



Title	熱硬化性樹脂ベンゾオキサジンの実用化に向けた開発
Author(s)	芳野, 一希; 西田, 裕文; 渡辺, 桂司
Citation	電気材料技術雑誌. 2020, 29, p. 18-30
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77721
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

熱硬化性樹脂ベンゾオキサジンの実用化に向けた開発

芳野 一希¹、西田 裕文²、渡辺 桂司¹

¹ナガセケムテックス株式会社 〒679-4124 兵庫県たつの市龍野町中井 236

²金沢工業大学 〒924-0838 石川県白山市八東穂 2-2

Development for practical use of thermosetting resin benzoxazine

Kazuki Yoshino¹, Hirofumi Nishida² and Keiji Watanabe¹

¹Nagase ChemteX Corporation 235 Tatsunocho-nakai, Tatsuno, hyogo, 679-4126, Japan

²Kanazawa Institute of Technology 2-2 Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, 924-0838, Japan

A novel benzoxazine derivative having one benzoxazine ring in the molecule was designed as the next generation resin for insulating encapsulation of electrical components.

This resin had a low viscosity at room temperature, which permits high filler loading. Introduction of both an electron-donating substituent to the aromatic ring and a nucleophilic substituent to the heterocyclic nitrogen atom greatly improved the intrinsically dull reactivity of benzoxazine. Assisted by optimization of curing catalysts, the curing temperature of benzoxazine was finally lowered from 230 to 154 °C sufficiently acceptable in the field of electrical component encapsulation. Moreover, foaming during curing due to vaporization of low molecules generated by side reaction was successfully suppressed by the introduction of polymerizable group.

In this paper, the cured resin was also characterized.

キーワード：高耐熱樹脂、低粘度、ベンゾオキサジン

1. 緒言

電気・電子機器において、いついかなる時も正常な動作を確実なものとするためには電気絶縁技術は必要不可欠なものである。絶縁封止を始めとする回路基板、保護被覆、筐体に至るまで、電気絶縁性が必要とされる多岐に渡る用途に高分子材料が広く使用されてきた。とりわけエポキシ樹脂は、高い電気絶縁性や耐熱性、力学的特性、接着性などの硬化物物性に加え、硬化前の諸特性、例えば室温で液状であるため、高含有率の無機フィラー充填が可能であり、一液化も可能な安定性と速硬化性をも両立できる制御しやすい反応性を有している点などにおいて

も優れているため、最も広く使用され、且つ更なる高性能化が検討されてきた熱硬化性樹脂と言える。しかしながら近年、電力機器や電子デバイスの大容量化・コンパクト化が進むにつれ、電気絶縁・封止材料に対して低誘電率、低吸湿性、高温耐久性といった要求が高まっており、もはやエポキシ樹脂の範疇に拘っていれば解決が困難な段階に達しつつあるため、ベンゾオキサジン樹脂などの新規な樹脂材料の検討が開始されている^{1,2,3)}。

ベンゾオキサジン化合物は、フェノール類、アミン類、ホルムアルデヒドの脱水環化反応により合成される複素環式化合物であり、加熱によりベンゾオ

キサジン環が開環し、フェノール性水酸基を生じながら芳香環に求電子的付加して重合することができる。近年、分子中に 2 個のベンゾオキサジン環を有する固形樹脂が優れた熱的安定性、難燃性、低熱膨張性、低誘電率を有していることから、電気絶縁・封止分野における新たな熱硬化性樹脂として注目されている。

一方で、ベンゾオキサジン環を有する樹脂は通例室温で固形であるため、無機フィラーの高充填が困難な上、ポッティングにも不向きであり、低粘度液状の酸無水物硬化系エポキシ樹脂が担ってきた役割を代替することは到底できない。そこで本研究では、室温で低粘度液状のベンゾオキサジン誘導体を、電気絶縁・封止材料として新たに分子設計した。種々のベンゾオキサジン誘導体を合成した結果、ベンゾオキサジン樹脂には、完全に硬化させるためには 200℃以上の硬化温度を要する点や、硬化中の副反応により生成する低分子量成分の揮発により発泡する点などの欠点があることが分かった。硬化温度の低減に関しては、芳香環への電子供与性置換基の導入やヘテロ環窒素への求核性置換基の導入、更には触媒の検討を行なうことにより解決を試みた。また、硬化中の発泡に関しては、重合性側鎖の導入を検討した。検討の結果、優れた特徴を示すベンゾオキサジン樹脂の硬化物物性について報告する。

2. 実験

2.1 試剤

o-Cresol, Phenol, Allylamine, 2-Aminoethanol, Propylamine, Toluene, Methylproprionate, Paraformaldehyde, Ethylacetate, Heptane は富士フィルム和光純薬株式会社より購入した。

2-Phenylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2-Allylphenol, 2-*tert*-Butylphenol, 4-Methoxyphenol, 4-Hydroxybenzonitrile, Methylacrylate, *N,N*-Dimethylethylenediamine, Diphenyl phosphate, Salicylic acid, 2,4-Difluorobenzoic acid, Benzoic acid, 4-Hydroxybenzoic acid, 4-Nitrophenol, 2,4-Difluorophenol, 4-Fluorophenol, 4,4-Difluorocyclohexanecarboxylic acid, *p*-Tolylacetic acid, 3-Phenylpropionic acid は東京化成工業株式会社より購入した。HN5500 は

日立化成株式会社より購入した。試薬はいずれも精製することなくそのまま用いた。

2.2 ベンゾオキサジン誘導体の合成

300mL の 4 つ口セパラブルフラスコにパラホルムアルデヒド 9.8 g (0.33 mmol) とトルエン 26mL を仕込んだ。溶液を攪拌しながら対応するアミン化合物 (0.16 mmol) を滴下した。70℃で加熱しながら 30 分攪拌した後、対応するフェノール化合物 (0.15 mmol) をトルエン 26mL に溶解させた溶液を滴下した。70℃に加熱しながら減圧攪拌し、Dean-Stark トラップを用いてトルエンとの共沸により反応で生じた水を系外に除去した。得られた反応溶液を濃縮した粗生成物を、和光純薬社製ワコーゲル 60N を充填したシリカゲルカラムを用い、酢酸エチル/ヘキサン (1 : 2 (vol)) 混合溶液を溶離液として精製した。得られた精製物の構造を ¹H-NMR にて同定した。

2.3 評価方法

2.3.1 物性の測定

粘度はブルックフィールド社製 E 型粘度計を用い、25℃で試料 1.1mL を E 型粘度計にて 100rpm で測定した。樹脂の硬化挙動はメトラー・トレド社製 DSC 3 を用い、試料 10mg を DSC 内で 80℃から 350℃まで 10℃/min で昇温して測定した。

樹脂硬化物の T_g は日立ハイテクサイエンス社製 DMA7100 を用い、厚さ 2mm、幅 10mm、長さ 20mm の試験片を DMA 内で 100℃から 300℃まで 2℃/min で昇温して測定した。測定後、得られた $\tan \delta$ の値を T_g とした。

機械強度はインストロン社製 3382 床置型試験機を用い、JIS K-7171 に従い、測定した。難燃性は、UL94 に従い、評価した。線膨張は日立ハイテクサイエンス社製 TMA7100 を用い、サンプル長 20mm、断面積 25mm² の試験片を圧縮・膨張モードにて -30℃から 300℃まで 2.5℃/min で昇温して測定した。

比誘電率、誘電正接はウェインカーエレクトロニクス社製 6440B を用い ASTM D150 に従い、厚さ 2mm の試験片を用いて実施した。破壊電圧は JISC-2110 に従い、厚さ 2mm の試験片を用いて実施し

た。体積抵抗率は日置電機株式会社製 SM-8220 を用い、ASTM D257 に基づき、実施した。

2.3.2 低温硬化性の評価

各種硬化触媒の硬化開始温度低減効果を評価するため、ベンゾオキサジン誘導体に触媒を 5 wt% 配合した試料を作製した。また、種々の置換基が、低温硬化性に及ぼす影響を調べるために、各種置換基を導入したベンゾオキサジン誘導体を合成し、試料とした。

このようにして得た各試料 10mg を DSC 内で 80℃ から 350℃ まで 10℃/min で昇温し、硬化発熱挙動を観測した。本研究では硬化発熱のピーク温度を硬化開始温度と定義し、低温硬化性の指標とした。

3. 結果および考察

3.1 ベンゾオキサジン樹脂の低粘度液状化

上市されている代表的なベンゾオキサジン樹脂としては、Table 1 に示すように、Pd 型や Fa 型と呼ばれるものを挙げるができる。これらは、1 分子中に複数の芳香環や、縮合環式炭化水素基を有して

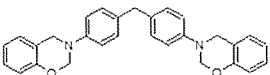
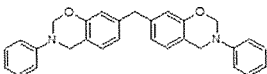
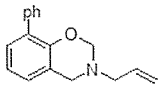
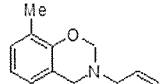
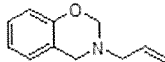
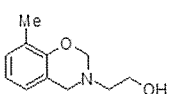
いることから、共有結合の周りの回転が著しく抑制されているため、室温で固形になると考えられる。そこで本研究では、Table 1 に示すような、1 分子中にベンゾオキサジン基を 1 個のみ有する各種ベンゾオキサジン誘導体を合成し、芳香環の減少及び分子量の低減により、室温で液状且つ低粘度である新規ベンゾオキサジン樹脂の開発を試みた。

BZ-1 は Pd 型あるいは Fa 型を半分にした構造をしているが、室温で液状となった。1 分子中の芳香環の減少及び分子量の低減、更には可撓性の高いアリル基の導入が液状化に有効であることが分かった。更に、BZ-1 の芳香環をメチル基あるいは水素にそれぞれ置換した構造の BZ-2 及び BZ-3 においては粘度が大幅に低下し、芳香環の除去による粘度低減効果は非常に高いことが分かった。

一方、BZ-2 のアリル基をヒドロキシエチル基に変換し、水酸基を導入した BZ-4 では、室温で液状ではあったが BZ-2 よりも粘度が上昇した。水素結合を生じる置換基の導入により分子間の相互作用が大きくなり、粘度が上昇したものと推測される。

表 1 各種ベンゾオキサジン誘導体一覧

Table 1 List of various benzoxazine derivatives

Name	Structure	Molecular weight	Appearance	Viscosity (mPa·s)
Pd-type		435	Yellow solid	-
Fa-type		435	Yellow solid	-
BZ-1		251	Yellow liquid	2540
BZ-2		189	Yellow liquid	< 50
BZ-3		175	Yellow liquid	< 50
BZ-4		191	Yellow liquid	162

3.2 ベンゾオキサジン樹脂の揮発性の低減

ベンゾオキサジン樹脂の低粘度液化化のために分子量を低下させると、同時に沸点の低下や蒸気圧の上昇を引き起こし、硬化過程での揮発が問題となることが予想される。

そこで、Table 2 に示す、分子量の異なる 6 種類のベンゾオキサジン誘導体を合成し、分子量と揮発性の関係について調べた。揮発性の評価は、5.2mm 径の金属製の円筒容器に 10mg の試料を入れ、70℃で 50 分加熱した場合の重量減少率を測定することにより行なった。比較として、エポキシ樹脂用硬化剤として一般に使用されている酸無水物 HN5500（日立化成社製メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を用いた。結果を Figure 1 に示す。ベンゾオキサジン誘導体の分子量が大きくなるにつれて揮発量が減少していき、分子量が 215 を超えた辺りからほぼ揮発量が一定となった。以上の結果から、揮発性を HN5500 と同等レベルまで抑制するためにはベンゾオキサジン誘導体の分子量を 210 以上にする必要があることが分かった。

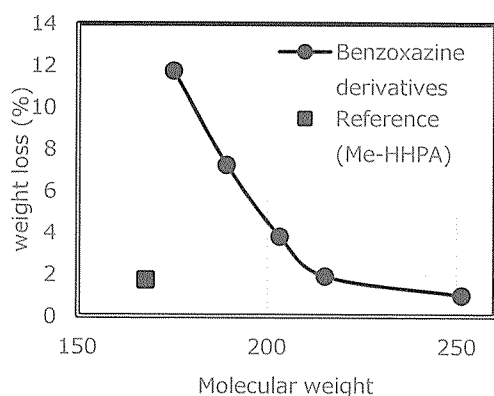


図1 ベンゾオキサジン誘導体の分子量と揮発性の関係

Figure 1 Relationship between molecular weight of Benzoxazine derivatives and volatility

3.3 ベンゾオキサジン誘導体の硬化開始温度の低減

3.3.1 置換基の立体効果

ベンゾオキサジン誘導体の置換基の嵩高さと硬化開始温度の関係を調べるため、Table 3 に示した置換基が異なる 4 種のベンゾオキサジン誘導体を合成し、DSC 内で硬化させた場合の発熱ピーク温度を測定した。

Table 3 に示す BZ-2、BZ-6、BZ-7 の比較から、置

換基 R^1 が嵩高くなるにつれて硬化開始温度が上昇した。ベンゾオキサジン誘導体は、Figure 2 に示されるように、加熱によってヘテロ環であるオキサジン環が開環し、生じたイミニウム中間体への分子間マンニッヒ反応により重合する。置換基 R^1 が嵩高いとこの反応が阻害を受けることが示唆される。一方、BZ-6 と BZ-8 の比較において、置換基 R^2 がプロピル基の場合、アリル基と嵩高さが同程度であるにもかかわらず硬化温度が上昇した。遠藤らは、置換基 R^2 がヒドロキシエチル基の場合、イミニウム中間体を安定化させるのに都合の良いサイズの電子供与基であるため、硬化開始温度が低下することを報告している^{4,5)}。今回 R^2 がアリル基の場合も同様の隣接基関与により硬化開始温度が低下したと考えられる (Figure 3)。

表2 ベンゾオキサジン誘導体の分子量と揮発性の関係

Table 2 Relationship between molecular weight of Benzoxazine derivatives and volatility

Name	Structure	Molecular weight	Weight loss (%)
HN5500		168	1.74
BZ-3		175	11.74
BZ-5		189	7.24
BZ-2		203	3.82
BZ-6		215	1.91
BZ-1		251	0.99

表3 置換基の高さと硬化温度の関係

Table 3 Relationship between bulkiness of substituent and curing start temperature

Name	Structure	Exothermic peak temperature (°C)
BZ-2		250
BZ-6		251
BZ-7		257
BZ-8		265

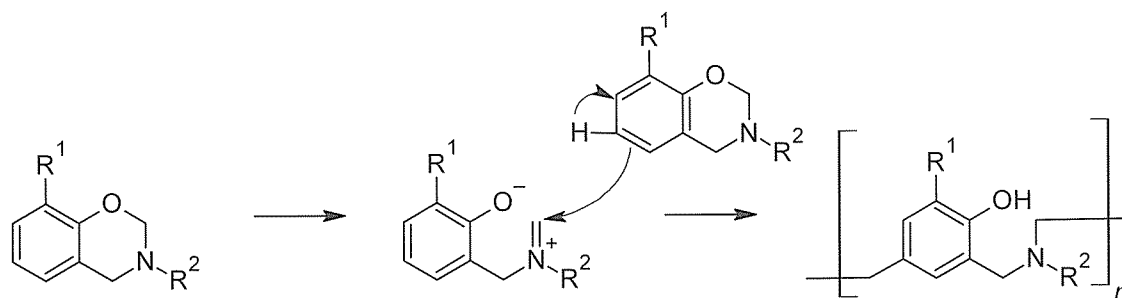
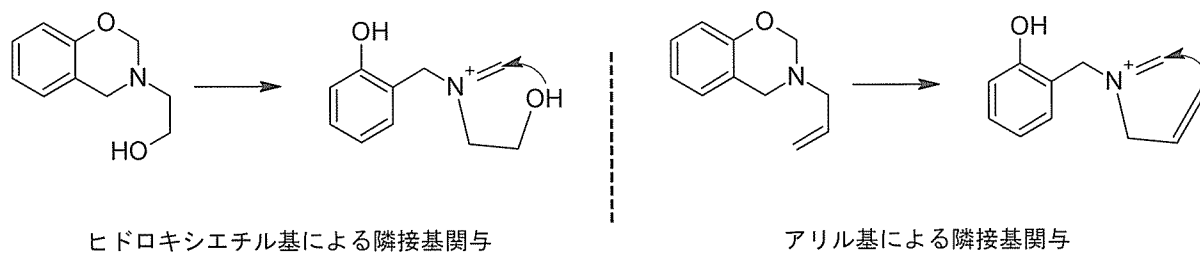


図2 ベンゾオキサジンの重合機構

Figure 2 polymerization mechanism of benzoxazine



ヒドロキシエチル基による隣接基関与

アリル基による隣接基関与

図3 隣接基関与によるイミニウムの安定化

Figure 3 Stabilization of iminium due to adjacent group involvement

3.3.2 置換基 R^2 の化学構造の影響

置換基 R^2 が硬化開始温度に与える影響を調査すべく、置換基 R^1 をメチル基に固定し、置換基 R^2 に様々な構造を導入したベンゾオキサジン誘導体を合成し、硬化開始温度を測定した。その結果、Table 4 に

示す通り、硬化開始温度は置換基 R^2 が、ヒドロキシエチル基<アクリロイルオキシエチル基<エチロイルオキシエチル基<ジメチルアミノエチル基<アリル基<プロピル基の順で低くなった。オキサジン環の窒素原子から β 位の炭素原子にヘテロ原子が直結

する置換基では非共有電子対が、アリル基の二重結合よりもイミニウム の安定化への寄与が大きいと考えられる。Figure 4 に図示した通り、とりわけ水酸基はアクリロイルオキシ基やエチロイルオキシ基と異なり酸素原子にカルボニル基などの電子求引基が直接結していないため電子密度が高く、カルボカチオンの安定化により大きく寄与できたものと推測され

る。一方、N,N-ジメチルアミノ基では、窒素原子が逆に高すぎる求核性を有するため、カルボカチオンが環化安定化し、これが次に起こる別の分子のベンゾオキサジン芳香環からの求核付加（分子間マンニッヒ反応）を阻害しているためではないかと考えられる。

表 4 置換基 R²の構造と硬化開始温度の関係Table 4 Relationship between structure of substituent R² and curing start temperature

Name	Structure	Exothermic peak temp(°C)
BZ-9		257
BZ-2		250
BZ-4		172
BZ-10		200
BZ-11		220
BZ-12		238

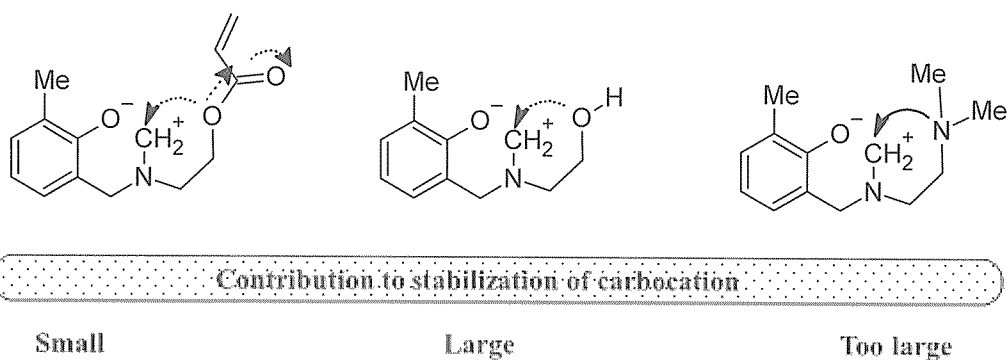


図 4 カルボカチオンの安定化への寄与の比較

Figure 4 Comparison of contribution to stabilization of carbocation

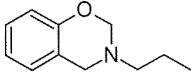
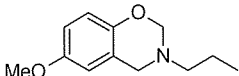
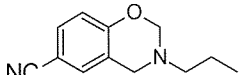
3.3.3 置換基 R^1 の電子供与または求引の効果

置換基 R^1 の電子供与または求引の効果が硬化開始温度に及ぼす影響を調査すべく、 R^2 をプロピル基に固定し、 R^1 に電子供与性基あるいは電子求引性基を導入したベンゾオキサジン誘導体を合成し、硬化開始温度を測定した。結果を Table 5 に示す。置換基 R^1 を電子求引基であるニトリル基とした場合、硬化開始温度は R^1 が水素の場合と比較して顕著な変化は

見られなかった。一方、置換基 R^1 を正のメソメリー効果を有するメトキシ基とした場合、硬化開始温度が 171℃となり、約 60℃も硬化開始温度が低下した。これは、 R^1 の電子供与効果によって芳香環の電子密度が高くなり、芳香環からイミニウム由来のカルボカチオンへの求核付加（分子間マンニッヒ反応）が起こりやすくなったために硬化開始温度が低下したものと考えられる。

表 5 置換基 R^1 の電子供与あるいは求引効果が硬化開始温度に及ぼす影響

Table 5 Effect of electron donating or attracting effect of substituent R^1 on curing start temperature

Name	Structure	Electron effect of R^1	Exothermic peak temperature(℃)
BZ-13		-	230
BZ-14		Donating	171
BZ-15		Attracting	222

3.3.4 酸触媒の効果

ベンゾオキサジン誘導体の硬化開始温度を低下させる触媒の検討に関してはすでに多数報告されており、酸、塩基、金属錯体等、様々な化合物が有効であることが知られている^{6,7,8,9)}。

酸触媒の作用機構を Figure 5 に示す。ブレンステッド酸から放出されたプロトンへテロ環上の酸素

が受け取り、カチオン中間体を作る。そこに別のベンゾオキサジンの芳香環がカルボカチオンに求核付加、すなわちマンニッヒ反応が起こることにより、重合が進行する。この時、プロトン触媒がマンニッヒ反応の主体となるカルボカチオン生成の活性化エネルギーを低下させるため、低温で硬化が進行するものと考えられる。

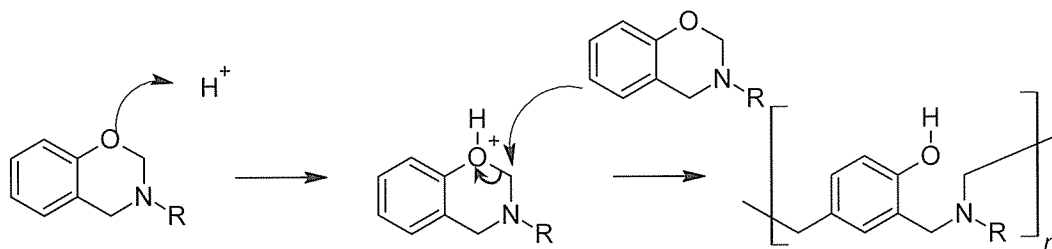


図 5 酸触媒の作用機構

Figure 5 Action mechanism of acid catalyst

本研究では酸触媒の pK_a や化学構造がベンゾオキサジンの硬化開始温度に与える影響について調査した。Figure 6 には、ベンゾオキサジン誘導体として

BZ-2 を使用し、酸触媒として硬化中に気化しにくい 8 種類の高沸点のブレンステッド酸を添加した場合の、 pK_a と硬化開始温度との関係を示した。

概して、 pK_a の低下に伴い硬化開始温度が低下する傾向が確認できた。系中のプロトン濃度が高まり、カチオン中間体を形成しやすくなったためであると考えられる。ところが、サリチル酸を用いた場

合、この傾向から逸脱し、特異的に硬化開始温度が低下した。この原因を究明するため、 pK_a 以外の要因、すなわち化学構造との関連について調査を行なった。

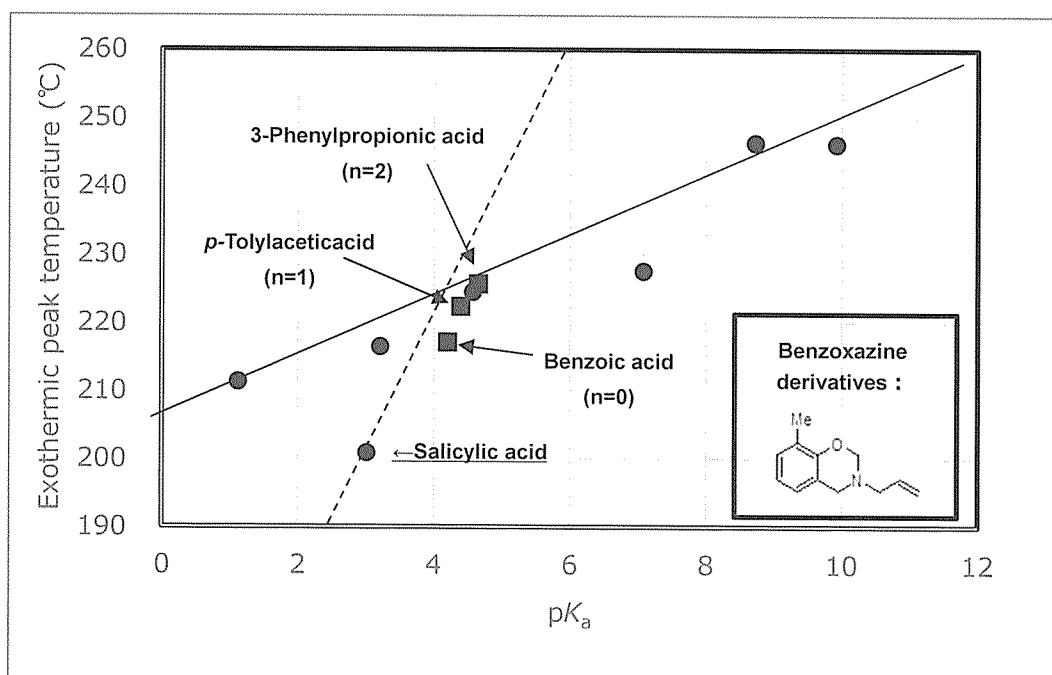


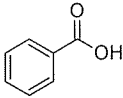
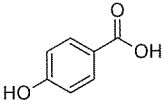
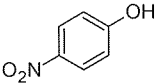
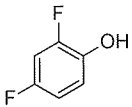
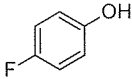
図6 酸触媒の pK_a とベンゾオキサジン誘導体の硬化開始温度との関係

Figure 6 Relationship between pK_a of acid catalyst and curing start temperature of Benzoxazine derivatives

表6 酸触媒の pK_a とベンゾオキサジン誘導体の硬化開始温度との関係

Table 6 Relationship between pK_a of acid catalyst and curing start temperature of Benzoxazine derivatives

Catalyst	Structure	pK_a	Exothermic peak temperature (°C)
No catalyst	—	—	250
Diphenyl phosphate		1.12	211
Salicylic acid		3.01	201
2,4-Difluorobenzoic Acid		3.21	216

Benzoic acid		4.20	217
4-Hydroxybenzoic Acid		4.57	224
4-Nitrophenol		7.08	228
2,4-Difluorophenol		8.72	246
4-Fluorophenol		9.92	246

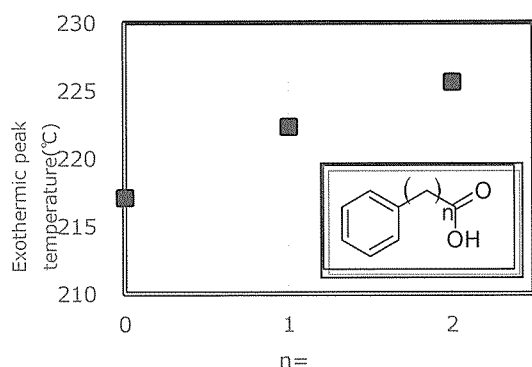


図7 酸触媒の構造とベンゾオキサジンの硬化温度の関係

Figure 7 Effect of acid catalyst structure on the curing of benzoxazine

先の検討で用いた触媒はすべて芳香環を有していたが、先ず、これらの芳香環の効果を明確にするため、シクロヘキサン環との比較を行なった。Table 7 に示す通り、4,4-ジフルオロシクロヘキサンカルボン酸は類似構造の安息香酸よりも pK_a が小さいにもかかわらず硬化開始温度が高くなった。触媒の芳香環は、Figure 8 に示すようなベンゾオキサジンの芳香環と π - π 相互作用すると考えられ、この π - π 相互作用が、触媒の活性部位がベンゾオキサジン環の酸素原子に効果的に接近することを促すため、硬化開始温度が低減したものと推測される。

次に、芳香環からカルボン酸部位までの長さが異なる酸触媒を用いて、硬化開始温度を比較した。Figure 7 に示す通り、カルボン酸部位と芳香環とを

連結するメチレン基の数 n が大きくなるにつれて硬化開始温度は上昇した。これは、触媒の芳香環とベンゾオキサジンの芳香環との間で前述の π - π 相互作用が起こるとすると、 n 数が大きくなるにつれて、カルボン酸がベンゾオキサジン環の酸素原子にプロトンを受け渡すのに最適な距離から離れてしまうことが原因ではないかと考えられる (Figure 8)。 n 数の増加に伴って pK_a も増加するため、立体的位置関係の効果のみを抽出できないが、 n 数の減少の効果は、前述の pK_a の低下のみの効果によるグラフの傾斜 (Figure 6 の実線) よりも 4 倍大きな勾配で (Figure 6 の点線)、硬化開始温度が低減することから、立体的位置関係の効果も無視できないほど大きいと推察される。

サリチル酸が著しい触媒効果を示す一方で、水酸基の位置だけが異なる 4-ヒドロキシ安息香酸の触媒効果はそれほどでもない。これまでの検証結果をもとに両者の作用機構の違いを考察した。

サリチル酸とベンゾオキサジンの間には芳香環同士の π - π スタッキング、及びサリチル酸の水酸基とベンゾオキサジン環のヘテロ原子間での水素結合の 2 種類の相互作用が働くと考えられる。 π - π スタッキングによって両者が接近し、水素結合によりプロトン授受が起こりやすい位置関係に固定される。そのため、サリチル酸は特異的に硬化温度が下がったと考えられる (Figure 9 サリチル酸)。

表 7 酸触媒の構造とベンゾオキサジンの硬化温度の関係

Table 7 Effect of acid catalyst structure on the curing of benzoxazine

Catalyst	Structure	n	p <i>K_a</i>	Exothermic peak temperature (°C)
4,4-Difluorocyclohexanecarboxylic acid		0	4.06	223
Benzoic acid		0	4.20	217
<i>p</i> -Tolylacetic acid		1	4.39	222
3-Phenylpropionic acid		2	4.65	226

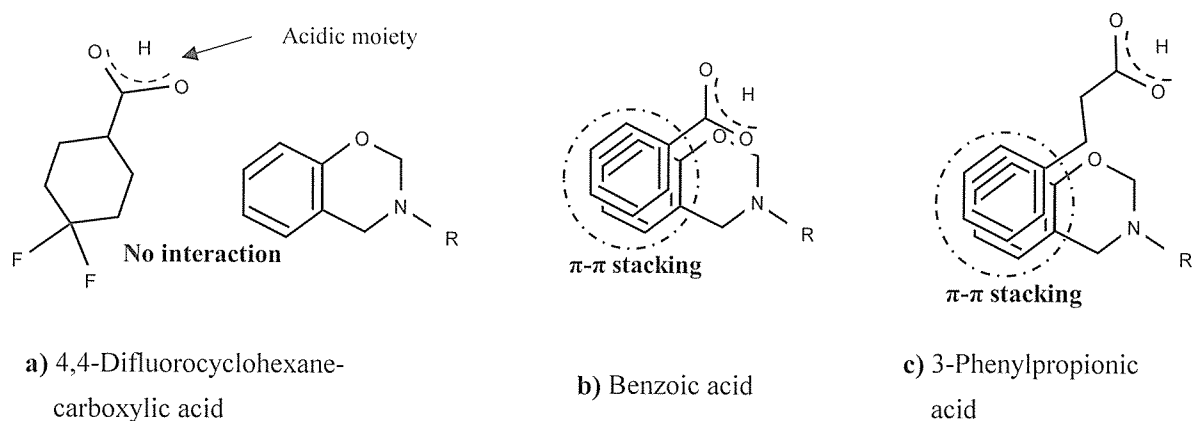


図 8 ベンゾオキサジンと種々の酸触媒との相互作用

Figure 8 Interaction between benzoxazine and various acid catalysts

4-ヒドロキシ安息香酸はサリチル酸と同様に構造中に水酸基を有するため、水酸基がベンゾオキサジンのヘテロ環上酸素と相互作用する。その結果、プロトンを受け渡す触媒部位であるカルボキシル基が

ある確率でベンゾオキサジンから遠ざかる場合が発生すると、有効に触媒作用を示すことができなくなる (Figure 9 4-ヒドロキシ安息香酸)。

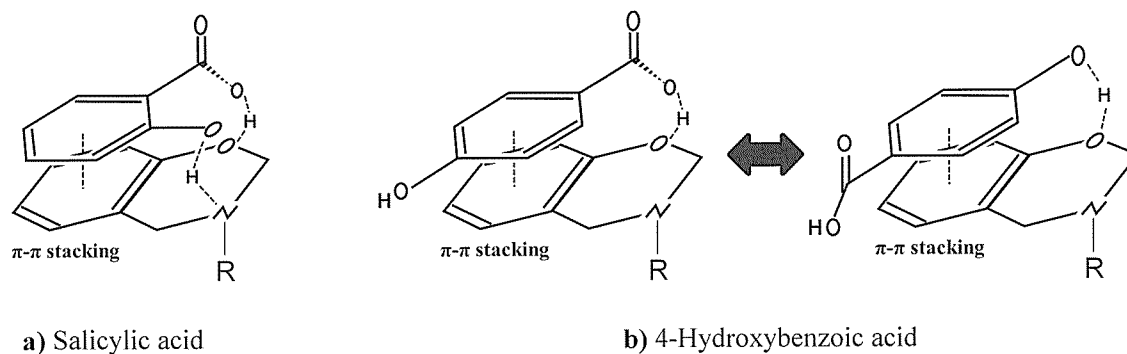


図9 サリチル酸と4ヒドロキシ安息香酸がベンゾオキサジンに及ぼす作用の相違

Figure 9 Differences in the effects of benzoic acid and salicylic acid on benzoxazine

3.4 ベンゾオキサジンの作業性と発泡防止の両立

Figure 10 に示すように、ベンゾオキサジン化合物の重合過程で、マンニッヒ反応との競争反応でイミン残基の脱離が生じる。この時、イミン残基が低分子量で気化しやすい場合、硬化過程で発泡の原因となる。この脱離が起こってもイミン残基の分子量が気化しないほど十分大きい場合は深刻な問題とはならないが、本研究のように、1 分子中にベンゾオキサジン環を 1 個有する化合物の開発を進めていく場合は、イミン残基は常に低分子量で、硬化過程での発泡が顕著となるため、対策が必要となった。

そこで、ベンゾオキサジン環の硬化反応と干渉することなく、より低温で速やかに重合する官能基を R に導入する手法を検討した。Table 8 に結果を示す。置換基 R がプロピル基の場合 (BZ-13)、分解生成物が気化し、激しく発泡した。一方、置換基 R が重合性を有する官能基 (BZ-16) の場合、分解生成物が気化する前に重合するため、発泡しないことが確認できた。以上の結果より、置換基 R に重合性基を導入することにより、低粘度液状で且つ硬化過程で発泡しないベンゾオキサジン誘導体の製造が可能であることが分かった。

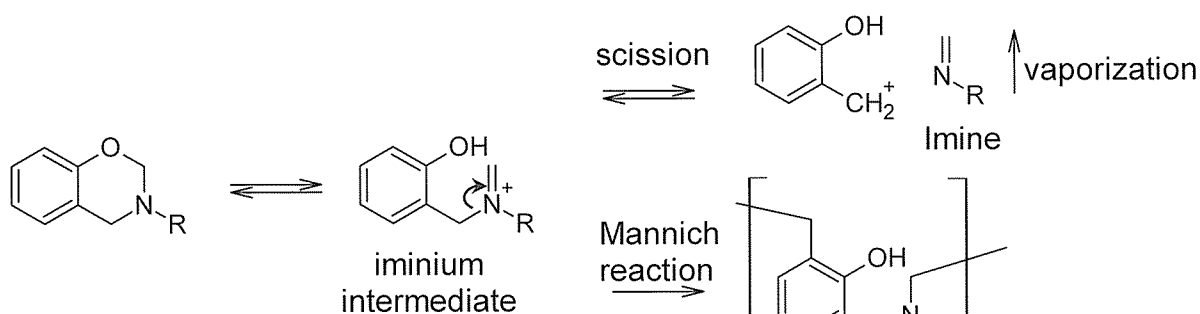


図10 ベンゾオキサジンの発泡機構

Figure 10 Foaming mechanism of benzoxazine

3.5 新規ベンゾオキサジン樹脂の物性

最後に、本検討をもとに新たに開発したベンゾオキサジン誘導体を含む樹脂組成物の物性を示す。従来使用されてきたエポキシ樹脂-酸無水物組成物と同等かそれ以下の粘度で、 T_g が高いにもかかわらず、曲げ強度の高いという特徴がある。また、線

膨張係数が小さく、電気絶縁性が高いなど、電気・電子部品用封止材として有利な点もある。更に、エポキシ樹脂系では難燃剤の添加無しには達成できなかった高いレベルの難燃性を示すことから、従来よりも幅広い範囲での応用が期待される。

表 8 重合性側鎖と発泡の関係

Table 8 Relationship between polymerizable side chains and foaming

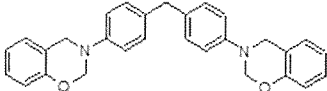
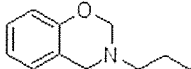
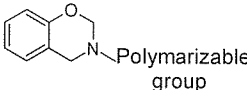
Sample name	Structure	Foaming during curing	Appearance before curing
Pd type		Not occur	Yellow solid
BZ-13		Occur	Yellow liquid
BZ-16		Not occur	Pale yellow liquid

表 9 樹脂組成物の物性

Table 9 Properties of resin compositions

	エポキシ-酸無水物 ^{*1} (従来品)	エポキシ-酸無水物 ^{*2} (高耐熱品)	ベンゾオキサジン系 ^{*3} (新規開発品)
硬化前の樹脂粘度 @25°C (mPa・s)	650	5760	560
ガラス転移温度 (°C)	136	197	230
線膨張係数 (ppm/°C)	63	55	43
曲げ強度 (MPa)	140	75	166
曲げ弾性率 (MPa)	3200	3300	4853
曲げひずみ (%)	5.6	2.8	3.2
誘電率@1MHz	3.4	3.419	3.467
誘電正接@1MHz	1.48	2.28	1.736
体積抵抗率 (Ω・cm)	4.6×10^{16}	1.8×10^{15}	9.3×10^{14}
絶縁破壊 (kV/mm)	18.4	18.7	21.2
難燃性 (UL3.2mm)	燃焼 ^{*4}	燃焼 ^{*4}	難燃 (V-0相当) ^{*4}

*1 硬化条件：120°C/2h+150°C/2h+180°C/2h+200°C/2h

*2 硬化条件：120°C/1h+200°C/4h

*3 硬化条件：140°C4h+180°C/2h+220°C/2h

*4 シリカフィラーを78%配合

4. 結言

大容量化、高速化する電力機器や電子デバイスを封止可能な樹脂材料への要求に対応するため、液状エポキシ樹脂配合物よりも高性能で且つそれと同程度の成形加工性を有する新規な樹脂材料の開発を試みた。本研究では、室温で低粘度液状を示す樹脂の開発という目標に沿って、1分子中にベンゾオキサジン環を1個有するベンゾオキサジン誘導体を母骨格とし、種々の官能基を導入することにより、硬化開始温度の低減、揮発性の低減、さらには硬化中の発泡の防止への効果を検討した。また、種々の触媒の化学構造と硬化開始温度の低減効果との関係についても検討した。その結果、以下の知見を得た。

1) ベンゾオキサジン誘導体の分子量を210以上にすると、揮発性を市販の酸無水物(HN5500)と同等レベルに抑制できる。

2) 置換基が嵩高いと硬化開始温度が上昇し、逆に電子供与効果を持つ場合、芳香環の電子密度が高まり、カルボカチオンへの求核付加(マンニッヒ反応)が起こりやすくなるため硬化開始温度が低下した。

3) 隣接基の関与によりイミニウム中間体が安定化する場合、硬化開始温度が低下した。

4) 酸触媒は pK_a が小さいほど硬化開始温度低減効果は大きい。芳香環を有する場合は、ベンゾオキサジンの芳香環と π - π 相互作用するため、更に触媒効果が增強されることが分かった。特に最も触媒機能が高かったサリチル酸では、水酸基とカルボキシル基がベンゾオキサジン環のヘテロ原子と水素結合できる位置関係にあり、プロトンの受け渡しが更に促進されたと考えられる。

5) ベンゾオキサジンの硬化反応に干渉せず、低温で重合する置換基をイミン残基に導入することで、発泡を完全に防止することができた。

6) 本研究で新規に開発したベンゾオキサジン樹脂は、優れた成形加工性と卓越した硬化物物性を兼備していることが分かった。

参考文献

- 1) T. Takeichi: Journal of network polymer, Japan, 27 (2006) 232
- 2) H. Ishida, D. J. Allen: Polymer, 37 (1996) 4487

- 3) A. Takahashi: Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging, 16 (2013) 359
- 4) R. Kudih, A. Sudoh, T. Endo: Macromolecules, 43 (2010) 1185
- 5) A. Sudo, R. Kudoh, T. Endo: J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem, 49 (2011) 1724
- 6) S. Miura, N. Kano: Jpn Kokai Tokkyo Koho 2000-178332A2 (2000)
- 7) S. Miura, N. Kano: Jpn Kokai Tokkyo Koho 2001-21397A2 (2001)
- 8) H. Kimura, A. Matsumoto, K. Ohtsuka: J. Appl. Polym. Sci, 109 (2008) 1248
- 9) Y. X. Wang, H. Ishida: Polymer, 40 (1999) 4563
- 10) A. Sudo, S. Hirayama, T. Endo: J. Polym. Sci. Part A: polym. Chem, 48 (2010) 479

(2020年6月11日 受理)

著者略歴



芳野一希

2014年兵庫県立大学大学院・物質理学研究科物質科学専攻修士課程修了。同年ナガセケムテックス株式会社に入社。素材開発に従事。第318回電気材料技術懇談会 優秀論文賞受賞



西田裕文

1989年姫路工業大学大学院・応用化学・修士修了。同年長瀬チバ(現ナガセケムテックス)入社。2006年兵庫県立大学大学院・機械系・博士修了。2016年ナガセケムテックス(株)退職。同年金沢工業大学革新複合材料研究開発センター研究員として就任、現在に至る。



渡辺桂司

1996年岡山大学大学院工学研究科精密応用化学専攻修士課程修了。1997年ナガセケムテックス株式会社に入社。エポキシ樹脂の封止剤・注型剤・接着剤の開発に従事