

# 新規変性SBRを使用したエポキシ/フェノール系熱硬化性樹脂の特性

岩永伸一郎\*, 西岡 隆\*\*

Properties of Epoxy-Phenol Thermosetting Resin Using New Modified Styrene Butadiene Rubber

Shin-ichiro IWANAGA\* and Takashi NISHIOKA\*\*

\*JSR株式会社四日市研究センター精密電子研究所長 (〒510-8552 三重県四日市市川尻町100)

\*\*JSR株式会社四日市研究センター精密電子研究所 プロセス材料開発室 (〒510-8552 三重県四日市市川尻町100)

\*Research Director, Fine Electric Research Laboratories, Yokkaichi Research Center, JSR Corporation (100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552)

\*\*Microfabrication Process Materials Laboratory, Fine Electric Research Laboratories, Yokkaichi Research Center, JSR Corporation (100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552)

## Abstract

Acrylonitrile butadiene rubber (NBR) has been widely used in the electronics materials field because NBR has shown good compatibility with epoxy resins. However, it is not clear if the use of NBR for epoxy compounds is the best choice because the acrylonitrile units in NBR have poor electric properties. Taking both compatibility and electric properties into consideration, we have developed a new modified crosslinked styrene butadiene rubber (SBR) particle, which has a diameter of 70 nm. This rubber showed a lower dielectric constant and a lower dissipation factor than NBR. Furthermore, these electric properties have been improved in the epoxy-phenol-SBR formulation. We found it possible to reduce the elastic modulus without sacrificing the electric properties.

**Key Words:** Epoxy Resin, Thermosetting Resin, Styrene Butadiene Rubber, Electric Property

## 1. はじめに

プリント基板材料や電子材料接着剤には、その機械的性質および電気特性からエポキシ樹脂が使用されており、その強靱化、耐クラック性能の改良のため、相溶性の点からNBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）が使用されている。NBRを用いたエポキシ樹脂改質については、古くは1970年代初期から、反応性末端カルボキシル基NBR（CTBN）を中心に研究が行われてきた<sup>1)</sup>。エポキシ樹脂の強靱化のメカニズムについても詳細に研究され、熱硬化物のモルフォロジー観察から、CTBNが粒子状にマイクロ相分離することにより形成したゴム粒子が、塑性変形時のエネルギー吸収体として作用することに起因すると考えられている。われわれは以前より、電子材料分野への特殊ゴムの開発を進め、粒子状NBR<sup>2)</sup>およびメタルフリーNBR<sup>3)</sup>を既に上市している。一方、最近のパソコンの高速化、携帯機器の急増に伴い、実装基板の小型・軽量・高機能化が進み、基板材料はさらなる強靱化、耐クラック性改良が求められている。また同時に、高周波特性（低誘電率・低誘電損失）も必要とされるようになってきた。上記特性に着目し研究開発を進め、特定官能基を付与した粒子状SBR（スチレン-ブタジエンゴム）が、良好な電気特性を有し、さらにその配合量の調整により、柔軟かつ強靱な熱硬化性配合物の開発が可能であることを見出した<sup>4)</sup>。今回、新規に開発した

粒子状SBR、および本ゴムを用いたエポキシ樹脂配合物の特性について、研究結果を報告する。

## 2. 粒子状SBRの特徴と特性

われわれが開発した粒子状SBRは、スチレン-ブタジエン基本骨格を有する粒子状架橋重合体である（図1）。ガラス転移温度は $-44^{\circ}\text{C}$ と低温域にあり、ゴム弾性を有している。本ゴムの特徴として、(1)粒子化、(2)極性官能基の導入、(3)電気特性が挙げられる。以下に詳細に説明する。

### 2.1 粒子化

前述の粒子状NBRの重合技術を応用することにより、粒子径70 nm程度の微細な粒子状SBRを合成することに成功した。本ゴムは、そのポリマー構造が粒子形状をとってお

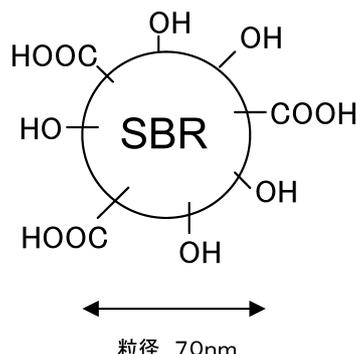


図1. 粒子状SBRの構造

表1. 各種熱硬化性樹脂との相溶性

樹脂名	相溶性
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	○
ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂	○
ナフトール型エポキシ樹脂	○
フェノールノボラック型フェノール樹脂	○
フェノールキシリレングリコール型フェノール樹脂	○

相溶性：○混合後、均一溶液（MEK溶液）

り、マトリックス樹脂との十分な相溶性を有するように配合調整した場合は、硬化後もマトリックス樹脂に均一に、粒子形状を保ったまま分散することができる。

### 2.2 官能基の導入

一般的なSBRは、各種エポキシ樹脂との相溶性が著しく劣り、エポキシ樹脂改質の分野で使用することができない。各種エポキシ樹脂との良好な相溶性を実現するためには、SBRへの極性官能基の導入が必要であり、さらにマトリックス樹脂を硬化させる際に、ゴム粒子を容易に凝集させないように工夫する必要がある。エポキシ樹脂との相溶性改良と硬化時のゴム粒子の凝集抑制のため、表面極性官能基としてアルコール性水酸基とカルボキシル基を導入した。官能基の導入量については、ビスフェノールA型をはじめ、ジシクロペンタジエン型、ナフトール型等の各種エポキシ樹脂、並びに各種フェノール系架橋剤と混合した後、均一な溶液化が可能なることを目標とし、最適化を進めた（表1）。その結果、水酸基含有モノマーユニットとして10~20 mol%、カルボキシル基含有モノマーユニットとして1~5 mol%程度の官能基を導入することにより、良好な相溶性と各種物性の両立が可能となった。

### 2.3 電気特性

一般的に、エポキシ樹脂改質用ゴムとしては、相溶性の点からNBRが使用されてきたが、NBRに含まれるAN（アクリロニトリル）は電気特性が非常に悪く、配合物の誘電率・誘電損失(tan δ)を悪化させる要因となっている。一方SBRは、NBRに比べて電気特性に優れることは知られていたが<sup>5)</sup>、エポキシ樹脂との相溶性が著しく悪く、実用化されるに至ってなかった。開発品である粒子状SBRと、同様な極性官能基を導入した粒子状NBRについて、ゴム単体シートの誘電率および誘電損失の測定を実施した（測定法詳細は4.4配合物の電気特性を参照）。誘電率では、粒子状NBRが7.0 (1 MHz)と非常に高いのに対して、粒子状SBRでは3.0 (1 MHz)まで低下する。また誘電損失についても、粒子状NBRが0.27 (1 MHz)に対して粒子状SBRが0.01 (1 MHz)と非常に顕著な改良効果を示した（表2）。電気特性に関しては、NBRのANユニットの電気的分極が与える影響による特性低下が非常に大きいことが確認できた。

表2. 粒子状ゴムの電気特性

	誘電率 (1 MHz)	誘電損失 (1 MHz)
粒子状SBR	3.0	0.01
粒子状NBR	7.0	0.27

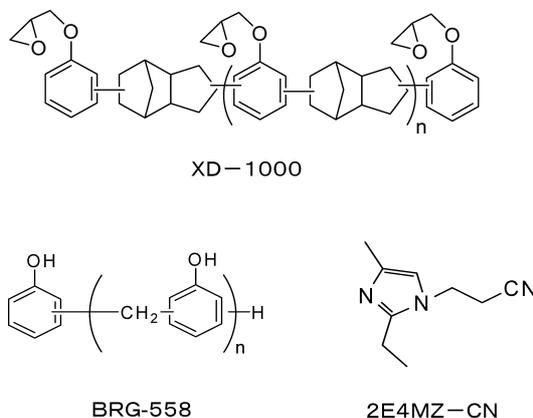


図2. エポキシ/フェノール配合物の構造式

表3. エポキシ/フェノール配合

XD-1000	BRG-558	粒子状ゴム	2E4MZ-CN
100	30	変量	2 (部)

## 3. エポキシ樹脂配合物としての特性

### 3.1 エポキシ/フェノール配合

粒子状SBRをメチルエチルケトン(MEK)に溶解後、エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(XD-1000:エポキシ当量252, 軟化点74.2°C)、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(BRG-558:水酸基当量104, 軟化点96.0°C)、硬化助剤として1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ-CN)を加え、溶解することにより、樹脂溶液を調製した(図2)。配合は表3を参照のこと。樹脂溶液は透明性のある褐色溶液となった。また、比較サンプルとして、同量の水酸基およびカルボキシル基を導入した粒子状NBR(AN含有量20%)を使用して、同様の樹脂溶液を調製した。

### 3.2 硬化フィルムの作製

3.1で得た樹脂溶液を、アプリケーションを用いて、離型PETフィルム上に塗布した。予備乾燥(90°C/10分)を行った後、オープン(170°C/2時間)で硬化させることにより、厚み50 μmの硬化フィルムを作製した。

### 3.3 モルフォロジー観察

硬化フィルム中の粒子状ゴムの分散状態を確認するため、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、モルフォロジー観察を実施した。粒子状SBRのエポキシ/フェノール樹脂マトリックスへの分散性は、良好で粒子状SBRがほぼ一次粒径(約

70 μm) で分散していることが確認できた (図3)。写真中、丸く見えているのが粒子状SBRである。一般的に、ゴムをマトリックス樹脂中に均一に分散するのは非常に困難であるが、ゴムとマトリックス樹脂との相溶性の改良、具体的には、粒子状ゴム表面の極性官能基種と導入量を調整することにより、良分散体とすることができたと考える。

### 3.4 配合物の電気特性

3.2で得た予備乾燥後のフィルムを、ラミネータを用いて、鏡面仕上げのSUS基板に転写し、オープン (170°C / 2時間) で硬化して基板を作製した。続いてこの硬化フィルム上に蒸着法により、アルミ電極を形成し、LCRメータHP4248 (ヒューレットパッカード社製) を用いて誘電率、誘電損失を測定した。また、同じ基板を使用し、エレクトロメータ (ケースレー社製) を用いて体積抵抗率の測定を実施した。粒子状SBRの配合量を0部 (未添加)、30部、100部と変量したデータ、および同様に官能基を導入した粒子状NBR対比での結果を表4にまとめた。粒子状NBRを100部配合した場合、配合物の誘電率は5.2 (1 MHz) まで高くなるが、粒子状SBRを100部配合した場合の誘電率は、3.3 (1 MHz) と、エポキシ/フェノール樹脂マトリックス本来の誘電率を極端に悪化させることがなかった。誘電損失

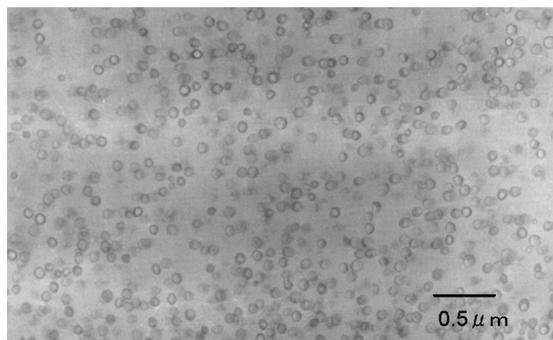


図3. 硬化フィルムのモルフォロジー観察 (TEM写真)

に関しても、粒子状SBRを100部配合した場合で0.02 (1 MHz) と、粒子状NBR配合系の0.12 (1 MHz) と比較して大幅な改善が見られた。さらに、同様に体積抵抗率に関しても、粒子状SBR配合系の方が、粒子状NBR配合系よりも良好な特性を示すことを確認した。誘電率、誘電損失、体積抵抗率と、すべての特性に関して、粒子状SBR配合系の優位性が認められた。粒子状SBRを使用した場合、マトリックス樹脂本来の電気特性を悪化させないため、配合量を増量することが可能になり、配合の自由度が高くなる。

### 3.5 硬化物の物性

3.2で得た硬化フィルムを用いて、各種物性測定を実施した。粒子状SBR配合量30部および100部品、および粒子状NBR100部配合品の物性データを表4にまとめた。

#### (1) 引張試験

引張圧縮試験機 (今田製作所製) を用いて、破断強度、伸び、弾性率を求めた。試験条件は、試験片厚み50 μm / 幅5 mm、引張速度5 mm / 分とした。ゴム未配合からゴム配合量100部までの間での、破断強度、伸び、弾性率の変化についてグラフにまとめた (図4, 5, 6)。ゴム配合量が増加するに従い、破断強度と弾性率はほぼ直線的に低下する傾向が認められた。ゴム配合量を100部まで増量することにより、硬化フィルムの弾性率を0.7 GPaまで低下させることができた。伸びについては、ゴム配合量が比較的少ない時は直線的に増加、100部程度まで増量すると、やや増加率 (傾き) が大きくなり、40% 程度の伸びが発現した。樹脂中のゴム量がある程度多くなると、粒子状ゴム間の距離が近くなり、粒子間相互作用が大きくなった結果、特に伸び特性に大きく寄与したのではないかと考える。

#### (2) TMA / 粘弾性測定

TMA/SS6100 (セイコーインスツルメンツ製) を用いて、線膨張率 (-65°C ~ 150°C の平均値) および粘弾性挙動を求めた。試験条件は、試験片厚み50 μm / 幅3 mm、昇温

表4. 硬化フィルムの物性

	ゴム未添加	粒子状NBR	粒子状SBR		測定条件
			100	30	
添加量 (部)	0	100	100	30	測定周波数 1 MHz
誘電率	3.1	5.2	3.3	3.3	
誘電損失	0.01	0.12	0.02	0.01	
体積抵抗率	1.7 × 10 <sup>16</sup> Ω · cm	1.0 × 10 <sup>13</sup> Ω · cm	1.4 × 10 <sup>15</sup> Ω · cm	1.3 × 10 <sup>16</sup> Ω · cm	フィルム厚: 50 μm フィルム幅: 5 mm 引張速度: 5 mm / 分
破断強度	75 MPa	42 MPa	40 MPa	58 MPa	
伸び	6%	45%	40%	10%	
弾性率	1.8 GPa	0.7 GPa	0.7 GPa	1.4 GPa	TMA法
線膨張係数	60	120	120	80	
ガラス転移温度	171	170	175	170	DMA法
熱分解温度	305 (1% 減少)	295 (1% 減少)	298 (1% 減少)	300 (1% 減少)	TGA法 5°C / 分, 空气中
	360 (5% 減少)	340 (5% 減少)	347 (5% 減少)	345°C (5% 減少)	

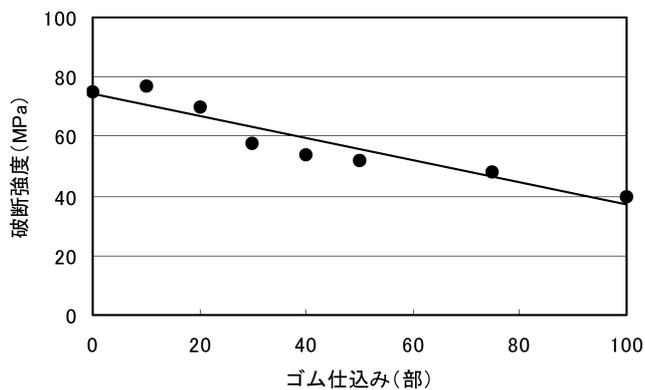


図4. 硬化フィルムの破断強度

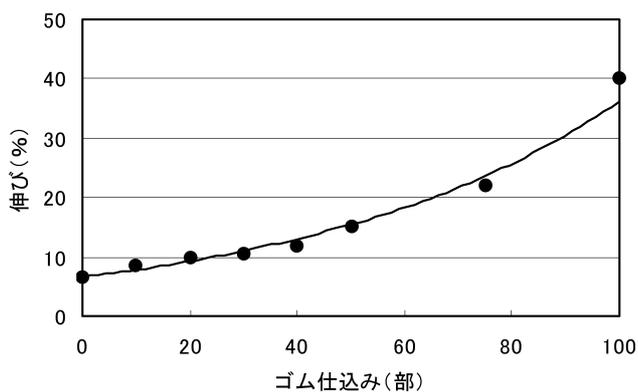


図5. 硬化フィルムの伸び

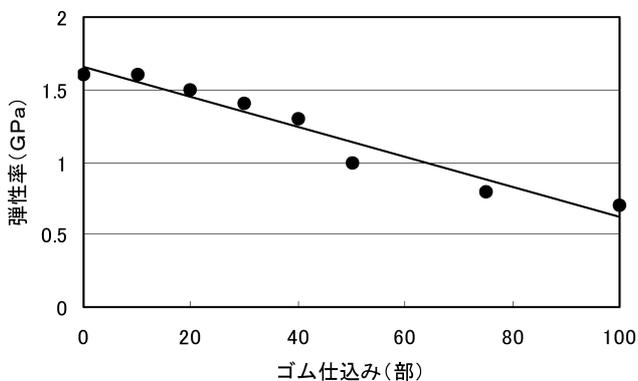


図6. 硬化フィルムの弾性率

速度5°C/分とした。線膨張率に関しては、別途測定を実施したゴム未配合品の60ppmに対して、100部まで配合量を増量すると、120ppmと2倍に大きくなった(表4)。線膨張率は、ゴム配合量を増加させるに従って、増大していく傾向にあり、マトリックス樹脂の弾性率と線膨張率のバランスを考慮しながら、用途に合わせて配合量を決定する必要がある。また、ゴム配合量100部のサンプルの粘弾性挙動について図7に示す。室温域から150°Cあたりまで、E' (弾性率) の低下が小さく、安定していることを確認した。配合物のガラス転移温度も、170°Cを超えており、マトリックス樹脂に近い高温安定性を維持している。粒子状ゴムの配合により、マトリックス樹脂中にゴムが粒子構造を保持

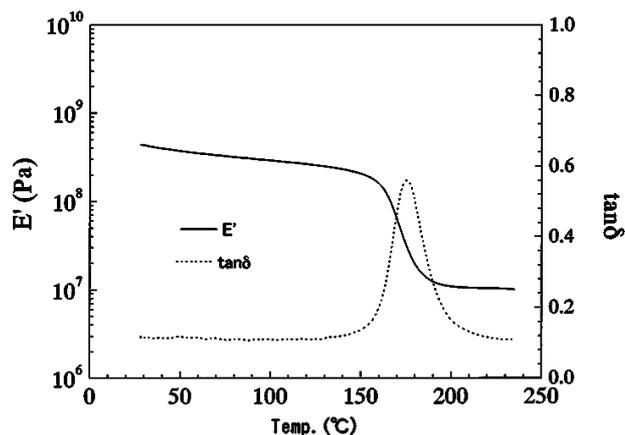


図7. 粘弾性挙動 (DMA法)

したまま、マイクロ相分離構造をとり、完全相溶しないため配合物(硬化膜)のガラス転移点の低下が小さく、樹脂本来の耐熱性維持が可能となったと考える。また、表4の粒子状SBRのガラス転移温度について、30部配合品の170°Cに対して、100部配合品の方が175°Cと高くなる現象が見られた。本現象の原因については、まだ明確には確認できていないが、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の熱架橋反応に対する粒子状SBRの関与の度合いが、ゴム配合量の違いにより変化し、硬化物のガラス転移温度に影響を与えたのではないかと推察している。

### (3) TGA測定

Hi-ResTGA2950 (ティー・エイ・インスツルメント製)を用いて、RT~400°Cの範囲での熱重量減少挙動を確認した。試験条件はサンプル10mg、昇温速度5°C/分、空气中測定とした。熱重量減少の挙動としては、粒子状SBR100部配合で、1%重量減少が298°C、5%重量減少で347°Cと、ゴム未添加品と比較しても極端な特性低下なく、十分な熱安定性を有することを確認した。一般にブタジエン系のゴムは、その熱安定性(耐酸化性)が劣ることが知られているが、配合した粒子状ゴムは、耐熱性の高いマトリックス樹脂中に取り込まれているために、ゴムの酸化分解が抑制され、熱安定性に効果があったのではないかと考える。

### 3.6 めっき性評価

3.2で得た予備乾燥後のフィルムを、ラミネータを用いて、FR-4基板に転写、オープン(170°C/2時間/空气中)で硬化して、基板上に厚み50μmの硬化フィルムを作製した。この基板を50°Cに加熱したN-メチルピロリドン溶液に10分間投入し、水洗後、70°Cに加熱した過マンガン酸カリウム/水酸化ナトリウム水溶液に10分間投入、表面に付着したアルカリを中和することにより、粗化基板を作製した。SEMを用いた表面観察の結果、サブミクロンオーダーの非常に微細な粗化ホールを形成していることを確認した(図8)。十分に硬化させた樹脂表面を、アルカリ性過マンガン酸水溶液で酸化させることにより、硬化膜表面の

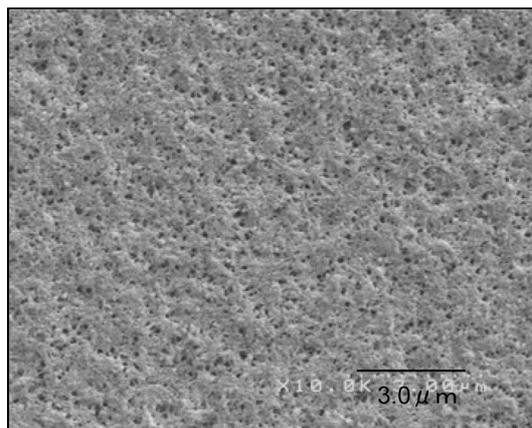


図8. 粗化基板の表面観察 (SEM写真)

粒子状SBRへの選択的酸化が起こり、微細粗化面が形成されたものとする。本粗化面を利用することにより、すでに実用されている高密度基板のさらなる微細配線化が可能になるのではないかと推察している。

#### 4. まとめ

各種エポキシ樹脂との良好な相溶性を有する、新規粒子状SBRの開発により、一般的なNBR配合系では達成できなかった、低弾性率/良電気特性バランスを有する熱硬化

性材料の設計が可能になることを見出した。また、本ゴムを使用することにより、さらに高ガラス転移温度、めっき特性の付与も可能であり、次世代電子材料、特に電子材料用接着剤や、最近急成長しているFPC材料分野への応用展開を進めていきたいと考える。

(2005.7.29-受理)

#### 文 献

- 1) 村上 惇, 松田 聡: “エポキシ系アロイ”, ポリマーABCハンドブック, (社)高分子学会高分子ABC研究会, 初版, pp. 774-785, 2001
- 2) 植野富和: “エポキシ樹脂のエラストマー変性について” (粒子状架橋エラストマーによる改質効果), 第23回公開技術講座, エポキシ樹脂技術協会, pp. 79-88, 1999
- 3) H. Sato, T. Matsunaga and Y. Yoshida: Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 50, pp. 15-21, 1992
- 4) 西岡 隆, 岩永伸一郎: “低弾性率エポキシ系絶縁材料の開発”, 第19回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 18A-13, pp. 201-202, 2005
- 5) 麴谷信三: “エラストマーの電気特性”, ゴム材料科学序論, 日本バルカー工業株式会社, 初版, pp. 123-127, 1995