

樹脂強化型はんだペーストの硬化反応解析

Analysis of Curing Reaction for Resin-Enhanced Solder Metal Paste

米住 元 匡
Motomasa Yonezumi

奥本 佐登志
Satoshi Okumoto

福原 康雄
Yasuo Fukuhara

日野 裕久
Hirohisa Hino

要 旨

ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グルタル酸、はんだ粉（SAC305）、および、硬化剤、添加剤から構成される樹脂強化型はんだペーストの材料設計のために、金属存在下におけるエポキシ樹脂の硬化反応機構をモデル樹脂と種々の有機材料分析技術を用いて解明した。通常のエポキシ樹脂は硬化後にネットワーク構造を形成することで溶剤に不溶となり、精密な解析が困難になるという問題点がある。そこで、単官能エポキシ樹脂を利用したモデル反応を行い、得られた生成物を核磁気共鳴分析（NMR）などの有機分析技術を用いて解析した。その結果、カルボン酸-金属塩形成によるエポキシ樹脂の硬化反応が進行していることが明らかになり、保存安定性の向上や材料選定などの開発課題にフィードバックすることが可能になった。

Abstract

For material design of resin-enhanced solder metal paste consisting of bisphenol-F type epoxy resin, glutaric acid, solder powder (SAC305), curing agent, and additive, the mechanism of the curing reaction of epoxy resin in the presence of solder metal was clarified. The reaction analysis of actual epoxy resin is very difficult, because the cured resin is insoluble in any solvent due to the forming of network structures. The model reaction using monofunctional epoxy resin was examined, and the products were analyzed by various organic analysis techniques such as nuclear magnetic resonance (NMR). As a result, the mechanism for the curing reaction using carboxylic acid-metal salt was determined, and this made it possible to provide feedback into development problems, such as improvement of preservation stability and material selection.

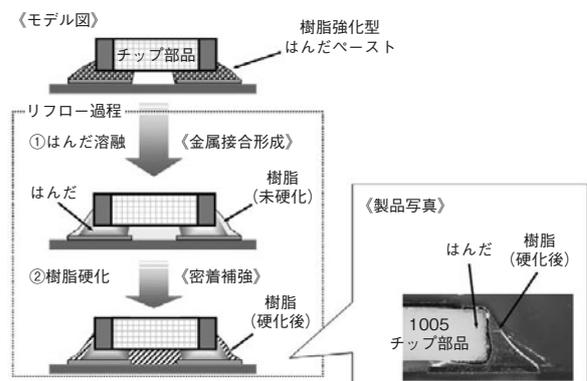
1. はじめに

1.1 樹脂強化型はんだペーストの概要

エポキシ樹脂やフェノール樹脂に代表される熱硬化性樹脂は優れた熱安定性、耐溶剤性、機械特性をもつ材料であり、電気・電子部品をはじめ、建築や航空などさまざまな分野で利用されている重要な高分子材料である。

各種モバイル商品のプリント配線板などにおいて、チップ部品や半導体部品を実装する際に、従来はクリームはんだが用いられてきた。一方、筆者らはこのクリームはんだに代わる新しい導電性ペースト材料として、エポキシ樹脂による補強効果を有するはんだペースト材料の可能性を見いだした[1]。樹脂強化型はんだペーストによる接合過程を、第1図に示す。このペーストには、錫（すず）金属主体の粒子と熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂、硬化剤、フラックス成分（金属粒子表面の酸化膜を除去する成分）などが配合されている。クリームはんだと同様の方法で、印刷により基板上に塗布した後にリフローを行うと、まずペースト中のはんだ粉が溶融し、基板ランドおよびチップ電極と金属結合を形成することで電氣的に接続される（第1図-①）。次に、溶融したはんだ周辺のエポキシ樹脂が硬化し金属周辺を覆うことで、機械的接合強度が向上する（第1図-②）。

本材料の特徴および利点としては、(1) 周辺を樹脂で覆うことで従来のはんだ接続よりも落下耐性などの強度



第1図 樹脂強化型ペーストの模式図

Fig. 1 Pattern diagram of epoxy-reinforced solder paste

が向上する、(2) 1液性のペーストで上記効果を実現できる、(3) 従来の印刷、リフロープロセスを利用できる、などが挙げられる。

1.2 製品開発における課題

金属と樹脂を併用した導電接合材は、これまで、樹脂中に金属粒子を分散させた銀ペーストや銅ペースト、異方性導電ペースト（ACP）などに使用されてきた。その一方で、はんだ導電性粒子を樹脂中に分散させた材料も検討され始めている[1][2]。

従来の銀ペーストや銅ペーストでは、フラックスを用

いないために、安定な金属粒子が工程中を通じて金属固体であり、エポキシ樹脂の硬化挙動には影響しないと考えられている。しかし、本商品で用いる金属粒子には錫が用いられており、この錫金属はイオン化傾向が大きく、また錫化合物はさまざまな有機合成にも用いられることが知られている。このような性質をもつ錫主体の粒子がエポキシ樹脂中に多量に存在する場合において、エポキシ樹脂の化学反応性に関してはこれまでほとんど報告されていなかった。さらに、配合されているフラックス自身もエポキシ樹脂と反応する可能性があるため、反応機構がより複雑になっている可能性がある。

本商品の開発にあたり、保存安定性の向上や適切な硬化剤の選定などが課題となっていたが、詳細な硬化挙動が不明であったために明確な材料設計指針が立てられないという問題があった。そこで、材料の物性や最適配合の設計などへのフィードバックを行うために、錫粒子存在下におけるエポキシ樹脂の硬化挙動の解明が必要となってきた。

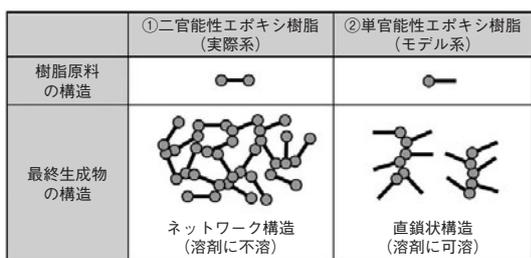
本稿では、単官能性エポキシ樹脂を用いたモデル系と複数の有機材料分析技術を駆使して、エポキシ樹脂強化型はんだペーストの硬化反応機構を解析した。その結果を次章以降に示す。

2. アプローチ

硬化反応機構を解明するために、(1) 溶剤に可溶性樹脂を作成するとともに、(2) 反応系の単純化を行った。

(1) については、熱硬化性樹脂を用いた製品では主剤として二官能性あるいは多官能性の樹脂を用いるため、最終的に生成する樹脂硬化物は不溶不融のネットワーク構造となり、限られた分析手法しか使用できず、反応の解析が非常に困難となる。そこで、単官能性のエポキシ樹脂を用いて、生成物の架橋反応を抑制し、溶剤に可溶性生成物が得られるようにした(第2図)。

また、(2) については、反応に直接関与しないと考



*図中の●は官能基(エポキシ基)を示している

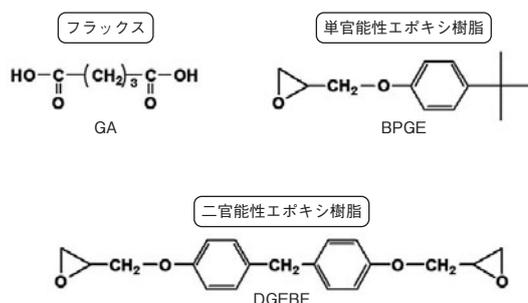
第2図 樹脂原料による最終生成物の構造の違い

Fig. 2 Difference in structure of final product by raw resin

られる添加剤成分を除き、系の成分数をはんだ金属粒子、フラックス(カルボン酸化合物)、エポキシ樹脂の3成分に絞り、反応解析を行いやすくした。

2.1 試薬

金属粒子としては接合材料として汎用的に用いられている錫系の鉛フリーはんだSn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)を、フラックスとしては単純な構造の二塩基酸であるグルタル酸(GA)を用いた。また、エポキシ樹脂としては、単官能性のエポキシ樹脂である4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル(BPGE)を用いた。ただし、熱分析においては、溶剤に溶解して分析する必要がないため、従来通りの二官能性のエポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ樹脂(DGEBF)を用いた。これらの試薬の化学構造式を、第3図に示す。



第3図 実験に用いたフラックスおよびエポキシ樹脂の化学構造
Fig. 3 Chemical structures of epoxy resin and flux

2.2 反応物の評価方法

[1] 示差走査熱量分析(DSC)

試料混合比をSAC305/GA/DGEBF=16/1/3、またはGA/DGEBF=1/3(重量比)として、アルミ製のサンプルパンを用い、DSC装置を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/minの条件で室温から240℃まで加熱して分析した。

[2] フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)

試料混合比をSAC305/GA=16/1(重量比)として、一定温度で5分間加熱した。この試料をFT-IR装置により、KBr透過法で積算128回として分析した。

[3] 核磁気共鳴分析

試料混合比をSAC305/GA/BPGE=32/1/6、またはGA/BPGE=1/6(重量比)として、100℃で一定時間加熱した。この加熱生成物を重クロロホルム(CDCl₃)に溶解し、NMR装置により、¹H-NMR測定では積算16回、¹³C-NMR測定ではインバースゲートデカップリングモード(定量

モード)で積算4000回として分析した。

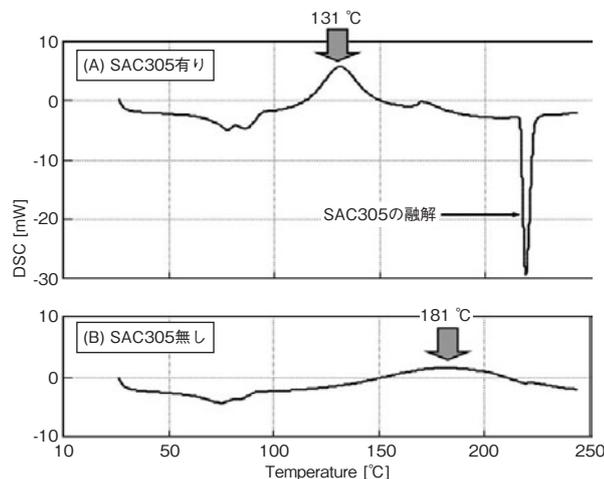
[4] マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析 (MALDI TOF-MS)

[3]と同様の加熱生成物をマトリックスである2,5-ジヒドロキシ安息香酸とともにテトラヒドロフランに溶解した。測定はMALDI TOF-MS装置を用い、Linearモードおよび正イオンモードで積算256回として分析した。

3. 結果と考察

3.1 金属粒子の影響の検証

カルボキシル基(フラックス)とエポキシ基(エポキシ樹脂)の付加反応において、金属粒子の有無による影響を調査するためにDSC分析を実施した(第4図)。エポキシ樹脂の反応は発熱反応であるため、DSCチャートの発熱ピーク温度から反応温度を見積もることが可能である。SAC305が存在しない場合(DGEBFとGAの2成分の場合)、付加反応による発熱ピークは約180℃であったのに対して、SAC305共存下では発熱ピークが約50℃も低いことが判った。この結果は、SAC305が共存することで、エポキシ樹脂の硬化反応が速く進行していることを意味している。したがって、SAC305がエポキシ樹脂の硬化挙動に大きな影響を与えていることが判明した。



第4図 SAC305/GA/DGEBF系におけるDSCチャート
Fig. 4 DSC diagrams for reaction of SAC305, GA and DGEBF

3.2 反応機構の検証

[1] 金属粒子とカルボン酸との反応

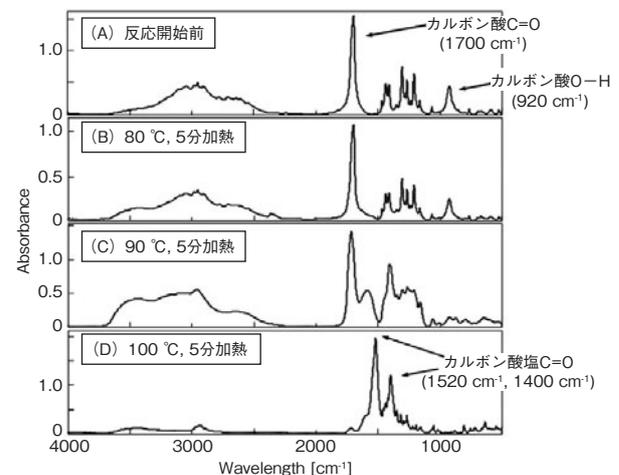
フラックスは金属粒子表面の酸化膜を除去し、はんだ粒子を凝集させる働きがあることから、金属とフラックスの反応が起こっていると推定し、フラックスの構造変

化を追跡するためにFT-IR分析を実施した。一定温度で加熱したSAC305とGAの混合物のFT-IRスペクトルを、第5図に示す。反応開始前(第5図(A))はGAそのもののスペクトルであり、カルボン酸(-COOH)に由来する 1700 cm^{-1} 付近の強いピーク(C=O伸縮振動)と、 920 cm^{-1} 付近の弱いピーク(O-H面外変角振動)が見られた。この試料を一定温度で5分間加熱すると、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ まではスペクトルには変化は見られなかったが、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上になると大きく変化し、 $1400\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に強いピークが見られるようになった(第5図(B)~(D))。これは、カルボン酸-金属塩(-COOM:Mは金属)のピーク、C=O伸縮振動のピーク(C=O逆対称伸縮: $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$, C=O対称伸縮: $1300\text{ cm}^{-1} \sim 1420\text{ cm}^{-1}$)と帰属されることから、カルボン酸と金属が反応してカルボン酸-金属塩が生成したと考えられる。また同時に、 920 cm^{-1} のO-Hピークが消失していることから、カルボン酸-金属塩の生成を支持している。

以上の結果と、GAの融点が約 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ であることを考えると、GAが融解することにより金属との接触確率が増加し、カルボン酸-金属塩が生成しやすくなったと示唆される。

[2] エポキシ樹脂の硬化反応の検証

続いて、エポキシ樹脂の硬化反応を詳細に解析するために、分子構造解析に有用な手法であるNMR分析とMALDI TOF-MS分析を実施した。単官能性エポキシ樹脂を用いたSAC305/GA/BPGEの3成分系において、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱したときにおける生成物の $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを第6図、および第7図に示す。また、NMR分析の結果から予想される反応式を、第6図に合わせて示す。NMRのピーク面積値より算出したBPGEと



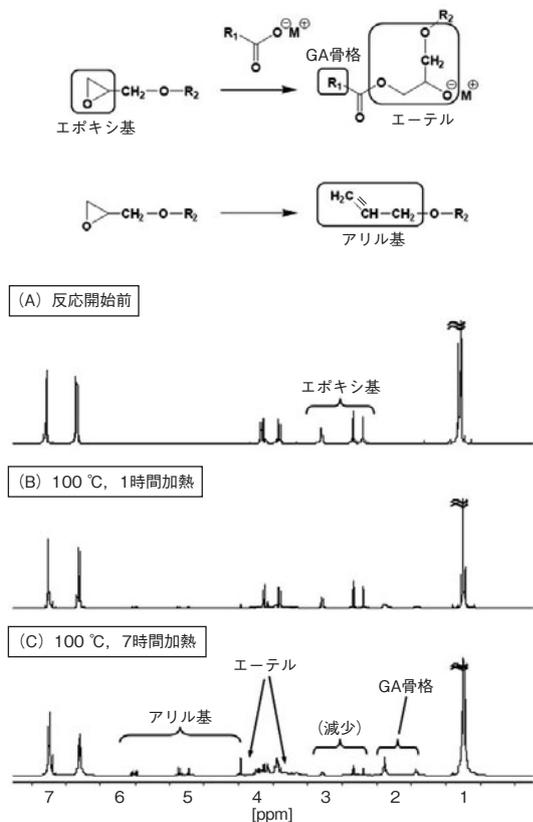
第5図 SAC305/GA混合物のFT-IRスペクトル
Fig. 5 FT-IR spectra for mixture of SAC305 and GA

GAの反応率の経時変化については、第1表にまとめた。

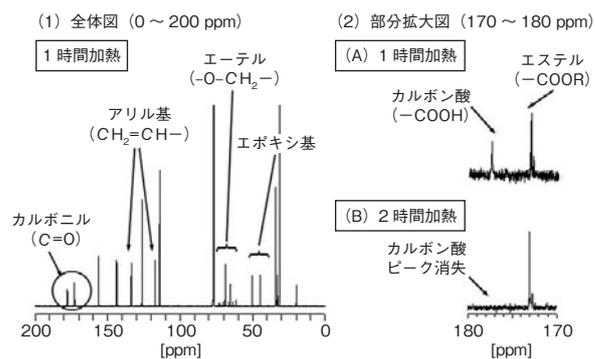
第6図の¹H-NMRスペクトルからは、時間の経過とともに2.7 ppm ~ 3.3 ppmのエポキシ基のピークが減少し、3.6 ppm ~ 4.4 ppmにエポキシ基の開環により生成した酸素原子に隣接する（エーテル由来の）ピークの増加が確認された。また、GA骨格のピーク（1.9, 2.3 ppm）の増加も確認されていることから、エポキシ基がGAのカルボン酸と反応していることを示している。一方で、新たに4.4 ppm ~ 6.1 ppmにアリル基（CH₂=CH-CH₂-）が生成しており、NMRのピーク位置および分裂パターンから、アリルエーテル構造（CH₂=CH-CH₂-O-）であることが判明した。この構造は、用いた試薬の構造から考えるとBPGE由来であり、第6図に示すようなエポキシ基の脱酸素反応により生成したと考えられる。

なお、これらの構造の生成は、第7図に示す¹³C-NMRスペクトルからも確認されており、時間の経過とともにカルボン酸（-COOH）のカルボニル炭素のピーク（178 ppm）がエステル（-COOR）のカルボニル炭素ピーク（173 ppm）に変化していることも判明した。

上記の結果は、カルボン酸-金属塩（あるいはカルボン酸）がエポキシ基へ付加反応することで、エポキシ基



第6図 SAC305/GA/BPGE混合物の¹H-NMRスペクトル
Fig. 6 ¹H-NMR spectra for mixture of SAC305, GA and BPGE



第7図 SAC305/GA/BPGE混合物の¹³C-NMRスペクトル
Fig. 7 ¹³C-NMR spectra for product of SAC305, GA and BPGE

が開環し、エステル結合を生成していることを示している。なお、金属塩を形成していない通常のカルボン酸も高温条件ではエポキシ樹脂と反応することは知られているが[3]、第1表にも示すように、カルボン酸-金属塩の方がエポキシ樹脂との反応速度が圧倒的に速いため、全体の反応への寄与はわずかと考えられる。

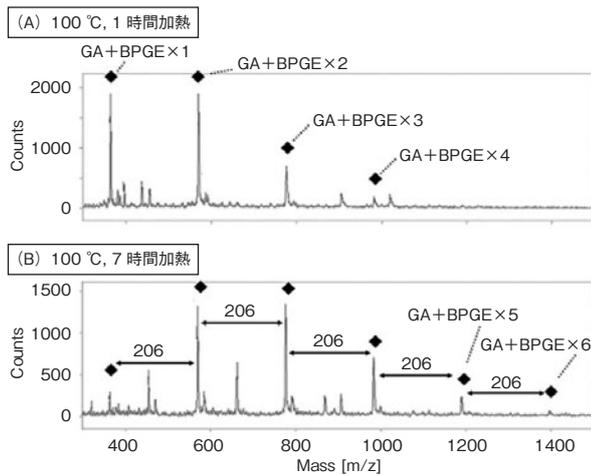
第1表 SAC305/GA/BPGE系の反応率
Table 1 Reaction rates for SAC305, GA and BPGE

条件	反応時間 [h]	BPGE反応率[%] ^{*1}			GA反応率 [%] ^{*2}
		エステル化 or 自己重合	アリル化	合計	
はんだ有り	0.5	17	3	20	35
	1	24	6	30	52
	2	40	16	56	>99
	4	54	18	72	>99
	7	70	16	86	>99
	10	79	17	96	>99
はんだ無し	10	14	0	14	25

*1) ¹H-NMRのピーク面積値より算出
*2) ¹³C-NMRのピーク面積値より算出

一方、アリル化については、SAC305が存在しない場合はまったく起こらないことが判明した。また、第1表より、GAがすべて反応した後はアリル化率が増加しなかったことから、フラックス反応により露出した単体の金属がエポキシ基の脱酸素反応（還元反応）を引き起こしたと推察される。

さらに、加熱反応生成物のMALDI TOF-MS分析結果を、第8図に示す。第8図に示すマーカ（◆）の間隔（m/z=206）はBPGEの分子量に相当し、1分子のGAに対して数分子のBPGEが反応した生成物が観測されていることが判明した。反応時間の増加とともに、高分子量の生成物が観測されていることから、エポキシが連鎖的に付加している反応（自己重合反応）が進行していることを強く示唆している。

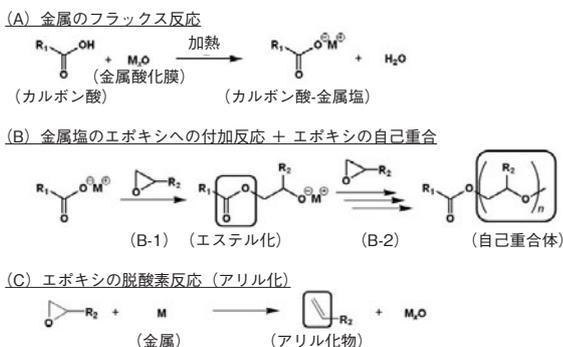


第8図 SAC305/GA/BPGE混合物のMALDI TOF-MSスペクトル
Fig. 8 MALDI-TOF-MS spectra for product of SAC305, GA and BPGE

3.3 判明した硬化反応機構

以上の結果より、金属粒子存在下でのエポキシ樹脂の硬化反応において、第9図に示すような反応機構が考えられる。まず、(A) はんだ金属粒子とカルボン酸の反応によりカルボン酸-金属塩を形成し、(B-1) カルボン酸-金属塩がエポキシ基と付加反応することで、エポキシ基が開環し、エステル結合を生成する。さらに、エポキシが過剰に存在する場合は、(B-2) エポキシ基の開環により生成したヒドロキシ基と未反応のエポキシ基が反応（自己重合）する。一方で、カルボン酸のフラックス作用により還元された金属により (C) エポキシ基の脱酸素反応によるアリル化も同時に進行している。

また、反応に関与している金属を明らかにするために銅粒子や銀粒子を用いて第1表と同様の実験を行った。すると、100 °C、10時間後のBPGEの反応率は、SAC305粒子 (96%) > 銀粒子 (28%) > 銅粒子 (12%) の順



第9図 SAC305/カルボン酸/エポキシ系における硬化反応メカニズム
Fig. 9 Curing reaction mechanism of SAC305/carboxylic acid/epoxy resin system

となった。はんだ粒子中の金属の存在量と上記の結果を合わせると、錫がエポキシ樹脂の硬化反応において非常に重要な役割を果たしていると考えられる。

4. まとめ

エポキシ樹脂強化型はんだペーストの硬化反応を解析するために、モデル系を用いた有機合成反応を行い、複数の有機材料分析技術を駆使することで、エポキシ樹脂の硬化反応機構を解明した。以上の知見を基に、その他の硬化剤や添加剤などの効果も検証し、配合設計（フラックスの選定や配合量、保存安定性やリフロー条件に最適な硬化剤の選定など）にフィードバックすることで、物性や品質を向上させることが可能となり、商品化に貢献することができた。

今後は、エポキシ樹脂だけでなく幅広い熱硬化性樹脂における硬化構造の解析評価技術を構築し、新商品創出やモノづくりの加速、品質向上を支援していく予定である。

本研究において、MALDI TOF-MS分析に関してご協力いただいた大阪大学大学院工学研究科 三浦雅博教授と守口寛助教に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 福原康雄 他, “高信頼性のエポキシ補強はんだペースト,” パナソニック電工技報, vol.59, no.4, pp.81-86, 2008.
- [2] 西川宏 他, “導電性接着剤の高性能化 —導電フィラーの観点から—,” 科学と工業, vol.83, pp.343-349, 2009.
- [3] 垣内弘 他, エポキシ樹脂, 垣内弘 (編), 昭晃堂, 東京, 1985.
- [4] 米住元匡 他, “金属粒子/エポキシ/カルボン酸系の硬化反応機構に関する研究,” 第60回ネットワークポリマー講演討論会 講演要旨集, pp.95-96, 2010.

執筆者紹介



米住 元匡 Motomasa Yonezumi
解析センター 分析解析サポートグループ
Materials Analysis Support Group, Analysis
Center
博士（理学）



奥本 佐登志 Satoshi Okumoto
解析センター 分析解析サポートグループ
Materials Analysis Support Group, Analysis
Center
博士（理学）



福原 康雄 Yasuo Fukuhara
オートモーティブ&インダストリアルシステ
ムズ社 電子材料事業部 技術開発センター
Technology Development Center, Electronic
Materials Dept., Automotive & Industrial Systems
Company



日野 裕久 Hirohisa Hino
モノづくり本部 生産技術開発センター 生産
技術研究所
Production Engineering Lab., Production
Engineering Development Center, Global
Manufacturing Div.