

● Copper Conductive Ink

東京研究所 有機電子材料分野

川畑 貴裕
原 靖

1. 緒 言

印刷で電子デバイスを製造する、いわゆるプリンテッド・エレクトロニクスは、フレキシブルデバイスなどの製造に適した新しいエレクトロニクス技術である¹⁾。

導電性インクはプリンテッド・エレクトロニクスに使用される主要材料であり、現在、銀インクが主に使用されている。しかし、銀は希少金属であり、銀特有のイオンマイグレーション（金属がイオン化し、拡散する現象）が生じるという問題がある。

銅インクは銀インクの有力な代替候補である。しかし、銅が銀より酸化されやすいため、銀インクと同等の導電性とするのは難しく、また使用方法も、350℃以上の高温で水素還元するなど²⁾、銅インクを実用化するには課題が多かった。

我々は、銅酸化物を200℃以下の低温で、しかも水素を使用せず還元できる新規な触媒技術をもとに、銀インクと同等の導電性能を有する銅インクを開発したので報告する。

2. 実 験

[1] 成膜方法

銅インクをガラス基板にスクリーン印刷した。スクリーン版は、線径18 μm、500メッシュのSUS製を使用した。

この銅インクを印刷したガラス基板を窒素気流下で焼成し、金属銅膜を形成した。加熱には赤外線ランプ加熱装置（QHC-P610、アルバック理工社製）を使用した。

[2] 膜の導電性評価方法

形成された金属銅膜のシート抵抗を低抵抗率計（LORESTA HP MCP-T410、三菱油化社製）で、膜厚を段差計（DEKTAK3030、Veeco社製）で測定した。このシート抵抗と膜厚から体積抵抗を算出し、導電性を評価した。

[3] マイグレーション耐性評価方法

銅インクと市販の銀インクを使用し、スクリーン印刷でライン & スペース 300 μm の楕形電極を形成した。この銅膜および銀膜それぞれの膜に100Vの電圧を印可し、絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、800時間までは、25℃、湿度60%で試験し、800時間からは40℃、湿度85%で試験した。

3. 結果および考察

[1] 膜の導電性

窒素気流下で銅インクを1時間焼成した時の温度と体積抵抗の関係を図1に示す。高温になるほど、体積抵抗は低下し、200℃で最小となった。このときの体積抵抗は8 μΩ・cmであり、一般的な銀インクの導電性（約10 μΩ・cm）と同等になった。

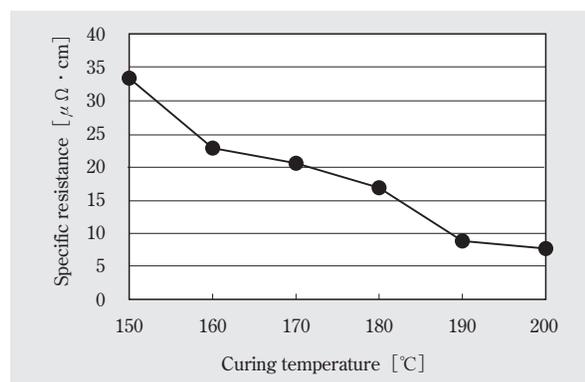


図1 焼成温度と体積抵抗の関係

窒素気流下、200℃、1時間焼成し形成された銅膜と焼成前の銅インクのX線回折パターンを図2に示す。このX線回折は、窒素気流下でも銅インク中の銅酸化物が完全に金属銅に還元されていることを示している。

なお、図3に形成された銅膜の断面SEM写真を示す。このように、銅粒子が密に充填した膜が形成されているため、高い導電性を発現している。

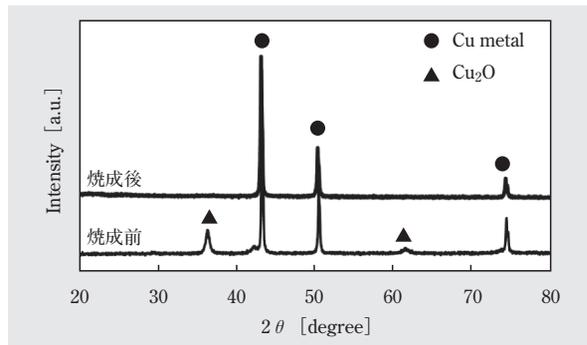


図2 焼成前後のXRDパターン

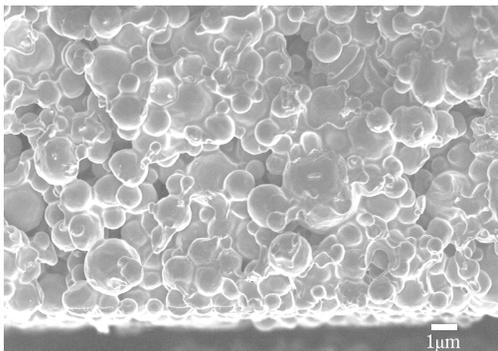


図3 銅膜の断面SEM写真

[2] インクの保存安定性

銅酸化物を還元できる触媒を添加しなかった銅インクと添加したインクの大气中での保存安定性を比較した。図4にそれぞれのインクの保存日数と体積抵抗の関係を示す。触媒を添加しなかったインクは、徐々に体積抵抗が高くなったにもかかわらず、触媒を添加したインクは体積抵抗に変化なく、保存安定性に優れていた。これは、大気中で銅の酸化が進行した場合でも、触媒により金属銅に還元できるためである。

[3] マイグレーション耐性

マイグレーション耐性の評価結果を図5に示す。

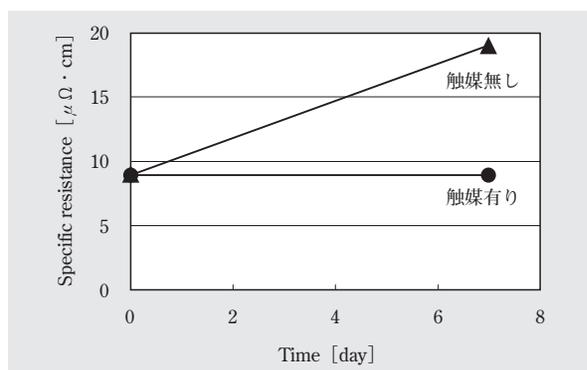


図4 インク保存日数と体積抵抗の関係

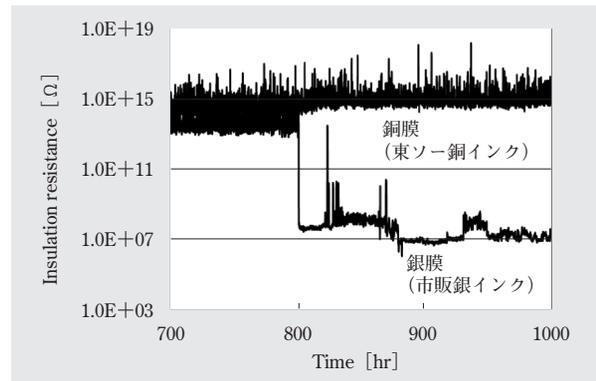


図5 マイグレーション耐性評価

800時間までは、銅膜、銀膜ともに電極間の導通がなかった。しかし、800時間から40℃、湿度85%と条件を苛酷にしたところで、銀膜は、電極間の絶縁膜に銀イオンが拡散したため、絶縁抵抗が低下し、ショートした。一方、銅膜には変化がなかった。このことから銅は、銀よりマイグレーション耐性が高いことが実証された。

表1 インクの特性

	特性値
体積抵抗 (窒素下焼成)	8 μΩ · cm
焼成温度	200℃
粘度	100Pa · s
L/S	50 μm / 50 μm
インク安定性 (大気中)	≥7日 (@5℃)

4. まとめ

我々は、独自の技術をもとに、200℃以下の低温で、しかも水素を使用せず焼成しても銀と同等の導電性を発現する銅インクを開発した。このインクの諸特性を表1に示す。

このインクに加え、さらに低温(150℃)でも導電性を発現するインクも開発した。

今後、これらのインクが、プリントド・エレクトロニクス技術の発展とともに、幅広く使用されてゆくことを期待している。

参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス、2012年6月25日号、53 (2008)
- 2) 社団法人エレクトロニクス実装学会、最先端実装技術シンポジウム予稿集、90 (2008)