

# エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係

小 椋 一 郎

## Relation between Chemical Structures and Characteristics on Epoxy Resins

OGURA Ichiro

This paper presents the study of the relation between chemical structures and characteristics of epoxy resins with respect to the technological trends in recent electronics epoxy applications and DIC novel high performance epoxy resins. The aim of this study was to reveal this relation in order to quickly and efficiently develop novel high performance epoxy resins without a lot of trial and error. We reanalyzed and rearranged the data obtained by previous R&D activities from the viewpoint of this theme in order to frame the theories described in this paper.

### 1 緒言

エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係に関しては、今日まで多くの研究がなされており、これらの研究成果はエポキシ樹脂の技術的發展に大きく寄与してきた<sup>1)</sup>。この関係を明確化することは、アプリケーション開発者側からの要求特性を満足する新規エポキシ樹脂の速やかかつ効率的な分子設計に不可欠であると考ええる。

今回、エポキシ樹脂の化学構造と特性の関係を明らかにするといった観点から、過去の半導体封止材などの電子材料用エポキシ樹脂に関する研究開発の過程で得られた多くの実験データや知見をあらためて解析し、理論的にまとめあげた。

本稿では、最近の電子材料用エポキシ樹脂の技術動向や、当社が開発した特殊骨格型エポキシ樹脂の特異性などをまじえながら解説したい。

### 2 基本的な化学構造分類

#### 2.1 基本的な化学構造

エポキシ樹脂は次のように分類できる。

- グリシジルエーテルタイプ
- グリシジリアミンタイプ
- グリシジルエステルタイプ
- オレフィン酸化（脂環式）タイプ

～ に属するグリシジルタイプは、エピクロロヒドリンと活性水素化合物から得られるエポキシ樹脂であり、一般的にエポキシ樹脂といえば通常このタイプを指す。さらには市販エポキシ樹脂の9割以上はグリ

シジルエーテルタイプで占められており、本稿ではこのタイプに絞って詳しく説明したい。

#### 2.2 グリシジルエーテルタイプの基本構造的分類

グリシジルエーテルタイプの基本構造をFig.1に示す。このタイプは、[A] 2官能繰り返し構造型と[B]多官能繰り返し構造型と[C]多官能単量体型の3種類に大別できる。最も一般的なエポキシ樹脂であるBPA型液状エポキシ樹脂は[A]に属し、半導体封止材用途で主流のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ECN)は[B]に属する。[A]、[B]に関しては、使用原料のモル比の調整などによって、繰り返し数(n)をある程度の範囲内で任意に調整することができ、樹脂の物理性状や硬化物物性をコントロールできる。

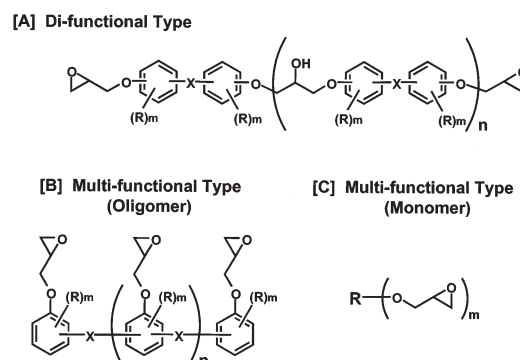


Fig.1 Basic chemical structures of glycidyl ether type epoxy resins.

### 3 化学構造と特性の関係

#### 3.1 樹脂性状（軟化点と粘度）

軟化点や粘度は流動性，成形性，作業性，保存安定性，配合設計の自由度などに大きく関わる重要な特性である。半導体封止材分野を例にとると，表面実装時の耐ハンダクラック性の向上（低吸湿率化，低線膨張係数化）のため，フィラーを高充填化する配合技術が主流であり，それには低熔融粘度エポキシ樹脂が必要とされている<sup>2-5)</sup>。しかしながら，低熔融粘度エポキシ樹脂には，低軟化点のものが多く，作業性や保存安定性に難点があることも事実である。

##### 3.1.1 分子量の影響

軟化点と粘度に影響する最大の因子は分子量である。BPA型とECN（EPICLON N-600シリーズ）における分子量と軟化点 / 粘度の関係をFig.2とFig.3に示す。

##### 3.1.2 骨格の剛直性 / 柔軟性の影響

化学構造において剛直骨格型と柔軟骨格型では，それぞれの分子量と軟化点 / 粘度の関係に大きな差異が

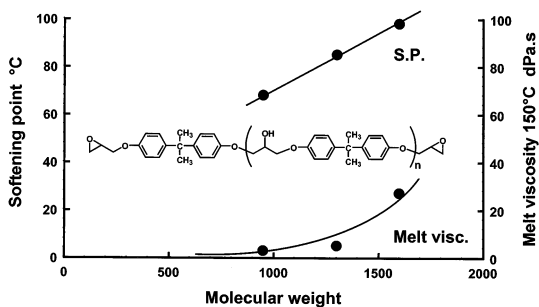


Fig.2 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on BPA type epoxy resins.

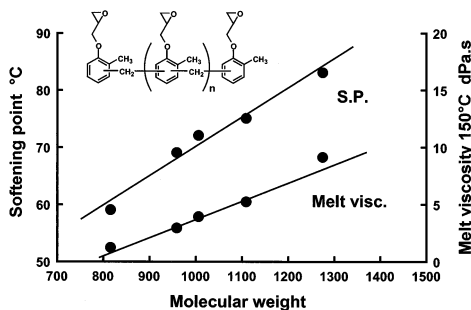


Fig.3 Relation between molecular weight and softening point / melt viscosity on cresol novolac type epoxy resins (ECN).

ある。たとえばFig.4のような化学構造をもつジシクロペンタジエン（DCPD）型（EPICLON HP-7200シリーズ）は，分子量と軟化点 / 粘度のバランスがECN等とは異なり，Fig.5に示すように，同一軟化点で比較すると，DCPD型の方がECNよりも粘度が低い。よって半導体封止材に使用した場合，作業性，流動性，耐ブロッキング性，保存安定性などの面で優れる。この特性は剛直なDCPD骨格に起因すると考えられる<sup>6-28)</sup>。

##### 3.1.3 水酸基（分子間水素結合）の影響

エポキシ樹脂中の2級水酸基間に作用する分子間水素結合も，軟化点や粘度に大きな影響を与える。Table 1に示すように，アセチル基で2級水酸基を変性したBPA型エポキシ樹脂は，同じ分子量をもつ一般的なタイプと比較すると大幅に粘度が低い。この現象は水素結合が失われたことに起因すると考えられ

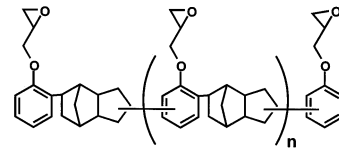


Fig.4 Chemical structure of dicyclopentadiene (DCPD) type epoxy resin.

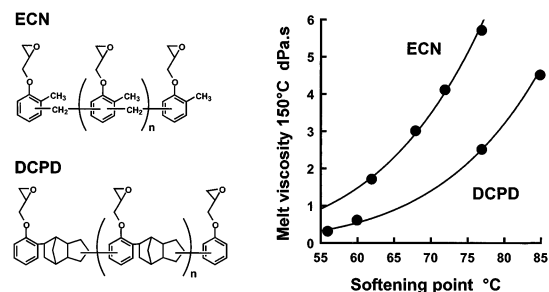


Fig.5 Relation between softening point and melt viscosity regarding ECN and DCPD type epoxy resins.

Table 1 Effect of Hydrogen Bond on Viscosity

R	M.W.	Viscosity *
-H	1,800	470 mPa.s
-C(=O)CH <sub>3</sub>	1,800	380 mPa.s

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

る<sup>29)</sup>。

### 3.1.4 モノマー型多官能エポキシ樹脂

高い耐熱性が要求される分野では、多官能型が用いられる。しかし、ECNなどの汎用多官能型は繰り返し構造を基本とするため、耐熱性をさらに高めるためには、その繰り返し数を上げなければならないが、そうすると溶融粘度が上昇して、半導体封止材材料分野では使いづらくなる。そのため溶融粘度が低いFig.1[C]に示すモノマー型エポキシ樹脂が、この分野、特に最新パッケージ技術のボールグリッドアレイ (BGA) パッケージ分野で強く求められている。

ここで当社のモノマー型多官能エポキシ樹脂の開発事例を述べる。Fig.6の化学構造をもつ当社が開発したナフタレン型エポキシ樹脂 (EPICLON EXA-4700) は、市販品のなかでは珍しいモノマー型4官能エポキシ樹脂である。これは2,7-ジヒドロキシナフタレン (2,7-DHN) を出発物質とするが、Table 2のように2,7-以外のジヒドロキシナフタレン異性体をこの反応に使用した場合は、全て多量体混合物が生成し、それらを原料とするエポキシ樹脂の溶融粘度は非常に高く、実用的ではない。この反応に2,7-DHNを用いた場合のみ、低溶融粘度で流動性が優れるモノマー型4官能エポキシ樹脂が得られた<sup>30-33)</sup>。

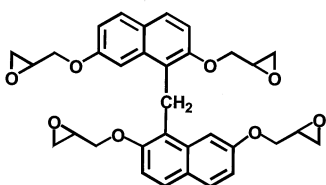


Fig.6 Chemical structure of tetra-functional naphthalene type epoxy resin.

Table 2 Difference of Molecular Structures of Multifunctional Naphthalene Type Epoxy Resins Derived from DHN Isomers

$X + H_2C=O \xrightarrow[-H_2O]{cat.} Y \xrightarrow[ECH]{Epoxydation} Z$	
X	Z Molecular structure Melt viscosity at 150°C Molecular distribution
 2,7-DHN	 3 dPa.s
 Except for 2,7-DHN	 > 100 dPa.s

### 3.1.5 結晶性エポキシ樹脂

近年、結晶性エポキシ樹脂が半導体封止材用途や粉体塗料分野で普及してきた。低分子量でありながら、高い融点をもつ結晶性エポキシ樹脂は、作業性と流動性の両方が優れる反面、耐熱性や硬化性が低いという欠点をもつ。その改良のために、剛直性や対称性が高い骨格の導入を試みると、融点が高すぎて実用化できない場合が多い。

ここでは当社が開発した新規結晶性エポキシ樹脂 (EPICLON EXA-7035)の開発事例を紹介する。これは剛直で対称性が優れる1,5-ジヒドロキシナフタレン (1,5-DHN) の誘導体であり、耐熱性や硬化性が優れ、しかも融点が低く扱いやすいという特長をもつ。Fig.7に示す1,5-DHN型のエポキシ樹脂[a]は融点が170 以上もあり、封止材分野では使用できなかった。そこで当社では共鳴効果 (類似の分子振動挙動をもつ異分子混合系では、各成分が互いに共鳴しあって、混合系の融点が著しく低下する現象) を応用した結晶性エポキシ樹脂の融点調整法を開発した。

その融点調整法とは、エポキシ化剤としてエピクロロヒドリンに加えて -メチルエピクロロヒドリンを併用する方法である。その方法によって得られる3種類 ([a][b][c]) の異種エポキシ樹脂は互いに共鳴しあって、それらの混合体の融点は各成分のそれぞれよりも約50 も低下し、半導体封止材用途として扱いやすいものになった<sup>34-35)</sup>。

### 3.2 硬化性

エポキシ樹脂は、半導体封止材、プリント配線基板や、塗料分野等に広く応用されているが、いずれの分野においても硬化性は最終製品の品質や生産性に関わる重要な特性となっている。

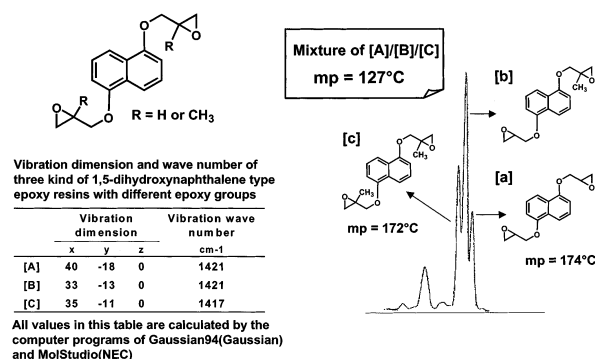


Fig.7 Adjustment method of crystalline type epoxy resin's mp by using the resonance effect among different kinds of epoxy resin with similar structures.

### 3.2.1 立体障害の影響

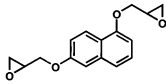
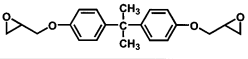
硬化速度に影響する最大の因子のひとつは、硬化剤の求核攻撃に対するエポキシ基近傍の立体障害である。Table 3にナフタレン型 (EPICLON HP-4032) とBPA型とのゲルタイムを比較する。Fig.8に示すように、平面構造のナフタレン骨格は立体障害が小さく、求核攻撃が阻害されにくい<sup>36-37</sup>。

次にエポキシ基自体がもつ立体障害の影響を表した例を挙げる。Table 4はエポキシ基の 位に置換したメチル基の反応阻害を表したデータである。

### 3.2.2 官能基濃度 (エポキシ基) の影響

官能基濃度が高い (エポキシ当量が低い) ほど、硬化剤との反応確率が高く、一般的に硬化反応が速い。Fig.9はBPA型におけるエポキシ基濃度の影響をあらわした事例である。

Table 3 Comparison of Gel Time between Naphthalene and BPA Type Epoxy Resin

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

\* Acid-anhydride

- Hardener : Acid-anhydride (MeTHPA), EPICLON B-570
- Stoichiometric ratio
- Accelerator : BDMA 0.8 phr
- Curing temperature : 121°C

\*\* Imidazole

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

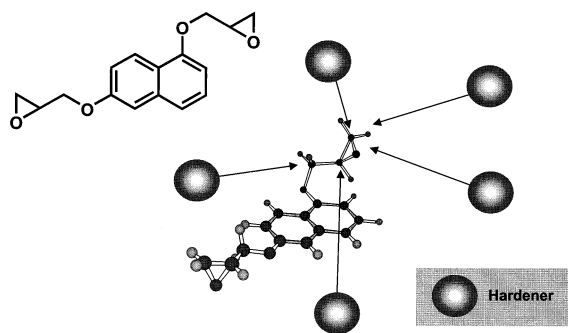
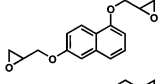
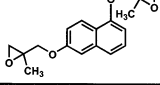


Fig.8 Three-dimensional chemical structure model of naphthalene type epoxy resin with smaller steric hindrance (plane skeleton).

### 3.2.3 官能基数 (核体数) の影響

多官能型エポキシ樹脂においては、官能基数 (1分子あたりの平均エポキシ基数, 核体数) が硬化性に大きく影響する。Fig.10にフェノールノボラック型における官能基数と硬化挙動の関係を示す。官能基数の増加につれて硬化反応が速くなる。

Table 4 Effect of Substituted Group at Epoxy Group on Curability

Epoxy resin	Gel time
	58 sec.
	85 sec.

- Hardener : Phenol novolac resin, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)
- Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 0.7 phr
- Curing temperature : 175°C

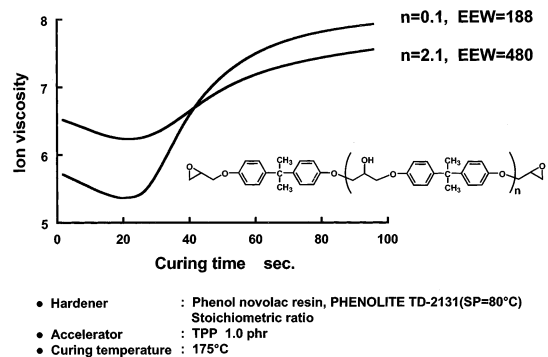


Fig.9 Effect of epoxy group content (EEW) on curability.

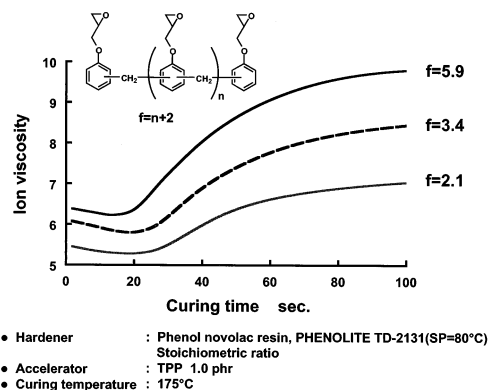


Fig.10 Effect of functionality on curability regarding phenol novolac type epoxy resins (EPN).

### 3.2.4 水酸基濃度の影響

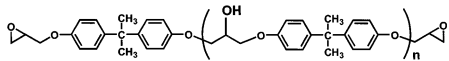
硬化系によっては、水酸基が硬化促進効果を示す場合がある。Table 5にBPA型における水酸基濃度と硬化性の関係を示す。水酸基濃度が高い方は、官能基濃度が低いにもかかわらず、硬化反応が速い。この現象は水酸基がこの硬化系で助触媒的に機能していることを示したものである。

また3.1.3で述べた水酸基をアセチル基で変性したエポキシ樹脂は、硬化性が大きく低下する。この理由は硬化促進効果をもつ水酸基を失ったためと説明できる。ただしこの硬化促進効果の程度は、硬化系（硬化剤種、促進剤種など）によって異なるので、注意が必要である。

### 3.2.5 末端不純物基の影響

エポキシ樹脂中には、本来エポキシ基があるべき位置に種々の不純物が存在する。代表的な不純物は加水分解性塩素と $\alpha$ -グリコールである。いずれの不純物も硬化系によっては、硬化性に大きな影響を与える場合がある。Fig.11は加水分解性塩素の硬化抑制効果と、 $\alpha$ -グリコールの硬化促進効果のそれぞれ一例を示したものである。実用上も、不純物濃度を調整して、硬化速度をコントロールしている場合がある。

Table 5 Effect of Hydroxyl Group on Curability



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

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

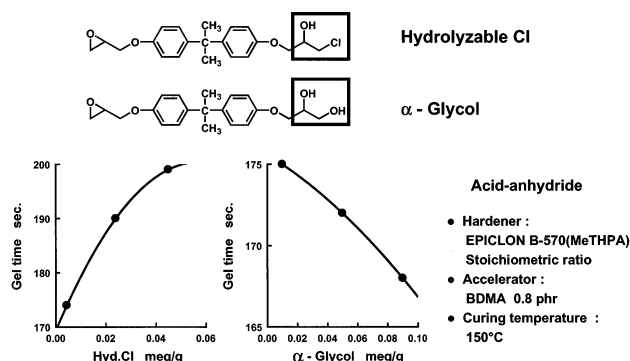


Fig.11 Effect of impurities (Hyd.Cl and  $\alpha$ -Glycol) on curability.

### 3.3 ガラス転移温度 (Tg)

ガラス転移温度 (Tg) は耐熱性の指標であり、特に電気用途では電子機器の信頼性にかかわる重要な特性である。Tgを高めることによって、寸法安定性や耐熱信頼性を向上させることができる。しかし常に高Tgが要求されるかというと、必ずしもそうではない。Tgを高めることによって、内部応力の上昇にともなう密着性や耐クラック性の低下をきたすことがあるからである。よってTgと他の諸物性とのバランスを十分考慮することが必要である。

#### 3.3.1 剛直性 / 柔軟性と対称性の影響

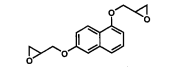
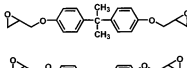
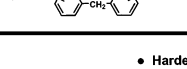
剛直で対称性が優れる骨格をもつものは高いTgを付与する。Table 6にナフタレン型、BPA型、BPF型の3種類のエポキシ樹脂のTgを比較して示す。剛直骨格のナフタレン型は最も高いTgを示す。BPA型はBPF型よりもやや架橋密度が低いにもかかわらずTgが高い。これは骨格が剛直なこと（イソプロピリデン結合基が2個のベンゼン核の立体配座を制約）と、p-p体のみで異性体がなく対称性が優れていることの相乗効果に因ると考えられる。

前述の4官能ナフタレン型エポキシ樹脂 (EPICLON EXA-4700) は、その剛直なナフタレン骨格と高対称性と高官能基濃度の相乗効果によって、全エポキシ樹脂中で最高レベルのTgを発揮する。Table 7に同一溶解粘度のECNとのTg比較データを示す。イミダゾール硬化系では300以上の超高Tgが発現する。

一方、柔軟骨格型の水添BPA型 (EPICLON EXA-7015) とBPA型を比較した場合、架橋密度は同程度にもかかわらず、Table 8に示すように水添BPA型の方がTgが大幅に低い。理由が柔軟骨格の影響であることは明らかである。

骨格の剛直性と対称性のTgに対する寄与をはかる

Table 6 Comparison of Tg among Naphthalene, BPA and BPF Type Epoxy Resin

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

\* Acid-anhydride

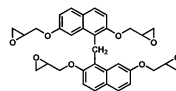
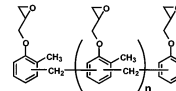
- Hardener : EPICLON B-570(MeTHPA), Stoichiometric ratio
- Accelerator : BDMA 0.8 phr
- Curing schedule : 110°C/3hr+ 165°C/2hr

\*\* Imidazole

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

指標として、「イミダゾール硬化系と酸無水物硬化系のTg差」が用いられる。イミダゾール硬化系ではエポキシ樹脂単独で硬化物が形成されるために、エポキシ樹脂の骨格の剛直性や対称性の影響が、酸無水物硬化系よりもより強くTgに表れる。Fig.12のデータからわかるとおり、剛直性と対称性が高いものほど、大きなTg差が発現する。柔軟骨格の水添BPA型はイミダゾール硬化系の方が酸無水物硬化系よりも逆に低い値となる。

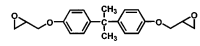
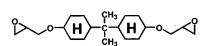
Table 7 Comparison of Tg between Tetra-functional Naphthalene and ECN Type Epoxy Resin with Same Viscosity

Epoxy resin	Tg		°C
	Phenol novolac *	Imidazole **	
	243	326	°C
	189	214	°C

\* Phenol novolac  
 • Hardener : PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)  
 • Stoichiometric ratio : TPP 1.0 phr  
 • Accelerator : TPP 1.0 phr  
 • Curing schedule : 175°C/5hr

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

Table 8 Comparison of Tg between Normal and Hydrogenated BPA Type Epoxy Resin

Epoxy resin	Tg		°C
	Acid-anhydride *	Imidazole **	
	152	183	°C
	126	70	°C

\* Acid-anhydride  
 • Hardener : EPICLON B-570(MeTHPA), Stoichiometric ratio  
 • Accelerator : BDMA 0.8 phr  
 • Curing schedule : 110°C/3hr+ 165°C/2hr

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

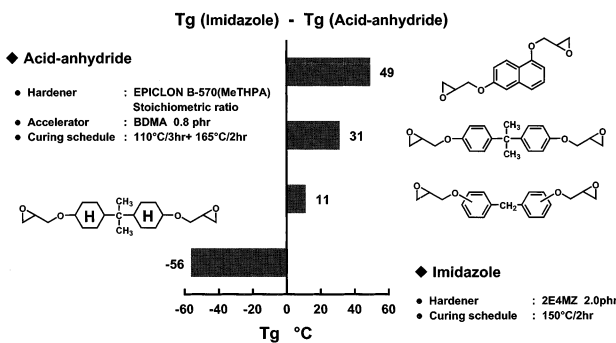


Fig.12 Difference of Tg between imidazole system and acid-anhydride system.

### 3.3.2 官能基濃度（エポキシ当量）の影響

同様な骨格をもち、かつ実質的に同官能基数をもつエポキシ樹脂のなかで比較すると、官能基濃度が高い（エポキシ当量が低い）ものほどTgが高い。もちろんこれは架橋密度が高いことに起因する。Table 9にBPA型におけるエポキシ当量とTgの関係を示す。

### 3.3.3 官能基数（核体数）の影響

同様な骨格をもち、かつ実質的に同じ官能基濃度（エポキシ当量）をもつエポキシ樹脂のなかで比較すると、官能基数（核体数）が高いものほど、架橋密度が高くTgが高い。Fig.13にECNにおける官能基数とTgの関係を示す。

### 3.3.4 その他（低架橋密度-高Tgエポキシ樹脂）

低架橋密度でありながら高Tgのエポキシ樹脂も存在する。その例としてDCPD型を取り上げる。Fig.14は架橋密度とTgの関係において、ECNとDCPD型（EPICLON HP-7200シリーズ）を比較したデータである。DCPD型ではECNのわずかに約1/3の架橋密度で同程度のTgが発現する。DCPD型は低架橋密度（低

Table 9 Comparison of Tg between Two Kinds of BPA Type Epoxy Resins with Different E.E.W.

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

\* Phenol novolac  
 • Hardener : PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C)  
 • Stoichiometric ratio : TPP 1.0 phr  
 • Accelerator : TPP 1.0 phr  
 • Curing schedule : 175°C/5hr

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

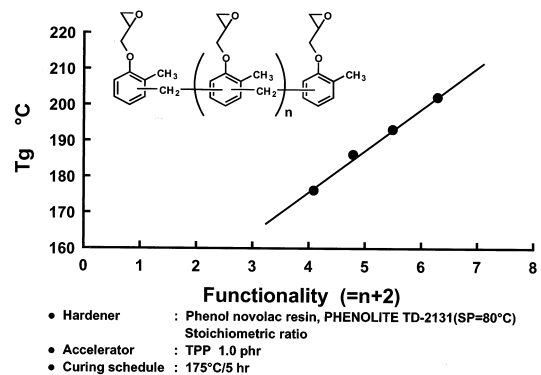


Fig.13 Relation between functionality and Tg regarding ECN.

官能基濃度/低官能基数)でありながらも、剛直な DCPD骨格が特異的に高いTgに寄与していると考えられる。

ゴム弾性理論において、低架橋密度はゴム領域(ハンダリフロー温度域)での低弾性率と意味が等しい。低弾性率は耐ハンダクラック性防止に効果があり、半導体封止材分野においては、低弾性率と高Tgを兼備するDCPD型のようなエポキシ樹脂が有利である。

### 3.4 吸湿特性

吸湿特性(耐湿性)は最近の電子材料分野では極めて重要な特性である。半導体封止材分野においてのハンダクラック不良は、パッケージ中の吸湿水分が急激に熱膨張することにより発生する。他にも吸湿が原因となる不良問題は多い。

したがって低吸湿性エポキシ樹脂への要求は益々高まっているが、そのためにはエポキシ樹脂硬化物の吸湿メカニズム解明が不可欠である。

#### 3.4.1 官能基濃度(エポキシ当量)の影響 (硬化物中の水酸基濃度の影響)

吸湿率と硬化物中の水酸基濃度には強い相関関係がある。硬化反応時(活性水素型硬化剤との組み合わせ)

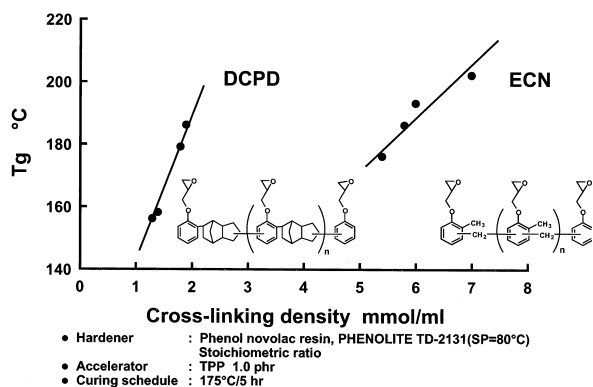


Fig.14 Relation between cross-linking density and Tg regarding ECN and DCPD type epoxy resin.

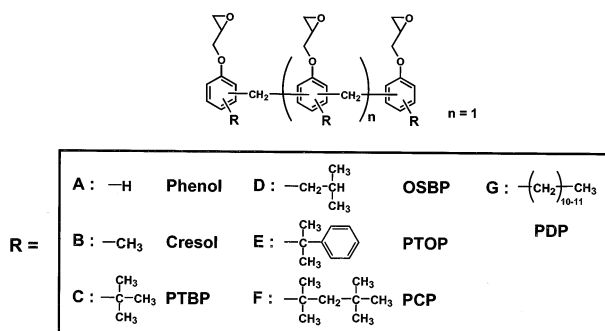


Fig.15 Chemical structures of various alkyl phenol novolac type epoxy resins.

には、エポキシ基と活性水素との付加反応によって、理論的にはエポキシ基1個からアルコール性2級水酸基1個が生成する。硬化物中には、この硬化反応で生成する水酸基と、もともとエポキシ樹脂に含まれている水酸基を合算した量の水酸基が存在する。水酸基は親水性が高いために、その濃度の増加にしたがって吸湿率が高くなる傾向がある<sup>38-44)</sup>。

著者らは硬化物中の水酸基濃度と吸湿率の関係を明確にするために、Fig.15で示されるようなアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いた実証実験をおこなった。その実証実験には化学構造や炭素数が異なるアルキル基をもった6種類のアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂(官能基数は一律約3)が用いられた。

Fig.16にアルキルフェノールノボラック型におけるエポキシ当量と吸湿率との関係を示した。アルキル基の炭素数が多くなる程、官能基濃度が低く(エポキシ当量が高く)なるが、それに伴い吸湿率の顕著な低下が認められた。このグラフの横軸を硬化物中の水酸基濃度に変換したのがFig.17のグラフである。硬化物中

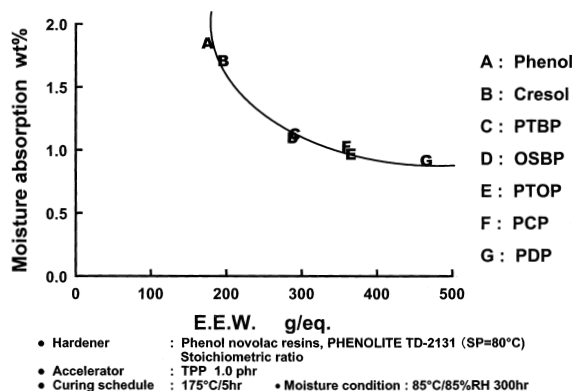


Fig.16 Relation between E.E.W. and moisture absorption.

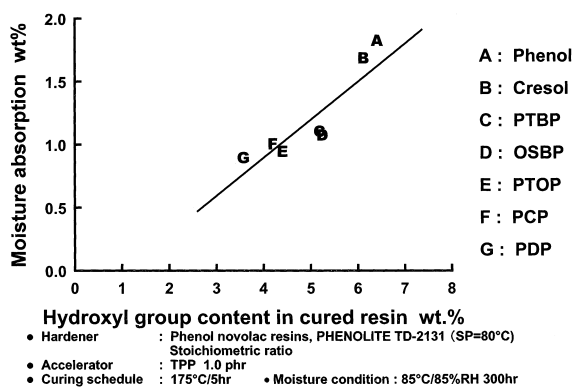


Fig.17 Relation between hydroxyl content in cured resin and moisture absorption.

の水酸基濃度と吸湿率には明確な比例関係が認められる。

3.4.2 水酸基以外の親水性基の影響

水酸基以外の親水性基として、カルボニル基、エステル基、スルホン基などが挙げられる。ベンゾフェノン構造をもったエポキシ樹脂の例をTable 10に示す。強く分極したカルボニル基は高い吸湿性を示す。

3.4.3 疎水性基について

逆に吸湿率を顕著に下げると効果をもつ疎水性基があるか否かに関しては、著者は否定的な考えをもつ。例えばアルキルフェノールノボラック型が低吸湿性であることから、アルキル基は疎水性骨格であるとみなされる場合があるが、前述のようにアルキル基の含有は官能基濃度を低下させて、結果的に硬化物中の水酸基濃度を減少させている。したがってアルキル基が疎水機能をもつと考えるよりも、単に水酸基濃度の減少に因るものと考えの方が合理的であろう。

またナフタレン骨格の場合についても同様な理屈がなりたつ。Table 11に示すように、モノナフトール類から誘導されるエポキシ樹脂は確かに低吸湿性である

Table 10 Effect of Hydrophilic Group on Moisture Absorption

Epoxy resin	Moisture absorption	
	1.6	wt. %
	2.4	wt. %

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr • Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

Table 11 Comparison of Moisture Absorption of Various Naphthalene Type Epoxy Resins Derived from Mono- and Dihydroxy Naphthalene

Epoxy resin	Moisture absorption	
Mono-	1.4	wt. %
	1.5	wt. %
	2.1	wt. %
Di-	2.3	wt. %

- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr • Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

が、一方、ジヒドロキシナフタレン類から誘導される官能基濃度が高い（硬化物中の水酸基濃度が高い）エポキシ樹脂はいずれも高吸湿性である。つまりアルキル基同様にナフタレン骨格にも強い疎水機能などというものはなく、その存在によって官能基濃度が低下する場合のみ、吸湿率の低下現象が認められるのである。

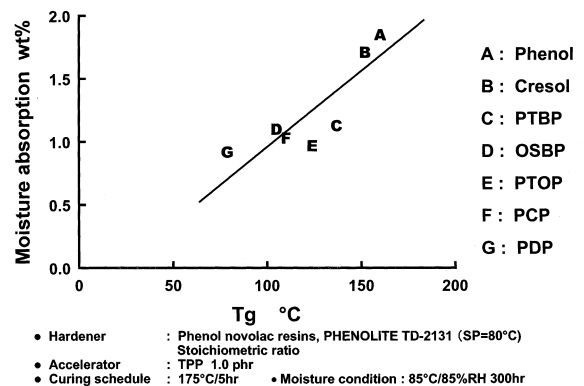
3.4.4 自由体積の影響

自由体積理論も熱硬化性樹脂の吸湿特性を論じる場合によく使われる。自由体積理論によると、架橋密度が高い硬化物は、硬化終了後から室温までもどる冷却収縮の過程で架橋点の強い拘束力を受け、スムーズな収縮が妨げられ、その結果、自由体積が大きな（隙間の大きな）状態で分子運動が凍結されていることになる。つまり架橋密度の高い（高Tg）樹脂ほど吸湿率が高い傾向にあることは、この理論を用いると合理的に説明できる。

実際、アルキルフェノール型の場合も、Fig.18に示すように、Tgと吸湿率には正の相関が認められる。しかし圧倒的に水酸基濃度の影響が強く、それと比較すると自由体積の寄与はあまり大きくないと著者は考えている。

3.4.5 その他（低吸湿率-高Tgエポキシ樹脂）

前述したように低吸湿性エポキシ樹脂は一般的にTgが低い。しかしながらDCPD型（EPICLON HP-7200シリーズ）は非常に低い吸湿性をもちながらも、特異的にTgが高いエポキシ樹脂である。吸湿率が低い理由は、炭素数10のバルキーなDCPD骨格を含有し官能基濃度が低いためであるが、その反面、架橋密度も非常に低い。しかし3.3.3で述べたように、DCPD骨格の剛直性が高Tg発現に大きく寄与し、架橋密度が低い割にTgが高い。Fig.19にTgと吸湿率の関係におけるECNとDCPD型を比較したデータを示



- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5hr • Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

Fig.18 Relation between Tg and moisture absorption.

す。同Tgで比較するとDCPD型のほうが40%程度も吸湿率が低下する。

### 3.5 誘電特性

近年，先端電子機器分野では高周波環境での高速伝搬性が要求されており，特にプリント配線基板分野において低誘電材料が必要とされている。

高品位分野では低誘電性のフッ素樹脂やポリイミド樹脂などが用いられることが多い。しかしエポキシ樹脂レベルの優れた成形性や密着性はそれらの樹脂からは得られることはできず，低誘電性エポキシ樹脂の開発への期待が大きい。

#### 3.5.1 官能基濃度（エポキシ当量）の影響 （硬化物中の水酸基濃度の影響）

有機高分子材料の誘電率と化学構造の関係に関しては，Clausius-Mossottiにより明らかにされている<sup>45)</sup>。誘電率（ $\epsilon$ ）はモル分極率（ $\phi$ ）とモル体積（ $v$ ）を決定因子として下式で導かれる。

$$\epsilon = \frac{1 + 2 \left( \frac{\phi}{v} \right)}{1 - \left( \frac{\phi}{v} \right)}$$

$\phi$  : Molar polarization (モル分極率)

$v$  : Molar volume (モル体積)

この式によれば，モル分極率が小さく，モル体積が大きいものほど誘電率が低い。代表的な有機基のモル分極率（ $\phi$ ）とモル体積（ $v$ ）をTable 12に示す。これからわかるように，水酸基はモル分極率（ $\phi$ ）が高く，モル体積（ $v$ ）が小さい。すなわちエポキシ樹脂硬化物においては，その誘電率を高める主因子は水酸基濃度である<sup>46)</sup>。

Fig.20とFig.21は前項（吸湿特性）と同様にアルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂における官能基濃度（エポキシ当量）及び硬化物中の水酸基濃度と誘電率の関係をあらわしたものである。このデータは

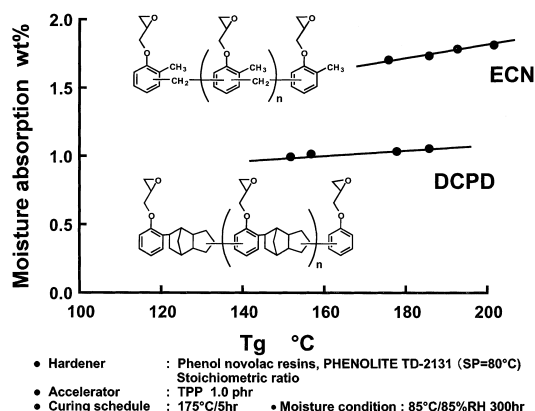


Fig.19 Relation between Tg and moisture absorption regarding ECN and DCPD type epoxy resin.

Table 12 Molar Polarization and Molar Volume of Various Functional Groups

Functional group	Molar polarization $\phi$	Molar volume $v$
-F	1.8	10.9
-CH <sub>3</sub>	5.6	23.9
-CH <sub>2</sub> -	4.7	15.9
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	25.0	65.5
-C(=O)-O-	15.0	23.0
-C(=O)-	10.0	13.4
-O-	5.2	10.0
-OH	20.0	9.7

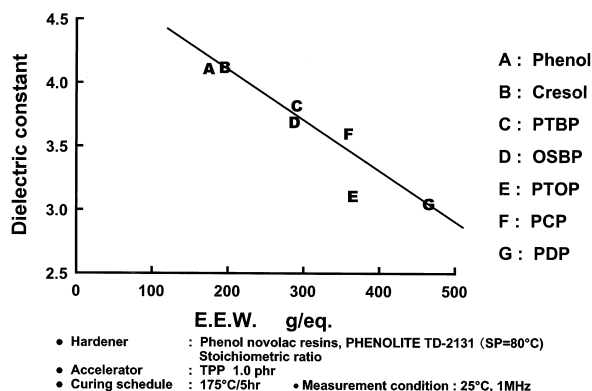


Fig.20 Relation between E.E.W. and dielectric constant.

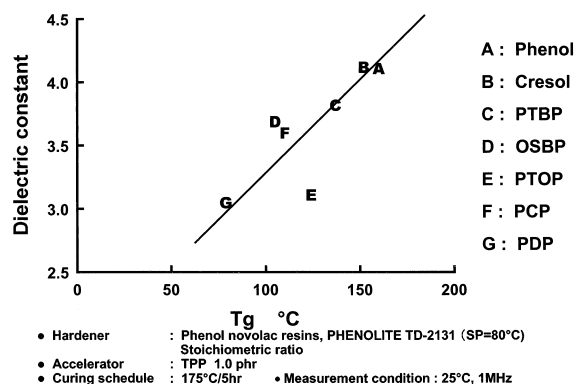


Fig.21 Relation between hydroxyl content in cured resin and dielectric constant.

エポキシ樹脂についてもClausius-Mossottiの理論があてはまることを示している。つまり官能基濃度が低く硬化物中の水酸基濃度が低いものは誘電率が低い。このことは吸湿特性の場合とほぼ同様の関係である。

3.5.2 その他（低誘電率-高Tgエポキシ樹脂）

実際、低吸湿性エポキシ樹脂は同時に誘電率も低いものが多い。しかし一般的にそれらは低架橋密度のためにTgが低く、高Tgも併せて要求されるプリント配線基板分野などでは満足できるものではない。Fig.22にアルキルフェノールノボラック型におけるTgと誘電率の関係を示すが、このグラフから、この種のエポキシ樹脂の場合、誘電率=3.0を求めると、Tgが80程度まで低下することがわかる。

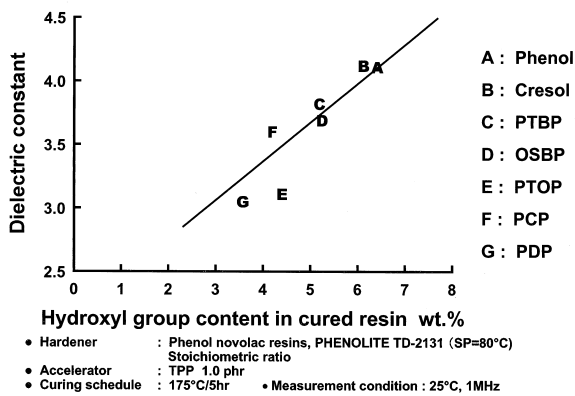


Fig.22 Relation between Tg and dielectric constant.

ところでDCPD型は高Tgと低吸湿率を付与できる特異的なエポキシ樹脂であることは前項でも述べたが、Tgと誘電率の関係においても特異性を示す。Fig.22のグラフに官能基が異なる4種類のDCPD型をプロットしたのがFig.23である。DCPD型は高Tgと低誘電率を兼備していることがこれからわかる。またTgの上昇（官能基数の増加）とともに、わずかながらではあるが誘電率の低下現象が認められる。この現象は官能基数の増加にしたがって、分子量が大きいDCPD骨格含有量が増加するために、官能基濃度が減少（硬化物中の水酸基濃度が減少）することによって起きる。くわえてモル体積が大きいDCPD骨格含有量の増加も寄与している可能性がある。

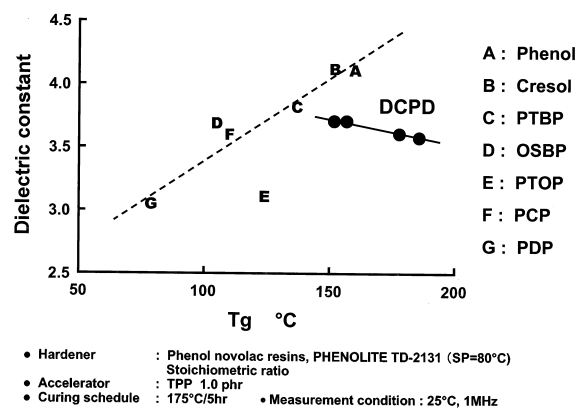


Fig.23 Comparison of relation between Tg and dielectric constant between alkyl phenol novolac type and DCPD type epoxy resins (with different functionalities).

Table 13 Causal Relationship between Features of Chemical Structures and Characteristics Regarding Epoxy Resins

Features of chemical structure	Characteristics
1. Molecular weight	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Resin characteristics (S.P. / Visc.)</li> <li>● Curability (Curing speed)</li> <li>● Tg</li> <li>● Moisture absorbing characteristics</li> <li>● Dielectric characteristics</li> </ul>
2. Stiffness / Flexibility	
3. Symmetry	
4. Steric hindrance	
5. Functional group content	
6. Functional group number	
7. Hydroxyl group content	
8. Impurities (Hyd.Cl / Glycol)	

#### 4 まとめ

これまで述べてきたことをTable 13にまとめる。この関係をみる際に留意すべき点は、各々の特性は独立したものではなく、それに強い影響を与える分子構造上の同じ因子を介して、互いに深く関連しあっているということである。つまりある特性を他の特性を保ったまま、独立に改善させることは容易なことではない。たとえばガラス転移温度の向上を目的として官能基濃度を上げると、吸湿率や誘電率が増加してしまうし、また官能基数を上げてやると、粘度が上がり流動性の低下を招く。

しかしながら本稿で紹介したユニークな化学構造をもつナフタレン型やジシクロペンタジエン型などの特殊骨格型エポキシ樹脂は、従来の概念では相反関係と考えられてきた高Tgと低吸湿率/低誘電率の両方を高いレベルで兼備できるものである。

このようにエポキシ樹脂の化学構造と特性の関係を解明し、それを分子設計に応用することによって、従来にない優れた性能をもつ新規エポキシ樹脂が開発できると考える。

本稿はエポキシ樹脂技術協会主催「第24回公開講座」予稿集に掲載された同名の報文を加筆修正したものである。

#### 参考文献

- 1) 新保正樹, “エポキシ樹脂の物性と構造”, 高分子工学研究所 (1986)
- 2) K. Iko, Y. Nakamura, “Encapsulating Resins for Semiconductors”, IEEE Electrical Insulation Magazine, /August, 6(4) (1990)
- 3) 田畑晴夫, Electronic Packaging Technology, 8 (5) 85(1992)
- 4) 原田正臣, “X線によるパッケージクラック解析”, 月刊Semiconductor World No.9, p.119-125(1992)
- 5) 西岡努, 日東技報, 28(2)(1990)
- 6) 大日本インキ化学工業, 特開平11-209584 (1999)
- 7) 同社, 特開平11-181051 (1999)
- 8) 同社, 特開平10-324733 (1998)
- 9) 同社, 特開平10-130370 (1998)
- 10) 同社, 特開平10-081731(1998)
- 11) 同社, 特開平10-007889(1998)
- 12) 同社, 特開平09-129787(1997)
- 13) 同社, 特開平09-059344(1997)
- 14) 同社, 特開平09-048839(1997)
- 15) 同社, 特開平09-031156(1997)
- 16) 同社, 特開平08-151428(1998)
- 17) 同社, 特開平08-134184(1997)
- 18) 同社, 特開平08-027250(1996)
- 19) 同社, 特開平07-247409(1995)
- 20) 同社, 特開平07-206995(1995)
- 21) 同社, 特開平07-157538(1995)
- 22) 同社, 特開平07-150013(1995)
- 23) 同社, 特開平06-329754(1994)
- 24) 同社, 特開平06-263839(1995)
- 25) 小椋一郎, ネットワークポリマー, 17(2)29 (1996)
- 26) 小椋一郎, DIC Technical Review, (3)12(1997)
- 27) 大日本インキ化学工業, 特許第3118763 (2000)
- 28) 同社, 特許第2927222 (1999)
- 29) 同社, 特開平08-333437 (1996)
- 30) 同社, 特開平4-219675 (1996)
- 31) 同社, 特許第3137202 (2001)
- 32) 同社, 米国特許第5302672 (1994)
- 33) I. Ogura, K. Takahashi, Proc.3rd Japan International SAMPE Symposium, Vol.1(1991)
- 34) 大日本インキ化学工業, 特開平10-182789(1998)
- 35) 小椋一郎, DIC Technical Review, (5)21(1999)
- 36) 同社, 特開昭61-73719 (1986)
- 37) 小椋一郎, “エレクトロニクスと接着「半導体封止材に使用される高耐熱エポキシ樹脂の接着力」”, p.50-58, 有機エレクトロニクス材料研究会
- 38) 尾形正次, 金城徳幸, 江口州志, 浦野孝志, 河田達男: 熱硬化性樹脂, (11) 2 (1990)
- 39) 越智光一, 石井晶子, 松本明彦, 熱硬化性樹脂, 15(1)(1994)
- 40) J.B.Enns, J.K.Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 28, 2831 (1983)
- 41) V.B. Gupta, L. T. Drazal, Appl. Polym. Sci., 30, 4467 (1985)
- 42) E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, Polym., 26, 1719 (1985)
- 43) C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais, J. Appl. Polym. Sci., 27, 105 (1982)
- 44) V. Bellenger, J. Verdu, J. Mater. Sci., 24, 63 (1989)
- 45) D. W. VanKrevelen, “Properties of Polymer, 2nd Ed.”, pp. 321-329, Scientific Publishing Company (1991)
- 46) I. Ogura, “High Dielectric Constant Material and Their Low Dielectric Constant Applications, Low Dielectric Constant Epoxy Resin”, Academic Press (1999)



機能性ポリマ技術本部  
機能性ポリマ技術グループ  
主任研究員  
小椋 一郎  
OGURA Ichiro