T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	特殊半導体パッケージ(BGA)用絶縁部材のための新規高性能エポキシ樹脂の開発研究
Title(English)	
著者(和文)	小椋　一郎
Author(English)	Ichiro Ogura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4019号, 授与年月日:2010年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4019号, Conferred date:2010/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

東京工業大学　博士学位論文

特殊半導体パッケージ（BGA）用絶縁部材のための新規高性能エポキシ樹脂の開発研究

A Study on Novel High Performance Epoxy Resins
Designed for Insulating Materials of BGA Semiconductor Packages

指導教官　：　柿本雅明 教授

2010 年 3 月 1 日

小椋一郎

目　次

第１章　序 論　1

1.1　本研究の目的　2
1.2　本研究の背景　3
1.2.1　エポキシ樹脂の技術概説　4
1.2.2　ＢＧＡパッケージ用絶縁部材の技術概説　16
1.2.3　ＢＧＡパッケージ用絶縁部材が直面する重大課題　25
1.3　本研究の工業的価値　32
1.4　本研究の方法　33
1.5　参考文献　35

第２章 課題解決方法を探る基礎研究　40

2.1　緒言　41
2.2　絶縁部材の改良物性の特定とエポキシ樹脂の機能設計　42
2.3　エポキシ樹脂の分子構造と物性に関する基礎研究　50
2.4　ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の基礎研究　82
2.5　分子設計指針の構築とそれの問題抽出　92
2.6　参考文献　98

第３章 新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発研究　100

3.1　緒言　101
3.2　新規ナフタレン骨格含有４官能型　(E-N4F 型)　102
3.3　新規ナフタレン骨格含有２/３/４官能型　(E-N3F 型)　115
3.4　新規ナフタレン骨格含有結晶性２官能型　(E-NC2F 型)　133
3.5　新規キサンテン骨格含有２官能型　(E-X2F 型)　155
3.6　新規ﾎﾟﾘﾍﾞﾝｼﾞﾙ変性ﾋﾞﾌｪﾆﾙ骨格含有２官能型　(E-BB2F 型)　176
3.7　結論　195
3.8　参考文献　197

第４章 新規の柔軟性骨格型エポキシ樹脂の開発研究 199

4.1 緒言 200
4.2 新規 DVE 変性芳香族骨格含有２官能型ｴﾎﾟｷｼ樹脂
(E-VBP2F 型) 201
4.3 新規 DVE 変性脂肪鎖骨格含有２官能型ｴﾎﾟｷｼ樹脂
(E-VAL2F 型) 218
4.4 結論 234
4.5 参考文献 236

第５章 研究成果の工業化 238

5.1 研究成果の工業化 239
5.2 著者の学術実績 243

第６章 総 括 253

謝 辞 257

第1章

序　論

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，最先端半導体デバイスであるボールグリッドアレイ（BGA，図1-1参照）パッケージ用の各種絶縁部材が直面する重大課題（表1-1参照）を解決可能な新規エポキシ樹脂の開発である。この開発を成し遂げることは，BGAパッケージ技術の発展には不可欠と考えられ，関連各分野から強く求められていた。

更なる研究目的としては，新規エポキシ樹脂の開発の効率化に必要な新しい重要要素技術を創り出すことである。具体的には，目標機能を付与する分子設計指針を構築し，それを具現化できる新たな合成方法を考案することである。加えて創製された新規エポキシ樹脂の機能発現機構を理論的に考察し，次世代の新規エポキシ樹脂の開発に役立てることも研究目的とした。

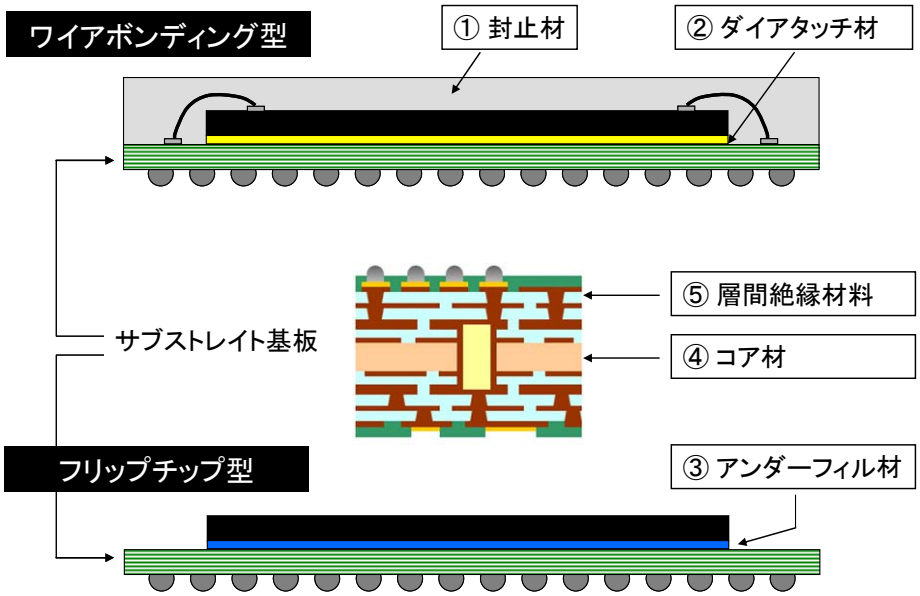


図1-1　BGAパッケージの一般的構造と，それに使用される代表的なエポキシ樹脂製絶縁部材

表 1-1　BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題

BGA パッケージ用絶縁部材が 直面する重大課題	関連する絶縁部材
[A] パッケージ反りの改良	①封止材
[B] ワイアスィープの改良	①封止材
[C] フリップチップ信頼性の改良	②アンダーフィル材
[D] 電気接合信頼性の不改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料
[E] 高周波領域における伝送損失の改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材
[G] ハロゲンフリー対応性の改良 （難燃性の改良，不純物塩素の低減）	①封止材 ②コア材

1.2　本研究の背景

上記で述べた本研究の背景として，次に挙げる各項目に関して，詳しく説明する。

1.2.1　エポキシ樹脂の技術概説
1.2.2　BGA パッケージ用絶縁部材の技術概説
1.2.3　BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題

1.2.1　エポキシ樹脂の技術概説

1.2.1.1　エポキシ樹脂の歴史

エポキシ樹脂の歴史を以下に簡単に述べる。エポキシ樹脂は 1930 年代にスイスと米国で発明された。最初の用途は歯科材料と言われている。その後，欧米大手化学メーカー３社（ダウケミカル，チバガイギー，シェルケミカル）が主体となって，大規模に工業化されて全世界的に普及した。

当初の用途は塗料が中心であったが，近代になって電気積層板をエポキシ樹脂で作る技術が開発されたことによって，電子材料分野に用途を拡大した。さらにエポキシ樹脂を用いた半導体封止材技術が開発されて，セラミック材料までもエポキシ樹脂が代替するようになった。それが精密電子材料分野で，エポキシ樹脂が主要材料となる時代の起点と言える。また複合材料分野では，炭素繊維強化材料（CFRP）のマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を使う技術の開発が進み，スポーツ器具材料や航空機用材料の分野でも，主要材料となった。

そのような技術動向を経て，エポキシ樹脂は常に電子材料や複合材料などの最先端技術から厳しい改良要求を受け続けるようになった。1980 年代までは欧米企業が，最先端エポキシ樹脂の開発競争の場において先端を走っていたが，1990 年代に入り日本が電子機器産業の分野で優位に立つようになると，その状況は一変した。つまり最先端エポキシ樹脂の開発競争の場も，日本国内のエポキシ樹脂業界に中心を移したのであった。当時，ＤＩＣ株式会社を含め約 10 社のエポキシ樹脂メーカーが、電子材料分野で激しい開発競争を繰り広げた。

その結果，多くの新規エポキシ樹脂が開発され，それらの技術が特許や論文で公開された。その中の一部は工業化されて，最先端分野で起きた様々な技術革新の実現に大きな貢献を果たした[1,2]。

21 世紀に入ると，台湾や韓国，さらには中国の電子機器産業の台頭によって，電子材料用エポキシ樹脂の開発競争エリアが，東アジア地域にまで拡大した。開発目的も最先端技術革新の実現だけでなく，環境問題の解決策としての役割も，強く求められるようになった。

そのような開発の歴史を経て，現在では，エポキシ樹脂の需要は日本国内で年間約 20 万トン，全世界で約 200 万トン近くにまで拡大している。今後の市場拡大は，用途産業の成長に牽引されるだけでなく，最先端技術革新に貢献できる新規エポキシ樹脂の開発成果にも大きく影響を受けるであろう。

1.2.1.2　エポキシ樹脂の特徴

エポキシ樹脂とは，１分子中の１個以上のエポキシ基を有する有機化合物を指す。またエポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の一種であり，基本性能の評価においては，フェノール樹脂，ポリウレタン樹脂，不飽和ポリエステル樹脂などと比較されることが多い（図 1-2 参照）。

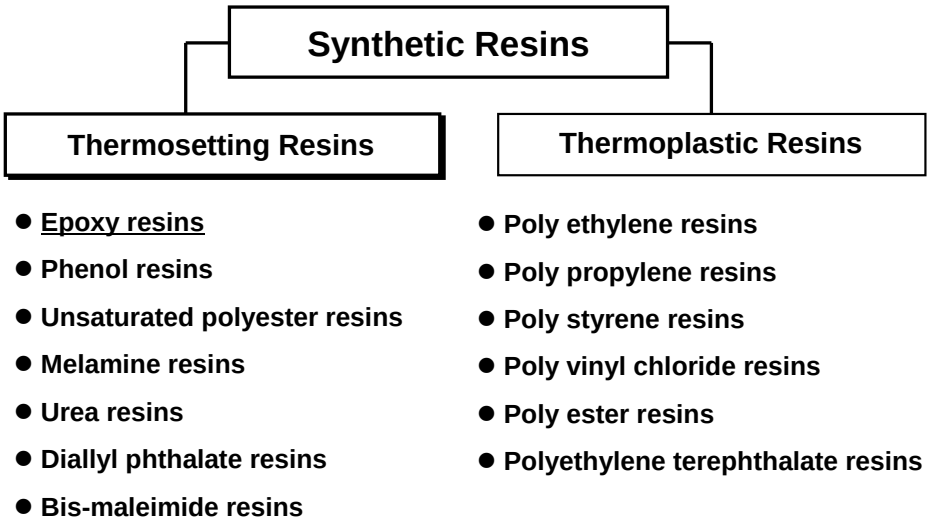


Figure 1-2 Classification of epoxy resins in synthetic resins category

エポキシ樹脂とこれらの熱硬化性樹脂の大きな違いは硬化機構である。エポキシ樹脂は，硬化剤の活性官能基（アミン基，水酸基，カルボン酸基など）と反応した場合，エポキシ基の開環付加反応によって，３次元架橋を起こす。この硬化反応は，フェノール樹脂などとは異なって，縮合ガスを発生しない。したがって密閉成形が可能で，さらには接触基材への損傷が少ないという利点をもつ（図 1-3 参照）。また不飽和ポリエステル樹脂のようなラジカル重合系樹脂とは異なり，硬化収縮が小さく，成形寸法信頼性が優れる（表 1-2 参照）。

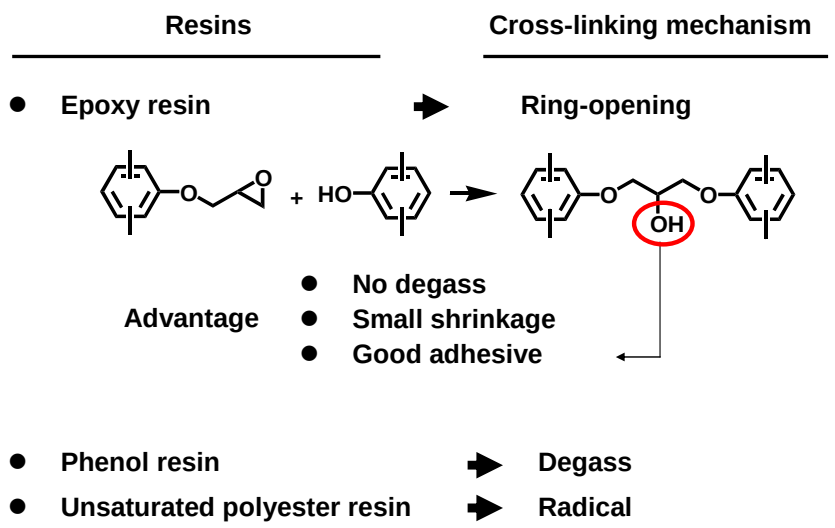


Figure 1-3　Special cross-linking mechanism of epoxy resins

Table 1-2　Comparison of basic properties between epoxy and other resins

	Moldbility	Heat resistance	Adhesive
Epoxy resin	◎	○	◎
Phenol resin	△	◎	△
Unsaturated polyester resin	△	△	△

エポキシ樹脂の硬化物物性に関して言えば，その最大の長所は，非常に優れた密着性である。特に鉄や銅などの金属基材，ガラス基材などとの密着性が抜群に優れる。したがってエポキシ樹脂の用途の大半は，基材や強化材と接着面をもつ塗料や接着剤や成形部品である。

耐熱性に関しては，エポキシ樹脂の種類や組み合わせる硬化剤の違いによって大きく異なるが，硬化物のガラス転移温度は，室温～200℃程度の範囲にある。高耐熱性型エポキシ樹脂の耐熱性は，一般的な電子材料の要求を十分に満足できる水準にある。また電気絶縁性に関しては，体積固有抵抗値として 10 の 14 乗Ωを超え，絶縁材料として十分な水準にある。

一方，エポキシ樹脂の欠点を論じると，まずは「硬くて脆い」という点が挙げられる。これは熱可塑性樹脂やウレタン樹脂などとの比較論ではあるが，実際，これらと比べると伸びが小さく耐衝撃性も低い。したがって強い衝撃や大きな変形負荷が掛かった場合には，割れや界面剥離などの不良が発生する場合がある。

また欠点とまでは言えないが，その他の課題として，粘度，不純物塩素，誘電特性が挙げられる。粘度に関しては，最も一般的なビスフェノールＡ（BPA）型液状エポキシ樹脂で 10,000-20,000mPa･s（25℃）であるため，その粘ちょう性が用途や使い方によっては，使いにくい場面がある。

また不純物塩素に関しては，エピクロルヒドリンをエポキシ化剤として使うため，それはある意味で宿命的な課題と言える。一般的なエポキシ樹脂は，数千 ppm の不純物塩素（主に有機塩素）を含む。エポキシ樹脂硬化物が厳しい使用環境（高温高湿長時間）に曝された場合，その不純物塩素が金属腐食などの信頼性不良の原因となる危険性がある。最近は製造方法の洗練化によって，高純度化が施され，半導体封止材料用製品の全塩素は 1,000ppm 以下に低減されている。また最近のダイオキシン問題を起点としたハロゲンフリー化要求の強まりによって，この程度の微量塩素も注視されるようになっており，更なる低減が求められる場面もある。

誘電特性に関しては，エポキシ樹脂特有の硬化機構（水酸基などの極性基が生成）が影響し，誘電率や誘電正接が比較的高い傾向がある。最近は高周波基板などの用途で，伝送損失が問題となり，その改良が求められる場面も増えてきた。

1.2.1.3　エポキシ樹脂の用途

エポキシ樹脂の最大用途は，塗料，電気電子，土木・接着剤の三分野である。全世界的には，塗料が半分以上の需要を占めているが，電子機器産業が発展している日本，韓国，台湾の三カ国では，電子材料が最大需要分野である。つまりエポキシ樹脂の需要分野は，その国（地域）の産業構造と密接に関係している。

このような用途に使用される理由は，優れた硬化性，密着性，耐熱性，電気絶縁性にあることは明かである。特にエポキシ樹脂特有の開環付加重合が提供する縮合ガスが発生しない硬化システムと小さな硬化収縮は，他の熱硬化性樹脂と比較して抜群の優位性をもつ。また優れた密着性も他の熱硬化性樹脂との，大きな差別化要素となっている。

したがって例えば塗料に使用した場合は，卓越した防食性（防錆性）が得ら

れる。また電気積層板や半導体封止材に使った場合は，優れた成形性（生産性や寸法安定性）や耐湿信頼性を各種デバイスに付与することができる。また炭素繊維強化材料では，炭素繊維との優れた相性（密着性）が，高強度や高弾性率の発現要因となっている。

エポキシ樹脂の代表的な用途を図 1-4 にまとめた。また近代的な電子機器の代表例として携帯電話を取り上げ，それに使用されているエポキシ樹脂製の各種絶縁部材を図 1-5 に示した。

Figure 1-4　Typical applications of epoxy resins

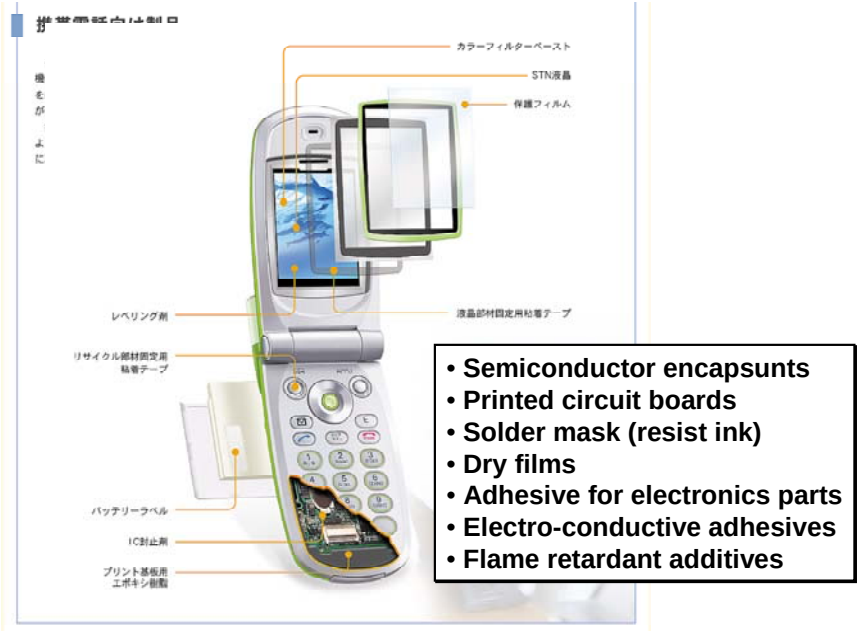


Figure 1-5　Electronics parts made by epoxy resins in cellular telephone

1.2.1.4　代表的なエポキシ樹脂

つぎに代表的なエポキシ樹脂を図 1-6 にまとめた。

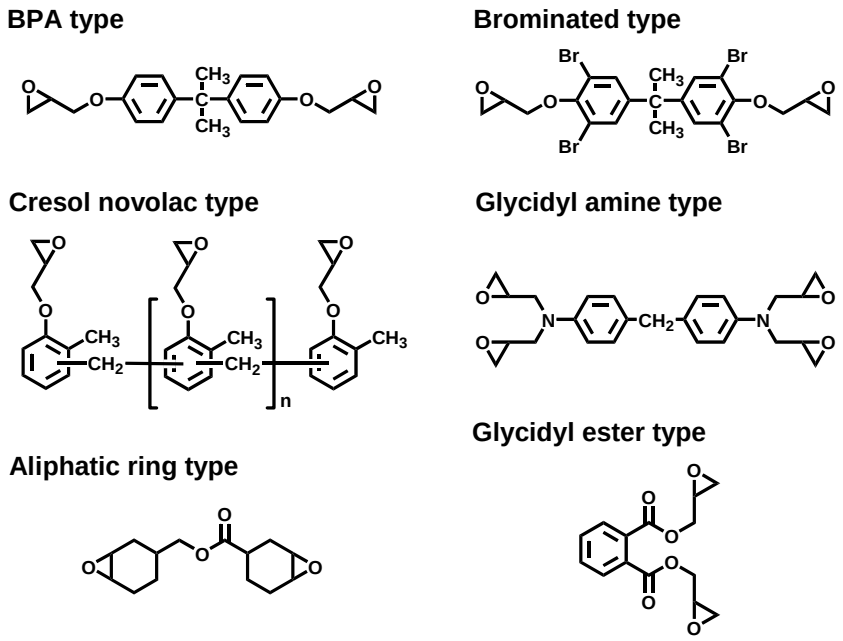
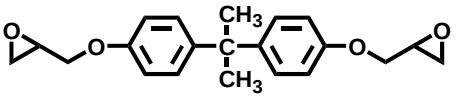


Figure 1-6　Typical industrial epoxy resins

エポキシ樹脂の分野では，分子構造や製法などの違いを基準とした幾つかの分類の仕方がある。

最も需要が大きいエポキシ樹脂は，原料としてビスフェノールＡ（BPA）を用いた BPA 型である（図 1-7 参照)。全世界で工業生産されているエポキシ樹脂の９割以上が，BPA 型およびその誘導体型と推定される。その理由は，BPA 型の標準製品が液状であって作業性が良く，硬化物物性も優れている点にある。また BPA がポリカーボネート樹脂産業の拡大も手伝って，汎用的かつ低価格で調達できることも理由のひとつであろう。また１段法，２段法などと呼ばれる製法を用いて，容易に高分子量化することができる。よって使用用途や要求性能に合わせた変性型を，比較的容易に作れる利点も活かされている。



- **Most basic and conventional epoxy resins may take hold on more than 90% in all epoxy market**
- **Providing diversified range of properties**
- **Used for intermediates of various modified epoxy resins**

Figure 1-7　Profile of BPA type epoxy resins

BPA 型は２官能型エポキシ樹脂であるが，多官能（１分子中に２個より多いエポキシ基をもつ）型エポキシ樹脂も多い。その代表例はノボラック型エポキシ樹脂である。ノボラック型はフェノール類とホルムアルデヒドの重縮合物であるポリフェノール類を原料としたエポキシ樹脂である。具体的には，フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型が一般的である。ノボラック型の長所は高耐熱性であり，それが要求される電子材料分野で使われる場合が多い。

また難燃性を有するエポキシ樹脂としては，臭素原子を高濃度に含有するテトラブロモビスフェノールＡ（TBBPA）型エポキシ樹脂が，難燃性電機部品用途において広く使用されている。また芳香族アミン化合物を原料とするグリシジルアミン型は耐熱性に非常に優れることから，航空機の高耐熱性構造材料などに用いられている。また脂肪族環状オレフィンの酸化エポキシ化で得られる脂環式エポキシ樹脂もあり，耐候性が良いことから LED 封止材のような光学材料に使われる。ただしグリシジルアミン型や脂環式エポキシ樹脂は，合成法や使用方法などがグリシジルエーテル型と大きく異なるため，新規エポキシ樹脂の開発対象としては，別扱いされている。本研究においても，研究対象をグリシジルエーテル型に限定した。

1.2.1.5　エポキシ樹脂の製造法

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は，エピクロルヒドリンをエポキシ化剤として使用する。その合成スキームは図 1-8 に示したとおり，２段階反応で進む。１段目はフェノール性水酸基とエピクロルヒドリンとの開環付加反応であり，前駆体のクロロヒドリン体が生成する。２段目はそれの閉環反応であって，脱塩酸剤として水酸化ナトリウムなどの強塩基を使用する。工業的には１段目反応の触媒に水酸化ナトリウムなどの強塩基を使うため，１段目と２段目は同時並行で進む。したがって既に生成したエポキシ基と未反応水酸基が付加反応する副反応も起きる。その副反応によってオリゴマー成分が生成し，理論エポ

キシ当量と実際に得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量には，５～20%のかいりが生じるのが一般的である。この反応は無溶媒でも進行するが，反応速度を上げる，あるいは副反応を抑制するなどの目的で，反応溶媒を使用する場合もある。一般的には無機塩基剤の有機層への相関移動効果をもつアルコール類やエーテル類が使われることが多い。

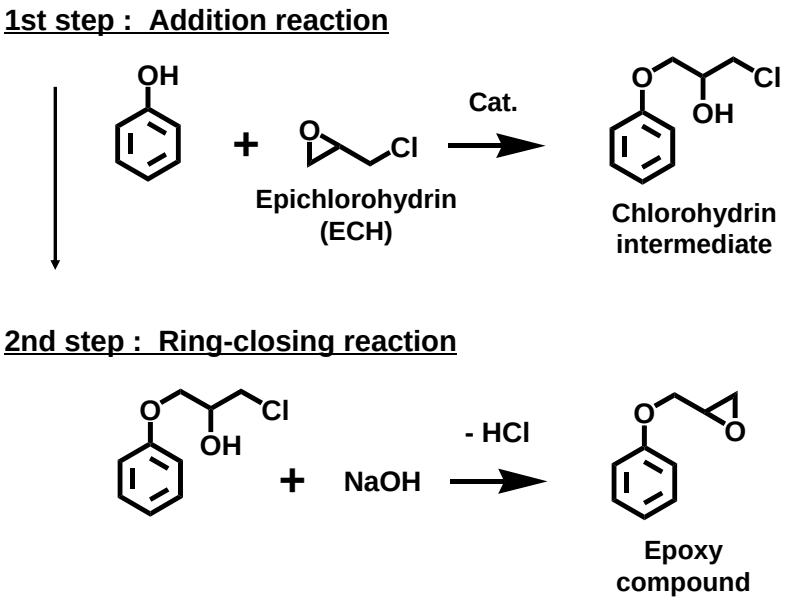


Figure 1-8　Synthesis scheme of epoxy compound

エポキシ樹脂の製造工程では後処理が重要な工程である。具体的には，副生塩を除去するためにおこなう水洗や濾過などの処理工程である。また粗樹脂中に残存する加水分解性塩素（クロロヒドリン体）を除去するために，再度，塩基処理を施して高純度化する技術も用いられる。エポキシ樹脂の製造プラント設備例を図 1-9 に示す。

一方で超低粘度のアルコールエーテル型エポキシ樹脂の製造方法は，フェノール型のそれとは大きく異なる。エポキシ化剤としては，同ようにエピクロルヒドリンを用いるが，付加反応触媒が異なり，三フッ化硼素のような強いルイス酸を使う場合が多い。アルコール性水酸基はフェノール性水酸基よりも，エピクロルヒドリンに対する反応活性が低いので，水酸化ナトリウムのような強塩基程度では，反応速度が遅すぎるからである。三フッ化硼素を用いた場合の弊害は副反応が多いことである。その結果，理論構造純度が低下し，さらに不純物塩素量が非常に多くなる。その不純物塩素量は数重量%～10 重量%にもなる（前述のように，一般的なフェノール型エポキシ樹脂の全塩素は数千 ppm）。

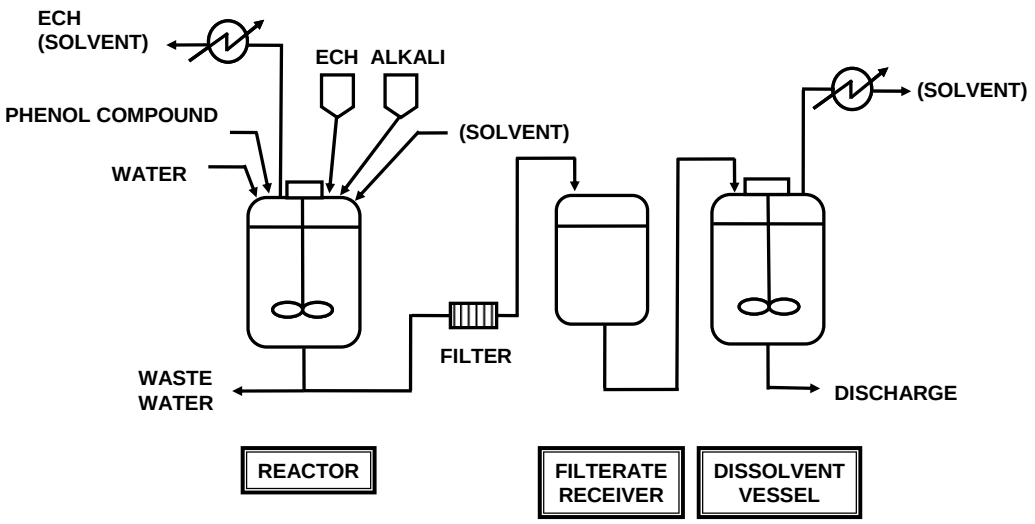


Figure 1-9 Example of production facilities for epoxy products

1.2.1.6　エポキシ樹脂の使用方法

エポキシ樹脂を硬化させるためには，まず硬化剤等を混合した配合物（樹脂組成物）を作る必要がある（図 1-10 参照)。硬化剤は必須成分であり，用途や要求性能や組み合わせるエポキシ樹脂の種類に応じて，その種類を使い分ける。硬化剤種には，ポリアミン化合物，酸無水物化合物，ポリフェノール化合物などがあり，それぞれ適切な条件でエポキシ基と反応させて，三次元架橋構造を形成する（図 1-11 参照)。その他，触媒で硬化させる系もあり，それにはイミダゾール化合物などが使われる。一般的にエポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は，エポキシ基と硬化剤中の官能基が同当量（１：１モル比）になる点が好ましい。

また通常，硬化反応には硬化触媒が必要となる。硬化触媒がなくとも，加熱条件等の調整で硬化するが，硬化速度は遅い。そのため生産性の向上，あるいは短時間で完全硬化に至らせるために，硬化触媒を用いる。その触媒としては，３級アミン類やフォスフィン類などの有機塩基化合物が一般的である（図 1-12 参照)。その添加量は通常，樹脂全体量に対して，0.1～10 重量%の範囲である。

無機充填材も必要に応じて配合される。それの使用目的は硬度や強度の増加，熱膨脹係数の低下，増量剤など様々である。その種類としては，シリカや炭酸カルシウムなどが使われる。その配合量は，通常，10～90 重量%の広い範囲で使用される。またガラス繊維や炭素繊維などの繊維強化材も，強度や寸法安定性の向上などの目的で使用される[3]。

その他の添加剤としては，着色顔料や紫外線吸収剤や離型剤などがある。

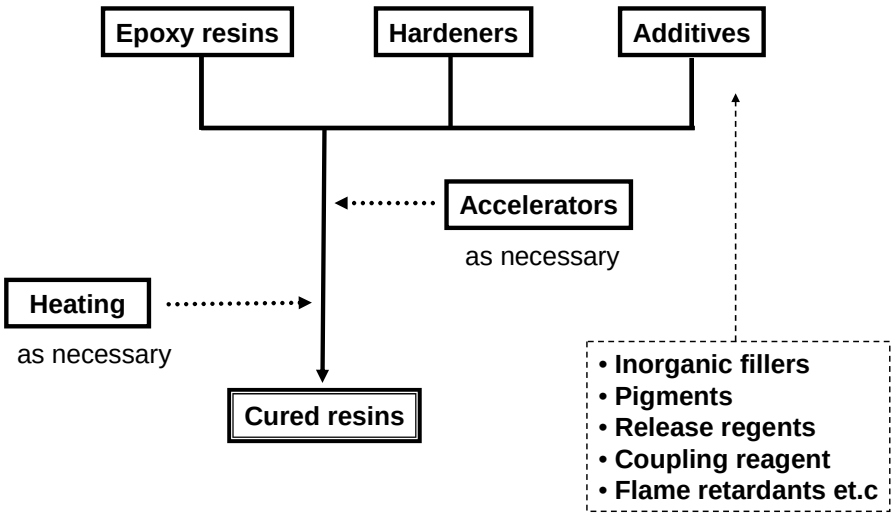


Figure 1-10 Basic formulation of epoxy compositions and manufacturing method of cured resins

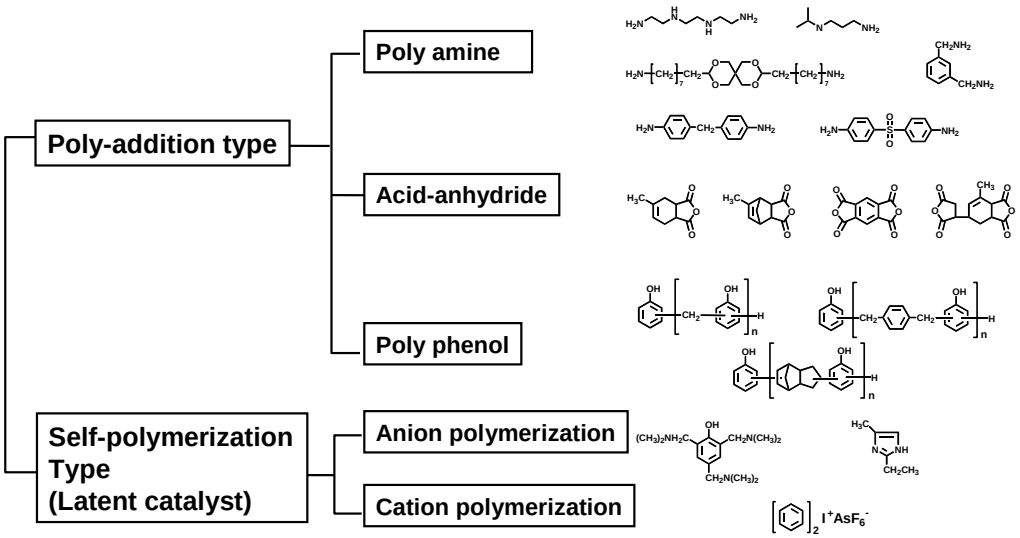


Figure 1-11 Typical hardeners for epoxy resins

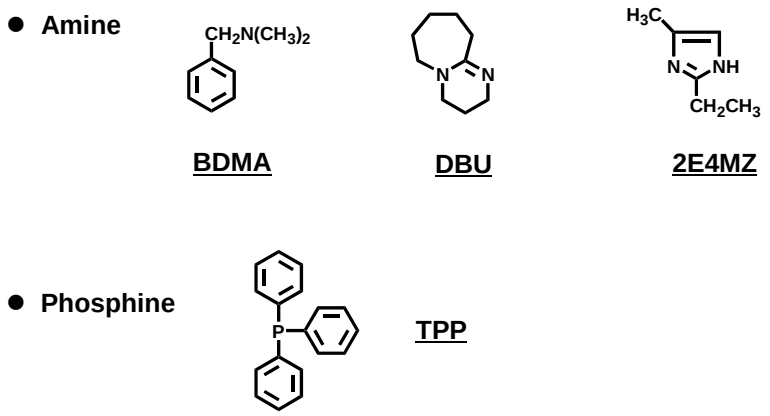


Figure 1-12　Typical accelerators for epoxy cross-linking reaction

これらの配合物は，混合後，溶剤等に溶かしたり，混練したりして，均一混合にされる。それを基材に塗工，あるいは金型成形などした後に，所定時間，加熱して硬化する。繊維強化材を使用する場合には，ガラス繊維や炭素繊維に含浸させて，それを半硬化させるなどして作業しやすくし，それを熱プレスなどで加熱成形する[4]。

1.2.1.7　特殊骨格型エポキシ樹脂の開発事例

1980 年代以降，電子機器の技術革新が加速したことに伴って，新規高性能エポキシ樹脂の開発も活発化した。その結果，様々な特殊骨格型エポキシ樹脂が新たに提案された。そのなかの代表的な事例を紹介する（図 1-13 参照）。

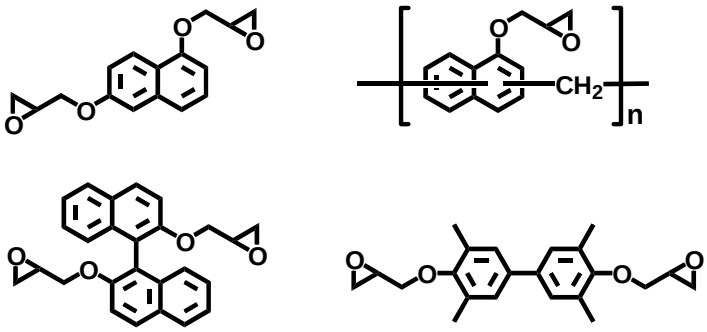


Figure 1-13　Examples of special skeleton epoxy resins in previous reports

まず注目されたのはナフタレン骨格型である。1984 年にナフタレン型２官能エポキシ樹脂がＤＩＣから特許出願され，次いで同年，当時の工業技術院が（モノ）ナフトールノボラック型を特許出願した。ナフタレン型が注目を浴びた理由は，高耐熱性や高強度を追求した結果であった。

それまでの高耐熱型エポキシ樹脂は，フェノールやクレゾールなどの単環芳香族骨格を繰り返し成分としてもつノボラック型が中心であった。さらに耐熱性を向上させる手段として，ハイドロキノンやレゾルシンなどの２価フェノール類を成分とする方法が試された。しかしそのような方法では，耐熱性改良の効果は大きくなく，さらに吸湿率の増加など様々な弊害も指摘された。また各種アルキルフェノール類を成分とするエポキシ樹脂も提案されたが，顕著な優位点は見いだされなかった。

そのため次なる手段として，縮合多環芳香族構造であるナフタレン骨格にエポキシ樹脂研究者は着目し，それを成分とするナフタレン型エポキシ樹脂Ｎ開発が活発化した。その後，ジヒドロキシナフタレンノボラック型や，フェノールやクレゾールを併用した共縮ノボラック型なども相次いで発表された。

次いでビフェニル骨格型エポキシ樹脂が現れた。ビフェニル型自体は，高すぎる融点のため工業的な実用性が低いが，置換ビフェノールであるテトラメチルビフェノール（TMBP）型エポキシ樹脂は，適性範囲の融点をもつた結晶性エポキシ樹脂として，半導体封止材用途で大きな実績を上げた。結晶性であるが故に作業性と流動性の両面が優れることが最大の特長であった。またナフタレン型とビフェノール型の共通因子をもつたビナフトール型エポキシ樹脂も開発された[5]。

1.2.2　BGA パッケージ用絶縁部材に関する技術概説

1.2.2.1　半導体パッケージの役割

半導体デバイスの計算機能は，中核部品であるシリコンチップ上に作り込まれた集積回路に依存するところが大きいが，チップがそのままの状態（ベアチップ）では利用できない。何故ならば，シリコンチップは非常に繊細な構造をもつため，振動や衝撃はもちろん，空気中の水分やホコリなどの影響によって作動不良が発生しやすいからである。また光や磁気の影響でも誤動作を起こすこともある。こうした問題への対応手段が，パッケージ技術である。つまり半導体パッケージは，シリコンチップを外界の影響から遮断し，保護する役割を果たしている。

パッケージのもう一つの重要な機能として，半導体デバイスと外部との信号のやりとり機能がある。半導体デバイスはプリント配線基板に接続(実装)されることで，その機能を発揮する。しかしシリコンチップ上に作り込まれた回路は非常に微細であり，そのままの状態ではその機能を引き出せない。そこでシリコンチップを梱包したパッケージには，出入力端子（リードフレームなど）が取りつけられ，その端子を介してパッケージを基板に実装し，他のデバイスと信号のやりとりをする機能がある。

したがって半導体パッケージの役割を一言でいうと，実装基板とのインターフェースを上手くとり，外的環境等からデバイスを保護して，電気的信頼性を保持することである[6,7]。

1.2.2.2　半導体パッケージの技術動向

半導体パッケージの技術動向に関して，これまでの変遷と近年の重要な動きについて述べる。まず 1970 年代後半に出現したのが，QFP（Quad Flat Package）や SOP（Small Outline Package）に代表される周辺端子型の表面実装型パッケージであった（図 1-14 参照)。これは入出力端子をパッケージの周辺部（QFP は４辺，SOP は２辺）に配置した構造を有し，多ピン（入出力端子）化と高密度化に対応できる利点をもつていた。しかしながら 1990 年代に入って起こったパソコンの高速化や高機能化，および携帯電話，デジタルカメラ，携帯音楽プレイヤーに代表される携帯電子機器の普及によって，従来の周辺端子型パッケージの機能では満足されなくなった。何故ならば，このような電子製品は，一層の信号処理機能の高速化や，パッケージの小型薄型化を厳しく要求したからであった。

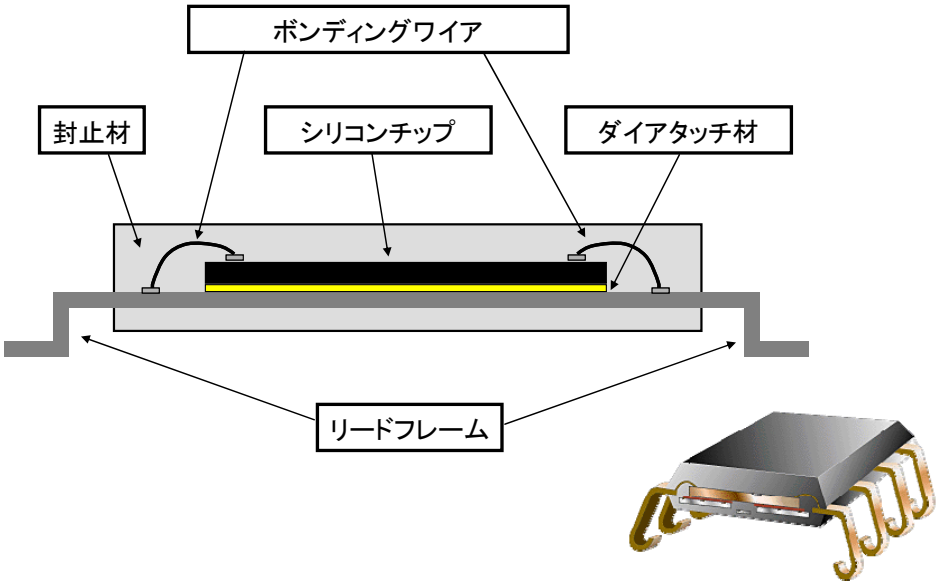
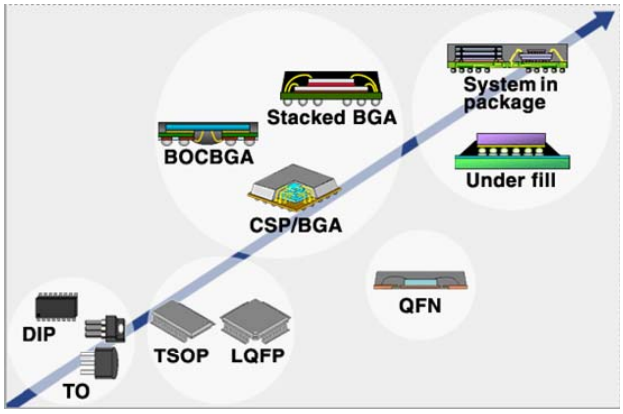


図1-14　従来型半導体パッケージの代表構造（SOP）

この問題の解決手段として登場したのが，より多くの出入力端子を配置できる構造を有する格子端子型半導体パッケージであった。このパッケージは端子を周辺部ではなく，面上に格子状に配置できるので，周辺端子型と比較して端子間距離を長く設置することができる。したがって周辺端子型では隣接端子間で短絡不良が起きる端子数を設けても，格子端子型では問題なく実装できるという画期的な技術として評価された。さらに周辺部に端子が出ないので，実装面積の縮小にも貢献できた。格子端子型半導体パッケージの種類のなかで，ハンダボールを基板との電気接合材に用いるタイプが，ボールグリッドアレイ（BGA：Ball Grid Array）パッケージと呼ばれるデバイスである。図 1-15 に半導体パッケージの技術変遷の様子を表す[8]。



出典：信越化学株式会社ホームページ
http://www.shinetsu-encap-mat.jp/product/k_s/kmc/index.html

図1-15 半導体パッケージの技術変遷

1.2.2.3　BGA パッケージの技術概説

BGA パッケージの基本的な構造を図 1-16 に示す。BGA パッケージはリードフレームの代わりに，配線引き回し機能をもつ部品（インターポーザー）としてサブストレート基板をもつ。その裏面には格子状に電極が配置される。マザーボード上の電極パッドとの接合は，このサブストレート基板の裏面上の電極を介しておこなう。シリコンチップとサブストレート基板との間の接続方式には，ワイアボンド接続とバンプ接続の２種類がある。

前者を採用するタイプをワイアボンディング（WB）型，後者を採用するタイプをフリップチップ（FC）型と称する。WB 型はシリコンチップとのサブストレート基板との接合手段として，ボンディングワイア（金線）を使用するタイプである。一方，FC 型はシリコンチップ上の電極バンプを直接サブストレート基板上の電極パッド部に接合するタイプであり，WB 型に比較して，小型薄型化と高速化の面でより一層有利であるという利点をもつ。図 1-17 は BGA パッケージの外観写真である[9]。

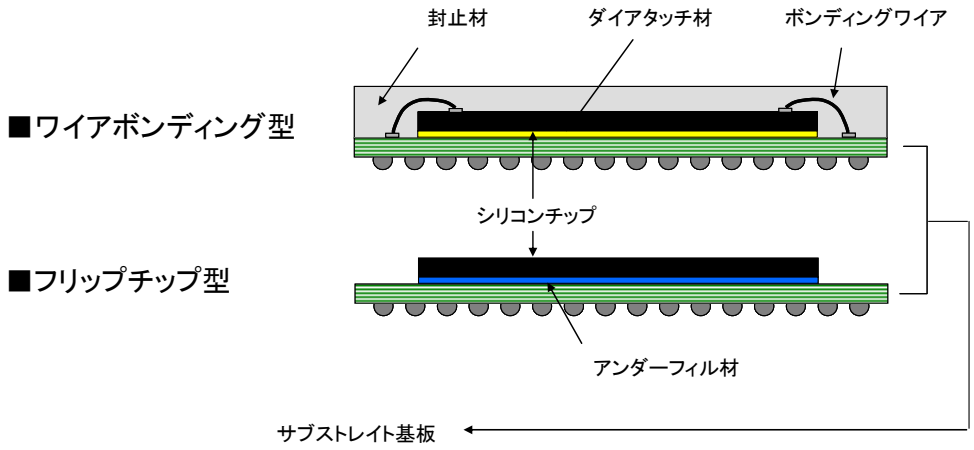
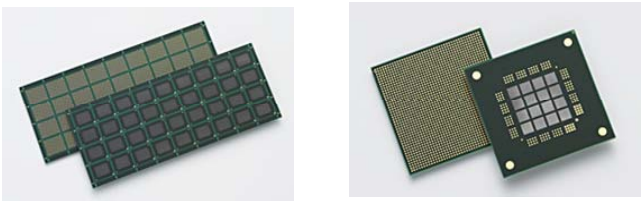


図1-16　2種類の代表的BGAパッケージ構造



出典：トッパンNECサーキットソリューションズ株式会社 ホームページ
http://www.tncsi.com/support/package.html

図1-17　BGAパッケージ外観写真

1.2.2.4　エポキシ樹脂製 BGA パッケージ絶縁部材に関する技術概説

BGA パッケージには，様々な絶縁部材が用いられている。そのなかにはエポキシ樹脂を主要材料とするものも多い。これらの部材にエポキシ樹脂が用いられる理由は，優れた成形性，電気絶縁性，耐熱性，密着性などの高機能が高く評価されているからである[10-13]。

前述のように，BGA パッケージはワイアボンディング型とフリップチップ型に分類されるが，絶縁部材面におけるこの２種類の最も大きな相違点は，封止機能材の種類である。ワイアボンディング型には固形樹脂型の封止材を用いるのに対して，フリップチップ型では液状樹脂型のアンダーフィル材を用いる。

以下に各々のエポキシ樹脂製の絶縁部材に関する説明する。

① 封止材

封止材は半導体チップを外的環境（衝撃，水分など）から保護する目的で使われる。半導体封止材料は，エポキシ樹脂，硬化剤，無機充填材を主原料として構成されている。エポキシ樹脂の配合量は一般的に５～30 重量%の範囲であり，その主流は本章の前項で紹介したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である。最大配合材料は無機充填材である（60～90 重量%）。無機充填材には一般的にシリカが使用される。最近では破砕シリカに代わって，高充填化しても流動性が損なわれにくい球状シリカが使われることが多くなってきた。硬化剤にはフェノール樹脂系が主に使われる。さらには，硬化促進剤や離型剤，難燃剤などの各種添加剤が配合される。難燃剤には臭素化エポキシ樹脂が主に用いられる。

製造法の概要は次のとおりである。まず各々の材料（基本的に全て常温固形）を粉砕混合する。それを熱ロールや押し出しを用いて，溶融混練（80～120℃で５～10 分間）する。得られた混練物を粉砕しながら急速冷却して，最終的に図 1-18 で表されるようなタブレット状に成形されて出来上がる。

半導体の封止成形法の概要は次のとおりである。成形装置にはチップやビンディングワイアを損傷しないように，主に低圧トランスファー成形機が使われる。成形（硬化）温度は 170～180℃であって，30 秒間～５分間程度の硬化時間を経て，金型から取り出し，さらに加熱装置内で同程度の温度で３～10 時間程度，後硬化されて完成する[14-17]。

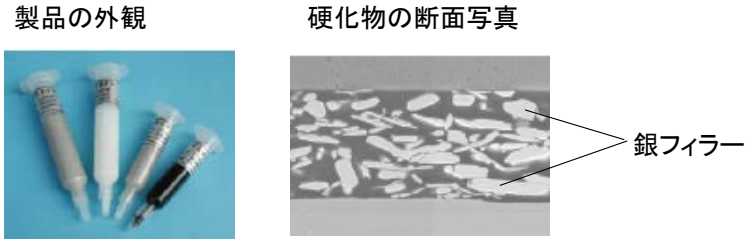
出典：住友ベークライト株式会社ホームページ
http://www.sumibe.co.jp/semicon/index.html#03_01

図1-18　封止材の概要（外観）

② ダイアタッチ材

ダイアタッチ材とは，シリコンチップにリードフレームから電源供給を行うためのペースト状あるいはフィルム状の導電性接着剤である。エポキシ樹脂に導電粒子を混ぜ込んで作られている。ペースト状製品が多く，それには一般的に BPA 型液状エポキシ樹脂が使用される場合が多い。硬化剤には，液状の酸無水物系や潜在性硬化剤であるイミダゾール系が使われる場合が多い。導電粒子には主に銀粉が使用され，全体の 40～80 重量%の範囲で充填される。その結果，10^{-5}～10^{-4}S/cm 程度の導電率が得られる。図 1-19 にダイアタッチ材製品の外観写真と硬化物中の銀粉の分散状態を示す。

成形方法を説明する。ペースト状の場合は，ディスペンサーでリードフレーム上に滴下され，そこにシリコンチップを圧着して，100～150℃で数分～数時間の条件で加熱硬化される。またフィルム状の場合は，リードフレームあるいはシリコンチップにフィルムを仮留めして同程度の温度で熱圧着して硬化される[18-20]。



出典：京セラケミカル株式会社ホームページ
http://www.kyocera-chemi.jp/prdct/list/fm/paste.html#1

図1-19　ダイアタッチ材の技術概要

③ アンダーフィル材

アンダーフィル材は，フリップチップ（FC）方式のパッケージに用いられる特殊な封止材である。FC 方式はシリコンチップの電極バンプとサブストレート基板上の電極パッドとの電気接合を，ボンディングワイアではなく，電極パッドどうしを直接，金属接合する方式である。そのシリコンチップとサブストレート基板との間には，数 10～数 100μm の隙間ができるため，その隙間を埋めて電極部を保護することが，アンダーフィル材の役割である。

アンダーフィル材はペースト状とフィルム状の２種類があるが，ペースト状の方が一般的である。液状アンダーフィル材は，液状エポキシ樹脂と硬化剤とシリカを主成分とした配合物である。シリコンチップとサブストレート基板と

の隙間が狭いので，図 1-20 に示したように毛細管現象によってその隙間に充填された後に，100～120℃×数分間～数時間の条件で加熱硬化される[16,21]。

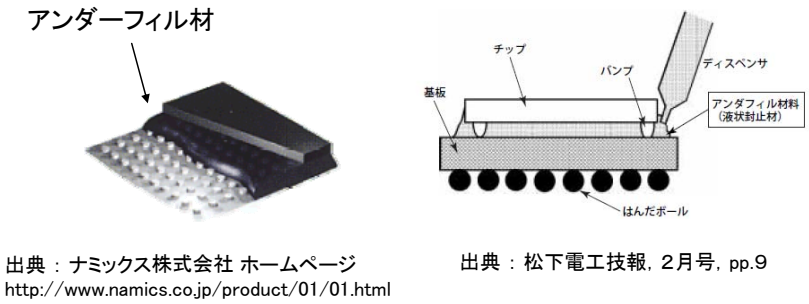
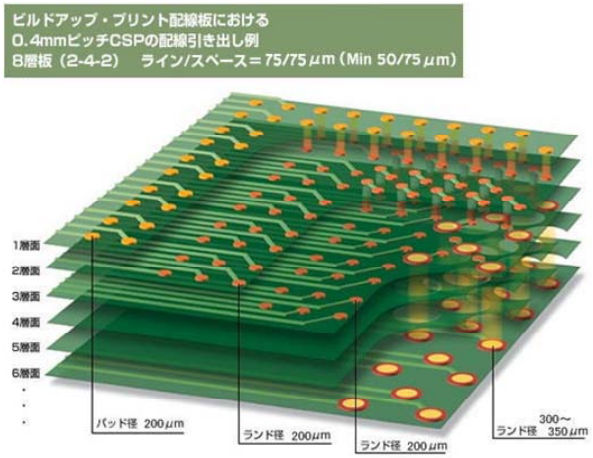


図1-20　アンダーフィル材の技術概要

サブストレート基板

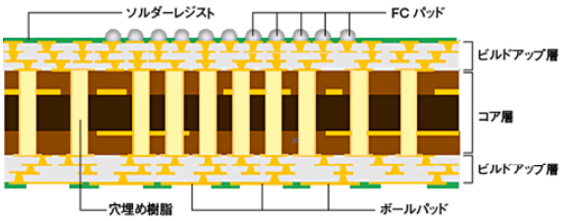
BGA パッケージに使用されるサブストレート基板は，シリコンチップと実装基板（マザーボード）との異なる端子間ピッチを調整するインターポーザー機能を担う高密度多層基板である。これには図 1-21 に示すようなビルドアップ工法が用いられる場合が多い。ビルドアップ工法とは，一層毎に積層，穴あけ加工，配線形成などを繰り返すことによって多層構造のプリント配線基板を作製する方法である。これの利点は，従来のプリプレグを絶縁層に用いた工法基板と比較して，飛躍的に高密度化できることである。そのためにこれを採用したデバイスは，小型薄型化や軽量化，および高速化を実現できる。一般的なビルドアップ基板は，２層から４層の配線層を形成した芯となる基板（コア材）の表面および裏面に，それぞれ１層から３層の配線層を形成した合計４層から１０層の多層構造をもつている。

またサブストレート基板には，図 1-22 で表される２種類のエポキシ樹脂製絶縁部材，つまり④コア材，⑤層間絶縁材料が用いられる[22-31]。



出典：トッパンNECサーキットソリューションズ株式会社ホームページ
http://www.tncsi.com/support/package.html

図1-21　ビルドアップ工法の技術概要



出典：トッパンNECサーキットソリューションズ株式会社ホームページ
http://www.tncsi.com/support/package.html

図1-22　サブストレート基板の構造

④ コア材

ビルドアップ基板のコア材は，担体（ベース基板）の役割を果たす部材である。一般的にコア材は従来工法（絶縁層としてプリプレグを用いた積層法）で導体回路が形成された両面板あるいは多層板である。その絶縁層であるプリプレグは，エポキシ樹脂をガラス繊維で強化した複合材料であり，エポキシ樹脂と硬化剤を主成分とするワニス溶液にガラス繊維を含浸させた後に，溶剤を加熱乾燥させて得られるシート状のものである。それと銅箔と重ねて，160～200℃×１～３時間の条件で加熱プレス成形することによって，銅張積層板を得ることができる。そのエポキシ樹脂には，BPA 型や臭素変性型やノボラック型が主に使用される。また硬化剤には，ジシアンジアミド（DICY）やフェノール樹脂系が一般的に用いられる。

両面板は積層板の両面に導体回路が形成されもので，多層板は積層板内部にも回路が形成されてある。それは導体回路が形成された両面板を，プリプレグを接着層として多層化プレスして製造され，層数としては４～10 層板が一般的である[32-35]。

⑤ 層間絶縁材料

ビルドアップ工法ではコア材を担体として，その上に一層づつ導体回路を形成して多層回路を作っていくが，その回路層間には絶縁層を設ける必要がある。その絶縁層の成分を層間絶縁材料と呼ぶ。層間絶縁材料には，エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化型の絶縁接着フィルムを使用する場合が一般的である。そのフィルムは PET フィルム等のベース基材に，エポキシ樹脂と硬化剤，添加剤の有機溶媒溶液にフィラーを分散させたワニスを塗布して，溶媒を乾燥して得られる半硬化物である。そのエポキシ樹脂には BPA 型やノボラック型が主に用いられ，硬化剤にはフェノール樹脂系などが使われる。

層間絶縁材料の使用方法は，図 1-23 に表したとおり，そのフィルムを回路形成板の両面から挟み込み，熱プレス成形によって，150℃程度の温度で加熱硬化するものである[36-38]。

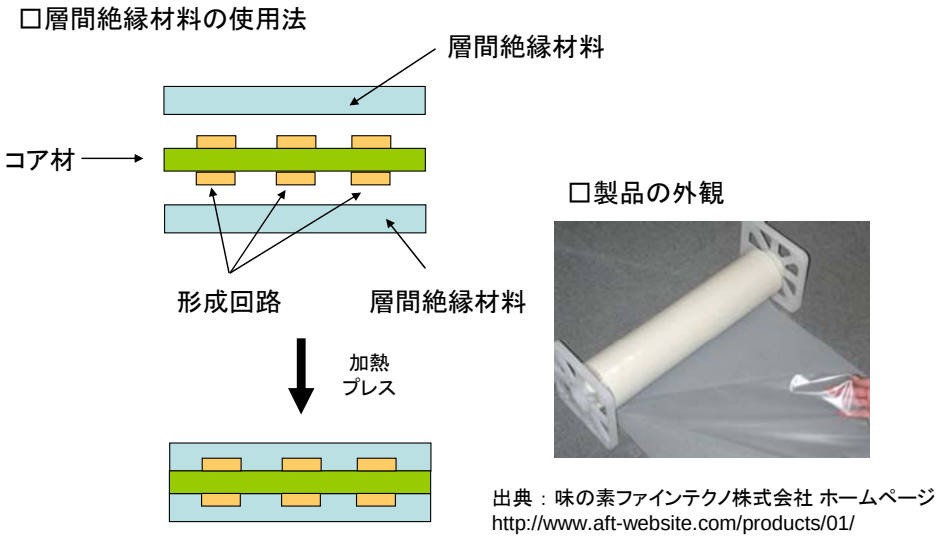


図1-23　層間絶縁材料(ドライフィルム型)の技術概要

1.2.3　BGA パッケージ絶縁部材が直面する課題

以上述べてきたように，非常に優れた機能をもつ BGA パッケージ技術であるが，実際には多くの深刻な技術的な重大課題に直面している。この問題を解決できなければ，BGA パッケージ技術の今後の発展も難しい状況にある。これらの課題には，エポキシ樹脂製の絶縁部材に関連するものが多く，それらは表 1-3 のようにまとめられる[1-4]。

表 1-3　BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題と関連絶縁部材

BGA パッケージの重大課題	関連する絶縁部材
[A] パッケージ反りの改良	①封止材
[B] ワイアスィープの改良	①封止材
[C] フリップチップ信頼性の改良	②アンダーフィル材
[D] 電気接合信頼性の不改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料
[E] 高周波領域における伝送損失の改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材
[G] ハロゲンフリー対応性の改良 （難燃性の改良，不純物塩素の低減）	①封止材 ②コア材

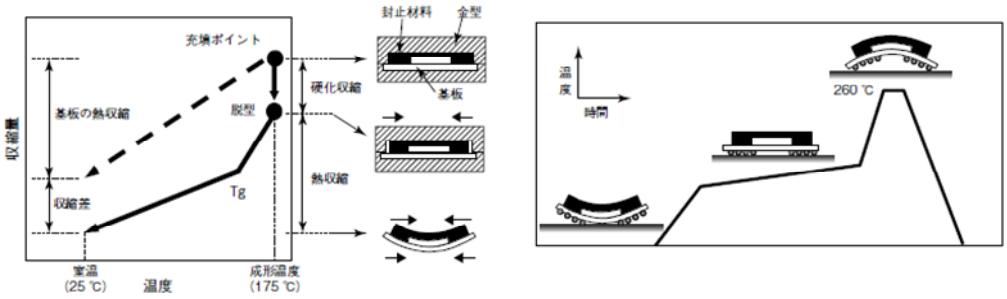
これらの課題の発端となっている問題に関して，その概要と発生原因を以下に解説する。

[A] パッケージ反りの改良

BGA パッケージは，従来の周辺端子型（SOP や QFP）と異なって，片面封止の形態をもつ。つまりシリコンチップが搭載されたサブストレート基板上のみを封止し，その裏面側は封止しない。封止成形工程では 170～180℃の金型温度で片面を封止した後に，室温まで冷却する（図 1-24 参照）。その際にパッケージ

が凹型に変形する場合があり，これが反り不良である。特に大型パッケージでは，その発生頻度と変形量が大きいので，この問題はより深刻である。変形パッケージをマザーボードに実装すると，サブストレート基板の周辺部が浮き上がる形となって，接合不良が起きる。特に大型パッケージほど，サブストレート基板の中心部と周辺部との高さ差が大きく，接合が困難になる[43-49]。

この不良原因は，封止材とサブストレート基板の（冷却時の）収縮量の差にある。仮に両者の収縮量が同じであれば，理論上，このような変形は起こらない。封止材の収縮量の方が大きいため，その収縮に引っ張られて変形が起こる。



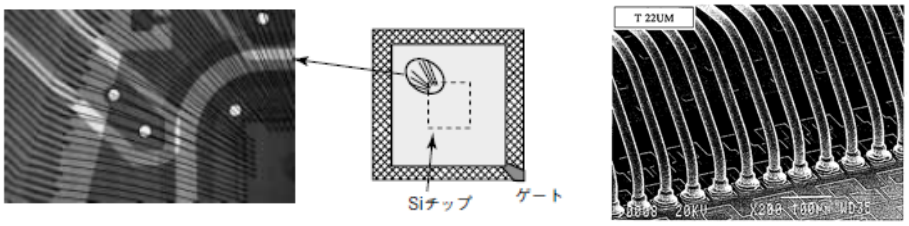
出典：パナソニック電工技報（Vol.54, No.3, pp.13）

Figure 1-24　BGA package shrinkage mechanism during cooling-down process

[B] ワイアスィープの改良

半導体デバイスには，チップと基板端子を接合するためのボンディングワイア（直径数 10μm）が張り巡らされている。特に BGA パッケージは，高集積度チップを搭載するので，そのワイア間の間隔が一般のパッケージと比較すると非常に狭い。

封止工程においては，ボンディングワイアに封止材の強い粘性負荷がかかり変形する場合がある。それが激しくなるとワイアが接触したり，断線したりする。その不良が図 1-25 に示されるようなワイアスィープである。ワイア間隔が狭い BGA パッケージでは，ワイアスィープの発生頻度が一般的なパッケージと比較して高い。しかも今後，ボンディングワイアがより微細にかつ，その本数が増加する傾向があるため，一層の問題深刻化が懸念されている[50-54]。

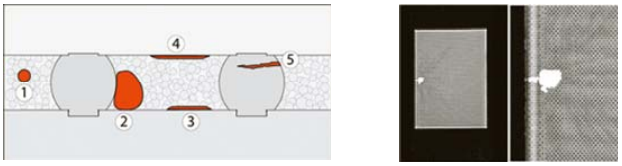


出典：パナソニック電工技報（Vol.56, No.4, pp.65-66）　　出典：新日鉄技報(No.73, 1997)

Figure 1-25　Example of wire sweep failure on mold process of BGA package and photograph of fine bonding wire in BGA package

[C] フリップチップ信頼性の改良

前述のように BGA パッケージは，ワイアボンディング（WB）型とフリップチップ（FC）型の２種類に大別される。FC 型はチップ上に並んだ突起状の電極バンプとサブストレート基板上の銅パッドを金属接合する構造を有し，従来の WB 型よりも，小型化，高速化，高効率化（雑音低減，インダクタンスや抵抗での損失低減）できる利点をもつ。



①② :ボイド，③④：剥離，⑤ :クラック　　ボイド写真

出典：Semiconductor International 2008年12月号
http://www.sijapan.com/issue/2008/12/lo86kc0000009o2n.html

Figure 1-26　Examples of under-fill failure

ところでシリコンチップとサブストレート基板との隙間は，外部環境から保護する目的で，前述したアンダーフィル材と呼ばれる液状材料で封止されている。その隙間間隔は数 10μm であって，そこにアンダーフィル材が毛細管現象で注入されて，加熱硬化される。アンダーフィル材は，信頼性向上の目的で充填されたシリカの影響で粘凋である。したがってその流動性不足が原因で，隙間への充填不良が起こり，ボイドが硬化物中に発生する場合がある（図 1-26 参照）。また高速化や高集積度化を背景にして，隙間間隔がより一層狭くなる傾向があり，充填不良問題は益々深刻化している。さらにシリコンチップとの

熱膨脹係数の格差を低減する目的で，より多量の無機充填材を用いる技術も普及しているが，これもこの問題の悪化に拍車を掛けている。充填不良は，熱衝撃や冷熱サイクルで起きるクラックや剥離，あるいは吸湿水分の滞留による耐湿信頼性不良などを起こす[61-67]。

[D] 電気接合信頼性の改良

BGA パッケージのマザーボード基板との電気接合は，サブストレート基板の裏面に配置したピンやハンダボールなどの電極を介しておこなう。しかしピン数やハンダボールの数が多く，さらにその間隔が狭いために，熱衝撃や冷熱サイクル処理を施すと，金属接合部ではクラックや剥離などの不良が起きやすい。このような不良は，熱膨脹率が異なる基板間に発生する大きなストレスに起因する（図 1-27 参照）。

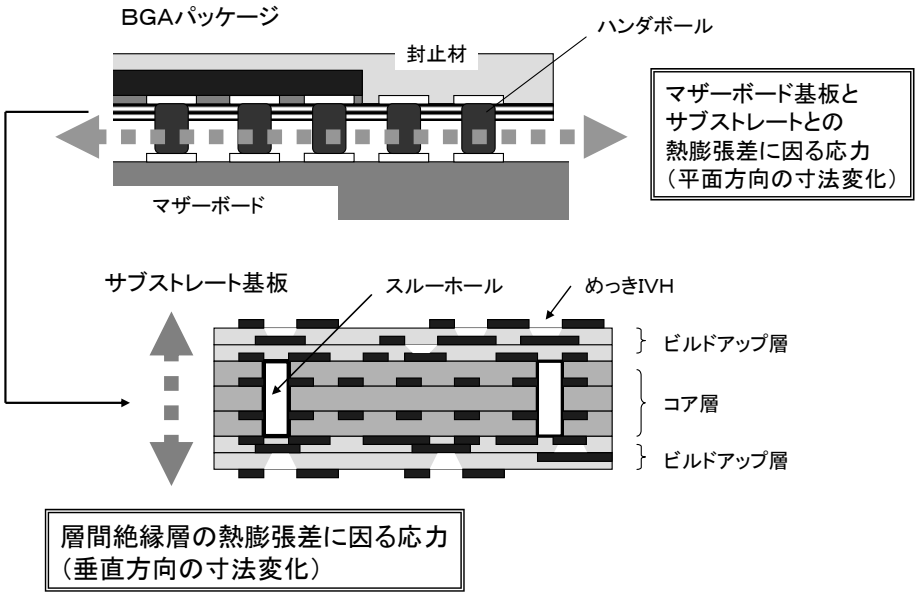


Figure 1-27　Electrical connection reliability of BGA package parts

一方でサブストレート基板は，ビルドアップ工法を用いた微細な高多層構造をもつが，その層間接続信頼性も大きな問題になっている。具体的には，熱衝撃や冷熱処理を掛けた場合に起きるスルーホールのめっき部や，非導通内部接続（IVH）の金属接合部の破断不良のことである。これはコア材や層間絶縁材料の熱膨脹や冷却収縮に伴う寸法変化に起因した不良である[23-29]。

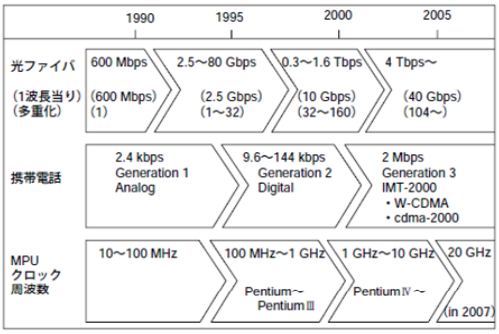
また電気接合信頼性の不良は寸法変化だけでなく，接合部分の金属腐食が原

因で起きる場合もある。そのひとつがエポキシ樹脂中の不純物塩素と言われている。本章（1.2.1.2）で述べたように，その塩素は吸湿水分によって加水分解されて塩素イオン化する。それがチップ回路のアルミ配線や金属接合部を腐食することがある。特にアンダーフィル材やダイアタッチ材の分野では，低粘度化を目的として，高濃度の不純物塩素を含む反応性希釈剤（アルコールエーテル型エポキシ樹脂など）などが添加される場合が多い。したがってそれらは特に，金属腐食に因る電気接合信頼性不良の発生リスクが高い絶縁部材と見なされている[68-70]。

[E] 高周波領域における伝送損失の不良

BGA パッケージは，パソコンの中核デバイスである超小型演算処理装置（MPU）などに多く使用される。この種のデバイスでは，信号の高速処理が必要になるため，伝搬遅延時間の短縮，および高周波領域での安定作動が要求される。特に高周波化領域での作動においては，伝送損失の問題が重要視される。伝送損失の増加は，情報処理能力を損なうばかりでなく，消費電力の増加にも繋がる。特にサブストレート基板中のコア材と層間絶縁材料において，その改良が強く望まれている[71-76]。

伝送損失の問題原因は，絶縁部材の誘電特性にある。誘電率や誘電正接が高いと伝送損失が大きくなるからである。図 1-28 に高速化と高周波化の変遷を示した。



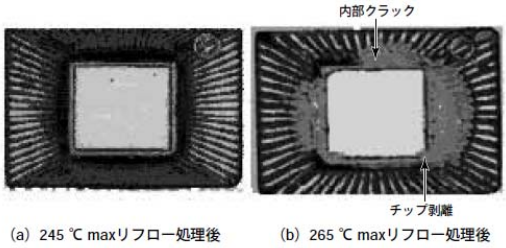
出典：松下電工技報（2004年，2月号）

Figure 1-28　History of transmission speed of electronics devices

[F] ハンダ耐熱性の改良

最近の全てのエレクトロニクス分野における共通の課題は，環境調和対応である。特に鉛フリーハンダ化は，後述するハロゲンフリー化ともにその実現が強く要求されてきた。その結果，代替技術の進歩によって急速に普及した。し

かしその影響で，BGA パッケージ分野では，ハンダ耐熱性の問題が深刻化している（図 1-29 参照）。従来の鉛ハンダに比較して，鉛フリーハンダは融点が高く，ハンダ処理温度が 20℃以上も（約 260℃）高まるからである。従来型の周辺端子型パッケージでも同ような問題はあるが，BGA パッケージはより厳しい状況にある。何故ならば，サブストレート基板と封止材の界面に吸湿水分が滞留しやすいからである。高温処理でその水分が急速に膨脹することによって，クラックや剥離などの不良が起きやすくなる[77-89]。



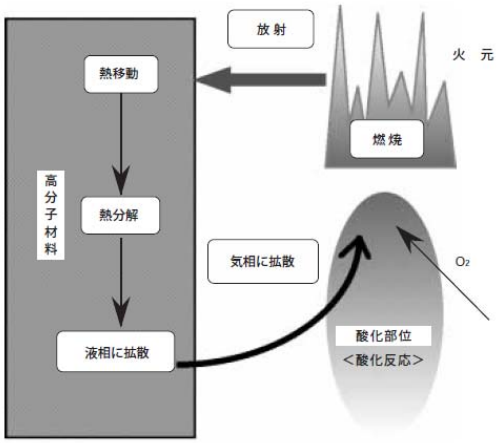
出典：松下電工技報（2004年4月号，pp.10）

Figure 1-29　Comparison of internal damage in PKG by different reflow temperature ; (a) 245°C, (b) 265°C (Pb-free process design)

[G] ハロゲンフリー対応性の不良

環境調和の観点では，ハロゲンフリー化も鉛フリーハンダ化と同ように重大課題である。電気製品は世界基準であるＵＬ難燃規格に合格する難燃性を有しなければならない。また電子デバイスの個々の単位で難燃性を付与しなければならない。したがって従来の電子部品用有機材料には，臭素系難燃剤が配合されて，ＵＬ合格水準の難燃性が付与されていた。エポキシ樹脂系部材には，臭素原子含有エポキシ樹脂が，長年，難燃剤として使用されてきた。よってハロゲンフリー化に対応するには，臭素以外の難燃成分が必要となる。しかし臭素に匹敵する優れた機能をもつ難燃剤はほとんどない。あえて挙げればリン系があるが，それにも信頼性懸念は残っている。図 1-30 に高分子材料の燃焼メカニズムを示す。

また難燃性以外の観点では，前述したエポキシ樹脂中の不純物塩素の問題がある。ハロゲンフリー化の基準として，「全塩素 900ppm 以下」の業界規制（例えば，日本プリント回路工業会；JPCA）がある。したがって臭素を除けたとしても，その規制値以下に不純物塩素量を低減しなければならない[90-97]。



出典：松下電工技報（2001年8月号，pp.15）

Figure 1-30　Mechanism of polymer material burning

1.3　本研究の工業的価値

BGA パッケージ分野の今後の発展のためには，その絶縁部材が直面する重大課題の解決が不可欠である。よって本研究によって，その解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発できれば，その成果は BGA パッケージ分野のみに留まらず，電子デバイス分野全体の技術革新に多大な貢献を果たすと考える。

また新規エポキシ樹脂の創製には，関連する基礎物性指針や分子設計指針を構築する必要があり，その成果はエポキシ樹脂やフェノール樹脂の技術分野の発展にも大いに寄与するものである。

したがって本研究の成果は，電子部品分野，電子材料分野，高分子化学，特に熱硬化性樹脂分野に対して，高い価値を提供できると信じるものである。

1.4　本研究の方法

本研究の目標は，BGA パッケージ材料の本質的な改良という広範なため，既存技術の応用，つまり複合化や最適化だけでは，到底達成できるものではないと考えた。また試行錯誤的な取り組み方，つまり分子設計～合成試作～物性評価～解析，の研究サイクルの繰り返しでは，非常に研究効率が悪く，業界要求のスケジュールに追随できないことは必至であった。

したがって効率的に高度な解決方法を見出す研究方法を考え出し，以下のような手順でそれを実行することにした。

① 実態把握　（第１章）

BGA パッケージの技術動向を，技術文献や特許の調査，業界関係者からの聴取等の市場実地調査によって調べる。その調査結果から，その絶縁部材が直面する重大な技術課題を抽出する。

↓

② 探索研究　（第２章）

つぎに課題解決策を探る基礎研究をおこなう。具体的には，技術文献や特許の調査，業界関係者からの聴取等の市場実地調査によって，改良すべき絶縁材料の物性を特定する。次いで特定された物性に深く関連するエポキシ樹脂の基礎物性に注目して，エポキシ樹脂の分子構造との関係を基礎的に研究する。その研究で得られた知見を応用して，目的物性を発揮させる分子設計技術を創出する。

↓

③ エポキシ樹脂の機能設計と合成方法の考案（第３章，第４章の各前半部）

各々の絶縁部材の課題に対応できる新規エポキシ樹脂の機能設計を行う。ついで，それらの機能を発現できるエポキシ樹脂の分子設計と合成反応に関する新規重要要素技術を考案する（仮説構築）。最後に目標とするエポキシ樹脂の具体的な分子構造および合成方法を決定する。

↓

④ 実験検証　（第３章，第４章の各後半部）

目標とする分子構造の合成を試み，得られた化合物の構造を同定し，さらに基礎物性評価を実施して，仮説検証をおこなう。また各々の行程において得られた事象に関して，それらの原因や価値などのを考察して，指針構築を試みる。

↓

⑤ まとめ　（第６章 総括）

最後に本研究の結論をまとめ，その成果を客観的に評価する。

1.5　参考文献

1)　垣内弘著,『新エポキシ樹脂』(1985・昭晃堂)
2)　新保正樹編,『エポキシ樹脂ハンドブック』(1987・日刊工業新聞社)
3)　室井宗一，石村秀一著『入門エポキシ樹脂』(1988・高分子刊行会)
4)　垣内弘編著,『エポキシ樹脂最近の進歩』(1990・昭晃堂)
5)　エポキシ樹脂技術協会編刊,『総説エポキシ樹脂』全４巻 (2003)
6)　NEC ホームページ，http://www.necel.com/pkg/ja/pk_01.html
7)　中島宏文，トランジスタ技術，2004年7月号，pp.207-208
8)　信越化学株式会社ホームページ，http://www.shinetsu-encap-mat.jp/product/k_s/kmc/index.html
9)　トッパンＮＥＣサーキットソリューションズ株式会社 ホームページ，http://www.tncsi.com/support/package.html
10) 柴田浩，橋爪孝則，松永速，蛭田陽一，電子情報通信学会技術研究報告，96(414)，pp.55-59 (1996)
11) 海老原理徳，小俣宣行，茂木正徳，エレクトロニクス実装学会誌，1(1)，pp.53-57 (1998)
12) 雨海正純，エレクトロニクス実装学会誌，1(5)，pp.376-380 (1998)
13) 花房孝嘉，エレクトロニクス実装学会 ’98 特別セミナー，エレクトロニクス実装学会誌，1(4)，pp.332-335 (1998)
14) 新保正樹：エポキシ樹脂ハンドブック，Ⅳ，２.エレクトロニクスにおける応用，pp.459-484 (1987)
15) 内田健 ，電子材料，46(4)，pp.117-121 (2007)
16) 福井太郎，松下電工技報，Vol.52，pp. 9-14 (2000)
17) 住友ベークライト株式会社 ホームページ，http://www.sumibe.co.jp/semicon/index.html#03_01
18) 京セラケミカル株式会社 ホームページ，http://www.kyocera-chemi.jp/prdct/list/fm/paste.html#1
19) 山田和彦，堂々隆史，電子材料，46(4)，pp.93-96 (2007)
20) 佐野康，工業材料，31(13)，pp.91-95 (1983)
21) ナミックス株式会社 ホームページ，http://www.namics.co.jp/product/01/01.html
22) 石原政行，電子材料，35(10)，pp.35-39 (1996)
23) 高木光司，井原清暁，藤原弘明，松下電工技報，(60)，pp.42-47 (1997)

24) 太長根，ＮＥＣ技報，53(10)，pp.38（2000）
25) 塚田裕，表面実装技術，7(1)，pp.11-16（1997）
26) 塚田裕，エレクトロニクス実装学会誌，2(6)，pp.426-429（1999）
27) 菊池克，下戸直典，本多広一 ，ＮＥＣ技報，55(10)，(404)，pp.51-54（2002）
28) 石原政行，電子材料，35(10)，pp.35-39（1996）
29) 高木光司，井原清暁，藤原弘明，松下電工技報，(60)，pp.42-47（1997）
30) 太長根，ＮＥＣ技報，53(10)，pp.38（2000）
31) トッパンＮＥＣサーキットソリューションズ株式会社 ホームページ，http://www.tncsi.com/support/package.html
32) 青木正光，黒川徳雄，東芝レビュー，45(12)，pp.980〜982（1990）
33) 横田光雄，日立化成テクニカルレポート，24，pp.7-12（1995）
34) 鈴木鉄秋，回路実装学会誌，10(2)，pp.128-134（1995）
35) 中村善彦，元部英次，小泉健，電子材料，44(10)，pp.70-73（2005）
36) 味の素ファインテクノ株式会社 ホームページ，http://www.aft-website.com/products/01/
37) 味の素，特開2001-196743
38) 味の素，特開2001-303011
39) 柴田浩，橋爪孝則，松永速，蛭田陽一，電子情報通信学会技術研究報告，96(414)，pp.55-59（1996）
40) 海老原理徳，小俣宣行，茂木正徳，エレクトロニクス実装学会誌，1(1)，pp.53-57（1998）
41) 雨海正純，エレクトロニクス実装学会誌，1(5)，pp.376-380（1998）
42) 花房孝嘉，エレクトロニクス実装学会 ’98 特別セミナー，エレクトロニクス実装学会誌，1(4)，pp.332-335（1998）
43) 中村正志，辻隆行，橋本羊一，池田博則，堀清隆，教学正之，松下電工技報(Feb. 2004)，pp.60-65（2004）
44) 中村正志，松下電工技報,Vol.54(No.3)，pp.11-16（2006）
45) 福井太郎，松下電工技報(Feb. 2004)，p.9-16（2004）
46) 辻隆行,明石隆宏,中村正志,松下電工技報，Vol.56(No.4)，pp.63-68（2008）
47) Robotic Vision Systems, Inc., USP 5,465,152
48) LSI Logic Corporation, USP 5,989,937
49) K.Miyake, T. Yoshida, *J. Electron. Package*,Vol.123,Issue2, pp.101-104

50) 日本電気，特開平 7-321248
51) 大日本印刷，特開平 9-8207
52) Motorola, Inc., USP5,468,999
53) Sen-Yeu Yang, Shin-Chang Jiang, and Wen-Shu Lu : *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES*, VOL.23, NO.4(2000)
54) K.Tastmi, T.Uno, K.Onoue :Fine-Pitch Wire Ball Bonding Technology, *Nippon Steel Technical Report*, No.72,pp.39-44(1997)
55) 尾形正次，日立化成テクニカルレポート No.39 (2002-7), pp.7-12 (2002)
56) 住友ベークライト，特開平 10-158366
57) 信越化学工業，特開 2000-260820
58) 大島有美子，中沢孝仁，土井一英，電子情報通信学会技術研究報告，96(414), pp.17-23 (1996)
59) 吉井正樹，水上義裕，荘司秀夫 ，日立化成テクニカルレポート，No.40, pp.13-20 (2003)
60) 塚田裕，表面技術,Vol.54, pp.112(2003)
61) 三宅清，エレクトロニクス実装学会誌，7(1), pp.54-61 (2004)
62) 于強，白鳥正樹，加賀靖久，木船学，日本機械学會論文集，67(654), pp.216-224 (2001)
63) 于強，白鳥正樹，池田真哉，材料力学部門講演会講演論文集，pp.527-528 (2000)
64) 廣畑賢治，久野勝美，高橋浩之，向井稔，エレクトロニクス実装学会誌，9(5), pp.405-412 (2006)
65) 小林紘二郎，表面技術，Vol.54, p.96 (2003)
66) D.Reiff, E.Bradley, *Electronic Components and Technology Conference, 2005. Proceedings*. 55th, Vol. 2, pp.1519-1525
67) Mercado, L. Sarihan, V.Yifan Guo, Mawer, A., *Electronic Components and Technology Conference 1999*. 1999 Proceedings. 49th, pp.255-259
68) 住友ベークライト，特開平 6-256472
69) 住友ベークライト，特開 2003-147046
70) 住友ベークライト，特開 2007-63565
71) 佐瀬茂雄 ，電子情報通信学会技術研究報告，100(511), pp.9-12 (2000)
72) 宮武正人，村井曜，福田富男，島岡伸治，日立化成 テクニカルレポート，No. 45 (2005-7), pp.31-35 (2005)

73) 藤原弘明，北井佑季，今井雅夫，藤澤洋之，田宮裕記 ，パナソニック電工技報，Vol. 56，No. 4，pp.24-28（2008）
74) 清水浩，鴨志田真一，日立化成テクニカルレポート，No.50（2008-1），pp. 17-20（2008）
75) 岳，サーキットテクノロジ，4（3），pp.108-114（1989）
76) M.lwata，Y.Takami,S.，*IEMT/IMC Symposium,1997*,pp.82-85
77) 村上元，Semiconductor FPD World 2008.11，CPU 用パッケージ開発の変遷，pp.1-4
78) 元部英次，小泉健，米本神夫，中村善彦，根本知明，パナソニック電工技報，Vol.54，No.3，pp.22-26（2006）
79) 本田史郎，田中正幸，澤村泰司，徳永淳人，萱場啓司 ，日本化学会誌，Vol. 2001，No. 9，pp.523(2001)
80) 田宮裕記，藤澤洋之，中村善彦，パナソニック電工技報，Vol.56，No.2，pp.4-7（2008）
81) 山口真魚，宮武岳洋，小笠原健二，パナソニック電工技報，Vol.54，No.3，pp.27-32（2006）
82) 小川信之，堀内猛，高橋敦之，日立化成テクニカルレポート，No.37，29-32（2001）
83) Sung K. Kang，Amit K. Sarkhel，*Lead (Pb)-free solders for electronic packaging*，Vol.23，No.8，pp.701-707(1994)
84) Tz-Cheng Chiu，Kejun Zeng，Stierman,R.，Edwards,D.，Ano,K.，*Electronic Components and Technology Conference 2004.* Proceedings. 54th，Vol.2，pp.1256-1262
85) 信越化学工業，特開 2007-51184
86) 東レ，特開 2001-131390
87) 住友ベークライト，特開 2001-261939
88) 住友ベークライト，特開 2006-274185
89) 中村善彦，浅野卓也，伊藤直樹，松下電工技報(Aug. 2001)，pp.14-19
90) 鈴木鉄秋，五十嵐豊，八甫谷明彦，東芝レビュー，Vol.56，No.8，pp.33-37(2001)
91) 米本神夫，元部英次，高田俊治，パナソニック電工技報，Vol.56，No. 4，pp.46-50（2008）
92) 住友ベークライト，特開平 8-100108
93) 松下電工，特開 2007-169493
94) 日東電工，特開 2000-86915

95) 吉岡慎，パナソニック電工技報，Vol.56，No.4，pp.4-8 (2008)
96) 青木正光，　表面技術，Vol.57，pp.813 (2006)
97) 青木正光，表面技術，Vol.54，pp.560(2003)

第2章

課題解決方法を探る基礎研究

2.1　緒 言

本章では，本研究の課題解決方法を探る基礎研究に関して述べる。課題解決方法を見出すためには，複数の研究段階を経なければならない。

その第一段階として，問題となっている絶縁部材の改良すべき物性を特定する必要がある。

次いで第二段階として，特定された物性を改良できるエポキシ樹脂の機能設計が必要になる。しかしエポキシ樹脂の機能設計が出来ても，それを実現する分子設計技術や合成技術が無くては，本研究の目的を達成できない。

したがって第三段階として，研究の効率化，迅速化を目的に，既存エポキシ樹脂を研究材料に用いて，エポキシ樹脂の分子構造と物性の関係を解明する基礎研究を行うことにした。その理由は，それで得られた知見を活用すれば，本研究の課題解決に極めて有効に働く基礎物性指針と分子設計指針を構築できると考えたからである。

しかしその分子設計指針は，必ずしも本研究の遂行に肯定的な要素を提供するものとは限らない。つまり目標達成を一層，困難に思わせるような否定的な要素も同時に明らかにする可能性も高い。その場合には，新たな解決方法の糸口を探索する基礎研究をおこなう必要がある。

2.2　絶縁部材の改良物性の特定とエポキシ樹脂の機能設計

前章で述べたように，BGA パッケージ用絶縁部材は多くの重大課題に直面している。それの解決手段を見出すための研究の第一段階として，各絶縁部材の改良すべき物性項目の特定を検討した。さらにはその物性を改良可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果を表 2-1 にまとめる。

表 2-1　BGA パッケージ用絶縁部材の重大問題の解決方法

直面する重大課題	解決方法	
	絶縁部材の改良物性	エポキシ樹脂の機能設計
[A] パッケージ反りの改良	①封止材 ・熱膨張性	・低粘度 ・高耐熱性（高 Tg 化）
[B] ワイアスィープの改良	①封止材 ・流動性	・低粘度
[C] フリップチップ信頼性の改良	②アンダーフィル材 ・流動性 ・熱応力	・低粘度　・低弾性率 ・柔軟性
[D] 電気接合信頼性の改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料 ・熱膨張性	・低粘度 ・高耐熱性（高 Tg）
[E] 高周波領域での伝送損失の改良	④コア材　⑤層間絶縁材料 ・誘電特性	・低誘電率 ・低誘電正接
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材 ・流動性　・吸湿性 ・耐熱性	・低粘度 ・低吸湿率 ・高耐熱性（高 Tg）
[G] ハロゲンフリー対応性の改良	①封止材　④コア材 ・難燃性 ・純度（塩素含有量）	・低粘度　・高難燃性 ・高純度（低不純物塩素）

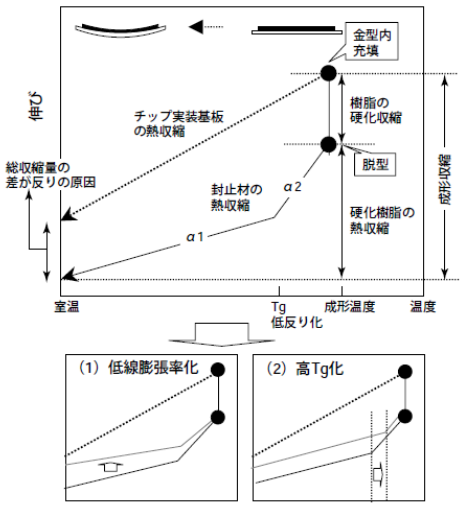
これらの解決方法を導いた背景を各々の課題別に述べる。

[A] パッケージ反りの改良

前章でも簡単に述べたように，この不良原因は封止材とサブストレート基板の成形収縮率の差にある。したがってこれを解決するには，封止材の熱膨脹係数を下げる必要がある。熱膨脹係数を下げる方法は，熱膨脹係数の小さいエポキシ樹脂（＋硬化剤）を用いること，および無機充填材の充填量を増やすことの２点である。エポキシ樹脂の場合，分子構造を大々的に変化させても，熱膨脹係数への影響は軽微である。よって後者，つまり無機充填材の高充填率化を選択する方が現実的である。しかしこの方法は，粘度が高いエポキシ樹脂系には適用できない。何故ならば，流動性が著しく低下し，成形性不良やワイアスィープ不良などの新たな問題が起きるからである。したがってパッケージ反りを改良するためは，用いるエポキシ樹脂の低粘度化が必須条件となる。

もうひとつの低熱膨脹化策として，封止材の高耐熱（高 Tg）化がある。高 Tg 化は，封止成形後の冷却収縮工程での高熱膨脹係数（α_2）温度領域の短縮化を実現し，全収縮量の低減を可能にする。それに関する最近の報告例を図 2-1 に示す[1-3]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は封止材であり，改良すべき物性項目は熱膨脹性と特定できる。また熱膨脹性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，低粘度，高耐熱性（高 Tg）と考えられる。



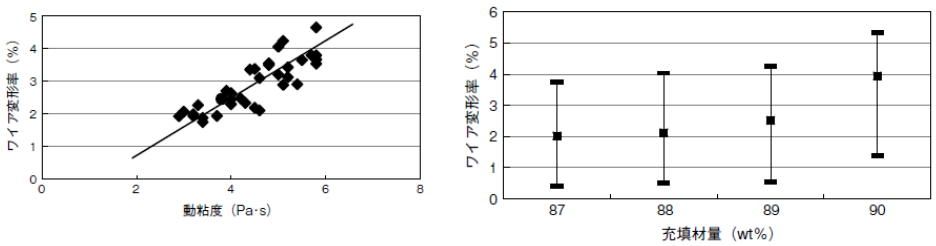
出典：松下電工技報（2004年2月号，pp.62）

Figure 2-1　BGA warpage mechanism and its improving method

[B] ワイアスィープの改良

この不良は，封止工程で封止材の粘性負荷が強すぎる場合に起きる。さらに近年では，低吸湿化や低熱膨脹化を狙って，無機充填材の充填率を高める傾向にあるので，ワイアスィープの発生リスクが高まっている。この問題に関する最近の報告例を図 2-2 に示す[4]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は封止材であり，改良すべき物性項目は流動性と特定できる。封止材の流動性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は低粘度化である。



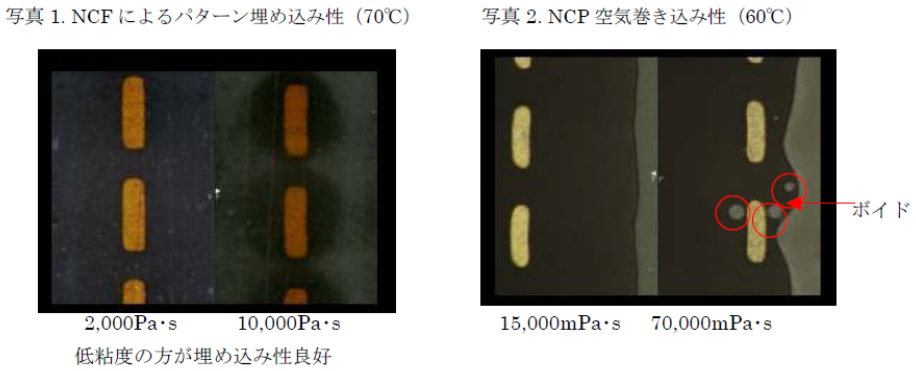
出典：パナソニック電工技報（Vol.56, No.4, pp. 66）

Figure 2-2 Relation between viscosities of mold resins, filler loading contents in mold resins and shape change failure of bonding wire in BGA package

[C] フリップチップ信頼性の改良

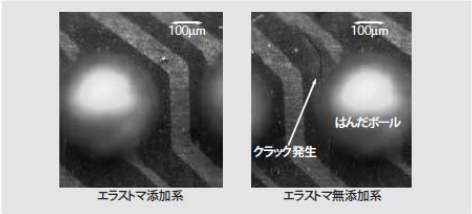
この問題はアンダーフィル材の充填不足によって起きるボイドや，充填箇所に残留する大きな熱応力に起因する。前者への対策は，アンダーフィル材の高流動性化であり，それはエポキシ樹脂の低粘度化で実現できる（図 2-3 参照）。一方，熱応力の緩和に対しては，理論上，低 Tg 化，低弾性率化，低熱膨脹係数化の３要素の付与で解決できる。しかし信頼性維持などの総合的な観点から考えて，柔軟化による応力緩和機能の付与も効果的な改良方法である。図 2-4 にエラストマー配合技術の最近の報告例を示す[5-7]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は，アンダーフィル材であり，改良すべき物性は，流動性と熱応力である。これらの物性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，低粘度，柔軟性（低弾性率）と考えた。



出典：ナガセケムテックス株式会社，ホームページ，
http://home.jeita.or.jp/ecb/material/No007.pdf#search='アンダーフィル 信頼性 pdf'

Figure 2-3　Effect of low viscosity under-fill on reducing voids



出典：日立化成テクニカルレポート（No.46，2006-1，pp. 31）

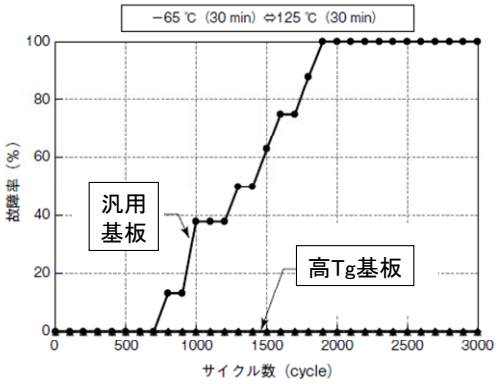
Figure 2-4　Effect of flexible material on improving under-fill crack failures

[D] 電気接合信頼性の改良

この問題はサブストレート基板とマザーボードとの熱膨脹係数の差（平面方向），およびサブストレート基板内部の層間絶縁材料やコア材の熱膨脹係数の差（垂直方向）に起因する。したがって各部材の熱膨脹係数の低減が解決方法となる。配合技術の面からみると，無機充填材の高充填率化が有効である。したがってそれを実現するには，エポキシ樹脂の低粘度化が求められる。

一方[A]と同ように，樹脂自体の高耐熱性（高 Tg）化も効果的手段である。それによって温度変化に対する寸法安定性が向上するため，電気接合部への負担を軽減できる。この方法を検証した最近の報告例を図 2-5 に示す[8]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は，コア材，層間絶縁材料であり，改良すべき物性は，熱膨脹性である。これらの物性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，低粘度，高耐熱性（高 Tg）と考えた。



出典：松下電工技報（Vol.56, No.3, pp.6）

Figure 2-5　Heat cycle resistance test result of multi layer board

[E] 高周波領域における伝送損失の改良

伝送損失の原因は，絶縁部材の誘電特性が良くないことにある。伝送損失αは信号が伝達する導体で生じる導体損失α_cと，誘電体と接することで生じる誘電体損失α_dの和になる($\alpha = \alpha_c + \alpha_d$)。

Edward A. Woff らによれば，伝送損失は以下にように表される。

$$\alpha_c \propto \varepsilon \times Rs(f)$$

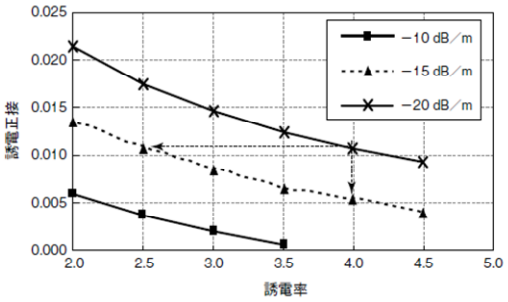
$$\alpha_d \propto \varepsilon^{1/2} \times \tan\delta$$

（ε：誘電率，$\tan\delta$：誘電正接，Rs：導体表皮抵抗，f：周波数を表す）[9]。

したがって伝送損失を改良するには，絶縁部材の誘電率と誘電正接を下げる必要がある。そのためにはエポキシ樹脂の誘電特性を改良するしか方法はない。

図 2-6 に最近報告された誘電特性の改良による伝送損失の低減効果の検討結果を記す[8]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は，コア材，層間絶縁材料であり，それらが改良すべき物性は，誘電特性である。誘電特性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，低誘電率と低誘電正接と考えた。



出典：パナソニック電工技報（Vol.56, No.3, pp. 9）

Figure 2-6　Effect of dielectric constant and dissipation factor on transmission loss

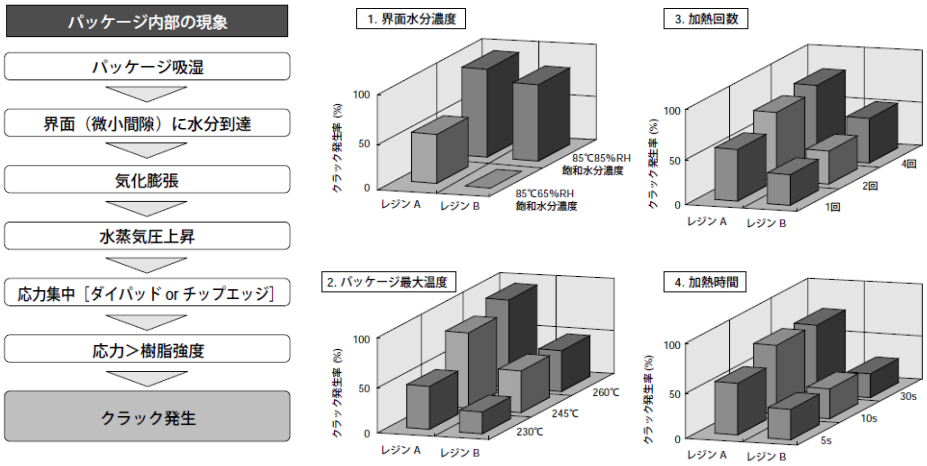
［F］ハンダ耐熱性の改良

この問題の原因は，絶縁部材の耐熱性不足，耐湿性（吸湿性），弾性特性にあり，それらの因子が複雑に絡んでいて，主たる原因を特定しづらい。しかし耐熱性が低く，容易に熱劣化するものは，確実にハンダ耐熱性が悪い。したがって最大の因子は耐熱性（Tg）と言える。

一方，封止材においては，特に吸湿性が重要な因子である。ハンダ処理によって吸湿水分が，急激に気化膨脹して発生する応力が，密着力を超えた場合に界面剥離が発生し，それが強度を超えた場合にクラックに至る。図 2-7 に封止材のクラック発生メカニズムと，各因子とクラック発生率との関係を示す[10]。

したがってこの問題の解決方法は，加熱劣化を防ぐ，高耐熱化と低吸湿化である。後者に対しては，エポキシ樹脂自体を低吸湿化する直接的方法と，無機充填材を高充填化する間接的方法がある。間接的方法の実現には，エポキシ樹脂を低粘度化が求められる。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は，封止材，アンダーフィル材，ダイアタッチ材，コア材であり，それらが改良すべき物性は，流動性と吸湿性と耐熱性である。これらの物性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，低粘度，低吸湿性，高耐熱性（高 Tg）と考えた。



出典：SONY, http://www.sony.co.jp/Products/SC-HP/tec/catalog/pdf/qr_5.pdf

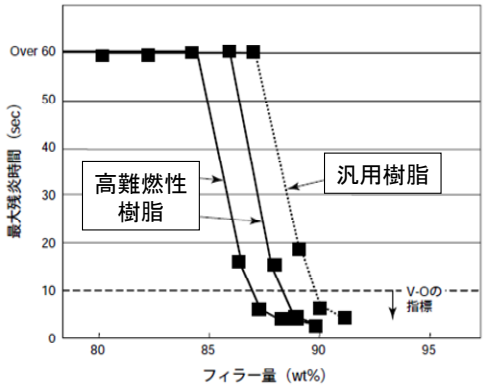
Figure 2-7　PKG crack mechanism, and relation between properties factors and incidence rate

[G] ハロゲンフリー対応性の改良

この問題は二つに分類される。ひとつは難燃性に関する問題で，もうひとつは不純物塩素に関する問題である。難燃性の改良策は，エポキシ樹脂自体の難燃性向上，および無機充填材の高充填率化である。後者を具現化するには，エポキシ樹脂の低粘度化が必須条件となる。

不純物塩素は，エピクロルヒドリンをエポキシ化剤として用いるエポキシ樹脂にとっては宿命的な問題である。高純度化するためには，過去，特殊な合成技術や物理的な塩素除去技術の適用が試されてきた。その結果，業界規制値である全塩素 900ppm 以下，に対する対策は既にある程度確立されている。しかし全てのエポキシ樹脂の種類に対応する技術ではない。さらには将来，さらに厳しい規制が課せられる可能性もあるため，より優れた高純度化技術の開発が求められる。図 2-8 に高難燃性樹脂と無機充填材の高充填率化の効果に関する最近の報告例を示す[1]。

したがってまとめると，この問題に関連する絶縁部材は，封止材，アンダーフィル材，ダイアタッチ材，コア材であり，それらが改良すべき物性は，臭素問題に関しては難燃性，塩素問題に関しては純度である。これらの物性の改良に必要なエポキシ樹脂の機能は，前者に対しては，低粘度と高難燃性，後者に対しては高純度化（低不純物塩素化）である。



出典：松下電工技報（2004年2月号，pp. 62）

Figure 2-8 Effect of better flame-retardant resins and higher filler loading on UL94 test (max. flaming time)

2.3　エポキシ樹脂の分子構造と物性に関する基礎研究

1. 本研究の目的

本研究の目的は，本研究の高度な目標を達成するため必要なエポキシ樹脂の基礎物性指針を構築することである。得られた基礎物性指針は，目標機能を付与された新規エポキシ樹脂の分子設計の基礎となる。そのためにはエポキシ樹脂の分子構造と物性の関係を十分に理解しなければならないと考えた。このような基礎研究は，過去にも例はあるが，BGAパッケージ絶縁部材の性能に強い影響を与える物性項目に特化した例は多くない，と認識している[11]。

さらに本研究によって，各々の物性項目に強い影響を与える分子構造因子を特定することができ，その構造因子の変化量と物性変動量の関係もある程度定量的に理解できると考えた。それらの情報は，新規エポキシ樹脂の分子設計の精度向上に有用に機能すると考えた。

2. 本研究の方法

本研究では種々の代表的な既存エポキシ樹脂を検討材料として選んだ。特に分子構造が顕著に異なる種類，分子構造因子を容易に調整しやすい種類を厳選した。また本研究で検討する物性項目は，BGA パッケージ用絶縁部材が要求する機能に直結すると考えられる下記の 6 項目を選択した。

① 流動性（軟化点と粘度）
② 硬化性
③ 耐熱性（ガラス転移温度）
④ 吸湿性
⑤ 誘電特性
⑥ 難燃性

経験的な根拠に基づき，事前に抽出した構造因子と物性との関係を定量的に把握できるような実験方法を設計して検討した。

３．実 験

3.1　材料

3.1.1　評価用エポキシ樹脂

本研究の各種評価に用いたエポキシ樹脂を以下に挙げる。いずれも代表的な市販エポキシ樹脂，あるいは従来技術を用いた試作品の中から適宜選択した。

BPA 型としては，液状 BPA 型エポキシ樹脂（E-BPA：ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 850S，エポキシ当量 188g/eq.）と，分子量が異なる３種類の固形 BPA 型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 1055，エポキシ当量 450g/eq.，同 2055，エポキシ当量 650g/eq.，同 4055，エポキシ当量 900g/eq.）を用いた。

１分子中に平均して２個よりも多いエポキシ基を含有する多官能型エポキシ樹脂としては，分子量が異なるフェノールノボラック型エポキシ樹脂３種類（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-740，半固形，エポキシ当量 185g/eq.，同 N-770，軟化点 72℃，エポキシ当量 191g/eq.，同 N-775，軟化点 75℃，エポキシ当量 192g/eq.），および同ように分子量が異なるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂５種類（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-655，軟化点 58℃，エポキシ当量 200g/eq.，N-665，軟化点 67℃，エポキシ当量 203g/eq.，N-670，軟化点 72℃，エポキシ当量 204g/eq.，N-673，軟化点 75℃，エポキシ当量 210g/eq.，N-680，軟化点 83℃，エポキシ当量 212g/eq.）を用いた。

特殊骨格型のナフタレン型エポキシ樹脂としては，１，６－ジヒドロキシナフタレン（1,6-DHN）型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON HP-4032，エポキシ当量 161g/eq.）と，β-メチルエピクロルヒドリン型の 1,6-DHN 型エポキシ樹脂の２種類を使用した。また実質的に分子中の全ての水酸基をアセチル化した変性 BPA エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，試作品，エポキシ当量 480g/eq.）も用いた。

各種アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂として，全てＤＩＣ株式会社製の試作品である次の合計６種類のエポキシ化合物を用いた。パラターシャリーブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（E-PTBP，軟化点 67℃，エポキシ当量 291g/eq.），パラオクチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（E-POP，軟化点 62℃，エポキシ当量 356g/eq.）パラドデシルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（E-PDP，軟化点 42℃，エポキシ当量 466g/eq.），パラクミルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（E-PCP，軟化点 54℃，エポキシ当量 359g/eq.），オルソセカンダリーブチルフェノールノボラック型エポキシ

樹脂（E-OSBP，軟化点 38℃，エポキシ当量 281g/eq.），オルソターシャリーブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（E-OTBP，軟化点 96℃，エポキシ当量 497g/eq.）。またこれらの平均官能基数は約３に統一されている。

高親水性エポキシ樹脂として，４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，試作品，融点 185℃，エポキシ当量 184g/eq.）を用いた。

高芳香族性エポキシ樹脂として，フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，試作品，軟化点 60℃，エポキシ当量 252g/eq.），ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製，試作品，軟化点 61℃，エポキシ当量 288g/eq.）を用いた。

ところで全てのエポキシ樹脂は，精製等の処理を施さないでそのまま用いられた。

3.1.2　評価用硬化剤

エポキシ樹脂用硬化剤には，市販エポキシ樹脂用硬化剤の代表格３種類，つまり酸無水物系，イミダゾール系化合物，フェノール樹脂系を使用した。

酸無水物系には，テトラヒドロフタル酸無水物（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON B-570，酸無水物当量 165g/eq.），イミダゾール系には２－エチル－４－メチルイミダゾール（2E4MZ，四国化成株式会社製），フェノール樹脂には，フェノールノボラック樹脂（ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，軟化点 80℃，水酸基当量 104g/eq.）を精製しないでそのまま用いた。

また高芳香族性フェノール系硬化剤として，フェノールアラルキル樹脂（明和化成株式会社製，商品名：MEH-7800，軟化点 73℃，水酸基当量 175g/eq.）とビフェニルアラルキル樹脂（明和化成株式会社製，商品名：MEH-7851，軟化点 75℃，水酸基当量 210g/eq.）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.3　樹脂組成物調製用の材料

硬化触媒としては，エポキシ樹脂用で一般な３級アミン化合物とリン系化合物の２種類を使用した。３級アミン化合物としては，ベンジルジメチルアミン（BDMA，和光純薬株式会社製，試薬）を酸無水物硬化剤系に対して使用した。またリン系化合物としては，トリフェニルフォスフィン（TPP，和光純薬株式会社製，試薬）をフェノールノボラック樹脂硬化系に対して使用した。

難燃性の試験に対しては，無機充填材として溶融球状シリカ（マイクロン株式会社製，製品名：HALIMIC S-COL）を，硬化物全体重量に対して 80 重量%を配合した。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

エポキシ樹脂の分子量測定には，ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC，東ソー株式会社，商品名：HLC－8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）を用いた。

3.2.2　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

各種エポキシ樹脂の溶融粘度測定用に，ICI 粘度計（東洋工業株式会社製，ーンプレート型粘度計，商品名： CV-1S）を用いた。また軟化点測定には，株式会社メイテック製，環球式自動軟化点試験器，商品名：ASP-M4SP）を用いた。

3.2.3　樹脂組成物評価用の装置

樹脂組成物の硬化性をゲルタイムとイオン粘度変化を測定することによって評価した。ゲルタイム測定には，電熱鉄板（キュアプレート）を用いた。またイオン粘度変化の測定には，誘電体特性分析装置（Micromet Instrument 社製，商品名：ICAM-2000 Cure Analyzer）を用いた。

3.2.4　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性評価には，粘弾性測定装置(DMA，レオメトリック株式会社製，固体粘弾性測定装置：商品名 RSA 株式会社）を用いた。また誘電特性（誘電率，誘電正接）評価には，誘電特性評価器（アジレントテクノロジー株式会社製，商品名：4291B）を用いた。

3.3　評価材料の作製

3.3.1　樹脂組成物の調製方法

各種エポキシ樹脂と硬化剤との配合物である樹脂組成物の調製方法を次ぎに述べる。酸無水物硬化剤系の場合は，エポキシ樹脂と酸無水物をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して，50℃で均一混合した。そこに硬化触媒として，BDMA を組成物重量に対して，0.8 重量%添加して，激しく均一混合した後に，真空脱法処理をおこなって，評価用の樹脂組成物を得た。一方，イミダゾール硬化剤系の場合は，エポキシ樹脂に対して２重量%の 2E4MZ を，150℃の溶融状態で添加し，激しく均一攪拌した後に，素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。フェノール樹脂硬化剤系の場合は，エポキシ樹脂と硬

化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して，150℃の溶融状態で均一混合させた。そこに硬化触媒としてTPPを樹脂組成物に対して１重量%添加して，激しく均一攪拌した後に，素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

3.3.2　硬化物試験片の作製方法

評価用硬化物試験片を作製する手順を以下に述べる。酸無水物硬化剤系の場合は，得られた樹脂組成物を離型剤塗布した隙間３㎜のガラス製注型枠に注ぎ込み，それを 110℃で３時間，さらに 165℃で２時間の条件で加熱硬化させて，評価用試験片を得た。またイミダゾール硬化系の場合は，得られた樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠を用いて，175℃で10分間の加熱条件でプレス成形し，枠から抜き出した後に，さらに150℃で２時間の後硬化させて，評価用試験片を得た。フェノール樹脂硬化系の場合は，上記の樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠を用いて175℃で10分間のプレス成形し，枠から抜き出した後に，さらに175℃で５時間の条件で後硬化させて，評価用試験片を得た。

得られた各々の硬化物は，各評価項目用に次のサイズに切り出して，それぞれの評価用試験片とした。粘弾性(DMA) 測定用：3.0㎜×5.0㎜×54.0㎜，吸湿率測定用：3.0㎜×25.0㎜×75.0㎜，誘電特性測定用：3.0㎜×50.0㎜×50.0㎜とした。

3.4　評価

3.4.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂の樹脂性状を以下のような方法で評価した。まずエポキシ樹脂中のエポキシ基濃度は，過塩素酸法によってエポキシ当量を測定することによって定量した。また融点の測定には，示差熱走査熱量計（DSC，昇温速度３℃/分）を用いた。また流動性は，コーンプレート型粘度計（ICI粘度形，測定温度175℃）を用いて溶融粘度を測定した。また分子量および分子量分布の評価には，上記のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて，ポリスチレン換算の分子量を測定することによって実施した。

3.4.2　樹脂組成物の物性評価方法

調製した樹脂組成物の硬化性をゲルタイムとイオン粘度計を用いて評価した。ゲルタイムは175℃に加熱したキュアプレート上で10gの配合物を，テフロン棒を用いて練り，樹脂のタック性が失われるまでの時間を測定した。また17

5℃における連続的な硬化挙動を，誘電体特性分析装置を用いてイオン粘度の変化として評価した。

3.4.3　硬化物物性の評価方法

耐熱性の評価には，上記の粘弾性測定装置（DMA）を用いて測定した Tg を用いた。DMA の測定には，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件を用いた。また Tg は tanδピーク温度とした。吸湿率については，上記の恒温恒湿装置内で 85℃/85%RH の吸湿条件で 300 時間キ吸湿させた後の重量増加率から計算した。誘電特性（誘電率，誘電正接）は，上記の誘電特性評価器を用いて，25℃の温度，100MHz の周波数の条件で測定した。難燃性は UL-94 試験方法に準拠して測定（n=10）し，その消炎時間の合計，および最大燃焼時間から難燃性クラスを判断した。

4. 結果と考察

① 流動性（軟化点と粘度）

[1] はじめに

エポキシ樹脂の流動性は，成形性，作業性，保存安定性，配合設計の自由度などに大きく関わる重要な物性である。BGA パッケージ用絶縁部材においては，流動性が悪いエポキシ樹脂は，様々な不良の原因となる。例えば前述のように，封止材ではワイアスィープ不良，サブストレート基板では含浸性不良などが発生する。一方で低粘度エポキシ樹脂を用いると，無機充填材の充填率を高められるため，信頼性向上に寄与する。また配合設計の自由度も高まられるため，各種の機能性添加剤の配合率を上げることができる。また高軟化点エポキシ樹脂は，保管中の耐ブロッキング性が優れる樹脂組成物を提供できるので，作業性の面で有利に作用する[12-15]。

[2] 実験

エポキシ樹脂の流動性に強い影響を与える構造因子として，分子量と水酸基濃度を抽出した。これらの構造因子の影響を定量的に検討するための実験方法を設計した。

a) 分子量の影響検討

分子量が異なる BPA 型と ECN 型エポキシ樹脂の軟化点と粘度を測定し，数平均分子量と流動性の関係を検討した。

b) 水酸基濃度の影響検討

水酸基がアセチル化され，水酸基濃度を実質的に持たない変性 BPA 型エポキシ樹脂を用意し，それと水酸基を一定濃度含有する一般的な BPA 型に関して，それらの流動性を比較評価した。

[3] 結果と考察

a) 分子量の影響検討

図 2-9 と図 2-10 に示すように，BPA 型および ECN 型エポキシ樹脂において，分子量と軟化点，および分子量と溶融粘度の間に，正比例的な関係が認められた。この現象は，分子質量の増大とともに起きる運動量の低下に起因するが，分子鎖どうしの絡み合いも影響している可能性がある。

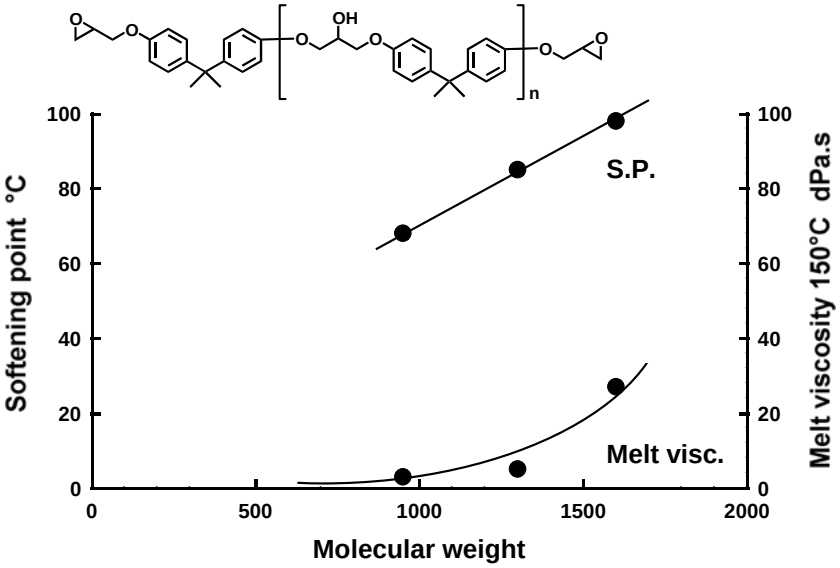


Figure 2-9 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on BPA type epoxy resins

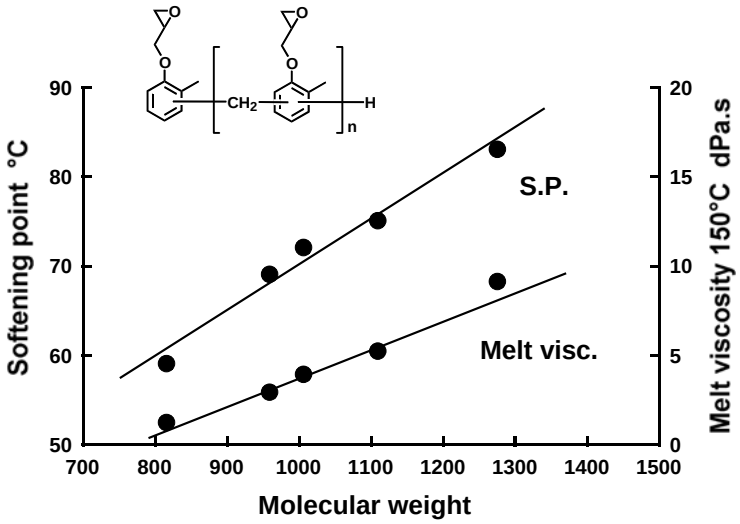


Figure 2-10 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on ECN type epoxy resins

また分子量と粘度の関係では，ECN 型では直線関係が観察され，BPA 型は指数関数的な曲線関係が観察された。後者については，２官能繰り返し構造型に特有な水素結合の影響が考えられる。また ECN 型は分子量増加とともにエポキシ基数の増加を伴うが，経験的にエポキシ基数の増加は，軟化点と粘度の増大を助長することが分かっている。

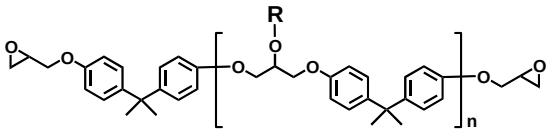
b）水酸基濃度の影響検討

アセチル変性エポキシ樹脂は，分子中の水酸基をアセチル化された BPA を基本骨格とするエポキシ樹脂である。図 2-11 に示すように，同分子量の BPA 型と比較すると，水酸基が失活されたアセチル変性型の方が，軟化点，粘度ともに大幅に低い。このことからエポキシ樹脂では，分子中の水酸基間で発生する水素結合が，粘性に強く影響している可能性が示唆された[16]。

[4] 結 論

これらの検討の結果，エポキシ樹脂の分子構造と流動性には，次のような関係が確認できた。

1）エポキシ樹脂の流動性に強く影響する構造因子は分子量である。
2）エポキシ樹脂の分子量は，軟化点と粘度に対する最大の影響因子であり，それの増加に伴って，軟化点と粘度は増加する。
3）多官能型の場合，分子量増加はエポキシ基数増加を伴うので，軟化点と粘度の増大を助長する。
4）エポキシ樹脂中の水酸基は，流動性に無視できない影響を与える。水酸基間に発生する水素結合の作用が大きくなると，エポキシ樹脂の軟化点と粘度が増加する。



R	M.W.	S.P. °C	Viscosity * mPa.s
- H	1,800	64	470
—C(=O)—CH3	1,800	52	380

* Viscosity : 40wt.% Buthylcarbitol solution, 25°C

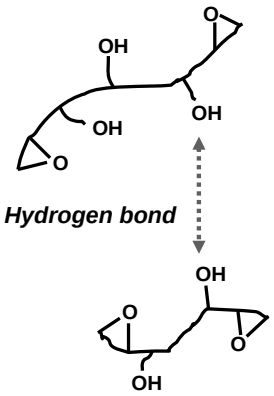


Figure 2-11 Effect of hydrogen bond between hydroxyl groups in epoxy resin structure on softening point and viscosity of acetyl modified BPA type epoxy resin

② 硬化性

[1] はじめに

エポキシ樹脂の硬化性は，成形性，作業性，生産性などに大きく関わる重要な物性である。BGA パッケージ用絶縁部材においては，硬化性の改良によって，生産性や得られる物性に大きな効果が現れる。

最近では生産性の向上を目的に，封止工程やプレス成形工程の短時間化が図られる。また熱エネルギー節減や金属酸化を防ぐために，硬化温度の低下も望まれる。さらに硬化性が悪いものは，硬化不良に因る物性低下が発生しやすい。そのため速硬化性エポキシ樹脂の開発要求が益々高まっている[12-15]。

[2] 実験

エポキシ樹脂の硬化性に強い影響を与える構造因子として，立体障害，官能基濃度，官能基数（核体数），水酸基濃度の４つの因子に注目した。これらの構造因子の影響を定量的に検討できる実験方法を以下のように設計した。

c）立体障害の影響検討

BPA 型とナフタレン型エポキシ樹脂のゲルタイムを，比較検討した。ナフタレン型を選定した理由は，立体障害が小さい平面構造を有するからである。さらにエポキシ基中の立体障害の影響を検討するために，β-メチルエピクロルヒドリン型ナフタレン型エポキシ樹脂を検討材料に用いた。

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

エポキシ基濃度が異なる２種類の BPA 型エポキシ樹脂の硬化挙動（増粘カーブ）を測定して，それらを比較検討した。

e）エポキシ基（官能基）数の影響検討

１分子中の平均官能基数（核体数）が異なる３種類のフェノールノボラック型エポキシ樹脂の硬化挙動（増粘カーブ）を測定して，比較検討した。

b）水酸基濃度の影響検討

BPA 型エポキシ樹脂中の水酸基濃度と硬化性の関係を調べるために，官能基濃度が同等で，水酸基濃度が異なる２種類の BPA 型エポキシ樹脂の硬化性を比較評価した。検討したエポキシ樹脂は，一般液状型（理論構造純度 85 重量%）と，それを分子蒸留して理論構造純度を 99 重量%まで精製した高純度型の２種類である。

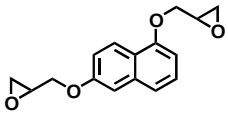
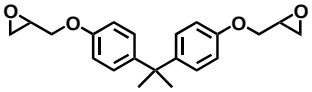
[3] 結果と考察

c）立体障害の影響検討

硬化性に対する立体障害の影響を検討するために，平面構造をもつナフタレン型エポキシ樹脂と，BPA 型の硬化性を比較評価した。その結果，図 2-12 に示すようにナフタレン型は,BPA 型よりも明らかに速い硬化性を示した。

その理由を次のように考察した。BPA 骨格の２つのベンゼンは，イソプロピリデン結合を中心にして屈曲して捻れた位置関係にある。その立体障害のために，硬化剤のエポキシ基への求核攻撃が大きく阻害されている。一方，ナフタレン骨格は，図 2-13 で表されるように，立体障害の小さい平面構造であるために，硬化性の阻害が BPA 型と比較して，遙かに小さいと考えられる。

上記の実験は，主骨格の立体障害の影響調査のために実施されたが，別の側面からの検討として，官能基により近い位置の立体障害の影響を検討する実験をおこなった。この実験にはメチル基が置換されたエポキシ基を有するナフタレン型エポキシ樹脂が用いられた。その結果，図 2-14 に示すように，このエポキシ樹脂は，無置換型エポキシ基をもつ同じナフタレン型よりも，有意に低い硬化性を示した。この現象は官能基近傍のメチル基の立体障害の影響に因ると考察した[17,18]。

Epoxy resin	Gel time sec. Acid-anhydride *	Imidazole **
	321	63
	605	230

* Acid-anhydride	• Hardener	: Acid-anhydride (MeTHPA) Stoichiometric ratio
	• Accelerator	: BDMA 0.8 phr
	• Curing temperature	: 121°C
** Imidazole	• Hardener	: 2E4MZ 2.0phr
	• Curing temperature	: 150°C

Figure 2-12 Comparison of gel time between BPA and Naphthalene type epoxy resins

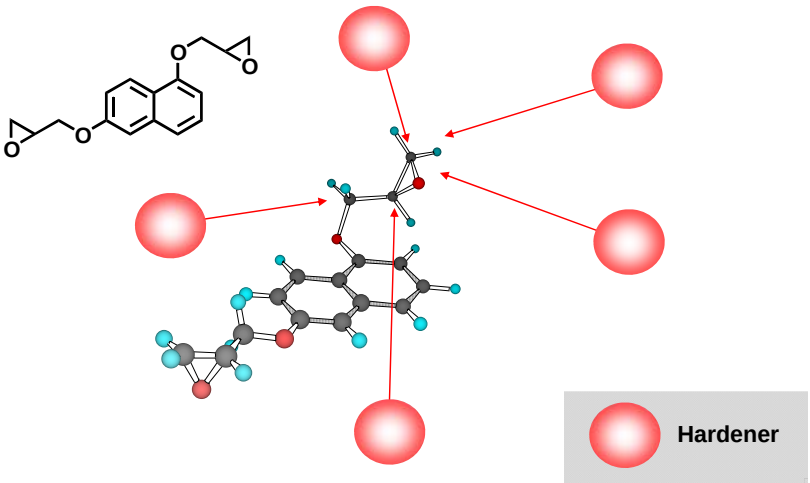
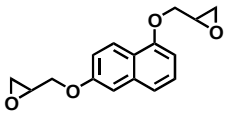
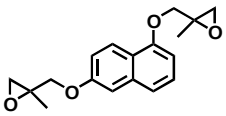


Figure 2-13 Three-dimensional structure model of Naphthalene type epoxy resin with smaller steric hindrance because of its plane skeleton

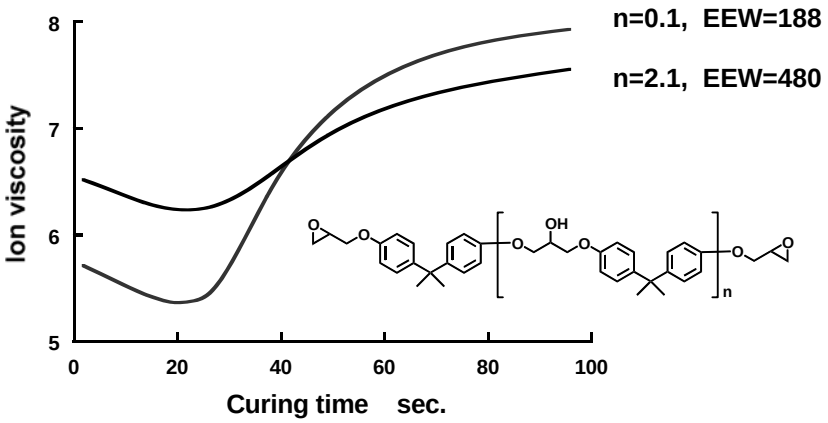
Epoxy resin	Gel time sec.
	58
	85

- Hardener : Phenol novolac resin Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing temperature : 175°C

Figure 2-14 Effect of substituted group in epoxy group on curability of Naphthalene type epoxy resins

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

硬化反応はエポキシ基と硬化剤中の活性水素基の反応であるから，反応確率論に則って考えれば，エポキシ基濃度がそれに対する支配因子である。それを実験で確認するため，エポキシ基濃度が異なる（分子量の異なる）２種類の BPA 型エポキシ樹脂の硬化挙動（イオン粘度変化）を比較評価した。その結果，図 2-15 に示すように，高エポキシ基濃度の方が，硬化性が優れることが確認できた。



- Hardener : Phenol novolac resin Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing temperature : 175°C

Figure 2-15 Effect of epoxy group content on curability of BPA type epoxy resins

e）エポキシ基（官能基）数の影響検討

多官能型エポキシ樹脂においては，官能基数（１分子あたりの平均エポキシ基数，核体数）が，硬化性に大きな影響を与えることを，経験上，多く経験してきた。それを確認するために，官能基数が異なる３種類のフェノールノボラック型の硬化性を比較評価した。その結果，図 2-16 に示すように，官能基数が高いものほど，増粘速度が高まることが確認できた。

官能基数の増加によって，増粘速度が増大したが，これは反応速度論では説明しづらい現象である。何故ならば，官能基数が増加するほど，立体障害の影響を強く受けやすくなるからである。逆に分子鎖内部付近の官能基が増加するので，反応速度の低下も懸念される。実測された増粘速度の増大現象は，官能基数が高いもの（分子量が大きいもの）ほど，分子量の増大速度が大きくなったためと考えた。例えば，３官能（３核体）型と５官能（５核体）型のノボラック型をモデルとして考えると，それぞれ１個のエポキシ基が反応した場合，３官能型は６核体化するが，５官能型は１０核体化する。したがって同じ官能基反応率でも，官能基数が大きいほど分子量の増大速度が大きくなる。したがって増粘挙動評価では，見かけ硬化性が速くなったように観察されるものと考察した。

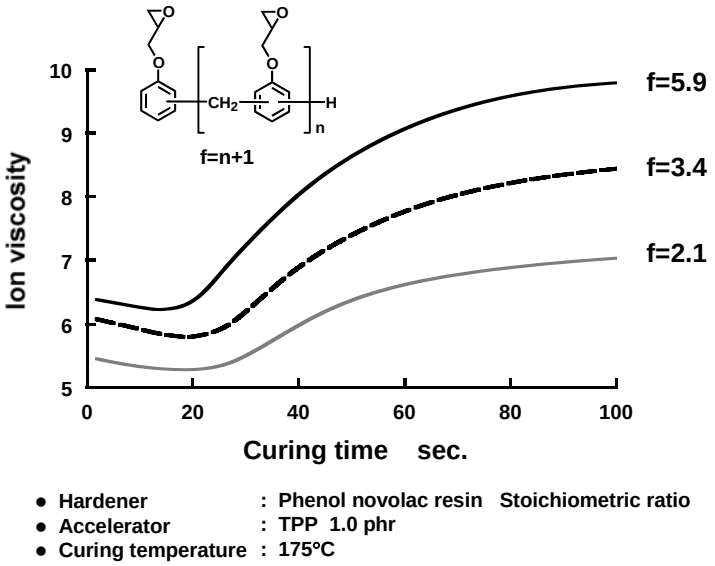


Figure 2-16 Effect of functionalities on curability of phenol novolac type epoxy resins

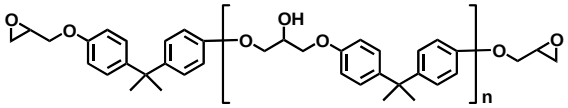
b）水酸基濃度の影響検討

過去の実験経験は，エポキシ樹脂中の水酸基がもつ硬化性への影響を示唆していた。一般的なエポキシ樹脂中には，必ずアルコール性水酸基が含まれている。この水酸基には幾つかの種類がある。例えば，エポキシ化反応中に生成エポキシ基と未反応フェノール性水酸基が反応して生成する水酸基（水酸基Ａ），またエピクロルヒドリンが水和されて生成するグリシドールとフェノール性水酸基との反応で生成するα-グリコール基と呼ばれる隣接ジオール水酸基（水酸基Ｂ）などがある。この２種類の水酸基に関して，その濃度と硬化性との関係を検討した。

まず水酸基Ａの影響を調べるために，水酸基濃度が異なる一般型と高純度型の２種類の液状 BPA 型エポキシ樹脂の硬化性を比較評価した。一般型中の水酸基濃度は約 6,000ppm であり，高純度型は約 400ppm である。一方でエポキシ基濃度に関しては，高純度型の方が一般型よりも約 10%高い。その２種類のエポキシ樹脂の硬化性を比較した結果を図 2-17 に示す。これから分かるように，一般型は低官能基濃度にもかかわらず，高純度型よりも優れた硬化性を示した。この結果は，水酸基が有する硬化性促進機能を示唆したものであった。

次ぎに水酸基Ｂの影響を調べた。この実験にはエポキシ基濃度が同じで，水酸基Ｂの濃度が調整された３種類の液状 BPA 型エポキシ樹脂が用いられ，水酸基Ｂ濃度と硬化性の関係を検討した。その結果を図 2-18 に示す。このように水酸基Ｂ濃度の増加とともに，硬化性が向上した。すなわちこの実験においても，水酸基の有する硬化性促進機能を確認することができた。

水酸基の硬化性促進機能の発現理由を次のように考察した。水酸基はエポキシ基中の酸素原子にプロトン供与的に作用するために，その酸素原子がエポキシ基中の結合炭素原子を電子吸引化する。それによって硬化剤の求核性を助長すると考えられる[19]。



n	OH content ppm	Gel time sec.
0.0	400	230
0.1	6,000	130

- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing temperature : 150°C

Figure 2-17 Effect of hydroxyl group content on curability of BPA type epoxy resins

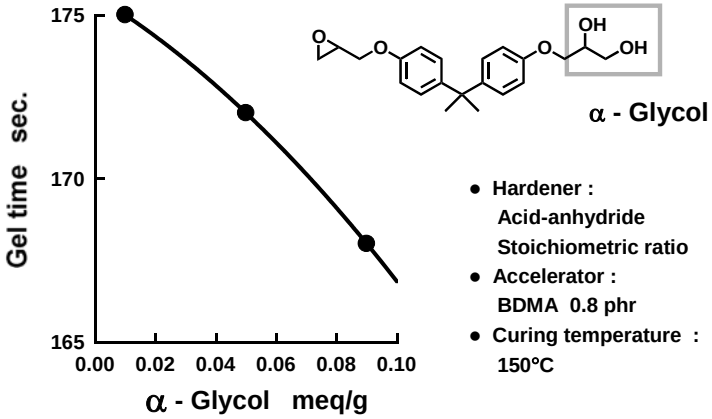


Figure 2-18 Effect of α - Glycol content on curability of BPA type epoxy resins

［4］結論

以上の結果，エポキシ樹脂の分子構造と硬化性には，以下のような関係があることを確認した。

1）硬化性に強い影響を与える構造因子は，立体障害（構造），エポキシ基濃度（官能基濃度），エポキシ基数（官能基数），水酸基（濃度）である

2）エポキシ近傍の立体障害構造は，硬化性を阻害する。

3）エポキシ基（官能基）濃度が増加すると，反応速度論に則り，硬化性が向上する。
4）エポキシ基（官能基）数が増加すると，分子量の増大速度が高まり，見かけの硬化性（増粘挙動）が向上する。
5）水酸基は硬化性促進機能をもつ。水酸基濃度の増加にしたがって，硬化性が向上する。

③ 耐熱性

[1] はじめに

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性は，ハンダ付け工程での短期的な信頼性，および高温放置時の長期信頼性などに大きく関わる重要な物性である。特に近年は鉛フリーハンダ化によってハンダ処理温度が高まる傾向にあり，またデバイス構造の微細化に伴って，温度変化に対する寸法安定性への要求が高まっているため，耐熱性は益々重要な物性となっている。

[2] 実験

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性に強い影響を与える構造因子として，剛直性，エポキシ基（官能基）濃度，エポキシ基（官能基）数の３つの因子に注目した。これらの構造因子の影響を定量的に検討できる実験方法を次のように設計した。

f）剛直性の影響検討

ナフタレン型（1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂）と，BPA 型，BPF 型エポキシ樹脂の硬化物を作製し，それのガラス転移温度（Tg）を測定して比較評価した。

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

エポキシ基（官能基）濃度が異なる２種類の BPA 型エポキシ樹脂の硬化物を作製し，それぞれの Tg を比較検討した。

e）エポキシ基（官能基）数の影響検討

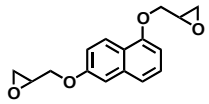
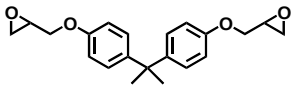
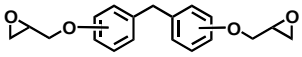
１分子当たりの平均エポキシ基（官能基）数が異なる４種類のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN 型）の硬化物 Tg を測定し，エポキシ基数と耐熱性の関係を評価した。

[3] 結果と考察

f）剛直性の影響検討

剛直骨格としてナフタレン骨格に注目し，それを主骨格として含有するエポキシ樹脂と，BPA 型および BPF 型エポキシ樹脂の硬化物の Tg を比較評価した。その結果を図 2-19 に示す。この結果からわかるとおり，BPA 型および BPF 型よりも高い Tg を示した。特にイミダゾール硬化系では，200℃を大きく超える Tg が得られた。また BPA 型と BPF 型の比較では，BPA 型の Tg の方が高かった。

ナフタレン型の高耐熱性の原因は，主骨格の剛直性の寄与と考えられる。一方でエポキシ基（官能基）濃度とエポキシ基（官能基）数が高い（BPF 型は３核体以上の成分を約 10％含有する）BPF 型よりも，意外にも BPA 型の方が高い耐熱性を示した原因も，BPA 骨格の相対的に高い剛直性に因ると考えられる。BPA 型構造中のイソプロピリデン基は，ベンゼン環の分子運動を強く阻害するため，熱時のミクロブラウン運動が抑制される。さらには BPF 型中のメチレン基のベンゼン環への結合部位は，３種類（p 位-p 位，p 位-o 位，o 位-o 位）で構成されており，乱雑的で対称性が低い。それに対して BPA 型は，ベンゼン環結合基であるイソプロピリデン基の全てが p 位-p 位結合であるので，対称性が高く，立体配座の規則性が BPF 型よりも高い。したがってその効果によって，BPA 型の方が優れた耐熱性を示すと考察した。

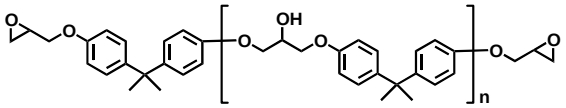
Epoxy resin	Tg °C Acid-anhydride *	Imidazole **
	170	219
	152	183
	142	153

* Acid-anhydride	● Hardener	: MeTHPA, Stoichiometric ratio
	● Accelerator	: BDMA 0.8 phr
	● Curing schedule	: 110°C/3hr+ 165°C/2hr
** Imidazole	● Hardener	: 2E4MZ 2.0phr
	● Curing schedule	: 150°C/2hr

Figure 2-19 Comparison of cured resin Tg of between Naphthalene, BPA and BPF type epoxy resins

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

一般的に架橋ポリマーの架橋密度は，官能基濃度と官能基数が主な支配因子となる。そこでエポキシ基（官能基）濃度の影響を調べるために，架橋密度が異なる２種類の BPA 型硬化物の Tg を比較評価した。その結果を図 2-20 に示す。これから分かるように，約 2.5 倍の官能基濃度をもつ方が相応に高い Tg を示した。これは架橋密度の増加に起因することは明かである。



n	E.E.W. g/eq.	Tg °C Phenol novolac *	Tg °C Imidazole **
0.1	188	145	183
2.2	480	120	130

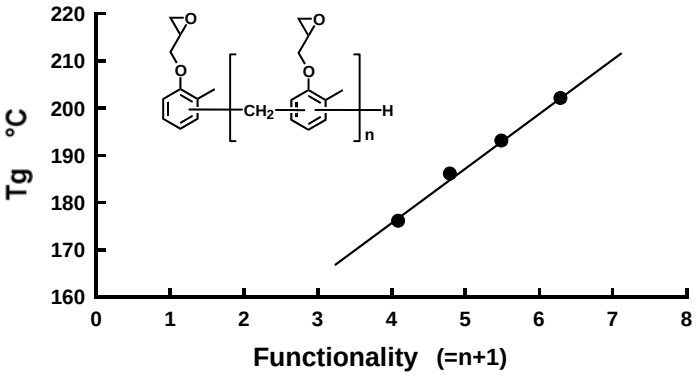
* Phenol novolac
- Hardener : Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr

** Imidazole
- Hardener : 2E4MZ 2.0phr
- Curing schedule : 150°C/2hr

Figure 2-20 Comparison of cure resins Tg between two BPA type epoxy resins with different content of epoxy group

e）エポキシ基（官能基）数の影響検討

エポキシ基（官能基）数が異なる４種類の ECN 型の硬化物の Tg を測定し，官能基数と Tg の関係を評価した。その結果を図 2-21 に示す。この結果，官能基数の増加にしたがって，Tg の直線的な上昇が観察された。これも架橋密度の増加に因ることは明かである。



- Hardener : Phenol novolac resin Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5 hr

Figure 2-21 Relation between functionalities and cure resin Tg on cresol novolac type epoxy resins

［4］結論

以上の検討の結果，エポキシ樹脂の分子構造と耐熱性には，以下のような関係があることが確認できた。

1）耐熱性に強い影響を与える構造因子は，主骨格の剛直性，官能基濃度，官能基数（核体数）である。
2）エポキシ樹脂中の主骨格の剛直性は，高耐熱化に寄与する。
3）立体配座を制約する構造的特徴，つまり結節基の立体障害や対称性の作用も高耐熱化に寄与する。
4）エポキシ基（官能基）濃度の増加は，架橋密度を高め，高耐熱化に寄与する。
5）エポキシ基（官能基）数の増加は，架橋密度を高め，高耐熱化に寄与する。

③ 吸湿性

［1］はじめに

エポキシ樹脂硬化物の吸湿性は，デバイスの信頼性や生産工程での不良発生に関わる重要な物性である。封止材やプリント配線基板などに吸湿した水分は，金属配線の腐食などの原因になる他，ハンダ処理工程では，それが急激に気化膨脹して，クラックや剥離の不良を起こす。BGA パッケージにおいては，特に配線の微細化や鉛フリーハンダ化などの技術革新が進んでいるために，益々，吸湿性の問題が深刻化している。

［2］実験

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性に強い影響を与える構造因子として，親水性基に注目した。エポキシ樹脂中に存在する親水基だけでなく，硬化反応で生成する水酸基の発生源であるエポキシ基に特に注目した。これらの構造因子の影響を定量的に検討できる実験方法を次のように設計した。

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

エポキシ基濃度が異なり，かつ含有水酸基濃度が無視できる類似構造エポキシ樹脂群として，上記の実験項記載の６種類の各種アルキルフェノール型エポキシ樹脂を用意した。この６種類のエポキシ樹脂の硬化物を作製し，それの吸湿率を測定して，エポキシ基濃度，および硬化物中の水酸基濃度と吸湿率の関係を定量的に評価した。

g）（水酸基以外の）親水性基の影響検討

高親水性基を有するエポキシ樹脂として，ジヒドロキシベンゾフェノン型エポキシ樹脂を用意した。それと BPA 型の硬化物吸湿率を比較評価した。

[3] 結果と考察

d）エポキシ基（官能基）濃度の影響

エポキシ樹脂はフェノール系やアミン系などの活性水素を有する硬化剤と反応した場合，エポキシ基と活性水素の反応によって，硬化物中にエポキシ基１個から水酸基１個の割合で水酸基が生成する。水酸基は親水性基であるため，それが硬化物の吸湿性に対する支配因子であると言われている。

吸湿性とエポキシ基濃度，および硬化物中の水酸基濃度と吸湿率との関係を定量的に検討するためには，類似の構造を有し，エポキシ基濃度が異なるエポキシ樹脂を用意する必要があった。そのためにアルキル基の種類が異なる合計６種類のアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂（図 2-22）を用意した。これらのエポキシ樹脂を用いることによって，硬化物中の水酸基濃度が異なる試料を得ることができた。

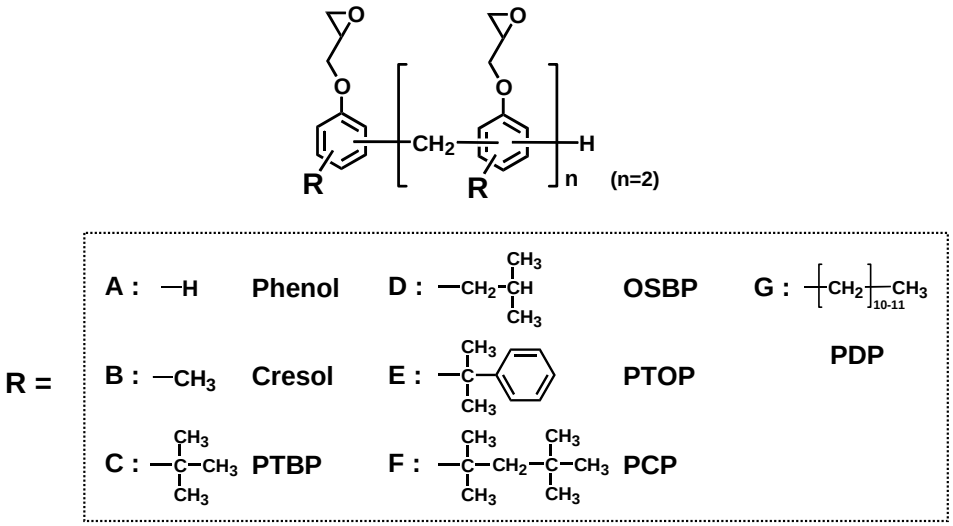


Figure 2-22 Chemical structures of various alkyl phenol novolac type epoxy resins used for evaluations of moisture absorbing and dielectric properties

図 2-23 のグラフは，エポキシ当量と硬化物吸湿率の関係を表したものである。これから分かるように，エポキシ当量の増加，つまりエポキシ基濃度の減少にしたがって，顕著な吸湿率の低下が確認できた。そのグラフの横軸を変換して，硬化物中の水酸基濃度と吸湿率の関係を見たのが，図 2-24 のグラフである。このグラフから分かるように，水酸基濃度と吸湿率には，正の関係が認められた。つまり水酸基濃度の増加とともに，吸湿率も増加した。

この実験から，エポキシ樹脂中のエポキシ基濃度が，硬化物吸湿率に対して，大きな影響を与える因子であることを実証できた[20-26]。

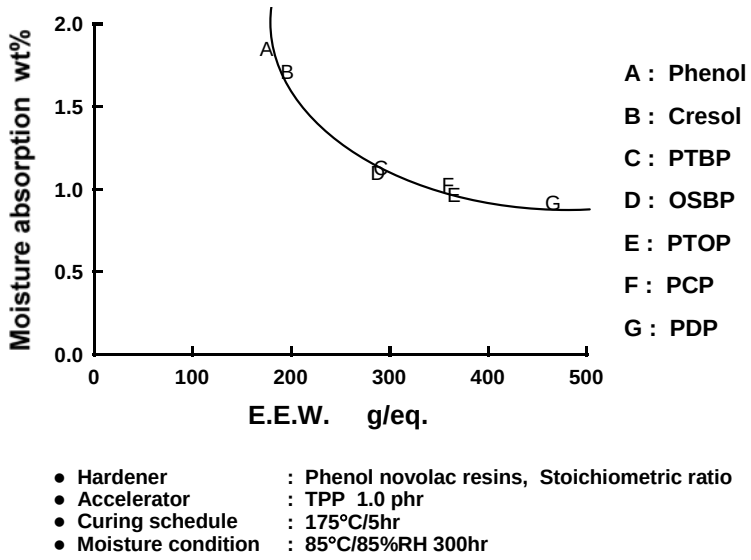


Figure 2-23 Relation between E.E.W. and moisture absorption of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

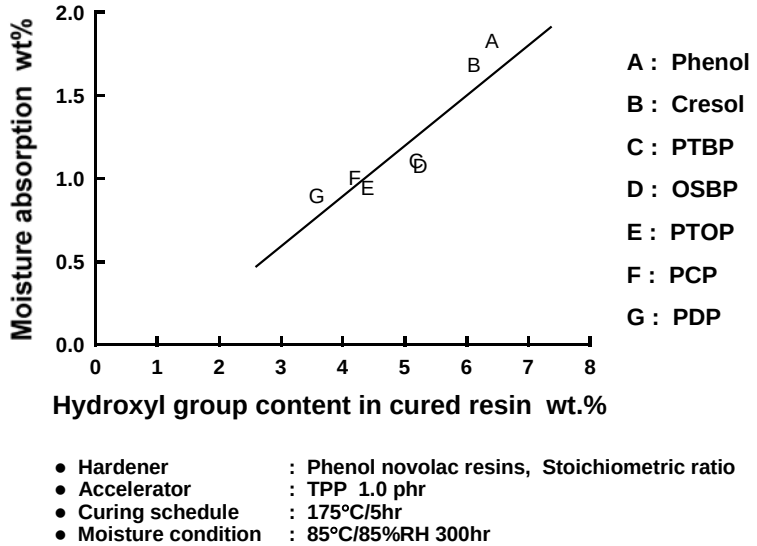


Figure 2-24 Relation between hydroxyl content in cured resin and moisture absorption of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

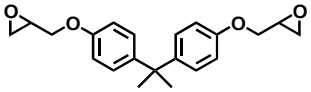
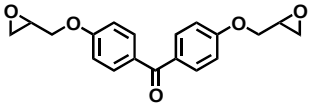
g）（水酸基以外の）親水性基の影響

硬化物吸湿率に強い影響を与える水酸基以外の構造因子を探索した結果，水酸基を超える分極もつ極性基に注目した。これ影響度を検討するために，エポ

キシ基濃度が同等で，水酸基以外の強い極性基を有するエポキシ樹脂を用意する必要があった。

それを探索した結果，４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンを原料とする２官能型エポキシ樹脂を探し出した。このエポキシ樹脂は一般的な BPA 型と同等のエポキシ基濃度をもつので，硬化物中の水酸基濃度を一定として，ベンゾフェノン基の吸湿率に対する影響を検討できる。

これの硬化物の吸湿率を測定して，BPA 型と比較評価した。その結果，図 2-25 に示されるように，ベンゾフェノン基を有する方が，1.5 倍高い吸湿率を示した。前述のように，硬化物中の水酸基濃度は実質的に同じであるため，この吸湿率の差は，ベンゾフェノン基の親水性に起因すると考察した。

Epoxy resin	Moisture absorption wt.%
	1.6
	2.4

- Hardener : Phenol novolac resins, Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr
- Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

Figure 2-25 Effect of strong hydrophilic group on moisture absorption of cured resin

［4］結論

以上の検討の結果，エポキシ樹脂の分子構造と吸湿性には，以下のような関係があることが確認できた。

1）吸湿率に強い影響を与える構造因子は，エポキシ基（濃度），親水性基である。
2）エポキシ樹脂硬化物中の水酸基の濃度が高いと，吸湿率が増加する。
3）水酸基以外の親水性基（例えば，ベンゾフェノン基など）も吸湿率の増加に作用する。

④ 誘電特性

[1] はじめに

エポキシ樹脂の誘電特性は，伝送損失や誘電損失に直結するため，デバイスの情報処理機能に著しい影響を与える物性である。特にBGAパッケージにおいては，処理速度を高めるため高周波回路を用いる場合が多く，絶縁部材の誘電特性は極めて重要な物性である。

[2] 実験

エポキシ樹脂硬化物の誘電特性に強い影響を与える構造因子として，吸湿率の場合と同ように，硬化物中の水酸基に注目した。これらの構造因子の影響を定量的に検討できる実験条件を次のように設計した。

d) エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

前項の吸湿性の検討で用いたものと同じアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂群の硬化物を作製した。それらの硬化物の誘電率を測定し，水酸基濃度と誘電特性の関係を定量的に評価した。

[3] 結果と考察

d) エポキシ基（官能基）濃度の影響検討

水酸基に注目した理由は，有機高分子材料の誘電率を計算で導く『Clausius-Mossottiの有機高分子材料の誘電率にかかわる関係式』に基づいた考えである。この理論に従うと，有機高分子材料の誘電率を支配する因子は，分極率とモル体積（および分極率／モル体積）になる。

エポキシ樹脂の場合に，この理論を応用すると，表2-2に示すように，分極率が高く，モル体積が小さい水酸基が誘電率における支配因子となる。したがって前項の吸湿性の評価に用いた６種類のアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂群を用いて，硬化物中の水酸基濃度と誘電特性の関係を検討した。

その結果，図2-26のグラフに示すように，エポキシ当量と誘電率は負の関係を示した。またエポキシ当量を硬化物中の水酸基濃度に変換したのが図2-27

のグラフである。これから分かるとおり，硬化物中の水酸基濃度と誘電率は，正の関係を示した。つまり水酸基濃度の増加とともに誘電率が増大し，水酸基濃度の低下とともに，誘電率は低下した。

この検討結果から，エポキシ樹脂中のエポキシ基濃度が，硬化物の誘電特性に対して，大きな影響を与える構造因子であることが確認できた[17, 18]。

Table 2-2 Molar polarization and molar volume of various functional groups

Functional group	Molar polarization φ	Molar volume ν
$-F$	1.8	10.9
$-CH_3$	5.6	23.9
$-CH_2-$	4.7	15.9
	25.0	65.5
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-$	15.0	23.0
$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-$	10.0	13.4
$-O-$	5.2	10.0
$-OH$	20.0	9.7

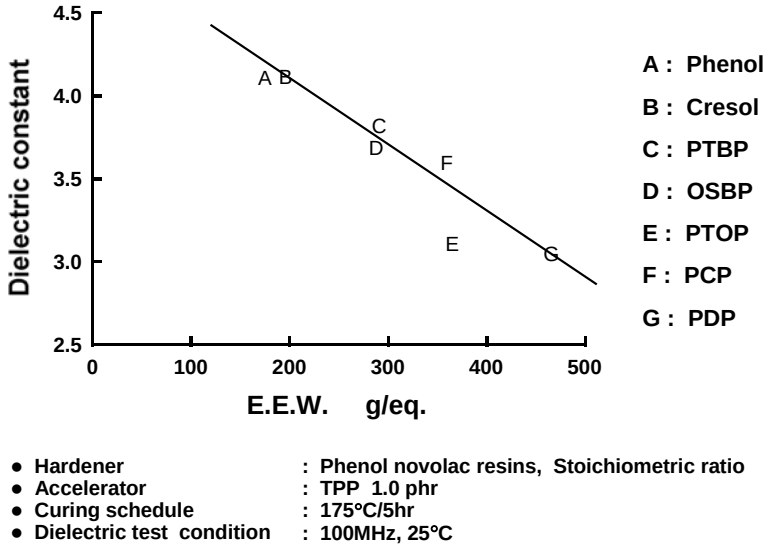


Figure 2-26 Relation between E.E.W. and dielectric constant of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

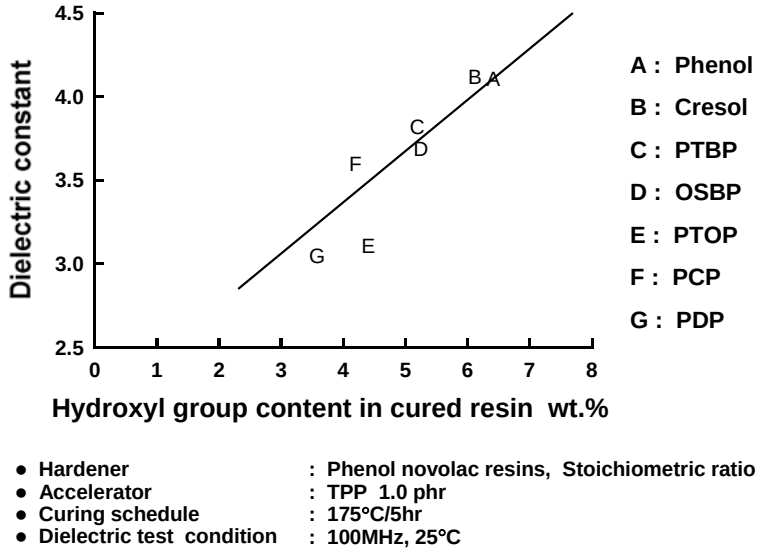


Figure 2-27 Relation between hydroxyl content in cured resin and dielectric constant of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

［4］結論

以上の検討の結果，エポキシ樹脂の分子構造と誘電特性には，以下のような関係があることが確認できた。

1）誘電特性に強い影響を与える構造因子は，エポキシ基（濃度）である
2）硬化反応で生成する水酸基の濃度が高いと誘電率は増加し，それが低いと誘電率は低下する。

⑤ 難燃性

[1] はじめに

エポキシ樹脂の難燃性は，ハロゲンフリー化への適応性に直結する極めて重要な特性である。BGA パッケージ分野では，信頼性要求が厳しいので，加水分解などの懸念があるリン系化合物や金属水酸化物などの代替難燃剤は使用しづらい環境にある。そのためエポキシ樹脂自体の難燃性が，ハロゲンフリー化への適用性を決める最大の要因となる。

[2] 実験

h）芳香族炭素濃度の影響検討

エポキシ樹脂硬化物の難燃性に強い影響を与える構造因子として，芳香族炭素（濃度）に注目した。この構造因子の影響を定量的に検討できる実験条件を次のように設計した。上記の実験項で挙げた各種の高芳香族性エポキシ樹脂，および高芳香族性フェノール系硬化剤を用意した。高芳香族性の定義としては，芳香族性炭素数の総炭素数に占める割合（芳香族炭素濃度）が，ECN 型および高いものとした。具体的な基準値としては，エポキシ樹脂では ECN 型の芳香族炭素濃度（45 重量%）よりも高く，硬化剤では PN 樹脂のそれ（85 重量%）よりも高いものとした。

高芳香族性のエポキシ樹脂と硬化剤を各種組み合わせることによって，硬化物中の芳香族炭素濃度と難燃性の関係を評価した。難燃性の評価方法は UL-94V 試験に準拠し，消炎時間の合計秒数を難燃性指標とした。

[3] 結果と考察

h) 芳香族炭素濃度の影響検討

芳香族炭素に注目した理由は，炭化層（チャー）形成理論に基づいたからであった。高分子材料が燃焼する際に，その表面に炭化層が形成されると，それは分解燃焼ガスの拡散や伝熱を抑制する作用を発揮して，燃焼の継続が阻害される理論を van Krevelen らが提唱している。この説では芳香族系の方が，脂肪族系よりも炭化層形成に有利であることを示唆している。

エポキシ樹脂にこの理論を応用すると，エポキシ樹脂は本質的に難燃性において不利な材料であると言える。何故ならば，エポキシ樹脂には，脂肪族炭素で構成されているグリシジルエーテル基が高濃度に含まれるため，芳香族炭素濃度を高めることが難しいからである。本検討では，高芳香族性エポキシ樹脂４種類と同硬化剤２種類を組み合わせて，合計８種類の硬化物を作製し，それの難燃性を測定し，芳香族炭素濃度と難燃性の関係を評価した。

その結果，図 2-28 のグラフに表すように，芳香族炭素濃度と難燃性は有意な相関を示した。つまり芳香族炭素濃度の増加にしたがって，難燃性の向上（消炎時間の低下）が観察された。この現象の原因を，芳香族炭素濃度の増加にしたがって，炭化層形成速度が速くなったことと考察した。この実験結果から，エポキシ樹脂中の芳香族炭素濃度が，硬化物の難燃性に対して強い影響を与える構造因子であることが確認できた[29-30]。

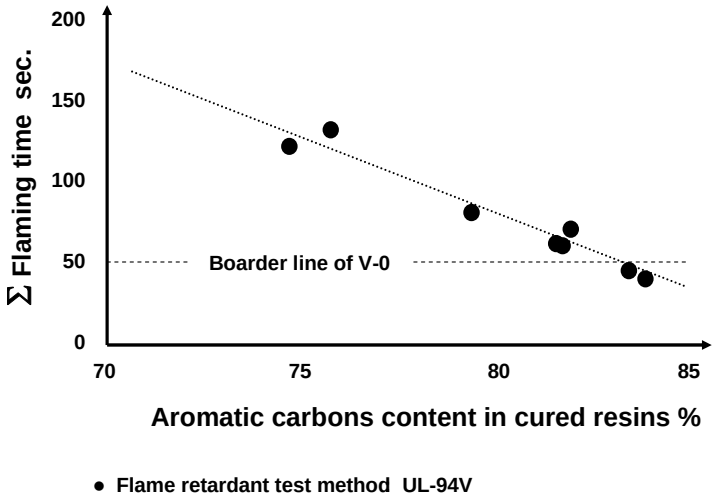


Figure 2-28 Relation between aromatic carbon content in cured resins and total flaming time of cured resins from combination of epoxy resins and hardeners with relative better flame retardancy

［4］結論

以上の検討の結果，エポキシ樹脂の分子構造と難燃性には，以下のような関係があることが確認できた。

1）難燃性に強い影響を与える構造因子は，芳香族炭素（濃度）である。
2）エポキシ樹脂中の芳香族炭素濃度が高いと難燃性が向上し，それが低いほど，つまり脂肪族炭素濃度が高くなると，難燃性が低下する。

5. 結 論

5.1　各々の分子構造因子が各物性に及ぼす影響

以上の検討から，BGA パッケージ用絶縁部材の重大課題に深く関係する 6 物性項目に，それぞれ強い影響を与える分子構造因子を特定することができた。さらにそれらの構造因子の変化に伴って，各物性の変動方向と変動量をある程度定量的に理解できた。この成果を表 2-3 にまとめる。

表 2-3　エポキシ樹脂の分子構造因子が各物性に及ぼす影響

エポキシ樹脂の分子構造因子		物性項目（BGA パッケージ絶縁部材の関連物性）					
		① 流動性	② 硬化性	③ 耐熱性	④ 耐湿性	⑤ 誘電特性	⑥ 難燃性
a）分子量（２官能型）	増大	×	×	×			
	減少	○	○	○			
a）分子量（多官能型）	増大	×	○	○			
	減少	○	×	×			
b）水酸基濃度	増大	×	○		×	×	
	減少	○	×		○	○	
c）立体障害	増大		×				
	減少		○				
d）エポキシ基濃度	増大		○	○	×	×	×
	減少		×	×	○	○	○
e）エポキシ基数	増大	×	○	○			
	減少	○	×	×			
f）剛直性	増大	×		○			
	減少	○		×			
g）親水性基濃度	増大	×			×	×	
	減少	○			○	○	
h）芳香族炭素濃度	増大	×		○			○
	減少	○		×			×

構造因子が増加（増大）した場合，物性が向上方向へ動くものを○，劣化方向へ動くものを×と表記

2.4　ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(E-DCPD 型)の基礎研究

１．　本研究の目的

前項では既存の汎用エポキシ樹脂を検討材料に用いて，「エポキシ樹脂の分子構造と物性の関係」に関する基礎検討を実施した。その結果，各物性項目に強い影響を与える構造因子の特定を果たせた。さらにその構造因子の変化量と物性変動の関係を検討し，重要な実験データを収集できた。

エポキシ基濃度やエポキシ基数や水酸基濃度など，数値化しやすい構造因子に関しては，その影響度を定量的に把握できたが，その他の構造因子の影響度の把握に関しては定量性に欠けた。一方で今後の新規エポキシ樹脂の分子設計作業において，剛直性骨格の導入法が重要な要素技術になる可能性が示唆された。

したがって新規エポキシ樹脂の分子設計指針の精度や信憑性をより高めるために，剛直性骨格をもつ特殊エポキシ樹脂に絞った検討を実施して，剛直性骨格の効果を詳しく検討することにした［31-40］。

２．本研究の方法

具体的にはジシクロペンタジエン（DCPD）変性エポキシ樹脂（E-DCPD 型）をその研究材料に取り上げた。その理由は，E-DCPD 型は主鎖セグメントに剛直性骨格である脂肪族環状基（ジシクロペンタジエネレン基）を有し，さらにエポキシ樹脂用中間体の合成段階で，その含有量を調整しやすいエポキシ樹脂であり，この検討には最適な材料と判断したからである。E-DCPD 型は反応性に富む環状ジエン化合物である DCPD と，フェノールを酸触媒存在下で重付加反応させて得られる多価フェノール樹脂を中間体とする多官能型エポキシ樹脂である。その分子構造を図 2-29 に示す。

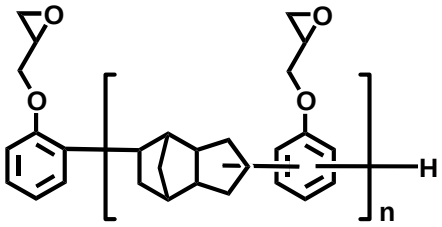


Figure 2-29　Molecular structure of DCPD type epoxy resin

３．　実 験

3.1　材料

3.1.1　評価に用いたエポキシ樹脂

本研究では分子量（平均核体数）が異なる４種類の DCPD 型エポキシ樹脂試料（E-DCPD-A，-B，-C，-D）を用いた。これらの試料は分子量が異なる４種類のジシクロペンタジエン-フェノール重付加物（日石化学株式会社製，商品名：DPP）をエピクロルヒドリンによってエポキシ化することによって得たものである。また比較対照用に，同ように繰り返し構造をもつ多核体型の ECN 型を用意した。ECN 型も E-DCPD 型と同ように，分子量（平均核体数）の異なる４種類（ECN-A，-B，-C，-D）を用いた。４種類の ECN 型は全てＤＩＣ株式会社製であり，それぞれの商品名は，ECN-A：EPICLON N-660，ECN-B：同 N-665，ECN-C：同 N-670，ECN-D：同 N-673 である。使用した E-DCPD 型と ECN 型の物理物性値を表 2-4 にまとめた。

Table 2-4　Characteristics properties of E-DCPD and ECN used for the tests

		E-DCPD				ECN			
		-A	-B	-C	-D	-A	-B	-C	-D
E.E.W.	g/eq.	262	278	283	288	205	207	208	209
Softening point	°C	61	77	85	88	62	68	72	77
Melt viscosity	150°C, mPa.s	60	250	420	820	170	300	410	570
Average functionality	Numbers per molecule	2.5	2.7	3.1	3.3	4.0	4.4	4.7	5.0

3.1.2　評価に用いた硬化剤

硬化剤としては，フェノールノボラック樹脂（ＤＩＣ株式会社製，商品名：Phenolite TD-2131，軟化点 80℃，水酸基当量 104g/eq.）を用いた。また硬化触媒にはトリフェニルフォスフィン（TPP，試薬）を使用した。

3.1.3　樹脂組成物調製用の材料

硬化触媒には３級アミン化合物とリン系化合物を使用した。酸無水物硬化系に対しては，３級アミン化合物であるベンジルジメチルアミン（BDMA；和光純薬株式会社製，試薬）を，フェノールノボラック硬化系に対しては，リン系化合物であるトリフェニルフォスフィン（TPP；和光純薬株式会社製，試薬）を精製しないでそのまま使用した。

難燃性の試験に対しては，無機充填材として溶融球状シリカ（マイクロン株式会社製，製品名：HALIMIC S-COL）を用いた。

3.2　装置

3.2.1　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

各種エポキシ樹脂の溶融粘度測定用に，ICI 粘度計（東洋工業株式会社製；コーンプレート型粘度計 CV-1S）を用いた。また軟化点測定には，環球式自動軟化点試験器（株式会社メイテック製，商品名：ASP-M4SP）を用いた。

3.2.2　硬化物の物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性評価には，粘弾性測定装置(DMA；レオメトリック株式会社製，固体粘弾性測定装置：商品名 RSA）を用いた。また誘電特性（誘電率，誘電正接）評価には，誘電特性評価器（アジレントテクノロジー株式会社製，商品名：4291B）を用いた。

3.3　評価材料の作製

3.3.1　樹脂組成物の調製方法

各種エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法を述べる。エポキシ樹脂と硬化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して，150℃の溶融状態で均一混合させた。そこに硬化触媒として TPP を配合物に対して１重量%添加して，激しく均一攪拌した後に素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

難燃性評価用にはシリカを，組成物全体の 80 重量%になる量を配合した。

3.3.2　硬化物試験片の作製方法

評価用硬化物試験片を作製する手順を以下に述べる。上記の樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠内を用いて 175℃で 10 分間のプレス成形し，枠から抜き出した後にさらに 175℃で５時間の条件で後硬化させた。

得られた硬化物を次のサイズに切り出してそれぞれの評価用試験片とした。各評価用の試験片サイズは，粘弾性(DMA) 測定用：3.0mm×5.0mm×54.0mm，吸湿率測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm，誘電特性測定用：3.0mm×50.0mm×50.0mm とした。

3.3.3　硬化物の評価方法

耐熱性は上記の粘弾性測定装置（DMA）を用いて，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件で測定し，チャート上の tanδピーク温度を Tg とした。吸湿率は上記の恒温恒湿装置内では 85℃/85%RH の吸湿条件で処理した後の重量増加率から計算した。誘電特性（誘電率，誘電正接）は上記の誘電特性評価器を用いて，25℃の温度，100MHz の周波数の条件で測定した。

4．結果と考察

4.1　DCPD 型と ECN 型の硬化物基礎物性の比較

まず DCPD 型エポキシ樹脂の物性特徴を把握するため，軟化点が同程度の E-DCPD 型（DCPD-A）と ECN 型（ECN-A）の硬化物物性を比較した。

この結果を表 2-5 にまとめた。この結果から，E-DCPD 型は ECN 型と比較し，非常に低い吸湿率，熱時（215℃，ゴム状領域）弾性率，誘電率，誘電正接を硬化物に付与できることが確認された。熱時弾性率が低い原因は，架橋密度が低いことに因ることは明かである。つまり E-DCPD 型は分子量 134 の２個のジシクロペンタジエネレン基をフェノール核連結基として含有しているため，エポキシ基濃度が ECN 型と比較して約 30%低い。さらに同一軟化点の ECN 型と比較すると分子量が小さく，１分子あたりの平均官能基数も ECN 型よりも約 40%低い。その結果として，硬化物の架橋密度が 60%以上も低くなったと理論付けられる。一方，この低い架橋密度が原因で，Tg は ECN 型よりも約 10℃低くなった。しかし 60%以上も低い架橋密度を考慮すると，10℃程度しか Tg 低下がなかった現象は極めて特異的で興味深い[41]。

Table 2-5　Characteristics properties of cured resins of E-DCPD and ECN

		E-DCPD				ECN			
		-A	-B	-C	-D	-A	-B	-C	-D
Epoxy group content	mmol/g	3.82	3.60	3.53	3.47	4.88	4.83	4.81	4.78
DCPD content	wt.%	30.6	34.2	36.2	37.8	-	-	-	-
Average functionality	numbers per molecule	2.5	2.7	3.1	3.3	4.0	4.4	4.7	5.0
DCPD content in cured resin	wt.%	21.9	24.9	26.5	27.8	-	-	-	-
OH content in cured resin	wt.%	5.07	4.89	4.83	4.78	6.16	6.14	6.12	6.11
Cross-linking density	mmo/ml	1.82	2.04	2.28	2.34	4.86	5.41	6.60	8.39
Tg	ºC	159	169	175	182	171	172	181	186
Moisture absorption	%	1.04	1.04	1.04	1.06	1.72	1.77	1.85	1.89
Dielectric constant		3.75	3.69	3.61	3.52	4.14	4.15	4.14	4.11
Dielectric dissipation factor		0.0190	0.0179	0.0171	0.0164	0.0230	0.0228	0.0228	0.0226

そこで E-DCPD 型が，非常に低い吸湿率や誘電率，誘電正接，およびこの特異的な架橋密度－Tg の関係を硬化物に付与できる原因解明を図った。それが DCPD 骨格に起因していることは明かであるため，硬化物中の DCPD 骨格濃度と諸物性の関係を調べる実験をおこなって，得られたデータを解析した。

4.2　E-DCPD 型の分子構造と物性の関係

4.2.1 DCDP 骨格濃度と物性の関係

硬化物中の DCPD 骨格濃度と諸特性の関係を検討するために，DCPD 骨格濃度が異なる４種類の E-DCPD 型試料（E-DCPD-A，-B，-C，-D）を用意した。DCPD 骨格濃度が異なるエポキシ樹脂は，フェノールと DCPD の反応モル比の調整によって得られた異なる DCPD 骨格濃度をもつ中間体を原料として合成した。

表 2-5 に合計８種類のエポキシ樹脂試料の物理物性値および硬化物物性をまとめた。また硬化物中の水酸基濃度は，エポキシ当量から計算した理論値である。得られた結果を解析し，硬化物中の DCPD 骨格濃度および水酸基濃度と各物性の関係を検討した。

4.2.2　DCPD 骨格濃度と耐熱性の関係

表 2-5 より明らかなように，DCPD 型に関しては，E-DCPD-A 型から E-DCPD-D

型へと分子量の増加（DCPD 骨格濃度が増加）に連れて，硬化物 Tg の上昇が認められた。分子量の増加は，すなわちエポキシ樹脂の（１分子当たりの）平均官能基数の増加を意味するため，この現象は一見当然のように受けとめられた。しかし架橋密度と Tg の関係を ECN 型硬化物のそれと比較して見ると，特徴的な２つの事実が確認された。第一は E-DCPD 型硬化物は ECN 型の約 1/２の架橋密度であっても，ECN 型同程度の Tg が発現することであった。第二は架橋密度の Tg への寄与度が，E-DCPD 型硬化物と ECN 型硬化物で大きく異なることであった。つまり図 2-30 に表した架橋密度と Tg の関係グラフから分かるとおり，E-DCPD 型硬化物は ECN 型のそれと比較すると，架橋密度と Tg の関係曲線の傾きが非常に大きい。見方を変えると，E-DCPD 型硬化物においては，架橋密度が僅かに変化しただけで，Tg が大きく上昇する。

次ぎに硬化物中の DCPD 骨格濃度と Tg の関係を検討した。その結果，図 2-31 に表した DCPD 骨格濃度と Tg の関係グラフから分かるとおり，DCPD 骨格濃度と Tg の間には強い相関関係があることが分かった。この結果に関して次のように考察した。

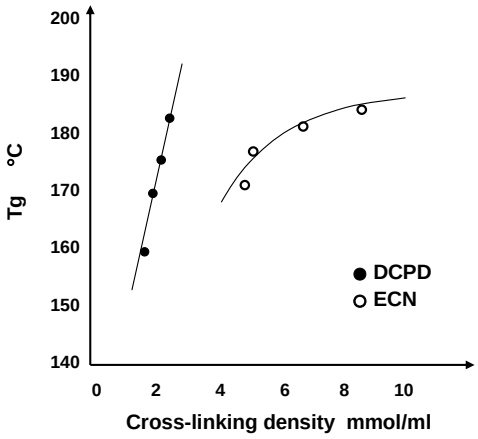


Figure 2-30 Relation between cross-linking density and Tg

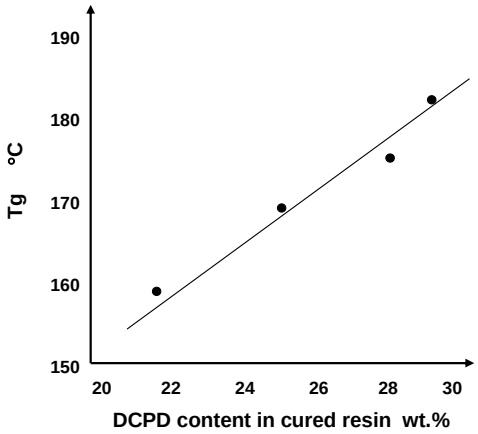


Figure 2-31 Relation between DCPD content and Tg

ECN 型硬化物では，Tg は架橋点（橋かけ点）の分子鎖運動拘束力の影響を強く受けているため，Tg は架橋密度に大きく依存する[41-43]。これに対して，E-DCPD 型硬化物では，高い剛直性と大きな立体障害をもつ DCPD 骨格は，高温環境における三次元網目鎖構造中の主鎖セグメントのミクロブラウン運動を阻害する機能をもつ。これによって架橋点（橋かけ点）の分子鎖運動拘束力が弱くても（低架橋密度でも），高い Tg が発現できると考察した。この状態を表現した両者の三次元網目構造のモデル比較を図 2-32 に表した。

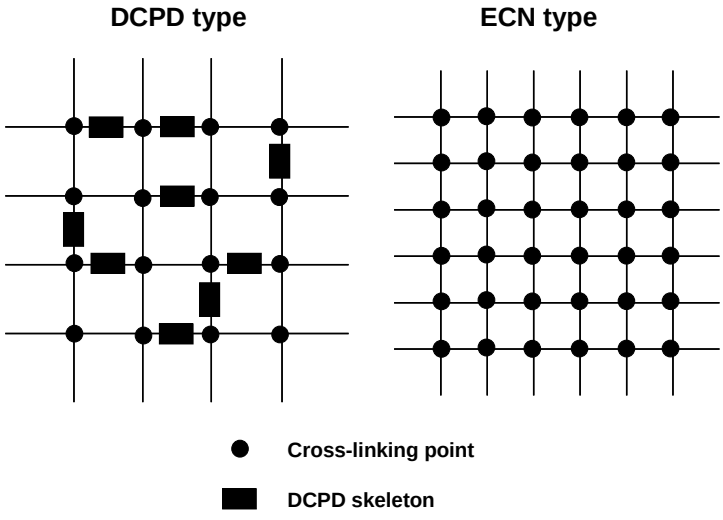


Figure 2-32 Three dimension network models of cured of DCPD and ECN type epoxy resins

4.2.3　DCPD 骨格と誘電特性の関係

次に DCPD 骨格が誘電率，誘電正接に与える影響とその定量的関係を検討した。図 2-33 は硬化物中の DCPD 骨格濃度と誘電率，誘電正接の関係を表したグラフである。このグラフは DCPD 骨格濃度の増加にしたがって，誘電率と誘電正接が低下する様が認められた。

この原因を解明するために，硬化物中の水酸基濃度と誘電率，誘電正接の関係を図 2-34 のグラフにプロットした。参考までに ECN 型のデータも同じグラフにプロットした。このグラフが示すとおり，硬化物中の水酸基濃度の低下に伴って，誘電率と誘電正接はともに低下した。エポキシ樹脂硬化物中の水酸基濃度と誘電率，誘電正接には強い相関関係があることは，従来から知られている。誘電率に関しては，以下に示される Clausius-Mossolti の理論式から説明できる[44]。この理論式によると，誘電率はモル分極率とモル体積に支配されることが分かる。

Clausius-Mossoltiの理論式

$$\varepsilon = \frac{1 + 2\,(\Sigma\phi / \Sigma\nu)}{1 - (\Sigma\phi / \Sigma\nu)} \qquad (1)$$

ε：誘電率
ϕ：Molar polarization（モル分極率）
ν：Molar volume（モル体積）

この関係式は，水酸基などの極性基の濃度が低く，さらに脂肪族環状炭化水素骨格のような嵩高い構造を高濃度に有する硬化物が，低誘電率材料であることを表している。これを E-DCPD 型硬化物に当てはめて考えると，E-DCPD 型の方が，水酸基濃度が低い（エポキシ基濃度が低いため）ためモル分極率が低い，さらには嵩高い DCPD 骨格を高濃度に含有しているためモル体積が大きい。その相乗効果の結果，低い誘電率が発現可能であると考察した。また誘電正接も水酸基濃度と強い相関があることが同ように知られており，E-DCPD 型硬化物中の低水酸基濃度が，低誘電正接にも有効に作用しているものと考察した。

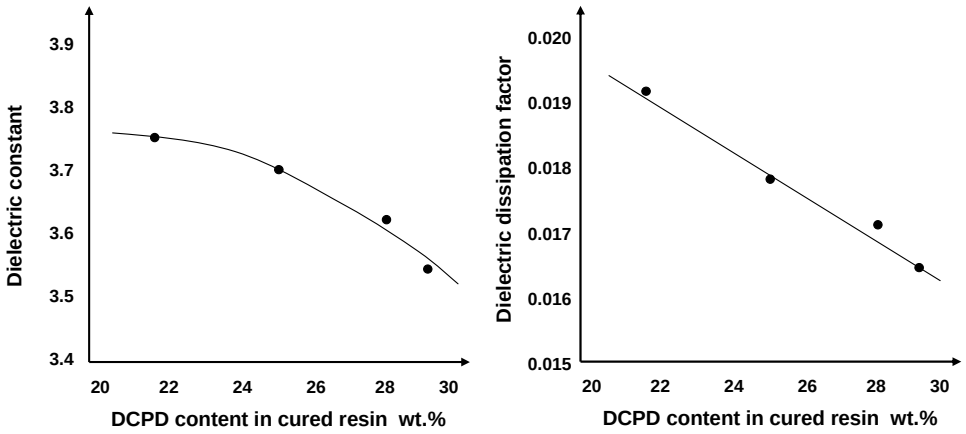


Figure 2-33 Relation between DCPD in cured resins content and dielectric properties

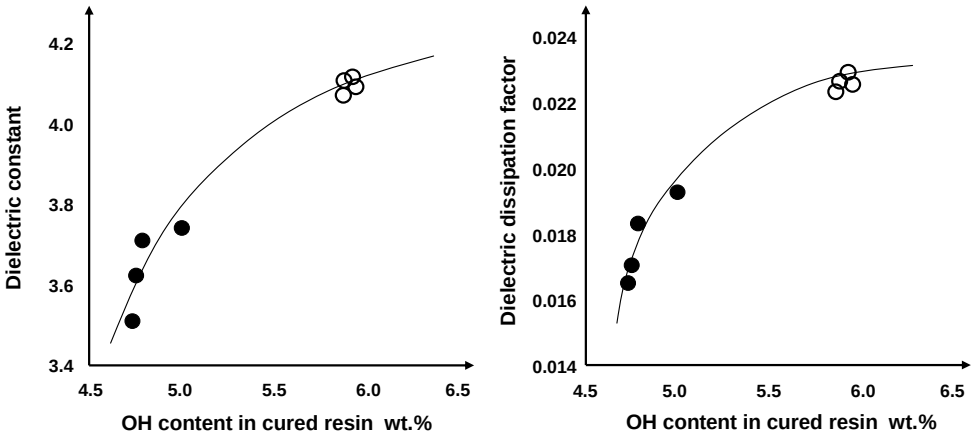


Figure 2-34 Relation between OH content in cured resins and dielectric properties

4.2.4 DCPD 骨格と吸湿性の関係

E-DCPD 型硬化物の吸湿率が，ECN 型硬化物と比較して，非常に低いことは前述したが，その理由を次のように考察した。

吸湿率は硬化物中の水酸基濃度や自由体積と強い相関があることは，従来からよく知られている[45]。E-DCPD 型硬化物中の水酸基濃度が低いことは，前述したとおりであるが，さらに架橋密度も非常に低いことから，ガラス領域での自由体積も低いと考えられる。したがってこの低水酸基濃度と低自由体積の２つの要因が相乗効果的に機能して，低い吸湿率に寄与していると考察した[46]。

5. 結 論

E-DCPD 型は耐熱性，電気特性，耐湿性において非常に優れた特性を有することがわかった。これらの優れた特性発現のメカニズムの解明を，硬化物中 DCPD 骨格濃度と各特性の関係の検討で試みた結果，これらは DCPD 骨格の存在に強く影響を受けていることが明らかになった。その影響は以下のように直接的影響と間接的影響に分けて考えることができる[47]。

1) DCPD 骨格の直接的影響

DCPD 骨格の高い剛直性と大きな立体障害が，低架橋密度の不利を補って，高 Tg に寄与し，その嵩高い構造は低誘電率，低誘電正接に寄与している。

2) DCPD 骨格の間接的影響

DCPD 骨格の高分子量がエポキシ基濃度を希釈した格好となって，硬化物中の水酸基濃度を下げる要因になっている。それによって硬化物中の水酸基濃度が低くなり，低吸湿率と低誘電率および低誘電正接の原因となっている。また架橋密度が非常に低くなるため，ガラス領域状態での自由体積が小さくなり，これも低吸湿率に寄与している可能性がある。

2.5　分子設計指針の構築と問題抽出

2.5.1　新規エポキシ樹脂の分子設計指針の構築

本章の検討で得られた知見を活用して，BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題を解決できる新規エポキシ樹脂の分子設計指針を検討した。その結果，各々の機能物性が飛躍的に改良されたエポキシ樹脂の分子設計指針を創出したので，それを以下にまとめる。

① 流動性の改良

- 軟化点上昇： 分子量の増加（分子運動量の低下），水酸基濃度の増加（水素結合の作用増）
- 粘度低下： 分子量の低減（分子運動量の増大），水酸基濃度の低減（水素結合の作用減）

② 硬化性の改良

- エポキシ基近傍の立体障害の低減。具体的には，エポキシ基近傍に置換基を導入しない。平面構造の主骨格への導入。
- エポキシ基濃度の増加（硬化剤との反応確率を増加）
- エポキシ基数（核体数）の増加（硬化反応による分子量増大速度を高めて，増粘速度や剛性発現速度を高める）
- 水酸基濃度の増加（硬化反応の促進作用を利用）

③ 耐熱性の改良

- 剛直性骨格を主骨格に導入。
- 立体配座を強く制約できる核間結接基を導入。
- 核間結合位置は，対称性を強める効果が高い p-p 位が最適。
- エポキシ基濃度の増加（架橋密度を増大）。
- エポキシ基数（核体数）の増加（架橋密度を増大）。

④ 吸湿性の改良

- エポキシ基濃度の低減（硬化反応で生成する水酸基濃度を低減）。
- 水酸基やカルボニル基などの強い親水性をもつ基を導入しない。

⑤ 誘電特性の改良

- エポキシ基濃度の低減（硬化物中で生成する水酸基濃度を低減）。
- 水酸基やカルボニル基などの強い親水性をもつ基を導入しない。

⑥ 難燃性の改良

- 芳香族炭素濃度の増加（炭化層速形成の作用を高める）。
- 脂肪族炭素濃度の低減（易燃成分濃度を下げる）
- エポキシ基濃度の低減（易燃成分濃度を下げる）。

2.4.2　構築された分子設計指針の問題点　（相反関係の問題）

創出された分子設計指針の応用によって，各々の物性を独立的に改良することができると信じる。しかしこの指針が，複数の物性を同時に向上させる手段とは限らない。何故ならば，これまでの検討結果から，共通の構造因子に影響を受ける物性が複数存在することが認められたからである。つまり特定の構造因子を変化させて，物性を改良方向に変化することができても，同時に他の物性が好ましくない方向に変化する可能性がある。

すなわちこのような関係にある物性群は，互いに相反関係にあると言える。本章の表 2-3 において，同行で○と×の関係にある物性の組み合わせが，この相反関係に相当する。重要 6 物性項目の中から相反関係にある物性の組み合わせを抽出すると表 2-6 のようにまとめられる。

表 2-6　エポキシ樹脂の相反関係にある物性の組み合わせ

	流動性	硬化性	耐熱性	耐湿性	誘電特性	難燃性
流動性		相反関係	相反関係			
硬化性	相反関係		相反関係			
耐熱性	相反関係			相反関係	相反関係	相反関係
耐湿性		相反関係	相反関係			
誘電特性		相反関係	相反関係			
難燃性		相反関係	相反関係			

表内の相反関係の中から本研究の課題に対して，重要なものを抽出して，相反関係にある根拠を以下に解説する。

[1] 流動性と硬化性

流動性の改良には，分子量を小さくすればよい。しかし多核体型エポキシ樹脂の場合は，それによって見かけの硬化性が低下してしまう。逆に硬化性を高めるには，エポキシ基濃度とエポキシ基数を増加させればよいが，いずれも分子量の増大を伴うために，流動性が低下する。

[2] 流動性と耐熱性

流動性の改良には，分子量の低下を図る必要がある。しかし多核体型エポキシ樹脂の場合は，それを施すとエポキシ基数の低下を伴うために，硬化物の架橋密度が小さくなり，耐熱性が低下してしまう。またエポキシ基濃度の低下も流動性向上に効果的であるが，それも同ように耐熱性の低下に繋がる。

逆に耐熱性向上を目的として，エポキシ基濃度やエポキシ基数の増大を図ると，分子量増大によって流動性が低下する。

[3] 耐熱性と吸湿性

耐熱性の改良には，エポキシ基濃度を増加させて，架橋密度の増大を図ることが効果的である。しかし硬化物中の水酸基濃度の増加を伴うため，吸湿性の悪化を招く。一方，低吸湿性化を図るには，硬化反応で生成する水酸基の濃度を下げる目的でエポキシ基濃度を下げればよい。しかしそれでは硬化物の架橋密度が低下し，耐熱性が低下してしまう。それの実証データとして，前述の各種アルキルフェノール型エポキシ樹脂を用いた実験結果から，Tg と吸湿率の関係をまとめて図 2-35 のグラフを作った。そのグラフから分かるように，Tg と吸湿率は正の関係が認められ，高耐熱性と低吸湿性が相反関係にあることが理解できる。

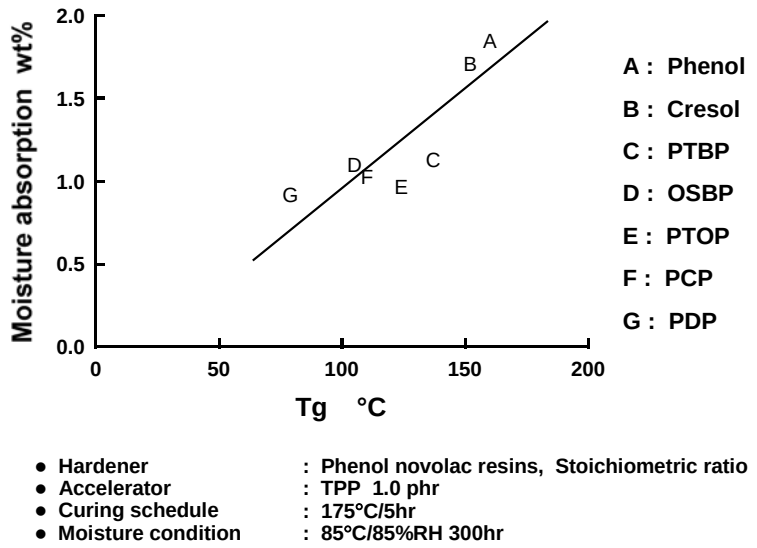


Figure 2-35 Relation between Tg and moisture absorption of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

［4］耐熱性と誘電特性

誘電特性と吸湿性は共通の構造因子，つまり硬化物中の水酸基濃度に強い影響を受ける物性である。したがって誘電特性は吸湿性と同ように耐熱性と相反関係になる。図 2-36 に Tg と誘電率の関係グラフを示した。これからも分かるように，高耐熱性と低吸湿率の両立は難しい。

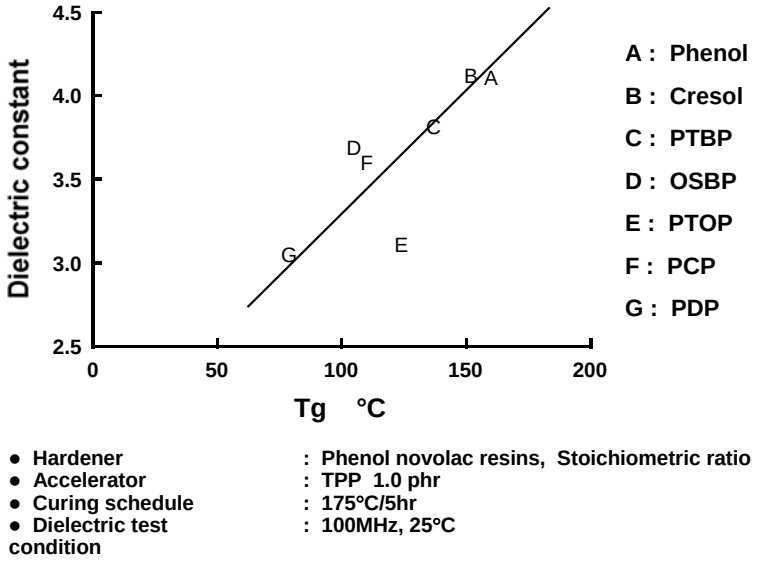


Figure 2-36 Relation between Tg and dielectric constant of cured resins based on various alkyl phenol novolac type epoxy resins

［5］耐熱性と難燃性

耐熱性の改良には，エポキシ基濃度の増加が効果的である。しかしその方法では，硬化物中の脂肪族性炭素濃度が増加するので，難燃性の悪化を招く。

一方，難燃性の改良を図る目的で芳香族性炭素濃度を高めると，エポキシ基濃度が低下し，耐熱性の低下を伴う。それの実証データとして，前述した比較的難燃性が優れる各種エポキシ樹脂を用いた実験結果から，Tg と難燃性の関係をまとめて図 2-37 のグラフを作った。このグラフから分かるように，Tg と難燃性は相反関係にあって，高耐熱性と高難燃性の両立が難しいことが理解できた。

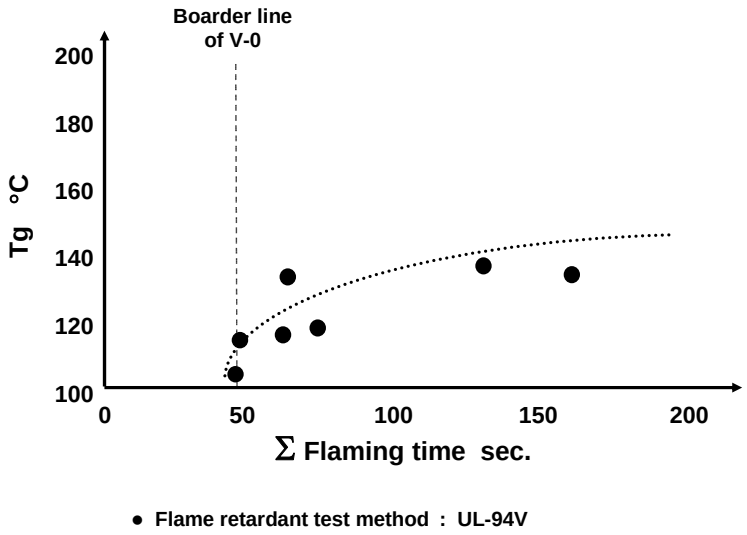


Figure 2-37 Relation between flaming time and Tg of cured resins based on various epoxy resins with better flame-retardancy

2.4.3 相反関係を覆す分子設計指針

前述のようにエポキシ樹脂の物性，特に BGA パッケージ用絶縁部材の重大課題に深く関連する物性群のなかには，相反関係が多く存在することが明らかになった。したがって本章で構築した分子構造設計の指針では，複数の物性項目を同時に改良することに対しては，不十分であることが分かった。

そのため目的とする新規エポキシ樹脂の開発には，基礎設計指針の応用だけ

ではなく，斬新かつ独創的な重要要素技術を創出することが必要と強く認識した。

特に耐熱性は，相反関係の中心に位置する物性である。エポキシ樹脂の耐熱性は架橋密度に強く依存する。よって従来の耐熱性改良技術は，架橋密度を増大法が主流であった。例えばノボラック型のような繰り返し構造型では，その繰り返し数を増やして，耐熱性を高めてきた。しかしその方法では，分子量の増大に伴う高粘度化を避けることができない。一方でエポキシ基濃度を増大する方法を選択した場合，硬化物中の水酸基が増加して，吸湿性や誘電特性の悪化を伴ってしまう。さらには同時に脂肪族性炭素濃度も増えるために，難燃性も悪化する傾向に陥る。

このような理屈を鑑みると，架橋密度の増大法以外の耐熱性改良方法，つまりエポキシ基濃度や官能基数の増大に頼らない新たな分子設計技術を見いだす必要があると考えた。それが本研究の最大の課題のひとつと言える。

その新たな分子設計技術を鋭意検討した結果，特殊骨格導入法をその中核的な基盤技術と決めるに至った。本章の第３項で述べたように，剛直骨格であるナフタレン骨格は，優れた耐熱性付与効果をもつことが確認されている。また第４項で述べたように，同じく剛直骨格であるジシクロペンタジエン（DCPD）骨格が，低架橋密度の不利を克服して，優れた耐熱性を導き，同時にそれと相反関係にある低吸湿率と低誘電率の両立にも貢献する機能をもつことが確認されている。

したがって剛直性骨格の導入によって，従来，相反関係であった耐熱性と流動性，吸湿性，誘電特性，難燃性の組み合わせを高度に両立できる可能性があると判断した。ただし剛直性骨格の種類，導入方法（位置），濃度などによって，得られる効果は大きく異なると予想される。さらにそれを具現化する合成方法にも特別な工夫が必要になり，新たな合成方法を見いだす必要も出てくると考えられる。例えばナフタレン骨格を単にそのまま導入するのではなく，新規のナフタレン誘導体の創製，およびナフタレン骨格を超える新たな剛直骨格を創製する必要性もあると考えた。

さらには逆の考え方として，柔軟性骨格の導入にも期待した。特殊な柔軟性骨格の導入，あるいはそれの導入方法を工夫することによって，柔軟性のみならず，それと相反関係にある物性も合わせて付与できる可能性もあると考えた。

結論として，BGA パッケージ用絶縁部材の厳しい要求物性を満足できる新規エポキシ樹脂の開発に当たっては，特殊骨格，すなわち特殊な剛直性骨格と柔軟性骨格の導入を中核基盤技術に構えて，取り組むことに決めた。

2.6　参考文献

1)　中村正志，辻隆行，橋本羊一，池田博則，堀清隆，教学正之，松下電工技報(Feb. 2004)，pp.60-65 (2004)

2)　中村正志，松下電工技報,Vol.54(No.3)，pp.11-16 (2006)

3)　福井太郎，松下電工技報，Feb. 2004，p.9-16 (2004)

4)　辻隆行，明石隆宏，中村正志，パナソニック電工技報，Vol.56，No.4，pp. 63-68

5)　吉野利純，上面雅義，片木秀行，日立化成テクニカルレポート，No.46，2006-1，pp.29-34 (2006)

6)　中村省三，川端拓也，岩本隆男，田中孝明，広島工業大学紀要，研究編，41，pp.13-18 (2007)

7)　ナガセケムテックス，http://home.jeita.or.jp/ecb/material/No007.pdf#search='アンダーフィル%20信頼性%20pdf'

8)　高田俊治，松下電工技報，Vol.54，No.3，pp.4-10 (2006)

9)　Edward A Wollf / Roger Kaul, Microwave Engineering and Systems Applications, p. 209-210 (1988)

10) SONY, http://www.sony.co.jp/Products/SC-HP/tec/catalog/pdf/qr_5.pdf

11) 新保正樹：エポキシ樹脂の物性と構造，高分子工学研究所 (1986)

12) K. Iko,Y.Nakamura, *IEEE Electrical Insukation Magazine, /August* , 6 (4) (1990)

13) 田畑晴夫，Electronic Packaging Technology,8 (5)，85(1992)

14) 原田正臣，月刊 Semiconductor World No.9,p.119-125(1992)

15) 西岡努，日東技報,28(2)(1990)

16) 大日本インキ化学工業，特開平 08-333437 (1996)

17) 大日本インキ化学工業，特開昭 61-73719 (1986)

18) 小椋一郎：エレクトロニクスと接着，有機エレクトロニクス材料研究会，pp.50-58 (1998)

19) 原田美由紀，入江和彦，越智光一，ネットワークポリマー，24(4)，pp.216-222 (2003)

20) 尾形正次，金城徳幸，江口州志，浦野孝志，河田達男，熱硬化性樹脂，(11) 2 (1990)

21) 越智光一,石井晶子,松本明彦，熱硬化性樹脂,15(1)(1994)

22) J.B.Enns,J.K.Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2831 (1983)

23) V.B. Gupta, L. T. Drazal, *Appl. Polym. Sci.*, 30, 4467 (1985)
24) E. Morel, V. Bellenger, *J. Verdu, Polym.*, 26, 1719 (1985)
25) C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais :*J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 105 (1982)
26) V.Bellenger, *J.Verdu,J.Mater. Sci.*, 24, 63 (1989)
27) D. W. VanKrevelen, Properties of Polymer, 2nd Ed., Scientific Publishing Company, pp.321-329(1991)
28) I.Ogura, Low Dielectric Constant Epoxy Resin, Academic Press (1999)
29) 木内幸浩，位地正年，NEC 技報，54(2)(384)，pp.84-89 (2001)
30) 飯島孝雄，日本接着学会誌，41(6)，pp.227-233 (2005)
31) Shell Oil，米国特許 3,536,734
32) 大日本インキ化学工業，特開平 11-209584 (1999)
33) 大日本インキ化学工業，特開平 11-181051 (1999)
34) 大日本インキ化学工業，特開平 10-324733 (1998)
35) 大日本インキ化学工業，特開平 10-130370 (1998)
36) 大日本インキ化学工業，特開平 10-081731(1998)
37) 大日本インキ化学工業，特開平 10-007889(1998)
38) 大日本インキ化学工業，特開平 09-129787(1997)
39) 大日本インキ化学工業，特開平 09-059344(1997)
40) 大日本インキ化学工業，特開平 09-048839(1997)
41) M.Ogata, N.Kinjo, T.Kawata, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 48, 583-601(1993)
42) 大日本インキ化学工業，特開平 06-329754
43) 加門隆，佐伯健作，高分子論文集，34，537 (1977)
44) D.W.Van Krevelen, *Scientific Publishing Company* , 291, pp.321-329, (1991)
45) 尾形正次，熱硬化性樹脂 Vol.11, No. 2 (1990)
46) 越智光一，熱硬化性樹脂 Vol. 15, No.1 (1994)
47) 小椋一郎，ネットワークポリマー，17(2)29 (1996)

第3章

新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発研究

3.1　緒 言

前章では，BGAパッケージ用絶縁部材が直面する各々の重大問題の解決方法を探索した。その成果として，解決手段となる新規エポキシ樹脂の機能設計，およびそれの具現化に必要な分子設計指針を構築できた。新規エポキシ樹脂の開発には，得られた指針を最大限に活用し，それに従来技術を融合させて取り組むこととした。

まず特に剛直性骨格が最適な解決方法と考えられる重大問題を抽出し，その各々に対応できる新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発を試みた。その結果，目標機能を満足する合計５種類の新規エポキシ樹脂の創製に成功した

本章ではその機能設計，分子設計，合成技術，物性評価，および開発過程で創り上げた新規重要要素技術などに関して詳しく説明する。

3.2　新規ナフタレン骨格含有4官能エポキシ樹脂(E-N4F型)の開発

1．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 3-1 に示す BGA パッケージ技術が直面する２つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 3-1　重大課題と関連絶縁部材，その改良物性項目

重大課題	関連絶縁部材	改良物性項目
[A] パッケージ反りの改良	①封止材	・耐熱性 ・熱膨張性
[D] 電気接合信頼性の改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料	・耐熱性 ・熱膨張性
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材	・流動性 ・耐湿性 ・耐熱性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的にに改良し，上記の重大問題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の３つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。

[A] パッケージ反りの改良に関わる背景

BGA パッケージの特有の片面封止の構造は，成形直後の封止材の凹状変形を誘発しやすい。この不良が[A]のパッケージ反りの問題である。特に大型パッケージでは，その発生頻度と変形量が大きく，より深刻な問題となっている。変形パッケージを実装すると，周辺部が浮き上がり，致命的な不良になる。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージはピン数やハンダボールの数が多く，さらにその間隔が狭い。そのために熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，実装基板との金属接合部でクラックや剥離などの不良が起きやすい。これが[D]の電気接合信頼性の問題である。とくにサブストレート基板は，ビルドアップ工法を用いた微細な高多層構造を有するために，その層間接続信頼性が大きな問題になっている。

[F] ハンダ耐熱性の改良に関わる背景

半導体パッケージは，基板への実装工程において，高温のハンダ処理を受けるが，その際にクラックや界面剥離などの不良が起きる場合がある。これがハンダ耐熱性の問題である。特に BGA パッケージは，封止材とサブストレート基板の接着界面をもつために，その箇所での不良が発生しやすい。さらに近年の鉛フリーハンダ化による実装温度の高温化にともなって，この問題が益々深刻化する傾向にある。

これらの問題を解決するために，従来の高耐熱性エポキシ樹脂，例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN 型）を用いた種々の改良が進められてきたが，十分な改良成果は得られなかった。このような背景から，これらの重大課題を解決できる新規エポキシ樹脂の開発が待望されてきた。

２．本研究の方法

2.1　機能設計

上記の３つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.3）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。

[A] パッケージ反りの不良原因と改良方法

この不良は封止材とサブストレート基板の熱膨張係数の差に起因する。よってこれの解決には，封止材の熱膨張係数を小さくし，サブストレート基板のそれに近づける必要がある。それの実現には，エポキシ樹脂自体の低熱膨張係数化が求められる。しかしより現実的には，エポキシ樹脂の低粘度化，および硬化物の高 Tg 化の方が有効と考えた。低粘度化は流動性を損なうことなく，無

機充填材の充填率を高めることができ，封止材を低熱膨脹化できると考えられる。また高 Tg 化によって，成形温度（170～180℃）から室温に戻るまでの冷却工程において，高熱膨脹係数（α_2）の温度領域を狭くできるため，全収縮量を低減できると考えた。

[D] 電気接合信頼性の不良原因と改良方法

この不良はサブストレート基板とマザーボードとの熱膨脹係数の差（平面方向），およびサブストレート基板内部の層間絶縁材料やコア材の熱膨脹係数の差（垂直方向）に起因する。したがって上記と同ように，エポキシ樹脂の低粘度化による無機充填材の高充填率化，および硬化物の高 Tg 化による高熱膨脹係数（α_2）温度領域の短縮化が，その改良方法として最適と考えた。

[F] ハンダ耐熱性の不良原因と改良方法

この不良は熱時強度，吸湿性，密着性などの因子が複合的に作用して起きる。よって主たる原因の特定は複雑で難しいが，硬化物の熱劣化は，他の因子の影響を無視できるほどに，根本的な原因となる。したがってこの問題の抜本的な改良には，耐熱性の大幅な向上，すなわち高 Tg 化が必要と考えた。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 3-2 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 3-2　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	低粘度	粘度≦500mPa･s/150℃
硬化物物性	超高耐熱性	Tg≧300℃

上記の目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 粘度　(≦500mPa･s)

高耐熱性エポキシ樹脂の代表格である ECN 型は，封止材や基板材料の分野で広く使われている。ECN 型には平均官能基数が異なる多くの分子量グレードがある。封止材用グレードの溶融粘度は，100～800mPa･s（150℃）の範囲にあり，その硬化物 Tg は最高でも 200℃に満たない。前述のように，反り改良には高 Tg 化と無機充填材の高充填化の併用が有効である。無機充填材の効果の発現に

は，充填率 80 重量%以上が必要である。しかしそれを施すと流動性が著しく低下してしまう。それを防ぐ手段は，500mPa･s（150℃）以下の粘度をもつエポキシ樹脂を用いることである。

[2] 耐熱性 （Tg≧300℃）

ECN 型の最高分子量（粘度：約 5,000mPa･s/150℃）グレードの硬化物 Tg は約 220℃である。この Tg 値では，反り不良や電気接合信頼性やハンダ耐熱性の抜本的な改良はできない。したがって目標 Tg 値を 300℃に設定した。開発時点ではこの Tg 値を発現するエポキシ樹脂は存在しなかった。仮にこのようなエポキシ樹脂を封止材に適用できれば，成形直後でも成形温度（170～180℃）を超える Tg 値を発現できる可能性が高い。そうすれば理論上，低熱膨張係数（α_1）領域のみで室温までの冷却できるので，反りを大幅に低減することが可能と考えた。また鉛フリーハンダ実装の場合でも，高強度な Tg 以下のガラス状領域でリフロー処理（260℃）できるので，電気接合信頼性やハンダ耐熱性の大幅向上が果たせると考えた。

2.2 目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

本研究では低粘度と高耐熱性の両立を狙うが，第２章（2.5）で述べたように，低粘度と高耐熱性は相反関係にある。表 3-3 にこの相反関係の組み合わせに関する従来技術の代表事例を示す。粘度目標を満足できない高粘度 ECN 型にしても，Tg 目標値に大幅未達であり，この目標の難しさを改めて認識できた。したがって従来技術の最適化や複合化だけでは目的達成は無理で，革新的な新規重要要素技術の創出が不可欠と考えた。

表 3-3 相反関係にある目標機能と従来技術の代表例

相反関係群	従来技術の代表例			目標値
		低粘度 ECN 型	高粘度 ECN 型	
低粘度 vs 高耐熱性	粘度	300mPa･s	5,000mPa･s	≦500mPa･s
	耐熱性 Tg	180℃	220℃	≧300℃

※ 粘度：ICI 粘度計，150℃

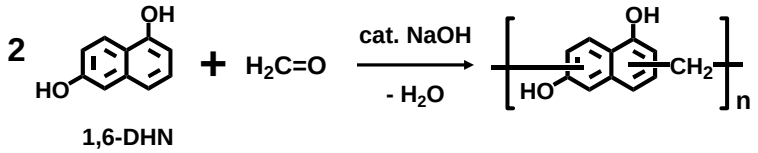
2.4　目標機能を実現する方法

2.4.2　新規重要要素技術の創出

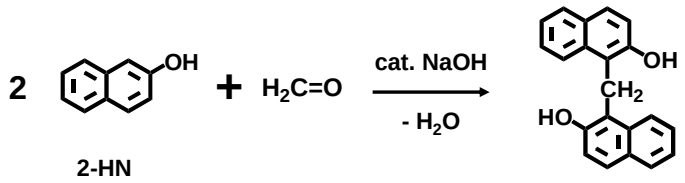
この難問の解決方法を熟慮した結果，低分子量の超剛直性骨格の創製とその導入を解決の糸口と想起した。これは第２章（2.5）で得られた知見に基づいた発想である。つまり低粘度化には，低分子量化が求められる。そのためノボラック型などのような繰り返し構造型は，高分子量化を伴うので使えない。したがってそれに代わる高耐熱化技術を創る必要があるが，それが従来にない低分子量の超剛直性骨格の導入と考えた。

導入すべき剛直性骨格にはナフタレン骨格を選定した。ナフタレン骨格がもつ高耐熱化機能に関しては，既に第２章（2.3）で確認済みである。しかしそこで検討した 1,6-ジヒドロキシナフタレン（1,6-DHN）を原料とする２官能型エポキシ樹脂では，本研究の高度な目標値を達成することはできない。２官能型の Tg 不足は低い架橋密度に起因している。

したがってナフトールの多量体を解決策として考えた。従来技術としては，ナフトールとホルムアルデヒドの重縮合物を中間体とする多官能エポキシ樹脂などが知られている。具体的には，α-ナフトール（1-HN）や 1,6-ジヒドロキシナフタレン（1,6-DHN）をその原料に用いた合成事例が報告されている（スキーム 3-1 を参照）。しかしそれらは分子量が高く，流動性が乏しいために（粘度：10,000mPa･s/150℃以上），実用化には至っていない。もちろん本研究の目標粘度を達成するものもない。この多量体化反応は，1-HN と 1,6-DHN が複数の高電子密度炭素をナフタレン環上にもつために起きる。また 1,6-以外の DHN 異性体である 1,4-DHN，1,5-DHN，2,3-DHN，2,6-DHN なども同ような反応性を示すので，これらからも全て高粘度の多量体混合物しか得られなかった。



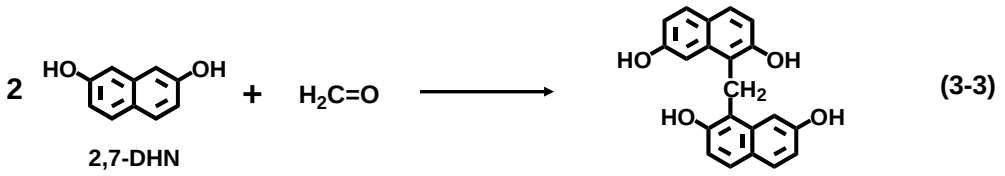
(3-1)



(3-2)

したがって本研究の最大の課題は，ジヒドロキシナフタレン類の低分子量多量体の合成方法を見出すことと認識した。その解決手段の糸口として，スキーム 3-2 で示される２－ヒドロキシナフタレン（2-HN，別名β-ナフトール）の特異な選択的２量化反応に着目した[1-3]。2-HN とホルムアルデヒドを反応させると，２量体が実質的 100%収率で得られる。この現象は 2-HN がホルムアルデヒドとの反応に必要な強活性炭素原子をα位（１位）にしか持たないことに起因している。しかしそのエポキシ化物は対称性が高すぎて高融点結晶（融点 180℃）のために，工業的価値が低く，実用化には至っていない。

上記の技術を参考にして 2-HN と同ようにβ位にのみ水酸基を有する 2,7-ジヒドロキシナフタレン（2,7-DHN）に注目した。ただしこれは 2-HN と比べて，強活性α位炭素を２個有するように見える。したがって常識的にはこれを用いたとしても，他の DHN 異性体同ように多量体混合物が得られてしまうと予想された。しかし仮に 2,7-DHN も 2-HN と同ようにホルムアルデヒドに対して１官能性的な反応性を示すならば，スキーム 3-3 で表される低分子量の４価ナフトールモノマーの創製に期待が持てる。よって実験によって，この仮説の検証を試みた。



Tetra-functional dimeric naphthalene

2.2.4　目標分子構造とその合成方法

上記の仮説が正しければ，図 3-1 で表される構造のモノマー型のナフタレン骨格含有４官能エポキシ樹脂を合成できると考えた。

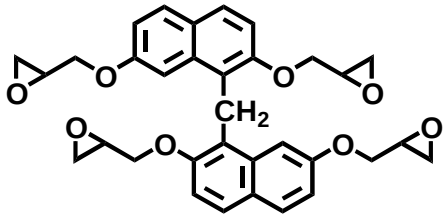


Figure 3-1　Molecular structure of target epoxy resin

これを実際に得るための課題は，選択的２量化反応を起こす条件を見つけることである。まず 2,7-DHN とホルムアルデヒドとの反応比率を，化学量論的に理論値である２：１（モル比率）に設定した。また一般的なノボラック化反応には，通常，蓚酸や硫酸などの酸触媒を使用するが，この反応にはα位以外への炭素原子に反応拡大を防ぐ目的で，弱活性なアルカリ触媒を選択した。

３．実 験

3.1　材料

3.1.1　中間体の合成原料

目標の新規エポキシ樹脂中間体の合成には，2,7-ジヒドロキシナフタレン（2,7-DHN；スガイ化学株式会社製，工業品），42%ホルマリン（42F；ＤＩＣ株式会社製，工業品）,49%苛性ソーダ水溶液（49%NaOH；旭硝子株式会社製，工業品）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.2　エポキシ樹脂の合成原料

目標のエポキシ樹脂の合成には，エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式会社製，工業品），メチルイソブチルケトン（MIBK；三菱化学株式会社製，工業品），49％苛性ソーダ水溶液（49%NaOH，旭硝子株式会社製，工業品）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.3　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，高耐熱性エポキシ樹脂の代表格であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN 型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-665-EXP-S，エポキシ当量 202g/eq.，溶融粘度 400mPa･s，150℃）を精製しないでそのまま用いた。

3.1.4　配合物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，硬化剤として２系統を用いた。フェノール硬化系としては，フェノールノボラック樹脂（PN 樹脂；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，水酸基当量 104g/eq.，軟化点 80℃），イミダゾール硬化系としては，２-エチル-４-メチルイミダゾール（2E4MZ；和光純薬株式会社製，

試薬）を用いた。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

中間体の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソー株式会社製，商品名：HLC－8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）と，FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，商品名：AX505H）を使用した。

3.2.2　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

得られたエポキシ樹脂の溶融粘度測定用に，ICI 粘度計（東洋工業株式会社製；コーンプレート型粘度計 CV-1S）を用いた。また軟化点測定用に環球式自動軟化点試験器（株式会社メイテック製，商品名：ASP-M4SP）を用いた。

3.2.3　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性評価には，粘弾性測定装置(DMA，レオメトリック株式会社製，固体粘弾性測定装置：商品名 RSA 株式会社）を用いた。

3.3　合成

3.3.1　中間体の合成方法

目的とするエポキシ樹脂中間体の合成操作を次ぎに述べる。撹拌装置，コンデンサー，滴下漏斗，窒素ガス吹き込み口が装着された四つ口フラスコに，2，7-DHN160g（1.0mol)を蒸留水 1600g に分散し，そこに触媒として 49％苛性ソーダ水溶液 4.1g（0.05mol)を加えた。撹拌しながら 70℃まで昇温し，42％ホルマリン 40.2g（0.55mol）を１時間要して滴下し，滴下終了後，さらに１時間撹拌を続けた。反応終了後，5.1g の 36% 塩酸を加えて中和した。析出した結晶物を濾過して，その濾過物に水洗を繰り返して，食塩等の無機不純物を除去した後に，100℃で乾燥させて目的の灰色結晶の状態をもつ中間体 160g を得た。

3.3.2　エポキシ樹脂の合成方法

上記の反応で得られた中間体を以下の操作にしたがってエポキシ化した。エポキシ化剤としてエピクロルヒドリン（ECH）を中間体中の水酸基に対して５倍モル使用して反応させた。具体的には，まず中間体 83g（水酸基 1.0 mol）

を ECH 463g (5.0mol)に溶解し，60℃まで加熱した後に，20%苛性ソーダ水溶液 220g (1.1mol)を５時間要して滴下した。その後さらに１時間撹拌を続けて反応を完結させて，撹拌を停止して分離した水層を棄却した。次いで，蒸留によって未反応 ECH を留去して粗樹脂を得た。その粗樹脂に MIBK を 220g 加えて溶解し，水 70g で水洗して無機塩等の不純物を除去した。次いで蒸留脱水した後に精密濾過した後に，MIBK を蒸留除去して褐色の固体 128g を得た[4,5]。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

得られたエポキシ樹脂および比較用エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法は次ぎのとおりである。まずエポキシ樹脂と硬化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して 150℃で溶融させた。そこに硬化触媒として TPP を配合物の総重量に対して１重量%添加して，激しく均一攪拌した後に素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

基礎物性評価用の試験片を作製する手順を述べる。上記の操作で作製した樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠内を用いて 175℃で 10 分間のプレス成形し，枠から抜き出した後に，さらに 175℃で５時間の条件で後硬化させた。得られた硬化物を 3.0mm×5.0mm×54.0mm のサイズに切り出して耐熱性評価に用いた。

3.5　評価

3.5.1 エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂のエポキシ基濃度の定量は，過塩素酸法（JIS K-7236）によるエポキシ当量測定によっておこなった。また流動性に評価には，ICI 粘度計を用いて 150℃での溶融粘度を測定した（昇温速度３℃/分)。

3.5.2　硬化物の物性評価方法

耐熱性は上記の粘弾性測定装置（DMA）を用いて，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件で測定し，チャート上の tanδピーク温度を Tg とした。

４．結果と考察

4.1　合成

4.1.1　中間体合成

スキーム 3-3 にしたがって，目標エポキシ樹脂の中間体である 2,7-DHN の２量体の合成を実施した。触媒には前述の理由にしたがって水酸基ナトリウムを用いた。反応生成物は中和して完全に不溶化させて析出させた。その結晶物を濾別し，水洗を繰り返し，最後に乾燥させて灰色結晶を得た。得られた結晶物を GPC 分析すると，図 3-2 の左チャートが示すように，単一分子量物であることが確認できた。

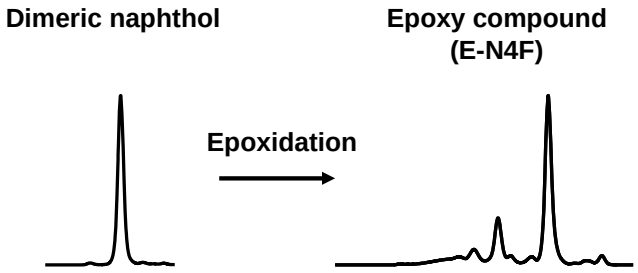


Figure 3-2　GPC charts of 2,7-DHN dimeric naphthols and the corresponding epoxy resins (E-N4F)

またその分子構造を ^{13}C-NMR スペクトル分析（図 3-3 参照）とマススペクトル分析のを用いて同定した結果（マススペクトル：m/z=332；M^+)から，目的の 2,7-DHN の２量化物：1,1-bis(2,7-dihydroxy-1-naphthyl)methane が得られたことを確認できた。したがってこの反応条件によって，期待したとおりに実質的 100%収率で 2,7-DHN の２量体のみを得ることができた。

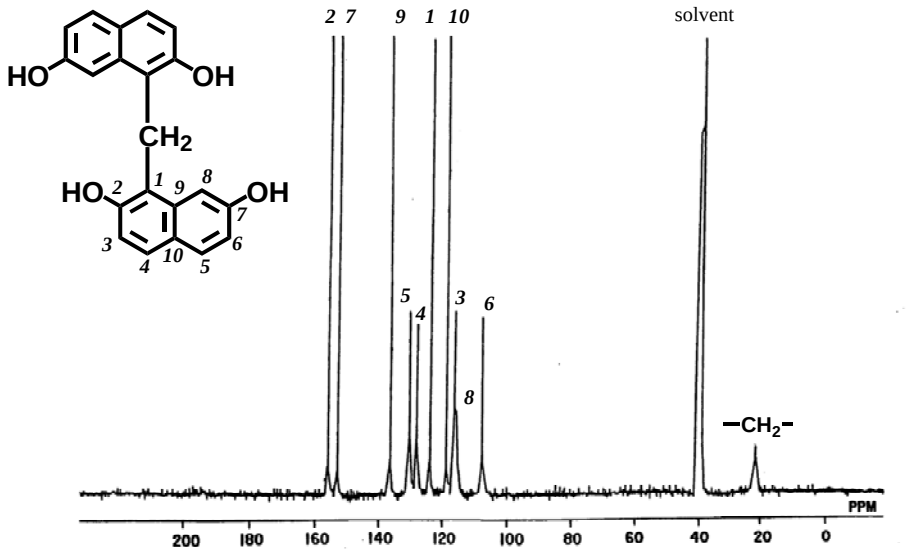


Figure 3-3 ^{13}C-NMR spectrum of 2,7-DHN dimeric naphthols

前述のように 2,7-DHN はホルムアルデヒドとの反応点を複数もつように見えるが，それにも関わらず，２量体反応しか起きず，多量体化反応が進行しなかった理由は定かではない。しかし２量化反応が非常に速く，かつ生成した２量化反応物中のバルキーなナフタレン骨格が大きな立体障害をもつならば，それによって次反応（３量化以上）の進行が妨げられた可能性も考えられる。

4.1.2　エポキシ樹脂の合成

この中間体を常法にしたがってエポキシ化した結果，目的の新規エポキシ樹脂（以下，E-N4F 型）を得ることができた。E-N4F 型は褐色のアモルファス状の固体であった。中間体は高融点結晶であったが，エポキシ化によって，フェノール性水酸基が消失し，さらにオリゴマー不純物（35 重量%）の存在による分子間配向性の低下が起こったために，エポキシ化物は結晶化しなかったと考える。

エポキシ基濃度の指標であるエポキシ当量は 162g/eq.であり，理論値（139g/eq.）に対して 17%程度のずれがあった。しかしこれは一般のエポキシ樹脂の場合と同ようであって，エポキシ化反応率は問題のない範囲であった。

4.2　評価

4.2.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価

E-N4F 型の物理物性評価結果を表 3-4 にまとめる。重要物性項目である粘度

は 400mPa･s（150℃）であった。この数値は機能設計の目標値（≦500mPa･s）を十分に満足しており，粘度目標値の達成を確認した。この粘度は分子量相応であり，モノマー型の低分子量構造がこの低粘度に寄与していると考える。また軟化点も高く（＞90℃）あって，封止材用途に使用した場合の優れた作業性（耐粘着固化性）も期待できる。

Table 3-4　Physical properties of E-N4F compared to ECN

Epoxy resins	E.E.W. g/eq.	Softening Point °C	Melt Viscosity 150°C, mPa.s
E-N4F	165	90	400
ECN	205	68	400

4.2.2　硬化物の耐熱性評価

E-N4F 型硬化物を作製し，その耐熱性を ECN 型と比較評価した。その結果とそれに関する考察を以下に述べる。E-N4F 型硬化物の耐熱性を Tg 測定によって評価した。その結果を表 3-5 にまとめる。イミダゾール硬化（2E4MZ）系では 325℃の超高 Tg を記録した。この Tg は機能設計の目標値（≧300℃）を大幅に超えるだけでなく，我々が知り得る限りの全てのエポキシ樹脂中で最高の Tg であった。またこの Tg 値は ECN 型よりも 100℃以上も高い。実装工程でのハンダ処理温度（260℃）の弾性率も ECN 型の３倍近くも高く，熱時剛性が優れることを示している。また架橋密度を比較すると，このエポキシ樹脂硬化物の架橋密度（22mmol/ml）は，ECN 型のそれ（32mmol/ml）よりも 30%程度も低い。このことは，このエポキシ樹脂は ECN 型よりも，低い架橋密度でありながらも，圧倒的に高い Tg を硬化物に付与できることを意味している。低架橋密度の不利を補った構造因子は，ナフタレン骨格の剛直性と，高い対称性に起因する優れた立体配座の規則性であると考察した。

Table 3-5 Results of dynamic mechanical analysis (DMA) of cured epoxy resins using imidazole as hardeners

Epoxy resin	Cured resin's properties		
	Tg ℃	Storage-modulus E' 260℃, MPa	Cross-linking density mmol/ml
E-N4F	328	1360	22
ECN	215	436	32

５． 結 論

本研究の結果，[A]パッケージ反りの改良，[D]電気接合信頼性の改良，および[F]ハンダ耐熱性の改良，の３つの重大課題を解決できる新規エポキシ樹脂の創製を成し遂げた。これはエポキシ樹脂中で最高水準の超高耐熱性を有し，さらには相反関係と考えられてきた低粘度も兼備するものであった。本研究の目標値と結果を表 3-6 にまとめる。またこれを合成するために，新規な重要要素技術である 2,7-DHN/ホルムアルデヒドの選択的２量化反応を発明した。このエポキシ樹脂の抜群に優れた物性は，ナフタレン骨格の剛直性および優れた対称性に起因すると考察した[6-11]。

表 3-6 新規エポキシ樹脂（E-N4F）の開発まとめ （目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-N4F）物性
物理物性	低粘度	≦500 mPa･s（150℃）	400 mPa･s（同）
硬化物物性	超高耐熱性	Tg≧300℃	328 ℃

3.3　新規ナフタレン骨格含有2/3/4官能エポキシ樹脂(E-N3F型)の開発

１．　本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 3-7 に示す BGA パッケージ技術が直面する２つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 3-7　重大課題と関連絶縁部材，その改良物性項目

重大問題	関連絶縁部材	改良物性項目
[A] パッケージ反りの改良	①封止材	・耐熱性 ・熱膨張性
[B] ワイアスィープの改良	①封止材	・流動性
[D] 電気接合信頼性の改良	④コア材 ⑤層間絶縁材料	・耐熱性 ・熱膨張性
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材	・流動性 ・耐湿性 ・耐熱性
[G] ハロゲンフリー対応性の改良　（難燃性不良）	①封止材 ④コア材	・流動性 ・難燃性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的にに改良し，上記の重大改良の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の５つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[A] パッケージ反りの改良に関わる背景

BGA パッケージの特有の片面封止の構造は，成形直後の封止材の凹状変形を

誘発しやすい。この不良が[A]のパッケージ反りの問題である。特に大型パッケージでは，その発生頻度と変形量が大きく，より深刻な問題となっている。変形パッケージを実装すると，周辺部が浮き上がり，致命的な不良になる。

[B] ワイアスィープの改良に関わる背景

BGA パッケージは高集積度なために，ボンディングワイアの本数が多く，設置間隔も狭い。そのために封止成形工程において，封止材の粘性負荷によってワイアが変形する場合がある。変形量が大きいと，ワイアどうしが接触や断線などの深刻な不良に至る。それが[B]のワイアスィープの不良である。特に近年では，信頼性向上の目的で，封止材を高無機充填率化する傾向があるので，この発生リスクが高まっている。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージはピン数やハンダボールの数が多く，さらにその間隔が狭い。そのために熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，実装基板との金属接合部でクラックや剥離などの不良が起きやすい。これが[D]の電気接合信頼性の問題である。とくにサブストレート基板は，ビルドアップ工法を用いた微細な高多層構造を有するために，その層間接続信頼性が大きな問題になっている。

[F] ハンダ耐熱性の改良に関わる背景

半導体パッケージは，基板への実装工程において，高温のハンダ処理を受けるが，その際にクラックや界面剥離などの不良が起きる場合がある。これがハンダ耐熱性の問題である。特に BGA パッケージは，封止材とサブストレート基板の接着界面をもつために，その箇所での不良が発生しやすい。さらに近年の鉛フリーハンダ化による実装温度の高温化にともなって，この問題が益々深刻化する傾向にある。

[G] ハロゲンフリー対応性の改良に関わる背景

これは難燃性に関連する問題である。ダイオキシン発生リスクの低減を目的に，臭素系難燃剤の使用が制限されつつある。現時点で臭素に匹敵する有機系難燃剤はリン以外にない。しかしリンの安全性や信頼性にも懸念が残っている。一方でエポキシ樹脂は本質的に燃えやすいために，ハロゲンフリー化への対応が難しい材料である。

ところで[A][D][F]の３つの問題に対する解決手段として，前項 3.1 で報告

した E-N4F 型が開発されたが，それは[B]ワイアスィープの改良，および[G]ハロゲンフリー対応性の不良，に対する有効なな解決手段ではなかった。したがってさらにこの２つの重大課題に対しても対応可能な万能型の新規エポキシ樹脂の開発が待望されていた。

２． 本研究の方法

2.1 機能設計

上記の５つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.3）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[A] パッケージ反りの不良原因と改良方法

この不良は封止材とサブストレート基板の熱膨脹係数の差に起因する。よってこれの解決には，封止材の熱膨脹係数を小さくし，サブストレート基板のそれに近づける必要がある。それの実現には，エポキシ樹脂自体の低熱膨脹係数化が求められる。しかしより現実的には，エポキシ樹脂の低粘度化，および硬化物の高 Tg 化の方が有効と考えた。低粘度化は流動性を損なうことなく，無機充填材の充填率を高めることができ，封止材を低熱膨脹化できると考えられる。また高 Tg 化によって，成形温度（170～180℃）から室温に戻るまでの冷却工程において，高熱膨脹係数（α_2）の温度領域を狭くできるため，全収縮量を低減できると考えた。

[B] ワイアスィープの不良原因と改良方法

この不良は封止材の粘性負荷が大きいことに起因する。したがってこれの改良方法は，封止材の流動性改良であり，それはエポキシ樹脂の低粘度化によって実現できると考えた。

[D] 電気接合信頼性の不良原因と改良方法

この不良はサブストレート基板とマザーボードとの熱膨脹係数の差（平面方向），およびサブストレート基板内部の層間絶縁材料やコア材の熱膨脹係数の差（垂直方向）に起因する。したがって上記と同ように，エポキシ樹脂の低粘

度化による無機充填材の高充填率化，および硬化物の高 Tg 化による高熱膨脹係数（α_2）温度領域の短縮化が，その改良方法として最適と考えた。

[F] ハンダ耐熱性の不良原因と改良方法

この不良は熱時強度，吸湿性，密着性などの因子が複合的に作用して起きる。よって主たる原因の特定は複雑で難しいが，硬化物の熱劣化は，他の因子の影響を無視できるほどに，根本的な原因となる。したがってこの問題の抜本的な改良には，耐熱性の大幅な向上，すなわち高 Tg 化が必要と考えた。

[G] ハロゲンフリー対応性の不良原因と改良方法

この不良はエポキシ樹脂の難燃性の低さに起因する。したがってこれを改良するには，難燃性改良以外に方法はない。直接的にはエポキシ樹脂自体の高難燃化が求められるが，間接的に，すなわち組成物技術的には，エポキシ樹脂の低粘度化も有効な手段となる。何故ならばそれによって，流動性を損なうことなく，難燃機能をもつ無機充填材，例えばシリカや水酸化アルミなどを高充填化できるからである。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 3-8 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 3-8　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	低粘度	粘度≦100mPa･s/150℃
硬化物物性	高耐熱性	Tg≧200℃
	低吸湿性	30%低減（ECN 型対比）
	高難燃性	UL94V 試験 V-0 合格

上記の目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 粘度　(≦100mPa･s)

本研究も創製を目指すは高耐熱性エポキシ樹脂であるので，ECN 型を比較対照樹脂と見なして考える。上記５つの課題に共通する解決手段は，無機充填材の高充填化技術である。それを実現するにはエポキシ樹脂を低粘度化しなけれ

ばならない。解決に必要な 85 重量%充填率を達成するには，実績的に粘度を 100mPa･s 以下にする必要があった。

[2] 耐熱性　(Tg≧200℃)

電気接合信頼性の改良には，ECN 型などの使用実績から判断して，200℃以上の Tg が必要になる。前項の E-N4F 型と比較すると目標値が低いように見えるが，本研究ではより低い粘度との複合的改良を狙うので，この Tg 値を目標に設定した。

[3] 吸湿性　(ECN型対比 30%低減)

第２章（2.4）で報告したDCPD型は，抜群の低吸湿率（ECN型対比 40%低減）を有し，それの機能によって卓説したハンダ耐熱性を発揮するエポキシ樹脂である。この実績を参考にして吸湿率目標値を検討した。その結果，本研究の目標値をDCPD型に迫る（ECN型対比）30%低減と設定した。

[4] 難燃性　(UL94V試験 V-0合格)

電子デバイスはUL94V試験においてV-0合格が義務付けられている。したがって難燃性の目標値を同試験でのV-0合格と設定した。

2.2　目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

本研究では高耐熱性とその他物性の両立を狙うが，第２章（2.5）で述べたように，高耐熱性は多くの物性と相反関係にある。本研究に関連しても，高耐熱性と相反関係にある低粘度，低吸湿性，高難燃性を全て満足する必要があり，目標遂行の難しさを十分に予見できた。表 3-9 にここで問題となる相反関係群に関する従来技術の代表例を示す。例え相反関係の問題を抜きにしても，現行の封止材用 ECN 型がもつ物性値と，本研究の目標値には大きな乖離がある。

表 3-9　目標機能のなかの相反関係群と従来技術の代表例

相反関係群		従来技術の代表例	封止材用 ECN 型	目標値
高耐熱性	vs	耐熱性 Tg	170℃	≧200℃
	低粘度	粘度	300mPa･s	≦100mPa･s
	低吸湿性	吸湿率	1.7%	≦1.2%
	高難燃性	難燃性	燃焼	難燃 V-0

2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

低粘度の目標値を達成するには，低分子量構造の設計が絶対条件である。さらに高耐熱性機能を付与する方法は，前項のE-N4F型開発でも適用した剛直性骨格の導入が最適と考えた。一方，低吸湿性と高難燃性を付与するには，低エポキシ基濃度化が求められる。それを実現するには，エポキシ基濃度を何らかの成分で希釈する必要があり，その成分としては相当量の分子量と難燃効果をもつ芳香族性骨格が適当である。以上の考えを反映させた構造条件を考案し，表3-10にまとめた。

表3-10　エポキシ樹脂の構造設計条件

分子構造の条件	目的
(1) 低分子量モノマー構造	低粘度化
(2) 剛直骨格を含有	高耐熱化
(3) 優れた対称性	高耐熱化
(4) 低官能基数（３程度）	低粘度化
(5) 高芳香族性	高難燃化

上記の条件の具体化を目指して検討した結果，剛直性骨格として，E-N4F型でも用いたナフタレン骨格を選定した。ナフタレン骨格はCFTパラメーター(熱分解残渣率)が高く，燃焼時に生成する炭化層の発生頻度が高いと言われており，難燃機能も大いに期待できる[12-15]。官能基数を３程度とした理由は，それ以下では目標Tg値の達成が困難で，それ以上だとグリシジルエーテル基濃

度が高くなりすぎて，低吸湿性と高難燃性を達成できないと考えたからで，その中庸的な条件を設定した。

図3-4は以上のアイディアを包括したエポキシ樹脂の概念構造である。

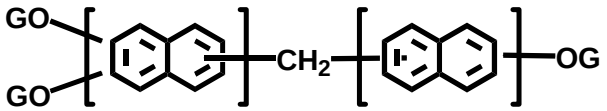


Figure 3-4　Model structure of target tri-functional epoxy resin with Naphthalene skeleton

次いで上記の概念構造を具現化する方法を考えた。E-N4F型の場合は原料ナフトールとして2,7-DHNを単独で使用したが，本研究では2,7-DHNに加えて，モノナフトール種である2-ヒドロキシナフタレン（2-HN，別名β-ナフトール）もその反応に併用する方法を発案した。2-HNも2,7-DHNもホルムアルデヒドに対して１官能性を示すはずなので，図3-4の概念構造に一致する３官能ナフトール２量体を得られると考えた。ただしその反応では副反応も起こり，生成物は2-HNの２量体（２官能）と2,7-DHNの２量体（４官能）と目標物との３種混合物になると予期された。

2.2.4　目標分子構造とその合成方法

最終的に図３で表されるエポキシ樹脂を目標分子構造として決定した。これは２官能，３官能，４官能の３種類のエポキシ化合物の混合物である。合成方法はスキーム3-4に示したとおりである。

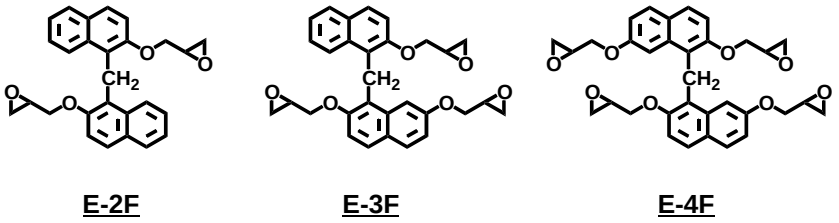
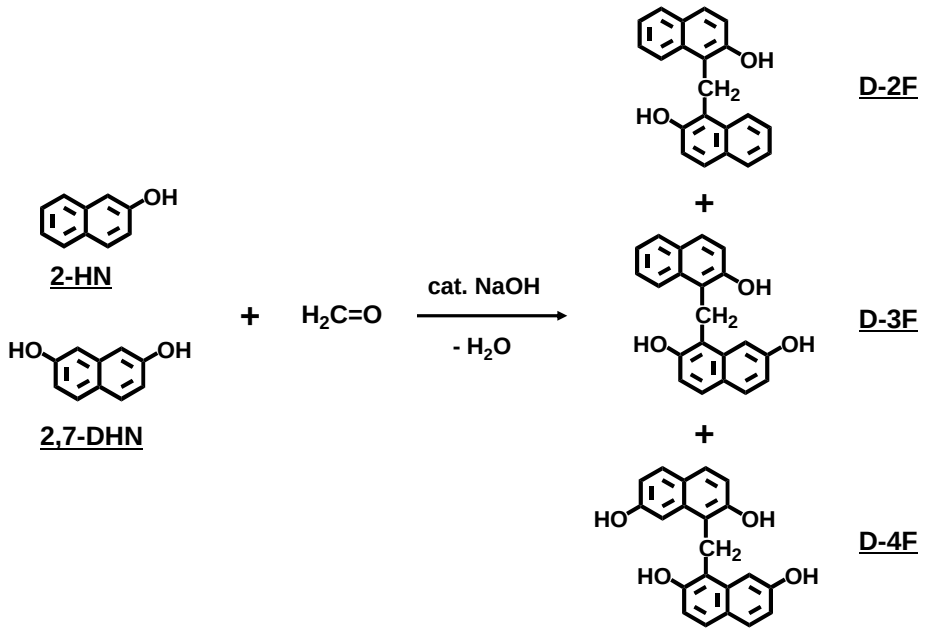


Figure 3-5　Target Naphthalene skeleton epoxy resins with 2, 3, 4 functionalities



３．実 験

3.1　材料

3.1.1　エポキシ樹脂中間体の合成原料

本研究の合成反応には，2-ヒドロキシナフタレン（2-HN；上野製薬株式会社製，工業品），2,7-ジヒドロキシナフタレン（2,7-DHN；スガイ化学株式会社製，工業品），42% ホルマリン（42F；ＤＩＣ株式会社製，工業品），エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式会社製，工業品），49% 苛性ソーダ水溶液（49%NaOHaq.；旭硝子株式会社製，工業品），メチルイソブチルケトン（MIBK；シェル社製，工業品）をそれぞれ精製しないで，そのまま原料として使用した。

3.1.2　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用試料として，本章の前項で述べた2,7-DHNの２量体型エポキシ樹脂（E-N4F型），および封止材用途で代表的なエポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-665-EXP，エポキシ当量203g/eq.）を用いた。

3.1.3　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調整には，硬化剤としてイミダゾール系とフェノール樹脂系の

２系統の硬化剤を使用した。イミダゾール系には2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ，和光純薬株式会社製，試薬），フェノール樹脂系にはフェノールノボラック型（PN樹脂，ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，水酸基当量104g/eq.）フェノールアラルキル樹脂（PAR樹脂；三井化学株式会社製，商品名：ミレックスXLC-LL，水酸基当量150g/eq.，軟化点70℃）の２種類を使用した。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

目的とするエポキシ樹脂中間体である４価ナフトール化合物の分子構造の同定には，^{13}C-NMR（日本エレクトロン株式会社製，商品名：GSX-270，FT-NMR Spectrometer，溶媒；$CDCl_3$，200MHz)と FD-MS（島津製作所製，商品名：DKB-9000，Ion sours: EI mode，Elect. Energy: 40eV，Elect. Current: 60microA）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC； 東ソー株式会社製，商品名：HPLC-8020，カラム；Tsk-gel G2000HXL+G2000HXL，溶媒；THF)を分析機器として用いた。

3.2.2　エポキシ樹脂の物理物性の評価用装置

得られたエポキシ樹脂のエポキシ基濃度をエポキシ当量測定（JIS K7236準拠）によって定量した。粘性評価はICI粘度計（東洋工業株式会社製，コーンプレート型粘度計，商品名：CV-1S）を用いて，150℃における溶融粘度を測定して行った。軟化点はＢ＆Ｒ法（JIS K7234準拠）によって測定した。

3.3　合成

3.3.1　中間体の合成

2-HNと2,7-DHNの反応比率を変えた２系の合成反応をおこなった。撹拌装置，コンデンサー，滴下漏斗，窒素ガス吹き込み口が装着された四つ口フラスコに2-HN48g（0.7mol）と2,7-DHN101g(0.3mol）を蒸留水1600gに分散し，そこに触媒として49%苛性ソーダ水溶液4.1g(0.05mol)を加えた。撹拌しながら70℃まで昇温し，42%ホルマリン40.2g(0.55mol）を１時間要して滴下し，滴下終了後，さらに１時間撹拌を続けた。反応終了後，5.1gの36% 塩酸を加えて中和した。析出した結晶物を濾過して，その濾過物に水洗を繰り返して，食塩等の無機不純物を除去した後に，100℃で乾燥させて灰色結晶の中間体（DHN-30）147

gを得た。もう１系としては，2-HNを72g（0.5mol）に2,7-DHNを80g（0.5mol）に変更した以外は上記合成反応と全く同ようにして，灰色結晶の中間体（DHN-50）140gを得た。

3.3.2　エポキシ樹脂の合成

上記の反応で得られた２種類の中間体を常法にしたがってエポキシ化して，それぞれに対応する２種類のエポキシ樹脂，E-N3F(a)型とE-N3F(b)型を合成した。

中間体（DHN-30）を用いた反応では，中間体125g（水酸基1.0mol）をECH463g(5.0mol)に溶解し，60℃まで加熱した後に，20％苛性ソーダ水溶液220g(1.1mol)を５時間要して滴下した。その後さらに１時間撹拌を続けて反応を完結した後に，撹拌を停止して，食塩水廃水を分液して棄却した。その後，蒸留によって未反応ECHを留去して粗樹脂を得た。その粗樹脂にMIBKを220g加えて溶解し，水70gで水洗して無機塩等の不純物を除去した。次いで蒸留脱水した後に精密濾過した後に，MIBKを蒸留除去してエポキシ樹脂（E-N3F(a)型）153gを得た。

一方，中間体（DHN-50）を用いた反応では，中間体の量を110g（水酸基1.0mol）に変更した以外は，中間体（DHN-30）を用いた反応と全く同ようにして，エポキシ樹脂（E-N3F(b)型）136gを得た。

3.3　評価用材料の作製

3.3.1　樹脂組成物の調製

イミダゾール硬化系の樹脂組成物は，2E4MZを100℃で溶融状態にしたそれぞれのエポキシ樹脂に対して２重量％添加して，それを素早く均一混合した後に冷却して得られた。一方でフェノール樹脂系硬化剤の樹脂組成物に調整には，フェノールノボラック型（PN樹脂）とフェノールアラルキル型（PAR樹脂）の２種類を用いた。エポキシ樹脂中のエポキシ基とフェノール樹脂系硬化剤中の水酸基が１：１（モル比率）になるような配合比率で混合し，150℃で溶融均一混合した。その混合物に樹脂全量に対して１重量％のTPPを添加して，素早く均一混合した後に冷却して得られた。

3.3.2　硬化物試験片の作製

これらの樹脂組成物の粉砕物を金型内に充填して，プレス成形機を用いて175℃で５時間加熱することによって硬化物試験片を得た。これらの硬化物を所

定の大きさに切り出して試験片を作り，各々の評価に用いた。

3.4　評価

3.4.1　硬化物の物性評価方法

硬化物の耐熱性評価には，動的粘弾性測定装置（DMA，レオメトリックス社製，RSA-2，ストレイン；0.02%，周波数；1Hz，昇温速度；3・C/min.）を用いて，そのtanδピーク温度をTgとして評価した。

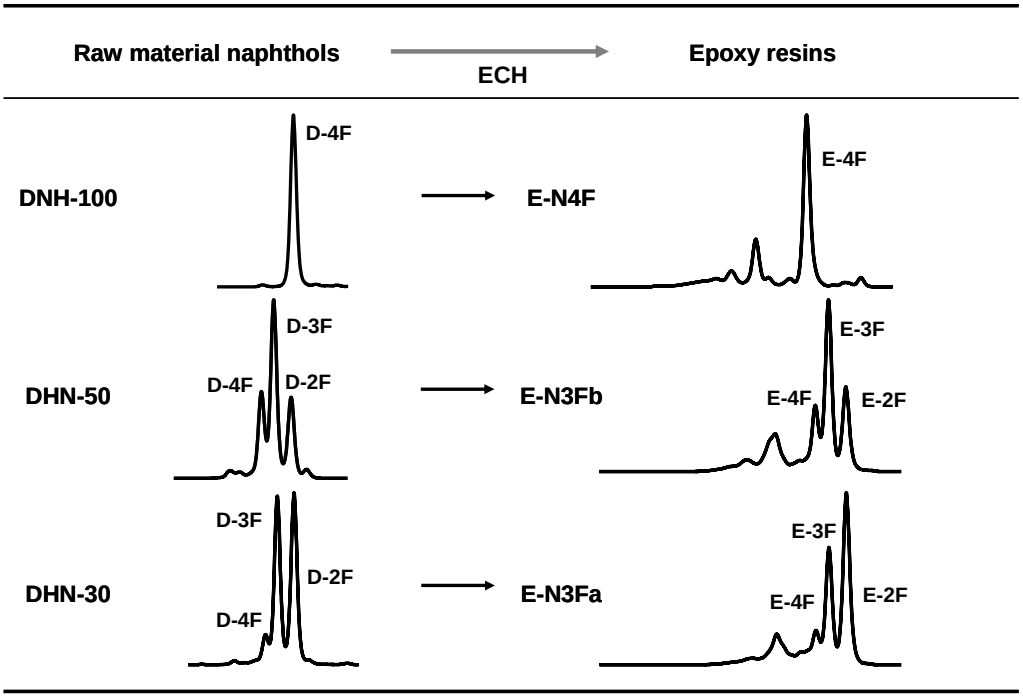
４．結果と考察

4.1　中間体合成と分子構造同定

スキーム3-4にしたがって，２系統の2-HN／2,7-DHNの混合モル比率で中間体（DHN-30）と（DHN-70）の合成を試みた。反応触媒には本章の第１項で説明した2,7-DHNの２量化反応と同ように水酸基ナトリウムを用いた。反応生成物は中和して完全に不溶化させて析出させた。その結晶物を濾別し，水洗を繰り返し，最後に乾燥させて灰色結晶を得た。

得られた結晶物をGPC分析すると，予想どおりに３成分混合物であることが分かった（図3-6）。その３成分はマススペクトル分析結果から，それぞれ2-HNのメチレン基架橋２量体；1,1-bis(2-hydroxy-1-naphthyl) methane (D-2F, m/e＝300, M^+)，2-HNと2,7-DHNがメチレン基で架橋体；1-(2,7- dihydroxy-1-naphthyl)-1-(2-hydroxyl-1-naphthyl) methane (D-3F, m/e＝316, M^+)，2,7-DHNのメチレン基架橋２量体；1,1-bis(2,7-dihydroxy-1-naphthyl) methane (D-4F, m/e＝332, M^+)であることは確かである。ところでDHN-100は，すなわちE-N4F型の中間体と同一化合物である。

Figure 3-6 GPC charts of the dimeric naphthols and the corresponding epoxy resins



したがってこの反応において，2-HNと2,7-DHNはホルムアルデヒドと共縮合して，目的とした３官能ナフトール化合物（D-3F）になることが確認した。また2-HN単独系および2,7-DHN単独系と同ように，３量体以上の多量体物は生成できず，２量体で反応が停止することも分かった。

得られた中間体の２，３，４官能ナフトール成分の存在組成比率，および官能基数を表3-11にまとめた。これから分かるように，2-HNと2,7-DHNの反応比率を変えることによって，得られる３種類の２量体中の各成分の存在比率を任意に変化できる。2-HNの比率が高まれば，２官能ナフトール（D-2F）の割合が高まり，官能基数は２に近づく。2,7-DHNの比率を高めれば，３官能ナフトール（D-3F）の割合が高まり，官能基数も大きくなる。

また2-HN：2,7-DHN＝50：50（mol比率）の割合の反応で得られたDHN-70では，D-2F：D-3F：D-4Fのモル比率が約１：２：１の割合に近かった。それはつまり2-HNとホルムアルデヒド，2,7-DHNとホルムアルデヒドの反応速度が同程度であることを意味している。図3-7に示したとおり，2-HNと2,7-DHNを１：１（mol比率）の割合で反応させた場合に，３官能ナフトール（D-3F）の割合を最大化できることが分かった。

Table 3-11 Preparation of multi hydroxyl functional dimeric naphtols

Starting Materials			Reaction Products (Raw materials for epoxy resins)				
				Naphthol component			Functionalities per Molecule
2-HN	2,7-DHN	F.A.	Code	D-2F	D-3F	D-4F	
mol ratio (%)				mol ratio (%)			
70	30	50	DHN-30	48.0	44.1	7.9	2.6
50	50	50	DHN-50	25.4	50.8	23.7	3.0
0	100	50	DHN-100	0	0	100	4.0

2-HN : 2-hydroxy naphthalene
2,7-DHN : 2,7-dihydroxy naphthalene
F.A. : Formaldehyde

D-2F : 1,1-bis (2-hydroxy-1-naphthyl) methane
D-3F : 1,1-(2,7-dihydroxy-1-naphthyl)-1-(2-hydroxy-1-naphthyl) methane
D-4F : 1,1-bis (2,7-dihydroxy-1-naphthyl) methane

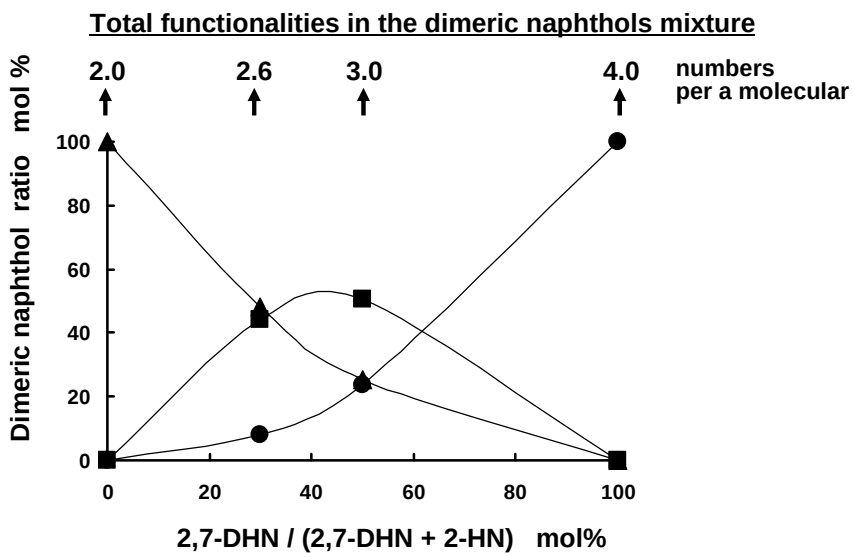


Figure 3-7 Relation between content of 2,7-DHN and dimeric naphthols mol ratio in the products, and total functionalities in the dimeric naphthols mixture.
▲: D-2F, ■: D-3F, ●: D-4F

4.2　エポキシ樹脂の合成

これらの中間体のエポキシ化反応を常法によって行った。その結果，目的の２種類の新規エポキシ樹脂，すなわち中間体：DHN-30からはE-N3F(a)型，同：DHN-70からはE-N3F(b)型，の合成に成功した。得られたエポキシ樹脂は２種類ともに褐色のアモルファス状の固体であった。エポキシ基濃度の指標であるエポキシ当量の理論値からの上昇程度から考えると，エポキシ化反応は問題なく進行したと判断した。

4.3　エポキシ樹脂の物理物性の評価

これらのエポキシ樹脂の物理性状を表3-12にまとめる。その結果，E-N3F(a)型の粘度は80mPa･sであって，目標値（100mPa･s以下）を達成した。E-N3F(a)型の軟化点は作業性に問題ない水準（72℃）であった。低粘度と高軟化点も両立しにくい特性群ではあるが，ナフタレン骨格の剛直性と高い対称性構造がもれらの両立に貢献していると考察した。ちなみにECN型の場合は，粘度を100mPa･s以下に下げると軟化点は60℃を下回って，作業性に大きな支障が生じる。

Table 3-12　Physical properties of E-N3Fs and control epoxy resins ; E-N4F and ECN

Raw materials	Epoxy Resins	Physical properties		
Code		E.E.W. g/eq.	Softening Point °C	Melt Viscosity 150°C, mPa.s
DHN-30	E-N3F(a)	205	72	80
DHN-50	E-N3F(b)	189	79	250
DHN-100	E-N4F	165	90	400
	ECN	205	68	400

4.4　エポキシ樹脂硬化物の物性評価

4.4.1　耐熱性評価

得られたエポキシ樹脂の耐熱性を評価した。その結果を表3-13にまとめる。硬化剤には触媒硬化系であるイミダゾール（2E4MZ）を用いた。その結果，E-N

3F(a)型は226℃，E-N3F(b)型は263℃のTgを示した。したがって耐熱性の目標値（Tg≧200℃）を余裕もって達成できることが分かった。またこれらの動的粘弾性挙動を図3-8に示す。

粘度と耐熱性の関係を図3-9にグラフ化した。これから分かるように，E-N3F型系とE-N4F型は，ECN型やE-BPA型と比較すると，そのバランスが非常に優れる。本研究の最大の目標は，低粘度と高耐熱性を高度に両立するエポキシ樹脂を創ることであったが，この結果はそれの達成を表している。

架橋密度を比較してみると，E-N4F(a)型とE-N3F(b)型はともにECN型よりも低かった。それにも関わらずTgが高い理由は，ナフタレン骨格の剛直性と対称性の高さにあると考察した。

また難燃性が優れることが知られているフェノールアラルキル樹脂（PAR樹脂）を硬化剤に使用した場合でも，E-N3F型系はECN型よりも高いTgを示した。PAR樹脂は芳香族性が高く，優れた難燃機能を発現できる硬化剤であることが知られているが，耐熱性が低さは欠点であった。しかしそれとの組み合わせても，比較的高いTgを得られたことは，E-N3F型が高耐熱性と高難燃性の相反関係の問題を解決できることを示している（表3-13参照）。

Table 3-13 Results of heat resistance of E-N3Fs cured epoxy resins ; by dynamic mechanical analysis (DMA) compared to control epoxy resins ; E-N4F and ECN

Epoxy resins	Cured resin's properties		
	Tg ℃	Storage-modulus E' 260℃, MPa	Cross-linking density mmol/ml
E-N3F(a)	226	136	10
E-N3F(b)	263	712	16
E-N4F	328	1360	22
ECN	215	436	32

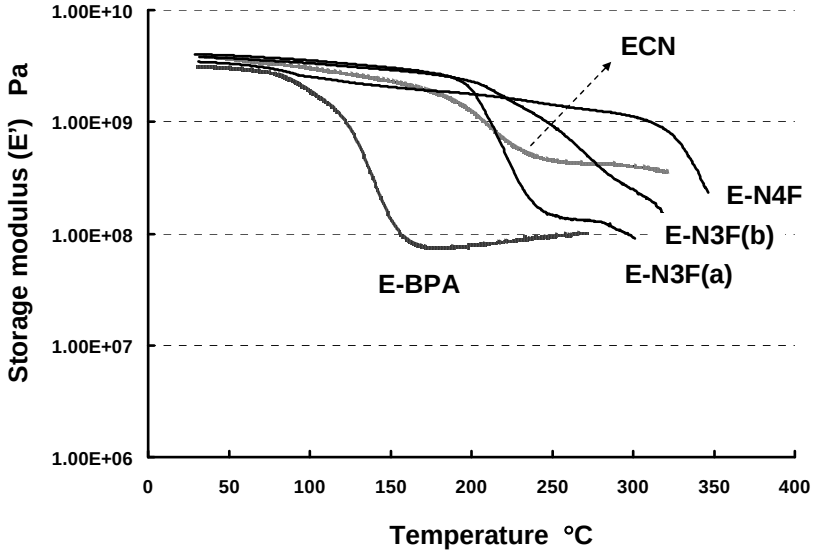


Figure 3-8 DMA of cured resins of E-N3Fs and controls ; E-N4F and ECN

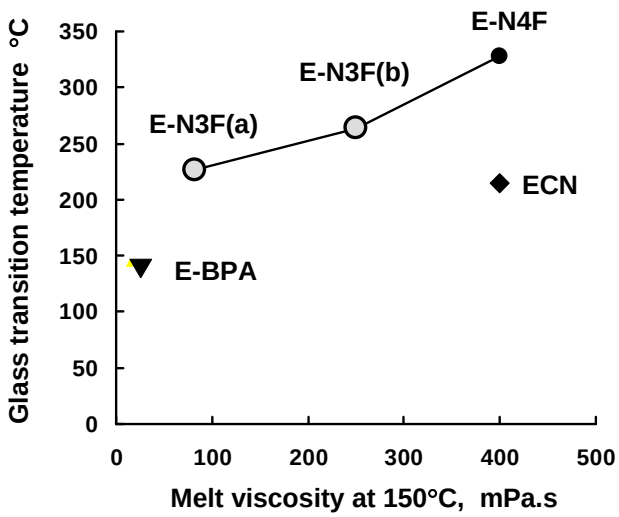


Figure 3-9 Relationship between melt viscosity and Tg of E-N3Fs and control epoxy resins ; ECN, E-BPA and E-N4F

Table 3-14 Results of moisture absorption and flame retardant test of E-N3Fs cured epoxy resins ; compared to control epoxy resins ; E-N4F and ECN

	Tg	Moisture absorption	UL-94V test	
			Total flaming time	UL-94 class
	DMA, °C	%	sec.	
E-N3F(a)	164	1.1	35	V-0
E-N3F(b)	179	1.2	70	V-1
E-N4F	202	1.4	150	-
ECN	162	1.3	Burn out	-

4.4.2　吸湿性評価

吸湿性評価については，PAR樹脂硬化剤系のみで実施した。その結果を表3-14に示すが，目標としたECN型対比30％の低減は達成できず，E-N3F(a)型で10％程度の低減できたに留まった。エポキシ基濃度がECN型と同程度であるために，この結果は妥当でもある。

4.4.3　難燃性評価

難燃性評価もPAR樹脂硬化剤系のみで実施した。評価用の試験片には無機充填材（シリカ）を85重量％充填した。この結果を表3-14に示すが，E-N3F(a)型では目標としたV-0合格の難燃性が認められた。これはナフタレン骨格がもつ優れた炭化層形成機能に起因すると考察した。また難燃性の序列は，E-N3F(a)型が最も優れ，次いでE-N3F(b)型，E-N4F型の順序であった。これは難燃性がエポキシ基濃度の影響を強く受けることを示した結果であった。

５．　結 論

本研究の成果は，[A]パッケージ反りの不良，[B]ワイアスィープの不良，[D]電気接合信頼性の不良，[F]ハンダ耐熱性の不良，[G]ハロゲンフリー対応

性の不良（難燃性不良），の５つの重大問題の解決に貢献する新規エポキシ樹脂を開発できたことである。この開発では E-N4F 型の研究で見出された新規重要要素技術（2,7-DHN の特異な選択的２量化反応）をさらに改良して，2-HN と 2,7-DHN の混合物を用いた同ような選択的２量化反応技術を創り出し，この新規エポキシ樹脂の創製に成功した[16]。これは表 3-15 に示すように，目標物性である低粘度，高耐熱性，高難燃性を達成できた。吸湿性に関しては，目標達成（30%低減）はできなかったが，10%程度の低減を果たせた。低粘度は選択的２量化反応で得られる特徴であり，高耐熱性はナフタレン骨格の剛直性と対称性，および高難燃性はナフタレン骨格の炭化層形成効果に起因すると考察した。

またこの合成系では，2-HN と 2,7-DHN のモル比率の任意な調整によって，得られるエポキシ樹脂の機能を容易に調整できる。したがってこの技法は，様々な要求に対応できるエポキシ樹脂を創製方法でもある。

表 3-15　新規エポキシ樹脂の開発まとめ　（目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-N3F）物性
硬化物物性	粘度	≦100mPa･s/150℃	80mPa･s
	高耐熱性	Tg≧200℃	226℃
	低吸湿率	≦0.9%	1.1%
	高難燃性	UL94V V-0 合格	V-0 合格

3.4　新規ナフタレン骨格含有結晶性2官能エポキシ樹脂(E-NC2F 型)の開発

1．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 3-16 に示す BGA パッケージ技術が直面する４つの重大課題の解決に貢献できる高機能エポキシ樹脂を開発することである。

表 3-16 本項で解決を図る重大問題と関連する絶縁部材，およびそれが改良すべき物性

重大問題	関連絶縁部材	改良物性項目
[A] パッケージ反りの改良	①封止材	・耐熱性 ・熱膨脹性
[B] ワイアスィープの改良	①封止材	・流動性
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材 ②アンダーフィル材 ③ダイアタッチ材	・流動性 ・耐湿性 ・耐熱性
[G] ハロゲンフリー対応性の改良（難燃性不良）	①封止材 ④コア材	・流動性 ・難燃性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的に改良し，上記の重大問題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の４つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[A] パッケージ反りの改良に関わる背景

BGA パッケージの特有の片面封止の構造は，成形直後の封止材の凹状変形を誘発しやすい。この不良が[A]のパッケージ反りの問題である。特に大型パッ

ケージでは，その発生頻度と変形量が大きく，より深刻な問題となっている。変形パッケージを実装すると，周辺部が浮き上がり，致命的な不良になる。

[B] ワイアスィープの改良に関わる背景

BGA パッケージは高集積度なために，ボンディングワイアの本数が多く，設置間隔も狭い。そのために封止成形工程において，封止材の粘性負荷によってワイアが変形する場合がある。変形量が大きいと，ワイアどうしが接触や断線などの深刻な不良に至る。それが[B]のワイアスィープの不良である。特に近年では，信頼性向上の目的で，封止材を高無機充填率化する傾向があるので，この発生リスクが高まっている。

[F] ハンダ耐熱性の改良に関わる背景

半導体パッケージは，基板への実装工程において，高温のハンダ処理を受けるが，その際にクラックや界面剥離などの不良が起きる場合がある。これがハンダ耐熱性の問題である。特に BGA パッケージは，封止材とサブストレート基板の接着界面をもつために，その箇所での不良が発生しやすい。さらに近年の鉛フリーハンダ化による実装温度の高温化にともなって，この問題が益々深刻化する傾向にある。

[G] ハロゲンフリー対応性の改良に関わる背景

これは難燃性に関連する問題である。ダイオキシン発生リスクの低減を目的に，臭素系難燃剤の使用が制限されつつある。現時点で臭素に匹敵する有機系難燃剤はリン以外にない。しかしリンの安全性や信頼性にも懸念が残っている。一方でエポキシ樹脂は本質的に燃えやすいために，ハロゲンフリー化への対応が難しい材料である。

これらの問題に対する解決手段として，前項3.1および3.2で報告したE-N4F型とE-N3F型が開発されたが，超小型薄型パッケージに対しては，流動性等の機能が十分ではなかった。このようなパッケージは，チップサイズ（スケール）パッケージ（CSP）と呼ばれるもので，携帯電話やデジタルカメラのようなモバイル機器に用いられる。このような要求に対応するエポキシ樹脂として，図3-10に示すビフェニル型エポキシ樹脂（E-TMBP型）が使われていたが，全ての要求を高度に満足できるものではなかった。したがってこのような特殊パッケージからの厳しい要求に対応できる新規エポキシ樹脂の開発が待望されていた。

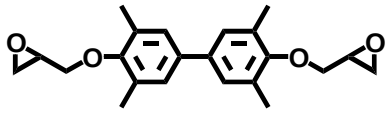


Figure 3-10　Chemical structure of tetra-methyl biphenyl type crystalline-formed epoxy compound (E-TMBP)

２．　本研究の方法

2.1　機能設計

上記の４つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.2）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[A] パッケージ反りの不良原因と改良方法

この不良は封止材とサブストレート基板の熱膨張係数の差に起因する。よってこれの解決には，封止材の熱膨張係数を小さくし，サブストレート基板のそれに近づける必要がある。それの実現には，エポキシ樹脂自体の低熱膨張係数化が求められる。しかしより現実的には，エポキシ樹脂の低粘度化，および硬化物の高 Tg 化の方が有効と考えた。低粘度化は流動性を損なうことなく，無機充填材の充填率を高めることができ，封止材を低熱膨張化できると考えられる。また高 Tg 化によって，成形温度（170～180℃）から室温に戻るまでの冷却工程において，高熱膨張係数（α_2）の温度領域を狭くできるため，全収縮量を低減できると考えた。

[B] ワイアスィープの不良原因と改良方法

この不良は封止材の粘性負荷が大きいことに起因する。したがってこれの改良方法は，封止材の流動性改良であり，それはエポキシ樹脂の低粘度化によって実現できると考えた。

[F] ハンダ耐熱性の不良原因と改良方法

この不良は熱時強度，吸湿性，密着性などの因子が複合的に作用して起きる。

よって主たる原因の特定は複雑で難しいが，硬化物の熱劣化は，他の因子の影響を無視できるほどに，根本的な原因となる。したがってこの問題の抜本的な改良には，耐熱性の大幅な向上，すなわち高 Tg 化が必要と考えた。

[G] ハロゲンフリー対応性の不良原因と改良方法

この不良はエポキシ樹脂の難燃性の低さに起因する。したがってこれを改良するには，難燃性改良以外に方法はない。直接的にはエポキシ樹脂自体の高難燃化が求められるが，間接的に，すなわち組成物技術的には，エポキシ樹脂の低粘度化も有効な手段となる。何故ならばそれによって，流動性を損なうことなく，難燃機能をもつ無機充填材，例えばシリカや水酸化アルミなどを高充填化できるからである。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 3-17 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 3-17　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	低粘度	粘度≦10mPa･s/150℃
	性質	結晶（常温）
	融点	100～130℃
	溶剤溶解性	汎用疎水性溶媒*に可溶
硬化性	速硬化性	ECN 型同等
硬化物物性	高耐熱性	Tg≧150℃

＊ ケトン系，芳香族系溶媒

上記目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 粘度（≦10mPa･s）

特にワイアスィープ対策とハンダ耐熱性の向上に重点を置いた目標値を検討した。これらの課題を解決するには，無機充填材を90重量%以上配合しても高い流動性を維持できる低粘度が必要である。当時，この分野で先行していた前述のE-TMBP型の粘度は20mPa･sである。したがってそれを凌駕する水準を狙って，目標値を10mPa･s以下に設定した。

[2] 性質 （結晶）

封止材用途で使用するためには，常温で固形であることが必須条件である。ところで粘度目標値（10mPa･s）は，BPA型液状エポキシ樹脂（非晶質）と同等水準である。よって固形であってかつ超低粘度をも兼備するには，前述したビフェニル型同ように結晶性質を持たせる必要があった。

[3] 融点 （100-130℃）

結晶性エポキシ樹脂を封止材で使うためには，それの融点が適正範囲になくてはならない。具体的にはそれは100～130℃の範囲と言われる。もし融点が100℃以下である場合，樹脂組成物（封止材）が固着融着不良や保存安定性の問題を起こすからである。またそれが130℃を超えると，封止材の製造工程（混練温度 130℃以下）において，混練不足などの不具合が発生する。したがって目標融点を100～130℃の範囲に設定する必然性があった。

[4] 溶剤溶解性 （汎用疎水性溶媒に可溶）

結晶性エポキシ樹脂は，分子間配向性が高いために，基本的に溶剤溶解性が悪い。ところでエポキシ樹脂は溶液反応で合成されるために，ケトン系や芳香族系の汎用疎水性溶媒に可溶である必要がある。

[5] 硬化性 （ECN型同等）

結晶性エポキシ樹脂は後述のように２官能型が多い。ビフェニル型も同ように２官能型であるが硬化性が良くなく，半導体成形等で生産サイクルを短くできない場合がある。したがって硬化性の目標を，速硬化性エポキシ樹脂の代表格であるECN型と同程度と設定した。

[6] 耐熱性 （≧160℃）

前述のビフェニル型の硬化物Tgは150℃程度である。したがってそれを超える目標値，つまりTg≧160℃を設定した。

2.2 目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

結晶性エポキシ樹脂の開発事例は，非晶性のそれと比較すると極めて少ない。その理由は，基本的にグリシジルエーテル化合物は低配向性の傾向があること，および融点を封止材用途が求める適性範囲に収めること技術的に難しいこと，の２点である。例えば図 3-11 に示した無置換ビフェノール型，ビスフェノールＳ（BPS）型，1,5-ジヒドロキシナフタレン（1,5-DHN）型，ビスナフトール

Ｆ（BNF）型などの結晶性エポキシ樹脂が過去に報告されてきたが，それらの融点は適性範囲を超えるために，全て実用化に至っていない。またこれらは溶剤溶解性も非常に悪く，エポキシ化製造工程でも不具合を起こすために，供給面においても実用性が乏しかった。そのため実用的な結晶性エポキシ樹脂は，前述のビフェニル型（融点 105℃）くらいしかなかった。

ところで結晶性エポキシ樹脂の融点は，その原料フェノール構造に固有なもの，すなわち主構造依存性があると考えられていた。そのため結晶性エポキシ樹脂を探索研究する場合は，可能性のある原料フェノール化合物を次々とエポキシ化して確認する試行錯誤的な方法しかなかった。この方法は極めて研究効率が悪く，成功確率を高めることが出来なかった。

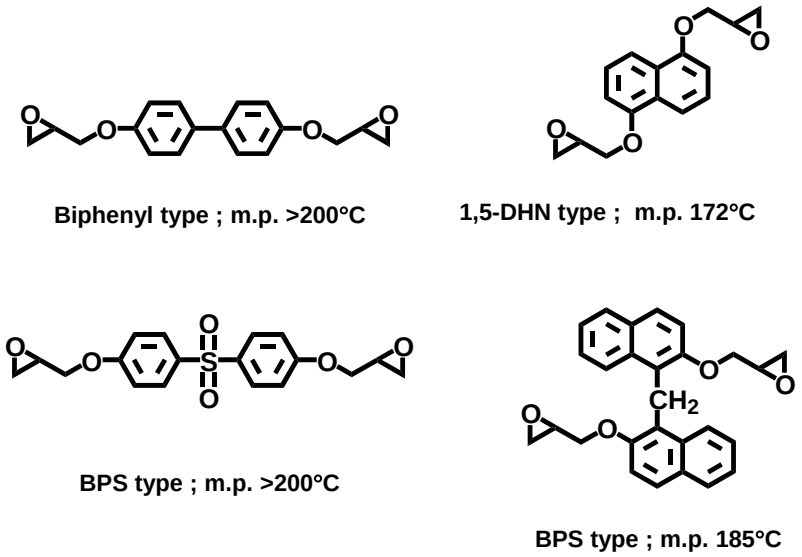


Figure 3-11　Previous crystalline epoxy compounds with too high melting point and very poor solvent solubility

さらにはエポキシ樹脂特有の相反関係の問題も深刻であった。低粘度と高耐熱性が相反関係にあることは，第２章（2.5）で既に述べたとおりである。しかし本研究が狙う水準は超低粘度の領域であり，益々，高耐熱性との両立が困難であると認識せざるを得なかった。

表 3-18 に本研究における相反関係群と，目標値に近い物性に関わる従来技術の代表例を示す。

表 3-18　相反関係にある目標機能と従来技術の代表例

相反関係群	従来技術の代表例			目標値
		E-BPA 型（液状型）	ECN 型（低粘度型）	
	樹脂性質	非晶性	非晶性	結晶性
低粘度 vs 高耐熱性	粘度	10mPa･s	100mPa･s	≦10mPa･s
	耐熱性 Tg	120℃	160℃	≧160℃

2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

この難問を解決するためには，結晶性エポキシ樹脂の融点は，主構造に固有なものという固定観念を捨てて，主構造を変えなくても融点を任意に調整できる新しい技術を発明すればよいと考えた。その具体策を鋭意検討した結果，共鳴効果理論に着目し，それを応用した新技術の発明を試みた。

結晶物の共鳴効果理論の概要を次ぎに簡単に述べる。結晶融点には分子間相互作用が深く関わっていることが知られている。Rosenstoch らによると，複数の結晶化合物の混合系で，共結晶中の各成分の分子内振動が共鳴を起こせば，共結晶の融点降下が起きる[17-20]。このとき各成分の振動方向と振動波数が近いほど共鳴効果は高まり，その効果が大きくなる。大きな融点降下が起きれば，溶媒と溶質の相対活動度が高まるので，溶剤溶解性も同時に向上する。この共鳴効果を応用することによって，高融点結晶性エポキシ樹脂の融点調整（融点降下）と溶剤溶解性の改良を同時に達成できると考えた。

この方法の有効性を検証するために，ジヒドロキシナフタレン（DHN）型２官能エポキシ樹脂を材料に用いた予備検討を実施した。共鳴効果は類似構造をもつ異種化合物の共存系で起きると言われている。この実験では類似構造物として，エポキシ基（グリシジルエーテル基）の結合位置が異なる３種類の DHN 型エポキシ樹脂異性体を選んで，それの共存系を作った。試した３種類の異性体種は，図 3-12 に示す 1,5-DHN 型，1,6-DHN 型，2,7-DHN 型エポキシ樹脂である。1,5-DHN 型は前述のように，170℃を超える融点を有し，さらにメチルイソブチルケトン（MIBK）などエポキシ樹脂の工業的製造に用いられる汎用溶媒に対する溶解性が非常に悪い結晶性物である。これら３種類似構造（異性体）共

存系で起きる共鳴効果の程度を予想するために，それらの振動方向と振動波数をコンピューター計算で求めた。

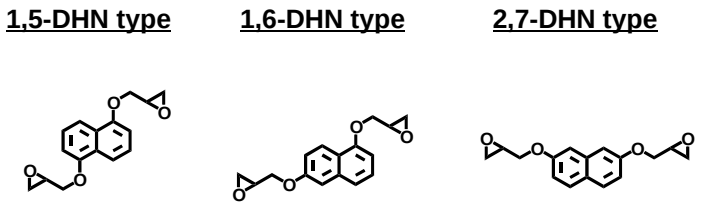


Figure 3-12 Three epoxy compounds based on 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN used for pilot study of resonance effect

その結果，表 3-19 と図 3-13 に示したように，この混合系を構成する３物質は一見類似構造をもつが，1,6-DHN 型と 2,7-DHN 型の振動方向がナフタレン環に対して垂直方向が主体であったのに対して，1,5-DHN 型のそれはナフタレン環の平面方向の伸縮運動が主であって，垂直方向の振動は活発でなかった。つまり 1,5-DHN 型と 1,6-DHN 型，2,7-DHN 型では，振動方向と振動波数が全く異なるものであり，この混合系では大きな共鳴効果は期待できないことを示唆する結果が得られた。

Table 3-19 Computed results of vibration dimension and wave number of three epoxy compounds based on 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN

	Vibration dimension			Vibration wave number
	x	y	z	cm^{-1}
1,5-DHN	40	-18	0	1421.4
1,6-DHN	2	1	40	731.9
2,7-DHN	2	0	-36	373.2

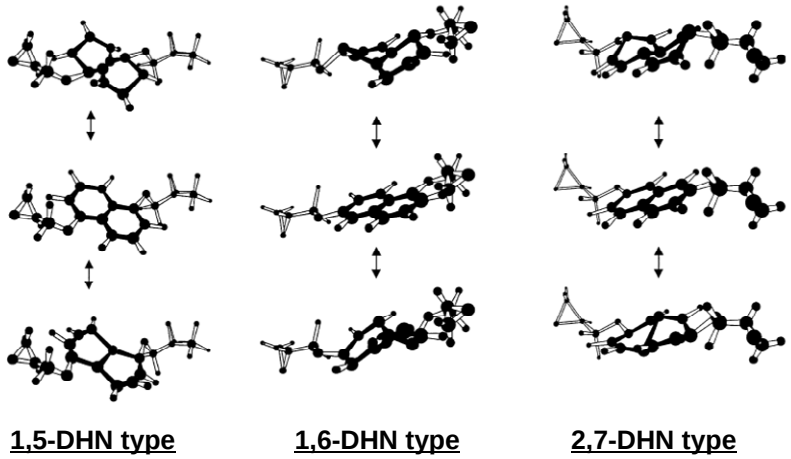
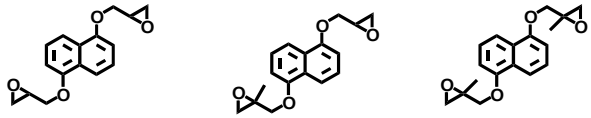


Figure 3-13 Computer calculation results ;
Molecular vibration of three epoxy compounds based on 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN

実際，この混合系を合成実験で作って実証を試みた。その結果，計算結果が示唆したとおり，1,5-DHN 型は激しく結晶化して，MIBK に全く溶解しなかった。無理矢理に得た混合系エポキシ樹脂の融点は，1,5-DHN 型の融点そのものであった。結論として，この混合系では共鳴効果を利用した融点降下と溶剤溶解性の改良効果を得ることは出来なかった。

上記の結果を受けて，次の新しいアイディアを創案し，その可能性を測る第二の予備検討（計算結果）を実施した。前回の失敗理由を，異性体の構造差が予想よりも類似性を損なったためと，考察したので，構造差をもっと微少化する方法を考えた。その結果，エポキシ基部分のみに構造的微少差を付ける方法を考案した。具体的には，エポキシ基の一部を特殊なメチル基置換エポキシ基に交換する方法である。つまりそれは一般的な無置換エポキシ基(a)および／あるいはメチル基置換エポキシ基(b)を有する３種類のエポキシ化合物（図 3-14 で表される〔A〕型：(a)＋(a)，〔B〕型：(a)＋(b)，〔C〕型：(b)＋(b))の混合系を作る方法である。



[A] [B] [C]

Figure 3-14 Three epoxy compounds with different epoxy groups; derived from [A]:ECH/ECH, [B]:ECH/MECH and [C]:MECH/MECH based on 1,5-DHN

この３種混合系における分子動力学計算を実施して，その効果の予測を行った。その結果は表 3-20 に示したように，前述の 1,5-DHN 型／1,6-DHN 型／2,7-DHN 型の３種異性体混合系と全く異なるものであった。各成分の振動方向と振動波数はいずれもナフタレン環の平面方向に大きく伸縮運動しており，垂直方向への振動は活発でなく，その特徴は非常によく一致していた。しかも全て 1420cm^{-1}付近の振動波数を有していた。

Table 3-20 Computed results of vibration dimension and wave number of three epoxy compounds with different epoxy groups; derived from [A]:ECH/ECH, [B]: ECH/MECH and [C]: MECH/MECH based on 1,5-DHN

	Vibration dimension			Vibration wave number
	x	y	z	cm^{-1}
[A]	40	-18	0	1421.4
[B]	33	-13	0	1421.4
[C]	35	-11	0	1416.7

したがってこの３種混合系を作ることによって，大きな共鳴効果が発現し，融点降下と溶剤溶解性の改良を果たせる可能性が高いと判断した。

ところで本研究のもうひとつの課題は，低分子量体に高耐熱化を付与する方法を見出すことである。目標エポキシ樹脂の構造条件を熟慮した結果，表 3-21 に記すような構造条件を設定した。これらは前項の E-N4F 型と E-N3F 型の開発成果を参考にして導いた。

表3-21　エポキシ樹脂の構造設計条件

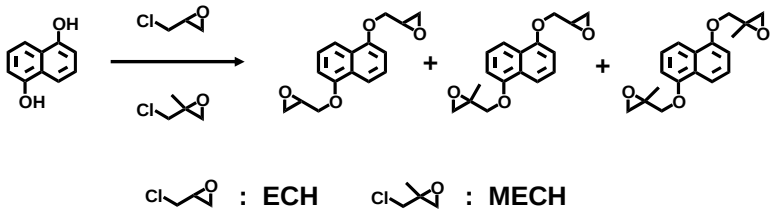
分子構造の条件	目 的
(1) 低分子量モノマー構造	低粘度化
(2) 剛直骨格を含有	高耐熱化
(3) 優れた対称性	高耐熱化
(4) 高エポキシ基濃度	高耐熱性
(5) 無置換エポキシ基と メチル基置換エポキシ基の 両方を含有する３種混合系	融点降下 溶剤溶解性

次いでメチル基置換エポキシ基を導入する合成方法を検討した。その結果，β-メチルエピクロルヒドリン（MECH）をエポキシ化剤として用いる方法を創案した。MECH はエピクロルヒドリン（ECH）のβ位炭素原子にメチル基が置換された構造をもつ化合物である。現在ではエポキシ樹脂用途には全く使用されておらず，特定の光学活性分野での使用に限定されている。MECH と ECH の混合剤をエポキシ化剤として使うことによって，エポキシ基構造に微少差（メチル基置換の有無）を付けた３種類の類似エポキシ化合物混合系を作り出せると考えた。

原料多価ヒドロキシ化合物には，表 3-21 に挙げた条件を満足可能と考えられた 1,5-DHN を用いた。

2.2.5　目標分子構造とその合成方法

結論として，スキーム3-5で表されるエポキシ基構造が異なる３種類の1,5-DHN型エポキシ化合物を目標分子構造として決定した。これを得るための合成方法として，エポキシ化剤の工夫以外は，常法を用いることにした。またECH/MECHの混合比率を変えて，その比率と得られるエポキシ樹脂の物理物性，特に融点と溶剤溶解性の関係を調べることにした。



(3-5)

３．実 験

3.1　材料

3.1.1　エポキシ樹脂合成用の材料

目的の新規結晶性エポキシ樹脂の合成には，1,5-ジヒドロキシナフタレン（1,5-DHN；山田化学株式会社製，工業品），エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式会社製，工業品）とβ-メチルエピクロルヒドリン（MECH；ダイセル化学株式会社製，工業品），49% 苛性ソーダ水溶液（旭化成株式会社製，工業品），メチルイソブチルケトン（MIBK；シェル株式会社製，工業品）をそれぞれ精製しないで，そのまま原料として使用した。

3.1.2　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，封止材用途での次の３種類の代表的なエポキシ樹脂を精製しないでそのまま使用した。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN 型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-665-EXP-S，軟化点 69℃，溶融粘度 350mPa･s/150℃，エポキシ当量 205g/eq.），ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（E-DCPD 型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON HP-7200，軟化点 60℃，溶融粘度 60mPa･s/150℃），結晶性エポキシ樹脂であるテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂（E-TMBP 型；ＪＥＲ株式会社製，商品名：EPIKOTE YX-4000H，融点 150℃，溶融粘度 20mPa･s/150℃，エポキシ当量 195g/eq.）。

3.1.3　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（PN 樹脂；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，軟化点 80℃，水酸基当量 104g/eq.），硬化触媒にはトリフェニルフォスフィン（TPP；和光純薬株式会社製，試薬），無機充填材には球状シリカ（株式会社マイクロン製，商品名：HALMIC S-COL，平均粒径 10μm）を用いた。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

エポキシ樹脂の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO）を用いた。またエポキシ樹脂の分子動力学計算（共

鳴効果の計算）を行うコンピュータソフトとして，Gaussian94（Gaussian 社製，振動方向計算用），MolStudio R1(NEC 株式会社製，振動波数計算用）を用いた。

3.2.3　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

エポキシ基濃度については，過塩素酸法を用いたエポキシ当量の測定によって定量した。また融点を示差熱走査熱量計(DSC；セイコー電子工業株式会社製，商品名：DSC-200，昇温速度３℃/分）を用いて測定した。溶融粘度はコーンプレート型粘度計（Research equipment LTD. 製，商品名：ICI CONE & PLATEVISCOMETER）を用いて測定した。また分子量および分子量分布を，ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC；東ソー株式会社製，商品名：ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー，カラム G4，3，2，2HXL，溶媒；THF）を用いて測定した。

3.2.4　樹脂組成物評価用の装置

樹脂組成物の硬化性評価には，ゲルタイム用加熱プレート，誘電体特性分析装置（Micromet Instrument 社製，商品名：ICAM-2000 Cure Analyzer）を用いた。その樹脂組成物の Tg 測定には，示差熱走査熱量計(DSC；セイコー電子工業株式会社製，商品名：DSC-200）を用いた。またシリカ充填系樹脂組成物の溶融粘度測定には，高化式粘度計（島津製作所株式会社製，商品名：フローテスターCFT-500D）を用いた。

3.2.5　硬化物物性評価用の装置

硬化物試験片の耐熱性評価には，粘弾性測定装置(DMA；レオメトリック株式会社製，固体粘弾性測定装置，商品名：RSA 株式会社）と，熱機械分析装置(TMA；セイコー電子株式会社製，商品名：TMA-120）を用いた。

3.3　合成

3.3.1　エポキシ樹脂の合成方法

目的とした結晶性エポキシ樹脂の合成方法を述べる。原料フェノール化合物に 1,5-DHN を用いて，ECH と MECH をエポキシ化剤に用いて常法にしたがって合成した。エポキシ化剤として，ECH と MECH をそれぞれ単独で用いた系，および ECH と MECH の混合物を用いた系を試した。ECH と MECH の混合物を用いた系では，混合比率と溶剤溶解性および融点の関係を調べるために，ECH/MECH＝100/

0，70/30，50/50，40/60，30/70，20/80（モル比率）の５水準の比率を設定して合成した。エポキシ化剤の 1,5-DHN 中の水酸基に対する過剰率は，全ての系で一律５倍モルに設定した。

合成手順を簡単に説明する。1,5-DHN を所定量，所定混合比率のエポキシ化剤に溶解した。その溶液を 50℃に保ちながら，水酸基に対して１．１倍モルの 20 重量%NaOH 水溶液を 50℃に保ちながら３時間要して滴下した。滴下終了後，さらに１時間反応を続けた後に撹拌と停止して油水分離を行った。その工程で溶液中の結晶化度（溶剤溶解性）を目視観察した。その後，過剰のエポキシ化剤を蒸留回収して粗樹脂を得た後に，粗樹脂に対して 200 重量%の MIBK を添加して，粗樹脂溶液を作った。その溶液に対して 10 重量%の５重量%NaOH 水溶液を加えて 80℃で２時間撹拌した。その後，撹拌を停止し，油水分離を行った。その際の溶液中の結晶化度（油水分離性）を目視観察した。次いで水洗を繰り返して，系内を中性化した後に，MIBK を蒸留回収することによって，目的のエポキシ樹脂を得た。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

各種エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法を述べる。エポキシ樹脂と硬化剤（PN 樹脂）をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して 150℃で溶融させた。そこに硬化触媒として TPP を配合物に対して１重量%添加して，激しく均一撹拌した後に素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

また封止材組成評価用に以下の手順でシリカ充填系配合物を調製した。上記の樹脂組成物を粉砕して，所定量のシリカをドライブレンドした後に，それを二軸ロールによって，110℃×５分間，溶融混練することによって，シリカが均一に分散したシリカ充填系配合物を得た。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

評価用の硬化物試験片を作製する手順を以下に述べる。上記の樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠内を用いて 175℃で 10 分間のプレス成形し，枠から抜き出した後にさらに 175℃で５時間の条件で後硬化させた。

得られた硬化物を次のサイズに切り出してそれぞれの評価用試験片とした。各評価用の試験片サイズは，粘弾性(DMA) 測定用：3.0mm×5.0mm×54.0mm，熱機械分析用(TMA)：3.0mm×5.0mm×5.0mm，吸湿率測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm，曲げ強度測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm とした。

3.5　評価

3.5.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂の物理物性を，過塩素酸法を用いたエポキシ当量の測定と，示差熱走査熱量計（昇温速度３℃/分）を用いた融点測定によって評価した。さらにその流動性をコーンプレート型粘度計での 175℃における溶融粘度測定によって評価した。またエポキシ樹脂の分子量および分子量分布を，上記のゲルパーミュエーションクロマトグラフィーを用いて THF 溶媒系にて測定して評価した。

3.5.2　樹脂組成物の物性評価方法

樹脂組成物の硬化性を，175℃に加熱したキュアプレート上で 10g の配合物をテフロン棒で練り，樹脂のタック性が失われるまでの時間を測定し，それをゲルタイムとして評価した。また 175℃における連続的な硬化挙動を，上記の誘電体特性分析装置を用いて評価した。

樹脂組成物の作業性評価として，その Tg を上記の示差熱走査熱量計を用いて，昇温速度３℃/分の条件で測定した。シリカ充填系配合物の流動性評価として，高化式粘度計を用いた 175℃での溶融粘度を測定した。

3.5.3　硬化物の物性評価方法

耐熱性の指標として，ガラス転移温度(Tg)とハンダリフロー温度（250℃）での曲げ強度を測定して評価した。DMA では，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件で測定し，DMA チャート上の tanδピーク温度を Tg とした。また曲げ強度は JIS-6911K に準拠して測定した。

4．結果と考察

4.1　エポキシ樹脂の合成

合成検討結果を表 3-22 にまとめる。まずエポキシ化剤として ECH および MECH をそれぞれ単独で用いた合成を試みた。すると 1,5-DHN のエポキシ化合物は ECH および MIBK に対する溶剤溶解性が悪く，反応工程中に激しく結晶化して不溶化した。その析出物を濾別，単離精製して得られた結晶物（1,5-DHN のエポキシ化物）の融点は，ECH 単独系で 172℃，MECH 単独系で 174℃であり，何れ

も目標とした融点適正範囲（100～130℃）を大きく外れた。

それに対して，ECH/MECH 混合物をエポキシ化剤に使用する合成法（以下，ECH/MECH 混合法）では，溶剤溶解性が大幅に改良された。なかでも ECH/MECH=30/70（モル比率）の混合比率系においては，全反応工程において結晶化が全く観察されなかった。その系で得られたエポキシ化合物（以下 E-NC2F 型）の NMR スペクトル（図 3-15 参照）を解析した結果，スキーム 3-5 に示した目的構造をもつ３種類の混合型エポキシ樹脂であることを確認した。また GPC チャート（図 3-16）は E-NC2F 型がその３種類の構成成分を，[A]/[B]/[C]=22/50/28 の重量比率で含有していることを示した。さらには E-NC2F 型は常温において結晶であり，かつその融点は目標値範囲を達成する 127℃であった。

この結果，E-NC2F 型に絞って，以降の物性評価を実施することにした。表 3-22 には，得られた各種エポキシ化合物の物理物性を他の比較評価用エポキシ樹脂と比較してまとめた。

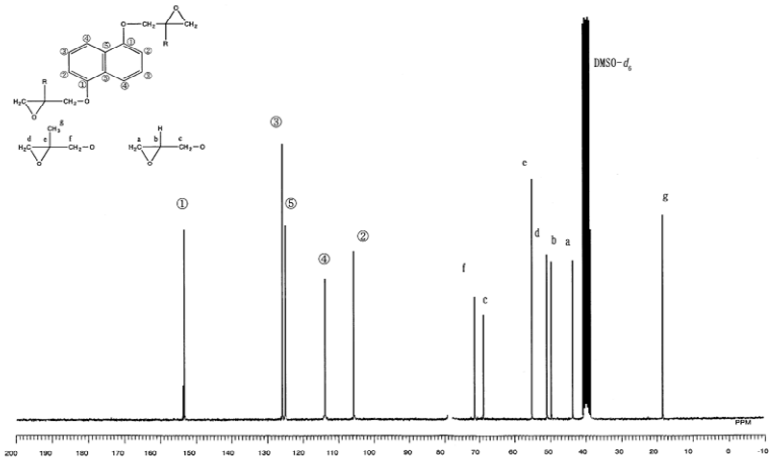


Figure 3-15 ^{13}C-NMR spectrum of E-NC2F

ところで前述のように，E-NC2F 型は３種成分を正規分布的な存在比率で構成していた。その均等的な比率が，これの優れた溶剤溶解性に寄与していると考察した。また ECH/MECH 混合比率が 30/70（モル比率）の反応系で，正規分布的な存在比が得られたことは，MECH と水酸基の付加反応速度が，ECH のそれの約半分であることを示している。MECH の反応速度が遅い理由は，β位置換メチル基の立体障害のためと考えるのが自然である。

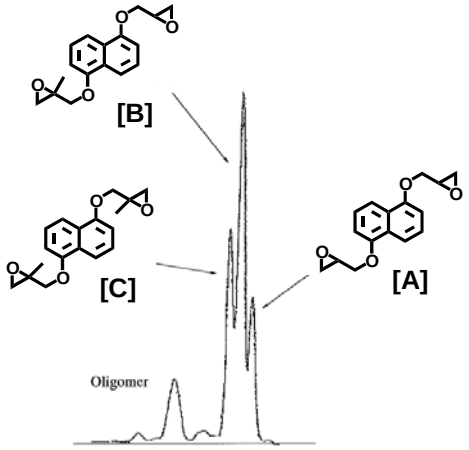
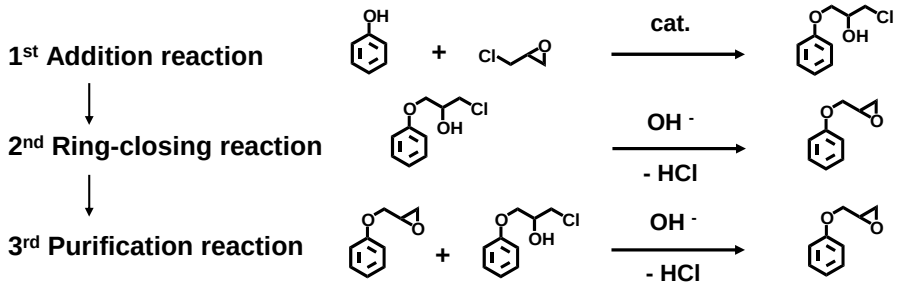


Figure 3-16 Molecular distribution (GPC spectrum) of E-CN2F ; [A]: ECH/ECH, [B]: ECH/MECH, [C]: MECH/MECH

Table 3-22 Results of solubility and melting point of epoxy compounds based on 1,5-DHN synthesized by ECH/MECH mixing reaction method

	Epoxydation process	ECH / MECH mol ratio						
		100/0	70/30	50/50	40/60	30/70	20/80	0/100
Solubility (in MIBK)	Addition	X	X	O	O	O	O	X
	Ring-close	X	X	X	O	O	O	X
	Purification	X	X	X	X	O	X	X
Melting point f epoxy resin °C		172	-	-	-	127	-	174

O : soluble, X : insoluble



4.2　エポキシ樹脂の評価

4.2.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価

表 3-23 に３種類の比較用エポキシ樹脂と比較して，得られたエポキシ樹脂の物理物性をまとめた。この評価から分かるとおり，E-NC2F 型の粘度は目標値（≦10mPa･s）を達成する５mPa･s であった。もちろんビフェニル型（E-TMBP 型）の粘度（10mPa･s）をも凌駕する水準であった。この優れた粘性の発現は，低分子量（約 350）に起因するところが大きいが，発生した共鳴効果に因って，分子間配向性が低下したことも原因である可能性もある。

Table 3-23　Physical properties of DHN epoxy compound type (E-NC2F) synthesized by ECH/MECH mixing reaction method compared to controls

	unit	E-NC2F	E-TMBP	E-DCPD	ECN
Appearance		crystalline	crystalline	amorphous	amorphous
E.E.W.	g/eq.	160	190	245	204
Melting point	℃	127	105	57	67
Melting viscosity 150℃	mPa･s	5	10	40	310

4.2.2　樹脂組成物の流動性

次いで無機充填材（シリカ）を配合した樹脂組成物の流動性を評価した。その際，組成物中の樹脂含有率と粘度の関係を評価した。その評価目的は，封止材に加工した場合の，良好な成形が可能な粘度条件内（40,000mPa･s 以下，175℃）におけるシリカの最大充填率（＝100％－樹脂含有率）を求めることであった。

その結果を図 3-17 に示す。このグラフから分かるように，E-NC2F 型の樹脂含有率と粘度の関係はビフェニル型と同等であった。また封止材の粘度条件内におけるシリカの充填可能率をこのグラフから読みとると，E-NC2F 型のそれは目標値（90 重量%）未達であったが，ビフェニル型（87 重量%）を上回る 88 重量%であった。一方で ECN 型のそれは約 80 重量%であった。封止材の市販品には，特殊形状シリカなどの流動性向上技術が施されるので，この単純配合条件での 88 重量%は，市販封止材における 90 重量%以上に相当すると期待できる。

前述のようにシリカの高充填率化は，低吸湿化，低熱膨脹化，高難燃化の機

能発現に極めて有効に作用するので，この低粘度は非常に高い工業的価値をもつ。

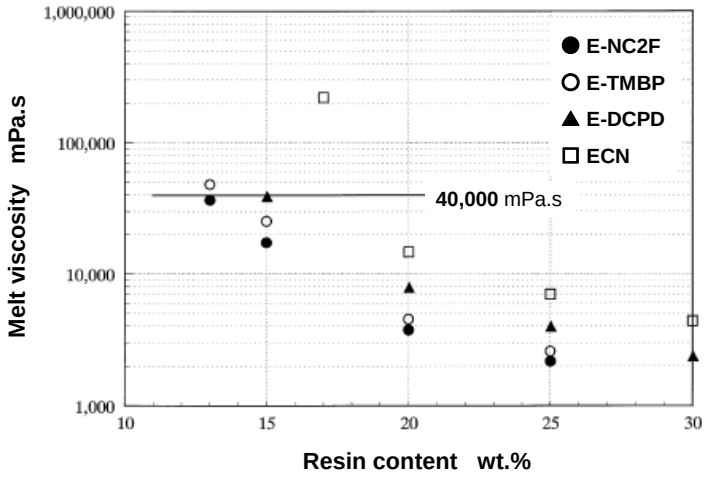


Figure 3-17 Relation between resin content in silica filled compound and melt viscosity at 175°C

4.2.3 樹脂組成物の硬化性

無機充填材を配合しない樹脂組成物の硬化性を評価した。評価方法は，ゲルタイム測定（175℃）とイオン粘度挙動測定（175℃）の両方によって実施された。まずゲルタイムの結果であるが，E-NC2F 型は 40 秒を示し，ビフェニル型（54 秒）よりも格段に速い硬化性を示した。次ぎに増粘挙動の結果であるが，図 3-18 に示したとおり，E-NC2F 型は速硬化性エポキシ樹脂の代表格である ECN 型と同等の増粘カーブを示した。この増粘挙動は，剛性の発現速度が速く，金型からの離型性が優れることを示唆している。

当初，E-NC2F 型においては，第２章の第２項で得られた知見から，置換メチル基の立体障害が硬化性に与える悪影響を懸念されたが，実測結果では全く問題がなかった。この結果は，立体障害小さい平面構造のナフタレン骨格に結合する無置換エポキシ基の反応性の高さが，メチル基置換エポキシ基の遅さを補ったことに起因すると考察した。

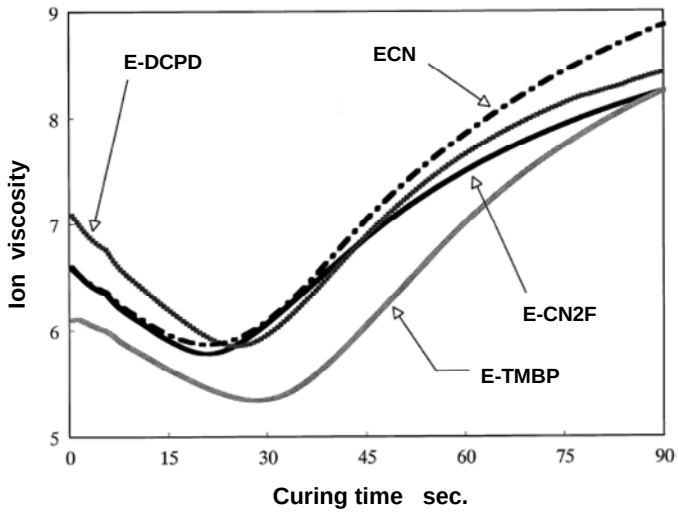


Figure 3-18 Curing behavior of E-CN2F compounds compared to conventional types

4.2.4 硬化物の物性（樹脂単独系）

E-NC2F 型のシリカ無充填硬化物の物性を表 3-24 にまとめた。耐熱性に関しては，粘弾性測定装置（DMA）を用いたガラス転移温度（Tg）と，ハンダリフロー温度（250℃）での曲げ強度を測定して評価した。この結果，E-NC2F 型の Tg は ECN 型に次いで高く，ビフェニル型を 15℃上回る 162℃という値を示し，目標 Tg 値（≧160℃）の達成が確認できた。また高温領域での曲げ強度も，同ように ECN 型に次ぐ高い数値を示した。

E-NC2F 型は２官能型エポキシ樹脂であり，ECN 型などの多官能型と比べて架橋密度が低いことは明かである。しかしナフタレン骨格の高い剛直性が，低架橋密度を補うために，このような高 Tg を得ることができたと考察した。ビフェニル型の場合は，置換基の導入でビフェニル骨格の分子間配向性が下がり，融点降下を果たしている。しかし同時にそれらの影響で，硬化性や耐熱性を犠牲しているのも事実である。ところが E-NC2F 型の場合は，主骨格の剛直性を損なわずに融点降下を施されているので，硬化性や耐熱性の犠牲は最小限に留められていると考えられる。

4.2.5 硬化物の物性（シリカ充填系）

表 3-25 に各エポキシ樹脂のシリカ充填系の硬化物物性をまとめた。シリカ充填率は，充填後の粘度が一律 40,000mPa･s となるように調整された。その結果，E-NC2F 型は吸湿率や熱膨脹係数を含む全ての項目において，ビフェニル型を上回る性能を示した。

Table 3-24 Physical properties of unfillered cured resins of DHN type synthesized by ECH/MECH mixing reaction method compared to conventional types

		unit	E-NC2F	E-TMBP	E-DCPD	ECN
Tg of compound	DSC	°C	21	14	25	25
Gel time	175°C	sec.	40	54	47	34
Tg	DMA	°C	162	147	154	182
Moisture absorption		wt.%	1.68	1.32	0.95	1.78
Elastic modulus	50°C	MPa	2800	2500	2700	2700
	215°C	MPa	25	19	7	70
Cross-linking density	DMA	mmol/ml	2.0	1.6	0.9	5.7
C.T.E. *	< Tg	ppm	55	69	60	65

* C.T.E. : Coefficient of thermal expansion measured by TMA

Table 3-25 Physical properties of fillered cured resins of DHN type synthesized by ECH/MECH mixing reaction method compared to conventional types

		unit	E-NC2F	E-TMBP	E-DCPD	ECN
Silica content	DSC	wt.%	88	87	85	82
Melt viscosity	175°C	mPa.s	40,000	40,000	40,000	40,000
Tg	DMA	°C	164	149	155	181
Moisture absorption		wt.%	0.28	0.29	0.28	0.38
Elastic modulus	50°C	MPa	14,200	14,100	11,300	12,500
	215°C	MPa	1,200	1,150	400	1,650
C.T.E. *	< Tg	ppm	6	6	9	11
Flexural modulus	250°C	Pa	15	12	7	19

* Each filler contents are adjusted to same viscosity ; 40,000mPa.s

5. 結 論

本研究の結果，[A]パッケージ反りの不良，[B]ワイアスィープの不良，[F]ハンダ耐熱性の不良，[G]ハロゲンフリー対応性の不良，４つの重大問題を解決可能な新規エポキシ樹脂の創製を成し遂げた。これはナフタレン骨格を含有する結晶性２官能エポキシ樹脂であり，従来技術では解決できなかった高融点と溶剤溶解性不良の問題を Rosenstoch の共鳴効果理論を応用して解決できたことにより開発に至った。具体的には新技術の ECH/MECH 混合法を 1,5-DHN のエポキシ化反応に適用した。その結果，予想どおりの融点降下と溶剤溶解性の改良効果を確認した。またそのエポキシ樹脂を評価した結果，表 3-26 に示すように，全ての目標物性値の達成が確認できた[21-23]。従来エポキシ樹脂では，相反関係であった低粘度と高耐熱性の組み合わせも実現することができた。

この ECH/MECH 混合法は 1,5-DHN 以外にも適用できる方法であり，今後もこの基本技術を応用することによって，多ような要求に対応できる多彩な新規結晶性エポキシ樹脂の創製が可能になると考える。

表 3-26　新規エポキシ樹脂の開発まとめ　（目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-NC2F）物性
物理物性	低粘度	粘度≦10mPa･s/150℃	5mPa･s/150℃
	性質	結晶（常温）	結晶
	融点	100～130℃	127℃
	溶剤溶解性	汎用疎水性溶媒*に可溶	可溶
硬化性	速硬化性	ECN 型同等	ECN 型同等
硬化物物性	高耐熱性	Tg≧160℃	163℃

* ケトン系，芳香族系溶媒

3.5　新規キサンテン骨格含有型2官能エポキシ樹脂(E-X2F 型)の開発

1．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 3-27 に示す BGA パッケージ技術が直面する４つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 3-27　重大課題と関連絶縁部材，それの改良物性項目

重大問題	関連絶縁部材	改良物性項目
[D] 電気接合信頼性の改良	④コア材	・耐熱性
	⑤層間絶縁材料	・熱膨脹性
[E] 高周波領域での伝送損失の改良	④コア材	・誘電特性
	⑤層間絶縁材料	
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材	・流動性
	②アンダーフィル材	・耐湿性
	③ダイアタッチ材	・耐熱性
[G] ハロゲンフリー対応性の改良（難燃性不良）	①封止材	・流動性
	④コア材	・難燃性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的に改良し，上記の重大問題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の４つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）の第２項で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。また下記内容には，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージはピン数やハンダボールの数が多く，さらにその間隔が狭い。そのために熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，実装基板との金属接合部

でクラックや剥離などの不良が起きやすい。これが[D]の電気接合信頼性の問題である。とくにサブストレート基板は，ビルドアップ工法を用いた微細な高多層構造を有するために，その層間接続信頼性が大きな問題になっている。

[E] 高周波領域における伝送損失の改良に関わる背景

BGA パッケージは高速処理を目的に使われる場合も多く，伝搬遅延時間の短縮，および高周波領域での安定作動が要求される。特に高周波化領域での作動においては，伝送損失の問題が重要視される。伝送損失の悪化は，情報処理能力を損なうばかりでなく，消費電力の悪化にも繋がる。これが[E]の高周波領域における伝送損失の問題である。

[F] ハンダ耐熱性の改良に関わる背景

半導体パッケージは，基板への実装工程において，高温のハンダ処理を受けるが，その際にクラックや界面剥離などの不良が起きる場合がある。これがハンダ耐熱性の問題である。特に BGA パッケージは，封止材とサブストレート基板の接着界面をもつために，その箇所での不良が発生しやすい。さらに近年の鉛フリーハンダ化による実装温度の高温化にともなって，この問題が益々深刻化する傾向にある。

[G] ハロゲンフリー対応性の改良に関わる背景

これは難燃性に関連する問題である。ダイオキシン発生リスクの低減を目的に，臭素系難燃剤の使用が制限されつつある。現時点で臭素に匹敵する有機系難燃剤はリン以外にない。しかしリンの安全性や信頼性にも懸念が残っている。一方でエポキシ樹脂は本質的に燃えやすいために，ハロゲンフリー化への対応が難しい材料である。

これらの問題への対応策として，前項3.1と3.2で報告したE-N4F型とE-N3F型が開発された。しかしこれらは高周波基板に対しては，誘電特性が改良されておらず，伝送損失の改良手段とはならなかった。したがって高周波基板からの厳しい要求に対応できる新規エポキシ樹脂の開発が待望されていた。また当然ではあるが，環境調和性も不可欠であり，鉛フリーハンダ対応とハロゲンフリー対応も合わせて強く求められていた。

2. 本研究の方法

2.1 機能設計

上記の４つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.3）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[D] 電気接合信頼性の不良原因と改良方法

この不良はサブストレート基板とマザーボードとの熱膨脹係数の差（平面方向），およびサブストレート基板内部の層間絶縁材料やコア材の熱膨脹係数の差（垂直方向）に起因する。したがって上記と同ように，エポキシ樹脂の低粘度化による無機充填材の高充填率化，および硬化物の高 Tg 化による高熱膨脹係数（α_2）温度領域の短縮化が，その改良方法として最適と考えた。

[E] 高周波領域における伝送損失の不良原因と改良方法

この不良は絶縁部材，つまりエポキシ樹脂硬化物の誘電特性に起因する。伝送損失αは信号が伝達する導体で生じる導体損失α_cと，誘電体と接することで生じる誘電体損失α_dの和になる（$\alpha = \alpha_c + \alpha_d$）。Edward A. Woff らによれば，伝送損失は以下にように表される。

$$\alpha c \propto \varepsilon \times Rs(f)$$

$$\alpha d \propto \varepsilon 1/2 \times \tan\delta$$

（ε：誘電率，$\tan\delta$：誘電正接，Rs：導体表皮抵抗，f：周波数）

したがって伝送損失を改良するには，エポキシ樹脂の誘電特性，つまり低誘電率化と低誘電正接化が必要と考えた。

[F] ハンダ耐熱性の不良原因と改良方法

この不良は熱時強度，吸湿性，密着性などの因子が複合的に作用して起きる。よって主たる原因の特定は複雑で難しいが，硬化物の熱劣化は，他の因子の影響を無視できるほどに，根本的な原因となる。したがってこの問題の抜本的な改良には，耐熱性の大幅な向上，すなわち高 Tg 化が必要と考えた。

[G] ハロゲンフリー対応性の不良原因と改良方法

この不良はエポキシ樹脂の難燃性の低さに起因する。したがってこれを改良するには，難燃性改良以外に方法はない。直接的にはエポキシ樹脂自体の高難

燃化が求められるが，間接的に，すなわち組成物技術的には，エポキシ樹脂の低粘度化も有効な手段となる。何故ならばそれによって，流動性を損なうことなく，難燃機能をもつ無機充填材，例えばシリカや水酸化アルミなどを高充填化できるからである。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 3-28 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 3-28　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
硬化物物性	低誘電率	≦3.0
	低誘電正接	≦0.015
	高耐熱性	Tg≧200℃
	低吸湿率	ECN 型対比 30%低減
	高難燃性	UL-94V V-0 合格

上記目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 誘電率（≦3.0），誘電正接（≦0.015）

一般的な高耐熱性エポキシ樹脂の誘電率は3.5を超える。一般的に低伝送損失型の高周波基板には，4.0以下の誘電率が必要とされる。ところで積層板にはガラス繊維が使われ，それが誘電率を上昇させる。したがって積層板に加工したもので4.0以下を得るには，3.0以下の誘電率をもつエポキシ樹脂が必要になる。したがってエポキシ樹脂の誘電率の目標値を3.0以下に設定した。また同ような理由から，誘電正接の目標値を0.015以下に設定した。

[2] 高耐熱性（Tg≧200℃）

電気接合信頼性やハンダ耐熱性に優れる高耐熱性基板の耐熱条件は，一般的にTg≧200℃と言われる。したがって用いられるエポキシ樹脂のTg目標値を200℃以上と設定した。

[3] 吸湿率　(ECN型対比 30%低減)

前項でも述べたように DCPD 型エポキシ樹脂は，抜群の低吸湿率（ECN 対比 4

0%低減）によって，卓説したハンダ耐熱性を封止材や基板に提供できる。この実績を参考にして，吸湿率目標値を DCPD 型に迫る水準，つまり ECN 型対比 30%低減に設定した。

[5] 難燃性　(UL-94V V-0 合格)

電子デバイスはUL94V試験においてV-0合格が義務付けられている。したがって難燃性の目標値は，同試験でV-0合格と設定した。もちろん臭素などのハロゲン系難燃剤を添加しないことが前提条件になる。

2.2　目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

本研究の目標物性の中には，エポキシ樹脂特有の相反関係が含まれている。具体的には表 3-29 に示されるとおり，高耐熱性とその他物性の組み合わせを両立することが難しい。誘電特性と吸湿性と難燃性のメカニズムに関しては，第２章の第２項で説明したとおりである。誘電特性と吸湿性は，エポキシ基濃度に強く影響を受ける。同ように難燃性に関しても，易燃性脂肪鎖であるエポキシ基の含有量との相関が強い。つまりエポキシ基濃度の低減を図れば，それらの物性を向上できるが，必須条件である高耐熱性を犠牲にする結果となる。よって従来技術の最適化や複合化だけでは，この目標値の達成は困難で，分子設計や合成に関わる新技術を開発しなければならないと予想した。

表 3-29　目標機能のなかの相反関係群と従来技術の代表例

相反関係群		従来技術の代表例		目標値
			ECN 型	
高耐熱性	vs	耐熱性 Tg	180℃	≧200℃
	低誘電率	誘電率	3.5	≦3.0
	低誘電正接	誘電正接	0.025	≦0.015
	低吸湿性	吸湿率	1.6%	≦1.2%
	高難燃性	難燃性	燃焼	UL94V V-0

2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

上記の相反関係の問題解決には，やはり剛直性骨格の導入が有効と考えた。前の３項では，剛直性骨格としてナフタレン骨格を選択したが，本研究では特に優れた誘電特性の付与がさらに課せられるため，ナフタレン骨格では不十分と考えた。縮合２環構造であるナフタレン骨格よりもさらに高い剛直性をもつ骨格として３環構造を想起した。このような骨格としてはアントラセン構造が想起されるが，これの多価ヒドロキシ体の入手が工業的に困難であり，本研究の解決手段としては厳しい判断したため，著者はより独創的な構造体を探索した。その結果，図 3-19 に示すようなキサンテン構造をこの難題解決の糸口として着想した。キサンテン骨格はアントラセン骨格の中心のベンゼン環をピラン環に置き換えた３環構造をもち，エオシン，フルオレセイン，ローダミンなど様々な色素の発色団として利用されている[24]。

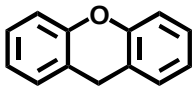


Figure 3-19 Chemical structure of (9H-)Xanthene

しかしキサンテン骨格を含有するエポキシ樹脂に関する報告例は過去にない。もちろんキサンテン骨格を有したフェノール化合物の報告も少ない。したがってキサンテン骨格のエポキシ樹脂構造への導入方法を独自に考案する必要があった。それを鋭意検討した結果，キサンテン骨格の両側のベンゼン環に芳香族性水酸基を導入できれば，キサンテン骨格含有２価フェノール化合物が得られると考えた。

それを実現するには，フェノール類を何らかの結節基を用いて２量化させた後に，さらに環化させてキサンテン骨格を形成する合成方法を見出す必要があった。それの具現化策として，トリメチルハイドロキノン（TMHQ）とアルデヒド類との２分子脱水反応で生成が期待される２価フェノール化合物（図 3-20）を中間体とするエポキシ樹脂（図 3-20）を考え出した。この化合物が実際に合成できれば，上記の基本設計の条件を満足できると考えた。

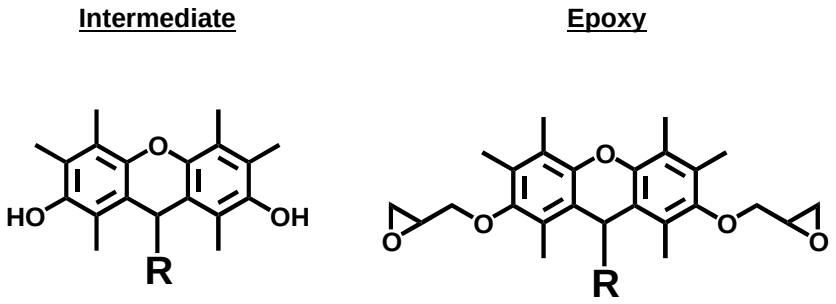


Figure 3-20 **Model structures of target intermediate compound and epoxy resins containing Xanthene skeleton**

しかもアルデヒド類の選定により，構造式中の置換基Ｒの部分を種々変えることができるので，機能調整余地も大きいと期待した。また TMHQ はアルデヒド類と反応する活性炭素を一箇所しか持たないため，この２価フェノール化合物を選択的に 100%収率で合成できる可能性があり，工業的な観点からも経済性にも優れると期待した。

2.2.5　目標分子構造とその合成方法

案出した概念的な設計技法を応用して，さらに具体的な分子設計を検討した。課題はアルデヒド類の種類選定であった。エポキシ基濃度の低下によって得られる効果を鑑みれば，アルデヒド類の分子量は高い方が好ましく，また難燃性を考慮すると，それは芳香族系が好ましい。

その考えを反映した結果，アルデヒド類としてベンズアルデヒド（BA）を選定した。これを用いると芳香族骨格で希釈する形で，エポキシ基濃度を十分に低下できる。結論として，新規エポキシ樹脂の目標分子構造を図 3-21 で表される化合物に決めた。

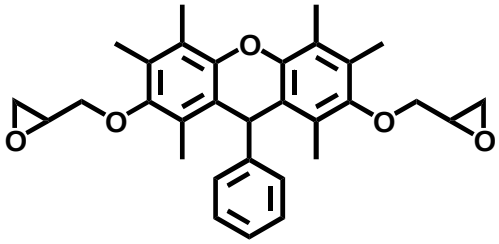
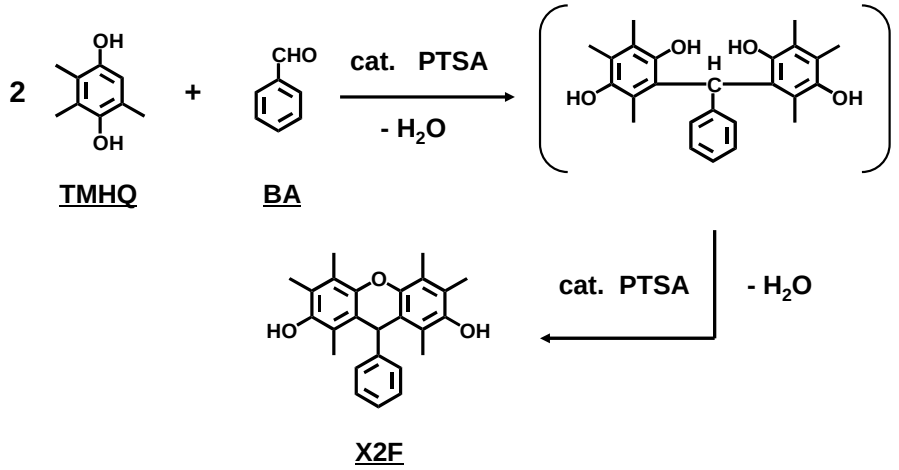


Figure 3-21 **Chemical structure of target Xanthene type epoxy resin (E-X2F)**

ただし，ここで懸念されることは，キサンテン骨格は剛直性が強すぎるため，溶剤溶解性の不良や，高すぎる融点の問題の発生であった。この懸念に対しては，構造中の６個のメチル基の配向性抑制機能にその改善効果を期待した。一方ではこのメチル基は脂肪族性を高くするので，難燃性低下の懸念もあったが，それは実験検証によって確認することにした。

これらの中間体化合物を得る合成方法は，スキーム 3-6 に示したとおりである。TMHQ２分子と BA を疎水性溶媒系で強酸触媒を用いて脱水反応（生成水は系外に連続的に排出）することによって，それが高収率で生成すると考えられる。



(3-6)

３．実 験

3.1　材料

3.1.1　中間体の合成原料

目標の新規エポキシ樹脂の中間体合成には，トリメチルハイドロキノン（TMHQ；和光純薬株式会社製，試薬），ベンズアルデヒド（BA；和光純薬株式会社製，試薬），トルエン（工業品），パラトルエンスルホン酸（PTSA；和光純薬株式会社製，試薬）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.2　エポキシ樹脂の合成原料

目標のエポキシ樹脂の合成には，エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式

会社製，工業品），メチルイソブチルケトン（MIBK；三菱化学株式会社製，工業品），49％苛性ソーダ水溶液（旭硝子株式会社製，工業品）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.3　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，BPA 型液状エポキシ樹脂（E-BPA 型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 850S，エポキシ当量 188g/eq.）と，次ぎに並べる分子量（官能基数）が異なる４種類のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN 型；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON N-600 シリーズ）を用いた。ECN_1（軟化点 65℃，エポキシ当量 204g/eq.，平均官能基数 4.0），ECN_2（軟化点 68℃，エポキシ当量 204g/eq.，平均官能基数 4.4），ECN_3（軟化点 72℃，エポキシ当量 204g/eq.，平均官能基数 4.7），ECN_4（軟化点 75℃，エポキシ当量 205g/eq.，平均官能基数 4.7）。

また高難燃性エポキシ樹脂として，図 3-22 で表されるフェノールアラルキル型エポキシ樹脂（E-PA 型；ＤＩＣ株式会社製，試作品，エポキシ当量 251g/eq.，軟化点 55℃）と，ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂（E-BN 型；ＤＩＣ株式会社製，試作品，エポキシ当量 274g/eq.，軟化点 67℃）を比較評価用に用いた[25-26]。

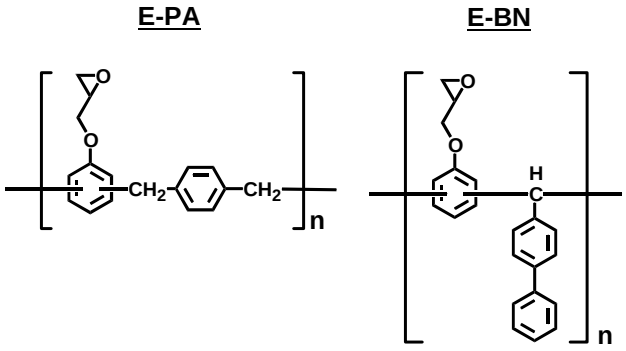


Figure 3-22　Control epoxy resins ; E-PA and E-BN

3.1.4　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（PN 樹脂；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2106，水酸基当量 105g/eq.，軟化点 90℃）と，フェノールアラルキル樹脂（PAR 樹脂；三井化学株式会社製，商品名：ミレックス XLC-LL，水酸基当量 150g/eq.，軟化点 70℃）の２種類を用いた。硬化触媒にはトリフェニルフォスフィン（TPP；和光純薬株式会社製 試

薬）を用い，無機充填材には球状シリカ（株式会社マイクロン製，商品名：HALMICS-COL，平均粒径 10μm）を用いた。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

中間体の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO），および FT-IR スペクトル（日本分光株式会社製，商品名：FT/IR-500，KBr 錠剤法），および FD-MS スペクトル（日本電子株式会社，商品名：AX505H）を使用した。また純度測定は GPC（東ソー株式会社製，商品名：HLC－8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）を用いた。

また得られたエポキシ樹脂のエポキシ基濃度を，エポキシ当量測定（過塩素酸法，JIS K-7236）によって分析した。またその分子量分布を，上記 GPC を用いて測定した。

3.2.2　中間体とエポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

得られたエポキシ樹脂の軟化点を，環球式自動軟化点試験器（株式会社メイテック製，商品名：ASP-M4SP）を用いて測定した。

3.2.3　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性評価と動的弾性率測定には，粘弾性測定装置(DMA，レオメトリック株式会社製 固体粘弾性測定装置：商品名 RSA 株式会社）を用いた。誘電特性（誘電率，誘電正接）は誘電特性評価器（アジレントテクノロジー株式会社製，商品名：4291B）を用いて測定した。

3.3　合成

3.3.1　中間体の合成方法

撹拌装置と加熱装置と冷却装置付きディーンスタークチラップを取りつけた 1 リットル四つロフラスコに，TMHQ152g（1.0 モル）を投入し，それをトルエン 500g に溶解した。その溶液に PTSA4.6g を加え，BA36.6g（0.6 モル）を滴下しながら反応させた。反応中，ディーンスタークトラップで共沸脱水を行い，トルエンと水を分離し，トルエンのみを反応系に戻しながら，110～120℃で８時間撹拌を行った。次いで反応液を一晩静置し，析出した結晶の濾別を行い，結晶物をトルエン洗浄後，さらに中性になるまで繰り返し水で洗浄し，乾燥

（80～100℃）させて薄褐色結晶（X2F）176g を得た。

3.3.2　エポキシ樹脂の合成方法

上記で得られた中間体 94g（水酸基 0.5 モル）を 231g（2.5 モル）の ECH に溶解し，その溶液温度を 50℃に保ち撹拌しながら，49%NaOH 水溶液 45g（0.55 モル）を３時間要して滴下した。滴下終了後，さらに１時間反応を続けた後に撹拌と停止して油水分離を行った。その後，過剰の ECH を蒸留回収して粗樹脂を得た後に，粗樹脂に対して 250g の MIBK を添加して粗樹脂溶液を作った。その溶液に対して 25g の５%NaOH 水溶液を加えて 80℃で２時間撹拌した。その後，撹拌を停止して油水分離した。その後に水洗を繰り返して，系内を中性化し，MIBK を蒸留回収することによって黄色固体 105g を得た。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

各種エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法を述べる。エポキシ樹脂と硬化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるような比率で配合して 150℃で溶融混合した。そこに硬化触媒として TPP を配合物に対して１重量%添加して，激しく均一攪拌した後に素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

また難燃性評価用には，以下の手順でシリカ充填系配合物を調製した。上記の樹脂組成物を粉砕して，配合物全体に対して 80 重量%のシリカをドライブレンドした。その後にそれを二軸ロールによって 110℃×５分間，溶融混練することによって，シリカが均一に分散したシリカ充填系樹脂組成物を得た。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

評価用硬化物試験片を作製する手順を以下に述べる。上記で得られた樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠内を用いて 175℃で 10 分間のプレス成形し，枠から抜き出した後に，さらに 175℃で５時間の条件で後硬化させた。得られた硬化物を次のサイズに切り出してそれぞれの評価用試験片とした。各評価用の試験片サイズは，粘弾性(DMA) 測定用：3.0mm×5.0mm×54.0mm，誘電特性測定用：3.0mm×50.0mm×50.0mm，吸湿率測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm，難燃性測定用：3.0mm×10.0mm×100.0mm とした。

3.5 評価

3.5.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

得られた各種のエポキシ樹脂の軟化点を環球法（昇温速度３℃/分）によって測定した。

3.5.2　樹脂組成物の物性評価方法

配合樹脂組成物の軟化点を，上記装置を用いて環球法（JIS K-7234）に準拠してグリセリン浴中で昇温速度５℃/分の条件で測定した。

3.5.3　硬化物の物性評価方法

耐熱性は上記の粘弾性測定装置（DMA）を用いて，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件で測定され，チャート上の tanδピーク温度を Tg として読みとった。吸湿率は上記の恒温恒湿装置内では 85℃/85%RH の吸湿条件で処理した後の重量増加率から計算した。誘電特性（誘電率，誘電正接）は上記の誘電特性評価器を用いて，25℃の温度，1GHz の周波数の条件で測定された。難燃性は UL-94 試験方法に準拠して測定（n=10）されて，その消炎時間の合計，および最大燃焼時間から難燃性クラスを判断した。

４．結果と考察

4.1　合成

4.1.1　中間体の合成

目的とする中間体の合成反応は，TMHQ と BA との強酸触媒存在下で進行する２分子脱水環化反応である。TMHQ はアルデヒド類の反応活性位を一箇所（水酸基のオルソ位）しか持たないので，目的の２価フェノール化合物が実質的に 100%収率で得られるはずと考えた。また２分子脱水環化反応ではエーテル体が得られるため，酸触媒の影響でこの反応が可逆的に戻ることを懸念した。その対策として，反応溶媒に疎水性のトルエンを用い，反応生成水を連続的に系外に排出（トルエンは戻す）する装置を用いて，系内水分量をゼロに近づけるようにした。実際，反応中は環流状態で水分が留出し，その水分量は理論量（TMHQ と同モル量）にほぼ同量であった。その水分の留出が停止した時点を大凡の

反応完了点と考えた。

その結果，得られた化合物は結晶状であった。その純度（GPC 定量）は 99%であった。また ^{13}C-NMR（図 3-23），FT-IR（図 3-24），FD-MS（図 3-25）を用いた構造解析の結果，目的の２価フェノール（1,3,4,5,6,8-ヘキサメチル-9-フェニル-9H-キサンテン-2,7-ジオール；X2F）が実質的に 100%収率で得られたことを確認した。この化合物がこの反応条件で短時間かつ高収率で得られた理由を，脱水系を用いたことによって，逆反応の抑制できたためと考察した。

この結果，目的の化合物を得られた成果とともに，この反応が高純度原料を高収率で得ることができる経済性が優れた製造プロセスであることも確認できた。

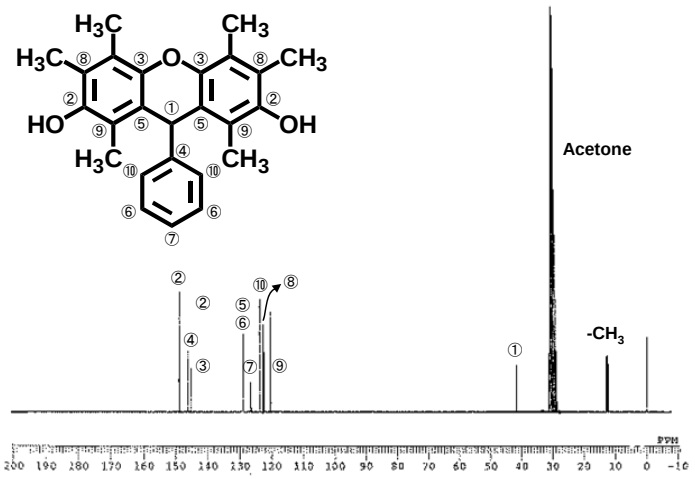


Figure 3-23　　^{13}C-NMR spectrum of X2F

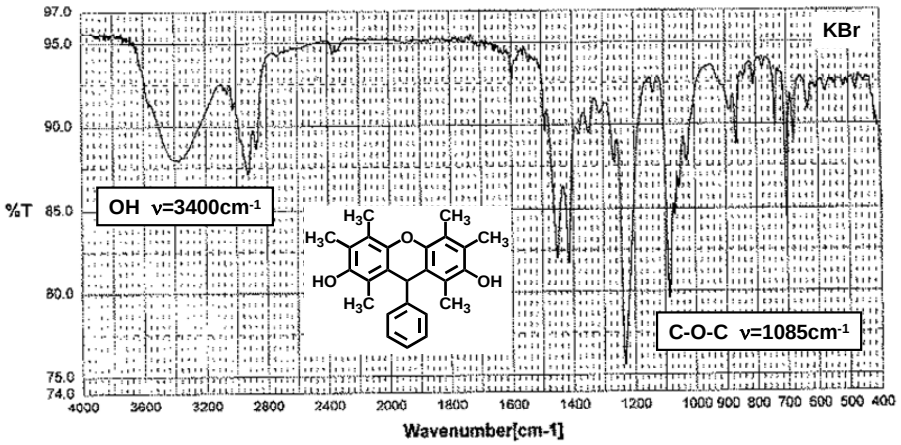


Figure 3-24　　FT-IR spectrum of X2F

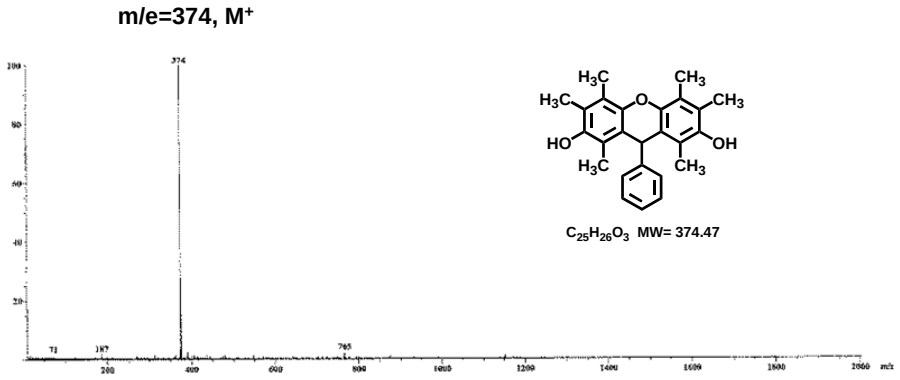


Figure 3-25　　M.S. spectrum of X2F

4.1.2　エポキシ樹脂の合成

上記で得られた中間体を常法にしたがってエポキシ化した結果，目的のエポキシ樹脂（E-X2F 型）を得ることができた。前述のようにキサンテン骨格の剛直性が強すぎて，反応溶媒中での結晶化が懸念されたが，大きな問題は認められなかった。優れた溶解性は，ベンゼン核に結合した６個のメチル基の配向性低減効果に因る可能性があると考察した。

得られたエポキシ樹脂は結晶状ではなく，軟化点 100℃のアモルファス状であった。またエポキシ化反応が，水酸基結合炭素の隣接メチル基の立体障害の影響を強く受けて，妨げられることも懸念された。しかし実測エポキシ当量は 265g/eq. であり，理論値 243g/eq. より９％程度の小さな上昇に留まった。その結果，水酸基のエポキシ基への転化反応が問題なく進行していることが確認できた。それは GPC で表された理論構造純度の高さ（図 3-26）からも裏付けられた。

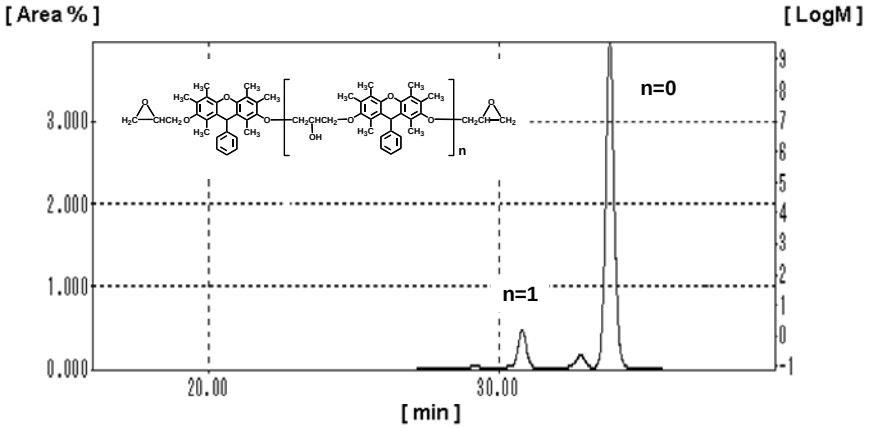


Figure 3-26　　Molecular distribution (GPC spectrum) of E-X2F

4.2　評価

E-X2F 型の硬化物物性の評価結果を，比較評価用各種エポキシ樹脂と比較して表 3-30 にまとめた。硬化剤には上記のフェノールノボラック樹脂（PN 樹脂）とフェノールアラルキル樹脂（PAR 樹脂）の２種類を用いた。PN 樹脂系を基本組成として位置づけ，PAR 樹脂系は特に難燃組成系と位置づけた評価とした。

Table 3-30 Evaluation results of E-X2F compared to conventional epoxy resins

Test items		Hardener	E-X2F	E-BPA	ECN
Flame retardant test	UL-94 method	PAR	V-0	Burn-out	Burn-out
Glass transition temperature	DMA ,°C	PN	196	135	175
	DMA , °C	PAR	172	123	162
Cross-linking density	mmol/ml	PN	1.2	3.7	8.8
Moisture absorption	%, 85°C/85% RH for 300hrs	PN	1.1	1.4	1.6
Dielectric constant	1GHz	PN	3.0	3.7	3.7
Dielectric dissipation factor	1GHz	PN	0.012	0.025	0.024

Hardener PN : Phenol novolac resin, Hardener PAR : Phenol aralkyl resin

4.2.1　難燃性評価

難燃性の評価には，硬化剤に PAR 樹脂を用い，無機充填材としてシリカを配合物全体量に対して 80 重量%配合した試験片を用いた。その結果，比較に用いた BPA 型（E-BPA）と ECN 型が UL-94V 試験において燃焼してしまった結果に対して，E-X2F 型は UL-94V 規格で最高位である V-0 クラスの高難燃性を示した。したがって E-X2F 型が機能設計の目標値を達成できることを確認できた。当初，E-X2F 型は低エポキシ基濃度型ではあるが，６個ものメチル基を含有するために，難燃性には不利であるよう予見された。にもかかわらず，このような優れた難燃性が発現したことは，非常に興味深い。

燃焼試験後の試験片の状態を写真 3-1 に示す。その燃焼部分には大きな発泡痕が観察された。この発泡痕は，大きな炭化層（チャー）が燃焼初期に形成されたことを意味していると推察した。

Photo 3-1　Foamed surface of burned test piece (UL-94V test)

さらにこのエポキシ樹脂の難燃性を評価するために，高次な難燃性評価を実施した。それは硬化物中の脂肪族炭素濃度と難燃性の関係の定量的な評価であった。そのために E-X2F 型と他の従来技術で得られた高難燃性エポキシ樹脂（および硬化剤）系の比較検討をおこなった。

その結果，脂肪族炭素濃度と難燃性の関係について，図 3-27 に示すようなグラフが得られた。このグラフは，E-X2F 型は脂肪族炭素濃度が比較的高い割には，極めて高い難燃性を発揮できる特異なエポキシ樹脂であることを示している。つまり E-X2F 型は従来の難燃性エポキシ樹脂とは全く異なり，芳香族性炭素濃度以外の高難燃化要因を有する特異なエポキシ樹脂であることと認識した。

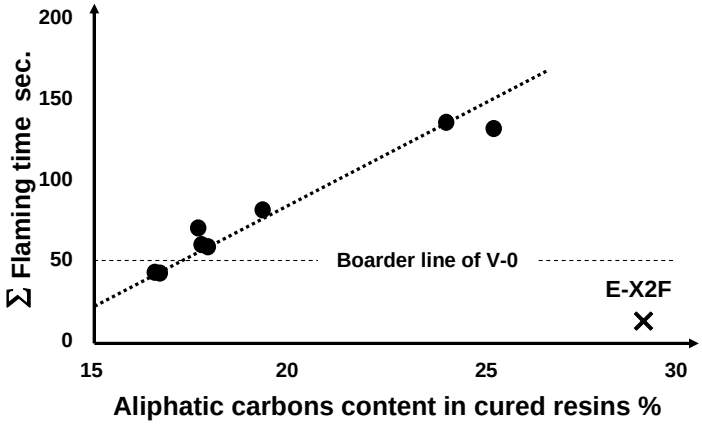


Figure 3-27　Relation between aliphatic carbons content in cured resins and total flaming time of E-X2F compared to other materials with relatively better flame retardancy

その要因に関しては，現時点では物的根拠をもった合理的な説明はできない。ただし今回の実証データと関連分野での提唱理論を関連させて，次のような推論を立てた。前述のように燃焼後の大きな発泡痕から，E-X2F 型の難燃化メカニズムは「炭化層速形成型」（燃焼初期に強固な炭化層形成→可燃性ガス噴出の封じ込め→燃焼停止）と考えられる。ところでエポキシ樹脂の分野とは異なるが，難燃ポリフェニレンエーテル（PPE）分野では，構成単位骨格中の２つのメチル基が炭化層速形成の起点として機能する難燃メカニズムが提唱されている。この理論をこのエポキシ樹脂に応用して考えると，図 3-28 に示すように，E-X2F がもつ１分子あたり６個の芳香環結合メチル基が，燃焼時に炭化層形成起点となり，それの作用で「架橋」→「脱水」→「脱水素」の行程速度が加速されて，表面炭化層が高速で形成されたとの推論を導いた[27]。

すなわち脂肪族炭素濃度が高いにもかかわらず，E-X2F 型が優れた難燃性をもつ理由は，これらのメチル基群が炭化層速形成に重要な役割を果たしているからと考察した。

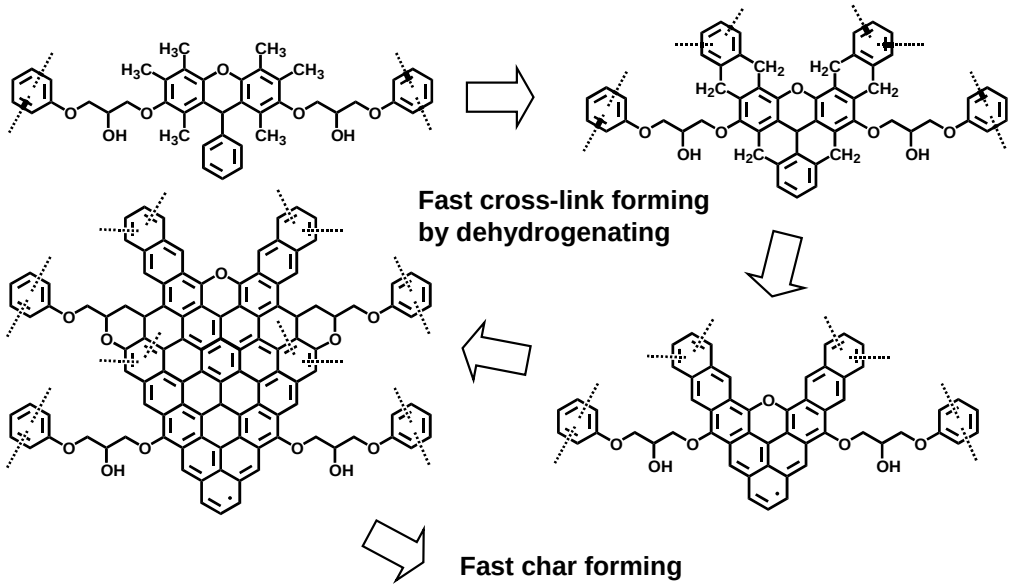


Figure 3-28　Probable model of fast char forming of burned E-X2F cured resins

4.2.2　耐熱性評価

E-X2F 型硬化物は PN 樹脂硬化系において，同じ２官能型の E-BPA 型より 60℃，多官能（平均官能基数＝4.5）の ECN3 と比較しても，20℃高い Tg を示した。また高難燃系の PAR 樹脂硬化剤系においても，同ような傾向が認められた。

PAR 樹脂系は芳香族性を精一杯高くして，耐熱性を犠牲にしてでも，難燃性を優先する組成であるが，それでもこのような高い Tg を得ることができた。この結果，機能設計の耐熱性の目標値であった，Tg≧20℃，の達成が確認できた。

また図 3-29 にはこれらの粘弾性挙動を示す。これから分かるように，E-X2F 型は Tg（tanδピーク温度）とゴム領域弾性率の関係が比較のエポキシ樹脂と大きく異なる。すなわち高 Tg 型エポキシ樹脂としては，ゴム領域弾性率が非常に低い。

図 3-30 にはゴム弾性理論から得られた架橋密度とガラス転移温度の関係を示す。E-X2F 型はそのグラフにおいて極めて特異な関係を示す。つまり E-X2F 型は ECN 型の僅か１／７の架橋密度でも，それを大幅に上回るガラス転移温度が硬化物に付与できる。

低架橋密度でも高耐熱性を発現できる理由は，超剛直性骨格であるキサンテン構造が寄与にあることは間違いないと考えた。さらに，大きな立体障害（ミクロブラウン運動抑制効果）機能をもつ６個のメチル基とフェニル基（ベンズアルデヒド残基）の置換基群の寄与も大きいと考えられる。

ところで過去に検討した比較的高度な難燃性を有するエポキシ樹脂（上記の E-PA と E-BA）と PAR 樹脂硬化剤を組み合わせと E-X2F 型の難燃性と耐熱性（Tg）の関係を解析し，その結果を図 3-31 に示した。これから分かるように，E-X2F 型は極めて特異な難燃性と耐熱性のバランスを有する。他の高難燃性エポキシ樹脂群では，難燃性を高めると，耐熱性が低下する。しかし E-X2F 型は非常に優れた難燃性と耐熱性を両立できる。

この理由は，他の高難燃性系では易燃性エポキシ基濃度を低減で，難燃性の向上を図っているので，架橋密度低下に因る耐熱性低下を伴ってしまう。それに対して E-X2F 型は前項で述べたように，脂肪族炭素濃度の低減とは異なる発現メカニズム（例えば，メチル基のチャー速形成効果）によって高い難燃性を発現していると考えられるので，このような特異的な機能を具備できていると考察した。

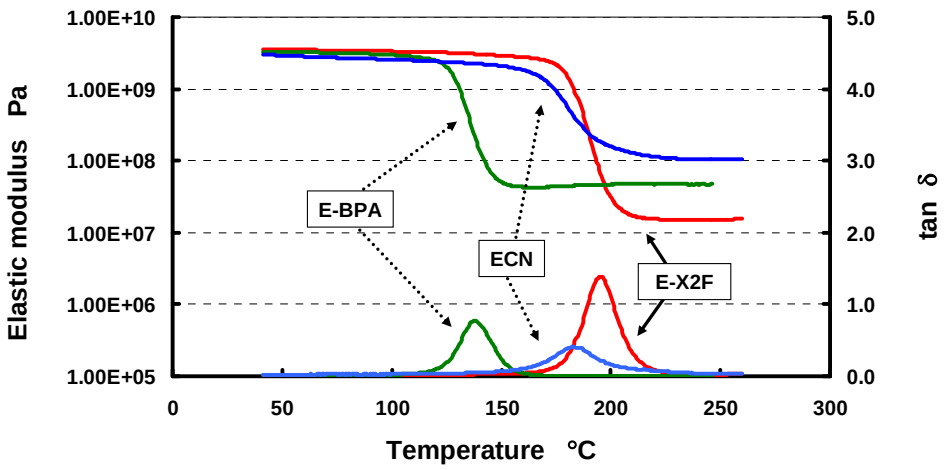


Figure 3-29 DMA charts of E-X2F cured resin compared to other epoxy resins

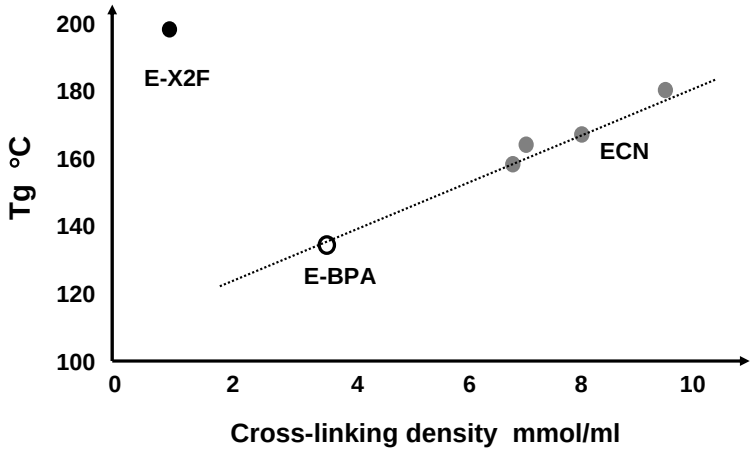


Figure 3-30 Relation between cross-linking density and Tg of E-X2F cured resin compared to other epoxy resins

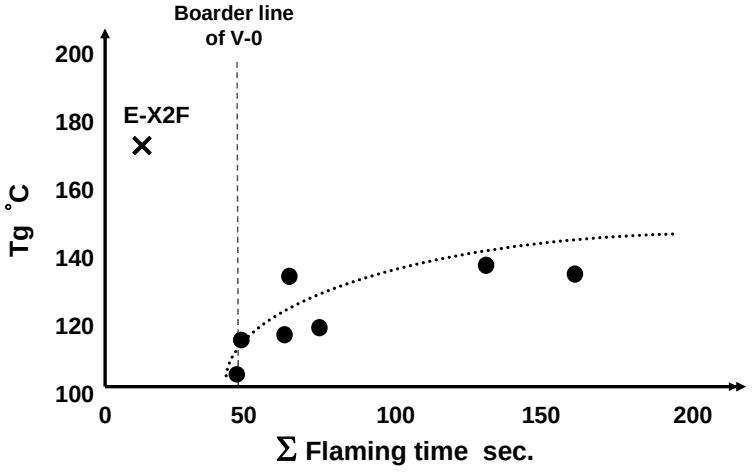


Figure 3-31 Relation between total flaming time on UL-94V test and Tg of E-HPXD cured resin compared to other epoxy resins

4.2.3　吸湿性評価

表 3-30 で示したように E-X2F 型硬化物は，E-BPA 型よりも約 20%，ECN 型よりも約 30%低い吸湿率を示した。この結果，機能設計の吸湿性の目標値であった，ECN 型対比 30%以下，の達成が確認できた。

E-X2F 型は前項のとおり優れた耐熱性をもつが，第２章（2.5）で述べたように，一般的にはエポキシ樹脂の耐熱性と吸湿率には正の比例関係が成立する。つまり高耐熱性と低吸湿性を両立することは難しい[28-34]。これはエポキシ樹脂中のエポキシ基濃度が，硬化物の架橋密度に，一方で吸湿性に対する共通の支配因子になっているからである。

ところが E-X2F 型は高耐熱性と低吸湿性を高度に両立する。この理由は E-X2F 型では高耐熱性と吸湿性が別々の構造因子で支配されているからと考察できる。つまり E-X2F 型の耐熱性は，架橋密度ではなく，超剛直性骨格と大きな立体障害の効果で高められている。一方の吸湿性は低エポキシ基濃度の効果で低減されている。それが理由で，高耐熱性と低吸湿性を両立できると考えられる。

4.2.4　誘電特性評価

表 3-30 に示したように E-X2F 型硬化物は，目標とした誘電率 3.0 を実現できた。誘電正接に関しても，目標値を達成する 0.012 を得ることができた。その値は ECH 型対比で半減の水準であった。前述のように，エポキシ樹脂は高耐熱性と優れた誘電特性を両立することが難しい[35-37]。これはエポキシ樹脂中のエポキシ基濃度が硬化物の架橋密度の支配因子になっており，また同時に

吸湿性と誘電特性に対する支配因子にもなっているからである。

ところが E-X2F 型は，高耐熱性と低誘電率，低誘電正接を高度に両立した。この理由は前の吸湿性の項と同じで，E-X2F 型では高耐熱性と誘電特性が，それぞれ別々の構造因子で支配されているためと考察した。つまり耐熱性は超剛直性骨格と大きな立体障害の効果で高められ，一方の誘電特性は低エポキシ基濃度の効果に因っている。また E-X2F 型は大きな置換基を有しているので，モル体積も大きいとので，誘電率低下へのその効果も大きいと考えられる。

５． 結 論

本研究の結果，[D]電気接合信頼性の不良，[E]高周波領域での伝送損失の不良，[F]ハンダ耐熱性の不良，[G]ハロゲンフリー対応性の不良，４つの重大問題を解決可能な新規エポキシ樹脂の創製を成し遂げた。これはキサンテン骨格を含有する初めてエポキシ樹脂であり，表 3-31 に示すように，最大の課題であった低誘電率，低誘電特性と高耐熱性の両立を実現した。さらには非常に高度な難燃性も兼備していた[38-39]。

またこれは極めて低い架橋密度でありながら，キサンテン骨格の剛直性の寄与によって，優れた耐熱性を発現する。しかも比較的に脂肪族炭素濃度が高いにも関わらず高難燃性も得られた。その理由として，６個のメチル基が燃焼時に炭化層の速形成起点として作用するメカニズムを推察した。

表 3-31　新規エポキシ樹脂の開発まとめ （目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-X2F）物性
硬化物物性	低誘電率	≦3.0	3.0
	低誘電正接	≦0.015	0.012
	高耐熱性	Tg≧200℃	196℃
	低吸湿率	≦1.1%	1.1%
	高難燃性	UL94V V-0 合格	V-0 合格

3.6　新規ポリベンジル変性ビフェニル骨格含有２官能エポキシ樹脂（E-BB2F 型）の開発

１．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 3-32 に示す BGA パッケージ技術が直面する３つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 3-32　重大問題と関連絶縁部材，改良物性項目

重大課題	関連絶縁部材	改良物性項目
[E] 高周波領域での伝送損失の改良	④コア材	・誘電特性
	⑤層間絶縁材料	
[F] ハンダ耐熱性の改良	①封止材	・流動性
	②アンダーフィル材	・耐湿性
	③ダイアタッチ材	・耐熱性
[G] ハロゲンフリー対応性の改良（難燃性不良）	①封止材	・流動性
	④コア材	・難燃性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的に改良し，上記の重大課題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の３つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。また下記内容には，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージはピン数やハンダボールの数が多く，さらにその間隔が狭い。そのために熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，実装基板との金属接合部でクラックや剥離などの不良が起きやすい。これが[D]の電気接合信頼性の問題である。とくにサブストレート基板は，ビルドアップ工法を用いた微細な高

多層構造を有するために，その層間接続信頼性が大きな問題になっている。

[E] 高周波領域における伝送損失の改良に関わる背景

BGA パッケージは高速処理を目的に使われる場合も多く，伝搬遅延時間の短縮，および高周波領域での安定作動が要求される。特に高周波化領域での作動においては，伝送損失の問題が重要視される。伝送損失の悪化は，情報処理能力を損なうばかりでなく，消費電力の悪化にも繋がる。これが[E]の高周波領域における伝送損失の問題である。

[F] ハンダ耐熱性の改良に関わる背景

半導体パッケージは，基板への実装工程において，高温のハンダ処理を受けるが，その際にクラックや界面剥離などの不良が起きる場合がある。これがハンダ耐熱性の問題である。特に BGA パッケージは，封止材とサブストレート基板の接着界面をもつために，その箇所での不良が発生しやすい。さらに近年の鉛フリーハンダ化による実装温度の高温化にともなって，この問題が益々深刻化する傾向にある。

[G] ハロゲンフリー対応性の改良に関わる背景

これは難燃性に関連する問題である。ダイオキシン発生リスクの低減を目的に，臭素系難燃剤の使用が制限されつつある。現時点で臭素に匹敵する有機系難燃剤はリン以外にない。しかしリンの安全性や信頼性にも懸念が残っている。一方でエポキシ樹脂は本質的に燃えやすいために，ハロゲンフリー化への対応が難しい材料である。

これらの問題に対する解決手段として，前項3.1，3.2，3.4で報告したE-N4F型，E-N3F型，E-X2F型が開発された。なかでもE-X2F型は誘電特性が優れ，高周波基板での伝送損失問題への対応力が優れるエポキシ樹脂であった。しかし最先端の基板分野では，より一層の高周波特性が求められており，E-X2F型の誘電正接（0.012）よりもさらに低い水準，つまり0.010以下の達成が要求されていた。この要求値の達成は，エポキシ樹脂では極めて困難で，シアネートエステル樹脂やPPE樹脂などの領域と考えられていた。しかしこのような特殊樹脂系では，エポキシ樹脂のような優れた成形性や密着性を得ることはできず，信頼性に問題があった。したがって著しく低い低誘電正接を発揮する新規エポキシ樹脂の開発が待望されていた。

2. 本研究の方法

2.1 機能設計

上記の３つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.2）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。また下記内容は，本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[E] 高周波領域における伝送損失の不良原因と改良方法

この不良は絶縁部材，つまりエポキシ樹脂硬化物の誘電特性に起因する。伝送損失αは信号が伝達する導体で生じる導体損失α_cと，誘電体と接することで生じる誘電体損失α_dの和になる（$\alpha = \alpha_c + \alpha_d$）。Edward A. Woff らによれば，伝送損失は以下にように表される。

$$\alpha c \propto \varepsilon \times Rs(f)$$

$$\alpha d \propto \varepsilon 1/2 \times \tan\delta$$

（ε：誘電率，$\tan\delta$：誘電正接，Rs：導体表皮抵抗，f：周波数）

したがって伝送損失を改良するには，エポキシ樹脂の誘電特性，つまり低誘電率化と低誘電正接化が必要と考えた。

[F] ハンダ耐熱性の不良原因と改良方法

この不良は熱時強度，吸湿性，密着性などの因子が複合的に作用して起きる。よって主たる原因の特定は複雑で難しいが，硬化物の熱劣化は，他の因子の影響を無視できるほどに，根本的な原因となる。したがってこの問題の抜本的な改良には，耐熱性の大幅な向上，すなわち高 Tg 化が必要と考えた。

[G] ハロゲンフリー対応性の不良原因と改良方法

この不良はエポキシ樹脂の難燃性の低さに起因する。したがってこれを改良するには，難燃性改良以外に方法はない。直接的にはエポキシ樹脂自体の高難燃化が求められるが，間接的に，すなわち組成物技術的には，エポキシ樹脂の低粘度化も有効な手段となる。何故ならばそれによって，流動性を損なうことなく，難燃機能をもつ無機充填材，例えばシリカや水酸化アルミなどを高充填化できるからである。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 3-33 にまとめられるような目

標機能および目標値を案出した。

表 3-33　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	低粘度	≦100mPa･s（150℃）
硬化物物性	低誘電率	≦3.0
	低誘電正接	≦0.010
	低吸湿率	ECN 型対比 30%低減
	高難燃性	UL-94V V-0 合格

上記目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 粘度（≦100mPa･s）

ハンダ耐熱性の改良には，無機充填材の高充填化が必要とされるが，それの実現に有利な粘度として目標値100mPa･s以下を設定した。

[2] 誘電率（≦3.0）／誘電正接（≦0.010）

誘電正接の目標値根拠は前述のとおりであるが，シアネートエステル樹脂やＰＰＥ樹脂に匹敵する低い誘電正接の実現が本研究の最大の課題である。

[3] 低吸湿率（ECN 型対比 30％低減）

前項でも述べたように，ハンダ耐熱性の大幅な改良には，吸湿率を ECN 対比30％以下に下げる必要がある。

[4] 難燃性　(UL-94V V-0 合格)

電子デバイスはUL94V試験においてV-0合格が義務付けられている。したがって難燃性の目標値は，同試験でV-0合格と設定した。もちろん臭素などのハロゲン系難燃剤を添加しないことが前提条件になる。

2.2　目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

本研究の最大の課題は，0.01 以下という極めて低い誘電正接の実現策である。第２章の第３項ほかでも述べてきたように，誘電特性はエポキシ樹脂硬化物中の水酸基濃度に強く影響を受ける。したがって誘電正接を下げるには，エポキ

シ基濃度を下げれば良い。しかし著者らの経験則によると誘電正接 0.01 以下の達成には，エポキシ当量を 300g/eq.を大きく超える水準まで高めなければならない。

従来の分子設計技術を用いて，この水準のエポキシ当量を実現するには，エポキシ樹脂骨格に相当量の芳香族系置換基を導入する必要がある。芳香族系置換基が必要な理由は，難燃性向上を考慮してでのことである。計算上，このエポキシ当量の達成には，原料水酸基１個に対して，ベンゼン骨格単位で２個程度の導入が必要になる。しかし大きな分子量の置換基を多価フェノール化合物に導入すると，その立体障害によって，エポキシ化反応率や，硬化性の著しい低下などの甚大な問題が発生する。このような問題は電子材料用エポキシ樹脂としては，致命的な欠点になりうる。

一般的にフェノール化合物に置換基導入を図ると，それはフェノール性水酸基のオルソ位とパラ位に結合される。オルソ位に導入された芳香族系置換基は水酸基に対して大きな立体障害を与えるので，それはエポキシ樹脂の基本的な機能を損なう致命的な問題になる。例えばベンジル基の導入を図る場合，ベンジルアルコール（BA）を酸触媒存在下でビスフェノール類やビフェノール類に縮合反応させた場合は，それはオルソ位に選択的に結合するので，この問題が発生し，得られたエポキシ樹脂は使用に耐えないものとなることが確認されている。

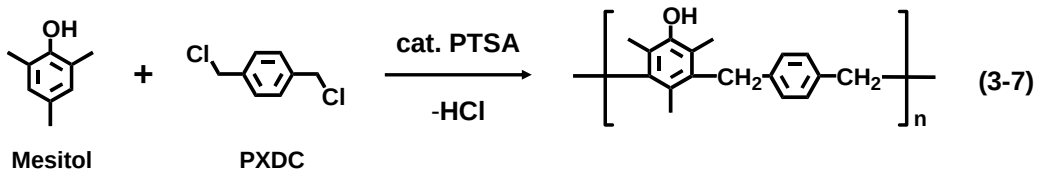
2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

したがって課題解決策は，大きな立体障害の発生を伴わない芳香族系置換基の高濃度導入技術を見出すことであると考えた。その技術を鋭意検討した結果，多価フェノール化のメタ位に芳香族系置換基を導入する方法を想起した。もしそれが実現できれば，立体障害の問題を根本的に解決可能であると考えた。何故ならば，メタ位と水酸基の間隔は，エポキシ化反応や硬化反応に著しい悪影響を与えないに十分に離れているからである。

次ぎに芳香族系置換基をメタ位に導入する合成方法を検討した。そのヒントとして用いられた技術は，2,4,6-トリメチルフェノール（メシトール）とアラルキル剤との反応でメシトール多核体を得る合成反応である（スキーム 3-7）。この反応では，アラルキル剤としてパラキシレンジクロライドを用いて，メシトールと強酸触媒存在下で反応させると，意外にもメタ位である３位と５位に

ベンジル基が反応して，メシトール多量体を得ることができた。その実験結果は，全てのオルソ位とパラ位が総数３個のメチル基で封鎖されているフェノール化合物であれば，残るメタ位にも芳香族系置換基を導入できる可能性を示唆するものであった。通常，メタ位は親電子的な置換反応には使えないという固定観念があり，これまで修飾反応には殆ど用いられることは無かったので，この結果は驚きに値するものであった[40]。



したがって全てのオルソ位とパラ位が置換基によって封鎖されている多価フェノール化合物を選択し，それのメタ位にベンジル系モノマーを置換反応させる方法が実現できれば，相当量の芳香族系置換基が大きな立体障害を起こさないメタ位に導入された中間体を得ることができる。それをエポキシ化することによって，目標機能を有する新規エポキシ樹脂の開発を成し遂げられるとの仮説を構築した。

その仮説を検証する方法を鋭意検討した結果，多価フェノール化合物としてテトラメチルビフェノール（TMBP）を，芳香族系置換基としてベンジル基を選択して実験することを考えた。その理由は次のとおりである。TMBP は図 3-32 に表したようなオルソ位とパラ位が既に置換基によって封鎖され，メタ位のみが空位な多価フェノール化合物，の条件を満足できる希有な化合物である。前述したメシトールとの類似性があり，それをヒントにこの化合物を着想した。置換基の特徴以外にもビフェニル構造を有していることから，優れた耐熱性や機械強度も期待できる。

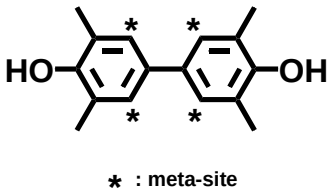
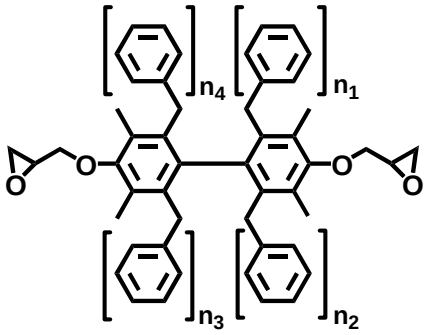


Figure 3-32　Chemical structure of TMBP with four vacant meta-sites

一方でベンジル基は，脂肪族炭素を１つしか持たない芳香族性が高い置換基である。またベンジル基は酸性雰囲気下でベンジルカチオンを生成し，親電子的な置換反応を容易に起こすため，メタ位への反応性にも期待できる置換基であると考えた。

2.2.5　目標分子構造とその合成方法

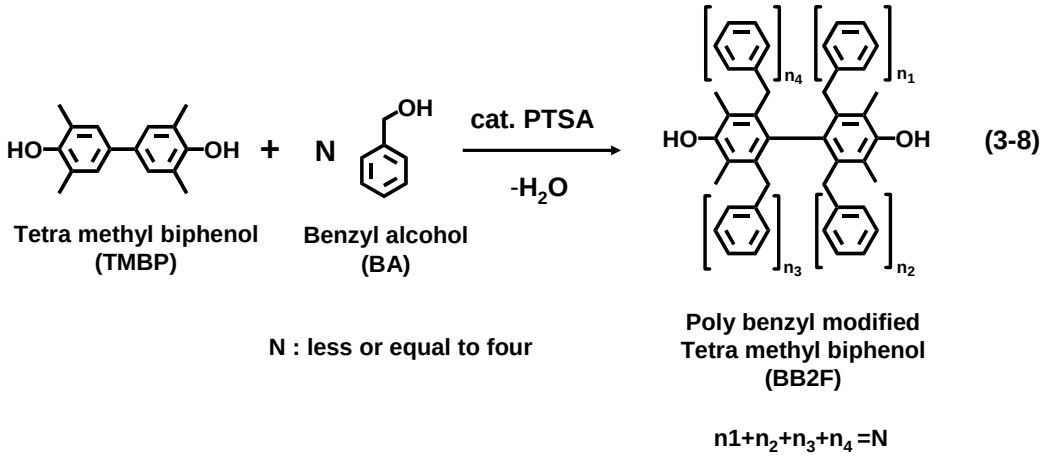
上記の基本設計と合成設計の検討結果から，開発する新規エポキシ樹脂の分子構造を図 3-33 で表されるものに決めた。この化合物は TMBP を基本骨格として，空位のメタ位にベンジル基が置換された構造を有する。この置換基数は理論上，最大で１分子当たり４個になるはずである。またこれの合成方法はスキーム 3-8 のとおりである。



n_1, n_2, n_3, n_4 = 0 or 1
$n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ = less or equal to four

Figure 3-33　Chemical structure of target epoxy compound

芳香族系置換基源の具体的な化合物の選定を検討した。ベンジル基源としては，ベンジルハライド（PXDC など）やベンジルヒドロキサイド（ベンジルアルコール）がある。その２つを比較すると，PXDC 系は脱塩酸ガス反応系であり，工業的には設備および安全性の面で問題があり，反応性も BA よりも劣ることが予想されたので，BA を芳香族系置換基源として選定した。合成条件としては，強酸触媒存在下での脱水反応であるから，縮合水は連続的に系外へ除去する方法を用いることにした。



３．実 験

3.1　材料

3.1.1　中間体の合成材料

目標の新規エポキシ樹脂中間体の合成には，テトラメチルビフェノール（TMBP；EUTEC 社製，工業品），ベンジルアルコール（BA；和光純薬工業株式会社製，試薬），パラトルエンスルホン酸一水和物（PTSA；和光純薬工業株式会社，試薬）を精製しないでそのまま用いた。

3.1.2　エポキシ樹脂の合成材料

目標のエポキシ樹脂の合成には，エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式会社製，工業品），メチルイソブチルケトン（MIBK：三菱化学株式会社製，工業品），49％苛性ソーダ水溶液（旭硝子株式会社製，工業品）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.3　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，BPA 型液状エポキシ樹脂（E-BPA；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 850S，エポキシ当量 188g/eq.）とテトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂（E-TMBP；ＪＥＲ株式会社製，工業品，エポキシ当量 195g/eq.，結晶，融点 105℃）を用いた。

3.1.4　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，硬化剤として２種類のフェノールノボラック樹脂を

用いた。１種類は基礎物性評価用に使用し，もう１種類はガラス繊維強化積層板の難燃性評価用に用いた。前者用にはフェノールノボラック樹脂（PN-L 型硬化剤；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，水酸基当量 104g/eq.，軟化点 80℃），また後者用にはより高分子量のフェノールノボラック樹脂（PN-H 型硬化剤；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2090，水酸基当量 106g/eq.，軟化点 120℃）を用いた。硬化触媒には基礎物性用にトリフェニルフォスフィン（TPP；和光純薬株式会社製，試薬）を用い，積層板難燃性評価用に 2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ；和光純薬株式会社製，試薬）を用いた。

また積層板作製用には，希釈有機溶媒としてメチルエチルケトン（MEK；三井化学株式会社製，工業品）を用い，ガラス繊維として日東紡株式会社製，商品名：2116 型（繊維径 100μm）を用いた。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

中間体の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソー株式会社製，商品名：HLC－8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）と，FD-MS スペクトル（日本電子株式会社製，商品名：AX505H）を使用した。

3.2.2　中間体とエポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

得られたエポキシ樹脂の溶融粘度測定用に，ICI 粘度計（東洋工業株式会社製；コーンプレート型粘度計，商品名： CV-1S）を用いた。

3.2.3　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の耐熱性評価には，粘弾性測定装置(DMA，レオメトリック株式会社製，固体粘弾性測定装置，商品名：RSA 株式会社）を用いた。また誘電特性（誘電率，誘電正接）評価には，誘電特性評価器（アジレントテクノロジー株式会社製，商品名：4291B）を用いた。

3.3　合成

3.3.1　中間体の合成方法

ベンジル変性率が異なる３種類のポリベンジル変性テトラメチルビフェノー

ル（BB2F）の合成を試みた。３種類の BB2F とは，TMBP と BA の反応モル比率を変えて合成されるもので，その反応比率を，それぞれ TMBP：BA＝1：2，1：3，1：4（モル比率）とした。その結果，得られた PB-TMBP を上記の順に，BB2F-1，BB2F-2，BB2F-3 とした。

撹拌装置と加熱装置と冷却装置付きディーンスタークチラップを取りつけた１リットル四つロフラスコに，所定量の TMBP と BA を仕込み，そこにそれらの合計重量に対して，１重量%の PTSA を添加して撹拌しながら 150℃まで昇温した。その温度で６時間，水分留出が停止するまで反応を続け，それの留出が止まったことを確認し，さらに１時間撹拌を続けて，その後，褐色の固体を取り出した。具体的な仕込み量は，TMBP：BA＝1：2 の場合，TMBP242g（1.0 モル）と BA216g（2.0 モル），TMBP：BA＝1：3 の場合，TMBP242g（1.0 モル）と BA324g（3.0 モル），TMBP：BA＝1：4 の場合，TMBP242g（1.0 モル）と BA432g（4.0 モル）とした。

3.3.2　エポキシ樹脂の合成方法

上記で得られた３種類の BB2F を，各々の水酸基に対してエポキシ化剤としてエピクロルヒドリンを５倍モル当量用いて，常法にしたがってエポキシ化した。BB2F-1 の合成方法を例に挙げて具体的に説明する。105g の BB2F-1（水酸基 0.5 モル）を 231g（2.5 モル）の ECH に溶解し，その溶液温度を 50℃に保ち撹拌しながら，49%NaOH 水溶液 45g（0.55 モル）を３時間要して滴下した。滴下終了後，さらに１時間反応を続けた後に撹拌と停止して油水分離を行った。その後，過剰の ECH を蒸留回収して粗樹脂を得た後に，粗樹脂に対して 250g の MIBK を添加して粗樹脂溶液を作った。その溶液に対して 20g の５%NaOH 水溶液を加えて 80℃で２時間撹拌した。その後，油水分離を行い，水洗を繰り返して，系内を中性化した後に，MIBK を蒸留回収することによって，黄色固体 120g を得た。

また比較対照用に，未変性の TMBP も上記方法に準拠してエポキシ化して，白色結晶の E-TMBP を得た。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

各種エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法を述べる。まず基礎物性評価用には，エポキシ樹脂と PN-L 型硬化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して 150℃で溶融させた。そこに硬化触媒として TPP を配合物に

対して１重量%添加して，激しく均一攪拌した後に素早く冷却して，樹脂組成物を調製した。

また難燃性評価用には，以下の手順でガラス繊維強化積層板を作製した。エポキシ樹脂と PN-H 型硬化剤をエポキシ基/水酸基=１/１（当量比）になるように配合して，それを樹脂濃度が 70 重量%になるような量の MEK で希釈した。そこに 2E4MZ を樹脂合計量に対しいて 0.1 重量%添加して，配合ワニスを調製した。次いでそれを６層に重ねたガラス繊維に含浸させた後に，150℃で乾燥して溶剤を揮発させてプリプレグを得た。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

基礎物性評価用の試験片を作製する手順を述べる。上記の操作で作製した樹脂組成物を，脱泡孔付き型枠内を用いて 175℃で 10 分間のプレス成形し，枠から抜き出した後にさらに 175℃で５時間の条件で後硬化させた。得られた硬化物を次のサイズに切り出してそれぞれの評価用試験片とした。各評価用の試験片サイズは，粘弾性(DMA) 測定用：3.0mm×5.0mm×54.0mm，誘電特性測定用：3.0mm×50.0mm×50.0mm，吸湿率測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm，難燃性測定用：3.0mm×10.0mm×100.0mm として，それぞれダイヤモンドカッターで切り出した。

難燃性評価用の試験片は，上記のプリプレグを，170℃×１時間の条件でプレス成形して難燃性評価用のガラス繊維強化積層板を得た。得られた積層板を難燃性評価用に，0.8mm×127mm×12.7mm のサイズに切り出した。

3.5　評価

3.5.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂のエポキシ基濃度を，エポキシ当量を過塩素酸法（JIS K-7236）によって測定することによって定量した。また流動性を，ICI 粘度計を用いた 150℃における溶融粘度を測定（昇温速度３℃/分）することによって評価した。

3.5.2　硬化物の物性評価方法

耐熱性は上記の粘弾性測定装置（DMA）を用いて，二重カンチレバー法周波数 1Hz，昇温速度３℃/分の条件で測定し，チャート上の tanδピーク温度を Tg として求めた。吸湿率は上記の恒温恒湿装置内では 85℃/85%RH の吸湿条件で

処理した後の重量増加率から計算した。誘電特性（誘電率，誘電正接）は上記の誘電特性評価器を用いて，25℃の温度，1GHz の周波数の条件で測定した。難燃性は UL-94 試験方法に準拠して測定（n=10）し，その消炎時間の合計，および最大燃焼時間から難燃性クラスを判断した。

４．結果と考察

4.1 合成

4.1.1　中間体の合成

上記の合成操作で得られた BB2F-1，BB2F-2，BB2F-3 の３種類のポリベンジル変性テトラメチルビフェノールの構造解析を，^{13}C-NMR を用いておこなった。その結果，いずれも目的の分子構造物が生成していることを確認できた。図 3-34 に３種類の代表として，最もベンジル変性率が高い BB2F-3 の ^{13}C-NMR スペクトルと帰属を示す（BB2F-1 と BB2F-2 は省略）。

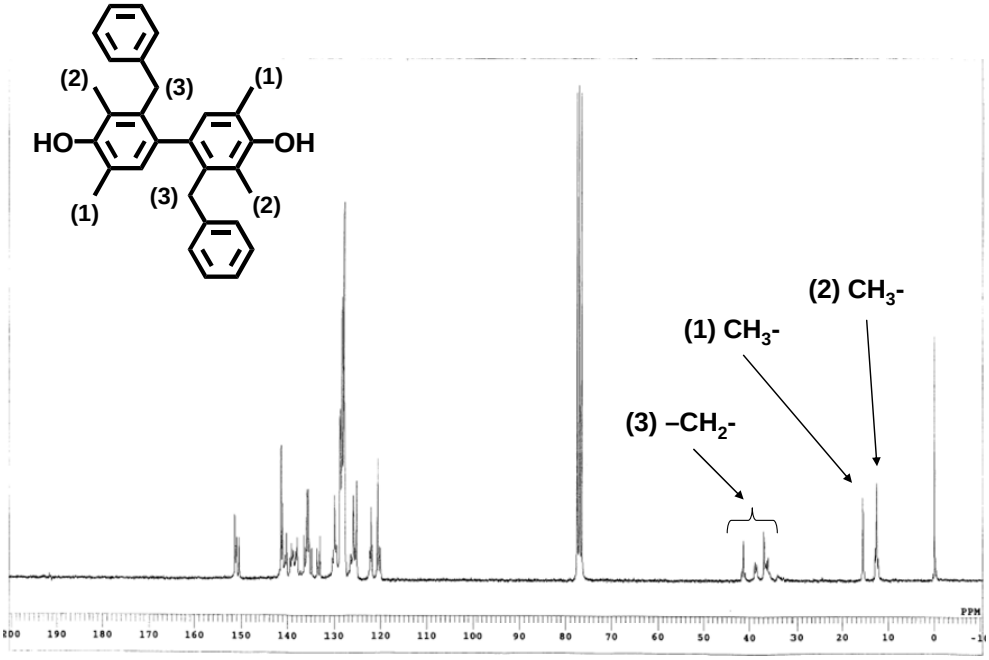


Figure 3-34　^{13}C-NMR spectrum of BB2F-3

課題としたベンジル基のメタ位置換反応については，この ^{13}C-NMR スペクトルにおける①メタ位反応した隣接メチル基炭素の高磁場シフト(16ppm→12ppm)②メチレン結合炭素に由来するピークの出現（36～41ppm）から，目標どおりメタ位に反応していることが確認できた。

また図 3-35 に示した GPC チャートと MS チャートからは，得られた各種 PB-TMBP はベンジル基の結合数が異なる５種類以上の混合物で構成されていることが確認できた。この結果は，図 3-36 に示しように，メタ位に結合したベンジル基の芳香族炭素にさらに別のベンジル基が結合していることを示している。この現象をここでは「多重ベンジル化」と表現する。「多重ベンジル化」は非常に興味深い現象で，これを活用すれば４個を超えるベンジル基を TMBP に置換することができる。すなわち BA の反応モル比率等を工夫すれば，理論的には TMBP に無限大のベンジル基を置換できる可能性が示唆された。

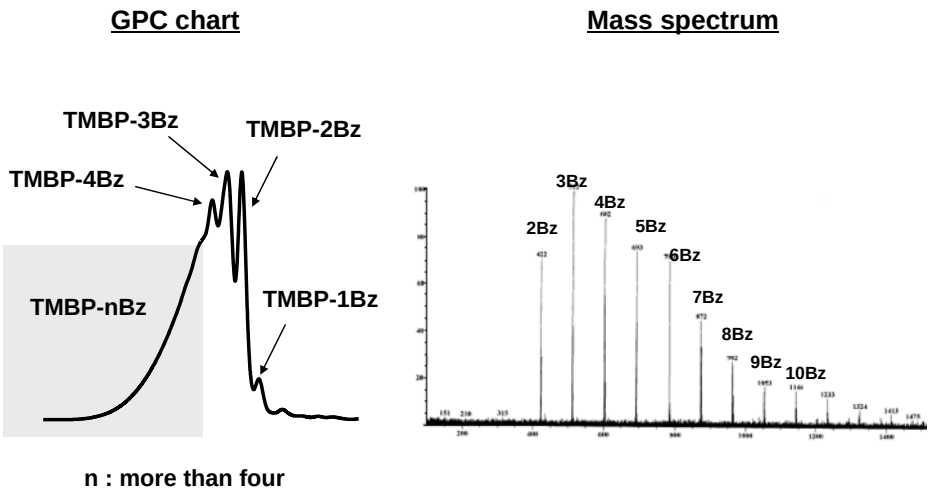


Figure 3-35　Chart of GPC and Mass spectrum of BB2F-3

ところで TMBP 核へのベンジル基導入率は，隣接炭素にベンジル基が置換して高磁場シフトしたメチル基（12ppm，ベンジル基置換位隣接）と，元のメチル基（16ppm）の積分比から算出した。例えば BB2F-3 でのベンジル基導入率は，（積分値@12ppm）/（積分値@12ppm＋積分値@16ppm）×100＝約 63mol%である。この結果は，TMBP：BA＝1：4（モル比）での反応において，反応させた BA ４モルのうち，平均して約 2.5 モルは TMBP 核と結合し，残り約 1.5 モルは TMBP のメタ位ではなく，多重ベンジル化してベンジル環上の炭素に結合したことを示している。

一方で合成反応前は，この反応において BA が TMBP に結合せず，BA 同士のホ

モ重合で消費されることを懸念したが，FD-MS チャートからは，それの生成は確認できず，実質的に全ての BA は TMBP 上のメタ位炭素原子，および結合ベンジル環上の炭素原子に結合したと考えられる。

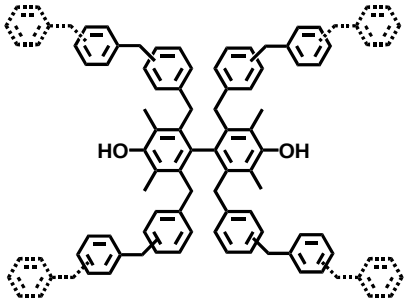


Figure 3-36　Molecular model of multiple-benzylation on BB2F

この結果，従来技術から考えると意外な程に，容易にベンジル基をメタ位に結合させることができた。この現象のメカニズムは，水酸基に対するパラ位に結合するフェニル基，オルソ位に結合するメチル基の電子供与作用によって，実はメタ位も BA の親電子置換反応を受けるに十分な程度に電子密度が高まっているためと考えれば説明できる。また TMBP のメタ位への反応と，多重ベンジル化反応は競争的に起こると思われるが，その速度は意外にもメタ位への反応の方が速いことも，この結果から分かった。

4.1.2　エポキシ樹脂の合成

上記で得られた３種類の BB2F を常法にしたがってエポキシ化した。得られたエポキシ樹脂を E-BB2F 型と表記する。反応工程では溶剤溶解性など含めて全く問題は観察されなかった。得られたエポキシ樹脂の物理物性を表 3-34 にまとめた。得られたエポキシ樹脂は全て黄色のアモルファス状固体であった。一方で未変性 TMBP のエポキシ化物である E-TMBP 型は結晶状であった。したがってベンジル化変性することによって，その配向性が失われて，非晶質化したと考察された。実測エポキシ当量値と理論値からの関係から考えて，水酸基のエポキシ基への転化率は，一般的なエポキシ樹脂の場合，あるいは E-TMBP 型と同程度であった。常識的には，ベンジル基のような立体障害が大きいバルキーな置換基は，エポキシ化反応を阻害する。しかしこの結果は，メタ位導入法が期待どおり，エポキシ化反応に悪影響を与えない方法であることを示したと言える。

Table 3-34　Physical properties of three E-BB2Fs compared to E-TMBP

	Reaction mol ratio of BA to TMBP	E.E.W. g/eq.	Melt viscosity 150°C, dPa.s
E-BB2F-1	2	290 (267 , 109%)	0.7
E-BB2F-2	3	339 (312 , 109%)	1.1
E-BB2F-3	4	410 (357 , 115%)	1.2
E-TMBP *	0	195 (177 , 110%)	0.2

(　　) : Theoretical E.E.W. and rate of deviation of observed E.E.W value to theoretical it

4.2　硬化物物性の評価

E-BB2F 型の硬化物物性を比較評価用各種エポキシ樹脂と比較評価した。各々の物性項目に関して，その結果を表 3-35 にまとめ，結果に関して考察を以下に述べる。

Table 3-35　Physical properties of cured resins of three E-BB2Fs compared to E-TMBP and E-BPA

		E-BB2F -1	E-BB2F -2	E-BB2F -3	E-TMBP	E-BPA
Dielectric constant	1GHz	3.1	3.0	2.9	3.6	3.7
Dielectric dissipation factor	1GHz	0.013	0.010	0.008	0.020	0.025
Moisture absorption	%	0.92	0.81	0.76	1.45	1.60
Elastic modulus	250°C MPa	31	21	15	40	36
Glass transition temperature	DMA °C	137	131	116	145	135

4.2.1　誘電特性評価

表 3-35 に表したように，E-BB2F 型は３種類ともに低い誘電率と誘電正接を示した。最も低い E-BB2F-3 は，誘電率で 3.0 を切る 2.9 を，誘電正接でも 0.010 を切る 0.008 という値を示し，何れも目標値の達成に成功した。BA 変性前の E-TMBP と比較すると，BA 変性率の増加とともに，誘電率，誘電正接の漸減が観察された。前述のようにエポキシ樹脂の分野で，一般的な硬化剤との組み合わせで 0.01 以下の誘電正接を示すものは希有である。この水準の誘電正接は，伝送損失の低減効果が極めて大きいと言われ，高周波基板への適用性が高い。

エポキシ樹脂の分野では，第２章（2.5）で述べたように，誘電特性は吸湿性と同ように，硬化物中の水酸基の影響を強く受ける。よってこの優れた誘電特性は，前項の低吸湿性メカニズムと同ように，高濃度ベンジル基に起因する考察する。このことは BA 変性率と誘電特性の関係にも明確に表れている。

4.2.2　吸湿性評価

表 3-35 で示したように E-BB2F の硬化物は３種類ともに，比較エポキシ樹脂よりも低吸湿性を示した。その吸湿率は E-BPA と比較すると半減，ベンジル変性前の E-TMBP との比較では，40％以上の大幅な低減であった。これらの数値は現在までに報告されている多くの低吸湿性エポキシ樹脂群の中でも，最も低い水準にあると言える。この結果，機能設計の吸湿性の目標値であった，ECN 型対比 30％以下の達成に成功した。

低吸湿性メカニズムを解析するために，エポキシ樹脂中のベンジル基濃度と硬化物吸湿率の関係を検討し，図 3-37 にグラフ化した。また図 3-38 には，硬化物中の水酸基濃度（計算値）と硬化物吸湿率の関係グラフを示す。これらの検討結果からは，ベンジル基濃度と吸湿率には比例的な関係が成り立っていることが理解できる。つまりベンジル基濃度の増加によって，エポキシ基濃度が低減されて，硬化物中の水酸基濃度が減少し，それによって吸湿率が低減されていると考察した。このメカニズムは基本的に第２章（2.5）で述べたエポキシ樹脂の一般的な吸湿率の低減メカニズムと同ようである。

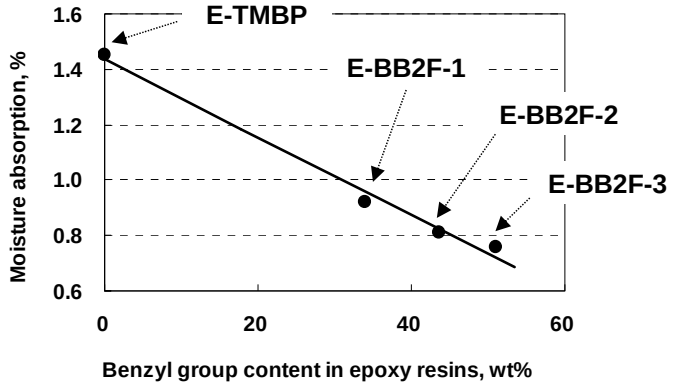


Figure 3-37 Relation between benzyl group content in epoxy resins and moisture absorption on their cured resins

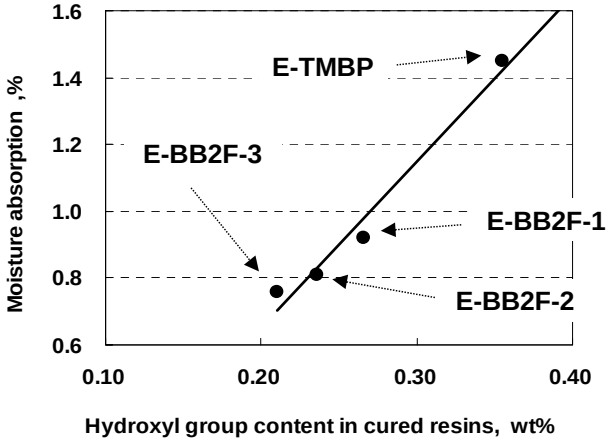


Figure 3-38 Relation between hydroxyl group content in cured resins and their moisture absorption

4.2.3　難燃性評価

難燃性の評価には，ガラス繊維強化積層板を試験片として用いた。積層板は無垢の樹脂硬化物や無機充填材配合系硬化物と比較して，難燃性を高めることが難しい。また硬化剤にも，汎用型のフェノールノボラック樹脂を使用した。したがってこの評価は条件的に厳しい試験と言える。

難燃性試験の結果を表 3-36 に示す。E-BB2F 系は，比較エポキシ樹脂よりも優れた難燃性を示した。またベンジル変性率の増加にしたがって，難燃性の向上が認められた。特に E-BB2F-2 と-3 は，難燃性規格の最高位である V-0 合格水準に達する程に高い難燃性を示した。積層板試験片でのこの優れた難燃性は

非常に高い価値があると言える。

この優れた難燃性の発現メカニズムを次のように考察した。まずは芳香族性濃度が高いことが高難燃化に有効に作用していることは明かである。それによって燃焼時の炭化層形成速度が高まって，燃焼ガスの噴出遮断に有効に機能したと考えられる。さらにそれに加えて，E-BB2F 型は高エポキシ当量のために，硬化物に占めるエポキシ樹脂の重量割合が大きくなり，それが硬化物中の芳香族性骨格濃度の割合を押し上げているので，その効果もあると考えた。

Table 3-36 Flammability test results of three E-BB2F compared to E-TMBP and E-BPA

	E-BB2F -1	E-BB2F -2	E-BB2F -3	E-TMBP	E-BPA
Flaming total time sec. (Test method : UL94V)	60	50	50	Burn out	Burn out

5. 結 論

本研究の結果，[E]高周波領域での伝送損失の不良，[F]ハンダ耐熱性の不良，[G]ハロゲンフリー対応性の不良，の３つの重大課題を解決可能なポリベンジル変性ビフェニル型エポキシ樹脂の創製に成功した。このエポキシ樹脂は格段に優れた誘電特性と難燃性を硬化物に付与でき，表 3-37 に示すように本研究の目標値を達成した。

またこれは特異なメタ位修飾という新技術を見出したことによって開発された。この新規重要要素技術はエポキシ化率や硬化性を大きく阻害することなく，エポキシ基濃度を大幅に低下させたり，芳香族濃度を大幅に高めたりできる[41-43]。

これらの優れた物性は，高濃度に含有するベンジル基によって，硬化物中の水酸基濃度が大きく低減されたこと，および芳香族性の増加に伴って，燃焼時の炭化層速形成が促進ことに起因すると考察した。

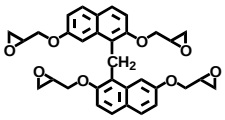
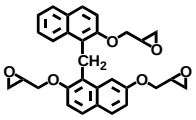
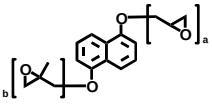
表 3-37　新規エポキシ樹脂の開発まとめ　（目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-BB2F）物性
硬化物物性	低誘電率	≦3.0	2.9
	低誘電正接	≦0.010	0.008
	低吸湿率	≦1.1%	0.8%
	高難燃性	UL94V V-0 合格	V-0 合格

3.7　結 論

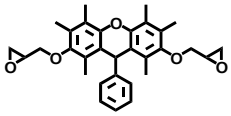
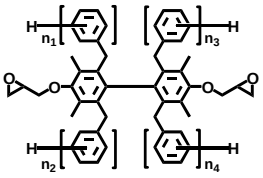
BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題を解決可能な計５種類の新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の創製に成功した。その各々に関して，表 3-38 と表 3-39 の一覧表でまとめる。

表 3-38　新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発のまとめ（1）

エポキシ樹脂		E-N4F 型	E-N3F 型	E-NC2F 型
分子構造（主成分）				
解決課題	[A]パッケージ反りの改良	○	○	○
	[B]ワイアスィープの改良		○	○
	[C]フリップチップ信頼性の改良		○	
	[D]電気接合信頼性の改良	○	○	
	[E]高周波領域での伝送損失の改良			
	[F]ハンダ耐熱性の改良	○	○	○
	[G]ハロゲンフリー対応性の改良		○	○
改良対象絶縁部材	① 封止材	●	●	○
	② アンダーフィル材	●	○	○
	③ ダイアタッチ材	○	○	○
	④ コア材	●	●	
	⑤ 層間絶縁材料	●	○	
機能発現の効果	＊ 低粘度	＋	＋＋	＋＋＋
	＊ 高耐熱性	＋＋＋	＋＋	＋
	＊ 低吸湿性		＋	
	＊ 低誘電特性			
	＊ 高難燃性		＋＋	
	＊ その他			適性融点 結晶
本研究で発明された新規重要要素技術		2,7-DHN の選択的２量化合成技術	2-HN/2-HN の選択的２量化合成技術	共鳴効果を応用した融点調整，溶剤溶解性改良技術

「絶縁部材」蘭の●印は，既に工業化実績に至っていることを表す。

表 3-39　新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発のまとめ（2）

エポキシ樹脂		E-X2F 型	E-BB2F 型
分子構造（主成分）			
解決課題	[A]パッケージ反りの改良		
	[B]ワイアスィープの改良		
	[C]フリップチップ信頼性の改良		
	[D]電気接合信頼性の改良	○	
	[E]高周波領域での伝送損失の改良	○	○
	[F]ハンダ耐熱性の改良	○	○
	[G]ハロゲンフリー対応性の改良	○	○
改良対象絶縁部材	① 封止材	○	○
	② アンダーフィル材	○	○
	③ ダイアタッチ材	○	○
	④ コア材	○	○
	⑤ 層間絶縁材料	○	○
機能発現の効果	＊ 低粘度		＋＋
	＊ 高耐熱性	＋＋	
	＊ 低吸湿性	＋＋	＋＋＋
	＊ 低誘電特性	＋＋	＋＋＋
	＊ 高難燃性	＋＋	＋＋
	＊ その他		
本研究で発明された新規重要要素技術		キサンテン骨格のエポキシ樹脂への導入技術	メタ位ベンジル修飾技術

「絶縁部材」蘭の●印は，既に工業化実績に至っていることを表す。

このようにナフタレン骨格やキサンテン骨格の剛直性骨格を導入することによって，卓越した機能，およびバランスのとれた機能をエポキシ樹脂に付与することができた。開発歴史が比較的古い E-N4F 型と E-N3F 型は，その機能が高く評価されて，既に大きな工業化実績を上げるに至っており，BGA パッケージの技術革新に大きな貢献を果たした。比較的新しい他の３種も既に高い評価を受けており，絶縁部材メーカーにおいて実用化研究が進められている。

3.8　参考文献

1)　大日本インキ化学工業，特開平 2-227418

2)　H.Jahn，*Plaste u.Kautschuk* 6，pp.587(1957)

3)　E.C.Deaborn，R.M.Fuoss，A.K.Mackenzie，R.G.Shepherd，Jr.，Ind. *Engng. Chem*，45,2715(1953)

4)　大日本インキ化学工業，特許第 3137202

5)　大日本インキ化学工業，米国特許

6)　小椋一郎：半導体封止用材料の開発と信頼性技術，第１章 第１節[2] 高性能ナフタレン型液状エポキシ樹脂，第１章 第２節[5]低吸湿性ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂，第１章 第１節[2]超高耐熱性４官能ナフタレン型エポキシ樹脂，技術情報協会　(2000)

7)　小椋一郎：エレクトロニクス実装材料の開発と応用技術，第２章 第１節[3]ジシクロペンタジエン骨格型／ナフタレン骨格型特殊エポキシ樹脂，技術情報協会 (2001)

8)　小椋一郎：ユビキタス時代へのエレクトロニクス材料，第 14 章 エポキシ樹脂の高性能化，エレクトロニクス実装学会 (2003)

9)　小椋一郎，ジェティ，52(9)，pp.72-75 (2004)

10) 小椋一郎，ジェティ，53(9)，pp.91-93 (2005)

11) 小椋一郎，ジェティ，54(9)，pp.64-66 (2006)

12) 武田邦彦，ファインケミカル，Vol.25，No.1，pp.25-75(1996)

13) D.W.van Krevelen，*Computational Modeling of Polymers*，Chap. 1(1991)

14) Y.Halpern，Do.Mott，R. Niswander，*Ind.Eng. Chem.*，Prod.Res.Dev.,Vol. 23，pp.233(1984)

15) H.L.Vandesall，*J.Fire & Flammability, Vil.2*，Apr. pp.97-140(1971)

16) 大日本インキ化学工業，特開2005-15689

17) 篠田耕三：溶液と溶解度，丸善，東京(1974)

18) 藤代亮一，黒岩章晃： 現在物理学講座７「溶液の性質I」，東京化学同人，東京(1966)

19) Y. Yamamura，K. Saito，*Netsu Sokutei*,25,pp.33(1998)

20) H. B. Rosenstock，C. C. Klick： *Phys.Rev.*，119,1198(1960)

21) 大日本インキ化学工業，特開平08-283379

22) 大日本インキ化学工業，特開平10-182789

23) 小椋一郎，今田知之，*DIC technical review*，(5)，pp.21-29 (1999)
24) E. Gandin,Y. Lion, A.Van de Vorst1,*Photochemistry and Photobiology*, Volume 37 Issue3,p.271
25) 大日本インキ化学工業，特開 2003-34711
26) 大日本インキ化学工業，特公昭 62-28165
27) K.Takeda, F.Sato, "9th Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials"(1998) pp.205
28) 小椋一郎，DIC Techincal Review, 7,1(2001)
29) 尾形正次，金城徳幸，江口州志，浦野孝志，河田達男，熱硬化性樹脂，(11) 2 (1990)
30) 越智光一，石井晶子，松本明彦，熱硬化性樹脂，15(1)(1994)
31) J.B.Enns, J.K.Gillham, *J.Appl.Polym.Sci.*,28, 2831(1983)
32) V.B.Gupta, L.T.Drazal, *J.Appl.Polym.Sci.*,30, 4467(1985)
33) E.Morel, V.Bellenger, *J. Verdu, Polym.* 26,1719(1985)
34) C.Carfagna, A.Apicella, L.Nicolais, *J.Appl.Polm.Sci.*,27,105(1982)
35) V.Bellenger, J.Verdu, *J.Mater, Sci.*24,63(1989)
36) D.W. VanKrevelen,"Properties of Polymer, 2nd Ed.",pp.321-329, Scientific Publishing Company (1991)
37) Ⅰ.Ogura,"High Dielectric Constant Material and Their Low Dielectric Constant Applications, Low Dielectric Constant Epoxy Resin", Academic Press(1999)
38) 小椋一郎,今田知之,高橋芳行，ネットワークポリマー，24(4)，pp.206-215 (2003)
39) 大日本インキ化学工業，特開2003-201333
40) 大日本インキ化学工業，特開2006-97012
41) 大日本インキ化学工業：特開2006-117762
42) 小椋一郎,森永邦裕，ネットワークポリマー，28(4),pp.206-212 (2007)
43) 小椋一郎，*DIC technical review*，(11),pp.21-28 (2005)

第4章

新規の柔軟性骨格型エポキシ樹脂の開発研究

4.1　緒 言

前章では剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発について述べた。それらはBGAパッケージ用絶縁部材の重大課題の多くに対しての解決策になったが，全ての問題に対応できたわけではなかった。

本章では前項とは逆に柔軟性骨格が最適な解決策と考えられる重大課題を抽出し，それらの問題に対応できる新規の柔軟性骨格型エポキシ樹脂の開発に挑んだ。その結果，開発目標機能を満足する合計２種類の新規エポキシ樹脂の創製に成功した。このような高度な目標の達成には，従来技術の最適化や複合化などでは対応できないため，分子設計や合成方法に関する独創的な新規重要要素技術を考案した。本稿ではその開発に関して詳しく説明する。

4.2　新規DVE変性芳香族骨格含有2官能エポキシ樹脂(E-VBP2F型)の開発

1．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 4-1 に示す BGA パッケージ技術が直面する２つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 4-1　重大課題と関連絶縁部材，その改良物性項目

重大課題	関連絶縁部材	改良物性項目
[C] フリップチップの信頼性の改良	③アンダーフィル材	・柔軟性 ・靭性
[D] 電気接合信頼性の改良	②ダイアタッチ材 ③アンダーフィル材	・柔軟性 ・靭性

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的に改良し，上記の重大課題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の２つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。

[C] フリップチップ信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージは，ワイアボンディング型とフリップチップ型に分類される。フリップチップ型は，チップ上に並んだ突起状の電極バンプとサブストレート基板上の銅パッドを金属接合する構造を有し，従来のワイアボンディング型と比較して，小型化と高速化と高効率化（雑音低減，インダクタンスや抵抗での損失低減）が優れるという大きな利点をもつ。またフリップチップ型では，シリコンチップとサブストレート基板との隙間が，液状アンダーフィル材によって外部環境から保護している。一方で厳しい冷熱サイクルを掛けると，その接合部や接着界面でクラックや剥離などが起きる場合がある。これらの不良が

[C]のフリップチップ信頼性の問題である。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージでは，ワイアボンディング型，フリップチップ型を問わず，チップ上の電気接合部は微細構造を有するため，厳しい熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，クラックや剥離などが起きて，電気接合信頼性を損なう問題が起きる。これが本項で課題として取り上げる[D]の電気接合信頼性の問題である。

また電子デバイスに掛かる機械衝撃負荷は増大傾向がある。例えば，モバイル機器では落下や圧迫などで衝撃を受ける頻度が高くなり，機器組立工程においても運搬中等に同ような事故が起きる場合も多い。また自動車用では長期に至って振動を受けることになる。このような用途にも高密度実装化を実現できるBGAパッケージが多く使用されるが，その精密構造が災いして，このような機械衝撃に因る故障発生リスクが非常に高まっている。特に電気接合信頼性が厳しく求められるフリップチップ構造では，この問題が深刻化している。

これらの問題に対応するために，種々の変性技術を用いた柔軟性や靭性を改良エポキシ樹脂が開発されている。しかしそれらは流動性や信頼性などが劣るために，アンダーフィル材やダイアタッチ材などの液状製品への適用には問題があった。したがって上記のような問題に対応できる新規の液状エポキシ樹脂の開発が待望されていた。

2. 本研究の方法

2.1 機能設計

上記の３つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章（2.2）で説明したため，詳しくは省略し，要点をまとめて述べる。

[C] フリップチップ信頼性の不良原因と改良方法

この不良はアンダーフィル材の充填不足やボイドの発生，および充填箇所に残留する大きな熱応力などに起因する。したがって前者への対策は，アンダーフィル材の高流動性化であり，それはエポキシ樹脂の低粘度化で実現できると

考えた。一方，熱応力への対策は，理論上では低 Tg 化，低弾性率化，低熱膨張係数化の３要素が挙げられるが，信頼性を鑑みた総合的な観点から，柔軟性および強靭性の付与が最も好ましい方法と考えた。

[D] 電気接合信頼性の不良原因と改良方法

チップ上で起きるこの種の不良は，チップとアンダーフィル材，およびダイアタッチ材との界面応力に起因する。したがって上記と同ような観点に基づけば，エポキシ樹脂に優れた柔軟性と強靭性の両方を付与することが，最良の改良方法と考えた。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 4-2 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 4-2　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	液状 低粘度	粘度≦15,000mPa･s/25℃
硬化物物性	柔軟強靭性	屈曲試験＊ 合格

＊ 厚み３mm 試験片を 180 度曲げで破損なし

上記目標値の設定根拠を以下に述べる。

2.3　目標値の設定根拠

[1] 液状，低粘度（≦15,000mPa･s）

アンダーフィル材やダイアタッチ材は液状組成物であるので，エポキシ樹脂は常温液状で無ければならない。一方，当該用途の信頼性向上には，樹脂自体の柔軟強靭化に加えて，同時に熱膨張係数も下げなければならない。そのためには無機充填材を高充填化する必要があり，そのためにも低粘度が求められる。この用途で一般的に用いられている液状エポキシ樹脂はE-BPA型であり，その粘度（15,000mPa･s）以下を粘度目標値に設定した。

[2] 柔軟強靭性 ： 180度屈曲試験に合格

厳しい衝撃負荷，振動負荷，冷熱負荷などへの対応方法のなかで，最も効果的な機能は柔軟強靭性である。柔軟強靭性の評価方法として，一定値（３㎜）以上の厚みの試験片を用いた180度屈曲試験がある。E-BPA型などの通常のエポキシ樹脂では，その試験で屈曲性を持たない。後述する柔軟性エポキシ樹脂では，屈曲するものの，屈曲部が簡単に割けてしまう。この試験に合格するものは，従来の液状エポキシ樹脂ではないが，本研究の課題解決に必要物性と考えた。

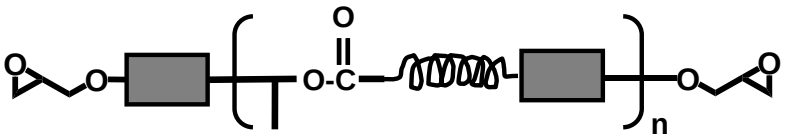
2.2 目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

これまでにも大勢のエポキシ樹脂研究者が，「硬くて脆い」物性の改良に努力してきた。その結果，ゴムや熱可塑系エラストマーの配合技術などを開発して一定の成果が残された。しかし配合技術ではなく，エポキシ樹脂単体の分子設計技術による抜本的な改良は，なかなか成果を上がられなかったことが実情である。

従来のエポキシ樹脂単体の改良技術としては，図4-1に示すような脂肪族骨格を導入する方法，ゴム成分を導入する方法などが挙げられるが，期待する程の靭性改良効果が上げられない，あるいは深刻な弊害を伴うなどの問題があった。例えば，脂肪族ジカルボン酸化合物でエポキシ樹脂を変性する方法では，伸び率などの向上は認められるが，期待した程の靭性改良効果を得られなかった。しかも生成するエステル基や水酸基の影響で，高粘度化して作業性に著しい不良が起きるなどの問題が生じた。特にアンダーフィル材やダイアタッチ材などの液状組成物に対しては，この問題は致命的な欠点であった。またエチレンオキサイド変性BPAなどを出発原料とするアルコールエーテル型エポキシ樹脂などは，柔軟性の高い硬化物を提供できるが，靭性は低く，強い曲げ負荷を掛けると，簡単に割れてしまう（写真4-1）。またカルボン酸末端ゴム成分での変性技術では，ある程度の耐衝撃性の改良効果は認められるが，柔軟性の向上は決して大きくない。さらに高温処理によってゴム成分が変質して，逆に硬く脆くなってしまう[1-4]。

したがってエポキシ樹脂単体の分子設計技術による柔軟強靭化は，従来技術の最適化や複合化だけでは達成し得ない課題と認識した。

1) Modified epoxy resins by aliphatic dicarboxylic acid



- Not enough flexible & toughness
- Higher viscosity
- Hydrolyzable (ester broken by water)

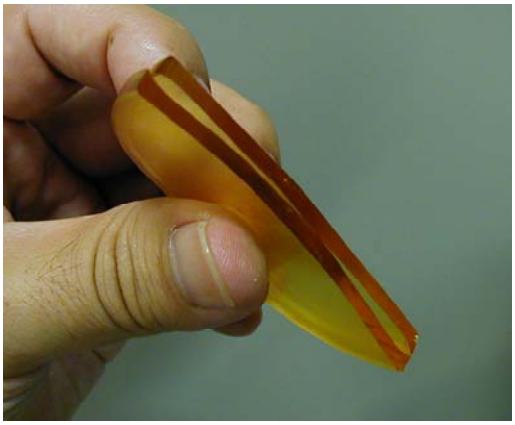
2) Modified epoxy resins based on dialcohol

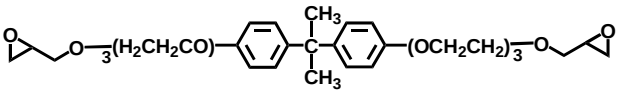
- Flexible but poor toughness

; Hard Segment (for example ; BPA)

; Soft Segment (for example ; PEG)

Figure 4-1 Conventional flexible epoxy resins without toughness





E-EOBP2F

Photo 4-1 Bending test result of cured resin of conventional flexible epoxy resin (E-EOBP2F)

2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

柔軟強靭性エポキシ樹脂を開発する方法を鋭意検討した。その結果，次のような新しい分子設計技術を考案した。

まず柔軟性の付与には柔軟性骨格が必要で，強靭性の為には剛直骨格が必要になる。よって剛直性骨格と柔軟性骨格の両方のエポキシ樹脂骨格に導入する必要がある。しかし前述のように，剛直性骨格を基本とするエポキシ樹脂に柔軟性骨格を導入する際に，エステル基や水酸基が生成する反応方法を用いたならば，脆くなったり高粘度化を伴ったりすることは避けられないと考えた。

したがって剛直性骨格と柔軟性骨格の結合部は，柔らかいエーテル基類が好ましいと考えた。一方，写真4-1に示したEO付加型エポキシ樹脂の脆さは，架橋点付近が剛直性に乏しいためと推察した。この推論が正しいとすると，エポキシ基近傍には剛直性の高い骨格は配することが必要と考えた。

これらのことをまとめると，剛直性骨格と柔軟性骨格の両方を有し，それらの結接部がエーテル基であるような構造を有するエポキシ樹脂を創ることができれば，これらの目標課題を実現できる可能性があると考えた。

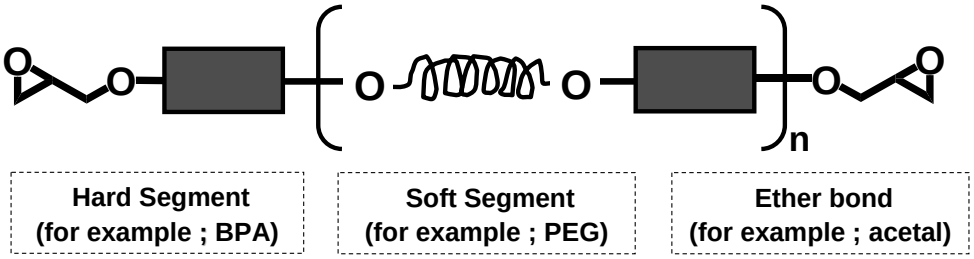


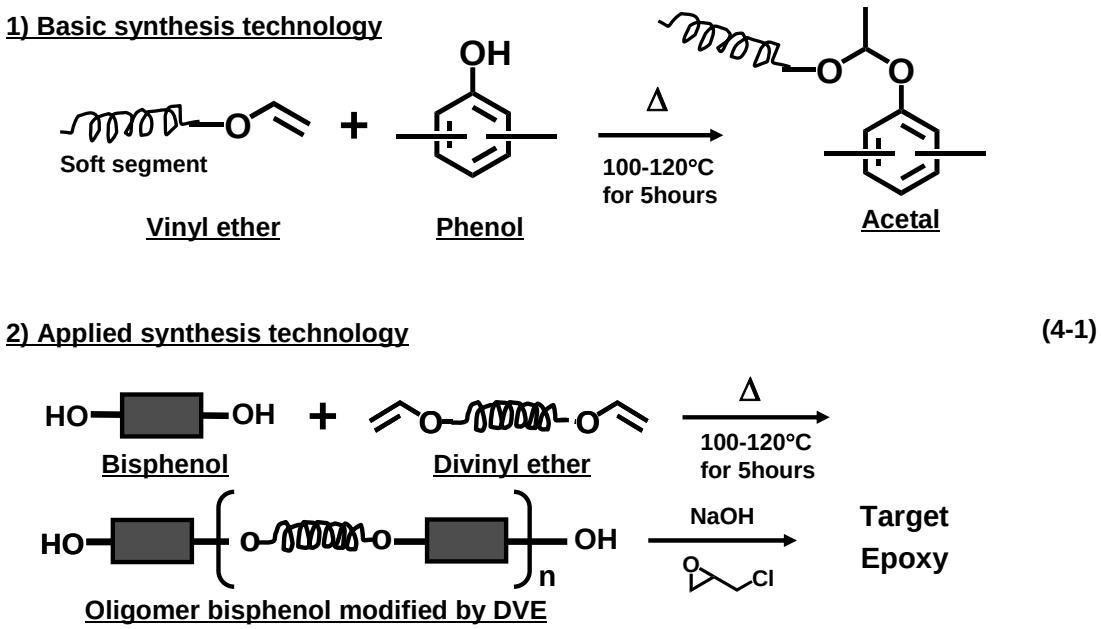
Figure 4-2　Concept model of novel epoxy resins that can provide superior performance on both of excellent flexible and toughness

上記条件を満足するエポキシ樹脂として，図4-2に表されるような概念構造を案出した。ここで用いる剛直性骨格はBPAのようなビスフェノール骨格が好ましく，柔軟性骨格にはポリアルキレンエーテル骨格などが好ましいと考えた。

次ぎにこの概念構造を具現化する合成方法を検討した。この本検討における最大の課題は，エステル基と水酸基を副生せずに柔軟性骨格を導入する合成方法を見出すことである。このような合成方法は，従来のエポキシ樹脂分野の応用技術の範囲にはない。したがって新たな合成技術を考え出す必要があった。

このような新しい技術を熟考した結果，ビニルエーテル基と水酸基の反応を

ヒントとした合成方法を創案するに至った。ビニルエーテル基は水酸基と反応し，アセタール基を介して結合することが知られている[5-8]。その反応では，エステル基も水酸基も副生せず，基本的にエーテル基での結合形態になる。この反応を応用すれば，スキーム4-1で表されるように，ビスフェノール化合物とジビニルエーテル化合物を前者過剰で反応させることによって，両末端にフェノール性水酸基を残したオリゴマー化合物を合成可能となる。そのジビニルエーテル化合物として，ポリアルキレンエーテル骨格を有する化合物を使用できれば，理論上，ビスフェノール骨格を主骨格とし，それにポリアルキレンエーテル骨格がエーテル基を介在させて高濃度に導入されたビニルエーテル変性ビスフェノール化合物を合成できる。その化合物は前述の条件を満足するエポキシ樹脂中間体に成りうると期待した。



(4-1)

2.2.5　目標分子構造とその合成方法

上記の基本設計の概念を具現化する方法を検討し，ビスフェノール類として剛直性に優れるビスフェノールＡ（BPA），ジビニルエーテル類として柔軟性に優れるトリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE-3）を原料として用いて得られる図4-3で表される化合物を目標分子構造に決めた。またそれの合成するために，スキーム4-2に示される中間体合成法とエポキシ化合成法を考案した。

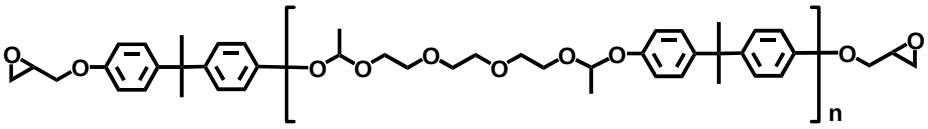
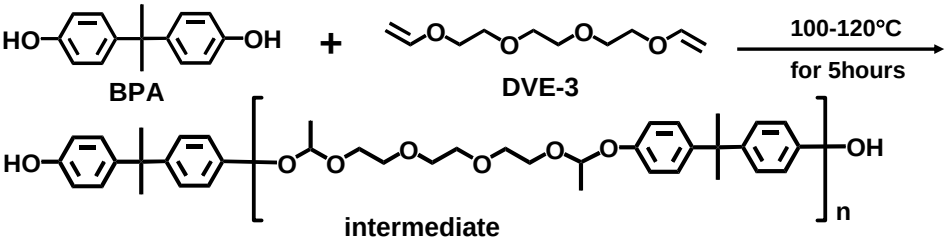


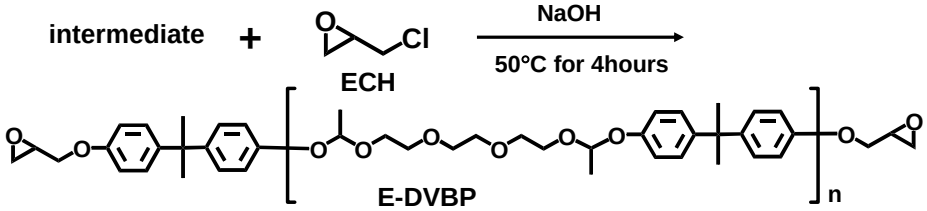
Figure 4-3 Molecular structure of target novel epoxy resins with excellent flexible and toughness

1st step ; Synthesis of intermediate of E-VBP2F



(4-2)

2nd step ; Synthesis of epoxy resin (E-VBP2F)



3. 実 験

3.1 材料

3.1.1 中間体の合成材料

目標の新規エポキシ樹脂中間体の合成には，トリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE-3；ISP社製，工業品），ビスフェノールＡ（BPA；三井化学株式会社製，工業品）を精製しないで用いた。

3.1.2　エポキシ樹脂の合成材料

目標のエポキシ樹脂の合成には，エピクロルヒドリン（ECH；ダイソー株式会社製，工業品），49％苛性ソーダ（旭硝子株式会社製，工業品），トルエン（SHELL社製，工業品）を精製しないでそのまま使用した。

3.1.3　比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，BPA型液状エポキシ樹脂（E-BPA；ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 850S，エポキシ当量188g/eq.）と柔軟性エポキシ樹脂の代表格であるビスフェノールＡ-エチレンオキサイド付加体（６モル）エポキシ樹脂（E-BPAEO；ナガセケムテックス株式会社製，エポキシ当量358g/eq.）の２種類を用いた。

3.1.4　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，硬化剤として２種類のポリアミン系硬化剤，トリエチルテトラミン（TETA；和光純薬株式会社製，試薬），ポリプロピレングリコールジアミン（D-400；ハンツマン社製，工業品）を精製しないで用いた。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

中間体の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソー株式会社製，商品名：HLC-8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）と，FD-MSスペクトル（日本電子株式会社製，商品名：AX505H）を使用した。

3.2.2　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

得られたエポキシ樹脂の粘度測定用に，Ｅ型粘度計（東洋工業株式会社製，商品名：コーンプレート型粘度計 CV-1S）を用いた。

3.2.3　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の機械強度評価には，精密万能試験機（島津製作所株式会社製，商品名：AG-IS）を用いた。また耐熱性の評価には，粘弾性測定装置（DMA，レオメトリック株式会社製 固体粘弾性測定装置：商品名 RSA株式会社）を用いた。

3.3　合成

3.3.1　中間体の合成方法

目的とするエポキシ樹脂を以下のような操作で合成した。撹拌装置と加熱装置と冷却装置を取りつけた１リットル四つロフラスコに，ビスフェノールＡ（BPA）228g（1.0モル）とトリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE-3）172g（0.85モル）を仕込んで，120℃で６時間撹拌した。その結果，透明の半固形物385ｇを得ることができた。その反応終点は，DVE-3がGPC分析で消失した時点とした。

3.3.2　エポキシ樹脂の合成方法

上記で得られた中間体を常法にしたがってエポキシ化した。具体的には，撹拌装置と加熱装置と冷却装置を取りつけた１リットル四つロフラスコに，上記で得られた中間体200g（水酸基1.0モル），エピクロルヒドリン（ECH）463g（５モル），n-BuOH185gに溶解した。次いで65℃で49%NaOH水溶液122g（1.5モル）を撹拌しながら５時間要して滴下して，その後，さらに１時間撹拌を続けた。その後，水を加えて，生成した食塩を溶解して，分液によって水層を棄却した。過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収した後に得られた粗樹脂にトルエン800gを加えて溶解した。さらに水100gを用いて３回水洗して，完全に無機塩類を除去した。最後にトルエンを蒸留除去することによって，薄黄色液体228ｇを得た。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

エポキシ樹脂の樹脂組成物は，エポキシ樹脂と上記２種類のポリアミン系硬化剤のそれぞれをエポキシ基/活性水素=１／１（当量比）になるように，室温で均一混合して調整した。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

基礎物性評価用の試験片を作製する手順は次のとおりである。屈曲性評価には，上記の操作で作製した樹脂組成物を，鉄シャーレ（直径65mm，高さ12mm）に注ぎ，80℃で２時間，さらに125℃で２時間の加熱を行い，厚さ２ｍｍの硬化物を得た。

また接着性評価には，上記の樹脂組成物を冷延鋼板（1.6mm×25mm×100mm，

SPCC-SB，テストピース社製，トルエンにて脱脂）に塗布し，それを２枚貼り合わせて，80℃で２時間，さらに125℃で２時間，さらに150℃で２時間加熱して得た試験片を用いた。同ようにアルミニウム板（1.6mm×25mm×100mm，A1050P，テストピース社製，トルエンにて脱脂）を用いた試験片も作製した。

3.5　評価

3.5.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂のエポキシ基濃度を，過塩素酸法（JIS K-7236）によるエポキシ当量測定によって定量した。また流動性については，Ｅ型粘度計を用いて25℃の粘度を測定することによって評価した。

3.5.2　硬化物の物性評価方法

得られたエポキシ樹脂硬化物を用いて，柔軟強靭性と接着性をそれぞれ，屈曲性試験と引っ張り剪断試験をおこなうことによって評価した。

屈曲性は上記の操作で作製した厚さ２mm×直径65mmの円盤状硬化物を，手で180度折り曲げして，屈曲部の割れやはがれを調べ，屈曲部に割れまたはひびが認められた場合は不合格，全く認められない場合は合格と判定した。

また接着性の評価は，上記の操作で作製した２種類の金属板貼り合わせ試験片の引張りせん断試験をおこなって評価した。引張りせん断試験はJIS K6850に準拠し，得られた破断応力をBPA型エポキシ樹脂の硬化物と比較評価した。

4．結果と考察

4.1　合成

4.1.1　中間体の合成

BPAとDVE-3との反応は無溶媒，無触媒で行った。また最適な反応温度を種々検討したが，温度上昇とともに反応速度は高まるものの，120℃を超えるとアセタール基の分解反応が顕著になることが分かった。したがって最適な反応温度範囲として100～120℃の範囲を選んだ。

得られた化合物の分子構造の同定を^{13}C-NMRを用いて試みた。その結果,図4-4に示すスペクトルが得られ，それを解析した結果，それは図４に表す目的構造

をもつジビニルエーテル変性ビスフェノールＡであることが確認できた。NMRチャートには，アセタール基特有のスペクトルが観察された。またマススペクトルでは理論構造式中のn=1に相当するm/e＝658，n=2に相当するm/e＝1088のピークが観察された。また水酸基当量の実測値は364g/eq.であった。

ところでフェノール水酸基とビニルエーテル基の付加反応は可逆的であることが知られている。この反応においても，温度条件などによっては，逆反応（アセタール基の分解）が観察された。そのため種々の反応温度を検討して，逆反応が進みにくく，かつ目的物を効率的に合成できる温度として120℃を見出した。

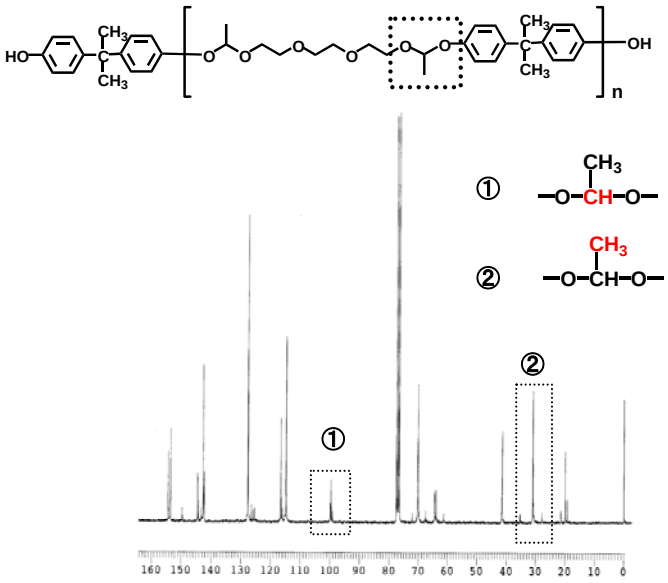


Figure 4-4　　C^{13}-NMR spectrum of intermediate of E-VBP2F

4.1.2　エポキシ樹脂の合成

上記の合成操作によって得られたエポキシ樹脂は薄い黄色の液状であった。そのエポキシ当量は462g/eq.であって，理論エポキシ当量420g/eq.より10%増加に留まっており，一般的なエポキシ樹脂の場合と同ようであったため，エポキシ化反応はほぼ理想的に進行していたことが確認された。

ところでフェノール化合物段階では観察された逆反応（アセタール基の分解）が，エポキシ化後は200℃まで加熱しても全く観察されなかった。この理由を次のように考察した。図4-5に表したように，フェノール化合物段階で起きる逆反応（分解）は，フェノール性水酸基の存在下の酸性条件のもとで加熱されて起きやすいが，そのフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化される

ことによって，中和された格好になり，逆反応が抑制されたと考える。したがってこれまでは，この種の反応で得られる多価フェノール化合物は安定性の悪さによって，工業的価値が低かったが，エポキシ樹脂に加工することによって，高い価値を付与することに成功したと言える。

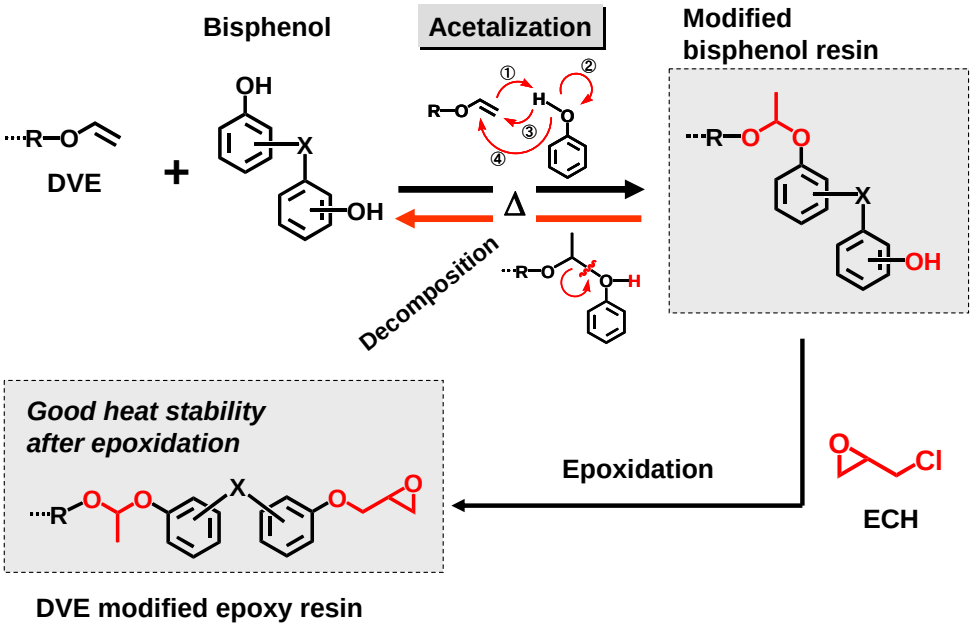


Figure 4-5　Reversible reaction of acetalization between phenol and vinyl ether and its stabilization by epoxidation

4.2　評価

4.2.1　エポキシ樹脂の物理物性

表4-3にE-VBP2F型の樹脂性状値を一般的なBPA型液状／固形エポキシ樹脂（E-BPA型）と比較したデータを示す。粘度は最も代表的なエポキシ樹脂であるBPA型液状エポキシ樹脂（E-BPA liquid）とほぼ同粘度の13,000mPa･s（25℃）であった。そのため工業的にもE-BPA liquidと同ような作業性によって扱える樹脂であることが分かった。また分子量を比較すると，E-BPA型よりもE-VBP2F型の方が高分子量であるにも関わらず，粘度がそれと同等である現象は興味深い。その理由を，E-VBP2F型は分子構造中に大きな減粘作用をもつ柔軟ポリエチレングリコール骨格を高濃度に含有していること，および，強い水素結合によって粘度上昇を招く水酸基を実質的に含まないことの相乗効果と考

察した。またアセタール基の減粘効果も大きい可能性もある。
　この結果，目標粘度（15,000mPa･s，25℃）の達成を確認できた。

Table 4-3　Comparison between E-VBP2F and normal BPA type epoxy resins on physical properties

	Form	E.E.W. g/eq.	Molecular weight Mn / Mw (GPC)	Viscosity mPa.s @25°C
E-VBP2F	Liquid	450	1070	13,000
E-BPA liquid type	Liquid	188	436	13,000
E-BPA solid type	Solid	450	1055	-

Photo 4-2　Cured resin of E-VBP2F with excellent flexibility and toughness

4.2.2　硬化物物性

　柔軟強靭性の評価方法として，前述の180度屈曲性試験を用いた。例えばE-BPA型のような一般的なエポキシ樹脂でこの評価を行うと，硬度が高く180度曲げは出来ず，僅かに撓む程度である。一方，従来の柔軟性エポキシ樹脂，例え

ば，前述のようにBPAのEO付加物型エポキシ樹脂（E-EOBP型，写真4-1）を用いると，180度曲げは可能であるが，スライスチーズが割けるように簡単に切断されてしまう。すなわち，それらは柔軟性には富むものの，靭性が弱いのである。

それに対してE-VBP2F型の硬化物では，この試験を行うと，写真4-2に示すように弱い負荷で180度曲げが可能で，しかも割けることは全くない。何十回とこの試験を繰り返しても，絶対に割れなかった。また曲げ部分に白化とか皺とかの外観上の変化も認められなかった。

E-VBP2F型とE-EOBP型は両方ともに，同ような成分であるハードセグメント構造（BPA骨格）とソフトセグメント構造（ポリエチレンエーテル骨格）を同程度比率で含有するにも関わらず，E-VBP2F型の方が圧倒的に強い靭性をもつ。この大きな違いが発現する理由を次のように考察した。図4-6に示したように，E-VBP2F型は分子運動が強い拘束力を受ける位置，つまり架橋点近くにハードセグメントが配置されている。一方，ソフトセグメントは架橋点から離れた分子運動の自由度が大きい位置にある。このため強い負荷がかかった場合，ソフトセグメントの自由な運動によって大きく変形でき，かつ架橋点付近で強く拘束されたハードセグメントの剛直効果によって，破壊を防ぐ高い強度が発現しているものと考察した。一方でE-EOBP型が柔軟性は高いが靭性が低い理由は，ハードセグメントとソフトセグメントの配置がE-VBP2F型と逆になっているからと考察した。

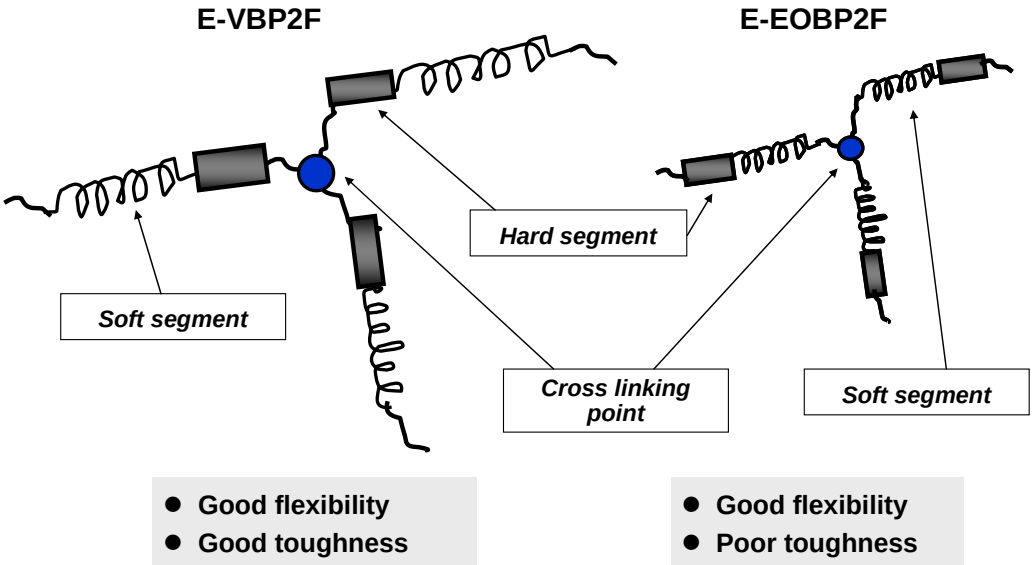


Figure 4-6　　Considered mechanism of flexibility and toughness of E-VBP2F

この推論の裏付け実験として，両エポキシ樹脂硬化物の引っ張り強度試験を実施した。その結果を表4-4に示すが，これから分かるように，E-VBP2F型は高い強度と大きな伸び率を両立できていることが分かった。この特徴は柔軟強靭性を機械強度面から表したものである。一方，同ような柔軟性エポキシ樹脂であるE-EOBP型は，伸び率は大きいものの，強度は低く，上記の屈曲試験での割れやすさを裏付けた結果となった。

この結果，機能設計の目標値であった，従来のエポキシ樹脂の根本課題であった柔軟強靭性を有していること，を達成することができた。

Table 4-4 Comparison between E-VBP2F and E-EOBP2F cured resins on tensile mechanical properties

	Tensile strength @25°C , MPa	Tensile elongation @25°C , %
E-VBP2F	9.0	70
E-EOBP2F	3.1	70

5. 結 論

本研究の結果，[C]フリップチップ信頼性の改良，[D]電気接合信頼性の改良，の２つの重大課題を解決可能な柔軟強靭性エポキシ樹脂の創製に成功した。このエポキシ樹脂は，従来，エポキシ樹脂の本質的な欠点と言われてきた硬くて脆い欠点を，剛直性骨格と柔軟性骨格をエーテル基で結接する新たな合成方法を見出すことによって開発された。具体的にはジビニルエーテル類とビスフェノール類とのアセタール化反応を利用した。その結果，得られたエポキシ樹脂は，低粘度な液状性質を有し，さらには極めて高度な柔軟強靭性を硬化物に付与できた。よって表4-5にまとめたように目標物性の達成を果たした[9-15]。

またこの技術を基本として，ジビニルエーテル類やビスフェノール類を他の化合物に変更すれば，多彩な機能をもつ多ようなエポキシ樹脂を設計できる可能性も確認できた。

表 4-5　新規エポキシ樹脂（E-VBP2F 型）の開発まとめ　（目標値と結果）

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-VBP2F 型）物性
物理物性	液状（常温）		常温液状
	低粘度	≦15,000mPa･s（25℃）	13,000mPa･s
硬化物物性	柔軟強靭性	180 度屈曲試験 合格	合格

4.3　新規VE変性脂肪鎖骨格含有2官能エポキシ樹脂(E-VAL2F 型)の開発

1．本研究の目的と背景

1.1　本研究の目的

本研究の目的は，表 4-6 に示す BGA パッケージ技術が直面する２つの重大課題の解決に貢献できる新規エポキシ樹脂を開発することである。

表 4-6　重大課題と関連絶縁部材，その改良物性項目

重大課題	関連絶縁部材	改良物性項目
[C] フリップチップの信頼性の改良	③アンダーフィル材	・柔軟性 ・靭性 ・不純物塩素
[D] 電気接合信頼性の改良	②ダイアタッチ材 ③アンダーフィル材	・柔軟性 ・靭性 ・不純物塩素
[G] ハロゲンフリー対応性の改良	②ダイアタッチ材 ③アンダーフィル材	・不純物塩素

したがって目標とする新規エポキシ樹脂は，これらの絶縁部材の機能を飛躍的に改良し，上記の重大課題の解決に貢献するものである。

1.2　本研究の背景

BGA パッケージが直面する上記の３つの重大課題に関しては，第１章（1.2.3）で説明したため，詳しくは省略するが，ここでは各々の課題の背景について要点をまとめて述べる。また下記内容には，第３章および本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[C] フリップチップ信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージは，ワイアボンディング型とフリップチップ型に分類される。フリップチップ型は，チップ上に並んだ突起状の電極バンプとサブストレート基板上の銅パッドを金属接合する構造を有し，従来のワイアボンディング型と

比較して，小型化と高速化と高効率化（雑音低減，インダクタンスや抵抗での損失低減）が優れるという大きな利点をもつ。またフリップチップ型では，シリコンチップとサブストレート基板との隙間が，液状アンダーフィル材によって外部環境から保護している。一方で厳しい冷熱サイクルを掛けると，その接合部や接着界面でクラックや剥離などが起きる場合がある。これらの不良が[C]のフリップチップ信頼性の問題である。

[D] 電気接合信頼性の改良に関わる背景

BGA パッケージでは，ワイアボンディング型，フリップチップ型を問わず，チップ上の電気接合部は微細構造を有するため，厳しい熱衝撃や冷熱サイクル処理を施されると，クラックや剥離などが起きて，電気接合信頼性を損なう問題が起きる。これが本項で課題として取り上げる[D]の電気接合信頼性の問題である。

[G] ハロゲンフリー対応性の改良に関わる背景

ここで取り上げるハロゲンフリーの課題は，難燃性に関わるものではなく，エポキシ樹脂中の不純物塩素に関わる問題である。ハロゲンフリー化に関しては，例えば「全塩素 900ppm 以下」という業界規制値（日本プリント回路工業会；JPCA）がある。したがって難燃剤中の臭素を除けたとしても，その規制値以下に塩素量を低減しなければならない。一方でアンダーフィル材などの液状製品には，低粘度化を目的にして，不純物塩素が大量に含まれる反応性希釈剤（アルコールエーテル型エポキシ樹脂）が混合しなければならない場合があり，規制値達成が困難になっていた。またその塩素が接合部の金属腐食の原因となることがある。

したがって以上のような深刻な問題を解決できる超低粘度かつ高純度な高性能液状エポキシ樹脂の開発が待望されてきた。

2. 本研究の方法

2.1 機能設計

上記の３つの重大課題の解決を図るためには，それらの発生原因と改良方法を究明する必要がある。これに関しては，第２章の第２項で説明したため，詳

しくは省略し，要点をまとめて述べる。また下記内容には，第３章および本章の前項群の記載内容と重複する部分があるが，本項内容の理解を深めるために再述する。

[C] フリップチップ信頼性の不良原因と改良方法

この不良はアンダーフィル材の充填不足やボイドの発生，および充填箇所に残留する大きな熱応力などに起因する。したがって前者への対策は，アンダーフィル材の高流動性化であり，それはエポキシ樹脂の低粘度化で実現できると考えた。一方，熱応力への対策は，理論上では低 Tg 化，低弾性率化，低熱膨脹係数化の３要素が挙げられるが，信頼性を鑑みた総合的な観点から，柔軟性および強靭性の付与が最も好ましい方法と考えた。

[D] 電気接合信頼性の不良原因と改良方法

チップ上で起きるこの種の不良は，チップとアンダーフィル材，およびダイアタッチ材との界面応力に起因する。したがって上記と同ような観点に基づけば，エポキシ樹脂に優れた柔軟性と強靭性の両方を付与することが，最良の改良方法と考えた。

[G] ハロゲンフリー対応性の不良原因と改良方法

エポキシ樹脂中の不純物塩素の問題は，エポキシ化剤として，エピクロルヒドリンを用いる限りは，宿命的で抜本的解決は無理である。合成技術や物理化学的除去技術などを駆使して，高純度化を図ることはできるが，それをゼロにはできない。したがってエポキシ化剤として，エピクロルヒドリンを用いない全く新しい合成技術を開発することが，抜本的な改良方法と考えた。

以上の内容を総合的に勘案して，これらの重大課題を解決可能な新規エポキシ樹脂の機能設計をおこなった。その結果，表 4-7 にまとめられるような目標機能および目標値を案出した。

表 4-7　新規エポキシ樹脂の機能設計

分類	目標機能	目標値
物理物性	液状（常温） 超低粘度	粘度≦100mPa･s/25℃
	高純度	無塩素（不純物塩素ゼロ）
硬化物物性	柔軟強靭性	屈曲試験＊ 合格

＊ 厚み３mm 試験片を 180 度曲げで破損なし

上記目標値の設定根拠を以下に述べる。

[1] 液状，低粘度（≦100mPa･s）

一般的にこの用途向けの BPA 型エポキシ樹脂の粘度は，15,000mPa･s（25℃）程度である。アンダーフィル材やダイアタッチ材に加工する場合には，これに低粘度の反応性希釈剤（エポキシ樹脂）や酸無水物硬化剤が 10～50 重量％で配合されて，数 100mPa･s 迄に減粘される。しかしこの程度の粘度では，流動性不足は改善されず，上記のような問題の防止策にはなり得ない。

ところで反応性希釈剤用エポキシ樹脂は，100mPa･s 以下の粘度をもつ２官能アルコールエーテル型が多い。仮にこの程度の粘度を有する超低粘度エポキシ樹脂を主成分（70 重量％以上）にできれば，目標の流動性を得ることができると言われている。したがって目標粘度を 100mPa･s 以下に設定した。

[2] 高純度　（無塩素）

従来のエポキシ樹脂（グリシジルエーテル型）は，例外なくエピクロルヒドリン（ECH）がエポキシ化剤に使用されるので，数 1000ppm レベルの不純物塩素が残留している。工夫された合成方法や，化学的あるいは物理的な後処理工程が施された高純度品でも，数 100ppm レベルの不純物塩素が含まれる。このレベルの高純度品では，金属腐食やハロゲンフリー規制値の問題の解決策としては不十分である。その現状を鑑みて，新規エポキシ樹脂の純度目標値を理想的な無塩素（不純物塩素ゼロ）とした。

[3] 柔軟強靭性　（180 度屈曲試験に合格）

前項で説明したように，エポキシ樹脂の本質的な欠点である「硬くて脆い」ことを解決できれば，厳しい冷熱サイクルや機械衝撃に対する耐性を格段に向上できる。前項で説明した新規ポリエーテル変性ビスフェノール骨格型２官能

エポキシ樹脂（E-VBP2F 型）は，このことをデバイス試験で実証している。よって E-VBP2F 型と同水準の柔軟強靭性を目標値と設定した。その評価方法は，E-VBP2F 型で行った 180 度屈曲試験（試験片：厚み３mm 以上）を用いることにした。

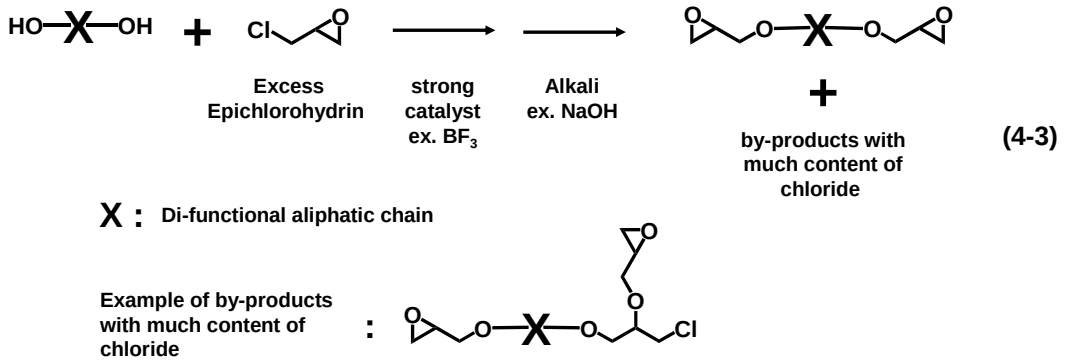
2.2　目標実現を阻む難題（従来技術の問題点）

従来のグリシジルエーテル型樹脂の範疇では，上記の要求特性を兼備するエポキシ樹脂は皆無である。その理由は次のとおりである。

第２章の第３項で述べたように，エポキシ樹脂の粘度は，その分子量および骨格の剛直性（柔軟性），および水酸基濃度に強く影響を受ける。したがって低粘度エポキシ樹脂を分子設計するには，低分子量かつ全脂肪族骨格の構造が必要条件である。実はこのような構造条件を満足し，超低粘度（100mPa･s 以下）なエポキシ樹脂は現存する。それはアルコールエーテル型と呼ばれるエポキシ樹脂である。それは多価アルコール化合物を出発原料とする化合物であるが，それは大量の不純物塩素を含有するものであり，無塩素の条件を満足できるものでは到底ない。

アルコールエーテル型のエポキシ化反応工程（エピクロルヒドリンとの付加反応）では，アルコール性水酸基の低反応性（フェノール性水酸基と比較して）を補うために，高活性触媒（例えば三フッ化ホウ素などのルイス酸系）が必要になる。その触媒は活性が強すぎるために，異常付加反応やクロロメチル化反応などの副反応を大量に誘起する。その結果，得られたエポキシ樹脂中には，数重量%規模の不純物塩素が残存してしまう（スキーム 4-3 参照）。

超低粘度化を達成するには，やはり全脂肪族骨格の原料を用いる他に方法は無いと考えられるので，従来技術（アルコールエーテル型の合成技術）の最適化や複合化だけでは達成できない難しい課題である。



2.4　目標機能を実現する方法

2.4.1　新規重要要素技術の創出

この難しい課題を解決には，従来にない斬新なアイディアが必要になる。活性水素基のエポキシ化剤としては，工業的にはエピクロルヒドリン以外には無いというのが，これまでの常識であった。しかしエピクロルヒドリンを使用する限りにおいては，無塩素化を達成することは到底できない。

したがって本研究の最大の課題は，エピクロルヒドリンを用いない新しいエポキシ化合成法の創製である。その課題解決策を鋭意検討した結果，本章の前項で論じた E-VEBP2F 型の合成技術の応用を想起するに至った。このエポキシ樹脂はフェノール性水酸基とビニルエーテル基とのアセタール化反応を応用した化合物である。もしフェノール性水酸基をアルコール性水酸基に代えても，同ようにアセタール化反応が進行するとすれば，目標物性を具備する新規エポキシ樹脂の創製が期待できる。すなわち全脂肪族骨格型のジビニルエーテル化合物と，エポキシ化剤としてグリシドールを反応させることによって，超低粘度かつ無塩素のエポキシ樹脂を合成できるという仮説を構築した。

2.2.5　目標分子構造のとその合成方法

前述の仮説が正しければ，図 4-7 に示すように，ジビニルエーテル類１分子に２分子のグリシドールが付加反応して，このような脂肪族骨格型２官能エポキシ樹脂が得られるはずである。

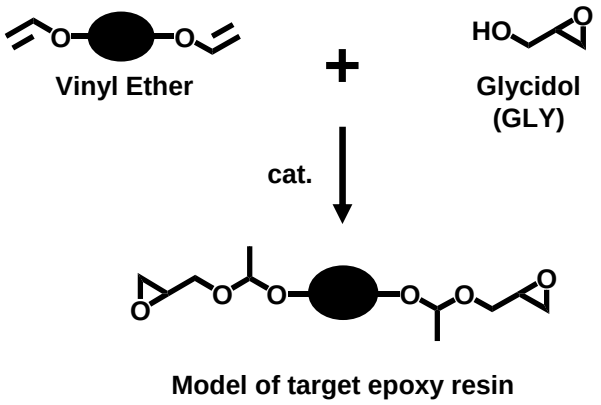


Figure 4-7　General description of target epoxy resin and its synthesis scheme

上記の概念を具現化するには，それを実現する合成条件を見出す必要がある。特に重要な課題は，ビニルエーテル基とグリシドール中の水酸基との最適反応条件である。前述のように，本章の第２項で説明した柔軟強靭性エポキシ樹脂の場合では，フェノール性水酸基とビニルエーテル基の反応を応用した。ビニルエーテル類と活性水素化合物の反応に関しては，過去，多くの報告事例がある。しかしその大多数はカルボキシル基との反応に関するものであり，次いでフェノール性水酸基との反応に関するものが多い[16-18]。ところがアルコール性水酸基との反応に関する報告は，それらと比較して圧倒的に少ない。その理由はアルコール性水酸基の活性度が，カルボキシル基やフェノール性水酸基と比較して低く，ビニルエーテル類との反応性が乏しく，その誘導体合成が容易でないためである。

その反応性を実際に確認する実験を予備検討として試みた。図 4-8 に示すようなｎ-ブタノールとビニルエーテル基の付加反応を試したが，反応進行に必要な反応条件（蓚酸や硫酸触媒存在下）では，目的物モノマー収率が非常に低くなった（約４重量%）。その代わりに目的外のポリマーが多量に生成した。反応生成物の構造解析結果は，ポリマー化がアセタール基の複雑な分解反応によって起きたことを示唆するものであった。この結果から，アルコール性水酸基とビニルエーテル基の遅い反応速度を補うために反応条件を厳しくすると，副反応が起きるため，目的物を高収率で得ることができなくなった。

その改善方法を鋭意検討した結果，好適触媒を見つけることの必要性を認識した。その触媒は比較的活性が低い有機酸系と考え，文献調査や探索実験を行った結果，最終的にメチルフォスフェートが好適であることを見出した。

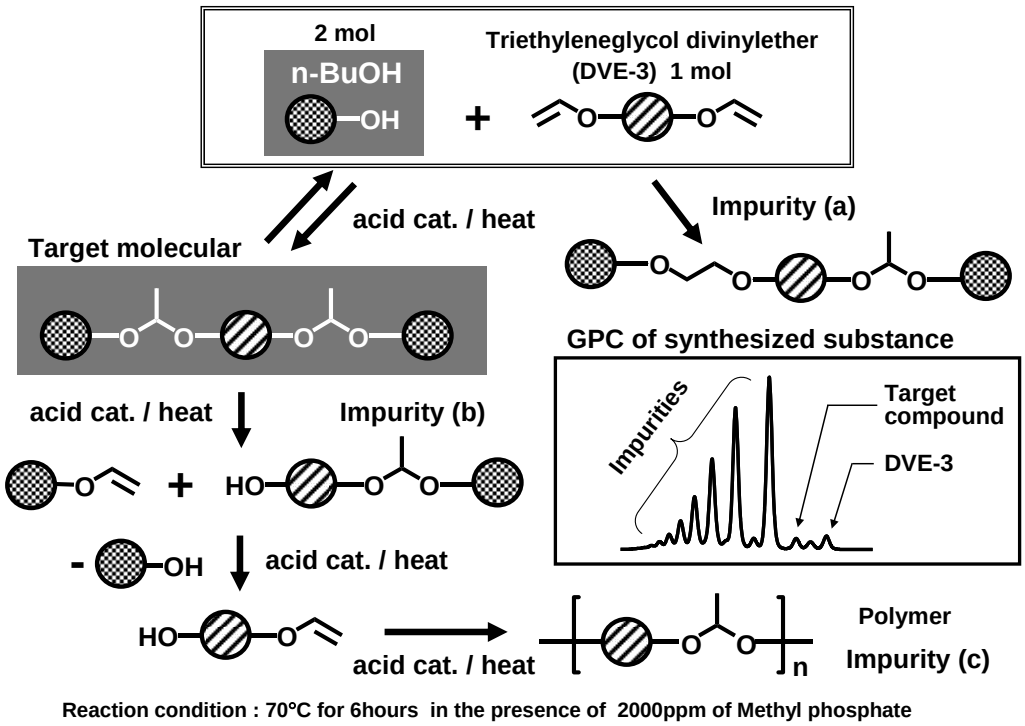
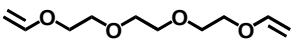
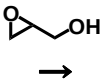
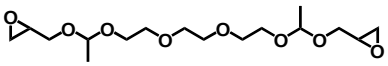
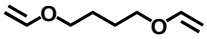
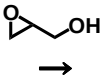
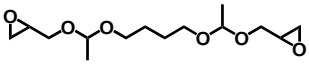
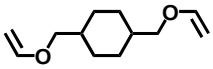
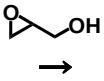
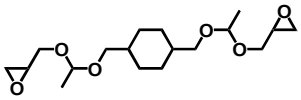


Figure 4-8　　Probable routes of model reaction between n-BuOH and DVE-3

主原料となるジビニルエーテル化合物の市販品の種類は稀少であるため，入手が比較的容易な３種類の全てを試した。具体的には，トリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE-3），１，４－ブタンジオールジビニルエーテル（HBVE），シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル（CHDVE）の３種類である。表 4-8 にこれらの原料に対応する３種類の目標エポキシ樹脂の分子構造を記載した。

Table 4-8 Three divinylethers as raw materials and the corresponding target epoxy resins

	Divinylethers	Epoxidation	Target epoxy resins
E-VAL2F (a)	Triethyleneglycol divinylether 	2 	Aliphatic polyether skeleton 
E-VAL2F (b)	1,4-Butanediol divinylether 	2 	Straight-chain alkylene skeleton 
E-VAL2F (c)	Cyclohexane dimethanol divinylether 	2 	Aliphatic cycloalkynic skeleton 

３． 実 験

3.1 材料

3.1.1 エポキシ樹脂合成用の材料

目標のエポキシ樹脂の合成には，次の３種類のジビニルエーテル化合物，トリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE-3；ISP 社製，工業品），１，４－ブタンジオールジビニルエーテル（HBVE；日本カーバイド株式会社製，工業品），シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル（CHDVE；日本カーバイド株式会社製，工業品）を精製しないでそのまま用いた。エポキシ化剤としては，グリシドール（GLY；ダイセル化学株式会社製，工業品）を精製しないで使用した。また反応触媒にはメチルアシッドフォスフェート（和光純薬株式会社，試薬）を精製しないで用いた。

3.1.2 比較評価用エポキシ樹脂

比較評価用のエポキシ樹脂として，BPA 型液状エポキシ樹脂（E-BPA，ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON 850S，エポキシ当量 188g/eq.）を用いた。

3.1.3　樹脂組成物調製用の材料

樹脂組成物の調製には，３種類の硬化剤を使用した。酸無水物硬化剤としてはメチルテトラヒドロフタル酸無水物（ＤＩＣ株式会社製，商品名：EPICLON B-570，酸無水物当量 165g/eq.），フェノール樹脂硬化剤としてはフェノールノボラック樹脂（PN；ＤＩＣ株式会社製，商品名：PHENOLITE TD-2131，軟化点 80℃，水酸基当量 104g/eq.），イミダゾール硬化剤としては２－エチル－４－メチルイミダゾール（2E4MZ；和光純薬株式会社製，試薬）の３種類を精製しないで用いた。

また酸無水物硬化剤系には，硬化触媒としてベンジルジメチルアミン（BDMA）を樹脂合計量に対して１重量％添加し，PN 硬化剤系に対しては，トリフェニルフォスフィン（TPP）を同ように１重量％添加した。

3.2　装置

3.2.1　構造分析用の装置

中間体の構造解析には，^{13}C-NMR（日本電子株式会社製，商品名：JNM FX-200，溶媒；d6-DMSO）とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；東ソー株式会社製，商品名：HLC－8220GPC，カラム：TSK-GEL 2000x2，3000G，4000G）と，FD-MS スペクトル（日本電子株式会社，商品名：AX505H）を使用した。

3.2.2　エポキシ樹脂の物理物性評価用の装置

得られたエポキシ樹脂の粘度測定用に，Ｅ型粘度計（東洋工業株式会社製；コーンプレート型粘度計 CV-1S）を用いた。

3.2.3　硬化物物性評価用の装置

エポキシ樹脂硬化物の機械衝撃強度評価には，デュポン衝撃試験機（株式会社上島製作所製）を用いた。また耐熱性の評価には，熱機械分析装置（TMA；セイコー電子株式会社製，商品名：TMA-200）を用いた。

3.3　合成

3.3.1　エポキシ樹脂の合成方法

目標とする３種類のエポキシ樹脂を，各ジビニルエーテル化合物とグリシドールを１／２のモル比率で付加反応させて合成した。この反応は無溶剤系で行い，反応触媒としてメチルアシッドフォスフェート（原料総重量に対して 5,00

0ppm，２時間毎に分割添加）を用い，反応温度 70℃で 10 時間の条件で撹拌して，３種類の低粘度透明液体を実質的に 100％収率で得た。

3.4　評価材料の作製

3.4.1　樹脂組成物の調製方法

エポキシ樹脂の樹脂組成物の調製方法を述べる。酸無水物硬化剤系とフェノール樹脂硬化剤系では，エポキシ樹脂と硬化剤中の活性基とエポキシ基が１：１当量になるような配合比率で混合し，そこに所定の触媒を添加して，室温で均一混合して樹脂組成物を得た。またイミダゾール硬化剤系では，エポキシ樹脂に対してイミダゾールを２重量％添加し，上記と同ように室温で均一混合して樹脂組成物を得た。

3.4.2　硬化物試験片の作製方法

上記の操作で作製した樹脂組成物を，鉄シャーレ（直径 65mm，高さ 12mm）に注ぎ，80℃で２時間，さらに 125℃で２時間の加熱を行い，厚さ２mm の硬化物を得た。

3.5　評価

3.5.1　エポキシ樹脂の物理物性の評価方法

各種エポキシ樹脂のエポキシ基濃度は，過塩素酸法（JIS K-7236）を用いたエポキシ当量を測定して定量した。流動性については，Ｅ型粘度計を用いた 25℃の粘度を測定して評価した。また不純物塩素含有量（全塩素）は，エポキシ樹脂 0.2g を n-ブタノール 20ml に溶解し，そこに金属ナトリウム 1.0g を添加後，120℃で２時間加熱した。その溶液を酢酸水溶液で中和後して，硝酸銀水溶液を用いて電位差滴定することによって定量した。

3.5.2　硬化物の物性評価方法

得られたエポキシ樹脂硬化物の柔軟強靭性を，屈曲性試験を実施して評価した。屈曲性試験は，厚さ２mm×直径 65mm の円盤状硬化物試験片を，指で力を加えて 180 度折り曲げし，その屈曲部に割れやはがれが無いかを目視で検査し，全く異常が無ければ合格，僅かでも異常があれば不合格と判定した。

4. 結果と考察

4.1 合成

３種類のジビニルエーテル化合物とグリシドールとの反応によって得られた低粘度液状樹脂を，^{13}C-NMR を用いて構造同定した（代表として DVE-3 誘導体のスペクトルを図 4-9 に示す)。その結果，３種類ともに目的の分子構造を有していることが確認できた。さらには何れも 70 重量%以上の高い理論構造純度を有することを，図 4-10 に示す GPC スペクトルから確認できた。これら３種類ともに，実測エポキシ当量の理論値からの上昇率は 10%程度に留まっており，ほぼ理論通りにエポキシ化反応が進行したことを確認した。

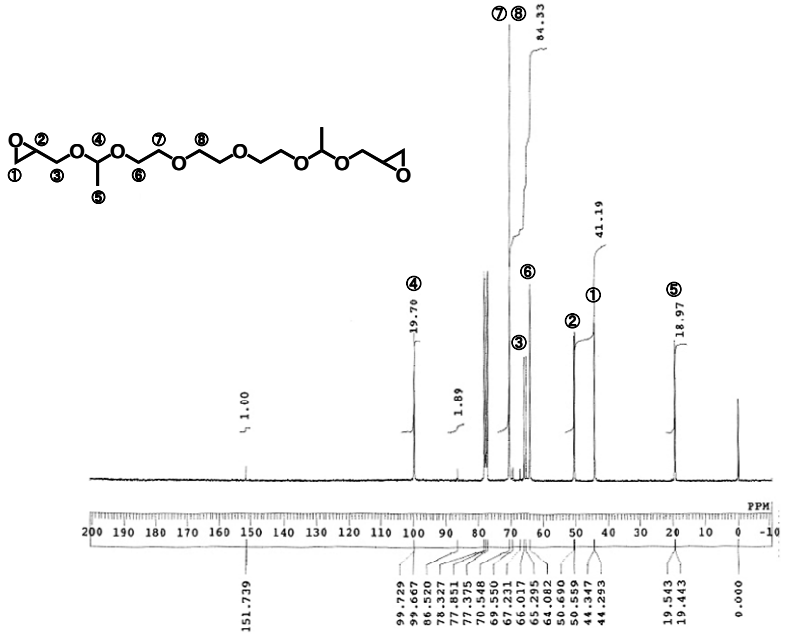


Figure 4-9 ^{13}C-NMR spectra of target epoxy resin ; E-VAL2F(a)

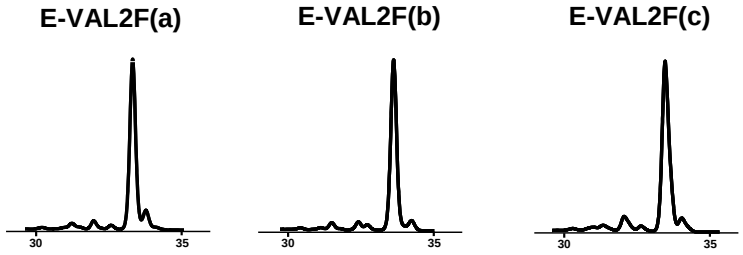


Figure 4-10　　GPC charts of three VEG epoxy cured resins

4.2　評価

4.2.1　エポキシ樹脂の物理物性

得られたエポキシ樹脂の樹脂性状を表 4-9 にまとめるが，３種類ともに，その粘度は 100mPa･s 以下であり，目標粘度を達成することができた。最も低い粘度は，ブタンジオールを主骨格とする E-VAL2F(b)型で，次いでトリアルキレングリコールを主骨格とする E-VAL2F(a)型，シクロヘキサン環を有する E-VAL2F(c)型の順番となった。E-VAL2F(a)型は分子量が最も小さく，それが最低粘度の原因と推察した。

一方，不純物塩素濃度に関しては，３種類ともに未検出であった。この分析方法の検出限界は１ppm であり，これらの新規エポキシ樹脂は目標値である無塩素を満足するものであった。

したがって開発した新規エポキシ樹脂は，本研究の粘度目標値（100mPa･s 以下）と純度目標値（無塩素）の両方を達成できたことを確認した。

Table 4-9　Characteristics of three E-VAL2Fs

		E-VAL2F (a)	E-VAL2F (b)	E-VAL2F (c)
Appearance		Colorless Liquid	Colorless Liquid	Colorless Liquid
Color	APHA	< 10	< 10	< 10
E.E.W. *	g/eq.	187 (175)	154 (140)	185 (172)
Viscosity (25°C, E type)	mPa·s	34	24	90
Total Chloride	ppm	N.D.	N.D.	N.D.
Content of theoretical structure	Area%	71	75	71

* Actual measurement value, ( ) : theoretical value

4.2.2　硬化物物性

作製した新規エポキシ樹脂硬化物の基礎物性評価結果を表 4-10 に示す。この表から分かるように，いくつかの硬化系で高い柔軟強靭性が認められた。特に E-VAL2F(a)型のそれは卓越しており，酸無水物硬化系とフェノール樹脂硬化系において，写真 4-3 で示されるように，目標とした 180 度屈曲性試験にも合格した。また E-VAL2F(b)型のフェノール樹脂硬化系でも同ように合格であった。

さらにはデュポン衝撃試験でも，３種類の全硬化系において，優れた耐衝撃性が確認できた。このような優れた特長の発現原因は定かではないが，柔軟性に富む全脂肪族性の骨格の影響，および架橋点付近の比較的強固なアセタール結合に起因している可能性がある。

Table 4-10　Toughness tests of three E-VAL2Fs compared to E-BPA

Test items	Remarks	Hardener	E-VAL2F (a)	E-VAL2F (b)	E-VAL2F (c)	E-BPA
Flexibility	at room temperature	Acid-anhydride	Flex.& Tough	Hard	Hard	Hard
		Phenol novolac	Flex. & Tough	Flex. & Tough	Hard	Hard
		Imidazole	Flex.	Flex.	Flex.	Hard
Dupon impact test	Steel Thickness 50μm 1kg/50cm	Acid-anhydride *1	○	○	○	×
		Phenol novolac *2	○	○	○	×
		Imidazole	○	○	○	×

Photo 4-3　180 degree bending test result of E-VAL2F(a) cured resins

5. 結 論

本研究の結果，[C]フリップチップ信頼性の改良，[D]電気接合信頼性の改良，[G]ハロゲンフリー対応性の改良，の３つの重大課題を解決可能な超低粘度。高純度エポキシ樹脂の創製に成功した。このエポキシ樹脂は，100mPa･s以下の超低粘度でありながら，不純物塩素を全く含まないという画期的な機能を有していた。恐らくグリシジルエーテル型の範疇では，過去にそのような性質をも

つエポキシ樹脂の報告例はないと考える。このエポキシ樹脂の開発に用いられた新規の重要要素技術は，ビニルエーテル基とグリシドール中の水酸基を反応させるという発想と，副反応を抑制する最適な反応条件（触媒技術）であった[19-22]。

物性評価の結果，表4-17にまとめたように，本研究の目標物性を全て達成できることを確認した。

表 4-17　新規エポキシ樹脂（E-VAL2F 型）の開発まとめ

分類	目標機能	目標値	新規エポキシ樹脂（E-VAL2F 型）物性
物理物性	液状（常温）		液状（常温）
	低粘度	≦100mPa･s（25℃）	34 mPa･s
	高純度	無塩素	無塩素
硬化物物性	柔軟強靭性	180 度屈曲試験 合格	合格

※物性値：E-VAL2F(a) 型

4.4　結 論

BGA パッケージ用絶縁部材が直面する重大課題を解決可能な計２種類の新規の柔軟性骨格型エポキシ樹脂の創製に成功した。それらの開発成果に関して表 4-12 にまとめる。

表 4-12　新規の剛直性骨格型エポキシ樹脂の開発のまとめ（2）

エポキシ樹脂		E-VBP2F 型	E-VAL2F 型
分子構造（主成分）		図 4-11	図 4-12
解決課題	[A]パッケージ反りの改良		
	[B]ワイアスィープの改良		
	[C]フリップチップ信頼性の改良	○	○
	[D]電気接合信頼性の改良	○	○
	[E]高周波領域での伝送損失の改良		
	[F]ハンダ耐熱性の改良		
	[G]ハロゲンフリー対応性の改良		○
絶縁部材	① 封止材		
	② アンダーフィル材	●	○
	③ ダイアタッチ材	●	○
	④ コア材		
	⑤ 層間絶縁材料		
機能発現の効果	＊ 低粘度	＋＋＋	＋＋＋＋
	＊ 高耐熱性		
	＊ 低吸湿性		
	＊ 低誘電特性		
	＊ 高難燃性		
	＊ 柔軟強靭性	＋＋＋	＋＋＋
	＊ 高純度（不純物塩素）		＋＋＋
本研究で発明された新しい重要要素技術		ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ基と芳香族性水酸基の反応をエポキシ樹脂に応用する技術	ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ基とｸﾞﾘｼﾄﾞｰﾙ中水酸基を反応させてｴﾎﾟｷｼ樹脂を創る技術（非 ECH ｴﾎﾟｷｼ化技術）

「絶縁部材」蘭の●印は，既に工業化実績に至っていることを表す。

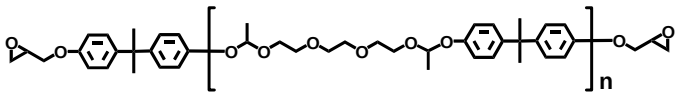


Figure 4-11　E-VBP2F

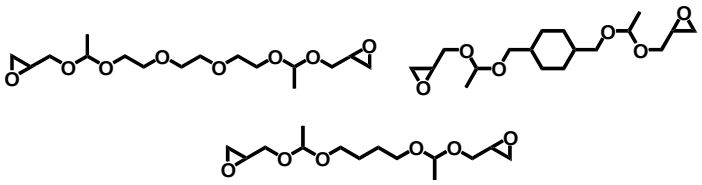


Figure 4-12　E-VAL2Fs

このように柔軟性骨格を，特殊なエーテル基であるアセタール基を介して導入することによって，エポキシ樹脂の本質的な問題であった「硬くて脆い」欠点を抜本的に改良することができた。またこの反応にエポキシ化剤として，グリシドールを用いることによって，グリシジルエーテル型では過去に報告例がない無塩素型エポキシ樹脂の創製も達成した。

E-VBP2F 型は，BGA パッケージ用を含む多くの絶縁部材に実用化されている。開発の歴史が浅い E-VAL2F 型は，未だ工業化実績に至っていないが，その画期的な機能は既に高く評価済みで，現在，実用化検討が進められている。

4.5　参考文献

1) Y.Huang, A.J.Kinloch, *Journal of Materials Science*, Vol.27, No.10, pp.2753-2762(1992)

2) A.F.Yee, R.A.Pearson1, *Journal of Materials Science*, Vol.21, No.7,pp.2462-2474(1986)

3) D.Ratna, A.K.Banthia , *Polymer International* , Vol.49 Issue 3, pp.281-287(2000)

4) D.Ratna, T.K.Chongdar, B.C.Chakraborty, *Polymer International*, Vol.49, Issue 8, pp.815-819(2000)

5) 石戸谷昌洋，中根喜則，柴藤岸男，大江収，遠藤剛，日本化学会誌，12,pp.831 (2000)

6) S.Moon, K.Naitoh, T.Yamaoka : *Chem. Mater.*, Vol.5, pp.1315-1320(1993)

7) Jane Dick Meyer, E. Emmet Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55 (4), pp 1574-1584

8) US Patent 2,000,252(1935)

9) 大日本インキ化学工業，特開 2004-156024

10) 大日本インキ化学工業，米国特許 7,087,702

11) 大日本インキ化学工業，欧州特許 1,411,101

12) 小椋一郎，中村信哉，，ネットワークポリマー，29(4)，pp.208-215 (2008)

13) 小椋一郎，ジェティ，51(9)，pp.58-61 (2003)

14) 小椋一郎，安立なつ美，工業材料，55(8),(705)，pp.1-6 (2007)

15) 小椋一郎，ジェティ，56(9)，pp.173-176 (2008)

16) J.Heller, D.W.H.Penhale, R.F.Heiwing, *Journal of Polymer Science: olymer Letters Edition*, Vol.18, pp.293-297(1980)

17) 石戸谷昌洋，中根喜則，柴藤岸男，大江収，遠藤剛，日本化学会誌，12,831,(2000)

18) S.Moon, K.Naitoh, T.Yamaoka, *Chem. Mater.*, Vol. 5, pp.1315-1320(1993)

19) 小椋一郎，中村 信哉，ネットワークポリマー，26(3)，pp.124-131 (2005)

20) 小椋一郎，ジェティ，56(9)，pp.173-176（2008）
21) 大日本インキ化学工業，特開2006-111810
22) 大日本インキ化学工業，特開2007-284518

第5章

研究成果の工業化

5.1　研究成果の工業化

① 新規ナフタレン骨格含有４官能型（E-N4F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON HP-4700 という商品名で 1996 年に製品化された。最初の実績用途は，BGA パッケージの封止材であった。当時は BGA パッケージの創生期であって，反り不良が極めて深刻であった時代であり，この製品によって大きな改良効果を上げられた。

その後，2002 年に BGA パッケージの層間絶縁材料として採用された。狙いは電気接合信頼性の改良であった。また同年，BGA パッケージ用アンダーフィル材用にも採用された。この採用理由は，高耐熱化による，アンダーフィル材の信頼性向上であった。

また 2006 年にはパソコン用中央演算装置（CPU）に搭載される BGA パッケージ層間絶縁材料として採用された。この用途は，最高難易度の性能，特に耐熱性と電気接合信頼性が要求される分野であり，この製品はその要求を高度に満足し，その結果，世界シェアの９割以上を席巻し，半導体の技術革新に多大な貢献を残せた。

さらに 2010 年には BGA パッケージのコア材への採用が内定している。

② 新規ナフタレン骨格含有2/3/4官能型（E-N3F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON HP-4770 という商品名で 2002 年に商品化された。最初の実績用途は，ハロゲンフリー型の BGA パッケージ用封止材であった。この用途では，環境調和と反り不良の改良の両方をこの製品によって達成した。

また 2008 年には，ハロゲンフリー型ＢBGA パッケージ用コア材に採用された。この用途では，電気接合信頼性の改良が強く求められており，無機充填材の配合技術を容易にする低粘度と高耐熱性の機能が，その採用理由であった。

③ 新規ナフタレン骨格含有結晶性2官能型（E-NC2F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON EXA-7035 という試作品名で，BGA パッケージ

を含む最先端分野で市場開発が行われている最中である。特に今後，益々厳しくなるワイアスィープ改良要求への解決策として，封止材分野で有望視されて，実用化に向けた検討が行われている。

④ 新規キサンテン骨格含有2官能型（E-X2F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON EXA-7335 という試作品名で，2004 年頃から BGA パッケージを含む多くの最先端分野で，実用化研究が進められている。高度な難燃性を活かしたハロゲンフリー適用材として，全ての分野において，有望な材料として認識されている。より具体的には，高度な耐熱性と誘電特性を併せもつ稀少な材料であり，コア材，層間絶縁材料での実用化への期待が高まっている。今後３年以内の実績化を目指している。

⑤ 新規ﾎﾟﾘﾍﾞﾝｼﾞﾙ変性ﾋﾞﾌｪﾆﾙ骨格含有2官能型（E-BB2F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON EXA-7400 という試作品名で，2006 年頃から，BGA パッケージを含む多くの最先端分野で検討されている。特に高度な誘電特性が求められるコア材や層間絶縁材料の分野では，有望材料として，高く評価されている。今後３年以内の実用化を目指している。

⑥ 新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ骨格含有2官能型（E-VBP2F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON EXA-4850 という製品名で，2002 年に商品化された。商品発表当時から，非常に大きな反響を得て，BGA パッケージ材料を含む多くの用途で採用された。BGA パッケージ分野では，アンダーフィル材とダイアタッチ材で使われている。いずれも電気接合信頼性の改良効果が高く評価された結果であった。その他では，液晶ディスプレー分野での異方導電フィルム用接着剤や LED 関連部材などがある。

⑦ 新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性脂肪族骨格含有2官能型（E-VAL2F 型）

このエポキシ樹脂は，EPICLON EXA-4880 という試作品名で，2008 年に発表した。未だ商品化には至っていないが，発表当初から大きな反響を得て，市場開発が進んでいる。特に超低粘度が強く求められるアンダーフィル材やダイアタッチ材などの分野では，実用化検討が本格的に進められている。今後３年以内の実用化を目標としている。

実装・パッケージング

DIC

超高耐熱性エポキシ樹脂を開発

半導体、電子部品向けに拡販

半導体産業新聞 2009/2/25

DIC㈱（東京都中央区、日本橋三―七―二〇、☎〇三―三二七二―四五二一）は、半導体やプリント配線板などの電子部品を中心とした先端技術分野向けに新たなエポキシ樹脂を開発した。世界最高の耐熱性を持つ「EPICLON EXA-4710」、不純物塩素を全く含まない液状エポキシ樹脂「EPICLON EXA-4880」と呼ばれる二製品で、両者はすでに化審法登録を完了し二〇〇九年度中ごろの量産・販売開始を予定している。また、後者についても今後早期の化審法登録と商業生産に向けて高品質用環境に耐えることが可能な高耐熱性絶縁材料の開発に力を注ぐ。

「EPICLON EXA-4710」は、同社が取扱う多官能ナフトール型エポキシ樹脂「EPICLON EXA-4700」と同社従来品の320度Cより高い。ナフタレン骨格型の4官能型エポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中で最高の硬化物に付与できる。一般的な有機溶剤に対する溶解性も高いため、作業性や成形性にも優れる。

高耐熱性で低熱膨張性のため、ハンダ耐熱性や電気絶縁信頼性、耐反り性、長期耐熱劣化性が向上する。半導体パッケージ基板や高信頼基板、高周波基板、ハロゲンフリー基板、ビルドアップレキシブル配線板の接着剤やカバーレイなどの用途を見込む。

化審法登録を完了し量産体制を構築している。すでに数社にサンプルワークを開始しており、今年半ばには採用される見込みという。数年後に10億円規模の売上高を目指す。

超高純度・超低粘度液状エポキシ樹脂「同―4880」は、半導体やプリント配線板などの電子部品、高機能接着剤、炭素繊維強化材料などを対象に開発した。通常、エポキシ化剤にエピクロルヒドリンを用いるケースでは不純物塩素の残存が避けられず、とくに反応性希釈剤では純度を高めることが難しかった。このため一般的な製品では数％レベルの不純物塩素を含んでいたが、新製品は不純物塩素を全く含まない業界初の液状エポキシ樹脂とした。

粘度も25度C環境下で40ｍ・秒と低く、反応性希釈剤としても適する。

今後、サンプルワークを開始するとともに、早期に化審法登録を完了させる予定。

エポキシ樹脂

09/1/20

超高耐熱タイプ開発

DIC 不純物塩素未含有品も

化工日

DICは、電子部品など先端技術分野向けの高機能エポキシ樹脂2種を相次ぎ開発した。超高耐熱性タイプは硬化物のガラス転移温度が350度Cと、全エポキシ樹脂中で最高のガラス転移温度を実現。一般的な有機溶剤に対する溶解性も向上した。また、超高純度・低粘度液状タイプはノンハロゲン型のエポキシ硬化剤を用いることで、製品中に不純物塩素の残存がないのが特徴。粘度が非常に低く、反応性希釈剤としての適性にも優れる。それぞれ車載部品などの急速な普及にともなう高耐熱性、環境対応といった市場ニーズに対応する。

超高耐熱性エポキシ樹脂「EPICLON EXA-4710」は、得意とするポリナフトール化合物の合成技術を駆使した、硬化物のガラス転移温度が350度Cと、同社従来品の320度Cより高い。ナフタレン骨格型の4官能型エポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中で最高の硬化物に付与できる。一般的な有機溶剤に対する溶解性も高いため、作業性や成形性にも優れる。

高耐熱性で低熱膨張性のため、ハンダ耐熱性や電気絶縁信頼性、耐反り性、長期耐熱劣化性が向上する。半導体パッケージ基板や高信頼基板、高周波基板、ハロゲンフリー基板、ビルドアップレキシブル配線板の接着剤やカバーレイなどの用途を見込む。

化審法登録を完了し量産体制を構築している。すでに数社にサンプルワークを開始しており、今年半ばには採用される見込みという。数年後に10億円規模の売上高を目指す。

超高純度・超低粘度液状エポキシ樹脂「同―4880」は、半導体やプリント配線板などの電子部品、高機能接着剤、炭素繊維強化材料などを対象に開発した。通常、エポキシ化剤にエピクロルヒドリンを用いるケースでは不純物塩素の残存が避けられず、とくに反応性希釈剤では純度を高めることが難しかった。このため一般的な製品では数％レベルの不純物塩素を含んでいたが、新製品は不純物塩素を全く含まない業界初の液状エポキシ樹脂とした。

粘度も25度C環境下で40ｍ・秒と低く、反応性希釈剤としても適する。

今後、サンプルワークを開始するとともに、早期に化審法登録を完了させる予定。

半導体産業新聞 2009 年 2 月 25 日　　化学工業日報 2009 年 1 月 20 日

創造主義宣言

超テク国への道

第4部 常識破り もっと前へ 5

強く 速く 夢の素材へ

大日本インキ化学

曲がる新型樹脂

「樹脂じゃなくてゴム」。大日本インキ化学工業の小椋一郎・主任研究員（40）は二〇〇三年秋、グニャグニャ曲げられるエポキシ樹脂を試作した。従来の常識では想像もつかない新素材を手にした顧客企業の担当者は、その柔らかさに目を見張った。

エポキシ樹脂はパソコンや携帯電話向けの電子基板材料などに使われる花形素材。ただ硬くてもろく、衝撃や傷で割れやすい。新樹脂は曲げても壊れない、全く新しい素材だ。

小椋氏は入社以来十七年間、エポキシ樹脂の改良に取り組んできた。電子基板の不良を防ぐため、樹脂がため込む電気を少なくするのが研究の狙いだった。だがある日、樹脂成分の「つ」ビスフェノールA」の分子同士を接続する別の成分の分子の構造を変型させてみると、粘りを出す性質を目の当たりにした。

製造コストはまだ割高だが、振動の多い自動車のエンジン周りなどにも利用できるなど、用途が爆発的に広がる。

電流を流すだけで、おもちゃの恐竜のしっぽが生きているかのように左右に動く。魔法のような このしっぽには、新興企業のイーメックス（大阪府吹田市）が開発した「イオン」と呼ぶ高分子材料が使われている。

瀬和信吾社長（51）は「目玉のような小さな部分にも組み込むことができ、動きも生物に近くなる」と言う。将来、駆動部品のモーターに取って代わる可能性を秘める。

イーメックスは医療機器メーカーなどを技術者として渡り歩いた瀬和社長が創業。電気を流すと収縮する高分子材料を使い、人工筋肉や電子機器の駆動用部品などに応用するための研究を進めている。

イオン伝導アクチュエーターは特殊な樹脂の表面に金をメッキして電極とした構造。電解液に浸した上で、電流を流すと内部のイオンが樹脂の片側に移動し、左右に曲がる仕組みだ。カメラ付き携帯電話のズーム機構など両方に実用化の期待する。

導電性ポリピロールと呼ぶ電気を通す樹脂を糸状にしてコイルのように束ねた構造で、電流を流すと伸縮する。「理論的には人間の筋肉の百倍の力が出せる」（瀬和社長）。

瀬和社長はさらに強力な動力源として「導電性高分子アクチュエーター」にも

柔軟性と強さを兼ね備えたエポキシ樹脂を開発した小椋主任研究員（奥）と、千葉県市原市の大日本インキ化学。電流で伸縮する「人工筋肉」で尾を振る恐竜（大阪府吹田市のイーメックス）

日経産業新聞　2004 年 11 月 1 日

補足：ジシクロペンタジエン型多官能エポキシ樹脂（E-DCPD 型）

このエポキシ樹脂は本論文では，新規エポキシ樹脂の開発過程での基礎研究材料として取り上げたが，得られた知見を活用して，従来にない特殊グレードの開発に成功した。その結果，1999 年から EPICLON HP-7200 シリーズという商品名で多くの用途で実用化された。

特に半導体封止材の分野では，その優れた耐ハンダクラック性が高く評価されて，全世界の１割以上の半導体に用いられる規模に成長した。また優れた耐熱性と誘電特性のバランスが高く評価されて，近年，プリント配線基板材料の用途でも拡大している。

5.2　著者の学術業績

１．学術学会賞

1)　2002 年 エレクトロニクス実装学会『技術賞』受賞
2)　2005 年 合成樹脂協会 『ネットワークポリマー・学術奨励賞』 受賞

２．論文

2.1　本論文関連

1) 小椋一郎，北沢清一，小林紀男 ：ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂の特性研究，ネットワークポリマー，17(2)，pp.69-76 (1996)
2) 小椋一郎 ，今田知之，高橋芳行 ：ヘキサメチル基とフェニル基を置換基にもつキサンテン骨格を含有するエポキシ樹脂の合成と物性，ネットワークポリマー，24(4)，pp.206-215 (2003)
3) 小椋一郎，中村 信哉 ：ジビニルエーテル類とグリシドールから誘導された超低粘度・高純度の新規液状エポキシ樹脂の合成と評価，ネットワークポリマー，26(3)，pp.124-131 (2005)
4) 小椋一郎，森永邦裕 ：ポリベンジル変性テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂の合成と評価，ネットワークポリマー， 28(4)，pp.206-212 (2007)
5) 小椋一郎，中村信哉 ：Novel liquid epoxy resin and its cured products providing both of excellent flexibility and outstanding toughness，ネットワークポリマー，29(4)，pp.208-215 (2008) (英語)
6) Ichiro Ogura, Yoshiyuki Takahashi : Multi-functional epoxy resins performing high thermal resistance with good flow-ability based on dimeric naphthols, High Performance Polymer, accepted on Aug.11, 2009 (英語)

2.2　本論文関連以外の学術論文

7)　小椋一郎：半導体封止用エポキシ樹脂，電子材料，37(7)，pp.52（1995）

8)　小椋一郎：エポキシ樹脂による半導体封止事例，プラスチックス，49(7)，pp.69-72（1998）

9)　小椋一郎：エポキシ樹脂の分子構造と吸湿特性の関係，マテリアルステージ，2(12)，(24)，pp.35-40（2003）

10) 小椋一郎：新規の柔軟強靭性液状エポキシ樹脂の開発，化学と工業，57(8)，pp.843-845（2004）

11) 小椋一郎：常識破りの最新鋭エポキシ樹脂，*DIC technical review*，(11)，pp.21-28（2005）

12) 小椋一郎：新規エポキシ樹脂の分子設計に有用な分子構造の機能解析，高分子，57(8),(679)，pp.621-624（2008）

2.3　業界誌への寄稿論文

17) 小椋一郎：高耐熱・低吸水率を向上した新エポキシ樹脂，プラスチック成形技術，14,4(1991)

18) 小椋一郎：新規の柔軟強靭性液状エポキシ樹脂の開発，ジェティ，51(9)，pp.58-61（2003）

19) 小椋一郎：常識破り″のハイパー・エポキシ樹脂，ジェティ，52(9)，pp.72-75（2004）

20) 小椋一郎：世界最高の高耐熱性を誇るナフタレン型四官能エポキシ樹脂「EPICLON HP-4700」，ジェティ，53(9)，pp.91-93（2005）

21) 小椋一郎：最先端分野に適合できる高次の特殊高耐熱性エポキシ樹脂，ジェティ，54(9)，pp.64-66（2006）

22) 小椋一郎：多様で高度なニーズに対応する多彩な高性能特殊エポキシ樹脂，ジェティ，55(9)，pp.131-134（2007）

23) 小椋一郎，安立なつ美：先端に，人″常識破りの最新鋭エポキシ樹脂″先端エレクトロニクス分野の技術革新を実現，工業材料，55(8),(705)，pp.1-6（2007）

24) 小椋一郎：高性能特殊液状エポキシ樹脂の技術開発，ジェティ，56(9)，pp.173-176（2008）

３．学術著書

1) 小椋一郎：エレクトロニクスと接着，第２章 第２節 “エポキシ系樹脂”，有機エレクトロニクス材料研究会（1998）
2) Ichiro Ogura: Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications,”LOW DIELECTRIC CONSTANT EPOXY RESINS”, Academic Press（1999）（英語）
3) 小椋一郎：半導体封止用材料の開発と信頼性技術，第１章 第１節[2] 高性能ナフタレン型液状エポキシ樹脂，第１章 第２節[5]低吸湿性ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂，第１章 第１節[2]超高耐熱性４官能ナフタレン型エポキシ樹脂，技術情報協会 （2000）
4) 小椋一郎：エレクトロニクス実装材料の開発と応用技術，第２章 第１節[3] ジシクロペンタジエン骨格型／ナフタレン骨格型特殊エポキシ樹脂，技術情報協会（2001）
5) 小椋一郎：ユビキタス時代へのエレクトロニクス材料，第 14 章 エポキシ樹脂の高性能化，エレクトロニクス実装学会（2003）
6) 小椋一郎：半導体・LED における封止技術と材料開発，第１章 第１節[1]，エポキシ樹脂の分子構造と特性の関係，技術情報協会（2006）

４．口頭学術発表

1) Ichiro Ogura, Katsuji Takahashi：”Naphthalene Skeleton Type High Performance Epoxy Resin”, Proc.3rd Japan International SAMPE Symposium, Vol.1（1991）（英語）
2) Ichiro Ogura, Katsuji Takahashi ：”Low Cost Epoxy Resin for IC Molding Compound Applicable for SMD”, VLSI Packaging Workshop Proceedings, Kyoto, Japan（1994.11）（英語）
3) 小椋一郎：”高機能性エポキシ樹脂の分子構造と特性の関係“第45回熱硬化性樹脂討論会 （1995.10）
4) 小椋一郎：”半導体封止材料用エポキシ樹脂の技術動向”，高分子学会，高分子同友会講演会（1996.12）
5) 小椋一郎：”半導体封止材に使用される高耐熱エポキシ樹脂の接着力”，エレクトロニクス分野における接着の技術課題と展望，有機エレクトロニ

クス材料研究会主催（1998.10）
6) 小椋一郎，今田知之，高橋芳行：”ヘキサメチル基とアリール基を置換基にもつキサンテン骨格を含入するエポキシ樹脂の合成と物性“第53回熱硬化性樹脂討論会　(2003.10)
7) 小椋一郎，中村信哉：”ジビニルエーテルから誘導された超低粘度の新規エポキシ樹脂の合成と評価“，“第54回熱硬化性樹脂討論会　(2004.10)
8) 小椋一郎：“エポキシ樹脂の分子構造と特性の関係”，エポキシ樹脂技術協会，　公開技術講座　(2000.7)
9) 小椋一郎：“多ような先端分野に対応できる最新鋭エポキシ樹脂の分子設計・合成と機能解析”，高分子学会，第53回高分子 夏季大学（2007.7）
10) 小椋一郎：“多ような先端分野に対応できる最新鋭エポキシ樹脂の分子設計・合成と機能解析”，高分子学会，第57回高分子討論会　(2007.9)

５．本論文関連の出願特許

1) 特開平 05-009261 エポキシ樹脂組成物，エポキシ樹脂の製造方法および半導体封止材料
2) 特開平 05-287052 エポキシ樹脂組成物，エポキシ樹脂の製法および半導体封止材料
3) 特開平 06-049173 エポキシ樹脂組成物
4) 特開平 06-049181 フェノール樹脂の製造法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止用エポキシ樹脂組成物
5) 特開平 06-184131 エポキシ樹脂，その製法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
6) 特開平 06-263839 エポキシ樹脂の製造法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
7) 特開平 06-263845 フェノール樹脂組成物
8) 特開平 06-329754 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
9) 特開平 07-150013 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
10) 特開平 07-157538 エポキシ樹脂組成物および積層板用エポキシ樹脂組成物
11) 特開平 07-206995 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
12) 特開平 07-247409 エポキシ樹脂組成物，エポキシ樹脂混合物の製造方法および半導体封止材料

13)　特開平 08-027250 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
14)　特開平 08-100049 半導体封止材料用エポキシ樹脂組成物
15)　特開平 08-113628 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
16)　特開平 08-134184 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
17)　特開平 08-151428 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
18)　特開平 08-231682 硬化性エポキシ樹脂組成物
19)　特開平 08-283379 半導体封止材料
20)　特開平 08-333437 エポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂の製造法
21)　特開平 09-031156 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
22)　特開平 09-048839 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
23)　特開平 09-059344 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
24)　特開平 09-129787 樹脂封止型半導体装置
25)　特開平 09-151236 エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた積層板
26)　特開平 09-165433 エポキシ樹脂の製造法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
27)　特開平 09-208662 エポキシ樹脂の製造法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
28)　特開平 09-296026 硬化性エポキシ樹脂組成物
29)　特開平 10-007889 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
30)　特開平 10-036637 エポキシ樹脂組成物および粉体塗料
31)　特開平 10-081731 エポキシ樹脂の製造方法，エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
32)　特開平 10-130370 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
33)　特開平 10-182789 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
34)　特開平 10-324733 エポキシ樹脂組成物，エポキシ樹脂の製造方法および半導体封止材料
35)　特開平 11-130836 高純度エポキシ樹脂の製造法
36)　特開平 11-181048 高純度エポキシ樹脂の製造方法
37)　特開平 11-181051 エポキシ樹脂組成物，半導体封止材料および樹脂封止型半導体封止装置
38)　特開平 11-209584 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
39)　特開 2000-038439 エポキシ樹脂組成物
40)　特開 2000-068420 電子部品封止材料およびその製造方法
41)　特開 2000-103941 エポキシ樹脂組成物および半導体封止材料
42)　特開 2001-040065 高純度エポキシ樹脂の製造方法

43)　特開 2001-042525 アルカリ現像型感光性樹脂組成物
44)　特開 2001-056554 アルカリ現像型感光性樹脂組成物
45)　特開 2001-064358 エポキシ樹脂組成物
46)　特開 2001-089642 エポキシ樹脂組成物，半導体封止材料および樹脂封止型半導体装置
47)　特開 2001-151856 電子部品封止用エポキシ樹脂組成物
48)　特開 2001-240654 格子状通電端子配設半導体装置に用いられる回路基板用樹脂組成物，格子状通電端子配設半導体装置用回路基板および格子状通電端子配設半導体装置
49)　特開 2001-302761 熱硬化性樹脂組成物，硬化物，積層板用プリプレグ，およびプリント配線基板。
50)　特開 2001-329044 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
51)　特開 2001-335569 多価ヒドロキシ化合物とその製造方法，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
52)　特開 2002-012588 多価ヒドロキシ化合物とその製造方法，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
53)　特開 2002-037853 エポキシ樹脂の製造方法
54)　特開 2002-105169 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
55)　特開 2002-128862 半導体封止材用エポキシ樹脂組成物
56)　特開 2002-138073 ポリフェノール化合物とその製造方法
57)　特開 2002-155038 多価ナフトール化合物とその製造方法
58)　特開 2003-002956 フェノール樹脂，エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
59)　特開 2003-034711 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
60)　特開 2003-034712 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物，芳香族ポリオール化合物およびその硬化物
61)　特開 2003-040995 新規ポリカーボネート樹脂とその製造方法
62)　特開 2003-073318 多価ヒドロキシ化合物，エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
63)　特開 2003-171437 エポキシ樹脂の製造方法
64)　特開 2003-201333 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂，新規フェノール化合物およびその製造方法
65)　特開 2003-221443 熱硬化性樹脂組成物
66)　特開 2003-246836 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
67)　特開 2003-246846 エポキシ樹脂組成物とその硬化物

68)　特開 2003-252950 エポキシ樹脂の製造方法
69)　特開 2003-252953 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物。
70)　特開 2003-277467 エポキシ樹脂の製造方法
71)　特開 2003-313280 ポリアリレートの製造方法およびポリアリレート
72)　特開 2004-026706 ２価ヒドロキシ化合物の製造方法，および２価ヒドロキシ化合物
73)　特開 2004-026984 熱硬化性樹脂組成物，その成形硬化物，電子回路基板用樹脂組成物，これを用いた電子回路基板，およびシアン酸エステル化合物
74)　特開 2004-083783 エポキシ樹脂組成物，その成形硬化物，半導体封止材料および電子回路基板用樹脂組成物
75)　特開 2004-131636 エポキシ樹脂組成物，プリプレグおよびその硬化物
76)　特開 2004-137425 エポキシ樹脂組成物およびその成形硬化物
77)　特開 2004-151456 アルカリ現像型感光性樹脂組成物
78)　特開 2004-156024 エポキシ樹脂組成物，エポキシ樹脂の製造方法，新規エポキシ樹脂，および新規フェノール樹脂
79)　特開 2004-190040 半導体封止材料
80)　特開 2004-231790 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
81)　特開 2004-256576 エポキシ樹脂組成物，半導体封止材料および半導体装置
82)　特開 2004-315595 接着剤組成物，フレキシブル配線基板，およびカバーレイフィルム
83)　特開 2004-317639 アルカリ現像型感光性樹脂組成物
84)　特開 2004-323580 熱硬化性樹脂組成物およびその用途
85)　特開 2004-323777 液状封止材用樹脂組成物および半導体装置
86)　特開 2005-015689 エポキシ樹脂組成物，半導体封止材料および半導体装置
87)　特開 2005-029634 エポキシ樹脂組成物とその硬化物
88)　特開 2005-036135 難燃性樹脂組成物およびそれからなる成形品
89)　特開 2005-036241 半導体封止材料
90)　特開 2005-060469 エポキシアクリレート樹脂，硬化性樹脂組成物，アルカリ現像型感光性樹脂組成物およびこれらの硬化物
91)　特開 2005-089512 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂の製造方法，エポキシ樹脂組成物およびその硬化物
92)　特開 2005-097352 エポキシ樹脂組成物，半導体封止材料および半導体装

置

93) 特開 2005-105043 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

94) 特開 2005-105044 硬化性樹脂組成物，硬化方法および硬化物

95) 特開 2005-112948 硬化性樹脂組成物およびそれを用いた硬化物

96) 特開 2005-113021 エポキシ樹脂組成物，その硬化物および多価ヒドロキシ化合物

97) 特開 2005-113022 エポキシ樹脂組成物，その硬化物およびエポキシ樹脂

98) 特開 2005-187609 エポキシ樹脂組成物とその硬化物

99) 特開 2005-255935 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

100) 特開 2005-307031 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

101) 特開 2005-307032 １液型エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

102) 特開 2005-336228 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

103) 特開 2005-343990 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，エポキシ樹脂の製造方法およびエポキシ樹脂

104) 特開 2006-008798 エポキシ樹脂の製造方法

105) 特開 2006-008883 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

106) 特開 2006-008884 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

107) 特開 2006-083289 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物およびアルカリ現像型感光性樹脂組成物

108) 特開 2006-084804 アルカリ現像型感光性樹脂組成物，レジストインキおよびプリント配線基板。

109) 特開 2006-089723 エポキシ樹脂組成物，新規フェノール樹脂，新規エポキシ樹脂，フェノール樹脂の製造方法，エポキシ樹脂の製造方法，およびエポキシ樹脂組成物の硬化物

110) 特開 2006-096992 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂，新規多価ヒドロキシ化合物およびそれらの製造方法。

111) 特開 2006-097004 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，半導体封止材料，新規フェノール樹脂，新規エポキシ樹脂，新規フェノール樹脂の製造方法，および新規エポキシ樹脂の製造方法

112) 特開 2006-097012 多価ヒドロキシ化合物，エポキシ樹脂，およびそれらの製造法，エポキシ樹脂組成物と硬化物

113) 特開 2006-111716 易解体性接着剤用エポキシ樹脂組成物，易解体性接着剤およびこれを用いた解体方法

114) 特開 2006-111809 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物とその硬化物

115) 特開 2006-111810 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物，その硬化物およ

びエポキシ樹脂の製造方法

116) 特開 2006-117761 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂およびその製造方法

117) 特開 2006-117762 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規２価フェノール化合物およびその製造方法

118) 特開 2006-137825 １液型エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

119) 特開 2006-248912 多価ヒドロキシ化合物，エポキシ樹脂，それらの製造方法，エポキシ樹脂組成物および硬化物

120) 特開 2006-251007 アルカリ現像型感光性樹脂組成物およびプリント配線基板。

121) 特開 2006-257137 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

122) 特開 2006-274236 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，半導体封止材料，新規フェノール樹脂，および新規エポキシ樹脂

123) 特開 2006-290989 エポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂硬化物，並びにポリフェノールの製造方法

124) 特開 2006-307162 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂，その製造方法，および新規フェノール樹脂

125) 特開 2006-316024 多価ヒドロキシ化合物，エポキシ樹脂，およびそれらの製造法，エポキシ樹脂組成物と硬化物

126) 特開 2006-328359 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，半導体封止材料，新規エポキシ樹脂，新規多価ヒドロキシ化合物，およびその製造方法

127) 特開 2006-335797 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂およびその製造方法

128) 特開 2006-335798 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規多価ヒドロキシ化合物およびその製造方法

129) 特開 2007-002053 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

130) 特開 2007-023213 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

131) 特開 2007-039551 エポキシ樹脂，エポキシ樹脂組成物，硬化物，半導体装置，エポキシ樹脂の製造法

132) 特開 2007-063322 エポキシアクリレート樹脂，硬化性樹脂組成物，アルカリ現像型感光性樹脂組成物およびこれらの硬化物

133) 特開 2007-077408 エポキシ樹脂の製造方法

134) 特開 2007-231083 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ樹脂，新規フェノール樹脂，および半導体封止材料

135) 特開 2007-262013 フェノール樹脂の製造方法，およびエポキシ樹脂の製

造方法

136) 特開 2007-269979 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，半導体封止材料，および半導体装置

137) 特開 2007-284518 エポキシ樹脂組成物，その硬化物，新規エポキシ化合物およびこの製造方法

138) 特開 2007-297470 硬化性組成物，その硬化物，液晶表示素子用シール剤，液晶表示素子，およびビニル基含有エポキシ樹脂

139) 特開 2007-326933 エポキシビニルエステル樹脂，その製造法，感光性樹脂組成物，その硬化物，酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂，アルカリ現像性感光性樹脂組成物，およびその硬化物

140) 特開 2008-031344 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

141) 特開 2008-058601 アルカリ現像型感光性樹脂組成物，レジストインキ，およびプリント配線基板

142) 米国特許 7,087,702, EPOXY RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING EPOXY RESIN, NOVEL EPOXY RESIN, NOVEL PHENOL RESIN

143) 米国特許 6,784,228, EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED ARTICLE THEREOF, NOVEL EPOXY RESIN, NOVEL PHENOL COMPOUND, AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

144) 米国特許 6,660,811, EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURING PRODUCT THEREOF

145) 米国特許 5,302,672, 2,7-DIHYDROXYNAPHTHALENE BASED EPOXY RESIN, INTERMEDIATE THEREOF, PROCESSES FOR PRODUCING THEM, AND EPOXY RESIN COMPOSITION

第6章

総　括

1990 年代初頭に登場した BGA パッケージ技術は，高集積度化と高密度実装化と高速情報処理化などを実現可能な電子デバイスとして急速に普及した。しかし，優れた機能を発揮できる一方で，多くの技術的な重大問題に直面しており，その改良が急務であった。ところで BGA パッケージにはエポキシ樹脂製の種々の絶縁部材が使用されており，そのなかにはこれらの重大問題に深く関連するものが多い。したがってこの課題を解決できる新規エポキシ樹脂の開発が待望されていた。

著者らはこのテーマに長年取り組み，その結果として，この目的を達成可能な下記の合計７種類の新規エポキシ樹脂の創製に成功した。これらのエポキシ樹脂は以下の剛直骨格型（５種類，図 6-1）と柔軟骨格型（２種類，図 6-2）に大別できる。そのなかの３種類は，長期の検討期間を経て実用化され，期待どおり BGA パッケージの技術革新に大きな貢献を果たした。またその他の種類も高い評価を得ており，実用化に向けた本格的な検討が進められている。

また本研究の探索研究（「エポキシ樹脂の分子構造と物性に関する基礎研究」）で検討された既存エポキシ樹脂のジシクロペンタジエン（DCPD）型は，研究成果によって改良が施されて，遂には全半導体の１割以上に使用される迄の成果を上げた。

・ 剛直骨格型新規エポキシ樹脂

1) 新規ナフタレン骨格含有４官能型 (E-N4F 型)
2) 新規ナフタレン骨格含有２/３/４官能型 (E-N3F 型)
3) 新規ナフタレン骨格含有結晶性２官能型 (E-NC2F 型)
4) 新規キサンテン骨格含有２官能型 (E-X2F 型)
5) 新規ﾎﾟﾘﾍﾞﾝｼﾞﾙ変性ﾋﾞﾌｪﾆﾙ骨格含有２官能型 (E-BB2F 型)

・ 柔軟骨格型新規エポキシ樹脂

6) 新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ骨格含有２官能型 (E-VBP2F 型)
7) 新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性脂肪族骨格含有２官能型 (E-VAL2F 型)

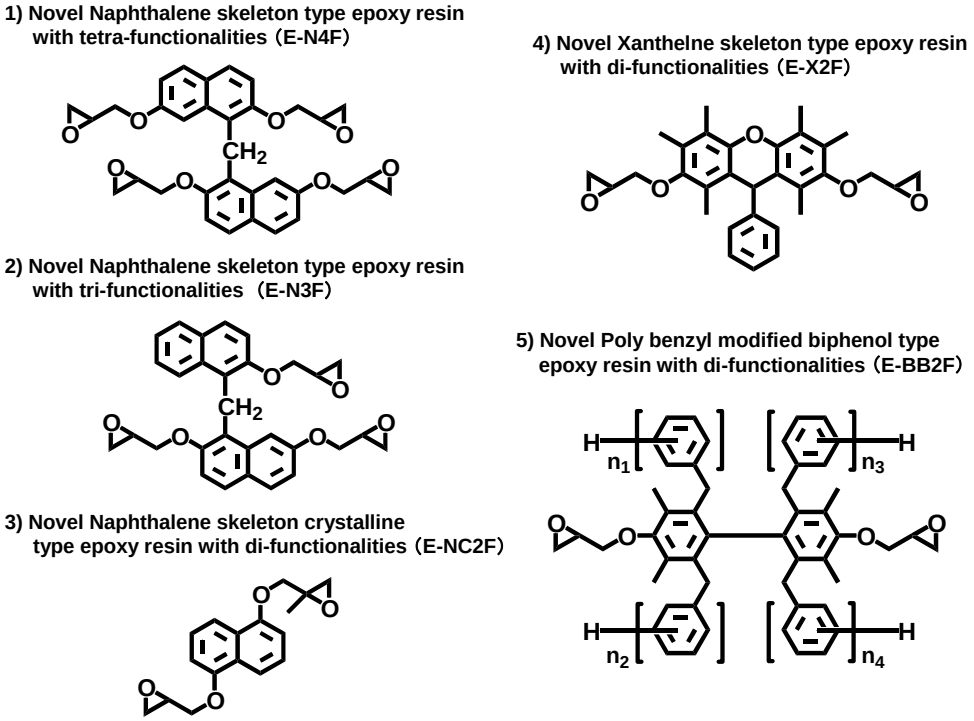


Figure 6-1　Developed and studied novel epoxy resins with stiff skeletons

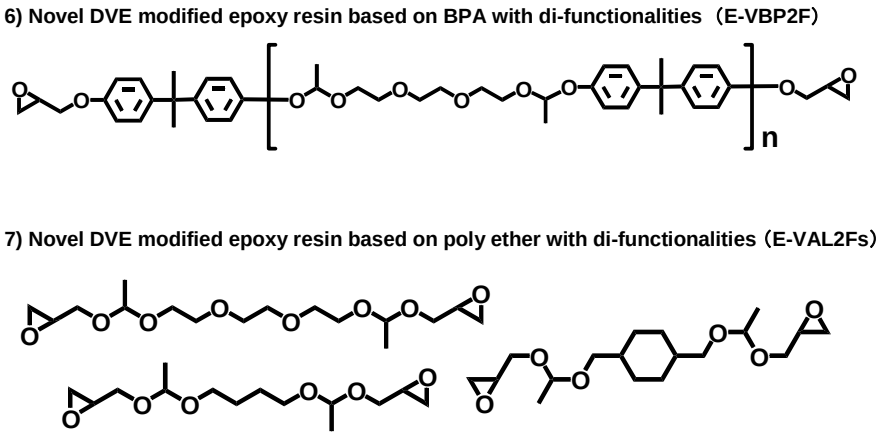


Figure 6-2　Developed and studied novel epoxy resins with flexible skeletons

これらの優れた機能を有する新規エポキシ樹脂を創るためには，従来は両立困難であった相反特性問題（流動性 vs 高耐熱性，高耐熱性 vs 低吸湿性，低誘電特性，高難燃性など）や，エポキシ樹脂の本質的な問題（硬くて脆い，不純物塩素など）を解決する新しい分子設計技術を開発する必要があった。鋭意検討した結果，その解決方法として，独自の特殊骨格導入技術を考案した。そ

の技術を駆使して開発された新規エポキシ樹脂の分子設計技術，合成技術，基礎物性評価結果，および工業化成果に関して，以下に簡単にまとめる。

まず剛直性骨格型の５種類を説明する。新規ナフタレン骨格含有４官能型（E-N4F 型）は，2,7-ジヒドロキシナフタレン（2,7-DHN）とホルムアルデヒド(FA)との特異な２量化反応の開発によって得られたエポキシ樹脂である。それは全エポキシ樹脂中で最高のガラス転移温度を有し，BGA パッケージの反りや電気接合信頼性などの大幅な改良に成功した。ナフタレン骨格含有２/３/４官能型（E-N3F 型）は，2,7-DHN と 2-ヒドロキシナフタレン（2-HN）と FA との特異な選択的２量化反応を見出して開発された３成分混合型エポキシ樹脂である。優れた流動性と高耐熱性，高難燃性などを両立できるため，環境調和型 BGA 用封止材分野で工業的実績を上げた。新規ナフタレン骨格含有結晶性２官能型（E-NC2F 型）は，２種類のエポキシ基の共存による共鳴効果を利用して，融点が適正反応に調整された超低粘度エポキシ樹脂である。優れた流動性と高耐熱性を両立できるため，鉛フリーハンダに対応する優れたハンダ耐熱性を付与できる。新規キサンテン骨格含有２官能型（E-X2F 型）は，非常に高い剛直性により，高耐熱性および高難燃性と低誘電率を兼備するエポキシ樹脂である。新規ﾎﾟﾘﾍﾞﾝｼﾞﾙ変性ﾋﾞﾌｪﾆﾙ骨格含有２官能型（E-BB2F 型）は，従来は核修飾に利用することのなかった（水酸基に対する）メタ位をベンジル基置換して得られた高芳香族性エポキシ樹脂である。卓越した耐湿性，誘電特性，難燃性を有するため，環境調和型の高周波基板用途で実用化研究が進められている。

次ぎに柔軟性骨格型の２種類を説明する。新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙ骨格含有２官能型（E-VBP2F 型）は，ビニルエーテル（VE）基と水酸基とのアセタール化反応を応用して合成した液状エポキシ樹脂である。これは従来のエポキシ樹脂の最大の問題であった「硬くて脆い」欠点を抜本的に解決できる優れた柔軟強靭性を有するため，アンダーフィル材やダイアタッチ材などの液状アプリケーションで大きな工業的成果を上げた。新規ﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ変性脂肪族骨格含有２官能型（E-VAL2F 型）は，E-VBP2F 型の合成技術を応用して得られた超低粘度エポキシ樹脂である。それはグリシジルエーテル分野では，世界初の無塩素エポキシ樹脂であり，ハロゲンフリー化へ完全対応することができた。

著者はこのような研究実績が功績と認められ，2002 年にエレクトロニクス実装学会から「技術賞」を，2005 年には合成樹脂協会から「ネットワークポリマー・学術奨励賞」を拝受した。

本研究で発明された新規エポキシ樹脂は，既に挙げた実績だけでなく，将来のより高度な課題に対しても，十分対応できる機能を具備していると信じるものである。

謝 辞

本論文は，ＤＩＣ株式会社（旧社名：大日本インキ化学工業株式会社）機能性ポリマ事業部 エポキシ樹脂技術グループにおいて，高機能エポキシ樹脂の開発，環境調和型エポキシ樹脂の開発，高機能フェノール樹脂の開発，およびエポキシ樹脂の製造プロセス開発の仕事のなかで行った研究を中心にまとめたものです。研究期間中は様々な方々に色々な面で大変お世話になりました。

本論文は，東京工業大学 理工学研究科 有機・高分子物質専攻の柿本雅明教授のもとで書き上げることができました。同教授より賜りました懇切丁寧なご指導とご鞭撻に対して，深甚の謝意を表します。また柿本教授をご紹介頂いた横浜国立大学工学部物質工学科の高橋昭雄教授にも深謝の意を表させて頂きます。

本研究を推進するにあたり，元上司の江原俊治氏（元 ＤＩＣ株式会社専務執行役員）並びに，同 高橋勝治氏（元 大日本インキ化学工業株式会社 総合研究所 副所長），並びに同 小林紀男氏（元 DIC-EP 株式会社 社長）には，入社時から種々のご指導，ご助言を戴くと同時に，本論文に通じるテーマを与えて戴き大変感謝しております。また研究室でお世話になりました元上司，小西明氏（現 ＤＩＣ株式会社 執行役員），國武憂爾氏（現 ＤＩＣ株式会社 監査役），北村卓氏（元 ＤＩＣ株式会社 レスポンシブルケア部長）には，関連する専門知識のご教授や日々の実験内容についての細かなご指導と研究者としての心構えをご鞭撻して戴きました。また本研究の活動を事業方針によって後押しして戴きました高木重治氏（元 ＤＩＣ株式会社 取締役），並びに本論文の作成に関して御理解して戴き，暖かく応援して戴きました井上裕正氏（元 ＤＩＣ株式会社 事業部長），中西義之氏（現 ＤＩＣ株式会社 事業部長），岩村悟郎氏（現 ＤＩＣ株式会社 技術本部長）には心から感謝の意を表させて戴きます。

実験にあたっては，ＤＩＣ株式会社の研究室での諸先輩方である山本充氏，吉澤正和氏，森山博氏には，実験方法や評価方法，および結果の解析方法などに関して丁寧にご指導を戴きました。また研究室での同僚であった宮澤賢史氏，坂田浩氏には，共同研究者としてのご協力，およびご助言を戴きましたことに厚く御礼を申し上げます。また開発チームに属した有田和郎氏，高橋芳行氏，中村信哉氏，森永邦裕氏，今田知之氏には，合成試作，評価，改良などの多くの実験協力を戴きました。本当にありがとうございました。特に第２章，2.3,

③④の実験データを提供して戴いた宮澤賢史氏と有田和郎氏には，深く感謝致します。

また構造分析や物性評価では，小林恒夫氏（現 ＤＩＣ株式会社 分析センター長）ほかの方々には多大なご協力を戴きまして，大変感謝を致しております。また開発技術の製品化には，故中村修二氏（元 大日本インキ化学工業株式会社 製造部長），池田末男氏（元 ＤＩＣ株式会社 製造課長），細井敬珠氏（現 ＤＩＣ株式会社 製造課長），斎藤昌二氏（現 ＤＩＣ株式会社 製造部長）ほかの製造部の方々の御理解とご協力を賜りまして，心よりお礼を申し上げます。また開発のヒントとなる基礎研究の成果をご提供して戴いたラホビッツ博士（現 ＤＩＣベルリン研究所所長）ほかのＤＩＣベルリン研究所の方々にも，大変感謝致しております。

さらには，本研究を行う機会と場所や種々の装置を提供して戴いたＤＩＣ株式会社の各位に深く感謝の意を申し上げます。

最後に，休日や平日を問わず，本論文の作成を陰から支えてくれた妻，および二人の娘たちに本当に心から感謝します。