

●有機-無機ハイブリッド材料の特性を利用した新規耐熱接着剤（開発品） A Novel Heat-Resistant Adhesive Based on Organic-Inorganic Hybrid Material (under development)

岩瀬 賢明
Yoshiaki Iwase

Key Word : Adhesive, Heat Resistance, Organic-Inorganic Hybrid, Oxidation Resistance, Thermal Stability

1 緒言

近年、電気自動車の発展やラップトップコンピュータ、スマートフォン等の高機能化に伴い、電子機器における発熱対策の重要性が増している。特に次世代パワーデバイスでは、炭化ケイ素や窒化ガリウム等のワイドバンドギャップ半導体の搭載により、動作上限温度が 200℃以上になることが期待される¹⁾。但し、これらのモジュールには各部材の接合や絶縁のため、接着剤や被覆材、封止材等として樹脂材料を組み込む必要がある。よって、高温動作を実現するためには、高い耐熱性や熱伝導性を持つ樹脂材料の開発が急務である。

更に、高温下で使用可能な接着剤へのニーズも多様化している。中には 300℃を超える温度等、極めて厳しい使用条件も見受けられ、接着剤に求められる耐熱性が上昇基調にあることがうかがえる。そこで当社では、より高温下でも安定的に使用可能な耐熱接着剤の開発に着手した。

耐熱性が要求される用途では、一般に有機材料であるエポキシ系の接着剤が使用される。しかし、200℃以上での使用を考えた場合、酸化劣化やガラス転移に伴う接着性能の低下が懸念される²⁾。一方、より高温域で使用可能な接着剤として無機系接着剤があるが、長期に及ぶ硬化時間や硬化物中の空隙に起因する脆さ、耐水性等、課題は多い^{3,4)}。即ち、200℃以上の高温域で汎用的に使用できる接着剤は多くない。

以上を踏まえて本検討では、有機-無機ハイブリッド材料に着目した。有機-無機ハイブリッド材料とは、有機物と無機物が分子レベル～ナノレベルで複合化した材料であり、有機物の長所である成型性や他の樹脂・溶剤との相溶性等と、無機物の長所である機械特性や耐熱性等とを併せ持つものである^{5,6)}。本稿では、有機-無機ハイブリッド材料の耐熱性を利用して開発した新規耐熱接着剤について紹介する。

2 設計指針

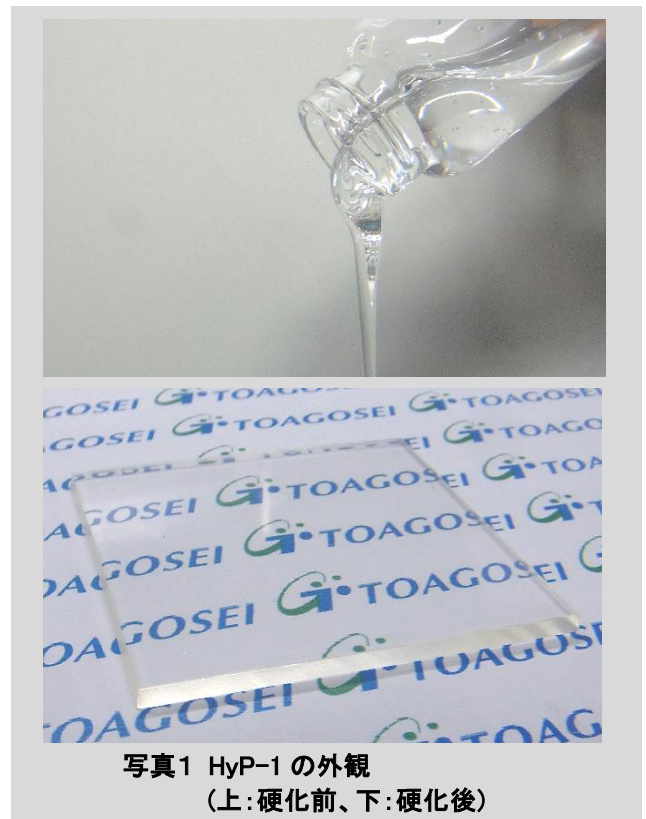
本検討で目指したのは、エポキシ等の有機系接着剤のような扱い易さと、無機系接着剤に近い耐熱性とを両立する接着剤である。即ち、ベース樹脂とする有機-無機ハイブリッド材

料に要求される主な特性は、以下4点である。

- ① 硬化前は常温で液状であること
- ② 加熱による硬化が可能であること
- ③ 硬化物のガラス転移温度が高いこと
- ④ 加熱時の重量減少開始温度が高いこと

①と②は有機系接着剤と同様な取り扱いを実現する上で不可欠であり、③と④の特性は高温での加熱下、及び加熱後の接着強さの保持に必須である。

上記の観点から様々な材料をスクリーニングした結果、好適なケイ素系有機-無機ハイブリッドポリマー（以下 HyP-1 と記載する）を見出した（写真1）。



HyP-1 硬化物を加熱した際の貯蔵弾性率の変化と重量減少挙動について調べるため、動的粘弾性測定（以下 DMS と略記する）、熱重量分析（以下 TGA と略記する）を行った。両者の結果を、市販の耐熱エポキシ接着剤の結果と併せて図 1, 2 に示す。

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所
New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

3 開発品の概略

3.1 代表的な性能

開発した耐熱接着剤2種の主要な特性を表1に、開発品Aの外観を写真2に示す。表1に示す通り、開発品A、Dいずれについても200℃以上の様々な高温環境下において高い耐熱接着性が確認された。

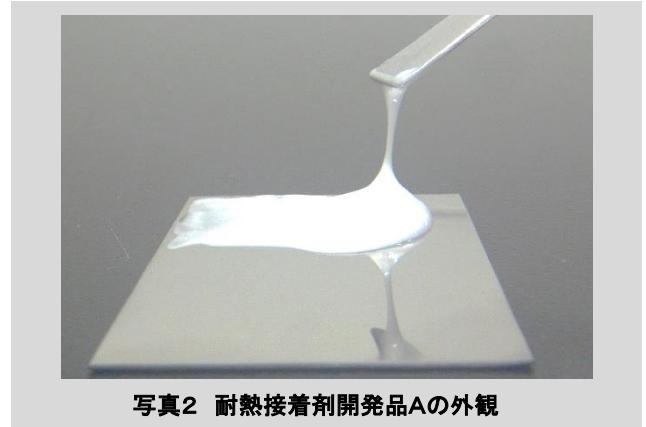


写真2 耐熱接着剤開発品Aの外観

開発品Aは、酸化遅延剤のみを使用して比較的粘度を抑えた設計であり、耐熱性としては高温・短時間の加熱に特化したものである。一方、開発品Dは、酸化遅延剤に加えて酸化防止剤も含むために比較的高粘度であるものの、開発品Aと同様の特性に加え、更に200℃近傍での長期信頼性に優れるといった特徴を有する。

3.2 推奨使用条件

開発品A、Dは、いずれも一般的な有機系接着剤と同様に一液の加熱硬化型であり、標準的には140℃で1時間加熱することで硬化する。また、より高温で加熱することで硬化時間を短縮できる他、別途添加剤を使用することで室温での硬化も可能である。

接着剤層の厚みは10~60μm程度に制御することで、高い強度が得られる(図3)。また、少なくとも220μm程度まで厚くした場合であっても、表1に示したような耐熱性を損わずに使用できることが確認されている。

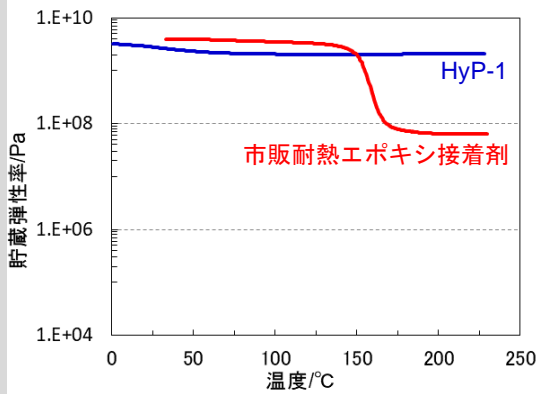


図1 硬化物の貯蔵弾性率の変化
(昇温速度2℃/min, 周波数1Hz)

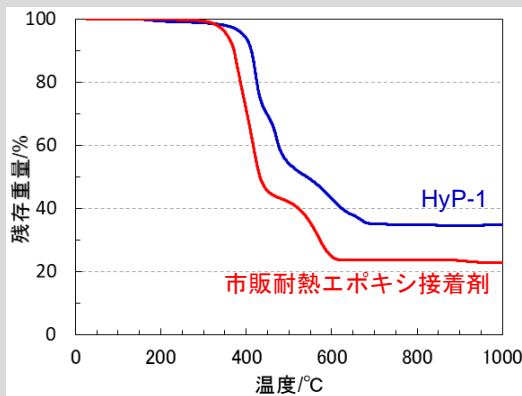


図2 硬化物の重量減少挙動
(空气中、昇温速度10℃/min)

図1、2に示す通り、HyP-1は高温域においても弾性率の急激な低下が起こらない他、単体であっても市販の耐熱エポキシ接着剤より高温まで初期重量を維持する。以上の熱的な特徴は、先に挙げた③、④の要求特性に合致しており、耐熱接着剤のベース樹脂として望ましいものである。

一方、加熱が長期間に及んだ際の劣化には懸念が残る。HyP-1には有機ユニットが含まれており、温度や時間次第では酸化が起こり得るためである。

この課題に対し、酸化の遅延・防止という2つの観点から新たに見出した添加剤を混合することで、高い耐酸化性を有する開発品A、Dの2種の耐熱接着剤を開発した。

表1 耐熱接着剤開発品A, Dの主要特性一覧

	評価項目	開発品 A	開発品 D
硬化前	外観	白色粘稠	淡黄色粘稠
	粘度 (mPa·s) ^{a)}	81,000	220,000
硬化後	接着強さ (MPa) ^{b)} : 初期	5.6	5.9
	350℃ × 1 時間後	5.3	5.6
	200℃ × 1,000 時間後	1.9	6.0
	200℃加熱下	3.4	4.3
	線膨張係数 (μm/m·℃) ^{c)}	74	56

a) E型粘度計、25℃、 b) Al板/Al板、引張せん断、25℃、 c) 40℃-300℃、5℃/min.、圧縮モード

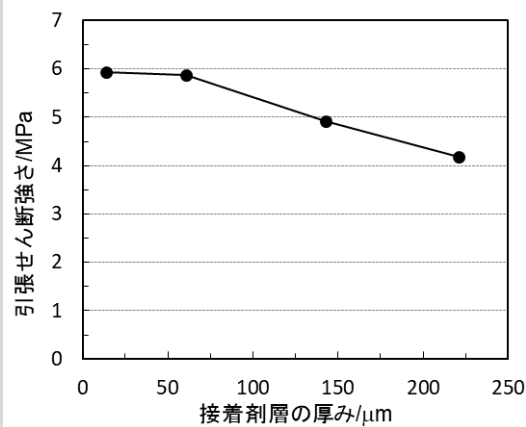


図3 開発品Dの厚みと接着強さの関係

4 市販の耐熱エポキシ接着剤との比較

4.1 高温短時間の耐熱性

開発品A, D及び図1, 2で使用した市販の耐熱エポキシ接着剤について、高温で数時間加熱した際の接着強さの変化を比較した。被験体にはアルミニウム板同士を接着したサンプルを使用し、350℃で所定時間加熱した後、室温下で引張せん断試験を行って接着強さを評価した。350℃での加熱時間と強度保持率の関係を図4に示す。

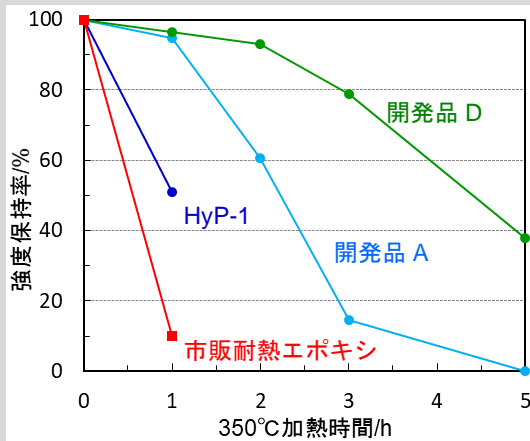


図4 各種接着剤の 350℃加熱時間と強度の関係

市販の耐熱エポキシ接着剤では、加熱開始から1時間以内で大幅な強度低下が起こり、強度保持率は10%となった。また、HyP-1単体では加熱開始から1時間後で50%程度の強度保持率であった。それらに対し、開発品Aは加熱開始から1時間以上、開発品Dは2時間以上に亘って90%以上の強度保持率を示し、いずれも極めて高い耐熱性を有することが分かった。

上記のような優れた耐熱性が発現した要因について調べるため、HyP-1と開発品Aについて、空気中でのTGAを実施した。両者の重量減少挙動を図5に示す。

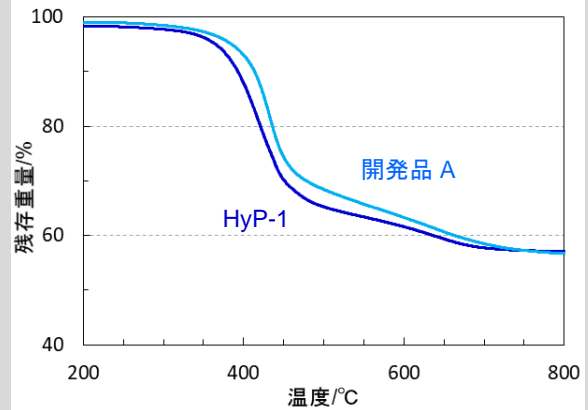


図5 HyP-1と開発品Aの重量減少挙動比較 (空气中、昇温速度 10℃/min)

図5に示す通り、開発品AはHyP-1単体よりも高温まで初期重量を維持した。開発品AではHyP-1が有する優れた耐熱性が更に向上したことが示されており、図4で示した加熱後の強度保持率の著しい改善を支持する結果と言える。開発品A, Dに添加した酸化遅延剤の効果によって酸化の進行が抑制されたことにより、350℃と過酷な温度域における優れた耐熱性が発現したものと考えられる。

4.2 長期耐熱性

4.1と同様に、200℃で所定時間加熱した後の引張せん断強さを評価した。200℃での加熱時間と強度保持率の関係を図6に示す。

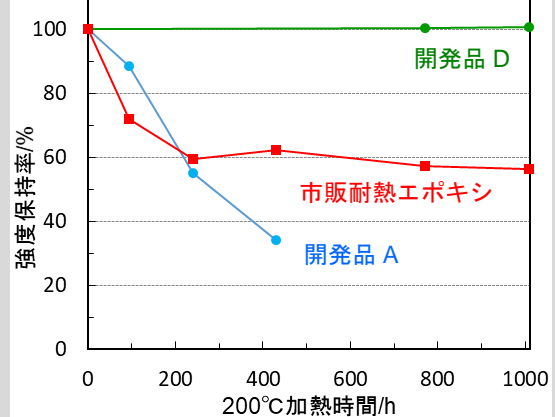


図6 各種接着剤の 200℃加熱時間と強度の関係

市販耐熱エポキシ接着剤では、加熱開始から100時間以内に大幅な強度低下が認められた。加えて開発品Aでも100時間以内に強度の低下が観測された。

一方、開発品Dは1,000時間経過後も強度の低下は確認されなかった。また、200℃での加熱時間を更に延長した結果、開発品Dは3,000時間経過した後も90%程度の強度保持率を示すことが分かった。更に250℃での加熱下においても、100時間以上に亘って初期強度を保持することが別途確認さ

6 引用文献

れた。

開発品A, D間で確認された長期耐熱性の差異は、主に酸化防止剤の有無に起因する。しかし、HyP-1に酸化防止剤のみを加えた場合には、開発品Dと同様な耐熱性の発現は確認されなかった。このことから、開発品Aでも使用した酸化遅延剤の存在が、酸化防止剤の効果的な作用に寄与し、開発品Dの高い長期耐熱性の発現に至ったものと考えられる。

4.3 その他の特性

表1にも示した通り、開発品A, Dの200°C加熱下での強度保持率はそれぞれ61%, 73%であり、市販耐熱エポキシ接着剤の27%と比較して、極めて高い保持率を示した。この特性は、図1に記載したように、ベース樹脂であるHyP-1が高温でも弾性率を維持する特徴に起因したものと考えられる。

また、85°C/85%RHの湿熱負荷を1週間与えた後にも接着強さの低下は殆ど認められず、優れた耐水性を有することが分かっている。

加えてJIS C2110-1 (2016)に則して測定した開発品硬化物の絶縁破壊電界強度は40 kV/mm以上であり、高い絶縁耐力を示すことが分かった。この値はHyP-1単体と同程度であり、酸化遅延剤・防止剤の混合後も、高い絶縁性が損なわれていないことが確認された。

5 まとめ

5.1 想定される用途

本開発品の高い耐熱性、特に加熱後の強度保持を活用できる用途として、製品製造における工程材や、高温にさらされる部材の接着等が挙げられる。従来よりも高温・短時間のプロセスの採用による製造工程の簡略化や、複雑形状の耐熱部材の設計・製造に貢献できるものと考えている。

また、HyP-1はケイ素系の有機-無機ハイブリッドポリマーでありながら、化学構造の特性上、高温中でも低分子量のシロキサンを放出しないと推定される。このため、電子部品周辺での使用にも期待ができる。

この他、接着剤以外にも、耐熱性や絶縁性が要求される用途でのコート剤としての利用も想定し得る。

5.2 今後の展望

表1に示した通り、開発品A, Dは、従来に無い優れた耐熱性を有する一方で、接着強さの絶対値自体はエポキシ接着剤に及ばない。

今後は、接着強さの更なる向上に加え、本稿で記載した以外の物性データについても収集や改良を進め、幅広い用途への展開を目指す。

- 1) 三宅常之, 日経エレクトロニクス, 2015年10月号, p. 56.
- 2) 仲俣祐子, 立岡正明, 市村裕司, 富士電機技報, **89**, 247 (2016).
- 3) 木村馨, 溶接学会誌, **53**, 86 (1983).
- 4) 森きよみ, 北澤敏明, 実験力学, **10**, 312 (2010).
- 5) 中條善樹, 粉砕, **50**, 11 (2007).
- 6) 中條善樹 編, “有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開”, シーエムシー出版 (2009).