

躍進するエポキシ樹脂の最新動向

— ますます高機能化する電気・電子用エポキシ樹脂の開発状況 —

2009年7月発行

定価104,500円（消費税込み）

住ベリサーチの調査研究レポート

住ベリサーチ株式会社
技術調査部
〒140-0002 品川区東品川2-5-8
天王洲パークサイドビル16F
TEL 03-5462-7036
FAX 03-5462-7040

目 次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 第 1 章 緒 言 | 1 |
| 第 2 章 エポキシ樹脂 | 2 |
| 2.1 エポキシ樹脂の特徴 | 2 |
| 2.2 エポキシ樹脂の構造 | 2 |
| 2.3 エポキシ樹脂配合材料の構成 | 3 |
| 2.4 エポキシ樹脂の硬化構造 | 5 |
| 第 3 章 エポキシ樹脂配合材料の構成物質に関する研究開発動向 | 7 |
| 3.1 エポキシ樹脂 | 7 |
| 3.1.1 エポキシ樹脂の化学反応性の特徴 | 7 |
| 3.1.2 エポキシ樹脂の種類 | 8 |
| 3.1.3 グリシジル型エポキシ樹脂 | 9 |
| 1 グリシジル型エポキシ樹脂の製造 | 9 |
| 2 グリシジル型エポキシ樹脂の種類 | 10 |
| 3.1.4 2 官能グリシジル型エポキシ樹脂 | 11 |
| 1 ビスフェノール型エポキシ樹脂 | 11 |
| 2 ビフェニル型エポキシ樹脂 | 16 |
| 3.1.5 多官能グリシジル型エポキシ樹脂 | 18 |
| 1 ノボラック型樹脂 | 18 |
| 2 多官能性グリシジルアミン樹脂 | 27 |
| 3 多官能性グリシジールエーテル樹脂 | 28 |
| 3.1.6 ハロゲン化グリシジル型エポキシ樹脂 | 28 |
| 1 ブロム化エポキシ樹脂 | 29 |
| 2 フッ素化エポキシ樹脂 | 29 |
| 3.1.7 液晶性エポキシ樹脂 | 30 |
| 1 液晶性エポキシ樹脂の相形態 | 30 |
| 2 液晶性エポキシ樹脂の特性 | 30 |
| 3 外場による液晶性エポキシ樹脂ネットワークの配列制御 | 33 |
| 3.1.8 バイオマスエポキシ樹脂 | 34 |
| 1 リグニン類からなるエポキシ樹脂 | 34 |
| 2 亜麻仁油からなるエポキシ樹脂 | 36 |
| 3 大豆油からなるエポキシ樹脂 | 36 |
| 4 グリセロールまたはソルビトールからなるエポキシ樹脂 | 38 |
| 3.1.9 光硬化性エポキシ樹脂 | 38 |
| 1 光硬化性エポキシ樹脂の特徴 | 39 |
| 2 光硬化性エポキシ樹脂の種類 | 39 |

| | | |
|--------|-----------------------|----|
| 3 | 光硬化性オキセタン樹脂の開発 | 40 |
| 4 | 光硬化性ハイパーブランチポリマーの開発 | 43 |
| 3.1.10 | 特殊／変性エポキシ樹脂 | 44 |
| 1 | ウレタン変性 | 44 |
| 2 | イミド変性 | 45 |
| 3 | シロキサン変性 | 45 |
| 4 | アクリル変性 | 46 |
| 5 | ナフタレン変性 | 46 |
| 6 | キサンテン変性 | 48 |
| 7 | ビニル変性 | 48 |
| 8 | ベンジル変性 | 49 |
| 9 | カテコール変性 | 50 |
| 10 | ゴム変性 | 50 |
| 11 | キレート変性 | 50 |
| 12 | インドール変性 | 51 |
| 13 | ラクトン変性 | 51 |
| 14 | シアネート変性 | 52 |
| 15 | シルセスキオキサン変性 | 55 |
| 16 | ハーフエポキシ | 56 |
| 17 | 高純度化エポキシ | 57 |
| 18 | 高分子量化エポキシ | 58 |
| 19 | 水性化エポキシ | 59 |
| 3.2 | 硬化剤 | 60 |
| 3.2.1 | 硬化剤の種類 | 60 |
| 3.2.2 | 重付加型硬化剤 | 61 |
| 1 | ポリアミン系硬化剤 | 61 |
| 2 | 酸無水物系硬化剤 | 66 |
| 3 | ポリフェノール系硬化剤 | 71 |
| 3.2.3 | 触媒型硬化剤 | 75 |
| 1 | アニオン重合型硬化剤 | 75 |
| 2 | カチオン重合型硬化剤 | 77 |
| 3.2.4 | 潜在型硬化剤 | 78 |
| 1 | 潜在型硬化剤の種類 | 78 |
| 2 | マイクロカプセル化および包接化潜在性硬化剤 | 80 |
| 3 | アミン系潜在型硬化剤 | 81 |
| 4 | 自己組織化潜在性硬化剤 | 82 |
| 5 | その他の潜在型硬化剤 | 83 |
| 3.2.5 | 硬化促進剤 | 85 |
| 1 | アミン化合物系硬化促進剤 | 85 |
| 2 | イミダゾール化合物系硬化促進剤 | 85 |
| 3 | リン化合物系硬化促進剤 | 87 |

| | | |
|-------|---------------------|-----|
| 3.3 | 改質成分 | 88 |
| 3.3.1 | 流動調整成分 | 88 |
| 1 | 希釈剤 | 88 |
| 2 | 増粘剤 | 89 |
| 3.3.2 | 可撓性付与剤(応力緩和剤) | 90 |
| 1 | アロイ変性 | 90 |
| 2 | ゴムブレンド変性 | 91 |
| 3.3.3 | フィラー(充填材) | 93 |
| 1 | 充填材の種類と特徴 | 93 |
| 2 | 充填剤の表面処理 | 95 |
| 3 | 充填材の改質効果 | 96 |
| 3.3.4 | カップリング剤 | 97 |
| 1 | カップリング剤の化学構造 | 98 |
| 2 | カップリング剤の反応機構 | 99 |
| 3 | カップリング剤の処理効果 | 100 |
| 3.3.5 | 難燃剤 | 102 |
| 1 | 難燃化の機構 | 102 |
| 2 | 難燃剤の種類 | 102 |
| 3 | 環境対応型の難燃剤 | 104 |
| 4 | ナノ粒子による難燃化 | 105 |
| 3.4 | エポキシ樹脂配合材料 | 106 |
| 3.4.1 | 固形配合材料の性状の改良 | 106 |
| 3.4.2 | 液状配合材料の性状の改良 | 108 |
| 3.4.3 | ナノコンポジット配合材料の開発 | 109 |
| 1 | クレイによる改質 | 110 |
| 2 | シリカによる改質 | 116 |
| 3 | その他無機物による改質 | 124 |
| 第4章 | エポキシ樹脂の硬化に関する研究開発動向 | 127 |
| 4.1 | エポキシ樹脂の硬化反応 | 127 |
| 4.1.1 | 重付加反応による硬化構造の形成 | 127 |
| 1 | ポリアミン系硬化剤 | 127 |
| 2 | ポリカルボン酸およびその無水物系硬化剤 | 128 |
| 4.1.2 | イオン重合反応による硬化構造の形成 | 129 |
| 1 | アニオン重合反応 | 129 |
| 2 | カチオン重合反応 | 129 |
| 4.1.3 | 最適硬化剤の選択 | 130 |
| 4.1.4 | 硬化剤の最適添加量 | 130 |
| 4.1.5 | 各種の硬化方法 | 131 |
| 1 | 加熱硬化 | 131 |
| 2 | 磁場硬化 | 132 |
| 3 | マイクロ波硬化 | 133 |

| | | |
|-------|-------------------------|-----|
| 4.2 | エポキシ樹脂の硬化物特性 | 134 |
| 4.2.1 | エポキシ樹脂の硬化モニタリングの研究 | 134 |
| 4.2.2 | 硬化条件と硬化物特性 | 135 |
| 1 | 硬化反応と機械的性質 | 135 |
| 2 | 硬化物組成と機械的性質 | 136 |
| 4.2.3 | 硬化構造と硬化物特性 | 137 |
| 1 | 橋かけ密度と機械的特性 | 137 |
| 2 | 機械的特性の温度依存性 | 137 |
| 3 | 硬化性の改良 | 139 |
| 4.3 | エポキシ樹脂硬化物の内部応力 | 144 |
| 4.3.1 | 硬化工程に於ける体積収縮の発生 | 144 |
| 4.3.2 | 体積収縮に伴う内部応力の発生 | 145 |
| 4.3.3 | 内部応力の緩和方法 | 146 |
| 1 | 低収縮樹脂の採用 | 146 |
| 2 | 応力緩和剤の添加 | 150 |
| 3 | 成形方法の改良 | 152 |
| 第5章 | エポキシ樹脂の特性改良に関する研究開発動向 | 154 |
| 5.1 | 熱的特性の改良 | 154 |
| 5.1.1 | 高耐熱化 | 154 |
| 1 | エポキシ樹脂の分子構造と耐熱性の関係 | 154 |
| 2 | 耐熱性骨格を有するエポキシ樹脂 | 156 |
| 3 | 有機・無機ハイブリッド型エポキシ樹脂 | 161 |
| 4 | アイオノマーで硬化したエポキシ樹脂 | 162 |
| 5 | 半導体封止材用高耐熱性エポキシ樹脂配合材料 | 164 |
| 6 | 回路基板用高耐熱性エポキシ樹脂配合材料 | 165 |
| 5.1.2 | 低熱膨張化 | 167 |
| 1 | 低熱膨張化の必要性とその対策 | 167 |
| 2 | 半導体封止材料に於ける低熱膨張化 | 168 |
| 3 | 回路基板材料に於ける低熱膨張化 | 169 |
| 4 | 注型樹脂材料に於ける低熱膨張化 | 171 |
| 5.1.3 | 高熱伝導化(高放熱化) | 172 |
| 1 | 高熱伝導化(高放熱化)の必要性和対策の概況 | 172 |
| 2 | フィラー高充填による高熱伝導化(高放熱化) | 173 |
| 3 | エポキシ樹脂の改良による高熱伝導化(高放熱化) | 176 |
| 4 | 半導体封止材料の高熱伝導化(高放熱化) | 180 |
| 5 | 回路基板材料の高熱伝導化(高放熱化) | 183 |
| 6 | その他材料の高熱伝導化(高放熱化) | 186 |
| 5.2 | 力学的特性の改良 | 187 |

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| 5.2.1 | 高強靱化 | 187 |
| 1 | 強靱なエポキシ樹脂の開発 | 187 |
| 2 | エラストマー変性による強靱化 | 190 |
| 3 | ポリマー変性による強靱化 | 195 |
| 5.2.2 | 低応力化 | 198 |
| 1 | 内部応力の発生原因 | 198 |
| 2 | 無機フィラーによる内部応力の低減 | 199 |
| 3 | エラストマーによる内部応力の低減 | 202 |
| 4 | シリコンによる内部応力の低減 | 203 |
| 5 | その他の材料による内部応力の低減 | 204 |
| 5.2.3 | 低反り化 | 204 |
| 1 | 半導体パッケージ構造の進化 | 204 |
| 2 | 片面モールドパッケージの反り発生機構 | 205 |
| 3 | 半導体封止材料の反り低減の方法 | 205 |
| 4 | 回路基板材料の反り低減の方法 | 209 |
| 5 | ACF 材料の反り低減の方法 | 211 |
| 5.3 | 電気的特性の改良 | 212 |
| 5.3.1 | 耐湿性の改良 | 212 |
| 1 | 耐湿化による高信頼性の確保 | 212 |
| 2 | 半導体封止材料のパッケージクラックの改良 | 214 |
| 3 | ダイボンディングペーストによるパッケージクラック | 217 |
| 5.3.2 | 誘電特性の改良 | 218 |
| 1 | 低誘電材料の必要性と開発方法 | 218 |
| 2 | 低誘電エポキシ樹脂の開発動向 | 220 |
| 3 | 低誘電硬化剤の開発動向 | 226 |
| 4 | 高誘電材料の開発動向 | 229 |
| 5.3.3 | 電気絶縁性の改良 | 230 |
| 1 | 電気トリーの改良 | 230 |
| 2 | 金属フリー化 | 231 |
| 5.4 | 光学的特性の改良 | 233 |
| 5.4.1 | 高透明化 | 233 |
| 1 | 発光ダイオード(LED)の進歩 | 233 |
| 2 | 高透明化の方法 | 234 |
| 5.4.2 | 耐紫外線化 | 236 |
| 1 | 樹脂の改良 | 236 |
| 2 | 添加剤の改良 | 239 |
| 3 | 改良した組成物 | 241 |
| 5.4.3 | 屈折率の改良 | 242 |
| 1 | 高屈折率化 | 242 |
| 2 | 低屈折率化 | 243 |

| | | |
|-------|-----------------------|-----|
| 5.5 | 接着性の改良 | 245 |
| 5.5.1 | エポキシ樹脂の接着性 | 245 |
| 1 | エポキシ樹脂の特徴 | 245 |
| 2 | エポキシ樹脂の接着力の発現 | 245 |
| 5.5.2 | エポキシ樹脂の接着性に及ぼす要因 | 247 |
| 1 | エポキシ樹脂の接着界面状況 | 247 |
| 2 | エポキシ樹脂の弾性率 | 248 |
| 3 | エポキシ樹脂の内部応力 | 249 |
| 5.5.3 | エポキシ樹脂の接着性の改良 | 250 |
| 1 | 樹脂構造の改良による接着力の向上 | 250 |
| 2 | 複合化による接着力の向上 | 252 |
| 3 | 添加物による接着力の向上 | 253 |
| 4 | 表面処理による接着力の向上 | 255 |
| 5.6 | 難燃性の改良 | 256 |
| 5.6.1 | 難燃剤の必要性 | 256 |
| 1 | 難燃化のメカニズム | 256 |
| 2 | 環境対応難燃剤の必要性 | 256 |
| 5.6.2 | 環境対応難燃剤の開発 | 257 |
| 1 | ハロゲンフリー難燃剤 | 257 |
| 2 | 自己消火性難燃剤 | 263 |
| 5.6.3 | 難燃性の改良に対する各社の対応 | 269 |
| 1 | 半導体封止材料用難燃剤 | 269 |
| 2 | プリント配線板用難燃剤 | 273 |
| 3 | フレキシブルプリント配線板用難燃剤 | 275 |
| 第6章 | エポキシ樹脂の応用製品に関する研究開発動向 | 277 |
| 6.1 | 半導体関連材料 | 280 |
| 6.1.1 | 固形封止材料 | 281 |
| 1 | 半導体封止材料の組成 | 281 |
| 2 | 半導体封止材料の特性別開発状況 | 291 |
| 3 | 半導体封止材料の用途別開発状況 | 301 |
| 6.1.2 | 液状封止材料 | 312 |
| 1 | 液状封止材料の応用分野と材料組成 | 312 |
| 2 | 液状封止材料の開発課題 | 314 |
| 3 | 液状封止材料の用途別開発状況 | 317 |
| 6.1.3 | アンダーフィル用液状樹脂 | 321 |
| 1 | アンダーフィルの技術課題 | 321 |
| 2 | アンダーフィル材料の改良 | 323 |
| 3 | 対応部材別アンダーフィルの開発状況 | 325 |
| 4 | タイプ別アンダーフィルの開発状況 | 327 |
| 5 | 液状封止材の各社代表グレード | 330 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 6.1.4 | 光半導体封止材料 | 332 |
| 1 | LEDの構造と特徴 | 332 |
| 2 | LED用封止材料の改良研究 | 333 |
| 3 | LED用封止材料メーカーの動向 | 336 |
| 6.1.5 | 封止シート(封止フィルム) | 337 |
| 1 | 封止フィルムの開発 | 337 |
| 2 | 封止シートの組成、構成、特性 | 337 |
| 3 | 封止シートシステムとその適用例 | 338 |
| 6.2 | 電子回路基板関連材料 | 340 |
| 6.2.1 | 電子回路基板の進歩とその課題 | 340 |
| 6.2.2 | 電子回路基板材料の組成 | 343 |
| 6.2.3 | 電子回路基板の種類とその材料 | 346 |
| 1 | 低熱膨張基板 | 346 |
| 2 | 高耐熱基板 | 349 |
| 3 | 高熱伝導基板(高放熱基板) | 352 |
| 4 | LED用白色基板 | 357 |
| 5 | 高速通信用基板(低誘電率基板、低誘電正接基板) | 358 |
| 6 | ICカード用基板 | 362 |
| 7 | 環境対応基板 | 363 |
| 6.2.4 | ビルドアップ多層電子基板 | 367 |
| 1 | ビルドアップ多層電子基板の特徴 | 367 |
| 2 | コアベース付きビルドアップ基板の作成方法(メッキで層間接続) | 368 |
| 3 | コアベース無しビルドアップ基板の作成方法(導電ペーストで層間接続) | 371 |
| 4 | ビルドアップ多層電子基板材料の開発 | 382 |
| 6.2.5 | 部品内蔵基板 | 393 |
| 1 | 部品内蔵基板の特徴とその課題 | 394 |
| 2 | 部品内蔵基板用材料の開発状況 | 395 |
| 3 | 部品内蔵基板メーカーの開発動向 | 396 |
| 6.2.6 | インターポザー用基板 | 400 |
| 1 | インターポザー用基板の特徴とその課題 | 400 |
| 2 | インターポザー用基板材料の開発 | 403 |
| 3 | インターポザー用基板製品の開発 | 408 |
| 6.3 | 実装用材料 | 411 |
| 6.3.1 | 再配線用チップコーティング材料 | 411 |
| 1 | サブトラクティブWLCSP用再配線用樹脂 | 411 |
| 2 | インタービア・フォトダイエレクトリック用再配線用樹脂 | 413 |
| 6.3.2 | ダイボンディング材料 | 413 |
| 1 | ダイボンディングペースト(ダイアタッチペースト) | 414 |
| 2 | ダイボンディングテープ(ダイボンディングフィルム) | 418 |
| 3 | 印刷ダイボンディングペースト | 422 |
| 4 | ダイシング・ダイボンディング一体型フィルム | 426 |

| | | |
|-------|----------------------------|-----|
| 6.3.3 | 導電材料 | 430 |
| 1 | 異方導電フィルム | 430 |
| 2 | 導電ペースト(半田代替導電接着剤) | 436 |
| 6.3.4 | 電気製品組立用接着剤 | 444 |
| 1 | エポキシ樹脂接着剤の種類 | 444 |
| 2 | エポキシ樹脂接着剤の電気・電子分野への応用 | 447 |
| 6.3.5 | その他実装用材料 | 453 |
| 1 | 半導体バンプ接合材料 | 453 |
| 2 | 電子基板用スルーホール穴埋剤 | 455 |
| 6.4 | 重電関連樹脂材料 | 458 |
| 6.4.1 | 重電用エポキシ樹脂モールド材料 | 458 |
| 1 | 重電用エポキシ樹脂モールド材料の組成と成形方法 | 458 |
| 2 | 重電用エポキシ樹脂モールド製品の特性改良 | 459 |
| 6.4.2 | 高電圧変圧器用材料 | 460 |
| 1 | 高電圧変圧器用材料の必要特性 | 460 |
| 2 | 高電圧変圧器用材料の開発 | 461 |
| 6.4.3 | 高電圧開閉器用材料 | 462 |
| 1 | ナノコンポジット絶縁材料の必要性とその開発 | 462 |
| 2 | ナノコンポジット絶縁材料の特性改良 | 464 |
| 6.4.4 | 電車モーター用材料 | 465 |
| 1 | 電車モーター用高耐熱性含浸樹脂 | 465 |
| 2 | 電車モーター用の環境対応高耐熱性絶縁材料 | 466 |
| 6.4.5 | リニアモーター用材料 | 468 |
| 1 | 超電導マグネット用含浸樹脂 | 468 |
| 2 | 地上推進コイル用モールドレジン | 470 |
| 6.4.6 | 自動車搭載用材料 | 470 |
| 1 | 自動車用イグニッションコイル | 470 |
| 2 | 自動車用半導体材料 | 473 |
| 3 | 自動車用基板材料 | 475 |
| 6.5 | 弱電関連材料 | 480 |
| 6.5.1 | 電気絶縁用材料 | 480 |
| 1 | 電気絶縁用材料の組成とその使い方 | 480 |
| 2 | 電気絶縁用材料の用途 | 483 |
| 6.5.2 | 光導波路用材料 | 488 |
| 1 | 光導波路の必要性 | 488 |
| 2 | 光導波路の作成とその応用 | 489 |
| 3 | 光導波路用材料の改良 | 492 |
| 第7章 | エポキシ樹脂の資源および環境問題に関する研究開発動向 | 498 |
| 7.1 | エポキシ樹脂硬化物のリサイクル | 498 |

| | | |
|---------------------------------|--------------------|-----|
| 7.1.1 | エポキシ樹脂硬化物の解体&リサイクル | 498 |
| 1 | 溶融剥離 | 498 |
| 2 | 発泡剥離 | 499 |
| 3 | 通電剥離 | 500 |
| 4 | 溶解剥離 | 500 |
| 7.1.2 | エポキシ樹脂硬化物の分解ーリサイクル | 501 |
| 1 | 易分解性エポキシ樹脂の合成 | 501 |
| 2 | 樹脂硬化物の分解方法 | 504 |
| 7.2 | エポキシ樹脂の環境と健康への対応 | 507 |
| 7.2.1 | エポキシ樹脂に関する法規制 | 507 |
| 7.2.2 | エポキシ樹脂に関する健康問題 | 508 |
| 7.2.3 | エポキシ樹脂原料の無毒化 | 510 |
| 第8章 エポキシ樹脂関連材料および製品の市場動向 | | 511 |
| 8.1 | エポキシ樹脂関連材料の市場動向 | 511 |
| 8.1.1 | エポキシ樹脂 | 511 |
| 1 | エポキシ樹脂の需要動向 | 511 |
| 2 | エポキシ樹脂メーカーの開発動向 | 512 |
| 8.1.2 | 硬化剤 | 523 |
| 1 | 硬化剤の需要動向 | 523 |
| 2 | 硬化剤メーカーの開発動向 | 524 |
| 8.1.3 | 難燃剤 | 526 |
| 1 | 難燃剤の需要動向 | 526 |
| 2 | 難燃剤メーカーの開発動向 | 527 |
| 8.2 | エポキシ樹脂関連製品の市場動向 | 528 |
| 8.2.1 | 半導体封止材料製品 | 528 |
| 1 | 半導体市場の動向 | 528 |
| 2 | 半導体封止材料メーカーの動向 | 529 |
| 3 | 半導体封止製品の進化 | 530 |
| 8.2.2 | 電子回路基板材料製品 | 530 |
| 1 | 電子回路基板の動向 | 530 |
| 2 | 電子回路基板メーカーの動向 | 532 |
| 3 | プリント基板材料の生産動向 | 533 |
| 4 | 電子回路基板の将来予測 | 534 |
| 第9章 結言(まとめ) | | 535 |
| 9.1 | エポキシ樹脂メーカーの開発動向 | 535 |
| 9.2 | 新しいエポキシ樹脂の開発動向 | 535 |
| 9.2.1 | 注目すべき新しいエポキシ樹脂 | 535 |

| | | |
|-------|------------------|-----|
| 9.2.2 | メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂 | 537 |
| 9.2.3 | 高機能特殊変性エポキシ樹脂 | 538 |
| | 略語表 | 541 |
| | 参考文献 | 547 |