

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18410

研究課題名(和文) シリコンゴムの動的歪み制御による微細積層印刷エレクトロニクスの創出

研究課題名(英文) The control of PDMS deformability in high-resolution printing for multilayered electronic devices

研究代表者

日下 靖之 (Kusaka, Yasuyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：00738057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では一桁ミクロン精細度のパターニングが可能な反転オフセット印刷についてプロセス高度化を行った。本印刷技術はシリコンゴムを利用したオフセット印刷の一種であることから、ゴムの変形挙動に着目し、シリコンゴムの垂直変形を積極的に利用することによる層間接続技術の開発した。また、シリコンゴムの水平変形が関与する現象としてパターン寸法忠実性への影響を調べ、隣接するパターンで生じるパターン歪みの発生メカニズムを明らかにした(歪近接効果)。最後にシリコンゴムと基板の接触面形成過程における泡噛み現象と高速印刷時の欠陥発生メカニズムの関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

印刷技術はこれまでもエレクトロニクス分野で広く応用されてきた。また真空プロセスに比べて簡便で省資源であること、IoT等で安価なデバイスが求められる状況、ナノ材料の発展を背景として、印刷プロセスの応用範囲はさらに広がりつつある。それに伴い印刷パターン解像度だけでなく、配線積層化技術や生産性の向上などプロセス高度化が求められる局面も多くなっている。本研究は、高度印刷プロセスを構築を目指して接触力学の観点から解析を行ったものであり、しばしば経験に頼りがちな印刷エレクトロニクスを産業応用する上で有用な指針を提示するものである。

研究成果の概要(英文)：The present study investigated processing rules of reverse offset printing. Mechanical aspects of silicone rubber (PDMS) were focused to (i) develop a vertical interconnection formation technique using a vertical deformation of PDMS and to (ii) understand the pattern fidelity of reverse offset printing. The topic (i) was solved successfully by considering contact mechanics of elastic materials with a finite thickness. In the topic (ii), it was revealed that the slippage owing to the horizontal deformation of PDMS during the printing worsened the pattern integrity (proximity deformation effect). As an additional topic, (iii) an initial contact between PDMS and substrate or cliché was directly observed and analyzed in relation to high-speed reverse offset printing.

研究分野：印刷エレクトロニクス、界面、乾燥、濡れ

キーワード：接触力学 層間接続 寸法忠実性 配線 パターニング 印刷エレクトロニクス 反転オフセット印刷

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機能性ウェット材料を印刷技術によってパターンニングすることで、平易に電子デバイスを形成する技術の開発が進められている。薄膜トランジスタや抵抗変化型メモリ、ディスプレイ、センサーデバイスなど様々な実証例が活発に報告されている一方、印刷技術自体のプロセス信頼性やプロセス性能限界などに関わる諸現象を体系的に理解する取り組みは十分とはいえず、多くのプロセス条件は経験に基づくものであった。

2. 研究の目的

印刷プロセスの中でも一桁ミクロンの微細配線を精緻に形成可能な反転オフセット印刷を対象とし、設計に対する印刷パターン寸法忠実性および多層配線構造を形成する上で必要な層間接続技術の確立することで、微細積層印刷技術の高度化を目指した。両技術は、微細な配線を精緻に積層し高機能なデバイスを平易かつ高速に製造する上で重要な共通技術である。また、産業上重要な、印刷速度の上限を決定する因子を解明することも目的とした。いずれもシリコーンゴムの変形特性が深く関与すると想定されることから、接触変形モデルを中心に微細印刷プロセスに関わる諸現象の学理体系構築を目的とした。

3. 研究の方法

反転オフセット印刷は、まず、シリコーンゴム表面にインクを塗布し半乾燥させた後に、凸版に押し当てることで不要なインクを除去し（パターン形成工程）、ゴム上に残留したインクパターンを改めて基材に写し取る（転写工程）工法である。シリコーンゴムのヤング率は数百 kPa から 3MPa 程度であることから、パターン形成工程および転写工程においてゴムは容易に変形する。このようなゴム変形が関与する印刷特性として、

- (1) シリコーンゴムの垂直変形を積極的に利用した層間接続技術の開発
- (2) シリコーンゴムの水平変形に伴うパターン形状の悪化（寸法忠実性の支配要因の解明）を対象とした研究を行なった。いずれもシリコーンゴムのヤング率および厚みを変化させて、印刷パターンニング試験を行い、有限要素法によるモデル化を行った。また、(1) についてはグリーン関数を用いた接触力学モデルによる説明も合わせて行った。印刷中の接触面を直接顕微鏡観察可能な小型印刷装置を作製し、各モデルの検証を行った。さらに、
- (3) シリコーンゴムの初期接触変形過程が高速印刷性に及ぼす影響についても追加的に調査した。

4. 研究成果

(1) 層間接続技術の開発

図 1 a-c に、フォトリソグラフィを用いてホール径の異なるコンタクトホールを形成した基板に対して反転オフセット印刷を行い、コンタクトホールへのナノ銀インクの充填性評価を行った結果を示す。

シリコーンゴムが比較的薄い場合 ($d_1=67\mu\text{m}$)、コンタクトホールにインクを完全に充填するためには大きな印圧（印刷押し込み量）が必要であること、また最適なコンタクトホール系は 20~50 μm にあることがわかった。一方、シリコーンゴムが厚い場合 ($d_1=350\mu\text{m}$)、コンタクトホールが大きいほど小さい印刷押し込み量でインク充填可能であった。またシリコーンゴムのヤング率が低いほど低印圧でインク充填が可能であることがわかった(図 1b)。さらに、図 1c に示すように様々な充填不良モードが存在することも明らかになった。本実験結果は、有限要素法シミュレーションの結果と良好に一致し、シリコーンゴムの変形がインク充填性を支配していることが明らかになった。

これらの挙動は、有限厚み非圧縮性弾性体の接触力学モデルから説明することができる。まず、

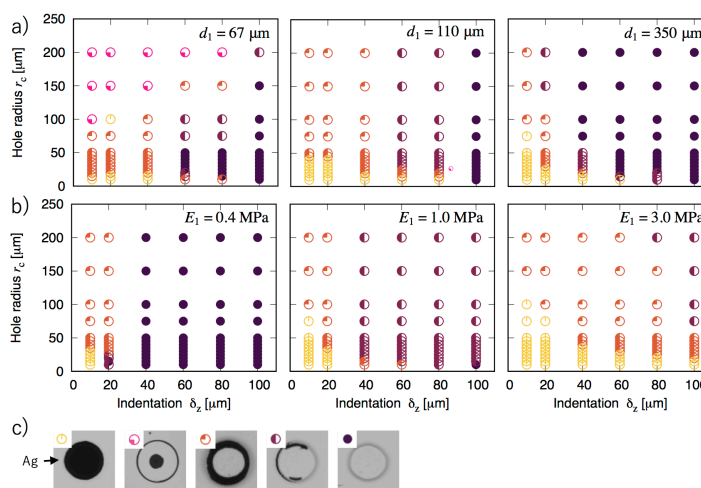


図 1. 各種コンタクトホールに対する反転オフセット電極のインク充填性。(a) シリコーンゴム厚み依存性、(b)シリコーンゴムヤング率依存性、(c)充填不良モード

接触圧子の幅に対して弾性体の厚みが小さい場合、ポアソン比 0.5 の要請から、垂直方向に押しつぶされた弾性体はその周辺の自由空間で伸長することになり、弾性体の垂直変形は圧子周辺に局在化することがわかっている。今回のケースに当てはめると、シリコンゴムが薄い場合、ゴム変形はコンタクトホール周縁部のみに集中して生じ、中心部での隆起は期待できない。このため、図 1a で見られるような、ホール中心部にインクが転写されない不良モードが発生すると理解される。一方、ホール径が小さくなるにつれてこのような不良は発生しなくなり（すなわちゴムはホール全体でドーム状に隆起するようになり）、周縁部が転写されない不良モードに移行すると考えられ、この傾向は実際の実験結果と一致した。

これらの成果をもとにシリコンゴムの厚みおよびヤング率を最適化したところ、図 2 に示すようにホール径 10 μm 、ビア厚み 2.5 μm の 1300 点連結テストパターンが良好に導通することが確認できた。以上は、絶縁膜にフォトレジストを用いた結果であるが、溶媒アニールによってテープを施した印刷絶縁膜を用いることで、下部電極、中間絶縁層、上部電極すべてを反転オフセット印刷によって積層された層間接続構造も形成できることを実証した。

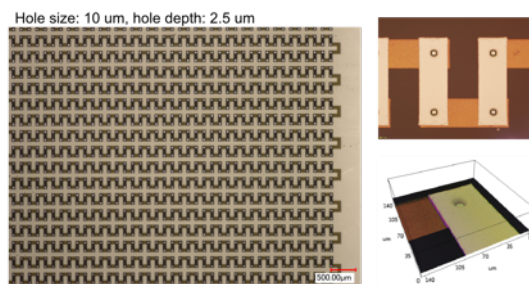


図 2. 反転オフセット印刷による層間接続 (1300 点連結コンタクトチェーン)

(2) 反転オフセット印刷における寸法忠実性の支配要因の解明

図 3 は、反転オフセット印刷のパターン形成工程において、(印圧にほぼ比例する) 印刷押込量を変えてパターン形状の評価を行なった例である。ここでは大きな円の周囲に小円を配置した非対称凸パターンを刷版として用いた (印刷物はホールになるパターン)。図からわかる通り、印刷押込量の増加とともに小円パターンの形状が真円から卵形に変化すること、この変化は全ての小円で生じ、かつ大円に向かう方向に変形していることがわかった。図 3 はシリコンゴムの厚みが 25 μm のときの場合であるが、ゴムをさらに厚くするとこのような効果は小さくなることも分かった。凸パターンに押し当てられたシリコンゴムの変形について、クーロン摩擦を考慮した有限要素法を用いて解析したところ、その摩擦係数に依存して、シリコンゴムが水平方向に変形することがわかり、さらに凸パターンが非対称の場合は、大きいほうの凸部によって押し伸ばされたシリコンゴムが小さい凸の内側に滑りこむことが認められた。これは、シリコンゴム上のインクが小さい方の凸部のエッジによって削り取られることを意味し、したがって印刷パターンが歪む (寸法忠実性が悪化する)、と解釈することができる。すなわち、近接した非対称な凸パターンを有する刷版を用いた場合、シリコンゴムの水平変形を介して印刷パターンに歪みが生じるメカニズムが認められた。これを反転オフセット印刷における歪近接効果と呼ぶことにした。

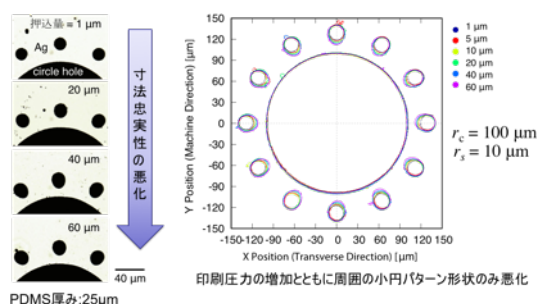


図 3. 反転オフセット印刷における歪近接効果の例

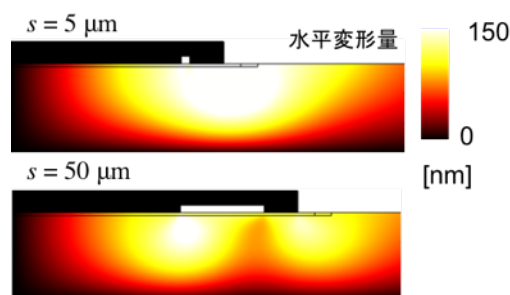


図 4. 凸版と接触したシリコンゴムの水平変形量に関する有限要素法シミュレーション (摩擦係数 0.01)

(3) 高速反転オフセット印刷におけるシリコンゴムの接触動力学

転写ロールに貼り付けたシリコンゴムに対して垂直に降ろしていったガラス板が接触する過程を高速度カメラで観察したスナップショットを図 5 に示す。光干渉式三次元形状測定機によるゴム表面形状の測定結果をふまえ、シリコンゴムおよびガラスの微細な凸が起点となって接触が始まり、自発濡れによって接触面積が広がることが明らかになった。さらに、これらの初期接触過程は同時多発的に始まるため、各接触領域に囲まれた部分には空気が残る (泡噛みする) こともわかった。このような泡噛みは徐々に縮小し秒のスケールで消失した。これはシリコンゴムのガス透過性によるものと考えられ、印圧をあげると消失速度も早くなった。また、泡

噛みのサイズや発生量、消失速度はゴムの厚みおよびヤング率にも依存することがわかった。

次にロール to シート方式の反転オフセット印刷装置を使って、印刷速度とパターン品質の関係を調査した。その結果、印刷速度が早くなるとともに印刷膜に転写欠陥が生じること、さらに直接観察によって見られた泡噛みのサイズや発生量と転写欠陥の分布は定性的に一致することがわかった。以上より、高速印刷条件においては、シリコンゴムと刷版が接触する時間が短く、したがってシリコンゴムと刷版の界面において泡噛みした空気が消失しないうちに接触領域が移動してしまい、転写欠陥が生じたと考えることができる。以上の知見から、印刷圧力を大きく取ることによって、高速で転写を行っても良好な印刷パターンが得られることが示唆され、実験的に効果があることも確認された。

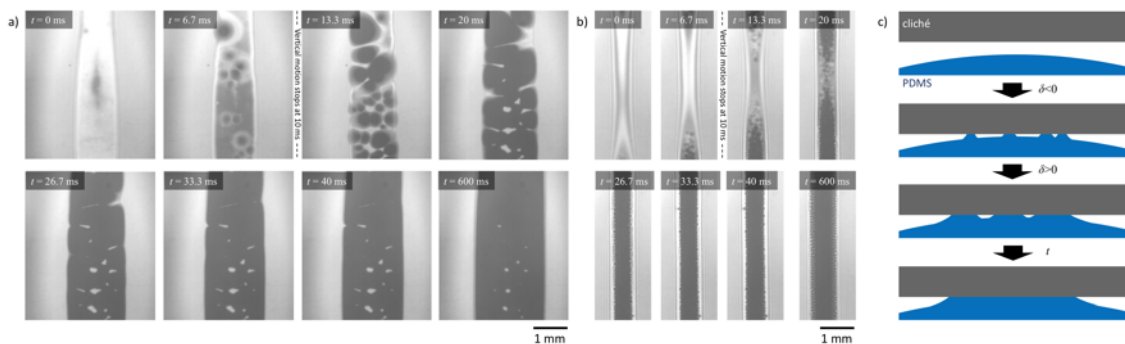


図 5. (a,b) 転写ロールに貼り付けたシリコンゴムとガラス板の接触初期過程のスナップショットと(c) 泡噛み発生モデル。シリコンゴム厚み : (a) 387 μm と(b) 23 μm

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. [Kusaka, Y.](#), M. Mizukami, T. Yamaguchi, N. Fukuda and H. Ushijima, *Patterning defects in high-speed reverse offset printing: lessons from contact dynamics* (2019) J. Micromech. Microeng, 29 (4) 045001 査読有り
2. [Kusaka, Y.](#), Shirakawa, N., Ogura, S., Leppäniemi, J., Sneck, A., Alastalo, A., Ushijima, H., Fukuda, N. *Reverse Offset Printing of Semidried Metal Acetylacetonate Layers and Its Application to a Solution-Processed IGZO TFT Fabrication* (2018) ACS Applied Materials and Interfaces, 10 (29) 24339-24343 査読有り
3. [Kusaka, Y.](#), Kanazawa, S., Ushijima, H. *Design rules for vertical interconnections by reverse offset printing* (2018) Journal of Micromechanics and Microengineering, 28 (3) 035003 査読有り
4. [Kusaka, Y.](#), Hirata, A., Ushijima, H. *Direct adhesion contrast patterning on PDMS substrate by ArF excimer laser scanning for on-demand printing of functional layers* (2018) International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 99 (1) 859–865 査読有り
5. [Kusaka, Y.](#), Kanazawa, S., Koutake, M., Ushijima, H. *Pattern size tolerance of reverse offset printing: A proximity deformation effect related to local PDMS slipping* (2017) Journal of Micromechanics and Microengineering, 27 (10) 105018 査読有り

[学会発表] (計 13 件)

1. High-resolution Printing Techniques, 日下 靖之, 筆頭・登壇, LOPEC 2019, ミュンヘン, 2019/03 招待
2. 付着力差による一桁ミクロン微細印刷, 日下 靖之, 筆頭・登壇, JFlex 2019 フレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクスセミナー, 東京, 2019/01 依頼
3. Reverse offset printing of metal acetylacetonate inks and its applications to a solution-processed IGZO-TFT, 日下 靖之, Jaakko Leppäniemi, Asko Sneck, Ari Alastalo, 白川 直樹, 牛島 洋史, 福田 伸子, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials, 東京,

2018/09

4. Fully-printed vertical interconnections with tapered contact holes formed by vapor-annealing technique, 日下 靖之、金澤 周介、牛島 洋史, ICEP-IAAC 2018, 三重、2018/04
5. エレクトロニクス製造のための、印刷を越えた印刷技術, 日下 靖之, 筆頭・登壇, プリンテッド・エレクトロニクスが拓く社会と産業の将来, 熊本、2017/11 **依頼**
6. 一桁ミクロン配線を可能にする新規平版印刷プロセス, 日下 靖之, 筆頭・登壇, エレクトロニクス実装学会 2017 ワークショップ, 修善寺、2017/10 **依頼**
7. 印刷と凝集: 次世代エレクトロニクスのための微細パターンニングの肝と応用, 日下 靖之, 筆頭・登壇, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京都、2017/10 **招待**
8. Interfacial phenomena in printed electronics, 日下 靖之, 筆頭・登壇, IGSW2017, つくば、2017/09 **依頼**
9. 微細印刷エレクトロニクスにおける半乾燥膜と付着力制御の重要性, 日下 靖之、牛島 洋史, 筆頭・登壇, 化学工学会 第49回秋季大会, 名古屋、2017/09 **招待**

[図書] (計4件)

1. 第4版 現代界面コロイド化学の基礎 原理・応用・測定ソリューション, 5.7.3a プリンテッドエレクトロニクス: プロセス, 日下 靖之、牛島 洋史, 丸善 (2018)
2. プリンテッドエレクトロニクス実用化最前線, 反転オフセット印刷と付着力コントラスト平版印刷, 日下 靖之, シーエムシー出版 (2018)
3. ケミカルエンジニアリング, インク膜の凝集力を制御した印刷エレクトロニクス向け微細構造形成プロセス, 日下 靖之、金澤 周介、牛島 洋史, 化学工業社 (2017)
4. プリンテッド・エレクトロニクスに向けた材料、作製プロセス技術の開発, 付着力コントラスト平版印刷による微細パターンニング, 日下 靖之, 技術情報協会 (2017)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 電子デバイスの製造方法

発明者: 日下靖之、牛島洋史、藤田真理子

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許出願

番号: 特開 2019-043009

出願年: 2017年

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等: <https://unit.aist.go.jp/flec/asp/member/Kusaka/>