

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18222

研究課題名(和文)イオン化金属配合による高熱電気伝導性樹脂接合法

研究課題名(英文)High electric and thermal conductivity resin bonding with ionized metal

研究代表者

松嶋 道也(Matsushima, Michiya)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90403154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Cuフィラーを用いた導電性接着剤の熱抵抗及び電気抵抗の低減のため、フィラー間ギャップが熱特性に与える影響及び低融点金属含有による金属架橋構造形成の影響を解析及び実験により明らかにした。低融点金属フィラー含有による熱抵抗及び電気抵抗の低減を実現し、低融点金属フィラー径を小さくすることによる分散性の向上が、熱・電気伝導率向上につながることを示した。

研究成果の概要(英文)：Conductive adhesives are expected to be the solder alternative bonding materials in low temperature joining. However, the thermal resistivity and electrical resistivity are higher than those of solders. The contact resistances between the metal fillers and resin intrusion are considered to cause the high resistivity. To solve these problems, metallic cross-links are generated between the copper fillers in the conductive adhesives. Low melting point metal (SnBi) fillers which would be molten under curing temperature of the resin are mixed with copper fillers in the resin. In the curing process, the molten SnBi form the metallic bond cross-link between them. The electrical resistivity as well as the thermal resistivity depending on the mixture ratio, size of fillers and the SnBi cross-link are investigated through the FEM analysis and experiments.

研究分野：電子デバイス実装，微細接合

キーワード：導電性接着剤 熱伝導率 電気伝導率 低融点金属フィラー 銅フィラー

1. 研究開始当初の背景

はんだの代替として注目されている技術の一つに、導電性接着剤がある。導電性接着剤は導電性を持った金属フィラーをエポキシ樹脂などの有機バインダーに均一分散させた有機・無機混合系の材料であり、金属フィラーにより導通を確保し、有機バインダーにより機械的強度を保っている。また、導電性接着剤は低温で接合が可能なおうえ、高温に耐えることができるので、はんだにはない耐熱実装を実現する。しかし、現状の導電性接着剤ははんだに比べて熱伝導性、電気伝導性が劣っているため、これらの特性改善が課題である。

2. 研究の目的

導電性接着剤中の導通メカニズムは、主にベース樹脂の硬化収縮によって、導電フィラー同士の接触が促進されることで導通が確保されるものと考えられている。その際の、金属間の接触抵抗やフィラー間の樹脂層による抵抗の存在が、はんだと比較して電気・熱伝導特性の劣る原因であると考えられる。そこで、金属間の接触面積の向上と金属結合による接触抵抗の低減のため、低融点金属による金属フィラー架橋構造を提案する。接着剤中に低融点金属である SnBi 共晶合金を混合し、SnBi の融点以上の硬化温度でエポキシ樹脂を加熱硬化させることで、金属フィラー間に金属結合による架橋を生成して、熱・電気抵抗を低減できると考えられる。本研究では SnBi フィラーを配合した導電性接着剤の特性を評価し、金属フィラー架橋構造形成による熱・電気伝導特性への影響について検証した。

3. 研究の方法

本実験で用いた導電性接着剤は樹脂材料としてエポキシ樹脂、金属フィラー材料に粒径 100 μm の Cu 球形フィラー、低融点金属材料に粒径 20, 73 μm の SnBi 共晶合金粉末を用いた。なお、エポキシ樹脂には硬化と同時に酸化除去作用を持った脂還式酸無水物系硬化剤にて硬化を行う樹脂(藤倉化成社製)を使用した。 $\phi 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ の銅円板 2 枚を被接合材に用いた。熱伝導率測定時に温度測定を行うため、銅円板側面に $\phi 1\text{mm} \times 5\text{mm}$ の熱電対挿入穴を設けている。また、接合時の表面処理として接合直前に 5% 塩酸による酸化膜除去処理を 180s 行い、さらにエタノールによる超音波洗浄を 180s 行った。導電性接着剤は、エポキシ樹脂と金属フィラーを自転公転真空ミキサーにより、回転数 2000 rpm、圧力 0.6kPa、300s の条件下で混合し作成した。熱伝導率測定用接合体サンプルは Fig. 1 に示すように銅板を接着剤で接合したものをを用いた。また、試験片の接着層厚さを一定にするために $\phi 300\mu\text{m}$ の Ni ワイヤを封入した。試験片の加熱は赤外線加熱炉により行った。樹脂加熱条件は熱伝導率測定試験片作製時と同様、Fig. 2 に示すように昇温速度約 1 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 、加熱温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間 5 min で行った。

熱伝導率の測定は株式会社レスカ製の熱伝導率測定装置を用いて定常法にて行った。加熱温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、冷却チラー温度 10 $^{\circ}\text{C}$ とし、600s 保持した際の、571s から 600s の熱伝導率測定値を平均した値から、熱伝導率を求めた。

Fig. 3 は体積抵抗率測定試験片に用いた被接合材料である。表面に銅電極を配置した 2.6 \times 7.6 \times t1.2 mm のスライドガラス板をベース材に用い、作製した導電性接着剤をスライドガラス板上にマスク印刷した後 Fig. 2 の条件で加熱硬化し、四端子法による抵抗測定を行った。抵抗測定には Agilent 社製のマイクロオームメータを用いた。

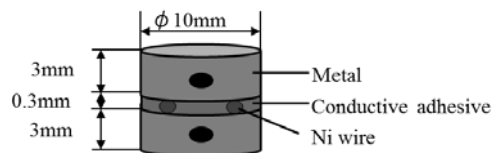


Fig. 1 Schematic illustration of heat conductivity measurement specimen.

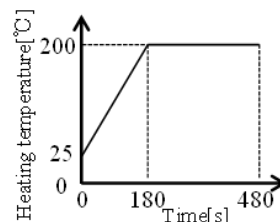


Fig. 2 Cure condition of conductive adhesive.

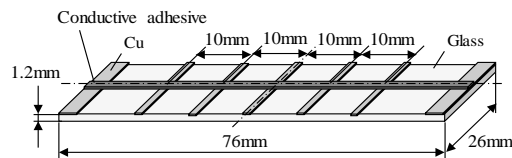


Fig. 4 Volume resistivity measurement specimen.

4. 研究成果

(1) フィラー間ギャップが熱伝導特性に及ぼす影響

導電性接着剤の熱伝導特性は接着剤内に流れる導通パスが多いほど熱抵抗が低くなり特性が良くなる。導通パスの経路は主に金属フィラー同士の接触部で構成されており、接触部が多いほど導通パスが増加し熱伝導特性が良好になると考えられる。導電性接着剤内のフィラー同士が全て接触している状態が理想的な熱伝導特性となるが実際は全てのフィラー間が接触している訳では無く、フィラー間には樹脂層が存在している部分があり、部分的にフィラーが接触していると考えられる。接着剤内の全フィラー間の平均距離をフィラー間ギャップとした場合、フィラー間ギャップを 0 に近づけることで特性が向上することになる。フィラーを最密充填し、接着剤に対するフィラーの体積含有率を増加させればギャップを縮めることが可能となる。導電性接着剤内に存在する金属フィラ

一を同一粒径の球形とした場合、理想的な充填状態としては単純立方構造、体心立方構造、面心立方構造等のパターンが考えられる。各構造におけるフィラー体積含有率とフィラー間ギャップの関係を Fig. 4 に示す。フィラー間ギャップは、フィラー径 D に対するフィラー間の隙間 t の比率で示す。このように、体積含有率とフィラー間ギャップには依存性がある。

実際の導電性接着剤の熱伝導率とフィラー間ギャップの依存性を調べるためにフィラー含有率 30~60vol% で変化させたサンプルを作成し、熱伝導率の測定を行った。測定結果を Fig. 5 に示す。フィラー含有率の増加により熱伝導率が増加する傾向にあり、60vol% では熱伝導率が約 8 W/mK となった。

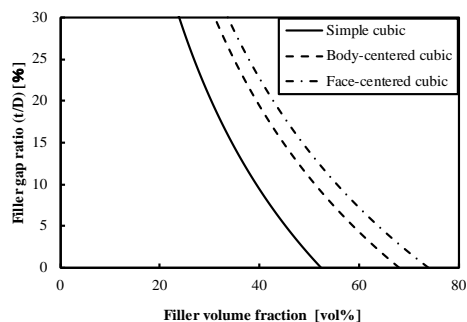


Fig. 4 Relationship between filler content ratio and filler gap in filling models.

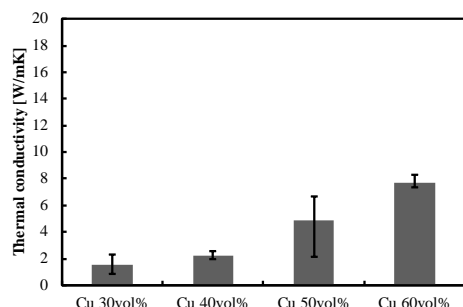


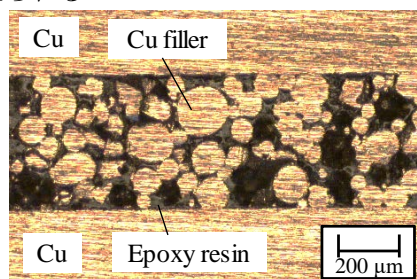
Fig. 5 Thermal conductivity with filler content ratio variation.

(2) 低融点金属による金属架橋構造が熱伝導特性に与える影響

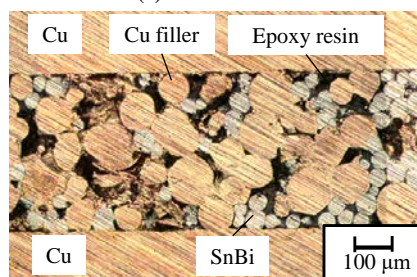
Cu フィラー 50 vol% に $\phi 73 \mu\text{m}$ の SnBi フィラーを 10 vol% 添加した導電性接着剤を用い、SnBi 融点以下の 120°C 30 min 保持と融点以上の 200°C 5 min の 2 条件で硬化させた接合体サンプルを比較することにより、SnBi 架橋構造の有無が熱伝導特性に与える影響を評価した。作製した接合体断面の光学顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。 120°C 硬化条件では SnBi が Cu にぬれずに球形状状態で残存しており、導電性接着剤内がフィラー高充填状態になっていることが分かる。一方、 200°C 硬化条件では Cu 板・Cu フィラー間および Cu フィラー同士を SnBi が架橋しており、金属架橋構造の形成が確認できる。 Fig. 7 に熱伝導率測定結果を示す。 Cu 50 vol% サンプルと比較すると 120°C サンプルは約 40 %、 200°C サンプルは約

80% 高い熱伝導率が測定され、SnBi を添加したサンプルは熱伝導特性が改善されている。同じ材料条件で、SnBi がフィラー状態で残存していた 120°C 硬化サンプルよりも架橋構造を形成した 200°C 硬化サンプルの方が高い熱伝導率値を示しており、金属架橋構造の形成による熱伝導特性改善効果が確認された。

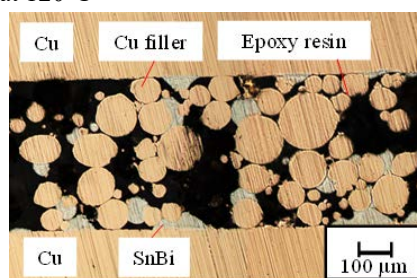
次に、フィラー含有率 Cu50vol% に対し粒径 $73 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ の SnBi フィラーを 20vol% 含有させたサンプルを作成し、熱伝導率測定を行った。 Fig. 8 はそれぞれ、(a) Cu50vol% + $\phi 73 \mu\text{m}$ SnBi 20vol%、(b) Cu50vol% + $\phi 20 \mu\text{m}$ SnBi 20vol% の 200°C 硬化サンプルの接合部断面の SEM 写真である。Cu 板と Cu フィラー間および Cu フィラー間を SnBi が架橋しており、金属結合による導通パスの形成が確認できる。 Fig. 9 に熱伝導率測定結果を示す。Cu フィラーのみのサンプルに比べて $\phi 73 \mu\text{m}$ 、 $\phi 20 \mu\text{m}$ SnBi 混合サンプルはそれぞれ 2.3 倍、 3.6 倍となった。SnBi が $73 \mu\text{m}$ よりも $20 \mu\text{m}$ の方が熱伝導率の増加率が高かった原因としては、 Fig. 9 の断面写真より、 $20 \mu\text{m}$ の方が分散性が良く Cu に対する全体的な SnBi 架橋によるパス形成が多くなったためであると考えられる。



(a) Cu 50vol%.



(b) Cu 50vol% and $\phi 73 \mu\text{m}$ SnBi 10 vol% cured at 120°C



(c) Cu 50vol% and $\phi 73 \mu\text{m}$ SnBi 10 vol% cured at 200°C

Fig. 6 Cross section of bonding layer depending on the curing temperature.

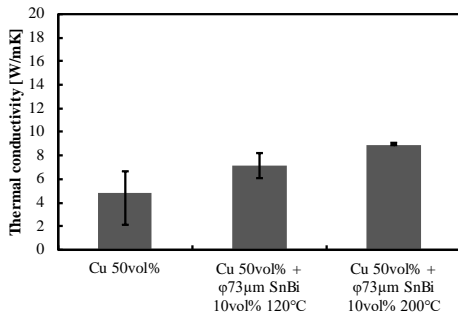
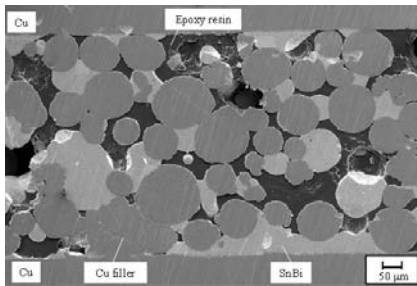
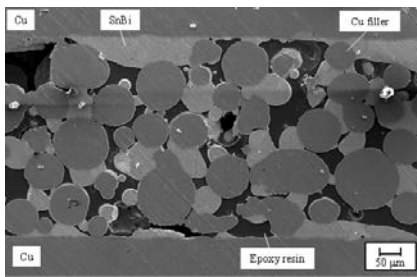


Fig. 7 Variation of thermal conductivity of Cu50vol% and SnBi 10vol% sample with curing temperature.



(a) Cu 50vol% and φ73μm SnBi 20vol%.



(b) Cu 50vol% and φ20μm SnBi 20vol%.

Fig. 8 SEM images of cross section of bonding layer.

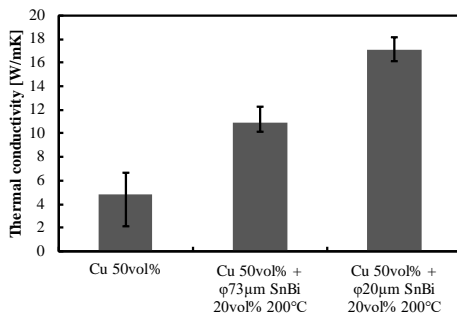


Fig. 9 Variation of thermal conductivity of Cu50vol% and SnBi 20vol% sample with SnBi filler particle diameter.

(3) 低融点金属による金属架橋構造が電気伝導特性に与える影響

フィラー含有率の増加による方法と架橋構造形成による方法についての改善効果を検証するため実験的に評価を行った。評価方法としては導電性接着剤のバルク材の体積抵抗率を測定する方法を用いた。

材料条件としては、フィラー含有率による影響を評価するために Cu フィラー含有率 40

～60 vol%の導電性接着剤を、金属架橋構造形成性による影響を評価するために Cu 50 vol%, φ73 μm SnBi10 vol%および Cu 50 vol%, φ20 μm SnBi10 vol%の体積抵抗率を測定した。硬化条件は全て Fig. 2 に示す 200°C 5min の温度プロファイルとした。

Fig. 11 は Cu フィラー含有率による体積抵抗率の変化を、Fig. 12 は Cu フィラー50vol% 含有導電性接着剤に対する SnBi 添加による体積抵抗率の変化を表している。結果より、フィラー含有率の増加によって体積抵抗率は低下し、Cu 50 vol%以降はほぼ一定の値を示している。一般的な Ag フィラー含有導電性接着剤は体積抵抗率が約 $3.53 \times 10^{-6} \Omega m$ であり、本実験で得られた結果は約 $1.0 \times 10^{-3} \Omega m$ と一般的な導電性接着剤よりも 2～3 桁高い体積抵抗率を示した。体積抵抗率が高くなったのは、金属フィラーに Cu を用いておりフィラー表面酸化による抵抗値の上昇が原因であると考えられる。よって、電気伝導性の改善ためにはフィラー表面を酸洗するなどして、酸化による影響を防ぐ対策が別途必要となると推測される。一方、SnBi 添加サンプルは体積抵抗率が 2 桁ほど低い値となり、フィラー含有率の増加による低下よりも顕著に低下していることが分かる。これは架橋構造の形成による電気伝導パスの増加によるものと考えられる。導電性接着剤の電気伝導パスは熱伝導パスとメカニズムが異なり、主にパーコレーション理論によるものと考えられる。パーコレーション理論は導電性接着剤において樹脂中に存在する金属フィラー同士の接触した部分のみに電気が流れ、電極間にパスがつながったときに体積抵抗率が一気に低下するという理論である。本実験で得られた結果は、Cu フィラー含有率が 50 vol%で電極間の導通パスが実現したと考えられる。また、SnBi 添加サンプルで体積抵抗率が顕著に低下したのは金属架橋構造形成によって電極間の導通パスが一気に増加したためであることが考えられる。フィラー含有率の増加よりも SnBi フィラーの添加による体積抵抗率の低下率の方が大きくなったため、架橋構造形成による電気伝導特性の改善は有効であると考えられる。

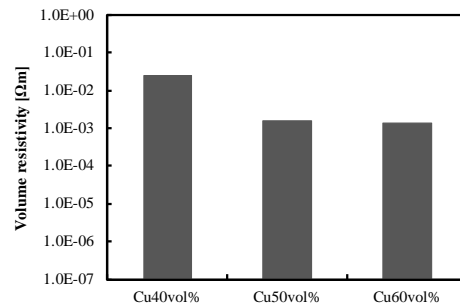


Fig. 11 Volume resistivity with filler volume fraction variation.

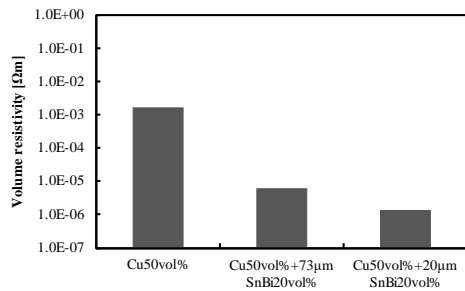


Fig. 12 Volume resistivity of Cu50vol% and SnBi 20vol% sample with SnBi filler particle diameter.

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 1 件)

① Michiya Matsushima*, Yuta Kato, Yusuke Takechi, Shinji Fukumoto and Kozo Fujimoto: “Effects of Metal Surface Conditions on Interfacial Characteristics between Metal and Epoxy Resin”, Materials Transactions, Vol. 57, No. 6 (2016) pp. 881 to 886.

[学会発表] (計 4 件)

① 松嶋道也, 武知佑輔, 溝上陽介, 福本信次, 藤本公三: ”低融点金属含有による銅フィラー導電性樹脂の電気特性”, mate2017, pp. 245-250, 2017.

② 松嶋道也, 武知佑輔, 溝上陽介, 福本信次, 藤本公三: ”銅フィラー導電性接着剤の低融点金属含有による特性向上”, MES2016, pp. 245-250, 2016.

③ 松嶋道也, 武知佑輔, 福本信次, 藤本公三: ”低融点金属を含有する導電性樹脂実装部の特性評価”, JIEP2016, 2016.

④ 武知佑輔, 松嶋道也, 福本信次, 藤本公三: ”低融点金属含有による導電性樹脂の熱伝導特性向上”, mate2016, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松嶋 道也 (MATSUSHIMA, Michiya)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 9 0 4 0 3 1 5 4

(2) 研究協力者

武知 佑輔 (TAKECHI, Yusuke)
溝上 陽介 (MIZOKAMI, Yosuke)