

平成23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24年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 M E F S 株式会社

目次

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1項 研究開発の背景.....	2
第2項 研究目的および目標.....	6
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	9
第2章 本論	10
第1節 導電性および熱伝導性の向上技術の開発.....	10
第1項 概要.....	10
第2項 開発内容.....	10
第3項 成果.....	12
第2節 樹脂・接着剤の開発	14
第1項 概要.....	14
第2項 開発項内容.....	14
第3項 成果.....	14
第4項 まとめと今後の課題.....	16
第3節 製品特性向上技術の開発	16
第1項 概要.....	16
第2項 開発項目.....	16
第3項 成果.....	16
第4項 まとめと今後の課題.....	17
第3章 全体総括	18
第1節 平成 23 年度まとめ	18
第2節 追加研究.....	18
第3節 事業化の見通し.....	19

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

第1項 研究開発の背景

近年の太陽電池や電気自動車に代表される省エネルギー、環境対応の需要により、電力の効率的な利用への要求は年々高まっている。また、震災の影響や原子力発電所の停止に伴う、節電要求も非常に高い。そこで活躍するのが、高耐電圧で大電流を制御できるパワーデバイスである(表 1-1)。このパワーデバイスの市場規模は急速に拡大しており、今後も年率 4%以上の拡大が予測されている(図 1-1)。したがってパワーデバイスに関連した素材・製品の開発重要性は非常に高く、同様な市場拡大が見込まれる。

表 1-1. パワーデバイス

分類	パワーデバイスの種類	用途
大容量 パワーデバイス	GTO、サイリスタ、ダイオード	車両(新幹線、地下鉄等)、電力(直流送電等)、重電プラント
パワー モジュール	バイポーラトランジスタ、MOS FET、IGBT、IPM、サイリスタ、ダイオード	ロボット溶接機、エレベーター、エアコン、UPS(無停電電源装置)、汎用インバーター(汎用モーターの制御機)
中容量 パワーデバイス	トライアック、MOS FET、IGBT、サイリスタ、ダイオード	洗濯機、電子レンジ、扇風機、冷蔵庫、電気炊飯器、VTR、オーディオ機器、自動車

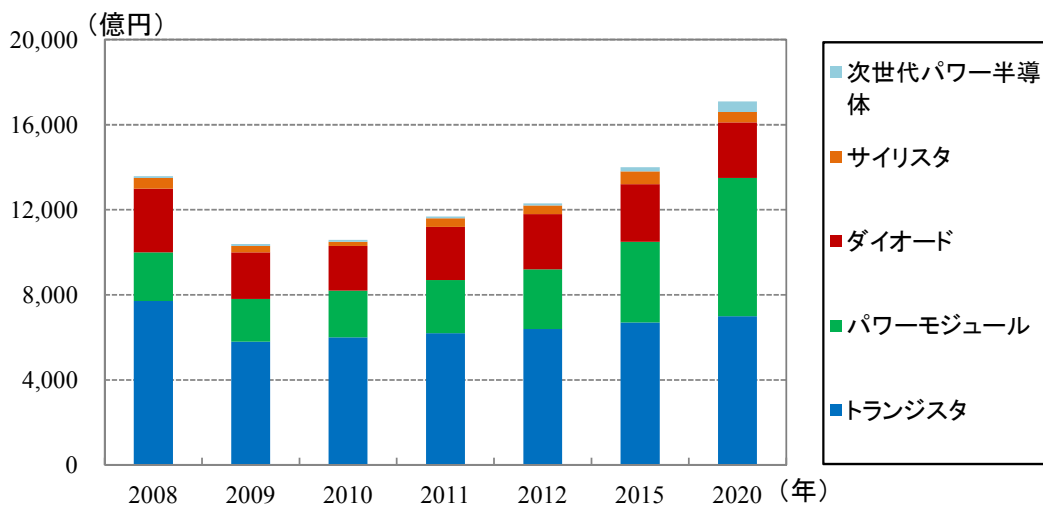


図 1-1. パワーデバイス市場予測(富士経済予測を参考に MEFS まとめ)

そこで本プロジェクトでは、パワーデバイスの接合技術に着目した。パワーデバイスの作製工程は、図 1-2 に示すように、内部接合、パッケージング、外部接合の大きく 3 工程に分けられる。まずチップ素子をリードフレームに実装する内部実装工程では、310℃程度と高温で接合され、高信頼性(耐ヒートサイクル性、耐熱性)が要求されるため、接合材料として鉛はんだが利用される。鉛利用に関しては一般的に、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)により規制の

対象となっているが、パワーデバイスのような高信頼性が要求される部材に関しては一部適用除外を受けている。しかし2012以降、全ての技術にRoHS指令が適用され、いずれ鉛が使用できなくなるとの予測があり、代替材料の要求が高まっている。

一方、パッケージングを行ったパワーデバイスを外部基板に接合する外部接合では、信頼性要求が比較的安く、低温(250℃程度)で接合されるため、すでに鉛はんだ代替材料が主流となっている。鉛はんだ代替材料として、鉛フリーはんだ、ろう付け導電性接着剤、が挙げられる(図 1-3)。

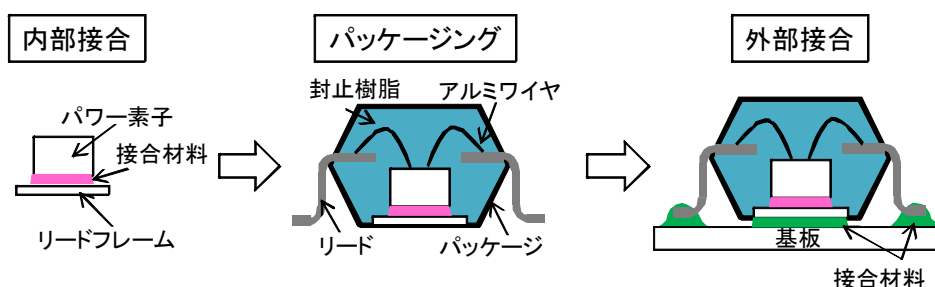


図 1-2. パワーデバイス実装工程

鉛フリーはんだは一般半導体からパワーデバイスまで幅広く使用されている。しかし、問題点として、使用可能な温度範囲が狭いため、①実用的な高温はんだがないこと、②高信頼性(耐熱性)に欠けること、③低温で信頼できる接合技術がないこと(熱損傷回避目的)が挙げられ、要求の異なる接合部位への展開には課題がある(図 1-4)。高温はんだへの取り組みとして金属系の高温はんだが開発されているが、合金化する金属由来の脆さ(Bi-Ag系、Bi-Sn+Cu)や、高価さ(Au-Sn系)に課題がある。低温はんだへの取り組みとして、ビスマス、インジウムを用いた合金があるが、脆かったり、有害性の評価は不十分であったり課題が多い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。

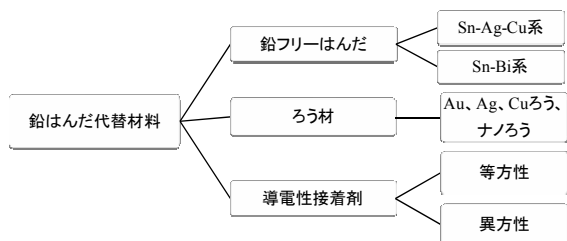


図 1-3. 鉛代替材料

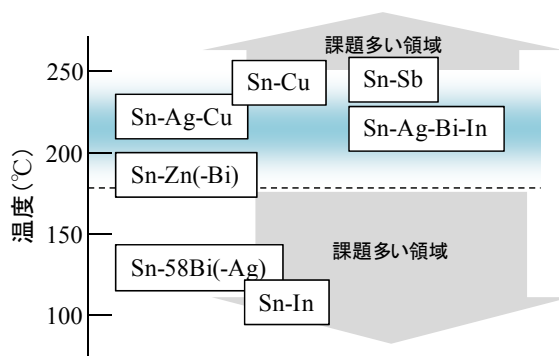


図 1-4. 鉛フリーはんだ

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、用途が限定される。

導電性接着剤は図 1-5 に示すように大きく分類される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。導電性接着剤は、母相となるエポキシやシリコンなどの樹脂成分と金属やカーボン等の導電粒子とを混合した複合材料であり、ダイボンド、水晶振動子、LCD実装等幅広く使用されている(表 1-2)。また、近年市場が拡大傾向にあるプリントエレクトロニクス分野では、導電性接着剤は回路形成を担う材料として不可欠である。

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 1-6⁴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。またフ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°Cにおいても良好な強度を保持する⁵。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。

しかしながら導電性接着剤は、接合時間が長いこと、接合強度がやや低いこと、抵抗値がやや高いこと、リペア性、セルフアラインメント性が悪いこと等多くの課題がある。さらに導電性接着剤の中でも近年最もスタンダードに使用されている銀ペーストは、イオン・マイグレーション(図 1-7)、錫との高温または高温条件下での相性の悪さに由来するガルバニック腐食(図 1-8)という解決し難い課題がある。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、マイグレーション等が起こらないカーボン系導電ペーストでは 3桁程度抵抗値が高く、実装接合には不十分である。以上鉛はんだ代替材料の特性について表 1-3 にまとめる。

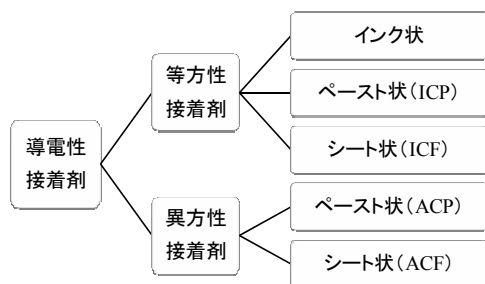


図 1-5. 導電性接着剤の区分

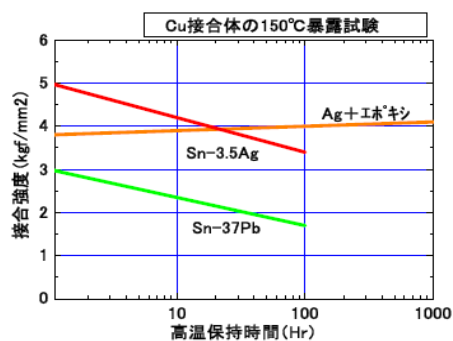
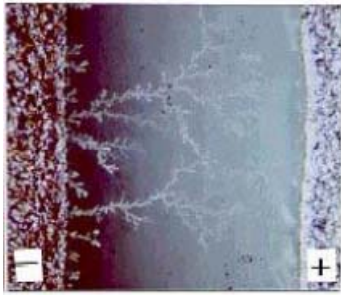


図 1-6. Cu 接合体の 150°C 暴露試験

表 1-2. 導電性接着剤の組成と用途例

種類	等方性導電ペースト	ACF	ACP
母相	エポキシ、フェノール ポリアミド、シリコン、 アクリル+硬化剤	エポキシ・フィルム +硬化剤	エポキシ +硬化剤
導電粒子	フレーク状、ナノ粒子 Ag、Cu、Ni、C、はんだ等	球形、不定形 Ni、Ag、はんだ、 樹脂/金属コート 等	球形、不定形 Ni、樹脂/金属コート 等
主な用途	ダイボンド、水晶、セラミックス、 LED、MCM 等	LCD 実装、COG、CSP 等	



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。

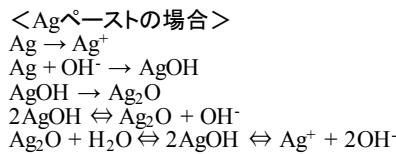
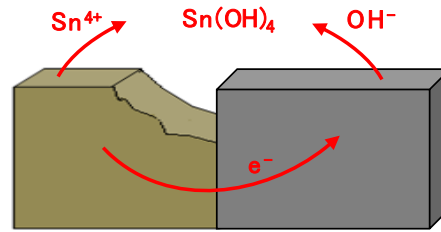


図 1-7. イオンマイグレーション



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。

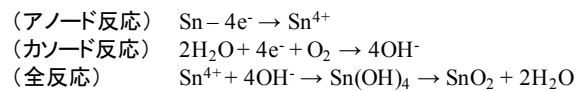


図 1-8. ガルバニック腐食

表 1-3. 代替材料の特性比較

要求特性	目標値 (鉛はんだの特性)	ろう付け	鉛フリーはんだ	導電性接着剤 (フィラー+樹脂)	
				Ag	カーボン
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot cm$	○	○	△	×
熱伝導性	$35W/m \cdot K$	○	○	×	×
耐ヒートサイクル	$-55 \sim +150^\circ C$	○	×	○	○
耐熱温度	$150^\circ C$ 以上	○	×	○	○
他部品影響	実装温度以下	×	○	○	○
接合時間	短いこと	○	○	×	×
耐マイグレーション性	なきこと	×	×	×	○
セルフアラインメント性	水平接続	○	○	×	×
コスト	安価	×	○	×	×

先述の通り、現在は内部、外部両接合で要求される信頼性や、耐熱性、環境負荷、コスト等の要求に合わせた、接合技術がそれぞれ使用されており、多くの課題が残されている。したがって、これらの課題全てを解決する、内部・外部両接合を実現する信頼性の高い接合技術が強く求められている。

本プロジェクトでは、高導電化カーボンナノチューブと耐熱樹脂の開発を行い、それらをナノ立体構造制御して複合化した導電性接着剤により、これらの課題を解決することを試みた。カーボンナノチューブは理論的に $10^{-7} \Omega \cdot cm$ と金属を越える導電性を示すことが知られている。また通常の金属フィラーやカーボンブラック等のフィラーと比較すると、低添加量で導電性が向上することが知られている。したがって、その分樹脂の特性を最大限引き出すことができる。その樹脂に対して、高耐熱性、耐ヒートサイクル性等の機能性を付与することにより、接合材料として総合的な特性を満足する、特徴ある接着剤作製が可能と考えた。

第2項 研究目的および目標

既存接合材料の課題を解決するために、高導電性と高熱伝導性を有するカーボンナノチューブと耐熱性と柔軟性を有した樹脂の開発を行い、得られたフィラーを樹脂へ分散、複合化し、接着剤開発を実施した。

これにより内部・外部両接合を実現する、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目指した。

表 1-4 に本開発の目標値を示す。最終目標として、鉛はんだ、銀ペーストレベルの特性を目指し、平成 23 年度はホウ素添加触媒黒鉛化技術確立とその技術を用いて高結晶化ナノカーボンを試作した。また、耐熱強度、ヒートサイクル性等の熱特性とナノカーボンの分散性を両立できる樹脂の開発を実施した。さらに開発したカーボンフィラーと樹脂との立体ナノ制御および最適配合を検討し、最適な接着剤試作を試みた。また平成 23 年度はヒートサイクル性とマイグレーション特性について目標値を設定した。

本年度目標達成により、既存の低導電 ($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) グレードの金属ペーストを代替可能である。

表 1-4. 平成 23 年度開発目標

導電性接着剤としての要求特性 (平成 25 年度目標値)		平成 23 年度 目標値
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
熱伝導性	35W/m・K	5W/m・K
ヒートサイクル性	-55°C～+125°C	-55°C～+125°C
耐熱温度(使用時)	250°C以上	200°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	-
マイグレーション性	起こらないこと	起こらないこと
セルフアラインメント	水平接続	-
コスト	安価であること	-

第2節 研究体制

1. 研究組織(全体)

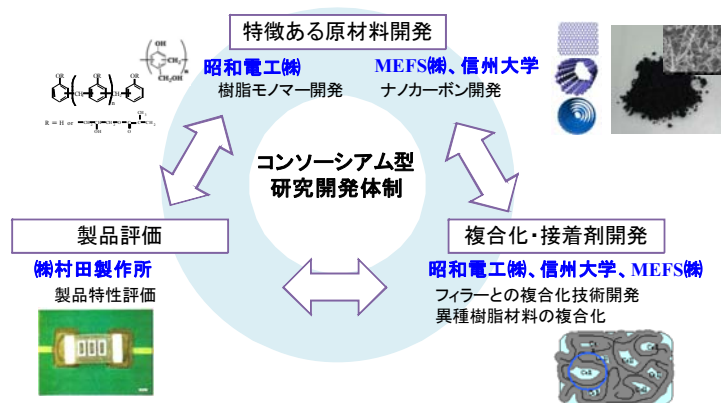
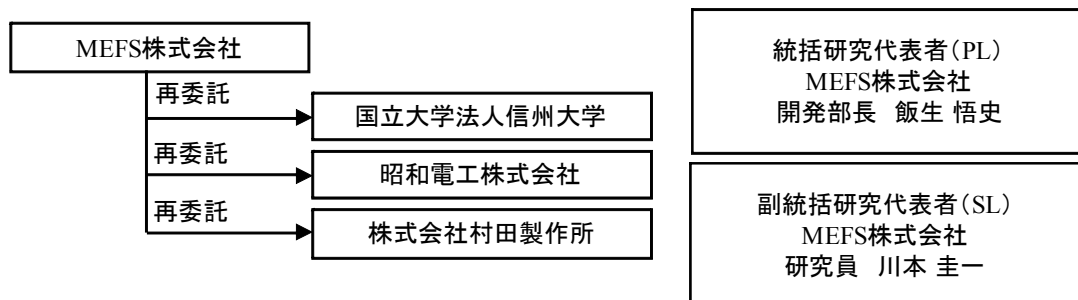


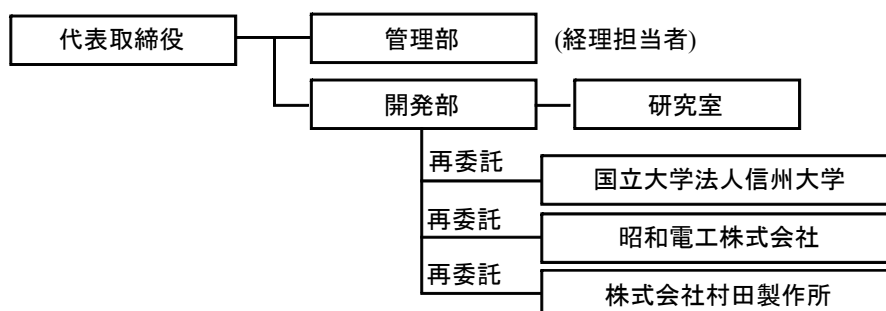
図 1-9. 研究開発体制(イメージ)



2. 管理体制

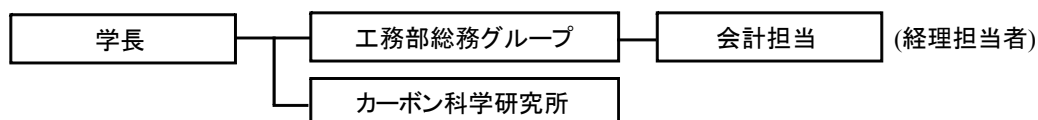
① 事業管理者

[MEFS 株式会社] (業務管理者：取締役)

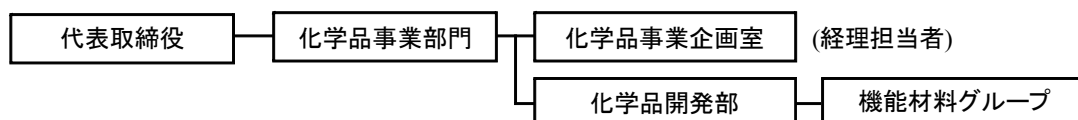


② 再委託先

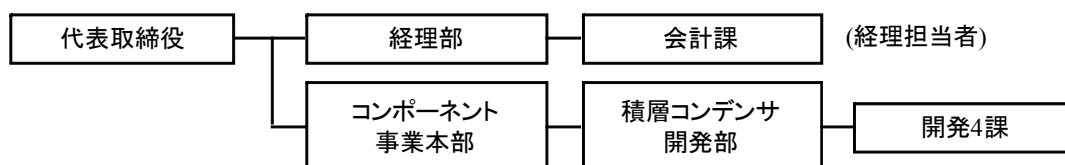
[国立大学法人信州大学] (業務管理者：カーボン科学研究所教授)



[昭和電工株式会社] (業務管理者：化学品開発部 顧問)



[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
市瀬 正雄	取締役
飯生 悟史	開発部長
戸谷 由美子	管理部

② 研究員

氏名	所属・役職
飯生 悟史	開発部長
川本 圭一	開発部 研究員

【再委託先】(研究員)

国立大学法人信州大学

氏名	所属・役職
遠藤 守信	カーボン科学研究所 教授

昭和電工株式会社

氏名	所属・役職
橋場 喬	化学品事業部門 化学品開発部 顧問
小堤 利彦	化学品事業部門 化学品開発部 機能材料グループ 研究副参事
鎌田 博稔	化学品事業部門 化学品開発部 機能材料グループ長
高橋 健太郎	化学品事業部門 化学品開発部 機能材料グループ 研究員

株式会社村田製作所

氏名	所属・役職
久保寺 紀之	コンポーネント事業本部 積層コンデンサ開発部 部長
川崎 健一	コンポーネント事業本部 積層コンデンサ開発部 開発 4 課 課長
松下 幸嗣	コンポーネント事業本部 積層コンデンサ開発部 開発 4 課 係長
大沢 隆司	コンポーネント事業本部 積層コンデンサ開発部 開発 4 課 上級研究員

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 主査(会計担当)

大月 克幸

(業務管理者) カーボン科学研究所 教授

遠藤 守信

昭和電工株式会社

(経理担当者) 化学品事業部門 化学品事業企画室

佐久間 智

(業務管理者) 化学品事業部門 化学品開発部 顧問

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 積層コンデンサ開発部 部長

久保寺 紀之

第3節 成果概要

耐熱性と分散性を両立するための樹脂基材および分散助剤を開発、また導電性フィラーとして、2種の多層カーボンナノチューブ(MWNT、Multi-Walled Carbon nanotube)をホウ素添加触媒黒鉛化した試料を開発し、それらを最適複合化し、黒色で、粘性のある導電性接着剤の試作に成功した(図 1-10)。目標値に対する成果を表 1-5 に示す。



図 1-10. 試作接着剤

表 1-5. 目標達成度

目標		課題	成果
導電性 (体積抵抗率)	$10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	・高導電性、高熱伝導性 ナノカーボン	○(数値目標達成)
熱伝導性	$5 \sim 10 \text{W/m} \cdot \text{K}$	・良分散性 分散に適した樹脂 分散技術	○(数値目標達成)
ヒートサイクル性	$-55^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$		○(3000 サイクル実施)
耐熱温度(使用時)	200°C 以上	・耐熱樹脂の開発	○(熱間せん断強度目標値達成)
他部品への影響	実装温度以下		○(チップ実装試験で確認)
マイグレーション	ないこと	・金属未添加で マイグレーションを防止する	○(WD法 [*] にて導通が 起こらないことを確認)
コスト	安価であること	・フィラー添加量の削減	○(CNTを用いることにより 低添加を実現)

*WD法:ウォータードロップ法(印刷塗布した対向電極間に水滴を垂らし、電圧をかけて導通を確認する方法)

目標達成には、高導電性ナノカーボンの開発、耐熱樹脂の開発、それらの最適複合化が課題であった。まず高導電性ナノカーボンの開発では、二種の多層カーボンナノチューブに触媒黒鉛化技術を適用し、結晶性、導電性が向上することに成功した。最適な試作条件を確立し、樹脂複合での接着剤試作に用いた。

また、樹脂の開発、複合化では耐熱性を有するフェノール樹脂と、分散性を獲得するための分散助剤の最適配合検討により、耐熱性とCNTの良分散性、硬化収縮により最適導電ネットワークの発現を実現する樹脂成分を開発した。

以上平成23年度設定した全ての目標を達成するとともに、既存の銀ペーストに迫る特性を獲得することができた。導電性は既存銀ペーストの低導電レベル($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)であり、耐マイグレーション性やヒートサイクル性を有するため総合的な接着剤スペックを考えると、現時点での代替が可能である。

最終目標である銀ペースト高導電グレード($10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)を代替するためには、さらなる導電性の向上が課題である。これに対し新たな細線高結晶化MWNTの合成検討を行い、触媒黒鉛化手法と合わせて試作することにより、その導電性目標への目処を付けた。したがって来年度以降は量産検討と分散技術開発の追加研究を実施する。

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

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

導電性接着剤の基本組成は、繊維形状、球形状等の導電性フィラーと接合特性を有した樹脂との複合材料であり、それらが導電パスを形成することにより、導通性が発現される(図 2-1)。本プロジェクトでは接着剤に用いる導電フィラーとして、高導電化した多層カーボンナノチューブを開発した。カーボンナノチューブは、繊維径の異なるナノチューブを用いることにより、最適な導電パス設計を行った。高導電化手法として、細線高結晶化多層カーボンナノチューブ(MWNT)の新規合成、ホウ素触媒黒鉛化の検討を行い、最良試作品について、接着剤評価を行った。

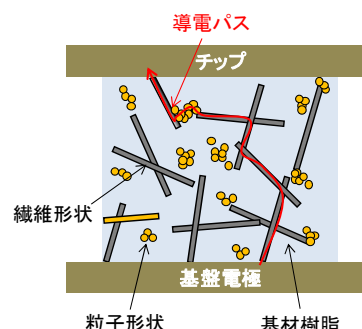


図 2-1. 導電性接着剤模式図

第2項 開発内容

1. 導電性フィラー(ナノカーボン)の選定

導電性接着剤に一般的に使用されている導電性フィラーを表 2-1 に示す。これらの中で低抵抗率、高熱伝導、取扱などの面から、銀粉末を選択し、エポキシ樹脂等のバインダ樹脂に分散された銀ペーストが、現在パワーデバイスの外部実装において多く使用されている。

しかしながら銀はマイグレーションやガルバニック腐食の問題がある。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。

表 2-1. 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ドーピング)、In ₂ O ₃ (Snドーピング)、ZnO(Alドーピング)
導電薄膜系	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)	

そこで本プロジェクトにおいては導電性フィラーとしてカーボンナノチューブを選択した。高導電性と高熱伝導性が期待できるとともに、マイグレーション等の金属由来の腐食を完全に防止できるためである。

図 2-2 に様々な材料の単体での導電性、および複合材料にした際の導電性を体積抵抗率で示した。既存の銀ペーストは、銀単体が $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低抵抗であり、抵抗値の高い樹脂成分と複合化しても $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 前後の低抵抗ペーストを作製することができる。しかし、既存のカーボンナノチューブは、単体で $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、樹脂複合化で導電性がさらに悪くなる。したがって既存カーボンナノチューブをそのま

ま用いても、デバイス接合を可能にする導電性を持つ接着剤は得られない。

しかしながら、カーボンナノチューブの理論的な体積抵抗率が $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ に到達すると、過去多くの文献で発表されており、理論値達成に向けた高導電化、高結晶化手法の研究が盛んに行われている。このような高導電性カーボンナノチューブを接着剤に応用すれば、既存銀ペーストレベルの導電性を達成できると考えられる。

さらに熱伝導性は図 2-3 に示すように非常に高く、高容量化に伴うデバイスの放熱の課題も同時にクリアすることができると考えられる。

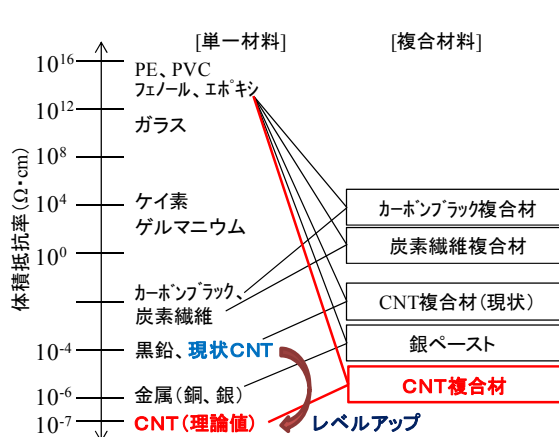


図 2-2. 種々の材料の導電性

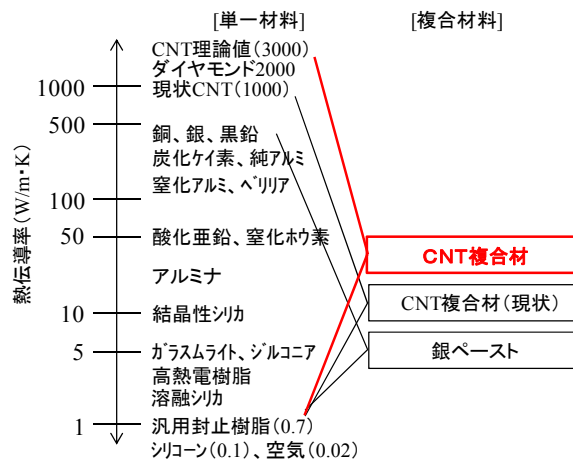


図 2-3. 種々の材料の熱伝導性

ナノカーボンとしては表 2-2 に示すように MWNT の他に、グラフェンや SWNT (Single-Walled Carbon nanotube)、DWNT (Double-Walled Carbon nanotube) 等がある。少量添加で高導電性を発現するためには、より細い繊維径や単一グラファイトシートで、結晶性が高いグラフェンや SWNT、DWNT が理想的である。しかし、樹脂への分散が悪く、接着剤として樹脂に複合化するためには多くの課題がある。また、生産性が悪いため、コストが高くなるとともに、量産性にも課題がある現状である。本プロジェクトは早期製品化実現が重要であることも考慮し、現在量産技術が確立されており、分散性も獲得できる MWNT を開発対象とした。

表 2-2. ナノカーボン 種類と特性

タイプ	グラフェン	SWNT、DWNT	MWNT	MWNT
模式図				
繊維径	-	0.5~7nm	10~50nm	50nm~150nm
導電性	◎	◎	○	○
少量添加	◎	◎	◎	○
分散性	×	×	○	○
コスト	×	×	◎	◎
量産性	×	×	◎	◎

また本プロジェクトでは、繊維径の異なる二種類の MWNT を用いた。これは図 2-4 に示すように主要な導電経路をより繊維径が大きい MWNT で構築し、さらにその間の未接触部分をより繊維径の小さい MWNT の少量添加で補うことにより、全体として最適な導電ネットワークの形成を想定しているためである。

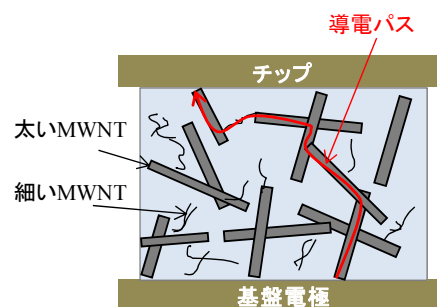


図 2-4. 接着剤模式図

2. 高導電化手法の開発

導電性接着剤のフィラーとして用いるためには、既存 CNT では導電性が不十分である。そのため高導電化手法の開発が重要課題となる。

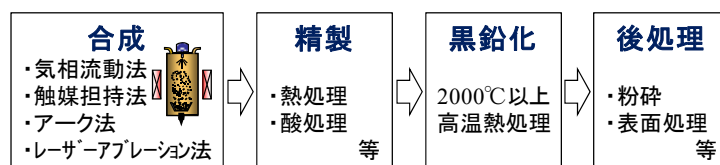


図 2-5. CNT 作製工程

まず、合成工程に着目すると、合成時から直線性に優れた結晶性の高い（導電性のよい）CNT を合成する試みが考えられる。気相流動法、触媒担持法等様々な合成方法があるが、量産性に優れ、かつ比較的直線性の高い CNT が得られる手法として気相流動法を選択した。特に繊維径の小さい MWNT である程、少量添加で導電性を発現できるため、テーマとして①細線高結晶化 MWNT の開発を取り上げた。

また、2000℃以上の高温熱処理を行う黒鉛化工程に着目した。この工程は CNT 中の不純物炭素や金属化合物等を除去して高純度化を行うとともに、炭素骨格の結晶性を向上する目的で行われる。結晶の向上が導電性の向上に繋がる。結晶性を向上させる手法として本プロジェクトでは、②触媒黒鉛化技術を検討した。これまで黒鉛や CNT 等の炭素材料の黒鉛化処理の際、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^{6,7,8,9,10,11,12,13,14}。特に触媒としてホウ素化合物を用いるとホウ素原子が炭素骨格内に置換固溶し、導電性が向上することが知られている。これは、炭素原子よりも電子が一つ少ないホウ素原子が CNT 炭素骨格に取り込まれ、アクセプターとして働き、キャリアを増加させることにより導電性が向上する(図 2-6)。2年間のプロジェクトにて2種の MWNT のホウ素添加黒鉛化を実施した。

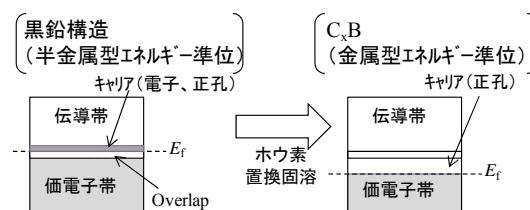


図 2-6. エネルギー準位図¹⁴

第3項 成果

1. 細線高結晶化 MWNT の開発

<実験方法>

本テーマでは、平成 23 年度に新規合成設備を導入した。従来の合成炉と比較して、高温での合成が可能であるという特徴があり、量産技術へのスケールアップ検討を考慮し、作業性の向上を図った合成設備である。この合成炉を用いて気相流動法により MWNT の合成を試みた。

<結果および考察>

様々な合成条件を検討した結果、より繊維径の細い比較的直線性に優れた MWNT の合成に成功した。

不純物炭素が非常に少なく、繊維径の分布もシャープであることが分かった。

粉体抵抗の測定の結果、これまでの既存 MWNT と比較しても低抵抗を実現していることが分かった。しかし収量は非常に少なく、樹脂との初期評価では分散不良となった。そこで来年度以降追加研究により量産検討と分散技術開発を並行して進める予定である。

2. 触媒黒鉛化 MWNT の開発

<実験方法>

2 種類の MWNT について触媒黒鉛化を実施した。

添加触媒と MWNT とをミル等を用いて混合し、2000°C 以上の高温にて、真空または Ar 雰囲気化にて熱処理を行った。粉体抵抗測定による体積抵抗率の算出(ダイアンインスツルメンツ社製 粉体抵抗測定システム MCP-PD51)、X 線回折(Rigaku RINT2200V)による d_{002} 炭素骨格間面間隔の算出、BET 比表面積(日本 BEL(株) BELSORP-mini)を行った。

<結果および考察>

試作した 2 種類の触媒黒鉛化 MWNT の特性を表 2-3 に示す。また粉体抵抗の値を図 2-7 に示す。体積抵抗率は触媒添加無と比較して 1/3 程度の抵抗率の低減を実現した(密度 1g/cm^3 の時で比較)。また d_{002} や BET 比表面積も低減されることがわかった。

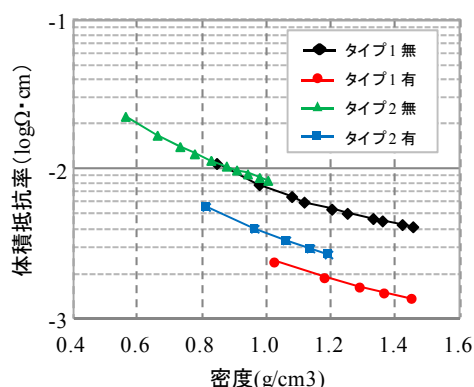


図 2-7. 粉体抵抗測定結果

表 2-3. 最終サンプル品

繊維径	タイプ 1		タイプ 2	
	無	有	無 ^{*1}	有
粉体抵抗 ($\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$) ^{*2}	6.7	2.4	8.9	3.9
d_{002} (nm)	0.3381	0.3362	0.3471	0.3359
BET 比表面積 (m^2/g)	15	10	250	143

*1 従来品(黒鉛化処理なし)、*2 密度 1g/cm^3 の時

第4項 まとめと今後の課題

ホウ素添加による触媒黒鉛化技術を 2 種類の MWNT に適用し、導電性の大幅な低減に成功した。また最終目標である既存の銀ペーストレベルの導電性達成のためには、より細繊維で高結晶化した(直線性に優れた)MWNT の開発が重要となり、そのための合成技術の確立、導電性の評価を実施した。これら CNT にも確立したホウ素添加触媒黒鉛化技術を適用することで、既存 MWNT よりも低抵抗を実現することができた。これを接着剤に応用することにより、既存銀ペーストレベルの導電性に到達することが期待できる。しかしながら問題点として、収量が非常に少なく、さらに分散性が悪いため、樹脂複合での十分な検討を実施することができなかった。そこで、平成 23 年度後半から、外注等を含めた量産検討を始めており、来年度以降 kg 単位での試作、分散検討を追加研究にて実施していく予定である。

第2節 樹脂・接着剤の開発

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・接着剤特性向上
(実施:MEFS 株式会社、昭和電工株式会社、国立大学法人信州大学)

第1項 概要

接着剤基材として用いる樹脂(フェノール系樹脂、エポキシ樹脂)に関して、モノマー、官能基、硬化収縮等を考慮し樹脂設計・選定することにより、従来の導電性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)の改善を実施した。

第2項 開発項内容

1. 樹脂基材の開発・選定

導電性接着剤の樹脂材料として求められる特性として、耐熱性、ヒートサイクル性等の熱の特性およびナノカーボンの分散性が必要となる。今回は幅広い温度範囲で強度が維持されるエポキシ・フェノール樹脂を選定した。特にフェノール樹脂はカーボンの黒鉛構造との相溶性がよく、比較的分散性が高いことが知られている。本プロジェクトでは、分子量や官能基の検討により数種のエポキシ・フェノール樹脂から最適なものを開発した。

2. 分散助剤の検討

ナノカーボンの分散性を向上するため、基材樹脂に複合化する第二の樹脂成分(分散助剤)の検討を実施した。分散助剤の最適配合検討により、少量添加で高導電性を発現し、導電性と物性(耐熱性等)を両立する導電性接着剤の開発を目的とした。

第3項 成果

1. 樹脂基材の開発・選定

<実験方法>

平成 21 補正事業および平成 22 年度に開発を行った三種のフェノール樹脂、エポキシ樹脂系に関して更に分子量等を検討して合成し、既存 MWNT と複合化して特性を評価した。

導電性の測定は、初期評価として、ガラス板上あるいは金属ブロック上にペーストを塗布し、金属ブロックは二つを貼り合わせ、それぞれ硬化したサンプルの抵抗測定を行った。強度、耐熱性は常温および 200℃ 温度条件下における圧縮せん断強度を測定した。マイグレーション性はウォータードロップ法により評価した。熱伝導率は圧縮成形試験片をホットディスク法により評価した。ヒートサイクル性は実使用に合わせ、3000 回の熱サイクルを実施し、サイクル処理前後のせん断強度の変化率について評価した。

<結果と考察>

表 2-4 に基材樹脂の評価結果を示す。今回接着剤に用いる樹脂基材としては、特性が最もよかった樹脂系 1(比較的高分子量のレゾール型フェノール樹脂)に決定した。

表 2-4. 基材樹脂評価結果

樹脂種類	樹脂系 1	樹脂系 2	樹脂系 3
液タイプ	1 液	1 液	2 液
接着強度	○	○	△
耐熱性	○	△	△
溶剤	有	必須(そのままでは高粘度)	無溶剤化可
分散性	良	やや不良	やや不良

2. 分散助剤の検討

<実験方法>

分散助剤として、熱可塑性樹脂を検討した。基材樹脂の選定と同様に既存 MWNT との複合化を行い、ペーストを試作した。試作ペーストをガラス板上に塗布し、硬化した、硬化薄膜を四探針法により導電性の評価を行った。

<結果と考察>

今回、低配合量領域で導電性が低減する(分散性が向上する)樹脂系を分散助剤とした。

3. 接着剤サンプル試作

<実験手法>

以上のフィラー、樹脂、分散助剤の実験結果から、接着剤としての最適配合検討を行った。

<結果と考察>

最終試作サンプルの写真を図 2-8 に示す。粘性のある黒色の 1 液タイプのペーストとなった。特性評価結果を表 2-5 に示す。最終目標である現行品の銀ペースト(Heraeus 製 PC-3000)との比較を行った。導電性は本年度目標としている既存銀ペースト低導電グレード(抵抗率: $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)に到達する結果となった。既存銀ペーストと比較して 1 桁~2 桁程度高い値ではあるが、平成 22 年実績と比較して 1 桁程度の抵抗率の低減に成功し、大きく銀ペースト(今回比較として評価した高導電グレード)に迫ることができた。接着強度(常温)、耐熱性評価(200℃温度条件下)では、目標値を達成することができた。熱伝導率は目標に到達したが、これからの放熱需要への展開としてはさらなる熱伝導率の向上が必要となる。ヒートサイクル性については、3000 サイクルを実施し、接着強度の変化率が銀ペーストよりも小さく、良好な結果となったため、目標を達成することができた。

マイグレーション性については、既存銀ペーストでは温度経過に伴って抵抗値が大きく低減し、導通する結果となったが、試作品は全く導

通せず、マイグレーションを起こさない結果となった。以上のように平成 22 年度、23 年度設定した目標を全



図 2-8. 最終試作品写真

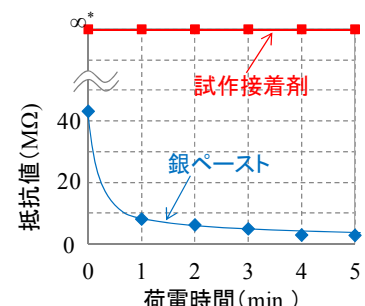


図 2-9. マイグレーション評価
*測定限界

て達成することができた。この最終試作サンプルをもって、製品評価を実施した(第3節)。

表 2-5. 最終試作サンプル評価結果

	導電性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	接着強度 (MPa)	耐熱性 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)	ヒートサイクル性 (%)
目標値	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	5MPa (本系での目標値)		5~10	-55~125°C (3000 サイクル)
試作 接着剤	○	○	○	○	◎
銀ペースト*1	$10^{-5} \sim 10^{-6}$ *2	○	○	-	○

*1 Heraeus社製PC-3000(高導電グレード)、*2 測定限界

第4項 まとめと今後の課題

分子量を制御したレゾール型フェノール樹脂を基材樹脂とし、さらに分散助剤を用い、フィラーとして繊維径の異なる2タイプの触媒黒鉛処理した MWNT を最適良分散することにより、設定した全ての目標を達成することができた。導電性や耐熱強度等は、既存銀ペースト高導電グレードとはいまだ開きがあるものの、低導電グレードのレベルまで到達し、現時点の特性で代替が可能である。さらに、フィラーに金属を用いていないため、マイグレーションを防止することができ、製品メリットをもたらせることに成功した。

最終目標の既存銀ペースト代替にはさらなる導電性の向上が必要となる。これに対しては第1節に記載したように、細線高結晶化 MWNT の合成および樹脂への最適分散技術開発を追加研究により実施し、目標達成を目指す。また、耐熱性の最終目標は 250°Cであり、これを達成することでさらなる製品メリットが向上する。現状 200°Cだが、さらなる耐熱性向上を目指し、樹脂を開発する必要がある。

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

試作した接着剤サンプルの実使用条件を考慮した製品評価を実施し、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い、接着剤特性を向上した。

第2項 開発項目

製品評価、接着剤特性分析

第3項 成果

<実験方法>

最終試作品と最終目標である現行品の銀ペースト(Heraeus 製 PC-3000)の評価を行い、製品特性を比較した。評価項目は印刷塗布性、ランド間導通抵抗および端子接続強度である。印刷塗布性は、スライドガラス上に線幅の細い櫛型電極パターンをスクリーン印刷により作製し、顕微鏡観察にて評価を行った。ランド間導通抵抗は、接着剤を用いて実際のチップを実装した状態で抵抗値測定を行った。本端子接続強度は、上述したチップ実装試験体に対して、実装されたショートチップ押し治具により一定速度で押し、ショートチップとペーストの破壊が終わるまでの最大荷重を端子接続強度とした。

<結果と考察>

に評価結果を示す。また、に平成 22 年度試作サンプルの印刷塗布例を示す。印刷塗布性については、平成 22 年度試作品は一部樹脂の浸み出しや、カーボンフィラーの凝集がみられたが、平成 23 年度試作品では改善され、既存銀ペーストと同等な印刷塗布性を実現することができた。また導通抵抗は、既存銀ペーストのおよそ 4 倍程度まで近づけることができた。体積抵抗率の評価では 1 桁以上の差があったものの、実使用条件では差を縮めることができた。端子接続強度については、既存銀ペーストを上回る強度を達成することができた。

表 2-6. 評価結果

評価項目	試作接着剤	銀ペースト
印刷塗布性	○ 良好（乾燥早い）	○ 良好
ランド間導通抵抗	△	○
端子接続強度	◎	○

第4項 まとめと今後の課題

最終試作サンプルの製品評価を実施し、製品特性の向上を行うことができた。導電性は既存銀ペーストには届かなかったが、大幅に迫り、カーボン系フィラーのみでの接着剤としては、これまででない低抵抗を実現することができた（既存銀ペーストの 4 倍程度）。また、印刷塗布性と接続強度も同時に合わせもち、接着剤としての総合的なスペック達成を実現した。

しかし、今回の特性評価中に、連続印刷性（粘度特性）、保存安定性、硬化後の長期安定性等の新たな課題が生まれた。最終試作品では初期印刷性は良好だが、印刷を続けるに従い、溶剤の揮発によりペースト粘性が大きく変化することがわかった。そのため、印刷後半ではスクリーン版離れ不良や糸引きが起こる結果となった。これに対しては、高沸点溶剤を用いる等の検討が必要である。また、ペーストを保存した際にはカーボンフィラーの沈降が懸念される。これに対しては、分散安定化を実現するための分散剤の検討が必要となる。また、印刷、硬化後のサンプルを数週間空气中に放置し、強度を測定したところ、硬化当初と比較して強度が低減するという問題が発生した。大気からの吸湿などが要因となり強度が低下したと考えられ、これについても対策が必要である。

このような製品評価も含め、引き続き追加研究を行い、早期製品化実現を目指す。

第3章 全体総括

第1節 平成 23 年度まとめ

平成 23 年度は最適ナノカーボン 2 種、分散性、接着強度、耐熱性を考慮した基材樹脂および分散助剤を検討し、最終サンプルを試作した。ナノカーボンとして炭化ホウ素により触媒黒鉛化を行った 2 タイプの MWNT を開発した。樹脂として、耐熱強度とナノカーボン分散性に優れた、比較的高分子量のレゾール型フェノール樹脂と分散助剤の混合系を開発した。これにより目標である銀ペースト低導電グレード同等の物性をもつ接着剤サンプルの試作に成功した。特に今年度目標設定を行った、ヒートサイクル性とマイグレーション特性において、既存銀ペーストを上回る良好な結果を得ることができ、既存導電ペーストと比較しても優位性を有する導電性接着剤を試作することができた。

最終目標である既存銀ペースト(高導電グレード)代替のためには、さらなる導電性の向上が必要であり、そのために平成 23 年度は細線高結晶化 MWNT の合成に着手、特性向上への目処を付けた。

第2節 追加研究

平成 22 年度から今後の開発における導電性向上目標について図 3-1 に示す(金属ブロック貼り合わせ導電性)。平成 22 年度は触媒黒鉛化 MWNT およびケッチェンブラック(KB)の併用だったが、平成 23 年度タイプの異なる 2 種類の触媒黒鉛化 MWNT を併用することにより大幅な抵抗率低減を実現することができた。これにより既存銀ペースト低導電グレードの導電領域に到達することができた。まずこのファイラー併用系を用い、製品化実現のための検討を実施する。さらに最終目標である高導電グレード領域到達には細線高結晶化 MWNT が必須である。平成 23 年度に確立した合成技術を基に、すでに量産検討と分散技術開発に着手している。来年度以降続き検討を行っていく。

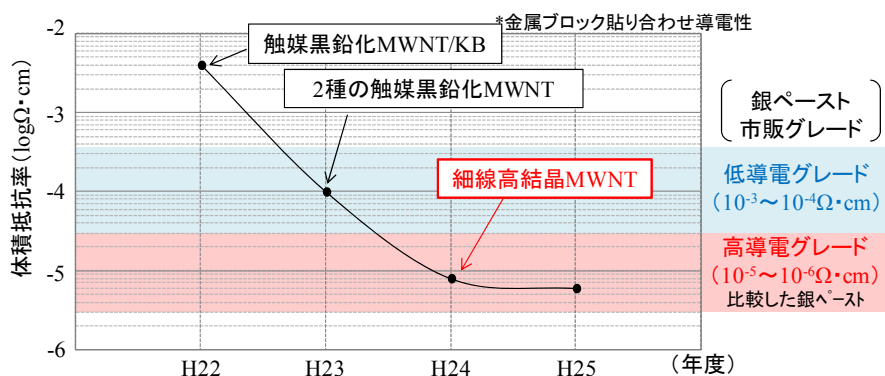


図 3-1. 導電性の達成領域

導電性以外の目標については表 3-1 に示す。ヒートサイクル性は-55℃～+125℃(平成 23 年度)から-55℃～+150℃へ、耐熱温度も 200℃(平成 23 年度)から 250℃への特性向上が求められる。そのためこれまでのレゾール型フェノール樹脂系だけでは限界があり、さらなる樹脂系の改良が必要となる。さらに、連続印刷性、保存安定性、硬化後の長期安定性等の検討を行い、製品化への総合的なスペックを満たす接着剤を早期に試作、製品化する。

表 3-1. 今後の研究開発目標

導電性接着剤としての要求		目標値	
		平成 24 年度	平成 25 年度
導電性	$10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (銀ペースト)	$10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (鉛はんだ)
熱伝導性	$\sim 35 \text{W/m} \cdot \text{K}$	$10 \sim 20 \text{W/m} \cdot \text{K}$	$20 \sim 35 \text{W/m} \cdot \text{K}$
ヒートサイクル性	$-55^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$	$-55^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$	$-55^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$
耐熱温度(使用時)	250°C 以上	250°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	実装温度以下
接合時間	短いこと	30 分	30 分
マイグレーション	ないこと	無いこと	無いこと
コスト	安価であること	鉛ペースト同等	鉛はんだ同等

第3節 事業化の見通し

表 3-2 に事業化における担当と量産化手法を示す。導電性接着剤の量産には、フィラーである CNT の量産、樹脂の量産、それらの複合化スケールアップが必要となる。本プロジェクトの研究開発体制に従い、CNT の量産は MEFS 株式会社、樹脂の量産と複合化は昭和電気株式会社が担当する。

まず CNT の生産能力は現在ラボレベルであり、嵩密度により処理量が異なるが、 $\sim 50\text{g}$ /バッチ程度である。ton オーダーでの生産が必要となるため、現在の工程を反映した設備のスケールアップが重要である。これに対して昭和電気(株)の CNT 部門の量産化技術を生かして、量産化を早期に検討する。初期 kg オーダー時は OEM 生産を行い、製品化スピードアップを図る。

樹脂の量産はこれまでの昭和電気(株)化学品部門の量産技術をそのまま適用できる。複合化は現在約 $10 \sim 100\text{g}$ /バッチ \times 数バッチでおよそ 1kg 程度までのサンプル試作に対応可能である。1kg 以降については OEM 生産を行い対応する。また最終的には設備導入(設備例、図 3-2)を視野に入れ、検討を行う。



図 3-2. プラネタリーミキサー

表 3-2. 事業化計画

		CNT	樹脂	複合化
担当		MEFS(株)	昭和電気(株)	昭和電気(株)
現状の生産能力		$\sim 50\text{g}$	$\sim 1\text{kg}$	$\sim 1\text{kg}$
能力		ton オーダー	ton オーダー	ton オーダー
量産化	手法	昭和電気の量産技術を生かし、OEM 等含め検討中	これまでの量産技術を適用	ミキサー等の複合化設備の導入、OEM 検討

平成 23 年度最終試作品のサンプル出荷を平成 24 年度から実施する。また細線高結晶化 MWNT を含む、様々な項目の追加研究を実施し、平成 26 年度からは細線高結晶化 MWNT を用いたサンプル出荷を実施していく予定である。少量でのサンプル販売等は来年度以降早期に実施し、本格的な生産・販売を平成 28 年度に行うことを計画し、そのための設備投資を平成 27 年度に行う。導電性ペーストを用いた接合市場のシェア 10%を目指す。

販売先は、本プロジェクトの共同研究先である(株)村田製作所をはじめとするデバイスメーカーである。

-参考文献-

- 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 Vol.9 No.6 (2006) P495-505
- ⁴ インターネブコン・ジャパン解説資料 (大阪大学菅沼教授)
- ⁵ エレクトロニクス実装学会誌 Vol.8 No.5 (2005) P.410-415
- ⁶ S. Yoshida, T. Ishikawa, *J. Soc. Mat. Sci., Japan* 17(178) pp595-602
- ⁷ A.Oya, S.Otani, *Carbon* 17(1979)pp131-137
- ⁸ 炭素(102), 1980-07, p118-131
- ⁹ A.Oya, S.Otani, *Carbon* 19(1981)pp391-400
- ¹⁰ B. Wei *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 21(1999)pp3149-3151
- ¹¹ M. Endo *et al.*, *Nano Lett.*, 5, 6(2005)pp1099-1105
- ¹² Y. Yoshihiro, *TANSO*, 229(2007)pp267-274
- ¹³ A. B. Garcia *et al.*, *Carbon* 47(2009)pp2563-2570
- ¹⁴ 解説 カーボンファミリー それぞれの多様性とその評価 稲垣道夫編著