

高導電銀ペーストの応用商品

材料技術研究所 小野 朗 伸¹・岡田 顕 一¹・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 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

Applications of Highly Conductive Silver Paste

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

メンブレン配線板は、導電銀ペーストをポリエステル（PET）フィルム上にスクリーン印刷して形成される。通常のサブトラクト法によるフレキシブルプリント配線板（FPC）に比べ、製造プロセスがシンプルで低コストであることが特徴である。われわれは、新たに回路抵抗値を大幅に低減する高導電銀ペーストを開発し、それを適用した高導電メンブレン配線板を開発した。本報では、応用商品とその特性を紹介するとともに、新たな高導電銀ペーストの用途についても紹介する。

A Membrane (MB) circuit board is produced by screen printing of a silver paste on a PET substrate. Compared with Flexible Print Circuit (FPC) fabricated by subtracting way, the advantage of MB circuit board is in its low cost due to the simple processes. We successfully developed a highly conductive silver paste and the MB using the paste (highly conductive MB) In this paper, not only the applications and their performance but also new uses for the paste are introduced.

1. ま え が き

近年、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、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に導電銀ペーストをスクリーン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という特徴を持つが、その回路抵抗は銅箔を利用したFPCに比べ非常に大きく、適用範囲が限られている。われわれ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使用可能にすべく、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）を開発し実用化した。この配線板は、藤倉化成（株）と共同開発した従来よりも導電性が極めて高い導電銀ペースト（高導電銀ペースト）を適用したものである。本報では、高導電銀ペーストについて簡単に説明し、高導電メンブレン配線板の特性、期待され

る用途、さらに高導電銀ペーストの他の分野への応用について紹介する。

2. 高導電銀ペースト

2.1 導電銀ペーストの種類と特徴

メンブレン配線板の回路形成に用いるスクリーン印刷用導電ペーストには、導電粒子として銀が用いられている。銀はイオンマイグレーションを起こしやすいという欠点があるものの、同程度の比抵抗を有する銅に比べ酸化しにくいいため扱いやすく、広く利用されている。メンブレン配線板に利用するポリマ型の導電ペーストは、PETフィルム基板が耐えられる150以下で低温焼成できるのが特徴である。銀導電粒子が有機物バインダ（ポリマ）に分散されており、印刷・焼成すると、導電銀粒子が相互に接触し電気伝導が得られる。しかしながらこの導電機構では、導電粒子間の接触成分が多く含まれ¹⁾、形成される回路比抵抗は約 4.0×10^{-5} cm以上で、バルク銀の約30倍以上になってしまう（図1）。

一方、セラミックス基板に利用される導電ペーストは、導電銀粒子とバインダのガラスフリットを主成分としたもので、その焼成温度は約500以上である。焼成後の導電

1 機能部品材料開発部

2 材料評価センタ

3 機構部品技術部

4 回路技術開発部

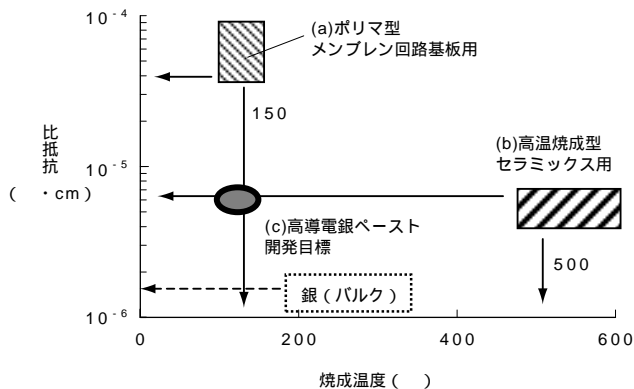
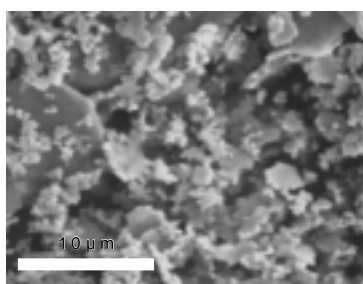
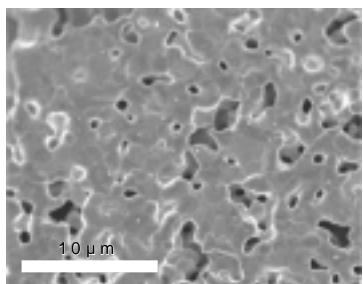


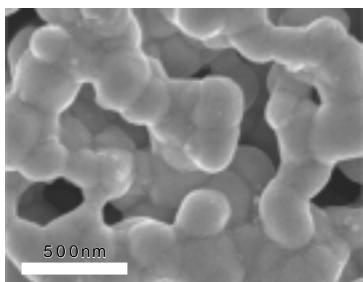
図1 高導電銀ペーストの開発目標概念図
Fig. 1. Concept of highly conductive paste.



(a) ポリマ型
polymer type



(b) 高温焼成型
sintering type



(c) 高導電銀ペースト
highly conductive silver paste

図2 各種導電ペーストの表面写真
Fig. 2. Surface images of cured conductive paste.

粒子間は融着し、導電粒子間の接触抵抗は大幅に低減するため、 10^{-6} cm オーダーの比抵抗を持つ低抵抗回路が形成できる。

われわれが開発した高導電銀ペーストは、これらのペーストの特徴を併せ持つもので、PET フィルムへ適用可能

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

銀前駆体	酸化銀微粒子 有機銀化合物
焼成条件	150 × 30min以上
比抵抗	8.0×10^{-6} Ω・cm以下
密着性	テープ剥離なし (専用プライマ層使用時)
最小印刷ピッチ	L / S = 0.1mm / 0.1mm (PETフィルム基板使用時)
ライフ	冷蔵庫保管1ヶ月

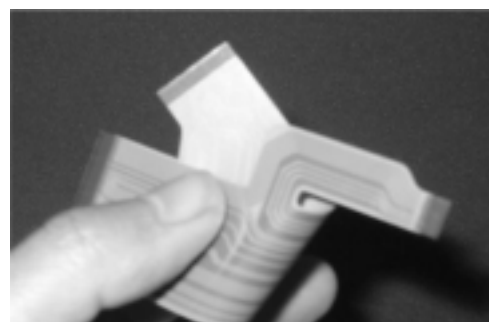
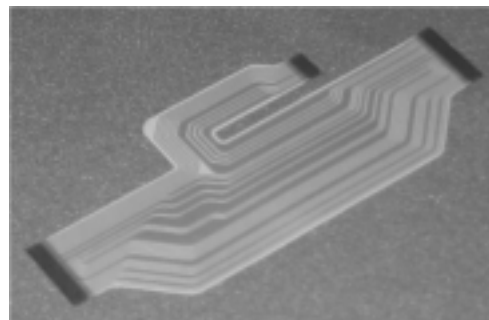


図3 基板間接続用高導電メンブレン配線板の例
最小回路ピッチ：0.5mm

Fig. 3. Sample of membrane wiring board for connecting PWBs.

な150 °Cの焼成により導電銀粒子間を融着し 8×10^{-6} cm以下の低比抵抗を実現するものである(図2)。

2.2 高導電銀ペースト

低温にて粒子間を融着させて比抵抗の低い塗膜や回路を得る方法として、すでに、銀ナノ粒子を利用する方法等が実用化されている²⁾。しかしながら、これらのペーストはメンブレン配線板に利用するには高価であった。

われわれは、コストに配慮しながら新たな手法の探索を行い、導電銀粒子の前駆体として酸化銀微粒子を利用することが有効であることを見いだした³⁾。酸化銀微粒子はエチレングリコールなどの還元剤と混合し150 °C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。われわれはこの現象をペーストに応用すべく還元剤の添加手法を検討し、還元性を有する炭素成分を付着させた酸化銀微粒子を利用する方法や⁴⁾、焼成時の加熱により初めて還元剤成分を生成する有機銀化合物を利用する方法⁵⁾を確立した。これに適切な有機物バインダ等を添加し、スクリーン印刷に適した高導電ペーストの実用化に成功した(表1)。

表2 基板間接続用高導電メンブレン配線板の特性

Table 2. Performance of a highly conductive membrane wiring board for connecting PWBs.

項目	従来メンブレン配線板	高導電メンブレン配線板
導電銀ペースト	ポリマ型	高導電銀ペースト
基板	75 μmPET	
オーバーレジスト	ノンハロゲン難燃レジスト	
コネクタ嵌合部	導電性カーボンペーストによるマイグレーション対策済み	
導電回路膜厚	平均10 μm	平均15 μm
回路比抵抗 (Ω・cm)	4.0 ~ 6.0 × 10 ⁻⁵	8.0 × 10 ⁻⁶ 以下
回路抵抗倍率 (平均)	1	約0.1
絶縁抵抗 (Ω)	10 ¹⁰ 以上	
密着性 (テープ剥離)	剥離なし	
1mm曲げ (内・外)	10回後断線なし	
耐環境試験	問題なし	
	80 °C × 240h ・ - 40 °C × 240h ・ 60 % RH × 240h - 40 °C ~ 80 °C 冷熱40サイクル	

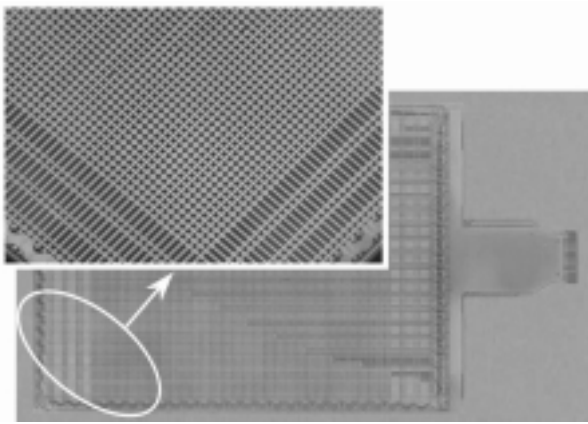


図4 ペンタブレット用アンテナ回路基板試作品
Fig. 4. Sample of antenna circuit boards for tablet PC.

3. 高導電銀ペーストの応用例

高導電ペーストの印刷作業性は、基本的に従来のポリマ型導電銀ペーストと同レベルを確保しており、新たな設備投資を必要としない。コスト的に有利なだけでなく、従来の工法や品質管理ノウハウをそのまま利用でき、信頼性の高い製品を提供可能である。

3.1 高導電メンブレン配線板

以下、高導電メンブレン配線板の期待される用途を紹介してゆく。図3は基板間接続用メンブレン配線板の例である。従来に比べ最大1/10の抵抗値を安定して実現することができ(表2)、抵抗値の問題から適用が困難であった大型または長尺の配線材にも使用可能である。もちろん、1mmの折り曲げにも対応しており、小型電子機器にも適用できる。

図4はペンタブレットに使用される検出用アンテナ基板を模擬したものである。回路は4層構造となっており、層間絶縁層は専用のレジストペーストをスクリーン印刷することにより形成されている(表3)。このように多層回路の高導電メンブレン配線板も形成可能である。従来品では回路抵抗値が高く、大型のパネルに使用することが難しかったが、高導電メンブレン配線板を用いることでより広く採

表3 試作ペンタブレット用アンテナ回路基板

Table 3. Specification of an antenna circuit board for tablet PC.

配線板の種類	高導電メンブレン配線板
基板	75 μmPET
回路積層数	4層
回路膜厚	平均6 μm
回路比抵抗	7.0 × 10 ⁻⁶ Ω・cm以下
層間絶縁材	専用レジストペースト
層間絶縁抵抗	10 ¹⁰ 以上



図5 非接触ICカード用アンテナ基板試作品
Fig. 5. Sample of antenna circuit boards for RF-ID tags.

用されることを期待している。

図5は、非接触ICカードを模擬したものである。非接触ICカードの通信距離は、

$$(\text{通信距離}) = \sqrt{\frac{(\text{送信出力}) \times (\text{受信ゲイン}) \times (\text{波長})^2}{(4 \pi)^2 \times (\text{受信側消費電力})}}$$

ように示され、受信側には低消費電力が求められる。このため、ICカード用アンテナ回路の抵抗値を低く保つことは非常に重要で、メンブレン配線板は用いられてこなかった。高導電メンブレン配線板は単に回路比抵抗を下げるだけでなく、回路膜厚をコントロールすることにより効果的に回路抵抗値を下げられることから、現在広く用いられて

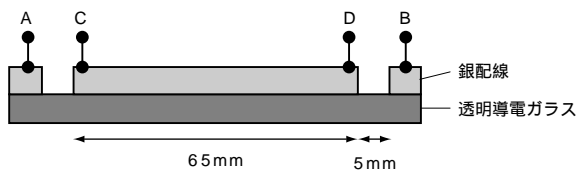


図 6 透明導電ガラス補強導電配線評価用サンプル (断面図)
Fig. 6. Cross-sectional design of a electric resistivity test piece of a transparent conductive substrate.

表 4 透明導電膜用補強導電配線の評価結果

Table 4. Result of a electric resistivity test for a transparent conductive substrate.

項 目	従来高温焼成銀ペースト	高導電銀ペースト
配線膜厚	10 μm	6 μm
配線幅	5mm	5mm
比抵抗	$3.2 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$	$2.4 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$
A - B間抵抗値	21	12
C - D間抵抗値	0.05	0.05

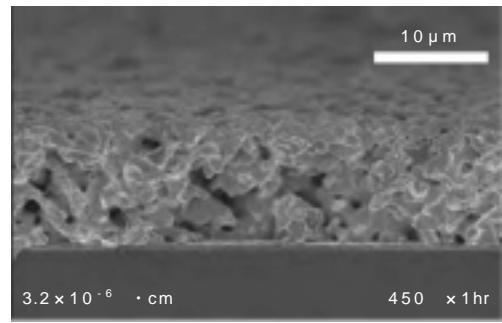
いるアルミ箔をエッチングし形成したアンテナ回路に近い特性が得られるものと期待している。また、近年需要が高まってきている車載用テレビのフィルムアンテナ等へ用いた場合、回路の細線化による意匠性の向上も可能であると考えている。

3.2 色素増感太陽電池への応用

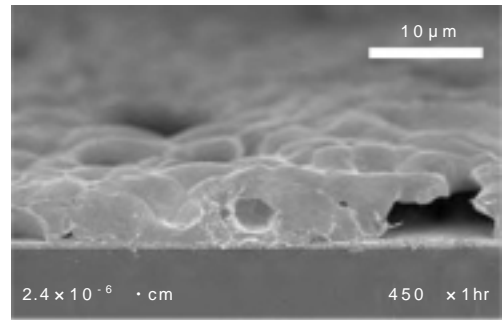
これまで述べてきたとおり、本来、高導電銀ペーストは低温焼成を目的として開発したものであるが、高温焼成を行う用途に対しても優位性を持つ。

用途の一つとして、近年、次世代太陽電池として注目されている色素増感太陽電池 (DSC) 用透明導電ガラス基板 (TCO) の集電配線がある。DSCでは窓側電極として利用される透明導電ガラスを通し、電力が取り出される。しかし、それがある程度の抵抗値を有しているため、電池の内部抵抗が増大して生成した電力の一部が失われてしまう。これを防ぐために、透明導電ガラスに集電配線を施し、そのロスを最小限に抑える取り組みがなされている⁶⁾。

われわれは各種導電銀ペーストを用いて形成される集電配線の効果を比較するため、図6のようなサンプルを作製し実験を行った。A-B間の抵抗値はその効果を示しており、C-D間の抵抗値が同じであれば、A-B間が低抵抗値であるほど高性能であることになる。結果を表4にまとめる。C-D間の抵抗値がどちらも同じであるのに対し高導電銀ペーストを利用したサンプルのA-B間の抵抗値は、従来の焼成型銀ペースト (従来ペースト) を利用したサンプルに比べ著しく低いことが分かる。断面観察を行うと (図7)、2つのペーストで形成した補強導電配線には明らかな違いが見られる。高導電銀ペーストで作製したものは、他者と比べ粒子間融着が進んでおり、バルクの銀に近い状態までに至っている。このため、透明導電膜との接触面積が広く、効果的な補強導電配線を形成できるものと考えられる。当社 (フジクラ) では、高導電銀ペーストを利用した



従来高温焼成型銀ペースト



高導電銀ペースト

図 7 透明導電ガラス上に形成した補強導電配線の断面
Fig. 7. Cross-sectional SEM images of metal grid layer on a transparent conductive substrate.

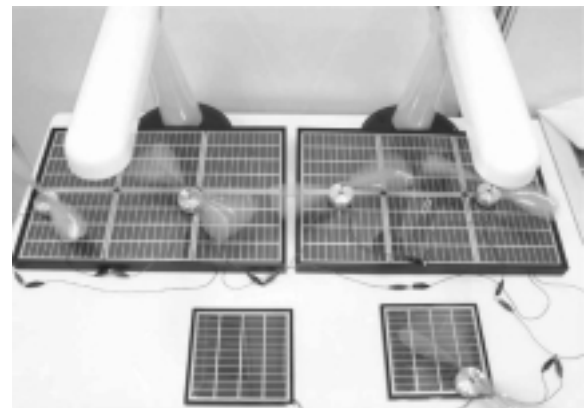


図 8 高導電銀ペーストを集電グリッドに利用した色素増感型太陽電池モジュール
Fig. 8. Dye sensitized solar cells using highly conductive paste.

集電グリッドを持つ高性能大型 DSC モジュールの開発に成功している (図8))。

4. む す び

これまで述べてきたように高導電膜配線板は、従来膜配線板の欠点の一つを解消し、その適用範囲が大きく広がったと考えている。より多くのユーザに高導電膜配線板を採用していただくべく、高導電銀ペーストのみならず、構造、製造プロセスおよび設計にわたり最適化検討を進めており、開発当初と比べ特性も向上してきた。今後、電子業界において重要な配線材に成長す

ることを期待している。また、色素増感太陽電池の集電グリッドのように、配線板以外への高導電銀ペーストの応用も積極的に進めて行きたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 玉井輝雄：電気学会論文誌，93-A，No.6，p.273，1973
- 2) 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
- 3) 小野朗伸，近藤奈穂子：高導電銀ペーストを適用したメンブレン配線板，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.7，No.6，pp.482-486，2004
- 4) 近藤奈穂子，小野朗伸，宮田裕之：Ag₂O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
- 5) 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
- 6) K. Okada，H. Matsui，T. Kawashima，T. Ezure，N. Tanabe：100mm × 100mm large-sized dye sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A：Chemistry，164，pp.193-198，2004
- 7) 松井浩志，田辺信夫：色素増感太陽電池の実用化に向けて(2)，太陽エネルギー，Vol.31，No.1，pp.25-30，2005