

講演2

高耐熱実装材料に対応可能な強靱性マレイミド樹脂の
材料設計

特 集

地方独立行政法人 大阪市立工業研究所 有機材料研究部 研究主幹
大塚 恵子

●はじめに

本日は、最近、さまざまな分野で要求が高くなっている高耐熱材料についてお話します。高耐熱性材料はいろいろな分野で使われていますが、市場価値が比較的高いとされる自動車分野に焦点をあててお話ししたいと思います。

●高耐熱性材料が必要とされている分野

自動車には非常に多くの電子部品が搭載されています。パワートレイン、ボディ、シャーシ・セーフティ、ドライバー情報システムなど、いろいろな場所に搭載されています。自動車の部品コストに占める電気・電子関連システムの割合は、2010年で35%でした。さらに、2030年には50%まで増えると予測されています。その中でもセンサーなどの情報を基に自動車のシステムを制御するコンピューターユニット ECU（電子制御ユニット）の搭載数は、現在、一般車では50個、高級車では200個程度にのびります。自動車に使われるこれらコンピューター関連の部品は今後さらに増えるとされており、自動車は「走るコンピューター」と言われるくらい、非常にたくさんの電子部品が搭載されています。

●自動車用電子部品の搭載環境

自動車用電子部品は、自動車の小型・軽量化に伴って搭載数がどんどん増えており、搭載される場所も変化しています。従来はダッシュボードなどの車室内に搭載されていたので、室内温度は85℃、振動強度は10G程度の環境でした。しかし、自動車の小型・軽量化に伴う ECU 搭載数の増大により、機構駆動部分と ECU を一体化した機電一体型ユニットの場合は、車室内でなくエンジンルームに搭載されるようになりました。エンジンルームは温度150℃、振動強度30Gの環境にあり、電子部品の搭載場所としては厳しい環境になってきています。さらに、電子部品のエンジン直付け技術の開発も進んでおり、エンジン直付けになった場合、エンジン周

辺部の温度は200℃、振動強度は50Gまで上がると言われています。

このような厳しい環境の中に電子部品を搭載するためには、これまで培ってきたレベル以上の耐熱性や耐振動性に優れた材料技術の開発が求められており、その技術開発が進められています。

●パワーデバイスが使用されている分野での課題

次に、電子部品に搭載されているパワーデバイス用実装材料についてお話しします。パワーデバイス、すなわちパワー半導体は、電圧、電流、周波数、位相の変換を行う電力制御用半導体素子で、電力変換の際の電力損失を左右するもので、現在、主にシリコン（Si）が用いられています。使用されている分野は自動車以外にも家電、例えば身近なものではエアコンやパソコンなどに搭載されています。風力発電や太陽光発電などの自然エネルギー分野、電車や新幹線などの車両にも搭載されています。これらの分野では、近年、電子制御化による高機能化が進むことによって、パワーデバイスの高電力密度化により発熱量が増加しており、Siでは対応できない高温領域での使用が要求されてきています。



講師 大塚 恵子 氏

そこで注目されているのが次世代パワーデバイスと呼ばれるシリコンカーバイド (SiC) や窒化ガリウム (GaN) で、これらは300℃以上でも動作が可能です。一方、現在使われているデバイス用の実装材料技術はSiの動作温度に合わせて175℃までしか対応していないことから、次世代パワーデバイスの開発においては、現在使用されている材料以上の200℃の長期耐熱性を満たすような高耐熱実装材料が要求されています。

実装材料としての樹脂は、封止材料やプリント基板、高熱シート、導電性接着剤、ペーストなどのバインダーとして使用されています。これらに使用される実装材料用樹脂にも次世代パワーデバイス対応の高耐熱性の材料が要求されています。しかし、現在の実装材料用樹脂は、次世代パワーデバイスに対応できる耐熱性を持っていません。

そこで大阪市立工業研究所では、現在、実装材料用樹脂として主流を占めるエポキシ樹脂よりも耐熱性に優れたビスマレイミド樹脂について検討を行っています。

●マレイミド基の反応性

ビスマレイミド樹脂の原料となるマレイミド化合物が持つマレイミド基は、両隣に二重結合があるために非常に反応性が良く、この反応性を利用してさまざまな改質が可能です。次に、その優れた反応性を利用して開発した靱性と耐熱性に優れたビスマレイミド樹脂についてご紹介します。

●長鎖脂肪族ユニットを持つポリチオールを用いたビスマレイミド樹脂の強靱性化

熱硬化性樹脂の靱性向上の手法の一つとして柔軟性骨格の導入があります。そこで、ビスマレイミド樹脂の靱性を上げるために長鎖脂肪族ユニットを側鎖に持つポリチオールを用いて変性を行いました。

ベース樹脂としては、ビスマレイミド樹脂とアリル樹脂のポリマーアロイを用いました。変性に使用したポリチオールは、主骨格として高耐熱性骨格であるイソシアヌル骨格を持ち、側鎖には靱性向上が期待できる柔軟な長鎖脂肪族ユニットを持ちます。また、末端のチオール基はマレイミド基と反応し、接着性向上にも寄与します。図1に開発品の諸物性をまとめました。ポリチオールを配合した開発品は、

	開発樹脂-1	開発樹脂-2	未変性樹脂
ガラス転移温度 ¹⁾ (℃)	311	305	295
熱分解温度 (℃)	435	435	443
熱膨張率 (ppm/℃)	46	45	44
破壊靱性 (MPa・m ^{1/2})	1.20	1.30	0.95
曲げ強度 (MPa)	190	198	183
曲げ弾性率 (GPa)	4.9	5.1	5.5

図1 ポリチオールで変性したビスマレイミド樹脂の物性

破壊靱性値が未変性樹脂と比べて大きく向上していると同時に、耐熱性の指標であるガラス転移温度も大きく上昇しました。一般に、熱硬化性樹脂の靱性向上のために長鎖脂肪族ユニットを持つような改質剤で変性した場合、靱性が向上する一方で耐熱性は低下します。

破壊靱性と耐熱性が同時に向上した理由を調べるためにIRを用いて官能基の定量を行った結果から、この反応系においてはマレイミド基とアリル基の反応以外にマレイミド基とチオール基の反応が起こるためにマレイミド基の反応率が増加すること、また、ポリチオールが長鎖脂肪族ユニットを持つために、未変性樹脂と比較してネットワークを形成していく過程での分子運動性の低下が小さいために硬化反応がより進み、ネットワーク構造のセグメント運動が起こりにくくなったために、耐熱性が向上したものと考えられます。

●ポリロタキサンを用いたビスマレイミド樹脂の強靱性化

次にご紹介する例は、ポリロタキサンを用いたビスマレイミド樹脂の変性です。ポリロタキサンは、線状の軸高分子が複数の環状高分子を貫き、嵩高い置換基によって軸末端が封鎖されたネックス状の超分子ポリマーで、環状高分子が軸高分子上で自由にスライドや回転が可能であるという、他の分子にみられない分子内運動を行うことから、ビスマレイミド樹脂の応力緩和材料としての応用について検討を行いました。

図2に開発品の諸物性をまとめました。ポリロタキサンを配合した開発品は、破壊靱性値とガラス転移温度が未変性樹脂と比べ向上しました。開発品の外観が透明であったことから、ビスマレイミド樹脂

	開発樹脂-1	開発樹脂-2	未変性樹脂
ガラス転移温度 (°C)	275	281	272
熱分解温度 (°C)	415	405	425
熱膨張率 (ppm/°C)	53	54	48
破壊靱性 (MPa・m ^{1/2})	1.44	1.62	1.03
曲げ強度 (MPa)	220	185	220
曲げ弾性率 (GPa)	6.9	3.8	6.9

図2 ポリロタキサンで変性したビスマレイミド樹脂の物性

マトリックス中でポリロタキサンが微分散していると考えられます。よって、ビスマレイミド樹脂マトリックス中に微分散したポリロタキサン分子内で環状分子が自由に運動しているために靱性が向上したと考えられます。また、ポリロタキサンの側鎖末端の反応性基がマレイミド基と反応することによって系全体の架橋点が増加し、その結果、耐熱性が向上したと考えられます。

●ビスマレイミド樹脂の封止材料への応用

最後に封止材料への応用について検討しました。ビスマレイミド樹脂の変性には、主骨格が耐熱性と難燃性に効果があるイソシアヌル骨格、側鎖にアリル基とエポキシ基を持つ化合物を使用しました。ベース樹脂としては、ビスマレイミド樹脂とアミンのブレンド系を用い、充填材や添加剤を配合することによって封止材料を調製しました。

図3に開発品の諸物性をまとめました。エポキシ

	開発品-1	開発品-2	エポキシ樹脂系量産品
ガラス転移温度 (°C)	324	311	155
熱分解温度 (°C)	464	457	376
熱膨張率 (ppm/°C)	10	12	13
難燃性	V-0	V-0	V-0 (難燃剤配合)
せん断接着強度 (MPa)	4.7	12.6	13.5

図3 開発した封止材料の物性

樹脂系量産品と比べてみると、非常に高い耐熱性を示しました。熱膨張率も10ppm、難燃性は、難燃剤を添加することなくV-0を達成しました。せん断接着強度についてもエポキシ樹脂系量産品に近い値を示しました。

さらに片面放熱板付き銅フレームを用いた評価パッケージで耐熱衝撃試験耐熱衝撃試験 ((-40°C/30min ⇄ 200°C/30min) /cycle) を行った結果、エポキシ樹脂系量産品は100サイクルで剥離が認められましたが、開発品は1000サイクル後でも剥離が認められず、優れた長期耐熱性を示しました。

●おわりに

大阪市立工業研究所では、ご紹介したようなビスマレイミド樹脂をベースとした高耐熱性樹脂の開発を行っています。ご興味のある方は、熱硬化性樹脂研究室までご相談下さい。

