

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5867842号
(P5867842)

(45) 発行日 平成28年2月24日 (2016. 2. 24)

(24) 登録日 平成28年1月15日 (2016. 1. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

B 2 2 F 9/30 (2006. 01)

B 2 2 F 9/30 Z

B 2 2 F 1/00 (2006. 01)

B 2 2 F 1/00 K

B 2 2 F 1/02 (2006. 01)

B 2 2 F 1/02 B

B 2 2 F 9/00 (2006. 01)

B 2 2 F 9/00 B

H 0 1 B 1/00 (2006. 01)

H 0 1 B 1/00 M

請求項の数 12 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-534864 (P2015-534864)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月19日 (2014. 11. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/005829
 (87) 国際公開番号 W02015/075929
 (87) 国際公開日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)
 審査請求日 平成27年7月14日 (2015. 7. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-239749 (P2013-239749)
 (32) 優先日 平成25年11月20日 (2013. 11. 20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (74) 代理人 100168273
 弁理士 古田 昌稔
 (72) 発明者 熊木 大介
 山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立
 大学法人山形大学大学院理工学研究科内
 (72) 発明者 時任 静士
 山形県米沢市城南四丁目3番16号 国立
 大学法人山形大学大学院理工学研究科内

審査官 田中 永一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀ナノ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素数8以上で融点20℃以下の第一級アミン(A)、第一級アミノ基及び第三級アミノ基を有し、炭素数4以上で融点20℃以下のジアミン(B)、及び、炭素数12以上で融点30℃以下のシス型不飽和第一級アミン(C)を含むアミン混合液と、銀化合物とを混合して錯化合物を生成させる工程と、

前記錯化合物を加熱して分解させて銀ナノ粒子を形成する工程と、
 を含む、銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項2】

前記第一級アミン(A)が炭素数8～10の直鎖状であり、
 前記ジアミン(B)の炭素数が4～12である、請求項1に記載の銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項3】

前記アミン混合液が脂肪酸をさらに含む、請求項1又は2に記載の銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項4】

前記アミン混合液がチオールをさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の銀ナノ粒子の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の方法によって製造された銀ナノ粒子を沸点150

℃以上の有機溶媒に分散させる工程を含む、銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項6】

前記有機溶媒は、沸点150℃以上のアルコールと沸点150℃以上の非極性溶媒とを含む混合溶媒である、請求項5に記載の銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項7】

前記アルコールは、炭素数6以上で融点が20℃以下の第一級直鎖アルコールである、請求項6に記載の銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項8】

前記アルコール及び前記非極性溶媒は、それぞれ、15以下の比誘電率を有する、請求項6又は7に記載の銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項9】

前記非極性溶媒は、20mN/m～50mN/mの表面自由エネルギーを有する有機溶媒である、請求項6～8のいずれか1項に記載の銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項10】

前記非極性溶媒は、1,4-ジイソプロピルベンゼン、テトラリン、デカヒドロナフタレン及び1-メチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項6～9のいずれか1項に記載の銀ナノ粒子インクの製造方法。

【請求項11】

請求項5～10のいずれか1項に記載の方法によって製造された銀ナノ粒子インクを用いて塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜を焼成する工程と、

を含む、電極の製造方法。

【請求項12】

請求項5～10のいずれか1項に記載の方法によって製造された銀ナノ粒子インクを用いて塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜を焼成して電極を形成する工程と、

を含む、薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀ナノ粒子、銀ナノ粒子の製造方法及び銀ナノ粒子インクに関する。本発明は、印刷装置、特に、インクジェット装置を用いた微細な配線の形成技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子デバイスの製造において、印刷技術を利用したプリンテッドエレクトロニクスが注目されている。その中でも、塗布によって配線を形成することができる導電インクが注目されている。導電インクを使用したプロセスは、従来の真空プロセスに比べて、大幅な低コスト化及び環境負荷の低減が図られることから、産業的に非常に重要な技術として位置付けられている。導電インク及びそれに使用可能な材料の開発が活発に進められている。

【0003】

従来の導電インクとしては、マイクロメートルオーダーの金属粒子をバインダー樹脂と溶媒に混ぜ込むことによって得られる金属ペーストが中心である。金属ペーストは、プリント基板等のエレクトロニクス製品の中で広く使われている。しかしながら、金属ペーストは、導電性を発現させるために、200～300℃で焼成しなければならない。このため、より低温の焼成で高い導電性を発現させることが課題となっていた。

【0004】

これに対して、近年、150℃以下の温度での焼成により、 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の高い導電性を発現し得る低温焼結性の銀ナノ粒子インクの開発が進んでいる。例えば、特許文献1には、100℃以下の温度での加熱でも $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ の導電性を発現する銀ナノ粒

10

20

30

40

50

子インクの製造方法が開示されている。この銀ナノ粒子は、ナノ粒子化した銀を界面活性剤となる有機保護分子で被覆した構造を有し、有機保護分子の働きにより種々の有機溶媒に比較的安定に分散させることができる。有機保護分子の一部は、室温でも銀ナノ粒子から脱離するため、銀ナノ粒子は、低温の焼成でも高い導電性を発現する。このような特徴を有する銀ナノ粒子によって、耐熱温度が低いプラスチックフィルム上にも、低温プロセスで電子回路を形成することが可能となった。

【0005】

一方で、このような導電インクを用いて、電子回路又は半導体デバイスを印刷プロセスで製造する技術の開発も進められている。従来の金属ペーストは、粘度が数千～数十万 c p s 程度と高く、印刷適性の観点で相性がよいスクリーン印刷、グラビア印刷等に用いられることが多い。しかしながら、これらの印刷技術で印刷可能な配線の幅は広すぎる。そのため、より微細な配線を形成することができる印刷装置用の銀ナノ粒子インクへの期待が高まっている。

10

【0006】

銀ナノ粒子インクは、粘度が数～十数 c p s 程度と低いため、インクジェット装置との相性がよいとされている。ただし、微細な配線を形成するためのインクジェット装置に銀ナノ粒子インクを適用するためには、銀ナノ粒子の分散安定性に課題がある。インク中で銀ナノ粒子が均一に分散していない場合、インクジェットヘッド内でインクが目詰まりが生じたり、インク液滴がヘッドから真っ直ぐに吐出されなかったりする。その結果、配線を正確に描画することができない。インクジェット装置において、ヘッドから吐出されるインク液滴の量は微量（ピコリットルオーダー）であり、上記のような銀ナノ粒子の分散性の課題がより顕在化しやすい。そのため、銀ナノ粒子インクには、特に分散性の点での改良が求められている。

20

【0007】

また、一般的に、インクジェット装置等の印刷装置に用いられるインクの溶媒は、乾燥によるインクが目詰まり等の不具合を防ぐために、150℃以上の高い沸点を有していることが望ましい。微細な配線を形成する場合には、吐出されるインクの液滴が小さいため、インクがより乾燥しやすい。このため、より沸点の高い（例えば、200℃以上）溶媒が用いられることもある。例えば、特許文献2には、沸点が200℃以上のジヒドロキシターピネオールを溶媒として用いた銀ナノ粒子分散液が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2010-265543号公報

【特許文献2】特開2013-142173号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献2において、銀ナノ粒子分散液は、マイクロメートルオーダーの厚膜配線を形成するための銀ナノ粒子含有ペーストとして用いられている。特許文献2には、ナノメートルオーダーの膜厚の微細な配線を形成するためのインクジェット装置への銀ナノ粒子分散液の適用について、具体的な開示はなされていない。

40

【0010】

また、上記特許文献1においても、溶媒及び保護分子を適切に決定することにより、銀ナノ粒子インクを、インクジェット装置等の印刷装置に用いることが可能であると記載されている。しかしながら、微細な配線を形成するためのインクジェット装置に適用することができる具体的な銀ナノ粒子の構造及び条件は、特許文献1にも開示されていない。また、インクジェット装置等の印刷装置への銀ナノ粒子インクの適性も明らかにされていない。

【0011】

50

このように、優れた電気特性を保持させたまま印刷装置への適性を向上させるべく、低温焼結性を有する銀ナノ粒子の構造と、このような銀ナノ粒子を均一に分散させることができる有機溶媒との最適な組み合わせを見出すことが求められている。

【0012】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、高沸点の有機溶媒にも均一かつ安定的に分散させることができ、インクジェット装置等の印刷装置に好適な銀ナノ粒子を提供することを目的とする。本発明は、また、そのような銀ナノ粒子の製造方法及び銀ナノ粒子インクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

すなわち、本発明は、

炭素数8以上で融点20℃以下の第一級アミン(A)、第一級アミノ基及び第三級アミノ基を有し、炭素数4以上で融点20℃以下のジアミン(B)、及び、炭素数12以上で融点30℃以下のシス型不飽和第一級アミン(C)を含むアミン混合液と、銀化合物とを混合して錯化合物を生成させる工程と、

前記錯化合物を加熱して分解させて銀ナノ粒子を形成する工程と、

を含む、銀ナノ粒子の製造方法を提供する。

【0014】

別の側面において、本発明は、

沸点150℃以上の有機溶媒と、

20

上記した方法によって製造され、前記有機溶媒に分散した銀ナノ粒子と、

を備えた、銀ナノ粒子インクを提供する。

【発明の効果】

【0015】

上記の技術によれば、高沸点(例えば150℃以上)の有機溶媒にも均一かつ安定的に分散させることができる銀ナノ粒子が得られる。そのような銀ナノ粒子を用いた銀ナノ粒子インクは、インクジェット装置等の印刷装置に好適である。

【0016】

また、銀ナノ粒子インクにおいて銀ナノ粒子が溶媒に均一に分散していると、その銀ナノ粒子インクを用いて、低い焼成温度で低抵抗化する塗布膜を形成することができる。とともに、表面の平滑性に優れた銀薄膜を形成できる。そのような銀ナノ粒子インクは、インクジェット装置等の印刷装置による微細な配線の形成にも好適である。

30

【0017】

さらに、有機溶媒の沸点が高いと、銀ナノ粒子インクの使用時における溶媒の揮発が抑制される。そのような銀ナノ粒子インクは、インクジェット装置等の印刷装置において目詰まり等の不具合を起こしにくい。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】サンプル1～9の銀ナノ粒子インクを用いてスピンコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

40

【図2】サンプル1の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線をレーザー顕微鏡で測定することによって得られた断面プロファイルである。

【図3】サンプル10～14の銀ナノ粒子インクを用いてスピンコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図4】サンプル10の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図5】サンプル11の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図6】サンプル12の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

50

【図 7】サンプル 13 の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図 8】サンプル 14 の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図 9】サンプル 15～19 の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図 10】サンプル 15 の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図 11】サンプル 16 の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図 12】サンプル 17 の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線の接触式膜厚計による断面プロファイルである。

【図 13】サンプル 26～29 の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図 14】サンプル 30 及び 31 の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図 15】サンプル 32 及び 33 の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図 16】サンプル 34～36 の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示す図である。

【図 17】インク中での銀ナノ粒子の分散状態を示す図である。

【図 18 A】有機トランジスタの概略断面図である。

【図 18 B】サンプル 13 の銀ナノ粒子インクを用いて作製された有機薄膜トランジスタの平面視での顕微鏡写真である。

【図 19】図 18 B に示す有機薄膜トランジスタの特性を示すグラフである。

【図 20 A】サンプル 13 の銀ナノ粒子インクを用いて光沢紙上に形成された LED 回路の全体図である。

【図 20 B】サンプル 13 の銀ナノ粒子インクを用いて光沢紙上に形成された配線の平面視での顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されない。

【0020】

本実施形態に係る銀ナノ粒子の製造方法は、所定のアミン混合液と、銀化合物とを混合して錯化合物を生成させる工程と、錯化合物を加熱して分解させて銀ナノ粒子を形成する工程とを備えている。本明細書において、「沸点」は、1 気圧での沸点を意味する。

【0021】

錯化合物を生成させる工程（第 1 工程）において用いられるアミン混合液は、炭素数 8 以上で融点 20℃以下の第一級アミン（A）、第一級アミノ基及び第三級アミノ基を有し、かつ、炭素数 4 以上で融点 20℃以下のジアミン（B）、及び、炭素数 12 以上で融点 30℃以下のシス型不飽和第一級アミン（C）を含むものである。これらのアミン化合物は、銀に配位して錯化合物を構成するものであり、銀ナノ粒子の保護分子として作用する。このようなアミン混合液を使用することにより、沸点 150℃以上の高沸点有機溶媒に均一かつ安定的に分散させることが可能な銀ナノ粒子が得られる。高沸点有機溶媒の沸点の上限は特に限定されず、例えば 250℃である。

【0022】

第一級アミン（A）は、銀ナノ粒子の合成反応を均一に行う観点から、融点が 20℃以下であることが好ましい。銀化合物を完全に錯体化させるという反応均一性の観点から、第一級アミン（A）は、炭素数 8～10 の直鎖状であることがより好ましい。第一級アミ

10

20

30

40

50

ン（A）としては、例えば、オクチルアミン、ノニルアミン、1-アミノデカン、2-エチルヘキシルアミン、3-（2-エチルヘキシルオキシ）プロピルアミン、3-デシルオキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン等が挙げられる。

【0023】

ジアミン（B）も、銀ナノ粒子の合成反応を均一に行う観点から、融点が20℃以下であることが好ましい。銀化合物を完全に錯体化させるという反応均一性の観点から、ジアミン（B）は、炭素数4～12であることがより好ましい。ジアミン（B）としては、例えば、N，N-ジメチルエチレンジアミン、N，N-ジエチルエチレンジアミン、N，N-ジブチルエチレンジアミン、N，N-ジメチル-1，3-プロパレンジアミン、N，N-ジエチル-1，3-プロパレンジアミン、3-（ジブチルアミノ）プロピルアミン、2-ジイソプロピルアミノエチルアミン、ジメチルアミノエトキシプロピルアミン等が挙げられる。

10

【0024】

シス型不飽和第一級アミン（C）は、銀ナノ粒子の合成反応を均一に行う観点から、融点が30℃以下であることが好ましい。シス型不飽和第一級アミン（C）としては、例えば、オレイルアミン、シス-9-ヘキサデシニルアミン、シス-9-テトラデシニルアミン等が挙げられる。

【0025】

第一級アミン（A）、ジアミン（B）及びシス型不飽和第一級アミン（C）の各アミンの炭素数の上限は、各アミンの融点によって制限されうる。

20

【0026】

また、アミン混合液と混合するべき銀化合物としては、例えば、カルボン酸銀、塩化銀、炭酸銀等が挙げられる。これらの中でも、特に、シュウ酸銀が好ましい。シュウ酸銀は、加熱により分解し、シュウ酸イオンが二酸化炭素として揮発する。そのため、シュウ酸銀は、金属銀を生成させる際に、還元剤を必要としない。また、不純物が残留しにくいいため、シュウ酸銀は、取り扱い上、有利である。

【0027】

また、アミン混合液には、脂肪酸が含まれていてもよい。脂肪酸は、銀とイオンの結合するため、アミン化合物よりも銀ナノ粒子の分散安定性を向上させることができる。ただし、脂肪酸と銀との間のイオン性の結合力が強く、アミン混合液に脂肪酸を必要以上に加えると焼成温度の上昇を招くため、脂肪酸の添加量は、銀に対して5mol%以下とすることが好ましい。脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

30

【0028】

また、チオールにも、脂肪酸と同様に、イオン性の結合により銀ナノ粒子を安定化する作用がある。そのため、脂肪酸の代わりに、チオールを銀に対して5mol%以下の濃度で用いることができる。もちろん、脂肪酸及びチオールの両方がアミン混合液に含まれていてもよい。チオールとしては、例えば、オクタデカンチオール、ヘキサデカンチオール、テトラデカンチオール等が挙げられる。

【0029】

錯化合物を生成させる工程においては、アミン混合液と銀化合物とを混合することにより、両者間の錯化合物が生成する。アミン混合液に含まれるアミンの総量は、銀化合物中の銀の化学量論量以上であることが好ましい。錯化合物とならない銀が残留すると、銀粒子同士が凝集したりする等により、銀ナノ粒子の均一かつ安定的な分散が阻害される可能性がある。アミンが多すぎても特に問題は起こらないが、材料の無駄になる。銀のモル量m1に対するアミンのモル量m2の比率（m2/m1）は、例えば、1～5の範囲にある。

40

【0030】

アミン混合液中の第一級アミン（A）とジアミン（B）とシス型不飽和第一級アミン（C）との混合比は、錯化合物をアミン混合液中で凝集させることなく、安定的に分散させ

50

る観点から、適切に決定される。アミンの合計量を100mol%としたときに、アミン混合液は、例えば、第一級アミン(A)を10～85mol%、ジアミン(B)を10～80mol%、及び、シス型不飽和第一級アミン(C)を5～10mol%の範囲で含む。一例において、アミン混合液は、第一級アミン(A)を55mol%程度、ジアミン(B)を40mol%程度、シス型不飽和第一級アミン(C)を5mol%程度含む。

【0031】

シス型不飽和第一級アミン(C)は、銀ナノ粒子から比較的脱離しにくい。そのため、アミンの合計量に対するシス型不飽和第一級アミン(C)の量の比率は10mol%以下であることが好ましい。また、第一級アミン(A)とジアミン(B)との比率は、インクに用いる溶媒に応じて調整されうる。具体的には、インクに用いる溶媒に応じて、各アミンのアルキル鎖の長さとの混合比率とを適宜調整する必要がある。例えば、第一級アミン(A)が炭素数8以上であり、ジアミン(B)が第一級アミノ基及び第三級アミノ基を有し、かつ、炭素数6以上であれば、概ね、同程度の比率で、インクの溶媒(詳細には、沸点150℃以上の溶媒)に対する銀ナノ粒子の分散性を確保することができる。

10

【0032】

アミン混合液と銀化合物との混合は、アミン混合液と銀化合物とを含む混合液を30～50℃程度で攪拌することにより行うことができる。混合液の色の変化及び粘性の変化によって、錯化合物の生成を確認することができる。

【0033】

次の工程(第2工程)においては、先の工程で生成した錯化合物を加熱して分解させることにより銀ナノ粒子を形成する。加熱により錯化合物を分解させる際の温度は、銀化合物を分解して金属銀を生成させ、また、生成する銀ナノ粒子からのアミンの離脱を防ぐ観点から、90～120℃であることが好ましい。

20

【0034】

加熱分解により、錯化合物を含む反応液は、褐色味を帯びた懸濁液となる。この懸濁液から、デカンテーション等の分離操作により、目的とする銀ナノ粒子を得ることができる。デカンテーション又は洗浄を行う際は、アルコール等の有機溶媒を用いることが好ましい。

【0035】

上記のようにして得られた銀ナノ粒子は、沸点150℃以上の有機溶媒に均一かつ安定的に分散させることができるものである。したがって、銀ナノ粒子を高沸点の有機溶媒又は複数の高沸点の有機溶媒の混合液に分散させることにより、分散安定性に優れ、使用時の揮発性が抑制された銀ナノ粒子インクを調製することができる。なお、銀ナノ粒子は、上述した本実施形態に係る製造方法によれば、例えば100nm以下の平均粒径を有し、好ましくは、30nm以下の平均粒径を有する。

30

【0036】

銀ナノ粒子の平均粒径は、例えば、以下の方法で算出できる。まず、銀ナノ粒子を電子顕微鏡(TEM)で観察する。得られた像における特定の銀ナノ粒子の面積Sの平方根を当該銀ナノ粒子の粒径aと定義する($a = S^{1/2}$)。任意の50個の銀ナノ粒子の粒径aを算出する。算出された粒径aの平均値を銀ナノ粒子の1次粒子の平均粒径と定義する。

40

【0037】

銀ナノ粒子インクの有機溶媒としては、例えば、n-ノナン(沸点150℃)、n-デカン(沸点174℃)、n-ウンデカン(沸点195℃)、n-ドデカン(沸点216℃)、n-トリデカン(沸点235℃)、n-テトラデカン(沸点253℃)、n-ヘキサノール(沸点157℃)、n-ヘプタノール(沸点177℃)、n-オクタノール(沸点194℃)、n-ノナノール(沸点214℃)、n-デカノール(沸点233℃)、n-ウンデカノール(沸点243℃)、その他の各種エーテル系溶媒等を用いることができ、これらを混合して用いてもよい。このような有機溶媒に銀ナノ粒子を分散させることによって得られた銀ナノ粒子インクにおいては、該銀ナノ粒子が有機溶媒に均一かつ安定的に分散している。そのため、このような銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット装置等の

50

印刷装置で配線を形成した際に、平滑性に優れた配線が得られる。また、低い温度で銀ナノ粒子を焼結させて、低抵抗の配線を形成することができる。

【0038】

銀ナノ粒子インクの有機溶媒は、望ましくは、沸点150℃以上のアルコールと沸点150℃以上の非極性溶媒とを含む混合溶媒である。このような混合溶媒を用いた銀ナノ粒子インクは、乾燥しにくく、インクジェット装置等の印刷装置で目詰まり等の不具合を生じさせにくい。また、濡れ広がりにくい非極性溶媒を選択することによって、微細な配線を形成することが可能になる。さらに、溶媒の適切な組み合わせ、溶媒の適切な混合比率等によって、銀ナノ粒子インクの粘度を調整することができる。その結果、インクジェット装置等の印刷装置への銀ナノ粒子インクの適性が向上する。

10

【0039】

一般的に、銀ナノ粒子の保護分子としては、直鎖状のアルキルアミンが用いられることが多い。そのため、銀ナノ粒子インクの溶媒として、直鎖状のアルキルアミンに近い構造を有し、かつ直鎖状のアルキルアミンと相溶性が高い、直鎖アルコール、直鎖アルカン、直鎖状エーテル、直鎖状アセテート等が用いられることが多い。本実施形態の銀ナノ粒子インクにおいても、直鎖アルコールと直鎖アルカンとを含む混合溶媒を使用することによって、高い分散性が達成されうる。

【0040】

一方、銀ナノ粒子が高沸点の有機溶媒に常に均一に分散するとは限らない。銀ナノ粒子を高沸点の有機溶媒に均一に分散させるためには、銀ナノ粒子の保護分子の構造と高沸点の有機溶媒を構成する分子の構造との関係が重要である。さらに、銀ナノ粒子を低温で焼結させるには、保護分子のアルキル鎖は短いことが好ましい。しかし、高沸点溶媒が大きい分子量を有し、長いアルキル鎖を有していることが多いため、アルキル鎖の短い保護分子で保護された銀ナノ粒子は、高沸点の有機溶媒に均一に分散しにくい。

20

【0041】

本発明者らは、本実施形態の製造方法によって得られた銀ナノ粒子を用いた場合、直鎖アルカン以外の有機溶媒とアルコールとを含む混合溶媒にも銀ナノ粒子が均一に分散していることを見出した。その要因としては、本実施形態の方法で製造された銀ナノ粒子は、アルコールによって安定化された状態で、非極性有機溶媒に分散する特性を有しているためと考えられる。例えば、図17に示すように、後述するサンプル13の銀ナノ粒子インクにおいて、銀ナノ粒子は、 n -ノナノールによって安定化された状態で（包囲された状態で）、テトラリンに分散していると考えられる。これに対し、従来は、比較的長いアルキル鎖を有する保護分子と相溶性の高い有機溶媒が銀ナノ粒子インクの溶媒として選択されていたため、非極性有機溶媒を積極的に使用する試みはなされていなかった。

30

【0042】

沸点150℃以上のアルコールは、典型的には、上述した直鎖アルコールである。沸点150℃以上のアルコールは、詳細には、炭素数6以上で融点が20℃以下の第一級直鎖アルコールでありうる。このような第一級直鎖アルコールを使用することによって、銀ナノ粒子を安定化させることができる。また、沸点150℃以上のアルコールは、室温（25℃）で15以下、10以下又は5以下の比誘電率を有していてもよい。さらに、沸点150℃以上のアルコールは、分岐鎖を有するアルコールであってもよい。特に、沸点150℃以上のアルコールが分岐鎖を有するアルコールであるとき、その比誘電率は15以下、10以下又は5以下でありうる。これらのアルコールも、銀ナノ粒子を安定化させることができる。

40

【0043】

なお、アルコールの比誘電率は、炭素数の増加に伴って低下する傾向にある。例えば、比較的低い沸点を有する n -ヘキサノールの比誘電率は約1.3である。 n -ヘキサノールよりも高い沸点を有する n -ヘプタノール、 n -オクタノール、 n -ノナノールなどは、1.3未満の比誘電率を有する。炭素数の増加によって比誘電率が低下する傾向は、直鎖アルコールであっても分岐鎖を有するアルコールであっても同じである。

50

【0044】

直鎖アルカン以外の有機溶媒は、沸点150℃以上の非極性溶媒でありうる。非極性溶媒は、例えば、室温（25℃）で15以下、10以下又は5以下の比誘電率を有する溶媒である。例えば、非極性溶媒の例であるC i sーデカヒドロナフタレンは2.2の比誘電率を有しており、テトラリンは2.73の比誘電率を有している。直鎖アルカン系の溶媒は、比較的小さい表面自由エネルギーを有し、濡れ広がりやすい性質を有している。これに対し、特に、ベンゼン環を含む非極性有機溶媒（芳香族の非極性有機溶媒）は、比較的大きい表面自由エネルギーを有し、インクの濡れ広がりを抑える効果を持っている。インクの濡れ広がりが抑制される結果、より微細な配線をインクジェット印刷で形成することが可能となる。言い換えれば、ベンゼン環を含む非極性有機溶媒の使用によって、インクの濡れ性を制御することができる。また、上記の混合溶媒において、沸点の異なる溶媒を適宜選択して組み合わせることで、配線を描画したときのインクの乾燥過程を制御することが可能である。その結果、インクジェット印刷時に問題となるコーヒースティン現象が抑制されうる。「コーヒースティン現象」とは、塗布膜の外周部における溶質（例えば銀ナノ粒子）の濃度が塗布膜の中心部に比べて相対的に高くなり、塗布膜を焼成することによって得られる配線の外周部が中心部に比べ厚くなる現象を意味する。適切な条件でインク（塗布膜）を乾燥させることによって、この現象を抑制できることが知られている。

10

【0045】

したがって、非極性溶媒は、室温（25℃）で20mN/m～50mN/mの表面自由エネルギーを有する有機溶媒であることが望ましい。比較的大きい表面自由エネルギーを有する有機溶媒を使用することによって、微細な配線を形成することが可能になるとともに、コーヒースティン現象が効果的に抑制されうる。なお、液体の表面自由エネルギーは、液体に浸漬したプレートを引き上げるときの力を計測するWilhelmy法により算出できる。

20

【0046】

具体的に、表面自由エネルギーが大きい非極性溶媒としては、テトラリン（36.03mN/m、沸点206℃）、C i sーデカヒドロナフタレン（32.46mN/m、沸点193℃）、T r a n sーデカヒドロナフタレン、1ーメチルナフタレン（39.62mN/m、沸点245℃）、アニソール（32.7mN/m、沸点154℃）、フェネトール（沸点173℃）、メシチレン（28.6mN/m、沸点165℃）、pーシメン（28.13mN/m、沸点177℃）、5ーイソプロピルーmーキシレン（28.48mN/m、沸点194℃）、1,4ージイソプロピルベンゼン（28.11mN/m、沸点210℃）及び1,3,5ートリイソプロピルベンゼン（27.42mN/m、沸点235℃）からなる群より選ばれる少なくとも1つを用いることができる。非極性溶媒は、望ましくは、1,4ージイソプロピルベンゼン、テトラリン、デカヒドロナフタレン及び1ーメチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。これらの溶媒を使用することによって、インクの濡れ広がりが効果的に抑制されうる。その結果、より微細な配線をインクジェット印刷で形成することが可能となる。各溶媒に所望の効果（例えば、インクジェット印刷への適性）がある場合には、それらの溶媒の混合物も所望の効果を発揮しうる。なお、表面自由エネルギーは、Wilhelmy法に基づき、共和界面科学社製DY-300を用いて測定された値である。

30

40

【0047】

また、相対的に小さい比誘電率を有する非極性溶媒と相対的に大きい比誘電率を有するアルコールとの混合溶媒を使用することもできる。このような混合溶媒を使用することによって、図17を参照して説明したように、銀ナノ粒子がアルコールによって安定化されつつ非極性溶媒に均一に分散されうる。なお、比誘電率の下限は特に限定されず、例えば、0.1である。

【0048】

銀ナノ粒子インクの混合溶媒において、沸点150℃以上のアルコールと沸点150℃以上の非極性溶媒との混合比率は特に限定されず、銀ナノ粒子の分散性、インクの濡れ広

50

がりを抑制する効果等を考慮して適切に調整されうる。アルコールの質量M1に対する非極性溶媒の質量M2の比率(M2/M1)は、例えば、0～9である。混合溶媒に含まれたアルコール及び非極性溶媒の沸点は、それぞれ、180℃以上であってもよいし、200℃以上であってもよい。沸点の上限値は特に限定されないが、例えば、250℃である。

【0049】

本実施形態の銀ナノ粒子インクは、インクジェット装置に適している。ただし、銀ナノ粒子インクを用いて基板上に塗布膜を形成する方法はインクジェット法に限定されない。スピンコート法、バーコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、グラビアオフセット印刷法、凸版反転印刷法等の既知の薄膜形成方法に本実施形態の銀ナノ粒子インクが

10

【0050】

本実施形態の銀ナノ粒子インクを用いて塗布膜を形成した後、銀ナノ粒子を焼結させるために、塗布膜を焼成する。焼成温度は、200℃以下であることが好ましく、より好ましくは、150℃以下である。このように、銀ナノ粒子は低温焼結性に優れており、該銀ナノ粒子インクは、低温での焼成によって優れた導電性を発現する。また、本実施形態の銀ナノ粒子インクを用いて形成された塗布膜は、キセノンフラッシュランプ等を用いた光焼成法によって焼成することもできる。

【0051】

また、銀ナノ粒子インクは、銀ナノ粒子の分散安定性に優れているため、インクジェット装置で微細な配線を形成した際にも、ナノメートルオーダーの膜厚の優れた平滑性を有する薄膜を形成することができる。つまり、本実施形態の銀ナノ粒子インクは、薄膜電極の形成にも好適である。さらに、上述したように、低温での焼成が可能であることから、樹脂基板、紙基板等の耐熱性の低い基板の上に本実施形態の銀ナノ粒子インクを塗布又は印刷して配線を形成することもできる。

20

【0052】

上記のように、本実施形態に係る銀ナノ粒子インクは、特定のアミンと銀との錯化合物を経て得られた銀ナノ粒子が、高沸点溶媒に均一かつ安定的に分散したものである。そのため、本実施形態に係る銀ナノ粒子インクは、印刷装置、特に、インクジェット装置による微細な配線の形成に好適に用いることができる。

30

【0053】

本実施形態の銀ナノ粒子インクを使用すれば、十分に低い抵抗率(室温(25℃)で例えば $50 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、望ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)を持った、配線、電極等の導電構造を形成できる。したがって、本実施形態の銀ナノ粒子インクは、薄膜トランジスタ、薄膜トランジスタを含む集積回路、タッチパネル、RFID、フレキシブルディスプレイ、有機EL、回路基板、センサーデバイス等の様々な電子部品の製造に使用されうる。

【実施例】

【0054】

以下、本発明を実施例に基づいて、さらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

40

【0055】

(銀ナノ粒子インクの調製)

[サンプル1]

n-オクチルアミン(東京化成工業社製)11.4mmolと、N,N-ジブチルエチレンジアミン(東京化成工業社製)7.6mmolと、オレイルアミン(東京化成工業社製)1mmolと、オレイン酸47.7μLとを混合し、アミン混合液を調製した。

【0056】

一方、シュウ酸(関東化学社製)水溶液と硝酸銀(関東化学社製)水溶液とを混合して、シュウ酸銀を合成した。

50

【0057】

アミン混合液にシュウ酸銀 1.5 g を加え、得られた反応液を 30 °C で約 15 分間攪拌したところ、白色の銀錯化合物が生成した。さらに、反応液を 110 °C で約 10 分間攪拌したところ、数分間の二酸化炭素の発泡の後、青褐色の銀ナノ粒子が分散した懸濁液が得られた。懸濁液にメタノール（関東化学社製）を 10 mL 加えて遠心分離し、上澄み液を除去し、銀ナノ粒子の沈殿物を回収した。この銀ナノ粒子に、n-ドデカン（東京化成工業社製）0.974 mL と n-ノナノール（東京化成工業社製）0.325 mL とを加えて、銀濃度が 50 wt % となるように、銀ナノ粒子インクを調製した。

【0058】

[サンプル 2]

オレイルアミンに代えて、n-ドデシルアミン（東京化成工業社製）を用い、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

10

【0059】

[サンプル 3]

N, N-ジブチルエチレンジアミンに代えて、N, N-ジエチルエチレンジアミン（東京化成工業社製）を用い、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

【0060】

[サンプル 4]

N, N-ジブチルエチレンジアミンに代えて、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン（東京化成工業社製）を用い、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

20

【0061】

[サンプル 5]

n-オクチルアミンに代えて、n-ヘキシルアミン（東京化成工業社製）を用い、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

【0062】

[サンプル 6]

n-オクチルアミンに代えて、n-ブチルアミン（東京化成工業社製）を用い、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

30

【0063】

[サンプル 7]

n-ヘキシルアミン（東京化成工業社製）11.4 mmol と、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン（東京化成工業社製）7.6 mmol と、n-ドデシルアミン（東京化成工業社製）1 mmol と、オレイン酸 47.7 μ L とを混合し、アミン混合液を調製した。このアミン混合液を用いて、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成した。この銀ナノ粒子に、n-オクタン（東京化成工業社製）1.034 mL と n-ブタノール 0.344 mL とを加えて、銀濃度が 50 wt % となるように、銀ナノ粒子インクを調製した。

【0064】

[サンプル 8]

サンプル 7 の銀ナノ粒子に、n-ドデカン（東京化成工業社製）0.974 mL と n-ノナノール（東京化成工業社製）0.325 mL とを加えて、銀濃度が 50 wt % となるように、銀ナノ粒子インクを調製した。

40

【0065】

[サンプル 9]

n-ブチルアミン 1.1 g と、n-ヘキシルアミン 0.825 g と、n-オクチルアミン 0.6 g と、オレイルアミン 0.24 g とを混合し、アミン混合液を調製した。このアミン混合液を用いて、それ以外はサンプル 1 と同様にして、銀ナノ粒子を合成し、銀ナノ粒子インクを調製した。

50

【0066】

(スピncコート法による成膜試験)

サンプル1～9の銀ナノ粒子インクを用いて、ガラス基板にスピncコート法で塗布膜を形成した。温度30℃、湿度60%の環境試験器の中でガラス基板を30分間保管した後、ホットプレート上にガラス基板を置き、塗布膜を120℃で30分間焼成した。このようにして、ガラス基板上に銀薄膜電極を形成した。銀薄膜電極の体積抵抗率を抵抗率測定機(エヌピーエス社製 Model sigma-5+)にて測定した。また、表面平滑性をレーザー顕微鏡(オリンパス社製 OLS-4000)にて測定した。結果を表1及び図1に示す。

【0067】

【表1】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]	インクジェット 塗布
サンプル1	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	9.7	可
サンプル2	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン n-ドデシルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	測定不可	—
サンプル3	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジエチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	60.3	—
サンプル4	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	328	—
サンプル5	n-ヘキシルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	測定不可	—
サンプル6	n-ブチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	測定不可	—
サンプル7	n-ヘキシルアミン (B)N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン n-ドデシルアミン	n-オクタン n-ブタノール	8.6	不可
サンプル8	n-ヘキシルアミン (B)N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン n-ドデシルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	測定不可	—
サンプル9	n-ブチルアミン n-ヘキシルアミン (A)n-オクチルアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナノール	測定不可	—

【0068】

図1は、サンプル1～9の銀ナノ粒子インクを用いてスピncコート法で形成された銀薄膜電極の平滑性評価の結果を示している。一般に、銀ナノ粒子インクにおける銀ナノ粒子の分散性が高ければ高いほど平滑な表面を有する銀薄膜電極が得られる。

【0069】

10

20

30

40

50

サンプル1の銀ナノ粒子インクから、平滑な銀薄膜電極が得られた。つまり、サンプル1の銀ナノ粒子インクにおいて、銀ナノ粒子は、高沸点溶媒に均一に分散していたと考えられる。また、サンプル1の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極の抵抗値は、 $9.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低かった。これに対して、サンプル2の銀ナノ粒子インクには、サンプル1と同じ溶媒が使用されているにもかかわらず、サンプル2の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、表面平滑性に劣り、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の凹凸を有し、導電性を示さなかった。つまり、サンプル2の銀ナノ粒子インクにおける銀ナノ粒子の溶媒への分散性は悪かったと考えられる。この結果は、炭素数12のn-ドデシルアミンよりも、炭素数18の不飽和第一級アミン(C)のオレイルアミンを用いた方が、高沸点溶媒への銀ナノ粒子の分散安定性を向上させることができることを意味する。

10

【0070】

また、ジアミン(B)として、N,N-ジブチルエチレンジアミン(炭素数10)(サンプル1)よりも炭素数が少なくアルキル鎖が短い、N,N-ジエチルエチレンジアミン(炭素数6)(サンプル3)、又は、N,N-ジメチル-1,3-プロパレンジアミン(炭素数5)(サンプル4)を用いても、銀ナノ粒子の溶媒への分散安定性は、サンプル1とほぼ同様であった。サンプル3及びサンプル4の銀ナノ粒子インクからも、比較的平滑な銀薄膜電極が得られた。サンプル3の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極の体積抵抗率は、サンプル1のものよりも高く、 $60.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。サンプル4の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極の体積抵抗率は、サンプル1のものよりも高く、 $328 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

20

【0071】

直鎖状の第一級アミン(A)として、n-オクチルアミン(炭素数8)(サンプル1)よりも炭素数が少なくアルキル鎖が短い、n-ヘキシルアミン(炭素数6)(サンプル5)、又は、n-ブチルアミン(炭素数4)(サンプル6)を用いた場合は、銀ナノ粒子の溶媒への分散性が著しく低下した。サンプル5及びサンプル6の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、 $1 \mu\text{m}$ 近い凹凸を有し、導電性を示さなかった。

【0072】

サンプル7及びサンプル8の銀ナノ粒子インクは、特許文献1に開示されている銀ナノ粒子を、それぞれ、異なる溶媒に分散させたものである。それぞれ沸点が 200°C 以上の高沸点溶媒であるn-ドデカンとn-ノナノールとの混合溶媒を使用した場合(サンプル8)、それぞれ沸点が約 120°C のオクタンとブタノールとの混合溶媒(特許文献1の実施例10に相当)(サンプル7)を使用した場合に比べて、銀ナノ粒子の分散性が著しく低下し、銀薄膜電極の平滑性も著しく低下した。体積抵抗率は、サンプル7では $8.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低抵抗であったが、サンプル8では導電性を示さなかった。このことから、銀ナノ粒子インクに用いられる溶媒に応じて、銀ナノ粒子の構造(保護分子)を決定する必要があると言える。

30

【0073】

サンプル9の銀ナノ粒子インクには、複数の第一級アミンとオレイルアミンとを含むアミン混合液を用いて製造された銀ナノ粒子が使用されている。また、サンプル9の銀ナノ粒子インクには、それぞれ沸点が 200°C 以上の高沸点溶媒であるn-ドデカンとn-ノナノールとが使用されている。サンプル9の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、平滑性に著しく劣り、また、導電性も示さなかった。つまり、サンプル9の銀ナノ粒子インクにおいては、銀ナノ粒子の溶媒への分散性が悪かったと考えられる。サンプル9の銀ナノ粒子インクには、長鎖のシス型不飽和第一級アミンであるオレイルアミンが含まれているものの、高沸点溶媒への銀ナノ粒子の分散安定性が低かった。この結果から、銀ナノ粒子を被覆する保護分子の構造及び比率も溶媒に応じて決定する必要があると言える。

40

【0074】

(インクジェット印刷試験)

次に、サンプル1及びサンプル7の銀ナノ粒子インクを用いて、インクジェット装置(

50

富士フイルム・ダイマティックス社製、マテリアルプリンターDMP-2831)にて、インクジェット印刷による成膜試験を行った。1ピコリットル用インクカートリッジにサンプル1及びサンプル7の銀ナノ粒子インクを充填した。インクジェット装置でガラス基板上に描画した配線を、120℃のホットプレート上で30分間焼成した。この配線(配線長:4mm)の抵抗値を測定し、レーザー顕微鏡で測定した断面積から配線の体積抵抗率を計算した。

【0075】

サンプル1の銀ナノ粒子インクを使用した場合、平坦性の高い配線が形成された。溶媒の沸点が200℃以上と高沸点であるため、インクジェット装置が目詰まりを起こすことなく、配線を描画することができた。

10

【0076】

図2は、サンプル1の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で形成された配線をレーザー顕微鏡で測定することによって得られた断面プロファイルを示している。配線の膜厚は500nm程度であり、配線の幅は100μm程度であった。コーヒーリング効果による形状の乱れがほとんどない配線が描画できた。断面プロファイルから計算した配線の体積抵抗率は、スピンコート法によって形成された銀薄膜電極と比べて、同等以下の $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。

【0077】

一方、サンプル7の銀ナノ粒子インクは、カートリッジ内で目詰まりを起こした。サンプル7の銀ナノ粒子インクを用いてインクジェット法で配線を描画することができなかった。この原因としては、サンプル7では、沸点が120℃前後のn-オクタンとn-ブタノールとの混合溶媒を用いているため、銀ナノ粒子インクがカートリッジ内で乾燥したためと考えられる。

20

【0078】

[サンプル10]

n-オクチルアミン11.5mmolと、N,N-ジブチルエチレンジアミン7.5mmolと、オレイルアミン1mmolと、オレイン酸62.7μLとを15分間かけて混合し、アミン混合液を調製した。一方、シュウ酸水溶液と硝酸銀水溶液とを混合して、シュウ酸銀を合成した。

【0079】

30

アミン混合液にシュウ酸銀2gを加え、得られた反応液を30℃で約15分攪拌したところ、白色の銀錯化合物が生成した。さらに、反応液を110℃で約10分攪拌したところ、数分間の二酸化炭素の発泡の後、青褐色の銀ナノ粒子が分散した懸濁液が得られた。懸濁液にメタノールを10mL程度加えて遠心分離し、上澄み液を除去した。再度、懸濁液にメタノールを10mL程度加えて遠心分離し、上澄み液を除去し、銀ナノ粒子の沈殿物を回収した。この銀ナノ粒子に、n-ドデカン3.31mLとn-ノナノール1.01mLとを加えて、銀濃度が30wt%となるように、銀ナノ粒子インクを調製した。最後に、銀ナノ粒子インクを目開き0.22μmのフィルターに通した。

【0080】

[サンプル11]

40

インクの溶媒として、1,4-ジイソプロピルベンゼン(東京化成工業社製)2.89mLとn-ノナノール1.01mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0081】

[サンプル12]

インクの溶媒として、Cis-デカヒドロナフタレン(東京化成工業社製)2.79mLとn-ノナノール1.01mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0082】

[サンプル13]

50

インクの溶媒として、テトラリン（東京化成工業社製）2.56 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0083】

[サンプル14]

インクの溶媒として、1-メチルナフタレン（東京化成工業社製）2.46 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0084】

[サンプル15]

インクの溶媒として、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン（東京化成工業社製）2.89 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0085】

[サンプル16]

インクの溶媒として、5-イソプロピル-m-キシレン（東京化成工業社製）2.89 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0086】

[サンプル17]

インクの溶媒として、p-シメン（東京化成工業社製）2.89 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0087】

[サンプル18]

インクの溶媒として、メシチレン（東京化成工業社製）2.89 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0088】

[サンプル19]

インクの溶媒として、アニソール（東京化成工業社製）2.50 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0089】

[サンプル20]

インクの溶媒として、N-メチルピロリドン（東京化成工業社製）（沸点202℃）1.94 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0090】

[サンプル21]

インクの溶媒として、安息香酸メチル（東京化成工業社製）（沸点198℃）2.27 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0091】

[サンプル22]

インクの溶媒として、サリチル酸メチル（東京化成工業社製）（沸点220℃）2.12 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0092】

[サンプル23]

10

20

30

40

50

インクの溶媒として、シクロヘキサノン（東京化成工業社製）（沸点155℃）2.6 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0093】

[サンプル24]

インクの溶媒として、γ-ブチロラクトン（東京化成工業社製）（沸点204℃）2.22 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0094】

[サンプル25]

インクの溶媒として、ジエチレングリコール（東京化成工業社製）（沸点244℃）2.22 mLとn-ノナノール1.01 mLとの混合溶媒を用いたことを除き、サンプル10と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0095】

（スピコート法による成膜試験）

サンプル10～25の銀ナノ粒子インクを用いて、ガラス基板にスピコート法で塗布膜を形成した。温度50℃、湿度60%の環境試験器の中でガラス基板を30分間保管した後、ホットプレート上にガラス基板を置き、塗布膜を120℃で30分間焼成した。このようにして、ガラス基板上に銀薄膜電極を形成した。先に説明した方法で銀薄膜電極の体積抵抗率を測定した。サンプル10～19の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極については、先に説明した方法で表面平滑性も測定した。結果を表2～表4、図3及び図9に示す。

【0096】

（インクジェット印刷試験）

次に、サンプル10～17の銀ナノ粒子インクを用いて、インクジェット装置にて、インクジェット印刷による成膜試験を行った。

【0097】

まず、ガラス基板上に、架橋性ポリビニルフェノール（PVP）を用いて下地層を形成した。具体的には、PVP（アルドリッチ社製）を15wt%の濃度でプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート（PEGMEA）に溶解させ、PVP溶液を得た。一方、メラミン樹脂（アルドリッチ社製）を3wt%の濃度でPEGMEAに溶解させ、メラミン樹脂溶液を得た。PVP溶液1 mLとメラミン樹脂溶液1 mLとを混合して混合溶液を得た。混合溶液にデシルトリメトキシシラン（信越シリコン社製）を0.5 μL加え、10分間攪拌した。この混合溶液を用い、ガラス基板上にスピコート法で塗布膜を形成した。塗布膜を150℃で1時間加熱することでPVPの架橋反応を進行させた。ガラス基板上に形成された架橋性PVP層の厚さは250 nmであった。

【0098】

次に、1ピコリットル用インクカートリッジにサンプル10～17の銀ナノ粒子インクをそれぞれ充填し、インクジェット装置にカートリッジをセットした後、架橋性PVP層を下地層として有するガラス基板上に配線を描画した。その後、温度50℃、湿度60%の環境試験器の中でガラス基板を30分間保管した後、ホットプレート上にガラス基板を置き、配線を120℃で30分間焼成した。

【0099】

焼成された配線の表面平滑性を測定した。具体的には、配線の断面プロファイルは、接触式膜厚計（ブルカー社製 DekTak）を用いて測定した。結果を図4～8、10～12に示す。

【0100】

また、サンプル10～14の銀ナノ粒子インクの濡れ性を調べるため、接触角計（バイオサイエンティフィック社製 シータ）を用いて架橋性PVP層（下地層）に対する銀ナノ粒子インクの接触角を測定した。結果を表2に示す。

10

20

30

40

50

【0101】

【表2】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]	インクジェット 塗布	インク接触角 ($^{\circ}$)
サンプル 10	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナール	9	可	0
サンプル 11	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	1,4-ジイソプロピルベンゼン n-ノナール	6.9	可	13.5
サンプル 12	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	Cis-デカヒドロナフタレン n-ノナール	9.8	可	19.5
サンプル 13	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-ノナール	9.6	可	21.0
サンプル 14	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	1-メチルナフタレン n-ノナール	13	可	24.3

10

20

【0102】

【表3】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]	インクジェット 塗布
サンプル 15	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	1,3,5-トリイソプロピルベンゼン n-ノナール	302	可
サンプル 16	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	5-イソプロピル-m-キシレン n-ノナール	19.4	可
サンプル 17	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	p-シメン n-ノナール	15.9	可
サンプル 18	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	メシチレン n-ノナール	12.3	不可
サンプル 19	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	アニソール n-ノナール	18	不可

30

40

【0103】

【表 4】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]	インクジェット 塗布
サンプル 20	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	N-メチルピロリドン n-ナノール	測定不可	不可
サンプル 21	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	安息香酸メチル n-ナノール	測定不可	不可
サンプル 22	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	サリチル酸メチル n-ナノール	測定不可	不可
サンプル 23	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	シクロヘキサノン n-ナノール	測定不可	不可
サンプル 24	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	γ -ブチロラクトン n-ナノール	測定不可	不可
サンプル 25	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	ジエチレングリコール n-ナノール	測定不可	不可

【0104】

サンプル10～14の銀ナノ粒子インクは、全て、目開き0.22 μm のフィルターに問題無く通すことができた。このことは、サンプル10～14の銀ナノ粒子インクにおいて、銀ナノ粒子が溶媒に均一に分散していることを意味する。

【0105】

図3に示すように、サンプル10～13の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された薄膜の表面は非常に平坦であった。このことは、サンプル10～13の銀ナノ粒子インクにおいて、溶媒に対する銀ナノ粒子の分散安定性が優れていることを意味する。

【0106】

一方、サンプル14の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された薄膜の表面はやや荒れていた。1-メチルナフタレンの沸点が245℃と高いため、成膜後の乾燥に時間がかかり、その間に塗布膜の表面が荒れる傾向があることが分かった。また、他のサンプルの銀ナノ粒子インクと比較して、サンプル14の銀ナノ粒子インクにおける銀ナノ粒子の分散性は、やや低かった。

【0107】

表2に示すように、サンプル10～13の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の非常に低い体積抵抗率を示した。サンプル14の銀ナノ粒子インクはやや高い値を示したが、塗布膜の表面が荒れていたことが要因として考えられる。サンプル10～14の銀ナノ粒子インクは全てインクジェット塗布が可能であったが、サンプル14は目詰まりが起こりやすく、吐出が不安定であった。図3の結果からも理解できるように、サンプル14の銀ナノ粒子インクにおいては、銀ナノ粒子の分散性が若干低いことが要因と考えられる。

【0108】

さらに、サンプル10～14の銀ナノ粒子インクに使用された溶媒（非極性溶媒）は、

10

20

30

40

50

互いに大きく異なる濡れ性（表面自由エネルギー）を有している。そのため、混合溶媒に使用する溶媒を適宜選択することで、銀ナノ粒子インクの濡れ性を制御することができた。そのことは、架橋性PVP層に対する各インクの接触角からも確認できた。表面自由エネルギーの小さいドデカンを用いることによって、銀ナノ粒子インクの架橋性PVP層に対する濡れ性が高くなった。逆に、表面自由エネルギーが大きい1-メチルナフタレンを用いると、銀ナノ粒子インクの接触角が大きくなった。

【0109】

図4～8の断面プロファイルは、銀ナノ粒子インクの接触角（表2）と同様の傾向を示した。具体的には、サンプル10の銀ナノ粒子インクには溶媒としてドデカンが使用されており、インクの濡れ広がりが大きかったため、配線の幅が大きくなった。サンプル14の銀ナノ粒子インクには溶媒として1-メチルナフタレンが使用されており、インクの濡れ広がりが小さかったため、細い配線を描画できた。配線幅は、テトラリンを用いた場合に最も細くなり、その値は $28\mu\text{m}$ であった。これらの結果は、Cis-デカヒドロナフタレン、テトラリン、1-メチルナフタレンのように、大きい表面自由エネルギーを有する溶媒がインクジェット印刷による配線の微細化に有用であることを示している。

【0110】

次に、サンプル15～19の銀ナノ粒子インクは、全て、目開き $0.22\mu\text{m}$ のフィルターを問題無く通すことができた。このことは、サンプル15～19の銀ナノ粒子インクにおいて、銀ナノ粒子が溶媒に均一に分散していることを意味する。

【0111】

図9に示すように、サンプル15～19の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された薄膜の表面は非常に平坦であった。このことは、サンプル15～19の銀ナノ粒子インクにおいて、溶媒に対する銀ナノ粒子の分散安定性が優れていることを意味する。

【0112】

ただし、サンプル15の銀ナノ粒子インクを用いてスピコート法で形成された薄膜の表面はやや荒れていた。1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンの沸点が 235°C と高いため、サンプル14の1-メチルナフタレンの場合と同様に、成膜後の乾燥に時間がかかり、その間に塗布膜の表面が荒れたと考えられる。

【0113】

表3に示すように、サンプル15～19の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、 $20\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の低い体積抵抗率を示した。サンプル15の銀ナノ粒子インクは、サンプル16～19の銀ナノ粒子よりも1桁高い体積抵抗値を示したが、塗布膜の表面が荒れていたことが要因として考えられる。サンプル15～17の銀ナノ粒子インクは、インクジェット塗布が可能であった。他方、サンプル18及び19の銀ナノ粒子インクは、目詰まりを起こし、1ピコリットルカートリッジでは吐出できなかった。メシレン（沸点 165°C ）及びアニソール（沸点 154°C ）は若干低い沸点を有するため、目詰まりが起こったと考えられる。これらの結果から、非極性溶媒の沸点は 180°C 以上、さらには 200°C 以上であることが望ましいと考えられる。このことは、特に、微小液滴を塗布するインクジェット印刷の場合にあてはまる。

【0114】

図10～12に示すように、サンプル15～17の銀ナノ粒子インクに使用された溶媒（非極性溶媒）は、ほぼ同程度の表面自由エネルギーを有しているため、それらのインクを用いて形成された配線の幅に大きな違いは見られなかった。配線幅は、いずれも $70\mu\text{m}$ 前後であった。

【0115】

次に、サンプル20～25の銀ナノ粒子インクは、全て、目開き $0.22\mu\text{m}$ のフィルターを通らなかった。この原因としては、サンプル20～25で使用された混合溶媒に銀ナノ粒子が安定に分散できなかったためと考えられる。その結果、サンプル20～25の銀ナノ粒子インクは、いずれもインクジェット塗布が不可能であった。言い換えれば、サ

ンプル 20～25 の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、膜の形状を有さず、導電性を示さなかった。

【0116】

[サンプル 26]

インクの溶媒として、テトラリン 1.71 mL と n-ノナノール 2.02 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0117】

[サンプル 27]

インクの溶媒として、テトラリン 2.73 mL と n-ノナノール 0.81 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

10

【0118】

[サンプル 28]

インクの溶媒として、テトラリン 2.9 mL と n-ノナノール 0.61 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0119】

[サンプル 29]

インクの溶媒として、テトラリン 3.08 mL と n-ノナノール 0.4 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0120】

[サンプル 30]

インクの溶媒として、テトラリン 2.56 mL と n-ヘプタノール（東京化成工業社製）1.01 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

20

【0121】

[サンプル 31]

インクの溶媒として、テトラリン 2.56 mL と n-オクタノール（東京化成工業社製）1.01 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0122】

[サンプル 32]

n-オクチルアミン 14 mmol と、N, N-ジブチルエチレンジアミン 5 mmol と、オレイルアミン 1 mmol と、オレイン酸 62.7 μ L とを 15 分間かけて混合し、アミン混合液を調製した。このアミン混合液を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

30

【0123】

[サンプル 33]

n-オクチルアミン 16.5 mmol と、N, N-ジブチルエチレンジアミン 2.5 mmol と、オレイルアミン 1 mmol と、オレイン酸 62.7 μ L とを 15 分間かけて混合し、アミン混合液を調製した。このアミン混合液を用いたことを除き、サンプル 10 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

40

【0124】

[サンプル 34]

インクの溶媒として、テトラリン 2.56 mL と n-ヘプタノール 1.01 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 33 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0125】

[サンプル 35]

インクの溶媒として、テトラリン 2.56 mL と n-オクタノール 1.01 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 33 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0126】

[サンプル 36]

50

インクの溶媒として、テトラリン 2.56 mL と n-ノナノール 1.01 mL との混合溶媒を用いたことを除き、サンプル 33 と同じ方法で銀ナノ粒子インクを調製した。

【0127】

(スピコート法による成膜試験)

サンプル 26～36 の銀ナノ粒子インクを用いて、ガラス基板にスピコート法で塗布膜を形成した。温度 50℃、湿度 60% の環境試験器の中でガラス基板を 30 分間保管した後、ホットプレート上にガラス基板を置き、塗布膜を 120℃ で 30 分間焼成した。このようにして、ガラス基板上に銀薄膜電極を形成した。先に説明した方法で銀薄膜電極の体積抵抗率及び表面平滑性を測定した。結果を表 5～表 8 及び図 13～図 16 に示す。

【0128】

【表 5】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]
サンプル 26	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン(50mol%) n-ノナノール(50mol%)	17.3
サンプル 13	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン(75mol%) n-ノナノール(25mol%)	9.6
サンプル 27	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン(80mol%) n-ノナノール(20mol%)	14.2
サンプル 28	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン(85mol%) n-ノナノール(15mol%)	31.4
サンプル 29	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン(90mol%) n-ノナノール(10mol%)	35.4

【0129】

【表 6】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]
サンプル 30	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-ヘプタノール	19.9
サンプル 31	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-オクタノール	13.9
サンプル 13	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-ノナノール	9.6

【0130】

10

20

30

40

【表 7】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]
サンプル 10	(A)n-オクチルアミン(7.5mmol) (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン(11.5mmol) (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナール	9
サンプル 32	(A)n-オクチルアミン(14mmol) (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン(5mmol) (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナール	13.2
サンプル 33	(A)n-オクチルアミン(16.5mmol) (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン(2.5mmol) (C)オレイルアミン	n-ドデカン n-ノナール	42.7

【 0 1 3 1 】

【表 8】

	アミン混合液	溶媒	体積抵抗率 [$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$]
サンプル 34	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-ヘプタノール	8.4
サンプル 35	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-オクタノール	14
サンプル 36	(A)n-オクチルアミン (B)N,N-ジブチルエチレンジアミン (C)オレイルアミン	テトラリン n-ノナール	39

【 0 1 3 2 】

サンプル 26～29 は、溶媒における直鎖アルコールと非極性溶媒との比率が互いに異なるサンプルである。サンプル 26～29 の銀ナノ粒子インクは、全て、目開き 0.22 μm のフィルターに問題無く通すことができた。サンプル 26～29 の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、全て、50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を示した。ただし、サンプル 28 及びサンプル 29 の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極の表面はやや荒れていた。このことから、特にインクジェット印刷を行う上で、アルコールと非極性溶媒との比率が 1 : 1～1 : 4 の範囲にあることが最適であると考えられる。

【 0 1 3 3 】

サンプル 30 及び 31 は、溶媒に含まれた直鎖アルコールにおけるアルキル鎖の長さが互いに異なるサンプルである。サンプル 31 及び 32 の銀ナノ粒子インクは、全て、目開き 0.22 μm のフィルターに問題無く通すことができた。サンプル 31 及び 32 の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、全て、50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を示し、その表面は平滑であった。

【 0 1 3 4 】

サンプル 32 及び 33 は、アミン混合液におけるアルキルアミン (A) とアルキルジアミン (B) との比率が互いに異なるサンプルである。サンプル 32 及び 33 の銀ナノ粒子インクは、いずれも、目開き 0.22 μm のフィルターに問題無く通すことができた。サンプル 32 及び 33 の銀ナノ粒子インクを用いて形成された銀薄膜電極は、いずれも、50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率を示した。サンプル 10、サンプル 32 及びサンプル 33 の結果から、アルキルジアミン (B) の比率を下げると、表面平滑性が低下する傾向が見

られた。

【0135】

サンプル34～36は、溶媒における直鎖アルコールの種類が異なる点を除き、サンプル33と同じサンプルである。サンプル34の結果から、アルキル鎖の短いアルコールを用いることで、アルキルジアミン（B）の比率が2.5mmolと低い銀ナノ粒子についても、分散性と表面平滑性を改善できることが分かった。

【0136】

（有機薄膜トランジスタの作製）

サンプル13の銀ナノ粒子インクを用いて図18Aに示す構造を有する有機薄膜トランジスタを作製した。作製された有機薄膜トランジスタの平面図を図18Bに示す。

10

【0137】

図18Aに示すように、薄膜トランジスタ20は、基板11、下地層12、ゲート電極13、ゲート絶縁膜15、ソース電極16、ドレイン電極17及び有機半導体層18を備えている。下地層12は、例えば、絶縁性樹脂で形成されている。下地層12の上にゲート電極13が形成されている。ゲート電極13は、銀ナノ粒子インクを下地層12に塗布及び焼成することによって形成されうる。ゲート絶縁膜15は、ゲート電極13を被覆している。ゲート絶縁膜15の上には、ソース電極16及びドレイン電極17が形成されている。ソース電極16及びドレイン電極17は、銀ナノ粒子インクをゲート絶縁膜15に塗布及び焼成することによって形成されうる。

【0138】

20

作製された有機薄膜トランジスタの特性を半導体パラメーターアナライザー（ケースレー社製、4200-SCS）を用いて評価した。測定された伝達特性の結果を図19に示す。図19は、ドレイン電圧を-20Vとしてゲート電圧を10Vから-20Vまで変化させた時のドレイン電流の変化を示している。ゲート電圧が-3V付近でドレイン電流が流れ始め、ゲート電圧-10V程度で 10^{-5} Aを超える電流が流れた。ドレイン電流の変化から計算される電界効果移動度は、 $0.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0139】

（光沢紙上への配線の描画）

銀ナノ粒子インク（サンプル13）を1ピコリットルのカートリッジに充填し、市販の光沢紙（エプソン写真用紙：光沢）の表面に配線及び電極パッドを描画した。温度50℃、湿度60%の環境試験器の中で光沢紙を30分間保管した後、ホットプレート上に光沢紙を置き、配線及び電極パッドを50℃で30分間焼成した。電極パッドの上にLEDを接続し、乾電池3本を直列に接続した。その結果、図20Aに示すように、LEDの発光が確認された。

30

【0140】

図20Bに示すように、光沢紙上にインクジェット印刷で描画された配線の幅を測定したところ、ガラス基板上に描画された配線の幅とほぼ同等の $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【図 1】

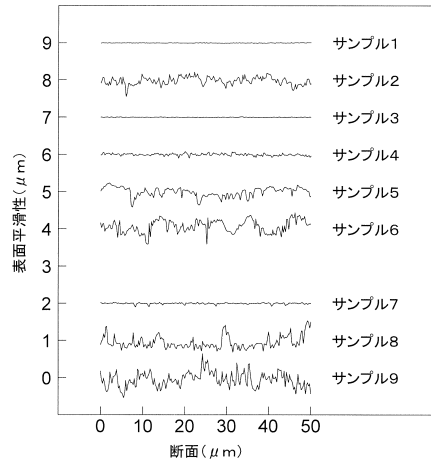


FIG.1

【図 2】

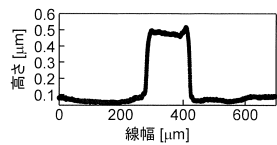


FIG.2

【図 5】

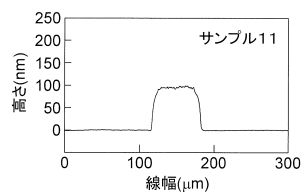


FIG.5

【図 6】

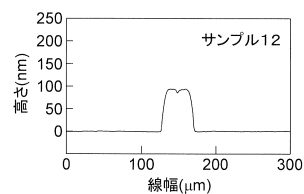


FIG.6

【図 7】

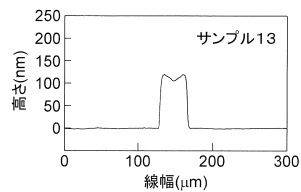


FIG.7

【図 3】

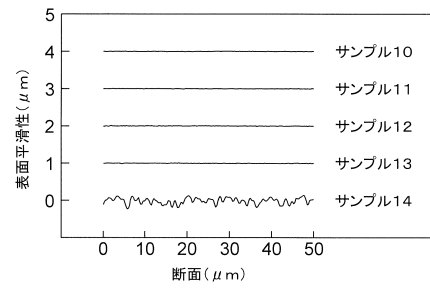


FIG.3

【図 4】

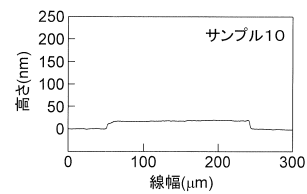


FIG.4

【図 8】

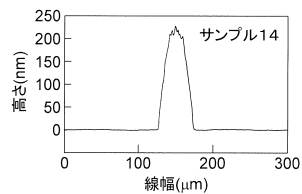


FIG.8

【図 9】

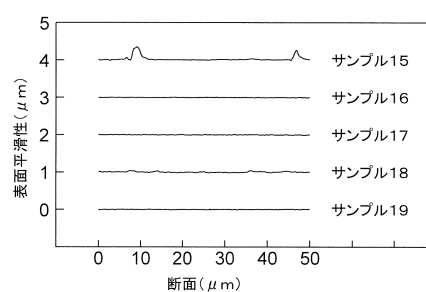


FIG.9

【図 10】

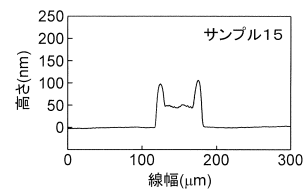


FIG.10

【図 1 1】

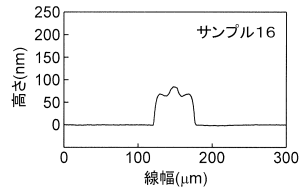


FIG.11

【図 1 2】

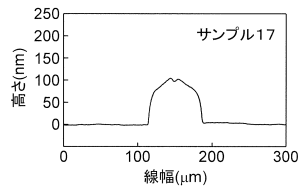


FIG.12

【図 1 3】

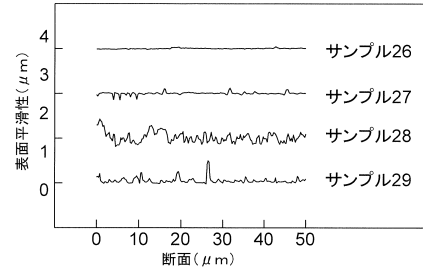


FIG.13

【図 1 4】

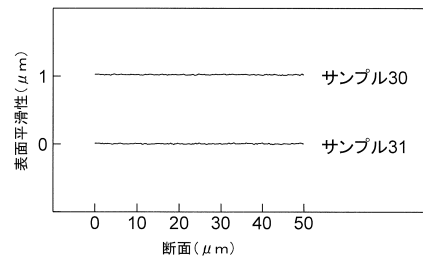


FIG.14

【図 1 5】

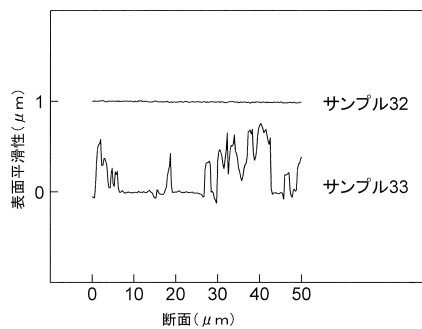


FIG.15

【図 1 7】

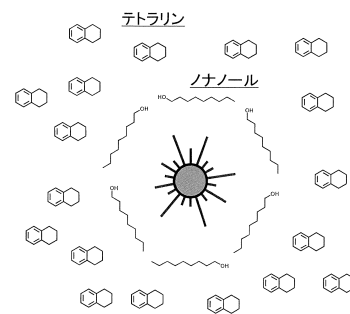


FIG.17

【図 1 6】

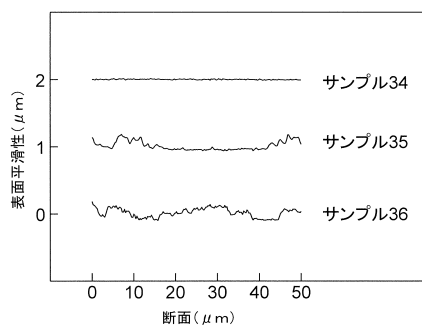


FIG.16

【図 1 8 A】

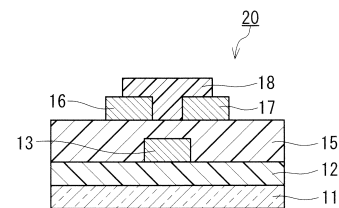


FIG.18A

【図 18 B】

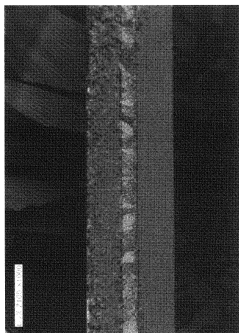


FIG.18B

【図 19】

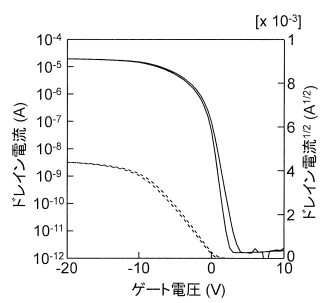


FIG.19

【図 20 A】

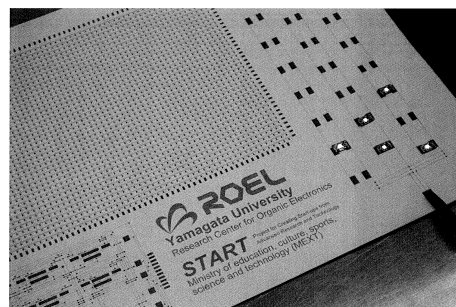


FIG.20A

【図 20 B】

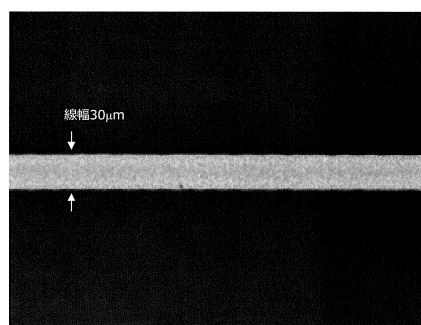


FIG.20B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/00</i>	<i>M</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/52</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/52</i>	
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/037</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/037</i>	
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/033</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/033</i>	
<i>H 0 1 L</i>	<i>29/786</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/78</i>	<i>6 1 6 V</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/288</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/78</i>	<i>6 1 7 M</i>
			<i>H 0 1 L</i>	<i>21/288</i>	<i>Z</i>

- (56)参考文献 特開2011-044709 (JP, A)
 特開2010-265543 (JP, A)
 特開2008-214695 (JP, A)
 特開2014-034690 (JP, A)
 特開2014-034602 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|---------|--------|---|------|
| B 2 2 F | 9/00 | — | 9/30 |
| B 2 2 F | 1/00 | | |
| B 2 2 F | 1/02 | | |
| C 0 9 D | 11/033 | | |
| C 0 9 D | 11/037 | | |
| C 0 9 D | 11/52 | | |
| H 0 1 B | 1/00 | | |
| H 0 1 B | 1/22 | | |
| H 0 1 B | 5/00 | | |
| H 0 1 L | 21/288 | | |
| H 0 1 L | 29/786 | | |