

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「耐熱導電性接着剤の開発」

研究成果報告書

平成 22 年 3 月

委託業者 関東経済産業局

委託先 MEFS株式会社

第1章 研究開発の概要	2
第1節 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
第2節 研究体制	6
第3節 成果概要	9
第4節 当該研究開発の連絡窓口	10
第2章 本論	12
第1節 導電性および熱伝導性の向上技術の開発	12
第1項 概要	12
第2項 開発項目	12
第3項 成果	14
第4項 課題	19
第2節 接合強度、耐熱性、セルフアラインメント特性向上並びにナノカーボン分散性向上技術の開発	19
第1項 概要	19
第2項 開発項目	20
第3項 成果	20
第4項 課題	21
第3節 製品特性向上技術の開発	21
第1項 概要	21
第2項 成果	21
第3項 課題	22
第3章 全体総括	23

第1章 研究開発の概要

第1節 研究開発の背景・研究目的及び目標

現在、パワーデバイスの実装接合(図 1-1、表 1-1)には、RoHS(Restriction of use of the certain Hazardous Substance in electrical equipment:電気電子機器の特定有害物質使用規制)・ELV 指令(End of Life Vehicle 指令:欧州における廃自動車に対する EU 指令)により特に外部実装に関しては鉛フリーはんだの利用が進められている。しかしながら内部実装などの一部では、信頼性(ヒートサイクル、耐熱温度)の観点から RoHS 指令適用除外を受け、一部鉛はんだが使用されている。例えば、表 1-1 の鉛フリーはんだである Sn-Ag,Cu 系は耐環境特性に優れるが、融点が 221℃と高く、プリント基板や部品への影響を考慮しなくてはならないため、内部実装には工夫が必要である。しかしながら今後 2012 年頃までには全ての実装において、RoHS 指令が適用され、鉛が使用できなくなるとみられている。つまり、内部実装に対しても鉛フリーはんだを使用するあるいは、内部実装に耐え得る鉛はんだ代替材料が必要となってくる。その市場としては、これまでの鉛はんだが担っているチップ抵抗・チップコンデンサなどの小型チップ部品の基板接続、エンベディット基盤の内蔵部品接合、白色 LED を中心としたオプトデバイス部品の接続など幅広く、今後の広範囲に渡る用途展開がある。

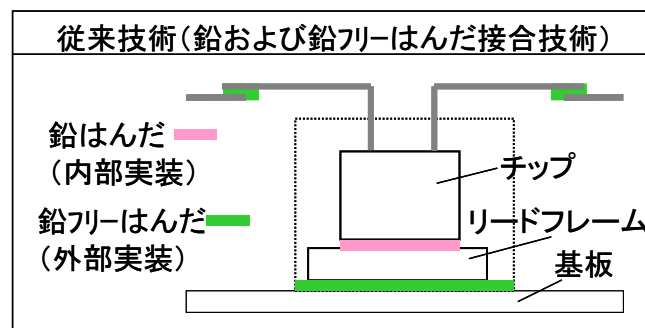


図 1-1. デバイス実装模式図

鉛はんだ代替候補として、導電性接着剤、ろう付け、鉛フリーはんだが挙げられる(図 1-2 参照)。また代替材料としての特性比較を表 1-2 に示す。ろう付けは、融点が 450℃以上で使用される接合であるため、他部品の寿命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化する開発が行われているが、煩雑な反応過程や歩留まりの問題があり、一度に大量に合成するには工夫が必要である。そのためコスト面で課題があり、用途が限定的となる傾向がある。鉛フリーはんだ(表 1-1)は使用可能な環境温度範囲が狭く、耐熱要求が高まる中では限界がある。また材料としてビスマスやインジウムなどの合金が用いられるものもあるが、有害性の評価は不十分で、鉛よりも有害であるという報告もある¹⁾。さらにエロージョンやSnのウィスカなどの課題も指摘されている²⁾。導電性接着剤は図

1-3 に示すように分類される³⁾。形状の面での区別からシート状・ペースト状・タブレット・ボール状に、そして含有するバインダの分類からは熱可塑性樹脂型、熱硬化性樹脂型、UV硬化性樹脂型、RHM(反応性ホットメルト)型、嫌気性硬化型に分類される。機能性の分類では、等方性(3 次元的に導通が発現する)、異方性(XY方向の導通性はなく、Z方向にのみ導通)に分けられる。さらに接着剤としての形態から、2 液硬化型(常温、または低温硬化)と1 液硬化型(UVまたは加熱硬化型)に分けられる。

表 1-1. 鉛はんだと鉛フリーはんだの組成と融点

組成	融点 (°C)	備考
Sn—95Pb	314	鉛はんだ
Sn—90Pb	301	
Sn—65Pb	248	鉛はんだ
Sn—60Pb	238	
Sn—37Pb	183	
Sn—3Ag—0.5Cu	221	鉛フリー はんだ
Sn—0.7Cu—Ge	227	
Sn—8Zn—3Bi	196	

導電性接着剤は、ろう付け、鉛フリーはんだと比較して、耐熱性が優れること(図 1-4 では 150°Cでの高温暴露試験において、鉛はんだ、鉛フリーはんだと比較して接着剤の強度低下が起こらないことが示されている)が挙げられる。またレキシブル性が優れること(部品間の熱膨張率の差を吸収できること)も大きな特徴である。はんだ付けでは接合部に界面合金(一般的に硬く脆い金属間化合物)が形成されて接続されるが、導電性接着剤では界面合金は形成されず、また一定の応力吸収能力を持っている。そして低温実装が可能であるため他部品に悪影響を与えないという特徴がある。硬化は不可逆反応による硬化を主体とするため、耐熱温度は実装温度よりも高温が期待できる。例えばエポキシ樹脂は 150°C程度の低温で実装しても、300 度においても良好な強度を保持する⁴⁾。また環境面として、従来はんだ付け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、導電性接着剤は不要となるため、VOC(揮発性有機化合物)フリーを実現することができる。

しかしながら依然としてマイグレーション⁵⁾、ガルバニック腐食⁶⁾、ヒートサイクル等の課題がある。また導電性に関しては既存の銀ペーストなどは鉛はんだに匹敵するものの、カーボン系導電ペーストでは 3 桁程度抵抗値が高く、不十分である。そして、接合時間が長いこと、セルフアライメント性が悪いこと、コストが高いことなど、さまざまな課題がある。

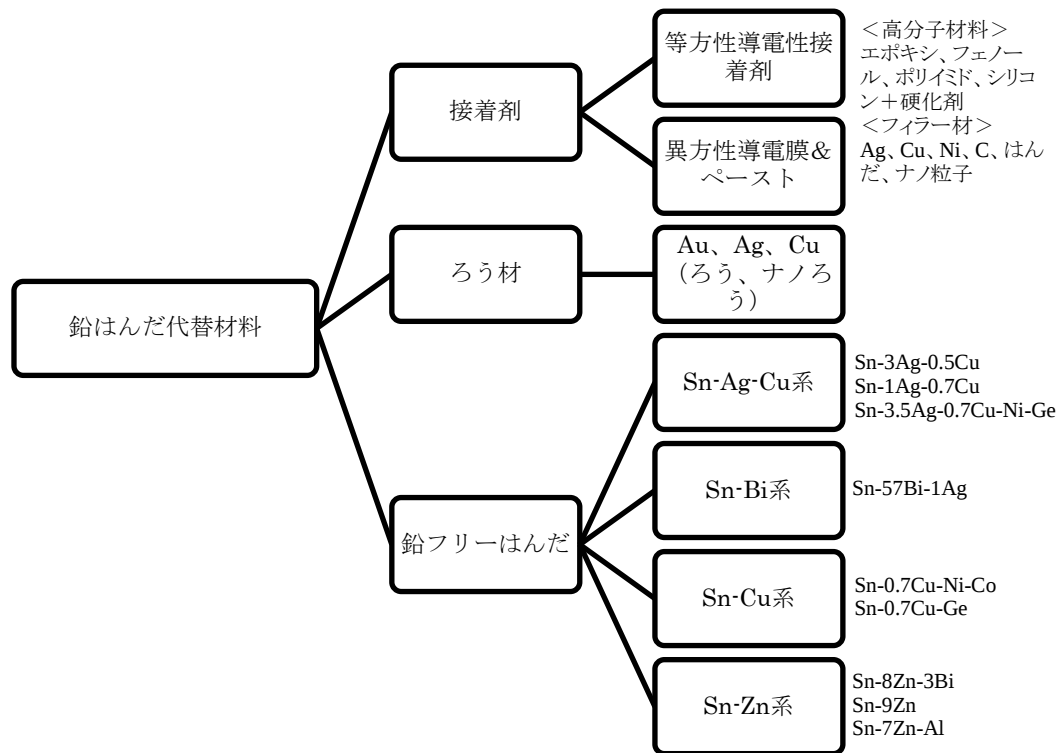


図 1-2. 鉛はんだ代替材料

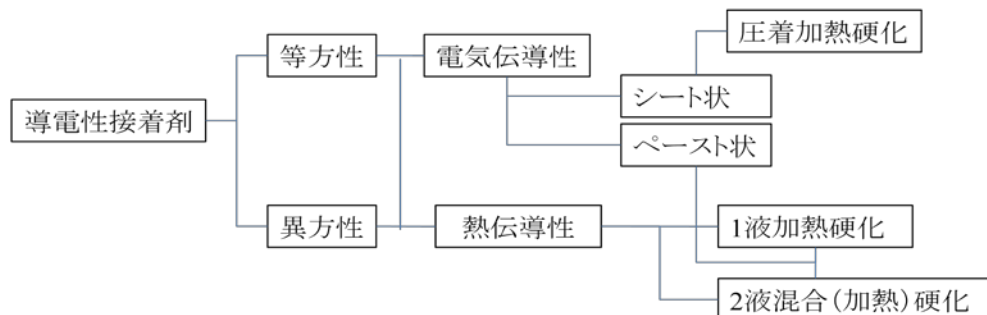


図 1-3. 導電性接着剤の区分概要

表 1-2. 代替材料の特性比較

要求特性	基準	高温鉛はんだ	導電性接着剤	ろう付	鉛フリーはんだ
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \sim$	○	×	○	○
熱伝導性	$35 \text{W/m} \cdot \text{K} \sim$	○	×	○	○
耐ヒートサイクル性	$-55^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$	○	○	○	×
耐熱温度(使用時)	150°C 以上	○	○	○	×
他部品への影響 無いこと	高温鉛はんだ 実装温度以下	○	○	×	○
接合時間	短いこと	○	×	○	○
耐マイグレーション	無きこと	○	×	×	×
セルフアライメント性	水平接続	○	×	○	○
コスト	安価であること	○	×	×	○

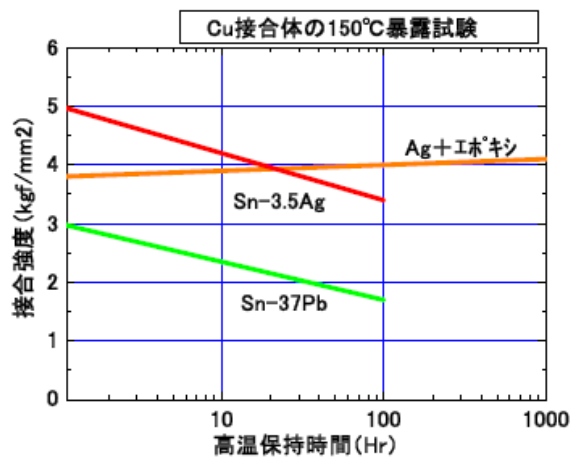


図 1-4. Cu 接合体の 150℃暴露試験⁷⁾

これらの課題を解決するために、鉛はんだ代替として、高導電性と高熱伝導性を有する導電性フィラーと耐熱性と柔軟性を有した樹脂の開発を行い、得られた導電性フィラーに対して立体ナノ制御を施し、高耐熱性、高導電性、耐マイグレーション特性を有する耐熱導電性接着剤の開発を実施する。導電性フィラーを表 1-3 に示す⁸⁾。これらの中で低抵抗率、高熱伝導、取扱などの面から、銀粉末が多用されている。しかしながら銀はマイグレーションの危険性がある。また銀粉末はバインダ樹脂に比べて、比重が 10 倍程度と高く、バインダ中で沈降・分離・凝集等が懸念される。そこで本開発においては導電性フィラーとしてナノカーボンを取りあげる。ナノカーボンの分類の中でカーボンナノチューブは理論的な体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ と鉛はんだ、鉛フリーはんだあるいは銀粉末と比較して低く、樹脂材料との複合化により接着剤をなしても、比較的抵抗に抑えられることが期待できる。また熱伝導率も高く、耐熱性を有する樹脂との複合化により、耐熱接着剤の作製が可能となる。銀粒子を用いた導電性ペーストと比較して、耐マイグレーション効果が得られることが示唆される。

表 1-3. 導電性フィラー

分類	形状	フィラー
カーボン系	カーボン粉末	カーボンブラック(ケッチェンブラック、アセチレンブラックなど)
	カーボン繊維	PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、カーボンナノチューブ
	カーボンフレーク	膨張黒鉛粉砕品
金属系	金属粉末	Ag、Ni、Cu、Zn、Al、ステンレス
	金属フレーク	Ag、Ni、Cu、Zn、Al
	金属繊維	Fe、Cu、ステンレス、銀コート Cu、黄銅
金属酸化物系	微粒子	SnO ₂ (Sb ドープ)、In ₂ O ₃ (Sn ドープ)、ZnO(Al ドープ)
導電皮膜系	無電解メッキ	ベースフィラー:マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリなどホイスカー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどの粉末
	真空蒸着	
	SnO ₂ コート(透明)	

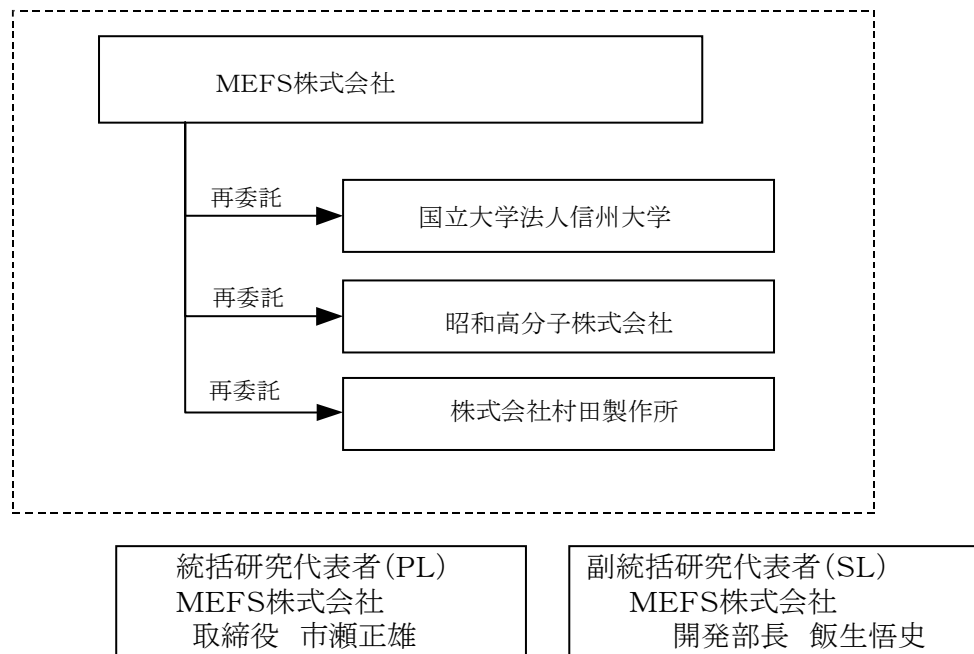
表 1-4 に本開発の目標値を示す。21 年度は高結晶化ナノカーボンと樹脂との立体ナノ制御および最適化を行い、既存のカーボン系接着剤(カーボンペースト)の物性を超える接着剤開発を実施する。既存のカーボン系接着剤は、体積抵抗率が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であるため、導電性目標値をこのオーダーに設定する。また熱伝導率も合わせて $5\text{W/m}\cdot\text{K}$ に設定する。

表 1-4. 開発目標

導電性接着剤としての要求特性		目標値	
		平成 21 年度	平成 23 年度
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
熱伝導性	$35\text{W/m}\cdot\text{K}$	$5\text{W/m}\cdot\text{K}$	$35\text{W/m}\cdot\text{K}$
耐ヒートサイクル性	$-55^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$	-	$-55^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$
耐熱温度(使用時)	250°C 以上	200°C 以上	250°C 以上
他部品への影響	実装温度以下	実装温度以下	
接合時間	短いこと	-	30 分
マイグレーション	無いこと	-	無いこと
セルフアラインメント	水平接続	-	水平接続
コスト	安価であること	-	鉛はんだ同等

第2節 研究体制

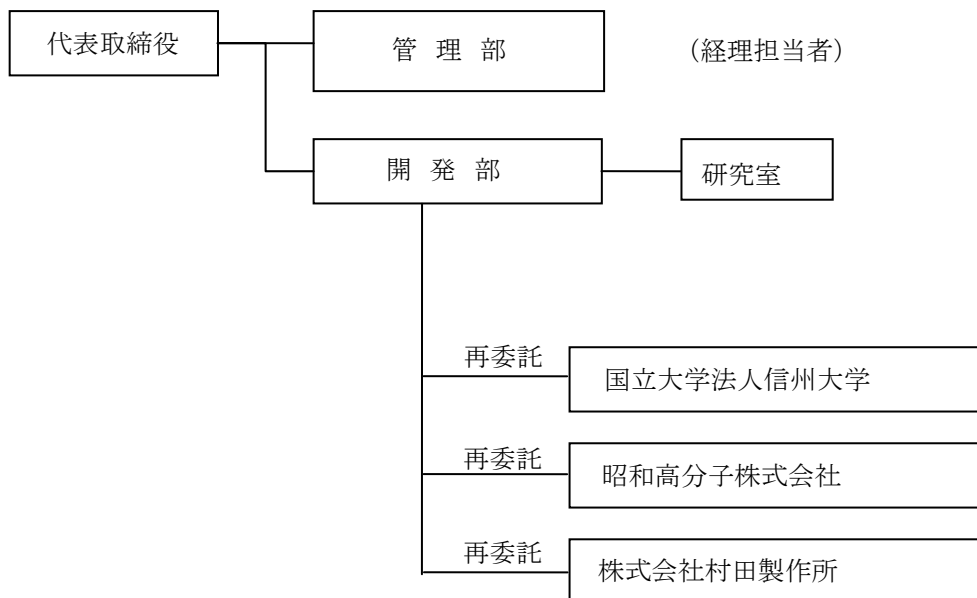
1. 研究組織(全体)



2. 管理体制

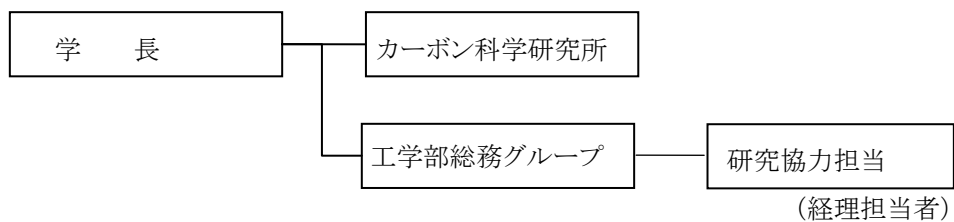
① 事業管理者

[MEFS株式会社]（業務管理者:取締役）

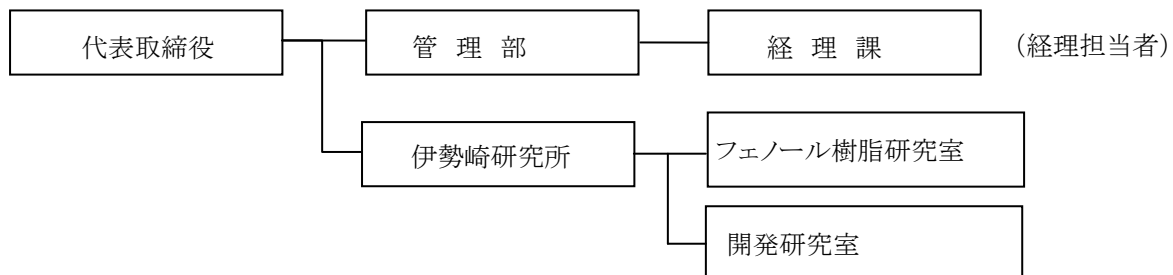


② 再委託先

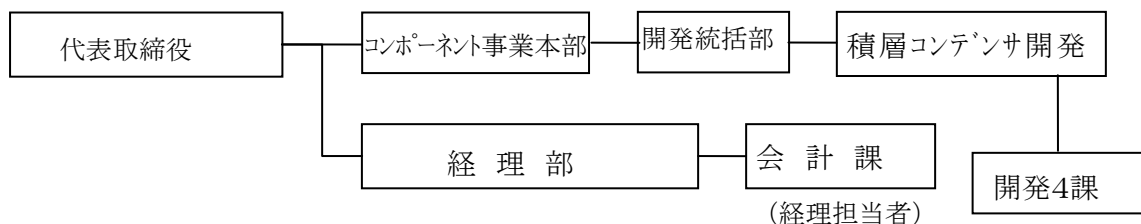
[国立大学法人信州大学]（業務管理者:カーボン科学研究所 准教授）



[昭和高分子株式会社]（業務管理者:伊勢崎研究所 所長）



[株式会社村田製作所] (業務管理者:コンポーネント事業本部開発統括部積層コンデンサ開発部・部長)



3. 管理員および研究員

【事業管理者】MEFS株式会社

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
市瀬 正雄	取締役	⑤
飯生 悟史	開発部 部長	⑤
戸谷 由美子	管理部	⑤

② 研究員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
飯生 悟史	開発部 部長	①③
福世 知行	開発部 研究員	①③
川本 圭一	開発部 研究員	①③

【再委託先】(研究員)

国立大学法人信州大学

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
金 龍中	カーボン科学研究所・准教授	①③

昭和高分子株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
橋場 喬	伊勢崎研究所 所長	②③
小堤 利彦	伊勢崎研究所 フェノール樹脂研究室 室長	②③
松永 真	伊勢崎研究所 フェノール樹脂研究室 研究員	②③
山腰 千巳	伊勢崎研究所 フェノール樹脂研究室 研究員	②③
手塚 勇樹	伊勢崎研究所 開発研究室 研究員	③

株式会社村田製作所

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
久保寺 紀之	コンポーネント事業本部 開発統括部 積層コンデンサ開発部 部長	④
前川 清隆	コンポーネント事業本部 開発統括部 積層コンデンサ開発部 開発4課 課長	④

松下 幸嗣	コンポーネント事業本部 開発統括部 積層コンデンサ開発部 開発4課 係長	④
大沢 隆司	コンポーネント事業本部 開発統括部 積層コンデンサ開発部 開発4課 上級研究員	④

4. 経理担当者および業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

MEFS株式会社

(経理担当者) 管理部

戸谷 由美子

(業務管理者) 取締役

市瀬 正雄

【再委託先】

国立大学法人信州大学

(経理担当者) 工学部 総務グループ 研究協力担当 清水 貞浩

(業務管理者) カーボン科学研究所 準教授 金 龍中

昭和高分子株式会社

(経理担当者) 管理部 経理課 副主査

佐久間 智

(業務管理者) 伊勢崎研究所長

橋場 喬

株式会社村田製作所

(経理担当者) 経理部 会計課 課長

渡邊 直

(業務管理者) コンポーネント事業本部 開発統括部

積層コンデンサ開発部 部長

久保寺 紀之

5. 他からの指導・協力者

氏名	所属・役職	備考
遠藤 守信	国立大学法人信州大学カーボン科学研究所 教授	アドバイザー

第3節 成果概要

目標に対する成果を表 1-5 に示す。

表 1-5. 目標値に対する成果

導電性接着剤としての要求特性		目標値 平成 21 年度	達成度
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$	○ ($6.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)
熱伝導性	$35 \text{ W/m} \cdot \text{K}$	$5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$	○ ($5.17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)
耐熱温度(使用時)	250℃以上	200℃以上	○(目標強度達成)

接着剤に使用する導電性のフィラー材料として気相成長炭素繊維(VGCF)に着目し、試料単体としてVGCFの触媒黒鉛化によって、導電性が向上することを見出した。VGCFに対して、微量の触媒をドライブレンドし、2000℃にて黒鉛化処理を行った。粉体抵抗を測定すると、体積抵抗率として炭化ホウ素未添加試料と比較して、1/2以下の体積抵抗値となった。また市販のVGCFと比較しても、体積抵抗率が低く、目標の体積抵抗率 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ を上回る結果となった。接着剤の添加剤として、このような導電性の高いVGCFを使用すれば、高導電性接着剤が作製できる。

高導電性CNT作製においては、試料自体がバインダー成分を含み、樹脂混練が可能となるような、粉体状の試料が得られなかった。体積抵抗率を測定したところ、目標値を達成することはできなかった。

接着剤の圧縮せん断強度試験において、200℃まで使用可能基準を上回る結果となった。またVGCFを添加した場合の接着強度は、高充填試料としても接着力に大きな影響がないことがわかった。

またVGCFを添加した接着剤試料において、薄膜試料の四探針法抵抗測定を行った結果、体積抵抗率として目標の $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ オーダーを達成した。

またホットディスク法による熱伝導率の測定を行った結果、接着剤複合材として、目標を達成した。

現行銀ペーストと比較した実装試験では、試作した接着剤においては、導電性が足りない結果となった。

第4節 当該研究開発の連絡窓口

MEFS株式会社 開発部 部長 飯生悟史

TEL:026-225-7891 FAX:026-225-7896

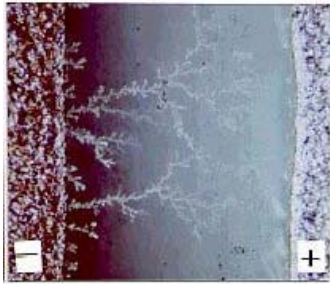
E-mail:iinou@mefs.co.jp

- 1) エアロゾル研究 Vol. 20 (2005) , No. 3 pp.213-218
- 2) JEITA 緊急 PJ (2004.8)
- 3) エレクトロニクス実装学会誌 Vol9 No.6 (2006) P495-505
- 4) エレクトロニクス実装学会誌 Vol.8 No.5 (2005) P.410-415
- 5) マイグレーション

吸湿などの影響で、金属がイオンとなって樹脂層に溶出・再析出し、最終的に金属管を短絡させる現象をいう。化学反応を起こす電解質として、水分が必要だが、大気中に存在する水分量で充分起こる反応あり、イオンになりやすい金属 (Ag、Pb、Al など) ほど起こりやすい。

<Agペーストの場合>

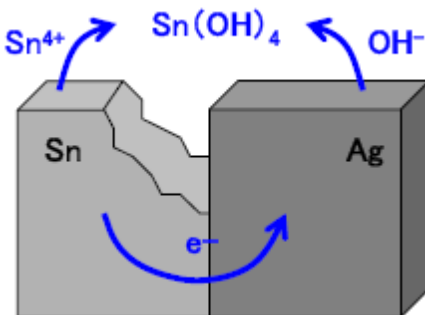
- ① $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$
- ② $\text{Ag} + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH}$
- ③ $\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$
 $2\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$
- ④ $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$



6) ガルバニック腐食

異種の電気伝導体の相が直列につながり、電子伝導体からイオン伝導体へ正電荷が移動して腐食すること。Ag ペーストと Sn の場合、以下の反応が起こる。

- (アノード反応) $\text{Sn} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$
 (カソード反応) $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{OH}^-$
 (全反応) $\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



- 7) インターネプコン・ジャパン解説資料(阪大菅沼教授)
- 8) 導電性フィラーの開発と応用(技術情報協会)

第2章 本論

第1節 導電性および熱伝導性の向上技術の開発

(実施:MEFS株式会社、国立大学法人信州大学)

第1項 概要

耐熱導電性接着剤としての基本組成は、導電性と熱伝導性を有したフィラーと接合特性を有した樹脂との複合材料である。本開発では、理論的に高い導電性(図 2-1)と熱伝導性(図 2-2)を有するカーボンナノチューブをフィラーの候補として取り上げた。CNT の特性比較を表 2-1 に示す。

CNT の導電性は、理論的に $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、接着樹脂成分との複合化により鉛はんだ同等の導電性が期待できる。また熱伝導率の理論値も高く、高放熱性を付与できる。CNT の特性を理論値に近づけた CNT 複合材が、耐熱導電性接着剤として最も可能性がある。

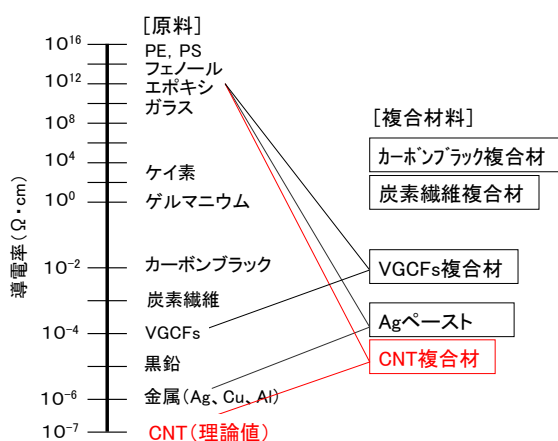


図 2-1. 体積抵抗率

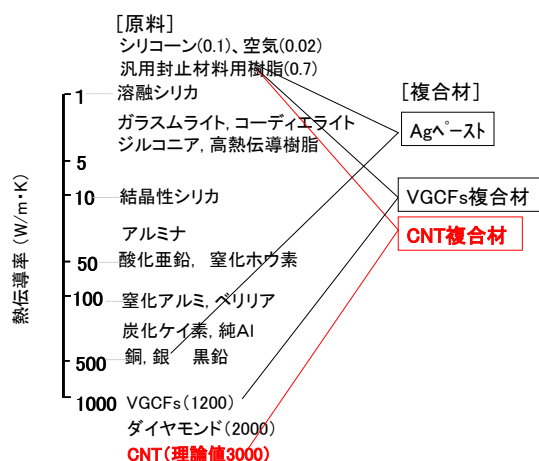


図 2-2. 熱伝導率

表 2-1. CNT の特性比較¹⁾

カーボン	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	熱伝導率 (W/mk)	弾性率 (GPa)
SWCNT	10^{-12}	~6000	1000~
MWCNT (DWCNT)	10^{-7}	~3000	1000~
炭素繊維	10^{-3}	~100	200~600
銅(金属)	10^{-6}	398	~170

第2項 開発項目

1. 既存 MWCNT 改良開発

市販されている MWCNT について、結晶化度の向上(触媒添加黒鉛化)、金属コー

トや担持化により、導電性かつ熱伝導性の向上を狙う。

CNT を複合した接着剤としては体積固有抵抗に加え、接触抵抗特性が求められる。表 2-2 に現行の接着剤の体積抵抗率と様々な基板における接触抵抗を示す。基材の違いによって、接触抵抗が大きく異なるため、より変化の少ない接着剤が求められている。そのため、CNT 表面に金属を担持あるいは内層に金属をドーピングすることによって、接触抵抗の低減を目指す。

表 2-2. 現行接着剤の体積抵抗率と接触抵抗²

体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	銀ペースト 1.1×10^{-4}	ニッケルペースト 2.7×10^{-1}	金ペースト 2.1×10^{-2}	パラジウムペースト 8.2×10^{-2}	カーボンペースト 1.3×10^{-1}
接触抵抗($\text{m}\Omega$)	銀ペースト	ニッケルペースト	金ペースト	パラジウムペースト	カーボンペースト
ニッケル基板	700	140	61	27	12000
銀基板	1.0	2000	1.4	1.7	900
金基板	0.60	6.5	0.83	1.9	170
アルミニウム基板	6000	200	1200	10000	0.80
銅基板	0.33	8.3	18	34	3900
錫基板	4.0	22	4900	1400	26000
半田基板	34	1800	1800	4200	10000
リン青銅基板	2.9	23	520	1700	60000

2. 新ナノカーボン開発

カイラリティー制御した DWCNT の合成条件を検討し、得られた DWCNT を用いて、表面処理、熱処理、液相による分離を行い、導電性かつ熱伝導性の向上を狙う。ここでカイラリティーとは、図 2-3 に示すように CNT を構成するグラフェン層の巻き型によって、Zigzag 型、Armchair 型、Chiral 型に大別される。特に Armchair 型は金属特性を示し、選択的に合成することができれば、高導電性かつ高熱伝導性を獲得できる可能性がある。

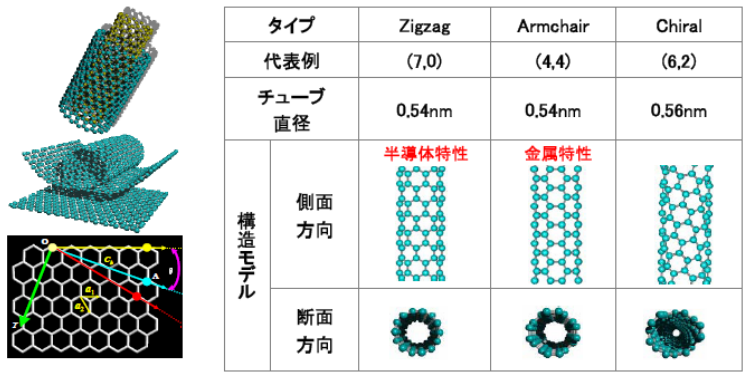


図 2-3. CNT カイラリティー

金属特性のあるグラフェンを生成し、導電性かつ熱伝導性の向上を狙う。グラフェンは次世代の半導体材料と言われているが、端面の制御によって、金属特性を示すこと

が知られている。現状生成方法は、黒鉛からの分離が主であり、選択的に金属特性グラフェンシートを生成する方法はまだない。信州大学では DWCNT にホウ素添加して 3000℃で熱処理することによりグラフェンを生成することを確認している(模式図、図 2-4)。これを生かして金属特性のグラフェンのみを生成させることにより、高導電性、高熱伝導性が実現できる。

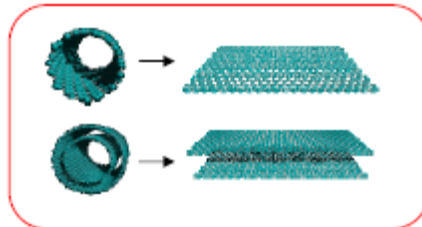


図 2-4. グラフェンの生成機構

また高導電性 CNT の合成を行う。既存の CNT と比較して、細繊維化および長繊維化することによって、マトリックス中でのネットワークの形成を容易にし、導電性が向上することが示唆される。

第3項 成果

1. 触媒黒鉛化による導電性の向上

<概要>

現在市販されている気相成長炭素繊維(VGCF)の製造工程概略図を図 2-5 に示す。今回の試験では黒鉛化の工程に着目した。CNT の黒鉛化处理の際、触媒添加によって、結晶性が向上し、導電性が向上することが知られている³⁾。これは、触媒原子が、CNT 炭素骨格に作用して、CNT の面間隔を狭めるためである。今回黒鉛化触媒を用いて VGCF の触媒黒鉛化处理を行い、導電性の向上を狙った。



図 2-5. VGCF の工程概略図

<実験方法>

VGCF 成品に対して、黒鉛化触媒をごく微量添加した試料および、もとの VGCF を、2000℃以上にて熱処理した。処理雰囲気は不活性ガス雰囲気下とした。黒鉛化触媒の添加量は、ごく微量でよく、0.1～2wt%程度が好ましいとされている⁴⁾。0.1wt%以下であると、触媒黒鉛化があまり進行せず、また 2wt%より多くしても黒鉛化の進展は飽和傾向にあるため意味がない。また実際の生産ではコストアップに繋がるため好ましくない。

熱処理には、今回導入した、触媒添加黒鉛化炉(株倉田技研製)を使用した。この触媒添加黒鉛化炉は試料を入れたるつぼをプッシャーによって、ヒータ部分に押し込む構造をしており、急速加熱が実現できる。またるつぼ全体を炉心管で覆うことによって、添加した触媒による炉内の汚染を最小限に抑えることができる。このルツボ昇降機構を用いて、ヒータが目的温度に到達して、10 分後、ルツボを挿入することにより、触媒添加黒鉛化を実現した。

作製した試料および VGCF 焼成品に関して、FE-SEM(JOEL JSM6335FS)、ラマン分光分析(Renishaw inVia Raman microscope 785nm)、粉体抵抗測定(ダイアンインスツルメンツ社製 MCP-PD51、三菱化学社製 Loresta-GP MCP-T610)を用いて、触媒添加の効果を分析した。

<成果および考察>

黒鉛化前の VGCF 焼成品および黒鉛化触媒を添加した VGCF の FE-SEM 像を図 2-6 に示した。両者の直径や繊維長などの形状の大きな変化は見られず、触媒添加による形状上の悪影響は確認できないことがわかる。

またラマンスペクトルを図 2-7 に示した。いずれの試料においても、 1590cm^{-1} 付近に現れる、グラファイト面内の振動モードに対応するグラファイトに特徴的な G バンドと、 1350cm^{-1} 付近に現れる、グラファイト面内の乱れや欠陥に起因する D バンドが強く現われていることがわかる。特に触媒を添加した試料は D バンドが大きく、 $D/G=R$ 値が高く、触媒未添加試料は R 値が 1 以下であることがわかる。これは、原子間の格子振動を観測するラマン分光分析では、異種原子である触媒原子が欠陥として捉えられたためであると考えられる。

粉体抵抗測定において、試料密度に対する体積抵抗率の変化を図 2-8 に示す。触媒添加黒鉛化により、黒鉛化していない試料と比較して 1 桁程度体積抵抗率が低下している。さらに未添加の黒鉛化品と比較しても体積抵抗率が減少傾向にあることがわかる。したがって、導電性が向上していることが確認できた。

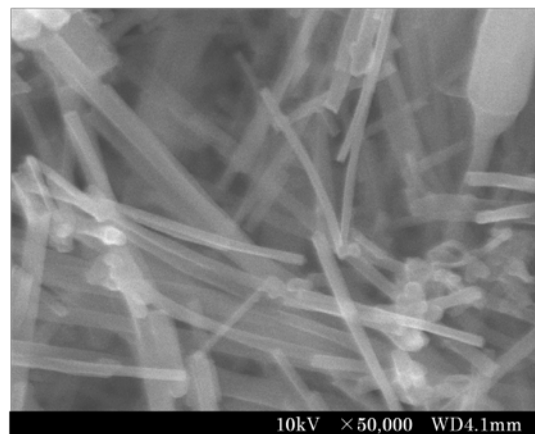
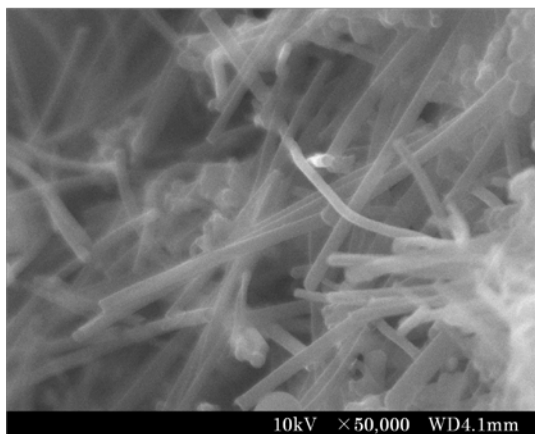
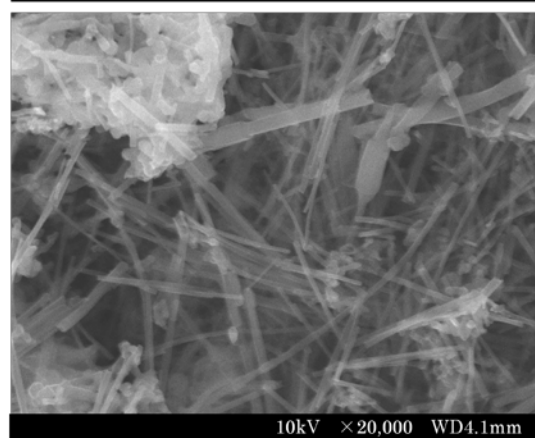
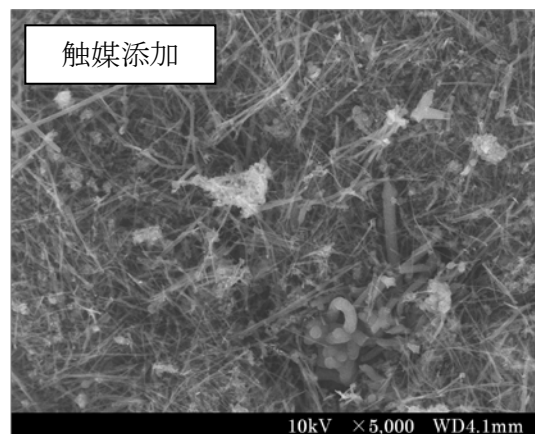
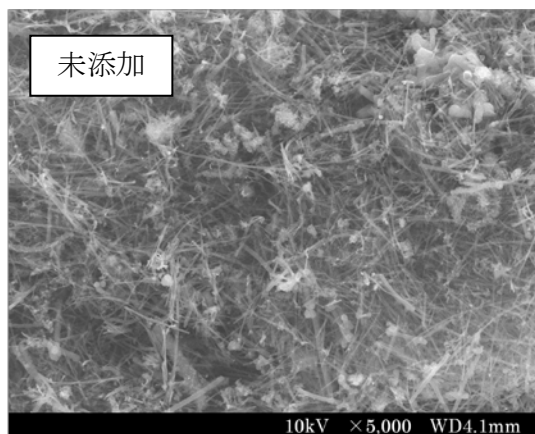


図 2-6. 未添加および触媒添加 VGCF の FE-SEM

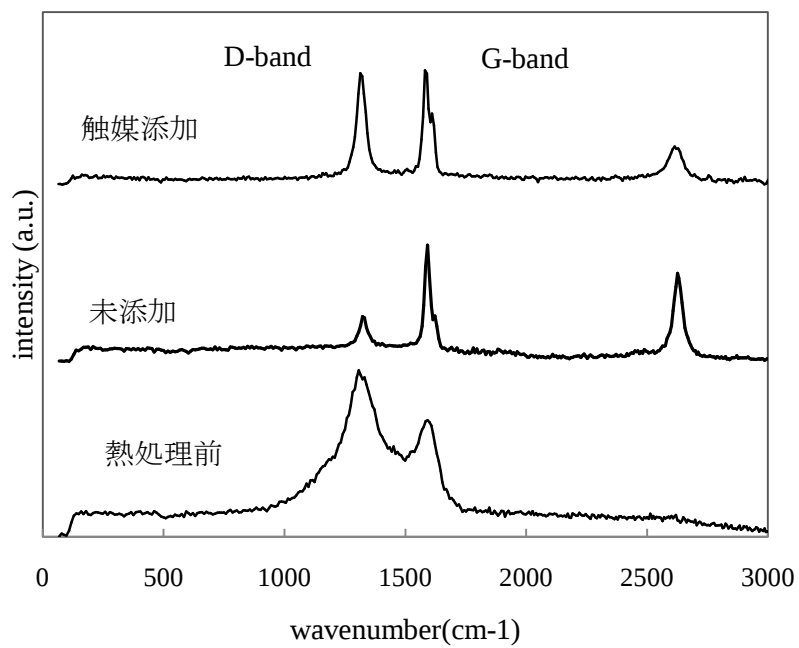


図 2-7. ラマンスペクトル

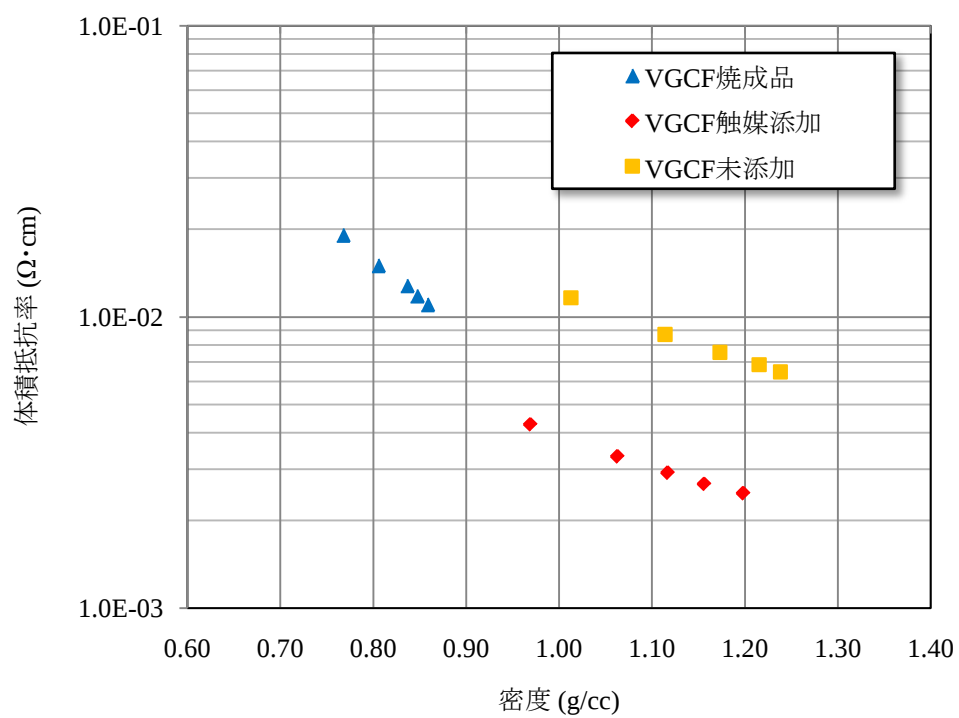


図 2-8. 粉体抵抗測定

2. 新ナノカーボンの開発

<概要>

より導電性の高いCNTの合成を行って、樹脂複合材としての導電性の向上を狙う。この試験では図 2-5 の製造工程概略図において、出発物質および合成の工程に着目している。既存の CNT と比較して、細繊維化および長繊維化することによって、マトリクス中でのネットワークの形成を容易にし、導電性が向上することが示唆される。今回は CNT 合成条件を検討することにより、既存の CNT よりも細繊維化した CNT の作製を試みた。

<実験方法>

CNT 作製は原料溶液を反応容器内に噴霧し、反応を行った。

分析には FE-SEM(JOEL JSM6335FS)、粉体抵抗測定(ダイアンインスツルメンツ社製 MCP-PD51、三菱化学社製 Loresta-GP MCP-T610)を用いた。

<成果および考察>

今回合成した CNT の FE-SEM 像を図 2-9 に示す。ところどころタール分のようなバインダー成分が存在し、繊維が覆われたり、また結び付けられていたりしているような構造をしている。これにより、試料自体を粉体として取出すことができないため接着剤への配合ができなかった。

体積抵抗率を測定した結果を図 2-10 に示す。作製できた試料量が少なく、また試料自体がバインダー成分により結びついているため、正確な測定ができなかった。ただ、体積抵抗率の目安として $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーは達成できていることがわかった。

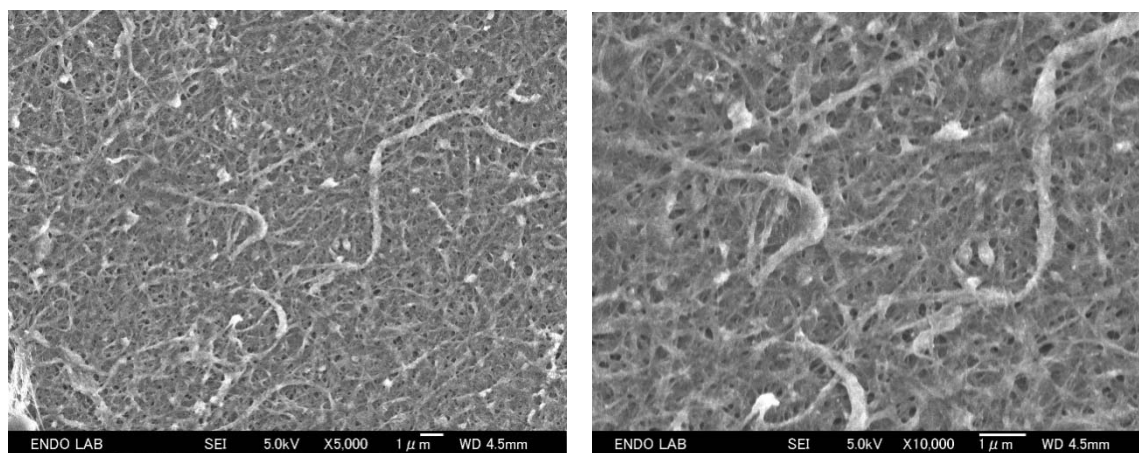


図 2-9. 合成したCNTの FE-SEM 像

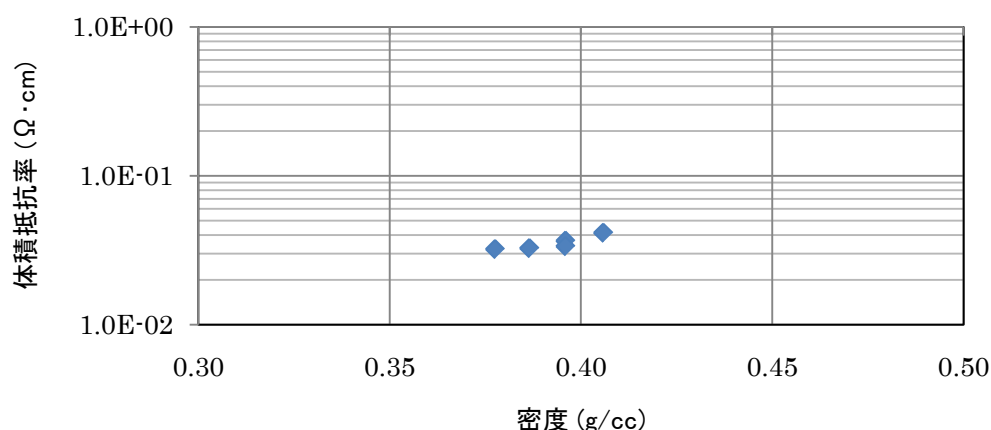


図 2-10. 体積抵抗率

第4項 課題

前述の既存 MWCNT 改良開発について、黒鉛化触媒として様々な元素、化合物があり、結晶化度の上昇に寄与する最適な触媒を選定する必要がある。また触媒黒鉛化処理における触媒の添加量、熱処理方法、熱処理温度条件などの黒鉛化処理条件を最適化することによって、より導電性が向上することが示唆される。

結晶化度の向上により、樹脂材料との濡れ性が悪化し、複合化が困難になる。そのため、樹脂材料とフィラーとの間の接触抵抗により、複合材料としての導電性が低下してしまうと考えられる。導電性を向上しつつ樹脂材料との親和性も同時に成し遂げられるような処理方法が必要となる。

さらに導電性を向上させるために、CNT の金属コートおよび担持化を検討していく必要がある。この場合、金属成分のマイグレーションが課題となる。

また新ナノカーボンの開発に関しては、試作できた試料の量が少なかったことと、試料自体がカーボン系のバインダー成分を含み、粉体状のサンプルとならなかったため、接着剤への配合検討ができず、また試料単体での分析にも影響してしまった。実際接着剤として使用する場合の形状と必要量の目安を得たので、今後の検討に生かしたい。

第2節 接合強度、耐熱性、セルフアラインメント特性向上並びにナノカーボン分散性向上技術の開発

(実施:昭和高分子株式会社)

第1項 概要

熱硬化性樹脂(フェノール系樹脂、エポキシ樹脂)のモノマーから設計・合成することで、従来の接着剤の課題である接合強度、耐熱性、接合時間短縮、接着剤使用時に発生する接合位置のずれ(セルフアラインメント性)の改善を目的とする。

さらにナノカーボンとの複合材全般の課題であるナノカーボンの分散性を改善するため

の添加剤、分散方法の開発を行う。

第2項 開発項目

1. フェノール系樹脂のモノマー制御
2. フェノール系樹脂—熱硬化性樹脂の複合化
3. ナノカーボン分散剤の開発

第3項 成果

1. ナノカーボンと接着剤との複合化

＜実験方法＞

図 2-11 に示すように実験を行った。まず試験で使用する接着剤の樹脂基材の選定を、GPC 測定により分子量を基準として行った。続いて、フィラーとの混練・分散には、あわとり練太郎 (株シンキー社製) を用いた。作製した試料について、分散性、接着強度、導電性、熱伝導性に関して評価した。



図 2-11. 実験手順

＜成果および考察＞

接着剤 VGCF との分散性は下記のように、繊維径が太いものほど良好であることがわかった。

VGCF 繊維径太い < VGCF 繊維径細かい
良好 → 不良

その他の評価結果を表 2-3 に示す。

表 2-3. 接着剤評価結果

評価項目	目標値	目標達成度
接着強度	200℃で基準値クリア	○ (200℃での目標値達成)
導電性	$10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$	○
熱伝導性	$5\text{W/m} \cdot \text{K}$	○

○…良好、△…一部良好、×…不良

第4項 課題

本試験により既存のカーボン系導電性接着剤と同等性能である耐熱導電性接着剤を試作することができた。しかし、実用の鉛はんだや鉛フリーはんだおよび導電性銀ペーストなどの体積抵抗率は $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーであり、本試作品では不十分となる。そのため、樹脂との複合化に際して立体ナノ制御⁵⁾すること、より高配合を検討すること、および他の導電性フィラーとの併用などの検討により、さらなる導電性の向上、耐熱性の向上を狙う必要がある。

立体ナノ制御技術は、信州大学で開発された手法で、模式図を図 2-12 に示す。少量の CNT を添加した樹脂複合材料において、ナノレベルで不均一分散することによって、導電性の向上を行う技術である。

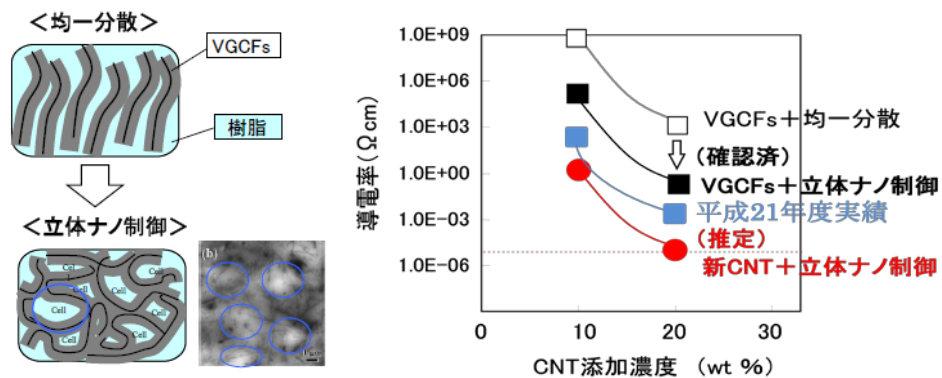


図 2-12. 立体ナノ制御模式図

またフィラーのさらなる高配合を実現するためには、樹脂への混練・分散手法を開発する必要がある。そのためには分散剤の開発、溶媒和等による分散技術が必須となる。また混練の際現在の使用しているあわとり練太郎はラボレベルであり、今後ポットミルや 3 本ロールなどの工業的に量産性のある混練方法を随時検討していく必要がある。

第3節 製品特性向上技術の開発

(実施:株式会社村田製作所)

第1項 概要

得られた接着剤の製品評価を実施し、ナノカーボン、樹脂および接着剤開発へのフィードバックを行う。

第2項 成果

製品評価として一次評価を行い、その結果を接着剤作製にフィードバック後、さらに接着剤開発を行って、製品として二次評価を行った。

<成果および考察>

評価結果を表 2-4 に示す。評価項目として、接着剤の塗布性、チップ実装時の抵抗値(導通性)、接着剤硬化物の強度を評価した。一次評価において不良となっていた接着塗布性、導通性は、その結果を踏まえて改良を行った接着剤による二次評価では改善がみられた。また接着剤の強度については、実使用上十分な強度を要していることがわかった。

表 2-4. 評価結果

一次 評価	塗布性	×	1 サンプルのみ良好で、他は NG となった
	導通性	×	測定できないほど抵抗が高い
	強度	○	既存品と比較しても十分な強度を要している
二次 評価	塗布性	△	一次評価と比較して、塗布性が向上しているものが多々あった
	導通性	△	導通は確認できるが、既存品と比較して 2 桁程度抵抗が高い
	強度	○	一次評価同様十分な強度がある

○…良好、△…一部良好、×…不良

第3項 課題

一次評価を踏まえた接着剤の改良によって、二次評価における実装時の抵抗値測定が可能となり、導通が得られる結果となった。しかしながら、参考として現行品による導通試験では、今回の接着剤とは 2 ケタ程度抵抗値が低い。最終的には複合材としての導電性をその程度まで高めていく必要がある。

¹ 高圧ガス Vol42 No.2 (2004) 篠原久典

² ThreeBond テクニカルニュース No.52

³ S. Yoshida, T. Ishikawa, *J. Soc. Mat. Sci., Japan* 17(178) pp.595-602

⁴ 特開 2002-220218

⁵ M. Endo *et al.*, *Adv. Funct. Mat.* 2008, 18, pp3403-3409

第3章 全体総括

<開発の課題>

表 3-1 に本開発の成果を示す。樹脂複合材として導電性の目標値である $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を達成、また熱伝導率として $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ を達成した。また強度としては、構造用接着剤として 200°C での使用に問題のないレベルを達成することができた。導電性のレベルとしては既存のカーボン系導電性接着剤レベル、また熱伝導性に関しては、それを上回る結果となり、事業化が期待できる。

しかしながらデバイス実装の評価においては、導通は得られたものの、抵抗は比較的高いという結果となった。今後の展望として、さらに導電性を向上させるべく、高導電性 CNT の開発、樹脂との複合化を検討していくことが課題となる。

表 3-1. 平成 21 年度成果

導電性接着剤としての要求特性		目標値 平成 21 年度	達成度
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$	○ ($6.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)
熱伝導性	$35 \text{ W/m} \cdot \text{K}$	$5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$	○ ($5.17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)
耐熱温度(使用時)	250°C 以上	200°C 以上	○(目標強度達成)

<事業化展開>

2008 年末に発生した金融危機以降、世界経済は激変し、環境に配慮した資源の有効・効率的利用と、制約条件(国際協調、法規制)に適応した技術開発及び新製品が求められている。その中でも、太陽電池、電気自動車等の環境・省エネ需要によるパワーデバイスの市場拡大が見込まれており、今後も年率 5%の伸びが期待できる(図 3-1 参照)。

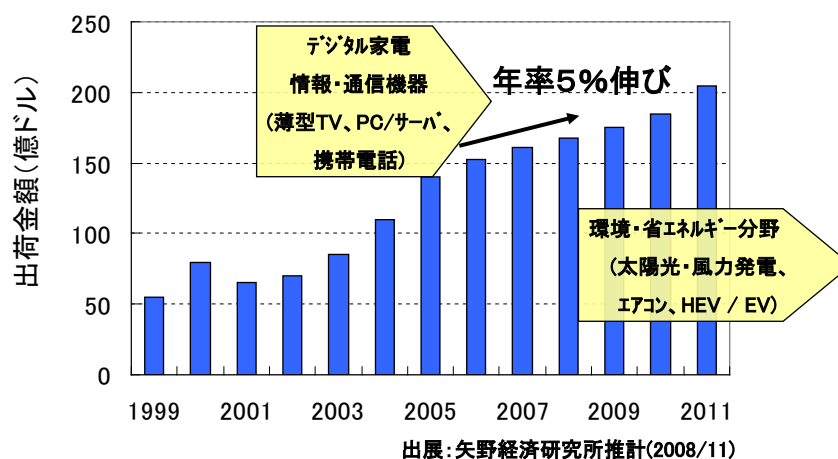


図 3-1. パワーデバイスの世界市場規模推移

本支援事業で生み出した鉛完全フリー化した導電性接着剤により、100%置き換えを狙う。具体的には図 3-2 に示すように、ナノカーボンの製造はMEFS、樹脂製造は昭和高分子が行う。接着剤製造および販売は、昭和高分子が実施を予定している。販売先は、村田製作所をはじめとするデバイスメーカーである。販売およびサービスの面で新たにネットワーク(販売網)を確立必要があると想定される。販売初期は、接着剤の商流・サービス網を持つ接着剤メーカーとの協業の視野に入れて検討する。

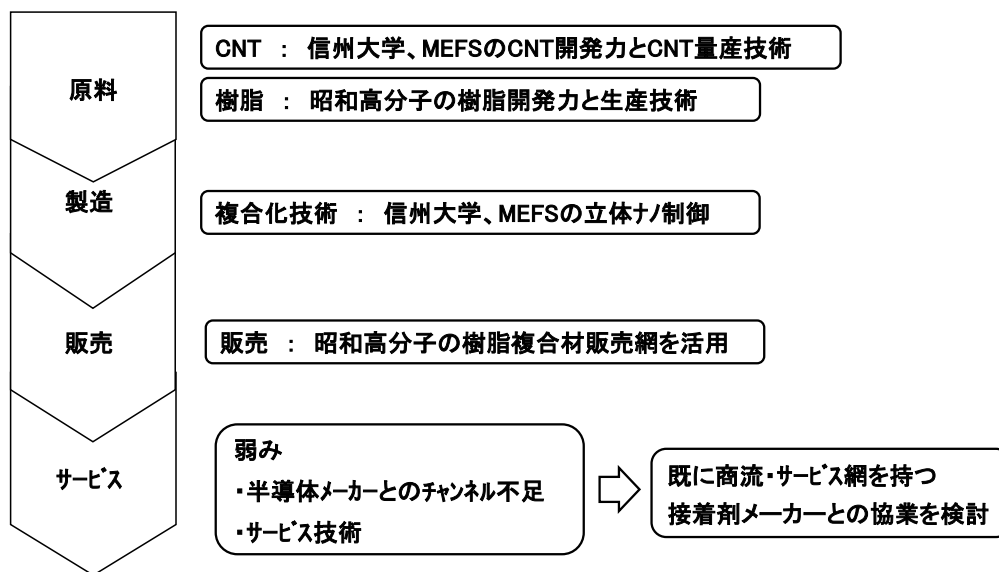


図 3-2 接着剤のサプライチェーン