

高速硬化銀ペースト

電子電装開発センター 小清水 和 敏¹・鳥 井 純 一¹・小 野 朗 伸²・今 井 隆 之²
互応化学工業株式会社 太 田 茂 男³・田 中 信 也³

Fast-Curing Silver Paste

K. Koshimizu, J. Torii, A. Ono, T. Imai, S. Ota, and S. Tanaka

メンブレン配線板の生産性向上を狙い、高速硬化型の銀ペーストの開発を行っている。現用の銀ペーストは熱硬化系であり、硬化時間を短くすると得られる架橋度が小さく、折り曲げ性などの特性が悪化する。そこで、硬化時間が短く銀塗膜の硬化が可能である電子線硬化手法に着目し、電子線硬化銀ペーストの開発を行った。本報ではベース樹脂の選定と照射条件の検討を行い、メンブレンへの適応性について検討した結果を報告する。

We have been examining a fast-curing silver paste to enhance the productivity of MB products. Currently, we use a thermosetting paste. The flexibility of a circuit made of the paste deteriorates when the curing time is shortened because the cross-link density of the resin contained in the paste becomes smaller. So, we focus on an electron beam (EB) curing method that enables a silver paste to cure in a short time to develop the EB curing silver paste. This report deals with the selection of a base binder, the irradiation conditions, and the adaptability of the EB curing silver paste to the membrane.

1. ま え が き

近年、ノートブックやRF-IDタグ、およびタッチパネルなどのメンブレン(MB)配線板の需要が増大している。MB配線板は、PETフィルム上に導電性の銀ペーストをスクリーン印刷して回路形成を行っており、製法がシンプルで低コストであるといった特徴を有する。

MB製品に使用される銀ペーストは良好な導電性と折り曲げ性が求められる。現用の銀ペーストは、バイнда樹脂にポリエステル樹脂とイソシアネートの熱架橋(図1)を適用することにより導電性と折り曲げ性を達成している。しかし、硬化時間を短くしたり、硬化温度を下げると架橋密度が小さくなり、折り曲げ性などの特性が悪化する。そのため、現行の熱硬化手法では硬化時間の短縮や低温化には限界があり、生産性向上や省エネルギー化の障壁となる。そこで、本報では熱硬化系以外の新規硬化手法を銀ペーストに応用した結果について述べる。

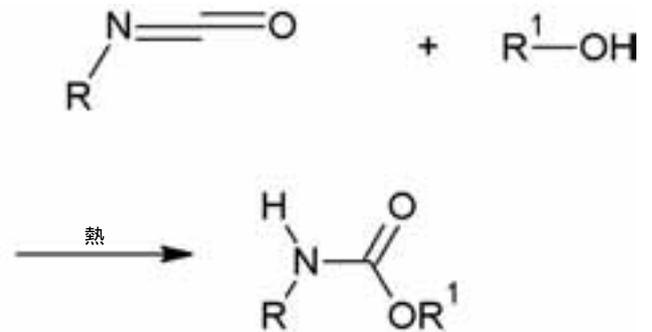


図1 熱硬化銀ペーストの硬化反応
Fig. 1. Curing reaction of silver paste.

表1 銀ペーストの硬化手法
Table 1. Curing method of silver paste.

	熱	UV	EB
硬化時間	数分~	数秒	瞬時
硬化性	厚膜可能	遮光性フィルターは使用不可	数百μmまで密度の制限あり
ラインの長さ	長い(数十m)	数m以内	数m以内
耐環境性	悪い(熱臭気)	問題なし(無溶剤)	問題なし(無溶剤)
エネルギー効率 (EBを1とした比較)	40~200	3~30	1

2. 電子線硬化手法の選定

2.1 硬化手法の比較

紫外線(UV)硬化や電子線(EB)硬化技術は環境問題、省エネルギー、生産性向上などの問題に対処できる硬化

1 機能部品開発部
2 機能部品開発部 グループ長
3 互応化学工業株式会社

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
MB	Membrane	メンブレン
EB	Electron Beam	電子線
UV	Ultra Violet	紫外線
PET	Polyethylene Terephthalate	ポリエチレンテレフタレート
Tg	Glass Transition Point	ガラス転移点：非晶質で、低温側のガラス状態と高温側のゴム状態に相転移する温度
飛程	Range	電子線が物質中を透過し、エネルギーを完全に失う距離
吸収線量	Absorbed Dose	単位質量の物質に電離放射線を照射して、そのイオン化作用により発生するエネルギー

手法として広く検討されてきた。その分野は、木材、紙、プラスチックや金属など多岐にわたり、印刷用インキとしても利用されている¹⁾。そこで、熱、UV、EBの3種類の硬化手法について銀ペーストへの適用性を比較した(表1)。熱硬化手法は架橋に時間を要することから高速

化は困難である。UV硬化手法は、硬化時間は短いですが銀粉を含んだペーストを硬化させることは困難である。一方、EB硬化手法は硬化時間が短く、銀粉を含んだペーストも硬化させることができることから、電子線の利用が最も好適であると考えた。また、エネルギー効率が高いこと、ペーストの無溶剤化が可能であることなど、耐環境性に優れている。

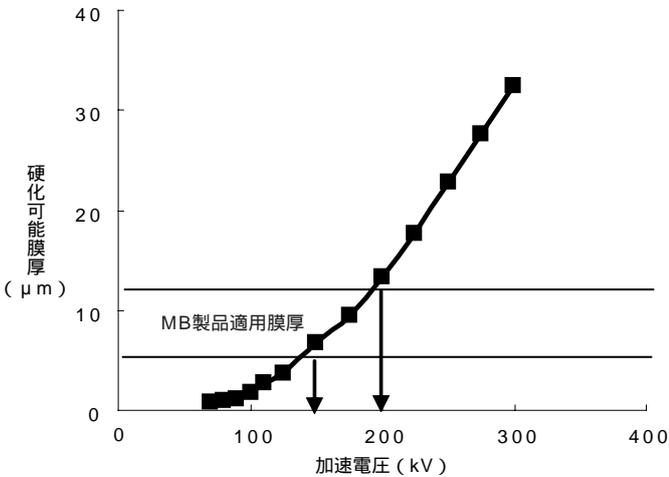


図2 加速電圧と硬化可能膜厚

Fig. 2. Possible curing thickness to accelerating voltage.

表2 熱硬化とEB硬化の技術的比較
Table 2. Comparison of thermal curing and EB curing.

	熱	EB
主剤の分子量	大(数千~数十万)	小 (モノマ: 100~500, オリゴマ: 500~10000)
固形分	少(50~80%)	多(90~100%)
硬化方式	溶剤の除去と架橋	重合反応(主にラジカル重合, カチオン重合の場合あり)
硬化皮膜の構造	2次元構造が架橋点の少ない3次元構造	架橋点の多い3次元構造

表3 銀ペーストの必要特性
Table 3. Required characteristics of silver paste.

要求特性	必要な塗膜特性
比抵抗	銀粉の最密充填 硬化収縮応力
折り曲げ性	高弾性、高伸度
鉛筆硬度	塗膜硬度

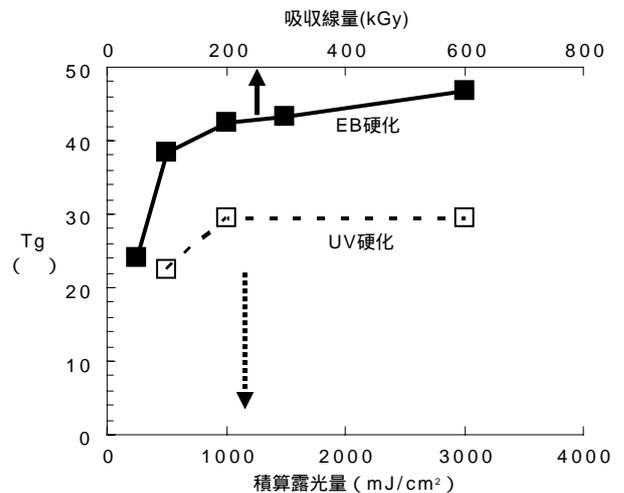


図3 UV硬化とEB硬化の違い

Fig. 3. Curing difference of between UV and EB.

2.2 電子線の銀ペースト硬化性

電子は物質中の原子を電離したり励起したりしながら進み、物質内部に進入していくにつれてエネルギーを放出する²⁾。電子線の透過可能な距離を飛程といい、これは次式で近似することができる³⁾。

$$R = 0.407E^{1.38}/D \quad 0.15 \text{ MV} < E < 0.8 \text{ MV} \dots (1)$$

R: 電子の飛程 (cm), E: 加速電圧 (MV), D: 物質の密度 (g/cm³)

この式から、電子線の透過能力は加速電圧と物質の密度に依存し、密度の大きい物質ほど電子線の減衰が大きくなるのがわかる。銀ペーストを硬化させるためには、電子線が塗膜内部まで透過し、硬化に必要なエネルギーを与える必要がある。

銀ペーストのMB製品適用膜厚を6~12 μmとした場合、塗膜内を均一に硬化できる加速電圧を算出すると150~200 kVであった(図2)。これを基に、実際にラジカル重合系のバインダに銀粉を添加したペーストを印刷し、EB照射した結果、加速電圧250 kVでは膜厚20 μmまで、300 kVでは膜厚30 μmまで塗膜内を均一に硬化することができた。この結果は、計算値とほぼ一致することから、MB製品には加速電圧300 kV以下の低加速電圧のEB照射装置が適用可能であることがわかった。

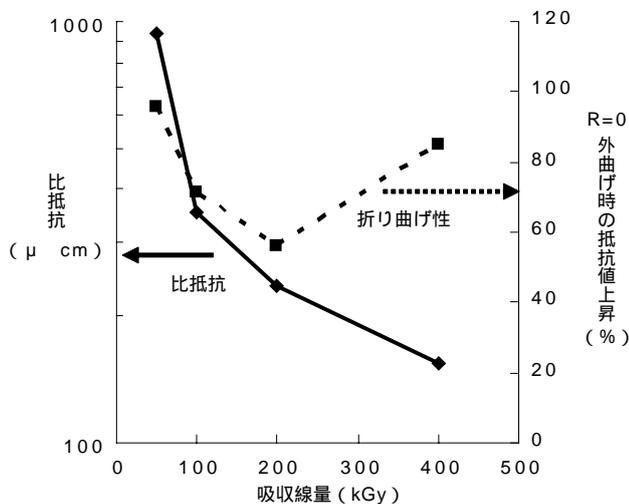


図4 要求特性の吸収線量依存性
Fig. 4. Dependency of required characteristics on absorbed dose.

表4 ペースト特性の比較
Table 4. Comparison of paste characteristics.

	熱硬化銀ペースト	EB硬化銀ペースト
硬化時間	5 min	瞬 時
比抵抗(μ cm)	40	60
折り曲げ性	R=0 外曲げOK	R=0 外曲げOK
鉛筆硬度	3H	H

3. 銀ペーストの配合検討

3.1 電子線硬化用バインダの選定

EB硬化用バインダは熱硬化用バインダと比較すると、樹脂の分子量や溶剂量、硬化反応などが全く異なる(表2)。銀ペースト塗膜に求められる特性として、導電性、耐折り曲げ性および鉛筆硬度などが挙げられる。これらの特性を満たすには塗膜の硬化収縮応力、適切な塗膜弾性および伸びが必要となる(表3)。EB硬化塗膜の特徴として、架橋密度の大きな3次元構造を形成しやすいことから^{4,5,6)}、塗膜弾性の制御と伸びの付与が重要になると考え、ラジカル重合系の中では比較的可とう性が良く、伸度が高い塗膜形成が可能であるウレタン系アクリレートを選択した^{7,8)}。

3.2 電子線照射条件の検討

硬化手法による塗膜特性の違いを把握するため、EBおよびUV硬化によるバインダ樹脂のTgを比較した。その結果、UV硬化に比べてEB硬化の方がTgは高く、架橋密度が大きくなっていることがわかった。また、EB硬化では吸収線量50 kGyから100 kGyにかけて架橋度が急激に高まり、100 kGy以降の変化は緩やかになっていることがわかった(図3)。吸収線量により塗膜の架橋密度が変化することから、塗膜特性の吸収線量依存性について調査を行った。その結果、比抵抗は吸収線量が大きくなるにつれて小さくなり、耐折り曲げ性は吸収線量200 kGyで最も良くなることがわかった(図4)。これは、吸収線量が小さいと硬化反応が不十分であり、吸収線量が大きいと架橋密度が大きくなり、塗膜の柔軟性が失われてしまうためであると考えられる。

3.3 配合検討

銀ペーストの特性改善には銀粉量とバインダ組成が重要であった。導電性改善には銀粉の最密充填が必要であり、銀粉量とバインダ量を最適化することで改善することができた。また、耐折り曲げ性改善には、高弾性、高伸度の塗膜を形成するために、単位分子量当たりの官能基数が少ないモノマを添加することで改善できることがわかった。この結果から、ペースト配合を最適化することで、現用の熱硬化銀ペーストとほぼ同等の特性を有し、高速硬化が可能な銀ペーストを開発することができた(表4)。

4. 電子線硬化銀ペーストの印刷性

開発した銀ペーストの印刷性を調査したところ、L/S=0.1/0.1 mmの回路形成が可能であり、熱硬化銀ペーストと比較すると回路幅が版の寸法通りに印刷できていることがわかった(図5)。これは、EB硬化銀ペーストはほぼ無溶剤であることと、バインダ樹脂の粘度回復が速いことから、回路形成後の滲み量が抑制されているためであると考えられる(図6)。

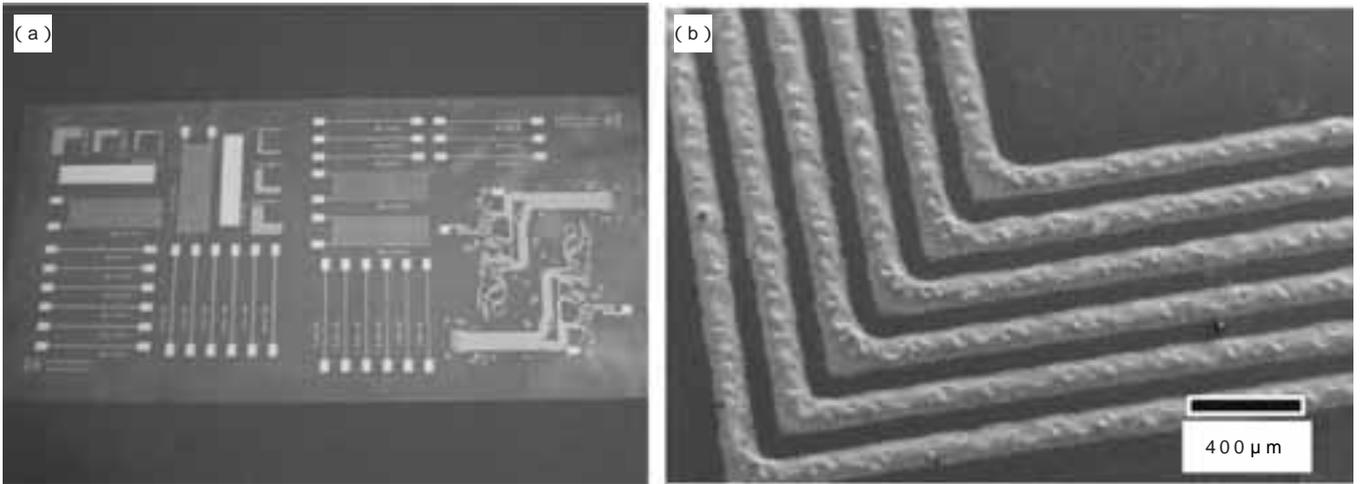


図5 EB硬化銀ペーストの印刷性 (a) 印刷フィルム, (b) 印刷パターン (L/S=100/100 μm)
 Fig. 5. Printability of EB curing silver paste.
 (a) Printed film, (b) Printed pattern (L/S=100/100 μm).

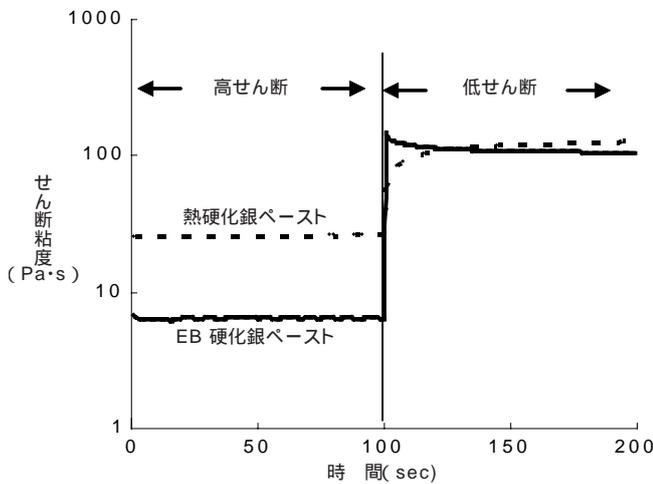


図6 EB硬化銀ペーストの流動特性
 Fig. 6. Flow property of EB curing paste.

5.むすび

本報では銀ペーストの新規硬化手法として電子線硬化手法を選択し、MB製品への適応性について検討した。その結果、開発ペーストの塗膜特性は実用レベルであり、高速硬化性とMB製品への適用性を兼ね備えたペースト配合を確立することができた。

また、銀ペーストの生産性向上にはペーストの高速硬

化のほかに高速印刷が必須である。そのため、ペースト流動性の改善を行い、高速印刷に対応可能なペースト開発を行っていく必要がある。

参考文献

- 1) 田端米穂ほか：UV・EB硬化材料の開発，シーエムシー出版，pp.187-212，2003
- 2) 遠藤真広ほか：放射線物理学，日本放射線技術学会，pp.85-92，2006
- 3) 氏平祐輔ほか：放射線取扱の基礎，日本アイソトープ協会，pp.49-53，2005
- 4) 実松徹司ほか：「ポリオールポリアクリラートのUV/EB硬化性」，高分子論文集，Vol.44，No.10，pp.753-760，1987
- 5) 伊藤真樹ほか：「水酸基を有するアクリレートモノマーの電子線重合・硬化特性」，高分子論文集，Vol.44，No.10，pp.771-777，1987
- 6) 瀬戸順悦ほか：「アクリル系オリゴマーの電子線硬化特性」，Vol.40，No.1，pp.9-15，1983
- 7) 市村國宏ほか：UV・EB硬化技術，シーエムシー出版，pp.10-50，2007
- 8) 赤松清ほか：感光性樹脂が身近になる本，シーエムシー出版，pp.121-165，2002