平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「分子接着技術等を用いた表面平滑銅配線基板等の次世代実装技術の開発」

研究開発成果報告書

平成24年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 財団法人いわて産業振興センター

第1章 研究開発の概要

<u>1-1 研究開発の背景·研究目的及び目標</u>

自動車分野にて使用されるプリント配線基板等の電子機器製品は、配線の平滑化(表面粗さ:0.1 µ m 以下)及び矩形化(矩形化率 a/b=1)などの線形状特性の制御による品質確保と同時に、熱などの 外部刺激の変化によって生じる配線基板の歪み低減のための歪分散化(歪発生前後の接着強度減 少率:50%以内)やエンジンや走行中に発生する振動による影響を吸収するための耐振動性の低減 (減衰率:0.30 程度)など耐環境性に係わる安全性・快適性の向上に関する課題を有しており、早急の 技術的解決が要請されている。 本研究での検討開発項目として掲げる異種材料間の分子接着技術 の開発、新規エントロピー弾性体の開発、これらを複合化させた新規実装技術の開発により、現在の プリント配線基板が抱える安全性・快適性に関する課題の改善を目的とする。 現在、プリント配線基 板は主としてサブトラクティブ法で製造されているが、最大の技術的課題は銅配線や素子と基板の接 着強度である。従来のアンカー効果接着は銅配線の表面粗さをもたらし、このため大電流を流す際に 表面抵抗による著しい発熱を加速させると同時に、十分な放熱特性が備わっていない。さらに、この接 着工程では、高温・長時間の接着条件が必要であり、歩留まりを悪くする原因ともなっている。その上、 現在のエッチングによる配線製造工程では銅線断面が台形を形成し、小型化や高密度化の障害とも なっている。また、その接合部分は硬化樹脂と金属、あるいはエポキシプリプレグと金属や樹脂などに よるアンカー効果で接合されており、車載部品として使用される際の振動を吸収しうる構造体としては 不十分であった。プリント配線基板の信頼性(安全性・快適性の向上)を確保するためには配線の平滑 化、細線化及び矩形化、基板との密着性、及び耐振動性など、線形状、接着特性及び材料特性の改 善が重要である。本研究では、上記課題を解決するため、基板材料とエントロピー弾性体、プリント 配線基板など異種材料間の分子接着技術の開発、 絶縁性や放熱性等に優れた新規エントロピー弾 性体の開発、新規エントロピー弾性体と異種材料間の接着技術を用いた、プリント配線基板の次世 代実装技術を開発する。

<u>1-2 研究体制</u>

(1)研究組織(全体)



(2)管理体制

事業管理者財団法人いわて産業振興センター



(再委託先)







経営企画本部

国立大学法人岩手大学

学長	工学部		応用化学·生命 工学科
	- 大学院工学研究 科		フロンティア機能 工学専攻
	研究交流部 研究協力課		外部資金管理グ ループ

(3)研究員及び管理員(役職・実施内容別担当)

【事業管理者(管理員)】

財団法人いわて産業振興センター

氏名	所属·役職	実施内容(番号)
長谷川 英治	新事業・研究開発グループ	
	グループリーダー	
米澤 勉	新事業·研究開発グループ 参事	
高舘 睦	新事業·研究開発グループ 主査	
古山 由香利	新事業·研究開発グループ 主事	
山本 忠	新事業・研究開発グループ	
	コーディネーター	
熊谷 和彦	新事業・研究開発グループ	
	アシスタントコーディネーター	

【再委託先(研究員)】

株式会社いおう化学研究所

氏名	所属·役職	実施内容(番号)
森邦夫	所長	PL
工藤 孝廣	研究開発部 主任研究員	- 1、2
森 克仁	研究開発部 主任研究員	- 1、2
		- 2
繁田 大我	研究開発部	- 1、2
		- 2
芳賀 智香	研究開発部	- 1、2

株式会社東亜エレクトロニクス

氏名	役職·所属	実施内容(番号)
高橋 清正	事業開発室 室長	- 2
		- 2
大村 慎吾	事業開発室 課長	- 2
		- 2

三協化成株式会社

氏名	役職·所属	実施内容(番号)
桧垣 潔	開発本部 研究グループ 主幹	- 1
藤友 浩二	開発本部 研究グループ	- 1
松野 祐亮	経営企画本部	- 1、2

国立大学法人岩手大学

氏名	役職·所属	実施内容(番号)
成田 榮一	大学院工学研究科 フロンティア材料機能工学専	- 1
	攻 教授	
大石 好行	工学部 応用化学・生命工学科 教授	SL、 - 1、2
小川智	工学部 応用化学・生命工学科 教授	- 2
		- 2
平原 英俊	大学院工学研究科 フロンティア材料機能工学専	- 2
	攻 准教授	- 2
芝崎 祐二	工学部 応用化学・生命工学科 准教授	- 1、2

1-3 成果概要

1. プリント記線基板における層間層内接合部分に関する分子接着要素技術の開発

金属、樹脂及びセラミックスなどの各種材料表面にコロナ放電処理をすることでOH基が生成され、 その表面にTESを反応させることで、シリコーンゴムとの反応性を示すSH基を導入させることが可能と なった。TES 結合材料はシリコーンゴムとペルオキシド架橋中に架橋接着して高い接着強度を示し、耐 熱試験、耐水試験及びヒートショック試験などの各種耐久試験もクリアすることが明らかとなった。ま た、架橋したシリコーンゴムをコロナ放電処理することでシラノール基が生成され、コロナ放電などで生 成された OH 基含有の種々材料と接着することが明らかになった。

<u>2新規エントロピー弾性体(絶縁体・感光体)の研究開発</u>

シリコーンゴム/窒化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム複合材料を作製し、2W/m・K 以上の熱 伝導率を達成できた。 また、損失係数においては 0.25 以上を達成した。2W/m・K 以上の複合材料とA I、Cu、エポキシ樹脂の接着物を作製し、接着初期強度 1.5 × マトリックス体積分率%(0.3 ~ 0.7kN/m)、 260 のリフロー試験においても膨れがない積層体を作製することができた。以上のことから、高熱伝 導率と接着性を有する新規エントロピー弾性体を開発することに成功した。

3新規実装技術に関する研究開発

既存および新規の機能性エントロピー弾性体を用いた素子内臓基板の作製を目的とし、分子接着 技術を用いて、回路基板/複合材料/ヒートシンクの積層体の作製が可能となった。また、初期および2 60 後のリフロー試験においても目標値をクリアし、また接着界面の膨れもみられず、高い信頼性が 得られることが明らかになった。 <u>1-4 当該プロジェクト連絡窓口</u>

財団法人いわて産業振興センター

所属	役職	氏名				
新事業・研究開発グループ	アシスタントコーディネーター	熊谷 和彦				
〒020-0852 住所:岩手県盛岡市會	反岡新田3-35-2					
TEL 019-631-3825	FAX 019-631-3830					
E-mail k_kumagai@joho-iwate.co.jp						

<u>第2章 本論</u>

2-1 異種材料間の分子接着技術に関する研究開発

2-1-1 プリント記線基板における層間層内接合部分に関する分子接着要素技術の開発

(1) 緒言

プリント回路配線基板においては、基板樹脂であるエポキシ樹脂、導電体やコネクト材料として、Cu、 Al, Sn, Ni, Ag及びAuなどの金属材料、Al₂O₃やガラスなどセラミックス材料が使用される。これ等の材 料とシリコーンゴムなどのエントロピー弾性体の接着技術の確立が重要である。そこで、ここでは基板 材料(樹脂基板、金属基板又はセラミックス)と既存エントロピー弾性体の分子接着技術、プリント配線 基板における接合部分、及びエントロピー弾性体を介在した同種(樹脂基板、金属基板又はセラミック ス)基板間の分子接着技術、及びプリント配線基板における層間接合部分に関する分子接着技術を確 立する。さらに、素子表面材料とエントロピー弾性体の分子接着技術を研究開発して、プリント配線基 板における素子内蔵化に関する要素技術を確立する。同時に、同種及び異種材料基板の層間に低架 橋度エンエトロピー弾性体と分子接着剤を使用した接着技術を研究開発し、薄膜エントロピー弾性体 層を利用したプリント配線基板上への素子内蔵化に関する要素技術をも確立する。

(2)結果と考察

(21)金属と樹脂のコロナ放電処理

コロナ放電処理前後の各樹脂表面の元素組成比および官能基組成比を示す。各樹脂ともにコロナ 放電処理後においては、炭素原子濃度が減少し、酸素原子濃度が増加しており、樹脂の酸化が認め られた。また、官能基組成比においても、コロナ放電処理により、OH 基の導入および増加していること が明らかとなった。つづいて、表2および表3に、コロナ放電処理前後のアルミニウムおよび銅表面の 組成比を示す。放電処理により、OH 基の増加が確認された。以上のことから、樹脂および金属に対し て、コロナ放電処理を行うことで、TES との反応性を示す OH 基の導入もしくは増加が確認された。

treatments	3	Elementa	I concent	ration, %	C1s component concentration, %				
materials	corona	С	Ν	0	C-C	C-NH	C-OH	C=O	-0-C=0
FR-4	before	78.0	1.9	20.2	68.2	4.2	27.6	0	0
	after	69.3	2.7	28.0	58.7	4.5	33.5	1.8	1.5
PI	before	73.7	6.8	19.6	50.3	24.7	0	0	0
	after	66.9	7.4	25.7	40.6	26.9	9.6	13.9	
PET	before	72.0	0.0	28.0	65.0	0	19.3	0	0
	after	67.7	0.2	32.1	54.8	18.6	21.3	0.6	19.4
PA6	before	75.0	11.2	13.8	67.6	18.6	0	18.9	0
	after	68.8	11.9	19.2	58.3	19.2	4	17.5	1
POM	before	52.9	0.0	47.1	13.2	0.0	86.8	0.0	0.0
	after	51.3	0.0	48.7	11.6	0.0	88.4	0.0	0.0
PP	before	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	after	97.7	0.0	2.3	97.8	0.0	0.4	1.8	0.0
PE	before	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	after	86.7	0.0	13.3	91.2	0.0	2.6	2.8	2.3

表1 コロナ放電処理前後の各樹脂表面元素組成比

表 2 コロナ放電処理前後のアルミニウム表面の組成比

treatmo	ents	AI2p componet concentration, %				
materials	corona	AI	AlOx	AI2O3	AIOOH	
AI	before	16.8	7.6	59.7	15.9	
	after	12.7	6.7	49.4	31.2	

表3 コロナ放電処理前後の銅表面の組成比

treatmo	ents	Cu2p componet concentration, %					
materials	corona	CuO Cu2O Cu(OH) C=O -O-C=O					
Cu	before	4.2	35.5	37.8	18	4.5	
	after	1.3	0.0	64.3	28.3	6.1	

(2 2) OH 基化樹脂と TES の反応

樹脂、金属及びセラミックスの表面には本来、OH基が存在し、コロナ放電処理することによりOH基 濃度が増加することが分かった。そこで、OH基にTESを反応させた場合の結果について研究した。TE Sの溶液に材料基板を浸漬し、乾燥後得られるTES吸着基板を加熱することにより、OH基とTESが 反応して、TES結合基板が得られる。OH基化樹脂、金属及びセラミックスとTESの反応結果が表4に 示される。TES結合される前は接触角が40°以下であるが、TESを導入すると、接触角が材料に種類 に関係なく、58~62°の範囲で一定値を示す用になる。これは分子接着剤が材料の種類に関係なく、 一定条件で接着性を示す根拠となっている。

一方、Au, Ag および Cu のように SH 基と高い反応性を示す場合には、エトキシシリル基が金属と反応しない。Au, Ag および Cu を TES 溶液に浸漬すると、TES の SH 基が基板と反応して、エトキシシリル基が上を向く。この状態では接触角は 40°位を示し、TES 結合基板と同じような反応性を示さない。 しかしながら、再度 TES 溶液に浸漬して加熱するとエトキシシリル基同士が反応して、SH 基が反応基となる。

材料	Atomic cor	nc., at%	TES con	接触角,
	Si2p	S2p	С.	0
FR4	1.7	3.8	0.016	62
PI	1.8	3.6	0.018	60
PET	1.6	3	0.016	59
PA6	1.8	3.6	0.018	62
POM	1.5	3.2	0.016	58
PC	1.3	2.5	0.013	58
AI	2.1	4.2	0.023	58
Sn	1.9	3.8	0.017	58
Cu	2.9	5.7	0.014	57
Ag	2.3	4.6	0.02	56
Au	2.7	5.5	0.015	58
SiO2	2.4	4.8	0.024	60
AI2O3	2.5	5.1	0.025	61

表4 各材料への TES 処理後の表面元素組成比

(2 3) シリコーンゴムの架橋接着

ビニルメチルシロキサンポリマーのパーオキサイド架橋は付加重合型の架橋反応によって進行す る。これ等の反応が TES 結合基板との接着においてどのような界面反応によって、界面化学結合が生 成するかが本節の目的である。TES 結合基板上の SH 基はシリコーンゴム中に含まれる DCP の分解 によって生成した DCP ラジカルにより水素を引抜かれ、チイルラジカルを生成する。このチイルラジカ ルはビニルメチルシロキサンポリマーのビニル基に付加し、付加重合を開始して界面に化学結合を生 成させる場合と、ビニルメチルシロキサンポリマーのラジカルとカップリング反応による重合停止反応に より界面に化学結合を生成する場合がある。界面化学結合の濃度と DCP 添加量の関係を知る目的で、 TES 結合 EP 樹脂と未架橋シリコーンの流動体架橋接着におけるは〈離強度と DCP 濃度の関係を研 究し、その結果を図1に示す。は〈離強度は、DCP 添加量が 1.0phr までは DCP 添加量と共に増加す るが、それ以上では一定になる。これは、低濃度 DCP 添加量ではチイルラジカルがビニルメチルシロ キサンポリマーのビニル基に付加する重合開始型の界面化学結合の生成を促すことを示す。1phr以 上では重合停止型の界面化学結合を生成する可能性もあるが、は〈離強度の発生上明確ではない。 は〈離強度の発生は応力面積、界面結合量及びゴムの引裂き強度の関係が互いに奏作して現れるた め明快に判断できにくい。しかしながら、重合開始型の界面化学結合がどの時点でもなくなることは考 えられない。



図 1 シリコーンゴムのは〈離強度およびトルクに及ぼす過酸化物(DCP)の影響

(2 4)種々の材料とシリコーンゴムの架橋接着

プリント配線基板における層間層内接合部分に関する分子接着要素技術を開発するためには種々の材料とシリコーンゴムの流動体架橋接着について研究する必要がある。表5はこのような目的で種々の樹脂、金属及びセラミックスを基板として用いたときにシリコーンゴムエントロピー弾性体との流動体接着における TES 結合濃度(C_{L-TES})、接着条件、及びは〈離強度について示したものである。多くの樹脂材料、金属材料及びセラミックス材料が TES と結合しているときには、材料の種類に関係な〈シリコンーンゴムと接着することがわかる。TES を表面に結合させる事により、材料依存性が消滅し、同一接着条件で接着物が得られることが明らかとなった。プリント配線基板の実装過程又は使用条件下では種々の環境下に置かれるため、これ等の環境条件での安全性や信頼瀬性の確保が重要な課題と

なっている。そこで、接着物の耐熱性、耐水性及びヒートショック性などの環境負荷に対する耐久試験 を行い、表6に示す。接着物の界面における化学結合はこれ等の環境負荷に十分耐えるため、接着 物のは〈離強度の減少はほとんどないことがわかる。表6の材料は表5の材料の一部を抽出した結果 であるが、他の材料についても高い安全性と信頼性が得られるものと推測できる。

+ + * 1	TES	硬度,	30 °	硬度,	50 °	硬度,65°	
<u> </u>	conc.	PS, kN/m	被覆率,%	PS, kN/m	被覆率,%	PS, kN/m	被覆率,%
FR4	0.016	3.7	100	3.1	100	2.6	100
PI	0.018	3.7	100	3.2	100	2.7	100
PET	0.016	3.8	100	3.1	100	2.6	100
PA6	0.018	3.9	100	3.3	100	2.7	100
POM	0.016	3.5	100	2.9	100	2.5	100
PC	0.013	3.6	100	3.0	100	2.5	100
Al	0.023	3.5	100	3.3	100	2.6	100
Sn	0.017	3.4	100	3.3	100	2.6	100
Cu	0.014	3.5	100	2.9	100	2.4	100
Ag	0.02	3.6	100	3.0	100	2.5	100
Au	0.015	3.4	100	2.9	100	2.4	100
SiO2	0.024	3.4	100	2.7	100	2.3	100
AI2O3	0.025	3.4	100	2.7	100	2.3	100

表5 各材料とシリコーンゴムの非流動体接着

表6 放熱複合材料(1.2W/m·K)/各材料の接着物の耐久試験結果

分類	** *3	Peel strength, kN/m						
刀积	ለ/	初期	耐熱試験	耐水試験	ヒートショック			
樹脂	FR-4	3.1	3.3	3.3	3.3			
	AI	2.9	3.0	3.0	3.0			
全屋	Sn	3.0	3.1	3.1	3.1			
立周	Cu	2.9	2.9	2.9	2.9			
	Au	3.1	3.1	3.1	3.1			
セラミック	AI2O3	2.8	2.8	2.8	2.8			

耐熱試験, 150 , 168 hrs

耐水試験, 95 , 72hrs

ヒートショック試験, 260 , 5min

(2 5)シリコーンゴムの非流動体接着

未架橋シリコーンゴムを用いる流動体架橋接着は材料依存性がないため、種々の材料に展開可能 であるが、利用範囲を更に拡大させるためには架橋シリコーンゴムと各種材料間の接着も可能にする 必要がある。そこでここでは架橋シリコーンゴムの接着について研究する。この目的を達成するために は架橋シリコーンゴム表面にシラノール基を生成させることが重要である。図2にコロナ放電処理後の シリコーンゴム表面のO1sおよびSi2pの波形を示す。コロナ放電エネルギーの増加とともに、S2pおよ び O1s のピークが高エネルギー側にシフトしており, Si2+から Si3+および Si4+が生成されていることが 分かり、また、接着に寄与するシラノール基が増加していることが明らかとなった。 図 3 に架橋シリコ ーンゴム同士のは〈離強度に及ぼす接着時間および放電エネルギーの影響を示す。放電エネルギー が高いほど、表面に生成されるシラノール基の量は多〈、ゴム破断強度(3kN/m)に達する時間は短〈な ることが分かる。すなわち、シラノール基が多いほど、脱水縮合する確率が高〈なるため、界面結合の 生成量が多〈なり、ゴム破断強度に達することが明らかになった。



(4)まとめ

コロナ放電処理をする事により金属、樹脂及びセラミックスなどの各種材料表面に OH 基が生成する ことが分かった。これ等の OH 基と TES のアルコキシシリル基が反応した TES 結合材料表面が得られ た。しかし、金や銅などは SH 基が先ず反応するため、再度処理する事により TES 結合材料表面を作 製した。 表面に SH 基を有する TES 結合材料はシリコーンゴムとペルオキシド架橋中に架橋接着して 高い接着強度を示すが、接着強度は架橋剤濃度と関係した。)これ等の接着物は耐熱試験、耐水試験 及びヒートショック試験に十分に耐えることが分かった。 架橋したシリコーンゴムをコロナ放電処理す ると OH 基含有の種々材料を接着することが明らかになった。

1-2 素子表面材料とエントロピー弾性体の分子接着技術の開発

(1) 緒言

プリント回路配線基板においては、基板樹脂であるエポキシ樹脂、導電体やコネクト材料として、Au, Ag, Cu、Sn,及びカーボンなどの金属材料が使用される。これ等の材料とシリコーンゴムと EPR など のエントリピー弾性体の接着技術が素子の構成部材や実装過程で試用される可能性がある。そこで、 ここでは基板材料と既存エントロピー弾性体の分子接着技術、プリント配線基板における素子接合部 分とエントロピー弾性体を介在した分子」接着技術を研究開発する。

さらに、素子表面材料とエントロピー弾性体の分子接着技術を研究開発して、プリント配線基板にお ける素子内蔵化に関する要素技術を確立するためには同時に、低架橋度エンエトロピー弾性体と分子 接着剤を使用した接着技術を研究開発し、薄膜エントロピー弾性体層を利用したプリント配線基板上 への素子内蔵化に関する要素技術をも確立する必要がある。

(2)結果と考察

(2 1)素子部材とエントロピー弾性体の接着

プリント配線基板においては素子内蔵部材又は素子端子の材料として、EP 樹脂、Au, Ag, Cu、 Sn, 及びカーボンなどが使用される。そこでこれ等の材料をコロナ放電処理後、TES 処理を行い、得られた TES 処理材料と架橋シリコーンゴム、改質架橋シリコーンゴム、充填剤配合改質架橋シリコーンゴムを 接触させて加熱圧着して接着を行った。この結果を表4に示す。

基板	架橋シ	リコーンゴム	۲ ۲		改質架棒	喬シリコーン	ノゴム		充填材	配合改質	シリコーンゴム	4
材料	初期	耐熱性	耐水性	リフロー	初期	耐熱性	耐水性	リフロー	初期	耐熱性	耐水性	リフロー
				試験				試験				試験
Au	1.8	0.6	0.4	1.3	1.9	1.3	1.8	1.8	1.5	1.2	1.2	1.2
Ag	1.8	0.7	0.2	1.4	1.9	1.2	1.9	1.8	1.6	1	1.2	1.1
Ni	1.9	1.1	0.8	1.5	2.1	1.8	1.8	1.8	1.6	1.3	1.3	1.3
Cu	1.9	0.2	0.1	0.2	2.3	1.3	1.5	1.6	1.6	1.2	1.3	1.2
AI	1.8	1.2	0.1	1.2	1.8	1.2	2.1	1.7	1.5	1.3	1.1	1.4
FR-4	1.6	0.8	0.2	0.9	2	1.1	1.8	1.5	1.7	1	1.4	1.4
AIN	1.8	1.1	0.2	0.5	2.1	1.2	0.8	1	1.6	1	0.5	1
SiC	1.9	1.2	1.1	1.31	2.1	1.8	1.8	1.8	1.7	1	1.1	1.4

表 4 各種素子部材と架橋済みエントロピー弾性体の接着強度、耐久性

耐熱試験: 150 , 72hrs, 耐水試験 95 , 72hrs, リフロー試験 r.t 260 , 5min r.t(3 サイクル)

通常の架橋シリコーンゴムの初期は〈離強度は問題ないが、耐久性試験で一部の材料において界 面剥離が生じている。そこで、シリコーンゴムに耐久性向上の目的で架橋助剤を添加した。結果として、 耐久性試験においてほぼすべての材料で目標値を達成した。

平成 21 年度の開発結果より、ゴム表面の劣化が起こることが原因と判明しており、劣化を防ぐため に助剤を添加し、再度確認を行ったものである。

1-3 低架橋度エントロピー弾性体と異種材料の分子接着技術の開発

(1)緒言

放熱性プリント配線基板の製造に欠かせないのが、放熱性エントロピー弾性体である。しかし、従来 の製造方法ではフィラーを大量に配合する必要があるため、結果として硬度が非常に増加し、エントロ ピー弾性体としての効果が極端に減少する。そこで本開発では、エントロピー弾性体の新しい反応機 構の開発と低架橋度エントロピー弾性体の作製を目的に開発を実施する。

(2)結果と考察

表5に、ビニル基含有量の異なる各種シリコーンゴムA~Dを示す。ビニル基の含有量に対するトルク 変化を図5に示す。ビニル基はシリコーンゴムの架橋点であり、ビニル基の含有量が向上するにつれ て、シリコーンゴムの架橋度(トルク)が向上していること明らかとなる。即ち、目的である低架橋度のエ ントロピー弾性体を得るためには、ビニル基の含有量(モノマー量)を調整することで容易に達成される ということである。

表5 ビニル基含有量の異なる各種シリコーンゴム							
シリコーンゴム	硬度	Vinyl 含有					
A	5	5					
В	30	10					
С	40	15					
D	50	20					



図5 シリコーンゴムの過酸化物架橋におけるトルクとビニル基濃度の関係

(2 2)低架橋度シリコーンゴムと樹脂、金属の接着

2-1 で得られた低架橋度シリコーンゴム(ビニル基含有量 5%)の架橋シリコーンゴムシートを用いて、 樹脂、金属との複合化を実施した。初期のは〈離強度とヒートショック後(20) 260 20)のは〈離 強度結果を表6に示す。 初期強度、ヒートショック試験後共には〈離強度は目標値をクリアしており、 良好な結果と言える。本結果を用いて、放熱特性の高いエントロピー弾性体開発を実施する。

接着物の種	重類	は<離強度, kN/m							
低架橋シリコーンゴム	基板材料	初期	ヒートショック						
HT-CQ	FR-4	0.7	0.6						
HT-CQ	AI	0.7	0.8						
HT-CQ	Cu	0.8	0.6						
HT-CQ	Ni	0.7	0.7						
HT-CQ	Au	0.6	0.6						
HT-CQ	Cu	0.7	0.7						

表6 低架橋度シリコーンゴムと樹脂、金属の接着、耐久性

2新規エントロピー弾性体(絶縁体・感光体)の研究開発

2-1 エントロピー弾性絶縁体及び感光体組成物の開発

(1)緒言

本研究開発においてはプリント配線基板の主な課題(高周波対策、放熱対策、耐振動性対策)を 平滑面接着、 化学結合、 エントロピー弾性体に特徴を有する分子接着技術とエントロピー 弾性体の採用によって解決することを目的としている。この目的を達成するためには絶縁性でかつ熱 及び光などの媒体を用いてエントロピー弾性体を製造し、さらに放熱性などの特性が発揮されることが 重要である。

そこで、ここでは先ず、光媒体によるシリコーンゴム弾性体の製造について記述し、次に熱媒体によ る製造方法を述べる。そして最後に、放熱性を有するエントロピー弾性体を開発し、同時に放熱性能を 向上させる手法についても記述して次年度の開発指針とすることとした。

(2)結果と考察

(2-1)シリコーンゴムの光架橋及び光接着

シリコーンゴムの光架橋はアクリレート基やメタクリレート基をシリコーンゴム末端や側鎖に結合した ものが使用されているが、従来法は酸素による架橋抑制効果が大きく、架橋速度に大きな課題がある。 そこで我々は AIBN が光分解性であるのを使用してシリコーンゴムの光架橋を研究した。

シリコーンゴム中に共存する AIBN は 高圧水銀灯から照射される UV に照射されると、光ラジカルが 生成する。生成したラジカルはビニルメチルシロキサンポリマー(未架橋シリコーンポリマー)のビニル 基を攻撃して付加重合型の架橋反応を起こす。このときビニルシランなどの架橋助剤が存在するとき にはシリコーンゴムラジカルが開始剤となって重合を開始し、ポリマー鎖を形成する。

表7の結果は充填剤ないときの光架橋と充填剤50部混入したときの光架橋の結果である。 架橋剤 AIBN が存在しないときには架橋は全く起こらない。したがって、物性値もエントロピー弾性体と して使用できない劣悪な物性となっている。架橋が起こらないときには TES 結合放熱板との界面で化 学結合が全く生成しないので、はく離強度も全く得られない。しかしながら、水分などイオン性の物質が 少ない場合抵抗値は十分満足できる値を示し、損失係数も高い値が予想される。架橋剤と架橋助剤 が添加されると、光架橋により十分な物性のシリコーンゴムが得られる。このときの損失係数は十分に 高く目的に合致している。放熱剤としての光架橋を意図して、充填剤含有の場合のシリコーンゴムの光 架橋を検討した。光が内部まで届かないので、物性値や接着性は著しく劣る。ガラスビーズを添加する と光架橋性が改善されるが、接着強度や物性には十分でないことがわかった。

	1	2	3	4	5	6	7	8
シリコーン E,phr	100	100	100	100	100	100	100	100
AIBN, phr	0	3	3	3	3	3	3	3
VS, phr	0	0	1	3	3	3	3	3
GB, phr	0	0	0	10	0	5	10	20
Al2O3, phr	0	0	0	0	50	50	50	50
時間, min	30	30	30	30	60	60	60	60
温度,	40	40	40	40	40	40	40	40
引張強度, MPa	0.2	6.2	7.1	8.8	4.2	6.1	7.2	7.8
伸び率,%	2600	600	610	560	1200	960	760	600
硬度, -	-	50	55	60	35	40	52	60
THF 不溶率,%	0	75	99	99	35	70	90	95
Al接着は〈離強度,	0	1.2	1.4	1.6	0.05	0.3	0.65	0.88
kN/m								
Cu接着は〈離強度,	0	1.1	1.2	1.3	0.05	0.25	0.55	0.75
kN/m								
体積抵抗, ·cm	10 ¹²	10 ¹²	-	10 ¹²	10 ¹²	-	-	10 ¹²
損失係数	-	0.5	-	0.3	-	-	0.2	0.25

表7 充填材配合におけるシリコーンゴム光架橋物性および接着強度

(2-2) シリコーンゴム/酸化アルミニウム複合材料の熱伝導率に及ぼす各因子の影響

プリント配線基板に放熱性を付与する要求が地球環境の維持から非常に高くなっており、充填剤添 加シリコーンゴムの熱架橋技術の研究開発は非常に重要である。

酸化アルミニウムはそれ自身の熱伝導率は30W/m·Kと高くはないが、耐水性はもとより化学的にも 安定で、価格についても400~1000円/kgと他のセラミックよりも安く、利用価値が大きい。

シリコーンゴム/酸化アルミニウム複合材料の熱伝導率に及ぼす酸化アルミニウムの配合量の影響 を図6に示す。シリコーンゴムの熱伝導率は0.23程度であるが、酸化アルミニウムを配合することによ リ、シリコーンゴム複合材料の熱伝導率が上昇することがわかった。酸化アルミニウムを700phr配合 することで、2.5 W/m・Kとなり、目標とする2W/m・Kを達成することができた。シリコーンゴムの自身の 熱伝導率は低いが、酸化アルミニウムを高充填させることで、酸化アルミニウム同士の接触面積が増 加するため、熱経路が形成され、熱伝導率が上昇したといえる。



図 6 シリコーンゴム/酸化アルミニウム複合材料の熱伝導率に及ぼす酸化アルミニウム配合量の 影響

(2-3) 2W/m·K 以上の熱伝導率を有する複合材料の損失係数 tan

表8に2W/m·K以上の熱伝導率を有する複合材料の損失係数tan を示す。損失係数tan はキュラストメータより導出した。その結果、2W/m·K以上の熱伝導率を有する複合材料の損失係数はすべて、0.25以上となっており、目標値をクリアした。図7に2.5W/m·Kの架橋シリコーンゴムシートを示した。

表8 2W/m·K 以上の熱伝導率を有する複合材料の損失係数 tan

No.	Com	pounds, phr		西府	熱伝導率,	損失係数,
	シリコーン F	AI2O3	RC-4	(贺皮	W/m∙K	tan
1	100	700	1	74	2.5	0.28
2	100	900	1	84	2.8	0.3



図7 熱伝導率シート

(4)まとめ

シリコーンゴム/酸化アルミニウムの複合材料を作製し、2W/m·K以上の熱伝導率を達成できた。また、損失係数においては 0.25以上を達成した。

<u>2-2 機能性エントロピー弾性体の非流動体接着技術の開発</u>

(1)緒言

電気、電子機器の薄型化、高集積化が急速に進み、IC やパワーデバイスから発せられる熱の影 響がこれまで以上に深刻化している。熱放散の材料としては熱運搬が自由電子である金属が最適で あるが、電子部品の封止ならびに回路基板などの電気絶縁部には使用できないため、絶縁性の高い 高分子材料を使用せざるを得ない。しかし、高分子材料の熱伝導率は金属やセラミックスに比べて著 しく低い(0.1~0.5 W/m・K)のが現状である。したがって、電気絶縁性を保ちながら、熱伝導性を向上 させるために高分子材料に非導電性かつ高熱伝導率のフィラーを混ぜる必要があり、高熱伝導率を有 する複合材料の開発がさかんに行われている。 現在、各メーカーで高放熱複合材料が市販されてい るが、そのほとんどがシリコーン系のゲル状やグリースである。熱源およびヒートシンクとの密着性とい う点では優れているが、実装した際の各耐久試験での低下が挙げられる。この原因は密着力の発現 が分子間力などの2次結合であり、外的エネルギーが加わると結合力が失われるからである。したが って、 外的エネルギーが加わっても、 結合力が 2 次結合の 10 倍以上高い, 共有結合(1 次結合)での界 面結合が要求されている。しかしながら、現状としてシリコーンゴムを1次接合する技術がなかった。21 ~22 年度でシリコーンゴムのようなエントロピー弾性体の接合技術の開発を行い、分子接合技術を用 いて界面結合を1次結合で接合する技術を開発した。本項では、2W/m·K以上の複合材料の接着性 および 260 でのリフロー試験を行い、複合材料の評価を行った。本開発では 30 秒以下の露光時間、 150 x20min 以下の実装条件で初期接着 1.5kN/m 以上と260 x5min での膨れの無を観察する。 放熱 性は 2W/k・m以上、損失係数は 0.25 以上を目標とする。 ただし、 初期接着強度 1.5kN/m においては、 フィラー充填前のシリコーンゴムのは〈離強度に対応しており、フィラー充填率に応じては〈離強度が変 わるため、ゴムの基材破壊が起こっていることを条件にし、シリコーンゴム初期接着強度 1.5×マトリッ クス体積分率(体積分率%)をかけた値を目標とする。

(2) 結果および考察

(2-1)高熱伝導率複合材料の非流体接着検討

表9にシリコーンゴム/窒化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム複合材料配合に対する硬度および 熱伝導率を示す。表9の複合材料/AIの非流動体接着結果を表10に示す。ただし、初期接着強度1. 5kN/mにおいては、フィラー充填前のシリコーンゴムのはく離強度に対応しており、フィラー充填率に応 じてはく離強度が変わるため、ゴムの基材破壊が起こっていることを条件にし、シリコーンゴム初期接 着強度1.5×マトリックス体積分率(体積分率%)をかけた値を目標とした。No.1,2,3を比較するとはく 離強度はシリコーンG単独よりもシリコーンHおよびシリコーンIのような末端ビニルを添加した場合の はく離強度の方が高く、破断状況も良好である。そこで、シリコーンHもしくはシリコーンIを 50phr 添加 すると(No.4,5)、さらにはく離強度は向上し、1.2kN/m程度まで上昇した。シリコーンGに比べて、シリコ ーンHおよびシリコーンIはビニル基量/kgが高いことから、架橋点が増え、ゴム物性が上昇したためと 考えられる。一方、このマトリックス配合をNo.4,5とし、AINを 450phr にすると、ゴム層破壊はするもの のはく離強度は低下した。これはフィラー量の増加によるゴム物性の低下と考えられる。

酸化アルミニウムについては、700phr もしくは 900phr 添加すると(No.8, 9)、ゴム層破壊が起こること が分かり、はく離強度においても目標値をクリアした。

以上のことから、熱伝導率 2.0W/m·K 以上かつは〈離強度の目標値を満たしているものは No.7 および No.9 であり、目標値を達成することが可能となった。しかも、フィラーとしては窒化アルミニウムおよ

表9 シリコーンゴム/窒化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム複合材料配合に対する硬度および熱 伝導率

			複合材料	配合				熱伝導率,
No.	シリコーン	シリコーン	シリコーン	AINf30,	A12O2		硬度	
	G	Н	I	phr	AIZUS	KC-4		W/III'R
1	70	30	-	350	-	1	71	1.8
2	70	-	30	350	-	1	58	1.8
3	100	-	-	350	-	1	47	2.0
4	50	50	-	350	-	1	72	1.8
5	50	-	50	350	-	1	67	1.8
6	50	50	-	450	-	0.3	68	2.2
7	50	50	-	450	-	0.6	72	2.2
8	-	-	100	700	-	0.6	74	2.5
9	-	-	100	-	900	1	84	2.8

表 10 複合材料/AIの非流動体接着結果

	目	標値	は	〈離強度, kN	/m		
No.	シリコーン体積	目標は〈離強度,	N 4	N O	01/7	破壊モード	
	%	kN/m	IN= I	IN=2	avy.		
1	48	0.7	1.0	0.9	1.0	ゴム層破壊	
2	48	0.7	0.8	0.8	0.8	ゴム層破壊	
3	48	0.7	0.4	0.3	0.3	薄層破壊	
4	48	0.7	1.1	1.2	1.1	ゴム層破壊	
5	48	0.7	1.2	1.2	1.2	ゴム層破壊	
6	41	0.6	0.5	0.5	0.5	薄層破壊	
7	41	0.6	0.8	0.8	0.8	ゴム層破壊	
8	31	0.6	0.8	0.8	0.8	ゴム層破壊	
9	31	0.5	0.7	0.7	0.7	ゴム層破壊	



図 8 AI/複合材料接着は〈離試験後の写真 (は〈離試験後においてもアルミニウム側に複合材料が残存している)

(2-3) 複合材料/アルミニウム、エポキシ、銅の接着

表 11 に複合材料/AI、Cu、エポキシ樹脂の接着検討結果を示す。1-1 および 1 - 2 で検討したように、 基板側にコロナ放電処理後 TES 処理を行うと、ゴム破断強度に達した。接着初期強度 1.5 × マトリック ス体積分率%(0.3 ~ 0.7kN/m)の基準をクリアした。Cu においては TES-A が有効であった。

No	被着体科	重類とその表面処理		は〈離強度		
INO.	被着体	表面処理	N=1	N=2	avg.	饭墿朳沉
	AI	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
	AI	TES	0.7	0.8	0.8	ゴム破断
	Cu	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
7	Cu	TES	0.2	0.2	0.2	界面は〈離
	Cu	TES - A	0.3	0.3	0.3	ゴム破断
	Ероху	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
	Ероху	corona TES	0.6	0.6	0.6	ゴム破断
	AI	脱脂	0	0	0	界面は〈離
	AI	TES	0.7	0.8	0.8	ゴム破断
	Cu	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
8	Cu	TES	0.2	0.6	0.4	界面は〈離
	Cu	TES-A	0.7	0.6	0.3	ゴム破断
	Ероху	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
	Ероху	corona TES	0.7	0.6	0.6	ゴム破断
	AI	脱脂	0.1	0.3	0.3	界面は〈離
	AI	TES	0.7	0.6	0.7	ゴム破断
	Cu	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
9	Cu	TES	0.3	0.2	0.3	界面は〈離
	Cu	TES-A	0.6	0.7	0.6	ゴム破断
	Ероху	脱脂	0.1	0.1	0.1	界面は〈離
	Ероху	corona TES	0.7	0.7	0.7	ゴム破断

表 11 複合材料/AI、Cu、エポキシ樹脂の接着

(2-4) リフロー試験結果

表 12 に複合材料/AI 接着物のリフロー試験後のは〈離強度および膨れ状況を示す。すべて配合において、際立ったは〈離強度の低下は見られず、また接着界面の膨れも見られなかった(図 9)。

No.	熱伝導率, W/m·K	目標値			はく離残					
		シリコーン 体積%	目標は〈離 強度, kN/m	接着形態	初期	260 , 5min	膨れ			
7	2.2	41	0.6	非流動体	0.8	0.6	なし			
8	2.5	31	0.6	非流動体	0.8	0.8	なし			
9	2.8	31	0.5	非流動体	0.7	0.7	なし			

表 12 25 260 , 5min 25 リフロー試験後のは〈離強度および膨れ状況



図 9 リフロー試験後の複合材料/AI 接着物 左写真:初期, 右写真: 260 , 5min

(3)まとめ

2W/m・K 以上の複合材料と AI、Cu、エポキシ樹脂の接着物を作製し、接着初期強度 1.5 × マトリック ス体積分率%(0.3~0.7kN/m)、 260 のリフロー試験においても膨れがない積層体を作製することが できた。複合材料の損失係数は 0.25 以上をクリアした。

3新規実装技術に関する研究開発

3-1 既存のエントロピー弾性体を用いる素子内蔵配線基板

(1)緒言

パンチ打抜き・電鋳等により製造された矩形化銅回路、既存のエントロピー弾性体及び放熱板等と これまで開発した分子接着技術に関する要素技術を利用して片面基板及び両面基板及びこれらの放 熱基板を開発する。また、これら基板に素子を内蔵することで素子内蔵基板を開発する。

(2)結果と考察

(2 1)パンチ打抜き・電鋳等により製造された矩形化銅回路の作製

パンチで銅回路を打ち抜いた矩形化回路の基板サンプルを図10に、その時のは〈離強度を表11に 示す。パンチ打抜きの銅回路も電鋳回路と同様の高い接着強度を得ることができた。架橋シリコーン ゴム(CQ)、架橋フッ素ゴム(FKM)共に、銅回路と金属(AI)、樹脂(PI)基板との複合化が容易に可能 であることを示した。





図 10 パンチ打抜き矩形銅回路基板サンプル

接着物		接着部分	は〈離強度, kN/m		
	上部	中部	下部	上/中	中/下
	Cu	CQ	AI	0.8	0.9
	Cu	CQ	PI	0.8	1.2
	Cu	FKM	AI	2.7	3.3

表 11 基板に対する打抜き銅回路の接着強度

(2 2) 放熱基板の開発

前節の結果よりその他放熱基板についても作製を実施したので、そのサンプル写真を図 11 複合体の接着強度を表 12 に示す。続いて、その他放熱基板として、実際のプリント回路と放熱銅基板の複合化についても作製を実施したので、そのサンプル写真を図 12 に、複合体の接着強度を表 13 に示す。



図 11 Al2O3 基板とNi回路の複合化

表 12	放熱性架橋シ	リコーンゴムシー	トを用いる	セラミックス	と金属の接着
------	--------	----------	-------	--------	--------

拉美物	ţ	妾着部分	は〈離強度, kN/m		
按有初	上部	中部	下部	上/中	中/下
	AI2O3	HDQ	Ni	0.6	0.7
	Cu	HDQ	SiN	0.6	0.8



図 12 放熱性シリコーンゴムシートを用いる銅放熱プリント配線基板

表 13 放熱性シリコーンゴムシートを用いるプリント配線基板と銅の接着

接着物	接着部分			は〈離強度, kN/m		
	上部	中部	下部	上/中	中/下	
	FR-4	HDQ	Cu	0.8	0.7	

表12~13からも明らかなように、金属、セラミックス、樹脂とゴムは何れも強いはく離強度を 示している。これまでに得られた開発結果より、実際のサンプルに近い構造、材料であっても、 同様の処方にて複合化が可能であることを明らかにした。

(23)素子内蔵放熱性基板の開発

高周波対応のプリント配線基板において、より高集積化することが重要なポイントのひとつ になっている。その改善方法として、素子内蔵基板がある。本開発では、これまでに開発した分 子接着技術とエントロピー弾性体による複合化技術を元に素子内蔵について開発を行った。 ま ず最初に要素技術の確認として、各種素子材料とエントロピー弾性体の接着強度について検討を 行った。その結果を表 14 に示す。次に、抵抗体、コンデンサーと銅回路、エントロピー弾性体 を用いた素子内蔵基板のサンプル作製を行った。そのサンプル写真、断面図を図 16 に示す。表 18 より、何れの素子材料ともシリコーンゴム、EPR ゴムが強固に接合していることがわかる。分 子接着技術とエントロピー弾性体を用いることで、ほとんどの材料を接合できることが明らかに なった。また、図 13 に示したように、実際の抵抗体、コンデンサーを用いて素子内蔵基板を作 製したところ、その断面図からも強固に隙間なく接合が行われていることが証明された。

素子内臓部 品	弾性体	架橋タイプ	接着条件	は〈離強度, kN/m	被覆率,%
A	EPR	過酸化物	150 ,10 min	5~6	100
Au	Q	付加型	50 ,12 hrs	2.5 ~ 3.5	100
٨	EPR	過酸化物	150 ,10 min	5~6	100
Ag	Q	付加型	50 ,12 hrs	2.5 ~ 3.5	100
Cu	EPR	過酸化物	150 ,10 min	5~6	100
	Q	付加型	50 ,12 hrs	2.5 ~ 3.5	100
С'n	EPR	過酸化物	150 ,10 min	6~8	100
Sn	Q	付加型	50 ,12 hrs	3~4	100
Carbon	EPR	過酸化物	150 ,10 min	5~6	100
	Q	付加型	50 ,12 hrs	2.5 ~ 3.5	100
	EPR	過酸化物	150 , 10 min	5~6	100
ГК-4	Q	付加型	50 , 12 hrs	2.5 ~ 3.5	100

表 14 素子内蔵材料とエントロピー弾性体の接着



```
コンデンサー
```

図 13 素子内蔵放熱性基板サンプル模式図と写真

3-2新規のエントロピー弾性体を用いる高放熱配線基板

(1) 背景

電気、電子機器の薄型化、高集積化が急速に進み、IC やパワーデバイスから発せられる熱の影響 がこれまで以上に深刻化している。前章までで、2W/m・K 以上の熱伝導性を有し、さらに配線板で必要 とされるアルミニウム、銅、エポキシ樹脂と複合材料を化学結合で接合させることが可能となった、さら に、接着複合体は 260 、5min のリフロー試験においても膨れや際立ったは〈離強度の低下がみられ ず、基準をクリアした。そこで、本章では、回路基板/シリコーンゴム複合材料/ヒートシンクの接着技術 の開発およびリフロー試験を行った。

(2) 結果及び考察

表 15 に回路基板/シリコーンゴム複合材料/ヒートシンク(図 14)の接着技術の開発およびリフロー試験結果を示す。初期および 260 後のリフロー試験においても目標値をクリアし、また接着界面の膨れ においても見られず、耐熱性に優れた接着複合体であることが明らかとなった。

図 15 に PI 等塗布型放熱基板の開発品を示す。 AI 板下地() に PI/AIN インク()を塗布、160 2 hr間加熱後、その上に化学銅メッキ、電気銅メッキ()した。これは自動車用インバーターなどの放 熱部品のプロトモデルである。 は〈離強度は PI と銅箔間で 1.2kN/m であり、260, 5min のリフロー 試験においても 1.2kN/m 程度とほぼ変わらなかった。

(3) まとめ

既存および新規の機能性エントロピー弾性体を用いた素子内臓基板の作製を目的とし、分子接着 技術を用いて、回路基板/複合材料/ヒートシンクの積層体の作製が可能となった。また、初期および2 60 後のリフロー試験においても目標値をクリアし、また接着界面の膨れもみられず、高い信頼性が 得られることが明らかになった。

No.	+1 / <u>>++</u>	目標	目標値		は<離強度, kN/m		
	熱伝導率, W/m・K	シリコーン 体積%	目標は〈離 強度, kN/m	接着形態	初期	260 , 5min	膨れ
8	2.5	31	0.6	非流動体	0.8	0.8	なし
9	2.8	31	0.5	非流動体	0.7	0.7	なし

表 19 25 260 , 5min 25 リフロー試験後のは〈離強度および膨れ状況



図 14 2W/m·K 以上の配線基板



図 15 AI/PI インク(AIN 入り)/Cu

<u> 第3章 総括</u>

1. プリント配線基板における層間層内接合部分に関する分子接着要素技術の開発

金属、樹脂及びセラミックスなどの各種材料表面にコロナ放電処理をすることでOH基が生成され、 その表面にTESを反応させることで、シリコーンゴムとの反応性を示すSH基を導入させることが可能と なった。TES 結合材料はシリコーンゴムとペルオキシド架橋中に架橋接着して高い接着強度を示し、耐 熱試験、耐水試験及びヒートショック試験などの各種耐久試験もクリアすることが明らかとなった。ま た、架橋したシリコーンゴムをコロナ放電処理することでシラノール基が生成され、コロナ放電などで生 成された OH 基含有の種々材料と接着することが明らかになった。

2新規エントロピー弾性体(絶縁体・感光体)の研究開発

シリコーンゴム/窒化アルミニウムもしくは酸化アルミニウム複合材料を作製し、2W/m・K 以上の熱 伝導率を達成できた。 また、損失係数においては 0.25 以上を達成した。2W/m・K 以上の複合材料とA I、Cu、エポキシ樹脂の接着物を作製し、接着初期強度 1.5 × マトリックス体積分率%(0.3 ~ 0.7kN/m)、 260 のリフロー試験においても膨れがない積層体を作製することができた。以上のことから、高熱伝 導率と接着性を有する新規エントロピー弾性体を開発することに成功した。

3 新規実装技術に関する研究開発

既存および新規の機能性エントロピー弾性体を用いた素子内臓基板の作製を目的とし、分子接着 技術を用いて、回路基板/複合材料/ヒートシンクの積層体の作製が可能となった。また、初期および2 60 後のリフロー試験においても目標値をクリアし、また接着界面の膨れもみられず、高い信頼性が 得られることが明らかになった。