

# エポキシ樹脂と硬化剤の技術

鬼塚 賢三（おにつか・けんそう）

旭化成イーマテリアルズ㈱

電子・機能製品事業部 エポキシ技術開発部

## はじめに

旭化成イーマテリアルズ（E-Materials）は、エナジー（Energy）、エレクトロニクス（Electronics）、エコロジー（Ecology）という3つのEをベースに、科学技術で環境に優しい製品を創出し、エレクトロニクスを中心に人類の発展に貢献しようと、2009年に発足した会社である。

その中にあるエポキシ事業グループでは、市場へ価値あるエポキシ樹脂と硬化剤の提供を通じて貢献を目指している。

今回は樹脂2グレード、硬化剤1グレードを紹介する。

## 1. LME 樹脂 (Low Modulus Epoxy resin)

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、

電気的特性、熱的特性等の点で優れた性能を有することから、多くの分野で利用されている。一方で、「硬くて脆い」という欠点を有するため、電気・電子分野において、例えばパッケージ基板に使用された場合、硬化時に発生する残応力による接着力低下や割れ、衝撃を受けたときに壊れるという問題がある。この問題を解決する樹脂とし

第1表 「LSA-1101」の樹脂物性

| Item       | Unit  | LSA-1101 |
|------------|-------|----------|
| 外観         | —     | 淡黄色液状    |
| エポキシ当量     | g/eq  | 380      |
| 粘度 (@ 25℃) | mPa・s | <1,100   |
| 全塩素量       | ppm   | <500     |

第2表

| Item                 |               | Unit       | LSA-1101 配合 | Ref (BisF-Ep) |
|----------------------|---------------|------------|-------------|---------------|
| LSA-1101             |               | parts      | 50          | 0             |
| ビスフェノール F 型エポキシ      |               | parts      | 50          | 100           |
| 4,4'-メチレンジアニリン (DDM) |               | parts      | 20.8        | 28.8          |
| 硬化物物性                | DMA-Tg        | ℃          | 101         | 158           |
|                      | 破壊靱性値 (K I c) | MPa(m)-1/2 | 1.52        | 0.63          |
|                      | デュボン衝撃試験 (注)  | m・g        | >1,000      | <30           |
|                      | 銅板せん断接着力      | MPa        | 13.6        | 10.2          |

デュボン衝撃試験の値は、1mmの硬化片にヒビや打痕が入ったときの「落とした高さ (m)」×「重りの重さ (g)」で示した。



第1図 銅箔に塗布，硬化後に折った鶴と亀

て，我々はLME樹脂「LSA-1101」を開発し，幅広くサンプルワークを行っている。

この樹脂の物性を第1表，第2表に示す。「LSA-1101」は，低塩素 (<500ppm)，低粘度 (<1,100 mPa・s) であり，他のエポキシ樹脂との相溶性に優れ，一般的な硬化剤と硬化できる特性を持つ。更に，その硬化物は接着力，靱性に優れる。衝撃試験の一種であるデュポン衝撃試験では，ビスフェノールF型エポキシ樹脂の硬化物が，300gの重りを0.1mの高さから落とすだけで粉々に割れたのに対し，「LSA-1101」を配合した硬化物は，1,000gの重さを1mの高さから落とすとしても，打痕すら入らず，高い耐衝撃性能を示した。

第1図は硬化剤としてフェノールノボラックを使用し，銅箔に塗布・硬化後に折った鶴と亀である。硬化後でも，割れることなく銅箔に追従でき，繰り返し折り曲げ性能も十分満たすことを示している。

このような性能を持つLME樹脂は，軽薄化が進むパッケージ基板の問題を解決する手段の一つになると考えている。

## 2. A-IME 樹脂

(Asahi kasei — Isocyanate Modified Epoxy resin)

エポキシ樹脂が使用される多くの分野で，高い耐熱性を要求されている。耐熱性を向上するには，一般に多官能エポキシ樹脂を使用するが，耐熱性が向上する反面，接着力の低下や割れやすくなるという欠点がある。

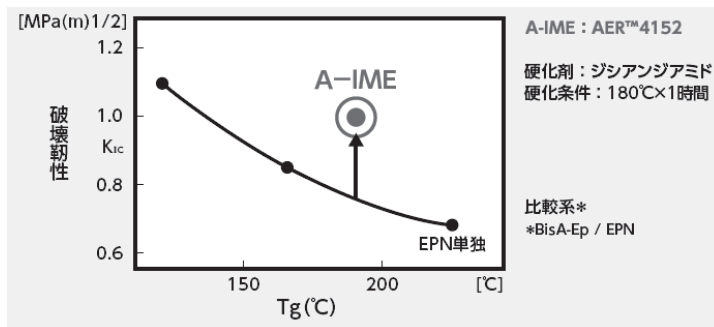
これに対してA-IME樹脂は，耐熱性に優れ，かつ強靱性を兼ね備えた硬化物を提供できる樹脂である。汎用エポキシ樹脂の硬化物に比較し，高Tgでありながら，強靱性である(第2図)。

このような性能をもつA-IME樹脂は，高Tgが要求される銅張積層板用途のみならず，封止材，炭素繊維複合材料，高機能接着剤といった，幅広い用途への適応・展開が期待できる。

## 3. マイクロカプセル型一液性エポキシ樹脂硬化剤・硬化促進剤ノバキュア™「LSA-H1102」

エポキシ樹脂硬化剤・硬化促進剤ノバキュア™は，硬化剤成分をカプセル膜で物理的に被覆することにより，高い潜在性を有する一液性のマスターバッチ型エポキシ樹脂硬化剤・硬化促進剤である。ノバキュア™は，電気・電子分野の接着や実装，構造用接着，注型といった多目的な用途に使用されている。

ノバキュア™は，硬化剤成分と，カプセル膜の設計により対応する硬化濃度，低塩素性，安定性の設定が可能であり様々な用途に合わせたグレードを提案・提供して，顧客から高い評価を受けている。



第2図 A-IME の物性

第3表 「LSA-H1102」の性状比較

| グレード                                |                   | HX-3722 | LSA-H1102 |
|-------------------------------------|-------------------|---------|-----------|
| 初期粘度                                | mPa・s (25℃)       | 152,000 | 230,000   |
| 保存後粘度 <sup>注1)</sup>                | mPa・s (25℃)       | 182,000 | 322,000   |
| 粘度倍率                                | 倍                 | 1.2     | 1.4       |
| ゲルタイム (70℃)                         | 分                 | 未硬化     | 4.2       |
| 配合品 <sup>注2)</sup> ゲルタイム (70℃)      | 分                 | 未硬化     | 18.7      |
| 配合品 <sup>注2)</sup> せん断接着力 (70℃×90分) | N/mm <sup>2</sup> | 接着力発現せず | 11.3      |
| 全塩素量                                | ppm               | 1,500   | 900以下     |

注1) 保存条件: 40℃, 1週間保存

注2) 配合: 「AER<sup>TM</sup>2603」/ノバキュア<sup>TM</sup> = 50/50 (wt比)

今日、急増しているスマートフォンやタブレットPC等に見られる実装において、センサー等の熱に弱い部品の実装の増加やIC等実装後の歪み緩和の点から、今まで以上に低温実装可能な材料が切望されている。これらの素材の一つであるノバキュア<sup>TM</sup>も例外ではなく、良好な作業性を維持しつつ硬化特性の改良によるパフォーマンスの向上として、安定性と低温硬化性を兼ね備えたタイプのものが求められてきた。

このような要求に対して、今回開発した「LSA-H1102」は、既存ノバキュア<sup>TM</sup>では困難であった低温領域にて、優れた硬化特性を有するグレードとなっている。同時に、貯蔵安定性および粘度についても、既存品に対して同等以上の性能を有するものである。上市品に対する「LSA-H1102」の性状の結果を第3表に示す。

既存のグレード「HX-3722」は、70℃以下の環境では、硬化が不十分で実用上使用できない。一方、開発品「LSA-H1102」は、低温硬化が可能である。粘度や貯蔵安定性は、「HX-3722」と同等であり、低温硬化にも関わらず作業性が犠牲に

なっていない。また、「LSA-H1102」は、低塩素量を実現し、電気・電子領域の顧客からこの点も評価を受けている。

このように優れた低温特性を有する「LSA-H1102」は、現在の電気・電子分野から低温実装という課題への解決する手段の一つになると期待している。また、顧客からの今後も要求されるだろう、更なる低温硬化に向け製品開発を鋭意進めている。

#### 4. む す び

今回は樹脂2グレード、硬化剤1グレードの紹介をしたが、我々は、樹脂、硬化剤の提供のみならず、使用法、硬化法の提案も行っている。これにより、顧客の用途にあわせて最適な樹脂、硬化剤の特性を引き出すことが可能となる。ここでは、顧客とともに課題解決への取り組みも行っている。

「昨日まで世界になかったものを」という旭化成グループスローガンの元、高機能な樹脂、硬化剤を世の中に提供することで今後も技術の発展への貢献を継続していきたい。

#### トピックス

##### 出光興産 / 国際石油開発帝石 / 三井石油開発

##### 地熱発電に向けた構造試錐井の掘削開始

出光興産、国際石油開発帝石、三井石油開発は、2011年に地熱発電に向け地表調査を実施した北海道阿女鱒岳地域および秋田県小安地域において、第

二段階の調査として、構造試錐井の掘削を開始した。今回の調査内容は、構造試錐井の掘削により、地質構造、地下の温度、透水性などを調査する。



(阿女鱒岳地域における掘削風景)