

低誘電特性を有するエポキシ樹脂の開発

Development of Epoxy Resin with Low Dielectric Property

長谷 修一郎*
Syuichiro HASE中原 和彦
Kazuhiko NAKAHARA和佐野 次俊
Tsugutoshi WASANO

抄 録

直近の目覚ましい通信技術の進歩に伴い、従来電気・電子分野にて使用されてきたエポキシ樹脂にも高周波領域に適用可能な低誘電特性を有する機能が求められている。日鉄ケミカル&マテリアル(株)では、保有する分子設計技術を応用し、ナフタレン骨格をベースとするエポキシ樹脂を創出した。硬化剤であるフェノールノボラックとの硬化物においては、ナフタレン骨格の導入と極性基であるエポキシ基の濃度を低減することで、電子材料に要求される物性と低誘電特性を両立することができた。本樹脂を用いることで、高周波対応の多層プリント配線板や半導体実装基板における、マトリックス樹脂としての適用が期待されることを示した。

Abstract

The significant progress in recent communications network technology has enabled the development of epoxy resins with low dielectric properties to utilize high frequency bands for application to electrical/electronic devices. By exploiting the molecular design technology of Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd., a novel epoxy resin has been developed whose component is based on a naphthalene backbone. Using a cured product with phenol novolac as a hardener, the properties required for electronic materials and low dielectrics have been achieved by introducing the naphthalene backbone and decreasing the concentration of epoxy units as the polar group. The application of this matrix resin to a corresponding high frequency multi-layer print circuit board and the substrates for semiconductor mounting is promising.

1. 緒 言

エポキシ樹脂とは、一般的に分子内にオキシラン環と呼ばれる、3員環状エーテルを複数有する分子量分布を持った樹脂の総称であり、これまでに塗料や接着剤、複合材用途に幅広く使用されてきている。中でも電子材料分野においては、積層板やIC封止材へのエポキシ樹脂の適用が1980年代より急速に拡大してきている。現在も進化を続ける回路基板用途や半導体実装材料用途においても、パワーモジュールの面積化に伴う低反りなどの寸法安定性や放熱性の要求において、低弾性樹脂の適用や、高熱伝導性エポキシ樹脂と熱伝導性に優れたフィラーとの複合化技術などの進歩があり、電子機器の進歩に貢献している。

同じように、情報通信分野においてもAI技術の進歩が芳しく、CPUやGPUにおける演算装置の処理速度や、信号伝達量も著しく増大していることから、これまで一般的

に使用されてきたエポキシ樹脂では限界があり、新たなエポキシ樹脂が望まれている。

本稿では、情報通信分野において重要な物性である誘電特性にフォーカスして設計したエポキシ樹脂の開発について紹介する。

2. 低誘電特性エポキシ樹脂の開発

2.1 設計方針

演算処理速度は搭載されている半導体装置のクロック数(f : 周波数)に依存し、配線板を通したパッケージ間へのアウトプット速度はプリント配線板における信号伝達速度に依存する。この2つはいずれも比誘電率 ϵ 、誘電正接 $\tan\delta$ に依存し、次の2つの式にて表現される。

$$T_d = l \cdot \sqrt{\epsilon/c} \quad (1)$$

ここで、 T_d は遅延時間、 l は伝送距離、 c は光速である。

$$\text{誘電損失} \propto \sqrt{\epsilon} \cdot f \cdot \tan\delta \quad (2)$$

ここで、 f は周波数、 $\tan\delta$ は誘電正接であり、材料に交流電場が印加された際の、電気エネルギーから熱エネルギーへの損失を表す。 ϵ については、Clausius-Mossottiの式りに表されるように、(モル分極率)/(モル体積)の値の大きさに比例し、樹脂中の極性基による分極の多さと、単位体積当たり占有する分子の数に依存する。一方で誘電正接については、熱エネルギーの損失は分子中の双極子モーメントの大きさと運動性によって決まる。高分子材料においては低分子と異なり、分子間スタッキングや配向といった相互作用がある場合は、メゾスコピックな領域における双極子モーメントの打ち消しや高分子鎖の運動性の低下により、誘電正接が低下する傾向が見受けられる²⁾。

このような現象を鑑み、我々はエポキシ樹脂の低極性化と、高分子鎖の運動性の低下を狙い、図1に示すようなナフトールアラルキルエポキシ樹脂を考案し、設計するに至った。今回設計したナフトールアラルキル樹脂の構造式につ

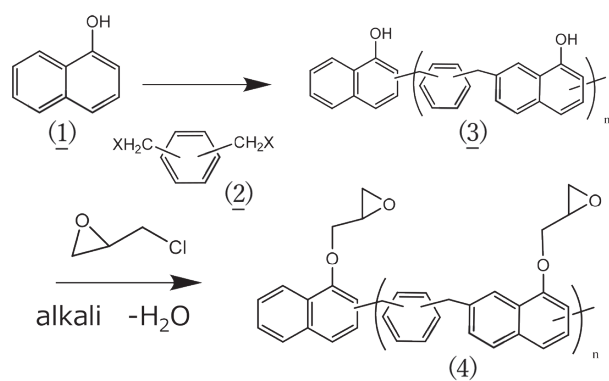


図1 ナフトールアラルキルエポキシ樹脂の合成スキーム
Synthesis scheme of naphthol aralkyl epoxy resin

いて、表1に示す。コンセプトとしては、縮環構造であるナフトレン環を樹脂中に導入することで、ネットワークポリマー中の極性基の濃度を下げることと、縮環構造による剛直性の向上による分子運動性の低下である。Entry No.1を基準として、架橋反応後に発生する2級アルコール性水酸基を低減すべく、エポキシ基とは異なる置換基に変換した樹脂を設計し、Entry No.2とした。ナフトレン構造の効果の確認を対照するため、レファレンス材としては、ナフトレンを導入していないフェノールアラルキル樹脂、及び電子材料用途で汎用的に使用されているクレゾールノボラック樹脂とした。硬化剤としては、軟化点が89℃のフェノールノボラック樹脂を使用し、エポキシ当量とフェノール性水酸基当量が1:1となるように調整した。硬化促進剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いた。各種原料を熱ロールにより混練後、175℃×5分の条件でトランスファーモールドにより成形し、脱型後ポストキュアとして200℃×5時間の条件で処理を行い、硬化物を作製した。これらの硬化物を各種熱分析、容量法(1GHz)による誘電測定に供した。

2.2 ナフトールアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂の合成

ナフトールアラルキルエポキシ樹脂(4)は、原料となる1-ナフトール(1)と、親電子反応を進行させることができるキシリレン化合物(2)を反応させることで得られるエポキシ樹脂前駆体(3)を、アルカリ条件下でエピクロロヒドリンを用いて脱水反応させることで得ることができる。今回Entry No.2で用いた樹脂は、前駆体(3)の水酸基を、部分的にキャップする反応を行ったうえで、エポキシ化を行

表1 本評価に用いたエポキシ樹脂と硬化剤の分子構造
Molecular structure of epoxy resin and hardener in this investigation

| | No. | Structure | |
|-------|-----|-------------|----------|
| | | Epoxy resin | Hardener |
| Entry | 1 | | |
| | 2 | | |
| Ref. | 1 | | |
| | 2 | | |

うことで合成した。本手法は、(1)と(2)の仕込み mol 比を変えて(4)の分子量を任意に調整することができる。本報告においては、Entry No.1 及び No.2 として、JIS K 7234 を参考にした軟化点(環球法)を 75°C となるような分子量に調整したエポキシ樹脂を合成し、評価に供した。

2.3 ナフトールアララルキル骨格を有するエポキシ樹脂の硬化物特性

表 2 に、本評価に用いたナフトールアララルキル型エポキシ樹脂 2 種と、比較材として用いたフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の硬化物特性を示す。T_g においては、用いたエポキシ樹脂のエポキシ当量 (WPE=weight per epoxy equivalent) にはほぼ依存し、フェノールノボラック樹脂のフェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基との架橋点が、硬化物中の単位重量 (= 単位体積) 当たり多ければ多いほど、高くなる傾向が見受けられた。ここで、表 1 における、Ref.1 に挙げた構造であるフェノールアララルキルタイプの樹脂においては、エポキシ当量が若干低い (= 架橋点数が多い) にもかかわらず、T_g が若干小さい傾向が見受けられたことは興味深く、この現象は、主骨格がベンゼン環同士がキシリレン骨格で架橋された構造が、縮環構造であるナフタレン環を用いた構造よりも同じ温度域においても硬化物中の分子鎖の絡み合いが解けやすいことを示している。

同様な考察はガラス領域における線膨張率 α_1 においても確認することができる。すなわち、分子鎖の絡み合いが解けたゴム領域における線膨張率 α_2 は、いずれの樹脂も同様な値を示しているが、ガラス領域における分子運動が制限された環境下においては分子運動が束縛されているために、剛直な構造であるナフタレン環を導入した樹脂は、より運動が束縛された結果、 α_1 が低くなったものと考えられる。

次に吸水率についてであるが、ナフタレン環を導入した

樹脂は、エポキシ当量が高いということを考慮しても、比較材と比べて一段と低い吸水率を示すことが分かった。

一般的なポリマーの吸水率は、ポリマー中に含まれる極性基の構造と濃度に大きく依存する。特に、水分子と親和性の高い水酸基の存在は、ポリマーの吸水率に大きく影響する。

エポキシ基とフェノール性水酸基が反応することで、2 級のアルコール性水酸基が発生し、これが吸水率に影響することは推測できる。樹脂中のエポキシ基の数を低減させて、硬化物中の 2 級のアルコール性水酸基の濃度を減少させるとともに、硬化物中の分子鎖に剛直で疎水性の高いナフタレン環を導入することで、通常使用されているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂より、大幅に低い吸水率を達成することができた。

なお、吸水率の低さは電子材料を目的とする用途においては大変重要である。例えば、回路基板用途や半導体封止材料においては、はんだを用いて電子部品の実装を行う。表面実装用途においてはあらかじめはんだを回路上に印刷した後に電子部品をマウントさせた回路基板を、基板ごと赤外炉の中にベルトコンベヤーなどを用いて投入し放射伝熱によりはんだ実装する方法が主流である。鉛フリーはんだにおいては、実装時の環境温度が 260°C 程度にまで上昇する。この際、材料が吸湿していると材料中に保有している水分が一気に気化膨張するため、材料自体の破壊や、導体部である金属密着部のデラミネーションが発生し、電子部品としての歩留まりに大きく影響する。他にも、高温高湿下における、材料中のイオン成分のマイグレーションにも影響を及ぼし、絶縁不良などの信頼性にも影響する。ナフタレン骨格を導入した本樹脂は、エポキシ樹脂でありながら低吸水性を示すため、回路基板用途や半導体封止材用途に、好適に使用できることが期待される。

最後に誘電特性に関してであるが、誘電特性については前述した通り、比誘電率 (D_k) はモル分極率とモル体積、

表 2 本評価に用いたエポキシ樹脂のエポキシ当量と硬化物物性
The weight per epoxy equivalent of raw epoxy resins and the properties of cured products

| Epoxy resin | Entry | | Ref. | |
|-------------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|-----------------------|
| | No. 1 | No. 2 | No. 1 | No. 2 |
| Feature in structure | α -naphthol aralkyl type | α -naphthol aralkyl type (low concentration of epoxy moiety) | Phenol aralkyl type | o-cresol novolac type |
| Weight per epoxy equivalent (g/eq.) | 275 | 325 | 250 | 202 |
| T _g (°C/TMA) | 154 | 136 | 150 | 191 |
| α_1 (ppm/°C) | 45 | 45 | 54 | 56 |
| α_2 (ppm/°C) | 168 | 170 | 168 | 171 |
| Moisture absorption* (wt.%) | 0.70 | 0.64 | 1.07 | 1.69 |
| D _k (-, 1 GHz) | 3.28 | 3.18 | 3.35 | 3.40 |
| D _f (-, 1 GHz) | 0.014 | 0.011 | 0.024 | 0.026 |

* treated under the conditions of 85°C, 85%, 100 hrs

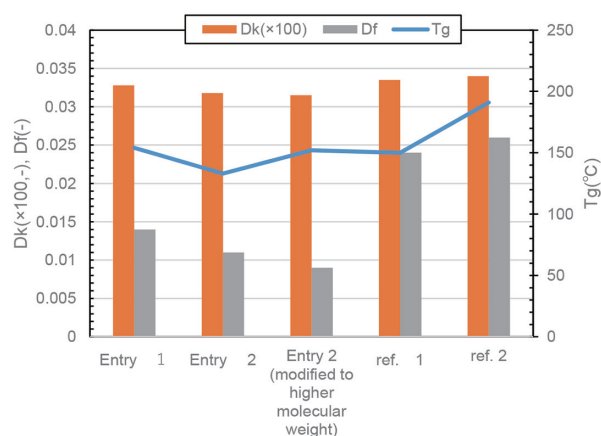


図2 各エポキシ樹脂のTgと誘電特性の比較
Comparison with Tg and dielectric properties of each epoxy resin

誘電損失 (D_f) は分子中の双極子モーメントの大きさに依存し、いずれも硬化物における極性基の濃度が低いほど比誘電率、誘電損失は低くなる傾向になる。フェノールノボラック樹脂で硬化させた場合は、発生する2級アルコール性水酸基が極性基となり、誘電特性に影響を及ぼす。 D_k と D_f 、Tg の測定結果を図2に記載した。 D_k については、いずれの樹脂もほぼ同程度の比誘電率を示した。これは、ナフタレン骨格を導入しても、モル分極率/モル体積としての寄与はほとんど影響しないことを示唆している。一方で、誘電損失においては、ナフタレン環を導入することであきらかな減少が見受けられた。このことは、ナフタレン環を導入することで高分子鎖の運動性が制限されるために、熱エネルギーへのロスが少なくなったためだと考えている。また、エポキシ官能基数を減らした Entry No.2 においては、誘電正接の低下が見受けられており、極性基を低減することで、誘電正接も低くできることを示している。

ここで、エポキシ官能基数が減少することで、Tg が減少している Entry No.2 のデメリットを克服すべく、Entry No.2 の前駆体の mol 比を変更し、より高分子量化し分子鎖の運動性を低下させた樹脂を設計し、同様にフェノールノボラックで硬化したところ、Tg の改善と同時に、誘電正接の低減を両立する樹脂の創出に成功した。今回は硬化剤としてフェノールノボラック樹脂を用いたが、硬化物中に極性基となる2級アルコール性水酸基を発生させない活性エステル型と呼ばれる硬化剤³⁾を用いることで、さらなる誘電特性の低減と高周波対応基板への展開が期待できると思われる。

3. 結 言

昨今の情報通信分野の目まぐるしい進歩に対応すべく、低誘電特性に指向した分子設計として、ナフトールアラキル樹脂に着目し、さらに前駆体の水酸基を部分的にキャップすることでエポキシ基数をコントロールした樹脂を設計した。フェノールノボラック樹脂との硬化物においては、ナフタレン環を導入していないクレゾールノボラック樹脂、フェノールアラキル樹脂と比較して、低線膨張率、低吸水性、低誘電特性を示すことが分かった。また、比誘電率においては差異が明確に現れなかったが、誘電正接においてはナフタレン環の導入により顕著な減少が見られた。これら固有的な特徴は、今後の電子材料の進歩に貢献できるものであり、さらなる進化の要求に即するべく、新たな分子設計への取り組みも推進していく。

参照文献

- 1) Takahashi, A. et al.: IEEE Transactions on CHMT. 13, 1115 (1990)
- 2) Li, H. et al.: Materials Today Advances. 23, (2024), 100514
- 3) 有田和郎: ネットワークポリマー論文集. 44 (1), (2023)



長谷修一郎 Syuichiro HASE
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 機能樹脂材料開発センター
グループリーダー
千葉県袖ヶ浦市北袖11-5 〒299-0266



和佐野次俊 Tsugutoshi WASANO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 機能樹脂材料開発センター
主任研究員



中原和彦 Kazuhiko NAKAHARA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
機能樹脂・基板材料事業部 技術部
シニアマネジャー