

## 導電性接着剤の近年の技術動向

### はじめに

スリーボンドでは導電性接着剤を発売して15年程になります。その大半が銀粉を使用したペースト材料であり、主に水晶振動子や半導体実装に使用されてきました。現在の電気・電子業界は、情報処理分野を中心とし高速化・軽量化がめざましく、日々新しい技術が開発されています。それに伴い、電気的接続材料という本来の役割以外の特性も求められています。

本稿では、導電性接着剤への理解を深めていただくことを主眼に、前半では、体積抵抗率と接続抵抗の関係をトピックスとし、後半では、現在開発中のSMD型水晶振動子向けシリコン系導電性接着剤と低アウトガス二液型導電性接着剤をご紹介します。

以下ThreeBondをTBと略します。

### 目次

#### はじめに

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 1. 導通理論について .....           | 2 |
| 2. 導電性接着剤の組成について .....      | 2 |
| 3. 導電性について .....            | 3 |
| 4. 水晶振動子向けの導電性接着剤について ..... | 4 |
| 5. アース取り向け導電性接着剤について .....  | 6 |
| 6. おわりに .....               | 8 |

## 1. 導通理論について

導電性接着剤の導電機構は硬化の際の体積収縮により導電フィラー同士が接続され、導電性が発現されるという理論が提唱されています。一方で、導電性接着剤はバインダーに導電フィラーが分散されているため、硬化した後も導電フィラーのまわりは絶縁体である有機(無機)バインダーに囲まれていることから、接続された導電フィラー間の絶縁破壊によるものとも言われています。

## 2. 導電性接着剤の組成について

### 2-1. 導電フィラーとバインダーについて

導電フィラーとしては金粉、銀粉、銅粉、ニッケル粉、アルミ粉、メッキ粉、カーボン粉、グラファイト粉などが使用されます。粒径、形状も様々であり、代表的な形状はフレーク状、球状(粒状)、樹状等があります。導電性接着剤は基本的に導電フィラーが最密充填になるように設計されるため、多くの場合粒径、形状が異なるフィラーを組み合わせで配合されます。硬化物の抵抗値は図1のように球状に比べて、面接触になるフレーク状の導電フィラーの方が低くなる傾向があります。しかしフレーク状のみの配合ではチクソ比が高くなり作業性が悪くなる場合もあり、適度なレベリング性を出すため球状の導電フィラーを併用すると良好です。

また、バインダーは導電フィラーをバインドし体積収縮により硬化物内部の導電フィラーの接続と同時に被着体との接着(接続)を図るものであり、導電性を左右する非常に重要な成分です。

バインダーとして最もポピュラーな材料は有機バインダーです。エポキシ樹脂が一般的ですが、要求特性や使用箇所に応じてウレタン、シリコン、アクリル、ポリイミド、そのほかの熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が使用されます。無機材料としては、高温焼成型の導電性接着剤の場合、2次バインダーとして低融点ガラスが使用されています。

### 2-2. 導電フィラーとバインダーの関係について

硬化物の抵抗値はバインダーの種類によっても変わります。(図2参照)その要因として以下の3点が考えられます。

## バインダーの体積収縮率が異なる

バインダーの体積収縮率(硬化収縮率)が大きければ導電フィラー同士がより近接し絶縁破壊しやすくなり抵抗値は低くなります。

導電フィラーに対するバインダー(樹脂)の濡れ性の違い

導電フィラーの表面とバインダーの極性(親水性、疎水性)および活性度合いの違いにより、この濡れ性が変わってきます。仮に濡れが悪いと硬化の際に導電フィラーはバインダー(樹脂)にはじかれた状態になるため、硬化物は導電フィラー同士が近接しづらくなり、硬化物の抵抗値は高くなります。

## バインダーそのものの抵抗値の相違

導電フィラーの周りは絶縁体のバインダーに囲まれています。したがって、バインダー硬化物の抵抗値が低ければ、それだけ絶縁破壊が起こりやすくなります。

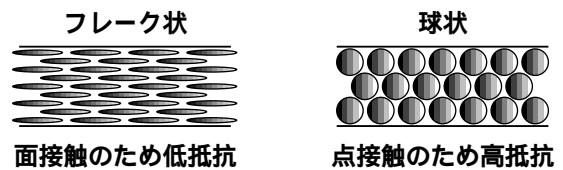


図1. フィラー形状の違いによる導通性の差異

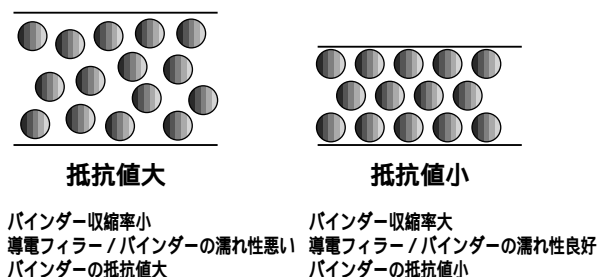


図2. バインダーの違いによる導通性の差異

### 3. 導電性について

#### 3-1. 体積抵抗率について

導電性接着剤の導電性は一般的に体積抵抗率で表され、前述したように配合内容により硬化物の抵抗値は異なります。通常、体積抵抗率は $10^0 \sim 10^{-5} \cdot \text{cm}$ ですが、電極同士の接続材として使用される場合は $10^{-3} \sim 10^{-5} \cdot \text{cm}$ レベルの接着剤です。体積抵抗率の測定は、図3のようなテストピースを作り測定することができます。

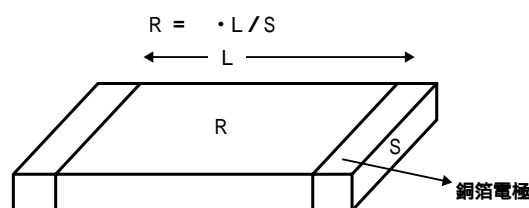


図3. 体積抵抗率測定方法

#### 3-2. 電極材と接続抵抗について

導電性接着剤が電極間の接続剤として使用される場合、測定される抵抗は導電性接着剤そのものの抵抗と被着体(電極材)と導電性接着剤の接触界面で生じる接続抵抗(接触抵抗)という二つの合成抵抗になります。したがって、導電性接着剤の体積抵抗率が低いばかりでなく、被着体との接続抵抗が低いことが電極接続剤として重要となります。

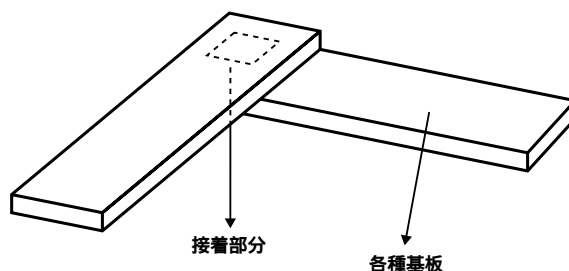


図4. 接続抵抗の測定方法

表1に各種導電フィラーを使用した導電性接着剤の体積抵抗率を示します。表1からわかるように、導電性接着剤に銀粉が使用される理由は体積抵抗率が最も低くなるからです。また、表2に各種導電性接着剤と各種基板との接続抵抗値を示しました。尚、接続抵抗は図4のようなテストピースを作り測定しました。これらの測定に使用した導電性接着剤は、同一のエポキシ系バインダーに、銀粉・ニッケル粉・金メッキ粉・パラジウム粉・カーボン粉等を各々適量混練したものを試作しま

大きな差異が生じました。体積抵抗率が低いものが、必ずしも接続抵抗値が低いわけではないことが分かります。例えば、基板がニッケルの場合、体積抵抗率が $1.1 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ の銀ペーストより $2.7 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}$ のニッケルペーストの方が接続抵抗は低い結果が得られています。これらの結果の理由は解明できていませんが、単に金属基板の表面状態だけでなく金属間(素材)同士の拡散の活性化エネルギー(合金をつくりやすい組み合わせ)が関係している傾向がみられました。

表1. 各種導電性接着剤の体積抵抗率値 ( )

	銀ペースト	ニッケルペースト	金ペースト	パラジウムペースト	カーボンペースト
体積抵抗率( $\cdot \text{cm}$ )	$1.1 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$8.2 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-1}$

表2. 各種導電性接着剤と各種基板との接続抵抗 (m )

	銀ペースト	ニッケルペースト	金ペースト	パラジウムペースト	カーボンペースト
ニッケル基板	700	140	61	27	12000
銀基板	1.0	2000	1.4	1.7	900
金基板	0.60	6.5	0.83	1.9	170
アルミニウム基板	6000	200	1200	10000	0.80
銅基板	0.33	8.3	18	34	3900
錫基板	4.0	22	4900	1400	26000
半田基板	34	1800	1800	4200	10000
リン青銅基板	2.9	23	520	1700	60000

前述の導通理論などを基礎にして、現在新たな導電性接着剤を開発しています。以下に開発中のものを二点紹介します。

#### 4 . 水晶振動子向けの導電性接着剤について

##### 4 - 1 . 最近の水晶振動子の動向

弊社において、導電性接着剤の用途の大部分が水晶振動子の組立に使用されています。その構造は図5の様なサポートのあるタイプです。しかしながら、近年の電子機器の小型化、薄型化にともない、図6の様なリードの無いSurface Mount Device(表面実装素子以下略してSMD)タイプの水晶振動子の生産量が増えています。それは、携帯電話に代表される移動体通信の飛躍的な普及が大きな理由です。

##### 4 - 2 . 接着剤に必要とされる特性について

一般的に、サポートタイプとSMDタイプの構造を比較した場合、SMDタイプに使用される導電性接着剤には以下のような課題があります。

SMDタイプはサポートがないため、サポートの役割(水晶片の支持)と接着剤の役割(水晶片とサポートの接着と電気的接続)を共に接着剤が担います。

電極に金メッキが使用されるため、一般的に密着性が悪い金に対して密着性をだす必要があります。

気密封止する時に、短時間ですが高い温度がかかるため、耐熱性のある分解しにくい接着剤である必要があります(低融点ガラスシールの場合)。

このようにSMDタイプでは接着剤が大きな役割をしている事がわかります。これらの条件で使用する事の出来る導電性接着剤の候補として、シリコン系とポリイミド系の導電性接着剤が有力ですが、それぞれの系統には一長一短があります。近年は水晶振動子の高周波化が加速しており、落下試験も厳しくなっています。しかし、封止条件

は熱的に緩くなってきているなど様々な要因から、シリコン系の導電性接着剤は将来的に見てSMDタイプの主力接着剤になると考えられます。これらの観点からSMDタイプに適したシリコン系導電性接着剤の開発を行いました。

##### 4 - 3 . 現在開発中のシリコン系導電性接着剤(TB3303E)について

SMDタイプとして、現在開発中の接着剤は一液型 溶剤タイプのシリコン系導電性接着剤で、主な改良点は以下の通りです。

(i) 揮発しにくい溶剤を使用することにより作業性を向上

一般に、シリコン樹脂を溶かす溶剤は極性が低いため、揮発しやすい傾向にあります。ですから、塗布後に放置し続けると表面の濡れ性が悪くなる傾向にあります。今回、表面の乾きを抑える様な接着剤を開発しました。図7はガラス板にセラミックチップを接着させてチップ接着強さを測定したデータです。横軸は接着剤を塗布してからセラミックチップをのせるまでの時間差です。このグラフから分かるように塗布してから10分間放置しても接着力に変化がありません。その後も極端に接着力が落ちることがありません。

(ii) 金メッキに対する密着性の向上

表3に示したデータは、金メッキ板にセラミックチップをのせて、チップ接着強さを測定したデータです。他社品と比較して、金に対する密着性を上げることに成功しました。

(iii) 高温雰囲気下でも性能の劣化を低減

300~400 の体積抵抗率とチップ接着強さの変化を図8と図9に示します。また、アウトガス(加熱減量)の変化を図10に示します。これらの結果から熱に対して耐えられるのは、300 では20分、350 では10分、400 では5分と考えられます。

表3 . 開発品と一般品の金メッキ板に対するチップ接着強さ

	単位	対ガラス板	対金メッキ板
開発品(TB3303E)	MPa	3.6	3.4
他社品	MPa	2.0	2.0

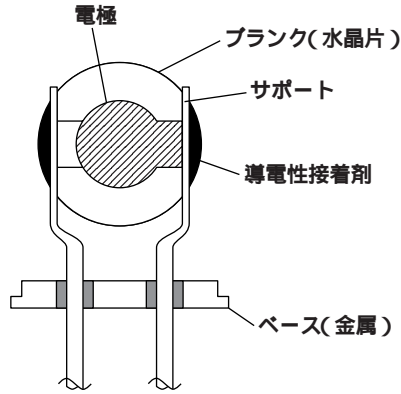


図5 . サポートタイプ水晶振動子の構造

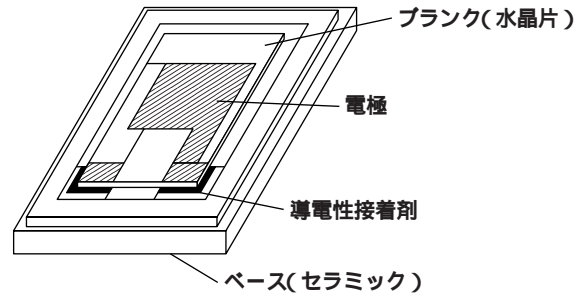


図6 . SMDタイプ水晶振動子の構造

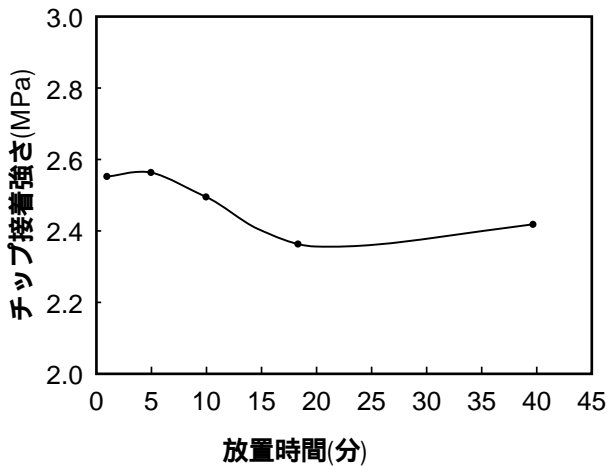


図7 . 放置時間とチップ接着強さの関係

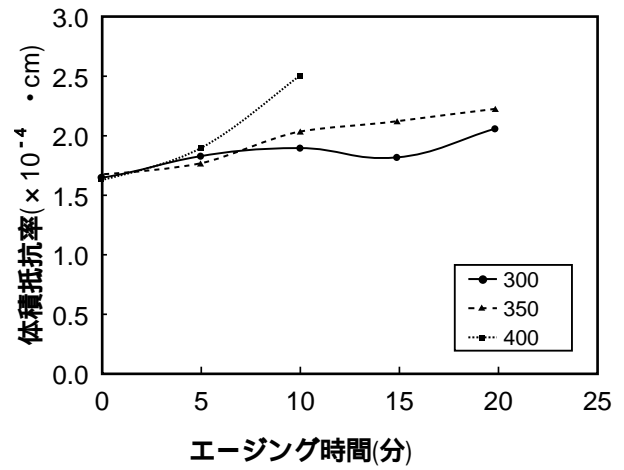


図8 . 高温エージング時の体積抵抗率の変化

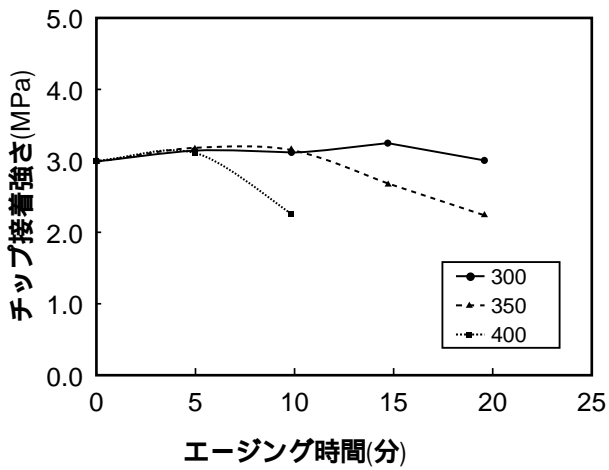


図9 . 高温エージング時のチップ接着強さの変化

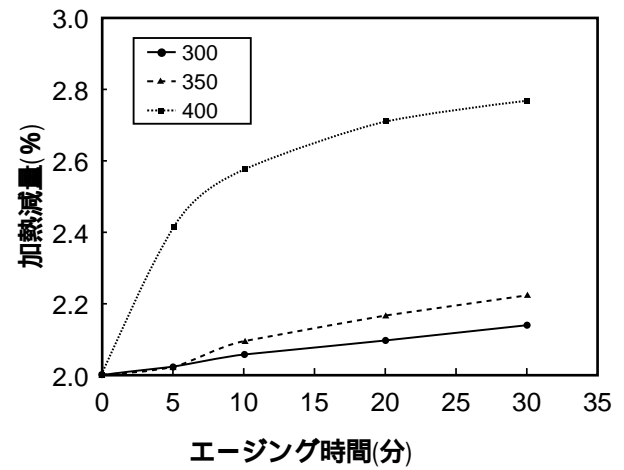


図10 . 高温エージング時の加熱減量の変化

## 5 . アース取り向け導電性接着剤について

### 5 - 1 . 近年のアース取り動向について

電化製品では製品の品質向上の目的でアース取りを随所に行っています。特に、パソコン関連向け小型モーターやHDD磁気ヘッド、ビデオデッキ向けVTR磁気ヘッド等を組み立てるときに必要とされます。これらの電化製品に関しては、電気的接続以外に生産工程の簡略化のために導電性接着剤が使用されることがあります。一例として、アース取りの他にシール材としての役割を兼ねる場合などがあり用途は様々です。

### 5 - 2 . 接着剤に必要とされる特性について

加熱における電子部品に対する悪影響や作業環境の問題から、接着剤に対して以下のような具体的な要望が多いのが現状です。

作業性の向上

低温で硬化する(60~80 )

アウトガスが少ない

無溶剤である

弊社において導電性接着剤TB3300シリーズの商品形態は図11の様になっていますが、この中で上述の要求を満たすものとして、エポキシ系の二液型導電性接着剤が挙げられます。しかしながら、TB3380ではすべての項目に対応できないため、新たなエポキシ系の二液型導電接着剤を開発しています。

## 5 - 3 . 現在開発中の二液型導電性接着剤

(TB3380B)について

### (i) 混合後の粘度変化について

二液型の接着剤は基本的に混合後室温でも反応が進んでいきます。ですから二液型接着剤で重要視されるのは作業性と考えられます。25 において混合後の粘度変化を図12に示しています。このグラフからわかるように初期粘度が低いたけでなく1時間後でも充分ディスペンス塗布できると推定されます。

### (ii) 硬化条件と特性について

硬化条件を変えた時の体積抵抗率を図13に、チップ接着強さを図14に示します。さらに、硬化条件を変えた時の120 ×30分エージング時の加熱減量を表4に、120 ×60分エージング時の加熱減量を表5に示します。これらの結果を総合的に見た場合、硬化温度60~70 で、硬化時間が2時間以上必要で、80 の場合は1時間必要と考えられます。特に、80 で硬化した場合、特性は最も安定すると考えられます。

また、低温硬化の際に、溶剤を含んだ接着剤を使用するとアウトガスが多くなる傾向にあります。それは、溶剤が含まれる場合、低温硬化では溶剤の揮散が不十分になり、アウトガスの原因になるためです。

弊社の二液型導電性接着剤は無溶剤系であるため、低温硬化の際にはアウトガスの面で適していると考えられます。

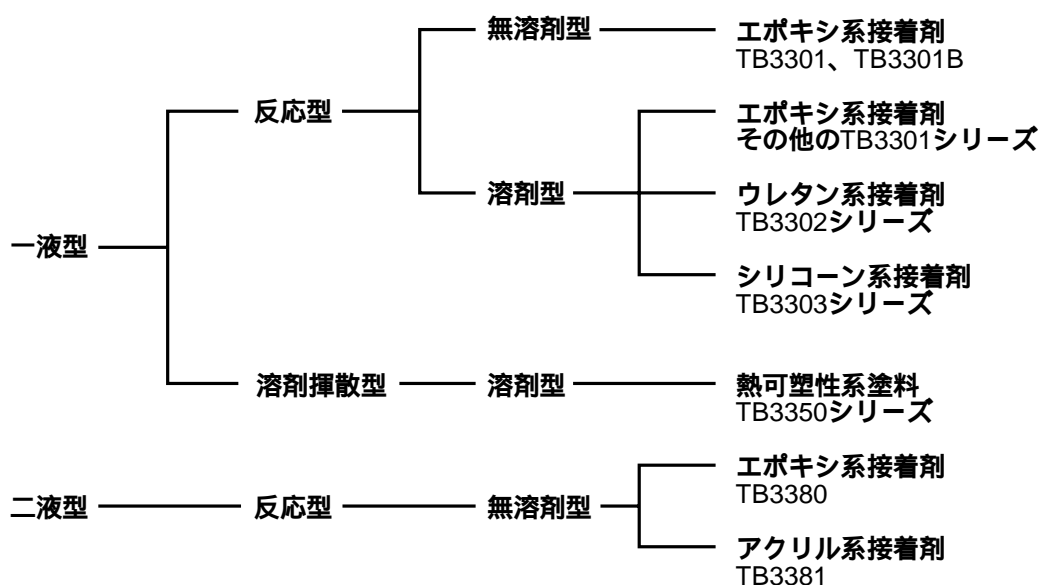


図11 . 銀ペーストの商品形態

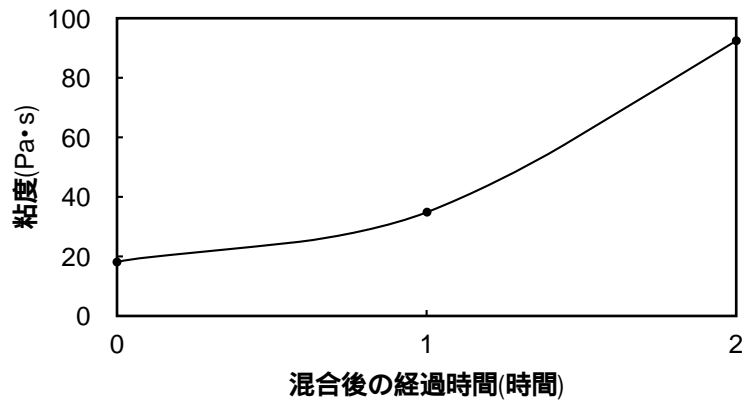


図12 . 二液混合後の粘度変化

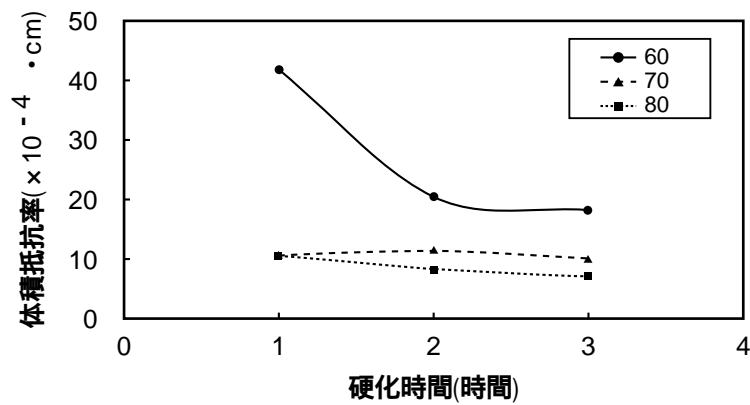


図13 . 硬化条件と体積抵抗率の関係

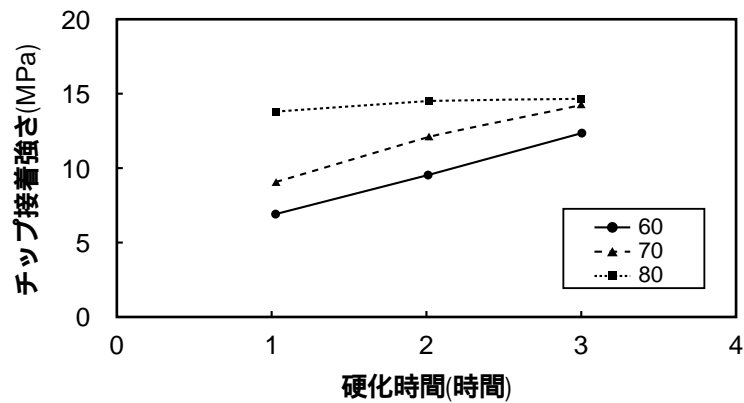


図14 . 硬化条件とチップ接着強さの関係

表4 . 120 × 30分エージングの加熱減量 (%)

	1時間硬化	2時間硬化
60	0.41	0.25
70	0.36	0.24
80	0.22	0.13

表5 . 120 × 60分エージングの加熱減量 (%)

	1時間硬化	2時間硬化
60	0.53	0.34
70	0.47	0.33
80	0.29	0.19

## 6. おわりに

近年の導電性接着剤への要求特性はますます高度化しており、接着剤というより機能デバイスの一部に位置付けられています。逆に言えば電気・電子部品ごとに専用の導電性接着剤が必要とも言えます。このような背景から現在の導電性接着剤で求められる一般的な特性以外にそれぞれの用途に適した導電性接着剤の開発が今後の課題と言えます。

株式会社スリーボンド

研究所 開発部 電気開発課

中屋 学

鈴木 宏則



企画 株式会社 URC 編集室  
編集 東京都港区南青山5-12-3-903  
電話 03(3407)0333  
発行 株式会社 スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
電話 0426(61)1333(代)