

ナノメタルインクを用いた配線形成技術とグラビアオフセット印刷による透明電極の形成

橋本夏樹^{*1}・林茂雄^{*2}・呉承俊^{*1}・大沢正人^{*1}

The printed circuit manufacturing using the nano metal ink and fabrication of transparent fine electrodes by gravure offset printing

Natsuki HASHIMOTO^{*1}, Shigeo HAYASHI^{*2}, Seungjun OH^{*1} and Masato OHSAWA^{*1}

^{*1} Future Technology Research Laboratory, ULVAC, Inc., 5-9-6 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki, 300-2635, Japan

^{*2} Future Technology Research Laboratory, ULVAC, Inc., 516 Yokota, Sanmu, Chiba, 289-1226, Japan

We introduce silver nanoparticle ink, namely nanometal ink, which is essential for printed electronics. In recent, flexibility is required in the field of transparent electrodes for future flexible devices. Although indium tin oxide (ITO) is the most widespread material as transparent electrode, its lack of adequate flexibility and poor conductivity restrain from further development for future devices.

We have attempted to make patterns of invisible and high conductive fine silver electrodes by a gravure offset printing method to meet both of transparency and flexibility. Here, silver nanoparticle ink was developed and applied to fabricate fine invisible silver electrodes with the line width of 5 μm . The fabricated electrode pattern of which the line/space is 5 μm / 300 μm has excellent electric conductivity and transparency. The patterned electrode has sheet resistance of sub-10 $\Omega/\square$, while its transparency is higher than 90 %.

1. はじめに

最近のデバイス製造技術には、さらなる低コスト化、工程数の削減が要求されている。従来のデバイス製造においては、例えば、スパッタ等を用いて成膜した機能性薄膜をフォトリソグラフィ等により所望の形状に加工することでパターンニングを行っている。この製造方法では、非常に高精度のパターンを形成することができるものの、不要な箇所の薄膜を除去するプロセスであるため材料の利用効率が低い。また、工程数が多く高コストになるため、少品種を大量に生産する製造プロセスである。一方、プリントエレクトロニクスと呼ばれる印刷法は、不要な箇所の薄膜を除去するのではなく、必要な箇所のみに、所望のパターン形状をダイレクトに形成することが可能であり、材料の利用効率がよく工程数も少ないため、低コストで多品種を少量生産するのに非常に適した製造プロセスである。

プリントエレクトロニクスで製造されるデバイスは、印刷に用いるインクやペースト等の特性に大きく影響される。例えば、金属配線パターンの形成には、金属ナノ粒子を溶媒に分散させたインクが用いられている。この金属ナノ粒子インクを用いて形成された配線は、低温の焼成でバルクに匹敵する導電性を発現するという優れた特徴を有している。本稿では、プリントエレクトロニクスに適した金属ナノ粒子インク「ナノメタルイ

ンク」およびそれを用いて形成した微細グリッド透明電極の特性について報告する。

2. ナノメタルインク

2.1 導電膜形成に用いる金属ナノ粒子と分散剤

金属は、超微粒子化により劇的に融点が低下することが知られている。これは、金属粒子の径が小さくなるのに伴って、単位体積当たりの表面積が増加し表面エネルギーが増大することによるものである。この効果を利用すれば、低温であっても粒子同士の焼結を進行させることが可能となるため、金属ナノ粒子インクにより得られる金属膜は優れた導電性を発現する^{1, 2)}。実際、表面が清浄な“裸の”ナノ粒子同士では、常温でも凝集・焼結が進行してしまう（Figure 1）。このため、常温においてインクやペースト中でナノ粒子を凝集させずに安定に分散させるためには、ナノ粒子表面に分散剤を吸着させることが不可欠である。

一方、インク膜に導電性を発現させるためには、ナノ粒子表面に吸着する分散剤を除去して、ナノ粒子同士を焼結させることが必要である。分散剤の除去およびナノ粒子同士の焼結のためのインク膜の焼成温度は、粒子表面に吸着する分散剤が脱離する温度に大きく依存する。このため、分子量の大きい分散剤を粒子表面に吸着させた場合、分散剤を脱離させるための焼成をより高温で行わなければならない。したがって、フレキシブルデバイスのように、耐熱性の低いフィルム基板上に低温で配線を形成する場合には、分子量が小さく低温で容易に脱離する分散剤を表面に吸着させる必要があり³⁾、用途

^{*1} (株)アルバック未来技術研究所（〒300-2635 茨城県つくば市東光台5-9-6）

^{*2} (株)アルバック未来技術研究所（〒289-1226 千葉県山武市横田516）

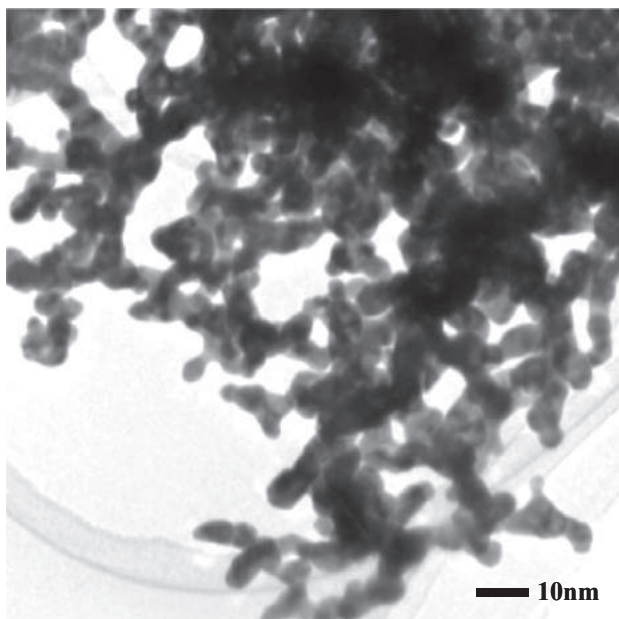


Figure 1 TEM image of typical Au nanoparticles.

に応じた分散剤の選択が重要になる。

2.2 金属ナノ粒子の作製法

金属ナノ粒子を作製する方法には、大別して、減圧下または不活性ガス中で金属を蒸発して作製する方法と、液相または気相で化学反応を利用して作製する方法がある。前述のように、生成直後のナノ粒子は凝集しやすいため、生成したナノ粒子の表面に分散剤を吸着させる必要がある。

金属の蒸発によりナノ粒子を作製する方法のひとつとして、ガス中蒸発法が挙げられる。通常のガス中蒸発法では、蒸発室のルツボから蒸発した金属原子は雰囲気中のガスと衝突し、冷却されて凝縮し、ナノ粒子となる。ルツボ近傍では粒子は孤立状態で存在するが、遠ざかるにつれて粒子は衝突を繰り返し、二次凝集を形成する。そこで、ガス中蒸発法の改良を行い、孤立状態にある粒子に分散剤となる有機物を供給する機能を付加した^{4, 5)}。この改良型のガス中蒸発法では、得られる金属ナノ粒子の表面に、供給された有機物の分散剤が吸着するため、個々の粒子が凝集することなく完全に独立分散しているナノ粒子を生成することが可能となっている⁶⁾。この方法により作製した金属ナノ粒子を有機溶媒に分散させるインクの製品名を「ナノメタルインク」という。

ナノメタルインク中に分散している金属ナノ粒子表面に吸着する分散剤は、疎水基（新油基）を外側に向けて吸着している。したがって、この金属ナノ粒子は、低極性のトルエン、テトラデカン、シクロドデセン、シクロヘキシルベンゼンなどの炭化水素系の有機溶媒に安定に分散する。例として、Au ナノメタルインク中に分散するAu ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像を Figure

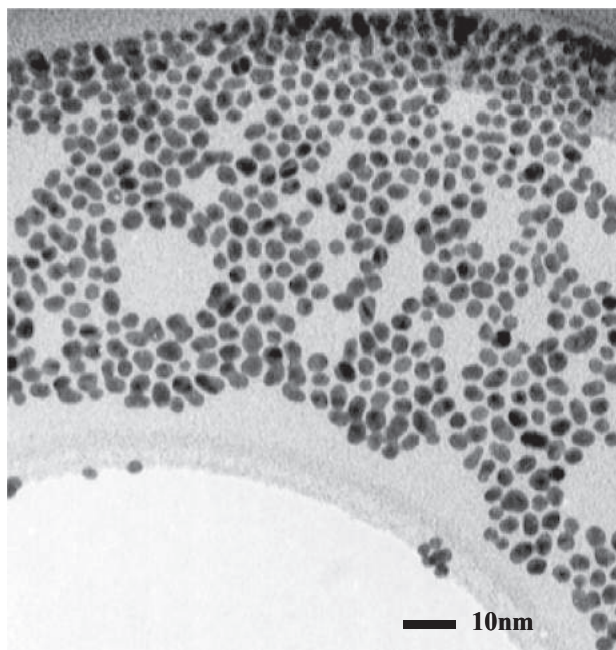


Figure 2 TEM image of Au nanoparticles in Au nano metal ink.

2 に示す。

2.3 ナノメタルインクの焼結メカニズム

ナノメタルインクの焼結メカニズムの模式図を Figure 3 に示す。加熱により分散剤が脱離し、金属粒子の表面が“裸の”状態になることで金属粒子同士が接触する。しかしながら、単なる粒子同士の物理的な接触では優れた導電性は発現しない。これに対して表面エネルギーが高いナノ粒子は、分散剤が脱離しナノ粒子同士の表面が接触すると、高い表面エネルギーを減少させようとする方向、すなわち表面積が減少する方向に物質移動が生じ、粒子同士の焼結が進行する。この焼結により、粒子間に電子伝導のパスが形成され、バルクに匹敵する優れた導電性が発現する。したがって、ナノメタルインクの焼成温度は、分散剤が粒子表面から脱離する温度に実質的に等しい。

2.4 低温焼結型 L-Ag ナノメタルインク

ナノメタルインクは加熱焼成により導電性を発現するため、基板には焼成温度以上の耐熱性が必要である。焼成温度はナノ粒子に吸着している分散剤が脱離する温度に実質的に等しいため、透明性の高いフィルムや耐熱性の低い汎用的なフィルムを用いる場合、180℃以下の条件で脱離する分散剤をナノ粒子表面に吸着させることが必要となる。一般に、金属ナノ粒子の表面に吸着する分散剤の分子量が小さければ、焼成温度が低温でも分散剤が脱離するため、インク膜には導電性が発現する。しかしながら、分子量が小さい分散剤を用いると、粒子の分散安定性が低下してしまうことがある。そこで、粒子の

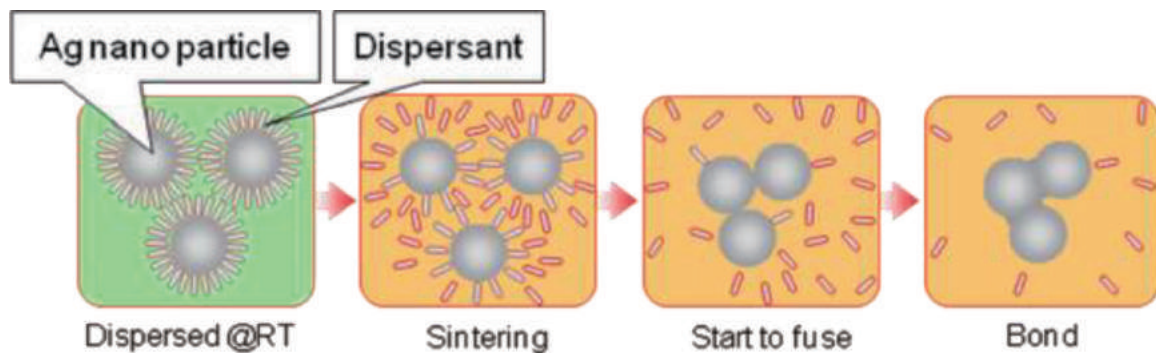


Figure 3 Sintering mechanism of the nano metal ink.

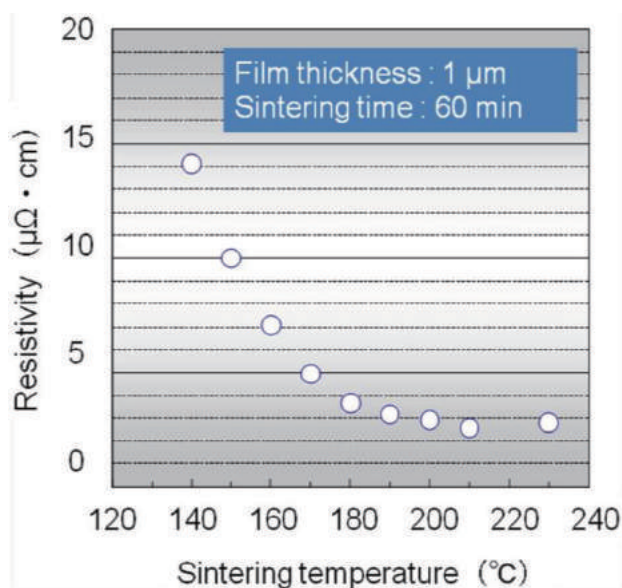


Figure 4 Electric resistivities depending on sintering temperature of L-Ag nano metal ink.

分散安定性を維持しながら、より低温で脱離する性質をもつ分散剤を見出し、これを Ag ナノ粒子の表面に吸着させた低温焼成型の Ag ナノメタルインクの開発に成功した。この Ag ナノメタルインクは、耐熱性の低い汎用的なフィルム基板上でも焼成が可能であり、優れた導電性を発現する。

低温焼成型の Ag ナノメタルインク（L-Ag ナノメタルインク）の焼成温度と比抵抗値との関係を Figure 4 に示す。150℃以上で 60 min の焼成により得られる Ag 膜の比抵抗は $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、低温焼成で優れた導電性を示す。

3. 印刷法による配線形成

従来のフォトリソグラフィー法によるプロセスと印刷法のプロセスを Figure 5 に示す。印刷法はフォトリソグラフィー法に比べ、①露光のためのマスクが不要、②必要な場所にだけ描画するため、材料の利用効率が高い、③大型基板への適用が容易、④装置コストが低いと

いった特徴があり、電子デバイスの製造に革新をもたらすことが期待されている。

一般に、印刷法により基板上に成膜するプロセスは、基板表面の前処理、印刷、熱処理という 3 つの工程からなる⁷⁾。

印刷法は有版印刷法と無版印刷法の 2 つに分けることができる。本稿では、汎用的な有版印刷法の 1 つであるグラビアオフセット印刷法について述べる。

グラビアオフセット印刷法の印刷プロセスを Figure 6 に示す。グラビアオフセット印刷はグラビア印刷（凹版印刷）とオフセット印刷（転写印刷）の特徴を併せ持つ印刷法である。目的の印刷パターンが刻まれた凹版にドクターブレードを用いてインクを充填する。充填されたインクは一度ブランケットロールを介して基板に転写される。印刷パターンの厚さは版深（版の凹部の深さ）やインク濃度によって決まるため、平版印刷やフレキソ印刷のような線幅による膜厚ムラが少ない。また、ブランケットロールを介して印刷を行うので、基板に転写されたインク塗膜の流動性が抑えられ、印刷されるパターンには、にじみが発生しにくい。このような特徴から、グラビアオフセット印刷は、微細配線の形成に適した印刷法である。また、近年、この印刷に用いられる印刷版の加工精度は、製版技術の進歩により配線幅の最小値が数 μm 幅まで縮小している。しかしながら、数 μm 幅の微細配線に適したグラビアオフセット印刷用のインクは未だ開発途上である。

4. 透明電極の要求

近年、タッチパネルなどに用いられる透明電極には高透過率、低抵抗化、フレキシブル性が要求されている。しかし、一般的に用いられる ITO 等の酸化物ではフレキシブル性を十分に担保することが難しく、一方、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 (PEDOT/PSS) に代表される導電性高分子材料ではフレキシブル性は有するが導電性が不十分であるという問題がある。

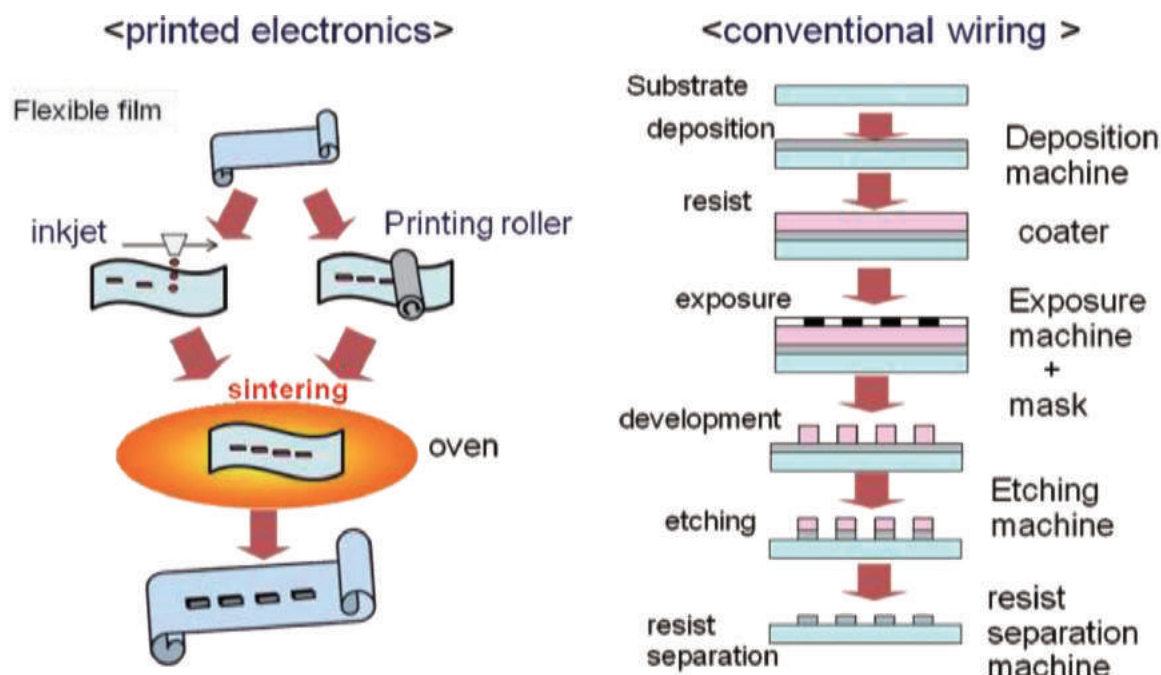


Figure 5 Comparison with conventional method and printing method.

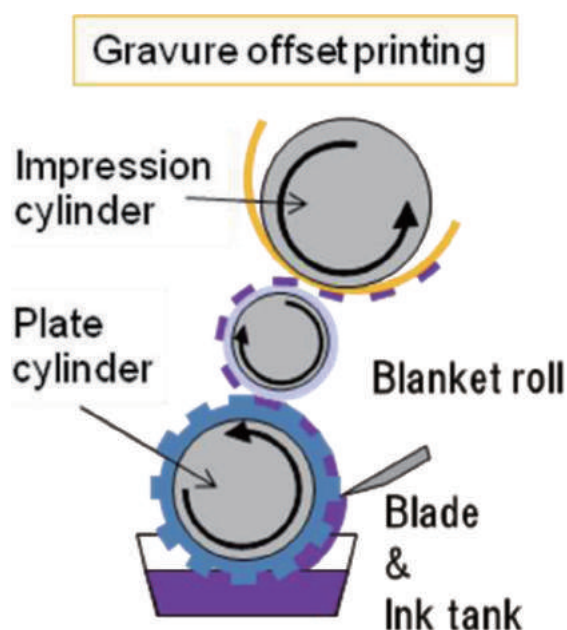


Figure 6 Schematic illustration of the gravure offset printing process.

これらの問題に対して、視認性が低下するとされる $10\text{ }\mu\text{m}$ 幅以下まで細線化した金属配線を格子状に形成することにより透過率を高め、低抵抗かつフレキシブル性を持つグリッド電極が注目されている。高い透過率を得るためには格子間の隙間を広げる必要がある。たとえば、配線幅を $5\text{ }\mu\text{m}$ とし格子間の隙間を $300\text{ }\mu\text{m}$ とした場合、面全体での隙間は 95% 以上となる。このようなグリッド電極を従来のフォトリソグラフィ法を用いて作成する場合、格子間の隙間となる 95% 以上の面積に成膜されていた材料をエッチングにより除去する必要がある。

あり、材料の利用効率が低い。そこで、前項で述べたグラビアオフセット印刷法を用いて、必要な箇所のみナノメタルインクを印刷し、配線幅 (L)、格子間 (S) の比率： $L/S=5\text{ }\mu\text{m}/300\text{ }\mu\text{m}$ の微細グリッド透明電極の形成を行ったので、その成果について以下に報告する。

5. グリッド電極の印刷形成

5.1 グラビアオフセット印刷用インクの開発

前述のように、最近では $5\text{ }\mu\text{m}$ 幅の溝を持つ凹版の加工技術が進んでいる。しかし、従来のグラビアオフセット印刷用インクはミクロンからサブミクロンサイズの粒子が配合されていることも多く、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 幅の細線では凹版にインク粒子を十分に充填することができないため、配線印刷が困難であった。これに対して Ag ナノメタルインクでは、粒子径 10 nm 以下のナノサイズの Ag 粒子が安定に分散しているため、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 幅の細線の凹版であっても欠陥なくインク粒子を充填することが可能である。グラビアオフセット印刷では、一般的に、およそ $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の高粘度のインクが用いられる。このため、本印刷用の Ag ナノメタルインクでは、高粘度インク中であっても Ag ナノ粒子が安定に分散した状態を維持できるようにインク組成の最適化を行った。さらに、インク溶媒として炭化水素系を主体とした混合溶媒を用いることで適度な溶媒吸収性をブランケットに発現させることで転写性を付与した。また、形成するグリッド電極を耐熱性の低い汎用的な透明フィルム上に形成することから、本印刷用の Ag ナノメタルインクは、前述の低温焼成型の Ag ナノメタルインク (L-Ag ナノメタル

インク) をベースとして開発を行った。

5.2 グリッド電極の特性

前述のグラビアオフセット印刷用に開発した L-Ag ナノメタルインクを用いて、グリッド電極パターンの印刷を行った。配線幅 (L) を $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ として格子間 (S) を $150\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ とした。基板には $125\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムを用いた。印刷後のインク膜の焼成条件は、 $150^\circ\text{C} - 60\text{min}$ または $180^\circ\text{C} - 60\text{min}$ とした。

得られた印刷配線パターンを Figure 7, Figure 8 に示す。

配線幅 $5\mu\text{m}$ 設計の凹版を用いた場合、実際に印刷された焼成後の配線は、Figure 9 に示すように、線幅 $6\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.6\mu\text{m}$ となった。得られたグリッド電極パターンのうち、 $L/S=5\mu\text{m}/300\mu\text{m}$ パターンでは、 150°C 焼成でシート抵抗が $15\Omega/\square$ 、 180°C 焼成で $6\Omega/\square$ であり、優れた導電性が得られている。このときの透過率は、Figure 10 に示すように基板フィルムを含む場合で 80%、基板フィルムを除く場合で 94% の透過率を達成した。なお、透過率は配線密度と相関関係にあるため、目的とする透過率に合わせて変更することが可能である。

6. まとめ

グラビアオフセット印刷用の Ag ナノメタルインクを開発し、ITO 電極の代替となる微細 Ag グリッド透明電極を印刷法により形成した。印刷により得られた Ag グリッド透明電極は、 $180^\circ\text{C} - 60\text{min}$ の焼成により、シート抵抗 $6\Omega/\square$ の優れた導電性と 94% の高い透過率が得られた。

本稿で紹介したナノメタルインクを用いることで、汎

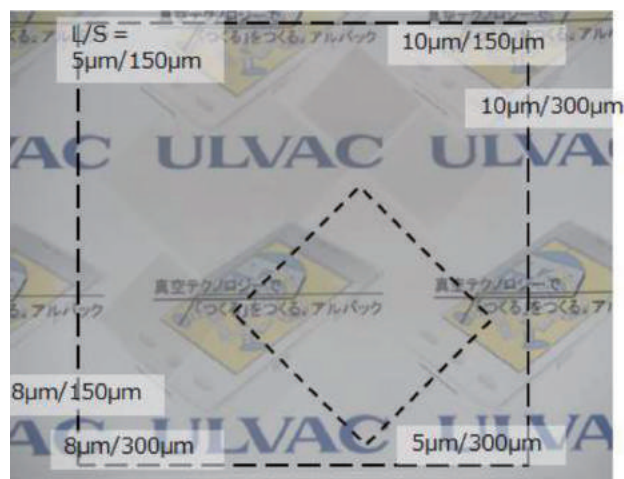


Figure 7 Image of the printed grid electrode.

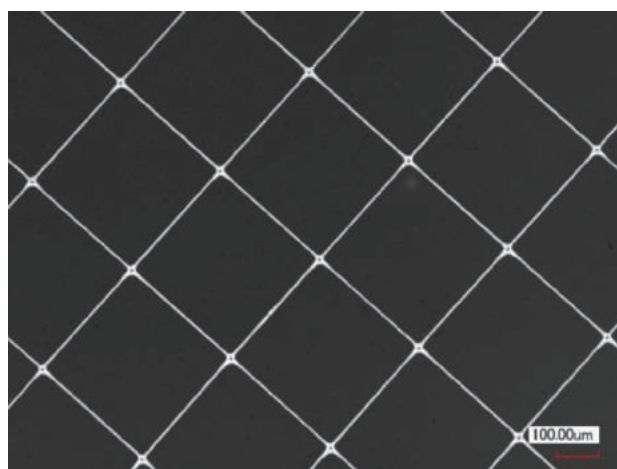


Figure 8 Optical microscope image of the printed grid electrode.

用的な印刷法であるグラビアオフセット印刷により、金属グリッド透明電極パターンの形成が可能である。印刷後のインク膜には焼成工程のみで導電性を付与することができる。したがって、グリッド電極があらかじめ形成

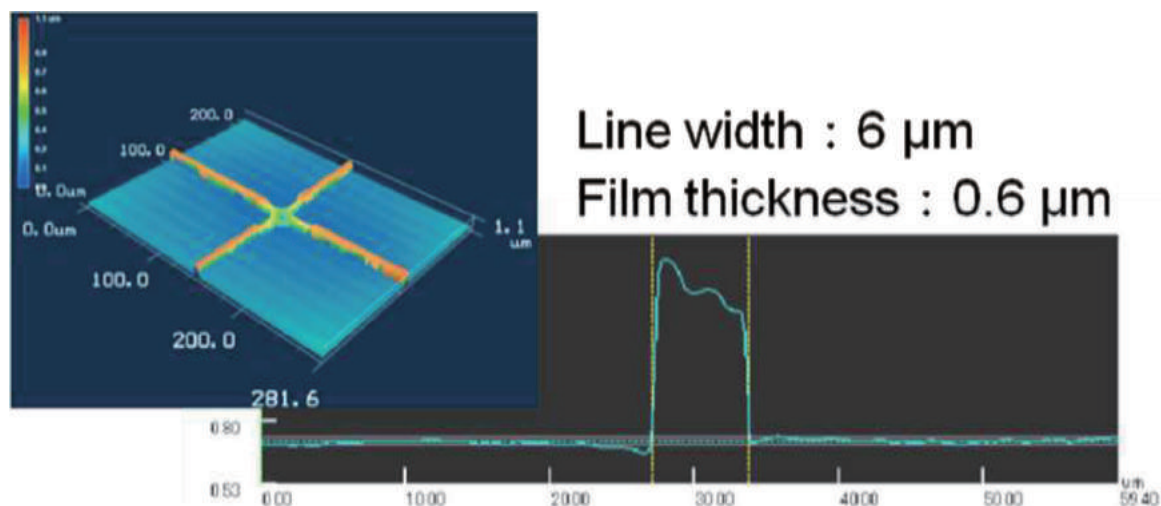


Figure 9 Wiring profile of the printed grid electrode.

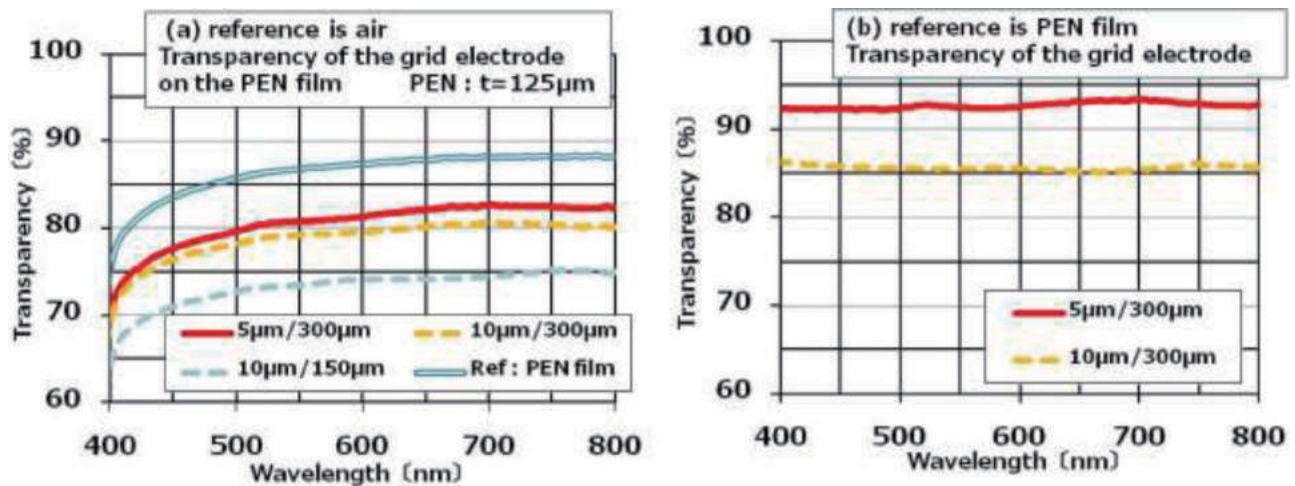


Figure 10 Optical transparencies of the printed grid electrodes on PEN film. (a) reference is air (b) reference is PEN film.

された透明導電性フィルムをデバイス内に挿入するのではなく、各デバイスに適した電極パターンを所望の機能性薄膜の上に直接印刷して形成することもできるため、デバイス設計の自由度を高くすることが可能となる。また、グリッド電極を直接描画することにより、電極支持層となるフィルムを必要としないため、より高い透過率を付与させることも可能となり、フレキシブルデバイス用途の低コスト透明電極として期待することができる。

文 献

- 1) 小田正明ほか：超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集，15(2001)
- 2) “超微粒子－科学と応用”（化学総説 No.48），日本化学会，学会出版センター（1985）
- 3) T. Yonezawa: MATERIAL STAGE, Vol.3, No.11, 7-11 (2004)
- 4) M. Oda: MATERIAL STAGE, Vol.3, No.11, 41-57 (2004)
- 5) M. Oda: Journal of The Japan Institute of Electronics packaging, Vol.5, 523-528 (2002)
- 6) T. Suzuki, and M. Oda: Proceeding of IMC 1996, Omiya, April 24, 37 (1996)
- 7) K. Mizugaki et al.: Journal of The Japan Institute of Electronics packaging, Vol.9, No.7, 546-549 (2006).