

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「低温・短時間硬化プリントド・エレクトロニクス用受容層材料の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 和歌山県中小企業団体中央会

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-2 研究体制

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

太陽電池やディスプレイのような大型電子機器の普及が進む中で、川下製造業者が、省廃棄物と省エネルギーを初めとして、低コストで大面積の製品を大量生産できる技術である、PEによる製造技術を導入しつつある。

一つの要望として、ディスプレイ関連製品を扱う川下会社からは回路の低抵抗化を目指した配線の微細化・厚膜化も求められている。

例えば、格子パターンに配線を印刷した透明導電性フィルムであれば、格子の緻密化のために細線が要求されている。

スクリーン印刷は他の印刷方法と比較して、厚膜化・印刷速度・設備投資・位置合わせのすべての長所を持ち、厚膜の微細配線（線幅：10 μ m、配線高さ：3 μ m）を高速で形成できる技術であるが、スクリーン印刷にて厚膜の微細配線を高速で形成するためには、配線のニジミや短絡を防止するための受容層が必要である。

我々は、これまでに熱硬化する事により耐熱性・耐薬品性・耐久性を満たすアクリル系受容層用樹脂を開発し、その試作品を情報家電分野・自動車分野への展開を考慮しているユーザーへ提出した結果、印刷配線のニジミ防止・短絡を防止するための機能・柔軟性は良好だが、川下企業が使用している導電性ペーストが低温・短時間化（130 $^{\circ}$ C以下 \times 15min以内）（省エネルギー、低価格化）に進む現状、熱硬化条件（150 $^{\circ}$ C \times 30min \sim 60min）が適合しておらず、熱硬化樹脂（ノニオン系&カチオン系）配合物の保存安定性（30 $^{\circ}$ C）が悪い事も指摘された。

現在は、各ユーザーから前記要望（30 $^{\circ}$ C \times 6ヶ月間）を満たした新しい受容層の開発を求められている。

新しい需要層を開発するに当たり、室温での保存安定性良好な光硬化系配合物が必要用であり、比較的高価なブロックカルボン酸を使わない低価格化の実現が課題である。

開発する技術は、透明導電性フィルムへ要求される高透明化・高導電性・低価格化・環境負荷低減を全て満たした材料を開発でき、より低価格で環境に優しい高機能性（高解像）ディスプレイの生産へと繋がるものである。

(2) 研究目的及び目標

本研究の目的は、印刷性（高解像性）・耐熱性・耐溶剤性・密着性を満たし、低価格化・環境負荷低減の点から室温にて運用可能な保存安定性を有し、低温・短時間にて硬化する導電性ペースト用受容層材料の開発、及びその量産化プロセスの確立である。

研究開発課題（サブテーマ）は4つであり、個々の課題の達成目標は以下の通りである。

① ラジカル重合可能な導電性ペースト用受容層用ポリマーの開発、及び量産化プロセスの確立

①-1 (メタ)アクリル基を導入した受容層用ポリマーの開発

低温・短時間で硬化する導電性ペースト用受容層材料としてUV及び熱で硬化が可能な受容層材料の合成検討を実施する。

導電性ペースト用の受容層材料としての要求性能（溶剤吸収性・透明性・硬さ・導電ペーストとの反応性等）を満たす最適な官能基を見つけるために、各種官能基を持ったポリマー合成を実施する。

合成したポリマーの印刷性評価を行いながら、最適な官能基の組み合わせ、導入量を決定する。

同時並行して、UV硬化可能な重合性官能基として(メタ)アクリル基をポリマーに導入する合成検討を実施する。

各種の単官能から多官能の(メタ)アクリル基を導入したポリマーの印刷性評価・硬化性評価よりフィードバックし、最適な重合性官能基及び導入量を決定する。

また、導電性ペーストの分析を行い、受容層とペーストとの印刷適性の相関を調べる。

目標：多官能メタアクリル基を有するポリマーにて下記を達成

- ・重量平均分子量 (Mw) の最適化
- ・重量平均分子量 (Mw) : 10万以上
- ・重合性官能基 (Y) [(メタ)アクリル基] の最適化
- (メタ)アクリル基の導入量 (モル%) : 1~20

①-2 (メタ)アクリル基を導入した受容層用ポリマーの量産化プロセスの確立

重合反応温度を±1℃の範囲内で制御するため、溶剤中にモノマー及び開始剤を一定スピードで滴下しながら反応する。

続いて、(メタ)アクリル基の導入反応を行う。原料の品質管理、及び反応温度の管理（設定温度±1℃）により本項目の目標を達成する。

目標：下記品質項目にて本ポリマーの量産化プロセスを確立する。

- ・重量平均分子量 (Mw) の制御
- ・重量平均分子量 (Mw) : Std.±30% (Std.は 10 万以上) にて管理
- ・重合性官能基 (Y) [(メタ) アクリル基] の導入量の制御
(メタ) アクリル基の導入量 : Std.±30% (Std.は 1~20 モル%) にて管理
- ・経時変化に対応した品質管理
- ・40°C×1 ヶ月間にて保管した時の重量分子量 (Mw) 変化 : 初期分析値の±5%以下

② 低温・短時間硬化のための配合技術確立

①で合成したポリマーへ熱ラジカル重合開始剤を添加し、受容層にて加熱過程の粘弾性を測定し、良好な硬化状態のポリマーに対しては、光ラジカル重合開始剤を添加し、受容層硬化測定装置にて光・熱硬化過程の粘弾性を測定する。

必要に応じ数種類のポリマーやモノマーを混合して同様の粘弾性を測定し、加熱過程の粘弾性挙動により、ポリマーの熱硬化の進行を調べる。

硬化後のポリマーを再度レオメーターで粘弾性を測定しガラス転移温度を測定する。

また、①で合成したポリマーへラジカル重合開始剤や安定剤を配合し、30°Cの熱促進試験を実施する。

- 目標：配合物が 130°C以下-15min 以内で硬化し、硬化後のガラス転移温度が 60°C以上
- : 6 ヶ月後の粘度が配合時の分析値±5%以下 (mPa・s/25°C)
 - : 6 ヶ月後の配合物に重合物等の沈殿物がない事

③ 製品としての受容層評価

③-1 印刷性評価

線幅測定

50 μm 線幅パターンを持つ 400 メッシュスクリーン印刷版を用い①で合成したポリマー及び②で配合した混合物を受容層としてフィルムへ塗布し、導電性ペーストを印刷、版の直線部分で印刷した部分を拡大観察により印刷後の線幅の最大最小部分・厚さを測定する。

厚さ測定は特殊レーザー顕微鏡にて実施する。良好な印刷性を有する受容層に対して、10 μm 線幅パターンを持つ印刷版 (スクリーン版) を用い、同様の印刷実験を行う。

- 目標：線幅の最大最小差が 15 μm 以下 (400 メッシュ版)、10 μm で 3 μm 以下 (500 メッシュ版または 590 メッシュ版)、厚さ 3 μm 以上。

③-2 耐溶剤性評価

受容層を塗布した基板へ直径 $50\mu\text{m}$ のバンプパターンを印刷し、導電性ペースト/受容層を硬化させ、せん断試験により強度試験を実施する。

また、各種溶剤に浸漬させ、浸漬後の強度を同様に測定する。

目標：導電性ペースト硬化後のせん断強度を 2.5kN/m 以上、10 分間の溶剤浸漬に対して溶剤浸漬前の強度の 50%以上

③-3 耐久性評価（イオンマイグレーション試験）

導電性ペーストを楕形パターンに印刷し硬化させた後、 $60^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ で楕形パターンの両端にバイアス（ $5\sim 20\text{V}$ ）を掛けリーク電流を測定しながら 500h まで保持し、配線の変色や短絡を観察する。

目標： $60^\circ\text{C}/90\%\text{RH}\times 500\text{h}$ 後で濁度 5%以下、イオンマイグレーション試験にて配線の変色無し

④ 光・熱デュアル硬化系の表面特性と接着メカニズムの解明

④-1 光・熱デュアル硬化系の表面特性の解明

光反応と熱反応を組み合わせた光・熱硬化系における硬化物の表面特性を明らかにする。

光反応による硬化反応と熱反応による硬化反応を組み合わせた時に得られる硬化膜のミクロ相分離が及ぼす硬化膜表面の親水性・疎水性を水接触角測定から評価する。

ポリエステルフィルムやポリオレフィンフィルム表面の水接触角値と類似の値を示す硬化膜の生成条件及び硬化膜の機械的特性や耐熱特性と硬化条件の関連を明らかにする。

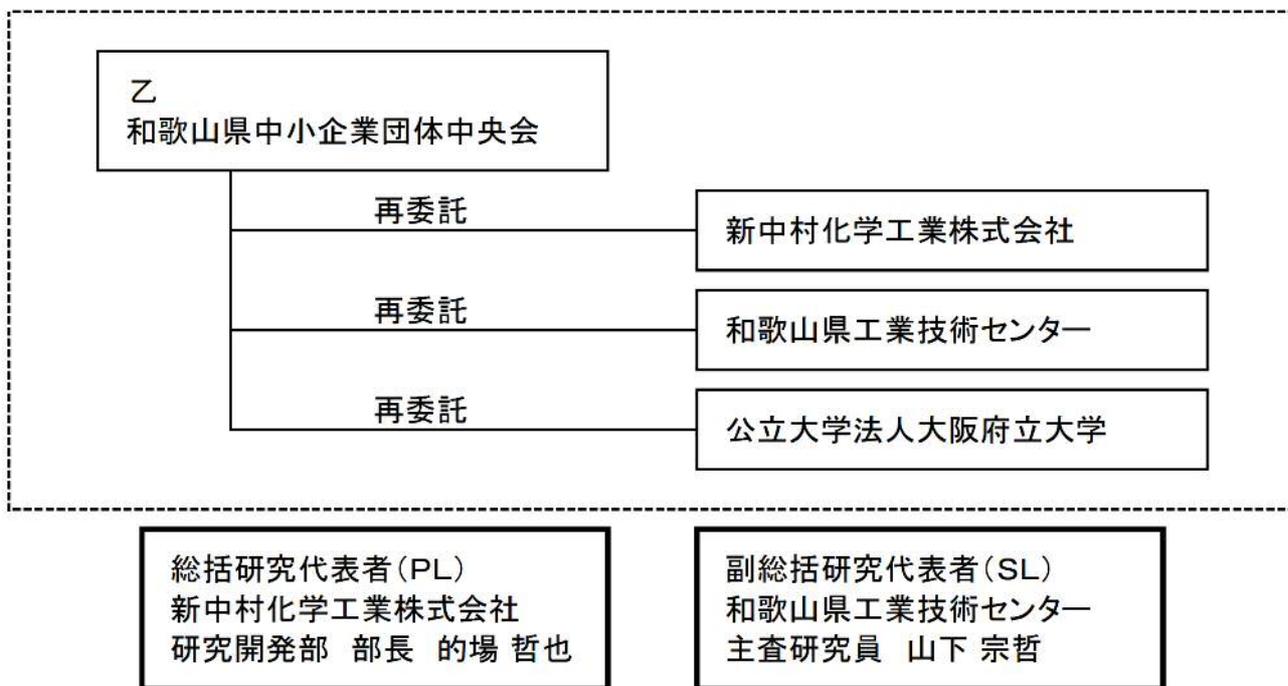
④-2 光・熱デュアル硬化系の接着メカニズムの解明

導電性ペーストの受容層となる光・熱デュアル硬化膜は、基板であるポリエステルフィルムやポリオレフィンフィルムと、優れた接着性を有する事必要である。

一方、硬化膜は、導電性ペーストを焼成した後の導電材との優れた接着性が必要で、硬化膜と基材および導電材との接着性能に及ぼす種々の因子を明確にし、高性能な受容層の開発に繋げる。

1 - 2 研究体制

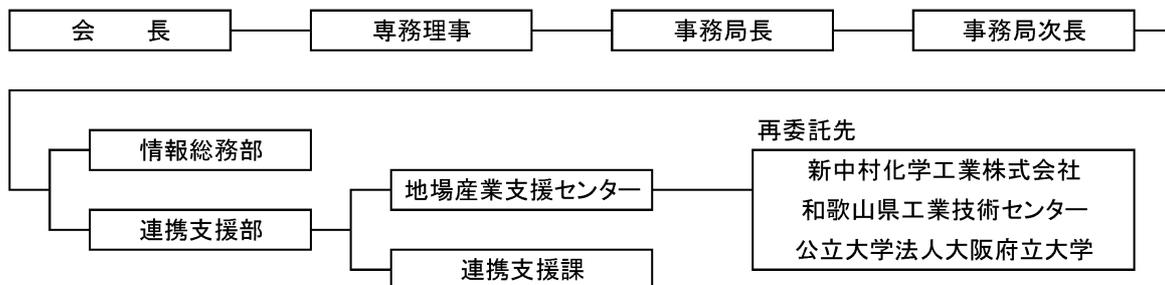
(1) 研究組織 (全体)



(2) 管理体制

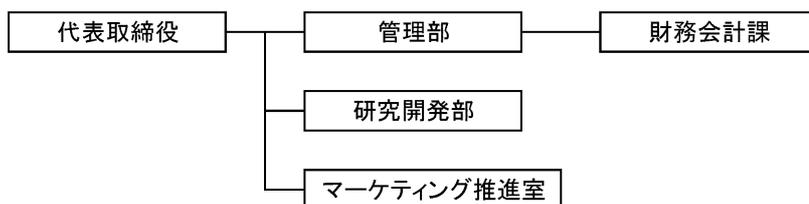
① 事業管理機関

[和歌山県中小企業団体中央会]

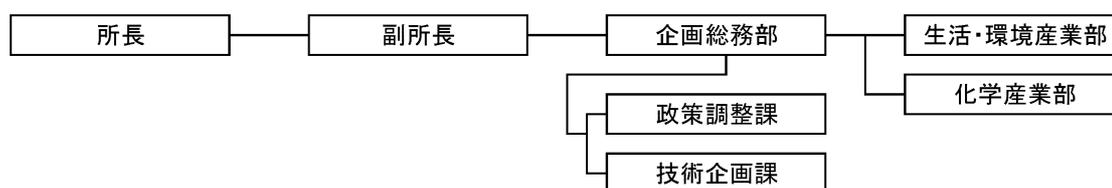


② 再委託先

[新中村化学工業株式会社]



[和歌山県工業技術センター]



[公立大学法人大阪府立大学]



(3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】和歌山県中小企業団体中央会

管理員

氏名	所属・役職
中井 祥之	事務局次長
松井 知弘	地場産業支援センター長
平中 克治	連携支援部 連携支援課 主任
上川 二三雄	連携支援部 地場産業支援センター 技術顧問
中村 嵩	連携支援部 地場産業支援センター 技術顧問

【再委託先】

新中村化学工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
高田 浩平	研究開発部 ポリマー1G GL 主席研究員	1、2、3-1
宮本 貴弘	研究開発部 ポリマー1G 研究員	1-1、2
葉室 淳也	研究開発部 ポリマー1G 研究員	1、3-1
伊豫 昌己	マーケティング推進室 室長	1-1

和歌山県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山下 宗哲	企画総務部技術企画課 主査研究員	2、3
宮崎 崇	生活・環境産業部 主査研究員	2、3
梶本 武志	生活・環境産業部 主任研究員	3
松本 明弘	化学産業部 主査研究員	1
森 一	化学産業部 主査研究員	1

公立大学法人大阪府立大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
岡村 晴之	大学院工学研究科 物質・化学系専攻 准教授	4

(4) アドバイザー

所 属 氏 名	主な指導・協力事項
白井 正充	光反応材料に関するアドバイス
国立大学法人大阪大学 菅沼 克昭	プリンテッド・エレクトロニクス全般に関するアドバイス
中沼アートスクリーン株式会社 森田 哲平	スクリーン印刷実験、及びスクリーン印刷業界の市場動向に関するアドバイス
太洋工業株式会社 浅井 頼明	フレキシブルプリント配線板、及びこれを使用した川下メーカーの市場動向に関するアドバイス

1-3 成果概要

① ラジカル重合可能な導電性ペースト用受容層用ポリマーの開発、及び量産化プロセスの確立

①-1 (メタ)アクリル基を導入した受容層用ポリマーの開発

フリーラジカル重合にて水酸基、カルボキシル基、またはイソシアネート基等を有するポリマーを合成し、その後イソシアネート基、グリシジル基、または水酸基を有する(メタ)アクリル基を有するモノマーを付加反応して、ラジカル重合可能な受容層用ポリマーを合成した。

重量平均分子量(Mw)が200000~399000、多官能メタアクリル基の導入量が16(モル%)の受容層用ポリマーの試作合成に成功した。

特に鮮明な印刷結果が得られ、分子量も最適化されており、目標をクリアした受容層用ポリマーを開発できた。

①-2 (メタ)アクリル基を導入した受容層用ポリマーの量産化プロセスの確立

最終試作合成した全てのポリマーは重合反応温度を±1℃の範囲内にて制御できた。

試作品の1つで40℃×1カ月保持後で粘度:210(mPa・s/25℃、保存安定性試験前の粘度と比較して4%増加)、外観:沈殿物なしの結果が得られ、目標をクリアした。

② 低温・短時間硬化のための配合技術確立

目標値である60℃以上のTgに対して、130℃-15minの硬化で55℃の結果を得た。

また、3官能アクリレートを導入した系ではtan δピークでTg=70℃の結果を得た。

配合液において40℃×1カ月保持後で粘度:14(mPa・s/25℃、保存安定性試験前と同値)、外観:沈殿物なしの目標をクリアした。

③ 製品としての受容層評価

③-1 印刷性評価

線径23μm、400番メッシュの印刷版にて50μm線幅部分で導電性ペーストを印刷した結果、それぞれのペーストとの組み合わせにより、印刷後の線幅の最大最小差15μm以下の結果になった。

印刷後の配線の高さとして、8.2μm、11.4μm、9.2μmなどの結果が得られ、目標である8(μm)以上の結果になった。

また、線形13μmの590番メッシュ版で10μm線幅のパターンを印刷した時、厚さは5.7μmが得られ、目標である3(μm)以上の結果となった。

③-2 耐溶剤性評価

目標である 2.5kN/m の 70%程度の 1.7kN/m の結果を得た。また、溶剤浸漬後の強度が溶剤浸漬前の強度の 50%以上の結果を得た。

③-3 耐久性評価（イオンマイグレーション試験）

目標である 60°C/90%RH で 500h 後の濁度上昇が 5%以下を達成した。また、イオンマイグレーション試験にて 60°C/90%RH で 500h 後の配線の変色無しを達成した。

④ 光・熱デュアル硬化系の表面特性と接着メカニズムの解明

④-1 光・熱デュアル硬化系の表面特性の解明

光・熱デュアル硬化系の表面特性の解明

適切な架橋剤を使用することにより、光照射の下、80°C、17 分間での加熱という光・熱デュアル硬化系を確立し、低温・短時間硬化を実現した。

光・熱デュアル硬化系において、ブレンド膜が最も有望であり、全てのフォーミュレーションに対し、滑らかな表面が得られた。

④-2 光・熱デュアル硬化系の接着メカニズムの解明

受容層材料の接着力を検討する手法として、走査プローブ顕微鏡を用いたフォースカーブ測定、および引っ張り試験機により引っ張り剪断接着強さを測定した。

フォースカーブ測定において、サンプル間に表面自由エネルギーの差がない場合、ブレンド膜のガラス転移温度を反映した。

引っ張り剪断接着強さにおいて、光・熱デュアル硬化系の有用性が見出せ、ブレンド膜の引っ張り剪断接着強さが最も高いことも分かった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

和歌山県中小企業団体中央会

〒640-8152 和歌山県和歌山市十番丁 1 9 番地 和島十番丁内

担当者：平中 克治 e-mail: hiranaka@chuokai-wakayama.or.jp

Tel:073-431-0852 Fax:073-431-4108

第2章 本論

① ラジカル重合可能な導電性ペースト用受容層用ポリマーの開発、及び量産化プロセスの確立

①-1 (メタ)アクリル基を導入した受容層用ポリマーの開発

フリーラジカル重合にて水酸基、カルボキシル基、またはイソシアネート基等を有するポリマーを合成し、その後イソシアネート基、グリシジル基、または水酸基を有する(メタ)アクリル基を有するモノマーを付加反応して、ラジカル重合可能な受容層用ポリマーを合成した。

表1に合成したポリマーの一覧(抜粋)を示す。重量平均分子量(Mw)が180000~399000、多官能メタアクリル基の導入量が16~26(モル%)の受容層用ポリマー(品名:バナレジンKV-2920,KV-2944,KV-2946,KV-2971,KV-2973,KV-2975,KV-2976)の試作合成に成功した。

特にKV-2944,KV-2946は鮮明な印刷結果が得られ、分子量も最適化されており、目標をクリアした受容層用ポリマーを開発した。

表1 受容層用ポリマー一覧(抜粋)

品名	分子量(Mw)	内容
KV-2900	50000	MMA/nBMA/2HEMA/アミノ基含有モノマー←MOI
KV-2902	80200	KV-2900の分子量アップ品
KV-2905	73400	KV-2902の二重結合量アップ品
KV-2911	1660000	MMA/nBMA/水酸基含有モノマーX←MOI
KV-2913	136000	KV-2905の分子量アップ品
KV-2914	122000	KV-2915のアミノ基含有モノマー減量品
KV-2915	88500	KV-2902の分子量アップ品
KV-2916	143000	KV-2914の二重結合量アップ品
KV-2919	17000	MMA/nBMA/MOI←多官能モノマーA
KV-2920	399000	KV-2919の多官能モノマーA増量品
KV-2926	22300	KV-2920のnBMA増量、MMA減量品
KV-2937	N.D. (THF不溶)	MMA/nBMA/MOI←多官能モノマーB
KV-2944	182000	MMA/nBMA/GMA←多官能モノマーC
KV-2946	200000	KV-2944の低塩素品
KV-2970	142000	MMA/nBMA/水酸基含有モノマーX←多官能モノマーD
KV-2971	211000	KV-2970の分子量アップ品
KV-2972	175000	KV-2973の二重結合量減量品
KV-2973	201000	KV-2971の二重結合量減量品

KV-2974	151000	KV-2975 のアミノ基含有モノマー導入品
KV-2975	200000	KV-2971 の二重結合量減量品
KV-2976	200000	KV-2975 の水酸基量減量品
KV-2977	131000	KV-2974 の二重結合量減量品

MMA：メタクリル酸メチル

nBMA：メタクリル酸ノルマルブチル

2HEMA：メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

MOI：メタクリル酸 2-イソシアナトエチル

①-2 (メタ) アクリル基を導入した受容層用ポリマーの量産化プロセスの確立

本年度試作合成した全てのポリマーは重合反応温度を±1°Cの範囲内にて制御できた。

KV-2946 の 40°C×1 カ月保持後で粘度：210 (mPa・s/25°C) (保存安定性試験前の粘度と比較して 4%増加)、外観：沈殿物なしの結果が得られ、目標をクリアした。

② 低温・短時間硬化のための配合技術確立

前項で合成したポリマーへ架橋剤および開始剤を添加し、直径 8mm の平板へ試料を塗布し、周波数 1Hz、昇温速度 5°C/min の昇温過程における粘弾性を測定した。

このときの昇温過程における $\tan \delta$ の低下開始温度を熱硬化開始温度とした。

また、測定器中で試料を熱硬化させた後、室温に冷却後再度 5°C/min で昇温させ、昇温過程の粘弾性を測定した。

このときの G'' (損失剛性率) の極大値を T_g とした。

また、一部のポリマーについては、開始剤を配合した後、ポリマーをテフロンシートの上に任意の量で塗布し、45°C×60min→80°C×10min→130°C×15min の加熱行程で硬化させ、DMA 測定用のフィルムを作製した。

DMA を用い昇温速度 5°C/min で粘弾性測定を行い、このときの E'' (損失弾性率) の極大値を T_g とした。

次ページ表 2 に熱硬化開始温度と硬化後の T_g のまとめを示す。

目標値である 60°C以上の T_g に対して、130°C-15min の硬化で 55°Cの結果を得た。

また、3 官能アクリレートを導入した系では $T_g=70°C$ の結果を得た。

KV-2911 系配合液において 40°C×1 カ月保持後で粘度：14 (mPa・s/25°C、保存安定性試験前と同値)、外観：沈殿物なしの目標をクリアした。

表 2 熱硬化開始温度および硬化後のガラス転移温度

配合条件	硬化開始温度 (°C)	ガラス転移温度 (°C)
KV-2900 パーヘキサ HC:2.5wt%	100	52
KV-2900/A-9300=2/1 パーヘキサ HC:2.5wt%	100	
KV-2900/A-9300=4/1 パーヘキサ HC:2.5wt%	100	
KV-2900/A-9300=4/1 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2902 パーヘキサ HC:2.5wt%	100	55
KV-2902 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2902	130	
KV-2905 パーブチル O:2.5wt%		40
KV-2911 パーブチル O:2.5wt%		39
KV-2911/A-9300=95/5 パーブチル O:2.5wt%		38
KV-2913 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2914 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2915 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2916 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2917 パーブチル O:2.5wt%	85	
KV-2920 パーブチル O:2.5wt%	90	70
KV-2920 パーヘキサ HC:2.5wt%	105	
KV-2926 パーブチル O:2.5wt%	90	70
KV-2970 パーヘキサ HC:2.5wt%		49
KV-2971 パーヘキサ HC:2.5wt%		38
KV-2972 パーヘキサ HC:2.5wt%		54
KV-2973 パーヘキサ HC:2.5wt%		32
KV-2974 パーヘキサ HC:2.5wt%		56
KV-2975 パーヘキサ HC:2.5wt%		38
KV-2976 パーヘキサ HC:2.5wt%		35
KV-2977 パーヘキサ HC:2.5wt%		55

③ 製品としての受容層評価

③-1 印刷性評価

線幅差測定用として、SUS304 製、線径 23 μ m、平織り、カレンダー加工有り、黒染め有り、40 μ m 厚、400 番メッシュに厚さ 13 μ m の樹脂を塗布したスクリーン印刷版を用いた。

また、スクリーン印刷機は LZ-1232（ニューロング精密工業製）を用いた。

各ポリマーを溶媒で 2 倍に希釈し、PET フィルムへ No10 のバーコーターを用い受容層を塗布し、45°C-30min で乾燥させた、乾燥後の受容層の厚さは 2~3 μm であった。

受容層を塗布した PET フィルムへスクリーン印刷版を用いて導電性ペーストを印刷した。なお、スクリーン印刷時のスキージ条件は、スキージ幅 170mm、スキージ速度 30mm/s、スキージ角度 70°、印圧 0.15MPa、背圧 0.05MPa、クリアランス 1.5mm とした。50 μm 線幅設計の部分スクリーン印刷型微細金属配線付きフィルム観察測定装置（島津サイエンス西日本製）で観察し線幅を測定した。

配線の厚さの測定はスクリーン印刷型微細金属配線付きフィルム 3 次元観察測定装置（島津サイエンス西日本製）を使用して測定した。

印刷製が良好な系を中心に、500 番メッシュで線径 16 μm または 590 番メッシュで線径 13 μm に樹脂厚 8 μm で 10 μm 以下の線幅パターンを持つスクリーン印刷版を用い、同様の印刷実験を行い、400 メッシュ版と同様に線幅と高さを測定した。

線径 23μm、400 番メッシュの印刷版にて 50μm 線幅部分で導電性ペーストを印刷した結果、KV-2911、KV-2937、KV-2944、KV-2946、KV-2970、KV-2971、KV-2972、KV-2973、KV-2975、KV-2976 について、それぞれのペーストとの組み合わせにより、印刷後の線幅の最大最小差 15μm 以下の結果になった。

表 3 に 50μm 線幅の印刷パターン観察結果より測定した線幅のまとめを、図 1 に KV-2946 を受容層として用いた場合の 50μm 線幅の印刷パターン観察図を示す。

表3 50 μm線幅測定結果（CA-2503-4、最大最小差順）

	版の線幅 (μm)	平均 (μm)	最小 (μm)	最大 (μm)	最大最小差 (μm)
KV-2944	47	47.9	45.3	51.9	6.6
KV-2946	48	52.5	56.5	48.6	7.9
KV-2909	55	66.0	61.5	71.9	10.4
KV-2971	50	52.0	46.1	57.4	11.3
KV-2976	50	48.3	42.4	54.0	11.6
KV-2911	55	62.2	55.3	68.6	13.3
KV-2937	48	59.1	53.2	66.9	13.7
KV-2970	50	51.0	44.1	57.8	13.7
KV-2972	50	51.2	44.1	58.2	14.1
KV-2973	50	52.7	44.9	59.0	14.1
KV-2975	50	49.9	43.2	57.6	14.4
受容層なし(易接着面)	55	72.0	57.4	89.0	31.6



受容層なし

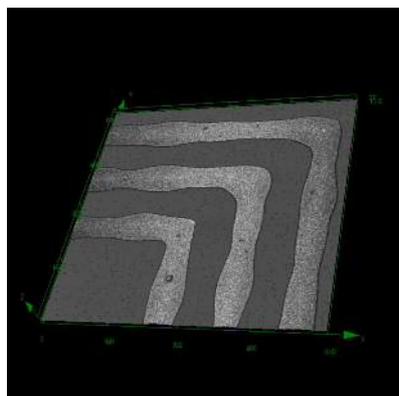
KV-2946

図1 KV-2946を受容層として用いた場合の50μm線幅の印刷パターン観察図

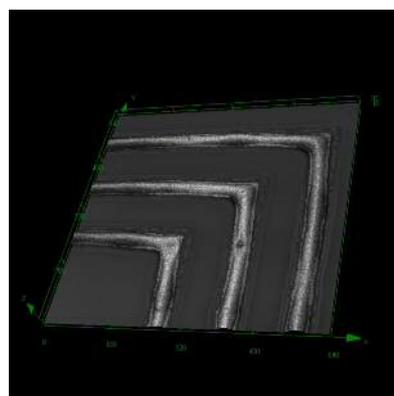
表4に50μm線幅の印刷パターンの焼結後における配線の高さを、図2に観察図を示す。

表4 印刷・焼結後の高さ測定結果【400メッシュ版、版の線幅48.0(μm)】

	銀ペースト	高さ (μm)
KV-2946	CA-2503-4	9.2
受容層なし(易接着面)	CA-2503-4	4.4



受容層なし



KV-2946

図2 印刷・焼結後の観察結果【400メッシュ版、版の線幅48.0(μm)】

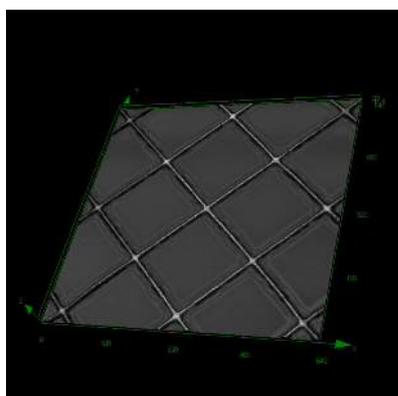
導電性ペーストとしてCA-2503-4を用いた場合、KV-2946の高さは9.2μmとなり、目標値の8μmより高くなった。受容層を用いない場合の高さは4.4μmとなり、受容層を使用する事により、線幅の広がりを抑制するだけではなく、高アスペクトな印刷が可能である事が確認できた。

表 5 に 10 μm 線幅の印刷パターン of 焼結後における配線の高さを、図 3 に観察図を示す。

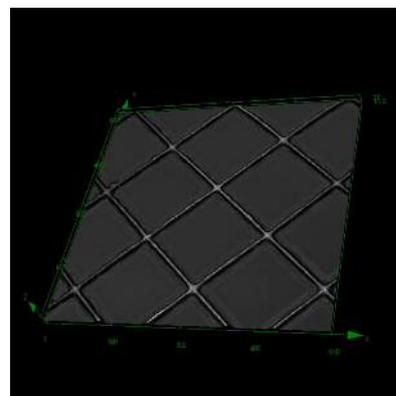
表5 印刷・焼結後の高さ測定結果

【590メッシュ版、銀ペースト：CA-2503-4】

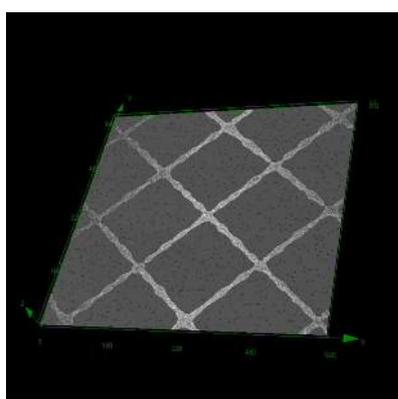
	版のL/S(設計値) (μm)	高さ (μm)
KV-2946	6/194	5.2
KV-2946	7/193	5.7
受容層なし(易接着面)	6/194	1.6
受容層なし(易接着面)	7/193	1.6



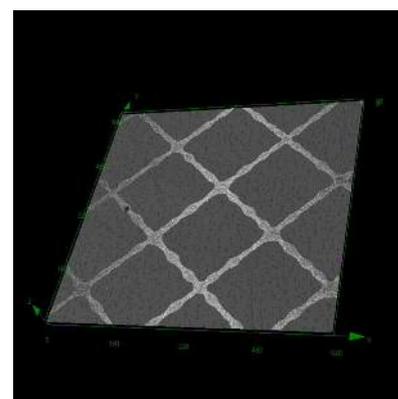
KV-2946
L/S=6/194 (μm)



KV-2946
L/S=7/193 (μm)



受容層なし(易接着面)
L/S=6/194 (μm)



受容層なし(易接着面)
L/S=7/193 (μm)

図 3 印刷・焼結後の観察結果【590メッシュ版、版の線幅 10 (μm) 程度】

CA-2503-4 を用いた場合、KV-2946 の高さは $5.2\ \mu\text{m}$ 【版の L/S=6/194 (μm) (設計値)】、 $5.7\ \mu\text{m}$ 【版の L/S=7/193 (μm) (設計値)】 となり、目標の $3\ \mu\text{m}$ より高くなった。

受容層を使用しない場合は $1.6\ \mu\text{m}$ 【版の L/S=6/194 (μm) (設計値)】、 $1.6\ \mu\text{m}$ 【版の L/S=7/193 (μm) (設計値)】 となった。

よって受容層を使用する事により、線幅の広がりを抑制するだけでなく、高アスペクトな印刷が可能である事が確認できた。

③-2 耐溶剤性評価

③-1 で合成したポリマーへ開始剤を添加し、PET フィルム (A4100) の易接着面に塗布し乾燥させた後、 $\phi 50\ \mu\text{m}$ のパターンを持つ厚さ $50\ \mu\text{m}$ のメタルマスク版を用い、円形パターンの導電性ペーストの印刷を行った。

印刷後のフィルムを 150°C -30min で硬化させ、dage 製ボンドテスター5000 を用い、円形パターンに対してせん断速度 $50\ \mu\text{m/s}$ で強度試験を行った。また、硬化後のフィルムについて、各溶剤へ 10 分浸漬させ、ウエスで溶剤を拭き取った後、同様のせん断試験を行った。

表 6 および表 7 にせん断試験の結果を示す。

目標である 2.5kN/m の 70% 程度の 1.7kN/m の結果を得た。また、溶剤浸漬後の強度が溶剤浸漬前の強度の 50% 以上の結果を得た。

表 6 せん断試験結果

受容層	印刷幅 (μm)	強度 (kN/m)
KV-2920、パーブチル O:2.5wt%	52	1.6
KV-2920、パーブチル O:2.5wt%、 KBM403:2.5wt%	54	1.6
KV-2920、パーヘキサ HC:2.5wt%	54	1.5
KV-2926、パーブチル O:2.5wt%	60	1.7
KV-2911、パーブチル O:2.5wt%	32	1.2

表 7 溶剤浸漬前後のせん断試験結果

受容層	印刷幅 (μm)	強度 (kN/m)
KV-2971、パーヘキサ HC:2.5wt%	53	1.9
KV-2971、パーヘキサ HC:2.5wt%、 メタノール 10 分浸漬	51	2.2
KV-2971、パーヘキサ HC:2.5wt%、 アセトン 10 分浸漬	53	1.4
KV-2971、パーヘキサ HC:2.5wt%、 プロピレングリコールモノメチルエーテル 10 分浸漬	50	1.2

③-3 耐久性評価 (イオンマイグレーション試験)

③-2の印刷実験と同様の基板を用意し、導電性ペーストを楕形パターンに印刷した。

SUS304 製、線径 $16\mu\text{m}$ 、平織り、カレンダー加工有り、黒染め有り、 $20\mu\text{m}$ 厚、500 番メッシュに厚さ $10\mu\text{m}$ の樹脂を塗布したスクリーン印刷版を用いた。

スクリーン印刷機は LZ-1232 (ニューロング精密工業製) を用いた。

なお、スクリーン印刷時のスキージ条件は、スキージ幅 170mm 、スキージ速度 30mm/s 、スキージ角度 85° 、印圧 0.15MPa 、背圧 0.1MPa 、クリアランス 1.5mm とした。

印刷した基板を 150°C -30 分間加熱し、治具に固定し、 $60^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ の環境試験器中に保管し、イオンマイグレーション評価装置を用い、バイアス 15V をかけながら、楕形パターン間の絶縁抵抗を測定した。

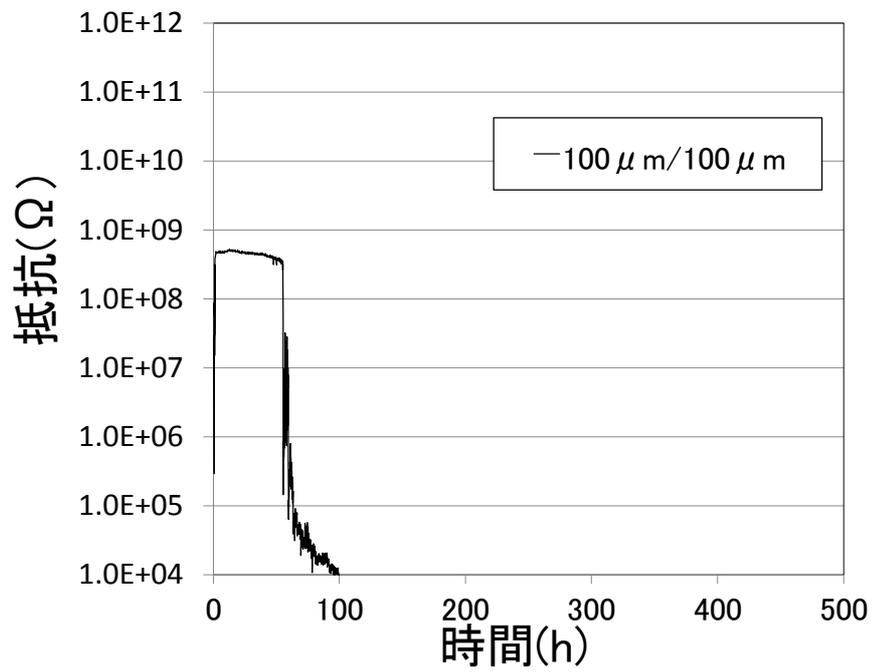
単官能タイプの受容層で硬化が不十分のためイオンマイグレーションが発生したと考えられる。

合成に用いたモノマーに塩素が含まれるポリマーではイオンマイグレーションが容易に発生している。

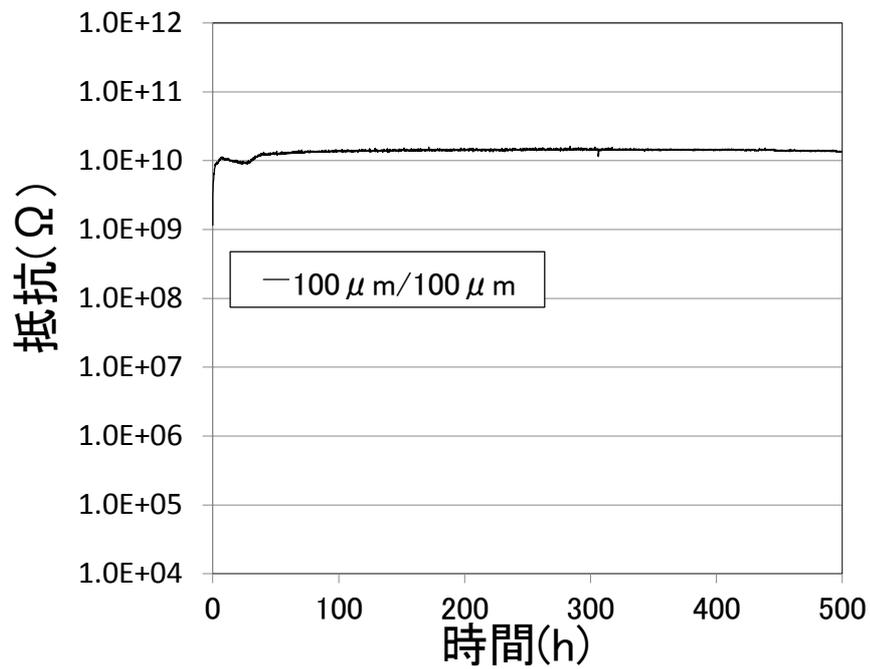
特に KV-2944 は配線の著しい変色が確認できた。KV-2946 は、KV-2944 に用いた多官能モノマーC を低塩素品に変えたため、イオンマイグレーションの発生が KV-2944 に比べて押さえられた。

KV-2970~KV-2977 については、絶縁抵抗の低下はほとんど起こらず、外観観察では変色が起こらず、拡大観察でもマイグレーションが発生した形跡はない (図 5)。

目標である $60^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ で 500h 後の濁度上昇が 5%以下を達成した。また、イオンマイグレーション試験にて $60^\circ\text{C}/90\%\text{RH}$ で 500h 後の配線の変色無しを達成した。



KV-2944/光開始剤/パーヘキサ HC (2.5wt%)



KV-2946/光開始剤/パーヘキサ HC (2.5wt%)

図4 60°C/90%RH 環境下における楕形配線部の絶縁抵抗の変化(バイアス 15V)

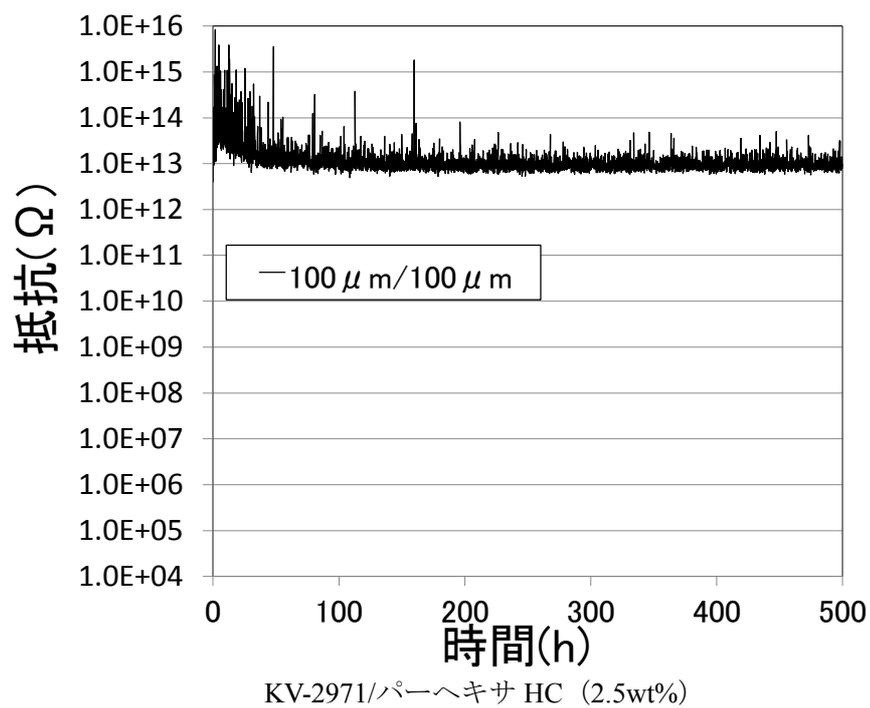


図4 続き



Line/Space=100μm/100μm
KV-2971/パーヘキサ HC (2.5wt%)

図5 60°C/90%RH-500h 保持後の拡大観察結果 (バイアス 15V)

④ 光・熱デュアル硬化系の表面特性と接着メカニズムの解明

④-1 光・熱デュアル硬化系の表面特性の解明

表面特性を検討のため、光・熱デュアル硬化系の最適化を行った。

具体的には、新中村化学工業株式会社製の各種受容層用ポリマーのうち、印刷性能の良好な KV-2944 および KV-2946 に対象を絞り、架橋剤、光ラジカル開始剤の最適フォーミュレーションの決定を行った。

加熱と光照射を併用することによる、光・熱デュアル硬化系を構築することにより、受容層の低温、短時間硬化が実現できる。

ベース樹脂として KV-2944 および KV-2946 を用いた。

KV-2946 は KV-2944 の塩素含有量を減少させたものであり、KV-2944 に対する印刷された回路の安定性向上が確認されている。

KV-2944 および KV-2946 は、ベースポリマーに加えて、過剰のメタクリル酸 2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルをベースポリマーポリマー1 分子に対して 60 分子含む。

過剰のメタクリル酸 2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルは受容層の架橋剤として働く。

架橋剤として、3 官能アクリラートである A-9300、6 官能アクリラートである A-DPH およびウレタンアクリラートである UA-1282BK を使用した。

光ラジカル開始剤として HCPK を用いた。

受容層ポリマーとして KV-2944 または KV-2946 を選択し、適切な架橋剤を使用することにより、光照射の下、80°C、17 分間での加熱という光・熱デュアル硬化系を確立し、低温・短時間硬化を実現した。

光・熱デュアル硬化系において、KV-2944/A-9300/UA-1282BK (100/20/5, 重量比) ブレンド膜が最も有望であった。

④-2 光・熱デュアル硬化系の接着メカニズムの解明

光・熱デュアル硬化系の接着メカニズムを検討するにあたり、光・熱デュアル硬化系における接着力を評価する方法を確立する必要がある。また、3-4-1 項で検討した光・熱デュアル硬化系のフォーミュレーションがどのように接着力への影響を及ぼすかについても検討した。

接着力は、SPM 探針と試料表面との力学的相互作用を表すフォースカーブから評価を行った。本法は、前年度その有用性を確立した。フォースカーブ測定の概略を図 2 に示す。

①カンチレバーを試料表面へ近づける。②探針が試料表面と接触する。③探針で試料表面を押し込み、カンチレバーがたわむ。④カンチレバーを試料表面から離す方向に動かす。カンチレバーのたわみが少なくなる。さらにカンチレバーを試料表面から離す方向に動かし試料表面の位置からも離れるが、探針が試料表面に吸着されてカンチレバーが逆側にた

わむ。⑤試料表面から離れるほどカンチレバーのたわみが大きくなり、それによる力が吸着力に勝ったポイントで探針が試料表面から外れてカンチレバーのたわみが無くなる。

②-③あるいは③-④の傾きはカンチレバーのバネ定数であり、試料表面の位置②から探針が試料表面から外れた位置④までの距離との積が接着力に相当する。コンタクトモード SPM により硬化樹脂表面の形状を測定後、任意の場所でのフォースカーブを測定して接着力を解析した。

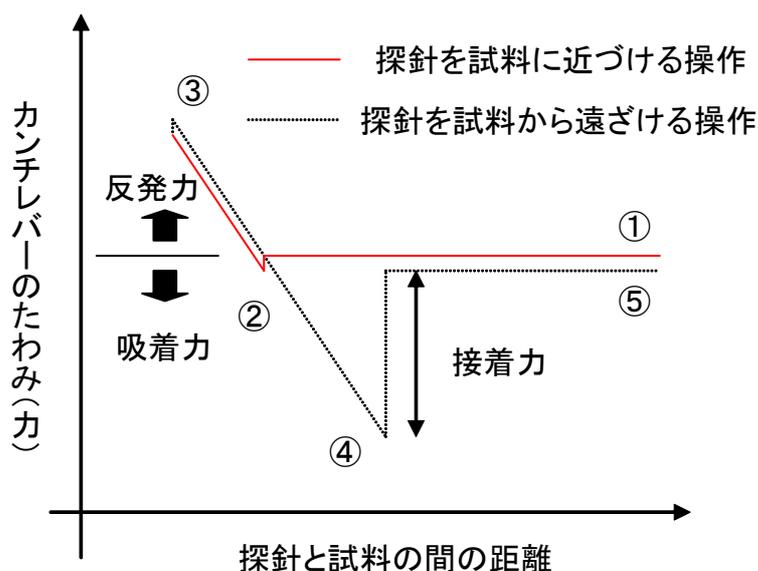


図 6 フォースカーブ測定結果の概略図

また、基板と受容層界面の引張り剪断接着強さを JIS 規格 K6850 に準じた引っ張り強度試験により直接測定した。

KV-2944/A-9300/UA-1282BK ブレンド膜系における接着力は、フォースカーブ測定においては、KV-2944 > KV-2944/A-9300 > KV-2944/A-9300/UA-1282BK となり、それらのサンプル間に表面自由エネルギーの差はほとんどないことから、ブレンド膜のガラス転移温度の低い順となった。

引張り剪断接着強さにおいては、フォースカーブ測定結果の逆となった。実用においては、引張り剪断接着強さが重要であり、光・熱デュアル硬化系の有用性が見出せた。また、KV-2944/A-9300/UA-1282BK ブレンド膜の引張り剪断接着強さが最も高いことが分かった。

最終章 全体総括

(1) 研究開発成果

プリントド・エレクトロニクス(PE)に対応した低温・短時間硬化（130℃以下×15min以内）に対応した受容層材料の開発に成功した。

スクリーン印刷にて L/S=6/194(μ m)、高さが 5.2 μ m の銀配線が得られた。

また、イオンマイグレーション試験にて 60℃/90%RH で 500h 後の配線の変色は無く、本研究開発の目標を概ね達成した。

(2) 研究開発後の課題・事業化展開

概ね目標の性能を達成したが、研究開発中のユーザーニーズが変化により性能や使用方法、保管方法等に改善が必要なおそれがある。

今回開発した試作品を想定ユーザーへ提出しながらニーズの精査を行い、目標性能を修正し補完研究を行いながら上市を目指していく。