

第1章 各種エポキシ樹脂の特性・上手な使い方と高機能化手法

第1節 電子基板用エポキシ樹脂の特性と上手な使い方～耐熱性・低吸湿・低誘電・難燃性～

DIC 株式会社 有田 和郎

1. はじめに

一般的にはプリント配線板と呼ばれている電子基板におけるエポキシ樹脂の役割は、ガラス繊維の紡糸を束ねたガラス繊維の束を平織りしたガラス布（ガラスクロスとも呼ばれる）のバインダ機能であり、配線間の絶縁の維持や回路基板としての強度や寸法安定性を確保するものである。プリント配線板の歴史は、1936年に英国の Paul Eisler が発表したフェノール樹脂を用いた銅張積層板が最初であり、現在の片面板に近いものである¹⁾。その後、間もなくエポキシ樹脂を用いた銅張積層板が開発され、1960年頃から導体パターンを2層、3層と多層化した基板が出現している。多層プリント配線板は、配線の高密度化を実現するため導体パターンを多層化した3層以上の導体パターンを有するプリント配線板の総称であり、1961年に米国で“Multiplanar”として発表されている。1970年代からLSIチップ間の信号伝送速度を高めるために、配線の微細化と高多層化が進められ急速に高密度配線が実現された。1970年には6層程度の基板が1991年には46層の配線を有する多層プリント配線板が開発された²⁾。多層プリント配線板で最も一般的に使用されるのは、図1に示すようなガラスエポキシ積層板（FR-4）であり、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させ銅箔と一体化したものである。プリント配線板向けのエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂や難燃性付与のための臭素化エポキシ樹脂が使われており、さらに高いガラス転移温度（ T_g ）が要求される分野にはフェノールノボラック型あるいはクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂が適用されている。

一方、1991年に日本IBMから発表されたビルドアップ方式による多層プリント配線板

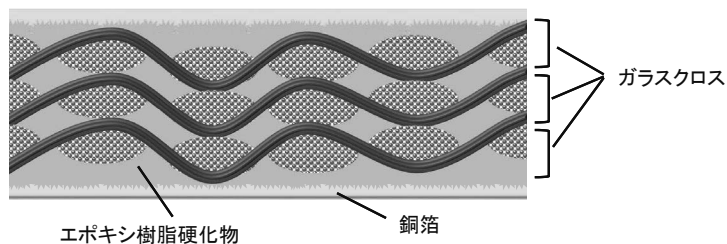


図1 ガラスエポキシ積層板の断面図

第1章 各種エポキシ樹脂の特性・上手な使い方と高機能化手法

第2節 マルチマテリアルに対応した自動車用 構造接着剤の特性と上手な使い方 ～高接着性・耐衝撃性～

ナガセケムテックス株式会社 野村 和宏

1. 異種接合の必要性

近年、燃費や排ガスの規制強化や電気自動車の駆動時の走行距離の延長などの目的のために自動車の車体の軽量化は急務となっている。そのため、従来の構造の大半に鋼板を使用する手法から比重の小さいアルミやチタン、マグネシウムなどの金属材料やカーボン繊維やガラス繊維に樹脂を含浸させたCFRP、GFRPといった繊維強化プラスチックを鋼板と併用して車体設計を行うマルチマテリアルという技術がトレンドとなりつつある。こういった低比重材料を併用する際に今まで鋼板を使用していた際には普通に使用してきた溶接という接合法を使用する事が困難になってくると言われている。また、異種金属を用いた際には電蝕という問題が発生するため、絶縁材料である接着剤を介在する接合が必要となってくると言われている。それに加え異種材料を接合した際に熱膨張率の差から発生する応力による基材の歪も大きな問題である。異種材料を使用する際に想定される問題に対しての対策とこれらの問題を解決するために熱膨張率の異なった異種材料を接着する際に接着強度と伸びが大きく、衝撃特性に優れ硬化時に基材の歪の小さいマルチマテリアル対応接着剤が必要となってくる。

2. 自動車用構造接着剤

2.1 自動車用構造接着剤に必要な特性

自動車の製造ラインは大まかに示すと図1のような工程となっている。これらの工程の中で接着剤が使用されるのは車体工程と組み立て工程である。車体工程では主に硬化に加熱を要する熱硬化型の接着剤が使用され、その後の塗装工程で塗料を乾燥させる熱を使用して接着剤が硬化されるのが一般的である。一方、組み立て工程で使用される接着剤はその後に熱を掛ける工程がないため室温で硬化が可能な接着剤が使用される。構造接着剤と言われる強靱な接着剤は通常、車体工程で熱硬化型の接着剤が塗布されるのが一般的である。本稿ではこの車体工程で使用される構造接着剤を中心に話を進める事とする。

第3節 エポキシ接着フィルムの開発と特性

溶解技術株式会社 柴田 勝司

1. はじめに

これまでエポキシ樹脂を原料とするフィルムは作製できなかった。理論的には、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を交互共重合させ、フィルム形成能を有するまでに高分子量化すれば、エポキシフィルムは作製できるはずである。このエポキシフィルムには多量のアルコール性水酸基が含まれているため、架橋剤を加えれば架橋エポキシフィルムが得られると考えられる。

実際に架橋エポキシフィルムを開発した結果、エポキシフィルムが作製できなかった理由が明らかになった。二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を共重合させる際に、エポキシ樹脂の純度が低いと加水分解性塩素、 α -ジオールなどの不活性な末端基が含まれており、それらが重合反応を停止させてしまう。また、共重合反応によって生成した二級のアルコール性水酸基がエポキシ樹脂と反応して、枝分れ構造または架橋構造を形成してしまい、十分な長さの直鎖状重合体になる前に、ゲル化してしまうことがわかった。

また、架橋エポキシフィルムを作製するための困難さについては、ワニスに架橋剤を配合してからフィルムを作製する必要があるが、その際にエポキシ重合体と架橋剤が反応してしまうため、良好な外観のフィルムが作製できなかった。

本節では、これらの課題を解決した経緯について、詳細に紹介したい。

1.1 エポキシ系フィルム研究の意義

高分子は熱可塑性高分子と熱硬化性高分子に大別される。熱可塑性高分子の利点は、直鎖状高分子であるために、フィルム形成能を有することである。一方、熱硬化性高分子の利点は、三次元架橋しているために、融点がなく、耐熱性がよいことである。さらに、架橋しているため有機溶剤に溶解することがなく、耐溶剤性にも優れる。

直鎖状高分子量エポキシ重合体は熱可塑性であるが、架橋点となる可能性のあるアルコール性水酸基を多量に有している。したがって、これらの水酸基同士を結合させる架橋剤を用いれば、熱硬化性を付与することが可能になる。この水酸基はグラフト重合の反応点としても利用でき、様々な変性に利用できる。

第1章 各種エポキシ樹脂の特性・上手な使い方と高機能化手法

第4節 ポリマーブレンドによるエポキシ樹脂強靱化のメカニズム

兵庫県立大学 岸 肇

1. はじめに

高分子材料の有力な強靱化手法であるポリマーブレンドは、エポキシ樹脂をはじめとするネットワークポリマーについても過去50年にわたって検討されてきた。エポキシ樹脂強靱化のための改質剤としてカルボキシ基末端ブタジエンニトリルゴム（CTBN）等のゴム¹⁻⁶⁾やエポキシ樹脂可溶性の非晶質エンジニアリングプラスチック（ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド等）⁷⁻¹¹⁾がしばしば用いられ、形成されたマイクロメートルサイズの相構造とブレンド樹脂の物性の関係について多くの研究がなされた。これらの相構造形成は、熱や光のエネルギーにより生じる重合（高分子化）が混合系の自由エネルギーを上昇させてブレンド系に相分離を引き起こすメカニズムによるため、“反応誘起型相分離”と呼ばれている^{12,13)}。航空機分野、電子材料分野などで工業的に実用化されている技術だが、熱力学的平衡状態に達する前に樹脂の3次元架橋（ゲル化）が生じた時点で相構造変化が凍結される仕組みであるため、同一組成物から生じる相構造・サイズが硬化成形条件に依存することが多く、相構造変化に応じて物性も変化することが課題である¹⁴⁾。そこで、予め定められた粒子径のコアシェルゴム^{15,16)}や熱可塑性樹脂微粒子¹¹⁾をエポキシ樹脂に溶かさずに分散する強靱化技術も実用化された。さらに近年は、両親媒性を有するブロック共重合体（BCP）をエポキシ樹脂にブレンドし、エポキシ樹脂・硬化剤成分と非相溶なブロック鎖成分が自己組織的に数十ナノメートルサイズの構造周期で種々の形態のナノ相構造を形成する技術が注目されている¹⁷⁻²⁹⁾。このように、ポリマーブレンドを用いたエポキシ樹脂の強靱化技術は改質剤ポリマー種で分類して説明されることが多いが、ある改質剤ポリマーをエポキシ樹脂にブレンドすれば必ず一定の強靱化効果が得られるというものではない。すなわち、強靱化メカニズムを十分理解した上で、どのように使い分けるかを考える必要がある。したがって本稿では、各改質ポリマーの強靱化メカニズムに注目して解説する。

2. ゴム添加によるエポキシ樹脂の強靱化メカニズム

ゴム添加エポキシ樹脂の強靱化メカニズムは過去に精力的に研究された。まとめると次のよう