

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06455

研究課題名(和文) 界面ケミストリ制御に立脚した高い輸送特性を有する銅系導電性ペーストの開発

研究課題名(英文) Development of highly conductive copper-filled pastes based on control of interfacial chemistry

研究代表者

井上 雅博 (Inoue, Masahiro)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：60291449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：バインダ配合成分やフィラー表面処理剤という化学的因子と銅フィラーの界面反応を利用する銅系導電性接着剤の材料設計について検討した。この材料設計により大気キュア可能な高電気伝導性の接着剤を実現できた。エポキシバインダ系の試料では、変性ポリアミドアミンを硬化剤として用いた場合、180℃以上の温度でキュアすることで $100\ \mu\text{cm}$ 以下の低い電気抵抗率を得ることができた。フェノールバインダ系の試料では、塩基性度の高いテトラエチレンペンタミンで処理した試料では大気キュアにより $50\ \mu\text{cm}$ 程度の低い電気抵抗率が得られただけでなく、湿熱環境曝露によっても電気抵抗率の増加は見られなかった。

研究成果の概要(英文)：This work investigated novel material design for copper-filled electrically conductive adhesives by using interfacial chemical reaction between copper fillers and chemical factors (amine hardeners and carboxylic acid surfactants). Lower electrical resistivity was successfully obtained by curing these copper-filled adhesives even in air. Epoxy-based adhesive with a polyamide amine hardener showed lower resistivity below $100\ \mu\text{cm}$ by curing above $180\ ^\circ\text{C}$. Phenolic-based adhesives with Tetraethylenepentamine (TEA)-treated fillers exhibited a low electrical resistivity ($50\ \mu\text{cm}$) by curing in air. In addition, the electrical resistivity of these adhesives was rarely increased during exposure to $85\ ^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ environment for 1000 h.

研究分野：材料科学

キーワード：導電性接着剤 銅フィラー エポキシ樹脂 フェノール樹脂 表面処理 硬化 電気抵抗率 環境試験

1. 研究開始当初の背景

導電性接着剤のフィラーとして銀 (Ag) が一般的に用いられてきたが、材料コスト削減のため銅 (Cu) 系フィラーの利用に向けた研究が精力的に進められている。現状では 5 ~ 10 wt% の Ag めっきを施した Ag コート Cu 粉をフィラーとする接着剤の使用が先行しているが、最終的には貴金属めっきを施さない Cu 単体の粒子をフィラーとして用いることが期待されている。

貴金属めっきを施さない Cu フィラーを導電性接着剤に使用する場合、フィラーの酸化を抑制するため、不活性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中でキュアを行うことが必要とされてきた。しかし、実装プロセスの雰囲気制御を行うと、Cu フィラーを用いることによる材料コストの削減がプロセスコストの増加によって相殺される可能性もあるため、大気キュアプロセスで使用可能な導電性接着剤を開発することが望まれている。

Cu 系導電性接着剤において Cu フィラーの酸化を防止しながら高い電気伝導特性を実現するための材料設計として、1) Cu フィラーの合金化、2) 酸化防止を目的としたパッシベーション層形成のための Cu フィラー表面処理などが検討されてきたが、幅広い実用化には繋がっていない。

2. 研究の目的

2015 年までの段階で本研究代表者らを含む複数の研究グループから大気キュア可能な Cu 系導電性接着剤に関する報告があった。これらの報告によると、接着剤中で形成される Cu 錯体 (キレート) の化学変化が導電パス発達に影響を及ぼしていることや、錯体形成により Cu フィラーの酸化が抑制できる可能性が指摘されていた。

そこで本研究では、Cu フィラーと接着剤中の化学成分の相互作用を利用した新規の銅系導電性接着剤の材料設計指針の確立に向けて、錯体形成や導電性発達の実態解明や得られる接着剤の電気的信頼性を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) バインダの主成分として、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン (Sigma-Aldrich Co. LCC.) を用いた。また、硬化剤として、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業(株))、変性ポリアミドアミン (YN100, 三菱化学(株))、変性芳香族アミン (W, 三菱化学(株)) の3種類のアミン類を選定した。これらの硬化剤のうち、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾールは硬化触媒として用い、主成分のエポキシ樹脂に対して 5 wt% 添加した。また、それ以外の硬化剤はエポキシ樹脂に対して化学量論組成になるように配合した。

このように調整したバインダに Cu ミクロ粒子 (FCC-CP-X3, 福田金属箔粉工業株式会社) を 85 wt% 混合するとともに、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール (和光純薬工業株式会社) を非反応性希釈剤として適量添加し導電性接着剤ペーストを得た。

(2) 樹脂バインダとしてレゾール型フェノール樹脂 (BLS-722, アイカ SDK フェノール株式会社) と金属粒子として市販の Cu ミクロ粒子 ((株) 福田金属箔粉工業, FCC-CP-X3, 50 % 粒径 6.38 μm) をそれぞれ用いた。この Cu 粒子を固形分比率で 85wt% となるように混合することによって導電性ペーストを調整した。また、一部のペースト試料では、Cu 粒子に対して 5wt% のオレイン酸 (和光純薬工業(株)) とテトラエチレンペンタミン (和光純薬工業(株)) を添加し、乾式表面処理を施した後に混合した。その際、導電性ペーストの粘度調整をするため、非反応性希釈剤としてプチルカルビトール (和光純薬工業(株)) を適量添加した。

(3) これらの接着剤ペーストをガラス基板または高純度アルミナ基板に印刷し、80 ~ 280 $^{\circ}\text{C}$, 1 h の条件で大気中にて加熱キュアを行った。

(4) キュア後のサンプルの直流電気抵抗率と交流インピーダンスの評価を行った。 $10^4 \sim 10^5 \Omega\text{cm}$ より低抵抗率の試料の直流電気抵抗率は四探針法により低抵抗率計 (ロレスタ GP, 株式会社三菱化学アナリティック) を用いて測定した。 $10^3 \sim 10^5 \Omega\text{cm}$ より高抵抗率の試料の電気抵抗率は、デジタルエレクトロメータ (8340A, (株) エーディーシー) を用いた電圧印加 - 電流測定 (二端子法) によって評価した。

交流インピーダンス測定は、高純度アルミナ基板上に印刷形成したサンプルを用いて実施した。測定装置はインピーダンスアナライザ (IM3570, 日置電機(株)) とし、4 Hz ~ 5 MHz の周波数範囲にてケルビックリップリード (L2000, 日置電機(株)) を用いて測定を行った。

(5) キュア後の接着剤サンプルを冷間埋め込み樹脂で包埋し、機械研磨を行った。断面組織を電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。また、導電性接着剤中のフィラーの酸化状態を調べるために研磨面に対して X 線回折 (XRD) 測定を行った。

(6) キュア過程中に誘導される接着剤サンプルの硬化反応挙動および電気抵抗変化

を粘弾性特性 - 電気抵抗変化同時測定法により調べた。

キュア過程中の粘弾性特性評価は剛体振り子試験機 (RPT-3000W, 株式会社エー・アンド・ディ) を用いた自由減衰振動法 (FDOM) により行った。また、電気抵抗はデジタルエレクトロメータを用いて測定した。

電気抵抗測定用の電極を形成したガラス基板 (厚さ: 0.15 mm) 上に 20 mm × 40 mm × 30 μm のサイズになるように導電性接着剤を塗布し、試験機のヒータブロック上に固定した。この試料上にナイフエッジを装着した剛体振り子を設置し、大気中でキュア温度まで 10 °C/min で昇温した後、等温保持を 1 h 行い、その後、5 °C/min で降温するという温度プロフィールで測定を実施した。

4. 研究成果

(1) エポキシ系バインダを用いた銅系導電性接着剤

イミダゾール触媒硬化系バインダにおいて触媒添加量を変化させても導電性接着剤の電気抵抗率は変化しなかったため、イミダゾール触媒は導電性発現にほとんど関与しないことが示唆された。

一方、脂肪族あるいは芳香族ポリアミン硬化剤を使用する場合には、これらのアミン硬化剤分子はエポキシ樹脂の硬化反応の過程で 3 次元架橋構造の構成成分として取り込まれることになる。

図 1 に、これらのバインダに 85 wt% の Cu フィラーを混合した導電性接着剤の電気抵抗率とキュア温度の関係 (キュア時間: 1 h) を示す。同一の Cu フィラーを用いたのにも関わらず、バインダに配合する硬化剤の種類によって電気伝導特性の変化の様子が大きく異なることがわかった。

イミダゾール触媒硬化系バインダがエポキシ樹脂のみから構成されることから、この

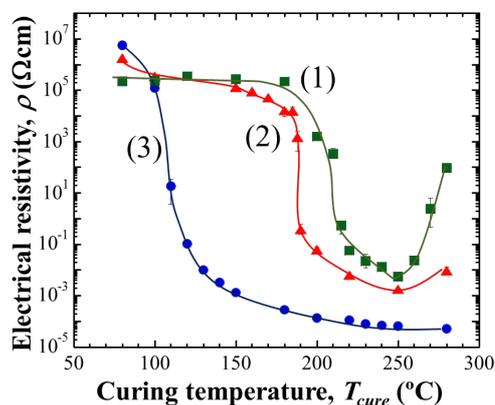


図 1 大気キュアした銅系導電性接着剤 (エポキシバインダ系) の電気抵抗率のキュア温度依存性。(1) イミダゾール触媒硬化, (2) 変性芳香族アミン硬化, (3) 変性ポリアミドアミン硬化。

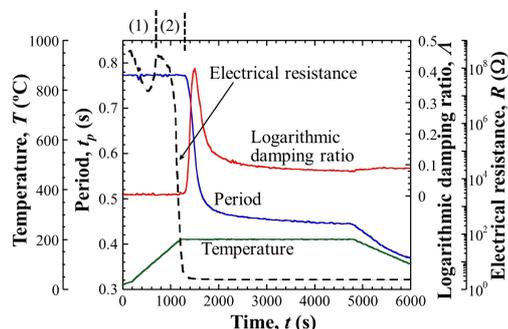


図 2 変性ポリアミドアミン硬化系試料のキュアプロセス解析結果 (FDOM-電気抵抗同時測定)。キュア条件: 200 °C, 1 h。

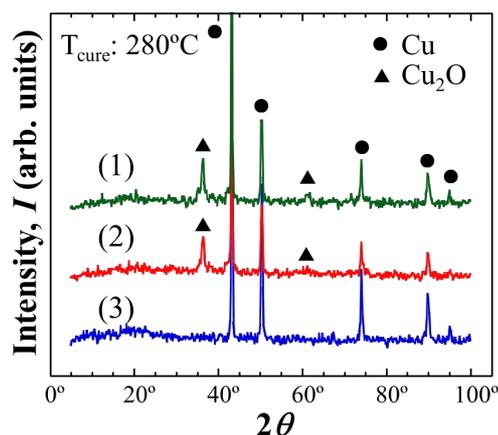


図 3 280 °C で大気キュアした銅系導電性接着剤の研磨面の XRD パターン。(1) イミダゾール触媒硬化, (2) 変性芳香族アミン硬化, (3) 変性ポリアミドアミン硬化。

バインダを用いた導電性接着剤を基準にして比較すると、その他のアミン系硬化剤を用いた場合には導電パスが形成される温度域が低下することがわかる。特に、変性ポリアミドアミンを用いた場合には 100 ~ 150 °C という非常に低い温度域で電気抵抗率が減少し、最終的に $1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下の低い電気抵抗率が得られることが明らかになった。

図 2 に変性ポリアミドアミンを硬化剤として用いた試料の FDOM 電気抵抗同時測定結果を示す。この試料では、測定開始から約 500 s 後になると剛体振り子の自由減衰振動の周期にはほとんど変化がないのにも関わらず、対数減衰率が徐々に増加し始めた。この段階でバインダ樹脂のゲル化が始まったと考えられる。その後、測定開始から約 1300 s 後に周期が急激に減少したが、この変化はバインダの 3 次元架橋反応の進行に対応している。

電気抵抗の減少はバインダのゲル化の過程で起こった。測定開始から約 500 s 後に電気抵抗が一旦増加したが、これはゲル化の開始時に見られるバインダの収縮に伴うフィラーの再配列現象によるものであると考え

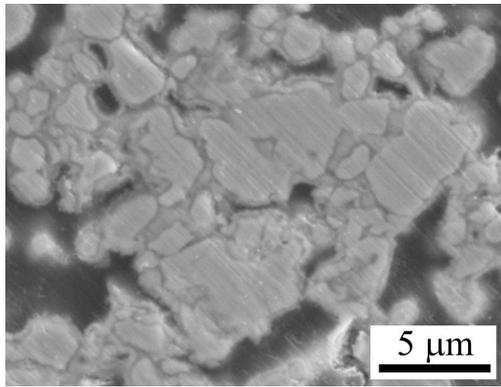


図4 280 °Cで大気キュアしたイミダゾール触媒硬化系試料の断面組織。

られる。しかし、約 600 s 後には電気抵抗は減少に転じており、3 次元架橋反応が起こる前にほぼ導電パスの発達が終わっていることがわかった。

図3に280 °Cでキュアした試料の研磨面のXRDパターンを示す。イミダゾール触媒硬化系と変性芳香族アミン硬化系の試料においてCu₂Oの回折ピークが確認された。一方、変性ポリアミドアミン硬化系試料においてはCu フィラーの酸化の兆候は確認できなかった。この状況はSEMによる断面観察からも確認された。以上のことから、大気キュア可能なCu系導電性接着剤を実現するためのキーマテリアルのひとつとして、塩基性度の高い脂肪族アミンの使用が有効であることがわかった。

イミダゾール触媒硬化系と変性芳香族アミン硬化系の試料では、酸化物層を介してCu フィラーが連結する微細組織が得られた(図4)。このため、導電性接着剤の電気伝導特性は酸化物層の主要構成成分であるCu₂Oの電気伝導特性に支配されると考えられる。インピーダンス測定結果をもとに作成したコール・コールプロットによると、イミダゾール触媒硬化系の試料では容量性半円が確認できたが、変性芳香族アミン硬化系の試料では浮遊インダクタンスによる誘導性挙動が見られた。このことから、Cu₂O中に存在する格子欠陥濃度の影響により酸化物層の電気伝導特性が大きく変化することが示唆された。

(2) フェノール系バインダを用いた銅系導電性接着剤

図5に未処理およびオレイン酸処理、テトラエチレンペンタミン処理粒子を添加した導電性ペーストのキュア前後での電気抵抗率を示す。キュア前のペースト状態の試料は10⁷ Ωcm程度の電気抵抗率を示した。

次にこれらの導電性ペースト試料を50-200 °C, 1 hという条件で大気キュアを行った。未処理を添加したペーストでは、50-80 °Cの領域で電気抵抗率は低下したが十分な低下には至らなかった。その後80-150 °Cの範

囲で温度を変化させたが電気抵抗率の変化は見られなかったが、150-200 °Cの領域で急激に電気抵抗率は低下し、5.0×10⁻³ Ωcmという電気抵抗率が確認できた。

一方、オレイン酸処理やテトラエチレンペンタミン処理粒子を添加したペースト試料では、50-100 °Cの領域で急激な電気抵抗率の低下が確認できた。その後、130-200 °Cの範囲でキュア温度を変化させることにより、10⁻⁴-10⁻⁵ Ωcmの電気抵抗率が実現できた。以上の結果よりオレイン酸やテトラエチレンペンタミンで表面処理を今回のモデルペースト中での導電パスが明らかに促進されることが確認できた。導電パスの発達挙動については表面処理剤の違いによって変化することが示唆された。

また、Cu系導電性ペーストを大気キュアした場合、Cuの酸化について考慮しなくてはならない。キュア温度150 °Cでキュアした後の試料のXRD測定を実施した。その結果、フィラーの構成層であるCuの結晶に由来する回折ピークは確認されたもの、Cu₂O/CuOなどの銅の酸化物の回折ピークは検出されなかった。

図6にオレイン酸処理粒子、テトラエチレンペンタミン処理粒子を添加したペーストを200 °C, 1 hの条件で大気キュアした後、85 °C/85 %RH環境曝露を行った際の電気抵抗率の経時変化を示す。

オレイン酸処理粒子を添加したペースト試料では、50-100 hの範囲で急激に上昇し、測定開始から200 hに達したところで電気抵抗率が低抵抗率計で測定できない範囲まで上昇した。

一方、テトラエチレンペンタミン処理粒子を添加したペースト試料では、電気抵抗率の上昇が明らかに維持され、1000 h曝露後においても曝露前と同程度の電気抵抗率が維持された。以上の結果より、テトラエチレンペンタミンで表面処理を施すことでキュア中に導電パス発達を促進する働きがあるだけでなく、湿熱環境下においてもCu フィラー間の界面導電コンタクトを安定に維持することが確認できた。

85 °C/85 %RH環境下に1000 h曝露した試料の断面組織をSEM観察した。図7に断面組織写真を示す。Cu粒子の周辺部に反応層が形成されていることが確認できた。図8(a)および(b)にCu粒子の中心部および反応層のEDXの分析結果を示す。反応層からのEDXスペクトルにはOの特性X線のシグナルが検出された。この結果より、反応層がCu酸化物層であることが確認された。SEM像の画像処理によりこの反応層の厚さを定量化し、テトラエチレンペンタミン処理およびオレイン酸処理試料における酸化量を比較したところ、圧倒的にオレイン酸処理試料のほうが酸化を受けていることがわかった。したがって、湿熱環境中での電気抵抗率変化の原因はCuフィラーの酸化であると考えられる。

一方、オレイン酸処理粒子を添加した試料での電気抵抗率の上昇が湿度の影響について考慮するため乾燥状態の 85 °C 環境下に試料を曝露した。その結果、電気抵抗率の上昇は見られなかった。

湿熱環境中での Cu フィラーの酸化には水の存在が大きく影響していることが示唆された。そこで、Cu の酸化メカニズムを考察するため熱力学的反応解析を実施した。市販の熱力学データベースソフトを用いて作図したプルベ線図(図 9)によると水素電極の電位の極限に対して、Cu 相の不変態領域内に入っており、脱気された(酸素が全く存在しない状態)水との反応では Cu が酸化されないことがわかった。

Cu フィラーの酸化は水和酸素によって引き起こされたものと考えられるため、気相酸素分子と水和酸素分子の酸化力を熱力学的に比較した(図 10)。その結果、水和酸素の高い酸化力を確認することができた。

テトラエチレンペンタミン処理粒子を用いた接着剤試料では、湿熱環境曝露中に Cu フィラーの酸化が抑制され、顕著な電気抵抗率の上昇も見られなかった。この酸化抑制効果のメカニズムについても熱力学的考察を行った。脂肪族アミンの塩基性度と高級脂肪酸の酸性度に基づいて Cu 錯体(キレート)形成の検討を行ったところ、テトラエチレンペンタミン処理粒子の場合には酸素分子(水和酸素)との反応よりも錯体形成が優先的に起こることが示唆された。このことは、テトラエチレンペンタミンをリガンドとする Cu 錯体の安定化度数の文献値からも裏付けられた。

したがって、フェノール系バインダを用いた銅系導電性接着剤においても、脂肪族アミンが、大気キュアを可能とし、かつ電気的信頼性を改善するために重要な役割を果たしていることが明らかになった。

(3) まとめ

本研究では、バインダ構成成分やフィラー表面処理剤の効果を利用することで、大気キュア可能な銅系導電性接着剤の開発に成功した。これらの接着剤試料の電気的信頼性の評価を行ったところ、脂肪族アミンのような塩基性度の高い成分が Cu 錯体を形成することが電気伝導特性を決定する一つの重要な因子となっていることが明らかになった。

本研究により、当初の目標であった大気キュア可能な高電気伝導性の銅系導電性接着剤の開発に成功したが、同時に実用化を目指すうえでの課題もわかった。接着剤ペーストのポットライフの改善と、硬化後の接着剤の柔軟性の改善は、今後の銅系導電性接着剤開発における重要な研究課題となると予想される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

M. Inoue, T. Notsuke, Y. Sakaniwa, Y. Tada, Effect of Binder Chemistry on the Electrical Conductivity of Air-cured Epoxy-based Adhesives Containing Copper Fillers, Proc. ECTC2015, pp.146-150 (2015), 査読有

井上雅博, 庭山泰一, 坂庭慶昭, 多田泰典. 銅系導電性接着剤の導電性発達挙動におけるバインダケミストリの影響, スマートプロセス学会誌, Vol. 5, No. 5, pp.300-308 (2016), 査読有

井上雅博, 導電性接着剤の最新の特性評価方法, 溶接学会誌, Vol. 85, pp.325-330 (2016)

〔学会発表〕(計 7 件)

M. Inoue, T. Notsuke, Y. Sakaniwa, Y. Tada, Effect of Binder Chemistry on the Electrical Conductivity of Air-cured Epoxy-based Adhesives Containing Copper Fillers, ECTC2015 (2015)

井上雅博, 庭山泰一, 坂庭慶昭, 多田泰典. 銅系導電性接着剤の大気キュア過程での導電特性変化に及ぼすバインダケミストリの影響, Mate2016 (2016)

井上雅博, 瓦井健太, 多田泰典, 銅系導電性接着剤の電気伝導特性に及ぼすフィラー表面処理効果のバインダ選択性, MES2016 (2016)

瓦井健太, 多田泰典, 井上雅博, フェノール系バインダ中での銅フィラーの導電パス形成に及ぼす表面処理剤の効果, Mate2017 (2017)

瓦井健太, 井上雅博, 大気キュア可能な銅系導電性ペーストの導電性発達に及ぼすフィラー表面処理剤の影響, JPCA show 2017 アカデミックプラザ (2017)

K. Kawarai, M. Inoue, Electrical Conductivity Assessment of Copper-loaded Pastes Composed of a Phenolic Resin-based Binder Cured in Air, 2017 Taiwan-Japan Workshop on Electronic Interconnection I (2017)

瓦井健太, 井上雅博, 大気キュアした銅系導電性ペーストの湿熱環境下での導電特性変化に及ぼすフィラー表面処理剤の影響, Mate2018 (2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上雅博 (INOUE, Masahiro)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号：60291449

(2) 研究分担者

牟田浩明 (MUTA, Hiroaki)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60362670

林 大和 (HAYASHI, Yamato)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60396455

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()