



Title	柔軟エレクトロニクスにむけた配線技術開発
Author(s)	荒木, 徹平
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50521
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

柔軟エレクトロニクスにむけた配線技術開発

荒木 徹平

2014年 7月

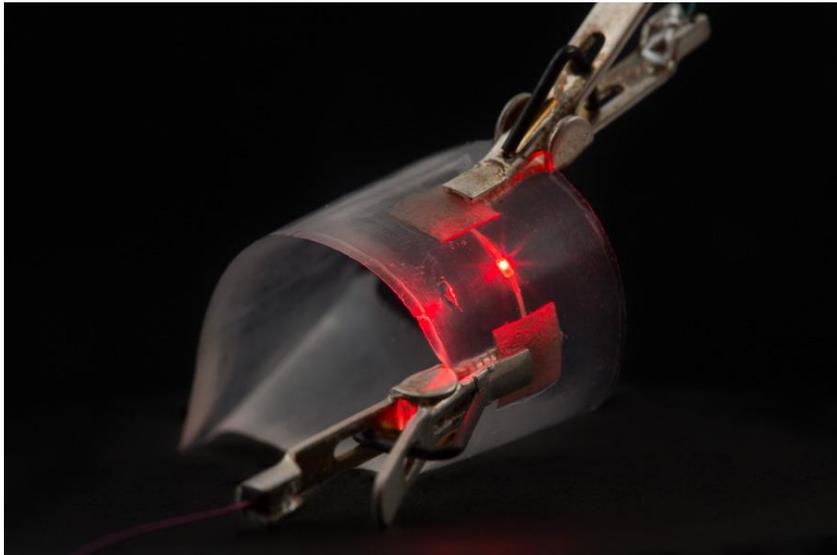
大阪大学大学院工学研究科
知能・機能創成工学専攻

目次

第 1 章	諸言	1
1.1	はじめに.....	2
1.2	ストレッチャブル導電性材料.....	4
1.3	ストレッチャブル透明導電膜.....	11
1.4	ロール・トゥ・ロール印刷プロセスでの配線形成	15
1.5	研究戦略・目的.....	19
第 2 章	伸縮性導体の超伸長化	29
2.1	はじめに.....	30
2.2	実験方法.....	30
2.3	伸縮性導体の伸長性におよぼすエラストマー種類の影響	32
2.3.1	折り曲げ実験	32
2.3.2	超伸長実験.....	33
2.3.3	超伸長を実現した要因.....	36
2.4	ポリアウレタンベースの伸縮性導体を用いたひずみセンサ	39
2.4.1	銀含有量とボイド含有量の影響	39
2.4.2	繰り返し疲労試験.....	41
2.5	まとめ	43
第 3 章	低ヘイズ透明導電膜にむけた銀ナノワイヤのロング化	45
3.1	はじめに.....	46
3.2	実験方法.....	46
3.3	ロング化の化学合成条件（温度と攪拌時の回転数）	47
3.4	銀ナノワイヤ透明導電膜の光学的特性および電気的特性	49
3.4.1	銀ナノワイヤ透明導電膜の平行光線透過率.....	49
3.4.2	加熱処理した銀ナノワイヤ透明導電膜	50
3.4.3	室温形成による銀ナノワイヤ透明導電膜	52
3.5	ヘイズとワイヤ長の予測	53
3.6	まとめ	55
第 4 章	光技術による微細配線形成.....	57
4.1	はじめに.....	58
4.2	実験方法.....	58
4.2.1	高出カランプによる光照射	58
4.2.2	レーザー転写印刷.....	59
4.3	銅錯体インクによる銅薄膜配線の形成	61
4.3.1	高出カランプによる光焼成	61

4.3.1.1	銅錯体インクの特徴と形態推定	61
4.3.1.2	銅錯体インクで作製した配線の諸特性	65
4.3.2	レーザー転写印刷による微細液滴形成	68
4.4	レーザー転写印刷による銀ナノワイヤ微細配線の形成	69
4.4.1	銀ナノワイヤ膜のアブレーション閾値	69
4.4.2	剥離層による銀ナノワイヤ保護	70
4.4.3	ストレッチャブル微細配線	71
4.4.3.1	微細配線の形成と電気的特性	71
4.4.3.2	ストレッチャブル微細配線の電気的特性	74
4.4.3.3	埋め込み LED チップの作製と接続試験	76
4.4.4	微細透明配線	78
4.4.4.1	透明な微細配線の形成と電気的特性	78
4.4.4.2	衝撃波と飛翔している転写体の可視化	79
4.5	まとめ	81
第 5 章 結言		84
研究業績		87
謝辞		91

第1章 諸言



1.1 はじめに

本研究では、柔軟エレクトロニクスにむけた配線技術開発として、ゴムのように伸縮可能な金属配線材料である「ストレッチャブル導電性材料」の開発を行い、その材料を用いた印刷形成プロセスの確立を目指す。そこで、本節では、ストレッチャブル導電性材料の開発意義および印刷形成がもたらす効果について述べる。1.2 節では、ストレッチャブル導電性材料の研究動向を述べる。1.3 節では、ストレッチャブル性だけでなく透明性を有する導電性材料として「ストレッチャブル透明導電膜」の研究動向を述べる。1.4 節では、それら導電性材料を用いた印刷形成技術の研究動向を述べる。1.5 節では、材料開発プロセスから印刷形成プロセスの課題を抽出し、本研究における研究戦略および目的をまとめる。

従来のエレクトロニクスは、回路を構成するため、電極や信号伝達線としての金属配線材料や、トランジスタのように信号のスイッチングや増幅を行うための半導体材料が欠かせない。これらの電子材料は、ガラスエポキシ基板やシリコンウェハなどの固い基板上で高性能・高精細に形成され、リジッドな据え置き機器やモバイル機器などに実用化されている。一方、最近、ウェアラブルデバイスの実現に向けて、衣服や皮膚に直接貼り付けても違和感のない柔らかさを有する電子デバイス技術の開発が進められている[1-6]。ウェアラブルデバイスを代表とする柔らかいエレクトロニクスは、従来のエレクトロニクスにはなかった曲げ・ねじり・伸縮・圧縮などの人の動きに追従しなければならない。そのため、電子材料として、セラミックスなどの固くて脆い材料ではなく、フレキシブル性を有する有機半導体材料やエラストマーなどの基板材料の開発が重要である。特に、金属配線としての導電性材料は、フレキシビリティだけでなく、エラストマー基板とともに電子デバイス全体へ柔らかさを付加するための伸長性が求められている（図 1.1.1）。エラストマー基板は、有機半導体や封止材料（1 GPa 以上[7, 8]）のヤング率に比べて、低いヤング率（10 MPa 以下[9]）を有する。そのため、電子デバイス全体へ引張力を負荷した際、エラストマー基板が有機半導体や封止材料に対して先だって伸びるため、エラストマー基板上に形成された導電性材料は伸長に伴ってひずみを負担する。

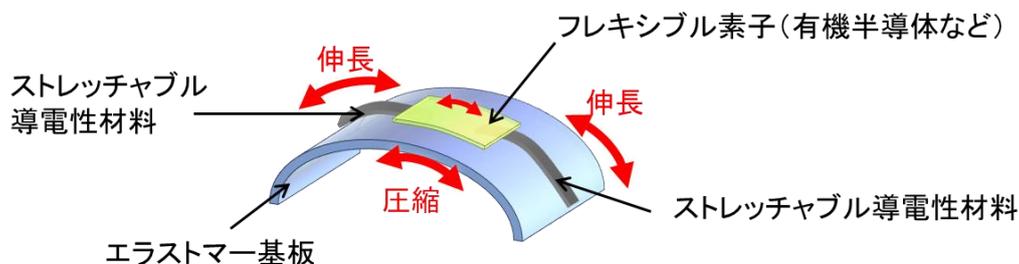


図 1.1.1 フレキシブルな素子に比べてひずみを多く負担するストレッチャブル導電性材料

さらに、ストレッチャブル導電性材料や有機半導体、有機メモリなどの柔軟な電子材料が連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセス（図 1.1.2）で大量にかつ大面積に製造可能となれば、柔らかい電子デバイスが低価格で実現する。すなわち、印刷技術が実現する柔らかいエレクトロニクスは、手軽に得られる大面積ウェアラブルデバイスを開発できる。例えば、デバイスとして柔らかい大面積センサが挙げられる（図 1.1.3）。そこでも、デバイス内のストレッチャブル導電性材料が、フレキシブル素子を電気的に接続しながら電子デバイス全体の柔らかさを維持する。そのため、従来のエレクトロニクスでは実現できなかった装着性およびモビリティ、センシング技術が得られ、ストレッチャブル導電性材料の開発が重要になる。このようなストレッチャブル導電性材料は、ウェアラブルまたはインプラント可能なヘルスケアデバイス[1-6, 10]などのメディカル分野のみならず、伸縮性が必要な人工筋肉[11-13]や人工皮膚[14-18]などロボティクス分野、柔らかいディスプレイ[19]や太陽電池[20]などの家電分野においても欠かせない素子の一つである。

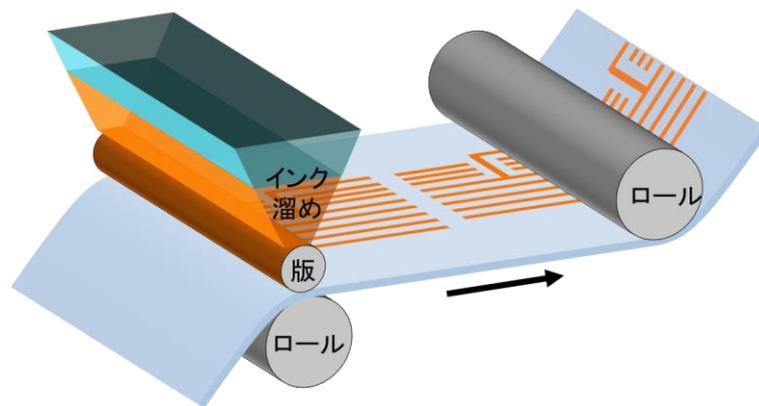


図 1.1.2 新聞印刷のように連続的に電子デバイスを印刷形成する「ロール・トゥ・ロール」プロセス、グラビア印刷（凹版印刷）をイメージしている

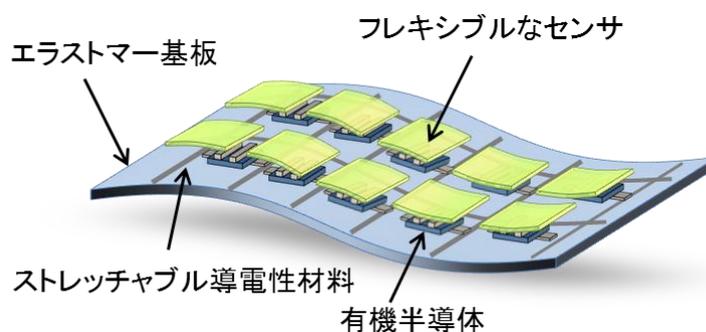


図 1.1.3 印刷技術が実現する柔らかいエレクトロニクスとしての大面積センサ

1.2 ストレッチャブル導電性材料

電気が通らかつ伸縮可能な材料は、過去に帯電防止材料や電磁シールド材料[21, 22]などの高い（電気）抵抗率の部材として研究され、既に実用化されている。しかし、近年、柔らかいエレクトロニクスの実現に向けて、低い抵抗率を有するストレッチャブル導電性材料（以後、伸縮性導体と呼称する）の研究開発が活発化している。本節では、伸縮性導体の開発動向を述べる。

図 1.2.1 は、開発動向として、伸縮性導体の初期抵抗率と伸長性を導電性物質ごとにまとめた。（図 1.2.6 は、図 1.2.1 と同様に電気的特性と伸長性の関係性を示すグラフであるが、作製手法および形状ごとに分類してプロットされており、より詳細である）。図 1.2.1 より、金属系の伸縮性導体は、カーボンナノチューブ（CNT）や導電性ポリマーに比べると低い抵抗率である。一方、CNT や導電性ポリマー系の伸縮性導体は高い伸長性を有することが特徴的である。現在では、金属ナノワイヤや金属ナノシート系の伸縮性導体は、高い伸長性と低い抵抗率を維持できている。金属粒子と CNT の組み合わせのようなハイブリッド系の伸縮性導体は、比較的低い抵抗率と高い伸長性を維持している。以下、これらの伸縮性導体に関する多くの技術を、導電性物質ごとに述べる。

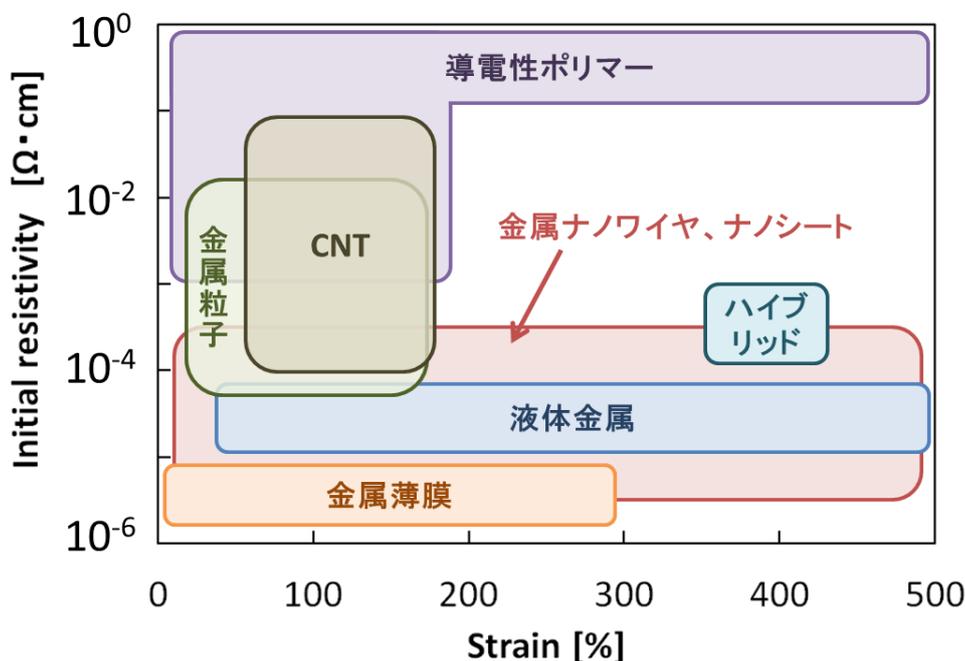


図 1.2.1 伸縮性導体の開発動向、各導電性物質に関する初期抵抗率および伸長可能なひずみ [1, 7, 11, 12, 15, 19, 25–60]

蒸着やスパッタリング、めっきで形成した金属薄膜は、低い抵抗率を有するが、数%ひずみしか伸びない。しかし、金属薄膜をシリコーンゴム (PDMS : ポリジメチルシロキサン)などのエラストマー基板上や基板内に形成すると、導電性を保持したまま 10%–20%ひずみ程度の伸長性を示す[23, 24]。1998年に Harvard University の Bowden らは、予め伸長させておいたエラストマー基板上へ金属薄膜を蒸着後、伸長緩和してシワ状の金属薄膜をはじめて作製した(図 1.2.2) [25]。この手法でシワ状に成型した Au 薄膜は、30%ひずみ近くまで伸びて通電可能である[26, 27]。しかし、高ひずみの基板上に形成された配線は、伸長緩和後に破壊されやすい。そこで、2011年に Wang らは、Polyelectrolyte で基板をコートすることにより配線と基板の密着性を向上し、300%も伸びるシワ状 Cu めっき配線を開発した[28]。この「予め基板を伸長させる」手法は、プレストレッチ法やプレストレイン法と呼ばれ、金属薄膜の伸長性を高めるだけでなく、新規導電性物質として研究が盛んな導電性ポリマー[12]やCNT[15, 29, 30]、グラフェン[31, 32]、銀ナノワイヤ[33, 34]、さらには薄膜デバイス[5, 6, 35]などの伸縮性能を生み出すことができる(詳細は後述する)。また、金属薄膜はエッチングにより馬蹄状やジグザグ状にパターニングして伸縮性導体として使用できる(図 1.2.2) [1, 11, 36–39]。馬蹄状 Au 薄膜は、報告当初において 50%ひずみほどの伸長性を有していたが[36, 37]、パターニングを最適化することで 100%ひずみまで伸長可能である[1, 38, 39]。さらに、金属薄膜の形成方法として、真空中のアーク放電プラズマで金属クラスターを基板表面へ物理蒸着するイオンインプランテーションという技術がある。この手法によりエラストマー基板表面へ Au 粒子または Pt 粒子を埋め込んで形成した配線は(図 1.2.2)、 $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 台の抵抗率を有し、また 175%ひずみまで伸長可能である[40]。この金属粒子を基板表面へ埋め込む方法は、図 1.2.1 (および図 1.2.6) 中の金属粒子の系統としてプロットしている。

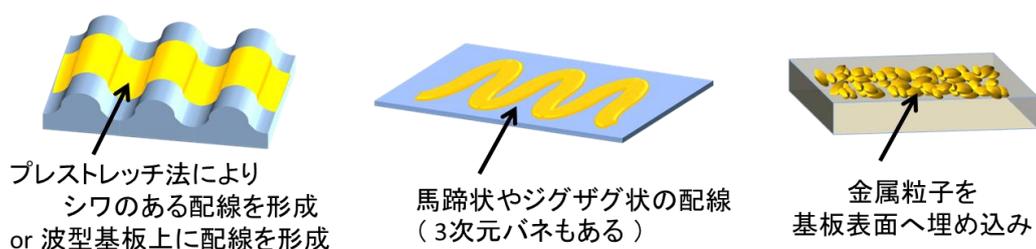


図 1.2.2 シワ状または波型の伸縮性導体、および、バネ状に作製された伸縮性導体、基板表面へ金属粒子を埋め込んだ伸縮性導体 [1, 11, 12, 15, 25–40]

しかし、前述した蒸着およびスパッタリング、イオンインプランテーションなどの手法は、真空プロセスを必要とし、長時間を要する。さらに、めっきやエッチングによる配線形成は多段の湿式プロセスにより廃液や廃棄物を大量に生み出す。そこで、短時間・省資源で配線形成できる印刷技術や簡便な手法により伸縮性導体が開発されている。例えば、スクリーン印刷[19, 41–44]やインクジェット印刷[44, 45]、ディスペンサ印刷[46]、転写印刷[47–50]や塗布[7, 51–53]、スプ

レー[15, 54]、紡糸[55–58]、浸漬[59, 60]など多岐にわたる。図 1.2.3 に、伸縮性導体の作製法として、印刷法や簡便な方法のイメージ図を示した。そこで、これらの手段および、これらの手段とプレストレッチ法を組み合わせで作製された伸縮性導体に関して、導電性物質ごとの開発動向を述べる。開発動向の詳細は図 1.2.6 を参照されたい。

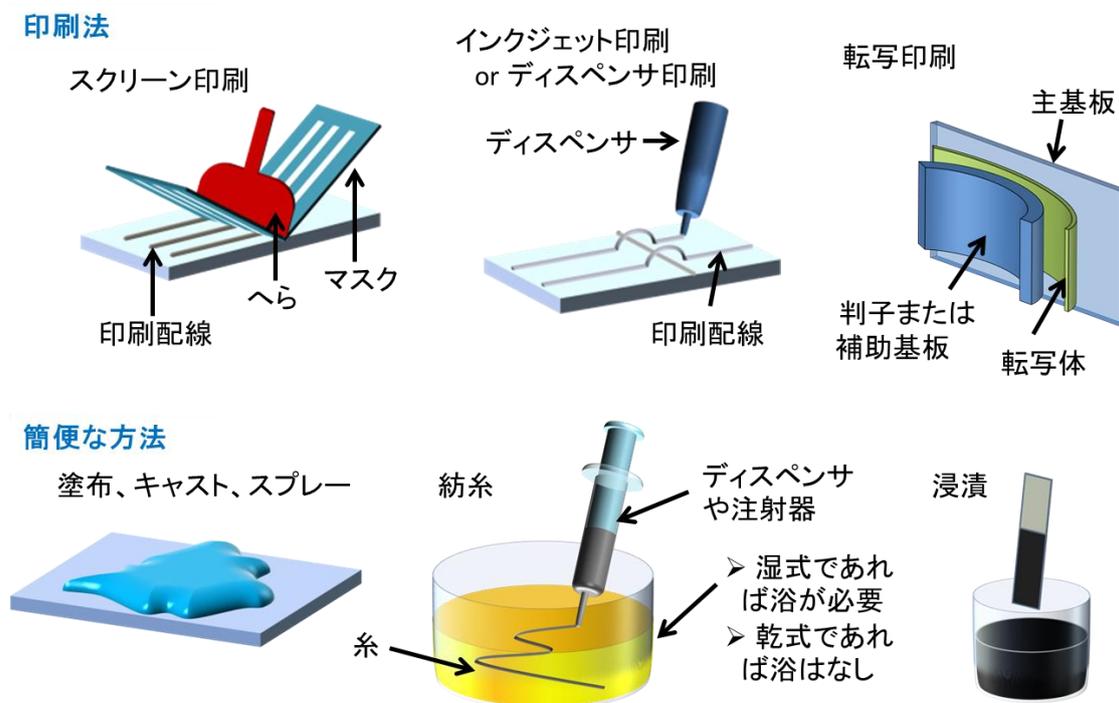


図 1.2.3 印刷法や簡便な方法で作製された伸縮性導体 [7, 15, 19, 41–60]

金属薄膜をインクジェット印刷やスクリーン印刷により伸縮性導体を作製した報告がある。波型に成形された PDMS 基板上へ銀ナノインクをインクジェット印刷後 100°C で焼結すると、波型の配線が得られる。この波型の配線は、 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率を示し、さらに PDMS でカバーされると 30% ひずみまで安定した抵抗値を示す[45]。他方、触媒インクを基板上にインクジェット印刷またはスクリーン印刷し、基板をめっき浴に漬けて金属薄膜をパターンニング形成した伸縮性導体がある[44]。プレストレッチした基板上へ触媒インクを配線後、無電解めっきにより作製されたシワ状の銅薄膜は、20% ひずみまで伸長する。以上のように、伸縮性導体として印刷法により形成された金属薄膜は、30% ひずみ以内の低い伸長性であるため、配線の密着性向上などにより[28]、今後高伸長化されることが期待される。

導電性ポリマーは高いフレキシブル性と伸長性をもつため、あらゆる手法で伸縮性導体が開発されている。信州大学の渡辺らは、プレストレッチ法によりポリウレタン基板上へポリピロールをキャストして伸縮性導体を作製し、アクチュエータの電極として使用した[12]。Yue らの報告

では、35%ひずみのプレストレッチにより作製された伸縮性導体は、35%まで安定な抵抗値を示し、さらに60%まで通電する。プレストレッチのひずみ以上に伸長性が得られる理由は、導電性ポリマー自体に伸長性があるからである。また、ポリピロール（抵抗率： $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台）をナイロンスパンデックス（伸長性のある布）へ塗布して作製した伸縮性導体は、簡便な方法にも関わらず、100%ひずみまで伸長可能である[52]。Granero らは、ポリスチレン系ゴムと導電性ポリマー（P3HT：p型半導体材料として知られるポリ3-アルキルチオフェン）の複合材料を用いて紡糸により導電性糸を作製した[57]。この導電性糸は $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い抵抗率を有するが、伸長中にP3HT分子の接触が増えることで導電性を向上させながら975%ひずみまで伸びる。一方、Stanford大のBaoグループは、導電性ポリマーであるPEDOT:PSS自体の伸長性を向上させた[7]。PEDOT:PSS膜はドーパされた状態で $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 前後の抵抗率を有し、10%ひずみ以内の伸長性を有する。しかし、PEDOT:PSS溶液へ別のドーピング剤として高沸点溶媒のZonylを1%加えて、UVオゾン処理により活性化されたPDMS基板上へ塗布形成すると、PEDOT:PSS膜は導電性を損なうことなく高い伸長性能を有して188%ひずみまで通電する。伸長性が向上した理由は、Zonylを含有したPEDOT:PSS膜中で、PEDOTのグレインサイズが通常より大きく（粒径10 nm程度に）なったためである。以上より、導電性ポリマーは $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い抵抗率を有するが、それ自体が約3倍も伸長可能であった。さらに、ゴムと導電性ポリマーの複合材料では約11倍伸長可能であった。

CNTを使用した伸縮性導体は、導体中でCNTがランダムネットワークを形成して 10^{-4} – $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を示す。東京大学の染谷グループは、高アスペクト比のCNT（幅3nm、長さ1mm以上）とイオン性液体を混練させたペーストを作製し、スクリーン印刷により配線を描画した[19, 41]。高アスペクト比のCNTは伸長時のネットワーク維持に寄与し、イオン性液体はCNTの導電性と分散性を向上させる。そのため、印刷配線は120%ひずみまで $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率を常に一定に保つことができる。さらに、CNTを多く含有した印刷配線は $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低い抵抗率を示す。しかし、CNTを多く含有した印刷配線は低い伸長性を有して、50%ひずみで断線する。CNTを用いた伸縮性導体のさらなる伸長性向上として、シワ状（wavy状）のCNTを形成する方法がある（図1.2.4）。CNTリボンにPDMS基板内に埋め込んだ伸縮性導体は、 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率であり、2回目以降の伸長で同じ抵抗値を100%ひずみまで維持する[51]。この2回目以降の伸長中に抵抗値が一定になる現象は、Lipom らや Lin らの報告でも観察されており、1回目の伸長をプレストレッチと見なすことができる[15, 30]。PDMS基板上にスプレーコートされたCNTは、1回目の伸縮時に変形するPDMSより外力を受けてwavy状になる[15]。また、イオン性液体とポリウレタンをバインダーとしたCNT複合材料では、1回目の伸縮後（100%ひずみでのプレストレッチ後）にCNTがwavy状になり、加熱するとCNTの導電性が向上する[30]。そのため、

このCNT複合材料は、CNTを用いた伸縮性導体の中でも低い抵抗率 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、さらにプレストレッチ時のひずみを上回る 200%ひずみまで一定の抵抗値を保つことができる。従来のプレストレッチ法によりCNTフィルムをPDMS基板上に形成した伸縮性導体は、140%ひずみまで一定の抵抗を示す[29]。網目状の布をCNT懸濁液へ浸漬させて作製した伸縮性導体は、きわめてシンプルな手法にも関わらず $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有し、伸長中に抵抗値を減少させながら 140%ひずみまで通電した[60]。以上より、プレストレッチ法によりCNT自体を wavy 状へ成型し、さらにイオン性液体を用いることで、200%ひずみの伸長性と $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率を有する伸縮性導体が達成されている。

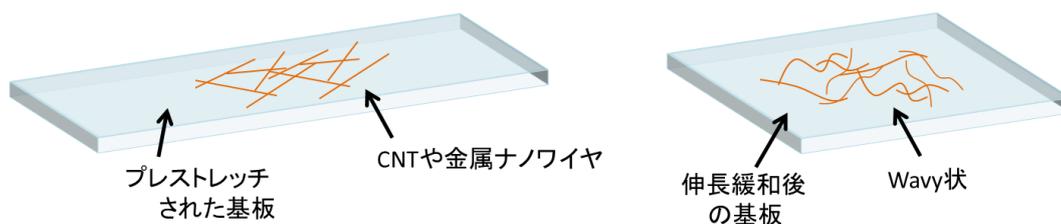


図 1.2.4 プレストレッチ法によりCNTや金属ナノワイヤをWavy状へ成型

銀ナノワイヤ（通常では直径約 70 nm、長さ約 10 μm ）を用いた伸縮性導体は、ワイヤの高いアスペクト比により伸長時にワイヤ同士のネットワークを維持しやすい。そのため、伸縮性導体は高い伸長性を有しながら、同時に金属の性質により高い導電性を得る。多くの報告では、銀ナノワイヤ溶液をろ過（フィルタリング）してメンブレンフィルタ上に残った膜、または銀ナノワイヤ溶液をSiウェハ上にキャスト後乾燥して得られた膜を、エラストマー基板上に転写して伸縮性導体を作製している。銀ナノワイヤ膜をPDMS基板上へ転写して作製した伸縮性導体は、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有し、0%から 100%ひずみまで 1 回伸縮されるとシワを形成する[47]。このシワを形成した伸縮性導体は、2 回目の伸長以降、60%ひずみまで一定の抵抗値を示す。Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)の Lee らは、合成したロングインナノワイヤ（直径 100–150 nm で長さ 20–200 μm ）で、5 倍以上伸びる伸縮性導体を開発した[33]。従来のプレストレッチ法に基づき、エラストマーである Ecoflex（BASF 社製生分解性脂肪族芳香族コポリエステル）基板上へロング銀ナノワイヤ膜を転写して作製した伸縮性導体は、460%ひずみまで安定した抵抗値を示す。この高い伸長性と低い抵抗率は、300%ひずみのプレストレッチ時にアニーリングを行うことで、ワイヤ同士の接点を強固にしたため達成できた。銀ナノワイヤ伸縮性導体膜のシワ形成は、プレストレッチ法なしでも可能である。メンブレンフィルタ上に残った銀ナノワイヤ膜へ、直接PDMS前駆体を流し込んでキュアすると、シワ状の銀ナノワイヤがPDMS上に転写される[50]。このシワ状の銀ナノワイヤ膜を有する伸縮性導体は、100%ひずみの伸長時に初期抵抗値から約 2 倍以内の増加に止まった。他方、高いアスペクト比をもつ金ナノシート（厚さ約 20 nm、粒径約 10 μm ）を用いた伸縮性導体も転写により作製可能で、伸長時に低い抵抗値

を維持できる。Yonsei University の Jeong グループは、水面上に単層の金ナノシートを密に敷き詰め、浮いている金ナノシート膜を PDMS の判子で EcoFlex 基板上へ転写した [48, 49]。転写した金ナノシート電極は、150°C加熱で $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を有する。EcoFlex 基板上に横 200 μm × 縦 500 μm の金ナノシート電極をアレイ状にパターニングした際、電極は横軸方向で 120%ひずみまで伸長し、縦軸方向で 40%ひずみまで伸長して通電した。電極に対する基板の割合は、横軸方向が縦軸方向に比べて多い。そのため、EcoFlex 基板が大きく歪むことで電極へのひずみが緩和され、横軸方向において高い伸長性を示した。以上より、アスペクト比の高い銀ナノワイヤや金ナノシートで作製した伸縮性導体は、2 倍程度の伸長を示した。特に、銀ナノワイヤを用いた伸縮性導体は、バルクに近い抵抗率 $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ を有することが可能であり[33]、プレストレッチャ法とアニーリングを組み合わせた場合には 5.6 倍も伸びて低い抵抗値を維持できる。

金属粒子とバインダーを混練して作製したペーストは、印刷・キュアにより伸縮性導体となる。金属粒子を用いた伸縮性導体は、粒子同士がパーコレーションネットワークを形成することで導電性を発現し、伸長中では粒子の接点が無くなるまで通電する。大阪大学の菅沼グループは、金属マイクロ粒子と PDMS 前駆体でペーストを作製し、PDMS 基板上へマスク印刷後、キュアして伸縮性導体を作製した。（マスク印刷とスクリーン印刷は同類の手法。スクリーン印刷は金属マスクと金属メッシュを判として用いる。マスク印刷は金属マスクのみを判として使用する。）この伸縮性導体は、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率を有し、シランカップリング剤を配合して粒子と PDMS の密着性が向上されているため、断線することなく 190%ひずみまで伸長可能である[42]。また、この金属マイクロ粒子と PDMS 前駆体を混練したペーストは、200°Cのオイルバス中で紡糸すると硬化して導電性糸となる。この導電性糸は、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 台抵抗率を有して 15%ひずみまで一定の抵抗率を示す[58]。Illinois University の Rogers らは、高粘度の銀ペーストをディスペンサで印刷して 3 次元バネを形成した。この 3 次元ばねは、 $5.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ を有して、30%ひずみまで一定の抵抗値を示す[46]。一方、金属錯体インクは、基材へ塗布または浸漬後、還元して金属粒子となる。プラチナ錯体とポリウレタンを攪拌したインクを、ポリウレタン基板上へ塗布して UV 照射を行うと、照射した側の表面のみプラチナ粒子が還元して配線を得る[53]。この配線は、 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 前後の抵抗率を示して、150%ひずみまで通電可能である。また、Park らは、Si ウェハ上で紡糸して作製した SBS (styrene-block-butadiene-block-styrene) 布を銀塩溶液に浸漬後、ヒドラジンで還元して銀粒子を布上にコーティングした[59]。銀粒子でコートされた布は、 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 抵抗率を有して、140%まで伸長する。一方、Sungkyunkwan University の Baik グループは、CNT と銀粒子のハイブリッド複合材料により、伸長時に一定の抵抗率を示す伸縮性導体を開発した[43, 55]。CNT および銀粒子、イオン性液体、polyvinylidene fluoride を混練して作製されたペーストは、ヘキサン中での紡糸や簡便なマスク印刷により配線を形成できる。特に、100°C以上でキュアして

作製した導電性糸は、 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有し、490%ひずみまで伸長する。さらに、導電性糸は、糸中でCNTが銀粒子同士の接触抵抗を減らしているため、 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の低い抵抗率を実現できる。また、導電性糸で作製した編物は100%ひずみまで一定の抵抗値を示す。以上のように、金属粒子を用いた伸縮性導体は、導電性ポリマーやCNTと異なり、ドーピング剤やイオン性液体を使用せずに $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を容易に達成し、CNTを用いた伸縮性導体と同レベルの3倍伸長をプレストレッチ法なしの印刷技術のみで実現できる。

上記以外の報告で、最後に、液体金属を用いた伸縮性導体[56, 61–64]を紹介する。液体金属を基板内の流路へ流し込んだ伸縮性導体は（図 1.2.5）、 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率を有し、流路の形状を選べば伸長時に一定の抵抗値を示す。Harvard University の Whitesides グループは、PDMS 内に、直線状や網目状などさまざまな流路を作製し、液体金属を流し込むことが可能であると報告した[61]。伸縮性導体の作製方法は次の通りである。まず、フォトレジスト（樹脂）でパターンニングされた Si ウェハ上へ PDMS 前駆体を流し込み、前駆体をキュアして PDMS へパターンニング（流路）を転写する。流路を有する PDMS 膜を Si ウェハより剥離したのち、パターンニングされていない PDMS 膜で流路へ蓋をする。蓋をする前には、液体金属を流し込む箇所に予めパンチで穴を空けておく。このように 2 枚の PDMS 膜をサンドイッチすることにより PDMS 内に流路を作製可能である。液体金属として $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 前後の抵抗率[62]を有する EGaln（Eutectic Gallium-Indium）が多くの研究で用いられている。EGaln を直線状の流路へ流し込んで作製した伸縮性導体は120%まで指数関数的に抵抗値が上昇する。一方、網状の流路を用いた伸縮性導体は、直線状の流路より伸長中の抵抗値上昇が抑えられ、100%ひずみにおいて初期抵抗値の約3倍程度に抵抗値が増加する[63]。多段のパターンニングにより作製された多孔質の PDMS 基板内へ EGaln を流し込んだ伸縮性導体は、220%ひずみまで常に一定の抵抗値を示す[64]。さらに、スチレン系ゴムで中空糸を作製し、その糸中に EGaln を流し込んだ導電性糸も作製できる。この導電性糸は500%ひずみにおいて3倍以内の抵抗値変化を示す[56]。以上のように、液体金属を用いた伸縮性導体は、長時間要する多段の流路作製プロセスにより、超伸長領域で低い抵抗率を伸長時に維持できる。

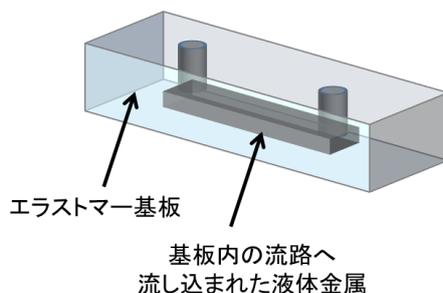


図 1.2.5 液体金属を用いた伸縮性導体

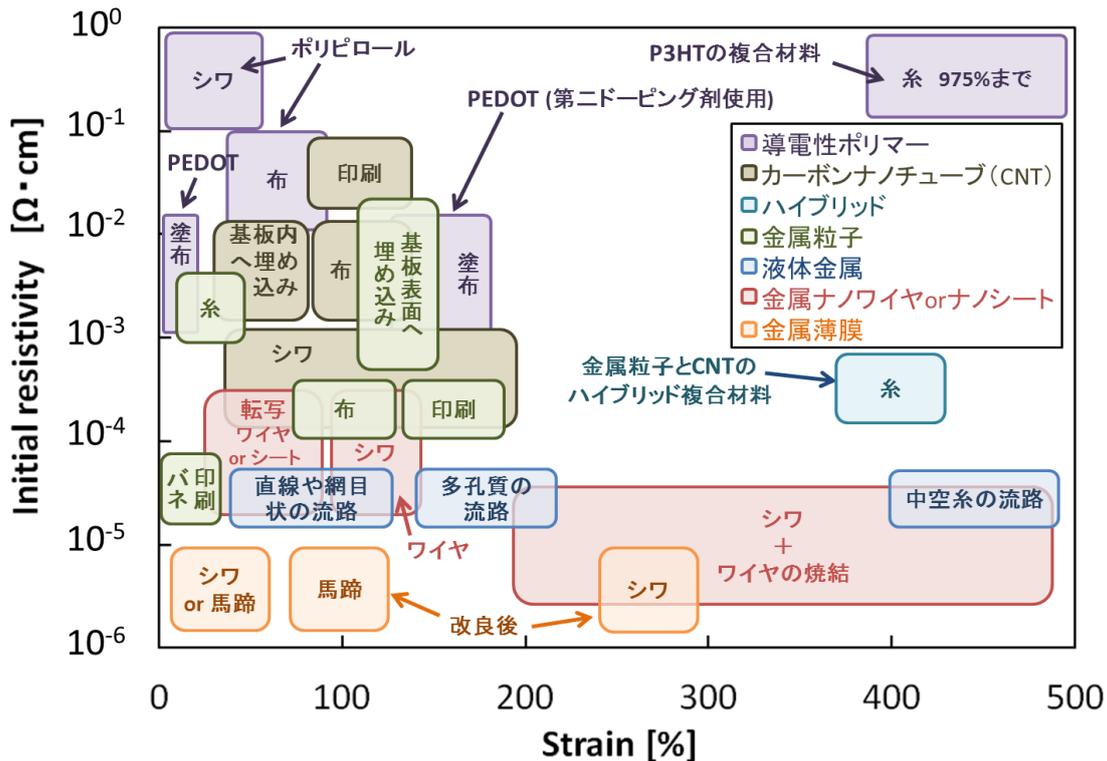


図 1.2.6 伸縮性導体の開発動向に関する詳細図、各導電性物質に関する初期抵抗率および伸長可能なひずみ [1, 7, 11, 12, 15, 19, 25–60]

図 1.2.6 に開発動向の詳細をまとめた結果を示す。これまでの報告された伸縮性導体は、印刷法や簡便な方法を用いて作製されており、金属粒子や金属ナノワイヤ、金属ナノシートを用いた場合には低抵抗率を得た[7, 15, 19, 41–60]。さらに、プレストretch法を組み合わせることで作製した伸縮性導体は、200%以上の高い伸長性を得ていた[28, 33]。伸縮可能な導電性系では、ハイブリッド複合材料または液体金属、導電性ポリマーを用いると、400%以上の高い伸長性を得ている。しかし、「予め基板を伸長させる」という機械的な作業を余分に必要とするプレストretch法[5, 6, 12, 15, 26–35]、0.001–0.03 mm/minにおける低速度での紡糸[46, 55, 58]、多段プロセスによる液体金属の基板への埋め込み[56, 61–64]などは、いずれも連続的なロール・トゥ・ロールプロセスの生産性を低下させる。また、印刷のみで作製した伸縮性導体は、200%ひずみ以下で導電性を失っており、超伸長性を得られていない。

1.3 ストレッチャブル透明導電膜

透明導電膜は、タッチパネルや太陽電池、ディスプレイなどのアプリケーションにおいて、透明かつ通電可能な材料として重要な役割を果たしている。現行の電子デバイスに使用されている透明導電膜は、酸化インジウムスズ (ITO) などの金属酸化物で作製されている。しかし、金属

酸化物は脆性を有するためポリマーを用いた柔らかなエレクトロニクスには不向きであった[65]。そこで、新規導電性物質である導電性ポリマー[7]やグラフェン[31, 32]、CNT [15, 66, 67]、金属ナノワイヤ[34, 54, 69]を用いて、ストレッチャブル性を有する透明導電膜を開発する報告が多くなっている。図 1.3.1 には、報告されたなかで代表的なストレッチャブル透明導電膜に関して、電気特性および伸長性、（光）透過率を示した。本節では、ストレッチャブル透明導電膜材料に着目してその動向を述べ、透明導電膜材料として有力視している銀ナノワイヤの特性に触れる。

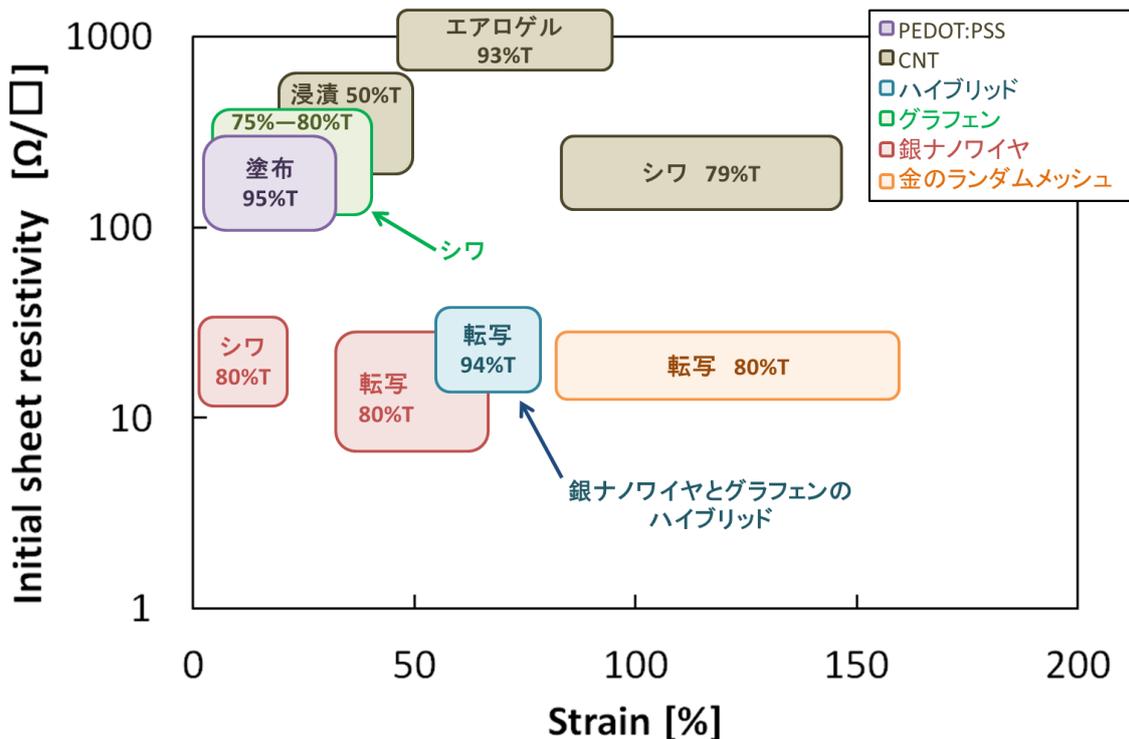


図 1.3.1 ストレッチャブル透明導電膜の開発動向。各導電性物質に関する初期シート抵抗および伸長可能なひずみ率。透過率を%Tで表示し、図 1.2.3 を参照に形状や作製方法を記載 [7, 15, 31, 32, 34, 54, 66–70]

新規導電性物質を用いると、図 1.2.3 で紹介したような簡便な方法でストレッチャブル透明導電膜を作製できる。前節で紹介した導電性ポリマーの PEDOT:PSS は、塗布形成のみで透明性と伸長性を備えた透明導電膜になる[7]。Zonyl を含有した PEDOT:PSS で作製した透明導電膜は、透過率 95%において 260 Ω/\square を示し、30%ひずみ以内であればひび割れなく伸長できる。一方、Sungkyunkwan University の Choi グループは、CVD(化学気相成長、chemical vapour deposition)で作製した数 cm 角の複層グラフェンシートを溶液中に浮遊させて、透明な PDMS 基板へ転写することで透明導電膜を形成した[31]。グラフェンシートは透過率 80%においてシート抵抗 280 Ω/\square を有し、透明導電膜は 6%ひずみまで伸長させても安定した抵抗値を示した。12%ひずみのプレストレッチ法により作製したグラフェン透明導電膜は、プレストレッチした方向へ 25%ひずみま

で一定の抵抗値を示し、プレストレッチしていない方向でも 11%ひずみまで安定した抵抗値を得る。しかし、プレストレッチのひずみが大きいと、グラフェンシートは破壊される。そこで、Chenらは、グラフェンシートを波状の銅基板上で CVD により作製した[32]。得られた波状のグラフェンシートは、平らなグラフェンシートより透過率が数%ほど劣るものの、40%ひずみまで安定した抵抗値を示す。他方、CNT を用いたストレッチャブル透明導電膜は、高い伸長性を実現できる。金属性 CNT をスプレーにより PDMS 基板上に塗布して作製した透明導電膜は、透過率 79%において $328 \Omega/\square$ のシート抵抗を示す[15]。CNT をスプレー法により作製した透明導電膜は、ランダムネットワークを形成した CNT により導電性を得て、CNT の隙間より光を透過させる(図 1.2.4)。さらに、プレストレッチ法を適用した透明導電膜は、前述したように CNT が wavy 状になるため、150%ひずみまで一定の抵抗値を示す。また、一軸配向した CNT 膜を交互積層させたシートを PVA (ポリビニルアルコール) へ浸漬させて作製した透明導電膜は、透過率 50%において約 $500 \Omega/\square$ のシート抵抗であり、35%ひずみまで等方的にのびて通電する [66]。さらに、CNT エアロゲル(多孔質状の CNT 膜)を PDMS へ浸漬させて作製した透明導電膜は、透過率 93%において $1000 \Omega/\square$ 以上の高いシート抵抗を有するが、100%ひずみまで伸長しても一定の抵抗値を示す[67]。以上のように、導電性ポリマーやグラフェン、CNT などの材料で、30%ひずみから 150%ひずみまで伸長できるストレッチャブル透明導電膜の作製が可能である。

最近、金のランダムメッシュ構造を PDMS 基板上に転写し、高い透明性および導電性、伸長性をもつ透明導電膜が開発された[68]。金のランダムメッシュとは、約 100 nm 幅の金配線が蜂の巣状に張り巡らされた網である。Guo らは、SiO_x 基板上に In (インジウム) グレインをランダムに成長させて、グレインが成長していない溝の部分へ金を蒸着後、不要な In グレインをエッチングにより除去することで、SiO_x 基板上に金のランダムメッシュを作製した。透明導電膜は、この金のランダムメッシュを溶液中に浮遊させて、表面処理した PDMS 基板上へ転写して作製された。透明導電膜は、83%の透過率において $20 \Omega/\square$ のシート抵抗を有し、80%ひずみ時では透明性が数%以上向上してほとんど変化のない抵抗値を示す。さらに、この透明導電膜のシート抵抗は、160%ひずみでも約 3 倍増加にとどまっている。このように、金のランダムメッシュ構造を用いた透明導電膜は、導電性ポリマーやグラフェン、CNT で作製した透明導電膜より、低いシート抵抗を得ることができるが、煩雑な方法で作製されていた。

銀ナノワイヤを用いるとスプレー[54]や転写[34, 69]などの簡便な方法で低シート抵抗の透明導電膜が作製できる。金属ナノワイヤ透明導電膜は、CNT と同様に、ワイヤのランダムネットワークにより導電性が発現し、ワイヤの隙間から光を透過させる(図 1.2.4)。Hu らは、ガラス基板上に銀ナノワイヤをスプレーコートし、さらにポリアクリル酸系樹脂をキャスト後 UV キュアし

て透明導電膜を作製した[69]。樹脂をマトリックスとした銀ナノワイヤ透明導電膜は、80%の透過率において $7.5 \Omega/\square$ のシート抵抗を有し、50%ひずみまで安定した抵抗値を示して 70%ひずみまで通電可能である。Ho らは、透明導電膜として、2軸同時のプレストレッチによりフィルタリングした銀ナノワイヤ膜を PDMS 基板上に転写した[34]。銀ナノワイヤ膜は 80%以上の透過率で $14 \Omega/\square$ のシート抵抗を有し、透明導電膜は 20%のプレストレッチで 10%まで全く変化のない抵抗値を示す。さらに、PDMS 基板上へ転写法により作製されたグラフェンと銀ナノワイヤのハイブリッド透明導電膜は、透過率 94%において $33 \Omega/\square$ のシート抵抗を有して、60%ひずみまで安定した抵抗値を示す[70]。以上より、銀ナノワイヤを用いた透明導電膜は、湿式プロセスによる簡便な形成方法に加えて高導電性と伸長性を備えるため非常に魅力的である。

ディスプレイ材料では、低いシート抵抗および高い透過率、さらに、曇りのない透明性としての低いヘイズが要求される。ヘイズとは、曇り度合いを意味し、拡散透過光の全光線透過光に対する割合で算出される。以下、ストレッチャブル透明導電膜に特化せず、透明導電膜の特性を記述する。すでに実用化されている ITO 透明導電膜は、透過率 85%で $50 \Omega/\square$ 程度のシート抵抗と 1%–3%のヘイズを示す[71–74]。しかし、多くの透明ポリマー基板（ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリウレタン、シリコーンゴム、etc.）の耐久性を超える 300°C 以上の高温プロセスと、長時間を要する真空プロセスが採用されていた。他方、カーボンナノチューブやグラフェン、銀ナノワイヤなどの新規導電性物質は、ポリマー基板を用いた連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセスを可能とする低温かつ湿式プロセスで、透明導電膜を作製可能である。一般的なカーボンナノチューブやグラフェンを用いた透明導電膜は、通常、透過率 90%で $100 \Omega/\square$ 以上のシート抵抗と 1%以下のヘイズを示す[75–79]。対して、高い性能を有する単層グラフェン透明導電膜は、透過率 97%において $125 \Omega/\square$ を示して非常に高性能である[80]。単層グラフェンは、CVD（Chemical vapor deposition、化学気相成長）により作製されている。銀ナノワイヤ透明導電膜は、透過率 90%で ITO やカーボン系材料の透明導電膜より低いシート抵抗 $20\text{--}100 \Omega/\square$ を示す。しかし、銀ナノワイヤ透明導電膜は、ワイヤ表面で光乱反射が生じているため [71]、5–15%の高いヘイズを有する[54, 71, 73, 78, 81–83]。高いヘイズはディスプレイ等アプリケーションではデメリットとなる。

Korea Advanced Institute of Science & Technology (KAIST) の Kim らは、銀ナノワイヤ透明導電膜において、ヘイズと透過率の間に反比例の関係があることを示している[73]。すなわち、透明導電膜の透過率を高めれば、ヘイズを低くできる。銀ナノワイヤ透明導電膜は、95%以上の透過率で ITO 並である 3%以下のヘイズを得ることができる。しかし、残念ながらこのような低ヘイズ領域では銀ナノワイヤのランダムネットワークは失われていた。従来、銀ナノワイヤは直径約 70 nm で長さ約 $10 \mu\text{m}$ である。高透明・低ヘイズ域において、ランダムネットワークを維持して

低シート抵抗を得るために、銀ナノワイヤは、よりアスペクト比を高めた長い形状を必要とする。さらに、University of Maryland の Preston らは、銀ナノワイヤ表面の光散乱を抑制して低ヘイズを得るために、銀ナノワイヤの直径をさらに細くする方法をシミュレーションによって提案した [83]。よって、従来の銀ナノワイヤが有する形状（直径約 70 nm、長さ約 10 μm ）では、低シート抵抗を得られても、ディスプレイ材料に必要である低ヘイズな透明導電膜を得られない。

1.4 ロール・トゥ・ロール印刷プロセスでの配線形成

本節では、ロール・トゥ・ロール印刷プロセスに向けた、伸縮性導体の配線形成手法について述べる。配線は、印刷プロセスでパターニングされ、連続的に次の焼成・焼結プロセスへ移行して導電性向上が行われる（図 1.4.1）。

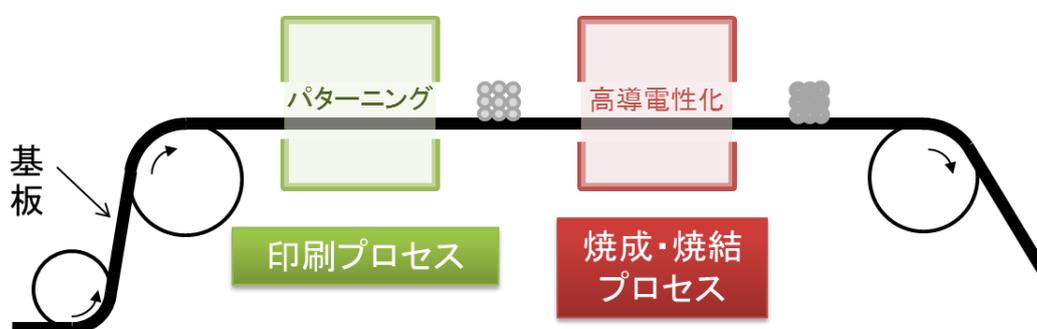


図 1.4.1 ロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおける配線形成の流れ

印刷プロセスでは、集積化によって電子デバイスの特性向上を行うため、配線を高精細にパターニングすることが求められている。表 1.4.1 に、各種印刷技術の特性および伸縮性導体配線のパターニングを行った研究報告をまとめた。従来の大量生産印刷方式は、電子デバイスを印刷形成に応用可能である。例えば、ロール上に凹版をもつグラビア印刷、ロールに凸版をもつフレキソ印刷、平版のロール上でパターニングされた転写体を主基板に印刷するオフセット印刷、またはスクリーン印刷がある。これら多くの印刷技術は微細な 10 μm 幅を実現しており、伸縮性導体配線でもその微細配線を得られる可能性が十分ある。近年、Sunchon National University の Cho グループは、グラビア印刷で伸縮性導体配線を描画した [93]。この報告では、グラビア印刷が従来有する高精細さを引き出すことが残念ながらできていないが、銀ナノ粒子と CNT のハイブリッドペーストで 859 μm 幅の配線を 21 m/min の生産速度でパターニングした。この配線は（1.1 節で未紹介） $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有して、11%ひずみまで一定の抵抗値を示す。また、CNT のペーストをスクリーン印刷した報告では、印刷機が従来有する性能の 100 μm 幅で伸縮性導体配線をパターニングした [19]。これら従来の大量生産印刷方式は、予めパターニングされた版やマスクを基板へ接触させて、伸縮性導体配線をパターニングしている。従来の大量生産印刷方式以外

にも、版やマスクを基板と接触させて印刷する技術がある。例えば、水面に浮かんだ金ナノシート（厚さ約 20 nm、粒径約 10 μm）の膜は、PDMS の判子へ付着させたのち、PDMS の判子をエラストマー基板上へ密着させてエラストマー基板上へ転写された[48]。このように転写された金ナノシートの膜は、60 μm 幅の伸縮性導体配線として報告されている。また、銀ナノワイヤを用いた 50 μm 幅の伸縮性導体配線は、マスクを重ねた Si ウェハ上に銀ナノワイヤ溶液を滴下してパターンニング後、エラストマー基板へ転写して作製された [47]。転写前におけるパターンニングは、溶液のフィルタリング中にマスクを使用する方法もある[15]。スプレー塗布では、エラストマー基板へマスクを密着させてカバーするとパターンニング可能である [50]。より高精細なパターンニングは、転写前にエッチングにより行われており、10 μm 幅の伸縮性導体を実現している [1, 31, 70]。

表 1.4.1 各種印刷技術の特性比較および伸縮性導体にむけた過去の取り組み

	印刷技術	従来有する性能 [84-92]			伸縮性導体での パターンニングへの取り組み	
		インク粘度 (mPa·s)	微細性 (μm)	生産速度 (m/min)	描画した素材	微細性 (μm)
従来の大量生産 印刷方式	オフセット印刷	100-数十万	10-50	15-1000	—	—
	グラビア印刷	50-1000	10-75	20-1000	銀ナノ粒子とCNTの ハイブリッドペースト	800-900 [93]
	フレキソ印刷	50-500	45-100	50-500	—	—
	スクリーン印刷 (マスク印刷)	500-50000	10-100	10-100	① CNTペースト ② 銀ペースト ③ 触媒インク	① 100-500 [19] ② 記載なし [42] ③ 記載なし [44]
オンデマンド 可能なデジタル 印刷方式	ディスペンサ 印刷	数百-数万	10-	スクリーン印刷 程度	① 銀ペースト ② 紡糸へも応用 (0.001-0.03 m/min)	① 1-30 [46] ② 17-250 [55, 58]
	インクジェット 印刷	1-40	20-50	1-100	① 銀ナノインク ② 触媒インク	① 1000 [45] ② 100 [44]
	レーザー 転写印刷	1-固体	数-500	0.003-400 (スキャン速度)	—	—
その他	転写印刷	—	—	—	① 金ナノシート膜 ② 銀ナノワイヤ膜 ③ グラフェンシー、 銀ナノワイヤ、金 属薄膜	① 60-800 [48] ② 50-800 [47] ③ 10- [1, 31, 70] (エッチン グより作製)
	スプレー塗布	—	—	—	CNT	600-2000 [15]

一方、版やマスクを使用せず、描画デザインを瞬時に変更できるオンデマンド可能なデジタル印刷方式がある。例えば、インクジェット印刷やディスペンサ印刷、レーザー転写印刷が挙げられる。これらの印刷方式は、配線を基板上に非接触でデザインできることが特徴的であり、デザインの自由度が高いため多品種少量生産にも向いている。ディスペンサ印刷は、吐出部分である針の内径を選べば、伸縮性導体として最小 1 μm から最大 250 μm 幅の配線描画や紡糸が可能である[46, 55, 58]。そのディスペンサ印刷に用いるインクは、従来の大量生産印刷方式で用いられるインクと同様に高粘度である。一方、インクジェット印刷はそれよりも低粘度のインクを用い

る。インクジェットによりシワ状や波型の金属薄膜を形成した報告では、幅 100–1000 μm の伸縮性導体配線を描画している[44, 45]。従来、インクジェット印刷は 20 μm 幅の配線を描画できる性能を有しているため、微細幅の金属配線を伸縮性導体として形成することは十分可能である。他方、レーザー転写印刷は、ドナー基板側に形成された転写体を、レーザー照射の際にアクセプタ基板（主基板）へ転写印刷する手法である（図 1.4.2）。この手法は、ディスペンサ印刷と同様に最小数 μm 幅の液滴を形成でき、また、レーザー光の種類を選べば、インクジェット印刷やディスペンサ印刷より高速度スキャンでの配線描画を可能とする。レーザー転写印刷の特筆に値する点は、転写体としてインクジェットで使用する低い粘度インクからスクリーン印刷やオフセット印刷などで使用する高粘度ペースト、さらには固体まで使用できることである。以上のように、オンデマンド可能なデジタル印刷方式は、従来の大量生産印刷方式およびエッチング技術に劣らない十分に高精細な伸縮性導体配線を実現可能である。その中でもレーザー転写印刷は、インクの粘度を選ばず高速度スキャンでの描画を可能とし、基板上での積層および基板上にある欠陥部位を狙い撃ちして修復、転写体上の欠陥部位を除外して印刷などを行えるため魅力的である。

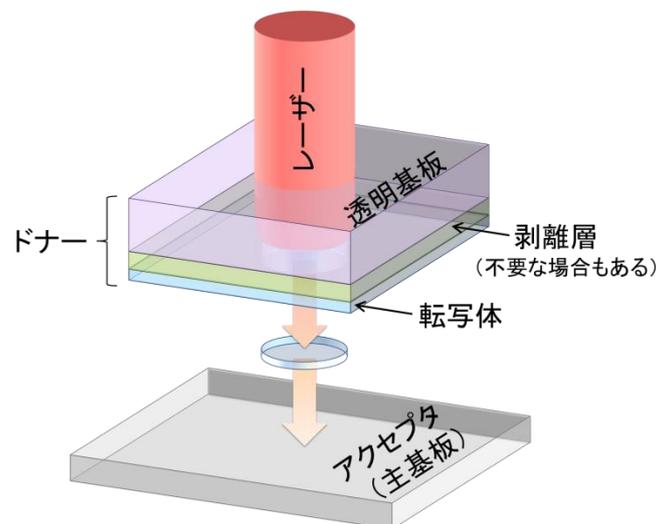


図 1.4.2 レーザー転写印刷の模式図

焼成・焼結プロセスでは、印刷プロセスでパターンニングした配線へエネルギーを与えて、配線の高導電性をねらう。その高導電性化の現象は、配線中の溶媒や溶剤を揮発、または配線中の粒子のネックングなどがある。また、ロール・トゥ・ロール印刷プロセスでは、連続的な工程で電子デバイスを大量に形成することを想定しているため、全行程の高スループット化には、より短時間でプロセスを終えることが必要である。現在までに報告されている、焼成・焼結プロセスには、電気炉加熱、アルゴンプラズマ照射、レーザー照射、赤外線照射、高出力ランプでの光照射がある。これらの特性を表 1.4.2 にまとめた。電気炉加熱およびアルゴンプラズマ照射では、高導電性の配線を得られるまで 5 分から 1 時間程度を要している。伸縮性導体を作製する際には、加熱が多く採用されている。マイクロ波および赤外線を使用した場合、高導電性の配線を秒から

分単位で形成可能である。一方、銅などの酸化しやすいを焼成・焼結する場合、酸化を防いで高導電性を得るために還元雰囲気が必要であった。そこで、レーザーや高出力ランプの光技術を用いると、還元雰囲気無の大気雰囲気下のみで配線形成を行える[102, 104]。レーザー照射による配線形成は、多くのエネルギーを配線へ与える必要があるためかレーザー転写印刷よりも速度が劣り、1000 mm/s のスキャン速度で配線を焼結した報告がある。一方、高出力ランプでの光照射は、マイクロ秒からミリ秒の短時間で高導電性の配線を形成できる。さらに、高出力ランプは、一度に大面積の光照射を行い、短時間で焼成・焼結を行えることがメリットである。しかし、マイクロ波および赤外線ランプ、レーザー、高出力ランプによりインクジェットインクのような低粘度のインク（表 1.4.2 中では、液状インクと呼称した）を焼結・焼成を行う場合気を付けなければならないことがある。それは、これらの手法で急速に配線の溶媒を蒸発させると、配線のエッジに粒子が集まるコーヒーリング効果や液体の流動が起こり綺麗な配線形状を得られない現象が起こる[100, 102, 108]。そのため、多くの報告では、これらの現象を防ぐためにプレ加熱やポスト加熱を行っている（表 1.4.2）。以上より、光技術では、液状インクを用いる場合には溶媒の蒸発速度に気を付けなければならないが、大気雰囲気下において（還元雰囲気下でなくとも）短時間で配線の高導電性化を実現できる。

表 1.4.2 焼成・焼結プロセス技術の比較（金属粒子インクおよび金属錯体インク、金属乾燥膜を用いた報告よりまとめた）

	プロセス時間	液状インクの場合 プレorポスト加熱	特徴
電気炉加熱 [94, 95]	5 min - 1 h	無	閉室または 大気雰囲気下
アルゴンプラズマ [96, 97]	5 min - 1 h	無	閉室で照射
マイクロ波 [98, 99]	1 s - 4 min	必要	閉室で照射
赤外線ランプ [100]	10 s - 20 s	必要	大気雰囲気下 大面積
レーザー [101-103]	1 - 1000 mm/s (スキャン速度)	必要	大気雰囲気下 300 nm幅まで 微細描画可能
高出力ランプ [104-107]	50 μ s - 100 ms	必要	大気雰囲気下 大面積

1.5 研究戦略・目的

本節では、伸縮性導体に求められている事項を整理し、研究戦略を立てる。その後、課題を抽出して、本研究の目的を定める。

金属配線材料には、フレキシビリティだけでなく電子デバイス全体のひずみを負担するための伸長性が必要であり、集積化により電子デバイスを高性能化するための微細配線形成が求められつつある。また、ロール・トゥ・ロールプロセス向けに、短時間の印刷プロセスや焼成・焼結プロセスにより伸縮性導体を開発することが重要になってきている。そこで本研究では、「ストレッチャブル導電性材料の開発およびその材料を用いた印刷微細配線プロセスの構築」をテーマとし、3つのフェーズを定めた。フェーズⅠ「伸縮性の向上」→ フェーズⅡ「銀ナノワイヤのロング化」→ フェーズⅢ「微細配線形成プロセスの開発」の段階ごとに目的を設定し、研究を遂行した。

フェーズⅠ．伸長性の向上

伸縮性導体の多くは、シリコーンゴム（PDMS）基板上へ形成されている。シリコーンゴムは高耐熱性・高耐候性といった特徴を有するが、一方で表面エネルギーが低く、異種材料との密着性が弱い[109]。そのため、大きなひずみを与えると、導電性が失われる前に、伸縮性導体が基板から剥離する欠点がある[19, 42]。特に、印刷法により作製された伸縮性導体は、200%ひずみ以内で導電性を失っていた。剥離現象による導電性の低下を防ぐため、Cr層やTi層の形成、酸素プラズマ、UVオゾン、ペーストへの架橋剤添加、あるいは、導体部分へのカバーコートなどを施す必要がある[1, 19, 23–28, 36–39, 42, 45]。そこで、異種材料への高い接着性能を有するだけでなく、経済性に優れていながらシリコーンゴム以上に高い伸縮性を有するポリウレタン樹脂をベースにした導電性材料を開発し、煩雑なプロセスを用いることなく、簡単な印刷技術で超ストレッチャブルな伸縮性導体を開発することを目的とする。第2章では、伸縮性導体材料の伸長性の向上を図るとともに、伸縮特性や接続材料としての諸特性を把握する。

フェーズⅡ．銀ナノワイヤのロング化

従来の銀ナノワイヤ（直径約70 nmで長さ約10 μm）よりアスペクト比を高くした「細くて長い銀ナノワイヤ」を用いて、低いヘイズの透明導電膜を開発することが希求されていた。過去に、KAISTのLeeらが、従来の長さを大幅に超える、数百 μm長のロング銀ナノワイヤを、多価アルコールで銀イオンの還元を行うポリオール法で大量に化学合成した[33]。しかし、銀ナノワイヤの直径は150 nm前後と非常に太いため、ワイヤ表面での光乱反射が増加して低ヘイズな透明導電膜を得られないと懸念されていた。さらに、ワイヤを長くするために、化学合成を数回繰り返して

ワイヤをつなぎ合わせる煩雑なマルチステップ法が採用されていた。そこで、細くて長い銀ナノワイヤを得るシンプルな化学合成法を開発し、低ヘイズの透明導電膜を開発することを目的とする。第3章では、ポリオール法を修正することで銀ナノワイヤのロング化を行い、ロング銀ナノワイヤ透明導電膜の電気的特性や光学特性などを把握する。

フェーズⅢ. 微細配線形成プロセスの開発

現在までの伸縮性導体配線は、数 μm から数百 μm 幅の配線をマスクや版、エッチング技術によりエラストマー基板に描画している[1, 11, 15, 19, 31, 36–39, 42, 44, 47, 48, 70, 93]。このような直接基板に触れる形成手法は、接触時に他の電子デバイスを痛めるため、連続的に電子デバイスを積層していくロール・トゥ・ロール印刷プロセスに不向きである。対して、レーザー転写印刷は、非接触かつ高速で配線描画できる上、デジタル印刷によりデザインの自由度が高い。また、ロール・トゥ・ロールプロセスでは配線の高導電性を短時間で行うことも求められている。特に、高出力ランプでの光照射は、描画した配線を大気雰囲気で大面積に焼成・焼結を行うことが可能で、ロール・トゥ・ロールプロセスの短時間形成に向いている。そこで今回、伸縮性導体の微細配線形成にむけて、光照射により短時間で焼成可能な導電性材料を開発した後、レーザー転写印刷により微細配線形成手法を確立することを目的とした。第4章では、これらの光技術で試みがない導電性材料として、銀ナノワイヤと銅錯体インクを選択し、光照射やレーザー転写印刷で導電性材料の評価を行った。

引用文献

- [1] D.-H. Kim, Y.-S. Kim, J. Wu, Z. Liu, J. Song, H.-S. Kim, Y. Y. Huang, K.-C. Hwang, and J. A. Rogers, "Ultrathin Silicon Circuits With Strain-Isolation Layers and Mesh Layouts for High-Performance Electronics on Fabric," *Vinyl, Leather, and Paper, Adv. Mater.*, 21, 3703–3707, 2009.
- [2] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T.-i. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y.-W. Zhang, F. G. Omenetto, Y. Huang, T. Coleman, and J. A. Rogers, "Epidermal Electronics," *Science*, 333, 838–843, 2011.
- [3] R. C. Webb, A. P. Bonifas, A. Behnaz, Y. Zhang, K. J. Yu, H. Cheng, M. Shi, Z. Bian, Z. Liu, Y.-S. Kim, W.-H. Yeo, J. S. Park, J. Song, Y. Li, Y. Huang, A. M. Gorbach, and J. A. Rogers, "Ultrathin conformal devices for precise and continuous thermal characterization of human skin," *Nature Materials*, 12, 938–944, 2013.
- [4] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwoedlauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics", *Nature*, 499, 458–463, 2013.
- [5] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Głowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, "Ultrathin, highly flexible, and stretch-compatible PLEDs", *Nature Photonics*, 7, 811–816, 2013.
- [6] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility", *Nature Communications*, 3, 770, 2012.
- [7] D. J. Lipomi, J. A. Lee, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, J. A. Bolander, and Z. Bao, "Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates," *Chem. Mater.*, 24, 373–382, 2012.
- [8] S. Selvarasah, X. Li, A. Busnaina, and M. R. Dokmeci, "Parylene-C passivated carbon nanotube flexible transistors," *Appl. Phys. Lett.*, 97, 153120, 2010.
- [9] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, "Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering," *J. Micromech. Microeng.*, 24, 035017, 2014.
- [10] D.-H. Kim, J. Viventi, J. J. Amsden, J. Xiao, L. Vigeland, Y.-S. Kim, J. A. Blanco, B. Panilaitis, E. S. Frechette, D. Contreras, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Y. Huang, K.-C. Hwang, M. R. Zakin, B. Litt, and J. A. Rogers, "Dissolvable Films of Silk Fibroin for Ultrathin Conformal Bio-Integrated Electronics," *Nature Mater.*, 9, 511–517, 2010.
- [11] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, S. Chiba, "High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators," *Mater. Sci. Eng.*, C11, 89–100, 2000.
- [12] M. Watanabe, H. Shirai, and T. Hirai, "Wrinkled polypyrrole electrode for electroactive

- polymer actuators,” *J. Appl. Phys.*, 92, 4631–4637, 2002.
- [13] W. Zheng, J. M. Razal, P. G. Whitten, R. Ovalle-Robles, G. G. Wallace, R. H. Baughman, and G. M. Spinks, “Artificial Muscles Based on Polypyrrole/Carbon Nanotube Laminates,” *Adv. Mater.*, 23, 2966–2970, 2011.
- [14] K. Takei, T. Takahashi, J. C. Ho, H. Ko, A. G. Gillies, P. W. Leu, R. S. Fearing, and A. Javey, “Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin, *Nature Materials* 9, 821–826, 2010.
- [15] D. J. Lipom, M. Vosgueritchian, B. C-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, and Z. Bao, “Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes,” *Nature Nano.*, 6, 788–792, 2011.
- [16] B. C-K. Tee, C. Wang, R. Allen, and Z. Bao, “An electrically and mechanically self-healing composite with pressure- and flexion-sensitive properties for electronic skin applications,” *Nature Nanotechnology*, 7, 825–832, 2012.
- [17] C. Hou, T. Huang, H. Wang, H. Yu, Q. Zhang, and Y. Li, “A strong and stretchable self-healing film with self-activated pressure sensitivity for potential artificial skin applications,” *Scientific Reports*, 3, 3138, 2013.
- [18] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, “A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications,” *PNAS*, 9966–9970, 101, 2004.
- [19] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya, “Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors,” *Nat. Mater.*, 8, 494–499, 2009.
- [20] D. J. Lipomi, B. C.-K. Tee, M. Vosgueritchian, and Z. Bao, “Stretchable Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.*, 23, 1771–1775, 2011.
- [21] P. K. Pramanik, D. Khastagir, and T. N. Saha, “Effect of extensional strain on the resistivity of electrically conductive nitrile-rubber composites filled with carbon filler,” *J. Materials Science*, 28, 3539–3546, 1993.
- [22] L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer, “Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer,” *Polymer*, 42, 827–838, 2001.
- [23] P. Lacour, D. Chan, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, “Mechanisms of reversible stretchability of thin metal films on elastomeric substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, 88, 204103, 2006.
- [24] T. Adrega and S. P. Lacour, “Stretchable gold conductors embedded in PDMS and patterned by photolithography: fabrication and electromechanical characterization,” *Micromech. Microeng.*, 20, 055025, 2010.
- [25] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, “Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer,” *Nature*, 393, 146–148, 1998.

- [26] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo “Stretchable gold conductors on elastomeric substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2404, 2003.
- [27] S. P. Lacour, J. Jones, Z. Suo, and S. Wagner, “Design and Performance of Thin Metal Film Interconnects for Skin-Like Electronic Circuits,” *IEEE EDL*, 25, 179–181, 2004.
- [28] X. Wang, H. Hu, Y. Shen, X. Zhou, and Z. Zheng, “Stretchable Conductors with Ultrahigh Tensile Strain and Stable Metallic Conductance Enabled by Prestrained Polyelectrolyte Nanoplateforms”, *Adv. Mater.* 2011, 23, 3090–3094, 2011.
- [29] Z. Niu, H. Dong, B. Zhu, J. Li, H. H. Hng, W. Zhou, X. Chen, and S. Xie, “Highly Stretchable, Integrated Supercapacitors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Films with Continuous Reticulate Architecture,” *Adv. Mater.*, 25, 1058–1064, 2013.
- [30] L. Lin, S. Liu, S. Fu, S. Zhang, H. Deng, and Q. Fu, “Fabrication of Highly Stretchable Conductors via Morphological Control of Carbon Nanotube Network,” *Small*, 9, 3620–3629, 2013.
- [31] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, 457, 706–710, 2009.
- [32] T. Chen, Y. Xue, A. K. Roy, and L. Dai, “Transparent and Stretchable High-Performance Supercapacitors Based on Wrinkled Graphene Electrodes,” *ACS Nano*, 8, 1039–1046, 2014.
- [33] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, “Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network,” *Adv. Mater.*, 24, 3326–3332, 2012.
- [34] X. Ho, J. N. Tey, W. Liu, C. K. Cheng, and J. Wei, “Biaxially stretchable silver nanowire transparent conductors,” *J. Appl. Phys.*, 113, 044311, 2013.
- [35] D.-H. Kim, J.-H. Ahn, W. M. Choi, H.-S. Kim, T.-H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers, “Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits”, *Science*, 320, 507–511, 2008.
- [36] D. S. Gray, J. Tien, and C. S. Chen, “High-Conductivity Elastomeric Electronics,” *Adv. Mater.*, 16, 393–397, 2004.
- [37] B. Huyghe, H. Rogier, J. Vanfleteren, F. Axisa, “Design and Manufacturing of Stretchable High-Frequency Interconnects,” *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 31, 802–808, 2008.
- [38] D. Brosteaux, F. Axisa, M. Gonzalez, and J. Vanfleteren, “Design and Fabrication of Elastic Interconnections for Stretchable Electronic Circuits,” *IEEE EDL*, 28, 552–554, 2007.
- [39] M. Gonzalez, F. Axisa, M. V. Bulcke, D. Brosteaux, B. Vandeveld, and J. Vanfleteren, “Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits,” *Microelectronics Reliability*, 48, 825–832, 2008.
- [40] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, and H. R. Shea, “Metal Ion Implantation for the

- Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers,” *Adv. Funct. Mater.*, 19, 470–478, 2009.
- [41] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, “A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors,” *Science*, 321, 1468–1472, 2008.
- [42] M. Inoue, Y. Kawahito, Y. Tada, T. Hondo, T. Kawasaki, K. Suganuma, and H. Ishiguro, “A Super-Flexible Sensor System for Humanoid Robots and Related Applications,” *J. Jpn. Inst. Electronics Packaging*, 11, 136–140, 2008.
- [43] K.-Y. Chun, Y. Oh, J. Rho, J.-H. Ahn, Y.-J. Kim, H. R. Choi, and S. Baik, “Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver,” *Nature Nanotechnology*, 5, 853–857, 2010.
- [44] R. Guo, Y. Yu, Z. Xie, X. Liu, X. Zhou, Y. Gao, Z. Liu, F. Zhou, Y. Yang, and Z. Zheng, “Matrix-Assisted Catalytic Printing for the Fabrication of Multiscale, Flexible, Foldable, and Stretchable Metal Conductors,” *Adv. Mater.*, 25, 3343–3350, 2013.
- [45] S. Chung, J. Lee, H. Song, S. Kim, J. Jeong, and Y. Hong, “Inkjet-printed stretchable silver electrode on wave structured elastomeric substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, 98, 153110, 2011.
- [46] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, and J. A. Lewis, “Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes,” *Science*, 323, 1590–1593, 2009.
- [47] F. Xu, and Y. Zhu, “Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors,” *Adv. Mater.*, 24, 37, 5117–5122, 2012.
- [48] G. D. Moon, G.-H. Lim, J. H. Song, M. Shin, T. Yu, B. Lim, and U. Jeong, “Highly Stretchable Patterned Gold Electrodes Made of Au Nanosheets,” *Adv. Mater.*, 25, 2707–2712, 2013.
- [49] M. Shin, J. H. Song, G.-H. Lim, B. Lim, J.-J. Park, and U. Jeong, “Highly Stretchable Polymer Transistors Consisting Entirely of Stretchable Device Components,” *Adv. Mater.*, In press.
- [50] C. Yan, J. Wang, X. Wang, W. Kang, M. Cui, C. Y. Foo, and P. S. Lee, “An Intrinsically Stretchable Nanowire Photodetector with a Fully Embedded Structure,” *Adv. Mater.*, 26, 943–950, 2014.
- [51] Y. Zhang, C. J. Sheehan, J. Zhai, G. Zou, H. Luo, J. Xiong, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia, “Polymer-Embedded Carbon Nanotube Ribbons for Stretchable Conductors,” *Adv. Mater.*, 22, 3027–3031, 2010.
- [52] B. Yue, C. Wang, and X. Ding, and G. G. Wallace, “Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, 68, 18–24, 2012.
- [53] M. G. Urdaneta, R. Delille, and E. Smela, “Stretchable Electrodes with High Conductivity and Photo-Patternability,” *Adv. Mater.*, 19, 2629–2633, 2007.
- [54] A. R. Madaria, A. Kumar, and C. Zhou, “Large scale, highly conductive and patterned

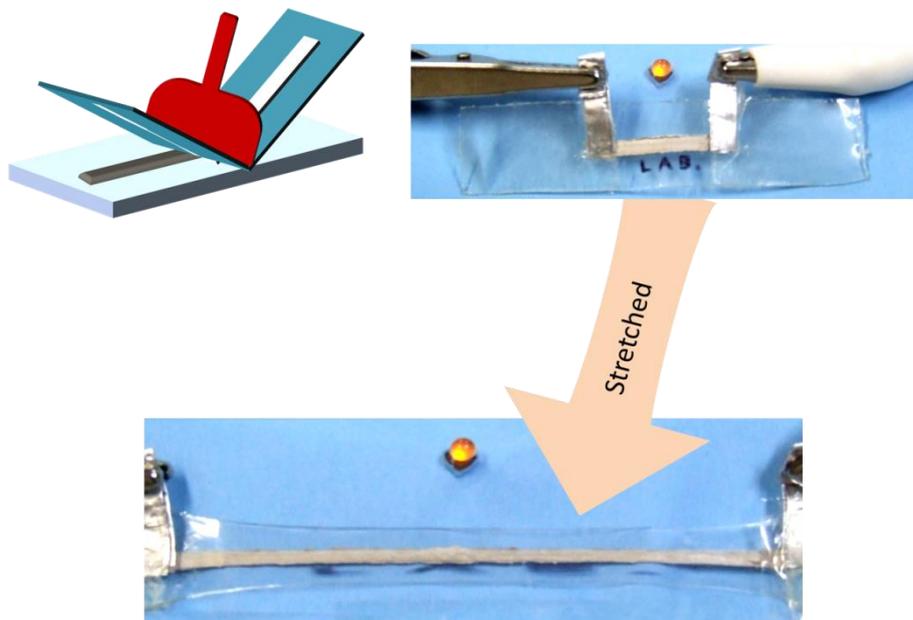
- transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens,” *Nanotechnology*, 22, 245201, 2011
- [55] R. Ma, J. Lee, D. Choi, H. Moon, and S. Baik, “Knitted Fabrics Made from Highly Conductive Stretchable Fibers,” *Nano Lett.*, 14, 1944–1951, 2014.
- [56] S. Zhu, J.-H. So, R. Mays, S. Desai, W. R. Barnes, B. Pourdeyhimi, and M. D. Dickey, “Ultrastretchable Fibers with Metallic Conductivity Using a Liquid Metal Alloy Core,” *Adv. Funct. Mater.*, 23, 2308–2314, 2013.
- [57] A. J. Granero, P. Wagner, K. Wagner, J. M. Razal, G. G. Wallace, and M. P. anhuis, “Highly Stretchable Conducting SIBS-P3HT Fibers,” *Adv. Funct. Mater.*, 21, 955–962, 2011.
- [58] D. Wakuda, and K. Suganuma, “Stretchable fine fiber with high conductivity fabricated by injection forming,” *Appl. Phys. Lett.*, 98, 073304, 2011.
- [59] M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, J. Park, H. Cho, S. Park, M.-B. Shim, S. Jeon, D.-Y. Chung, J. Bae, J. Park, U. Jeong, and K. Kim, “Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres,” *Nature Nanotechnology*, 7, 803–809, 2012.
- [60] L. Hu, M. Pasta, F. L. Mantia, L. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer, J. W. Choi, S. M. Han, and Y. Cui, “Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles,” *Nano Letters*, 10, 708–714, 2010.
- [61] A. C. Siegel, D. A. Bruzewicz, D. B. Weibel, and G. M. Whitesides, “Microsolidics: Fabrication of Three-Dimensional Metallic Microstructures in Poly(dimethylsiloxane),” *Adv. Mater.*, 19, 727–733, 2007.
- [62] M. Kubo, X. Li, C. Kim, M. Hashimoto, B. J. Wiley, D. Ham, and G. M. Whitesides, “Stretchable Microfluidic Radiofrequency Antennas,” *Adv. Mater.* 22, 2749–2752, 2010.
- [63] H.-J. Kim, C. Son, and B. Ziaie, “A multiaxial stretchable interconnect using liquid-alloy-filled elastomeric microchannels,” *Appl. Phys. Lett.*, 92, 011904, 2008.
- [64] J. Park, S. Wang, M. Li, C. Ahn, J. K. Hyun, D. S. Kim, D. K. Kim, J. A. Rogers, Y. Huang, and S. Jeon, “Three dimensional nanonetworks for giant stretchability in dielectrics and conductors,” *Nature Communications*, 3, 916, 2012.
- [65] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, and G. P. Crawford, “Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates,” *Appl. Phys. Lett.* 76, 1425, 2000.
- [66] K. Liu, Y. Sun, P. Liu, X. Lin, S. Fan, and K. Jiang, “Cross-Stacked Superaligned Carbon Nanotube Films for Transparent and Stretchable Conductors,” *Adv. Mater.*, 21, 2721–2728, 2011.
- [67] K. H. Kim, M. Vural, and M. F. Islam, “Single-Walled Carbon Nanotube Aerogel-Based Elastic Conductors,” *Adv. Mater.* 23, 2865–2869, 2011.
- [68] C. F. Guo, T. Sun, Q. Liu, Z. Suo, and Z. Ren, “Highly stretchable and transparent nanomesh electrodes made by grain boundary lithography,” *Nature Communications*, 5,

- 3121, 2014.
- [69] W. Hu, X. Niu, L. Li, S. Yun, Z. Yu, and Q. Pei, "Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire–crosslinked-polyacrylate composites," *Nanotechnology*, 23, 344002, 2012.
- [70] M.-S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim, D.-G. Kim, D.-Y. Lee, S. Nam, and J.-U. Park, "High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures," *Nano Lett*, 13, 2814–2821, 2013.
- [71] L. Hu, H. Kim, J. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable Coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes." *ACS Nano*, 4, 2955–2963, 2010.
- [72] J. M. Gaskell and D. W. Sheel, "Deposition of indium tin oxide by atmospheric pressure chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, 520, 4110–4113, 2012.
- [73] T. Kim, A. Canlier, G. Kim, J. Choi, M. Park, and S. Han, "Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 788–794, 2013.
- [74] J. P. Cronin, M. Trosky, and A. Agrawal, "Reduction of haze in tin oxide transparent conductive coatings on glass," US6268059 B1, 2001.
- [75] D. S. Hecht, D. Thomas, L. Hu, C. Ladous, T. Lam, T. Park, G. Irvin, and P. Drzaic, "Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens," *Journal of the SID*, 17, 941–946, 2009.
- [76] T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa, "M. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition," *Thin Solid Film*, 532, 89–93, 2013.
- [77] B. Dan, G. C. Irvin, and M. Pasquali, "Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films," *ACS Nano*, 3, 835–843, 2009.
- [78] L. Hu, H. Wu, and Y. Cui, "Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes," *MRS Bulletin*, 36, 760–765, 2011.
- [79] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes," *ACS Nano*, 4, 43–48, 2010.
- [80] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, 5, 574–578, 2010.
- [81] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, J. B. Werner, J. Boland, and J. N. Coleman, "Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios," *ACS Nano*, 3, 1767–1774, 2009.
- [82] K. Katagiri and T. Hunakubo, "Metal Nanowires, method for producing same, transparent conductor and touch panel," US 2012/0255762 A1, 2012.
- [83] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and

- conductive silver nanowire films,” *Nano Res.*, 6, 461–468, 2013.
- [84] 菅沼克昭, 棚網宏, 「プリントド・エレクトロニクス」, 工業調査会, 2009.
- [85] D. Tobjörk and R. Österbacka, “Paper Electronics,” *Adv. Mater.*, 23, 1935–1961, 2011.
- [86] M. L. Tseng, P. C. Wu, S. Sun, C. M. Chang, W. T. Chen, C. H. Chu, P.-L. Chen, L. Zhou, D.-W. Huang, T.-J. Yen, and D. P. Tsai, “Fabrication of multilayer metamaterials by femtosecond laser-induced forward-transfer technique,” *Laser Photonics Rev.* 6, 702–707 2012.
- [87] G. Henning, T. Baldermann, C. Nussbaum, M. Rossier, A. Brockelt, L. Schuler, G. Hochstein, “Lasersonic® LIFT Process for Large Area Digital Printing,” *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 7, 2012.
- [88] L. Yang, C. Wang, X. Ni, Z. Wang, W. Jia, and L. Chai, “Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer,” *Appl. Phys. Lett.*, 89, 161110, 2006.
- [89] J. Bohandy, B. F. Kim, and F. J. Adrian, “Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser,” *J. Appl. Phys.*, 60, 1538, 1986.
- [90] L. Rapp, J. Ailuno, A. P. Alloncle, and P. Delaporte, “Pulsed-laser printing of silver nanoparticles ink: control of morphological properties,” *Optics Express*, 19, 21563–21574, 2011.
- [91] K. S. Kaur, R. Fardel, T. C. May-Smith, M. Nagel, D. P. Banks, C. Grivas, T. Lippert, and R. W. Eason, “Shadowgraphic studies of triazene assisted laser-induced forward transfer of ceramic thin films,” *J. Appl. Phys.*, 105, 113119, 2009.
- [92] S. M. Perinchery, E. C. P. Smits, A. Sridhar, P. Albert, J. van den Brand, R. Mandamparambil, I. Yakimets, and H. F. M. Schoo, “Investigation of the effects of LIFT printing with a KrF-excimer laser on thermally sensitive electrically conductive adhesives,” *Laser Phys.*, 24, 066101, 2014.
- [93] M. Jung, J. Noh, J. Kim, D. Kim, and G. Cho, “Roll to Plate Printed Stretchable Silver Electrode Using Single Walled Carbon Nanotube on Elastomeric Substrate,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, 5620–5623, 2013.
- [94] H.-H. Lee, K.-S. Chou, and K.-C. Huang, “Inkjet printing of nanosized silver colloids,” *Nanotechnology*, 16, 2436–2441, 2005.
- [95] J. Perelaer, C. E. Hendriks, A. Laat, and U. S. Schubert, “One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates,” *Nanotechnology*, 20, 165303, 2009.
- [96] I. Reinhold, C. E. Hendriks, R. Eckardt, J. M. Kranenburg, J. Perelaer, R. R. Baumann, and U. S. Schubert, “Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates,” *J. Mater. Chem.*, 19, 3384–3388, 2009.
- [97] J. Perelaer, R. Jani, M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi, and U. S. Schubert, “Plasma and Microwave Flash Sintering of a Tailored Silver Nanoparticle Ink, Yielding 60% Bulk Conductivity on Cost-Effective Polymer Foils,” *Adv. Mater.*, 24, 3993–3998, 2012.
- [98] J. Perelaer, B.-J. de Gans, and U. S. Schubert, “Ink-jet printing and microwave sintering of

- conductive silver tracks,” *Advanced Materials*, 18, 2101–2104, 2006.
- [99] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, and U. S. Schubert “Microwave Flash Sintering of Inkjet-Printed Silver Tracks on Polymer Substrates,” *Adv. Mater.*, 21, 4830–4834, 2009.
- [100] D. Tobjörk, H. Aarnio, P. Pulkkinen, R. Bollström, A. Määttänen, P. Ihalainen, T. Mäkelä, J. Peltonen, M. Toivakka, H. Tenhu, R. Österbacka, “IR-sintering of ink-jet printed metal-nanoparticles on paper,” *Thin Solid Films*, 520, 2949–2955, 2012.
- [101] M. Joo, B. Lee, S Jeong, and M Lee, “Comparative studies on thermal and laser sintering for highly conductive Cu films printable on plastic substrate,” *Thin Solid Films*, 520, 2878–2883, 2012.
- [102] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar, and Z. Kotler, “Laser sintering of copper nanoparticles,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47, 025501, 2014.
- [103] P. Laakso, S. Ruotsalainen, E. Halonen, M. Mntysalo, and A. Kemppainen, “Sintering of printed nanoparticle structures using laser treatment,” VTT Tech. Research Centre of Finland, Tech. Rep., 2009.
- [104] W. -S. Han, J.-M. Hong, H.-S. Kim, and Y.-W. Song, “Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nanoinks,” *Nanotechnology* 22, 395705, 2011.
- [105] K. C. Yung, X. Gu, C. P. Lee, H. S. Cho, “Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates,” *J. Mater. Process. Tech.*, 210, 2268–2272, 2010.
- [106] M. Hösel and F. C. Krebs, “Large-scale roll-to-roll photonic sintering of flexo printed silver nanoparticle electrodes,” *J. Mater. Chem.*, 22, 15683–15688, 2012.
- [107] J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, T. Tokuno, T. Araki, N. Komoda, K. Suganuma, H. Uchida, and K. Shinozaki, “Strongly adhesive and flexible transparent silver nanowire conductive films fabricated with a high-intensity pulsed light technique,” *J. Mater. Chem.*, 22, 23561–23567, 2012.
- [108] C. Kim, M. Nogi, and K. Suganuma, “Electrical conductivity enhancement in inkjet-printed narrow lines through gradual heating,” *J. Micromech. Microeng.*, 22, 035016, 2012.
- [109] L. Tang and N. Y. Lee, “A facile route for irreversible bonding of plastic-PDMS hybrid microdevices at room temperature,” *Lab on a Chip*, 10, 1274–1280, 2010.

第2章 伸縮性導体の超伸長化



2.1 はじめに

伸縮性導体として、金属粒子とエラストマーの複合材料を簡便な印刷により作製する。2.3 節では、伸縮性導体の超伸長化を行うため、伸縮性導体の伸長性に及ぼすエラストマー種類の影響を確かめる。使用したエラストマーはポリウレタンおよびポリクロロプレンである。2.4 節では、超伸長を可能にしたポリウレタンベースの伸縮性導体において、導体中の銀含有量およびボイド量が電気的特性へ及ぼす影響を確認する。

2.2 実験方法

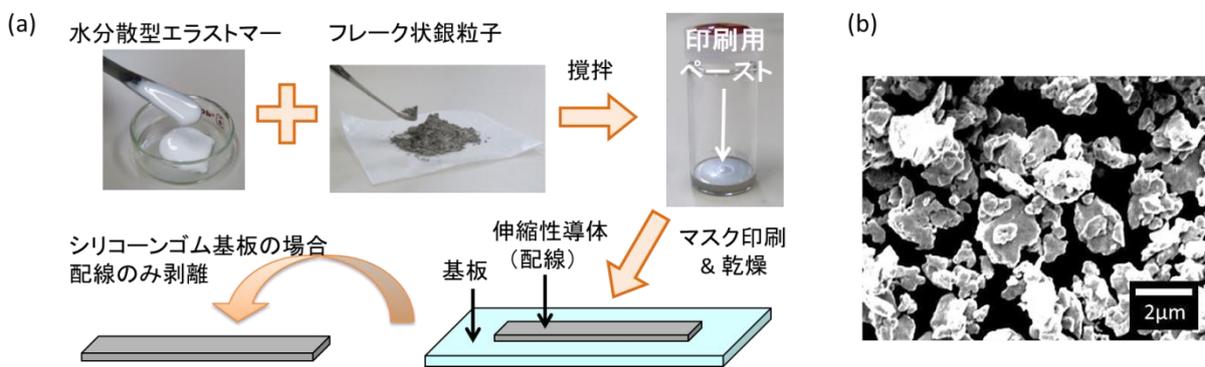


図 2.2.1 (a)伸縮性導体の作製。(b)フレーク状銀粒子

印刷用ペーストをプラスチック基板やエラストマー基板上に印刷・乾燥して配線を得たのち(図 2.2.1(a))、その伸展性や電気的特性などを測定した。印刷用ペーストに用いたフィラーは、扁平加工したフレーク状銀粒子(福田金属箔工業社製 Ag-C239、粒径 1.5–4.4 μm)である(図 2.2.1(b))。フレーク状銀粒子に付着する有機物質を同定するため、減衰全反射法でフーリエ変換型赤外分光 (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy: ATR- FTIR、日本分光社製 FT/IR-4100) 測定を行った。測定条件は、分解能が 4cm^{-1} 、積算回数が 32 回である。バインダーは、水分散型ポリウレタン (バイエルマテリアルサイエンス AG 社製 Dispercoll U42、pH7) または水分散型ポリクロロプレン (バイエルマテリアルサイエンス AG 社製 Dispercoll C74、pH12) を使用した。銀粒子と各バインダーをそれぞれ混合し、真空下 2000rpm で 3 分間機械攪拌し (THINKY 社製 ARV-310)、2 種類の印刷用ペーストを作製した。印刷用ペーストを基板へ印刷後、70 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間乾燥後、伸縮性導体を得た。用いた基板は、紙 (一般印刷用紙、0.1 mm 厚)、コットン布 (衣類用布地、厚さ 0.1 mm 厚)、ポリエチレンテレフタレート (PET、東レ社製ルミラーS10、0.1 mm 厚)、ポリ塩化ビニル (PVA、アクリルサンデー社製サンデーシート 100、0.5 mm 厚)、ポリウレタン (バイエルマテリアルサイエンス AG 社製 Dispercoll U42、1 mm 厚)、ポリクロロプレン (バイエルマテリアルサイエンス AG 社製 Dispercoll C74、1 mm 厚)、または

シリコーンゴム（十川ゴム社製、シリコーンゴムシート）である。伸縮性導体中の銀含有量は、89 wt%（約 48 vol%）、92 wt%（約 56 vol%）および 94 wt%（約 64 vol%）である。銀含有量 64 vol%の伸縮性導体を作製する際、粘度を低くして印刷性を高めるために攪拌時にドデシル硫酸ナトリウム（SDS）水溶液を加えた。そのため、乾燥後、約 0.2 vol%の SDS が含まれている。一方、48vol%の伸縮性導体を作製した際、伸長時の電気抵抗値変化が各サンプルで安定しなかったため、乾燥温度を変えて、40 °Cで 2 日間乾燥とした。さらにこの 48vol%の伸縮性導体では、ペーストを泡立てて 70 °Cで 3 時間乾燥して、ボイド含有量を増加させた伸縮性導体を作製した。

抵抗値測定には、2 探針法または 4 探針法を用いた(Agilent Technologies 社製、6-1/2 デジタルマルチメータ 34410A)。抵抗率を測定する際、4 探針プローブ(三菱化学アナリテック社製 Loresta GP MCP-T610) を使用し、配線の断面形状の測定には 3D カラーレーザー顕微鏡（キーエンス社製 VK-9510) を使用した。配線の電気的時間応答性およびエラストマー基板の機械的時間応答性を評価するため、0%ひずみから 60%ひずみまで延伸させて 15 分間保持し、さらに 60%ひずみから 120%ひずみまで伸長させて 15 分間保持した(引張試験機:オリエンテック社製 RTC-1310A、試験速度 3 mm/min)。その間の配線の抵抗値（ワニ口クリップでの 2 探針法）および基板にかかる応力をその場測定した。一方、伸縮性導体のみ電気的特性および機械的特性を評価するため、シリコーンゴム基板上で伸縮性導体（配線）を作製し、基板から伸縮性導体のみを剥離した。剥離した伸縮性導体を、引張試験機（島津小型卓上試験機 EZ-Test、試験速度 1 mm/min、治具間 20 mm）を用いて一軸延伸または繰り返し 5%ひずみを 10 回与え、試験中の伸縮性導体の抵抗値を 4 探針法で測定した(Agilent Technologies 社製、6 - 1/2 デジタルマルチメータ 34410A)。試験機のイメージを図 2.2.2 に示す。

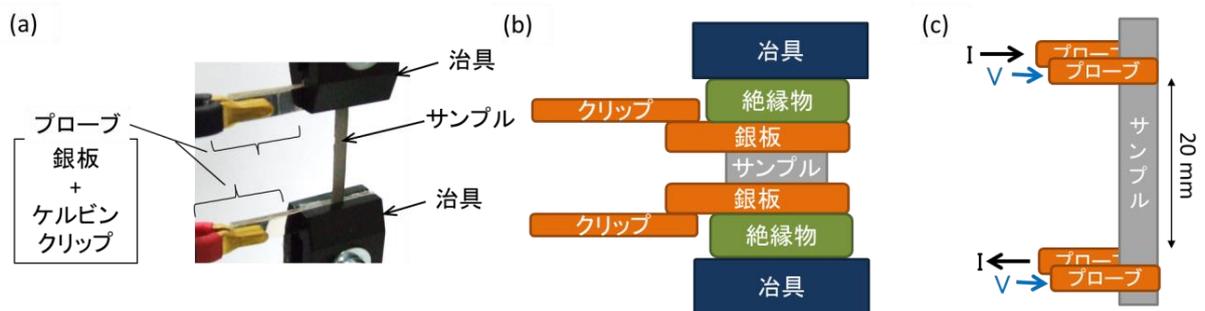


図 2.2.2 配線のみ機械的特性と電気抵抗値を同時測定。(a)全体図：治具でサンプルとプローブで挟んで、抵抗値と機械的特性を同時測定している様子。(b)断面図：治具とプローブは絶縁物により電気的な接触がない。(c)4 探針法のイメージ：サンプルに電流 I が印加されて電圧 V を測定している。

2.3 伸縮性導体の伸長性におよぼすエラストマー種類の影響

本節では、異なるエラストマーからなる伸縮性導体の抵抗値変化を測定した。その際、エラストマーとフレーク状銀粒子の界面相互作用を確認し、抵抗値変化の少ない伸縮性導体を開発した。以下、伸縮性導体中の銀含有率は、56vol%に統一されている。ポリウレタンベースの伸縮性導体をポリウレタン導電配線、ポリクロロプレンベースの伸縮性導体をポリクロロプレン導電配線と呼称する。

2.3.1 折り曲げ実験

ウェアラブルエレクトロニクスでは、くしゃくしゃに折り曲げ可能な衣服や薄いポリマー基板上へ電子デバイスを形成する。そのため、電子デバイスには、折り曲げた際に電気抵抗値変化の小さい配線が、第一条件として必要である。そこで、紙、コットン布、PET、PVCの基板上に配線を形成し、折り曲げ試験を行った。折り曲げ前において、配線の形状は幅3mm、長さ20mm、厚み0.36mmであり、また、2探針法で測定した単位長さあたりの配線の抵抗値は、ポリクロロプレン導電配線が約0.09Ω/cmであり、ポリウレタン導電配線が約0.11Ω/cmである。

図2.3.1は、各種基板上に形成したポリクロロプレン導電配線またはポリウレタン導電配線に対して、折り畳む前の抵抗値と折り畳んだ後の抵抗値を比較・評価した結果を示す。紙やコットン布上に形成した場合、ポリクロロプレン導電配線およびポリウレタン導電配線は、いずれも1.5倍–3.6倍に留まり比較的安定な抵抗値変化を示した。マクロサイズの繊維で構成されたセルローズ系基板は表面が粗い[1]ため、アンカー効果により機械的な密着性が向上し[2, 3]、導電配線が基板から剥がれることはなく、安定した抵抗値変化を示した。現在では、フレキシブルなプラスチック基板を用いたウェアラブルエレクトロニクスの開発も進められている。PET基板またはPVC基板に形成されたポリクロロプレン導電配線において、抵抗値変化はそれぞれ17.3倍または55.2倍であった。一方、ポリウレタン導電配線においては、折り曲げた際の抵抗値変化はPET基板で2.8倍、PVC基板で5.6倍であった。ポリウレタン導電配線は、代表的フレキシブル基板材料においても密着性が良く、導電配線の亀裂や基板と導電配線の剥離が生じず、折り畳んだ際に極めて安定した抵抗値を示すことが分かった。

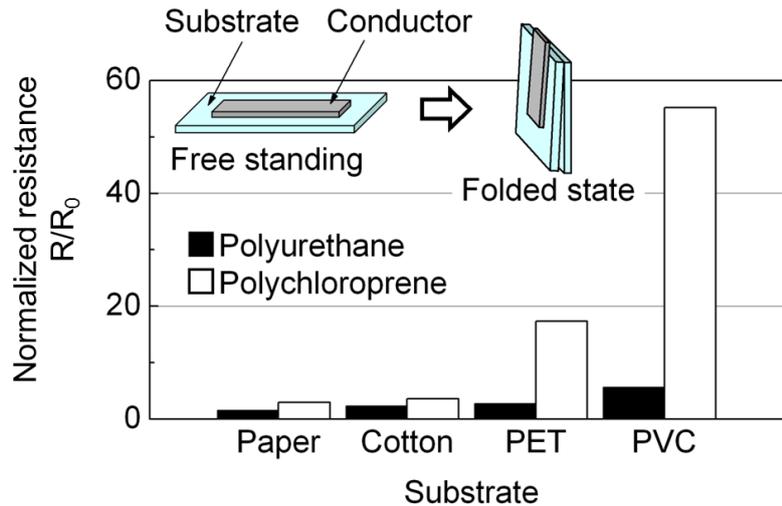


図 2.3.1 各種基板上に作製したポリウレタン導電配線およびポリクロロプレン導電配線への折り曲げ実験。初期状態から抵抗値がどれだけ上昇するかの指標として、折り曲げ後の抵抗値 R を折り曲げ前の抵抗値 R_0 で除した値 R/R_0 を用いた

2.3.2 超伸長実験

図 2.3.2(a)は、エラストマー基板上に印刷された配線に対して、伸長前後の体積抵抗率を測定した結果を示す。ポリクロロプレン導電配線をポリクロロプレン基板上へ（図 2.3.2(b)）、ポリウレタン導電配線をポリウレタン基板上へ形成し（図 2.3.2(c)）、伸長実験を行った。配線の形状は幅 3 mm、長さ 20 mm 厚み 0.36 mm である。伸長前、導電配線は銀フィラーが 56vol%で、体積の半分近くが不導体エラストマーであるが、フレーク状銀粒子がマトリクス中でパーコレーションネットワークを形成しているため、ポリウレタン導電配線の抵抗率は $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、ポリクロロプレン導電配線の抵抗率は $2.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。ポリクロロプレン伸縮性導体は極めて優れた抵抗率を示すが、わずか 20%ひずみを与えただけで導電配線中にマイクロサイズのクラックが生じて（図 2.3.2(d)と(e)）、体積抵抗率は初期抵抗率の 1000 倍以上に増加した。40%ひずみでポリクロロプレン導電配線に目視可能な亀裂が生じ（図 2.3.2(f)）、60%以上のひずみで配線は破断して(図 2.3.2(g)) 導電性を失った。一方、ポリウレタン導電配線は、ポリクロロプレン導電配線に比べて初期状態の抵抗率は若干大きい、80%ひずみにおいても $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 台を維持している。

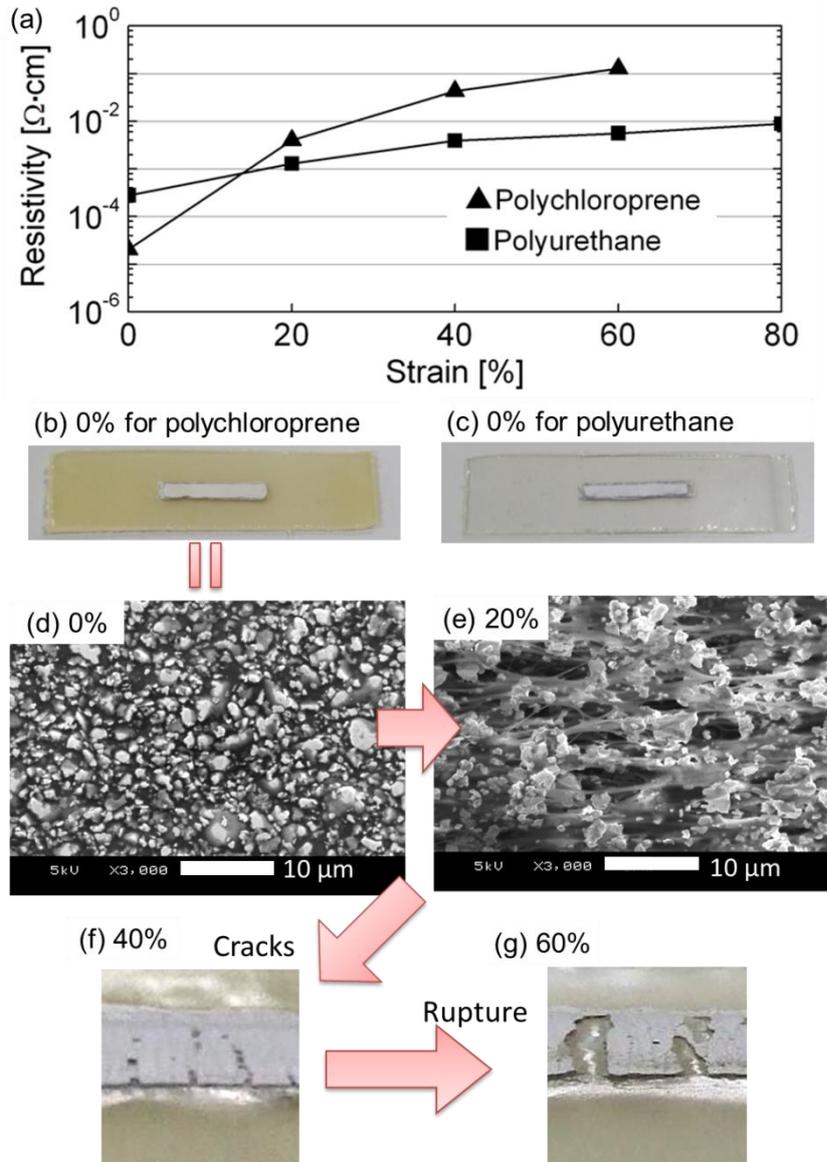


図 2.3.2 (a)伸長前後におけるポリクロロプレン導電配線およびポリウレタン導電配線の抵抗率。(b)ポリクロロプレン導電配線および(c)ポリウレタン導電配線の外観図。(d)0%ひずみおよび(e)20%ひずみを負荷したポリクロロプレン導電配線の表面 SEM 観察。(f)40%ひずみおよび(g)60%以上のひずみを負荷したポリクロロプレン導電配線の表面写真。

ポリウレタン導電配線をさらに延伸し、0%ひずみから 100%ひずみごとに配線の抵抗率を測定した。その結果を図 2.3.3(a)に示す。ポリウレタン導電配線は、100%ひずみの伸長ごとに、徐々に抵抗率を上昇させているが、400%ひずみまで $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低い抵抗率を保った。そのため、一部の配線にポリウレタン導電配線を用いた LED の点灯実験を行うと、図 2.3.3(b)と(c)に示すように、ポリウレタン導電配線は 400%ひずみへの伸長前後で LED を点灯させ続けた。図 2.3.3(d)–(f)の表面 SEM 観察より、200%ひずみおよび 400%ひずみを負荷されたポリウレタン導電配線では、銀粒子が離れだしていると考えられる。しかし、伸長中において、配線の厚みや幅は伸長前

に比べて減少しているため、フレーク状銀粒子のネットワークは維持されている。600%ひずみ時では $20\mu\text{m}$ 以上の大きなクラックが見られ (図 2.3.3(g))、配線は $2.4\ \Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率を示して導通をまだ保っている。600%以上のひずみを与えると、装置の測定限界である $1.3 \times 10^{+1}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ($10^7\ \Omega$) を超えた。ポリウレタンとフレーク状銀粒子の密着性、および、配線とポリウレタン基板の密着性が高いため、ポリウレタン導電配線はエラストマーの伸長限界である 800%ひずみまで伸長することが可能で、基板と配線部の剥離や、配線の断線などは生じなかった。

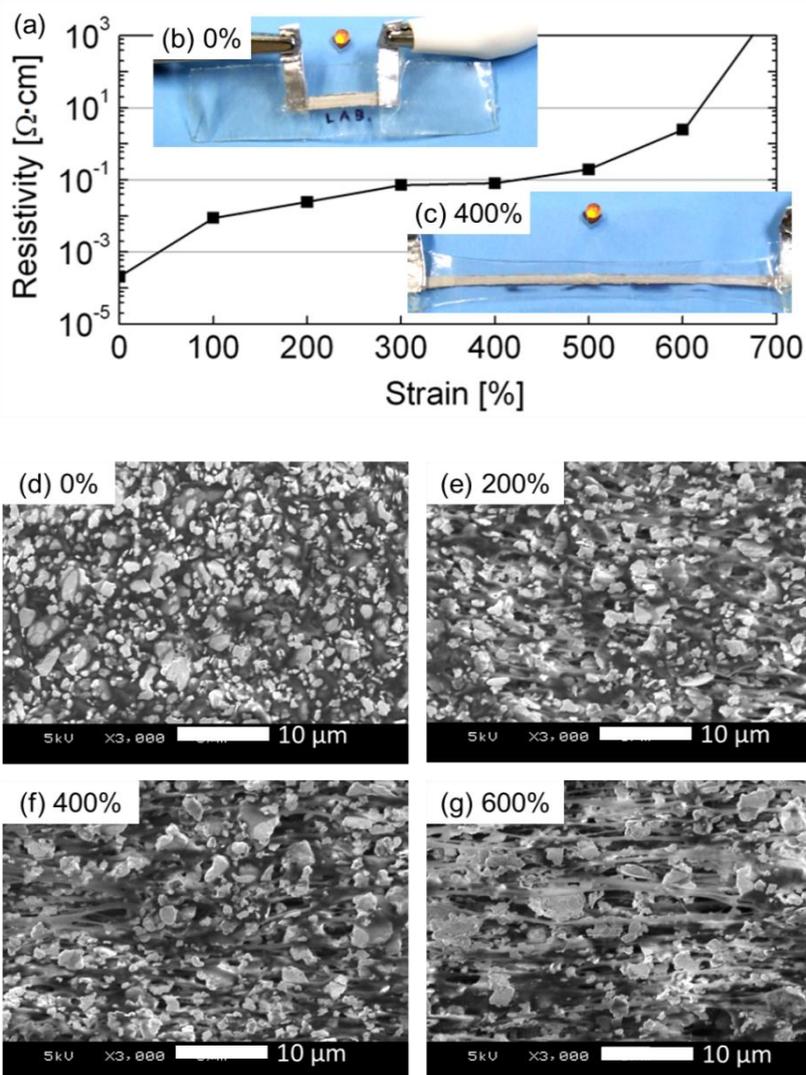


図 2.3.3 (a)100%ひずみごとに測定したポリウレタン導電配線の抵抗率。ポリウレタン導電配線を用いた LED 点灯実験、(b)0%ひずみ時および(c)400%ひずみ時の外観写真。(d)0%ひずみまたは(e)200%ひずみ、(f)400%ひずみ、(g)600%ひずみを負荷したポリウレタン導電配線の表面 SEM 観察。

2.3.3 超伸長を実現した要因

今回用いた2つのエラストマーは、もともと接着剤としての用途がある。一般的に、接着剤が異種材料と接着するメカニズムとして、機械的結合、物理的相互作用、化学的相互作用がある。機械的結合はアンカー効果を、物理的相互作用は分子間引力(ファンデルワールス力)を、化学的相互作用は共有結合や水素結合を指す。今回、ポリウレタン導電配線が高い伸長性を得た要因には、銀粒子とポリウレタンの機械的結合および化学的相互作用がある。市販のフレーク状銀粒子には、製造時に高級脂肪酸などを分散剤として使用している[4]。実際に、銀フレークのATR-FTIR測定を行うと(図2.3.4)、 2920 cm^{-1} 付近にC-H伸縮振動ピーク、 1700 cm^{-1} 付近にC=O伸縮振動のピーク、 $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 付近にC=C伸縮のピーク、および、 1460 cm^{-1} 付近にC-Hのピークがあり[5-9]、銀フレークの表面にはカルボン酸を有した飽和や不飽和の高級脂肪酸が存在することが確認できた。ポリウレタンは、ポリクロロプレンと比べて、銀フレークの分散剤と水素結合を生じやすい。そのため、ポリウレタン伸縮性導体は、大きな引張ひずみが加わっても亀裂や破断が生じることなく、常に安定した低い抵抗率を示した。一方で、粒子の形状もポリウレタンとの密着性に関係している。表面に凹凸の多いフレーク状銀粒子は、アンカー効果によりエラストマーとの機械的結合を強めていると考えた。そこで、凹凸が少ない球状銀粒子(図2.3.5(a))で、ポリウレタン導電配線を作製した。球状銀粒子の少ない凹凸のためアンカー効果を得られにくいため、30%ひずみ以上伸長させると大きなクラックが生じて、100%ひずみ以内で破断に至った(図2.3.5(b))。よって、フレーク状銀粒子を用いたポリウレタン導電配線は、銀粒子とエラストマーの密着性を化学的相互作用と機械的結合により強よめられ、高伸長でも断線することがなかった。

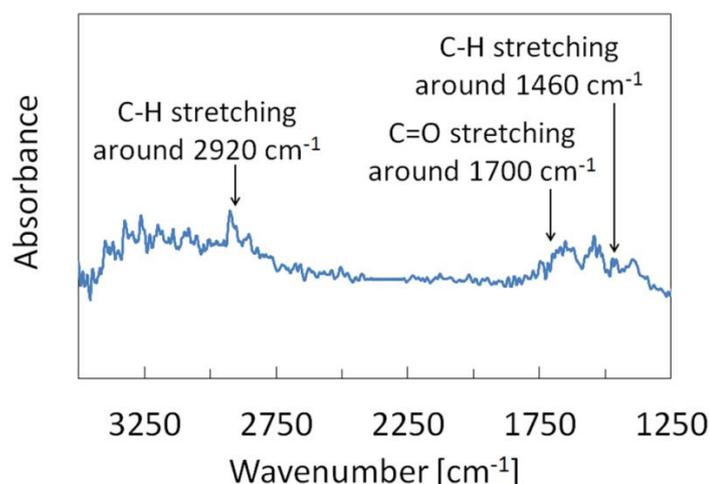


図 2.3.4 フレーク状銀粒子のATR-FTIR測定、分散剤である高級脂肪酸の有無の確認

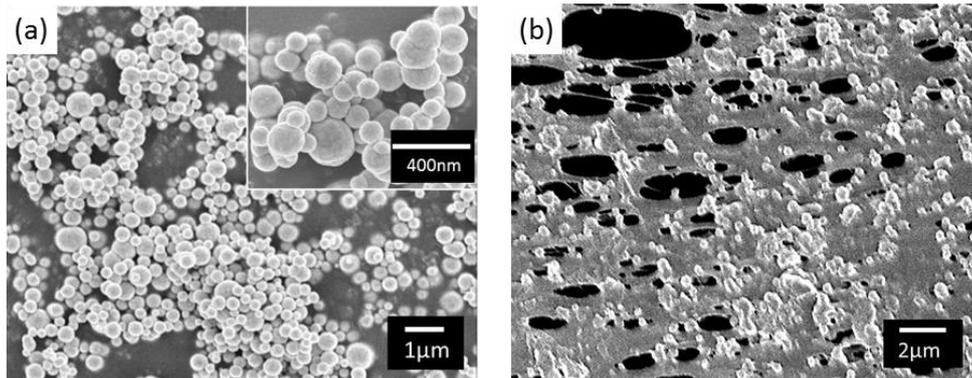
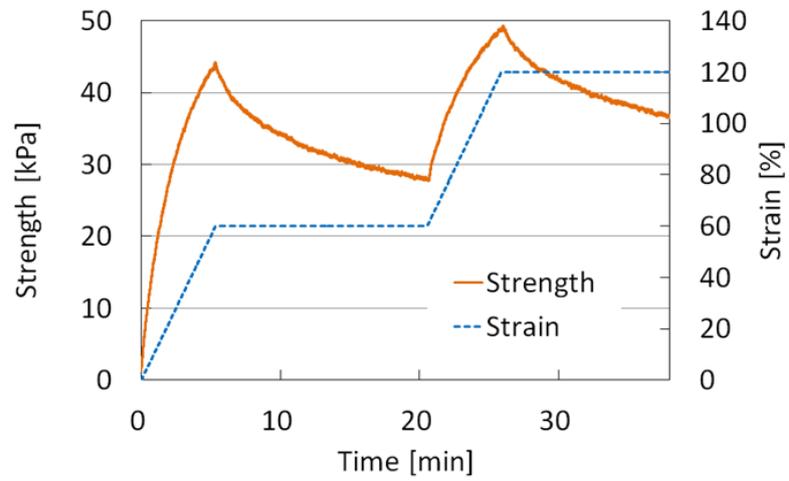


図 2.3.5 SEM 観察。(a) 球状銀粒子（三井金属社製 EHD、平均粒径 0.35-0.66 μm ）。(b)球状銀粒子を用いたポリウレタン導電配線、30%ひずみ以上の伸長時

一般的に、エラストマーは弾性と粘性の両方の性質を有する。その粘性特性の主な特徴である応力緩和が、高伸長下におけるポリウレタン導電配線の通電現象に影響している。図 2.3.6(a)は、ポリウレタン基板のみを伸長保持し、応力を測定した結果である。ポリウレタン基板は、時間経過とともに応力を減少させている。応力は、60%ひずみを保持した場合には 43kPa から 28kPa に減少し、120%ひずみを保持した場合には 48kPa から 37kPa に応力が減少した。次に、ポリウレタン導電配線を伸長保持し、抵抗値を測定した結果を図 2.3.6(b)に示す。ポリウレタン導電配線の抵抗値は、60%ひずみで保持した場合には 1.4 Ω から 1.1 Ω まで低下し、120%ひずみで保持した場合には 13 Ω から 9 Ω まで低下した。渡辺らは、エラストマーをマトリックスとした複合材料は、粘性特性によって、電気的な応答への時間遅延を有することを示している[10]。本研究でのポリウレタンをマトリックスとした伸縮性導体においても、ポリウレタンの粘性の影響により、抵抗値の緩和応答性が存在することが分かった。よって、ポリウレタン導電配線は、ポリウレタンとフレーク状銀粒子の高い密着性により断線しなかったことに加えて、ポリウレタンの粘性により伸長保持に抵抗値減少を起こしたことが要因となり、7 倍という大きな伸長時でも導電可能であった。

(a) for strength



(b) for resistance

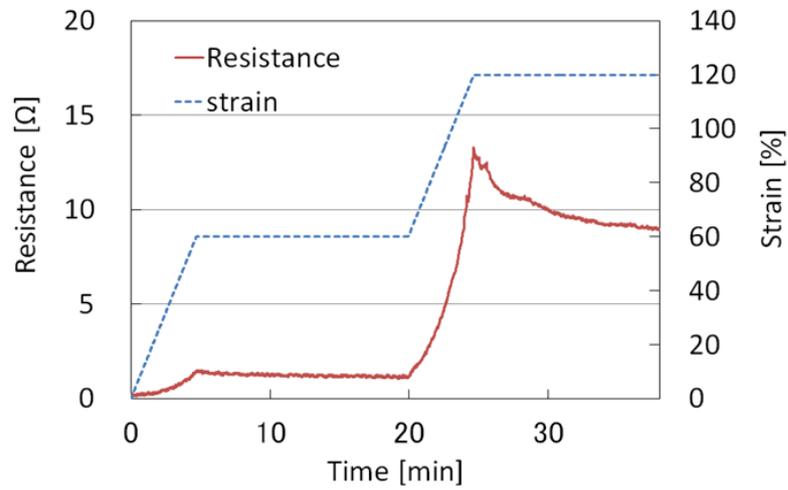


図 2.3.6 (a) ポリウレタン基板を伸長・保持した際の応力値。(b)ポリウレタン導電配線を伸長保持した際の抵抗値

2.4 ポリウレタンベースの伸縮性導体を用いたひずみセンサ

複合材料系の伸縮性導体は、配線の伸縮に応じて抵抗値の増減を繰り返すため、ひずみや圧力センサへの応用が期待できる。そこで、本節では、銀含有量とポイド含有量が伸縮性導体中に及ぼす影響を明らかにし、伸長時に抵抗値が上昇するセンサのみならず、伸長時に抵抗値が下降するセンサを開発した。また、伸縮性導体を繰り返し伸縮させた際の抵抗値も測定した。以下、配線として伸縮性導体をシリコン基板上に形成し、剥離した配線のみを評価した。ポリウレタンベースの伸縮性導体をポリウレタン導電配線と呼称する。ポリウレタン導電配線の形状は幅 3 mm、長さ 40 mm、厚さ 0.2 mm である。

2.4.1 銀含有量とポイド含有量の影響

銀含有量を変化させて、ポリウレタン導電配線を作製した。作製直後の抵抗率は、銀含有量 48 vol%および 56 vol%、64 vol%のポリウレタン導電配線において、順に $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ および $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。抵抗率は、銀含有率が上昇するにともなって減少している。しかし、銀含有量 56 vol%を超えると減少幅は少なくなり、銀粒子のパーコレーションネットワークが形成完了した [11]と考えられる。図 2.4.1 は、各銀含有量のポリウレタン導電配線に対して、0%から 5%ひずみまでの負荷を与えて、抵抗値と応力を測定した結果である。銀含有量 48 vol%および 64 vol%のポリウレタン導電配線は、伸長前に比べると、伸長中にいずれも 0.3 Ω 以上抵抗値を上昇させた。配線の機械的特性と比較すると、銀含有量 48 vol%の配線は、伸長中の応力曲線と類似した抵抗値曲線を得ており、応力と抵抗値の関係性を知るためのセンサとなり得る可能性がある。銀含有量 64 vol%の配線の場合、応力曲線において 2%ひずみ以内で降伏点を迎え（図 2.4.1(b)）、その直後から抵抗値が指数的に上昇した。そのため、2%ひずみを閾値としたひずみセンサになり得る。一方、7 倍伸びた伸縮性導体である 56 vol%のポリウレタン導電配線は、応力曲線において降伏点を迎えることがなく、伸長中に約 0.1 Ω の低い抵抗値を常に維持していた。

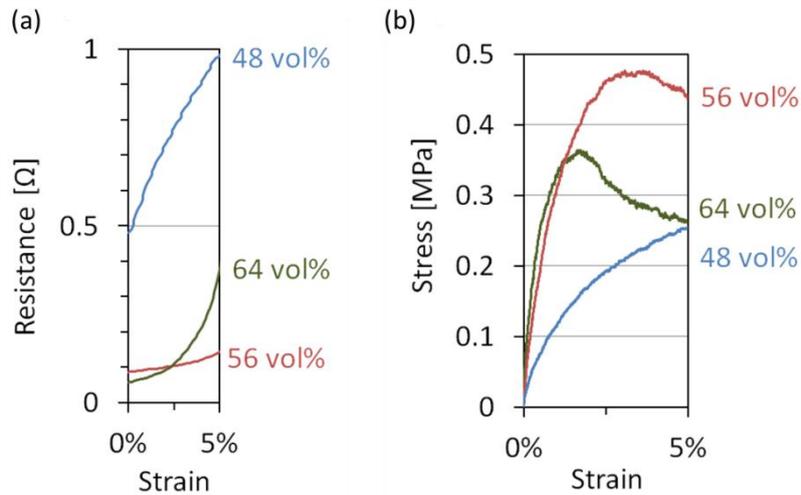


図 2.4.1 銀含有量 48 vol%および 56 vol%、64 vol%のポリウレタン導電配線での伸長実験。(a) 抵抗値測定。(b)応力測定

銀含有量 48 vol%および 56 vol%、64 vol%のポリウレタン導電配線において、0%ひずみ時の断面観察を行った。その結果を図 2.4.2(a)–(c)に示す。この図よりボイド含有量をカウントした結果、いずれの配線も、10 μm 以上のボイドを 4 個以下、5 μm から 10 μm のボイドを 22–28 個含むんでいた (図 2.4.2(e))。今回使用した水分散型ポリウレタンはイオン系界面活性剤を含む。そのため、印刷時の起泡や乾燥中の発砲により配線中にボイドが発生したと考えられる。しかし、ペーストを泡立てやすいという利点がある。そこで、3 種類の銀含有量の中で、ペーストの粘度が一番低い、銀含有量 48 vol%のポリウレタン導電配線において、ペーストをあえて泡立てて配線を作製した (この配線を、泡立てた導電配線と呼称する)。図 2.4.2 (d)は、泡立てた導電配線の断面 SEM 画像である。この図より、泡立てた導電配線には、10 μm 以上のボイドが 13 個含まれており、他の配線と比べると極めてその数が多い (図 2.4.2(e))。泡立てた導電配線の抵抗率は、多くのボイドが電気伝導を妨げているため、通常の方法で作製した銀含有量 48 vol%のポリウレタン導電配線より大きくなり、 $3.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ である。しかし、泡立てた導電配線を一軸延伸させて電気抵抗値を測定すると、数%ひずみで抵抗値は減少しはじめて、10%ひずみでは初期抵抗値に比べ抵抗値が約 30%減少した。ボイド量を増やした伸縮性導体は、変形時に伸縮性導体中のボイドが潰れることによって導電性パスが増加し、抵抗値が減少すると考えられる。よって、ペーストを泡立てて、ポリウレタン導電配線中のボイド含有量を増加させることで、伸長時に抵抗値が減少するひずみセンサを作製可能である。

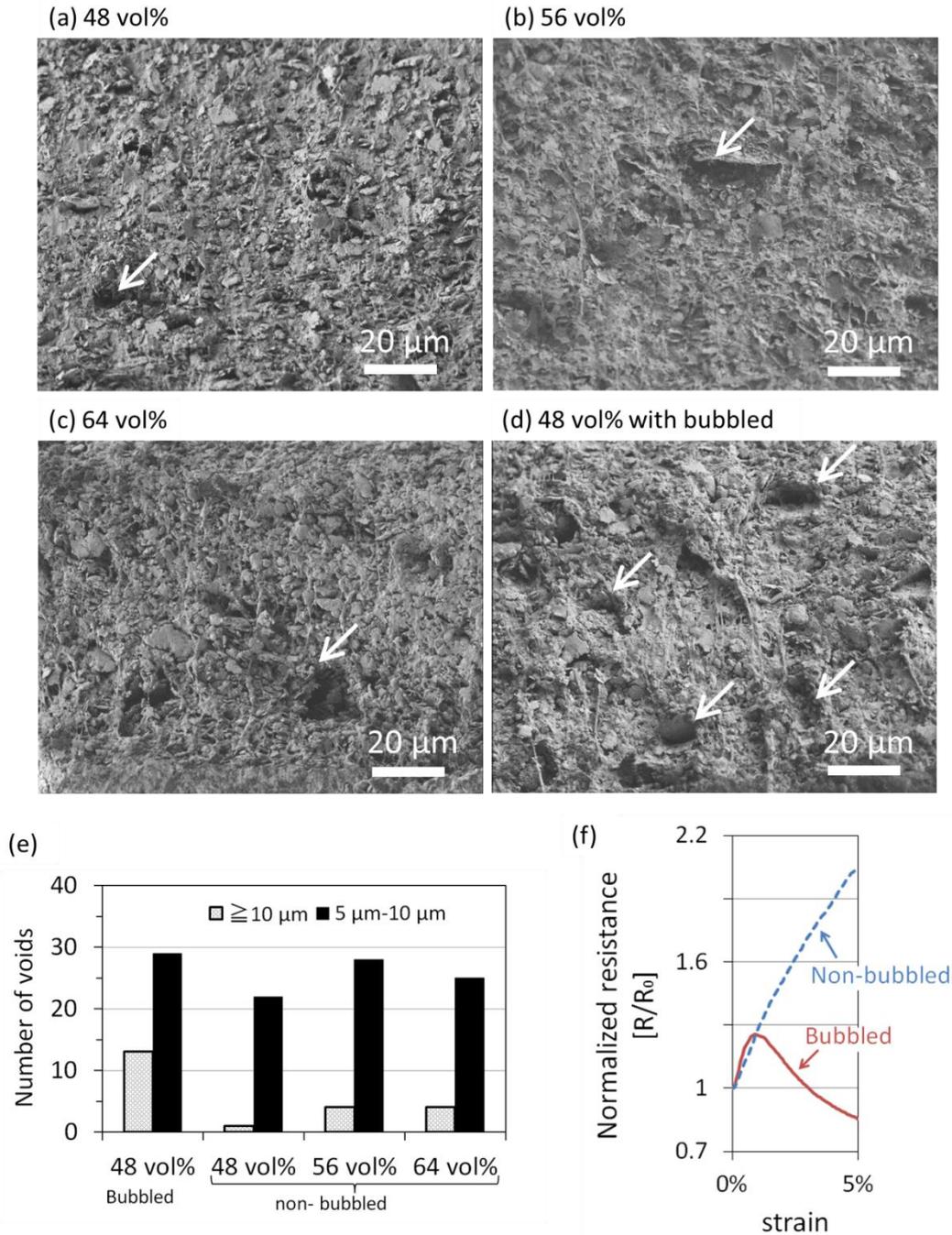


図 2.4.2 (a)–(d)ポリウレタン導電配線の断面 SEM 観察、順に銀含有量 48 vol%、56 vol%、64 vol%、および、銀含有量 48 vol%での泡立て配線、図中の矢印は 10 μm 以上のボイドの代表例。(e)各配線中のボイド含有量。(f) 伸長時の抵抗値変化：銀含有量 48 vol%のポリウレタン導電配線においてペーストを泡立てて作製した導電配線および通常作製した導電配線の比較

2.4.2 繰返し疲労試験

ひずみセンサは、繰返しひずみを与えても、その特性を維持する必要がある。図 2.4.3 は、銀含有量 48 vol%（泡立てた導電配線）と 56 vol%、64 vol%のポリウレタン導電配線へ繰返し

5%のひずみを10回与え、変形中の抵抗値を測定した結果を示す。初期抵抗値は銀含有量48 vol%、56 vol%、64 vol%の順に小さくなり、2.6 Ω、0.13 Ω、0.07 Ωであった。また、すべてのポリウレタン導電配線で、繰り返し疲労試験中に初期弾性率が低下する Mullins 効果[20]が原因で、ヒステリシスな抵抗値変化や0%ひずみ時に初期抵抗値に戻らない現象を示した。泡立てた導電配線に関して、各サイクルの最大と最小の抵抗値は、2サイクル目から10サイクル目までそれぞれ0.35 Ωと0.26 Ω増加したものの、抵抗値とひずみの間に負の相関は10サイクル間連続して示していることがわかる。6サイクル目を拡大すると(図2.4.3(b))、ひずみが増加すると抵抗値が減少し、ひずみが減少すると抵抗値が増加するという傾向が確認できる。銀含有量56 vol%のポリウレタン導電配線は、微小変形を与えても、低い抵抗値を維持していることが分かる。各サイクルの最大と最小の抵抗値は2サイクル目から10サイクル目までいずれも0.09 Ω増加にとどまり、銀含有量56 vol%のポリウレタン導電配線は試験終了後も0.22 Ωという低い抵抗値を維持していた。一方、銀含有量64 vol%のポリウレタン導電配線において、各サイクルの最大と最小の抵抗値は、2サイクル目から10サイクル目までそれぞれ0.23 Ωと0.25 Ω増加したものの、ひずみと抵抗値には強い正の相関を10サイクル間示している。以上のように、ポリウレタン導電配線は、銀含有量とポイド量を変化させるだけで、伸縮時に低抵抗値を維持する配線、ひずみと抵抗値の間に正の相関を保持する配線、伸長時に抵抗値が減少する配線になり、繰り返し疲労試験中もそれらの特性を維持していた。

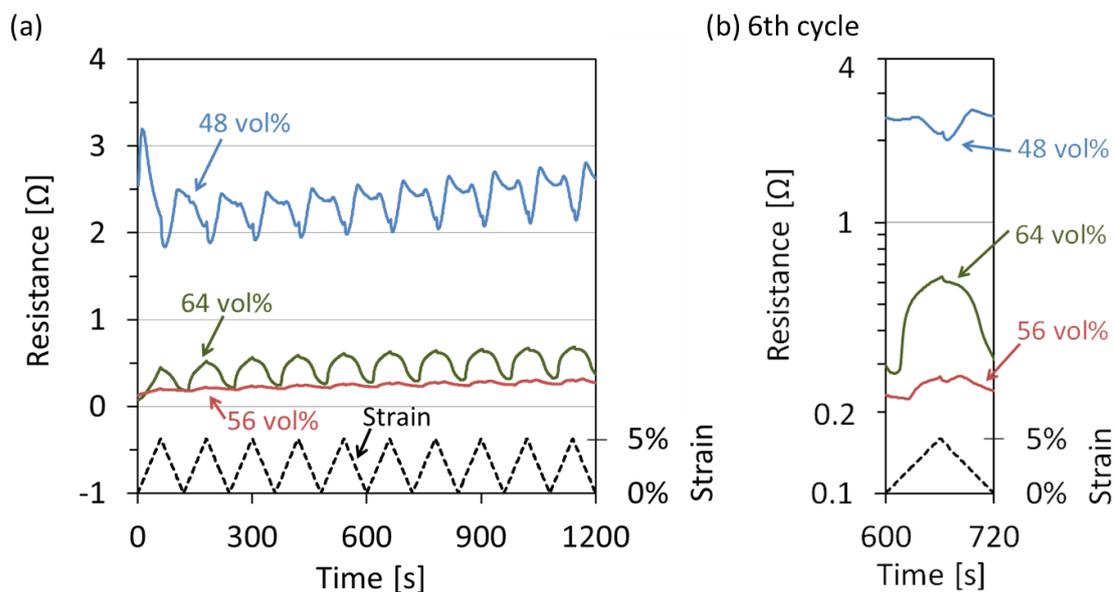


図 2.4.3 銀含有量 48 vol% (泡立て配線) と 56 vol%、64 vol% のポリウレタン導電配線へ繰り返し疲労試験

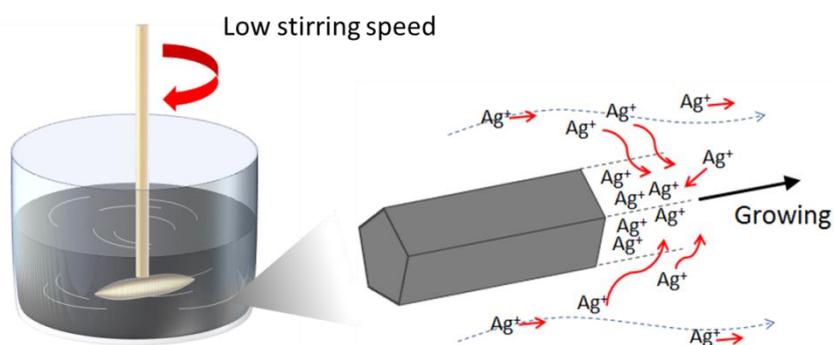
2.5 まとめ

本章では、フレーク状銀粒子へポリクロロプレン水懸濁液またはポリウレタンの水懸濁液を攪拌し、得られたペーストを印刷後、70℃で乾燥するという極めてシンプルかつ低温のプロセスで伸縮性導体を作製した。異種材料への高い接着性能と高い伸縮性を示すポリウレタンをベースにした伸縮性導体は、ポリウレタンとフレーク状銀粒子の優れた密着性により、600%ひずみまで伸長（7倍まで伸長）させても亀裂が生じずに導電性を維持した。また、ポリウレタンベースの伸縮性導体は、次世代フレキシブルデバイスで使用される紙、ポリエチレンテレフタレートなどの多種多様な基板と密着性に優れており、360°折り曲げの著しい変形を与えても基板との剥離を生じずに、抵抗値は安定していた。さらに、7倍伸びても抵抗値が安定している伸縮性導体だけでなく、銀含有量やボイド含有量を変更し、抵抗値変化型ひずみセンサとしての伸縮性導体を作製した。銀含有量64vol%の伸縮性導体は、「ひずみと抵抗値の正の相関」をもち、伸長中に抵抗値が急上昇し、収縮中に抵抗値が急減少する。一方、「ひずみと抵抗値に負の相関」をもつ伸縮性導体は、銀含有量48vol%の伸縮性導体において、空隙量を増加させることによって表現した。導体中の空隙量を高められた伸縮性導体は、伸長中に導体の幅や太さが減少するのに伴って、空隙が潰れて銀フレーク同士の新たな電氣的接触が生じる。その結果、伸縮性導体は、大きく変形させると抵抗値が減少し、「ひずみと抵抗値に負の相関」の挙動を示す。以上より、印刷法による伸縮性導体の開発技術は、連続的なロール・トゥ・ロールプロセスへ応用可能であり、さらに大面積なウェアラブルデバイスとして、人の心拍や体温、血圧、皮膚にかかる圧力などを計測可能とする配線技術やセンサ技術へも発展可能である。

引用文献

- [1] A. K. Bledzki, S. Reihmane, and J. Gassan, "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1329–1336, 1996.
- [2] A. Baldan, "Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment," *J. Mater. Sci.*, 39, 1–49, 2004.
- [3] J. D. Venables, "Adhesion and durability of metal-polymer bonds," *J. Mater. Sci.*, 19, 2431–2453, 1984.
- [4] R. Zhanga, K. Moonb, W. Linb, J. C. Agarb, and C.-P. Wong, "A simple, low-cost approach to prepare flexible highly conductive polymer composites by in situ reduction of silver carboxylate for flexible electronic applications," *Composites Science and Technology*, 71, 528–534, 2011.
- [5] 田隅三生, 「FT-IR 基礎と実際」, 東京化学同人, 1986.
- [6] 岡田 恵次 他, 「有機化合物のスペクトル解析入門」, 化学同人, 1999.
- [7] 島内 武彦, 「赤外線吸収スペクトル解析法」, 南江堂, 1960.
- [8] W. Shifu, W. Jinguang, and X. Guangxian, "FT-IR Spectra Of The C=O And C-H Stretching Vibration Of Lauric Acid," *SPIE 7th Intl Conf on Fourier Transform Spectroscopy*, 1145, 340, 1989.
- [9] F. Kimura, J. Umemura, and T. Takenaka, "FTIR-ATR Studies on Langmuir-Blodgett Films of Stearic Acid with 1-9 Monolayers," *Langmuir*, 2, 96–101, 1986.
- [10] 渡辺聡志, 「導電性ゴムの伸縮挙動」, *機能材料*, 19, 29–38, 1999.
- [11] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials," *J. Mater Sci.*, 28, 285–301, 1993.
- [12] K. Yamaguchi, J. J. C. Busfield, and A. G. Thomas, "Electrical and Mechanical Behavior of Filled Elastomers. I: The Effect of Strain," *J. Polym. Sci.*, 41, 2079–2089, 2003.

第3章 低ヘイズ透明導電膜にむけた銀ナ ノワイヤのロング化



3.1 はじめに

本章では、銀ナノワイヤをロング化する化学合成方法を開発し、そのロング化した銀ナノワイヤが透明導電膜の光学的特性や電気的特性を向上させることを明らかにした。3.3 節では、ポリオール化学合成法における合成温度と攪拌時の回転数を調整・比較し、超ロング銀ナノワイヤの合成条件を見出した。3.4 節では、超ロング銀ナノワイヤを用いて透明導電膜を作製し、透明導電膜のシート抵抗や透過率、ヘイズを測定した。3.4 節では、透明導電膜より得られた光学的特性から、ヘイズとワイヤ長の予測モデルを提案した。

3.2 実験方法

銀ナノワイヤは、ポリビニルピロリドン (PVP) および塩化物イオンが溶解しているエチレングリコール (EG) 溶媒中で、硝酸銀を還元することにより化学合成された。すべての試薬は和光純薬工業社製である。まず、EG 溶媒 22 g に PVP (平均分子量: 360 k) 0.163 g を混合して PVP 溶液を準備した。その PVP 溶液中へ、硝酸銀溶液 (溶媒: EG 3 g、溶質: 硝酸銀(I) 0.18 g) と塩化鉄溶液 2.8 g (溶媒: EG、溶質: 塩化鉄(III)、濃度: 600 $\mu\text{mol/L}$) を順に加えて反応前の混合溶液を作製した。混合溶液を次の 3 つの反応条件下にさらし、銀ナノワイヤを合成した。150°C で 1 時間および攪拌時の回転数 600 rpm ; 110°C で 12 時間および攪拌時の回転数 600 rpm ; 110°C で 12 時間および攪拌時の回転数 60 rpm。合成後の反応溶液を 3 回の遠心分離によりエタノール溶媒へ置換し、銀ナノワイヤをエタノール中に分散した。銀ナノワイヤをあえて折る実験をした際には、エタノール分散体を 19.5 kHz と 300W の条件下で 10 分間、超音波にかけた。銀ナノワイヤ透明導電膜は、エタノール分散体をガラス基板上へドロップコーティングしたのち、風乾または 200°C で 10 分間加熱して作製した。

光学的特性として、銀ナノワイヤ透明導電膜の平行光線透過率(T_p)とヘイズを評価した。 T_p のスペクトル測定は、日本分光社製 V670 の UV-vis (Ultraviolet-Visible Spectroscopy) 分光光度計で波長 300 nm–900 nm の領域において行った。 T_p とヘイズの同時測定は、ヘイズメータ (スガ試験機社製 HZ-V3) で D65 光 (可視光領域で光度が強いランプ) を使用して行った。ヘイズメータは、波長 400 nm–700 nm の領域で光を検出し、 T_p とヘイズをそれぞれ平均化して算出している。リファレンスとしたガラス基板は、92%の T_p と 0.1%のヘイズを示す。銀ナノワイヤ透明導電膜の電気的特性を評価するため、幅 25 mm × 長さ 30 mm の銀ナノワイヤ膜へ 4 短針プローブ (三菱化学アナリッテック社製、Loresta GP T610) をあててシート抵抗を測定した。銀ナノワイヤの観察は、光学顕微鏡 (キーエンス社製 VHX-600 および VH-Z500) および FE-SEM (field emission scanning electron microscope) (日本電子社製 JSM-6700F、加速電圧 1.5 kV、WD = 8 mm) で

行った。

銀ナノワイヤ透明導電膜のモデルは、基板に見立てた正方形のグリッド内において、同じ形状の銀ナノワイヤを5本配置したランダムネットワークを有する。グリッド一辺の長さは銀ナノワイヤの長さと同じである。銀ナノワイヤ直径を0.35 μm で固定して、グリッド一辺および銀ナノワイヤの長さを変化させる。例えば、ワイヤの直径を91 nmに見立てた超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のモデルでは、グリッド一辺を20 mmとした場合、グリッドおよび銀ナノワイヤの長さ長さは5.2 μm になる。見立てる直径には合成時に得られた銀ナノワイヤの平均直径を使用し、グリッド一辺を20 mmから233 mmまで変化させてモデルを作製した。銀ナノワイヤのエリアカバー率 (Ac) の分析は、モデル内に描かれた黒 (銀ナノワイヤ) と白 (基板) の割合を高解像度 2000 dpi のビットマップイメージで黒色を数えることにより行った。分析時には、黒 (銀ナノワイヤ) と白 (基板) の境界において灰色部があり、その灰色部は Ac 分析時のエラーバーとした。モデル内の銀ナノワイヤの配置を変えた場合、Ac は 1% 以内の差とごく僅かであり、今回は1つのランダムネットワークのみで計算した。

3.3 ロング化の化学合成条件 (温度と攪拌時の回転数)

従来の銀ナノワイヤは、150°Cで1時間および攪拌時の回転数 600rpmにより合成され、平均長さ 11 μm と平均直径 68 nm を有する (図 3.3.1(a))。また、従来の銀ナノワイヤに対して、長さの相対度数分布を作成したところ、全体の 97% 以上にわたってワイヤの長さが 20 μm 以下であった (図 3.3.1 (d))。銀ナノワイヤのロング化に関して、Duke University の S. M. Bergin らは、低温 130°Cでの合成時に平均長さを 20 μm 程度まで長くできることを示している [1]。そこで、攪拌時の回転数 600rpm を維持したまま、さらに低い温度である 110°Cで銀ナノワイヤを合成した結果、平均長さ 19 μm ・直径 74 nm のワイヤが得られ、20–80 μm 長のワイヤが全体のうち約 36% 観察された (図 3.3.1 (b)と(d))。銀ナノワイヤは、合成温度を 150°Cから 110°Cへ低温化することによりロング化できた。これは、合成開始後の銀イオンの還元速度に関係する [1]。150°Cの反応溶液中では、銀イオンは合成開始後直ちに還元されて多くの核形成を行うため、溶液中の銀イオン濃度は低くなる。その結果、高温条件では、少ない銀イオンがワイヤの成長に寄与するため、ワイヤの長さが短い。一方で、110°Cでは、銀イオンの還元速度が遅いため、還元されていない銀イオンがワイヤ成長に寄与する。その結果、低温条件では、長いワイヤが得られた。それでもなお、110°Cで合成後、粒子や短いワイヤの生成を観察できることから (図 3.3.1(b))、合成中の高い回転数での攪拌が、銀イオンの核への吸着を妨げていると考えた。

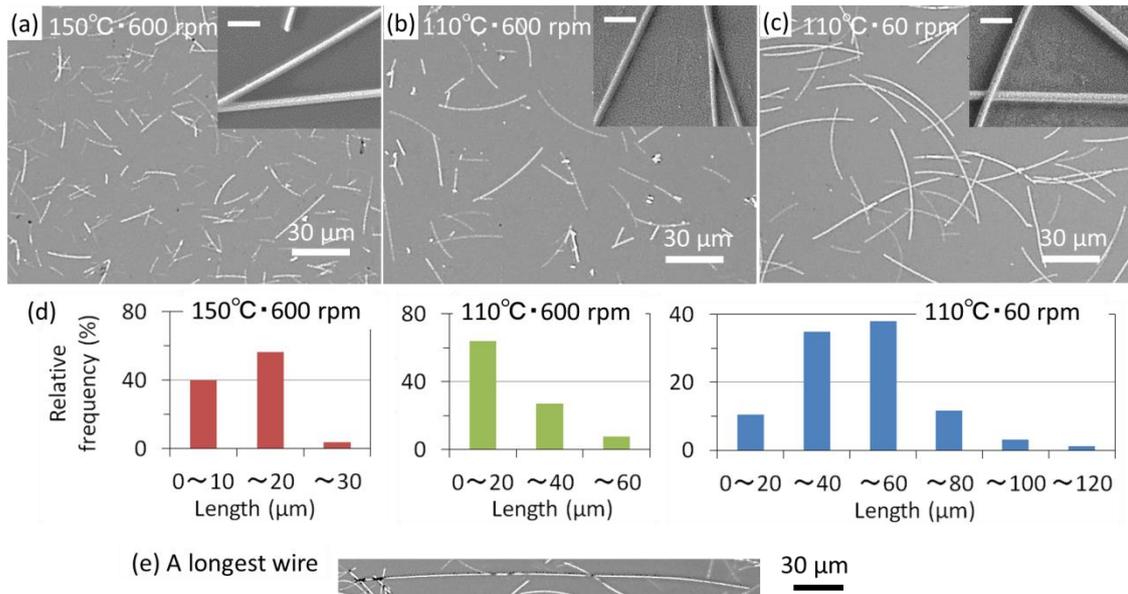


図 3.3.1 異なる温度と攪拌時の回転数で合成された銀ナノワイヤ。光学顕微鏡および FE-SEM 観察、(a)従来の銀ナノワイヤ：150°C・600 rpm で合成、(b)低温で合成された銀ナノワイヤ：110°C・600 rpm で合成、(c)超ロング銀ナノワイヤ：110°C・60 rpm で合成。FE-SEM 観察のスケールバーは 300 nm である。(d)銀ナノワイヤの長さに関する相対度数分布、左より(a)–(c)の合成に関して示した。(e)超ロング銀ナノワイヤの合成時に得られた最大長さのワイヤ

次に、110°Cの低温合成条件のまま、攪拌時の回転数を 60 rpm に下げて合成を行った結果、超ロング銀ナノワイヤとして、最長 230 μm、平均長さ 44 μm・直径 91 nm のワイヤが得られた（図 3.3.1 (c)および (d)、(e)）。長さの相対度数分布では、20 μm 長以下のワイヤが約 10%に減少し、20–100 μm 長のワイヤが約 88%に増加した。残りの 2%のワイヤは、100–230 μm の間で分布している。この長さの銀ナノワイヤは、マルチステップの合成法[2–4]に匹敵する。合成温度 110°C で攪拌時の回転数 600 rpm と高い場合、反応液中で銀イオンが素早く移動している。そのため、銀イオンがワイヤの成長に寄与するには難しく、長いワイヤを安定して得られなかった（図 3.3.2 (a)）。一方、回転数が 60 rpm と低い場合、銀イオンが確実にワイヤの成長に寄与し、反応液中ではワイヤが成長しやすい環境である（図 3.3.2 (b)）。

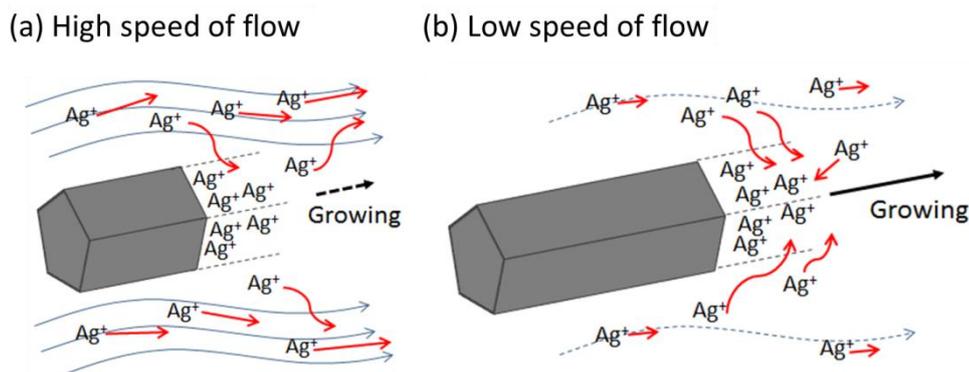


図 3.3.2 合成中において銀ナノワイヤ成長に寄与する銀イオン (Ag⁺) の動き、(a)高いまたは(b)低い回転数での攪拌時

3.4 銀ナノワイヤ透明導電膜の光学的特性および電気的特性

本節では、合成した従来の銀ナノワイヤと超ロング銀ナノワイヤで透明導電膜を作製し、透過率およびシート抵抗、ヘイズを比較・評価する。

3.4.1 銀ナノワイヤ透明導電膜の平行光線透過率

従来の銀ナノワイヤと超ロング銀ナノワイヤの直径は、それぞれ 68 nm と 91 nm である。この直径の違いは、ワイヤ表面で起こる光散乱[5, 6]の強度差として、UV-vis スペクトルで観測された。図 3.4.1(a)には、作製した銀ナノワイヤ透明導電膜に対して、平行光線透過率 (Tp) の UV-vis スペクトル測定を分光光度計により行った結果を示す。すべての透明導電膜において、スペクトルは、波長 450 nm–900 nm 間でフラットな領域、および、波長 355 nm と 400 nm 付近で深い吸収を示した。450 nm–900 nm 間でのフラットな領域は、ディスプレイに求められる可視光下の透明性に有利である。一方、深い、波長 355 nm と 400 nm 付近の深い吸収は、ワイヤに対して横方向の局在表面プラズモン共鳴により引き起こされている[7, 8]。特に、波長 400 nm 付近の吸収において従来および超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜を比較すると、超ロング銀ナノワイヤにおけるスペクトルはブロードであり、さらに赤外方向へシフトしている。このブロード化と赤外へのシフトは、直径が増加した際に、起こる現象である[7, 8]。さらに、波長 700 nm 付近では、ワイヤに対して縦方向の局在表面プラズモン共鳴に生じる吸収[7]がわずかに観測的できる。その波長 700 nm 付近では、直径が増加した際に生じる紫外方向へシフト[7]が、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のスペクトルにおいて観測された。よって、従来および超ロング銀ナノワイヤの間にある直径 20nm の違いは、プラズモン共鳴で生じる光散乱の強度の差として UV-vis スペクトルに表れた。

多くの研究では、ディスプレイ等に使用する透明材料に対して、人の目が感知しやすい波長 550 nm の Tp を分光光度計で評価している。しかし今回、ヘイズ特性を評価するために、透明試料のヘイズとともに Tp も同時に評価できるヘイズメータを使用した。もし、ヘイズメータで平均化された Tp と分光光度計で測定した波長 550 nm の Tp に差がなければ、ヘイズメータにより銀ナノワイヤ透明導電膜の光学的特性を簡便に評価できる。そこで、従来または超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜において、ヘイズメータと分光光度計で同一サンプルの Tp を測定・比較した（図 3.4.1(b)および(c)）。透過率 80%から 97%を有する透明導電膜において、各装置で測定した Tp の差は0.1%–0.4%に収まった。ヘイズメータの測定領域は y-フィルタにより波長 400 nm–700 nm にカットされており、銀ナノワイヤ透明導電膜が有する可視光領域のフラット領域と多く重なる。そのため、ヘイズメータで評価した Tp は、分光光度計で評価した Tp と同値であり、過去に開発された銀ナノワイヤ透明導電膜の Tp とも比較可能である。以下、ヘイズメータを用いた簡便な測定手法で、銀ナノワイヤ透明導電膜の Tp とヘイズを同時に測定した。

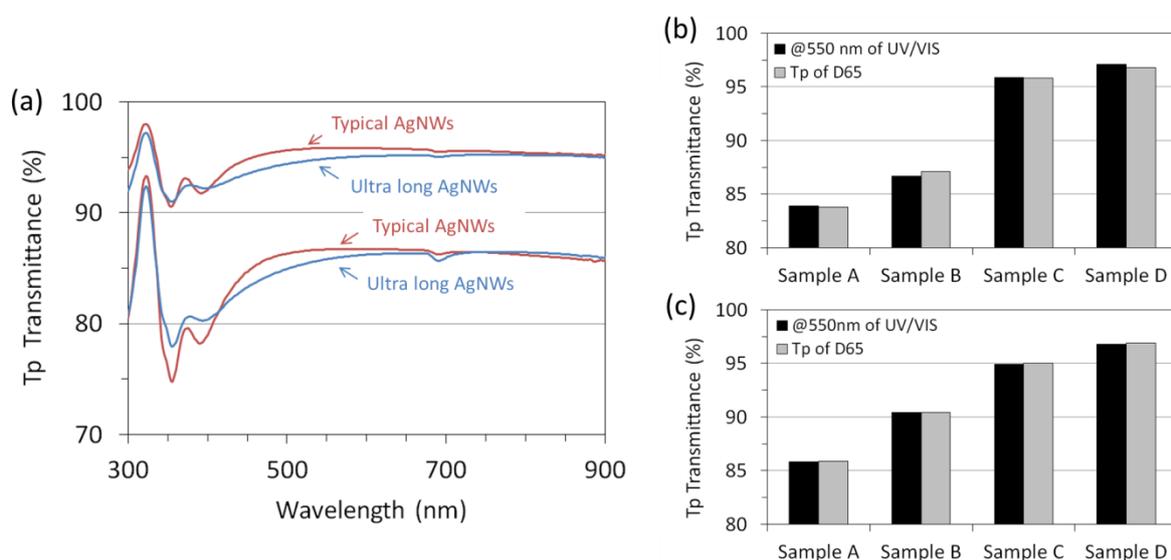


図 3.4.1 (a) 従来または超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜において、分光光度計で測定した Tp の UV-vis スペクトル。(b)従来および(c)超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜においてヘイズメータ (D65 光下) で測定・平均化した Tp と分光光度計 (UV-vis 下) で測定した波長 550 nm の Tp (サンプル A–B の透明導電膜は、80%から 97%までの透過率を有する)

3.4.2 加熱処理した銀ナノワイヤ透明導電膜

銀ナノワイヤ透明導電膜はワイヤ同士が重なりあうことでネットワークを形成している。その重なり合った接点部では、ワイヤ同士に数十 nm の隙間が存在する[9]ことや、さらに銀ナノワイヤ表面に被覆している PVP の存在[10]によって、ワイヤ接点部に電氣的に高い接触抵抗がある。そのため、塗布形成された銀ナノワイヤ透明導電膜は、加熱、キセノンランプ、レーザー、機械

的プレスなどに処理によりワイヤを強固に接合または PVP を除去して低シート抵抗を得ることができる。そこで今回は、手段の一つである加熱により銀ナノワイヤ透明導電膜を作製し、シート抵抗、ヘイズ、Tp を評価した。測定したシート抵抗と Tp の関係を図 3.4.2(a)に示す。超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のシート抵抗は、80%以上の Tp において、常に従来の銀ナノワイヤ透明導電膜より低い。その傾向は、特に 90%以上の Tp において顕著になっている。まず、80%–90%の Tp 領域において、どちらの透明導電膜も 7–18 Ω/□を示し、シート抵抗の差は少ない。90%–94%の Tp 領域において、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のシート抵抗は 15–24 Ω/□であり、一方、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜では 18–112 Ω/□と高い値を示した。特筆すべき点は、94%以上の高い Tp 領域において、どちらのヘイズも ITO と同等レベルの 3%以下に減少しているが（図 3.4.2(b)）、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のみネットワークを形成して低いシート抵抗を維持している。従来の銀ナノワイヤ透明導電膜は 96%の Tp で通電しなくなったのに対して、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は 94%–98%の Tp で 24–1200 Ω/□とまだ通電している。97%の Tp において 109 Ω/□を得た超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は、単層グラフェンで作製された高性能な透明導電膜の特性を上回る[11]。

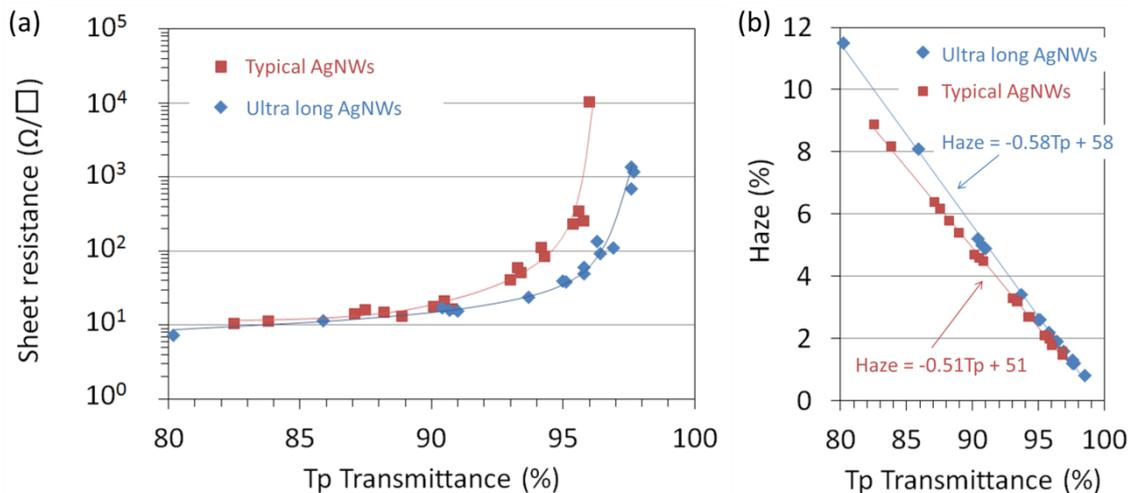


図 3.4.2 従来または超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜の電気的特性と光学的特性。(a) シート抵抗と Tp、(b)ヘイズと Tp について

従来の銀ナノワイヤは超ロング銀ナノワイヤに比べて、直径約 20 nm 細い。そのため、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜は、同一の Tp において低いヘイズを得ることができる。これは、Preston らがシミュレーションし、細い直径で低ヘイズを得た結果に一致する [12]。しかし、銀ナノワイヤ透明導電膜のヘイズは、高透明になるほど減少する。特に、超ロング銀ナノワイヤは少ない本数でランダムネットワークを形成しているため、高透明な領域ではワイヤの本数がさらに少なくなり、ワイヤ表面で生じる光散乱が減る。（銀ナノワイヤの本数に関して、詳細は次段落で述べる。）従来および超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜に生じているヘイズの差は、透明性向上にと

もなって縮まっていき、透過率 94%以上（すなわちヘイズ 3%以下）ではその差がなくなる（図 3.4.2(b)）。さらに、超ロング銀ナノワイヤは、太い直径を有しても 3%以下のヘイズ（94%以上の T_p ）において導電性のあるランダムネットワークを形成した。そのため、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は、従来の銀ナノワイヤおよび ITO 透明導電膜では為し得なかった高い透明性（94%–96%の T_p ）において、低いシート抵抗値（24–49 Ω/\square ）を維持しながら、ディスプレイ等で応用可能なヘイズ（3%以下）を得ることに成功した。

3.4.3 室温形成による銀ナノワイヤ透明導電膜

従来の銀ナノワイヤ透明導電膜では、加熱等の処理により低シート抵抗化を行っていた。しかし、超ロング銀ナノワイヤは室温形成時でも低いシート抵抗を得ることができる。室温乾燥で作製した銀ナノワイヤ透明導電膜のシート抵抗と T_p の測定結果を図 3.4.3(a)に示す。加熱前後の銀ナノワイヤ透明導電膜において、 T_p およびヘイズに変化は現れず、シート抵抗に違いがあった。超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は 80%–91%の T_p において 19–680 Ω/\square のシート抵抗を示し、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜が有する $10^7 \Omega/\square$ 以上のシート抵抗と比べると、6桁も低いシート抵抗を実現した。室温形成で超ロング銀ナノワイヤが低シート抵抗を得た理由として、ランダムネットワーク中にある接点数や接点形態が挙げられる。図 3.4.3(b)と(c)に、同一面積で観察した銀ナノワイヤ透明導電膜の SEM 画像を示す。SEM 画像より、銀ナノワイヤの本数の差が明らかに判断できる。98%の T_p において、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜中には 2×10^{10} 本/ m^2 のワイヤがあり、他方、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜では一桁少ない 3×10^9 本/ m^2 のワイヤがある。透過率が異なる 95%の T_p においても、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜中は 7×10^{10} 本/ m^2 と多く、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は 1×10^{10} 本/ m^2 の少ない本数でネットワークを形成していた。従来および超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜の間に生じている本数の差は、Duke University の S. M. Bergin らの報告から[1]、95%の T_p 以下でも狭まらないことが予想される。銀ナノワイヤ透明導電膜では、ワイヤ同士が重なりあうネットワークを形成している。そのため、少ないワイヤの本数で形成された超ロング銀ナノワイヤのネットワークは、少ない接点数を有し、シート内に有する接点部の接触抵抗を低くする。さらに、超ロング銀ナノワイヤは従来の銀ナノワイヤに比べて直径が大きく、広い接点部の接触面により接触抵抗を低くする。これらのシート内で得られた低い接触抵抗により、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は 80%の T_p において室温形成時でも 19 Ω/\square という低シート抵抗を実現した。

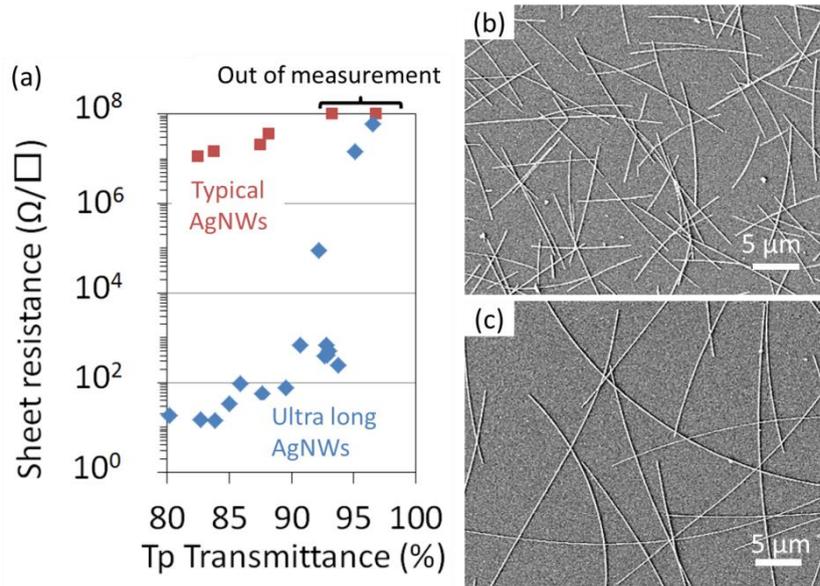


図 3.4.3 (a)銀ナノワイヤ透明導電膜を室温形成した際のシート抵抗と Tp。(b)従来または(c)超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜の SEM 観察

3.5 ヘイズとワイヤ長の予測

従来および超ロング銀ナノワイヤにおいて、直径を維持したままワイヤ長を変化させることで、どこまでヘイズを減らせるかについての予測を行った。まず、ワイヤ長が及ぼすヘイズへの影響を確かめるため、超音波により切断した超ロング銀ナノワイヤと切断する前の超ロング銀ナノワイヤで透明導電膜を作製し、ヘイズを測定した。超音波による切断後、超ロング銀ナノワイヤは 10 μm 以下と非常に短くなった (図 3.5.1(a))。切断した超ロング銀ナノワイヤで作製した透明導電膜は、各平行線透過率 (Tp) において超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜のヘイズと同じ値を示した (図 3.5.1(b))。すなわち、直径を維持したまま銀ナノワイヤの長さを変化させて透明導電膜を作製した場合、Tp とヘイズの線形関係の傾きには変化しないことが判明した。

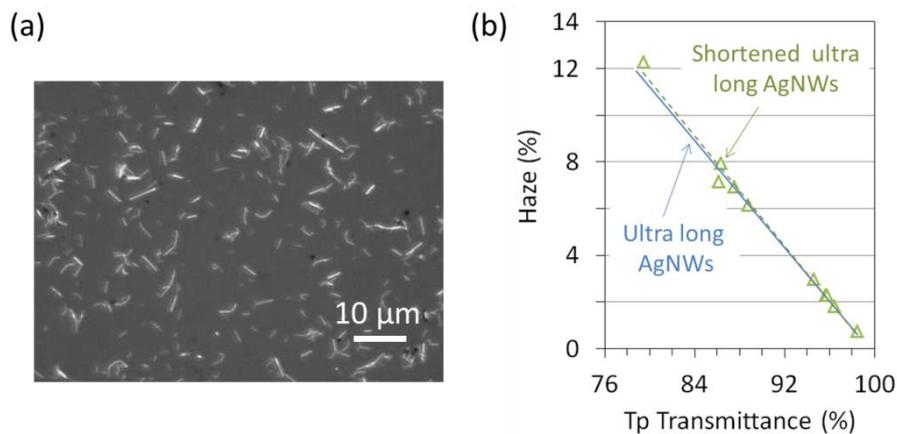


図 3.5.1 切断した超ロング銀ナノワイヤ。(a)光学顕微鏡図、(b)ヘイズと Tp について

正方形グリッド内に銀ナノワイヤがランダムネットワークを形成するモデルを図 3.5.2(a)に示す。作製したモデルは、銀ナノワイヤ透明導電膜の M 値 ((ワイヤの接点数)÷(ワイヤの本数)) を 1.6 として構築された。M 値が減少すると、接点数が減ってネットワークが崩壊し始めるため、シート抵抗は増加する。今回、少ない接点数でランダムネットワークを形成可能な透明導電膜、すなわちパーコレーションネットワーク限界にあたる透明導電膜を観察した。従来の銀ナノワイヤ透明導電膜では 95%の Tp において 1.7 の M を示し、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜では 98%の Tp において 1.6 の M を示した。超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜の M が 95%の Tp において 2.7 であること考慮すると、1.6–1.7 の M はほぼ同一であると見なすことができる。そのため、モデルのランダムネットワークを作製しやすい 1.6 の M を採用した。次に、モデルの画像分析において、グリッド内に占める銀ナノワイヤのエリアカバー率 (Ac) を分析してヘイズ値を予測した。Ac と Tp の関係は次式で表すことができる[1]。

$$Tp = 100 - C \cdot Ac \quad (1)$$

(1)式中の C は Tp と Ac の線形関係の傾きを決める係数である。また、Ac は単位面積当たりの本数 (N)、ワイヤの平均長さ (L)、ワイヤの平均直径 (D) で表される[1]。

$$Ac = N \cdot L \cdot D \quad (2)$$

ここで、C を得るため、式(1)および(2)、実測値 (図 3.3.1 および図 3.4.2、図 3.4.3 で議論した Tp および N、L、D) を用いて、Tp と Ac のグラフを作成後、線形近似を行った。その結果得られた C は、従来の銀ナノワイヤ透明導電膜では 103 であり、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜では 125 である。モデルから予測されるヘイズは、画像分析した Ac を式(1)により Tp へ変換し、その Tp を図 3.4.2(b)内の線形近似式代入することにより求められた。図 3.5.2(b)は、ヘイズとワイヤ長の関係を予測した結果を示す。モデルにおいて、透明導電膜のヘイズは銀ナノワイヤ長を長くすると低くなる。さらに、ITO と同等レベル 3%以下になると、必要なワイヤ長は指数関数的に増加する。従来の銀ナノワイヤ透明導電膜は、1.5%のヘイズ (96%の Tp) を得ることができ、11 μm 以上のワイヤ長を必要とする。そのため、実際、平均長さ 11 μm のワイヤで作製された従来の銀ナノワイヤ透明導電膜は導電性を失っていた。一方、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は、モデルにおいて 0.9%のヘイズ (98%の Tp) を得ることが可能で、長さ 32 μm のワイヤでランダムネットワークを形成している。実際、超ロング銀ナノワイヤの平均長さは 44 μm であり、98%の Tp においてその透明導電膜は導電性を得ていた。これらの結果より、モデルのワイヤ長とヘイズの関係は確からしい。よって、さらに銀ナノワイヤの長さを長くすることができれば、カーボンナノチューブやグラフェンなどが有する 1%以下のヘイズを有しかつ低シート抵抗を維持した銀ナノワイヤ透明導電膜を作製することが可能である。

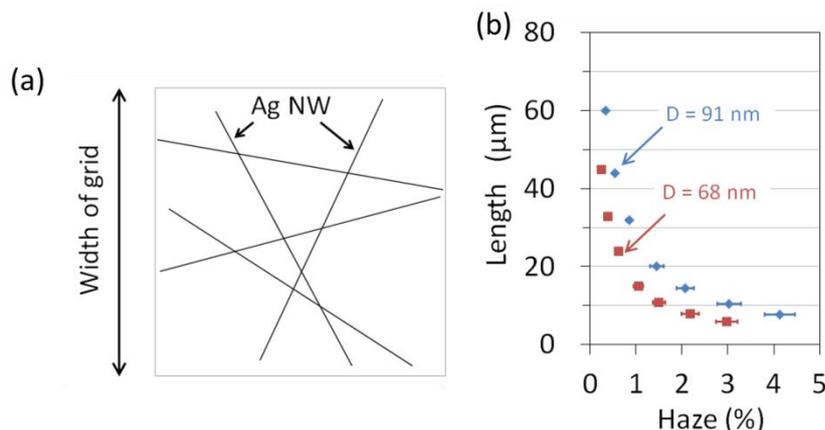


図 3.5.2 (a)正方形グリッド内に銀ナノワイヤ(AgNW)がランダムネットワークを構成しているモデル図、(b)モデルを用いたヘイズとワイヤ長の予測

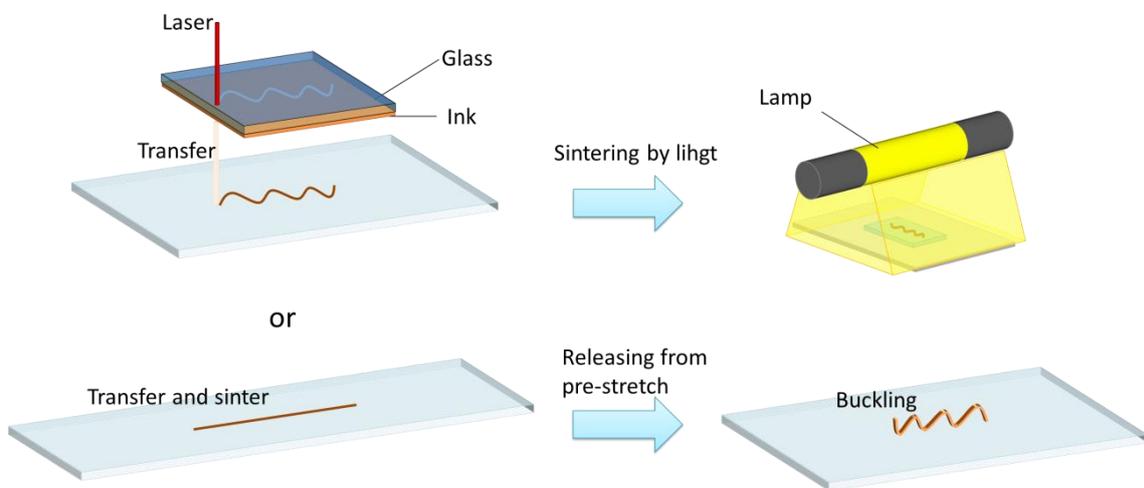
3.6 まとめ

ポリオール法に基づいて、合成温度を 110°C の低温および攪拌時に 60 rpm の低い回転数で化学合成した結果、ワンステップにより直径約 90 nm で長さ 20–100 μm (最長 230 μm) の超ロング銀ナノワイヤを得た。超ロング銀ナノワイヤで作製した透明導電膜は、ITO を超える透明性である平行線透過率 94%–97% において、低いシート抵抗値 24–109 Ω/□ を示した。さらに、銀ナノワイヤ透明導電膜で課題であったヘイズは改善され、上記の平行線透過率の領域において ITO と同等である 3.4%–1.6% のヘイズが得られた。特に、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は、平行線透過率 97% において 109 Ω/□ のシート抵抗を示しており、単層グラフェンの 125 Ω/□ を上回る性能である。一般的に、細い直径と長い銀ナノワイヤにより低ヘイズな透明導電膜の作製が期待されていた。しかし、今回、従来の銀ナノワイヤに対して、ワイヤの直径を維持してロング化しただけでも、従来の銀ナノワイヤでは為し得なかった低ヘイズを得ることができた。簡便なモデルによりワイヤ長とヘイズの関係を予想した際、さらにワイヤ長をロング化することでグラフェンやカーボンナノチューブ等が有する 1% 以下のヘイズも実現可能であることを証明した。また、超ロング銀ナノワイヤ透明導電膜は、室温形成時においても低シート抵抗 (平行線透過率 80% で 19 Ω/□) を示すため、柔らかなエレクトロニクスにおけるポリマー基板上で低温形成可能な導電性材料としても使用できる。さらに、その高いアスペクト比の銀ナノワイヤで形成した導電性ネットワークはヘイズの改善だけでなく、伸長時にワイヤの接点をより保ちやすくなる[33]ためストレッチャブル導電性材料の高性能化にもつながる。

引用文献

- [1] S. M. Bergin, Y. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z. Li, and B. J. Wiley, "The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films," *Nanoscale*, 4, 1996–2004, 2012
- [2] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network," *Adv. Mater.*, 24, 3326–3332, 2012.
- [3] J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. Lee, and S. Ko, "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel," *Nanoscale*, 4, 6408–6414, 2012.
- [4] J. Lee, P. Lee, D. Lee, S. Lee, and S. Ko, "Large-scale synthesis and characterization of very long silver nanowires via successive multistep growth," *Cryst. Growth Des.*, 12, 5598–5605, 2012.
- [5] K. Katagiri and T. Hunakubo, "Metal Nanowires, method for producing same, transparent conductor and touch panel," US 2012/0255762 A1, 2012.
- [6] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films," *Nano Res.*, 6, 461–468, 2013.
- [7] J. Groep, P. Spinelli, and A. Polman, "Transparent conducting silver nanowire Networks," *Nano Lett.*, 12, 3138–3144, 2012.
- [8] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, "Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section," *Phys. rev. B*, 64, 235402, 2001.
- [9] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions," *Nature Mater.*, 11, 241–249, 2012.
- [10] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes," *ACS Nano*, 4, 2955–2963, 2010.
- [11] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, 5, 574–578, 2010.
- [12] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films," *Nano Res.*, 6, 461–468, 2013.

第4章 光技術による微細配線形成



4.1 はじめに

ロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおいて、高いスループットを実現するために短時間形成が求められ、基板上にすでに形成された材料を痛めないため非接触な印刷技術が必要である。また、微細な配線を描画することは、能動素子の集積化を実現して、電子デバイスの特性向上に貢献できる。そこで、本章では、高出カランプによる光照射やレーザーによる印刷技術を用いて、ストレッチャブル微細配線の短時間形成を行う。

これまで、伸縮性導体としての2次元バネ状の金属配線は、廃液の多いエッチング技術で、しかも高価な金配線を形成されていた[1-5]。そこで、4.3節では、省資源な印刷技術で安価な銅配線の短時間形成を光照射により行う。同節では、銅錯体インクの作製と特性評価を行った後、光照射により形成した銅配線の電気的特性を評価する。また、銅錯体インクを用いてレーザー転写印刷を行い、印刷された液滴の微細さを評価する。

銀ナノワイヤは、高いアスペクト比、フレキシブル性、および低抵抗率を有するため、伸縮性導体や透明導電膜の導電性物質として魅力的である。また、銀ナノワイヤを用いた配線は、非接触の印刷技術でパターンニング形成されると、連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおける積層印刷に有用となるが、その報告例がない。4.4節では、非接触のレーザー転写印刷により、銀ナノワイヤのための配線形成手法の確立を試みる。同節では、銀ナノワイヤを用いた微細配線をレーザー転写印刷により描画し、配線の電気的特性を評価する。また、ストレッチャブル性または透明性を有する微細配線を作製・評価する。さらに、レーザー転写印刷において、吐出直後の衝撃波と飛翔中の転写体を撮影し、衝撃波が転写体に及ぼす影響を考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 高出カランプによる光照射

銅錯体をアミンへ溶解させた銅錯体インクを用いて、光照射により配線形成を行った(図 4.2.1)。銅錯体には、和光純薬工業社製のギ酸銅四水和物 ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) および酢酸銅 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、オレイン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$) を用いた。各銅錯体に対して、2倍のモル量の2,2'-イミノジエタノール(ジエタノールアミン)およびエタノール 200 μL を添加した後、ミキサー(あわとり練太郎 ARV-310、シンキー製)を用いて良く混合して銅錯体インクを作製した。図 4.2.1 の右上段に銅錯体インクの外観例を示す。各銅錯体インクをガラス基板上へマスク印刷し(テープマスク:幅 3 mm、長さ 2 mm、35 μm 厚)、10分風乾後、Novacentrix社製 PulseForge3300を用いて230 V、1400 μs (2.69 J/cm^2) のパルス光を数回から十数回まで照射

射した。

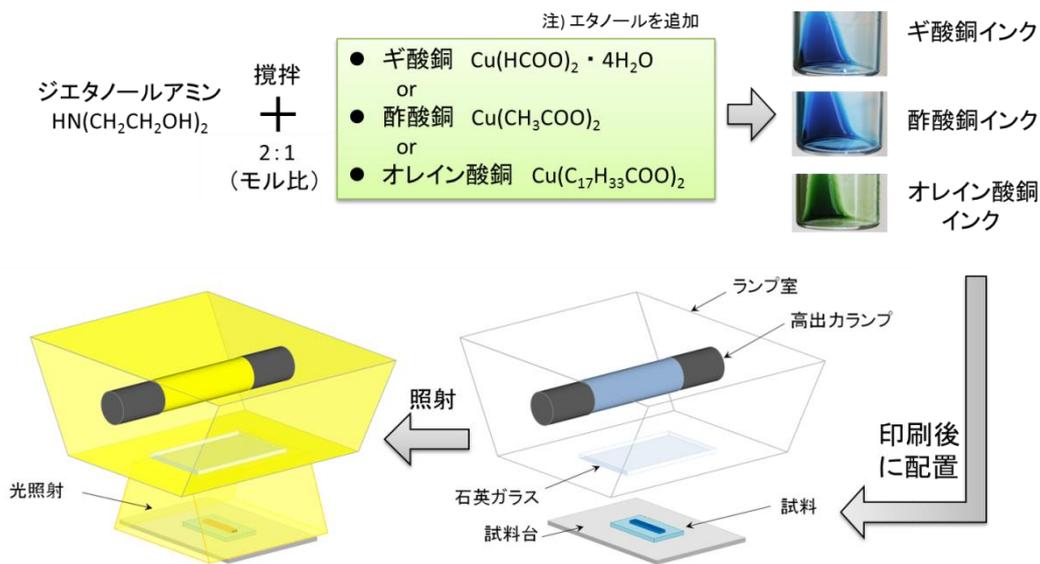


図 4.2.1 銅錯体インクの作製、および光照射による配線形成

銅錯体インクの特長評価として、減衰全反射を利用したフーリエ変換赤外分光測定 (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy: ATR-FTIR、PerkinElmer 社製 FT-IR spectrometer Frontier)、エタノールを基準溶媒とした紫外可視近赤外分光測定 (Ultraviolet-Visible-Near Infrared: UV-Vis-NIR、日本分光社製 V-670)、熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis: TGA、リガク社製 Thermo plus EVO TG8120) を行った。光照射後に得られた配線の抵抗率測定を行うため、4 探針プローブによる抵抗値測定 (三菱化学アナリティック社製 Loresta GP MCP-T610)、および、3D カラーレーザー顕微鏡による配線の断面形状測定 (キーエンス社製 VK-9510) を行った。配線の結晶相同定に際して、X 線回析装置 (X-ray diffractometer: XRD、リガク社製 RINT RAPID II、CuK α 線、 $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$) を用いた。また、配線の表面観察は、光学顕微鏡 (キーエンス社製 VHX-600 および VH-Z500) および電界放射型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM、日本電子社製 JSM-6700F、加速電圧 1.5 kV、WD = 8 mm) で行った。

4.2.2 レーザー転写印刷

湿式プロセスによりドナーを準備し、ドナー用基板の石英ガラス側からレーザー光を照射して、ターゲット層を転写印刷した (図 4.2.2)。ドナーの作製は、石英ガラス基板上へ剥離層、ターゲット層の順に形成して行った。詳細な作製方法やドナー材料を表 4.2.1 に示す。石英ガラスは、エタノール、アセトン、2-プロパノールの各浴槽中で 10 分間の超音波洗浄後、さらに UV オゾン処理されている。剥離層には、トリアジンポリマーまたはポリエチレンテレフタレート (PET)

を用いた。ターゲット層には、4.2.1 項で作製したギ酸銅由来の銅錯体インク、または 3.2 節で作製したエタノール分散型ロング銀ナノワイヤを用いた。銀ナノワイヤ層には、樹脂溶液でカバーを行っている。用いたレーザー光は、波長 355 nm のピコセカンドレーザーまたは波長 248 nm のナノセカンドレーザーである（表 4.2.1）。物質の光吸収率を測定するため、表 4.2.1 に記載した形成方法により、一種類の物質のみを石英ガラス基板上へ形成し、島津製作所社製 UV-3600 を用いて UV-Vis スペクトルを測定した。光吸収率は、物質の全光線透過率 (Tt) と物質の反射率の和を 100% から差し引いて算出されている。シート抵抗測定は、3 cm 角のガラス基板上に全面塗布して作製した物質へ、4 短針プローブを用いて行った。電圧測定部のプローブ間隔は 1 cm である。レーザー転写印刷された配線の体積抵抗率やシート抵抗を測定するため、銀電極がパターンニングされているガラス基板上に配線を形成し、4 短針法による抵抗値測定と触針式表面形状測定器 (Bruker 社製 DekTak) による断面形状観察を行った。

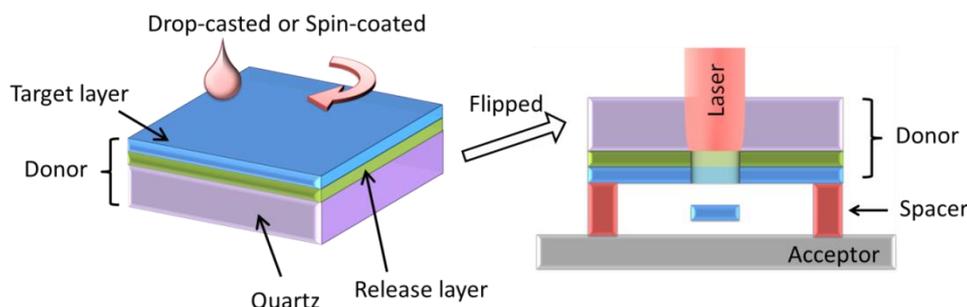


図 4.2.2 湿式プロセスによるドナーの作製、およびレーザー転写印刷

表 4.2.1 ドナー材料および形成方法、使用したレーザー光

		銅配線	ストレッチャブル 微細配線	微細透明配線
剥離層	溶媒	<ul style="list-style-type: none"> シクロヘキサノン クロロベンゼン (1:1 wt%) 	<ul style="list-style-type: none"> シクロヘキサノン クロロベンゼン (1:1 wt%) 	<ul style="list-style-type: none"> トリフルオロ酢酸 ジクロロメタン (1:1 wt%)
	ポリマー(溶質)	トリアジンポリマー	トリアジンポリマー	PET
	溶液中のポリマー含有量	約2 wt%	約2 wt%	約0.3 wt%
	形成方法	スピコート(600 rpm、1分間)後、70°Cで1時間加熱	スピコート(600 rpm、1分間)後、70°Cで1時間加熱	スピコート(2000 rpm、1分間)後、100°Cで5分間加熱
	厚み	100-150 nm	100-150 nm	60-70 nm
ターゲット層	導電性材料	銅錯体インク	ロング銀ナノワイヤ	ロング銀ナノワイヤ
	カバー層用の材料	無	<ul style="list-style-type: none"> ヘンケル提供の透明樹脂 ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 溶液中のポリマー含有量は約2 wt% 	<ul style="list-style-type: none"> PEDOT:PSS エチレングリコール 2-プロパノール 溶液中のポリマー含有量は1wt%以下
	形成方法	銅錯体インクは、25 μm厚のマスクで手塗り印刷	エタノール分散型ロング銀ナノワイヤを塗布して室温乾燥後、カバー層をスピコート(600 rpm、1分間)して作製した	エタノール分散型ロング銀ナノワイヤを塗布して室温乾燥後、カバー層をスピコート(600 rpm、1分間)して作製した
レーザー光		<ul style="list-style-type: none"> 半導体レーザー(Coherent社製 Talisker) 波長: 355 nm パルス長: 約10 ps 	<ul style="list-style-type: none"> エキシマレーザー(KrF) 波長: 248 nm パルス長: 約10 ns 	<ul style="list-style-type: none"> エキシマレーザー(KrF) 波長: 248 nm パルス長: 約10 ns

微細配線の1ラインは、1層目にドットラインを形成し、2層目にドットの隙間を埋めた構造である(図4.2.3(a))。レーザー光のスポットサイズは約250 μm 角であり、レーザー光は100 μm 間隔をあけて照射した。透明微細配線のシート抵抗は1ラインで評価し、一方、ストレッチャブル微細配線形成用のドナーで作製した微細配線の抵抗率は3ラインで評価した。ストレッチャブル微細配線は、プレストレッチしたポリウレタン基板上へ、2ラインを積層した構造である(図4.2.3(b))。1ラインは4層のドットラインで構成されており、各層は90 μm シフトしている。レーザー光のスポットサイズは約250 μm 角であり、レーザー光は100 μm 間隔をあけて照射した。配線は、転写印刷後に60 $^{\circ}\text{C}$ で10分から30分間の加熱により、溶媒を除去されている。

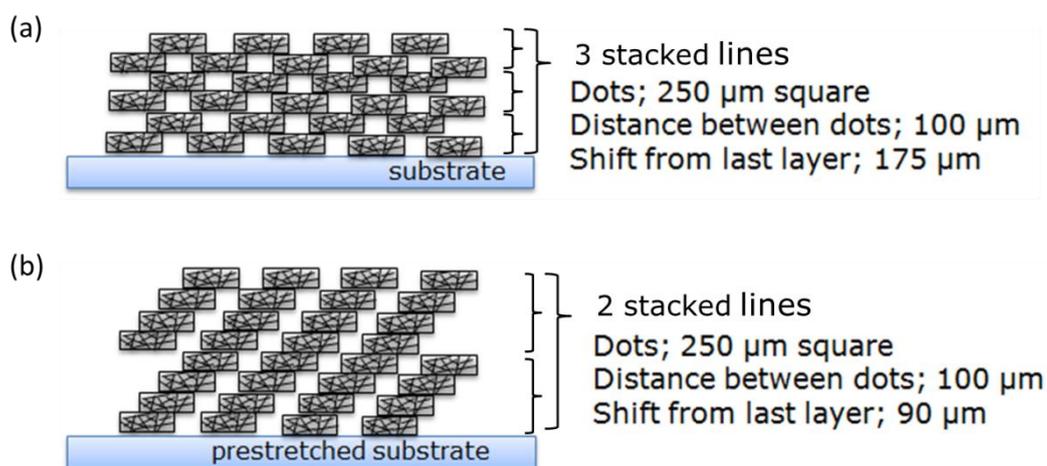


図 4.2.3 銀ナノワイヤを用いた微細配線の形成方法。(a)微細配線の形成。(b)プレストレッチ法によるストレッチャブル微細配線の形成

4.3 銅錯体インクによる銅薄膜配線の形成

本節では、異なる錯体種類の銅錯体インクを印刷後、光照射して配線を作製し、抵抗率の測定とSEM観察を行った。その際、配線は錯体種類ごとに異なる構造を有し、その中でも均一な構造である配線は低抵抗率を得ることを明らかにした。4.3.1項では、作製した銅錯体インクに対して、UV-Vis-NIR および TGA、ATR-FTIR 測定を行い、インクの構造を推定した。同項では、銅錯体インクへ光照射後、得られた配線の結晶相同定および抵抗率測定を行った。4.3.2項では、銅錯体インクを用いてレーザー転写印刷を行い、印刷された液滴の微細さを評価する。

4.3.1 高出ランプによる光焼成

4.3.1.1 銅錯体インクの特性と形態推定

今まで多く開発されているインクとして、銅粒子を用いたインクがある[6]。銅粒子は、合成時や室温放置時に酸化するため、不活性ガスの使用や銅粒子の周りに酸化防止層を形成するなど煩

雑なプロセスが必要であった。一方、今回作製した銅錯体インクは、銅錯体をアミンへ溶解させた溶液であり、銅粒子を作製する前駆体にあたる。その結果、前駆体に酸化防止処理を行う必要はないため、銅錯体インクはシンプルなプロセスで作製可能である。しかし、錯体インクの特徴は、金属イオンの配位子により変化する[7-9]。銅イオンの場合、銅イオンが四角形（または八面体）の中心に位置し、その四角形（または八面体）のいずれかの頂点へ配位子が配置した構造を有する。そこで、本目では、作製した銅錯体インクの特徴を評価し、インクの構造を推定する。

銅錯体インクの光吸収特性は、光照射時に重要なパラメータである。今回用いたキセノンランプは波長 300–1200 nm の光を発する。被照射体はその波長範囲で光吸収を行えば、分解または蒸発など物質の相変化、さらには焼成、焼結など結晶粒の形態変化を容易に引き起こすことが可能である。そこで、銅錯体インクに対して UV-Vis-NIR スペクトルを測定した（図 4.3.1）。その結果、ギ酸銅インク（ $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ ）および酢酸銅インク（ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ）、オレイン酸銅インク（ $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$ ）は、いずれも銅イオンに由来した吸収[10]を示し、順に 706 nm および 694 nm、678 nm にピークを有した。また波長は、順に紫外方向へシフトしていた。吸収波長は、金属イオンと配位子の間に生じる結晶場分裂の大きさにより変化する[11, 12]。その結果、UV-Vis-NIR スペクトルにおいて、配位子である有機カルボン酸の炭素数が増加するにしたがって結晶場分裂が大きくなり、銅錯体インクの波長ピークが紫外側にシフトしたと考えられる。しかし、3 種類のすべてのインクは、キセノンランプが発する光の波長内において、銅イオン由来の光吸収を有する。そのため、光照射時に銅イオンを配位子の有機カルボン酸から脱離できる可能性が高い。

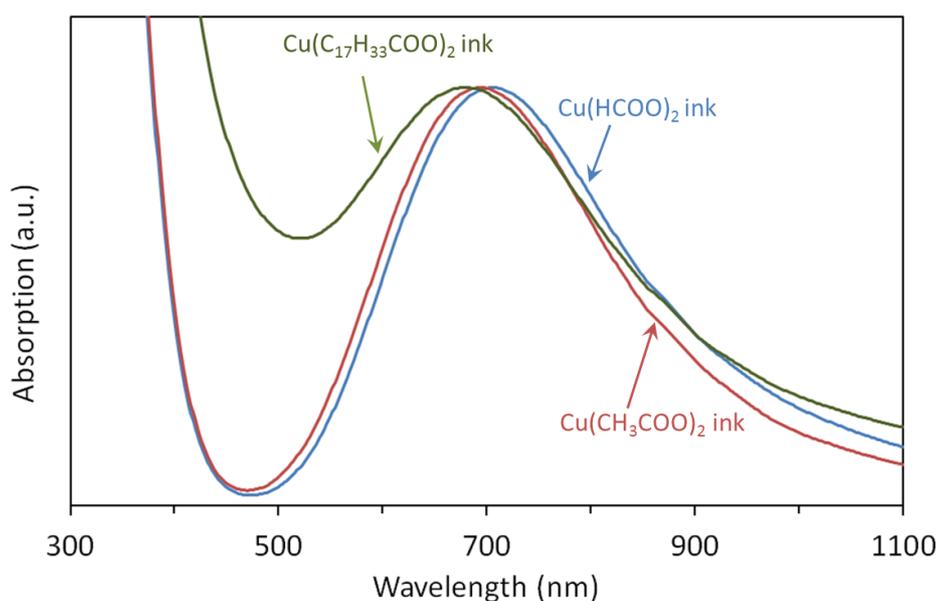


図 4.3.1 銅錯体インクに関する UV-Vis-NIR スペクトル。

銅錯体インクの UV-Vis-NIR における吸収波長は、インクの外観色（図 4.2.1 右上）にも影響している。ギ酸銅インクおよび酢酸銅インクは、UV-Vis-NIR スペクトルにおいて波長 700 nm（赤色）付近に吸収を有する。そのため両インクは補色である青色を呈した。一方、オレイン酸銅インクは、UV-Vis-NIR スペクトルにおいて波長 700 nm 付近以外に 500 nm 以下の吸収も有するため、補色の緑色を呈した。波長 500 nm 以下の吸収は、配位子である有機カルボン酸の炭素数増加にともなって増加する。ATR-FTIR の測定結果（図 4.3.2）より、その炭素数増加を確認できる。COO⁻の吸収ピーク（波数 1550–1600 cm⁻¹ [13, 14]）に対する CH および CH₂（波数 1350–1500 cm⁻¹ [13, 14]）の割合は、ギ酸銅インク、酢酸銅インク、オレイン酸銅インクの順に増加している。その結果、オレイン酸銅インクは、CH および CH₂ を多く含むため、UV-Vis-NIR スペクトルにおいて炭素由来の吸収（波長 500 nm 以下）を強く示した。よって、銅錯体インクの呈色は、銅イオン由来の吸収に加えて、炭素由来の紫外吸収により決定される。

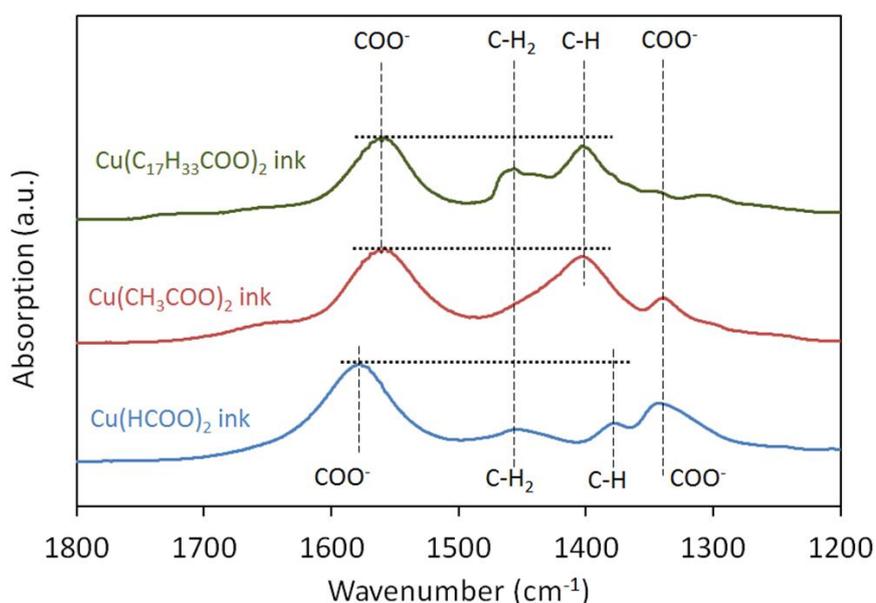


図 4.3.2 銅錯体インクに関する ATR-FTIR スペクトル [13, 14]。

銅錯体インク中の配位状態の変化は、熱分析により判断可能である。例えば、矢吹らや Hwang らのは、銅錯体中の銅イオンにアミンを配位させた場合（図 4.3.3）、銅錯体自体の熱分解温度が大きく低下すると報告した[7, 8]。しかし、今回作製した 3 種類のインクに対して熱分解特性を測定した結果（図 4.3.4）、すべての銅錯体において分解点温度は変化していなかった。ギ酸銅錯体だけの熱分解は 240°C で完了し[7–9]、ギ酸銅インクの分解完了温度も同じ 240°C であった。同様に、酢酸銅インクとオレイン酸銅インクの分解完了温度は、それぞれ 300°C と 450°C 付近であり、銅錯体だけの分解完了温度[15–17]とそれぞれ一致した。よって、銅錯体自体の熱分解温度がアミ

ンによるインク化後に変化していないことから、今回使用したジエタノールアミンは、銅錯体の熱分解特性に影響せず、銅イオンへ配位していないと推定される。有力説として、銅錯体は、有機カルボン酸を配位したまま自身の構造を変化させず、有機溶剤としての役割をもつジエタノールアミン[18]によって、インク化されていることが考えられる。

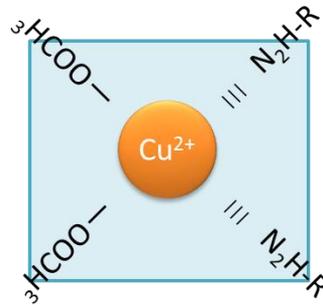


図 4.3.3 矢吹らやHwangらの報告、有機カルボン酸が配位している銅錯体へアミンをさらに配位させた銅錯体インク[7, 8]

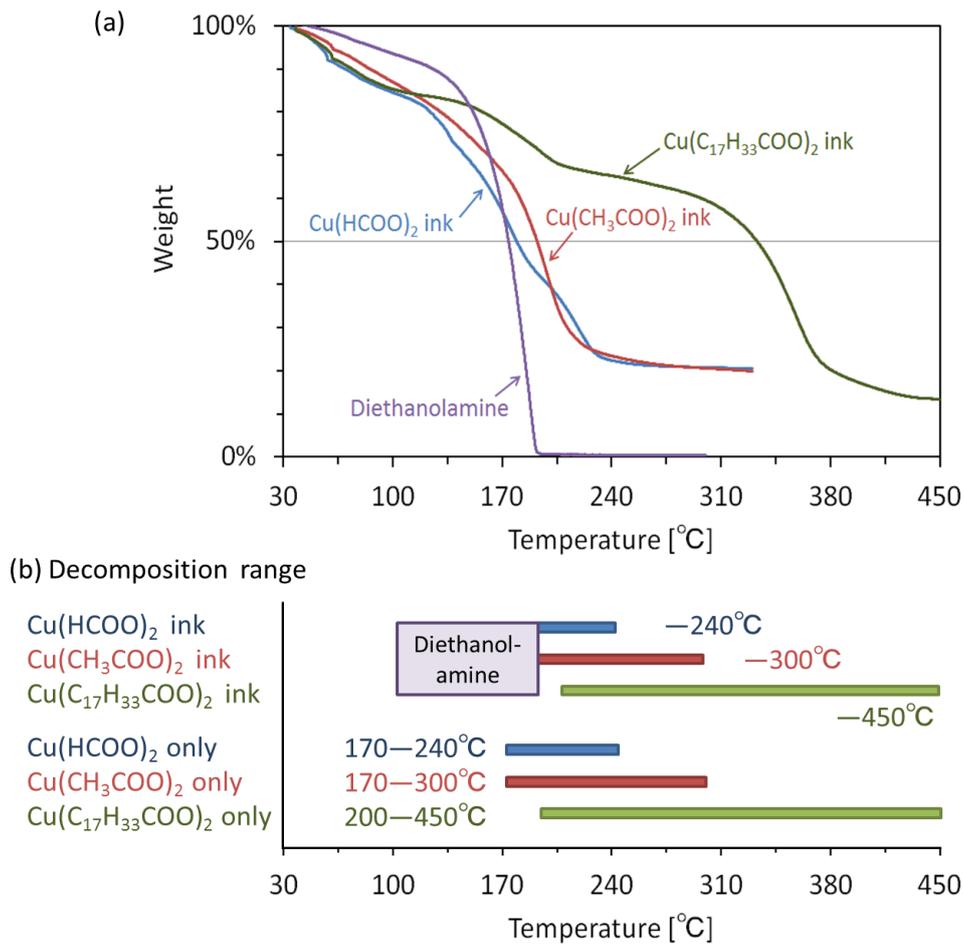


図 4.3.4 (a)銅錯体インクおよびジエタノールアミン熱重量分析。(b)銅錯体インクにおける最終段階の分解温度範囲、および銅錯体のみの分解温度範囲[7–9, 15–17]

4.3.1.2 銅錯体インクで作製した配線の諸特性

前目では、ジエタノールアミンを溶媒にした銅錯体インクは、キセノンランプの有する光波長帯において、銅イオン由来の光吸収ピークを有していた。本目では、銅錯体インクをマスク印刷し、光照射により得られた配線の抵抗値を測定する。

連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおける電極や配線形成には、安価な銅での配線の短時間形成が期待される。そこで、ギ酸銅インクおよび酢酸銅インク、オレイン酸銅インクを大気中でのパルス光を複数回照射した結果（順に、エネルギーは計 16.1、26.9、40.4 J/cm²）、配線全体が赤褐色に変色した（表 4.3.1、図 4.3.5）。各配線に対して X 線回析パターンを分析したところ（図 4.3.5(a), (c), (e)）、いずれの配線も金属 Cu に帰属するピークが観測され、酸化銅に帰属するピークは観測できなかった。すなわち、錯体インクは、光照射によりほとんど還元銅として析出されている。また、配線の抵抗率は、ギ酸銅配線が一番低く $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、次いで酢酸銅配線が $2.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。オレイン酸銅配線は通電しなかった。特に、ギ酸銅配線は、銅錯体インクを窒素雰囲気下において 140°C で 60 分間の加熱焼成によって作製した銅配線 ($2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) [7] と同レベルの電気抵抗率である。よって、今回、ギ酸銅インクに光照射することで、長時間の加熱作製と同等の抵抗率を有する銅配線を、短時間（数秒間以内）でしかも大気下において作製することを可能とした。

表 4.3.1 各銅錯体インクにおいて、光照射により作製した配線の抵抗率、および光照射に要したパルス回数とエネルギー、光照射前に銅錯体インク中に含まれる銅イオンの含有量

	Copper formate	Copper acetate	Copper oleate
Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	5.6×10^{-5}	2.1×10^{-2}	Out of measurement
Illumination (230 V, 1400 μs)	6 times	10 times	15 times
Energy (J/cm ²)	16.1	26.9	40.4
Concentration of copper in ink (theoretical)	15%	16%	8%

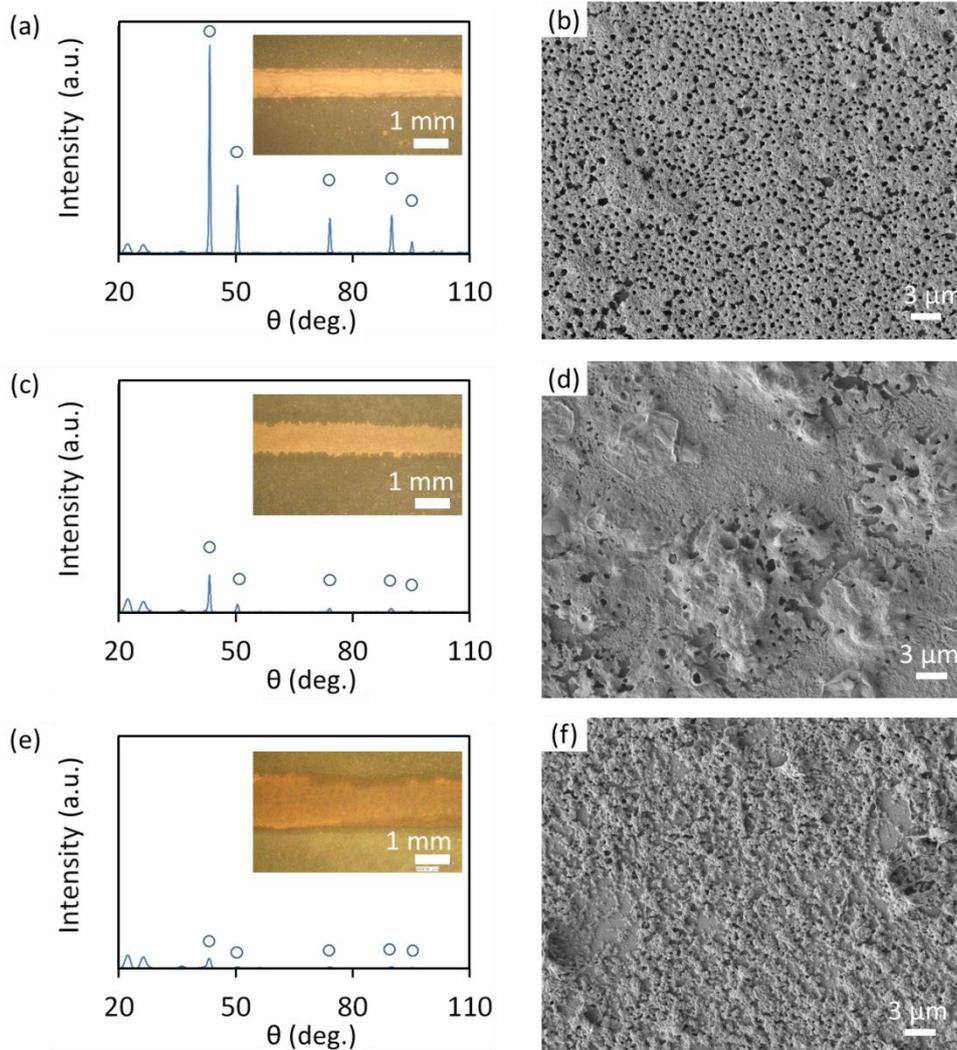


図 4.3.5 光照射した(a, b)ギ酸銅インク、(c, d)酢酸銅インク、(e, f)オレイン酸銅インクの評価。(a, c, e) X線回折パターン（挿入図は光学顕微鏡による表面観察）、X線回折パターンに関して、図中の丸印は左から順に、FCC構造の(111)、(200)、(220)、(311)、(222)由来の回折波を示す。(b, d, f)表面SEM観察。

配線の抵抗率は、銅イオンの配位子である有機カルボン酸の種類によって大幅に変わる。実際、ギ酸銅インクと酢酸銅インクは15%–16%の同一の銅イオンを含有している(表 4.3.1)。しかし、ギ酸銅配線が酢酸銅配線に比べて1000倍近く低い抵抗率を示した。オレイン酸銅配線にいたっては通電していない。理論的には、銅錯体インクへ光焼成した際に、析出した還元銅が均一な金属膜を形成すれば、どの錯体インクでも同程度の抵抗率が得られるはずである。そこで、光照射により得られた各配線の表面SEM観察を行った(図 4.3.5(b), (d), (f))。ギ酸銅配線は均一にポーラス構造を形成し、一方、酢酸銅配線の表面は塊状であった。そのため、ギ酸銅配線はこの均一構造によって高い電気伝導を示すことが可能である。これに対して、酢酸銅配線は、塊と塊を結

ぶ薄膜部で抵抗値が上昇するため、高い抵抗率を示した。オレイン酸銅配線においては、配線中に粒状物質が一面に分布している（図 4.3.5(f)）。その結果、照射後に析出した還元銅は、互いに接触することなく、配線中の電気伝導を発現しなかった。これら 3 種類の銅錯体インクで作製した配線は、配位している有機カルボン酸の長さにより異なる表面形態を示した。図 4.3.6 に、照射時における各インクの配線形成過程のイメージを示す。長い鎖を持つオレイン酸銅は、還元時において、鎖を外側に、銅イオンを内側にして、凝集しながら還元銅粒子を形成する [18]。炭素数が大きいカルボン酸では、凝集している還元銅粒子同士、長い鎖により接触しづらい。そのため、照射後には粒上の物質が配線中に形成されていた。一方、炭素数が短くなると、凝集している還元銅粒子同士が接触しやすくなる。酢酸銅は、照射中に還元銅粒子が接触しはじめ、塊状の物質を形成した。他方、一番短い鎖をもつギ酸銅において、還元銅粒子はネットワークを形成しやすいため、配線は均一な構造を有して低い抵抗率を示した。以上より、光焼成後の配線構造は、銅錯体の有機カルボン酸によって異なり、配線の抵抗率に大きく影響を及ぼす。

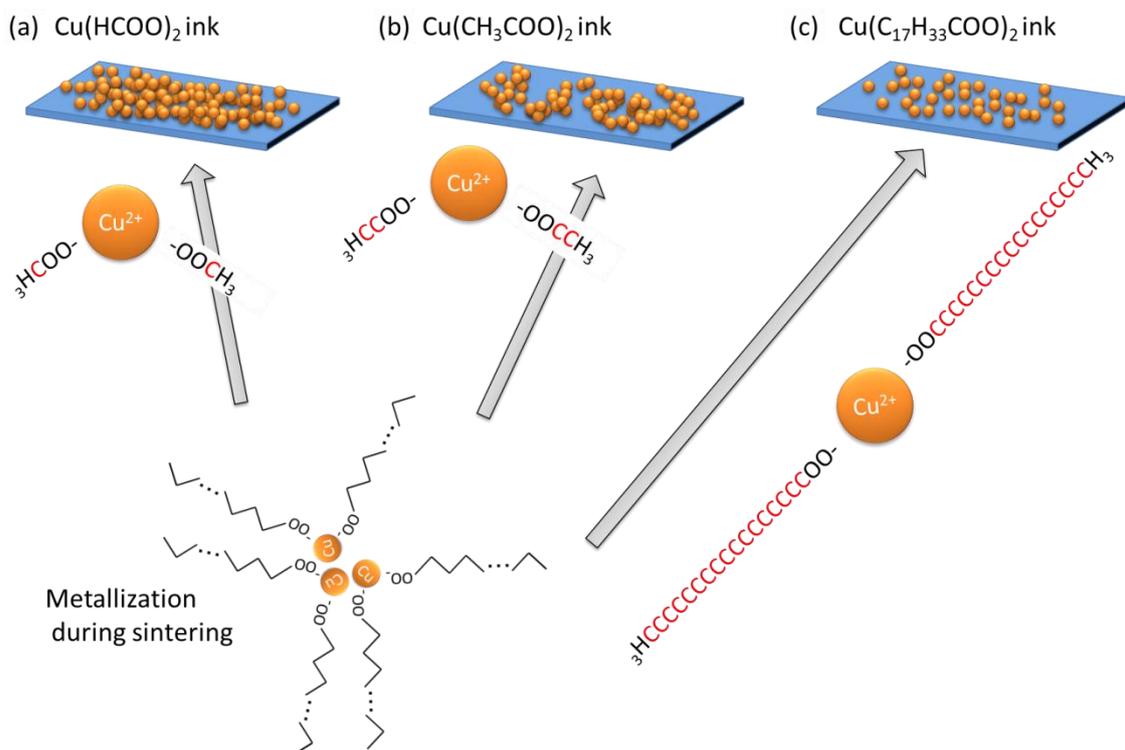


図 4.3.6 銅錯体インクへ光焼成した際、還元銅粒子が凝集しながら配線を形成する様子。(a)ギ酸銅インク、(b)酢酸銅インク、(c)オレイン酸銅インクの場合

4.3.2 レーザー転写印刷による微細液滴形成

前項では、ギ酸銅インクを用いた場合、低抵抗率の銅配線が短時間の光焼成により大気下で形成可能であった。本項では、微細配線の印刷形成に向けて、レーザー転写印刷によりギ酸銅インクの微細液滴の形成を行う。

ドナーにおける剥離層の有無が、ギ酸銅インクのレーザー転写印刷に及ぼす影響を確かめた。石英ガラスは、レーザー光に対して0.1%の低い吸収率を示すため、レーザー照射時において、レーザー光は石英ガラスで吸収されない。剥離層が無い場合（図4.3.7(a)）、ギ酸銅インクは、レーザー光の波長355 nmに吸収を示すため（図4.3.1）、剥離層無でも転写可能である。ギ酸銅インク自体は、レーザー光照射時に光を吸収し、一部気化して転写のエネルギーを得る。しかし、得られた液滴の直径は、最小でも100 μmであり（図4.3.7(b)）、使用したレーザーのスポット径の約40 μmを大きく上回る。一方、剥離層を形成したドナーを使用する場合（図4.3.7(c)）、剥離層は、石英ガラスを通過したレーザー光を吸収し、その後気化してギ酸銅インクを押しだす。この方法で得られた液滴は、最小で40–60 μmの直径を有し、レーザーのスポット径とほぼ同じである。よって、ドナーに剥離層を用いた場合、レーザースポットと転写印刷した液滴のサイズはほぼ同じである。すなわち、剥離層を用いてレーザースポット径をさらに小さくすると、さらに微細な液滴を形成することが可能である。

本節の光技術を組み合わせて、レーザー転写印刷によりギ酸銅インクを微細配線描画し、光焼成を行うと、安価な銅配線形成を省資源プロセスで作製可能である。さらに、微細配線のパターンニングが2次元バネ状であると、ロール・トゥ・ロール印刷プロセスにより、集積化可能な伸縮性導体を製造可能であり、柔らかなエレクトロニクスの性能向上に繋がる。

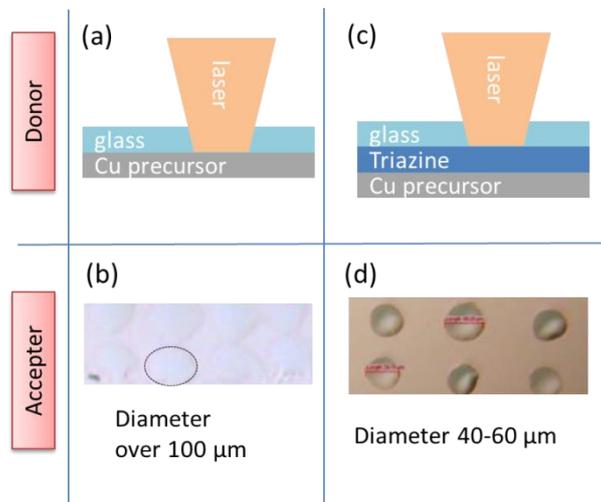


図 4.3.7 ギ酸銅インクを用いたレーザー転写印刷。(a)剥離層無のドナーから(b)得られた液滴。(c)剥離層有のドナーから(d)得られた液滴。レーザーのスポット径は約40 μm

4.4 レーザー転写印刷による銀ナノワイヤ微細配線の形成

非接触の印刷技術による微細配線形成は、連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおける積層印刷と集積化に向けて重要な技術である。そこで、本節では、高速パターンング可能なレーザー転写印刷により、銀ナノワイヤを用いた微細配線の形成手法を確立した。その際、銀ナノワイヤを転写するために、銀ナノワイヤをレーザー光から剥離層で保護すること、および転写時に銀ナノワイヤを保持するための樹脂溶液を使用することが重要であると判明した。4.4.1項では、銀ナノワイヤへレーザー照射し、レーザー光が及ぼす銀ナノワイヤへの影響を確認した。具体的には、銀ナノワイヤ膜のアブレーション閾値を測定した。4.4.2項では、レーザー転写印刷時において、剥離層がレーザーのエネルギーをどの程度吸収しているかを計算した。4.4.3項では、レーザー転写印刷により微細配線を形成し、その配線の抵抗値を測定した。また、ストレッチャブル性有する微細配線を作製し、LEDチップへの接続試験を行った。4.4.4項では、レーザー転写印刷により透明性を有する微細配線を作製した。この項では、レーザー転写印刷において、吐出直後の衝撃波と飛翔中の転写体を撮影し、衝撃波が転写体に及ぼす影響を考察する。

4.4.1 銀ナノワイヤ膜のアブレーション閾値

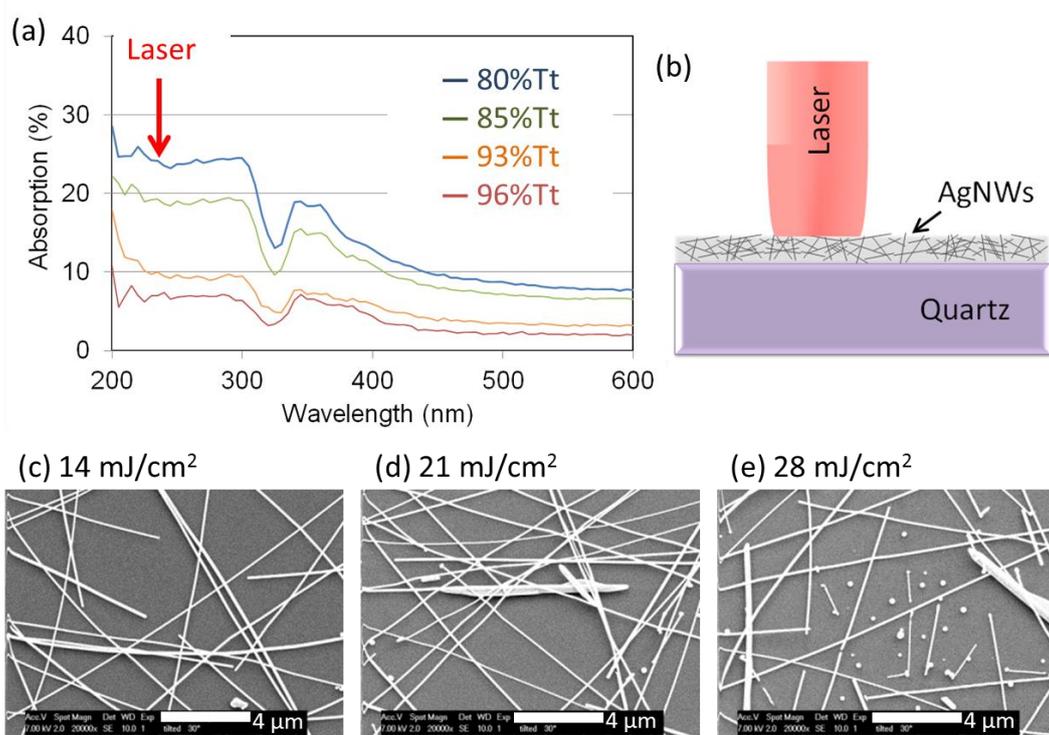


図 4.4.1 (a)異なる全光線透過率 (Tt) を有する銀ナノワイヤ膜の光吸収率。(b)銀ナノワイヤ膜へレーザー光を照射した際の模式図。(c)–(e) レーザー光を照射された銀ナノワイヤ膜の表面 SEM 観察

銀ナノワイヤは、プラズモン共鳴の影響で、紫外領域において光吸収を行う。そのため、銀ナノワイヤは、紫外の波長を有するレーザー光を吸収して焼結し、高いエネルギーの照射時には切除（アブレーション）される[19, 20]。実際、銀ナノワイヤ膜は、銀ナノワイヤの含有量が多い（全光線透過率（Tt）が低い）場合、UV光の吸収率が上昇している（図 4.4.1(a)）。今回、レーザー転写印刷に用いた銀ナノワイヤ膜のうち、一番高い光吸収率を示す 80%Tt の銀ナノワイヤ膜に対して、波長 248 nm のエキシマレーザーを照射した。その結果、銀ナノワイヤは、14 mJ/cm²では変化なく、21 mJ/cm²において粒子へ形状変化しはじめ、28 mJ/cm²では多くの粒子へ形状変化していた（図 4.4.1(b)-(e)）。よって、アブレーション閾値は、銀ナノワイヤ膜の形態を変化させた 21 mJ/cm²であるとみなせる。銀ナノワイヤ膜は、紫外波長をもつレーザー光でアブレーション閾値を超えたエネルギーを照射されると、ワイヤ形状から粒子形状へ変形し、ワイヤのネットワークを失う。

4.4.2 剥離層による銀ナノワイヤ保護

4.4.1 項より、銀ナノワイヤ膜へアブレーション閾値以上のエネルギーを照射すると、銀ナノワイヤが粒子に変形してワイヤのネットワークを失っていた。そのため、レーザー転写印刷時において、アブレーション閾値以下のレーザー光を銀ナノワイヤ膜へ照射しなければならない。そこで本項では、銀ナノワイヤ膜を保護するため剥離層の特性が十分であるかを確認するため、剥離層の光吸収率やアブレーション閾値を測定した。

剥離層は、ターゲット層である銀ナノワイヤ膜を保護するための重要な役割を担う。レーザー転写印刷において、ドナーの剥離層は、石英ガラスを通過したレーザー光を吸収し、その後気化してターゲット層を押し出す。剥離層は、低いエネルギーのレーザー光を照射された場合、分子の電子が励起されて光を吸収し、余分な光を透過させる（図 4.4.2(a)）。一方、剥離層のアブレーション閾値を超えたエネルギーに対しては、電子が多く励起されて分子の開裂が発生し、剥離層自身の分解に至る（図 4.4.2(b)）。すなわち、銀ナノワイヤ膜は、剥離層が切除されるまでの間（アブレーション閾値以下において）、剥離層で吸収されなかったエネルギーを照射される。そのため、銀ナノワイヤへどの程度のエネルギーが照射されているかは、剥離層のアブレーション閾値と光透過率を測定することによって確認できる。剥離層のアブレーション閾値は波長 248 nm の紫外レーザーを剥離層へ照射して測定し、光透過率は UV-Vis で測定した吸収率を 100%から差し引いた値を使用した。それらの結果を、表 4.4.1 に示す。今回用いた剥離層であるトリアジンポリマーと PET において、アブレーション閾値は 38–40 mJ/cm²であり、光透過率は 39–36%であった。そこで、最高でいくらのエネルギーがターゲット層に到達するかを確認するため、アブレーション閾値と光透過率の積を求めた。剥離層へ到達するレーザー光のエネルギーは、トリ

アジンポリマーおよび PET とともに 15 mJ/cm^2 であり、銀ナノワイヤのアブレーション閾値以下に収まった。よって、作製した剥離層は、いずれも銀ナノワイヤ膜を保護するために、十分にレーザー光を吸収することが可能である。

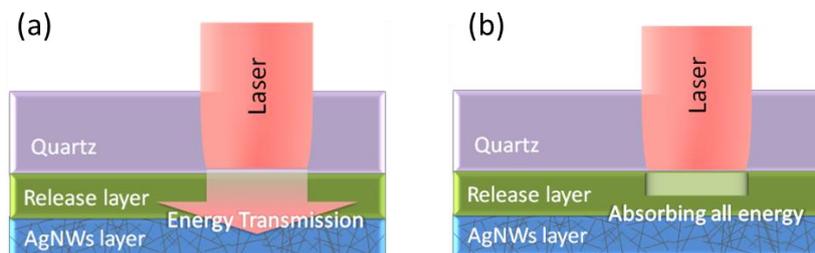


図 4.4.2 レーザー光照射時における剥離層の特性。(a)アブレーション閾値以下では光を吸収しながら光を透過させる。(b)アブレーション閾値以上では光を吸収して切除される

表 4.4.1 トリアジンポリマー、PET、銀ナノワイヤに関する特性

For release layer	Triazine Polymer (TP)	Polyethylene terephthalate (PET)	Silver nanowires (AgNWs)
Thickness (nm)	150	60	—
Ablation threshold (mJ/cm^2)	38	40	21
Absorption (%)	61	64	< 25
Transmission (%)	39	36	—
Energy transmission to target layer (mJ/cm^2)	15	15	—

4.4.3 ストレッチャブル微細配線

4.4.3.1 微細配線の形成と電気的特性

ドナー上で剥離層によって保護された銀ナノワイヤ膜は、レーザー転写印刷後においても、ワイヤのネットワークを損なうことがない。レーザー転写印刷の予備実験において、乾燥した銀ナノワイヤ膜のみをターゲット層に形成した場合、銀ナノワイヤはアクセプター基板上で散らばってネットワークを失っていた。しかし、乾燥した銀ナノワイヤ膜を樹脂溶液でカバーしてターゲット層を形成すると、銀ナノワイヤのネットワークは樹脂溶液により保持されて、アクセプター基板上へネットワークごと転写された。そこで、樹脂をカバーしたターゲットを用いて、最適なレーザー転写印刷の条件を見つけるため、 $60\text{--}85 \text{ mJ/cm}^2$ のレーザー光により転写印刷を行った。その結果、転写された銀ナノワイヤの面積は、エネルギーが上昇するにしたがって増加していき、 65 mJ/cm^2 以上ではほとんど変わらず同じであった（図 4.4.3(a)と(b)）。設計した配線幅の通り

描画するためには、印刷後の配線は、レーザーのスポットと同一面積（同一形状）である必要がある。今回、レーザーのスポット面積は、図 4.4.3(b)中の青帯部にあたり、 65 mJ/cm^2 以上の転写印刷された銀ナノワイヤの面積と同じである。 75 mJ/cm^2 以内のレーザー光では、配線内のネットワークが崩壊することなく、転写されていた(図 4.4.3(c))。今回、ターゲット層に用いた樹脂は、レーザー光に対して吸収を示さない特徴を有する。そのため、レーザー転写印刷時において、樹脂は、レーザー光を吸収して変形することなく、銀ナノワイヤのネットワーク形状をそのまま保持することが可能である。 75 mJ/cm^2 以上のエネルギーでは、光学顕微鏡観察により転写後にネットワークの崩壊が確認されている。高いエネルギーでは剥離層が完全に切除されて、余分なエネルギーがターゲット層に到達する。そのため、ターゲット層も同時に切除されて、アクセプター上では銀ナノワイヤのネットワークが失っていた。以上より、ネットワークを損なうことなく銀ナノワイヤをレーザー転写印刷するためには、剥離層で銀ナノワイヤを保護し、ターゲット層である銀ナノワイヤを樹脂溶液でカバーを行い、さらにレーザー光のエネルギー調整を行う必要がある。

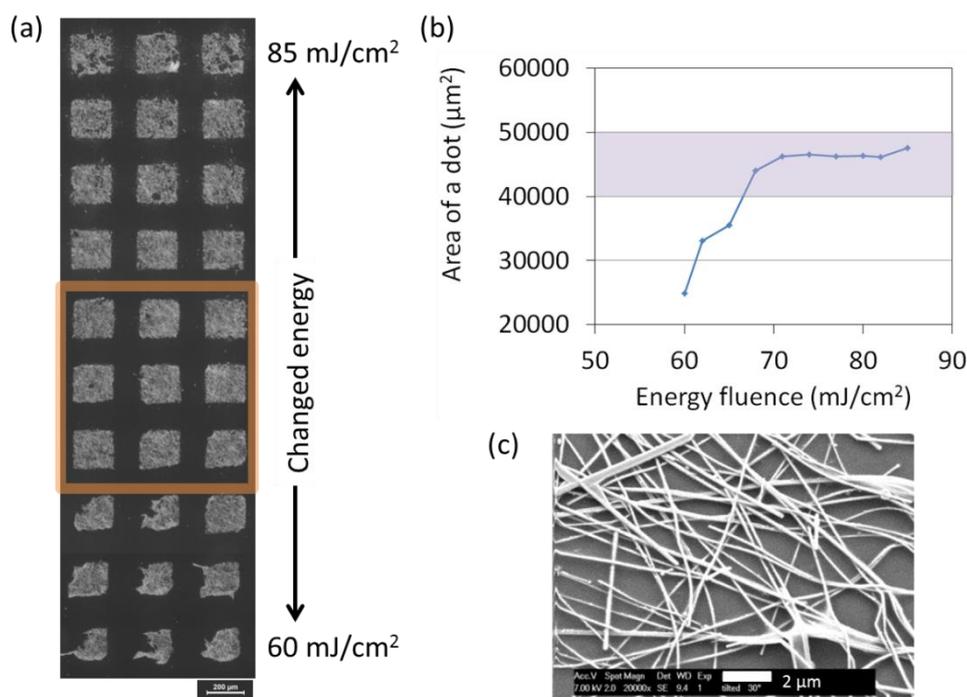


図 4.4.3 (a)レーザー光のエネルギーを変化させた銀ナノワイヤを転写。(b)転写後に得られた銀ナノワイヤネットワークの面積、青帯はレーザーのスポット面積。(c) 転写後の銀ナノワイヤにおける表面 SEM 観察

レーザー転写印刷は、銀ナノワイヤのネットワークを失うことなく印刷可能であるため、ターゲット層の銀ナノワイヤ含有量を調整すると、配線の抵抗率をコントロールすることができる。前段落で最適化されたエネルギーを用いて、配線形成を行った。ドナーに用いた銀ナノワイヤ膜

は、2種類である。一つ目は85% Tt（全光線透過率）の膜、二つ目は銀ナノワイヤの含有量をより多くした80% Ttの膜である。これらをターゲット層に用いて微細配線をレーザー転写印刷により描画後、抵抗率を測定した。その結果を図4.4.4に示す。85% Ttのターゲット層からは、抵抗率 $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を有する配線を得た。一方、銀ナノワイヤ含有量の多い80% Ttのターゲット層を用いた場合、レーザー転写印刷により形成された微細配線は、 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低い抵抗率を示した。よって、レーザー転写印刷は、ターゲット層の銀ナノワイヤ含有量を増加させると、作製した微細配線の抵抗率を減少させることが可能である。

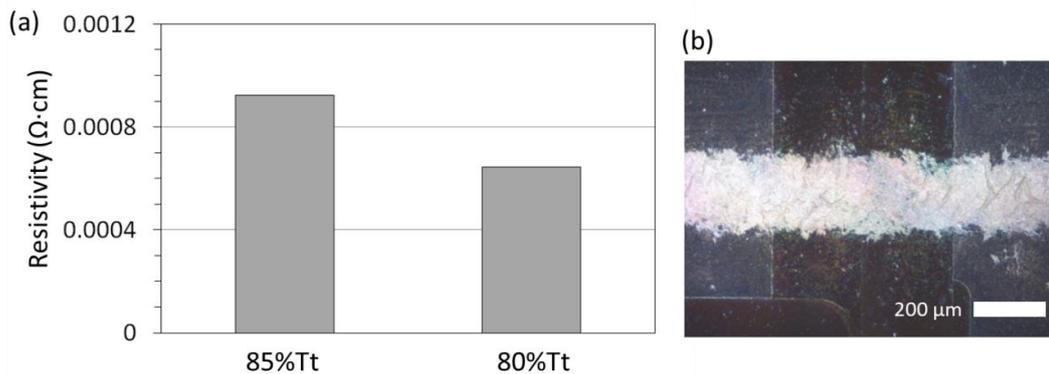


図 4.4.4 レーザー転写印刷により作製した銀ナノワイヤの微細配線。(a)ターゲット層の銀ナノワイヤ含有量を変化させた際に得られた配線の抵抗率。(b)80%Ttのターゲット層から得られた配線の光学顕微鏡観察

レーザー照射時に、銀ナノワイヤは焼結されて導電性を向上できる[19]。転写後の銀ナノワイヤ配線において、表面 SEM 観察を行ったところ、銀ナノワイヤの接点部で焼結を伺える形態や、ワイヤ1本が熔融しかけている形態を観察できた(図4.4.5)。レーザー転写印刷において銀ナノワイヤは剥離層に保護されている。剥離層は、アブレーション閾値以下にレーザー光のエネルギーを減少させて、 15 mJ/cm^2 のエネルギーをターゲット層である銀ナノワイヤへ到達させている。その到達したエネルギーにより、特に細い銀ナノワイヤが焼結したと考えられる。そこで、今まで用いていたロング銀ナノワイヤではなく、細いワイヤ直径を有する従来の銀ナノワイヤを用いて、レーザー転写印刷を行った。従来の銀ナノワイヤは、ドナー上で風乾形成された際、84%Ttにおいて $69 \Omega/\square$ を示し、ロング銀ナノワイヤの風乾形成時に比べると(85%Ttにおいて $9 \Omega/\square$)高いシート抵抗を有していた。しかし、従来の銀ナノワイヤをターゲット層に用いて微細配線を形成した場合、微細配線は $8.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有しており、ロング銀ナノワイヤで作製された微細配線の抵抗率 $9.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と同等のレベルを示していた。従来の銀ナノワイヤは、転写前にロング銀ナノワイヤより高いシート抵抗値を有していたが、レーザー転写印刷時に焼結されて導電性を向上させた。そのため、作製された微細配線は、従来およびロング銀ナノワイヤにおいて、ともに同レベルの抵抗率であった。よって、レーザー転写印刷は、ターゲット層の焼結

を同時に行うことが可能である。

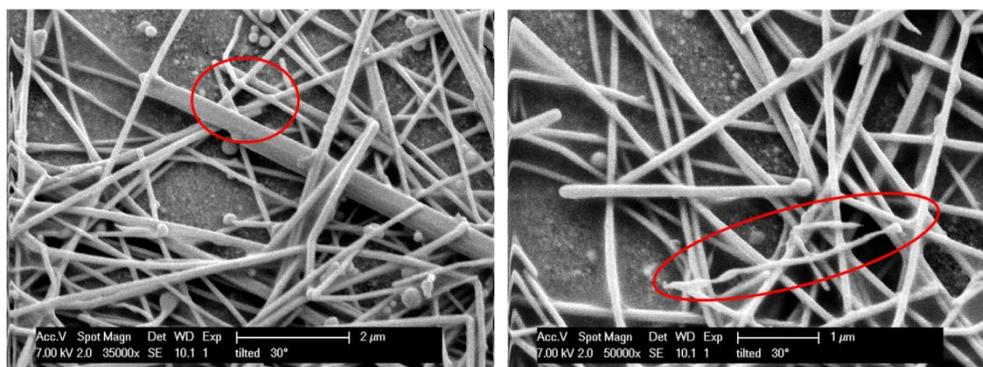


図 4.4.5 レーザー転写印刷された銀ナノワイヤ表面 SEM 観察（左右の写真とも）、焼結した銀ナノワイヤを赤丸で囲った

4.4.3.2 ストレッチャブル微細配線の電気的特性

レーザー転写印刷により、ストレッチャブル微細配線（以後、伸縮微細配線と呼称する）を形成できる。ポリウレタン基板上に形成した銀ナノワイヤの微細配線は、伸長中に直ちに抵抗値を上昇させて、破断に至った（図 4.4.6(a)）。樹脂をマトリックスとする伸縮微細配線は、樹脂自体の伸長性が乏しいため、伸長性がほとんどない。しかし、プレストレッチ法で作製した伸縮微細配線の抵抗値は伸長中に安定していた（図 4.4.6(a)）。例えば、50%ひずみのプレストレッチで作製した伸縮微細配線は、0%ひずみ時には表面に多くのシワを形成しており、約 30%ひずみの伸長時にはしわの量が減っている（図 4.4.6(b)と(c)）。この 0%から 30%ひずみの伸長の間、抵抗値は 1.3 倍以内の上昇にとどまっておき、このシワの形成が伸縮微細配線の伸長性を高めている。さらに伸長させると、50%ひずみにおいて、初期抵抗値の 1.8 倍にまで抵抗値が上昇した。伸縮微細配線は、プレストレッチのひずみを増加させると、伸長性が高くなる。100%ひずみのプレストレッチで作製した伸縮微細配線は、50%ひずみにおいて 1.3 倍以内の抵抗値上昇にとどまり、100%ひずみまで通電可能であった。伸縮微細配線は、ポリウレタン基板と密着性が高いため、プレストレッチにより大きな座屈が生じて、ポリウレタン基板から剥がれることない。その結果、100%という大きなプレストレッチにおいても、シワを形成することが可能であり、伸縮微細配線は高い伸長性を示した。

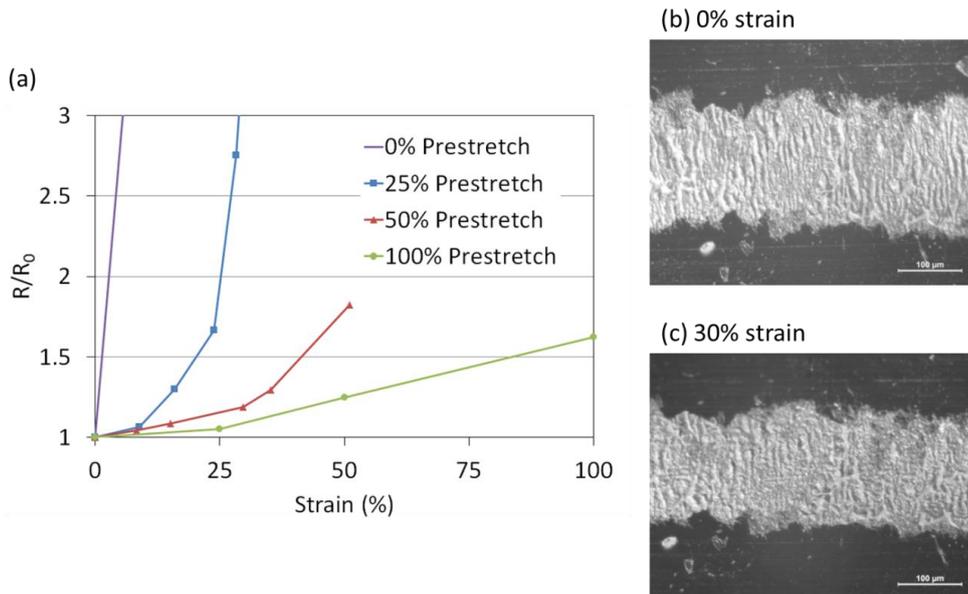


図 4.4.6 (a)微細配線および伸縮微細配線（プレストレッチ法で作製した微細配線）の抵抗値変化。50%ひずみのプレストレッチで作製した伸縮微細配線、(b)伸長前。(c)30%ひずみ時

さらに、50%ひずみのプレストレッチで作製した伸縮微細配線に対して、繰り返し伸縮を行った（図 4.4.7）。1回目の伸長では、50%ひずみまで負荷した際、抵抗値 1.8 倍程度に上昇し、0%ひずみに戻すと 1.4 倍に初期抵抗値が上昇していた。50%伸長時において、銀ナノワイヤネットワーク中の弱い接点が剥がれ、0%ひずみに戻した際には接点が脱離してままだと推定される。そのため、1回目の伸長緩和後において、初期抵抗値が上昇していた。しかし、伸縮微細配線は、2回目に30%ひずみまで伸させた際、2回目の初期抵抗値より 1.1 倍以内抵抗値変化を示した。その後、0%–30%において繰り返し伸縮させても、1.1 倍以内の抵抗値変化は 10 回目の伸長まで変化しなかった。よって、プレストレッチ法で作製した伸縮性導体は、繰り返し伸縮の際に、安定した抵抗値変化を示す。

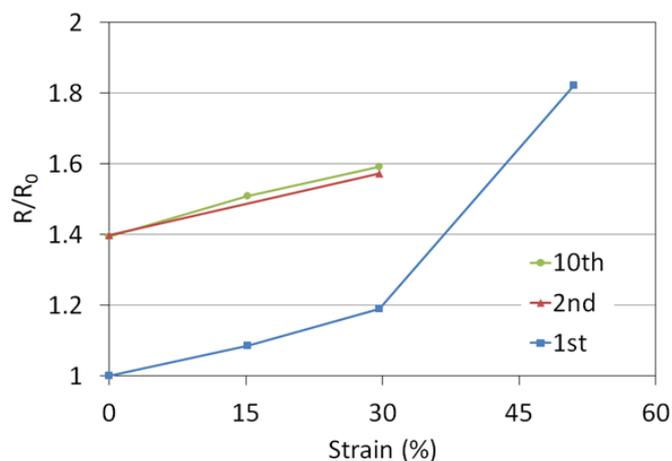


図 4.4.7 伸縮微細配線における繰り返し伸縮時の抵抗値変化

4.4.3.3 埋め込み LED チップの作製と接続試験

前目で作製したプレストレッチ法による「繰り返し伸縮の際にも安定している伸縮微細配線」を用いて、LED チップの接続試験を行った。今回、伸縮性導体と素子の接続を簡便に行うため、LED チップを埋め込んだ。エラストマー基板上に先に伸縮性導体を形成して、その上に硬い素子を実装すると、伸縮性導体と素子の接続部は、伸縮性導体と素子のヤング率が異なるため、変形時に大きな負担がかかる。しかし、先に硬い素子を基板へ埋め込み、その上に伸縮性導体を形成すると、伸縮性導体のみ基板の変形に従うことになる（図 4.4.8(c)）。ただし、埋め込まれた硬い素子と基板の高い密着性が必要である。そこで、基板との密着性を高めた LED チップと電極を、熱プレスによりポリウレタン基板上に埋め込んで、レーザー転写印刷とプレストレッチ法により伸縮微細配線を最後に実装した（図 4.4.8(a)–(c)）。その結果、基板に埋め込まれた LED は曲げなどの変形においても点灯していた（図 4.4.8(d)）。さらに、50%のプレストレッチにより形成された伸縮微細配線で LED チップを接続した場合、LED は 25%ひずみを負荷されても点灯していた。

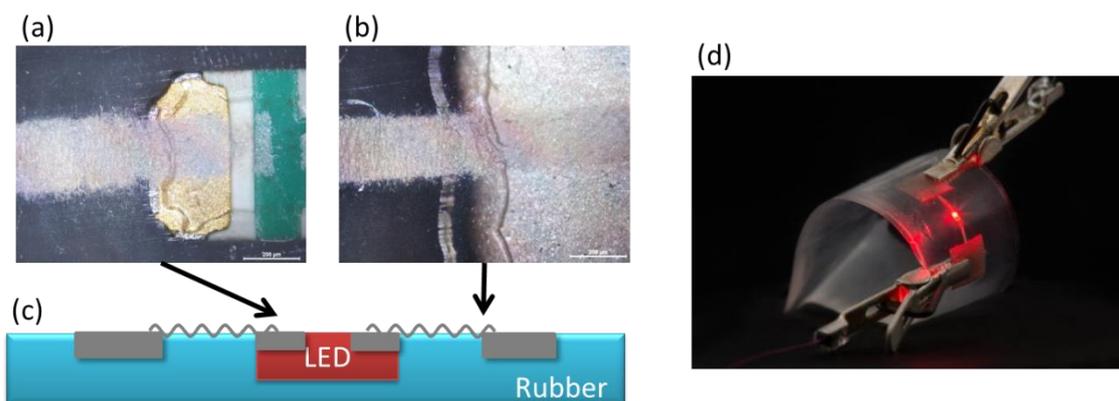


図 4.4.8 伸縮微細配線の LED チップへの接続試験。(a)LED チップと伸縮微細配線の接続部。(b)電極と伸縮微細配線の接続部。(c)LED チップと電極を基板に埋め込み、その基板上に伸縮微細配線を形成した模式図。(d) (c)の構造を用いた LED チップの接続試験、

LED チップはシランカップリング剤によりポリウレタン基板との密着性を高められているため、伸縮微細配線は LED チップまたは電極の接続部で断線することが無い。LED チップを単にポリウレタン基板に埋め込んだだけでは、LED チップは、50%ひずみ以内の伸長中に容易くポリウレタンから剥離してしまう（図 4.4.9(a)–(c)）。そこで、LED チップをシランカップリング剤に漬けて乾燥後、ポリウレタン基板に埋め込んだ。その結果、LED チップは、ポリウレタン基板へ 100%ひずみを与えても、プレストレッチ中にポリウレタン基板から剥離しなかった（図 4.4.9(d)–(g)）。一方、電極は、第 2 章で開発したポリウレタンベースの伸縮性導体を紙基板上へコーティングし

た構造である。この電極において、紙はポリウレタンと水素結合して密着性が高く、さらにポリウレタンベースの伸縮性導体はポリウレタンと密着性高い。そのため、ポリウレタン基板に埋め込んだ場合、電極は100%ひずみを負荷しても基板から剥離することが無かった(図4.4.10(a)–(d))。これら密着性を高めたLEDチップや電極を埋め込んだポリウレタン基板を用いると、図4.4.8(d)のように、柔らかい伸縮微細配線が、接続部でも断線することなく基板の変形に従ってひずみ、デバイス全体の柔軟性を維持している。

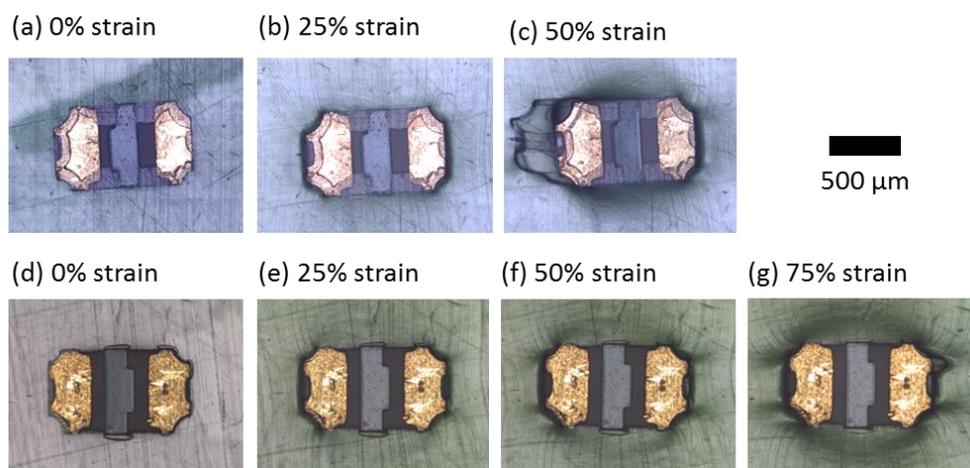


図 4.4.9 LEDチップをポリウレタン基板上へ埋め込み、基板を伸長させた際の光学顕微鏡観察。(a)–(c)LEDチップをそのまま埋め込んだ場合。(d)–(g) LEDチップをシランカップリング剤で処理して埋め込んだ場合

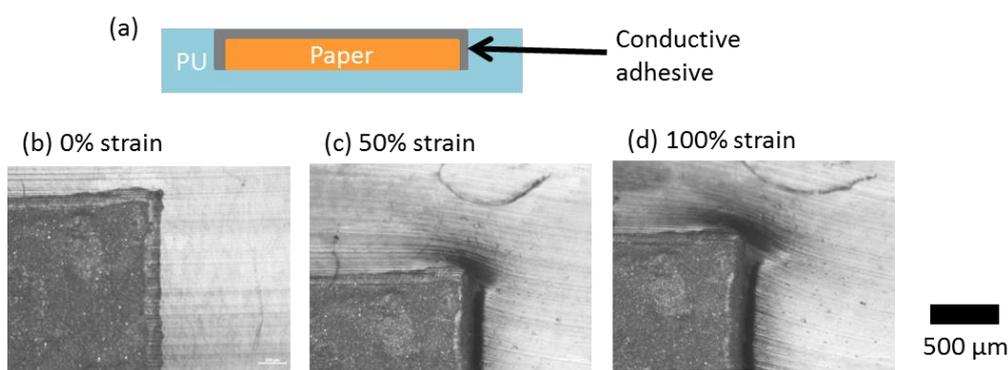


図 4.4.10 (a)ポリウレタン基板上に電極を埋め込んだ際の模式図。(b)–(d)基板を伸長させた際の光学顕微鏡観察

4.4.4 微細透明配線

前項では、ストレッチャブル微細配線は、レーザー転写印刷により形成可能で、さらに曲げや伸長中でも LED チップを接続し続けていることを確認できた。本節では、銀ナノワイヤを用いた透明導電膜の微細パターンニングをレーザー転写印刷により行う。さらに、レーザー転写印刷時に発生する衝撃波の影響を考察する。

4.4.4.1 透明な微細配線の形成と電気的特性

銀ナノワイヤ透明導電膜は、レーザー転写印刷によりパターンニング可能である。ターゲット層において、樹脂溶液が銀ナノワイヤをカバーすると、樹脂溶液が転写中に銀ナノワイヤを保持するため、銀ナノワイヤのネットワークは損なうことなくレーザー転写印刷された。そこで、導電性ポリマーである PEDOT:PSS 溶液をターゲット層のカバー材料に用いることで、銀ナノワイヤの導電性を損なうことなく透明微細配線を形成できると期待した。レーザー転写印刷により 1 ラインの形成を行い、光学顕微鏡で観察した結果、微細配線は透明性を維持していた（図 4.4.11(a) と (b)）。さらに 77 mJ/cm^2 のエネルギーでレーザー転写印刷された微細配線は、銀ナノワイヤのネットワークを失っていない（図 4.4.11(c)）。そのため、透明微細配線は、 $73\text{--}162 \text{ } \Omega/\square$ の低いシート抵抗を有した（図 4.4.11(d)）。よって、銀ナノワイヤを PEDOT:PSS 溶液でカバーしたターゲット層を用いると、透明微細配線の形成が可能である。さらに、この透明微細配線は、PEDOT:PSS 自体に伸長性があるため[23]、伸長微細配線になることが期待できる。

透明微細配線のシート抵抗は、キュアされたターゲット層のシート抵抗と異なった挙動を示した（図 4.4.11(d)）。今回、ターゲット層は、PEDOT:PSS のみ、および PEDOT:PSS へ銀ナノワイヤを含有させた計 4 種類である。ターゲット層は、乾燥後、銀含有量が増加すると全光線透過率 (T_t) が減少し、 $89\%T_t$ または $87\%T_t$ 、 $79\%T_t$ であった。図 4.4.11(d) 中では、これらの値でターゲット層を区別している。ターゲット層をそのままキュアして測定したシート抵抗は、 $89\%T_t$ から $87\%T_t$ に移る過程で、 $263 \text{ } \Omega/\square$ から $36 \text{ } \Omega/\square$ へ激減している。 $89\%T_t$ の複合材料は、PEDOT:PSS の厚みが銀ナノワイヤよりも厚いため、シート抵抗が PEDOT:PSS の導電に強く依存している。しかし、 $87\%T_t$ の複合材料は、銀ナノワイヤの厚みが PEDOT:PSS よりも厚くなったため、シート抵抗が銀ナノワイヤの導電に強く依存しており、低いシート抵抗を示した。 $79\%T_t$ の複合材料においても銀ナノワイヤの導電に強く依存している。一方、レーザー転写印刷により形成した透明微細配線のシート抵抗は、銀ナノワイヤの含有量が増加するにしたがって、徐々に減少している。透明微細配線は、ドッドが重なっている部分において、銀ナノワイヤと PEDOT:PSS が混ざり合った状態になり、電気伝導は複合材料特性に依存している。よって、PEDOT:PSS 溶

液をターゲット層に用いてレーザー転写印刷を行うと、透明微細配線は複合材料としての電気的特性を示す。

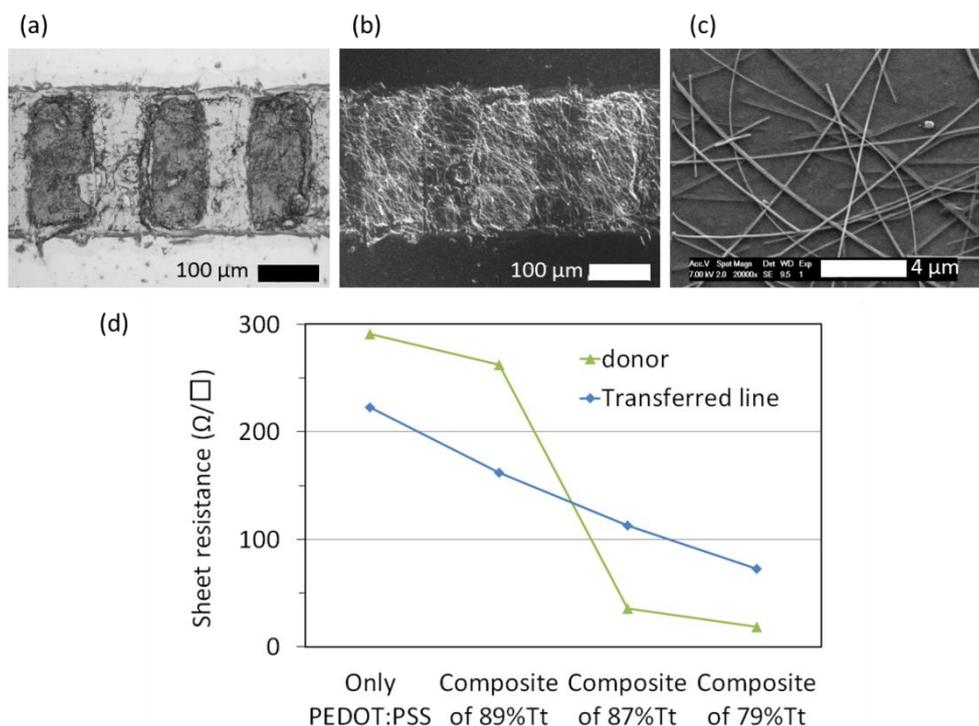


図 4.4.11 PEDOT:PSS 溶液を銀ナノワイヤのカバー材料として作製した透明微細配線。(a)–(c) 乾燥後に 87%Tt となる複合材料を用いて作製した微細配線。(a) 背面照射または(b)前面照射の光学顕微鏡観察、(c)表面 SEM 観察。(d)転写印刷前のターゲット材料および転写印刷後のシート抵抗

4.4.4.2 衝撃波と飛翔している転写体の可視化

レーザー転写印刷において、レーザー照射時に衝撃波が発生する[21, 22]。本目は、オランダの Eindhoven 工科大学の協力のもと、レーザー転写印刷において、衝撃波と飛翔している転写体を可視化し、衝撃波が転写体に及ぼす影響を確かめた。図 4.4.12(a)–(c)は、500 μm 角の金属膜をレーザー転写印刷した際に、撮影された画像である。レーザー照射時に発生した衝撃波は、アクセプタ基板で跳ね返り、飛翔中の転写体と衝突している。この現象を図 4.4.12(d)と(e)の模式図として示した。そこで、透明微細配線を作製する際のドナー構造を用いて、衝撃波と飛翔中の転写体を可視化し、それらの速度を計測した(図 4.4.13)。その結果、衝撃波は音速を上回る 400 m/s 以上で移動している。一方、転写体の速度は、ドナーから吐出した直後に上昇しているが、衝撃波と衝突直後に急激に減少した。よって、レーザー転写印刷において、衝撃波が転写体の速度に影響を与えており、今後の開発ではドナーとアクセプタの設計に気を付けなければならない。

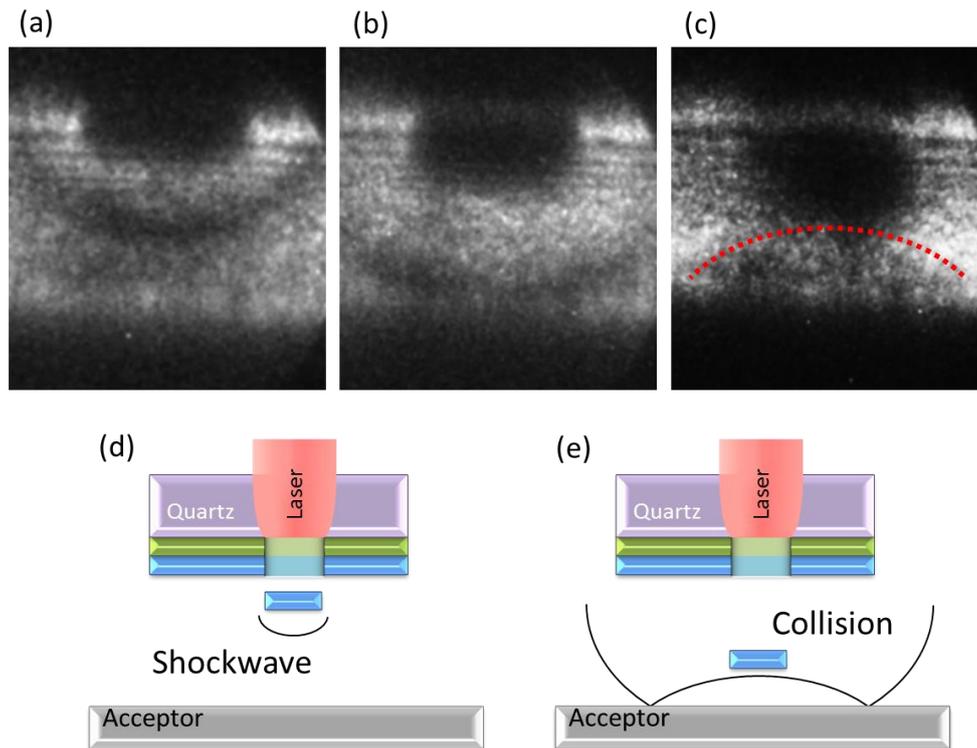


図 4.4.12 金属膜をレーザー転写印刷した際の転写体と衝撃波。(a)–(c)の順に時系列に並べている。(a)のイベントを基準にすると、(b)は 400 ns 後、(c)は 1200 ns 後である。(d)レーザー照射後に発生する衝撃波、および(e)衝撃波と転写体の衝突に関する模式図

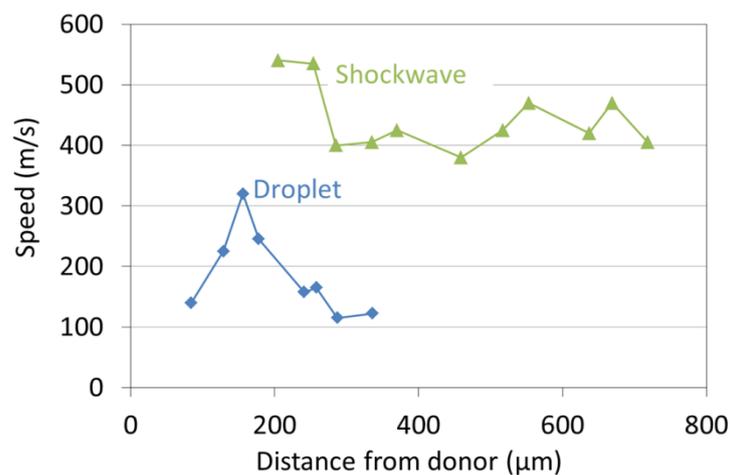


図 4.4.13 レーザー転写時における衝撃波および転写体の速度。PEDOT:PSS と銀ナノワイヤの複合材料をターゲット材料として用いている。速度はドナー基板からの距離ごとに測定されている。測定対象は、アクセプター基板が無い場合の衝撃波、およびアクセプター基板がある場合の転写体

4.5 まとめ

ギ酸銅錯体をアミンへ溶解させた銅錯体インクをマスク印刷し、高出力キセノンランプで照射により短時間（マイクロ秒から数秒）で銅配線を形成した。銅配線は、 $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を示し、窒素雰囲気下の長時間加熱によって作製した銅配線と同レベルの電気抵抗率であった。作製した銅錯体インクは、銅ナノ粒子インクのように酸化を考慮する必要がないため容易に扱え、光照射時にも還元雰囲気無の大気雰囲気下で酸化することなく還元銅を形成した。また、銅錯体インクは、直径約 40 μm の微細液滴としてレーザー転写印刷により形成された。よって、2次元バネ状の金属配線形成に向けて光技術を組み合わせた場合、例えば、レーザー転写印刷により微細配線のパターンニングを行ったのちに光焼成すると、安価な銅で微細な伸縮導体配線が作製可能である。銀ナノワイヤを用いた場合、レーザー転写印刷により高導電性でかつ透明性または伸縮性を有する微細配線が形成可能であった。銀ナノワイヤのレーザー転写印刷において、ドナー上で剥離層による銀ナノワイヤの保護、およびターゲット層における銀ナノワイヤを樹脂溶液でカバー、さらに、レーザー光のエネルギー調整を行うと、銀ナノワイヤはネットワークを失うことなくアクセプタ基板上に印刷された。レーザー転写印刷は、銀ナノワイヤの転写とパターンニングだけでなく、同時に焼結を行い、従来のインクジェットやオフセット、スクリーン印刷技術などでは為し得なかった利点を有した。以上より、伸縮性導体の微細配線形成に向けた光技術は、ロール・トゥ・ロール印刷プロセスにおいて電子デバイスの集積化を可能とし、高性能な柔軟エレクトロニクスを実現する重要な要素である。

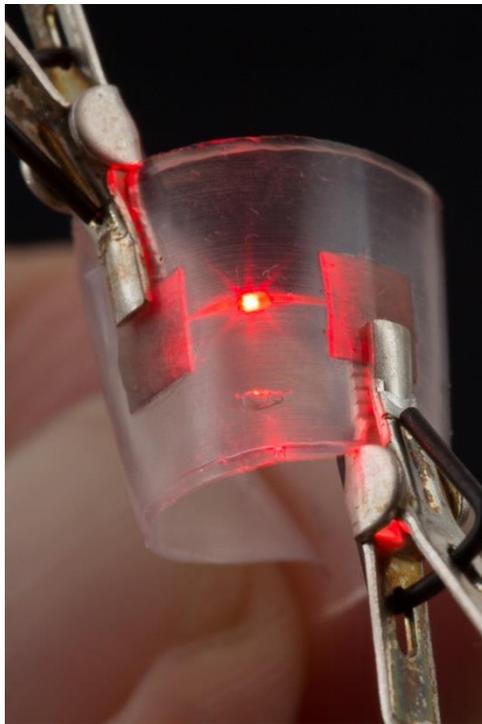
引用文献

- [1] T. Adrega and S. P. Lacour, "Stretchable gold conductors embedded in PDMS and patterned by photolithography: fabrication and electromechanical characterization," *Micromech. Microeng.*, 20, 055025, 2010.
- [2] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo "Stretchable gold conductors on elastomeric substrates," *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2404, 2003.
- [3] D. S. Gray, J. Tien, and C. S. Chen, "High-Conductivity Elastomeric Electronics," *Adv. Mater.*, 16, 393–397, 2004.
- [4] M. Gonzalez, F. Axisa, M. V. Bulcke, D. Brosteaux, B. Vandeveld, and J. Vanfleteren, "Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits," *Microelectronics Reliability*, 48, 825–832, 2008.
- [5] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba "High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators," *Mater. Sci. Eng.*, C11, 89–100, 2000.
- [6] S. Magdassi, M. Grouchko, and A. Kamyshny, "Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability," *Materials*, 3, 4626–4638, 2010.
- [7] A. Yabuki, N. Arriffin, and M. Yanase, "Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper–amine complexes," *Thin Solid Films*, 519, 6530–6533, 2011.
- [8] J. Hwang, S. Kim, K. R. Ayag, and H. Kim, "Copper Electrode Material using Copper Formate-Bicarbonate Complex for Printed Electronics," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 35, 47–150, 2014.
- [9] Y.-H. Choi, J. Lee, S. Kim, D.-H. Yeon, and Y. Byun, "Highly conductive polymer-decorated Cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes," *Cite this: J. Mater. Chem.*, 22, 3624–3631, 2012.
- [10] I. M. Klotz, I. L. Faller, and J. M. Urquhart "Spectra of copper complexes with some proteins, amino acids, and related substances," *J. Phys. Colloid Chem.*, 18–32, 54, 1950.
- [11] J. E. Weder, T. W. Hambley, B. J. Kennedy, P. A. Lay, D. MacLachlan, R. Bramley, C. D. Delfs, K. S. Murray, B. Moubaraki, B. Warwick, J. R. Biffin, and H. L. Regtop, "Anti-Inflammatory Dinuclear Copper(II) Complexes with Indomethacin. Synthesis, Magnetism and EPR Spectroscopy. Crystal Structure of the N,N-Dimethylformamide Adduct," *Inorg. Chem.*, 38, 1736–1744, 1999.
- [12] M. Kato and Y. Muto, "Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, 92, 45–83, 1988.
- [13] F. Diaba, E. Provosta, N. Laloué, P. Alix, V. Souchon, O. Delpoux, and W. Fürst, "Quantitative analysis of the liquid phase by FT-IR spectroscopy in the system CO₂/diethanolamine (DEA)/H₂O," *Fluid Phase Equilibria* 325, 90–99, 2012.
- [14] S. Mahapatra and R. S. Subrahmanya, "Spectrophotometric and potentiometric investigations of copper (II)-ethanolamine complexes," *Proceedings of the Indian Academy*

of Sciences - Section A, 59, 299–312, 1964.

- [15] Z. Lin, D. Han, and S. Li, "Study on thermal decomposition of copper(II) acetate monohydrate in air," *J Therm Anal Calorim*, 107, 471–475, 2012.
- [16] D. Deng, T. Qi, Y. Cheng, Y. Jin, and F. Xiao, "Copper carboxylate with different carbon chain lengths as metal–organic decomposition ink," *J Mater Sci: Mater Electron*, 25, 390–397, 2014.
- [17] Y. H. Kim, Y. S. Kang, and W. J. Lee, "Synthesis of Cu Nanoparticles Prepared by Using Thermal Decomposition of Cu-oleate Complex," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 445, 231–238, 2006.
- [18] T. Abe, "Copper film-forming composition, and method for producing copper film by using the composition," WO 2013136937 A1, 2013.
- [19] J. A. Spechler and C. B. Arnold, "Direct-write pulsed laser processed silver nanowire networks for transparent conducting electrodes," *Appl Phys A*, 108, 25–28, 2012.
- [20] T. Pothoven, "The use of laser patterning on silver nanowire enables reduced manufacturing costs and increased flexibility for touch-panel manufacturers," *SID Information Display*, 28, 20–25, 2012.
- [21] D. Breitling, H. Schittenhelm, P. Berger, F. Dausinger, and H. Hügel, "Shadowgraphic and interferometric investigations on Nd:YAG laser-induced vapor plasma plumes for different processing wavelengths," *Applied Physics A*, 69, S505–S508, 2009.
- [22] T. Mattlea, J. S.-Stewart, C. W. Schneidera, and T. Lipperta, "Laser induced forward transfer aluminum layers: Process investigation by time resolved imaging," *Applied Surface Science*, 258, 9352–9354, 2012.
- [23] D. J. Lipomi, J. A. Lee, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, J. A. Bolander, and Z. Bao, "Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates," *Chem. Mater.*, 24, 373–382, 2012.

第5章 結言



第 1 章では、柔軟エレクトロニクスにむけた配線技術開発を行うため、ストレッチャブル導電性材料（伸縮性導体）、ストレッチャブル透明導電膜、および、印刷による伸縮性導体の微細配線技術に関して動向調査した。その結果、金属配線材料には、フレキシビリティだけでなく電子デバイス全体のひずみを負担するための伸長性が必要であり、集積化により電子デバイスを高性能化するための微細配線形成が求められつつある。また、ロール・トゥ・ロール印刷プロセス向けに、短時間の印刷プロセスおよび焼成・焼結プロセスにより伸縮性導体を開発することが重要になってきている。そこで、研究戦略では「ストレッチャブル導電性材料の開発およびその材料を用いた印刷微細配線プロセスの構築」を目標とし、3 つフェーズを定めて研究を遂行した。

第 2 章（フェーズ I）では、印刷可能な伸縮性導体において伸長性の向上を行った。マイクロサイズの銀フレーク粒子とポリウレタン水懸濁液を攪拌し、ペーストを作製した。伸縮性導体は、ペーストを基板上にマスク印刷後、70°C で 3 時間乾燥することで作製した。シンプルでかつポリマー系基板が必要とする低温作製プロセスで作製されたポリウレタンベースの伸縮性導体は、無ひずみ時に $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い抵抗率を示し、5 倍伸長時でも LED を点灯させた。この伸縮性導体は、金属粒子とポリウレタンの密着性が高いため伸長時に断線せず、ポリウレタン基板からも剥がれることなく、7 倍伸ばしても通電可能であった。また、ポリウレタンベースの伸縮性導体は、次世代フレキシブルデバイスで使用される紙、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートなどの多種多様な基板と密着性に優れており、折り曲げというハードな変形が生じても抵抗値は安定していた。さらに、伸縮性導体は抵抗値変化型ひずみセンサとなる。伸縮性導体中の銀含有量とボイド量が抵抗値に及ぼす影響を明らかにし、ひずみと抵抗値の間に正の相関または負の相関を示す配線を開発した。伸縮性導体は、繰り返し伸縮中も安定してひずみと抵抗値の相関性を保つことができる。よって、煩雑なプロセスを用いることなく簡単な印刷技術で作製可能な伸縮性導体の開発技術は、大面積の柔らかい電子デバイスにおける配線部やセンサ部へ応用可能であり、連続的なロール・トゥ・ロール印刷プロセスへ発展されることが期待される。

第 3 章（フェーズ II）では、超ロング銀ナノワイヤの合成を行い、透明導電膜のヘイズを改善した。従来のワイヤは、多価アルコールで銀イオンの還元を行うポリオール法に基づき 150°C ・高攪拌速度下で化学合成され、直径 70 nm 程度で平均長さ 11 μm である。過去に、ワイヤを長くする際、合成を数回繰り返して、ワイヤをつなぎ合わせる煩雑なマルチステップ法が採用されていた。今回、ポリオール法を修正した結果、直径をほとんど増加させることなく平均長さ 44 μm 、最長 230 μm の超ロング銀ナノワイヤをシンプルな 1 ステップでの合成に成功した。この超ロングワイヤは、マルチステップ作製時の長さに匹敵し、低温 110°C による低い還元速度、および銀イオンを成長中のワイヤへ付着させるための低攪拌速度で実現された。超ロング銀ナノワイヤで

作製した透明導電膜は、ITO を超える性能を有し、平行線透過率 94%–97%において低いシート抵抗値 24–109 Ω/\square を示した。さらに、超ロング銀ナノワイヤを用いると、銀ナノワイヤ透明導電膜で課題であったヘイズが改善され、ITO と同等である 1.6%–3.4%を実現した。また、超ロング銀ナノワイヤは、従来のワイヤでは実現できなかった高導電性（低抵抗値）の配線を室温形成できる。そのため、次世代フレキシブルデバイスで用いられるポリマー基板が必要な低温で、配線形成が可能である。今後、伸縮性導体やストレッチャブル透明導電膜は、高導電性と高いアスペクト比を有する超ロング銀ナノワイヤにより、さらなる特性の向上が期待される。

第 4 章（フェーズⅢ）では、光技術を用いた伸縮性導体の配線形成プロセスとして、短時間で焼成可能な導電性材料および微細配線形成が可能な印刷技術を開発した。銅錯体をアミンへ溶解させたインクをマスク印刷後、高出力ランプの光照射により焼成した。印刷配線は、ロール・トゥ・ロールプロセスに必要な短時間（マイクロ秒から数秒）で還元銅に変化し、 $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の低電気抵抗率を示した。この錯体インクは、光照射中に均一な配線構造を形成しながら酸化することがないため、低抵抗率を示す。さらに、銅錯体インクは、銅粒子インクに比べて、保存中に酸化しないため扱いが容易である。一方、銅錯体インクや超ロング銀ナノワイヤを用いて微細配線形成可能な印刷技術を確立した。伸縮性導体にむけた 2 次元バネ状の微細配線を描画に向けて、銅錯体インクを用いてレーザー転写印刷を行った。銅錯体インクは、直径 40 μm のビーム径を有するレーザー転写印刷により、直径約 40 μm の微細液滴として印刷された。さらにスポット径の小さいビームを用いてパターニングを行うと、より微細な液滴形成が可能である。銀ナノワイヤを用いたレーザー転写印刷において、銀ナノワイヤのネットワークを支持するため樹脂溶液、および、レーザー光を吸収して銀ナノワイヤを保護する剥離層がドナーに必要であった。これらの構造をドナーに有すると、レーザー転写印刷時において、超ロング銀ナノワイヤはネットワークを損なうことなくアクセプタ基板上に印刷できる。レーザー転写印刷は、転写とパターニングだけでなく、従来のインクジェットやオフセット、スクリーン印刷技術では実現できない銀ナノワイヤの焼結を同時に行う。そのため、微細配線は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低い抵抗率を有した。さらに、銀ナノワイヤを用いて伸縮性や透明性を有する微細配線も描画可能である。特に伸縮可能な微細配線は、変形中でも LED を点灯し続けて、2 倍伸長時においても低い抵抗値を維持していた。よって、大気圧下で短時間に配線の高導電性化を行える光照射技術および高速で微細描画が可能なレーザー転写印刷技術は、銅錯体インクや銀ナノワイヤの材料を用いると、伸縮性や透明性を有する微細配線の形成を可能とし、柔らかな電子デバイスの集積化と特性向上に貢献できる。さらに、配線形成技術は、非接触で連続的に電子デバイスを積層していくロール・トゥ・ロール印刷プロセスへの応用が期待される。

研究業績

【学術雑誌】

1. **T. Araki**, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, O. Kirihara, “Printable and Stretchable Conductive Wirings Comprising Silver Flakes and Elastomer”, IEEE Electron Device letters, 32, 1424–1426, 2011.
2. T. Sugahara, **T. Araki**, M. Otaki, K. Suganuma, “Structure and thermoelectric properties of double-perovskite oxides: Sr_{2-x}K_xFeMoO₆”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 120, 211–216, 2012.
3. **T. Araki**, T. Sugahara, M. Nogi, K. Suganuma, “Effect of Void Volume and Silver Loading on Strain Response of Electrical Resistance in Silver Flakes/Polyurethane Composite for Stretchable Conductors”, Japanese Journal of Applied Physics, 51, 11PD01, 2012.
(corresponding author)
4. J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, T. Tokuno, **T. Araki**, N. Komoda, K. Suganuma, H. Uchida, K. Shinozaki, “Strongly adhesive and flexible transparent silver nanowire conductive film fabricated with high-intensity pulsed light technique”, Journal of Materials Chemistry, 22, 23561–23567, 2012.
5. **T. Araki**, T. Sugahara, J. Jiu, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, H. Uchida, K. Shinozaki, K. Suganuma, “Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering”, Langmuir, 29, 11192–11197, 2013. **(corresponding author)**
6. J. Jiu, T. Sugahara, M. Nogi, **T. Araki**, K. Suganuma, H. Uchida, K. Shinozaki, “High-intensity pulse light sintering silver nanowire transparent films on polymer substrates: the effect the thermal properties of substrates on the performance of silver films”, Nanoscale, 5, 11820–11828, 2013.
7. **T. Araki**, J. Jiu, M. Nogi, H. Koga, S. Nagao, T. Sugahara, K. Suganuma, “Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method”, Nano Research, 7, 236–245, 2014.
(corresponding author)
8. J. Jiu, **T. Araki**, J. Wang, M. Nogi, T. Sugahara, S. Nagao, H. Koga, K. Suganuma, E. Nakazawa, M. Hara, H. Uchida, K. Shinozaki, “Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes”, J. Mater. Chem. A, 2, 6326–6330, 2014.

【解説、総説】

9. 「プリントド・エレクトロニクスのための低温配線技術」, 菅沼克昭, 能木雅也, 酒金婷、徳野剛大, 荒木徹平, エレクトロニクス実装学会誌, 14, 471–476, 2011.
10. 「伸びる配線 -ポリウレタン・銀フレークコンポジット、特集 エレクトロニクスの新時代に向けた高分子材料」, 能木雅也, 荒木徹平, 菅沼克昭, 古暮雅朗, 桐原修, 高分子, 61, 118–121, 2012.
11. 「7倍伸ばしても電気を通す超ストレッチャブル配線技術とこの研究分野における開発動向」, 能木雅也, 荒木徹平, 菅沼克昭, NIKKO Green MOOK プリントドエレクトロニクスのすべて, 108–112, 日本工業出版, 東京, 2012
12. 「銀フレーク・ポリウレタンペーストを用いた伸縮性導体の開発とその応用」、導電性ファイラー、導電助剤に関する技術資料集, 荒木徹平, 能木雅也, 菅沼克昭, (株)技術情報協会, 印刷中

【国際会議】

13. O.T. Araki, K. Suganuma, M. Nogi, K. Kihara, M. Kogure, O. Kirihara, “Super Stretchable and Flexible Conductive Elastomer Tracks by Screen Printing,” The 2010 International Conference on Flexible and Printed Electronics, Hsinchu, Taiwan, 2010.10 (口頭)
14. O.T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, “Electrical Properties of Polyurethane-based Stretchable Conductive Wirings under Cyclic Tensile Strain”, 2012 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, California, USA, 2012.4 (口頭)
15. O.T. Araki, T. Sugahara, M. Nogi, S. Katsuaki, H. Uchida, K. Shinozaki, “Copper carboxylate ink sintered by intense pulsed light for printed electronics”, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), Tokyo, Japan, 2012.9 (ポスター・受賞)
16. O.T. Araki, J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, K. Suganuma, “Synthesis of Ultra-long Silver Nanowires and Application to Transparent Electrode”, The 2013 International Conference on Flexible and Printed Electronics, Jeju, Korea, 2013.9 (ポスター)
17. O.T. Araki, R. Mandampambil, I. Yakimets, J. van den Brand, J. Jiu, K. Suganuma, “Laser induced forward transfer of silver nanowires networks”, SPIE Photonics Europe 2014, Brussels, Belgium, 2014.4 (口頭)
18. O.T. Araki, R. Mandampambil, I. Yakimets, J. van den Brand, J. Jiu, K. Suganuma, “Patterned additive laser transfer of silver nanowires for stretchable electronics”, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, California, 2014.4 (口頭)

【国内学会・シンポジウム等】

19. ○荒木徹平、能木雅也、菅沼克昭、木原克典、古暮雅郎、桐原修、「スクリーン印刷による高伸縮性エラストマー導体の開発」,エレクトロニクス実装学会 秋季大会 第 20 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 279–282, 滋賀, 2010.9 (口頭・受賞)
20. ○T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, O. Kirihara, “Polyurethane-based Stretchable Wirings with Different Silver Flake Loadings”, The 14th SANKEN International Symposium 2011, Shiga, Japan, 2011.1 (ポスター・受賞)
21. ○荒木徹平, 能木雅也, 菅沼克昭, 古暮雅郎, 桐原修, 「プリント技術による伸縮性導体の作製—銀フィラー含有量と導電性の関係—」, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会 2011 年春季, 神奈川, 2011.3 (口頭)
22. ○荒木徹平, 能木雅也, 菅沼克昭, 「繰り返しひずみを与えた銀フィラー伸縮性導体の電気抵抗評価」, 第 26 回 エレクトロニクス実装学会 春季講演大会, 東京, 2012.3 (口頭)
23. ○T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, K. Kihara, O. Kirihara, “Stretchable and conductive wirings having various electrical properties to different volume fraction of silver flakes”, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, 2011.11 (ポスター)
24. ○荒木徹平, 菅原徹, 能木雅也, 菅沼克昭, 「ボイドと銀含有量調整による伸縮性導体の電気的特性」, JPCA Show 2012 併催 エレクトロニクス実装学会 アカデミックプラザ, 東京, 2012.6 (口頭)
25. ○荒木徹平, 「光焼成による銅配線の作製」, エレクトロニクス実装学会 2012 ワークショップ、神奈川県, 2012.10 (ポスター・招待)
26. ○T. Araki, T. Sugahara, M. Nogi, K. Suganuma, H. Uchida, K. Shinozaki, “Fabrication of Copper Electrodes by Intense Pulsed Light Sintering Technique,”, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka, Japan, 2012.12 (ポスター)

【特許】

27. 菅沼克昭、能木雅也、金声俊、荒木徹平、古暮雅郎、永易克、「伸縮性配線を有する導電部材」,特願 2010-197771 (2010.9)、特開 2012-54192 (2012)

その他 3 件出願済・公開前

【受賞歴】

28. 荒木徹平, エレクトロニクス実装学会 秋季大会 第20回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 「研究奨励賞」, 滋賀, 2010.9
29. T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, O. Kirihara, The 14th SANKEN International Symposium 2011, “Best Poster Award”, Shiga, Japan, 2011.1
30. T. Araki, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), “Student Poster Award”, Tokyo, Japan, 2012.9

著者所属 敬称略、順不同

菅沼克昭（阪大産研・教授）、能木雅也（阪大産研・准教授）、長尾至成（阪大産研・特任准教授）、菅原徹（阪大産研・助教）、古賀大尚・酒金亭（阪大産研・特任助教）、徳野剛大・菰田夏樹（卒業生）、大瀧 倫卓（九大・准教授）、王君（ハルビン工業大・博士学生、中国）、古暮雅郎・永易克・桐原修（バイエルマテリアルサイエンス）、木原克典（住化バイエルウレタン）、内田博・篠崎研二・大籾英樹・原真尚・岡崎恵理（昭和電工(株)）、Rajesh Mandamparambil・Iryna Yakimets・Jeroen van den Brand（Holst Centre, The Netherlands）、Rajesh Mandamparambil（a part time Assistant professor, Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology, The Netherlands）

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 菅沼克昭 教授のご指導の下で遂行したものです。研究遂行に際しては、菅沼克昭 教授より、恵まれた研究環境と挑戦できる場を与えて頂きながら、終始あたたかくも厳しいご指導を賜りました。博士前期課程および後期課程の長期にわたり、日々多くの経験と勉強を積み重ねる充実した研究生活を送れたことを感謝するとともに、菅沼教授に心より御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、大阪大学大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 関谷毅 教授、ならびに 大阪大学産業科学研究所 能木雅也 准教授より、熱いご指導と多くのご討論、ご鞭撻を頂きました。深く御礼申し上げます。

本研究は、大阪大学産業科学研究所 長尾至成 特任准教授、菅原徹 助教、古賀大尚 特任助教、酒金婷 特任助教、ならびに菅沼研究室の皆様には平素より多くのご助言、ご協力頂きました。この場をお借りして深く感謝いたします。

また、本研究は、日本学術振興会より特別研究員奨励費の助成を受けたものです。ここに感謝の意を表します。

第2章では、バイエルマテリアルサイエンス(株)および住化バイエルウレタン(株)の共同研究の一環として実施致しました。バイエルマテリアルサイエンス 桐原修 様および古暮雅郎 様、杉山拓 様、住化バイエルウレタン 木原克典 様には、多くのご協力やご助言を頂きましたことに、深く御礼申し上げます。

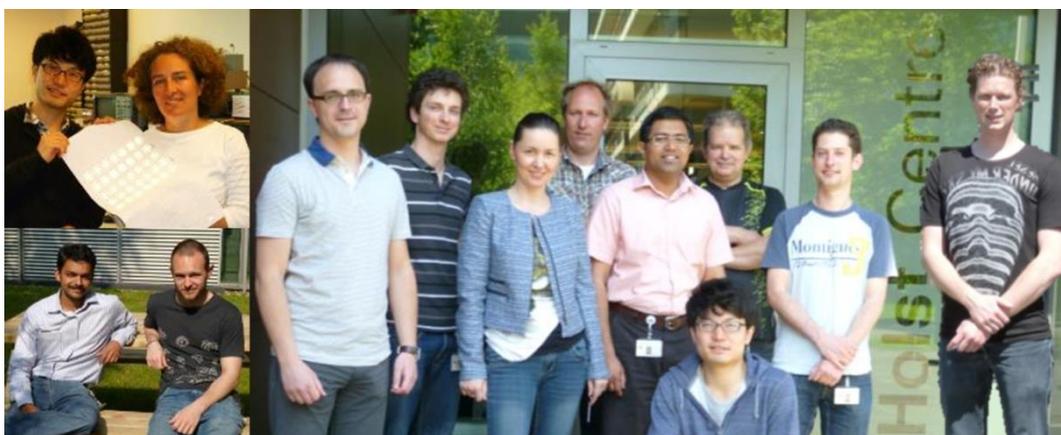
第3章および第4章(4.3.1項)では、昭和電工(株)の共同研究の一環として実施しました。昭和電工(株)の内田博 様、篠崎研二 様、大旗英樹 様、原真尚 様、岡崎恵理 様には多くの実験にご協力頂くとともに、貴重なご助言を数多く賜りました。心より御礼申し上げます。

第4章(4.3.2項および4.4節)では、日本学術振興会の頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラムの助成を受けたものです。プログラム遂行において、大阪大学産業科学研究所の皆様より多くのご助言、ご協力頂きました。このプログラムの下で派遣されたオランダ・Holst Centre では、Rajesh Mandamparambil 様、Iryna Yakimets 様、Jeroen van den Brand 様より研究計画や研究方針のご指導を頂き、さらにインターンシップの学生の方々ならびに Holst Centre のの方々よりご尽力いただき実験を遂行できました。Eindhoven 工科大学 Jaap den Toonder 教授

には研究環境の整備を頂き、同大学 Dirk Martinus Peterus Bragt 様の多大なご尽力により実験を遂行できました。皆様のご厚意とご協力に深謝いたします。



菅沼研究室でお世話になった方々



オランダ・Holst Centre でお世話になった方々