

●機能性球状シリカ～「HPSシリーズ」～

新材料研究所 飯沼知久 田口裕務

1 はじめに

現在、封止材を始めとする多くの電気・電子材料には、充填剤としてシリカが使用されている。シリカには不定形な形状のものや球状のものがあり、球状シリカの主な用途にはアンダーフィル材やアンチブロッキング材等がある。球状シリカの中には、粉碎したシリカ粉末を火炎中で溶融・球状化した「溶融シリカ」があり、この「溶融シリカ」には溶融の際に複数の粒子が融着した粗大粒子や、粉碎時に生じたサブミクロン粒子の溶融物も含まれる。そのため、樹脂中に添加した時、配合装置のフィルターを目詰まりさせたり、狭ギャップの配線間に粗大粒子が存在して、配線をショートさせたりする可能性がある。

また、粒子同志の凝集により、樹脂中への分散不良が生じ、流動性を低下させてしまう等の問題があり、風力分級や湿式篩い等による粗粒や微粒の除去が行われているが、完全ではない。

一方、樹脂中での分散性を向上させる目的で、シランカップリング剤を使用してシリカ表面を改質する処理も行われている。しかし、製造時にシリカが溶融する温度に曝されることで、シランカップリング剤との反応部位であるシラノール基が脱水縮合により消失してしまうため、処理を施しても、処理シリカの分散性は十分に向上していない。

このような状況のもと、当社は高純度原料を使用し、化学的な合成法を用いることで、シリカ粒径を制御し、反応性官能基であるシラノール基を保有するシリカを開発するに至った。新開発の機能性球状シリカ「HPSシリーズ」の特長と応用例について紹介する。

2 「HPSシリーズ」の特長

機能性球状シリカ「HPSシリーズ」の「HPS-0500」、

「HPS-1000」および「HPS-3500」はそれぞれ平均粒径が0.5 μm 、1.0 μm および3.5 μm のシリカであり、次に述べる特長を持ち、溶融シリカと比較し、優れた品質を有している。

①粒子の真球度が高く、シャープな粒度分布を有している。

「HPSシリーズ」、 「溶融シリカ」の粒度分布を図1に、電子顕微鏡写真を写真1に示した。球状シリカの合成反応を目的粒径に応じ制御しているため、得られる粒子は、ほぼ真球状でほぼ同等な大きさとなっている。「HPS-0500」、「HPS-1000」の変動係数(σ/D)、 σ : 粒子径の標準偏差、 D : 平均粒径)は、15%以下であり、粒度精度が高い。一方、溶融シリカは、粉碎原料を用いているため粒度分布がブロードであり、粗粒、微粒の混入が認められる。

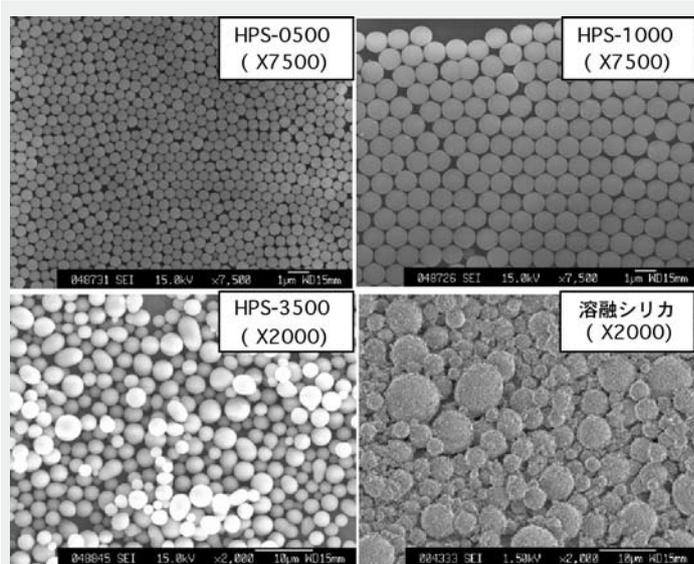


写真1 球状シリカの電子顕微鏡写真

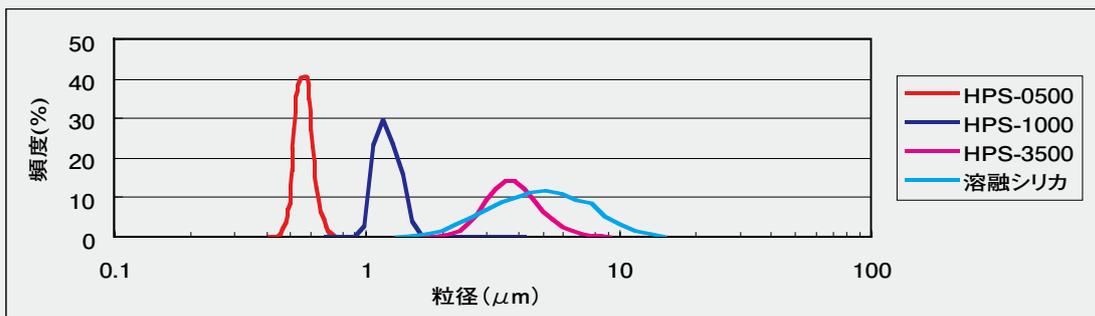


図1 球状シリカの粒度分布 (レーザー回折式粒度分布計)

②不純物をほとんど含有していない。

「HPSシリーズ」の主な物性を表1に示した。高純度原料を使用して製造しているため、腐食の原因となるイオン性不純物やソフトエラー(半導体素子の誤作動)の原因となるウラン・トリウムをほとんど含んでいない。

表1 球状シリカの主な物性

項目	単位	代表値
組成		
二酸化ケイ素	%	>99.0
水分	%	< 1.0
アルミニウム	ppm	< 5
鉄	ppm	< 5
ウラン	ppb	<0.1
トリウム	ppb	<0.1
水溶性不純物(120℃)		
ナトリウムイオン	ppm	< 0.5
塩化物イオン	ppm	< 0.5
抽出水物性(120℃/24時間)		
pH	—	5.5
電気伝導度	μS/cm	< 10

③化学反応性の高いシラノール基を有している。

図2に拡散反射法により測定した「HPS-3500」,「熔融シリカ」のシランカップリング処理前、後のFT-IRスペクトルを示す。シラノール基はその存在状態により3500から3700 cm^{-1} に吸収ピークを有するが、その中で3750 cm^{-1} 付近に見られる鋭いピークは孤立シラノール基に帰属される。このシラノールは反応性が高く、シランカップリング剤と脱水反応してシリカ表面に結合する。一方、熔融シリカは、シラノール基がほとんど

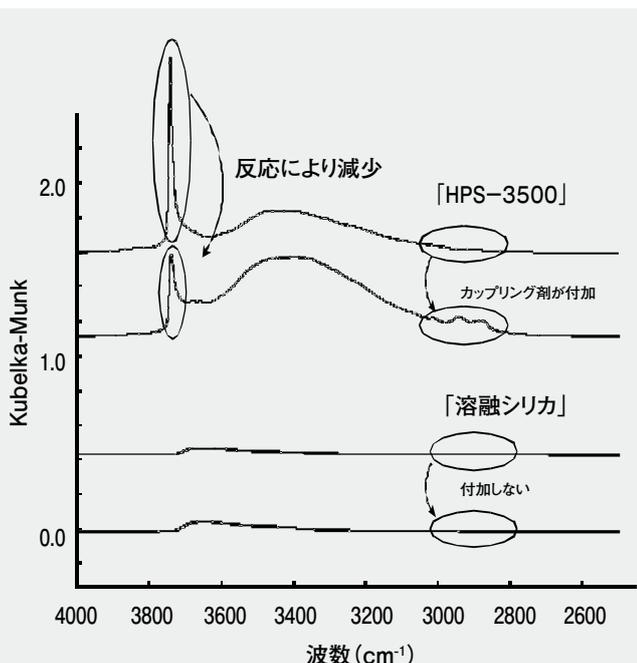


図2 シランカップリング処理前後のFT-IRスペクトル

くないため、シランカップリング剤との反応性が低く、カップリング剤に帰属される吸収が認められない。またこの孤立シラノールは水の配位で生じたものではないため、既存のシリカと同様、吸湿性は低い。

3 応用例

機能性球状シリカは、高密度半導体用接着剤、アンダーフィル剤、液晶用シール剤等の充填剤、耐熱樹脂フィルムのアンチブロッキング剤などへの応用が可能と考えられる。以下、樹脂用充填剤として添加した時の測定データを紹介する。

3.1 液状樹脂への応用

図3に「HPS-3500」及び熔融シリカを配合した液状樹脂を50 μm のギャップに滴下したときの流動速度を示す。「HPS-3500」は、熔融シリカ充填剤に比較して、移動速度が速い。真球状でシャープな粒度分布を有し、流動の阻害となる粗大粒子や、チキソ性の原因となる微細粒子を含んでいないことが要因と考えられる。自重で広がるアンダーフィル剤や、3Dパッケージ封止のような微細領域へ樹脂を注入する際の封止材の充填剤として有利である。

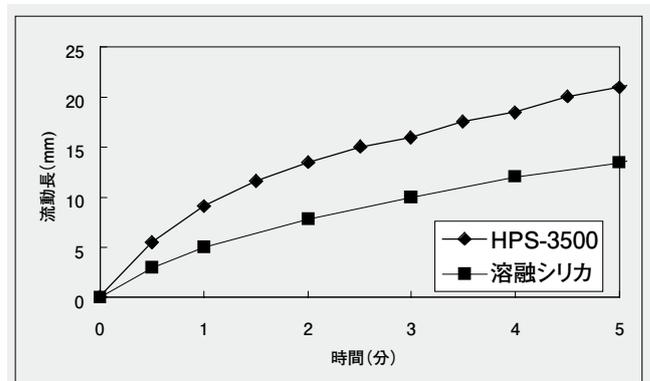


図3 50 μm ギャップでの流動速度¹⁾

<樹脂組成>

ビスフェノールA型エポキシ樹脂:100部

酸無水物硬化剤:80部, シリカ:270部

「HPSシリーズ」は粗粒および微粒を含んでいないことが特長であるが、粒径が揃いすぎているため、樹脂に配合した場合、粘度が高くなる傾向がある。これに対しては、Horsfieldの充填模型(六方最密充填中の隙間に球を詰め込んだもので1次, 2次, 3次球の相対個数は1/1/2となる)に基づく粒子径比を参考にして、「HPS-3500」、「HPS-1000」および「HPS-0500」を所定の割合で混合したところ、「HPS-3500」を単独で使用するより樹脂粘度の増大を抑制できることを確認している(表2)。

また、現状使用しているシリカに適正な粒径の「HPSシリー

ズ」を配合し、最密充填させることで高濃度に充填することも可能である。東亜合成では、「HPS-1000」、「HPS-0500」をそれぞれ2次球、3次球とした時の1次球に相当する平均粒径2 μ mのシリカ「HPS-2000(仮称)」も開発中である。

表2 球状シリカ混合時の樹脂粘度(25℃)

No.	配合割合 (wt%)			粘度 (Pa·s)
	HPS-3500	HPS-1000	HPS-0500	
①	—	—	—	5
②	100	—	—	137
③	93 (個数比 1)	7 (個数比 1)	—	123
④	92 (個数比 1)	7 (個数比 1)	1 (個数比 2)	114

<樹脂組成>

ビスフェノールF型エポキシ樹脂：40部 シリカ：60部

3.2 シランカップリング処理有無の物性への影響¹⁾

シランカップリング(SC)処理の有無が熱硬化型樹脂硬化物の物性に与える影響について知見を得るため、エポキシ樹脂にSC処理した「HPS-3500」および「溶融シリカ」を配合した硬化物を作製した。この硬化物をプレッシャー・クッカー(PC)処理(121℃×96時間)し、処理前後で曲げ強度を測定した結果を表3に示す。「HPS-3500」をシランカップリング処理することで、曲げ強度の低下が抑制されている。一方、「溶融シリカ」を充填した硬化物はSC処理したものでも曲げ強度が大きく低下していることが分かる。

表3 硬化物の曲げ強度

シリカ	SC 処理	曲げ強度 (MPa)	
		初期値	PC 処理後
「HPS-3500」	なし	159	61
	あり	160	152
「溶融シリカ」	なし	146	35
	あり	157	94

<樹脂組成>

ビスフェノールA型エポキシ樹脂：100部
酸無水物硬化剤：80部、アミン系硬化触媒：1部
シリカ：270部

3.3 接着特性・耐湿信頼試験例

シリコン系接着剤に「HPS-3500」を配合し、引張りせん断試験を行った後の剥離面の電子顕微鏡写真を写真2に示した。

「HPS-3500」充填品はPC処理前後で剥離面の形状に変化がなく、樹脂相内で破断が生じているので、シリカと樹脂の接着性が高いことが推定される。

また、「HPS-3500」と「溶融シリカ」を充填剤とした熱可塑

性樹脂で模擬回路を封止し、回路に電圧を加えたPTHB試験結果を図4に示した。「HPS-3500」配合品は「溶融シリカ」と比較し、絶縁抵抗の低下が少なく、耐湿信頼性の向上が確認された。

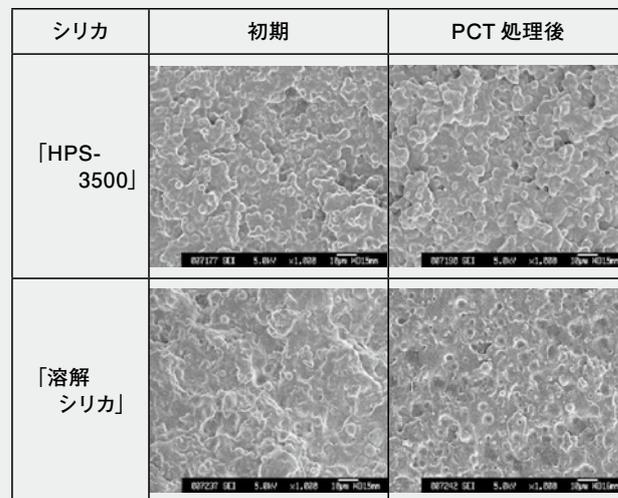


写真2 引張りせん断試験の破断面の形状(X1000)¹⁾

<樹脂組成>

1液付加型シリコン樹脂：100部 , シリカ：70部

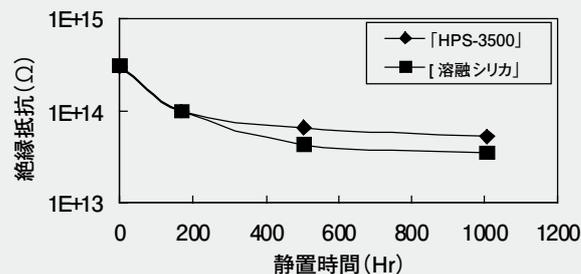


図4 PTHB試験時の絶縁抵抗

<試験条件>

AuメッキCu配線樹形電極FPC, 121℃/85%, 5V
絶縁抵抗測定条件：50V×1min (n=15)

4 おわりに

高純度球状シリカ「HPSシリーズ」の特長、応用例について紹介した。応用例には記載しなかったが、ターゲット材や耐熱性フィルムのアンチブロッキング材として良い評価を受けており、シリカの特長(高い単分散性)に起因した性能が発現しているものと期待している。

今後は、開発中である「HPS-2000(仮称)」の製品化を完了させるとともに、東亜合成が保有している粒子制御技術を更に発展させ、将来はナノシリカの開発も行なっていきたいと考えている。

5 引用文献

- 1) 春日文則, 電子材料, 8, 59 (2004).