複合化理論による等方性導電性接着剤の熱物性解析

杉村 貴弘*, 井上 雅博**, 山下 宗哲***, 山口 俊郎**, 菅沼 克昭**

Analysis of Thermal Properties of Isotropic Conductive Adhesives Based on Composite Theories

Takahiro SUGIMURA*, Masahiro INOUE**, Munenori YAMASHITA***,
Shunro YAMAGUCHI** and Katsuaki SUGANUMA**

*大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1) / 現・株式会社ルネサステクノロジ

**大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1)

***大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

*Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)/Presently at Renesas Technology

**Nanoscience and Nanotechnology Center, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (8-1 Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047)

***Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

概要 等方性導電性接着剤の熱伝導率および熱膨張係数の理論予測手法を検討するために、球状およびフレック状Cu粒子を添加した導電性接着剤を試作し、その熱物性解析を行った。その結果、熱伝導率はBruggemanの理論式のフィラー粒子形状因子を一般化した金成の式で解析できることが明らかになった。熱伝導率は導電性接着剤中に残留する気泡の影響も受けるが、この気泡の効果も、気泡をフィラー、導電性接着剤をマトリックスと見立ててBruggemanの式や金成の式を適用することで、熱伝導率解析に組み込むことができる。一方、熱膨張係数はSchaperyの式で解析できる。粒子体積分率が低い場合にはその上限値によく一致するが、体積分率の増加に伴い下限モデルへの遷移が見られた。これらの理論式はフィラー粒子がランダムに分散する複合構造を有する導電性接着剤の熱物性予測法として有用な複合化理論である。

Abstract

This paper investigates the thermal properties, including the thermal conductivity and linear thermal expansion coefficient, of isotropic conductive adhesives (ICA) containing Cu filler particles. For randomly dispersed filler particles, it was shown that the thermal conductivity of the ICA agrees with that given by Kanari's equation, which is derived from Bruggeman's equation by generalizing the shape parameter of the filler particles. Furthermore, the effect of voids can be taken account into the theoretical analysis of the thermal conductivity by additionally applying Bruggeman's equation or Kanari's equation for a composite structure composed of a void and filler/adhesive matrix approximated as a mean-field. The linear thermal expansion coefficient of the ICA was characterized using a rule of mixture proposed by Schapery. The thermal expansion coefficient of ICA with a low volume fraction of filler particles agrees well with Schapery's upper limit. As the volume fraction of filler particles increases, the linear thermal expansion coefficient tends to approach Schapery's lower limit.

Key Words: Isotropic Conductive Adhesives, Filler, Thermal Conductivity, Thermal Expansion Coefficient, Rule of Mixture

1. 緒言

家電製品や産業廃棄物等のごみの増加と慢性化した酸性雨により、これらのごみに含まれる回路板に用いられているPb含有はんだから溶出したPbが地下水を汚染し、人体に悪影響を及ぼすことが懸念されている。そのため、現行のSn-Pb共晶はんだの代替としてPbを含有しないはんだ、いわゆるPbフリーはんだの開発・実用化がわが国を含め世界各国で盛んに行われるようになった¹⁾。Pbフリーはんだ技術はこの数年で格段の進歩と実績を積み上げ、その実用化製品は多く市場へ投入されている。

PbフリーはんだとしてはSn基合金はんだが主流となっているが、中でもSn-Ag(-Cu)系はんだが有力なPb含有は

んだ代替材料として固まりつつある。しかし、Sn-Ag(-Cu)系の融点は217°Cで、Sn-Pb共晶はんだよりも高い。この高い融点のために、高温に対応できない部品には使用できないという問題点がある。また、Sn-Bi系に代表される低温はんだではそのような問題点を解決できるが、低融点合金であるがゆえに高温域での耐クリープ性などの問題が生じてしまうため、ごく限られた用途にしか適用できない。したがって、はんだを用いる限り、低温実装と高温信頼性という両極端の要求に同時に答えることは困難であると言える。このような状況の中で、有機高分子中に導電性フィラーを分散させた導電性接着剤²⁾は、1) 150°Cを下回る低温実装が可能である、2) ガラス転移温度(T_g)が高い熱硬化性樹脂を接着剤として用いれば高温はんだ代替にもなり得る、

ということから注目されている。さらに、導電性接着剤を用いることでフラックスレス実装が可能になるなど、低環境負荷実装プロセスを実現する意味からも大きなメリットがある。そのため、導電性接着剤を用いた実装技術は、Pbフリー実装の一躍を担う技術となることが切望されている。

導電性接着剤は有機高分子マトリックスに金属フィラーが分散した構造を有しており、金属フィラー同士の接触により連続的なネットワークが形成される（パーコレーション³⁾）ことで導電性が発現する。そのため、導電性接着剤の諸特性は金属フィラーの物性や大きさ、形状、含有率などの因子の影響を受けることになるが、基本的には一般の複合材料で使用されている複合則か、あるいはそれを拡張した理論によって物性予測を行うことができると期待できる。しかし、電気伝導特性についてはパーコレーション理論に基づく予測手法に関する研究例⁴⁾はあるものの、接続信頼性評価に必要となる熱物性の予測法についてはほとんど研究されておらず、どのような複合化理論を用いることが適切であるかについても明確になっていない。また、複合構造上の特徴やマトリックス／フィラー界面の状態によっては従来の複合化理論の範疇で扱えない可能性もある。したがって、導電性接着剤の熱物性予測手法を確立するためには、基礎的な複合化理論解析⁵⁾から検討を始める必要があると考える。そこで本研究では、球状およびフレーク状金属フィラー粒子がランダムに分散した等方性導電性接着剤(ICA)を試作し、その熱伝導率や線膨張係数などの熱物性を再現するために有効な複合化理論式を明らかにすることを目的とした。その際に、代表的な金属フィラーの中でも比較的安価で入手しやすいCuをフィラー粒子として選択し、ポイドなどマトリックス中の不均一性やフィラー粒子の体積分率、形状、表面汚染状態などの因子を考慮して複合化理論解析を行った。

2. 実験方法

2.1 原料および導電性接着剤の作製

導電性接着剤の接着剤成分として代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ系接着剤を用いた。この接着剤の成分配合比は、主剤2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)-プロパン、硬化剤ノボラック型フェノール樹脂、希釈剤フェニルグリシジルエーテル、促進剤イミダゾールをそれぞれ67.77, 16.29, 14.95, 0.99 wt%とした。また、導電フィラーとして球状（純度99.6%；製品型番Cu-HWQ 5 μ m：水アトマイズ粉、平均粒径5 μ m、福田金属箔粉工業）およびフレーク状（純度99.6%；製品型番2L3A-H、福田金属箔粉工業）Cu粒子を用いた。これらのフィラー粒子の表面状態分析はX線光電子分光法(XPS)により行った。フィラー粒子表面の酸化層の物性への影響を調べるために、導電性接着剤の作製に先立ち一部の試料において表面酸化層除去を目的とするフィラー粒子のリン酸洗浄を行った。洗浄は、Cu粒子

を3NH₃PO₄に300s浸せき後、蒸留水で十分洗い流し、最後にアセトン洗浄を行った後、室温で真空乾燥するという手順で行った。

接着剤原料とフィラー粒子を所定量秤量し、ハイブリッドミキサ（HM-500、キーエンス）を用いて混合・脱泡を行った。この混合方法は比較的粘性の高いペースト中にもフィラー粒子を効率よく混合できるので、モデル材となる導電性接着剤を試作するためには適した方法であると考えられる。その後、得られた接着剤を所定の寸法のテフロン型に流し込み、150°C、1800sの条件で硬化させた。この接着剤の硬化率は、示差走査熱量計(DSC)による反応熱測定をもとに算出した。

2.2 導電性接着剤の微細組織観察と特性評価

硬化処理後の導電性接着剤を鏡面研磨し、光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することによりフィラー粒子の分散状態や気泡の混入状態を調べた。また、市販のソフト（Image Hyper II、デジモ）を用いて顕微鏡写真の画像解析を行い、フィラー粒子および気泡含有率を求めた。その際、フィラー粒子体積分率は、気泡の体積を除いた接着剤部分のみの体積に対する割合として示した。また、フレーク状フィラー粒子の形状因子（球形度）を求める際にも同じソフトによる画像解析を行った。

硬化後の導電性接着剤の特性評価として、電気抵抗率、線膨張係数、熱伝導率を測定した。電気抵抗率はスライドガラス上に60mm×3mm×0.2mmの寸法になるように導電性接着剤を塗布・硬化させた後、デジタルマルチメータ（アドバンテスト；R6871E）を用いて4端子法で測定した。線膨張係数は、5mm×5mm×10mmの直方体試験片を作製し、示差熱膨張計(TMA)を用いて昇温速度0.083°C/sの条件で室温から140°Cの温度範囲で測定した。室温における熱伝導率は10mm ϕ ×2mmのペレット状試験片を用い、レーザフラッシュ法で測定した。

熱膨張係数の理論解析に必要となるフィラー粒子未添加の接着剤の剛性率と体積弾性率は10mm ϕ ×2mmのペレット状試験片を用い、室温において超音波パルス法で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 導電性接着剤の微細組織

本研究で試作した導電性接着剤の特性評価について議論する前に、構成成分の基礎物性や微細組織について述べる。まず、接着剤の硬化率 α は、硬化熱処理の際に発生する反応熱 Q と完全に硬化反応が終了するまでに発生する総熱量 Q_{ult} を用いて(1)式から算出できる⁶⁾。

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{ult}} \quad (1)$$

今回の硬化条件で作製したエポキシ系接着剤の硬化率をDSCによる反応熱測定をもとに(1)式から算出したところ約

95%であった。また、今回用いた接着剤の T_g を見積るためにフィラーを充てんせずに硬化させた接着剤のTMA測定を行った。Fig. 1にそのTMA測定結果を示すが、今回の接着剤の T_g は86°C、 T_g 前後での線膨張係数はそれぞれ $101.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $189.42 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と見積られた。

Fig. 2(a)および(b)に硬化後の球状フィラー粒子を用いた導電性接着剤（フィラー体積分率：約40 vol%）のOM写真を示す。硬化後の導電性接着剤中には数 μm ～数十 μm のサイズの気泡が混入しているが、フィラー粒子は均一に分散していることがわかる。Fig. 3に本研究で用いたフレーク状フィラー粒子のSEM写真を示すが、この写真に見られるようなフレーク粒子の平坦部が平行に重なるように粒子が接触すると、球状粒子間の接触の場合に比べて有効接触面積が大きくなる。Fig. 4(a)および(b)に、フレーク状フィラー粒子を用いた接着剤（フィラー体積分率：約40 vol%）の硬化後の微細組織として、テフロン製の垂直方向（重力の向きに平行）と水平方向（重力の向きに垂直）の断面

Fig. 1 TMA profile of the adhesive containing no filler particles in the temperature range between 25 and 140°C

Fig. 2 Cross-sectional OM micrographs of the conductive adhesive containing spherical filler particles (V_f : 40 vol%) with (a) lower and (b) higher magnifications

のOM写真を示す。これらのOM写真からフレーク状粒子の平坦面が平行になるように粒子が接触している様子が観察できる。また、フレーク状フィラー粒子を用いる場合、粒子が特定方向に配向して分散すると物性値に異方性が生じる可能性があるが、本研究で作製した導電性接着剤では、フレーク状粒子の分散状態には特定方向への配向は見られなかった。

接着剤の特性はフィラー粒子の添加量や分散状態だけでなく混入した気泡の影響を受ける場合があるので、気泡の混入状態に関する評価も必要不可欠である。Fig. 5に気泡含有率とフィラー粒子体積分率の関係を示す。フィラー粒子を含まない接着剤では気泡は見られないが、今回作製した導電性接着剤ではフィラー粒子体積分率が20 vol%以上になると気泡が混入した。この気泡の含有率はフィラー体積分率の増加に伴って増加した。気泡の生成原因は混合過程で混入した空気が接着剤中から抜けきらないうちに硬化が起こったためと考えられる。フィラー粒子がクラスタあるいは連続したネットワークを形成する場合、気泡の移動が著しく阻害されることになるので、フィラー体積分率の増加に伴い残留気泡量が増加する。また、残留気泡量は粒

Fig. 3 SEM micrograph of Cu flake particles

Fig. 4 OM micrographs of (a) vertical and (b) horizontal cross-sections of the conductive adhesive containing flake filler particles (V_f : 40 vol%)

Fig. 5 Relationship between volume fraction of void and filler particles in the conductive adhesives

子形状にも依存し、同体積分率の球状粒子とフレーク状粒子を混合した場合を比較すると、フレーク状粒子を混合した接着剤の方が高い気泡含有率を示した。これは、球状フィラー粒子のネットワーク構造に比べ、アスペクト比が大きなフレーク状粒子から形成されるネットワーク構造の方がより気泡をトラップしやすいことに起因している。導電性接着剤の特性に対する理論解析の際に気泡含有率を見積る必要がある場合には、Fig. 5に示したようにフィラー粒子体積分率と気泡体積分率の関係を最小2乗法により直線近似し、各フィラー粒子を用いた場合に混入する気泡体積分率を見積ることにした。

3.2 球状粒子を用いた導電性接着剤の電気伝導特性

次に試作した接着剤が本研究の物性解析のモデル材として適切であるか判断するために、電気伝導特性の評価を行った。導電性接着剤における電気伝導経路は導電フィラー粒子同士が接触することで形成されるネットワークのみである。導電性接着剤の電気的特性に影響を与える因子を解析する際には、このネットワークに関する構造因子をマイクロメートルレベル（以下、ミクロレベル）とナノメートルレベル（以下、ナノレベル）という観点から分類することが有用である。ミクロレベルの因子は、フィラー粒子のネットワーク構造における粒子接点数や有効伝導経路長などのパラメータを用いて、パーコレーション理論から解析することができる²⁾。一方、ナノレベルの因子は接触界面等で発現するメソスコピック領域の物理現象に影響を及ぼす構造因子である。例えば、フィラー粒子表面に絶縁性汚染層が存在したり、粒子間に接着剤成分が挟み込まれていたとしても、トンネル伝導⁷⁾が起こりうる状況であればネットワーク構造を導通経路として導電性が発現することになるが、バリア層の状態によりトンネル電流は敏感に変化する^{2),8)}。

今回の球状Cu粒子を40 vol%混合した接着剤の電気抵抗測定を試みたが、抵抗が高すぎたため測定できなかった。このフィラー粒子体積分率ではすでに連続した伝導経路が形成されていると考えられるので、この高い電気抵抗の原

Fig. 6 XPS spectra of the spherical Cu filler particles with and without chemical washing by using a phosphoric acid solution. (a) $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ photoelectron and (b) $\text{Cu}_{L_{3VV}}$ auger spectra

因はフィラー粒子表面の汚染状態にあると推測し、XPSによるCuフィラー粒子表面の状態分析を行った。Fig. 6(a)および(b)に本研究で用いた球状Cu粒子の $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 光電子スペクトルと $\text{Cu}_{L_{3VV}}$ のX線励起オージェスペクトルを示す。束縛エネルギー930~938 eVの範囲に現れているピークが $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ に対応する。この $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ スペクトルはブロードなピークとなっているとともにピークの対称性も崩れているので、最表面より数nmの範囲の表面層には複数の酸化状態のCuが存在している。束縛エネルギー933.8 eVの位置に見られるピークは Cu^{2+} 成分に由来する⁹⁾。さらに939~946 eVの位置にこの成分に付随するシェイクアップサテライトピークが見られる。また、Cu（金属）と Cu^+ に由来する $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ スペクトルのケミカルシフトはともに、約932.5 eVであるが、これらの状態は L_{3VV} X線励起オージェスペクトルから判別できる^{9),10)}。Cu（金属）と Cu^+ の L_{3VV} はそれぞれ運動エネルギー約919.0 eVと約917.2 eVの位置に現れる。Fig. 6(b)に示した L_{3VV} スペクトルでは運動エネルギー916~917 eVの位置に強いピークが見られるので、このスペクトルには主として粒子表面酸化層のみの情報が含まれており、粒子内部の金属相の情報はほとんど含まれていないことがわかる。オージェ電子の脱出深さから考えて、今回のCu粒子では少なくとも数nmの厚さの表面酸化層が存在していたと考えられる。今回の導電性接着剤の電気抵抗が著しく高かった原因は、この表面酸化層のためにフィラー粒子間の界面

抵抗が著しく高くなったためと考えられる。

この表面酸化層を除去する目的でフィラー粒子のリン酸洗浄を試みた。Fig. 6(a)および(b)にはリン酸洗浄後の粒子のXPS測定結果も示している。 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ スペクトルに約934 eVにショルダが見られること、939~946 eVにサテライトピークが見られることから、わずかに Cu^{2+} 成分を含む酸化層が存在していると考えられる。しかし、 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ スペクトルでは束縛エネルギー932.7 eVの位置に、 L_{3VV} オージェスペクトルでは運動エネルギー918.8 eVの位置に明確なピークが見られることから、この測定では粒子内部に存在するCu金属相のシグナルが検出されていると判別できる。したがって、酸性溶液による洗浄はCuフィラー粒子表面の酸化層を除去するための有効な手段のひとつと考えられる。リン酸洗浄を施した球状Cu粒子を用いて接着剤を作製したところ、平均 $6.55 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$ の電気抵抗率を示した。このことから、試作した接着剤中ではフィラー粒子のパークレーションが実現されており、熱物性解析を行うためのモデル材として用いることができると判断した。

3.3 熱伝導率

熱伝導特性も電気伝導特性と同様に輸送特性であるが、熱伝導の場合には伝導経路としてフィラー粒子のネットワークとともに接着剤マトリックスも考慮する必要がある。まず、フィラー粒子のネットワーク構造について考えてみる。リン酸洗浄を施していない球状フィラー粒子を用いた場合、フィラー粒子間には厚さ数nm程度の酸化層が存在する。このフィラー粒子表面酸化層は導電性接着剤の電気伝導特性に大きな影響を及ぼしたが、熱伝導率に対しても界面抵抗として影響を及ぼす可能性がある。そこで、フィラー粒子のリン酸洗浄の熱伝導率に及ぼす影響を調べた。Fig. 7にリン酸洗浄を施したフィラー粒子と施していないフィラー粒子を用いた導電性接着剤の室温での熱伝導率のフィラー粒子体積分率依存性を示す。これらのフィラー粒子の表面状態は前節の電気伝導特性の議論に用いた試料中のフィラー粒子表面と同様の状態となっている。フィラー粒子体積分率が同じ場合、リン酸洗浄の有無によって熱伝

Fig. 7 Thermal conductivity of the conductive adhesives at ambient temperatures as a function of filler particle volume fraction

導率に有意な差は現れなかった。したがって、電気伝導特性の場合とは異なり、フィラー粒子表面酸化層の熱伝導率に対する影響は巨視的には顕在化しない。

Fig. 7には球状フィラー粒子を用いた導電性接着剤の熱伝導率だけでなく、フレーク状フィラー粒子を使用した場合の熱伝導率も示している。フレーク状粒子を用いた導電性接着剤では球状フィラー粒子の場合に比べ、明らかに高い熱伝導率が達成されている。これは、アスペクト比が大きいフレーク状粒子により形成されるネットワーク構造の特徴に由来するものと考えられる。ランダムに分散したアスペクト比が大きいフィラー粒子がパーコレーションクラスタやネットワークを形成するとき、同体積率の球状粒子が分散している場合に比べて、フィラー粒子接点数は必然的に多くなる。したがって、導電性接着剤の熱伝導率に対しては、フィラー粒子形状は重要な因子のひとつであると言える。

次に接着剤マトリックス中の熱伝導に影響を与える因子を検討する。マトリックス中には接着剤作製時に混入した気泡が存在する。接着剤作製の一連のプロセスは大気中で行っているため、気泡の内部は空気で満たされていると考えられる。室温における空気の熱伝導率は $0.027 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ であり¹¹⁾、フィラーを充てんしない接着剤の熱伝導率($0.297 \text{ W/m}^\circ\text{C}$)の約1/10の値になる。したがって、接着剤中の気泡が空気で満たされていると仮定すると導電性接着剤の熱伝導率は気泡体積分率の影響を強く受けるものと予測される。フィラー粒子(球状粒子)体積分率を40 vol%に固定し、メタノール添加による発泡作用を利用して気泡体積分率を調整した試料の室温における熱伝導率の測定結果をFig. 8に示す。気泡体積分率が50 vol%程度になると気泡体積分率が10 vol%以下の場合と比較して熱伝導率が約50%低下した。このように導電性接着剤中に混入する気泡は熱伝導率に対して非常に大きな影響を与えることがわかる。

以上のことから、導電性接着剤の熱伝導率は主として

Fig. 8 Relationship between void volume fraction and thermal conductivity of the conductive adhesive containing spherical filler particles (V_f : 40 vol%) at ambient temperatures

フィラー粒子の体積分率やネットワーク構造の形態など、ミクロレベルの因子に支配されるので、導電性接着剤を金属粒子と有機高分子マトリックスの複合材料と見立てた複合理論による解析のみで、ある程度特性予測が可能となると考えられる。しかし、上述のように気泡の影響が無視できないことから、本研究では、まず気泡部分を除いた接着剤成分とフィラー粒子の複合材料の部分に対して各種の複合理論解析を行い、続いてその複合体の部分を一様なマトリックスと見立てて（平均場近似）、気泡との複合材料という観点から複合理論を適用して気泡の影響を組み込むという2段階の解析手法をとることとした。

複合材料の熱伝導率を記述する複合則にはさまざまな理論式が存在する。熱伝導率における単純複合則(2)式は、フィラーの形状や分散構造を考慮することなく、複合材料の構成要素の体積分率のみで記述される。

$$\lambda_c = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f) \quad (2)$$

ここで、 λ_c 、 λ_f 、 λ_m はそれぞれ複合材料、フィラー、マトリックスの熱伝導率であり、 V_f はフィラーの体積分率を表している。この単純複合則は、一方向に配列した連続繊維によって強化された複合材料において繊維軸方向のみの熱流によって熱伝導が起こるという状況での熱伝導率をよく再現する¹²⁾。一方、繊維軸方向に垂直な熱流によってのみ熱伝導が起こる場合には(3)式が成立する¹²⁾。

$$\lambda_c = \frac{\lambda_f \lambda_m}{\lambda_f (1 - V_f) + \lambda_m V_f} \quad (3)$$

これら2つの複合則によって計算される熱伝導率は、与えられた複合系において実現しうる上限値および下限値を表している。

一方、Maxwellの理論およびその拡張理論¹³⁾では、フィラー粒子の分散構造をモデル化することにより複合材料の熱伝導率を記述する。Maxwellは多数の小さな球が十分大きな立方体中に互いに十分離れて存在するモデルを用いて熱伝導解析を行う際に、球の内部や周辺の温度分布を考慮して(4)式を導いた¹³⁾。

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{2\lambda_m + \lambda_f - 2(\lambda_m - \lambda_f)V_f}{2\lambda_m + \lambda_f + (\lambda_m - \lambda_f)V_f} \quad (4)$$

Maxwellの理論では、フィラーやマトリックスに異方性がなく、それらの界面に熱抵抗がないことが仮定されている。さらに、Bruggemanはひとつのフィラー粒子周辺の温度分布が周囲に存在するフィラー粒子によって乱される効果（フィラー粒子間の相互作用の効果）を平均場近似によって取り入れることでMaxwellの式を拡張し、(5)式を提案している¹³⁾。

$$1 - V_f = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

以上の理論式ではフィラー粒子形状を球状として扱っているが、金成は球状あるいは回転楕円体以外の任意形状のフィラー粒子を用いた複合材料の熱伝導率を解析するため、Bruggemanの式を一般化した(6)式を提案している¹³⁾。

$$1 - V_f = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

ここで n はHamiltonとCrosserが提案したフィラー粒子の形状因子¹⁴⁾であり、粒子の球形度 Ψ を用いて(7)式のように表される。 Ψ は粒子体積と等しい体積を有する球の表面積を実際の粒子表面積で割った値である。

$$n = \frac{3}{\Psi} \quad (7)$$

Fig. 9には各種の複合則による熱伝導率解析結果とFig. 7に示した実験結果を比較して示した。ここで、 λ_f と λ_m は実測値に基づき、それぞれ394 W/m°C、0.297 W/m°Cと置いて解析を行った。この結果から明らかなように、(2)および(3)式は実際の導電性接着剤の熱伝導率を予測するための複合則としては決して満足できるものではない。

次にMaxwellの式とBruggemanの式を気泡の部分を除いた接着剤マトリックスとフィラー粒子の複合体領域に対して適用した計算値について検討してみる。Maxwellの式ではフィラー粒子が十分に離散していると仮定されているため、フィラー体積分率が小さい場合（20 vol%以下）には実験値とよく一致するものの、フィラー体積分率が30 vol%以上になると実験値と一致しなくなる。一方、Bruggemanの式の計算結果は、Maxwellの式に比べると実験結果をよく再現しているが、フィラー体積分率40 vol%以上の領域で実験値より若干高い値となっている。この段階ではまだ気泡の影響を取り入れていないので、次に接着剤マトリックスとフィラー粒子の複合体領域を一様なマトリックスと見立てて、Bruggemanの式を適用することで気泡の複合効果を考慮した補正を行った。その補正結果もFig. 9に示しているが、フィラー体積分率40~50 vol%の範囲において

Fig. 9 Theoretical analysis of thermal conductivity of the conductive adhesives at ambient temperatures

も熱伝導率の測定結果を非常によく再現することができた。

ところが、フレーク状粒子を用いた導電性接着剤の熱伝導率はBruggemanの式による計算値とは一致していない。これはフィラーと隣接する伝導媒体の間の相互作用を平均場近似によって表すという考え方に問題があるのではなく、Bruggemanの式がフィラー形状を球状と仮定して導かれた式であることに起因していると考えられる。本研究で使用したフレーク状Cu粒子の Ψ は、粒子形状を円板（実測したフレークの底面の面積と同じ面積を有する円を近似円板の底面とした）と仮定し、SEM写真の画像解析結果を基に計算したところ、0.67と見積もられた。この値を用いて(6)および(7)式より算出した導電性接着剤の熱伝導率と、さらに気泡（球状と仮定）の効果に対する補正を(5)式を用いて行った計算値もFig. 9に示した。この図から、気泡の効果を考慮した計算値は、今回のフレーク状フィラー粒子を使用した導電性接着剤の熱伝導率の実験値とよく一致していることがわかる。このように適切な粒子形状因子を用いることで、任意形状のフィラー粒子がランダムな分散状態にある導電性接着剤の熱伝導率を(6)式に基づいて解析することが可能であり、さらに気泡の効果は、気泡が球状であると仮定できる範囲内では(5)式を用いることで熱伝導率解析に組み込むことができる。気泡形状が球状と仮定できない場合には、気泡の効果についても(6)式を適用する必要があると考えられる。

3.4 線膨張係数

導電接着剤の熱膨張は熱サイクルの際に発生する熱応力の発生と密接に関連しているので、接着信頼性に影響を与える重要なパラメータのひとつである。導電性接着剤の線膨張係数に影響を与える因子としては気泡体積分率やフィラー粒子体積分率などがあげられる。まず、気泡体積分率の影響について検討する。Fig. 10は、球状フィラー粒子の体積分率を40 vol%に固定し、メタノール添加による発泡作用により気泡体積分率を調整した試料の T_g 前後の温度

Fig. 10 Relationship between void volume fraction and linear thermal expansion coefficient of the conductive adhesive containing spherical filler particles (V_f : 40 vol%)

Fig. 11 Linear thermal expansion coefficient of the conductive adhesives as a function of filler particle volume fraction

域における線膨張係数を示している。この測定結果によれば、導電性接着剤の線膨張係数は気泡体積分率に依存せず、フィラー粒子体積分率によって一定の値を示すことがわかる。

一方、導電性接着剤の線膨張係数に対するフィラー粒子の影響は明確に現れる。Fig. 11に球状およびフレーク状粒子を含有した導電性接着剤の T_g 前後の温度域における線膨張係数のフィラー体積分率依存性を示す。まず球状粒子を用いた場合について見てみる。この図にはリン酸洗浄を行った球状フィラー粒子と未洗浄の球状フィラー粒子を充てんした導電性接着剤の線膨張係数を示しているが、線膨張係数はリン酸洗浄の有無には影響されず、フィラー粒子体積分率にのみ依存している。フィラー粒子の線膨張係数は接着剤マトリックスのそれに比べ著しく小さいので、フィラー粒子体積分率の増加に伴って線膨張係数は減少することになる。つまり、線膨張係数はフィラー粒子の表面酸化層の影響をほとんど受けず、ミクロレベルでのフィラー粒子の分散効果にのみ強く影響される。

一方、フレーク状フィラー粒子を用いた導電性接着剤では、粒子の分散状態に異方性がある場合には線膨張係数にも異方性が生じる可能性がある。Fig. 11には接着剤を硬化させた際のテフロン製の垂直方向と水平方向になっていた向きで測定した線膨張係数をそれぞれ示している。しかし、Fig. 2(a)および(b)に示したように、今回作製した導電性接着剤ではフレーク状粒子はランダムな分散状態をとっていたので、線膨張係数の異方性は存在しない。加えて、フレーク状フィラー粒子を使用した導電性接着剤の線膨張係数は、球状粒子を使用した場合のそれと有意な差はない。熱伝導率の解析の際に述べたように、球状粒子とフレーク状粒子の場合では導電性接着剤中に形成されるネットワーク構造の特徴に違いがある。しかし、今回作製した導電性接着剤の線膨張係数にはそのようなネットワーク構造上の特徴の違いはほとんど反映されなかった。

以上の測定結果をまとめると、本研究で作製した導電性接着剤の線膨張係数は主として等方的に分散したフィラー粒子の含有量に影響されると言える。したがって、導電性接着剤の線膨張係数も、有機高分子マトリックス中に金属フィラーが分散した複合材料モデルにおける複合則解析だけで十分な特性予測が可能となると期待される。線膨張係数の単純複合則は(8)のように表される。

$$\alpha_c = \alpha_f V_f + \alpha_m (1 - V_f) \quad (8)$$

ここで、 α は線膨張係数を示し、添字の c, f, m は複合材料、フィラー、マトリックスについての値であることを表している。しかし、このような単純複合則の熱物性値に対する適用精度は高くないので、粒子分散複合材料の熱膨張係数を求めるためにいくつかの理論式が提案されている¹²⁾。

例えば、Turnerは温度変化により生じた複合材料の内部応力についてフィラー内部応力 σ_f とマトリックス内部応力 σ_m がバランスしていると考え、(9)式を提案した¹⁵⁾。ただし、界面におけるせん断変形は無視した。

$$\alpha_c = \frac{\alpha_f V_f K_f + \alpha_m (1 - V_f) K_m}{V_f K_f + (1 - V_f) K_m} \quad (9)$$

ここで K は体積弾性率を表している。さらに、Schaperyは、等方的な複合材料におけるフィラーとマトリックスの膨張係数の違いにより生じる内部応力は自由エネルギーが最小になる状態にあると考え、(10)式を導き出している¹⁶⁾。

$$\alpha_c = \alpha_f V_f + \alpha_m (1 - V_f) - \frac{\frac{1 - V_f}{K_m} + \frac{V_f}{K_f} - \frac{1}{K_c}}{\frac{1}{K_m} - \frac{1}{K_f}} (\alpha_m - \alpha_f) \quad (10)$$

この式は単純複合則(8)式に相関補正項が付け加えられた形になっている。ここで、 K_c は複合材料の体積弾性率であるが、Schapery¹⁵⁾は K_c の値をHashinら^{17)~19)}の複合化理論式(11)および(12)式による計算値を用いた。その際、複合材料の体積弾性率の下限值 $K_{c,low}$ を用いると線膨張係数の上限値 $\alpha_{c,upp}$ が、体積弾性率の上限値 $K_{c,upp}$ を用いると線膨張係数の下限値 $\alpha_{c,low}$ が求められる。

$$K_{c,low} = K_m + \frac{V_f}{\frac{1}{K_f - K_m} + \frac{1 - V_f}{K_m + 4G_m/3}} \quad (11)$$

$$K_{c,upp} = K_f + \frac{1 - V_f}{\frac{1}{K_m - K_f} + \frac{V_f}{K_f + 4G_f/3}} \quad (12)$$

ここでは、室温における球状フィラー粒子とフレーク状フィラー粒子を用いた導電性接着剤の線膨張係数に関して、上記の単純複合則、Turnerの式、Schaperyの上限および下限値の4種類の理論式による解析結果と実験結果を比較することにする(Fig. 12)。なお、これらの理論式を使用する際に必要なCuの物性値については文献値²⁰⁾を、接着

Fig. 12 Theoretical analysis of linear thermal expansion coefficient of the conductive adhesives at ambient temperatures

剤の剛性率(G)と体積弾性率(K)については超音波パルス法による測定値を使用した。使用したパラメータの数値は、Cuの剛性率と体積弾性率はそれぞれ 0.51×10^{11} Pa, 1.39×10^{11} Pa, 接着剤の剛性率と体積弾性率はそれぞれ 2.11×10^9 Pa, 5.63×10^9 Paである。

Fig. 12に示すように、単純複合則による計算値は測定値より高い値となっている。これは、単純複合則においてマトリックス側とフィラー側の膨張挙動の相互作用を考慮していないことに起因する。一方、Turnerの式による計算値は、マトリックス/フィラー界面におけるせん断変形を考慮していないため、実験値よりかなり低い値を示す。したがって、これらの式を用いて導電性接着剤の線膨張係数の予測を行うのは困難である。今回の導電性接着剤に関する実験値は、いずれもSchaperyの上限および下限値に比較的近い値となっている。上述のように、この上限および下限値の違いは体積弾性率 K_c を算出する際の仮定に由来している。複合体の体積弾性率の下限值 $K_{c,low}$ を算出する(11)式は連続したマトリックス中にフィラーが互いに離れて分散しているというモデルに、体積弾性率の上限値 $K_{c,upp}$ を算出する(12)式は連続的なフィラーのネットワーク構造の間をマトリックスが埋めているというモデルに対応する解析式である^{14)~16)}。したがって、低フィラー体積含有率領域では $K_{c,low}$ を用いるSchaperyの上限値で、高フィラー体積含有率領域では $K_{c,upp}$ を用いるSchaperyの下限値で線膨張係数を再現できると予測できる。

今回の実験では、60 vol%以上の高フィラー体積含有率領域における線膨張係数測定は行っていないが、低フィラー体積含有率領域(約20 vol%)での測定値はFig. 12に示してある。このような低フィラー体積含有率の試料の線熱膨張係数はSchaperyの上限値とよく一致している。一方、本研究で重点的に調べたフィラー体積含有率40~60 vol%の試料は、パーコレーション閾値近傍の体積含有率となっているので、Schaperyの上限モデルに対応する状

態から Schapery の下限モデルに対応する状態への遷移領域にあると見なせる。したがって、これらの試料の線膨張係数はパーコレーション転移に対応して Schapery の上限値と Schapery の下限値の中間に位置することになり、既存の複合理化理論の範疇ではそれ以上の精度で線膨張係数を予測するのは困難である。したがって、より高精度の線膨張係数予測を実現するためには、パーコレーション理論と組み合わせた解析方法を開発することが必要である。また、この熱膨張解析の基礎になっている Hashin の複合体弾性率の下限モデルから上限モデルへの遷移^{17)~19)}についても同様にパーコレーション理論の導入が望まれる。

4. 結 論

本研究では、導電性接着剤の物性を決定している基本因子を理解し、熱物性予測手法の検討を行うために、球状およびフレーク状 Cu フィラー粒子がランダムに分散した導電性接着剤の熱物性を実験的および理論的に解析した。本研究で得られた主な結論は以下のとおりである。

- (1) 導電性接着剤の熱伝導率は厚さ数 nm のフィラー粒子表面酸化層の影響をほとんど受けないが、気泡の影響を強く受ける。フィラー粒子がランダムに分散した複合構造を持つ場合、熱伝導率は Bruggeman の平均場近似の仮定により伝導媒体同士の相互作用を考慮し、フィラー粒子の形状因子を一般化した金成の式によりよく再現できる。さらに、熱伝導率に及ぼす気泡の影響も平均場近似モデルを適用することで複合理化理論解析に組み込むことができる。
- (2) 導電性接着剤の線膨張係数はフィラー粒子の形状や表面酸化層の状態、接着剤作製時に混入する気泡の影響を受けない。線膨張係数の実験値は Schapery の上限値と下限値の間に存在し、低フィラー体積分率の領域では Schapery の上限モデルによりよく再現できるが、フィラー体積分率が 40~60 vol% 以上まで増加すると Schapery の下限モデルへ遷移する。

謝 辞

本研究は、一部、新生資源協会平成 14 年度研究助成の下に、また文部科学省 COE21 プログラムの一環として実施した。Cu 粉末を提供いただいた福田金属箔粉工業、X 線光電子分光分析に協力いただいた大阪大学産業科学研究所高橋昌男助教授、材料加工に協力いただいた大阪大学産業科学研究所 角一道明技官、大西政義技官の各位に感謝いたします。

(2003.4.16-受理)

文 献

- 1) K. Suganuma: "MRS Bulletin", The Development and Commercialization of Lead-Free Soldering, Vol. **26**, No. 11, pp. 880-884, 2001
- 2) J. Liu: "Conductive Adhesives for Electronics Packaging", Electrochemical Publications, 1999
- 3) 小田垣孝: "パーコレーションの科学", 裳華房, 1993
- 4) L. Li and J. E. Morris: "Electrical Conduction Models for Isotropically Conductive Adhesive Joints", IEEE Trans. Comp. Packaging Manufact. Technol. A, Vol. **20**, No. 1, pp. 3-8, 1997
- 5) 香川 豊, 八田博志: "セラミックス基複合材料", アグネ承風社, 1990
- 6) Y. C. Chan, M. A. Uddin, M. O. Alam and H. P. Chan: "Curing Kinetics of Anisotropic Conductive Adhesive Film", J. Electron. Mater., Vol. **32**, No. 3, pp. 131-136, 2003
- 7) G. R. Ruschau, S. Yoshikawa and R. E. Newnham: "Resistivities of Conductive Composites", J. Appl. Phys., Vol. **72**, No. 3, pp. 953-959, 1992
- 8) J. E. Morris and T. J. Coutts: "Electrical Conduction in Discontinuous Metal Films: a discussion", Thin Solid Films, Vol. **47**, No. 1, pp. 3-65, 1977
- 9) N. S. McIntyre, S. Sunder, D. W. Shoesmith and F. W. Stanchell: "Chemical Information from XPS—Applications to the Analysis of Electrode Surface", J. Vac. Sci. Technol., Vol. **18**, No. 3, pp. 714-721, 1981
- 10) G. Schön: "High Resolution Auger Electron Spectroscopy of Metallic Copper", J. Electron Spectroscopy, Vol. **1**, pp. 377-387, 1972
- 11) 日本化学会, 編: "化学便覧 基礎編 II", 丸善, 1993
- 12) 西田義則: "金属基複合材料入門", コロナ社, 2001
- 13) 金成克彦: "複合材料の熱伝導率", 高分子, Vol. **26**, No. 8, pp. 557-561, 1977
- 14) R. L. Hamilton and O. K. Crosser: "Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. **1**, No. 3, pp. 187-191, 1962
- 15) P. S. Turner: "Thermal-Expansion Stresses in Reinforced Plastics", J. Res. National Bureau of Standards, Vol. **37**, pp. 239-250, 1946
- 16) R. A. Schapery: "Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles", J. Comp. Mater., Vol. **2**, No. 3, pp. 380-404, 1968
- 17) 高橋清久: "複合材料ハンドブック", pp. 14-26, 日刊工業新聞社, 1989
- 18) Z. Hashin: "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials", J. Appl. Mech., Trans. ASME, Vol. **29**, No. 3, pp. 143-150, 1962
- 19) Z. Hashin and S. Shtrikman: "A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behavior of Multiphase Materials", J. Mech. Phys. Solids, Vol. **11**, pp. 127-140, 1963
- 20) 日本金属学会, 編: "金属データブック", 改訂 3 版, 丸善, 1993