

# IXE新技術 ~新しい無機陰イオン交換体~

機能材料研究所 機能材料グループ 大野 康晴

## 1 はじめに

無機イオン交換体「IXE(イグゼ)」は、優れたイオン交換特性と耐熱性を兼ね備えた材料である。その特長を活かして主にIC封止材などの電子材料にイオンキャッチャー剤として使用され、耐湿信頼性向上に寄与している。なかでも、電子材料用封止材中のCl<sup>-</sup>などの陰イオンを捕捉する無機陰イオン交換体に対する需要がかなりの割合を占めている。

近年の電子材料は、特定の重金属の使用を制限するなどの環境対応化が進められている。また、過酷な条件での耐久性の要求、小型化による配線ピッチの微細化などが進められており、イオンキャッチャー剤に対する要求性能も年々厳しくなっている。

しかし、無機陰イオン交換体は世の中に知られている材料が少なく、特に高いイオン交換性を有する材料は殆ど知られていない。

そこで、我々は近年の電子材料用添加剤の要求事項を満足できる新しい無機陰イオン交換体の開発を目指し、検討を実施した。

ここでは、合成に成功した新規無機陰イオン交換体の特性について紹介する。

## 2 無機陰イオン交換体

### 2.1 代表的な無機陰イオン交換体

無機イオン交換体の多くは含水金属酸化物やその複合酸化物である。表面電荷が負に帯電している場合は陽イオン交換性を示し、ゼオライト、リン酸ジルコニウム、粘土鉱物などが知られている。逆に正に帯電している場合は陰イオン交換性を示し、含水酸化ピスマス、ハイトタルサイなどが知られている<sup>1)~3)</sup>。

陰イオン交換性を有するIXEのイオン交換性能を表1に示した。また、一般的に知られている無機陰イオン交換体の性能も併せて示した。

イオン交換容量とはイオン交換体の単位重量あたりのイオン交換量を表し、通常イオン交換体1g当たりのミリ当量(meq/g)で表す。

一般的な陰イオン交換樹脂のイオン交換容量は1meq/gであり、無機陰イオン交換体においても、1meq/gがイオン交換体としての実用的なイオン交換性能の目安となる。Bi系無機陰イオン交換体IXE-530及びMg-Al系無機陰イオン交換体IXE-700Fのイオン交換容量は非常に高く、3meq/g以上を示している。一方、一般に知られている活性アルミナや含水酸化チタンなどのイオン交換容量は1meq/g以下しか示していない。

表1 代表的な無機陰イオン交換体のイオン交換性能

無機陰イオン交換体	イオン交換容量(meq/g)	中性イオン交換容量(meq/g)
IXE-530(Bi系)	3.7	1.8
IXE-700F(Mg-Al系)	4.5	1.5
IXE-800(Zr系)	1.0	0.2
活性アルミナ	0.6	<0.1
カマト用アルミナ(AlO(OH))	0.5	<0.1
含水酸化チタン	0.5	<0.1
水酸化セリウムCe(OH) <sub>4</sub>	0.6	<0.1

### 2.2 新規無機陰イオン交換体

我々は高いイオン交換性を有し、電子材料用添加剤としても使用可能な物性を有する全く新しい無機陰イオン交換体を創出することを目的とし開発を実施した。従来イオン交換体として知られていない金属成分の組み合わせや特殊な合成処方の検討を実施した結果、複数の高い陰イオン交換性を有する新規無機陰イオン交換体の開発に成功した。これら新規無機陰イオン交換体の中から、イットリウム系化合物およびアルミニウム系化合物に関し、その特性を紹介する。

## 3 実験

### 3.1 イオン交換容量の測定

100mlポリ容器に無機イオン交換体0.5gと0.1N-HClを50ml入れ、密栓して40℃で20時間振とうした。振とう後、0.1μmのメンブレンフィルターで濾過し、濾液中のCl<sup>-</sup>イオン濃度を測定し、イオン交換容量を求めた。イオン交換容量はサンプル1gが吸着したCl<sup>-</sup>イオンの量(meq/g)で表した。

また、0.1N-NaClでも同様の試験を行い、中性でのイオン交換容量を求めた。

### 3.2 陰イオン交換体の吸湿率の測定

無機イオン交換体2.0gを35℃、湿度90%で保持し、24時間後の重量増加量から吸湿率を測定した。

### 3.3 陰イオン交換体の水分量の測定

無機イオン交換体10.0gを150℃で2時間加熱し、デシケーター中で30分放冷後、重量を測定することにより水分量を測定した。

### 3.4 陰イオン交換体の熱水抽出試験

100mlポリ容器に無機イオン交換体0.5gとイオン交換水50mlを入れ、95℃で24時間保持後の上澄みの電気電導度( EC )を測定した。

### 3.5 陰イオンに対する分配係数の測定

100mlポリ容器に無機イオン交換体5.0gとCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の各陰イオンを0.01N含有する試験液50mlを入れ、密栓して25℃で24時間振とうした。振とう後、0.1μmのメンブレンフィルターで濾過し、濾液中の各陰イオン濃度を測定することで、各陰イオンに対する分配係数K<sub>d</sub>を求めた。K<sub>d</sub>( ml/g )は  $(C_0 - C) \times V / (C \times m)$  で表し、C<sub>0</sub>は初期イオン濃度、Cは試験液イオン濃度、Vは試験液体積( ml )、mはイオン交換体重量( g )である。

### 3.6 陰イオン交換体を添加したエポキシ樹脂のプレッシャークッカーテスト( PCT )による抽出試験

ビスフェノールエポキシ樹脂35部、アミン系硬化剤15部、シリカ50部、および無機陰イオン交換体2部を3本ロールで混合後、150℃で5時間硬化させた。

硬化させたエポキシ樹脂組成物を粉碎し、150μmで篩分した。篩い下の樹脂5.0gとイオン交換水50mlをテフロン製容器に入れ密栓し、125℃で20時間加熱するPCTを実施した。放冷後、0.1μmのメンブレンフィルターで濾過し、濾液中のCl<sup>-</sup>イオン濃度を測定した。

## 4 結果と考察

### 4.1 各種無機陰イオン交換体のイオン交換容量

各種無機陰イオン交換体のイオン交換容量を表2示す。新規イットリウム系化合物は、イオン交換容量、中性イオン交換容量共にBi系無機イオン交換体IXE-530と同等の性能を示した。

新規アルミニウム系化合物は、活性アルミナなどの既存のアルミニウム系化合物に比べて非常にイオン交換性が高く、2~3倍のイオン交換容量を示した。

### 4.2 各種無機陰イオン交換体の基本物性

表2に新規無機陰イオン交換体の基本物性を比較のため既存のIXEと併せて示した。無機陰イオン交換体は主にIC封止樹脂中に添加剤として練りこみ加工により使用されるため、粒径、吸湿性、耐熱性など制約される点が多い。

表2 新規無機陰イオン交換体の基本物性

	IXE-530 (Bi系)	IXE-700F (Mg, Al系)	新規イットリウム 系化合物	新規アルミニウム 系化合物
イオン交換容量 (meq/g)	3.7	4.5	3.6	1.8
中性イオン交換 容量 (meq/g)	1.8	1.5	1.8	1.0
メジアン径 (μm)	1.5	1.5	5.0	4.5
吸湿率 (wt%)	<0.5	24	7.0	10
水分 (wt%)	2.0以下	2.0以下	2.0以下	2.0以下
熱水抽出 EC	10 μS/cm	50 μS/cm	10 μS/cm	40 μS/cm
耐熱性 (°C)	400	600	500	500

粒径は配線に影響を与えないため微粒子である必要があり、メジアン径で5μm以下が好ましい。また、封止樹脂は高温にさらされることがあるため、水分量は2%以下、吸湿性は10%以下であり、300℃で加熱しても変質しない耐熱性が要求される。

また、無機イオン交換体中に含まれるイオン性不純物も電子材料の信頼性を低下させる可能性があるため、粉末の熱水抽出水のECは50μS/cm以下が望ましい。

新規イットリウム系化合物および新規アルミニウム系化合物はいずれも封止樹脂への添加が可能な物性を有している。

図1に新規アルミニウム系化合物の電子顕微鏡写真を示す。メジアン径4.5μmの微粒子である。

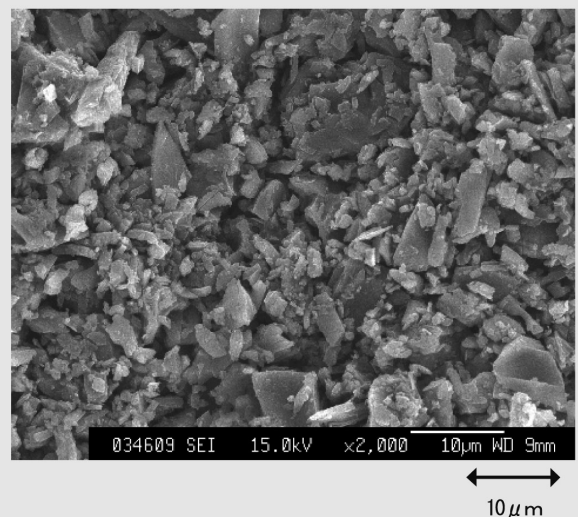


図1 新規アルミニウム系化合物の電子顕微鏡写真

表3 各種陰イオンに対する分配係数 (Kd)

陰イオン交換体	試験溶液	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
IXE-530 Bi系	0.01N-酸溶液	6.7×10 <sup>3</sup>	>10 <sup>4</sup>	3.1×10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-混合液	3.8×10 <sup>3</sup>	>10 <sup>4</sup>	1.2×10	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-塩溶液	1.9×10 <sup>3</sup>	>10 <sup>4</sup>	1.9	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
IXE-700F Mg, Al系	0.01N-酸溶液	1.7×10 <sup>3</sup>	4.1×10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-混合液	5.3×10 <sup>2</sup>	2.5×10 <sup>2</sup>	5.3×10 <sup>3</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-塩溶液	3.6×10 <sup>2</sup>	1.3×10 <sup>2</sup>	3.9×10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
新規イットリウム系化合物	0.01N-酸溶液	7.6×10 <sup>3</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	6.6×10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-混合液	2.8×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>2</sup>	9.1	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-塩溶液	1.1×10 <sup>2</sup>	7.0×10	<1.0	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
新規アルミニウム系化合物	0.01N-酸溶液	3.3×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>2</sup>	3.2×10	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-混合液	8.5×10	4.3×10	3.6	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
	0.01N-塩溶液	4.4×10	1.8×10	<1.0	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>

◆試験溶液

0.01N-酸溶液: 0.01N-HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
 0.01N-混合液: 0.01N-酸溶液と0.01N-塩溶液を1:1に混合  
 0.01N-塩溶液: 0.01N-NaCl, NaBr, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

4.3 各種陰イオンに対する選択性

表3に新規陰イオン交換体の各種陰イオンに対する分配係数Kdを示した。分配係数は値が大きいほどそのイオンに対する選択性が高いことを示す。電子材料の信頼性を向上させるには、確実に遊離イオンをキャッチすることが重要であり、そのためイオン選択性が高いことが好ましいと考えられている。

新規イットリウム系化合物はイオン選択性が高い結果が得られた。酸溶液および混合液では既存のIXEに近いレベルの選択性を示した。一般的な封止樹脂は弱酸性を示すので、信頼性向上に有効と考える。

また、アルミニウム系化合物についても硫酸イオンやリン酸イオンに対する分配係数が高い結果が得られた。

4.4 新規陰イオン交換体添加エポキシ樹脂の抽出試験

封止材に使用されているエポキシ樹脂は微量のCl<sup>-</sup>を含有し、徐々にCl<sup>-</sup>イオンとして遊離してくるため、これがアルミ配線腐食の主な原因となる。そのため封止材中の遊離Cl<sup>-</sup>イオンを効率よく捕捉することが重要である。

図2に新規無機陰イオン交換を添加した封止材用樹脂のPCT後のCl<sup>-</sup>イオン濃度の分析結果を示す。

新規イットリウム系化合物および新規アルミニウム系化合物無機陰イオン交換体の添加により、エポキシ樹脂中からのCl<sup>-</sup>イオンの溶出が抑えられており、IC封止材に使用した場合、電子材料の信頼性の向上が期待できる。

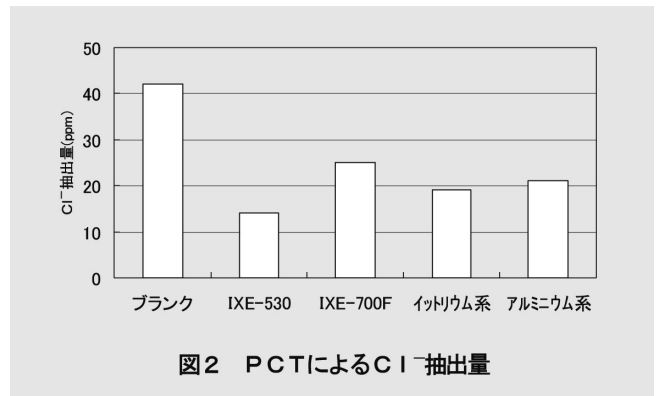


図2 PCTによるCl<sup>-</sup>抽出量

5 おわりに

ここで紹介した新規無機陰イオン交換体は近々製品化を予定している材料である。新規無機陰イオン交換体は、これまで一般に知られておらず、イオン交換性や物性の面で不明な点もまだ多く残されている。従来にはなかった特徴を有しているものもあり、電子材料以外の用途への使用も考えられ、広い用途範囲への応用が期待できる。製品化に向けさらに研究開発を継続することで、より汎用性を高めていく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 妹尾学 阿部光雄 鈴木喬 編, "イオン交換" 講談社 (1991)
- 2) 阿部光雄 伊藤卓爾 日本化学会誌 (8) 817 (1965).
- 3) 今井秀秋 野村順治 石橋 譲 小西徳三 日本化学会誌 (5), 807 (1987).