Article

Investigation of Screen Printed Micro-Electrodes and Paste Rheology

Noriyuki SAKAI^{*,***,†}, Takatsune NARUMI^{**}, Ryutaro TAKAHASHI^{***}, and Akiomi USHIDA^{**}

^{*}Graduate School of Science and Technology, Niigata University

^{**}Institute of Science and Technology, (Faculty of Engineering), Niigata University

8050 2-no-cho Ikarashi, Nishi-ward, Niigata 950-2181, Japan

^{***}Technical R&D Division, Namics Corp.

3993 Nigorikawa, Kita-ku, Niigata 950-3131, Japan

This study examines the relationship between paste properties and screen-printing phenomena. Since the printing includes multiple processes those are generated almost simultaneously, it is necessary to investigate respective processes. In this report, we have focused transfer printing processes from the screen to a substrate. We have tested model silver pastes with different surface treatment to the silver particles. Several kinds of rheological properties of test pastes were measured and results of model printing experiments and real fine line electrode printings were correlated to the properties. It was found that the shear stress characteristics in the bulk form did not directly relate to printing performance and the other factors, such as oil absorption volume which affected flowability of the paste surface, must be further important. The study also confirmed that the tendency in oil absorption volume agreed with the conventional size electrode printing performance. But, paste residual phenomena was generated in the case of ultrafine line printing with 30 μm width and printing performance was influenced with other factors because of very narrow gap generated with a mesh and open area in the screen.

Key Words: Screen-printing / Paste rheology / Oil absorption volume / Electrode / Ultrafine line printing

スクリーン印刷による微細電極形成とペーストレオロジー特性

坂井 徳幸^{*,***,†}, 鳴海 敬倫^{**}, 高橋 竜太郎^{***}, 牛田 晃臣^{**}

(原稿受理：2017年4月29日)

1. 緒 言

導電性ペーストのスクリーン印刷はエレクトロニクス分野で電子回路などの電極を製造する技術として幅広く利用されている。^{1,2)} 太陽電池の表面電極形成^{3,4)} もその中の一つであり、近年、太陽電池特性の向上するために、表面電極の細線化と高アスペクト化が望まれている。細線化はシャドーロスを低減し受光面積を増加するためであるが、単に細線化してしまうと電極の断面積が低下してしまい電極のライン抵抗が増加する。そこで、高アスペクト化し電極厚みを増すことができれば、電極断面積の低下を抑止し、良好な電極性能を発現することができる。^{5,6)} このように電極の高性能化に伴いスクリーン印刷にも高精度な技術が要求されている。しかしながら、スクリーン印刷による電極形成に関する研究は少なく、未解明な点も多い。それは、スクリーン印刷のときのペーストの挙動を直接観察することが困難であることと、数多くの

工程が瞬時に行われるためにおおのこの工程に切り分けて解析することが難しいことが一因にある。⁷⁾ そのため、これまでには主に回転粘度計によりバルク状態で測定された粘度物性^{8,9)} と印刷後に乾燥を加えられた電極形状との関係が検討され報告されてきた。しかし、回転粘度計の物性と乾燥後の電極形状観察のみでは、スクリーン印刷の複雑で多くの工程をペーストがどのように流動しているのか確認できず、印刷技術の向上のためには不十分であった。したがって、工程を分けて個々の影響を明らかにすることが必要である。

スクリーン印刷の模式図を Fig. 1 に示す。一般的に、スクリーン印刷では、メッシュで補強され、開口部を有する乳剤で形成されたスクリーンの上にペーストをコーティングし、その後、ゴム製のスキージがスクリーンを電極基板に押しつけながら、スクリーン上を移動することにより、転写・印刷する。このスクリーン印刷工程はペーストのレオロジーとせん断速度変化の観点から5つの工程に分けることができる。

Fig. 1 Schema of screen printing.

† Tel : +81-25-258-5577, Fax : +81-25-258-5511, E-mail : nsakai@namics.co.jp

* 新潟大学大学院自然科学研究科

〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町 8050

** 新潟大学自然科学系 (工学部)

〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町 8050

*** ナミックス株式会社

〒950-3131 新潟市北区濁川 3993

すなわち、印刷前にペーストがスクリーン上で静止している状態（Ⅰ）、印刷が開始されスクリーン面上のスキージ前でペーストがローリングする状態（Ⅱ）、スクリーン開口部にペーストが充填される工程（Ⅲ）、スクリーンマスクの版離れ工程（Ⅳ）、そしてペーストのレベリング状態（Ⅴ）である。¹⁰⁾ 静止状態（Ⅰ）は、弱い降伏特性を有するペーストが静置している状態である。次のローリング状態（Ⅱ）では、スキージがペーストを回転流動させながらスクリーンマスク上を移動し、その際、数 10 s^{-1} 程度のせん断流れ場となると言われている。そして最もせん断速度が変化するの（Ⅲ）と（Ⅳ）の工程である。すなわち、スクリーン開口部に充填される工程（Ⅲ）では、数十 μm 幅の開口部に瞬時に流入するため、約 1000 s^{-1} という高いせん断速度の流れ場となると言われている。¹⁰⁾ 版離れ（Ⅳ）とは、スキージで基板に押しつけられたスクリーンマスクがそのテンションにより基板から離れる工程である。スクリーン開口部に充填されたペーストが基板に転写され、版離れする際にはメッシュや開口部の溝側壁面およびメッシュと基板との間で引っ張りを受けるため、伸長も重要な流れ場となり、変形速度も急減に低下する。最後はレベリング工程（Ⅴ）であるがペーストが応力から解放され、せん断速度は 0.1 s^{-1} 以下という流れ場となる。

本研究では、この5つの工程の中で変形速度が最も激しく変化し、細線化を目指す場合に印刷結果に大きく影響すると予想される版離れ工程（Ⅳ）に注目して検討した。多くの要因が影響する複雑な変形を伴うペーストの流動特性を把握するには、真球のモデル粒子を使うなど、材料も簡単化するのも一つの手法であるが、結果的に本来の印刷結果と対応しない可能性がある。そこで、本研究では実際に印刷する材料（銀粒子）を用いて、現実的に可能な改善案として、銀粒子の表面処理を変えたことによる流動時の物性への影響と実際の印刷結果との対応を検討する手法を用いる。このため、ただちに理論的観点からの解明を目指すのではなく、工業レオロジーとしての知見を提供することにより、この分野の発展に寄与することを主な研究目的とする。具体的には、いくつかの観点からペーストのレオロジー的特性を検討し、版離れ工程についてモデル化した流れ場の実験との対応を検討する。さらに、この材料を用いて実際に超細線印刷を行い、従来と異なる観点でのペーストの物性と印刷現象との対応を考察する。

2. 供試流体とそのレオロジー物性

2.1 供試流体

実験には、表面処理の異なる銀粒子を分散させた3種類のペーストを用いた。すなわち、表面処理を行っていない銀粒子（N）と、表面処理剤である不飽和脂肪酸（U）、複素環式芳香族化合物（H）をそれぞれ表面にコートした試料の3種類である。すべての銀粉の平均粒子径は $1.5 \mu\text{m}$ である。これらの銀粒子とガラス粉末を溶剤であるブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、樹脂などの固形有機物である不飽和脂肪酸、エチルセルロース、フェノール樹脂に加え、金属三本ロールで均一になるように分散した。すべてのペーストの体積分率は銀粉 46.4%、ガラス粉 2.2%、溶剤 36.6%、固形有機物 14.8% とした。分散媒がニュートン流体であることは確認している。

2.2 バルク状態のせん断変形特性

最初に、実験に供したペーストのバルク状態の粘度特性を、せん断速度範囲を分けて、三つの粘度計を用いて測定した。まず、スクリーンマスク充填と版離れ工程のせん断速度域である $10 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Malvern 社製 ROSAND RH2200 キャピラリーレオメータを使用し、ダイの穴径 0.5 mm で測定した。また、ローリング工程のせん断速度域である $0.4 \sim 40 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Brookfield 社製 粘度計 HBT、スピンドル SC4-14 で測定した。さらに、レベリング工程のせん断速度域である $0.001 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ の範囲の粘度を Thermo Scientific 社製レオメータ HAAKE MARS III で、測定端子 直径 35 mm 、 2° のコンプレートをを用いて測定した。すべての測定温度は 25°C である。3種類の粘度測定結果を Fig. 2 に重ねて示す。それぞれの粘度計で測定範囲の上下限では、測定誤差や不安定性の発生のため、なめらかに連続したデータラインにはならないが、各せん断速度領域での相対的な違いは確認できる。まず、低せん断速度域ではペーストによる粘度の違いがみられ、未処理粒子を用いたペースト N が最も粘度が低く、H、U の順に粘度が高くなっている。粒子径、体積分率などを統一しているのに粘度が変わる点は、粒子の凝集性に影響したと予想される。後に示すように、表面処理剤は塗れ性を改善したことになるが、かえって凝集性を上げたものと考えられる。しかし、この影響は、高せん断速度になるにつれて薄れ、ペースト間の粘度差は縮まる傾向にある。例えばせん断速度が 1000 s^{-1} 近傍では、ペースト間の粘度差はほとんどなくなっている。

続いて、上述のレオメータ HAAKE MARS III を用い、同じ測定端子で動的粘弾性および降伏特性を測定した。動的粘弾性測定では、プレシアの状態によりデータが異なるなど流動履歴の影響が現れることが確認されたため、試料とコーンのセッティング以上の変形を加えない状態で周波数を $1 (\text{Hz})$ で固定し、応力振幅を変化させる応力振幅掃引測定を行った。線形（微小変形）領域では、ほぼ一定の G' 、 G'' が得られた

Fig. 2 Shear viscosity η of test fluids measured at 25°C . Closed makers means data measured by HAAKE MARS III, opened makers means data measured by Brookfield HBT viscometer and stripe makers means data obtained with ROSAND RH2200.

ので、その値を用いて試料間の定性的な比較を行う。Table I に G' 、 G'' の値を示す。周波数が低いこともあり、低せん断速度域の粘度特性同様にペースト N が G' 、 G'' ともに最も低い値を示し、ペースト H、U の順に高い値を示している。これは、上述の凝集性の違いが、剛性率にも同様に現れたと考えられる。なお、高周波域の測定はサンプルの不安定性などが生じ、困難であった。

さらに、せん断下における降伏応力を特徴付けるために応力掃引測定を行なった。同じジオメトリーで、応力を 10 Pa/s の割合で増加させ、せん断速度の変化を調べた。明確な降伏現象を示さないが、高せん断速度域側からの外挿値として、降伏応力を算定した結果を同じ Table I に示す。相対的な大小関係は粘度等の傾向と一致し、ペースト N が最も低い。しかし、いずれも高々数 100 Pa と十分に低く、版離れ工程への影響は少ないと思われる。

2.3 曳糸性

先に述べたように、版離れ工程では伸長特性も重要と考えられる。しかし、本実験で扱う濃厚分散系ではフィラメントを形成し難く、一般的な伸長粘度計では測定が難しい。実際、HAAKE 社製 CaBER1 伸張粘度計による測定を試みたが、有意な結果は得られなかった。そこで、同機を応用し理論的な値は得られないが、伸長変形のし易さを曳糸性として比較した。CaBER1 伸張粘度計の引き離し運動を利用して、ペーストが伸張されて、切れるまでの時間をハイスピードカメラで観察し、測定した。引き上げスピードを 30 mm/s とし、ペーストを上下のプレートは直径 1 mm、初期ギャップ 1 mm、終了ギャップ 16 mm でその間を 0.5 s で移動させた。測定温度は 25 °C とした。破断までの時間を測定した結果を Fig. 3

Table I Linear viscoelastic properties of test fluids measured with a rheometer at small amplitude oscillatory shear mode (1 Hz). G' elastic modulus, G'' loss modulus and τ yield stress.

Silver paste	N	U	H
G' (Pa)	1×10^5	3×10^6	3×10^5
G'' (Pa)	4×10^4	2×10^5	1×10^5
τ (Pa)	200	300	390

Fig. 3 Times of paste separation measured in elongating processes of CaBER1.

に示す。5回の測定で得られた結果の範囲を示している。ペースト N は 0.5 s 付近の値を示すが、これは終了ギャップに達してもペーストが切れないものもあったことを意味する。一方で、ペースト U も変形性が高い結果が得られており、ペースト H が最も早く切れる結果となった。U と H の関係は、低せん断速度域のせん断粘度とは逆の傾向を示す。H が Elongational thickening 特性を有する可能性もあるが、この現象は自由表面を有する変形であり、表面での変形性の違いが影響している可能性も高いと考えられる。そこで、表面流動について次に検討し、その後、この現象について再度考察する。

2.4 吸油性と表面流動

版離れ工程では、表面を有する変形となる。表面が存在する場合のペーストの流動性の指標を検討するために、二つの実験を行った。最初に銀粉の吸油量を調査した。吸油量の測定方法は日本工業規格 JIS K-5101-13-2 にあり、粉体に徐々に油を滴下し、混練していったとき、流動性を与えるために要する油量である。この値そのものは、レオロジー物性ではないが、粉体としてのぬれ性を検討する目安になると考えられる。なお、一般的に吸油量測定は DOP (ジイソオクチルフタレート) を用いるが、本実験ではペーストに使用した溶剤を用いた。

測定方法は、銀粒子に溶剤を少量ずつ添加し、スパチュラを用いてアルミ板上でよく混合し練った。練ったスラリーがらせん状になるまで溶剤を加え、その溶剤量を調べ、式 (1) により吸油量を求めた。

$$OA = V_s / W_a \times 100 \quad (1)$$

ここで、OA : Oil absorption (ml/100 g), V_s : Volume of solvent (ml), W_a : Weight of silver (gram) である。測定した吸油量を Fig. 4 に示す。吸油量は、本研究の供試流体の溶剤量を基準にすると、2 つグループに分けることができた。すなわち、印刷に使用する供試ペーストの溶剤含有量は、組成比の銀粉 46.4 vol%, 溶剤 36.6 vol% とそれらの比重から換算すると銀

Fig. 4 Oil absorption of silver powders tested to the carrier liquid.

粉末 100 g に対して 7.5 ml であり、これに比較して吸油量が 7.5 ml 以下の銀粉 U と、吸油量 7.5 ml 以上の H と N である。どの試料も溶剂量は同じであるが、ペースト U は吸油量より多くの溶剤が含まれており、銀粒子群がすべて液体中に浸っており粒子が気体と接することがない浸漬状態にある。銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため固体-液体状態を保ち流動でき、粉体のぬれ性が関わる流れでは、流動性が高く、変形しやすいと予想される。一方、ペースト H と N の溶剂量は吸油量より少なくペンジュラー状態¹⁾であり銀粒子間に液体と気体が混在する状態である。つまりペースト中に不均一領域を含んでおり、その固体-固体部分が流動を阻害し、変形しにくいと考えられる。

この流動現象を確かめるため、各銀粉に樹脂を加えず溶剤のみ 7.5 ml を加え混練し、そのスラリーを作製した。シリコン基板に厚み 45 μm のセロハンテープを 0.5 mm の間隔をあけて 2 枚平行に貼り溝を作った。溝の端にスラリーを乗せ、ブレードで溝に広がるように伸ばし塗膜を形成した。セロハンテープを剥がした後、150 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥した塗膜表面を顕微鏡にて観察した。その結果の代表例を Fig. 5 に示す。銀粉末 U は平滑な塗膜となり、H と N は表面に凹凸のある塗膜となった。この凹凸はブレードで伸ばす時点で発生しており、薄膜形成時に均一な流動が生じにくいことを示す。特に自由表面を形成する流れであり、流動不安定性は自由表面近傍の粒子の挙動に起因すると予想される。吸油量の違いに現れたように、粒子表面のぬれ性が悪いと予想される H と N では、気相を巻き込みやすく、流動性が不均一となり、このような凹凸が生じたものと考えられる。ところで、H は表面処理されており、一般的な意味ではぬれ性は上がっているはずである。本実験で用いている銀粒子は真球ではなく、表面に微細な凸凹があり、予想されるマクロな現象でのぬれ性の向上とは、異なる現象が現れている可能性がある。このミクロな凹凸面への表面処理の効果については、現時点では明確な知見はなく、より詳細な検討が必要と考えられる。本実験では、本節で得られた結果を、表面流動性の良好の根拠として扱うこととする。すなわち、吸油量が小さく均一に分散されているペースト U は、表面を含む流れでは、流動性が良好になることが確認された。

ここで、2.3 節の現象をこの結果も踏まえて、再度考察する。本研究で行った曳糸性の実験には、バルクの流動性の影響と表面の流動性の影響の両方が現れていると考えられる。H が最も曳糸性が低い点は表面の流動性が影響したと考えられ、U との違いは両者のバルクの流動性が同程度とすれば、表面流動性の良好な U との違いとして説明つけられる。しかし、N は表面流動性が悪いにもかかわらず、U と同程度の曳糸性を示している。この点は、N のバルクの流動性の高さ

Fig. 5 Surfaces of coated layers observed by microscope after drying at 150 $^{\circ}\text{C}$. Rough surfaces are obtained with Pastes N and H and Paste U shows smooth surface.

が現れたと予想される。しかし、バルクと表面の流動性の両者の影響が線形的な足し算として現れているのではなく、複雑に影響し合っていると予想され、正確な考察にはより詳細な研究が必要と考えられる。本研究で対象としているスクリーン印刷では、同様の伸長流動が現れるが、流動現象のサイズはより小さい場合であり、バルクよりも表面流動の影響が強くなる可能性がある。これらの点を踏まえて、次にスクリーン印刷での現象の検討を行う。

3. 版離れモデル実験

3.1 擬似版離れ観察装置と観察方法

次に版離れ工程における各ペーストの流動特性を比較するために、擬似版離れ装置を作製し、基板と孔壁面との間に生じる伸張変形を観察した。厚さ 100 μm のステンレス板にマイクロドリルで直径 $D=222\ \mu\text{m}$ の孔を開け、スクリーンを模したステンシルとして用いた。なお、剛直なステンシルを用いたため、ペーストの抜け性を考慮し、孔は径の大きい円形とした。Fig. 6 に実験装置の模式図を示す。孔を開けた板状のステンシルを固定台にボルトで設置し、L 字金具に Fig. 6 のように貼り付けられたシリコン基板を下からステンシルに押し当てた。その状態でペーストを孔に充填し、その後、自動 Z ステージを用いて L 字金具を下げ、ステンシルと基板を引き離すことにより版離れの挙動を再現した。引き離し速度は、実際の版離れ工程から概算した値に近い 1.0, 2.5 mm/s で行なった。上部からの光をプリズムでステンシルと平行に照射し、それによるペーストの影を、ミラーを介してハイスピードカメラで撮影した。ペーストがステンシルから離れていく過程を観察し、そしてペーストが完全に離れたときのペーストの形状を評価した。

3.2 版離れモデル実験で得られた電極形状

引き離し後の代表的な電極形状を Fig. 7 に示す。上段は引き離し速度 1.0 mm/sec. 下段は引き離し速度 2.5 mm/sec. の結果である。孔抜け観察は各ペースト 3 回行い、形成される形

Fig. 6 Schema of experimental apparatus for model tests in separating processes.

Fig. 7 Typical shapes of pastes transferred from a stencil observed by inverted microscope in the model tests.

状はおおむね3つに分類され、円錐型、山型、円柱型となった。電極形状と出現回数を図中に示した。引き離し速度 1.0 mm/sec. ではペースト U が円錐型、H と N が円柱型となった。引き離し速度を 2.5 mm/sec. にすると引き離し速度 1.0 mm/sec. に比べ全体的に変形しにくい形状となり、ペースト U は山型となった。なお、ここでは省略するが、D が異なる条件なども検討し、この傾向の再現性は確認している。

比較変形しやすい円錐型および山型と、変形しにくい円柱型になる現象についてペーストの流動をミクロ的なスケールで捉えて考察すると、次のように推測される。円錐型のペーストは銀粒子がペースト内で均一に分散され固体-液体の流動が継続するためにペーストが引き伸ばされる。円柱型の場合は、引き伸ばされていく過程の早い段階で銀粒子同士の固体-固体接触の不均一領域が生じるために流動ができなくなり変形できなくなる。引き下げ速度を速くした場合は、銀粒子とビヒクルが均一状態を保ちながら流動しようとするよりも、引き下げ速度の方が速いために均一性を維持できなくなり変形しにくくなる。これらの結果は、2.2 のバルクの

粘度などの流動性の傾向とは一致せず、2.4 で述べた表面を有する場合の流動性に対応していることがわかる。すなわち、ペースト U は銀粒子表面上に十分な溶剤が存在するため表面であっても固体-液体状態を保ち流動できるため円錐型や山型になった。一方、ペースト H と N は表面に不均一領域が発生しやすく、それが流動を阻害し伸長変形できず円柱型となると考えられる。

4. 実際の印刷結果

4.1 電極幅 50 μm のスクリーン印刷実験

まず一般的に形成されている電極幅より、やや狭い開口幅を持つスクリーンを用いて、それぞれのペーストの印刷特性を確認した。マイクロテック社製の印刷機 MT550-TV を使用し、スクリーンマスクは 290 メッシュ、乳剤厚さ 25 μm 、メッシュの線径 20 μm を用いた。印刷する基板はテクスチャーのある太陽電池用シリコン基板であり、設計ライン幅 50 μm のスクリーンマスクを使用し、スキージ速度 100 mm/sec. で 3 種類の銀ペーストを印刷した。なお、50 μm は現行

Table II Electrode shapes obtained real screen printing processes with 50 μm designed width.

Silver paste		N	U	H
Electrode width W(μm)		83.8	58.7	55.9
Electrode thickness (μm)	maximum H_{max}	21.7	25.3	24.3
	minimum H_{min}	10.5	19.0	16.4
	average H_{ave}	16.7	22.0	20.4
Standard deviation of electrode thickness (-)		2.3	1.6	2.0
Aspect ratio [H_{ave}/W]($-$)		0.20	0.38	0.36
Surface roughness	R_a (μm)	1.4	1.1	1.4
	R_z (μm)	7.7	5.9	7.1

Fig. 8 Electrode shapes observed by confocal microscope obtained in real screen printing processes with 50 μm designed width. (A) paste N, (B) paste U and (C) paste H.

Fig. 9 Surface roughness of electrodes printed using 50 μm designed width. (A) paste N, (B) paste U and (C) paste H.

の電極では狭い方である。その後、150℃にて1分間乾燥させた。乾燥後にコンフォーカル顕微鏡を用いて電極の高さ最大、最小、平均値を測定した。電極幅は、画像を二値化処理して求めた電極面積と既知の電極長を用いて、電極幅＝電極面積／電極長さの計算式より算出した。アスペクト比は電極幅と電極高さの平均値から算出した。電極形状と外観形状の代表例を Table II および Fig. 8 に示す。その電極の表面粗さの測定結果を Fig. 9 に示す。ペースト U が電極の平均高さが最も高く、また標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、さらにアスペクト比も高く、良好な電極形状を形成することが分かった。

この結果は、3.2 のモデル実験の結果と対応すると言ってよい。すなわち、表面を有する流れ場でも流動性の高い、U が実際の版離れ時でも良好な転写性を示すと考えられる。この結果からも、バルクでのせん断粘度などの検討だけでは、印刷性に対して正確な判断ができないことがわかる。

4.2 電極幅 30 μm のスクリーン印刷実験

次にさらに狭い電極形成を試み、設計ライン幅 30 μm のスクリーンを使用し、それぞれのペーストの印刷特性を確認した。設計ライン幅以外の印刷条件、評価方法は設計ライン幅 50 μm と同じである。電極形状と外観形状の代表例を Table III および Fig. 10 に示す。また Fig. 11 にその電極の表面粗さ結果を示す。設計ライン幅が 30 μm に狭まると、設計ライン幅 50 μm で良好な電極形状であったペースト U は電極が上下に大きくうねった形状になり電極高さの標準偏差が大きくなった。ペースト H が電極の平均高さが最も高く、標準偏差が小さく、電極表面が平滑であり、アスペクト比も大きく、最も良好の電極形状となった。これらの傾向は、上述のデータからは説明することが困難であり、電極幅が極端に狭くなると異なった要因の検討が必要であることがわかる。以後、印刷結果がそれぞれで良好である U と H の比較として議論を進める。

4.3 メッシュを有するスクリーン開口部の通過性

電極幅が 50 μm では U が良好であったが電極幅 30 μm になると H が良好となり、電極形状に大きな変化があることから、ペースト U と H について電極幅 30 μm 印刷後のスクリーンマスクを観察した。版離れ後のスクリーンマスクの写真の例を Fig. 12 に示す。また、スクリーンマスクの開口面積に対して、版離れ後に開口部にペーストが残存している面積からペースト残存率を求めた。結果を Fig. 13 に示す。電極幅 30 μm の印刷の場合、ペースト U はスクリーンマスク側に残っていることが確認された。これは、スクリーンマスクへのペースト密着性が影響していることが考えられる。なお、50 μm の場合は、ペースト U と H で違いが見られなかった。

設計ライン幅が 50 μm から 30 μm に変更すると乳剤壁面間隔が狭まるため、メッシュや乳剤壁面との摩擦、もしくは付着の影響が大きくなり、そのため版離れ時にペーストが引き上げられやすくなる。U と H のワイヤーなどへの付着性の違いが現れたものと予想される。また、曳糸性が高いペースト U は、版離れのスクリーンマスクの移動とともにペー

Table III Electrode shapes obtained real screen printing processes with 30 μm designed width.

Silver paste		N	U	H
Electrode width W(μm)		51.9	43.4	44.7
Electrode thickness (μm)	maximum H_{max}	18.8	31.5	21.4
	minimum H_{min}	4.8	3.9	10.1
	average H_{ave}	11.4	15.0	15.8
Standard deviation of electrode thickness (-)		3.5	7.5	2.7
Aspect ratio [H_{ave}/W]($-$)		0.22	0.35	0.35
Surface roughness	R_a (μm)	2.5	4.9	2.0
	R_z (μm)	12.2	25.5	10.6

Fig. 10 Electrode shapes observed by confocal microscope obtained in real screen printing processes with 30 μm designed width. (A) paste N, (B) paste U and (C) paste H.

Fig. 11 Surface roughness of electrodes printed using 30 μm designed width. (A) paste N, (B) paste U and (C) paste H.

Fig. 12 Adhered pastes to mesh in screen masks of 30 μm designed width after printing processes. (A) paste U and (B) paste H.

Fig. 13 Paste residual area ratio on screen mask of 30 μm designed width after printing.

ストが引き上げられ、電極が大きくうねった形状になり、電極高さの標準偏差や表面粗さも大きくなったと考えられる。一方、かえって変形性が低いと判断されるペースト H は版離れ時に、素早くペーストが切れるため、電極表面が結果的に平滑となり、転写性が低下せず電極高さが維持されたとも見なせる。今後、付着性などの検討を進める必要があるが、極端に開口幅が狭いケースでは、さらに異なる観点からの印刷性の検討が必要であることが分かったことは、興味深い結果と言える。

5. 結 言

銀粒子の表面処理を変えたペーストを用い、そのレオロジー物性の評価と、スクリーン印刷工程の版離れ工程について、モデル化した流れ場で検討と微細線印刷を行い、以下の点を明らかにした。

バルクでのせん断特性として測定される物性は、印刷性に直接対応せず、吸油量などの表面流動に影響する要因を検討することが必要である。

電極幅 50 μm のスクリーン印刷では、銀粒子の吸油量が小さく銀粒子が完全に溶剤で浸漬される表面処理剤を用いることで、ペーストに流動性を与えスクリーンマスクから吐出されやすく、電極形状が良好になることが確認された。電極幅 30 μm になると乳剤壁面間隔が狭まる影響が生じ、異なる観点での検討が必要であることが確認された。

本研究では、スクリーン印刷における版離れ工程での基礎的データを得ており、今後これらを基に、印刷技術の向上に関する研究がさらに展開されることが期待される。

謝 辞

実験にご協力頂いた新潟大学工学部流体工学研究室の若杉昭行氏、小倉祐樹氏他の皆様、銀ペーストのご提供および印刷および解析してくださいましたナミックス株式会社に感謝の意を表します。

REFERENCES

- 1) de Vicente J, “*Rheology*”, (2012), InTech, Rijeka.
- 2) Frisson L, Lauwers P, Mertens R, Overstraeten RV, Govaerts R, *Electrocomponent Science and Technology*, **7**, 107, (1980).
- 3) Thibert S, Jourdan J, Bechevet B, Chaussy D, Bruas R, Beneventi D, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27**, 790, (2014).
- 4) Hoeniga R, Duerrschnebel M, Mierloc W, Aabdinb Z, Bernhardt J, Biskupek J, Eibl O, Kaiserc U, Wilded J, Clementa F, Biroa D, *Energy Procedia*, **43**, 27, (2013).
- 5) Masuri K, *Function & Materials*, **30**, 39, (2010), (in Japanese).
- 6) Hannebauer H, Falcon T, Hesse R, Dullweber T, Brendel R, *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1607, (2011).
- 7) Oonishi K, *ToryounoKenkyuu (Kansai Kagaku, Jpn)*, **145**, 60-64, (2006) (in Japanese).
- 8) Hoornstra J, Weeber AW, Moor HHC, Sinke WC, *ECN Solar Energy Report*, ECN-RX—97-026, (1997).
- 9) Lin HW, Chang CP, Hwu WH, Ger MD, *Journal of Materials Processing Technology*, **197**, 284, (2008).
- 10) Phair JW, Kaiser AF-J, *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, **17**, (2009).
- 11) Tubaki J, Suzuki M, Kanda Y, “*Nyuumon Ryuusi Funtakougaku*”, (2002), Nikkan Kougyou Sinbunsha, Tokyo, (in Japanese).