<総説>

(受理：平成 29 年 8 月 3 日)

エポキシ樹脂の開発動向
Development Trend of Epoxy Resin原田 美由紀*
Miyuki HARADA

1. はじめに

エポキシ樹脂は代表的なネットワークポリマーの一つであり、硬化時に形成される架橋構造が硬化物の特性に非常に大きな影響を及ぼすことが知られている¹⁾。当初は、接着剤や塗料に主として用いられてきたが、電子材料や複合材料マトリックスなどの用途における利用も多くなっている。エポキシ樹脂の特徴として優れた接着性が挙げられ、この特性を維持しながら様々な要求性能への取り組みが必要とされている。

一方で従来から、エポキシ樹脂の欠点として挙げられるのが脆性である。ゴム変性による手法やメソゲン骨格の導入など、様々な強靱化方法が提案されている。これら以外にも、ハイパーブランチポリマーを用いた強靱化手法も知られており、近年では Tg と強靱性の両立が達成された例も報告されている。

また、近年では、低環境負荷・省エネルギーの観点から、パワーエレクトロニクスが注目されている。電力の変換・制御におけるパワー半導体デバイスの役割の果たすべき役割は非常に大きくなっており、パワーデバイス用樹脂材料の高耐熱化に対する要求は非常に強くなっている。これまでも半導体封止材料に用いられてきたエポキシ樹脂にも、長期信頼性の観点から高耐熱性の付与が要求されており、構造設計が非常に重要となっている。

ここでは、著者らの研究成果も含めてエポキシ樹脂の開発動向を紹介することとする。

2. ハイパーブランチポリマーによる改質

エポキシ樹脂の脆性の改善は、従来からの非常に大きな課題である。強靱化には様々な手法が提案されているが、ハイパーブランチポリマーやデンドリマーを改質剤として用いた研究^{2~4)}も盛んに行われてきた。しかしながら従来の報告例では、多くの場合、硬化物のガラス転移温度の低下を招く傾向があり、強靱化効果が低いことが課題であった。また、相分離構造を形成することが多く、繊維等の強化剤との複合化における使用に制限があるという問題点も指摘されてきた。近年、ハイパーブランチポリマーの添加によって、耐熱性と強靱化^{5,6)}両立に関する研究が盛んに行われている。これらの系の多くは相分離を生じないことが特徴である。

Luo⁵⁾らは図 1 に示すようなエポキシ末端ハイパーブランチポリエーテル (HBPEE) を合成した。HBPEE をビスフェノール A 型エポキシ樹脂に添加した系において、ガラス転移温度の低下は観察されなかった。HBPEE20 wt% 添加系においては未変性系に比べて約 8℃ のガラス転移温度の増加が達成された。特に HBPEE5 wt% 添加系は、引張り特性や衝撃強度等の力学的物性 (表 1) とガラス転移温度のバランスに優れることが示された。これは、反応性

原田 美由紀

経歴：2005.3 関西大学大学院工学研究科応用化学専攻 (博士 (工学))
2005.4 関西大学工学部 助手
2007.4 関西大学化学生命工学部 助教
2010.4 関西大学化学生命工学部 准教授
2017.4 関西大学化学生命工学部 教授
専門：高分子材料物性

* 関西大学 化学生命工学部
吹田市山手町 3-3-35 〒564-8680
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,
Kansai University
3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan

図1 ハイパーブランチポリエーテルエポキシの構造

表1 エポキシ/ハイパーブランチポリエーテルの強靱性

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)	Flexural strength (MPa)
Neat DGEBA	69.1±3.2	4.4±0.6	19.1±3.2	112.8±2.2
3 wt % HBPEE	79.7±2.7	7.6±0.3	24.3±1.6	132.7±2.3
5 wt % HBPEE	82.2±1.1	11.1±0.3	35.2±3.8	136.6±3.0
10 wt % HBPEE	82.4±1.3	10.5±0.4	29.8±3.9	139.1±1.2
20 wt % HBPEE	82.7±1.6	10.1±0.3	29.0±2.2	139.3±3.1

HBPEEによるエポキシ網目鎖の架橋密度の増加や分子スケールのキャビティの形成(図2)に起因するものと考察している。また、彼らは先行研究のデータとの比較から、従来よりもハイパーブランチポリマーの添加量が低いにもかかわらず、ガラス転移温度を犠牲にすることなく力学特性を改善できることを報告している。

また、Fei⁶⁾らもカルボキシ末端ハイパーブランチポリエステルを単純なA₂+B₃法によって合成し(図3)、酸無水

物硬化エポキシ樹脂の改質剤として添加した。柔軟鎖構造と最適なカルボキシ末端濃度によって、ガラス転移温度を低下させることなく力学特性が改善できることを報告している。図4に(a)未変性エポキシ系と(b)ハイパーブランチポリエステル5wt%変性系の衝撃試験後の破断面の光学写真を示す。彼らは、未変性エポキシが脆性的な破断面を示したのに対し、変性系では大きなクラック偏向と塑性変形を伴って破断が生じていることを確認している。これは、

図2 (a) 未変性エポキシ樹脂, (b) ハイパーブランチポリエーテルエポキシ変性エポキシ樹脂のネットワーク構造

図3 $A_2 + B_3$ 法によって合成されたハイパーブランチポリエステル

図4 カルボキシ末端ハイパーブランチポリエステルによって強化された酸無水物硬化エポキシ樹脂の破断面

相分離を生じることなく、分子オーダーでネットワーク構造中にハイパーブランチポリエステルが組み込まれたことに起因するものと考察している。

3. 剛直骨格の導入によるエポキシ樹脂の高耐熱化と高熱伝導化

一般に、ネットワークポリマーの熱的性質の改善は、耐熱性が高く剛直な化学構造を骨格中に導入することによって、達成できることが知られている。有田ら^{7,8)}は、二つのナフタレン環を含む4官能エポキシを合成し、その硬化物が300℃以上の高T_gを示すことを報告している。また、反応条件の最適化によって、図5に示すような、三量体の

ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシ樹脂の選択的な合成に成功し、高T_gと難燃性の両立が可能であることも報告している。これは剛直なナフタレン構造の熱安定性とグラファイト状の炭化発泡層の形成によって達成される。

図5 三量体ナフチレンエーテルオリゴマー型エポキシの化学構造

また、剛直構造でありながら、溶剤溶解性も高く、平面構造を有するナフタレン骨格によって分子間のパッキング性が向上し、低熱膨張性を示すという特徴も併せ持つことを明らかにしている。

著者らは、骨格に剛直構造としてメソゲン基を含む多官能エポキシ樹脂の合成について報告している。例えば、分子構造の中心部にペンタエリトリチル基を導入することで、四官能性テトラメソゲン骨格エポキシ樹脂を合成した(表2)。得られたエポキシ樹脂は結晶性であり、剛直構造由来の特性のためモノマーの融点は172℃となった。芳香族アミンやフェノールノボラックによって硬化したところ、配向構造を持たない無定形ネットワーク構造を有する硬化物となった。得られた硬化物の動的粘弾性測定を行ったところ、250℃までT_gに起因する明瞭なtanδピークや貯蔵弾性率の急激な低下はほとんど観察されなかった⁹⁾(図6)。非メソゲン系の四官能性脂肪族エポキシ樹脂(PETG)硬化物や、剛直構造で或るメソゲン基の濃度が同

程度(約50%)であるターフェニル骨格のDGETP-Me硬化物と比較しても、150℃以上的高温領域において高い貯蔵弾性率が維持された。分岐構造の導入や架橋点の増加だけでなく、剛直構造であるメソゲン基を共存させることにより、網目鎖全体の分子運動性が抑制されたため、T_gレス挙動を示したものと考えられる。本硬化系の熱伝導率について検討したところ(図7)、汎用のビスフェノールA型エポキシ樹脂系の熱伝導率は室温において0.21 W/m・Kであったのに対し、4官能性テトラメソゲン骨格エポキシ樹脂は0.33 W/m・Kと約1.5倍高い値を示した。これはネットワーク鎖の架橋密度が非常に高いことやメソゲン骨格による網目鎖のパッキング性の向上による効果であると考えられる。熱伝導率の温度依存性を評価したところ、T_gレス挙動を示した四官能性テトラメソゲン骨格エポキシ樹脂は、220℃での熱伝導率が0.37 W/m・Kとなり、汎用性のビスフェノールA型エポキシ樹脂のような高温領域における急激な熱伝導性の低下は観察されなかった。

表2 四官能性テトラメソゲン骨格エポキシの化学構造

・ペンタエリトリチル基型

・環状シロキサン型

図6 4官能メソゲン骨格エポキシ樹脂の動的粘弾性挙動

図7 4官能メソゲン骨格エポキシ樹脂の熱伝導率

また、このエポキシ基のチイラン化を行い、四官能テトラメソゲン骨格エピスルフィド樹脂を合成した。その結果、チイラン化によってモノマーの融点は約40℃低下した。また、このエピスルフィド樹脂を同骨格のエポキシ樹脂に配合した硬化物を調製したところ、20 mol%のエピスルフィド樹脂の添加により耐熱性を維持と硬化反応性の向上が達成された¹⁰⁾。しかしながら、比較的熱分解しやすいシッフ塩基タイプのメソゲン基を導入しているため、更なる耐熱化には化学構造の最適化が必要であると考えられる。

また、骨格に環状シロキサンとメソゲン基を導入した低融点型エポキシモノマーの合成とその硬化物の耐熱性についても報告している¹¹⁾。合成された環状シロキサン含有メソゲン骨格エポキシモノマーのDSC測定結果を図8に示す。剛直なメソゲン基を有する一方で、柔軟なシロキサン構造によって融点は95℃を示した。また、このエポキ

シモノマーは144℃までの約50℃の温度範囲でネマチック相と思われる液晶相を発現した。芳香族アミン系硬化剤を用いて硬化物の調製を行ったところ、硬化温度の最適化によって等方相・液晶相の両硬化物が調製可能であることが明らかとなった。鎖状構造のシロキサンを含有するメソゲン骨格エポキシ樹脂の等方相硬化物は、104℃のTgを示したのに対し、環状シロキサン構造を導入した等方相硬化物では明瞭なtanδピークが観察されなかった。これは、鎖状構造よりも運動性の低い環状シロキサンの導入による網目鎖の分子運動性の低下や、架橋点の増加に起因するものと考えられる。モノマー状態においては、シロキサン構造の運動性によってT_m: 95℃という低融点化が達成される一方で、硬化後は環状構造が架橋点のような役割を果たしたものと推測され、低融点化と高Tgの両立を達成した要因であると考えられる。硬化物の引張試験を行ったところ、鎖状シロキサン系（破壊エネルギー：128 kJ/m²）と比較し

図8 環状シロキサン型テトラメソゲン骨格エポキシの融点

て、弾性率・破断強度の向上と破断歪みの低下が観察されたが、破壊エネルギーは 101 kJ/m^2 となり同程度の値を維持した。これらのことから、高 Tg と高強靱性の両立が達成された高性能エポキシ樹脂が得られたものと考えられる。また、*p*-フェニレンジアミンを用いて得られた液晶相硬化物では、TEM 観察から液晶相の体積分率が高いポリドメイン構造を形成していることが明らかとなった。一般に、メソゲン骨格エポキシ樹脂硬化物においては、等方相硬化物よりも液晶相硬化物で強靱性や熱伝導性が大幅に向上することが知られている。本硬化系においても、液晶硬化物とすることで高 Tg だけでなく、強靱性や熱伝導性が向上することも示された。

筆者らは一方で、2 官能性エポキシ樹脂における剛直構造の最適化を目的として、メソゲン基としてターフェニル構造の一部をシクロヘキセン環に替えた、ジフェニルシクロヘキセン型エポキシ樹脂 (DGEDPC) の合成について報告している^{12, 13)}。DGEDPC は、メチル分岐を有するターフェニル型エポキシの融点 (176°C) に比べ、 80°C 以上もの大幅な融点の低下を示す。これによって、比較的低い硬化温度を設定できるため、従来の問題点であった高温硬化によるゲル化の速さが抑えられ、ハンドリング性の改善に効果的である。このモノマーの大きな特徴は、低融点と広範な液晶相発現温度を両立可能な点にある ($95 \sim 174^\circ\text{C}$: スメクチック A 相, $174 \sim 199^\circ\text{C}$: ネマチック相)。これによって、硬化温度や硬化剤の選択幅が広がるだけでなく、目的の配列構造の安定的形成が可能となる。芳香族アミンを用いて硬化した系においては、そのガラス転移温度は 208°C を示し、汎用エポキシ硬化系に比べて約 30°C 向上している。さらに、硬化物の熱伝導率はスメクチックポリドメイン硬化物では $0.39 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、汎用のエポキシ樹脂の値 ($0.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) に比べ 2 倍となった。また、DGEDPC のシクロヘキセン環をシクロヘキサン環にした、ジフェニルシクロヘキサン型エポキシモノマーの合成を行ったところ、 $169 \sim 183^\circ\text{C}$ でネマチック相のみを示し、硬化物の Tg の低下も確認された。これに対して四環型のジメチルジフェニルジシクロヘキセン型は $148 \sim 217^\circ\text{C}$ でスメクチック A 相を示した¹⁴⁾。これらのことから、融点の低下とメソゲン基の配列性や耐熱性の両立には、メソゲン基中央部へのシクロヘキセン構造の導入が有効であることが示唆された。

4. ベンゾオキサジンやビスマレイミド樹脂のエポキシ変性による高耐熱化

ポリベンゾオキサジンは耐熱性が高いことから、非常に注目されている。高橋ら¹⁵⁾ は、更なる耐熱性の向上を達成するため、エポキシ変性ポリベンゾオキサジンについての成果を報告している。彼らは、ベンゾオキサジン環の開

環反応で生じたフェノール性水酸基とエポキシ基の反応により、Tg 以上の熱可塑的挙動を抑制できることを明らかにしている。エポキシ変性によって、ポリベンゾオキサジン単独系よりも 11°C の Tg 向上がなされている。また、エポキシ添加量の最適化によって、未添加系とほぼ同程度の CTE を示すことも報告している。

また、Wang¹⁶⁾ らはベンゾオキサジンと、二つのグリシジル基と一つの脂環式エポキシ基を併せ持つ三官能の脂環式エポキシに、一級アミンを加えることによって、系内に多分岐ポリマーを形成した。これは初期のグリシジル/アミンの付加反応後に、ベンゾオキサジンの開環反応や、この際に生じた水酸基と残存する脂環エポキシの反応が段階的に進行することで達成される。これによって、一級アミンにジアミノジフェニルメタンを用いた場合には、ベンゾオキサジン単独系に比べて約 20°C 高いガラス転移温度: 223°C を示した (図 9)。図 10 に示されるように、この系の衝撃強度は 35 kJ/m^2 であり、ベンゾオキサジン単独系の約 2 倍の値を示している。これは多分岐構造が系内に In-situ 形成されたことに起因するものと考察されている。

図 9 ベンゾオキサジン/エポキシ系の損失弾性率

図 10 ベンゾオキサジン/エポキシ系の衝撃強度

表 3 ビスマレイミド変性エポキシ封止材料の特性

	BMI/DAMG/BAE/MPDA/触媒 (mol%)		エポキシ樹脂系 量産品
	サンプルA 62/14/0/20/4	サンプルB 62/7/7/20/4	
ガラス転移温度 ^{a)} (°C)	324	311	155
熱分解温度 ^{b)} (°C)	464	457	376
熱膨張率 (ppm/°C)	10	12	13
難燃性 ^{c)}	V-0	V-0	V-0 (難燃剤添加あり)
せん断接着強度 ^{d)} (MPa)	4.7	12.6	13.5

トランスファ成形 175°C 2min + 250°C 4h
^{a)} 熱機械分析による ^{b)} 5 % 熱重量減少温度 ^{c)} UL94 規格 ^{d)} 被着体：銅

一方、熱硬化性ポリイミドの一つであるビスマレイミド樹脂は、マレイミド基の剛直性と高架橋密度化によって高耐熱性を示すことが知られている。しかしながら、その架橋密度の高さゆえに、脆性の改善が課題である。大塚ら¹⁷⁾は、ビスマレイミド樹脂、アリル基を有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び芳香族アミンを組み合わせることでガラス転移温度と強靱性の向上が達成できることを示した。この硬化系においては反応機構が複数想定されており、相互進入網目構造が形成されたことで高耐熱化たと報告されている。また、トリアジン骨格の導入が高耐熱化に有効であったことから、トリアジン構造を有する化合物によるビスマレイミドの変性を行った。これをバインダーとして、ビフェニルアラールキル型エポキシ封止材料を調製したところ、硬化物は 300°C 以上の高 Tg を示し、5%重量減少温度も 450°C を超える高耐熱材料となることを報告している（表 3）。また、難燃剤未添加であるにもかかわらず、UL 規格において V-0 を達成しており非常に優れた硬化系であることが見出されている。

5. おわりに

エポキシ樹脂の特性に対する要求は、多岐に渡っている。従来から注目されている安定的な接着性を維持しながら、さらなる高性能・高機能化が期待されており、様々な物性間バランスを確保することが重要になっていくものと考えられる。用途展開に応じた幅広い要求性能を満足するため

には、引き続き多様な分子構造設計が重要であると考えられる。

文 献

- 1) エポキシ樹脂技術協会, “総説エポキシ樹脂 基礎編 I・II” (2003).
- 2) R. Mezzenga, L. Boogh, J. Manson, *Composites Science and Technology*, **61**, 787 (2001).
- 3) D. Ratna_G. Simon, *Polymer*, **42**, 8833 (2001).
- 4) J. Yang, Z. Chen, G. Yang, S. Fu, L. Ye, *Polymer*, **49**, 3168 (2008).
- 5) L. Luo, Y. Meng, T. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1064 (2013).
- 6) X. Fei, W. Wei, Y. Tang, Y. Zhu, J. Luo, M. Chen, X. Liu, *European Polym. J.*, **90**, 431 (2017).
- 7) 有田和郎, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 352 (2013).
- 8) K. Arita, T. Oyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43339 (2016).
- 9) 原田美由紀, 森岡大智, 越智光一, 第 24 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, p.159 (2014).
- 10) 永塚諒, 越智光一, 原田美由紀, 精密ネットワークポリマー研究会 第 10 回若手シンポジウム, p.29 (2017).
- 11) 原田美由紀, 横山宥吾, 越智光一, 第 64 回高分子学会年次大会予稿集, 1Pe047 (2015).
- 12) 原田美由紀, 池尾康宏, 服部聖也, 越智光一, 第 22 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, p.105 (2012).
- 13) 原田美由紀, 川崎裕介, 越智光一, 第 65 回高分子学会年次大会予稿集, 1Pc049 (2016).
- 14) 原田美由紀, 川崎裕介, 森岡大智, 越智光一, 第 63 回高分子学会年次大会予稿集, p.1531 (2014).
- 15) 高橋昭雄, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 359 (2013).
- 16) H. Wang, P. Yang, R. Zhu, Y. Gu, *RSC Adv.*, **6**, 15271 (2016).
- 17) 大塚恵子, 接着の技術誌, **36**(2), 1 (2016).