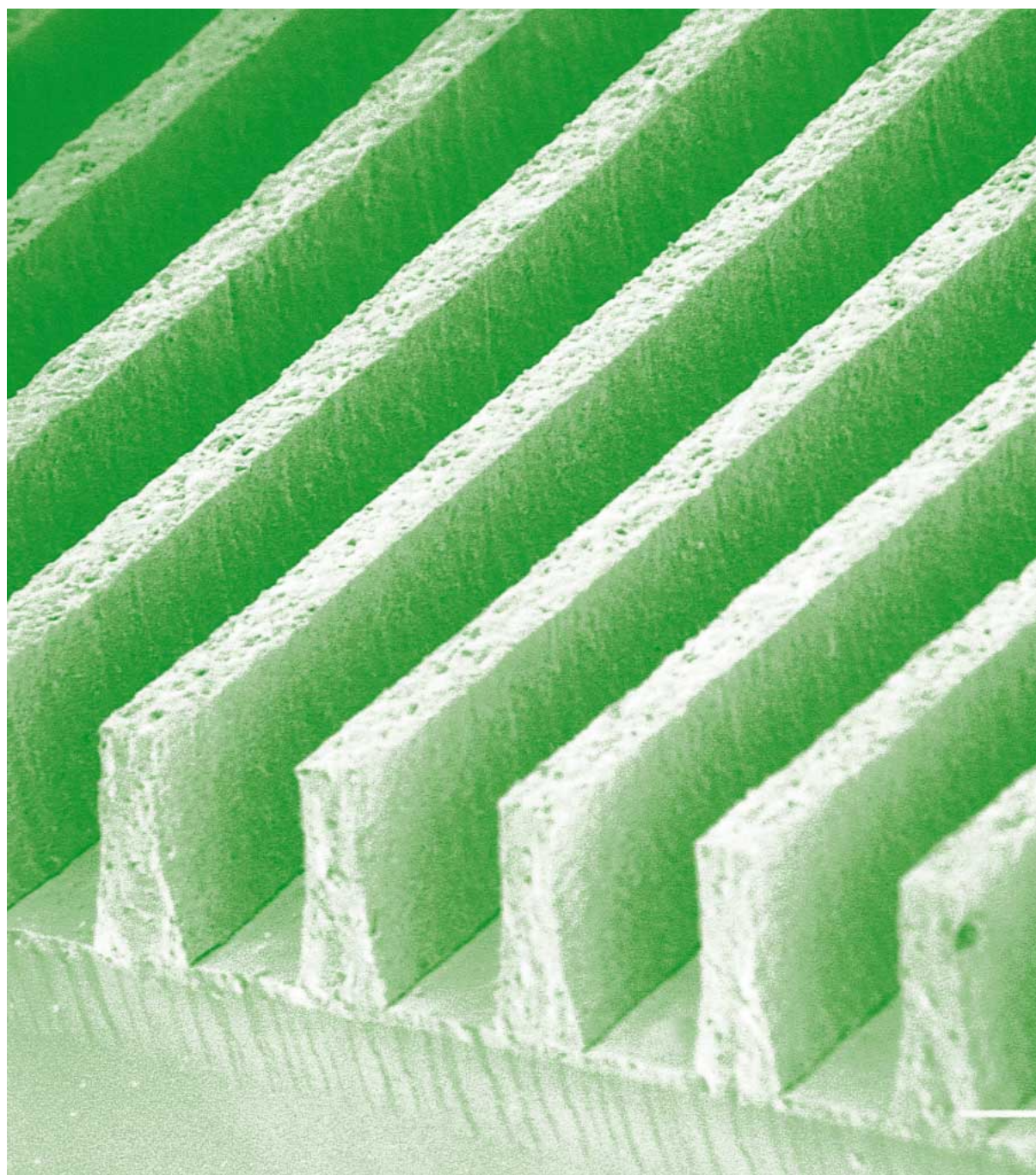


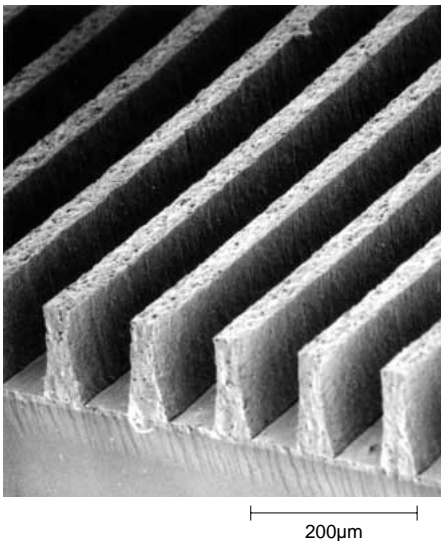
# 日立化成

第 33 号  
平成11年7月

## テクニカルレポート

Hitachi Chemical Technical Report

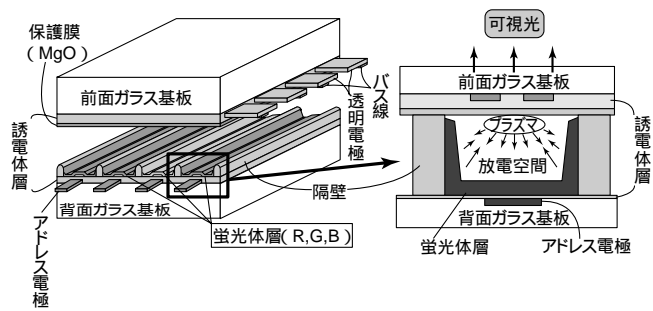




**PDPの背面板内の隔壁SEM写真**

PDP（プラズマディスプレイ・パネル）はブラウン管テレビに比べて薄型・大型化が可能なので、大型壁掛けテレビとしての伸長が期待されている

その構造と発光原理は2枚のガラス板の間に封入したキセノン、ネオン等の希ガスに電圧を印加してプラズマ放電を起こさせ、発生する紫外線がパネル内隔壁の内側に塗布してある蛍光体を励起して赤・緑・青の光を発光し、カラー画像を表示する。写真はPDP背面板内の隔壁SEM写真でストライプ間のピッチは110µmである。この後隔壁の側面に蛍光体を塗布・焼成し、全面板と貼り合わせた後希ガスを封入してパネルが完成する。



## 巻頭言

「もっと安く」から「もっと高く」へ  
御子柴茂生

5

## 総 説

PDP用材料の技術動向  
勝谷康夫

9

## 論 文

半導体パッケージ用低弾性率ダイボンドフィルム

島田 靖・栗谷弘之・稲田禎一・富山健男・細川羊一

17

高密度配線板用感光性フィルム

南 好隆・木村伯世・小澤恭子・田中庸司・石川 力・進藤正則

23

環境対応ノンハロゲン多層材 MCL -RO-67G

大堀健一・矢野正文・相沢輝樹・垣谷 稔

27

ホルムアルデヒド分解除去ボード

関根嘉香・西村厚司・小田達也・外木健之

31

## 製品紹介

35 ~ 41

引き抜き成形用不飽和ポリエステル樹脂ポリセット 9239

ポリマがいし タフロッド

再生発泡性ポリスチレンビーズ ハイビーズ EPSR

感光性カバレイフィルム（難燃型）レイテック FR-5050

TAB用感光性液状ソルダレジスト

CSPエラストマ

COG用異方導電フィルム アニソルム AC-8000シリーズ

ビルドアップ配線板用銅箔付きノンハロゲン接着フィルム MCF -4000G

小規模合併処理浄化槽KGF2型 KGF2-14 ~ 50

ごみ炭化装置

集合住宅用 低床バリアフリー型浴室ユニット

システムキッチン ニューエクセリア ESシリーズ

## Contents

<b>Commentary</b>	5
Shigeo Mikoshiba	
<b>Technical Trends of PDP Materials</b>	9
Yasuo Katsuya	
<b>Low-Modulus Die Bonding Adhesive Films for Semiconductor Packaging</b>	17
Yasushi Shimada • Hiroyuki Kuriya • Teiichi Inada • Takeo Tomiyama • Yôichi Hosokawa	
<b>Photosensitive Dry Film for High-Density Printed Wiring Boards</b>	23
Yoshitaka Minami • Noriyo Kimura • Kyôko Ozawa • Youji Tanaka • Chikara Ishikawa • Masanori Shindou	
<b>Environmentally Friendly Halogen-free Multilayer Material MCL -RO-67G</b>	27
Ken-ichi Ôhori • Masafumi Yano • Teruki Aizawa • Minoru Kakitani	
<b>Board-Type Removal Materials for Formaldehyde in Indoor Air</b>	31
Yoshika Sekine • Atsushi Nishimura • Tatsuya Oda • Kenji Tonoki	
<b>Products Guide</b>	35 ~ 41



電気通信大学電子工学科教授

御子柴茂生

# 「もっと安く」から 「もっと高く」へ

## 右上がりのディスプレイ産業

世の中の景気に反し、ディスプレイ産業は右上がりである。プラズマディスプレイ（PDP）も、近頃随分あちこちに見かけるようになった。展示会場では、いろいろな情報を表示するのに役立っている。テレビのニュースキャスターの後ろにも、PDPがよく登場する。

PDPの世界市場規模は、1998年には5万台、500億円に上る。現在は生産が追い付かない。米国と欧州それぞれが4割、残りの2割が日本を含むアジアである。そのほとんどが業務用であり、欧米に出荷が多いのは、システムインテグレータが大勢いるためである。2000年には1,000億円、2005年には6,000億円を超える売上が見込まれる。家庭用の伸びが著しく、全体の8割に達すると見られる。

## PDPに残された技術課題

1987年に行った講演の原稿を取り出して見ると、当時のPDPの技術課題として大画面化、高解像度化、フル・カラー化、長寿命化、高輝度化、高効率化などが並んでいる。これらのうち大画面化に関しては、42型がすでに実用化されている。また試作段階ではあるが、対角60型も発表され、いっそうの大画面の可能性を示している。高解像度化に関しては、1080-p (progressive) のフルスペックHDTVが発表された。このディスプレイは放送用HDTV信号以上の高精細度を有している。

フル・カラー化のためには、キセノンガスの放射する紫外線で蛍光体を励起発光させればよいことは以前からわかっていたが、十分な蛍光体寿命を得るために長時間を要した。家庭用あるいは業務用として一応のレベルには達している。輝度はいまだCRTや投射型ディスプレイには及ばないが、昔のように部屋を暗くしないと画像が見えないこともなくなった。

反面、発光効率向上および低消費電力化は未解決である。現在重要課題となっている高画質化、特に高コントラスト化については当時の課題として挙がっていなかった。これはPDPは画質をうんぬんできるレベルになかったためである。

御子柴茂生(みこしばしげお) Shigeo Mikoshiba

1942年12月生まれ

1965年 東京工業大学理工学部電気工学科卒。

1967年 東京工業大学大学院修士課程修了。

1971年 アルバート大学大学院博士課程修了。

学位：Ph.D. (アルバート大 1971年)

ブリティッシュコロンビア大学物理学科にて教鞭を執った後、(株)日立製作所中央研究所を経て、現在は電気通信大学電子工学科教授。

現在の専門分野：電子情報ディスプレイデバイスおよびシステムに関する研究

主な研究課題：1. プラズマディスプレイの開発。2. ブラウン管の特性改善

### 将来のPDPの構造

PDPの事業化が本格化する前、各社が研究するPDPの構造はそれぞれ異なっていた。すなわち構造図を見れば、どの会社のパネルであるかがわかった。現在、PDPの構造や駆動方法は、メーカーによらずほぼ同一である。しかし、これはPDP技術が十分かれてきたための結果ではない。技術的に先行するメーカーに追い付くため、同一の構造と駆動方法を取りあえず採用した結果である。

今後、高コントラスト化、低消費電力化、低コスト化を進めるにしたがって、再び以前のように各社がそれぞれの特徴を有する構造や駆動方法を取り入れることも考えられる。また、PDPの対角寸法や解像度に関するシリーズ化が進めば、それぞれの仕様に適した構造へと変わっていくこともあろう。

### PDPは装置産業

PDPの画素寸法は比較的大きいため、TFT-LCDのようなクリーンルームも、高度な産業技術も必要としない。蛍光体塗布と障壁形成は従来の半導体やLCDに見られない特殊な技術であるため、新技術がいろいろと提案されているが、いずれ簡単な方法にまとまっていくであろう。

したがってPDPは製造装置さえ揃えば非熟練者にも比較的容易に製造することが可能である。むしろ、広い敷地と高価な製造装置の確保、および装置を動かすに十分な電力供給がポイントとなる。

### 発展途上当時の日本

さて、30年程前、いまだ日本が発展途上国であった頃、日本は米国から多くの技術を学んだ。当時日本の技術者はアメリカの国際会議に出席し、慣れない英語をテープレコーダーに録音し、スライドで映写されたデータを写真に撮影した。これを日本に持ち帰り、皆で勉強した。さらにハングリー精神も伴った日夜を問わない努力の結果、半導体、LCDなどの生産は世界のトップに立つことができた。ただし、日本には改良研究はあっても独創的研究がない、などという非難も受けた。

### 韓国と台湾の追い上げ

最近、対象となる国や地域が米国 日本から日本 韓国、あるいは日本台湾と変わったが、これと同様なことが起こっている。韓国や台湾は日本から技術を学び、製造装置を導入し、その結果、液晶ディスプレイの分野では韓国が日本を追い抜く勢いである。台湾の追い上げも激しい。

PDPに関しては、韓国ではLG、三星、現代、大宇が精力的に開発を行っている。特にLGでは世界最大の60型W-XGAを、また三星は50型W-XGAを、いずれも1998年10月に韓国ソウルで開催されたAsia Display '98で発表した。台湾はAcer Display Technology、Chunghwa Picture Tubes、Formosa Plastics

が研究・開発を始めている。Acerは2年たらず前にPDPの開発を数人のグループで始めたが、すでにパネルを動かすまでになった。今年3月に台湾、新竹市で開催されたAsian Symposium on Information Displayでは、42型XGAパネルを展示した。日本と比べると技術レベルはいまだ高くないが、開発の時間を考えれば、これはむしろ当然である。技術進展の速度から推測すると、日本のレベルに近づくのもそれほど遠い将来ではあるまい。特に韓国と台湾には半導体やLCD事業立ち上げの経験がある。PDPそのものに関する経験がなくても、日本に追い付くのは比較的容易であろう。

#### グローバリゼーション

インターナショナル化とグローバリゼーションという言葉はしばしば混同して用いられるが、両者の意味は異なる。インターナショナル化が成り立つためには、まず複数の国家の存在することが前提である。しかる後に、国と国の障壁を取り除き、国と国の文化の違いをお互いに認め合い、学ぶべきところを取り入れていくのがインターナショナル化である。留学、海外派遣、海外企業との共同経営など、大いに進めるべきである。もっとも国と国との利害が対立すれば、戦争という悲劇も起こり得る。

一方グローバリゼーションは、そもそも国家というものが存在しない状態での話である。たとえば電子メールを使うとき、国を意識しない。メールアドレスの最後に「jp」と付けることでわずかに国を推測することもあるが、必ずしもすべての日本人のアドレスに「jp」が付いているわけでもない。

PDPの生産は、インターナショナル化が進行している。したがってA国、B国、C国それぞれの生産台数比較などのデータが取られる。しかしグローバリゼーションが進むと、たとえばガラス基板の生産はA国で、蛍光体の生産はB国で、パネル組み立てはC国で、駆動回路はD国で、となる。PDPに国籍はなくなる。

#### 日本の担当

こうなった場合、日本の得意分野はどこにあるのであろうか。現在はいかにしてPDPを安く作るか、という努力を重ねている。もちろんこれは基本的に大切なことであり、現状での最重要課題である。しかしこの努力に所定の成果が得られた後、次にはPDPにどのような付加価値を付けるか、ということも新しい課題の1つとなる。

たとえば、白熱電球を1個1個買えば、価格は安い。この電球をさらに低価格化することにより売り上げを伸ばし、利益を上げることも考えられる。しかし、この施策がグローバリゼーションの進んだ経済社会において最適であるか否かは検討を要する。ところがこの白熱電球も、家やビルを新築する際

に内装デザインの一環として取り入れれば、白熱電球でなければ出来ない照明創りというものも可能となる。このとき、個々の電球の低価格化はあまり議論の対象とはならなくなる。

#### PDPの夢物語

では、たとえばPDPを用いなければできないシステムとしてどのようなものが考えられるであろうか。現在、PDPの対角寸法や解像度は、用途をテレビやモニターに限って定められている。しかしたとえば対角は3メートルと大きいのが、解像度はVGAの $\frac{1}{4}$ しかない、というパネルもありうる。この場合、放電セル形状も大きくなるため、発光効率も10ルーメン/ワット程度に上昇する。

ここから先は、単なる夢物語である。お急ぎの方は読み飛ばして頂きたい。家を新築するとき、「PDPを壁に掛ける」のではなく、「壁をPDPで作る」のである。すなわち廊下の壁面全体にPDPを張り詰める。通常は落ち着いた壁紙の表示をしておく。面積が大きいから、輝度を適当に調整すれば照明としての機能も果たす。一部には、あたたかみも顔縁に入ったように見える絵を映し出すのも良い。壁紙の模様や絵は、日替わりメニューから選ぶ。

家のダンナが帰宅すると、オクサンからのメッセージが表示される。「今夜はカラオケで遅くなります。自分で冷蔵庫のカレーをチンして食べてください」などと。壁にはセンサー機能も取り付けられているため、この表示文字自体がダンナの動きに合わせて移動する。廊下の壁面全体がPDPであるから、居間に向かって立ち止まることなく歩きながら読むことができる。廊下を走り回る大型犬を数匹、電子ペットとして育てるのも良い。火災発生などの緊急時には、火元位置をセンサーが確認して、壁のPDPに最適な非難経路を赤の矢印で点滅して示す。

「もっと安く」から「もっと高く」へ

こうすれば、PDPの価格目標はインチ当たり10,000円である、いやインチ5,000円にせねばならない、というような議論も避けることができるようになる。学生の理工系離れは、一時の勢いは納まりはしたが、依然学生の意識の根底にある。これは、エンジニアが激務をこなして、素晴らしい成果を挙げつつも、文系を卒業した学生に比べて給料が抑えられているためでもある。現在の日本を創り上げてきたのは技術力である。これからも技術力を大切にせねばならない。グローバル化の進む中、作るものの価格を「もっと高く」することにより、日本の構造的な不況を克服できないものであろうか。



# PDP用材料の技術動向

## Technical Trends of PDP Materials

当社 化成品事業部兼表示材料事業部 勝谷康夫 Yasuo Katsuya



プラズマディスプレイパネル（PDP）はその大型・薄型・軽量の特長から次世代の平面ディスプレイとして注目されている。今後PDPが本格的に市場に普及するためには性能の更なる向上と低価格化が必要であり、各パネルメーカーはこの命題解決に向けて駆動方法、構造、製法、材料の各方面から精力的に改良に取り組んでいる。PDPはその製造工程に600℃近い熱処理を含むので最終的にパネル内に残るのは無機材料だが、製造の中間工程に使われる有機材料も重要な役割を果たしている。本報ではその材料技術の現状と今後の動向について、一部パネル製造法にも触れながら以下に紹介する。

Plasma display panels (PDPs) are attracting a lot of attention as large light-weight flat panel displays for the next generation. We should solve some problems of PDPs, and improve their performance and the cost. All PDP makers are striving to improve the driving system, panel structure, production technology, and materials. This paper introduces the technical trends of PDP materials and mentions some manufacturing methods of panels.

### 〔1〕 緒言

1996年に42型（対角約1m長）フルカラーのプラズマディスプレイパネル（Plasma Display Panel；以下PDPと略す）が上市されて以来パネルメーカー各社から次々と高品位のモデルが発表された。特に昨年は長野五輪でNHKとパネルメーカーが共同開発した42型ハイビジョンPDP（通称長野モデル）の五輪会場ほかでの展示や、エレクトロニクスショーなどの展示会で50型ハイビジョンPDPや42型高輝度PDPの展示が行われるなど、PDPの本格実用化近しを感じさせる年であった。現在市販されている42型PDPは厚さ約10cm、重量は約20kgと大型・薄型・軽量を実現しており、今後業務用だけでなく家庭用大型壁掛けテレビとしての伸長も期待されている<sup>1)~3)</sup>。ただ現在のPDPはまだ発光効率が低い、価格が高いなどの問題を抱えており、これらの課題を解決しなければ本格的な普及は望めない<sup>4)</sup>。PDPメーカーはこれらの課題解決に向けて駆動方法やパネル構造および工法の改良に取り組んでおり、材料メーカーもこれらの動きに連動した材料開発を進めている。本報では材料メーカーとしての立場からPDP用材料技術の現状と今後の動向について概説する。

### 〔2〕 PDPの構造と発光現象

図1にPDPの構造と動作原理を示す<sup>5), 6)</sup>。PDPは表示・バス電極、誘電体層、保護膜を形成した前面ガラス基板とアドレス電極、誘電体層、隔壁（バリアリブとも呼ぶ）、蛍光体層（R（Red）、G（Green）、B（Blue））を形成した背面ガラス基板より成り、隔壁に囲まれた領域をセルと呼び、セル内にはXe、Neなどの希ガスが封入されている。ガラス基板の厚みは前面板・背面板共2.7mm程度、電極・誘電体層の厚みは

数～十数 $\mu\text{m}$ 、隔壁の高さは100～180 $\mu\text{m}$ 位である。セルピッチは画像の精細度によって異なるが、例えば42型VGA（640×480画素）では445 $\mu\text{m}$ 、42型HDTV（ハイビジョンテレビ、1920×1035画素）では148 $\mu\text{m}$ となる。隔壁の幅は各パネルメーカーの選択に依存するがおおむね30～80 $\mu\text{m}$ の範囲であり、蛍光体層の厚みは20～30 $\mu\text{m}$ 程度である。前面板の上に電磁波シールド板が、背面板の下に駆動回路や放熱板などが付くのでPDPの製品としての厚みは10cm程度になる。基板上の電極に電圧を印加して隔壁内でプラズマ放電を行い、発生する真空紫外光が蛍光体を励起することによりそれぞれR、G、Bの可視光が発光して画像を表示する自己発光型フラットパネルディスプレイである。

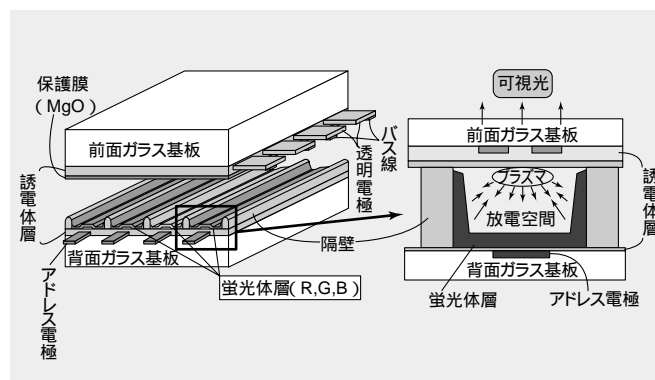


図1 PDPの構造と発光現象 PDPは一般にこのAC型のセル構造を採用している。

Fig. 1 Structure and emission mechanisms of PDP  
This AC-type cell structure is widely used in PDPs.

# 総説

## 〔 3 〕 PDPの製造工程

図2に代表的なPDPの製造プロセスを示す<sup>1)</sup>。ガラス基板の上に電極・誘電体層・ブラックマスク・MgOなどを形成した前面板と、同じく電極・誘電体層を形成した後その上に隔壁・蛍光体層を形成した背面板をフリットシールで貼り合わせ、排気した後セル内にXe, Neなどの希ガスを封入してパネル本体が完成する。この後、異方導電フィルムを用いて周辺回路と接続し、電磁波シールド板や放熱板を取り付けてPDPが完成する。電極、誘電体層、隔壁、蛍光体などの形成工程や前面板と背面板貼り合わせの際に400～600℃の高温処理工程が含まれており、使用される材料には高度な耐熱性が要求される。

## 〔 4 〕 PDP用材料

表1にPDPに使われる主な材料の一覧を示す<sup>7)</sup>。

### 4.1 ガラス基板

PDPの製造工程には上述のように数多くの高温プロセスが含まれているのでガラス基板の熱的寸法安定性が要求される。“そり”や“うねり”が大きいと前面板/背面板貼り合わせ時に隙間が生じ、排気の際に十分な真空度が得られなかったり、表示した際の混色の原因になったりするので平坦性は重要な特性である。従来はソーダライムガラス（ひずみ点511℃）が使われていたが、最近では高ひずみ点（570℃）ガラスが普及している<sup>8)</sup>。現在ガラス表面および内部の気泡や異物などの欠陥の許容値の規格化に向けて業界内で話し合いが進んでいる。

### 4.2 電極材料

電極材料は透明電極（放電・走査電極）と金属電極（表示・アドレス電極）に大別され、透明電極にはインジウムスズ酸化物（ITO）か酸化スズ（NESA）が用いられ、金属電極にはAg単独系やCr/Cu/Crの3層系が用いられている<sup>9)</sup>。Ag電極は銀がマイグレートしやすいという欠点があるが抵抗値が低いと言う利点があり、Agを有機バインダ・溶剤中に分散しペースト状にして使用する。電極形成法はスクリーン印刷

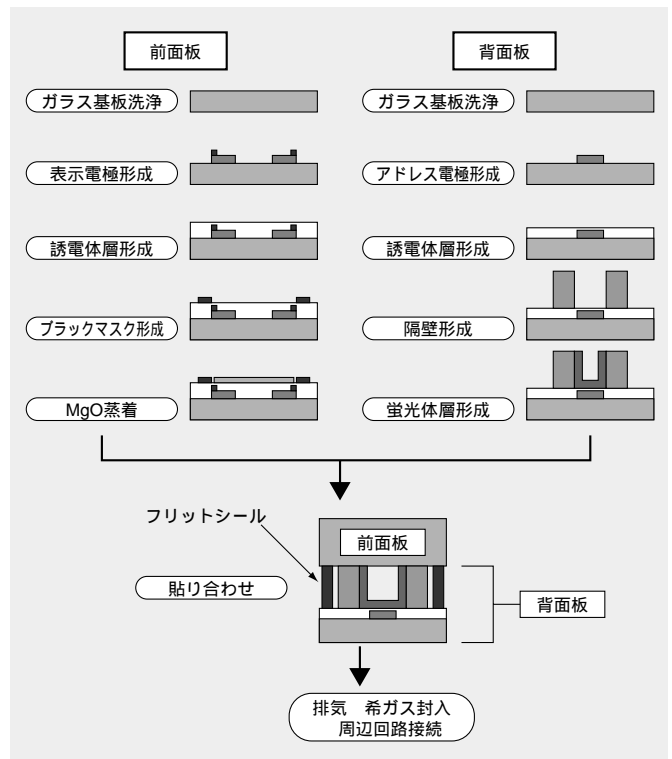


図2 PDP製造プロセス 前面板、背面板に各々電極、誘電体、隔壁蛍光体などを形成し貼り合わせる。

Fig. 2 Fabrication process of PDP

After the electrodes, dielectrics layer, barrier ribs, and phosphor layer have been formed, both substrates are built up.

法、感光性ペーストを用いてフォトリソで形成する方法、レジストの間に埋め込んでリフトオフで形成する方法などがある。いずれの方法も最後に高温（500℃以上）で焼成して有機分をバーンアウトする。Cr/Cu/Crの系はCrがガラス基板や誘電体層との密着性向上を、Cuが導電性向上の役割を担いフォトリソ法で形成される。

表1 PDP用主要材料一覧表

Table 1 List of common materials used for PDPs

材料名	用途	要求特性	組成など
ガラス基板	前面板	熱的寸法安定性, 気泡・欠陥の低減	高ひずみ点ガラス, ソーダライムガラス
	背面板		
電極	放電維持・走査	高透過率, 導電率	ITO, NESA
	表示電極	導電率, 表面反射率	Cr/Cu/Cr, Ag, Cr/Al
	アドレス電極	導電率, ガラス反応性	
誘電体	透明誘電体	低融点, 低熱膨張率, 誘電率, 高透過率	ほう珪酸鉛 (B, Si, Pbの酸化物)
	反射層	低融点, 低熱膨張率, 誘電率, 高反射率	上記 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
隔壁	隔壁	低融点, 誘電率, 緻密性	Pb含有ガラス/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
保護層	放電補助	耐スパッタ性	MgO
蛍光体	蛍光体	輝度, 色度, 耐熱性, 寿命	赤; (Y, Gd) BO <sub>3</sub> : Eu 緑; Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn 青; BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> : Eu <sup>2+</sup>
シール材	前/背面板シール	低融点, ガラス密着性	Pb含有ガラス
接続材	周辺回路と電極の接続	導電率, 接着性, 耐熱性	ACF, 耐熱はんだ

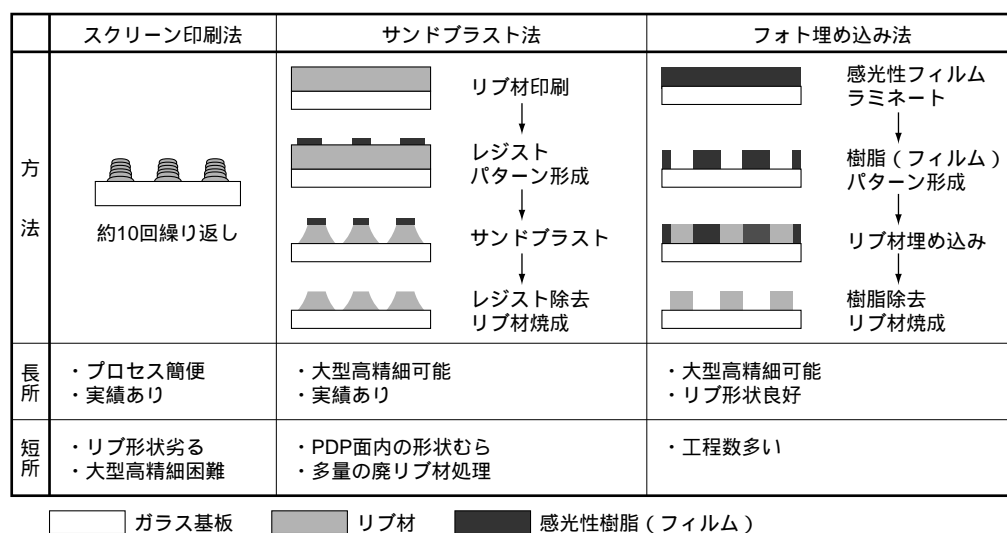


図3 隔壁形成工法 背面ガラス基板上に隔壁を形成する工法例  
Fig. 3 Fabrication processes for forming barrier ribs on the glass substrate

### 4.3 誘電体材料

誘電体の役割は電極の保護やセル内での壁電荷形成、発光効率向上のための反射率向上などである。焼成温度が400～600の範囲で選択されるので、ほう珪（けい）酸鉛のような低融点ガラスが用いられる。

### 4.4 隔壁用材料および隔壁形成工法

隔壁用材料は通常ペースト状で用いられるためリブペーストと呼ばれており、低融点ガラス/骨材/有機バインダ/添加剤/溶剤で構成される。低融点ガラスは前項の誘電材料と同じくほう珪酸鉛が主材料であるが、今後は環境問題に対応するため鉛レスの低融点ガラスの開発を推進するべきである。骨材は焼成時にも溶解せずに隔壁の長方形あるいは台形の形状を保持する役目も果たすので、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）やチタニア（ $TiO_2$ ）、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）などの高融点の無機粉の中から選択される。また隔壁形成の工法によってはレジストフィルムなどの補助材料も併用される。以下いくつかの隔壁形成工法とそれらに用いられる隔壁材料および補助材料を紹介する。図3に3つの隔壁形成工法を示す。スクリーン印刷法<sup>11), 12)</sup>はPDP開発当初から採用されている工法で、何回か印刷乾燥を繰り返して希望の高さの隔壁を形成し、最後に焼成して有機分を除去する。印刷の際リブペーストがスムーズにメッシュの目を通過すること、通過した後はにじまずにパターン形状を維持することが要求されるので、ペースト中のバインダや添加剤、溶剤などに工夫を加えて揺変性を調節している。有機バインダは通常はエチルセルロース系樹脂が用いられ、その含有量は固形分比で5質量%以下である。スクリーン印刷法の今後の課題はPDPの高精細化対応およびスクリーンの寿命延長である。サンドブラスト法<sup>13), 14)</sup>は現在最も普及している工法で、リブペーストの組成は基本的には印刷法リブペーストと変わらないが、リブペーストを1～2回のベタ印刷が塗工でガラス基板上に付けてしまうので溶剤が最後まで系内に残存しないよう乾燥性を上げる必要がある。またブラスト材（一種の砥粒）を吹き付けて隔壁間を掘っていくが、軟らかすぎても硬すぎてもうまく掘れないので乾燥後

の硬さの調節が重要である。サンドブラスト法の場合は補助材料として厚さ50μm程度の感光性フィルムがレジストとして用いられる。リブ材との密着性が良いこと、ブラスト材に対する耐性が強いことが要求される。「フォト埋め込み法」<sup>15) ~ 17)</sup>は大型・高精細PDPの隔壁形成法として最近当社が開発した工法である。まず電極・誘電体を形成した背面ガラス基板上に膜厚150μmの感光性フィルムをラミネートマスク露光現像を行い樹脂パターンを形成し（図4）、次いでこのレジストの間にリブペーストをベタ印刷で埋め込み、乾燥・硬化後にパターン上にはみ出した余剰ペーストを研磨して除去する（図5）。アルカリ水溶液に基板を浸漬し、樹脂パターンをはく離する。水洗・乾燥後550～600で焼成して隔壁を形成する。図6に焼成前後の隔壁のSEM写真を示す。台形状の隔壁が均一に形成されている。これらのセルピッチは

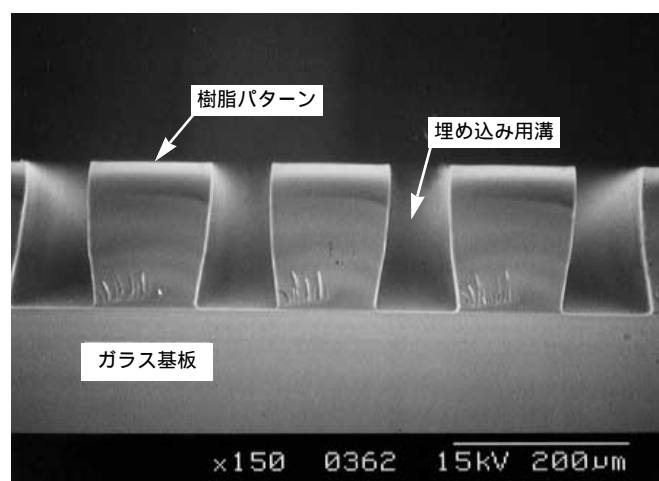


図4 PF1500で形成した樹脂パターンの断面写真  
Fig. 4 SEM photograph of cross section of resist pattern formed by using PF 1500

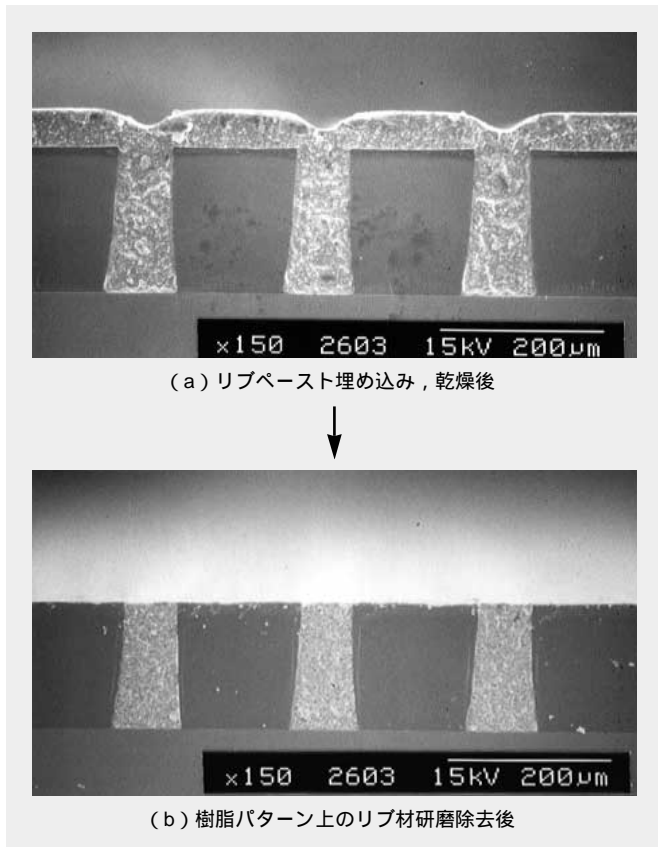


図5 リブペースト埋め込み後の断面写真  
a) 研磨前 b) 研磨後

Fig. 5 SEM photograph after casting the rib paste  
a) Before grinding and b) after polishing

220 $\mu$ mで中・高精細PDPのセルピッチに対応している。図7にフォト埋め込み法で形成した、より高精細の110 $\mu$ mピッチの隔壁間に、後述の蛍光体フィルム法で蛍光体層を形成した後のSEM写真を示す。フォト埋め込み法はセルピッチの狭い高精細リブの形成が可能であること、リブ形状を放電空間を十分確保するには理想の形状である台形にすることが容易であることなどの利点がある反面、工程が長いという欠点を有している。PDPのコストダウンのニーズにこたえていくには工程短縮化が必須で、現在鋭意検討を進めている。フォト埋め込み法に使用される感光性フィルムは膜厚が150 $\mu$ mと通常の印刷配線板用フィルム(50 $\mu$ m厚程度)より厚いので、望みのレジスト形状を得るためには十分フィルム底部までUV光を透過させる必要がある。また中間工程では基板と十分密着して、アルカリ処理の際は容易に基板および隔壁からはく離することが要求される。当社はこれらの問題を解決するため、光増感剤、光重合開始剤や樹脂組成に工夫を加えて、フォト埋め込み法に適した厚膜感光性フィルムPF1500を開発した。表2にその特性を示す。図4はPF1500で形成した樹脂パターンのSEM写真である。埋め込み・乾燥・硬化後アルカリ水溶液中で樹脂パターンをはく離する際、ペーストが十分固まっていなかったりアルカリで膨潤したりすると、樹脂パターンと隔壁間ではく離しなかったり、はく離しても隔壁がはく離時の応力でよれたりするので、リブペーストには耐アルカリ性と機械強度が要求される。またガラス基板上の誘電体層との密着性も要求される。これらの役割を果たすためリブペースト中の有機バインダは主に熱硬化性樹脂が用いられ、その含有量は10~15質量%位である。これ以外の隔壁形成法としては感光性を付与したリブペーストをガラス基板上に全面塗布

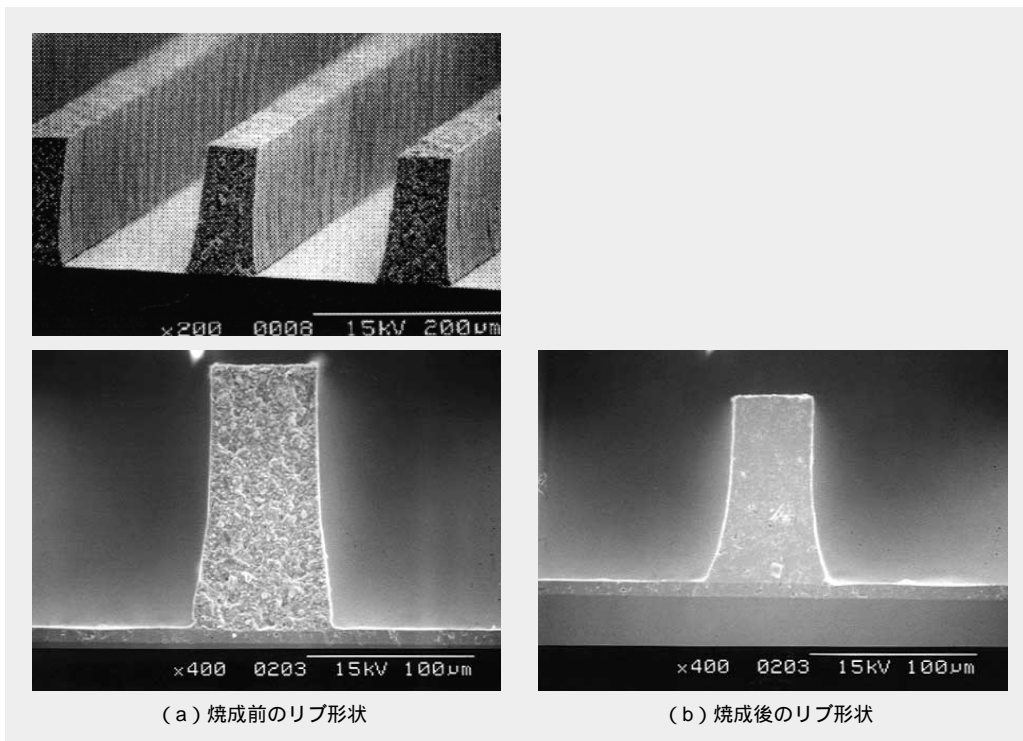


図6 焼成前後の隔壁の断面写真  
a) 焼成前 b) 焼成後

Fig. 6 SEM photograph of barrier ribs

a) Before burning out and b) after burning out.

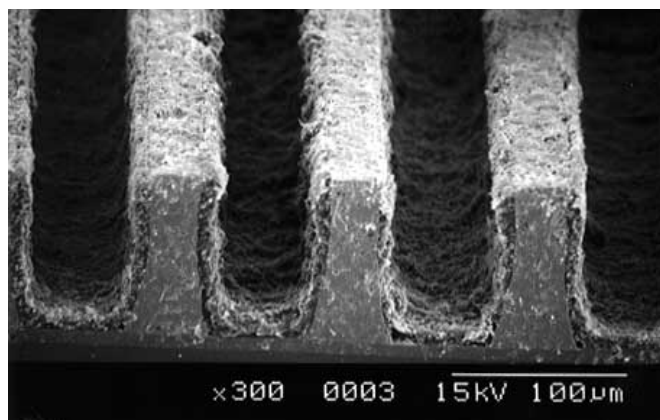


図7 フォト埋め込み法と蛍光体フィルム法で作成した隔壁の断面ピッチは高精細PDPに対応の110µm

Fig. 7 Cross section of the barrier ribs fabricated by photo-casting and the phosphor film method

表2 PF 1500の特性

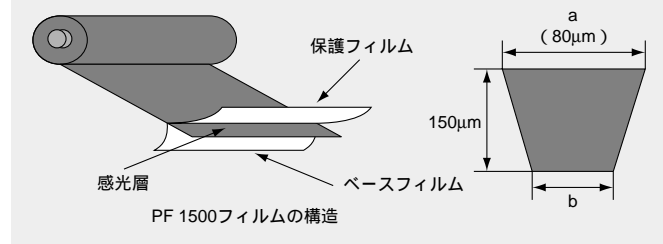
Table 2 Properties of PF 1500

(測定値の一例)	
フィルム名称	PF 1500
フィルム厚さ (µm)	150
UV透過率 (%) *1	4.7
値 (µm/段) *2	115
形成可能最小線幅 (µm)	80
形成可能最小溝幅 (µm)	50
樹脂パターン断面形状 (b/a) *3	0.85

注) \*1: UV透過率; フィルム厚み150µmでのUV (λ = 365nm) 透過率

\*2: 値; 露光部と未露光部のコントラスト

\*3: 樹脂パターンの断面形状; b/a, a = 80µm



してマスク露光 現像で隔壁を形成する方法がある。原理的に高精細化が図れる良い方法であるが、膜厚100µm以上のガラス粉を含んだペースト層を、1回の露光で底までUV光を透過させて硬化することができるかどうか技術の焦点である。以前はペーストを数十µm厚ずつ塗布して、乾燥 露光 現像を数回繰り返して所定の高さを得ていたが、最近1回の露光 現像で隔壁を形成する技術が発表された<sup>18)</sup>。有機バインダとガラス成分の屈折率をうまく調節してUV光の透過性を向上しているとのことであり、今後の動向に注目したい。また別の隔壁形成法としてガラス基板上にリブペーストを塗布し、金型でプレス成型して隔壁を形成する方法も発表されている<sup>19)</sup>。フォトや研磨工程を含まず、余剰のペーストも発生せず、実用化されれば隔壁製造の大幅コストダウンが期待

できる画期的な工法である。以上いくつかの隔壁形成工法と材料について紹介したが、2000~2001年頃月間1万台以上の規模で本格量産が始まると予測されているPDPの量産工法として、どの工法・材料が採用されるか現時点では混沌(とん)としている。PDPの発光効率向上、コストダウンに最も貢献し得る工法・材料を求めて各社鋭意努力しているのが現状で、今年中に量産工法の見極めがなされると推察する。

#### 4.5 蛍光体材料およびその形成法

蛍光体材料はPDPのプラズマ放電によって発生する波長147nmや172nmの真空紫外線を吸収して可視光を発生する性質を有し、例えば赤(R); (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu, 緑(G); Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, 青(B); BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>などである<sup>20), 21)</sup>。蛍光体は粒径5µm程度の母体結晶に発光中心になる付活剤が0.1~数質量%添加・分散されている。従来蛍光体層の形成は、この蛍光体をエチルセルロースなどの有機バインダに分散してペースト化し、スクリーン印刷で隔壁間(セル)に1色ずつ埋め込んで形成していた<sup>22)</sup>。当社はPDPの可視光発生効率を上げるためにはセルの側壁上部まで十分な厚みの蛍光体層を附着させる必要があるとの観点から、**図8**に示す「蛍光体フィルム法」を開発した<sup>23)</sup>。蛍光体と感光性樹脂を含有する蛍光体フィルム(30~60µm厚)をラミネータによって隔壁間に埋め込み、露光 現像工程で一色ずつ形成していく方法で、蛍光体層の厚みはラミネートするフィルム厚みとラミネート

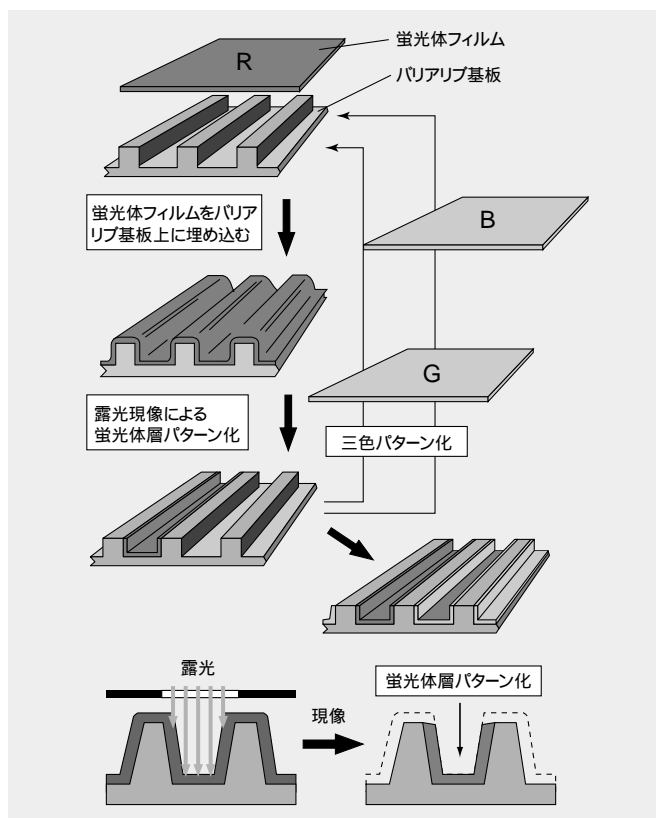


図8 蛍光体フィルム法の概略 RGB蛍光体パターンは、この概略にしたがって作製される。

Fig. 8 Outline of the phosphor film method The RGB phosphor pattern is prepared as shown above.

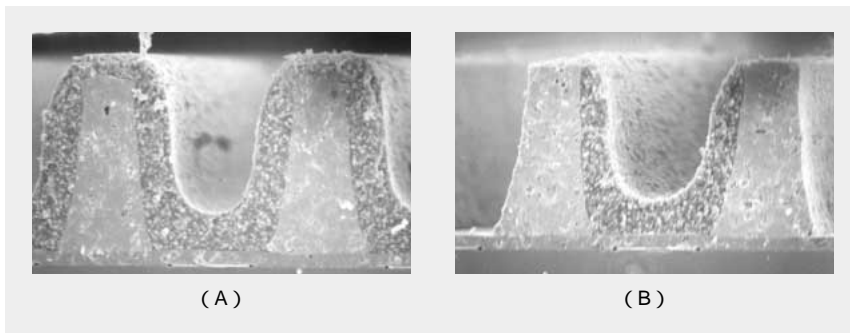


図9 蛍光体層断面SEM写真 蛍光体フィルム法により、バリアリブ基板の上にRGB蛍光体パターンを均一膜厚で形成できる。(A) 隔壁に埋め込まれた蛍光体フィルム (B) 露光・現像した蛍光体層パターン

Fig. 9 SEM photographs of cross section of (A) the filled up phosphor layer laminated on a barrier-rib panel and (B) phosphor pattern formed using UV exposure followed by alkaline development

Using the phosphor film method, an RGB phosphor pattern with uniform thickness is formed on the barrier-rib panel.

条件で決定されるので、膜厚調整が容易であり、また狭ピッチの高精細PDPのセルにも埋め込みが可能である(図7)。

図9にフォト埋め込み法で形成した隔壁の上に蛍光体フィルム法で蛍光体層を形成した背面ガラス基板の断面SEM写真を示す。側壁上部まで蛍光体層が十分に付着していることがわかる。蛍光体フィルム法の問題点は現像によって各色とも2/3の蛍光体が除去されてしまうことで、コスト面からみて現像液中の蛍光体の回収・再利用なくしては実用化は難しい。当社ではすでに実験室的には回収・再利用が可能なのは確認しているので、今後パネルメーカーに協力して量産ラ

インへどう組込むか実用化検討を行う予定である。

#### 4.6 異方導電フィルム

パネルと周辺回路は異方導電フィルム(Anisotropic Conductive Film, 以下ACFと略す)で接続される。ACFは導電性粒子を接着バインダ中に分散してフィルム状にしてあり、ACFをパネル端部の被着体の端子間に挟んだ状態で熱圧着した際、バインダが流動して端子面に導電性粒子が直接押しつけられて導通を得る。同時に流動したバインダは導電性粒子側面を覆い、隣接端子間の絶縁を受け持つ。ACFは液晶やPDPなどの表示素子のパネルと周辺回路の接続に用いられ、当社でも「アニソルム(Anithorum)」の名称で上市している<sup>25), 26)</sup>。そのPDPへの実装例を図10に示す。ACFをPDPに使用する場合は、使用される電極材料への適合性や高電圧・大電流での導通信頼性が要求される。当社はPDP用アニソルムとしてCr電極対応のAC-2101とAg, Al電極対応のAC-2102を開発した。図11に開発経緯を、表3に特性を示す。導電粒子に金めっきした球状Ni粒子を用いることで電極との接触面積の拡大を図り導通信頼性を向上させた。図12に電極とフレキシブル印刷回路フィルム(FPC)を接続した時の断面写真を示す。導電粒子が電極によくめり込んで接触面積を広くしていることが解る。今後はPDPの高精細化に伴いACFの分解能向上が求められると予想されるため、導電粒子の種類、粒径、形状などをさらに改良していく必要がある。

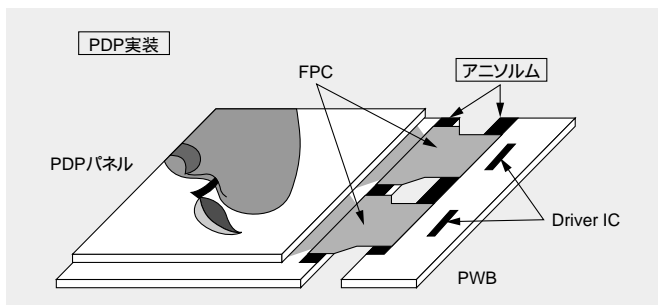


図10 PDPへのACF実装例

Fig. 10 Role of ACF in PDP

#### 4.7 電磁波シールドフィルタ

PDPはブラウン管や液晶に比べて発光の際パネル表面から放射される電磁波や近赤外線が多く、その表面に電磁波シールドフィルタを装着することが必要である。電磁波シールドフィルタの役目は発生した電磁波の遮蔽(へい)と、遮蔽した電磁波の速やかな除去(導波)である。その構成は二つに大別され、一つはガラスやプラスチック基板の表面にAgやITOなどの透明導電膜を形成したもの、もう一つは基板表面に導電性繊維や金属で導電回路を設けたメッシュ方式のものである<sup>27)</sup>。透明電極方式は透明性に優れるという利点があるが、メッシュ方式に比べて電磁波シールド性は劣る。メッシュ方式も電磁波シールド性を追求してあまりメッシュのライン幅を広くすると開口率が低下して透明性が落ちるという欠点を持つ。図13に両方式の電磁波シールド性の周波数依存性を示す。当社では開口率の高い金属メッシュの作成方法として、メッシュのライン幅やピッチの自由度が大きいフォトリソ工程を用いて銅メッシュタイプの電磁波シールドフィルムを開発した<sup>28)</sup>。現在このフィルムはガラス板と貼り合わせ

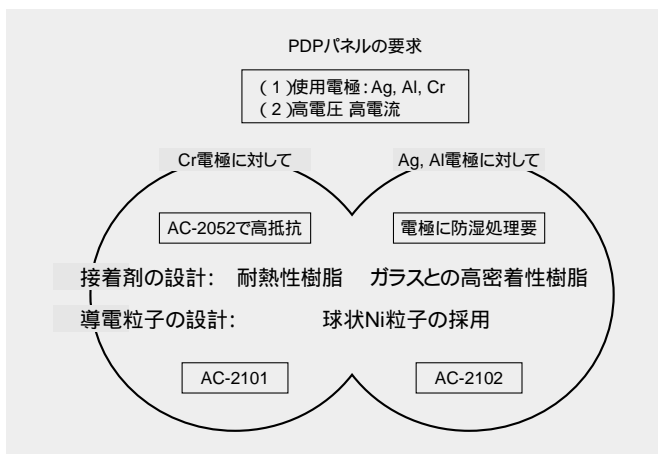


図11 PDP用ACFの開発経緯

Fig. 11 Circumstances of ACF used for PDP

表3 アニソルム特性表

Table 3 Properties of Anithorum

項目		AC-2052P-35	AC-2101Z-35	AC-2102Y-35
用途		液晶入力用	PDP用	PDP用
分解能(本/mm)		5	10	10
接着剤	硬化系	リペア付余熱硬化系	リペア付余熱硬化系	リペア付余熱硬化系
	PDP用途での特長		耐熱性向上	耐マイグレーション性向上
粒子	粒子形状	イガ栗	球形	球形
	平均粒径(μm)	3	8	8
	金めっき	なし	あり	あり
アニソルム厚み(μm)		35	35	35
セパレータ	仕様	PET	帯電防止PET	軽はく離帯電防止PET
	セパレータ厚み(μm)	75	50	50

図12 PDP電極とFPC接続部の断面写真

Fig. 12 SEM photograph of cross section of connection spot, between PDP electrode and flexible printed circuit (FPC).

	AC-7056	AC-2052	AC-2101
導電粒子	ブラ粒子	イガ栗Ni	球状Ni
平均粒径	10μm	3μm	8μm
FPC			
断面写真			
金属電極			
倍率	×5K	×10K	×5K

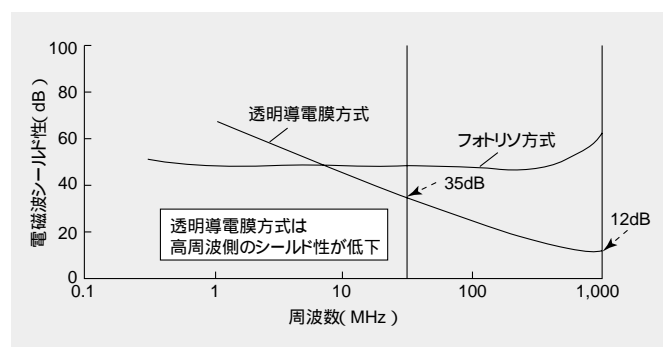


図13 フォトリソ方式と透明導電膜のシールド性比較 フォトリソ方式では、シールド性の周波数依存性はないが、透明導電膜方式では、高周波数側のシールド性が低下する。

Fig. 13 Comparison of shielding effectiveness between film formed photolithographically and one formed by using a sputtered transparent conductive layer

The shielding effectiveness of the mesh did not depend on the frequency, but in case of the transparent conductive layer, the shielding effectiveness decreased on the high-frequency side.

てPDPの電磁波シールドフィルタとして使用されている。図14にその製造工程の概略を示す。図中の(6)透明化処理はプレス成形により接着剤中にメッシュを埋没させて行っている(図15)。図16にライン幅を20μm以下にして形成したメッシュのSEM写真を示す。ライン幅と開口率(透過率)、電磁波シールド性との関係を示す(図17、図18)。電磁波シールドフィルタが今後どの方向に進むかは今後の世の中の動向次第である。PDPメーカーが駆動方式やパネル構造を改良し、PDPの発光効率を向上させてパネルからの電磁波の放出をより低く抑制できるようになれば、シールド性よりも透明性や価格が重視の方向にシフトするであろうし、逆に電磁波シールドに対する法規制が厳しくなってくれば、シールド性重視の方向となるであろう。今後の市場動向に注目したい。

## 〔6〕 結 言

PDPは実用化という意味ではやっとその緒についたばかりであり、一般家庭まで浸透するのはおそらく2000年以降で、CRTや液晶ほかのディスプレイと目的、用途に応じて使い分けられるであろう。それまでには本報で紹介した製法や材料の改良、淘汰(とうた)も進んでいるはずである。我々は材料メーカーとして、市場ニーズに的確にこたえたより高性能の材料を開発することでPDPの普及に貢献していきたい。

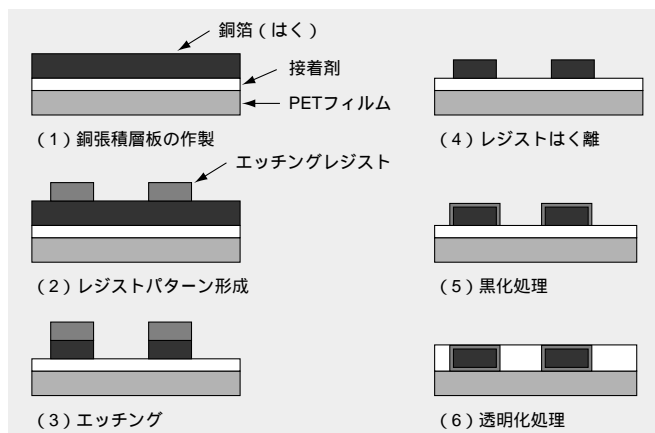


図14 メッシュ方式電磁波シールドフィルムの製造工程

Fig. 14 Manufacturing process of mesh type electromagnetic interference shielding film.

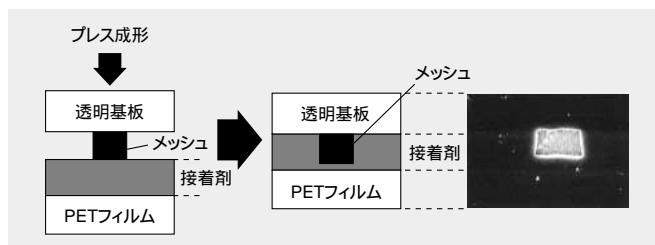


図15 プレス前後の断面写真 プレス成形によりメッシュが接着剤中に埋没する。

Fig. 15 Side view before and after pressing

The mesh was buried in the adhesive by pressing.

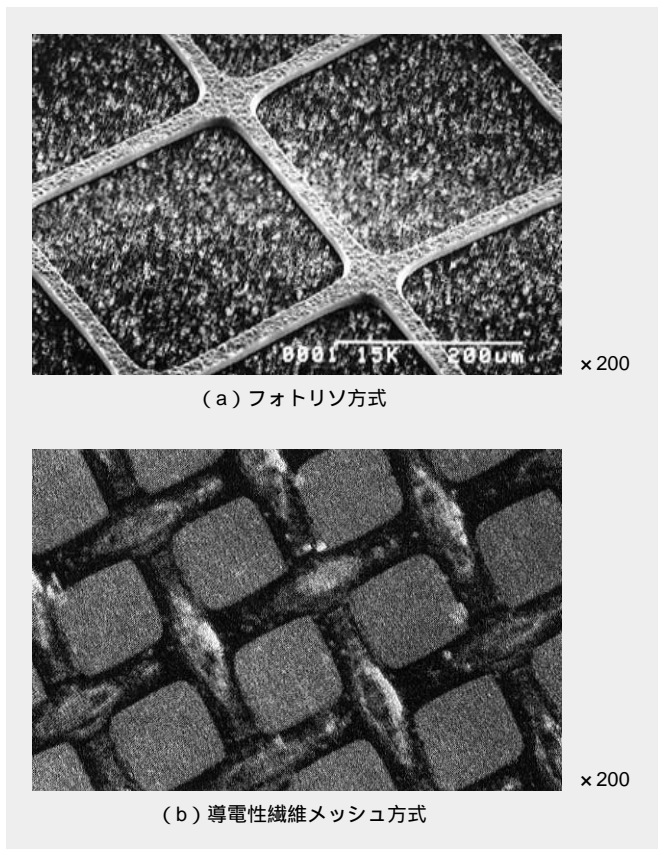


図16 メッシュ拡大写真 フォトリソ方式で作製した銅メッシュは、導電性繊維メッシュ方式より開口率が高い。

Fig. 16 Magnified photographs of mesh

The opening ratio of (a) copper mesh formed photolithographically was higher than that of (b) a conductive fiber mesh.

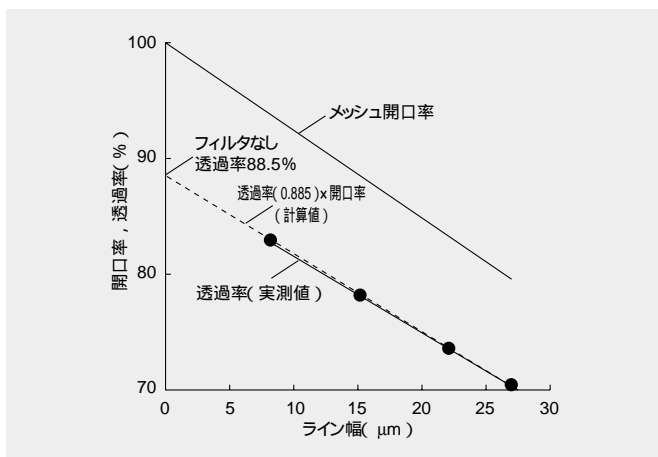


図17 ライン幅と透過率および開口率の関係 透過率の実測値は、シールドフィルムを貼り付けていないフィルタの透過率にメッシュの開口率を掛けた値によく一致する。

Fig. 17 Relationship between line width and transmittance, and between line width and opening ratio

The measured value of the transmittance of a filter with the film coincides well with the transmittance of a filter without the film multiplied by the opening ratio of the mesh.

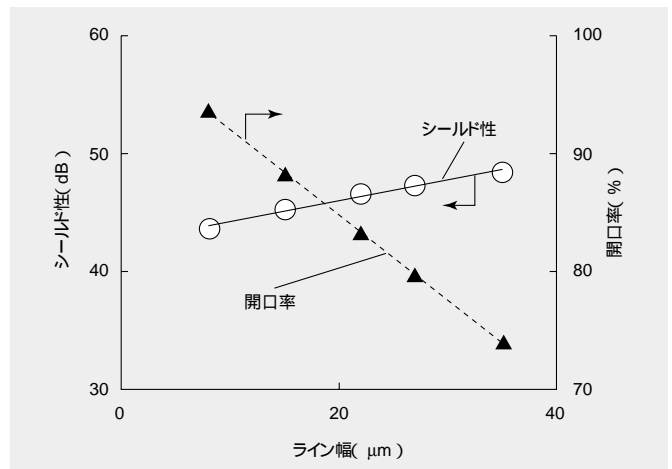


図18 ライン幅とシールド性および開口率の関係 ライン幅の微細化による開口率の向上は、シールド性の低下に比べて大きい。

Fig. 18 Relationship between line width, shielding effectiveness, and opening ratio

Narrowing the line width increased the opening ratio of the mesh with only a slight decrease in the shielding effectiveness.

## 参考文献

- 1) 御子柴：フラットパネルディスプレイ1997, 198-201 (1996)
- 2) 篠田：フラットパネルディスプレイ1999, 146-159 (1998)
- 3) 仲森：日経エレクトロニクス, 647, 87-104 (1995)
- 4) 大森：電子材料, 37, (12), 32 - 35 (1998)
- 5) 御子柴：フラットパネルディスプレイ最新技術, EDリサーチ社 (1996), 9-10
- 6) 村上：月刊LCD Intelligence, 8月号, 50-51 (1997)
- 7) 碓井, 外：フラットパネルディスプレイ1999, 160-166 (1998)
- 8) 中尾, 外：電子材料, 36, (12), 22-26 (1997)
- 9) 笠原：月刊FPD Intelligence, 6月号, 72-75 (1998)
- 10) 川名, 外：電子材料, 36, (12), 42-43 (1997)
- 11) 藤村：月刊LCD Intelligence, 8月号, 68-72 (1997)
- 12) 亀矢：月刊FPD Intelligence, 12月号, 50-51 (1998)
- 13) 刀原：月刊LCD Intelligence, 8月号, 73-74 (1997)
- 14) Namiki, et al., IDW97 Digest, 516 (1997)
- 15) 丹野, 外：日立化成テクニカルレポート, 30, (1), 21-24 (1998)
- 16) 勝谷：第19回PDP技術討論会予稿集, 45-52 (1998)
- 17) 勝谷, 外：電子材料, 37, (12), 85-89 (1998)
- 18) 井口：第19回PDP技術討論会予稿集, 27-35 (1998)
- 19) 亀矢：月刊FPD Intelligence, 8月号, 24-27 (1998)
- 20) 小栗：月刊LCD Intelligence, 8月号, 75-77 (1997)
- 21) 久宗：工業材料, 46, (7), 70-71 (1998)
- 22) 坂本：第21回PDP技術討論会予稿集 (1998)
- 23) 田井：第21回PDP技術討論会予稿集 (1998)
- 24) 佐藤, 外：日立化成テクニカルレポート, 32, (1), 25-28 (1999)
- 25) 塚越, 外：SHM会誌, 11, (3), 25-29 (1995)
- 26) 小林, 外：電子材料, 1998年6月号別冊, 52-55 (1998)
- 27) 上原, 外：電子材料, 36, (12), 50-53 (1997)
- 28) 登坂, 外：日立化成テクニカルレポート, 32, (1), 21-24 (1999)



# 半導体パッケージ用低弾性率ダイボンドフィルム

## Low-Modulus Die Bonding Adhesive Films for Semiconductor Packaging

島田 靖\* Yasushi Shimada 栗谷弘之\* Hiroyuki Kuriya 稲田禎一\* Teiichi Inada  
 富山健男\*\* Takeo Tomiyama 細川羊一\*\*\* Yōichi Hosokawa

BGAやCSPと呼ばれるエリアアレイ型パッケージは多ピン化や小型化、電気特性向上に有利であり、急速に普及している。しかし、熱応力に起因する信頼性低下の問題があり、応力緩和作用のあるパッケージ材料が求められていた。そこで、低弾性率ポリマーとエポキシ樹脂からなり、応力緩和、接着性、耐熱性、成形性に優れた低弾性率ダイボンドフィルムを開発した。さらに、CSPの一種である $\mu$ BGAへの適用を検討し、パッケージ組立工程における推奨貼り付け条件を提案した。このダイボンドフィルムを用いた $\mu$ BGAは、十分な接続信頼性、耐リフロー性、耐PCT性を示し、低弾性率ダイボンドフィルムが応力緩和機能に優れたパッケージ材料であることを確認した。

注： $\mu$ BGAは、米国Tessera社の登録商標である。

Because area array type packages, called "BGA" or "CSP", are compact and have high pin-counts and good electrical properties, they have rapidly become popular. However, they have poor reliability caused by thermal stress. Therefore, packaging materials with relaxed stress are needed. That is why we have developed a low-modulus die bonding adhesive film composed of low-modulus polymer and epoxy resin. This film shows good stress relaxation, adhesion, heat resistance, and flowability at attachment. After examining the adhesive film for  $\mu$ BGA<sup>®</sup>, which a type of CSP, we recommend conditions for attachment in the packaging assembly process. The  $\mu$ BGA with this adhesive film shows good connection reliability, reflow resistance, and PCT resistance. These properties prove that our low-modulus die bonding adhesive film is an effective packaging material for stress relaxation.

### 〔1〕 緒 言

近年、半導体パッケージの多ピン化や小型化、電気特性向上の要求に伴い、Ball Grid Array (BGA) やChip Size/Scale Package (CSP) などのエリアアレイ型パッケージが普及してきた<sup>1), 2)</sup>。これらの半導体パッケージは、リードフレームの代わりにインターポーザと呼ばれる配線基板および外部電極端子としてはんだボールを用いていることが特長である。しかし、半導体チップやインターポーザ、さらには実装するプリント配線板の熱膨張係数が異なるため、これらの間で発生する熱応力がインナリードの断線やはんだボールのクラックなどを発生させ、接続信頼性低下の原因となっている<sup>3), 4)</sup>。

図1に示すように従来のQuad Flat Package (QFP) やSmall Outline Package (SOP) ではリードの変形により熱応力を緩和している。しかし、BGA/CSPではパッケージの構造上このような熱応力緩和機構がなく、この問題を解決するための新しい半導体パッケージ材料が求められていた。以下、それにこたえるための材料開発およびその材料を適用した半導体パッケージ特性について報告する。

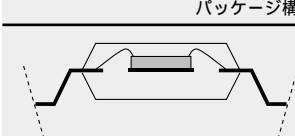
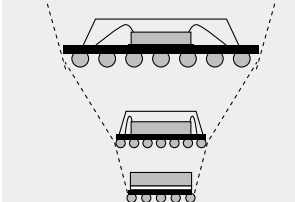
パッケージ構造	熱応力の緩和
 QFP, SOPなど	リードの変形
 BGA FBGA CSP	新規応力緩和材料の適用

図1 パッケージ構造と熱応力緩和効果 BGAやCSPでは、構造的に熱応力緩和が難しいため、新しい材料が求められる。

Fig. 1 Package structures and relaxation of thermal stress

New materials are desired for BGAs and CSPs, because their structures feature poor relaxation of thermal stress.

## 〔 2 〕 低弾性率ダイボンドフィルムの必要性と開発目標

BGA/CSPのような半導体パッケージにおいて、応力緩和が可能な部材としては、1) ダイボンド材料、2) インターポーザ、3) はんだボールが挙げられる。これらの中で、ダイボンド材料は広いレンジで物性の制御が可能であるため、最も効果的に応力を緩和できる部材であると考えられる。

半導体チップとインターポーザとの間に発生する熱応力は、ダイボンド材料を低弾性率化することにより緩和することができる。QFPでも大型チップのパッケージングには、低弾性率のダイボンド材料を用いることが主流となっている<sup>5), 6)</sup>。また、積極的に低弾性率材料を取り入れた新規な半導体パッケージも提案され、実用化されつつある<sup>7) - 12)</sup>。

ダイボンド材料の最適な弾性率は、半導体パッケージの仕様（インターポーザの種類、電極の接続形態、チップサイズなど）によって異なり、それぞれのアプリケーションに対応していかなければならない。本検討では従来の低弾性率ダイボンド材料を参考に、室温における貯蔵弾性率1,000MPa以下を暫定開発目標とした。また、インターポーザの回路面であってもダイボンディングが可能なように絶縁性を確保することにした。その他の項目については、半導体パッケージ用材料として必要な特性と信頼性を満足することを目標とした。

応力緩和機能はダイボンド材の膜厚にも依存する。この観点から、製品形態は厚み精度の確保に有利なフィルム状であることとした。またフィルム状とすることで、パッケージ組立工程における作業性の向上も図ることができる<sup>13)</sup>。

## 〔 3 〕 低弾性率ダイボンドフィルムの開発

低弾性率ダイボンドフィルムの開発コンセプトを図2に示す。低弾性率とフィルム化を満足させるためにはソフトセグメントを有した低弾性率ポリマーが有効であり、フロー性と絶縁信頼性を満足させるためには熱硬化性樹脂が有効である<sup>14), 15)</sup>。低弾性率ダイボンドフィルムではそれぞれの特長が必要であり、両立しやすい2成分系を採用した。

熱硬化性樹脂としては、封止材などの半導体パッケージ材料用途に実績のあるエポキシ樹脂を用いることにした。また当然ながら、低弾性率ポリマーやエポキシ樹脂には十分な耐熱性や接着性も求められる。これらの特性に留意しながら、低弾性率ポリマーおよびエポキシ樹脂を検討した。

まずエポキシ樹脂の組成を一定にし、アクリレート系、ブタジエン系、シロキサンのソフトセグメントを有する低弾性率ポリマーを用いてフィルムを作製した。低弾性率ポリマーが担う機能として重要な弾性率、接着強度および耐熱性について評価した結果を図3に示す。室温における貯蔵弾性率は、いずれのポリマーでも1,000Mpa以下であり目標を満足していた。しかし、接着性と耐熱性では大きな差がみられ、双方とも良好であったアクリレート系Bを低弾性率ポリマーとして選定した。

耐熱性の優劣の原因を把握するため、それぞれのフィルム硬化物の動的粘弾性を測定した。貯蔵弾性率の温度依存性を図4に示す。耐熱性が良好であったアクリレート系Bとブタジエン系Aは250℃以上の温度でも安定した貯蔵弾性率を有していた。これに対し、耐熱性が劣っていたフィルムでは高温での貯蔵弾性率が1MPa以下となり、高温時の凝集力の低下が膨れやはがれを発生させたと考える。

次に、低弾性率ポリマーをアクリレート系Bとし、エポキシ樹脂の組成を検討した。エポキシ樹脂の硬化剤は、硬化物

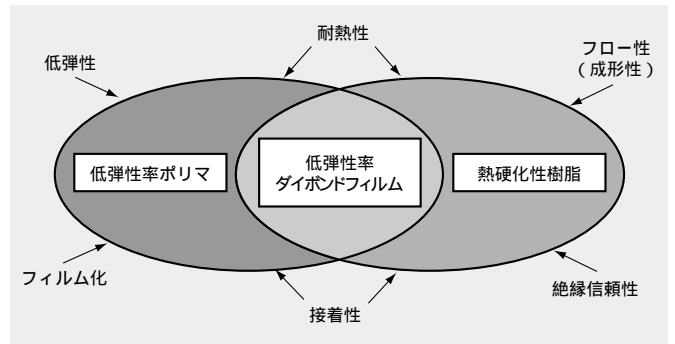


図2 低弾性率ダイボンドフィルムの開発コンセプト 要求特性を満足させるために、低弾性率ポリマーと熱硬化性樹脂の2成分系とした。

Fig. 2 Concept of low-modulus die bonding adhesive film development  
Because the low-modulus die bonding adhesive film must satisfy many requirements, it is composed of two components, low-modulus polymer and thermosetting resin.

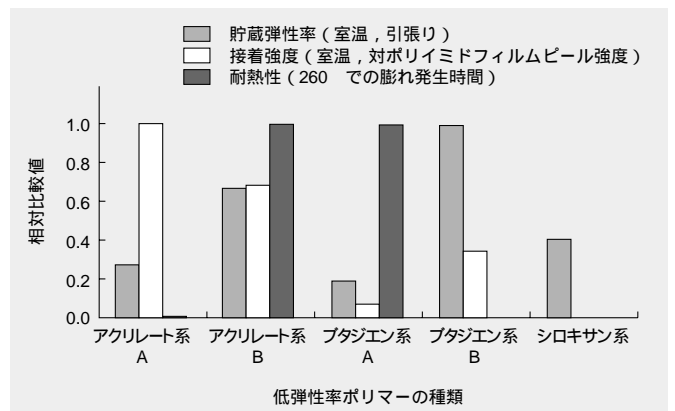


図3 低弾性率ポリマーの異なるダイボンドフィルムの特性評価結果 アクリレート系Bのポリマーを用いたダイボンドフィルムが接着強度と耐熱性に優れている。

Fig. 3 Comparison of adhesive films containing different low-modulus polymers  
The adhesive film containing acrylate-type B polymer shows good adhesive strength and excellent heat resistance.

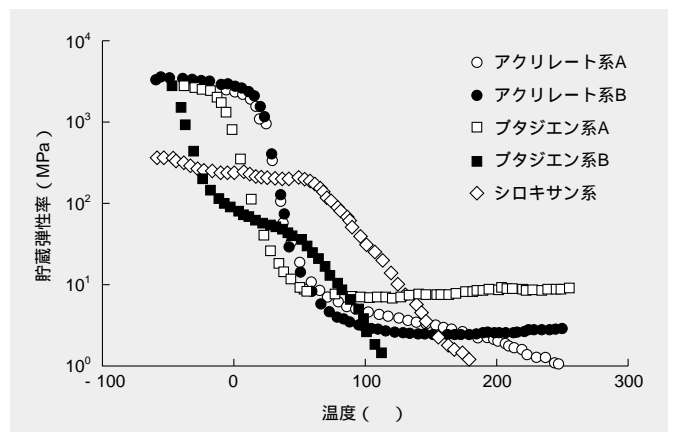


図4 ポリマーの異なるダイボンドフィルムの貯蔵弾性率の温度依存性 耐熱性に劣っていたダイボンドフィルムは、高温領域での貯蔵弾性率が低下している。

Fig. 4 Stored elastic modulus of adhesive films containing different polymers versus temperature  
The adhesive films showing poor heat resistance show reduced stored elastic modulus at high temperature.

表1 検討したエポキシ樹脂組成の仕様 フェノール硬化系のエポキシ樹脂組成を用い、架橋状態の異なるものについて評価検討した。

Table 1 Specifications of epoxy resins in this experiment

Phenolic-cured epoxy resins were used. They have different cross-linking densities.

項目	エポキシA	エポキシB	エポキシC	エポキシD
エポキシ樹脂	2官能 + 多官能	2官能	2官能 + 多官能	多官能
硬化剤 (フェノール)	2官能	多官能	多官能	多官能
架橋密度	0.3	0.7	1.0	1.7
150 溶融粘度	0.1	0.3	1.0	10.0

注：架橋密度，溶融粘度は，エポキシCに対する相対値

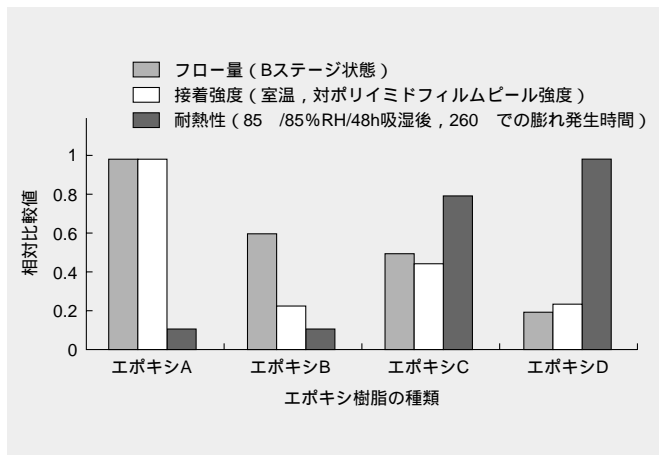


図5 エポキシ樹脂組成の異なるダイボンドフィルムの特性評価結果 2官能樹脂が多いとフロー性に優れ，多官能樹脂が多いと耐熱性に優れる。併用系であるエポキシCが最も特性のバランスがよい。

Fig. 5 Comparison of adhesive films containing different epoxy resins

Adhesive films containing a lot of two-functional resin show good flowability, and films containing a lot of multifunctional resin show good heat resistance. Epoxy C shows a good balance between them.

の耐熱性が良いフェノール樹脂を用いた。表1にそのエポキシ樹脂組成の仕様を示す。2官能樹脂と多官能樹脂を組み合わせ、4種類の架橋密度の異なるエポキシ樹脂を評価した。熱硬化性樹脂が担う機能として重要なBステージのフロー量，接着強度，耐熱性について評価した結果を図5に示す。

フロー性は溶融粘度の低いエポキシAが良好で，耐熱性は架橋密度の高いエポキシDが良好となり，それぞれの特性が相反する関係であった。フロー性と耐熱性はともにダイボンドフィルムには必須であるため，両方の特性のバランスが良いエポキシCを選択した。

以上のことから，低弾性率ポリマーとしてアクリレート系B，エポキシ樹脂組成としてエポキシCを基本成分とする低弾性率ダイボンドフィルムを開発した。その特性を表2，図6および図7に示す。

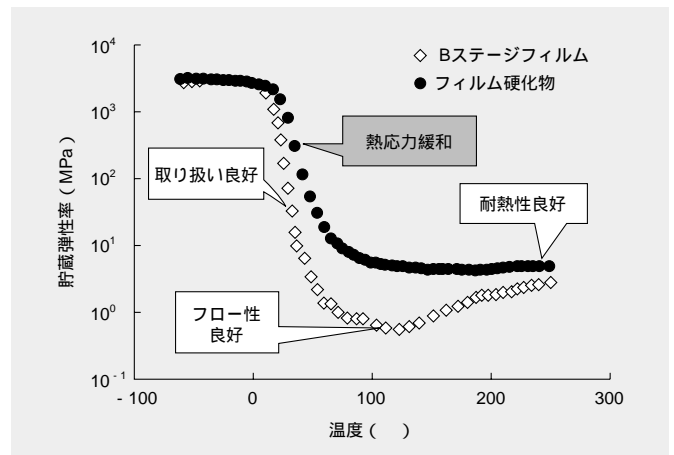


図6 開発フィルムの貯蔵弾性率温度依存性 フィルム硬化物の室温での貯蔵弾性率は，開発目標 (<1,000MPa) を満足している。さらに高温時の貯蔵弾性率が安定しているため，耐熱性に優れる。また，Bステージフィルムは室温で取り扱いやすく，加熱時に貯蔵弾性率が急激に低下するためフロー性に優れる。

Fig. 6 Stored elastic modulus of the newly developed die bonding adhesive film versus temperature

The cured film satisfies the goal for the stored elastic modulus, which is to be under 1,000MPa. This film shows good heat resistance, since the stored elastic modulus of cured film is stable at high temperature.

B-stage film shows good handling at room temperature. And the modulus falls rapidly at high temperature, so the film features good flowability.

表2 開発した低弾性率ダイボンドフィルムの諸特性 開発した低弾性率ダイボンドフィルムは，半導体パッケージ材料として優れた特性を示す。

Table 2 Properties of the newly developed low-modulus die bonding adhesive film

The newly developed low-modulus die bonding adhesive film shows good properties for semiconductor packaging.

項目	開発フィルム	測定条件など
ガラス転移温度 (Tg) (°C)	164	TMA引張法
線膨張係数	< Tg (ppm/K)	110
	> Tg (ppm/K)	170
熱分解温度 (°C)	335	TG/DTA法，5%重量減少温度
吸湿率	常圧 (%)	0.5
	PCT (%)	0.8
接着強度 (N/m)	1,100	ポリイミドフィルムとの室温ピール強度

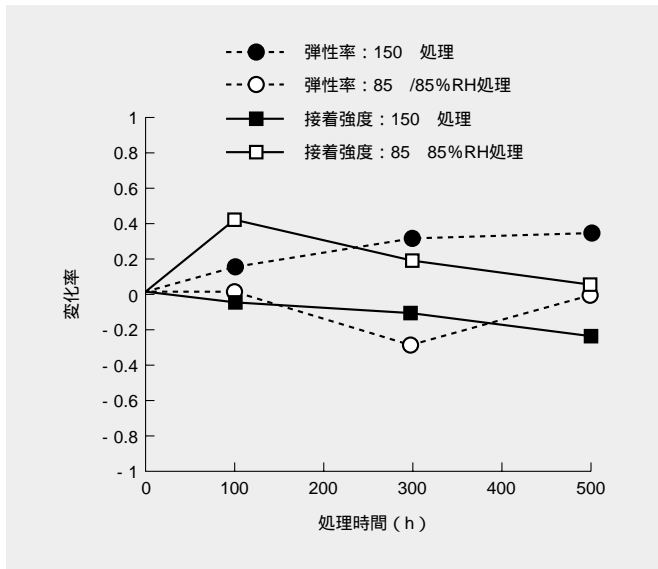


図7 開発フィルムの熱劣化特性 開発フィルムは、高温放置処理した後も弾性率や接着強度が安定している。

Fig. 7 Properties of the newly developed die bonding adhesive film after high-temperature treatment

The die bonding adhesive film shows good stability of elastic modulus and adhesive strength after high-temperature treatment.

開発フィルムは、硬化物の室温での弾性率が開発目標を満足し、高温時の弾性率が安定しているため耐熱性に優れている。Bステージにおける室温での弾性率は、加工時のクラックや過度の粘性（タック性）を生じない範囲であり、取り扱い性が良好であることを示している。また、その他の特性も熱分解温度を含めて半導体パッケージ材料として問題のないレベルであった。

図8に開発フィルムの表面をアルゴンスパッタリングし、走査型電子顕微鏡でそのモルホロジを観察した結果を示す。低弾性率ポリマーとエポキシ樹脂が相分離して海島構造となり、これによって低弾性率と耐熱性を両立していると考えられる。

#### 〔4〕 低弾性率ダイボンドフィルムのμBGAへの適用

米国のTessera社が考案したμBGAはCSPの一種であり、半導体チップをインターポザに「エラストマ」を介して接着し、S字状のリードで接続した構造である。エラストマおよびS字リードの変形により、熱応力を緩和できる点に特長がある<sup>7)~9), 12)</sup>。開発した低弾性率ダイボンドフィルムをμBGAのエラストマへ適用した場合の、組立作業性およびパッケージ信頼性について以下に述べる。

検討に用いたμBGAの構造と仕様を図9および表3に、組立工程を図10に示す。ここでは開発フィルムを接着剤層としてポリイミドフィルムの両面にラミネートした3層構造の接着フィルムをエラストマとして用いた。

##### 4.1 貼り付けおよびチップマウント性

フィルム状のエラストマは打ち抜き・熱圧着でインターポザのTABテープへ貼り付けが可能のため、厚み精度や量産性に優れている。しかしエラストマのフロー量が不十分な場合はTABテープの配線層を埋め込めずにボイドが残り、信頼性低下の原因となる。またフロー量が過剰の場合はリード部まで流れ出し、リードボンディングに不具合を生じる。そこ

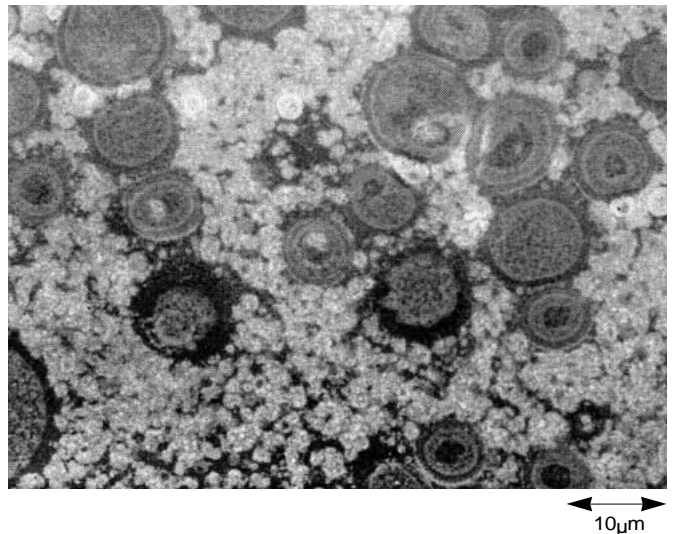


図8 開発フィルムのモルホロジ 開発フィルムは、非常に特徴のある相分離構造をしており、低弾性率と高耐熱性を両立させている。（撮影：筑波開発研究所分析センタ）

Fig. 8 Morphology of the newly developed die bonding adhesive film

The die bonding adhesive film has a very characteristic phase-separated structure. This structure shows the reason for low elastic modulus and good heat resistance. (Photograph : Tsukuba Research Laboratory Analytical Sciences Center)

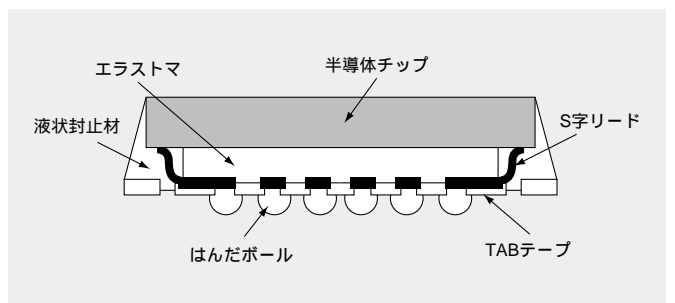


図9 検討に用いたμBGAの構造 μBGAでは熱応力をエラストマとS字形のリードの採用で効果的に緩和できる。

Fig. 9 Structure of μBGA used in this study

μBGA effectively releases the thermal stress by using an elastomer and “S”-shaped bonding ribbons.

表3 検討したμBGAの仕様 ポリイミドフィルムの両面に低弾性率ダイボンドフィルムを積層した3層構造のエラストマを用いた。

Table 3 Specifications of μBGA

Three-layered elastomer film, whose structure is polyimide film with double-sided low-modulus adhesive film, was used in this study.

項目	仕様	内容
パッケージ	ピン数 チップサイズ 封止領域	48ピン 4.5mm x 7.5mm チップパッド部 (2辺)
エラストマ	フィルム状 (3層構造)	75μm/25μm/75μm (低弾性率ダイボンドフィルム /ポリイミドフィルム /低弾性率ダイボンドフィルム)
TABテープ	サーキットインタタイプ	配線層厚18μm

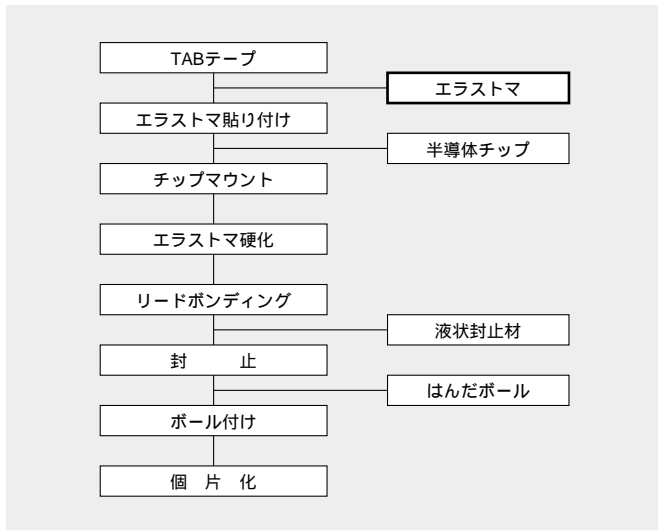


図10 μBGAの組立工程 フィルム状エラストマは打ち抜き、熱圧着でTABテープへ貼り付けできる。

Fig. 10 Manufacturing process of μBGA

Elastomer film can be attached to TAB tape using a punch-and-press process.

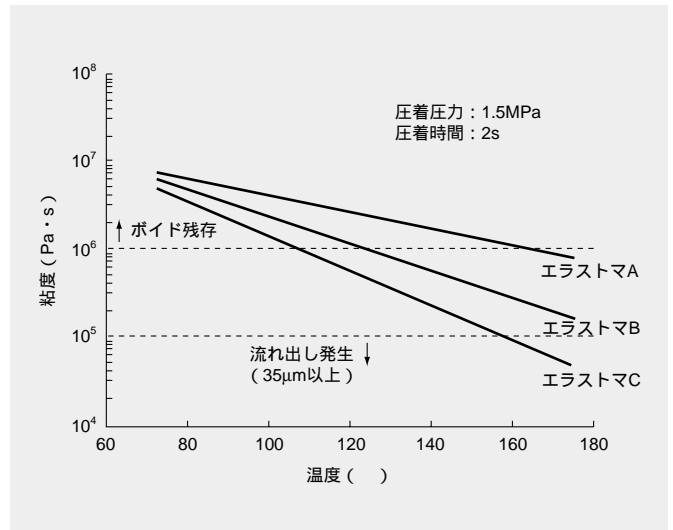


図11 エラストマの粘度温度依存性と貼り付け性 エラストマの粘度が  $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の範囲で良好な貼り付け性を示す。

Fig. 11 Temperature dependence of elastomer melt viscosity and its suitable range

Elastomer melt viscosity  $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  is successfully attached to TAB tape.

で、TABテープへの貼り付け工程とチップマウント工程における最適なフロー性および熱圧着条件を検討した。なお、ここではフロー性の指標として粘度を用いた。

まず粘度の適性範囲を求めるため、Bステージ状態の架橋度の異なったエラストマA～Cを用い、各温度での粘度と貼り付け性の関係を調べた。結果を図11に示す。粘度が  $10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  以上の場合にはボイドが残り、 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下では流れ出しが過剰になり、それぞれ貼り付け性に問題を生じた。そこで、広い温度範囲で  $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の粘度範囲を示すエラストマBにつ

いて、ボイドおよび流れ出しがなく圧着できる温度および圧力条件を調べた。その結果を図12に示す。

エラストマ貼り付けおよびチップマウントともに、比較的低温（180℃以下）かつ低圧（2.5MPa以下）の条件下でボイドおよび流れ出しのない圧着が可能であった。チップマウント工程の圧着時間は量産性の点からなるべく短時間であることが要求されている。これに対しては、TABテープ側と半導体チップ側の両面を同時加熱することにより、1秒でチップマウント可能であることを確認した。

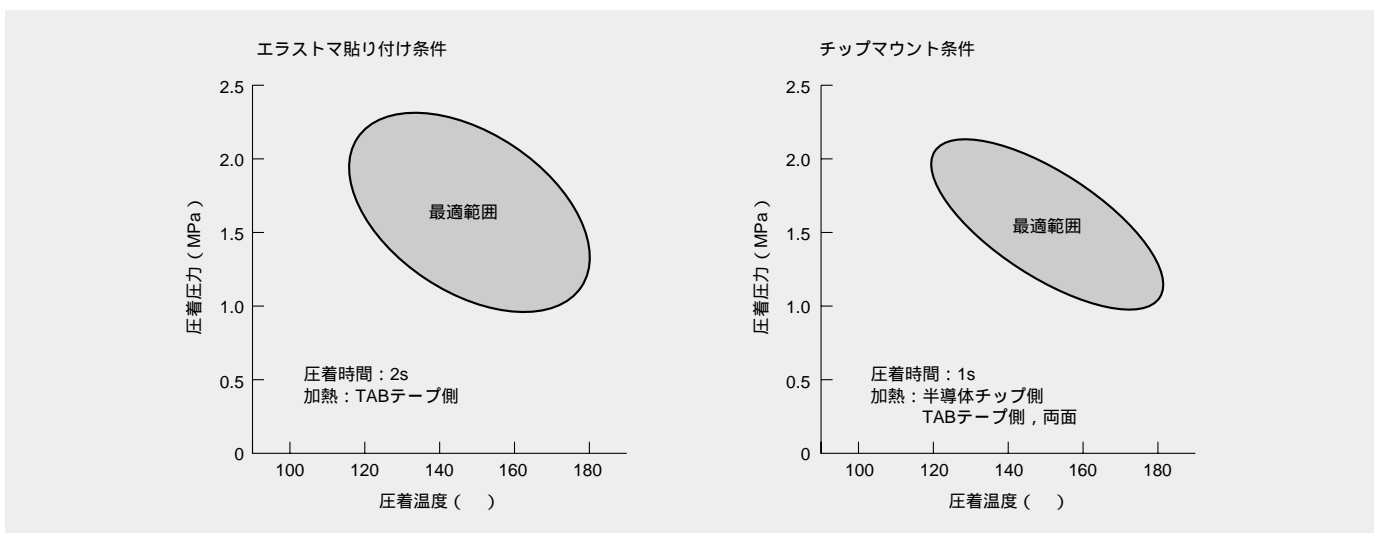


図12 エラストマの貼り付けおよびチップマウント条件 圧着温度および圧力の推奨範囲を網掛けで示す。

Fig. 12 Elastomer attaching and chip mounting conditions

The shaded regions show the recommended temperature and pressure.

## 4.2 パッケージ信頼性

低弾性率ダイボンドフィルムの技術をベースに開発したCSPエラストマHS-X21および難燃化タイプであるHS-X22の諸特性を表4に、またこれらのエラストマを用いたμBGAの信頼性を表5に示す。ここでは、封止材に当社無溶剤系液状封止材CEL-C-7000シリーズを用いた。

耐温度サイクル性は、いずれのエラストマとも1,000サイクルまではんだボール部やリード接合部の断線不良がなく、本エラストマの応力緩和効果を確認することができた。耐リフロー性はHS-X21がJEDECレベル2、HS-X22がレベル1である。これらのエラストマが良好な耐リフロー性を示す理由は、リフロー温度での弾性率が安定していることと、接着力が強く吸湿率が低いことである。また、いずれのエラストマともPCT処理168時間後で接続抵抗値の変化や断線がなく、耐湿信頼性も良好であった。

以上のように、本エラストマを適用したμBGAの信頼性は、汎用パッケージと同等レベルであることを確認した。

## 〔5〕 結 言

アクリレートソフトセグメントとする低弾性率ポリマーとエポキシ樹脂を基本成分とした低弾性率ダイボンドフィルムを開発した。各成分の相乗効果により、硬化前のBステージ状態ではフィルム形成能と貼り付け性のバランスがよく、一方最終硬化物は低弾性率で耐熱性、接着性に優れた材料である。さらに、この低弾性率ダイボンドフィルムをμBGAのエラストマに適用した場合の組立作業性および信頼性を検討し、応力緩和作用による優れた接続信頼性を確認した。

今後は、さらに厳しい要求特性に向けて改良を重ね、チップサイズの大型化への対応や、ほかの半導体パッケージへの展開も図っていく予定である。

最後に本ダイボンドフィルムの開発にあたり、特に信頼性評価面でご指導いただいた日立製作所半導体グループに深く感謝いたします。

表4 CSPエラストマHS-X21, HS-X22の諸特性 HS-X21, HS-X22ともに室温で低弾性率 (< 1,000MPa), 高温で2MPa以上の安定した弾性率を示す。また、HS-X22は、接着強度が高く吸湿率が低い。

Table 4 Properties of CSP elastomer, HS-X21 and HS-X22

HS-X21 and HS-X22 show low elastic modulus, which is to be under 1,000 MPa at room temperature, and stable elastic modulus at high temperature. HS-X22 shows higher adhesive strength and lower water absorption.

項目	単位	CSPエラストマ	
		HS-X21	HS-X22
貯蔵弾性率	30	410	960
	150	2.4	2.5
	250	2.8	2.4
接着強度*	未吸湿	1.4	1.8
	吸湿後**	1.7	1.8
吸湿率**	%	0.5	0.4
難燃性	UL-94		VTM-0

注：\* チップ/エラストマ/ポリイミドフィルムからなるサンプルのチップ引きはがし強度(測定温度：250)

\*\* 85 /85%RH/168h

表5 CSPエラストマを適用したμBGAの信頼性評価結果 HS-X21およびHS-X22を用いたμBGAは1,000サイクル以上と優れた接続信頼性を示す。耐PCT性も168時間以上と良好である。また、HS-X22は接着強度が高く、吸湿率が低いため、耐リフロー性がレベル1である。

Table 5 Reliability of μBGA fabricated with CSP elastomer

μBGAs fabricated with HS-X21 or HS-X22 shows good connection reliability because there were no failures after 1,000 cycles. Pressure cooker test results were good after 168 hours of treatment. HS-X22 shows JEDEC level 1 because of higher adhesive strength and lower water absorption.

項目	単位	CSPエラストマ	
		HS-X21	HS-X22
耐温度サイクル性*	cycles	> 1,000	> 1,000
耐リフロー性**	JEDEC規格	レベル2	レベル1
耐PCT性***	h	> 168	> 168

注：\* FR-4基板実装後 - 55 ~ +125

\*\* レベル2：85 /60%RH/168H IRリフロー

レベル1：85 /85%RH/168H IRリフロー

IRリフロー：240 /10s×3

\*\*\* 121 /100%RH 抵抗値の変化

## 参考文献

- 1) T. Niden : Organic Microelectronic Packages : Challenges for a PCB Manufacture, Circuit World , 21 , 1 , 18-27 ( 1994 )
- 2) 本多 : CSP開発の現状と課題, 回路実装学会誌 , 11 , 2 , 77-82 ( 1996 )
- 3) 藤田 : チップサイズパッケージCSPがユーザの手元に, 日経エレクトロニクス, 626 , 79-86 ( 1995 )
- 4) 荻本 : テープタイプBGA/CSP技術, 回路実装学会誌 , 12 , 3 , 139-143 ( 1997 )
- 5) 大塚, 外 : “ 半導体パッケージング工学 ”, 材料が構造として使われるときの力学, 日経BP社 ( 1997 ), P. 249-296
- 6) 村上, 外 : パッケージ技術, 日立評論, 69 , 607-611 ( 1987 )
- 7) Z. Kovac : Fine Pitch Wire Bonding for μBGA Packages , Packages Proc. of the ISHM Conf, 468-472 ( 1994 )
- 8) J. Fjelstad et al. : μBGA Packaging Technology for Integrated Circuits, Proc. Tech. Program Natl. Electron. Packag. Prod. Conf, 221-227 ( 1995 )
- 9) 安生, 外 : テープBGAタイプCSPの開発, 信学技報, 96 , 416 , 160-167 ( 1996 )
- 10) M. Karnezos et al. : Flex Tape Ball Grid Array, Proc. of 46th ECTC Conf., 1271-1277 ( 1996 )
- 11) R. Schueller et al. : Design of a Low-cost Wire Bond Tape Ball Grid Array Package, Circuit World, 22 , 3 , 10-15 ( 1996 )
- 12) Y. Akiyama et al. : Chip Scale Packaging for Memory Devices , Proc. of 48th ECTC Conf., 447-481 ( 1998 )
- 13) S. Takeda et al. : A Novel Die Bonding Adhesive-Silver Filled Film, Proc. of 47th ECTC Conf., 518-524 ( 1997 )
- 14) 野村, 外 : 日立化成テクニカルレポート, 23 , 19-22 ( 1994 )
- 15) 鈴木, 外 : 日立化成テクニカルレポート, 19 , 23-28 ( 1992 )

# 高密度配線板用感光性フィルム

## Photosensitive Dry Film for High-Density Printed Wiring Boards

南 好隆\* Yoshitaka Minami 木村伯世\* Noriyo Kimura 小澤恭子\* Kyôko Ozawa  
田中庸司\* Youji Tanaka 石川 力\* Chikara Ishikawa 進藤正則\* Masanori Shindou

電子機器の小型化，高速処理化に伴い，プリント配線板の回路の高密度化が急速に進んでいる。特にP-BGA (Plastic-Ball Grid Array)，CSP (Chip Size Package) に代表される半導体パッケージ用プリント配線板はよりいっそうの高密度化<sup>1)</sup>が進み，ピッチ50 $\mu\text{m}$ 以下の回路が実用化されようとしている。

これに対応し当社では，柔軟なベースフィルムと平滑な保護フィルムを使用したHi-RC (Hitachi Fine Resolution & High Conformability System) 用感光性フィルム<sup>2)</sup> RC-1030 (日立化成テクニカルレポート第31号 (1998.7) にて紹介) の薄膜化とエッチング後の解像性について検討をした結果，レジストの膜厚と同等まで高密度化が可能であることをシミュレートした。製品化したRC-1010 (7 $\mu\text{m}$ のレジスト膜厚) は優れたウェーブ追従性 (9 $\mu\text{m}$ ) とエッチング後の解像度 (10 $\mu\text{m}$ ) を有するばかりでなく，従来の薄膜感光性フィルムの問題点であったラミネート後のボイドがないことを確認した。本報では各種膜厚に関して，最適な樹脂設計を行い開発した感光性フィルム RC-1000シリーズの特性を紹介する。これらはビルドアップ基板やCSP基板の回路形成時の歩留まり向上に有用と考える。

Recently, the circuit density of PWBs has become finer as electronic devices become smaller and faster. In particular, those for semiconductor packages such as BGA and CSP are getting finer. And PWBs with circuit pitches of less than 50 $\mu\text{m}$  are now on the market.

We have found that the resolution after etching with thinner Hi-RC photosensitive dry films (Hitachi Chemical Technical Report No:31), which consist of soft base film, photosensitive layer, and flat protective film, can reach almost the same value as its resist thickness. The properties of RC-1010 (7 $\mu\text{m}$  resist thickness) not only show good conformability (9 $\mu\text{m}$ ) to the surface wave on substrates and resolution (10 $\mu\text{m}$ ) but is free of voids after lamination, which is a big problem with common dry films of the same thickness. In this report, we will introduce various properties of the RC-1000 series which have been designed into the optimum molecular structure for each resist thickness. RC-1000 films are useful photosensitive dry films to improve production yields in primary imaging for sequential build-up PWB and CSP.

### 〔1〕 緒 言

半導体の高集積化により，P-BGA，CSPが実用化されている。この半導体パッケージ用基板の回路は100 $\mu\text{m}$ ピッチが実用化され，50 $\mu\text{m}$ ピッチが実用段階にある (図1)。MPU (Microprocessor Units) に用いられている半導体パッケージ基板はビルドアップ基板を用いて，セミアディティブ工法が採用されている。また，CSPには多量の工法が提案されているが，最も安価な工法としてはエッチング工法があげられる。これら半導体パッケージ用基板の課題の一つは回路形成時の歩留まりの向上であり，回路形成用レジストは優れた解像度と追従性が必要である。これらの回路形成用レジスト材料には，液状レジスト，EDレジスト (Electro Deposit Resists) など<sup>3)</sup>が紹介されているが，取り扱いおよび管理の容易さ，めっき工法に必要な均一膜厚性，装置設置スペースが小さいなどの利点から感光性フィルムの使用が進められている。従来の感光性フィルムの歩留まり低下の原因は，基材表面への追従性不足，ベースフィルム厚み分の光散乱による解像度低下などである。これらの問題を解決した感光性フィルムとして，

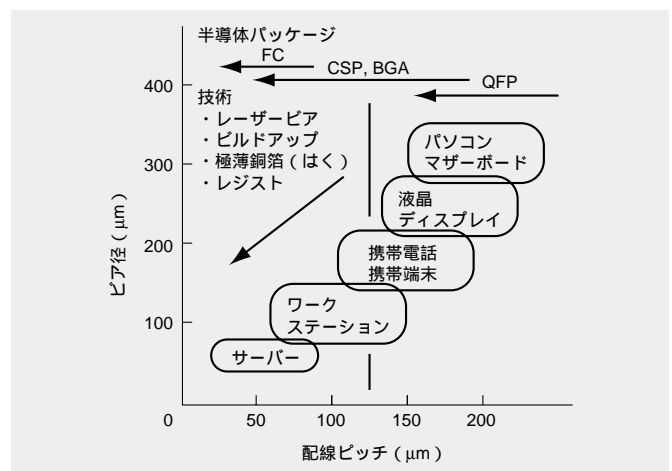


図1 電子機器・パッケージの配線設計 配線ピッチの高密度化は半導体パッケージ用基板が先行する。

Fig. 1 Circuits design of electronic devices and packages

Pitches of electronic circuits will be driven finer by plastic boards for semiconductor packages.

\*当社 感光性フィルム事業部 感光性フィルム開発グループ

ベースフィルムを柔軟化・薄膜化したHi-RCシステム用感光性フィルムを開発した(日立化成テクニカルレポート第31号)。エッチング後の解像度向上のため、薄膜化を検討し、感光層厚み7μmまでのフィルムをラインアップした。これらの開発経緯と特性を紹介する。

## 〔2〕 Hi-RCシステム用薄膜感光性フィルム

### 2.1 レジスト膜厚の薄膜化の利点

レジストの薄膜化の利点として、エッチング後の解像度の向上がある。エッチング工法において、スペース幅が50μmより細くなると急激にエッチング速度が低下する現象がみられるが、これはレジストのスペースが狭い部分では、エッチング液の圧力が伝わらず、液の置換が遅くなるためと推定される。そのため、レジスト膜厚がエッチング速度に影響すると考えられる。図2にレジスト膜厚と現像後の解像度およびエッチング後(銅厚6μm:エッチング時間は最少エッチング時間(回路のない基材上の銅がエッチングできる最少時間)の1.7倍)の解像度を測定した結果を示す。また、実際のエッチング後の形状を図3に示す。レジストの膜厚が薄くなるに従いエッチング後の解像度が現像後の解像度に近づき、レジスト厚5μmでほぼ一致した。そこで本現象のシミュレーションを試みた。

基本式はNavier-Stokesの式(1)<sup>4)</sup>を利用している流体ソフトを用いた。

$$D / Dt = - P + \mu \nabla^2 + g \dots\dots\dots (1)$$

D : 液の密度

t : 時間

v : 速度

g : 重力の加速度

μ : 液の粘度

P : 圧力

本ソフトを用いてレジスト厚10μmと20μmの10μmスペース部における液の圧力ベクトルをシミュレートしたのでその結果を図4に示す。

まず、流体ベクトルが基材に垂直な部分では液の回転がなく、深さ10μm程度で流速がほぼ0になる。流体ベクトルが基材に対して斜めである場合は液が回転し、流速はレジスト上

部から20μmで0になる。これより底の液は自然拡散となり、その結果、底の液はエッチング速度が低下すると考えられる。本シミュレーションでは回路の設計とエッチングのスプレー揺動を考慮に入れていないので、実際にはエッチングのばらつきが発生することが推定され、そのため、ファインパターンのエッチングにはレジスト厚が薄い方が有効である。

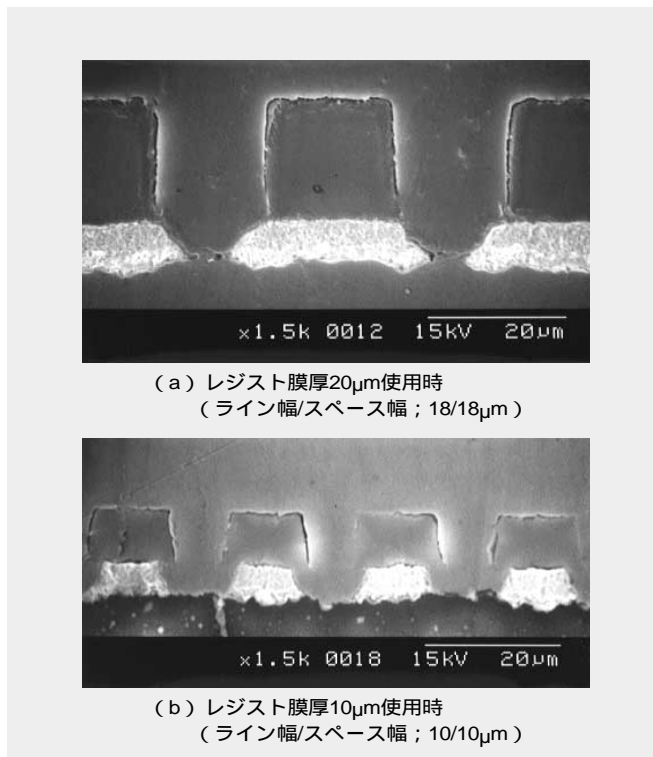


図3 エッチング後の断面形状 膜厚10μmのレジストを用いた場合、エッチング工法で10μmスペースを形成できる。銅厚:7μm, ST=15/41, ME×1.7

Fig. 3 Cross sections of circuits after etching The use of 10μm thick resist enables 10μm space widths to be formed by etching.

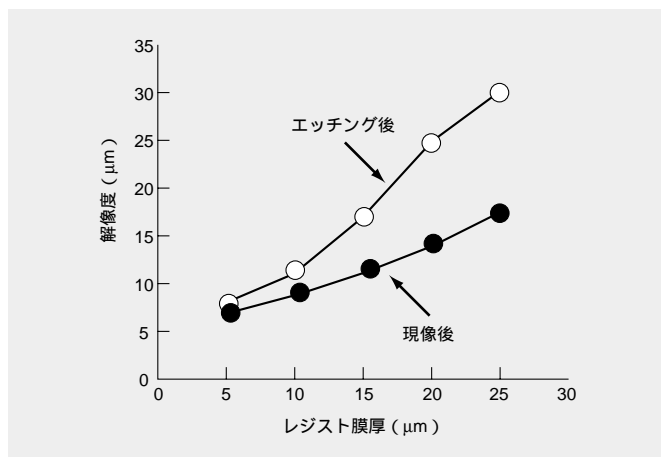


図2 レジスト膜厚と現像後およびエッチング後の解像度 レジストの膜厚が薄くなるに従い、エッチング後の解像度は現像後の解像度に近づく。

Fig. 2 Relationship between resist thickness and resolutions after etching and developing

As the resist thickness decreases, the resolution after etching will approach that after developing.

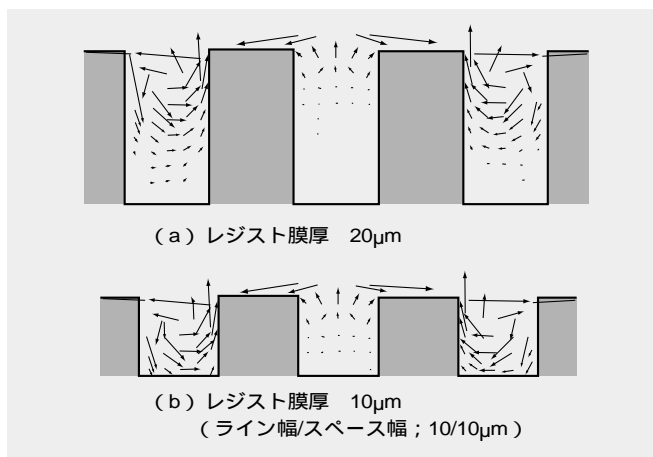


図4 エッチングシミュレーション エッチング液の流速はアスペクト比が1以上の部分からほぼ0になる。

Fig. 4 Etching simulation The flowing speed of etching solution is almost zero when aspect ratio is more than 1 (resist thickness divided by space).



## 2.2 Hi-RC用フィルム薄膜品のウェーブ追従性

感光性フィルムはラミネータの熱ロールにより基材に積層するために基材の凹み部に気泡が残留する現象を発生させやすく<sup>5)</sup>、これは感光層のレジスト厚が薄いほど顕著になる。Hi-RCシステム用感光性フィルムはポリエチレンテレフタレートを変性した柔軟なベースフィルムを使用しているため、基材のなだらかな凹凸への追従性（ウェーブ追従性）に優れる。レジスト厚とウェーブ追従性の関係を図5に示す。評価基板は内層回路厚み35 $\mu\text{m}$ 、絶縁層厚75 $\mu\text{m}$ で内層回路のパターンを変化させることにより各種ウェーブを作成した。最も凹凸の大きい部分の表面粗さを測定した例を図6に示す。

Hi-RCシステム用感光性フィルムのウェーブ追従性はレジスト膜厚が7 $\mu\text{m}$ で10 $\mu\text{m}$ の値を示し、従来品に比べ優れている。ビルドアップ基板のウェーブは内層回路密度が高く均一な所では1 $\mu\text{m}$ 以下で、比較的フラットであるが、内層にシールド層を有する場合に多く見られる部分的な円形状の空隙は3から5 $\mu\text{m}$ の凹みとなることがある。したがってこれらの凹みに追従できるHi-RCシステム用感光性フィルムを用いることにより回路設計自由度が格段に向上すると考えられる。

## 2.3 高歩留まりのための保護フィルム設計

感光性フィルムに用いられている保護フィルムは感光性フィルムを基材に積層する際にはがして使用するもので、その片方の面は基材に接する面となり、そのため、この保護フィルムの平滑度は基材に接するレジスト層の平滑度となる。従来の保護フィルムはポリエチレンを溶融押し出し成型によりフィルム化したもので、完全に平滑とはいえない。従来の感光性フィルムの構成で15 $\mu\text{m}$ 厚以下のレジストを平滑なFPC表面に積層すると図7に示す円形状の気泡（以下、マイクロポイドという）が観察される。これは保護フィルムの微小な突起が原因であると考え、Hi-RC用感光性フィルムの保護フィルムはこれら突起が非常に少ない材質を使用している。この効果をレジスト厚とマイクロポイドの発生率の関係として図8に示す。

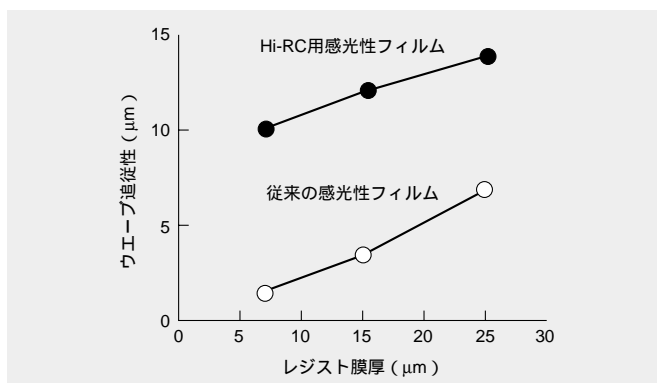


図5 Hi-RC用感光性フィルムのレジスト膜厚とウェーブ追従性 Hi-RC用感光性フィルムは従来品よりウェーブ追従性が優れている。

Fig. 5 Relationship between resist thickness and conformability Conformabilities of Hi-RC dry films were better than those of common dry films.

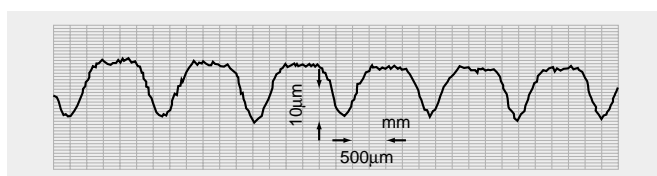


図6 ウェーブ追従性評価基板の表面粗さ

Fig. 6 Surface roughness of substrate for the wave conformability test

Hi-RC用感光性フィルムは薄膜でもマイクロポイドの発生が非常に少なく、歩留まりが向上する。

## 2.4 高解像度レジストの樹脂設計

感光性フィルムの現像時間は膜厚にほぼ比例して短くなる。一方、レジスト現像時の基板上的の現像液は高濃度のレジストを含んでいるため、未露光部の除去後、この現像液を基材上から除去し、さらにリンス水洗が必要である。この必要時間は基板の面積やスプレーの形状などに依存し、レジスト膜厚には依存しない。そのため、露光部のレジスト像ができてからリンス水洗までの時間が相対的に長くなる（オーバー現像という）。オーバー現像になるとカルボキシルイオンの増加により、水分を吸収、膨潤し、レジストの接着力が低下する。表1に感光

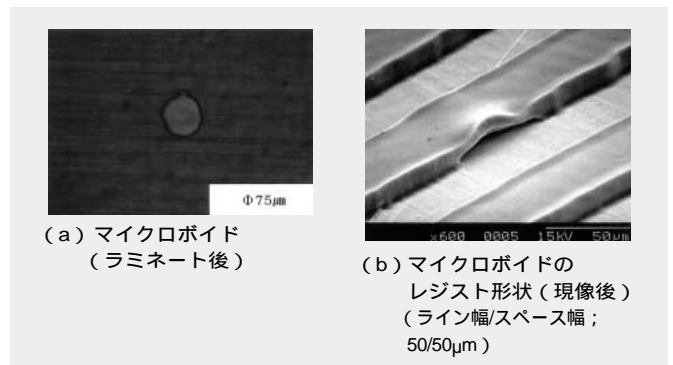


図7 マイクロポイドと現像後のレジスト形状 マイクロポイドは回路欠損となる。

Fig. 7 Shape of microvoids and resist Microvoids cause chip and open circuit.

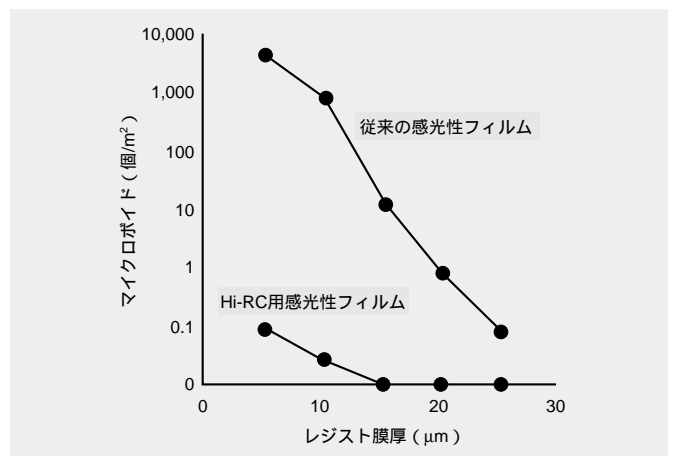


図8 レジスト膜厚とマイクロポイドの関係 Hi-RC用感光性フィルムは薄膜でもマイクロポイドの発生数が少ない。

Fig. 8 Relationship between microvoids and resist thickness Hi-RC dry film resists can minimize microvoids in even when film thickness is very thin.

表1 感光性フィルムのレジスト成分

Table 1 Dry film photoresist ingredients

区分	成分	使用量 (wt%)
バインダーポリマー	カルボキシル基含有アクリルポリマー	60
光重合性モノマー	2重結合含有アクリレートモノマー	36
光増感剤	ベンゾフェノン系化合物	3
光発色剤	ロイコ染料	1
その他	水溶性アゾ染料など	微量

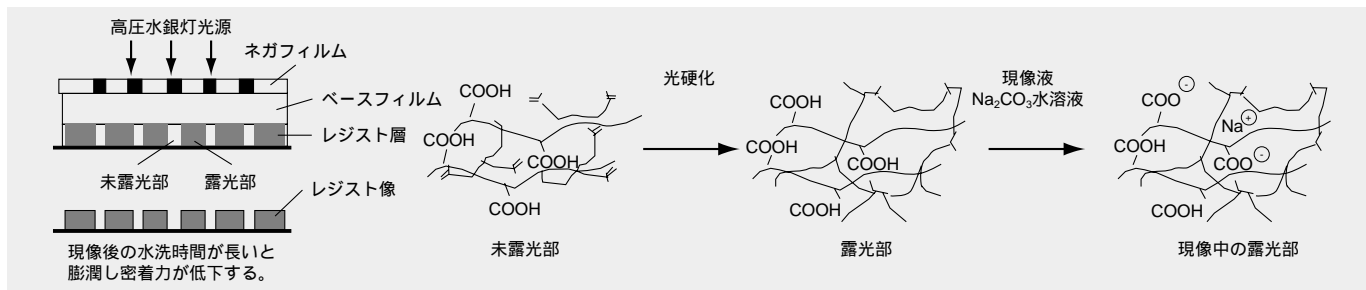


図9 各工程と感光性フィルムの化学構造 オーバー現像時、レジストは水分を吸収し膨潤する。

Fig. 9 Chemical structures in each process

Excessive development causes the resist absorb water and expand.

性フィルムの成分例，**図9**に感光性フィルムの光硬化後と現像中のレジストの化学構造の変化を示した。光重合性モノマーの増量による架橋密度向上，ポリマー成分に吸水率を低下させる化合物を共重合するなどにより現像後のレジスト硬化部の膨潤を少なくする設計を行った。

また，解像度向上のため，ベースフィルムの厚みを従来品の16 $\mu\text{m}$ から11 $\mu\text{m}$ と薄くした。

### 2.5 Hi-RC用感光性フィルムの使用方法と特性

薄膜のHi-RC用感光性フィルムはエッチング工法・めっき工法に適応するために膜厚別に適正な樹脂設計を行っている。それぞれの使用方法を表2に示した。15 $\mu\text{m}$ 以下の膜厚の場合，

1mm以上のスルーホールの保護性はないので穴埋めインクとの併用などを行う必要がある。**図10**に露光量と解像度の関係を，**図11**にレジスト形状を示した。Hi-RC用感光性フィルムは広い範囲で高解像度を得ることができ，現状の高密度印刷配線板の歩留まり向上および将来の高密度化への対応性があると考えられる。

## [ 3 ] 結 言

インターネット・携帯電子機器の発達は世界規模で伸展している。今後，画像伝送の要求から印刷配線板にはさらに高

表2 Hi-RC用感光性フィルムの使用条件の一例 膜厚によって適切な条件を設定する必要がある。

Table 2 Conditions of Hi-RC dry films

Appropriate conditions depend on dry film thickness.

項 目	RC-1010	RC-1015	RC-1025
膜 厚 ( m )	7	14	25
適応工法	エッチング めっき	エッチング めっき	エッチング めっき テンディング
ラミネート条件 ラミネータ ラミネート温度 ( ) 基板表面温度 ( ) ラミネート速度 ( m/分 )	手動または自動：HLM-A70-1 ( 日立化成製 ) 90 ± 10 20 ~ 50 2.0 ~ 3.0		
露光条件 推奨硬化度 ( x/41 ) 露光量 ( mJ/cm <sup>2</sup> )	15 ~ 21 65 ~ 130	15 ~ 21 65 ~ 130	15 ~ 24 28 ~ 80
現像条件 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 濃度 ( wt% ) 消泡剤 ( wt% ) 現像温度 ( ) 現像時間 ( s ) 最少現像時間 ( s )	0.6 ~ 0.8 CF900 ( 日立化成製 ) : 0.01 ~ 0.2 28 ± 2 8 ~ 15 5	0.6 ~ 1.0 28 ± 2 12 ~ 24 8	0.9 ~ 1.3 30 ± 2 30 ~ 60 20
はく離条件 NaOH濃度 ( wt% ) 消泡剤 ( wt% ) はく離液温 ( ) はく離時間 ( s )	1.5 ~ 2.5 0.01 ~ 0.2アンテックス #100 ( 丸善薬品化学製 ) 45 ~ 55 30 ~ 60	1.5 ~ 2.5 45 ~ 55 30 ~ 60	2.0 ~ 3.0 45 ~ 55 30 ~ 90

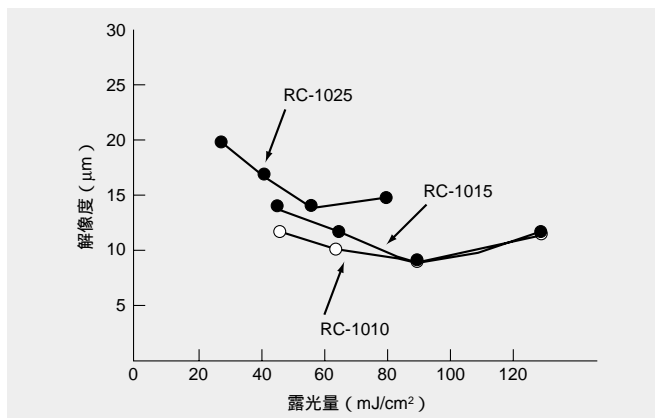


図10 Hi-RC用感光性フィルムの解像度 Hi-RC用感光性フィルムは広い範囲で高解像度を示す。

Fig. 10 Resolution of Hi-RC dry films

Hi-RC dry film resists give a fine resolution with wide range.

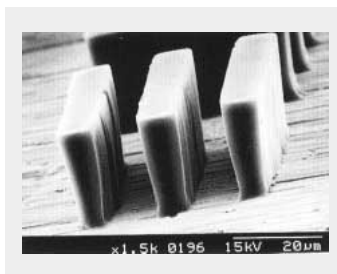


図11 RC-1025のレジスト形状

( Line/space = 10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$  ST = 5 : Glass phototool )

RC-1025はガラス乾板で最高解像度10 $\mu\text{m}$ が形成できる。

Fig. 11 Resist shape of RC-1025

RC-1025 can make a 10 $\mu\text{m}$  pattern, which is the finest resolution with a glass phototool.

速処理をするための高密度化と同時に低価格化も求められる。このキーポイントは歩留まりと考えられる。

本感光性フィルムは過剰な設備投資なしに高解像度と高歩留まりを実現すると期待できる。今後，さらに高解像度・高歩留まりを実現する回路形成用レジストの開発を進めていく。

### 参考文献

- 1) The National Technology Road map for Semiconductors, Semiconductor Industry Association ( 1997 )
- 2) 木村：高解像度レジスト・高追従システム/Hi-RCシステム，第10回 回路実装学術講演大会講演論文集，105 ( 1996 )
- 3) 寺田：電着フォトリソによるファインパターンプリント配線板の製造，プリント回路学会第5回学術講演大会講演論文集，103 ( 1990 )
- 4) 機械工学便覧 ( 新版 )，日本機械学会編，17 ( 1993 )
- 5) 石川：超ファインライン対応感光性フィルムの設計，第12回 回路実装学術講演大会講演集，31 ( 1998 )

# 環境対応ノンハロゲン多層材 MCL -RO-67G

## Environmentally Friendly Halogen-free Multilayer Material MCL -RO-67G

大堀健一\* *Ken-ichi Ôhori* 矢野正文\* *Masafumi Yano*  
相沢輝樹\* *Teruki Aizawa* 垣谷 稔\* *Minoru Kakitani*

世界的な環境保護に対する関心の高まりから、電子機器に使用されるプリント配線板用材料には、燃焼時にダイオキシン発生の可能性のあるハロゲン化合物を含まない材料が求められている。そこで、当社では、難燃性UL94V-0を達成するノンハロゲン多層材MCL-RO-67Gを開発した。

難燃化方法には難燃性の優れた新規芳香族系樹脂、窒素化合物、リン化合物および無機フィラーを併用した変性エポキシ樹脂を用いた。この変性エポキシ樹脂は、吸湿耐熱性に優れ、高温時の弾性率が高く、熱膨張係数が小さいなどの特長を有している。そのため、MCL-RO-67Gは、鉛フリー化によるはんだ温度の高温化や小径微細配線化に対応したビルドアップ用コア材の用途に適した材料である。

Increasing global interest in environmental protection is going to lead to demand for halogen-free materials that can be used as the base materials for the printed circuit boards in electronic equipment. We have therefore developed halogen-free laminates for multilayer boards. The resultant material MCL-RO-67G satisfies the UL94V-0 standard without using any halogenated compounds.

For this base material, we achieved flammability (UL94V-0), by developing a modified epoxy resin containing a new aromatic resin that has extremely low flammability, nitrogen compounds, phosphorus compounds, and inorganic fillers.

It also has good heat resistance, high elastic modulus at high temperature, and low coefficient of thermal expansion, so it should be able to meet the expected future requirements of printed circuit board manufacturing processes at a high temperature in the soldering process using a lead-free solder with a high melting point, and highly reliable use of thinner, high-density printed circuit boards.

### 〔1〕 結 言

近年、世界的に環境保護に対する関心が高まっている。

難燃剤として使用しているハロゲン系難燃剤（主に臭素系難燃剤）が燃焼時に催奇性、発癌性、急性毒性などを有するダイオキシン、フランを発生する可能性が指摘されて（図1）、それらの使用が問題視されてきている<sup>1)~3)</sup>。そのため、ハロゲン系難燃剤を使用をしないで難燃化した配線板材料が望まれている。

一方、部品実装に使用するはんだの主成分の一つである鉛の有害性が指摘され、鉛フリー化したはんだの実用検討<sup>4)</sup>がされているが、はんだの融点が約10~20 上昇し、はんだ付け温度が高温化すると予想される。そのため、高い耐熱性および熱衝撃に対する高いスルーホール信頼性を有した配線板材料が求められている。

また、IVH（Interstitial Via Hole）などの配線板の薄型高密度化に伴い、ビルドアップ配線板の使用拡大も進んでおり、多層プレス時、回路加工時および部品実装時の加熱時において、ビルドアップ層の熱収縮に伴う反りなどの変形を低減するため、ガラス転移点温度、弾性率が高い配線板材料が要求されている<sup>5)</sup>。

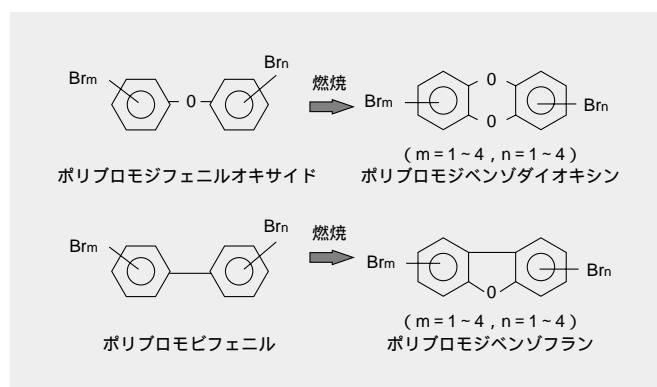


図1 臭素化ダイオキシン、臭素化フランの生成 ポリブロモジフェニルオキシド、ポリブロモビフェニルの燃焼によるダイオキシン、フランの生成。

Fig. 1 Formation of brominated dioxin and brominated furan  
Formation of dioxin, furan by combustion of polybromodiphenyl-oxide, and polybromobiphenyl.

\*当社 電子基材事業部 電子基材開発グループ

## 〔 2 〕 MCL-RO-67Gの開発

従来、多層配線板材料として幅広く使用されてきたFR-4材（ガラス織布基材エポキシ樹脂材料）は難燃性UL94V-0を達成するために、臭素系難燃剤を使用してきた。

開発品は、代替難燃化方法として可能なかぎり、環境負荷を低減できる方法をとることとした。その検討結果を表1に示す<sup>6)</sup>。

難燃化の開発コンセプトとしては、ハロゲン化合物、アンチモン化合物、赤リンを使用せずに、発生ガスの主成分がH<sub>2</sub>Oである有害性の少ない無機水酸化物フィラーの添加および難燃性に優れた芳香族骨格の増加を主に用いることとした。

表1 難燃手法の検討結果 無機水酸化物の導入、難燃（芳香族）骨格の増加が有害性が低い。

Table 1 Examination results of flame-retardant methods  
Methods using Inorganic hydroxide and flame-retardant molecule are safer.

項目	無機水酸化物の導入	難燃（芳香族）骨格の増加	リン源の導入	窒素源の導入
燃焼、分解時主発生ガス	H <sub>2</sub> Oなど	CO CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Oなど	PH <sub>3</sub> など	HCN N <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> など
有害性 <sup>*1</sup> LC <sub>50</sub> *30min.	無害 (H <sub>2</sub> O)	5,705ppm (CO)	600ppm (PH <sub>3</sub> )	164ppm (HCN)
難燃機構	吸熱 燃焼ガス拡散	難熱分解 難酸化	炭化促進 炭化層形成	吸熱 不燃ガス発生
長所	無害性	低害性	難燃効果大	特性低下小
短所 問題点	多量必要。 加工、成形性、 耐熱性の低下	配合制約のため 他特性と両立困難	耐トラッキング性、 機械物性の低下。 赤リンは自然発火性あり	耐熱性、耐薬品性の低下

注：\*1) LC<sub>50</sub>\*30min.; ラット吸入半数致死量（30分）

表1に示す検討の結果、難燃性の高い新規芳香族系付加反応型熱硬化性樹脂<sup>7)</sup>（以下、RO樹脂という）を主として用い、リン化合物および窒素化合物を必要最低量導入し、さらに無機水酸化物フィラーを併用した変性エポキシ樹脂を採用することにより、難燃性UL94V-0と多層配線板材料としての実用特性を満足できた。

RO樹脂と液状ビスフェノールA型の汎用エポキシ樹脂（以下、BPA型エポキシ樹脂という）の骨格中の芳香族成分量と

表2 RO樹脂の特長 RO樹脂は、芳香族成分を多く含んでいる。そのため、難燃性に優れ、高Tg、高弾性、低吸水の特長を有している。

Table 2 Characteristics of RO resin

RO resin is characterized by high Tg, high elastic modulus, low water absorption, in addition to a good flammability, because RO resin has many aromatic component.

項目	条件	単位	RO樹脂 樹脂板	液状BPA型 エポキシ樹脂 樹脂板
骨格中の芳香族成分量		wt%	60~70	40~50
難燃性	難燃性クラス	UL94	V-1	なし
	最大燃焼時間	1.6mm	s	24
ガラス転移点温度Tg	TMA法		150	120
曲げ弾性率	25	GPa	5.9	3.4
吸水率	PCT20h	wt%	1.1	3.8

樹脂板の難燃性、ガラス転移点温度、弾性率の比較を表2に示す。

RO樹脂は、液状BPA型エポキシ樹脂と比較して熱分解しにくく剛直な芳香族骨格を約20%多く分子構造内に導入している。そのため、難燃性は、エポキシ樹脂が燃焼するのに対しRO樹脂は単独でもUL94V-1を達成でき、また、ガラス転移点温度はTMA法で150と高く、さらに弾性率が高い特長がある。

また、RO樹脂は、分子間で水素結合が多いため、分子間力が強固になり水分の侵入を防ぎ、表3に示すように、吸水率が低く、さらに、高温時（260）の破断エネルギーが比較的大きい高耐熱性の樹脂である。そのため、これらの優れた特性を有すると同時に環境負荷の少ないノンハロゲン多層材を開発することができた。

## 〔 3 〕 MCL-RO-67Gの特長

MCL-RO-67GとFR-4であるMCL-E-67との一般特性比較を表4に示す。ガラス転移点温度はTMA法、DMA法ともにFR-4より高く、図2に示すように、厚さ方向の熱膨張係数が小さいためスルーホール接続信頼性の向上が期待でき、図3に示すようにホットオイル熱衝撃試験において、FR-4以上の信頼性を示している。

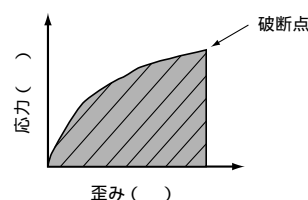
MCL-RO-67Gの曲げ弾性率を図4に示す。25では、FR-4と比較して弾性率が30%高く、150の高温では、FR-4の約4倍の弾性率を有している。そのため、ビルドアップ基板のベースとして使用した場合に、ビルドアップ層の収縮に対しても、反りなどの変形の少ない材料である。

表3 RO樹脂の吸水率と曲げ破断エネルギー RO樹脂は低吸水率であり、高温時（260）の破断エネルギーが比較的大きい。

Table 3 Water absorption and bending fracture energy of RO resin

RO resin is characterized by low water absorption, and high bending fracture energy at high temperature (260) in comparison with high-Tg epoxy resin.

項目	条件	単位	RO樹脂 樹脂板	一般 FR-4用 エポキシ樹脂 樹脂板	高Tg FR-4用 エポキシ樹脂 樹脂板
吸水率	PCT6h	wt%	0.6	1.3	0.6
曲げ破断エネルギー	260	MPa	0.010	0.016	0.006



応力 歪み線の上記斜線部を破断エネルギーとした。

表4 MCL-RO-67Gの一般特性 MCL-RO-67Gは高Tg（ガラス転移点温度）・低熱膨張係数といった特性のほか、高弾性・高耐熱性という特長を有している。

Table 4 General properties of MCL-RO-67G

MCL-RO-67G is characterized by high elastic modulus and high heat resistance in addition to a high Tg and low coefficient of thermal expansion.

項目	測定条件	単位	MCL-RO-67G (開発品)	FR-4 (紫外線不透過タイプ)
難燃性	0.06 ~ 1.6mm		UL94V-0	UL94V-0
ガラス転移点温度 Tg	DMA法		180 ~ 200	140 ~ 160
	TMA法		140 ~ 160	120 ~ 130
熱膨張係数(厚さ方向)	ガラス転移点温度以下	ppm/	35 ~ 55	50 ~ 60
	ガラス転移点温度以上		180 ~ 220	240 ~ 280
曲げ弾性率	たて方向	25	29 ~ 32	22 ~ 25
		150	18 ~ 21	4 ~ 6
バーコール硬度	200		35 ~ 40	0 ~ 1
吸水率	PCT4h処理後	%	0.40 ~ 0.50	1.00 ~ 1.10
耐熱性 (0.6mm)	20sDip	260	PCT6h OK	PCT3h OK
		288	PCT2h OK	PCT1h OK
銅はく引きはがし強さ	18 $\mu$ m	kN/m	1.2 ~ 1.4	1.4 ~ 1.6
紫外線透過率	0.1mm	350nm	0.5 ~ 0.9	1.5 ~ 1.9
		420nm	1.5 ~ 2.0	18.0 ~ 22.0

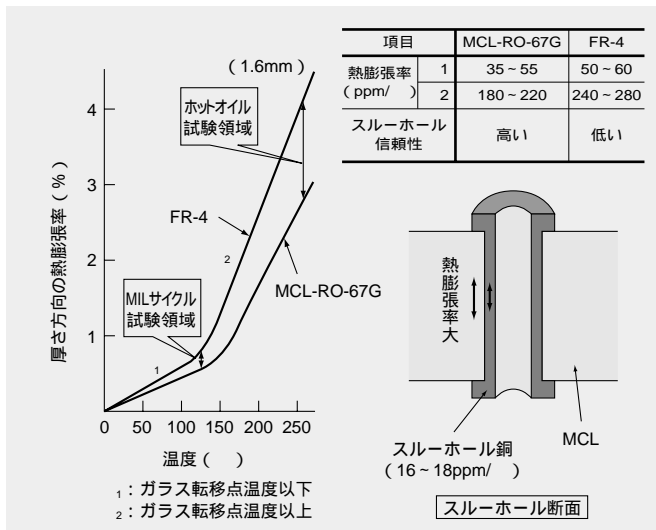


図2 MCL-RO-67Gの熱膨張特性 厚さ方向の熱膨張係数が低く、スルーホール接続信頼性の高いことが期待できる。

Fig. 2 Thermal expansion characteristics of MCL-RO-67G

The coefficient of thermal expansion is low in the direction of thickness, suggesting high reliability in the through holes.

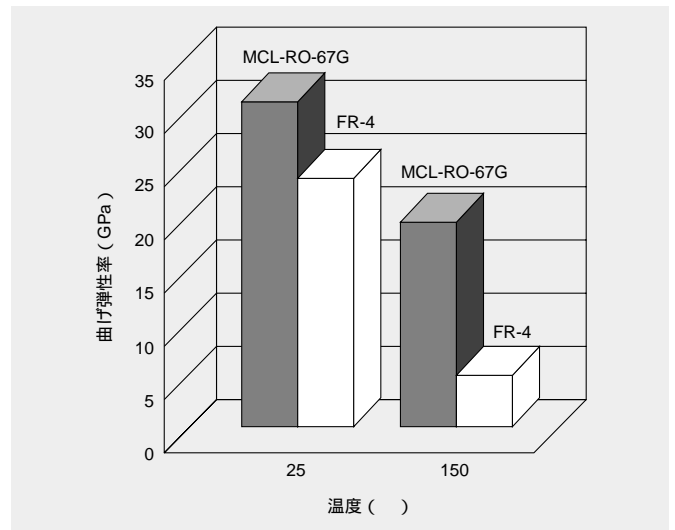


図4 MCL-RO-67Gの曲げ弾性率 MCL-RO-67Gの曲げ弾性率は高いレベルである。特に、150 の高温域においては、MCL-E-67の約4倍である。

Fig. 4 Flexural modulus of MCL-RO-67G

Bending elastic modulus of MCL-RO-67G is high. It has particularly high stored elasticity at 150 , four times that of MCL-E-67.

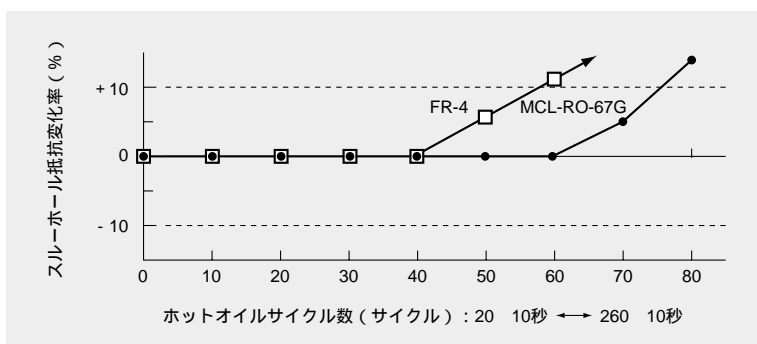


図3 ホットオイル熱衝撃試験結果 MCL-RO-67Gは、優れたスルーホール信頼性を有している。

条件： 0.7mmスルーホール、400穴、メッキ銅厚30 $\mu$ m  
判定基準：スルーホール抵抗変化率 $\pm$ 10%以内

Fig. 3 Test result of hot oil thermal shock cycles

MCL-RO-67G is characterized by high reliability in the through holes.

また、**図5**に示すように表面硬度も高く、高温まで高硬度を維持し、FR-4より高硬度であり、高TgFR-4のMCL-E-679と同等である。そのため、部品の実装法として広く知られているワイヤーボンディングに適用できる。

次に、吸水性および吸湿耐熱性を**図6**に示す。

MCL-RO-67GはFR-4の $\frac{1}{2}$ 以下の低い吸水率を示し、耐熱性は通常確認される260に加え、高温の288でも優れた結果を示し、高い耐熱性の要求される製造工程、特に、高温が予想される鉛フリーはんだ使用時に有利に対応できる材料である。

さらに、MCL-RO-67Gは**表4**に示すように、紫外線不透過性もあり、紫外線を使用した回路焼き付け時の両面同時露光ができる。

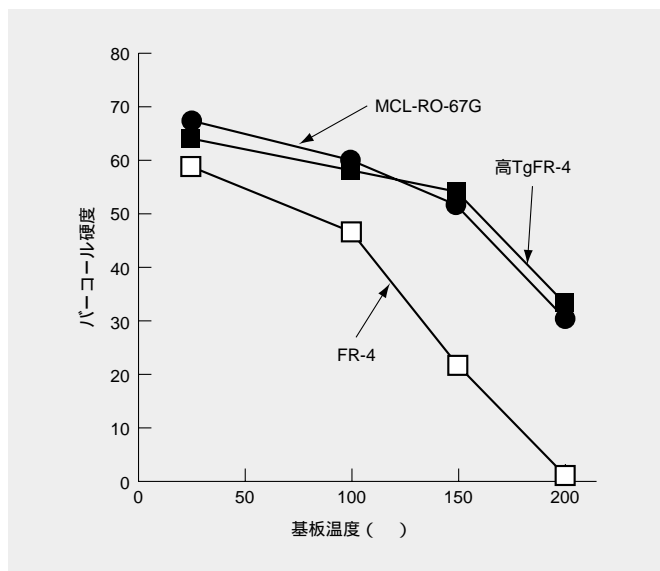


図5 MCL-RO-67Gの硬度 無機フィラー充填(てん)および高Tg樹脂の採用により、基板の表面硬度が高温まで高いレベルを保持している。

Fig. 5 Hardness characteristics of MCL-RO-67G

The surface hardness remained high, even at high temperatures due to the inorganic filler using high-Tg resins.

#### [ 4 ] 結 言

環境対応ノンハロゲン多層材として開発したMCL-RO-67Gは、難燃性、耐熱性が良好であるなどの特長を有するRO樹脂を中心に変性した新規なエポキシ樹脂を使用している。そのため、ハロゲン・アンチモン・赤リンを使用せずに難燃性UL94V-0を達成すると同時に、高耐熱性、高ガラス転移点温度、高弾性率、低熱膨張率などの特長を有している。これらの特長を生かし、さらに高まると予想される環境負荷低減の要求に対し、適用拡大を図りたい。

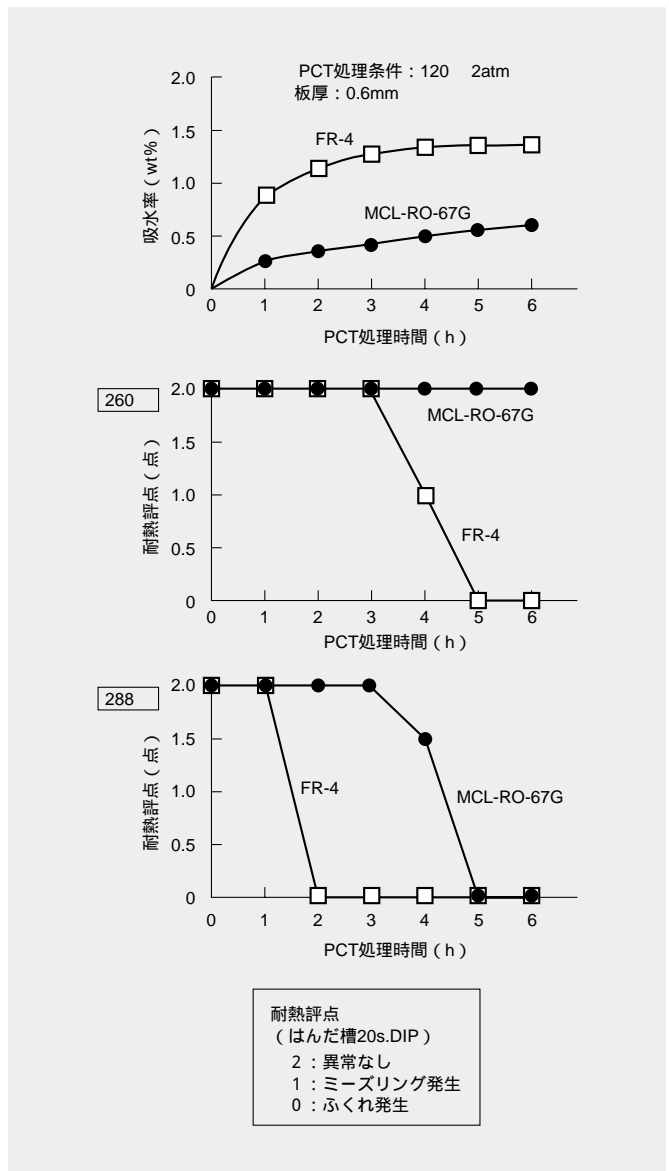


図6 MCL-RO-67Gの吸湿および耐熱性 吸水率が低く、耐熱性に優れる。特に、288 の高温耐熱性に優れる。

Fig. 6 Water absorption and heat resistance of MCL-RO-67G

The water absorption is low, and heat resistance is high, particularly at high temperature (288 ).

#### 参考文献

- 1) O. Hutzinger: "FORMATION OF POLYBROMINATED DIOXINS AND FURANS FROM THE PYROLYSIS OF SOME FLAME RETARDANTS" 福岡ダイオキシン会議要講習, DL08 (1986)
- 2) BFRIP: " 臭素系難燃剤の安全性に関するWORKSHOP "(1994)
- 3) 矢野, 外: ノンハロゲン紙フェノール銅張積層板 " MCL-432F " の開発, 日立化成テクニカルレポート, 第28号, 37-40 (1997)
- 4) 須賀, 外: 鉛フリーはんだロードマップその実用化へのシナリオ, 第12回 回路実装学術講演会
- 5) 青木, 外: 薄型・多層配線板の最新応用技術動向, 回路実装学会誌, 10 (1) 19-24 (1995)
- 6) 西沢仁: ポリマーの難燃化, 大成社
- 7) 相沢, 外: 高品質多層基板用RO樹脂MCL, 日立化成テクニカルレポート, 第26号, 21-24 (1996)

# ホルムアルデヒド分解除去ボード

## Board-Type Removal Materials for Formaldehyde in Indoor Air

関根嘉香\* *Yoshika Sekine* 西村厚司\*\* *Atsushi Nishimura*  
小田達也\*\* *Tatsuya Oda* 外木健之\*\*\* *Kenji Tonoki*

室内空気中のホルムアルデヒドを室温にて二酸化炭素へ分解する触媒を見だし、パッシブ型分解除去ボード（商品名：「シャノワール」）を開発した。分解除去ボードの除去性能は、除去速度定数で表され、設置面積と空間容積の比に比例した。新築の集合住宅において、分解除去ボードの性能評価試験を行った。その結果、分解除去ボードは室内ホルムアルデヒド濃度を有意に低減し、また建材中のホルムアルデヒドガスの発生を促進した。この結果から、分解除去ボードはシック・ハウス症候群の対策技術として実用可能なことがわかった。

We have developed a board-type formaldehyde-gas remover, "Chat Noir". This board consists of activated carbon particles and transition metal oxides, which decompose the harmful gas into carbon dioxide even at room temperature. The removal rate constant of this material was found to be directly proportional to the ratio of active board area to room volume. The performance of the board was field-tested in several rooms of newly-constructed apartment houses. The results show not only a decrease in indoor formaldehyde concentration but also an increase in induced gas emission from building materials such as flooring and wall-sheet adhesives. This board-type remover can be used in practice to improve the quality of indoor air.

### 〔1〕 緒 言

ホルムアルデヒド（HCHO）は、生活環境において最も問題視されている室内空気汚染物質であり、近年社会問題化しているシック・ハウス症候群との関連が指摘されている<sup>1), 2)</sup>。シック・ハウス症候群とは、住宅の高気密化に伴い、建築材料、家庭用品、燃焼機器などから放散する揮発性の化学物質が室内空気を汚染し、居住者に対して健康障害を与える現象である。図1にシック・ハウス症候群によると思われる健康障害を示す。重度の場合には化学物質過敏症というアレルギーに似た症状が発生し、家に住めなくなるケースもある。

ホルムアルデヒドの主な発生源として、住宅の床・壁・天井などに使われる合板、クロスの接着剤、住宅部材に使われるパーティクル・ボードなどが挙げられる<sup>1)</sup>。建材からのホルムアルデヒド放散量には、JIS およびJAS の材料規格があるが、建材の使用量、材令（製造後日数）、温度、湿度などの要因によって放散量が異なるため、新築やリフォームの直後あるいは夏季の高温多湿の住宅内で高濃度のホルムアルデヒドが検出されることがある<sup>1), 2)</sup>。

住宅におけるホルムアルデヒド汚染を防ぐには、(1) 発生源を除去する、(2) 換気量を増やす、(3) 空気清浄器や除去材を利用するなどの手段が考えられる。(1)に関しては、ホルムアルデヒド含有量の少ない建材が検討されているが、コスト、流通、品質管理などの面で課題が多い。(2)の換気は、冷暖房効率との関係、風雨の影響などにより換気量に限度が

あり、また逆に花粉や自動車排気ガスなどを室内に導入する恐れがある。したがって現状では、即効性のある空気清浄器や除去材の利用が効果的と考えられる。本報では、このような社会的ニーズを背景に開発したホルムアルデヒド分解除去ボード「シャノワールHCD-323」について、除去原理、除去性能および新築住宅への応用例を述べる。

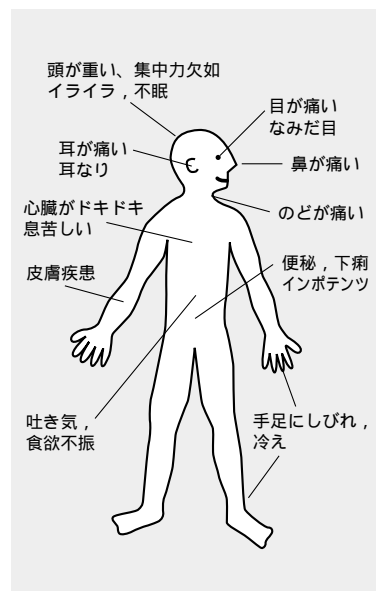


図1 シック・ハウス症候群の症状 建材などから放散する揮発性の化学物質が、居住者に対して健康障害を与えることがある。

Fig. 1 Typical symptoms of Sick-House Syndrome  
Volatile organic chemicals released from building materials may cause hazardous effects on residents.

\* 当社 環境安全管理部 化学物質安全センタ 理学博士 \*\* 当社 下館事業所 \*\*\* 下館産業株式会社

## 〔 2 〕 除去原理

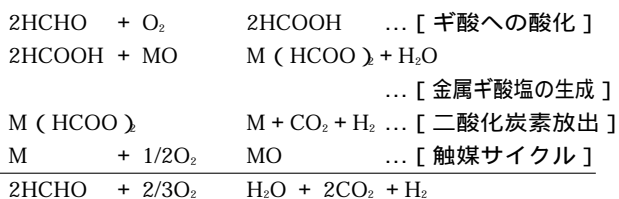
分解除去ボードの構造を図2に示す。分解除去ボードは、粒径数マイクロメートル(μm)程度の金属酸化物系触媒粒子と活性炭粒子を有効成分とする。これらの粒子は有機バインダーを介して基材となる不織布に担持されている。この不織布を複数枚積層、圧着してボード化した。表面を保護するため、通気性の高いシートでボードの表面をカバーしている。このボードのサイズは、縦横最大50cm、厚さ約2mmである。

分解除去ボードの主な特長は、(1)ホルムアルデヒドを室温で分解する(2)電力を用いないパッシブ型分解除去材であるという点である。図3に除去原理を模式的に示す。ホルムアルデヒドのようなガス状物質は、拡散係数が大きい<sup>3)</sup>ため、分解除去材の表面と室内空気の間十分な濃度勾配を与えれば、これに比例して物質移動が起こる(Fickの拡散法則)。したがって、空気清浄器のような強制的な送風は必ずしも必要ではない。ボード表面に到達したガス分子は、通気性カバーシートを通過して活性炭+触媒層に導かれる。活性炭はホルムアルデヒドのガス分子を引き付けると同時に、ほかのVOC(トルエンなど)を吸着する性質がある。ホルムアルデヒドは触媒に接触して二酸化炭素や水に分解される。

図4に、触媒粒子がホルムアルデヒドを分解し、二酸化炭素が生成する様子を示す。触媒粒子2gをガラス製反応容器(容積1.16ℓ)の底に分散させ、ホルマリン溶液20μℓを容器内に設けた試験管の内壁に沿って滴下し、容器を密閉して25で静置した。発生したホルムアルデヒドの濃度を一定時間後に測定し、空試験値と比較した。HCHO除去率A(%)は、

$$A = \frac{C_{bt} - C_t}{C_{bt}} \times 100 \quad \dots \quad (1)$$

で表され、 $C_t$ は時間tにおける試料値、 $C_{bt}$ は空試験値である。図4から明らかなように、触媒粒子は室温条件下でホルムアルデヒドを除去し、二酸化炭素に分解していることがわかる。反応機構として、以下の一連の反応が想定される。ここで式中Mは金属を表す。



すなわちホルムアルデヒドがギ酸(HCOOH)に酸化されて金属ギ酸塩が生成し、この金属ギ酸塩の分解過程で二酸化炭素が放出されると考えられる。反応中間体としてギ酸の生成が予想されるが、少なくとも反応容器の気相中には検出されなかった。これは金属ギ酸塩の生成が速やかに起こっているためと考えられる。なお、生成する水や水素は少量であり、触媒表面に吸着しているか蒸発するものと考えている。

## 〔 3 〕 除去性能

一般に住宅の換気効率は、室内空気が1時間当たりに入れ替わる回数、すなわち換気回数(回/h)で表され、室内の空気汚染を防ぐには、より多くの換気回数が必要とされる。そこで、分解除去ボードの除去性能を、換気回数に相当する指標で表すことを試みた。

分解除去ボードのホルムアルデヒドに対する除去速度Rが、見かけ上一次反応に従うとすると、(2)式が成り立つ。

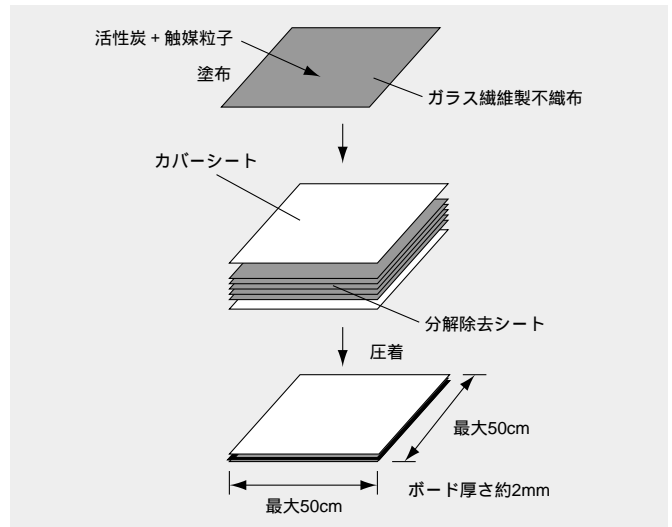


図2 分解除去ボードの構造 活性炭およびホルムアルデヒド分解触媒を担持したシートを積層、圧着して分解除去ボードを作製した。

Fig. 2 Multi-layer structure of the removal board, HCD-323

Several sheets containing catalysts and activated charcoal were stacked and pressed to create the removal boards.

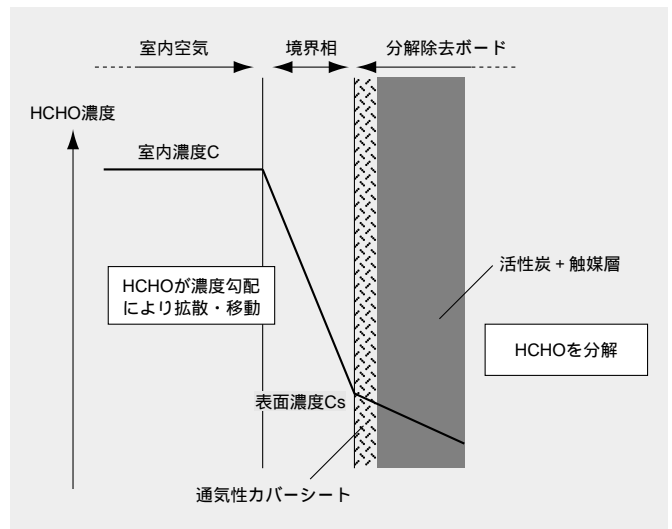


図3 分解除去ボードの除去原理(模式図) ホルムアルデヒドは濃度勾配によりボード表面に拡散、移動し、分解除去される。

Fig. 3 Principle of removal of formaldehyde gases in indoor air by the board  
Diffused formaldehyde gases are adsorbed onto the surface of the board and then decomposed into carbon dioxide.

$$R = \frac{dC}{dt} = -kC \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $C$ は室内ホルムアルデヒド濃度(ppmまたは $\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $t$ は時間(h)、 $k$ は除去速度定数(/h)であり、換気回数と同じ単位を持つ。また、ある空間内のホルムアルデヒド濃度 $C$ (ppm)は、外部からの影響を無視できるとすると、次の微分方程式で表すことができる。

$$\frac{dC}{dt} V = M - NCV - kCV \quad \dots \quad (3)$$



$M$ はホルムアルデヒドの発生量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )、 $N$ は自然換気回数 (回/h)である。定常状態( $dC/dt=0$ )では(4)式の関係になる。

$$C = \frac{M}{(N+k)V} \quad \dots\dots\dots (4)$$

この式は、分解除去ボードの除去速度定数 $k$ が大きいほど、室内濃度が低下することを示している。そこで容積 $41\ell$ の容器内に、ガス発生装置<sup>4)</sup>を用いて一定濃度のホルムアルデヒドガスを導入し、分解除去ボード設置後の平衡濃度 $C_e$  (ppm)を測定して、(5)式にしたがって $k$ 値を求めた。

$$k = \frac{C_m F}{V} \left( \frac{1}{C_e} - \frac{1}{C_b} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで $C_m$ は測定容器入口の発生ガス濃度 (ppm)、 $F$ は通気流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )、 $V$ は反応容器の容積 ( $=0.041\text{m}^3$ )、 $C_b$ は空試験値 (ppm)である。なお、濃度の測定には、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 含浸カートリッジ - 高速液体クロマトグラフ法<sup>5)</sup>を用いた。

図5には、 $C_m = 1\text{ppm}$ 、温度 $25^\circ\text{C}$ における除去速度定数 $k$ と、分解除去ボード使用面積 $S$ と容器容積 $V$ の比 ( $S/V$ ) の関係を示す。両者は良好な直線関係にあり、

$$k = 25(S/V) \quad \dots\dots\dots (6)$$

の関係式が得られた。この関係を利用すれば、住宅の容積とボード設置面積から、設置効果を予測できる。例えば3LDK相当の住戸 ( $V=230\text{m}^3$ ) に、分解除去ボードを $10\text{m}^2$ 設置すると、(6)式より $k=1.1$  (/h)となり、換気回数として $1.1$  (回/h)に相当する濃度低減効果が期待できる。高気密住宅の自然換気回数 $N$ は、一般に $0.25$  (回/h)以下といわれており<sup>6)</sup>、分解除去ボードの設置は有効な対策技術になり得る。

#### [ 4 ] 新築集合住宅での性能試験

実際の集合住宅において分解除去ボードの性能試験を行った。試験は、1998年5月から新築の大規模集合住宅 (竣工6ヵ月後、未入居) において行った。試験住宅は3LDKで、室内容積は $230\text{m}^3$ 、炭酸ガストレーサー法により測定した自然

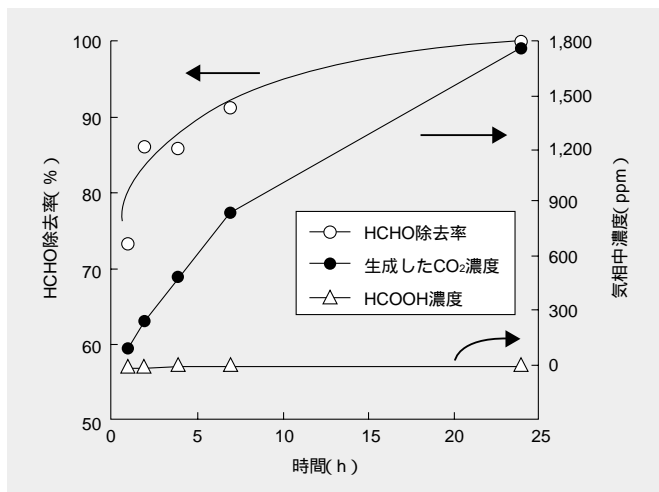


図4 金属酸化物触媒によるホルムアルデヒドの分解 ホルムアルデヒドの分解生成物は二酸化炭素であり、ギ酸は検出されなかった。

Fig. 4 Decomposition of formaldehyde by metal oxides  
Carbon dioxide in a closed reaction vessel is a decomposition product of formaldehyde. No gaseous formic acid was detected.

換気回数は $0.15$ 回/hであった。初期のホルムアルデヒド濃度は、 $0.2 \sim 0.3\text{ppm}$  (温度 $20^\circ\text{C}$ 、湿度 $70\%$ )であった。

この集合住宅の2階の1室に、図6に示すように分解除去ボードを合計 $9.8\text{m}^2$ 配置し、室内4箇所ホルムアルデヒド濃度を計測した。また同3階に空試験用の部屋を確保し、並行して室内ホルムアルデヒド濃度を測定した。なお、試験期間中、結露防止のため各部屋ともにエアコンを常時稼働させた。

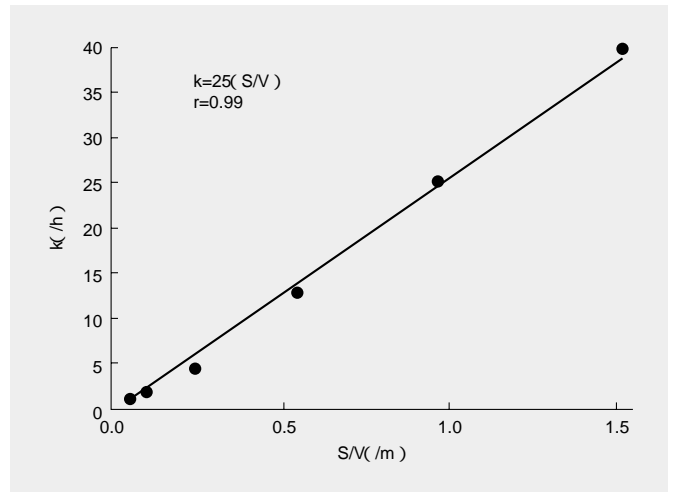


図5 除去速度定数 $k$ とボード面積/容積比 $S/V$ の関係 ( $C_m = 1\text{ppm}$ 、 $25^\circ\text{C}$ ) 除去速度定数 $k$ は、住宅の換気回数に相当する性能指標であり、設置面積と空間容積の比と良好な直線関係 (相関係数 $r=0.99$ ) が認められた。

Fig. 5 Relationship between removal rate constant  $k$  and the ratio of board area to space volume,  $S/V$

The removal rate constant, which corresponds to the air change rate in a house, is directly proportional to the active board area per unit volume.

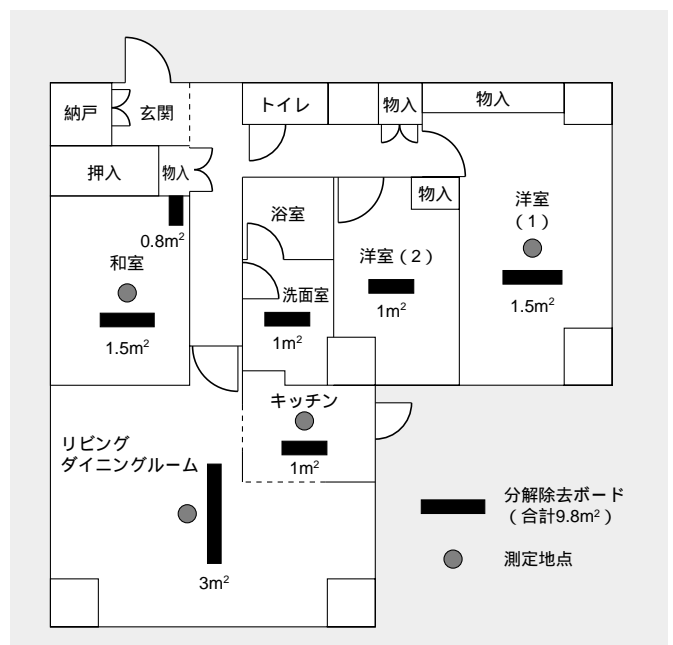


図6 新築集合住宅における分解除去ボードの配置図 分解除去ボードを各部屋に配置して室内ホルムアルデヒド濃度の経時変化を測定した。

Fig. 6 Arrangement of removal boards in a newly-constructed house  
Variation of indoor formaldehyde concentration was observed in a house with and without removal boards.

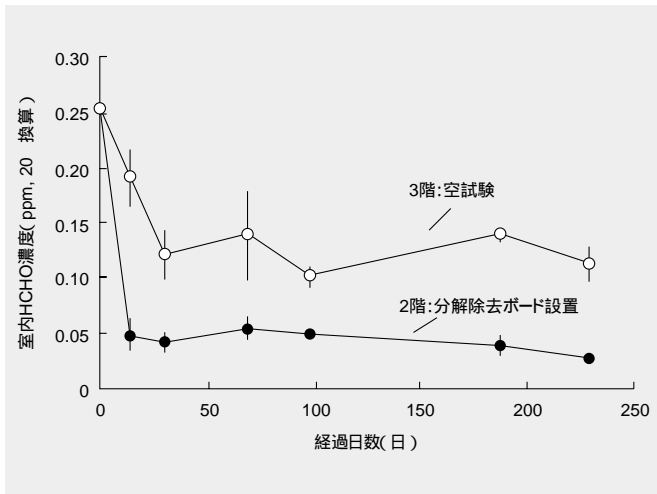


図7 新築集合住宅における室内ホルムアルデヒド濃度の経日変化  
分解除去ボードは室内ホルムアルデヒド濃度を有意に低下させた。

Fig. 7 Variation of indoor formaldehyde concentrations with and without removal boards

The removal board significantly reduced concentrations of formaldehyde in indoor air.

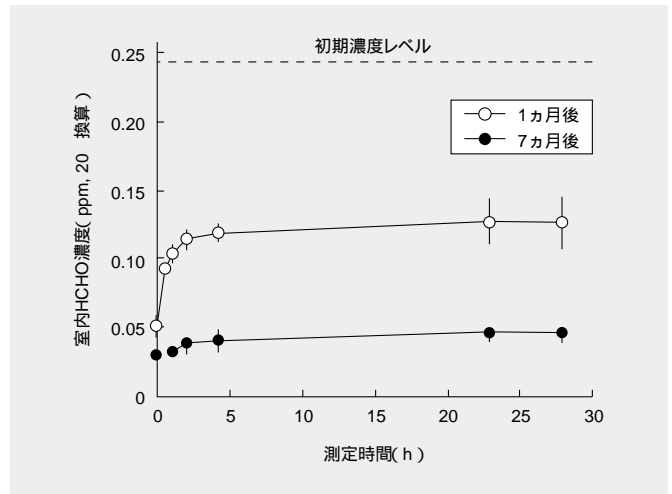


図8 リバウンド濃度の測定結果 分解除去ボードは建材からの脱ガスを促進するので、ボードを取り外しても室内濃度は初期濃度に比べて低下する。

Fig. 8 Variation of rebounding concentrations of formaldehyde

The rebounded concentrations were decreased from initial levels, because the removal board induced formaldehyde emission from building materials.

室内濃度は室温により大きく変化するので、長期的な傾向を把握するため、桜町らの経験式<sup>7)</sup>をもとに(7)式に示す温度換算式を用いて20換算濃度 $C_{20}$ を求めた。

$$C_{20} = \frac{\exp(0.1066 \times 20)}{\exp(0.1066 \times T_R)} C_T \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで $C_T$ は室内温度 $T_R$ ( )における室内濃度(ppm)である。また住戸によって初期濃度が異なったので、3階空試験の測定値を基準に規格化した。

図7に室内ホルムアルデヒド濃度の経日変化を示す。空試験の部屋でも、エアコンの除去効果により室内濃度が減衰したが、分解除去ボードを設置した部屋では、設置後わずか2週間で約0.05ppmに達しており、以後低い濃度レベルを維持し続けた。

一方、建材からのホルムアルデヒド発生は、建材表面と室内の濃度差がドライビング・フォースとなって起こると考えられる<sup>8),9)</sup>。したがって、分解除去ボードを設置し、室内濃度を低減すれば、建材からの脱ガスが促進され、建材中に残存するホルムアルデヒドの量が減少すると思われる。そこで、集合住宅2階において、分解除去ボードを一時的に取り外し、初期と同じ状態で室内濃度の経時変化測定した。図8に実験開始1ヵ月後および7ヵ月後の測定結果を示す。分解除去ボードを取り外すと、室内濃度は徐々に増加(リバウンド)し、24時間後には平衡に達した。その平衡濃度は、1ヵ月後で初期濃度の約50%、7ヵ月後には0.04ppmと低水準になった。この結果から、分解除去ボードは室内ホルムアルデヒド濃度を低減すると同時に、建材からの脱ガスを促進することがわかった。すなわち、住宅の竣工から引き渡しの期間に分解除去ボードを設置しておけば、建材に含まれるホルムアルデヒドの発生が促進され、入居者のホルムアルデヒドに対する暴露濃度を低減させることができる。分解除去ボードはランニ

ングコストがかからないので、エージング効果を期待する長期的な使用に適していると考えられる。

## 〔5〕 結 言

ホルムアルデヒドによる室内空気汚染は、人の健康に直接影響を及ぼす可能性が高いため、即効性のある対策が必要とされる。本報で紹介した分解除去ボードは、実住宅においてもその設置効果が実証され、シック・ハウス症候群の対策技術として実用可能なことがわかった。今後、居住者の健康・快適さに対するニーズは、ますます高まっていくものと考えられる。人そして環境にやさしい技術の開発をさらに進めていきたい。

本報で紹介した実験データの一部は通商産業省・健康住宅推進協議会『平成9・10年度室内環境汚染対策調査』委託研究による。

## 参考文献

- 1) 松村, 安藤: 資源環境対策, 31 (13), 15-22 (1995)
- 2) U.S.EPA, Office of Air and Radiation: Introduction to Indoor Air Quality, A Reference Manual, EPA/400/3-91/003, Section7 (1991)
- 3) 柳沢, 西村: 大気汚染学会誌, 15 (8), 316-323 (1980)
- 4) 関根, 藤江, 宮寺: 第16回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, C-6, 149-152 (1998)
- 5) Tejiada, S.B.: Intern. J. Environ. Chem., 26, 167-185 (1986)
- 6) 生活価値創造住宅開発技術研究組合編: 近未来住宅の技術がわかる本, 東京, PHP研究所, pp74-75 (1996)
- 7) 桜町, 守屋, 川地: 第16回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, C-13, 177-180 (1998)
- 8) Zhang, Y. et al.: Indoor Air 96, 937-942 (1996)
- 9) Lindstrom, A.B. et al.: Proceedings of 84th Annual Meeting & Exhibition of Air & Waste Management Association, 91-62.3, 1-14 (1991)

## 工業材料事業本部

化成品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9110 FAX(03)5446-9469
医薬品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9220 FAX(03)5446-9467
自動車部品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9360 FAX(03)5446-9461
複合材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9210 FAX(03)5446-9450
半導体材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9250 FAX(03)5446-9466
表示材料事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9260 FAX(03)5446-9465
電子基材事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9270 FAX(03)5446-9112
電子部品事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9270 FAX(03)5446-9112
感光性フィルム事業部	〒108-0023 東京都港区芝浦4-9-25(芝浦スクエアビル)
	☎(03)5446-9272 FAX(03)5446-9112
住環境事業本部	〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7(板橋センタービル)
	☎(03)5248-5130 FAX(03)5248-5516

### 編集委員

岡田 泰典	秋田谷 龍男	飯島 晴夫	岡田 武司
華園 雅信	横澤 舜哉	福富 直樹	中川 良男
中山 忠光	若林 邦彦	須佐 憲三	田井 誠司
佐瀬 茂雄	大森 英二	押久保 寿夫	立木 繁雄
中村 吉宏	太田 共久	上石田 常治	小泉 泰伸
村形 哲			

### 日立化成テクニカルレポート 第33号

発行 平成 11 年 7 月

発行元 日立化成工業株式会社

〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号(新宿三井ビル)

電話 (03)3346-3111(大代表)

事務局 研究開発部 電話 (03)5381-2401

編集・発行人 石丸 敏明

印刷所 日立印刷株式会社

〒101-0054 東京都千代田区神田錦町二丁目1番地5号

電話 (03)5281-5001(ダイヤルイン案内)

©1999 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan (禁無断転載)