

# 分子シミュレーションを活用した樹脂材料の密着性の解析

Study of Adhesion of Resin Materials by Molecular Simulation

小笠原 美紀 OGASAWARA, Miki

立岡 正明 TACHIOKA, Masaaki

分子シミュレーションは、材料のさまざまな特性を分子構造からコンピュータ上で評価できる技術であり、製品開発を加速させる手法として注目されている。産業機器や電気自動車などに適用領域が拡大している半導体モジュールでは、高信頼性のために部材と樹脂の密着性が重要視されており、今回、密着性を向上させる助剤について分子シミュレーションを使って解析した。2種類の密着助剤について評価し、アルミニウムとの密着性には分子レベルの機構が関わっていることを明らかにした。

Molecular simulation is a technology for evaluating the various properties of materials based on their molecular structure by using a computer. It has received attention as a method for speeding up the development of products. Semiconductor modules are being employed to an expanding range of applications such as industrial equipment and electric vehicle. In order to ensure high reliability, importance is placed on the adhesion of materials and resin. Against a backdrop of this, we implemented a study using molecular simulation for analyzing auxiliary agents for improving adhesiveness. We evaluated 2 types of auxiliary adhesion agents and elucidated molecular level mechanisms related to adhesion with aluminum.

## 1 まえがき

分子シミュレーションは材料のさまざまな特性を分子構造からコンピュータ上で評価できる技術であり、既に市場に出回っている材料の評価だけでなく、材料の高性能化や新機能の付加のための予測技術としての活用が、近年広がっている。製品の高性能化や複雑化が進む中で、材料の特性を事前に予測することで試作回数を削減し、信頼性の高い製品を迅速に開発することができる。そのため、分子シミュレーションは製品の高信頼性、および開発期間の短縮に役立つ技術として大学のみならず、企業にも導入が進んでいる。

また、分子シミュレーションは透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) や原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) などの分子レベルや原子レベルの分析技術を補完する技術としても使われ、分析結果に理論的な裏付けを与えることができる。

本稿では、小容量 IPM (Intelligent Power Module) や All-SiC モジュール、車載用パワーモジュールなどの、樹脂封止の半導体モジュールにおける、分子シミュレーションを活用した樹脂材料の密着性の解析について述べる。

## 2 半導体モジュール

### 2.1 特徴と課題

半導体モジュールは電力変換機器に用いられ、産業機器、電気自動車、家電製品などに適用領域が拡大している。これらの電力変換機器用半導体モジュールには高信頼性が求められており、特に、市場が重要視する信頼性の項目として、実動作時の製品温度変化を想定した熱疲労の指標であるパワーサイクル耐量がある。図1に示すように、半導体

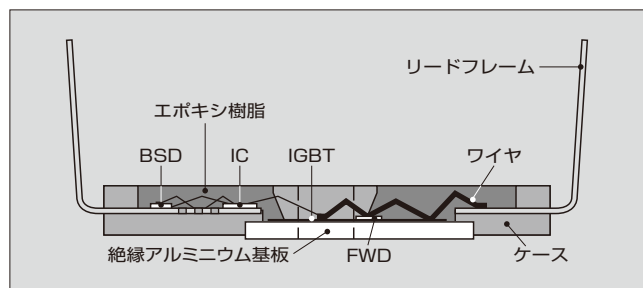


図1 エポキシ樹脂封止半導体モジュールの構造

モジュールは多くの部材から構成され、部材間の剥離やクラックはパワーサイクル耐量が低下する原因となる。剥離やクラックの抑制には部材間の密着性を向上させることが重要である。特に、抵抗率が低く熱伝導性が高いアルミニウムは半導体モジュール内のボンディングワイヤや絶縁アルミニウム基板などの材料として用いられるが、封止材料であるエポキシ樹脂との密着性が劣るため対策が求められている。今後、従来より信頼性の高いモジュールを実用化するためには、密着性などにおいてより高い信頼性を持つ新規材料の選定を、経験則だけでなく科学的に行う必要がある。

### 2.2 密着性に関わる要因

密着性を決める要因は多数あるが、アンカー効果、そして弾性率や線膨張係数、ガラス転移温度などの機械特性、さらにモジュール部材と樹脂との間にできる化学結合が特に重要である。

これらの中で、化学結合は密着する部材と樹脂の間でじかに結合を作るため、密着性を高める効果が大きい。そのため、古くから着目されてきたアンカー効果や機械特性による密着性の向上に加えて、化学結合による向上に注目が

集まっている<sup>(5)</sup>。化学結合の強さは材料の分子構造によって決まるため、分子シミュレーションを使った解析が有効である。

### 3 分子シミュレーション

分子シミュレーションは、材料の分子構造に起因する現象を解析するシミュレーションの総称である。このため、分子シミュレーションにおいては、解析したい現象に応じて適切な手法を選択する必要がある。例えば、高分子の弾性率は分子を構成する原子の種類とつながり方が特性を決めるため、原子を構成単位とした分子動力学シミュレーションが有効である。本稿で用いた第一原理計算は、原子の周囲に存在する電子を構成単位として非経験的に計算する方法である。電子の運動が材料の特性を支配する化学反応やバンド構造などを解析する方法として用いられている。量子力学のシュレーディンガー方程式に基づいて分子構造を指定するだけで計算ができるため、実験データを必要としないことが特徴である。そのため、実物がない材料についても計算できることが最大の強みである。

第一原理計算のフローは、分子構造の作成と構造最適化計算から成る。構造最適化計算は原子座標の最適化と電子状態の最適化を交互に繰り返し、指定の収束条件を満たした時点で計算が終了する。計算結果から、安定な分子構造とその時の系のエネルギーが得られる。また、エネルギーの内訳を解析することにより、バンド構造や種々の物性値を得ることができる。

### 4 評価

#### 4.1 密着助剤

化学結合で密着性を高める技術は、母材の樹脂の分子構造を変えることによるものと、添加剤によるものがある。本稿では添加剤である密着助剤に着目し、アルミニウムとの化学結合の効果について評価した。密着助剤としてシランカップリング剤であるエポキシシランとキレート剤であるアルミニウムキレートを取り上げ、計算と実験でそれぞれの密着性を評価し、比較を行った。図2に密着助剤の分子構造を示す。

#### 4.2 メカニズム

エポキシシランなどのシランカップリング剤は、一般に、

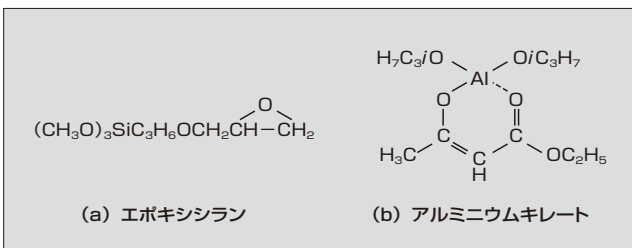


図2 密着助剤の分子構造

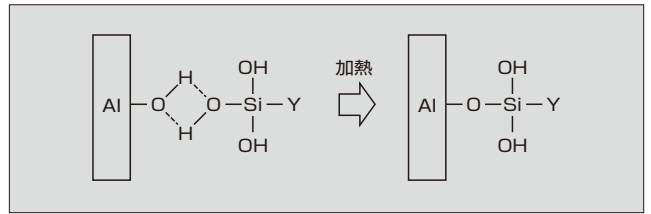


図3 シランカップリング剤の反応

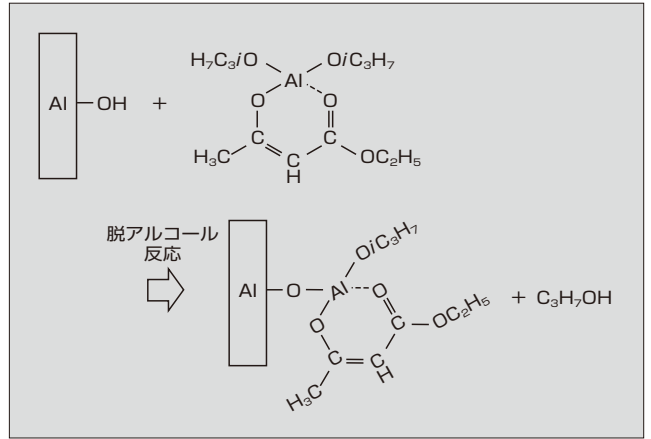


図4 アルミニウムキレートの反応

分子内のアルコキシ基を加水分解してから樹脂に混合する。加水分解によってできた水酸基は、まずアルミニウムの表面にある水酸基と水素結合を作り、さらに加熱することで強固な共有結合を作る(図3)。一方、アルミニウムキレートなどのキレート剤は、加水分解させずに樹脂に混合するとC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Oなどのアルコキシ基とアルミニウムの表面にある水酸基の間で脱アルコール反応が起こり、共有結合ができる(図4)。

エポキシシランとアルミニウムキレートは、両者ともアルミニウムと共有結合を作ることで、アルミニウムとエポキシ樹脂の密着性を高めていると考えられる。

#### 4.3 計算フロー

計算フローを図5に示す。アルミニウムについては、表

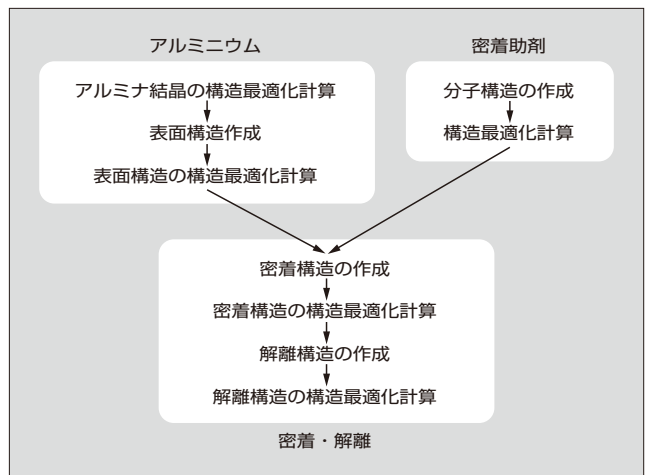


図5 計算フロー

面の酸化膜を模擬するために、アルミナ結晶の構造最適化計算を行った後に酸素が表面になるように(100)面を切り出し、最表面の酸素を水素で終端し、水酸基を作成した。計算の効率化のために、密着助剤は密着に寄与する部分の分子構造のみを用いた。密着助剤とアルミニウムについてそれぞれ単独で構造最適化計算を行い、得られた構造を使って図3、図4に示す密着構造を作成した。密着構造の構造最適化計算を行った後に、得られた構造を使って密着助剤とアルミニウムが解離した構造を作成し、再度構造最適化計算を行った。密着構造のエネルギーと解離構造のエネルギーの差(解離エネルギー)を密着性の指標とした。計算には密度汎関数法の計算プログラムであるDMol<sup>3</sup>を用いた。

#### 4.4 計算結果

図6に、密着助剤について構造最適化計算を行った後の分子構造を示す。事前の予想通り、けい素またはアルミニウムを中心とした四面体構造を取ることを確認した。図6の構造を使って、図3、図4に示した密着後の構造を作成した。図7に、アルミニウムとエポキシシランが密着した場合、および解離した場合について構造最適化計算を行った後の分子構造を示す。密着構造ではエポキシシランのけい素、またはアルミニウムキレートのアルミニウムがアルミナの酸素と結合して安定化した。さらに、エポキシシランの酸素またはアルミニウムキレートの酸素とアルミナのアルミニウムが近づき相互作用があることが示された。

密着構造と解離構造のエネルギー差から解離エネルギーを求めた結果を表1に示す。解離エネルギーが高いということは密着した状態から解離するとき、より大きなエネルギーが必要であることを意味する。エポキシシランとア

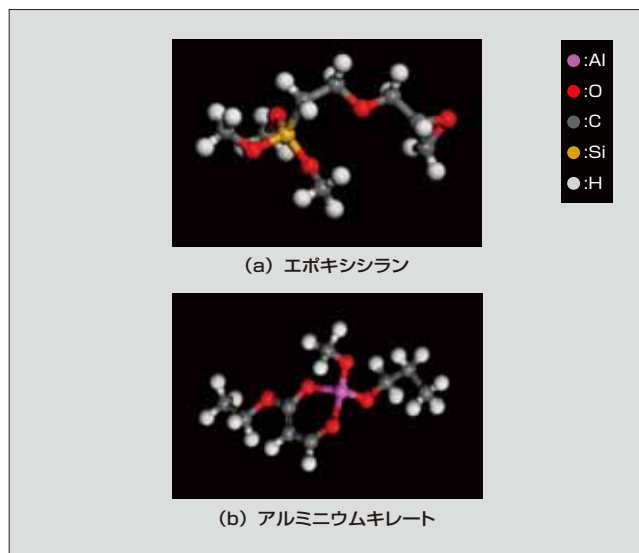


図6 構造最適化計算後の分子構造

〔注〕DMol<sup>3</sup>: Materials Studio ソフトウェア環境の一部であり、Materials Studioはダッソー・システムズ株式会社の商標または登録商標である。

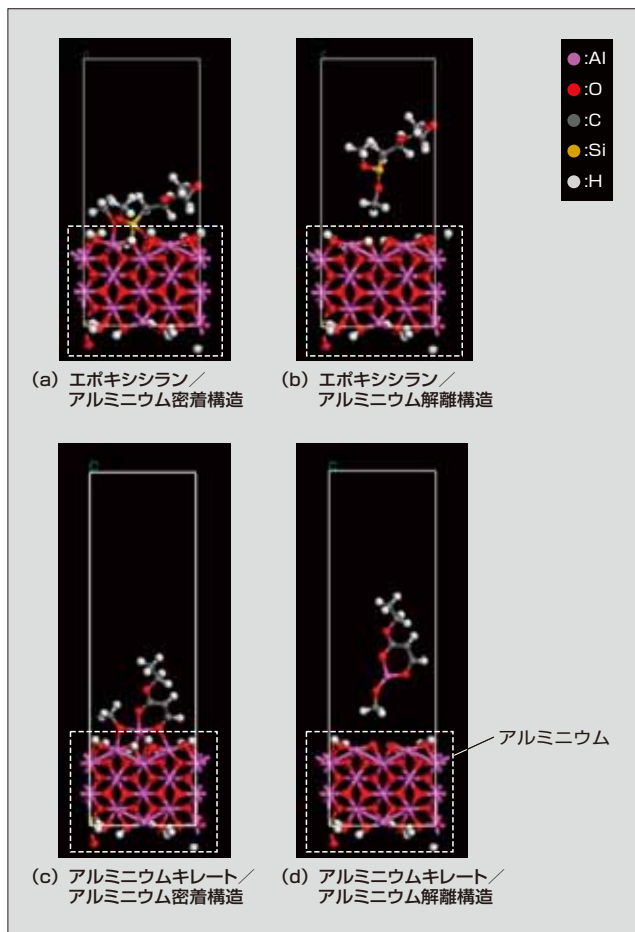


図7 エポキシシランまたはアルミニウムキレートとアルミニウムの構造最適化計算後の分子構造

表1 解離エネルギー

項目	解離エネルギー (eV)
エポキシシラン	4.81
アルミニウムキレート	7.29

ルミニウムキレートでは、アルミニウムキレートの方が解離エネルギーが大きくなり、密着性が高いことが計算から予測できた。

#### 4.5 密着力の測定

##### (1) 測定条件

実験では、ビスフェノール A エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、イミダゾール系触媒を含む酸無水物系硬化剤に溶融シリカを加えて混合したものに、エポキシシランまたはアルミニウムキレートを添加した。

密着力の測定は次に示す方法で行った。<sup>(6)(7)</sup> 試験片の形状を図8に示す。10 mm 角の正方形のアルミニウム基板をエタノールで洗浄し、乾燥させた。その後、基板表面に専用の型を固定してエポキシ樹脂を入れ、所定の条件で硬化させた後、型を外した。得られた試験片について、アルミニウム基板を固定してアルミニウム基板の表面と平行に荷重印加治具を樹脂に接触させて樹脂を押し、最大破壊荷重を

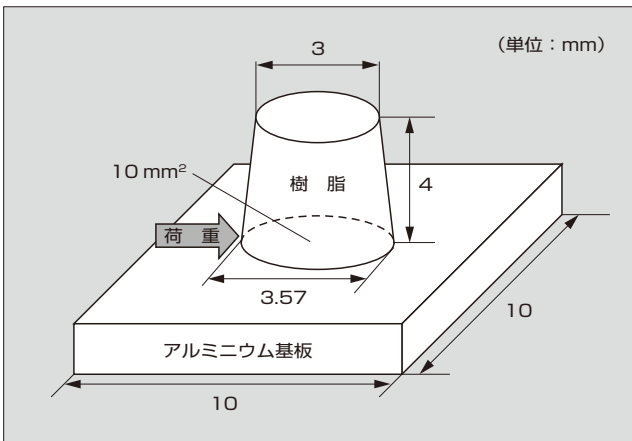


図8 密着力測定用の試験片

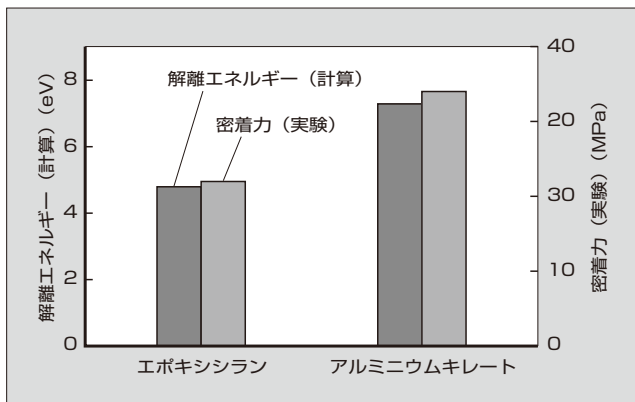


図9 計算結果と実験結果の比較

測定した。5個の試料の単位接合面積当たりの最大破壊荷重を平均化したものを密着力とした。

## (2) 測定結果と計算結果の比較

図9に、計算で得られた解離エネルギーと実験で得られた密着力を示す。計算結果だけでなく実験結果においても、エポキシシランよりアルミニウムキレートの方が密着力が高い、すなわち解離しにくいということが示された。これにより、密着力の違いには分子レベルの機構が関わっていることが明らかになった。

## 5 あとがき

本稿では、半導体モジュールにおける、分子シミュレーションを活用した樹脂材料の密着性の解析について述べた。モジュール部材と樹脂との密着性を高める密着助剤において、分子レベルの機構が関わっていることを明らかにした。

今後は、エポキシシランとアルミニウムキレートで解離エネルギーが異なる原因や部材との結合密度を解析することで、密着性が高くなる助剤の条件を明らかにし、助剤の選定指針につなげて半導体モジュールの高信頼性化に貢献していく所存である。

本研究の一部は、国立大学法人 九州大学 稲盛フロンティア研究センター 次世代エネルギー研究部門 古山通久教授、および国立大学法人 信州大学 繊維学部 村上泰教授にご協力をいただいた。ここに謝意を表す。

## 参考文献

- (1) HORIO, M. et al. "New Power Module Structure with Low Thermal Impedance and High Reliability for SiC Devices". PCIM Europe 2011, 37 (2011), p.229-234.
- (2) 鶴田和弘. SiC半導体パワーデバイスの車載実用化の展望. デンソーテクニカルレビュー. 16 (2011), p.90-95.
- (3) 西田祐平ほか. 高熱伝導Al基板を用いた超小型IPMの高信頼性パッケージ技術. Symp Microjoining Assem Technol Electron 19th (2013), p.127-130.
- (4) Ikeda, Y. et al. "A study of the bonding-wire reliability on the chip surface electrode in IGBT". 2010, Proc. of ISPSD, p.289-292.
- (5) 技術情報協会編. 樹脂-金属接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価. 2014.
- (6) 野村幸矢, 坂本浩. リードフレーム用銅合金の樹脂密着性. 神戸製鋼技報. 1998, vol.48, no.3, p.21-24.
- (7) 大貝猛ほか. 酸性水溶液からの銀電析法により表面処理された銅合金リードフレーム材とエポキシ樹脂との密着性向上技術. 長崎大学大学院工学研究科研究報告. 41 (77) (2011), p.37-44.



### 小笠原 美紀

分子シミュレーション技術の開発と樹脂材料への適用に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部先端技術研究所基礎技術研究センター応用物理研究部。高分子学会会員。



### 立岡 正明

SiC適用次世代モジュールの研究開発に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部電子デバイス研究所次世代モジュール開発センター。日本表面科学学会会員。



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。