

Hitachi Chemical
Technical Report

Hitachi Chemical
Working On Wonders

日立化成 テクニカルレポート

第**56**号 / 2013.12



巻頭言

- 無限の可能性を形にし、社会の発展に貢献する材料ビジネスの実行 4
中川 操 執行役 機能材料事業本部長

総説

- 常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術 6
柴田 勝司・中川 光俊
新事業本部 筑波総合研究所

技術レポート

- HDI回路形成用直描露光方式対応感光性フィルム 12
藤井 徹文・千葉 達男・梶原 卓哉 機能材料事業本部 先進材料事業部 感光性材料開発部
- セミアディティブ対応微細配線形成材料“PF-EL” 14
小野関 仁・井上 翼・山岸 一次 機能材料事業本部 基盤材料事業部 配線板材料開発部
- 次世代BGA向け封止樹脂GE-110シリーズ 16
遠藤 由則・市川 智明 機能材料事業本部 基盤材料事業部 封止材料開発部
- 太陽電池用ドーピングペースト 18
野尻 剛 新事業本部 筑波総合研究所
岩室 光則 機能材料事業本部 先進材料事業部 機能性ペースト開発部
- 眼アレルギー迅速診断薬 アレルウォッチ涙液 IgE 20
鈴木 菜穂子・谷本 美希・大竹 隆利・樋口 雅之 メディカル事業ユニット



■CFRP製テニスラケット・バドミントンラケットの溶解処理前(左)と処理後(右)
総説「常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術」(p.7)

CONTENTS

● Commentary	4
Misao Nakagawa	

● CFRP Recycling Technology Using Depolymerization under Ordinary Pressure	6
Katsuji Shibata · Mitsutoshi Nakagawa	

● Photosensitive Film for HDI Optimized for DI	12
Tetsufumi Fujii · Tatsuo Chiba · Takuya Kajiwara	
● New Material for Fine Patterning Package Substrates by Semi-additive Process “PF-EL”	14
Hitoshi Onozeki · Tsubasa Inoue · Katsuji Yamagishi	
● Next Generation Molding Compound GE-110 Series for BGA	16
Yoshinori Endo · Tomoaki Ichikawa	
● Doping Paste for Photovoltaic Solar Cell	18
Takeshi Nojiri · Mitsunori Iwamuro	
● Tear Total IgE Detection Kit	20
Nahoko Suzuki · Miki Tanimoto · Takatoshi Ohtake · Masayuki Higuchi	



執行役
機能材料事業本部長

中川 操

無限の可能性を形にし、 社会の発展に貢献する 材料ビジネスの実行

日立化成は、1912年に日立製作所の一部門として、国産モーター用絶縁ワニスの製造に着手して以来101年にわたり、有機、無機、金属材料の持つさまざまな特長を生かし、数々の製品を生み出してきました。この間我々が追求してきたのは、それぞれの材料が持つ“無限の可能性を引き出し、それを形にすることでお客様の要求に応え、ひいては社会の発展に貢献する”ことです。昨年、日立化成は創立50周年を迎え、次の50年に向けて、新たなスタートを切りました。今まで培った材料・プロセス技術に加えこれからの50年は更に新たな知恵と工夫を巡らし、お客様が“あっ”と驚くような価値ある製品を提供してまいります。まさしくこれこそが、我が社が提唱するWorking On Wonder：WOW(驚きを実現へ)の実践です。

それでは我々が手掛けている情報通信・ディスプレイ分野、環境・エネルギー分野での取り組みについてご紹介します。

【情報通信・ディスプレイ分野でのソリューション提案力強化】

この分野は半導体における3Dパッケージの開発加速やタッチパネルの急激な適用拡大などに代表されるように技術開発、製品適用が急速に行われるため、常に技術を待ち受け開発し、素早くお客様にソリューションをご提案することが重要となります。当社は半導体・実装材料においてはCMPスラリー、層間絶縁膜等の前工程からダイアタッチフィルム、封止材、パッケージ基板用材料等の後工程材料まで幅広い製品ラインアップを有し、お客様に材料システムでのご提案を行ってきました。この提案力を更に強化するため、今般先端実装技術センタに最新鋭の評価装置を導入しました。これは、お客様にその装置を使用して頂き、各種材料の組み合わせ評価をする、いわゆる「オープンラボ」の取り組みを開始いたします。今後はこの取り組みを通して、材料の組み合わせのご提案に加えて、半導体・実装プロセスまでのご提案を行ってまいります。

ディスプレイ分野において、当社はディスプレイ用回路接続フィルムや防湿絶縁材料で高いシェアを獲得していますが、これに加えタッチパネルの強度・視認性の向上に寄与する透明層間充填フィルムやITO電極に比べ電気抵抗が低くフレキシブル性も実現した透明導電フィルムを次々に製品化しました。今後もこの分野における新製品の創出を加速し、ディスプレイ材料におけるトータ

ルソリューションの提案力強化を図ってまいります。

今後も製品や技術の移り変わりがますます速くなっていくと考えられる情報通信・ディスプレイ分野において、お客様のニーズをいち早く察知し、当社材料の組み合わせによる最適解をスピーディに提案することで本分野における技術革新の一翼を担う存在となることをめざします。

【環境・エネルギー分野での新製品創出の強化】

地球温暖化や原子力エネルギー傾倒への見直し等の環境負荷に対する意識の高まりから今後も環境・エネルギー市場は着実に拡大していくと思います。当社は今までエレクトロニクス分野を中心に事業展開を図って来ましたが、今後はこの分野での新技術・新製品の創出も加速していく必要があります。この再生可能エネルギーの分野で当社は、太陽電池用材料としてタブ線と太陽電池のセル電極を接続するはんだ代替導電フィルム、耐熱性絶縁樹脂ペーストの製品化を行いました。今後は、無機材料技術の適用により、風力発電機用の摺動ブラシや燃料電池用セパレータ等を拡大してまいります。

PC、携帯機器等民生分野から自動車・産業分野へと用途が拡大しているリチウムイオン電池について、当社は負極材で既に高いシェアを獲得していますが今後はこの電池周辺材料についても開発を加速します。当社は、この分野への経営資源の集中を行い、製品開発・事業拡大を加速し、機能材料事業の2本目の柱として育成してまいります。

【樹脂材料技術の強化】

これら2つの分野における新しい製品開発、言いかえると新しい機能の発現には、ベースとなる樹脂材料技術の強化が必須であると考えます。樹脂の分子レベルまで制御した樹脂設計技術やナノレベルの粒子を適用するナノテクノロジー等の材料技術がますます重要になっています。当社は川上であるベースポリマーから川下のアプリケーションに近い機能材料までを有しており、これらの特徴を生かすため、樹脂材料技術の強化を開発リソースの重点投入と外部研究機関などとの取り組みを積極的に行い、この技術の革新を推進していきます。

市場がグローバルに拡大し、ダイナミックに変化していく中、日立化成グループもいち早くお客様のニーズに応えるため、海外でのモノづくり体制を確立し、更に研究開発や事業運営もお客様の近くで行うことを進めていきます。

これを実現するのは、当社に受け継がれている3つの遺伝子、すなわち果敢に挑戦する「開拓者精神」、時代と市場の変化に適応する「柔軟性」、「強いお客様志向」です。日立化成は新たな50年の歩みを始めるにあたり、この遺伝子を再確認し、お客様に価値を提供し続けることで、企業ビジョンである「時代を拓く優れた技術と製品を通して社会に貢献すること」の実現にまい進してまいります。

常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術

CFRP Recycling Technology Using Depolymerization under Ordinary Pressure

柴田 勝司 *Katsuji Shibata* 中川 光俊 *Mitsutoshi Nakagawa*

新事業本部 筑波総合研究所

常圧溶解法はリン酸三カリウムとベンジルアルコールを用いて、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のエポキシ樹脂(EP)を解重合して可溶化し、炭素繊維(CF)とEP解重合物を分離回収する技術である。この方法によって、200℃、10hの条件で、使用済みテニスラケットから炭素繊維を回収し、それを不織布にして、CFRPに再利用した結果、新品と同等の機械的性質を有することが分かった。一方、回収した酸無水物硬化EP解重合物については、ジベンジルエステルとビス・ジオールが含まれていることが分かり、これらはいずれもEPの原料に再生できる可能性がある。現在は、回収CFと回収EPの用途開発を中心に研究を進めている。

We have developed carbon fiber reinforced plastic (CFRP) recycling technology using depolymerization of cured epoxy resin (EP) under ordinary pressure. Carbon fiber (CF) was recovered from used tennis rackets by dissolving EP with tripotassium phosphate as a catalyst and benzyl alcohol as a solvent at 200℃ for 10h. We were able to produce non-woven fabrics with the recovered CF using a carding machine. With these fabrics we then produced recycled CFRPs, and measured their mechanical properties. Their properties were nearly equal to the CFRP using commercial fresh CF non-woven fabric. At the same time, the depolymerized EP cured with acid anhydride was analyzed with HPLC and NMR. Our results showed that the depolymerization was proceeded by a transesterification to produce diesters and bis-diols, which can be used for recycled EP.

1 緒 言

CFRPは、軽量化による燃費の向上が図れるとして、航空機や自動車などの輸送機器の用途が急拡大している。しかしながら、CFを製造する際に、長時間、高温で焼成するため、多量のエネルギーを必要とし、環境影響評価(LCA)の結果では、環境に優しい材料ではないとされる。CFRPを用いて輸送機器を軽量化すれば燃料は節約できるが、商業用輸送機器でのみ僅かに効果が得られる程度という東京大学の高橋らの試算がある^{1),2)}。その対策としては、使用済みの輸送機器から回収したCFを、同種の輸送機器に再利用することが、最良の方法としている。

CFRPからCFを回収して再びCFRPに利用するリサイクル技術は、まだ実用化されていないが、実用化検討中の技術としては表1に示す技術がある。

東レ株式会社、帝人株式会社、三菱レイヨン株式会社の三社では、500℃～700℃で樹脂を分解して除去する熱分解法によるリサイクル技術を検討中である^{3),4)}。2010年には福岡県大牟田市にある日本コークス工業株式会社の再生プラントに委託して事業化し、年間1,000トンのCFRPリサイクルが可能になる。同じ熱分解法ではあるが、粉碎等の前処理をしないため、長いCFが回収できる技術を高安株式会社が開発した⁵⁾。回収したCFを任意の長さに切断する技術も開発し、良質な不織布を乾式法ならびに湿式法で製造できる。処理能力が5トン/月の設備を所有する。

静岡大学の岡島らは、超臨界アルコールを利用したCFRPリサイクル技術をNEDOの助成によって進めている^{6),7)}。超臨界メタノールを用いてCFRPのマトリクス樹脂であるEPを分解してCFを回収する。分解した樹脂はメタノールを除去して硬化

表1 国内におけるCFRPケミカルリサイクル技術

Table 1 CFRP chemical recycling technologies in Japan

項 目	熱分解		超臨界流体法	亜臨界流体法	常圧溶解法
機 関	東レ, 帝人, 三菱レイヨン	高安	静岡大学	熊本大学	日立化成
温 度	500-700℃	不明	250-350℃	300-400℃	200℃
圧 力	常圧	常圧	5-10 MPa	1-4 MPa	常圧
溶 媒	無	無	メタノール	ベンジルアルコール	ベンジルアルコール
触 媒	無	無	無	アルカリ金属塩	アルカリ金属塩
前処理	粉碎	無	粉碎	無	無
処理能力(設備規模)	1,000トン/年	60トン/年	(5 L)	(0.5 L)	12トン/年(200 L×2槽)

剤を加えれば、再成形可能な熱硬化性樹脂となる。

一方、熊本大学の後藤らは亜臨界アルコールを利用してCFRPをリサイクルする方法を検討している^{8),9)}。ベンジルアルコールなどの高沸点アルコールを、300℃～400℃に加熱して亜臨界状態にしてCFRPを処理すると1時間以内に樹脂がすべて分解する。触媒を使用しなくても樹脂は分解するが、アルカリ金属塩を触媒として使用するほうが、CFの損傷が少ない。この方法は高沸点アルコールを用いるため、圧力が4 MPa程度と比較的低いことが特長であり、超臨界流体を利用する場合よりも溶解槽の低コスト化が図れる。

常圧溶解法は、低コスト、低エネルギーでCFRPからCFならびに樹脂を回収し、これらを再利用することによって、環境影響、経済性の双方に優れたリサイクル事業を展開することを目的に開発された。以下、常圧溶解法を利用したCFRPのリサイクル技術について報告する。

2 常圧溶解法の概要

常圧溶解法は、触媒であるアルカリ金属塩をアルコール溶媒に配合した処理液を用いて、樹脂硬化物を解重合して可溶化する技術である。これをEP、不飽和ポリエステル樹脂(UP)などの熱硬化性樹脂を使用した各種複合材料に適用すれば、樹脂は解重合して溶解し、金属、ガラス繊維(GF)、CFなどの無機物は分離回収できる^{10)~12)}。

CFRPを処理する場合は、触媒としてリン酸三カリウム(K_3PO_4)を用い、溶媒としてベンジルアルコール(BZA)を用いた処理液を使用する。 K_3PO_4 、BZAとも食品添加物に指定されており、人体に対する安全性が高い。この溶解処理液を用いて、常圧下、約200℃でCFRPを処理すれば、EP硬化物は速やかに解重合して可溶化し、損傷のないCFが回収できる。処理時間はCFRPの厚さに左右されるが、概ね10hですべてのEPが溶解する。

他のケミカルリサイクル技術と比較した場合、常圧溶解法には三つの大きな特長がある。常圧下での処理が可能で、樹脂が回収できること、粉碎等の前処理が不要なことである。これらはいずれも、樹脂中の特定の結合を選択的に切断するための、最適な触媒と溶媒の組み合わせを見出したことによる。常圧下で処理できることは設備費用が低く抑えられ、しかも連続処理等によって量産時のコストも低減しやすい。また、回収した樹脂を再合成すれば、再び付加価値の高い樹脂として利用できる。更に、前処理が不要なことによる利点は、破碎、粉碎の費用を削減できるととどまらず、回収材の用途拡大にもつながる。粉碎した場合には、回収できる繊維は長さ1 mm以下の短いものであり、強化材としての再利用は困難である。更に、安全衛生の面では、粉碎による粉塵爆発、塵肺などの危険性を排除できる。

3 CFRPの溶解処理

CFRPを用いた代表的なスポーツ用品であるテニスラケットならびにバドミントンラケットを常圧溶解法で処理した結果を図1、図2に示す¹³⁾。テニスラケットはすべてFRP製で、回収できた素材は、若干GFが混合したCFであった。また、今回用いたバドミントンラケットからは、アルミニウム製のフレーム、木製のグリップ、シャフトに使用されていたCFを回収した。いずれのガットも処理によって溶解したため、エステル系ポリマー製だったと推定した。このように、本技術ではアルミニウム、木材などがそのまま回収できることも大きな特徴である。

常圧溶解法によってラケットならびに輸送機器用成形品から回収したCFのSEM写真を図3に、単繊維の引張試験結果を表2に示す¹⁴⁾。比較のため、熱分解法で回収したCFと新品のCFも併せて示す。常圧溶解法で成形品から回収したCFは、表面形状は新品とほぼ同等であった。また、ラケットから回収したCFには縦筋があるが、それは規則正しいため損傷によるものではないと推定する。引張試験結果については新品と同等以上であり、CFRPの強化材として利用できる可能性が高い。

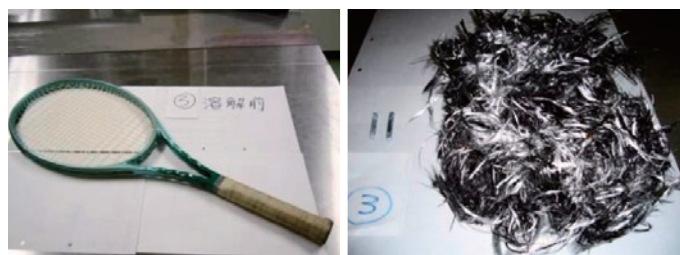


図1 CFRP製テニスラケットの溶解処理前(左)と処理後(右)
Figure 1 A treated CFRP tennis racket, before (left) and after (right)



図2 CFRP製バドミントンラケットの溶解処理前(左)と処理後(右)
Figure 2 A treated CFRP badminton racket, before (left) and after (right)

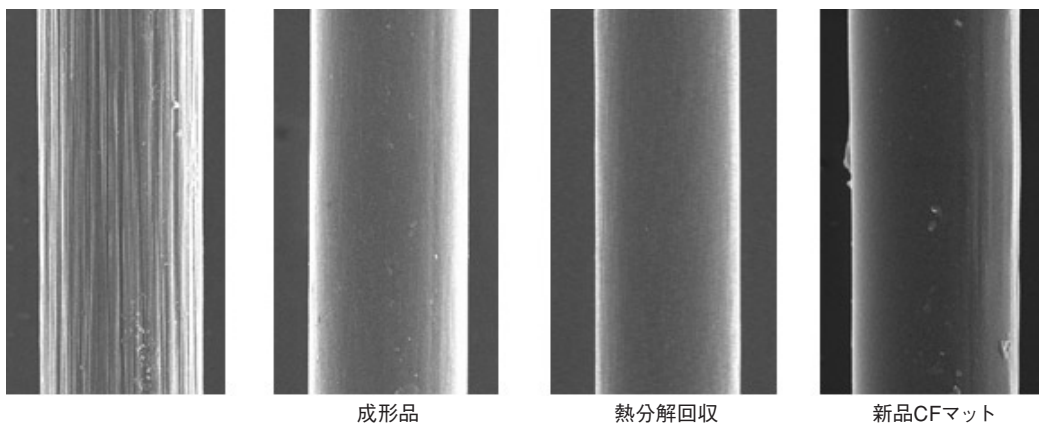


図3 回収CFのSEM写真

Figure 3 SEM photographs of Recovered CFs

表2 回収CFの単繊維引張試験結果

Table 2 Results of single fiber tensile tests of recovered CFs

項 目	ラケット	成形品	熱分解回収	新品CFマット
引張強さ (MPa)	3,200	4,393	3,459	3,198
弾性率 (GPa)	188	303	301	152
伸び (mm)	0.34	0.29	0.23	0.21

4 回収CFの用途開発

CFRPから回収されたCFは綿状であり、そのままではCFRPの生産効率が低下するとともに、良好な特性のCFRPが製造できないと予想した。その対策として、回収CFを用いた不織布の作製方法を検討した。不織布の作製方法には乾式法と湿式法があるが、それらのいずれの方式を用いても、回収CF不織布が作製できることが分かった¹⁴⁾。乾式法は綿などから布団綿を作製するカード機を使用し、湿式法は紙梳き機を使用する。CFは導電性であるため、加工機械に十分な絶縁対策が施されている必要がある。

回収CFを用いて乾式で不織布を作製するためにカード機を導入した。この装置で開繊と梳綿を行い、図4に示す薄いシート状のCFを数枚重ねて不織布を作製した。得られた回収CF不織布を図5に示す。この不織布を用いて、圧縮成形法によってCFRPを試作した。成形したリサイクルCFRPを図6に示す。単繊維を比較したときと同様に、熱分解法で回収したCFの不織布、



図4 カード機による回収CF不織布の作製

Figure 4 Production of recovered CF non-woven fabric with a carding machine



図5 回収CF不織布

Figure 5 Recovered CF non-woven fabric



図6 回収CF不織布を用いたリサイクルCFRP

Figure 6 Recycled CFRP using recovered CF non-woven fabric

新品のCFマットを使用したCFRPと比較した引張試験の結果を図7、図8に、曲げ試験の結果を図9、図10に示す¹⁵⁾。

これらの結果から、いずれの回収CFを用いた場合も、新品のCFマットのCFRPと比較して、大きな違いは見当たらず、CFRPに適用可能と考える。なお、25%以上で各特性が低下するのは、成形に使用した機器または成形条件が最適でなく、良好に成形できなかったことが原因と考えられる。

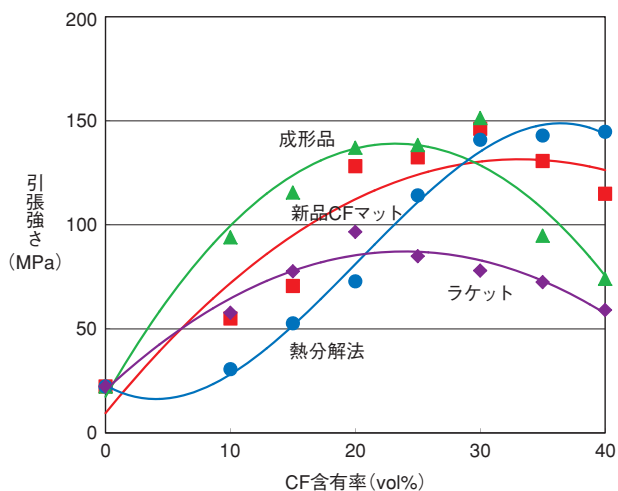


図7 リサイクルCFRPの引張強さ
Figure 7 Tensile strength of recycled CFRPs

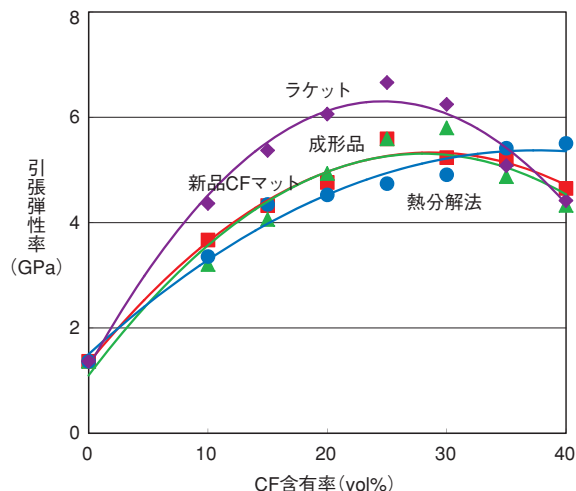


図8 リサイクルCFRPの引張弾性率
Figure 8 Tensile modulus of recycled CFRPs

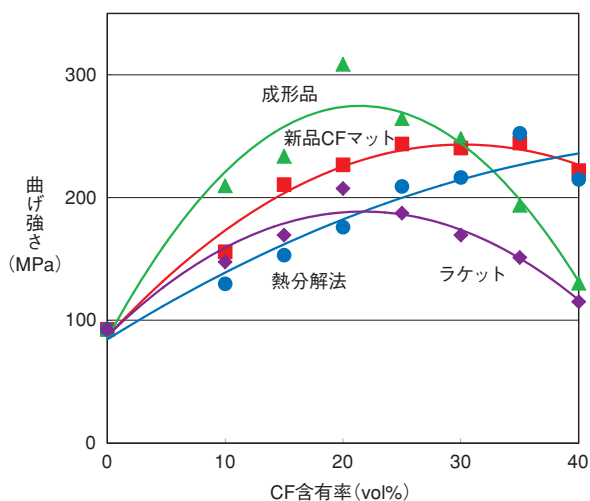


図9 リサイクルCFRPの曲げ強さ
Figure 9 Bending strength of recycled CFRPs

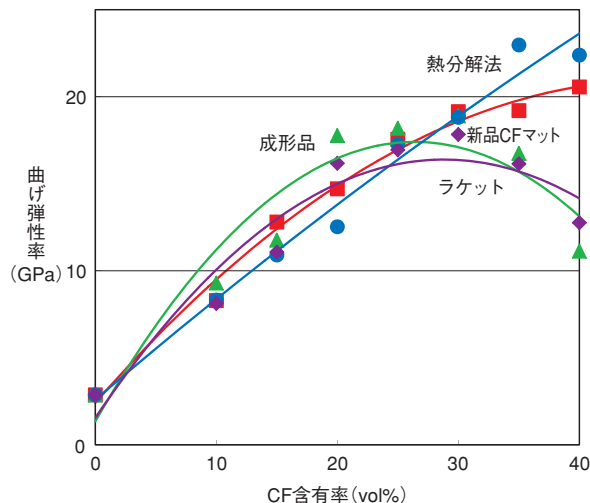


図10 リサイクルCFRPの曲げ弾性率
Figure 10 Bending modulus of recycled CFRPs

5 回収樹脂の用途開発

CFRPに主に使用されるEPは、硬化剤にアミン(Am)を用いたアミン硬化EP(EP/Am)と酸無水物(Ah)を用いた酸無水物硬化EP(EP/Ah)である。常圧溶解法は樹脂骨格中のエステル結合を溶媒であるモノアルコールで交換するエステル交換反応を解重合に利用しているため、これまではEP/AhのCFRPのみに適用してきた。しかしながら、EP/Amを対象とした常圧溶解法の詳細な条件探索によって、EP/Amにも適用できることが明らかになった¹⁶⁾。EP/Amの解重合反応機構については現在解析中であるが、これによって大部分のCFRPのリサイクルに常圧溶解法が適用できることになった。

EP/Ahの解重合機構はすでに明らかになっており、エステル交換反応によって解重合し、末端がベンジルエステルまたはジオールの解重合物が生成する¹⁷⁾。EP/Ahの推定解重合反応式を図11に示す。

これらの生成物を変性することによって、EPプレポリマーが再生できると考える。

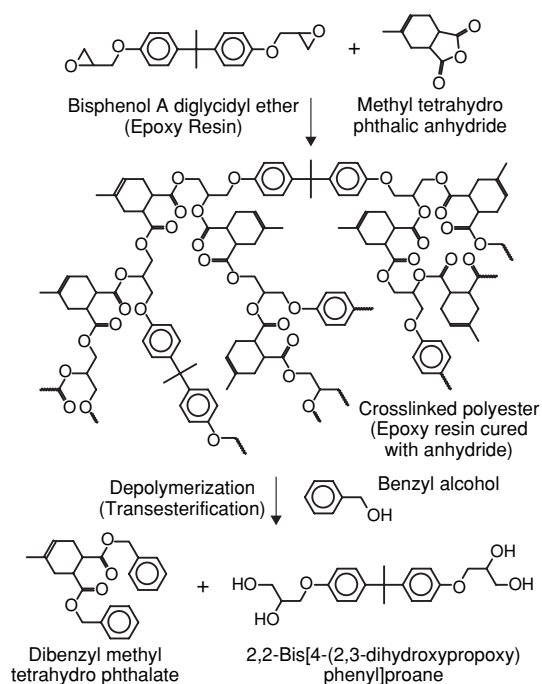


図11 EP/Ahの推定解重合反応式

Figure 11 A estimated depolymerization reaction of EP/Ah

6 回収CFのLCA

溶解処理対象物は、CF含有率が50 wt%のCFRP製テニスラケットとした。常圧溶解法で処理した結果、当該品は10時間ですべての樹脂が溶解し、EP解重合物とCFを回収した。処理量を1,000本/月、2,000本/月、17,000本/月の3種類と設定し、それぞれに適した設備と処理条件を想定し、溶解工程、洗浄工程、乾燥工程に分けて必要なエネルギーを計算し、それらを合計してCFの回収に必要な総エネルギーを算出した。

その結果、処理量が1,000本/月、2,000本/月、17,000本/月の場合に、それぞれ91 MJ/kg、78 MJ/kg、63 MJ/kgであった(図12)。17,000本/月の場合の内訳をみると、蒸留エネルギーが38 MJ/kgで、全体の約60%を占めることが分かった¹⁸⁾。CF回収エネルギーを更に低減するために、洗浄液の新たな再生方法を検討する予定である。

新品CFの製造エネルギー286 MJ/kg^{19), 20)}との比較では、いずれの処理量でもエネルギーは小さくなり、17,000本/月では約1/4以下になる(図13)。

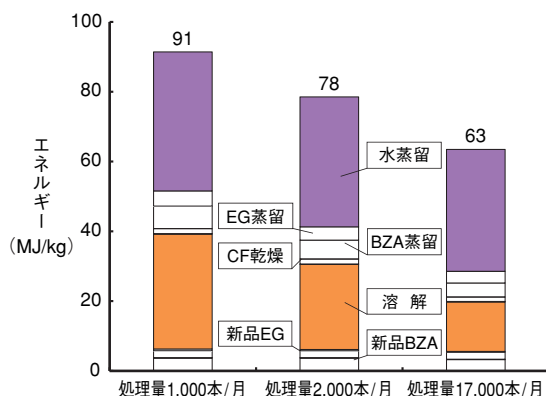


図12 常圧溶解法による回収CFエネルギー

Figure 12 Energy of recovered CF by dissolving method under ordinary pressure

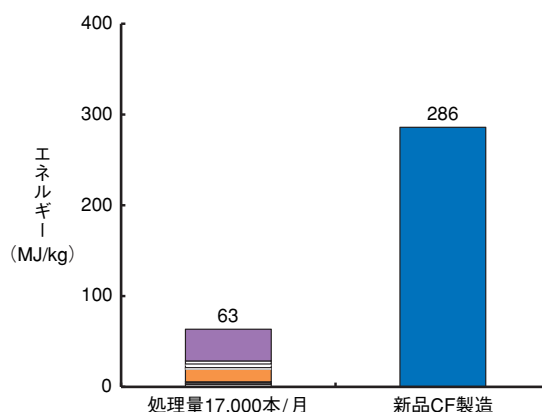


図13 常圧溶解法と新品CF製造のエネルギー比較

Figure 13 A comparison of energy of a recovered CF by dissolving method under ordinary pressure with a fresh CF on the market

CF並びにCFRPは、日本企業のシェアが高く、日本を代表する技術のひとつといえる。また、CFRPのリサイクル技術開発についても現段階では日本が一番進んでいると考えられる。海外でも超臨界プロパノールなどを用いたCFRPのケミカルリサイクル技術²¹⁾も発表され始めたが、ほとんどの場合は熱分解によるCF回収技術である。しかしながら、欧州、米国などでは回収CFの用途開発を目的とした大きなプロジェクトが発足しており、多数の研究者、技術者が参加している。

一方、日本ではCFRPの技術開発に関するプロジェクトはあるが、リサイクル技術はそれらのプロジェクトのひとつの課題として掲げられているだけで、CFRPリサイクル技術の開発だけを目的とした国家プロジェクトは存在しない。当社では、2012年4月にCFRPリサイクルを中心とした事業化推進プロジェクトを発足させた。現在、CF加工メーカ、CFRPメーカ、CFRPユーザなどと連携しながら、事業化を検討中である。

なお、本技術は平成17-18年度関東経済産業局地域新規産業創造技術開発費補助事業に採択されて進めてきたものである。

【参考文献】

- 1) 高橋淳：自動車の軽量化と樹脂材料の展望(CFRP活用の観点から), Polyfile, 46, p.26-31(2009)
- 2) 高橋淳:CFRPのLCAと省エネルギー効果, 材料, 57, p.852-855(2008)
- 3) 日本経済新聞, 2008年5月4日朝刊第1面
- 4) 山藤家嗣,「炭素繊維の環境負荷性能とリサイクル」, 土木学会平成20年度全国大会研究討論会 研-05資料, p.10-11 (<http://www.jsce.or.jp/committee/fukugou/zenkoku/2008.pdf>) (2008)
- 5) 宮本徳孝,「プラスチックにみるエコロジー CFRP廃材リサイクル技術の開発」, プラスチックス, 60, p.55-57(2009)
- 6) 岡島いづみ, 佐古猛,「炭素繊維強化プラスチックのリサイクル」, 工業材料, 56, p.70-72(2008)
- 7) NEDO, 静岡大学工学部物質工学科, (<https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/press/CA/nedopressplace.2008-11-26.1174332432/nedopress.2009-02-23.5630056298/>) (2008)
- 8) 桑原稯, 佐々木満, 後藤元信,「繊維強化プラスチックの亜臨界流体処理法による原料成分の回収」, ケミカル・エンジニアリング, 53, p.501-504(2008)
- 9) 後藤元信, 繊維学会誌,「超臨界・亜臨界流体を利用した繊維強化プラスチックのリサイクル」, 65, p.62-66(2009)
- 10) 柴田勝司:FRPのリサイクル技術, ネットワークポリマー, 28, p.247-255(2007)
- 11) エポキシ樹脂技術協会編:“エポキシ樹脂複合材料のリサイクル技術”, 総説エポキシ樹脂 最近の進歩Ⅰ, 第6章 第1節, エポキシ樹脂技術協会, p.195-201(2009)
- 12) 福田博, 邊吾一, 末益博志監修:“複合材料のリサイクル”, 新版 複合材料・技術総覧, 第7章, 第7節, 産業技術サービスセンター, p.829-837(2011)
- 13) 柴田勝司, 前川一誠, 池田ゆかり, 廣瀬祐子, 平澤秀典:常圧溶解法によるテニスラケットからの炭素繊維の回収, 第56回高分子学会年次大会予稿集, 56, p.2351(2007)
- 14) 柴田勝司:次期自動車をめぐる材料の動きとリサイクル問題ー常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術ー, 工業材料, 54, p.50-53(2006)
- 15) 中川光俊, 柴田勝司, 西河裕:回収炭素繊維不織布を用いたCFRPの機械的性質, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2048(2013)
- 16) 柴田勝司, 廣瀬祐子, 池田ゆかり, キタイン アルマンド, 佐々木満:アミン硬化エポキシ樹脂の加アルコール分解, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2054(2013)
- 17) 柴田勝司, 池田ゆかり, 廣瀬祐子, キタイン アルマンド, 佐々木満:酸無水物硬化エポキシ樹脂の加アルコール分解, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2053(2013)
- 18) 前川一誠, 柴田勝司, 栗谷弘之, 中川光俊:常圧溶解法を用いてCFRPから回収した炭素繊維の環境影響評価(LCA), 第60回高分子学会年次大会予稿集, 60, p.2088(2011)
- 19) 尾台竜也, 鈴木徹也, 高橋 淳:ライフサイクルインベントリ分析による量産車用CFRPの原単位予測, 第48回FRP CON-EX2003 講演要旨集, p.66-68(2003)
- 20) 高橋淳:軽量化に寄与する高分子系複合材料の現状と将来, 自動車技術, 59, p.17-23(2005)
- 21) Guozhan Jiang, Stephen J. Pickering, Edward H. Lester, Nick A. Warrior: Decomposition of Epoxy Resin in Supercritical Isopropanol, Ind. Eng. Chem. Res., 49, p.4535-4541(2010)

HDI回路形成用直描露光方式対応感光性フィルム

Photosensitive Film for HDI Optimized for DI

藤井 徹文 *Tetsufumi Fujii* 千葉 達男 *Tatsuo Chiba* 梶原 卓哉 *Takuya Kajiwara*

機能材料事業本部 先進材料事業部 感光性材料開発部

1 概要

高密度化・高多層化プリント回路基板(HDI: High Density Interconnect)の回路形成工程では、従来のコンタクト露光方式に替わり、直描露光方式(DI: Direct Imaging)の導入が進んでいる¹⁾。DIでコンタクト露光方式同等の生産性を達成するには、超高感度感光性フィルムが必要であり、さらにHDI配線パターンの高密度化に従い、高解像性・高密着性も求められている。当社では、これらの要求を満足するHDI回路形成用DI対応感光性フィルムを開発・上市している。本報では、これらの当社製品、および現像スラッジ堆積量が少なく、はく離片が細分化することを特長とする新製品(DL-3600シリーズ)の設計コンセプトを紹介する。

Direct imaging (DI) has been introduced into the patterning process of HDI instead of conventional mask contact exposure method. To achieve high throughput equivalent to conventional method, DI needs photosensitive films with high sensitivity. And recent increasing density of HDI requires properties of higher resolution and adhesion. We have been developing and marketing photosensitive films with these properties. In this report, we discuss the design concepts of our products for DI, and the new product (DL-3600 series) featuring less development sludge and smaller stripped flakes.

2 当社製品の特長

- ・各種DI露光機に対応するラインアップを揃え、生産性向上に貢献
- ・レジスト形状が矩形で解像性・密着性の裕度が広く、歩留まり向上に貢献
- ・現像スラッジ堆積量が少なく、現像ラインのメンテナンス軽減に貢献
- ・はく離片が細片化するため、はく離ラインのメンテナンス軽減に貢献

3 開発の経緯

近年のHDIの高密度化・高多層化により、層間位置合わせ精度が回路形成工程の重要な課題となっている。このため、基板の寸法変化に応じて露光データを修正することで、高精度の位置合わせを可能とするDIの導入が進んでいる。HDI回路形成用DI対応感光性フィルムには、コンタクト露光方式同等の生産性で線幅/線間距離(Line/Space)=40/40 μm の配線パターンを形成するために、レジスト膜厚20~30 μm で露光エネルギー量10~25 mJ/cm^2 、現像後解像性20~25 μm の特性が要求されている。一方で、従来の感光性フィルム同様に、現像スラッジ堆積量が少ないことや、はく離片が細分化可能であることが製造ラインのメンテナンス性の観点から引き続き要求されている。

4 技術内容

1. 光開始剤添加量の最適化

光開始剤添加量を増やすと感度は向上するが、フィルムの吸光度が増加するため、レジスト形状は逆台形となり細線密着性が悪化する(図1)。当社製品は、対応するDI露光機の光源波長に応じて光開始剤の種類・添加量を最適化することで、優れた細線密着性と高生産性を両立している。

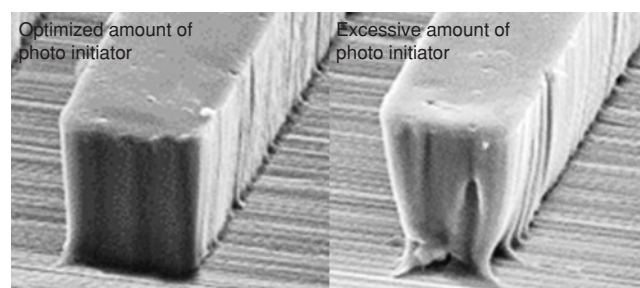


図1 光開始剤添加量とレジスト形状の関係

Figure 1 Relationship between amount of photo initiator and resist profile

2. 疎水性バインダーポリマのTg・酸価最適化

解像性向上やレジストのスソ長さ低減には、疎水性バインダーポリマの使用が有効である(図2)。疎水性バインダーポリマのガラス転移温度(Tg)が高いほど解像性が向上するが、現像液分散性が低下し、現像スラッジ堆積量が増える傾向がある(図3)。また酸価が低いほど、疎水性が高くなり、解像性が向上するが、はく離片サイズが大きくなり、搬送ロールに絡みつやすくなる傾向がある(図4)。新製品DL-3600シリーズは、Tg・酸価を最適化した疎水性バインダーポリマを使用することで、現像スラッジ堆積量が少なく、はく離片が細分化可能でありながら、高解像性とスソの短いレジスト形状を実現している。

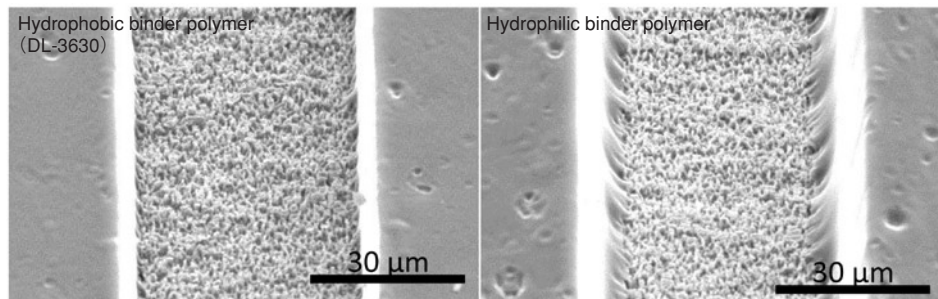


図2 バインダーポリマの疎水性とレジストスソ形状の関係

Figure 2 Relationship between hydrophobicity of binder polymer and resist foot length

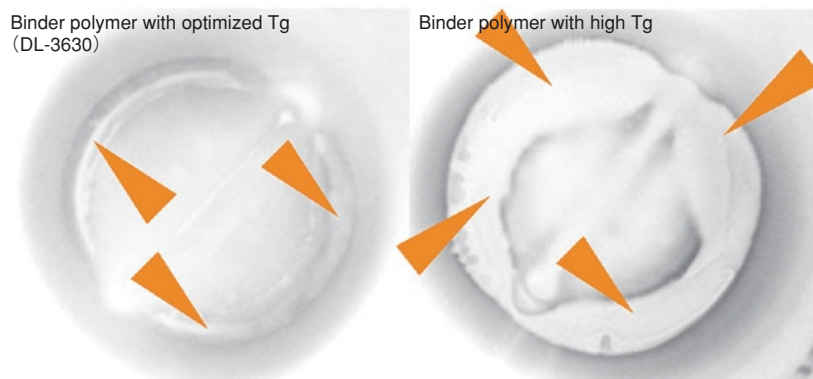


図3 バインダーポリマのTgとスラッジ堆積量の関係

Figure 3 Relationship between Tg of binder polymer and development sludge dose (▶ sludge)

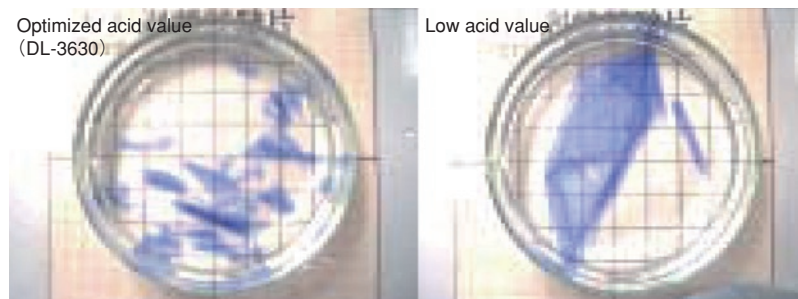


図4 バインダーポリマの酸価とはく離片形状の関係

Figure 4 Relationship between acid value of binder polymer and stripped flake size

5 今後の展開

次世代HDI回路形成用 (Line/Space=30/30 μm配線パターン形成用) DI対応感光性フィルムの開発

【参考文献】

- 1) 平川：ダイレクトイメージング技術徹底解説講演予稿集，12，
(2013)，電子ジャーナル

セミアディティブ対応微細配線形成材料“PF-EL”

New Material for Fine Patterning Package Substrates by Semi-additive Process “PF-EL”

小野関 仁 *Hitoshi Onozeki* 井上 翼 *Tsubasa Inoue* 山岸 一次 *Katsuji Yamagishi*

機能材料事業本部 基盤材料事業部 配線板材料開発部

1 概要

近年、スマートフォンやタブレットPCに代表される電子機器の小型化や薄型化に伴い、パッケージ基板には、高剛性で微細配線化を達成する材料が求められている。一般的に、微細配線形成には、フィルム材を使用したセミアディティブ工法(SAP)が採用されている。しかし、ガラスクロス入り基材を用いないため、薄型化した基板の剛性の不足が懸念される。そこで、この薄型化に伴う基板の問題を解決するために、SAP対応プライマ付銅箔PF-ELを開発した。PF-ELは、めっき銅および絶縁樹脂との接着性に優れたプライマを有するので、ガラスクロス入り基材と組み合わせて用いると、高剛性と微細配線化を両立するパッケージ基板をSAPで製造できる。

The demand for miniaturization of electronic components and thinning has become stronger to achieve the miniaturization of high-performance electronic devices such as smartphone and tablet PC. Thus, the high-end package substrate is demanded to have higher stiffness and wiring density. We have developed new materials composed of the primer having high adhesion property with electrolessly plated copper and glass-fabric prepreg. It is PF-EL. Combining newly developed materials with glass-fabric prepreg, we finally obtained the build-up material for the higher wiring density and stiffness for the package substrate. The obtained build-up material may expand the capability of the next generation packaging.

2 PF-ELの特徴

- ・銅箔粗化形状を利用したSAPにより、微細配線形成が可能である。
- ・めっき銅との接着性が高い。
- ・プリプレグとともに使用可能であるため、剛性の高い微細配線基板を得ることができる。

3 開発の経緯

近年、電子機器の高機能化、小型化に伴い、パッケージ基板の高密度化、薄型化が進んでいる。しかしながら、これらの微細配線パッケージ基板では、ビルドアップ層に用いるフィルム材の割合増加に伴って基板の熱膨張率(CTE)が増加するだけでなく、コア層の薄型化による剛性の低下が起りやすくなる。その結果、そりが増加し、チップクラックや実装不良が生じる可能性が高くなってきている。このため、コア層とビルドアップ層の双方に対して、更なる微細配線化と高剛性化の要求が高まっている¹⁾。

以上の背景から、図1に示すように当社ではビルドアップ層のフィルム材に代わって、低熱膨張の極薄ガラスクロス入り基材の表面に極薄のプライマ層を導入することにより、微細配線化と高剛性化の両立が可能であると考えた。そこで、銅箔に数 μm のプライマを塗布した、SAP対応プライマ付銅箔の開発を試みた。

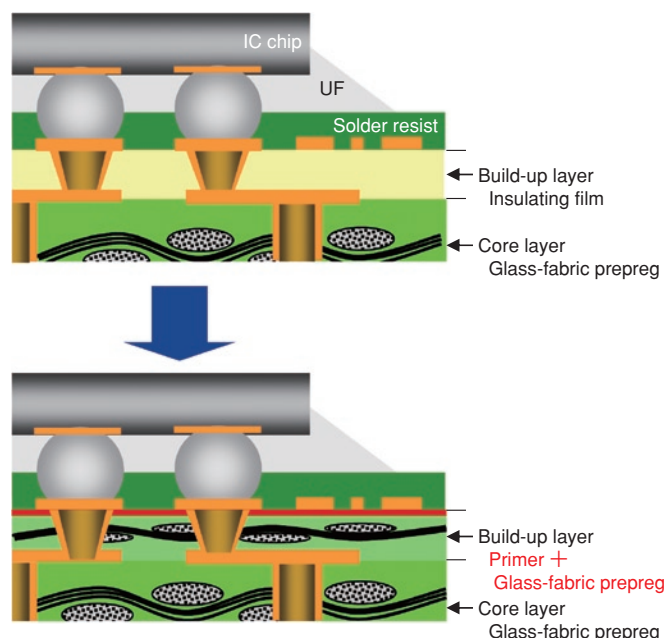


図1 PF-ELを使用したパッケージ基板

Figure 1 Package substrate using PF-EL

4 技術内容

1. PF-ELの設計コンセプト

PF-ELはガラスクロス入り基材上に、銅箔の粗化形状が転写された数 μm 程度のプライマを設けることを基本設計としている。本プライマは、超ロープロファイル銅箔の粗化形状を転写したプライマ表面の物理的なアンカー効果、および化学的に銅との相互作用の高い官能基の樹脂中への導入により、めっき銅との高接着化を図っている。そのため、銅箔の粗化形状転写により得られる安定した微細な粗化形状(表面粗さRa: $0.40\mu\text{m}$ 以下)を利用したSAPによる微細配線化とともに、めっき銅との高いピール強度が得られる設計となっている。

2. PF-ELのめっき銅との密着性

図2にPF-ELの銅めっきを施した後のピール強度測定結果を示す。プライマが無い場合は 0.4 kN/m 以下であっためっきピール強度が、プライマを導入することにより 0.7 kN/m 以上に向上しかつ安定した。また、デスミア処理により更に微細な粗化形状を付加することで、めっきピール強度の向上が可能であることを確認した。以上より、プライマとめっき銅との物理的、化学的な相互作用が接着性向上と安定化に有効に作用していることが分かる。

サンプル		A	B	C	D	E
プライマ		無	有	有	有	有
デスミア	膨潤	—	—	80℃/2分	80℃/5分	80℃/10分
	粗化	—	—	80℃/3分	80℃/8分	80℃/15分
	中和	—	—	40℃/5分	40℃/5分	40℃/5分

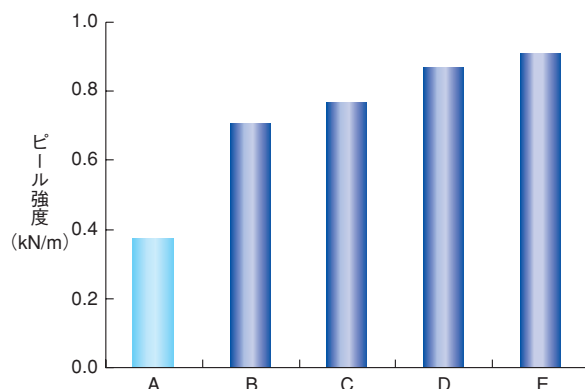


図2 ピール強度測定結果(めっき銅厚み $20\mu\text{m}$)
Figure 2 Peel strength between PF-EL and copper plating

3. PF-ELの微細配線形成性

PF-ELのSAPによる微細配線形成性を図3に示す。線幅/線間距離(Line/Space)= $10/10\mu\text{m}$ レベルの微細配線形成が可能であることを確認した。また、高度加速寿命試験(HAST)の結果を図4に示す。PF-ELは、狭ピッチ配線間の銅のマイグレーションによる配線間絶縁信頼性低下が懸念されたが、300時間経過でも絶縁抵抗の劣化は無く、優れた絶縁信頼性を有することを確認した。

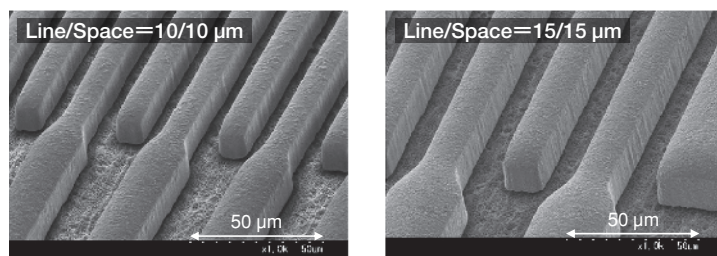


図3 PF-ELの微細配線形成性
Figure 3 SEM image of fine line formation on PF-EL

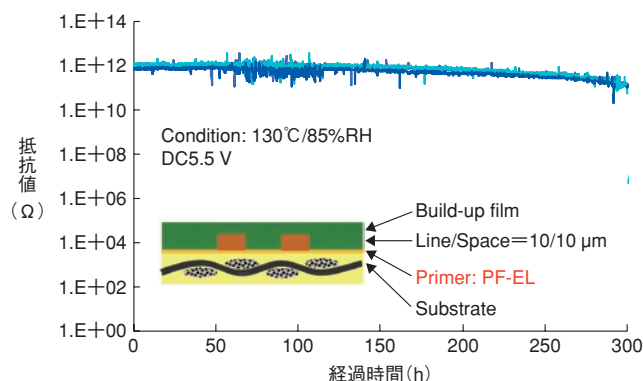


図4 HAST結果
Figure 4 Result of HAST of PF-EL

5 今後の展開

- ・次世代向けセミアディティブ微細配線形成材料の開発(AirFoilの開発)
- ・超低粗化銅箔(Ra: $0.2\mu\text{m}$ 以下)の適用およびめっき銅との接着性向上の検討

【参考文献】

- 1) D. Fujimoto et al., "New Fine Line Fabrication Technology on Glass-cloth Prepreg", 61st Electronic Components and Technology Conference, pp.387-391, 2011

次世代BGA向け封止樹脂GE-110シリーズ

Next Generation Molding Compound GE-110 Series for BGA

遠藤 由則 *Yoshinori Endo* 市川 智明 *Tomoaki Ichikawa*

機能材料事業本部 基盤材料事業部 封止材料開発部

1 概要

封止樹脂の銅ワイヤーへの対応でポイントとなる塩素イオン由来で発生する耐湿信頼性不良^{1)~3)}に関して、誘電緩和評価により樹脂中のイオン易動度を測定する方法を確立し、このイオン易動度と耐湿信頼性不良との相関を確認した。併せてイオン易動度を樹脂構造でコントロールすることで、耐湿信頼性を改善した。一方、薄型パッケージへの対応でポイントとなる反りに関して、新規添加剤の適用による熱膨張係数(CTE)のコントロール技術を確立し、反りを改善した。

これらイオン易動度をコントロールする技術、および熱膨張をコントロールする技術を導入し、銅ワイヤー、および薄型パッケージ反りに対応可能な次世代BGA向け封止樹脂GE-110シリーズを開発した。

Regarding the HAST (Highly Accelerated temperature and humidity Stress Test) failure by Cl ion with Cu wire, we established the method for ion mobility checking in molding compound by dielectric dispersion evaluation and then we confirmed the correlation between ion mobility and HAST failure. In addition, we can improve the HAST performance with using ion mobility control by resin structure optimization. And regarding the warpage control for thin package, we can improve the warpage to use the CTE (Coefficient of Thermal Expansion) control technique by installing new additive.

We developed the GE-110 series with using these ion mobility control technique and CTE control technique for Cu wire apply and thin package apply as new generation molding compound for BGA.

2 本製品の特徴

- ・樹脂中のイオン易動度を制御することにより、耐湿信頼性試験で発生する塩素による腐食を抑制し、銅ワイヤーパッケージに対応した。
- ・熱膨張をコントロールする材料の適用により、樹脂の熱膨張係数を制御し、薄型パッケージの反りを低減した。

3 開発の経緯

当社では、ポリマー材料技術、有機無機コンポジット技術を応用して低粘度化技術を構築した。その技術を適用したGE-100シリーズを発売し、優れたワイヤー流れ性と良好な連続成形性で、BGA用封止樹脂市場での高いシェアを形成してきた。しかしながら、近年、金ワイヤーの代替材として銅ワイヤーの適用、更には封止パッケージの薄型化による反り変形に伴い、現行材GE-100シリーズでは対応が難しくなってきた。

銅ワイヤーへの対応は、塩素による腐食を抑制^{1),3)}することがポイントであり、塩素補足能が高いイオントラップ材の添加⁴⁾で対応しているが、流動性、成形性を悪化させる傾向があり、ワイヤー流れ性、連続成形性との両立が課題となる。一方、薄型パッケージの反りに関しては、室温時、リフロー時の反りを同時に抑制するためには、樹脂の熱膨張係数CTE1/CTE2を立体的に制御する必要があり、単純にフィラー量を調整することでは対応できない。

今回、新たに確立した樹脂のイオン易動度コントロール技術、熱膨張コントロール技術を適用し、銅ワイヤーおよび薄型パッケージの反りに対応した次世代BGA向け封止材料GE-110シリーズを開発した。

4 製品設計

(1) 樹脂中のイオン易動度のコントロール

誘電緩和の測定(基準温度165℃)得られたマスターカーブを図1に示す。ここで165℃での絶乾状態は、130℃での吸水率0.3 wt%の等自由体積分率状態に相当する。図1において、 $10^{-3} \sim 10^2$ Hzの周波数域に見られるピークは、樹脂の側鎖の分子運動を反映しており、この側鎖の分子運動とともにイオンが動いていると予想される。GE-110では、このピークがGE-100よりも低周波数域にあり、設計通りイオン易動度が遅いことが明らかになった。なお、GE-110シリーズでは、樹脂の高Tg化、特殊添加剤による吸水率低減によりイオン易動度を制御している。

(2) 樹脂の熱膨張コントロール

吸水率低減の目的で導入した添加剤は、樹脂中でドメインを形成することで樹脂のCTE1を大きく、かつCTE2を若干小さく調整できることが明らかとなった。この結果、基板の熱膨張と樹脂の熱膨張のミスマッチを改善し、薄型パッケージの反り抑制に効果があることが分かった。樹脂物性を表1に示す。

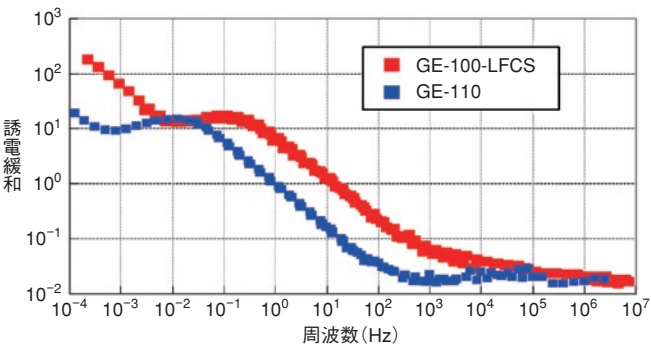


図1 誘電緩和測定結果(基準温度165℃)
Figure 1 Dielectric dispersion 165℃

表1 GE-100シリーズとGE-110シリーズの物性比較表
Table 1 Comparison of GE-100 series and GE-110 series

Item	GE-100-LFCS	GE-110-LS
Epoxy	Biphenyl	Biphenyl
Fcon ^{※1} (wt%)	88.5	85.0
Additive for lowering moisture	None	Added
SF ^{※2} (cm)@175℃	185	230
GT ^{※3} (sec)@175℃	45	39
CTE1(ppm)	9	11
CTE2(ppm)	39	40
Tg(℃)	143	151
Moisture absorption(wt%) @130℃, 85%RH	0.31	0.3
pH	5.6	5.6
Cl ⁻ (ppm)	13	10

※1 Fcon: Filler content ※2 SF: Spiral Flow ※3 GT: Gel Time

5 今後の展開

- ・ GE-110シリーズのワールドワイドへの拡販
- ・ コンプレッション対応材，MUF^{※4}対応材への適用

※4 MUF: Mold underfill

【参考文献】

1) Tomohiro Uno, Bond reliability under humid environment for coated copper wire and bare copper wire, Microelectronics Reliability 51(2011)pp.148-156

2) H. J. Kim, J. Y. Lee, et al., Effects of Cu/Al Intermetallic Compound (IMC) on Copper Wire and Aluminum Pad Bondability, IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES, VOL.26, No.2, JUNE 2003

3) Tomohiro Uno, Takashi Yamada, et al., Improving Humidity Bond Reliability of Copper Bonding Wires, 2010 Electronic Components and Technology Conference

4) Hidenori Abe, Reliability of Cu Wire Packages and Mold Compounds, Hitachi chemical technical report, No.54,(2011) pp.32-33

太陽電池用ドーピングペースト

Doping Paste for Photovoltaic Solar Cell

野尻 剛 Takeshi Nojiri

新事業本部 筑波総合研究所

岩室 光則 Mitsunori Iwamuro

機能材料事業本部 先進材料事業部 機能性ペースト開発部

1 概要

環境保全や化石燃料からの脱却などの世界的潮流から、再生可能な自然エネルギーの活用がますます注目されており、中でも太陽光発電(PV)関連事業は成長産業として期待されている¹⁾。特に結晶Si系PV分野では、選択エミッタ型(Selective Emitter=SE)セル、バックコンタクト型(Interdigitated Back Contact=IBC)セルおよび両面受光型(Bifacial=BF)セルに代表される新規構造高効率化セルの開発が急激に加速している。当社は、このような高効率化セルに必要な不可欠なリンまたはホウ素のドーピングに着目し、これらドーパントの均一な拡散や従来の化合物およびプロセスでは実現できなかった選択拡散を可能にするドーピングペースト(Doping Paste=DP)を開発したので報告する。

In response to global trends such as environmental protection and abolition of nuclear power plants, renewable energy sources have attracted attention increasingly¹⁾. Especially photovoltaic(PV) related business has been expected as a growth industry. In the field of the crystalline silicon PV, the development of high performance cells of new structure such as the selective emitter cell, back-contact cell and bifacial cell has been progressing quickly. We paid our attention to the doping of phosphorus(P) or boron(B) indispensable to these cells. In this paper, we outlined the development of doping paste(DP) which can diffuse P or B into silicon uniformly and selectively.

2 開発品の特長

- ・ Si基板内にドーパント(リンまたはホウ素)を均一に拡散でき、基板内シート抵抗の均一性が高い。
- ・ 本材料を塗布した部分にドーパントが拡散する性能(選択拡散性)が高い。
- ・ フッ酸への溶解性が高く、フッ酸エッチング工程後の残渣が極小である。

3 開発の経緯

図1に一般的な従来のPVセルと高効率PVセル(SEセルおよびIBCセル)の断面模式図を示す。当社では、PVセル構造のトレンドを解析しており、SEセルの n^{++} 層形成に n 型DPが好適であること、また p 型DPおよび n 型DPを併用することによってIBCの p^{++} 層および n^{++} 層形成にも適用可能であることに着目していた。2009年下期に開始したDPのフィージビリティスタディによって、リンあるいはホウ素含有の化合物を見出し、これを適用することによって、各ドーパントの拡散が原理的に可能であることを確認した後、DPの本格的な開発に着手した。

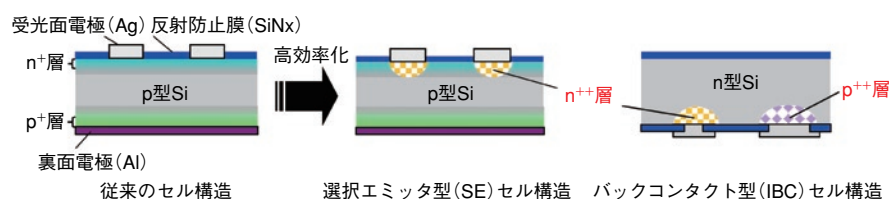


図1 従来のセル構造と高効率セル(SEセルおよびIBCセル)構造の断面模式図

Figure 1 Cross sectional view of the conventional cell and the next generation Cell

4 技術内容

(1) 材料設計コンセプト

図2に開発した n 型DPを用いて n 層を形成するプロセスの模式図を示す。 n 型DPは、リン含有化合物、樹脂および溶剤から構成されている。本ペーストをSi基板上に塗布し、乾燥・脱脂工程で樹脂および溶剤を除去すると、リン含有化合物のみが粒子として残る。リン含有化合物は、800℃以上の高温で熔融する組成に設計されていて拡散温度($\geq 800^\circ\text{C}$)でSi基板表面に追従するため、Si基板表面においてリンが均一に拡散することとなる。なお、 p 型DPについても同様のコンセプトでホウ素含有化合物を材料設計しており、ホウ素の均一拡散が可能になる。

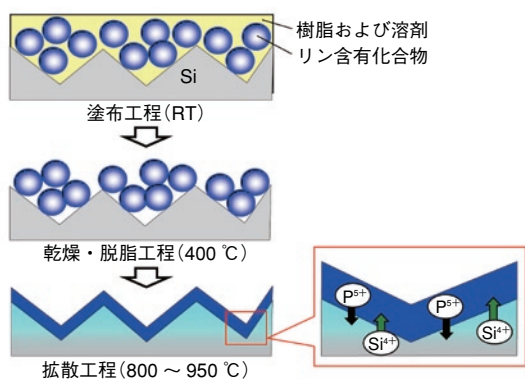


図2 n型DPを使用した n^{++} 層形成機構の模式図
Figure 2 Concept of n^{++} layer forming on Si with n-type doping paste

(2) p型DPの評価

前述の材料設計コンセプトに従い、ホウ素含有化合物を含むp型DPを用いて、ホウ素を拡散したSi基板のシート抵抗を測定し(156 mm×156 mmサイズ全面)、マッピングした結果を図3に示す。シート抵抗の高低を示す色が面内で均一であり、ホウ素がSi基板面内で均一に拡散されていることが確認できた。また、拡散後フッ酸でエッチングしたSi基板表面のSEM観察結果を図4に示す。SEM像から明らかなように、ホウ素含有化合物の残渣は認められない。一方、ホウ素ドーピングには、 BBr_3 などによるガス拡散の手法が一般的であるが、拡散時にボロンリサイド層(Boron Rich Layer = BRL)による残渣が発生し、効率低下の課題となっている²⁾。本材料は、SEM観察で残渣が見られず、またBRLが存在しないことを示す撥水性も認められることから、各種高効率セルのp層形成に有用である、と考える。

(3) n型DPの評価

n型DPをパターン状に塗布・拡散したSi基板において、塗布部分および塗布部分から2 mm離れた非塗布部分のリン拡散分布についてSIMS分析した結果を図5に示す。Si基板表面付近において、ペースト非塗布部分のリン濃度は極めて低いのに対して、ペースト塗布部分ではリン濃度が高く、十分拡散されていることから、リンの選択拡散性が高いことを確認できた。この選択拡散性を利用し、図1に示すSEセルを試作し、発電特性を評価した結果を表1に示す。当社n型DPを使用したSEセルは、従来の一般的なセルに比べて、短絡電流密度(J_{sc})および開放電圧(V_{oc})が向上し、結果として変換効率(Eff)の0.4%アップを実現できた。本材料は、YT-2100-Nとして'12年/上に上市し、SE用途として、PVメーカーにご使用いただいている。

表1 n型DPを使用して試作したSEセルの発電特性

Table 1 PV Properties of Selective Emitter Cell doped with n-type Doping Paste

セルタイプ(単結晶Si)	短絡電流密度(J_{sc}) [mA/cm ²]	開放電圧(V_{oc}) [mV]	曲線因子(F.F.)	変換効率(Eff) [%]
従来のセル	37.0	623	80.1	18.5
SEセル	37.4	634	79.7	18.9(+0.4)

5 今後の展開

- ・ p型DPおよびn型DPのIBCセル対応用途展開
- ・ リンおよびホウ素同時拡散可能なDP組成の確立およびプロセス開発

【参考文献】

- 1) 2013年度版 太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望, 富士経済, (2013)
- 2) M.A.Kessler et al.: Semiconductor Science and Technology, 25(2010)055001 (9pp)

【関連特許】

特許第04868079号, 特許第04978759号, 特許第05176158号, 特許第05176159号

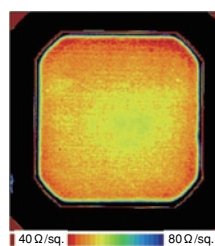


図3 p型DPでホウ素ドーピングしたSi基板のシート抵抗マッピング(Si基板のサイズ: 156 mm×156 mm)

Figure 3 Sheet resistance mapping on the boron-doped Si surface with p-type doping paste

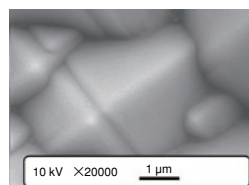


図4 p型DPを使用してホウ素ドーピングした後、フッ酸でエッチングしたSi基板表面のSEM像

Figure 4 SEM image of the boron doped Si surface after etching with HF solution

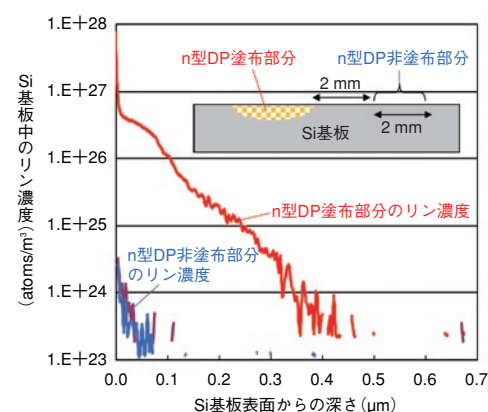


図5 n型DPを使用してリンをドーピングしたSi基板中のリン濃度分布(リンのSIMS分析結果)

Figure 5 Concentration distribution of Phosphorus beneath Si surface doped with n-type doping paste [SIMS analysis]

眼アレルギー迅速診断薬 アレルウォッチ涙液IgE

Tear Total IgE Detection Kit

鈴木 菜穂子 *Nahoko Suzuki* 谷本 美希 *Miki Tanimoto* 大竹 隆利 *Takatoshi Ohtake* 樋口 雅之 *Masayuki Higuchi*
メディカル事業ユニット

1 概要

アレルウォッチ涙液IgE¹⁾は、涙液中の総IgE (Immunoglobulin E)濃度を測定する体外診断用医薬品で、アレルギー性結膜疾患の補助診断に用いられる。2008年9月に厚生労働省より製造販売承認を取得し、医療機関向けに販売されている。本製品は、眼から直接涙液を採取して測定できるため医療現場で医師自ら検体採取と測定が可能であり、POCT (Point of care testing) として新たな市場展開が期待される。製品は細長いストリップの形態で微量の涙液を検査するのに適した設計となっているが、涙液量が少ない患者の場合、涙液採取に時間がかかるという問題点が医療現場より指摘されていた。涙液採取時間の短縮化を目的とした製品改良を行ったので以下報告する。

This product is an in vitro diagnostic kit and is used for auxiliary diagnosis of allergic conjunctival diseases. This product has been launched in medical institutions after its approval by MHLW in September 2008. The unique value of this product is that it is able to take the tear fluid directly from the patient's eye. The doctor can collect the specimen and test immediately, in person, at the medical practice. Therefore the development of this product to new markets is expected to be categorized as POCT (Point of care testing).

This product form is strip shape, which is suitable for testing small amounts of tear fluid. In certain cases, it had been reported in the medical field that tear fluid collection from a patient took too long due to the patient's inability to produce the necessary tear volume to conduct the test. We have developed a product, which improves the collection time of the tear fluid.

2 特長

- ・検体採取部材の空隙率の低減，親水化処理および貼り合わせ寸法の最適化により検体吸収性向上。
- ・従来品に比べて検体吸収時間および検体量を低減できた。

3 開発の経緯

従来微量のIgEを簡便に測定できる方法は実用化されていなかったが、高性能な抗体およびインフルエンザ診断薬や妊娠検査薬で用いられているイムノクロマトグラフィー法を用いることで製品化が可能となった。製品形態は細長いストリップ状をしている。涙液中のIgEがストリップ上で反応する原理を図1に示す。

本製品の測定に必要な涙液量は約10 μ Lである。検体の採取は不織布製の検体採取部を眼の下側結膜円蓋部に当てて行う。採取された涙液が毛細管現象により検体採取部から試験部であるニトロセルロース膜に移動すること、即ち反応試薬が含浸されている試験部が涙液で濡れることで反応が起こる。試験部が濡れるまでの時間が医療現場では問題とされていた。そのため、検体採取部材の涙液吸収性の向上や検体採取部と試験部の連結部分の最適化を検討し、涙液採取時間短縮化を目的とした製品改良を行った。

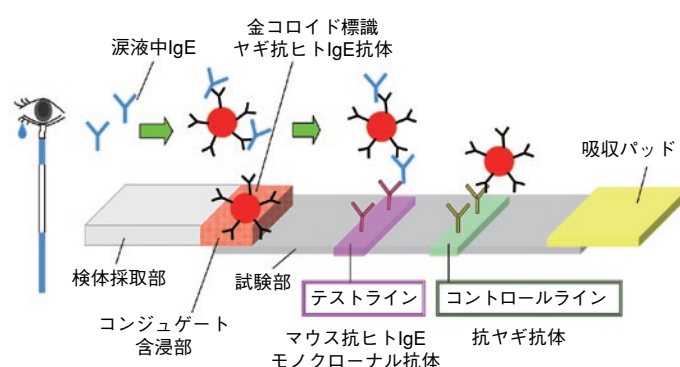
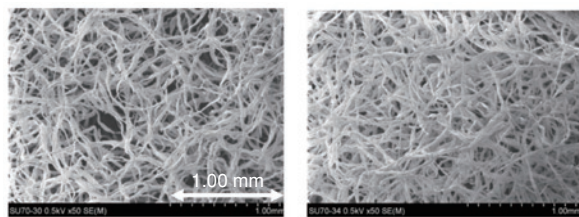


図1 アレルウォッチ涙液IgEの測定原理
Figure 1 Principle of the assay

4 技術内容

(1) 設計

検体採取部は、セルロース製の不織布からできており、絡まり合った繊維の間に空隙がある。液体が空隙部分にとどまると試験部への円滑な移動が妨げられると考えられたため、不織布を圧縮することで空隙を減らした。図2 (a)は従来の部材、(b)



(a) 従来不織布 (b) 圧縮した不織布

図2 不織布のSEM画像

Figure 2 Non-woven fabric SEM image

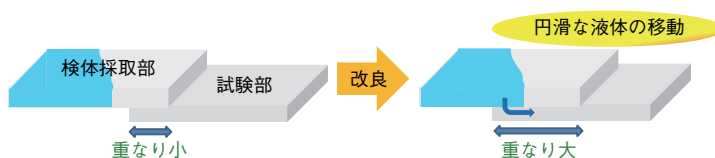


図3 貼り合わせの最適化

Figure 3 Optimization of placement

は圧縮した部材のSEM画像である。また部材の親水化処理、貼り合わせ寸法の最適化(図3)を併せて行い、改良品を作製した。

(2) 評価

① 検体吸収時間

管理検体10 μ Lを用いて試験部が濡れる時間を測定した。結果を図4に示す。検体吸収開始から試験部が濡れ始めるまでの時間は、従来品が約30秒を要したのに対し、改良品は10~15秒と約半分の時間であった。試験部全体が濡れる時間も改良品は従来品より約30秒短かった。

② 検体量

管理検体の量を変化させ各量で10本ずつ試験し、測定できた本数および検体吸収時間を測定した。結果を図5に示す。改良品は従来品より少ない量の5~7.5 μ Lで測定可能であった。また検体量が少ないと吸収時間が増加するが、改良品は検体量が少ない場合でも従来品より短い時間で検体を吸収できた。

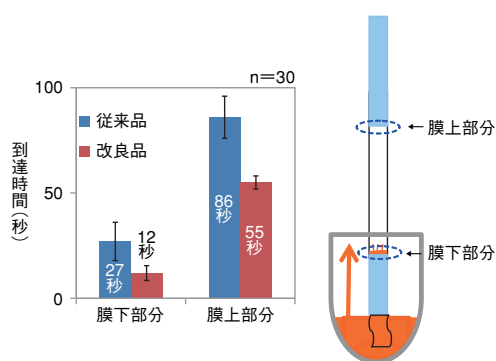


図4 検体吸収時間

Figure 4 Sample absorption time

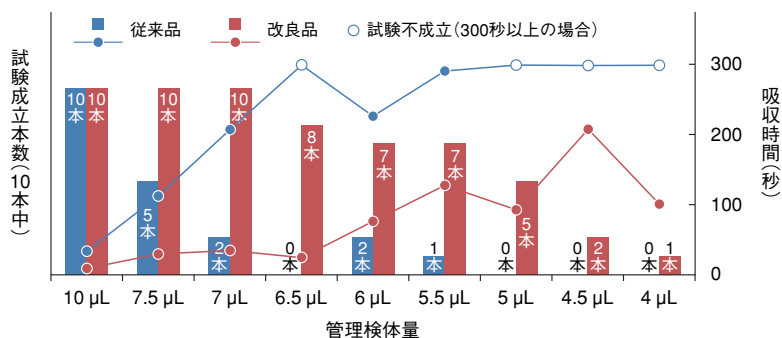


図5 検体量の検討

Figure 5 Study of sample volume

試薬の基本性能である感度、正確性、同時再現性については、改良品は従来品と同等であり、製品の要求品質規格を満たしていた。

5 今後の展開

- ・涙液以外の微量体液(唾液、鼻汁等)中の成分検査試薬への展開
- ・特異的IgE検査試薬の開発

【参考文献】

- 1) 日立化成テクニカルレポートNo.52(2009-1)

【特許】

特許第5218235号

編集後記

昨今の我が国はアベノミクスとそれによる景気上昇傾向で湧いているように見える。アベノミクスは、市場にお金が増えてデフレを脱すると物価が上がり企業の収益が戻る、それがベアに反映されて消費者の購買意欲が向上し、また企業の業績が良くなると言った好景気のサイクルができるとの目論見。理屈では分からなくもないが、景気の循環は本当に斯様な短期間で改善できるものなのだろうか。

一方、我々の研究開発を見てみると、どうも景気のように短期間で成果を上げることは難しい。材料の開発でも、選択と集中の方針を立て重要テーマへのリソース配分を重くしても、その結果が見えてくるまでに短くても数年は掛かるのが実態である。従って、その間はじっと我慢、ちょっと隣の庭が魅力的に見えても、またトップからの強いプレッシャーを感じても、短期間で頻繁にテーマを乗り換えたりしてはいつまでたっても大型新製品・新事業は生み出せない。

本稿掲載の成果も、ここまでにさまざまな紆余曲折の年月を経て掲載されるに至っており、関係者の苦勞に感謝するとともに、新製品・新事業として今後の大いなる伸びを期待したい。 SU

お問い合わせ先

・掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用くださるか、または下記事務局までお問い合わせください。

お問い合わせページアドレス：

<https://www8.hitachi.co.jp/inquiry/hitachi-chem/data/form.jsp>

編集委員

平井 修	荻原 英一	南 沢 寛	高野 希	児嶋 充雅	川上 正洋
笠巻 和幸	板橋 雅彦	中村 吉宏	柏原 隆貴	鈴木 実	和田 稔
大塚 稔	矢野 政博	荻野 晴夫	安田 雅昭	篠崎 明	斉藤 孝
小野 学	江連 雅弘	石井 啓	内田 剛	大森 英二	相原 章雄
鶴 義之	岡村 昌彦	関 泰幸	山口 正憲	小林 昌利	

日立化成テクニカルレポート 第56号

2013年12月

日立化成株式会社

〒100-6606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号(グラントウキョウサウスタワー) 電話(03)5533-7000(大代表)

事務局 新事業本部 電話(03)5533-7406

内村 俊一郎

制作協力 株式会社日立ドキュメントソリューションズ

〒101-0022 東京都千代田区神田練塀町3番地 電話(03)4554-2000(大代表)

©2013 by Hitachi Chemical Co., Ltd. Printed in Japan(禁無断転載)