

14) 導電性厚膜用の新しい積層印刷技術の開発に関する研究

独立行政法人科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業「シーズ発掘試験」

川原昭彦

導電性で軟らかい材料上に電極材料を積層印刷する場合の印刷ペースト調製や印刷圧力条件について検討した。スクリーン印刷による一般的なセラミックス材料の積層印刷では、基板(被印刷物)層と印刷層の焼成収縮や密着強度の関係から印刷膜の剥離や断線などによる印刷不具合が生じるが、印刷ペーストにおける添加フリットの調製や転写印刷法を有用することで良好な積層膜を得ることができた。また導電性厚膜の上下を電極層とする積層膜をセンサ素子として作製し、この素子抵抗値を測定することでガスセンサとしての可能性評価を行った。

1.はじめに

厚膜印刷技術は電子製品の様々な製造分野で用いられており、プリンタブルエレクトロニクス時代と言われる現在は、新しい材料やデバイス構造に対して、さらに新しい印刷技術の開発や実用化が期待されている。一般に導電性厚膜材料の電気的特性を評価するためには電極の接地が不可欠であるが、この場合の電極材料も同じく印刷あるいは積層印刷を行う。例えばチップ基板上に製膜された導電性材料の電極端子を接地する方法としては、2対の楕型電極パターンを印刷し、その上に導電性材料を印刷する方法や、導電性厚膜の上下層を電極で挟んだ積層構造にする方法などがある。ところで、厚膜印刷として最も実用性があるスクリーン印刷では、スクリーンメッシュのパターンを通してペースト化した印刷材料をスキージにより掻き出すことにより印刷を行うが、これにより被印刷物にはわずかではあるが印刷による圧力(印圧)がかかることになる。通常の場合、被印刷物となる基板等は強度があり印圧は問題とならないが、例えば極端に強度が弱い軟弱な基板層に対してはその影響が考えられる。本研究では、軟弱基板層への積層印刷としてガスセンサ素子設計に関わるケースを取り上げ、良好な積層厚膜を得るための印刷条件を検討した。また実際に厚膜の電気的特性を測定しガスセンサ素子としての可能性を評価した。

2.実験方法

2.1 厚膜材料および印刷方法

導電性厚膜材料は半導体ガスセンサ材料としてよく用いられる酸化スズ(SnO_2)及び酸化インジウム(In_2O_3)とし、

溶液法で調製したこれら粉末を適量のプリンティングオイル(デグサジャパン社製:80431)と混練して印刷用ペーストとした。電極材料は白金ペースト(田中貴金属販売社製:TR-7905)及び、これに融着用バインダーとして無鉛フリット(エクセル製:EXA040)を添加したものを原料とした。この場合のペースト調製は原料を3本ローラーミルで混練し、ペースト同士をハイブリッドミキサーで再調製した。混合におけるフリット添加量は白金に対して5、8、12、15、20mass%とした。印刷方法は各条件に応じて、スクリーン印刷あるいは転写印刷により製膜し、乾燥後大気中800°Cで焼成した。なおスクリーン印刷条件は、スキージのストローク速度:50mm/sec、印圧:0.1~0.3MPa、とし、上部白金層は、幅200 μm の格子状(5mm \times 5mm)パターンとした。製膜した積層厚膜はマイクロスコプ及びFE-SEMで組織の微構造観察を行った。

2.2 電気化学的特性の評価

評価用の素子は、導電性材料層の上下を白金電極層で挟んだ構造とし、500°Cでの連続100時間耐久及び常温~500°Cの昇温・放冷の50回ヒートサイクル試験を行い、試験前後の微構造観察を行った。ガスセンサとしての感度特性は、素子をガス流通系反応管中、乾燥空気流通下で250~600°Cの雰囲気温度で抵抗が安定した後、各種被検ガスを100mL/minで20分間流し、その時の抵抗値変化を電圧降下法(印加電圧:2V)により抵抗値測定データ解析装置(図1)を用いて測定した。なお被検ガスは1050ppmメタンガス(CH_4)及び101ppm一酸化炭素ガス(CO)を用い、ガス感度(S)はAir中と被検ガス中との抵抗

値の比(R_{gas}/R_{air})とした。

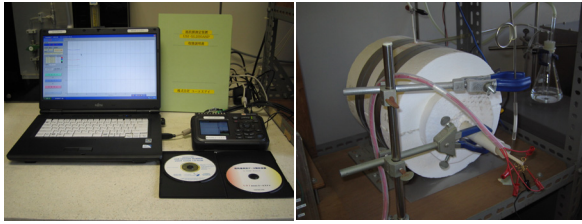


図1 抵抗値測定データ解析装置(左)及び雰囲気制御用の管状炉(右)。

3.結果と考察

3.1 軟弱基板上への印刷における現状

溶液法により調製した SnO_2 及び In_2O_3 を 800°C で仮焼した多孔質層の微構造写真を図2に示す。2つの原料とも粒子径は数 10nm の超微粒子であるが、易焼結であるため焼成後に得られた厚膜層は数 10nm の微細孔とサブミクロンのマクロポアを有する多孔体であった。ハンドリングによる振動程度では厚膜の剥離や破損は生じないものの、厚膜自体のモース硬度は1以下であり、極めて軟らかい表面であった。積層膜の作製は、印刷圧力の影響を避ける為、まず SnO_2 を転写印刷しこの上部に白金(Pt)電極材料を同じく転写印刷により積層した後、2層同時焼成(800°C)とした。焼成前後の積層厚膜の外観およびイメージ断面を図3および図4に示す。このように印刷焼成された白金層のパターンは破損や切断はなかったが、白金層自体は下層面(SnO_2 層)から完全に剥がれてしまい、大きな収縮により捲れ上がっていた。これらの結果は印刷面が多孔質で接触面積が少ないため積層間同士の密着性がほとんどなかったことが原因であり、層間密着強度が白金電極層の焼成収縮力に耐えることができなかったためと考える。密着強度の向上には印圧によるアンカー効果も有効であるが、その場合は軟弱層そのものの破壊が考えられるため、スクリーン印刷の場合の印圧の影響と密着力のためのバインダー的材料の添加の検討が必要であることを確認した。

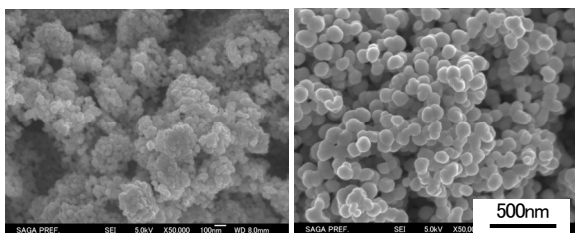


図2 800°C で仮焼した多孔質材料の微構造写真(左: SnO_2 、右: In_2O_3)。

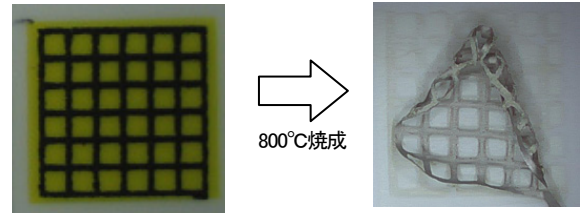


図3 転写紙により積層印刷した白金厚膜の外観写真(左:焼成前、右:焼成後)。

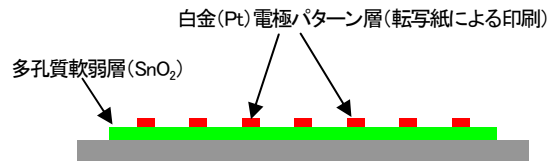


図4 転写印刷による多孔質軟弱層上へ積層印刷断面(イメージ図)。

3.2 白金ペーストの調製及び転写印刷による製膜試験

後焼成となる上部白金電極層は SnO_2 の仮焼温度よりも高くすることはできないこと、及び多孔質層との密着性向上という点から白金ペーストは 800°C で融着するフリットを添加して再調製したものを用いた。図5にフリット添加量を制御した白金ペーストを用いてアルミナ基板上および SnO_2 厚膜上に転写印刷した厚膜表面(800°C 焼成)を示す。アルミナ基板上への印刷はフリット $15\text{mass}\%$ 以上で良好な印刷を確認できたが、 SnO_2 多孔質層上への積層印刷はフリット添加量が $5\text{mass}\%$ 及び $8\text{mass}\%$ では、下層との密着性が極めて低く白金層自体の収縮が大きいため、印刷パターン面全体の剥離が見られた。 $12\text{mass}\%$ 及び $15\text{mass}\%$ 添加では密着性が少し見られるが収縮がまだ大きく、印刷パターンの格子形状が破断している様子がわかる。 $20\text{mass}\%$ 添加では大きな欠陥は見られず印刷パターンもほぼ正確に印刷されており外観的には良好であった。なおフリット添加量増加は導電性に影響があると思われるため、添加量は $20\text{mass}\%$ までとした。

3.3 スクリーン印刷における印圧の影響

多孔質 SnO_2 層上に白金をスクリーン印刷する時の印刷圧力(印圧)の影響を検討した。図6に $0.1\text{MPa}\sim 0.3\text{MPa}$ の印圧で白金電極層を SnO_2 層にスクリーン印刷・焼成(800°C)した断面写真を示す。印圧が 0.1MPa の時は白金の膜厚は $20\sim 50\mu\text{m}$ と厚く不均一であり大きな剥離が見られた。また印刷パターンのライン(模様)も明瞭でなかつ

フリット添加量	0 mass%	5 mass%	8 mass%	12 mass%	15 mass%	20 mass%
アルミナ基板 上に印刷 2mm						
SnO ₂ 上に印刷 2mm						

図5 白金に添加したフリット量変化による積層印刷の様子。(上段:アルミナ基板上、下段:SnO₂厚膜上)。

印 圧	0.1 MPa	0.2 MPa	0.3 MPa
断面写真 及び コメント	 上部白金電極 下部SnO ₂ 層 アルミナ基板 50 μm 上部白金層は厚盛となり膜厚制御不可。層間には空間があり印刷層が密着せず浮き上がっている。	 上部白金電極 50 μm 積層した上下層とも、膜厚が20 μm以下であり、印圧により面全体が押し潰されている。	 上部白金電極 50 μm 下部多孔質層が完全に潰され、印刷した白金層がアルミナ基板面まで達し、積層境界面の区別がつかない。

図6 印圧の違いによる積層厚膜の断面写真

た。これはスキージがスクリーンマスクを押え付ける印圧が小さすぎるためにペーストがマスクの隙間から十分に掻き出しきれなかったこと、基板が多孔質で軟弱であることに加え、印圧不足による印刷面への圧着力が弱かったことが原因と考えられる。一方、印圧が0.2MPa以上では、一見良好な積層断面であったが印圧によりSnO₂層が押し潰されて薄くなっていた。0.3MPaではSnO₂層が印圧に耐えることができず、印刷した白金層がSnO₂層に完全に埋まってしまふ箇所もあり、白金とSnO₂原料が一部混在しているところが多く見られた。このように軟弱層上へ直接スクリーン印刷する場合は積層印刷状態に印圧が大きく影響していることが確認され、最適条件の検討は非常に困難であることが分かった。

3.4 良好な積層膜を得るための印刷条件の確立

これまでの結果から軟弱多孔質層上への厚膜積層印刷は印圧をできるだけ軽減しなければならないが、乾燥状態で完全な密着層を得ていなければならないということ、また印刷層の収縮抑制および密着性の向上が重要であ

ることが分かった。したがって、印刷する白金材料には無鉛フリットを20mass%添加したペーストを用い、印刷は転写印刷による2層同時焼成とすることにした。この条件により作製したガスセンサ用のテスト素子を図7に示す。素子はアルミナ基板上にSnO₂を上下白金電極層で挟んだ3層構造の厚膜が積層されている。厚膜は全体で約35 μmであり、剥離もない良好な積層膜を得ることができた。

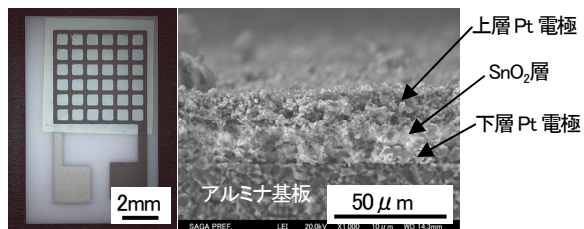


図7 転写印刷により作製したガスセンサ用のテスト素子。(外観:左、厚膜断面SEM写真:右)。

3.5 導電性積層厚膜の電気化学的特性評価

センサ用素子として試作した積層厚膜に対して大気中500℃で連続100時間、および常温から500℃までの昇温・放冷の50回ヒートサイクル試験を行ったが、積層膜の

剥離や欠陥はなく、試験前と比較してほとんど変化は見られなかった。耐久試験としては簡易的ではあるが、導電性材料膜の抵抗値も長期的に安定化していたため、次に実際にガスセンサとしての可能性を検討した。SnO₂センサ素子のCH₄及びCOガスに対する感度特性結果及び作動温度350℃における抵抗値変化を図8及び図9に示す。図8においてSnO₂センサ素子のCH₄に対する感度は1.0前後でありガスセンサとしての可能性は期待できなかった。しかしCOに対する応答感度はそれほど高くないものの300~350℃の低温度域において感度(S=1.4~1.6)があり、またガスの切換えに対する応答回復特性も非常に良かった。このことは図9の抵抗値変化曲線においてCO導入後に抵抗値がスムーズに増加し、空気導入後も比較的早い時間で初期抵抗値に戻っていることから分かる。このようにCOガス検知において、今回作製したSnO₂センサ素子は良好なガス感度特性を有していることを確認した。ガスセンサとしての実用化は、ガス感度の更なる向上や様々なガスに対するガス選択性の確認が必要であり、今回の研究の中では実用化レベルまでの十分な立証はできなかった。しかしながらガスセンサとしての基本的なガス感度特性評価ができたことから、センサ素子としての可能性が十分にあるということがわかった。

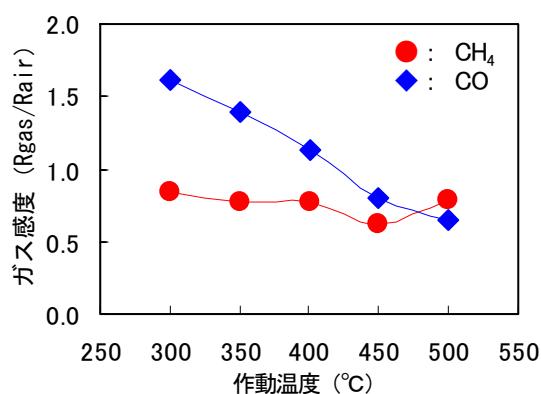


図8 SnO₂センサ素子の各被検ガスに対する応答感度

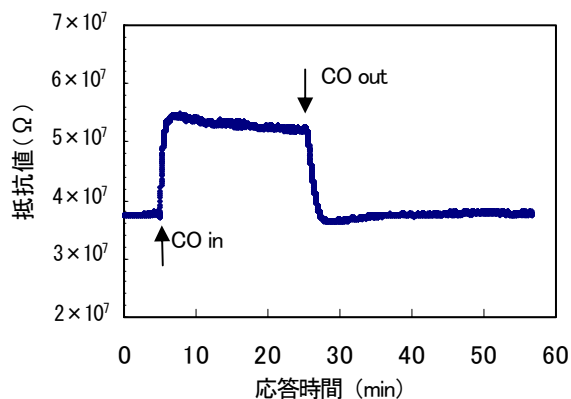


図9 SnO₂センサ素子の350℃における抵抗値変化

4.まとめ

本研究では、導電性で軟らかい材料上に電極材料を積層する印刷技術に関する検討を行い、融着材としてフリット助剤の最適添加条件を見出した。また併せて転写印刷の積層を行い2層同時焼成することで良好な積層厚膜を作製することができた。導電性材料(SnO₂)厚膜の上下を白金(Pt)電極層で挟んだ積層厚膜を作製し、高温下でのガス環境変化における抵抗値変化を測定したところ、ガス変化に対して安定した特性データを得ることができた。このことから、作製した印刷積層厚膜のガスセンサ素子としての可能性を確認することができた。

5.謝辞

本研究は、地域イノベーション創出総合支援事業 平成21年度「シーズ発掘試験」により、(独)科学技術振興機構(JST)の委託研究事業として実施した。研究の実施に関して、多大のご助言をいただきました佐賀県地域産業支援センターの安田誠二科学技術コーディネーターに厚くお礼申し上げます。また、関連の事務手続きにご指導いただきましたJSTイノベーションプラザ福岡の田中のりこ様に感謝申し上げます。