

印刷技術による抵抗体の作製と焼成温度の低温化

的場彰成* 奥谷潤* 筒口善央*

近年、電子機器の多機能化、高性能化に伴い、より小さい電子部品を用いた高密度実装が求められている。このような電子部品の小型化により、従来のはんだ付けでは部品と配線の接合の信頼性確保が難しいことが課題となっている。その課題解決のため、電子部品と配線を印刷によって直接作製するプリントドエレクトロニクスが注目されている。そこで本研究では、高抵抗化が可能で安価な材料であるニッケル-クロム(Ni-Cr)系材料に着目し、印刷用のNi, Cr抵抗体ペーストの作製と焼成温度の低温化を行った。その結果、Ni, Cr錯体粒子を溶かした溶液とNi, Cr金属粒子、ガラスフリットから印刷用のNi, Cr抵抗体ペーストを作製し、また配合条件を調整することにより焼成温度を800℃から600℃に低温化できることを確認した。

キーワード: 印刷技術, ニッケル-クロム, 抵抗体ペースト

Manufacturing Resistor Elements Using Printing Technology and the Lowering of Firing Temperatures

Akinari MATOBA, Jun OKUTANI and Yoshiteru DOUGUCHI

In recent years, the multifunctionalization and high performance of electronic devices have brought with them requirements for high-density mountings using smaller electronic components. Due to the miniaturization of such electronic components, it has become difficult to ensure the reliability of connections using conventional soldering. Printed electronics, in which electronic parts and wiring are printed directly onto substrates, have been attracting attention in order to solve this problem. In this study we focused on nickel-chromium (Ni-Cr)-based materials, which are low-cost and can provide high resistivity, and attempted to create a Ni, Cr resistor paste for printing at lower firing temperatures. As a result, a Ni, Cr resistor paste for printing could be produced by synthesizing a solution of Ni and Cr complex particles with Ni and Cr metal particles and glass frit. We also confirmed that firing temperatures could be lowered from 800 °C to 600 °C by adjusting synthesis conditions.

Keywords: printed electronics, nickel-chrome, resistor paste

1. 緒 言

近年、スマートフォンなど電子機器の多機能化、高性能化が進んでいる。それに伴い内部の電子部品の更なる小型化、高集積化が進められており、従来のはんだ付けでは接続信頼性の確保が難しくなっている。そこで、電子部品と配線を直接電子基板上に作製することで接続信頼性を確保する印刷技術が注目されている。この技術はプリントドエレクトロニクスと呼ばれており、様々な電子部品への応用が試みられている¹⁾。

電子回路形成で欠かせない電子部品の一つに電気抵抗体がある。現在の印刷技術では銀(Ag)などの単一金属ペーストや酸化ルテニウム(RuO_2)などが用いられて

いる。しかし、いずれも材料コストが高く、特に RuO_2 の場合は焼成温度800℃以上が必要で製造コストも高いという課題がある。そこで本研究では、高抵抗化が可能かつ安価な材料であり、抵抗体としてよく使用されるニッケル-クロム(Ni-Cr)合金に注目した。これまで単一金属や金属酸化物を使用したものはあったが、2種類の金属材料を印刷可能なペーストにした開発例はない。そこで本研究では印刷可能なNiとCrの2種類の金属から成るNi, Cr抵抗体ペーストを開発したので報告する。この中で、Ni, Cr系材料として金属錯体及び金属粒子を用いることにより、焼成温度を800℃より低温化することを目指した。さらに抵抗体中の金属粒子及びガラスフリットの添加量や印刷パターンを調整することで抵抗値を調整可能とする。

*電子情報部

2. 実験内容

2.1 抵抗体ペーストの調製

一般に印刷技術で用いられるペーストでは、金属の融点よりもはるかに低い温度で焼成し緻密な組織形成をするため、できる限りナノメートルに近い微細化した金属粒子を調製する必要がある²⁾。微細化の手法には、トップダウン法とボトムアップ法がある³⁾。前者は、バルク金属を物理的に粉碎して微細化するが、ナノメートルサイズ以下の微細化が困難であり、粒子が粗いため抵抗体形成時に金属粒子間に空隙が発生し緻密な組織形成ができない。後者では、金属錯体を溶液中で金属イオンから還元して金属原子として凝集させて微細化を行うが、化合物を希釈するため金属粒子の含有量が非常に少なく焼成後の抵抗体を μm オーダー以上の厚膜にすることが難しい。

本研究では、ボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせ、Ni, Cr抵抗体ペーストを開発した。金属粒子として $10\mu\text{m}$ オーダーまで微細化したNi及びCrを加えることにより、焼成温度 600°C 以下で緻密な組織形成を可能としたNi, Cr抵抗体ペーストを作製した。

図1にNi, Cr抵抗体ペーストによる抵抗体の作製プロセス図を示す。まず、Ni及びCr金属錯体をグリセリンに溶かしNi, Cr錯体溶液を作製した。これにNi及びCr金属粒子を調製し、Ni : Cr = 8 : 2となるように調整した。次に粘度調整用のバインダとしてイソプロピルアルコールに溶かしたポリビニルピロリドン、セラミック基板との密着性向上及び抵抗値調整のためにガラスフリットを添加しNi, Cr抵抗体ペーストを調製した。最後にNi, Cr抵抗体ペーストを印刷、焼成することでNi, Cr抵抗体を作製した。

2.2 抵抗体の印刷及び焼成

印刷技術による電子部品の製造では、一般的に大面積での印刷が可能なスクリーン印刷法が用いられる(図2(a))⁴⁾。しかし、スクリーン印刷ではパターンに応じたスクリーンマスクを用意する必要がある。本研究では、スクリーン印刷と同等の膜厚で印刷可能であり印刷パターンも自由に形成できるドクターブレード法を用いて抵抗体をセラミック基板上に印刷した(図2(b))。スキージと基板の隙間の調整にはカプトンテープ(厚さ $65\mu\text{m}$)を用いた。

印刷後に抵抗体は乾燥のために大気中においてホットプレート上で 120°C 30min以上加熱した。乾燥後、管

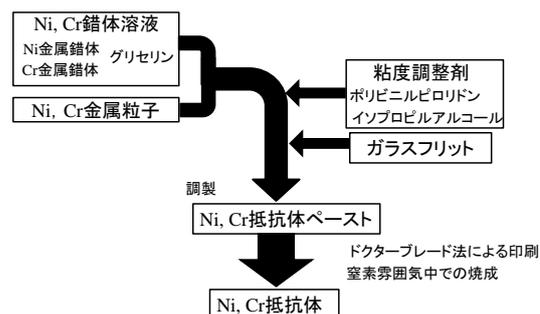


図1 Ni, Cr抵抗体ペーストによる抵抗体の作製プロセス図

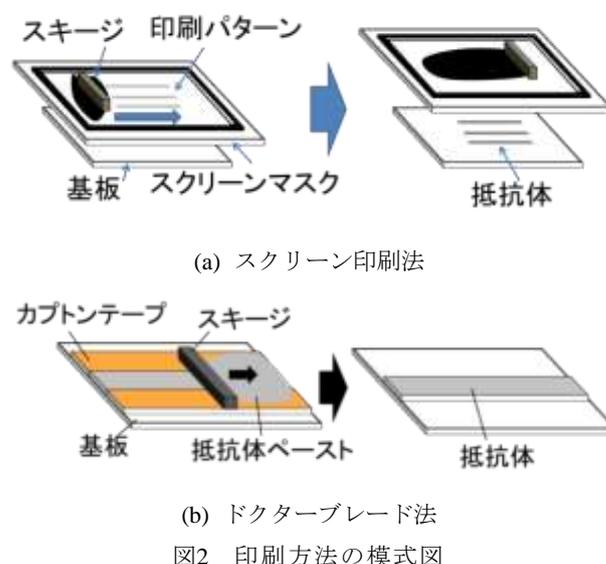


図2 印刷方法の模式図

状炉(いすゞ(株)製 EPKRO-14K, EP-K-1200)を用いて窒素雰囲気中で仮焼成 400°C を1h、本焼成 800°C 、 700°C 、 600°C 、 500°C の4通りで1h焼成して抵抗体を形成した。

2.3 評価方法

作製したサンプルの結晶構造の確認には、X線回折(XRD)装置(ブルカーエイエックスエス(株)・D8DISCOVER)を用いた。断面作成にはクロスセクションポリリッシャ(JEOL(株)・SM-09010)表面及び断面観察には走査型電子顕微鏡(JEOL(株)・JSM-7001F)、元素分析にはエネルギー分散型X線分析装置(JEOL(株)・JED-2300F)を用いた。また、印刷後の抵抗体の両端に電極としてAgペーストを塗布し二端子法により抵抗値を計測した。

3. 結果と考察

図3に本焼成温度を変えたときのNi, Cr抵抗体のXRD分析結果を示す。縦軸の強度は各スペクトルの最大値で規格化した。グラフ中には市販のNi-Cr合金のピーク位置を併記する。いずれの焼成温度でも低角側と高角側にピークがあり、複数の結晶相を持つことが分かった。焼成温度800°C~600°CではNi-Cr合金($2\theta=44.65^\circ$ 付近)に近い位置にピークが見られ、Ni-Cr合金に近い構造が得られた。焼成温度500°Cでは結晶構造がNi-Cr合金の結晶層から大きく離れ不適當であった。

図4に焼成温度800~500°Cで作製した抵抗体の表面の二次電子像を、図5及び図6に焼成温度800°C及び500°Cで作製した抵抗体の断面の二次電子像及び元素マッピング結果をそれぞれ示す。図4より、焼成温度上昇に伴い粒子が凝集し平坦なNi, Cr抵抗体が形成された。図5及び図6より、焼成温度800°Cの方が空隙が少なく、扁平に成長したNiが分布していることが示された。Crについては偏析した分布が見られ、いずれもOの分布と一致していることから、Crが酸化していることが分かった。Siは全体に分布しており、焼成によってガラスが熔融したと考えられる。さらに金属粒子間にはCが分布していた。これはNi, 抵抗体ペーストを窒素雰囲気中で焼成したためにペーストに添加したバインダのCがOと結合せず昇華しなかったためと考えられる。

図7に5mm×15mmの印刷パターンのときの焼成温度に対する抵抗値をそれぞれ示す。図7より、いずれの焼成温度も抵抗値は20Ω以下を示し、焼成温度800°Cでは焼成温度500°Cよりも一桁程度小さい値となった。これは図5, 6に示すように抵抗体内部での空隙及び絶縁体となるCの分布の違いに起因すると考えられる。

このようにボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせで作製した抵抗体ペーストにおいて、焼成温度による内部の空隙、組成の違いに起因すると考えられる抵抗値のばらつきは残るものの、800°Cよりも低温で抵抗体を形成可能であることが示された。

次に、焼成温度600°Cで作製した抵抗体において、Ni, Cr抵抗体ペーストへのガラスフリットの添加量を変更することで抵抗値の調整を試みた。Ni及びCr金属粒子(Ni:Cr = 75:25)及びガラスフリットの添加量を変えて作製した抵抗体の抵抗値をそれぞれ図8に示す。印刷パターンは5mm×15mmとして抵抗値を測定した。図8より、ガラス添加量を2wt.%から20wt.%まで増加させることで抵抗値を10Ωから10⁶Ωまで増加させること

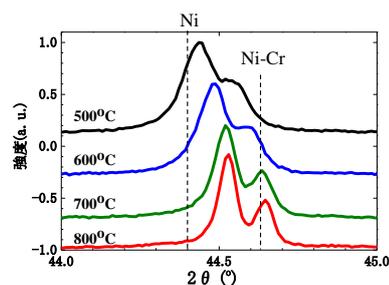


図3 XRD結果

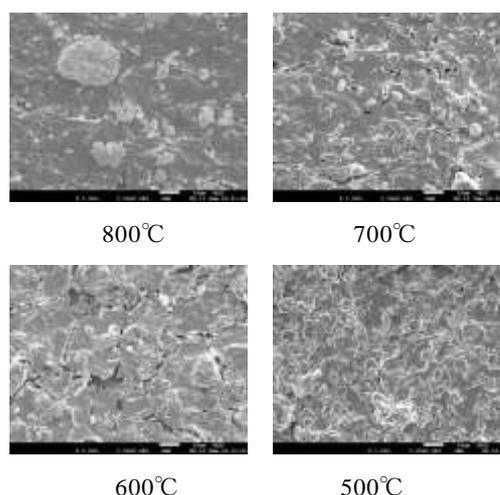


図4 焼成温度800~500°CにおけるNi, Cr抵抗体の表面の二次電子像

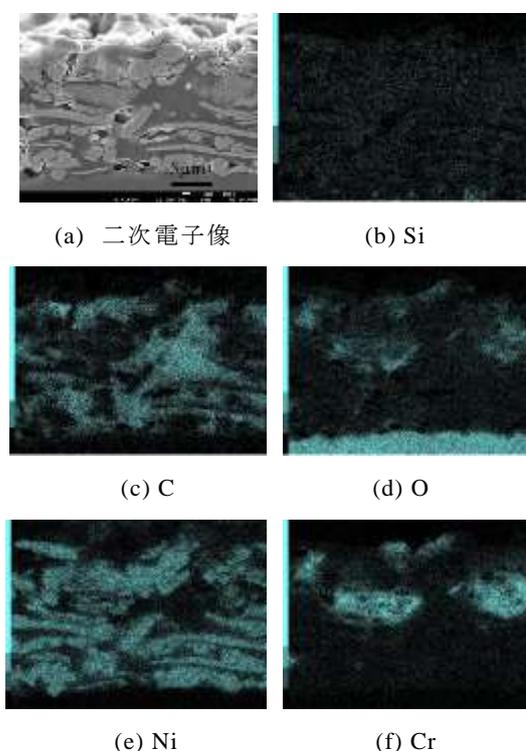


図5 焼成温度800°CにおけるNi, Cr抵抗体の断面の二次電子像及び元素マッピング結果

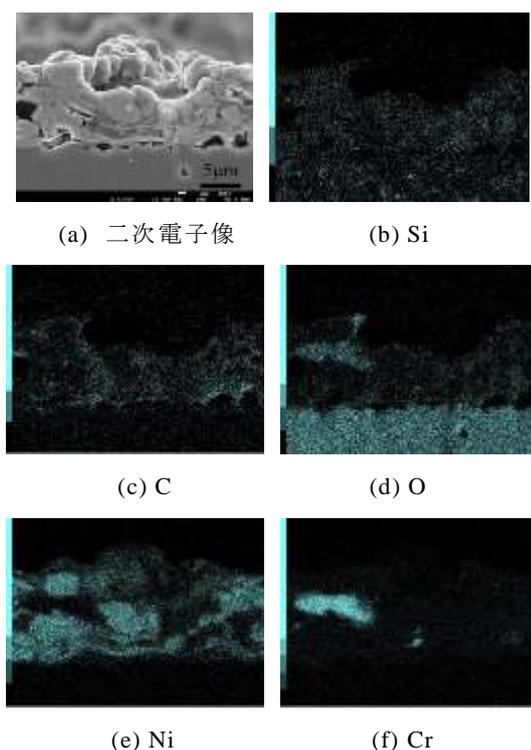


図6 焼成温度500°CにおけるNi, Cr抗体の断面の二次電子像及び元素マッピング結果

ができた。このように絶縁体を加えることでペーストの抵抗値を調整できることが示された。

4. 結 言

印刷技術を用いて形成可能なNi, Cr抗体ペーストを開発し、以下の結果を得た。

- (1) ボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせで作製したNi, Cr錯体溶液にNi及びCrの金属粒子を添加することによって、印刷用のNi, Cr抗体ペーストを作製することができた。
- (2) 焼成温度600°C以上で、Ni-Cr合金に近い結晶構造を持つことを確認した。焼成温度による内部の空隙、組成の違いに起因すると考えられる抵抗値のばらつきは残るものの、焼成温度を800°Cから600°Cに低温化して抗体を形成可能であることが示された。
- (3) 焼成温度600°Cで作製した抗体において、ガラスフリットの添加量2wt.%~20wt.%で10Ω~10⁶Ωの抵抗値調整が可能であることを確認した。

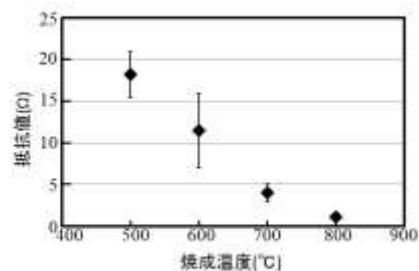


図7 焼成温度に対する抵抗値

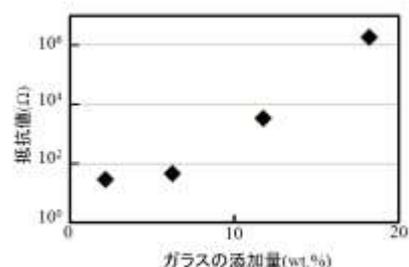


図8 焼成温度600°Cの場合のガラスの添加量に対する抵抗値

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、終始適切なお助言を頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター副研究センター長牛島洋史氏、山本典孝氏、野村健一氏、日下靖之氏、藤田真理子氏に感謝します。

参考文献

- 1) 牛島洋史, 日下靖之, 野村健一, 山本典孝. エレクトロニクスデバイスを刷る~プリンテッドエレクトロニクスのプロセス技術~. 化学工学. 2014, no. 78, p770-773.
- 2) Ph. Buffat, J. P. Borel. Phys. Rev. A. 1976, no. 13, p. 2287-2298.
- 3) 菅沼克昭. プリンテッドエレクトロニクス技術最前線. シーエムシー出版. 2010, p. 115-116.
- 4) 日本スクリーン印刷技術協会編集委員会. スクリーン印刷ハンドブック. 日本スクリーン印刷技術協会. 1981. p. 2.