

高導電メンブレン配線板

材料技術研究所	小野 朗 伸*1・近藤 奈穂子*2
プリント回路事業部	黒沢 優*3
電子電装開発センター	大山 昌 紀*4
株式会社青森フジクラ金矢	小 舘 智
藤倉化成株式会社	岡 本 航 司・伊 藤 雅 史

Highly Conductive Membrane Wiring Board

A. Ono, N. Kondo, M. Kurosawa, M. Ohyama,
S. Kodate, K. Okamoto & M. Ito

メンブレン配線板は、ポリマ型導電銀ペーストをPETフィルム上にスクリーン印刷し、約150℃で焼成して形成される。このためCu箔を利用したFPCに比べ、製造工程が単純で低コストであるという特徴がある。しかしながら、その回路抵抗がFPCにくらべ著しく高いことなどが原因となり、その用途は広がっていない。この問題を解決すべく、当社では、従来よりも回路抵抗を大幅に低減（ $8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下）することができる高導電銀ペーストとそれを利用したメンブレン配線板(高導電メンブレン配線板)を開発した。高導電メンブレン配線板の回路抵抗は、従来品に比べ最大約1/10を示す。そのペーストの開発経緯とメカニズムおよび高導電メンブレン配線板の特性を紹介する。

A membrane (MB) circuit board is produced by screen printing of a silver paste on a PET substrate and curing typically at 150°C. Compared with FPC (Flexible Printed Circuit), the advantage of the MB circuit board is the low cost due to simple processes. But the scope of applications has been limited due to the high electrical resistivity that is several tens of times higher than that of FPC, where bulk copper circuits are formed by chemical etching or electro-plating technology. We successfully developed a highly conductive silver paste and the MB using the paste (highly conductive MB). The paste realized remarkably low resistance of less than $8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ after 150°C curing, that is about 1/10 compared with that of a conventional MB circuit board. In this paper, the development and performance are introduced.

1. ま え が き

近年、電子機器の小型化が急速に進行するのに伴い、フレキシブルプリント配線板（FPC）の需要が増大している。通常のFPCは、樹脂フィルムに貼り合わせた銅箔を回路形成し作製されるが、このほかに、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に導電銀ペーストを印刷し回路形成した銀印刷配線板（メンブレン配線板）がある。

メンブレン配線板は製法がシンプルで低コストであることから、採用が広まりつつある。しかし、その回路抵抗は銅箔を利用したFPCに比べ非常に大きく、適用可能な商品に制限がある。筆者らはこの欠点を解消し、より多くの商品にメンブレン配線板を適用可能にするべく、

回路抵抗を低減したメンブレン配線板（高導電メンブレン配線板）の開発に着手した。その結果、従来よりも大幅に導電性の高い回路を形成可能な導電銀ペースト（高導電銀ペースト）を藤倉化成（株）と共同開発し、それを適用した高導電メンブレン配線板を実用化することができた。本報では、高導電銀ペーストの導電性出現機構の紹介、実用化したペーストおよび開発した高導電メンブレン配線板の特性について述べる。

2. 高導電メンブレン配線板の開発目標

プリント配線板に利用される導電銀ペーストは、銀の導電粒子をバインダに分散させたもので、ポリマ型と高温焼成型の2種がある（図1）。前者は、数～数十 μm の導電銀粒子をポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等のバインダに分散したものである。印刷・焼成し回路形成すると、導電銀粒子がバインダ樹脂の収縮応力により相互に接触し、電気伝導が得られる。図2（a）は、ポリマ型を用いて形成した回路表面のSEM像例で、鱗片状の銀粒子

*1 機能部品材料開発部
*2 材料評価センター
*3 機構部品技術部
*4 回路技術開発部

が接触し合っていた状態であることがわかる。このタイプは、150℃以下の低温で回路形成可能であることから、PETフィルムを基材に用いるメンブレン配線板に広く使用されている。しかしながら、その導電機構は導電粒子の接触抵抗成分が多く含まれるため¹⁾、焼成塗膜の比抵抗は約 $4.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 以上と、バルク銀に比べ約30倍と非常に高いという欠点がある。これが、メンブレン配線板の用途が限られてしまう原因の一つとなっている。

後者の高温焼成型は、導電銀粒子とガラスフリットより成るもので、セラミックス基板への回路形成、電極形成などに利用される。約500℃以上の高温で焼成することにより導電粒子間の融着が生じ、粒子間接触抵抗成分が著しく減少するのが特徴である(図2 (b))。このため、 $3 \sim 8 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ と低い比抵抗を実現できるが、耐熱性の低いPETフィルムなどの樹脂基板には適用できない。

筆者らは、両者の特徴を持つペースト、すなわち、PETフィルム基材に適用可能な150℃での低温焼成と、 $8 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗を両立する新しい導電ペーストを開発し、これを適用したメンブレン配線板の実用化を目標に設定した。この目標の達成には、150℃で銀の粒子間融着を生じさせることが不可欠である。

3. 高導電銀ペーストの開発

低温にて銀粒子を融着させて比抵抗の低い塗膜や回路を得る方法は、既に数例が報告されている。これらの中でも、表面エネルギーが極めて高い銀ナノ粒子の低温融着性を利用した導電ペースト^{2) 3)}は、 $10^6 \Omega \text{cm}$ 台の低い比抵抗の塗膜を実現するだけでなく、 $30 \mu\text{m}$ ピッチの厚膜回路形成が可能であるなど良好な印刷作業性を有する優れたものである⁴⁾。しかしながら、この材料は180℃以上の焼成温度が必要で、PETフィルム基材への適用は難しい。

筆者らは、150℃で粒子間を融着させる手法の開発を行い、酸化銀微粒子の利用が有効であることを見いだした。

3.1 酸化銀微粒子還元法

酸化銀微粒子(平均粒子径約250nm)と還元剤であるエチレングリコール(EG)の混合物をホットプレート上で150℃に加熱すると、還元銀の析出とともに粒子間融着が生ずる(酸化銀微粒子還元法)。図3は加熱前後の粒子

のSEM像で、加熱前には独立していた粒子が、加熱により粒子間融着したことがわかる。

酸化銀は還元剤なしに空气中で加熱しても、約430℃で自己還元し銀を生成する。この反応は、熱重量/示差熱分析(TG-DTA)を行うと、吸熱反応であることがわかる(図4 (a))。一方、還元剤としてEGを共存させた状態で

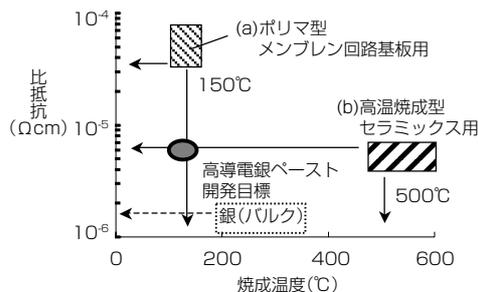


図1 高導電銀ペーストの開発目標概念図
Concept of highly conductive silver paste

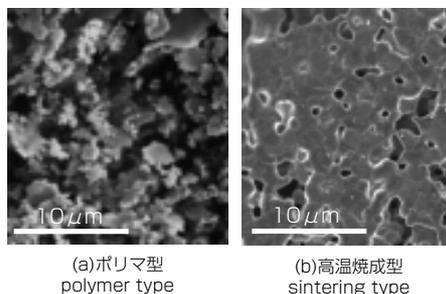


図2 導電銀ペーストの焼成後塗膜表面
Surfaces of cured conventionally conductive silver pastes

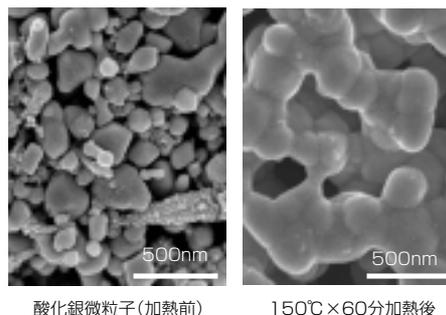


図3 酸化銀微粒子還元法による粒子融着の状態
Condition of sintered particles by reduced silver oxide fine particles

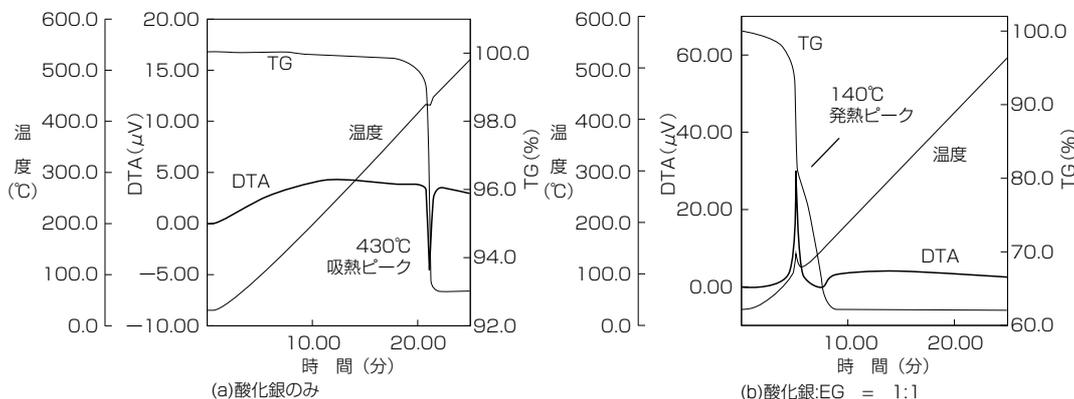


図4 酸化銀還元反応のTG-DTAチャート
TG-DTA charts of reducing silver oxide

熱分析を行うと、140℃付近の大きな発熱ピークを伴い、還元反応が生じていることがわかる(図4 (b))。これは、EGが酸化銀の酸素を奪う酸化分解が、大きな発熱を伴うためである。還元反応はこの熱により促進され、激しく進むと考えられる。その結果、系内は激しく発熱して高温となり、粒子間融着を促していると考えられる。

3.2 酸化銀微粒子還元法を適用したペースト

本手法を導電ペースト化するには、酸化銀微粒子と還元剤を含む分散液状態にすることである。しかし、EGのような還元剤を共存させると、室温でも還元反応が徐々に進み、一日後にはほとんどの酸化銀が還元してしまう。これを抑えるために弱い還元剤を用いることを試みたが、十分に粒子間を融着させることができなかった。

筆者らは安定性と反応性の両立をめざした検討の中で、表面に炭素成分が付着した酸化銀微粒子を利用すると、還元剤なしに150℃×60分の加熱で融着した還元銀が得られることを見いだした。この酸化銀微粒子表面の炭素成分は、酸化銀微粒子の生成工程で使用するエタノール溶媒に由来しており、工程の工夫により簡単に付着処理することができる。

図5に炭素成分を付着処理した酸化銀微粒子と処理していない酸化銀微粒子の示差熱分析(DTA)チャートを示す。非処理品では、約430℃の吸熱ピークしか観察されな

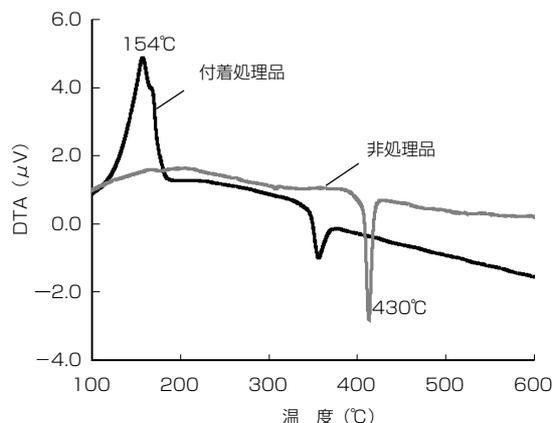


図5 酸化銀微粒子への炭素成分吸着処理の効果
Effect of adsorbing organic substances on silver oxide fine particles

いが、付着処理品では約150℃に大きな発熱ピークがみられ、還元反応が生じていることがわかる。この反応特性は3ヶ月間室温保管しても変化せず、良好な安定性を示した。

炭素成分付着状態の調査は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により行った。図6に付着処理品のTEM像を示す。写真より非常に薄いコーティング層が表面に存在することがわかる。このコーティング層は、非処理品では観察されなかった。さらに、微粒子表面の元素をエネルギー分散型X線分析装置(EDS)により分析を行うと、図7に示すチャートが得られ、炭素原子と銀原子のピーク強度比に注目し2つを比較すると、付着処理品は明らかに炭素原子の濃度が高いことがわかった。このことから、付着処理品表面のコーティング層は炭素を多く含むものであることが確認された⁵⁾。

TEM観察時の高真空状態にも耐えうる付着した炭素成分は、水素結合によりエタノールが吸着したものである可能性や、アルコキシドの可能性などが考えられる。

保存安定性を確保する別の方法として、有機銀化合物を利用する方法がある⁶⁾。採用した有機銀化合物を150℃に加熱すると分解し銀微粒子を析出するとともに、さらに有機成分が酸化分解してアルデヒド類などが生成し、強い還元性出現する。このため、酸化銀微粒子と共存させても常温では反応が進まず、きわめて安定なペーストになり、150℃に加熱すると、粒子間の融着した還元銀粒子が得られる。

3.3 スクリーン印刷用ペーストとしての実用化

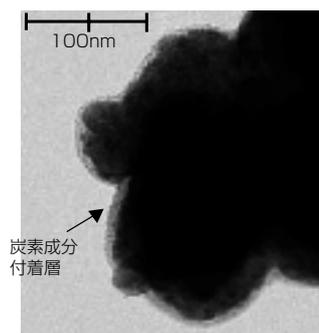


図6 炭素成分を付着させた酸化銀微粒子のTEM像
TEM image of carbon adsorbed silver oxide fine particle

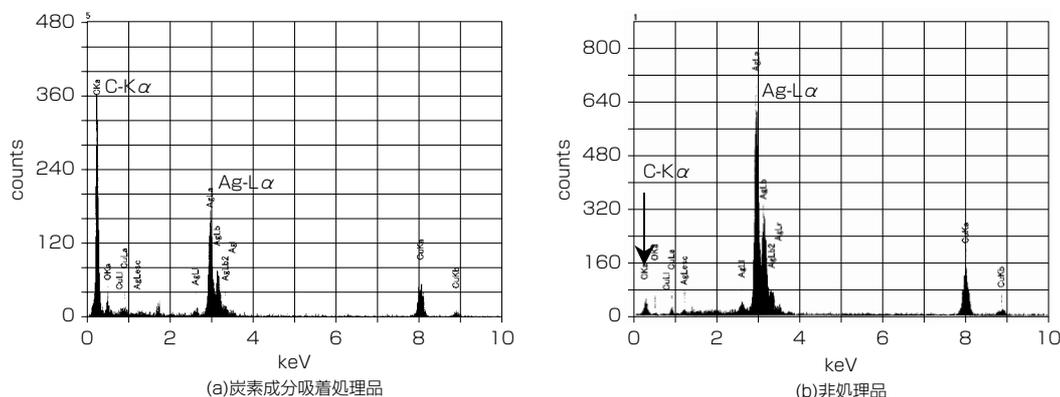
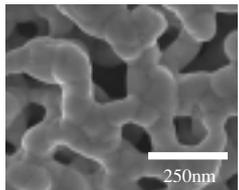
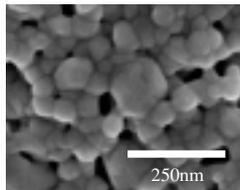


図7 酸化銀微粒子表面のEDS分析結果
EDS analysis of silver oxide fine particles

表 1 高導電銀ペーストの特性例
Performance of highly conductive pastes

項 目	開発ペースト 1	開発ペースト 2
銀前駆体	酸化銀微粒子 (平均粒子径250nm)	酸化銀微粒子 (平均粒子径500nm) 有機銀化合物
還元剤	酸化銀表面 に吸着処理	添加不要
焼成条件	150℃×120分	150℃×60分
比抵抗	$8.8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$	$7.0 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下
密着性	テープ剥離なし (プライマ使用時)	テープ剥離なし (プライマ使用時)
表面状態 (焼成後)		

安定性を付与した酸化銀微粒子還元法をスクリーン印刷用ペーストとして実用化するには、印刷作業性および基板との密着性が必要である。

印刷作業性は、刷版のスクリーンメッシュから垂れ落ちない程度の粘度（おおむね5Pa・s以上）や印刷後のレベリング性などの付与が必要である。また、密着性は、焼成後にテープ剥離のないことが最低限求められる。これらの特性には、ペーストに含まれるバインダ樹脂（2節参照）の分子量や種類を適切に選択することが有効であり、メンブレン配線板用のペーストには基材のPETフィルムとの密着性を考慮し、ポリエステル樹脂が利用されることが多い。しかし、酸化銀微粒子還元法を用いたペーストへポリエステル樹脂バインダを用いると、樹脂が酸化銀微粒子の表面を覆ってしまい、粒子間融着が阻害されてしまった。

そこで、密着性は基材上にあらかじめプライマ層を施すことで確保することとし、バインダ樹脂により付与する特性を印刷作業性に絞り、粒子間融着を阻害しにくい樹脂の選定を行った。選定された樹脂の分子量、添加量

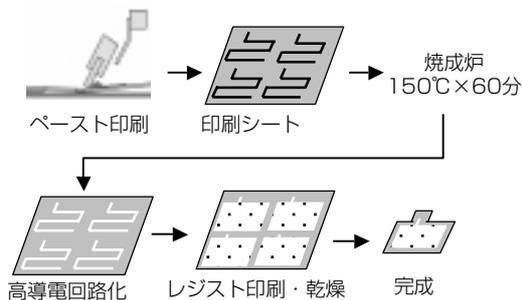


図 8 高導電メンブレン配線板の製造工程例
Production process of highly conductive membrane circuit board

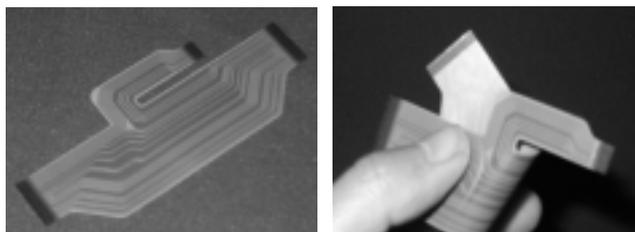


図 9 開発高導電メンブレン配線板
最小回路ピッチ：0.5mm
Example of a highly conductive membrane circuit board

の調整を行い、スクリーン印刷ペーストとして実用化することができた。

以上の検討から得た開発ペーストの特性例を表1に示す。どちらも150℃の焼成温度と $10^{-6} \Omega \text{cm}$ の比抵抗が両立していることがわかる。

4. 高導電メンブレン配線板の開発

開発した高導電銀ペーストを適用した高導電メンブレン配線板の工程例を図8に示す。従来と全く同じ設備を利用可能で、新たな設備投資の必要はなく、製造コスト的に有利である。

高導電メンブレン配線板の特性を調査するため、図9に示すようなテストパターンを作製し、従来メンブレン配線板と比較を行った。開発した高導電メンブレン配線板の仕様の例と特性を表2に示す。

表 2 開発高導電メンブレン配線板の仕様とその特性
Specification and properties of highly conductive membrane circuits

項 目	従来品	開発メンブレン配線板 1	開発メンブレン配線板 2	開発メンブレン配線板 3	
材 料	導電銀ペースト	ポリマ型ペースト	高導電ペースト（開発品 2）		
	基 板		75 μm PETフィルム		
	プライマ層	な し	高導電ペースト用プライマ材		
	オーバーレジスト		ノンハロ難燃レジストペースト		
	コネクタ勘合部		導電性カーボンペーストによる銀回路保護		
寸 法	導電回路膜厚	平均10 μm	平均5 μm	平均10 μm	平均15 μm
	プライマ層厚	な し		5~6 μm	
特 性	回路比抵抗 (Ωcm)	$4 \sim 4.5 \times 10^5$	$7.2 \sim 7.8 \times 10^6$	$6.7 \sim 7.5 \times 10^6$	$6.7 \sim 7.5 \times 10^6$
	回路抵抗倍率 (平均)	1	0.38	0.17	0.12
	絶縁抵抗 (Ω)	10^{10} 以上		10^{10} 以上	
	密着性 (テープ剥離)	剥離なし		剥離なし	
	φ 1mm曲げ (内・外)	10回曲げ後断線なし		10回曲げ後断線なし	
	耐環境試験	問題なし		問題なし	

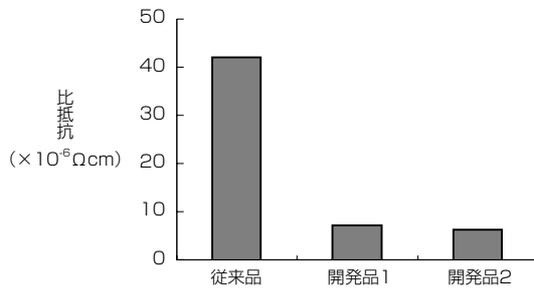


図10 高導電メンブレン配線板の回路比抵抗
Resistivity of highly conductive membrane circuit board

4.1 開発品の特性

開発した高導電メンブレン配線板の回路比抵抗を図10に示す。このように、 $10^{-6} \Omega \text{cm}$ 台の極めて低い比抵抗のメンブレン配線板が実現したことがわかる。また、回路抵抗は、回路膜厚が従来品の半分である開発メンブレン配線板1でも従来品の約 $1/3$ 、同じ膜厚の開発メンブレン配線板2では約 $1/5$ 、回路を厚膜化した開発メンブレン配線板3では $1/10$ と大幅に低減された。なお図11に、従来品（回路膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）に対する回路膜厚の異なる高導電メンブレン配線板の回路抵抗倍率をまとめた。

その他の重要な要求特性としては、耐曲げ性があげられる。メンブレン配線板は組み込まれる筐体形状等に合わせ曲げて利用されるためである。テストパターンを用いて、一般的にメンブレン配線板回路で保証されている曲率半径 1mm 曲げを実施し、断線が起きないことを確認した。また、耐熱性、耐寒性、耐マイグレーション性等の環境試験についても、従来品と変わらぬ特性を示すことを確認した。

4.2 期待される用途

以上述べてきたとおり、高導電メンブレン配線板の特長は大幅に低減された回路抵抗、従来メンブレン配線板と同等の取り扱い性および低製造コストを実現したことにある。これを生かし、一部のFPCやフレキシブルフラットケーブル等の代替を目指している。また、RF-IDタグなどの各種アンテナ回路や、ファインピッチ配線板への適用検討も進んでいる。FPCに比べ治工具類コストを低

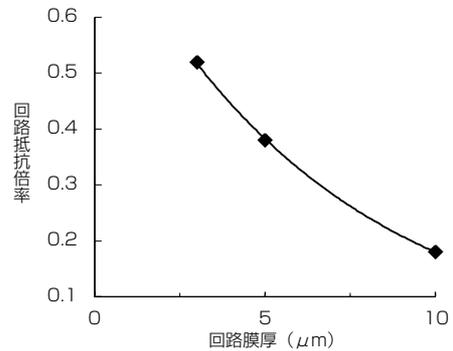


図11 高導電メンブレンの回路膜厚と抵抗値倍率
従来メンブレン（回路膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）を1とした場合
パターンは図10を使用
Relation of highly conductive circuit thickness with resistance

く抑えることができるため、小ロットの配線板への対応も可能である。

5. む す び

本報では、高導電銀ペーストおよび高導電メンブレン配線板について紹介した。高導電回路形成を 150°C という低温で実現したことにより、PETフィルム基板を用いるメンブレン配線板に新たな特徴を与えることができた。これらの開発品がコストに厳しい電子業界において、重要な配線材料のひとつになるものと期待している。

参 考 文 献

- 1) 玉井輝雄：電気学会論文誌，93-A，No.6，p.273，1973
- 2) 日本化学会：超微粒子－化学と応用（化学総説No.48），学会出版センター，1985
- 3) 一ノ瀬昇ほか：超微粒子技術入門，オーム社，1998
- 4) 小田正明：金属ナノ粒子，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.5，No.6，pp.517-620，2002
- 5) 近藤奈穂子，小野朗伸，宮田裕之： Ag_2O 微粒子の分解特性の調査，第65回分析化学討論会講演要旨集，p.83，2004
- 6) 本多俊之：新しい塗膜形成機構による低温硬化高導電材料，電子材料，Vol.42，No.7，p.97，2003