

水晶デバイス向け シリコン系導電性接着剤の技術動向と 微小塗布対応導電性接着剤 ThreeBond 3304J

はじめに

スリーボンドは様々な市場用途向けに導電性接着剤の開発・販売を行っており、幅広くご採用いただいております。その多くが水晶振動子を主とした水晶デバイス向けに使用されております。

現在、電気・電子市場では技術革新が目覚ましく、スマートフォンやタブレット、スマートウォッチなどのモバイル端末が急速に普及しています。モバイル端末の小型化・高機能化に伴い、搭載される水晶デバイスの小型化・薄型化が求められ、この10年間でデバイスサイズは半分から三分の一程度にまで小さくなっています。2020年3月現在での世界最小サイズの水晶振動子は1.0mm×0.8mmとなっており、更なる小型化に向かう予測もあります(スリーボンド調べ)。

本稿では、世界最小サイズの水晶振動子に対応可能なThreeBond 3304Jと、スリーボンドがこれまで水晶デバイス向けに上市してきた代表製品とを比較し、紹介いたします。

以下、ThreeBondをTBと略す

目	次
はじめに.....1	4-1. 特長.....4
1. 市場動向と要求特性について.....2	4-2. 特性.....4
2. 導電性接着剤のラインアップ.....2	4-3. 塗布性能.....5
3. 製品の特性比較.....3	5. 今後の開発動向.....7
4. TB3304Jの紹介.....4	おわりに.....8

1.市場動向と要求特性について

水晶デバイス分野は、小型化・薄型化の変化が著しい市場です。モバイル端末向けの表面実装素子型水晶振動子（Surface Mount Device型、以下略してSMD型）を例にとり、サイズの変遷を見ますと、2010年には2.5mm×2.0mmや2.0mm×1.6mmが最小サイズでした。それから10年が経ち、現在の世界最小サイズは1.0mm×0.8mmと半分以下の大きさになりました。0.8mm×0.6mmサイズの開発に向けた取り組みも進んでいるようです。水晶デバイスのサイズは、小さく薄くなっていますが、その機能は維持され、さらに性能は向上しています。

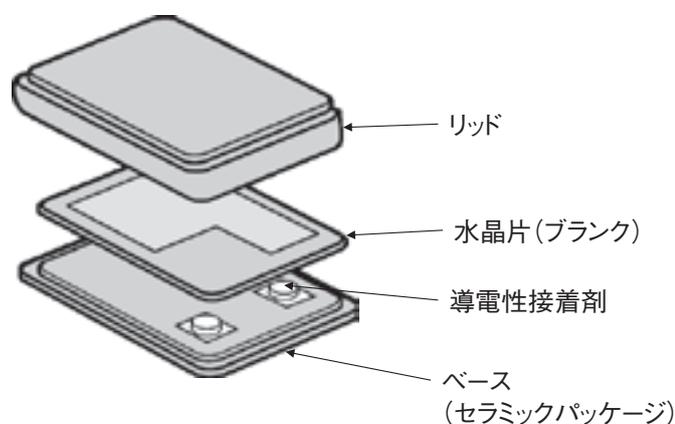


図-1 SMD型水晶振動子の構造

水晶デバイスのサイズが小さくなると、必然的に導電性接着剤の塗布されるサイズ（塗布径）も小さくなります。2.5mm×2.0mmや2.0mm×1.6mmサイズのSMD型水晶振動子の場合、導電性接着剤の塗布径は $\phi 200 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度、1.0mm×0.8mmサイズでは $\phi 100 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度です（表-1参照）。このような分野で用いられる導電性接着剤には、様々な特性が必要になります。代表的な要求特性を表-2に示します。

2.導電性接着剤のラインアップ

これまでSMD型水晶デバイス向けに上市してきた代表製品の一覧を表-3に示します。SMD型では水晶片を片側のみで保持するタイプが多いため、応力緩和性に優れたシリコン樹脂をバインダーに用いています。また、はんだリフロー工程での高温（265℃以上）でも特性変化が少ないこともシリコン樹脂を用いる理由になっています。配合設計・工程設計の観点から、代表製品を世代ごとに大別しました。この分類は、適応するSMD型水晶デバイスのサイズと同義であり、スリーボンドが独自に行ったものです。

第一世代から第二世代で最も大きく改良された要素はバインダー設計です。バインダー内に含まれる密着性を付与する成分のサイズを制御し、適応するSMD型水晶デバイスサイズの小型化を達成しています。第二世代から第三世代で最も大きく改良された要

表-1 SMD型水晶振動子サイズと導電性接着剤の塗布径

水晶振動子サイズ	mm	2.5×2.0	2.0×1.6	1.0×0.8
導電性接着剤の塗布径	μm	$\phi 200 \sim 250$		$\phi 100 \sim 150$

表-2 SMD型水晶デバイス向け導電性接着剤への要求特性

分類	項目	要求特性
作業性	①吐出性	使用するノズルにて詰まりなきこと
	②塗布性	最適な塗布径になること
	③形状維持性	塗布した後、形状を維持できること
特性	④接着性	落下時の衝撃ではがれないこと
	⑤導通性	CI値（クリスタルインピーダンス）を低く保つこと
	⑥耐熱性	はんだリフロー工程で特性変化が少ないこと
	⑦低アウトガス性	硬化物からのアウトガスが少ないこと

素はフィラー設計です。フィラーのサイズ（特に粗大粉）を制御し、従来より小さな内径のノズルでも塗布が可能となり、SMD型水晶デバイスの小型化に適応しております。ここでのフィラーとは、導電性フィラーおよびその他の機能性フィラーの総称です。

3.製品の特性比較

各世代の中から代表的な製品をピックアップし、特性値一覧を表-4に示します。SMD型水晶デバイスの小型化に対応するために、導電性接着剤を構成する成分も小粒径になっています。その影響を受け、第三世代に進むにつれチップ接着強さ（接着強さ）が低下する傾向にあります。

一般的に大粒径のフィラーと小粒径のフィラーをそれぞれ含有した接着剤を比較すると、フィラーの粒径が小さくなるにつれ、接着強さは低下する傾向にあります。大粒径のフィラーを含有している場合、被着体との接着界面に存在するバインダー成分の比率が高くなるためです。

真球状フィラーのモデルを図-2に示します。接着界面に存在するバインダー成分に着目して、フィラー径の違いを比較すると、大粒径のフィラーを含有している場合は、接着界面に存在するバインダー成分が多くなり、その結果として接着強さが高くなります。一方、小粒径のフィラーを含有している場合は、接着界面のバインダー成分が少なく、バインダーと被着体の接触が少なくなり、接着強さが低くなります。

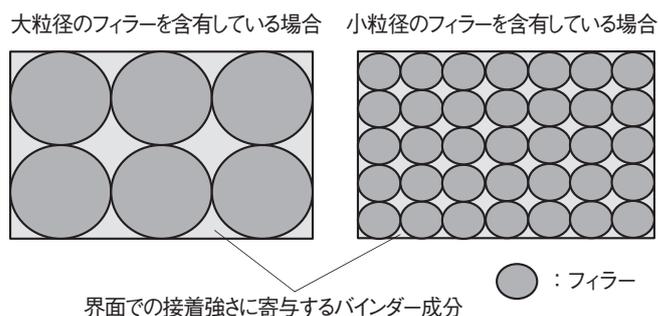


図-2 フィラーサイズによる接着強さへの影響

表-3 代表製品のラインアップ

分類	第一世代	第二世代	第三世代
製品	TB3303M TB3303N TB3303R	TB3303G (NEO) TB3303Y TB3304	TB3303Z TB3304C TB3304D
バインダー樹脂	シリコーン系	シリコーン系	シリコーン系
対応可能な最小水晶振動子サイズ目安	5.0mm×3.2mm, 3.2mm×2.5mm	3.2mm×2.5mm, 2.5mm×2.0mm	2.5mm×2.0mm, 2.0mm×1.6mm
特長 / 前世代からの改良点	金メッキ電極に対する密着性良好	バインダー内の密着付与成分のサイズ制御	フィラーサイズ(粗大粉)の制御

表-4 代表製品の特性値一覧

試験項目	単位	TB3303M	TB3303G (NEO)	TB3304D	TB3303Z	試験方法	備考
粘度	Pa·s	40	40	50	70	3TS-2F00-007	せん断速度:1.92 [1/s]
構造粘性比	—	2.8	2.8	3.2	3.1	3TS-2F10-004	
体積抵抗率	10 ⁻⁶ Ω·m	1.9	2.5	1.3	0.6	3TS-5100-002	
チップ接着強さ	MPa	3.2	3.0	2.4	1.4	3TS-4180-002	2φ金メッキチップ/ 金メッキ板
標準硬化条件	—	180°C× 60min	180°C× 60min	180°C× 60min	210°C× 60min	—	
推奨ノズル内径	μm	210	210	140	130	—	

■硬化条件
硬化設備:熱風乾燥炉
硬化雰囲気:大気

※上記物性は代表値です。

4.TB3304Jの紹介

4-1. 特長

2020年2月に上市したTB3304Jは以下の特長を有するシリコン系の導電性接着剤です。

- ①高精度での微小塗布性
- ②高い構造粘性比
- ③高接着強さ
- ④高耐熱性

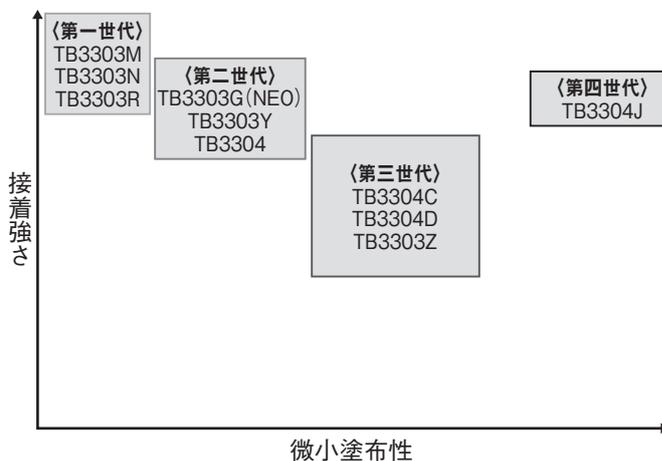
更なるSMD型水晶振動子の小型化に対応するためには微小塗布ができるだけでなく、接着強さをはじめとする様々な物性も向上させる必要があります。そのためTB3304Jの開発にあたり、バインダー設計、フィラー設計共に多くの要素について改良を行いました。製品ラインアップでは新たに第四世代として分類します。

4-2. 特性

TB3304Jの特性値を表-5に示します。水晶振動子にて使用される場合、硬化環境は窒素雰囲気下になるため、窒素雰囲気下にて測定を実施しています。TB3304Jは高精度な微小塗布性を実現するために、含有するフィラーの設計を大幅に改良しました。それにより、含有するフィラーの最大粒径を10 μ m以下に抑えたにもかかわらず、これまで微小塗布性とトレードオフになっていた接着強さを維持することに成功しております。また、微小塗布されても水晶片をしっかりと保持する必要があるため、構造粘性比を高く設計し、塗布後の形状維持性を向上させております。

先述しましたこれまでの代表製品とTB3304Jを接着強さと微小塗布性でマッピングすると図-3の様になります。

水晶デバイス分野では表-2に示しました通り、硬化物からのアウトガスの少なさが求められます。水晶は質量に応じて固有の周波数を持つという特性があります。その感度は非常に高精度であり、ナノグラムオーダーの質量変化でも周波数が変動します。水晶デバイスは密閉された構造を持つため、組み立て後に接着剤硬化物からアウトガスが発生し、水晶片に付着した場合、周波数が設計値からずれてしまうこととなります。付着した物質の質量と周波数の変化量は図-4に示すSauerbreyの式を用いて算出することができ、50MHzの水晶振動子では1Hzあたり約1/100ナノグラムの質量変化に相当します。



※接着強さ: 2 ϕ 金メッキチップ/金メッキ板にて測定

図-3 各製品の接着強さと微小塗布性の関係

表-5 TB3304Jの特性値

試験項目	単位	TB3304J	TB3303G (NEO)	試験方法	備考
フィラー最大粒径	μ m	~10	~50	—	レーザ回折式 D100
粘度	Pa·s	80	40	3TS-2F00-007	せん断速度: 2.0 [1/s]
構造粘性比	—	5.2	2.6	3TS-2F10-004	せん断速度比: 2.0/20 [1/s]
体積抵抗率	$\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$	4.5	2.3	3TS-5100-002	
チップ接着強さ	MPa	2.2	2.4	3TS-4180-002	2 ϕ 金メッキチップ/金メッキ板
動的粘弾性測定 (DMA)	GPa	0.3	0.3	3TS-4730-001	DMA法 E' @25°C
推奨ノズル内径	μ m	50	210	—	

■硬化条件

硬化設備: 熱風乾燥炉
硬化雰囲気: 窒素

硬化温度: TB3304J: 210°C \times 60min+300°C \times 30min
TB3303G (NEO): 180°C \times 60min+300°C \times 30min

※上記物性は代表値です。

$$\Delta F = \frac{2 \times F_0^2}{A \sqrt{\mu \times \rho}} \times \Delta m$$

- ΔF 振動数変化
- F₀ 水晶振動子の周波数
- A 電極面積
- μ 水晶のせん断応力(2.947×10¹⁰kg・ms)
- ρ 水晶の密度(2648kg/m³)
- Δm 質量変化

図-4 Sauerbrey の式

硬化物からのアウトガスを可能な限り低減するために、一般的にアニール処理を行います。アニール温度は、各水晶デバイスメーカーにより異なりますが、はんだリフロー工程以上の温度にします。そのためTB3304Jでは耐アニール処理性を確認するために、標準硬化条件で硬化させた後に、300℃×30minのアニール処理をし、特性値の変化を確認しました(表-6参照)。アニール処理により特性値が変化しないことを確認しております。また、アニール処理有無での硬化物からのアウトガス量も測定しました。測定には示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いました。TG-DTAにて測定した結果を図-5に示します。アニール処理により硬化物からのアウトガス量が低減されていることが分かります。

4-3. 塗布性能

高精度な微小塗布を行う際に必要な要素として次の三つが考えられます。

- ①接着剤の塗布性能
- ②塗布機の性能(条件設定)
- ③ノズルの精度

いずれの要素が欠けていても高精度な微小塗布は達成できず、それぞれの要素が一定以上の水準を満たしていなければなりません。更に問題になるのは塗布性を評価した際に、良好な結果が得られなかった場合です。例えばノズルが詰まってしまった場合、接着剤に含まれる粒子が原因で詰まってしまったのか、もしくはノズルのニードル内部の面粗度が原因で詰まってしまったのかを切り分けて考える必要があります。また塗布精度が安定しない場合も同様です。接着剤の性状が問題なのか、塗布機の精度・設定が問題なのかを切り分けなければなりません。

今回TB3304Jの塗布性能を評価するに当たり、三つの要素を以下の様な設定で実施しました。

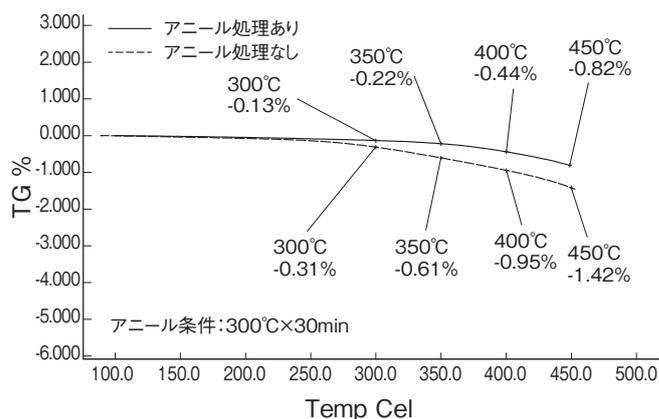


図-5 アニール処理によるアウトガス量

表-6 アニール処理によるTB3304Jの特性値変化

試験項目	単位	アニール処理なし	アニール処理あり	試験方法	備考
体積抵抗率	×10 ⁻⁶ Ω・m	4.5	4.5	3TS-5100-002	
チップ接着強さ	MPa	2.3	2.2	3TS-4180-002	2φ金メッキチップ/金メッキ板
動的粘弾性測定(DMA)	GPa	0.3	0.3	3TS-4730-001	DMA法 E' @25℃

■硬化条件

硬化設備: 熱風乾燥炉
 硬化雰囲気: 窒素

硬化温度: アニール処理なし: 210℃×60min
 アニール処理あり: 210℃×60min+300℃×30min

※上記物性は代表値です。

■塗布試験条件 三つの要素

接着剤：TB3304J

塗布機：株式会社PFA製（以降、PFA）
（エア式ディスペンサー使用）

ノズル：テクダイヤ株式会社製（以降、TECDIA）

塗布機の選定、条件設定および塗布試験はPFA殿の協力を得て実施しました。PFA製の塗布機は水晶デバイス市場で長く実績があります。TECDIA製のノズルも同様に市場での実績があることに加え、水晶デバイス用に設計されたノズルが取り揃えられています。本試験条件であれば、TB3304Jの塗布性能を正確に判断することができると考えました。今回の塗布試験で設定した目標を以下に示します。

塗布径： $\phi 100 \mu\text{m}$ 、 $\phi 80 \mu\text{m}$

塗布数：2000 shot

塗布対象：京セラ株式会社製 1210PKG

塗布精度： $3\sigma = 20 \mu\text{m}$ 以下

塗布試験は、ターゲットとする塗布径に応じてノズルの種類を変え実施しました。本稿にて紹介する試験条件を表-7に、それぞれの試験結果を表8-1～8-3に示します。1210PKGの二つの金メッキ電極上に塗布を行い、1点目・2点目をそれぞれ測定しています。

外径 $\phi 100 \mu\text{m}$ のノズルを用いて、塗布径 $\phi 100 \mu\text{m}$ を狙った試験にて、目標精度の $3\sigma = 20 \mu\text{m}$ 以下の $3\sigma = \text{約} 13 \mu\text{m}$ という良好な結果を得ました（表8-1参照）。同様に塗布径 $\phi 100 \mu\text{m}$ を狙い、より外径が小さい $\phi 80 \mu\text{m}$ のノズルを用いて試験をした結果が表8-2です。塗布精度は $3\sigma = \text{約} 11 \mu\text{m}$ と、更に高精度な塗布ができています。最後の試験では塗布径 $\phi 80 \mu\text{m}$ を狙いました。これはSMD型水晶振動子が $0.8\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ サイズになった場合を想定した試験です。この試験でも外径 $\phi 80 \mu\text{m}$ のノズルを用い、 $3\sigma = \text{約} 11 \mu\text{m}$ という同様に高精度な結果を得ました（表8-3参照）。

本塗布試験では、塗布径と併せて塗布時の接着剤形状（外観）も確認しています。真円状に塗布できることが望ましいのですが、接着剤の性状が塗布条件にマッチしていないと歪な形状になってしまいます。TB3304Jの外観確認結果を図-6に示します。

表8-1 塗布試験結果（試験番号1）

塗布径	1点目	2点目
平均 [μm]	101.57	105.79
最小 [μm]	89.65	94.00
最大 [μm]	115.43	123.96
3σ [μm]	13.18	13.29

表8-2 塗布試験結果（試験番号2）

塗布径	1点目	2点目
平均 [μm]	108.26	106.02
最小 [μm]	96.22	96.77
最大 [μm]	117.89	113.95
3σ [μm]	11.24	8.74

表8-3 塗布試験結果（試験番号3）

塗布径	1点目	2点目
平均 [μm]	83.70	81.19
最小 [μm]	68.63	70.28
最大 [μm]	95.50	91.64
3σ [μm]	11.51	9.52

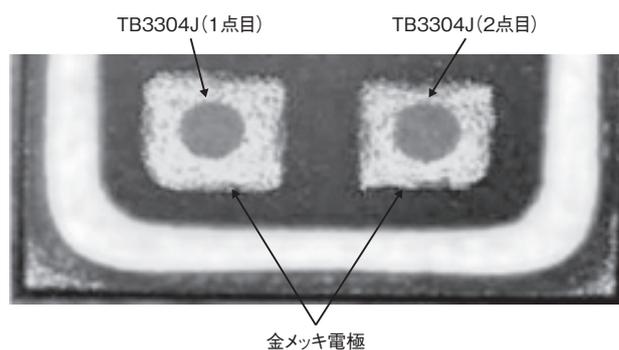


図-6 TB3304Jの塗布時外観

表-7 塗布試験条件と使用ノズル

塗布試験番号	ターゲット塗布径 [μm]	使用ノズル	ノズル内径 [μm]	ノズル外径 [μm]
1	$\phi 100$	ARQ-S-0510-S	$\phi 50$	$\phi 100$
2	$\phi 100$	Customize Nozzle	$\phi 50$	$\phi 80$
3	$\phi 80$	Customize Nozzle	$\phi 50$	$\phi 80$

塗布後の接着剤外観をデジタルマイクروسコープで確認した結果、非常にきれいな真円状になっており、先の塗布精度を裏付ける結果となっております。

塗布径φ100μmを狙い、試験番号1の条件にてTB3304J、TB3303Z、TB3304Dを比較評価した結果を表-9および図-7-1,2に示します。第三世代の中で最も微小塗布性に優れるTB3303Zは惜しくも目標をクリアすることができず、TB3304Jが圧倒的に高精度で塗布が可能であるという結果が得られました。

本塗布試験にて使用したTECDIA製ノズルを表-10に示します。いずれも特注品ではなく汎用的に入手可能なものです。

5. 今後の開発動向

これまでに述べてきたようにTB3304Jでは塗布精度に特化した設計を行いました。2020年以降、5G通信網の普及によってネットワークに繋がる端末が多様化し、水晶デバイス市場ではより高い信頼性が求められると予測されます。今後はその様なニーズに応じるために、「高信頼性」をキーワードに微小塗布性を有しながら、低アウトガス化、応力緩和性の向上(低弾性率化)の開発に注力していきます。

表-9 各接着剤での塗布試験結果

塗布径	TB3304J		TB3303Z		TB3304D	
	1点目	2点目	1点目	2点目	1点目	2点目
平均 [μm]	101.57	105.79	98.65	100.38	93.67	97.65
最小 [μm]	89.65	94.00	82.40	82.26	62.90	67.81
最大 [μm]	115.43	123.96	120.04	119.78	118.53	118.45
3σ [μm]	13.18	13.29	20.42	19.03	25.39	22.06

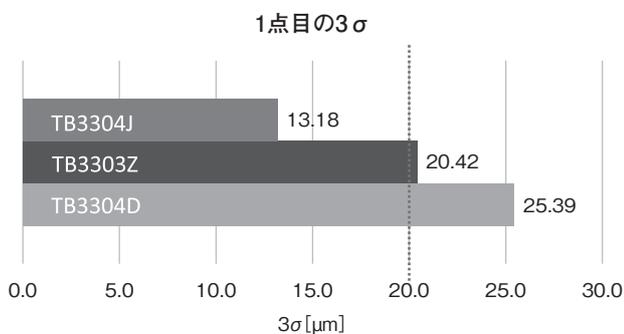


図-7-1 塗布試験結果

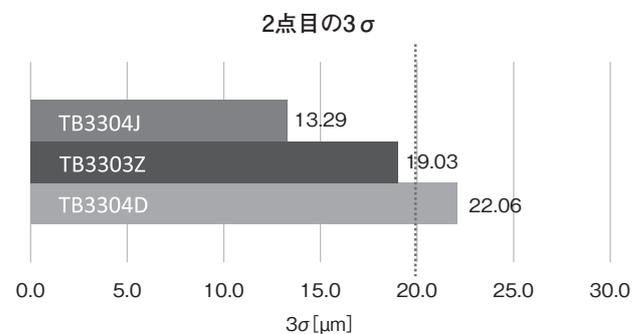


図-7-2 塗布試験結果

表-10 使用したノズルの情報

型番	図番	内径 [μm]	外径 [μm]
Customize Nozzle	TEC-4301054 #1	50	80
ARQ-S-0510-S	TEC-4300872 #2	50	100

おわりに

今回は、小型化・薄型化の変化が著しい水晶デバイス分野へ対応可能な製品の紹介をしました。TB3304Jは塗布機の条件や使用するノズルを変えることで、最小φ80μmまでの範囲で任意の塗布径で高精度な塗布をすることが可能です。今後幅広いサイズの水晶体デバイスにおいて展開できる可能性があります。

スリーボンドでは今後も市場動向に合わせた商品開発、技術開発に注力し、産業界に貢献する活動を継続して参ります。

<参考文献>

- 1) 岡野庄太郎,“水晶周波数制御デバイス”, 株式会社 テクノ(1995)
- 2) 菅沼克昭,“導電性接着剤 技術入門”, 科学情報出版 株式会社(2014)
- 3) 「スリーボンド・アプリケーションノート No.97」 2013スリーボンド
- 4) 「スリーボンド・テクニカルニュース No.27」 1988スリーボンド
- 5) 「スリーボンド・テクニカルニュース No.52」 1999スリーボンド
- 6) 「スリーボンド・テクニカルニュース No.93」 2019スリーボンド

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発二部 機能材料開発課 鈴木 崇史
根本 崇



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333
発行 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代