

異相界面現象を利用した銀および銅系導電性接着剤の材料設計

群馬大学先端科学研究指導者育成ユニット 井上雅博

masa-inoue@gunma-u.ac.jp

1. 諸言

様々な電子機器において部品接続や回路形成等に広く用いられている導電性接着剤は、金属フィラーと樹脂バインダから構成される有機・無機ハイブリッド材料である。導電性接着剤のフィラーとして銀 (Ag) が一般的に用いられてきたが、材料コスト削減のため銅 (Cu) 系フィラーの利用に向けた研究が精力的に進められている。

導電性接着剤に対する要求特性としては、電気伝導を初めとして、用途に応じて熱伝導特性や耐熱性など多岐に及ぶ。近年の電子機器の急激な高性能化・多様化に伴って、導電性接着剤に対する要求性能も高まってきており、特性発現機構の理解に基づく合理的な材料設計の必要性が認識されるようになってきた。

導電性接着剤のようなハイブリッド材料の電気伝導特性はパーコレーション理論に基づいて議論されてきた。電気伝導特性を正確に議論するためには、フィラー分散構造の幾何学的特徴とフィラー間での電荷移動のダイナミックスを組み合わせた動的パーコレーションモデルを用いる必要がある。フィラー間の電荷移動現象に対して量子論に基づくモデルを適用する動的パーコレーションモデルを量子パーコレーションと呼んでおり、導電キャリアとして電子を想定する場合にはこのモデルを用いる必要がある。

フィラー分散構造の幾何学的特徴については、理論的な研究ではモンテカルロ法などのシミュレーション手法を適用して検討が進められてきた。また、最近では FIB-SEM による微細組織の 3D 観察手法を用いて実験的にも検討することができるようになってきた^{1,2)}。一方で、フィラー間の電荷移動現象については、フィラー間の導電コンタクトに実態が明らかでないため、詳細な議論がほとんど行われていないのが実情である。

このフィラー間の電荷移動現象に関しては、以前から電界放射、ホッピング、トンネリングなどの現象を想定した電荷移動モデルが適用されてきたが、これらのモデルではフィラー間に絶縁バリアの存在を想定しているものの、伝導電子は絶縁バリアに存在する有機分子と相互作用することなく移動することを基本としている。しかし、筆者らの研究グループでは、導電性接着剤の電気伝導特性がバインダの構成成分やフィラー表面の吸着分子などの化学的因子の影響を受けて変化することを明らかにしてきた^{3,4)}。さらに、これらの研究成果に基づいて、従来のフィラー分散構造の幾何学的特徴に基づいた材料設計に加えて、フィラー/バインダ間での異相界面現象を利用した新たな材料設計指針を構築するための基礎研究を推進している。

本研究では、導電性接着剤におけるフィラー間コンタクト形成の全体像を明らかにすることを目的とし、エポキシバインダ中における Ag および Cu ミクロフィラー間の導電コンタクトの変化を調べたところ、絶縁バリアを介した導電コンタクト状態から焼結型コンタクトに移行する現象を見出したので報告する。

2. 主な研究成果

(1) Cu 系導電性接着剤⁵⁾ :

エポキシバイнда中に配合したアミン系硬化剤の種類によって導電パス形成の挙動が変化することが明らかとなり、バイндаの配合組成によっては大気中でキュアすることも可能であることがわかった。また、Cu フィラーの酸化挙動はバイнда配合設計により大きく変化することもわかった。また、ミクロンサイズの Cu フィラーを用いたのにもかかわらず、200 °C 以上の温度域においてフィラー間にネック形成が起こることも確認した。

アミン系硬化剤を用いた場合には、Cu フィラーと硬化剤の界面反応により Cu-アミン錯体が形成され、その挙動が導電コンタクトの発達に影響を及ぼしていることが示唆された。界面反応を利用した Cu 系導電性接着剤の大気キュアプロセスについては、Kajita ら⁶⁾によっても報告されており、この材料設計指針は Cu 系導電性接着剤に対して広く適用できるものであると考えられる。

(2) Ag 系導電性接着剤⁷⁾：

エポキシバイндаに硬化剤として 2~4 官能のメルカプトカルボキシレート配合し、Ag 水アトマイズ粉 (平均粒径 2.5 μ m) を添加することでモデル導電性接着剤を作製した。その結果、180~200 °C の温度条件でキュアすることにより、Ag 粒子がバイнда中で焼結することを確認した。この場合の焼結は単なるネッキングに留まらず、明確な粒成長を伴うものであった。また、焼結の前駆現象として、130 °C 程度の温度から Ag 粒子表面の表面拡散が誘導されたことも示唆された。Ag 粒子表面に吸着した化学種の効果による拡散促進⁸⁾に基づいた焼結現象がエポキシバイнда中で誘導されたものと考えられる。

参考文献

- 1) 荒尾, 新帯, 杉浦 : 導電性接着剤における電極間導電経路の 3 次元可視化, エレクトロニクス実装学会誌, 16 (2013) 127-135.
- 2) 荒尾, 新帯, 杉浦 : 樹脂中のフィラ分散把握による界面熱抵抗とバルク熱伝導率に関する研究, スマートプロセス学会誌, 3 (2014) 199-204.
- 3) Y. Sakaniwa, Y. Tada, M. Inoue : Effect of Chemical Factors on the Evolution of Electrical Conductivity during Curing in Ag-Loaded Conductive Adhesives Composed of an Epoxy-Based Binder, Proc. ICEP 2014, (2014) 176-180.
- 4) Y. Sakaniwa, M. Iida, Y. Tada, M. Inoue: Conduction Path Development in Electrically Conductive Adhesives Composed of an Epoxy-based Binder, Proc. ICEP2015 (2015) 252-257.
- 5) 井上, 庭山, 坂庭, 多田 : 銅系導電性接着剤の大気キュア過程での導電特性変化に及ぼすバイндаケミストリの影響, mate2016 論文集 (2016) 319-324.
- 6) M. Kajita, T. Takahashi, A. Kano, T. Saito: Development of a Curable Conductive Copper Paste in Air, Trans. 8 (2015) 151-155.
- 7) 坂庭, 飯田, 多田, 井上 : 界面ケミストリ制御によって誘導される導電性接着剤における Ag ミクロ粒子の低温焼結現象, mate2016 論文集 (2016) 105-110.
- 8) P. A. Thiel, M. Shen, D.-J. Liu, J. W. Evans : Adsorbate-enhanced transport of metals on metal surface: oxygen and sulfur on coinage metals, J. Vac. Sci. Technol. vol. A28 (2010) 1285-1298.