

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04665

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いたイオン化金属析出による高伝導導電性樹脂接合法

研究課題名(英文)High performance conductive adhesive with High-performance conductive adhesive by cellulose nanofibers and ionized metal deposition

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：90403154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：エポキシ樹脂中でポリウレタンの合成を行うことによるポリウレタン変性エポキシ樹脂を複数のポリオール化合物からそれぞれ作成して比較したところ、引張せん断強度および破断伸びの両方が向上した。このポリウレタン変性エポキシ樹脂をバインダとして導電性接着剤を作製し、エポキシ樹脂をバインダとした場合と比較して曲げ負荷中の電気抵抗の上昇が抑制された。さらに、セルロースナノファイバーを添加することによって、その抵抗率上昇の抑制効果が向上することを示した。樹脂中のセルロースナノファイバーの分散状態をイオン化金属の析出によって可視化し、その混合方法によって分散状態が異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバーを配合したポリウレタン変性エポキシ樹脂によって柔軟かつ抵抗の下がらない導電性接着剤を作製することで、大きく変形するような基板やデバイスへの電子部品の実装が可能となる。接合部が変形することで応力が緩和し、部品や接合部そのものへの負荷を低減して接合部の寿命を延ばすことができる。

研究成果の概要(英文)：Several kinds of polyurethane-modified epoxy resins prepared from each polyol compounds by synthesizing polyurethane in epoxy resin showed better performance in both tensile shear strength and elongation than original epoxy resin. The increase in electrical resistance of conductive adhesive with the polyurethane-modified epoxy binder resin under bending load was suppressed compared to the case where epoxy resin was used as a binder. Furthermore, it was shown that the addition of cellulose nanofibers enhanced the suppression of the increase in resistivity. The dispersion state of cellulose nanofibers in the resin was visualized by deposition of ionized metal, and it was found that the dispersion state varied depending on the mixing method.

研究分野：電子デバイス実装

キーワード：導電性接着剤 セルロースナノファイバー 柔軟性

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

IoT, トリリオンセンサなど, 生活のありとあらゆる場所にセンサや発信機を含む電子デバイスが埋め込まれる時代となりつつある. ウェアラブルエレクトロニクスや 3D 実装における曲面への配線など柔軟なデバイスの実装において, 基板も部品も柔軟なものが開発されつつある中, 硬い接合部は変形の拘束となり負荷が集中することになる. はんだ接合部は, 低電気抵抗, 高熱伝導率, 高延展性から非常に有効な電子デバイスの接合方法であるものの, 布繊維や高分子のようなフレキシブル基板ほどの柔軟さは有していない. エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いた導電性接着剤は, はんだ接合部よりも柔軟かつ耐熱性のある鉛フリーかつ低温接合可能な技術である. シリコンやウレタンなどの柔軟な骨格を組み込むことにより柔軟性を向上させるエラストマー改質技術も発展がみられる. しかしながら, これらをバインダとする導電性接着剤の熱および電気伝導性は, はんだと比較すると劣っている. 導電体である Ag などの金属フィラーを囲んでいる樹脂部分およびその界面での電気・熱抵抗が高いためである. また, シリコンやウレタンなどの樹脂は金属との接合強度が低い.

そこで, 主媒体であるエポキシ樹脂内にイオン化金属と CNF を配合分散させた導電性接着剤を提案する. セルロースの分子鎖末端には還元性官能基が存在し, 特に微細化された CNF は比表面積が高く, 還元性官能基を多く持つと推測され, 導電性フィラー間に分散した CNF によってイオン化金属の還元反応が促進され, 樹脂の加熱硬化プロセス中にフィラーどうしやフィラーと電極との界面にネットワーク状に金属架橋を生成させることが出来ると考えられる.

2. 研究の目的

導電性接着剤における CNF の還元性による析出金属ネットワークの形成およびネットワーク構造による架橋が電気伝導率ならびに熱伝導率に及ぼす影響を明らかにすることを本研究の目的とする. 以下に, マイルストーンとして細分化した目的を示す.

(1) バインダ樹脂のポリウレタン改質による柔軟性向上効果の確認

従来のエポキシ樹脂の代わりにポリウレタンを導入したエポキシ樹脂をバインダ樹脂として用いることで, それぞれの材料の長所である高い接着強度と強靭性を持つ接着材料となることが期待できる. この材料の構造, 機械的特性, 接着特性について基礎的なデータを得る.

(2) ポリウレタン改質エポキシ樹脂をバインダとした導電性接着剤の電気伝導性

導電性接着剤の樹脂材料にポリウレタンを導入したエポキシ樹脂を用いることで, それぞれの材料の長所である高い接合強度, 強靭性を持ちながら導電性をもつ接合材料が実現できることを確認する.

(3) 導電性接着剤への CNF 配合の分散状態と電気伝導特性に及ぼす影響

導電性接着剤のバインダ樹脂への CNF 混合物を Ag イオンを含む水溶液に浸漬することで, 樹脂破面に露出した CNF への Ag 析出を行い, CNF の分散状態を可視化する. また, CNF 配合によって柔軟な導電性接着剤の曲げ負荷時の電気抵抗上昇率への影響について評価する.

3. 研究の方法

(1) バインダ樹脂のポリウレタン改質による柔軟性向上効果の確認

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (EPICLON830-S, DIC(株)製), 硬化剤として, 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール (四国化成(株)製) を用い, ポリウレタン構成材料として, イソシアネートイソシアネート化合物化合物, ポリオール化合物 (ポリエチレングリコール (PEG), ポリプロピレングリコール (PPG), ブタンジオール (BD)) を使用した. 金属フィラーは平均粒径均粒径 3.1 μm の球状 Ag フィラーを用いた.

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を in-situ 合成で ポリウレタン改質 させた時の分子構造を FT-IR 解析によって確認した. また, 2 枚の無酸素銅板を被接合材として各接着剤を塗布し, 200 $^{\circ}\text{C}$, 1800 s の条件で赤外線加熱炉により接合した. Fig.1(a) に示す試験片を作製して速度 0.017 mm/s のせん断試験によりせん断強度および破断伸びの測定を行った.

(2) ポリウレタン改質エポキシ樹脂をバインダとした導電性接着剤の電気伝導性

銅電極を配した FR-4 基板に改質率 10% のポリウレタン改質エポキシ樹脂をバインダとする導電性接着剤 (Ag 含有率 20% および 50%) を配線し, ひずみ 1.6% までの 4 点曲げ負荷を 5 回繰返し付与しながら 4 端子法で電気抵抗率の変化を測定した.

(3) CNF 配合による導電性接着剤の電気伝導特性に及ぼす影響

樹脂中に混合した CNF を可視化し分散状態を調査するために 3 種類の試料を作製した. (1) と同じ樹脂および Ag フィラーを用い, CNF は Nanoforest-S (中越パルプ工業(株)製) を用いた. 3 種類の試料はそれぞれ, エポキシ樹脂に CNF を 2 mass% 添加した試料, CNF を 1 mass% 添加したエポキシ樹脂に Ag フィラーを 20 vol.% 加えた試料, 20 vol.% の Ag フィラーと 1 mass% の CNF を混合したペーストにエポキシ樹脂を加えた試料である. 加熱硬化の温度プロファイルは CNF 混合過程で用いる溶媒を揮発させるために 100 /1800 s の予備加熱後に 180 $^{\circ}\text{C}$ /900 s 本加熱を行った.

Ag 析出による CNF の可視化は, 試料を NaOH 水溶液 (0.05 mol/m³) に 21.6 ks 浸漬させ, 続いて Na₂CO₃ 溶液 (0.25 mol/m³) と ClCH₂COOH 溶液 (0.5 mol/m³) の混合溶液 (体積比 1:1) に 21.6 ks 浸漬させた. 次に AgNO₃ 溶液 (0.5 mol/m³) に 86.4 ks 浸漬させ, 最後に NaBH₄ 溶液に 900 s 浸漬させて Ag を得た.

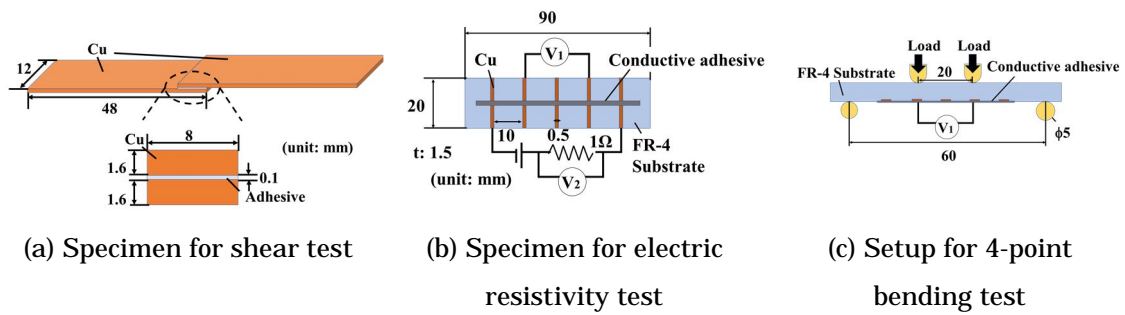


Fig. 1 Specimen and measurement setups.

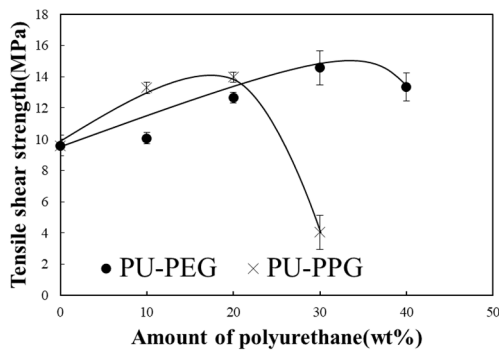
4. 研究成果

(1) バインダ樹脂のポリウレタン改質による構造分析と柔軟性向上効果の確認

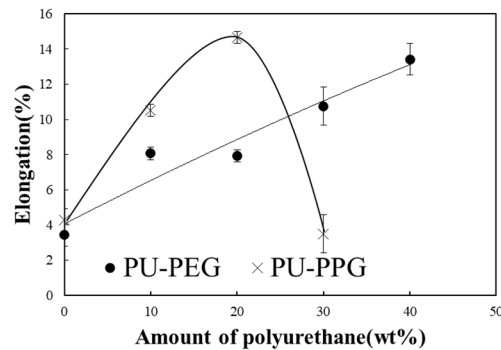
ポリウレタン改質エポキシ樹脂の FT-IR 分析によってエポキシ樹脂の特徴とポリウレタンの特徴である 2 種のスペクトルが共に認められ、新たなスペクトルピークが観測されなかったことから、ポリウレタン改質によって新たな相形成は生じず、エポキシ樹脂とポリウレタンが相溶している状態であると考えられる。

各ポリウレタン改質エポキシ樹脂硬化物の引張せん断強度と変性率の関係を示す。変性率 0% はエポキシ樹脂単体を意味する。PEG で改質したエポキシ樹脂は、変性率と共に強度が上昇している。PPG で改質したエポキシ樹脂は変性率が 20% で最大値を示し、30% ではエポキシ樹脂よりも強度が低くなった。

各ポリウレタン改質エポキシ樹脂硬化物の破断伸びと変性率の関係を示す。PEG で改質したエポキシ樹脂は、変性率と共に破断伸びが上昇している。PPG で改質したエポキシ樹脂は変性率が 20% で最大値を示し、30% ではエポキシ樹脂よりも低くなった。



Tensile shear strength of polyurethane modified epoxy resin vs. amount of polyurethane.



Failure elongation of polyurethane modified epoxy resin vs. amount of polyurethane.

(2) ポリウレタン改質エポキシ樹脂をバインダとした導電性接着剤の電気伝導性

試験結果を Fig. 3 に示す。PPG 改質樹脂を用いた場合は、エポキシ樹脂を用いた場合と同等またはより小さなひずみで破断が生じたが、PEG 改質樹脂を用いた場合、Ag50%において 5 回繰り返し後も導通を維持していた。最も破断伸びが小さいエポキシ樹脂は破壊されやすく、破断伸びの大きな PPG は変形しやすいことで Ag フィラー同士の接触が分断されやすいこと、樹脂の伸びにより Ag フィラーとの剥離が生じやすく抵抗が上昇しやすいことが考えられる。

(3) CNF 配合による導電性接着剤の電気伝導特性に及ぼす影響

Ag 析出処理前後の破面の二次電子像と EDS による Ag 析出箇所マッピング図を Fig. 5 に示す。また、銀を析出させた 3 種類の試料の表面・破面観察像を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) の試料では銀が析出している部分としていない部分の差が目立った。この結果からエポキシ樹脂中の CNF は凝集して存在していると考察される。Fig. 6(b) では大部分で銀の析出が見られず、Fig. 6(c) では Ag フィラーの周囲に繊維状に銀が析出していた。(b), (c) の比較から CNF と導電性接着剤を混合する場合、混合順が変わると CNF の分散の状態も変化すると考えられる。

(4) CNF 配合による導電性接着剤の電気伝導特性におよぼす影響

20PU-PEG に CNF を 1~3 mass% 添加した樹脂をバインダ樹脂とする導電性接着剤を作製し、CNF を添加しない導電性接着剤と比較した。体積抵抗率を 4 端子法で測定した結果を Fig. 7 に示す。ただし、Ag 含有率は 40 vol% とした。CNF を添加することにより導電性接着剤の電気抵抗率は上昇した。その上昇率は CNF 添加量 2 mass% のものが低く、1 mass% と 3 mass% のものは高くなった。

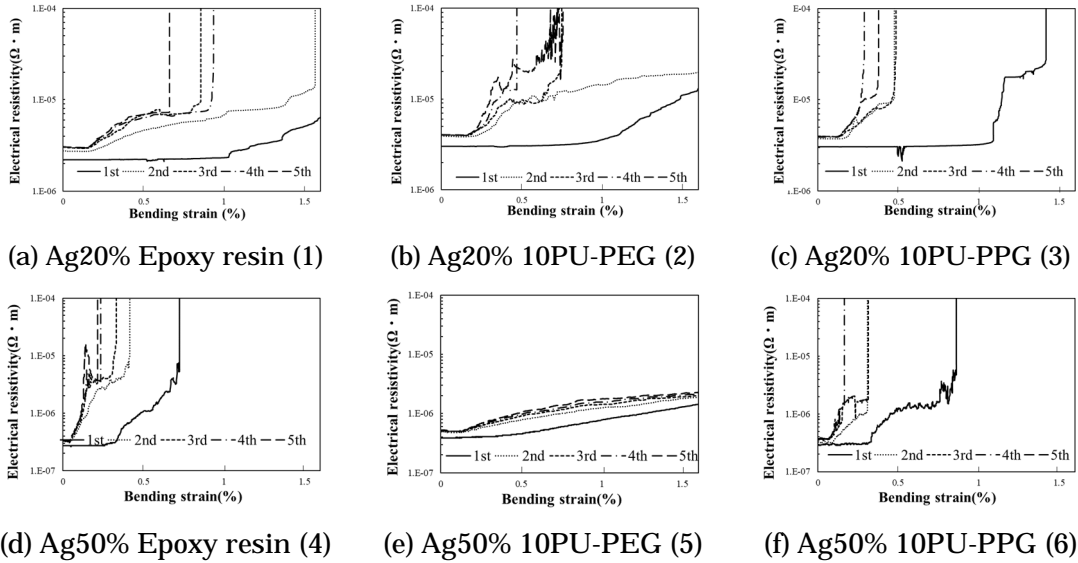


Fig. 3 Effect of Polyurethane modification to the binder epoxy resin of conductive adhesives on the electrical resistivity under 4-point-bending

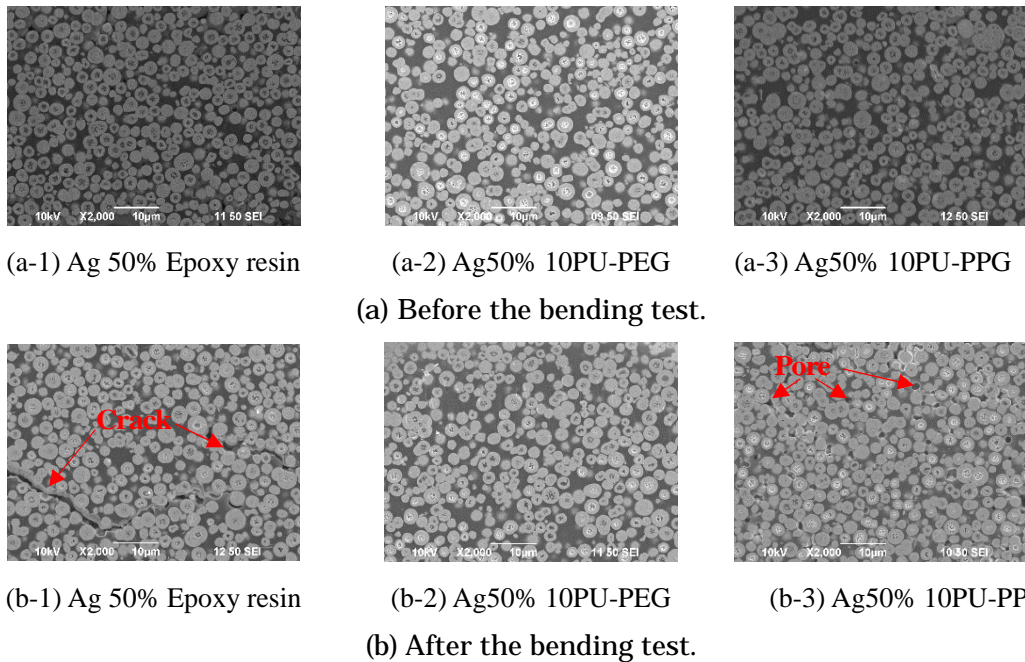
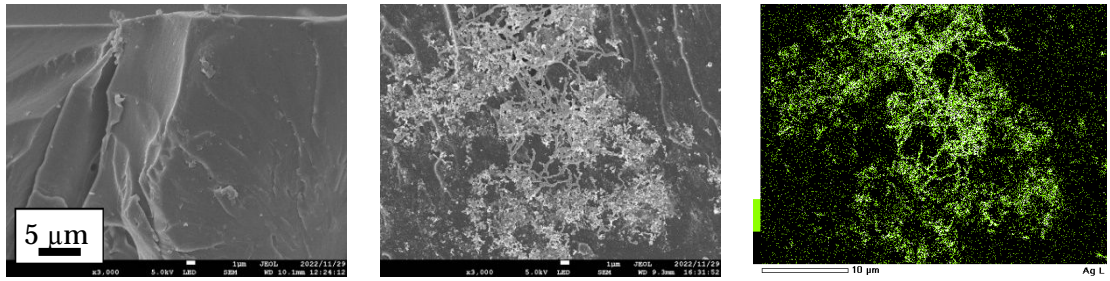


Fig. 4 Cross sections of conductive adhesives of Ag50% with the difference of Polyurethane modifications before and after the bending test.

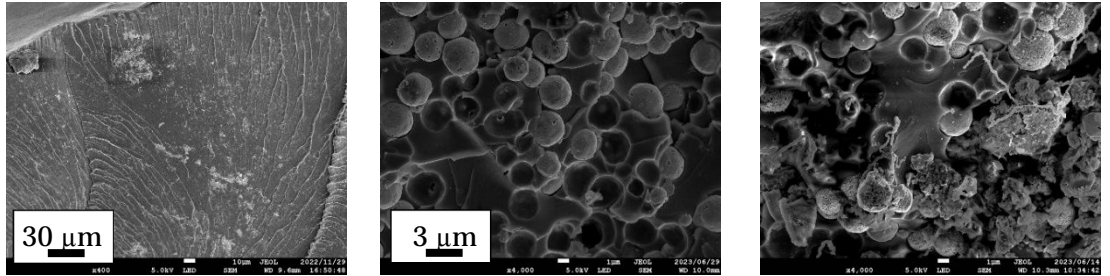
CNF を添加していない試料と CNF 添加量が 2 mass% の試料は、表面が滑らかになっており厚さもほぼ一定であった。一方、CNF 添加量 1 mass% および 3 mass% の試料は表面の凹凸が目立ち、断面にはポイドが多く見られた。ポイド形成の要因として CNF の添加段階での IPA の残留、および、CNF 添加による粘度増加から加熱硬化時に気泡が逃げないことが考えられる。CNF 添加によりエラバーが大きくなる要因もポイドによる成形の不安定性であると考えられる。また、CNF を添加していないものに比べ電気抵抗率が高くなる要因は、非導電性物質である CNF が Ag フィラー同士の接触を妨げていることが考えられる。

(3)と同様の試料に曲げ歪みを付与した際の電気抵抗率の変化を Fig. 8 に示す。曲げ歪みを大きくすればするほど電気抵抗率も上昇した。CNF 添加量 2, 3 mass% の試料は、繰り返しひずみの中で電氣的に破断したが、CNF 添加量 1 mass% の試料は 5 回の繰り返しひずみの後も導通を維持した。初期状態と最終状態での電気抵抗率の変化率は、CNF 添加無し の 20%PEG 改質エポキシ樹脂を用いた導電性接着剤において約 385 %、CNF 添加量 1 mass% の試料で約 284 % であり、CNF 添加量 1 mass% によって変形に対する電気抵抗率の上昇は抑制された。



(a) Before Ag deposition. (b) After Ag deposition. (c) Ag mapping of (b).

Fig. 5 Secondary electron images of fracture surface of epoxy resin containing CNF.



(a) Fracture surface of epoxy resin containing 2 mass% CNF. (b) ECA sample of silver filler added to the CNF mixed epoxy resin. (c) ECA sample of epoxy resin added to the CNF mixed Ag filler.

Fig. 6 Secondary electron images of fracture surfaces of Ag deposition samples.

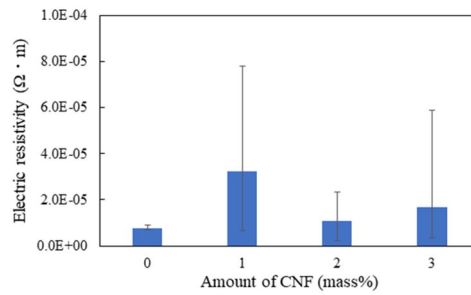
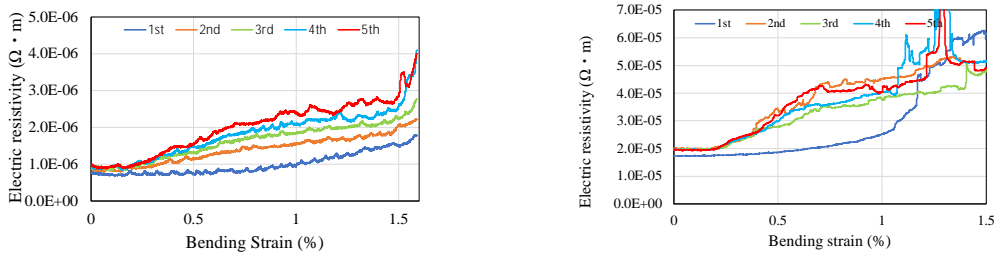
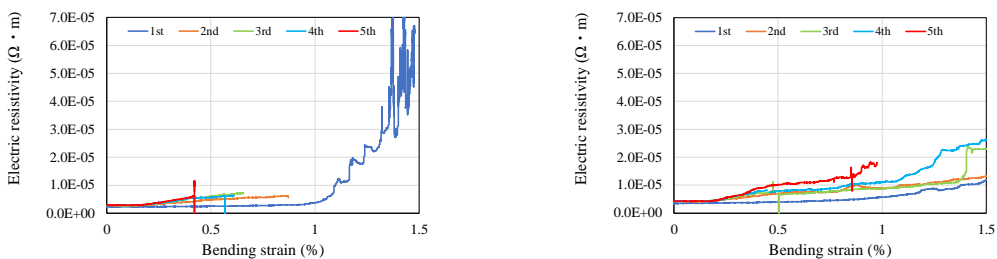


Fig. 7 Relationship between the electric resistivity of 20PU-PEG-40Ag conductive adhesive and the addition amount of CNF.



(a) 40A-20PU-PEG without CNF.

(a) 40A-20PU-PEG with 1 mass% CNF.



(b) 40A-20PU-PEG with 2 mass% CNF.

(c) 40A-20PU-PEG with 3 mass% CNF.

Fig. 8 Relationship between bending strain and electric resistivity of conductive adhesive with 20 vol% Ag filler and different kind of binder resin.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大島信孝, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 ポリウレタン改質エポキシ樹脂を用いた導電性接着剤の電子染色
3. 学会等名 mate2023 第29回 エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術 シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大島信孝, 吉田勝大, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 セルロースナノファイバーを添加した柔軟な導電性接着剤のひずみ負荷に対する電気的特性
3. 学会等名 2021年度 スマートプロセス学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島信孝, 吉田勝大, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 ひずみ負荷に対する電気的特性改善のためのフレキシブル導電性接着剤
3. 学会等名 MES2021 第31回 マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田勝大, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 エポキシ樹脂のポリウレタン改質が導電性接着剤の特性におよぼす影響
3. 学会等名 第28回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北本菜々花, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 導電性接着剤の樹脂に添加したセルロースナノファイバーの銀析出による可視化
3. 学会等名 2023年度 スマートプロセス学会 学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北本菜々花, 松嶋道也, 福本信次
2. 発表標題 導電性接着剤中のセルロースナノファイバーの銀析出を利用した可視化
3. 学会等名 mate2024 第30回 エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術 シンポジウム
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 セルロースナノファイバーを含有した導電性接着剤	発明者 松嶋道也	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、K P 0 3 1 1 3	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉田 勝大 (Yoshida Katsuhiko)		
研究協力者	大島 信孝 (Oshima Nobutaka)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	北本 菜々花 (Kitamoto Nanaka)		
研究協力者	安野 稜人 (Yasuno Ryoto)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関