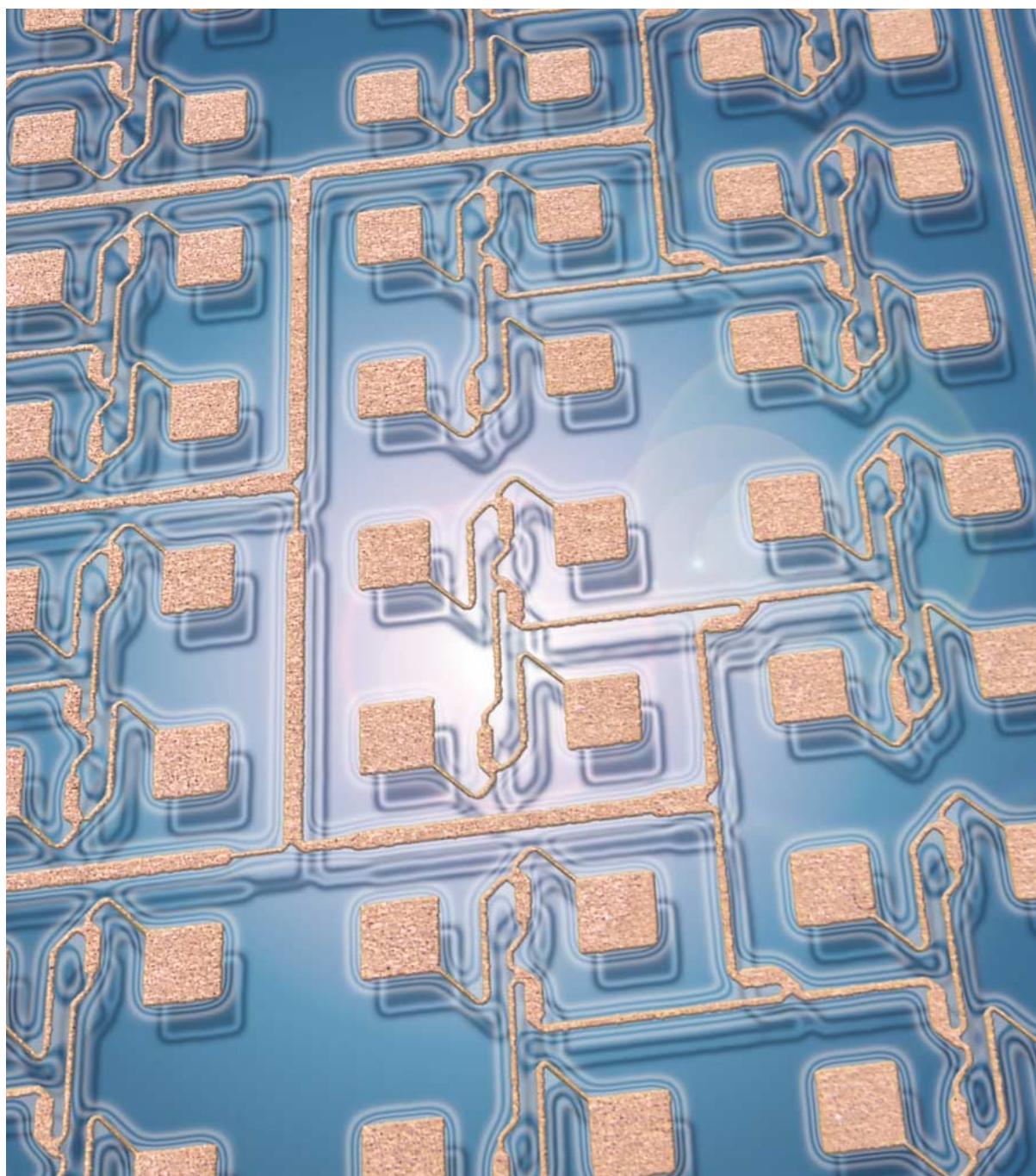
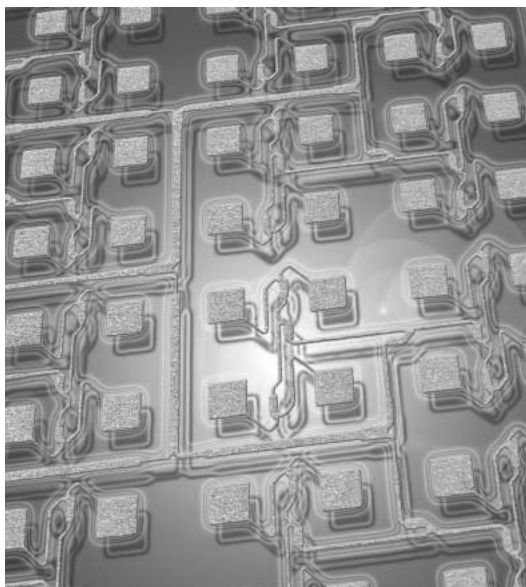


日立化成

テクニカルレポート

Hitachi Chemical Technical Report





車載レーダ用アンテナ回路パターンの外観写真

大手自動車メーカー各社は、予防安全に対する積極的な取り組みを推進しており、衝突時の被害軽減を目的に、予防安全システム（プリクラッシュセーフティシステム）を適用した車種を相次いで市場投入している。

表紙の写真は、予防安全システムのキーコンポーネントであるミリ波車載レーダ用として、大手電装メーカーに採用頂いた高性能平面アンテナの配線回路パターンである。約1mm角の正方形パッチエレメントを多数配列し、各エレメントで捕捉した76GHz帯の微弱電波を、配線設計を駆使して効率良く集約することにより、所望の方向の感度を飛躍的に高め、レーダシステムの検知性能向上と小型化に寄与している。

巻頭言

鉛フリー化から先進実装へ進化する接着剤技術	5
菅沼克昭	

総説

異方導電フィルム アニソルム の開発小史	7
塚越 功	

論文

COF出力用異方導電フィルム アニソルム AC-4000	19
有福征宏・中澤 孝・藤縄 貢・小林宏治	
光学機能シート用粘着フィルム	23
嶋根道弘・菊池 隆・佐久間和則・荻原英一	
COF用熱硬化型ソルダレジスト SN-9000	27
平田知広・安 克彦・小野瀬勝博・金子 進	
Cu配線用の高選択性バリアメタル用CMPスラリ	31
倉田 靖・上方康雄・寺崎裕樹・島村泰夫	
次世代パッケージ基板用ビルドアップ材料 AS-11G	35
高根沢伸・森田高示・熊倉俊寿・深井弘之	
VOCs用高感度パッシブ型捕集管	39
佛願道男・井上嘉則・青山哲也・細川利昭・関根嘉香	
ブレーキ用高摩擦係数ディスクパッド	45
原 泰啓・萬代慶丙・両角宏喜・中西宏之・鈴木茂生	

製品紹介

日立機能性樹脂材料	49 ~ 53
シリコーン変性アクリルエマルション ヒタロイド SW6011	
プラスチック・フィルム保護コート用 紫外線硬化型アクリル樹脂 ヒタロイド HA7900シリーズ	
水分散型アクリル変性エポキシエステル樹脂 フタルキッド W795	
高耐熱性ノンハロゲン難燃接着剤 KS6000シリーズ	
低複屈折性光学フィルム オプトレッツシリーズ	
鉛フリーはんだ対応ハロゲンフリーFR-1 MCL-437G (H)	
キャパシタ内蔵用FR-4材 MCL-E-679 (WZ)	
プリント配線板用極薄材 MCL-E-67	

Contents

Commentary	5
Katsuaki Suganuma	
Development History of the Anisotropic Conductive Film ANISOLM	7
Isao Tsukagoshi	
Anisotropic Conductive Film ANISOLM AC-4000	19
Motohiro Arifuku • Takashi Nakazawa • Tohru Fujinawa • Kouji Kobayashi	
Pressure Sensitive Adhesive Film for Optical Function Sheets	23
Michihiro Shimane • Takashi Kikuchi • Kazunori Sakuma • Eiichi Ogiwara	
Thermosetting Solder Mask SN-9000 for COF	27
Tomohiro Hirata • Katsuhiko Yasu • Katsuhiro Onose • Susumu Kaneko	
High Selectivity CMP Slurry for Barrier Metal in Cu Interconnection	31
Yasushi Kurata • Yasuo Kamigata • Hiroki Terazaki • Yasuo Shimamura	
Build-Up Material AS-11G for Next Generation Packaging Substrates	35
Shin Takanezawa • Kouji Morita • Toshihisa Kumakura • Hiroyuki Fukai	
Development of High Sensitive Passive Sampler for VOCs	39
Michio Butsugan • Yoshinori Inoue • Tetsuya Aoyama • Toshiaki Hosokawa • Yoshika Sekine	
High Friction Coefficient Disc Pads for Automotive Brakes	45
Yasuhiro Hara • Michiaki Bandai • Hiroki Morozumi • Hiroyuki Nakanishi • Shigeo Suzuki	
Products Guide	49 ~ 53



大阪大学産業科学研究所教授，工学博士

菅沼克昭

菅沼克昭(すがぬま かつあき)Katsuaki Suganuma

略歴：昭和52年東北大学工学部原子核工学科を卒業し，同修士および博士を修了後，昭和57年大阪大学産業科学研究所助手に採用され，セラミックスと金属の接合に従事，接合信頼性の考え方を築き，応力緩和構造などを開発した。昭和62年より防衛大学校助教授，平成8年に大阪大学産業科学研究所に教授として戻り，現在に至る。その間，鉛フリーはんだ実装の推進と組織・界面制御に取り組み，リフトオフ現象などに科学的メスを入れ，そのメカニズムを解明，解決方針を示した。現在，更に導電性接着剤の基礎科学から実用化研究に注力している。受賞は，軽金属学会奨励賞・論文賞，日本セラミックス協会進歩賞，村上奨励賞，科学技術庁長官賞，フルラス賞（日米），エレクトロニクス実装学会論文賞，IMAPS2000 Best Paper賞（米国）など多数ある。著書は，鉛フリーはんだ付け技術（工業調査会），はじめてのはんだ付け（工業調査会）など単著の他，共著が多数ある。趣味は，音楽鑑賞と読書。

鉛フリー化から先進実装へ 進化する接着剤技術

2003年2月に，長い間審議されてきた欧州指令WEEE/RoHSがようやく決着した。この中で，鉛フリー化は実装の分野における有害物質削減技術の代表に位置付けされ，多少の温度差はあるにしても，既に世界的な実用化が始まっている。鉛フリーはんだ開発では，材料選択やプロセス技術には紆余（うよ）曲折があったが，いずれに対しても焦点が次第に絞られて来ている。その結果を見てみると，やはり基本は「はんだ」の代替は「はんだ」になる。一時，鉛フリー化技術として導電性接着剤がにわかにクローズアップされた時期がある。しかし，世界中に分散する多くの生産現場，インフラを一気に変えられるはずはなく，融点こそ上昇するが類似の金属が新時代の標準接続材料に選ばれたわけである。

実は，導電性接着剤の実用拡大にもう一つの足枷（かせ）になったのが，意外とその基礎科学的な理由にある。つまり，接続メカニズムが未解明であったことである。製造の現場に基礎科学は縁が薄いように感じられるが，実際にはしばしば起こっている。筆者の経験でもこんなことがあった。大型パワー半導体の絶縁基板の新しい製造方法を開発した時である。これはアルミニウムをセラミックス基板へ鋳造で貼り付ける技術であるが，熱疲労特性など従来基板特性をはるかに凌駕（りょうが）するもので，ある大手電機メーカーの信頼性試験も難なくパスした。ところが，過去に例のない新技術であるため，製造の現場が採用に躊躇（ちゅうちょ）した。その理由が，「界面は本当に付いているのか？」である。これを証明するために高分解能電子顕微鏡を用い界面のナノ構造を見せ，やっと納得され，採用に至ったのである。まさにナノテクが実用に寄与した例である。おそらく導電性接着剤接続技術も，この壁を乗り越えなければならない。決して意外なことではなく，信頼性が重視される電子機器であれば尚更である。幸いなことに，鉛フリー化とともに多くの研究者が導電性接着剤に取り組み始めている。今まで不可解であった現象が理解され，一気に解決までされる時代になっている。

さて、導電性接着剤技術は、はんだの限界を超える幾つかの可能性を秘めている。鉛・VOC・フラックスフリー、低温実装、フレキシブル...
...多くの特徴を備えているが、特に150 以下の低温実装が可能になる点は、次世代の情報携帯機器には欠かせないメリットになる。情報携帯機器はますます薄型多層化が進む。いずれ基板は200 を超える実装温度に耐えられなくなり、熱応力緩和のためにも100 ぐらいで実装できると理想的になる。また、はんだ接続の限界を超える微細接続や配線も可能になる。ナノペーストはその良い例である。抵抗値ははんだを下回り、スクリーン印刷でさえ10 μ m配線が可能で、インクジェットであれば更に微細化できる。正にナノ実装の時代である。この実装で言う「ナノ」は、決してまやかしてではない。昨今の研究では「ナノ」が付かないと予算も遠退き、学生さえ興味を持たないが、残念なことに「ナノ.....研究」が現実を見ている例はほとんどなく、それらの多くが人と金の壮大な無駄遣いになりかねない。我々は肝に銘じてその轍(てつ)を踏んではいけない。ナノペーストの特性を真に理解し、近未来の付加価値の高い実装技術へ育て上げたいものである。

実装先進国であった日本は、価格競争から実装の現場が徐々にアジア諸国に移り、解が見いだせないままに国内生産の縮小に悩み苦しんでいる。鉛フリー化で先行した我が国であるが、既に欧州指令に基づく幾つかの重要な日付が明らかになり、世界は日本の実用化を黙視してはいない。欧米ばかりでなく、東アジア諸国の産業界活動の活発化と同時に、大規模な産学官の技術開発が始まっている。日本の材料技術を凌駕することを目標にした動きまであり、もはや先行することに安心していられる状況ではない。懸念されることは、欧州は既に巨大市場を内部に形成していることで、近い将来経済的に閉鎖的な市場になりかねない。非欧州の製品や技術、標準さえ必要としない状況も十分に予測される。このように日本の直面する相手は、製造原価が極めて低いアジア諸国ばかりでなく、同じ土俵で付加価値の高い生産を目指す欧米がある。国内における製造が徐々に困難になりつつある状況で、将来への視点をどこに求めるかは今でさえ最重要課題である。今後、環境調和型実装技術が広く次世代のエレクトロニクスのキーワードであることは間違いがないが、これに加えて人々を魅了するファインな機能の付与とパッケージング技術が、日本ばかりでなく今後の世界的な規模のビジネスチャンスを与えてくれると期待される。

異方導電フィルム アニソルムの開発小史

Development History of the Anisotropic Conductive Film ANISOLM

表示材料事業部門 塚越 功 *Isao Tsukagoshi*



異方導電フィルムアニソルムは、導電粒子を分散したテープ状接着剤であり、加熱加圧により、面方向の絶縁性を保持したまま厚み方向に導電性を示す微細回路の一括接続材料である。アニソルムは、液晶ディスプレイ（LCD）のマトリックス表示創成期の1984年に量産開始され、以後LCDの開発動向に合致する必須の接続材料として、今や市場規模3兆円を越すまでに成長したLCDの市場拡大に寄与してきた。最近では、LCD以外の新方式の表示体や、半導体チップと基板との電極接続にも多用され、また環境に優しい材料としても使用されるなど、さらなる将来性が注目されている。本稿では、アニソルム誕生の発端部分を中心とした開発経緯と今後の展望について述べる。

Anisotropic conductive film (ACF) is an adhesive tape with dispersed conductive particles. It is used as a connection material for very fine circuits. With the application of heat and pressure, it adheres and electrically connects confronting circuits, maintaining insulation between adjoining circuits. ACF was first put to practical use in 1984, the beginning of matrix liquid crystal display (LCD) development. It continues to be an essential connection material, meeting the changing needs of LCD development. It has greatly contributed to the development of the LCD market, whose size exceeds 3 trillion yen. Today, ACF is used in such applications as new style displays besides LCDs and for the electrode connection of semiconductor chips and substrates. It is further expected to be valued as an environment-friendly material. In this paper, we will review the development of our ACF, ANISOLM, focusing on the initial stage and present our future expectations.

〔1〕 緒言

液晶ディスプレイ（LCD）は、今日の情報化社会を支える必須アイテムであり、2002年の市場規模は3兆円を越すまでに成長している¹⁾。当社の異方導電フィルム（ACF）アニソルム（当社登録商標）は、LCDなどの回路接続に必須の材料であり、LCDの市場拡大に大きく寄与してきた。

アニソルムは図1に示すように、導電粒子を分散したテ

ープ状接着剤であり、微細な多数の高密度回路の同時一括接続が可能で、LCDなどの回路接続に必須の接続材料として、パソコンなどに広く適用されている。この場合、接続ピッチは例えば40μm（25本/mm）という微細回路であり、接続数が3,000～4,000点の多数回路の接続が行われている。アニソルムは図2のように、接続すべき回路間に挟み、加熱加圧することで、対抗回路間の導電性と、隣接回路間の絶縁性を発現させ、かつ両基板を接着するもので、多数の高密度回路の一

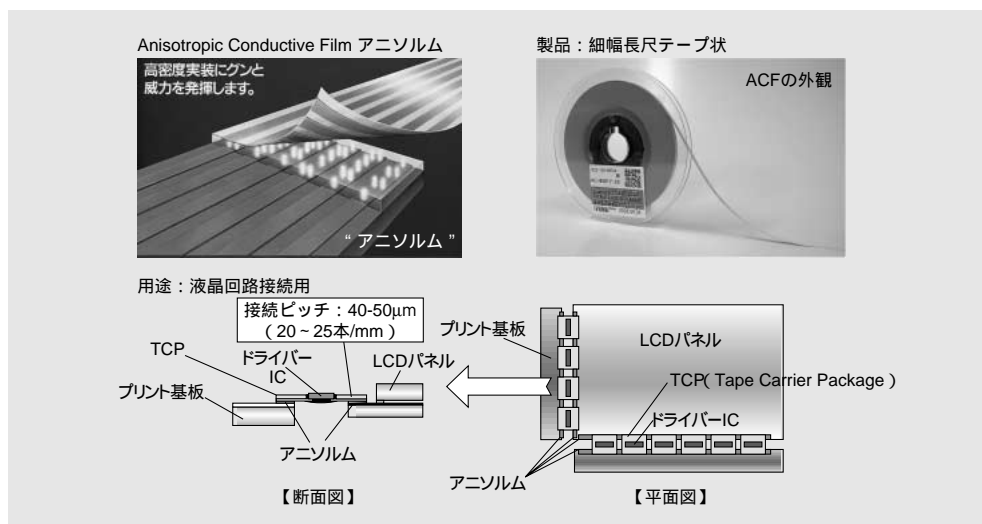


図1 アニソルムの概要 アニソルムは微細配線の接続材料で、高密度実装に威力を発揮するテープ状接着剤である。その用途は、液晶回路の接続が主で、25本/mmといった細かな回路の接続が行われる場合がある。

Fig. 1 Basic Features of ANISOLM
ANISOLM is an electrical connection material for very fine circuits and is a tape-like adhesive suitable for high-density packaging. It is mainly used for the connection of liquid crystal circuits. The circuits can be as fine as 25 electrodes/mm.

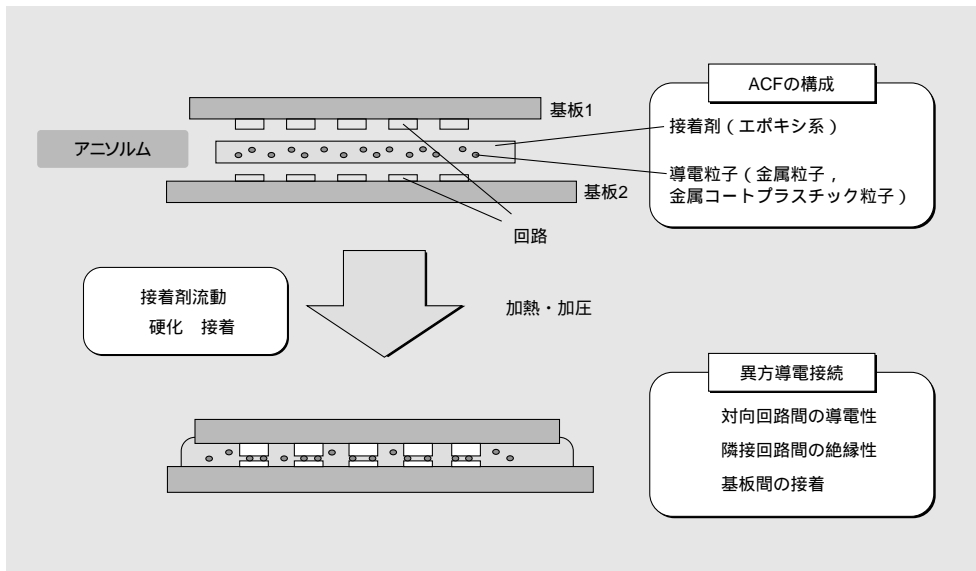


図2 アニソルムによる回路接続原理
 アニソルムは接着剤中に導電粒子を分散した構成であり、接続回路間で加熱加圧することによって異方導電接続が得られ、高精度な多数の回路の一括接続が可能である。

Fig. 2 Circuit connection with ANISOLM
 ANISOLM is an adhesive film with dispersed conductive particles. Anisotropic conductive connection is made possible by applying heat and pressure to the ANISOLM between confronting connection terminals. With ANISOLM, it is possible to connect a large number of very fine circuits at one time.

括同時接続を可能とするものである²⁾。

アニソルムは、LCDの本格的な実用化開始の1983年に産声を上げ、1984年の上市³⁾以来20年目になった。最近では韓国、中国、台湾地域などの海外顧客を中心に市場も急激に拡大して輸出比率も高い。アニソルムが実用化された当初のLCDは、数値表示のセグメント方式から、各画素で画面を表示するマトリクス表示の創成期にあり、多数の微細な回路の接続が必要、液晶の低耐熱性に対応した低温接続の要求、さらにガラス基板上の透明回路の接続にはんだを用いることができないなどの課題があった。アニソルムは、これらの課題を解決する材料として誕生し、ノートパソコンに代表されるLCDの高精細化、カラー化、大型化、薄型化などの開発動向に合致する接続材料として、LCDの伸長（図3）とともに大きく成長し、グローバルスタンダード化してきた。また最近では、LCD以外のPDP（Plasma Display Panel）やEL（Electroluminescence）などの新方式の表示体や、半導体チップと基板との電極接続⁴⁾にも多用されている。アニソルムはまた、低温接続や鉛フリーなどが可能な、環境に優しい材料としても使用される⁵⁾など、さらなる将来性が注目されている。

そのような状況下で、アニソルム開発関係者にとって特にこの1年は、平成14年度高分子学会賞⁶⁾や、平成15年度全国発明表彰の内閣総理大臣賞⁷⁾の受賞など、記念すべき年となり、学術と事業の両面で成功した理想的な例といった評価をちょうだいできるようになった。また、アニソルムの開発当初の歴史を知る人も定年退社などで少なくなり、多くの方々から開発当初の苦労話をまとめるようにとの要望も多い。

そこで当初からの開発関係者の一人として、また、研究所から工場開発部そして事業部門と、関連職場をアニソルムでお世話になってきた筆者の責務として、独り善がり承知で本誌編集委員会の強い勧めにこたえることにして本稿をまとめた。なお本誌の性格上、技術の流れを中心に据え、従来紹

そで当初からの開発関係者の一人として、また、研究所から工場開発部そして事業部門と、関連職場をアニソルムでお世話になってきた筆者の責務として、独り善がり承知で本誌編集委員会の強い勧めにこたえることにして本稿をまとめた。なお本誌の性格上、技術の流れを中心に据え、従来紹

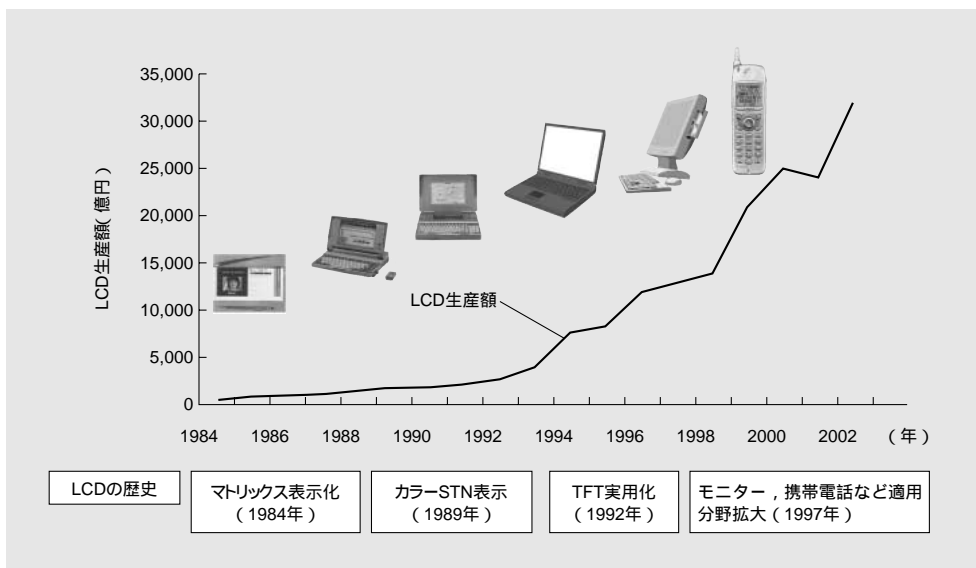


図3 LCDの歴史と生産額推移 LCDは今日の情報化社会を支える必須アイテムとして大きく成長している。アニソルムの上市は、LCDのマトリクス表示開始時期の1984年である。

Fig. 3 History of LCDs and change in production level

LCDs are indispensable items in today's IT society. ANISOLM was put on the market in 1984, the beginning of matrix LCD development.

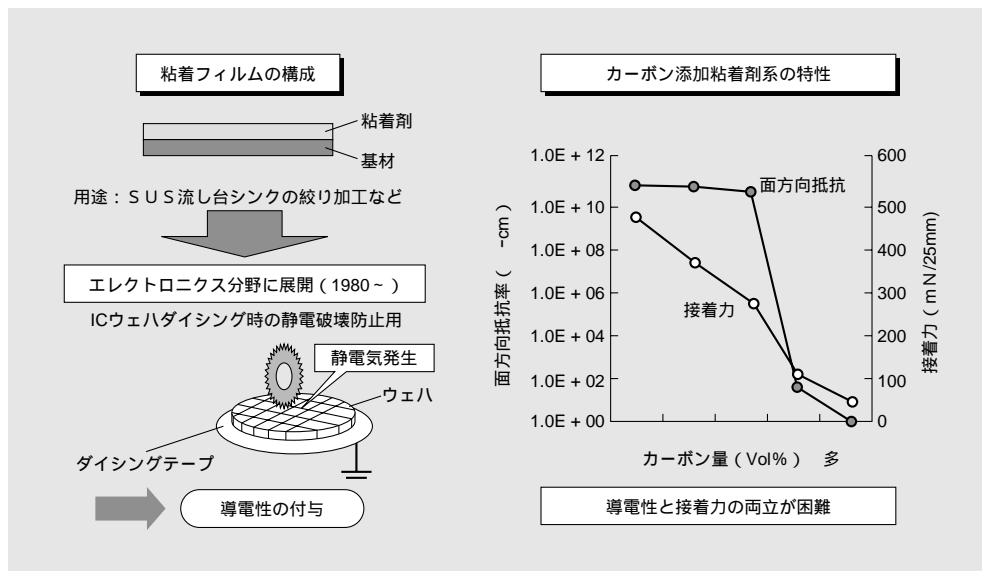


図4 粘着フィルムへの導電性付与
異方導電技術の発端は、粘着フィルムへの導電性付与の検討がきっかけである。粘着剤に導電性カーボンを最適添加し、導電性と接着力の両立を図るのは困難であった。

Fig. 4 Addition of conductivity to adhesive film

Addition of conductivity to adhesive film led to the first anisotropic conductive technology. It was difficult to attain both good conductivity and adhesive strength by adding the optimal amount of conductive carbon to adhesives.

介の少なかつた発端部分^{8) - 10)}を中心に、エピソードや記憶に残っている印象的な言葉などを取り上げて挿入した。アニソルムは当然のことながら、研究開発、生産技術、製造、品質保証、生産管理、事業部、営業など、多くの方々の熱意により事業として成功したといえるものである。当社関係者の個人名は、引用文献などになるべく全員の名前を記して、アニソルムとのかかわりを記載するようにしたが、研究開発以外についてはもちろんのこと、決して十分でないことをお断りしておく。

〔2〕 異方導電現象の把握

我々は1980年ごろ、粘着フィルムの高機能化の一つとして導電性の付与を検討していた。開発過程で、導電性粘着フィルムが面方向に絶縁性を保持したまま、厚み方向に導電性を示す異方導電性を有することを見いだした。その用途探索の中で、この技術がLCDのガラス基板の回路と駆動ICを実装した基板との接続に有用であることがわかった。

2.1 発端

当社の下館研究所において我々は、金属板などの加工や運搬時における表面を保護するヒタレックス粘着フィルムの研究開発を行っていた。粘着フィルムは、ポリエチレンなどの基材フィルムにアクリル系やその他合成ゴムなどの粘着剤を塗布して構成したものである。この研究グループは、接着力の剥（はく）離速度依存性や剥離の理論式、臨界面張力との関係など、理論的な解明を行いながら、その結果を新製品に反映させており、また何でも挑戦する開発精神と特許マインドの高い職場であった。そのため、筆者は基礎知識の習得や、その後の企業人としての基本的な姿勢を学ぶことができた。

そんな状況下で1980年ごろ、粘着フィルムを従来の適用分野である工業材料からエレクトロニクス分野に進出させることになり、チップ搬送用やICウェハのフルカット用などの検討を進めた¹¹⁾。「粘着フィルムはナワムシロ製品（包装材、使ったら捨てる材料の意）」との幹部の屈辱的発言に燃えて、

エレクトロニクス分野に展開したと、当時の開発責任者から伺ったことがある。

この中で図4に示すように、ICウェハのフルカット用粘着フィルム（現在のダイシングテープ）についての顧客との打ち合わせの過程で、切断時に発生する静電気をアースして逃がすため導電性にしたいとの要望があった。そこで粘着剤にカーボンを添加して特性を調べた結果、導電性はカーボンの添加量がある程度を超えると急激に向上するが、接着力は添加量に比例して低下し、導電性と接着力の両立が困難なことがわかった。これは塵埃（じんあい）が付着した粘着テープの接着力が低下するのと同じことで、身近に感じる現象である。そこで接着力を維持したまま導電性を付与するために、導電性基材との複合を検討することにした。

2.2 異方導電性の発現

絶縁性の基材上に、カーボンの添加量が少量で接着力の低下がない接着剤層を形成した場合は面方向の抵抗は高い。次にこのものを導電性基材（銅箔（はく））に形成して抵抗を測定したところ、図5に示すように面方向の抵抗は急激に低下する。この現象は、接着剤の厚み方向に導電性があり、導電性基材を経由して両電極間に電流が流れたことを示すと考え、面方向と厚み方向の抵抗を分離して測定した。影響が強いと考えられる導電粒子の種類や粒径、添加量を変えて測定した結果、面方向と厚み方向の抵抗に異方性があることを見いだした。粒径がフィルム厚みに近いと異方性の効果が大きくなる傾向が見られた。

この過程で議論となったのが、導電粒子は表面が絶縁体である接着剤樹脂で覆われているのになぜ、厚み方向の導電性が発現するかという点であった。導電粒子は絶縁性の接着剤に分散し、接着剤の厚みに比べて導電粒子の粒径が小さいことから、当初は作製工程において、溶剤で希釈された接着剤が基材フィルム上で乾燥されるとき、溶剤の揮発により、厚み方向にのみ体積が収縮し、導電粒子の接近が得られることでトンネル効果などによって導電性が発現するものと考え、この証明写真を撮るために接着剤断面研磨に苦労した。結局、

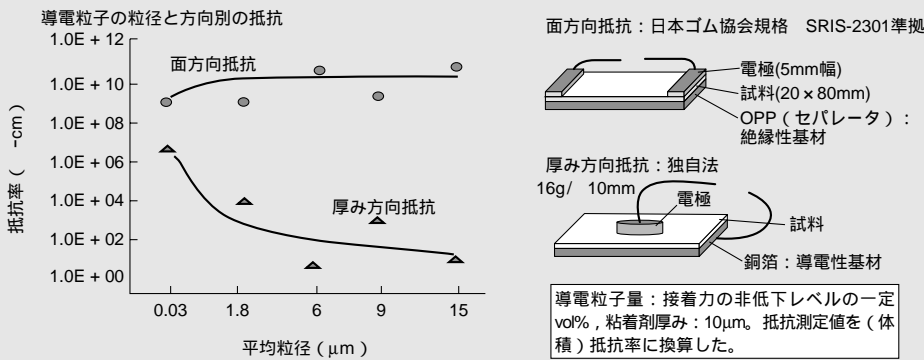
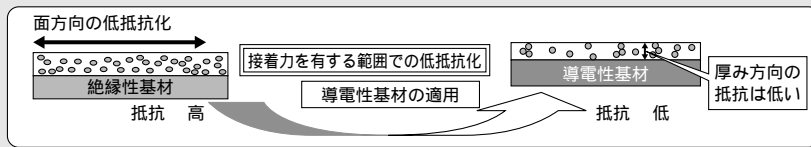


図5 厚み方向の導電性発現と異方導電性 導電性基材に接着剤層を形成した場合は、面方向の抵抗は大きく低下する。粘着剤の厚みに対して導電粒子の粒径がある値以上になると、異方導電性が発現し、厚み方向の抵抗が著しく減少する。

Fig. 5 Conductivity in vertical direction and anisotropic conductivity

The use of adhesive film with conductive particles, on a conductive substrate greatly reduces resistance in the horizontal direction. Anisotropy in conductivity develops when the size of the conductive particles in the adhesive exceeds a critical value depending on the thickness of the adhesive layer. This results in significant reduction in the resistance in the vertical direction.

図2で述べた接続時の加圧により接着剤が流動排除され、電極との接触が得られるものと結論づけた。厚み方向の抵抗測定の電極形成時に、接触圧程度であり、加圧されていたことが、厚み方向に導電性の発現した理由であった。

当時は主に粘着剤（感圧性接着剤ともいう）で検討しており、接触圧程度の軽い圧力で張り付けて接着力を測定したため、導電粒子の添加により、接着力が低下する現象を高感度で把握できた。また面方向の抵抗測定は、日本ゴム協会法による体積抵抗の測定方法を参考にして電極形成の際に粘着性を利用して張り付けてクリップで固定して行ったが、このことが厚み方向の抵抗測定を含むものであり、導電性基材との複合を考えるきっかけとなった。さらに厚み方向の抵抗測定は、研究所内のほかのグループで銅箔に接着剤を形成することを日常的に行っており、身近に見聞していたので比較的簡単に独自法を考案できたなど、異方導電現象の把握に好都合な条件と環境が備わっており、まさに幸運であった。

そこで、異方導電性の現象を活用して、当初の目的の導電性ダイシングテープについては、導電性PVCフィルムを基材とし、導電性カーボンを添加した粘着剤の構成として目標仕様を達成¹²⁾したが、顧客は別の方法を採用（1982年7月）したため製品化に至らなかった。そこで、これらの検討過程で得た知見を元に、次項で述べる用途探索の調査を進めることにした。なお、ダイシングの知見と粘着フィルムの有する接着力の剥離速度依存性の検討から、ダイシング時とその後のチップ剥離時の速度に対する接着力を考慮したダイシングテープ¹³⁾を製品化した。またこれらの過程で得た半導体用途に関する知見は、後述するアニソルムの展開¹⁴⁾に活用できた。

2.3 用途調査

接着剤と基材の構成を表1に示すように組み合わせる市場調査を行った。構成の中で接着剤は、常温で簡単に接着可能であるが低い接着力の感圧性のもので、加熱が必要であるが接着後の凝集力が高く永久接着が可能な感熱性のもを用い

表1 構成の異なる導電性粘着・接着フィルムの市場調査結果 電極接続用を想定した、感熱タイプの導電性接着フィルムに対するニーズが大きかった。この構成がACFの原点となり、用途はLCD回路接続用であった。

Table 1 Results of the market survey on conductive adhesive films with different structures

The greatest demand was for hot-melt type conductive adhesive films for electrode connection. This started our research on ACF; the immediate application was to LCD circuit connection.

接着剤	基 材	構 成	用 途	結 果
感圧性 (粘着剤)	導 電		静電破壊防止 電磁波シールド	TFTシールドテープ用で 実用化
	絶縁 (セパレータ)		LED発光検査 (両面粘着)	特性不十分(抵抗)
感熱性 (ホットメルト)	導 電		なし	なし
	絶縁 (セパレータ)		電極接続 (はんだ代替)	LCD回路接続用に有用 (ACF)

た。また基材は、導電性の基材を用いて接着剤と複合して面方向に導電性を付与するものと、使用時にセパレータを剥離して接着剤の厚み方向の導電性を用いるものを準備した。調査は、想定される用途から訪問先を選定した。その際、その他の用途についても併せて説明し、顧客の反応を伺うようにした。

最終的には、セパレータ上に導電粒子を分散した感熱性接着剤を構成し、はんだ代替の電極接続用を想定した構成が、回路接続用として顧客の関心と呼び、現在のアニソルムの基本構成を得た。顧客の関心は異常なほど大きく、現在もLCD業界の大手としてご活躍の2社が、2週間程度の間に関次いで量産化着手の要請に当社にお見え（1983年8月ごろ）になったことが記憶に新しい。顧客ニーズと当社の市場調査サンプルが、まさに偶然にも一致した出来事であった。なお電磁波シールド用は直接的なニーズに結びつかなかったが、その考え方の提示が顧客の考えていた用途への着想の源になったものと見られ、技術サービスなどでの顧客との接し方の教訓を得た。

しかしながら、当時は導電性粘着フィルムの実用化の見通しはないとの判断もあり、筆者は1983年9月より別の研究テーマに移行の予定であった。ちょうどそのころ、顧客から具体的な要求をいただくようになり、新テーマに深入りする前に従来テーマを担当することができ、この点でもタイミングの偶然に感謝している。なおほかの構成についても、粗化銅箔への粘着剤の形成¹⁵⁾はLCD製造時に発生する静電気除去用

テープとして、また導電性付与層を下地とし、接着性付与層を表層とする2層構成¹⁶⁾の考え方は、後述する高分解能を得るための2層構成アニソルムとして後に実用化された。

〔3〕 LCD用途の開拓と事業化

顧客からの量産化の要請は極めて強かったが、一方で工場関係者からは、「市場も明らかでない」あるいは「当社は絶縁物工場なので導電粒子のような微粒子の持ち込みは環境低下を招くので許されない」といった意見もあった。また、製造に関してはまさに実験室の技術レベルであり、この用途がどのようなものかもわからない状態で、量産化は困難な状況にあった。そこで回路接続用途について、実験室レベルのサンプルで改良を含めた顧客対応を行いながら、市場の動向調査を進めることになった。合わせて技術的には、用途を意識しての評価や先行技術の調査を進めながら、工場関係者とともに量産立ち上げを目指した。

3.1 回路接続用としての評価

当初は量産要請のあった2社からも、最終用途は教えていただけない状態であったが、回路接続用とのことだったので、**図6**のような、評価用FPC（Flexible Print Circuit）を作製し、回路接続用としての用途を意識して異方導電現象の詳細を把握した。この作製には、我々の研究所と同一敷地内にFPC部門があり、その協力が得られてありがたかった。その結果、導電粒子の大きさ、形状、添加量、および分散状態の調節などと異方導電性の関係を把握することができた。**図6**では導

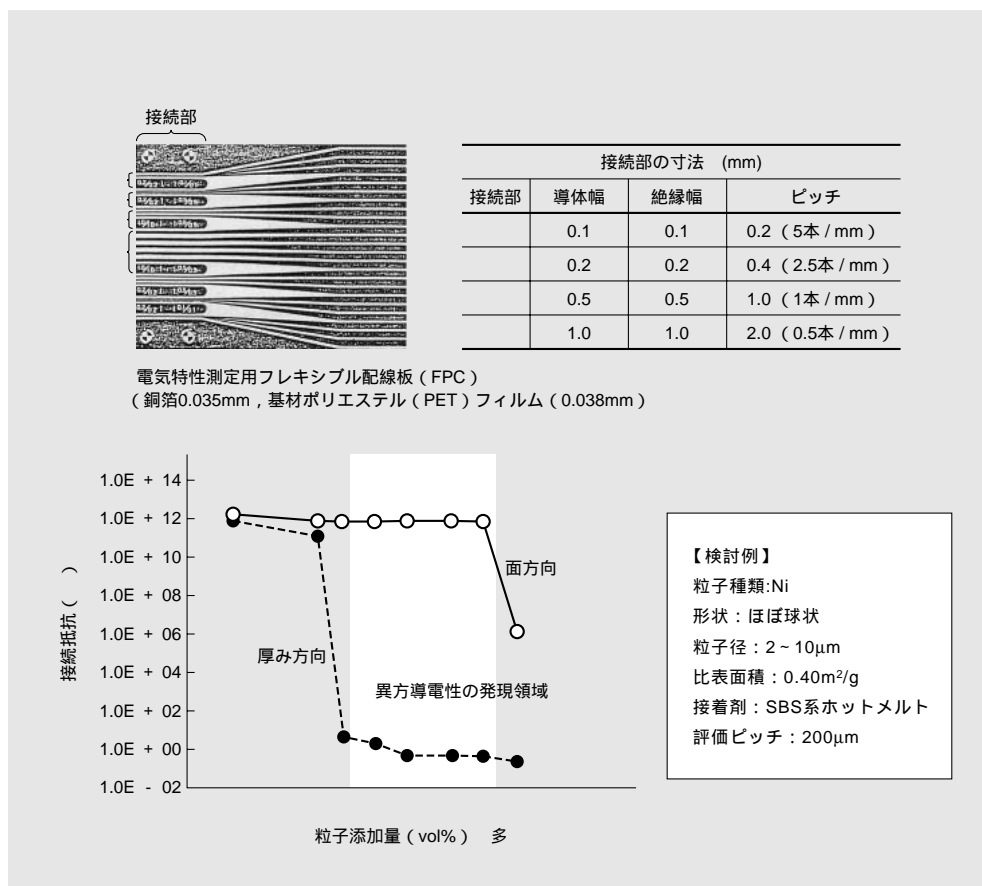


図6 評価用FPCと回路接続用としての評価 評価用FPCの接続部同士をアニソルムで接続し、接続抵抗を測定して、異方導電性を明白に発現する粒子添加量の最適領域を明らかにした。

Fig. 6 Sample FPC and evaluation of circuit connection

By connecting confronting terminal parts of two FPC samples with ANISOLM and measuring the resistance of each connection, the optimal conductive particle quantity range was determined in which distinct anisotropic conductivity is attained.

総 説

電性以外の結果は略すが、接着力、透明性などの目標仕様を満足した。なお当時は分解能が5本/mmの回路の評価用FPCを入手することが技術的に困難なレベルにあり、また画像解析装置も開発の初期段階で良い装置がなく、フィルム中の導電粒子のカウントや凝集粒子の大きさで判定したので、分解能の評価に大変な労力を要した。

当方のデータや顧客との打ち合わせを通じて、本製品の特長は表2にあることが、徐々に明らかになってきた。また最終用途は、大きな伸長が期待されるLCDの回路接続用であることがわかった。表2のいずれの項目も、フィルム状である製品形態がよく特長として生かされ、粘着性による仮固定性については発端である粘着フィルムの経験が生きている。サンプルとともにこれらの特長をほかの顧客にもPRして市場調

表2 異方導電フィルムの特長（1983年当時） 異方導電フィルムの特長は、加熱加圧による一括接続により高分解能な接続が得られ、フィルム状なので透明性や粘着性により接続作業性が向上する。

Table 2 Features of ACF in 1983

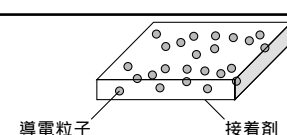
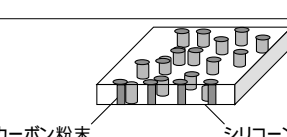
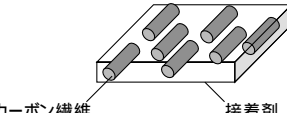
Many highly resolved fine and compact connections can be obtained at one time only by applying heat and pressure to ACF. The transparent and adhesive features of continuous, thin ACF enables a fully automated connection process.

項目	特長
加熱加圧による一括接続	接続後の保持が原則不要
フィルム状	薄い接続、連続テープ状可能（自動化容易）
高分解能	5本/mmの接続可能
透明性	電極の位置合わせ容易
粘着性	仮圧着での固定容易

表3 従来技術との比較（1983年当時） 従来の異方導電材料は、対応ピッチ500μm以上で、透明性に欠け回路の位置合わせ性に劣った。開発中のLCDマトリックス表示ではさらに微細な接続が必要であり、アニソルムはこれらの課題を解決した。

Table 3 Comparison with other technologies in 1983

Conventional anisotropic conductivity materials could be used to connect circuits of more than 500μm pitch and were inferior in transparency and circuit positioning ability. Matrix LCDs under development required finer-pitch connection. Finally ANISOLM resolved such problems.

接続材料	接続方法	ガラス電極への接着性	対応ピッチ (μm)	透明性
 <p>アニソルム</p> <p>導電粒子 接着剤</p>	接 着	あり	<200、XY方向 (5本/mm)	あり
<p>従来例 1</p> <p>はんだ</p>	溶 融	なし	>500 (2本/mm)	なし
 <p>従来例 2 (ゴムコネクタ)</p> <p>カーボン粉末 シリコンゴム</p>	圧 接 (クランプ)	なし	>500 (2本/mm)	なし
 <p>従来例 3</p> <p>カーボン繊維 接着剤</p>	接 着	あり	800、X方向のみ (1.2本/mm)	なし

査を進めた。

3.2 先行技術調査

市場調査を通じて顧客からの手ごたえが大きかったため特許戦略が重要と考え、特許関連部門の協力も仰いで、LCD用途への応用を意識して先行技術や特許について、検索などにより調査を行った。

まず、当時の先行技術としては表3に示すように、ガラス基板上の透明回路がはんだを用いることができないので、いわゆるゴムコネクタと呼ばれる導電材料を厚み方向に配列したものが用いられていた¹⁷⁾が、接着機能がなく別途固定手段が必要であった。また、接着剤を用いる点でアニソルムに比較的近いものとして、カーボンファイバーを配向させて配向方向に沿って回路を接続するものがあり、繊維が隣接電極にまたがらないようにして分解能を得ており、短冊状に切断した製品形態（例えば40mm×3mm）であった¹⁸⁻¹⁹⁾。当時のLCDの主用途は電卓用であり、接続ピッチは500μm以上でも対応可能であったが、マトリックス表示ではさらに微細で多数本の回路接続が必要とされた。アニソルムは、これらの先行技術の課題を解決できる位置付けにあることがわかった。

特許調査の結果、異方導電フィルムや異方導電接着剤による電極接続の基本的な考えは、1975年代初期の公開公報^{20)・23)}などによりすでに公知であったが²⁾、これらのほとんどは権利化されておらず、一部の権利化の可能性あるものも、当社の開発技術は回避可能と判断した。そこで当社の出願方針は、LCD用途に合わせ込む形で生産プロセスのメリットも含めて、幅広い権利化を進めることにした。

3.3 事業化

以上の市場調査や先行技術調査の結果、市場の拡大が期待でき技術的にも対応可能なことから量産化を決定し、LCDの

実用化が始まってまもない1984年4月に、現在のACFの形態である導電粒子を分散した細幅長尺のテープ状接着剤として、世界で初めて実用化に成功した。

製品化にあたっては、粘着フィルムで培ったフィルム基材への接着剤層形成技術や、テープのスリット技術が役立ち、製造は比較的短期でスムーズに立ち上がった。品質保証についても、関係者が一丸となって未経験の領域を切り開き、信頼性評価法、抵抗測定法とその自動化、および導電粒子密度や凝集粒子の判定法などの、新評価法を開発した。接着剤の形成技術は、その後の熱硬化性やリペア性の付与などで困難度が増したが、「他所でできないことをやるから差別化できるのだ」という製造や生産技術部門の強い信念と技術で、次々と克服していただいた。また、「この製品は輸出が期待できる製品だ。頑張っ欲しい」と20年前に現在の姿を予見された当時の研究開発部門の幹部が懐かしい。なお当社の特許出願は、材料のほかに接続装置や接続方法といった周辺まで網羅する形で推進した^{24)~26)}。

またお客さまの担当者は「このサンプルは自分で絶対使いこなすのだ」という姿勢で、打ち合わせの前面に出てこられ感心した。若い担当者がメーカーとの交渉や試験評価を積極的に進める姿は、当時の筆者にとって新鮮であった。さらにお客さまの責任者から、「当社は10%の成功確立でも手を出す」、「どうぞ当社をテスト台にしてください」、「どんなに実験を重ねても新材料の導入には不安が残る。決断時には材料メーカーの開発責任者の顔が浮かぶ」などの、温かい励ましの言葉があったと、開発や営業の関係者から聞いている。

〔4〕 特性向上と用途展開

アニソルム立ち上げ後の製品開発は、テクニカルレポートなどで公表^{27)~40)}されているので、以下簡単に大きな技術の流れを記す。なお、アニソルムの技術は実装方法の変革^{41)~42)}がからむものの、信頼性を維持して分解能や生産性をいかに

表4 接着剤による信頼性向上 接着剤に要求される特性を、基本的なものと、熱硬化系特有なものに分けて示した。

Table 4 Improvement in reliability by adhesives

Shown separately are the basic requirements for general adhesives and the requirements specific to thermosetting adhesives.

特性	目的	備考
1.厚み	電極間スペースの充填(てん)厚すぎると導電粒子の接触界面に接着剤が残り信頼性低下	基本的 要求特性
2.粘着性	電極へのアニソルムの仮圧着性、電極同士的位置合わせ	
3.流動性	接続する電極面からの接着剤排除	
4.接着力	環境変化での接着力低下や剥離の防止	
5.イオン性不純物	電極間の電流のリーク防止、電極の腐蝕防止	熱硬化系特有 な要求特性
6.物性	接続電極や基板との熱応力対策(弾性率、熱膨張率)	
7.硬化性	接続条件での硬化反応促進(低温・短時間硬化)	
8.保存性	経時後の特性変化抑制	
9.リワーク性	接続不良部の部品再生	

向上させるかに要約されると考えている。また我々の事業化が進むと他社の参入も始まり、一時は10社を超える規模となったが、結局ほとんどの企業が撤退していった。当社の顧客との信頼関係、顧客プロセスに対する当社品の先行最適化、および当社特許網の形成などが原因になったものと考えている。

4.1 導電粒子と信頼性向上

当初、導電粒子はNiを用い、熱可塑性接着剤との構成で製品化した。接着剤の流動性や粘着性の調整にタッキファイヤ(粘着性付与剤)などを用いたが、粘着技術の延長線上にあり、活用できた。

Ni粒子は、予備評価の段階で入手した各種粒子の評価結果から選定したが、信頼性との関係から、導電粒子と電極との接触面積を大きくすることが非常に重要であった²⁸⁾。そこで、当初品に比べて導電粒子の粒径を小さくして、電極との接触点数を増やすことで接触面積を増加し、信頼性を向上させた。

さらに信頼性向上のため接触面積を増やす手段として、金属めっき樹脂粒子を評価し、採用した。前記Ni粒子の検討過程で、導電粒子を変形可能として接触面積を増やすアイデアは得ており⁴³⁾、そのような粒子を探していたが、研究および工場開発の関係者が同時に、新素材展で原形を見つけてきた。それが金属めっき樹脂粒子であり、高分子核体の表面が導電性の金属薄層で覆われていた。

この粒子開発にあたり、当社の分析カラム用の粒子形成技術と、配線板での無電解めっき技術の関係者に協力いただき、短期に技術を確認することができた⁴⁴⁾。また、金属めっき樹脂粒子系アニソルムの特長である広い温度領域における接続抵抗の安定性を引き出すために、リアルタイム抵抗測定法を開発した。当時は十分な装置もなく、熱衝撃試験時の高・低温度下における接続抵抗を把握するために恒温槽に試料を手で出し入れして徹夜で頑張った同僚の姿が目に見えかけた。

これらの検討により、1987年4月から、アニソルムAC-5000シリーズとして、金属めっき樹脂粒子を用いた系を量産開始した。この系により信頼性の著しい向上が得られ、アニソルムが世の中で認知されるきっかけとなった^{45)~48)}。またこのころから、ACFを用いた顧客からのLCD実装に関連する投稿や発表が多くなってきた^{2)~49)}。社内的にも1988年の本社営業賞を受賞し、全社レベルで存在感をアピールできた。営業関係者は、「トップメーカーに的を絞って開発し、他社より1~2年先行したテーマの提案を受け、開発が成功することで、販売とその他顧客への水平展開を図ることができた。」と述懐している⁵⁰⁾。

4.2 接着剤と信頼性

以上は熱可塑性接着剤による検討であるが、さらに信頼性を向上させるために、耐熱性の向上が期待できる熱硬化性接着剤について開発を進めた。接着剤による信頼性向上は、各種の考慮を必要とするが、その概要を表4²⁹⁾に示した。接着剤の検討においても、当社の配線板や封止材、および各種材料の接着剤技術が身近にあり、その道のプロから助言をいただくなどして大変助けていただいた。また筆者は、アクリル系粘着剤の架橋技術や、その前に担当したFWP(Filament Winding Pipe)におけるエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂の硬化システムを経験しており、これらの接着剤関連の技術を活用できた。

総 説

熱硬化性アニソルムの開発は、20秒以下という短時間硬化と、使用時を考慮した室温2週間の保存性の両立が困難で難航したが、特殊な潜在性硬化剤を見いだしたことで、熱硬化/熱可塑性の混合系と組み合わせることで、リワーク性を有しながらも信頼性が従来に比べて格段に向上した品種を開発した²⁹⁾。また、分解能も10本/mmが可能となった(1989年)。

LCDパネルは高価であり、不具合部を除去して再度接続をやり直す必要があり、最終段階での高い信頼性が要求される。前述の熱可塑性との混合品は、この特性を意識したため、信頼性が完全熱硬化性に比べてやや不十分な点があった。そこで、熱硬化性接着剤に特殊なリワーク性付与剤を選定し、この材料が硬化層中に入り組んだ変調構造の場合に、高接続信頼性とリワークが可能である処方確立した(図7)^{32)、53)}。

4.3 TCP入出力用途

上記で得たリワーク可能な熱硬化性接着剤の系を用いて、

TCP (Tape Carrier Package) 出力用途の特性向上と、入力用途に新しく展開した。LCD用途へのTCPの適用はアニソルムの量産直後の1985年から始まったが、LCDの高精細化やカラー化に伴う画素数の増加により、狭ピッチ化の進展が著しい。ここにおいて、金属めっき樹脂粒子は、分散性の向上が得やすく、狭ピッチ化に対する分解能向上にも有効である。そこで高精細度実現のために粒子設計を行い、粒径の最適化により、14本/mmの分解能を得ることができた(1992年4月)^{32)、52)、55)}。

LCDのTCP入力側とプリント基板の接続には、従来はんだが用いられていたが、接続密度が高くなったことや環境問題から、Ni粒子と組み合わせて1993年に入力用アニソルムを開発した。入力側は出力側に比べて接続密度は低い、ICを安定して動作させるために低抵抗で安定した接続が必要である。そこで配線抵抗を除去できる4端子法により、評価して導電粒子を選定した結果、接続抵抗は10mΩ以下で、2,000mAま

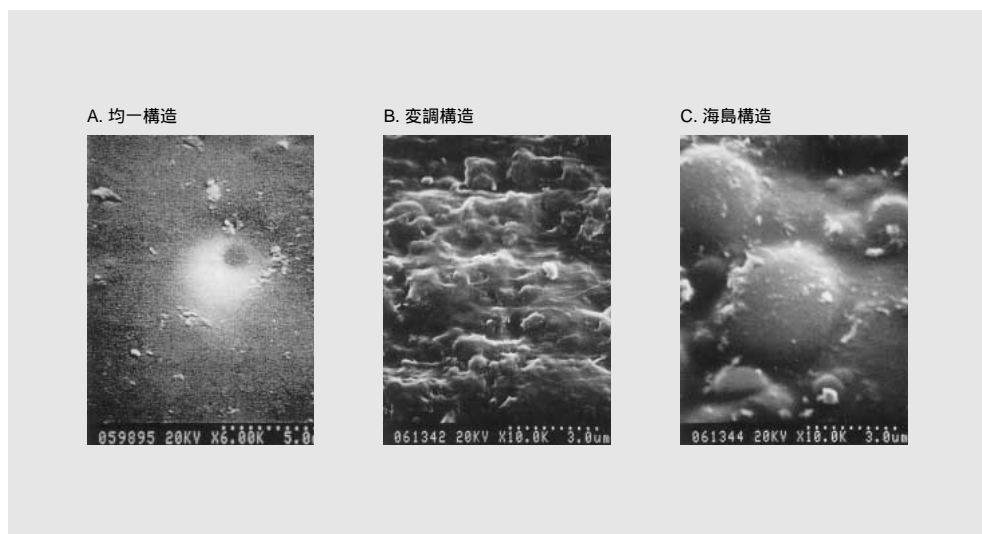


図7 リワーク性付与材の添加量が異なる接着剤のモルホロジー 変調構造の場合に、良好なリワーク性と接続信頼性の両立が可能である。

Fig. 7 Morphology of adhesives with different quantities of added repair-feasible material
Modulated structure B enables both good reworkability and connection reliability.

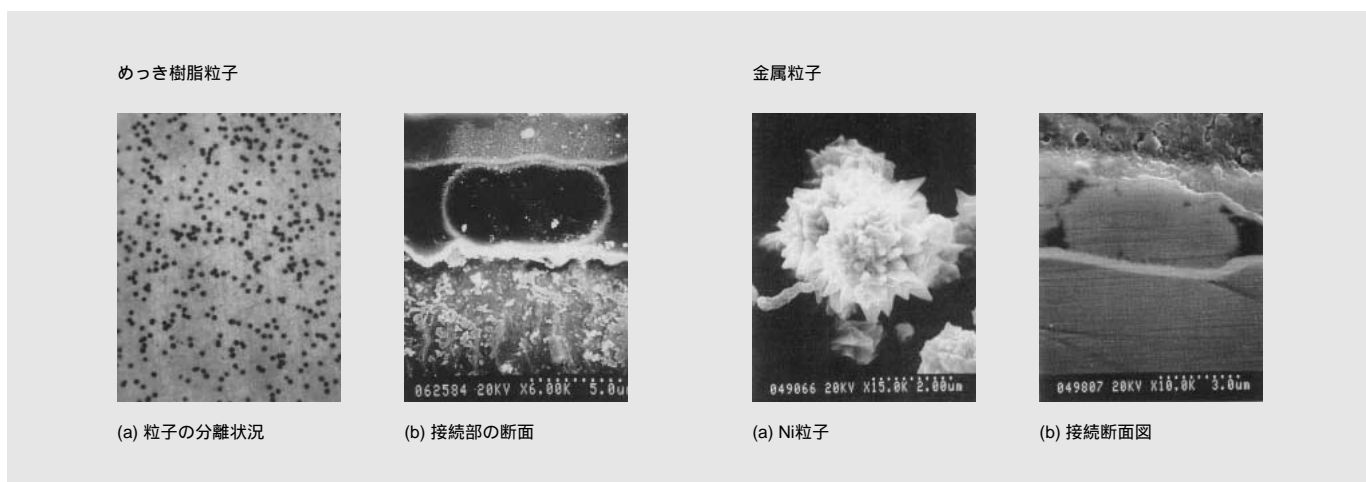


図8 導電粒子の特長 金属めっき樹脂粒子は接着剤中への粒子の分散性がよく、接続部の偏平性が得られる。

金属粒子の例では、粒子表面に凹凸があり、接続部の電極が変形している。

Fig. 8 Features of conductive particles

Metal-plated resin particles have an even surface and are easy to disperse into adhesive. They become flattened after the application of heat and pressure. Metal particles, on the other hand, have an uneven surface which makes dispersion difficult and deforms the electrodes of connected parts.

でオーミック特性を示した^{33),52)}。顧客側からみた、従来のはんだとの実際の比較例も見られる⁵⁶⁾。以上によりTCPの入・出力側の品種が揃い、大きく市場が拡大した。図8に金属めっき樹脂粒子と金属粒子の例を示す。

入力用は、その後Ni粒子の粒径最適化や金めっき処理により、さらに高電流量となり、主にPDP用途向けに展開している^{38),57)}。また接続温度については、新たな硬化触媒を設計することで、従来系に比べ、さらに約40℃低温で短時間(150/10s)の接続を可能にした³⁹⁾。その他、本誌に紹介のあるCOF(Chip On Film)化に伴う2層FPC用や、詳細は別に

譲るが、プラスチック基板用などの最近の動向にも、トップメーカーとして広く対応している。

4.4 ベアチップ接続用途

以上の回路同士の接続に比べてチップ接続ではバンプと呼ばれる突起電極と回路の接続となり、電極接続の面積が急減する。そのためベアチップ接続では微小なバンプ上に導通を確保するのに十分な導電粒子を捕捉し、かつバンプ間の絶縁を確保する必要がある。COG(Chip On Glass)の狭ピッチ接続に対応させるために、接着、絶縁、および導電機能を分離した、図9に示すような2層構成のアニソルムを1995年に開

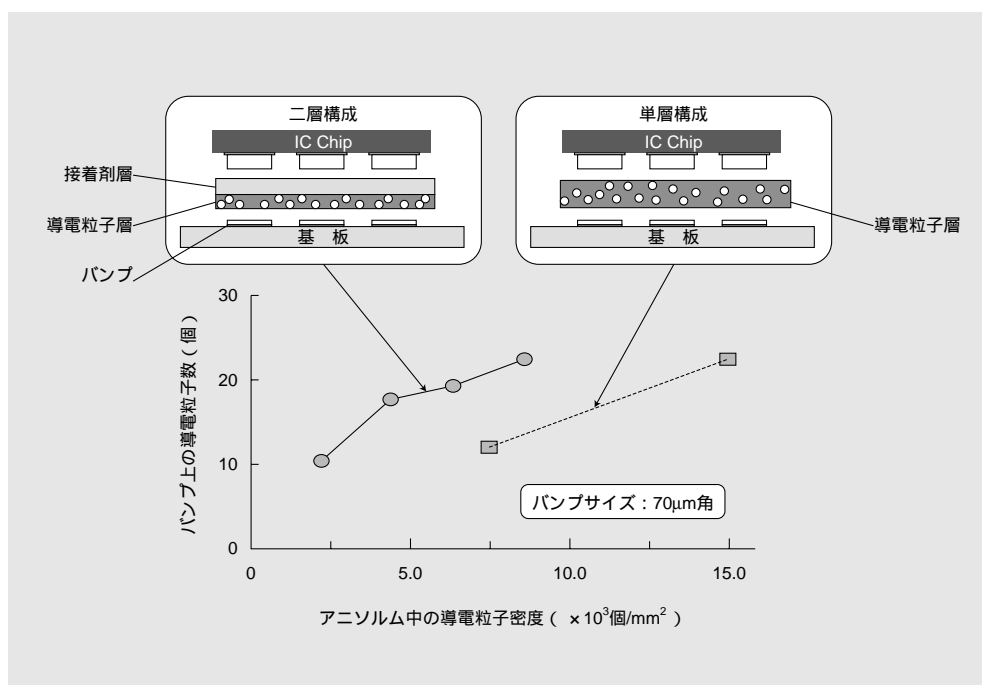


図9 アニソルムの構成とバンプ上の導電粒子数 二層構成アニソルムは、接着剤層と導電粒子層が積層されており、接着・絶縁、および導電機能が分離されている。この場合、単層品に比べて導電粒子が効率よくバンプ上に捕捉される。

Fig. 9 ANISOLM structures and numbers of conductive particles on bumps

Two-layer ANISOLM (left) consists of two layers of adhesive: one with and one without conductive particles. The adhesive, insulative and conductive functions are separately assumed on the two layers. Compared with the single-layer structure (right), the two-layer structure can efficiently hold conductive particles on bumps.

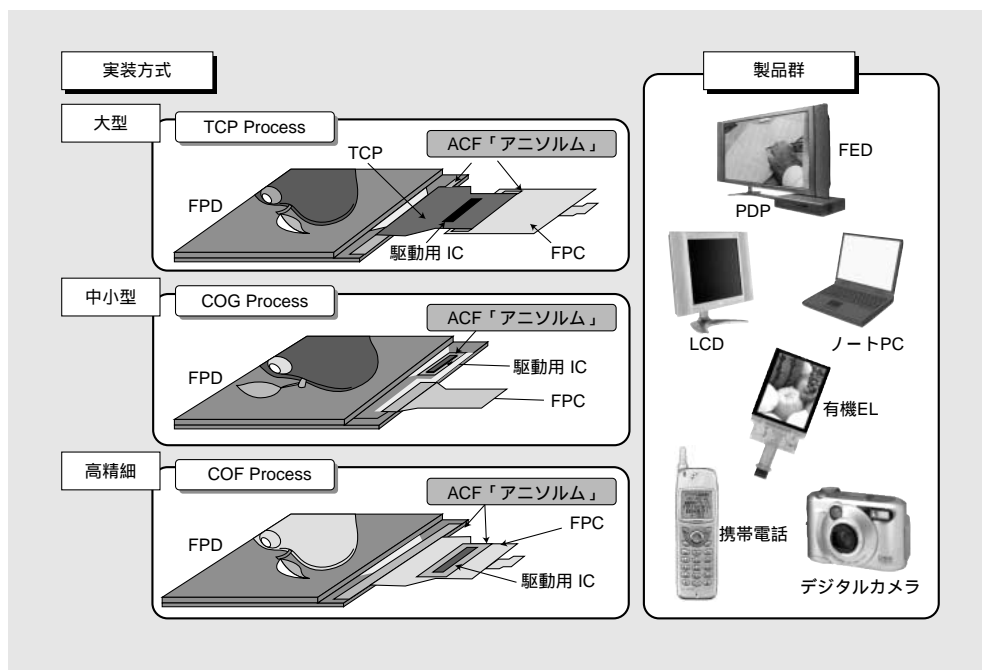


図10 アニソルムはFPDの各種接続方式に対応 アニソルムは各種の接続方式に対応可能であり、適用製品はLCD以外にもPDPやELなどのフラットパネルディスプレイ(FPD)全般に及び、さらなる適用分野の拡大が期待される。

Fig. 10 Possible use of ANISOLM in three flat panel display (FPD) connection processes

ANISOLM can meet the requirements of three FPD connection processes. It can be used in many types of FPDs besides LCDs, such as PDP and EL, and further applications are anticipated.

総 説

発した。従来の単層品に比べて接続電極上での導電粒子の捕捉効率が高く、電極スペース間に流出する導電粒子数が少なく、10 μ mの狭い電極スペースでも高い絶縁性を示した^{35),58)}。

これらの系をさらに発展させてフリップチップ (FC) 実装分野に展開した。この材料はチップと基板間の熱膨張係数の差によって生ずる機械的な応力を樹脂の低弾性率化によって

緩和すると同時に、接着強度を向上し、高い接続信頼性を得ることができた。またアンダーフィル工程が不要で、しかも鉛を含有しないという特長から、3次元積層パッケージ、MCM (Multichip Module), およびCSP (Chip Size Package) 用途などで実用化が進んでいる^{37), 59 - 62)}。

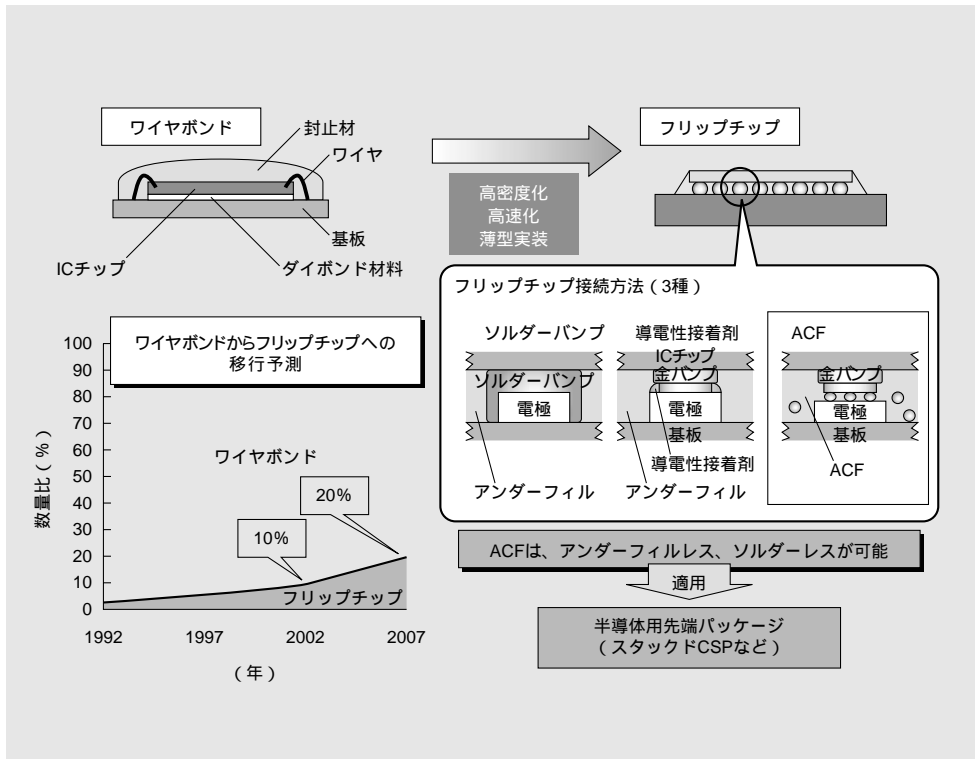


図11 半導体のフリップチップ (FC) 接続技術 最近の高密度化、高速化、薄型実装化の必要性から、FC技術の進展が期待される。各種の方式の中でACFは、アンダーフィルレス、ソルダーレスを特長に、先端パッケージに採用されている。

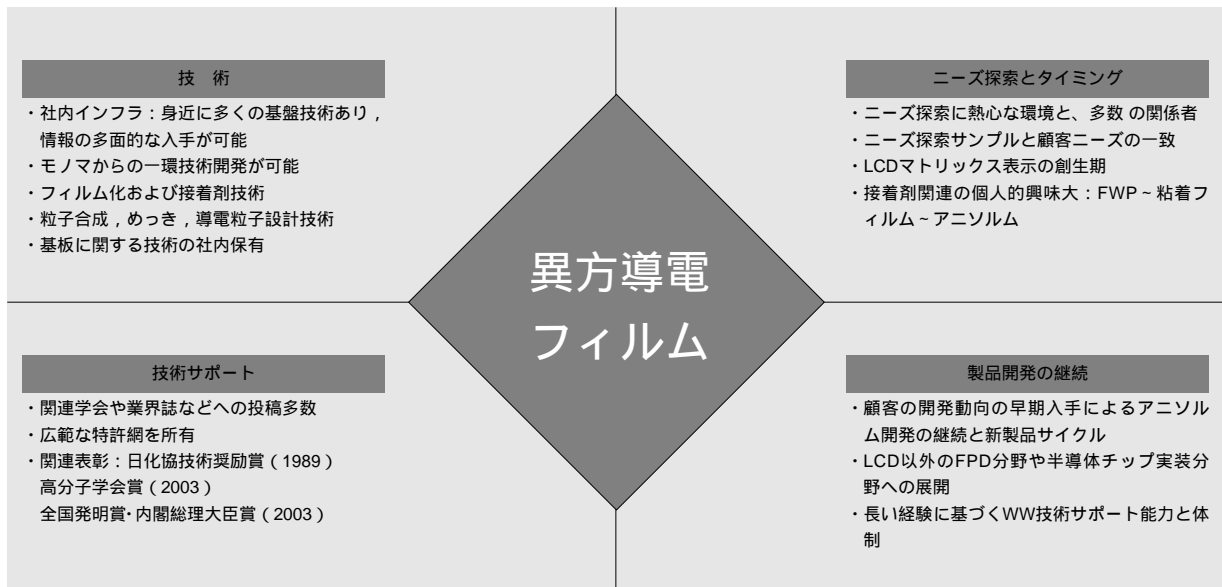
Fig. 11 Flip-chip connection technology for semiconductors

The necessity for high density, high speed, and thinner packages will promote the development of flip-chip (FC) technology. ACF, with its features of no underfill or solder, is suitable for such high technology packaging.

表5 アニソルム開発の成功要因 アニソルムは、ニーズ探索活動と顧客ニーズのタイミングが合い、当社基盤技術の融合により開発された。開発の継続による新製品サイクルや技術サポートも有効であった。

Table 5 Success factors in development of ANISOLM

ANISOLM has been developed through the timely combination of our market research, customer demand, and Hitachi Chemical's base technologies. Continuous endeavors to develop higher performance ACFs have made new product cycles and technical support effective.



〔5〕 今後の展望

最近アニソルムは、LCD以外の新方式ディスプレイの接続や、半導体チップと基板との接続にも多用されている。さらに、低温接続や鉛フリーなどが可能な環境に優しい材料としても注目されるなど、環境調和型の実装材料として先駆的な位置付けとなっており⁶³⁾その将来性が期待されている。また、ICカードへの応用⁶⁴⁾や、高周波領域での測定例⁶⁵⁾、熱粘弾性解析による挙動予測⁶⁶⁾などの新展開も見られる。

アニソルムの課題は、高精細化、高信頼性化、接続の低温短時間化であり、導電粒子や接着剤の改良により特性向上を図ってきた。この流れは、LCD自体が日進月歩で進展しており、使用時の利便性の提供を含めて継続した開発が必要である。図10に示すように実装方式は、適用機種的大型から小型に至るサイズやディスプレイ方式などにより各種の方式があり、新接続方式を含めてさらなる進展が予想され、アニソルムにかかる期待も大きいといえる。

最近の高密度化、高速化、薄型実装化の必要性から、図11に示すようにフリップチップ方式の進展が予想されている。ACFのような接着剤による実装はアンダーフィル材が不要でソルダーレスである点で注目されており、適用が拡大するものと見られる^{40), 59)~62)}。また、はんだに代わる環境調和型の実装材料⁶³⁾としての期待も大きい。導電性接着剤の界面現象などのメカニズム解明も進んでいる⁶⁷⁾。

〔6〕 結 言

当社は企業運営ポリシーとして、MSS (Material System Solution) を展開しているが、その成功事例のひとつとしてアニソルムがあげられている⁶⁸⁾。筆者なりに考えたアニソルムの成功要因を表5に示す。まず、職場環境のニーズ探索志向が高く、顧客とのめくり合いを含めてタイミングに恵まれた点がある。また当社の周辺基盤技術が豊富であったために開発が順調に進んだ点や、その後の顧客の開発動向に合致する新製品開発の継続により、良好な開発サイクルとなったことがあげられる。さらに、特許や投稿活動を含めた技術サポート体制が、うまく機能できた点もあると思われる。これらには当然、関連部門の一致した協力体制が不可欠であった。なお筆者は、1994年に研究所から工場開発部に移り、1999年には本社勤務になるなどにより、最近ではマクロ的な見方に視点変化しているが、さらなる発展のために従来の経験を少しでも生かしていきたいと考えている。

最後にアニソルムの開発は、まさに「すべての面で運が良かった」の一言に尽きるが、本稿が今後もこのような体験者の続出することの一助になれば幸いである。筆者が非常に恵まれたサクセスストーリーを体験できたのも、社内外の関係各位のご指導・ご協力のおかげと、この場を借りて改めて御礼申し上げますとともに、さらなる躍進に向けて引き続きのご支援をお願い致したい。また、アニソルムの発展を助けていただいたお客さま側からの文献類は膨大であり、紙面の都合でほとんど引用できなかったことをお詫びしたい。末尾ながら、本稿をまとめるにあたり研究開発本部および電子材料事業グループの皆さまに、特にお世話になったことを申し添えて感謝の意としたい。

参考文献

- 1) 日経BP社編：フラットパネル・ディスプレイ2003，戦略編p.33
- 2) 山口，塚越，中島：異方導電フィルム，サーキットテクノロジー，4(7)，pp.362-370(1989)
- 3) 日経産業新聞：昭和59年7月21日の紹介記事。ほかに日本経済新聞：昭和59年7月31日広告，今サイエンスが面白いシリーズ“Immに5本？ハンダは判断に苦しんだ。”
- 4) 吉田，今須，林田，竹浦，栗原：異方導電接着フィルムによるベアチップ実装，回路実装学会誌，12(7)，pp.473-476(1997)
- 5) 塚越，小林，中島：鉛フリー接続技術，異方導電フィルム，SHM誌，11(3)，pp.25-29(1995)
- 6) 渡辺，塚越，小林，太田，山口：平成14年度高分子学会賞(技術)，高分子，52(5)，pp.361(2003)
- 7) 朝日新聞：平成15年5月17日，“全国発明表彰受賞者決まる”
- 8) 丹野：電気絶縁材料から電子材料へ，科学と工業，70(7)，pp.255-264(1996)
- 9) 池添：技術者に一番大切なものは感性だ，Technology Identity，Live Chemical，日立化成(1993)
- 10) 日経産業新聞：平成15年1月21日，“進化するLCD接着剤”
- 11) 中尾，中山，太田，三上：表面保護用“ヒタレックス”粘着フィルムの用途例と接着・はく離の機構，日立化成技術論文集(1982-10)
- 12) 塚越，中山，山口，中尾，最上：日立化成工業(株)，半導体ウエハのチップ化方法，特許第1484404号(1988-6)
- 13) 塚越，中山，山口，北村：日立化成工業(株)，ダイシング用粘着シート，特許第1934666号(1991-2)
- 14) 塚越，山口：日立化成工業(株)，集積回路の接続方法，特許第1747855号(1992-5)
- 15) 塚越，中山，中尾：日立化成工業(株)，導電性粘着テープ，実用新案第1785703号(1988-12)
- 16) 塚越，中山，山口：日立化成工業(株)，導電性粘着テープ，実用新案第1484404号(1988-9)
- 17) 日経エレクトロニクス：異方導電性ゴムと感圧導電性ゴムが相次いで市場に，1978-5-29
- 18) 桜田，石川，川島：ソニー(株)，電氣的連結シート，特開昭56-138881(1981-10-29)
- 19) 有光，桜田：異方性導電膜，電子材料，22(10)，pp.50-54(1983-10)
- 20) 藤田：(株)精工舎，導電性接着剤，特開昭51-20941(1976-2)
- 21) 藤田：(株)精工舎，導電性接着シート，特開昭51-21192(1976-2)
- 22) 山崎：(株)諏訪精工舎，導電異方性をもちうる接着剤を用いた電氣的接続方式，特開昭51-100679(1976-9)
- 23) 野村：(株)諏訪精工舎，導電異方性接着剤の移行型粘着テープ，特開昭51-101040(1976-9)
- 24) 塚越，中山，山口：日立化成工業(株)，導電異方性接着シート，特許第1747855号(1994-11)，関連USP4731282，EP140619
- 25) 武藤，塚越：日立化成工業(株)，回路基板の接続装置，実用新案第1854374号(1990-7)
- 26) 山口，塚越，中島：日立化成工業(株)，回路の接続方法，特許第1905046号(1984-1)
- 27) 日立評論：昭和60年度日立技術の展望，異方導電フィルム，67(1)，(1985-1)
- 28) 山口，塚越，中島，三上，武藤：異方導電フィルム，日立化成テクニカルレポートNo.9(1987-7)
- 29) 塚越，中島，後藤，武藤：熱硬化系異方導電フィルム，日立化成テクニカルレポートNo.16(1991-1)

総 説

- 30) 浅野, 三上, 松岡: 液晶ディスプレイ用異方導電フィルムの開発動向, 日立化成テクニカルレポート, No.20 (1993-1)
- 31) 小出, 金子: アニソルム用熱圧着機の開発, 日立化成テクニカルレポートNo.21 (1993-7)
- 32) 塚越, 藤縄, 中島, 小林: 高精細回路接続用アニソルムAC-7144の開発, 日立化成テクニカルレポート, No.22 (1994-1)
- 33) 塩沢, 塚越, 中島, 伊藤: 金属電極用アニソルムAC-2052, 日立化成テクニカルレポート, No.23 (1994-7)
- 34) 太田, 松岡: 回路接続材料の動向, 日立化成テクニカルレポートNo.26 (1996-1)
- 35) 渡辺, 竹村, 塩沢, 渡辺治, 小島, 廣澤: 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 (1996-1)
- 36) 田口: 電子機器用実装材料の動向, 日立化成テクニカルレポート, No.30 (1998-1)
- 37) 竹村, 渡辺, 永井, 井坂, 渡辺治, 小島, 松田: フリップチップ接続用異方導電材フリップタックの開発, 日立化成テクニカルレポート, No.30 (1998-1)
- 38) 勝谷: PDP用材料の技術動向, 日立化成テクニカルレポート, No.33 (1999-7)
- 39) 藤縄, 小林, 有福, 福嶋: 入力用低温接続異方導電フィルムアニソルムAC-9000, 日立化成テクニカルレポート, No.39 (2002-7)
- 40) 安田: 電子機器用実装材料システム, 日立化成テクニカルレポート, No.40 (2003-1)
- 41) 塚越, 松岡, 太田: 異方導電フィルム方式, 超高密度実装実現のためのマイクロ接続技術, ミマツデータシステム, pp.364~382 (1995-6)
- 42) 渡辺, 竹村, 後藤: 異方導電フィルムを用いた実装技術, S H M会誌, 13 (6), pp.2-6 (1997)
- 43) 塚越, 山口, 中島: 日立化成工業(株), 回路の接続部材, 特許第1561711号 (1988-6)
- 44) 塚越, 山口, 中島, 三上, 武藤, 池添: 日立化成工業(株), 異方導電性を有する回路接続用組成物及び接着フィルム・並びにこれらを用いた接続方法・接続構造, 特許第2054409 (1995), 関連USP4740657, EP242025
- 45) 山口, 加藤: 微細電極接続用異方導電フィルムの開発(第4回日本化学技術協会, 技術奨励賞の受賞記念), 日化協月報1989年9月号, pp.11-15
- 46) A.O.Ogunjimi: A review of the impact of conductive adhesive technology on interconnection, Journal of Electronics Manufacturing, pp.109-218 (1992-2)
- 47) 日経BP社: 液晶ディスプレイ最新用語解説“ACF”, フラットパネル・ディスプレイ1993, pp.219 (1992-11)
- 48) 日本接着学会編: 電極の接続・異方性導電膜, 接着ハンドブック(第3版)1996年6月
- 49) 広瀬: 微細接合の現状・文献調査による実装技術動向, マイクロエレクトロニクスにおける超微細接合, 溶接学会主催シンポジウム, pp.5-13, 一覽169-187 (1993-10)
- 50) 大西, 山下, 田中, 渡辺, 小林, 塚越: かせいPRODUCTS “アニソルム”, 社報(日立化成)第125号, 2003-06
- 51) 塚越, 山口, 中島, 後藤: 日立化成工業(株), 回路接続用組成物及びこれを用いた接続方法並びに半導体チップの接続構造, 特許第2586154号 (1995), 関連USP5001542, USP5120665, EP372880, KR72808
- 52) 塩沢, 井坂, 塚越, 太田: 異方導電フィルムを用いた高密度実装における導電粒子の役割, 第5回マイクロエレクトロニクスシンポジウムMES '93, (1993-6)
- 53) Matsuoka, Tsukagoshi: A New-type of Anisotropic Conductive Film with high connection Reliability and finer pitch densities, IVF (Sep.1993)
- 54) 山口, 塚越, 中島: 異方導電フィルム接続体の導通特性, サークイットテクノロジー, 7 (1), pp.48-51 (1992)
- 55) 山口, 塚越, 太田: 異方導電フィルム, 電子情報通信学会誌EMD92-69 (1992-09)
- 56) 川口: ドライバICとプリント基板をACFで接続, 日経マイクロデバイス1995年4月号, pp.137-139
- 57) Watanabe, Fujinawa, Gotoh, Ueno, Kobayashi: Anisotropic Conductive Films for Flat Panel Display, IDW1996Proceedings, vol.2, pp.369-372. (1996)
- 58) HiroSawa, Tsukagoshi, Matsuoka, Watanabe, Takemura, Shiozawa, Oota: Double-layer anisotropic conductive adhesive films, SID, pp.17-20 (1995-1)
- 59) Watanabe, Takemura, Shiozawa, Watanabe, Kojima, Nagai, Tanaka: Anisotropic Conductive Adhesive Films For Flip-chip Interconnection, IMC1996, pp.328-332 (1996-4)
- 60) 塚越: 高周波数デバイスの特性を満たす仕様, 工程も簡易, ベアチップ実装の普及促す, Electronic Journal, 1999年8月号, pp.112-113
- 61) 田窪: 3次元積層パッケージSystem Block Moduleの開発, IT時代を担う高速実装技術, エレクトロニクス実装学会 01特別セミナー (2001-6)
- 62) 和田: T-CSPの開発とその応用パッケージング技術, 21世紀の情報化時代を担う最新高速実装技術, エレクトロニクス実装学会 00特別セミナー (2000-6)
- 63) 塚越: 環境調和型実装技術の動向・導電性接着剤, エレクトロニクス実装学会誌, 6 (1), pp.41 (2003)
- 64) 宇佐美: 非接触ICカード, エレクトロニクス実装学会誌3 (3) pp.203-206 (2000)
- 65) 大塚, 渡辺, Richard H. ESTES, 和田: 導電接着剤による端子接続の高周波特性の実験的検証, 回路実装学会誌, 13 (1), pp.37-43 (1998)
- 66) 中村, 村上, 井坂, 上野, 中村: FCA方式による半導体デバイスの熱粘弾性解析による反り変形挙動の予測, エレクトロニクス実装学会誌, 2 (4), pp.291 (1999)
- 67) 菅沼: 鉛フリー化技術で期待を集める導電性接着剤, はんだ代替導電性接着剤の現状と動向調査報告, エレクトロニクス実装学会マイクロ接続研究会 (2001-9)
- 68) 内ヶ崎: 機能性化学産業の持続的な発展に向けて, 第2章機能性化学企業のあるべき方向, 機能性化学 - 価値提案型産業への挑戦, 化学工業日報社, pp.158-179 (2002-9)

COF出力用異方導電フィルム アニソルム AC-4000

Anisotropic Conductive Film ANISOLM AC-4000

有福征宏* *Motohiro Arifuku* 中澤 孝* *Takashi Nakazawa*
 藤縄 貢* *Tohru Fujinawa* 小林宏治* *Kouji Kobayashi*

LCD(Liquid Crystal Display)を主とするFPD(Flat Panel Display)の駆動用ICはほとんどが異方導電フィルム(ACF : Anisotropic Conductive Film)によって実装されている。これまで、その実装方式はFPDの画面の大きさ和使用分野によってTCP(Tape Carrier Package)実装とCOG(Chip On Glass)実装が適宜用いられてきた。

しかし、近年のドライバICの多ピン・狭ピッチ化に対応するため、TCPに比べて狭ピッチ化に有利なCOF(Chip On Flex)実装が、多くのLCDメーカーで採用され始めている。

COFは基材であるポリイミドフィルム上に蒸着などによって直接回路を形成するため、TCP用異方導電フィルムではポリイミドに対する接着強度が不十分であり、COF実装への使用が困難である。そこで当社では、COFに対し良好な接着強度および接続抵抗を得るため、異方導電フィルム アニソルムの弾性率の最適化を行った。その結果、COFに対して800N/m以上の高い接着強度があり、各種信頼性試験後にも安定した接続抵抗が得られるCOF用異方導電フィルム アニソルム AC-4000を開発し、上市した。

Most of the driver ICs used for flat panel displays (FPDs), or mainly liquid crystal displays (LCDs), are packaged by anisotropic conductive film (ACF). Depending on the size of the panel and its usage, either tape carrier packaging (TCP) or chip on glass (COG) packaging has been used. As the current driver ICs have a finer pitch than before, many LCD manufacturers are beginning to use chip on flexes (COFs) instead of TCP.

However, the conventional ACF for TCP is not suitable for COFs. The circuits for COFs are directly evaporated on basement polyimide films, which will make insufficient the adhesive strength between ACFs and polyimide films.

Hitachi Chemical offers a solution to this problem by improving the adhesive strength and conductivity. We have developed a new ANISOLM named AC-4000 for COF systems, which has adhesive strength of over 800N/m and maintains stable conductivity during various reliability tests.

〔 1 〕 緒 言

異方導電フィルム(アニソルム)は熱硬化性樹脂を主体とした接着剤中に大きさが3~5 μ m程度の導電性粒子を分散させることで、導電性粒子による電極間の導通の確保、接着剤による電極間の接着および隣接電極の絶縁性の確保を可能にする機能性接着剤である¹⁾。

アニソルムを介して接続する電極を加熱・加圧することで、電極間距離が5 μ m以下になると導電性粒子が電極間に挟まれて導通が確保される。このため、隣接回路間が10 μ m以上の多電極を一括して接続できるので、ICやLCDなどの電極接続に広く用いられている²⁾。

当社ではTCP入力用(TCPとPWB(Printed Wiring Board)の接続)とTCP出力用(TCPとLCDの接続)、ならびにCOG用(駆動用ICとLCDの接続)のアニソルムを上市している³⁾⁻⁵⁾。

近年、LCDの駆動用ICの多ピン・狭ピッチ化が進んでいる。TCPのIC実装部にはデバイスホールが存在し、フライングリード構造をとらざるを得ないため、電極の高精細化は40 μ mピッチが限界と言われている⁶⁾。このため、IC実装部にデバ

イスホールが存在せず、さらなる狭ピッチ化が期待できるCOF実装が、多くのLCDメーカーで採用され始めている⁶⁾。

しかしながら、COFは基材であるポリイミドフィルム上に直接回路を形成するため、従来からあるTCP用のアニソルムではこのポリイミドに対する接着強度が不十分である。

本報では、アニソルムの弾性率を最適化することによって、この接着強度を改良して新たに開発したCOF用異方導電フィルムAC-4000の特性について述べる。

〔 2 〕 COFに対する接着強度向上検討

TCP接続およびCOF接続では、LCDモジュールの組み立ての際にプリント配線板をLCDの裏側に配置することになるため、高い接着強度が要求される(図1)。具体的には、接続直後に600N/m以上、経時変化後(高温高湿加速試験で85 - 85%RH 500時間後)に400N/m以上の接着強度が必要である。現在、TCP出力電極接続に広く用いられているアニソルム(AC-7206)をCOF出力電極接続に使用した際の高温高湿処理と接着強度の関係を図2に示す。AC-7206は、TCP出力電極接続に使用した場合、要求される接着強度を大きく上回る特

*当社 表示材料事業部門 ACF開発グループ

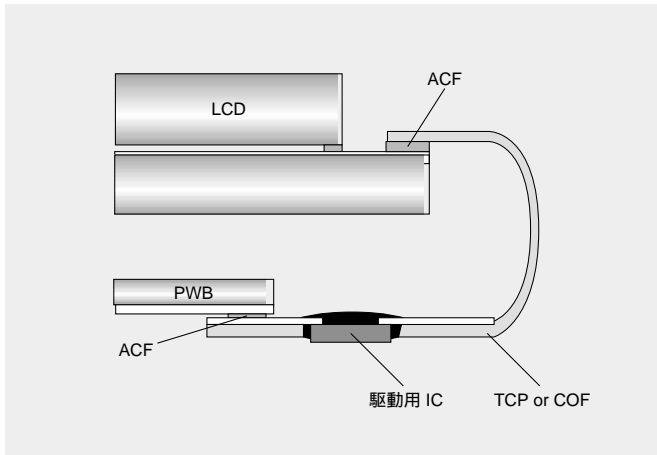


図1 LCDモジュールの実装形態 LCDモジュールを組み立てる際、COFを介してLCDパネルとアニソルムによって接続されたPWBはLCDの裏側に配置される。このためTCPもしくはCOFは折り曲げられる。

Fig. 1 Packing form of an LCD module using ACF

The PWB, which is connected to an LCD through TCP or COF with ANISOLM, is placed behind the LCD when the LCD module is assembled into a monitor or others. The TCP or COF is curved in the process.

表1 接着強度に影響を及ぼす因子 一般的に接着強度に影響を及ぼす因子として、以下の5項目が挙げられる。今回、接着強度を向上するために比較的容易にコントロールできる因子として残留応力に着目した。

Table 1 Factors influencing the bonding strength

Of these five factors we focused on decreasing the residual mechanical stress by easily changing the chemical composition structure of the adhesive.

項目	接着機構	接着強度に及ぼす影響
化学結合	被着体と接着剤界面に化学結合を形成することで接着する	大きく向上
電気的相互作用 (水素結合含む)	接着剤を構成する分子と被着体表面の電気的相互作用により接着する	大きく向上
アンカー効果	被着体表面の凹凸に接着剤が入り込み、力学的に接着する	向上
被着体表面の汚染	被接着剤の間に汚染物が存在することによる影響	大きく低下
残留応力	接着剤と被着体表面に発生する応力による影響	大きく低下

性が得られるのに対し、COF出力電極接続では要求される接着強度を満足しない。

接着強度に影響を及ぼす因子としては、一般的に表1に示す項目が知られている。⁷⁾この中から接着剤組成を変更することで比較的容易に変化させられる因子として残留応力に着目してCOF出力電極接続の接着強度の向上を試みた。

アニソルムによる接続では加熱・加圧工程が必須であるため、LCD、COFおよびアニソルムの熱膨張係数差に基づく残留応力がLCD/アニソルム界面とCOF/アニソルム界面に発生する。残留応力を低減するためにアニソルムの弾性率を低減し、応力緩和性を向上する検討を行った。なお、導電性粒子には4 μ mのNi/Auめっき樹脂粒子を用いた(図3)。アニソルムの弾性率が低くなると残留応力が緩和されるため接着強度が向上するが、500MPaを下回るとアニソルム自身の機械的強度が不足し、接着強度が低下すると考えられる。アニソルムの弾性率が影響を及ぼす特性としては、接着強度のほかに

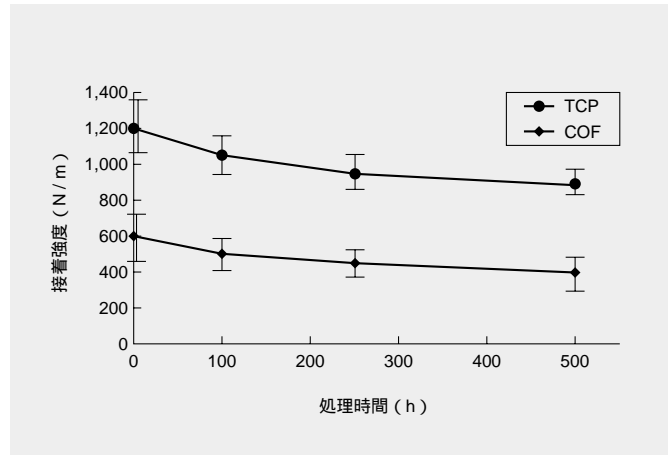


図2 TCP出力用アニソルムAC-7206の高温高湿85 /85%RH処理時間接着強度 AC-7206はTCPに対して800N/m以上の高い接着強度が得られる。しかし、COFに対する接着強度は600N/mを下回る場合がある。

Fig. 2 Bonding strength change of the current TCP-use ANISOLM AC-7206 with time under 85 /85%RH

AC-7206 shows a good bonding strength of more than 800N/m with TCP; however, it is less than 600 N/m with COF.

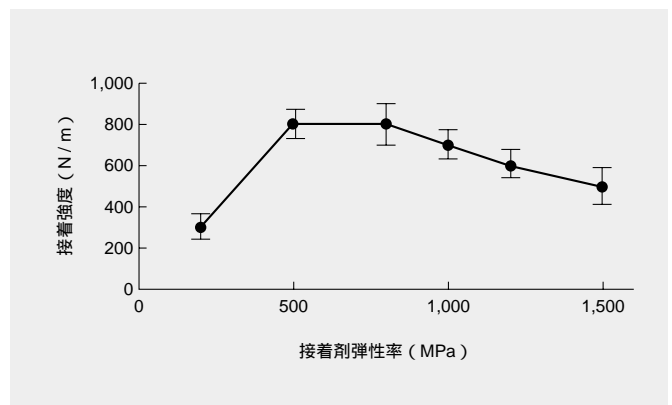


図3 接着強度の接着剤弾性率依存性 接着剤弾性率が500MPa以下では、接着剤の強度不足のため接着強度が低くなる。接着剤弾性率が800MPa以上では、弾性率が大きくなるほど、徐々に接着強度が低下する。

Fig. 3 Elastic modulus dependence of the bonding strength of ACF

The bonding strength increases with decreasing elastic modulus until 500MPa by relieving residual stress. Below 500MPa, however, the adhesive itself becomes too weak to take advantage of the effect.

接続抵抗がある。ここで、弾性率1,000~500MPaの接着剤に関して高温高湿試験処理(85 -85%RH)におけるCOF出力電極接続の接続抵抗および、温度サイクル試験(-40~100)における接続抵抗を測定し、アニソルムの弾性率の最適化を行った(図4、5)。

以上の検討から、接着剤の弾性率を700~900MPaの範囲に設定すると、COF接続での高い接着強度および低接続抵抗を確保できることがわかった。さらに、アニソルム中の樹脂組成の官能基種や導電粒子の最適化を図り、COF出力用異方導電フィルムAC-4000を開発した。

〔3〕 接続信頼性

3.1 温度サイクル試験および高温高湿試験での接続信頼性

図6にはAC-4000を用いて、50 μ mピッチのCu電極の上にSnめっきしたCOF電極とガラス全面にITO透明電極を形成した全面ITO電極を、接続条件 170 /15s/3MPa, 180

/15s/3MPaおよび 190 /15s/3MPaで接続した接続体の、高温高湿試験および温度サイクル試験での接続信頼性を接続抵抗の変化によって示す。AC-4000は ~ の接続条件において、高温高湿試験1,000時間および温度サイクル試験1,000サイクル試験後に5 Ω以下の低接続抵抗を維持している。

3.2 高温高湿試験での接着強度変化

図7には前項と同条件で作製した接続体の、高温高湿信頼性試験での接着強度の変化を示す。AC-4000は、初期には800N/m以上で、500時間後も500N/m以上の高い接着強度を維持している。

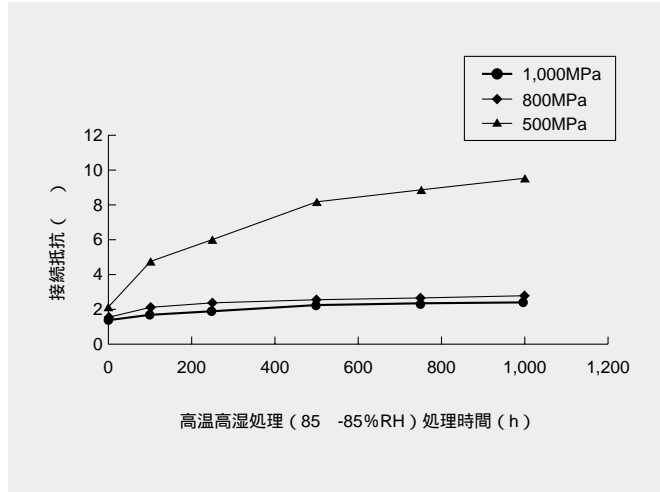


図4 高温高湿処理後接続抵抗の接着剤弾性率依存性 500MPaの弾性率を示す接着剤は、高温高湿処理前後で抵抗値が上昇する。

Fig. 4 Elastic modulus dependence of the contact resistance change with time under 85 /85%RH

The contact resistance with the ACF having 500MPa elastic modulus significantly increases with time ; whereas, those for 800MPa and 1000MPa increase insignificantly.

3.3 絶縁抵抗

図8には、50μmピッチの電極を櫛型に形成したCOFと表面にITO電極を有するガラス基板をAC-4000を用いて所定条件で接続した接続体の隣接する電極間の絶縁抵抗の高温高湿信頼性試験結果を示す。絶縁抵抗は接続体を所定時間処理後に高温・高湿槽より取り出し、隣接する電極間に電圧50Vを印加して30秒後に測定した。信頼性試験の進行につれて絶縁抵抗は低下するが、1,000時間後も10⁹ Ω以上の高い絶縁抵抗を示している。

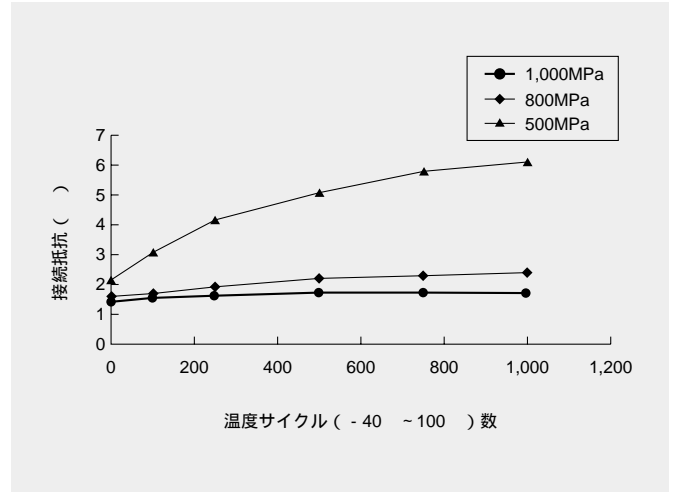


図5 温度サイクル試験処理後接続抵抗の接着剤弾性率依存性 500MPaの弾性率を示す接着剤は、温度サイクル試験処理前後で抵抗値が上昇する。

Fig. 5 Elastic modulus dependence of the contact resistance change with heat cycle (- 40 -100) numbers

The same tendency as in Fig.4 is shown concerning the influence of the elastic modulus levels.

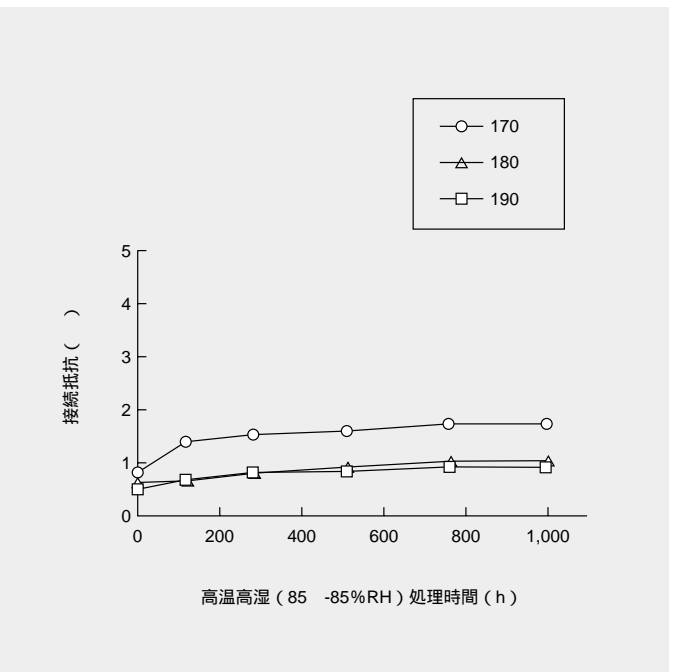
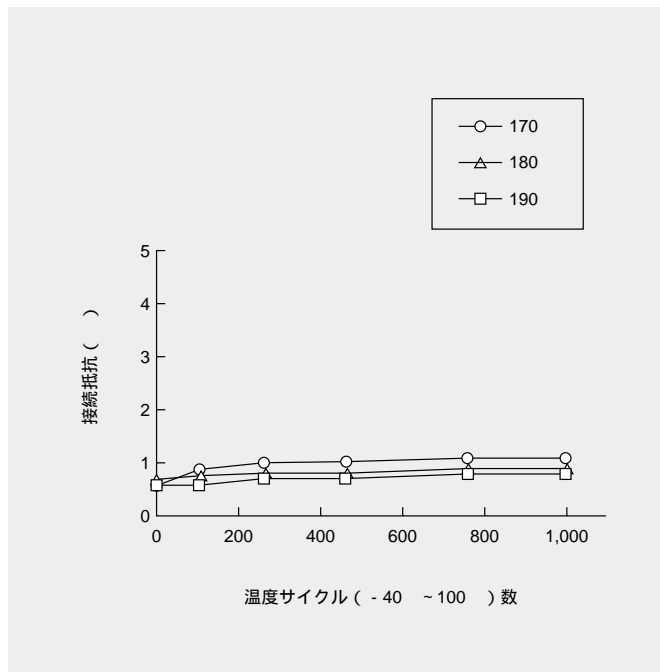


図6 AC-4000の接続信頼性（接続抵抗） AC-4000はいずれの接続条件でも、良好な接続抵抗における接続信頼性を示す。

Fig. 6 Reliability of the conection with AC-4000 (contact resistance)

Heat-press conditions (3MPa pressure for 15s) were constant except for temperatures (170 -190). Each of the temperature conditions tested demonstrated excellent connection reliability of contact resistance both in the heat cyclr test (left) and in the high temperature/humidity test (right).

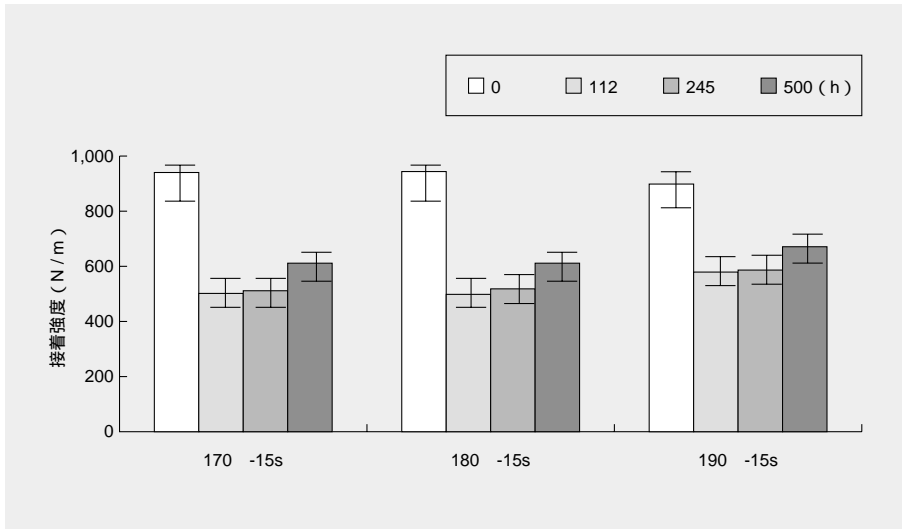


図7 AC-4000の接続信頼性（接着強度） AC-4000は高温高湿試験（85%RH, 500h）後も500N/m以上の高い接着力を示す。

Fig. 7 Reliability of the connection with AC-4000 (bonding strength)

(The heat-press conditions are the same as in Fig.6) The connections prepared at each temperature demonstrated excellent connection reliability of bonding strength (over 500N/m) ever after 500h of the high temperature / humidity (85%RH) test.

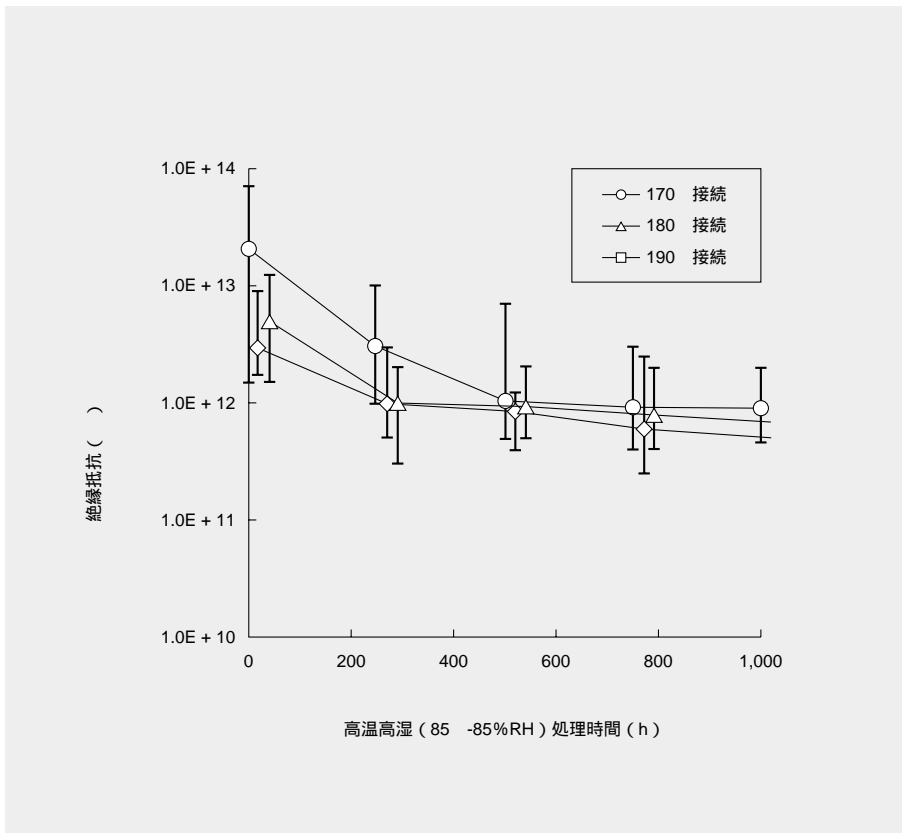


図8 AC-4000の絶縁信頼性 AC-4000は信頼性試験の1,000h後も十分に高い面内絶縁抵抗を維持している。

Fig. 8 Reliability of the in-plane insulation of AC-4000

The heat-press conditions are the same as in Figs.6 and 7. AC-4000 showed satisfactory insulation resistance in the planer direction even after 1000h of the high temperature/humidity test(85%RH).

〔4〕 結 言

COFに対して800N/mの接着強度が得られるCOF用アニソルムAC-4000の特性について報告した。現在、AC-4000シリーズはノートパソコンや携帯電話用途向けLCDモジュールに採用されており、さらに、45~50μmピッチという狭ピッチ接続にも採用され始めている。また、本報にて開発した接着剤に導電粒子としてNi粒子を分散したアニソルムは、COFとPWBの接続⁴⁾(入力側)用として実用化されている。今後は、接続温度の低温化、およびさらなる狭ピッチ対応を目指し、開発を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 山口, 外: 異方導電フィルム, 日立化成テクニカルレポート, No.6 (1987-7)
- 2) I.Watanabe et al.: Anisotropic Conductive Films For Flat Panel Displays, 369, vol2, IDW '96 (1996)
- 3) 塚越, 外: 高精細回路接続用アニソルムAC-7144の開発, 日立化成テクニカルレポート, No.16 (1991-1)
- 4) 塩沢, 外: 金属電極用異方導電フィルム, アニソルムAC-2052, 日立化成テクニカルレポート, No.23 (1994-7)
- 5) 渡辺, 外: 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 (1996-1)
- 6) 技術情報協会刊: COF実装の高密度化における材料・工法の問題点とその対策, 83 (2003)
- 7) 日本接着学会編: 接着ハンドブック (第3版), 60

光学機能シート用粘着フィルム

Pressure Sensitive Adhesive Film for Optical Function Sheets

嶋根道弘* *Michihiro Shimane* 菊池 隆* *Takashi Kikuchi*
 佐久間和則* *Kazunori Sakuma* 荻原英一** *Eiichi Ogiwara*

LCDには、その構成部材として多くの光学機能シートが使用されており、また製造工程中ではキズ防止や保持搬送用を目的に、多くの粘着フィルムを使用している。近年の光学機能シートの薄型化と高機能化に対応するため、光学機能シート用粘着フィルムには、易はく離性、耐反り性、耐浮き性、無欠陥が求められている。これらの特性を達成するための構成材料として、線熱膨張係数が小さいポリプロピレンフィルムと、耐熱性が良いアクリル粘着剤の開発を行った。本報告は、これらの素材の開発経過と、光学機能シート用粘着フィルム開発品の代表的な特性をまとめたものである。

Various optical function sheets are used as the parts in liquid crystal displays (LCDs), and pressure sensitive adhesive (PSA) films have been applied to the function sheets for surface protection. They have also been used as carriers. The PSA films are required high quality, or the peeling easiness, no curvature, no partial removal, and no defect because the films should cope with the recent technical trends of optical function sheets. For these purposes, we have developed a new polypropylene film with a lower coefficient of linear thermal expansion and a new acrylic adhesive with excellent heat resistance to be used as constituent materials. This report describes that the material development and the typical characteristics of the newly developed PSA film for optical function sheets.

〔1〕 緒 言

ディスプレイは平面化、薄型化の市場要求から、従来から使用されているブラウン管（Cathode Ray Tube）に代わり、いわゆるフラットパネルディスプレイ（Flat Panel Display：以下、FPDと略す）が主流となって爆発的に市場を拡大している。FPDとしては液晶（Liquid Crystal Display：以下、LCDと略す）やプロジェクション（Projection）をはじめとして、プラズマディスプレイ（Plasma Display Panel）、有機EL（Electroluminescence）、FED（Field Emission Display）など

がある。FPDの市場は、2010年には2000年の3倍以上に拡大し、約10兆円規模になると予想されている¹⁾。その中でLCDは、薄型、軽量、低消費電力、高精細などの特長を持っていることから、パソコンや携帯電話、ナビゲーションシステム、テレビ、モニターなど広い分野への採用が進んでおり、市場が年率20%近くで成長している²⁾。

LCDは図1に示すように、偏光板や位相差板、プリズムシート、光拡散シートなど多くの光学機能シートから成っている。これらシートの製造には、工程中や出荷時における汚れ、キズ防止のための表面保護や、打ち抜き工程における保持搬

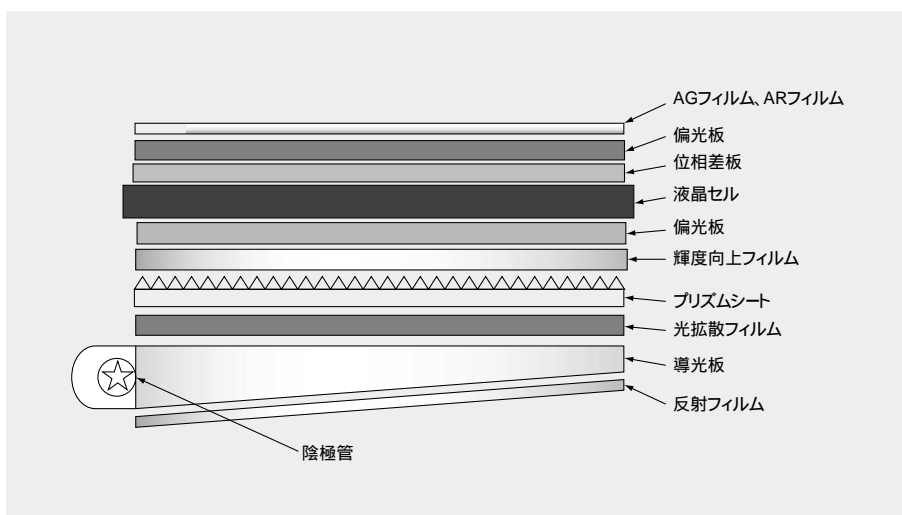


図1 LCDの概略図 多くの光学機能シートを使用している。

Fig. 1 Conceptual formation of LCD

LCD includes various kinds of optical function sheets.

*当社 複合材料事業部門 複合材開発グループ **当社 複合材料事業部門 複合材営業部

送などに粘着フィルムを使用するが多い。

従来の粘着フィルムに要求される基本特性は、容易に張り付き、工程中で浮かないことと、用済み後は容易にはく離できること（粘着力が経時的に上昇しないこと）である。

しかし、光学機能シートの薄型化が進むにつれて、従来の粘着フィルムではく離するときに被着体の光学機能シートが変形する、製造工程内で光学機能シートが反るなどの問題が増加してきた。また、光学機能シートの品質向上に伴い、粘着フィルムのフィッシュアイ（以下、FEと略す）による被着体表面の変形が問題視されるようになった。そこで当社は、光学機能シートの表面保護に適した基材フィルムと粘着剤を設計し、これらを組み合わせることにより新規な光学機能シート用粘着フィルムを開発し、上市してきた。

〔2〕プリズムシート用ヒタレックスL-7300シリーズ

プリズムシートは図2に示すように、表面に表面粗さが数十μmの凹凸があることから、通常の平滑な被着体と比較すると粘着剤との接触面積が非常に小さく、粘着フィルムを張り付けにくい被着体の典型である。一方、プリズムシートは厚さ150μm程度の薄いシートであり、粘着フィルムの粘着力を単純に高くして表面の凹凸に張り付けると、粘着フィルム使用後はく離時にプリズムシートが折れたり変形する問題が発生する恐れがある。つまり、粘着フィルムはプリズムシ

ートの凹凸表面に微粘着な状態で張り付き、かつ経時的に安定した状態である必要がある。

さらに、プリズムシートは使用条件により50 程度の加熱処理や保管・輸送時の温度変化を受ける。そのため、プリズムシートと粘着フィルムの熱膨張差により、粘着フィルムのプリズムシートからの浮き、はがれやプリズムシートの反りが発生する。つまり、粘着フィルムは加熱による熱膨張が小さく、熱膨張による変形（極低速の変形）ではく離しない粘着力であることが必要である。

ヒタレックス 粘着フィルムL-7300では、基材フィルムとして線熱膨張係数の小さいポリプロピレン（PP）フィルムを開発し（表1）、プリズムシートとの熱膨張差を小さくすることで、ひずみによる浮き、はがれやシートの反りが発生しにくい粘着フィルムを実現した。ポリプロピレンフィルムは、一般的に量産性が高く安価なフィルムであるが、外観欠陥であるFEが多いという問題を持っている。そこで材料樹脂設計や製膜技術の蓄積から、ポリプロピレン樹脂製膜装置の高精度化技術の確立を図り、プリズムシートといった光学機能シートに十分対応できる、FEの発生量を大幅に低減したフィルムを実現した。

粘着剤には、プリズムシート表面の凹凸に追従するよう適度な柔軟性を持たせた。また極低速域ではく離力を大きくする（図3）ことで、プリズムシートと粘着フィルムの熱膨

ヒタレックスは当社表面保護用粘着フィルムの商品名。

表1 基材フィルムの線熱膨張係数 従来品と比較して線熱膨張係数を小さくした。

Table 1 Coefficient of linear thermal expansion of base films

L-7330 has a smaller coefficient of linear expansion especially in the machine direction.

項目	単位	PP (文献値) ^{*)}	L-7330	従来品
線熱膨張係数	1/	$5 \sim 10 \times 10^{-5}$	MD : 4.49×10^{-5} TD : 7.84×10^{-5}	MD : 9.94×10^{-5} TD : 9.42×10^{-5}

MD:machine direction TD:Transverse direction

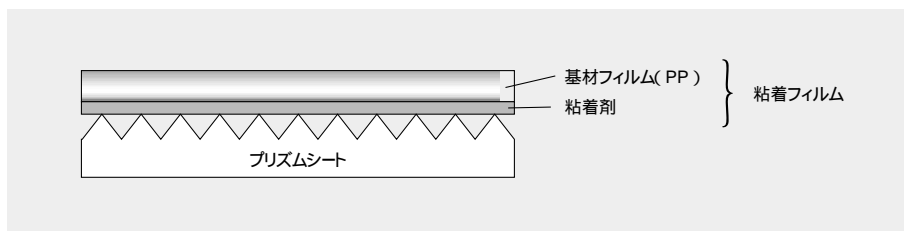


図2 プリズムシートの形状 粘着フィルムの接触面積は小さい。

Fig. 2 Conceptual structure of prism sheet
PSA film and prism sheets have very small, effective contact areas.

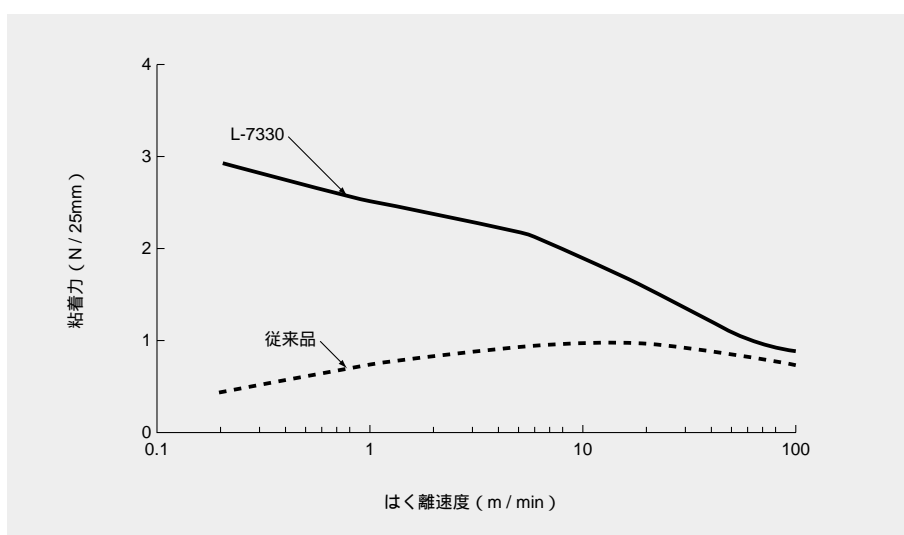


図3 粘着力のはく離速度依存性 従来品と比較し、特に低速での粘着力を高くした。

Fig. 3 Peeling speed dependence of adhesion strength

L-7330 has much higher adhesion strength than the conventional PSA film especially in the lower peeling speed range.

張差で発生するひずみにより生じる粘着フィルムの浮き、はがれを防止している。さらに、プリズムシートの表面に粘着剤成分が残留しないこと、光学シートに必要な切断、打ち抜き加工性を満たすことなども考慮してL-7300の粘着剤を開発した。

L-7300は、表2に示すようにプリズムシートのような表面凹凸の大きい被着体にも良好に張り付き、従来のプラスチック板表面保護フィルムで問題になっていた浮き対策と低はく離力を両立することができた。

〔3〕 ヒタレックスDP-1000シリーズ

光学機能シートには前述のプリズムシートの場合と異なり、光拡散シートのように表面粗さが数 μm 程度のものや、50 $^{\circ}\text{C}$ を超える加熱処理が行われるものがある。このような光学機能シートに対しても、粘着力の経時的な上昇が小さくて、はく離が容易であり、かつ浮きのない粘着フィルムが求められる。

これらの要求にこたえるため、一般的に耐熱性が優れているアクリル系粘着剤を主体に開発を進めた^{3)~5)}。従来のアクリル系粘着剤は、加熱すると粘着剤が柔軟化するため、高温において粘着力が大きく低下し、浮きやはがれが生じやすい。

図4に従来品の動的粘弾性データを示すが、せん断弾性率 G' は50 ~ 100 の範囲でも依然として低下傾向にあり、安定していない。これは、アクリル樹脂中の官能基の分散が不均一であるため、架橋が局在化し不均質となった結果、ゴム状領域の弾性率が大きく変化したものと考えられる。そこで、アクリル樹脂の架橋を均一に分散させ、より均一なゴム弾性体とすることで、50 ~ 100 の範囲で安定したせん断弾性率 G' を実現したヒタレックスDP-1000シリーズを開発した(図4)。

DP-1000の粘着力の経時変化を図5に示すが、室温はもとより80 $^{\circ}\text{C}$ 放置でも粘着力の上昇が約1.5倍と小さいことから、安定したはく離特性を期待できる。

〔4〕 ヒタレックスL-8000シリーズ

光学機能シートの種類、用途によっては、粘着フィルムを張り付けたまま光学機能シートを検査する。この場合、粘着フィルムには従来の保護機能のほかに、高い透明性や光透過性がさらに要求される。

そこで、DP-1000で開発した耐熱性に優れた粘着剤と、透明性、耐熱性に優れ外観欠陥の少ないポリエステル(PET)フィルムを組み合わせることで、ヒタレックスL-8000シリーズを開発した(図6)。

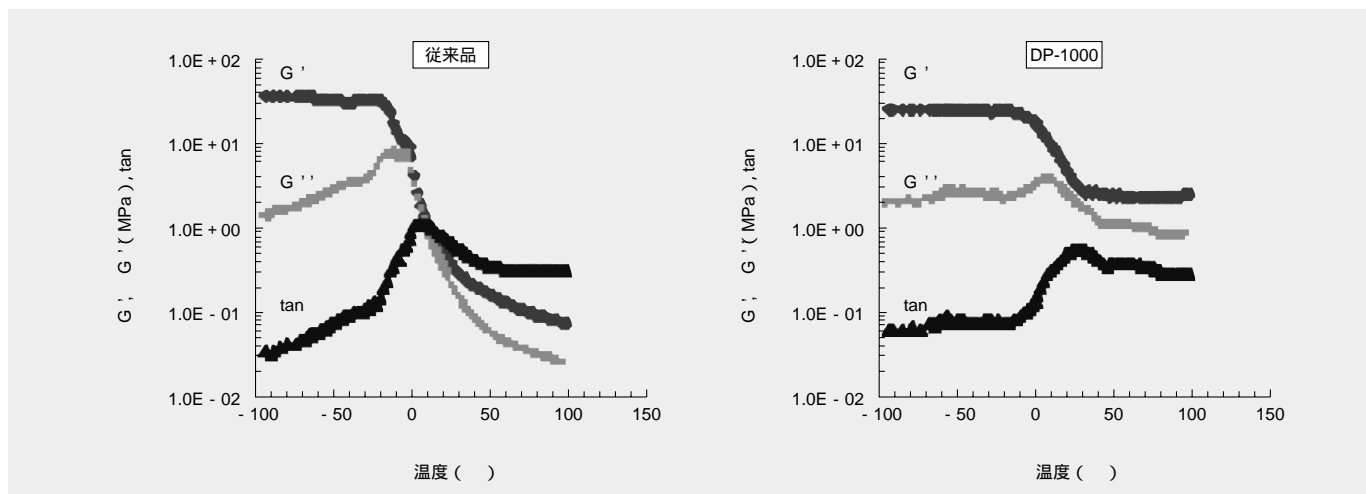


図4 粘着剤の動的粘弾性 DP-1000は、高温の粘弾性が一定になる。

Fig. 4 Dynamic viscoelasticity of PSAs

Viscoelasticity G' in the 50-100 $^{\circ}\text{C}$ range is stable for the new PSA with DP-1000 but is unstable and lower for the conventional PSA.

表2 粘着力の経時変化 L-7300は、経時で浮かない。

Table 2 Change in adhesion strength with the time elapsed after assembly

L-7330 will not float after all conditions were tested.

項目		単位	L-7330	従来品
プリズムシート粘着力	23 1d	N / 25mm	0.07	0.09
	23 15d		0.08	0.08
	50 15d		0.09	0.10 U2、S2
ヒートサイクル試験 - 20 1h 50 1h 10サイクル			0.06	0.06 U3、S1

注) 浮き: U1~U5 数字が大きいほど、程度悪化

浮き跡: S1~S2 数字が大きいほど、程度悪化

表3 透明性 L-8000は、アクリル板に相当する良好な透明性を持つ。

Table 3 Transparency of L-8000

L-8000 has good transparency comparable with that of the acrylic polymer plate.

項目		L-8000	L-7300 DP-1000	アクリル板
構成	基材フィルム	PET 25~38 μ m	PP 40 μ m	厚み 1.5mm
	粘着剤	1~10 μ m	1~10 μ m	
可視光線透過率 (%)		92	90	93
ヘイズ (%)		3	33	1

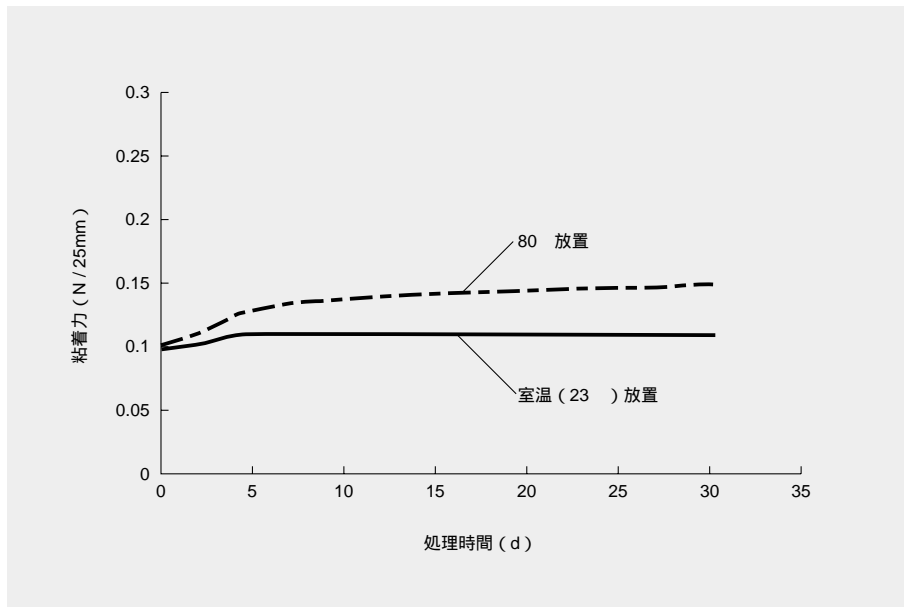


図5 粘着力の経時変化 (DP-1000) 80 で30日間放置後でも上昇率は約50%である。

Fig. 3 Change in adhesion strength for DP-1000 with the time elapsed after assembly

The increase is not more than 50% even after 30 days at 80 .

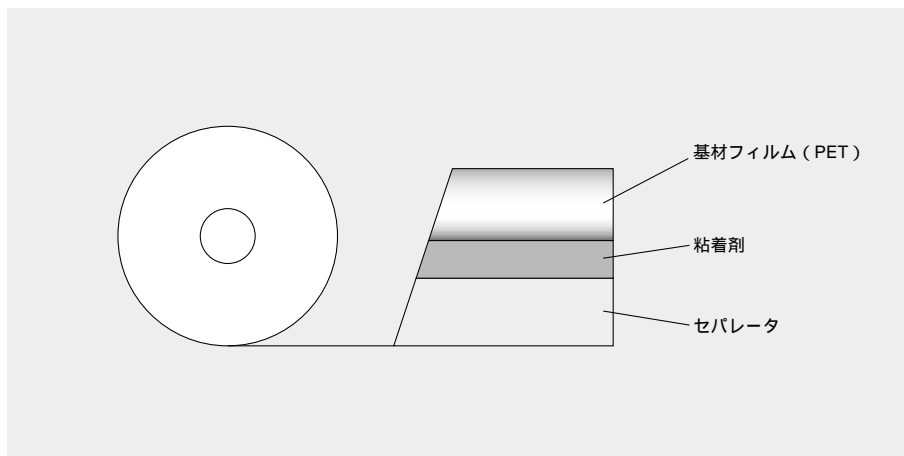


図6 L-8000の構成 粘着剤表面を平滑にするためセパレータを使用している。

Fig. 6 Structure of L-8000

A separator film is adopted to make adhesive face smooth.

L-8000は、表3に示すような高透明性を実現したため、粘着フィルムを張ったままでの外観検査が容易である。またDP-1000と同様に、粘着力の経時変化がほとんどない粘着フィルムである。

〔5〕 結 言

光学機能シートの表面保護と保持搬送に使われる粘着フィルムのために、低線熱膨張係数で低FEのポリプロピレンフィルムと、高耐熱性のアクリル粘着剤の開発を行い、これらを組み合わせて顧客ニーズに対応した特長ある新製品を上市した。今後とも光学機能シートの高性能化に適応した技術開発を進め、顧客ニーズに対応した製品を開発したい。

参考文献

- 1) 経済産業省産業技術環境局技術調査室：技術調査レポート（技術動向編）第1号（2002）
- 2) 松野：日本メーカーの将来、フラットパネルディスプレイ2002（実務編）、日経BP社、80-87（2002）
- 3) 日本接着学会：粘着の科学、接着ハンドブック、日刊工業新聞社、221-278（1996）
- 4) 中前、外：粘着テープ・粘着シートの主材料、接着・粘着の化学と応用、大日本図書、18-20、110-132（1998）
- 5) Donatas Satas：アクリル系粘着剤、粘着技術ハンドブック、日刊工業新聞社、435-501（1997）

COF用熱硬化型ソルダレジスト SN-9000

Thermosetting Solder Mask SN-9000 for COF

平田知広* Tomohiro Hirata 安 克彦* Katsuhiko Yasu
小野瀬勝博* Katsuhiko Onose 金子 進* Susumu Kaneko

LCD (Liquid Crystal Display) の高精細化に伴い、LCDドライバーIC用のパッケージは、TCP (Tape Carrier Package) からファインピッチなフレキシブル回路に有利なCOF (Chip on Film) へ移行しつつある。このCOFに使用する、回路保護用の熱硬化型ポリイミド系ソルダレジストSN-9000を開発した。これは、印刷性、低温硬化性、耐折性、アンダーフィル材との密着性および絶縁信頼性に優れており、ノートパソコンやデスクトップパソコンのモニター用、または携帯電話のディスプレイ用COFのソルダレジストとして最適な材料である。SN-9000は、その柔軟性や信頼性などの特長を生かして、さらに高密度実装に適した用途を見いだしていけるものと期待している。

The strong demand for super-fine liquid crystal display (LCD) drives LCD driver integrated circuit (IC) package into replacement tape carrier package (TCP) with chip on film package (COF), which has several advantages for finer pitch flexible circuit. New thermosetting polyimide based solder mask SN-9000 was developed, which can be applied to the overcoating material of COF. SN-9000 has excellent printability, curability at low temperature, bending resistance, adhesion to the underfill material and reliability of insulation. These characteristics are useful as a solder mask material for COF of note-size personal computer (PC), monitors of desk-top PC and cellular phone. SN-9000 can be used in various new applications because of its excellent flexibility and reliability.

〔1〕 緒 言

パソコン、携帯電話、液晶テレビなどの高画質が要求されるLCDでは配線の微細化が進行中であり、これを駆動させるドライバーIC用パッケージのTCPにもファインピッチ化が求められている^{1),2)}。図1に示すように、TCPは3層タイプ(銅箔(はく)厚み18 μm)で、インナーリードが変形を起こしやすいフライングリードとなっているため、配線ピッチは40 μm が限界といわれている。これに対してCOFは2層タイプであり、銅箔厚みが8 μm ~12 μm と薄く、インナーリードがポリイミドテープに密着しているため、それ以上のファインピッチ化が可能である³⁾。

40 μm ピッチ以下の微細配線で折り曲げ実装が可能なCOFのソルダレジストには、微細な配線の絶縁性および折り曲げに対する補強性に優れ、硬化後の反りが小さいことに加え、ドライバーICの信頼性保持のために、アンダーフィル材との密着性に優れることが求められる。さらに、従来のソルダレジスト形成後に銅配線をすずめっきする方法には、ソルダレジストの端部からめっき成分が浸透し、銅配線を腐食したりソルダレジストが剥(はく)離するという問題がある。そこで、先に銅配線をすずめっきしてからソルダレジストを形成する方法(先すずめっき法)が検討されている。しかしこの方法には、ソルダレジスト硬化時の熱ですずが銅配線層へ拡散し、すずめっき厚みが大幅に減少するという問題があるため、ソルダレジストの低温硬化(120以下)が望まれている。

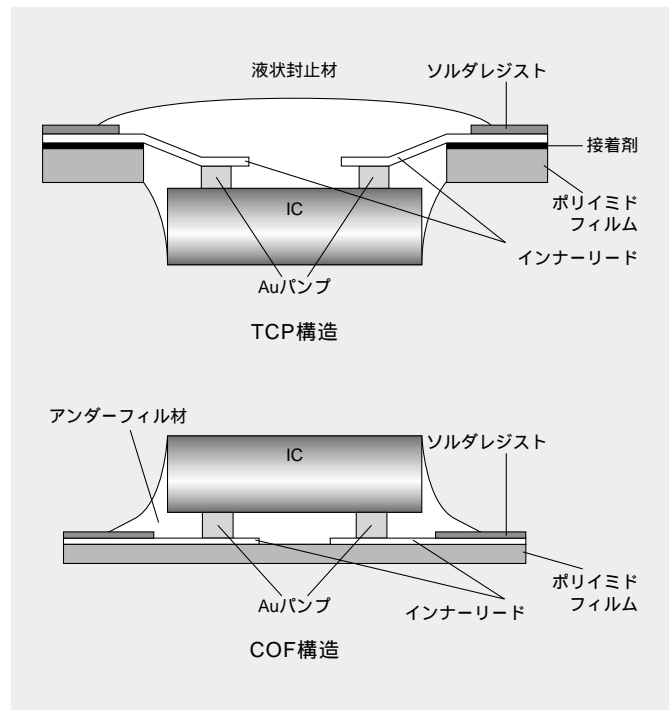


図1 TCPとCOFの構造比較 COFのインナーリードはポリイミドフィルム上に密着した構造をとる。

Fig. 1 Comparison of TCP and COF structure

COF structure enables finer pitch patterns because of its inner leads are formed on polyimide film and are stiffer.

*当社 化学製品事業部門

〔 2 〕 SN-9000シリーズの開発

2.1 ポリマ設計

COF用熱硬化型ソルダレジストのベースポリマには、絶縁信頼性に優れたポリイミド樹脂を選定し、この樹脂への低反り性および高耐折性の付与を検討した。

反りは式(1)で表され、反りの低減にはソルダレジストの弾性率、熱膨張係数を小さくするとともに、硬化温度を低くすることが有効である⁴⁾。熱膨張係数を小さくすることは樹脂の構造を剛直にすることであり、折り曲げ性が低下してしまう。そこで、弾性率を小さくするとともに、硬化温度を低くすることとした。

$$\text{反り} = K \cdot dP \cdot E \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T \dots\dots\dots(1)$$

K: 係数, dP: 硬化時の収縮率(樹脂によりほぼ一定),

E: 室温における弾性率, α_1 : ソルダレジストの熱膨張係数,

α_2 : 基材の熱膨張係数, T: 硬化温度と室温の差

弾性率を低くするためには、ポリイミド樹脂の主鎖にソフトセグメントを導入することが有効である。このソフトセグメントには柔軟性および耐湿性に優れているシロキサン構造が一般的によく検討されている。しかしながら、シロキサン変性ポリイミド樹脂を検討した結果、硬化膜がアンダーフィル材との密着性に劣ることがわかった。そこで、アンダーフ

ィル材の主成分であるエポキシ樹脂に近い溶解パラメータ⁵⁾を示す、**図2**のようなソフトセグメントを設計した。この新規ソフトセグメントを導入した変性ポリイミド樹脂は、予想どおり、高い密着性を示した(**図3**)。また、この新規変性ポリイミド樹脂は、より低弾性率であり、COF用ソルダレジストに必要な低反り性を達成していることがわかった(**図4**)。

2.2 120 硬化の検討

次に先ずめつき法への対応に必要な、ソルダレジストの低温硬化性(120 以下)について検討した。前述のように、低温硬化は低反り性にも有効である。**図5**に示すように反応性の高い多官能の硬化剤を上記変性ポリイミド樹脂に適用することで、硬化性が向上し120 硬化を達成した。すずめつきしたCOF基材に、120 硬化型ソルダレジストおよび従来の150 硬化型ソルダレジストを塗布して、それぞれ120 および150 で硬化した結果、**図6**に示すように前者のほうがめつき厚みの減少が小さいことを確認できた。

2.3 印刷精度の向上

スクリーン印刷の精度を保つためには、COF基材の配線パターン上に印刷されたソルダレジストは、硬化時にその配線パターン間に流れ出す長さが短い(量が少ない)ことが望ましい。ソルダレジストの流れ出しは、添加するフィラの配合

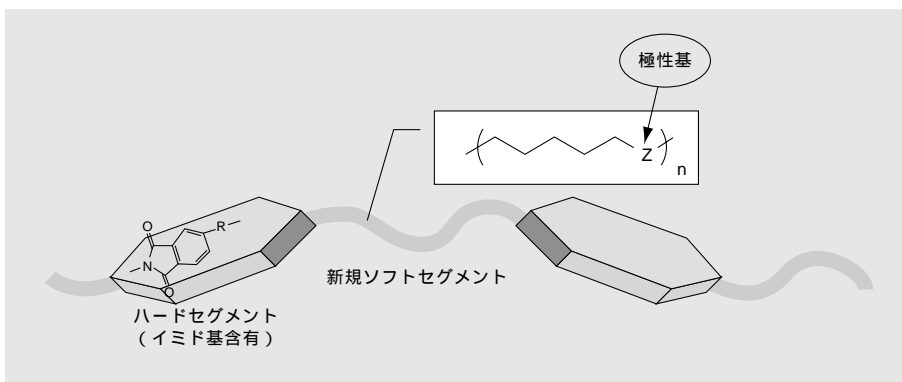


図2 変性ポリイミド樹脂の構造 新規ソフトセグメントは極性基を含有する。

Fig.2 Structure of the modified polyimide resin The new soft segment includes some polar functional group.

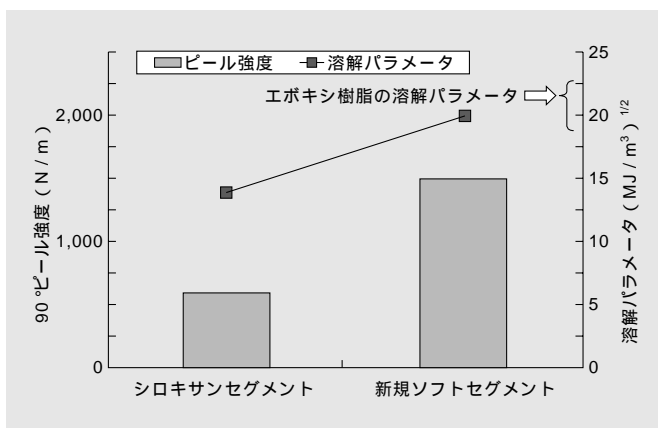


図3 溶解パラメータとアンダーフィル材との密着性 新規ソフトセグメントはエポキシ樹脂に近似した溶解パラメータを有しており、このソフトセグメントを導入した変性ポリイミド樹脂の硬化膜はアンダーフィル材と高いピール強度を示す。

Fig.3 Solubility parameters and adhesion to the underfill material The solubility parameter of the new soft segment is similar to that of epoxy resins. The cured film of the modified polyimide resin including the new soft segment shows a higher peeling strength from the underfill materials.

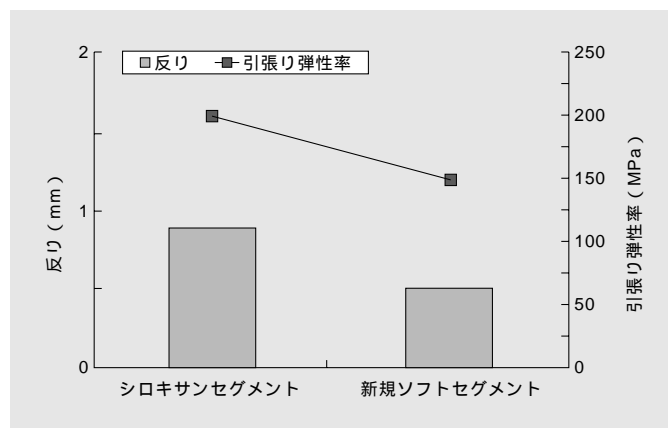


図4 ソフトセグメントの反りと引張り弾性率 新規ソフトセグメントを導入した変性ポリイミド樹脂は、より低弾性率であり反りが小さい。

Fig.4 Effects of soft segments on warpage and tensile elasticity

The modified polyimide resin including the new soft segment has a lower tensile elasticity and resulting less warpage .

量を増やすことによって低減できるが、そのかわりに折り曲げ性は低下する。そこで少ない配合量でも流れ出しを抑制可能なフィラ粒径とその分布、さらにはフィラの表面処理剤の検討を行った。その結果、図7に示すように、流れ出しの抑制と耐折性を両立できるフィラ配合量の範囲を決定することができた。図8には、一般的なフィラと特殊なフィラをそれぞれ配合した場合の、流れ出し部分のSEM写真を示す。

〔3〕 SN-9000の特性

3.1 SN-9000の一般特性

SN-9000の一般特性を従来品と比較して表1に示す。SN-9000は印刷時の流れ出し長さが小さく、120の低温硬化が可能かつアンダーフィル材との密着性が高い。また引張り破断伸びが大きいいため、図9に示すようにCOF基材の折り曲

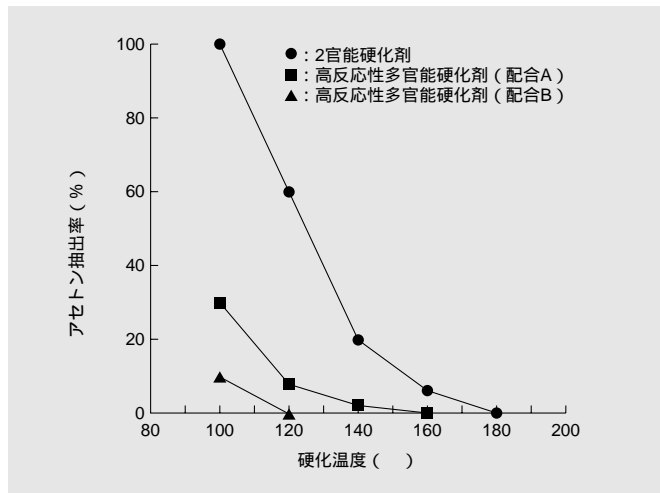


図5 硬化温度と硬化性 硬化膜のアセトン抽出率により未硬化度を評価した。高反応性硬化剤と高揮発性溶剤を併用した新規変性ポリイミド樹脂は硬化温度120でも硬化性に優れる。

Fig.5 Curing temperature and curability

The amount of unreacted polymer was evaluated in terms of the amount extracted with acetone. The new modified polyimide resin combined with highly reactive multifunctional curing agent (B) demonstrates excellent curability even at 120 .

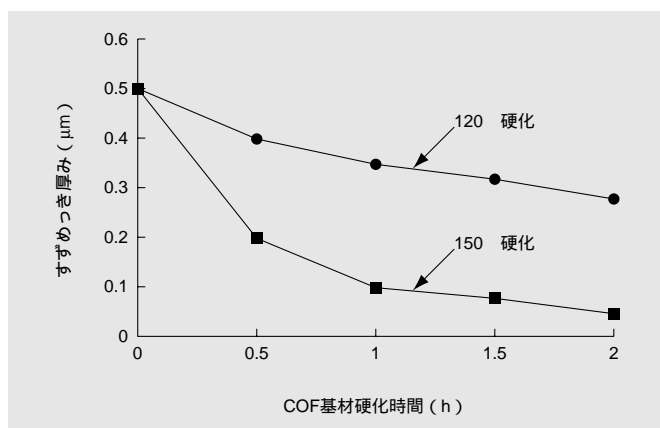


図6 硬化条件とすずめっき厚みの関係 120 硬化した新ソルダレジストは、150 硬化した従来のソルダレジストに比較して、めっき厚みの変化が小さい。

Fig. 6 Relationship between curing conditions and the decrease in plated tin thickness

Decrease in the thickness is less for the new solder mask cured at 120 than for the conventional solder mask cured at 150 .

げに対する補強性に優れている。以上のように、SN-9000はLCDの周囲に沿ってCOFを折り曲げて実装することを可能とし、LCDの狭額縁化に対応したソルダレジストである。

3.2 SN-9000の絶縁信頼性

近年、COFのファインピッチ化が進んでいるが、開発品SN-9000の絶縁信頼性を評価した結果を図10に示す。評価は、COF基材上に形成した40μmピッチの櫛型パターン電極（ライン/スペース = 20μm/20μm）上に、SN-9000を印刷し硬化した試料に、85 /85%RHの雰囲気下で電極間に直流電圧60Vを印加して行った。図10よりSN-9000は、試験時間1,000hにおいても10⁹前後の高い絶縁抵抗を維持しており、優れた絶縁信頼性を持つことが確認できた。

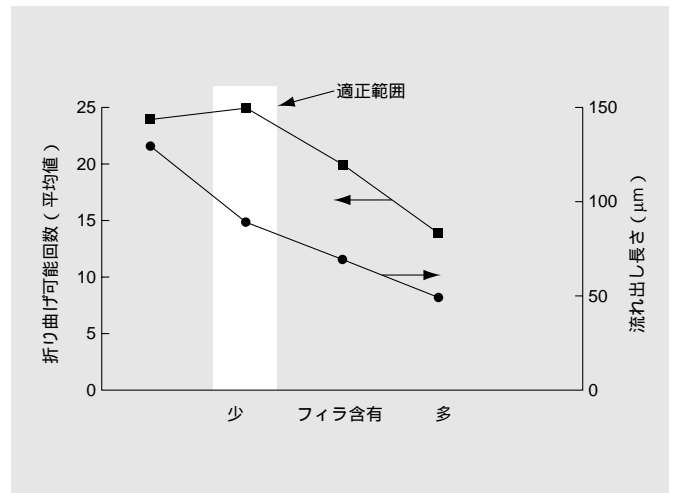


図7 耐折性および流れ出し長さと樹脂中のフィラ量 耐折性と流れ出し抑制の両立するフィラの量を決定した。

Fig. 7 Effect of filler content on bending resistance and bleeding length

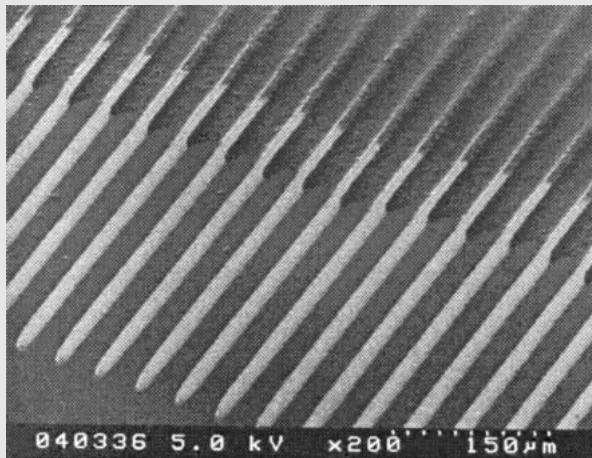
The optimum range of filler content was determined to satisfy both requirements, that is. better bending resistance and less bleeding .

表1 SN-9000の一般特性 SN-9000は優れた印刷性と硬化膜特性を有する。

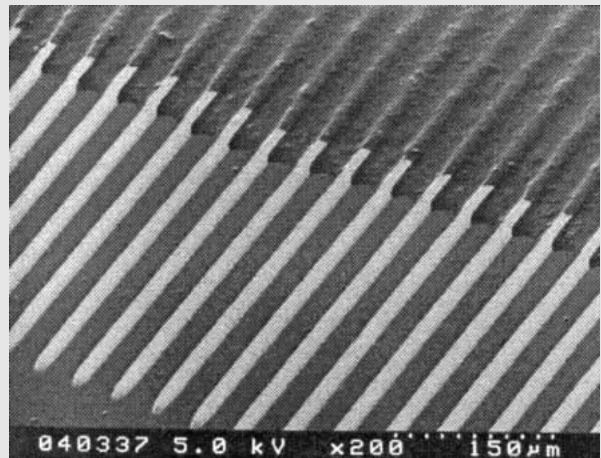
Table 1 General properties of SN-9000

SN-9000 has excellent printability as well as exerts adequate performance as cured resin.

項目	条件	単位	SN-9000	従来品
印刷性	流れ出し長さ	μm	98	198
硬化条件	—	/ min	120 / 90	150 / 60
アンダーフィル材との密着性	90°ピール	N / m	> 1,000	300
引張り破断伸び	引張り試験	%	191	27
耐PCT性	121 /100%RH	h	200	200



一般的なフィラ使用



特殊フィラ使用

図8 印刷硬化後のソルダレジスト流れ出し 特殊なフィラを使用したソルダレジストは流れ出しが少ない。

Fig. 8 Bleeding of solder mask after printing and curing

The new solder mask using special fillers right results in less bleeding.

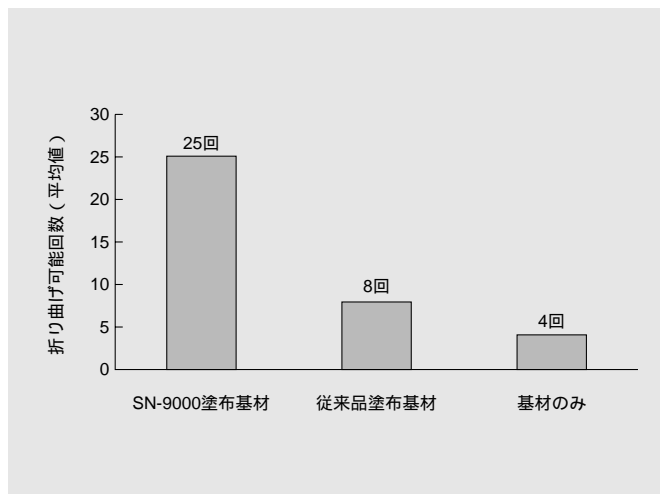


図9 COF基材の折り曲げ試験 SN-9000はCOF基材の0.1R-180°耐折性を向上させる。

Fig. 9 Bending test on COF substrates

SN-9000 improves the 0.1R-180° bending resistance of the COF substrate.

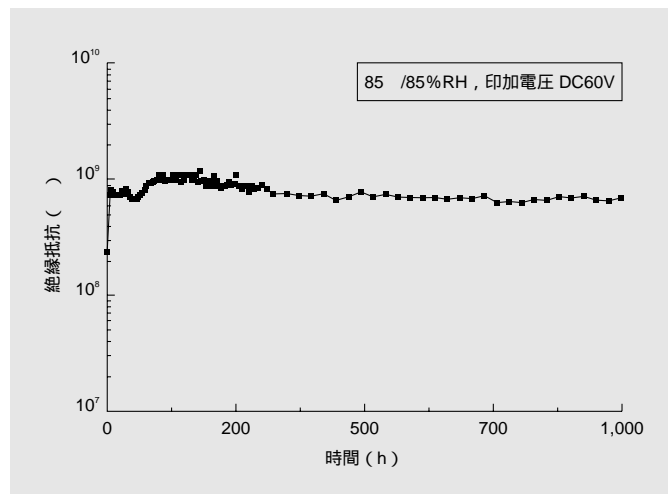


図10 SN-9000の絶縁信頼性 SN-9000は信頼性試験1,000h後も高い絶縁抵抗を維持している。

Fig. 10 Insulation reliability of SN-9000

SN-9000 keeps excellent insulation resistance even after 1,000h in the high temperature humidity bias test.

〔4〕 結 言

低弾性率でアンダーフィル材との密着性に優れるソフトセグメントを導入した変性ポリイミド樹脂と低温硬化に適した硬化剤を選択し、さらに印刷性と耐折性を両立させたフィラを配合することにより、COF用熱硬化型ソルダレジストSN-9000を開発した。SN-9000は現在、主として最もファインピッチ化が進み高信頼性が要求されている大型LCD用COFに適用されている。今後は柔軟性や信頼性の特長を活用して、COF用ソルダレジストにとどまらず、新しい実装関連材料へ用途展開していく予定である。

参考文献

- 1) 日経マイクロデバイス編：フラットパネル・ディスプレイ2003 (戦略編), 日経BP社 (2003)
- 2) 手塚：エレクトロニクス実装技術, 15, 7, 28-33 (1999)
- 3) 北崎：COF/SOFにおける材料特性と軽薄化・高密度実装, 技術情報協会セミナーテキスト (2003)
- 4) 権田：薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック, 178-184, フジ・テクノシステム (1984)
- 5) 向井, 金城：実学高分子, 66-87, 講談社サイエンティフィック (1999)

Cu配線用の高選択性バリアメタル用CMPスラリー

High Selectivity CMP Slurry for Barrier Metal in Cu Interconnection

倉田 靖* Yasushi Kurata 上方康雄* Yasuo Kamigata
寺崎裕樹* Hiroki Terazaki 島村泰夫* Yasuo Shimamura

ULSIの高集積化に伴う配線の微細化，多層化とともに，高速化のためにも配線材料はアルミから抵抗率の低い銅（Cu）への転換が図られている。このCu配線には，層間絶縁膜（ILD）層中へのCuの拡散防止のためのバリアメタル層として，タンタル（Ta）系導体が使用される。Cu配線の形成には，バリアメタルの化学的機械研磨（CMP）が必要であるため，研磨剤（以下，スラリーと略す）の開発を行った。従来のバリアメタル用スラリーは，砥粒の機械的作用でTa系を研磨するものであったので，Cu配線ロスや研磨傷の問題があった。当社では，微小な砥粒を用いた機械的作用と化学的作用の相乗効果により，Ta系の研磨速度が速く，高選択性研磨（ $Ta > SiO_2$ ， $Ta > Cu$ ）によりCu配線ロスが小さい，低研磨傷特性に優れる，高選択性バリアメタル用CMPスラリーHS-T605を開発した。先に開発した砥粒フリーCu用のCMPスラリーと本バリアメタル用スラリーの組み合わせにより，理想的なCu配線の形成が可能であることを確認した。

In order to catch up with the strong demand for higher signal transmission speed of ultra large scale integrated circuits (ULSI) as well as for finer and more multilayer metallization for their larger scale integration, interconnection materials are shifting from aluminum (Al) to copper (Cu) because of its superior conductivity. Tantalum (Ta) family conductors are used as barrier metal layers to prevent Cu interconnections from diffusing into interlayer dielectric (ILD) material layers. Chemical mechanical polishing (CMP) of the barrier metal is needed for the fabrication of Cu interconnections, and the barrier-metal CMP slurry has to be developed. Because conventional CMP slurries polish Ta by the mechanical effect of abrasives, they have such problems as Cu wire loss and scratching. We have developed a novel high selectivity barrier-metal CMP slurry named HS-T605, which combines chemical and mechanical effects by using smaller abrasives, and will show a higher Ta removal rate and higher selectivity ($Ta > SiO_2$, $Ta > Cu$), a lower scratch level. Ideal fabrication of Cu interconnection can be realized with the combination of the abrasive-free Cu CMP slurry developed in advance and this barrier-metal CMP slurry.

〔1〕 緒 言

近年，半導体素子の高集積化，高速化が進展している。高速化は，配線材料の低抵抗化と層間絶縁膜の低誘電率化の2方向から検討されているが，配線材料の変更が先行しており，従来のAl配線に代わり，より低抵抗なCu配線の導入が本格化してきている。しかし，Cuはこれまで広く利用されてきたドライエッチング法が適用できないため，Cu配線の形成にはダマシン法が採用されている^{1), 2)}。ダマシン法はあらかじめフォトリソ法で SiO_2 などの絶縁膜に配線形成用溝を形成し，この上にバリアメタルおよびCuを堆積した後，配線溝以外のCuおよびバリアメタルをchemical mechanical polishing (CMP) によって除去，平坦化する方法である。

バリアメタルはCuと SiO_2 絶縁膜の密着性向上およびCuの SiO_2 絶縁膜中への拡散防止のための薄膜層で，主にTa系導体（TaまたはTa_N，以下Taで代表する）が用いられている³⁾。Taは，Cuと化学的特性が大きく異なるため，一般に，Cu配線のCMP処理はCuを研磨した後，Cu用とは異なるスラリーを用いてTaを研磨する2段階法が行われている。2段階目であるバリ

ア層のCMPは，Cu配線のロスや研磨傷の発生などを招き，Cu配線の最終特性に影響を与えるために，CuのCMP以上に重要である。

従来のバリアメタル用CMPスラリーは，比較的粒径の大きいヒュームドアルミナやヒュームドシリカ砥粒を数%分散させた懸濁液であり，機械的作用を主体にしてTaの研磨を行っていた。このため軟らかいCu配線上には研磨傷が発生しやすく，また，下地層の SiO_2 もTaと同様に研磨される非選択性スラリーであるため，層間絶縁膜を含めたCu配線の膜減り（Cu配線ロス）が大きくなるという問題があった。研磨傷は配線の断線，Cu配線ロスは抵抗値の増加につながり，共に歩留まりや素子の信頼性を低下させる。

当社では，先に開発した砥粒フリーCu用スラリーとの組み合わせに適した新規バリアメタル用スラリーの開発に着手した。TaはCuと異なり，化学的に安定で砥粒なしでは十分な研磨速度が得られないため，微小砥粒を少量添加した砥粒フリーに近いスラリーを開発目標とした。Cu配線ロスおよび研磨傷を低減するために，粒径が小さく球形の単分散粒子が得られるコロイダルシリカを砥粒に選定し，微小砥粒でもTaの高速研磨

*当社 半導体材料事業部門

を可能にする液組成を開発することにより、高選択性バリアメタル用CMPスラリーHS-T605を開発した⁴⁾。以下、開発したスラリーの特性とTaの研磨機構について報告する。

〔2〕 高選択性バリアメタル用スラリーの開発

図1に、Cu配線形成における高選択性バリアメタル用スラリーの効果を示す。1段目のCuのCMPでは、砥粒フリーCu用スラリー（HS-C430系）を用いた場合でも、幅広配線部でのディッシングや微細配線部でのリセスなどの軽度の段差が発生する。2段目で、高選択性バリアメタル用スラリーを用いることにより、Taバリア層のみを選択的に研磨し、下地のSiO₂膜で研磨が停止するために、Cu配線ロスを増加させることなく、段差も解消することが可能である。それにより、高選択性（Cu > Ta）で高平坦性、かつ低研磨傷性という砥粒フリーCu用スラリーの特長を最大限に生かした2段研磨が可能になる。

表1に、本開発で検討した液組成中の酸種の影響について示す。Taのエッチング速度はすべてゼロであり、Taの研磨が化学的作用であるエッチングによるもの⁵⁾ではないことを示している。また、有機酸あるいは無機酸を含有する場合でも、Ta研磨速度に大きな違いは発生していない。バリア層のCMP

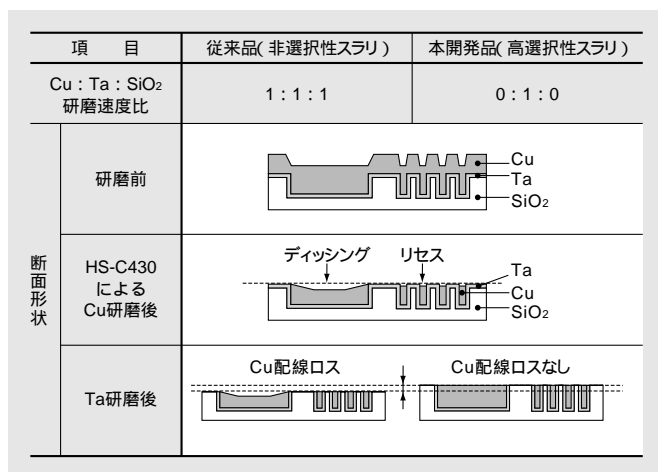


図1 高選択性バリアメタル用スラリーの設計 砥粒フリーCu用スラリー（HS-C430系）でCu研磨後に、高選択性（Ta > SiO₂, Ta > Cu）バリアメタル用スラリーでTa研磨することにより、平坦性の向上とCu配線ロスの低減ができる。

Fig. 1 Design of high selectivity barrier-metal slurry

Application of the abrasive-free Cu slurry (HS-C430) followed by a high selectivity (Ta > SiO₂, Ta > Cu) barrier-metal (Ta) slurry will result in good planarity and the reduction in Cu loss.

表1 スラリー中の酸種によるTa研磨速度とエッチング速度 Taのエッチング速度はすべてのスラリーでゼロであり、Taの研磨速度の有機酸と無機酸の中での酸種依存性は小さい。

Table 1 Ta removal and etching rates with slurries including different acids Ta etching rate is zero with all slurries. There is little difference in Ta removal rate between slurries including different types of organic and inorganic acids. 20 mm square chip wafers were used.

酸種 No.	有機酸		無機酸	
	Ta研磨速度* (nm/min)	57	52	36
Taエッチング速度** (nm/min)	0	0	0	0

*: 研磨機：小型実験機，研磨荷重：25kPa，定盤回転数：60rpm，スラリー供給量：15ml/min

**：60 で24h浸漬後のシート抵抗値から算出

時にはCu配線も露出しているため、バリアメタル用スラリーの特性としてはTaの研磨特性のほかに、Cuの研磨および腐食特性にも配慮して酸種を決定した。

表2に、本開発で検討したスラリーの液組成のうち、代表的な3つの組成について研磨特性を示す。液組成Aのみが、Taの高速研磨と、CuおよびSiO₂に対する高選択性研磨が可能であることを示している。図2に、コロイダルシリカ粒子とTa粒子のゼータ電位の測定結果を示す。これは、砥粒と被研磨膜との静電的な作用に対応すると考えられ⁶⁾、スラリーのpHが4以上では、シリカのゼータ電位がTaと同じマイナス側に変化し、電気的な反発作用が発生する。砥粒と被研磨膜の静電的な反発作用は、研磨の機械的および化学的作用に影響し、研磨速度を抑制すると考えられている^{6),7)}。実際に、スラリーのpHが4以上の液組成CではTaの研磨速度が急激に減少した。液組成AのpHは、Taの高速研磨および選択性に配慮して決定されたものである。

図3に、同様の粒子性状で粒径の異なるコロイダルシリカを、液組成AおよびBに同一重量%含有した場合の粒径と研磨速度の関係を示す。液組成Bでは、粒径が小さいほどTaの研磨速度が小さくなるという一般的な機械的研磨の傾向を示す

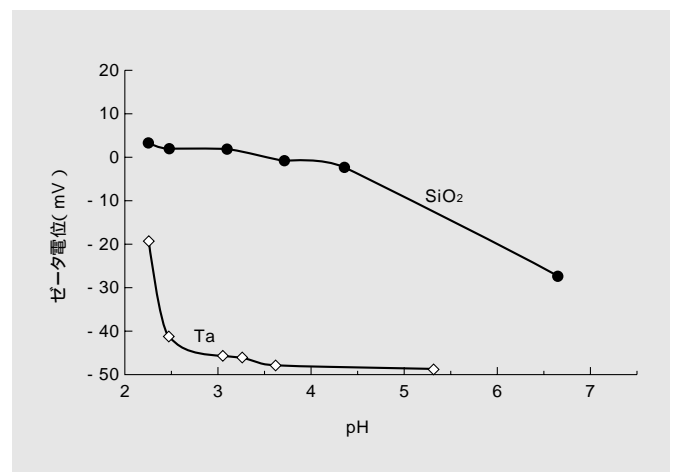


図2 シリカ粒子とTa粒子のゼータ電位 スラリーのpH4以上では、SiO₂粒子とTaの間にマイナス同士の反発が発生する。

Fig. 2 Zeta-potential of the SiO₂ and Ta particles

Both particles have minus potential, resulting in repulsion.

表2 スラリー液組成による各種膜の研磨速度 スラリー液組成Aが、最も高い研磨速度および望ましい選択性（Ta > SiO₂, Ta > Cu）を示す。

Table 2 Removal rate with slurries including different chemicals

Slurry with chemical A shows the highest Ta removal rate and desirable selectivity (Ta > SiO₂, Ta > Cu).

項目	スラリー液組成			
	A	B	C	
研磨速度* (nm/min)	Ta	57	27	3
	Cu	8	214	16
	SiO ₂	1	2	1

*：研磨機：小型実験機，研磨荷重：25kPa，定盤回転数：60 rpm，スラリー供給量：15ml/min

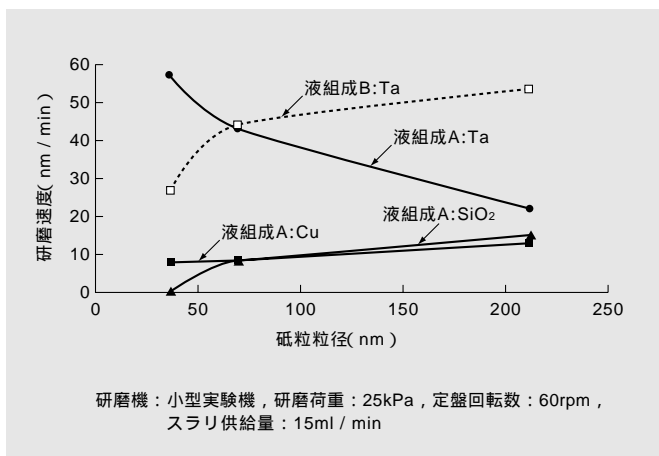


図3 砥粒粒径と研磨速度の関係 スラリー液組成Aでは、砥粒粒径が小さいほど、Taの研磨速度と選択性が高くなる。

Fig. 3 Effect of abrasive particle size on removal rate

For slurry with chemical A, Ta removal rate and the selectivity increase with decreasing abrasive size.

表3 HS-T605の研磨特性(8インチウェハ評価) 高選択性および低研磨傷性を示し、砥粒フリー系Cuスラリーとの組み合わせにより高平坦性を達成する。

Table 3 Polishing performance of HS-T605 (8 inch diameter wafers)

HS-T605 has sufficiently high selectivity and a low scratch level, and can attain excellent planarity by combining with abrasive-free Cu slurry.

項目	目標値	HS-T605	
ブランクウェハ 研磨速度(nm/min)	Ta	> 50	80
	SiO ₂	< 3	2
	Cu	< 20	12
研磨速度の選択比	Ta / SiO ₂	> 20	40
	Ta / Cu	> 5	7
ディッシング nm, L/S=100/100 μm 配線密度50%)	< 50	Cu研磨後*50 35	
エロージョン(nm, L/S=9.0/1.0 μm 配線密度90%)	< 50	Cu研磨後*40 40	
パターンウェハ研磨傷 (> 0.16 μm), (コ/ウェハ)	< 20	8	

*当社砥粒フリー系Cuスラリー使用

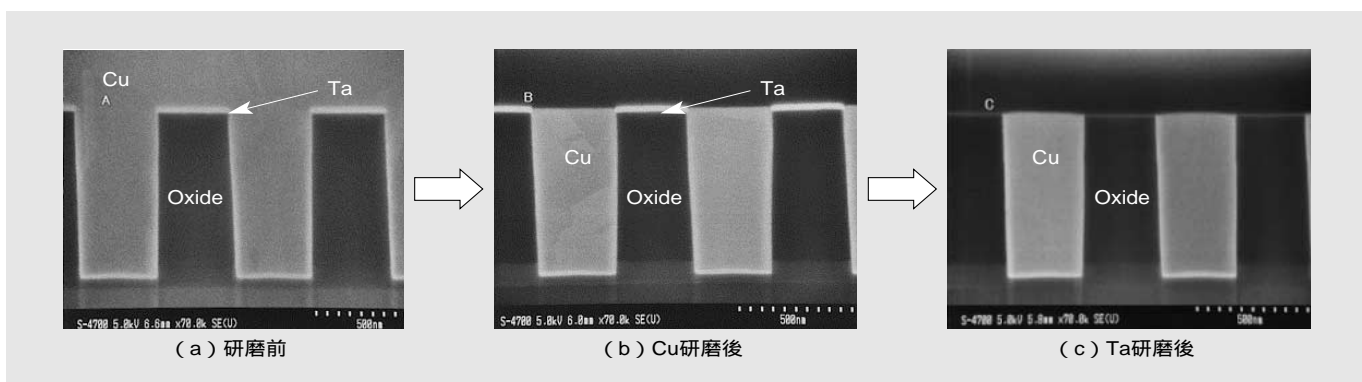
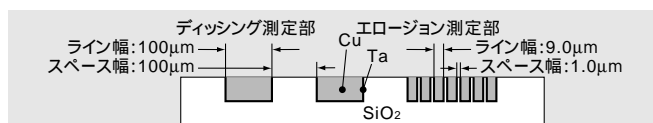


図4 SEMATECH 831ウェハの断面SEM写真(0.35/0.35 μmライン/スペース部) Cu研磨後はTaが残っており、Ta研磨後にはCu配線ロスがほとんど発生していないことがわかる。

Fig. 4 Cross-sectional SEM photos of SEMATECH 831 wafers

Ta metal remains after Cu removal (b) and Cu wire loss is hardly observed after Ta removal (C).

が、液組成Aでは、粒径が小さいほどTaの研磨速度が大きくなり、CuとSiO₂に対する高選択性が得られる。これは、Taの研磨が化学的作用により大きく変化することを示しており、液組成Aを開発したことにより、研磨傷および分散安定性の点でも有効な微小シリカを砥粒として採用することができた。

表3に、スラリー液組成および砥粒を最適化することにより開発した高選択性バリアメタル用スラリーHS-T605の特性を示す。本開発品は、Taの高研磨速度80 nm/min(研磨圧力14 kPa)により、高選択性研磨Ta/SiO₂ > 40, Ta/Cu > 5を達成することで、Cu配線ロス(配線抵抗上昇)を低減し、低研磨傷性: 研磨傷数 < 10コ/8インチウェハを実現することで、配線ショート低減により歩留まり向上を実現している。また、Cu/Ta膜を積層したテストパターンに適用した結果、砥粒フリーCu用スラリーHS-C430系を用いたCu膜研磨後に、HS-T605によるTaバリア層の研磨を行うことにより、ディッシングが改善され、エロージョンも良好に保たれることがわかった。

図4に、幅0.35 μm, スペース0.35 μm配線パターン部のCMP処理後の断面SEM写真を示す。(a)はCuめっき成膜後の研磨前、(b)はHS-C430系によるCu研磨後、(c)はHS-T605によるTa研磨後の結果である。(a)と(b)を比べると、Cu

の研磨ではTaがほとんど研磨されていないことがわかる。続いて(b)と(c)を比べると、Ta層研磨後にも、Ta層のみが選択的に研磨され、Cuロスはほとんど生じていないことがわかる。以上の結果から本開発品により、設計値通りの膜厚のCu配線形成が容易にできることがわかった¹⁾。

〔3〕 バリアメタル用スラリーの研磨機構

本開発品の特長である微小砥粒によるTaの高速研磨の機構は、反応層の形成が重要であり、反応層としては錯体、水和物、その他反応物が考えられる。周期表5A族の遷移金属であるTaは、容易に酸化され、化学的に非常に安定な酸化物(Ta₂O₅)皮膜を形成し、化学平衡状態を示すpH-電位図(Pourbaix図)⁸⁾には腐食領域がない。Taの材料硬度はCuより高く⁹⁾、酸化膜形成により表面硬度はさらに高くなる¹⁰⁾。Taは、一部の有機酸と錯体を形成することが知られているが¹¹⁾、Taの研磨速度は、酸種依存性が少ないことから(表1)、反応層はTa有機酸錯体が主成分ではない。また、HS-T605に168時間浸漬したTa膜付基板を、断面SEMやX線光電子分光(XPS)で分析した結果、Ta表面にTa₂O₅以外の反応層の存在は確認できなかった。

Ta表面の反応層解析のために、HS-T605で循環研磨した研

磨廃液を採取した。研磨廃液を遠心分離して得られた固形分中には、30 wt%程度のTa成分（残りの無機成分はSi）が含まれることをエネルギー分散型蛍光X線（EDX）分析で確認した。そのX線回折（XRD）測定は、Taが非晶質状態で研磨されていることを示した。そこで、このサンプルをTa₂O₅の水和物（タンタル酸：Ta₂O₅・nH₂O）が結晶化する700¹²⁾で2時間焼成後にXRDの再評価を行ったが、変化が見られなかったことから、廃液中のTa成分はタンタル酸ではないことがわかった。

図5に、研磨前後におけるスラリー中のシリカ砥粒のゼータ電位を示す。研磨前後で、液のpHはほぼ同じであるが、ゼータ電位は、研磨前の値2mVから-32mVに変化し、スラリー液組成中に実験的に分散させたTa粒子のゼータ電位値に近づいていることがわかる。図6には、同様に粒径分布を示すが、研磨前後で平均粒径が若干大きくなり、分布もブロードになっている。このようなシリカ砥粒の変質は、研磨によりシリカ粒子とTaが化学的に反応していることを示唆している¹³⁾。化学的作用は、粒子数が多く、比表面積が大きいほど活発になると考えられるため、液組成AでのTa研磨速度の粒径依存性の結果と一致する。反応層としては、酸化剤によりTa表面にTa₂O₅が形成され、その表面のTa-O⁻とシリカ表面のシラノール基（Si-OH）の反応物¹⁰⁾が考えられる。

図7に、高選択性バリアメタル用CMPスラリーの研磨モデル図を従来品と比較して示す。従来品（非選択性スラリー）では、Ta表面に形成した酸化層（Ta₂O₅）を比較的粒径が大きい砥粒で機械的に除去している。一方、開発した高選択性スラリー

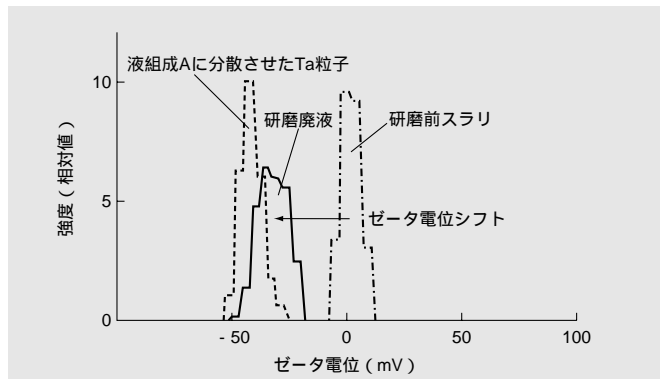


図5 研磨前後のシリカ粒子のゼータ電位の変化 研磨廃液中のシリカ粒子は、マイナスに帯電している。

Fig. 5 Zeta potential of silica particles in the original and used slurries
Silica particles in the used slurry have a minus potential.

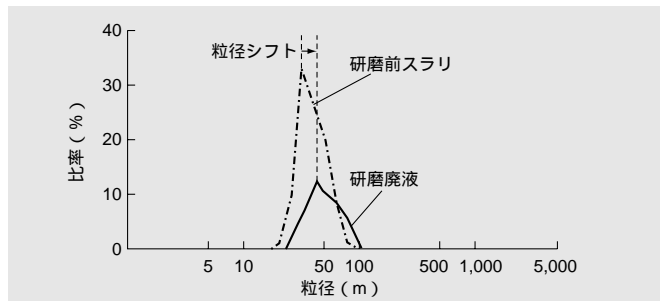


図6 研磨前後のシリカ粒子の粒径変化 研磨廃液中のシリカ粒子の粒度分布は、やや大きくブロードになっている。

Fig. 6 Particle size distribution of the original and used slurries
Silica particles in the used slurry have a larger average size and a wider distribution.

項目	従来品	本開発品(高選択性スラリー)
Ta研磨モデル		
被研磨層	硬い酸化膜 (Ta ₂ O ₅)	削れやすい反応層 (Si-O-Ta?)
研磨粒子径	大	小
Ta研磨速度	小	大

図7 高選択性バリアメタル用スラリーの研磨モデル 高選択性スラリーでは、化学的作用で柔らかく削れやすくなった反応層を、微小な砥粒で高速研磨する。
Fig. 7 Mechanism of polishing barrier metal (Ta) with high selectivity CMP slurry.

With high selectivity Ta CMP slurry (right), a soft reaction layer is formed by chemical effect and is successively removed by the mechanical effect of fine abrasives.

は、Ta₂O₅表面に薄く柔らかい反応層を形成しながら、機械的作用の小さい微小シリカ砥粒で高速に除去するという化学的作用の強いメカニズムであると推定する。これにより、Taの高速研磨、およびそれと二律背反の関係にあった高選択性研磨と低研磨傷性を両立することができた。

〔5〕 結 言

Taの高速・高選択性研磨により、低Cu配線ロス性および低研磨傷性を達成できるバリアメタル用スラリーHS-T605を開発した。先に開発した砥粒フリーCu用スラリーHS-C430系と、本スラリーを組み合わせることにより、多層Cu配線の形成が可能であることを確認した¹⁴⁾。

さらに、本開発品の液組成をベースに、SiO₂も研磨してCuのCMPで発生した大きな段差を低減することが可能なHS-T605シリーズおよびSiOC系低誘電率層間絶縁膜も研磨可能なHS-T805シリーズのラインナップを揃えることで、次世代デバイスで求められる高範囲な研磨特性ニーズに対応していきたい。

参考文献

- 1) 木村：NIKKEI MICRODEVICES, 8, 149-156 (1998)
- 2) 松下, 村上：月刊Semiconductor World, 12, 107-111&171-202 (1997)
- 3) 粟屋：月刊Semiconductor World, 2, 91-96 (1998)
- 4) M.Hanazono et al.: Proc. MRS Spring Meeting, 772-775 (2001)
- 5) S.C.Kuiry et al.: J. Electrochemical Society, vol.150 (1) PP.C36-C43 (2003)
- 6) S.Ramarajam et al.: Electrochem. Solid-State Lett., 3, 232-234 (2000)
- 7) Y.Hayashi et al.: Jpn. Appl. Phys., 34, 1037-1042 (1995)
- 8) M. Pourbaix: ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press Ltd., Section 9.3, 251-255 (1966)
- 9) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, 155 (1984)
- 10) Y.Li et al.: J.Mater. Res., 16, 1066-1073 (2001)
- 11) S.Yamada et al.: Analytical Science, vol.6, 567-572 (1990)
- 12) A.Kishimoto et al.: J.Solid State Chem., vol.90, 102-108 (1991)
- 13) Y.Li et al.: Proc. Electrochem. Soc. 198th Meeting, 32-46 (2000)
- 14) N. Ohashi et al.: Proc. IITC, 264-266 (2001)

次世代パッケージ基板用ビルドアップ材料 AS-11G

Build-Up Material AS-11G for Next Generation Packaging Substrates

高根沢伸* *Shin Takanezawa* 森田高示* *Kouji Morita*
 熊倉俊寿** *Toshihisa Kumakura* 深井弘之** *Hiroyuki Fukai*

電子機器の高機能化や小型化に伴い、半導体デバイスを搭載するパッケージ基板には、さらなる配線の微細化や高密度化が要求されている。このパッケージ基板では、有機基板上に絶縁層を形成し、めっき銅で配線形成を行うセミアディティブ工法が、微細配線化に有利な点で注目されている。当社では、接着性、耐熱性、難燃性などの樹脂変性技術や、フィラーの均一分散化技術に取り組んでおり、微細な粗化形状で高ピール強度を発現し、絶縁性や接続信頼性に優れた、ハロゲンフリー型のセミアディティブ対応ビルドアップ材AS-11Gを開発した。AS-11Gは、次世代パッケージ基板に対応可能な特性を有しており、今後の展開が期待されている。

With the progress in miniaturizing electronic equipment with higher performance, packaging substrates for semiconductor devices are required to cope with finer patterning and higher wiring density.

Recently, the semi-additive process has received considerable attention in that it will be able to cope with those requirements. In this process, semi-additive material is laminated on a core board to constitute an insulation layer. Following this a seed layer is formed on that layer by means of electroless copper plating. We have a technology platform involving resin-modification technology for improving adhesive strength, heat resistance, anti-flammability, etc, and filler dispersing technology. On the basis of these technologies, we have developed a new halogen-free semi-additive material named AS-11G. This material has been proven to have excellent insulation resistance and reliability. AS-11G is expected to meet the requirements for a build-up material suitable for next-generation packaging substrates.

〔1〕 緒 言

電子機器の小型化や高性能化、低コスト化に伴い、半導体デバイスの形態はリードレスタイプへと変化し、実装方式もフリップチップ実装が増加している¹⁾。また、多ピン化や狭端子ピッチ化およびチップの微小化は年々加速する一途であることから、これを搭載する半導体パッケージ用基板には、さらなる配線の微細化や高密度化が要求されている。

半導体パッケージ用基板の配線の微細化や高密度化には、ビルドアップ方式で絶縁層を設けながら層間接続し、セミアディティブ法で配線を形成する方式が有利であり、パッケージ基板の標準工法になりつつある²⁾。しかしながら、絶縁層を化学的に粗化してめっき銅で配線を形成し、絶縁層とめっき銅とのピール強度を粗化粗さで確保する従来技術の延長では、配線の微細化に限界が生じている^{3),4)}。このため、微細な粗化形状で高いピール強度を有するセミアディティブ対応材料が望まれている。また、電子機器の小型化に伴う配線間隔の狭小化が進んでいることから、材料の高絶縁性化も必要となっている。さらに、鉛フリーはんだの採用によるリフロー時の高温化がパッドピッチの狭小化と相まって、絶縁層内にクラックを発生しやすくしている⁵⁾。このため、ビルドアップ方式で形成する絶縁層には、高耐熱性化や応力発生を低減するための低熱膨張率化、およびクラックが進行しにくい塗膜の強靱（じん）化が重要となっている^{6),7)}。さらに、最

近の環境問題への意識の高まりもあって、アンチモンやブロムなどのハロゲンを含まない、グリーン化も望まれている。

このような背景から、微細な粗化形状で高いピール強度を発現し、配線間隔の狭小化に対応可能な絶縁性を有し、さらに塗膜の強靱化と低熱膨張率化により接続信頼性（耐クラック性）を高めた、ハロゲンフリー型のセミアディティブ対応材料AS-11Gを開発した。本報では、AS-11Gの特性について紹介する。

〔2〕 AS-11Gの開発

2.1 AS-11Gの樹脂設計

図1にセミアディティブ法による半導体パッケージ用基板の製造工程を示す。セミアディティブ法は、以下に示す3工程が特長である。絶縁層を化学的に粗化する、無電解銅めっきで導体の下地層を形成する、パターンめっきで配線形成を行う。

表1は、次世代半導体パッケージ用基板に必要なセミアディティブ材料技術をまとめたものである。従来材料系のような投錨（びょう）効果でピール強度を発現する方式では、配線の微細化が本質的に困難となっており、微細な粗化形状でも高いピール強度を発現する材料が望まれている。また、多層化や狭ピッチ化の進行により、塗膜の強靱化や低熱膨張率化はますます重要になってきている。

*当社 総合研究所 **当社 電子基材事業部門

表1 次世代半導体用パッケージ基板に必要なセミアディティブ材料技術 ハロゲンフリー型で配線の微細化や高信頼性を達成できるセミアディティブ材料が必要である。

Table 1 Semi-additive material technologies necessary in developing next-generation package substrates

Halogen-free semi-additive materials are required which can achieve higher reliability and finer-pattern processability.

パッケージ基板に必要な性能	セミアディティブ材料に必要な技術
配線の微細化	微細粗化形状の形成
	微細粗化状態でのピール強度の発現
	高絶縁化
高接続信頼性	低熱膨張率化
	塗膜の強靱化
	高伸び化
高速信号化	低誘電特性
	微細粗化形状の形成（表皮効果低減）
環境調和性	ハロゲンフリーで難燃化
	鉛フリー対応（高耐熱性）

表2 AS-11Gの一般特性 AS-11Gは、次世代の半導体パッケージの開発を可能にする特性を有している。

Table 2 General properties of AS-11G

AS-11G has sufficient performance to enable the development of next-generation package substrates.

項目	測定条件	単位	AS-11G
環境対応性	—	—	ハロゲンフリー
難燃性*	UL-94	—	V-0
粗化粗さ	Rz	μm	1~2
	Ra		0.3~0.4
ピール強度	室温	kN/m	0.7~0.9
	150 中		0.7~0.8
引張り破断伸び	室温	%	11~12
引張り弾性率	室温	GPa	2.4~2.6
引張り強さ	室温	MPa	65~75
ガラス転移温度 Tg	TMA		165
熱膨張率（Z方向）	30 -125	ppm/	45
比誘電率 / 誘電正接	1GHz	—	3.1/0.014
耐HAST性	130 /85%RH	h	> 300
	層間6V/20μm		
288 はんだ耐熱性	フロート	s	> 120

* : コア材 ; MCL-E-679FG ,t0.2mm ,AS-11G ; 片側150μmを両面形成

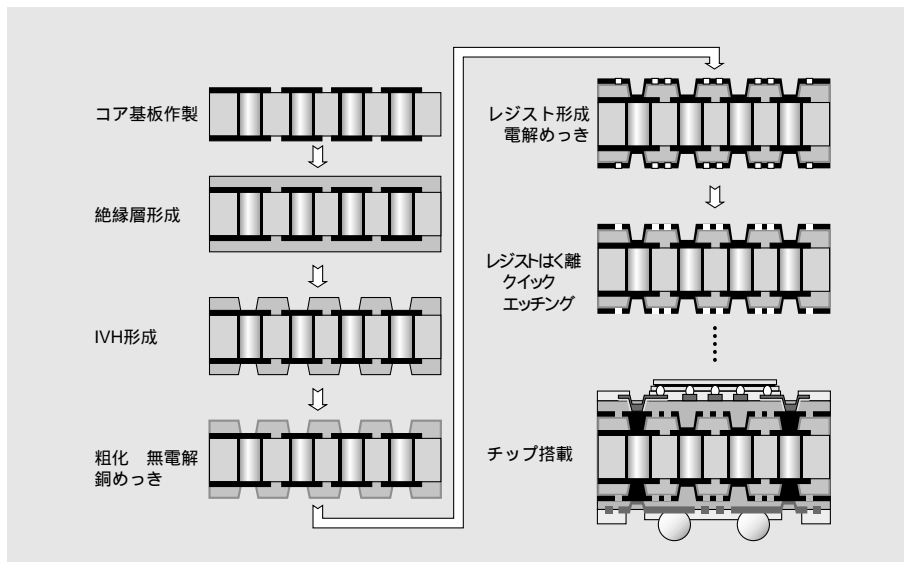


図1 セミアディティブ法による半導体パッケージ用基板の製造方法 セミアディティブ法は、絶縁層を粗化して無電解めっきを行うことが特長である。

Fig. 1 Manufacturing process of the substrates for semiconductor packages by applying semi-additive materials

The feature of the manufacturing process is the application of chemical roughening to insulation layers and followed by electroless copper plating.

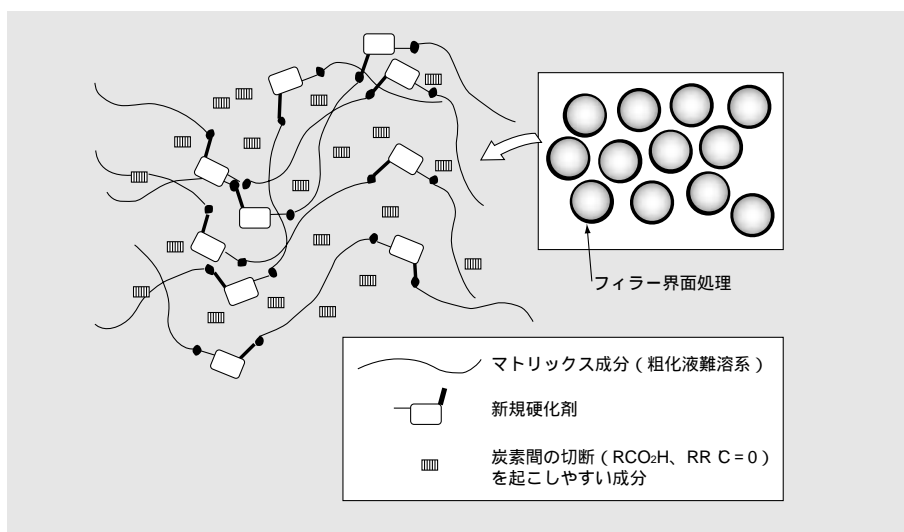


図2 セミアディティブ材料の樹脂設計概念図 剛直な構造のマトリックス成分と新規硬化剤および界面処理したフィラーにより、強靱化と低熱膨張率化を達成した。

Fig. 2 Conceptual design model of semi-additive materials

Excellent toughness and a low coefficient of thermal expansion can be achieved by the newly designed resin AS-11G, which consists of a rigid matrix polymer, a new hardener and surface finished fillers.

これらをふまえて、塗膜の強靱化や低熱膨張率化を達成できる、セミアディティブ対応の材料設計を行った(図2)。剛直な骨格のマトリクス成分を、新規硬化剤で硬化することで、架橋点間距離を大きくして高伸びと高Tgを両立化した。さらに、界面処理したフィラーを用いて⁸⁾、高破壊強度化と低熱膨張率化を達成した。図3に、マトリクス樹脂および硬化剤が異なる材料の、架橋点間分子量(Mc)と破断伸び、Tgおよびめっき性の結果を示す。なお、架橋点間分子量(Mc)は下記のように、せん断弾性率(G)と密度(ρ)から求められる⁹⁾。

$$Mc = 293 \cdot \rho / (\log G - 7.0) \dots\dots\dots (1)$$

架橋点間分子量(Mc)が400前後となるマトリクス成分を新規硬化剤Aで硬化すると、高い破断伸びとTgが得られ、さらに耐めっき性も良好であることがわかる。

セミアディティブ対応材料では、微細な粗化形状を得ることも重要である。このため、材料間の粗化液に対する溶解性のコントラストを強めることにした。まず、酸性性の粗化液に対して炭素間の切断が起きにくいマトリクス成分を選択し、これに炭素間の切断が起きやすい(粗化液への溶解性が

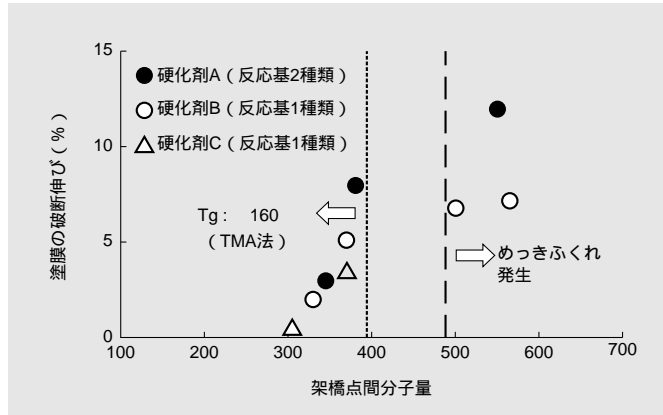


図3 架橋点間分子量の特性への影響 硬化剤Aを採用するとともに架橋点間分子量を最適化することで良好な特性が得られる。

Fig. 3 Influence of crosslinking density on film properties
Excellent properties are acquired by optimizing the crosslinking density as well as by adopting Hardener A.

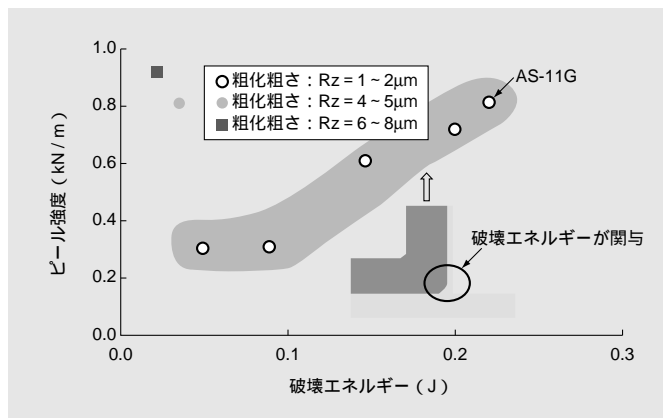


図4 破壊エネルギーとピール強度 破壊エネルギーを大きくしたAS-11Gの場合は、微細な粗化形状でも従来の材料系で大きな粗化形状の場合と同等の高いピール強度を得ることができる。

Fig. 4 Relationship between fracture energy and peel strength
High fracture energy of AS-11G, even combined with the least rough surface, can afford the same level of high peel strength as a conventional resin system combined with far more rough surfaces.

高い)成分を均一に存在させることで、微細粗化形状を可能とする組成にした。

2.2 AS-11Gの特性と特長

これらの材料技術を用いて開発したハロゲンフリー型のセミアディティブ対応材料AS-11Gの特性を表2に示す。AS-11Gは、微細な粗化形状で高いピール強度を有し、高破断伸びで高破断強さの、すなわち強靱な塗膜性質と低熱膨張率を併せ持つ材料であることがわかる。

次に、微細な粗化形状でありながら優れたピール強度を発現するメカニズムについて紹介する。図4は、塗膜の破断に至るまでの破壊エネルギー¹⁰⁾とピール強度の関係を示している。AS-11Gは、銅箔(はく)を引きはがす際には凝集破壊し、かつ塗膜の破壊エネルギーが大きい(高破断伸び、高破断強さ)ことから、粗化粗さが小さくても高いピール強度を得ることができるといえる。

図5は、XPS(X線光電子分光法)により銅結合状態を測定した結果である。AS-11Gにスパッタした銅のピークは、純銅の0価または1価のピークよりも高エネルギー側へシフトしており、組成中の樹脂が銅と電子的に結合していることが確認できた。

このような作用を発現するAS-11Gについて、粗化条件の変更によって粗化粗さが異なる試料を作製してピール強度を測定した。結果を図6に示すが、AS-11Gは、従来材料系の約1/3の粗さで同等以上のピール強度を発現することがわかった。

AS-11Gは、高破壊エネルギーすなわち塗膜の強靱性と低熱膨張率を併せ持つことから、クラックの抑制効果にも優れている。図7は、冷熱サイクル試験(-55 ~ 125)におけるクラック発生率の変化を、破断伸び、せん断強さおよび熱膨張率(α)が異なる材料系について比較した結果である。AS-11Gに比較して破断伸びとせん断強さが小さく、αが大きい材料AとBはクラックが発生しやすい。一方、AS-11Gは、1,800サイクル付近までクラックの発生率は0%であり、さらにサイクル数を増してもクラックの発生はわずかなことを確認した。この結果から、AS-11Gは、今後のビルドアップ層のさらなる多層化やベアチップ実装化に適した材料であることがわかる。

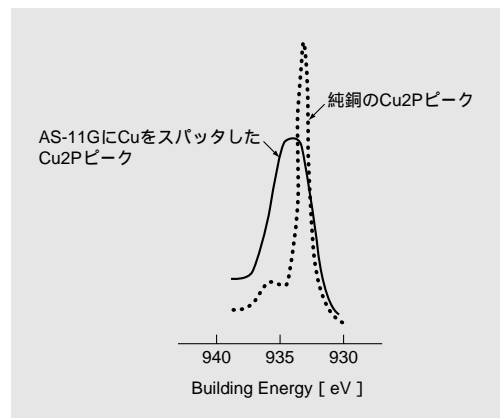


図5 XPS分析による電子的相互作用の解析結果 ピークが高エネルギー側へ移動していることから、AS-11G中の樹脂は、銅と電子的に結合しているといえる。

Fig. 5 XPS analytical result of the interaction between AS-11G and copper
The shift to higher binding energy proves that the polymer resin element in AS-11G has electronically reacted with copper.

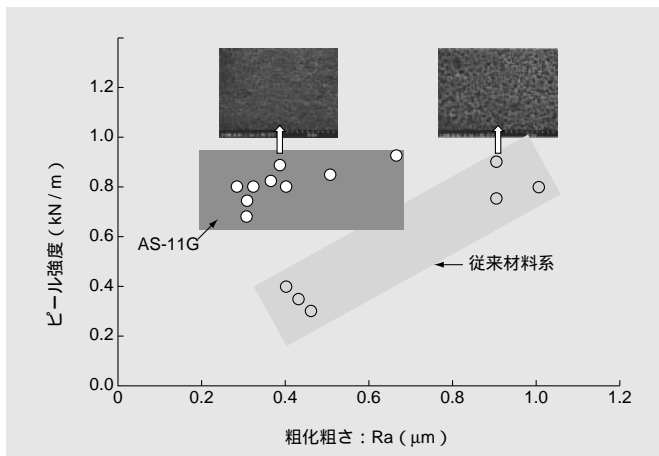


図6 粗化粗さとピール強度 AS-11Gは、従来材料系の約1/3の粗化粗さでも同等以上のピール強度を発現する。

Fig. 6 Relationship between surface roughness and peel strength

AS-11G demonstrates the same level of peel strength as a conventional resin system with one-third the surface roughness of the latter.

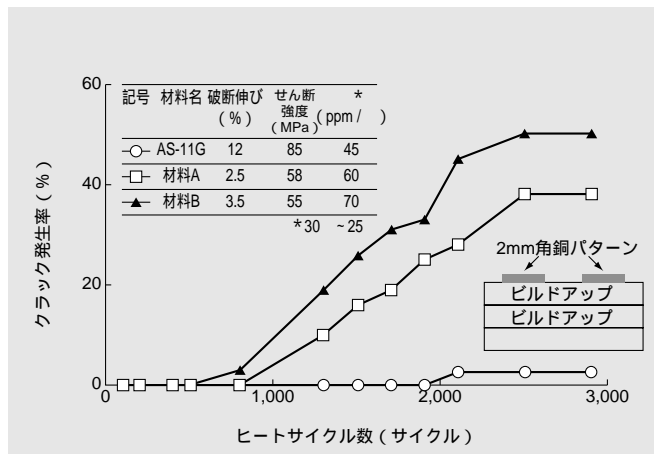


図7 AS-11Gのヒートサイクル性 AS-11Gはほかの材料に比べて、破断伸びとせん断強さが大きく熱膨張率が小さい利点があり、ヒートサイクル性に優れている。

Fig. 7 Results of thermal cycle test

AS-11G showed excellent thermal cycle resistance resulting from its advantages over the conventional resin systems : high elongation, high shearing strength, and low coefficient of thermal expansion.

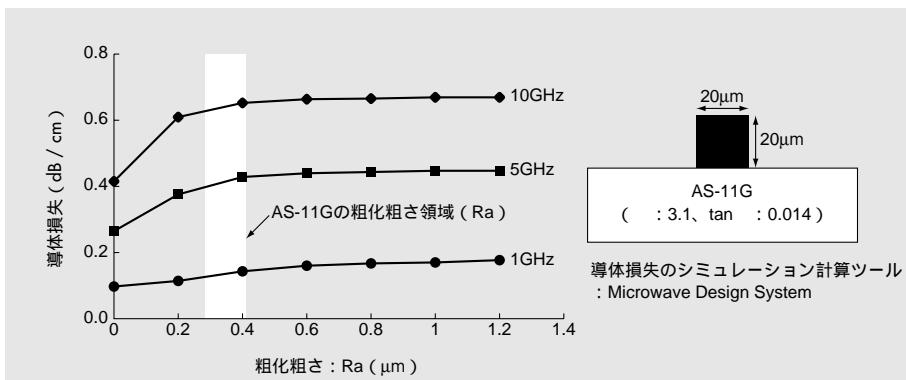


図8 シミュレーションによる粗化粗さの導体損失への影響 粗化粗さを小さくするほど導体損失が低減し、周波数が高くなるほどこの傾向が顕著になる。

Fig. 8 Influence of surface roughness on transmission loss

Lower surface roughness will effect lower transmission loss; this tendency becomes more distinct at higher frequency.

以上に、AS-11Gは微細粗化形状でも高いピール強度を発現し、今後の微細配線化に適した材料であることを紹介した。この微細粗化形状でもよいという利点を、信号の高速化の面から明らかにした結果を次に紹介する。図8は、ビルドアップ層にAS-11Gを用いて、ライン幅/ライン厚み：20μm/20μmの配線ルールとした場合の、粗化粗さと導体損失のシミュレーション結果である。粗化粗さRaが0.6μm以下となると、導体損失の低減効果が明確となり、この傾向は周波数が高くなるほど顕著になってくるのがわかる。このように、粗化粗さが小さい領域でも高いピール強度を発現するAS-11Gは、今後の高速信号化に対しても有効な材料であるといえる。

〔3〕 結 言

以上、当社で開発したハロゲンフリー型のセミアディティブ対応ビルドアップ材AS-11Gの特長について紹介した。

半導体パッケージ用基板は、微細配線化、高接続信頼性が大きな課題である。AS-11Gの適用で、微細配線を形成したときの機械的、熱的および電気的な特性を大幅に高めることが可能となる。

今後は、材料のさらなる低誘電率化と低誘電正接化を図り、高速対応性に優れたセミアディティブ対応材料を開発する予定である。

参考文献

- 1) 2001年度版日本実装技術ロードマップ, (社)電子情報技術産業協会
- 2) PWB技術・市場展望2002年版, (株)ジャパンマーケティングサーベイ
- 3) 片岡: 高周波対応の銅箔技術, 電子技術, 44, 11, 40 (2002)
- 4) 小山, 外: MES2001 (第11回マイクロエレクトロニクスシンポジウム) 発表予稿集, 135-138 (2001)
- 5) T.C.Chai: Electronic Components and Technology Conference, 702 (1999)
- 6) 高根沢: 第4回プリント配線板EXPO, 次世代パッケージ基板に対応するビルドアップ材の動向講演会予稿集, 11 (2003)
- 7) 八月朔日: 第4回プリント配線板EXPO, 高密度PKG及び高密度実装基板用ハロゲンフリー回路材料の最新動向講演会予稿集, 11 (2003)
- 8) 高野, 外: MES1999 (第9回マイクロエレクトロニクスシンポジウム) 発表予稿集, 229-232 (1999)
- 9) L.E.Nielsen: 高分子と複合材料の力学的性質, (株式会社化学同人), 111 (1992)
- 10) 中前, 外: “接着・粘着の化学と応用”, (大日本図書株式会社), 15-16 (1998)

VOCs用高感度パッシブ型捕集管

Development of High Sensitive Passive Sampler for VOCs

佛願道男* Michio Butsugan 井上嘉則* Yoshinori Inoue 青山哲也* Tetsuya Aoyama
細川利昭* Toshiaki Hosokawa 関根嘉香** Yoshika Sekine

揮発性有機化合物（VOCs）は、シックハウス症候群との関連が指摘され、いくつかの法規のなかで測定が義務づけられている。パッシブサンプリング方法は、従来のアクティブサンプリング方法に比べてエアポンプが不要、電源が不要、操作が容易という長所を持つため、VOCsの捕集方法として注目されている。本検討では、VOCs用パッシブ型捕集管の開発を目的とした。拡散フィルタに多孔性のポリエチレン製焼結材、吸着剤にカーボンモレキュラシーブを用いることにより、捕集効率の向上を達成した。開発した捕集管の特性評価を行い、実際の室内空気の測定にも適用し、従来法との良好な相関を得ることができた。

It has been suggested that the Sick-House syndrome is caused by volatile organic compounds (VOCs). Therefore, measurement of VOCs is required by several laws. The passive sampling method has several attractive features relative to the conventional active sampling method: easy to operate without an air pump and a power supply. In this study, we have developed a new high sensitive passive sampler for VOCs. The VOC collecting efficiency was greatly improved by using a new porous plastic diffusion filter and carbon molecular sieve adsorbent. The characteristics of the passive sampler were verified. The passive sampler was then applied to the measurement of VOCs in indoor air; good correlation with the conventional method was obtained.

〔1〕 緒 言

近年、シックハウス症候群が大きな社会問題としてクローズアップされている。シックハウス症候群とは、家の新築や改築などを契機に、目、鼻、喉（のど）などの痛み、吐き気、めまい、ぜんそくなどの多彩な健康障害が発症する病態をいう。シックハウス症候群の発症機構は明確に解明されていないが、揮発性有機化合物（VOCs）がシックハウス症候群の原因物質であるとされている^{1), 2)}。

VOCsは、低沸点化学物質群の総称で、一般に沸点が250以下、あるいは25 での蒸気圧が0.1mmHg以上の有機化合物を指す。身近なものとしては、ホルムアルデヒド、トルエン、

パラジクロロベンゼンなどがある。室内における主な発生源としては、床・壁・天井などに使われる合板や接着剤、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¹⁾。近年の、合板や接着剤などの多用と住宅の高気密化に伴い患者数が急増しており、住宅品質確保法、学校保険法、建築基準法などにおいて法的に規制されている（表1）。

室内のVOCs濃度の測定には、一般にアクティブ法と呼ばれる捕集方法が用いられる（図1）。この方法は、吸着剤が充てんされた捕集管に空気を強制的に通過させてVOCsを捕集する方法である。この方法では捕集管一つに対して吸引ポンプ1台が必要となるため、多点での捕集には設備面での負担が大きくなる。また、機材の運搬、電源の確保、騒音の発

表1 シックハウス症候群関連法律と室内環境のVOCsサンプリング方法 日本では、これら4種の法規でVOCsの測定が義務づけられている。

Table 1 Laws related to the Sick-House syndrome and the required sampling methods for VOCs in indoor air
There are four laws in Japan requiring the measurement of VOCs.

項 目	基 準			
	室内空気汚染に係るガイドライン	日本住宅性能表示評価方法基準	学校環境衛生の基準	建築基準法
関連法規	ビル管法	住宅品質確保法	学校保険法	建築基準法
関係省庁	厚生労働省	国土交通省	文部科学省	国土交通省
設定年月日	2002/1	2001/8	2002/3	2003（予定）
規制対象	VOCs（8種） ホルムアルデヒド	VOCs（4種） +ホルムアルデヒド	トルエン	ホルムアルデヒド +クロロピリホス
採取方法	アクティブ法	適用可	適用可	適用可
	パッシブ法	VOCsのみ適用可	適用可	適用可

*当社 化学製品事業部門 **東海大学 理学部 化学科

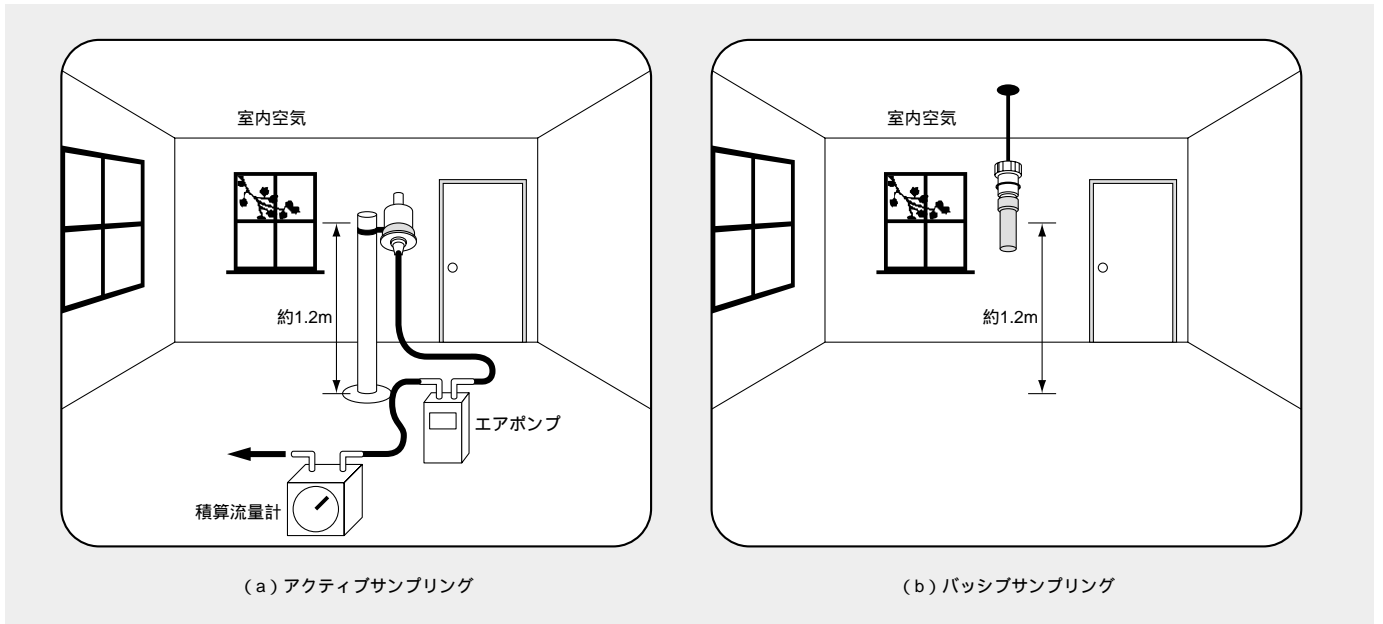


図1 アクティブサンプリングとパッシブサンプリング パッシブサンプリング法は付帯機器が不要である。

Fig. 1 Active sampling method (a) and passive sampling method (b)
The latter method needs no additional apparatus for sampling.

生などの問題もある。

一方、吸引ポンプなどの機材を用いないサンプリング方法としてパッシブ法がある。パッシブ法は、吸着剤が充てんされた捕集管を、測定環境に暴露して、対象物質の分子拡散により捕集する方法である。パッシブ法では、吸引ポンプや電源が不要で、騒音も発生しないため、多点同時捕集が容易、長期的な平均濃度や個人暴露量の測定が可能といった特長がある。

筆者らは、VOCs用高感度パッシブ型捕集管の開発と製品化について検討を行った。その結果、拡散フィルタに高空孔率のポリエチレン（PE）製焼結材を、吸着剤にカーボンモレキュラシーブを用いることで、捕集効率の大幅な向上を達成した。本報では、これらの検討結果の概要と、開発した捕集管の特性評価結果および実際の室内空気測定への適用などについて報告する。

〔2〕 試験方法

2.1 試薬

トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレンは関東化学社製試薬特級、*o*-, *m*-, *p*-キシレンは同社製水質試験用 1,000 mg/l (ppm) 標準溶液（メタノール溶液）を用いた。トルエン1ml, エチルベンゼン1ml, キシレン2mlに同社製試薬特級メタノールで20mlに定容したものをVOC混合原液とし、適宜希釈して用いた。吸着剤からのVOCsの抽出には、同社製試薬特級二硫化炭素を用いた。

2.2 捕集管および装置

2.2.1 捕集管

本検討で使用したパッシブ型捕集管の基本構成を図2に示す。拡散フィルタはポリエチレン粒子を焼結成型した多孔質素材で、円筒状の容器に成型し、中に活性炭などの吸着剤を充てんした。特性評価試験における比較対象としての、パッシブ型捕集管およびアクティブ型捕集管には、市販品を用いた。

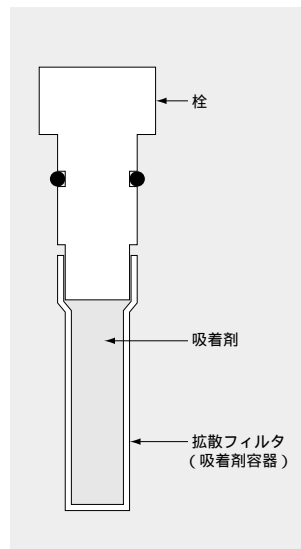


図2 パッシブ型捕集管の構成
VOCsは多孔質の円筒容器壁を通過し、吸着剤に捕集される。

Fig. 2 Structure of a passive sampler
VOCs diffuse through the cylindrical porous wall (diffusion filter) and are captured by adsorbent.

2.2.2 水素炎イオン化検出-ガスクロマトグラフ (GC-FID)

VOCsの分析には、キャピラリガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-1700）を用いた。測定条件は以下のとおりである。カラム：シグマアルドリッチ社スperlコ製SPB-1（内径0.25mm×60m）、キャリアガス：ヘリウム、2.5 ml/min、昇温条件：60（10min）- 4 /min - 200、検出器：FID、注入量：1μl（スプリット比10：1）

2.3 暴露試験

暴露試験装置の構成を図3に示す。VOCsガス発生装置は、先端を短くしたインピンジャ、エアポンプ、乾燥筒および流量計から構成した³⁾。インピンジャ内にVOCs溶液20mlを入れ、液面上に空気を100m1/minで流すことによりVOCsガスを発生させた。パッシブ型捕集管は恒温槽（内容積32l）内中央に設置し、アクティブ型捕集管は、積算流量計付き吸引ポンプ（柴田科学社製MP-30）に取り付けた。捕集時間は共に24時

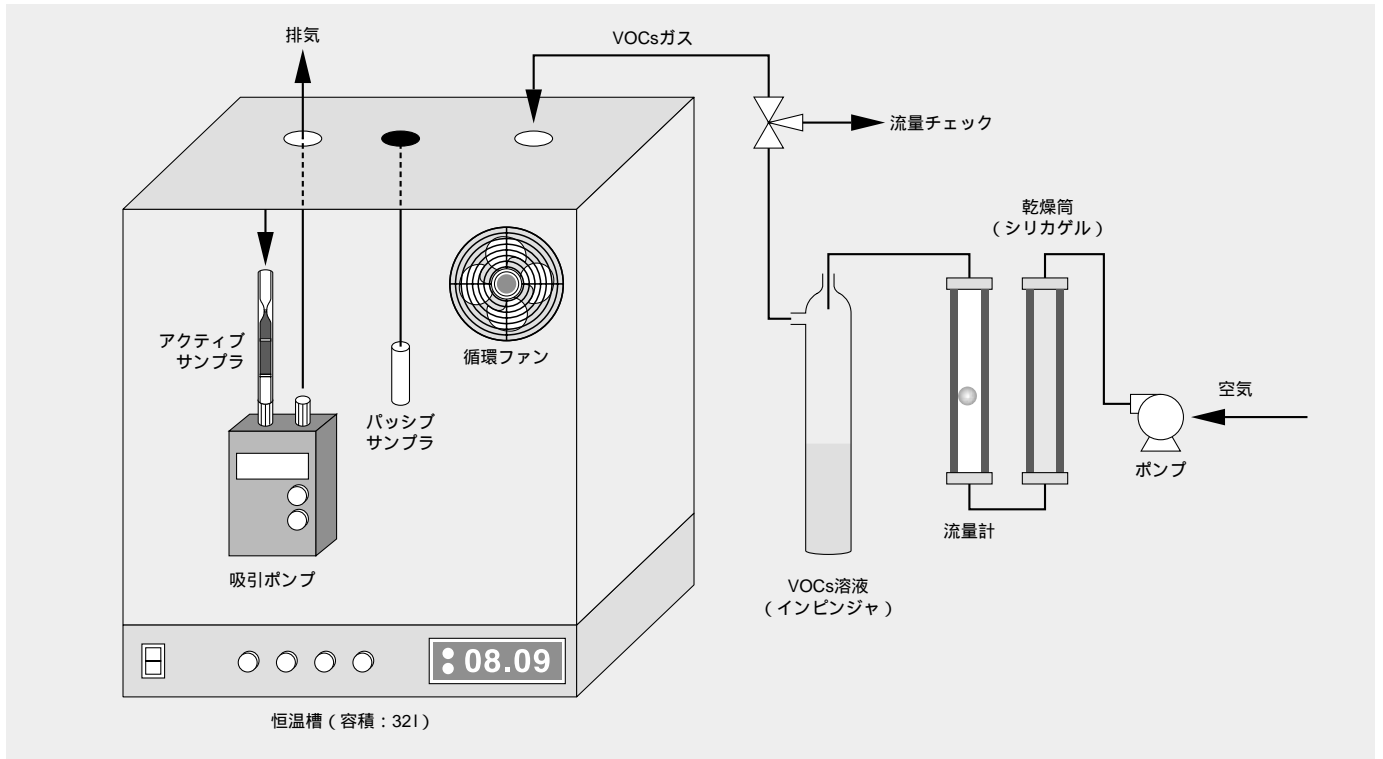


図3 VOCs暴露試験装置の構成 槽内のVOCs濃度を一定に保ちながら、一実験24時間で両サンプラに捕集する。

Fig. 3 Schematic diagram of the exposing chamber for VOC sampling

The VOC concentration in chamber air is maintained constant; the sampling of VOCs by both samplers are carried out for 24 hours.

間とした。

捕集後、捕集管内部の吸着剤をバイアルに移して、二硫化炭素2mlを加えて振り混ぜた後、2時間室温に放置してVOCsの抽出を行った。抽出後の上澄み液をGC-FIDで測定した。

〔3〕 パッシブ法による空气中濃度の測定原理

パッシブ法は、分子拡散によって拡散フィルタを通過したVOCsを、拡散フィルタ内に充てんした吸着剤に捕集するため、捕集量は拡散フィルタの通気効率、吸着剤の吸着特性および充てん量、暴露時間などに依存する。

捕集したVOCsはGC-FIDで定量し、次式により空气中濃度に換算する。

$$C = W / (k \times t) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Cは空气中濃度 (ppm), Wは捕集されたVOCs量 (μg), tは捕集時間 (h) である。kは濃度換算係数 (uptake rate) で、一般に、μg / (ppm・h) で表される。kは、一定濃度 (ppm) のVOCsが含まれる空气中に、捕集管を単位時間 (h) 暴露したときの吸着量で、捕集管の捕集特性によって異なる化合物に固有の値である。

〔4〕 結果と考察

4.1 拡散フィルタの選定

一般に、パッシブ型捕集管の拡散フィルタには、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブの延伸成型品が使用されている⁴⁾。PTFEチューブには、空孔率をコントロールしにくい、機械的強度が低く変形しやすいなどの問題がある。本検討では、空孔率をコントロールしやすく機械的強度も比

較の高いポリエチレン (PE) 製の焼結材を用いた。

空気の透過性を調べるため、空孔率が異なる4種の焼結材について圧力損失を測定した。結果を図4に示す。測定した範囲では、圧力損失は空孔率に反比例し、空孔率の大きいものほど圧力損失が小さくなった。この結果から、空孔率を調節することでVOCsの捕集効率が調節可能なことがわかった。しかし、空孔率の大きいものはバラツキが大きく、もろいた

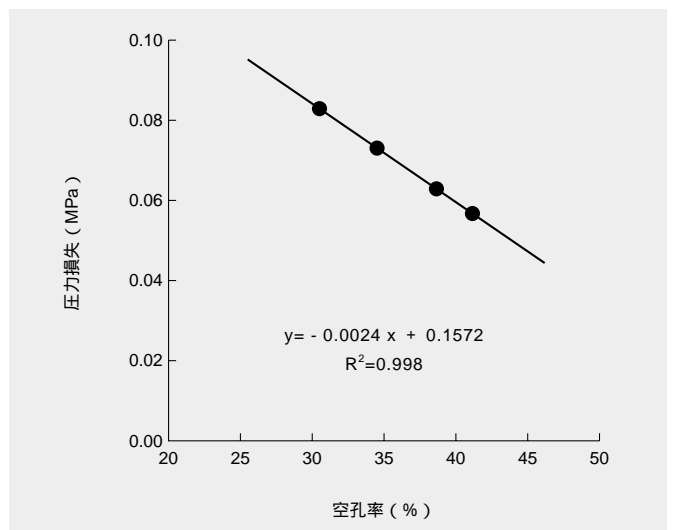


図4 拡散フィルタの空孔率と圧力損失との関係 圧力損失は空孔率に反比例する。

Fig. 4 Relationship between the pressure drop and the porosity of the diffusion filter

The pressure drop is inversely proportional to the porosity.

め、品質の安定性という点で問題がある。そこで、バラツキが小さな（標準偏差：0.03）、空孔率34.5%の焼結材を使用することとした。この焼結材は、約20 μm の空孔を有していることを確認した（図5）。

選択したPE製拡散フィルタと市販のPTFE製拡散フィルタの通気率を調べた。結果を図6に示す。PTFE製拡散フィルタの通気率は15～27%と低い値であるが、PE製拡散フィルタの通気率は80～90%と高い値を示した。

4.2 吸着剤の選定

VOCsの吸着剤として、カーボンモレキュラシーブ、グラファイトカーボン、カーボンブラック、活性炭を入手し、捕集特性を調べた。各吸着剤の物性と、24時間室内静置した時のVOCsの相対捕集量を表2に示す。捕集量は、吸着剤の表面積に依存するはずであるが、表面積との相関は特に見られなかった。カーボンブラックが最も高い捕集量を示したが、これは粒径が極端に小さいので、空気との接触が多いためと考えられる。一方、カーボンモレキュラシーブは、マクロ孔を持つので細孔内部への浸透率が高く、結果として有効表面積が大きいと考えられる。

吸着剤は、抽出時の操作性や機械的強度も考慮して選択する必要がある。カーボンブラックは粒径が非常に小さく、

かつもろいため操作性が悪い。活性炭ももろくて微粒子が多数発生した。そこで、捕集量が高く、機械的強度もあるカーボンモレキュラシーブを採用することとした。

カーボンモレキュラシーブを4.1節で選定した拡散フィルタに充てんした試作品と、市販品との捕集特性を比較した。3軒の戸建住宅の室内空気を試料とした試験結果を図7に示す。本検討の試作品は、市販品に比べ1.5～4倍の捕集量を示し、高度捕集が可能であることがわかった。

4.3 濃度換算係数の決定

本検討により試作したパッシブ型捕集管の濃度換算係数を決定するため、VOCs濃度を変化させて、濃度換算係数が既知のアクティブ型捕集管と同時測定を行い、回帰直線の傾きから濃度換算係数を求めた。

図8にトルエンの例を、表3に主なVOCsの濃度換算係数を示す。厚生労働省による室内空気汚染に係るガイドライン値（0.07ppm、トルエン0.26mg/m³）の5倍濃度までの低濃度域に関しては、両者の測定値は良好な相関を示した。しかしながら、数十ppmまでの高濃度領域のデータを加えればばらつきは大きくなり、傾きも小さく（が小さく）なった。

以上の結果から、パッシブ型捕集管の吸着特性は、一般的な吸着剤と同様の上に凸型の吸着等温線を示すことがわか

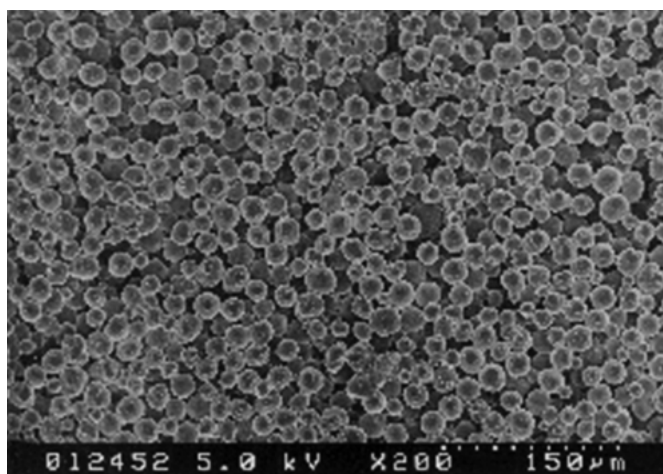


図5 採用した拡散フィルタの電子顕微鏡写真 最終的に空孔率34.5%の焼結材を採用したが、約20 μm の空孔を有している。

Fig. 5 SEM of the diffusion filter adopted

Finally, we selected a diffusion filter having a 34.5% porosity. The filter has air cavities of about 20 μm average diameter.

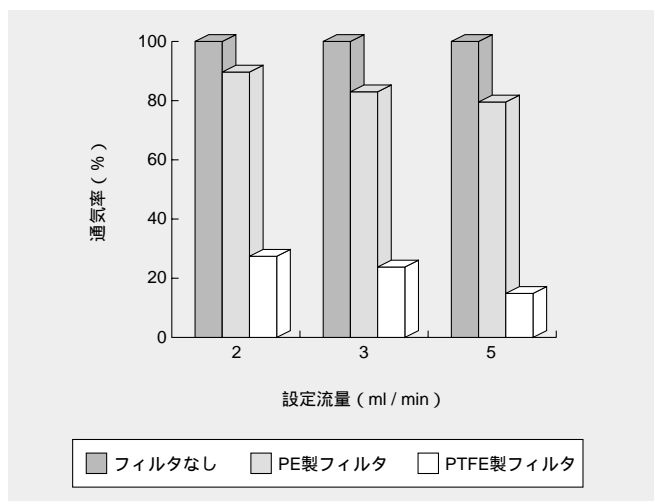


図6 拡散フィルタの通気率比較 PE製フィルタは、PTFE製フィルタの約3倍の通気率である。

Fig. 6 Comparison of air permeability of diffusion filters

The PE filter has an air permeability three times that of the PTFE filter.

表2 吸着剤の物性とVOCsの相対捕集量 カーボンモレキュラシーブとカーボンブラックが、ほぼ同等の高い捕集量を示したが、操作性のよい前者を採用した。

Table 2 Characteristics of the adsorbents and the relative amounts of VOCs adsorbed on them

Both carbon molecular sieve and carbon black showed good adsorbing performance; the former is adopted for its easy handling.

項目	カーボンモレキュラシーブ	グラファイトカーボン	カーボンブラック	活性炭
比表面積	m ² /g	400	50	1150
細孔容量	ml/g	-	1.52	0.75
密度	g/cm ³	0.60	0.35	0.80
粒子径	μm	400～950	10～200	450～650
充てん量	mg	290	160	160
相対捕集量 (%)	トルエン	100	88	99
	エチルベンゼン	100	89	101
	m-, p-キシレン	100	91	107
	o-キシレン	100	95	103

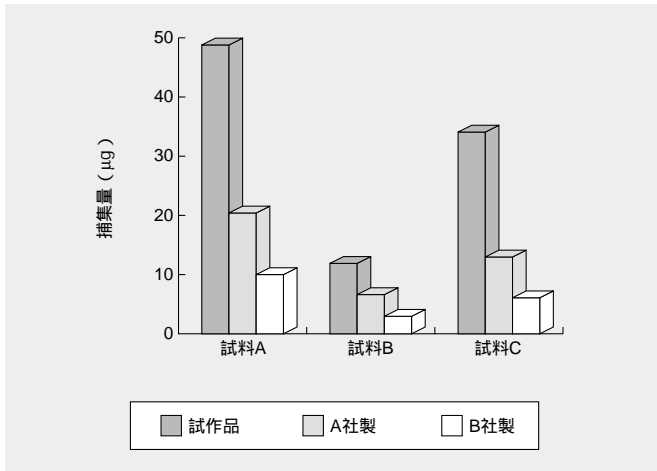


図7 パッシブ型捕集管の捕集量比較 試作品は市販品の約1.5～4倍の捕集量を示した。

Fig. 7 Comparison of the amounts of VOCs adsorbed on passive samplers
Our trial passive sampler showed 1.5–4.0 times higher adsorbing ability than the conventional ones on the market.

る。雨谷ら⁵⁾は、活性炭を吸着剤としたパッシブ捕集管を用いて有機ハロゲン化合物の捕集特性を検討し、Freundlich型吸着等温式で近似できることを報告している。そこで、次式に基づきデータを処理した。

$$W = k C^{1/n} \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln W = (1/n) \ln C + \ln k \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Wは24時間暴露における捕集量(μg)、kは吸着平衡定数、1/nは吸着指数である。図9に結果を示す。図9では表3に示した化合物のすべてのデータを用いているが、化合物が異なっても捕集量の対数と濃度値の対数の間に広範囲の濃度領域で良好な直線関係が得られた。

以上このことから、Freundlich型吸着等温式を用いることにより、高範囲の濃度領域で空气中濃度への換算が可能であることがわかった。この結果は、パッシブ型捕集管の適用範囲は室内空気測定に限られるものではなく、作業環境や発生源などの高濃度測定にも適用可能であることを示している。

4.4 検出下限およびバックグラウンド

暴露試験装置を用いて、ガイドライン値の1/10レベルのVOCsガスを捕集しGC-FIDで測定した。検出下限は、GC-FIDのノイズレベルの3倍(S/N=3)として求めた。表4に結果を示すように、ガイドライン値の1/10の濃度を測定できることが判明した。本検討ではGC-FIDを用いているが、高感度で選択性の高いGC-質量分析法(GC-MS)を用いることで、さらに検出下限を20倍程度改善することが可能である。

長期保管時のバックグラウンド変動についても評価を行った。5ヵ月間の保管後においても、バックグラウンドは50ng/本(GC-MSで測定)以下で、市販品の1/10以下であった。この値は24時間捕集に換算すると約0.0002ppmであり、ガイドライン値の測定をする上で問題とはならないことがわかった。

4.5 応用：戸建住宅室内空気の測定

本検討により試作したパッシブ型捕集管を用いて、戸建住宅の室内空気中VOCsの測定を行った。参照として、市販アクティブ型捕集管を用いて同時測定を行った。捕集時間は24

表3 開発したパッシブ型捕集管における主なVOCsの濃度換算係数
図8において濃度範囲が広いとばらつきが大きくなるが、の値は小さくなる傾向があることがわかる。

Table 3 Uptake rates of the developed passive sampler for typical VOCs
Fig.8 showed that a wider concentration range results in greater deviation. The uptake rate tends to decrease with increasing concentration range.

VOCs [ガイドライン値]	濃度範囲 mg/m ³	n	w μg(mg/m ³)h	v μg/ppm/h
トルエン [0.26 mg/m ³]	0.02 ~ 46	30	1.7	6.5
	0.02 ~ 1.7	14	2.5	9.7
エチルベンゼン [3.8 mg/m ³]	0.01 ~ 28	30	1.6	6.8
	0.01 ~ 19	21	1.9	8.3
m-, p-キシレン [0.88 mg/m ³]	0.016 ~ 13	29	1.6	6.9
	0.016 ~ 6.9	17	2.1	9.2
スチレン [0.22 mg/m ³]	0.005 ~ 20	23	1.8	7.5
	0.005 ~ 0.02	9	2.2	9.2
o-キシレン [0.88 mg/m ³]	0.01 ~ 4.3	26	1.7	7.4
	0.01 ~ 2.0	18	1.9	8.3

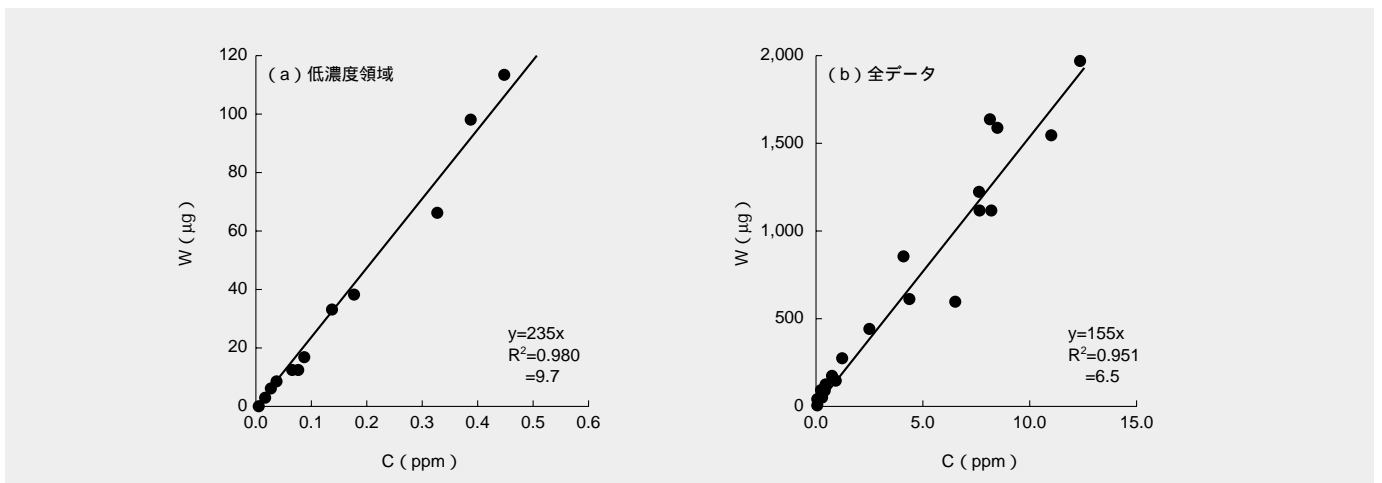


図8 パッシブ法とアクティブ法との相関(試料：トルエン) アクティブ法で測定したトルエン濃度(C)と新しく開発したパッシブ法で測定した捕集トルエン量(W)は、低濃度域では良好な相関がある。

Fig. 8 Relation between the active sampler and the newly developed passive sampler
The amount of toluene adsorbed by the latter sampler is in good correlation with the toluene concentration measured with the former sampler, in the low concentration range(a).

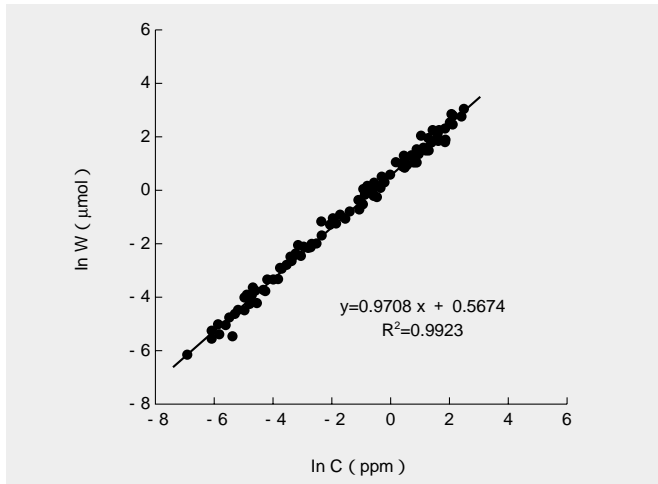


図9 空気中濃度と捕集量との関係 Freundlich型吸着等温式(3)を適用して、表3に示した化合物のすべてのデータを整理しなおした。広範囲の濃度領域で良好な直線関係がみられる。

Fig. 9 Relationship between the VOC concentration in indoor air and the amounts of VOCs adsorbed

All the original data Fig.3 were processed by using the Freundlich equation 3. Excellent linearity exists between the logarithms of both C and W over the wide concentration range.

表4 パッシブ法 - GC-FIDによるVOCsの検出下限 ガイドライン値の1/10の濃度を測定できる。

Table 4 Detection limits of the passive sampling - GC-FID method for various VOCs

The method can detected 1/10 of the guideline VOC concentration.

VOCs	検出下限*		ガイドライン値 ppm
	mg/m ³	ppm	
トルエン	0.008	0.002	0.07
エチルベンゼン	0.010	0.002	0.88
m-, p-キシレン	0.010	0.002	0.2 **
スチレン	0.009	0.002	0.05
o-キシレン	0.010	0.002	—

測定条件：24時間捕集，二硫化炭素2 mLで抽出後，GC-FIDで測定。
*GC-FIDのノイズレベルからS/N=3として計算。**全キシレンとしての値。

時間とした。採取後のVOCsは二硫化炭素に溶出後，GC-FIDで定量した。図10に，トルエンおよびキシレンを例としてアクティブ法との相関を示す。パッシブ型捕集管による測定値は，4.3節において決定した低濃度領域の濃度換算係数を用いて(1)式により求めた。試作パッシブ型捕集管による測定値は，アクティブ型捕集管による測定値と非常に良く一致した。

〔5〕 結 論

VOCs用高感度パッシブ型捕集管の開発を目的に，捕集性能の向上について検討を行った。拡散フィルタにPE焼結フィルタ，吸着剤にマクロ孔をもつカーボンモレキュラシーブを用いることにより，VOCsを高度に捕集可能な捕集管が開発できた。本捕集管は，高濃度領域で上に凸型の吸着特性を示したが，Freundlich型吸着等温式を適用すると良好な直線関係が得られることから，作業環境や発生源などの高濃度域測定にも適応可能であることもわかった。

本検討により開発したパッシブ型捕集管は，ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)吸着剤を用いたホルムアルデヒド用パッシブ型捕集管とともに，すでにOEM供給をしており，新築住宅および学校などの室内空気測定用としてご好評をいただいている。

*本報記載の測定値は、保証値ではありません。

参考文献

- 1) 日本建築学会編：シックハウス辞典，技法堂出版，東京（2001）
- 2) 内藤季和：大気汚染物質のサンプリング法，大気環境学会誌，31（1），A1-A9（1996）
- 3) 関根嘉香，藤江真也，宮寺康夫：低濃度ホルムアルデヒドガスの定常的発生方法の検討，第15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）
- 4) 関根嘉香，佛願道男，臼杵英俊，北原滝男：パッシブサンプラーを用いた室内空気中ホルムアルデヒド濃度の測定方法，環境化学，11，511-516（2001）
- 5) 雨谷敬史，烏蘭参丹，松下秀鶴：パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法，大気環境学会誌，31（5），191-202（1996）

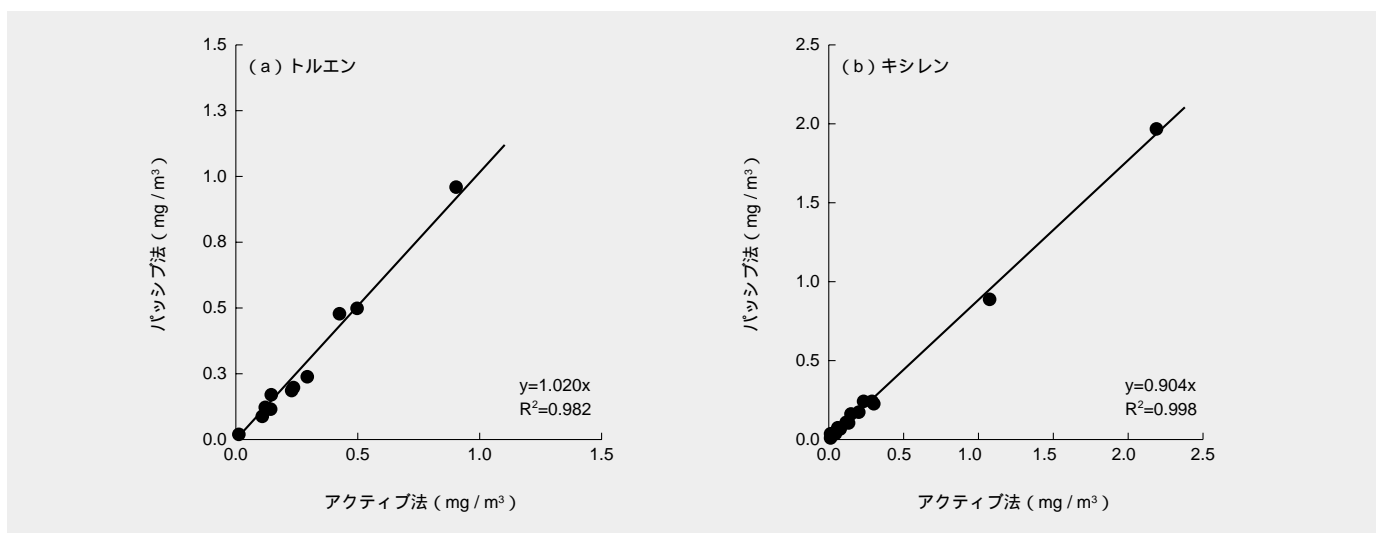


図10 戸建住宅におけるVOCsの測定結果 新しく開発したパッシブ型捕集管による測定値は，アクティブ型捕集管による測定値と非常によく一致している。

Fig. 10 Measurement of VOCs in indoor air of detached houses (a) toluene, (b) xylene

The concentration values measured by both the newly developed passive sampler and the conventional active sampler are in excellent agreement.

ブレーキ用高摩擦係数ディスクパッド

High Friction Coefficient Disc Pads for Automotive Brakes

原 泰啓* Yasuhiro Hara 萬代慶丙* Michiaki Bandai 両角宏喜** Hiroki Morozumi
中西宏之*** Hiroyuki Nakanishi 鈴木茂生**** Shigeo Suzuki

安心感のある効き感が自動車のブレーキ性能の重要な要素となっている。より高い効き感を得るために、ディスクパッドには高摩擦係数が望まれている。しかし、摩擦係数が高くなると、ブレーキノイズやブレーキ振動などが発生しやすくなる。それらの性能を維持して高摩擦係数化を達成するため、研削剤や結合剤として用いられているフェノール樹脂などの原材料を改良した。この知見に基づき、ブレーキノイズやブレーキ振動の少ない高摩擦係数ディスクパッドを開発した。

Effectiveness with a sense of safety is very important as a function of car brakes. To increase the sense of safety, disc pads with a high coefficient of friction are required. However, disc pads with higher friction increase brake noise and vibration. In order to produce highly effective disc pads without increasing brake noise or vibration, we are using improved raw materials for disc pads, such as phenolic resin used as an abrasive and as a binder. Our newly developed disc pads have a higher coefficient of friction but generate less brake noise and vibration.

〔1〕 緒 言

自動車の安全性能への関心の高まりから、ブレーキについても高い安全性が求められている。ドライバーの感じる「ブレーキペダルの踏みごたえ」や、ペダルを踏み増したときに感じる「応答性」、ドライバーの期待を上回る「効き感」は安全性の高いブレーキ性能の重要な要素である¹⁾。これらのブレーキ性能を達成するため、ディスクパッドには高摩擦係数化が求められている。ディスクパッドの高摩擦係数化は、ブレーキシステムの小型化や軽量化のためにも求められている。

また、車両の静粛性の向上に伴い、制動時に発生する「鳴き」²⁾や自動変速機付き自動車の発進時に発生する「クリーブグロウン」³⁾などのブレーキノイズと、車体振動を引き起こす「ジャダー」⁴⁾などのブレーキ振動の低減が求められている。ディスクパッドが高摩擦係数になると、ブレーキノイズ、ブレーキ振動が起りやすくなるが、これらを抑えながら高摩擦係数化を図る必要がある。

ディスクパッドは、フェノール樹脂を結合剤とした十数種類の原材料よりなる複合材料である⁵⁾。表1に示すように、原材料に含まれるスチール繊維の配合比率の違いにより、セミメタリック材、ロースチール材、NAO (Non-Asbestos Organic) 材の3種類に区別される。それぞれセミメタリック材は耐摩耗性、ロースチール材は高摩擦係数、NAO材は低ブレーキノイズが特長である。日本では低ブレーキノイズが重視されるため、NAO材が主として用いられている。本報では、NAO材の高摩擦係数化について述べる。

〔2〕 各原材料のブレーキ性能に及ぼす影響度

田口メソッド⁶⁾を用いてNAO材各原料の配合量とブレーキ

表1 ディスクパッドの代表的な組成 日本市場ではNAO材、欧州ではロースチール、米国ではセミメタリックが主流である。

Table 1 Typical compositions of disc pads

Typical composition of disc pads are NAO materials in Japan, low steel materials in Europe, and semi-metallic materials in the USA.

(重量%)

原材料		材質分類		
		セミメタリック材	ロースチール材	NAO材
基材	スチール繊維	30~60	5~30	-
	非鉄金属繊維, 有機繊維, 無機繊維	-	10~25	20~40
結合剤	フェノール樹脂	10~15	10~20	10~20
摩擦摩耗調整剤	有機充填剤	0~5	5~20	5~25
	無機充填剤	5~25	5~35	5~35
	無機研削剤	1~5	5~10	1~5
	固体潤滑剤	5~25	5~20	5~15
	金属粉末	-	0~5	0~5

性能の関係を解析した結果を図1に示す。フェノール樹脂の配合量は鳴き発生率を大きく変化させる。無機研削剤は、摩擦係数を大きく変化させる。これらの原材料について検討した結果得られた、摩擦係数とブレーキ振動の改良知見ならびにその知見を応用して開発したディスクパッドについて述べる。

〔3〕 組成と摩擦特性

3.1 高摩擦係数化

ディスクパッドには安定して高い摩擦係数が要求される。図2には制動エネルギー(EL)に対する摩擦係数の変化を示す。NAO材を使用した場合、制動時に発生する熱により分解し

*当社 自動車部品事業部門 **日産自動車株式会社 材料技術部 ***日産自動車株式会社 第二車両要素開発部 ****トヨタ株式会社 設計部

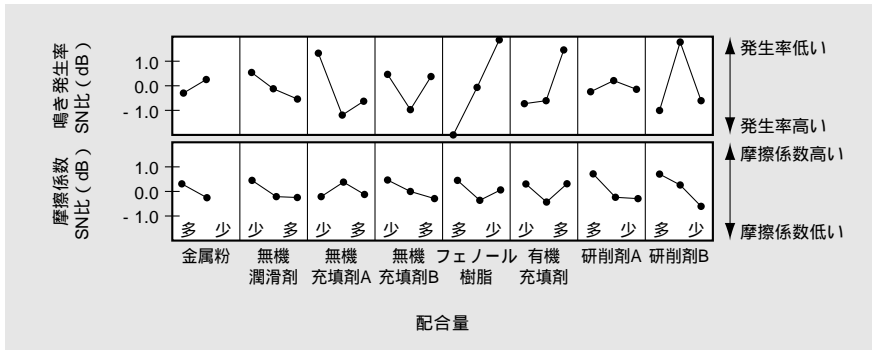


図1 原材料の配合量に対する鳴き発生率と摩擦係数 摩擦特性と原材料の配合量との関係を田口メソッドを用いて解析した。フェノール樹脂配合量は鳴き発生率SN比を大きく変化させ、研削剤量は摩擦係数SN比を大きく変化させる。

Fig. 1 Influence of raw material mixing ratio on the squeal rate and coefficient of friction.

The relationships were analyzed by the Taguti method. The SN ratio of the squeal rate is markedly affected by the percentage of phenolic resin, and the coefficient of friction is affected by the amount of abrasives.

たディスクパッドの成分が、ディスクロータに1~10 μ mの厚さで移着する。粘弾性の挙動を示すこの移着フィルムが移着すると摩擦係数は比較的安定で、高温でも摩耗が比較的少ない⁷⁾。

ロースチール材にはアルミナ、シリカ、ジルコンサンドなどのモース硬度3以上の硬い無機研削剤が含まれる。この無機研削剤の粒径は10~100 μ mであり、先の移着フィルムの厚さに

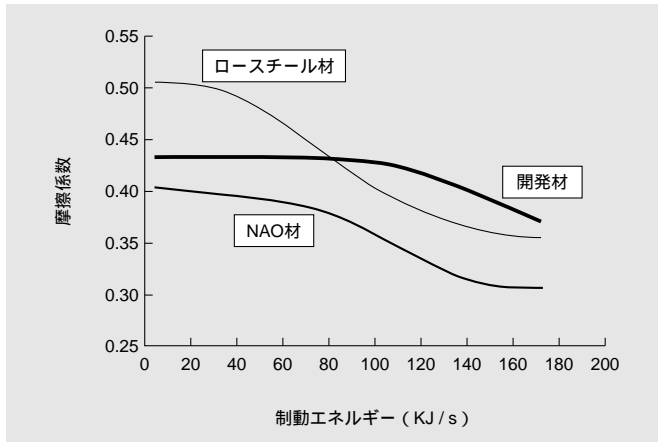


図2 ブレーキ用ディスクパッドの摩擦係数 開発材の摩擦係数は、従来のNAOとロースチール材の中間に位置する。制動エネルギーに対して摩擦係数が安定している。

Fig. 2 Coefficient of friction of the brake disc pads

Our new material has a medium coefficient of friction in the low braking energy range, but has the highest one in the high braking energy range.

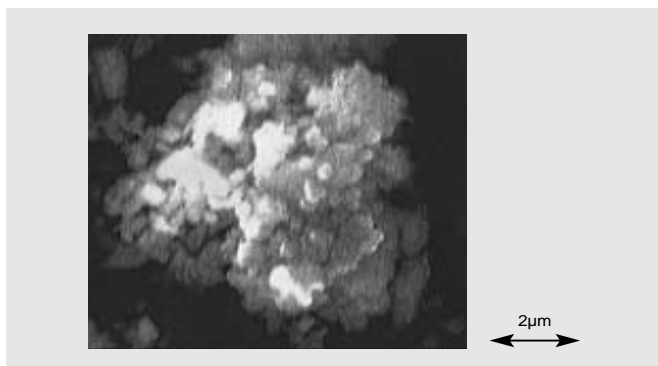


図3 開発材に用いた無機研削剤の形状 無機研削剤の粒径が小さいため、制動中に形成された移着フィルムが残る。摩擦係数は安定で、ロータ摩耗量が少ない。

Fig. 3 Properties of inorganic abrasives used in the developed material

Since the inorganic abrasive granules are small, there remains on the disc rotor surface a film formed and adhered during braking. The coefficient of friction is stable; disc rotor wear is low.

比較して大きい。そのため、ディスクロータを引っかくアブレッシブ摩擦となり、移着フィルムが形成されにくい。摩擦係数は低EL領域で高いが、比較的安定しにくいと考えられる。

本開発品はそれらの中間の摩擦係数を目指した。そして移着フィルムが形成されるため、高EL領域においても摩擦係数が安定している。また、移着フィルム内に、図3に示す小粒径の無機研削剤が含まれるため、従来のNAO材に比較して摩擦係数が高い。

3.2 ジャダー

ディスクロータの周方向偏摩耗によって発生するジャダーは、高摩擦係数化に伴う最大の問題点である。走行中にディスクパッドとディスクロータが接触すると、図4に示すように、ディスクロータの傾いた部分が偏摩耗する。ディスクロータの周方向偏摩耗が10 μ m以上になると、制動時にハンドルや車体振動として感じられるブレーキ振動(ジャダー)が発生しやすくなる⁴⁾。

走行中のディスクパッドとディスクロータとの接触到相当する圧力⁸⁾で押し付けて、ディスクロータ摩耗を測定した。同一品で測定した摩擦係数との関係を図5に示す。摩擦係数の高い摩擦材は、ディスクロータ摩耗量も多い。本開発品は、無機研削剤の粒度が小さいため、同じ摩擦係数のディスクパッドに比較してディスクロータ摩耗が少ない。

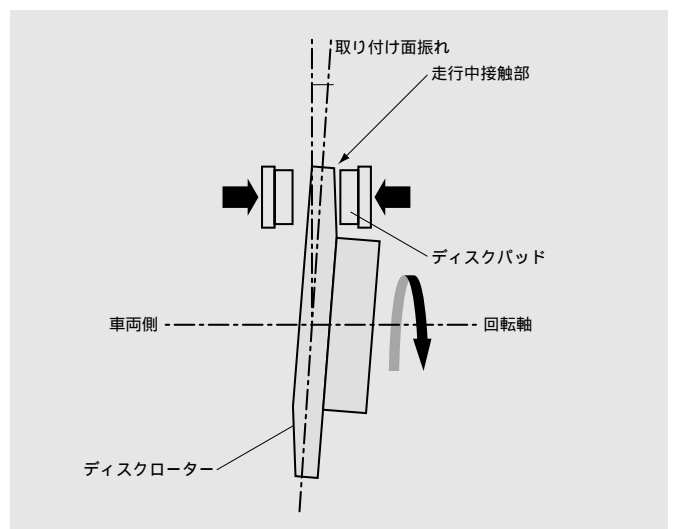


図4 走行中のディスクパッドとディスクロータの状態 ディスクロータの面振れしている部分が走行中にディスクパッドと接触して偏摩耗する。偏摩耗はブレーキ振動を発生させる。

Fig. 4 Conditions of the disk pads and the disc rotor while running

The run-out areas of the disk rotor are partially worn by contacting with the disc pads while running. Partial wear will cause brake vibration.

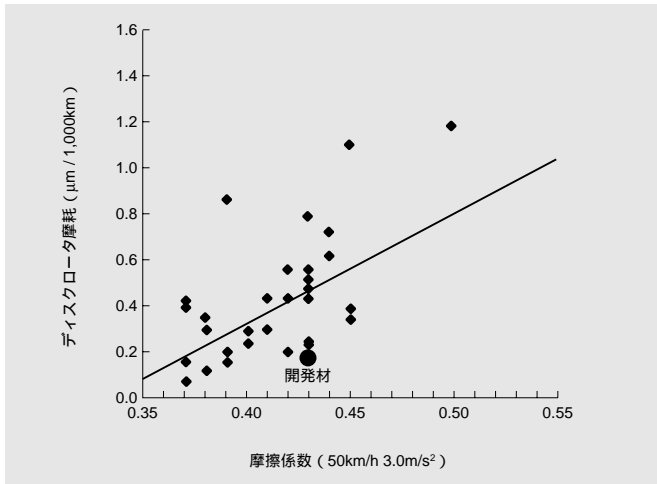


図5 ディスクパッドの摩擦係数とディスクロータ摩耗 高摩擦係数になるとディスクロータ摩耗が大きくなり、ジャダーが発生しやすい。開発材のディスクロータ摩耗は同等の摩擦係数のディスクパッドに比較して小さい。

Fig. 5 Coefficient of friction of the disc pad and wear of the disc rotor
The wear increases with the coefficient of friction, making judder likely to occur. The wear for the developed material is lower than that for the other materials with a similar coefficient of friction.

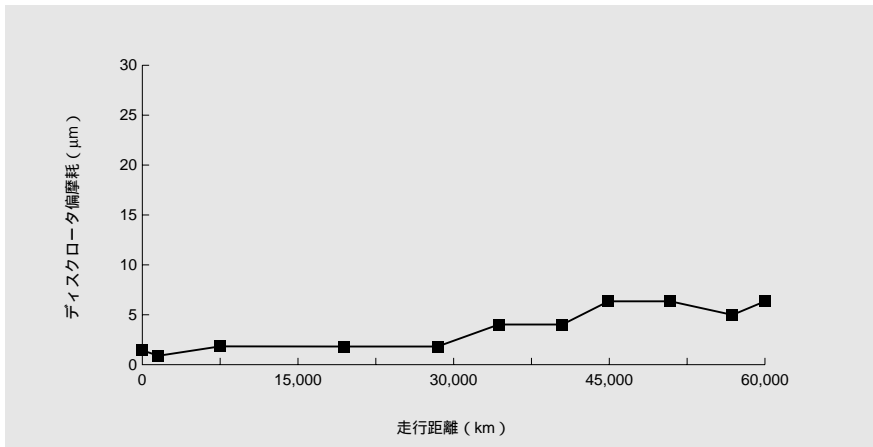


図6 走行距離とディスクロータ偏摩耗 開発材のディスクロータ偏摩耗は6万km走行後10μm以下であり、ジャダーが発生しにくい。

Fig. 6 Relationship between the running distance and partial wear of the disc rotor
Partial wear of the disc rotor made with the developed material is under 10μm after 60,000 km running, indicating that judder is unlikely to occur.

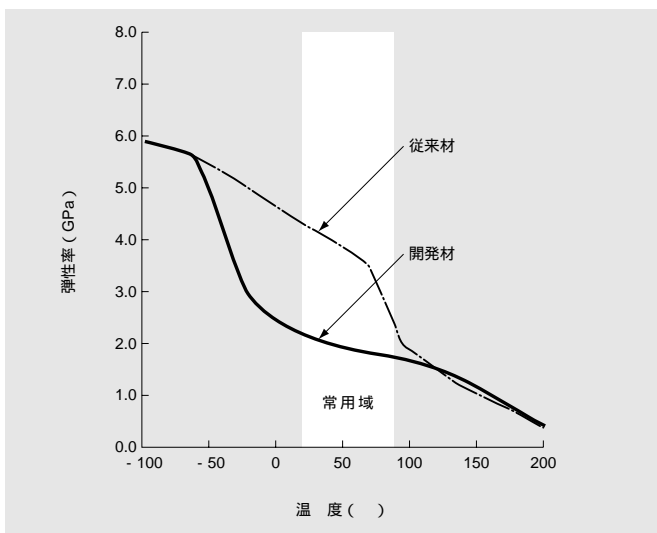


図7 結合剤の弾性率 開発材の弾性率は、ブレーキ常用域で従来材に比較して小さく、ブレーキノイズが発生しにくい。

Fig. 7 Elasticity of the binders
The elasticity of the developed material is lower in the braking temperature range than that of the conventional material, resulting in lower brake noise.

本開発品の走行距離に対するディスクロータ偏摩耗量を図6に示す。本開発品の偏摩耗量は小さく、ジャダーが発生しにくいといえる。

3.3 鳴き

鳴きは制動時に発生する1~10数kHzのブレーキノイズである。ディスクパッドとディスクロータとの自励振動(摩擦振動)が、ブレーキ機構で拡大伝達されて鳴きになる⁹⁾。鳴きは摩擦の問題と振動系の問題に分けて考える必要がある。高摩擦係数化や摩擦係数の速度に対する負勾配(こう)配の増大は、摩擦振動を増大させる。ディスクパッドの構成材料の中で、フェノール樹脂の熱分解物は摩擦係数の速度に対する負勾配を大きくする¹⁰⁾。各種のフェノール樹脂を用いて摩擦係数を測定し、摩擦係数の速度に対する負勾配が小さくなる樹脂を選定した。

また、振動系の問題に対しては、ディスクパッドの減衰性向上が有効である。本開発品では、エラストマを併用して結合剤を低弾性率化する手法を用いた。本開発品の温度と樹脂弾性率の関係を図7に示す。ディスクパッド常用域で、本開発品に使用した結合剤は従来品に比較して低弾性率であるため、ディスクパッドの減衰性が高い。

3.4 クリープグロウン

クリープグロウンは数百kHzのブレーキノイズで、静摩擦係数と動摩擦係数の差が大きいときに発生するスティックスリップと呼ばれる摩擦振動を起振源とし、自動車の懸架装置を共振させて発生する³⁾。特にブレーキディスク表面の移着フィルムが錆(さび)により部分的にはく離を起こす場合、クリープグロウンの音圧が高くなる⁹⁾。例えば、湿度の高い時期に車両を一晩放置すると、ディスクロータが発錆(しょう)し、クリープグロウンの音圧が高くなる。

図8に示すように約200回の制動を行った後、一晩放置してディスクロータの発錆状態を確認した。本開発品に使用した樹脂ははっ水性が高く、発錆量が少ないため、一晩放置した後のクリープグロウン音圧が低い。

〔4〕 開発品の特長

移着フィルムのある安定した摩擦形態であるため、低ELから高EL領域の摩擦係数が高い。さらに、ブレーキシステムとしてみた場合、本開発品のペダルストロークに対する減速度は、図9に示すように約20%向上する。ストロークが短い部分より、長い部分の減速度向上代が大きいので、ペダルスト

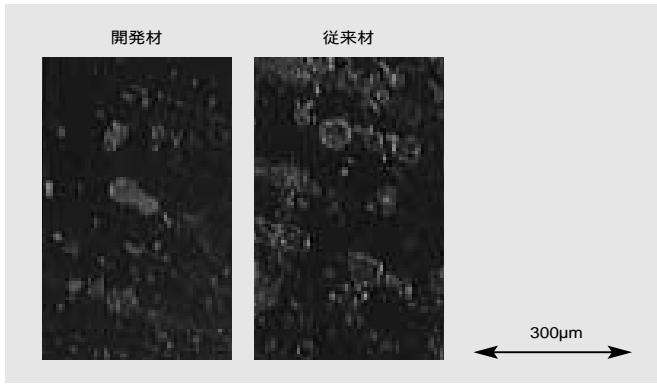


図8 一晩放置後のディスクロータ表面 一晩放置後のディスクロータ表面を比較すると、開発材の表面には錆が少なく、グー音の音圧が低い。

Fig. 8 Surface of the disc rotors after left overnight

After being left overnight, the surface of the developed material gathers less rust than that of the conventional material, thus resulting in the low pressure of groan noise.

ロックに対して、ドライバーは期待以上の減速度感を得られる。従来、高摩擦係数化すると、ブレーキ振動やブレーキノイズが発生した。しかし、今回の知見を応用することで、こうした相反する特性を改良でき、各種の要求特性に対応することが可能になった。本開発品は、「シーマ」、「プリメーラ」、「ステージア」などの車種に採用されている。

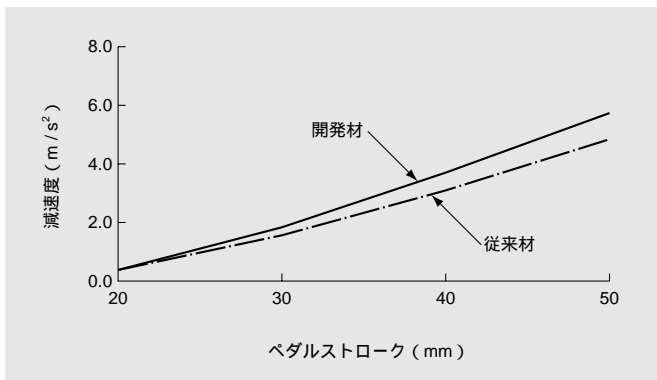


図9 ペダルストロークと減速度 開発材は、ペダルストロークに対する減速度が約20%向上している。

Fig. 9 Relationship between the pedal stroke and the deceleration rate

The deceleration rate of the developed material with respect to the pedal stroke is improved by about 20% compared to that of the conventional material. The improvement become remarkable the pedal stroke length.

〔5〕 結 言

自動車のブレーキに用いる高摩擦係数のディスクパッドの開発を行った。研削剤の形状・粒径と結合剤組成のコントロールにより、高摩擦係数と耐ジャダー性の両立が可能になった。温度、速度に対して安定な摩擦形態を持たせたことにより、高速・高減速度下の制動でも安定して高摩擦係数が得られた。

終わりに、本ディスクパッドの共同開発にあたり、多大なご助言、ご協力をいただいた日産自動車株式会社第二車両要素開発部および材料技術部の方々に深く感謝いたします。また、車両適用にあたりご協力いただいたトキコ株式会社山梨工場設計部の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 高井，外：しっかり安心とを感じるブレーキフィーリングの実現（新型スカイラインへの適用），日産技法，49，32-36（2001）
- 2) 近森：ブレーキ鳴きの研究，三菱重工技報，4，5，500-508（1967）
- 3) 三部，外：ブレーキパッドの低速域摩擦特性解析，自動車技術会学術講演会前刷集，881，77-80（1988）
- 4) M J Haigh, et al：Vehicle judder under dynamic braking caused by disc thickness variation，IMechE，C444/022，247-258（1993）
- 5) 佐々木，外：自動車用ブレーキ用材料の変遷，トライボロジスト，48，3，197-201（2003）
- 6) 田口：“品質工学講座”，開発・設計段階の品質工学，日本規格協会，73-140（1988）
- 7) 神崎：ブレーキ材料と摩擦・摩耗，潤滑26，5，359-362（1981）
- 8) 玉正，外：ブレーキ引きずり低減技術の開発，自動車技術会学術講演会前刷集，98（1998）
- 9) 中西，外：鳴き発生を低減させたブレーキパッド材，日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集，155-156（1999）
- 10) 原，外：ブレーキ用NAO材ディスクパッド，日立化成テクニカルレポート，32，17-20（1999）

日立機能性樹脂材料

当社は長年にわたりコーティング用途や接着剤用途向けにアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂など、幅広い種類の合成樹脂材料を提供してきました。

特に自動車塗料や建築塗料などのコーティング用途では高耐候性や高耐食性などの厳しい改良要求にこたえるべく、各種合成樹脂の製造技術をベースに、フッ素、シリコン、エポキシレジンなどの異種材料との変性技術を駆使した高機能性樹脂を開発しています。さらに近年の環境問題に対応して、『環境にやさしい

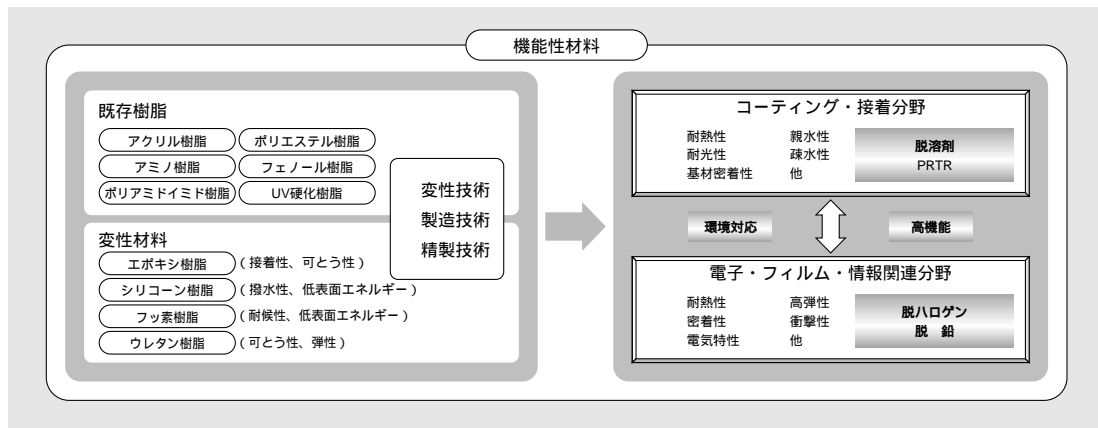
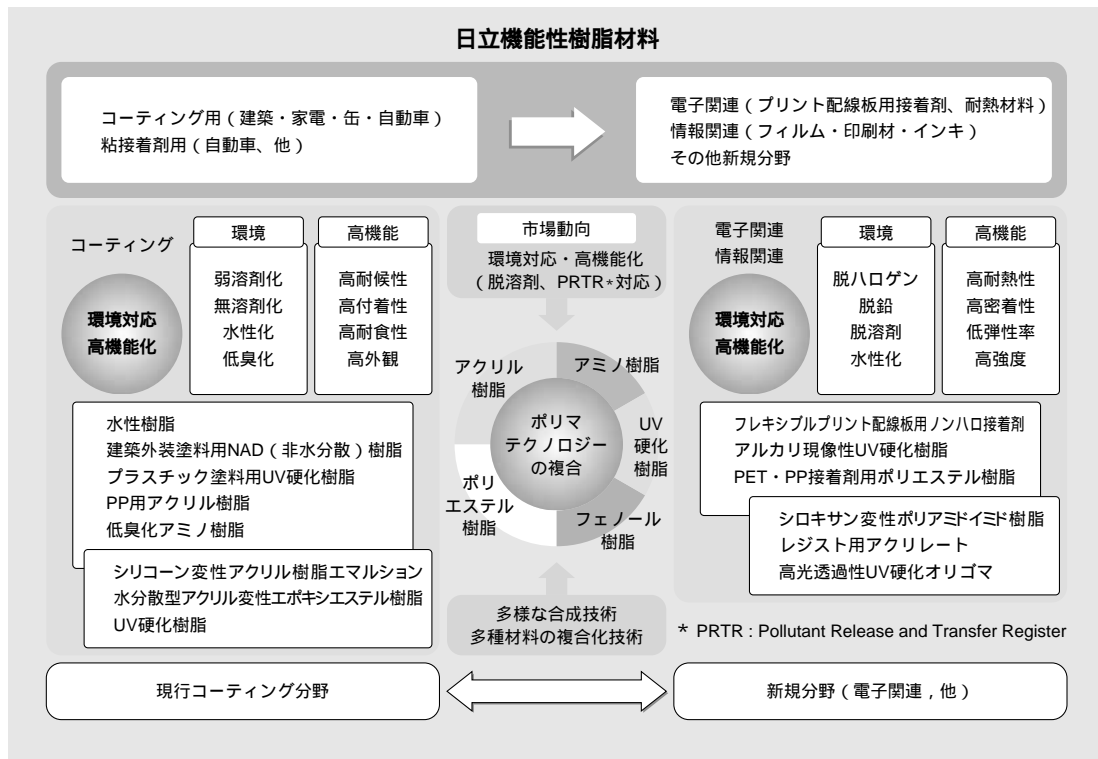
製品づくり』をスローガンに、これまで製品中に多く含まれていた有機溶剤を削減した水系樹脂や紫外線（UV）硬化樹脂など環境配慮製品の開発にも注力しています。

一方、これらのコーティング・接着剤用途において、わずかに数十μmの薄い膜が金属やプラスチックを保護・接着する機能を発揮しているように、当社の合成樹脂材料を強度、可とう性、付着性などの各種機能を備えた一種の機能性フィルムとして応用展開することも可能です。特にコーティング・接着剤用途と同様

に、強度や接着性などの機能が要求される電子、基板、パッケージなどの電子材料関連やフィルム関連、情報関連などの様々な分野向けの機能性樹脂材料としての適用が拡大しています。

当社では、今後もコーティング・接着剤分野で培ったポリマテクノロジーの複合・融合をさらに進めて、これら幅広い分野に向けた製品を提供してまいります。

（化学製品事業部門）



シリコーン変性アクリルエマルション ヒタロイド SW6011

近年、塗料用分野においても地球環境の保全や化学物質の安全性への関心が高まっています。特に建築用途では塗料中に多く含まれる有機溶剤（揮発性有機化合物：VOC）が大気に放出されるため、その削減が課題となっています。一方で省資源の観点から、塗り替え周期の長期化が進み、より高い塗膜耐久性が求められています。

当社は、これらの要求に対応する

ため耐候性に優れた水性アクリルエマルションとしてシリコーン変性アクリルエマルションヒタロイド SW6011を開発しました。

一般的にアクリルエマルションはポリマに親水性基を導入することにより水性化を実現しているため、溶剤系樹脂に比べ塗膜の耐水性や耐候性が劣る傾向にありました。その改良方法としてアクリル樹脂中にアルコキシシリル基を導入し、またエマル

ション粒子をコアシェル構造とすることにより塗膜に強固なシロキサン結合を形成させる手法を開発いたしました。開発したヒタロイド SW6011は溶剤型シリコーン変性アクリル樹脂並みの高耐候性を実現した上で、従来のアクリルエマルションに比べ大幅な塗膜性能の向上が図られています（表1、図1）

（化学製品事業部門）

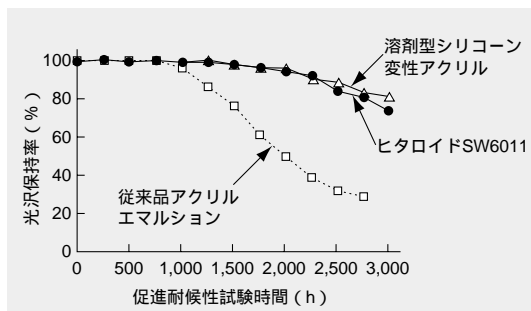


図1 ヒタロイド SW6011の耐候性（サンシャインウエザーメータ）

表1 ヒタロイド SW6011の特性例

項目	ヒタロイド SW6011	従来品アクリルエマルション	溶剤型シリコーン変性アクリル樹脂
含有有機溶媒量（%）	0	0	50
最低造膜温度（℃）	10	10	-20以下
光沢値（%、60°グロス）	83	76	84
耐汚染性（カーボン汚染、E）	2.3	5.6	2.0
耐水性（23℃×480h）	異常なし	白化	異常なし
温冷サイクル性	15回以上	3回（クラック発生）	15回以上

1) 塗膜作成条件 配合：PWC 40%（チタン白） 膜厚：40μm 乾燥：室温7日
2) 温冷サイクル性：20℃×16h -20℃×4h 50℃×4hを1サイクルとして塗膜に異常が発生するまでの回数

プラスチック・フィルム保護コート用 紫外線硬化型アクリル樹脂 ヒタロイド HA7900シリーズ

近年、プラスチックコーティング用に耐擦り傷性や可とう性に優れた速硬化性の紫外線硬化型アクリル樹脂製品の需要が拡大しています。さらにこの分野では従来からの塗装方法とは異なる転写方式による塗装方法や成型加工対応のフィルム製品が提案されており、それに対応した硬化前に不粘着特性を有する樹脂への要求が高まっています。

ヒタロイド7900シリーズは、これらの要求に対応するために開発された不粘着特性を有する紫外線硬化型アクリル樹脂です。

高分子量・高T_gのアクリル共重合樹脂へ光官能基を導入したアクリル樹脂系アクリレート不粘着型紫外線硬化樹脂ヒタロイド7975は剛直で透明性に優れています。

一方、高可とう性・高T_gセグメントをベースとしたポリウレタン樹脂に光官能基を導入した軟質タイプ

の不粘着型紫外線硬化樹脂ヒタロイド7981は高強度、耐薬品性に特長を有しています。さらに上記の紫外線硬化樹脂と組み合わせ、架橋密度調整剤として使用可能な不粘着型の多官能ウレタンアクリレートヒタロイド7903を開発しました。

これらの不粘着特性を有する紫外線硬化型樹脂製品はプラスチック・フィルムの保護コートや印刷用途への適用が期待されます。特性の一例を表1に示します。

（化学製品事業部門）

表1 ヒタロイド HA7900 シリーズの一般特性例

項目			ヒタロイド 7975	ヒタロイド 7981	ヒタロイド 7903	従来品	
樹脂特性	特性	条件	単位	アクリル樹脂系アクリレート	ポリウレタンアクリレート	多官能ウレタンアクリレート	ポリウレタンアクリレート
	ガラス転移温度	DSC		80	70	40	20
	分子量	GPC	PS換算	80,000	30,000	2,000	30,000
	表面硬さ	JIS K5600	鉛筆硬度	F	4B	3B	4B
	伸び率	引張り試験	%	5~10	250	<5	100
硬化特性	破断強度	引張り試験	N/cm ²	1,000	200	2,000	100
	ガラス転移温度	TMA		100	70	100	40
	表面硬さ	JIS K5600	鉛筆硬度	H	F	4H	HB
	伸び率	引張り試験	%	5~10	150	<5	150
破断強度	引張り試験	N/cm ²	1,500	1,300	3,000	1,500	

塗料配合：試験樹脂 / 光重合開始剤 = 100 / 5(固形分比)
塗膜作成条件：膜厚約30μm、溶剤乾燥（70℃×5min熱風乾燥）、UV照射（80W/cm²高圧水銀灯、400mJ/cm²照射）

水分散型アクリル変性エポキシエステル樹脂 フタルキッド W795

産業機械・自動車部品などの金属製品の塗装には、従来、フェノール変性アルキド樹脂、変性エポキシ樹脂を使用した有機溶剤型塗料が主に使用されていました。

最近、地球環境保全の点からこれらの水酸化が望まれています。また耐食性、耐水性などの塗膜性能向上の要求も強く、当社ではこれらの市場要求にこたえるため、従来の有機溶剤型塗料と同等以上の塗膜性能を有する水分散型アクリル変性エポキシエステル樹脂フタルキッドW790をすでに開発し、上市しております。

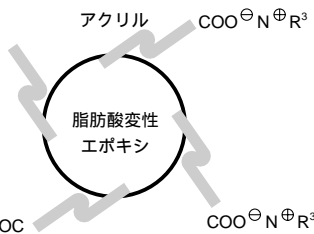


図1 水分散型樹脂膜式図

今回、軟質化させた脂肪酸変性エポキシ樹脂に少量のアクリルをグラフトさせ、基材との密着性を上げることに、常温乾燥型の水系樹脂でありながらカチオン電着塗装並の

480hレベル（ソルトスプレー）の耐食性を持ち、耐水性（フクレ）に優れたフタルキッドW795を開発いたしました（表1）。

（化学製品事業部門）

表1 フタルキッドW795を使用した塗料の塗膜試験結果

項目		フタルキッド W795	フタルキッド W790 (従来品)
鉛筆硬さ（三菱ユニ、破壊）		2B	B
乾燥性（60 × 15min後）		4B	2B
耐水性 （40°C × 240h）	白化	わずかに白化	わずかに白化
	フクレ	良好	6MD
耐食性 [ソルトスプレー]	240h	フクレ幅（カット部, mm）	0
		はく離幅（片側, mm）	0
	480h	フクレ幅（カット部, mm）	0
		はく離幅（片側, mm）	1-2
			0-2
			4
			1-5
			10

- 1) 塗料配合：PWC40%（カーボン、沈降性硫酸バリウム、防錆顔料）
- 2) 基材：未処理銅板、キシレン脱脂
- 3) 塗装方法：乾燥膜厚25 ~ 30μm,
- 4) 乾燥条件：塗装後 室温 × 15min + 60 × 15min + RT × 3日

高耐熱性ノンハロ難燃接着剤 KS6000シリーズ

全世界的な規模でITの進化、普及により高速大容量データのやりとりを可能とするブロードバンド時代が到来しています。なかでも携帯電話やPDAなどのモバイル端末の進化はめざましく、小型化・高機能化が急速に進んでいます。

これらのモバイル端末に搭載される配線板として薄型化、高密度・多層化に有利なフレキシブルプリント配線板（FPC）の採用が増えています。同時に地球環境に優しい材料への転換が求められており、鉛フリー、ハロゲンフリーを実現したグリーン材料への要求も強くなっています。このような状況下、当社はFPC用の高耐熱性ノンハロ難燃接着剤および接着フィルムを開発しました。本製品は、ポリイミドフィルムや銅箔（はく）への接着性に優れた特殊なシリコン変性ポリアミドイミドをベースレジンとした接着剤であり、カバーレイフィルム、層間絶縁膜などに用いることができます。

特長

(1) 高接着性：ポリイミドフィルム、アルミ、銅箔などの接着性に優

れています。特に銅箔光沢面などの難接着性基材への接着性に優れています。

(2) 高耐熱性：低弾性のため可とう性があり、耐熱性、信頼性に優れています。

(3) 加工性：低温（150 ~ 180）でラミネートが可能です。

(4) 環境対応：ハロゲンフリー、アンチモンフリーであり、難燃性に優れています。

（化学製品事業部門）

表1 KS6000シリーズの特性

項目	条件	単位	KS6500	KS6600			
フィルム特性	難燃性	UL-94	—	V-0相当			
	Tg	DMA	—	200			
	弾性率	DMA	25	1,600	150		
			250	15	970		
	熱膨張率	TMA	1	45	150		
2			400	440			
熱重量減少温度	TG-DTA	5%減少	360	350			
接着性	はく離強度（90ピール）	圧延銅箔 光沢面	RT	kN/m	1.0	1.2	
		圧延銅箔 粗化面			1.1	1.3	
		カプトン100V			0.9	1.4	
		ユービレックス25S			0.9	1.3	
耐熱性	はんだ耐熱性	圧延銅箔 / KS	常態		300	300	
		/カプトン100V			40 / 90%RH/168h	240	260
電気特性	絶縁破壊抵抗	—	kV		5.0	6.8	
	表面抵抗	—			100V	2.4 × 10 ¹⁵	1.3 × 10 ¹⁴
	体積抵抗					8.9 × 10 ¹³	5.6 × 10 ¹¹
	誘電率					接着剤単体	5GHz
誘電正接	接着剤単体	5GHz	—	0.020	0.028		

低複屈折性光学フィルム オプトレッツシリーズ

光記録分野においては、青色半導体レーザーの実用化により大記録容量化が可能な次世代光ディスクの研究が進んでいます。次世代光ディスクは従来の光ディスクとは異なる構造が提案されており、新たに材料として光学フィルムの使用が検討されています。

代表的な光学フィルム用高分子材料としてはポリカーボネート、ポリオレフィンがありますが、これらの材料はアクリル樹脂と比べて短波長での透過率や耐光性が劣り、さらに複屈折が大きいなどの問題があります。一方従来のアクリル樹脂は、透過率や耐光性には優れたものの耐熱性と可撓（とう）性の両立が困難でした。

そこで、当社は独自の均一相溶化技術を用い、異種構造ポリマを分子レベルで相溶化することにより新規な光学用アクリルフィルムを開発し

ました。このフィルムは、ポリメチルメタクリレートとほぼ同等の透過率と耐光性を有すると同時に複屈折がほとんど生じません。また耐熱性と可撓性を両立しており、耐熱性はアクリル樹脂としての最高水準にあります。

この光学用アクリルフィルムは、金属酸化物またはシリコン樹脂などの薄膜を接着させる際に、プライ

マー処理が不要という特長があります。

現在、これらの特長を生かして次世代光ディスクへの実用化検討をはじめ、液晶ディスプレイの部材などへの応用展開を検討しています。

(化学製品事業部門)

表1 開発品の基本的特性

項目	単位	開発品	ポリオレフィン	ポリカーボネート	PMMA
フィルム厚	μm	100	100	100	100
透過率(400nm)	%	91	88	87	91
複屈折	nm	0.1	12	15	3
ガラス転移温度 ¹⁾		140	140	160	105
引張り強度	MPa	60	65	80	<5
耐光性 ²⁾	%	99.5	90.2	91.5	99.6
TiO ₂ 密着性 ³⁾	-	100/100	0/100	25/100	95/100

- 1) ガラス転移温度：動的粘弾性測定によるtan δのピークトップ
 2) 耐光性：フェードメータによる1000h連続照射後の400nmでの透過率の保持率
 3) TiO₂密着性：TiO₂膜形成後のクロスカット試験
 注：本表の特性値は、日立化成で測定した代表値であり、保証値ではありません。

鉛フリーはんだ対応ハロゲンフリーFR-1 MCL-437G(H)

地球環境保護に対する関心の高まりから、セットメーカーでは、従来のスズ-鉛はんだから鉛フリーはんだへの切り替えが進んでいます。

鉛フリーはんだの採用により、実装時のはんだ付け温度が高くなると、FR-1基材は、ふくれ、はがれなどの不具合が発生しやすくなることから、耐熱性レベルの向上が要求されています。

そこで当社では、はんだ付け温度の高温化に対応するため、FR-1基材に使用する変性フェノール樹脂の製造条件を見直し、加熱時に基材から発生するガス量低減により、耐熱性向上を行い、鉛フリーはんだ対応ハロゲンフリーFR-1 MCL-437G(H)を開発しました。

本製品の特長を以下に示します。
 (1) 鉛フリーはんだ使用のリフロー実装が可能です。リフローピーク温度250 で2回通し、ふくれ、はが

れが発生しません。
 (2) ハロゲン化合物、アンチモン、赤リンを使用せずに、UL94V-0を満足します。

(3) 一般特性、打ち抜き加工性は、FR-1従来品とほぼ同等であり、銀スルーホール用PWBに適した材料です。

(電子基材事業部門)

表1 特性比較表

(板厚1.6mm, 35μm両面銅張り積層板)

項目	単位	処理条件	鉛フリーはんだ対応 MCL-437G(H)	FR-1
リフロー耐熱性 ^{*1)} 残銅率：70/70% サイズ： 125×140mm	ST245 ^{*4)} 1回通し 2回通し	-	A	×
	ST250 1回通し 2回通し	-	A	×
気中耐熱性	200	-	A	30minOK 20minOK
発生ガス量 ^{*2)}	%	E-1/170	1.7	2.3
難燃性		-	E-24/125	V-0 V-0
打ち抜き加工性 ^{*3)} はくり、白化	ST60 ST75 ST90	-	A	~ ~ ~
耐銀マイグレーション性 (1.5mmピッチ, 40穴連続)		-	60 /90%RH DC30V	2,000h以上 2,000h以上

- *1) リフロー耐熱性評価基準：ふくれ、はがれの異常発生なし、× ふくれ発生
 *2) 発生ガス量試験方法：全面エッチングした基材(50×50mm)を用いて、加熱前後の重量から変化率を求めた。
 *3) 打ち抜き加工性評価基準：良好、~ やや白化、白化大、~× はくり大、× 著しいはくり
 *4) ST245 基板表面温度245 を表す。
 記載内容は、実験結果に基づくものであり、特性値は、保証値ではありません。

キャパシタ内蔵用FR-4材 MCL-E-679(WZ)

近年のインターネットや携帯電話の急速な普及に伴って、ルータ、サーバ、および携帯用基地局など情報通信機器市場の今後の拡大が期待されています。これらに用いられる機器は情報の高速化と大容量伝送が不可欠となっています。同時にまたこれらの機器は小型化・軽量化も進んでおり、ここで使用されるプリント配線板においても高多層化、高密度化および小型化が進んでいます。そのため、部品の実装密度はより高くなる傾向にあります。部品の搭載可能な表面積には限界があります。このため、受動素子の一部を基板内に取り込んで、プリント配線板上の実装部品点数を減らす、部品内蔵基板の技術が注目されています。

当社ではこの部品内蔵基板の一つであるキャパシタ内蔵用FR-4材としてMCL-E-679(WZ)を開発しま

した。MCL-E-679(WZ)は当社において、高多層配線板用途として実績のある、高Tg(ガラス転移点)、高信頼性FR-4多層材料MCL-E-679をベースとしているため、キャパシタ内蔵用材料としての基本的な特性はもちろんのこと、高Tg、高熱分解温度を有し、さらには耐電食性などにも優れた材料です(表1)。また、厚さ50 μ mの薄物基材であるため、全数耐電圧試験を実施するなど品質保証に関しても留意しています。

本材料は多層配線板のキャパシタ用として用いることにより、ノイズ発生の低減などに効果があり、今後、高多層用途への販路拡張が期待されています。

(電子基材事業部門)

表1 特性表

項目	処理	単位	特性値
基材厚	A	mm	0.05
使用銅はく	-	μ m	35 または 70
電気容量	1MHz	nF/in ²	0.5
比誘電率	1MHz	-	4.3
誘電正接	1MHz	-	0.017
Tg	TMA	-	173~183
耐電圧	A	-	500V, 3s異常なし
熱分解温度	TGA	-	340~360

プリント配線板用極薄材 MCL-E-67

電子機器の小型化、軽量化に伴い、プリント配線板においては高密度化、薄型化が進んでいます。

従来の薄物材は、50 μ mガラスクロス(IPC品番: #1080)を使用した厚さ0.06mmのコア材が主流でしたが、より薄い基材の要求が多くなってきています。

これらの要求に対応するため、30 μ mのガラスクロスを使用した極薄材MCL-E-67を上市しました。基材厚は従来の68 μ mから50 μ mになり、4層板での最小厚みは0.2mm以下が可能です。また12 μ m両面板の場合、銅箔(はく)含みの厚さは73 μ m(設計値)になります。

極薄ガラスクロスは高樹脂分化が必須であるため、板厚精度が悪化します。そこで塗工布性能を最適化し、全体厚に対する板厚バラツキを \pm 10%に抑えました。

極薄材MCL-E-67は、板厚精度、

耐電食性に優れ、厚み方向の絶縁性(耐電圧)は500Vをクリアしています(表1)。

今後、ここで得られた技術を基に、

さらに薄い基材とプリプレグの開発、および各品種での極薄材のラインアップ化を展開します。

(電子基材事業部門)

表1 極薄材MCL-E-67の特性

項目	処理	単位	極薄材	従来材
			(30 μ mガラスクロス品)	(60 μ mガラスクロス品)
板厚(銅箔含み) (12 μ m両面板)	平均値	mm	0.073	0.092
	最小~最大値		0.068~0.081	0.084~0.098
ガラス転移温度 Tg	TMA		125	125
はんだ耐熱性(260)	A	s	120以上	120以上
銅箔引きはがし強さ(18 μ m)	A	kN/m	1.6	1.6
耐電食性(壁間隔0.3mm)	85 85%RH DC50V	h	1,000以上	1,000以上
耐電圧	A	-	500V, 3s異常なし	500V, 3s異常なし
耐燃性(UL-94)	A	-	94V-0	94V-0

注)記載内容は実験結果に基づくものであり、特性値は保証値ではありません。

編集後記

日立化成テクニカルレポートは1983年7月に創刊して以来20年が経ち、第41号を数えるに至りました。その間、読者諸氏から数多くのご叱責とご支援を頂きながら、弊社技術をご理解頂くための橋渡し役を務めてきたと自負しています。

21年目に入るにあたり、編集方針を一部改め、技術開発の歴史も振り返ってみようと思います。技術の変遷と展望に焦点を当てた総説がそれです。技術の蓄積を踏まえつつも過去にとらわれることなく、社会が必要とする技術に進化させていきたいと考えるからです。

初回は液晶ディスプレイ分野でデファクト化した異方導電性フィルムを取り上げました。今後適宜、開発史スタイルの総説を掲載していく予定です。忌憚のないご意見をお願いしたいと思います。

A. K.

日立化成工業株式会社

化学製品事業部門	〒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
複合材料事業部門	〒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
医薬品事業部門	〒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
半導体材料事業部門	〒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
表示材料事業部門	〒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
電子基材事業部門	〒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
感光性フィルム事業部門	〒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
自動車部品事業部門	〒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
配線板事業部門	〒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

編集委員

岡村昌彦	川口邦雄	中村吉宏	金久修	前川麦
最上和親	霧義之	田井誠司	山寺隆	吉田健
堀部治	大森英二	中山忠光	戸部豊男	横澤舜哉
藤岡厚	中山憲一	裕本源一	小泉泰伸	村形哲

日立化成テクニカルレポート 第41号

発行 2003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 研究開発推進室 電話(03) 5381-2401

編集・発行人 景山 晃

印刷所 日立インターメディアックス株式会社

〒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)

©2003 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan(禁無断転載)

本資料に掲載している物性値は保証値ではありません。参考値です。実際の使用に当たりましては事前に十分なチェックをお願いいたします。



この印刷物は、古紙配合率100%の再生紙を使用しています。



印刷インキは大豆油インキを使用しています。
*このSOY INKマークは米国大豆協会承認マークです。

