

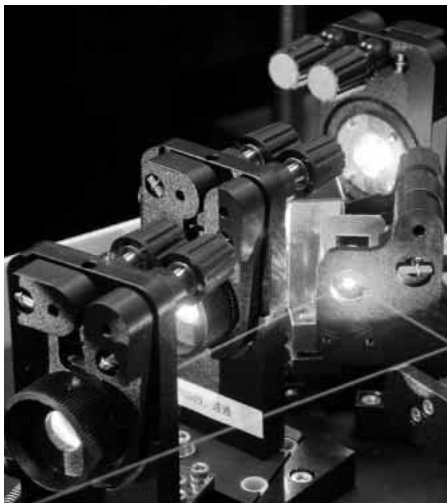
日立化成

第 36 号
平成13年1月

テクニカルレポート

Hitachi Chemical Technical Report





ラマン分光用チタンサファイアレーザー

可視の光源を用いて高分子複合材料のラマンスペクトルを観測しようとする時、材料自身あるいは不純物からの強い蛍光のため、ラマン光が妨害されラマンスペクトルを観測できないことが多い。表紙の写真に示したチタンサファイアレーザーは700～940nmの近赤外域で任意の波長のレーザー光を発振することが可能であり、この波長領域でも量子収率の高いCCD検出器と組み合わせて、ナノメートルスケールの高分子超薄膜や高分子表面層の高感度ラマンスペクトルを観測することが可能になった。ラマンスペクトルは高分子の構造に関する情報を豊富に含んでおり、その特性や機能を分子レベルで理解するのに役立っている。

巻頭言

導電性ポリマー：ノーベル化学賞とその周辺 古川行夫	5
------------------------------	---

総説

高分子複合材料の構造（かたち）と機能（はたらき） 金 文錫	7
----------------------------------	---

論文

微細配線板用高Tgフォトビアフィルム 高根沢伸・石田恭久・山寺 隆・深井弘之	17
半導体基板用無電解金めっき技術（はんだボール接続信頼性） 長谷川清・納堂高明・高橋昭男・中祖昭士	21
高性能リチウムイオン電池用負極材 石井義人・藤田 淳・西田達也・山田和夫	27
エポキシMCL リサイクル技術 堀内 猛・清水 浩・柴田勝司	33
環境調和型高靱性SMC用樹脂の開発 小幡康裕・長谷川寛士	37

製品紹介

高温はんだリフロ - 対応低弾性率ダイボンドフィルム ハイアタッチ HS-230 BGA・CSP用低誘電率液状封止材 HIMAL HIR-3000シリーズ 高透過カラーレジスト PD-800 高精細COG用アニソルム AC-8501 ビルドアップ配線板用銅箔付き高Tgハロゲンフリー接着フィルム MCF-6000G 高Tgハロゲンフリー多層材料 MCL-E-679FG 高Tg低誘電率多層材 MCL-E-679D 建材用AAS樹脂 システムキッチン エクセリア21 戸建住宅用システムバスルーム スパジア21 浴室用軟水化装置	43 ~ 49
---	---------

ライセンス供与

多目的高機能DCPD樹脂技術 Metathene <ライセンス供与事業>	50
--------------------------------------	----

Contents

Commentary	5
Yukio Furukawa	
Structure and Function of Polymeric Multicomponent Materials	7
Munsok Kim	
High-Tg Photo-Via Film for Fine-Pattern Printed Wiring Boards	17
Shin Takanezawa • Yasuhisa Ishida • Takashi Yamadera • Hiroyuki Fukai	
Electroless Gold Plating for Semiconductor Package Substrates(Solder-Ball Joint Reliability)	21
Kiyoshi Hasegawa • Takaaki Noudou • Akio Takahashi • Akishi Nakaso	
High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Rechargeable Battery	27
Yoshito Ishii • Atsushi Fujita • Tatsuya Nishida • Kazuo Yamada	
Epoxy MCL Recycling	33
Takeshi Horiuchi • Hiroshi Shimizu • Katsuji Shibata	
Unsaturated Polyester Resin for Highly Flexible SMC Molding as an Environmentally Friendly Material	37
Yasuhiro Obata • Hiroshi Hasegawa	
Products Guide	43 ~ 49
Licensing Business	50



早稲田大学理工学部教授

古川 行夫

古川行夫 (ふるかわゆきお) Yukio Furukawa

最終学歴：東京大学大学院 理学系研究科
化学専攻博士課程中途退学

学位：理学博士（東京大学）

職歴：

1982年 東北大学薬学部助手「合成・生体高分子の振動スペクトルの研究」

1988年 東京大学理学部助手「導電性・共役高分子の合成・構造・物性の研究、ダイナミック赤外分光法の開発」

1990年 東京大学理学部講師 同上

1992年 東京大学理学部助教授 同上

1997年 早稲田大学理工学部教授「導電性ポリマーの構造と物性、新規な物性を示す物質の合成・構造・物性、有機電子デバイスの開発、新しい分光測定法の開発、量子化学計算によるスペクトル解析」
専門：物理化学、分光学、物質科学

著書(分担執筆)：「Modern Polymer Spectroscopy」, G. Zerbi ed., Wiley-VCH (1999).

「Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model」, N.S. Sariciftci ed., World Scientific (1997).

「FT-IRの基礎と実際」第2版, 田隅三生編著, 東京化学同人 (1994).

「ラマン分光法」濱口宏夫, 平川昭子編, 学会出版センター (1988).

導電性ポリマー： ノーベル化学賞とその周辺

2000年度のノーベル化学賞は、「導電性ポリマーの開発」に貢献した業績で、筑波大学名誉教授の白川英樹博士、アメリカ合衆国ペンシルベニア大学のA.G. MacDiarmid博士、アメリカ合衆国カリフォルニア大学サンタバーバラ校のA.J. Heeger博士に授与された。白川先生に心からお祝いを申し上げたい。導電性ポリマーは、物理・化学・電子工学の分野を結ぶ糸であると同時に、導電性ポリマー分野の発展には、現代科学の一面が象徴的に現れている。そこで、導電性ポリマーに関連した幾つかの話題に触れてみたい。

1977年に、白川先生は、MacDiarmid博士、Heeger博士のグループと共同で、ポリアセチレン $[(CH=CH)_n]$ にヨウ素などの試薬をドーピングすると金属に匹敵する電気伝導度を示すようになるという論文を報告した [*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)] この論文が導電性ポリマー研究の始まりといってよい。アクセプターやドナーをドーピングするということは、それぞれ酸化や還元により正または負のキャリアを生成させることであり、言われてみれば簡単なことであるが、思いついた研究者は偉い。この研究はペンシルベニア大学において行われたものであり、日本で行われなかったことは残念である。日本の研究風土の欠陥が現れた一例といえるのではないか。また、この研究がアメリカ合衆国で行われたことは、それなりに理由がある。1979年には、W.P. Su博士、超伝導現象の理論的解明でノーベル物理学賞を受賞したJ.R. Schrieffer博士、Heeger博士の共同研究で、ポリアセチレンにおけるソリトン励起に関する論文が報告された [*Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979)] これを契機に、理論科学者の興味がポリアセチレンに向けられた。Heeger博士は、間違った結果も発表している一方、多くの研究者を引き付ける新しい分野を切り開く才能に優れており、リーダーと呼ぶにふさわしい。導電性ポリマーは、基礎科学の観点から重要な課題を含んでおり、かつ、応用でも期待される材料であることから、多くの研究者がこの研究テーマに取り組み、数多くの論文が発表され、導電性ポリマーの分野が爆発的に発展した。私は1978年10月に卒業研究でポリアセチレンに関連したテーマを研究することになり、それ以来、今日まで、導電性ポリマーの研究を続けてきた。筑波大学の白川先生のもとを訪ね、アセチレンの重合法を直接教えていただいたことはよい思い出である。白川先生は、物理化学を専攻していた私に、高分子合成に関することを丁寧に教えてくださり、その時に、教育者としての白川先生の一面を知ることができた。導電性ポリマーの発展を目の当たりにし、各国研究者の研究に対する考え方、研究体制の違いを実感した。アメリカ合衆国では、明確な研究目的に向かって予算をとり研究体制を作って成果を出すという過程が非常に短い期間に行われ、とうてい日本のグループでは追いつけないのが現状である。これは、一つには、新しいものを好むアメリカ人の国民性によるものであるろうし、変化に対応しやすい予算配分方式、ポストドクを中

心とする実力ある若手研究者の流動性，合理的な社会体制によるものであるかもしれない。一つの研究テーマを長い期間に渡り追求してきた白川先生とアメリカのグループの組み合わせでブレイクスルーが達成されたことは面白い。また，ヨーロッパの研究者は協調して研究することが実にうまい。少ない予算で効率的に成果をあげるすべを知っている。日本の研究者はというと，それぞれのグループはそれなりに高いレベルで研究を行ってはいるが，一つのグループで大きな成果を出すほどではなく，また，協調して大きな成果を出すという風土にも乏しい。基礎研究と応用のつながりも悪く，企業と大学間の交流を進めることが必要であろう。また，これまで，異分野の研究者の交流促進も叫ばれてきたが，しょせん，研究者の意識が伴わなければ，成果をあげることはできない。

導電性ポリマーのその後の発展であるが，ポリアセチレンのキャリアーとして，荷電ソリトンやポーラロンと呼ばれる素励起が提案され，伝導機構に関して多くの研究が行われたが，多量にドーピングしたポリアセチレンが示す金属的な性質の起源はいまだに明らかにされていない。ポリアセチレンは有機溶媒に不溶であり，熱加工もできないことから，応用が限られており，いまでは有機溶媒に可溶性ポリマー（ポリパラフェニレンビニレン誘導体，ポリチオフェン誘導体，ポリフルオレン誘導体など）が研究の主流となっている。研究の初期には，電気伝導度を上げることが目標となっていたが，最近では，ドーピングをしていない共役ポリマーが示す有機半導体としての性質を利用して，ポリマー電子デバイスの研究が盛んである。この分野では，英国キャベンディッシュ研究所のR.H. Friend博士のグループが早くから研究に着手していた。電子デバイスの一例は，発光ダイオードである。発光ダイオードでは，ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（正極）を蒸着し，さらに，共役ポリマー薄膜（厚さ100 nm程度）をスピニング法により作成し，金属（負極）を蒸着する。正極と負極の間に数ボルト程度の電圧をかけると発光する。高性能な発光ダイオードの開発には，100 nm程度のポリマー薄膜の構造や電極・ポリマー界面の構造，電圧印加により誘起される種々の過程をその場観測することが必要である。このような研究には，可視から赤外領域の吸収分光法，発光分光法，ラマン分光法などが有用である。筆者の研究室でも，in situ赤外吸収分光法を用いて発光ダイオードの研究を行っている。電界効果トランジスターへの応用，C60との複合体を利用して太陽電池（フォトダイオード）への応用も盛んである。数年前になるがHeeger博士がノーベル賞の運動を盛んに行っているといううわさを聞いたが，当時はノーベル賞をとることはできなかった。昨年あたりから，Friend博士がノーベル賞の運動を行っているといううわさを耳にしたが，新しいデバイス開発のような発展があったということが，この分野の開祖である白川，MacDiarmid，Heeger博士の業績を浮き立たせる結果になったのではないかと内心思っている。

話しはかわるが，最近，ベル研究所のB. Batlogg博士のグループが，C60やテトラセンなどの単結晶を材料として，電界効果トランジスターを製作し，超伝導を観測した研究や注入型レーザーを報告し，注目を集めている。今後，共役ポリマーでも，デバイスの発展が大いに期待される。

導電性ポリマーの電気伝導度は，これまで，フィルム状試料に関してバルクの値が測定されている。1本の高分子鎖の伝導はどうであろうか。導電性ポリマーの高分子鎖1本で電荷やエネルギーを伝達することも考えられており，有機化合物を利用した分子デバイスの材料としての応用も話題になっている。しかし，これを実現するには，まだまだ多くのブレイクスルーが必要である。21世紀には，導電性ポリマーを使ったコンピューターを使用する日が来るであろうか。

高分子複合材料の構造(かたち)と機能(はたらき)

Structure and Function of Polymeric Multicomponent Materials

当社 総合研究所 金 文錫 Munsok Kim



高分子複合材料の機能をその構造から読み解くための方法論を述べる。高分子複合材料は階層構造を持っており、各階層の構造を明らかにする必要がある。構造解析法として、原子間力顕微鏡と表面振動分光法に着目した。前者の原子間力顕微鏡は材料表面のメソスコピック構造(ナノ構造)の解析に、また、後者の表面振動分光法(表面赤外分光と表面ラマン分光)は材料表面だけでなく構成材料と構成材料との界面のミクロスコピック構造(分子構造)の解析に役立っている。この構造解析法を半導体パッケージ材料、回路接続材料およびその関連材料などに適用し、材料の機能との関連を見出した。

A series of experimental methods to probe polymer surface, metal surface and polymer/metal interfaces are described. Atomic force microscopy and surface vibrational spectroscopies (infrared and Raman spectroscopies) were used to observe the mesoscopic (nano-meter scale) and microscopic (molecular scale) structures of the materials, respectively. Topographic and/or spectroscopic data are reported for a few selected polymeric multicomponent materials commonly used for plastic packaging and circuit connections. The structural changes were correlated with a function of the materials.

〔1〕 緒言

人類は、石器、青銅器、鉄器の時代においても、材料に手を加える(加工)と、材料のはたらき(機能)が変わることを経験的に知っていた¹⁾。20世紀に入って、材料の構造を読み解く様々な実験方法が出現すると、加工(あるいは合成)、構造、性質という3つの要素が互いに関係していることの理解が深まり、より理論的に、より体系的に、また、より迅速に、優れた性質の材料や新しい機能を備えた材料の開発を進めることが可能になった^{2), 3)}。現代では、高い機能性を備えた材料を開発できるかどうかは、加工条件(あるいは合成条件)を変えると構造はどのように変わるか、さらに、構造が変わると性質や機能がどのように変わるかを、物理や化学の言葉で記述できるかどうかにかかっていると看做して過言ではない。

一般に、高機能性を有した材料は、単一材料から構成されることはまれであり、多種多様な材料(高分子化合物、低分子化合物、金属、無機物、セラミックス)を混ぜ合わせた複合材料であることが多い⁴⁾。複合材料と空気との界面である表面においては、どの構成材料がどのくらい、どのような構造(かたち)で存在しているのか、すなわち、表面の構造が問題となる。一方、複合材料の内部においては、高分子/高分子、高分子/金属、高分子/無機物など、構成材料と構成材料との様々な界面が存在する⁵⁾。したがって、機能性材料

を設計・開発する際には、**図1**に示すように、各構成材料の加工-構造-性質についての相関だけでなく、表面および内部における構成材料の存在比や空間分布、構成材料と構成材料との相互作用なども考慮する必要がある。特に、構成材料と構成材料とが化学結合を介して相互作用している場合、その化学結合の種類やその多少によって、構成材料/構成材料界面の性質や挙動も変わり、その結果として、複合材料全体の機能も向上あるいは低下することが予想される。



図1 高分子複合材料の加工、構造、性質および機能
Fig. 1 Process, structure, properties, and function of polymeric multicomponent materials

総 説

複合材料の構造を議論するには、構造の階層性を考慮する必要がある(図2参照)^{6),7)}。すなわち、構造の大きさに応じて、ミクロスコピック(原子的および分子的大きさ)、メゾスコピック(ナノメートルからマイクロメートル、高分子およびその集合体、微結晶、微粒子の大きさ)、マクロスコピック(通常感覚で知覚しえる大きさ)、各階層ごとの構造、一次構造、高次構造、さらには、各階層間の相互依存性も検討することが肝要である。

本稿では、最初に、高分子と金属フィラーからなる古典的な接着材料を題材として、複合材料の表面構造、内部における構成材料の分布、構成材料/構成材料界面の構造、構成材料間の相互作用や反応など、複合材料の構造(かたち)とその変化を観測するための方法論を紹介する。次に、上述の方法論を実際の複合材料に適用すると、どの程度まで複合材料の機能(はたらき)を理解できるかを、いくつかの具体例とともに議論する。

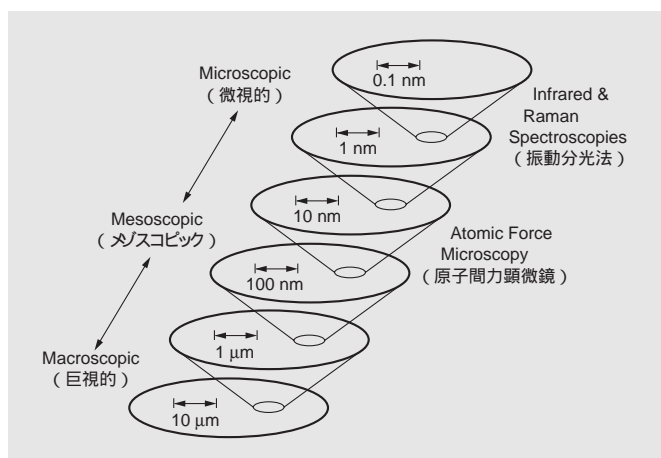


図2 高分子複合材料の階層構造の大きさや構造解析法

Fig. 2 Hierarchical structural sizes of polymeric multicomponent materials and structure probing techniques

〔2〕 材料表面や界面の構造を解析するための方法

過去数十年間に多種多様な測定法が提案され、固体表面の元素分析や構造解析に適用されてきた^{8)~12)}。これら固体表面を調べる表面分析・解析法は、電子分光法、イオン分光法、X線分光法、振動分光法、顕微鏡、に大別できる¹⁰⁾。このなかで、電子分光法やイオン分光法は高感度な検出法であるが、測定に際して、試料の雰囲気を高真空に引く必要がある。高分子材料を高真空下に置くと、低分子量成分や残存溶媒などの揮発性成分が材料表面から昇華あるいは酸化し、その結果、材料表面の組成や構造が変わってしまう可能性がある。図3に、真空に引く(約 10^{-3} Pa, 30分間)前と後に観察したフィルム状高分子材料の原子間力顕微鏡像(測定領域 $10 \times 10 \mu\text{m}$, 高さ 10 nm)を示す。一見してわかるように、真空引き後、フィルム表面は荒れて数nmの高さの凹凸が多数生じている。この結果は、高分子材料の表面を分析・解析するには、大気圧下で測定できることが望ましいことを示して

いる。当研究所は、ミクロスコピック構造(分子構造)に関する情報が得られる赤外分光システムとラマン分光システム、さらに、メゾスコピック構造を観察できる原子間力顕微鏡を導入し、大気圧下で、高分子材料の表面・界面を観測できる構造解析法を立ち上げてきた。この表面・界面解析法は、測定対象によって、フィルム状高分子材料の表面・界面のための解析法、金属や半導体表面上の薄膜状高分子のための解析法、に分けることができる。

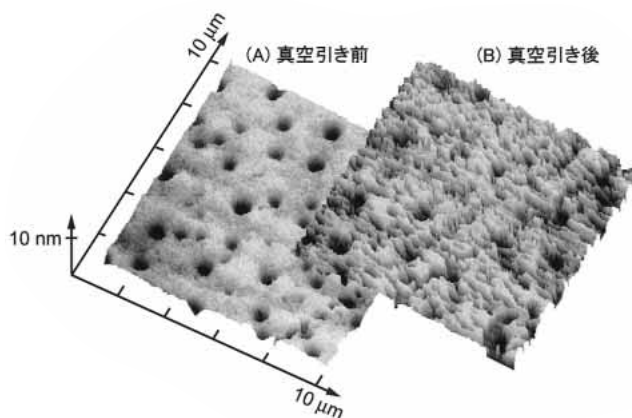


図3 フィルム状高分子材料を真空に引く(A)前と(B)後の原子間力顕微鏡形状像 真空条件は 10^{-3} Paで30分間

Fig. 3 Topographic images of a polymer film probed using atomic force microscopy

(A) before and (B) after vacuum-evacuating the film to 10^{-3} Pa for 30 min.

2.1 フィルム状高分子材料の表面・界面のための解析法

原子間力顕微鏡(図4A)を用いると、常圧下で、しかも試料を前処理することなしに、メゾスコピック領域の表面凹凸形状像(3次元像、高さ方向の分解能は水平方向に比べて一桁以上高く 0.1 nm 程度)が得られるだけでなく、高分子表面の粘弾性や摩擦力の差に基づく表面物性像も観測することができる¹³⁾。この特徴のゆえに、従来から多用されてきた走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型顕微鏡(TEM)に代わる高分子表面解析法として、その実用性が広く認識されつつある¹⁴⁾。測定に際して、試料にふさわしいバネ定数を持ったカンチレバーを選択し、高分子表面を損傷ないように測定パラメーターを設定する必要があるが、一度、測定条件を見いだすことができれば、再現性の良い画像を得ることができる。

全反射赤外分光法(図4B)は、高屈折率のプリズム(例えば、ゲルマニウム $n=4.0$)を用いてプリズムと高分子との界面で赤外光を全反射させ、高分子表面の赤外スペクトルを観測する方法であり、以前から普及している^{15),16)}。全反射に際して高分子試料側へ潜り込むエバネッセント光の深さは、赤外光($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$)の場合、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるため、比較的深い表面層の分子スペクトルを観測することになる¹⁷⁾。

同じ全反射分光法でも、入射光として可視光あるいは近赤外光($532 \sim 940 \text{ nm}$)を用いて高分子試料からの非弾性散乱光であるラマン光を観測する全反射ラマン分光法(図4C)

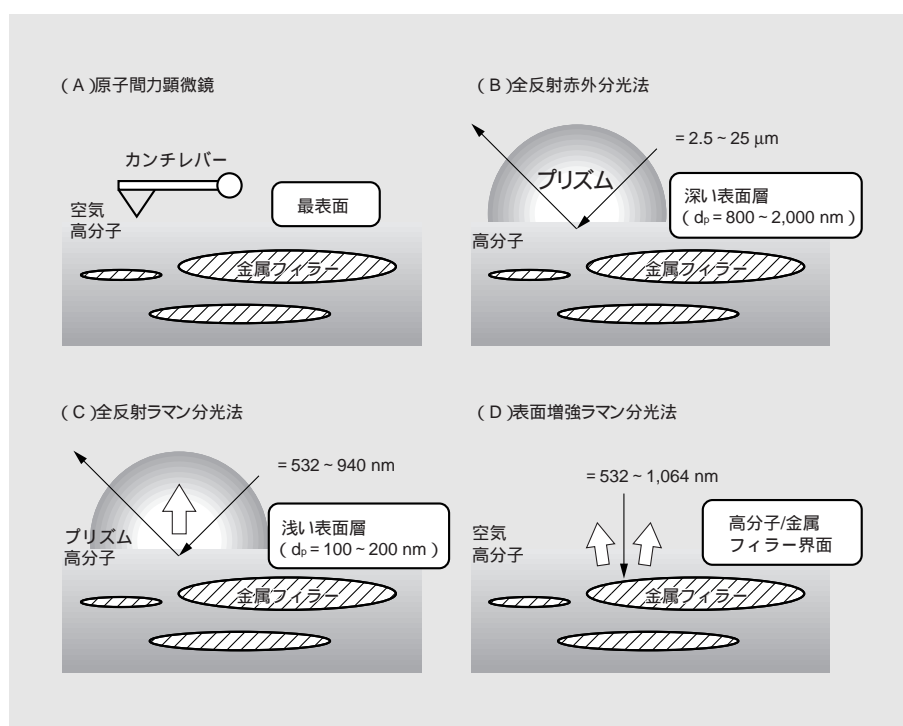


図4 フィルム状高分子材料の表面・界面のための構造解析法 (A)原子間力顕微鏡,(B)全反射赤外分光法,(C)全反射ラマン分光法,(D)表面増強ラマン分光法

Fig. 4 Various surface-sensitive techniques for polymeric film materials

(A) atomic force microscopy; (B) attenuated total-reflection infrared spectroscopy; (C) attenuated total-reflection Raman spectroscopy; (D) surface enhanced Raman spectroscopy.

は、入射光の波長が赤外光に比べて約一桁短いため、高分子側へ潜り込むエバネッセント光の深さはたかだか数百nmであり、全反射赤外分光法と比較してより浅い高分子表面層(100~200 nm)の分子振動スペクトルを観測できる^{18)・20)}。

最後に、表面増強ラマン分光法(図4D)は、金属表面近傍にある分子のラマン散乱断面積が著しく増大する現象(10²~10⁸倍)を利用した手法である²¹⁾。金、銀、銅など数種の金属に限定され、しかも、散乱光の強度増大は金属表面の形状や作成方法にも依存する^{22), 23)}など、汎用性に劣るが、選択的(金属表面近傍の分子からのスペクトルだけを観測できるという意味)であることを利用して、高分子フィルムの内部に分散した金属フィラーに吸着した分子のスペクトルを観測することが可能になる。

2.2 金属あるいは半導体表面上の高分子薄膜のための構造解析法

金属あるいは半導体表面に塗布した高分子薄膜の構造解析法は、前節で紹介した高分子表面のための構造解析法と概念的には類似している。さらに、この方法は、高分子薄膜に限らず、金属表面に吸着した高分子、低分子、イオンなどの構造解析にも適用できる^{24), 25)}。

メゾスコピック構造に関しては、原子間力顕微鏡(図5A)が便利で有効な方法である。この顕微鏡は、走査型トンネル顕微鏡と比べて分解能は劣るが、絶縁体も測定できる利点を生かして、金属、半導体、ガラスなどの表面に吸着した単分

子膜および高分子薄膜のミクロ相分離構造を三次元の実空間像として観測することができる²⁶⁾。

外部反射赤外分光法(図5B)は、金属表面をかすめるような角度で平行偏向の赤外光を金属表面に入射させると、反射光の位相が180°ずれて、入射光と反射光とが互いに強め合って金属表面に垂直な定常振動電場ができることを利用した表面分光法である¹⁶⁾。その感度は通常の透過法と比べて数十倍高い¹⁶⁾。この手法は、光沢を有した金属ならば大概適用できる、さらに、全反射分光法のように試料とプリズムとの密着性の良しあしに左右されないため、簡便な高感度表面分光法として実用的価値が極めて高い。

そのほかに、表面ラマン分光法(図5C)と表面増強ラマン分光法(図5D)が役に立っている。この2つのラマン分光法を敢えて分類する理由は、後者の表面増強ラマン分光法は、前節で述べたように、金、銀、銅などの金属の吸着種に限定されるが、前者の表面ラマン分光は、金属の種類や形状に依存しないことによる²⁴⁾。基本的には、金属以外の半導体やガラスなど、どんな基板であってもかまわない。回折格子が1枚だけのシングルポリクロメータ、CCD(Charge-Coupled Device)検出器を組み合わせた高感度ラマン分光システム^{27), 28)}を用いると、基板上的高分子超薄膜(膜厚数十nm)のラマンスペクトルを観測することも難しくなくなった。感度だけを追い求めるのであれば、より波長の短い励起光を用いた方が有利であるが、蛍光の妨害によりラマンスペクト

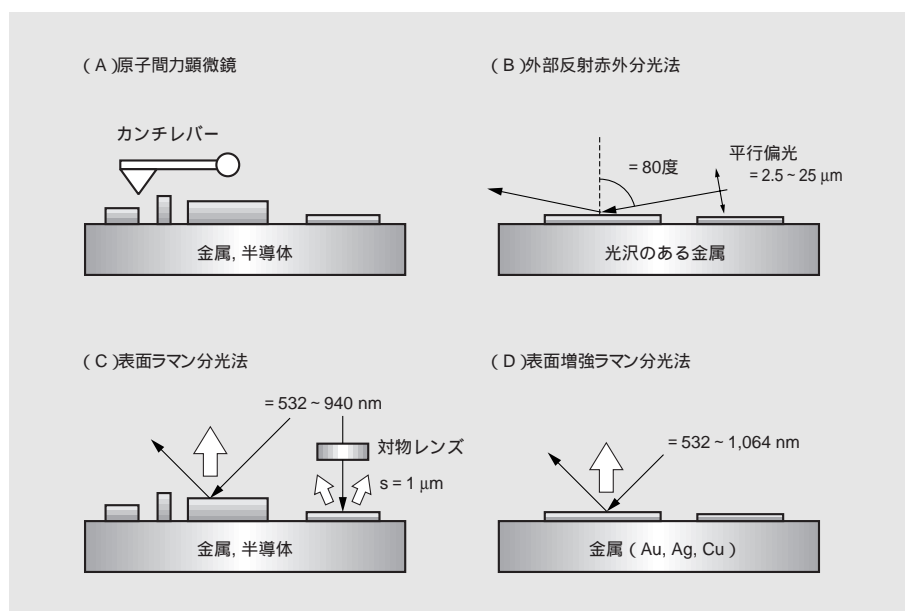


図5 金属あるいは半導体表面の薄膜状高分子のための構造解析法 (A) 原子間力顕微鏡, (B) 外部反射赤外分光法, (C) 表面ラマン分光法, (D) 表面増強ラマン分光法

Fig. 5 Various structure-sensitive methods for polymer thin films adsorbed on metals and semiconductors: (A) atomic force microscopy; (B) external-reflection infrared spectroscopy; (C) normal surface Raman spectroscopy; (D) surface enhanced Raman spectroscopy.

ルの測定が困難になることが多く、通常は、比較的波長の長い可視光が近赤外光 (532 ~ 940 nm) を励起光に用いている。より波長の長い近赤外光 (1,064 nm) を励起光源にできるフーリエ変換ラマン分光光度計を用いると、蛍光の妨害に悩まされることはより少なくなるが、感度が極端に低くなり、表面・界面には不向きである。しかし、フーリエ変換ラマン分光光度計は表面増強ラマン効果が期待できる金や銀などの金属表面に吸着した分子種をとらえようとする際には威力を発揮する。

便宜上、高分子表面・界面のための構造解析法、金属表面上の薄膜状高分子のための構造解析法に分けたが、どちらにしても、メソスコピック構造 (ナノ構造) の解析には原子間力顕微鏡、ミクロスコピック構造 (分子構造) の解析には、赤外吸収とラマン散乱を利用した表面振動分光法を用いている。これらの方法に共通することは、常圧下での測定が可能であり、また、試料の損傷を最小限に抑えた非破壊的な測定が許されることである。もう1つの特徴は、全反射条件でのスペクトル測定 (図4Bと図4C) を除いて、-100から300 にわたって試料温度を変えながら構造情報が得られることである。すなわち、原子間力顕微鏡でメソスコピック構造の温度変化を観測し、また、表面振動分光法でミクロスコピック構造の温度変化を測定することが可能である。この手法を用いると、室温から加温するにつれて、高分子フィルム表面、フィルム内部の高分子/金属フィラー界面、さらには、高分子フィルム表面と金属表面の接着界面などにおいて、どのような現象が起きているかをありのままに観測することが

でき、室温以上の温度で接続・接合される半導体関連材料、回路接続材料、表示材料の開発にとって価値ある設計指針を与えることができる。今や、これらの構造解析法は、当研究所において、表面・界面現象を解析するための「ワークホース」になっている。

以下では、上述した手法を用いると、どのような表面・界面の構造を解析できるかを具体的に述べる。

【3】 材料表面・界面の構造とその変化

3.1 金属フィラーを含有するフィルム状高分子材料

半導体パッケージや回路接続用の接着材料として、高分子マトリックスに金属フィラーを分散させたフィルム状複合材料が数多く使用されている^{30), 31)}。図6Aと図6Bは、それぞれ、大気にさらした直後と24時間後のアクリレート系フィルム材料の全反射赤外スペクトルである。この2つのスペクトルは良く似ており、観測された赤外バンドの位置や強度に違いを見出すことはできない。しかし、大気にさらした直後のスペクトルから24時間後のスペクトルを差し引いて、差スペクトル (図6C) を求めると、1,705 cm^{-1} 付近には上向きのバンド、1,770 cm^{-1} 付近には下向きのバンドが観測される。前者のバンドは接着促進剤の加水分解生成物のC=O伸縮振動に、また、後者のバンドは分解した有機過酸化物のC=O伸縮振動に帰属される。この結果から、このフィルム状高分子材料を空气中に長時間さらすと、空气中的水分が材料表面層を拡散して接着促進剤の加水分解を促し、また、その加水分解生成物が有機過酸化物を分解することがわかった。全反射赤

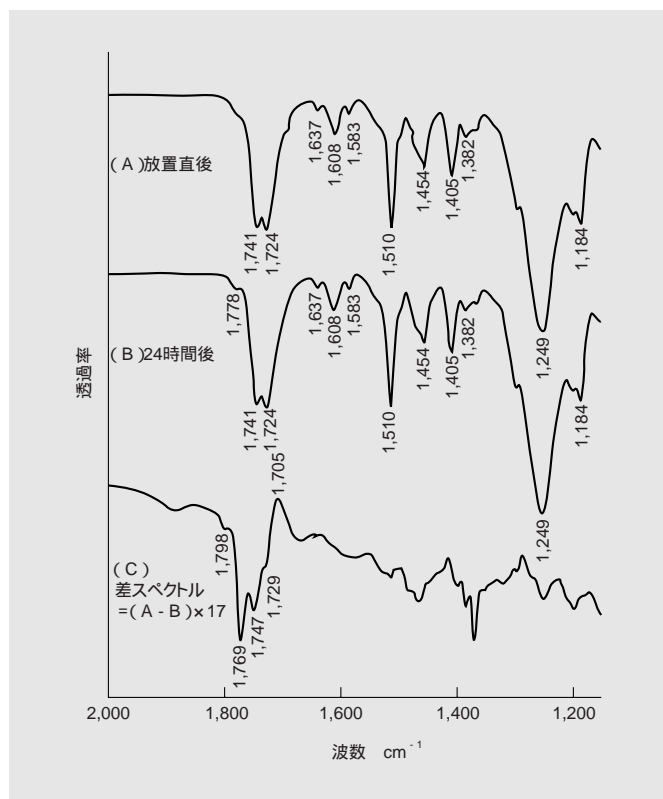


図6 フィルム状高分子材料の全反射赤外吸収スペクトル (A) 空気にさらした直後、(B) 24時間後、(C) (A)から(B)を差し引いた差スペクトルを17倍して拡大表示

Fig. 6 Attenuated total-reflection infrared absorption spectra of a polymeric film material

(A) immediately after exposing the material and (B) 24 hrs later. (C) immediately difference spectrum obtained by multiplying difference between (A) and (B) by 17.

外分光法と差スペクトル法とを組み合わせ、接着性という機能の低下をフィルム表面層で起こっている現象や構造の変化で説明することができた。

次に、金属フィラーを分散させたフィルム状高分子材料の内部にある高分子/金属フィラー界面では、どんな構造変化が起こっているのだろうか。図7は、銀フィラーを含むポリイミド系フィルム材料の表面増強ラマンスペクトル（測定法については図4D参照）の加熱温度依存性である。加熱するにしたがって、スペクトルは全波数領域にわたって変化している。例えば、 $1,129\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度が小さくなり、また、 $1,611\text{ cm}^{-1}$ のバンドが小さくなるにつれて $1,602\text{ cm}^{-1}$ のバンドが大きくなっている。このスペクトル変化から、フィルムを150以上に加熱すると、銀フィラー表面に化学吸着していた長鎖脂肪酸（飛行時間型質量スペクトルの測定からステアリン酸である可能性が高い）は銀表面から脱着し、その代わりに、図8に示すように、加水分解したポリイミドの一部がアミック酸として銀表面に化学吸着することがわかった。また、同時に、このスペクトル変化は、銀表面の近傍にはアミック酸由来のアミド基が存在していることを示唆している。

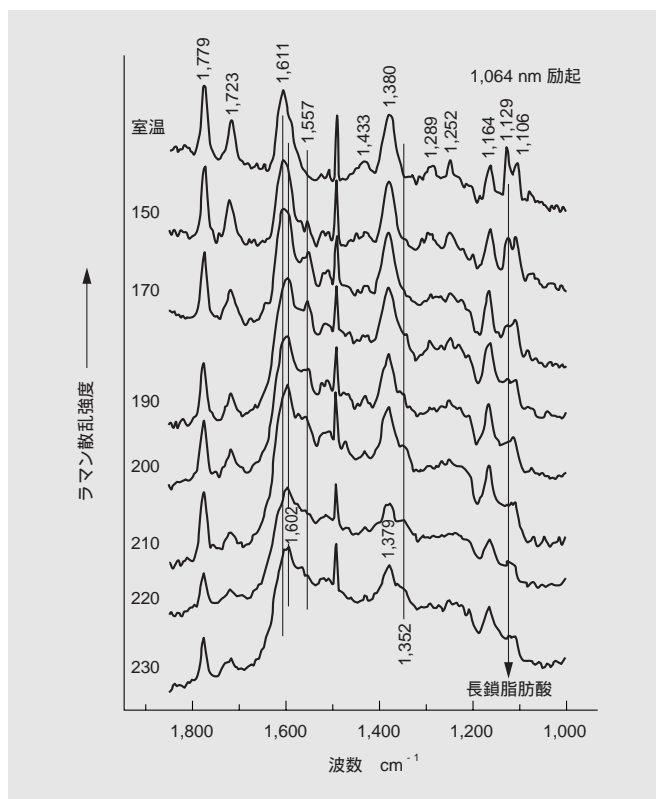


図7 銀フィラーを含むポリイミド系フィルム材料の表面増強ラマンスペクトルの温度依存性

Fig. 7 Temperature dependence of surface-enhanced Raman spectra of a polyimide-based film material containing silver filler

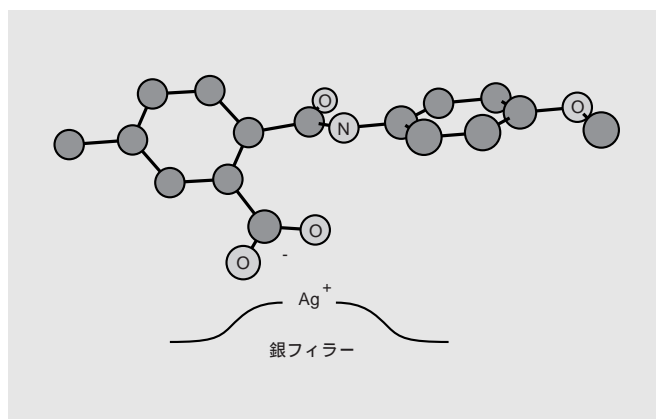


図8 銀フィラー表面のポリイミドの吸着モデル ポリイミドの一部が加水分解し、アミック酸として銀表面に化学吸着している。

Fig. 8 A possible model for polyimide adsorbed on a silver filler, where a portion of poly (imide) is hydrolyzed to amic acid and chemically adsorbed on silver surface

総 説

同じ銀フィラー入りポリイミド系フィルム材料の表面のメソスコピック構造は、加温すると、どのように変わるのであろうか。図9に、このフィルムの室温と230℃における原子間力顕微鏡像を示す。形状像（測定領域：100×100μm）は、室温（図9A）から徐々に温度を上げると、150℃付近でそのラフネスが増大し、230℃（図9C）では、数μmの大きさの突起が測定領域全体にわたっていくつも観測される。対応する弾性像を見ると、室温（図9B）においてはおおむね同質であるのに対して、230℃（図9D）では不均一化し、数μm前後の大きさの周囲に比べて白っぽい部分を見いだすことができる。この白っぽい部分は形状像における突起に対応し、銀フィラーであると考えられる。したがって、室温では、フィルム表面は樹脂層に覆われているが、加温するにしたがって銀フィラーがフィルム表面近くに浮き上がってきている。

ラマンスペクトルと原子間力顕微鏡像の温度変化をまとめると、150℃付近まで加温すると、銀フィラー表面では、長鎖脂肪酸の脱離、ポリイミドのイミド環の加水分解、アミク酸として銀表面に化学吸着というミクロスコピックレベル（分子レベル）での構造変化が始まり、さらに加温すると、フィルム表面への銀フィラーの偏析というメソスコピック構造の変化を誘起している。これらの構造変化は、150℃以上に加熱して初めて起こる現象であり、「銀フィラーを含有するポリイミド系フィルムは熱時に高い接着性を示す」という

この材料特有の機能を如実に説明している。

3.2 金属表面に吸着したシランカップリング剤

高分子と金属との界面の機械的強度を高めることを目的に様々な方法が試みられているが、シランカップリング剤の使用は最も簡便な方法の1つである³²⁾。図10に、チオール基を有するシランカップリング剤（3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）の赤外スペクトルを示す。スペクトルは市販のカーブフィティングプログラム（PeakSolve™, Galactic社）を用いて波形分離した。図10Aは無電解金めっき表面に吸着したシランカップリング剤の外部反射赤外スペクトル（測定法については図5B参照）である。このスペクトルには、液体のシランカップリング剤の透過赤外スペクトル（図10C）で観測されないいくつかのバンド（例えば、1,127, 1,065, 1,028 cm⁻¹のバンド）を見いだすことができる。このうち、1,065と1,028 cm⁻¹のバンドは、シランカップリング剤に10%（重量比）の水を加えて7日程度放置するとはっきりとその姿を現す。1,065 cm⁻¹のバンドはSi-O-Siの伸縮振動に帰属できるゆえ、図11に示すように、シランカップリング剤は、隣り合ったシランカップリング剤のメトキシ基が脱水縮合し、多量体として自己組織化して、金表面に吸着していると考えられる。さらに、このシランカップリング剤を金のナノサイズ微粒子に吸着させると、SH伸縮振動に帰属されるラマンバンド（2,570 cm⁻¹付近）が消失することを見いだしており、金めっき表面に吸着したシランカップリング剤は、Si-O-Au結

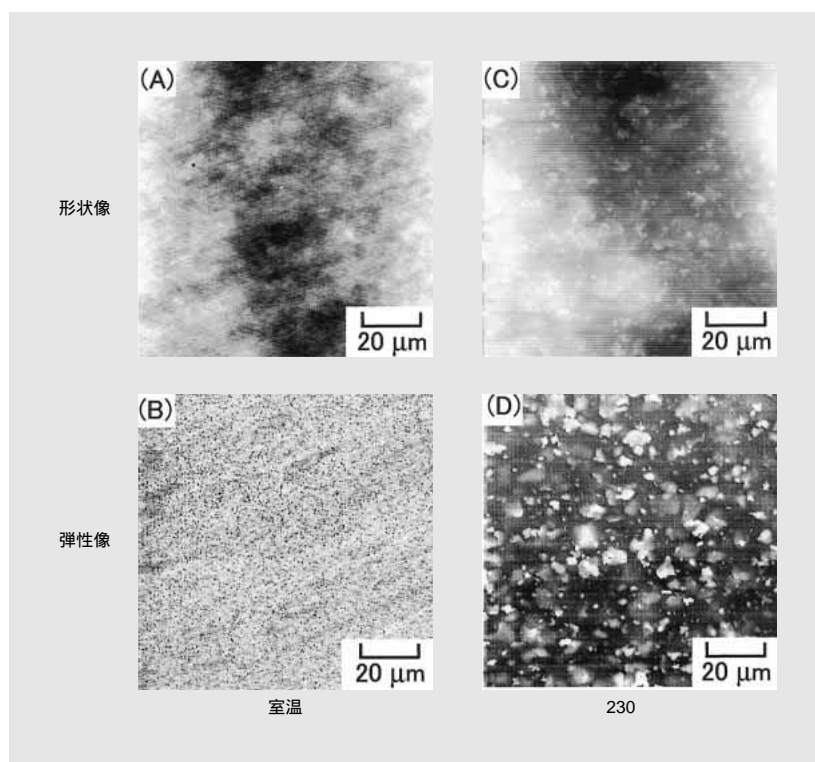


図9 銀フィラーを含むポリイミド系フィルム材料の原子間力顕微鏡像 室温での(A)形状像および(B)弾性像, 230℃における(C)形状像および(D)弾性像

Fig. 9 Comparison of atomic force microscopic images of a polyimide-based film material containing silver fillers

(A) topographic and (B) elastic images at ambient temperature; (C) topographic and (D) elastic images at 230℃ .

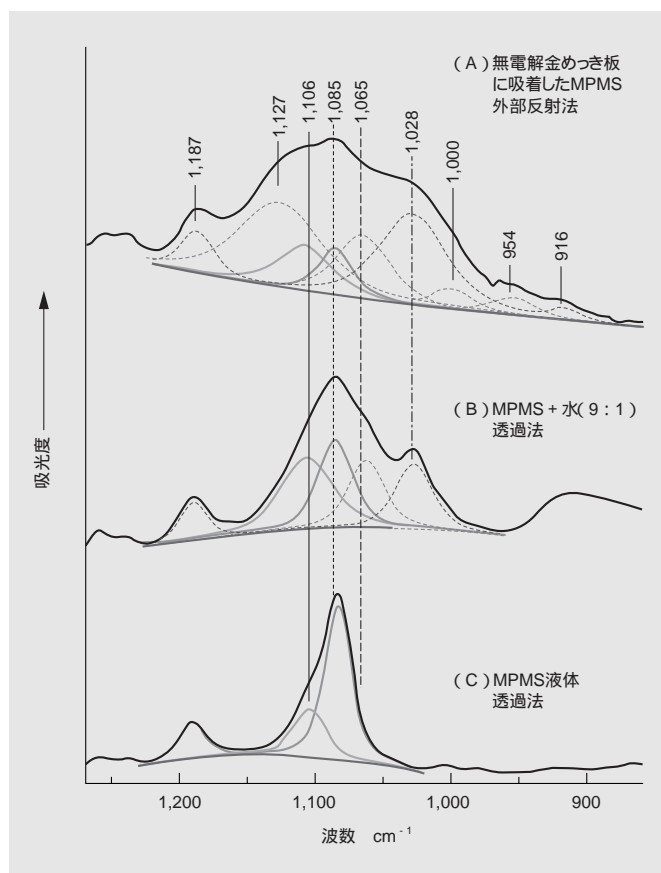


図10 チオール基を有するシランカップリング剤(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン, MPMS)の赤外吸収スペクトル (A) 無電解金めっき表面に化学吸着したシランカップリング剤の外部反射赤外吸収スペクトル, (B) シランカップリング剤と水の混合溶液(9:1)の透過スペクトル, (C) シランカップリング剤(液体)の透過スペクトル

Fig. 10 Infrared absorption spectra of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane (MPMS)

(A) external reflection spectrum of MPMS adsorbed on an electroless gold plating surface; (B) transmission spectrum of MPMS containing 10% water; (C) transmission spectrum of neat MPMS.

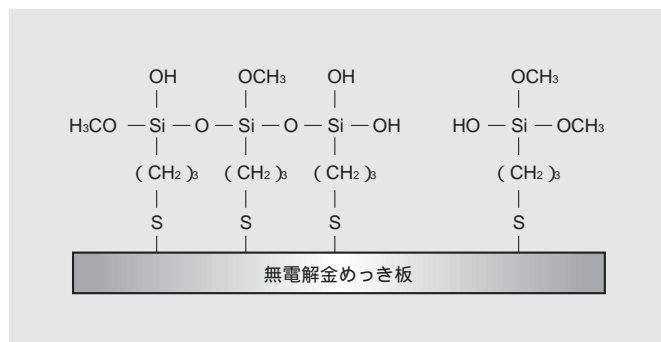


図11 無電解金めっき表面におけるチオール基を有するシランカップリング剤(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)の吸着構造モデル

Fig. 11 Simplified probable model of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane chemically adsorbed on an electroless gold plating surface

合を介してではなく、S-Au結合を介して金めっき表面に吸着している可能性が高い。この結論に基づいて、「メルカプトシランカップリング剤を含むフィルム状高分子材料は金に対する接着性が高い」というフィルム材の機能を間接的であるが分子レベルで説明することができる。

3.3 ブロック共重合体の高分子薄膜

二元あるいは三元のブロック共重合体の相分離構造はメゾスコピック領域に入り、その構造の多様さ、繊細さ、多面性、さらに温度依存性は、その機能との相関という点で極めて興味深い³³⁾。

一例として、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロック共重合体(JSR株式会社から入手, TR2250, スチレン/ブタジエン比(52/48))の相分離構造が加温するにつれて変わっていく様子を紹介する。図12は、原子間力顕微鏡を用いて観察したSBS薄膜(約600 nm, トルエン溶液キャスト法でシリコン基板上に製膜)の相分離構造の温度依存性である。室温において、形状像(図12A, 1 × 1 μm)と位相像(図12B)を比較すると、ポリスチレン相(約20 nm)とポリブタジエン相(約20 nm)とが交互に数相(100 nm前後)にわたって位置する領域も観察されるが、数百 nm以上にわたる長距離の構造規則性は見いだせない。90 (図12Cと12D)まで加熱すると、室温で観られた相分離構造が消失し、乱雑な無秩序状態へ遷移したように見える。その後、ゆっくり時間をかけて試料を冷却し、再度、室温(図12Eと12F)で観察しても、加熱以前に観られたミクロ相分離構造は現れてこない。最初に室温で観測された構造は非平衡状態が凍結されたものであり、加温することによって無秩序状態へ転移したのであろう。

ミクロスコピック(分子レベル)ではどんな構造変化が起きているのだろうか。SBSの表面ラマンスペクトル(測定法は図5Cを参照)の温度依存性は、室温(図13A)から90 (図13B)まで温度を上げると、ポリスチレンのラマンバンド(1,601, 1,582および1,448 cm⁻¹)の強度は変わらないのに対して、ポリブタジエンのラマンバンド(1,664, 1,652, および1,438 cm⁻¹)の強度は著しく弱くなることを示している。ところが、室温まで冷却すると、ラマンスペクトルは加熱前のスペクトルに可逆的に戻る。現時点では、室温から90 に加温した際のSBS薄膜の構造変化を十分に説明できないが、上述の構造変化はポリブタジエン部分の融解による可能性が高い。もう1つの注目すべき結果は、シリコンラバー上に作成したSBS薄膜の全反射ラマンスペクトル(図14A, 測定法に関しては図4C参照)において、ポリスチレンのラマンバンドは観測されるが、ポリブタジエン由来のバンド(図14B)が観測されないことである。全反射ラマン分光法は主として浅い表面層(潜り込みの深さは100nm程度)からのシグナルを観測しているため、SBS薄膜の全反射スペクトルは、薄膜の表面層には、主としてポリスチレンブロックが偏在していることを示唆している。

今も各種基板上的ブロック共重合体薄膜の原子間力顕微鏡像やラマンスペクトルの詳細な解析を進めている。近い将来、本稿で紹介した方法論を駆使することによって、SBSを始めとした熱可塑性エラストマにとどまることなく多種多様な高分子薄膜の構造を、加工、性質および機能と相関させること

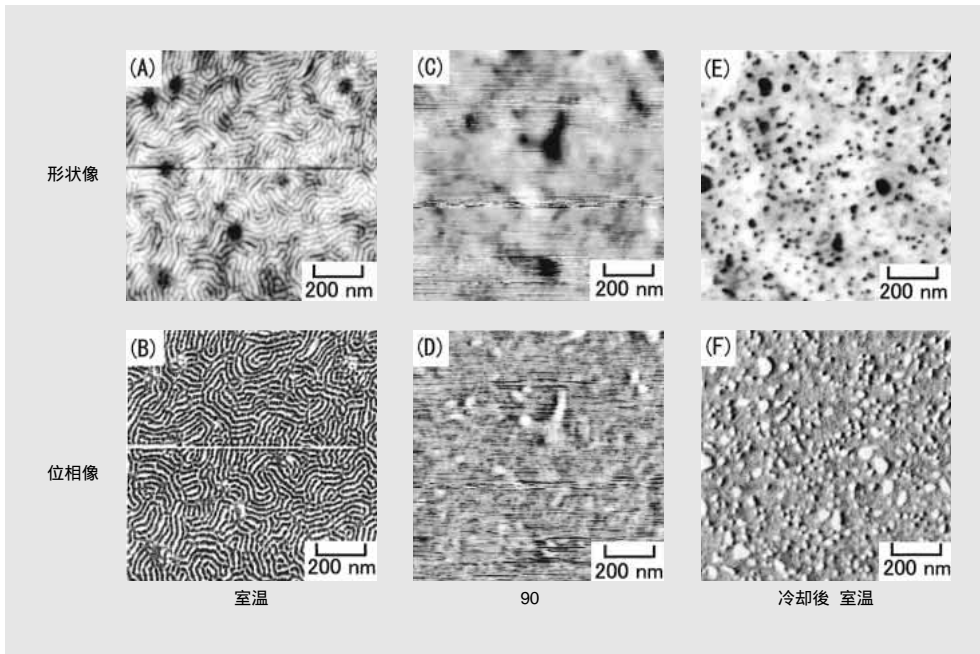


図12 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の相分離構造の温度依存性 室温での(A)形状像および(B)位相像, 90°での(C)形状像および(D)位相像, 90°からゆっくり冷却後, 室温での(E)形状像および(F)位相像

Fig. 12 Temperature dependence of atomic force microscopic images of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer

(A) topographic and (B) phase images at ambient temperature; (C) topographic and (D) phase images at 90°; (E) topographic and (F) phase images after slow cooling to ambient temperature.

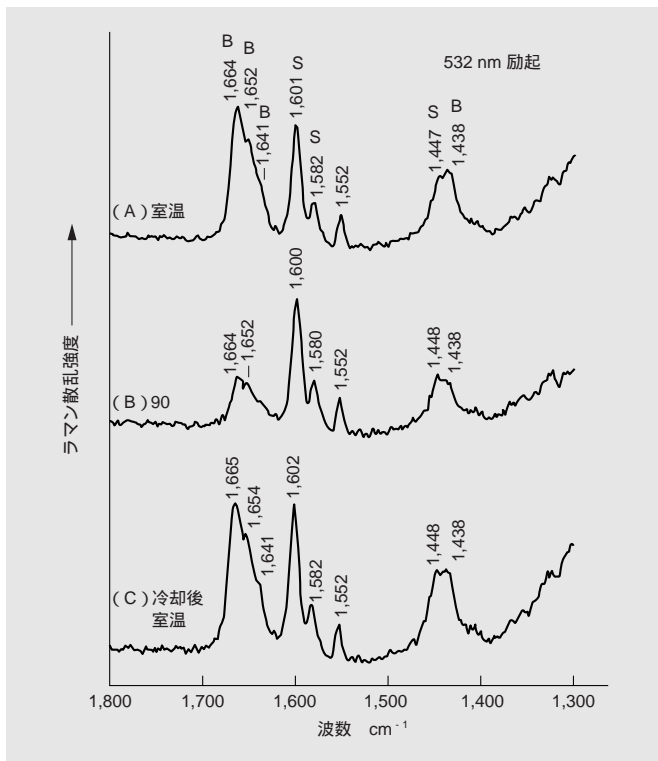


図13 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体薄膜(膜厚約600 nm, シリコンウェーハ上にキャスト)のラマンスペクトルの温度変化 (A)室温, (B)90°, (C)90°からゆっくり冷却後, 再び室温で測定。図中, SとBが付いたバンドは, それぞれ, ポリスチレンとポリブタジエンに由来する。

Fig. 13 Temperature effect on Raman spectra of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer thin film (600 nm thick) on silicon-oxide substrates

(A) at ambient temperature; (B) at 90°; (C) after slow cooling to ambient temperature. Raman bands marked with "S" and "B" are due to polystyrene and polybutadiene, respectively.

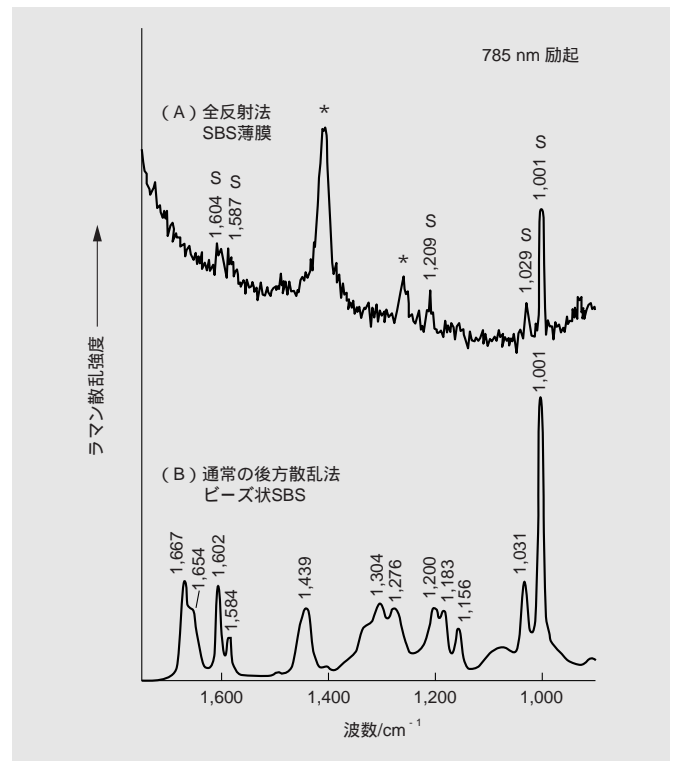


図14 スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体のラマンスペクトルの比較 (A)全反射法によるシリコンラバー上のSBS薄膜(膜厚約600nm)のスペクトル, Znsプリズムを使用, (B)通常の後方散乱法によるビーズ状SBSのスペクトル。図中, Sでマークしたバンドはポリスチレンに由来する。アスタリスクの付いたバンドは基材として用いたシリコンラバーによる。

Fig. 14 Comparison of (A) attenuated total reflection Raman spectrum of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer thin film (600nm thick) on silicon rubber substrates with (B) normal Raman spectrum of beads-like SBS

The Raman bands marked with "S" are ascribed to polystyrene. The bands with an asterisk are due to silicon rubber as a substrate.

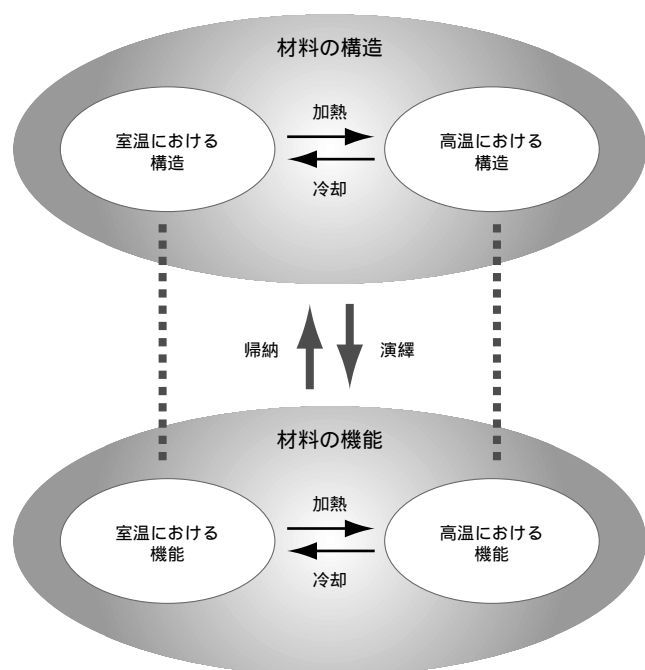


図15 高分子複合材料の構造と機能の相関を説明するための考え方
 Fig. 15 Conceptual ideas to elucidate structure-function correlations of polymeric multicomponent materials

が可能になるだろう。

〔4〕 結 言

本稿で紹介した原子間力顕微鏡と表面振動分光法を用いた構造解析（方法と応用）は、当研究所に勤務している4人の若い研究者とともに、過去4年余りの間に行ってきた研究の一部である。室温のみならず高温での測定を可能にするために、装置および測定手法に多少の工夫が必要だった。原子間力顕微鏡に関しては、セイコーインスツルメンツ株式会社に、また、ラマン分光システムと赤外分光システムに関しては、それぞれ、愛宕物産株式会社と日本バイオ・ラッドラボラトリーズ株式会社に少なからずご協力を頂いた。

今では、表面・界面の画像や分子振動スペクトルおよびそれらの温度依存性を比較的簡単に観測することが可能になったが、測定結果をどう解釈するか、特に、分子振動スペクトルからどのように構造情報を引き出すかに、時間とエネルギーを要することが多い。密度汎関数法を用いた分子軌道法計算³⁴⁾は、分子スペクトルを構造情報へ変換するのに役立ち始めているが、今のところ、主として比較的小さな分子の振動モードの帰属に利用している。

振り返ってみると、いくつかの複合材料について、その機能と相関のある「構造の断面」を知り得たに過ぎない気がしている。この先、どこまで意味ある構造情報を引き出せるかどうかは、私ども研究者のセンスと力量にかかっている。上述の表面・界面解析法のほかに、走査型トンネル電子顕微鏡¹³⁾や表面増強赤外分光法³⁵⁾も活用し始めている。さらに、

これら解析法の延長線上にあるレオオプティカル分光法³⁶⁾、2次元振動相関分光法^{37)、38)}、走査型近接場顕微鏡³⁹⁾⁻⁴¹⁾などの新しい手法も導入しながら、複合材料の表面・界面および内部の構造、そして、それらの加熱と冷却にともなう構造の変化、ダイナミクスなど、「構造の全貌」を解明したい。

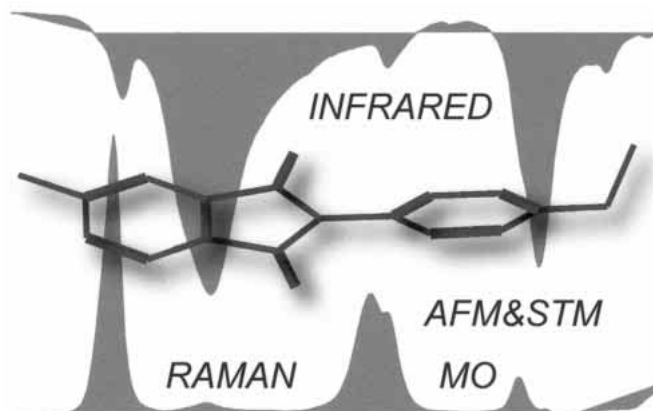
最後に、複数の機能性材料が有しているそれぞれの構造を解き明かし、その一般性と特殊性を把握する、いわば帰納的な作業の他に、ある高次構造とその変化がまさに機能を発現していることを検証する、いわば演繹的作業にも取り組む必要性を感じている（図15を参照）。機能から構造へ、逆に、構造から機能へ、このルートを「材料の使い勝手」を考慮しながら何度か行き来するうちに思いがけない機能に巡り会えるのかもしれない。そう信じて研究に精進する。

参考文献

- 1) Allen, S.M.; Thomas, E.L.: The Structure of Materials; Wiley & Sons: New York, 1999.
- 2) Materials Science and Engineering for the 1990s : Maintaining Competitiveness in the Age of Materials; National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, 1989.
- 3) Olson, G.B.: Designing a New Material World. Science, 288, 993-998(2000)
- 4) Sperling, L.H.: Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction; Wiley & Sons, New York, 1997.
- 5) Wool, R.P.: Polymer Interfaces: Structure and Strength; Hanser/Gardner, Cincinnati, 1995.
- 6) “ポリマーアロイ 基礎と応用”，第2版，高分子学会編，東京化学同人，1993.
- 7) Olson, G.B.: Computational Design of Hierarchically Structured Materials, Science, 277, 1237-1242(1997)
- 8) Surface Analysis: The Principal Techniques; Vickerman, J.C. Ed.; Wiley & Sons, New York, 1997.
- 9) Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E.: Polymer Surfaces, From Physics to Technology, Revised and Updated ed.; Wiley & Sons, New York, 1998.
- 10) 大西孝治，堀池靖浩，吉原一紘編：“固体表面分析I，II”，講談社，1995.
- 11) 三木哲郎：高分子表面解析の進歩，高分子，46(4)，274-279(1977)。
- 12) 薄木智亮，渡邊緩子：高分子の表面分析 - 実用材料の表面・界面分析 - ，高分子，48(9)，714-717(1999)。
- 13) Wiesendanger, R.: Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications; Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- 14) Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.: Polymer Microscopy, 2nd Ed.; Chapman & Hall, New York, 1996.
- 15) Griffiths, P.R.; de Haseth J.A.: Fourier Transform Infrared Spectrometry; Wiley & Sons, New York, 1986.
- 16) 田隅三生編著：“FT-IRの基礎と実際(第2版)”，東京化学同人，1994.
- 17) Urban, M.K.: Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Practice; American Chemical Society, Washington, DC, 1996.

総説

- 18) Iwamoto, R.; Miya, M.; Ohta, K.; Mima, S.: Total Internal Reflection Raman Spectroscopy as a New Tool for Surface Analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**(3)1212-1213 (1980)
- 19) Iwamoto, R.; Miya, M.; Ohta, K.; Mima, S.: Total Internal Reflection Raman Spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **74**(9) 4780-4790(1981)
- 20) 吉川正信, 石田英之: ラマン分光法による表面・薄膜の構造評価, *表面技術*, **47**, 18-23, (1996).
- 21) Surface Enhanced Raman Scattering; Chang, R.K., Furtak, T.E. Eds.; Plenum Press, New York 1982.
- 22) Kim, M.; Itoh, K.: Surface-Enhanced Raman Scattering Study on the Structure of 2,2'-bipyridine Adsorbed on an Ag Electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **188**, 137-151(1985)
- 23) Kim, M.; Itoh, K.: pH Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra from 2,2'-bipyridine Adsorbed on Ag Colloids, *J. Phys. Chem.*, **91**(1)126-131 (1987)
- 24) Suetaka, W.: Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications, Plenum Press: New York, 1995.
- 25) Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Ge, S.R.; Takahara, A.: Morphology and Mechanical Properties of Polymer Surfaces via Scanning Force Microscopy, *Prog. Surf. Sci.*, **52**(1)1-52 (1996)
- 26) Urban, M.W.: Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Wiley & Sons, New York, 1993.
- 27) Williamson, J.M.; Bowling, R.J.; McCreery, R.L.: Near-Infrared Raman Spectroscopy with a 783-nm Diode Laser and CCD Array Detector, *Appl. Spectrosc.*, **43**(3) 372-375(1989)
- 28) Kim, M.; Owen, H.; Carey, P.R.: High-Performance Raman Spectroscopic System Based on a Single Spectrograph, CCD, Notch Filters, and a Kr+ Laser Ranging from the Near-IR to Near-UV Regions, *Appl. Spectrosc.*, **47**(11) 1780-1783(1993)
- 29) Fourier Transform Raman Spectroscopy: From Concept to Experiment, Chase, D.B., Rabolt, J.F. Eds.; Academic Press, San Diego, 1994.
- 30) 武田信司, 増子崇, 湯佐正己, 宮寺康夫: ダイボンディング用接着フィルム, 日立化成テクニカルレポート, No.24, 25-28 (1995).
- 31) 渡辺伊津夫, 竹村賢三, 塩沢直行, 渡辺治, 小島和良, 廣澤幸寿: 二層構成異方導電フィルムの開発, 日立化成テクニカルレポート, No.26, 13-16 (1996).
- 32) Plueddemann, E.P.: Bonding Through Coupling Agents. In *Molecular Characterization of Composite Interfaces*; Ishida, H., Kumar, G., Eds.; Plenum Press, New York, pp 13-24(1985)
- 33) Hamley, I.W.: *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998.
- 34) *Chemical Applications of Density-Functional Theory*; Laird, B. B., Ross, R. B., Ziegler, T. Eds.; American Chemical Society, Washington, DC 1996.
- 35) 大沢雅俊: 表面増強赤外分光法とその応用, *分光研究*, **42**(3), 127-139 (1993).
- 36) Hoffmann, U.; Pfeifer, F.; Okretic, S.; Vplkl, N.; Zahedi, M.; Siesler, H.W.: Rheo-Optical Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, *Appl. Spectrosc.*, **47**(9) 1531-1539 (1993)
- 37) Noda, I.: Two-Dimensional Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theory and Applications, *Appl. Spectrosc.*, **44**(4) 550-561 (1990)
- 38) Ren, Y.; Murakami, T.; Nishioka, T.; Nakashima, K.; Noda, I.; Ozaki, Y.: Two-Dimensional Fourier Transform Raman Correlation Spectroscopy Studies of Polymer Blends: Conformational Changes and Specific Interactions in Blends of Atactic Polystyrene and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) Macromolecules, **32**, 6307-6318 (1999)
- 39) Betzig, E.; Trautman, J.K.: Near-Field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit, *Science*, **257**, 189-195 (1992)
- 40) Zenobi, R.; Deckert, V.: Scanning Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy as a Tool for Chemical Analysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1746-1756 (2000)
- 41) Narita, Y.; Tadokoro, T.; Ikeda, T.; Saiki, T.; Mononobe, S.; Ohtsu, M.: Near-Field Raman Spectral Measurement of Polydiacetylene, *Appl. Spectrosc.*, **52**(9) 1141-1144 (1998)



微細配線板用高Tgフォトビアフィルム

High-Tg Photo-Via Film for Fine-Pattern Printed Wiring Boards

高根沢伸* *Shin Takanezawa* 石田恭久* *Yasuhisa Ishida*
山寺 隆* *Takashi Yamadera* 深井弘之** *Hiroyuki Fukai*

電子機器の高機能化や軽量化を達成するために、半導体パッケージは周辺端子接続型からBGAやCSPなどの面格子型接続素子へ急速に移行している。このため、プリント配線板では、必要な部分のみをIVH（Interstitial Via Hole）構造で配線接続を行うビルドアップ配線板が増加している。当社では、ビルドアップ配線板材料の開発の一環として、ビアの一括形成によりビア形成コストの低減に有利なフォトリソ法層間絶縁材料の開発に取り組んでおり、配線ピッチやビアピッチの縮小化に対応可能な高TgフォトビアフィルムBF-8500（HT）を開発した。BF-8500（HT）は、高Tgで絶縁信頼性が高いという特長を有し、今後さらに普及すると予想されるビルドアップ配線板の重要な材料となることが期待される。

Connections in semiconductor packages have been changing rapidly from the peripheral type to the grid-array type, such as BGA and CSP, to attain higher functionality in a smaller volume. In line with this revolution in packaging technology, printed wiring boards (PWBs) are now being made with a build-up structure in which the interlayer signal-line connections are made using interstitial via holes (IVHs). As part of a series of developments being made in build-up PWB materials, we have developed a photo-via film that can cope with the reduction in line pitches and via pitches. Due to its high insulation reliability with high Tg, this BF-8500 (HT) film is expected to become a key material for the build-up PWBs that will be used widely in the future.

〔1〕 緒 言

近年のIT（情報技術）革命により、パソコンや携帯型端末機器の需要が増加している。これらの電子機器に使用されるプリント配線板は、これまで以上に配線ピッチを縮小し、電子部品の実装密度を高める必要が生じている。例えば半導体パッケージは、BGA、CSPなどの面格子型接続素子へ移行しており、さらに実装密度の高いウェーハレベルCSPやベアチップ実装へ移るものと予想される¹⁾。このような半導体パッケージ技術の変革により、プリント配線板はスルーホールを用いずに信号線を小径のビアで下層に接続するビルドアップ配線板が必要不可欠になってきた。このビルドアップ配線板の工法は、IVHの形成方法や接続方法によって区分され、感光性材料を層間絶縁材料に用いたフォトビア法²⁾、非感光性の層間絶縁材料を用いたレーザ法³⁾、非めっきでIVHの層間接続を行うペースト充填（てん）法⁴⁾や導電性ペーストパンプ法⁵⁾などがある。当社ではこれらの工法に対応するための各種ビルドアップ配線板材料を開発している^{3), 6)}。

この中で樹脂付き銅箔（はく）(RCF)を用いたレーザ法は、初期投資（穴開け設備）が必要であるが銅上に回路形成を行う既存の製造プロセスをそのまま転用できる利点があり、市場に普及している。一方、フォトビア法は層間絶縁樹脂に回路形成（粗化、銅めっき）を行うことで配線板特性が回路形成プロセスの影響を受けやすい。しかし、フォトリソ方式でビアを一括形成するため、一穴当たりのビア形成コストが安く、

今後のビア数増加から低コスト化の面で有利な位置にある。

当社では、フォトビア材料の開発に取り組んでおり、これまでに汎用のフィルムタイプであるBF-8000およびBF-8500を開発し、市場に供給している⁷⁾⁻⁹⁾。今回、これらの材料の基本組成に高Tg化を付与して耐熱性を高め、高密度化対応のフォトビアフィルムBF-8500（HT）を開発した。以下にBF-8500（HT）の特性について紹介する。

〔2〕 BF-8500（HT）の開発

2.1 BF-8500（HT）の樹脂設計

図1にフォトビア材料に要求される機能を示した。フォトビア材料には、感光性、めっき性および小径ビアを形成するために50μm以下の薄膜絶縁層で層間を絶縁する絶縁信頼性の機能を兼ね備えることが要求される。さらに、実装密度を高めるため配線ピッチやビアピッチの縮小化が進んでいる近年では、30μm以下の絶縁性が要求されるようになっている^{10), 11)}。

この絶縁性は、最近半導体で実施されている不飽和雰囲気下（130 /85%RH）で300時間ほど電圧印加を行う短期試験が一般的になりつつある。このような130 /85%RH雰囲気下で電圧印加を行う厳しい条件の場合、FR-4並の材料ではガラス転移温度（以下、Tgと略す）以上で電圧を印加するため、材料の高純度化や低吸水量の改良を加えただけでは300時間程度の絶縁性を保持できない。すなわち、極性基を持つ材料はTg以上の温度で誘電率が大きくなるため¹²⁾、Tgを高くして

*当社 総合研究所 **当社 電子基材事業部

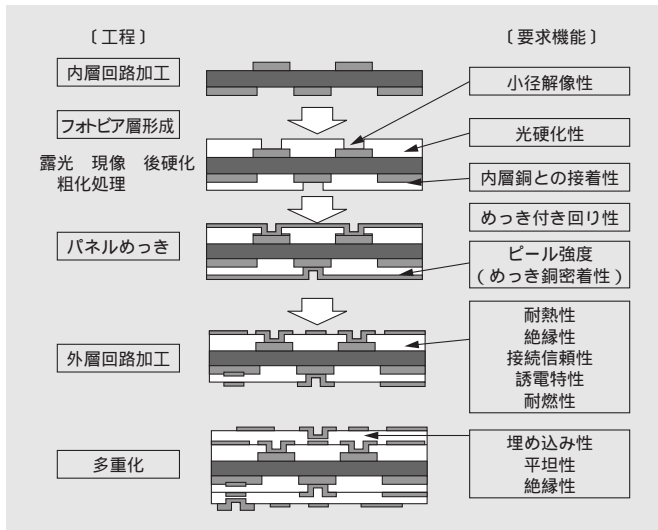


図1 フォトビア材料に要求される機能 フォトビア材料は、良好な感光特性、めっき特性、絶縁性を兼ね備える必要がある。

Fig. 1 Functions required for photo-via materials

Photo-via materials require good photosensitive characteristics, plating characteristics, and insulation properties.

試験温度雰囲気下でのリーク電流を低減させる必要がある。

図2は、Tgが異なる材料を用いて130 /85%RH、電圧印加6V（以下、耐HAST性と略す）の試験結果と130での絶縁抵抗値を示したものである。図2からTgが耐HAST性の試験温度よりも十分高く、130の絶縁抵抗値が高い材料ほど耐HAST性結果は良好である。

これらの結果を踏まえて高Tgフォトビアフィルムの樹脂設計を行った（図3）。マトリクス成分には紫外線硬化型のオリゴマ（ラジカル系）と熱硬化型のオリゴマを採用した。熱硬化型のオリゴマはプリント配線板製造工程の温度（140以上）で反応するが、フィルム保存温度下では反応性が低いため安定性に優れる。通常のラジカル重合系は、その官能基が紫外線の照射時に反応する結果、反応の途中で不動化してしまい、高Tg化には不利である。そこで、オリゴマの硬化を補強するモノマ成分について検討した結果、モノマDはほかのモノマを用いた系よりもTgが高く、特性も良好であることを見いだした（表1）。

また、フォトビアフィルムには一般の感光性フィルムと同等の取り扱い性、追従性および密着性が要求されている。このため、親水基を有する線状のポリマ成分により連続式真空ラミネータや加圧式平面ラミネータで容易に絶縁層が形成できる材料仕様となっている。現像液は不燃性の従来からの水系現像液を採用している。水系現像液は水を主成分とし、高

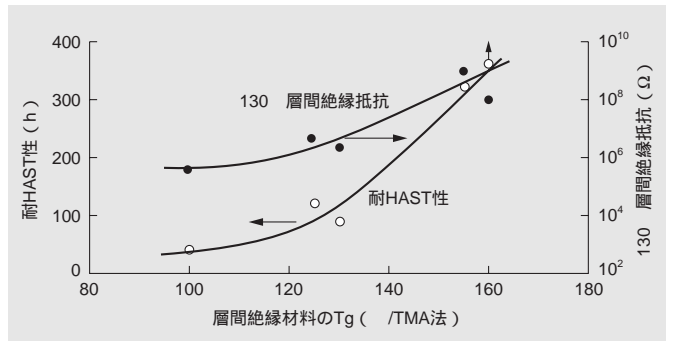


図2 Tgと耐HAST性および絶縁抵抗結果 高Tgの材料ほど耐HAST性が良好であり、絶縁抵抗値も高い。

Fig. 2 Tg, HAST, and insulation resistance

HAST is good for high-Tg materials, and their insulation resistance is high.

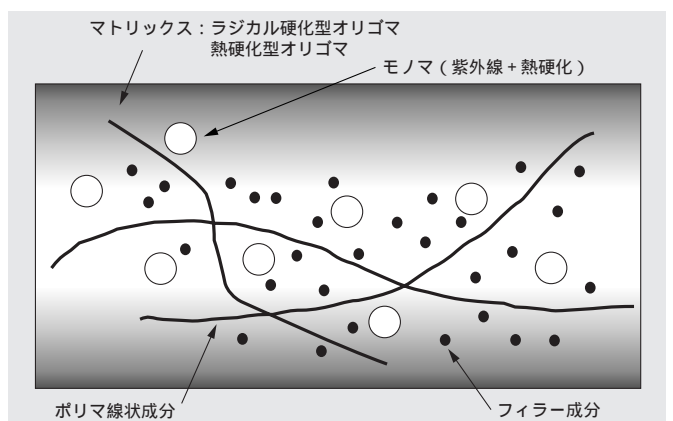


図3 高Tgフォトビアフィルムの樹脂設計概念図 紫外線と熱で硬化するモノマ成分を採用して高Tgを発現した。

Fig. 3 Conceptual drawing of resin design for high-Tg photo-via films

High Tg was achieved by using a monomer component hardened by heat and ultraviolet ray.

沸点アルコール（10%）、アルカリ成分を含有するものであり、現像装置として特別な仕様は不要である。

2.2 BF-8500 (HT) の特長

BF-8500 (HT) の一般特性をマザーボード用途に向けてすでに開発済みのBF-8500と比較して表2に示す。表2からBF-8500よりTgが高く、耐HAST性などの絶縁信頼性に優れていることがわかる。また、高温時の弾性率保持性にも優れることからパッケージ基板材料としても使用可能である。このように、BF-8500 (HT) はフォトビア材料としての機能を維持しつつ市場に普及しているレーザ方式の配線板と遜（そん）色ない特性を有している。

表1 検討したモノマ成分の結果 モノマDは、Tg向上に効果があり、ほかの特性も良好である。

Table 1 Result of examined monomers

Monomer D improved Tg. The other characteristics were good.

項目	条件	モノマA	モノマB	モノマC	モノマD
官能基数		6	2	2	3
フィルム伸び (%)	硬化前	1,000以上	1,000以上	700	1,000以上
フィルムタック性	ラミネート直後			×	
ピアアスペクト比	粗化後	0.9	0.65	0.5	0.9
ガラス転移温度Tg ()	TMA法	125	120	125	155

表2 BF-8500(HT)の一般特性 BF-8500(HT)は、パッケージ用サブストレート材料としても十分な特性を有している。

Table 2 General characteristics of high-Tg photo-via film
BF-8500 (HT) film has sufficient performance as a substrate material for packages.

	項目	条件	単位	BF-8500 (HT)	BF-8500 (当社既開発品)
フィルム特性	膜厚			45 ~ 80	80 ~ 100
	感度	超高圧水銀灯, 散乱光	mJ/cm ²	400 ~ 500	400 ~ 500
	Tg	TMA法		155 ~ 160	125 ~ 130
		DVE法		200 ~ 210	150 ~ 160
	弾性率	30	GPa	2.7 ~ 3.0	2.4 ~ 2.6
		100	GPa	2.5 ~ 2.8	2.1 ~ 2.3
		150	GPa	1.5 ~ 1.7	0.4 ~ 0.5
	熱膨張係数 (Z方向)	1	ppm/	40 ~ 50	50 ~ 60
	誘電率	1GHz		3.2 ~ 3.3	3.2 ~ 3.4
	誘電正接	1GHz		0.028 ~ 0.029	0.029 ~ 0.031
	吸水率	D-24/23		0.7	0.8
配線板特性	ビアアスペクト比			0.9	0.8
	室温ピール強度	めっき銅厚み20μm	kN/m	0.9 ~ 1.0	0.8 ~ 0.9
	耐電食性	85 /85%RH/100V/30μm	h	1,000以上	400 ~ 800
	耐HAST性	130 /85%RH/6V/30μm	h	300以上	50 ~ 80
	はんだ耐熱性	260	s	60以上	60以上
	ホットオイル接続信頼性	260 10s/室温20s	サイクル	50以上	50以上
	UL-94難燃性	0.2mmtMCL-RO-67G		V-0	V-0

図4に層間の絶縁距離を変えた場合の耐HAST性の結果を示した。層間の絶縁距離が30μm以上で絶縁信頼性が確保できることがわかる。また、飽和雰囲気下 (121 /100%RH) での耐PCT性結果を図5に示した。BF-8500 (HT) の耐PCT性は試験時間300時間経過後も良好である。

図6にBF-8500 (HT) のIVH内への埋め込み性を示した (真空ラミネータ使用)。膜厚75μmのフィルムで 80μmのビア (アスペクト比0.94) をポイドがなく、平滑に埋め込みが可能である。

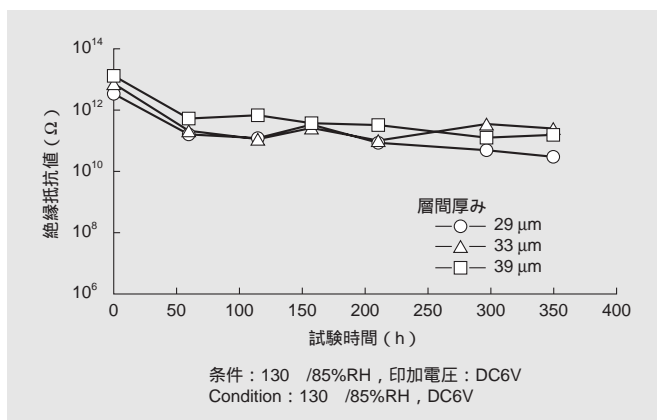


図4 BF-8500 (HT) の耐HAST性 層間厚み29μm以上での耐HAST性は良好である。

Fig. 4 HAST of BF-8500 (HT) film
HAST is good at a layer thickness of 29 μm or more.

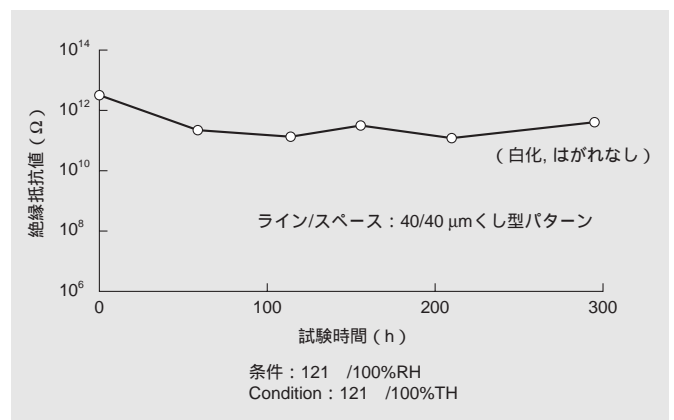


図5 BF-8500 (HT) の耐PCT性 耐PCT性は、300時間経過後でも絶縁性や外観に問題ない。

Fig. 5 PCT of BF-8500 (HT) film
No problem in insulation or appearance was observed after 300 hours of PCT.

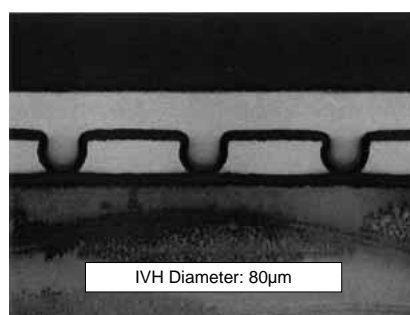
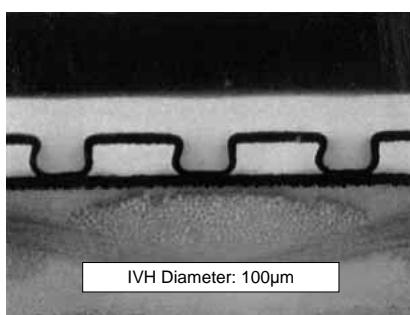


図6 BF-8500 (HT) のIVH埋め込み性 アスペクト比が大きい場合でもポイドがなく、表面平滑に埋め込みが可能である。

Fig. 6 IVH plugging of BF-8500 (HT) film
Voidless flat plugging was achieved using high-aspect-ratio IVHs.

図7に粗化時間とピール強度の結果を示した。5分以上の粗化処理を行うことで、0.9~1.0kN/mのピール強度が得られることがわかる。図8に粗化後のビア形状の状態を走査型電子顕微鏡写真で示した。膜厚50 μ mのBF-8500 (HT)は60 μ mのビアを形成でき、ビア径やビアピッチの縮小化に対応可能な材料であることがわかる。

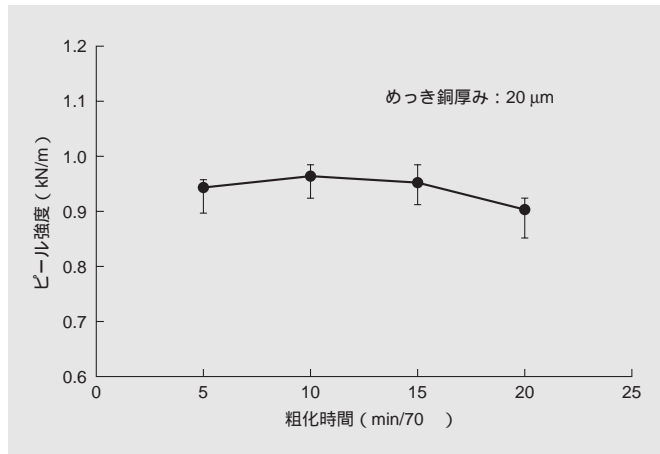


図7 BF-8500 (HT)の粗化時間とピール強度 ピール強度は、粗化時間5分ほどで安定する。

Fig. 7 Roughening time vs. peel strength of BF-8500 (HT) film
Peel strength stabilized after about five minutes of roughening treatment.

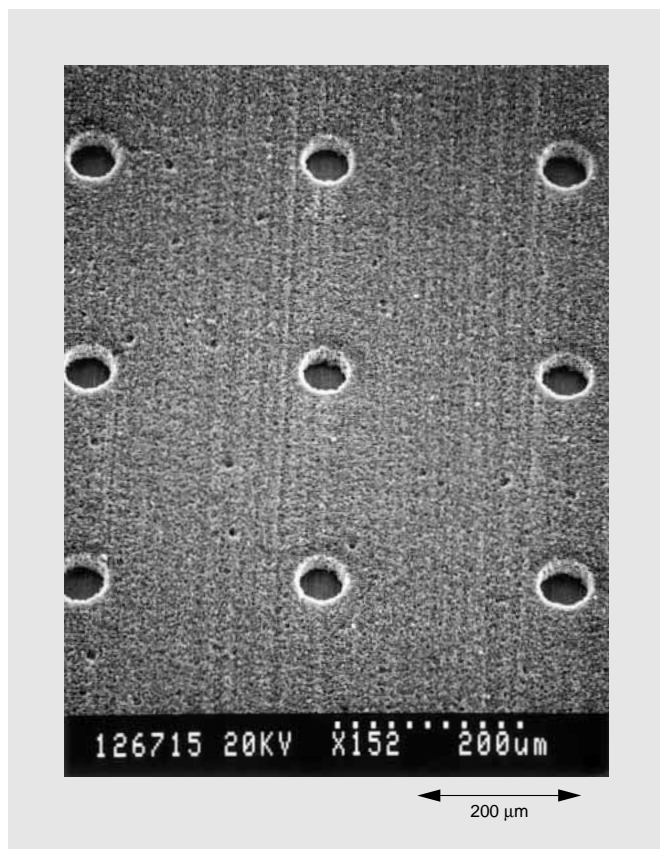


図8 BF-8500 (HT)のビア形状 膜厚50 μ mで60 μ mの解像性を有している。

Fig. 8 Resolution of BF-8500 (HT) film
BF-8500 HT film has a resolution of 60 μ m at a film thickness of 50 μ m.

〔3〕 結 言

以上、当社で開発したBF-8500 (HT)の特長およびそれを用いて作製したビルドアップ配線板の特性について紹介した。ビルドアップ配線板は、その製造プロセスについて各社で様々な工法が提案され実用化が始まっている。

フォトビアプロセスは粗化、めっきという特有のプロセスを確立する必要があるが、当社BFシリーズのようにプロセスが固定化すれば、市場への安定供給が可能である。今後は高密度化対応のためにビア数の増加やビアピッチの縮小化が進み、状況は大きく変わろうとしている。本研究によって特性面からの特長を有したことで、高信頼性が必要なパッケージ基板材料に適用範囲が広まることが期待できる。今後、さらなる高信頼性化を実現すると同時に環境対応を付加したフォトビア材料の開発を進めていく。

参考文献

- 1) 門間：最新CSP・BGAパッケージについて，エレクトロニクス実装技術，16，4，27（2000）
- 2) 塚田：表層配線プリント配線板（SLC）の特徴と応用，電子材料，30，4，103（1991）
- 3) 小林，外：多重IVH付きビルドアップ配線板用銅箔付き多層材料MCF-6000E，日立化成テクニカルレポート，30，25～28（1998）
- 4) 中谷，外：樹脂多層基板“ALIVH”の開発，表面実装技術，5，5，52～56（1995）
- 5) 福岡：B2it方式新高密度プリント配線板，回路実装学会誌，11，7，475～478（1996）
- 6) 広沢，外：環境対応銅箔付き絶縁材料MCF-4000G，日立化成テクニカルレポート，34，29～32（2000）
- 7) 山寺：フォトバイア形成用絶縁材料，表面実装技術，7，1，26～30（1997）
- 8) 山寺，外：フォトビア接着フィルムBF-8000，日立化成テクニカルレポート，29，31～36（1997）
- 9) T.Yamadera et al：Photovia Film Adhesive for Process innovation of Build-up PWB Manufacturing，Proceeding of European PCB Convention，（1999）Munich
- 10) T.Shimoto：New High - Density Multilayer Technology on PCB，IEEE Transaction on Advanced Packaging，22，2，116（1999）
- 11) 田中，外：パッケージング用サブストレート材料における現状と動向，エレクトロニクス実装技術，16，4，19（2000）
- 12) 金丸：“高分子電気物性”，共立出版，1981，P12～15

半導体基板用無電解金めっき技術（はんだボール接続信頼性）

Electroless Gold Plating for Semiconductor Package Substrates (Solder-Ball Joint Reliability)

長谷川清* Kiyoshi Hasegawa 納堂高明** Takaaki Noudou
高橋昭男*** Akio Takahashi 中祖昭士* Akishi Nakaso

携帯電子機器の小型化に伴って、半導体パッケージは高密度実装が可能なBall Grid Array (BGA) タイプが増えており、半導体基板用金めっきには高密度化に有利な無電解金めっきが使用され始めている。しかし、無電解Ni-P/Auめっきした半導体用基板のはんだボール接続信頼性は従来の電解Ni/Auめっきした基板と比較して落下衝撃に弱い問題があった。そこで、落下衝撃に近い高速度シヤアテストを行い金めっきの種類による差異を明らかにするとともに、はんだボール接続信頼性が低下する原因をFIB/SIM分析やTEM分析を用いて解明した。その結果、置換金めっき反応時に無電解Ni-Pめっき表面が局所的に溶解されるため、はんだボールとの接続信頼性が低下することがわかった。当社で開発した無電解Ni-P/Pd/Auめっきは無電解Pdめっきが無電解Ni-Pめっき表面の保護層として働くためにNi-Pめっき表面の局所的溶解がなく、高速度シヤアテストの信頼性評価は電解Ni/Auめっきと同等であることがわかった。

As portable electronic devices become smaller, ball grid arrays (BGAs), which enable high-density mounting, are increasingly being used for semiconductor packages. Electroless gold plating, which facilitates high-density packaging, has started to be used to plate the package substrates. However, the solder-ball joint reliability of electroless Ni-P/Au plated substrates when dropped is lower than that of electrolytic Ni/Au plated ones. Using a high-speed shear test to simulate drop-impact conditions, we clarified the reliability of different surface finishes. In addition, we used FIB/SIM analysis and TEM analysis to determine the cause of the low reliability. We found that the reliability of the electroless Ni-P/Au plating decreased because the Ni-P plating layer was dissolved locally due to immersion gold plating reaction. On electroless Ni-P/Pd/Au plating developed by Hitachi Chemical, the Ni-P plating layer was found to be protected by the Pd plating and not to dissolve locally. The reliability of electroless Ni-P/Pd/Au plating in the high-speed shear tests was thus equal to that of electrolytic gold plating.

〔1〕 緒 言

携帯電子機器の普及に伴い、使用される半導体パッケージの形態は小型化に有利なChip Scale Package（以下、CSPと略す）やBall Grid Array（以下、BGAと略す）が急速に増えている。図1に代表的なBGAの断面構造を示す。半導体チップは金線ボンディングによってパッケージ基板と接続され、半導体パッケージは、はんだボールによって配線板（マザーボード）と接続される。金線ボンディングやはんだボールの接続端子（以下、パッドという）は良好な金属結合を確保するために、多くの場合、金めっきが施されている。半導体パッケージは小型化、配線の高密度化が急速に進行し、電解金めっきプロセスではパッド表面の金めっきに特別な配線の引き回しが必要であり、その適用が困難になりつつある。この問題を解決する方法として金めっき用配線が不要な無電解金めっきプロセスが注目され始めている。一方、携帯電子機器は落下衝撃や入力キーを押す力による曲げでCSPやBGAのパッケージ部品が脱落しやすいという問題を含み、接続信頼性の確保に関する研究が盛んに進められている^{1)~4)}。無電解金め

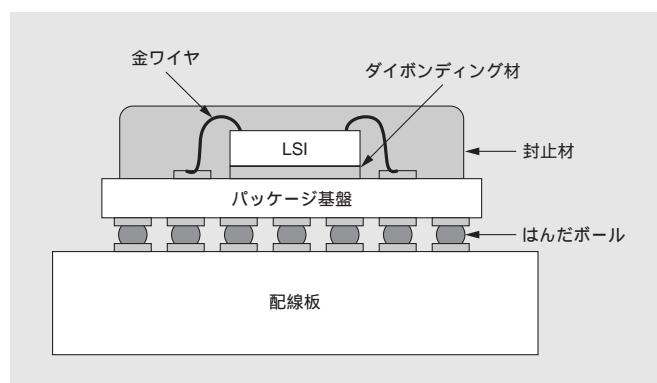


図1 半導体パッケージの実装構造 Ball Grid Array (BGA) は、はんだボールによって配線板（マザーボード）と接続される。

Fig. 1 Structure of typical semiconductor package
The ball grid array is connected to the mother board by solder balls.

*当社 総合研究所 **当社 総合研究所 工学博士 ***当社 下館事業所

きは電解金めっきよりも信頼性が劣るといわれており、当社ではこの問題を解決し、携帯電子機器用途への適用を可能にするため、従来の無電解金めっき法（無電解Ni-P/Au法）に代わる新規な無電解金めっき法（無電解Ni-P/Pd/Au法）を開発した^{5),6)}。本報告にはこれらの信頼性に関する検討結果をまとめた。

〔2〕 実験方法

2.1 試料の作製方法

銅箔（はく）厚さ35 μ mのガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板にエッチング法でテストパターンを形成した。その後、ボールパッドの周辺を覆うようにソルダーレジストを形成した。ボールパッドの開口径は0.62mmである。その試験基板に4種類の表面処理（プリフラックス、電解金めっき、2種類の無電解金めっき）を行った。これらの基板をはんだボールシヤ試験用基板とした。

2.2 はんだボール接続信頼性の評価方法

めっき処理した試験基板のボールパッド上にフラックスを塗布した。その上に0.76mm共晶はんだボールを付着させた。この基板を窒素リフロー炉（最高温度245 $^{\circ}$ C）を通過させてはんだボールを接続した。この基板を用いてボールシヤ試験を行った。ボールシヤ試験はデイジ社製万能ボンドテスタ2400PCを使用した。また、はんだボール破壊部分を光学顕微鏡で観察して破壊モードを評価した。

2.3 はんだボールシヤ強度と破壊モード

はんだボールシヤ試験方法を図2および図3に示した。シヤツールを一定速度で移動させてはんだボールに力を加え、はんだボールの接続部を破壊させる。図2のように基板にはんだが残る場合は良好な破壊モードであり、図3のようにはんだとめっきの界面から破壊が起こる場合は不良モードである。はんだボール内で破壊した割合をはんだボール破壊率（%）として、はんだボール接続信頼性の指標とした。

2.4 高速度シヤ試験方法

これまでに報告されているシヤ試験のシヤ速度の範囲は1~20mm/minである⁷⁾。今回落下衝撃に近い状況を実現するために20mm/min以上の高速度でシヤツールを移動できるシヤ試験方法を開発してはんだボール接続信頼性を評価した。

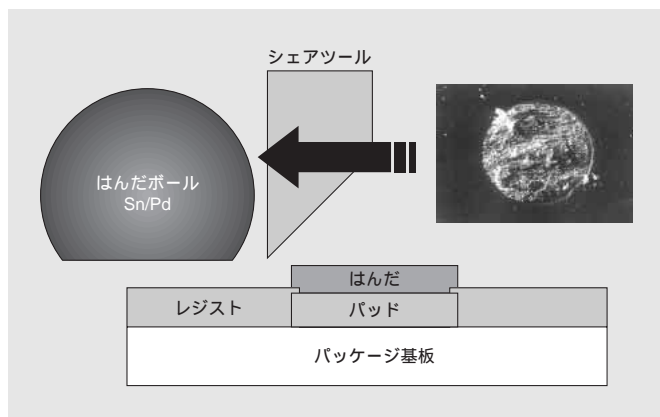


図2 シヤ試験での良好な破壊モード はんだボール接続信頼性が高い場合にはシヤ試験による破壊ははんだボール内で起こる。

Fig. 2 Good fracture mode in shear test

When the reliability of a solder-ball joint is high, fractures caused by a shear test occur inside the solder ball.

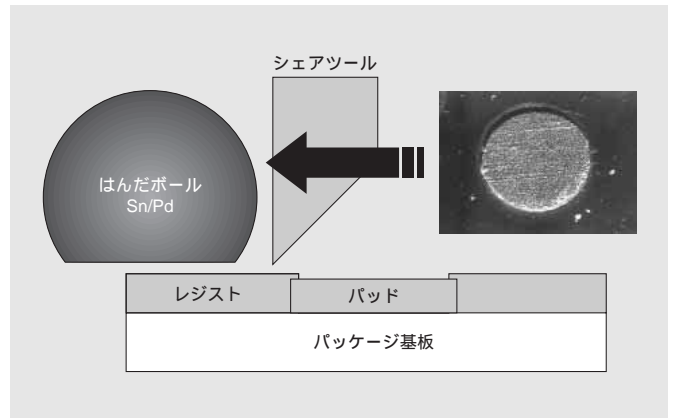


図3 シヤ試験での不良な破壊モード はんだボール接続信頼性が低い場合ははんだとパッドのめっき界面で破壊する。

Fig. 3 Bad fracture mode in shear test

When the reliability of a solder-ball joint is low, fractures occur in the interface between the solder and the plated pad.

〔3〕 結果と考察

3.1 シヤ速度とシヤ強度との関係

落下衝撃時にCSPやBGAの接続部（はんだボール部分）には高速のせん断（シヤ）力が働く。落下衝撃に近いシヤ速度ではんだボール接続強度試験を行うにあたり、シヤ速度ではんだのシヤ強度に与える影響を調べた。その結果を図4に示した。シヤ速度の増加に伴ってはんだ強度の測定値は増加することがわかった。この結果から、はんだボールシヤ試験から得られる接続強度と破壊モードはシヤ速度によって異なることが予想された。なお、低速シヤ時のはんだの破壊は、金属固有の展延性の主要因である“すべり”によって起こるものと考えられる。一方、“すべり”速度よりも速い高速シヤ時には金属の展延性は低減し、脆（ぜい）性破壊に近づく。そのためシヤ強度は高くなると考えられる。

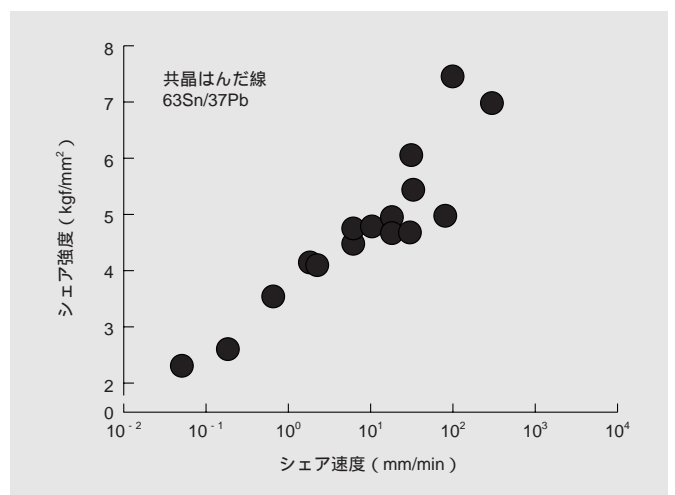


図4 はんだのシヤ強度とシヤ速度の関係 はんだのシヤ強度（はんだ強度）はシヤ速度に比例して増加する。

Fig. 4 Relationship between shear strength and shear speed

The shear strength of eutectic solder increased in proportion to shear speed.

3.2 ボールパッドの表面処理

はんだボール接続パッドの表面処理には各種の方法がある。表1に今回検討した表面処理を示した。これらの処理は銅パッド表面に施される。プリフラックスは有機化合物の保護皮膜であり、はんだとの接続金属は銅である。金およびPdははんだに溶解する。したがって電解金めっきおよび2種類の無電解金めっきの場合にははんだとの接続金属はニッケルである。無電解Ni-P/Pd/Auめっきは当社が開発した表面処理である。

3.3 表面処理とはんだボール接続信頼性

表1の表面処理で作製した試験基板にはんだボールを搭載して、ボールシヤ試験を行い、その結果を図5に示した。シヤ速度が10mm/min未満では表面処理の種類によってはんだボール破壊率に差がでなかった。しかし、シヤ速度が10mm/min以上では表面処理によってはんだボール破壊率に差が表れた。無電解Ni-P/Pd/Auめっきはプリフラックス処理や電解Ni/Auめっきと同等で良好であった。無電解Ni-P/Auめっきははんだボール破壊率が低いことがわかった。特に、

表1 はんだボールパッドの表面処理 はんだパッドはプリフラックスや各種金めっきで表面処理される。

Table 1 Surface finish of solder ball pad

The surface finish of the solder pad is conducted by preflux or different types of gold plating.

項目	表面処理方法
銅/有機保護皮膜 (耐熱プリフラックス)	ソフトエッチング - 酸洗 - プリフラックス塗布 - 乾燥
電解金めっき (Ni/Au)	脱脂 - ソフトエッチング - 酸洗 - 電解Ni - ストライクAu - 電解Au
無電解金めっき (Ni-P/Au)	脱脂 - ソフトエッチング - 酸洗 - 活性化処理 - 無電解Ni-P - 置換Au - 無電解Au
無電解金めっき (Ni-P/Pd/Au) 当社開発品	脱脂 - ソフトエッチング - 酸洗 - 活性化処理 - 無電解Ni-P - 無電解Pd - 置換Au - 無電解Au

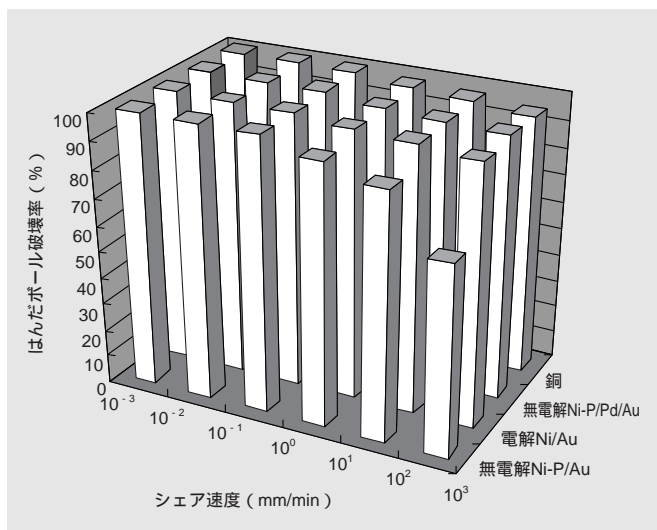


図5 表面処理の種類と破壊モードとの関係 無電解Ni-P/Pd/Auめっきは銅と電解Ni/Auめっきと同様にはんだボール接続信頼性が高い。

Fig. 5 Relationship between type of surface finish and fracture mode

For electroless Ni-P/Pd/Au plating, the reliability of the solder-ball joint was about as high as that of copper and electrolytic Ni/Au plating.

100mm/min以上の高いシヤ速度でははんだボール破壊率が70%程度まで低下した。

3.4 無電解金めっき方法と破壊モード

前節の結果のシヤ強度と破壊モードの関係を図6に示した。破壊モードははんだ強度と界面強度の相対的な関係から以下のように決まる。

はんだ強度 < 界面強度 はんだボール破壊

はんだ強度 > 界面強度 めっき界面破壊

シヤ速度が低い場合には、すべての表面処理においてはんだ強度が界面強度よりも低いために破壊モードははんだボール破壊になった。しかし、シヤ速度が高い場合には無電解Ni-P/Auめっきのみ界面強度がはんだ強度よりも低くなり破壊モードが界面破壊になった。以上のことから無電解Ni-P/Auめっきははんだボール接続信頼性がほかの表面処理に比べて劣ることがわかった。

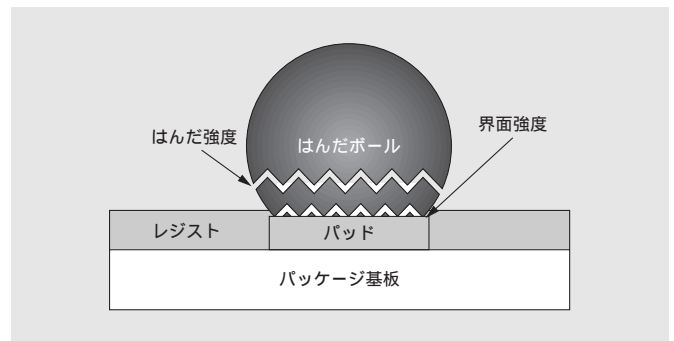


図6 シヤ試験ではんだ強度と界面強度との関係 はんだ強度とはんだ接合界面強度との関係でシヤ試験での破壊モードが決まる。

Fig. 6 Relationship between solder strength and interfacial strength in shear test

The fracture mode in the shear test is determined by the relationship between the solder strength and interfacial strength.

3.5 界面破壊部分のSEM観察結果

無電解Ni-P/Auめっきはほかの表面処理と比較してはんだボール接続信頼性が低いことが確認できた。この原因に関しては多くの報告が出されている^{1)~3),7)}。一方、当社の開発した無電解Ni-P/Pd/Auめっきのはんだボール接続信頼性は電解Ni/Auめっきやプリフラックスと比べて遜(そん)色のないことがわかった。そこで、無電解Ni-P/Auめっきの界面破壊部分を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy; 以下、SEMと略す)で観察し、その結果を図7に示した。破壊部分は無電解Ni-Pめっきとはんだの界面であり、無電解Ni-Pめっき表面のめっき粒界には微小なクラックが観察された。

3.6 金めっき剥(はく)離後の無電解Niめっき表面

界面破壊部分のクラックがどの工程で形成されたかを明らかにするために無電解Ni-P/Auめっき後の金めっき皮膜を選択的に溶解させ、金めっき皮膜溶解後の無電解Ni-Pめっき表面をSEMで観察した。観察結果を図8に示した。無電解Ni-Pめっきの粒界にNiの酸化物である腐食残渣(さ)が認められた。この腐食は置換金めっき時に形成されたものと考えられる。一方、無電解Ni-P/Pd/Auめっきも同様にAuとPdを選択的に溶解した後、無電解Ni-Pめっき表面をSEMで観察した。めっき直後の無電解Niめっき表面と同様の外観であり、無電解Ni-Pめっき表面は無電解Pdめっきによって腐食を受けていないことがわかった。

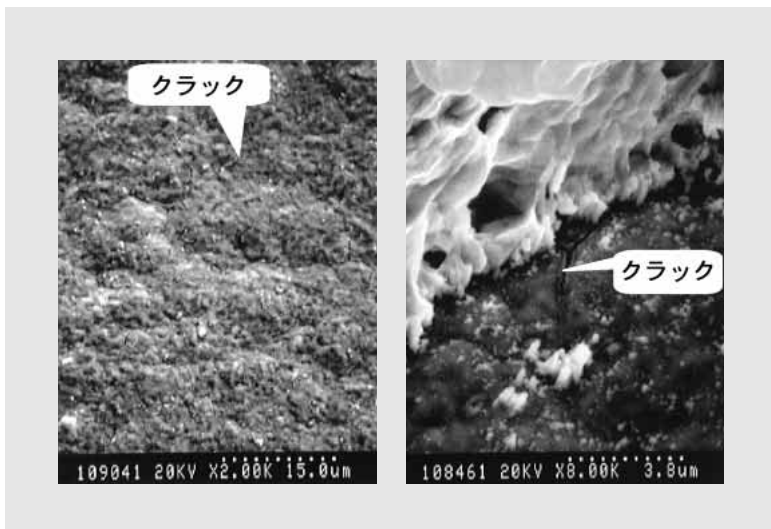


図7 界面破壊部分のSEM観察結果 シェア試験での界面破壊部分には微小なクラックが存在する。

Fig. 7 SEM photos of interfacial fractures
Microscopic cracks in interfacial fractures caused by shear test.

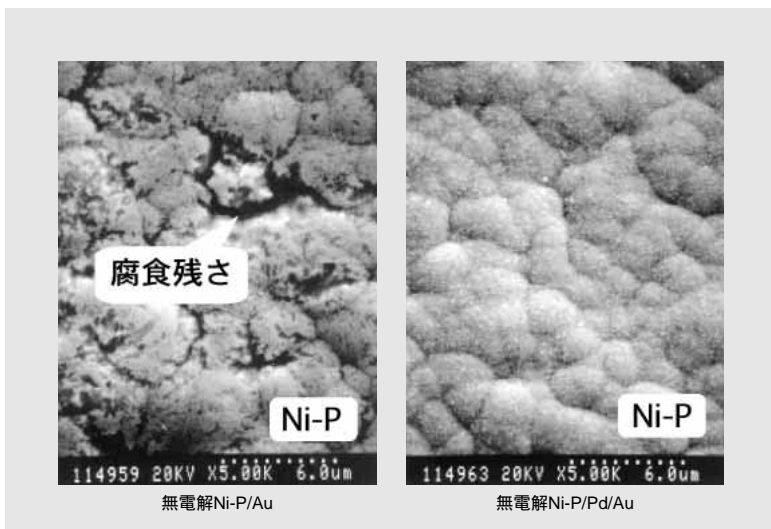


図8 金溶解後の無電解Ni-Pめっき表面のSEM観察結果 無電解Ni-P/AuめっきではNi-P析出粒界に腐食残さが存在する。

Fig. 8 SEM photos of electroless Ni-P plating surface after dissolution of gold
With electroless Ni-P/Au plating, intergranular corrosion dregs were left in the deposited Ni-P.

3.7 無電解金めっきのFIB断面観察

前節の結果はSEMによる無電解Ni-P表面の観察であった。次に、めっきの析出に対して深さ方向の情報を得るために、無電解Ni-P/Auめっき層の断面を収束イオンビーム（Focus Ion Beam；以下、FIBと略す）によって加工して走査型イオン顕微鏡（Scanning Ion-beam Microscopy；以下、SIMと略す）で観察し、その結果を図9に示した。無電解Ni-P/Auめっきでは置換金めっき層と無電解Ni-Pめっき層の界面の無電解Ni-Pめっき表層部に局所的溶解孔が観察された。この観察結果は前節の腐食残渣と同一のものであると考えられる。この腐食が深さ方向では局所的溶解孔になっていると推定される。また、無電解Ni-P/Pd/Auめっき層の断面では無電解Ni-Pめっき層の表層部に局所的溶解孔はなかった。この結果は前節の

結果と一致している。また、無電解金めっき層と無電解Pdめっき層の界面に局所的溶解孔は認められなかった。

3.8 無電解金めっき断面のTEM観察

前節のFIB/SIMでの観察結果から無電解Ni-Pめっきに続いて行われる置換金めっき反応でNiの局所的溶解が起こるものと推定される。そこで、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy；以下、TEMと略す）を使用してさらに詳細な断面観察を行い、その結果を図10に示した。FIB/SIMで観察できた局所的溶解以外に、無電解Ni-Pめっき表面は置換金めっきによって均一かつ微小に溶解されることがわかった。一方、無電解Ni/Pd/Auめっき断面からは白色の溶解層は観察されなかった。さらに、無電解金めっきと無電解Pdめっきの界面にも溶解による白色の部分は観察されなかった。

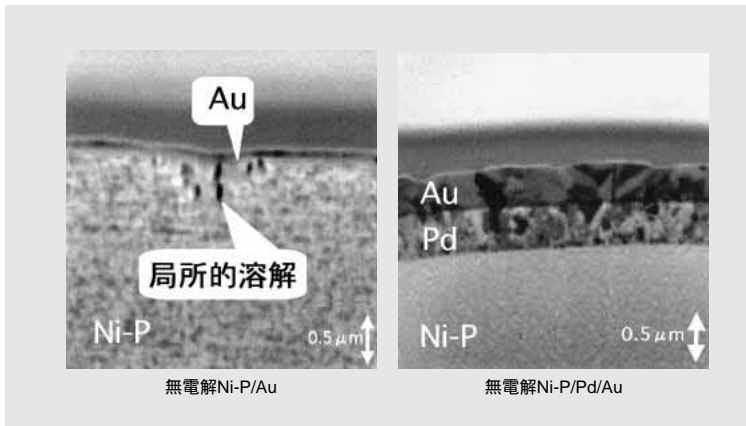


図9 無電解金めっき断面のFIB-SIM観察結果 無電解Ni-P/Auめっきでは置換金めっきによって無電解Ni-Pめっき界面に局所的溶解が発生している。

Fig. 9 FIB-SIM photos of cross section of electroless gold plating With electroless Ni-P/Au plating, local dissolution occurred on the surface of the Ni-P plating during immersion gold plating.

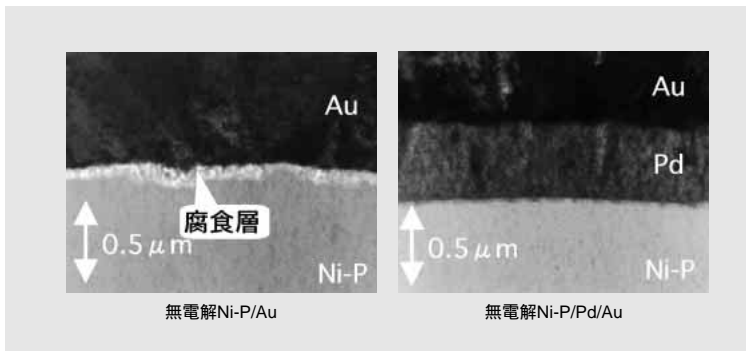
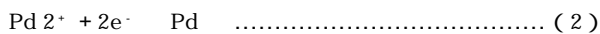
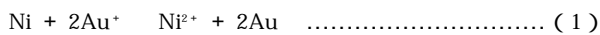


図10 無電解金めっき断面のTEM観察結果 無電解Ni-P/AuめっきではNi-P/Au界面に腐食層が存在する。

Fig. 10 TEM photos taken in cross section of electroless gold plating With electroless Ni-P plating, corrosion layers were generated in the interface between the Ni-P and Au.

3.9 無電解Niめっき上の置換金めっき反応と無電解Pdめっき反応の電位変化

前節までの検討結果から無電解Ni-Pめっき上の置換金めっき反応と無電解Ni-Pめっき上の無電解Pdめっき反応の相違が接続信頼性に影響を及ぼしていると推定された。そこで、無電解Ni-Pめっき上でそれぞれのめっき反応の電位変化を測定した。測定結果を図11および図12に示した。それぞれの化学反応式を(1)と(2)に示した。



この結果から、無電解Ni-P/置換金めっきは外観上金めっきに覆われているが、置換金めっき反応終了時の電位はNiの電位に近いことがわかった。このことから置換金めっき反応ではNiを溶解している部分と金が析出している部分が混在していて、Niが溶解している部分が支配的であると考えられる。また、無電解Pdめっきでは30秒程度でPdの電位になりNiの溶解も伴わないことがわかった。このことから、無電解PdめっきではNiに触媒的にPdが析出して、瞬時に無電解Ni-Pめっき表面がPdで覆われると考えられる。

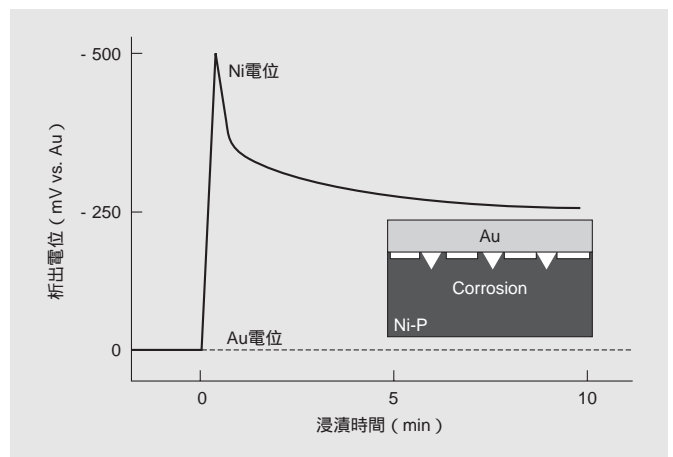


図11 無電解Ni-Pめっき上の置換金めっきの電位変化 浸漬時間を長くしても置換金めっきによる被覆は不完全である。

Fig. 11 Change in electric potential of immersion gold plating on electroless Ni-P plating

Even after extended immersion, the gold plating was incomplete.

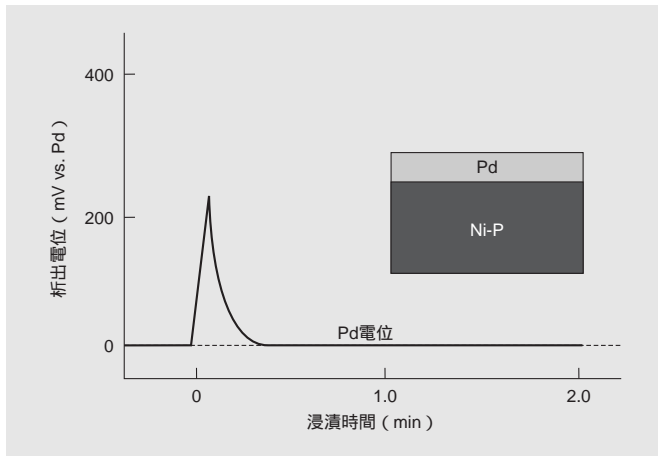


図12 無電解Ni-Pめっき上の無電解Pdめっきの電位変化 無電解Pdめっきは無電解Ni-Pめっき表面を30秒以内で完全に被覆する。

Fig. 12 Change in electric potential of electroless Pd plating on electroless Ni-P plating

With electroless Pd plating, the surface of the electroless Ni-P plating was completely filmed within 30 seconds.

〔 4 〕 結 言

CSPやBGAなどのパッケージ基板の端子に使用される無電解金めっきとその端子に接続されるはんだボールの接続信頼性の関係を検討し、以下のことを明らかにした。

(1) はんだのシヤ強度はシヤ速度に依存し、シヤ速度が高くなるほどシヤ強度は高い値を示すことがわかった。

(2) 落下衝撃に近い高速度シヤ試験の結果、無電解Ni-P/Pd/Auめっきを行った端子のはんだボール接続信頼性は従来の無電解Ni-P/Auめっきよりも高く、銅および電解Ni/Auめっきと同等であることがわかった。

(3) 無電解Ni-P/Auめっきのはんだボール接続信頼性が低い原因は置換金めっき反応時の下地無電解Ni-P層に局所的な溶解孔が形成されるためであることがわかった。

参考文献

- 1) Z. Mei et al : Brittle Interfacial Fracture of PBGA Packages Soldered on Electroless Nickel/ Immersion Gold, Proceedings of 48th ECTC, p952-961 (1998)
- 2) H. Matsuki et al : TEM Observations of Solder Joints for Electronic Device, Proceedings of 3rd IEMT/IMC Symposium, p315-320 (1999)
- 3) N. Buinno: A Root Cause Failure Mechanism for Solder Joint Integrity of Electroless Nickel/ Immersion Gold Surface Finishes, Proceedings of IPC Printed Circuits Expo '99, (S18-5-1)-(S18-5-8) (1999)
- 4) K. Mishiro et al : Study of Solder Joint Reliability of BGA/ CSP for Mobile Telephone, Proceedings of International Symposium on Microelectronics, p336-341 (1999)
- 5) K. Hasegawa et al : Electroless Gold Plating for Semiconductor Package Substrate, Proceedings of 1st IEMT/IMC Symposium, p230-233 (1997)
- 6) 長谷川, 外 : パッケージ基板用無電解金めっき技術, 第14回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, p295-296 (1999)
- 7) P. Backus et al : Investigations on Brittle Fracture of BGA Assemblies on Electroless Nickel/ Immersion Gold Surface Finishes, Proceedings of IPC Electronic Circuits World 8, (3-1-1)-(3-1-4) (1999)

高性能リチウムイオン電池用負極材

High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Rechargeable Battery

石井義人* Yoshito Ishii 藤田 淳* Atsushi Fujita
西田達也* Tatsuya Nishida 山田和夫* Kazuo Yamada

近年リチウムイオン電池の需要は大幅に増加し、電池の高性能化、長寿命化に伴い、負極炭素材料の性能向上が要求されている。この要求にこたえるため、負極炭素材料として従来にはない特徴的な粒子構造を持つ塊状人造黒鉛を開発した。この開発材は、高結晶性の黒鉛からなる疑似等方性の球塊状粒子であり、粒子内部にnm~ μm オーダーの細孔を形成することで、優れた負極特性を実現させた。

負極材の放電容量は362Ah/kgと高く、黒鉛理論容量(372Ah/kg)に近い値を示した。また、大電流放電時の放電容量低下が少なく、優れた急速充放電特性を示した。さらに、高い電極密度でも放電容量低下が小さく、電池の高容量化が期待できる。

The demand for lithium-ion rechargeable batteries has been increasing remarkably, and their properties (capacity, charge-discharge rate, life cycles, etc.) are being constantly improved. Superior performance of the carbon anode materials is thus strongly required. To meet this requirement, we have developed an excellent artificial graphite for anode material.

The developed material contains massive ball-shaped particles composed of highly crystallized graphite particles. A number of flat particles are assembled or bound together so that their planes of orientation are not parallel to one another.

These particles have many pores of the order of nm~ μm , which leads to the material's superior anode properties.

The discharge capacity of the developed material is as high as 362 Ah/kg, which is very near the theoretical capacity of graphite (372 Ah/kg). The material has an excellent high-current property, which minimizes the capacity deterioration during high-current use. It shows a slight decrease in the discharge capacity under higher specific electrode densities. This material is thus remarkably advantageous for increasing battery performance.

〔1〕 緒 言

携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラなどの小型携帯機器の需要急増に伴い、これらの主電源として用いられるリチウムイオン電池の需要が急増している。また、世界的な環境問題への対応として電気自動車の期待は大きく、この電源としてもリチウムイオン電池の開発が実用化の段階に入っている¹⁾。

リチウムイオン電池は、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池と比較して、体積エネルギー密度、重量エネルギー密度が大きく、小型、軽量化が可能である。また、リチウムイオン電池は、使用される小型携帯機器の要求から高エネルギー密度化、急速充放電特性向上など、今後よりいっそうの高性能化が期待されている。

リチウムイオン電池の負極には、非晶質系炭素²⁾が主に使用されてきたが、近年では使用される携帯機器の条件から高電圧、高エネルギー密度が得られる黒鉛系炭素材³⁾が主流を占めるようになっている。

当社は、これまで的人造黒鉛製造技術を基礎として、特長ある黒鉛系リチウムイオン電池負極材を目的に、優れた充放電特性を示す塊状人造黒鉛(Massive Artificial Graphite)を開発した。本報では、開発負極材の特性を報告する。

〔2〕 リチウムイオン電池の概要

リチウムイオン電池の作動原理⁴⁾は、図1に示すように、正極のリチウム複合酸化物 LiMO_x ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ など)と負極の炭素材料の間を非水系電解液を介してLiイオンが移動して充放電を繰り返すことである。

負極が黒鉛の場合、充電時にLiが黒鉛結晶の層間にインターカレートされ、Li-黒鉛層間化合物(Li-GIC)を形成し、放電時に結晶層間のLiが放出されて、正極に取り込まれる。リチウムイオン電池の高性能化のためには、負極黒鉛に多くのLiが短時間に吸蔵放出することおよびその繰り返し充放電における安定性が必要となる。

*当社 複合材料事業部

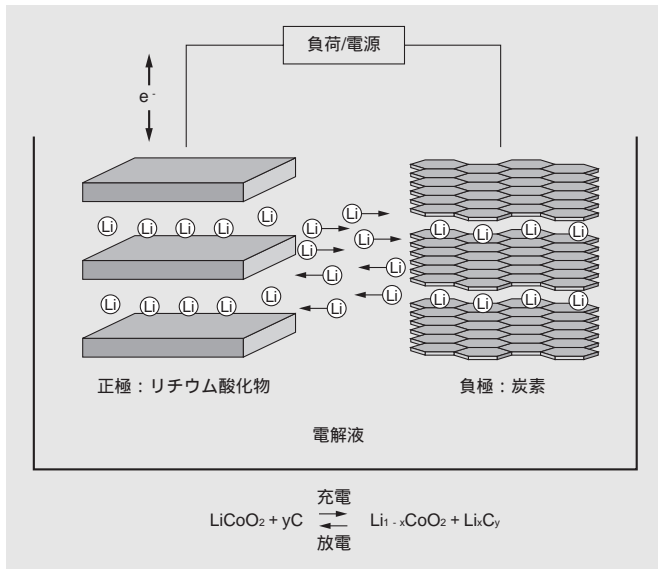


図1 リチウムイオン電池の作動原理 充電では正極からリチウムイオンが放出され、負極に取り込まれる。放電ではその逆に負極から正極へリチウムイオンが移動する反応である。

Fig. 1 Charge/discharge scheme for lithium ion batteries

Lithium ions are discharged in charge mode from the anode and are intercalated in the cathode. In discharge mode, the lithium ions move to the anode from the cathode.

〔 3 〕 開発材の粉体物性

高性能リチウムイオン電池負極材の開発に当たり、従来の黒鉛系炭素である球状黒鉛、鱗（りん）片状天然黒鉛にない特徴ある粒子構造および結晶構造を付与するための研究を進めて、新規な塊状人造黒鉛を開発した。次にそれらの粉体物性を記述する。

3.1 開発材の粒子構造

図2に開発材の粒子外観および粒子断面のSEM写真を示す。開発材は平均粒子径が20～30μmの、アスペクト比が小さい球塊状粒子であり、粒子の断面構造は扁平状の微粒子がランダムに集合した疑似等方性の構造をしている。また、粒子内部には扁平状粒子の間に多くの細孔を有している。図3に水銀圧入法による細孔径分布測定結果を示す。開発材は、球状黒鉛に比較してnm～μmオーダーの細孔を多く有しており、全細孔容積は約 $1 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ である。一般に粒子内に細孔を持たない黒鉛粒子では、Liの充電は、粒子の外側からLiが吸蔵され、黒鉛結晶内をLiが拡散していくと考えられる。開発材は、粒子内の細孔に電解液が染み込んで、粒子の外側だけでなく粒子内部からもLiの挿入脱離を行うことができる。また、黒鉛系負極材は、充放電に伴い負極材が膨張収縮する現象が発生するが⁵⁾、細孔を有する疑似等方性構造の開発材はこの膨張収縮を吸収させることができる。

3.2 結晶構造

図4に粉末X線回折法で測定した広角X線回折測定結果を示す。回折角 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近に現れているピークは黒鉛結晶の(002)面に対応する⁶⁾。この(002)面回折角度から求めた黒鉛結晶の層間距離(d-spacing)は、開発材が0.336nm、球状黒鉛が0.338nmであり、開発材は結晶性が高い。

黒鉛の結晶構造には六方晶構造と菱面体晶構造の2種類があり、六方晶構造は六角網面がABAB.....の規則性をもって

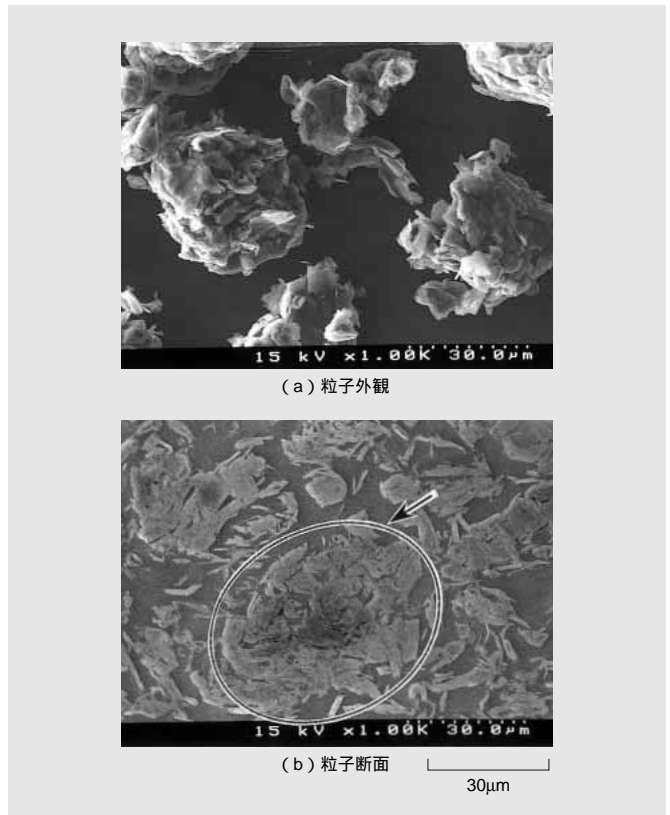


図2 開発材の粒子形状 疑似等方性の球塊状粒子で、粒子内部に細孔を有する。

Fig. 2 Particle shape of developed material

The developed material has a massive shape with randomly distributed graphite crystals. Many open pores are visible in this particle.

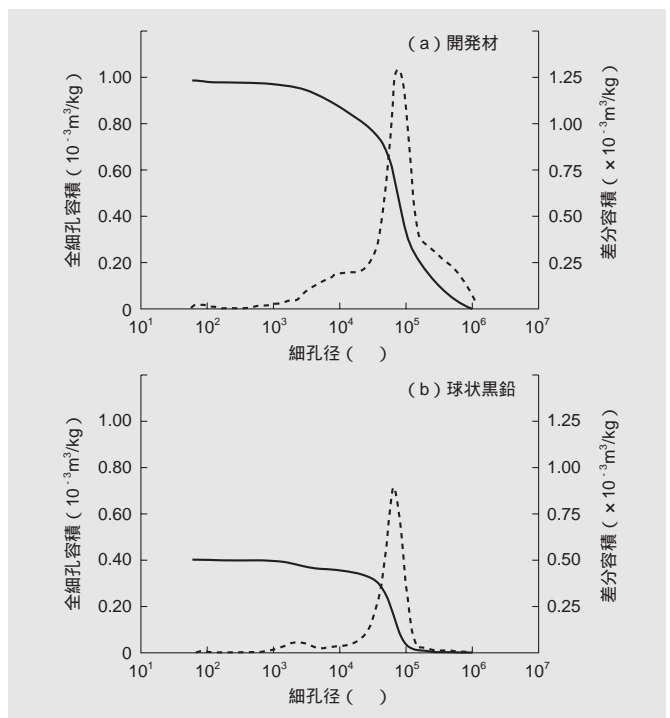


図3 開発材および球状黒鉛の細孔径分布 開発材は多くの細孔を有し、全細孔容積は約 $1 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ である。

Fig. 3 Pore distributions of developed material and spherical graphite

The developed material has many more pores. The total pore volume is about $1 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$.

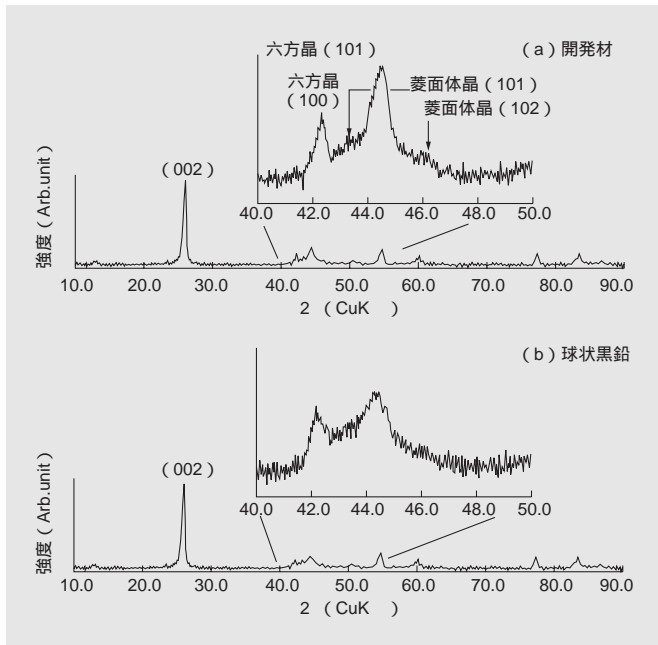


図4 開発材および球状黒鉛のX線回折像 開発材の結晶構造は、六方晶構造の比率が高い。

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of developed material and spherical graphite Developed material has a higher hexagonal structure ratio.

積層した構造であり、菱面体晶構造は、ABCABC.....の規則性をもって積層した構造である。この2種類の結晶構造はX線回折における $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ 領域にピークとして現れる。開発材は、菱面体晶(101)面および(102)面のピークが六方晶(100)面および(101)面のピークに比べ小さく、その結晶構造が六方晶の単一構造に近いことを示す。

図5に開発材および球状黒鉛の基音領域のレーザラマンスペクトルを示す。黒鉛の結晶構造は、群論の対称性 D_{6h} に属し、ラマンシフト $1,580\text{cm}^{-1}$ 付近に、六角網面の面内「炭素-炭素結合」による格子振動に帰属される E_{2g} 振動モードが現れる^(7), 8)。また、 $1,350\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは非晶質成分に由来するラマンシフトである。球状黒鉛は $1,568\text{cm}^{-1}$ と $1,354\text{cm}^{-1}$ にピークが検出されたのに対して、開発材は $1,576\text{cm}^{-1}$ にのみピークが現れ、 $1,350\text{cm}^{-1}$ 付近にはピークが検出されなかった。これから、開発材は、非晶質成分が少ない黒鉛結晶であるといえる。また、 E_{2g} 振動モードのピークの波数は、結晶性が高いほど、高波数シフトすることが知られている。開発材の E_{2g} 振動モードのピークの波数は球状黒鉛よりも 8cm^{-1} ほど高波数シフトし、その高結晶性はX線回折と同様にラマンスペクトルからも確認された。

〔4〕 開発材の充放電特性

4.1 充電電と結晶構造変化

図6に金属Li対極で測定した開発材の第1サイクル目の充放電カーブを示す。開発材はLi対極電位に対して低電位でプラトーが現れ、黒鉛特有の充放電カーブを示す。また、充電時のプラトー電位は段階的に変化し、充電時には 190mV 、 95mV 、 65mV 付近で、放電時には 105mV 、 140mV 、 230mV 付近で現れた。これは黒鉛結晶の層間にLiがインターカレートまたはデインターカレートすることによるLi-GICのステージ

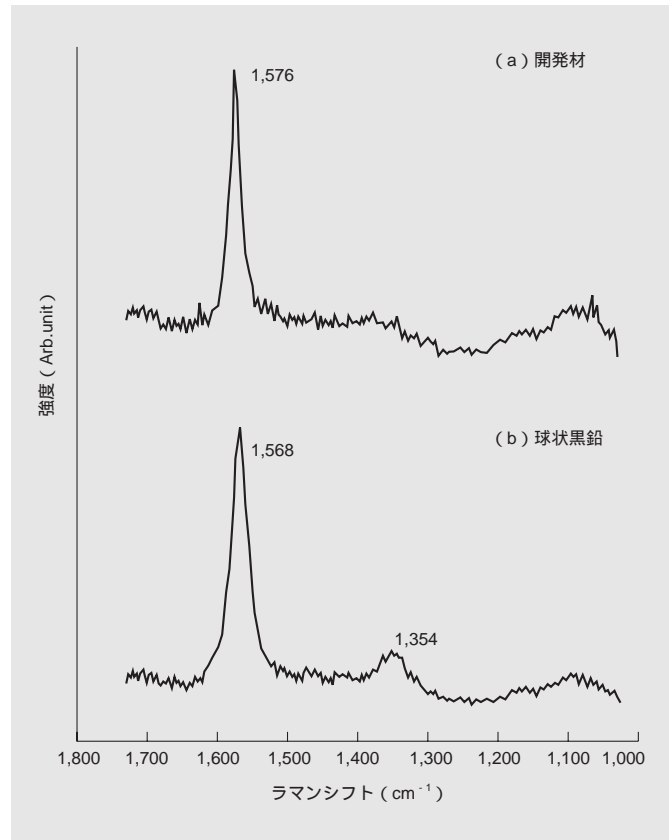


図5 開発材および球状黒鉛のレーザラマンスペクトル 開発材は 1350cm^{-1} 付近のピークが現れず、非晶質成分が少ない。

Fig. 5 Laser Raman spectra of developed material and spherical graphite Developed material does not have a peak in the 1350cm^{-1} region, so it has little amorphous carbon.

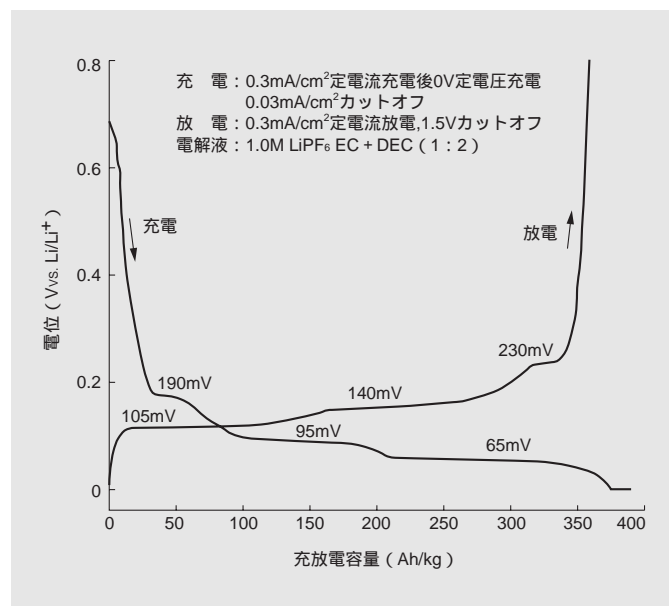


図6 開発材の第1サイクル目の充放電曲線 低電位にプラトーが現れる黒鉛特有の充放電曲線である。放電容量は 362Ah/kg の高い値を示した。本論文では、便宜的に黒鉛へのLi挿入方向を充電、脱離方向を放電と記述した。

Fig. 6 Charge-discharge curve of 1st cycle of developed material

A plateau voltage appeared in the low-voltage region. This phenomenon is a characteristic of regular graphite. The discharge capacity of the developed material was high (362Ah/kg).

構造変化に由来する。図7に、開発材の充電前の状態と充電状態（電圧65mV、充電容量330Ah/kg）でのX線回折測定結果を示す。充電前の状態のX線回折は、 $2\theta = 26.5^\circ$ 付近に(002)面回折ピークが現れており、この回折角度から求められる結晶の層間距離は0.336nmである。これに対して、充電状態では $2\theta = 26.5^\circ$ 付近の回折ピークが消失し、第1ステージのLi-GICに相当する $2\theta = 24.0^\circ$ に回折ピークが現れた。この回折角度から求めた結晶の層間距離は0.370nmであった。この結果は、Liの充電により、結晶の層間距離が0.336nmから0.370nmに広がった第1ステージのLi-GICが形成^{9), 10)}されていることを示す。

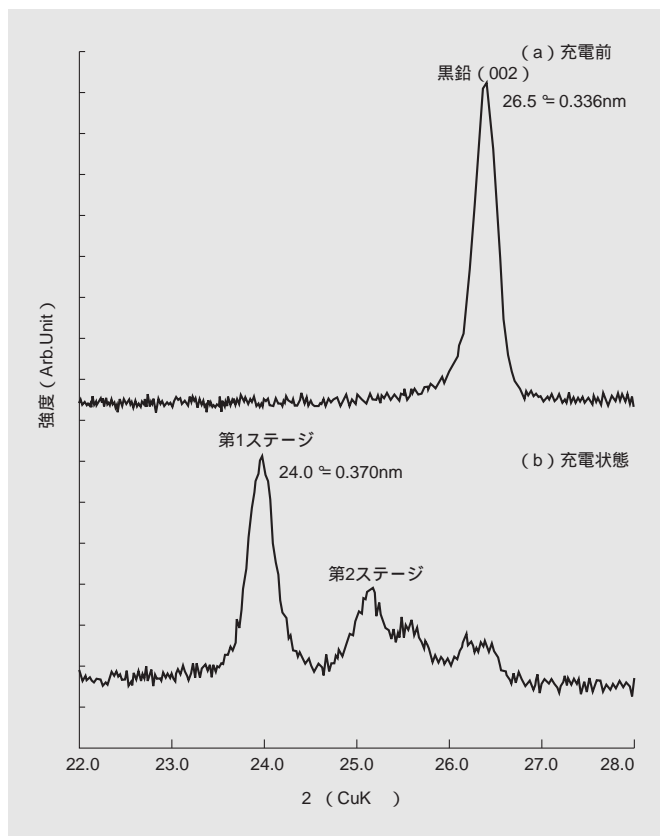


図7 開発材の充電前後のX線回折像 リチウムを充電することで、結晶の層間距離が広がり、第1ステージのLi-GICが形成される。

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of developed material (charged, pre-charge) During charging, the d-spacing of the graphite crystals spreads and 1st-stage Li-GIC is formed.

図8に電極密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の低密度で測定した時の結晶の層間距離と放電容量の関係を示す。開発材の放電容量は、黒鉛理論容量(372Ah/kg)に近い362Ah/kgと大きな値を示した。放電容量は、結晶の層間距離が小さい高結晶黒鉛の方が大きな値を示す。これは、結晶性が高い黒鉛の方が、Li-GICを形成できる層間構造の割合が多いためと考えられる。

4.2 充放電効率

図9に、サイクル数と充放電効率の関係を示す。充放電効率は(1)式で、不可逆容量は(2)式で表される。

$$\text{充放電効率}(\%) = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100 \dots (1)$$

$$\text{不可逆容量}(\text{Ah/kg}) = \text{充電容量} - \text{放電容量} \dots (2)$$

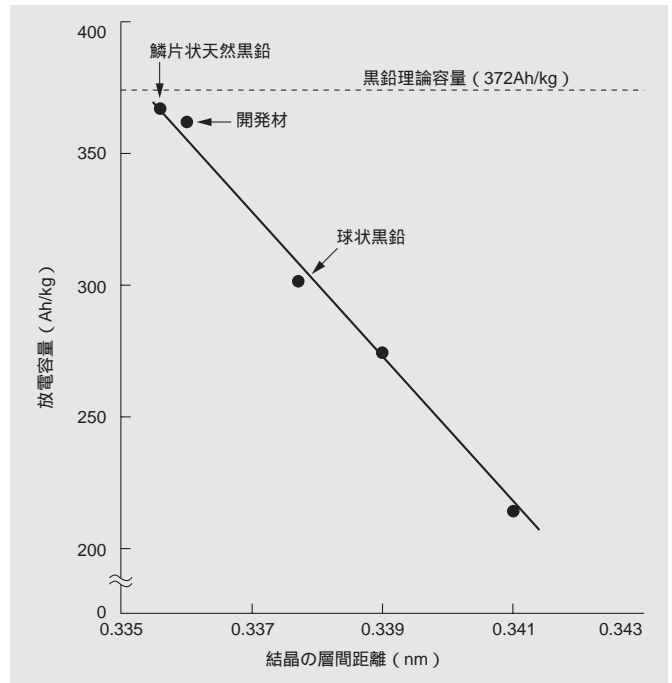


図8 結晶の層間距離と放電容量の関係 結晶の層間距離が小さい高結晶黒鉛ほど放電容量が高い。

Fig. 8 Relation of d-spacing and discharge capacity A high crystalline graphite with small d-spacing has a large discharge capacity.

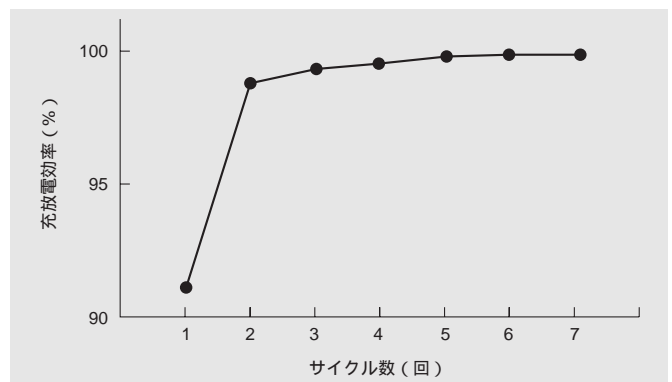


図9 開発材のサイクル数と充放電効率の関係 充放電効率は第1サイクル目のみ低く、2サイクル目以降99%以上となる

Fig. 9 Relation between cycle number and charge-discharge efficiency of developed material

1st cycle charge-discharge efficiency is low, but the efficiency after the 2nd cycle is higher than 99%.

第1サイクル目の充放電効率は91.6% (不可逆容量33Ah/kg)、2サイクル目で99.2%、5サイクル目以降はほぼ100%に近い値となった。一般に炭素材料を負極に使用した場合、第1サイクル目は大きな不可逆容量を示すため、充放電効率が低い。この不可逆容量は放電に寄与しないため、より小さい方が電池の高容量化の観点から好ましい。第1サイクル目の不可逆容量の原因は、黒鉛系材料では、初回充電時に起こる黒鉛表面での電解液の還元分解によるものであることが知られている¹¹⁾。なおこの反応により黒鉛表面に高分子被膜が形成されるため、2回目充電には電解液の還元分解が抑制され、不可逆容量が低下していく。

図10に比表面積と第1サイクル目の不可逆容量の関係を示す。第1サイクル目の不可逆容量は、比表面積に対してほぼ直線的に変化し、比表面積が小さいほど小さい値を示した。これは、比表面積が小さいほど、電解液の分解反応の反応面積が小さくなるためと考えられる。

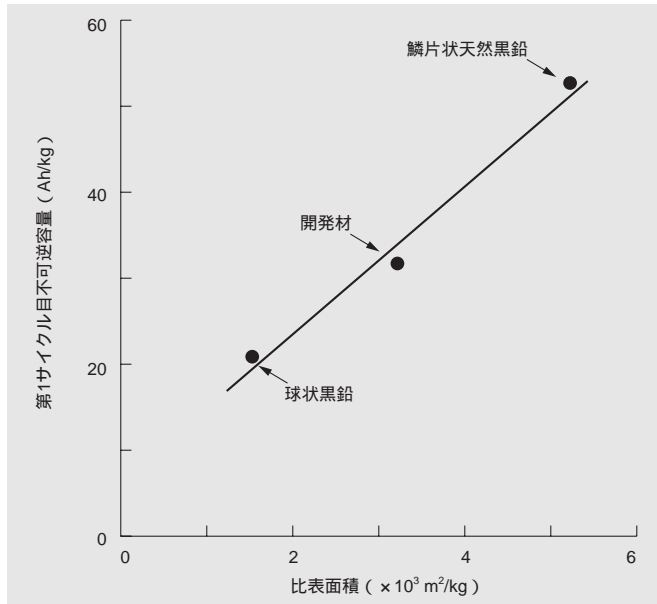


図10 比表面積と第1サイクル目不可逆容量の関係 比表面積が小さいほど、第1サイクル目の不可逆容量は小さくなる。

Fig. 10 Relation of specific surface area and irreversible loss during 1st cycle The irreversible loss of material with a small specific surface area is low.

4.3 サイクル特性

図11に電極密度 $1.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ でのサイクル特性測定結果を示す。図中の約15サイクルごとの容量回復は、使用中に劣化した金属Li対極を定期的に交換したためである。開発材は、100サイクル後の放電容量340Ah/kg（容量維持率94%）が確保され、良好なサイクル特性を示す。一方、鱗片状天然黒鉛は開発材に比べサイクル劣化が大きく、100サイクル後の容量は290Ah/kg（容量維持率81%）であった。

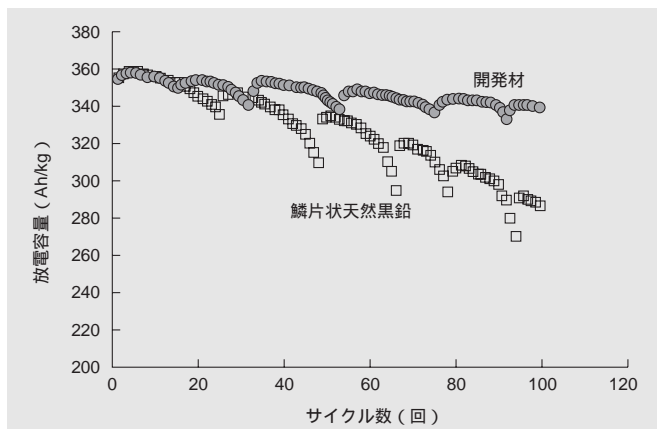


図11 開発材および鱗片状天然黒鉛のサイクル特性 開発材のサイクル特性は、鱗片状天然黒鉛より優れ、100サイクルで放電容量340Ah/kgを維持している。

Fig. 11 Cycle properties of developed material and flaky natural graphite Cycle property of developed material is much better than that of flaky natural graphite, discharge capacity was maintained at 340 Ah/kg in 100th cycle.

4.4 急速放電特性

急速放電特性は、電池に大電流を負荷し、短時間で放電した特性であり、このときの放電容量低下の小さいことが要求される。近年では機器を実際使用する際の電力量が増加する傾向にあるため、急速放電特性は最も重要な電池特性の一つとなっている。

図12に、充電電流密度 0.3mA/cm^2 、電極密度 $1.4 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ で測定した時の放電電流密度に対する放電容量の関係を示す。放電電流密度が 2.0mA/cm^2 以下では、開発材、鱗片状天然黒鉛とも高い放電容量を維持している。しかし、鱗片状天然黒鉛は、放電電流密度 2.0mA/cm^2 以上では急激に放電容量が低下し、 6.0mA/cm^2 では 200Ah/kg まで放電容量が低下した。一方、開発材は、鱗片状天然黒鉛に比べて、放電容量の低下が少なく、放電電流密度 6.0mA/cm^2 の高電流においても 310Ah/kg の高容量が確保できた。また、球状黒鉛は、放電容量は小さいが、高い放電電流密度での放電容量の低下は鱗片状天然黒鉛に比べ少ない結果となった。

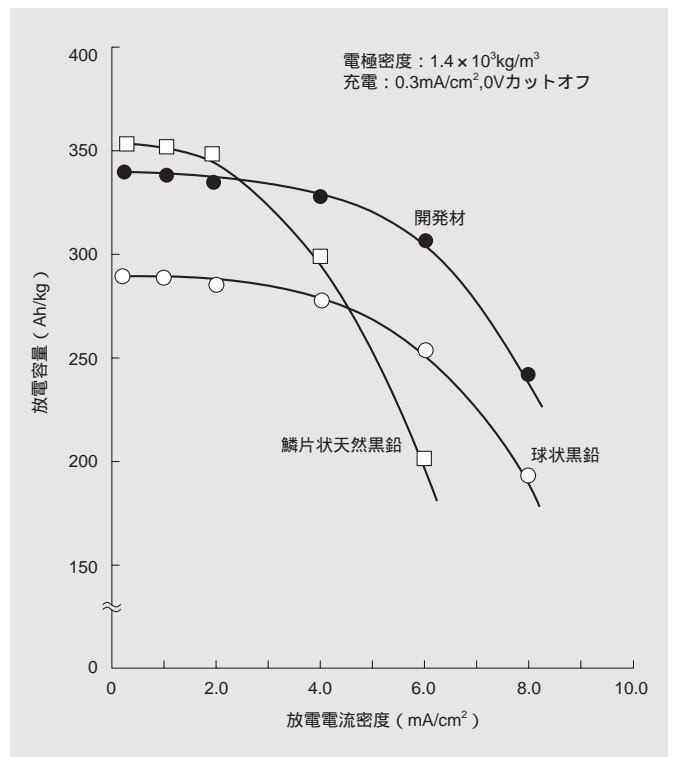


図12 放電電流密度と放電容量の関係 開発材は放電電流密度を高くしたときの放電容量の低下が少ない。

Fig. 12 Relation between discharge current density and discharge capacity Developed material shows a slight decrease in discharge capacity under higher specific discharge current densities.

開発材および鱗片状天然黒鉛を使用して作製した電極の断面写真を図13に示す。鱗片状天然黒鉛は、鱗片状の粒子が集電体に配向した電極構造をとっている。一方、開発材は、集電体に対して粒子がランダムに配置した電極構造である。充放電においてLiは、集電体に対して垂直方向から移動するため、粒子がランダムに配置する電極構造をとる開発材は、充放電時のLiの移動が容易となる。開発材の優れた急速放電特性は、この電極構造がその要因の一つと考えられる。

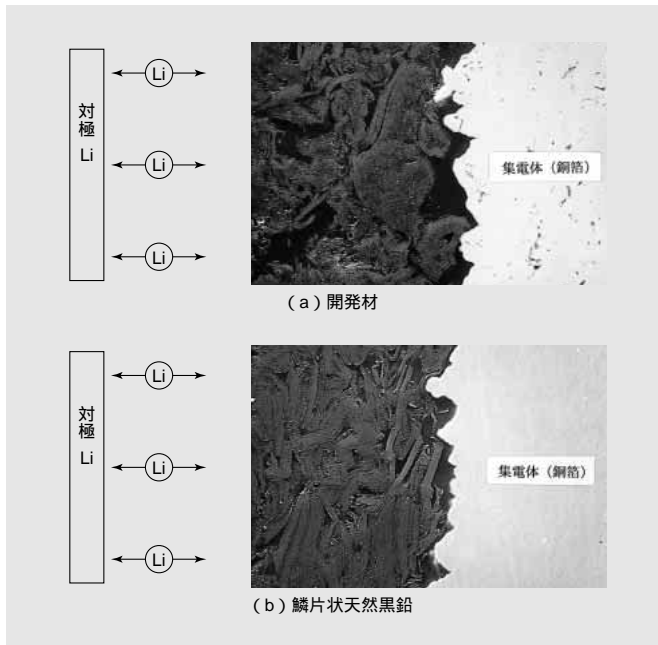


図13 電極の断面構造 開発材は集電体（銅箔）に対して粒子がランダムに配置している為、リチウムイオンの移動が容易である。

Fig. 13 Section structure of electrode

Graphite crystals of developed material are randomly arranged at electric collector sheet, so lithium ions can be discharged without difficulty from the surface of developed material.

4.5 電極密度特性

リチウムイオン電池は小型、薄型化が求められ、そのためには体積エネルギー密度の向上が必要となる。体積エネルギー密度を上げるためには、電池の中により多く充填(てん)できる負極材料が求められる。言い換えれば、電極密度を高くでき、高い電極密度でも性能が維持できることが必要である。

図14に電極密度と放電容量の関係を示す。いずれの材料も、電極密度が高くなると放電容量が低下した。これは、電極密度を高くすることで電極内部の空孔量が減少し、その結果電解液と炭素材料間のLiの拡散が低下するためと考える。特に、鱗片状天然黒鉛は、電極密度 $1.4 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 以上で急激な放電容量の低下が見られた。鱗片状天然黒鉛の電極は、図13に示したように鱗片状粒子が集電体に配向した構造であり、電極密度が高くなるとその配向度合いはさらに大きくなる。これが急激な放電容量低下の原因と考えられる。一方、開発材および球状黒鉛は、電極密度に対する放電容量の低下が少ない。開発材では電極密度 $1.6 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ でも320Ah/kgの放電容量が確保でき、異方性が小さい材料は高い電極密度において有利であることを示す。

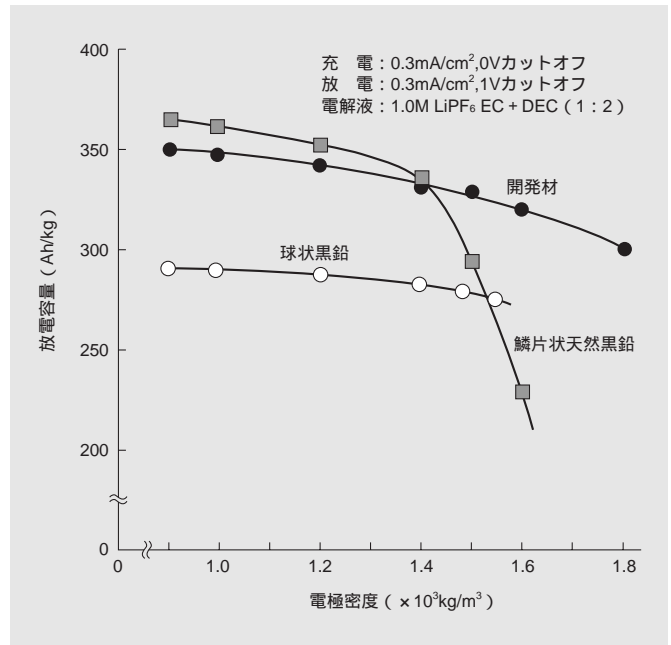


図14 電極密度と放電容量の関係 開発材は高い電極密度においても高い放電容量が確保できる。

Fig. 14 Relation between electrode density and discharge capacity

Developed material shows a slight decrease in discharge capacity at a high-density electrode.

〔5〕 結 言

リチウムイオン電池用負極材として高性能な塊状人造黒鉛を開発した。開発材は、

- (1) 高結晶性の黒鉛からなる疑似等方性の球塊状粒子であり、粒子内部にnm~ μm オーダーの細孔を有している。
- (2) この特徴的な粒子構造および結晶構造により、高い放電容量を確保し、かつ急速充放電特性、サイクル特性、電極密度特性に優れる。

以上のことから開発材の塊状人造黒鉛は、リチウムイオン電池用負極材に最適な材料であると考えられる。

参考文献

- 1) 弘中, 外: 新神戸電機テクニカルレポート, No.10, p.3 (2000)
- 2) 永峰, 外: 第33回電池討論会講演要旨集, 1C11 (1992)
- 3) 池田, 外: 再充電可能なリチウム電池, 特公昭62-23433
- 4) 丹羽: 第85回松下テクノリサーチセミナー講演要旨集, p.13 (1994)
- 5) 浦谷, 外: 第38回電池討論会講演要旨集 2B12 (1997)
- 6) 炭素材料学会編: 新・炭素材料入門, p.24 (1996)
- 7) Leszek Nikiel et al: Carbon 31, No.8, p.1313 (1993)
- 8) F.Tuinstra et al: J.chem.Phys, 53, No.3, p.1126 (1970)
- 9) J.R.Dahn, et al: Phys.Rev., B42, 6424 (1990)
- 10) T.Ohzu, et al: J.Electrochem.Soc., 140, 2490 (1993)
- 11) 森: 電気化学および工業物理化学, 65 (11), p.900 (1997)

エポキシMCL リサイクル技術

Epoxy MCL Recycling

堀内 猛* Takeshi Horiuchi 清水 浩* Hiroshi Shimizu
柴田勝司* Katsuji Shibata

現在の電子機器に対する需要の高まりは、今後、それらに用いられているプリント配線板の廃棄物量の増大につながり、廃プリント配線板の新規なりサイクル方法の確立が望まれている。そこで、常圧下、各種処理液に対するエポキシ系プリント配線板の溶解性を検討した。その結果、アルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を用いると基板用樹脂が溶解することがわかった。また硬化樹脂の臭素含有率および処理温度が高いほど基板用樹脂の溶解率が高くなることがわかった。上記溶液を用いて廃プリント配線板を処理した結果、樹脂溶液、ガラス布および金属類に分離できることがわかった。今後、廃プリント配線板を分離回収するリサイクル方法を開発する予定である。

The rising demand for electronic devices is increasing the amount of printed wiring board (PWB) waste. New PWB recycling systems are thus needed. We evaluated the solubility of cured epoxides in various solutions at atmospheric pressure. We found that cured epoxides dissolved in alkali metal compound solutions in organic solvents. Various cured epoxides were highly soluble when they contained high concentrations of bromine or when treated at high temperature. We were able to separate PWB waste into resin solution, glass cloth, and metals. We will next develop a PWB recycling system.

〔1〕 緒 言

現在、パソコンなどの電子機器の需要が飛躍的に増大し、今後、廃棄量も増大する^{1), 2)}。例えば、ノート型パソコンに占めるエポキシ系プリント配線板の重量比率は30%以上である³⁾。エポキシ系プリント配線板は、エポキシ樹脂とガラス布との複合材料で、通常は難燃化のために臭素化エポキシ樹脂が用いられている。現在は、一部で廃プリント配線板から金属を回収しているが、大部分は埋め立てで処分されている⁴⁾⁻⁹⁾。

エポキシ樹脂の分解反応を解析した結果から、**図1**に示すように、臭素化エポキシ樹脂のモデル化合物は、アルカリ金属化合物の存在下で解重合することを明らかにした¹⁰⁾。この反応を利用すれば、廃プリント配線板を分離回収できると考える。本研究は、**図2**に示すような廃プリント配線板の新規なりサイクル方法の確立を目的としている。

本報告は、プリント配線板用のエポキシ系基板（以下、エポキシMCLと略す）について、常圧下、特定の処理液による溶解性を検討したものである。

〔2〕 実験方法

本研究で用いたエポキシMCLの組成および作製条件を**表1**に示す。

臭素化エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂またはジシアンジアミドを用いた。ガラス布に臭素化エポキシ樹脂を含浸し、温度160℃で4分間乾燥して塗工布を作

製した。この塗工布を圧力4MPa、温度170℃で90分間加熱硬化させてエポキシMCLを作製した。樹脂硬化物の臭素含有率を15、20および28%とし、それぞれエポキシMCL#1、#2および#3とした。

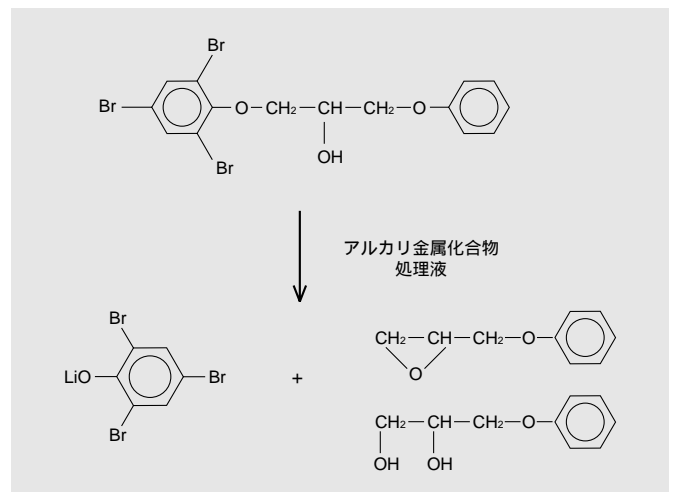


図1 臭素化エポキシ樹脂のモデル化合物の解重合機構 臭素化エポキシ樹脂のモデル化合物は、アルカリ金属化合物の存在下、溶液中で分解する。

Fig. 1 Decomposition of a model compound of brominated epoxides
A model compound of brominated epoxides was dissolved in alkali metal compound solutions in organic solvents.

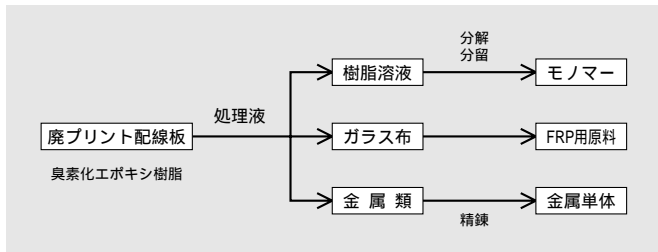


図2 廃プリント配線板のリサイクルシステム案 廃プリント配線板を樹脂溶液、ガラス布および金属類に分離回収する。

Fig. 2 Scheme for recycling printed wiring board waste Printed wiring board waste is separated into resin solution, glass cloth, and metals.

表1 本研究に使用したエポキシMCLの組成および作製条件 臭素含有率の異なるエポキシMCLを用意した。

Table 1 Preparation of epoxy MCL Epoxy MCL resin was prepared using bromine concentrations of 15%, 20%, and 28%.

エポキシMCL	#1(市販品)	#2(市販品)	#3(試作品)
エポキシ樹脂	臭素化	臭素化	臭素化
硬化剤	ノボラック	ジシアンジアミド	ノボラック
臭素含有率	15%	20%	28%
無機材料	E-ガラス布		
樹脂分	50%		
硬化条件	4MPa, 170, 90min		

本研究の処理液に用いた材料を表2に示す。

処理液は、アルカリ金属化合物と有機溶媒からなる。アルカリ金属化合物として水酸化物および塩を用い、有機溶媒としては、アミド、エーテル、アルコールおよびケトン系の溶媒を選択した。200mℓのフラスコにアルカリ金属化合物3g、有機溶媒97gを秤量し、60分間かくはんして調整したものを処理液とした。

溶解実験は以下のようにして行った。調整した処理液を所定温度に加温し、0.3gのエポキシMCLを処理液中に浸漬し、かくはんした。所定時間後、処理液中からエポキシMCLを取り出し、質量を測定した。溶解率は図3に示す式で算出した。

表2 本研究の処理液に用いた材料 アルカリ金属の水酸化物および塩並びにアミド、エーテル、アルコール、ケトン系溶媒を使用した。

Table 2 Materials Alkali metal compounds and organic solvents were used.

材 料	略 号
アルカリ金属化合物	
水酸化カリウム	KOH
炭酸リチウム	Li ₂ CO ₃
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃
塩化リチウム	LiCl
塩化ナトリウム	NaCl
有機溶媒	
N-メチル-2-ピロリドン	NMP
ジメチレングリコールジメチルエーテル	DGDM
ジメチレングリコールモノメチルエーテル	DGMM
ポリエチレングリコール	PEG
シクロヘキサノン	CHON

$$\text{溶解率}(\%) = \frac{A - B}{C} \times 100$$

A(g): 処理前のエポキシMCLの質量
 B(g): 処理後のエポキシMCLの質量
 C(g): 処理前のエポキシMCL中の樹脂硬化物質量

図3 溶解率の算出 処理前後におけるエポキシMCL質量の変化から樹脂硬化物質量の溶解率を算出した。

Fig. 3 Measurement of solubility Solubility is the loss rate in mass of cured resin.

〔3〕 結果および考察

各種処理液を用いて温度100℃で1時間、エポキシMCLを処理した結果を表3に示す。

水酸化カリウム(以下、KOHと略す)水溶液および有機溶媒N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)のみでは、表3に示すように、エポキシMCL #1, #2および#3の溶解率がいずれも1%以下である。一方、KOHのNMP溶液では各エポキシMCLの溶解率はこれらに比べて高い。特に、エポキシMCL #2および#3の溶解率はそれぞれ30%および94%である。

表3 各種処理液を用いたエポキシMCLの溶解率(%) KOHのNMP溶液で処理するとエポキシMCLは溶解し、特に、臭素含有率が高いと溶解率も高くなる。

Table 3 Effect of alkali metal compounds in organic solvents on solubility of epoxy MCL resins

Epoxy MCL resin was dissolved in a solution of KOH in NMP. The solubility was 94% when the bromine concentration was high.

処理溶液	エポキシMCL	臭素含有率(%)	溶解率 ¹⁾ (%)
KOH水溶液	#1	15	0
	#2	20	0
	#3	28	1
NMP	#1	15	1
	#2	20	1
	#3	28	1
KOH/NMP	#1	15	3
	#2	20	30
	#3	28	94

1) 処理条件: 100℃, 1時間

各種アルカリ金属化合物のNMP溶液でエポキシMCL #2を処理した結果を図4に示す。

図4に示すように、エポキシMCL #2の溶解率は、KOHを用いると30%、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)で23%、塩化リチウム(LiCl)で17%である。KOHを用いると最も高い溶解率になるが、KOHは劇物であり、KOHを用いた処理液はガラス布を溶かす可能性もある。またアルカリ金属塩を用いてもエポキシMCLは溶解することがわかった。

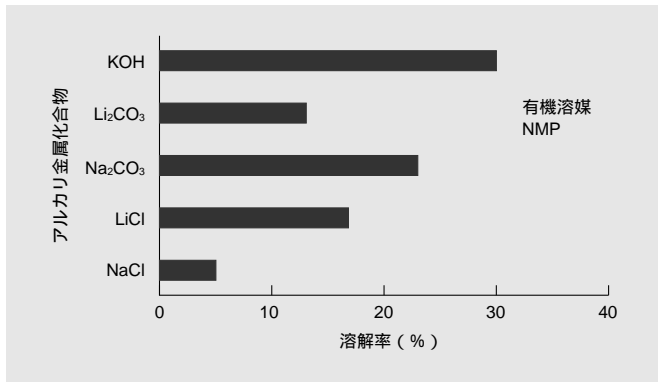


図4 各種アルカリ金属化合物のNMP溶液で処理したエポキシMCL #2の溶解率(処理条件: 100 で1時間) KOHのNMP溶液で処理するとエポキシMCLの溶解率が最も高くなる。またアルカリ金属塩のNMP溶液でも溶解する。

Fig. 4 Effect of various alkali metal compounds in NMP on solubility of epoxy MCL resins (100 , 1 h)

The rate of solubility was the highest when the epoxy MCL resin was dissolved in a solution of KOH in NMP. Epoxy MCL resin was also dissolved in solutions of alkali metal chlorides and carbonates in NMP.

KOHの各種溶媒溶液を用いてエポキシMCL #2を処理した結果を図5に示す。

図5に示すように、エポキシMCL #2の溶解率は、有機溶媒の種類によってその値に差が見られる。NMP溶液を用いるとエポキシMCLの溶解率は30%と最も高く、次いでジメチレングリコールモノメチルエーテル(DGMM)溶液を用いると16%である。この有機溶媒の種類による溶解率の差は、樹脂硬化物の膨潤性の差と考える。

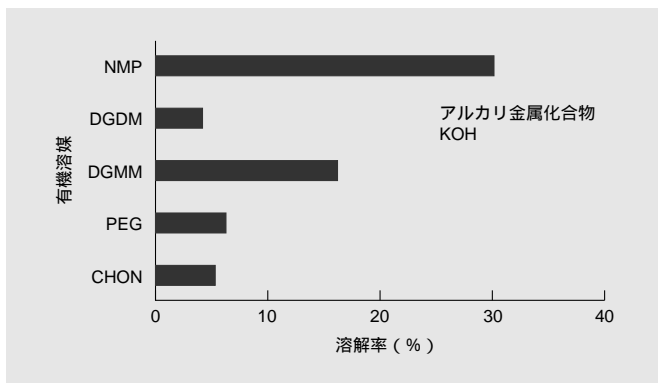


図5 KOHの各種溶液で処理したエポキシMCL #2の溶解率(処理条件: 100 で1時間) NMPおよびDGMM溶液を用いると溶解率はそれぞれ30および16%である。

Fig. 5 Effect of KOH in various organic solvents on solubility of epoxy MCL resin (100 , 1 h)

The solubility of epoxy MCL resin #2 was 30% in NMP and 16% in DGMM.

KOHのNMP溶液で、臭素含有率の異なるエポキシMCLを処理した結果を図6に示す。

図6に示すように、エポキシMCLの臭素含有率が高いと溶解率は向上する。また処理液温度を高くすることで溶解率は向上する。臭素含有率が28%のエポキシMCL #3は処理温度100 で溶解率が90%以上、臭素含有率が20%のエポキシMCL #2は処理温度140 で溶解率が70%以上となる。この解重合

は、臭素置換したベンゼン環に結合したエーテル基が切断される反応である(図1)。このため樹脂硬化物の臭素含有率が高いと、分解反応による低分子量物の生成が増加するため、エポキシMCLの溶解率が高くなると考える。また処理温度が高いと、有機溶媒の硬化樹脂に対する膨潤性が高くなり、解重合反応が促進されるため、エポキシMCLの溶解率が高くなると考える。

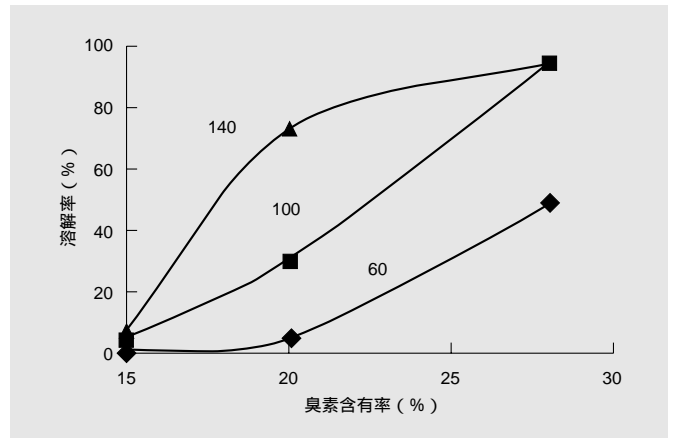


図6 KOHのNMP溶液で処理した臭素含有率の異なるエポキシMCLの溶解率(%) (処理条件: 1時間) 臭素含有率および処理温度が高いほど溶解率が高くなる。

Fig. 6 Effect of KOH in NMP on solubility of various epoxy MCL resins (1 h) The solubility rate of various epoxy MCL resins increased with the bromine concentration and the temperature.

部品実装した100mm角の4層プリント配線板を700gのKOHのNMP溶液を用いて、常圧下、温度140 で5時間処理した結果を図7に示す。

図7に示すように、部品実装した4層プリント配線板を樹脂溶液、ガラス布および金属類に分離できることがわかった。このプリント配線板の分解は、硬化樹脂が低分子量化して処理液に溶解したためと考える。

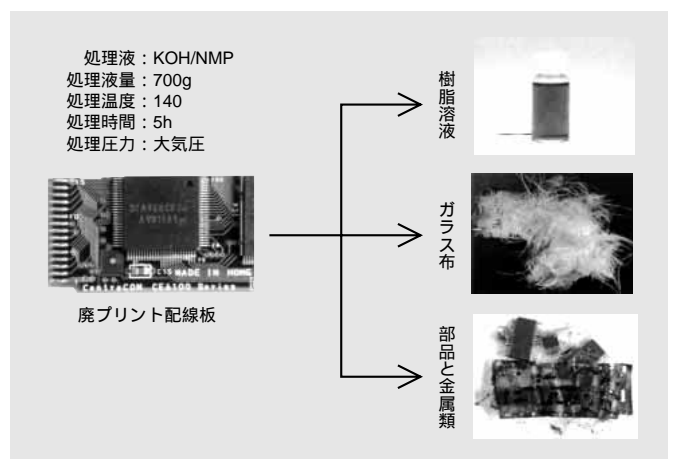


図7 処理液による廃プリント配線板の分離 プリント配線板を樹脂溶液、ガラス布および金属類に分離することができた。

Fig. 7 Separation of materials from printed wiring board waste by solution treatment

Printed wiring board waste is separated into resin solution, glass cloth, and metals.

〔 4 〕 結 言

廃プリント配線板を分離回収する新規なリサイクル方法の確立を目的とし、常圧下、各種処理液に対するエポキシ系プリント配線板の溶解性を検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) アルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を用いると基板用樹脂が溶解する。

(2) KOHのNMP溶液を用いると基板用樹脂の溶解率が最も高くなる。

(3) 硬化樹脂の臭素含有率および処理温度が高いほど基板用樹脂の溶解率が高くなる。

(4) KOHのNMP溶液を用いると臭素含有率28%のエポキシMCLは処理温度100℃、処理時間1時間で溶解率が90%以上、臭素含有率20%のエポキシMCLは、処理温度140℃、処理時間1時間で溶解率が70%以上となる。

(5) KOHのNMP溶液を用いて廃プリント配線板を処理した結果、樹脂溶液、ガラス布および金属類に分離できることがわかった。

今後、分解した樹脂溶液から樹脂を回収し、処理液の溶媒および触媒を再利用する方法並びにガラス布および金属類を有価物として再利用する方法を確立することで、廃プリント配線板のリサイクル方法を開発する予定である。

参考文献

- 1) (財)クリーン・ジャパン・センター：リサイクルの現状，リサイクルジャパン，39 (1998)
- 2) 福島哲郎：家電製品リサイクルの現状と課題，IPF'99開催記念特別講演会講演集，A-3 (1999)
- 3) 佐々木伸彦：循環型経済システムの構築に向けて，リサイクル技術研究発表会講演論文集，1-10 (1999)
- 4) 工業材料編集部：家電製品，工業材料，46，11 (1998)
- 5) 島，川北：銅，鉛，亜鉛のリサイクル，資源・素材学会誌，107，2，85-94 (1991)
- 6) 横山貞彦，位地正年：プリント基板の再資源化技術の開発，第9回回路実装学術講演大会要旨集，73-74 (1995)
- 7) 横山貞彦，位地正年：プリント基板リサイクルシステム (ECOSEPARATION SYSTEM) の開発，エレクトロニクス実装技術，13，5，51-53 (1997)
- 8) 安川鋼：パソコンのリサイクルシステムについて，第7回リサイクル技術研究発表会講演論文集，5-8 (1999)
- 9) 藤井浩一：プリント配線板などに使用されている貴金属のリサイクル方法，エレクトロニクス実装技術，14，8，58-62 (1998)
- 10) Shibata, Katsuji : Preprints of 7th SPSJ International Polymer Conference, 133 (1999)

環境調和型高靱性SMC用樹脂の開発

Unsaturated Polyester Resin for Highly Flexible SMC Molding as an Environmentally Friendly Material

小幡康裕* Yasuhiro Obata 長谷川寛士** Hiroshi Hasegawa

FRP製造法の主流であるSMC成形品は、意匠性、剛性には優れるが、靱（じん）性が低く、また、構成材料中の無機成分が多いため、リサイクル化はほとんど進んでいないのが現状である。そこで、FRP業界では、近年の循環型社会への動向に対応し、自社焼却やセメント原燃材などへの適用による再利用を推進してきた。当社不飽和ポリエステル樹脂（商品名ポリセット）について、第一段階としてSMC成形品を割れにくくして、廃棄物の発生量を低減するとともに、焼却残さの低減を目的に、樹脂の開発を行った。その結果、熱可塑（そ）性樹脂成形品並みの靱性を持つ不飽和ポリエステル樹脂を開発し、その上、耐衝撃性が優れ、かつ焼却残さを50%以下にできる高靱性SMCを開発した。

SMC moldings, which is in the mainstream of FRP molding is superior in terms of designing and hardness, whereas its flexibility is low. In addition the recycling of FRP doesn't go along most because it contains many inorganic materials. Therefore, FRP molders to co-operate with the trend toward "earth friendly products" have arranged the disposal of FRP materials by own incineration or recycling FRP moldings for application as cement fuel materials.

At first for reducing incineration residue, we developed SMC moldings, which hardly breaks with small amount of inorganic filler. As the results, we developed an unsaturated polyester resin which flexibility is of the same level that of thermoplastic resins. Our new "Polyset" product has high impact strength, and could reduce incineration residues less than 50%.

〔1〕 緒 言

FRP成形法にはハンドレイアップやスプレイアップなどのオ - プンモ - ルド成形法や圧縮成形法がある。このうち約40%を占める金型圧縮成形法の1つであるシート状成形材料（Sheet Molding Compound：以下、SMCと略す）を使用する成形法は、生産性、作業環境に優れ、さらにスチレン逸散量を少なくできることおよび使用する金型の価格低下により、設備投資が抑制できるようになったことなどにより成形品の製造単価が低減したことから、従来オ - プンモ - ルド成形法で作られていた少～中量多品種成形品も、SMC成形法に転換されている。また、この成形法で得られる成形品は、二次接着加工性、耐久性、加飾性、および意匠性にも優れるため、ハンドレイアップ、スプレイアップ成形品の主な用途である浴室機器などに代表される水周り成形品にも多く利用されている。市場では環境にやさしい製品作りを求め、ゴミを出さない成形品、すなわち、環境にやさしい製品として、リサイクルしやすい成形品が求められている。成形品のリサイ

クル手法としては、マテリアルリサイクル（原料まで再生し、再利用する）ケミカルリサイクル（化学的手法を用いて廃品を分解して得られる生成物を再利用する）サ - マルリサイクル（廃品を燃焼して生成される熱を利用する）パイロリシスリサイクル（熱分解による油化分解）¹⁾があげられる²⁾（図1）。

従来のSMC成形品は、剛性が高く、割れやすいという欠点があり、製造工場または設置現場などで、破損によるゴミ発生のポテンシャルが高いこと、充てん剤として炭酸カルシウム、補強材としてガラス繊維を使用しているため、これらの分離が困難で再利用しにくい問題点がある。また、この成形品を燃焼した場合、得られる燃焼熱が4,300kcal/kgと低く、焼却時に発生する残さも71%と多いため、廃SMC成形品はほとんどが埋め立て処理されているのが現状である。

これに対して、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂を用いた成形品は、靱性に優れるため割れにくく、燃焼熱が8,500kcal/kgと高く、燃焼した際に残さが残らず、また熱をかけることにより再利用が可能である。しかし、これ

*当社 化成品事業部 **当社 結城事業所

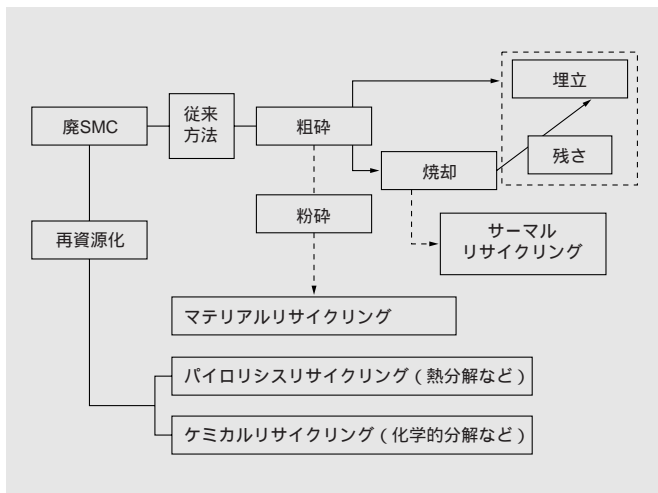


図1 リサイクル手法（SMC成形品）

Fig. 1 Method for recycling SMC molding

らをSMCなどの大型成形品に適応させるためには成形機や金型などの大型設備の導入や剛性が低い場合複雑な補強構造を必要とする。また、これらの成形品は接着加工がしにくいなどの不具合も有する。そこで、熱可塑性樹脂成形品並みの特性を生かしつつ、大型成形品を製造する方法の1つとしてDCPD-RIM（ジシクロペンタジエン-反応射出成形）を用いた成形品が上市されている。DCPD（ジシクロペンタジエン）を材料として使用したRIMは設備投資を抑えつつ、大型成形品が製造可能である。また、得られた成形品は焼却残さが少なく、割れにくいいため、SMC成形品分野に進出している。しかし、このDCPD成形品でも、意匠性、加飾性、および接着加工性に問題がある。

そこで、SMC成形品の長所である加工性、意匠性、加飾性を維持しつつ、熱可塑性樹脂成形品やDCPD成形品のように焼却残さが少なく、かつ割れにくく、SMC成形品の製造が可能である環境調和型SMC用樹脂の開発、さらにこの樹脂を用いたSMC成形品の開発に着手した。

本報告では熱可塑性樹脂成形品やDCPD成形品と同等の特性、すなわち、割れにくく、靱性の高い成形品を得るためのSMC成形品用樹脂の開発経過およびこの樹脂を使用したSMC成形品の特性（焼却残さを含む）について述べる。

〔2〕 開発目標

2.1 従来成形品の特性

SMC成形品の特性を表1に示す。SMC成形品は成形収縮率、曲げ強さなどの機械強度、加工性、意匠性に優れるが、DCPD-RIM成形品と比較して、リサイクル性、耐衝撃性に劣る傾向がある。従来のSMCの構成を表2に示す。SMCは、不飽和ポリエステル樹脂、低吸収剤などの有機材料成分が約31%、充てん剤として炭酸カルシウムが約43%からなるコンパウンドと、補強材としてのガラス繊維25%から構成される（なお、無機材料は約69%含有する）。

2.2 開発目標

環境調和型高靱性SMCの開発目標を表3に示す。開発目標として、環境調和の面からは成形品の焼却残さの低減、特性は耐衝撃性をDCPD成形品と同等以上とした。

表1 従来SMCの特性

Table 1 Properties of conventional SMC molding

項目		従来SMC成形品	DCPD成形品
環境	リサイクル性	×	
	焼却残さ (%)	71	0
機能	型内流動性		
	耐衝撃性 (J/m ²)	50	3,000
	成形品比重	1.81	1.10
	成形収縮率 (%)	0.15	1.00
	曲げ強さ (MPa)	110	60
	加工性		×
	意匠性		×

表2 従来SMCの構成

Table 2 Composition of conventional SMC molding

項目		含有量 (%)	機能
有機材料	不飽和ポリエステル樹脂	25	強度・物性
	低吸収材	5	寸法精度
	内部離型剤	1	離型性
	重合開始剤	0.3	硬化性
	重合禁止剤	0.2	安定性
無機材料	充てん剤	43	流動性
	ガラス繊維	25	強度
	増粘剤	0.5	作業性

表3 開発目標

Table 3 Development targets

項目		開発目標	評価方法
環境	焼却残さ (%)	< 50	焼却残さ量測定
	型内流動性		成形時の型内充てん性
機能	耐衝撃性 (J/m ²)	> 3,000	落錘衝撃試験
	成形品比重	< 1.5	JIS K 6911
	成形収縮率 (%)	< 0.15	JIS K 6911
	曲げ強さ (MPa)	> 80	JIS K 7053

〔3〕 高靱性樹脂の開発

高靱性樹脂の開発に当たって、不飽和ポリエステル樹脂の橋かけ密度、分子量と靱性の関係、ほかの材料の利用、および補強材の複合化の見直し、環境調和型高靱性樹脂の考え方を詳述する。さらに他社にない新規な樹脂の実現結果をも合わせて示す。

3.1 高靱性樹脂の評価方法

高靱性不飽和ポリエステル樹脂の開発を行うため、まず靱性評価方法の検討を行い、以下の2つの手法を用いた。

(1) 試験片での評価

樹脂硬化物の曲げ強度試験による方法：応力-ひずみ曲線（図2）で囲まれる面積（曲げ強さとひずみの積分値）を測定し、面積の大きいものを靱性が優れるとした。^{6),7)}
 SMC成形品による方法：成形品の落錐衝撃強度を測定し、その結果から得られる錘と高さの積（1kg×高さ（cm））が大きいものを高い衝撃性を有し、靱性に優れるとした。^{6),7)}

(2) 強度試験による方法

実機成形品の靱性評価方法として、成形品の落錐強度を測定し、その結果得られる高さ（cm）と錘の積（1kg×高さ（cm））が大きいものを衝撃性を有し、靱性に優れるとした^{6),7)}。

3.2 高靱性樹脂の合成

試作した樹脂およびその硬化物の特性を表4に示す。

3.2.1 橋かけ密度と靱性付与の関係

樹脂組成と靱性付与の関係を調べた。組成変更の指針として、樹脂の橋かけ密度で評価した。その結果、樹脂組成を変更し、密度を0.0038から0.0017に小さくすると、ひずみは2.2

倍大きくなるが、曲げ強さが約 $\frac{1}{3}$ となり、樹脂の靱性は2.4MPaから1.3MPaに低下することがわかった。

3.2.2 分子量と靱性付与の関係

次に試作品#2の樹脂を高分子量化することにより、樹脂の分子量と靱性の関係を検討した。その結果、3,050から7,000と分子量を高くすると、曲げ強さは65MPaから58MPaに低下するが、ひずみは0.038から0.082と増加し、靱性が2.3から4.8へ大きくなることが確認できた。

以上の結果より、橋かけ密度を低くするよりも、樹脂の分子量を大きくする方が、靱性を向上できることを見いだした。

3.3 分子種と靱性の関係

樹脂を高分子量化することにより、靱性は向上することが確認できたので、得られた試作品#5のどの分子種が靱性に影響を与えているかを調べた。試作品#5の分子量測定結果を図3に示す。試作品#5を、低分子量域、中分子量域、高分子量域の3つに分けて分取し、各フラクションにおける粘度、曲げ硬度について測定を行い、その結果を表5に示す。

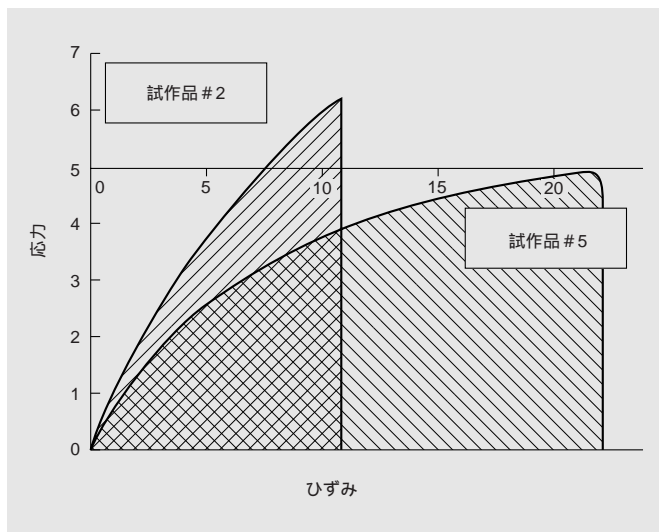


図2 試作樹脂硬化物の応力 ひずみ曲線

Fig. 2 Stress-strain curve of unsaturated polyester resin molding

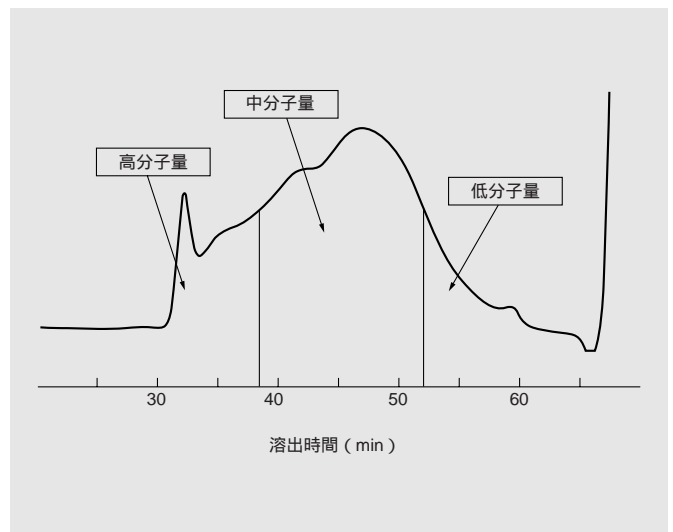


図3 試作品#5のGPC

Fig. 3 GPC spectra of resin #5

表4 試作樹脂および硬化物の特性

Table 4 Properties of flexible unsaturated polyester resin and its molding

項目	#1	#2	#3	#4	#5
橋かけ密度 (×10 ⁻³)	3.85	2.50	1.67	2.50	2.50
分子量	2,950	3,050	2,890	5,000	7,000
曲げ強さ (MPa)	100	65	25	70	58
曲げ弾性率 (GPa)	3.5	2.8	1.1	2.4	2.1
ひずみ	0.024	0.038	0.053	0.063	0.082
靱性 (MPa)	2.4	2.3	1.3	4.4	4.8

表5 各フラクションにおける靱性付与への効果

Table 5 Flexible properties of each molecular weight fractions

項目	高分子量不飽和ポリエステル樹脂			
	低分子量域	中分子量域	高分子量域	
分子量	2,500	5,000	8,000	7,000
粘度 (Pa・s, VM30%)	2	10	60	20
曲げ強さ (MPa)	80	65	50	58
曲げ弾性率 (GPa)	2.3	1.8	1.5	2.1
ひずみ	0.030	0.080	0.098	0.082
靱性 (MPa)	2.40	4.40	4.90	4.76

この結果、低分子量域では曲げ強さおよび曲げ弾性率は高いが、ひずみは小さいことがわかった。一方高分子量域では、曲げ強さ、弾性率が低下し、ひずみが大きくなる。本検討で得られた高分子量樹脂の特性は、曲げ強さ、曲げ弾性率およびひずみの測定結果より、中分子量域で発現していることがわかった。また、高靱性樹脂硬化物の靱性は中分子量域、高分子量域で付与していることがわかった。そこで、高分子量域で分取した樹脂の粘度を測定してみると低分子量域の30倍の60Pa・sであり、このままではSMCとして使用できない。そこで、スチレンを添加し、曲げ強さを測定した結果、曲げ強さが低下し、靱性が付与できなくなった(表6)。

表6 高分子量不飽和ポリエステル樹脂の強度

Table 6 Mechanical properties of high-molecular unsaturated polyester resin molding

項目	#6	#7	#8
MAC/スチレン	1/2.1	1/10	1/15
粘度 (Pa・s)	60	2.0	1.3
曲げ強さ (MPa)	60	40	32
曲げ弾性率 (GPa)	1.5	1.3	1.1
ひずみ	0.098	0.043	0.032
靱性 (MPa)	5.88	1.72	1.02

3.4 樹脂中のスチレン量と靱性の関係

この高分子量樹脂をFRP成形材料として用いるには、重合性単量体であるスチレンモノマーで希釈し、低粘度化する必要がある。この低粘度化した樹脂を調べた結果、スチレンの2重結合と樹脂主鎖中の二重結合の割合は、6/1となった。本樹脂の熱硬化過程におけるスチレンモノマーは不飽和ポリエステル主鎖中の二重結合と反応し、三次元網目構造になるが、一部がポリスチレンとなり樹脂硬化物中に存在するかの確認を行った。まず樹脂硬化物を作成し、硬化状態とスチレンの含有量を測定した。次に、アセトンとトルエンからなる混合溶液を用いて硬化物中からポリスチレン等の抽出を行い、溶剤溶解成分(ポリスチレン系)、不溶解成分及び未反応スチレンの構成比を求めた。ここで、樹脂硬化物の反応率は、硬化物の硬さが一定になった時を100%とし、硬化物の硬さの割合で表した(表7)。

表7 硬化物の成分

Table 7 Composition of resin castings

項目	反応初期	反応終期	
硬化反応率 (%)	63	97.8	
可溶成分	スチレン	9.0	1.8
	非橋かけ成分	37.5	37.3
不溶成分	橋かけポリエステルを含む反応物	53.5	60.9

その結果、反応率63%の反応初期では、9%あった未反応スチレンは、硬化反応が進み、反応率97.8%になると、1.3%に減少した。また、各反応時における溶剤可溶成分中の非橋かけ成分量は37.5%、37.3%と変化していない。これらのことから、樹脂主鎖の二重結合はスチレンと反応し、未反応スチレンは硬化の進行と共に樹脂を骨格とする三次元網目構造に組み込まれ、ポリスチレン橋かけ構造になっていると推定した。そこで、不飽和ポリエステル中の分子種の違いによるスチレンの橋かけ状態を調べるため、分取した各分子種を用い、樹脂主鎖中の二重結合とスチレンとの橋かけ状態を測定した(表8)。

表8 高分子量不飽和ポリエステル樹脂の硬化状態

Table 8 Mechanical properties of high-molecular unsaturated polyester resin

項目	高分子量不飽和ポリエステル樹脂		
	低分子量域	中分子量域	高分子量域
分子量	2,500	5,000	8,000
主鎖C=C/スチレン	1/5.8	1/6.2	1/6.7
屈折率	1.52	1.52	1.52
ひずみ	0.030	0.080	0.098
靱性 (MPa)	2.40	4.40	4.90

各分子種での樹脂主鎖中の二重結合とスチレンの割合は1/5.8,6.2,6.7で反応することを確認し、これら各分子種を用いた成形品の屈折率を測定すると、各分子種とも同様な値であった。この結果から、不飽和ポリエステルは分子量に関わらず、橋かけするスチレン量は一定であると考えられる。

一方、破壊ひずみを測定した結果、低分子量域では、0.041、中分子量域では0.091、高分子量域では0.103であり、不飽和ポリエステルは主鎖が長くなると、樹脂硬化物に靱性を付与できることが確認できた。

3.5 高靱性樹脂の複合

3.5.1 イソシアネートによる靱性付与

前述したように分子量が大きいほど、靱性に優れているため、さらに分子量の効果を確認するために、イソシアネートによる鎖伸長での高分子量化と靱性の関係を調べた。イソシアネートを使用した高分子量樹脂の靱性評価結果を表9に示す。イソシアネートを添加することにより、樹脂の靱性が向上することを確認した。

表9 高分子量樹脂とイソシアネート併用系の特性

Table 9 Mechanical properties of molding with high-molecular unsaturated polyester resin and isocyanate

項目	#2	#5	#9	#10	#11
分子量	3,050	7,000	7,000	7,000	7,000
イソシアネート添加量	なし	なし	1	3	5
曲げ強さ (MPa)	65	58	60	65	68
曲げ弾性率 (GPa)	2.8	2.1	2.5	2.8	3.0
ひずみ	0.038	0.082	0.086	0.095	0.100
靱性 (MPa)	2.30	4.80	5.16	6.18	6.80

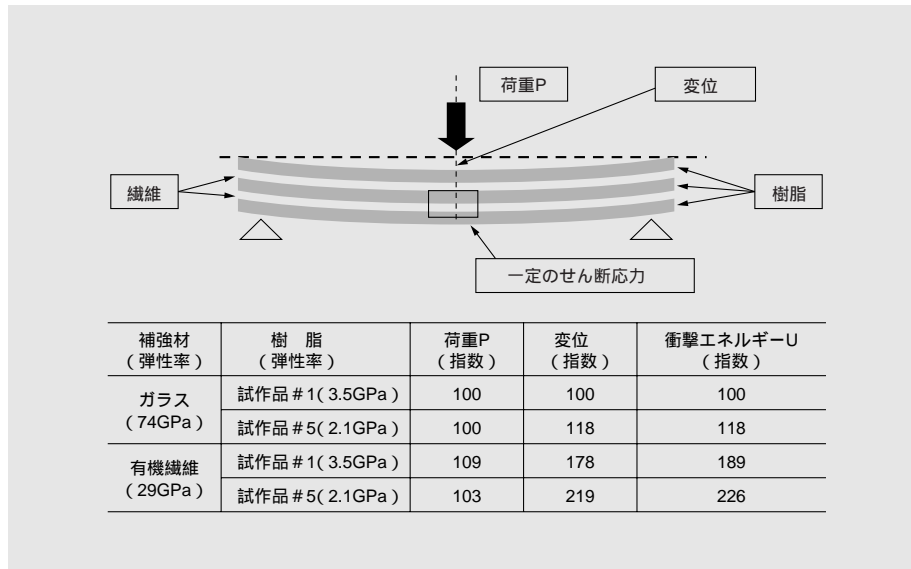


図4 モデルによる耐衝撃性の解析

Fig. 4 Analysis of flexible properties for model

3.5.2 補強材による靱性付与

環境調和型高靱性SMC成形品を設計するためには、前述したように樹脂を高靱性化するとともに、焼却残さの低減を図る必要がある。このためには補強材を無機材料で、かつ弾性率が74GPaである従来のガラス繊維から、弾性率が23GPaと剛性が低く、かつ燃焼焼却可能な有機繊維基材に見直す必要がある。しかし有機繊維基材を使用すると強度などの低下の問題がある。そこで、図4のようなモデルを考え、検証を行った。コンパウンド層中に有機繊維基材を挟み込み、層間のせん断応力を一定にした時の荷重、変位、衝撃エネルギーの算出を行った。弾性率3.5GPaの従来SMC用樹脂（試作品#1）とガラス繊維を併用した場合の荷重、変位、衝撃エネルギーを100とした場合、有機繊維基材を使用しかつ高靱性樹脂（試作品#5）を併用した系は荷重103、変位219、衝撃エネルギーが226となり、従来のSMC成形品の2倍以上もたわみやすく、かつ衝撃エネルギーを吸収しやすいことがわかった。

次に、有機繊維基材と高分子量不飽和ポリエステル樹脂を用いた高靱性樹脂の界面状態を調べるために、粘弾性を測定した。その結果を図5および図6に、SMC成形品が使用される温度でのtanを図7に示す。成形品使用範囲内の温度でのtanを比較した結果、分子量3,000にイソシアネートを添加した樹脂と有機繊維の組み合わせよりも、分子量7000の高靱性樹脂の方がtanの値が低いことから、界面での接着強度が向上していることが確認できた⁸⁾。

〔4〕 高靱性樹脂を用いた成形品の特性評価

4.1 SMC成形品の特性

高靱性樹脂を使用したSMC成形品の特性を表10に示す。この結果、高靱性樹脂を使用したSMC成形品は、従来のSMC成形品と比較し、靱性に優れることが確認できた。また、今回開発した高靱性SMC成形品の焼却残さを測定した結果、従来SMC成形品の70%に対し、47%と約 $\frac{2}{3}$ に低減することがわかった。

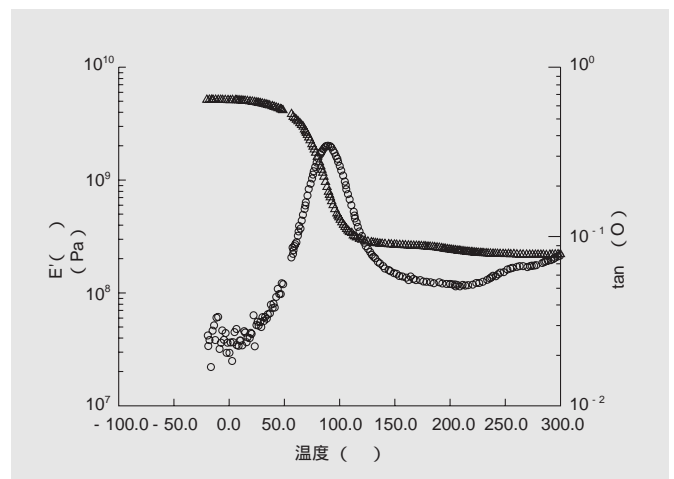


図5 成形品の粘弾性（1） 試作品#2 + 有機繊維

Fig. 5 Viscoelasticity of molding (1)

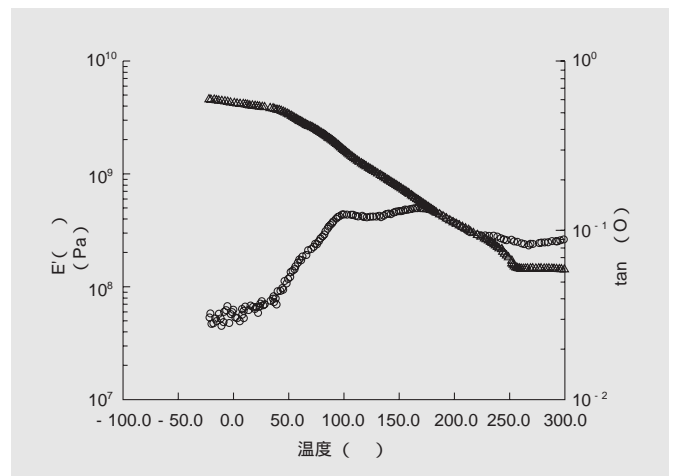


図6 成形品の粘弾性（2） 試作品#5使用高靱性樹脂 + 有機繊維

Fig. 6 Viscoelasticity of molding (2)

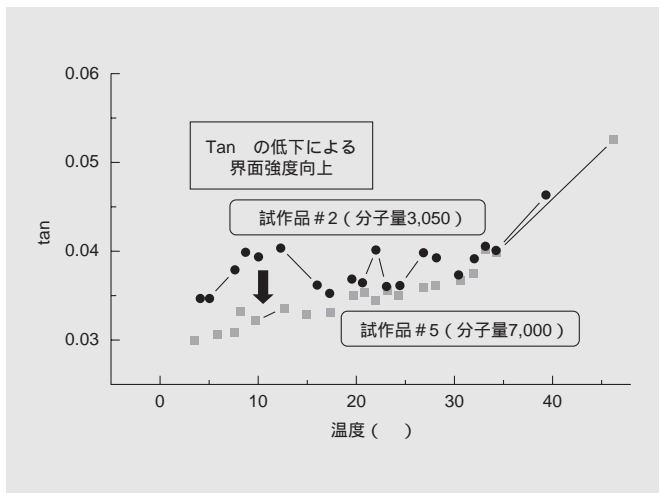


図7 成形品使用温度でのtan

Fig. 7 Viscoelasticity of molding at usage temperature

表10 高靱性樹脂を使用したSMC成形品の特性

Table 10 Properties of SMC molding composed of flexible unsaturated polyester resin

項目		開発品	従来品	開発目標
環境	焼却残さ (%)	47	70	< 50
	耐衝撃性 (J/m ²)	2,950	50	> 3,000
機能	成形品比重 (-)	1.43	1.78	< 1.50
	表面光沢度 (%)	85	90	(> 90)
	曲げ強さ (MPa)	65	145	(> 80)
	曲げ弾性率 (GPa)	6	10	(> 8)
	ひずみ	0.05	0.02	-
	成形収縮率 (%)	0.54	0.15	< 0.15
	靱性 (MPa)	2.60	1.80	

〔5〕 結 言

高分子量不飽和ポリエステル樹脂とイソシアネートを融合した高靱性樹脂と有機繊維基材によるSMCは、有機繊維基材界面での離れがなく、靱性のあるSMC成形品が得られた。この高靱性SMC成形品は加飾性、加工性を維持しつつ、熱可塑性樹脂成形品やDCPD成形品並みの耐衝撃性を有する成形品が製造可能な見通しを得た。今後、SMC成形品などに使用する充てん剤についても有機材料化を進め、更なる燃焼焼却時の残さを低減し、環境に調和するFRP成形品の開発を推進していきたい。

参考文献

- 1) 滝山, 外: 不飽和ポリエステル樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 606-648, (1988)
- 2) 硬化プラスチック成形材料, 強化プラスチック協会, 6-24 (1989)
- 3) 西野, 外: SMCの最新応用技術と市場展望, 299-301 (1990)
- 4) 西野, 外: SMCの最新応用技術と市場展望, 385 (1990)
- 5) 強化プラスチック, 40, 8, 296-352 (1994)
- 6) P.D.TELOW, et. al: 34thSPI, 23-F, 1-4 (1979)
- 7) EUGENE H. ROWE, et. al: 35thSPI, 18-E, 1-5 (1980)
- 8) H.Hojjati, et. al: COMPOSITESMANUFACTURING, 5, 3, 159-169 (1994)
- 9) 渡辺: 強化プラスチック, 27, 10 (1981)
- 10) 渡辺: 第8回FRPビジネスセミナー資料, 強化プラスチック技術協会, 27, 10 (1979)

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)5446-9465
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)5446-9300 FAX(03)5446-9463
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)5446-9335 FAX(03)5446-9464
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
住機環境事業本部	〒173-0004 東京都板橋区板橋3-9-7(板橋センタービル) ☎(03)5248-5500 FAX(03)5248-5510

編集委員

岡村昌彦	中山忠光	松本源一	矢野健
大森英二	前川麦	岡田武司	金田愛三
横澤舜哉	中村吉宏	南好隆	田口矩之
泉多吉郎	芦沢公三	須佐憲三	小泉泰伸
村形哲			

日立化成テクニカルレポート 第36号

発行 平成13年1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 日立インターメディックス株式会社

〒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)

©2001 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan (禁無断転載)