

パルス<sup>1</sup>H-NMR解析によるエポキシ樹脂組成物の硬化反応の解析と接着特性市川 功<sup>\*,\*\*†</sup>・鈴木英明<sup>\*</sup>・杉崎俊夫<sup>\*</sup>・浅井茂雄<sup>\*\*</sup><sup>\*</sup>リンテック(株)研究所 埼玉県蕨市錦町5-14-42 (〒335-0005)<sup>\*\*</sup>東京工業大学理工学研究科物質科学専攻 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-43 (〒152-8550)<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: i-ichikawa@post.lintec.co.jp

(2014年10月30日受付, 2015年3月19日受理)

## 要 旨

エポキシ熱硬化性樹脂材料は接着剤のマトリックスとして多くの工業製品に適用され、軽量化を必要とされる有機無機複合機器の技術的進歩を牽引している。これには使用用途に合わせた要求特性を満足するための精密設計が重要となる。さらに新たな分析手法の応用がこれに寄与し、困難とされていた機能性の評価やその安定性の検証などが現在では高精度で実施されている。

本研究では、半導体用粘接着フィルム中のエポキシ樹脂の反応性について<sup>1</sup>HパルスNMRにより評価したところ、従来の評価法では差異の確認できなかった反応性および分子運動性が検出され、組成物であるアクリル共重合体の分子量によりこれが異なることがわかった。接着特性を比較したところ、硬化前の熱処理が接着性に大きく影響するものの、反応性の低い粘接着フィルムではこの影響がないことがわかった。さらにこれがアクリル成分の分子量に依存した分子運動性に起因するものと示唆される結果を得た。

キーワード：エポキシ熱硬化樹脂組成物、ダイボンディングフィルム、反応性、プロトンパルスNMR、接着特性

## 1. 緒 言

エポキシ樹脂熱硬化材料は接着材料のマトリックスとして多くの工業製品に適用され、とくにモバイル機器に代表される軽量化を必要とされる有機無機複合機器の技術的進歩を牽引している<sup>1,2)</sup>。またエポキシ樹脂を利用した接着剤は、さまざまな部品同士を接着接合することが求められ、それに合わせてさまざまな工程により接着状態を発現する。この状態を保つことが最終的な製品自体の信頼性を左右する重要な因子となり、エポキシ系接着剤においてはそれぞれの被着体を安定して接合することはもちろん、それぞれの工程に合致した特性を有する設計が求められる。

その中の一つとして、エポキシ樹脂硬化材料の硬化反応性が挙げられる。本材料系は熱、光などのさまざまなトリガーを利用して、接着硬化を成し得ている。この制御が材料設計時に重要な要素となる。本稿ではこのエポキシ樹脂硬化材料を配合物として利用した半導体用粘接着組成物を評価試料とし、従来のバルクの熱分析や機械特性では解析精度が制限されてしまう領域での硬化挙動について、プロトン (<sup>1</sup>H) 核を観測対象としたパルスNMR法 (Nuclear Magnetic Resonance analysis) を用いて測定を試みたものを紹介する。

2. <sup>1</sup>H パルス NMR 法の原理

原理と特徴：磁場中で歳差運動しているプロトンの電磁波パルスに対する応答信号を検出する。電磁波パルスを照射することで、核スピンの回転運動の位相が揃い、横磁化が発生するが、照射を止めることにより再度位相がランダムな状態に戻り磁化が消失する。この磁化の緩和挙動を自由誘導減衰 (Free Induction Decay : FID) と呼び、このときの緩和時間を横緩和

時間 ( $T_2$ ) と呼ぶ。系中のプロトン成分によって運動性に差があるとき  $T_2$  が異なり、それらを分離してそれぞれの緩和時間と量比 (分率) を定量的に求めることができる。運動性の低いプロトンほど  $T_2$  が短く、高いプロトン成分ほど位相の揃った状態を保つためこれが長くなる。

測定法：緩和時間の長短により適切な測定方法が異なり、電磁波パルスの照射条件が種々検討されている。基本的には静磁場を法線とした面内に磁化が発生する (磁化を  $90^\circ$  傾ける) ように時間幅が設定されたパルス電磁波 ( $90^\circ$  パルス) を磁場に対して垂直方向から印加し、その磁化のFIDシグナルを測定する。ここでは次の二つの方法を採用する。一つ目は、測定装置の観測不能時間を見かけ上除くため、 $90^\circ$  パルス印加後に位相を  $90^\circ$  変えて第2の  $90^\circ$  パルスを印加し、エコー現象を誘起させる solid echo法を用いる。もう一つは、 $90^\circ$  パルス印加で発生した回転磁場に、位相を  $90^\circ$  変えて  $180^\circ$  パルスを一定間隔で印加し、これにより生じるそれぞれのエコー強度の減衰挙動を測定する CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法を用いる。緩和時間の短いプロトン成分は前者を、緩和時間の長い成分には装置内の位相の不完全さを交互に相殺することのできる後者を適用し、測定する<sup>3,4)</sup>。

解析法：短い緩和時間をもつリジッドな構造中のプロトンの場合、磁化の緩和はガウス型関数 [ $M(t) = M_0 \exp[-(1/2)(t/T_2)^2]$ ] (式 (1)) であらわされる。長い緩和時間をもつフレキシブルな構造中のプロトンの場合は、ローレンツ型関数 [ $M(t) = M_0 \exp(-t/T_2)$ ] (式 (2)) であらわされる。測定により得られたFID信号を式 (1) と (2) の線形和で帰帰し、その比率から各成分の分率が求まる<sup>5,6)</sup>。ここで  $M(t)$  は磁化信号、 $M_0$  は  $t=0$  の磁化強度をあらわす。