

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560846

研究課題名(和文) Ag - エポキシ系等方性導電性接着剤の疲労寿命解析手法の確立

研究課題名(英文) Establishment of fatigue life prediction method of the Ag-epoxy conductive adhesive

研究代表者

苅谷 義治 (Kariya, Yoshiharu)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：60354130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：導電性接着剤の時間依存型の静的および繰り返し力学挙動は、応力緩和試験により決定した一般化マクスウェルモデルを用いて精度良く記述することが可能である。また、本研究の範囲では、導電性接着剤の低サイクル疲労寿命は、温度および制御波形に係わらず粘弾的損失エネルギーを用いたべき乗則で整理できる。また、マイクロ構造FEMモデルを用いた導電性接着剤の数値材料試験を行い、導電性接着剤の粘弾性特性には異方性が出現することがわかった。この異方粘弾性特性は、直交異方弾性と一般化マクスウェルモデルを組み合わせることで再現可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, a time-dependent static and cyclic mechanical behavior of Ag-epoxy conductive adhesive was investigated. The time-dependent static and cyclic mechanical behavior can be reproduced by the generalization Maxwell model which was determined by stress relaxation test. Furthermore, fatigue life of the Ag-epoxy conductive adhesive can be estimated by visco-elastic energy that is calculated by FEM analysis.

In addition, the anisotropic viscoelasticity of the Ag-epoxy conductive adhesive was investigated using computational material testing using micro-scale FEM model. Anisotropy appears in the viscoelasticity of the Ag-epoxy conductive adhesive under the influence of Ag filler orientation. The anisotropic viscoelasticity of the Ag-epoxy conductive adhesive is reproduced by the constitutive equation which combined an orthotropic elasticity and a generalization Maxwell model.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：マイクロ接合 低サイクル疲労 導電性接着剤 電子実装

### 1. 研究開始当初の背景

電子実装用はんだ代替接合材料として金属フィラーと樹脂を複合した導電性接着剤が期待されている。電子実装部では、熱疲労損傷が問題となることが知られている。導電性接着剤を用いた電子実装部でも、同様の問題が発生すると考えられるが、導電性接着剤の疲労信頼性解析に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。導電性接着剤の普及にむけて、導電性接着剤を用いた接合部の疲労信頼性解析技術の確立が切望されている。

導電性接着接合部の熱疲労信頼性解析を行うためには、ひずみ速度および温度依存性を示す導電性接着剤の力学特性を精度良く記述する力学構成方程式の構築が不可欠である。しかし、導電性接着剤の力学挙動を精度良く記述できる構成方程式は現時点では明らかになっていない。

また、鱗片状金属フィラーを含有する導電性接着剤の場合、力学特性に異方性が出現すると予想されるが、異方力学特性を測定するのに必要なバルク試験片を作成するが事実上不可能であるなど実験上の困難から、構成方程式の構築は困難を極める。近年、このような複合材の材料特性取得にマイクロ構造 FEM モデルを用いた数値材料試験が期待され、導電性接着剤への適用が期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究では導電性接着剤の力学挙動を精度良く記述できる構成方程式を明らかにするため、粘弾性構成式を用いて Ag-エポキシ系導電性接着剤の力学挙動解析の検討を行った。さらに、得られた構成式を用いて、過去に得られた接着接合部の低サイクル疲労試験結果に対し、FEM 解析を用いて疲労寿命予測式の検討を行った。

さらに、Ag-Epoxy 系導電性接着剤のマイクロ構造を再現した FEM モデルで数値材料試験を行い、粘弾性特性の異方性についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材および試験片

供試材には、導電性接着剤としてエポキシ系接着剤に Ag 導電性フィラーを配合した標準型接着剤 (藤倉化成 XA5554 : エポキシ樹脂 11.8wt% , 反応性希釈剤 7.9wt% , 硬化剤 1.5wt% , 銀粉 78.8wt% , ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 388K) を使用した。

静的力学挙動の取得には 図 1 に示すような厚さ 0.1mm, ゲージ長さ 7mm の微小バルク試験片を用いた。また、低サイクル疲労特性取得には、図 2 に示すような 2 本の銅丸棒を接合した微小継ぎ手試験片を用いた。導電性接着剤の硬化処理は、大気中、428K、35min である。図 3 に硬化後の試験片内部のフィラー状態を示す。図中、矢印の方向が、引張試験およびせん断試験の負荷方向である。

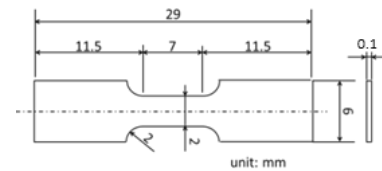


図 1 微小引張試験片

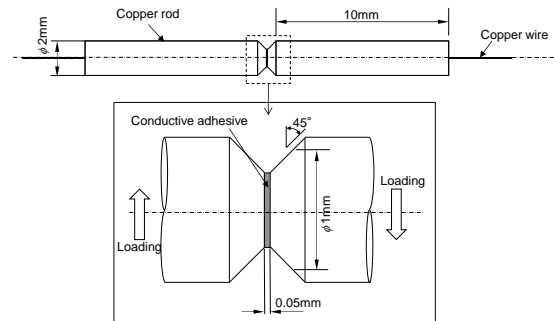


図 2 微小継ぎ手試験片

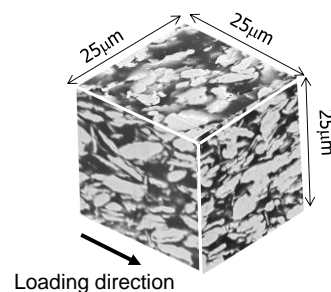


図 3 硬化後の試験片内部のフィラー状態

#### (2) 導電性接着剤の静的力学試験および低サイクル疲労試験

試験機はアクチュエーターにピエゾ素子を採用したマイクロ力学試験機 (鷲宮製作所 ナノサーボ疲労試験機) を用いた。静的力学挙動は、定ひずみ速度引張試験により調査した。試験温度は 298K から 398K の 5 水準、公称ひずみ速度は  $10^{-4}$  から  $10^{-2} s^{-1}$  の 3 水準とした。また、有限要素法解析に用いる力学構成式を決定するため、応力緩和試験を実施した。試験温度は引張試験、同様、298K から 398K の 5 水準で、公称ひずみ速度  $10^{-2} s^{-1}$  で、0.5% のひずみを負荷した後、1000 秒間ひずみを保持した。

低サイクル疲労特性の取得には、変位制御型の等温せん断疲労試験を用いた<sup>[4]</sup>。試験条件は、変位速度を 0.5  $\mu m/sec$  とし、制御波形は対称三角波、および 120sec の変位保持を含んだ対称台形波とした。試験温度は 298K、343K および 393K とした。なお、疲労寿命は、試験開始時に測定された初期電気抵抗値が 20% 増加した時点でのサイクル数 (き裂発生寿命に相当) とした。

#### (3) 構成方程式および有限要素法解析

応力緩和試験より得られた結果から導電性接着剤の力学構成式を求めた。導電性接着剤の材料モデルとして、粘弾性体を仮定し、

(1) 式に示すような一般化マクスウェルモデルを用いた。

$$E_r(t) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

ここで、 $E_r(t)$  は緩和弾性率、 $E_0$  は瞬間弾性率、 $E_i$  および  $i$  はそれぞれ Prony 級数の係数および項数、および  $\tau$  は緩和時間である。時間-温度換算則にはアレーニウス型を用いた。

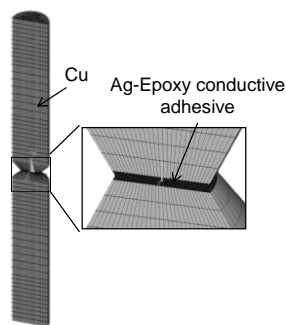


図4 接着接合部の FEM モデル (1/2 対称)

なお、本研究で用いたような導電性接着剤の場合、フィラーに配向性が見られるため、力学特性に異方性が出現すると考えられる。そのため、異方性を考慮した構成式を用いる必要があると思われる。しかし、異方性パラメータ導出は、6方向の力学試験が必要であり、本研究で用いた材料では、実験上、極めて困難である。このため、本研究では、簡易的に力学特性は等方性として扱った。応力緩和試験より得られた構成式を用いて、定ひずみ速度引張試験挙動および低サイクル疲労試験における応力・ひずみ挙動の解析を行い、構成式の妥当性を検討した。FEM 解析は立方体の1要素ソリッドモデルを用い、また、疲労試験の解析は継ぎ手試験片の1/2対称モデルを用いて行った。いずれの解析も要素は20節点の6面体要素を用いた。なお、銅棒は弾性体とした。いずれの解析にもソルバーには ANSYS ver.13 を用いた。図4に微小継ぎ手試験片の FEM モデルを示す。

#### (4) ミクロスケールモデルを用いた大規模有限要素法解析

導電性接着剤を、FIB を用いて、10 ミクロンピッチで断面加工と像観察を繰り返し、それらの情報からマイクロ構造を簡易的に再現した FEM モデルを作製した。図5に作成したマイクロ構造モデルを示す。一辺は10 $\mu\text{m}$ とし、要素は4面体2次要素を使用し、節点数は約57万である。なお、Ag フィラーと樹脂の界面は共有とした。材料特性は、Ag フィラーに Ramberg-Osgood 則を用いた弾塑性特性を、エポキシ樹脂に一般化マクスウェルモデルを用いた粘弾性特性を適用した。各材料定数は別途実験により求めた。

図5のマイクロ構造モデルを用いて、FEM 解析により、6方向 ( $\epsilon_{ij} : ij=xx, yy, zz, xy, yz, zx$ )

の応力緩和試験を行った。試験温度は 348K とし、0.1%のひずみを与え、その後ひずみ一定で 105 秒保持した。ソルバーには ADVENTUREcluster Ver. 4.8 を用いた。各方向の応力緩和試験の結果から、緩和弾性率を求め、粘弾性特性の異方性について検討した。

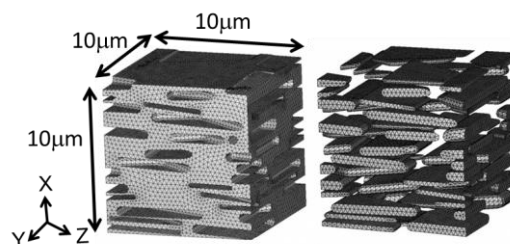


図5 ミクロスケール FEM モデル (左: エポキシ樹脂, 右: Ag フィラー)

## 4. 研究成果

### (1) 導電性接着剤の応力緩和特性

図6に応力緩和曲線の応力を初期ひずみで除して求めた各温度の緩和弾性率と時間の関係を示す。ガラス域である室温付近での緩和弾性率の変化は少ないが、 $T_g$  付近の温度で緩和弾性率は時間とともに顕著に低下する。 $T_g$  を超え、粘性挙動となると再び緩和弾性率の変化が少なくなる。この傾向は、一般的な樹脂の粘弾性挙動と類似しており、Ag と樹脂の複合材である導電性接着剤の緩和挙動は樹脂であるエポキシ樹脂の粘弾性特性が支配的であると考えられる。

図7に各温度の緩和弾性率を(2)式に示すアレーニウス型のシフトファクターを用いて、参照温度を 348K として時間-温度を換算し、(1)式に示す Prony 級数近似の一般化マクスウェルモデルを非線形最小2乗法によりフィッティングした結果を示す。なお、Prony 級数の項数、 $i$  は 10 としてフィッティングした。この際の活性化エネルギーは、177KJ/mol であった。図7の結果は、一般的な樹脂の緩和弾性率のマスターカーブと同様の形状をしていることがわかる。

### (2) 導電性接着剤の引張特性

図8および9に各ひずみ速度における導電性接着剤の引張試験結果 (実線) を示す。まず、温度の影響について検討する。ガラス域である 298K の応力-ひずみ曲線は、いずれの速度においても線形的な挙動を取る。 $T_g$  付近では、298K に比較し、いずれの速度においても応力が低下し、かつ、非線形性が強い挙動となる。 $T_g$  を超える 398K では、応力が顕著に低下し、再び線形的な挙動となる。

ひずみ速度の影響について見ると、各速度とも応力-ひずみ曲線の形状は同様であるが、ひずみ速度が低下するに従い、粘性特性により、いずれの温度においても応力が低下する傾向となる。このように、導電性接着剤の引張特性は、エポキシ樹脂の粘弾性特性を反映し、温度およびひずみ速度に依存する時間依存型の力学挙動となる。

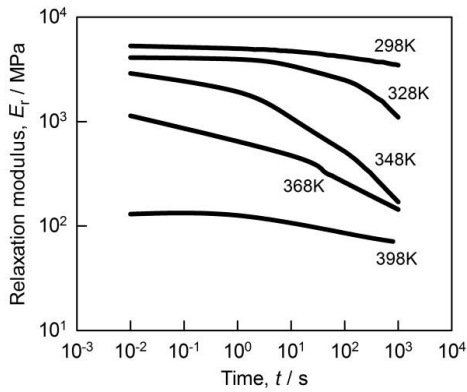


図 6 各温度の緩和弾性率と時間の関係

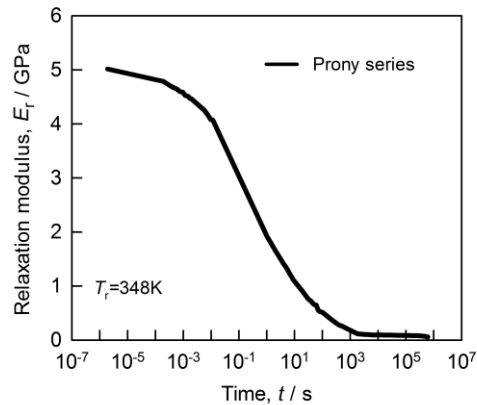


図 7 緩和弾性率のマスターカーブ ( $T_i=348\text{K}$ )

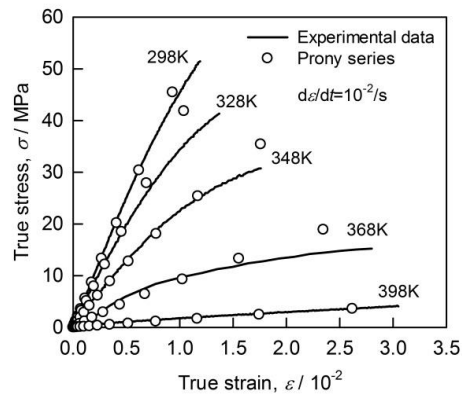


図 8 真応力-真ひずみ曲線 ( $\dot{\epsilon}=10^{-2}/\text{s}$ )

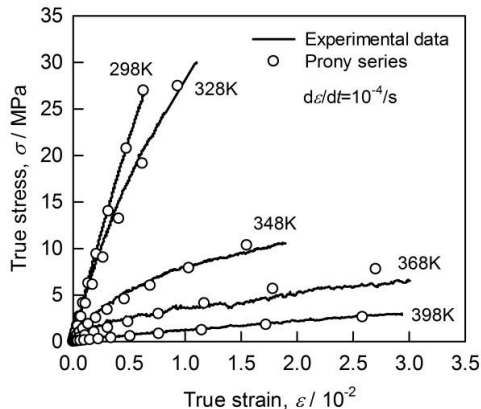


図 9 真応力-真ひずみ曲線 ( $\dot{\epsilon}=10^{-4}/\text{s}$ )

これらの実験結果と応力緩和試験より導出した一般化マクスウェルモデルを用いた FEM 解析結果を比較する。図中○印が FEM 解析により得られた結果である。いずれの温度および速度においても FEM 解析結果と実験結果は概ね一致し、一般化マクスウェルモデルを用いた粘弾性解析により導電性接着剤の静的力学挙動を再現することが可能であることがわかる。

### (3) 低サイクル疲労信頼性解析

上述のように、導電性接着剤の静的力学挙動は、均質体として求めた一般化マクスウェルモデルにより再現できることが明らかとなった。この一般化マクスウェルモデルを用いた FEM 解析を過去に行った低サイクル疲労試験結果に適用し、低サイクル疲労寿命則の検討を行った。

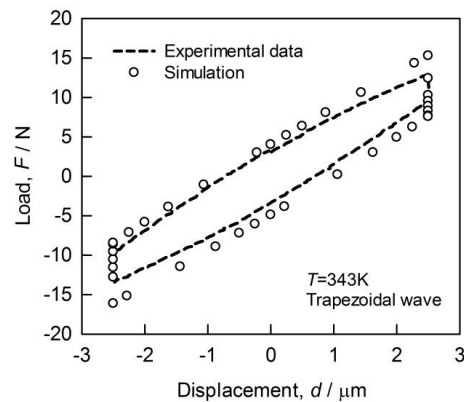


図 10 疲労試験中の荷重とせん断変位の関係 (343K, 対称台形波)

図 10 に 343K における疲労試験中の荷重とせん断変位の関係の例を示す。図中の点線が実験値、白丸が FEM による解析値である。図に示すように実験値と解析値は良く一致しており、一般化マクスウェルモデルによる解析は導電性接着剤の繰り返し力学挙動を精度良く再現できることがわかる。特に、粘弾性材料特有の変位保持による応力緩和挙動を良好に再現している。はんだ合金の低サイクル疲労寿命は、非弾性ひずみ範囲と疲労寿命のべき乗則である Manson-Coffin 則が成立し、この寿命則がはんだ接合部の疲労信頼性解析に一般的に用いられている。他方、最近では、繰り返し応力ひずみ曲線（ヒステリシスループ）の面積である非弾性エネルギー密度と疲労寿命にべき乗則が成立し、非弾性エネルギー密度を用いた疲労損傷の解明も検討されている。高分子材料の疲労においても、エネルギーが着目されている。高分子材料では、疲労試験中に観察される応力とひずみのヒステリシスループの面積に相当する粘弾的損失エネルギーが、分子鎖の配向ともなうクレーズの発生などの試料を破壊に導く不可逆な構造変化および疲労発熱量を示しており、これが疲労損傷と密接に関係していると考えられている。

$$H_s = \Delta H - H_H \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H$  は粘弾的損失エネルギー、 $H_s$  は不可逆的な構造変化、 $H_H$  は疲労発熱量である。また、 $H_s$  は (3) 式の関係が成り立つ。

$$H_s = \varphi T_0 \quad (3)$$

ここで、 $H_s$  は試料を疲労破壊に導く不可逆的な構造変化、 $\varphi$  はロス関数、および  $T_0$  は分子鎖切断エネルギーである。低速度の疲労変形中の疲労発熱量が少ないと考えると粘弾的損失エネルギーは、 $H_s$  と考えることが出来るので、粘弾的損失エネルギーが疲労破壊と密接に関係すると予想される。

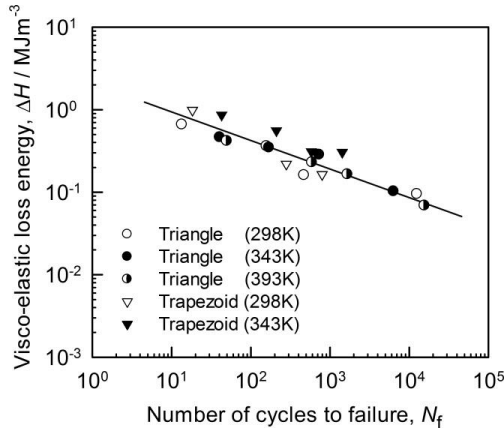


図 11 疲労寿命と粘弾的損失エネルギーの関係

そこで、本研究においても、粘弾的損失エネルギーを用いて疲労寿命の整理を検討した。図 11 に各温度および各波形における疲労寿命と本研究で導出した一般化マクスウェルモデルを用いた FEM 解析より算出した粘弾的損失エネルギーの関係を示す。疲労寿命は試験温度および制御波形に係わらず、粘弾的損失エネルギーと以下のべき乗の関係となる。

$$\Delta H \cdot N_f^{C_1} = C_2 \quad (4)$$

ここで、 $C_1$  は直線の傾き、および  $C_2$  は材料定数である。粘弾的損失エネルギー、 $\Delta H$  は、温度が上昇すると、樹脂の粘性効果により、低温側に比較し増加する。また、ひずみ保持を与えた場合も、応力緩和により、三角波に比較して、粘弾的損失エネルギーが増加する。しかし、いずれの波形や温度においても、疲労寿命は 1 本の寿命則で整理できるので、本質的に寿命は粘弾的損失エネルギーのみに依存し、温度や波形に依存しないことを示している。この結果は、導電性接着剤を用いて実装した接合部の熱疲労寿命を、粘弾性構成式を用いた FEM 解析により算出した粘弾的エネルギー損失で推定出来る可能性を示している。

(4) 3 次元ミクروسケールモデルを用いた大規模有限要素法解析

緩和弾性率の異方性が直交異方であると仮定し、式 (5) に示す緩和弾性行列の各パラメータ  $D_{11} \sim D_{66}$  の時間変化を求めた結果を図 12 に示す。

$$D_r = \begin{pmatrix} D_{11}^r & D_{12}^r & D_{13}^r & 0 & 0 & 0 \\ D_{12}^r & D_{22}^r & D_{23}^r & 0 & 0 & 0 \\ D_{13}^r & D_{23}^r & D_{33}^r & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{44}^r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{55}^r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{66}^r \end{pmatrix} \quad (5)$$

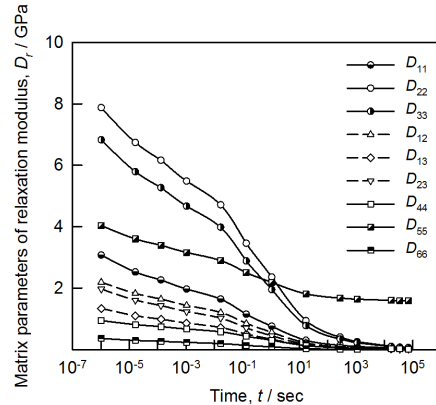


図 12 緩和弾性行列の各パラメータ

図 12 に示すように、本研究で用いた導電性接着剤の緩和弾性率は、成分ごとに異なり、異方性を示すことがわかる。このような異方性を有する粘弾性体の場合、一般化マクスウェルモデルの各マクスウェル要素のバネに直交異方性を付けた異方性粘弾性構成式が提案され、繊維強化プラスチック材料への適用が試みられている。なお、異方粘弾性挙動で観察される緩和時間は母材の緩和時間と同一であると仮定している。図 13 に異方粘弾性模型を、また、式 (6) に異方性粘弾性構成式を示す。

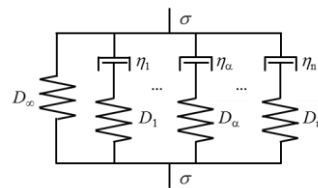


図 13 異方粘弾性模型

$$D_r(t) = D_\infty + \sum_{\alpha=1}^n D_\alpha \exp\left(\frac{-t}{\tau_\alpha}\right) \quad (6)$$

ここで、 $D_r$  は異方性緩和弾性率、 $D_\infty$  は平衡応力に関する異方性弾性係数行列、 $D_\alpha$  は Maxwell 要素の異方性弾性係数行列、および  $\tau_\alpha$  は緩和時間である。

図 14 に直交異方弾性と一般化マクスウェルモデルを組み合わせ、1 要素モデルでクリープ試験した結果とミクロ構造モデルでクリープ試験した結果を示す。図 14 に示すよ

うに微小ひずみ域では、各方向とも、クリープ試験結果はほぼ一致する。このように、微小ひずみ域における導電性接着剤の異方粘弾性特性は直交異方弾性と一般化マクスウェルモデルを組み合わせることで再現できると考えられる。

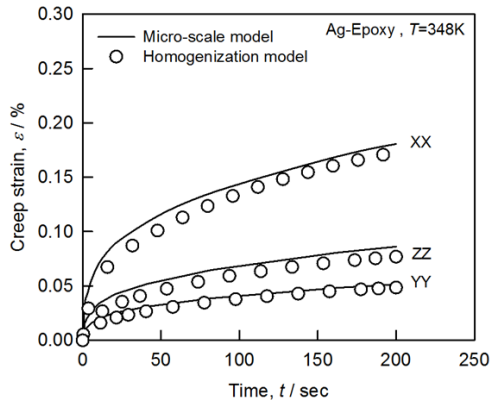


図 14 クリープ解析結果

#### (5) まとめ

導電性接着剤の時間依存型の静的および繰り返し力学挙動は、応力緩和試験により決定した一般化マクスウェルモデルを用いて精度良く記述することが可能である。また、本研究の範囲では、導電性接着剤の低サイクル疲労寿命は、温度および制御波形に係わらず粘弾的損失エネルギーを用いたべき乗則で整理できる。これは、導電性接着剤を用いて実装した接合部の熱疲労寿命を、粘弾性構成式を用いた FEM 解析により算出した粘弾的エネルギー損失で推定出来る可能性を示している。

また、マイクロ構造 FEM モデルを用いた Ag-epoxy 系導電性接着剤の数値材料試験を行い、Ag-epoxy 系導電性接着剤の粘弾性特性には異方性が出現することがわかった。この異方粘弾性特性は、直交異方弾性と一般化マクスウェルモデルを組み合わせることで再現可能であることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 荻谷義治, 古澤弘充, 神田喜彦, Ag-エポキシ系導電性接着剤の粘弾性挙動と低サイクル疲労寿命解析. 電子情報通信学会論文誌 C, 査読有り, 95.11: 358-364, 2012.
- ② Y. KARIYA, H. YAMAGUCHI, M. ITAKO N. Mizumura and K. Sasaki, Mechanical Behavior of Sintered Nano-sized Ag Particles, Journal of Smart Processing, 査読有り, Vol. 2, No. 4, 164-169, 2013.

〔学会発表〕(計 4 件)

- ① 福嶋英恵, 島田宏地, 荻谷義治, ミクロスケール解析による Ag-Epoxy 系導電性接

着剤の数値材料試験の検討, 日本金属学会秋期講演大会, 2012 年 9 月 19 日, 愛媛大学.

- ② 福嶋英恵, 古澤弘充, 森田亮一, 荻谷義治, Ag-Epoxy 系導電性接着剤の粘弾性挙動解析および低サイクル疲労寿命予測, エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 2012 年 3 月 7 日, 中央大学.
- ③ 福嶋英恵, 古澤弘充, 森田亮一, 荻谷義治, ミクロスケール FEM 解析による Ag-Epoxy 導電性接着剤の力学特性解析, Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 2012 年 1 月 31 日, パシフィコ横浜.
- ④ 古澤弘充, 神田喜彦, 森田亮一, 荻谷義治, Ag-Epoxy 系導電性接着剤の粘弾性挙動解析, 日本金属学会秋期講演大会, 2011 年 11 月 9 日, 沖縄コンベンションセンター.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

荻谷 義治 (Yoshiharu Kariya)  
芝浦工業大学・工学部・材料工学科・教授  
研究者番号: 60354130