Pb/Sn はんだ分散導電性プラスチックにおける 銅粉末添加による分散性の向上

野口 裕之*・中川 威雄*

Improvement of Dispersal by Copper Powder Addition to Pb/Sn Solder Distributed Conductive Plastic

Noguchi, Hiroyuki*/Nakagawa, Takeo*

We carried out a study on the optimum amount of copper powder to be added with the aim of improving fluidity and solder dispersal by adding copper powder. The results clarified that consistent dispersal of solder can be achieved with the addition of 5 vol.% of copper powder, and addition of more than this amount is disadvantageous. The copper powder reacts with the solder during kneading, and appears smaller or disappears altogether. However, it was found that even though the copper powder appears to have decreased in size, it still functions as a dispersal agent. It was also confirmed that the size of the dispersed solder is about 25 μm , indicating that it can be dispersed finely to 1/4 the size when copper powder is not added. We also investigated the dispersal effects when components other than copper powder were added, and confirmed that copper powder is very suitable as a dispersal agent. One of the reasons for the fine dispersal of the solder is the ease of copper powder to form an alloy with the solder, apparently because of the formation of a solid solution of the alloy and copper with the solder near the melting point of the solder. Viscosity measurements and fluidity tests were also performed to investigate fluidity and appropriate conditions were shown. We also performed wiring injection of a solid body with a width of 0.05 mm based on a 2-shot molding model and confirmed that fluidity was excellent.

Key words : Conductive plastic, Circuit, Solder, Copper powder Volume resistivity

1. 緒 言

射出成形による配線技術として Molded Interconnect Deevise (MID) 法がある^{1)~3)}。通常 MID 法では 2 色成形された一方に金属めっきを行い導電回路を形成させている。この MID 法のめっきされる側のプラスチック材料を導電性を有する材料に置き換えることにより、めっき行程を省略することが可能となり、大幅な行程削減が可能となる。このためには、適度な高い導電性と成形性を兼ね備えた導電性プラスチックの開発が不可欠である⁴⁾。

これを実現する方法として、軟化温度がはんだの融点に近いプラスチックにはんだ粉末を多量に混入し、はんだを半熔融状態で混練すれば、はんだがプラスチック中に分散すると共に連続相を形成することによって導電性が発現し、体積固有抵抗で $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダの高い導電性が得られることを明らかにした⁵⁾。

しかし、プラスチックとはんだの 2 成分による混練ではプラスチック中に分散されたはんだの一部に凝集が生じた。このはんだの凝集は細線の成形時には成形不良の原因となる。さらにはんだ広がりによる射出成形体の外観不良の問題も生じた。

このはんだの凝集を解決するために銅短繊維を添加することによりはんだを均一分散し、また粉末より形状が長い繊維を添加する効果により導電性を高める効果を調べた。その結果はんだの凝集は消滅し、また導電性を確保できる条件を見いだした⁶⁾。この研究過程で、添加フィラーとして銅粉末の使用も有り得ることが明らかとなった⁷⁾。銅粉末添加は短繊維フィラー添加と比較すると流動性が低下しないため、より細い配線の成形材料として期待できる。

本研究は、これまで開発を行ってきた Pb/Sn はんだ粉末を分散させた導電性プラスチックにおいて、はんだの凝集を防ぐ分散助剤として銅粉末を添加しはんだ分散に対する効果を実験により調査した。

2. 実 験

2.1 はんだ微細分散実験

はんだを凝集させることなくプラスチック中に微細均一

* 東京大学 生産技術研究所
東京都港区六本木 7-22-1 (〒106-8558)
Institute of Industrial Science, University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo, 106-8558, Japan
1998. 12. 24 受理

分散させる目的で、70 Pb/30 Sn のはんだ粉末および ABS 樹脂（以下、ABS）の組合せにおいて、平均粒径 10 μm の電解粉と破碎粉を混合して還元処理した銅粉末を分散助剤として添加して、混練機（森山製作所社製の ML-500、二軸加圧型）による混練実験および射出成形を行った。評価項目は配合・混練条件と混練時間、銅粉末添加量、銅粉末以外の分散助剤を調査した。

2.1.1 配合・混練条件と混練時間

混練条件はこれまでの研究結果より最も適当と判断される条件で行った。これらの実験機器を表 1 にまとめた。標準的な配合条件は、ABS 50 vol. %、はんだ 45 vol. %、銅粉末 5 vol. %（以下、標準配合）であり、また、標準的な混練条件は混練機設定温度 170℃、混練時間 10 分、混練機のローター回転数 50 min⁻¹（以下、標準混練条件）であるが、混練中ははんだが熔融する 210℃ まで混練温度が上昇することが確認されている。さらに混練時間を変化させはんだ分散の状況を観察した。

2.1.2 銅粉末添加量の影響

銅粉末の添加量を増加し、はんだの分散性に及ぼす影響を調べた。銅粉末を 5 vol. % から 20 vol. % まで増加し、それに応じて表 2 に示すように、金属成分がトータルで一定になるようにはんだ粉末を減量する条件で調べた。

2.1.3 分散助剤の違いによるはんだの分散効果

銅以外の成分で微細分散化が可能か調査するため、銅粉末の代わりに鉄粉およびセラミック粉添加の効果を調査した。鉄粉は粒径 5 μm のカーボニル鉄粉、セラミック粉は粒径 2 μm のアルミナ粉末である。添加量は銅粉末と同じく 5 vol. % であり、混練条件も標準混練条件とした。これらの材料と混練条件を表 3 にまとめて示した。

2.2 射出成形性

細線射出を実現するために、評価項目は粘度測定、射出温度と導電性、細径金型を使用した流動長試験、押出し成形の実験を行った。

Table 1 Experiment conditions

kneading machine	Moriyama MFG. Works ML-500		
Pelletizer	Own work		
Injection machine	Kawaguchi KS-10 B		
Viscosity tester	Toyo Seiki Seisaku-syo Capirograph 1 B		
Ohmmeter	Sanwa Electric Instrument SCL-100		

Table 2 Percentage of material components

	Concentration (vol. %)			
Sample number	1	2	3	4
Solder powder	50	45	40	35
Copper powder	5	10	15	20
ABS resin	45	45	45	45
Ratio of copper occupied to metal ingredient	9	18	27	36

2.2.1 キャピログラフによる粘度測定

射出成形を実際に行う時の生産管理面より本導電材の粘度を測定しておくことは重要であり、キャピログラフにより標準配合材の粘度測定を行った。測定は 200~260℃ の範囲で行ったが、参考のため ABS の粘度を 220℃ で測定して比較した。

2.2.2 射出温度が導電性におよぼす影響

標準配合材で混練した導電材を 200℃ でペレット押出しを行ない、その後にこのペレットを使用し試験片（160×10×3 mm）を射出成形した。この際のはんだの融点の関係で射出温度は重要な因子である。ここでは ABS の通常の射出成形温度である 220℃ に近い 230℃ とそれより 20℃ 上げ 250℃ で射出成形を行い、射出成形体の観察を行った。

2.2.3 流動長試験

本導電材において危惧される点の一つに射出成形における流動性がある。特に配線材としての使用を前提としているため、射出成形において細線でかつ長いキャビティを満たす必要がある。これら細線射出における導電材の流動性を調べるため、図 1 のような細線の流動長を比較する金型

Table 3 Material and kneading conditions

Materials	
ABS resin	50 vol. %
Solder powder	45 vol. %
Carbonyl iron powder (5 μm) Alumina powder (2 μm)	5 vol. %
Kneading conditions	
Setting temperature	170℃
kneading time	10 min.
Rotation speed	50 min. ⁻¹

Fig. 1 Fluidity test mold dimensions

を製作し、ABS および標準配合材の流動性を調べた。ABS の流動長試験では金型温度を変化させた。標準配合材では射出温度は金型の流動長が 80 mm とやや短く線径の影響が明瞭に現れないため、220℃ の射出温度を採用し射出圧力と流動長の関係を調査した。

2.2.4 押出し成形実験

混練後の導電材の成形性も重要であるため、成形条件と導電材の流動性の関係を調べた。特に細径での成形性が重要となるため、細径押出し試験を行って評価した。実験には金型接触の存在しないダイス穴を用いた単純な細線押出し実験を行った。押出し条件は 200℃、20 MPa で直径 0.3 mm と 0.5 mm のノズルを使用して円形断面押出しを行った。

2.3 プラスチック基材の影響

流動性改善および軽量化のため、基材となる ABS 側の再検討を粘度が小さな異なる ABS、液晶ポリマー、ガラス繊維入りプラスチックを使いその可能性を調査した。これらのプラスチックを使用した目的と供試プラスチック材を表 4 に示す。

2.3.1 高流動 ABS の利用

これまでに用いた ABS 基材は汎用の ABS で射出成形体が高い衝撃強度を持つ材料であった。市販 ABS には高い流動性プラスチックが存在するので、そのような ABS の採用により、より優れた流動性が期待できる。これはこれまで用いてきた汎用 ABS（住友ダウ、GA-501）の他に流動性の高い 2 種類の ABS（住友ダウ、GA-701, SXD-220）を使用し混練実験を行った。

2.3.2 基材として液晶ポリマーの利用

液晶ポリマーは ABS よりはるかに流動性が高くまた強度の高いプラスチックである。しかし、このプラスチックは一般的に軟化温度が高く、これまで行ってきた 70 Pb/30 Sn での融点 183℃ では軟化が困難とされている。ここでは、軟化温度が低いとされている特別な液晶ポリマー（ノバキュレート E 321 ナチュラル：三菱エンジニアリングプラスチック）を選択することにより、はんだとの混練を試みた。

2.3.3 ガラス繊維混入の液晶ポリマーの利用

ガラス繊維混入材の利用の目的は、材料強度の上昇ばかりでなく、はんだ量を少なくして、軽量化をはかることにある。ここではガラス繊維 30 vol. % を含む液晶ポリマー（ノバキュレート E 322 G 30：三菱エンジニアリングプラスチック）を基材として、全体としてはんだを 20 vol. % と銅粉末を 5 vol. % 添加して混練を行い、導電材の軽量化

を試みた。

3. 結果および考察

3.1 はんだ微細化実験の結果

3.1.1 配合・混練条件と混練時間

混練材におけるはんだの分散状況を図 2 に示す。100 μm 程のはんだが散在する銅粉末を添加しない物と比較すると、はんだは 25 μm 程度に微細化されており、銅粉末添加により顕著な分散効果が認められる。同時に凝集は完全に消滅している。これにより射出成形体の外観不良は解消された。したがって銅粉末添加ははんだを均一分散できるため、良質な導電材製造に大きな効果があることが明らかとなった。

次に混練時間を 35 分まで延長し、5 分毎に分散状況の観察を行った。5 分後、10 分後、35 分後の分散状況の写真を図 3 に示す。5 分後には銅粉末の痕跡が認められるが、10 分後には銅粉末は認められない。10 分後以降では分散された金属成分は徐々に丸くなっているが、35 分後でもそれ程変化はない。これは銅粉末が混練中にはんだとの合金化が進んでいると見られ、この合金化が均一分散に効果があるとすれば、混練時間は 10 分程度で十分であることがわかる。

3.1.2 銅粉末添加量の影響

銅粉末を増量したはんだ分散の結果を図 4 に示すが、銅粉末の量が増加するにつれて導電材中に銅の粉末の増加が認められ、はんだの分散はされたとしてもはんだと銅粉末の金属塊が次第に大きくなり、かえって分散が悪くなる傾向を示した。また、銅粉末添加量が少ない時に見られた錫成分による金属光沢を呈する領域はしだいに減少している。これらの結果よりはんだを分散させるための銅粉末添加は、5 vol. % で十分でありそれ以上増量することの効果は

Fig. 2 Solder distributed State

Table 4 Aim of study and sample resin material		
Aim of study	Resin	Maker
Wide use	ABS resin	Sumitomo daw GA-501 (High impact)
Flow	ABS resin	Sumitom daw GA-701 (High flow), SXD-220 (Super high flow)
Flow and heat-resistance	LCP	Mitsubishi Engineering-Plastics Novaccurate E 321 (Natural)
Lightweight	LCP	Mitsubishi Engineering-Plastics Novaccurate E 322 G 30 (G 30%)

Kneading: 5 min.

Kneading: 10 min.

Kneading: 35 min.

Fig. 3 Kneading time and solder distributed state

認められない。

3.1.3 分散助剤の違いによるはんだの分散効果

混練結果を図5に示す。銅粉末添加に比べて鉄粉とアルミナ粉末添加によっては、はんだ粉末の分散微細化は生じていない。このことは銅粉が分散剤としては極めて適していたことを示すものである。つまり、銅粉が固体粒であるばかりでなく、銅粉とはんだとの濡れ性が密接な意味を持っていると考えられる。銅とはんだは合金化が容易であり、しかもその合金やはんだの銅への固溶化がはんだの融点付近で起こっている。このことが分散の均一化やはんだの微細化を助けていると考えられる。

3.2 射出成形性

3.2.1 キャピログラフによる粘度測定結果

粘度測定結果を図6に示す。それによれば金属粉添加によって粘度は上昇するが、ABSと同等を得るには、30℃程度高い250℃に上昇させる必要があることがわかる。

3.2.2 射出温度が導電性におよぼす影響

長さ160 mmの試験片の両端部の電気抵抗は230℃の射出成形温度で12 mΩ、250℃で6 mΩと2倍の差が認めら

れた。また、表5に250℃における試験片を8当分しそれぞれの体積固有抵抗の分布を測定した結果を示す。ゲート側のコーナー部の抵抗が低いことを除けば試験片中での抵抗はほぼ一定値を示した。コーナー部は導電材の流れの乱れがはんだの確実な接合をうながし、高い導電性が得られているものと考えられる。両者の試験片の横断面の写真を図7に示す。一見して250℃の方がはんだ粒径は大きく見える。230℃でははんだ特有の金属光沢の粒が細かく分散している。一方250℃では、銅粉末の周りがはんだと合金化して、その間を金属光沢をしたはんだの接合が見られる。射出温度が高いためはんだの流動性が増し銅粉末を介してはんだの接合が実現しているものと思われる。

3.2.3 流動長試験結果

図8にABS単体の流動長を示す。射出温度は200℃、射出圧力100 MPaの結果であるが、直径1.87 mm以上では80 mm長全体にわたって充填されること、さらに金型温度の差はほとんど認められない。また導電材においてはABSに比べて射出温度を220℃および射出圧力を180 MPaとかなり高く設定しており、金型温度もかなり高くしているにもかかわらず、ABSよりも流動長は短くなっている。また導電材の方が金型温度の影響がやや顕著に現れている。これらの結果は、導電材の方が流動性が劣ることや熱伝導が良好で金型により冷却され易いことより理解できる。

また図9は金型温度を70℃として導電材の射出圧力の影響を調べたものであり、射出圧力が高い程流動長が長くなっている。これも金型冷却による射出材の冷却が影響しているものである。

3.2.4 押出し成形実験結果

その結果1バッチ分10数メートルにわたり線材押出しが可能であり、しかも電氣的断線箇所は認められなかった。直径0.5 mmの押出材より溶剤（塩化メチレン）を用いてABS成分を除去したスケルトンを図10に示す。はんだ粒は明瞭にお互いに接合している状態が確認できた。

3.3 プラスチック基材の影響

3.3.1 高流動性ABS利用の結果

ここでは混練時の温度上昇と混練機のトルク積算値の比較を行った。その結果、高流動性材料の方が混練温度上昇も低く、また混練トルクも低い結果が得られた。しかし、その差は小さく、混練が容易になる程度のものでしかなく、混練機のはんだの分散状態は、汎用ABSに比較して、やや劣る結果となった。また流動長についてもやや改善は認められるものの、期待した程の効果は認められなかった。これらの結果は、高流動性ABSに対して混練と成形条件が必ずしも最適化されていないことにもよるが、はんだ等の低い粘性の金属成分が多量に添加されているため、流動性の差が顕著に現れないことも一因と考えられる。

3.3.2 基材として液晶ポリマー利用の結果

使用した液晶ポリマーははんだより軟化温度が高いため混練機の設定温度を220℃としたところ、保持時間を設定したものは混練前にはんだが溶融してしまい、はんだはプラスチック内に十分取り込まれなかった。したがって均一分散にははんだの融点以下でプラスチックを十分加熱した状態で混練しながら昇温することが必要であった。混練時

(No.1: Solder 50vol.%, Copper 5vol.%, ABS resin 45vol.%) (No.2: Solder 45vol.%, Copper 10vol.%, ABS resin 45vol.%)

(No.3: Solder 40vol.%, Copper 15vol.%, ABS resin 45vol.%) (No.4: Solder 35vol.%, Copper 20vol.%, ABS resin 45vol.%)

Fig. 4 Solder distributed state

Dispersal agent: Carbonyl iron powder

Dispersal agent: Alumina powder

Fig. 5 Distributed effects of carbonyl iron powder and alumina powder

のトルクはABSと同等であったが、射出時の流動性は極めて良好であった。また射出成形体の導電性はABSの場合と同程度であったが機械的強度の上昇は認められなかった。

3.3.3 ガラス繊維混入の液晶ポリマー利用の結果

射出成形体の体積固有抵抗は $8.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を示

Fig. 6 Viscosity Measurement Results

Table 5 Measuring results of volume resistivity

Number	Volum resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	5.4×10^{-5}
2	9.5×10^{-5}
3	9.4×10^{-5}
4	9.5×10^{-5}
5	8.5×10^{-5}
6	9.5×10^{-5}
7	9.1×10^{-5}
8	9.5×10^{-5}

した。これは分散されたはんだはガラス中には分散されないために、相対的にプラスチック成分中のはんだの割合が

Molding temperature 230°C

Molding temperature 250°C

Fig. 7 Extrusion temperature and solder distributed

Fig. 8 Fluidity test results of ABS resin
(Molding temperature 200°C, Molding pressure 100 MPa)

多くなるため、プラスチック中のガラス繊維成分を除くとはんだ 20 vol. %はプラスチック中に 25.8 vol. %混練されたことになり、これにより分散されたはんだの接続が起き、添加量 20 vol. %に対してもこのように高い導電性を得ることができたものである。射出成形における流動性は、ガラス繊維により複合化されていない材料より劣るかもしれないが、使用はんだの減量と導電材の軽量化の可能性があることが明らかとなった。またこの結果より、ガラス繊維の代わりに、ガラスビーズなど球状のフィラーを使用すれば、成形性を落とすことなく、高導電性と軽量化の効果

Fig. 9 Fluidity test results of solder distributed conductive plastic
(Mold temperature 70°C, Molding temperature 220°C)

Fig. 10 Joining state of solder of $\phi 500 \mu\text{m}$ extruded body (After ABS resin extraction)

が期待できる。

4. 銅粉末混入 70 Pb/30 Sn はんだ分散型導電材を用いた 2 色成形実験

本開発の銅粉末を含む ABS 基はんだ分散導電材をより現実に近い状況で 2 色成形を行った。先ずプラスチックとしては耐熱性の高い液晶ポリマーを使用して成形体の 1 色

目の成形で溝を製作し、その後この溝に導電材の射出成形を行った。

成形体は図 11 に示すように 50 mm 角の 1 次成形体に、深さ 1 mm、幅が 1.0 mm から終端が 0.5 mm で 44 本の溝内に導電材を 2 次射出した。材料および成形条件などを表 6 にまとめた。成形結果は良好でこの程度の立体配線は容易に行えることが明らかとなった。

Fig. 11 Example of conduction circuit made by 2-shot molding

Table 6 Material and forming conditions

First shoot (Base)	
Material	LCP, Vectra E 130 i
Molding temperature	350℃
Molding pressure	25 MPa
Mold temperature	100℃
Second shoot (Circuit)	
Material	Conductive plastic
Molding temperature	250℃
Molding pressure	180 MPa
Mold temperature	160℃

5. 結 言

70 Pb/30 Sn はんだ分散型導電材プラスチックに分散助剤として銅粉末を添加し、その効果と材料条件を変化させ実験的調査を行ったところ以下の結果を得た。

- 1) 銅粉末添加によりはんだの微細均一分散が実現できた。
- 2) はんだの微細分散により射出成形体の外観不良は解消された。
- 3) はんだを微細分散しても導電性は大きく変化しない。
- 4) 銅粉末の量は 5 vol. % 程度が良いことが明らかとなった。
- 5) 銅粉末は固体粒による攪拌効果だけでなく、混練時にはんだと合金化しながら効果的にはんだを分散させている。
- 6) 導電材の粘度は母材 ABS より上昇する。
- 7) 射出流動性も母材 ABS よりも劣るものの、射出温度を上昇させれば細線の射出成形も可能である。
- 8) このことは 2 色成形により 0.5 mm 幅をもつ実際の立体射出配線実験でも確認することができた。
- 9) ガラス繊維入り液晶ポリマーを使用することにより、少ないはんだ量でもはんだの接続が起きるため導電性が得られ、導電材を軽量化することができる。

参 考 文 献

1) 山崎 学：成形加工，2，No. 5，pp. 398 (1990)
2) 川崎 徹：型技術，7，No. 8，pp 150 (1992)
3) 湯本哲男：表面技術，41，No. 7 (1990)
4) 岩瀬英裕：成形加工，2，No. 5，pp. 378-384 (1990)
5) 野口裕之，中川威雄：第 4 回プラスチック成形加工学会年次大会講演論文集，pp. 337-338 (1992)
6) 野口裕之，中川威雄：第 5 回プラスチック成形加工学会年次大会講演論文集，pp. 143-144 (1993)
7) 野口裕之，池野上志郎，中川威雄：第 10 回回路実装学会学術講演大会講演論文集，pp. 55-56 (1996)