

プラスチック上での低温配線技術

独立行政法人国立高等専門学校機構
広島商船高等専門学校 電子制御工学科
准教授 酒池 耕平

2023年9月14日

特許出願技術の要点

- 低耐熱基板上で、高品質金属配線や層間絶縁膜 (SiO₂) を形成する技術

特許出願技術	要点
A:特願2022-179567 「配線の形成方法」	<ul style="list-style-type: none">・ 金属ナノインクをインクジェットにより配線描画すると同時に低抵抗薄膜化可能。 (スループットの向上)・ 基材への熱伝導を抑制することで低温にて描画と同時に低抵抗化可能。 (低温形成の実現)
B:特願2023-008679 「シリカ膜の製造方法」	<ul style="list-style-type: none">・ ポリシラザンを 100°C 程度の低温・短時間で SiO₂ 薄膜へシリカ転化可能。 (スループットの向上) (低温形成の実現)

- **A. 金属配線をインクジェット描画と同時に低抵抗化
金属ナノインクを用いたインクジェット
配線描画同時低抵抗化技術**
 - 特許出願技術の概要
 - 配線描画同時低抵抗化技術による抵抗率評価結果

- **B. 層間絶縁膜をプラスチックが耐えうる低温で形成
ポリシラザンの低温シリカ転化技術**
 - 特許出願技術の概要
 - 低温シリカ転化技術による絶縁膜の評価 (FT-IR) 結果

● フレキシブルエレクトロニクス

“映す” プラスティック
フレキシブルディスプレイ

“測る” プラスティック
医療用センサ
バイオセンサ



“発電する” プラスティック
フレキシブル太陽電池

プラスチック基板上で
電子デバイスを回路構成

“考える” プラスティック
シートコンピュータ
フレキシブルCPU

- 薄型・軽量化による利便性の向上
- 新たな価値の創出およびエレクトロニクス領域の拡大
- 世界規模の巨大市場 (7兆円規模)

Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013-2023, IDTechEx Ltd.

● フレキシブルエレクトロニクスの高機能化

➡ フレキシブル基板上で電子回路を作製することで実現できる



このような電子回路構成する為には、
電子デバイスを接続する**金属配線**や**層間絶縁膜**が必要

A: 金属配線技術

真空を用いた成膜：高品質薄膜が得られる反面、時間やコストが増加

インクジェット配線：低抵抗化する為にアニール工程が必要

➡ **インクジェット滴下同時低抵抗化技術を提案**

B: 層間絶縁膜 (SiO₂) 形成技術

CVD(化学気相堆積法)を用いた成膜

：プラスチックが耐えうる低温での絶縁膜形成は困難

➡ **低温で高品質 SiO₂ 絶縁膜を形成する技術を提案**

A：金属配線技術

● レーザ援用インクジェット技術

Akito Endo et al.,
Synthesiology - English edition, 4, No.1, 1-10 (2011).

● ガラスや Si 基板上

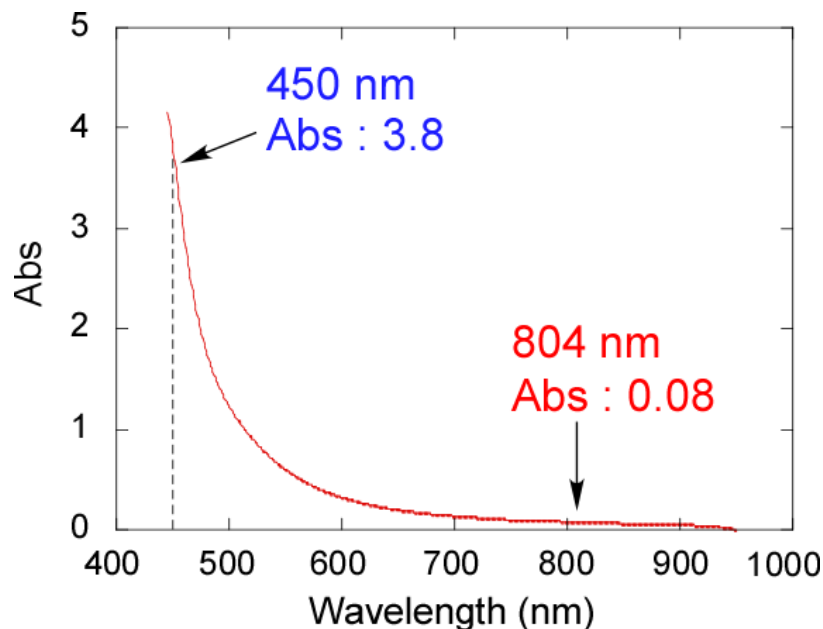
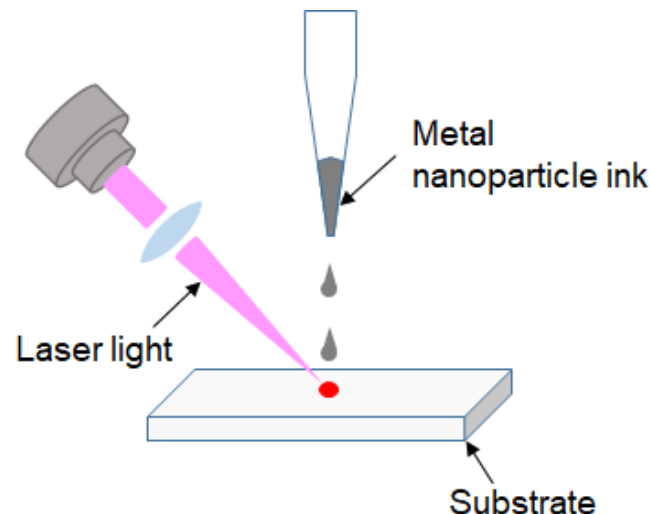
着弾と同時にアニールすることにより、
高いアスペクト比 (配線厚/配線幅)
1以上を持つ配線を描画可能



● プラスチック基板上に適用するには、液滴が着弾すると同時に、極短時間の瞬間的なアニールを行い、基材への熱伝導を抑制する必要がある。

Agナノインク：300-500 nm 付近で
プラズモン共鳴による強い吸収

➡ プラスチック基板への吸収も大きくなる



● 先行技術における課題

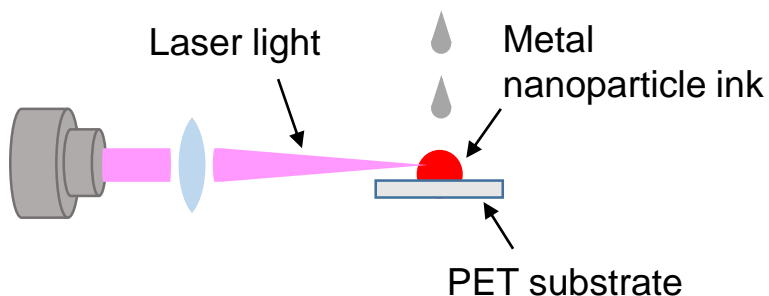
- レーザ光吸収による基材への熱ダメージ
- 描画後のアニール処理によるスループットの低下
- 描画後のアニール処理による基材への熱ダメージ

本研究では

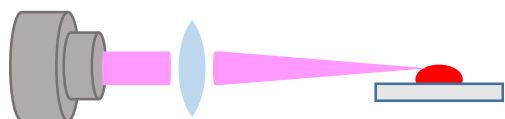
基材への光吸収を排除し、
描画と同時に低抵抗薄膜化できるレーザアニールとして

➡ 金属ナノインクの体積変化を利用したレーザアニールを提案

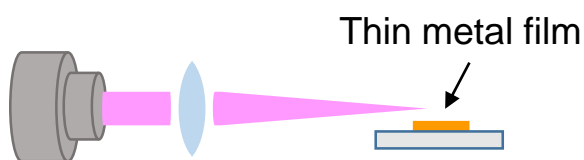
金属ナノインクの滴下



金属ナノインクの着弾
及びレーザー光の照射



低抵抗金属薄膜が形成



滴下直後の液滴は、分散液の体積分の高さを持ち、この高さを利用して液滴表面にレーザー光を照射し液滴に光吸収させ加熱する。液滴が高温になるに伴い、分散液が蒸発していく。(なお、金属ナノインクの沸点は約 105 °C。)

分散液が蒸発すると、レーザー光の焦点よりも低い位置に金属薄膜が形成される為、薄膜形成後はレーザー光の吸収はなく、温度上昇も自動で停止する。



● Ag ナノインク

固形分濃度：10 wt%
密度：1.12 g/cm³
粘度：3.9 mPa・s
表面張力：31.4 mN/m

● インクジェット条件

電圧：40 V
周波数：50~1000 Hz
吐出液滴径 (空中)：~40 μm
走査速度：1~10 mm/s

● レーザ波長及び出力

近赤外レーザー：804 nm
~ 47 W
ブルーレーザー：450 nm
~ 5 W

評価方法：体積抵抗率

$$\text{体積抵抗率} : R_v = R \times t \times F$$

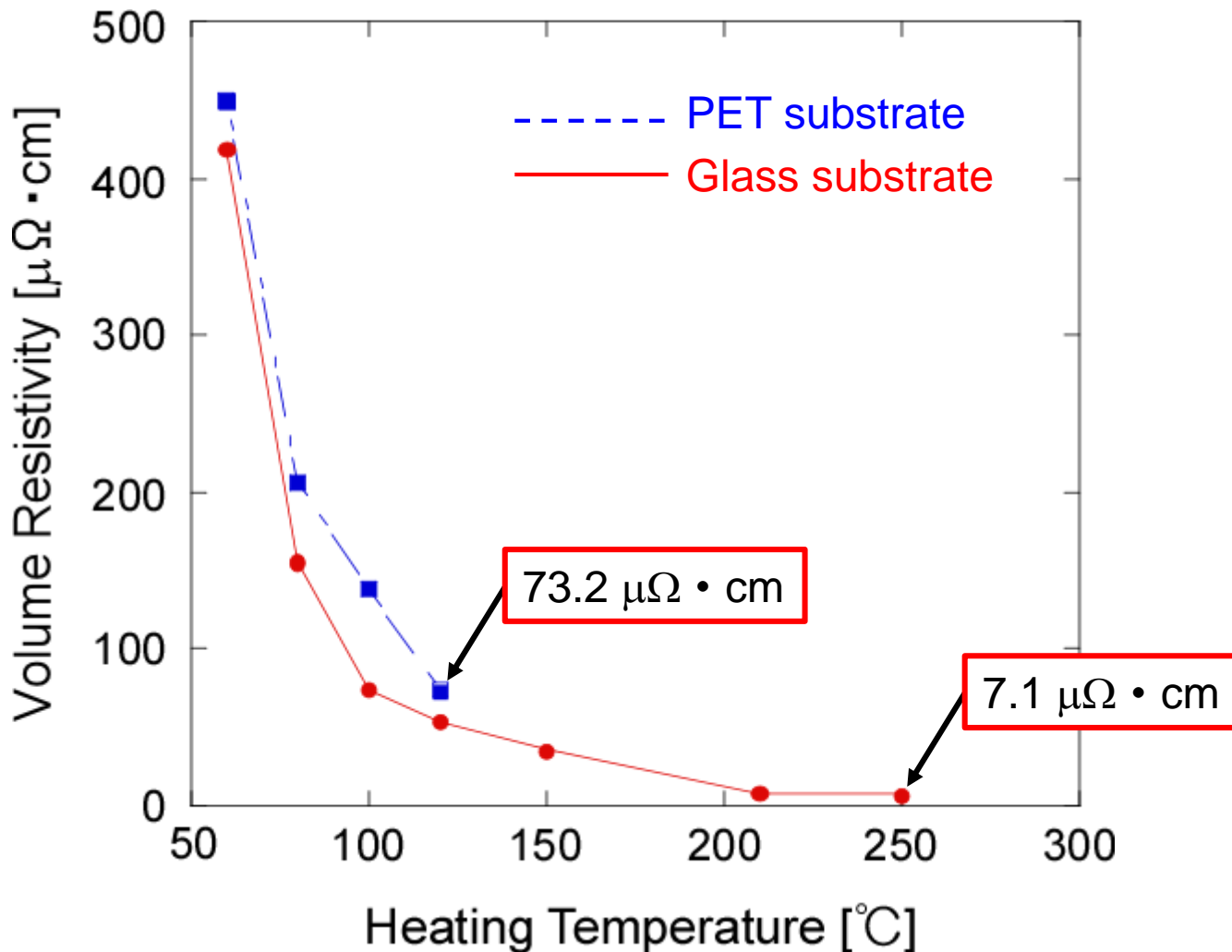
膜厚
↓

↑ ↑

抵抗値 補正係数

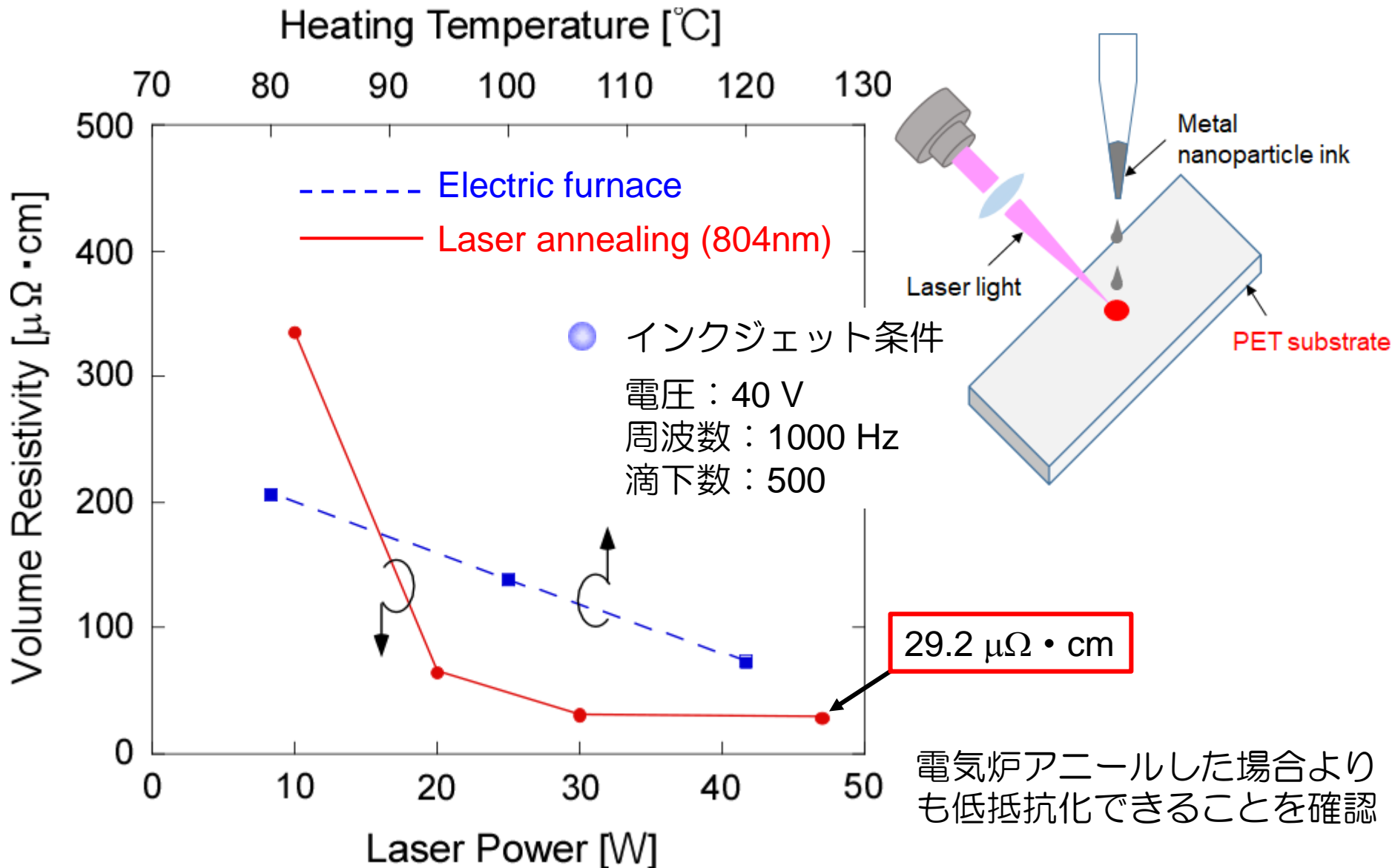
4 探針測定 JIS K7194に準拠
サンプル毎に算出

比較用：体積抵抗率

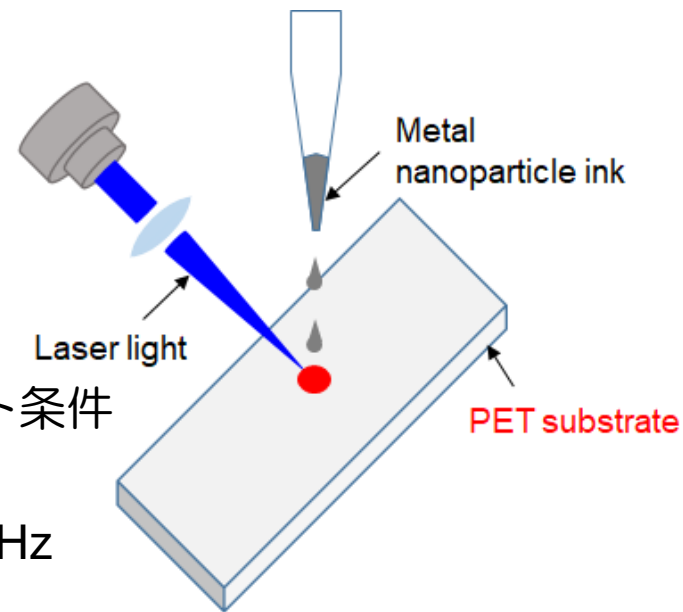
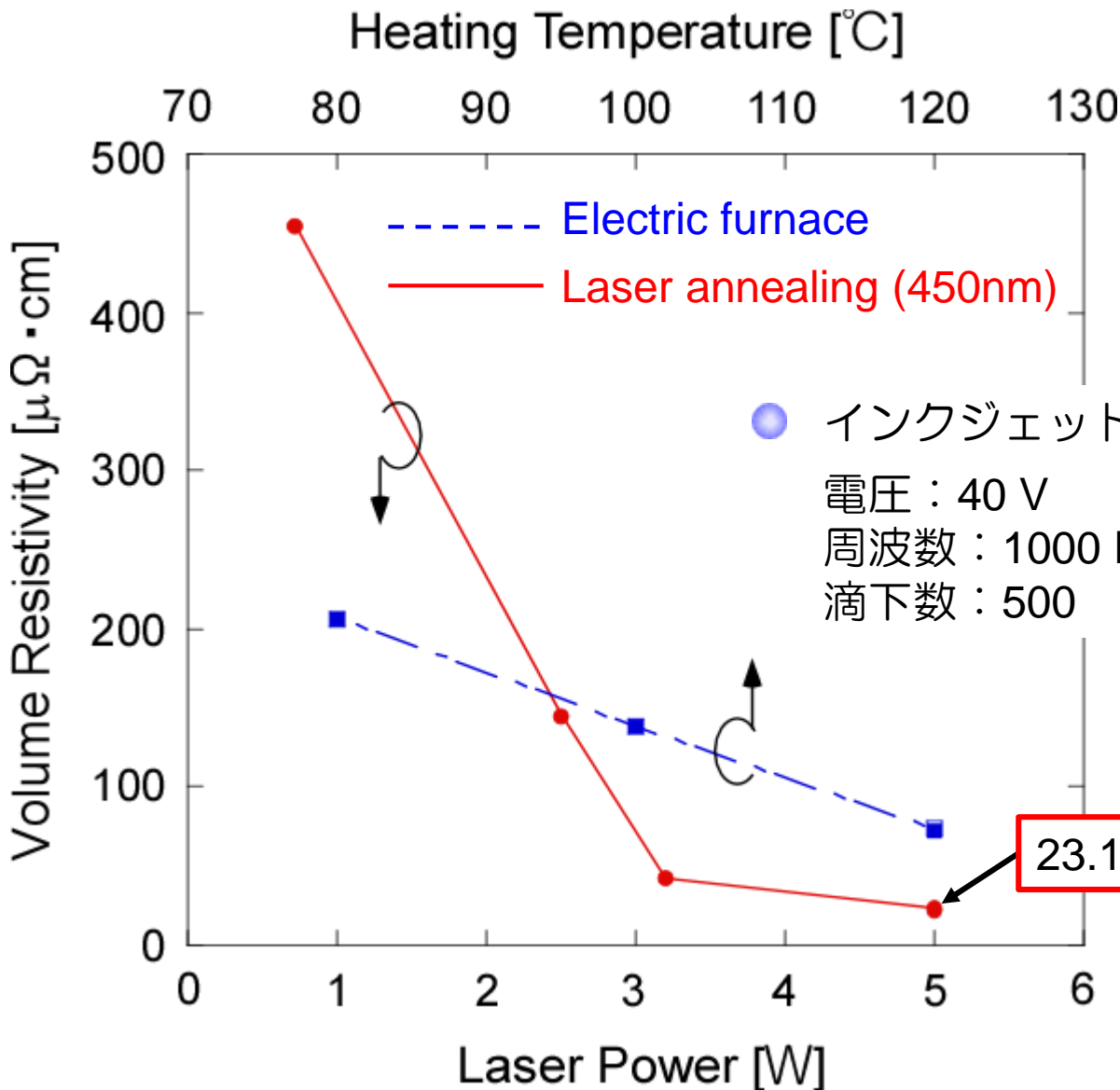


PET基板 : $120^{\circ}\text{C} \Rightarrow 73.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

Glass基板 : $250^{\circ}\text{C} \Rightarrow 7.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$



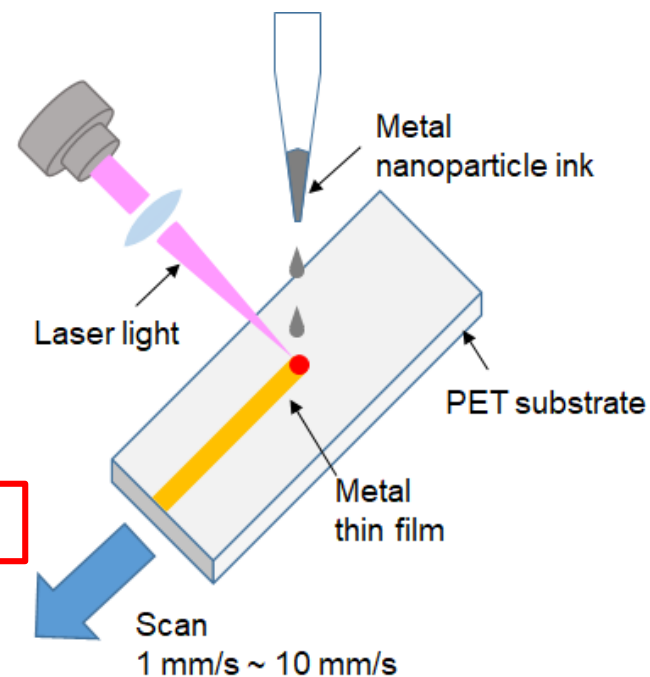
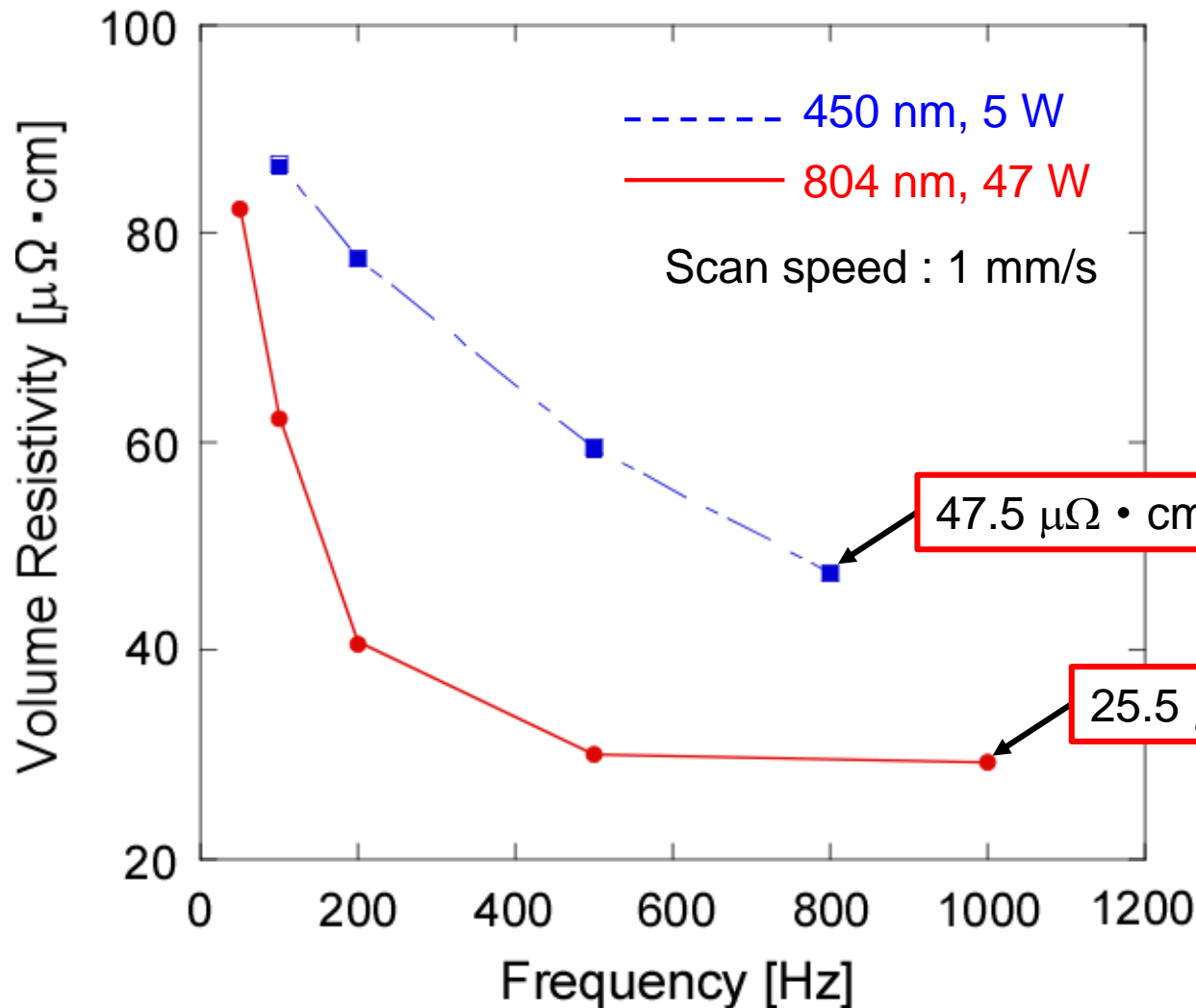
レーザー出力47W ⇒ 29.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ⇨ PET基板上でも低抵抗化可能



23.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

電気炉アニールした場合よりも低抵抗化できることを確認

レーザ出力 5W \Rightarrow 23.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ \Rightarrow 低抵抗化確認



ライン描画でも低抵抗化できることを確認

周波数の増加に伴い低抵抗化 ➡ 体積(高さ)の増加が温度上昇を促進

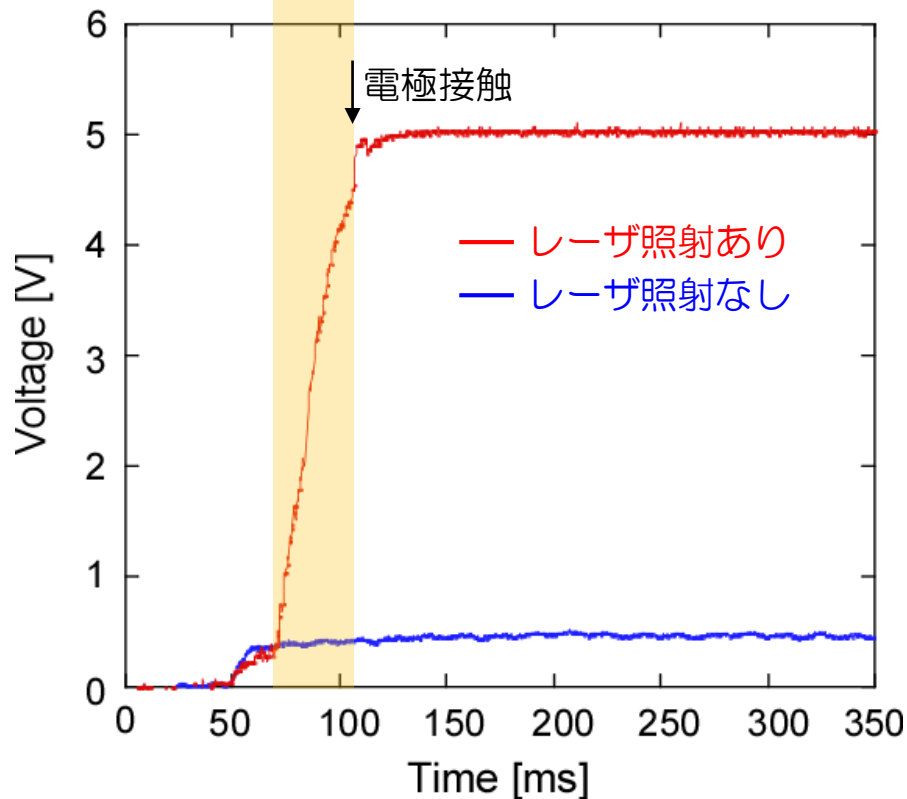
実時間測定： $\lambda = 804\text{nm}$, 47W

10000Hz

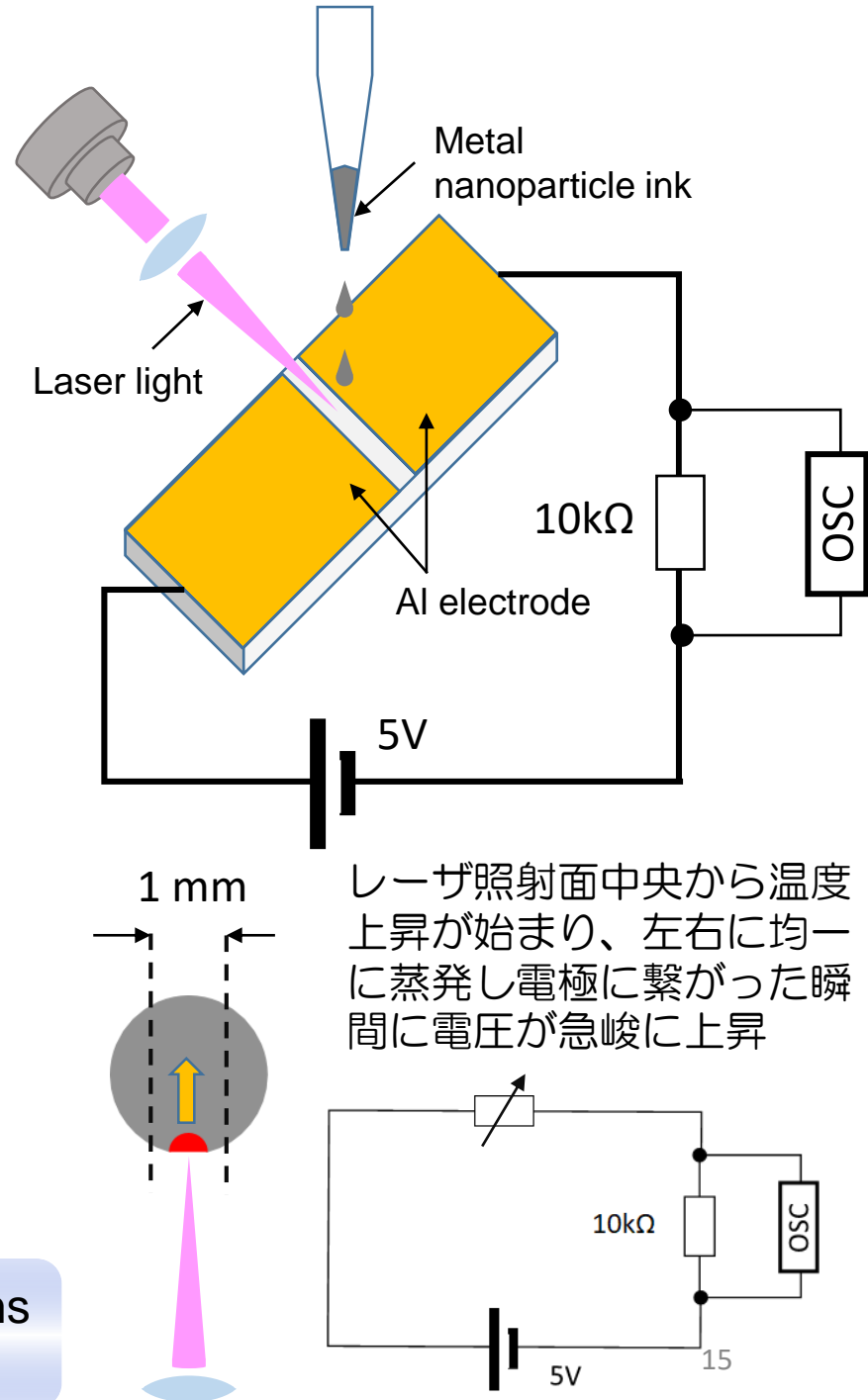
1000滴

蒸発期間

約50ms



約 500 μm 蒸発するのに要する時間：約 50 ms
⇒ ミリ秒オーダーでの膜形成



既存・先行技術課題	開発技術
<p>基材へのレーザー光吸収</p>	<p>滴下直後の金属ナノインクの体積を利用したレーザーアニールにより、基材へのレーザー光の吸収を排除することが可能となる。</p>
<p>描画後のアニール処理によるスループットの低下</p>	<p>金属ナノインクを滴下と同時にレーザーアニールすることで、描画後にアニール処理が不要となった。また、レーザー出力の向上によりmsを超える短時間での膜形成が期待できる。</p>
<p>描画後のアニール処理による基材への熱ダメージ</p>	<p>金属ナノインクのみをレーザーアニールすることで、基材含めたアニール処理が不要となり、基材への熱ダメージ（プラスチック基板に於いては大規模な収縮）を抑制できる。</p>

B：ポリシラザンの低温 シリカ転化技術

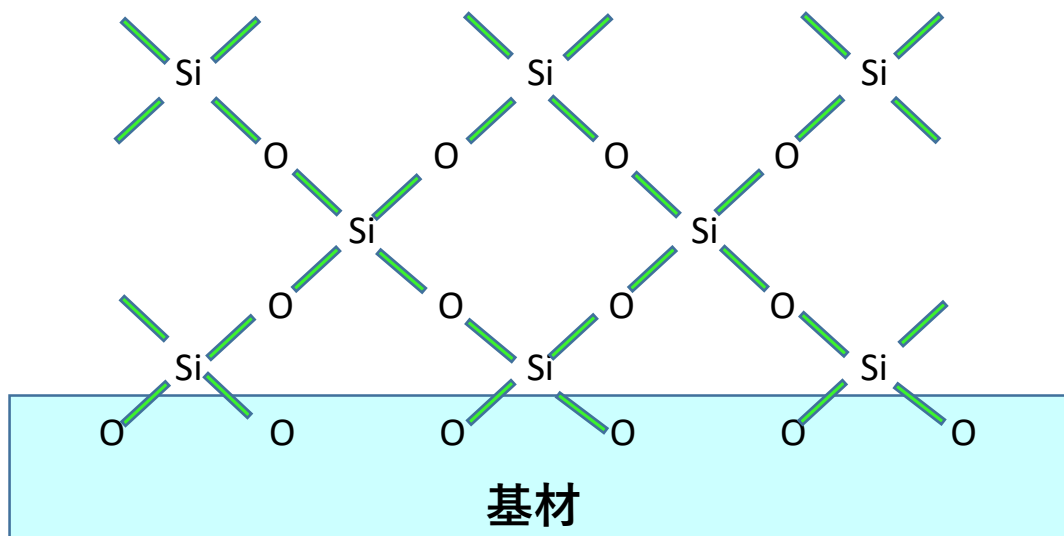
化学式



単位分子量 = 45 密度 = 1.3

単位分子量 = 60 密度 = 2.0

密着性 (基材との結合)



ポリシラザンは加熱により大気的水分と化学反応し、良質な SiO₂ 膜にシリカ転化させることが可能

- 低温でのシリカ転化法として、過酸化水素水(H₂O₂)を用いた転化法が提案

Jae-Seo Lee et al., Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (1) H23 (2010).

➡ 電気絶縁特性を劣化させる OH 結合の抑制課題

● ポリシラザンのシリカ転化における課題

- 450 °C 以上で 1 時間以上のアニール処理が必要となり、低耐熱基板上でのシリカ転化は困難
- 過酸化水素水 (H_2O_2) を用いて低温でシリカ転化する場合、OH 結合による電気絶縁特性の劣化

➡ やはり、基本となる H_2O との反応による低温シリカ転化法が必要

本研究では

基本となる H_2O との化学反応を低温で促進する方法として、

➡ 飽和水蒸気圧によるシリカ転化を提案

● 自然酸化膜除去

- RCA 洗浄
- フッ酸処理

● ポリシラザン (PHPS) 成膜

- スピンコーター
 - 回転数：4600 rpm
 - 時間：1 min
 - ➡ 約 110 nm

● シリカ転化

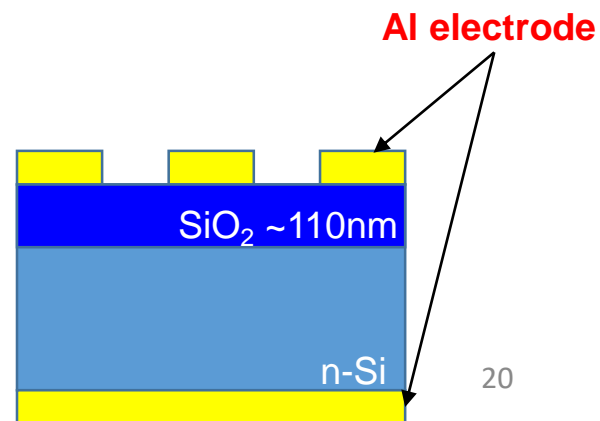
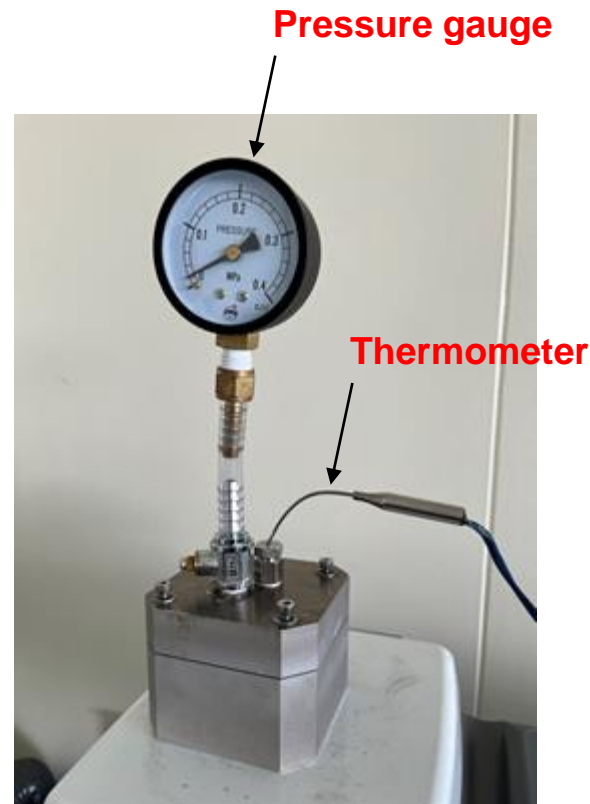
- 高圧水蒸気熱処理
 - 温度：103 °C
 - 時間：1 h
 - 純水：80 μ L

● MOSキャパシタ作製

- Al 真空蒸着
 - 真空度： 1×10^{-4} Pa 以下
 - 膜厚：100 nm 程度

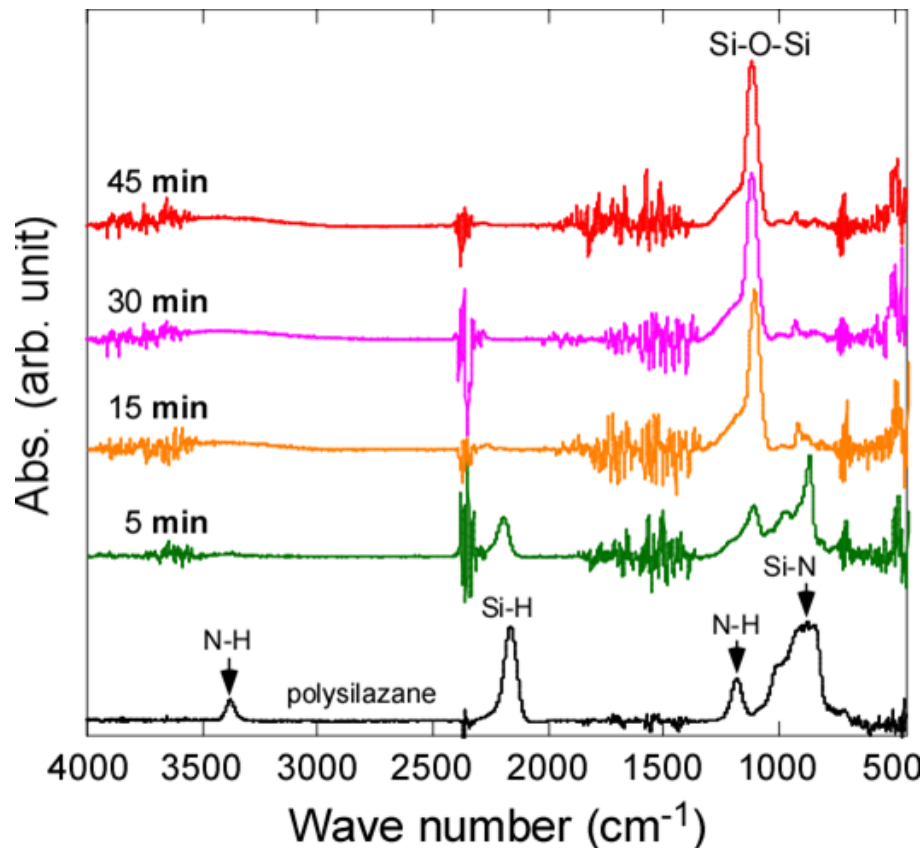
● 評価

- 膜質：FT-IR 分析
- 膜質：リーク電流密度測定



● 高圧水蒸気アニール処理

➡ 密閉チャンバー内に純水とサンプルを入れ、
103°C、飽和水蒸気圧 約 0.1 MPaでアニール

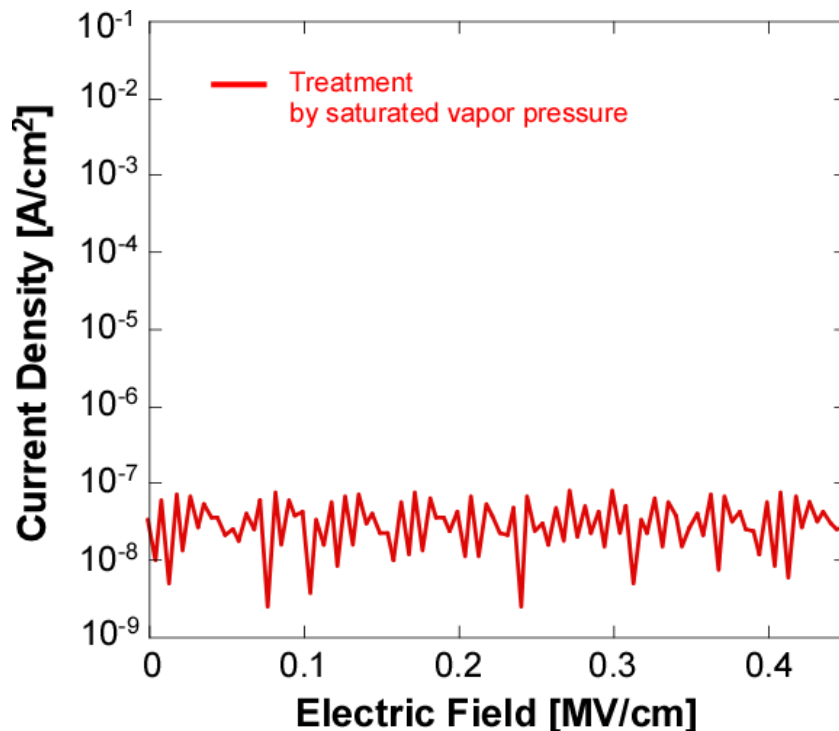
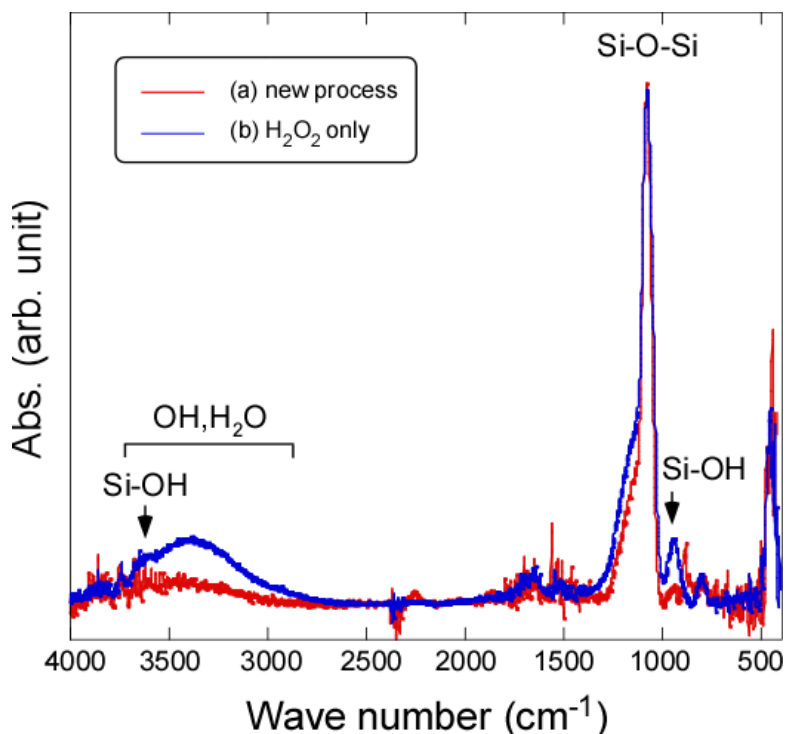


飽和水蒸気圧下で加熱処理を行うことで、100 °C 程度の低温かつ短時間で完全なシリカ転化が可能であることを示している。

● 低温でのシリカ転化法として、過酸化水素水(H₂O₂)を用いた転化法が提案

Jae-Seo Lee et al., Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (1) H23 (2010).

➡ OH 結合の抑制課題



提案技術は OH 結合を抑えつつ、低温でシリカ転化が可能

B：ポリシラザンの低温シリカ 転化技術のまとめ

既存・先行技術課題	開発技術
450 °C 以上で 1 時間以上のアニール処理が必要となり、低耐熱基板上でのシリカ転化は困難	飽和水蒸気圧によるシリカ転化法により、 <ul style="list-style-type: none">• 100°C 程度のプラスチックが耐えうる低温でシリカ転化が可能。• 最短 15 min 程度の短時間で完全なシリカ転化が可能。
過酸化水素水を用いて低温でシリカ転化する場合、OH 結合による電気絶縁特性の劣化	基本となる H ₂ O によるシリカ転化の為、 <ul style="list-style-type: none">• OH 結合を抑制したシリカ転化が可能。

新技術の特徴・従来技術との比較

A：配線の形成方法

- 従来技術の問題点であった、基材へのレーザー光の吸収及び、描画後のアニールを排除することに成功。
- 従来技術の問題点であった、アニールによる低耐熱基板の収縮を抑制することに成功。

B：シリカ膜の製造方法

- 従来技術の問題点であった、高温シリカ転化法をプラスチックが耐えうる 100℃ 程度の低温化に成功。
- 従来技術の問題点であった、低温シリカ転化法における OH 結合の取込みを抑制することに成功。

⇒なお、シリカ転化に 15~30 min 程度要す為、スループットの向上を目指し新技術を開発中。

現時点では、数分でシリカ転化させることに成功している。

想定される用途

- 低耐熱基板上での配線用途
- インクジェット描画同時低抵抗化装置製造

企業への期待

- 描画速度等の生産性の指標に関するデータも取得中です。
- また、本提案技術に関する評価実験、応用実験等も可能です。
- お気軽にお声がけください。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 配線の形成方法
 - 出願番号 : 特願2022-179567
 - 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
 - 発明者 : 酒池耕平
-
- 発明の名称 : シリカ膜の製造方法
 - 出願番号 : 特願2023-008679
 - 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
 - 発明者 : 酒池耕平

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業（JPNP20004）の結果得られたものです。

お問い合わせ先

独立行政法人 国立高等専門学校機構
本部事務局 研究推進課
国立高専リサーチ・アドミニストレータ
宮地 保好（みやち やすよし）

T E L 042-668-5495
e-mail KRA-contact@kosen-k.go.jp