

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889075

研究課題名(和文)シリコンゴムを利用した微細パターンニング技術における転写メカニズムの解明

研究課題名(英文)Transfer Mechanisms of Quasi-solid Ink Layers in Silicone-based Printing.

## 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・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・研究員

研究者番号：00738057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年のIoTへの期待の高まりとともに、印刷法によって電子デバイスを製造する試みが盛んに行なわれている。本研究では、印刷技術のなかでもシリコンゴムを利用した微細パターンニング技術に着目し、転写原理および印刷プロセス技術の高度化に関する研究を行った。その結果、インクの乾燥に伴う膜の固化および付着力の制御が高精細印刷において重要であることが明らかになった。また底当たり欠陥、積層デバイスにおける断線回避およびラピッドプロトタイピングの実現を目的として、埋込電極形成、プッシュプルプロセス、溶媒リフローおよび付着力コントラスト平版印刷の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Printed electronics have gathered considerable attention as a next-generation manufacturing process for electronic devices because of their simplicity and cost-effectiveness. To clarify semi-drying mechanism in silicone-based printing techniques, we investigated a relation between transferring quality and the roles of the rheological and adhesive characteristics of semi-dried inks. On the basis of colloidal probe force measurements, it was established that not only enough rigidity but also appropriate adhesive force is required to attain high-quality patterns. We also developed several techniques including (i) embedded electrode formation, (ii) push-pull process for bottom-contact free patterning, (iii) reflow of semi-dried inks for formation of taper structure, and (iv) adhesion contrast planography. The results obtained here not only provide a framework for analyzing printing mechanisms but also a set of processing tools for electronic device fabrications by printing.

研究分野：コロイド界面科学

キーワード：印刷エレクトロニクス 付着力 レオロジー 界面

1. 研究開始当初の背景

印刷によって機能性インクをパターンニングし、電子デバイスを製造する試みが近年盛んに行なわれている。高機能デバイスを形成するためには高解像パターンを実現する必要があることから、数ある印刷法のなかでも、インク膜を半乾燥化させて流動性を抑制した後にパターン転写する方式（たとえば、グラビアオフセット印刷、スクリーンオフセット印刷、マイクロコンタクト印刷、反転オフセット印刷など）が注目されている。しかし、これらの印刷方式におけるインクの半乾燥化過程や、その結果生じる転写性の変化などは十分評価されておらず、したがって詳しいパターンニング原理は明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、シリコーンゴムを利用した印刷手法のパターンニング原理に関する探求を行うとともに、印刷エレクトロニクス技術の高度化を目指すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 半乾燥化インクの印刷特性

シリコーンゴムに対する吸収特性が異なる溶媒を混合させることで、乾燥性を制御したインクを処方し、シリコーンゴム表面上で乾燥した後のインク膜特性をコロイドプローブ顕微鏡によって評価した。さらにマイクロコンタクト印刷を実施し、印刷特性との対応付けを行った。

(2) シリコーンゴム間インク転写

剥離試験機を用いて、インクとシリコーンゴム界面における密着力測定を行った。特に、シリコーンゴム表面に塗布されたインクが「離れる」ときの剥離特性と、シリコーンゴムがインクを「受け取る」ときの受理特性の違いに着目して評価を実施した。さらに、上記剥離・受理特性の差異を利用することで、コンタクトインキング式マイクロコンタクト印刷法の開発を行った。

(3) 埋込平坦電極の形成

シリコーンゴム上で半乾燥化したインクは、乾燥固化が進行し溶媒残存量が少なくなっている点に着目し、半乾燥化インク膜上に他の絶縁性インク材料をオーバーコートした後に一括転写することで、埋込型電極を形成するプロセスについて検討した。

(4) 溶媒リフローとテーパ形成

シリコーンゴム上でパターン形成された半乾燥化インクを再ウェット化することで、ラプラス圧によるリフローを促し、膜断面形状を再構成できるかどうか検討した。再ウェット化の手法として溶媒蒸気への曝露試験を実施した。リフロー前後のインク膜上に積層印刷し、断線発生率の違いを評価した。

(5) プッシュプルプロセスと底当たり回避

半乾燥化したインク膜の表面が、高い付着性を有する点に着目し、印刷プロセス中のインク-基板間付着力を *in-situ* 評価するとともに、シリコーンブランケットを抜き版に押し当てたあと、キスタッチ位置またはそれ以上まで引き上げてから *Roll-to-Sheet* 式パターンニング（プッシュプルプロセス）を実施できるか検証した。

(6) 付着力コントラスト平版印刷

極紫外光（波長 172 nm、照射強度 10 mW/cm<sup>2</sup> のエキシマ光）をシリコーンゴム表面に照射し、半乾燥化インクの転写性（剥離および受理特性）の変化を評価した。さらに、極紫外光照射部においてインク受理力が増大すること、およびインク剥離力が低下することを利用したパターンニング法として、付着力コントラスト平版印刷法を開発した。

4. 研究成果

(1) 半乾燥化インクの印刷特性

シリコーンゴムに塗布されたインクの溶媒は、蒸発およびシリコーンゴムへの溶媒吸収により失われ、膜の乾燥が進行する（図1）。

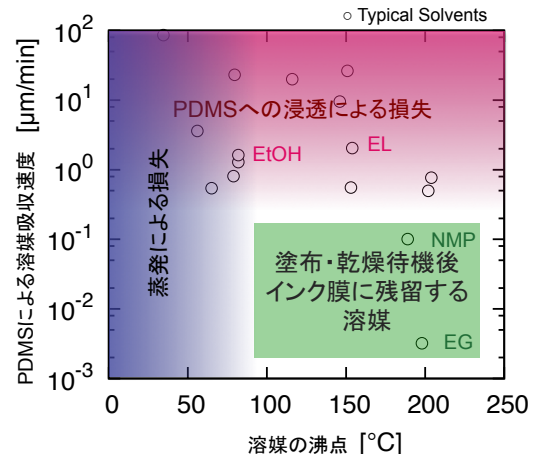


図1 各種溶媒の沸点と、シリコーンゴムの吸収特性。高沸点でシリコーンゴムに吸収されない溶媒によってインクの半乾燥化が達成できる。

シリコーンゴムへの吸収性または揮発性が比較的高い高損失性溶媒と、蒸発・吸収されにくい低損失性溶媒の混合溶媒に対してモデル高分子としてポリビニルピロリドン溶解させたインクを調査し、マイクロコンタクト印刷を実施した。その結果、高分子に対する低損失性溶媒の割合が大きい場合、印刷後のインクパターンは大きく変形し、かつシリコーンゴム版側にもインクが残留してしまい、高い解像性を実現できなかった。一方、半乾燥化後の溶媒残存率が小さい場合、シリコーンゴムからなるマイクロコンタクト版表面にインクが付着したままガラスやシリコン等の基板に転写されなかった。中間の割

合ではパターン崩れなく良好に転写されることがわかった（図2）。

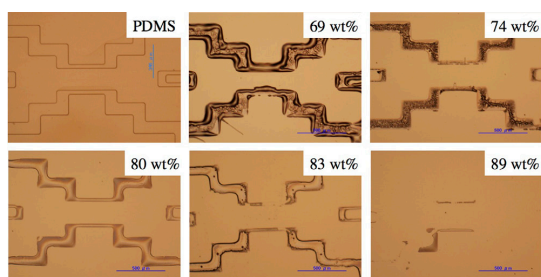


図2 半乾燥時のインク固形分率による印刷性の違い

各種半乾燥化インクに対してコロイドプローブ顕微鏡によるフォースカーブ測定を行った結果、半乾燥化後のインク膜の固形分率の増加とともに膜が変形しにくくなり、良好な印刷が実現できた条件においては、シリコーンゴム（ヤング率3MPa）よりも固く、塑性変形がほぼ発生しないことがわかった。一方、シリカプローブに対するインク付着性は半乾燥時固形分率とともに徐々に減少し、転写しにくくなることがわかった。このように、良好な印刷特性を実現するためには、付着性の低下とレオロジー的な形状保持特性を両立しうる範囲でインクが半乾燥化する必要がある、その評価手法としてコロイドプローブ顕微鏡によるフォースカーブ測定が有効であることが示された。

### (2) シリコーンゴム間インク転写

シリコーンゴム表面上で塗布・半乾燥化したインクが、全く同一のシリコーンゴム表面にも転写できる現象を観察した。すなわち、シリコーンゴムがインクを「受け取る」ために必要な受理力は、シリコーンゴム表面に塗布されたインクが「離れる」ときの剥離力よりも大きくなることがわかった（図3）。さらに、シリコーンゴム表面に塗布されたインク膜の剥離力は、シリコーンゴムからシリコーンゴムに1度転写されたインク膜が再度「離れる」ときの剥離力よりも小さかった。加えて、1度転写されたインク膜を溶媒蒸気に曝露することで再ウェット化させ、改めて半乾燥化させたところ、塗布されたインク膜の剥離力と同一値まで低下することがわかった。以上を総合すると、インクが塗布されたシリコーンゴム界面（塗布界面）は、インクからの溶媒移行に伴って湿った状態になり、その結果、密着力が低下したと考えられる。この原理を利用することにより、一度平坦なシリコーンゴム表面上に塗布されたインク膜を、凸版上に加工されたシリコーンゴムに押し当てることで、凸版凸部にインキングでき、さらに凸版をガラスやプラスチックフィルム等の基板に押し当てることによって印刷できることがわかった。この方法によれば、膜厚がパターンサイズによらず一定なパター

ン印刷を行うことができる。本研究では最小1  $\mu\text{m}$  幅の銀ナノ粒子ラインを印刷することに成功した。

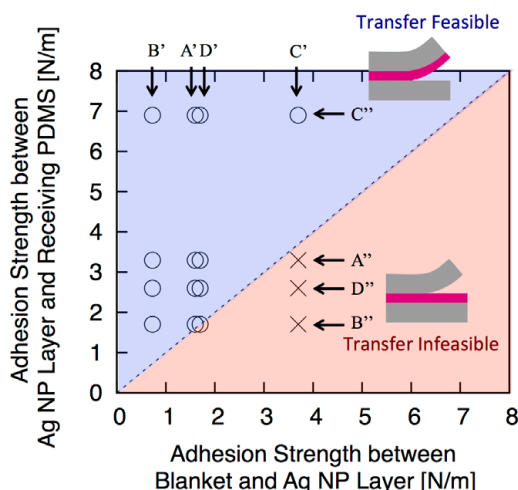


図3 各種 PDMS(A,B,C,D)からインク転写するために必要な力(横軸)と、PDMSが受理するために必要な力(縦軸)。マルは転写可能、バツは転写不可能であることを表す。

### (3) 埋込平坦電極の形成

シリコーンゴム表面上で半乾燥化した導電性ナノ銀インク膜に対して、絶縁性インクをオーバーコートし、これらを一括して基板に転写することで電極の埋込構造を形成した（図4）。ナノ銀インクの膜厚が約1  $\mu\text{m}$ 、絶縁膜の膜厚が約1.4  $\mu\text{m}$ の場合であっても、ナノ銀膜と絶縁膜の段差は80 nm以下で、電極を良好に埋め込むことに成功した。また上記例において埋込電極の体積抵抗率は約10  $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$ であり、十分な導電性を確保することができた。また埋込電極を下層として積層印刷した場合、上層パターンの断線率が有意に低下することも確認された。さらに、埋込電極をソース・ドレイン電極に用いた全印刷有機トランジスタが動作することも確認できた。

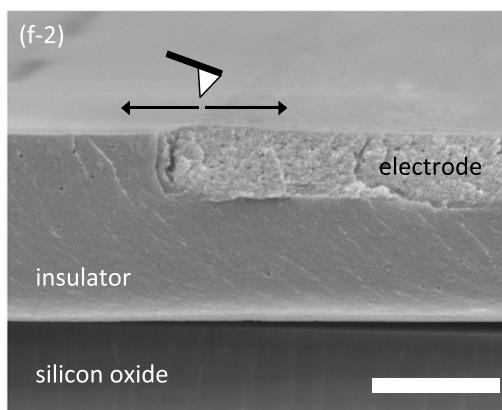


図4 絶縁膜中に電極が埋め込まれた構造（スケール：2  $\mu\text{m}$ ）

### (4) 溶媒リフローとテーパ形成

シリコーンゴム表面上で半乾燥化したイ

ンクを、反転オフセット印刷の要領でパターンニングを行った場合、端面における傾斜が約 $23^\circ$ の台形状パターンが形成された。一方、パターン形成後のインク膜を溶媒蒸気に曝露させた場合（溶媒リフローという）、円弧状に湾曲した断面に変化することが確認された。厚みが $0.4\ \mu\text{m}$ で幅が $80$ 、 $40$ 、 $30$ および $20\ \mu\text{m}$ のパターンに対して、シリコンゴム上で溶媒リフローを行ったところ、最大傾斜角が $6.5^\circ$ 、 $4.4^\circ$ 、 $4.1^\circ$ および $2.4^\circ$ まで低下し、膜厚は約 $0.6\ \mu\text{m}$ まで上昇した（図5）。またパターン幅の変化はみられなかった。このような矩形から円弧形への断面形状の変化は、溶媒曝露に伴う膜の再ウエット化によってラプラス圧が働いたためであると考えられ、またリフロー後の断面形状は、面積および弦長が一定の条件下で算出される幾何学モデルから定量的に説明できることがわかった。

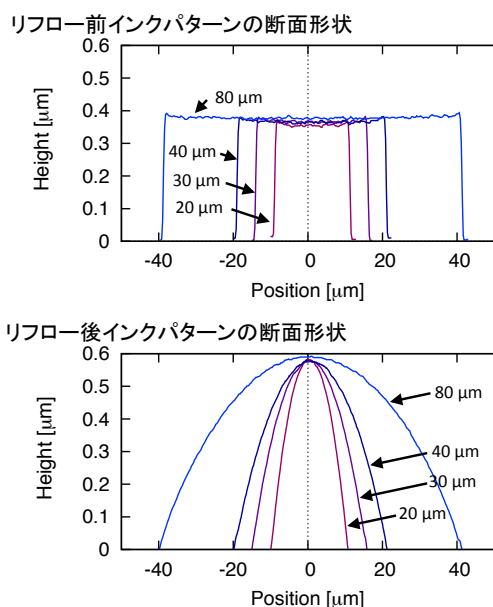


図5 反転オフセット印刷によってパターン形成された絶縁性インク膜の断面形状（上：リフロー前、下：リフロー後）

#### (5) プッシュプルプロセスと底当たり回避

シリコンゴム表面上で半乾燥化したインクが高い付着力を有することが(2)の実験より明らかになった。したがって、反転オフセット印刷におけるパターン形成過程およびパターン転写過程においては、シリコンブランケットと基板間に外部圧力（いわゆる印圧）に加えて付着力が作用していることになる。本現象を利用することにより、Roll to Sheet式反転オフセット印刷におけるパターン形成プロセスにおいて、外部圧力がない状態で反転オフセット印刷が実施可能なプッシュプルプロセスを開発した。まず、ロールに貼り付けられたシリコンゴム表面にインクを塗布し、ガラス抜き版に押し当てる（プッシュ工程）。その後、キスタッチ以上の位置までロールを引き上げ（プル工程）、インク-抜き版間付着力によ

って接触を維持させた状態で、ロール回転によりパターンニングを実施する。試験的に用いたナノ銀インクでは、引き上げ距離 $10\ \mu\text{m}$ まで付着力による接触を維持できることがわかった（図6）。本技術を利用することにより、アスペクト比の低いパターン（版深が浅く幅が大きい凹部抜き版に対応）であっても、ブランケットが凹部底面に接触せず、したがって底当たり欠陥のないパターンニングが実施できることを明らかにした。

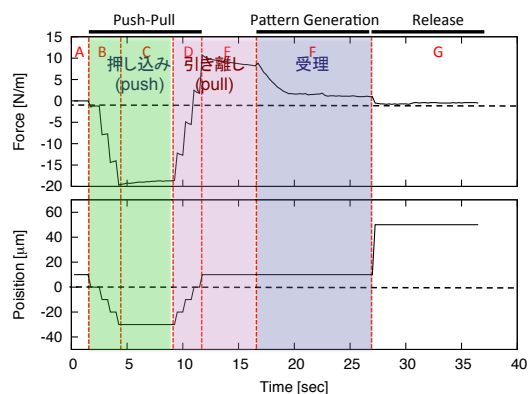


図6 Roll to Sheet式反転オフセット印刷におけるプッシュプル工程。上は抜き版にかかる単位長さあたりの力、下はシリコンゴムロール胴の位置を表す。工程B~Cにおいてロール胴の位置を押し下げ、工程D~Eで引き上げ、付着力で接触を維持させた状態でパターン形成（工程F）を行う。

#### (6) 付着力コントラスト平版印刷

エキシマ光照射によりシリコンゴムと半乾燥化インク間付着力が増加することが明らかになった。さらに(2)で得られた結果と同様に、塗布界面よりも受取界面のほうがより高い付着力を示すことがわかった。またシリコンゴム組成を変えることにより、付着力を制御できることも分かった。以上の基礎データを基に、付着力コントラスト平版印刷法として、下記4方式を提案し、いずれの方法においても、最小 $5\ \mu\text{m}$ 幅のラインパターンの印刷に成功した（図7）。

##### プロセスA

- 1、光照射シリコンゴムにインク塗布
- 2、未照射シリコンゴムによるインク受取
- 3、未照射シリコンゴム上インクパターンの基板転写

##### プロセスB

- 1、光照射シリコンゴムにインク塗布
- 2、未照射シリコンゴムによるインク受取
- 3、光照射シリコンゴム上インクパターンの基板転写（プロセスAとポジネガ対応）

##### プロセスC

- 1、未照射シリコンゴムにインク塗布
- 2、光照射シリコンゴムによるインク受取

### 3、未照射シリコンゴム上インクパターンの基板転写

#### プロセスD

- 1、未照射シリコンゴムにインク塗布
- 2、光照射シリコンゴムによるインク受理
- 3、光照射シリコンゴム上インクパターンの基板転写（プロセスCとポジネガ対応）

また、上記のいずれのプロセスにおいてもインクの膜厚増大とともにパターン品質が悪化することがあきらかになった。インク膜厚の増加とともに凝集破壊しにくくなると考えられる。すなわち、インク膜を垂直方向に破断するために必要な力、すなわちパターン形成に必要な力が大きいと考えられ、したがって、厚膜の場合は、付着力の差が不十分となり上記印刷品質の悪化を引き起こしたと推察された。

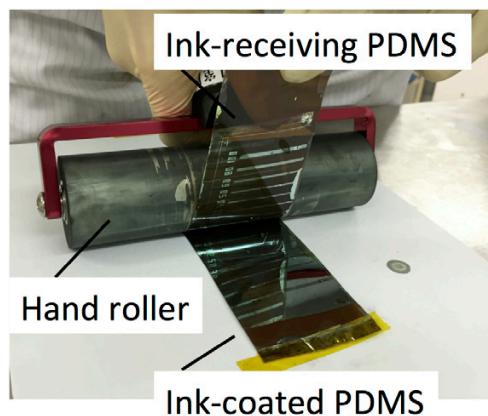


図7 ナノ銀インクが塗布されたシリコンゴムブランケットから、エキシマ光照射により付着力の潜像が形成されたシリコンゴムによってインク受理を行った例

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計6件）

[1] 目下 靖之、小倉 晋太郎、牛島 洋史, Exploiting Hygroscopic Nature of IGZO Precursor Thin Films for Adhesive Tape Patterning, Colloid and Interface Science Communications, 8, pp. 6-9, 2016  
DOI:10.1016/j.colcom.2015.12.003

[2] 目下 靖之、高武正義、牛島 洋史, High Resolution Patterning of Silver Conductive Lines by Adhesion Contrast Planography, JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 25, pp. 095002, 2015  
DOI:10.1088/0960-1317/25/9/095002

[3] 目下 靖之、野村 健一、福田 伸子、牛島 洋史, Microcontact Patterning of Conductive Silver Lines by Contact Inking and its Layer-Transfer Mechanisms,

JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 25, pp. 055022, 2015  
DOI:10.1088/0960-1317/25/5/055022

[4] 目下 靖之、高武正義、牛島 洋史, Fabrication of Embedded Electrodes by Reverse Offset Printing, JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 25, pp. 045017, 2015  
DOI:10.1088/0960-1317/25/4/045017

[5] 目下 靖之、宮下香織、牛島 洋史, Extending Microcontact Printing for Patterning of Thick Polymer Layers: Semi-drying of Inks and Contact Mechanisms, JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING, 24, pp. 125019, 2014  
DOI:10.1088/0960-1317/24/12/125019

[6] 目下 靖之、牛島 洋史, Simple Gravity-assisted Evaluation for Self-directed Movement of a Droplet Driven by Heterogeneous Surface Energies, CHEMISTRY LETTERS, 43-9, pp. 1405-1407, 2014  
DOI:10.1246/cl.140410

〔学会発表〕（計11件）

[1] 目下 靖之, 一桁ミクロン微細積層印刷の進化：タクト・信頼性・デザイン自由度向上のテクニック集, 次世代プリンテッドエレクトロニクス技術セミナー, 東京ビッグサイト(東京都)、2016/01/27

[2] 目下 靖之、牛島 洋史, Development of Adhesion Contrast Planography for Rapid-prototyping of Single Micrometer-sized Silver Conductive Patterns, IFCPE 2015, 台北(台湾)、2015/10/21

[3] 目下 靖之、牛島 洋史, PDMS 表面間付着力差を利用したナノ銀配線のパターンニング法, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 鹿児島大学(鹿児島県)、2015/09/02

[4] 目下 靖之、高武正義、牛島 洋史, Rapid Prototyping of Printed Electronic Devices: Planographic Reverse Offset Printing, 8th International conference on molecular electronics and bioelectronics, タワーホール船堀(千葉県)、2015/06/24

[5] 牛島 洋史、目下 靖之、藤田 真理子、野村 健一、安部 浩司、山本 典孝, Developments of Super Fine Printing Processes for Fabricating the Organic Thin Film Transistor on Flexible Films, 2015 MRS Spring Meeting and Exhibition, サンフランシスコ(アメリカ合衆国)、2015/04/09

[6] 日下 靖之、牛島 洋史，コンタクトインキング式マイクロコンタクト印刷による微細電極形成とシリコン間転写，化学工学会第 80 回年会，芝浦工業大学(東京都)、2015/03/21

[7] 日下 靖之、牛島 洋史，マイクロコンタクト印刷によるレジストパターンニング技術の開発，第 29 回 エレクトロニクス実装学会春季講演大会，東京大学(東京都)、2015/03/18

[8] 日下 靖之、牛島 洋史，界面化学と超高精度印刷技術開発，プリントエレクトロニクス技術懇談会，産業技術総合研究所(茨城県)、2015/02/12

[9] 日下 靖之、牛島 洋史，一桁ミクロン印刷技術開発のミソと複雑三次元形状への印刷，次世代プリントエレクトロニクス技術セミナー，東京ビッグサイト(東京都)、2015/01/28

[10] 日下 靖之，短タクト・高精度フレキシブル印刷 TFT 形成を実現する埋込フラット電極と一括焼成プロセス，エレクトロニクス実装学会 2014 ワークショップ，ラフォーレ修善寺(静岡県)、2014/10/23

[11] 日下 靖之、宮下香織、牛島 洋史，耐エッチングレジスト厚膜のマイクロコンタクト印刷パターンニング技術の開発，第 65 回コロイドおよび界面化学討論会，東京理科大学(東京都)、2014/09/05

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：金属酸化物前駆体薄膜パターンの製造方法、金属酸化物薄膜パターンの製造方法及び該方法により製造された金属酸化物薄膜パターン並びに電子部品

発明者：日下靖之、小倉晋太郎、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

番号：特願 2015-150675

出願年月日：2015/07/30

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/flec/asp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日下 靖之 (KUSAKA, Yasuyuki)

産業技術総合研究所フレキシブルエレクト