

論 文

静電気拡散性を持つ ESD 対策材料の特性解析

—特殊炭素による樹脂材料の表面抵抗率制御—

西畠直光*, 川崎達也*, 小松勇一*

(2004年8月23日受付; 2005年3月8日受理)

Characterization of ESD Control Material with moderately conductivity

—The Control of Surface Resistivity of Polymer Composit with special carbon—

Naomitsu NISIHATA, Tatsuya KAWASAKI, Yuichi KOMATSU

(Received August 23, 2004; Accepted March 8, 2005)

New ESD control materials, based on combining special carbon material developed for the purpose of ESD control with PEEK (Polyetheretherketone), have been developed and assessed. The surface resistivity of the special carbon with resistivity of 10^8 ohms/sq. filled with PEEK, remained in the range of 10^8 to 10^{10} ohms/sq. regardless of the carbon content beyond each critical range. The surface resistivity was easily controlled at the specific levels required for ESD control materials by using the special carbon. The surface resistivity fluctuation on the injection-molded plate was very small. The suitable surface resistivity range of ESD protection was estimated in the range of 5×10^8 to 5×10^9 ohms/sq. by the results of static decay time analysis and peak current analysis on ESD.

1. 序論

2つの帯電レベルの異なる導電物質が接触した場合、瞬時に電荷の移動が起り、帯電レベルが等しくなると共に、その放電時に電流が発生する。デバイスの ESD (Electro Static Discharge) 破壊は、この電荷の移動に伴って発生する電流が原因で起こると考えられる。

デバイスの微細化が急速に進行するのに従い、デバイスの ESD 耐性も低くなり、SOI (Silicon On Insulator) デバイスやレーザー・ダイオード、GMR (Giant Magneto-Resistive) などは、わずか数十Vの帯電により破壊すると報告されている¹⁾。そのため、製造ラインの不良率が 50%を超えるケースもあり、ESD 対策は急務である。

ESD 対策としては、接地技術、イオナイザーによる電荷の中和、ESD 対策材料による電荷の拡散などがあげられ、これらの技術を不良対象ごとに適切に選択することが重要である。特に ESD 耐性が低いデバイスに対しては、摩擦などの瞬間的な帯電に対応する必要があり、適切な電荷移動速度で除

電するというコンセプトから、ESD 対策材料の使用が有効である。

ESD 対策材料とは、表面抵抗率を静電気拡散領域にコントロールしたものであり、デバイス用トレーなどの部材に使用することで、電荷を緩やかに拡散させることができるとなる。ESD 対策に必要とされる静電気拡散領域とは、一般に表面抵抗率が 10^6 ~ 10^{11} Ω/sq. の範囲と考えられている。この領域に表面抵抗率を制御する方法としては、絶縁性ポリマーにカーボンブラックやカーボンファイバーなどの導電性フィラーを充填する技術が良く知られる。ただしこの技術では、表面抵抗率が僅かな導電性フィラーレベルの変化で大きく変化するため、ESD 対策材料で要求される 10^6 ~ 10^{11} Ω/sq. の材料を安定的に得るのは困難であった。²⁾ この現象は図 3 で後述するようなパーコレーション理論で説明される。その結果、部位により表面抵抗率がばらつく、再現性が悪いなどといった問題点があり、電荷の均一拡散性の点から ESD 対策材料としての信頼性が低い場合がある。

さらに年々微細化が進むデバイスに関してはその ESD 耐性も弱くなり、より厳密な ESD 対策が必要となっており、ESD 感度の高いデバイスについては従来の 10^6 ~ 10^{11} Ω/sq. の表面抵抗率では支障をきたす場合がある。しかしこの点については、検証事例も少ないようである。

我々はこのような問題に鑑み、表面抵抗率を静電気拡散領域に厳密に制御する方法について、鋭意検討を行った。複合材料の表面抵抗率は、充填材の表面抵抗率や分散形態、ポリマーとの相溶性などに依存することが知られており⁽³⁾⁽⁴⁾,

キーワード: ESD, 表面抵抗率, スタティックディケイタイム, 電流, EMI

* 呉羽化学工業㈱機能樹脂部 (103-8552 中央区日本橋堀留町 1-9-11)

Advanced Polymer dept./ Kureha Chemical Industry co.,ltd.
Japan, 1-9-11, Nihonbashi Horidome-cho Chuo-ku, Tokyo
103-8552

¹ komatsu@kureha.co.jp

我々はこのうち充填材の表面抵抗率に着目した。そして充填材として一般に多く使用されている炭素について、生成条件を工夫することにより、炭素自体の表面抵抗率を任意にコントロールできることが判った。そこでこの表面抵抗率を静電気拡散領域に制御した炭素材料（特殊炭素）を樹脂に充填した複合材料を作製し、その電気的特性評価を行ったところ、表面抵抗率を静電気拡散領域に制御でき、ESD 対策材料として優れた特性を有することが判った。

そこで本稿では PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）に上述の特殊炭素を充填した樹脂複合材料について、表面抵抗率のばらつき、電荷減衰時間、放電時の発生電流の測定結果を示し、本材の ESD 対策材料としての有用性について考察する。

2. 実験

2.1 材料

PEEK レジンはビクトレックス-Mc 社製 PEEK 150P 及び 450P を使用した。特殊炭素は、呉羽化学で開発した特殊炭素であり、炭素材料自体の表面抵抗率を $10^8 \Omega/\text{sq}$ に設定している。比較のため、呉羽化学工業社製の炭素繊維 M107T を使用し、その表面抵抗率は $10^3 \Omega/\text{sq}$ である。

各原料を所定の組成でヘンシェルミキサーを用いドライブレンドし、このドライブレンド物を 2 軸押出し機により 390°C で溶融混練して、ペレット状物を得た。得られたペレット状物を射出成形することにより、130mm × 100mm × 3mm の評価用プレートを作製した。射出成形条件はシリンダー温度 390°C、金型温度 190°C とした。

2.2 評価方法

サンプルプレートの表面抵抗率は、Dr.Thiedig 社製 Milli-T02（リング電極：外径約 64mm）を使用し、電極形状や重さ、測定方法などを規格した ESD/EOS Association Standard 11.11 に従って測定した。また、表面抵抗率のばらつきを評価するため、図 1 に示すように 3mmmt サンプルプレート上の 9 点について、三菱化学社製 Hiressta-UP（UR-SS プローブ電極：外径約 9mm）を用いて測定を行った。

さらに、プローブのタイプと表面抵抗値の関係について考察するために、上記の 2 機種及びトレック・ジャパン社製 MODEL152（2 ピンプローブ：電極間隔約 2.4mm）の 3 種類を使用して、表面抵抗値を測定した。なお、プローブの大きさを含めたプローブ間差をデータに反映させるため、表面抵抗値で比較を行った。

なお表面抵抗値については、該規格で 10^n に対して $10^{n \pm 1/2}$ Ω の範囲での測定値のばらつきは測定誤差と見なされており、しばしばデータの精査が困難な場合がある。この問題を

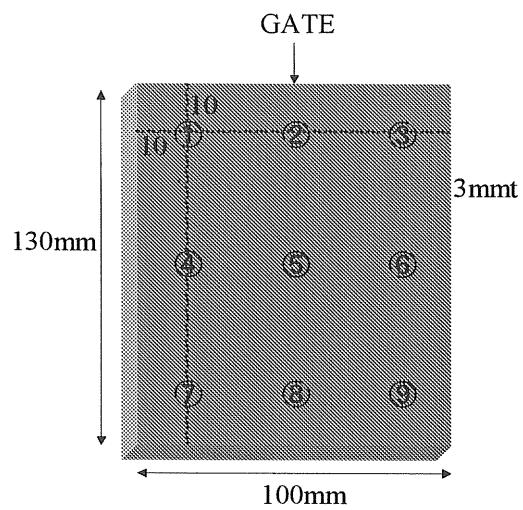


図 1 表面抵抗の測定個所

Fig.1 Measurement position of surface resistivity.

極力クリアーアーするため、表面抵抗率及び表面抵抗値の測定については、温度 23°C、相対湿度 40%にコントロールした雰囲気下で行い、各ポイントにおける表面抵抗率及び表面抵抗値はそれぞれ 10 回測定した平均値をとった。

サンプルの帶電特性を確かめるため、図 2 に示すようにトレック・ジャパン社製チャージドプレートモニター、モデル 158 を用いて、チャージドプレートモニター付属の静電容量が 20pF の帶電板上にサンプルを置き、接地させることで放電させ、1000V から 5V 及び 50V までの電圧減衰時間 (SDT) を測定した。

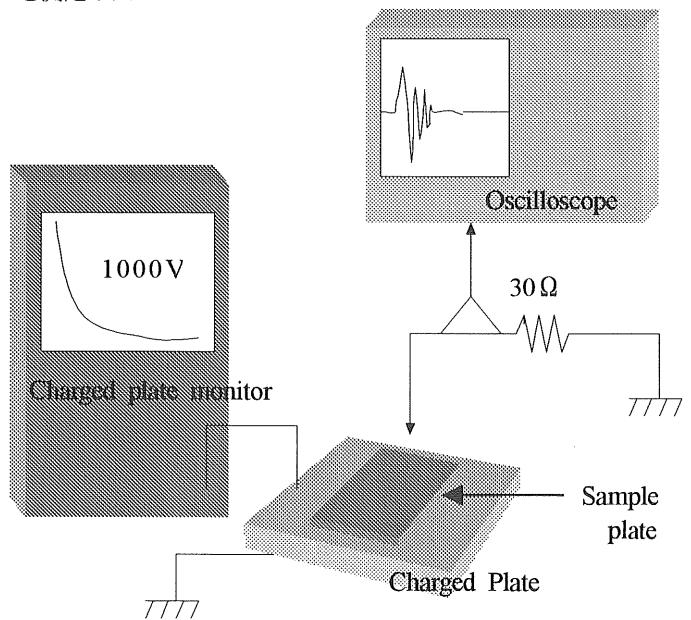


図 2 SDT 及び電流解析方法

Fig.2 Schematic of SDT and peak current measurement.

放電時の発生電流解析は、サンプルをチャージドプレートモニターの帶電板上に置き、500Vあるいは100Vまで印加した後、仮想デバイスとして接地した 30Ω の抵抗を接触させて電流を発生させ、Tektronix 社製デジタルオシロスコープ TDS3025B によりモニタリングした。また、ネオシステム社製 EMI ロケータ MODEL ES-81V を使用して、ESD 放電の有無を検出した。

3. 結果と考察

3.1 炭素充填量と表面抵抗率

図3にPEEK樹脂複合材料の炭素充填量と、そのプレートに100V印加したときの表面抵抗率の関係を示す。表面抵抗率が $10^8\Omega/\text{sq.}$ の特殊炭素を使用した場合、炭素充填量を増していくと、表面抵抗率は除々に $10^{10}\Omega/\text{sq.}$ まで低下し、更に充填量を増しても、表面抵抗率は $10^8\sim10^9\Omega/\text{sq.}$ の領域で安定し、充填量に対する変化が少なかった。

一方炭素繊維を使用した場合、充填量が25～30%のとき、表面抵抗率は $10^{11}\Omega/\text{sq.}$ 台から $10^2\Omega/\text{sq.}$ 台に急激に低下した。この現象はパーコレーションと呼ばれ、炭素充填量が増加し、電子がホッピングできるだけの炭素間の距離が形成された瞬間に、電流が急激に流れる現象により説明される。

これらの結果から、 $10^8\Omega/\text{sq.}$ の特殊炭素を使用した場合、複合材料の表面抵抗率を静電気拡散領域内の $10^8\sim10^9\Omega/\text{sq.}$ であっても、厳密に制御できることがわかった。また、複合材料の表面抵抗率が特殊炭素の充填量よりも、特殊炭素の表面抵抗率に依存することが確認でき、特殊炭素の表面抵抗率

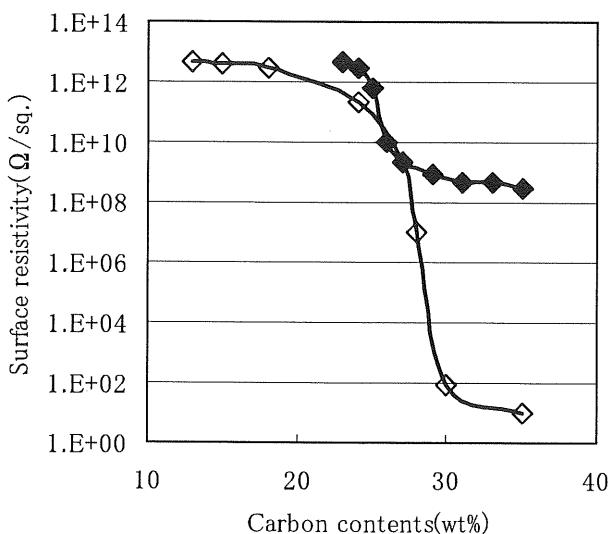


図3 炭素濃度と表面抵抗率

(◆)特殊炭素を充填したPEEK、(◇)炭素繊維を充填したPEEK

Fig.3 Surface resistivity as a function of carbon loading:
(◆) special carbon filled PEEK, (◇) carbon fiber filled PEEK.

を任意の値にコントロールすることで、材料の表面抵抗率を任意の範囲に制御することが可能となると推定できる。さらに、複合材料の表面抵抗率が炭素充填量に対してほとんど変化しないことから、表面抵抗率の安定性も高いと推定できる。

一方炭素繊維を用いた場合、炭素充填量に対して表面抵抗率が急激に変化するため、ある特定範囲の表面抵抗率の材料を再現性良く得るのは困難であった。

3.2 表面抵抗率のばらつき

表1に各印加電圧に対する複合材料の表面抵抗率の測定結果を示す。特殊炭素を30%充填した場合、複合材料の各印加電圧ごとの表面抵抗率は測定部位間でばらつきがほとんどなく、印加電圧が100Vのとき全測定部位で $10^9\Omega/\text{sq.}$ 台を示した。また表面抵抗率は印加電圧が高くなるに従いやや低下し、印加電圧が10Vから100V、あるいは100Vから500Vと変化する場合にそれぞれ一桁低下したが、500V印加の場合でも全測定部位で $10^8\Omega/\text{sq.}$ 台の値を示した。

これらの結果から、特殊炭素を使用した場合、複合材料の表面抵抗率のばらつき及び印加電圧依存性が小さく、ESD 対

表1 射出成形板上の表面抵抗率のばらつき

Table1 Resistivity fluctuation on injection-molded plate.

(a)Special carbon filled PEEK.

Position	10V ($\Omega/\text{sq.}$)	100V ($\Omega/\text{sq.}$)	500V ($\Omega/\text{sq.}$)
1	5.E+10	5.E+09	7.E+08
2	2.E+10	3.E+09	5.E+08
3	6.E+10	9.E+09	9.E+08
4	1.E+10	3.E+09	6.E+08
5	8.E+10	7.E+09	4.E+08
6	1.E+11	2.E+09	3.E+08
7	7.E+10	4.E+09	6.E+08
8	4.E+10	4.E+09	1.E+08
9	5.E+10	5.E+09	7.E+08

(b)Carbon fiber filled PEEK.

Position	10V ($\Omega/\text{sq.}$)	100V ($\Omega/\text{sq.}$)	500V ($\Omega/\text{sq.}$)
1	$>1.E+12$	$2.E+06$	$<E+6$
2	$>1.E+12$	$<E+6$	$<E+6$
3	$>1.E+12$	$<E+6$	$<E+6$
4	$>1.E+12$	$5.E+07$	$<E+6$
5	$>1.E+12$	$2.E+09$	$<E+6$
6	$>1.E+12$	$7.E+09$	$<E+6$
7	$>1.E+12$	$4.E+08$	$<E+6$
8	$>1.E+12$	$1.E+09$	$<E+6$
9	$>1.E+12$	$1.E+07$	$<E+6$

策材料として優れた特性を有すると判断できる。この結果は、特殊炭素の充填量がパーコレーションのしきい値を十分超えており、表面抵抗率が変化しない領域に安定しているためであると推測され、任意の表面抵抗率を持つ特殊炭素を使用しても同様の傾向が見られると推定できる。

一方炭素繊維を26%充填した場合、複合材料の表面抵抗率は印加電圧に依らずばらつきが大きく、印加電圧100V時には、 $10^5\sim10^{10}\Omega/\text{sq}$.の範囲にばらついた。また表面抵抗率は印加電圧の増大に伴って大きく低下し、印加電圧が10Vの場合には、表面抵抗率が $10^{12}\Omega/\text{sq}$.以上であったのに対して、印加電圧500Vの場合には、表面抵抗率が $10^6\Omega/\text{sq}$.以下となり、表面抵抗率の印加電圧依存性が極めて大きかった。

表2に電極タイプを変更した場合の表面抵抗値の測定結果を示す。特殊炭素を使用した場合、表面抵抗値は電極のサイズの違いにより $10^9\sim10^{10}\Omega$ の範囲であった。特殊炭素を使用した場合、微小距離間においても表面抵抗値が射出成形のショットバイショットで均一に制御されていることがわかる。

一方、炭素繊維を使用した場合、64mmの電極では $10^9\Omega$ 台であったが、9mmの電極では $10^7\sim10^9\Omega$ の範囲でばらつき、4.5mmの2ピンプローブでは $10^6\Omega$ 以下を示した。このように炭素繊維を使用した場合には、大きな電極を使用して測定した表面抵抗が均一に見えても、微小距離間においては表面抵抗値が不均一となっている場合がある。従って、微小距離間では確実に静電気拡散性が保証されない危険があり、繊細なデバイスに対してESD対策材料として安心して使用でき

表2 電極タイプと表面抵抗値

Table2 Surface resistance for various electrode type.

(a)Special carbon filled PEEK.

Sample No.	Electrode Type		
	64mm	9mm	2pin(4.5mm)
1	5.E+09	1.E+09	E+9~E+10
2	3.E+09	1.E+09	E+9
3	3.E+09	2.E+09	E+9~E+10

(b)Carbon fiber filled PEEK

Sample No.	Electrode Type		
	64mm	9mm	2pin(4.5mm)
1	3.E+09	5.E+07	<E+6
2	3.E+09	2.E+09	<E+6
3	3.E+09	7.E+09	<E+6

※抵抗値は全て ohms

ない場合がある。

3.3 表面電位減衰時間 (SDT)

図4にチャージドプレートモニターに1000Vを印加して、15cm離した距離からイオナイザー(春日電機社製イオナイザーKD-410)を照射したときの表面電位減衰挙動を示す。GMRヘッドなどの微細なデバイスは、わずか数十VでESD破壊が起こるといわれており、このようなデバイスに対するESD対策材料を評価する場合、数Vのレベルまで減衰する時間を明確にする必要がある。また電圧減衰には、各材料の体積抵抗率も影響すると考えられるが、本稿では静電気拡散性を持つESD対策材料の全ての特性を一元的に理解するため、表面抵抗率で整理した。

図4より、イオナイザーにより帯電板の表面電位を1000Vから10V以下にするためには約1s程度要することが分かる。イオナイザーに関しては、イオン発生方法やイオンバランス、設置方法などの最適化により、減衰時間は短縮すると考えられる。しかし一般的にイオナイザーについては1000Vから100Vまでの減衰時間が議論の対象となっており、ESD感度の高いデバイスなどに大きなダメージを与える摩擦帶電に単独で対処するには、十分でない場合もある。

図5に表面抵抗率と表面電位減衰時間 (SDT) の関係を示す。電圧減衰特性についてESD対策材料として要求される特性値としては、第一に電荷を5Vまで減衰させられることであり、第二に電荷を速やかに減衰させられることである。ESD対策材料に要求される明確なSDT値はないが、ここではイオナイザーと比較するため、1000ms以下をESD対策材料に求

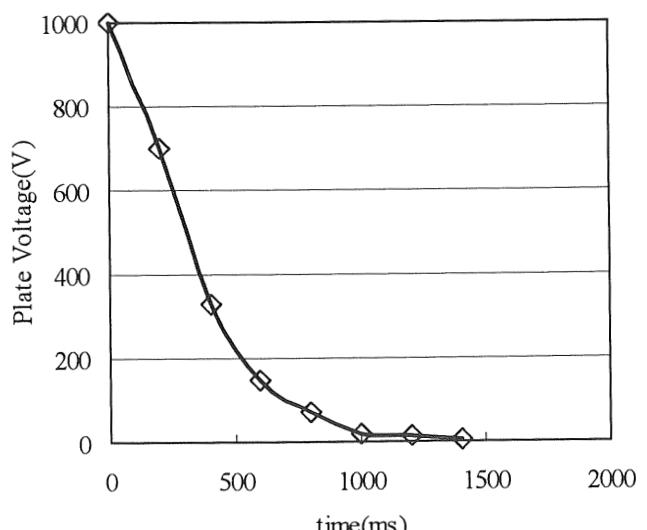


図4 イオナイザーによる電圧の減衰挙動(1000V印加)
Fig.4 Charge-off behavior of Ionaizer(1000V applied).

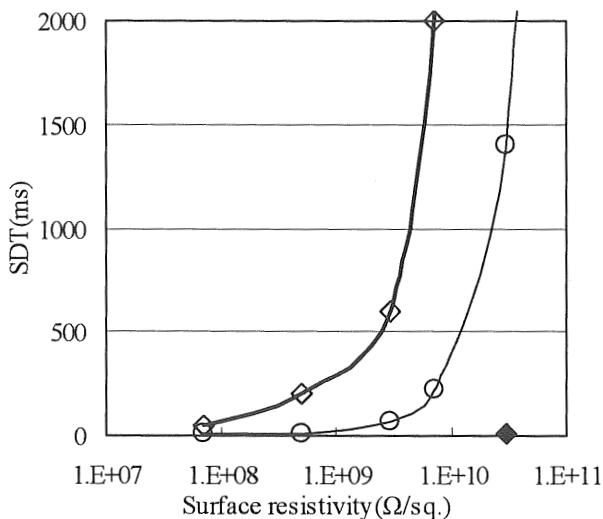


図5 表面抵抗率とSDTの関係

Fig.5 SDT as a function of Surface resistivity
 (◇) special carbon filled PEEK(1000V to 5V), (◆) carbon fiber filled PEEK(1000V to 5V), (○) special carbon filled PEEK(1000V to 50V).

める一つの基準とした。

特殊炭素を使用した場合の1000Vから5VのSDTは、表面抵抗率が $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.のとき600msとなった。表面抵抗率が $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.以上では急激に増大し、 $7 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.のとき、2000msとなった。この結果から特殊炭素を使用して表面抵抗率を $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.以下に制御することで、イオナイザーと比較して速やかに、かつ電荷を5Vまで減衰させることが可能となることがわかる。また、表面抵抗率が $7 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.のとき1000Vから50VのSDTは220msであり、1000Vから5VまでのSDTは2000msであった。従って、表面抵抗率が $7 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$.では5~50Vの帶電電荷が残っていると推定できる。

一方、炭素繊維を使用した場合のSDTは、表面抵抗率が $3 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$.のとき13msであった。この結果から、炭素繊維を使用した場合、ほぼ導電材料の減衰特性に等しい特性を示すことがわかる。この実験の表面抵抗率 $3 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$.は64mm

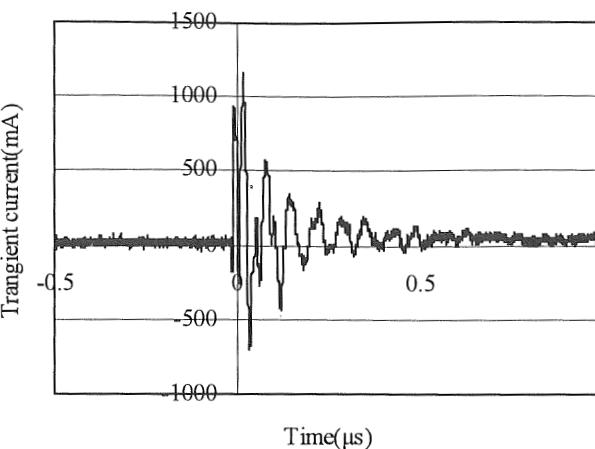


図6 電流解析波形
 Fig.6 Typical sample waveform.

電極で測定したものであるが、この結果から64mm電極使用の表面抵抗率の測定値だけでESD対策材料に対する安全性を評価できないことがわかる。

3.4 EMI の検出

ESDはEMI(Electro Magnetic Interference)を起こすため、このEMIを検出することにより検知が可能である。

表3に示すように、特殊炭素を使用した場合の表面抵抗率が $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$.以上では、EMIは検出されなかつたが、 $7 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$.のとき検出された。このことから、表面抵抗率が均一に制御されている場合、 $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$.がESD制御のボーダーラインと考える。

3.5 放電時の発生電流

図6に放電時の発生電流解析における波形の一部を示す。通常、ESDAなどで規定されているESD電流解析では、立ち上がる電流の最も高い値がピーク電流として参照される。しかし、図6に示す測定結果から、反射成分の影響を無視すべきではないと考え、本稿では最も高い値と低い値の差を過渡電流として扱った。

図7に評価結果を示す。なお、表面抵抗率とESD特性のバランスを示すため、SDTの結果を併せて示した。印加電圧100Vで測定した過渡電流は、表面抵抗率が高くなるに従つて低くなり、表面抵抗率が $10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{sq}$.でほぼ0Aとなった。印加電圧500Vで測定した場合、表面抵抗率が $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$.以上で2A以下となった。一方、表面抵抗率が $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$.以下では急激に増大し、 $7 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$.のとき7Aであった。

これらの結果と先のEMI検出の実験結果から、本実験における過渡電流が2A以下を示す材料がESDの発生を抑制できると推定される。

以上より、特殊炭素を使用して電荷を速やかに減衰させ、かつESDの発生を抑制するには、表面抵抗率を $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$.

表3 EMIロケーターによるESDの検出結果

Table.3 Detection of ESD measured by EMI locator.

Rs(Ω/sq.) [64mm]	Peak current(A) [500V]	EMI locator
7.E+07	7.0	LOW
5.E+08	2.0	No reaction
3.E+09	1.0	No reaction
7.E+09	0.5	No reaction
3.E+10	0.1	No reaction
1E+13	0.0	No reaction
3.E+10(CF filled)	10.0	LOW

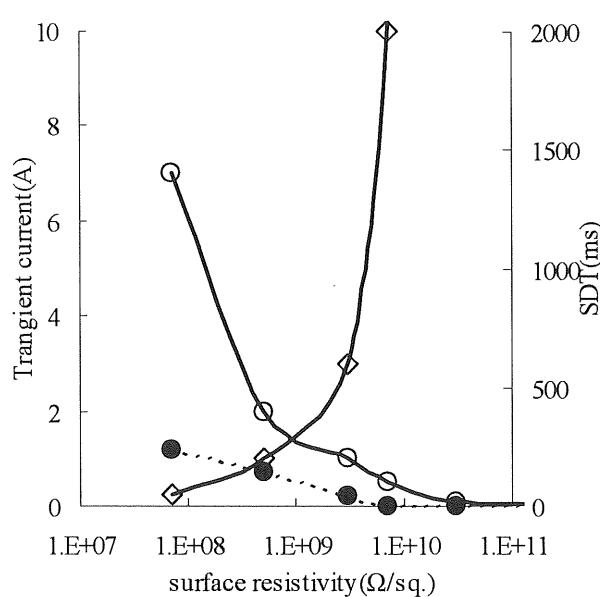


図. 7 特殊炭素を充填したPEEKの解析結果
Fig.7 Characterization results of special carbon filled PEEK
(◇)SDT from 1000V to 5V, (○)Trangient current applied 500V, (●)Trangient current applied 100V.

から $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ に制御すればよいと考えられ、表面抵抗率の測定誤差を考慮すると、 $1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ が最も特性のバランスが取れたポイントであると結論付けられる。また、わずかな電流で破壊する電子デバイスに対しては、ESD 対策材料による瞬間的な除電が必要であり、さらに電流は帶電電圧に比例するため、イオナイザーや接地を徹底することにより、帶電レベルをより低くすることが好ましい。

4.まとめ

新たに開発した表面抵抗率が $10^8 \Omega/\text{sq}$ の特殊炭素を PEEK に適用した ESD 対策材料について、表面抵抗率のばらつき、電荷減衰、放電時の発生電流解析を測定し、ESD 対策材料としての有用性について評価した。結論を以下に示す。

1) 表面抵抗率と SDT、EMI 特性、放電時の発生電流を関連付けることにより、PEEK と特殊炭素の複合材料について ESD 対策に最適な表面抵抗率の範囲を $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ から $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ と見積もった。表面抵抗率の測定誤差を考慮すると、

$1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ が最も特性のバランスが取れたポイントであると結論付けられる。

2) 表面抵抗率が $10^8 \Omega/\text{sq}$ の特殊炭素を使用した PEEK 複合材料の表面抵抗率は、表面抵抗率が急激に低下するしきい値を越えた領域でも $10^8 \sim 10^{10} \Omega/\text{sq}$ で安定し、ESD 対策材料として求められる表面抵抗率の領域で優れた安定性を有することが確認できた。

3) 特殊炭素を 30%充填した場合、複合材料の表面抵抗率は測定部位間でばらつきがほとんどなく、印加電圧が 100V のとき全測定部位で $10^9 \Omega/\text{sq}$ 台を示した。また表面抵抗率は印加電圧が 10V から 100V、あるいは 100V から 500V と変化する場合にそれぞれ一桁低下したが、500V 印加の場合でも全測定部位で $10^8 \Omega/\text{sq}$ 台の値を示した。

4) 1000V から 5V の SDT は、表面抵抗率が $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ 以下で 1s 以下となった。この結果から、特殊炭素を使用して表面抵抗率を $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ 以下に制御することで、イオナイザーに比べて、より速やかに電荷を 5V まで減衰できることがわかった。

5) 表面抵抗率が $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ 以上では、EMI は検出されず、 $7 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$ のとき検出された。また、表面抵抗率が $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ 以上で、過渡電流は 2A 以下となった。この結果から、特殊炭素を使用して表面抵抗率を $5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ 以上に制御することで、過渡電流を 2A 以下に抑え、ESD を制御できると推定できた。

本稿では特殊炭素のホストポリマーとして PEEK を例にしているが、PES（ポリエーテルサルファン）や PEI（ポリエーテルイミド）などの非晶性ポリマーをホストポリマーとした場合でも、優れた表面抵抗率の安定性が得られることがわかってきており、今後さらに詳細なデータ解析を進めたい。

参考文献

- 1) A. Fujie: Clean Tech. 6 (2004) 1
- 2) M. Narkis, A. Ram and Z. Stein: Polym Eng Sci. 21 (1981) 1049
- 3) M Narkis: EOS/ESD Symp. (1998) 1
- 4) M Narkis: EOS/ESD Symp. (1999) 251