

## 2 段硬化型ホットメルト導電性樹脂の開発\*1

|         |             |
|---------|-------------|
| 上 田 薫*2 | 中小企業総合センター  |
| 佐 村 徹 也 | 近畿山口化学有限会社  |
| 古 川 陸 久 | 長崎大学        |
| 高 橋 康 夫 | 大阪大学接合科学研究所 |
| 児 玉 幸 雄 | 株式会社アイタンク   |

### [要 旨]

ポリウレタン系樹脂の重合反応及び構造を制御することで室温で個体、加熱により熔融硬化する特異な樹脂と、この樹脂を特殊形状を有する銀粉末を組み合わせることで、第1段階で所望の形状を整え、第2段階でその状態で最終的に硬化させて接着できる高い導電性と優れた作業性、及び耐熱性のある導電性樹脂を開発した。

### 1. 緒 言

高密度実装回路における導電性樹脂ははんだ代替材料として有望であり、導電性、耐熱性、作業性等を改善するための検討がなされており児玉らは突起形状を有する銀粉を使用すると従来のそれよりも導電性が向上することを報告している<sup>1)</sup>。

また窪田はこの銀粉をエポキシ樹脂とで信頼性の高い導電性樹脂が得られることを報告しているが、また同時にエポキシ樹脂の問題点も指摘している<sup>2)</sup>。

Chronister らは作業性に優れた樹脂の例としてウレタン系の反応性ホットメルト樹脂を紹介している<sup>3)</sup>。

しかしながらこの樹脂は硬化速度が遅く作業工程の高速化には対応できない。

そのため、我々はこれらの課題を解決するためにポリウレタン系樹脂の重合反応及び構造を制御することで室温で固体、加熱により熔融しポリマー

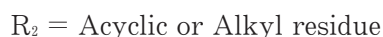
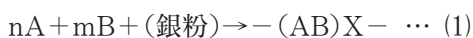
化を経て架橋する2段硬化型の樹脂を開発した。

本研究では、この樹脂の2段硬化機構、特殊形状及びフレーク状銀粉末の混合物との組み合わせによる導電性について検討したので、得られた成果の概要を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 供試サンプルの作成

下記の反応(1)を室温で行うことにより供試サンプルを得た。表1に組成を示す。



#### 2. 2 形態観察

電子顕微鏡 S-800 (日立製作所製) で測定した。

\* 1:溶接学会 mate 2002で発表 (A-1 No.4)

\* 2:中小企業総合センター 主任研究員

Table 1 Component of materials.

| Sample Name | m/n  | Silver cont. |
|-------------|------|--------------|
| 50-0        | 0.5  | -(%)         |
| 70-0        | 0.7  | -            |
| 70-45       | 〃    | 45           |
| 70-55       | 〃    | 55           |
| 70-65       | 〃    | 65           |
| 70-75       | 〃    | 75           |
| 85-0        | 0.85 | -            |

### 2. 3 走査型示差熱分析計 (DSC) による熱的性質の測定

反応式(1)の室温硬化物を粉砕し250 $\mu$ m以下のものを使用した。DSC-8230 (理学電気製) で昇温速度10 $^{\circ}$ C/min で、室温から300 $^{\circ}$ Cまで行った。

### 2. 4 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトルの測定

FT-IR 7000 (日本分光製) を用い KBr 法で測定した。

### 2. 5 動的粘弾性測定装置 (DMS) による粘弾性の測定

反応式(1)の未硬化のものをゴム型に注型し室温で硬化させ、直径4mm、高さ3.7mmの試験片とした。DMS-6100 (セイコー電子製) で圧縮モード、周波数10Hz、昇温速度5 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C保持で測定した。

### 2. 6 電気抵抗の測定

#### (1) 試験基板及び電極の作成

試験基板はアルミナ96%を用い、電極は高温焼成用銀ペーストを用いて830 $^{\circ}$ Cで焼結した。

#### (2) 試験片の作成

粘弾性測定に使用した形状のものを試験基板の電極間で200 $^{\circ}$ Cで30秒、厚み0.5mmに加圧成形し測

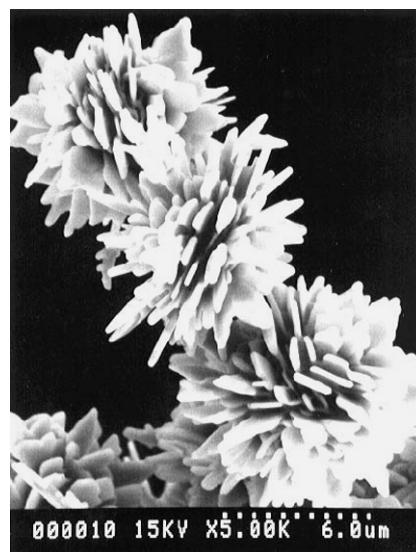


Photo. 1 SEM image of Special Silver Powder

定用試験片とした。

#### (3) 抵抗測定

試験片をミリオームメータ 4325A (HP製) で測定した。

### 2. 7 導電性樹脂の付着した IC チップの作成及び形態観察

反応式(1)の未硬化物を0.1mmの厚さにコーティングし、それに IC チップの端子を接触させて室温硬化した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1 特殊形状銀粉の形態

Photo. 1 にその結果を示す。

### 3. 2 熱的性質

供試サンプル50-0、70-0、85-0のDSC曲線を Fig. 1 に、各試料の融点を Table 2 に示す。

何れの試料も60~70 $^{\circ}$ Cでシャープな熱溶融挙動を示す。これは第1段の生成物 (反応式(1)) であるウレタン化反応物が一部オリゴマーの状態にあると考えられる。m/n 比の増加に伴う融点の上

昇は、ウレタン及びウレア結合の生成により凝集エネルギーが増大したためと考えられる。

### 3. 3 FT-IR による測定結果

供試サンプル50-0を用いて熱処理による構造変化を調べた。熱処理を行わないもの及び150°Cで10分間、熱処理を行ったもののFT-IR スペクトルを各々 Fig 2、3 に示す。熱処理を行わないものは2250 $\text{cm}^{-1}$ にNCO（イソシアネート）基による吸収が観測されるが、熱処理を行ったものには、その吸収が消失している。これは室温では反応式(1)の反応一部しか起こっていない状態で停止している。しかし、150°Cでは速やかに進行していることを示している。

### 3. 4 粘弾性の温度依存性

供試サンプル70-55を用いて昇温下で粘弾性の測定を行った。その結果を Fig. 4 に示す。

70°C付近から貯蔵弾性率（硬さ） $E'$ の上昇が

Table 2 m/n vs. Melting Points

| Sample Name | m/n  | mp.(°C) |
|-------------|------|---------|
| 50-0        | 0.5  | 60.2    |
| 70-0        | 0.7  | 66.5    |
| 85-0        | 0.85 | 67.7    |

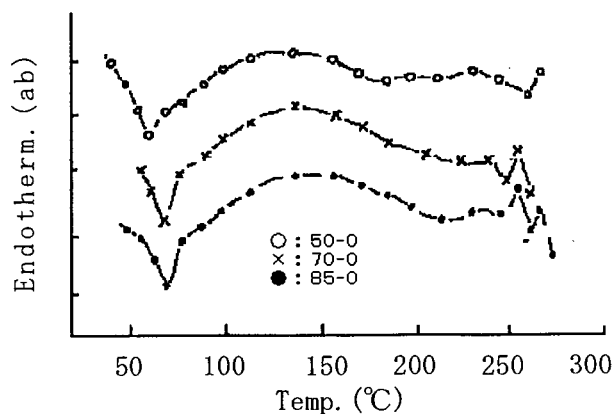


Fig. 1 Effect of reactant ratio m/n on thermal properties.

観測される。これは、停止していた反応が再開し、ポリマー化が始まったと推定される。150°C付近で $E'$ が最大となり、その後は加熱による軟化により $E'$ の低下が観測され、ポリマー化反応は150°C付近で終了したと推定される。これは、Fig. 1のDSCデータで約80~150°Cにかけて発熱現象が観測されることから裏付けられる。

$E'$ は、200°C付近から再び増加するが、これはウレタン基、ウレア基の解離による再結合で架橋が起こったためと推定される。

### 3. 5 電気抵抗

供試サンプル70-45、70-55、70-65、70-75を用いて電気抵抗の測定を行った。

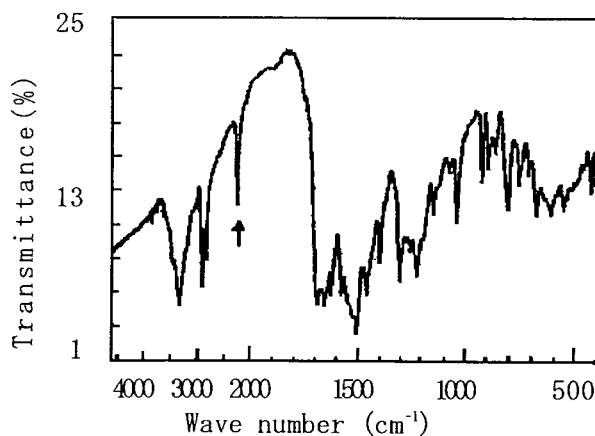


Fig. 2 FT-IR result of 50-0 (no heat treatment)

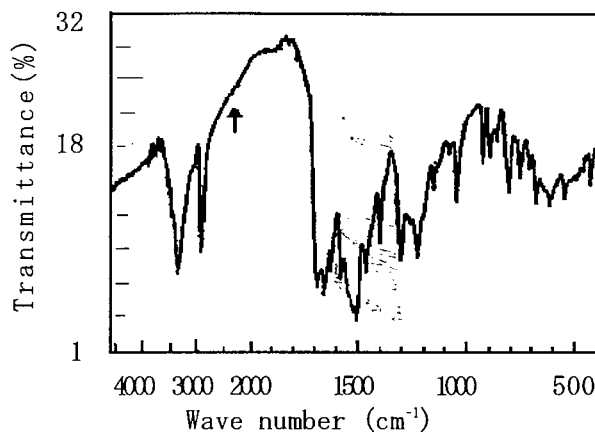


Fig. 3 FT-IR result of 50-0 (Heat treatment 150°C×10min)

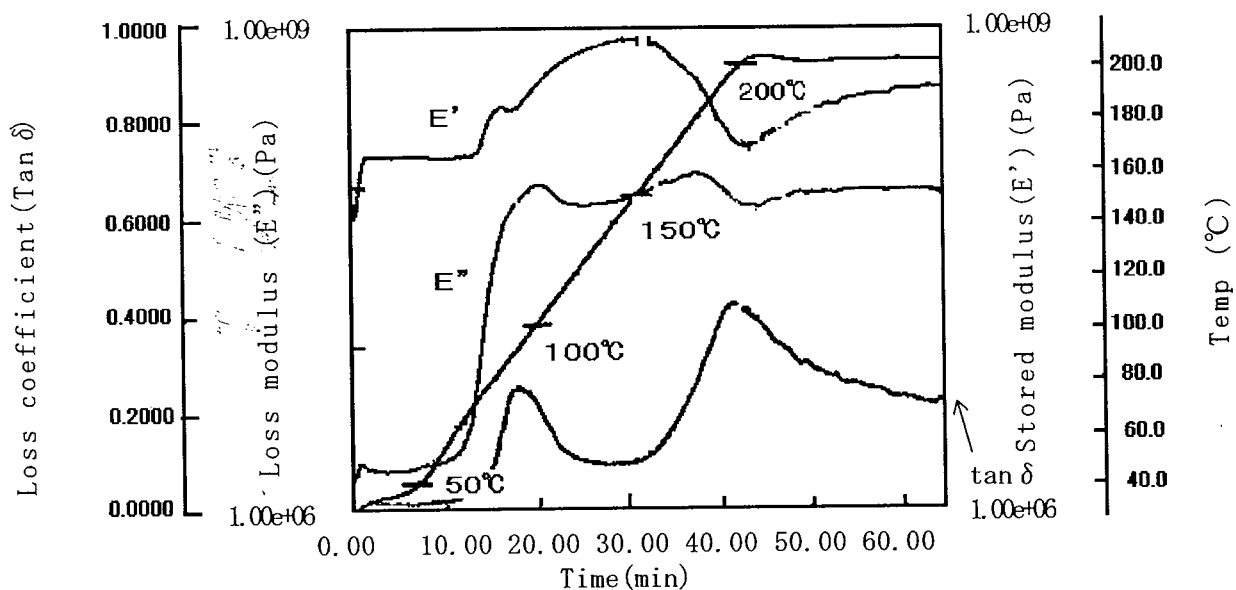


Fig. 4 Temperature dependence of viscoelastic properties of 70-0

その結果を Table. 3 に示す。銀含有量の増加と共に導電性は向上し、特に銀含有量75%、5mΩと優れた導電性を得た。

Table. 3 Silver Cont. vs. Conductivity

| Sample Name | Silver cont. | Conductivity |
|-------------|--------------|--------------|
| 70-45       | 45(%)        | 80(mΩ)       |
| 70-55       | 55           | 20           |
| 70-65       | 65           | 15           |
| 70-75       | 75           | 5            |



Photo. 2 SEM of IC terminal capped by conductive resin. (×20)



Photo. 3 SEM of IC terminal capped by conductive resin. (×100)

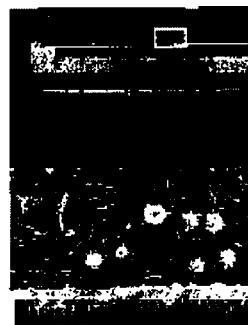


Photo. 4 SEM of vertical cross section of IC terminal capped by conductive resin. (×100,000)

### 3. 6 導電性樹脂付着 IC チップの形態観察

導電性樹脂付着 IC チップ端子の外観、その拡大写真、及び IC チップ端子に導電性樹脂が付着した部分の断面の SEM 像を各々 Photo. 2、3、4 に示す。特に Photo. 4 から特殊形状の銀粉とフレーク状銀粉が複雑に絡み合って高い導電性を示す様子が伺える。

### 4. 結 言

- 1) ウレタン系樹脂の構造と反応を制御することにより 2 段階硬化型の樹脂を得た。

2) その硬化は、

- ① 室温では一部の反応で液体から固体に変化し、そのため重合反応が凍結される。
- ② 80°C付近からポリマー化反応が始まる。
- ③ 200°C付近から架橋反応が起こるプロセスであると推定した。

3) 特殊形状及びフレーク状銀粉を添加することで高い導電性の樹脂を得た。

(参考文献)

- 1) 児玉ら、7th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics” February 1-2, 2001, Yokohama
- 2) 窪田、電子材料 No. 7、(2001)、pp. 89～96
- 3) Chronister et al, Tappi j., 79 (11), (1996), pp. 196～202