

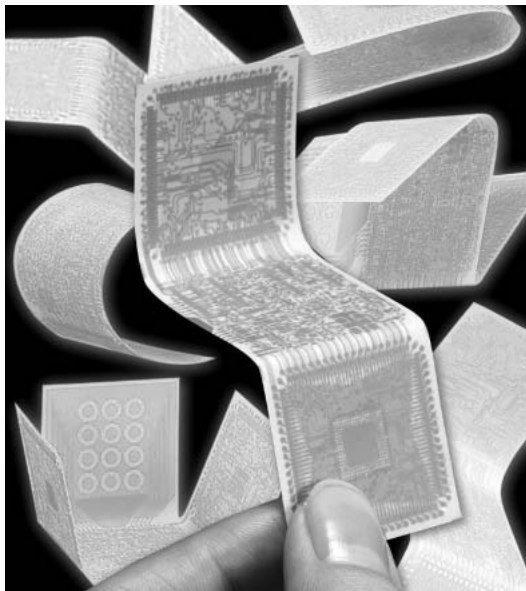
日立化成

テクニカルレポート

Hitachi Chemical Technical Report



HITACHI



極薄プリント配線板材料「Cuteシリーズ」
(Cute : Composite of Ultimate Thin and Elastic Material)

小型化・高性能化が進むモバイル端末電子機器に搭載されるプリント配線板は、従来の平面・積上げによる2次元実装のリジッド基板のみならず、折り曲げ等を駆使した3次元実装に対応可能なフレキシブル基板を用いる等、多様化している。

このような状況に対応すべく、当社では折り曲げ可能な極薄プリント配線板材料“Cuteシリーズ”を開発した。Cuteシリーズは、従来のリジッド基板が有する優れた耐熱性や寸法安定性を維持したまま、リジッド基板では実現困難であった折り曲げ性を併せ持つ多層材料である。

さらに、多層材料としては初めて同一の樹脂系でガラス布入り基材とガラス布レスの樹脂付き銅箔や接着フィルムを製品としてラインアップした。これにより、多層配線板をリジッド基板と同様のプロセスで実現可能にした。

Cuteシリーズは、ハロゲンフリータイプ及び高Tgハロゲンフリータイプの開発を進めながら、今後ますます多様化する多層配線板のニーズに対応する予定である。

巻頭言

『声の仕事』と『文字の仕事』 仕事の発進抵抗をクリアしたい
車田 研一

5

論文

MALDI-TOFMSを用いた光重合末端解析

鍛治 誠・村松 有紀子・海野 晶浩・平井 修

7

マルチワイヤ配線板の高速差動伝送特性に及ぼすワイヤ交差の影響

太田 浩司・生井 栄作・有家 茂晴

11

エポキシ樹脂/アクリルポリマアロイの相構造解析とダイボンディングフィルムへの応用

稲田 禎一・岩倉 哲郎・畠山 恵一・増野 道夫・松崎 隆行

15

極薄プリント配線板材料「Cuteシリーズ」

高野 希・飯島 利行・田中正史・松浦 佳嗣

21

COF出力用高精細対応異方導電フィルム アニソルムAC-4713

中澤 孝・有福 征宏・小林宏治

25

高エネルギー密度対応リチウムイオン電池負極材

石井 義人・西田 達也・須田 聡一郎・小林 学

29

製品紹介

LED封止材用可撓性付与エポキシ樹脂硬化剤 HN-7200

極薄プリント配線板用材料「Cuteシリーズ」

高信頼性多層用材料 MCL-E-73

環境対応高耐熱基板材料 MCL-E-679FQ(S)

水系 太陽熱反射塗料 ハイスター遮太郎

水系 断熱塗料 ハイスター断平

33 ~ 35

Contents

Commentary	5
Ken-ichi Kurumada	
Terminal Group Analysis of Photopolymerized Product by MALDI-TOFMS	7
Makoto Kaji • Yukiko Muramatsu • Akihiro Unno • Osamu Hirai	
Effect of Wire Crossing on High Speed Differential Signaling of MWB	11
Koji Ota • Eisaku Namai • Shigeharu Arike	
Reaction-Induced Phase Separation of Epoxy Resin/ Acrylic Polymer Alloy and Its Application to Die-Bonding Film	15
Teiichi Inada • Tetsuro Iwakura • Keiichi Hatakeyama • Michio Mashino • Takayuki Matsuzaki	
Thin and Bendable Substrates "Cute Series" for Ultrathin Multilayer Boards	21
Nozomu Takano • Toshiyuki Iijima • Masashi Tanaka • Yoshitsugu Matsuura	
Anisotropic Conductive Film Applicable to Finer Pitches for Chip-on-Flex Output Interconnections	25
Takashi Nakazawa • Motohiro Arifuku • Koji Kobayashi	
Anode Material for High Energy Density Rechargeable Lithium-Ion Battery	29
Yoshito Ishii • Tatsuya Nishida • Soichiro Suda • Manabu Kobayashi	
Products Guide	33 ~ 35



横浜国立大学環境情報研究院 助教授

車田研一

車田 研一(くるまだ けんいち)
Ken-ichi Kurumada

略歴:

1970年生
1992年 東京大学工学部卒
1994年 京都大学大学院工学研究科修士修了
1995年 京都大学大学院工学研究科助手
2000-2001年 University of East Anglia, School of Chemical Sciences 研究員
2002年より現職

受賞略歴:

Journal of Chemical Engineering of Japan Outstanding Paper Award(2002)

『声の仕事』と『文字の仕事』 仕事の発進抵抗をクリアしたい

浅学ながら貴社テクニカルレポートの巻頭言を執筆する機会を頂き、副題の願望をクリアすべく最近念頭においていることを書かせて頂きます。特に最近十年は必然的に業務全般にパソコンが付きまってくるようになりました。仕事においてパソコンとの付き合い方は一種の注意が要るな、と最近とみに感じておりますので、特にこの点に着目して記そうと思いません。

日常なかなか忙しいものですが、仕事というのは一見降って来るもののように見え、これが故にしばしば酒席のボヤキのネタになるのは古今東西変わらぬ事のようにです。(いわゆる業務降誕!ですね。)しかしここが仕事の曲者たる所以で、いざ降って来たまではよいものの、その実、仕事自体が何を目的に何をすればよいか等、殆ど具体的には提示されていないものです。よく言えば「自由」で、悪く言えば「投げ」られてきます。こういう時は私は結構途方に暮れてしまいます。さて、「仕事は段取りだ」と頻々言われますし、自分を振り返っても頻々そう叱られました。しかしこの、「段取り」というものがよく解らないが故に、叱られるし独り悩んでいる訳です。要するに、最初の「一齣(ひとこま)」を打つのが大変なのです。恐らくこの苦悩は多くの方が日常業務で共有するものと想像します。

最近一冊の興味深い本を読みました。Walter J. Ong著「声の文化と文字の文化(藤原書店)桜井・林・糟谷共訳(原著:Orality and Literacy -The Technologizing of the Word- Methuen & Co. Ltd. (1982))」という著書で、口頭表現を主媒体としていた文化から明文化された記録を要求する文化へ社会が様式変化を遂げる中で、その変化自身により人間の思考様式が如何に変遷したかという点を広汎に考察した大作です。この中では、次の二点が重要であると繰返し指摘されています。

話されたものは常にその場の具体的な状況に支配されており、同じ話し手による同じテーマの話でも細部まで全く同様に再現されることは皆無である。

書かれたもの、特に印刷されたテキストは、思考を固定し、尚且つ、それが一種のやり方で正当化された印象を与える。

つまり、書き手側の立場からすると、明文化された形で残さなくてはな

らないこと（プレッシャー）が最初の一齣を打つのを相当程度難しくしています。書き残すという行為自体が、無意識のうちに、仕事人側に未知の読者を想定することを強制し、これがそもそも書くという作業自体を恐ろしく苦痛なものにします。とりわけ、書かれた（る）ものが印刷体様式の場合にはこの感覚が尚更昂進します。上記著作が出版されたのは1980年代初期ですから、パソコンの普及の影響については記述はありません。しかし、スイッチを入れるだけで相当しっかりした「フォーム」の画面が立ち上がる最近の画面を見ると、どうも私は一種の余分な「プレッシャー」を感じるのを抑え切れません。どうにもこうにも、この綺麗な画面に、間違えたこと、不十分な考察などをバラバラと不細工に書き散らしたらいけないと思ってしまいます。私の場合、仕事を邪念無く発車させようと思ったら、どうやらパソコンは先ず最初はスイッチを切っておかなくてはならないようです。実際の具体的な仕事要求の場はあくまでも状況論理的、実は書き手の論理よりも遥かに聴き手の論理が重要であってそれを前段階として汲み取らねばならず、その意味では多くの仕事の滑り出しはより「声の文化」に親和的です。つまり短期間内でのアウトプットは前後状況に応じてやり直しや方向修正が求められても問題無いと考える必要があります。しゃべり始めるような感覚で仕事を始動させてよいのだと思います。また、具体的なアクションのひとつとして、ひとかたまりの仕事の始動のタイミングでできるだけ率直（これが意外と大変ではありますが）な話し合いや意見交換を持つことは、まずは始動気分に分自身を持って行くという目的だけのためにも有効なことと感ずります。意見交換で必ずしも的をえた見解が得られなかったとしても、意見交換という「声の文化型」の仕事ストーリーへかたちからでも自分を気分的に引きずり込むことが大切だと考えます。朝出勤して最初はパソコンに意図的に向わず、まず体と口を動かしてみるのが、発進抵抗をスッとクリアして最初の一齣を動かすためには重要です。発進時には、まず最終的にこなさなくてはならない書き手としての義務をひとまず横へ置き、おしゃべり気分・スピーチ感覚で段取りを軽く組み立てていくことの有効性を提案します。私も、日々悩まされる発進抵抗を克服するために、率先して体の動きと率直な会話を最大限活用して精進して参る所存です。

MALDI-TOFMSを用いた光重合末端解析

Terminal Group Analysis of Photopolymerized Product by MALDI-TOFMS

鍛治 誠* Makoto Kaji 村松有紀子* Yukiko Muramatsu
海野晶浩** Akihiro Unno 平井 修** Osamu Hirai

ネガ型感光性レジストなどで用いられる光重合系の光開始および停止反応機構を、精密な分子量解析が可能なMALDI-TOFMSを用いて調べた。単官能モノマを使用した光重合生成物末端構造をMALDI-TOFMSにより解析した。その結果、ビミダゾールと水素供与体からなる二分子系光開始剤では従来の知見に加え、連鎖移動停止や脱炭酸を介さないNPGからの光開始過程などが確認できた。また、自己開裂型光開始剤ベンジルジメチルケタールについても解析を行い、機構解析のためのツールとしての有用性を議論した。

Photoinitiation and termination processes of photopolymerizable systems were studied using matrix-assisted laser desorption ionization/time of flight mass spectrometry (MALDI-TOFMS), which can precisely analyze the mass of large molecule. Terminal groups of photopolymerized products of a single function monomer were assigned to specific chemical structures. From the two-component photoinitiator system comprising biimidazole and hydrogen donor, adding to confirming previously known reaction paths, a chain transfer termination with a mercaptan as hydrogen donor and an initiation path via non-decarboxylation with N-phenyl glycine were identified. A self-dissociation type photoinitiator, benzil dimethylketal, was also subjected to the terminal group analysis, and then the merit as a tool for photopolymerization mechanism study and remained work were discussed.

〔1〕 緒 言

厚膜ネガ型レジストやUV硬化型コーティングの応用に光重合系が多用される。レジストにおける感度向上やファインパターン形成性、コーティング材における硬化後膜質の向上が求められ続けており、より吟味された光開始剤設計が重要となっている¹⁾。光重合系の解析は、光開始剤光化学初期過程の高速分光による追跡²⁾、また重合過程は光熱量計³⁾やリアルタイムFT-IR法⁴⁾による解析などが知られている。光重合生成物中の末端化学構造は、光開始種および停止種がビルトインされていると考えられるので、これがわかれば反応機構を議論するのに有用と考えられるが、光分解生成物の単離同定が煩雑で、しかも直接的ではなかった。光重合と解析法について模式的に図1に示した。MALDI-TOFMS (matrix-assisted laser desorption ionization / time of flight mass spectrometry) は高分子量化学種でも分子量測定ができるので、単官能モノマを用いた光重合生成オリゴマの解析から末端基質量情報が得られると考えた。

MALDI-TOFMSは重合度ごとの絶対分子量が正確に求まるため、すでに高分子合成反応の末端基解析に用いられている⁵⁾。例えば、合成溶媒が連鎖移動剤として反応に関与し末端基の種類が増えることなど明らかにされている^{5(a)}。しかしながらこれまでMALDI-TOFMSを光重合反応の解析に応用した例はなかった。

ドライフィルムのような厚膜レジストでは、感度やレジス

ト形状他の特性を得るため多成分光開始剤を用いることが多いが、ここで得られる重合生成物にどの光開始剤由来のどのフラグメントが実際の開始種として取り込まれているか、材料設計上興味があり、かつ有用である。また、末端基構造から連鎖移動や停止機構の情報も得ることができる。

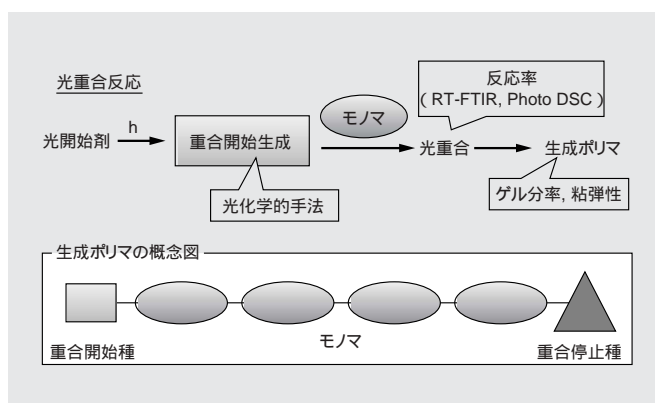
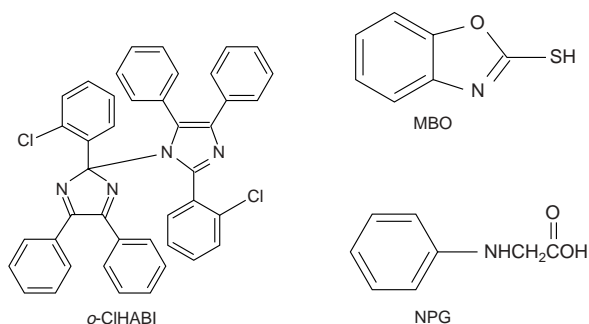


図1 光重合過程と解析法(概念図) 生成ポリマにビルトインされた末端構造を調べることで光重合と停止過程の情報が得られる。

Fig. 1 Photopolymerization processes and their analytic methods (conceptual diagram)

Analyses of built-in terminal structures in product polymer give information about photoinitiation and termination.

*当社 電子材料研究所 **当社 先端材料研究所分析センタ



本報では、高効率光開始剤として知られるヘキサアリアルビイミダゾール (*o*-CIHABI) と水素供与体 (MBO, NPG) からなる二分子系⁶⁾ と良く知られた自己開裂型光開始剤であるベンジルジメチルケタール (BDK) の解析結果について述べる。

〔2〕 実験方法

イオン化マトリックス剤1, 8, 9-アントラセントリオール (dithranol) はBruker Daltonik GmbHから、カチオン化剤トリフルオロ酢酸ナトリウム (NaTFA) は和光純薬工業 (株) から入手した。光開始剤2, 2'-(*o*-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール (*o*-CIHABI), 2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (BDK), モノマ2-フェノキシエチルアクリレート (PEA) は、それぞれ保土谷化学工業 (株) からチバスペシャリティケミカルズから新中村化学工業 (株) から入手して使用した。

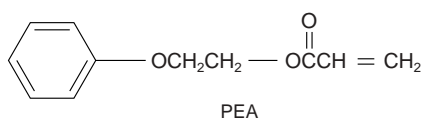
アセトン75 g, トルエン150 g, メタノール75 gに対しPEAを100 g混合し, 所定量の光開始剤を加えて光重合反応溶液を調製し, ナス型フラスコに約10 mLの上記溶液を入れシリコンゴム製キャップをして窒素置換を約5分行った後, ウォーターバスにて室温下でマグネチックスターラにてかくはんしながら光照射を行った。超高圧水銀灯を光源とするUSHIO製SP-7ランプユニットを用い, 熱線カットフィルタを介した照度100 mW・cm⁻² (365 nm) の条件で約1時間光照射した。

光照射後溶媒置換し, サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) にて分子量範囲1000-4000のものを分取した。マトリックス剤およびカチオン化剤とTHFを用いて混合し乾燥してMALDI-TOSMS解析用サンプルを得た。

MALDI-TOFMS実験はAuto FLEX Laser TOF Mass Spectrometer (Bruker Daltonik GmbH) を用いた。マトリックスの励起には窒素レーザの337 nm光を用い, 検出はプラスチャージモードにて加速電圧19 kVの条件で測定した。その他詳細は既報⁶⁾ に記した。

〔3〕 結果および考察

モノマにはマスペクトルの解析が容易になるように, 単官能で高位不純物などの混入が少ない2-フェノキシエトキシアクリレート (PEA) を選び, 溶液状態での光重合を行った。



解析の手順を例をとって示す。PEA 100に対し60重量部のヘキサアリアルビイミダゾール光開始剤*o*-CIHABIと水素供与体としてメルカプタン基を有する2-メルカプトベンゾキサゾ

ール (MBO) 60重量部を用いた溶液に光照射した後, 解析しやすいようにサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により質量数およそ1000-4000程度を目安として分取を行いMALDI-TOFMS測定に供した。その結果, 図2に示すマスペクトルを得た。

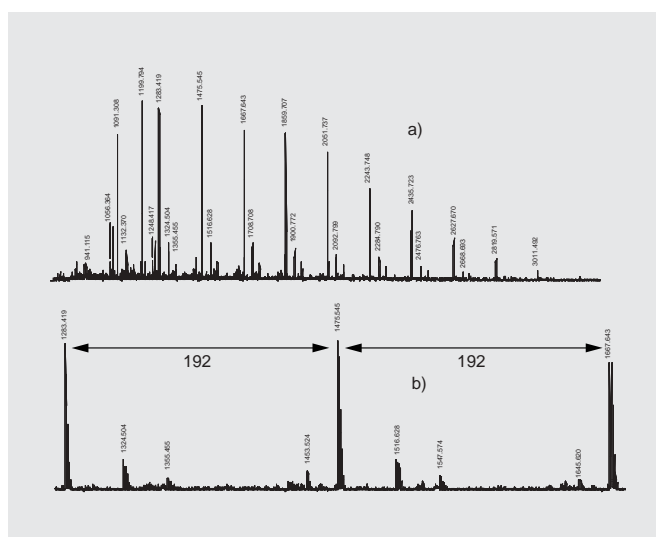


図2 *o*-CIHABI/MBOを用いて光重合を行った生成物から得たマスペクトル

Fig. 2 MS spectrum of photopolymerized product for *o*-CIHABI/MBO
(a) mass number:750-3250
(b) mass number:1250-1850 (enlarged)

得られたマスペクトルから, 用いたモノマPEAの分子量192相当の質量差を持つ規則的なピーク列が複数認められた。これらのピーク列を等差数列一般式に当てはめて得られる‘余り’質量数を吟味することにより, 末端基化学構造を推定した。例えば, *o*-CIHABI/MBOの場合のチャートから, 300 + 192n という一般式で表される分子列は, 150 + 192n + 150として両末端にMBOから水素をなくしたフラグメントが付いた共通構造を有する一連のオリゴマ群であると考えた。このとき, 連鎖移動による溶媒の取り込みの可能性など重複する他の化学構造がないか注意深く帰属を進めた。例えば, A+AとB+Cが可能な末端構造であって, 質量数が等しい場合があったので, 熱分解GC-MSとNMR測定を行い帰属の裏づけとした。*o*-CIHABI/MBOに加え水素供与体にカルボキシル基を有する芳香族二級アミンN-フェニルグリシン (NPG) を用いた光開始剤についても同様の手順で解析を行った。なお, いずれの光開始剤系もフィルム状サンプルで感度は高く, リアルタイムFT-IRにより十分な光開始能を有していることを確認している。

チャートを吟味したところ, いずれの場合でも生成物末端には*o*-CIHABI由来の末端構造はなく脱水または脱カルボキシルされた水素供与体由来であることが確認できた。主要な分子イオンの帰属を表1にまとめて示した。

これから水素供与体由来末端構造がMBOでは両端および片末端のものが得られるのに対し, NPGでは片末端のみが得られた。片末端生成物は知られている成長ポリマの不均化などによって生じると考えたが, MBOの両末端構造はNPGで両末端構造が得られていないことから再結合生成物ではないと考

表1 二分子系光開始剤から得られた光重合生成物末端構造解析結果
いずれも水素供与体起因の末端構造のみが同定された。

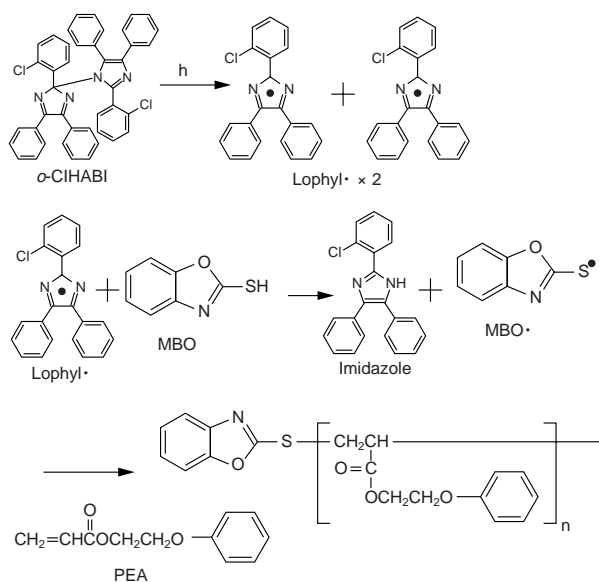
Table 1 Results of MALDI-TOFMS analysis

Only hydrogen donor originated terminal groups were identified for two systems.

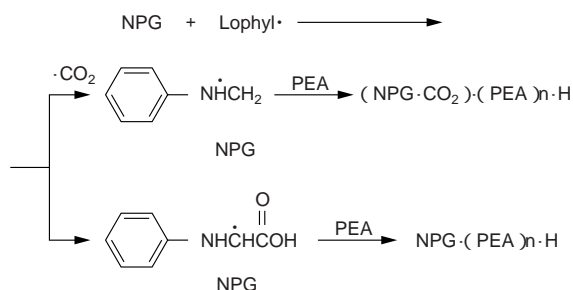
光開始剤 Photoinitiator	分子イオンピーク Molecular Ion Peak	
	一般式 General formulae	推定構造 Structures
<i>o</i> -CIHABI/MBO	150+192n+150 150+192n+1	MBO-(PEA) _n -MBO MBO-(PEA) _n -H
<i>o</i> -CIHABI/NPG	106+192n+1 150+192n+1	(NPG-CO ₂)-(PEA) _n -H NPG-(PEA) _n -H

えた。すなわち、開始剤によらずPEA成長端ラジカルのキャラクタはいずれも同様なので、MBOのみ両末端生成物はMBOによる連鎖移動停止によるものと考えている。

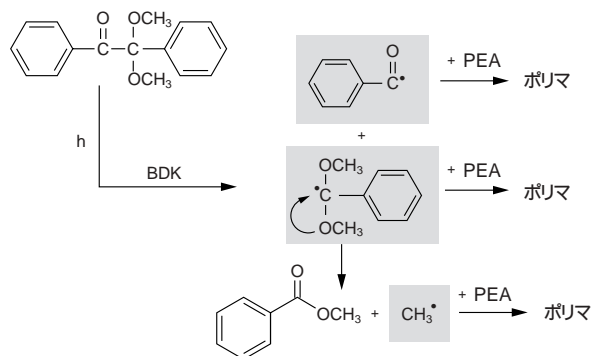
o-CIHABI/MBOについてまとめると、光重合はスキーム1に示したように水素供与体MBOからの重合開始で進行していること⁷⁾を確認できたことに加え、今回連鎖移動を伴う停止が起こっていることがわかった。



また、水素供与体にNPGを用いた場合は片末端のみであるが脱カルボキシルしたものとそれがないものが帰属された。水素供与体としてNPGは一電子酸化を受けた後、速やかに脱炭酸するといわれている⁸⁾が、今回の解析から脱カルボキシルを経ず開始する経路も並存することが確認できた。



自己開裂型光開始剤として知られるベンジルジメチルケタール (BDK) についても同様の検討を行い、不活性と見られる⁹⁾ジメトキシベンジルラジカルの開始過程への関与を調べた。すなわち、スキーム3に図示したラジカル種が知られているのでこれらがどのようにポリマに取り込まれるか調べた。



その結果、ベンゾイルラジカルから開始した重合成長種同士の再結合停止生成物と不均化(水素移動)停止生成物、および、*p*-ジメトキシベンジルラジカルによる停止生成物が観察された。また、*p*-ジメトキシベンジルラジカルの二次分解により生成し重合開始種となりうるメチルラジカルは、この実験では生成物に取り込まれていないことが分かった。

以上述べたようにMALDI-TOFMSを用いて光重合生成物の末端基解析が可能であること、およびこれまで知られていない副次的な開始経路や細部の知見が得られることを示すことができた。

これまで述べた結果は、実用感光性樹脂と異なり溶液重合で行い、なおかつ解析しやすいように光開始剤量を増やしている。また、フラグメントを生じないよう比較的低分子で分取したフラクションの観察をしたが、生成物すべてを見るのは難しい。したがって、我々が取り上げた光重合系は、アニオン重合で報告されている機構解析よりは明瞭な結果を得るのが難しいが、ラジカルトラップ剤を用いた機構解析⁹⁾や光開始剤系のみでの光分解生成物解析^{9a)}に比べると直接的であり有用と言える。継続して測定サンプルの前処理条件や違ったタイプの光開始剤の検討を続けてゆく。

[4] 結 言

MALDI-TOFMSを用いた二成分系光開始剤*o*-CIHABI/水素供与体を用いた光重合生成物の末端基解析を行い、水素供与体のみから開始すること、メルカプタン水素供与体は連鎖移動停止を伴うこと、N-フェニルグリシン水素供与体は脱炭酸の無い開始過程も伴うことがわかった。また、ベンジルジメチルケタール光開始剤からも実効開始種と停止経路を明らかにした。以上の結果から、MALDI-TOFMSを重合末端構造解析ができること、およびこの結果から光重合開始及び停止に関して新しい知見が得られることを示した。

MALDI-TOFMS解析に関し産業技術総合研究所衣笠室長より、また機構解析に関し福井工業大学城田靖彦教授よりご指導、御助言いただきました。感謝申し上げます。

参考文献

- 1 . (a) B. Monroe and G. Weed , Chem. Rev. , 93 , 435 , (1993)
(b) M. Kawabata , M. Harada and Y. Takimoto , J. Photopolym. Sci. Technol. , 1 (2) , 222 , (1988)
(c) D. Eaton , Photogr. Sci. Eng. , 23 , 150 , (1979) .
- 2 . T. Urano , E. Hino , H. Ito , M. Shimizu and T. Yamaoka , Polym. Adv. Technol. 9 , 825-830 , (1993)
- 3 . J. Moore , S. Schroeter , A. Shultz and L. Stang , ACS SYMP. SER. 25 , 90-106 , (1976)
- 4 . C. Decker and K. Moussa , Journal of Coatings Technology 62 , No.786 , 55-61 , (1990)
- 5 . (a) Z. Liu , and S. Rimmer , Macromol. , 35 , 1200 , (2002)
(b) D. Marrison , L. Eadie and T. Davis , Macromol. , 34 , 7967 , (2001)
(c) A. Favier , C. Ladaviere , M. Charreyre and C. Pichot , Macromol. , 37 , 2026 , (2004)
- 6 . M. Kaji , Y. Muramatsu , A. Unno , O. Hirai , J. Photopolym. Sci. Technol. , 18 , 135-140 , (2005)
- 7 . D. Eaton , A. Horgan , J. Horgan , J. Photochem. Photobiol. A:Chem. , 58 , 373-391 , (1991)
- 8 . (a) D. Brimage , R. Davidson , J. Chem. Soc. , Perkin I , 496 , (1973)
(b) T. Yamaoka , Y.-C. Zhang and K. Koseki , J. Appl. Polym. Sci. , 38 , 1271 , (1989)
- 9 . C. Groenenboom , H. Hageman , T. Overeem and A. Weber , Makromol. Chem. , 183 , 282 , (1982)

マルチワイヤ配線板の高速差動伝送特性に及ぼすワイヤ交差の影響

Effect of Wire Crossing on High Speed Differential Signaling of MWB

太田浩司* Koji Ota
 生井栄作** Eisaku Namai 有家茂晴*** Shigeharu Arike

マルチワイヤ配線板（MWB）は、ポリイミド樹脂で絶縁された均一直径の銅線を信号線として用いているため、ワイヤの交差が可能である。このため、配線が複雑で、かつ安定した特性インピーダンスもつ基板を短納期に供給できることから、電子システムのバックプレーン等に利用されている。この分野では、1GHzを超える高周波のデジタル信号が、差動信号を用いた電子システムで利用され始めている。当社では差動信号でMWBの電気特性を実測し、信号線がワイヤと周期的に交差する場合に、ある特定の周波数において伝送損失が増加することを確認した。この現象は、ワイヤの交差点から反射した信号が、多重に重ね合わさることが原因であることを明らかにした。そして、ワイヤの設計データからこの減衰を予測し、対策する手法を確立した。

The multiwire board (MWB) is a Printed Wiring Board (PWB) that uses copper wire of a uniform diameter pre-insulated with polyimide resin to form a circuit for signal transmission that allows cross wiring. As a result, MWBs allow for easier wiring pattern designs, and can offer stable electrical characteristic impedance, making them suitable for use as the backplanes of computer systems. Recently, many computer systems have adopted differential signaling with the use of high-frequency digital signals above 1 GHz. We examined the electrical properties of MWBs with regard to differential signaling and found that large gain attenuation will exist at certain frequencies when the signal line has periodic wire crossing points. This phenomenon is caused by the superimposition of multiple signal waves reflected at the crossing points. In addition, we have developed a prediction procedure based on the wiring data.

〔1〕 緒 言

データ伝送の高速化・大容量化に対応するため通信インフラの拡充が進み、ルータ・サーバ等の産業用機器においては処理能力の向上が要求されている。この分野で使用される大型高多層配線板では、信号伝送の高速化に対応した差動伝送方式の採用が進む一方、差動伝送線路を伝搬する高周波デジタル信号の歪みの抑制が課題となっている。

この歪みは配線板内の信号線幅や層間絶縁厚のばらつき、

および信号線途中の経由穴（ビア）の配置等による差動特性インピーダンス（ Z_{diff} ）の変動が一要因となっていることが知られており、配線パターンの仕上がり精度やビアの影響を考慮した配線設計が必要となっている¹⁾。

これに対し図1に示すマルチワイヤ配線板（MWB）は、一般的な配線板とは異なり、均一直径のワイヤを信号線に用いるため、信号線の寸法のばらつきが少ない。さらにワイヤ同士の交差配線が可能であるため、ワイヤ始末端以外に信号線途中のビアが不要という特長をもつ。以上のことから配線収

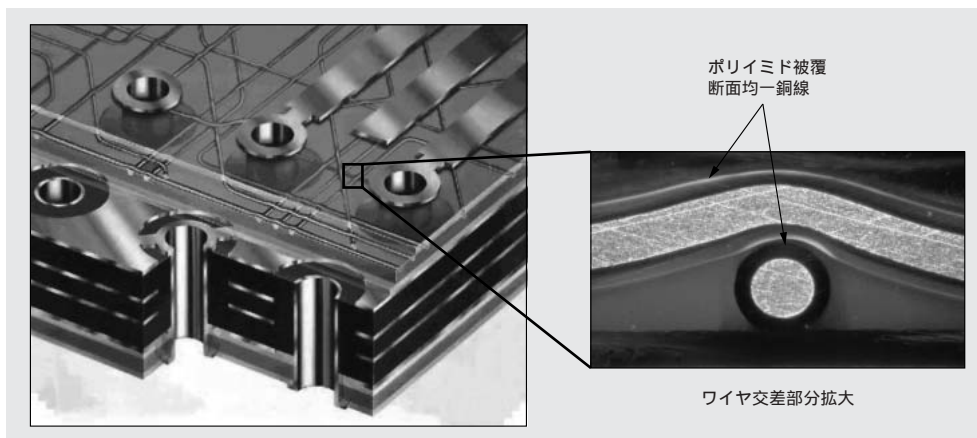


図1 MWBの構造（透視図） MWBはポリイミド被覆された均一直径の銅線を用いるため、ワイヤの交差配線が可能である。

Fig. 1 Perspective diagram of MWB
 The multiwire board (MWB) uses copper wire of a uniform diameter pre-insulated with polyimide resin to form a circuit for signal transmission, allowing cross wiring.

*当社 電子材料研究所 博士（工学） **日立化成エレクトロニクス 製造本部 技術部 ***当社 電子材料研究所

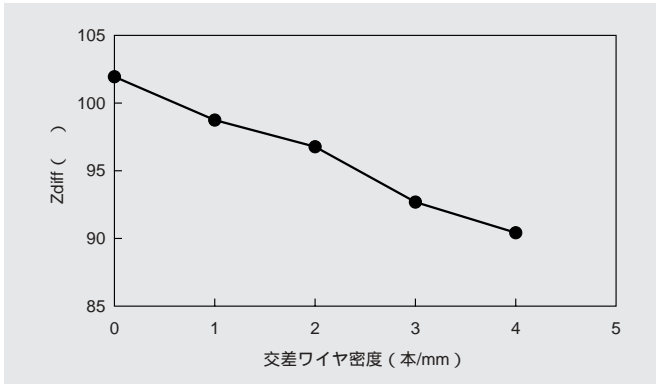


図6 Zdiffの交差ワイヤ密度依存性 Zdiffは交差ワイヤ密度に比例して低下する。

Fig. 6 Dependence of Zdiff on the density of crossing wires

The value Zdiff decreases in proportion to the density of crossing wire.

交差部分（P-Q間）では交差のない部分と比較してZdiffは低い。次にZdiffの交差ワイヤ密度に対する依存性を図6に示す。Zdiffは交差ワイヤの密度に対し直線的に低下し、4本/mmでは交差のない信号線より約10%低下する。

交差のない信号線ワイヤのZdiff=103 を基準とすると、交差のある信号線ワイヤのZdiffと、反射波の割合を示す電圧反射係数 との間には(1)式の関係が成立する。

$$= (Z_{diff} - 103) / (Z_{diff} + 103) \dots\dots\dots (1)$$

(1)式から を算出すると、交差部分と交差のない部分との境界（図5のP点、Q点）では、最大5~6%の信号が反射していることがわかった。信号線ワイヤとグランドの間に交差ワイヤが配置されることで、対地容量成分が増加しZdiffが低下したと考える。なお、図5、図6では信号線ワイヤの上に交差ワイヤを配置したが、信号線ワイヤの下に交差ワイヤを配置しても同様の現象が生じることを確認している。

3.2 伝送損失の増加に及ぼす交差ワイヤの影響

信号線の上にZdiffが変動する点（不連続点）が複数存在し、かつ、その配置に周期性がある場合は、Zdiff不連続点での反射波が同位相で重畳する周波数において出力側で減衰が生じる^{3,4)}。そこでZdiff不連続点となるワイヤの交差部分を周期的に配置した場合の伝送損失について検討した。

交差ワイヤを信号線ワイヤ上に周期的に配置したパターンを作製し、信号線ワイヤのZdiffおよび伝送損失を測定した。図7に配線パターン、図8にZdiffを示す。図8よりZdiffは交差ワイヤの位置に対応した区間で約10%低下しており、図7に示す繰返し単位の周期で順次信号が反射していると判断できる。次に信号線ワイヤの伝送損失を図9に示す。交差のない場合と比較すると、3.1 GHzに約5 dBの損失ピークが現れ、ほぼ整数倍の周波数（6.3, 9.5, 12.5 GHz）にも損失ピークが

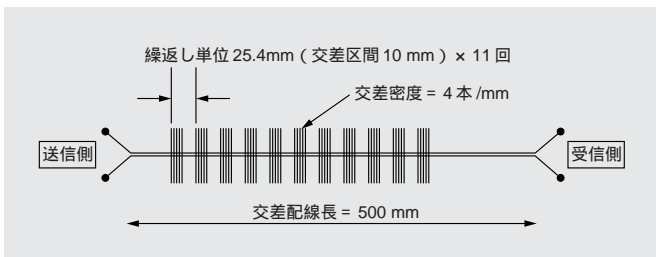


図7 交差ワイヤを周期的に配置した配線パターン

Fig. 7 Wiring pattern with periodic crossing of wires

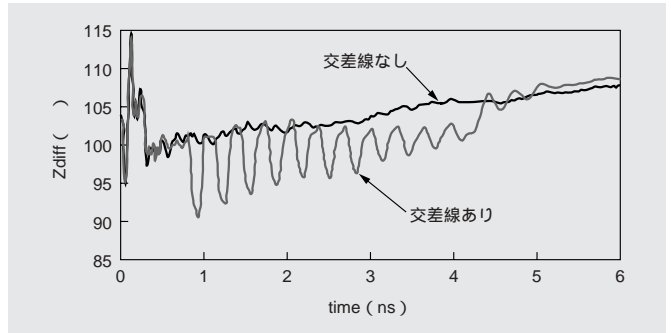


図8 交差ワイヤを周期的に配置した信号線ワイヤのZdiff ワイヤ交差区間を周期的に配置すると、各交差部のZdiff不連続点から順次ステップ信号が反射する。

Fig. 8 Zdiff of a signal line with periodic crossing wires

Step signals will be reflected sequentially at each point of periodic wire crossing according to the wiring pattern.

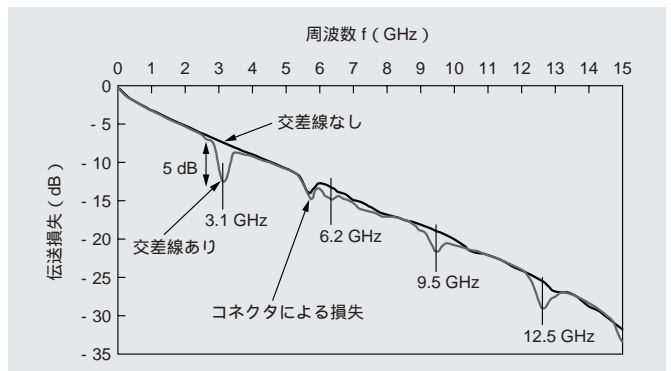


図9 伝送損失に及ぼす交差ワイヤの効果 ワイヤ交差区間の周期に応じた周波数で伝送損失のピークが生じる。この周波数ではワイヤ交差区間から反射した信号が同位相で重畳し、出力側の信号が弱まる。

Fig. 9 Effect of crossing wires on the insertion loss

Peaks in the insertion loss will appear at specific frequencies according to the periods of wire crossing sections. At these frequencies, signals reflected at the wire crossing sections will superimpose in phase to decrease output signals.

確認できる。MWBにおける信号の伝搬速度は156 mm/ns²⁾であるため、繰返し単位の周期（25.4 mm）の往復距離が一波長となる周波数は、図9の損失ピークが出現する周波数と一致する。以上から、ワイヤ交差部分が周期的に配置された場合、この周期に対応する周波数で損失ピークが現れることがわかった。

3.3 交差ワイヤの配線データを用いた伝送損失ピークの予測方法

反射波の重畳によるこのような損失ピークは、信号の減衰や歪みを生じる要因となる。このため、可能な限り損失ピークの発生を避ける配線パターンを設計する必要がある。そこで前項で得た交差ワイヤ密度と反射係数（またはZdiff）との関係を利用して、配線の交差パターンから損失ピークの周波数を予測する方法を検討した。

図10に配線の交差パターンから伝送損失を算出するフローチャートを示す。配線データから特定の信号線に対し、ワイヤ交差密度分布 を抽出し、これをもとに信号伝搬時間に対する反射係数 の分布 を算出する。図6に示した交差ワイヤ密度から を算出した結果を図11に示す。これを時間で微分したのちフーリエ変換することで、反射波の重畳に起因した損失ピークのみを含む反射特性が得られ、最後に通過特性を算出する。この手順で得た通過特性を図12に示す。

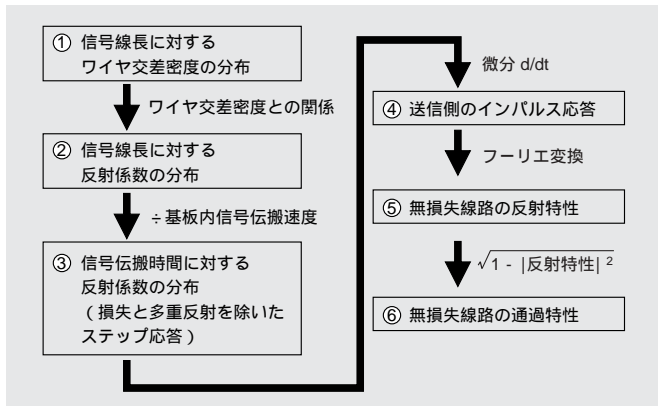


図10 通過特性算出のフローチャート
Fig. 10 Flow chart for determining insertion loss

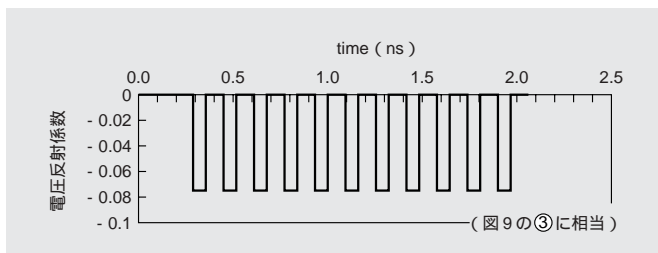


図11 信号伝搬時間と電圧反射係数との関係
Fig. 11 Relationship between signal propagation time and reflection coefficient

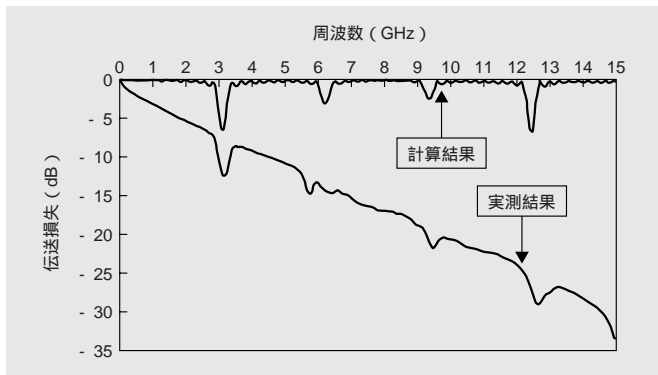


図12 交差ワイヤ密度から算出した伝送損失 ワイヤの設計データから得られる交点の位置から算出した伝送損失のピークは、実測結果とよく一致した。実際の基板を作製する前に、設計段階で伝送損失を予想することが可能となった。
Fig. 12 Insertion loss calculated from the density of crossing wires

The peaks calculated at intersection points of designed data correlated well with the actual measurements. It is possible to estimate the insertion loss before manufacturing the board.

図12から、図9に示した実測結果で現れた損失ピークと一致した周波数に、損失ピークが現れていることが確認できる。図10の手法で損失ピークの有無を判定するプログラムは既に作成済みである。配線設計段階で損失ピークが発生する信号線を特定し、その信号線の配置を変更することで、損失ピークの発生を回避したMWBの設計が可能となった。実際の製品基板のパターンを用いて判定したところ、1層あたり1000本を超える高密度MWBの全配線のチェックは数十秒ほどで完了し、損失ピークが発生する配線が含まれていないことが予測できた。そしてこのパターンを試作し実測した結果、図13に示すように、実際に損失ピークが発生しないことを確認した。

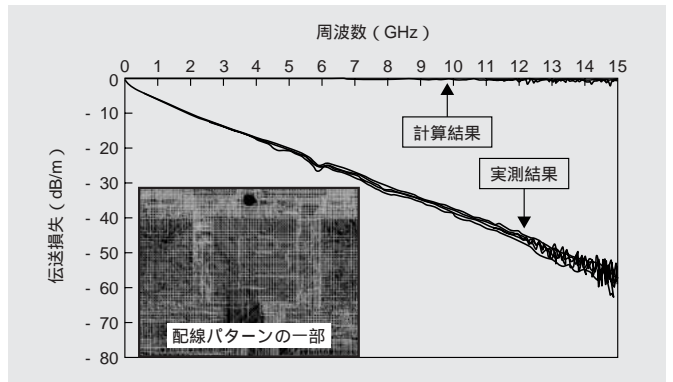


図13 製品基板の損失ピーク算出結果と実測結果 現行の最高密度製品を解析した。1000本/層を超える配線の全チェックを行った結果、損失ピークが発生する配線は含まれていなかった。このうち10本を実測したところ、実際に損失ピークが発生していないことが確認できた。

Fig. 13 Calculated and measured insertion losses of MWB product
The current maximum density MWB product was examined. The complete analysis of over a thousand of wires per layer proved that no loss peak would exist. The result was found to correlate with the actual measurement.

〔4〕 結 言

MWBの高速差動伝送特性に及ぼす交差ワイヤの影響を検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) ワイヤの交差部分ではZdiffは低下する。この低下はワイヤ交差密度4本/mmで10程度であった。
- (2) 交差ワイヤが信号線ワイヤ上で周期的に配置された場合、反射波の重畳によって、交差ワイヤの周期に応じた周波数で損失ピークが生じた。この損失ピークの周波数は、ワイヤ交点の位置分布のフーリエ変換によって算出可能であることを示した。
- (3) 上記手法を用いて配線の全数チェックを行うことで、損失ピークの発生を回避したMWBの設計が可能となった。

参考文献

- 1) 田中：エレクトロニクス実装学会誌Vol.8, No.4, PP.271-276 (2005)
- 2) 生井他：エレクトロニクス実装学会誌Vol.4, No.6, PP.523-527 (2001)
- 3) 小西：「通信用フィルタ回路の設計とその応用」総合電子出版
- 4) 中山他：電子情報通信学会論文誌Vol.J88-C, No.7, PP.542-550 (2005)

エポキシ樹脂/アクリルポリマアロイの相構造解析とダイボンディングフィルムへの応用

Reaction-Induced Phase Separation of Epoxy Resin/ Acrylic Polymer Alloy and Its Application to Die-Bonding Film

稲田 禎一* Teiichi Inada 岩倉 哲郎** Tetsuro Iwakura

畠山 恵一** Keiichi Hatakeyama 増野 道夫*** Michio Mashino 松崎 隆行*** Takayuki Matsuzaki

エポキシ樹脂/アクリルポリマからなる反応誘起型ポリマアロイの相分離構造と物性の相関について検討した。このポリマアロイは多量に含まれるエポキシ樹脂が島、少量のアクリルポリマが海となる特異的な相分離構造をとり、このポリマアロイフィルムにフィラ添加することにより広範囲に及ぶ流動性、弾性率の制御が可能である。この知見をもとに半導体用途の高流動高耐熱ダイボンディングフィルムを開発した。このフィルムはエポキシ樹脂を多量に含有しているため、半硬化のBステージでは高い流動性を示し、かつ硬化後には優れた耐熱性を示す。

Low-modulus die-bonding films are useful for stacked multi-chip packages which are suitable for compact electronic devices. In particular, to cope with the widespread application of very thin semiconductor wafers and Pb-free solders, the films are expected to have both low viscosity in the attaching process and high reliability of bonding in the high temperature reflow process. We studied the phase structure and the property of a new reaction-induced polymer alloy consisting of a low-modulus acrylic polymer and a highly heat-resistant epoxy resin. As a result, this alloy film was clarified to have both high resin flow and good reflow-crack resistance.

〔1〕 緒 言

半導体パッケージの分野では、近年、高密度実装可能な小型、薄型の表面実装型パッケージの比率が高くなってきており、図1に示す工程で作製されるスタックドMCP (Multi-Chip Package) が急増している¹⁾。このように半導体チップを多段積層することで、パッケージの外形は同じでも、機能や記憶容量を数倍にも増やすことができるため、携帯オーディオに使用されるフラッシュメモリなどの用途で多用されているほか、種々の機能を持つ半導体チップを積層することでシステムとしての機能を持たせたシステムインパッケージなども注目されている。

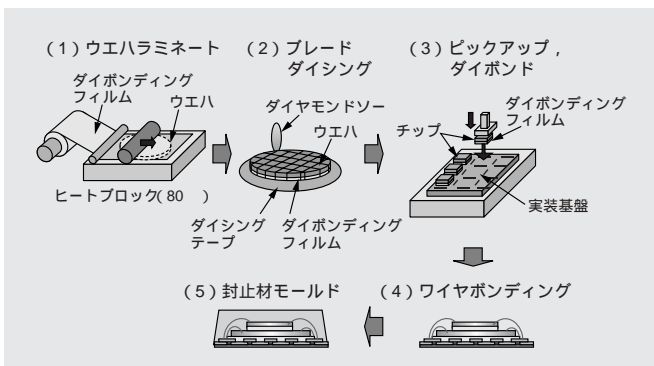


図1 スタックドMCPの組立工程 ラミネート、ダイシングなど多様な工程が必要である。

Fig. 1 Manufacturing process of stacked MCP

The process includes a variety of individual processes such as laminating and dicing.

このパッケージを製造する組立プロセスの中で、チップと基板、あるいはチップ同士を接着する接着フィルム (ダイボンディングフィルム)^{2,7)}に要求される特性は多岐にわたるが、特に以下の3要素が重要である。

- (1) 応力緩和性 = 「柔らかい」: チップと実装基板の熱膨張係数の差を吸収し、熱応力に起因するチップのそりを低減できること。
- (2) 耐熱性 = 「強い」: 表面実装時のリフロー工程においてパッケージクラックが発生しないこと。特に従来のPb, Sn共晶はんだからPbフリーはんだへの転換が進められており、Pbフリーはんだ付け工程に対応可能な265 °Cでの耐リフロー性を満足することが望まれている。
- (3) プロセス適合性 = 「作りやすい」: 現在の半導体パッケージはより複雑な構造になっており、未硬化状態での樹脂の流動性、弾性率、タック等が組立プロセスに適合するように、調整されていることが必要である。

このうち、「柔らかい」材料を作るためには、アクリルポリマなどのソフトマテリアルの適用が必要である。また、「強く」するためにはソフトマテリアルをベースとして、エポキシ樹脂やフィラなどとのアロイ化やコンポジット化により、接着力、耐熱性等の特性を改良していく方法が考えられる。また、「作りやすい」ためには、硬化前の粘弾性的性質をコントロールすればよい。しかし、「作りやすい」ように調整した硬化前の材料が、硬化後に「柔らかく」かつ「強く」なるとは限らず、逆に、「強い」材料を作ったが、半導体パッケージ製造時に、貼り付けしにくいなど作業性が悪化するということが多々ある。

*当社 先端材料研究所 **当社 電子材料研究所 ***当社 電子材料事業部半導体材料部門

当社は、これらの相反する要求特性を満足させるために、エポキシ樹脂/アクリルポリマ混合系において、エポキシ樹脂の架橋反応により、アクリルポリマとエポキシ樹脂の相分離構造をコントロールすることを検討した。エポキシ樹脂の架橋反応をアクリルポリマとエポキシ樹脂が微細構造を形成する手段として活用することで、硬化後に得られる相分離構造をコントロールすることにより、「作りやすい」硬化前の材料を、硬化後に「柔らかく」かつ「強く」することができる考えたからである。このような材料系は反応により相構造が誘起されるので、反応誘起型ポリマアロイ^{2,4)}の一例といえる。

本報では、エポキシ樹脂/アクリルポリマからなる反応誘起型ポリマアロイに着目し、そのエポキシ樹脂比率と物性の関係、相分離メカニズムに関する考察、および、これを応用したダイボンディングフィルムの開発経緯について述べる。

〔 2 〕 実験方法

2.1 試料

グリシジルメタクリレートを共重合した架橋性アクリルポリマ(重量平均分子量：約80万)、エポキシ樹脂(ビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型多官能エポキシ樹脂)、フェノールノボラック系硬化剤、硬化促進剤(イミダゾール化合物)からなるワニス、離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに塗工し、乾燥(140℃で5min)することでBステージの接着フィルムを得た。

2.2 実験方法

(1) フロー量

10 mm×20 mmの形状に打ち抜いたPETフィルム付き接着フィルムをテスター産業製熱圧着試験装置(モデルHC)を用いて、160℃で0.4 MPaの面圧を加え18秒間プレスした。サンプルの端部からはみだした樹脂の長さを光学顕微鏡で測定し、これをフロー量とした。

(2) 貯蔵弾性率

レオロジ製DVEレオスペクトラーを用い、幅5 mmに切断した試料をチャックに20 mm間隔で取り付け、室温(25℃)の貯蔵弾性率を、さらには昇温速度5℃/minでの条件で貯蔵弾性率の温度特性を測定した。

(3) ダイシエア強度

120℃～180℃のホットプレート上で接着フィルムの両面にシリコンチップ(5 mm角)と各種基板を積層し、130℃で30 minさらに170℃で1 h硬化した。この試料について、25℃でのダイシエア強度を測定した。

(4) 引裂き強度

25℃または240℃の引裂き強度を開口モード(180°はく離モード)で測定した。フィルム単体では、フィルムの伸びが大きくて正確に測定できないため、接着フィルムの両面にポリイミドフィルム(ユーピレックスS、厚さ50 μm)を積層し、170℃で1 h硬化した試験片を作製した。この試験片を幅10 mmに切断し、25℃または240℃の恒温槽中でポリイミドフィルムの両端に50 mm/minの速度で荷重をかけた場合に、接着フィルム内部で凝集破壊が生じ始める応力を引裂き強度とした。

(5) はんだ耐熱性

接着フィルムの両面にポリイミドフィルムを積層し、170℃で1 h硬化した試験片を作製し、これを、85%RHの恒温恒湿槽中に48 h放置した後、220℃～260℃のはんだバス中に180 s放置した時のふくれ発生の有無を評価した。ふくれが発生しない最高の温度をはんだ耐熱温度とした。

〔 3 〕 結果と考察

3.1 エポキシ樹脂/アクリルポリマアロイの相構造と弾性率

エポキシ樹脂/アクリルポリマからなるポリマアロイについて、エポキシ樹脂比率が及ぼすフィルム特性への影響を調べることを目的に、ポリマアロイ中のビスフェノールA型(以下BisA)型2官能エポキシ樹脂と当量比で配合したフェノールノボラック系硬化剤の合計比率を変化させたBステージフィルムの流動性、Cステージフィルムの接着性(引裂き強度)および弾性率を評価した。結果を図2、3に示す。

図2は、ポリマアロイ中のエポキシ樹脂および硬化剤の合計比率が高くなるにつれて、引裂き強度が減少し流動性が高くなる傾向を示している。一方、図3から、室温の弾性率は70%程度まではほとんど変化しないことがわかる。エポキシ樹脂及び硬化剤の合計比率が30%のフィルムは室温の弾性率が1,000 MPa程度であり、可とう性と接着性に優れていることから、接着フィルムとして有用である。一方、エポキシ樹脂および硬化剤の比率が60～70%のフィルムも300 N/m程度の引裂き強度を有し、弾性率が1,000 MPaであることから、

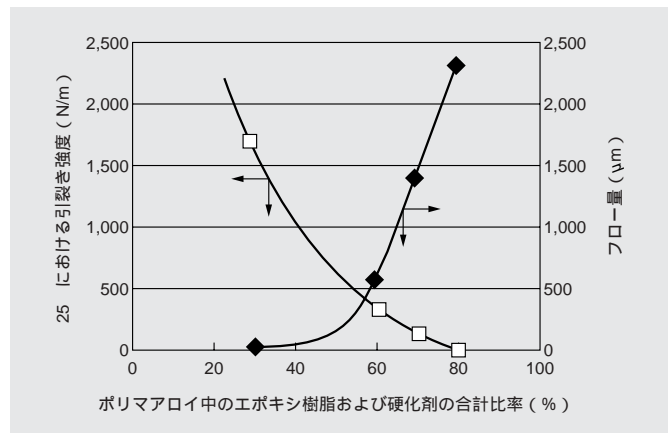


図2 エポキシ樹脂および硬化剤の比率と特性の関係 引裂き強度、フロー量はエポキシ樹脂、硬化剤量に左右される。

Fig. 2 Influence of the percentage of epoxy resin and hardener on peel strength and flow length

The peel strength and flow length depend on the percentage significantly.

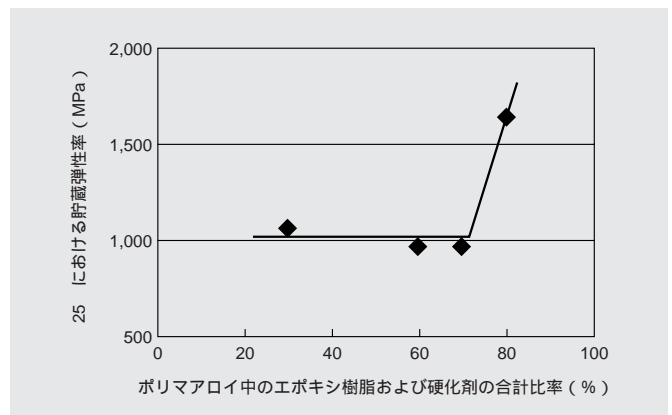


図3 樹脂および硬化剤の比率と弾性率の関係 弾性率はエポキシ樹脂および硬化剤量にほとんど依存しない。

Fig. 3 Influence of the percentage of epoxy resin and hardener on storage modulus

Storage modulus hardly depends on the percentage between 30 to 70%.

同様に可とう性を有する。また、Bステージでの流動性が極めて高いという特長を有することから、高流動性のダイボンディングフィルムとして有望である。そこで、エポキシ樹脂を多量に含んだフィルムに着目し、その相構造と物性について調べることにした。

BisA型2官能エポキシ樹脂と当量比で配合したフェノールノボラック系硬化剤あわせて63%とグリシジルメタクリレートと共重合したアクリルポリマ37%からなるフィルムについて、相構造と弾性率を調べた。フィルム表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図4に示す。Bステージフィルムでは、明確な相分離構造が見られず、また、フィルムもほぼ透明であることから、エポキシ樹脂および硬化剤はアクリルポリマと相溶していると考えられる。一方、170℃で1h硬化後のCステージでは、フィルムの表面には直径1μm程度のほぼ円形の島が隙間なく敷き詰められたような特徴的な相分離構造が観察された。

次に、このフィルムについて、BステージおよびCステージの弾性率の温度依存性を測定した結果を図5に示す。Bステ

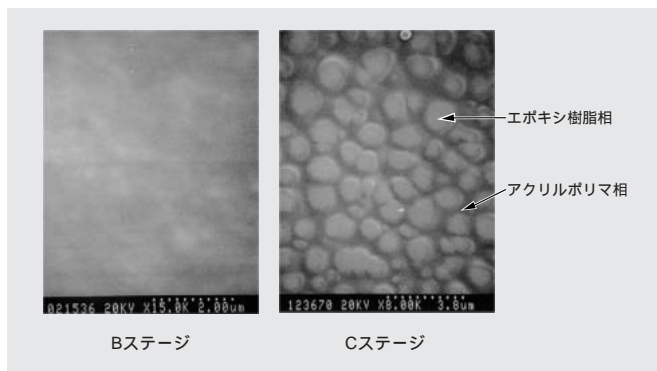


図4 エポキシ樹脂/アクリルポリマアロイ表面のSEM観察結果 Cステージフィルムには表面に明確な海島相分離形状が観察される。

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the surface of the epoxy/acrylic polymer alloy film

Phase separation structure is observed at the surface of C-stage epoxy/acrylic polymer alloy film.

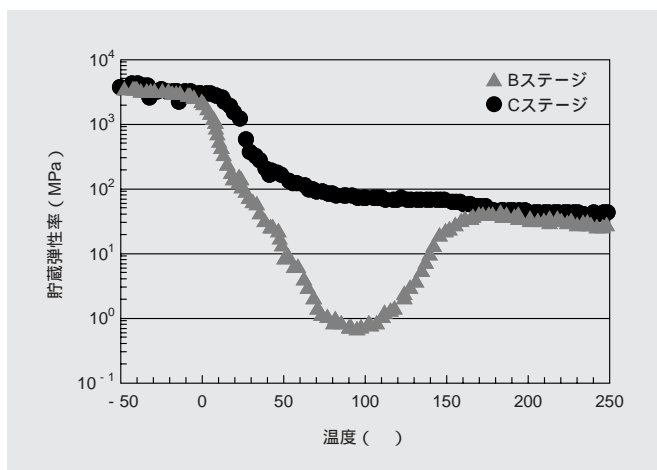


図5 ポリマアロイフィルムのB、Cステージの貯蔵弾性率の温度依存性 Bステージでは弾性率が1MPaまで低下し、ラミネート性、充てん性が向上している。

Fig. 5 Temperature dependence of the storage modulus for the polymer alloy film at B-stage and C-stages

The B-stage film has a decreased storage modulus of 1 MPa at 90℃, resulting in the improvement of laminating and filling.

ージフィルムの弾性率は90℃付近で1 MPa以下に低下している。これは、エポキシ樹脂及び硬化剤がアクリルポリマと相溶し、エポキシ樹脂が可塑剤として作用しているためと推測される。また、Bステージフィルムの弾性率は100 MPaまで減少した後、逆に上昇しているが、これは、100 MPa以上での測定中に急激にエポキシ樹脂の反応が進み、架橋構造を形成するためである。

一方、Cステージの弾性率はアクリルポリマの軟化点である40℃付近で急激に低下するが、60～250℃までの広い温度範囲で30～100 MPa程度の値を維持している。また、エポキシ樹脂のT_gである170℃付近ではわずかな弾性率の低下しか見られない。一般的にポリマアロイの弾性率には海相の寄与が大きいことから、硬化後フィルムは、アクリルポリマが海相であり、その中にエポキシ樹脂および硬化剤からなる島相が多量に分散する相分離構造を形成したと考えられる。

硬化後のフィルムが広い温度範囲で30～100 MPaの弾性率を維持するのは、エポキシ樹脂相がいわばフィラの役割を果たすためと考えられる。このような高温弾性率の向上効果は無機粉末フィラ添加によっても可能であるが、フィラの存在によりBステージの流動性が低下するという弊害が生じる。従って、この系は硬化後の補強効果とBステージの柔軟性、流動性を両立できる点が特長である。また、広い温度領域において一定の弾性率を示すため、実装材料として用いた場合に優れた応力緩和性を有すると考えられる。

次に、このフィルムの内部および界面付近の相分離構造を調べた。ポリイミドフィルムを接着し、170℃で1h硬化した試験片を液体窒素冷却下ではく離すると、図6に示すようにポリイミドフィルムの界面近傍で凝集破壊することから、その破壊面の両側をSEM観察した。図7のA（ポリイミド側）にはアクリルポリマからなる極薄い海相が析出しており、島

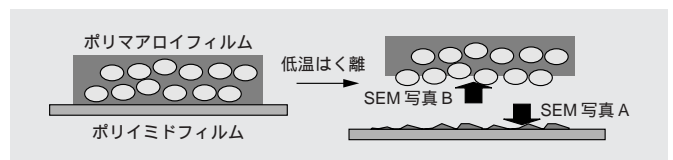


図6 被着体はく離界面のSEM観察要領

Fig. 6 Sample observation of the delaminated surfaces

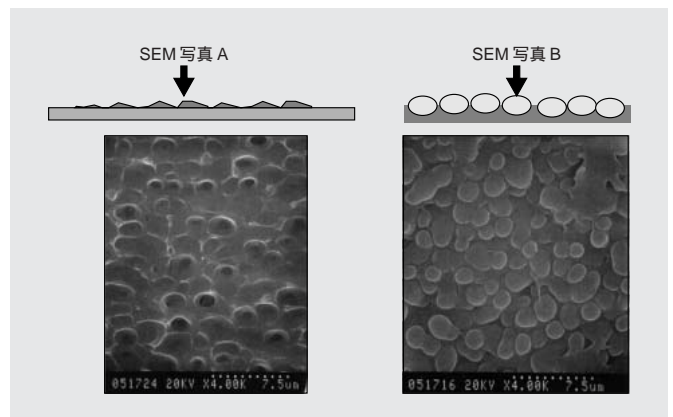


図7 はく離部のSEM観察結果 最外層にはアクリルポリマ相が、その内側にエポキシ樹脂の島相が観察される。

Fig. 7 SEM micrographs of the delaminated surfaces

The outermost layer consists of acrylic polymer layer only; dispersed phase of epoxy resin is observed inside.

相は全く観察されない。一方のB（ポリマアロイ側）にはエポキシ樹脂の島相が多量に観察される。このことから、**図8**に示すように、被着体界面においてはほとんどエポキシ樹脂層は析出しておらず、アクリルポリマ相のみが存在することがわかった。このようなアクリルポリマの析出は界面でのみ観察され、フィルム全域にわたってのエポキシ樹脂の濃度傾斜は見られなかった。ポリイミドやシリコンウエハなどの平滑な被着体に対して高い接着性を示すアクリルポリマが表面に選択的に析出することは、それらへの接着性向上に寄与していると思われる。

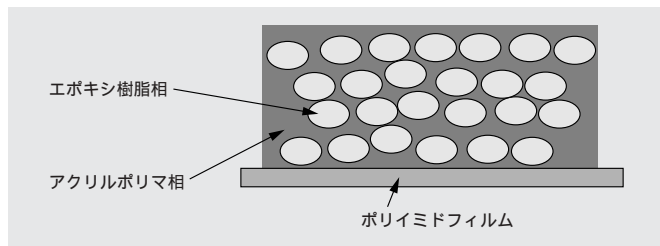


図8 ポリマアロイフィルムの被着体界面付近の相構造の模式図
ポリイミドフィルムと接する最外層には接着性に優れるアクリルポリマのみからなる相がある。

Fig. 8 Schematic diagram of the morphology of the epoxy/acrylic polymer alloy film

Only acrylic polymer exists at the outmost surface of the polymer alloy contacting polyimide film.

3.2 相分離の要因についての考察

このような相分離の要因についてフローリー-ハギンズ (Flory-Huggins) の式¹¹⁻¹³⁾を用いて検討を行った。今回検討している系では硬化反応によりエポキシ樹脂/硬化剤の分子量が増加する。そこで、エポキシ樹脂系の分子量を変化させて、ポリマアロイ系の混合エンタルピー変化量 (H_{mix}) およびエントロピー変化量 (S_{mix}) を計算し、さらにこれらから混合のギブスエネルギー ($G_{mix} = H_{mix} - T S_{mix}$) を求めた。なおSP値は凝集エネルギーの加算式により算出した値を用いた。結果を**図9**に示す。これから、分子量が500から2000に増大すると、混合のギブスエネルギーが負から正に変化し、エポキシ樹脂相とアクリルポリマ中にエポキシ樹脂が若干溶解した相に分離することが予測される。また、分子量が10000まで増大すると明確に相分離すると予測される。

なお、量が少ないアクリルポリマが海相を形成する理由については、分子量が大きく、絡み合いが多いアクリルポリマ中でエポキシ樹脂の相分離が起こる際、アクリルポリマが島相になるためにはその絡み合いや架橋網目を切断しなくてはならず、島になりにくいと考えられる。

3.3 エポキシ樹脂及び硬化剤種と相分離性、耐熱性の関係

エポキシ樹脂及び硬化剤の分子量変化に依存して相構造が形成されるのであれば、それらの種類によっても相構造や特性は異なると考えられる。そこで、エポキシ樹脂及び硬化剤あわせて63%、アクリルポリマ37%の比率に固定し、エポキシ樹脂と硬化剤の種類を変更して硬化させたポリマアロイフィルムについて、相分離の程度、硬化物の抽出物重量、はんだ耐熱性等を評価した。結果を表1に示すが、アクリルポリマに溶解しやす液状エポキシ樹脂/フェノール系高極性硬化剤を用いたNo.1と2は、MEK中に25℃で24h放置した後の抽出物重量(相対値)が多く、高温の引裂き強度やはんだ耐熱性が低いことがわかった。フィルムの外観は若干白濁しており、

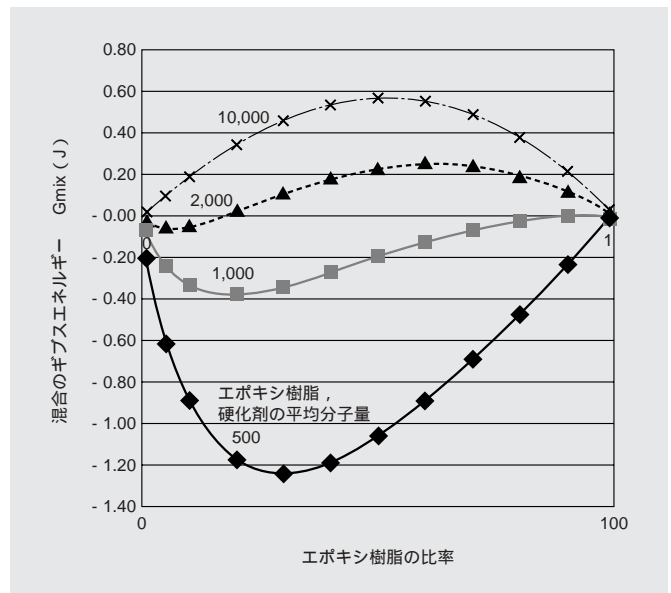


図9 エポキシ樹脂の比率とポリマアロイ系の混合のギブスエネルギーの変化 エポキシ樹脂、硬化剤系の分子量増大に伴い、相分離が進行する。

Fig. 9 Gibbs energy as a function of the percentage and molecular weight of the epoxy resin and hardener

Phase separation is enhanced with the increase of molecular weight of the epoxy resin and hardener used.

表1 エポキシ樹脂、硬化剤の種類と物性の関係 はんだ耐熱性はエポキシ樹脂、硬化剤の組合せに依存する。

Table 1 Property of cured films containing of various epoxy resins and hardeners

Heat resistance of the film depends on the kinds of both epoxy resin and hardener combined.

項目	No.1	No.2	No.3	No.4
エポキシ樹脂種類	BisA	BisA	多官能	多官能
硬化剤の極性	High	High	High	Low
キュア条件	170 ,1 h	200 ,1 h	170 ,1 h	170 ,1 h
抽出物重量(相対値)	1	0.65	0.42	0.33
240 における引裂き強度 (N/m)	36	24	87	83
はんだ耐熱温度 () 85 /85%RH, 48 h	220	230	240	260

相分離構造は形成されていると考えられるが、アクリルポリマ中に溶解したエポキシ樹脂や硬化剤が完全に相分離せず、一部は未架橋物として残存するため、はんだ耐熱性が低下したものと考えられる。

それに対して、分子量が大きく、アクリルポリマに溶解しにくいクレゾールノボラック型多官能エポキシ樹脂を使用したNo.3と4では抽出物重量が減少し、はんだ耐熱性が向上した。特にフェノール系低極性硬化剤を使用したNo.4は未架橋物重量が低減し、はんだ耐熱性はPbフリーはんだに対応可能な260まで向上した。フィルムの外観はNo.1, 2よりも強く白濁しており、相分離が明確に形成されていると考えられる。このことから、エポキシ樹脂や硬化剤の分子量を制御し、硬化過程で相分離しやすくかつアクリルポリマ中に残存し難くすることで、硬化物の特性向上を図ることが可能であることがわかった。そこで、この系をベースにスタックドMCPに適用可能な高流動高耐熱ダイボンディングフィルムの開発を試みた。

3.4 ダイボンディングフィルムへの応用

ダイボンディングフィルムをスタックドMCPに適用するためには図1に示す工程で、(1)チップが破損しない低い荷重でチップを実装基板に貼付、回路充填する必要性からBステージの流動性が高いこと、(2)硬化後はチップと実装基板の熱膨張係数の差による歪みを吸収、緩和可能なこと、(3)Pbフリーはんだ付け工程に対応可能な265 °Cでの耐リフロー性を満足することが必要になる。また、スタックドMCPのチップ積層段数が増加するにつれて、半導体チップ厚さは50 μmまで薄くなっており、ワイヤボンディング時の変形を防止するためには、ダイボンディングフィルムは流動性だけでなく、硬化物の弾性率向上も重要な課題になっている。

No.4をベースにチップや基板の界面の接着性を向上させるためのシランカップリング剤等を少量添加し、保存安定性や反応性を最適化するために硬化促進剤量を変更して、高流動フィルムを作成した。この高流動フィルムとアクリルポリマを約70%含む従来品の特性を表2に示す。高流動フィルムは従来品に比べてフロー量が1700 μmと大幅に向上しているほか、ラミネート温度等は従来品と同等で、作業性に優れる。このため従来品と比べてウェハへのラミネート時やチップ貼付時の作業性に優れ、過剰な樹脂のしみ出しやボイドなく基板やチップを熱圧着できることを確認した。

さらに、この系に、ナノサイズからミクロンサイズのシリ

表2 高流動フィルムの特性 高流動フィルムは従来品の80倍以上のフロー量と良好な一般特性を示す。

Table 2 Property of the newly developed high-flow film
Developed film show a high flow value (more than 80 times that of the conventional film) and good general properties.

項目	単位	高流動フィルム	従来品	備考
ラミネート温度		60	60	ロールラミネータ
Tg		38, 165	41, 165	tan peak
吸水率	%	0.6	0.5	85 /85%RH, 168 h
熱分解温度		343	340	TGA
フロー量	μm	1,700	20	

カフィラを加えることで、弾性率や流動性を幅広くコントロールできると考え、Bステージフィルムの流動性および硬化物の弾性率範囲を調査した。図10にアクリルポリマ含量(30~50%)とフィラ含量(18~42 vol%)を各々変更したフィルム硬化物の弾性率を示す。硬化物の弾性率はフィラ、エポキシ樹脂比率が高いほど、大きくなる傾向を示した。また、100 °Cでは30倍程度、250 °Cでは5倍程度の広範囲で弾性率制御が可能であることがわかった。各種フィルムの中から、パッケージの製造プロセスに最も適した弾性率と流動性を有するフィルムを選定し、さらに接着性を向上させるための添加剤を加えるなどの改良を加えて新しい高流動高耐熱ダイボンディングフィルム“ハイアタッチHS-260”を開発した。フィルムのダイシエア強度評価結果を図11に示すが、ダイボンディング温度120 °C以上でソルダーレジスト付き基板等に対して十分なぬれ性を有し、フィラを多量に含んだ場合でも、硬化後の接着性に優れることがわかる。

また、このフィルムは弾性率等の周波数依存性^{14,15)}が著しく、高周波領域で貯蔵弾性率が高くなる性質を示す(図12)。図13にブレードダイシング後のチップ切断面を示すが、100 μm厚のチップをダイシングした場合でも、チップクラック、ダ

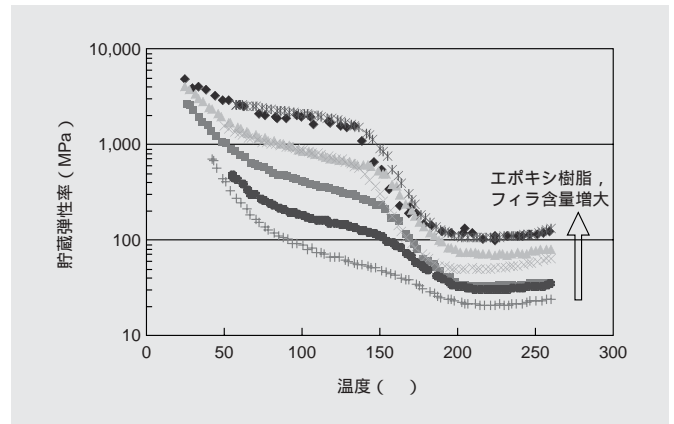


図10 エポキシ樹脂、フィラ含量と弾性率の関係 エポキシ樹脂量、フィラ量により弾性率は30倍以上変化する。

Fig. 10 Storage modulus of polymer alloy films with varying amounts of epoxy resin and filler

The storage modulus can change over 30 times depending on the amounts of epoxy resin and filler.

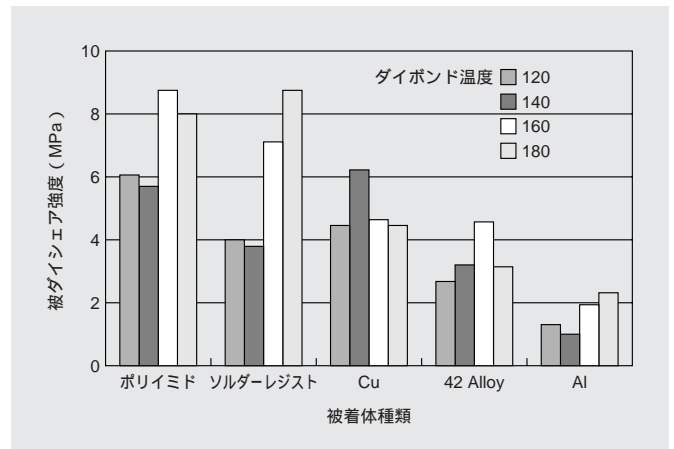


図11 ダイボンド温度とダイシエア強度の関係 120 °C以上で高いダイシエア強度を示す。

Fig. 11 Relationship between die-bonding temperature and die-shear strength for the developed film (HS-260)

HS-260 shows good die-shear strength at die-bonding temperatures of 120 °C and above.

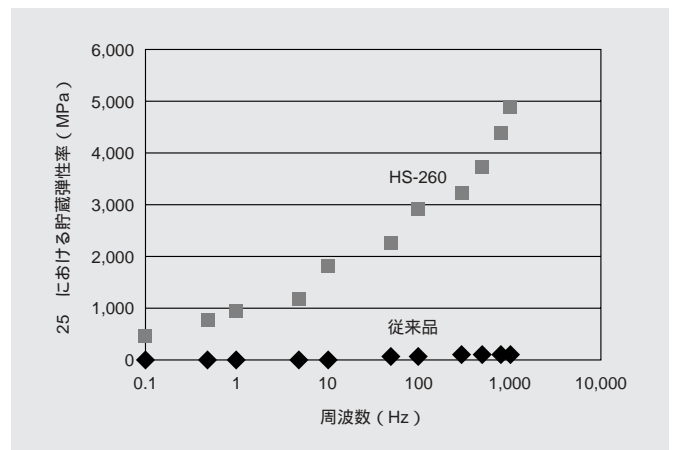


図12 HS-260のBステージにおける貯蔵弾性率の周波数依存性 HS-260は貯蔵弾性率の周波数依存性が大きい。

Fig. 12 Frequency dependence of the storage modulus of HS-260 at B-stage
HS-260 has storage modulus highly frequency dependent compared with the conventional films.

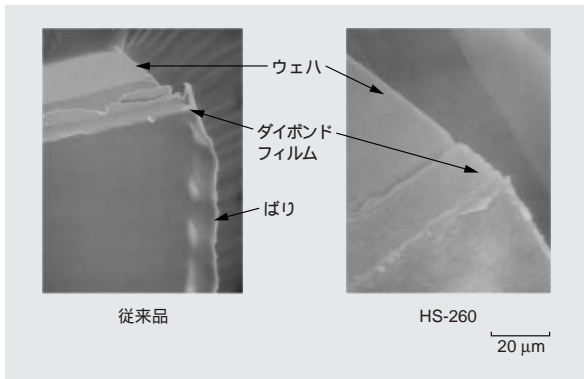


図13 ダイシング後のチップ端面 HS-260を用いたチップには切断面にばりが発生していない。

Fig. 13 SEM micrographs of the chip surfaces after dicing process No burr is observed at the edge of the chip using HS-260.

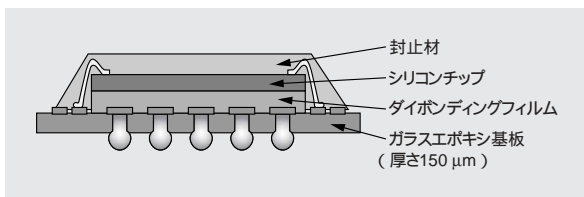


図14 評価に用いた半導体パッケージの構造と部材

Fig. 14 Structure and the parts of the package for reflow-crack test

イボンディングフィルムの変形とも少ないことがわかる。これは、前述の性質を有しているため、高速切断時に弾性率が高くなる傾向があり、切断加工性が向上したものと推測している。

HS-260を用いて、図14に示す有機基板を使用したパッケージを作製し、耐リフロー性を評価した結果並びに一般特性を表3に示す。Pbフリーはんだ実装に対応した265 での高温リフロー試験においてJEDEC (Joint Electron Device Engineering Council)で規定されるレベル2 (吸湿条件: 85 /60%RH, 168 h) を満足しており、Pbフリーはんだプロセスに対応可能である。

現在、HS-260をはじめとする、幅広い範囲の特性を有するダイボンディングフィルム^{4,5)}、さらにこれとダイシングテープを積層した、より作業性に優れたダイシング・ダイボンディング一体型テープ⁷⁾を供給しており、幅広い用途に適用されている。

〔4〕 結 言

エポキシ樹脂/アクリルポリマからなる反応誘起型ポリマアロイの相分離構造と物性の相関について検討し、多量に含まれるエポキシ樹脂が島、少量のアクリルポリマが海となる特異的な相分離構造をとることを明らかにした。また、アクリルポリマの架橋およびエポキシ樹脂の反応による分子量増大が相分離の要因であり、多官能固形エポキシ樹脂および低極性フェノール樹脂を使用した場合、高温での引裂き強度やはんだ耐熱性が向上することを明らかにした。さらに、このフィルムにシリカフィラを添加したフィルムはB, Cステージの広範囲にわたる物性制御が可能であることから、ダイボンド性、ダイシング性などの作業性、並びに耐リフロー性に優れた極薄ウェハ用途のダイボンディングフィルムを開発した。いわば、「柔らかくて」「強い」かつ「作りやすい」材料

表3 HS-260の耐リフロー性と一般特性 HS-260は優れた耐リフロー性と良好な一般特性を確保している。

Table 3 Properties of the developed film (HS-260)

HS-260 has satisfactory reflow-crack resistance and excellent general properties.

項目	単位	HS-260	従来品	備考
耐リフロー性		レベル2	レベル2	JEDEC規格
抽出水イオン濃度	Cl ⁻	0.11	0.08	100 /30 min
	Na ⁺	0.13	0.08	
	K ⁺	0.07	0.02	
抽出水導電度	μS/cm	< 10	< 10	
硬化物弾性率	50	3060	29	DVE
	100	2080	12	
	150	539	10	
	170	220	10	
	250	115	8	
吸湿率	%	0.4	0.5	85 /85%RH, 168 h
引張り強度	MPa	7.2	33	引張り試験
引張り伸び	%	25	190	
線樹張係数	1	54	115	TMA
	2	134	260	

が実現できたわけであり、このような材料は最新の市場ニーズにもマッチしている。

ダイボンディングフィルムに対する要求特性は、今後、ますます高度化、多様化すると予想される。例えば、ダイボンドの低温化、低応力化、耐リフロー性の要求レベルの向上などである。反応誘起型ポリマアロイはBステージ、硬化後それぞれの状態での機能設計を含む、幅広い範囲の材料設計が可能なので、今後とも、高機能ダイボンディングフィルムのキーテクノロジーとなると考えている。現在、さらに多様性のある設計を可能にするため、流動性、弾性率だけでなく、切断加工性や粘着性など多くの特性をコントロール可能な材料設計システムを構築中である。また、今後は相分離形状のナノサイズ制御等について検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 山本, 外: 日本ゴム協会誌, 79, 35 (2006)
- 2) 島田, 外: 日立化成テクニカルレポート, 33, 17 (1999)
- 3) 稲田, 外: 日立化成テクニカルレポート, 37, 33 (2001)
- 4) 富山, 外: ネットワークポリマー, 21 (3), 20 (2000)
- 5) 稲田, 外: ネットワークポリマー, 25, 13 (2004)
- 6) 稲田, 外: ネットワークポリマー, 26, 18 (2005)
- 7) 松崎, 外: 日立化成テクニカルレポート, 46, 39 (2006)
- 8) 井上: 日本ゴム協会誌, 78, 9 (2005)
- 9) K. Yamanaka and T. Inoue, Polymer, 30, 662 (1989)
- 10) 岩倉, 外: 機能材料, 22, 21 (2002)
- 11) P.J. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660 (1941)
- 12) M. L. Huggins, J. Chem. Phys., 9, 440 (1941)
- 13) R. Mezzanga, et al., J. Poly. Sci. Part B, 38, 1983 (2000)
- 14) 和田: 高分子の固体物性 培風館 (1971)
- 15) T. Inada, et al.: Thermochimica Acta, 163, 219 (1990)

極薄プリント配線板材料「Cuteシリーズ」

Thin and Bendable Substrates "Cute Series" for Ultrathin Multilayer Boards

高野 希* Nozomu Takano 飯島 利行* Toshiyuki Iijima
 田中 正史* Masashi Tanaka 松浦 佳嗣** Yoshitsugu Matsuura

小型化・高性能化が進むモバイル端末電子機器に搭載されるプリント配線板は、限られた狭小スペースに組み込まれる。プリント配線板の形態は、電子部品の実装エリアの確保と相まって、従来の平面・積上げによる2次元実装のリジッド基板から、折り曲げ等を駆使した3次元実装に対応可能なフレキシブル基板へと多様化している。

当社では、3次元実装に対応する折り曲げ可能な極薄プリント配線板用材料“Cuteシリーズ”を開発した。Cuteシリーズは、極薄ガラス布に独自の低弾性率熱硬化性樹脂を含浸させた多層材料である。ガラス布を用いることで、従来のリジッド基板に近い取扱い性や多層化成形性およびプロセス加工性を有する。銅張積層板（TC-C）とプリプレグ（TC-P；ガラス布入りB-Stage基材）に加えて、同一樹脂系で多層化用の樹脂付き銅箔（TC-F）と樹脂フィルム（TC-A）をラインアップした。これらCuteシリーズを組み合わせることで、折り曲げ可能な様々な極薄多層配線板の形態に対応する。

New substrates (Cute series: Composite of Ultimate Thin and Elastic materials) for ultrathin multilayer boards consist of ultrathin glass fabric and a novel low elastic modulus thermosetting resin system. They are composed of various lineups with the same resin system for the first time in the world: metal clad laminate (TC-C), prepreg (TC-P), metal clad film (TC-F), and adhesive resin film (TC-A). Using these lineups, we can fabricate a variety of thin multilayer Printed wiring boards (PWBs). In particular, with new laminate and new metal clad film, you can easily fabricate bendable and multilayer parts in a unity. Since the coverlayer and the bonding sheet are unnecessary, you can make thinner, higher density. In addition, they will make the circuit manufacturing process simpler to provide thinner and bendable multilayer PWBs with higher reliability.

〔1〕 緒 言

携帯電話やデジタルカメラに代表されるモバイル端末電子機器は小型化・高性能化が進み、その市場は急激に成長している。その中に搭載されるプリント配線板は、限られた狭小スペースに多数の電子部品を高密度実装する。このため、プリント配線板の形態は、従来の平面・積上げによる2次元実装のリジッド基板から、折り曲げ等を駆使した3次元実装に対応可能なフレキシブル基板へと多様化している^{1,2)}。折り曲げ可能なプリント配線板は、電子部品の増加に対応する実装エリアを確保しながら、狭い筐体への組み込みに有効である。

従来のフィルム基材を用いたフレキシブル基板は、リジッド基板間の接続のみならず、折りたたみ式携帯電話のヒンジ部や液晶表示回りおよびカメラモジュール用途を中心に急激に増加した。その形態も片面・両面基板はもとより、フィルム基材を接着シートで重ねたフレキシブル多層配線板やリジッド基板と組み合わせたリジッド-フレキ配線板へと拡大している。

しかしながら、ガラス布を有しない樹脂単独のフィルム基材では、吸湿時や多層化時の寸法変化が大きい等の課題がある。また、リジッド-フレキ配線板では、異材料の組み合わせによる煩雑な製造プロセスの簡略化やさらなる薄型化が課題

となっている³⁾。

本報では、今後の需要拡大が期待される3次元実装に対応可能な極薄プリント配線板材料“Cuteシリーズ”の開発について報告する。

〔2〕 Cuteの開発コンセプト

Cuteの開発コンセプトを以下に示す。

(1) 薄いこと。具体的には50 μm以下の絶縁層厚を目指した。

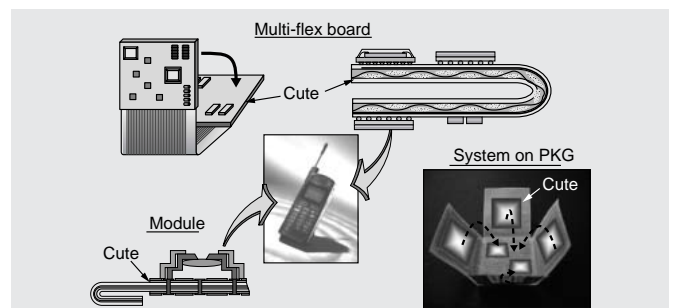


図1 Cuteの開発コンセプト プリント配線板の小型化・薄型化と実装面積の確保を両立させるためには、折り曲げが可能なプリント配線板が有効である。

Fig. 1 Development concept of Cute

Bendable PWB is effective in miniaturizing and securing mounting area of PWB.

*当社 配線板材料部門 開発部 **当社 機能性フィルム部門 開発部

- (2) 曲がること。ポリイミドフィルムのように何万回と曲がる必要はないが、実装時に折り曲げてためることを目指す。具体的には、低弾性率熱硬化性材料を開発する。
 - (3) 多層フレキあるいはリジッド-フレキと同様な構造を可能とし、位置精度が高くなるようにする。具体的には、極薄ガラス布を採用した材料系を基本とし、多層フレキあるいはリジッド-フレキ構造作成に必要な材料系を揃える。また、複雑な製造プロセスの簡素化を目指す。
- ことをコンセプトとしてCuteシリーズ材料の開発をおこなった。図1に開発コンセプトを示した。

〔3〕開発コンセプトの確認

厚さ20 μm以下のガラス布を使用する事により、絶縁層厚は50 μm以下を可能とした。また、折り曲げ可能とするために、新規な低弾性率熱硬化性を開発した。本開発では低弾性率樹脂に熱硬化性を付与することで、可とう性を有するソフトセグメントをそのまま耐熱骨格に取り込むことが可能となり、低弾性率と優れた耐熱性を発現できた。

以上3つのコンセプトを盛り込んだ材料を図2に示した。薄く曲がりやすいという性格をさらに認識し易くするために、本材料を用いて作成した折り鶴を図3に示した。

図4にCuteシリーズの製品ラインアップを示す。ガラス布を有する銅張積層板(TC-C)とプリプレグ(TC-P; B-Stage基材)に加えて、多層化用の樹脂付き銅箔(TC-F; B-Stage基材)

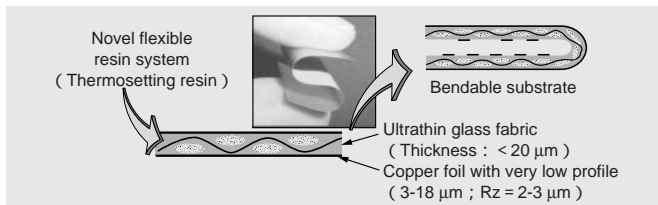


図2 Cuteの構成 Cuteは新規な低弾性率熱硬化性樹脂と極薄のガラス布を用いた、折り曲げ可能な多層材料である。

Fig. 2 Composition of Cute

Cute features using a novel low elastic modulus thermosetting resin system and ultrathin glass fabric. Cute series are new substrates for bendable multilayer boards.

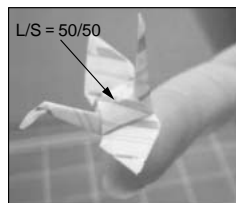


図3 Cuteで作成した折り紙の鶴 回路加工後の配線板でも鶴のような複雑な形状の折り曲げが可能となった。

Fig. 3 ORIGAMI crane made of Cute PWB PWB made of Cute has good bending ability like ORIGAMI paper.

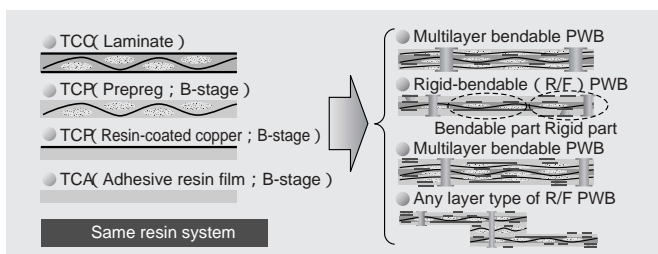


図4 Cuteシリーズの製品ラインアップ ガラス布を有する銅張積層板(TC-C)とプリプレグ(TC-P; B-Stage基材)に加えて、多層化用の樹脂付き銅箔(TC-F; B-Stage基材)と樹脂フィルム(TC-A; B-Stage基材)を同一樹脂系でラインアップした。

Fig. 4 Product lineups of Cute series

Cute has four products (TCC, TCP, TCF, and TCA) with the same resin system.

と樹脂フィルム(TC-A; B-Stage基材)を同一樹脂系でラインアップした。これらの材料を組み合わせることで、折り曲げ可能な様々な構成の極薄多層配線板に対応可能である。

図5にCuteの特長な多層構成を示す。内層板となるTC-C(銅張積層板)をTC-F(樹脂付き銅箔)で張り合わせた4層板である。ここでTC-Fは、次の二つの役割を担う。(1)ビルドアップ材と同様にビア形成やパターニングした4層板(実装部分)、(2)外層の銅箔をエッチングした折り曲げ部分のカバーレイ。従来のリジッド4層板と同じ1回の多層化プレスで、4層部分と折り曲げ部分を同時に形成可能となる。このため図6に示すように、従来のリジッド-フレキ配線板を製造する際に必要であった、(1)フレキ基板へのカバーレイの貼り合わせ、(2)カバーレイのプラズマ等による表面処理、(3)ノンフロープリプレグの打ち抜きや張り合わせ等の煩雑なプロセスを省略できる。リジッド-フレキ配線板は実装と折り曲げが可能な配線板としてその潜在ニーズは高いものの、その製造方法は煩雑でデザインの変更等も時間がかかることから、用途は限られていた。Cuteシリーズを使うことで、このような煩雑なプロセスを省略できるだけでなく、製造リードタイムの短縮やデザインの簡略化も同時に図ることができる。さらに、カバーレイやノンフロープリプレグ、リジッド基板等が不要となるため、リジッド-フレキ基板の厚さ低減に有効であり(表1)、同じ樹脂系で多層板が製造できることから優れた信頼性を発現する。

Cuteシリーズのもう一つの大きな特長は、優れた外形加工性である。図7にTC-P(プリプレグ)とTC-C(銅張積層板)の外形加工性を示す。TC-PやTC-Cの加工面は、現行のFR-4材で発生する樹脂のクラックやガラス繊維のケバ等がなく、非常に滑らかである。また図8に示すように、プリプレグを取

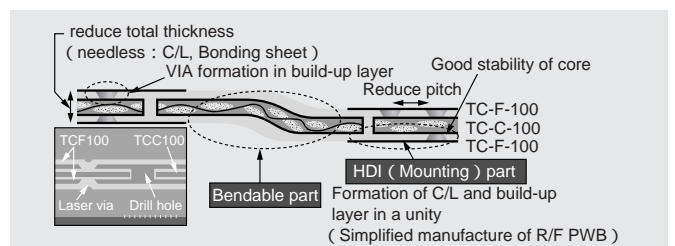


図5 Cuteの特長な4層板構成 従来のリジッド4層板と同じ1回の多層化プレスで、4層部分と折り曲げ部分を同時に形成可能となる。

Fig. 5 Main features of Cute 4-layer build-up PWB

Using Cute materials, you can fabricate rigid and bendable parts simultaneously in a unity.

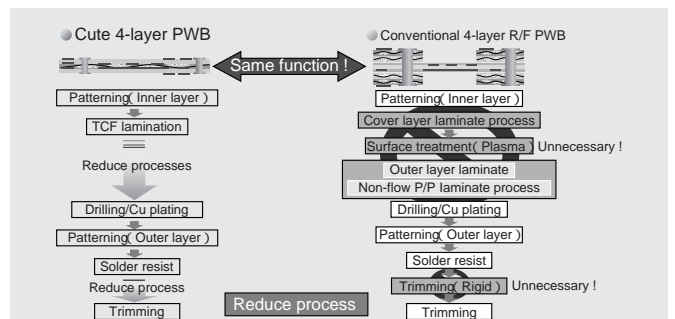


図6 4層板の製造工程比較 Cuteシリーズを使うことで、このような煩雑なプロセスを省略できるだけでなく、製造リードタイムの短縮やデザインの簡略化も同時に図ることができる。

Fig. 6 Simplified process model for Cute 4-layer build-up PWB

Using Cute materials, you can reduce complex processes and simplify design of PWBs.

表1 4層板の板厚比較 Cuteシリーズを使うことで、従来必要であったカバーレイやノンフロープリプレグ、リジッド基板等が不要になるため、リジッドフレキシ基板の厚み低減に有効である。

Table 1 Comparison of total thickness of Cute 4 layer boards

Cute is effective in decreasing total thickness of Rigid-Flex boards by omitting unnecessary layers.

Items	Cute 4-layer PWB		Conventional 4-layer R/F	
Constraction				
Material	Product	Thickness(µm)	Product	Thickness(µm)
Outer layer(L1)	MCF	50	Single side	85
Adhesive layer	Unnecessary		Non-flow P/P	50
Cover layer	Unnecessary		Cover layer	37
Inner layer(L2, L3)	Core	50	PI film	25
Cover layer	Unnecessary		Cover layer	37
Adhesive layer	Unnecessary		Non-flow P/P	50
Outer layer(L4)	MCF	50	Single side	85
Total thickness*	-	216	-	435

* : Copper 18µm, Plated copper 15µm

Reduce thickness

り扱う際に発生する樹脂等の粉落ちが、FR-4と比較してほとんど発生しないことがわかる。これはCuteシリーズが低弾性率の熱硬化性樹脂を適用したことに大きく起因している。この特長はガラス布を用いていないTC-FやTC-Aでも同様であり、多層プリント配線板を製造する工程のクリーン化に非常に有効である。

[4] 開発材料の基材特性

表2に、TC-C-100の基材特性を示す(TC-C-300およびTC-C-500は参考値)。TC100系は、ガラス転移温度(Tg)を2つ有する。低温側のTgは折り曲げ性を発現し、高温側のTgで耐熱性を維持する。このため、室温でのTC-C-100の弾性率はFR-4に比べて半分以下でありながら、鉛フリーに対応する優れた耐熱性を発現する。また、面方向の熱膨張率も低く、誘電率(Dk)が1GHzで3.4前後と低いのも特長の一つである。さらに特長的なのは、回路加工時の優れた寸法安定性である。ガラス布を有するTC-Cの寸法変化率は $-0.01 \pm 0.03\%$ とFR-4と同レベルであり、ポリイミドフィルムの1/2~1/3と小さい。TC-Cの優れた寸法安定性は、面方向の高精細パターンの加工精度のみならず多層化した場合の層間位置精度の向上に有効となる。

図9にTC-C-100の耐リフロー性を示す。鉛フリーを想定したMax.260および288のリフロー10回後でも、基材の膨れ等は発生せず、銅箔引き剥がし強さの低下もほとんどない。

表2 TC-C-100の一般特性 TC100系は低弾性率でありながら優れた耐熱性を有する。ポリイミドフィルム基材と同等の誘電率を有し、寸法変化率は1/2以下と小さい。

Table 2 General properties of TC-C-100 TC-C-100 has low elastic modulus and good heat resistance; moreover, compared with PI film, it has similar low Dk and better dimensional stability.

Items		Unit	TC-C-100	TC-C-300 (Under development)	TC-C-500 (Under development)	FR-4	PI film 2-layer CCL
Heat resistance	288 o C Float	s	> 180	> 180	> 180	< 60	-
	CTE x,y	ppm/o C	5.0-7.0	12-15	20-25	14-16	13-16
	CTE z*	ppm/o C	300-400	150-250	150-250	50-70	-
TMA	Tg		40-50/ 140-160	20-40/ 140-160	180-200	120-130	240-280
	Elastic modulus	E' (25 o C, DVE)	GPa	6.0-9.0	6.0-9.0	3.5-5.0	23-27
Dk	1 GHz	-	3.3-3.5	3.5-3.6	3.6-3.7	4.0-4.2	3.4-3.5
	Df	1 GHz	-	0.021-0.023	0.009-0.010	0.020-0.021	0.021-0.023
Water absorption	PCT 3	h wt%	0.4-0.5	0.4-0.5	0.5-0.6	1.3-1.4	0.7-0.9
Cu peel strength	18 µm (Rz=2-3 µm)	kN/m	0.7-0.9	0.7-0.9	0.7-0.8	1.4-1.6 (Rz=4-5)	0.7-0.9
Dimensional stability	After Et (MD)	%	-0.01 ± 0.03	-	-	-	-0.03 ± 0.05
	After Et (TD)	%	0.01 ± 0.03	-	-	-	-0.05 ± 0.05
Flammability**	UL	-	VTM-0	(VTM-0)	(VTM-0)	V-0	VTM-0

*CTE z : 8 plies (Cute series), ** (To be submitted for application)

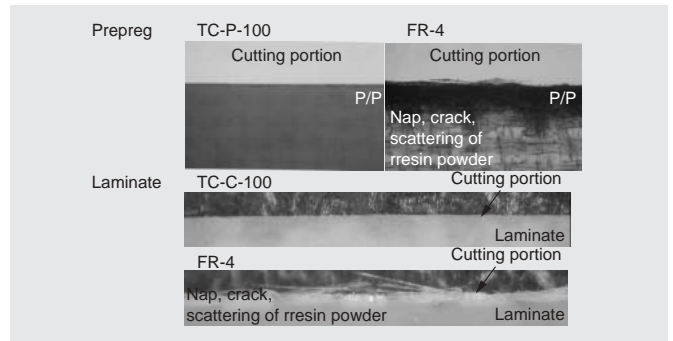


図7 TC-P (プリプレグ)とTC-C (銅積層板)の優れた外形加工性 TC-PやTC-Cの加工面は、現行のFR-4材で発生する樹脂のクラックやガラス繊維のケバ等がなく、非常に滑らかである。

Fig. 7 Trimming processability of Cute materials

Cutting planes of TC-P and TC-C are very smooth compared with those of the conventional FR-4 materials.

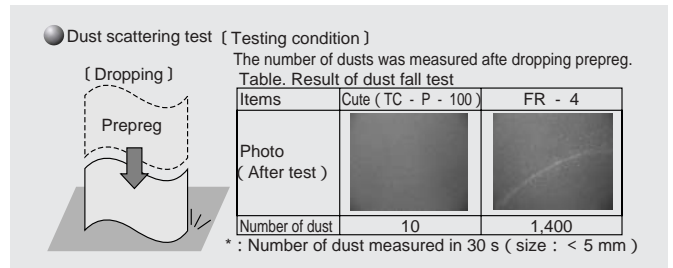


図8 プリプレグ(TC-P)の優れたダストフリー性 プリプレグを取り扱う際に発生する樹脂等の粉落ちが、FR-4と比較してほとんど発生しない。

Fig. 8 Good dust-free property of Cute prepreg (TC-P)

TC-P will hardly generate resin powders compared with FR-4.

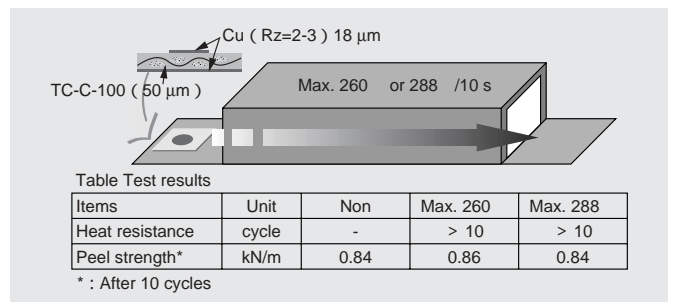


図9 TC-C-100の優れた耐リフロー性 鉛フリーを想定したMax.260および288のリフロー10回後でも、基材の膨れ等は発生せず、銅箔引き剥がし強さの低下もほとんどない。

Fig. 9 Reflow resistance of TC-C-100

After ten times of the reflow of 288, TC-C-100 will not change the appearance and the peel strength between substrate and copper foil.

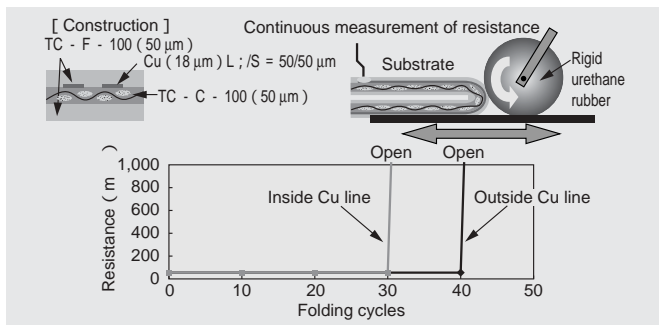


図10 TC100系の優れた折り曲げ特性（180°曲げ）Cuteシリーズは数回折り曲げて筐体に組み込むような静的曲げ用途のプリント配線板には十分対応可能である。

Fig. 10 Folding ability of TC100 series (180° bending)

Cute can cope well with printed circuit board of static bending usage in which it is bent several times and built into the case.

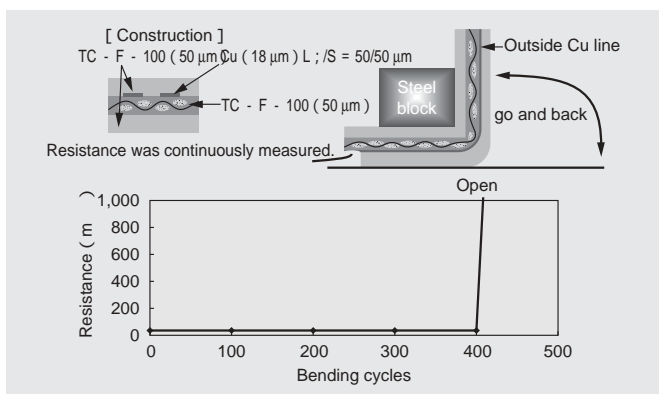


図11 TC100系の優れた折り曲げ特性（90°曲げ）90°曲げでは、300～400回程度の曲げに対応できる。

Fig. 11 Bending ability of TC100 series (90° bending)

Cute can endure 300-400 times of 90° bending.

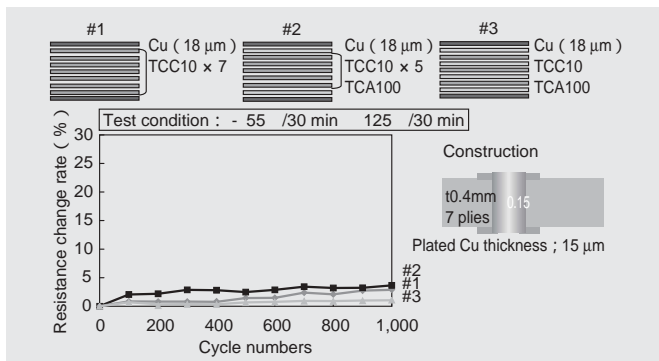


図12 TC100系のスルーホール信頼性 CuteはFR-4と同様の優れたスルーホール信頼性を有する。

Fig. 12 Through hole reliability of TC100 series

Cute has the same good through hole reliability as the conventional FR-4 material.

Cuteシリーズの最も優れた特長は、ガラス布入り基材を有する多層化構成で折り曲げ性を発現することである。図10に180°折り曲げた場合の内層ラインの接続信頼性を評価した結果を示す。サンプル構成は、先に示したTC-C-100のコアにTC-F-100を張り合わせたモデル4層板である。接続抵抗値は、内層ラインを折り曲げに対して内側と外側にした場合で多少異なるが、30回程度の折り曲げまで変化しないことがわかる。内層板にガラス布を有しているため、携帯電話のヒンジ部のような数万～数十万回の動的な曲げには対応できないが、1回（リペア等も考慮して数回）折り曲げて筐体に組み込むような

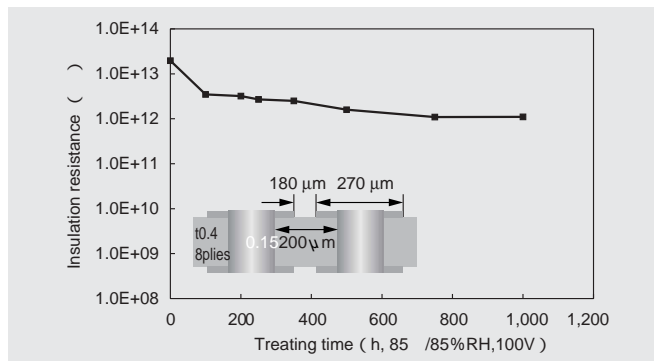


図13 TC100系の絶縁信頼性 CuteはFR-4と同様の優れた絶縁信頼性を有する。

Fig. 13 Insulation resistance property of TC100 series

Cute has the same good insulation resistance property as the conventional FR-4 material.

静的曲げ用途のプリント配線板には十分対応可能である。また、図11に示すように、折り曲げ角度が90°の場合では、400回程度まで内層ラインの断線は認められなかった。

図12にTC100系のスルーホール信頼性評価結果を示す。TC-Cは通常プリプレグ1枚（約50 μm）で使用するが、本研究では加速試験としてプリプレグを7枚重ねた厚板を用いた。加えて、ガラス布のない樹脂フィルム（TC-A）を層間に挿入した3構成で評価した。-55～125の温度サイクルにおいて、いずれの構成とも1,000サイクル後も顕著な抵抗値の増加はなかった。

図13にTC-C-100のスルーホール間の絶縁信頼性評価結果を示す。サンプルは先の試験同様にプリプレグを8枚構成した厚板を使用し、スルーホール壁間は200 μmとした。85%RH雰囲気中100V印加にて評価した結果、1,000時間後も絶縁抵抗値の顕著な低下はなかった。

〔5〕 結 言

折り曲げ可能な極薄プリント配線板用材料“Cuteシリーズ”を開発した。Cuteシリーズは、従来のリジッド基板が有する優れた耐熱性や寸法安定性を維持したまま、リジッド基板では実現困難であった折り曲げ性を併せ持つ多層材料である。

さらに、多層材料としては初めて同一の樹脂系でガラス布入り基材とガラス布レスの樹脂付き銅箔や接着フィルムを製品としてラインアップした。これにより、多層配線板のさらなる薄型化に対応するだけでなく、3次元実装にも適用できる折り曲げ可能な多層配線板をリジッド基板と同様のプロセスで実現可能にした。リジッド基板と同等以上の高耐熱性や低吸湿特性および低熱膨張率を有しており、折り曲げて使用する各種多層配線板の高密度化・高信頼性化に有効である。

“Cuteシリーズ”は、ハロゲンフリータイプおよびPKGを対象とした高Tgハロゲンフリータイプの開発を進めながら、今後ますます多様化する多層配線板のニーズに対応する予定である。

参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス, Aug. 16, pp. 55-62 (2004)
- 2) 前田昌彦, FPC市場動向と展望, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 7, No. 5, pp. 367-371 (2004)
- 3) 青木正光, 新たな取り組みをするプリント配線板業界, エレクトロニクス実装技術, Vol. 22, No. 3, pp. 24-30 (2004)
- 4) 藤井幹也, FPC用基板材料の種類と特徴および用途展開, 技術情報協会, 1月 (2006)
- 5) 木村康之, ガラスクロス技術動向, エレクトロニクス実装技術, Vol. 22, No. 3, pp. 70-74 (2006)

COF出力用高精細対応異方導電フィルム アニソルムAC-4713

Anisotropic Conductive Film Applicable to Finer Pitches for Chip-on-Flex Output Interconnections

中澤 孝* Takashi Nakazawa 有福征宏* Motohiro Arifuku 小林宏治* Koji Kobayashi

異方導電フィルム（アニソルム）は、LCD（Liquid Crystal Display）を中心としたFPD（Flat Panel Display）の実装材料として広く用いられている。高精細や低コストの観点から、従来のTCP（Tape Carrier Package）に替わりCOF（Chip On Flex）が主流となっており、アニソルムにも高精細対応が求められている。そこで、詳細なシミュレーションからショート確率や捕捉粒子数を予測し、高精細実装を可能にする粒子密度を導出した。

また、今後も存続するTCP方式との兼用性を獲得するため、導電粒子の物性を最適化した。その結果、微小接続面積における信頼性や微小スペースでの絶縁性を向上した高精細対応AC-4713を開発した。

Anisotropic conductive film (ACF) is widely used as an interconnecting material in flat panel displays, particularly liquid crystal displays (LCDs). Chips on flex (COFs) are replacing tape carrier packages (TCPs) due to their suitability for finer pitch interconnections and their lower cost. This means that ACF for finer pitch applications is required. To determine the optimal particle density to allow such applications, we estimated the probability of a short circuit and the number of captured particles from detailed simulation. We also determined the physical properties of the conducting particles for ACF to be compatible with TCP interconnections, which will continue to be used. Using our findings, we have developed an ACF (ANISOLM AC-4713) suitable for finer pitch applications. It will improve connection reliability and insulation properties in tight connection areas.

〔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、金めっきプラスチック粒子やニッケル粒子などの導電粒子を均一に分散させた回路接続用接着フィルムである。その特長は、導電粒子によって電極間の電気的接続を行う機能と、接着剤によって電極間を接着しさらに隣接電極間の絶縁性を保持する機能とを、同時に発現することである¹⁾。

このためアニソルムは高密度実装回路の接続材料として、TCP（COF）入力用（TCP（COF）とPWBの接続）、TCP（COF）出力用（TCP（COF）とLCDパネルの接続）およびCOG用（駆動用ICとLCDパネル接続）など、LCDパネルを電気的に接続する用途を中心に広く使用されている^{2)~5)}。

近年では、TV用途に大型LCDパネルが使用され、新たなLCDモジュールの需要を生み出している。家電としてのLCD-TVには、徹底したコスト競争力が求められており、これがドライバICの実装方式にも影響を与えている。例えば、ICを搭載する部品として、数年前まではTCPが主流であったが、現在では高密度実装に好適で低コスト化が進んだCOF実装（図1）が主流となっている。

COFをパネルに実装する際、不適な位置合わせや圧着時のCOF基材の熱膨張などによりCOFとパネル配線の間で図2に

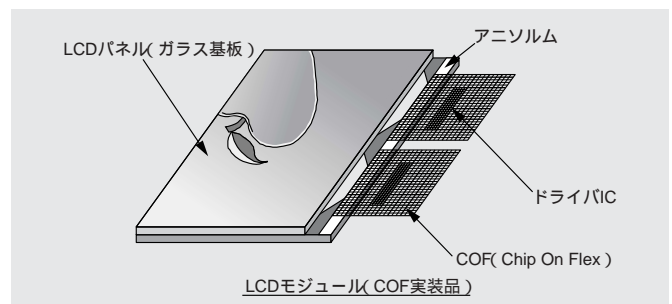


図1 アニソルムを用いたCOF実装 COF実装では、駆動用ドライバICが搭載されたフレキシ基板（COF）をLCDパネル上にアニソルムを用いて実装している。

Fig. 1 LCD module using ANISOLM ACF for COF interconnections

ANISOLM ACF is used in COF packages to connect flexible printed circuits on which driver ICs are mounted with LCD panels.

示すような位置ずれが生じることがある。COF配線がパネル配線から位置ずれした場合、1端子当たりの接続面積は減少し、同時に隣接回路間の距離も縮まる。位置ずれが大きい場合、導通不良やショート不良を発生させ、実装工程の歩留まりを低下させる。COFの精細度が上がるほど、位置ずれをより厳密に管理する必要がある。そのため、実装材料であるアニソルムに対しては、微小接続面積における接続信頼性や、

*当社 実装フィルム部門 開発部

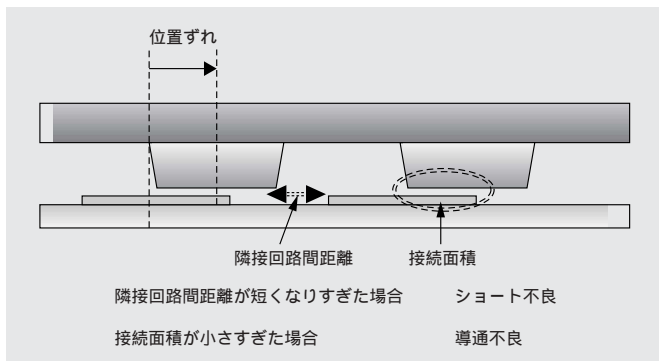


図2 位置ずれにより発生する不良モード 位置ずれが大きいと、ショート不良や導通不良が発生しやすくなる。

Fig. 2 Failure due to misalignment
Large misalignment can cause short circuits and conductive failures.

微小スペースにおける絶縁性といった高精細への対応が求められる。加えて、実装方式としてTCPも存続することからCOF/TCP兼用性も要求されている。

本報では、導電粒子の粒子密度や粒子物性の最適化を図ることにより、高精細実装に対応したCOF/TCP兼用アニソルムAC-4713の開発経緯について述べる。

〔2〕 高精細対応アニソルムの開発方針

前述したように、高精細実装に対応するため、アニソルムに対しては、微小接続面積における接続信頼性や、微小スペースにおける絶縁性が求められている。現行の標準的なCOF用アニソルムAC-4251FY-16は、導電粒子径が4 μm、粒子密度は5,300個/mm²である。この製品の最小接続面積は15,000 μm²、最小絶縁スペースは16 μmに設計されている。図2において、隣接回路間距離が12 μmの場合、4 μmの導電粒子では3個以上連結すると隣接回路がショートする。しかし、3 μmの導電粒子の場合、4個以上連結しなければショートしないと予想される。絶縁性向上のため、導電粒子の小径化を検討した。

導電粒子径3 μm、粒子密度5,300個/mm²のアニソルムを製作し、導電粒子の捕捉数を4 μm - 5,300個/mm² (AC-4251FY)と比較した。図3に示すように、3 μmと4 μmでは、粒子密度が同じであっても捕捉粒子数に差が見られ、3 μmの捕捉粒子数は4 μmよりも少ない。また、捕捉粒子数のばらつき“-3”を考慮すると、最低で0.4個となり、3 μmでは導電粒子が捕捉されない可能性がある。このことから、3 μm - 5,300個/mm²の仕様では、10,000 μm²の接続面積には対応できない。良好な接続信頼性を得るためには、3 μm導電粒子の粒子密度を上げる必要がある。しかし、導電粒子の粒子密度を上げすぎると、絶縁性が低下することが予想される。そこで、絶縁性と導通性を両立する粒子密度を、後述する詳細なシミュレーションに基づき導出した。

市場の一般的な要求として、絶縁性を重視する傾向が強い。そのため、設計目標として、最小絶縁スペースを従来品AC-4251FYの半分の8 μm、最小接続面積は、AC-4251FYの2/3の10,000 μm²で良好な接続信頼性を得られることとした。

品質管理の一般的な手法では、通常±3の管理幅を考慮している。この管理幅から外れる確率は0.27%であり、正規分布の片側のみを考慮すると1,350 ppm (0.135%)の確率となる。そこで、シミュレーションによる絶縁性や捕捉粒子数を評価する際の目安として、各々の不良モードの発生確率が1,300 ppm以下となることとした。

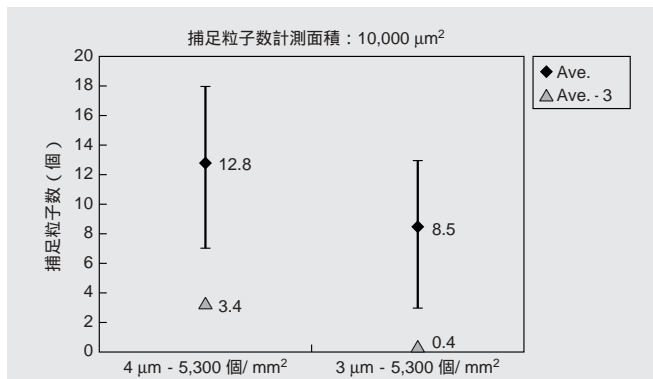


図3 捕捉粒子数に及ぼす導電粒子の小径化の影響 3 μm-5,300個/mm²のアニソルムは、下限管理限界の予想から、微小接続面積 (ex.10,000 μm²) に対して導電粒子が捕捉されない可能性がある。

Fig. 3 Effect of reducing size of conducting particles on number of captured particles

With ANISOLM ACF of 3 μm-5,300 pieces per mm², it is possible that no conducting particles are captured in a tight contact area (e.g. 10,000 μm²) according to prediction of lower limit control.

〔3〕 シミュレーションによる絶縁性と導通を両立する粒子密度の導出

3.1 絶縁性シミュレーション

絶縁性のシミュレーションを実施するに当たり、図4に示すようなモデルから、導電粒子が隣接電極間に連結する確率を計算した。

図5からわかるように、8 μmスペースでのショート確率が1,300 ppm以下になる粒子密度は、11,000個/mm²以下であることが導出された。

3.2 粒子捕捉シミュレーション

導電粒子が電極間に捕捉される現象は、電極間のギャップが導電粒子の大きさと等しくなってから起こると考えられる。これは、電極によって排除された樹脂中に含まれる導電粒子は導通に関与しないことを意味する。つまり、捕捉に関与する実質の導電粒子数は、

(粒子密度: 個/mm²) × (粒子径: μm) / (製品厚み: μm) で表すことができる。これに接続面積をかけると、その接続面積における捕捉粒子数を見積もることができる。この考え方にに基づき、捕捉シミュレーションを実施した。

COFの場合、4 μmの導電粒子は5個以上で接続抵抗が安定することがわかっており、3 μmの導電粒子についても同様に5個以上を目安とした。捕捉粒子数が5個未満となる確率と接

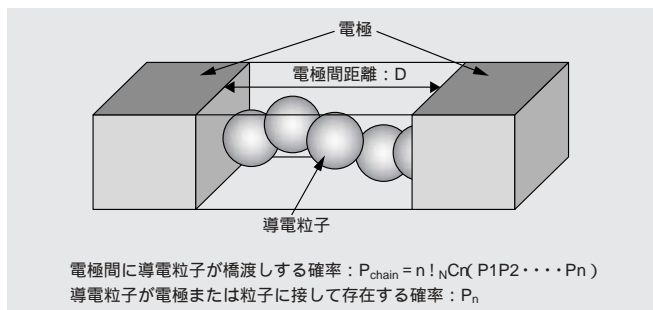


図4 ショート発生シミュレーションの計算モデル 2つの電極にはさまれた空間において導電粒子が電極間を橋渡す確率。

Fig. 4 Calculation model of short circuit simulation
Probability of conducting particles bridging the space between two electrodes.

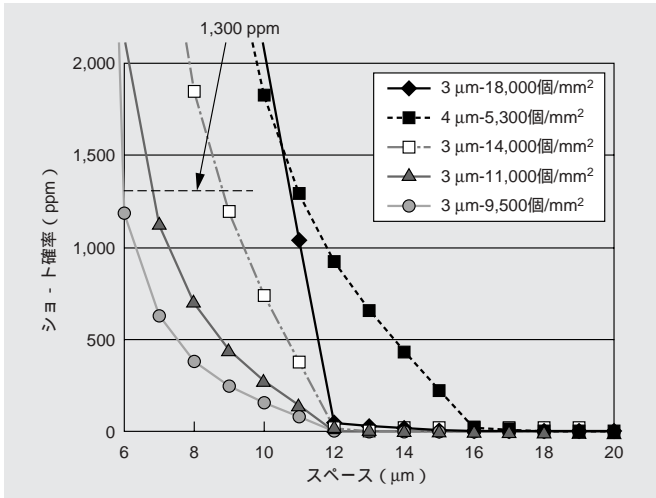


図5 ショート発生シミュレーション 8 μmでのショート確率が1,300 ppm以下となる粒子密度は、11,000個/mm²以下。

Fig. 5 Short circuit simulation

Short circuit probability in 8 μm space is 1,300 ppm or less for particle density of 11,000 pcs./mm² or less.

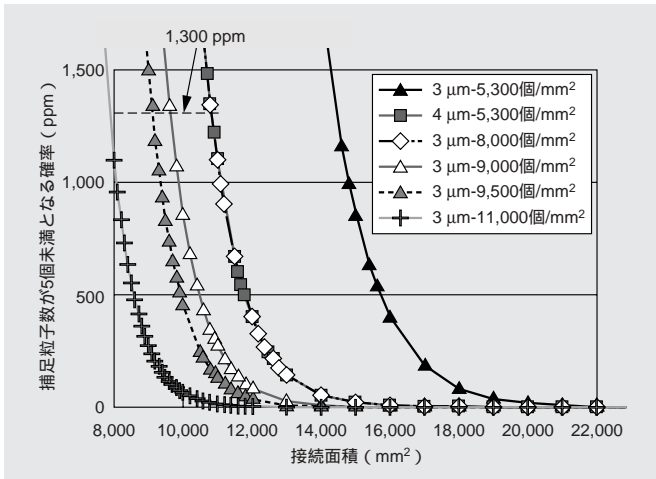


図6 導電粒子の捕捉シミュレーション：捕捉粒子数が5個未満となる確率 10,000 μm²における捕捉粒子数が5個未満となる確率が1,300 ppm以下となる粒子密度は9,000個/mm²以上。

Fig. 6 Simulation of captured conducting particles: Probability for the number of captured particles to be less than five

The probability for the number of captured particles in 10,000 μm² to be less than five pieces is 1,300 ppm or less for particle density of 9,000 pcs./mm² or more.

続面積との関係を図6に示す。

10,000 μm²における捕捉粒子数が5個未満となる確率が1,300 ppm以下となる粒子密度は、シミュレーションから9,000個/mm²以上である。

上記絶縁および粒子捕捉シミュレーションから、絶縁性と導通を両立し得る粒子密度として9,500個/mm²を選定した。

〔4〕3μm粒子の接続信頼性

4.1 COF・TCP兼用特性

シミュレーションから導出した粒子密度：9,500個/mm²の導通特性を評価した。樹脂組成としては、4 μm粒子を用いたCOF・TCP兼用品として良好な接続信頼性と接着力の得られている組成を選択した。導電粒子としては、図7に示すような3種類の導電粒子を検討した。開発当初は、最も柔らかい粒子Aを評価しており、COFで安定した接続抵抗が得られるが、TCPでの評価において、接続抵抗が上昇することが判明

した(図8(a)-粒子A)。TCPの接続抵抗を安定化させるには、接着剤の弾性率を上げることで対応できるが、同時に

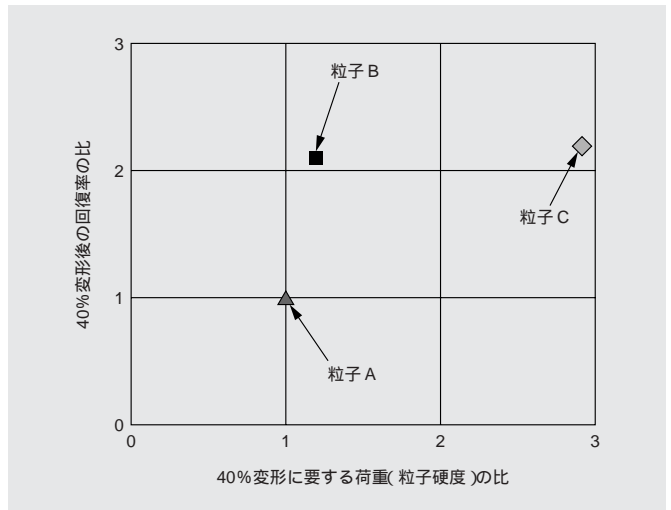


図7 3 μm導電粒子の物性の特徴 粒子Aを基準とした場合の各粒子の物性を図示する。粒子Bは高い回復率と変形しやすさを両立している。

Fig. 7 Characteristics of physical properties of 3 μm conducting particles Particle B has both high recovery and good deformation.

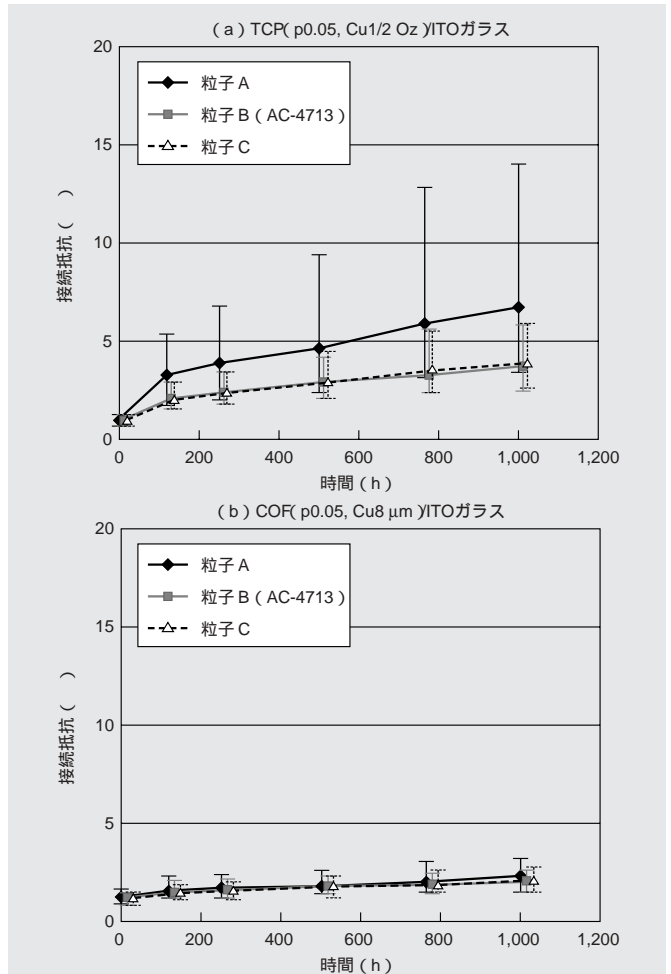


図8 高温高湿試験(85 / 85%RH)における接続信頼性 粒子B (AC-4713)はTCPとCOF双方で良好な接続信頼性を示す。接続条件：180 10秒2MPa

Fig. 8 Connection reliability in high-Temperature/high-humidity test (85 and 85% RH)

Particle B (AC-4713) shows good connection reliability in both TCPs and COFs.

COFに対する接着力を低下させる背反特性があり⁶⁾、COF・TCP兼用の面から好ましくない。COFへの接着力を維持しつつ、TCPの接続抵抗を安定化するために、導電粒子の物性最適化を検討した。

4.2 3 μm導電粒子の物性最適化

当初検討した粒子Aは、初期の粒子扁平は良好であったが、信頼性処理後にTCPの接続抵抗が上昇する傾向にあった。これは、粒子Aは柔らかい反面、変形後の回復率が十分でないことが原因として考えられる。粒子硬度（導電粒子の変形に要する荷重の大きさ）と変形後の回復率に着目し、異なる物性を持つ導電粒子を新たに作製し検討した。

粒子Bの粒子硬度は粒子Aと同程度であるが、回復率が粒子Aの約2倍に相当する。粒子Cの粒子硬度は粒子A・Bと比べて高く、回復率は粒子Bと同程度に高い。これらの粒子B・Cを評価したところ、TCPで共に安定した接続抵抗を示した（図8(a)）。回復率が高いために、TCPや樹脂の膨張に追従しやすくなり、接続抵抗の安定化に寄与したと考えられる。なお、

粒子B・CはCOFにおいて安定した接続抵抗を示すことを確認している（図8(b)）。

以上の結果から、抵抗値のみの議論であれば粒子B・Cどちらも使用可能である。しかし、製品の顧客使用時における粒子扁平の視認性を考慮し、扁平しやすい粒子Bを本製品の導電粒子として選定し、COF高精細対応異方導電フィルムAC-4713を得た。

物性を最適化した粒子Bにおいて、COFでの最小粒子個数を評価したところ、4個以上で接続抵抗が安定することがわかった（図9(a)）。その際、接続抵抗の（平均+3×偏差）の値の85 /85%RH250h後における変化率が2倍以内である領域を安定と見なした。

〔5〕 微小接続面積における接続信頼性

最小粒子個数が4個と判明したので、捕捉シミュレーションを再度実施した。その結果、8,100 μm²以上でAC-4713の接続抵抗が安定化することが予測された。そこで、実際に微小接続面積における接続抵抗を評価した。図9(b)に示すように、8,400 μm²の微小接続面積の評価において、AC-4251FYの接続抵抗は大きく上昇しているが、AC-4713は良好な接続信頼性を示している。AC-4713は微小接続面積に対する接続信頼性が向上していることを確認した。

〔6〕 絶縁性の評価

COF（ピッチ50 μm、銅厚み8 μm、L/S = 15/35、100ライン間）と、楕形ITO電極回路（ピッチ50 μm、スペース8 μm、100ライン間）を配したガラス基板を用いて、AC-4713とAC-4251FYを実装した試験体の高温高湿試験処理（85 /85%RH）における絶縁抵抗の経時変化を評価した。両者とも500時間後まで10⁸ 以上の良好な絶縁抵抗を示し、有意差は認められなかった。これは、ショート確率自体が非常に小さいために、再現することが難しいためと考えられる。微小なショート確率を再現することは今後の課題としたい。

〔7〕 結 言

COF高精細対応アニソルムAC-4713は、ノートパソコン、液晶モニタ、液晶テレビといった大型LCDモジュールを中心に採用されている。LCDモジュールの市場が引き続き拡大する一方、コストの観点からCOFの部品点数を減らし、その分1個のCOF内における多ピン化が一層進むと考えられる。今後、更なる高精細実装における信頼性向上を目指していく。本報では、絶縁性の評価は主にシミュレーションに依るところが大きかった。将来に向けて実機に即した絶縁性の評価方法を確立することが今後の課題である。

参考文献

- 1) 山口, 他: 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, 他: 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, 他: 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, 他: 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) 有福, 他: COF出力用異方導電フィルム アニソルムAC-4000, 日立化成テクニカルレポート, No. 41 (2003-7)

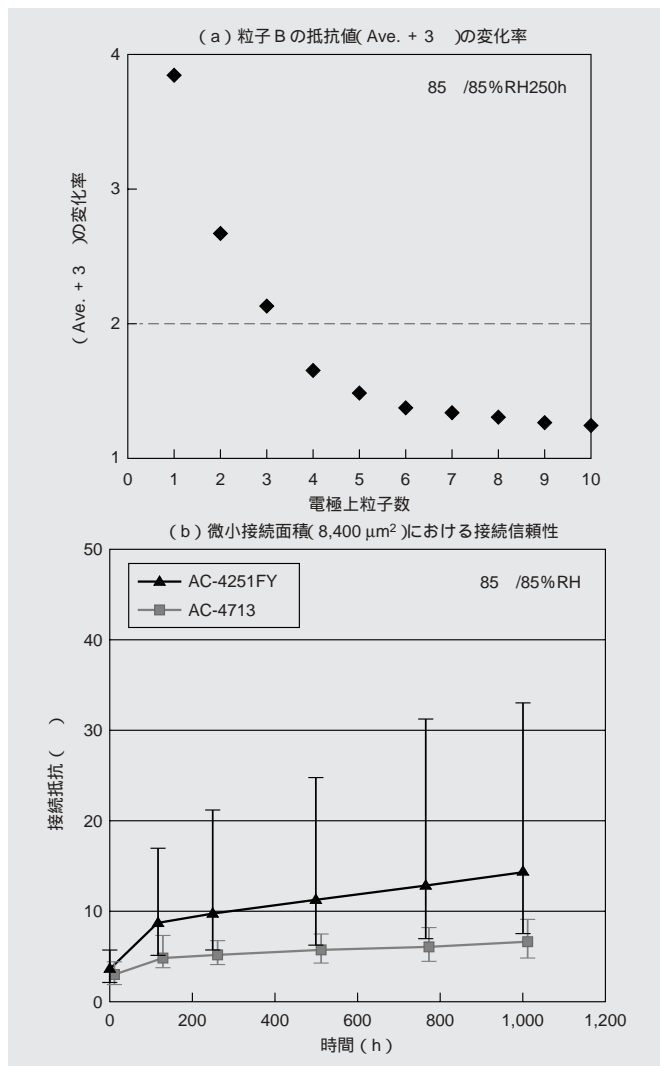


図9 粒子Bの最少粒子個数と微小接続面積における接続信頼性 (a) 粒子BはCOFに対して4個以上で安定な接続抵抗を示す。(b) AC-4713は8,400 μm²の微小接続面積において良好な接続信頼性を示す。

Fig. 9 Minimum number of particles and connection reliability in tight connection area

Particle B shows stable connection resistance for COFs for four or more pieces. AC-4713 shows good connection reliability in tight connection area of 8,400 μm².

高エネルギー密度対応リチウムイオン電池負極材

Anode Material for High Energy Density Rechargeable Lithium-Ion Battery

石井義人* Yoshito Ishii 西田達也* Tatsuya Nishida
須田聡一郎* Soichiro Suda 小林 学** Manabu Kobayashi

負極に炭素材料を使用したリチウムイオン電池が登場して今日まで、そのエネルギー密度は、毎年約10%ずつ引き上げられてきた。負極炭素材料は、充放電容量の向上、充放電効率の向上、耐用電極密度の向上などによりその一役を担ってきたが、今後さらなる高エネルギー密度化に対応できる負極材が要求されている。この要求にこたえるため、優れた電池特性を示す従来から提案してきた塊状人造黒鉛をベースに、粒子構造、細孔構造等を最適化することで、高容量でかつ $1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上の高い電極密度下でも使用可能な黒鉛負極材料を開発した。

開発品は、 $360 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$ の高放電容量を維持し、95%の高い充放電効率を示した。また、 $1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上の高い電極密度でも優れた急速放電特性を示す。開発品を負極に使用した電池はエネルギー密度の向上が期待できる。

Since lithium-ion batteries using carbon material as anodes first appeared on the market, their energy densities have increased by approximately 10% every year. Carbon anode materials have greatly contributed to the increase through improving properties such as charge-discharge efficiency, discharge capacity, and possible electrode density; however, further improvement is required to meet future high energy density expectations. To approach the target, we have developed an excellent artificial graphite by optimizing the particles and the pore structure. This graphite has a high discharge capacity of $360 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$ and charge-discharge efficiency of 95%. It can be used at electrode densities higher than $1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. The new graphite can maintain superior high-rate discharging performance even at electrode densities higher than $1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. This material will enable further advancement in battery performance.

〔1〕 緒 言

1991年にリチウムイオン電池がソニー(株)¹⁾より商品化されて以来、15年が経過した。市場の急拡大とともに、電池のエネルギー密度は、18650型円筒電池(直径18 mm, 高さ65 mm)換算で当初の2.5倍以上に向上している。この間、リチウムイオン電池を構成する基本材料は大きな変化は無く、正極活物質にはコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極活物質には炭素材料が使用され、今なおその主流となっている。近年では、化学量論的により大きな容量が期待されるニッケル系正極材料²⁾が実用化の段階に入っている。一方負極活物質については、高容量が期待されるシリコン、スズなどを利用した合金系負極材料³⁾が提案されているが、サイクル特性などの課題が完全に解決されておらず、炭素負極材の性能向上が引き続き求められている。

図1に、リチウムイオン電池の電池容量と負極材の変遷を示す。

リチウムイオン電池の負極材には、当初比較的結晶性が低い非晶質炭素が使用されたが、現在では、比重が大きく高エネルギー密度が得られやすい黒鉛系材料が使用されている。黒鉛負極の容量は、90年代半ばの $300 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$ 程度から現在で

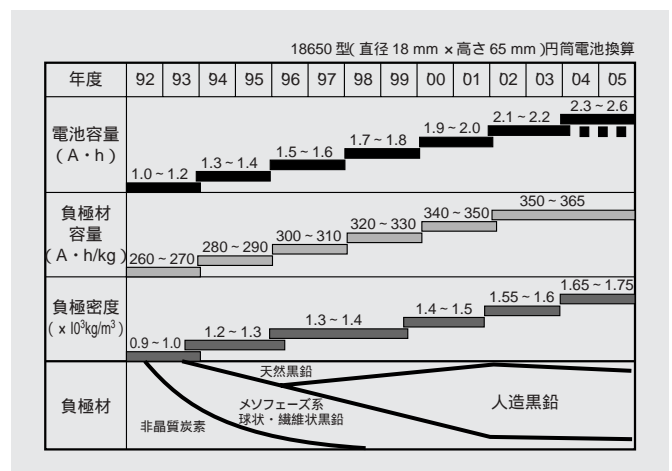
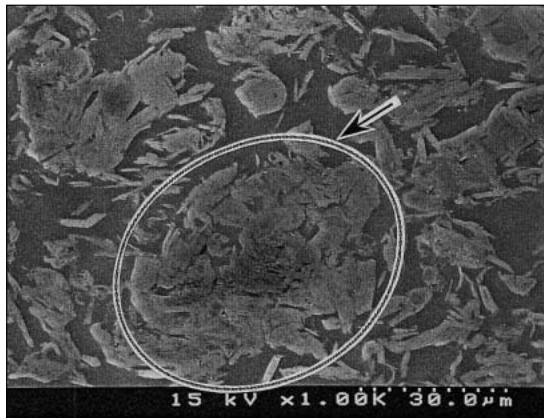


図1 リチウムイオン電池容量の推移と負極材の変遷 リチウムイオン電池の容量は、約10%/年増加し、負極容量、負極密度も高くなっている。

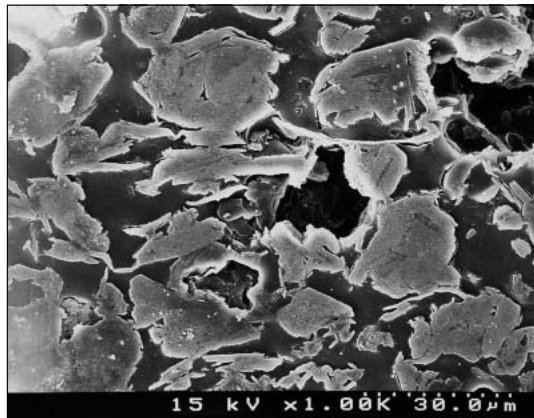
Fig. 1 Capacity transition of lithium-ion batteries and change in their anode materials

The capacity of lithium-ion batteries has increased by approximately 10% every year. Their anode capacities and anode densities have also increased.

*当社 機能性材料事業部 無機材料部門 **当社 先端材料研究所



(a) Conventional material 30 μm



(b) Developed material 30 μm

図2 粒子の断面写真
開発品は、粒子内細孔が従来品よりも少ない。

Fig. 2 Sectional SEM images of graphite particles
The developed material has fewer pores inside its particles than a conventional material.

は黒鉛の理論容量372 A・h/kgに近い360 A・h/kg以上まで引き上げられている。また、負極の電極密度も、所定サイズの電池缶でのエネルギー密度、すなわち体積密度向上を目的に、充填技術の進歩とあいまって年々高くなっている。リチウムイオン電池のエネルギー密度向上に対する負極の貢献としては、黒鉛の理論容量に近い材料が実現されるようになった現在では、電極密度をいかに高め、従来以上の高電極密度で使用したときの急速充放電特性とサイクル特性を確保できるかにかかっているとんでもない。

当社は1998年に、362 A・h/kgの高容量と、優れた急速充放電特性、サイクル特性を兼ね備えた塊状人造黒鉛を開発し、市場に供してきた。そして、この従来品は電極密度1.4~1.6×10³ kg/m³で、携帯電話用などの角型電池、ノートパソコン用などの円筒電池の高容量化、高性能化に貢献してきた。

今回、当社では、さらなる電池の高エネルギー密度化に対応するため、1.7×10³ kg/m³以上のより高い電極密度で使用可能な黒鉛負極材を開発した。本報では、この開発品の電極物性および電気化学特性について報告する。

〔2〕 開発品の粉体および電極物性

2.1 開発品の粉体物性

図2に粒子断面写真を示す。開発品の粒子形状は、従来品と同様に擬似等方性の構造で塊状を示しているが、粒子内部の細孔は、従来品と比較して減少している。粒子内部の細孔には、実際に使用される電極密度に応じて最適な構造があると考えられる。従来品は1.6×10³ kg/m³以上の高電極密度時には、過剰な粒子内細孔が電極の圧縮加工時により粒子を破壊し、電極面方向へ黒鉛が配向することで、充放電特性を低下させる原因となっていた。

開発品は、表1に示すように、水銀圧入法による細孔容積を0.7×10⁻³ m³/kgに低減しており、その結果電極充填性に影響するタップ密度の向上を図っている。さらに、比表面積を3.3×10³ m²/kgに低減しており、黒鉛粒子表面と電解液との安定性向上も期待できる。また、灰分量および真比重は、従来品同等であり、高純度、高結晶を維持している。

2.2 電極の配向性

図3に電極密度とX線回折ピーク強度比(002)/(110)の関係を示す。所定の密度に調整した電極表面を、広角X線回折法を用いて解析し、黒鉛結晶002面ピークと110面ピークより求めたものである。002面は、黒鉛結晶のc軸方向を、110面はab面方向に由来するため、それらの強度比は、電極

表1 開発品の粉体物性 開発品は、従来品よりも細孔容積を減少させ、タップ密度が高い

Table 1 Powder characters of the developed material

The developed material has less pore volume and higher tapping density than a conventional material.

項目	単位	従来品	開発品	測定方法
平均粒径	μm	20	24	レーザー回折式
比表面積	×10 ³ m ² /kg	4.0	3.3	窒素ガス BET 5点法
タップ密度	×10 ³ kg/m ³	0.65	0.73	100 ml タッピング回数30回
水銀圧入細孔容積	×10 ⁻³ m ³ /kg	0.9	0.7	水銀ポロシメータ
灰分量	%	0.02	0.02	JIS R 7212
真比重	- - -	2.24	2.24	JIS R 7212

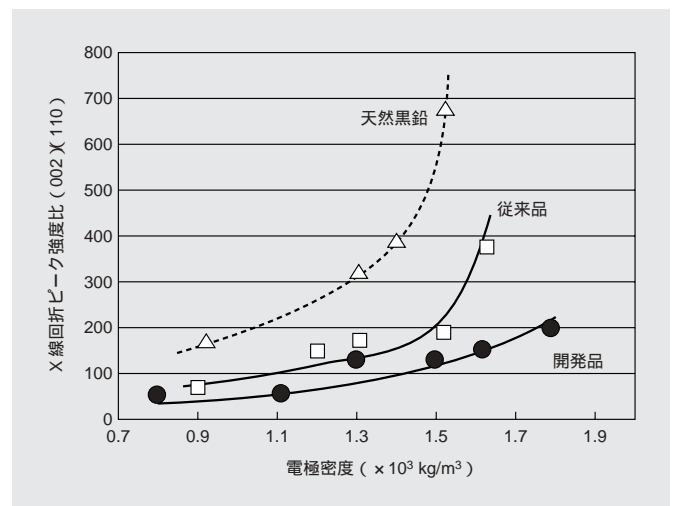


図3 電極密度とX線回折ピーク強度比(002)/(110)の関係 開発品は、高い電極密度でも黒鉛結晶の配向が少ない。

Fig. 3 Relationship between electrode density and XRD peak intensity ratio (002)/(110)

The developed material has the least graphite orientation of the three tested materials, especially at higher electrode densities.

の黒鉛結晶の配向性度合いを示し、その強度比が大きいほど黒鉛結晶の配向性が大きいことを示す。開発品を使用した電極の配向性は、天然黒鉛、従来品よりも抑制されており、高い電極密度においてその差は顕著になる。すなわち、開発品は、リチウムイオンが充放電反応を示す黒鉛結晶のエッジ部分が、電極表面を向いている比率が高いことを示す。

2.3 電解液注液特性

図4に電極密度と電解液注液時間指数の関係を示す。これは、電極表面に電解液を滴下し電解液が電極内部へ染み込むまでの時間を相対的に表したものである。電極への電解液注液時間は、電池を製作する際の生産性に影響するばかりでなく、負極材と電解液の親和性と関係し、安定なサイクル特性にも影響を与えると考えられる。開発品の注液時間は従来品よりも短い。これは、開発品を使用した電極は、粒子内部の細孔を減らした分、相対的に粒子間の空隙が増え、電解液の浸透パスが拡大したことが要因の一つ考える。

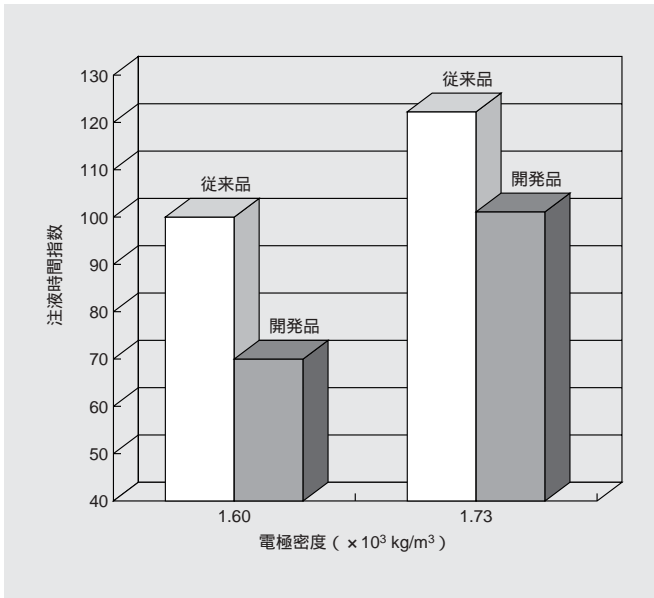


図4 電解液注液時間指数 開発品を使用した電極は、従来品よりも短時間で電解液を注入できる。

Fig. 4 Index of time for electrolyte absorption

The electrode coated with the developed material absorbs electrolyte solvent faster than that coated with the conventional material.

〔3〕 開発品の充放電特性

3.1 初回充放電特性

表2に初回充放電特性を示す。開発品は360 A・h/kgの高い放電容量を示した。また充放電曲線(図5)は、Li-黒鉛層間化合物のステージ構造変化に由来する0.25 V以下の段階的電圧変化を示し、高結晶性が維持されていることを示す。

また、初回充放電効率、95%と高い値を示した。初回充

表2 開発品の初期充放電特性 開発品は、初回効率が最も高い。

Table 2 First cycle charge-discharge properties

The developed material demonstrated the highest first cycle charge-discharge efficiency of the three materials.

項目	充電容量	放電容量	不可逆容量	初回効率
単位	A・h/kg	A・h/kg	A・h/kg	%
天然黒鉛	391	364	27	93.2
従来品	384	362	22	94.3
開発品	379	360	19	95.0

電極組成：黒鉛/SBR/CMC = 98/1/1 電極密度：1.60 × 10³ kg/m³
電解液：1M LiPF₆ EC+MEC (3:7)

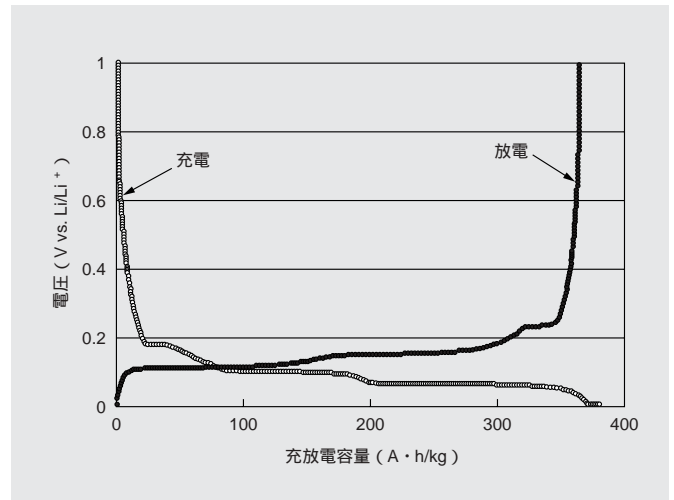


図5 開発品の初回サイクルの充放電曲線 Li-黒鉛ステージ構造変化に由来する電圧プラトーが現れる高結晶黒鉛の充放電曲線である。本報では、便宜的に黒鉛へのLi挿入方向を充電、放出方向を放電と記述した。

Fig. 5 First cycle charge-discharge curves of for the developed material

The charge-discharge curves showed a plateau caused by the structural change of Li-graphite intercalation compound. These plateaus are characteristic of highly crystallized graphite. We call the lithium intercalation into graphite as "charging", and deintercalation as "discharging".

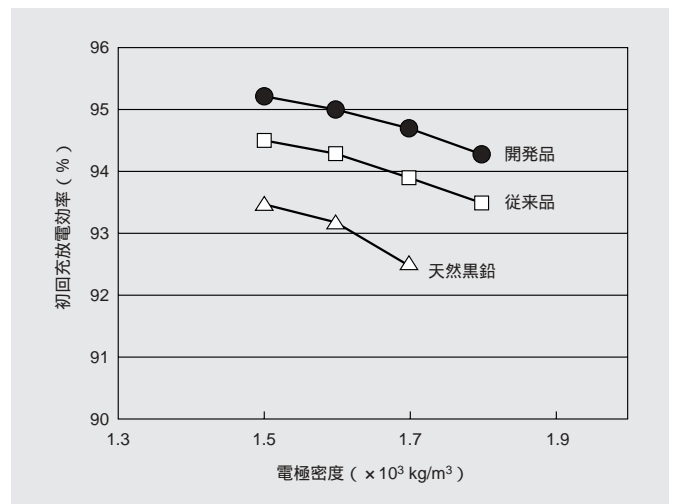


図6 電極密度と初回充放電効率の関係 開発品は、高電極密度時でも初回充放電効率が高い。

Fig. 6 relationship between electrode density and first cycle charge-discharge efficiency

The developed material showed the highest first cycle charge-discharge efficiency of the three materials at high electrode densities.

放電効率を高めることは正極のロスを減らすことができるため、結果的に電池の高容量化につながる。図6に電極密度と初回充放電効率の関係を示す。一般に黒鉛負極材は、電極密度を高くすると初回充放電効率が低下する傾向にあるが、開発品は、高い電極密度でも従来品より高い初回充放電効率を示す。また天然黒鉛と比較して電極密度に対する初回充放電効率の低下が少ない。これらは、開発品の比表面積が小さいこと、および高電極密度化時の黒鉛粒子の破壊が抑制され、その結果、充電時の黒鉛粒子表面における電解液の還元分解反応が抑制されたためと考えられる。

3.2 急速充放電特性

急速充放電特性は、電池に大きな電流が負荷されたときを想定したもので、そのときの放電容量維持率が高いことが機器を実際に使用する上で重要である。

図7に放電電流密度と放電容量維持率の関係を示す。

放電電流密度を高くすることで、放電容量維持率は低下していくが、これは電極の分極抵抗の増大が原因である。従来品の電極密度を $1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ から $1.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に上げることで放電容量維持率が低下した。これは図3に示したように、高電極密度化により電極の配向が進み、その結果リチウムイオンの拡散性が低下し電極の抵抗が増大したためと考えられる。一方、開発品は、 $1.75 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の高い電極密度で、従来品よりも放電容量維持率が高く、従来品の電極密度 $1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 時と同等以上の急速充放電特性を示した。これは開発品を使用した電極の配向が抑制され、リチウムイオンが移動しやすくなったためである。

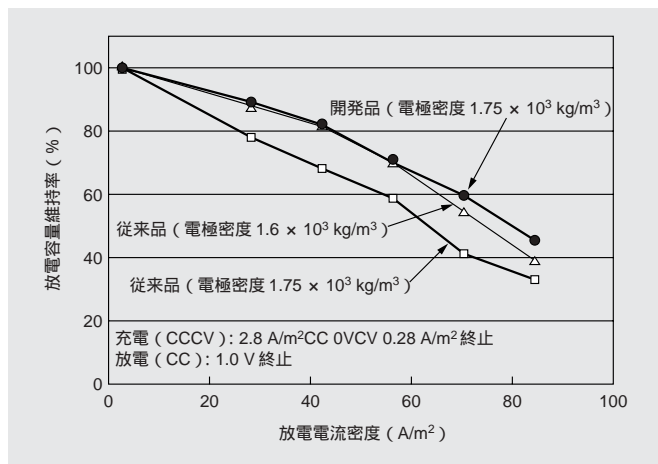


図7 放電電流密度と放電容量維持率の関係 開発品は、高い電極密度でも、放電電流密度を高くしたときの放電容量維持率が高い。

Fig. 7 Relationship between discharge current density and discharge capacity retention

The developed material showed a slight decrease in discharge capacity at higher specific discharge current densities.

〔4〕 結 言

リチウムイオン電池のエネルギー密度向上に対応する高性能な塊状人造黒鉛負極材を開発した。開発品は、
 (1) 高結晶性を維持したまま、粒子構造、細孔構造等を最適化することで、高電極密度化時の電極の配向性を抑制した。
 (2) これにより、 $1.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上の高電極密度化時においても、高い充放電容量、初回充放電効率および優れた急速充放電特性を示した。
 以上のことから開発品は、リチウムイオン電池のエネルギー密度向上に有効な負極材料であると考えられる。

参考文献

- 1) 永峰, 外: 第33回電池討論会講演要旨集, 1C11 (1992)
- 2) H. Arai, et al.: Solid State Ionics, 80, 261 (1995)
- 3) 藤枝, 日本金属学会会報「まてりあ」, 38, 488 (1999)
- 4) 石井, 外: 日立化成テクニカルレポート, No.36, p.27 (2001)
- 5) Y. Ishii et al.: Carbon'03, An International Conference on Carbon (Spain) Abstract No. 2.11 (July 2003)
- 6) 石井, 外: 日本公開特許広報 特開2004-55139号
- 7) 石井, 外: 国際公開特許広報 WO05/069410号

LED封止材用可撓性付与 エポキシ樹脂硬化剤 HN-7200

従来、LEDの封止材としては安価で透明性・電気特性に優れる芳香族系エポキシ樹脂が用いられてきました。しかし、近年になって短波長の光源を用いた白色・紫外等のLEDが開発され、UVや熱による封止樹脂の劣化が問題となっています。一方、耐UV性・耐熱性に優れる脂環式エポキシ樹脂を用いる封止材も検討されていますが、硬化物が硬く脆いためクラックが発生しやすいという欠点があります。

そこで当社では、特殊な可撓性向上成分を添加することにより、脂環式エポキシ樹脂を用いる封止材のクラックを防止することが可能なLED封止材用エポキシ樹脂硬化剤HN-7200を開発いたしました。本開発

品を用いることにより、脂環式エポキシ樹脂を硬化させた場合でもクラックの発生を抑え、LEDの封止に好適な透明性・耐UV性・耐熱性の高い硬化物を得ることができます。
(機能性材料事業部 ケミカル部門)

表1 HN-7200の特性

項目	開発品	従来品	従来品
硬化剤	HN-7200	MHHPA	MHHPA
エポキシ樹脂	脂環式エポキシ	芳香族系エポキシ	脂環式エポキシ
硬化物Tg(°C)	180	140	200
クラック	無し	無し	有り

- 30 °Cで20h放置した後に25 °Cまで昇温し、クラックの有無を確認

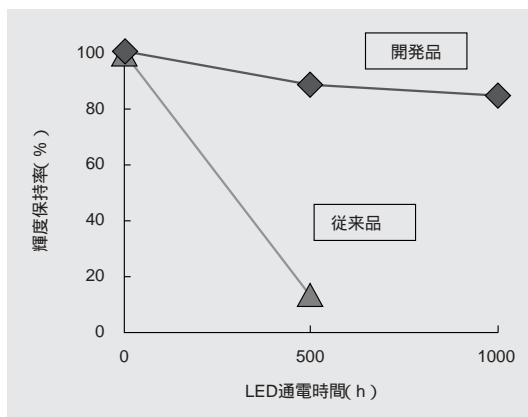


図1 LED通電時の輝度変化
従来品 (芳香族系エポキシ樹脂) は光劣化により経時的に輝度が低下する。

極薄プリント配線板用材料 “Cuteシリーズ”

極薄のプリント配線板用材料として“Cuteシリーズ”を開発しました。多層配線板のさらなる薄型化に対応するだけでなく、モバイル端末電子機器等の狭小スペースへ、3次元実装も可能な折り曲げ性を有する材料です。折り曲げ性を有する多層材料としては、世界に先駆けて同一樹脂系で全層を形成できるよう、極薄ガラス布入り材料と接着フィルムをラインアップしました(図1)。

また、折り曲げ可能な多層配線板(図2)を、既存のリジッド多層配線板のプロセスでの製造を可能にしました(図3)。Cuteシリーズでは、高Tg系も含めたハロゲンフリー材2品種の開発も進めており、今後ますます多様化する極薄配線板のニーズに対応する予定です。

(電子材料事業部配線板材料部門)

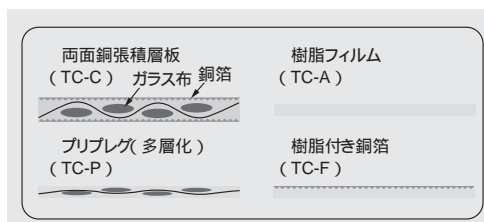


図1 Cuteシリーズ製品ラインアップ



図2 Cute適用配線板の折り曲げ例

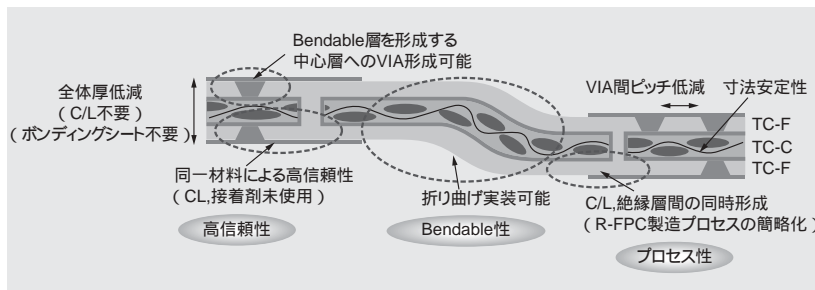


図3 Cuteシリーズ適用4層ビルドアップ配線板構造例(全層Cute適用)

高信頼性多層用材料 MCL-E-73

近年、環境問題に対する関心の高まりや欧州におけるRoHS指令への対応のため、プリント配線板に使用されるはんだとして、鉛フリーはんだが多く使用されるようになってきています。鉛フリーはんだは従来の

はんだより融点が高いため、はんだ付け温度が高温になり基板材料には、より高い耐熱性と信頼性が要求されますが、一般のFR-4ではこれらの要求特性に対応できなくなっています。また、プリント配線板

の加工コスト低減のため、打ち抜き加工性に優れた材料が要求されるようになってきています。このような要求に対応するため、独自の樹脂配合技術とフィラー配合技術により、低熱膨張で耐熱性および打抜き加工性に優れた、高信頼性多層材料MCL-E-73を開発しました。

本材料の特長

- (1) 鉛フリー対応の試験条件であるT288やはんだ耐熱試験において、一般FR-4より良好な耐熱性を有しています。
- (2) 基材の熱膨張係数を低減したことにより、スルーホール信頼性に優れています。
- (3) 一般FR-4より良好な打ち抜き加工性を有しています。

今後、これらの特性をいかした高い信頼性が要求される車載用途、産業用機器などへの展開が期待されています。

(電子材料事業部 配線板材料部門)

表1 MCL-E-73の特性


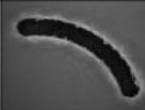
項目	条件	単位	MCL-E-73	一般FR-4
ガラス転移温度 (Tg)	TMA		135-145	120-130
	DMA		170-180	150-160
熱膨張係数 (CTE)	厚み方向 (Tg以下)	ppm/	35-45	50-60
	厚み方向 (Tg以上)		180-240	240-310
T288	TMA (銅付)	min	> 40	< 5
はんだ耐熱性	PCT 5 hr 288 20 s Dip	-	膨れなし	膨れ発生
熱分解温度	(5%重量減少時)		340-360	300-320
ピール強度	(18μm)	kN/m	1.2-1.4	1.4-1.6
打ち抜き加工性	t1.6 mm	-		
スルーホール信頼性	-55 /30 min 150 /30 min	cycle	> 1,500	600
誘電率 (1GHz)	トリプレートストリップ	-	4.2-4.4	4.1-4.3
誘電正接 (1GHz)	ライン共振器法	-	0.018-0.020	0.018-0.020

表1のデータは当社における代表的な実験結果であり、保証値ではありません。

環境対応高耐熱基板材料 MCL-E-679FG(S)

近年、環境問題に対する関心の高まりから電子機器用部材に使用される物質の規制が強化されています。基板材料には鉛フリーはんだに対応できる高耐熱性やハロゲンフリー化が求められています。当社でも鉛フリープロセスに対応可能なハロゲンフリー材MCL-E-679FGを上市し、主にパッケージ用途に適用されています。MCL-E-679FGは、樹脂に無

機充填材を組み合わせることで基材の高弾性率化・低熱膨張化を図り、パッケージの薄形化によるそりの低減やスルーホールの接続信頼性などに優れています。さらに、電子機器の小型化、高性能化に伴いこれまで以上の高耐熱・高信頼性化の要求が高まっています。このような背景からMCL-E-679FGの特性を有し、さらに耐熱性・低熱膨張性などを向上

させたMCL-E-679FG(S)を開発しました。MCL-E-679FG(S)は無機充填材の界面処理技術を改良することでより優れた耐熱性を有しています。また、低熱膨張性や銅箔密着性が向上しており高い接続信頼性が期待できます。今後、小型化・高密度化するハイエンドグレードのパッケージへの適用が期待できます。

(電子材料事業部配線板材料部門)

表1 環境対応高耐熱基板材料 MCL-E-679FG(S)の特性

項目	条件	単位	開発品 E-679FG (S-type)	高TgFR-4
難燃性	UL-94	-	V-0 (ハロゲンフリー)	V-0 (臭素系難燃剤)
はんだ耐熱性 (float)	288	min	> 60	5-10
ガラス転移温度 (Tg)	TMA法		175-185	175-185
熱膨張係数 (CTE)	X,Y (Tg前)	ppm/	13-16	15-18
	X,Y (Tg後)		9-12	10-13
	Z (Tg前)		27-32	50-65
	Z (Tg後)		120-160	240-270
曲げ弾性率	-	GPa	28-30	22-24

これらのデータは当社における代表的な測定値であり、保証値ではありません。

水系 太陽熱反射塗料 ハイスター遮太郎

近年、地球温暖化が深刻な問題として取り上げられるようになり、様々な方策が実施されています。

夏季における建造物の温度上昇は、太陽から地球に放射される輻射エネルギーが原因で、この輻射エネルギーの約50%が、赤外線領域の光に含まれているといわれています。したがって、赤外線をうまく反射できれば、夏季における建造物の温度上昇はかなり抑えられることが知られています。そこで当社は、そのような赤外線の反射率を高めた環境にやさしい水系太陽熱反射塗料（ハイスター遮太郎）を開発しました。

ハイスター遮太郎は、赤外線を強く反射する顔料を表面層に集中させるよう塗膜構造を工夫したことが大きな特徴で、その結果、高い赤外線反射率（日射反射率 90.6%、一般塗料 63.6%）を実現いたしました。また、ハイスター遮太郎は、通常、

屋外塗装をする場合、水系塗料で一番懸念される乾燥時間（降雨対策）も従来品に比べ半分以下（夏季で30分程度）に短縮することができました。さらに塗膜乾燥後の状態は、平滑で汚れが付着しにくい仕上がりにしたことで、遮熱効果を長期にわたって維持することができます。

ハイスター遮太郎を塗装した金属屋根表面と未塗装の金属屋根表面の

温度を比較した結果、夏季において、屋根表面温度を20℃以上低下できた実績もあります。さらにシミュレーションでは、1.9M¥/1,000m²の夏季冷房費低減の算出結果が得られています。

今後は、これらの特性を生かして、建造物以外への用途展開が期待されています。

（日立化成建材株式会社）

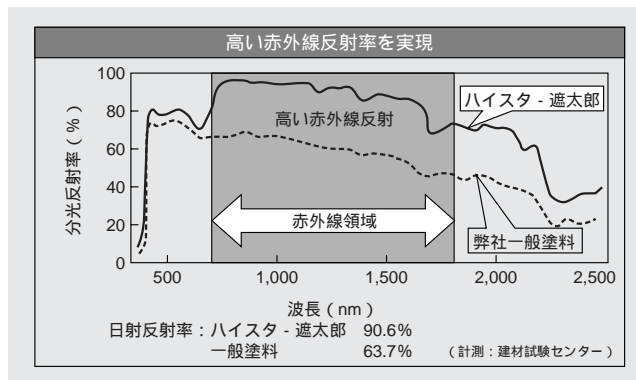


図1 赤外線分光反射率測定結果例

水系 断熱塗料 ハイスター断平

近年、地球温暖化が深刻な問題として取り上げられるようになり、様々な方策が実施されています。

建造物における冷暖房費の低減策として、一般的には建造物に断熱材を貼り付ける方法があります。この方法は、高い断熱効果を得られますが、反面、すでにある建造物への後付けが面倒であること、複雑な形状のものへの施工が難しいこと、さら

にコストが高いなどの課題があります。このような背景の中で当社では断熱機能を有する環境にやさしい水系塗料（ハイスター断平）を開発しました。

塗装という簡便な方法で容易に既設の建造物に、またパイプラインのような複雑な形状のものにも断熱機能を付与できます。

ハイスター断平は、他社に無い水系エポキシ樹脂系の2液型塗料で、金属屋根面への追従性を重視し、可とう性の高い塗料です。また、エポキシ樹脂系にすることでどのような環境（高温を除

く）に塗装してもその環境に適した上塗りを自由に選択でき、最大の機能を発揮できることも特長の一つです。

ハイスター断平の断熱性能である熱伝達抵抗率は0.191W/m・Kと低く、この塗料を1mmの厚さで塗装することによって、表面温度が60℃の場合、裏面温度を約10℃低下させた試験結果もあります。ハイスター断平は、年間を通じて断熱効果を発揮することが可能で、シミュレーションでは、年間0.8M¥/1,000m²の電力費低減の算出結果が得られています。

また、当社の水系太陽熱反射塗料（ハイスター遮太郎）と組み合わせることで、遮熱、断熱の両方の相乗効果が得られます。

今後は、この特性を生かし、内部に発熱体を有する機器の断熱や結露対策、雨音低減効果等、幅広い用途展開が期待されています。

（日立化成建材株式会社）

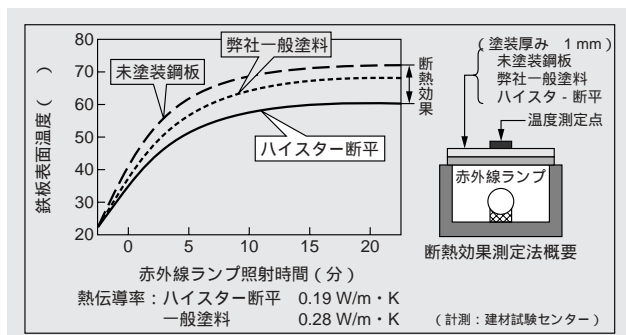


図1 断熱性能試験結果例

MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.

編集後記

今回は、高機能フィルム製品、マルチワイヤ配線板、Liイオン電池用負極材、田中さんがノーベル賞を受賞した技術の延長上にあるMALDI-TOFMSによる光重合末端解析を取り上げました。

高機能フィルム製品では、柔らかさと強さ、絶縁性と導電性というような相反する特性の両立などに微小構造を制御する材料技術、マルチワイヤ配線板ではワイヤ交差部という微小構造が電気特性に及ぼす影響を、Li電池用負極材では粒子構造、細孔構造の制御による充放電特性の改良、MALFDI-TOFMSは分子末端基の構造と光重合特性との関係を述べています。

このような材料あるいは配線板の微小構造の制御による特性改良は今後ますます重要になるものと思われまますので、これら技術の深耕に努めてまいります。

お問い合わせ先

・掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用くださるか、または下記事務局までお問い合わせください。

お問い合わせページアドレス：

<https://www.hitachi-chem.co.jp/cgi-bin/contact/other/toiwase.cgi>

・「製品紹介」に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスの各製品紹介をクリックして、お問い合わせフォームをご利用ください。

製品紹介ページアドレス：

<http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/products/index.html>

編集委員

相原章雄	板橋雅彦	市村茂樹	大森英二	岡村昌彦
関泰幸	塚越功	坪松良明	戸部豊男	中島文一郎
中村吉宏	中山憲一	沼田俊一	藤岡厚	堀部治
前川麦	山寺隆	横澤舜哉	太田文彦	宮崎安弘

日立化成テクニカルレポート 第47号

発行 2006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 研究開発本部 研究開発推進グループ 電話(03)3381-2389

編集・発行人 鶴義之

印刷所 日立インターメディックス株式会社

〒101-0054 東京都千代田区神田錦町二丁目1番地5 電話(03)3281-5001(ダイヤルイン案内)

©2006 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。



この印刷物は環境に配慮し、植物性大豆油インキを使用しています。



古紙配合率100%再生紙を使用しています。

