

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560698

研究課題名(和文) 特異な表面張力特性を有するナノ流体を用いたインクジェット塗布に関する研究

研究課題名(英文) Study on the Inkjet Printing of Nano-fluid Inks with Anomaly Surface Tension Behavior.

研究代表者

佐藤 正秀 (SATO MASAHIDE)

宇都宮大学・工学研究科・講師

研究者番号：10261504

研究成果の概要(和文)：

インクジェット塗布によるプリント基板製造プロセスに適用可能な、ポリビニルピロリドン(PVP)被覆銀および銅ナノ粒子分散液をマイクロ波加液相還元法により合成した。平均粒子径 40-60nm の球状ナノ粒子、平均粒子径 200-300nm のナノプレート、70-100nm 径で 10-20 μ m 長のナノワイヤ等の各種銀ナノ材料が合成可能であった。これらの銀ナノ材料の形状やサイズは PVP 平均分子量、マイクロ波加熱プロファイルや NaCl の添加によって制御出来ることを明らかにした。また動的光散乱(DLS)や表面プラズモン共鳴(SPR)スペクトルの測定から、これらのナノ材料の分散液が長期にわたって安定に均一分散していることがわかった。ピエゾ素子駆動型インクジェットインジェクタから銀ナノ粒子インクをインクジェット吐出した際の液滴形成過程を観察し、ピエゾ素子駆動波形、周波数、電圧といったインクジェットヘッド駆動パラメータが銀ナノ粒子インクジェット液滴形成に与える影響を明らかにし、インクジェット液滴吐出マップを作成した。

研究成果の概要(英文)：

Synthesis of polyvinylpyrrolidone (PVP) capped silver and copper nanoparticles dispersions as conductive material inks for ink-jet printing electronic circuit board (PCB) manufacturing process by microwave-assisted liquid phase reduction method have been investigated. Obtained ethylene glycol dispersions of silver nanomaterials contained varied shaped 40-60 nm in diameter spherical nanoparticles, 200-300 nm nanoplates, and 10-20 μ m in length 70-100 nm in diameter nanowires. These shapes could be controlled by synthesis conditions such as concentrations and average molecular weight of silver surface capping reagent PVP, existence of nanoparticle etching reagent, NaCl, and temperature rising rate of microwave reactor. The compositions of silver nanomaterials in ethylene glycol were also checked by using dynamic light scattering (DLS) and UV-VIS surface plasmon resonance (SPR) spectra and these dispersions were stable for several months. Also, viscosities of prepared silver nanoparticles dispersions were measured. To investigate the silver nanomaterials inkjet formation characteristics, various control waves, driving voltages and frequencies applied to the piezoelectric ink-jet nozzle were tested and ink-jet formation were visualized by high-speed CMOS video capture system. The qualitative map of ink-jet droplet formation was proposed by considering influence and variation of shape of piezoelectric ink-jet nozzle driven waves, frequencies and voltages.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：薄膜・微粒子形成操作、ナノ流体、マランゴニ効果、インクジェット

1. 研究開始当初の背景

近年、民生用プリンターで用いられるインクジェット技術を使って、色材の入ったインクのかわりに DNA 溶液や金属のナノ粒子液等の各種機能性材料溶液を基板上に塗布して薄膜を形成させることで多種多様なマイクロデバイスを作製することが試みられている。ところでインクジェット液滴は、基板に着弾後、溶媒の乾燥行程において、液滴中心部と外周部の乾燥速度差より発生する流れにより、乾燥薄膜外周部が中心部より盛り上がり高溶質濃度となる場合が多い。これはコーヒーステイン現象として知られているが、フラットディスプレイやフレキシブル基板等の電子部品では、このような薄膜形状および組成の不均一性は致命的であり、インクジェット法適用への足かせとなっている。この問題に対して深井らは、高分子 EL をインクジェットで基板上に塗布するプロセスにおいて低沸点・高沸点の2種類の溶媒を用いて乾燥速度を制御する [1]、Sim らは磁場中にコア・シェル型構造を持つ強磁性ナノ粒子をインクジェット吐出することで形状制御する [2] 方法で、乾燥薄膜の平坦化がはかれることをそれぞれ報告しているが、これらの方法はインクジェット塗布材料やその溶液組成が限定される、インクジェットヘッド近傍に磁場印可・制御機構が必要であるなどの大きな問題を有しており、根本的な解決とはなっていないと思われる。

2. 研究の目的

インクジェット印刷による液晶ディスプレイ用カラーフィルター作成技術やプリント基板配線作成技術を対象に、導電性ニッケル、銅、銀、金等の金属ナノ粒子分散液をインクジェット液として用いるケースを想定し、下記の3つの研究項目について実験的な検討を行った。

1. マイクロ波加熱ポリオール法[3]を用いて、迅速で多種類のナノ粒子形態を高度に制御した高濃度金属ナノ粒子分散液調製の実現可能性に関する検討と、得られたナノ粒子分散液に長鎖アルキルアルコールを添加した金属ナノ流体の表面張力、粒子径と形状、粘性率などの測定を実施する。

2. ナノ流体インクジェット液滴の基板への着弾から薄膜形成にいたる挙動を観察出来る実験装置を開発する。

3. チオール、シラン等の自己組織化膜形成プロセスを利用するぬれ性制御表面の創

製およびこの基板表面へのナノ流体のぬれ特性の把握と各種表面分析法による評価を行う。

最終的な研究目標は、上記1～3の実験的検討を通して、インクジェット法による回路パターン形成に十分な平坦な薄膜が作成できるナノ流体インクジェットインクの最適組成や基板の最適表面性状を明らかにして、産業用インクジェットプリント分野へのナノ流体インクの適応可能性を追求することである。

3. 研究の方法

(1) **マイクロ波加熱ポリオール法による金属ナノ粒子分散液の調製** 高濃度ナノ粒子を含むナノ流体が調製できる合成法である、マイクロ波加熱装置によるナノ流体合成について検討を行う。マイクロ波加熱は、金、白金、銀、銅及びニッケルを中心とする高濃度金属イオン/分散安定剤/エチレングリコールからなる反応系での液相還元法(ポリオール法)に対して適用する。原料溶液組成、マイクロ波/超音波照射時間、照射強度などを変えてナノ流体を合成し、流体中の金属ナノ粒子径、性状、構造と分散安定性を走査型電子顕微鏡(SEM)、動的光散乱(DLS)、エネルギー分散型X線分析(EDX)、X線光電子分光(XPS)、可視光吸収スペクトル(VIS)測定やPALS式ゼータ電位計を使って調べ、調製条件と粒子構造との相関を得る。

次に得られた金属ナノ粒子溶液に1-ブタノール以上の炭素鎖長をもつアルコールや長鎖アルキル塩化アンモニウムを添加した水溶液で、ウイルヘルミー型表面張力計により表面張力の温度依存性を、キャノンフェンスケ粘度計で粘性率の温度依存性などを測定し、ナノ流体設計の基盤データを得る。

(2) **ナノ流体インクジェット液滴の着弾から薄膜形成にいたる挙動の観察** 新規に購入するクラスターテクノロジー(株)製インクジェットヘッド、インクジェットヘッド駆動装置およびインクジェット吐出評価装置を用いて、1. で調製したナノ流体インクをシリコン、ガラス基板(金蒸着を含む)へ塗布し、液滴の着弾-乾燥-薄膜形成に至る過程を、基板垂直方向および水平方向の2カ所から同時に、提案者の所属する研究室所有の毎秒500コマ録画可能なCMOSカメラシステムでPC上に録画する。このシステムによりコーヒーステイン現象の可視化が可能であり、

1. でナノ流体インクの各種物性とコーヒーステイン現象との相関を明らかにする。

(3) チオール、シラン自己組織化膜形成プロセスを利用するぬれ性制御基板表面へのナノ流体のぬれ特性の把握と各種表面分析法による評価 基板表面に着弾したインクジェット液滴が基板にぬれ広がる場合と、基板にぬれずに気・固・液三相接触線が固定された状態で乾燥過程に移行する場合は、その後の薄膜形成に違いが生ずることが容易に予想される。これは実用上大きな問題となるとともに、ぬれ性制御による基板表面へのパターンニングの可能性も考えられる。そこで、シリコン、ガラス基板表面にシランカップリング処理すること、金属蒸着ガラス基板にチオール処理することで、それぞれの基板表面にシランカップリング、またはチオール自己組織化膜を形成させて表面ぬれ性を親液性—疎液性に制御する。このぬれ性制御された基板表面に2. と同様にナノ流体インクをインクジェット塗布し、そのときの挙動を観察する。

4. 研究成果

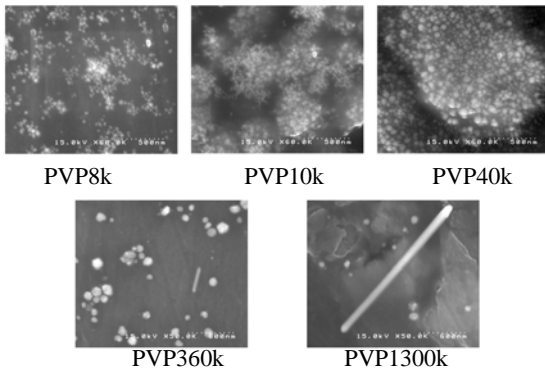


図1 液相合成銀ナノ粒子の形状

(1) マイクロ波加熱ポリオール法による金属ナノ粒子分散液の調製 インクジェット法による電子回路配線作成プロセスに用いられる高濃度銀ナノ粒子含有インクを迅速に合成可能である、マイクロ波加熱による液相還元銀ナノ粒子合成について検討を行った。高濃度銀イオン/分散安定剤/エチレングリコールからなる反応系での液相還元法に対して、原料溶液組成、マイクロ波/超音波照射時間、照射強度などを変えてナノ流体を合成し、流体中の金属ナノ粒子径、性状、構造と分散安定性を調べた。その結果、種々のナノ粒子調製条件のうち、分散安定剤である高分子の平均分子量が銀ナノ粒子の構造や物性に大きな影響を及ぼすことがわかった。次にマイクロ波加熱液相還元法の操作パラメータについて検討を行った結果、図1に示す球状、プレート状、ロッド状形状をとる各種銀ナノ粒子均一分散液の合成条件をそれぞ

れ明らかにした。

このうち実用上重要と考えられる電気伝導性に優れた異方性材料の合成条件について検討した結果、急速昇温速度下、分散安定剤および粒径制御剤を所定のモル比共存させることで、図2に示すようなアスペクト比100以上の銀ナノワイヤ均一分散液を合成可能であることを明らかにした。

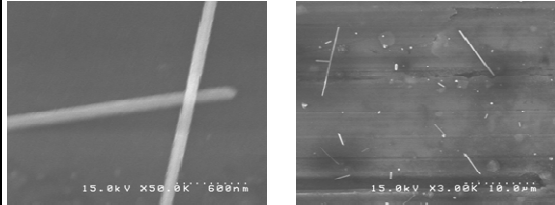


図2 合成銀ナノワイヤのSEM像

さらに、長鎖アルコールを添加した銀ナノ粒子分散液の表面張力特性とナノ粒子形状の相関について調べた結果、正の表面張力温度依存性がアルコール分子と銀ナノ粒子との相互作用によって増幅されることが明らかとなった。

さらに図1、2に示す銀ナノ粒子合成液を原料に高濃度銀ナノ粒子インクの調整について検討を行った。その結果、図3に示すように各種銀ナノ粒子均一分散液を最大50重量%含む銀ナノ粒子インクを得ることが可能となった。

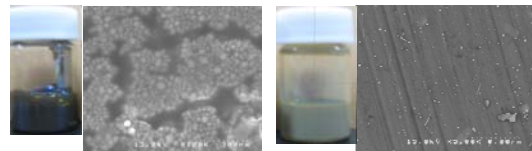


図3 高濃度銀ナノ粒子インク

(2) ナノ流体インクジェット液滴の着弾から薄膜形成にいたる挙動の観察 (1)で合成した各種銀ナノ粒子含有インクをシリコン基板やガラス基板へ最小ドット径20 μm 程度のインクジェット塗布可能であるクラスターテクノロジー(株)製インクジェット装置と、基板垂直方向および水平方向の2カ所から同時にPC制御・ハードディスク録画可能な2台のCMOSカメラシステム、および液滴吐出に連動したXYステージから構成された、各種ナノ粒子含有インクのインクジェット塗布挙動やインクジェット滴の基板への着弾、乾燥から薄膜形成にいたる過程を観察できるインクジェット電子配線印刷装置を開発した(図4参照)。

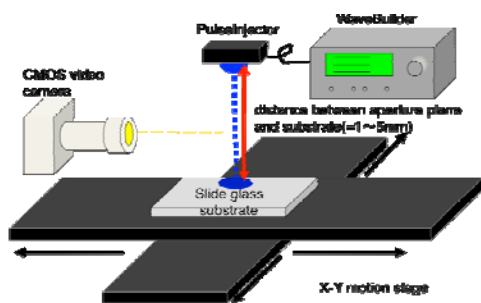
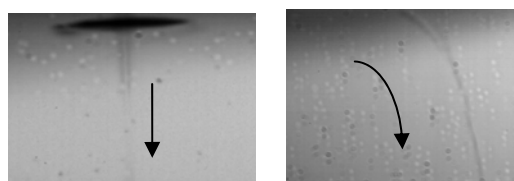
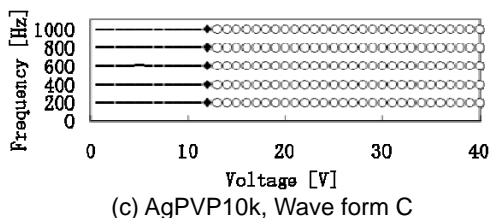


図4 インクジェット吐出装置

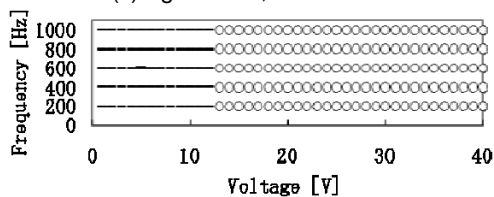
この装置を用いてナノ粒子インク配線描画時におけるインクジェット滴の基板への着弾、乾燥から薄膜形成にいたる過程を CCD でその場観察可能なインクジェット電子配線印刷装置を用いて、インクジェットヘッド駆動電圧、周波数、波形等の各種操作パラメータにおける種々の銀ナノ粒子インクジェット吐出マップの作成を行った。その一例を図5に示す。



(a) Stable droplet (b) Unstable droplet



(c) AgPVP10k, Wave form C



(d) AgPVP55k, Wave form C

○ Stable — Unstable
◆ No droplet formation

図5 インクジェット吐出マップ

このマップを用いて安定な吐出状態を実現可能な液物性やインクジェットヘッド駆動パラメータについての知見を得た。

(3) チオール、シラン自己組織化膜形成プロ

セスを利用するぬれ性制御基板表面へのナノ流体のぬれ特性の把握と各種表面分析法による評価 基板ぬれ性がインクジェット印刷配線形状に及ぼす影響を明らかにするために、ガラス及び半導体 Si 基板を対象に、化学的表面改質操作によるぬれ性制御法について検討した。その結果、シリコン樹脂(PDMS)によるシランカップリング分子の基板へのスタンプ転写法(マイクロコンタクトプリンティング)により、ぬれ性パターンを基板上に作成することに成功した。

基板表面に着弾したインクジェット液滴が基板にぬれ広がる場合と、基板にぬれずに気・固・液三相接触線が固定された状態で乾燥過程に移行する場合での薄膜形成挙動について検討するために、銀ナノ粒子インクに対する接触角が 10 度以下の良ぬれ性基板と 40 度程度の弱撥液性基板に対して、図4の装置を用いて銀ナノ粒子インクジェット印刷配線の作成を実施した。配線描画した際の液滴着弾—乾燥—薄膜形成に至る過程を観察し、配線描画時のコーヒーステイン現象の可視化を行った。その結果、図6に示すように基板ぬれ性、基板走引速度、インクジェット吐出パラメータ等がコーヒーステイン現象の発現やその程度に影響を与えることがわかった。

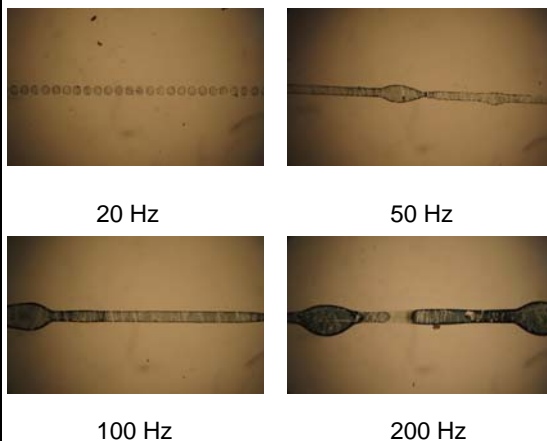


図6 ピエゾ素子駆動周波数を変化した場合のインクジェット配線形成挙動

文献

- [1] 石橋, 金田, 深井: 化学工学会第 39 回秋季大会講演要旨集, J308, 札幌(2007)
- [2] シム イン-ケウン, ジョン ジャエ-ウー: 特許公開 2 0 0 7-6 3 6 6 2 号(2007)
- [3] M. Tsuji, M. Hashimoto, and T. Tsuji: *Chem. Lett.*, **31**, 1232(2002)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- 1) 佐藤正秀, ぬれ性の基礎, および測定・評価, 制御技術, 塗装技術, 査読有 45(2), 70-76(2010).

〔学会発表〕(計8件)

- ① 佐藤正秀, 黄木淳史, 飯村兼一, 深萱正人, 阿部宜之, 大内真由美, 新本康久, 大田治彦, 古澤毅, 鈴木昇: 導波管型マイクロ波加熱装置を用いた銀ナノ材料の形態制御, 化学工学会第76回年会, 東京農工大学, 2011年3月23日.
- ② 中野雅, 佐藤正秀, 古澤毅, 鈴木昇: マイクロ波加熱ポリオール法による銅ナノ粒子の液相合成, 第13回化学工学会学生発表会(秋田大会), 秋田大学, 2011年3月5日.
- ③ M. Sato, T. Nikaido, A. Oki, T. Furusawa, N. Suzuki, The Preparation of silver nanoparticles dispersions by microwave-assisted polyol synthesis and their application in inkjet electric circuit printing, *Proc. 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE2010)*, Taipei, Taiwan, (2010. 10.5-8)
- ④ 黄木淳史, 二階堂拓也, 佐藤正秀, 古澤毅, 鈴木昇: マイクロ波加熱による液相還元銀ナノワイヤの形成制御, 化学工学会第42回秋季大会, WA2 P25, CD-ROM, 同志社大学, 2010年9月6日.
- ⑤ 佐藤正秀, 二階堂拓也, 黄木淳史, 飯村兼一, 阿部宜之, 大内真由美, 新本康久, 大田治彦, 深萱正人, 古澤毅, 鈴木昇: マイクロ波加熱・ポリオール法によるAs-preparedな金属ナノ粒子分散液合成, 化学工学会関東支部大会, SA217, 講演要旨集 p. 40, 宇都宮大学, 2010年8月20日.
- ⑥ 黄木淳史, 二階堂拓也, 佐藤正秀, 古澤毅, 鈴木昇: マイクロ波加熱ポリオール法によるインクジェット塗布用銀ナノ粒子の形態制御, 第12回化学工学会学生発表会(東京大会), 芝浦工業大学, 2010年3月6日.
- ⑦ 佐藤正秀: 均一分散金属ナノ流体の合成とその界面物性および熱物性, 日本熱物性学会 研究分科会「マイクロ・ナノスケールの熱物性とシステムデザイン」第14回研究会, キャンパスイノベーションセンター, 2010年1月22日(招待講演).
- ⑧ 二階堂拓也, 佐藤正秀, 黄木淳史, 古澤毅, 鈴木昇: マイクロ波・ポリオール法合成銀ナノ粒子分散液のインクジェッ

ト液滴吐出挙動に関する研究, 化学工学会第41回秋季大会, 広島大学, 2009年9月16日.

〔図書〕(計1件)

- 1) 佐藤正秀, 第2章第1節[3] “マランゴニ効果の発生メカニズム”, 「インクジェット技術における微小液滴の吐出・衝突・乾燥」, 技術情報協会, pp.109-115, 2009.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/~masa>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 正秀 (SATO MASAHIDE)

宇都宮大学・工学研究科・講師

研究者番号: 10261504