の両方でフィルム粘着を大幅に改善するために結合剤として働き、それによってマイクロクラック及びディウェッティングを防止する。

10

【0034】

体積分率

体積分率は、例えば60:40(40%)等、80:20(20%)と20:80(80%)の間でなければならない。つまり、懸濁液マトリックスは、焼き入れ前、複合材料の総体積の40容量パーセントである。30:70 v/vまでの体積分率も調べられ、パーコレーション変換が依然として発生する可能性があるが、最大 σ_{dc} は(50:50 v/vの場合 $2 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ に、及び30:70の場合 $6 \times 10^1 \text{ S cm}^{-1}$ に)削減される。これは、体積パーコレーション閾値(v_c)が0.315に近いことを示唆する。マトリックス(PVP)として誘電性ポリマーを用いる場合も、フィルムは依然としてパーコレーション遷移を示す。したがって、体積分率及びナノ-Auの直径は、ともに、 10^{-3} から 10^5 S cm^{-1} の非常に幅広い範囲の間で最終的なフィルム導電率を調整するための手段を提供する。これは周知の陶性合金の有機類似体であり、実用的な抵抗器 $1 - 10^7 \Omega$ を印刷によって容易に製造できるようにする。

20

【0035】

応用例

例えば、ポリマー有機p-FETは、最初に、ピコリットルピペットを使用してAu(33 -)-PEDT溶液から相互接続及びソース電極-ドレイン電極を印刷し、次に、流路(長さ、 $L = 30 \mu\text{m}$ 及び幅 $w = 400 \mu\text{m}$)をマイクロ切断し、導電状態まで焼き入れ、次に半導体(ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-(フェニレン-(N-4 - sec-ブチルフェニル)-イミノフェニレン)(TFB)(厚さ50 nm)、次にゲート誘電体ジビニルテトラメチルジシロキサン-bis(ベンゾシクロブテン)(BCB)(厚さ130 nm)を付着させ、高速熱アニールによって架橋し、最後に界面活性剤イオン交換PEDT:PSSゲート電極を付着させることによって製造された。図3a及び図3bは、デバイスの光学顕微鏡写真及び断面概略図を示す。

30

【0036】

1つまたは複数の実施形態は、相互接続、バイア接点、電界効果トランジスタのソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、及びこのようなトランジスタをベースにしたメモリ素子、フォトダイオード、発光ダイオード、及び光伝導素子を含むダイオードの陽極接点と陰極接点、コンデンサの電極プレート、抵抗器の電極リード線、(前金属性状態または部分的に金属性状態の)抵抗素子、RFアンテナ、データ回線とバスライン、静電遮蔽、及び/または電荷消失層として使用されてよい。当業者は、本発明の精神を逸脱することなく、本書に説明されている実施形態の追加の考えられる応用例及び適応例があることを理解する。

40

【0037】

導電性複合材料を製造する方法

別の態様に従って、本発明は導電性複合材料を製造する方法を提供する。方法400は図4に示されている。

【0038】

金属ナノ粒子414は、ステップ402から404に従って調製される。ステップ40

50

2 は、金属塩、還元剤及び相間移動剤を混合することを備える。ステップ 404 は、保護されている金属ナノ粒子 414 を、ステップ 402 から取得された混合物から抽出することを備える。保護されている金属ナノ粒子 414 は、ナノ粒子の回りに保護単層を有する。

【0039】

複合材料分散液 416 は、ステップ 406 に従って調製される。ステップ 406 は、保護されている金属ナノ粒子 414 にポリマー及び溶媒を添加することを備える。

【0040】

導電性複合材料 422 は、ステップ 408 から 412 に従って基板上に形成される。ステップ 408 は、複合フィルム 418 を形成するために基板上に複合材料分散液 416 を付着させることを備える。ステップ 410 では、複合フィルム 418 からの溶媒が、焼き入れされていない複合材料 420 を形成するために蒸発できる。ステップ 412 では、焼き入れされていない複合材料 420 が熱アニールされる。ステップのそれぞれが、ここでさらに詳細に説明される。

【0041】

不活性金属ナノ粒子を調製する方法

改質された Brust プロセス (Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D., Whyman, R. 2 相液体 - 液体系におけるチオール誘導体化された金ナノ粒子の合成 (Synthesis of thiol derivatised gold nanoparticles in a two phase liquid-liquid system), J. Chem. Soc. Chem. Commun., 801 から 802 (1994 年)) が、不活性金属ナノ粒子 414 を調製するために使用された。保護されている金属ナノ粒子の調製は、ステップ 402 と 404 によって図 4 に示されている。調製されたナノ粒子が、実際の印刷及び他の溶液析出処理のために溶解性であり、安定していることが必須である。特に不活性金属ナノ粒子は、非有機溶液中で溶解性である。例えば、ナノ粒子は、水及び水性アルコール等の水溶液中で溶解性である。図解の目的のため、ナノ粒子を調製する方法は、金 (Au) ナノ粒子に関連して説明される。

【0042】

Brust プロセスは、本発明の目的のために改良された。一般的には、プロセスのステップは、適切な 2 相有機水溶液系で金イオンを混合することと、 ω -カルボキシル官能基化されたまたは ω -ヒドロキシル官能基化されたアルキルチオール及び相間移動剤を混合物に添加することとを備える。アルキルチオールは、ナノ粒子の保護単層を形成する。2 相有機水溶液系の有機相はトルエンであってよい。これらの系のための有機溶媒の他の例は、シクロヘキサン、テトラヒドロナフタレン、ベンゼン等を含む。水相は水であってよい。金イオンは、 $AuCl_4^-$ の形を取るであろう。例えば、金イオンは、テトラクロロ金酸水素から取得される。他の金属ナノ粒子が金以外から取得されなければならない場合は、任意の安定した酸化した形態の金属錯体を使用されてよい。例えば、銀の場合は、硝酸銀が使用されてよい。使用されてよい適切な ω -カルボキシル官能基化されたまたは ω -ヒドロキシル官能基化されたアルキルチオールは、11-メルカプト-1-ウンデカノール及び/または 16-メルカプトヘキサデカン酸を含むが、これに限定されない。例えば、11-メルカプト-1-ウンデカノール及び/または 16-メルカプトヘキサデカン酸は、10:1 というモル比で添加されてよい。しかしながら、11-メルカプトウンデカン酸もこのステップに使用されてよい。11-メルカプトウンデカン酸が使用される場合は、反応混合物は 40 に加熱される。使用されてよい相間移動剤の例は、臭化テトラオクチルアンモニウム、 $(C_8H_{17})_4NBr$ を含む。任意の適切な第四アンモニウム塩が、相間移動剤として使用されてよい。いくつかの例は、テトラブチルアンモニウムハロゲン化物、テトラオクチルアンモニウムハロゲン化物、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを含む。例えば、塩化テトラブチルホスホニウム等のホスホニウム系の塩も、相間移動剤として使用されてよい。

【0043】

混合物は激しく攪拌されてから、金イオンが有機相に移動できるように一時期放置することができる。混合物は、通常、数分間、放置することができる。水中の HAuCl_4 溶液は色が黄色っぽい。しかしながら、金のイオンが有機相に移動した後に、黄色い色は水相から消える。これは、水相からの金イオンの有機相への移動が完了したことを示している。その後、還元剤が添加され、金イオンをAu状態に還元する。還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、 NaBH_4 であってよい。しかしながら、例えばヘキサメチルリン酸アミド(HMPA)の中のシアノ水素化ホウ素ナトリウム(NaCNBH_3)等の任意の他の適切な還元剤が使用されてよく、 AlCl_3 の存在下のトリス(トリメチルシリル)シラン、 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{Et}_3\text{SiH}$ も使用されてよい。混合物は再び少なくとも2時間放置できる。保護されている金属ナノ粒子を取得するために、ステップ404で抽出が実行される。特に、有機相が分離され、水で洗浄され、保護されている金属ナノ粒子414を取得するために蒸発せられる。

10

【0044】

他の不活性金属のナノ粒子を取得されなければならない場合、ステップ402と404に使用される試薬は、金属イオンのソースを除き、前述されたものと同じであってよい。

【0045】

特定の例として、テトラクロロ金酸水素(0.050M、10mL)の水溶液の形を取る金イオンが、トルエンの中の臭化テトラオクチルアンモニウム(0.030M、25mL)の溶液と混合された。トルエンと水混合物の2相有機水溶液系が活用された。11-メルカプト-1-ウンデカノール及び16-メルカプトヘキサデカン酸が、10:1のモル比で連続攪拌により混合物に添加された。混合物は、すべての AuCl_4^- がトルエンに移されるまで激しく攪拌された。次に、水素化ホウ素ナトリウムの新たに調製された溶液(0.50M、7.5mL)が激しい攪拌により添加され、有機相を暗褐色に変えた。有機相は蒸発乾固され黒い固形物を示し、それはメタノール(MeOH)の中で溶解され、 H_2O -MeOH混合物の中での反復抽出によって精製された。いくつかの場合では、金属ナノ粒子の抽出物は、 H_2O の中で完全に溶解性である。

20

【0046】

前記ステップ402と404が、1:1、1:5、及び1:10のアルキルチオール: Auのモル比が、多様な直径の保護されているナノ粒子を精製するために使用されて繰り返された。(TEMによる)厚さ約5 nmの保護単層によって保護されている多様な平均直径が22 nmと42 nmの間の金のナノ粒子414が取得された。

30

【0047】

保護されているナノ粒子の平均直径は、1 nmから20 nmの範囲内であってよい。好ましくは、保護単層をもつナノ粒子の平均直径は1 nmから5 nmの範囲内にある。透過電子顕微鏡法によって観察された22 nm(12 nm)、33 nm(12 nm)、42 nm(15 nm)という平均直径(標準偏差)のナノ粒子414は、前述されたプロセスから取得された。保護されているナノ粒子414は、x線光電子分光法によって分析された。Br、Cl、Na、N、Bの不純物が検出限界(0.1原子百分率)以下であった。通常は(原子百分率で)20%のAu、77%のC及び3%のS。

40

【0048】

導電性ナノ粒子はコロイドまたはクラスタを備えてよい。コロイドまたはクラスタは単分散、バイモダルまたは多分散であってよい。多分散コロイドまたはクラスタは、かなりの留分の小型金属クラスタを有してよい。特に、保護されている金属ナノ粒子は多分散であり、直径3 nmより小さい小型ナノ粒子の数で20%を超えるかなりの留分がある。

【0049】

保護されている金属ナノ粒子414の溶解度は、適切な保護単層の結果として高められる。特に、方法400のステップ402と404で保護単層を形成するために使用されるアルキルチオールは、ヒドロキシル基とカルボキシル基の組み合わせを有する。このような基は、水及び他の非有機アルコール溶媒との水素結合を形成できる。水性溶媒中のナノ

50

粒子 4 1 4 の溶解度は、少なくとも 30 mg mL^{-1} である。特に、溶解度は少なくとも 50 mg mL^{-1} である。なおさらに特に、溶解度は少なくとも 75 mg mL^{-1} である。

【0050】

保護されている導電性ナノ粒子 4 1 4 は、超音波処理なしで水と水性アルコールの中で再分散できる。例えば、メタノール (MeOH) に溶解している 2 2 の Au ナノ粒子の最高は 75 mg mL^{-1} である。保護されている金属ナノ粒子も安定している。特に溶液状態の中のナノ粒子は、室温で少なくとも 1 年まで凝集しなかった。

【0051】

高溶解度及び安定性は、実用的な印刷プロセス及び他の溶液析出プロセスのために必須である。したがって、方法 4 0 0 のステップ 4 0 2 と 4 0 4 から取得された保護されている金属ナノ粒子 4 1 4 は、このようなプロセスに適切であろう。

【0052】

保護単層

金属ナノ粒子上で形成される保護単層は、分子及び/またはポリマーを備える。保護単層が分子を備える場合、保護単層は、一方の端部で金属ナノ粒子に結合できる基 (X) と、他方の端部で、溶媒の中で溶媒和できる、及び/または基板に付けられるときの接着のための基 (Y) と官能基化される 1 つまたは複数のアルキル鎖または芳香族部分を備える。

【0053】

基 X の例は、チオール基、アミン基、ホスフィン基、イソニトリル基、ニトリル基、シラン基、ヒドロキシル基、及び酸性基を含むが、これに限定されない。Y の例は、ヒドロキシル、アミン、エステル、アミド、酸 (例えば、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸)、アンモニウム、四級化アンモニウム、エチレングリコールセグメント、ビニルを含むが、これに限定されない。アルキル炭化水素鎖 (つまり、Y = メチル) も使用できる。1 つまたは複数の官能基 (例えば、混合ヒドロキシル基とカルボン酸基) が、基板に適用する前に、及び基板に対する適切な接着のために、溶媒の中のナノ粒子の所望される溶解度を取得するために使用できる。アルキル炭化水素鎖の適切な鎖長は、3 から 18 炭素原子である。

【0054】

保護単層がポリマーを備える場合、ポリマーは、前述されたのと類似した理由でポリマーの鎖長に沿って X 基と Y 基等の基も備えなければならない。

さらに、保護単層は、ナノ粒子の表面から解離することができなければならない、好ましくはナノ粒子の表面溶解温度で揮発する。

【0055】

溶媒及びポリマーの保護されている金属ナノ粒子に対する添加

導電性複合材料を製造する方法 4 0 0 では、相溶性溶媒の中に溶解している適切なポリマーが、ステップ 4 0 6 で見られるように保護されている金属ナノ粒子 4 1 4 に添加され、複合材料分散液 4 1 6 を形成する。ポリマーは、ナノ粒子だけではなく、使用されている溶媒とも相溶性がなければならない。使用される溶媒に関係して、相溶性は、保護されている金属ナノ粒子 4 1 4 及びポリマーの同様の溶解度特性で測定される。ナノ粒子とのポリマーの相溶性とは、類似した全体的な電荷を有するポリマー及びナノ粒子を言う。例えば、ポリマーがポリカチオンである場合、ナノ粒子 4 1 4 は中性または陽イオン性のどちらかである表面電荷も有さなければならない。逆に、ポリマーがポリアニオンである場合には、ナノ粒子 4 1 4 は中性または陰イオン性のどちらかである表面電荷を有さなければならない。特に、ポリマー及びナノ粒子の相溶性を決定するのは、ナノ粒子 4 1 4 の保護単層である。

【0056】

ステップ 4 0 6 に使用できる適切なポリマーは前述されている。ポリマーは、導電性ポリマーであってよい。導電性ポリマーの例は、ポリエチレンジオキシチオフエン (PED

10

20

30

40

50

T)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホン酸(PEDT: PSS)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ナフィオン等の高分子電解質複合体を含む。本発明に使用できる他のポリマーは、ポリスチレンスルホン酸等の高分子電解質、及びポリスチレンスルホン酸塩、及び他の有機導電性の分子及びオリゴマーの高分子電解質複合体を含む。

【0057】

ステップ406で、ポリマーと保護されている金属ナノ粒子414を混合するために使用できる溶媒は、極性溶媒である。極性溶媒の例は、水、及びメタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノール等のアルコールを含む。ヘキサフルオロイソプロパノールを含むフッ素化溶媒、及びジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンを含む極性非プロトン性溶媒も使用されてよい。特に、溶媒はメタノール及び/または水である。中性ポリマーが使用される場合、有機溶媒も使用されてよい。溶媒が高い沸点を有し、印刷技術で適切なことが有利であろう。

【0058】

特に、保護されているナノ粒子414は、市販されているポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリスチレンスルホン酸溶液(PEDT: PSS)と混合されるときに、 33 mg mL^{-1} という濃度を形成するために濃度 1.2 mg mL^{-1} のメタノールの中に溶解される。それが、相分離なく幅広い組成範囲でよく混合することが判明した。

【0059】

保護されている金ナノ粒子414も、80容積百分率までの幅広い組成範囲で、90:10の容積/容積(%)のMeOH-H₂O溶液ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDT: PSS)と、及びポリ(ビニルフェノール)(PVP)との均一分散を示した。複合材料分散液416は安定していると観察され、1年に渡り相分離が観察されなかった。したがって、複合材料分散液は、高導電率状態に焼き入れることのできるフィルムを与えるために多様な基板上に印刷される、あるいはスピンコーティングされてよい。

【0060】

形成された複合材料分散液416は、固体の状態で安定していた。これは、ポリマーとOH-とナノ粒子のCOOH-終端保護単層の間での好ましい水素結合のためである。水素結合の結果として、ナノ粒子クラスター及び/またはコロイドの間の相分離は回避され、したがって複合材料溶液を安定にする。

【0061】

基板の上への付着及び熱アニール

調製された複合材料分散液416は、適切な導電性複合材料を製造するためにさらに処理されてよい。例えば、導電性複合材料は、回路相互接続を及びパイア接続を行うために使用されてよい。このような印刷可能金属導電性複合材料を使用するデバイス電極も製造されてよい。

【0062】

任意の適切な基板が、製造プロセスに使用されてよい。基板の例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ガラス、及び熱的に成長した二酸化珪素を含む珪素等の可撓性のプラスチック基板を含むが、これに限定されない。

【0063】

基板の表面は、高い表面エネルギー、及び/または不活性金属ナノ粒子の保護単層のY基との特殊な相互作用を表面に提供するために、それを適切なコロナ放電、酸素プラズマ、またはさらに好ましくは適切な表面下塗り剤を用いる表面誘導体化で処理することによって任意で下塗りされる。下塗り剤は、基板に対する複合材料分散液416の良好な接着を保証する。このような薬剤は、例えば、アミン基、カルボン酸基、及び/またはヒドロキシル基を含む。

【0064】

複合材料分散液 4 1 6 は、ステップ 4 0 8 に示されるように、インクジェット印刷、スキージコーティングまたは他のこのような溶液パターン処理方法によって基板上に蒸着され、所望される位置に相互接続または電極の所望されるパターンを形成し、複合フィルム 4 1 8 を形成する。

【 0 0 6 5 】

次に、溶媒は、ステップ 4 1 0 によって示されるように、複合フィルム 4 1 8 から蒸発し、10 nm から 1 μm の間の厚さの焼き入れされていない複合材料 4 2 0 を残すことができる。さらに好ましくは、焼き入れされていない複合材料 4 2 0 の厚さは 50 nm から 500 nm の間である。したがって、蒸発ステップ 4 1 0 に要する時間は、所望されている焼き入れされていない複合材料の厚さに依存する。

10

【 0 0 6 6 】

複合フィルム 4 1 8 は、次に、複合材料が融合し、一緒になり、それらをバルク連続完全金属フィルムに調整するように、導電性金属ナノ粒子の保護単層の表面溶解を誘導するために、動的な不活性雰囲気の中で、または真空中の中で数秒から数分の範囲となることのある期間、ステップ 4 1 2 によって示されている高速熱アニール、強い光または赤外線の照射またはレーザアニールにさらされる。特に、焼き入れされていない複合材料 4 2 0 は、180 から 250 の温度範囲の間の焼きなましに、約 2 分から 5 分の時間さらされる。温度は形成される導電性複合材料 4 2 2 の最終導電率に影響を及ぼす。保護単層の除去を生じさせるナノ粒子の表面溶解は不可逆プロセスである。これが発生する温度は、保護されているナノ粒子のサイズと保護単層の厚さにも依存する。この温度は変態温度と呼ばれる。この温度は、焼きなましまたは照射条件の関数として混合物の薄膜の 4 インラインの dc 導電性を測定することによって決定できる。変態温度は、導電率の急激な上昇がある温度である。導電率は、4 インラインプローブ技法を使用して決定される。この技法では、焼き入れされていない複合材料 4 2 0 は、それぞれがプローブに接続されている接着パッドで終端する、4 平行線のセット上に配置される。2 つの外側プローブは、回路内の電流を決定し、2 つの内側プローブが 2 本の内側回線の間電圧差を決定する。これは、焼き入れされていない複合材料 4 2 0 の抵抗、及びその後のその導電率を決定するために使用される。

20

【 0 0 6 7 】

したがって、導電性複合材料 4 2 2 が取得される。焼きなましの結果として形成される導電パターンは高い導電率を有する。例えば、導電性複合材料 4 2 2 の導電率は、高さ 50 nm、幅 50 μm、及び長さ 10 cm の回線が 100,000 S cm⁻¹ を超えており、10 mA の電流を運ぶときに 40 mV 未満の寄生電圧降下を被る。

30

【 0 0 6 8 】

複合材料分散液 4 1 6 の変化の例は、図 5 A 及び 5 B に示されている。特に、図 5 B は、焼きなましステップの多様な段階で金のナノ粒子の計算された透過スペクトルを示す。

【 0 0 6 9 】

光学透過スペクトルは、以下のように計算された。Au コアの複素誘電率 $\epsilon_{r,nano}$ が、

【 数 1 】

40

$$\epsilon_{r,nano} = \epsilon_{r,bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega_2 + i\gamma_{bulk}} - \frac{\omega_p^2}{\omega_2 + i\gamma_{nano}}$$

を使用して最初に電子散乱に対する寸法効果について補正され、ここでは

【 数 2 】

$$\gamma_{nano} = \gamma_{bulk} + C \frac{V_F}{r}$$

、C は電子散乱定数であり、 V_F はフェルミ速度であり、r は粒子半径 (Scaffardi L B ら、2005 年) である。C = 2.0 が、付着した複合フィルム 4 1 8 を最もよく説明していたが、それは 160 の焼きなまし後に 0.75 まで減少し、粒子内電

50

子散乱の還元及びAuコアの緩和を示す。これは、プラズモンバンドの狭まり及び強化によって証明される。次に、保護されたナノ粒子14の分極率が、配位子分子の熱脱離（Van de Hulst、1957年）による保護単層の減少する厚さを考慮に入れて計算され、

【数3】

$$\alpha = 3 \frac{(\epsilon_r^{shell} - \epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} + 2\epsilon_r^{shell}) + q^3(2\epsilon_r^{shell} + \epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} - \epsilon_r^{shell})}{(\epsilon_r^{shell} + 2\epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} + 2\epsilon_r^{shell}) + q^3(2\epsilon_r^{shell} - 2\epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} - \epsilon_r^{shell})}$$

ここではqは、保護されている金のナノ粒子直径対金のナノ粒子直径の比であり、

【数4】

$$\epsilon_r^m$$

10

は、ナノ粒子が埋め込まれているポリマー（このケースではPEDT:PSS）の誘電率であり、

【数5】

$$\epsilon_r^{shell}$$

と

【数6】

$$\epsilon_r^{Au}$$

20

はそれぞれ保護単層とAuコアのためである。

【0070】

保護単層の厚さは5である一方、ナノ粒子の平均直径は33である。絶縁体-金属変換の前に、保護されているナノ粒子は、焼き入れされていない複合材料420（図5Aを参照すること）の中で保存され、マックスウェル-ガーネット（Maxwell-Garnett）有効媒質近似（MG-EMA）がフィルムの光学特性

【数7】

$$\bar{\epsilon}_r^{MG}$$

30

を計算するために使用され、

【数8】

$$\bar{\epsilon}_r^{MG} = \epsilon_r^m (1 + \frac{2}{3} f \alpha) / (1 - \frac{1}{3} f \alpha)$$

ここではfは保護されているナノ粒子の体積分率である。MG-EMAは、多くの場合、粒子の非常に低い体積分率でのみ当てはまると考えられている（Granqvist CG及びHunderi O、1977年）。しかしながら、それは、おそらくゼロに近い局所場補正の結果として高い粒子濃度でもよく当てはまる（Aspnes DE、1982年）。変換後、ナノ構造の制限的な形式が、Auとポリマーの共連続相互貫通ネットワークになると期待されている。Bruggemann近似（Br-EMA）が、このようなフィルムの光学特性

40

【数9】

$$\bar{\epsilon}_r^{Br}$$

を計算するために使用された。

【数 10】

$$f \frac{\epsilon_r^{Au} - \bar{\epsilon}_r^{Br}}{\epsilon_r^{Au} + 2\bar{\epsilon}_r^{Br}} + (1-f) \frac{\epsilon_r^m - \bar{\epsilon}_r^{Br}}{\epsilon_r^m + 2\bar{\epsilon}_r^{Br}} = 0$$

【0071】

これらの2つの制限の間の実際のナノ粒子の場合、その光学特性は、2つの制限的な形式のBruggemann EMAを使用して計算された。次に、透過スペクトルは、反射損及び複数ビーム干渉を考慮に入れ、標準的なフレネル伝達行列方法を使用してこれらの光学特性から計算された。(例えば、構成要素の光学定数、保護単層厚さ、及び体積分率等の)すべての他の入力パラメータが、測定される、あるいは先験的に公知である。自由なパラメータは、図5Aに示されるような焼き入れされていない複合材料420の構造から公知である。

10

【0072】

図5Aは、前述された方法の過程の間に、焼き入れされていない複合材料420の構造の進化の概略を示している。(i)は、焼き入れされていない複合材料420の構造を示す。焼きなましを開始すると、複合材料420の中のナノ粒子が、(ii)で示されるように何らかの変態を経験し始める。その後、焼きなましが続行するにつれ、複合材料420の中の保護されているナノ粒子がその保護単層を失い始める(iiiからiv)。例えば、保護単層の厚さは約4から約0.2に減少する。しかしながら、複合材料420のコア構造は依然として維持されている。追加の焼きなまし(vからvii)により、変態温度に到達し、マトリックス内の隣接するナノ粒子間のコア-コア癒着が生じる。コア-コア癒着は、複合材料420中のナノ粒子の伸長につながる。(viii)の状態に達するまでに、導電性複合材料422が形成される。

20

【0073】

その後、導電性複合材料422及び/またはアレイの層は、前述された方法に類似した方法で製造されてよい。その結果、回路層のアレイが、電極等を形成するための技術で公知の方法に従って導電性複合材料422の上に形成されてよい。

【0074】

代わりに、印刷可能金属導電性複合材料422の小滴は、ディウェットティング分離につながるために適切に表面処理された第1の電極に対して「印刷され」、その結果印刷された小滴が、第2のきわめて導電性の電極を形成し、サブミクロン領域でのチャネル幅分、第1の電極から分離される。表面処理は、ペルフルオロアルキル鎖またはアルキル鎖、またはその2つの混合物を用いる処理を含んでよい。

30

【0075】

焼き入れされていない複合材料420は、わずかに高い初期 σ_{dc} 10^{-6} から 10^{-5} S cm $^{-1}$ を有する。複合材料分散液416のPEDTは、窒素の中で300まで耐えることのできる堅牢な導電ポリマーであり、複合材料420のバックグラウンド導電率を設定する σ_{dc} 10^{-6} S cm $^{-1}$ となる。 σ_{dc} は160から200で、焼き入れされていない複合材料420の組成に応じて最高 10^{-5} から 10^{-3} S cm $^{-1}$ まで上昇する。22から23のAuとの70:30 v/vの焼き入れされていない複合材料420は、きわめて導電状態に210から230の間で変態する。複合材料分散液416のPEDTは、焼き入れされていない複合材料420の変態温度を15から20だけ少しばかり遅らせるようであり、高Au体積分率0.7で、小さいAuサイズが33以下のフィルムの最終 σ_{dc} に有害な影響を与えない。これは、焼き入れされていない複合材料420が均質であることを証明している。おそらくポリマーとナノ粒子のOH-終端保護単層とCOOH-終端保護単層の間の好ましい相互作用(水素結合)の結果として固形状態においても相分離は発生せず、ナノ粒子-ポリマー系の共通の特徴である相分離を回避する。さらに大きなナノ粒子の場合、 T_p はさらに遅らせられ、達成可能な σ_{dc} が減少する。さらに大きいAuサイズの焼き入れされていない複合材料418は電子ホッピングレートを減速させる比例的にさらに大きいAu間の間隔を有するので

40

50

、予想外ではない。(Abeles Bら、Adv Phys、24:406から461、1975年)。これは図6に示されている。

【0076】

焼き入れされていない複合材料420での金のナノ粒子は、約240 nmでの表面溶解遷移を示す。焼き入れされていない複合材料420は、閾値温度を横切ると約 $4 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ への導電率の 10^{10} 倍より大きい増加を示す。PEDT: PSSで調製される、焼き入れされていない複合材料420は、95%の金から30%の金の間の範囲となる金とPEDTの異なる体積分率のために240 nmから270 nmの同じ範囲内の閾値温度も有する。ポリマーの体積分率が増加するにつれ、閾値温度は増加する。40%より大きいまたは40%に等しいポリマー体積分率の場合、バルク連続金属状態は開発できない。

10

【0077】

線形電界効果孔の移動性は、リソグラフィーでパターン化されたAuソースドレインレイの上に製造された対応するデバイスよりわずかに高い $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると決定される。これは、ここで説明されている導電性複合材料422が、TFBの中に穴を注入することができ、トランジスタ性能に有害な影響を及ぼさないことを示している。

【0078】

これらの焼き入れされていない複合材料420の絶縁体-金属境界を横切る構造進化は、それらの光学スペクトルから推測できることが判明した。断面TEMによる直接的なイメージングは、ナノAu粒子の多数の密度のために、ここでは可能ではない。ナノ-Auフィルムの、及びAu-ポリマーフィルムの光学透過スペクトルは、それぞれ図7aと図7bに比較のために示されている。 T_p の下では、焼き入れされていない複合材料420が、発振器強度で増加し、540 nmから575 nmに赤方偏移する独特なプラズモンバンドを示す。 T_p では、プラズモン特長は突然、三次元パーコレーション構造の形成を示す、赤外線から近赤外線に伸びるドルーデテールの中に消える。しかしながら、複合材料は、それが650 nmでの弱いプラズモン残余の保持によって証明されるように、依然として格子間の空間の中に有機物のかなりの留分を組み込むため、依然としてナノ構造化されており、バルクAuとは異なる。

20

【0079】

類似した特徴は、15 nmから20 nm分の T_p の遅延及び最終的な導電性複合材料422における30 vol%ポリマーの存在を除き、導電性複合材料422でも見られる。これが、増分ステップで絶縁体-金属境界を交差し、変態のさらに詳細なスペクトルを取得することを可能にする。光学分光学から、ドルーデテールの出現は、絶縁体-金属変態が215 nmから230 nmで発生することを示し、 σ_{dc} の測定と完全に一致している。光学変換及び電気変換はともに発生する。

30

【0080】

メモリ素子としての応用例

焼き入れされていない複合材料420の変態は、電氣的にも誘発されてよい。これがメモリ素子の基本である。変態を達成するために必要とされる電場は、数 MV cm^{-1} の範囲内であってよい。この変態は、図8a及び図8bに描かれている。垂直のクロスワイヤセル構造は、複合材料分散液を形成するために1:1のAu(33 wt%) - PEDTで製造された。メモリ素子は、単純な三層プロセスで製造された。第1のステップは、厚さが50 nmと0.1 mmの幅の平行した金の線の蒸発を含んでいた。この層の上には、1:1のAu(33 wt%) - PEDT複合材料分散液がスピンコーティングにより付着され、厚さ~100 nmの複合フィルムをもたらす。最終的なステップは、底部層に垂直な方向での金の線の蒸発で、断面積 10^{-4} cm^2 及び~100 nmの厚さを有する各セルまたはメモリ素子のある垂直クロスワイヤセル構造をもたらした。上部電極及び底部電極は、金の代わりに、アルミニウム、銅、または銀のような他の金属であってよい。低電圧では、セルはAu - PEDTの予想された非オームIV特徴及び($\sigma_{dc} = 5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ に対応する) 20 k Ω という0 Vでの予想抵抗を示す。印加電圧が40 Vに達す

40

50

ると、セル抵抗は300Ωまで削減され、I V特長はオーム ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) になる。絶縁体 - 金属変態がAu - PEDTの全体的なバルクに行き渡るのではなく、おそらくフィラメント状の経路に制限されることは明らかである。220 までの焼きなまし (別のセル) 時、その抵抗は、熱的に誘導された変態の開始に達した結果、20 kΩから650Ω ($4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) に低下する。以後の電圧掃引の間、Vが25Vに達すると、抵抗はさらに40Ω ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) に低下する。必要とされる電圧は、現在以前より低くなっている。熱的に誘発される、発生しようとしている導電経路の存在と一致して、これらの経路を完全にパーコレートさせるために必要とされる電場は小さくなる。いったん形成されると、電流伝導経路は安定している。これは、これらの印刷可能複合材料のために考えられる不揮発性メモリ応用例を示唆している。表面的には、これは1971年に遡る誘電体ポリマー薄膜で報告された電気スイッチング挙動に似ている。例えば、複合材料は、電流フィラメント型のメモリ素子に適切であってよい。前記の利点は、必要とされる電場がはるかに小さいという点であり、電流フィラメントはナノ粒子を通過しなければならないため、例えば体積分率及び焼きなまし前のサイズのようなその特性は、必要とされるセルの特徴を調整する手段を提供する。

10

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】本発明の第1の実施形態による導電性複合材料の構造を示す。

【図2】製造プロセスの光学顕微鏡写真を示す。

【図3】導電性電極の光学顕微鏡写真を示す。

20

【図4】導電性複合材料を製造する方法を示す。

【図5A】導電性複合材料を製造する方法の間の複合材料分散液の構造に対する変更を示す。

【図5B】光伝送スペクトルを示す。

【図6】焼き入れ温度の関数としてフィルム導電率を示す。

【図7】それぞれ、厚さ23nmと60nm (70 : 30体積分率) の厚い焼入れされていない複合材料の光伝送スペクトルを示す。

【図8】電流電圧特性を示す。電流コンプライアンスは(a)について15mAに、(b)について40mAに設定された。

【図 1】

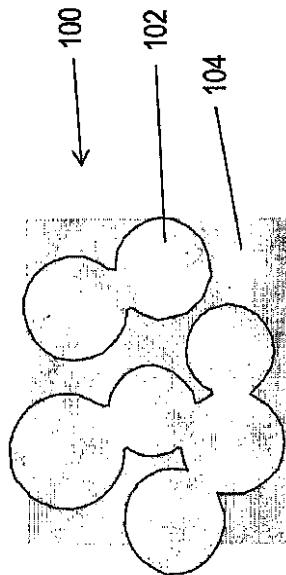


Figure 1

【図 2】

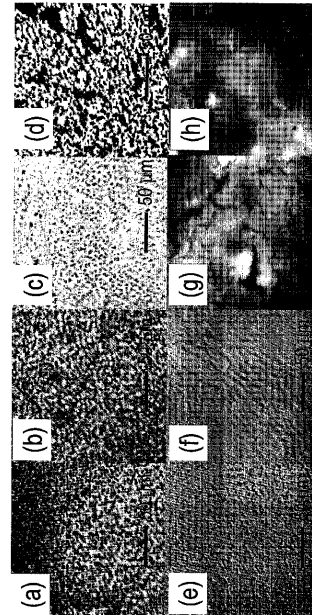
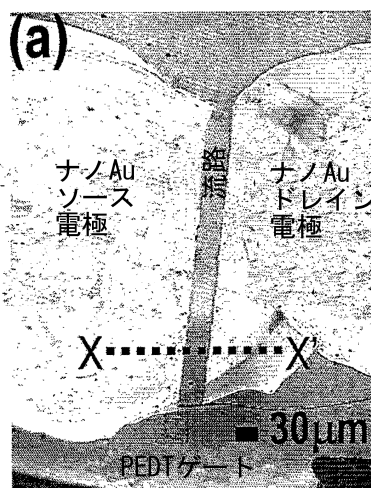
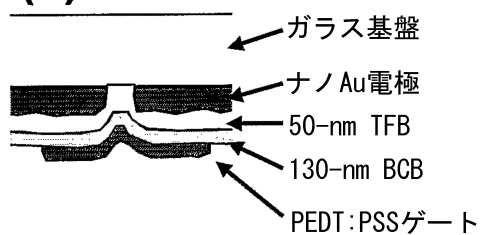


Figure 2

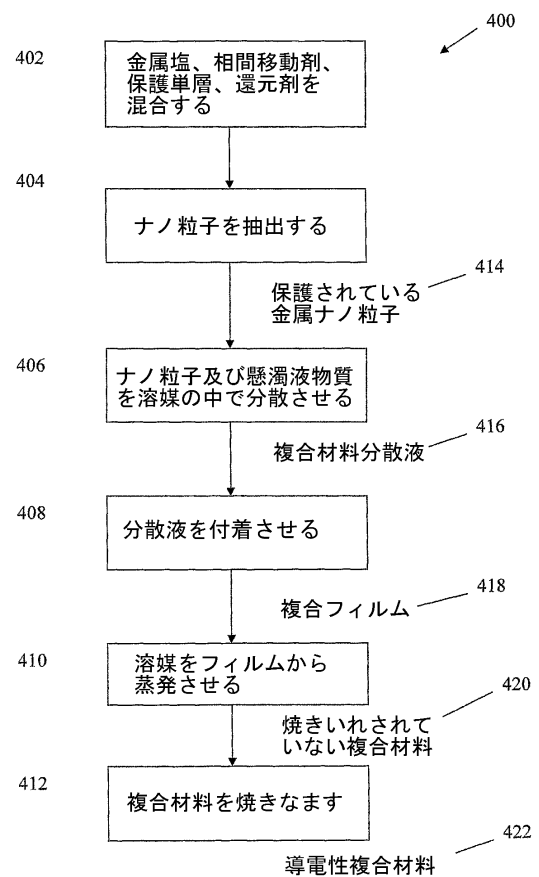
【図 3】



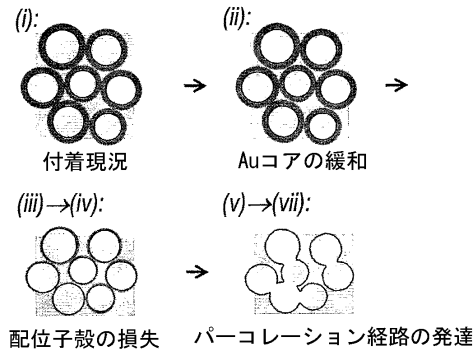
(b)



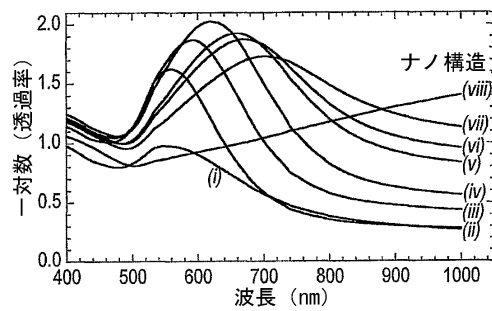
【図 4】



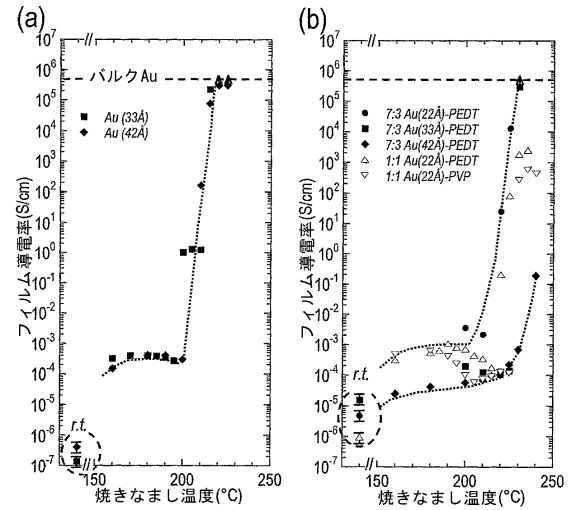
【図 5 A】



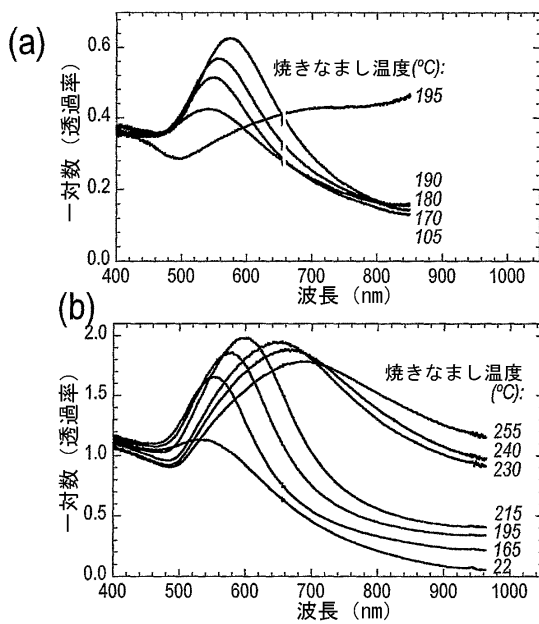
【図 5 B】



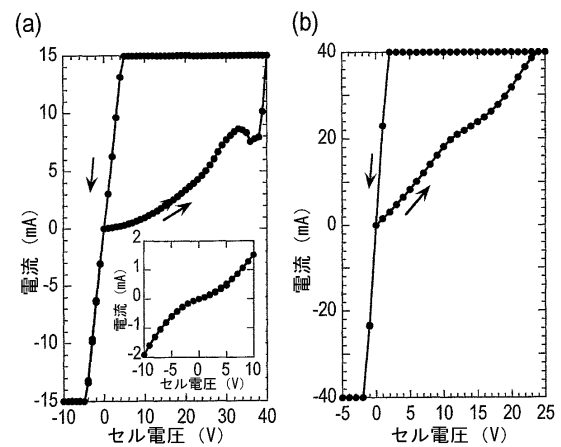
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 チュア, ライ - ライ
シンガポール国 シンガポール 6 6 9 5 6 6 ヒルビュー アベニュー # 0 2 - 0 4 , ブロ
ック 5 3
- (72)発明者 シバラマクリシュナン, サンカラン
シンガポール国 シンガポール 1 2 0 3 4 5 クレメンティ アベニュー 5 , # 0 2 - 7 8
, ブロック 3 4 5
- (72)発明者 チア, ペルク - ジョン
シンガポール国 シンガポール 3 6 9 2 7 7 ジャラン チェンケック 5 4

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 2 / 0 3 5 5 5 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 2 - 3 2 4 9 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 2 5 8 3 1 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 4 7 1 0 6 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 0 5 8 2 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 9 1 7 6 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 0 0 4 2 1 1 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 4 3 7 4 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 1 8 0 8 0 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
C 0 9 D 5 / 2 4