

ダイマー酸ポリアミド樹脂による ジアリルフタレート樹脂の金属接着性の改善

樹脂化成品事業部 技術開発部 第一グループ 齊藤 雅範

河野 雅和

概要

ジアリルフタレート樹脂の金属への接着性を改善することを目的として、松から得られる脂肪酸を2量体化したダイマー酸にポリアミンを反応させたダイマー酸ポリアミドのアリルエーテル化物を改質剤として利用することを試みた。アリルエーテル化ダイマー酸ポリミドは柔軟性を付与する炭素数36の大きな炭化水素グループと金属への吸着能を持つアミド結合を有し、さらにジアリルフタレートに共重合できるように分子末端をアリル化している。アリルエーテル化ダイマー酸ポリミドをジアリルフタレート樹脂に配合することで剥離接着強さは向上し、ジアリルフタレート樹脂単独に対し、銅板で最大2.6倍、鋼板で1.9倍になることが確認された。

1. はじめに

ジアリルフタレートのプレポリマーを加熱硬化させたジアリルフタレート樹脂は、耐熱性、高温高湿下の電気絶縁性、寸法安定性、耐薬品性などに優れていることから、高信頼性を要求される航空機・自動車・船舶用電気部品や電子部品封止材料として使用されている¹⁾。しかし、ジアリルフタレート樹脂は金属との接着性に乏しいという欠点があるために、その用途が限定されてきた。

近年、電子材料分野において電子部品のプリント配線板への高密度実装化が進んでおり、これに伴いプリント配線板表面に半導体パッケージを直接はんだ付けする表面実装方式が主流になっている。この表面実装方式では、リフロー時に半導体パッケージやプリント配線板が直接高温にさらされる。さらにこの分野においては環境保護の観点から鉛フリーはんだの使用が進んでいるが、鉛フリーはんだは従来のはんだと比較して融点が高いためにリフロー温度もこれまでの約240℃から260℃と高く設定されている。このような現状から、半導体封止材料やプリント配線板の基板である銅張積層板用樹脂には、耐クラック性の改善要求があり、耐熱性、接着性及び靱性の向上が望まれている。一方、電気電子部品封止材料として用いられているジアリルフタレート樹脂は、耐熱性、高温高湿下での電気特性、長期耐久性に優れているために鉛フリーはんだの広がりと共に注目されている

が、金属に対する接着性に劣るという欠点を持っているために半導体封止材料や銅張積層板用樹脂には使用されていない。このジアリルフタレート樹脂の欠点である金属に対する接着性が改善できれば、この分野における需要が期待されると考えられる。しかしながら、ジアリルフタレート樹脂の接着性改善に関する研究例^{2) 3)}は、エポキシ樹脂やポリイミドなどの熱硬化性樹脂の研究例と比較して数少ない^{4) 5)}。

そこで当社の持つ、炭素数36のダイマー酸（図1，トール油脂肪酸の2量体化物）とアミンを反応させたダイマー酸ポリアミドを用い、アリルエーテル化を行うことでジアリルフタレート樹脂の硬化系に組み込み金属との接着性を改善することを試みた。

本稿では、ジアリルフタレート樹脂改質剤として開発した、アリルエーテル化ダイマー酸ポリアミド（APA）を紹介する（図2）。

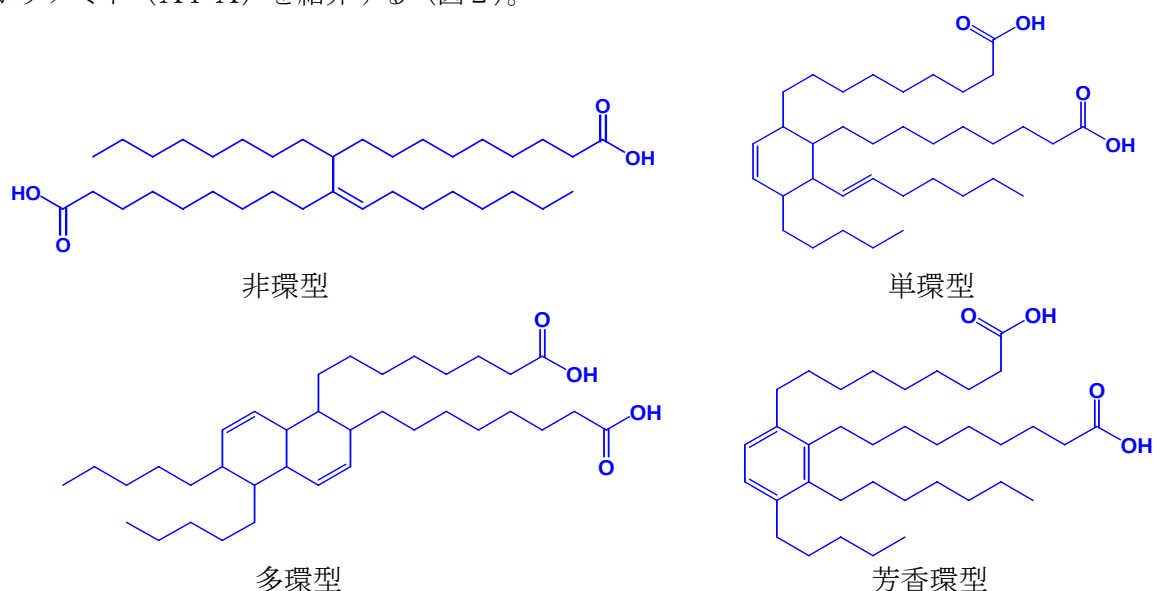


図1. ダイマー酸の化学構造例

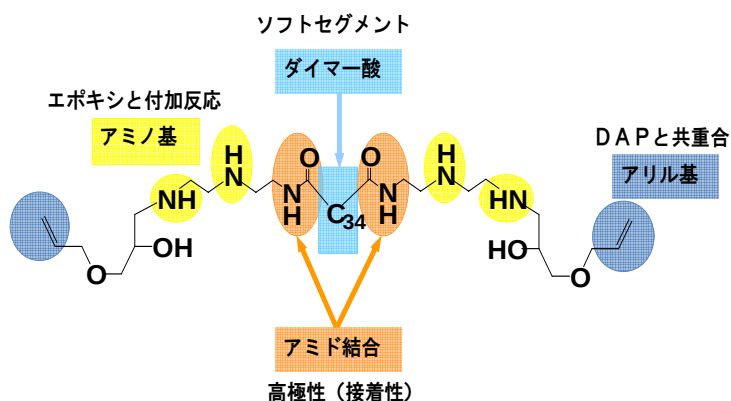


図2. アリルエーテル化ダイマー酸ポリアミドモデル構造

2. ダイマー酸とその応用

松には、ロジンと脂肪酸が含まれている。

製紙産業では、クラフトパルプ法により松材からパルプを生産する。この際に副生物として粗トール油が生成する。当社ではこの粗トール油を精留することにより、トールロジンとトール油脂肪酸に分離精製している。

当社は創業以来、松より抽出されるロジンを基盤とし、多種にわたるロジン誘導体を開発してきた。

さらに1973年には、米国の製紙会社ミード社とインランドコンテナ社との合弁会社であるハリマMIDを設立し、世界初の無公害型クローズドシステムのトール油精留プラントにより、今日まで安定した品質のトールロジン、トール油脂肪酸を市場に提供している。

このトール油脂肪酸は、主成分はオレイン酸、リノール酸等の不飽和酸であり、副成分として、少量のパルチミン酸、ステアリン酸を含有する。組成的には大豆油脂肪酸に類似しているが、飽和脂肪酸の含有量が少ないため、冬季でも液状であり、作業性が良好である。また、リノレン酸などの高不飽和酸の含有量が少ないことから、酸化を受けやすい用途では良好な安定性を示す。

主成分はオレイン酸、リノール酸で構成されているので、工業用脂肪酸として最適である。主な用途としては、アルキッド樹脂、界面活性剤、ダイマー酸などの化学中間体、可塑剤、ゴム、切削油、油剤、消泡剤、石鹼など、多方面に使用されている。

その中でも、不飽和脂肪酸が主成分であることを生かして、二量体化することにより得られるジカルボン酸（ダイマー酸）を主原料とするダイマー酸ポリアミドは、構造内にソフトセグメントとしてダイマー酸由来の大きな炭化水素グループと、高極性のアミド結合があることから、柔軟性と接着性をあわせもつ非常に特徴的な素材である。

ダイマー酸ポリアミドは、熱可塑性とアミノ基を有した反応形の2タイプに分けることができる。熱可塑性ポリアミドは、特殊グラビアインキ用バインダーやホットメルト接着剤として利用され、反応形ポリアミドは、アミノ基とエポキシ基との反応を利用した常温硬化型エポキシ樹脂の硬化剤として塗料、接着分野に幅広く利用されている。

3. 開発コンセプト

一般的に金属に対する接着性はエポキシ樹脂が優れているが、これは金属表面の水分子

とエポキシ樹脂構造中の水酸基が水素結合を形成することで界面接着力が増大するとされている^{6) 7)}。これに対しジアリルフタレート樹脂は耐熱性や電気特性に優れるが硬くて脆い性質で、さらに金属表面に吸着する力は弱く、金属への接着性は期待できなかった。

ダイマー酸ポリアミドは、構造中に柔軟性を付与する炭素数36の大きな炭化水素グループと非常に極性の高いアミド結合を持っていることから柔軟性及び接着性に優れている。

これを利用し、ジアリルフタレート樹脂構造中に金属への吸着能が高いアミド結合の導入及びダイマー酸による適度な柔軟性の付与によって金属との接着力の向上が期待できる。さらには配合量のコントロールでジアリルフタレート樹脂の高い耐熱性や電気特性を維持したまま、接着性を改善することが可能であると考えた。

4. APA改質剤の評価

APAをジアリルフタレート樹脂 {DAP (※1)} に配合し評価を行った。No1からNo5で示す5種類の樹脂の配合比率を表1に示す。

No1はDAP単独の配合であり、No2、3はAPAをDAPにそれぞれ3%と5%添加した。No4ではAPAに残存しているアミノ基に対し当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DGEBA) をさらに添加した。No5は参考比較としてエポキシ樹脂であるDGEBAに、イミダゾール系の2E4MZを触媒として酸無水物で硬化させる配合とした。(※2)

(※1)

DAP : ダイソーDAPモノマー／ダイソーダップA=50／50重量比 ダイソー製

(※2)

DGEBA : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (jER828 EEW=190)

TATHPA : トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸 (jERキュアYH306)

DGEBA／TATHPA=45／55重量比 ジャパンエポキシレジン製

2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

表 1 各配合及び硬化条件

No.	1	2	3	4	5
配 合	DAP	DAP APA	DAP APA	DAP APA DGEBA	DGEBA TATHPA
<i>DAP</i>	100	97	95	95	
<i>APA</i>		3	5	5	
<i>DGEBA</i>				3.8	45
<i>TATHPA</i>					55
ジクミルパーオキサイド	3	3	3	3	
2E4MZ					0.45
硬化条件A	○	○	○	○	
硬化条件B					○

硬化条件A：100℃1hr+120℃1hr+140℃1hr+160℃1hr+180℃1hr

硬化条件B：80℃3hr+120℃6hr

4. 結果と考察

接着性試験について被着体は銅板と銅板を用いた。表 2、図 3～5 に各試験の結果を示す。

表 2 A P A 評価結果

No.	1	2	3	4	5
	DAP	DAP APA	DAP APA	DAP APA DGEBA	DGEBA TATHPA
剥離接着強さ(銅板)[N/m]	104	272	280	—	—
剥離接着強さ(銅)[N/m]	132	220	344	352	240
引張り剪断接着強さ(銅板)[Mpa]	6.2	4.6	4.8	—	—
引張り剪断接着強さ(銅)[Mpa]	2.9	3.1	3.4	6.4	5.4
Tg[℃]	193	188	177	180	144
熱分解温度 Td 5%[℃]	316	318	306	316	342
熱分解温度 Td10%[℃]	332	337	330	333	359
体積抵抗率[*10 ¹⁶ Ωcm]	2.8	2.4	3.1	3	7.6
誘電率	3.1	3.1	3.2	3.1	3.1
煮沸吸水率[%]	0.28	0.21	0.28	0.32	0.30
線膨張係数[*10 ⁻⁵] at 0℃	5.0	3.4	4.5	4.0	3.2
at 25℃	5.8	5.9	6.3	5.9	6.7
at 100℃	7.2	2.1	5.3	7.5	8.9
at 150℃	8.5	5.3	4.5	1.0	8.0

(1) 剥離接着強度

表2及び図3より、APAを配合することで、剥離接着強度の改善が見られる。ジアリルフタレート樹脂単独のNo.1と比較してAPAを3%配合したNo.2で1.7倍、5%配合したNo.3で2.6倍（いずれも銅板）の強度アップを示している。これはジアリルフタレート樹脂に配合したAPAのアミド結合が被接着体金属表面との間に水素結合を形成するためであると考えられる

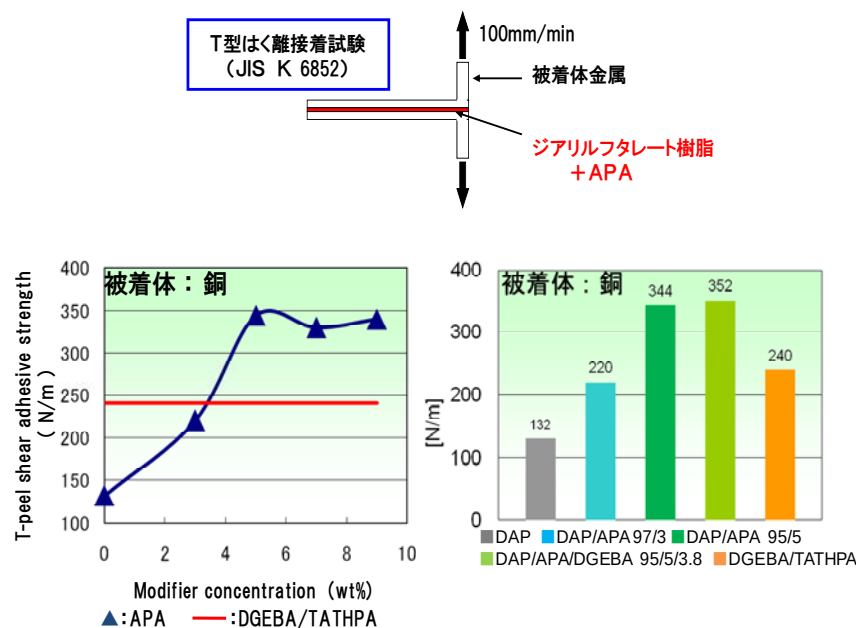


図3 剥離接着試験

(2) 引張り剪断接着強度

表2及び図4より、APAの配合比が5%まではジアリルフタレート樹脂単独と同等であったが、配合比が5%を超えると剪断強度は低下する傾向にある。APAは柔軟な組成のため、配合量が多くなると接着剤層の凝集力が小さくなり弾性率が低くなると考えられる。一方、APAの残存アミノ基に相当する少量のエポキシ樹脂を併用したNo.4はNo.2及びNo.3の約2倍（銅板）の強度を示し、エポキシ-酸無水物硬化のNo.5と同等以上の結果が得られた。APAにアミノ残基当量分のエポキシ樹脂を併用することで剥離接着強さと引張り剪断強さの両方を改善できると考える。

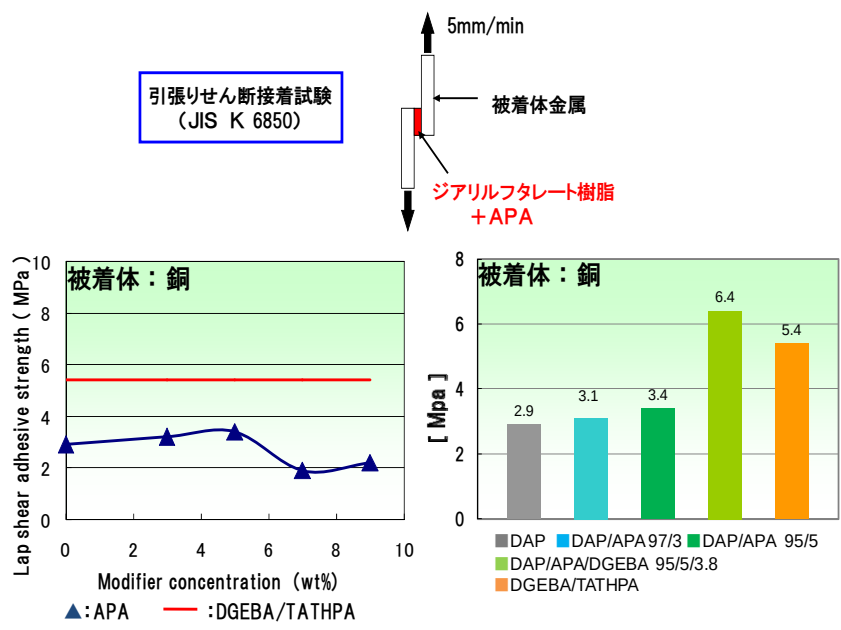


図4 引張り剪断接着試験

(3) 耐熱性試験

表2及び図5より、APAを7%以上配合するとガラス転移温度の低下が認められた。この結果より、APAによるジアリルフタレート樹脂の金属接着性の改善は耐熱特性を考慮すると、APA配合量3～5%が非常に良好であると考えられる。

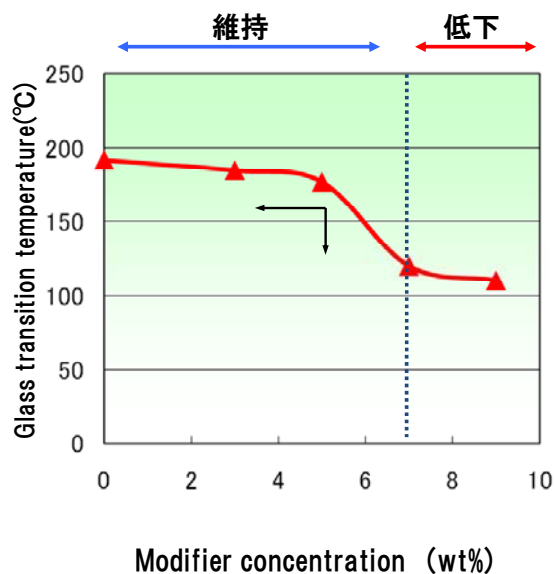


図5 耐熱性試験

5. おわりに

アリルエーテル化ダイマー酸ポリアミド (APA) を使用することで、ジアリルフタレート樹脂の特徴を活かしつつ金属への接着性を大幅に改善できることが確認できた。この結果より、今までジアリルフタレートが使用されなかった半導体封止材料や銅張積層板用樹脂などの電子材料用分野に加え、耐熱コーティング分野などへ今後の展開が期待される。

本研究は、大阪市立工業研究所 有機材料課 熱硬化性研究室のご協力を得て実施いたしました。

引 用 文 献

1. エンジニアリングポリマー ―エンブラから高機能性樹脂まで― 化学工業日報社
2. S. P. Lin, J. T. Han, J. T. Yeh, F. C. Chang, K. H. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 655 (2007).
3. D. Ratna, A. K. Banthia, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 26 (2007).
4. S. Nakamura, A. Kuno, Japanese Patent, 07-126351 (1995).
5. M.-S. Lin, C.-C. Yeh, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **31**, 2093 (1993).
6. 大塚恵子, 長谷川喜一, 福田明徳, 日本接着学会誌, **30**, 101 (1994).
7. 大塚恵子, 長谷川喜一, 松本明博, 木村 肇, 福田明徳, 東浦 収, 竹本喜一, ネットワークポリマー, **19**, 8 (1998).
8. 大塚恵子, 松本明博, 木村 肇, 齊藤雅範, 山野宏司 日本接着学会第45回年次大会講演要旨集 P.75(2007)
9. 大塚恵子, 松本明博, 木村 肇, 齊藤雅範, 山野宏司 第57回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 P197(2007)