

スクリーン印刷による樹脂材料上への導電性薄膜の作製

飯村 修志* 石川 洋明* 仲谷 健太郎** 田村 俊一**

1. はじめに

スクリーン印刷は、安価で加飾性に優れ曲面印刷も可能な技術として、様々な分野において幅広く活用されている。近年では、用途に応じた特殊なインクを用いることで、加飾性に加えて印刷物の表面に高度な機能を付与するコーティング技術としての応用が試みられている。付与する機能としては、硬質性・耐熱性・耐薬品性等様々であるが、その中でも、太陽電池、タッチパネル、液晶等に使用される酸化スズインジウム (ITO) をコーティングした導電性基板に対する需要が急上昇している。

ITO 等のセラミックスを焼結する方法として加熱炉による焼成があるが、この手法は基材全体を加熱してしまうため、耐熱性の低い基材に対して使用することができないという欠点がある。それに対して、茨城県工業技術センターで考案した焼結法は、出力の高い赤外線フラッシュまたはパルスにより照射し、焼結を目的とする皮膜部分のみに直接焼結に必要な分だけエネルギーを加えるため、温度伝搬による基材の温度上昇を最小限に抑えることができる技術である。

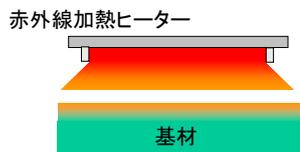


図1 赤外線フラッシュ加熱法の模式図

本研究では、茨城県工業技術センターがシーズとして保有している「ゾルゲル法によるセラミックス作製技術」・「基材温度上昇の少ない加熱コーティング方法 (特願 2007-246975 号)」とトップ・フーズ (株) が保有している「スクリーン印刷技術及びそのノウハウ」を組み合わせ、耐熱性の低い樹脂やガラス基板上に機能性セラミックスコーティングを行い、導電性薄膜の作製を試みた。

2. 目的

樹脂材料またはガラス基板上に導電性薄膜を創り出すことを目的とし、ゾルゲル法により調製した ITO 溶液のコーティング及び赤外線フラッシュ加熱による膜焼成を行ったので、その結果を報告する。

3. 研究内容

3.1 ソル溶液の調製

酢酸インジウム、酢酸スズ、エタノール、ジエタノールアミンを混合し、超音波により 60 分間攪拌を行った後、60℃の恒温槽で 1 時間保持した。その後、この溶液に硝酸水溶液を添加し、60℃の恒温槽で 24 時間保

存して ITO ゾル溶液を作製した。さらに、この溶液をスクリーン印刷に適した状態にするため、粘度調整を行った。

3.2 赤外線フラッシュ加熱法による焼成試験

調製したゾル溶液を樹脂材料またはガラス基板上に塗布し、赤外線フラッシュ加熱法により焼成を行った後、表面抵抗の測定を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 ソル溶液の示差熱重量分析 (TG/DTA)

上記 3.1 により作製したゾル溶液について、示差熱重量分析装置 (セイコーインスツルメンツ (株) 製, TG/DTA 6300) により分析を行った結果を図 2 に示す。430℃付近に ITO の結晶化によるものと思われる DTA ピークが見られた。このことから、ITO 膜の焼結には少なくとも 420℃が必要であることが分かる。

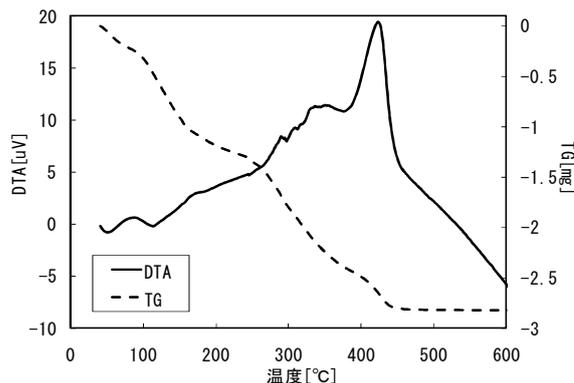


図2 作製したゾル溶液の TG/DTA 測定結果

4.2 赤外線フラッシュ加熱法による焼成試験

ITO ゾル溶液をコーティングしたガラス基板について赤外線フラッシュでの焼成試験を行う前に、比較として従来法である電気炉による焼結を行った後、表面抵抗測定を行った。その結果を表 1 に示す。表 1 より、500℃ (1 時間) 焼成した場合、表面抵抗値は 15kΩ なのに対して、240℃ (2 分間) での抵抗値は非常に大きく、測定不可であった。図 2 より、ITO ゾル溶液の焼結温度は約 420℃である。よって、240℃では焼結度が不十分であるため、500℃焼成に比べて表面抵抗が大きくなったと考えられる。

赤外線フラッシュにより焼成を行った膜の表面抵抗測定結果を表 2 に示す。5 秒保持-10 秒休止のサイクルを 12 回及び 24 回繰り返した場合、表面抵抗値は測定不可であった。次に、10 秒保持-10 秒休止のサイクルを繰り返した場合、24 回繰り返した場合の表面抵抗が 1MΩであった。

この抵抗値を低減させるため、ITO の焼結度の向上を

* 先端技術部門 ** トップ・フーズ株式会社

目的として赤外線線の保持時間を長くし、連続照射した場合の結果についても表 2 に示した。保持時間 30 秒、1 分、2 分と長くなるにつれて表面抵抗値が減少し、保持時間が 2 分間の場合の表面抵抗が 15 kΩ となった。約 15 kΩ のコーティングを施した材料は、太陽電池や液晶等のように導電性が求められる分野での適用は困難であるが、タッチパネル等の分野への応用が期待できる。

表 1 ITO コーティング膜の表面抵抗値 (電気炉焼成)

設定温度	昇温速度	保持時間	表面抵抗
500℃	100℃/時間	1 時間	15kΩ
240℃	—	2 分	測定不可

表 2 ITO コーティング膜の表面抵抗値 (赤外線フラッシュ加熱)

保持時間	休止時間	繰り返し回数	表面抵抗
5 秒	10 秒	12 回	測定不可
5 秒	10 秒	24 回	測定不可
10 秒	10 秒	12 回	測定不可
10 秒	10 秒	24 回	1MΩ
30 秒	—	—	測定不可
1 分	—	—	250kΩ
2 分	—	—	15kΩ

4.3 低温焼結用ゾル溶液の調製

以上の結果より、ITO ゼル溶液の焼結には 420℃以上の温度が必要であることが分かった。よって、耐熱性の低い材料上に ITO コーティング膜を焼結するためには、焼結温度の低温度化が必須である。低温度化の手法として、ゾル溶液にアミン系触媒またはアルカリ性溶液を添加する方法がある。そこで本研究では、硝酸水溶液の代わりにアミン系触媒としてジメチルアミンボランを、アルカリ性溶液としてアンモニアを選択し、ゾル溶液に添加した。TG/DTA 測定結果を図 3 及び図 4 に示す。どちらの場合においても 400℃付近に ITO の結晶化によるものと思われる DTA ピークが見られた。

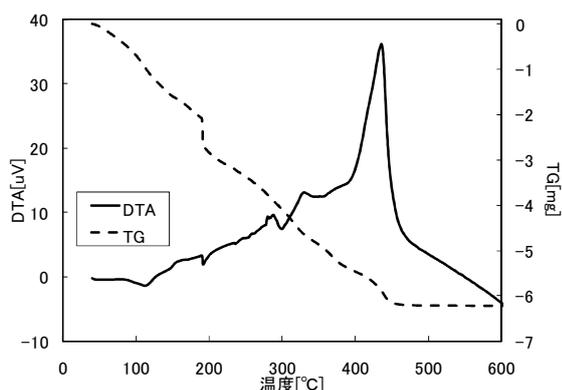


図 3 ITO ゼル溶液 (ジメチルアミンボラン添加) の TG/DTA 測定結果

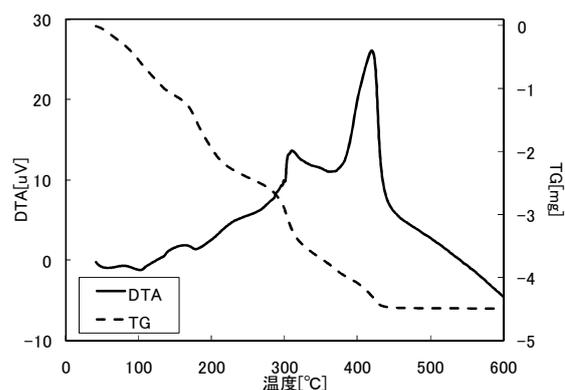


図 4 ITO ゼル溶液 (アンモニア添加) の TG/DTA 測定結果

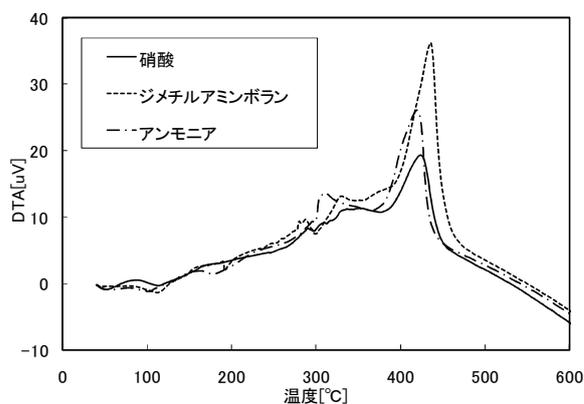


図 5 添加剤の違いによる DTA 曲線の比較

ITO ゼル溶液の添加剤を変化させた時の DTA 曲線を図 5 に示す。硝酸に代えてジメチルアミンボランを添加した場合は結晶化ピークが 430℃であり、硝酸添加の場合とほぼ同程度であった。しかしながら、アンモニアを添加した場合、結晶化ピークが低温度側にシフトしており、その温度は 415℃であった。したがって、ITO ゼル溶液へアンモニアを添加することで、焼結温度の低温度化が可能となることが示唆された。

5. まとめ

スクリーン印刷に適した ITO ゼル溶液を作製することができ、赤外線フラッシュ加熱による ITO 焼結膜の作製が可能となった。本研究の手法を用いた場合の最小抵抗値は 15kΩ であり、タッチパネル等への応用が期待できる。

また、15kΩ の焼結膜を作製する時間を比較すると、電気炉焼成の場合は加熱・冷却時間も含めて約 12 時間であるのに対して、赤外線フラッシュ加熱の場合は温度上昇の時間や冷却時間を含めても数分間である。したがって、赤外線フラッシュ加熱を用いた場合は製造時間の大幅な短縮が期待できるという利点がある。

6. 今後の課題

赤外線フラッシュ加熱により焼結した導電性薄膜の応用範囲を拡大するためには、ゾル溶液組成や加熱条件の最適化等が必要であると考えられる。