

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-74054  
(P2009-74054A)

(43) 公開日 平成21年4月9日(2009.4.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO9D 11/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 11/10		4 J 0 3 9
<b>HO1B 1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B 1/22	Z	5 G 3 0 1

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-178992 (P2008-178992)</p> <p>(22) 出願日 平成20年7月9日 (2008.7.9)</p> <p>(31) 優先権主張番号 10-2007-0096705</p> <p>(32) 優先日 平成19年9月21日 (2007.9.21)</p> <p>(33) 優先権主張国 韓国 (KR)</p>	<p>(71) 出願人 591003770 三星電機株式会社 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘3洞314番地</p> <p>(74) 代理人 100083806 弁理士 三好 秀和</p> <p>(74) 代理人 100095500 弁理士 伊藤 正和</p> <p>(74) 代理人 100111235 弁理士 原 裕子</p> <p>(72) 発明者 李 貴 鍾 大韓民国京畿道華城市東灘面盤松里ケーシー スウィ チャエン アパート ナンバー212-703</p>
--	---

最終頁に続く

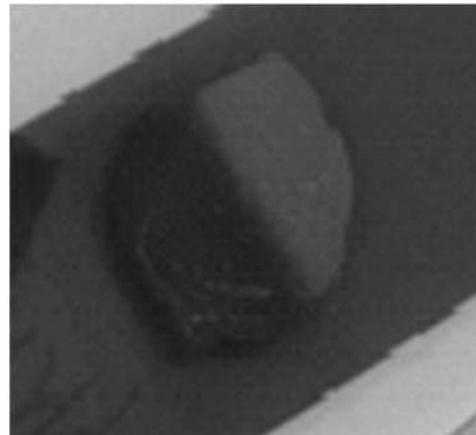
(54) 【発明の名称】 非水系導電性ナノインク組成物

(57) 【要約】

【課題】 インクを乾燥する際に発生するクラックを防止し、被印刷体との接着力を増加させてポリイミド、ガラスまたはシリコンウェハ上にクラックや剥離のない導電性配線及びフィルムを製造することができる非水系導電性ナノインク組成物を提供する。

【解決手段】 本発明による非水系導電性ナノインク組成物は、金属ナノ粒子20～85重量部と、無水物基を含む高分子0.5～10重量部と、非水系有機溶媒15～80重量部とを含むことを特徴とする。

【選択図】 図2 a



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属ナノ粒子 20 ~ 85 重量部と、無水物基を含む高分子 0.5 ~ 10 重量部と、非水系有機溶媒 15 ~ 80 重量部とを含む非水系導電性ナノインク組成物。

## 【請求項 2】

前記金属ナノ粒子が、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、及び金からなる群より選ばれる 1 以上の金属からなる非水系導電性ナノインク組成物。

## 【請求項 3】

前記無水物基を含む高分子が、ポリ(無水マレイン酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ドデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ヘキサデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-ドデセン)、及びポリ(無水コハク酸-アルト-ヘキサデセン)からなる群より選ばれる 1 つ以上の高分子である請求項 1 に記載の非水系導電性ナノインク組成物。

10

## 【請求項 4】

前記組成物が、無水物基を含む単分子をさらに含む請求項 1 に記載の非水系導電性ナノインク組成物。

## 【請求項 5】

前記無水物基を含む単分子が、DDSA、HDSA、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる何れか一つである請求項 3 に記載の非水系導電性ナノインク組成物。

## 【請求項 6】

前記非水系有機溶媒が、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、及びオクタデセンからなる群より選ばれる何れか一つである請求項 1 に記載の非水系導電性ナノインク組成物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水系導電性ナノインク組成物に関するもので、より詳細には、無水物を用いて基板上にクラックや剥離のない導電性配線及びフィルムを形成できる非水系導電性ナノインク組成物に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

既存の光学的パターンニング工程とは異なって、インクジェットによる非接触式直接印刷は、正確な位置に定量のインクを吐出することができるので、材料費の節減だけでなく、製造時間を短縮することができるという長所がある。インクジェット方法を適用して基板に金属配線を形成するために、最近、金属インクへの関心が高まりつつあり、金属インクの研究が盛んである。

## 【0003】

通常、導電性配線またはフィルムの製造方法では、基板上に導電性ナノインクを印刷またはコーティングし、乾燥過程を経た後に、焼結過程を行うことになる。最終の導電特性は焼成以降に現れるが、導電性減少の主な理由として、(i) ナノ材料の含量が低いこと、(ii) 焼結後の残存有機物の含量が高いこと、(iii) 乾燥後のクラックや剥離による断線、(iv) 焼結後のクラックや剥離による断線などを挙げられる。導電性ナノ材料として、銀や銅を使用した場合、焼結時間が充分であれば、前記(i)及び(ii)による導電性減少は問題にならないが、(iii)及び(iv)による電氣的断線のため、通電が悪くなるか、または高い抵抗値をもたらす。

40

## 【0004】

基板などの被印刷体でのナノインクの乾燥過程は、

- 1) 蒸発段階、
- 2) 表面緻密化段階、及び収縮段階、
- 3) 収縮によるクラック発生段階、及び非流動化段階、

50

4) クラック拡大段階、及び剥離段階、を経て乾燥される。すなわち、ナノインクが基板などの被印刷体上で乾燥される際に、溶剤の蒸発によりナノインク内のナノ粒子の濃度が高くなって収縮が起こる。特に、空気との接触面から蒸発するため、空気接触面の方が、その反対側面である被印刷体の界面より収縮が大きく生じて、その結果、空気接触面に収縮クラックが発生することになる。溶剤の蒸発が続くと、クラックは成長し、反対側面の被印刷体の界面まで到達することになる。その結果、被印刷体の界面での接着力が収縮ストレスに耐えるのに充分でなければ、薄層に割れが生じて剥離現象が起こることになる。

【0005】

このように、クラックの防止や基板に対する配線接着力の改善は、金属インクの組成物の製造において重要な要素であり、まだ、この要件を満たす金属インクの組成の確立は難しい問題となっている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

こうした従来技術の問題点を解決するために、本発明は、無水物を用いて基板上にクラックや剥離のない導電性配線及びフィルムを形成できる非水系導電性ナノインク組成物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】

【0007】

本発明は、金属ナノ粒子20～85重量部と、無水物基を含む高分子0.5～10重量部と、非水系有機溶媒15～80重量部とを含む非水系導電性ナノインク組成物が提供される。

【0008】

上記金属ナノ粒子は、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、及び金からなる群より選ばれる1以上の金属からなり、混合物または合金であってもよい。

【0009】

上記無水物基を含む高分子は、ポリ(無水マレイン酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ドデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ヘキサデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-ドデセン)、及びポリ(無水コハク酸-アルト-ヘキサデセン)からなる群より選ばれる1つ以上の高分子であってよい。

【0010】

上記組成物は、無水物基を含む単分子をさらに含むことができる。

【0011】

上記無水物基を含む単分子は、DDSA(ドデセニルコハク酸無水物)、HDSA(ヘキサデセニルコハク酸無水物)、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる1つ以上の単分子であってよい。

【0012】

上記非水系有機溶媒は、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、及びオクタデセンからなる群より選ばれる1つ以上の有機溶媒であってよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明による非水系導電性ナノインク組成物によれば、インクを乾燥させる際に発生するクラックを防止し、被印刷体との接着力を増加させ、ポリイミドのような高分子、ガラスまたはシリコンウェハなどの基板上にクラックや剥離のない導電性配線及びフィルムを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

10

20

30

40

50

以下、本発明に係る非水系導電性ナノインク組成物について、より詳細に説明する。

【0015】

本発明のナノインク組成物は、独立分散系ナノ粒子 (monolayer-protected nanocluster, MPC) から製造される非水系導電性ナノインク組成物であることを特徴とし、特に、クラックや接着力が改善された非水系導電性ナノインク組成物、すなわち、従来導電性配線及びフィルム形成が困難であったポリイミドのような高分子、ガラス、及びシリコンウェハに適用可能なナノインク組成物であることを特徴とする。

【0016】

独立分散系ナノ粒子は、末端にチオール、カルボン酸、アミンを官能基として有している安定化された単分子であって、粒子のサイズが均一であるだけでなく、分散性も非常に優れている。一方、PVPのような高分子で安定化されたナノ粒子は、粒子のサイズ及び分散性から独立分散系ナノ粒子に比べて多少劣っている。しかしながら、インク適用の側面から見ると、独立分散系ナノ粒子から製造されるナノインクは、一般的に親油性を有し、ポリイミドのような高分子、ガラス、及びシリコンウェハとの接着力が低くだけでなく、クラックや剥離の発生が多いという短所がある。これに比べて、高分子で安定化されたナノ粒子から製造されるナノインクは、一般的に親水性を有し、ポリイミドのような高分子、ガラス、及びシリコンとの優れた接着力を有するだけでなく、クラックや剥離の発生が少ないという長所がある。

【0017】

例えば、独立分散系銀ナノ粒子から製造されるナノインクをポリイミドでコーティングして焼結すると、クラックや剥離が生じるだけでなく、ポリイミドのコーティング表面にクラックが発生して電流が遮断される。

上記のように乾燥の際に発生するクラックは、乾燥する際に界面に流動性を与えて粒子間の分離を防止することによって、減らすことができる。本発明では、乾燥する際に流動性を与えるために高分子を用いる。また、被印刷体との接着力を増加させるために、この高分子には適切な官能基が必要であるが、通常、この官能基は親水性であるため、親油性インクへの使用には適していない。したがって、本発明においては、親油性インクとの相溶性を実現するために、官能基として無水物を含む高分子をクラック防止剤として使用する。

【0018】

本発明による金属ナノ粒子の組成物は、金属ナノ粒子20～85重量部と、無水物基を含む高分子0.5～10重量部と、非水系有機溶媒15～80重量部とを含む非水系導電性ナノインク組成物である。

【0019】

上記金属ナノ粒子としては、銀、銅、ニッケル、白金、パラジウム、及び金などのナノ粒子が使用可能であり、1種を単独でまたは2種以上を混合して使用可能であり、また2種以上の合金も使用可能である。本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、上記金属ナノ粒子を20～85重量部含むことが好ましい。金属ナノ粒子の含有量が20重量部未満であると、金属含量が足りないため、配線としての多様な活用ができなくて用途が制限され、85重量部を超過すると、粘度が高すぎてインクの吐出性が悪化するため、金属インクとして好ましくない。

【0020】

上記無水物基を含む高分子としては、これに制限されないが、ポリ(無水マレイン酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ドデセン)、ポリ(無水マレイン酸-アルト-ヘキサデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-オクタデセン)、ポリ(無水コハク酸-アルト-ドデセン)、及びポリ(無水コハク酸-アルト-ヘキサデセン)などが使用可能である。

【0021】

本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、上記無水物基を含む高分子を0.5～10重量部含むことが好ましい。無水物基を含む高分子の含有量が0.5重量部未満であると

、クラックの防止効果が弱くて好ましくなく、10重量部を超過すると、焼成後にも有機物が残存するために、比抵抗が高くなり、配線の色変化、すなわち、白変や黄変などが発生して好ましくない。

#### 【0022】

本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、無水物基を含む単分子をさらに含むことができる。

本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、上記無水物基を含む単分子を0.5~10重量部含むことが好ましい。無水物基を含む単分子の含有量が0.5重量部未満であると、クラックの防止効果が弱くて好ましくなく、10重量部を超過すると、焼成後にも有機物が残存するために、比抵抗が高くなり、配線の色変化、すなわち、白変や黄変などが発生して好ましくない。

#### 【0023】

上記無水物基を含む単分子としては、これに制限されないが、DDSA、HDSA、またはこれらの混合物などが使用可能である。

#### 【0024】

無水物基を含む高分子のみを添加すると、クラック防止効果に優れているが、インクの粘度が高くなるという問題点がある。一方、無水物基を含む単分子のみを添加すると、粘度は高くないが、クラック防止効果が劣る。したがって、クラックの形成や粘度を制御するためには、高分子及び単分子を混合するのが好ましい。

#### 【0025】

また、上記非水系有機溶媒としては、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、及びオクタデセンなどが使用可能であり、好ましくはテトラデカンを用いるのがよい。有機溶媒は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用することも可能である。

#### 【0026】

本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、上記非水系有機溶媒を15~80重量部含むことが好ましく、金属濃度を高めるためには、有機溶媒を最小限に使用することが好ましい。有機溶媒の含有量が15重量部未満であると、インクジェットヘッドの乾燥が速くなってノズルの詰まりが生じるため、粒子の分散安定性を確保できなくなり、80重量部を超過すると、金属の含量が相対的に少なくなるため、信頼性のある金属配線を形成するのに適していない。

#### 【0027】

また、本発明の非水系導電性ナノインク組成物は、従来の方法による導電性配線及びフィルム形成にも適している。

#### 【実施例】

#### 【0028】

以下、本発明を下記実施例を用いて説明するが、本発明の範囲が下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】

<実施例1：非水系導電性銀ナノインク組成物の製造>

AgNO<sub>3</sub> (5g)をブチルアミン(30g)中に解離させた後、トルエン(50ml)、ラウリン酸(5.6g)、及び還元剤TBAB(テトラブチルアンモニウムプロマイド)(1.6g)を添加して110℃まで加熱した。アセトン、エチルアルコール、及びメタノールの混合液を加えて析出させることにより7nmサイズの銀ナノ粒子を得た。得られた銀ナノ粒子40重量部とポリ(無水マレイン酸-アルト-オクタデセン)2重量部とをテトラデカン58重量部に加え、濃度40wt%のインク組成物を製造した。このとき、高分子の含量は2wt%であった。実施例1で得られた非水系導電性ナノインク組成物をガラスにコーティングした後、200℃で30分間焼結した結果、クラックや剥離は認められなかった(図2aおよび2b)。

#### 【0030】

## &lt;実施例2:非水系導電性銀ナノインク組成物の製造&gt;

A g N O <sub>3</sub> ( 5 g ) をブチルアミン ( 3 0 g ) 中に解離させた後、トルエン ( 5 0 m l )、ラウリン酸 ( 5 . 6 g )、及び還元剤 T B A B ( 1 . 6 g ) を添加して 1 1 0 °C まで加熱した。アセトン、エチルアルコール、及びメタノールの混合液を加えて析出させることにより 7 n m サイズの銀ナノ粒子を得た。得られた銀ナノ粒子 4 0 重量部と、ポリ ( 無水マレイン酸-アルト-オクタデセン ) 1 重量部と、単分子として D D S A 1 重量部とをテトラデカン 5 9 重量部に加え、濃度 4 0 w t % のインク組成物を製造した。このとき、高分子の含量は 1 w t % であった。実施例 2 で得られた非水系導電性ナノインク組成物をガラスにコーティングした後、2 0 0 °C で 3 0 分間焼結した結果、クラックや剥離は認められなかった ( 図 2 c および 2 d )。

10

## 【 0 0 3 1 】

## &lt;実施例3:非水系導電性銅ナノインク組成物の製造&gt;

C u ( N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( 0 . 5 m o l ) をオレイン酸 ( 2 m o l ) に加えた後、ブチルアミン ( 1 m o l ) をさらに加えて C u ( N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> を解離させた。溶液の色は緑色透明に変わった。この溶液を攪拌しながら 2 0 0 °C に加熱した。その後、還元反応が進行し、溶液の色は茶色に変わり、ガラス反応器の壁面に銅の金属色が現れた。2 時間反応させた後、極性溶媒であるアセトン及びメタノールの混合物を用いて銅ナノ粒子を再析出させた。遠心分離機を用いて析出した 4 n m サイズの銅ナノ粒子を回収した。

## 【 0 0 3 2 】

上記のようにして回収された 4 n m サイズの銅ナノ粒子 4 0 重量部と、ポリ ( 無水マレイン酸-アルト-オクタデセン ) 2 重量部とをテトラデカン 5 8 重量部に加え、濃度 4 0 w t % のインク組成物を製造した。このとき、高分子の含量は 2 w t % であった。実施例 3 で得られた非水系導電性ナノインク組成物をガラスにコーティングした後、2 0 0 °C で 1 時間焼結した結果、クラックや剥離は認められなかった ( 図 3 a )。

20

## &lt;実施例4:非水系導電性銅ナノインク組成物の製造&gt;

## 【 0 0 3 3 】

C u ( N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( 0 . 5 m o l ) をオレイン酸 ( 2 m o l ) に加えた後、ブチルアミン ( 1 m o l ) をさらに加えて C u ( N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> を解離させた。溶液の色は緑色透明に変わった。この溶液を攪拌しながら 2 0 0 °C に加熱した。その後、還元反応が進行し、溶液の色は茶色に変わり、ガラス反応器の壁面には銅の金属色が現れた。2 時間反応させた後、極性溶媒であるアセトン及びメタノールの混合物を用いて銅ナノ粒子を再析出させた。遠心分離機を用いて析出した 4 n m サイズの銅ナノ粒子を回収した。

30

## 【 0 0 3 4 】

上記のようにして回収された 4 n m サイズの銅ナノ粒子 4 0 重量部と、ポリ ( 無水マレイン酸-アルト-オクタデセン ) 1 重量部とをテトラデカン 5 9 重量部に加え、濃度 4 0 w t % のインク組成物を製造した。このとき、高分子の含量は 1 w t % であった。実施例 4 で得られた非水系導電性ナノインク組成物をシリコンウェハにコーティングした後、2 0 0 °C で 1 時間焼結した結果、クラックは認められなかったが、剥離現象は認められた ( 図 3 b )。

40

## 【 0 0 3 5 】

図 1 a は従来の方法により製造されたフィルムの写真であり、図 1 b はこのフィルムの 5 0 倍に拡大した写真である。図 1 a および 1 b に示すように、従来方法による、本発明による高分子及び単分子が全く含まれていない銀ナノインク組成物を用いた場合には、クラックや剥離が顕著に発生した。

## 【 0 0 3 6 】

図 2 a および 2 b は、実施例 1 により製造された銀ナノインク組成物の焼結後の写真及び 5 0 倍に拡大した写真であり、図 2 c および 2 d は、実施例 2 により製造された銀ナノインク組成物の焼結後の写真及び 5 0 倍に拡大した写真である。図 2 a ~ 図 2 d に示すように、本発明の非水系導電性銀ナノインク組成物を用いた場合には、クラックや剥離は発生しなかった。

50

## 【 0 0 3 7 】

図 3 a および 3 b は、それぞれ実施例 3 及び 4 により製造された銅ナノインク組成物の焼結後の写真である。図 3 a に示すように、実施例 3 による銅ナノインク組成物にはクラックや剥離が認められなかった。図 3 b に示すように、実施例 4 による銅ナノインク組成物においてはクラックは改善されたが、剥離現象は発生した。

## 【 0 0 3 8 】

上記では本発明の好ましい実施例を参照して説明したが、当該技術分野で通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載される本発明の思想及び領域から逸脱しない範囲内で本発明を多様に修正及び変更することができることを理解できよう。

## 【 図面の簡単な説明 】

10

## 【 0 0 3 9 】

【 図 1 a 】 図 1 a は、本発明による高分子及び単分子を含まない、焼結後の銀ナノインク組成物を示す写真である。

【 図 1 b 】 図 1 b は、図 1 a を 5 0 倍に拡大した写真である。

【 図 2 a 】 図 2 a は、実施例 1 の焼結後の銀ナノインク組成物を示す写真である。

【 図 2 b 】 図 2 b は、図 2 a を 5 0 倍に拡大した写真である。

【 図 2 c 】 図 2 c は、実施例 2 の焼結後の銀ナノインク組成物を示す写真である。

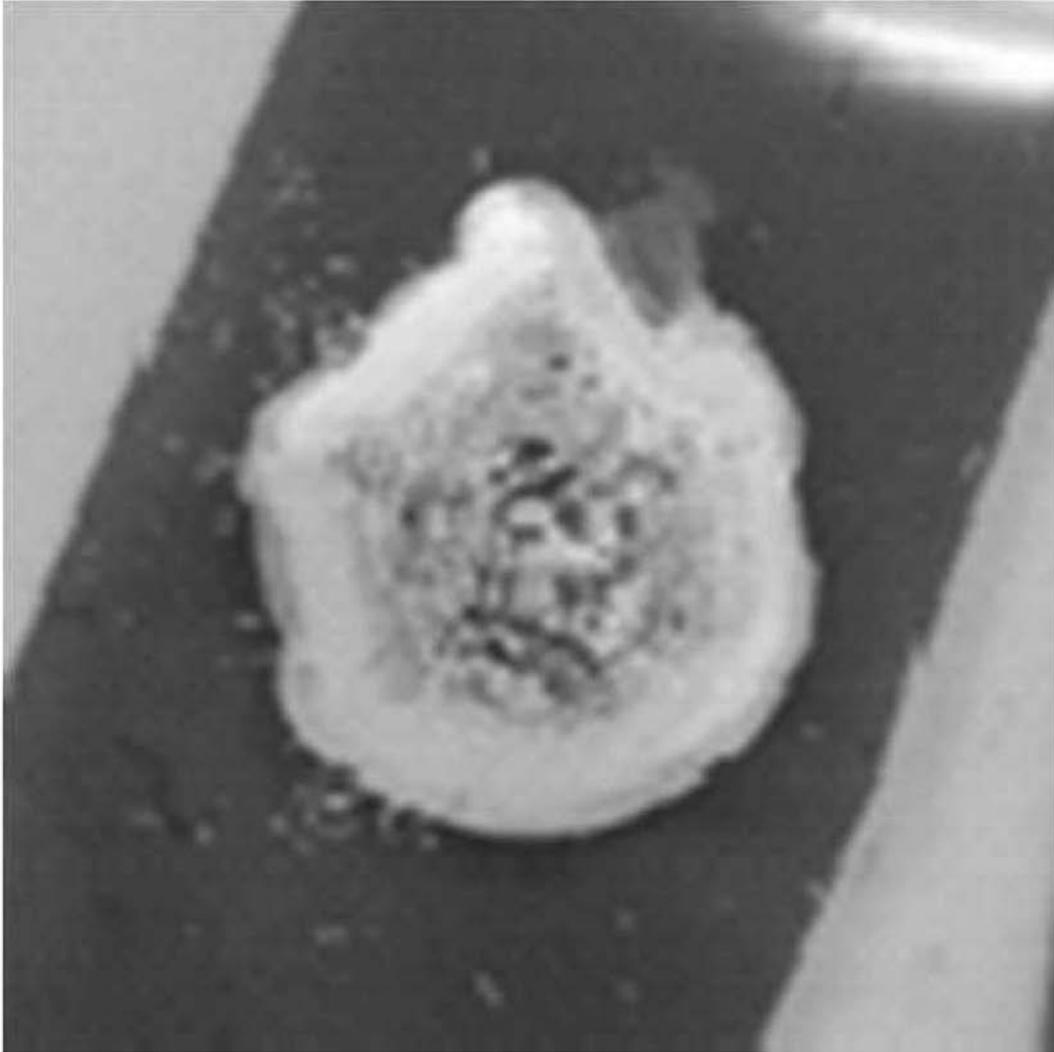
【 図 2 d 】 図 2 d は、図 2 c を 5 0 倍に拡大した写真である。

【 図 3 a 】 図 3 a は、実施例 3 の焼結後の銅ナノインク組成物を示す写真である。

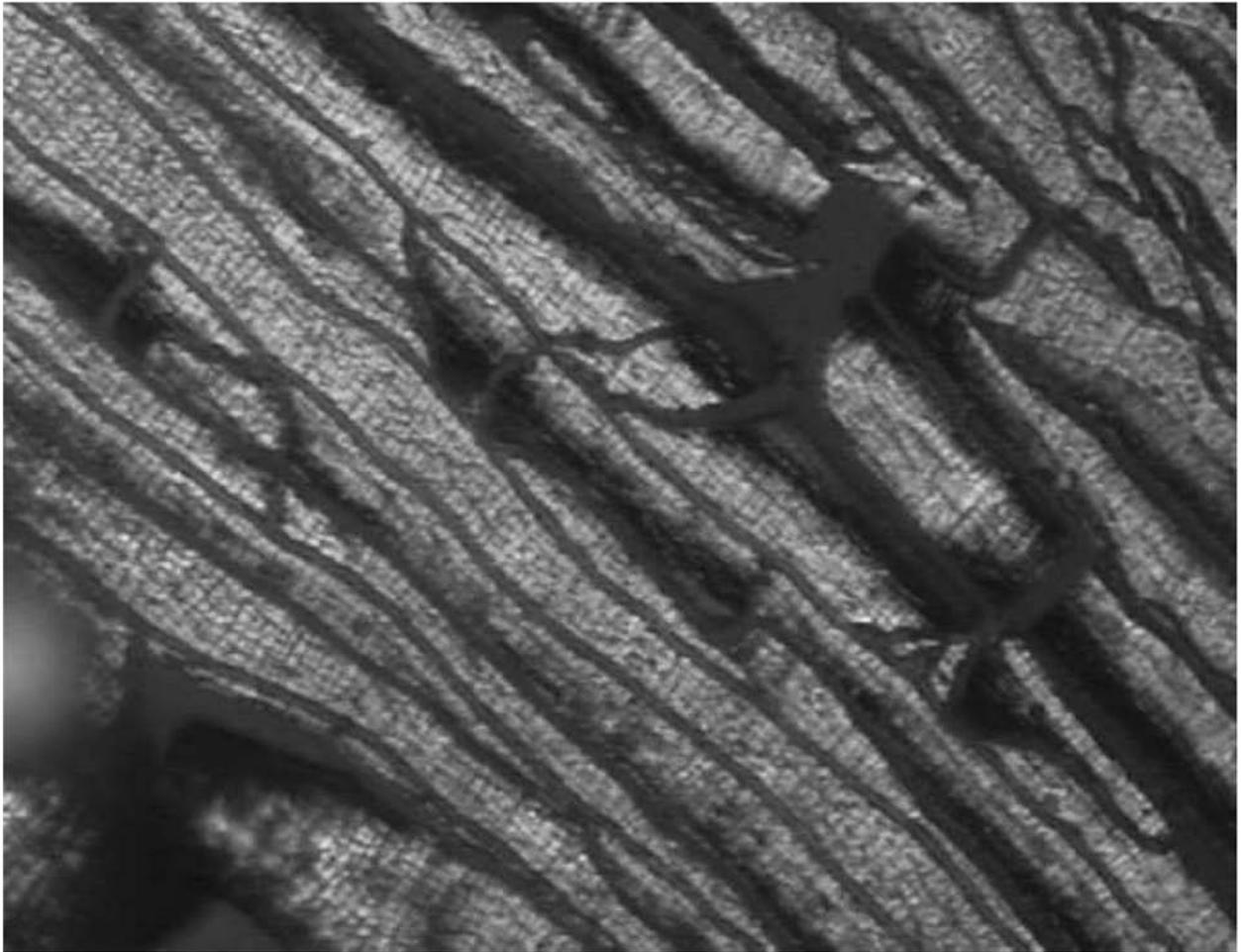
【 図 3 b 】 図 3 b は、実施例 4 の焼結後の銅ナノインク組成物を示す写真である。

20

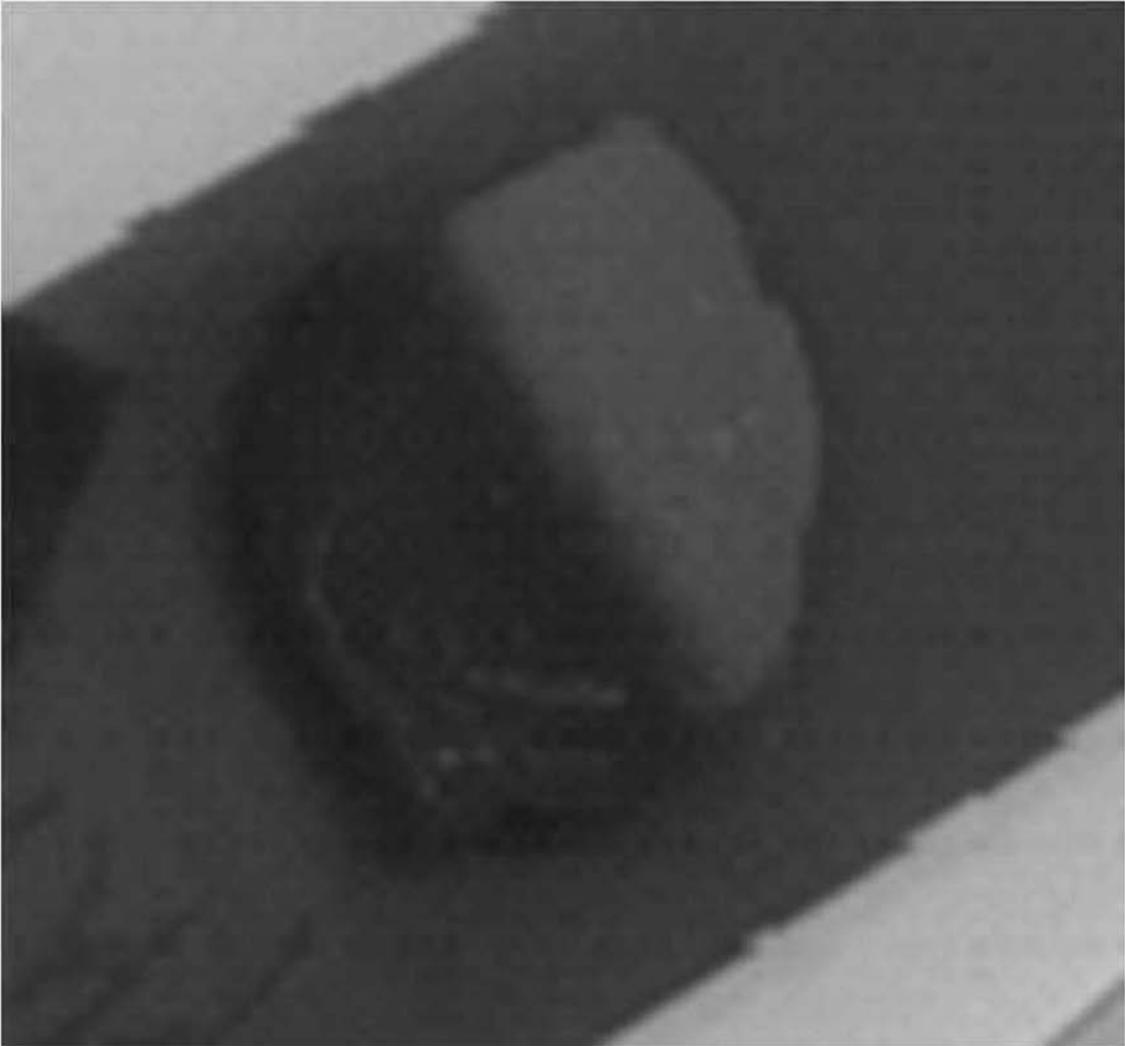
【 図 1 a 】



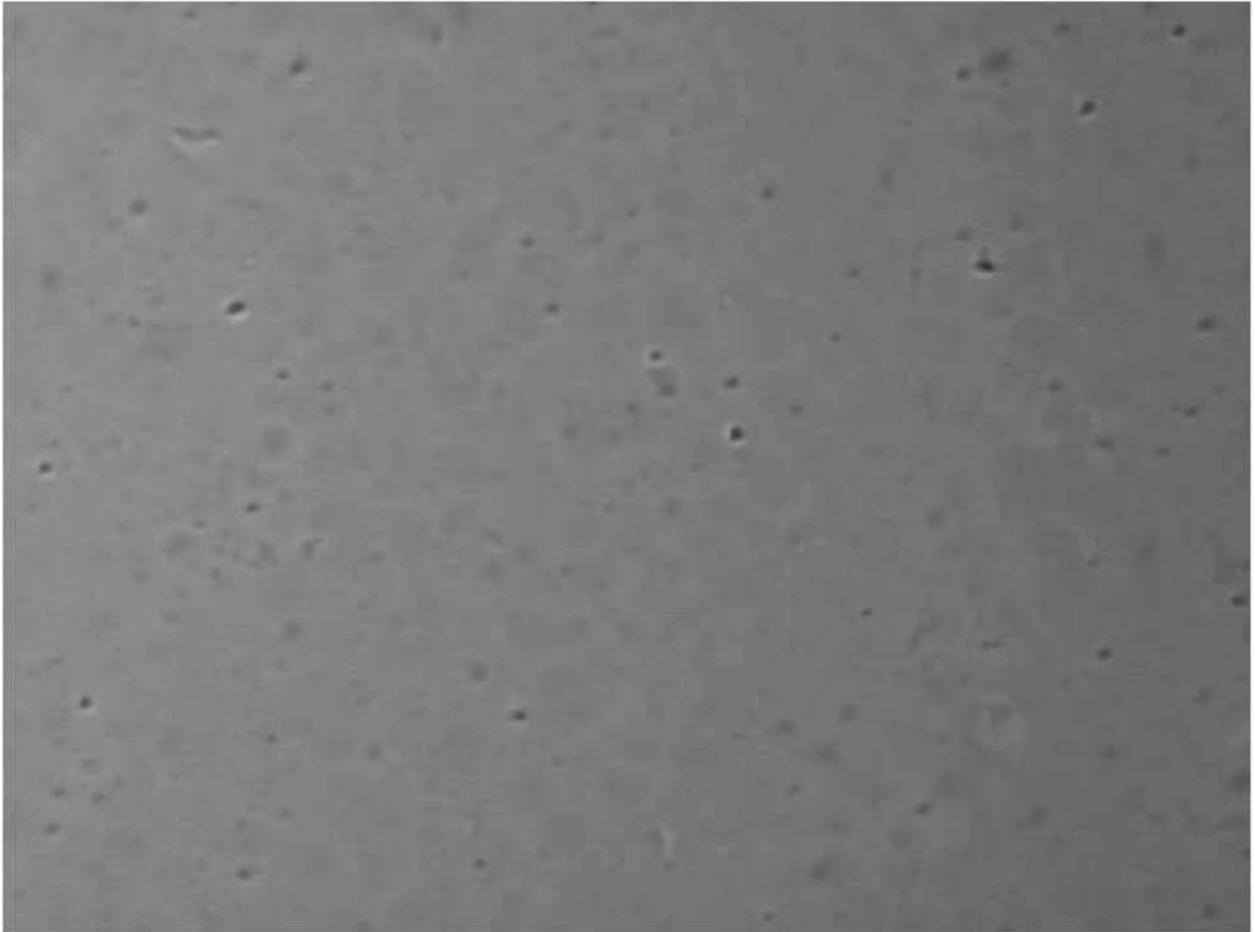
【 図 1 b 】



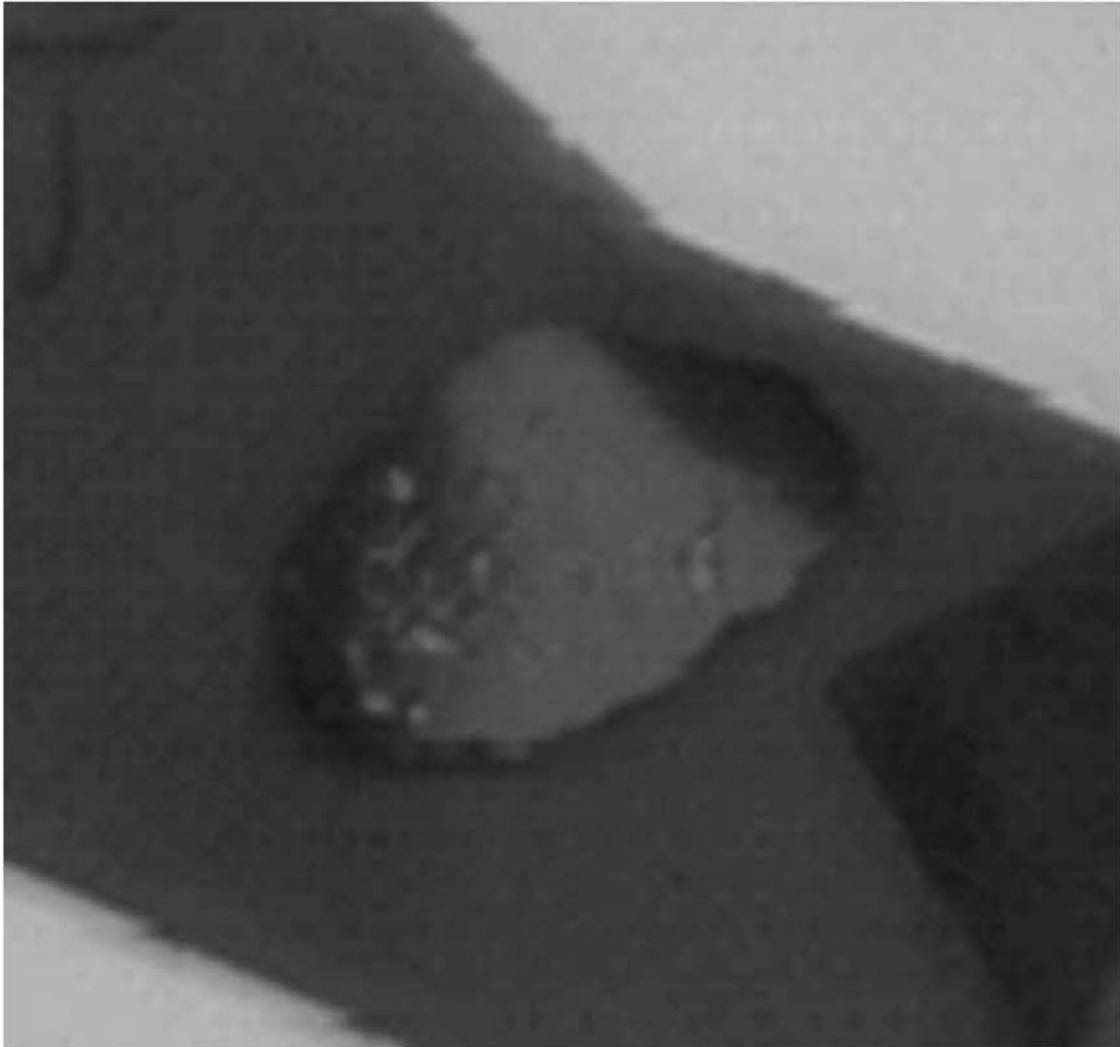
【 図 2 a 】



【 図 2 b 】



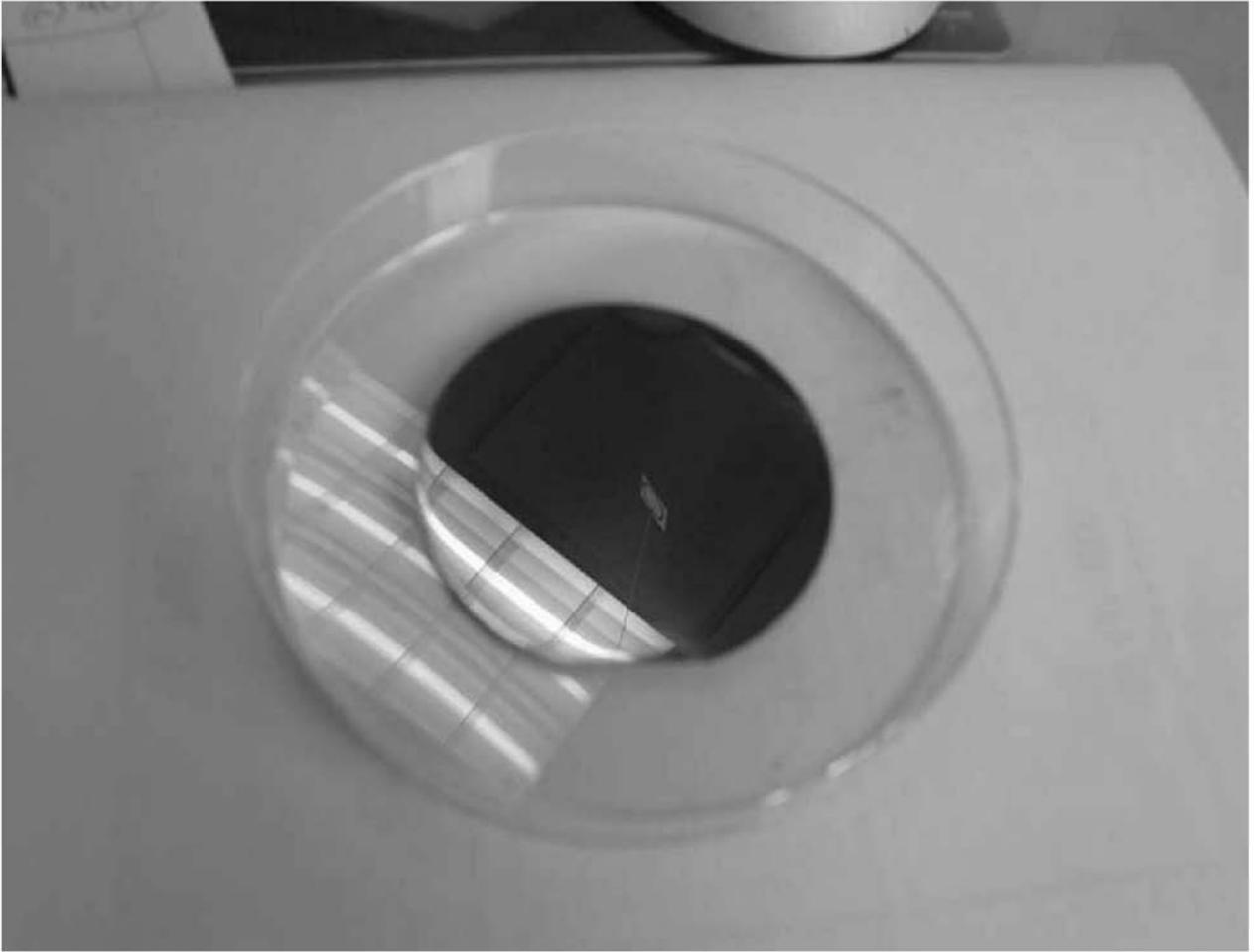
【 図 2 c 】



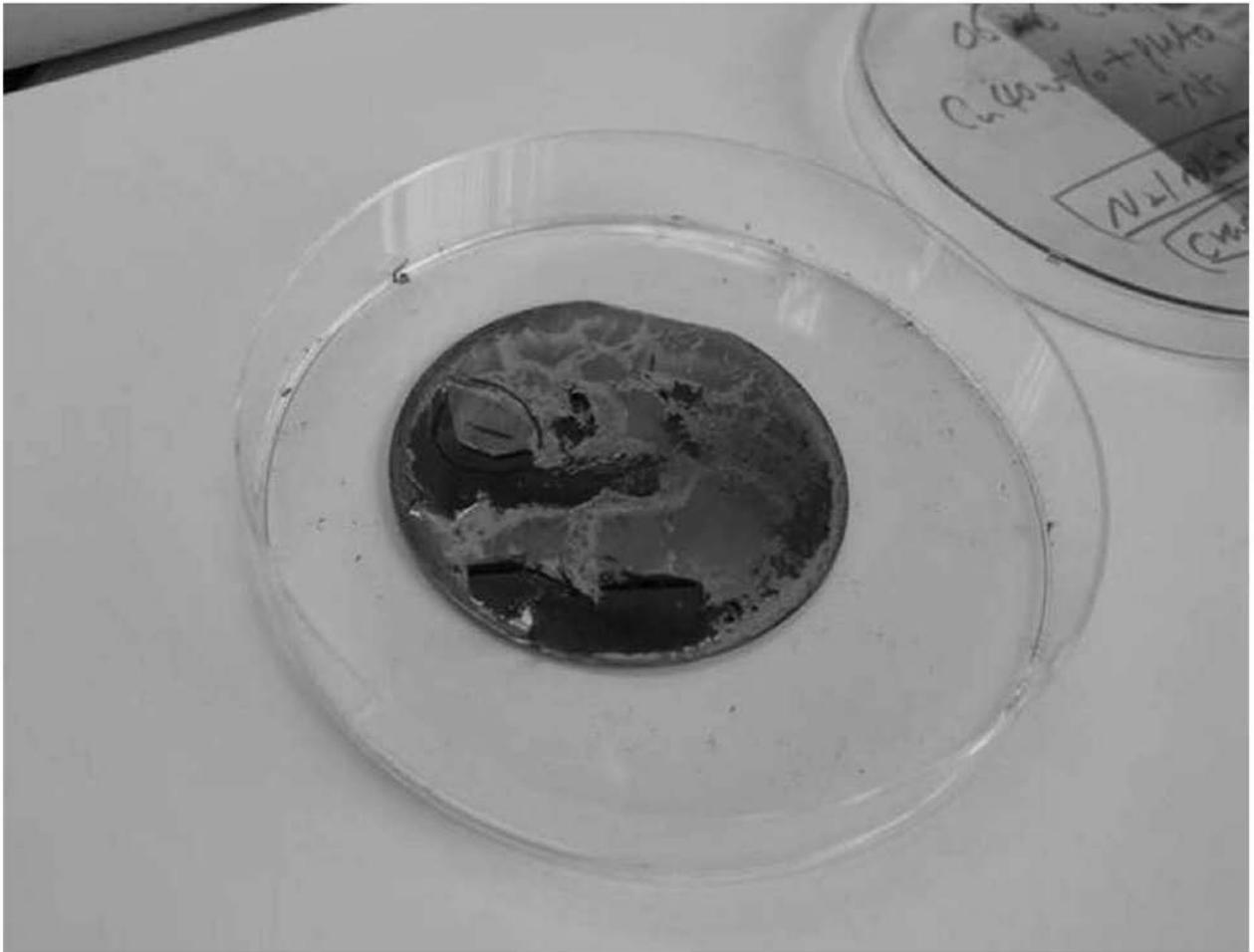
【 図 2 d 】



【 図 3 a 】



【 図 3 b 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 金 東 勳

大韓民国京畿道城南市盆唐区藪内洞パークタウン ダーリム アパート ナンバー 1 0 1 - 8 0 4

(72)発明者 崔 準 洛

大韓民国仁川廣域市桂陽区龍宗洞チヨジョン マウル ドンア アパート ナンバー 3 2 1 - 5 0  
1

(72)発明者 鄭 在 祐

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞チヨンミョン マウル 3 ダンジ アパート ナンバー 3 2  
3 - 6 0 3

Fターム(参考) 4J039 AD14 BA06 BA38 BA39 BC19 BE29 CA07 EA24

5G301 DA03 DA06 DA10 DA11 DA12 DA42 DD02