

超微細回路を簡便・高速・大面積に印刷できる新原理の印刷技術を開発

— あらゆる生活シーンの IoT 化・タッチセンサー化を加速する新技術 —

平成 28 年 4 月 19 日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 東京大学

国立大学法人 山形大学

田中貴金属工業株式会社

国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

■ ポイント ■

- ・ 銀ナノインクを表面コーティングするだけで線幅 0.8 マイクロメートルの超微細回路を印刷
- ・ 紫外光の照射によりパターニングした反応性表面上で銀ナノ粒子が自己融着する現象を利用
- ・ フレキシブルなタッチセンサーによりプリントドエレクトロニクスの製品化を先導へ

■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】(以下「産総研」という) フレキシブルエレクトロニクス研究センター【研究センター長 鎌田 俊英】山田 寿一 主任研究員(現: 窒化物半導体先進デバイスオープンイノベーションラボラトリ ラボ研究主幹)、長谷川 達生 総括研究主幹(兼) 国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 教授らは、国立大学法人 東京大学【総長 五神 真】、国立大学法人 山形大学【学長 小山 清人】(以下「山形大学」という)、田中貴金属工業株式会社【社長 田苗 明】(以下「田中貴金属」という) と共同で、紫外光照射でパターニングし、銀ナノ粒子を高濃度に含む銀ナノインクを表面コーティングするだけで、超高精細な銀配線パターンを製造できる画期的な印刷技術「スーパーナップ (SuPR-NaP; 表面光反応性ナノメタル印刷) 法」を開発した。

プリントドエレクトロニクス技術のうち、微細な電子回路の構成に欠かせない高精細な金属配線を印刷する技術は、治具・版などの汚染による繰り返し再現性の乏しさ、塗布後の基材表面上での金属粒子どうしの焼結・融着、高温の後処理によるプラスチック基板の歪み、基材の屈曲による配線の剥がれなどが課題であった。今回開発した技術は、紫外光の照射によって形成した活性の高い基材表面上に、銀ナノインク内の銀ナノ粒子を選択的に化学吸着させ、粒子と粒子との自己融着によって低い抵抗の銀配線を形成する。これにより、プラスチック基板に強く密着し、最小線幅 0.8 マイクロメートルの超高精細な金属配線を、真空技術を一切使うことなく、大面積基材上に簡便・高速に印刷で作製できるようになった。フレキシブルなタッチパネルセンサーがこの技術によって実用化される予定であり、今回 8 インチの試作品を作製した。なお、この成果の詳細は英国のオンライン科学誌 *Nature Communications* に 4 月 19 日 (英国時間) 掲載される。

_____ は【用語の説明】参照



スーパーナップ法による金属配線の印刷製造工程の一部 (左) とフレキシブル基板 (右)

■ 開発の社会的背景 ■

印刷技術を用いて各種の電子デバイスを製造するプリントドエレクトロニクス技術は、真空を用いずにほぼ常温で製造できるため、フレキシブルで大面積のヒューマン・インターフェース・デバイスの普及を加速し、あらゆる生活シーンを電子化するためのキーテクノロジーとして期待されている。特に微細な電子回路に欠かせない高精細な金属配線の印刷を実現するため、インクの開発や各種の印刷法の開発が幅広く行われている。

金属配線用のインクとしては、10~100 ナノメートル（ナノメートルは 10 億分の 1 メートル）程度の粒径の銀ナノ粒子を高濃度に含んだ銀ナノインクが有望視されている。インクとしての安定性を保持するため、銀ナノ粒子の表面は保護層で被覆されている。近年、銀ナノインクの製法が大きく進展し、大量合成も可能になってきた。また銀ナノインクを用いて、スクリーン印刷法、マイクロコンタクト印刷法、インクジェット印刷法などによる金属配線の印刷が試みられている。しかし、印刷後は銀ナノ粒子の保護層が高品質で低抵抗な銀配線を得るには障害になることや、その除去の際に熱に弱いフレキシブル基板にダメージを与えてしまうこと、基材表面へのインク液滴の付着力や液滴体積の制御には限度があることなどのため、印刷で得られる銀配線は、パターン精細度、導電性、基材との密着性、処理温度、製造スループットなどの点で、これまで実用的な性能は得られていなかった。これら課題の解決は既存の印刷技術の改良では困難であり、銀ナノインクが持つ潜在能力を高度に活用した、新たな原理にもとづく印刷技術の開発が求められていた。

■ 研究の経緯 ■

産総研では、プリントドエレクトロニクスの実現を目指した研究開発を幅広く行っている。その一環として、インクを塗布する基材の表面改質技術を活用し、半導体層や強誘電体層を印刷する技術の高度化に取り組んできた（2011 年 7 月 14 日産総研プレス発表、2012 年 10 月 31 日産総研プレス発表、2013 年 7 月 31 日産総研プレス発表、2015 年 7 月 14 日産総研主な研究成果、2015 年 10 月 1 日産総研プレス発表）。さらに表面改質技術を用いた金属配線の印刷技術の高度化に取り組む過程で、山形大学 学術研究院（理学部担当）の栗原 正人 教授が発明・開発し（2013 年 11 月 12 日山形大学プレス発表）、田中貴金属が製品開発を進める特殊な銀ナノインク（銀ナノ粒子の粒径は約 13 ナノメートル）を用いると、ある種の表面改質を施した基材表面上に銀ナノ粒子が選択的に化学吸着し、粒子と粒子が互いに融着する現象を見出した。この現象の解析と、それにもとづく印刷技術の開発を進め、今回の成果を得た。

なお、本研究開発の一部は、国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）の戦略的イノベーション創出推進プログラム（S-イノベ）「新しい高性能ポリマー半導体材料と印刷プロセスによる AM-TFT を基盤とするフレキシブルディスプレイの開発」（プロジェクトマネージャー：瀧宮 和男（国立研究開発法人 理化学研究所 創発物性科学研究センター グループディレクター））による支援を受けて開発を行っており、山形大学の銀ナノ粒子に関する知的財産権は同機構の特許群支援を受けている。また同機構の産学共同実用化開発事業（NexTEP）「金属細線を用いたタッチパネル用センサフィルム」（開発実施企業：田中貴金属、代表研究者：長谷川 達生）による支援も受けている。

■ 研究の内容 ■

図 1 に、今回開発したスーパーナップ法による金属配線の印刷製造プロセスを模式的に示す。まず、基材表面上に形成した非晶性のフッ素系ポリマーの薄層上に、波長 172 ナノメートルの紫外光を、フォトマスクを通して照射し、パターンニングする (図 1 (1))。これにより、銀ナノ粒子を化学吸着する活性の高い表面 (反応性表面) パターンの潜像を得る (図 1 (2))。次に、基材表面の全面を、銀ナノインクで濡らしたブレードによって掃引すると、反応性表面上にのみ銀ナノ粒子が選択的に吸着し (図 1 (3))、銀ナノ粒子どうしの自己融着により銀配線パターンが得られる (図 1 (4))。

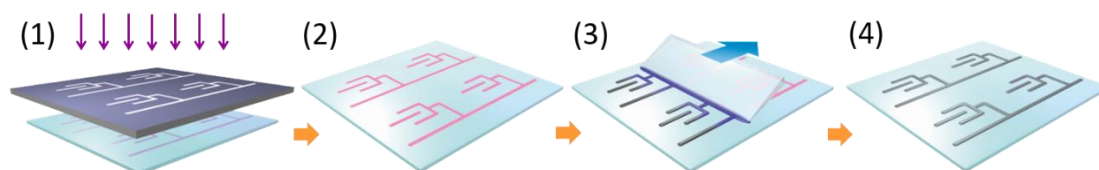


図 1 スーパーナップ法の模式図

- (1) 紫外光のマスク露光、(2) 反応性表面の潜像形成、
 (3) 銀ナノインクのブレードコーティング、(4) 銀配線パターンの形成。

図 2 に、得られた銀配線の顕微鏡写真を示す。最も細いもので線幅 0.8 マイクロメートルの銀配線が得られた。これはスクリーン印刷法や通常のインクジェット印刷法の数十倍の精細度である。また、インクの濃度を変えることにより、30~100 ナノメートルの範囲で厚さを制御できた。さらに通常の印刷法では、塗布したインクの周縁部の厚みが極端に厚くなるコーヒーリング効果により配線の抵抗値が設計から大きくずれて問題となるが、本方法では図 3 に示すように、得られた銀配線の厚みは線幅によらず一定で、コーヒーリング効果の影響は見られなかった。電子顕微鏡による観察から、反応性表面上では、銀ナノ粒子どうしの溶融により球状の形状が消失し、銀薄層を形成していることが分かった。また銀配線は基材表面上に、5 メガパスカル以上 (大気圧の 50 倍以上の力) で強く固着していた。この銀配線はフレキシブル基板に影響を与えない温度 (80℃以下) での熱処理により十分に高い導電性を示し、10 万ジーメンス毎センチメートル (固体銀の約 6 分の 1) に達した。

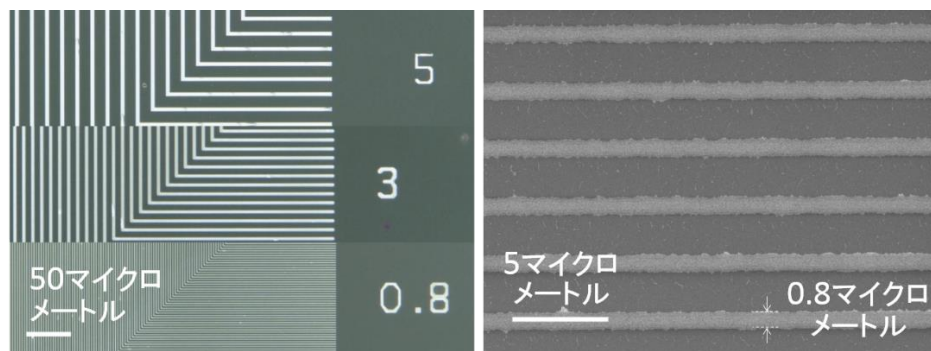


図 2 印刷した金属配線の顕微鏡写真

左 : 5 マイクロメートル、3 マイクロメートル、0.8 マイクロメートル線幅の金属配線の光学顕微鏡写真、右 : 0.8 マイクロメートル線幅の金属配線の電子顕微鏡写真。

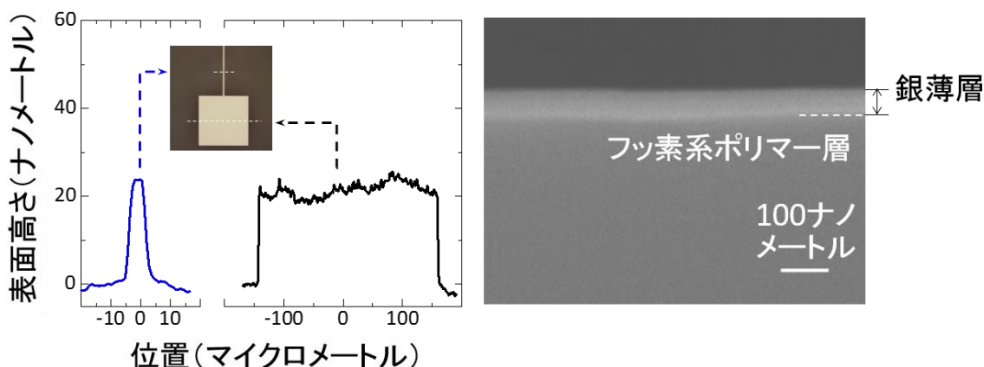


図 3 印刷した銀配線の厚み分布と断面電子顕微鏡写真

今回用いた銀ナノインクは、アルキルアミンの保護層で被覆された銀ナノ粒子を重量比で 40 % ~60 % の高濃度で含んでいる。山形大学の研究により、この銀ナノインクを乾燥させると、結合力の弱いアルキルアミンが徐々に脱離し、ほぼ常温でも銀ナノ粒子どうしの凝集と融着が進むことが分かっている。このような特異な性質を示す銀ナノインクを用いることで、新原理の印刷技術「スーパーナップ法」が開発できた。

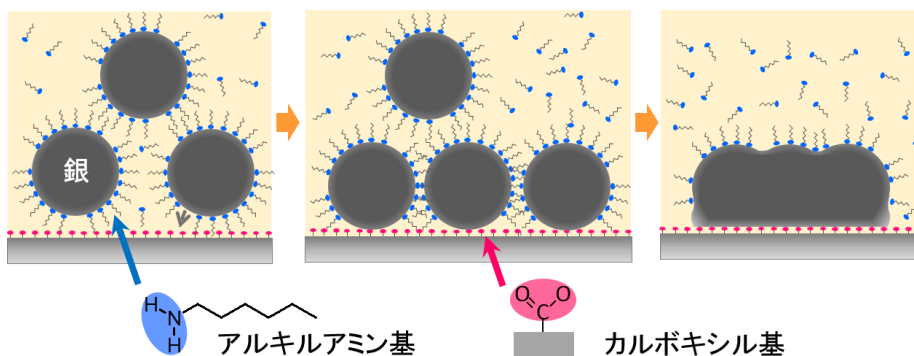


図 4 スーパーナップ法の印刷メカニズム

光照射によって基材表面に生成したカルボキシル基が銀ナノ粒子と結合し、表面上に化学吸着した多数の銀ナノ粒子どうしの融着が進行する。

基材の表面層として用いたフッ素系ポリマーに紫外光を照射すると、ポリマー内の化学結合の切断によってカルボキシル基が生成される。銀ナノ粒子がこの表面に接すると、保護層のアルキルアミンに代わって、結合力の強いカルボキシル基と結合する(図 4)。これにより表面に多数の銀ナノ粒子が吸着し、接触しあった銀ナノ粒子どうしの融着が始まる。表面増強ラマン散乱法により、銀薄層と反応性表面との界面にはカルボキシル基層が形成されていることが分かった。銀ナノ粒子の融着に伴って銀表面の温度が高くなるため、アルキルアミンのさらなる脱離と銀ナノ粒子の融着が雪崩的に進行し、結果として空隙のない固体銀薄層が形成されると考えられる(図 3 右)。

現在、スマートフォンなどのタッチパネルセンサーには、酸化インジウムスズ (ITO) を用いた透明導電膜が用いられている。しかし硬い酸化物結晶の薄膜なので折り曲げると割れてしまうことや、真空環境下での製造が必要なことから、フレキシブル化や、低コスト化・省資源化には難点があった。このため、肉眼では見えない数マイクロメートルの線幅の金属配線を網状に形成して透明導電膜を製造する技術の開発が進められている。今回開発した技術を用いて、可視光の回折限界に近い線幅 (2 マイクロメートル程度) の銀配線をプラスチック基板上に形成し、フレキシブルなタッチパネルセンサーを試作した (図 5)。このタッチパネルセンサーは、高い曲げ耐性を示し、ITO や銀ナノワイヤ、グラフェンなどを用いた他の透明導電膜と比べ、光透過率やシート抵抗も優れていた (図 5 右)。常温・常圧下で、銀ナノインクの消費量も極小化した低環境負荷のプロセスにより、これらタッチパネルセンサーを簡単・高速に製造できるようになった。

今回開発した技術は、薄いプラスチックフィルムを貼り付けるだけでタッチセンサーを作ることができる技術として、また各種の電子デバイスを印刷法によって形成するプリントエレクトロニクス必須技術として、さらには、塗布法によって簡易に金属薄膜パターンを形成するための新技術として、今後の展開が期待される。

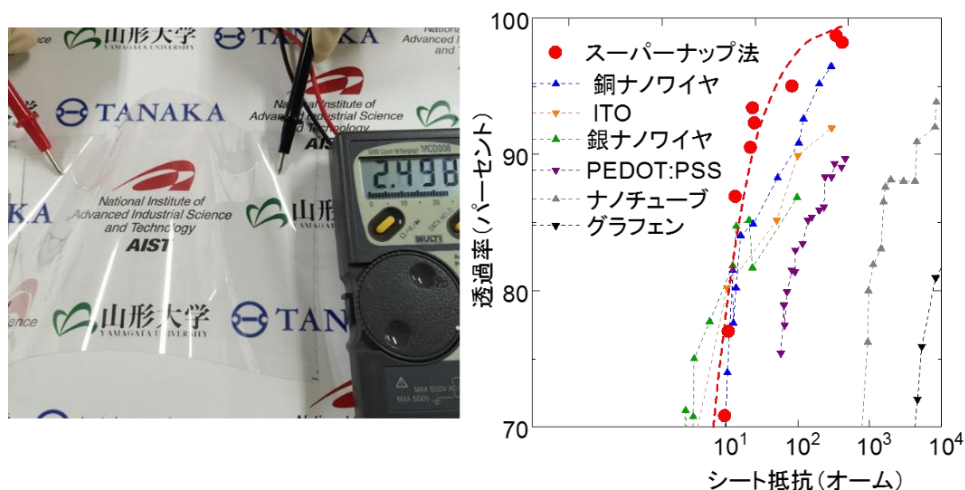


図 5 試作したタッチパネルセンサーシートとその特性

左：PET フィルム上に試作した静電容量タイプのタッチパネルセンサー (8 インチサイズ)、
 右：各種の透明導電膜のシート抵抗と光透過率の比較。

■ 今後の予定 ■

現在、田中貴金属により、今回の技術を用いたフレキシブルなタッチパネルセンサーの製品化が、2017 年 1 月のサンプル出荷を目指して進められている。

■ 本件問い合わせ先 ■

【研究内容に関すること】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

フレキシブルエレクトロニクス研究センター

(兼) 国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 教授

総括研究主幹 長谷川 達生 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

窒化物半導体先進デバイスオープンイノベーションラボラトリ

ラボ研究主幹 山田 寿一 〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

名古屋大学赤崎記念研究館 4F

【田中貴金属製品に関する問合せ先】

田中貴金属工業株式会社

河内 郁夫

〒100-6422 東京都千代田区丸の内 2-7-3

【取材に関する窓口】

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部 報道室

〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1

つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 広報室

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

【用語の説明】

◆銀ナノ粒子

粒子径が数ナノから数十ナノメートルの銀の粒子。新しい電子素材として注目されている。

◆銀ナノインク

銀ナノ粒子を水や有機溶媒に分散させて得られたコロイド分散液のインク。プリンテッドエレクトロニクス of の必須素材として注目されている。

◆化学吸着

ファンデルワールス結合よりも強い、化学結合による粒子や原子・分子の吸着。

◆タッチパネルセンサー

タッチパネルに用いられる位置入力装置。静電容量タイプでは、パネルのある位置に指がふれると、指とその位置にある導電体との間の静電容量が変化し、これを高感度に検出して位置を計測する。

◆ヒューマン・インターフェース・デバイス

人とコンピュータを繋ぐための電子デバイスの総称。

◆スクリーン印刷法

版自体に穴をあけ、そこから紙などの被印刷媒体にインクを擦りつける印刷方式。

◆マイクロコンタクト印刷法

シリコーンゴムを用いて微細な凸部を持つスタンプを形成し、凸部に塗ったインクを紙などの被印刷媒体上に直接塗りつける印刷方式。

◆インクジェット印刷法

インクの微小な液滴を細かいノズルから吐出し、紙などの被印刷媒体に直接に吹き付ける、版を用いない印刷方式。

◆製造スループット

単位時間当たりの製造能力のこと。

◆フッ素系ポリマー

炭素と結合した水素をフッ素で置き換えた高分子。耐熱性や耐薬品性の高い素材が得られる。

◆潜像

肉眼で見えない（または見えにくい）画像。電子写真法（コピー機やレーザープリンターの原

理) では、光導電体上へのパターン露光により静電気の潜像を形成し、これにトナーを吸着させて画像を印刷する。

◆コーヒーリング効果

粒子が分散した液体が乾く際に、液滴の縁に粒子がリング状に堆積する現象。

◆アルキルアミン

化学式 $C_nH_{2n+1}-NH_2$ で表わされる有機化合物。金属の配位子として広く利用される。

◆カルボキシル基

化学式 $-COOH$ 、 $-COO^-$ で表わされる有機基。酸性を示す有機化合物の多くがこの基を持ち、金属の配位子としても広く利用される。

◆表面増強ラマン散乱法

数十ナノメートル～マイクロメートルレベルの微細構造を持った金属表面上で、光電場が著しく増強される表面増強効果を用いたラマン散乱分光法。金属表面に吸着した一分子の計測など、超高感度な化学分析が可能である。

◆ITO (酸化インジウムスズ)

透明導電膜の形成に用いられる無機化合物。製膜はスパッタ法などを用いて行われる。液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池、電磁波シールドなどに幅広く応用されている。