

低膨張エポキシ樹脂コンパウンド

Epoxy Resin Compounds with Low Coefficient
of Thermal Expansion

阿保雅宏*
Masahiro Abo

金沢均*
Hitoshi Kanazawa

高橋進*
Susumu Takahashi

要 旨

半導体整流器，電子部品などの注形モールド用樹脂として開発した低膨張エポキシ樹脂 KE-523-14，それを難燃化した KE-523-14 FR およびその膨張係数を鉄や黄銅のそれに近似するまで小さくした KE-522 のコンパウンドおよび硬化樹脂の諸特性について紹介した。これらのコンパウンドは，低膨張エポキシ樹脂のなかでは比較的粘度で，室温またはやや加温する程度で注形可能である。また，その硬化物の二次転移点は 130～160℃ と高く，電気特性，吸湿特性がすぐれ，とくに冷熱サイクル時における耐クラック特性が抜群である。

1. 緒 言

電子部品の気密封止と樹脂封止の長短に関する問題については，すでに各所で種々論じられてきたところであるが，半導体などの素子表面を安定化する技術，モールド用樹脂の進歩改良などにより，樹脂モールド部品の信頼性が著しく向上し，大勢として樹脂封止が一般的になってきたように思われる^{(1)～(3)}。

電子部品のモールド材料に要求される特性と問題点に関しては，さきに渡辺氏⁽²⁾により論じられているので詳細は割愛するが，それらの特性のなかで，最も重要な性質は，硬化樹脂の熱膨張係数と吸湿特性である⁽³⁾。樹脂の熱膨張係数は素子の内部構造に熱ストレスを与える最大の因子と考えられ，過酷な冷熱サイクル試験における素子の断線不良率と強い相関をもっている。素子内部の熱ストレスを緩和する手段としては可撓(かとう)性樹脂を使用することも考えられるが，可撓化した樹脂は一般に熱的電気的特性や吸湿特性が低下する傾向にある。一方，樹脂の耐湿特性は，半導体素子の汚染，電極，導線などの腐食，吸湿膨潤による接着部のハク離などとも関係し，素子不良率と強い相関をもつ重要な特性の一つであることが確かめられている⁽³⁾。そういった意味から，ヤング率の高い硬質の，かつ熱膨張係数の小さい樹脂が，望ましい材料として選定される。

しかし，低膨張樹脂は一般に多量の充てん材を含んでおり，硬化前の状態で粘度が高く注形作業が困難である。これを改善するために，樹脂材料の化学構造，粘度，充てん材の種類，粘度分布，粒子形状などに関する広範な研究がなされ，目的にかなう注形材料が開発された。ここにその一例として，半導体整流器用として開発した低膨張エポキシ樹脂 KE-523-14 について紹介したい。

一方，アメリカにおけるカラーテレビの火災事故に端を発して，電子部品材料の難燃化規制がしだいにきびようになってきているが，われわれはこれに対処して，上述 KE-523-14 と同様の用途に適した難燃性の低膨張エポキシ樹脂として，KE-523-14 FR を実用化しているもので，これについても紹介する。

さらに，この低膨張樹脂の考え方は，単に電子部品材料への応用にとどまることなく，金属やセラミックなど複合部品のモールドや接着への応用が考えられる。たとえば，鉄や黄銅（線膨張係数 $\alpha = 1.0 \sim 1.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）などで構成されたスリップリングの一体モールド用樹脂として，上記 2 種の樹脂より，さらに膨張係数の小さいエポキシ樹脂 KE-522 を開発した。これによって，従来マイカ絶縁処理などで費やされていた複雑な作業工程が合理化され，スリップリ

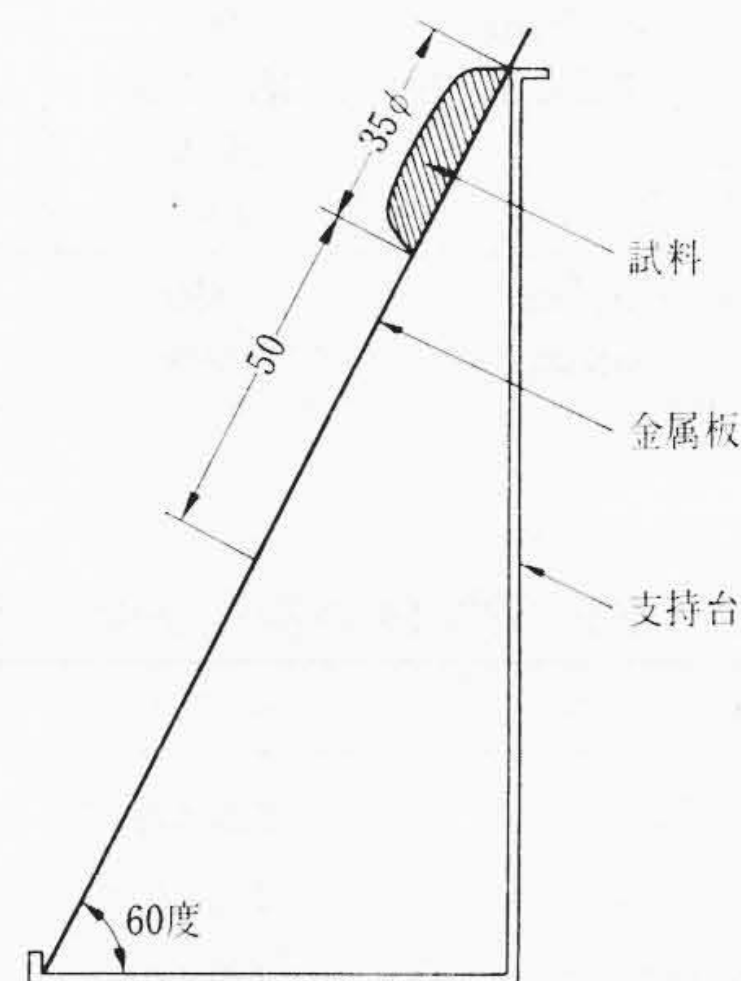


図1 流動性試験方法

ングの小形軽量化にきわめて有効であった。

本稿では，上記 3 種の低膨張エポキシ樹脂の諸特性について紹介するとともに，この種の樹脂材料に関する応用分野の展開を期待したい。

2. 試 験 方 法

2.1 流 動 特 性

注形用樹脂の流動特性は，通常回転粘度計による粘度(ポアズ)によって表示されるが，低膨張樹脂の場合のように充てん材配合量の多い材料では若干のチキソトロピー性を帯びることが多く，粘度だけでは注形作業性との関係が把握(はあく)しにくいことがしばしば起こる。そこでここでは，図1に示すように，ブリキ板上に印した 35 mmφ 円上に試料 5 g を採取し，ブリキ板を 60 度傾斜面とした場合に，樹脂が 50 mm の距離を流動するに要した時間を測定することによって，流動性の一つの目安とした。

2.2 線膨張係数 α および二次転移点 T_g

大きさ 10φ×100 mm の丸棒試験片を用い，ASTMD 696-44 に準じて作った装置で，室温～200℃ の範囲で長さの変化を測定し，130℃ 付近までの直線状変化部から α を求めた。また，その直線状変化の屈曲点を T_g (℃) とした(図3参照)。

3. KE-523-14, KE-523-14 FR の諸特性

3.1 コンパウンドの特性と硬化条件

KE-523-14 および -14 FR のコンパウンドおよび硬化物の諸特性を表1にまとめて示した。A, B液の配合比率は，5:4あるいは

* 日立化成工業株式会社山崎工場

表1 低膨張エポキシ樹脂の特性一覧 (測定例)

項	目	KE-523-14		KE-523-14FR		KE-522	
		A 液	B 液	A 液	B 液	A 液	B 液
コンパウンドの特性	外観	黒色	桃灰色	黒色	白色	赤橙色	白桃色
	流動性* (25℃, 秒)	70	10	5分で2cm	12	—	—
	比重 (d ₄ ²⁵)	1.73	1.74	1.78	1.84	4.0	3.2
	配合比率 (A:B重量比)	100:80 (5:4)	—	100:75 (4:3)	—	100:67 (3:2)	—
	流動性* (25℃, 秒)	50	—	140	—	—	—
	粘度 (25℃, ポアズ)	150	—	320	—	600	—
	比重 (d ₄ ²⁴)	1.74	—	1.81	—	3.7	—
	ゲル化時間分 (120℃, 分)	15	—	17	—	10±3	—
硬化物特性	最高発熱温度 (200 g, °C)	硬化温度+5℃	—	硬化温度+5℃	—	硬化温度+3℃	—
	硬化収縮率 (%)	1以下	—	1以下	—	1以下	—
	硬化条件 (°C/h)	120/2+150/4~15 or 120/2+120/12	—	120/2+150/4~15 or 120/2+120/12	—	80/3+150/16 or 120/2+150/16	—
	線膨張係数 (×10 ⁵ , °C ⁻¹)	2.5±0.2	—	2.5±0.2	—	1.6±0.2	—
	二次転移点 (°C)	130~160	—	130~160	—	160	—
	誘電率 (25℃)	4.1	—	4.1	—	9.3	—
	誘電正接 (% 25℃)	1.45	—	1.10	—	2.4	—
	体積抵抗率 (Ωcm)	>10 ¹⁵	—	>10 ¹⁵	—	>10 ¹⁵	—
特性	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	20	—	20	—	14	—
	耐アーク性 (JEC法, 秒)	150~170	—	120~130	—	140~180	—
	耐トラッキング性	A ₃ C	—	A ₃ C	—	—	—
	吸水率 (%)	0.05	—	0.05	—	0.05	—
	引張り強さ (kg/cm ²)	480	—	350	—	450	—
	曲げ強さ (kg/cm ²)	900	—	780	—	790	—

*: 図1参照

表2 KE-523-14の硬化条件とT_g

硬化条件	α (°C ⁻¹)	T _g (°C)
120°C/2h+150°C/15h	2.5×10 ⁻⁵	160
120°C/2h+150°C/4h	2.5×10 ⁻⁵	137
120°C/2h+120°C/12h	2.5×10 ⁻⁵	135

4:3重量比と比較的簡単な比率である。混合にはライカイ機あるいはディゾルバー形のハンドミキサーなどが適している。二液混合時の初期粘度は、いずれも室温で100~400ポアズの範囲内にあり、低膨張樹脂としては比較的低粘度である。注形前に一度減圧脱泡(だっぽう)したり、注形時に適当な振動を与えると、ボイドの発生が防止できる。これらの系はいずれも酸無水物硬化タイプであるため、二液混合後の可使時間は比較的長く、その粘度変化曲線(図2)で示されるように、室温付近で約6~8h以上、55℃で約4~6h以上あり、一般には常温でじゅうぶん注形可能であるが場合により加温注形することもできる。

最小キュア時間(型からとり出せる時間)は、いずれも120℃1h程度であるが、完全硬化を望むためには表1に示したような硬化条件(たとえば、120℃で2h硬化した後、型からはずして150℃で4hあるいは15hアフタキュアをさせる)が推奨される。図3は、KE-523-14の線膨張係数測定例を示したものであるが、これでわかるように、これらの樹脂はいずれも室温から少なくとも130℃までの広い範囲にわたって、α≒2.5×10⁻⁵°C⁻¹という小さい値を示している。通常の要求には、これでほとんど満足できるが、使用温度範囲に対する信頼性がより望まれる場合には150℃の後硬化時間を延ばして(10~15h) T_gを上げるといった方法がとられる。表2はKE-523-14の硬化条件と二次転移点T_gとの関係を示したものである。

3.2 電気的性質

図4はこれら二つの樹脂の体積抵抗率の温度特性を、図5、6は誘電率、誘電正接の周波数特性および温度特性を、さらに図7、8は吸湿時(40℃, 95% RH)の、図9は加熱時(150℃)の電気的性質の変化を示したものである。

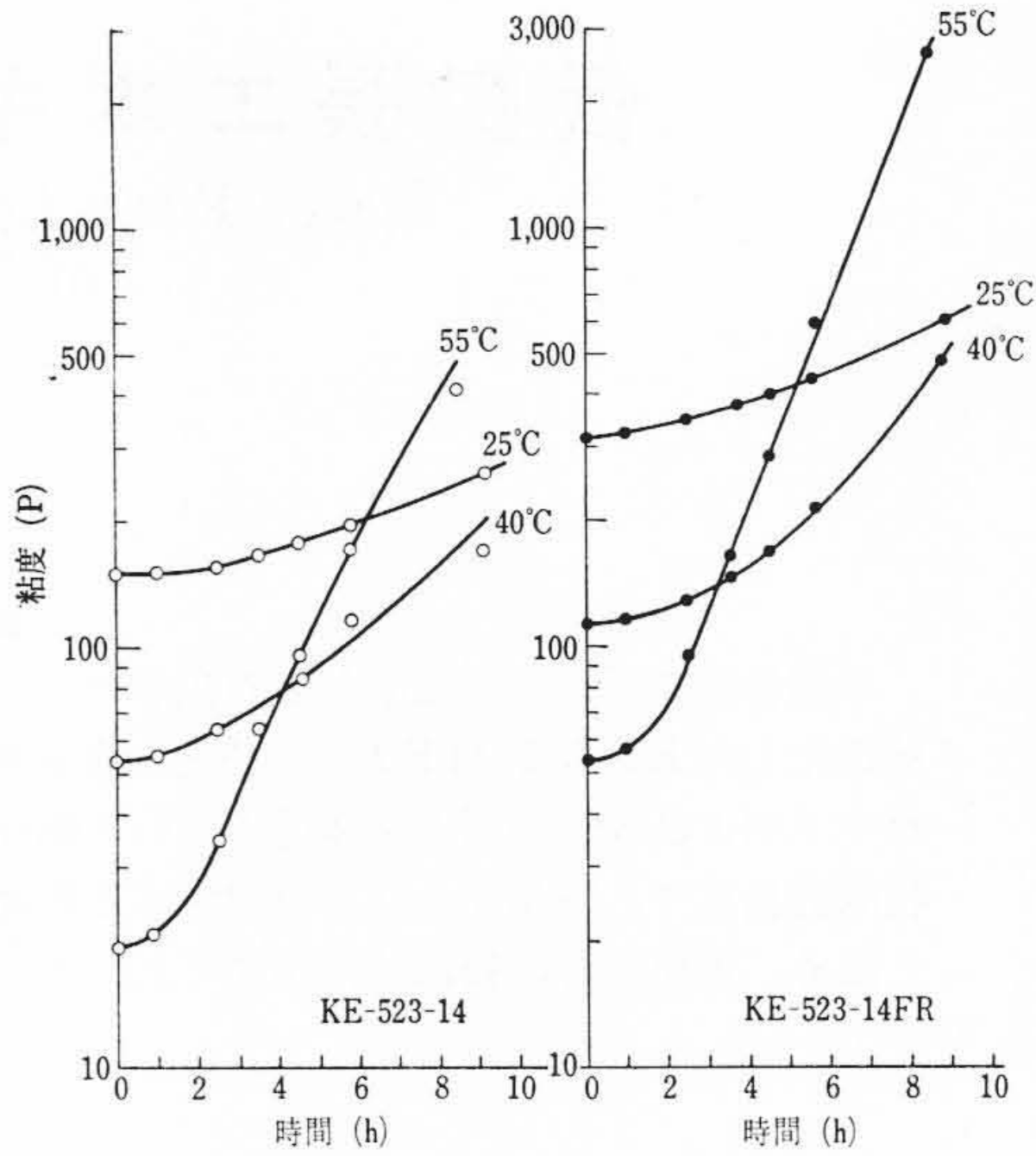


図2 A, B混合後の粘度変化

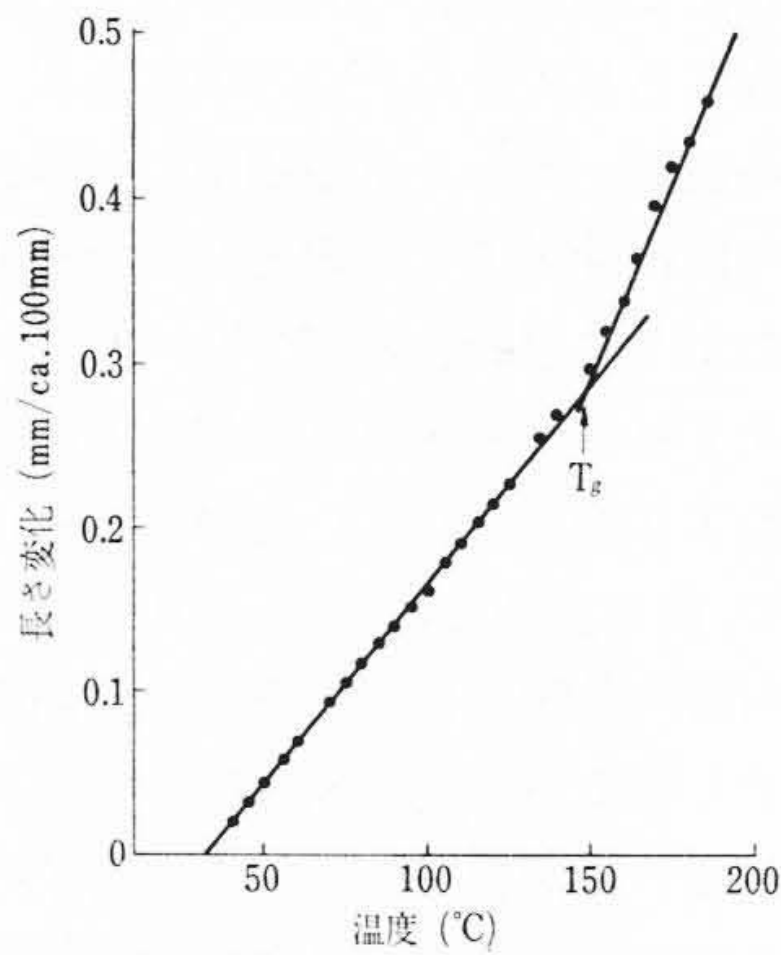


図3 熱膨張係数αとT_g測定例(KE-523-14)

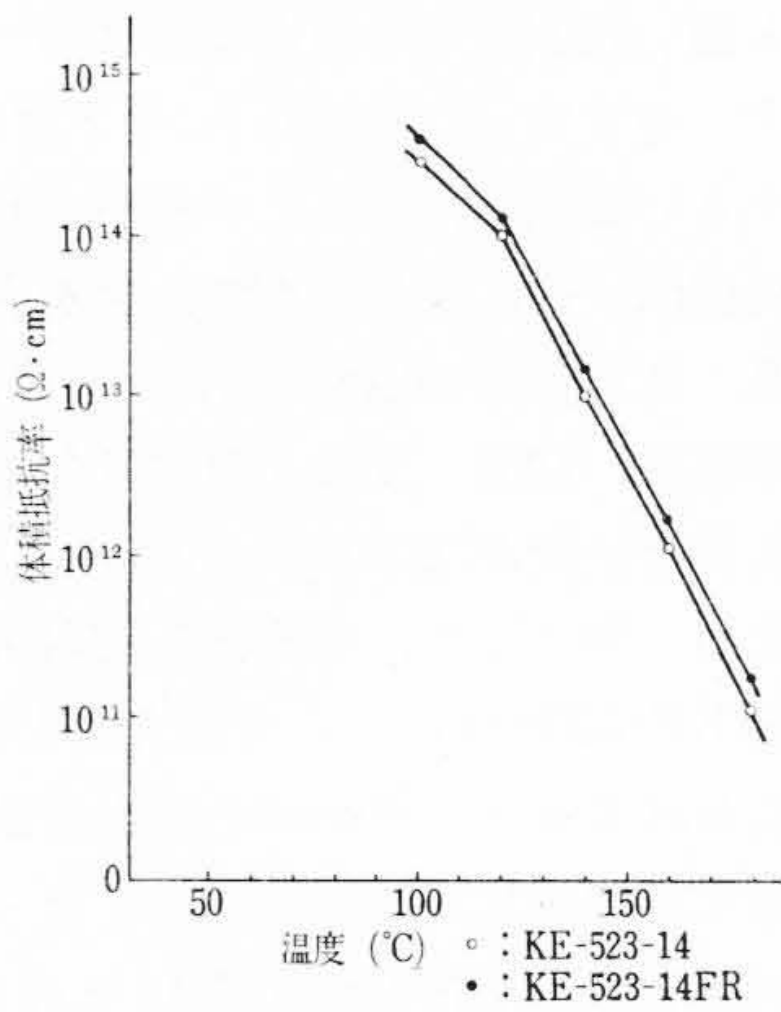


図4 体積抵抗率-温度特性(500V)

これらの結果からわかるように、この二つの樹脂は広い温度範囲、広い周波数領域できわめて安定した電気的性質を示しており、とくに吸湿特性がすぐれている。たとえば、シリコンプレーナトランジスタ用モールド樹脂の場合にバルクのリーク電流が無視できる値となるためには、一般に樹脂材料としてρ≧10¹²Ωmの体積抵抗率が必要であり、高温放置時のρが1~2けた低下することを考慮に入れるとρ≧10¹⁴Ωcmが必要であるとされている⁽¹⁾が、これらの樹脂は室温~120℃(図4)、40℃95% RHの吸湿条件下1,000h程度まで

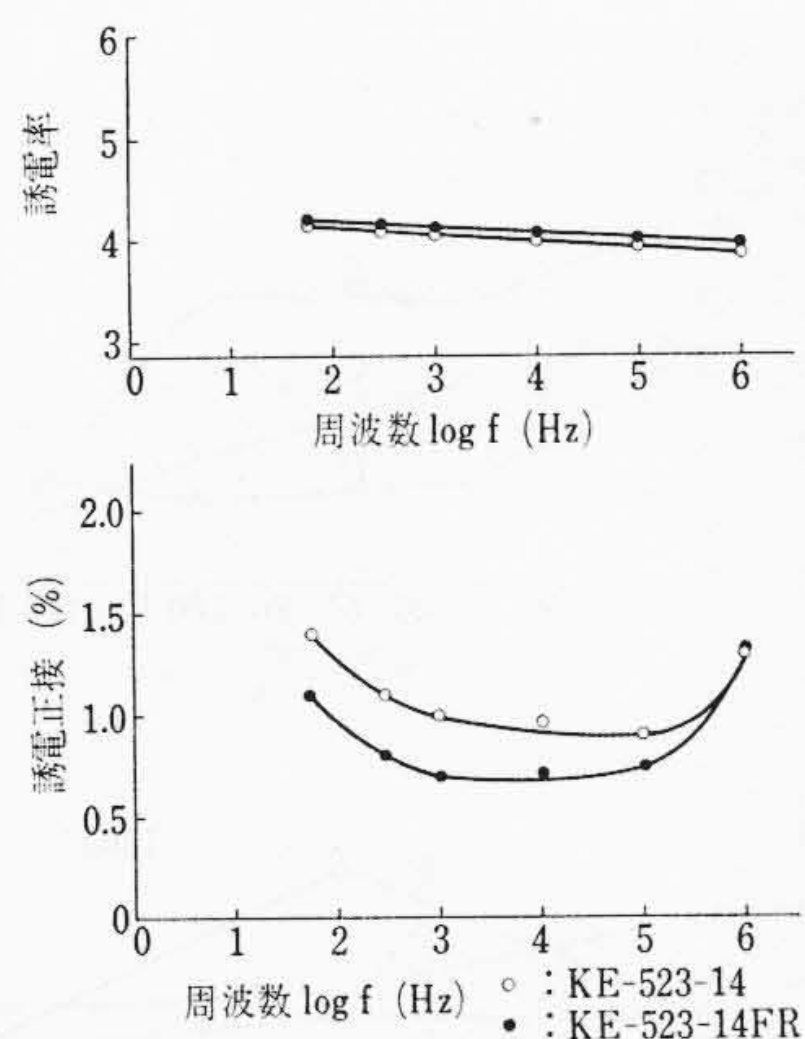


図5 誘電率, 誘電正接の周波数依存性(室温)

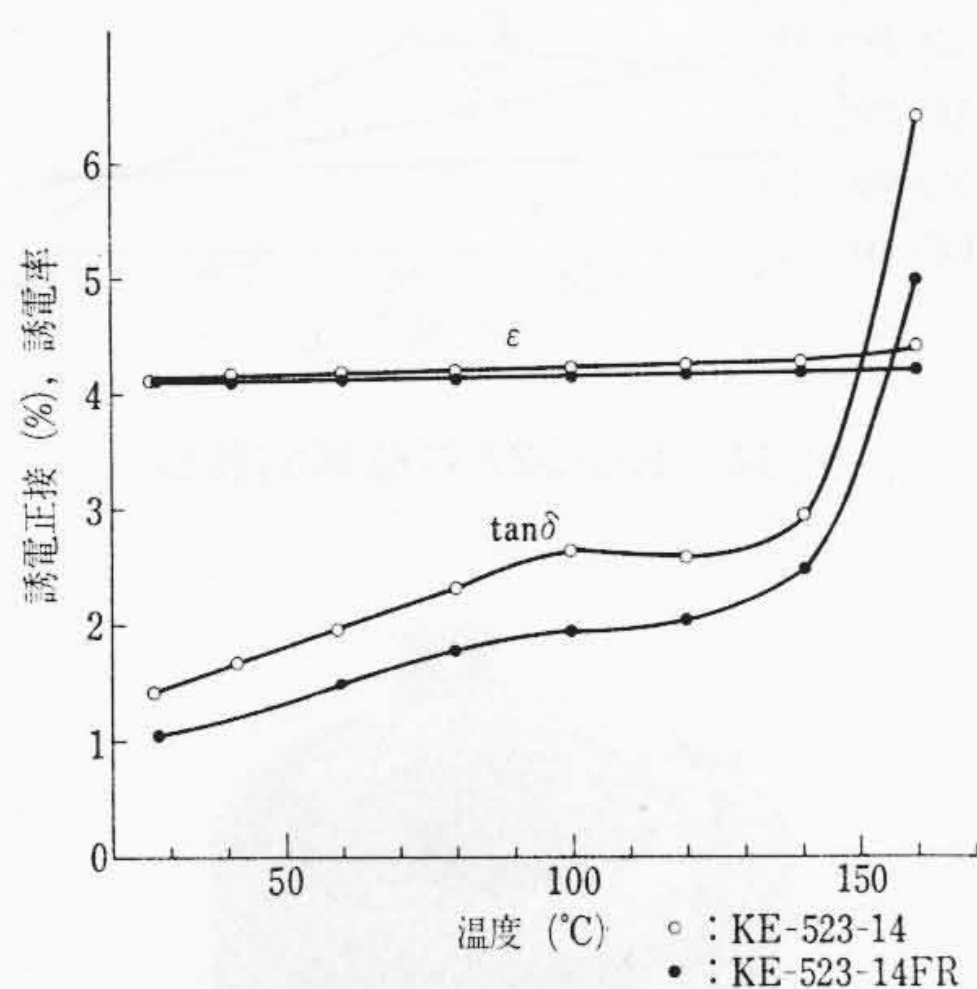


図6 誘電率, 誘電正接の温度依存性 (50 Hz)

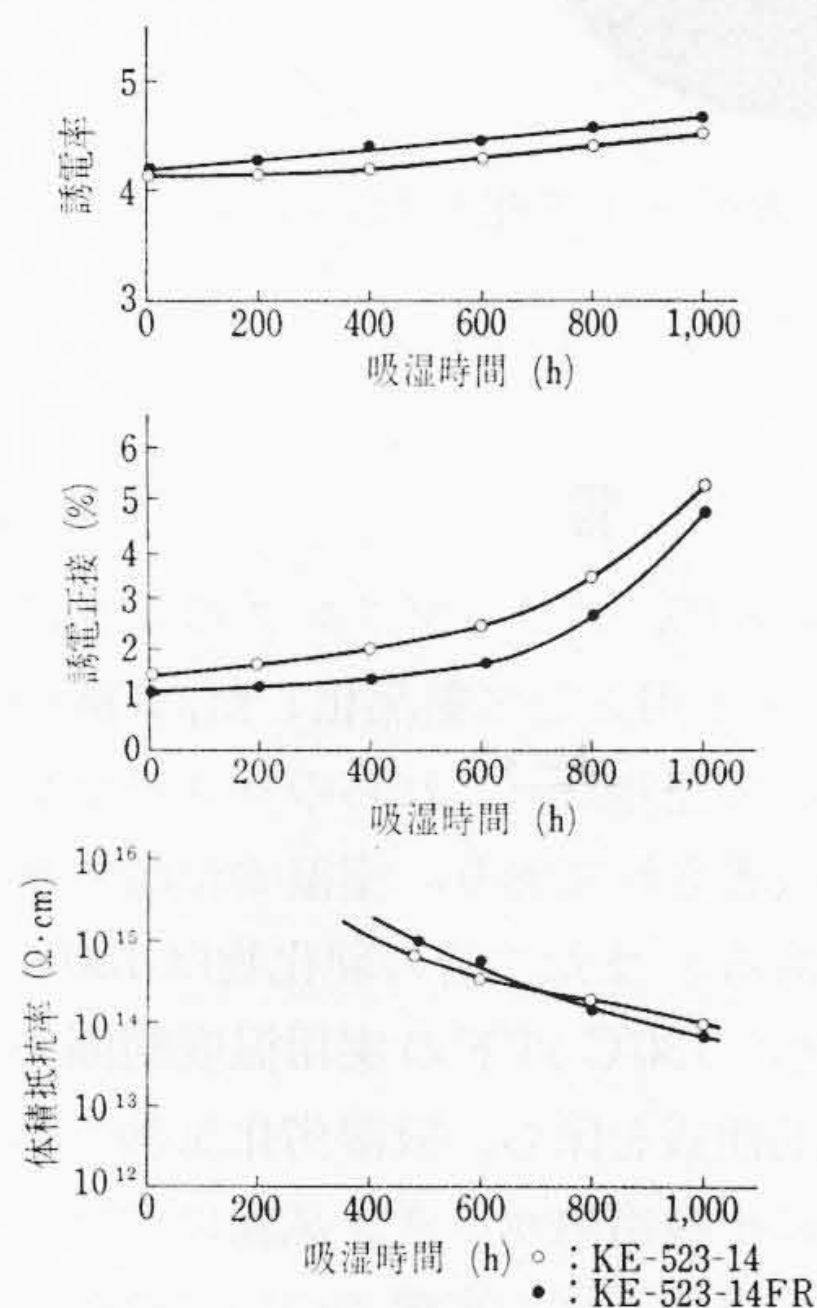


図7 吸湿時の電気的性質の変化(その1) (40°C, 95% RH)

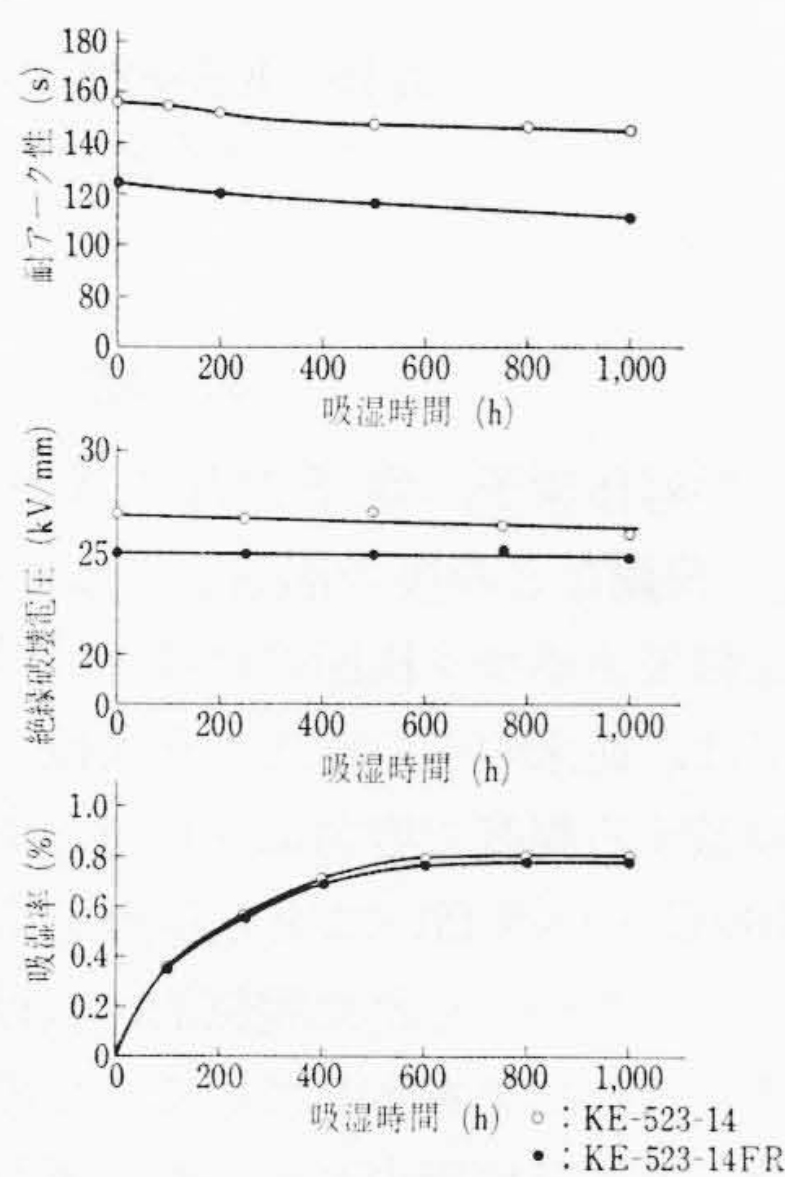


図8 吸湿時の電気的性質の変化(その2) (40°C, 95% RH)

じゅうぶんその条件を満たし(図7), さらに煮沸水中で25h浸漬劣化した後でも $10^{14} \Omega \text{cm}$ の体積抵抗率を示している。

KE-523-14 と、-14 FR の特性は、同一系統の樹脂材料が用いられているためにほとんど類似しているが、耐アーク性において若干の差が認められる(表1, 図8)。一般に樹脂を難燃化すると耐アーク性は低下する傾向にあるが、KE-523-14 FR の耐アーク性は実用上じゅうぶんな範囲内であり、耐トラッキング性も KE-523-14 の場合と同様に A₃C クラスに合格する。

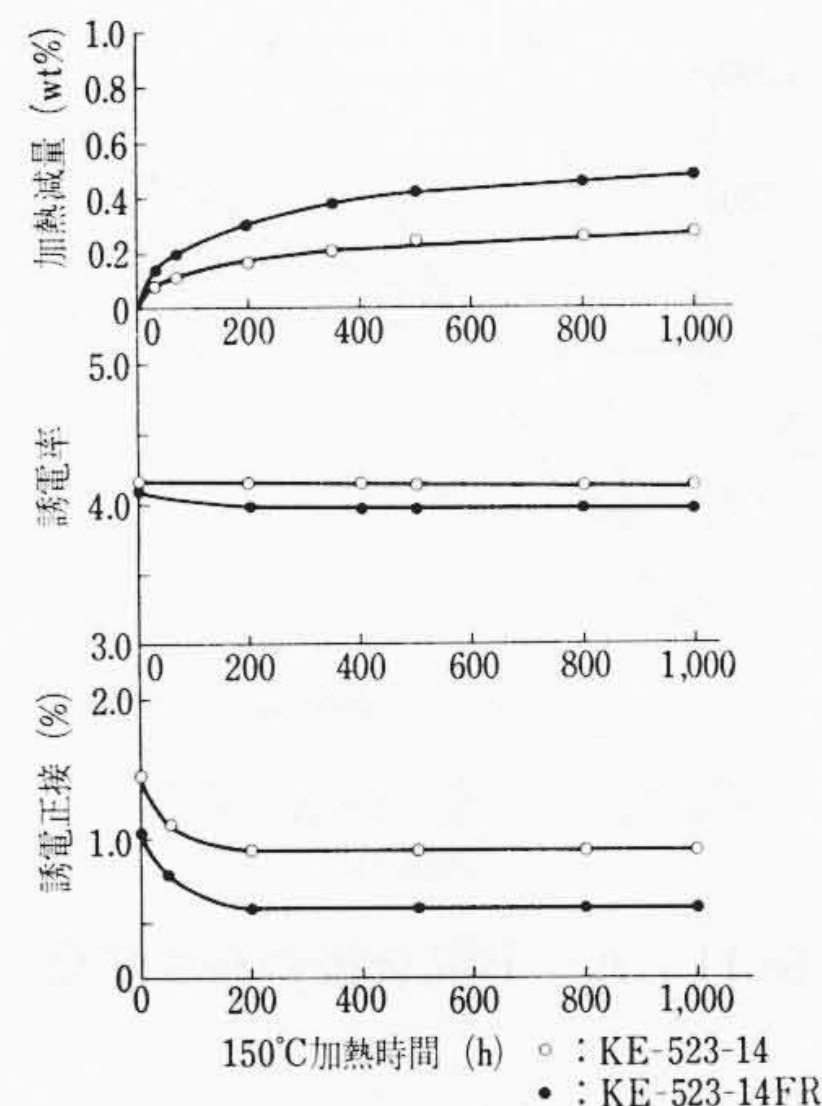


図9 150°C 加熱時の電気的性質の変化

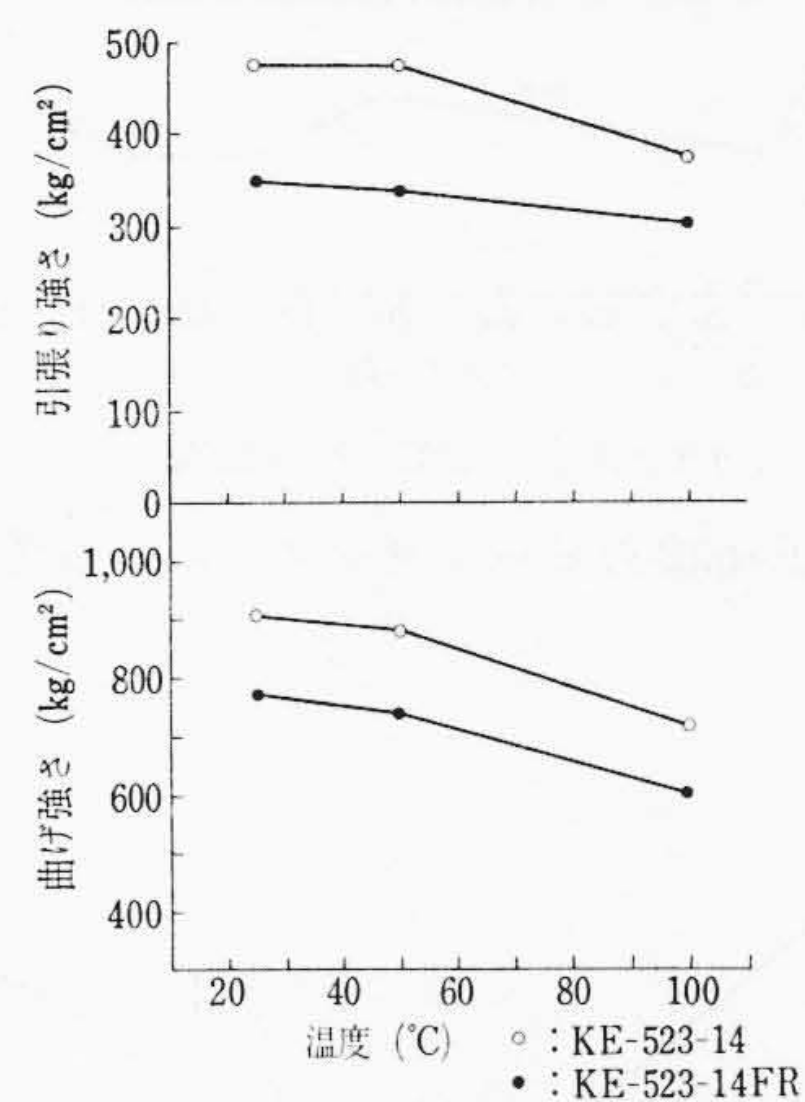


図10 機械的強さの温度依存性

KE-523-14 FR の難燃度は、UL-746 の難燃規格で SE-1 に完全に合格し、試験片の形状によっては UL-492 で SE-0 にも合格する。

3.3 機械的性質

図10は、KE-523系の二つの樹脂の機械的強さと温度の関係を示したものである。電気的性質の項でも指摘したように、これらの樹脂はいずれも T_g が少なくとも 130°C 以上あるので、半導体素子の実用温度範囲内ではきわめて安定した特性をもっている。

3.4 高圧用半導体整流器としての実用テスト

KE-523-14 を用いて、注形モールドした高圧用半導体整流器について、MIL 耐湿試験 (60°C 90% RH, 25°C 90% RH, 65°C 90% RH, 10 サイクル)、高温高湿テスト、実装試験においてすぐれた特性を示している。とくに -40°C ~ 室温 ~ 110°C のヒートサイクル試験では従来のいずれの樹脂材料と比較しても、はるかにすぐれた結果を示している。また、逆方向電圧電流特性の劣化も認められなかった。

4. KE-522 の諸特性

KE-522 のコンパウンドおよび硬化物の諸特性は、すでに表1に前記2種の樹脂とともに示してある。この樹脂の特長は、その膨張係数が鉄や黄銅などのそれに近似している ($\alpha = 1.6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$) ということであり、それだけに常温での粘度はやや高い。しかし、図11に示すように、注入可能な粘度を一応500ポアズとすれば、 70°C で約1~1.5h, 40°C で約6hの可使用時間があり、A:B液(3:2重量比)混合後、加温真空脱泡 ($50 \sim 60^\circ\text{C}$, 1~3 mmHg, 15~20分) すれば、容易に気泡のない注形ができる。

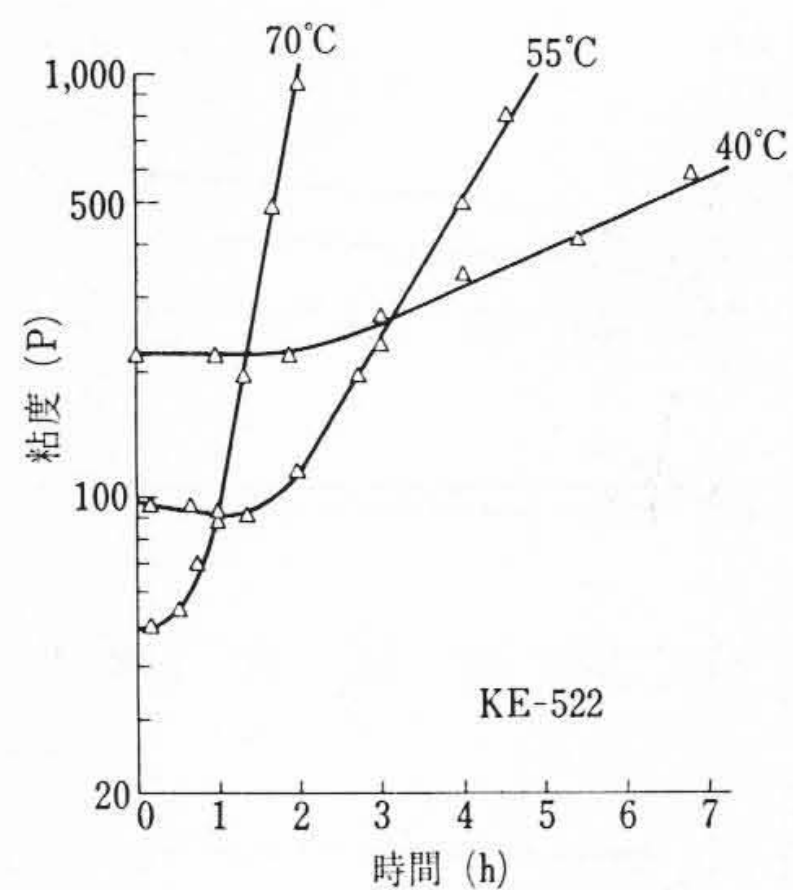


図11 A, B混合後の粘度変化

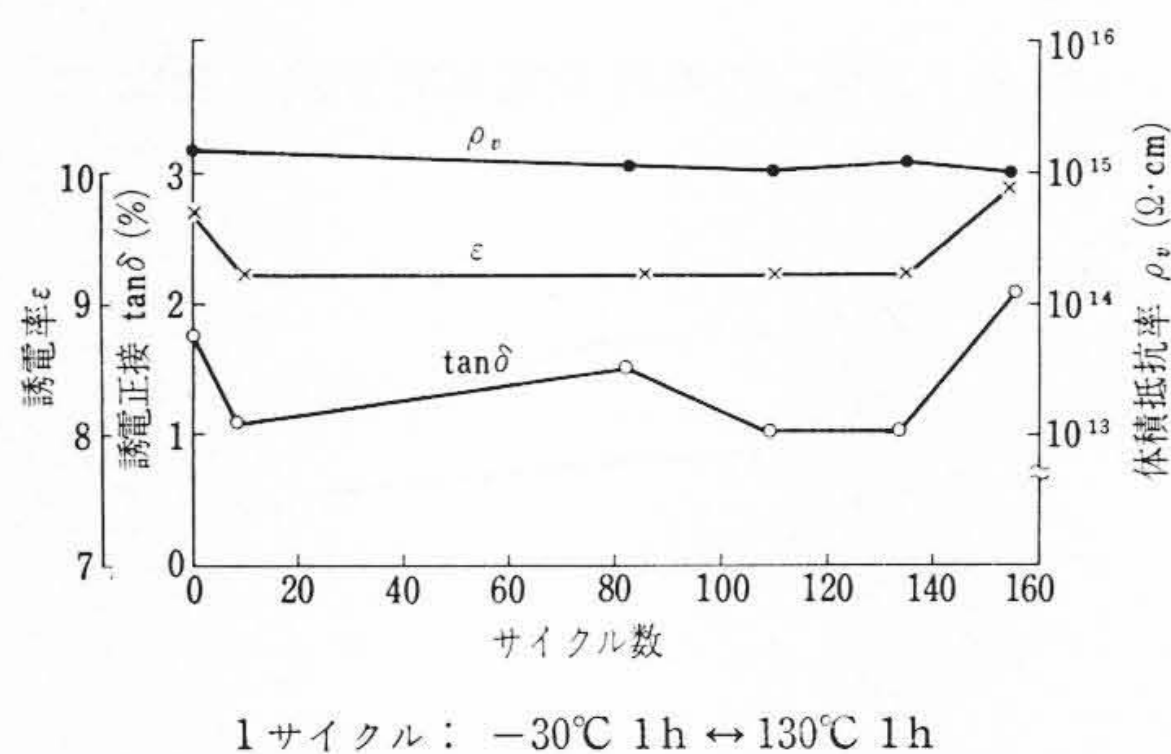


図12 KE-522のヒートサイクルによる誘電特性

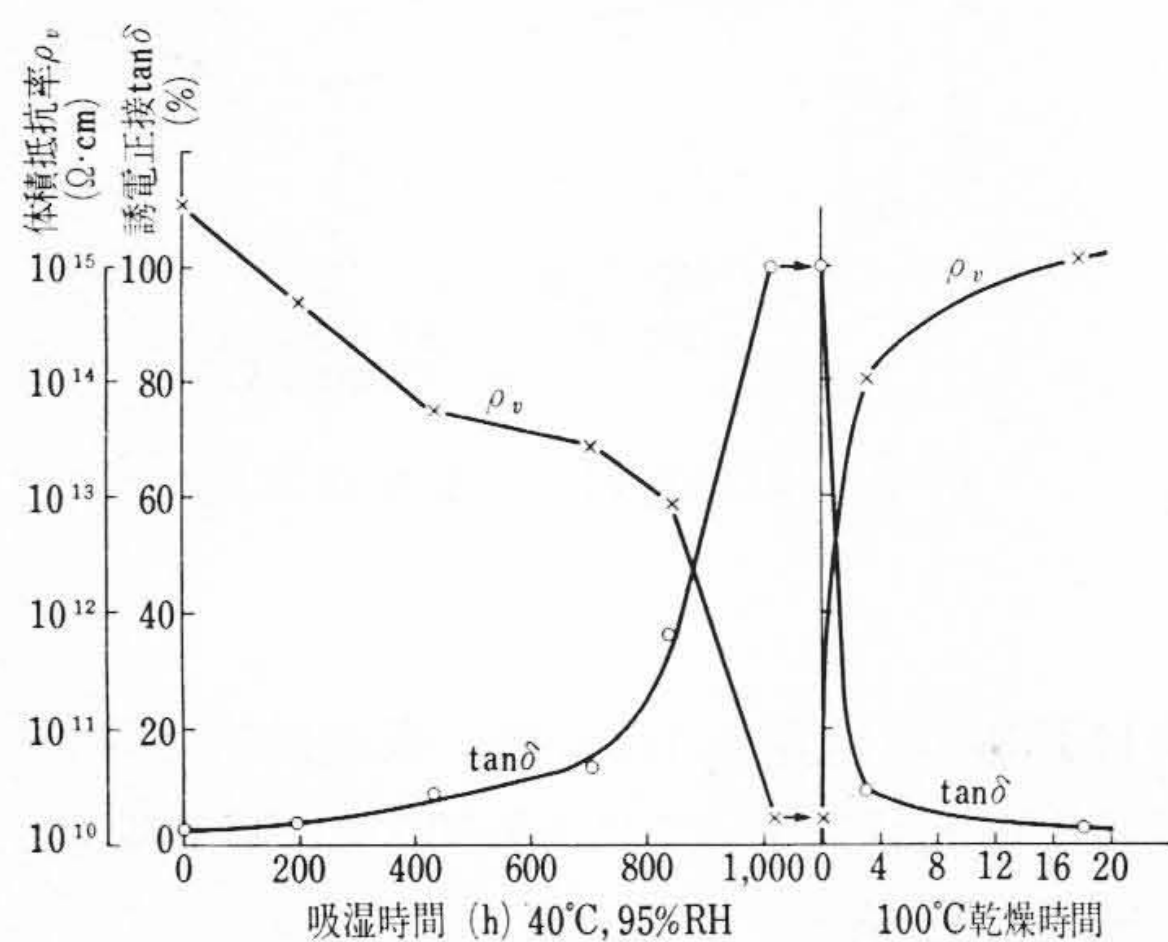


図13 KE-522の吸湿時誘電時誘電特性と加熱による回復特性

図12, 13は、硬化樹脂の冷熱サイクルあるいは吸湿(40°C, 95% RH)による誘電特性の劣化試験を行なった結果を示したものである。図12では、約150サイクルに至るまで大きな特性低下は認められず、耐熱衝撃性がすぐれていること、図13では、吸湿後約700h後から著しい誘電特性の低下が認められるが、1,000h吸湿後の試料を室内に120h放置すると $\tan \delta$ が15%、 ρ_v が $2.5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 程度まで回復し、また、100°Cで18h乾燥すれば、ほとんど初期特性値まで回復することが示されている。

図14は、硬化樹脂の機械的性質を、その曲げ特性の温度変化、150°C加熱劣化、吸湿(40°C, 95% RH)劣化試験結果を示したものであり、曲げ強さは、130°C以下、150°C 1,000h後、40°C 95% RH 1,000h後で、いずれも600 kg/cm²以上が保持されている。

この樹脂で一体モールド化したスリップリング(図15)は、とくに-30°C~130°Cの冷熱サイクル試験でもクラックが発生せず、すぐれた実用特性を示した。

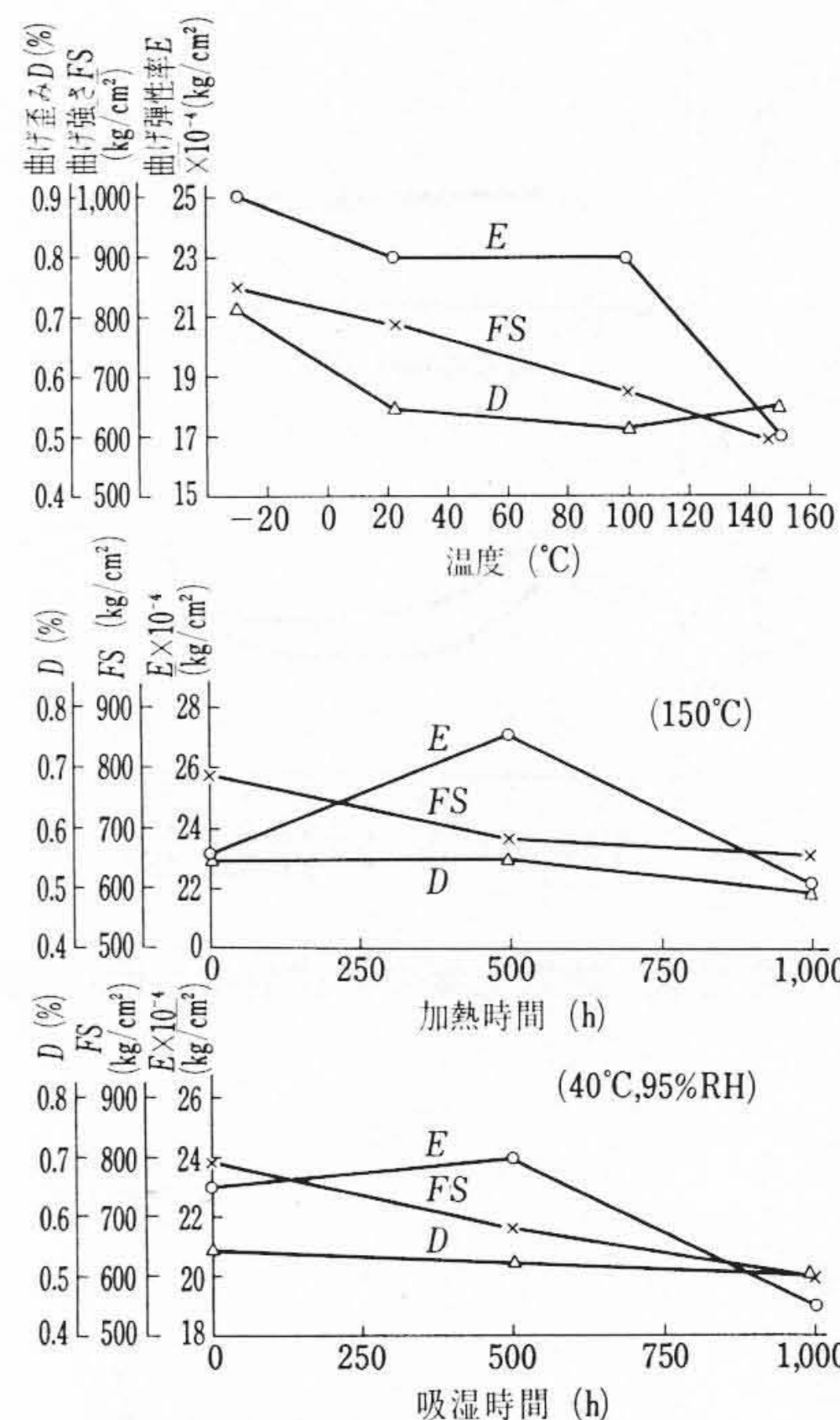


図14 KE-522の機械的特性

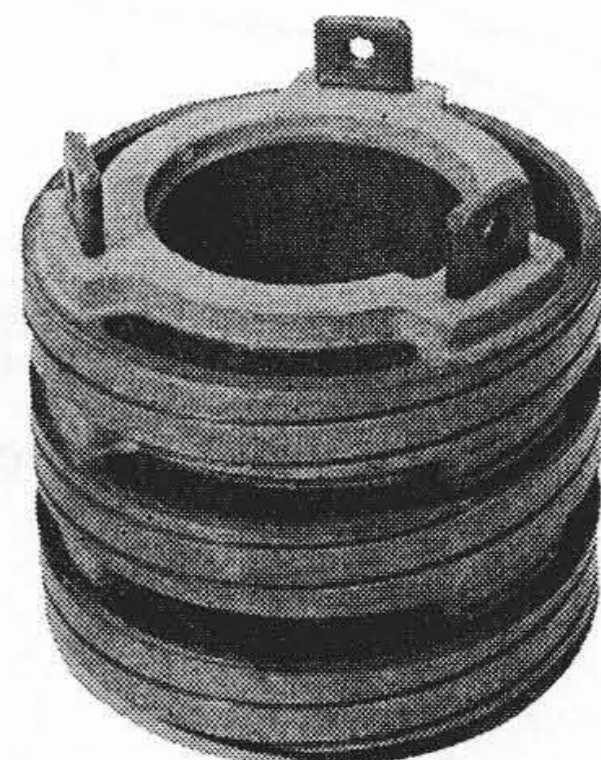


図15 KE-522で一体モールド化したスリップリング

5. 結 言

半導体素子、電子部品のモールド用、スリップリングのように鉄、黄銅などの複合部品の一体モールド用として製品化した、3種の低膨張エポキシ樹脂の諸特性について記した。これらのコンパウンドは、従来のものに比べ作業性も改善されており、室温またはやや加温する程度で容易に注形可能である。また、その硬化物は130~160°Cという高い二次転移点を持ち、130°C以下の実用温度範囲で安定、かつすぐれた電氣的、機械的性質を保ち、吸湿劣化試験でもすぐれた結果を示している。とくにその冷熱サイクル試験においては、低膨張樹脂のねらいが遺憾なく発揮され、実機についての耐クラック性やそれに関連する副次的性質においても従来にないすぐれた結果が得られている。このような低膨張樹脂材料の出現は、単にここにあげて来た用途ばかりでなく、従来不可能と考えられていた応用分野にまで広く展開できる可能性を含んでいる。

終わりにこれらの樹脂の開発に種々ご指導を仰いだ日立製作所日立研究所鈴木宏氏、横浜研究所渡辺寛博士および日立製作所関連工場のかたがたに厚くお礼申し上げる。

参 考 文 献

- (1) 庄司ほか4名：日立評論 47, 1471 (昭40-8)
- (2) 渡辺ほか3名：日立評論 50, 1126 (昭43-12)
- (3) 山本ほか5名：日立評論 51, 231 (昭44-3)