



Title	導電性接着剤（ICA）の導電性発現機構の研究
Author(s)	小日向, 茂
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52131
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

導電性接着剤（ I C A ） の 導電性発現機構の研究

小日向 茂

2015年1月

大阪大学大学院工学研究科

目 次

第1章 緒言	1
1.1 はじめに	1
1.2 導電性接着剤の構成	3
1.3 導電性接着剤のはんだ代替材料としての用途	5
1.4 導電性接着剤の開発動向と今後	12
1.5 導電性接着剤の課題と本研究の目的	15
第2章 球形フィラーを使用したICAの硬化収縮と導電性発現との関係	19
2.1 目的	19
2.2 実験方法および供試材	19
2.2.1 ICAの作製	19
2.2.2 導電性評価用サンプルの作成	23
2.2.3 体積抵抗率測定方法	24
2.2.4 熱分析	25
2.2.5 硬化収縮測定	25
2.3 実験結果	27
2.3.1 導電性評価	27
2.3.2 熱分析による硬化挙動の調査	29
2.3.3 収縮率・内部応力の測定	31
2.3.4 導電性の経時変化測定	33
2.3.5 フィラーの接触が導電性に及ぼす影響	36
2.3.6 フィラー間距離と導電性発現との関係	37
2.4 まとめ	40
第3章 ICAの収縮と導電性発現との関係におよぼす 粒子の形状とバインダの影響	42
3.1 目的	42
3.2 供試材および実験方法	42
3.2.1 フレーク状Agフィラーの作製	42
3.2.2 ICAの作製	43

3.2.3	評価方法	46
3.3	実験結果	46
3.3.1	バインダの種類による導電性の変化	46
3.3.2	硬化後の体積収縮率と体積抵抗率との関係	48
3.3.3	硬化プロセス中および冷却時の体積収縮率変化と電気抵抗変化の関係	49
3.3.4	バインダの硬化反応温度と導電性発現との関係	55
3.3.5	ICA の粘度と導電性発現との関係	60
2.3.6	フレーク状 Ag フィラーを用いた ICA の硬化収縮率と体積抵抗率	63
3.4	まとめ	71
第 4 章	電気的特性評価による導電メカニズムの解明	73
4.1	目的	73
4.2	実験方法	73
4.2.1	DC 抵抗と温度との相関測定	73
4.2.2	AC 電流による周波数応答特性評価	73
4.3	実験結果	74
4.3.1	DC 抵抗の温度による変化	74
4.3.2	AC 抵抗の周波特性	76
4.4	まとめ	77
第 5 章	導電に及ぼすバインダ中の OH 基の影響	78
5.1	目的	78
5.2	実験方法	78
5.3	実験結果	79
5.3.1	エポキシ系樹脂を用いた ICA	79
5.3.2	アクリル系樹脂を用いた ICA	81
5.4	まとめ	83
第 6 章	むすび	84
謝辞		86
研究業績		87

第1章 緒言

1.1 はじめに

前世期 20 世紀は概して戦争の歴史と言われている。第1次第2次の2度の大戦を経てきた為であるが、後半の 50 年強は IC の時代で有ったように思う。戦いが科学を進歩させるのは残念ながら電子部品とりわけ電子機器も例外でなく、航空機・列車・車・医療・ロボット等の産業機器を始め、今日、汎用的に使用されている、携帯端末、パソコン、GPS 等の民生品に至るまで元々の起源は軍事・兵器に見ることができる。

電子材料にプラスチックが使われ始めたのも、WW2 のレーダー技術が最初 ¹⁻¹⁾ であろう。電波を通し、強固で軽く加工が簡単で耐環境性もあることから、この新しい材料はまたたく間に世界中に広がった。丁度、エポキシ樹脂が永世中立国のスイスを拠点とした、ダウ、Dupont、チバガイギーにより開発され戦いの当事者に渡った。また 1940 年は Dupont が IR を発明し、有機科学の機器分析に新しい分野を築いたことも影響した。

しかし、レーダー技術 ¹⁻²⁾ に使われたのはレーダー本体を覆うレドームの部分で電子部品そのものに樹脂が使用されていた訳ではない。書籍によると、最初に電子部品に樹脂が使用された例は、米軍の VT 信管(近接信管)¹⁻³⁾で発弾の G ショックから真空管の中身を保護する為、その基部にエポキシ樹脂が使われた。この樹脂は接着性、応力緩和性・耐熱性に優れていることから使用され、今日のパッケージ樹脂のはしりであった。

Fig.1.1 に当時使用されていた真空管を示す。このような脆弱な部品を発射の際の G ショックに耐え固定することは容易では無かったと思われる。折からの日本の特攻攻撃に対処できる強力かつ秘密の唯一切り札の武器となっている。エポキシ樹脂 ¹⁻⁴⁾ がモールド・パッケージング・基板に利用されるのは平和が訪れ軍事技術が民間技術に転用され始めた 1940 年代の後半と思われる。

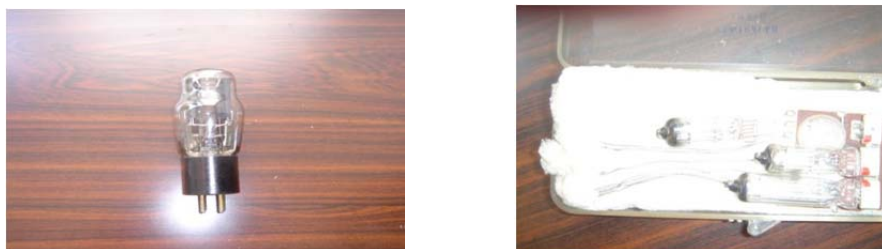


Fig .1.1 Vacuum tube used for VT fuse and small vacuum tube

(Photo :The University of Electro-Communications)

一方、導電性樹脂 (ICA) がいつから開発され使われ始めたかは定かでないが、米 amicon 社のカタログに 1960 年代に MIT の教授と学生が米国国防総省の依頼で ICBM (大陸間弾道弾) の頭部のコントロール部分の IC を接合する為に開発されたことが記載されている。今日の導電性接着剤 (ICA ダイアタッチ剤) である。(1956 年に米国で導電性接着剤の特許が出願されている)これも冷戦の賜物と思われるが、これが導電性接着剤の基礎となり amicon 社は MIT から独立し上市を果たしている。

熱硬化性の導電性樹脂で配線を書いたり、はんだの代わりに用いたりする試みは、日本でも戦後間もなく行われた。フェノール樹脂に銀粉をまぜて、ガラスクロスやベークライト基板に上に塗布し回路を形成するもので、今の FR-4 ガラエポ基板や P 板多層の走りである。しかし、当時企業での開発担当者によると、抵抗が高くまた不安定で安心して使える物ではなかったようである。耐湿耐熱性が弱いバインダを使用し、銀粉の形状の規定していないこれらのペーストには自ずと限界があったと思われる。

Fig.1.2 に初期の接着、ガラス基板、ベークライト基板上の導電性接着剤の写真を示す。Amicon 社のものは形状を規定した銀粉とエポキシ樹脂、DICY (ジシアンジアミド) 硬化剤、促進剤と一応「加熱硬化型一液性導電接着剤」の態をなしているので汎用的に使用できた。プリント配線技術とも合いまって応力緩和性、抵抗値の安定性、接着強度も IC の接着には基本的問題ないレベルであった。だが、大きな問題があった。それは、恒温恒湿時に IC がソフトエラーを起こすことで、その原因はなかなかつかめなかったが、1970 年代になり日立製作所、住友ベークライトが相次いでこの原因がエポキシ樹脂中に含まれている HY-Cl (加水分解性塩素) による IC 表面の Al 電極腐食であることを確かめた¹⁻⁵⁾。

これにより、後発であった日本のメーカーはエポキシバインダの不純物低減に取り組み日本の導電性接着剤は IC のソフトエラーを起こさないということが定着し、今日の世界市



Fig.1.2 Photo of electro devices using ICA. (a) Terminal attached with electro conductive adhesive, (b) Circuit by the conductive adhesive on glass crossing, and (c) Conductive adhesive circuit on a Bakelite substrate (Photo:JPCA)

場を形成している。今日では、IC チップの接着に留まらず、LED チップ、チップコンデンサ (CR)、積層セラミックコンデンサ (MLCC)、各種フィルム基板、パワーIC、スルーホール、液晶、太陽電池、3D 実装、インタポーザー、MEMS、ウェアラブル等の部品に使用され、ROS 指令による鉛はんだの代替の有力候補として、応力緩和性、耐熱性環境安全性、利便性等の特徴によりその用途を広げている。汎用 IC、パワーデバイス等の実装接合には、2003 年 2 月に RoHS (Restriction of use of the certain Hazardous Substance in electrical equipment) の電気電子機器の特定有害物使用規制・ELV 指令 (End of life vehicle) —欧州に於ける EU 指令に等より、外部実装に関して、Pb はんだの規制がおこなわれ Pb フリーはんだの使用が進められ、導電性接着剤も注目を浴びている。

導電性接着剤は、その形態からシート状、ペースト状、タブレット状、及びインク状に分けられる。使用するバインダの分類からは熱硬化型熱可塑型、UV 硬化型、嫌気硬化型、超音波硬化型等に分けられる。また機能からは等方性 (3 次元的導通) と異方性 (XY 方向の導通はなく Z 方向のみの導通) 導電接着剤に分けられる¹⁻⁶⁾。更に機能性質から 1 液性硬化型 (硬化剤を予め含んでいる) と 2 液混合硬化型 (硬化剤、樹脂が分かれている) また、使用する金属フィラーにより Ag ペースト、Cu ペースト、Au ペースト、Ag/Cu ペースト等に分けられる。導電性接着剤の利点は、ろう付け、Pb フリーはんだと比較し耐熱性に優れること、150℃の高温長時間暴露試験、およびヒートサイクル-40℃⇔+120℃の環境試験において Pb はんだ、Pb フリーはんだと比較して接着剤の強度低下が起こり難いことが上げられる。また部品/基板間の熱膨張差を吸収できるフレキシビリティ性を持つ。

1.2 導電性接着剤の構成

この研究で取り上げる導電性接着剤は正確には等方性一液加熱硬化型導電性接着剤 (Isotropic Conductive Adhesive : ICA) で有機無機のコンプound (混合物) である。Fig.1.3 にその組成概要を示す。有機バインダには熱硬化性が可能で、絶縁性、耐熱性、接着性、作業性等の諸物性でバランスの取れているエポキシ樹脂が多用されている。エポキシ樹脂はその構造と特性が長年に渡って研究・解明されてきた数少ない樹脂である。また、チバガイギ・ダウ・DUPON により基本特許が世界的に公開され自由に使用できることも一因である。現在も変性やグラフトと重合 (接ぎ木) 等によって数多く特性機能を比較的簡単



Fig.1.3 Composition of Ag filled epoxy

に付加することができ、新規性能を持ったエポキシ骨格の樹脂が開発されている。Fig.1.4に構造と特性概要を示す¹⁻⁷⁾。

金属粒子には空気中で安定かつ熱・電気の導電性が良い Ag が現在 ICA として最も実用的である。その特徴は耐酸化性優れ、全元素中でバルクの抵抗値が最も低い反面、エレクトロマイグレーションの危険性がある。常温では Ag は薄い酸化被膜があり Ag_2O の形を取っている。 Ag_2O は熱力学的に 154°C で Ag に還元される。一般に $1\sim 10\mu\text{m}$ の微細な単分散フェレーク(鱗片状)が使われバインダ内部での沈降防止や分散性向上の為に、その周りに極薄く解こう剤と称する硬脂酸(カルボン酸)が単分子膜コート(数 10nm ～数 100nm)されている。単分子膜のコートは分子鎖の種類・状態により色々な付き型が考えられる。Ag フィラーは、絶縁物の解こう剤を通して有機バインダ中で接触していると考えられる。Fig.1.5 にその模式図を示す。バインダ樹脂は、 150°C 程度の加熱硬化、及び室温での作業性(Pot life)、保存安定性(Self life)の観点から 1 液加熱硬化型になされている。エポキシの硬化反応系は 30～40 個程度が知られているが、Pot life が長く、1 液低温硬化、IC への影響がある不純物等を考えると、使用出来る潜在性硬化系は、フェノール硬化・アミン硬化等、一部に限られる。アミン系、フェノール系、DICY 系が主で硬化促進剤はイミゾール、Sn の金属石鹸が用いられることが多い。保存安定性を確保する為、アミン系は 3 級アミンを使用して内在アミンアダクト化処理等いろいろと工夫されており複雑な系となっている。

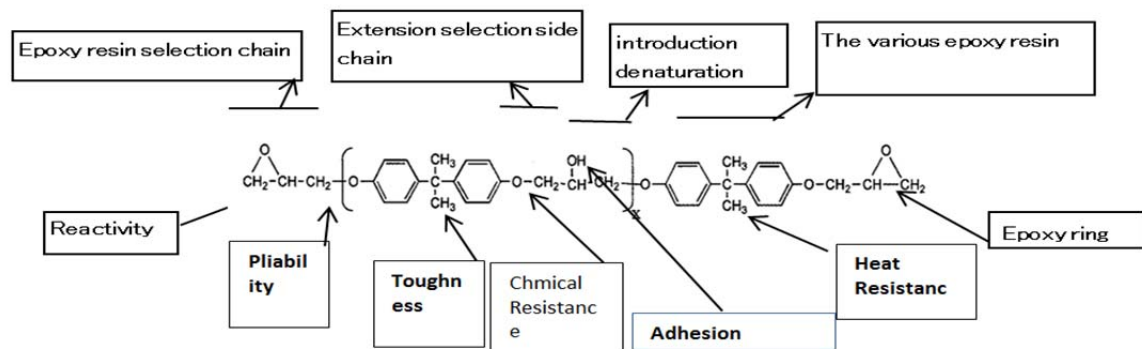


Fig .1.4 The molecular structure and the function of an Epoxy resin

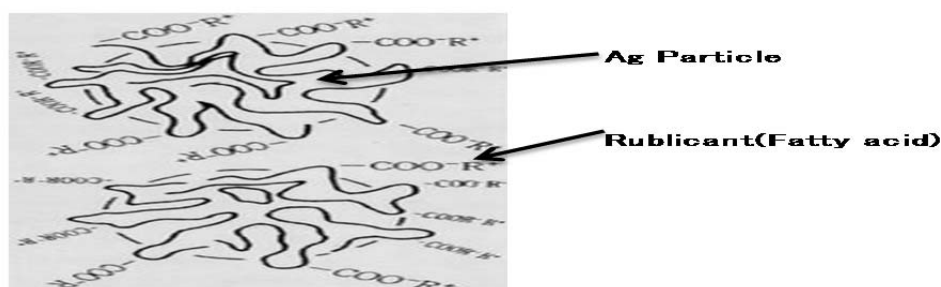


Fig.1.5 Surface of Ag filler

1.3 導電性接着剤のはんだ代替材料としての用途

2003 年 2 月に欧州連合において RoHS 指令が告示され、2006 年 7 月に施行された。この RoHS 指令はエレクトロニクス機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令の略称で、エレクトロニクス機器の廃棄、回収、リサイクル時に環境、人体に悪影響を与える可能性のある特定有害物質に関して、指定された電気電子機器の範囲において使用制限を定めてものである。この RoHS 指令で指定されている 6 種の有害物質の中に Pb も含まれている。我国でも欧州に部品・製品を輸出していることから、日本工業標準調査会による JIS C 0950 (通称 J-Moss) やグリーン調達調査共通化協議会による JIG (Joint Industry Guide) 等でエレクトロニクス製品への Pb の使用を制限する規制がされている。こうした人体負荷や環境配慮から生み出された規制、それに付随する企業の社会的責任から Pb を使用しないことがエレクトロニクス製品の開発、生産が求められている。従来から、

エレクトロニクス部品・機器用途では接合材料として Sn-Pb はんだが汎用的に多量使用されてきた。Sn-Pb はんだには、Cu 等のハンダ付け対象となる素材との濡れ性が良い、耐熱疲労性、耐食性、機械的特性が良いことによる高信頼性等の利点の他に、融点が比較的低い組成（全質量中で Pb が 37mass% 含み、固体にて共晶組織を作る Sn-Pb 共晶はんだ、は融点が 183℃である）から高い組成（Pb の質量パーセントを 37mass% 以上にするすることで融点を上昇させることができ（最高 300℃程度）、幅広い実装温度において安価でリサイクルも可能な接合材料としてできる利点をもち、実装における接合材料に広く利用されている。

Table 1.1 に規制の流れを示す。実装などの一部では導電性接着剤では未だ（特に内部実装）信頼性（ヒートサイクル、耐熱温度）の担保が難しい観点から RoHS 指令適用除外を受け、依然として Pb はんだの使用が例外的に認められている。また、Table 1.2 に Pb はんだと Pb フリーはんだの組織と融点の違いを示す。このなかで Sn-Ag,Cu 系は耐環境性に優れるが、融点が 221℃と高く PC 基板やチップ部品の影響が考慮される内部実装には不向きである。今後、全ての実装において RoHS 指令が適用され、Pb が使用出来なくなるのは

Table 1.1 A chronological table of lead regulation

Year	Action
1990	Discussing to enshrine lead exposure reduction act into law.
1994	Inauguration of NCMS Lead-Free Soldering Project in US. (~1997)
	Inauguration of lead-free solder research group at JIEP in Japan.
1996	Inauguration of IDEALS Project in EU. (~1999)
1998	Movement to enshrine WEEE into law in EU.
1999	Inauguration of NEDO project, “research and development for standardizing lead-free solder”, in Japan. (~2000)
2000	RoHS was separated from WEEE.
2004	Most of Japanese major assembly manufacturer abolished totally the use of lead.
2006	RoHS and WEEE were executed in EU.
2011	Recast RoHS was given notice of in EU.
2013	Recast RoHS was executed in EU.

時間の問題となっており内部実装外部実装を問わず Pb を含まない、はんだ代替材料が必要となってくる。Fig .1.6 に Pb フリーはんだと導電性接着剤の特性範囲を示す。導電性接着剤ははんだに比べ低温領域～高温領域までカバー出来る可能性がある。また、はんだのように数種を使い分ける必要も基板の材料を選択する必要もない。はんだに無い応力緩和性を併せ持つため接着後チップにダメージを与えることが少ない¹⁻⁸⁾。

はんだ接合では、接合界面部に硬く脆い金属間化合物が形成されるが、導電性接着剤は、合金が原則形成されず（一般に分子間力、やアンカー効果による接合といわれている¹⁻⁹⁾）一定の応力吸収能力を持っている。これはバインダが一般に共有結合により分子鎖にフレキシビリティを持つためである。

低温実装が可能で耐熱温度は実装温度以上に耐え、実装部品／基盤に温度影響を与えない特徴もある。これは導電性接着剤が不可逆化学反応を利用しているためである。例えばエポキシバインダ系を用いることで約 150℃の低温で実装しても 300℃に於いても接着強度を維持する。作業面でもはんだ接合ではフラックスが使用されそのフラックスを洗浄する必要があるが、導電性接着剤(ICA)では不要であるため VOC(揮発性化合物)フリーを実現でき、これらの規制から逃れることができる。加えて気層はんだでは大きな設備、フォーミングガス、チップ部品等の仮止め剤、加熱電力等が必要であるが ICA は不要あるいは最小限に留めることが可能で省エネ化にも貢献できる¹⁻¹⁰⁾。

しかしながら、欠点も存在する。高純度 Ag を多用していることのマイグレーションの問題、Sn 電極とのガルバニック腐食、恒温恒湿長時間での接着力の劣化、セルフアライメントに乏しい、さらに熱伝導率が通常 3～5w/mK、比抵抗値が $10^{-4} \sim 10^{-5}$ とはんだに比べ 2 ケタ以上高く、周波特性もはんだに比べ劣る。

Table 1.2 Melting temperature of various lead solder and lead-free solder

組成	融点(℃)	備考
Sn-95Pb	314	Pb Solder
Sn-90Pb	301	Pb Solder
Sn-65Pb	248	Pb Solder
Sn-60Pb	238	Pb Solder
Sn-37Pb	183	Pb Solder
Sn-3Ag-0.5Cu	221	Pb Free Solder
Sn-0.7Cu-Ge	227	Pb Free Solder
Sn-8Zn-3Bi	196	Pb Free Solder

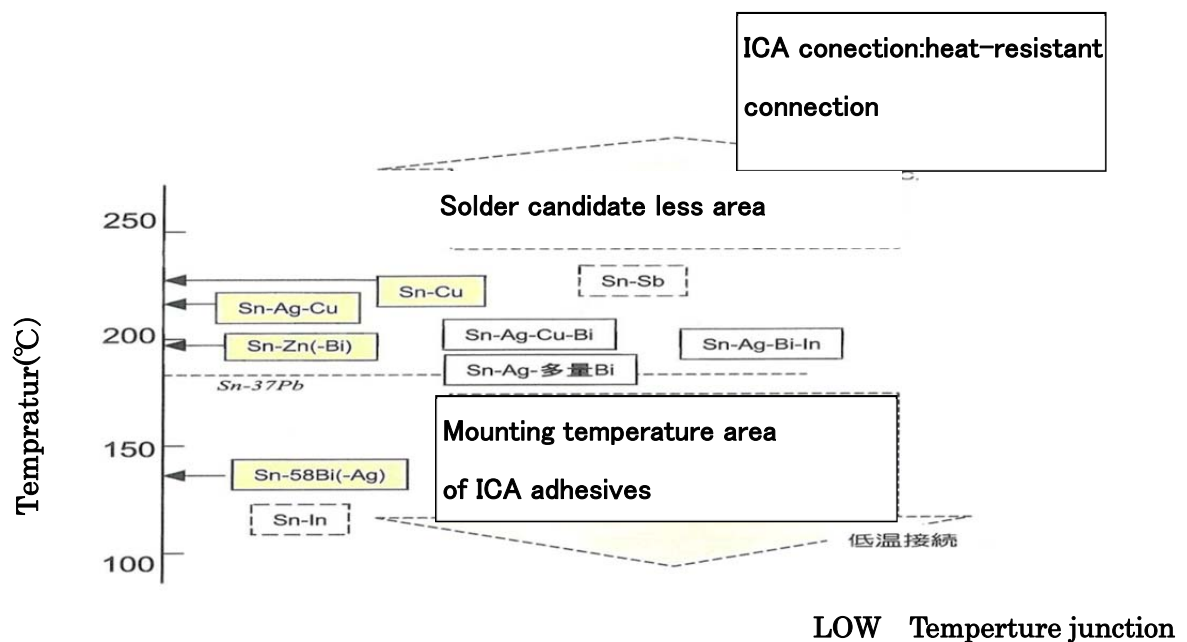


Fig.1.6 Adhesives as replacement materias of solders

求められる代替材料は、実装部品とりわけ、チップ抵抗、チップコンデンサ、の小型チップ部品の基板接合、部品内臓基板(エンベティッド基盤)への内部部品接続、白色 LED、LCD を中心としたオプトデバイス部品の接合、さらには、太陽電池のバス電極、各種電力変換のパワーIC 等の多くの用途に渡って使用可能なことが必要である。Pb はんだの代替候補として、導電性接着剤の他にろう付け、ハードソルダ (Au-Si 等共晶)、Pb フリーはんだが挙げられる。ろう付けは、融点 450°C 以上で使用される接合でその温度履歴から周りの他の部品に対し寿命や信頼性を低下させる可能性がある。これに対して、融点を下げる目的でナノ粒子を利用する方法が開発されているが、煩雑な反応過程や歩留まり向上、価格の問題もあり、一度に均一なナノ粒子を安価に合成するためには課題も多い¹⁻¹¹⁾。

ハードソルダーは、部品の応力緩和性に乏しく部品に接続信頼性を劣化させるばかりでなくコストも高く用途は限定的である。Pb フリーはんだは、使用可能な環境温度範囲が限定的で狭く耐熱要求が高まる中では限界もある。Bi や In などの合金を用いる方法もあるが、希少金属で有る上、有害性の評価が未だ不十分で Pb より有害であるという報告もある。さらに、エロージョンや Sn ウィスカ、低温脆性の問題も指摘される。

低温実装は、低温ではない実装に比べて a) 接続後の残留応力を低くできる、b) 各種部品耐熱性を低くできる、c) 熱可塑性樹脂基板の可能性が見出せる、d) フラックスの選択肢が広がる。

る、e)はんだ接続の電力を節約できる、f)必要以上に高温レベルの実装を必要としない等の利点がある。こうした利点がある中で、Sn-Pb はんだの使用が制限されたため、低温実装が可能でかつ Pb を含まない接合材料の開発が進められている。現在では Pb フリーはんだとして信頼性の高い Sn-Ag-Cu 系はんだが世界的に標準となっている。これは Sn-Pb 共晶はんだと比較して機械的特性や耐熱疲労性に優れている¹⁻¹²⁾。しかし、濡れ性に劣る、母材の溶解能が高い、融点が 217℃と Sn-Pb 共晶はんだより約 30℃高い、低温脆性等の問題を抱えている。低温実装を可能とする鉛フリーはんだとして Sn-Bi 系はんだ（融点 139℃）が挙げられるが、Bi が含むことに起因する延性の低さが大きな問題点とされている。

一方、パッケージ内のダイボンディング等、部品内部における実装に使用されるはんだは、二次実装時に溶融しない高い耐熱性が必要とされ、約 260℃以上の融点を有することが要望される。このような用途には高温はんだ（Sn-95Pb 等の Pb リッチな Sn-Pb はんだ）が使用されている。しかし、RoHS 指令施行後から現在において高温対応の Pb フリーはんだは、高コストな Au-20Sn 共晶以外に未だ決定的な合金材料が存在しない上、共晶合金ではチップサイズが大きくなる傾向がある IC の接合には応力の緩和ができないのが現状である。近年では Bi-Zn 系合金、Bi-Cu 系合金や Zn-Al 系、Bi-Zn 系合等多くの研究がされているが、米国が多くの基本特許を取得していることも手伝って、汎用的に Sn-Pb はんだに置き替え可能な材料はないというのが現状である。

このように Sn-Pb 系高温はんだの代替技術がまだ確立されていないため、最新の改正 RoHS 指令の共通適用除外用途の中には高融点はんだ中の鉛（85wt%以上の Pb ベースの合金）の項目があり、現在でも一部使用の例外が認められている。

こうした状況の中で、Pb 等の有害物質を含まない接合材料として注目されているのが本論文の等方性一液加熱硬化型導電性接着剤（Isotropic Conductive Adhesive : ICA、本論文ではこれを導電性接着剤と呼ぶ）である。導電性接着剤（ICA）の組成は大きくフィラーとバインダに分けられる。フィラーとは導電性等の機能を受け持つ微粒子成分を指し、バインダは接合を受け持つ液状の有機接着剤成分を指す。Ag をはじめとする金属微粒子、金属めっき樹脂粒子や金属ナノ粒子等の導電フィラーをエポキシ樹脂等の高分子有機バインダに均一分散させた有機・無機混合系の接合材料である。加熱や紫外線によって外部からエネルギーを得て、バインダ成分の不可逆化学反応により有機バインダが硬化し、部品や基板に強固に接着する。この導電性接着剤の最大の特徴は、バインダに熱硬化性高分子接着剤を使用していることから、低温（<200℃）でキュアさせることができ、一度硬化させた ICA

は高温（300℃程度）まで耐えることが可能な点である。現在上市されている導電性接着剤の中には 80℃で硬化し、機能を発現するものもある。はんだは融点以上に加熱して溶融させ、融点以下に冷却することによって凝固する。そこで再び融点以上に加熱すると同じく溶融するため、高温はんだでは二次実装時に溶融しないように高い融点を持つ合金材料を選択しなければならない。一方、導電性接着剤ではキュア時に高温はんだのように融点以上に加熱する必要は無く、低温で実装でき、さらに耐熱性を持つようになる。キュア時の加熱温度を低くできることによって、部品への熱ストレスの他に、実装時の省エネルギー化も期待できる。導電性接着剤の他の特徴も含めて、はんだとの特性差を Table 1.3 にまとめる。この表からも分かるように、導電性接着剤ははんだに比べ、その組成の特徴から、熱・電気・周波数の伝搬がはんだの特性に劣ること、はんだのメリットの1つであるセルフアライメント性が無いことが上げられる。また、導電性接着剤は常温ではんだ接着剤の 7～8 割程度の接着力しかない。接着力にも異方性が見られ水平方向の剥離強度より垂直方向の剥離強度が弱い。これは接着剤の持つ塗布によるメニスカスの効果とズリによる変形・摩擦の為といわれている。高純度銀粉(99.99%)を多く含んでいるため、価格もはんだに比べ 10 倍以上と高価である。ある電気メーカーの試算によると、導電性接着剤が Pb はんだとほぼ同等な電気特性が有る場合、その環境・人体安全性、低温硬化による省エネ性、等を含めて Pb フリーはんだの 3～5 倍の価格なら広く汎用的に使用できるとされている。

Table 1.3 Comparison of characteristics between Pb/Pb free solder and ICA

Demand characteristic	ICA	Pb/Pb Free Solder	Remarks ICA)
Pot Life Shelf Life	○	○	0±5℃ 6manth
adhesion under low temperature	○	X	-50℃ 5-30min
adhesion at high temperature	○	X	250~300℃、5~10min
adhesion Strength Heat cycle	○	△	-40⇄+125 1000Cycle
Self Araimnt ,Repair	X	○	
Electric Conductivity	X~△	○	$10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \text{ cm}$
Thermal Conductivity	X~△	○	3~5W/mk
high frequency	X~△	○	~GHz
Environmental safety、Recycling	○	X~△	
Value	x	○	
High Density High Performance	○	△	
Possibilities	○	△	

はんだ代替材料としての導電性接着剤は下記に示す利点があり、多くの用途に使用されている¹⁻¹³⁾。

- Pbフリー化に伴う安全性
- 低温実装が可能
- 軽量化が可能（比重がはんだの1／3程度）で使用する材料を低減できる。
- 被接着材料を原則選ばない
- 接合部の応力緩和が可能
- スクリーン、ドットィグ、スタンピング（転写）等の広範囲な塗布方法が可能である。
ファインライン印刷も可能である
- 耐クリープ性に優れる
- チップの洗浄や事前の処理が原則不要である
- インライン硬化が可能であり実装工程の省力化と実装時間を短縮化できる可能性がある
- リサイクルが容易である。環境・人体に優しい等のメリットがある。

例えとして、Fig.1.7に携帯電話を分解し導電性接着剤の使用されている部位を示すが、色々な部品の接合や導通に導電性樹脂が使われている。また、この図では見えないチップ部品および積層基板や個別半導体の構成部品にも多く使用されている。例えば液晶のLEDバックライトやチップ抵抗チップコンデンサの端面電極、液晶画面の上下導通、等、多くの部品に使用されている。携帯電話に多く使用されている理由は、プラスチック基板のため、部品の製造時の熱負荷低減、軽量化への追及、及び、落下時の衝撃吸収のためである。

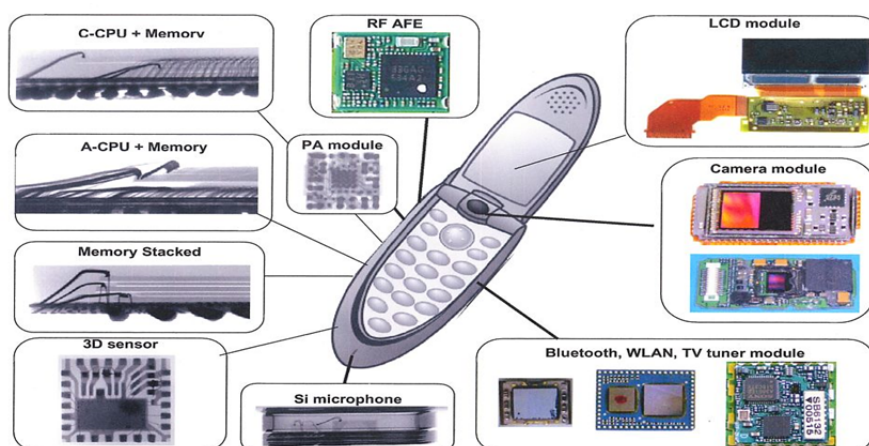


Fig.1.7 Parts using ICA for mobile personal handy phone

1.4 導電性接着剤の開発動向と今後

導電性接着剤の基本特許を見ると世界的に数多く出願されている。この傾向は日本で導電性接着剤に関する限り現在も変わらないと思われる。これは、ノーベル賞受賞で話題の LED を初め半導体素材の開発が日本で継続してなされていること、実装技術が他国より進んでいること等により接着剤もその用途に伴い多くが開発されたこと、日本独自の製品開発が進んだことによる。また、新規樹脂の開発、ナノ粉末を開発・生産する技術が国内に多数存在することによるバックアップの基本技術があることにより ICA は日本の優位技術と考えられる。ACF（異方性導電シート）ACP（異方性導電ペースト）低温焼結型ペースト等は世界に先駆けて実用化した技術である。

最近の傾向を見ると、基礎的な樹脂・バインダの組み合わせの改良の製造特許は、大手メーカーを含め少なくなっている。基本特許が出尽くしたこと、半導体不況により開発需要が少なくなっていることによるものであろう。近年の特許を見ると、基本的特許はなりを潜め、特性、特性を発現するための仕組み（接着性・導電性・耐熱性・耐光性等）新規のアプリケーションに対応したもの、新規樹脂開発に対応した Ag に限らず Cu, カーボン等の卑金属を利用したもの、ナノ粒子や金属石鹸や金属錯体をバインダ中で還元して低温焼結性を利用したもの、加熱硬化以外に UV を利用したもの等、多岐に渡ってパテントが出ており、ICA がダイアタッチ主体から多方面の使用が考えられている様子がわかる。

Fig. 1.8 に近年の特許から見た課題と主なメーカーの過去 10 年間の ICA に関する特許出願件数記す。このように、味の素、村田制作所等アセンブリメーカー、基板メーカーからの出願も顕著である。また Fig. 1.9 に出願された特許の特性別要求を示す。価格はさて置き作業性、電気伝導性、低温硬化性、耐熱性等の ICA 特有の特性改善が求められていることがわかる。

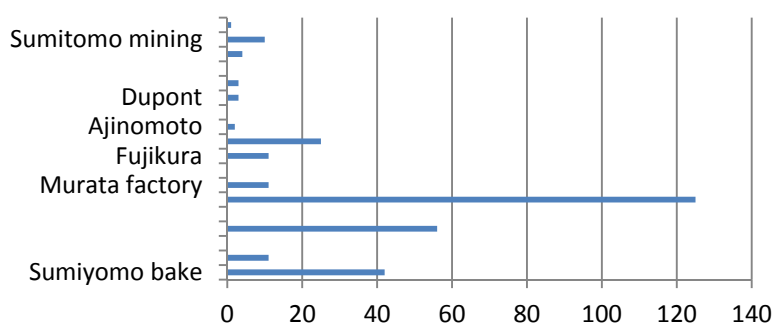


Fig.1.8 Company and number of patent applied about ICA for these 10 years

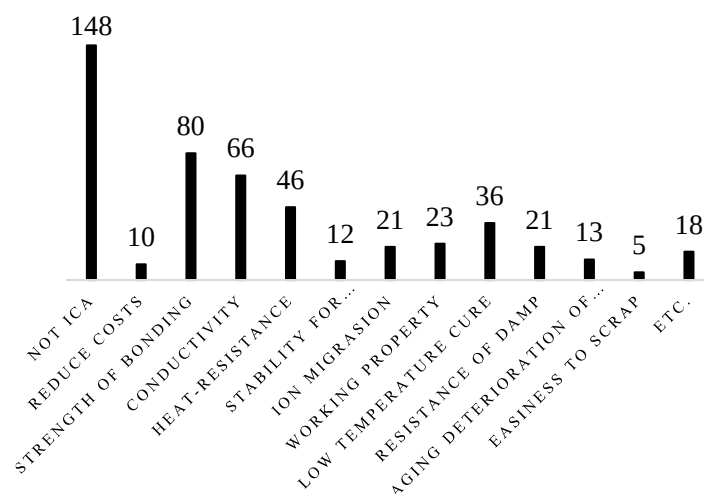


Fig. 1.9 Number of patents to solve each problem applied for these 10 years in Japan

Pb はんだの規制に伴う個々のアセンブリに ICA を本格的に導入する為、その個々の特性向上を狙ったものと思われる。一方で Ag メーカーはサブミクロン、ナノサイズの単分散粉末の特許が多く、それを実現するための、解こう剤、カップリング剤、金属錯体、金属コロイドの低温焼結を睨んだ特許が見られる。

近年、導電性接着剤は新しい方向を模索している。導電性接着剤の利点の 1 つに、新規高機能樹脂の開発、金属フィラーの種々の形態・機能の利用・アプリケーションの広がり等を利用し、常に進化の過程にある材料と位置付けることができる。Table 1.4 に将来に向けての導電性設計、ICA デザインを記す。

Table 1.4 ICA design

Demand item		Point of Design		Improvement
Workability	(Printability, Dispensability, and Life	Selection of a curing agent		Improvement in frequency
		Content of a filler		Heat and electricity, conductivity
	Low temperature, short-time hard curing	Pot life, Shelf life, Tuck free time		Prolonged maintenance
	Low Viscosity	Selection of a dilution agent with high dilution efficiency		
Peculiarity of Cured material	High adhesion strength	Selection of resin		Generating of a crack and cohere
		Volume of a filler		
	Thermal, electricity, conductivity	The existing heat-resistant binder		Generating of a crack and cohere
		The increase in the filling factor of the filler		The rise of cure temperature
		Use of a nanoparticle		The shortage of intensity of Curing material
		The filler of low-temperature sintering metal		
	Long Potlife, Long Shelf life	Curing agent with blunt reactivity at normal temperature		Curing is impossible for a short time and Low temperature
		An individual Curing agent and Catalyst		
	Reduction of impurity density (HY-Cl, Na, K)	Selection of high purity resin		Crystallization

例えばその機能から直近に求められていることは、ナノインプリント高熱・高電気電導性・高周波数対応等のパワーIC、MEMS 対応、耐湿耐熱接着特性・応力緩和等の更なる特性向上が求められる車載・センサー用途、人体安全性が求められるウェアラブル・医療用途等多彩である。このような現状から其の形態・機能の種々の試みがされている。

Fig. 1.10 に ICA のトレンド概要を示す。ICA は色々なアプリケーションに対応できる可能性を秘めている。大きな流れの1つにナノサイズの金属粉末をバインダ中に単分散させて180～230℃、1時間程度で焼結（融着、ネッキング）をさせるものがある。多くは大気中加熱が可能である。ネッキングすると $\leq 10^{-6} \Omega \text{cm}$ の比抵抗値が得られ汎用 Ag ペーストより1～2ケタ低くなる。これは粒子が、数ナノ～数十nmになると比表面積が大きくなり、その表面エネルギーが著しく増加する。従って、バルクの金属に比べ金属ナノ粒子は不安定化し、より低温で表面が液状化し、互いに凝集・融着、を行粒子間結合が進む。ナノ微粒子を作ると表面に出てくる原子の割合が内部の原子に対して増えてくる。直径が10 μ の場合は内部原子が3 x10³ 個で表面原子の割合は殆ど0%、直径5nm の場合には内部原子が4000 個、表面には1600 個が並び約40%が表面原子になると計算されている。表面の原子は表面エネルギーが大きい＝活性が強くなり融点の低下を利用している¹⁻¹²⁾。ナノ粉末を使うことにより、メリットはあるものの、ヒートサイクル等の信頼性に乏しいこと、酸化・凝集が激しく、保存安定性も悪いこと、あるいは高価であるなどの問題もある¹⁻¹³⁾。

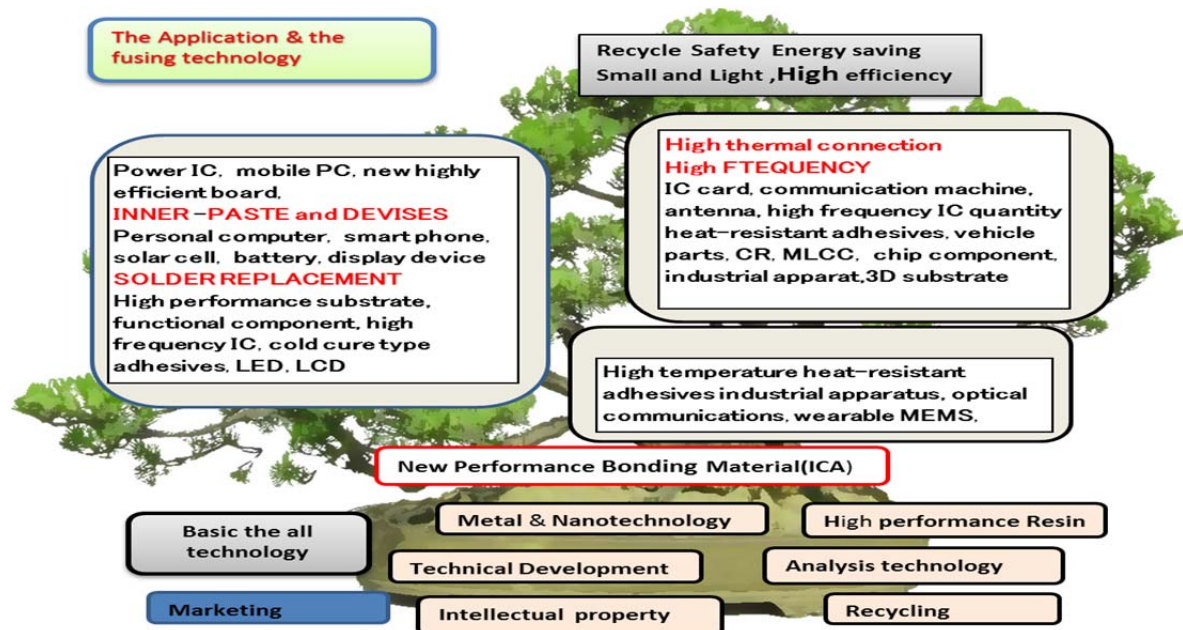


Fig .1.10 Trends in development of ICA

1.5 導電性接着剤の課題と本研究の目的

ICA は、用途は似ているものの、その構成はほとんどは全く異なり有機材料と無機フィラーのコンパウンドであるため、全く異なる成分の特性が、有る時は単独で、また有る時は融合した新しい特性で、状況により現れることで、有機物の性状とも相まって、特性が正確に安定しないことが度々指摘されている。特に近年その用途拡大から電気伝導特性、熱伝導特性の向上・解明は急務である。

本研究では ICA における電気伝導のメカニズムについて考察を試みる。電気伝導メカニズムについては、バインダの硬化収縮により、導電性のフィラーが接触することにより電気伝導が生じると一般的には考えられている^{1-14,5)}。その概要を Fig. 1.11 に示す。このように考えると、導電特性を向上させるためには、フィラー間の間隔を小さくするようにフィラーを充填すること、そしてフィラーが接触するように十分に収縮量の大きいバインダを選択すればよいことになる。具体的に前者を実現するためには、フィラー粒子をナノ粒子化¹⁻¹⁶⁾ したり、フレーク状¹⁻¹⁷⁾や毬栗状¹⁻¹⁸⁾にするなど、その形状を工夫する取り組みが多数報告されている。

しかし実際には、導電性は上記の粒子の接触だけで支配されているものではないということ、多くの開発者が経験的に理解しており、製品開発においては粒子の形状だけでなく、邂逅剤などによる粒子の表面状態や、あるいはバインダ中の添加元素の工夫などをブラックボックスとして、各製品の特長としている。このように、ICA は広く汎用的に使用されているにもかかわらず、導電性のメカニズムを理解する所までは達しておらず。開発・研究は多く経験と勘に頼ったものとなっている。

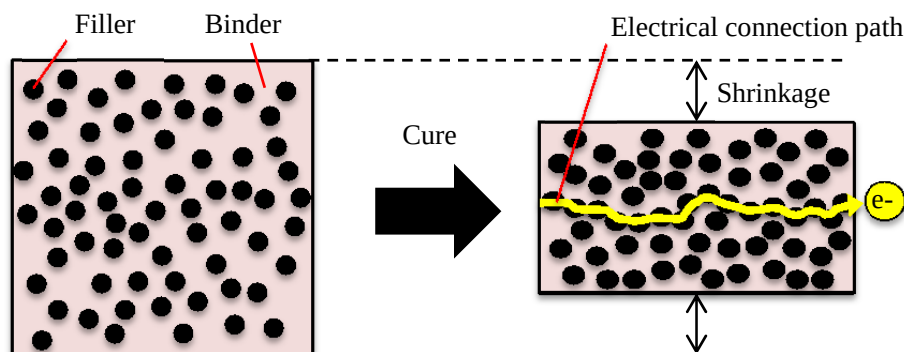


Fig 1.11 Outline of electric conduction mechanism for ICA

科学的アプローチを難しくしている理由は、ICA が有機材料と無機材料のコンパウンドであるということである。上述したこれまでの ICA の導電性向上のための研究開発は、フィラーという無機材料の観点からのみのものであり、有機材料の導電性への寄与については、無機材料と有機材料との相互作用などの考察が困難であるという理由で、あまり取り組まれてこなかった。しかしながら、フィラーのみに着目した開発では、導電特性の向上やコストの低減という観点で限界に達しており、もしバインダなど有機材料が導電性に影響を及ぼすことが証明されれば、ICA 開発に新たな指針を与えることになり、またその導電メカニズムが解明されれば、新しい高機能の材料構成やそれに付随する新しい作業工程やより安価で高機能な部品、アセンブリも提案が可能と考えられる。

そこで本研究では、ICA の導電性に及ぼすバインダの影響に着目し、バインダと導電性発現との関係、導電メカニズム、およびバインダの成分が導電性に及ぼす影響について調査と考察を行った。

2 章では球形の Ag フィラーを用いた汎用 ICA を模した ICA を作製し、バインダの収縮やフィラーの粒子間距離と導電性発現との関係を調査した。

3 章では ICA の収縮に加えて、バインダの熱特性、粘度、フィラーの沈降などが導電性発現に及ぼす影響を調べた。また、フレーク状の Ag フィラーを用いた ICA を作製し同様の調査を行うことにより、ICA の収縮と導電性発現の関係に及ぼすフィラー形状の影響について考察した。

4 章ではフィラーの接触以外の導電メカニズムの存在を調査するために、ICA の DC 抵抗値の温度による変化からトンネル導電の可能性を考察し、DC 抵抗と AC 抵抗の違い、および AC 抵抗の周波数特性を測定し、容量結合の可能性を考察した。

5 章では導電が発現しやすいバインダ成分を考察するために、開発者間では経験的に導電性の向上に有効であると知られている OH ラジカルに着目し、フェノール性 OH 基とアルコール性 OH 基が導電性に及ぼす影響について考察した。

6 章では、各章で得られた研究成果をまとめた。

参考文献

- 1-1) 「エレクトロニクス 50 年史と 21 世紀への展望」 日経エレクトロニクスブック
日経マグローヒル社 (1979)
- 1-2) 「レーダーの歴史」 辻俊彦 芸立出版 (2012)
- 1-3) 「電子兵器カミカゼを制す」 NHK 取材班 角川文庫 (2007)
- 1-4) 「Printed Circuit TechniquesNational」 Bureau of Standards Circular 468 (1947)
- 1-5) 「電気電子機器の接着設計」 英一太 (株)日刊工業新聞社 (1979)
- 1-6) 「接着・粘着のエレクトロニクス分野への応用」 小日向茂 (株)シーエムシー (2012)
- 1-7) 「エレクトロニクス用有機材料」 英一太 (株)シーエムシー (1982)
- 1-8) “Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging:
Materials, processing, reliability and applications”, Y.Li and P. Wong,
Mater. Sci.and Eng: R, Vol.51, Iss.1-3 (2006) pp.1-35
- 1-9) 「エレクトロニクス分野の導電性接着剤技術の動向」、菅沼克昭
エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 12、No1 (2009) pp.79-85
- 1-10) “Isotropic conductive adhesives in electronics”, J.E. Morris
Advanced Adhesives in Electronics (2011), pp.105-136
- 1-11) 「2009 電子回路産業レポート電子回路製造業編」(社)日本電子回路工業会 (2009)
- 1-12) 「金属ナノ粒子とそれを利用した導電ペースト」 中許昌美
日本接着学会誌、Vol.44 , No22 (2008) pp.432
- 1-13) “Recent advances in isotropic conductive adhesives for electronics packaging applications”
Irfan Mir and D. Kumar;
International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 28, Iss. 7, (2008) pp.362
- 1-14) “Effects of shrinkage on conductivity of isotropic conductive adhesives”
D. Lu and C.P. Wong, Int. J.of Adhesion & Adhesives, Vol.20 (2000) pp.189
- 1-15) “Onset of electrical conduction in isotropic conductive adhesives: a general theory”
A. Mikrajuddin, F.G. Shi, S. Chungpaiboonpatana, K. Okuyama, C. Davidson, J.M. Adams
Mater. Sci. in Semiconductor Processing, Vol. 2, Iss. 4, 1 (1999) pp. 309-319
- 1-16) “High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires”
H.P. Wua, J.F. Liua, X.J. Wua, , M.Y. Gea, Y.W. Wangb, G.Q. Zhanga, c, J.Z. Jianga

Int. J. of Adhesion and Adhesives, Vol.26, Iss.8 (2006) pp.617

- 1-17) “Electrical and mechanical properties of electrically conductive adhesives from epoxy, micro-silver flakes, and nano-hexagonal boron nitride particles after humid and thermal aging”; H.W. Cui, D.S. Li, Qi. Fan, and H.X. Lai

Int. J. of Adhesion and Adhesives, Vol.44 (2013) pp. 232-236

- 1-18) 「エレクトロニクス実装による製品の高付加価値化 導電性接着剤「*TK* ペースト」」
市川絢子、電子材料 Vol.49 (2010) pp. 156

第2章 球形フィラーを使用したICAの硬化収縮と導電性発現との関係

2.1 目的

ICAの導電性発現は、課題でも述べたようにバインダ（樹脂成分）の加熱硬化により硬化収縮が発生し、その結果、混合されているAgフィラーの粒子間が短くなり又は互いに接触して導通が確保されると一般的には考えられている^{2-1,2)}。一方で、そのメカニズムだけでは導電性の発現を説明できないことが、開発者などの間では経験的に知られている。

本章では、バインダの収縮と導電性の発現との関係を明らかにすることを目的とした。市販のICAは、機能向上と安定的な使用を目的としており、かなり複雑な組成である。例えば、Agフィラーの表面には解こう剤をコートにしたり、ポットライフを延長する為に、特殊な添加剤を含んだり、導電性を増すために、金属錯体を添加したりしている。しかし、基本的な導電性メカニズムを研究する上で、これらの要因は系を複雑にし、その本質が見えなくなる恐れもある。

そこで本章では、解こう材を使用しない等方性球形Agフィラーを用い、また添加剤なども用いず、それぞれ硬化収縮挙動の異なるバインダと混合したICAペーストを作製し、硬化過程の収縮とその収縮に伴う導電性の発現の経時変化を観察した。また、硬化によるAg粒子間距離の減少やAg粒子同士の接触が導電性発現に寄与しているか収縮と導電性発現、及びフィラーの粒子間距離と関係を調査した²⁻³⁾。

2.2 実験方法および供試材

2.2.1 ICAの作成

上記の目的から、バインダは市販のICAと基本的に同一にし、その上で解こう剤などの添加物を極力用いないなど、系を出来るだけ単純化した。また作成方法も3本ロールミルを使用し市販のICAと同じ分散方法を採用した。

実験に用いた5つのバインダ系の組成及び樹脂、硬化剤の混合比をTable 2.1に示す。A、B、Cの樹脂には同じビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、YL-983U、エポキシ当量180~192、液体、以下Bis-Aと略す）を用い、硬化剤にはそれぞれジシアンジアミド（日本カーバイド工業株式会社製、固体、以下DICYと略す）、ノボラックフェノール（岐阜セラック株式会社製、GPX-41、固体）、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（新日本理化工業株式会社製、固体、以下Me-HHPAと略す）を用いた。D、Eには樹脂にそ

Table 2.1 Binder contents

	Resin	Hardener	Solvent	R/H Mixing ratio (phr)
A	Bisphenol A epoxy	Dicyandiamide	Not mixed	100 / 10
B	Bisphenol A epoxy	Novolak-type phenol	Not mixed	100 / 50
C	Bisphenol A epoxy	Methyl hexahydrophthalic anhydride	Not mixed	100 / 75
D	Resol-type phenolic	Non-mixed	Butyl carbitol	Not mixed
E	Xylene resin	Non-mixed	Butyl carbitol	Not mixed

れぞれレゾールフェノール樹脂（昭和電工株式会社製、BMK-2620、固体）、キシレン樹脂（フドー株式会社製、ザイスターGP-90、固体）を用いた。D、E は自己硬化性バインダであるため硬化剤は混合していないが、樹脂自体が固体であるためフィラーの分散が不可能であるので、溶剤としてブチルカルビトール（以下 BC と略す）に強制分散させた。今回用いた高分子材料の構造式を Fig .2.1 に示す。

フィラーには異方性が無く、解こう剤も付いていない Ag の球形水アトマイズ粉を用い、1 μ m、5 μ m の 2 種類を用意した。それぞれの粉体物性値を Table 2.2 に示す。

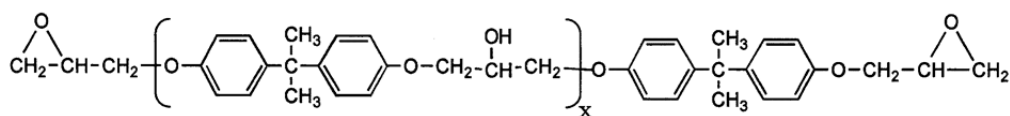
フィラー・バインダの混合比は、バインダに対するフィラーの重量分率をそれぞれ 60、70、80、90 wt%と設定した。

また、各サンプルのフィラー、樹脂、硬化剤を混合した後に粘度調整として BC（Butyl Curbitol:2-2Butoxylethanol）を添加した。それぞれのバインダ及び粒子重量分率のペーストサンプル 30 g に対する添加量は、Table 2.3 に示す。

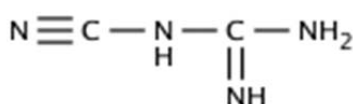
樹脂と硬化剤の混合比は当量計算により求められる。実際に使用した割合は、通常の ICA を模して硬化剤が多めに配合してある。これは、過不足なく硬化させるためと促進剤を入れていないためである。

Table 2.2 Character of Ag powders used in this research

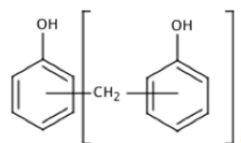
	1μm	5μm
Average particle diameter [μm]	1.49	6.50
Tap density [Mg/m ³]	3.76	5.15
Specific surface [m ² /g]	0.79	0.20



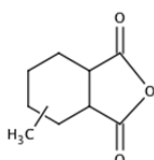
(a) Bisphenol A epoxy resin used in A, B and C



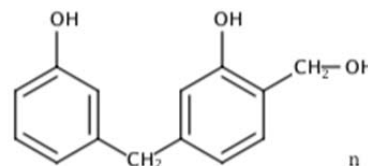
(b) Dicyandiamide hardner used in A



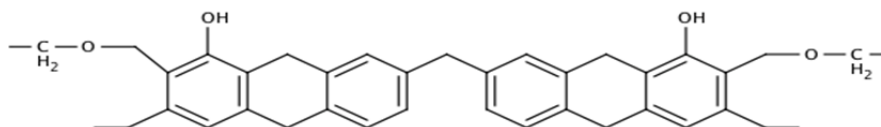
(c) Novolak-type phenol hardner used in B



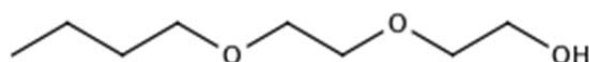
(d) Methyl hexahydrophthalic anhydride hardner used in C



(e) Resol-type phenolic resin used in D



(f) Xylene resin (oligomer) used in E



(g) Butyl carbitol

Fig. 1.3 Chemical structure of resin and hardner used in this research

Table 2.3 Mixing ratio of butyl carbitol in each binder [g] (per 30g paste sample)

Filler particle diameter		1μm				5μm			
Filler weight ratio [wt%]		60	70	80	90	60	70	80	90
Binder	A	2.5	0.5	2.5	4.5	0	0	1.0	1.5
	B	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	C	2.5	2.5	0.5	0.5	2.5	2.5	1.25	0
	D	0	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0	0

PHR(per hundred resin)配合の計算方法を、以下に示す²⁻⁴⁾。

樹脂の分子量を M_r 、硬化反応に寄与する活性官能基（エポキシ系樹脂の場合であれば、分子末端のエポキシ基が該当）の数を n_r 、硬化剤の分子量を M_h 、エポキシ基と硬化反応に寄与する活性水素数を n_h とすると、エポキシ当量 E_e 、活性水素当量 E_h は、

$$E_e = \frac{M_r}{n_r} \quad (2.1)$$

$$E_h = \frac{M_h}{n_h} \quad (2.2)$$

で表される。この E_e と E_h の比率は、樹脂化合物 1 分子における 1 つの末端官能基あたりの分子量と対応する硬化剤化合物 1 分子における 1 つの末端官能基あたりの分子量を表している。例えば、代表的なビスフェノール A 型エポキシ樹脂は両末端にエポキシ基を持っているのでエポキシ当量（エポキシ基を 1 g 当量含むエポキシ樹脂の重量：WPE）は分子量の半分である。 $n=0$ (n =繰り返し単位)なら分子量 340 でエポキシ当量は 170g/eq となる。このためこれが樹脂、硬化剤の重量比となる。したがって、樹脂 100g あたりの硬化剤の質量は、

$$phr = \frac{E_h}{E_e} (g) \times 100 \quad (2.3)$$

で計算できる。活性水酸基当量も同様に考えられる。なお、DICY は、副反応を生じ、この副反応物が更にエポキシ樹脂の硬化に預かる連鎖反応的な硬化がされるため、必ずしも硬化当量の通りにはいかない。硬化当量より少ない量でも硬化が可能である。

樹脂、硬化剤及び希釈剤、Ag 粒子を秤量し 3 本鉄/モリブデンロール（榊井上製作所 S-2/6 型）で混練した。出来上がった ICA をさらに自公転ミキサーで 2200 回転/min で 1 分間かけ脱泡と再分散させた。こうして作成した ICA サンプルは常時冷凍保存し、使用する際に

は密閉を保ったまま室温に戻し、水分の混入を防いだ。

以上より、本研究ではバインダ 5 系統に対し、フィラーがそれぞれ 2 種類、そして重量分率が 4 種類の合計 40 の Ag 樹脂ペーストサンプルを準備した。表記方法は、例えばバインダ A のフィラー径が $5\mu\text{m}$ 、フィラーの重量分率が 90 wt% の Ag 樹脂ペーストサンプルの場合 A_{5,90} と表し、他の試料もそれにならって記述した。

このようにバインダ系、フィラーの粒径およびフィラー・バインダの重量分率をパラメータとする ICA トサンプルを用いて、導電性を発現する要因について評価した。

2.2.2 導電性評価用サンプルの作成

本実験で用いた 3 本ロール、印刷機、基板パターンを Fig .2.2~Fig. 2.4 に示す。導電性評価サンプルは、1 インチ ($2.54\text{cm} \times 2.54\text{cm}$) のアルミナ基板（株京セラ 98%アルミナ）を使用し、其の上に Ag/Pd の 850°C 焼成による電極パターンを作り、電極パターンを跨いで ICA ペーストを印刷した。印刷には #250 金属メッシュスクリーンを使用し ICA の平滑化を試みた。印刷膜厚は抵抗値のバラツキに影響が有るため $25 \pm 5\mu\text{m}$ とした。この試料を 150°C 、 200°C で各々、電気炉内・AIR 中で硬化し、電気抵抗率を測定した

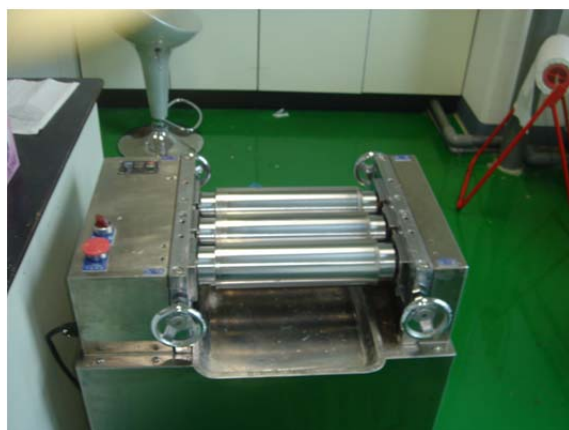
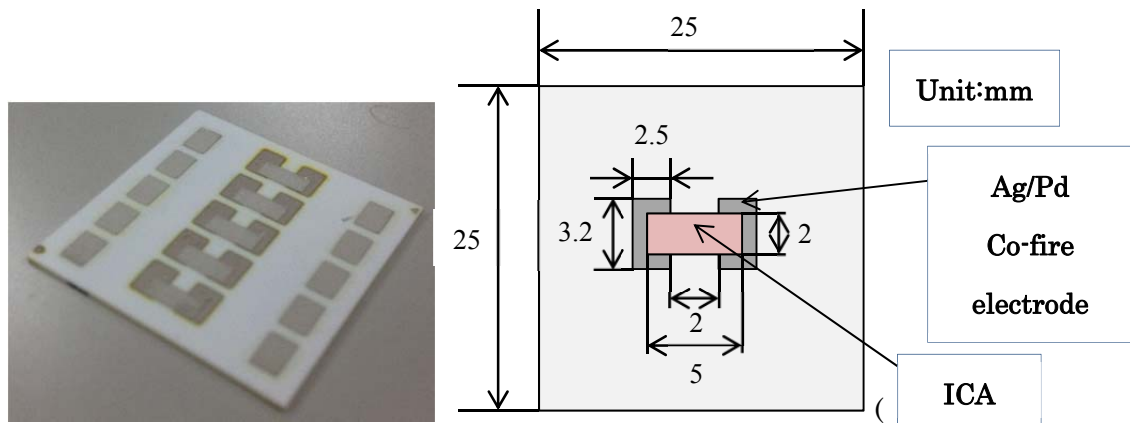


Fig. 2.2 Third Rolls milling machine



Fig .2.3 Printing machine



(a) ICA sample on alumina substrate

(b) ICA sample pattern

Fig.2.4 ICA sample and substrate for measurement of volume resistivity

2.2.3 体積抵抗率測定方法

電気抵抗値 R は体積抵抗率 ρ 、試料の長さ L 、断面積 S 、幅 W 、膜厚 t を用いて次式で表される。尚、用いた試験基板は L と W の比を 1:1 としているので t のファクターによる。

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{t \cdot W} \quad (2.1)$$

したがって体積抵抗率 ρ は電圧 V 、電流 I を用いて、

$$\rho \neq \frac{W}{L} \cdot R \cdot t = \frac{W}{L} \cdot \frac{V}{I} \cdot t \quad (2.2)$$

となる。本実験では抵抗率測定器と膜厚計（㈱東京精密 サフコム 130A）を用いて体積抵抗率を求めた。

抵抗率測定には四探針法低電流印加方式を採る抵抗率計（三菱化学アナリティック、MCP-T610）を用いた。四探針法による測定では、試料サイズ、測定位置が任意のため、試料内部に広がった電界エネルギーが試料の大きさ、測定位置により変化し、電界エネルギーの密度が変化する。この電界エネルギーの密度の変化分を見越して正確な抵抗率を求めるためには抵抗率補正係数 RCF を用いる必要がある。よって四探針法測定による抵抗率は次式のように表される。

$$\rho = \frac{W}{L} \cdot \frac{V}{I} \cdot RCF \cdot t = \rho_{f,RCF} \cdot t \quad (2.3)$$

この RCF の項はポアソンの式を厳密に解くことで求められるが、この抵抗率計は、自動で演算を行ってくれる機能があり、プローブを設定した測定位置に押し当てるとのみで、

$\rho_{f,RCF}$ を求めることができる。そこで測定位置を Ag 樹脂ペーストサンプル硬化物の表面 5 点を設定し 150℃と 200℃の 2 条件で室温から 12℃/分の昇温で、その硬化温度で 1 時間定温保持し硬化させその後、炉外に取り出し自然放冷した。

抗率計で測定した 5 点と同位置で膜厚を測定し、ICA 硬化物の体積抵抗率を測定した。膜厚 t の測定にはデジマチックインジケータを用いて、印刷がされていない箇所を零点を合わせ、抵抗率計にて指定した 5 点と同様の位置での膜厚を測定した後、Ag 樹脂ペーストサンプル硬化物に四探針プローブを押し当て、各サンプルの体積抵抗率を測定した。

2.2.4 熱分析

ICA の硬化確認は熱重量測定 (TG-DTA) と示唆走査熱量 (DSC) でその加熱変化挙動を測定した。TG-DTA (株式会社リガク TG8120) は標準試料にアルミナパンを用い、RT~300℃、12℃/min で昇温、AIR 中で測定した。DSC (株式会社リガク TG8120) も同様の条件で測定した。

2.2.5 硬化収縮測定

樹脂の硬化における体積収縮率は密度、体積、の変化を捉え測定する方法が知られている。一般的には熱機械分析 (TMA) 法が用いられる。ICA は其の性状から、加熱硬化温度前は、粘性の高い液体、加熱硬化中はゲル状~疑似個体、加熱硬化後は個体の状態へと変化する。TMA 法は、この状態を的確にとらえるために、自立系の柱状サンプルに垂直プローブを接触させ静荷重と雰囲気温度を制御して体積変化を測定する。しかしこの法では液体~個体まで連続して変化する状態を捉えることが出来ず、ただ最終の硬化状態を測定するのみである。DMA (動的粘弾性装置) やレオメータにおける測定も可能であるがゲル化した後の膨張収縮を測定するのは、やや難がある。

本研究ではセンテック(株)が新たに開発したレーザー変位計を利用した非接触式の硬化収縮応力測定装置を使用した。サンプル、測定装置および測定概要を Fig .2.5~Fig .2.8 に示す。サンプルホルダにスライドガラスを置き、その上にテフロンリングを乗せる。このテフロンリング内に導電性接着剤を入れると、その導電性接着剤はテフロンリングにより横方向への膨張、収縮を生じることができず高さ方向へのみ変化が見られることになる。

サンプルホルダ全体を装置に取り付けると、直下のサンプルホルダを受ける金属台内に存在するヒータが熱源となりこれによって加熱温度のコントロールを行い、熱電対で温度

の検出を行う。熱伝導による熱流によって導電性接着剤サンプルは加熱され硬化反応が進行する。冷却時にはサンプルホルダを受ける金属部内に冷却水を循環させる。

ICA サンプルの直上にレーザー変位計が設置されており、非接触で縦方向のみに変化する硬化反応に伴う経時的な体積変化を上方から 1 次元的に測定する。横方向への変位量が無く面積が一定であるので、高さ方向の変位量を測定することができる。収縮率 R_s は体積変化で表すことができるので ICA サンプルの初期体積を V_I 、測定中のある時刻における体積を V とすると

$$R_s = \frac{V_I - V}{V_I} \times 100 \quad (2.13)$$

で表され、Z 軸方向の初期樹脂変位量を $d_{r,I}$ 測定中のある時刻における樹脂変位量を d_r 、xy 平面の Ag 樹脂ペーストサンプルの面積を S とするとテフロンリング内に入れられた ICA サンプルは xy 平面方向の変位は無いことから

$$R_s = \frac{d_{r,I} \cdot S - d_r \cdot S}{d_{r,I} \cdot S} \times 100 \quad (2.14)$$

$$R_s = \frac{d_{r,I} - d_r}{d_{r,I}} \times 100 \quad (2.15)$$

となる。レーザー変位計は測定値 M を測定しており、これは樹脂変位量 d_r とスライドガラスのベース変位量 d_b を用いて

$$M = d_r + d_b \quad (2.16)$$

$$d_r = M - d_b \quad (2.17)$$

となり、初期樹脂変位量についても同様に

$$d_{r,I} = M_I - d_{b,I} \quad (2.18)$$

となる。この測定装置を用いて室温から 200℃への昇温過程を 15 分間、200℃保持過程を 1 時間行った後、急冷させる温度プロファイルについて測定を行った。

また、この装置はレーザー変位計をロードセルに取り替えることで、熱履歴を受ける樹脂の収縮応力測定が行える。この装置を用いて、室温から 200℃への昇温過程を 15 分間、200℃保持過程を 1 時間行った後、急冷させる温度プロファイルにて測定を行った。

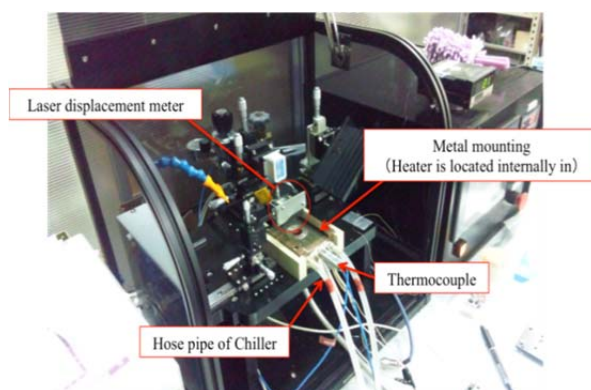


Fig.2.5 Appearance of apparatuses to measure expansion and shrinkage of ICA

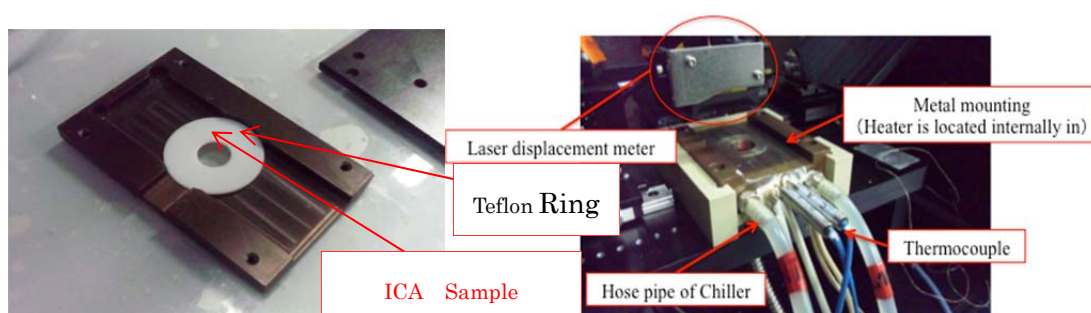


Fig .2.6 ICA sample

Fig. 2.7 Measure unit

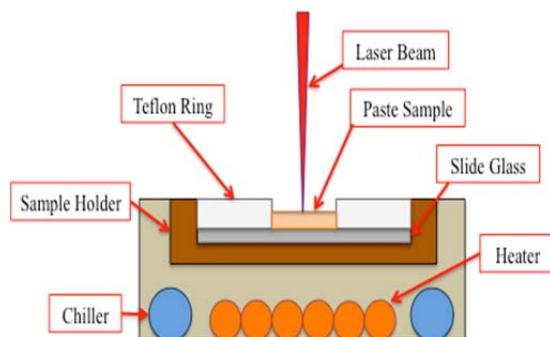


Fig. 2.8 Schematic mechanism to measure expansion

2.3 実験結果

2.3.1 導電性評価

試験に供した ICA サンプルの導電性発現の状態を調べた。200℃、1 時間で硬化させた体積抵抗率の測定結果を Table 2.4 に示す。実験に用いた抵抗率計は測定使用範囲が $10^6 \Omega$ 以下であるため、導通が確認できたものは B_{5.90}、D_{5.80}、D_{5.90} の 3 サンプルのみであった。A、C、E はこの条件では導通は確認できなかった。また、Fig .2.9 に ICA (A_{5.90}、B_{5.90}、D_{5.90}) の加

熱温度と抵抗値の結果を示す。硬化が進行すると急激に導通が発現することがわかる。この図では A₉₀ は硬化温度が高いながら測定はできた。硬化剤のジシアンジアミドが分解により 3 級アミンを発生させそれが触媒となり硬化が進んだものと思われる、DICY の溶融温度は 200℃以上である。

これらの実験結果からは、バインダの硬化系が導電性の発現に影響があることが言える。しかし、その硬化反応過程で生ずる分解や結合による化学的要因なのか収縮・ガラス転移点等の物理機械的要因なのか、具体的な要因は不明である。

Table 2.4 Result of measured volume resistivity of ICA with various binder, filler diameter and weight ratio

Filler particle diameter		1μmφ				5μmφ			
Filler weight ratio [wt%]		60	70	80	90	60	70	80	90
Binder	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	3.91×10^{-5}
	C	—	—	—	—	—	—	—	—
	D	—	—	—	—	—	—	5.06×10^2	9.71×10^{-4}
	E	—	—	—	—	—	—	—	—

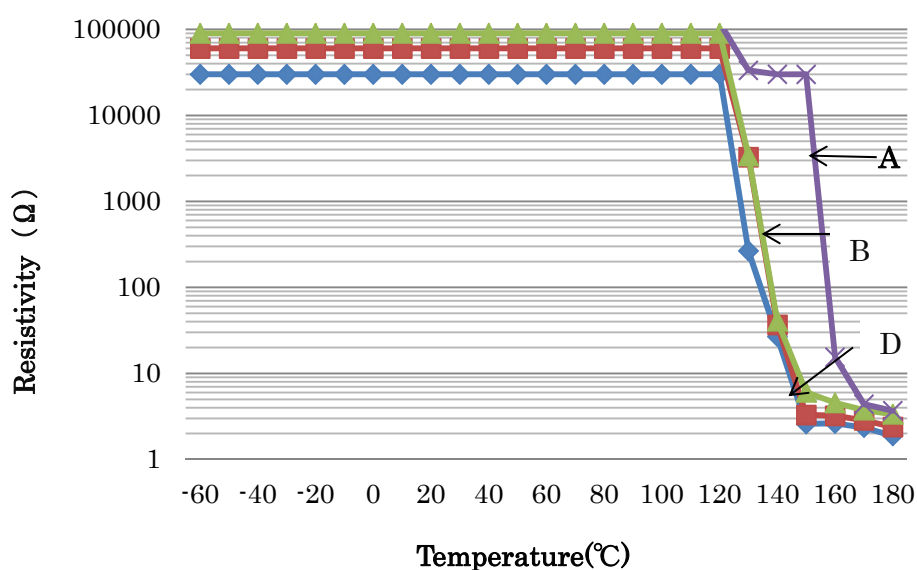
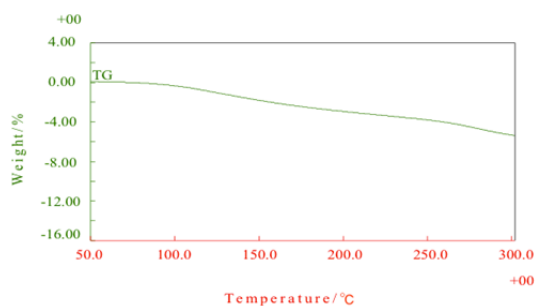


Fig.2.9 Heating temperature and resistance of ICA

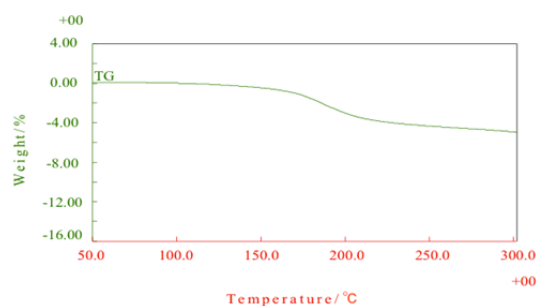
上記のように、加熱により硬化反応率が影響を受け、バインダ自身の硬化にバラツキが生じ、2次的に導通を妨げている場合も考えられる。もし、導電性発現に物理的的最大要因の1つである収縮率の影響が関与しているなら導通の発現したA、C、Eは硬化収縮率がB、Dに比べ多いはずである。A、B、Cのバインダは共有結合により3次元架橋構造を取り強固であり一般に、エポキシ樹脂の硬化収縮率は5%前後と言われている。一方D、Eのバインダは付加反応、又は縮合反応により2次元網目構造を取り、膨張・収縮率もA、C、より多いと考えられる。また、フィラーの相関にあるバインダ固有の体積固有抵抗もABCが約 $10^{14}\Omega\text{cm}$ に対しD、Eでは約 $10^{12}\Omega\text{cm}$ であった。バインダ樹脂とフィラーのパーコレーション閾値は、バインダに対し60~70wt%とされており²⁻⁵⁾、本実験の90wt%のAg含有では抵抗値が発現しても良いはずである。DとEはともにフェノール樹脂に近いケトン樹脂のバインダを使用しているが、導電性の発現は異なり、Dが導電性を発現しEが導電性を発現した。この違いは硬化過程の違い、あるいは硬化過程におけるフィラーとバインダとの間に何がしかの反応による影響の可能性がある。

2.3.2 熱分析による硬化挙動の調査

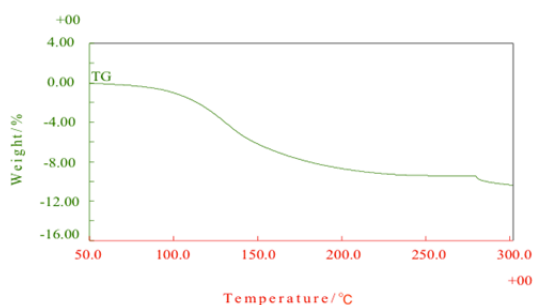
ここで、導通が発現したICAを中心に50℃~300℃まで熱重量(TG-DTA)測定を行った。その結果をFig. 2.10に示す。これを見ると導通が発現するB_{5,90}、D_{5,90}は≒100℃以下で目立った重量減少は確認されないが、C_{5,90}、E_{5,90}とも100℃以上から顕著な重量減少が確認された。B_{5,90}は温度に対し比較的なだらかな重量減少を示した。これは急激な反応が生じていないことを意味する。従って硬化収縮も少ないと思われる。D_{5,90}とE_{5,90}はバインダが類似の系であるため、TG曲線が良く似ている。しかしバインダが類似の系であるにも関わらず、この導通の発現のしかたが異なる。この相違は、アルコール性のOH、フェノール性のOHの含有量と反応生成物の違いであると考えられ、詳細は第5章で考察する。ここでは顕著なエポキシ硬化物の熱分解は確認されない。また、130℃近傍での重量減少は、非反応性溶剤として粘度調整為にくわえられたBC(B.P ≒260℃)、最初から混在している低沸点不純物(例えばEの材料にはホルムアルデヒド、フェノールが含まれている)、および多少の反応生成物である。次にDSCでの熱量変化を測定した。その結果をFig. 2.11に示す。硬化反応の発熱、乖離・蒸発反応は吸熱に働く。D、Eが150℃近傍で吸熱を示しているのは溶剤のBCの蒸発だと思われる。BCの沸点はもっと高い温度であるが、フェノール、ホルムアルデヒドと共沸反応を生じ蒸発温度が低くなったと考えられる。C_{5,90}を除く3グラフ



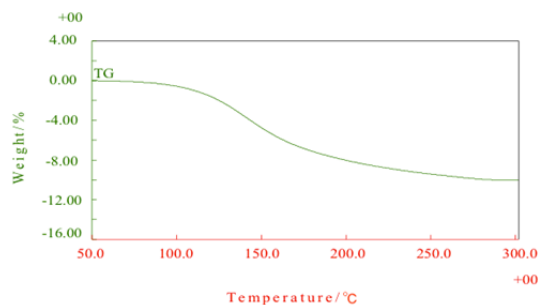
(a) B_{5,90}



(b) C_{5,90}



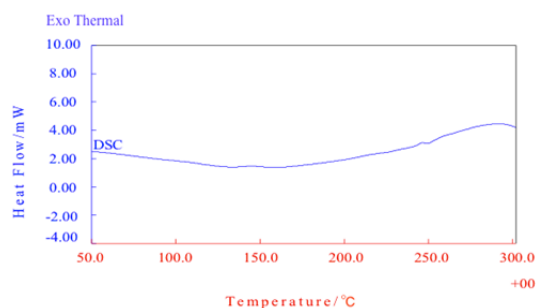
(c) D_{5,90}



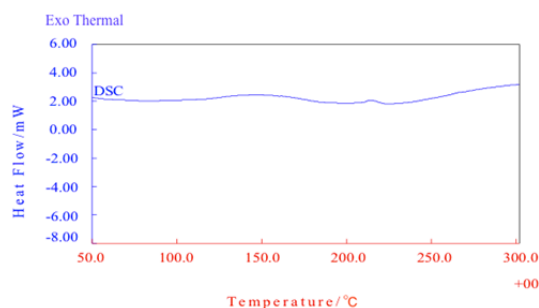
(d) E_{5,90}

Fig. 2.10 Results of TG-DTA (Continuous heating)

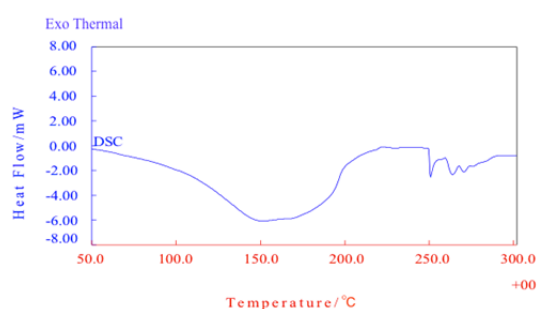
からは、顕著な発熱ピークが見られないが、これは硬化反応が生じていないことをしめすのではなく、硬化反応に伴う発熱ピークが BC の吸熱ピークと重なって相殺され、結果吸熱ピークとして現れたためと考えられる。実際、測定後のサンプルを見ると完全にガラス化した。このため、具体的な硬化開始温度は特定できなかった。



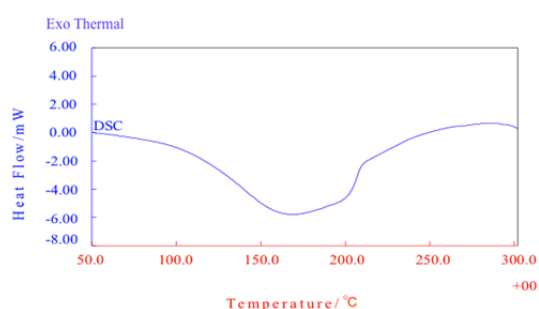
(b) B_{5,90}



(c) C_{5,90}



(d) D_{5,90}



(e) E_{5,90}

Fig.2.11 Results of DSC during heating

2.3.3 収縮率・内部応力の測定

レーザー変位計を用いて ICA の収縮率と導電性発現の関係を調べた。200℃では硬化が完了しない A を除く、B_{5,90}、C_{5,90}、D_{5,90}、E_{5,90} の4つについて室温から 200℃まで 15 分で昇温、200℃で 1 時間保持、その後室温まで急冷のプロファイルを行った。ベースラインを Fig. 2.12 の様に求め、補正した結果を Fig. 2.13 に示す。この結果、B_{5,90} は一度も膨張には転じず、加熱と共に一定の割合で収縮し 200℃保持中でも徐々に収縮、その後一定となり最終的な収縮率は約 20.9%であった。C_{5,90} は 200℃まで加熱とともに収縮しその後 200℃に達するとほぼ一定となり、最終収縮率は約 26.4%となった。導通が発現した D_{5,90} は、室温から 120℃まで急な収縮が生じ、その後 170℃近傍で大きな収縮が観察され、200℃保持中はほぼ一定の割合で収縮が生じ最終収縮率は約 41.8%であった。E_{5,90} は 100℃近傍から収縮が顕著になり、200℃保持に入るところで大きな収縮がみられた。その後 200℃保持では徐々に収縮し最終的な収縮率は 45.9%となった。また B_{5,90} については応力測定も行った結果を Fig. 2.14 に示す。B_{5,90} の最終的な圧縮応力は約 41.3kPa であった。

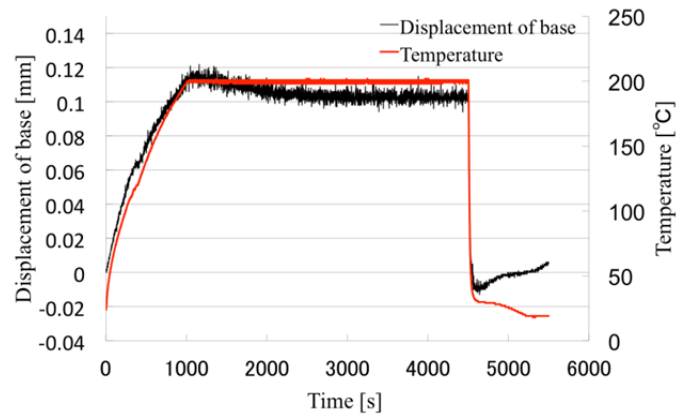
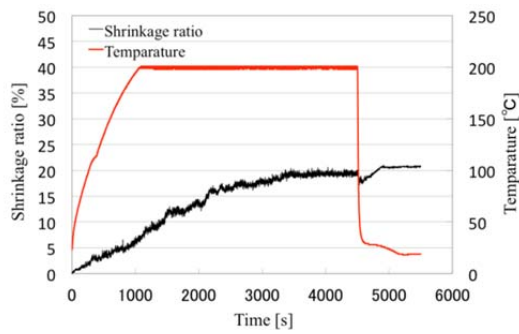
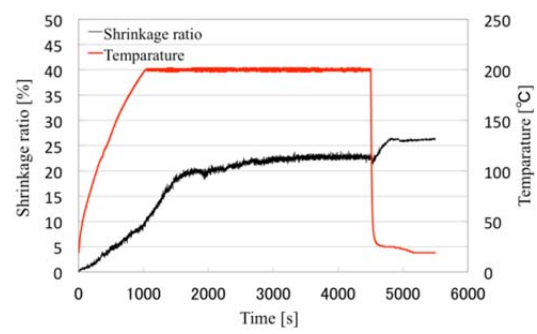


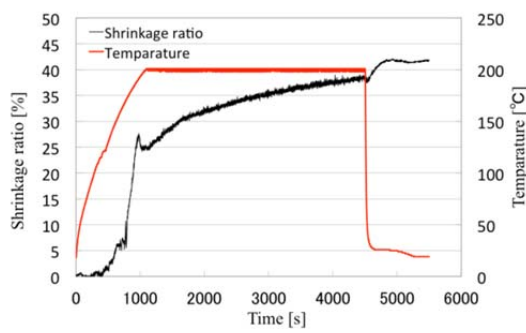
Fig .2.12 Displacement of base line



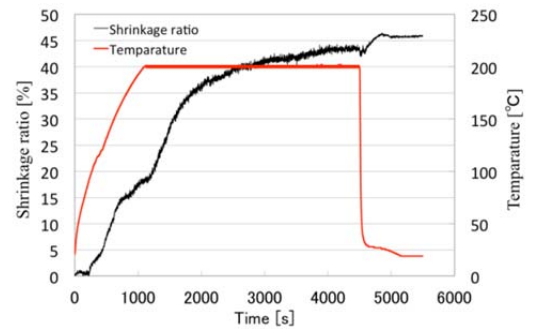
(a) B_{5,90}



(b) C_{5,90}



(c) D_{5,90}



(d) E_{5,90}

Fig .2.13 Results of shrinkage ratio for each ICA

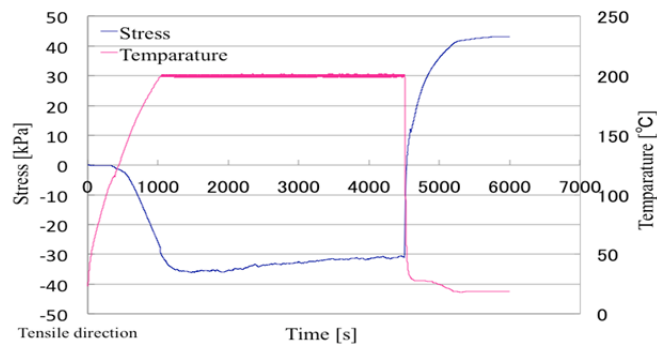


Fig .2.14 Result of measuring internal stress of B_{5,90}

2.3.4 導電性の経時変化測定

ICA の加熱硬化過程による導電性の経時変化を測定するため、まず予備実験として電気炉に入れたアルミナ基板の温度追従性試験（ベースライン）を取った。室温状態の電気炉内に予め基板を入れ、室温から加熱速度 12 °C/min で 15 分間定速昇温して 200°C に到達とともに 200°C 定温保持したときの温度測定結果を Fig .2.15 に示す。これより ICA 抵抗値と経時変化の同時測定を行った。サンプルは収縮率測定と同じ B_{5,90}、C_{5,90}、D_{5,90}、E_{5,90} を用いた。各サンプルで得られた直流電流値の結果を Fig. 2.16 に示す。また、これを電気抵抗変化に換算しなおした結果を Fig .2.17 に示す。

導電性が発現しなかった C_{5,90}、E_{5,90} は測定中一度も導電性がなく電流を検出できなかったのに対し、B_{5,90}、D_{5,90} は時間変化に対して電流を測定できた。さらに B_{5,90}、D_{5,90} の 2 サンプルで電流が流れ始めるタイミングが異なり、電流値＝抵抗の変化の挙動も異なった。すなわち B_{5,90} は加熱開始 180 秒後ほどで電流が流れ始め、約 600 秒で一度ピークを迎える。その後徐々に電流値は低下するが、約 2100 秒から冷却までは約 30 mA 程度で安定し、冷却直後に急激に電流値が大きくなった。それに対し D_{5,90} は加熱開始から 1300 秒後で電流が流れ始め、その後冷却まで徐々に電流値が大きくなった。冷却直後は B_{5,90} と同様に急激に電流値が大きくなる現象が見られた。

次に経時変化測定と収縮率のベースラインの関係を Fig.2.18 に示す。また、収縮率測定時の温度プロファイルと抵抗の経時変化測定時の温度プロファイルのベースと比較し、B_{5,90}、D_{5,90} の 2 サンプルについて、それぞれの時間変化と電流値変化を Fig.2.19 に示す。

ここに示す B_{5,90} では収縮率が初期の 1% にも満たない段階で導電性が発現しており、収縮率とは関係がなく電流値のピークが生じた。逆に収縮率が大きいにも関わらず電流値が減少することも確認された。

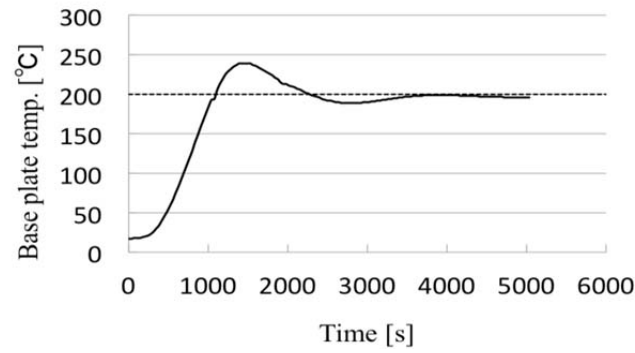


Fig.2.15 Result of thermal following capability test

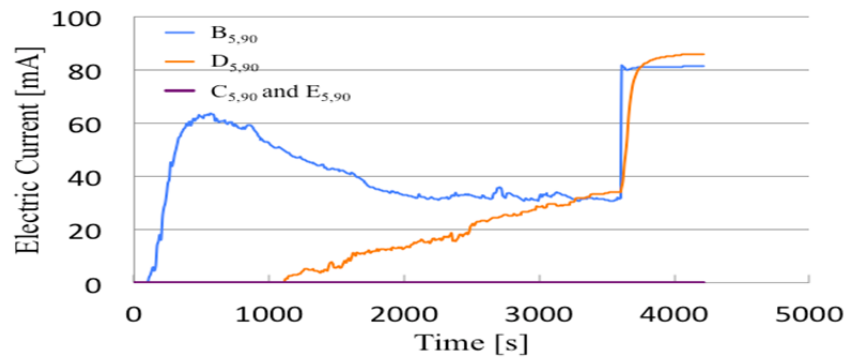


Fig.2.16 Changes in electric current during aging for each paste sample

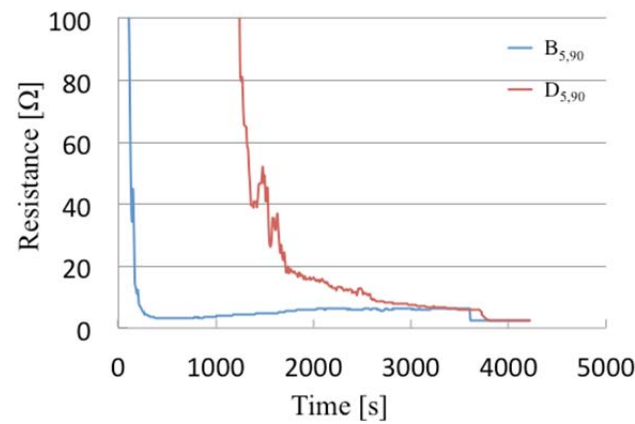


Fig .2.17 Changes in resistance of each paste sample during aging

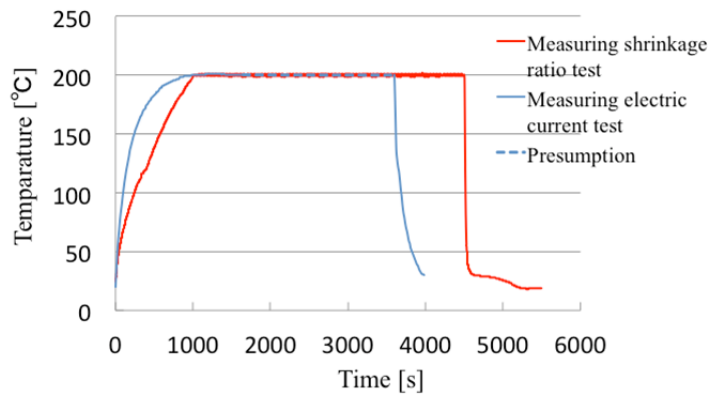
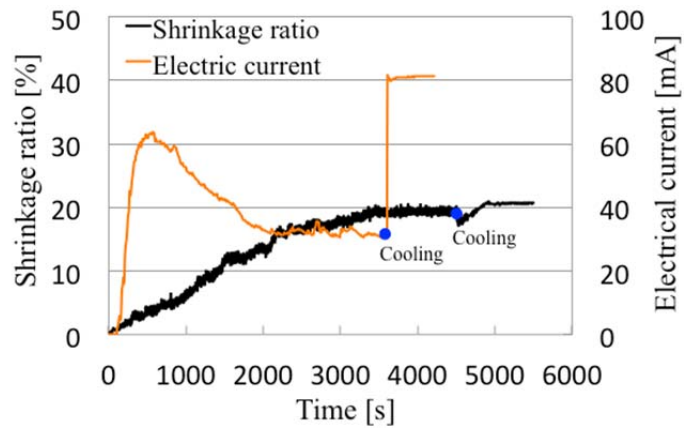
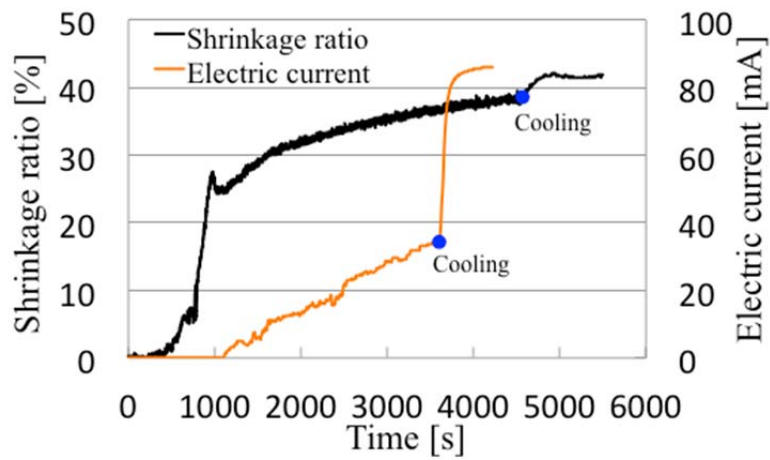


Fig .2.18 Changes in shrinkage and electric current during thermal cyle for base line



(a) B_{5,90}



(b) D_{5,90}

Fig.2.19 Changes in shrinkage and electric current during thermal cycle

以上のように電流値と収縮率の変化の挙動は必ずしも一致しておらず、バインダの収縮と導電性の発現は相互に関係していないことが考えられる。しかし、冷却時に電流値が急激に大きくなることから、少なくとも冷却収縮による抵抗値の減少は認められ、バインダの収縮と導電性の発現は完全に関係がないというわけではない。このことから、B_{5,90} の加熱過程における導電性発現メカニズムはバインダの収縮ではなく、また別の要因が支配的であると言える。一方、D_{5,90} の導電性の発現のタイミング、まえに述べた溶剤の蒸発による収縮率の急激な増加にあたる時である。導電性の発現が見られてからは収縮率と増加とともに電流値が増加しているように見られる。しかし、E_{5,90} は D_{5,90} と収縮率が類似した挙動を示しているため、バインダの収縮が支配的ではないと言える。

加熱冷却終了時の体積抵抗率と最終収縮率の関係を Table 2.5 に示す。通説のとおり、ICA がバインダの収縮によって導通に差が生じるのなら、バインダの収縮によってフィラー粒子間距離が小さくなるため導電パスが生じ易くなり導電性が発現するはずである。しかし今回の結果からは収縮率と導電性発現の間に相関は見られなかった。単純に熱収縮のみが導電性の発現に寄与しているのではなくそれ以外の要因が関わっていることを示唆している。

Table 2.5 Final shrinkage ratio and volume resistivity

Sample	B _{5,90}	C _{5,90}	D _{5,90}	E _{5,90}
Final shrinkage ratio [%]	20.9	26.4	41.8	45.9
Volume resistivity [Ω m]	3.91×10^{-5}	0 (導通せず)	9.71×10^{-4}	0 (導通せず)

2.3.5 フィラーの接触が導電性に及ぼす影響

ここで、Ag フィラーの接触による導電性の発現について考察するため、Ag フィラーの圧粉体を加圧し、フィラー間の距離を小さくし、フィラー同士の接触をやすくしたときの導電性の変化を調べた。本実験に用いたアトマイズ平均粒径 Ag 粉 $1 \mu\text{m}\phi$ と $5 \mu\text{m}\phi$ を加圧・圧粉体とした場合の体積低抵抗と印加圧力の関係を Fig .2.20 に示す。低加圧では $5 \mu\text{m}\phi$ に比べ $1 \mu\text{m}\phi$ の方が体積抵抗は小さく約 10MPa を境に $5 \mu\text{m}\phi$ の体積抵抗率の減少は大きくなった (B₉₀ は最終内部応力 41.3kPa であった)。米国の Ag 粉メーカー技術者 Ernest らの論文によれば Ag フレークのサイズは $\approx 5 \mu\text{m}$ が最適といわれている²⁻⁶⁾。

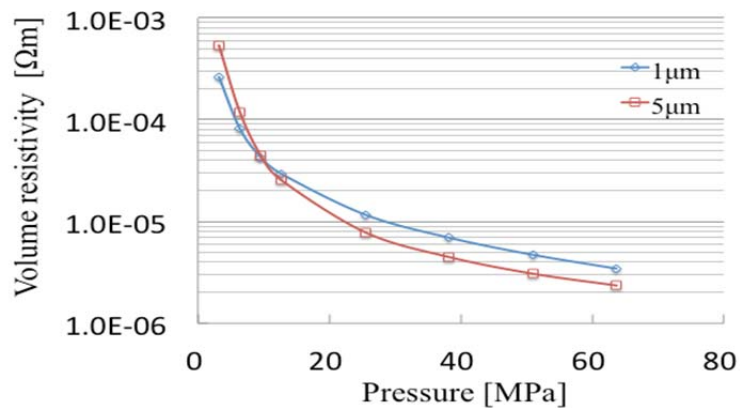


Fig .2.20 Changes of volume resistivity of Ag filler compacts by loading pressureResult of

本実験のICAでは $5\mu\text{m}\phi$ と $1\mu\text{m}\phi$ のフィラーを用いたが、 $1\mu\text{m}\phi$ のものは粒子径のみが異なる $B_{5.90}$ $B_{1.90}$ を例に $B_{5.90}$ の体積抵抗率は $3.91\times 10^{-5}\Omega\text{m}$ であり $B_{1.90}$ については測定限界 ($\geq 10^6\Omega\text{m}$) である。この差は約 $10^{11}\Omega\text{m}$ 以上存在する。応力測定においてBのサンプルは最終的に43.1kPaでありこれが内部応力とすると $5\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ の体積抵抗率の差は約 $1.96\times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ であり、Ag粒子の含有量を加味しても $10^{11}\Omega\text{m}$ との差は大きい。このことは、導通の発現がフィラーの接触だけでは説明がつきにくいことを意味している。

2.3.6 フィラー間距離と導電性発現との関係

ICA硬化物を、FE-SEM（日本電子株式会社製、SM-7001）を用いて断面の組織観察を行った。また、その画像を白黒反転し2値化して粒子間距離を調査した。 $D_{1.90}$ 、 $B_{5.90}$ についての観察結果をそれぞれFig.2.21 および Fig.2.22 に示す。

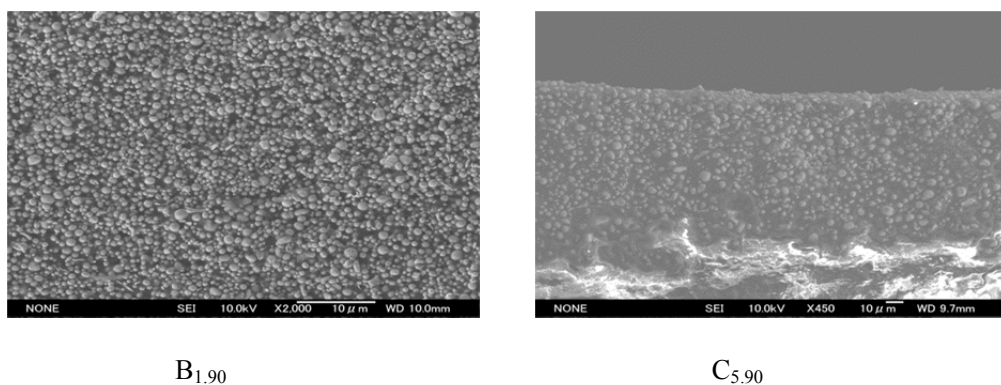


Fig .2.21 SEM images of cross-section of cured ICA

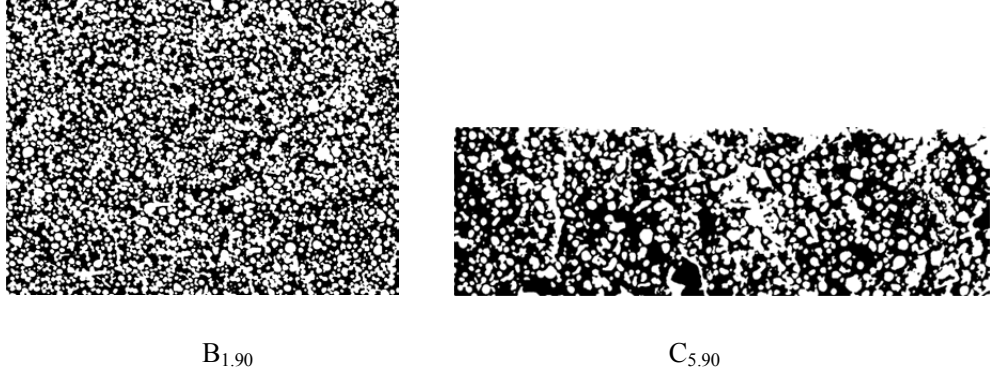


Fig .2.22 Binary images of cross-section of cured ICA

総粒子数を N 、画像全体の面積を S 、粒子の面積率を α 、バインダ部の総面積を S_b 、フィラー部の総面積を S_f 、粒径を r 、フィラー間距離を L とし、モデルを **Fig .2.23** に示す。このモデル図において、点で表される部分は粒子が含まれていると考える **2-15**。

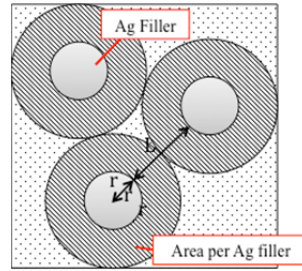


Fig 2.23 Model to calculation of interfiller distance

粒子 1 個当たりのバインダの面積は、

$$S_b \times \frac{1}{N} \quad (2.4)$$

で表され、 $N = \frac{S_w}{\pi r^2}$ であるので、以下の通りとなる。

$$\frac{S_b}{S_w} \pi r^2 \quad (2.5)$$

この面積は Fig. 2.23 中の斜線部に当たる。この斜線部は、 N が大きいことから近似的に

$$\pi \left(\frac{L}{2} + r \right)^2 - \pi r^2 = \frac{S_b}{S_w} \pi r^2 \quad (2.6)$$

とできる。これを変形して

$$L^2 + 4rL - \frac{4S_b}{S_w} \cdot r^2 = 0 \quad (2.7)$$

L についての二次関数であるので、

$$L = -2r \pm \sqrt{4r^2 + 4r^2 \cdot \frac{S_b}{S_f}} \quad (2.8)$$

$$L = 2r \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{S_b}{S_f}} \right) \quad (2.9)$$

$$= 2r \left(\sqrt{\frac{S_b + S_f}{S_f}} - 1 \right) \quad (2.10)$$

$$L = 2r \left(\sqrt{\frac{S}{S_f}} - 1 \right) \quad (2.11)$$

$L \geq 0$ より、画像処理にて求めたフィラー面積率を α とすると、 $S_f = \alpha S$ であるので (2.3.8) 式は、以下の通りとなる。

$$L = 2r \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} - 1 \right) \quad (2.12)$$

この式を用いてフィラー間距離を算出した結果を、導通の発現とあわせて Fig.2.24 示す。この結果を見ると粒子間距離がほぼ同じで含有率が同等のものでも、導電性発現に差異が生じていることがわかる。 $D_{5,90}$ 、 $F_{5,90}$ は導通が発現しているものの、粒子間距離がほぼ同じ $F_{5,90}$ では導通が発現しなかった。粒子間距離が大きくても導通が発現しているものもあった。このことは、導電性を発現するフィラー間距離の限界値 (パーコレーション閾値) がバインダ種類により変わることを示しており、バインダ成分が何らかの化学的反応によって導電性発現に寄与している可能性がある。

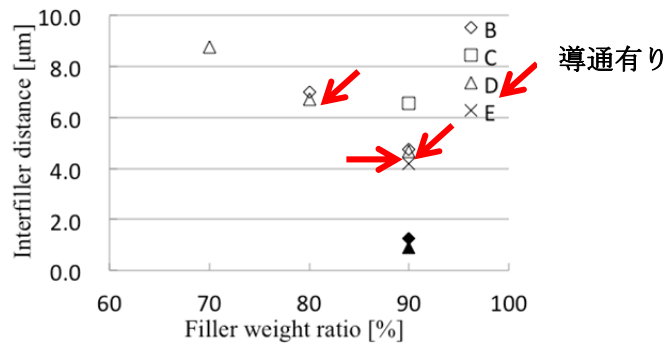


Fig .2.24 Relation between calculated interfiller distance and emerge of resistivity (red arrows)

2.4 まとめ

本章では、解こう材を使用しない等方性球形 Ag フィラーを用い、また添加剤なども用いず、それぞれ硬化収縮挙動の異なるバインダと混合した ICA ペーストを作製し、硬化過程の収縮とその収縮に伴う導電性の発現の経時変化を観察した。また、硬化による Ag 粒子間距離の減少や Ag 粒子同士の接触が導電性発現に寄与しているか収縮と導電性発現、及びフィラーの粒子間距離と関係を調査した。得られた結果を以下にまとめる。

1. ICA の硬化過程における膨張・収縮と導電性発現の間には、必ずしも密接な相関関係は認められなかった。
2. フィラー間距離と ICA の導電性発現にも相関は認められなかった。
3. 導電性を発現するパーコレーション閾値はバインダ種類により変化し、バインダ成分が導電性発現に寄与する可能性があることが明らかとなった。

参考文献

- 2-1) 「Recent dances of Conductive as Lead-free alternative in electronic packaging Materials processing, Reliability and application」 YiLi, and C.P.Wong , Material Science and Engineering R, Vol.51, (2006), pp.1-35
- 2-2) 「Effect of shrinkage on conductivity of isotropic conductive Adhesives」 , Daoqiang Lu and C.P.Wong, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol.20, (2000), pp.189-193.
- 2-3) 「導電性接着剤における導電性発現機構の影響因子に関する研究」 白木義彦、小日向茂、井上雅博、上西啓介, Mate2014 「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」 シンポジウム論文集, Vol.20, (2014), pp.261-266
- 2-4) 「新エポキシ樹脂」 垣内弘、 榎昭晃堂、 (1985) ,pp.312-314.
- 2-5) 「Electrical Conductive Characterisycs of Anisotropic Conductive Adhesive Particles」 , G.B.Dou, Y.C.chan, and J.Liu, , Journal of Electronic Packaging, Vol.125, No.4 (2003) pp.609-616.
- 2-6) 「Silver Flakes for state of the art conductive adhesive applications」 E.M.Jost, K. McNeilly and P.Sexton, Proceedings on the 7th International Microelectronics Conference, Yokohama, Japan, (1992) pp.422-428.

第 3 章 ICA の収縮と導電性発現との関係におよぼす粒子の形状と
バインダの影響

3.1 目的

前章では球状フィラーを用いた ICA について、その膨張収縮と導電性の発現の間には明白な相関がないとの結論に至った。本章では、体積変化以外に考えられる要因について、ICA の導電性発現との関係を調査した。具体的に、バインダの硬化過程、希釈剤の影響、粘度の変化とそれに伴う Ag の沈降などをその要因として考察した。

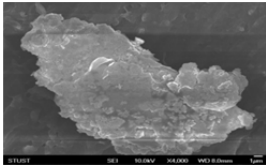
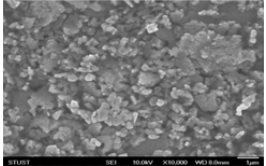
また一般に、導電性接着剤にはフレーク状の Ag 粒子が使用されることが多い。これはバインダ硬化物の硬化収縮により、接着剤中でフィラーが配向し、同じ体積率であってもフィラー同士が面接触しやすくなるためと一般に考えられているからである。しかし前章で明らかにした通り、導電性の発現と硬化収縮とは必ずしも対応していないことから、これまでの導電性接着剤の材料設計の考え方が妥当であるとは言い切れない。本章では、フレーク状粒子を用いた ICA についても前章と同様の実験を行い、その結果を球状粒子の場合と比較することにより、フィラーの形状効果が導通発現に及ぼす影響を考察した。

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 フレーク状 Ag フィラーの作製

球状フィラーと同様、粒子表面に解こう剤などがついていないフィラーを用いる必要がある。そのため Emest. M. jost らの研究³⁻¹⁾を参考に、前章で用いた 5 μ m のアトマイズ球状フィラーを出発材料とし、それ粉碎することによりフレーク化した。得られたフレーク状 Ag フィラーの状態を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Characteristics of flaky Ag filler fabricated in this research

	Filler	Filler distribution	Size (D50)	SAm ² /g	Tap Density
Atomize ⇒Flake			5.29 μ m	0.31	4.7 g/cm ³

3.2.1 ICA の作製

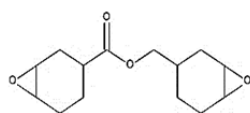
(a)球状フィラーを用いた ICA

本章で新たに用いた ICA のバインダの組成を Table 3.2 に、その構造式を Fig.3.1 に示す。導電性発現に影響を及ぼす因子として、バインダの粘度や希釈剤効果、フィラーの沈降が考えられる。そこで、低粘度のバインダを用いて試料を作製した。また低粘度にするため希釈剤を添加すると、加熱中に希釈剤の蒸発が生じ、熱分析の際に硬化反応の開始温度を測定できないという問題があった。そこで本章では、E として新しく樹脂に 3',4'-エポキシシクロヘキサンメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学工業(株)、Celloxide2021P、液体、以下セロキサイド 2021P と略す）脂環族エポキシを用い、硬化剤に低温型ボレート系酸発生剤（三新化学工業(株)、SAN-AID SI-B2A、固体、以下 SI-B2A と略す）のカチオン重合触媒を用いた。これは希釈剤を全く使用せず ICA を作り、低粘度を樹脂バインダのみで実現できるものである³⁻²⁾。また、E については硬化剤に用いている SI-B2A がカチオン重合開始剤であるため、上記の当量計算によらずメーカー推奨の配合量 1.0phr として使用した。

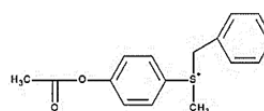
導電フィラーには、2 章の評価で導電性発現される平均粒子径 5 μ m の Ag の球形水アトマイズ粉（日本アトマイズ加工(株)、HXR-Ag 5 μ m）を用いた。これらのペーストサンプルの 1g あたりのそれぞれの配合量をまとめたものを Table 3.3 に示す。

Table 3.2 ICA sample contents

Ag Filler	Resin	Hardener	Solvent
Spherical particles	Celloxide2021P	SI-B2A	Not mixed



(f) Celloxide2021P



(g) SI-B2A

Fig.3.1 Chemical structure of resin and hardener

Table 3.3 Mixing ratio of each content per gram for each ICA samples

(a) Filler weight concentration : 70wt%

	Filler [g]	Resin [g]	Hardener [g]
A	0.700	0.200	0.100
B	0.700	0.171	0.129
C	0.700	0.300	Not mixed
D	0.700	0.300	Not mixed
E	0.700	0.297	0.003

(b) Filler weight concentration : 80wt%

	Filler [g]	Resin [g]	Hardener [g]
A	0.800	0.133	0.066
B	0.800	0.114	0.086
C	0.800	0.200	Not mixed
D	0.800	0.200	Not mixed
E	0.800	0.198	0.002

(c) Superior Filler weight concentration : 90wt%

	Filler [g]	Resin [g]	Hardener [g]
A	0.900	0.666	0.333
B	0.900	0.057	0.042
C	0.900	0.100	Not mixed
D	0.900	0.100	Not mixed
E	0.900	0.099	0.001

DSC を用いて樹脂と硬化剤との硬化反応を観測する場合、Table 3.6 に示したペーストサンプルでは希釈剤が混入していることから、ピークが重なり、樹脂と硬化剤との硬化反応で生じる発熱量以上に希釈剤の蒸発による吸熱量が大きくなり、硬化反応が進行する温度域での観測ができない。そこで、硬化反応が進行する温度領域を評価することを目指すとして、フィラー、希釈剤を除いた樹脂、硬化剤のみで構成されるバインダサンプルを作製、硬化の確認を行った。Table.3.7 に、それぞれのバインダサンプルの 1g あたりの樹脂、硬化剤の配合量をまとめたものを示す。

Table 3.4 Mixed mass per gram of only binder sample

	Filler [g]	Resin [g]	Hardener [g]
A _{Bi}	Not mixed	0.667	0.333
B _{Bi}	Not mixed	0.571	0.429
C _{Bi}	Not mixed	1.000	Not mixed
D _{Bi}	Not mixed	1.000	Not mixed
E _{Bi}	Not mixed	0.990	0.010

(b) フレーク状フィラーを用いた ICA

3.2.1 で示したフレーク状 Ag フィラーに加えて、市販のフィラーも比較剤として用いた。用いた Ag フィラーを Table 3.5、バインダと Ag 粉の組成を Table 3.6 に示す。バインダ組成は前章と同じである。また、サンプル作成方法も、前章と同様な方法で行った。Ag フィラーの含有率はそれぞれ、パーコレーション閾値より低い 60w%、高い 90w%とし、これらのサンプルは A のバインダ 90w%のフレーク状の場合 **A_{90F}** と表した。

Table 3.5 Ag Particle sample

Ag filler	Binder/ Ag wt%	Ag Comment	Lubricant
S (Spherical)	10 /90 (40/60)	Commercial HXR 5μmφ	Non
F (Flaky)	10 /90 (40/60)	Commercial Cemet.Co.Ltd 6μm	Stearic acid
SF (Flaky)	10 /90 (40/60)	Fabricated from spherical 5μm	Non

Table 3.2 Binder used in this experiment

A: Amine curing	Bisphenol A epoxy Dicyandiamide Imidazole IP2MZ
B Phenol curing	Bisphenol A epoxy Phenol / novolac RHF-3
C Acid anhydrid Curing	Bisphenol A epoxy HHPA
D Resol phenol resin	Resol phenol BKM2620 BCA
E Low tenperature cure binder	Bisphenol AFepoxy Phenol / novolac RHF-3 Imidazole IP2MZ dihydro Terpinel CS-12

3.2.3 評価方法

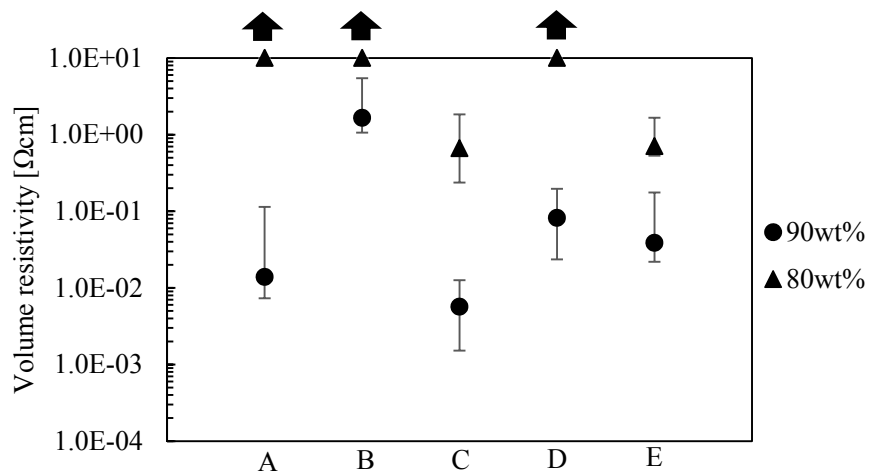
作製した ICA サンプルは前章と同様な方法により評価した。150℃、200℃、各 1 h r で硬化させ電気抵抗を測定した。また体積収縮率の測定は、第 2 章と同様(株)センテックが開発した樹脂硬化収縮測定装置を用いた。今回レーザー変位計を 2 台設置し 1 台はサンプルホルダー上に、もう 1 台は ICA ペースト上に設置し、体積変化を是正した改良型を用いた。

また粒子の沈降が導電性発現に及ぼす影響を調査するために、重力と同じ方向 (Face UP) および重力と逆の向き (Face Down)、それぞれの向きでセットし所定の温度で 30 分硬化させた。粘度変化はレオメータ (ティー・エイ・インスツルメント Japan(株) ARE-S-G2) を用い室温から 150℃まで 10℃/分の加熱速度で測定した。

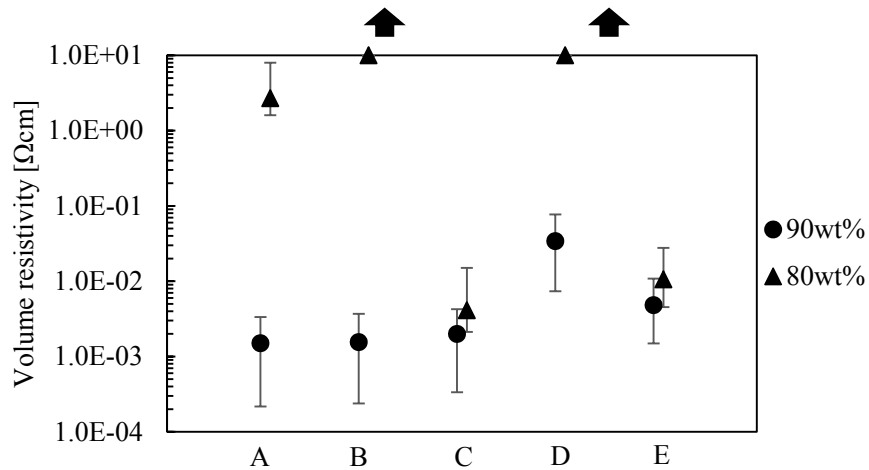
3.3 実験結果

3.3.1 バインダの種類による導電性の変化

バインダの種類、重量分率、キュア温度による体積抵抗率への影響を評価するため、前章で作成した ICA のフィラーの重量分率が 70、80、90wt%の A～E のサンプルの体積抵抗率を測定した。硬化温度 150℃、200℃での体積抵抗率の測定結果を Fig. 3.1 に示す。なお、図中で示すエラーバーは n=20 での測定から求められた体積抵抗率の最大値と最小値を示しており、↑印のマーカーは求められた体積抵抗率の平均値を示す。フィラーの重量分率が最も低い 70wt%のペーストサンプルでは全てのバインダで硬化温度にて $10^6 \Omega$ 以上の高抵抗状態であり、今回用いた測定機器では測定することができなかった。以降では、キュアした後のペーストサンプル硬化物の抵抗値が測定可能限以上の高抵抗状態の場合は導電性を



(a) 150°C



(b) 200°C

Fig. 3.1 Volume resistivity after curing at 150°C and 200°C

発現しないと表記する。80wt%のペーストサンプルにおいては、キュア温度 150°C で A、B、D のペーストサンプル、キュア温度 200°C では B、D のペーストサンプルは導電性が発現しなかった。90wt%のペーストサンプルでは全てのペーストサンプルがどちらの硬化温度においても導電性が確認された。

以上の結果より、フィラーの重量分率が高い方が導電性を発現しやすいと言える。硬化温度で比較すると、150°C に対して 200°C の体積抵抗率が全体的に低くなった。また 90wt% のペーストサンプルに着目すると、キュア温度 200°C では他のペーストサンプルに比べて

D₉₀が、キュア温度 150℃ではそれぞれのサンプルペーストの体積抵抗率に差異が見られた。特にキュア温度 150℃での B₉₀は 80wt%の C₈₀、E₈₀ よりも体積抵抗率が高かった。

また、a) バインダの種類は導電性の発現に影響を与える、b) フィラーの重量分率は大きい方が導電性は発現しやすい、c) 導電性を発現するフィラーの重量分率はバインダによって異なる、d) キュア温度が高い方が導電性を示しやすい傾向がある、e) キュア温度がバインダに与える影響はバインダによって異なることが明らかになった。

上記の通り、バインダは導電性およびその発現に影響を及ぼすことが明らかとなった。バインダが導電性に影響を与える要因として、前に述べたようにバインダの硬化による体積収縮が提唱されている。ペーストサンプルに用いた樹脂、硬化剤は加熱することによって、互いにあるいは自己で反応が生じる。その反応過程による分子の構造変化や水などの揮発性物質が系外に飛散することによって体積収縮が生じる。これらの体積収縮は用いる樹脂、硬化剤によって異なり、これがバインダの違いによって導電性が変化する原因だと言われている。そこで、硬化後に放冷時の体積収縮の関係を調査した。

3.3.2 硬化後の体積収縮率と体積抵抗率との関係

作成した ICA サンプルの硬化、急冷後の体積収縮率とキュア後の体積抵抗率の結果との比較を行った。測定には安定的に導電性が確認されたフィラーの重量分率が 90wt%の A～E のペーストを用いた。この体積抵抗率と冷却後体積収縮率の関係を Fig. 3.2 に示す。

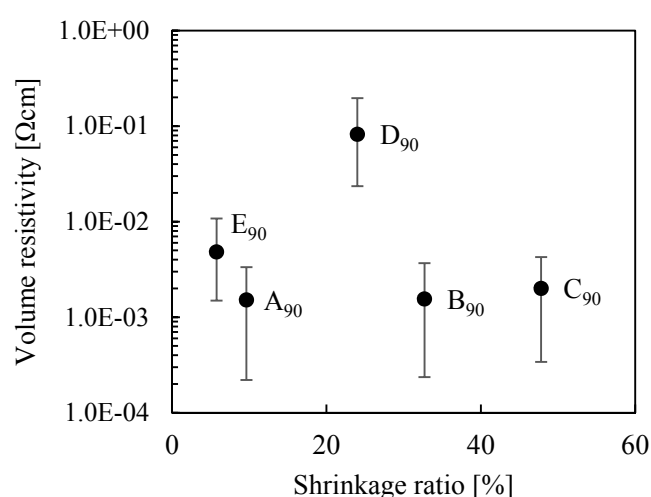
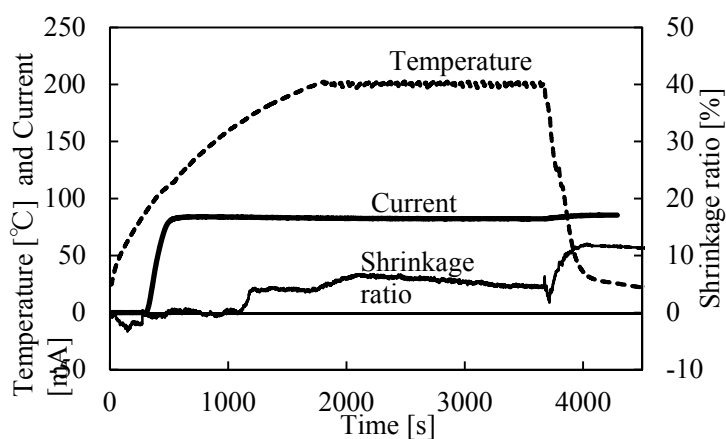


Fig. 3.2 Relation between volume resistivity and shrinkage ratio of each paste sample after curing at 200℃

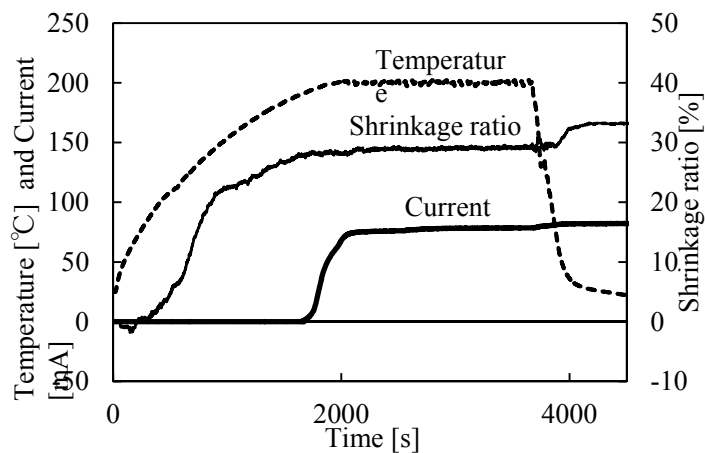
バインダの体積収縮には、樹脂、硬化剤の硬化に伴う収縮の他、含有する希釈剤の気化による収縮も存在する。A と B 並びに C と D で希釈剤は同量添加している。この影響を考慮した上で結果を見ると、A₉₀ に比べて B₉₀ は体積収縮率が大きい。この 2 つのペーストサンプルの体積抵抗率はほぼ変わらなかった。E は希釈剤を添加していなため、体積収縮率は小さいが、体積収縮率が最も大きい C と比べて体積抵抗率はさほど変わらなかった。

3.3.3 硬化プロセス中および冷却時の体積収縮率変化と電気抵抗変化の関係

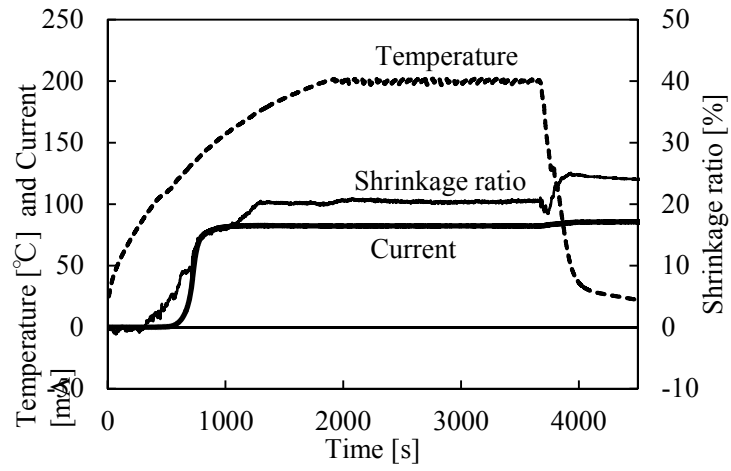
硬化中の加熱に伴う収縮率測定と同時に電気抵抗の測定を行うことにより、フィラーの重量分率が 90wt% の A~E ペーストサンプルの導電性発現挙動と体積収縮率変化との関係を調査した。その同時測定結果を Fig. 3.3 に示す。



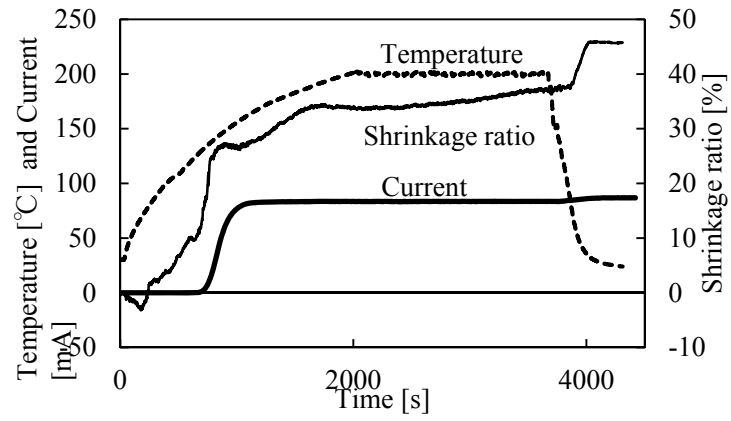
(a) Sample A₉₀



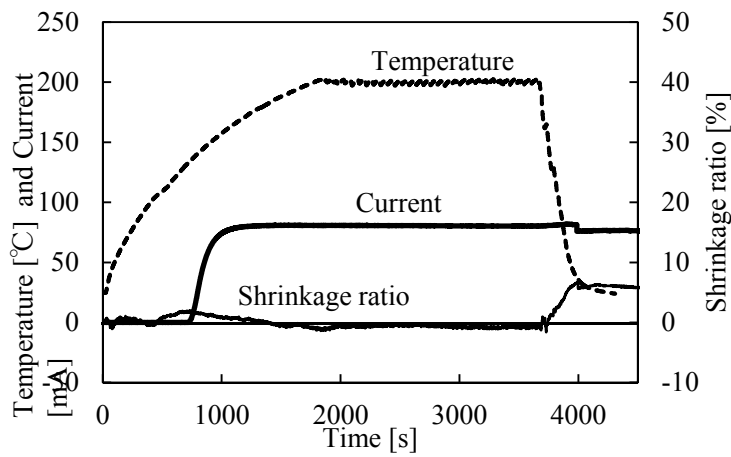
(b) Sample B₉₀



(c) Sample C₉₀



(d) Sample D₉₀



(e) Sample E₉₀

Fig. 3.3 Simultaneous measurement of shrinkage ratio and electric current during cure process for each paste sample

この電気抵抗値変化の結果は DC 電流値を測定しているのであり、定電圧を印加していることから電流値が増加することは、測定対象の電気抵抗値の減少を表している。また、 A_{90} ～ F_{90} において上記の結果から求められる導電性発現温度とその温度での体積収縮率との関係を Fig. 3.4 に示す。なお、導電性発現温度は導電性接着剤が高抵抗状態から検出可能な範囲にまで低下した時の温度を表す。

A_{90} 、 B_{90} 、 C_{90} 、 D_{90} 、 E_{90} のそれぞれの導電性発現温度は 88.1°C 、 190°C 、 124°C 、 103°C 、 132°C であった。Fig. 3.3(c) を見ると、 C_{90} は $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度域において大きな体積収縮が生じている中で導電性が発現している。これは D でも同様の現象が確認されたが、一方で、同じ $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度域において大きな体積収縮を生じている B_{90} では、その大きな体積収縮が終了し、体積変化が緩やかになる領域で導電性が発現し始めた。また、 A_{90} では導電性が発現し始めたのは 170°C 付近で生じた体積収縮の前であった。

Fig. 3.4 で示すようにサンプルによって導電性発現温度は異なり、 A_{90} 、 C_{90} 、 D_{90} 、 E_{90} はおおよそ $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、 B_{90} は 190°C 付近であった。また、導電性発現時の体積収縮率も各サンプルで異なり、 C_{90} と E_{90} は導電性発現温度こそ近いが、その体積収縮率は E_{90} では 1.5% 程度と C_{90} に比べて小さい。さらに A_{90} では体積収縮率が -0.38% と負の値、つまりペースト全体の体積が膨張している状態で導電性が発現し始めた。これらは試行回数 2 回の実験で同様の結果が得られた。Fig. 3.11 の電気抵抗値を見ると、全てのサンプルで導電性発現後の測定値が 80mA 程度で安定していることがわかる。この安定した抵抗値は、測定装置の接触抵抗に相当すると考えられ、ICA サンプルの抵抗変値を示すものとなっていない。

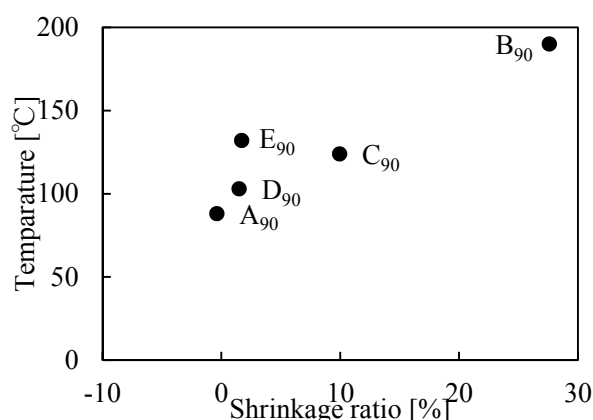
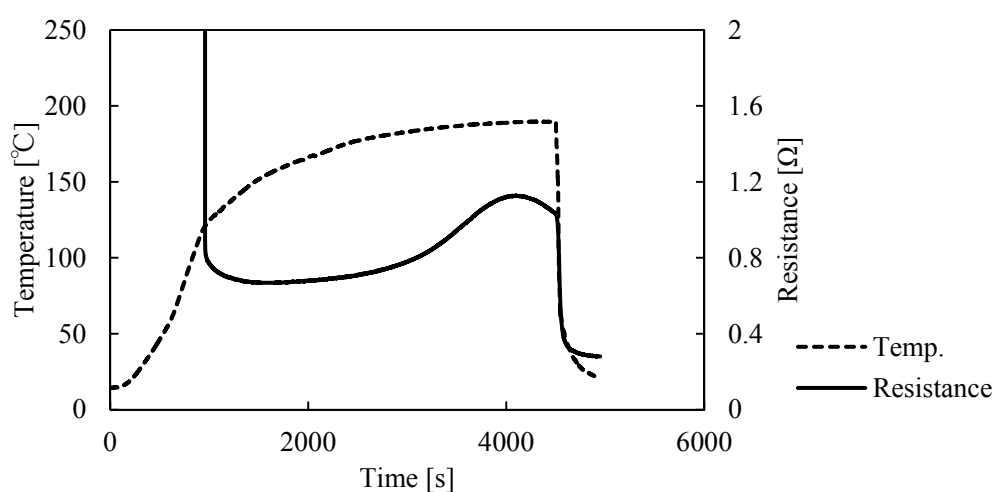
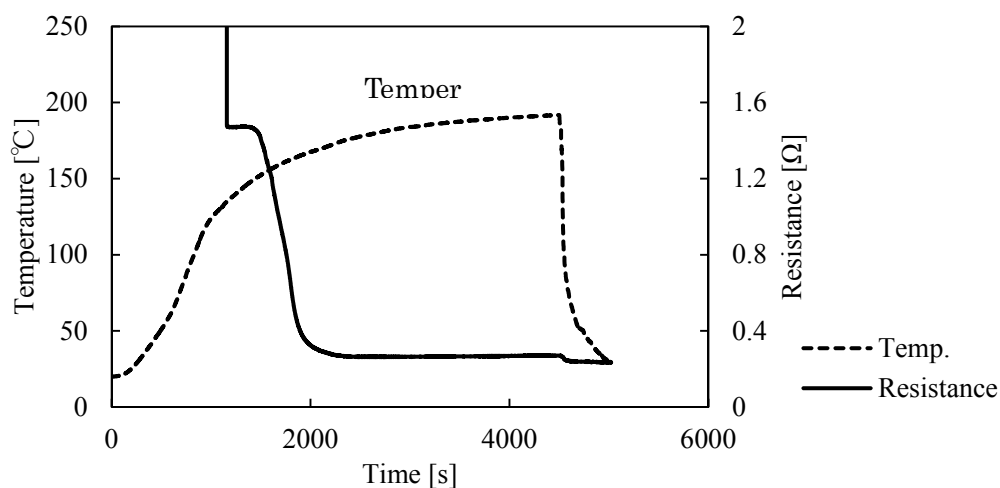


Fig. 3.4 Relation between shrinkage ratio and temperature where conductivity appears

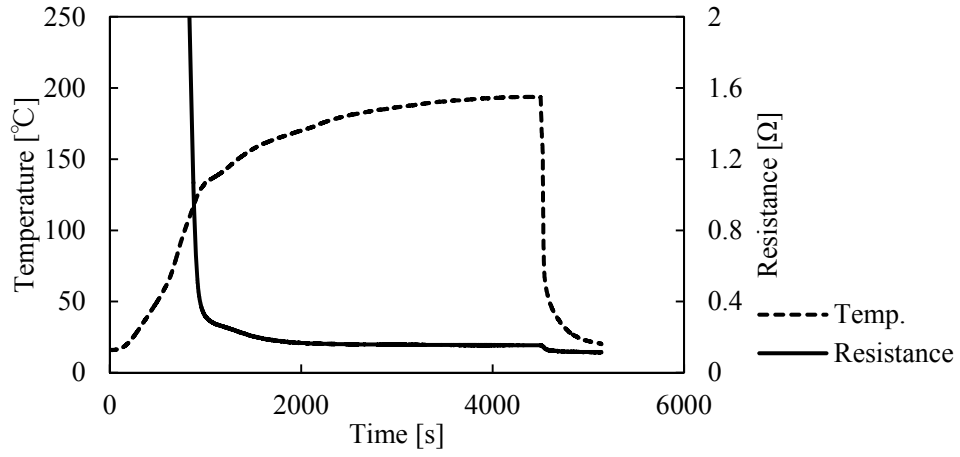
そこでキュアプロセスでの導電性発現後における体積収縮と抵抗変化挙動の関係をより正確に調べるために、前章に示した四端子法による電気抵抗測定を行った。その測定結果を Fig. 3.5 に示す。この結果を見ると、 C_{90} 、 D_{90} は急激に抵抗が減少する導電性発現後、緩やかに抵抗が減少していく様子が見て取れる。 B_{90} については導電性発現後、一度抵抗が変化しない領域を迎え、その後抵抗が減少し一定となった。 E_{90} は導電性発現直後、大きく抵抗が高低に変化した後に緩やかに減少した。一方で A_{90} は導電性発現後、加熱に伴い抵抗が上昇し、極大を迎えてまた減少する抵抗値変化を示した。



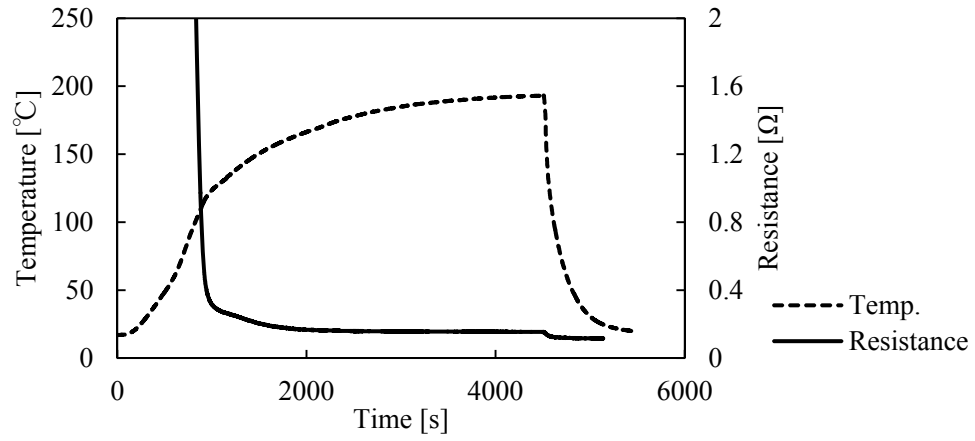
(a) Sample A₉₀



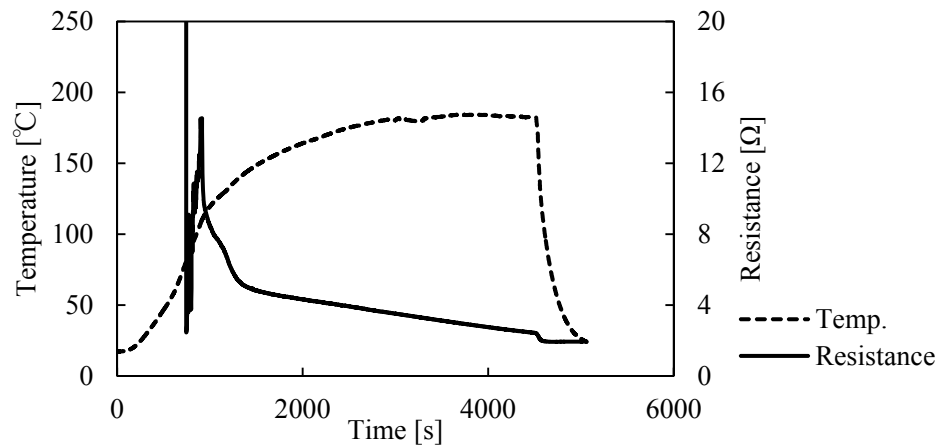
(b) Sample B₉₀



(c) Sample C₉₀



(d) Sample D₉₀



(e) Sample E₉₀

Fig. 3.5 Measurement of resistance during cure process for each paste sample

ペースト全体の体積収縮によって導電フィラーがその収縮に伴い接近、接触することが導電性接着剤において導電性を発現するという一般的に考えられている理論を適用すると、ペーストサンプル硬化物の体積収縮率が大きくなるにつれ、フィラー同士の粒子間距離の減少や接触面積の増加により導電コンタクト近傍の抵抗が小さくなり、全体としての体積抵抗率は小さくなるはずである。しかし、実験ではキュアを終了し冷却後、体積収縮率と体積抵抗率との間に明確な相関は見られなかった。急激な体積収縮と抵抗減少が生じる温度が密接に関わっているという結果から導電性発現の要因として体積収縮が支配的であるとしていたが、今回の結果では急激な体積収縮が導電性発現に必ずしも影響を与えているとは言えない。導電性の発現はフィラー同士の接触が主な要因だとすると、導電フィラーは同量の 90wt% に設定している場合、樹脂を変化させても、ある一定の収縮率で導電性が発現し始めるはずである。しかし Fig. 3.5 に示すように、実験結果からはその事実は認められなかった。さらに、体積が加熱前の状態より -0.38% の体積収縮率で導電性が発現していた。-0.38% という値が膨張している状態を指すと言うには、有意な収縮率かという議論が生じるが、導電性が発現しない初期状態に比較して膨張しているか、もしくは初期状態に近い状態を表していることには違いない。導電性が発現しない初期状態と同様の収縮していない体積で導電性が発現していることは、体積収縮率のみが導電性発現に影響を及ぼしているとは考えにくい。この体積が初期状態に比べて膨張している状態で導電性が発現することはフレーク状 Ag フィラーを含有した導電性接着剤で起こり得ることは確認されているが、今回の結果から球状 Ag フィラーでも生じることが確認された。

Fig.3.5(a) では、 A_{90} は加熱中の導電性発現後において抵抗が上昇する挙動を示したが、一方でキュアプロセスの体積変化は Fig. 3.3(a) の挙動を示すとすると、 A_{90} の 200℃までは常に収縮の方向で変化している。したがって、収縮が生じている中で抵抗が上昇することになる。さらに E_{90} は、Fig. 3.3(e) に示した結果では約 130℃以上の温度では体積は膨張の方向で変化するが、Fig. 3.5(e) では 130℃以上の温度では抵抗は減少する。このように単純にペーストに収縮が生じれば抵抗は減少し、膨張が生じれば抵抗が上昇するというように、体積変化に追従するように抵抗は変化するという理解では、説明できない現象が確認できる。しかしながら、体積収縮が導電性に与える影響は全く無いわけではない。Fig. 3.3 においてキュア後の冷却段階に入ると、全てのペーストサンプルにおいて冷却に伴う体積収縮が生じており、Fig. 3.5 では冷却を開始すると同時に抵抗は減少した。以上の結果を考慮す

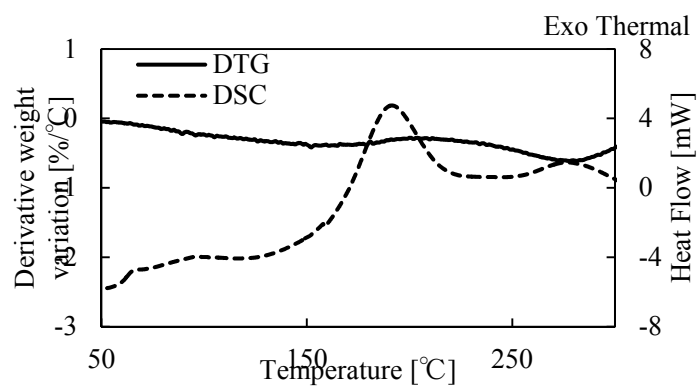
ると、バインダの体積収縮は導電性接着剤の導電性発現に一意に影響を及ぼすわけではなく、また別の要因が存在する可能性が高いと考えられる。

3.3.4 バインダの硬化反応温度と導電性発現との関係

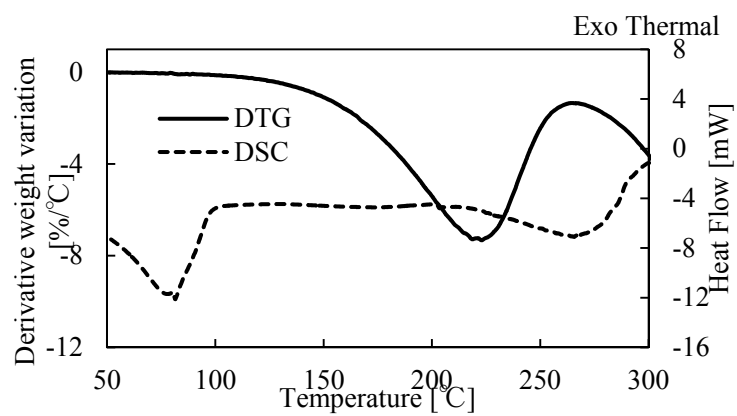
一般にICAにおいて導電性を発現させるには硬化させることが必要だと考えられている。実際に本研究で用意したICAサンプルもFig. 3.3、Fig. 3.5に示したように加熱前の状態では導電性は発現しておらず、加熱することで導電性を持つようになる。また、E₉₀の熱分析結果では115℃近傍において硬化反応が生じており、Fig. 3.2に示したようにE₉₀の導電性発現温度は132℃であったことや、実際のサンプル自体の体積がDSCで用いる試料の体積に比べ大きく、内部まで熱が伝わるのには時間がかかることか、DSCでの温度測定より高めの値が出てくると考えられることを踏まえると、硬化反応が生じている温度と導電性を発現する温度は近いと考えられる。一方で、E₉₀が導電性を発現した差異の収縮率は1.71%と非常に小さく、収縮の影響をほぼ受けていない。

以上を考慮すると、導電性の発現は体積収縮の影響以上に硬化反応に影響を受けている可能性が考えられる。そこで、ペーストサンプルからフィラーと希釈剤を除く樹脂、硬化剤のみで構成されるバインダサンプルを用いて、再度TG、DSCによる硬化反応温度の特定を試みた。室温から300℃までの連続加熱でのTG-DTAの測定で得られたTGの微分値DTGと、同様の温度プロファイルでのDSCの測定結果を合わせてFig. 3.6に示す。また、室温から200℃まで昇温速度12℃/minで加熱、200℃で1時間保持した後、冷却速度は10℃/minとする温度プロファイルでのTG-DTAの測定結果をFig. 3.7に示す。Aは、DTGでは加熱に伴い重量減少の変化を生じ続け、DSCでは191℃をピークとする広い温度域での発熱反応が見られた。B_{Bi}は、DTGでは約150℃から大きな重量減少が生じ、DSCでは50～100℃で吸熱反応が生じた後は目立った反応が見られなかった。C_{Bi}は、DTGでは重量減少も非常に小さく、DSCでは135℃をピークとする発熱反応が見られた。D_{Bi}は、DTGでは約200℃から重量減少が生じたが、DSCでは目立った熱量変化が見られなかった。また、A_{Bi}、C_{Bi}、E_{Bi}も、発熱反応を検出している温度域においてTGではさしたる重量減少が検出されていないこと、酸化反応のように重量が増加していないことから、硬化反応による発熱反応だと判断できた。

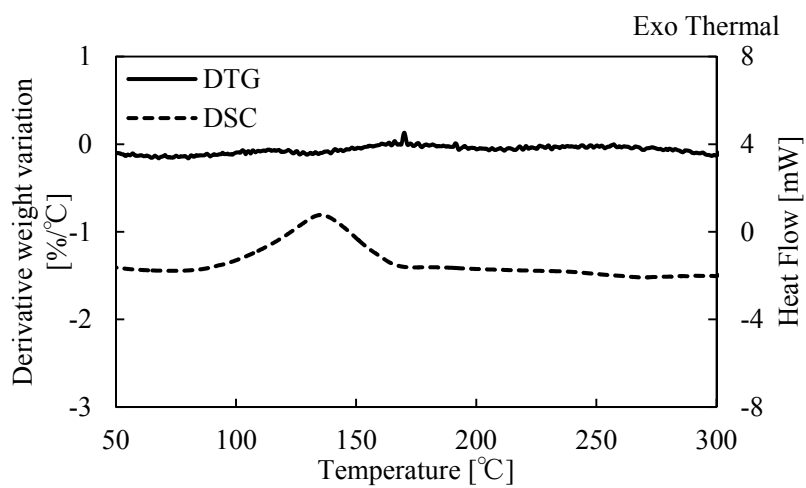
本研究でのキュアプロセスと同様の温度プロファイルで行った熱分析結果より、DSCでは200℃までの昇温過程では300℃までの連続加熱と同様の熱量変化挙動を示し、昇温過



(a) A_{Bi}



(b) B_{Bi}



(c) C_{Bi}

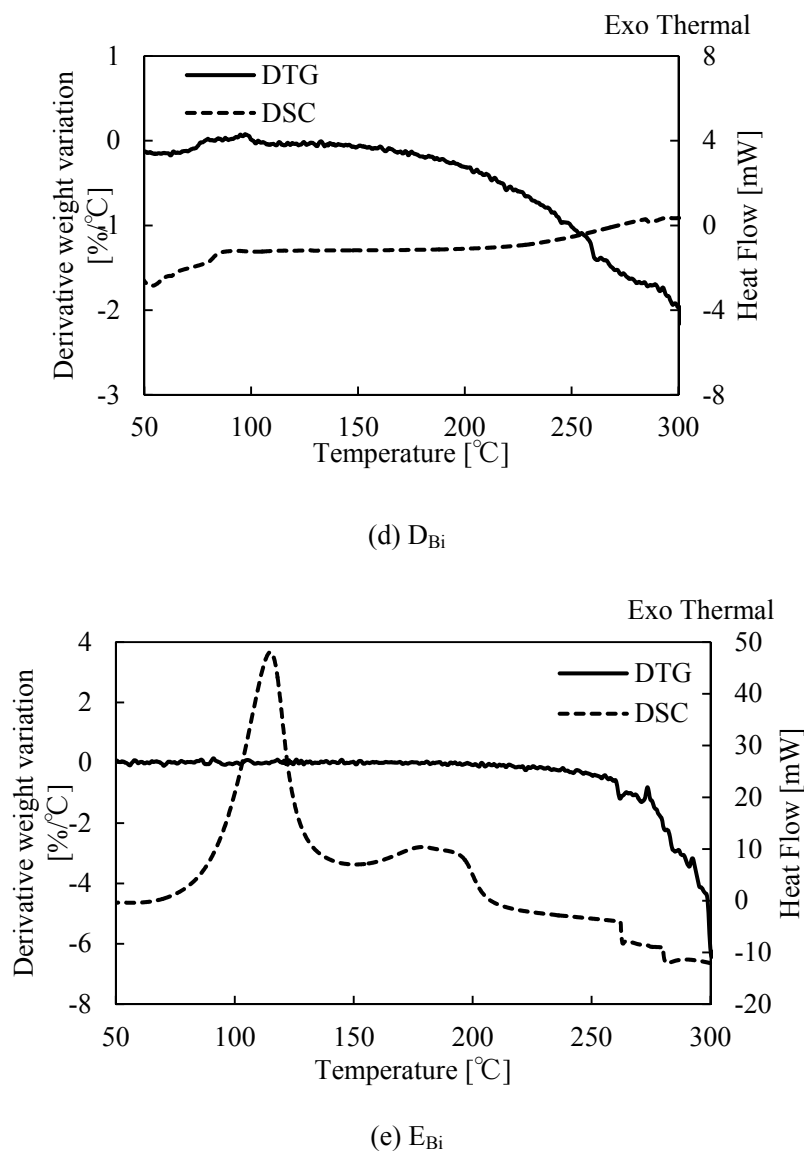
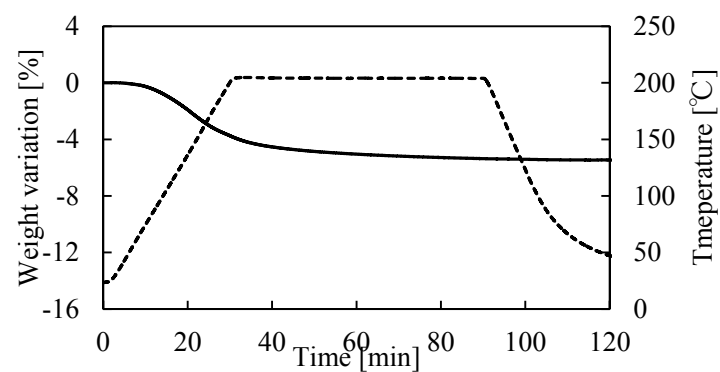
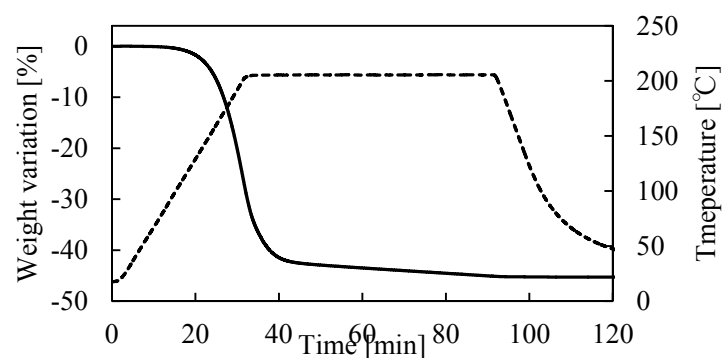


Fig. 3.6 Derivative TG curve and DSC curve during continuous heating to 300°C
for samples containing resin and hardener

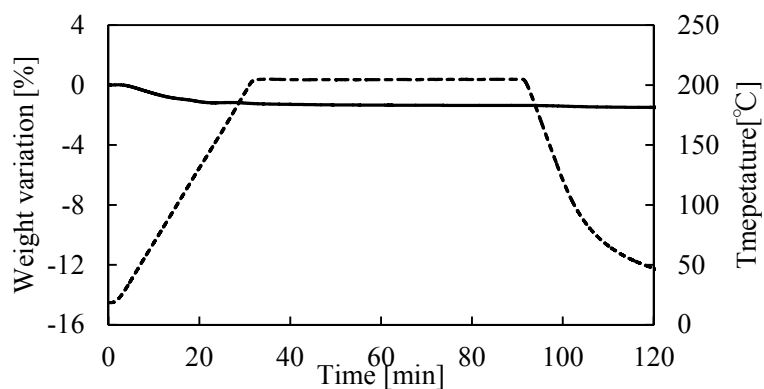
程から 200°C温度保持過程に移行する時に E_{Bi} を除く 4 サンプルでは発熱の方向へ熱量が変化した。これは装置から与えられる熱流束が昇温過程から、温度保持過程への移行によって変化し、この熱流束変化に対して、これはバインダサンプルと基準物質の比熱の違いから生じる熱量差であり、バインダサンプル自体が発熱しているわけではない。 E_{Bi} は 200°C 近傍で生じる吸熱方向への熱量変化により、その熱量差が打ち消されていると考えられる。こうした現象は、200°C温度保持過程から冷却過程への移行時にも観測された。



(a) A_{Bi}



(b) B_{Bi}

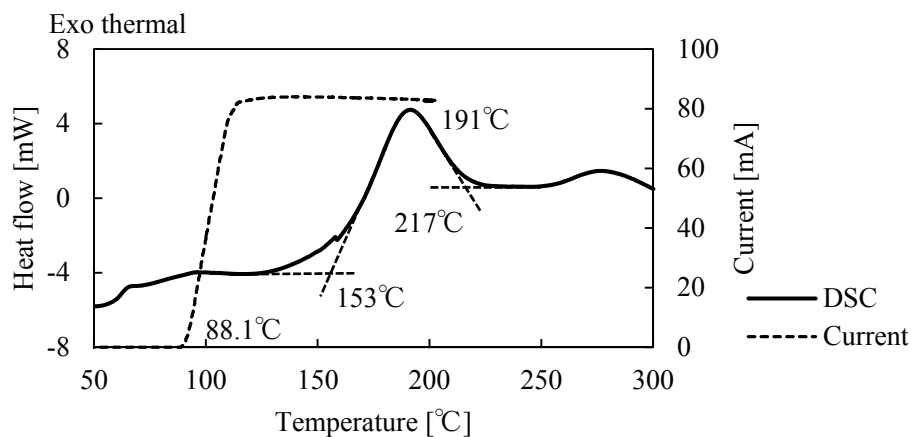


(c) C_{Bi}

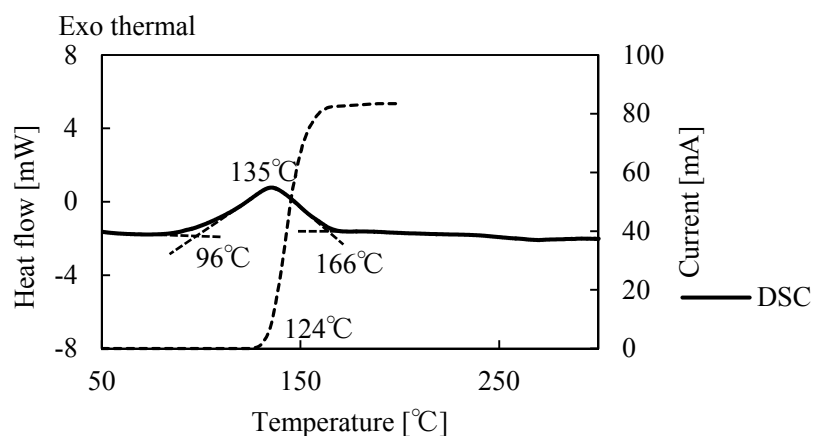
Fig. 3.7 TG curve during thermal cycle for samples containing resin and hardener

また、一度硬化した試料を再度加熱したところ、反応や重量変化は確認されなかったことから、各バイндаは完全に近い状態で硬化、この条件では硬化は終結しているものと考えられる。更にバインダーにフィラーを添加して、硬化反応温度の変化を調査したが、反応温度に変化は確認されず、今回測定したバイндаの硬化挙動は、ICA の硬化挙動と同じと

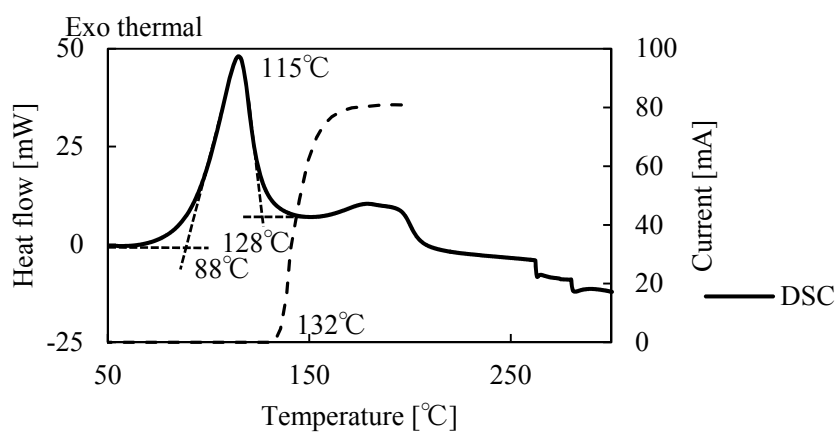
考えてよいと考えられる。次に A、C、および E の試料について、熱分析結果と抵抗値測定結果を Fig. 3.8 で比較する。



(a) A (Current : A₉₀ DSC : A_{Bi})



(b) C (Current : C₉₀ DSC : C_{Bi})



(c) E (Current : E₉₀ DSC : E_{Bi})

Fig.3.8 Relation between DSC and a current value during thermal cycle

これらの結果より、硬化反応に伴う発熱ピークと導電性の関係について以下の結果を得た。a) A では主たる硬化反応開始前において導電性を発現した、b) C では硬化反応中において導電性を発現した、c) E では硬化反応終了後において導電性を発現した。特に A のサンプルでは、硬化反応が生じる温度よりも低い温度でかつ、全体の体積が膨張している状態で導電性を発現した。

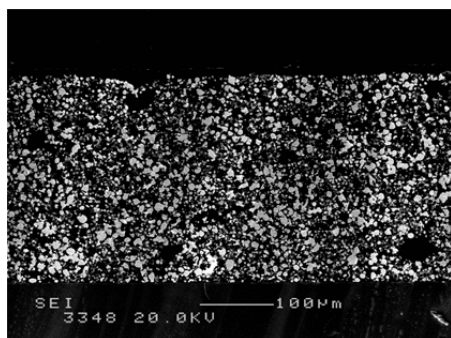
以上の結果より、導電性発現と硬化温度との関係はバインダによって様々に変化し、特に A は硬化反応が生じる前に導電性が発現したことから、導電性の発現には硬化反応を必要としないバインダも存在することが確認された。すなわち、硬化反応を生じるか否かに関わらず、導電性接着剤は加熱することが導電性発現に重要な要素であり、加熱によりバインダそのもの、あるいは導電フィラーとバインダ間に何らかの状態変化が存在し、それが導電性発現に作用する可能性が示唆された。

3.3.5 ICA の粘度と導電性発現との関係

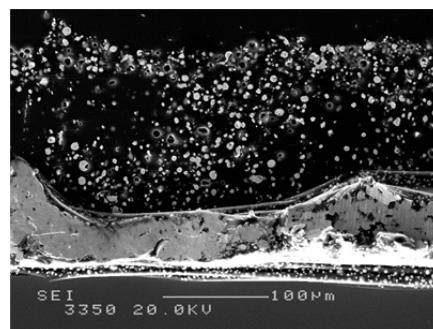
本研究に用いた ICA サンプルは硬化しない温度ままであっても、加熱することによって導電性を発現することが見出された。そこで加熱することによって ICA サンプルに生じる変化について考察する。一般に非晶性高分子の熱硬化性樹脂は、樹脂と硬化剤の硬化反応が生じることによって、モノマー、プレポリマーを経てオリゴマーから重合度が数百以上のポリマーになる。形成された重合度が高く、分子量が大きくなった分子鎖が溶液等の自由体積内で分子運動ができずに、外部からの刺激に追従できなくなる。つまり見かけ固体として振る舞う現象をガラス転移と言う。このように熱硬化性樹脂が固体になるためには硬化反応を必要とする。したがって、3.2 で観測されるバインダの硬化反応が生じる温度までは ICA サンプルは少なくとも液体状の物質である。液体中に分散された Ag フィラーは、固体中で固定されているわけではないため、重力によって沈降が生ずる。この沈降により、特に試料下部においてフィラーが偏析し、フィラー間距離が少なくなることにより、導電性が発現する可能性について調査した。

キュア後の ICA サンプル硬化物の断面組織の観察を行った。フィラーの重量分率 80wt% の SEM 画像を Fig. 3.9 に示す。これらの画像の中で白く映っている部分が Ag フィラーである。B のバインダは樹脂埋めに用いた不飽和ポリエステル樹脂に溶解するため、バインダの重量分率が比較的大きい B₈₀ では組織状態がうまく観察できなかった。C₈₀ と E₈₀ を除く他のサンプルでは均一にフィラーが単分散している。しかし、特徴的な分散状態であった C₈₀,

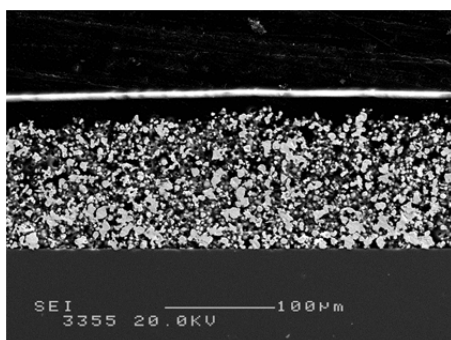
E₈₀について着目す。この2つはフィラーが存在しないバインダ層とフィラーが集積している層に分離しており、フィラーはキュア時において接地面側である基板側に集まることが見て取れる。この観察から、バインダが存在しない層とフィラーが集積している層に分離するものが存在した。このフィラーの集積がフィラー自身の沈降によるものなのかを評価するために、上下逆さまに反転設置した状態でキュアさせた硬化物の断面組織の観察を行った。反転設置でキュアさせたC₈₀の断面組織のSEM画像をFig. 3.10に示す。



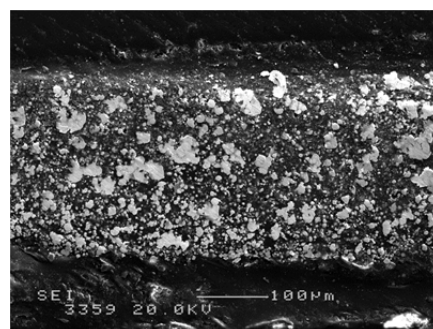
(a) A₈₀



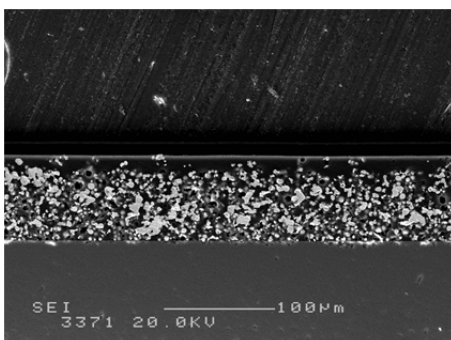
(b) B₈₀



(c) C₈₀

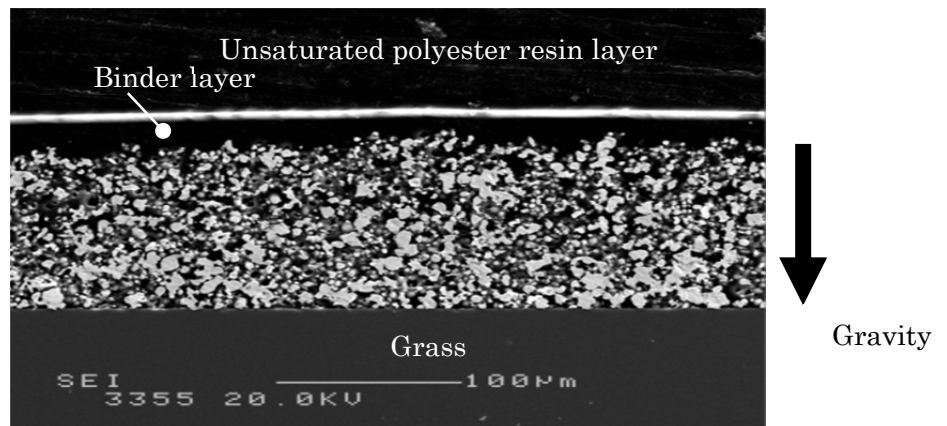


(d) D₈₀

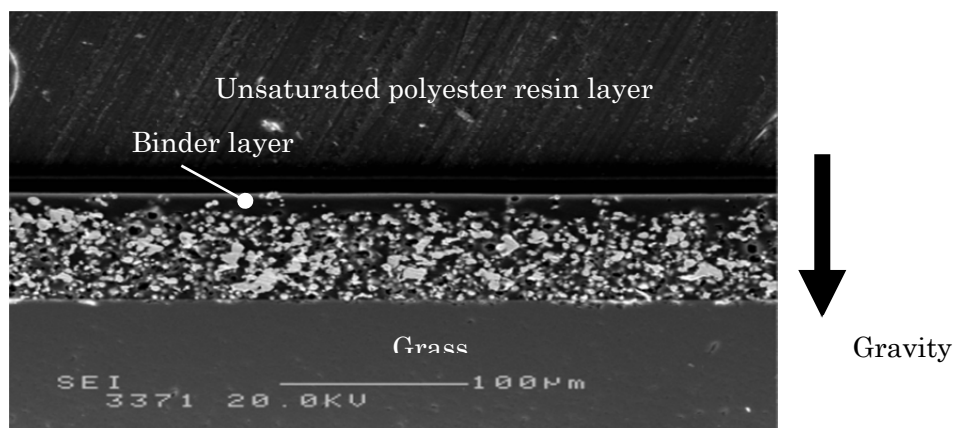


(e) E₈₀

Fig. 3.9 Cross section SEM images of paste sample (80wt% filler)



(a) C₈₀



(b) E₈₀

Fig. 3.10 Cross section SEM image of samples occurring sedimentation of filler

これにより、C₈₀では上層にフィラーが集まっており、下層にフィラーが存在しないバインダ層が存在することが確認できた。基板をペーストサンプルの下側に置いてキュアさせた場合は、フィラーは地面に近い方向へと集まっており、また、反転設置にてキュアした場合でもフィラーはキュア時において地面に近い方向へと集まっていたことになる。フィラーの集積は、フィラーが重力を受けて沈降したものだと考えられる。またそれに対応して、従来法で硬化させた ICA サンプル硬化物は導電性を発現したのに対し、反転設置にてキュアさせたペーストサンプル硬化物は、抵抗率計の測定限界以上の高抵抗状態で、確かに粒子の沈降は導電性に影響を及ぼすことが確認された。

以上のように、粘性の低下が粒子の沈降させ導電性を発現させることがあるのであれば、もともとの ICA のペーストの粘性を予め低下させておくと、導電性にはどのような影響を及ぼすであろうか？そこで、同一のバインダ系で希釈剤の添加量を変化させることによって粘度を変化させたペーストサンプルを用いて、導電性発現温度とその温度における粘度の定量的な影響について調べた。樹脂に Bis-A、硬化剤にノボラックフェノール、Ag フィラーの重量分率を 90wt%、に対してブチルカルビトールの添加量を 3 種類とした ICA サンプルを作製したところ、確かに希釈剤の添加量を変えることで ICA サンプルの粘度は変化した。それに対し、体積抵抗率はわずかに異なったが、その差は顕著ではなく、このことから硬化前のペーストサンプルの粘度が低ければ必ずしも抵抗率が小さくなるわけではないことが明らかとなった。

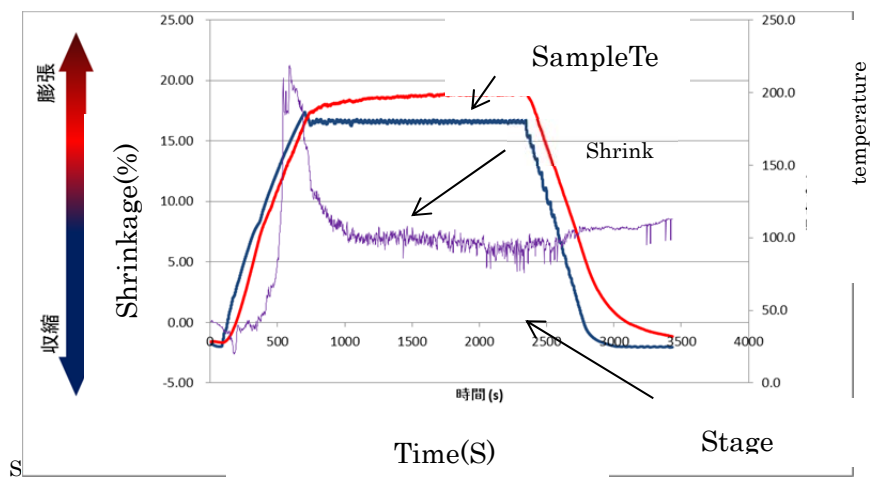
以上より、フィラーの沈降は導電性発現に影響を及ぼすが、キュア前のペーストサンプルの粘度と体積抵抗率の値には相関がないことが確認された。

3.3.6 フレーク状 Ag フィラーを用いた ICA の硬化収縮率と体積抵抗率

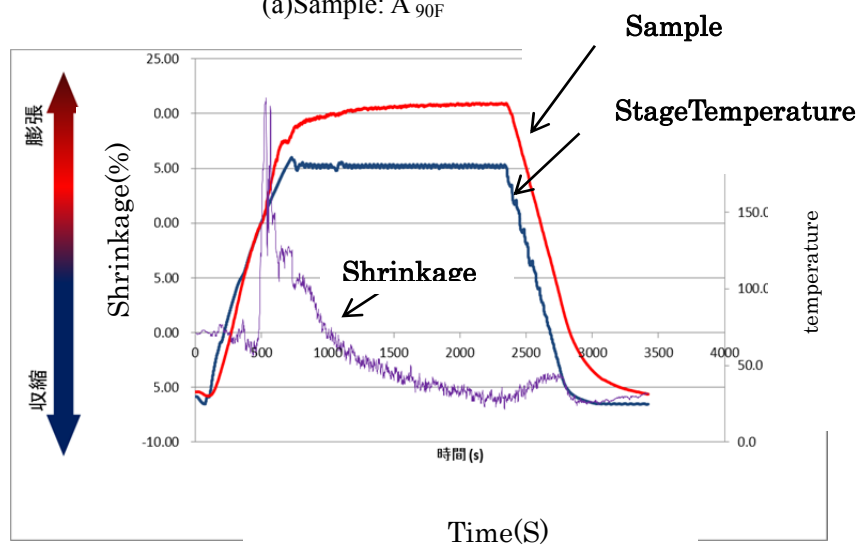
球状粒子と同様にフレーク状 Ag フィラーを用いた ICA について、膨張収縮測定装置を用いた各サンプルの収縮率と加熱温度の関係を Fig.3.11 に、また、その時の抵抗値測定結果をサンプル性状と共に Fig3.12 に示す。この結果と前章の収縮率・内部応力測定の結果を比較すると、B_{5,90} (球状) が温度上昇に対し緩やかに膨張しているのに対し、B_{90F} (いずれも Ag 5 μ m) が時間 500Sec、温度 100°C 付近で急激な膨張をしている。その後、時間 150S 近傍から膨張は収まり、約 150S からは、温度が上昇していないにも関わらず、むしろ収縮した。

バインダは同一なのでこの違いは、硬化反応の違いというより、むしろ溶剤の蒸発によるボイドの発生により見かけ体積膨張が測定されたことと、更に Ag がフレーク形状であるためランダム配向しており、それが加熱によるバインダの低粘度化により ICA の中で無軌道に動いたことによると考えられる。150S 近傍からの収縮は、溶剤の飛散が収まり、ボイドの発生も終了し、かつ、Ag フレーク粉が配向をしたためと考えられる³⁻²⁾。

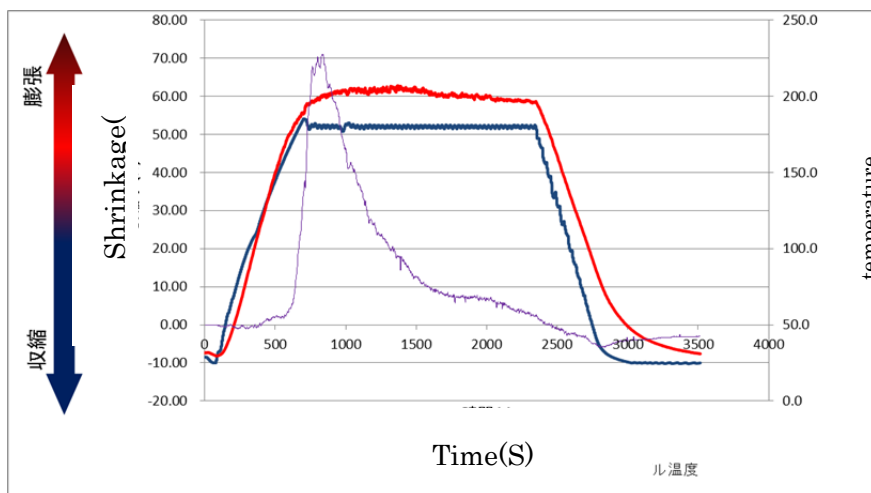
A_{90F} も同様に 60Sec、150°C で顕著な膨張が確認され、その後収縮に転じ 1000sec を超える頃から収縮率 5~7% で安定した。A₉₀ もほぼ、その時間で収縮率 5~7% で安定した。これは、Ag がフレーク状で配向しやすいため、収縮率は一時的に大きくなるが、配向が進み安定すると、共に収縮率は安定し Ag 粉の径状の違いは少なくなるとことを示している。



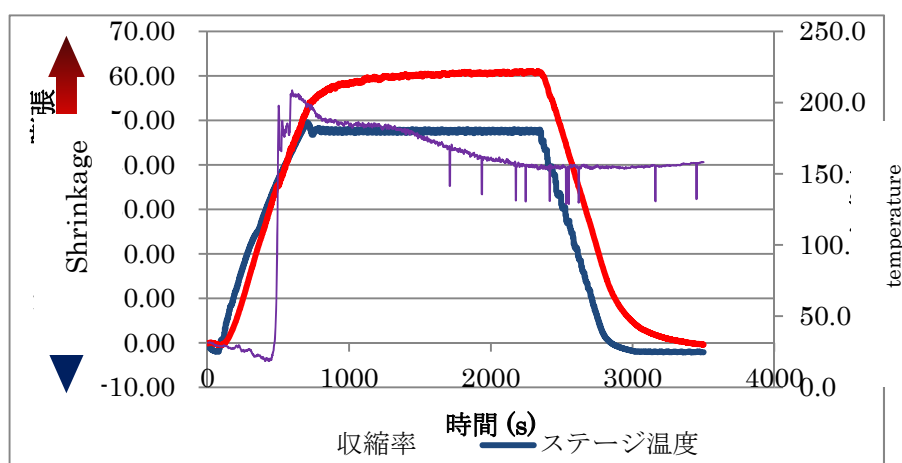
(a)Sample: A_{90F}



(b)Sample: B₉₀



(c)Sample: C_{90F}

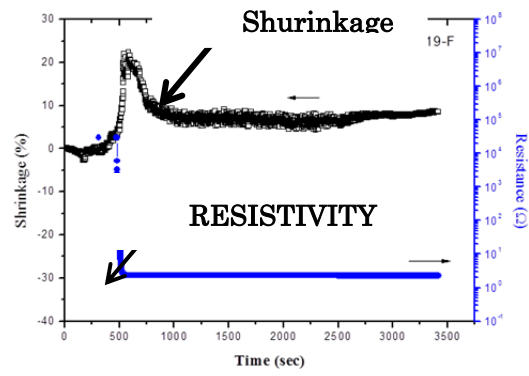


(d)Sample: D_{90F}

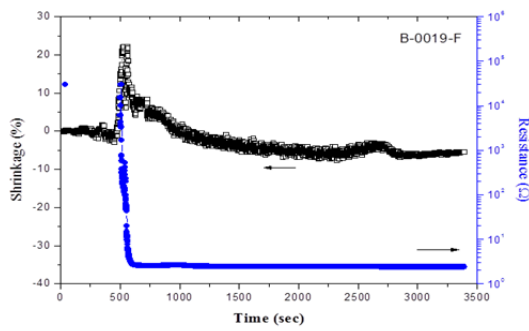
Fig.3.11 Expansion and shrinkage of ICAs during curing

C_{90F}もC_{5,90}(球状)では約150Secまで室温から緩やかな膨張を示すがC_{90F}では1000sec近傍で著しい膨張を示す。ただB_{90F}より若干時間遅れて出ていることから、溶剤に起因するボイドよりフレーク粉特有の配向による影響が大きいと考える。D_{90F}では500Sec 温度150°C近傍で急激かつ著しい膨張がみられる。これはD_{5,90s}(球状)でも同様に観測され膨張の後もほぼそのまま推移している。このことは、バインダの硬化に隠れてAgの配向が見えなくなっているためと考えられ、低温自己硬化性のバインダDは50°C前後からゲル化をはじめ150°Cで完全硬化する。ゲル化温度が低く、急激にバインダ粘度が上昇するため、バインダの中でAgがランダム配向から配向へ位相が変わる時間がないとおもわれる。

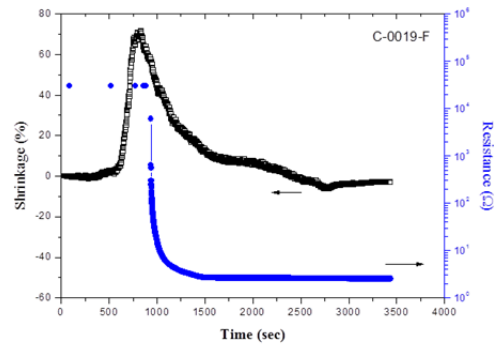
Fig.3.12にそれぞれの試料についての体積変化と抵抗変化の関係を示す。収縮過程と導電性発現の関係は、例えばA_{5,90}とA_{90F}を比較するとA_{5,90}が100°C近傍で導電性が発現するのに対しA_{90F}も収縮に伴い500Sec近傍で導電性発現が確認されている。収縮率が最大に達するアプローチで抵抗率も急激に最少となり以後、膨張収縮のバラツキは有っても安定した導電性が確保される。一方、C_{5,90}とC_{90F}を比べると、前者が収縮率が安定する前の収縮過程で導通性が発現するのに対しC_{90F}では、収縮率の最大値発現後、導電性発現が顕著となっている。さらにD_{5,90}とD_{90F}を比べるとD_{5,90}が導通発現と収縮率の関係がほぼ一致しているのに対しD_{90F}では収縮率が最大になる以前に導通が発現している。これからも導電性発現と収縮率との相関は必ずしも一致しない。前章の結果と同じである。また、この試験からはフレークAgが導通しやすいということは必ずしも確認できなかった。



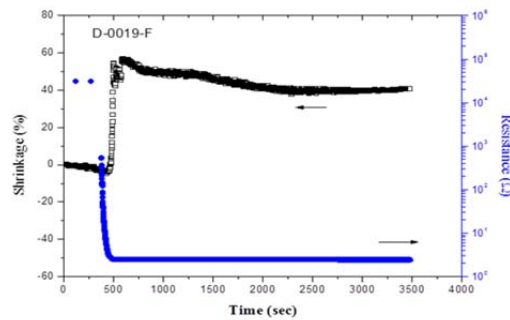
(a) A_{90F}



(b) B_{90F}



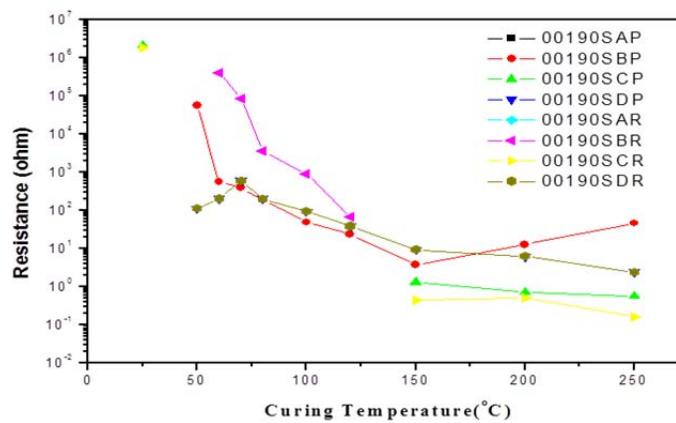
(c) C_{90F}



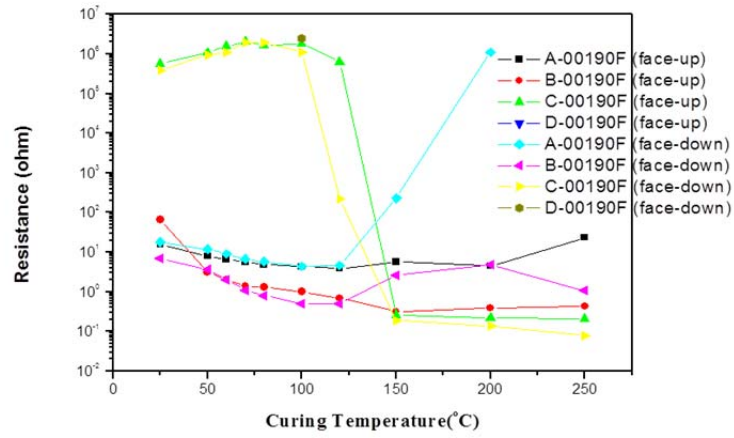
(D) D_{90F}

Fig.3.12 Result of the expansion and contraction percentage of ICA paste during curing versus volume resistivity and photograph of cured samples(A)~(D)

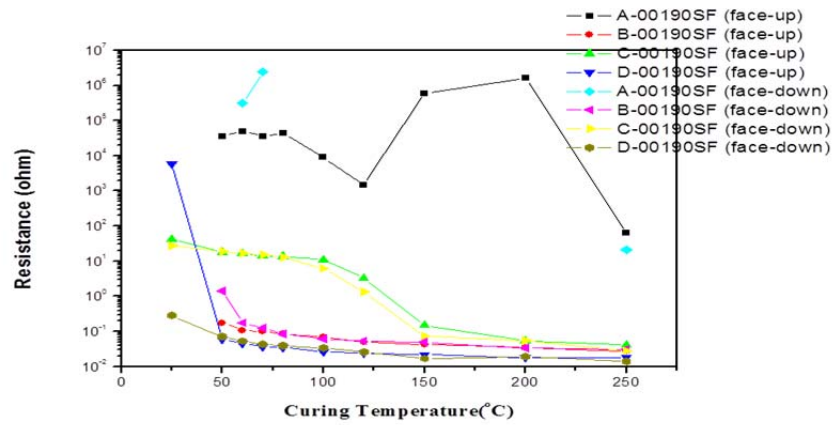
次にフレーク状の Ag 粉は導通がしやすいということが言われているが、それは配向のみの作用なのか、解こう剤の影響はあるか、また ICA の導電性に関与すると考えられるバインダの影響について調査した。Fig.3.13 に硬化プロセスにおける ICA 組成物とその抵抗値の関係を示す。



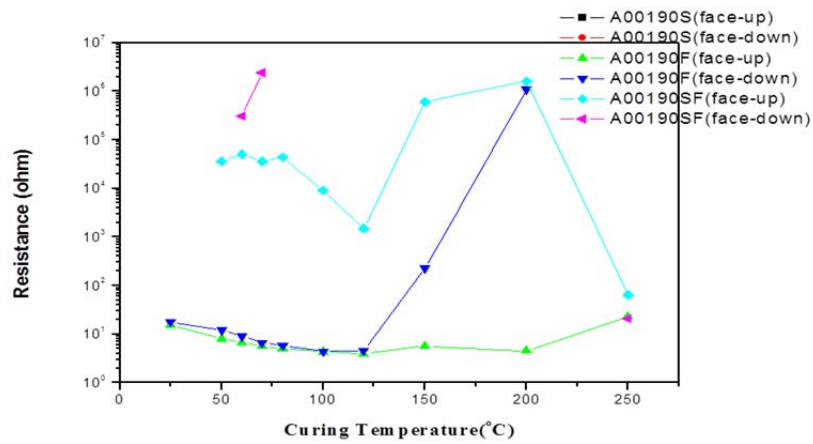
(a) ICA samples using spherical silver particle (Reference)



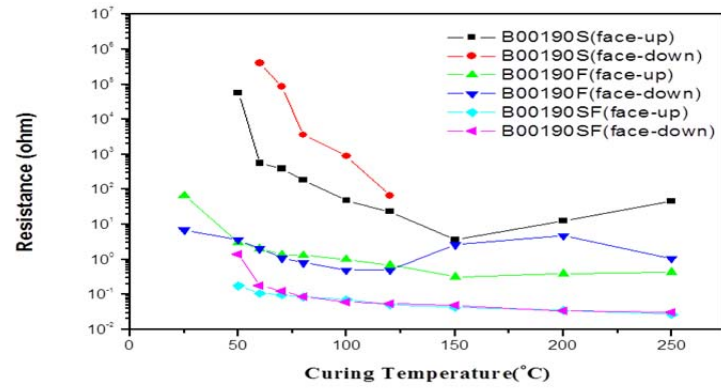
(b) ICA samples using flaky silver particle by chemet Co.ltd



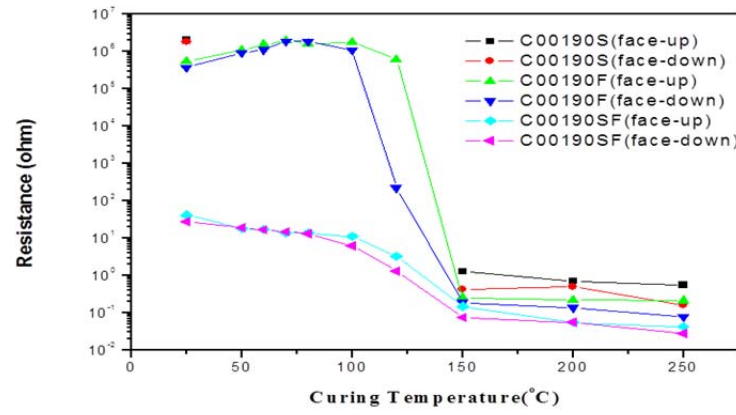
(c) ICA samples using flaky silver particle by It turned in the flakes from sphere



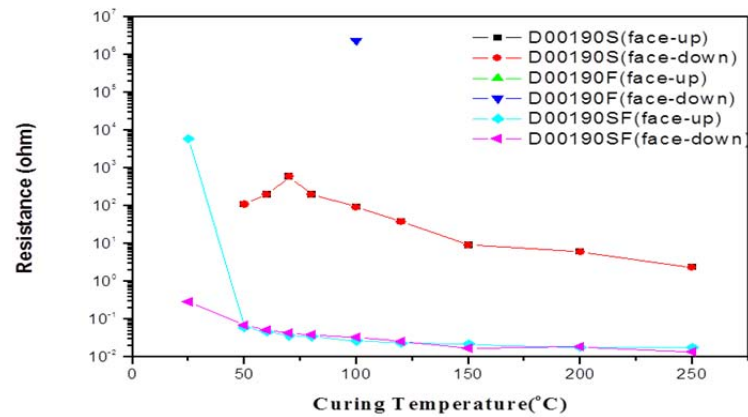
(d) ICA samples using binder A and various silver particles



(e) ICA samples using binder B and various silver particles



(f) ICA samples using binder C and various silver particles



(g) ICA samples using binder D and various silver particles

Fig.3.6 .Relation of curing process of ICA and the volume resistance

(a)の図はバインダ A、B、C、D の種類を変えて球状 Ag フィラーの ICA の抵抗値を測定したものであるが、いずれも 100℃近傍から抵抗値の低減が見られ 150℃以上では安定した。これはバインダのゲル化に伴い発現する B のサンプルのみ 150℃以上で一度低減したサンプルの抵抗値が上昇するが、これは、硬化時に発生したマイクロボイドの影響と考えられる。温度の上昇と共に、ボイドが膨張したための要因であると考えられる。ここで Face Up(重力方向：サンプル No の最後 P で表す) と Face Down(重力方向と逆向：サンプル No の最後 R で表す) の 2 種類の特性を取り、フレーク粉の配向・沈殿の方向性も見た。ゲル化以前の状態では、多少差がありまた C のバインダでは、上向きと逆向きで抵抗値の差が多少確認されたことから沈降の影響は有ると考えられる。

(b)はフレーク状 Ag 粉を用いたものである。市販のもので解こう剤にステアリン酸がついている、フレーク粉は常温に近い温度より導通が発現している。バインダ中で上手く配向が形成された場合は、バインダの硬化に因らず導通が発現することがわかる。また、そのような配向がなされた ICA はバインダ硬化後(150℃)も殆ど抵抗値が変化しないことから、バインダ硬化前の配向がそのまま固定されていると考えられる。このことからフレーク Ag の導電性発現と硬化収縮とは 1 : 1 の関係ではないことが確認される。C のバインダは Face Up、Face Down とともに 150℃のバインダ硬化まで抵抗値が高かった。これは、このフレーク Ag とバインダまたは溶剤 (BC)の濡れ性が悪くバインダ中で上手く配向が出来ない・凝集等のためと考えられ、バインダ硬化に伴い BC の蒸散、バインダのゲル化で極性の変化等により急激に安定・固定され導通が発現したものと思われる。A のバインダを使用した Face-Down のサンプルが硬化温度帯で、これのみが抵抗値が上昇に転じている理由は分からないが、解こう剤とバインダ C の硬化剤は粉体であるため沈降しやすく、試料下部分で熱化学反応をした可能性もある。フレーク粉の場合、配向や沈降より硬化以前に疑似導通が見られるものがあるが、これは膨張収縮には依存しないものである。A のバインダがゲル化発現と共に急激に抵抗値の上昇が見られる。また A のバインダは Face-Up の場合も 200℃~250℃で抵抗値の上昇がみられる。これは、前記の解こう剤の影響と思われる。

(c)は Ag フレークを球状からフレーク状に加工したものをフィラーとして使っている。解こう剤は全くついていない。(A)の Ag 粉と形状のみ変えた ICA である。この図からバインダ硬化以前から導通が発現している。これは、フレーク粉の沈降・配向による接触抵抗によるものでバインダ硬化後の安定した導通発現メカニズムとは異なると思われるが、状況として導通はしている。但し、A のバインダでは、配向が上手く行かずランダム配向・凝集

が生じていると思われる。(C)は、Ag フィラーには解こう剤がついていないため、これがバインダの系によっては生じているとおもわれる。解こう剤は Ag フィラーの配向や単分散に効果が考えられるが、バインダとの反応を考える必要もある。一般に解こう剤は、ゼータ電位を是正し、電気泳動を高め、バインダ硬化時の粘性低下時に Ag フィラーの動きを活発にし、配向を促進すると言われている。フレーク粉が ICA で多用されるのも、導通安定の範囲が広いためである。A のバインダの ICA が特異な抵抗値を Face UP Face Down に限らず示すのは、解こう剤なしの影響が大きい。解こう剤は分散に大きく影響する。この Ag フィラーは解こう剤が無いとバインダとは分散できず従って導通も不安定になる ((A)では抵抗値測定範囲以上であった)。解こう剤が、導通に影響があることがわかる。尚、パーコレーション閾値以下の 60w%以下では、実験に供した全ての ICA で導電性発現は確認されなかった。

(d)から(g)はそれぞれバインダの種類を変更した場合の各 Ag フィラーICA も導通発現との関係を調べたものである。これから、バインダの種類により違いがあるが、バインダゲル化温度 150℃近傍では何れも安定した導通が発現している。また、解こう剤の有無とバインダ系の違いより分散性・濡れ性が異なり、Face UP Face Down に限らず Ag は沈降していると考えられる。球状 Ag フィラーは導電性発現がバインダ硬化領域で生ずるのに対し、フレーク状 Ag フィラーはバインダ硬化領域以前から疑似導電性が発現する傾向が見られた。

3.4 まとめ

前章では球状フィラーを用いた ICA について、その膨張収縮と導電性の発現の間には明白な相関がないとの結論に至った。本章では、体積変化以外に考えられる要因について、ICA の導電性発現との関係を調査した。具体的に、バインダの硬化過程、希釈剤の影響、粘度の変化とそれに伴う Ag の沈降などをその要因として考察した。

また一般的に用いられているフレーク状の Ag 粒子を含有する導電性接着剤についても、体積収縮と導電性発現との関係を調査し、球状フィラーの場合と比較することにより、フィラー形状の影響について考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1. 希釈剤を用いなくても低粘度となるバインダ系を用いることにより、硬化反応と導電性の発現との関係を調査した。その結果、両者には明確な相関関係はなく、導電性発

現には、硬化するか否かに関わらず、加熱を行うことが影響を及ぼすことが示唆された。

2. バインダは硬化過程で粘弾性が低下し、これにともない Ag フィラーは重力により沈降し、導電性を発現することが確認された。しかし、キュア前のペーストサンプルの粘度と体積抵抗率の値には相関がないことも同時に確認された。
3. 形状の異なるフレーク Ag を用いた ICA においては、フィラーの沈降、配向により一時的に導通が生じることがあったが、安定的な導通の発現とフィラーの収縮との間には、球状 Ag フィラーと同様、相関はなかった。

参考文献

- 3-1) 「Silver Flakes for state of the art conductive adhesive applications」
E.M.Jost, K. McNeilly and P.Sexton, Proceedings on the 7th International Microelectronics Conference, Yokohama, Japan, (1992) pp.422-428.
- 3-2) 「Development of low temperature clustered silver pastes for die attach application using resin reinforcing technology」 Koji.Sasaki, Proceedings of ICEP2013 (2013) pp.164-168.

第4章 電気的特性評価による導電メカニズムの解明

4.1 目的

ICA の導電性は必ずしも導電フィラー粒子の物理的接触だけで発現するものではないことを示した。それはすなわち、ICA の有機物(誘電体)と無機物(導電体)との間で導電するメカニズムを有することを示しており、そのメカニズムを解明するために、電気的特性の測定を行った。導電メカニズムとしては、粒子間にトンネル電流が流れたり、あるいは粒子間であたかもマイクロコンデンサのような電気の導通が起こることが考えられる。

そこで本研究ではまず、直流(DC)での抵抗値と温度との相関を調査することにより、粒子間のトンネル電流の存在の可能性を調査した。また、交流(AC)での伝導特性を調査することにより容量結合の存在の可能性を調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 DC 抵抗と温度との相関測定

Van der Pauw 法^{4,5)}により4端子を用いて抵抗値を測定した。その概要を **Fig.4.7** に示す。アルミナ基板上に10mm 角×厚さ 0.1mm 形成し、電極(ガラス基板に Pt/Ti/Au) はエポキシで基板に接着した。反時計回りに Ag の含有率を変えた ICA の DC 抵抗の温度による変化を測定した。

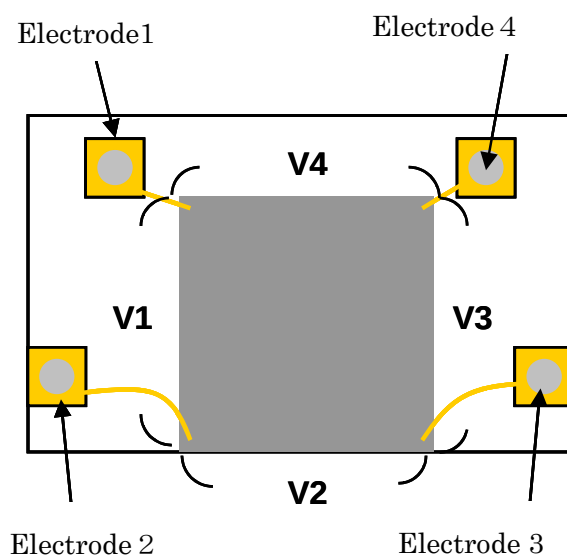


Fig.4.1 Van der Pauw method

Ag フィラーには市販の AGC-D(福田金属箔粉㈱)のフレーク状(D50=5 μ m、解こう剤ステアリン酸)を、バインダには 2 章の B 組成、ビスフェノール A ノボラックフェノール GPX-41 を用いて ICA を作製し、測定に供した。試験に用いたサンプルの Ag 含有量を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 Ag powder concentration of ICA sample used for measurement of resistivity

Sample	A	B	C	D	E	F
Weight %	79.6	85.8	89.0	92.1	94.1	95.1
Volume %	29.0	38.8	45.9	53.9	62.6	67.1

4.2.2 AC 電流による周波数応答特性評価

試料は Fig.4.2 のように 1 インチ厚み 0.8 mm アルミナ基板の裏面に Ag/Pd (5%Pd) の焼成体でアース電極を作り、その表面に ICA を厚み約 30 μ m、幅 1.0 mm、長さ 21 mm の形状に印刷した。その試料を 150℃および 200℃まで大気中で加熱し、硬化させた。サンプル両端には Fig.4.2 に示すように Au 電極コネクタをつけ、パルスパターン発生器 (Anritsu MP1761B) により付加した信号に対して、オシロスコープ(Hewlett Packard infiniiium 861100A)により応答特性を測定した。



Fig.4.2 Attachment of sample for measurement

4.3 実験結果

4.3.1 DC 抵抗の温度による変化

各試料における抵抗値に対する Ag 含有率と温度との関係を Fig4.3 に表す。Ag 含有率が多いほど低い抵抗値を示し、またすべての試料について温度の上昇と共に抵抗値は上昇し、金属の導電と同じ特徴を示した。Fig.4.4 に各試料の抵抗の実測値と、抵抗が温度に対して直線的に変化した場合の値との差を示す。特に試料 A (Ag79%) の結果を見れば明確なように、抵抗値は低温において直

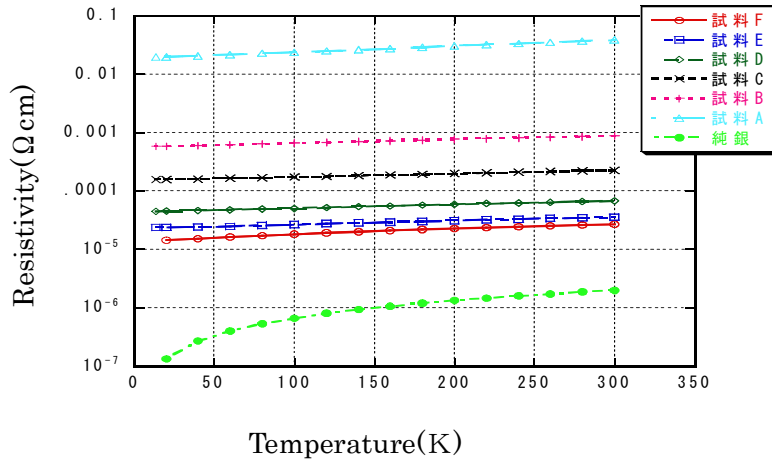


Fig.4.3 Changes of resistivity as a function of temperature for ICA with various filler concentration

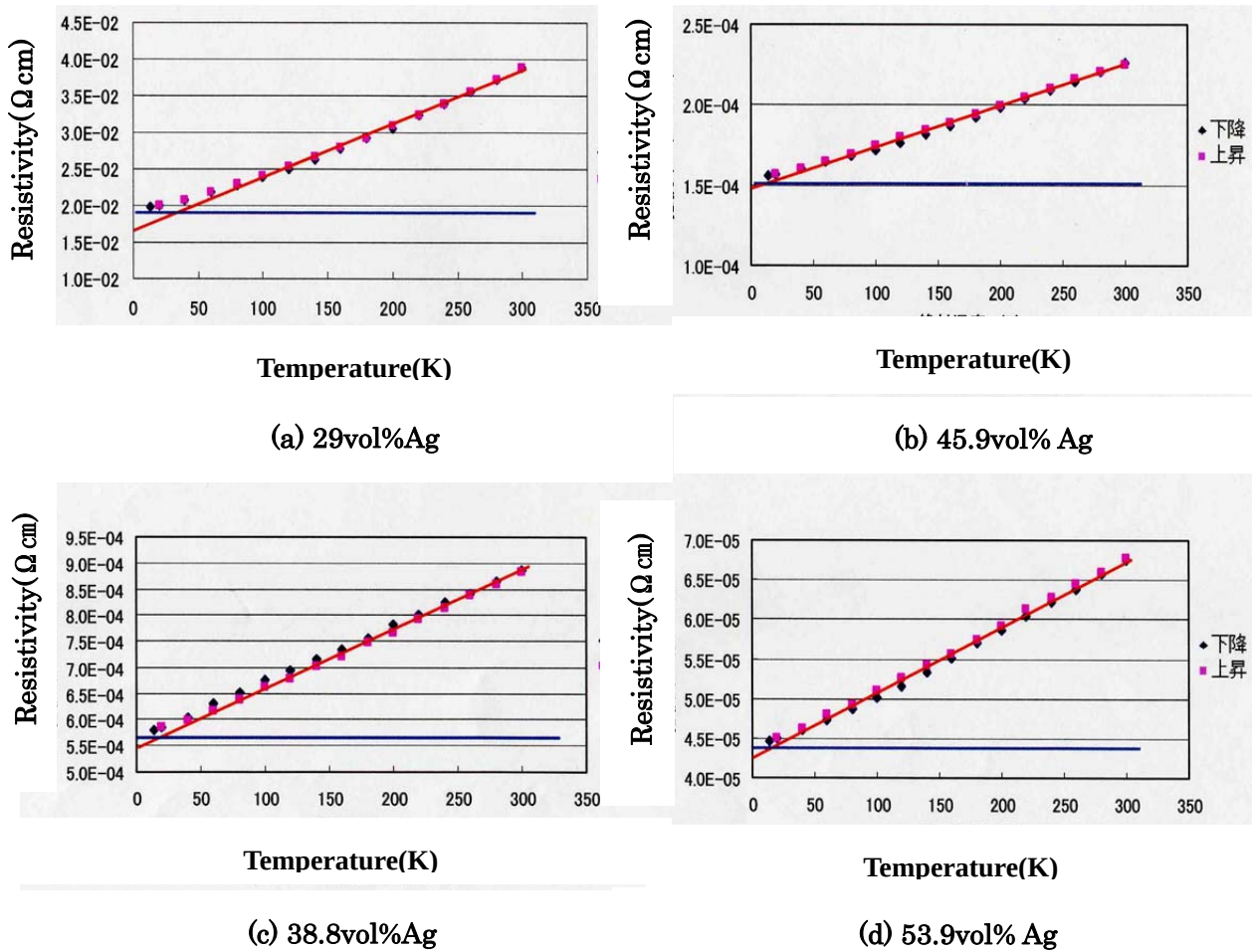
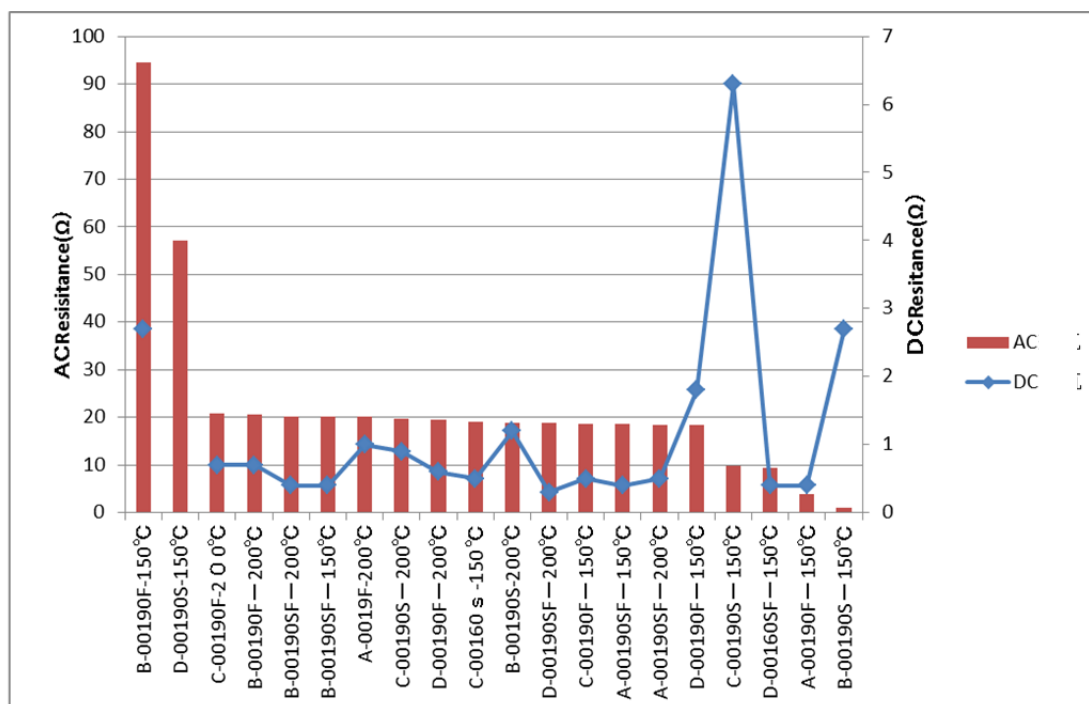


Fig.4.4 Comparison between measured resistivity and calculated resistivity with linear relation with temperature

線性からはずれている。すなわち金属がオーミックに接触したことによる導電とは別の導電メカニズムが働いていると考えられ、それがトンネル抵抗であると考えられる。トンネル導通は温度に依存しないことから、温度と抵抗値の関係で実測値のグラフの変曲点にあたる温度と抵抗値をそれぞれ、トンネル抵抗の発現温度と閾値と考えることができる。その仮定においては Ag の含有率を増加することにより、トンネル抵抗発現温度と閾値はともに減少することがわかった。

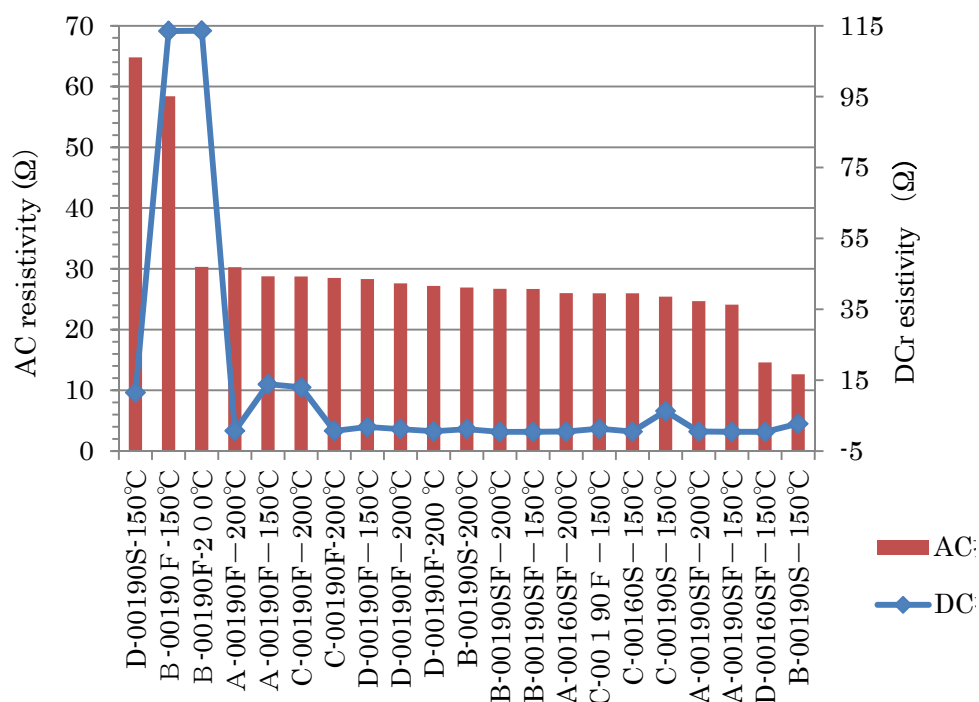
4.3.2 AC 抵抗の周波特性

交流電流による抵抗およびその周波特性を測定し、前節で測定した DC 抵抗値との比較を行った。すなわち、周波数の依存性や DC と抵抗値を比較することで、インダクタンス : L、コンダクタンス : C の成分を検出し、例えばコンデンサの容量結合による導電メカニズムも可能性を調査した。Fig.4.5 にその結果を示す。AC 抵抗率の方が DC 抵抗率より周波数の大小にかかわらず大きい傾向を示し容量結合の存在の可能性を示した。



(a) Frequency: 1kHz

Fig.4.5 Continued



(b) Frequency: 1GHz

Fig.4.5 Comparison between DC and AC resistance

4.4 まとめ

本章では導電フィラー粒子の物理的接触以外の導電性メカニズムとして、トンネル電流およびコンデンサの容量結合による導電の可能性について調査した。以下にその結果をまとめる。

1. ICA の DC 抵抗は温度の低下により直線的に低下するが、ある温度以下になると直線性からはずれることが確認され、トンネル電流による導電の可能性が示唆された。
2. ICA のフィラー含有率が増加することにより、トンネル電流による導電が生じる臨界温度および抵抗の閾値は低下した。
3. AC 抵抗は DC 抵抗との間には違いがあり、コンデンサーによる容量結合による導電など、金属フィラーのオーミックな接触以外の導電メカニズムの存在の可能性が示唆された。
4. 今後、インピーダンスなど周波数特性の詳細な測定と評価により、導電メカニズムを解明できる可能性がある。

第5章 導電に及ぼすバインダ中の OH 基の影響

5.1 目的

2章および3章では、同じフィラー含有率でもバインダにより導電性およびその発現メカニズムに違いがあることを確認した。また、Ag 粒子同士が必ずしも完全に接触しなくても導電性は発現することが明らかとなった。また4章では、金属フィラーのオーミックな接触による導電だけでなく、トンネル電流や容量結合など、フィラー間に存在するバインダが導電に影響を与える可能性があることが示唆された。では具体的に導電を発現しやすいバインダとはどのようなものであるか検討する必要がある。

Richard らは、バインダにアントラセン骨格を利用しドナーアクセプターを添加した系において、その末端のカーボンやシリコンに付く酸素、イオウ、メチレン基により導通が変化することを示した⁵⁻¹⁾。また Mir らは解こう剤の有機物 C-18、ステアリン酸は熱によりエステル転移を生じこのエステルが Ag 粒子の間のトンネル伝導に影響を及ぼし、炭素＝炭素のグループが単鎖の単結合を生じ、導電接続を強固にし、導電率を増加させることを報告した⁵⁻²⁾。

本研究では、バインダとして一般的に使用され、また導電性発現に効果的であると経験的に知られている OH 基に着目し、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂バインダを用いて、アルコール性 OH 基とフェノール性 OH 基が導電性に及ぼす影響の違いを明らかにすることを目的とした。

5.2 実験方法

本実験ではエポキシ樹脂 Bis-A を使用し、硬化剤の官能基を変化させた。硬化剤には、ノボラックフェノール(F)、アルコール系アミン系硬化剤（トリエタノールアミン）(G)、および DHDPM(4,4 ジヒドロキシジフェニルメタン)(H)の3種類を準備し、希釈剤に 1,3-プロパンジオールを用いた。これらのバインダに対し、フィラーの重量分率を 80, 90wt%の2種類に混合し、200℃でキュア後の体積抵抗率を測定した。

また、アクリル樹脂を用いた ICA についても評価を行った。試料には熱硬化反応を伴わないため、フェノール性 OH 基をそのままバインダ中保持する UV 硬化アクリル樹脂を用いた。このアクリル樹脂の特徴は、分子構造中にフェノール性 OH を持ち、加熱により分解等の状態を取らず硬化することに加え、硬化収縮率が 5%未満と小さく、粘度が低く、希釈剤なし

で ICA サンプルが作成できる。またエポキシ樹脂のアルコール性 OH とフェノール性 OH は加熱硬化したサンプルでは区別が難しいため、硬化システムが異なり、樹脂中に存在する OH の区別が容易なアクリル樹脂を選定した。Table 5.1 に作成した ICA のアクリル樹脂や Ag フィラーの構成を示す。硬化にはメタルハライドランプ (1000MJ) を用い、反応助剤として、カチオン重合剤 (鉄アレン媒) を用いた。

Table 5.1 Molecular structure of acrylic resin

Sample ID	Acrylics	Ag filler	Remarks
F-60F-4	A-PTMG65	60wt% Flake	Shrinkage is small
F-90F-4	A-PTMG65	90wt% Flake	
G-60S-8	2HEA	60wt% Spherical	Alcoholic
G-90S-8	2HEA	90wt% Spherical	Alcoholic
H-60F-9	HQMA	60wt% Flake	Phenolic
H-90F-9	HQMA	90wt% Flake	Phenolic

5.3 実験結果

5.3.1 エポキシ系樹脂を用いた ICA

硬化剤およびフィラーの重量分率を変化させた ICA の、200℃でキュア後の体積抵抗率を測定した結果を Fig.5.1 に示す。フィラーの重量分率が 80wt%ではどのサンプルも導電性が発現せず、アミン系硬化剤を用いた G は 90wt%においても導電性は発現しなかった。一方で、フェノール系硬化剤を用いた F の 90wt%が最も低い抵抗率を示し、ついでアルコール系化合物を用いた OH の 90wt%が低い抵抗率を示した。この結果から、フェノール性 OH の方がアルコール性 OH よりも導電性に影響を及ぼすと考えられる。

さらに、バインダ内のフェノール性 OH が導電性発現に及ぼす影響を調べるため、硬化剤のノボラックフェノールの含有量を変え抵抗値の測定を行った。ノボラックフェノールの標準配合量を 50、70、90phr とし、それぞれフィラーの重量分率を 80、90wt%としたペーストサンプル (標準配合量 50phr は従来用いていた A、に等しい) A、I、J を作製し、200℃でのキュア後の体積抵抗率を測定した結果を Fig.5.2 に示す。Ag が 80wt%では、50phr のものが高いたが抵抗値は発現し 70phr、90phr では導電性は発現しなかった(比抵抗 $1 \text{ E}+01 \Omega$ 以上は発現しないとする)。一方 90wt%では、全ての試料において抵抗値が発現した。

次に、フェノール性 OH 基量による導電性への影響の評価に対し、バインダ内での硬化反応に寄与するフェノール性 OH 基の物質量が導電性に及ぼす影響の評価を行った。Bis-A を樹脂として用い、硬化剤に DHTPM（ジヒドロキシテトラメチルフタル：K）、DHTMDPM（ジヒドロテトラメチルジフタル酸：L）、THDPM（テトラヒドロジフタル酸：M）を用いて硬化反応に寄与する OH 基の物質量を変化させたバインダに対し、フィラーの重量分率を 80、90wt% に設定した。得られた ICA の抵抗値の測定結果を Fig.5.4 に示す。80wt% では K₈₀ が導電性を発現せず、他の L₈₀、M₈₀ では比較的高いながらも測定可能な領域にまで体積抵

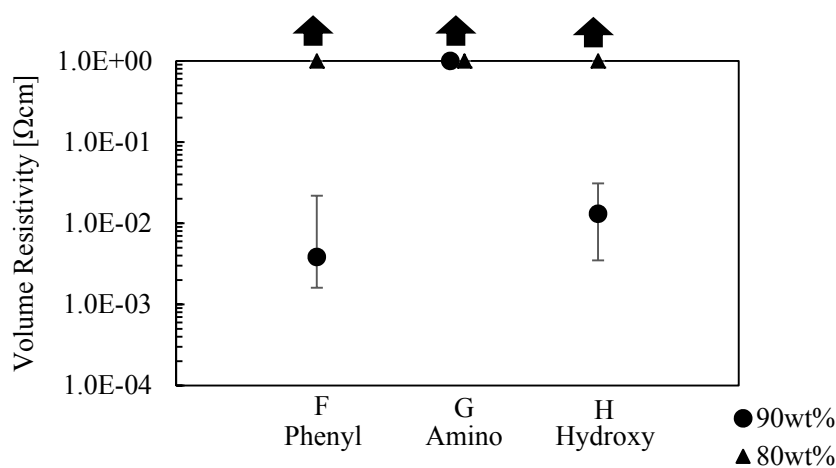


Fig. 5.1 Volume resistivity of ICA with different hardener and volume fraction of filler

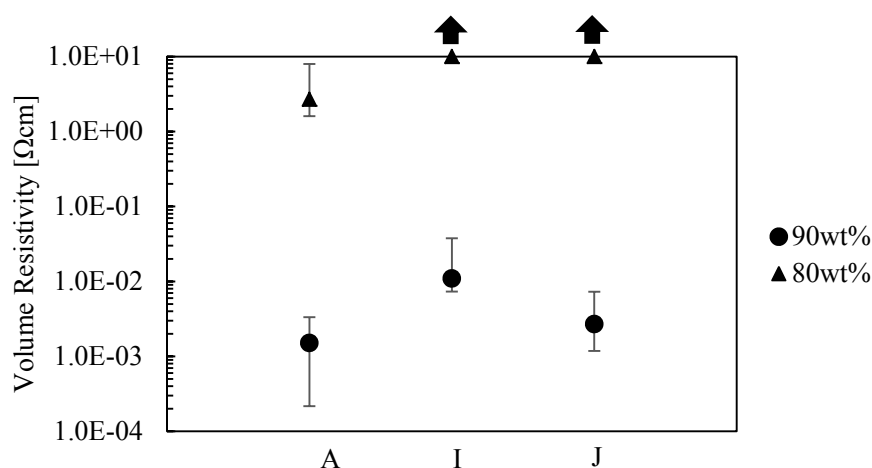


Fig. 5.2 Volume resistivity of ICA with different mass% of hardener

抗率が低下した。90wt%では L, M とともに低い体積抵抗率となったが、両者の差はほぼ無かった。

結果からはフェノール系硬化剤を用いた ICA サンプルが低い抵抗値を示した。ここからは官能基、エポキシの硬化系により抵抗値の発現に影響を及ぼすとも考えることもできる。しかし、エポキシ樹脂はエポキシ基、OH 基、硬化にともなって開環したエポキシ基より生ずる OH 基があり、フェノール性 OH 基は約 30%程度が硬化反応で消滅するといわれている。このように複雑な官能基の組み合わせから構成されるため、他の要因の影響を無視することはできないと考えられる。

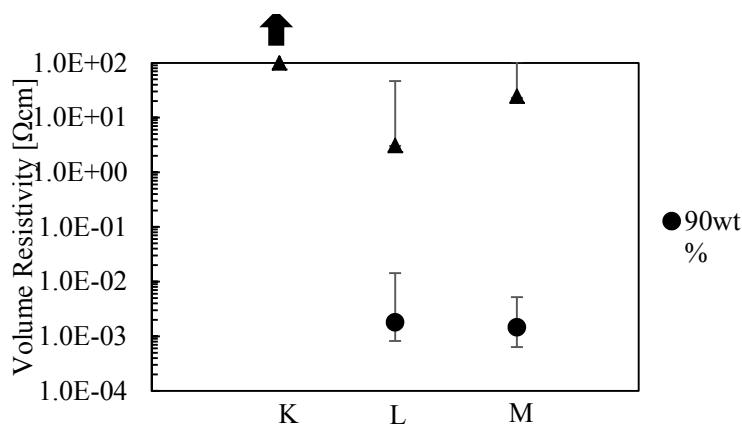


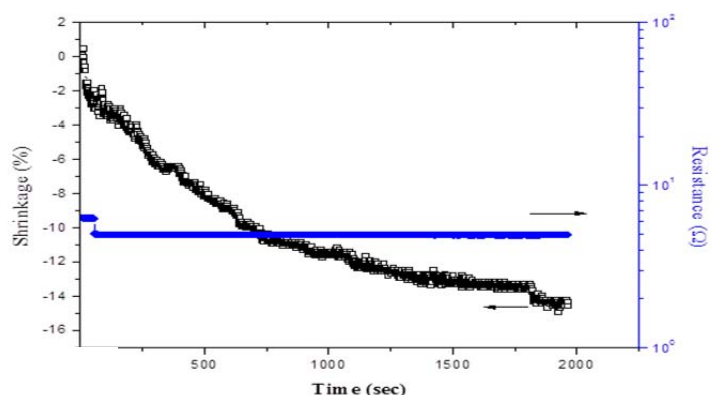
Fig.5.3 Volume resistivity of ICA where the number of curing reaction is different

5.3.2 アクリル系樹脂を用いた ICA

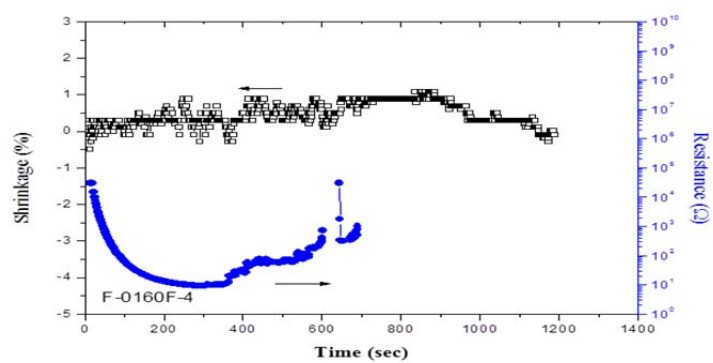
上記のとおり、エポキシ樹脂バイндаでは、その特性からフェノール性 OH の関与の証明が難しいため、熱硬化反応を伴わないため、フェノール性 OH がバイнда中に残存するように UV 硬化アクリル樹脂を用いた。

ICA の硬化過程における収縮と導電性発現の関係を Fig.5.4 に示す。(A)は UV 硬化にともない、14%前後収縮するが、導電性は変化しなかった。(B)では、UV 硬化前と硬化後では収縮率がほとんど変わらないが、導電性は硬化と共に増加し、硬化終了の時点から徐々に低下に転じた。(C)はで抵抗値は硬化と共に減少し、その後、ほぼ一定となった。

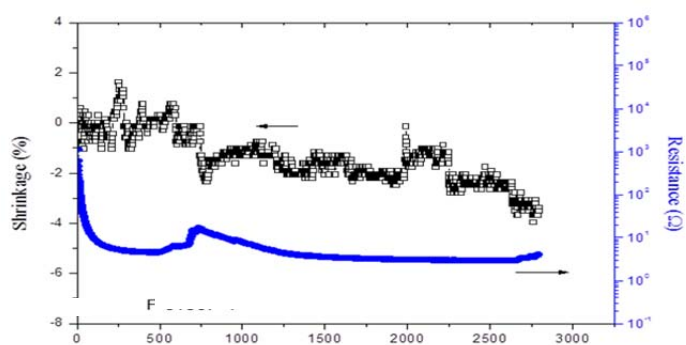
導電性は (A) > (C) > (B)であり、フェノール性 OH がアルコール性 OH の方が導電性に影響を及ぼすことを示している。



(A) G₉₀F-90



(B) H₆₀FS8-60



(C) H₆₀FS8-90

Fig.5.4 Relation between shrinkage and resistivity of ICA during UV curing

5.4 まとめ

本章では、ICA における導電がフィラー同士の接触のみによるものではない場合、具体的に導電を発現しやすいバインダとはどのようなものであるか、その成分から考察を行った。本研究では、バインダとして一般的に使用され、また導電性発現に効果的であると経験的に知られている OH 基に着目し、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂バインダを用いて、アルコール性 OH 基とフェノール性 OH 基が導電性に及ぼす影響の違いを明らかにすることを目的とした。得られた結果を以下にまとめる。

1. エポキシ系樹脂を用いた ICA においては、官能基、エポキシの硬化系により抵抗値の発現に影響を及ぼす可能性が示唆された。しかし、エポキシ樹脂は雑な官能基の組み合わせから構成されるため、他の要因の影響を無視することはできないと考えられる。
2. アクリルバインダを用いた、非加熱硬化系で実験を行うことにより、フェノール性 OH を含有する ICA はアルコール性 OH を含有する系より低抵抗を示し、導電性を発現しやすいことを明らかにした。

参考文献

- 5-1) 「Molecular Electronic Junction」, R.L.McCreery, Chemical Material, Vol.16, No.23 (2004) pp.4477-4496.
- 5-2) 「Recent Advance in Isotropic Conductive Adhesives for Electronics Packaging」 I.Mir and D.kumar, International Journal of Adhesion & Adhesive, Vol.28, No.7, (2008), pp362-371

第6章 むすび

これまで導電性接着剤の導電性およびその発現メカニズムは、バインダの硬化収縮にともなう導電性フィラーの接触によると考えられてきた。一方で開発者間では、それだけでは説明がつかない事例が多いと経験的に認識されているが、有機材料と無機材料のコンパウンドであるということから、その導電機構に関して科学的なアプローチはほとんど行われてこなかった。

本研究ではその導電メカニズムを明らかにすることを目的にその影響因子も含め調査した。そのため本研究では、解こう剤など系を複雑にする因子をできるだけ排除した、かつ実用材に近い ICA の設計と製造から出発し、収縮と導電性発現の関係を検証した。更にフィラーの接触以外の様々な導電性発現メカニズムの存在の可能性を調査した。

第2章では解こう剤など表面に何も処理をしていない、アトマイズした球形の Ag フィラーを用いた汎用 ICA を模した ICA を作製し、バインダの収縮やフィラー粒子間距離と導電性発現の関係を調査した。その結果、Ag フィラーを同一重量で添加しても、ICA の導電性発現は使用するバインダで異なり、ICA の硬化過程におけるバインダの膨張・収縮と導電性発現の間にも、必ずしも密接な相関関係は認められないことを明らかにした。更に、フィラー間距離と ICA の導電性発現にも相関はなく、導電性を発現するパーコレーション閾値もやはりバインダ種類により変化することを明らかにした。このことから、バンダ成分が導電性発現に寄与する可能性があることが明らかとなった。

第3章では ICA の収縮に加えて、熱特性、粘性の変化が導電性発現に及ぼす影響を調べるとともに、フレーク状の Ag フィラーを用いた ICA を作製し同様の調査を行うことにより、ICA の収縮と導電性発現の关系到及ぼすフィラー形状の影響について考察した。希釈剤を用いなくても低粘度となるバインダ系を用いることにより、硬化反応と導電性の発現との関係を調査し、両者には明確な相関関係はなく、導電性発現には、硬化するか否かに関わらず、加熱を行うことが影響を及ぼすことが示唆された。また、バインダの硬化過程で粘弾性が低下すると、Ag フィラーが重力により沈降し、導電性を発現することが確認されたが、キュア前のペーストサンプルの粘度と体積抵抗率の値には相関がないことも同時に確認された。更には、一般的に使用されているフレーク状 Ag フィラーを用いた ICA においては、フィラーの沈降、配向により一時的に導通が生じることがあったが、安定的

な導通の発現とフィラーの収縮との間には、球状 Ag フィラーと同様、相関はないことを明らかにした。

第4章ではフィラーの接触以外の導電メカニズムの存在を調査するために、ICA の DC 抵抗値の温度による変化、DC 抵抗と AC 抵抗の違い、および AC 抵抗の周波数特性を測定し、トンネル電流や容量結合により導電する可能性を考察した。その結果、ICA の DC 抵抗は温度の低下により、ある温度以下になると直線性からはずれることが確認され、トンネル電流による導電の可能性が示唆された。また、そのトンネル電流による導電は、フィラー含有率が増加することにより、臨界温度および抵抗の閾値は低下した。また、AC 抵抗は DC 抵抗との間には違いがあり、コンデンサーによる容量結合による導電など、金属フィラーのオーミックな接触以外の導電メカニズムの存在の可能性が示唆された。

第5章では導電しやすいバインダ成分を考察するために、開発者間では経験的に導電性の向上に有効であると知られている OH ラジカルに着目し、同じ OH 基でもフェノール基とアルコール基の違いが導電性に及ぼす影響について考察した。その結果、エポキシ系樹脂を用いた ICA においては、官能基、エポキシの硬化系により抵抗値の発現に影響を及ぼす可能性が示唆された。また、アクリルバインダを用いた、非加熱硬化系で実験を行うことにより、フェノール性 OH を含有する ICA はアルコール性 OH を含有する系より低抵抗を示し、導電性を発現しやすいことを明らかにした。

ICA の実用化に向けての課題である導電性の向上のための研究開発は、これまでフィラーという無機材料の観点からのみのものであり、コストの低減という観点で限界に達していた。しかしながら、本研究によりバインダなど有機材料が導電性に影響を及ぼすことが証明され、ICA 開発に新たな指針を与えることができたと考える。また本研究では必ずしも明確にできなかった導電メカニズムについても、今後の研究により、より詳細なメカニズムが解明されれば、新しい高機能の材料構成やそれに付随する新しい作業工程やより安価で高機能な部品、アセンブリも可能になると考えられる。

謝辞

本研究の遂行や論文作成にあたり、終始甚大なるご援助、ご指導ならびにご意見を賜りました大阪大学大学院ビジネスエンジニアリング専攻、工学博士上西啓介教授に心より謝意を表し、厚くお礼申し上げます。また、有益なご指導、ご援助、実験方法の指導等を賜りました、群馬大学先端科学研究指導者育成ユニット工学博士 井上雅博講師、実験を真摯に遂行し纏めて下さった大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻白木義彦様（平成 26 年修士課程修了）に感謝・お礼申し上げます。

更に、多忙にも関わらず、電気特性に関して、ご援助、ご意見を頂きました電気通信大学情報理工研究科工学博士、本城和彦教授、同じく電気通信大学電子工学科工学博士、内田和男助教授、および明星大学連携研究センター工学博士、大塚寛治主幹研究員、同連携センター大塚研究室、橋本薫研究員、同、秋山豊研究員、の皆様にも厚く感謝いたします。

樹脂サンプルの合成・分析・評価・ご意見等で、多大な強力を賜りました、積水化学工業(株)水無瀬研究所先端材料開発センターの森田健晴リーダー、井上孝徳研究員、更に京セラケミカル(株)化成品材料事業部化成品技術 2 課、田上正人課長、似内勇哉研究員、小松万紀恵研究員には、御世話になり感謝申し上げます。

日本航空電子工業(株)開発センター薬学博士、中島伸一郎基板技術部長、同、安藤典宏通信マーケティングエキスパート、関西大学化学生命工学部工学博士、越智光一教授、旭化成ケミカルズ樹脂総合研究所理学博士、永田員也特急高度専門職員、サーキットネットワーク監事工学博士、高木清元横浜国立大学教、同、本多進理事、日本プリント工業会、田畑晴夫大阪大学客員教授の皆様にも、それぞれの専門分野で、ご協力や貴重なアドバイスを頂きました。厚くお礼申し上げます。

末筆となりましたが、本研究の遂行に当たって、小生の拙い説明にも興味を持って頂き、多くの方のご支援ご協力を頂きました。重ねて深く感謝申し上げます。

近年、有機導電体やカーボンナノフィラー等の研究開発により、有機・無機コンパウンドの ICA のメカニズムも鋭意研究されていく事と思われませんが、有機・無機の界面の現象は未だ不明なことが多い様です。バルクは神様が作ったが界面は悪魔が作ったと言われます。ここで培った多くの皆様との関係を大切にかつ大学で学んだ事を生かして微力ながら ICA の導電性発現メカニズム（界面現象）に取り組んでいきたいと思いをします。

研究業績

【学術論文（査読付き）】

1. 導電性接着剤における導電性発現機構の影響因子に関する研究
小日向茂、白木義彦、井上雅博、上西啓介
スマートプロセス学会誌, Vol.3, No.4, (2014) pp.246
2. Relationship between Conductivity of Isotropic Adhesive (ICAs) and Lubricant Coated on Silver Filler Particles
S.Kohinata, A.Terao, Y.Shiraki, M.Inoue and K.Uenishi
Transaction of The Japan Institute of Electronics Packaging, Vol.6, No.1
(2013) pp.104

【国際会議発表論文（査読付き）】

1. Relationship between shrinkage and conductivity properties of cured isotropic conductive adhesives
S.Kohinata, Y.Shiraki, M.Inoue and K.Uenishi
Proceedings on International Conference on Electronics Packaging (ICEP) 2014 (2014) p.316