

# 環境対応型（リン含有）エポキシ樹脂

## Environment Responsive (Phosphorus-containing) Epoxy Resin

石原 一 男\*  
Kazuo ISHIIHARA

### 抄 録

エポキシ樹脂の難燃化は臭素化エポキシ樹脂から環境に対応したリン含有エポキシ樹脂に移行している。更に近年では添加型難燃剤の環境への溶出を懸念し反応型難燃剤のニーズが高まっている。筆者らはリジットプリント配線基板用途に適したリン含有エポキシ樹脂をリン化合物の種類、反応するエポキシ樹脂の分子骨格や分子量制御により開発を行った。

### Abstract

Flame retardant epoxy resins are being transitioned from brominated epoxy resins to environment responsive phosphorus-containing epoxy resins. Furthermore, in recent years, there has been a growing need for reactive flame retardants due to concerns about additive flame retardants leaching into the environment. We developed a phosphorus-containing epoxy resin suitable for use in rigid printed wiring boards by controlling the type of phosphorus compound and the molecular skeleton and molecular weight of the reacting epoxy resin.

## 1. 緒 言

電子・電気機器に使用されているプリント配線基板は火災の防止の為、難燃性を付与されている。本用途に使用されているエポキシ樹脂は臭素化することで難燃性を付与していたが、特定の燃焼条件において有害な臭素化物（臭化水素、臭素化ダイオキシン類、臭素化ベンゾフラン類など）の発生が疑われたことからハロゲンフリー化が求められるようになった（図1）。

また、臭素化により難燃性を付与した場合、気相でラジカルトラップ効果を発揮して難燃性を発現する為、多くの煙を発生し、煙に巻かれて逃げ遅れる懸念があった。

ハロゲンを用いずに難燃性を付与する方法として、リン原子を導入する方法がある。リン原子は固相でポリリン

酸のガラス状のチャーを生成し、燃焼分解によるガスの遮断と断熱を行うことで、難燃性を発現すると考えられている。積層板の難燃性試験の写真（図2）で示すようにリン原子による難燃性を付与した場合、臭素系よりも発煙が抑えられている。

添加型のリン系難燃剤としては赤燐などが知られているが、ブリードアウトや、廃棄された機器から溶出し河川や海洋の汚染につながるなどの懸念がされ始めており、反応型リン系難燃剤のニーズはますます高まっている。

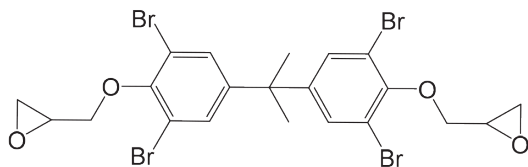


図1 臭素化エポキシ樹脂  
Brominated epoxy resin

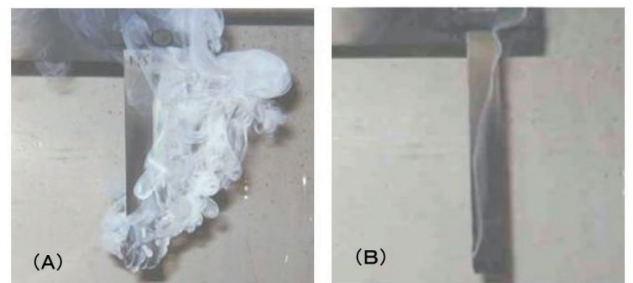


図2 積層板の燃焼試験の写真  
(A) 臭素化エポキシ樹脂, (B) リン含有エポキシ樹脂  
Photo of flame test of laminate  
(A) Brominated epoxy resin, (B) Phosphorus-containing epoxy resin

## 2. 本 論

リン原子を導入する方法としてリン原子に直結した活性水素を持つ9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(以下 DOPO)<sup>2)</sup>に着目し, 1,4-ベンゾキノン (HQ), 1,4-ナフトキノン (NQ) などのキノン化合物と DOPO の反応により 2 官能フェノール化合物を得た<sup>3,4)</sup> (図 3)。

これら 3 種類のリン化合物と各種エポキシ樹脂を反応することで, リン含有エポキシ樹脂を開発した。リジットプリント配線板に必要とされる耐熱性, 銅箔やガラスクロスなどとの接着性, ガラスクロスへの含浸性(樹脂の低粘度化)等の物性を満足するリン含有エポキシ樹脂を開発した。

### 2.1 リン化合物の種類による物性の調査

リン化合物として DOPO を用いた場合, リン原子に直結した 1 個の活性水素とエポキシ基との反応によりリン含有エポキシ樹脂を得ることができる。DOPO と反応したエポキシ基は硬化反応には寄与できなくなる為, 少なくとも 1 分子中に 3 個のエポキシ基を持つ樹脂に対して DOPO 1 個の比率で反応し, エポキシ基を 2 個残存させる必要がある。これにより架橋可能なリン含有エポキシ樹脂となる (図 4)。

一方 DOPO-HQ, DOPO-NQ はエポキシ基と反応するフェノール性水酸基を 2 個有している為, 汎用エポキシ樹脂である 2 官能のビスフェノール型エポキシ樹脂と反応しても末端にエポキシ基が 2 個存在する為, 架橋可能なエポキシ樹脂が得られる (図 5)。

#### 2.1.1 DOPO を用いたリン含有エポキシ樹脂

エポキシ樹脂として 1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を持つノボラック型エポキシ樹脂と DOPO を反応することでリン含有エポキシ樹脂を得た<sup>5)</sup> (図 6)。反応する DOPO の量を変化させることで, 難燃性, 耐熱性, 樹脂粘度の傾向を確認した。

硬化剤としてジシアンジアミドを用いたガラスクロス積層板の硬化物評価では (図 7), リン含有率が高くなる, すなわち反応する DOPO の量が増えると硬化に寄与しない成分が増え耐熱性, 接着力は低下していく。また, 樹脂粘度は上昇しガラスクロスへの含浸性に問題が生じてくる。

#### 2.1.2 DOPO-HQ, DOPO-NQ を用いたリン含有エポキシ樹脂

2 官能エポキシ樹脂として液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (BPF-E) と DOPO-HQ または DOPO-NQ を反応して硬化物評価を行った<sup>6)</sup>。

2.1.1 項と同様な硬化物評価を実施した。

DOPO-HQ よりも DOPO-NQ を使用した方が耐熱性は向上した。これは, DOPO-NQ の剛直なナフトレン構造に由

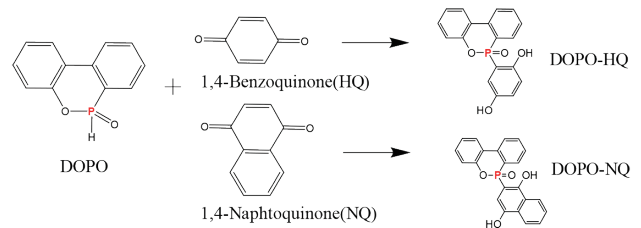


図 3 リン化合物とキノン化合物の反応  
Reaction between DOPO and quinone compounds

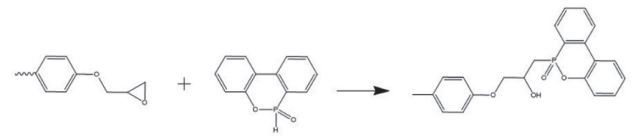


図 4 エポキシ基と DOPO の反応  
Reaction of epoxy group and DOPO

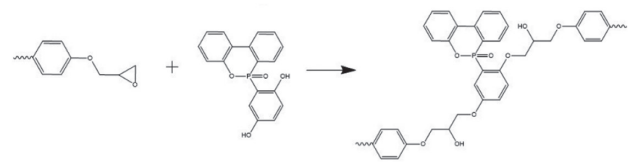


図 5 エポキシ基と DOPO-HQ の反応  
Reaction of epoxy group and DOPO-HQ

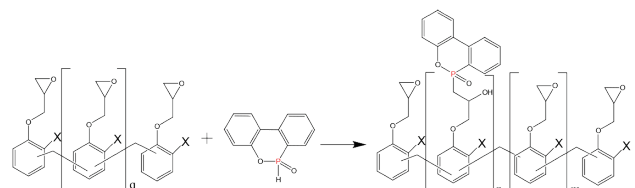


図 6 ノボラック型エポキシ樹脂と DOPO の反応  
X: H の場合, フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (PNE)  
CH<sub>3</sub> の場合, クレゾールノボラック型エポキシ樹脂  
Reaction of novolac type epoxy resin and DOPO  
If X is H, phenol novolac epoxy resin. If X is CH<sub>3</sub>, cresol novolac epoxy resin.

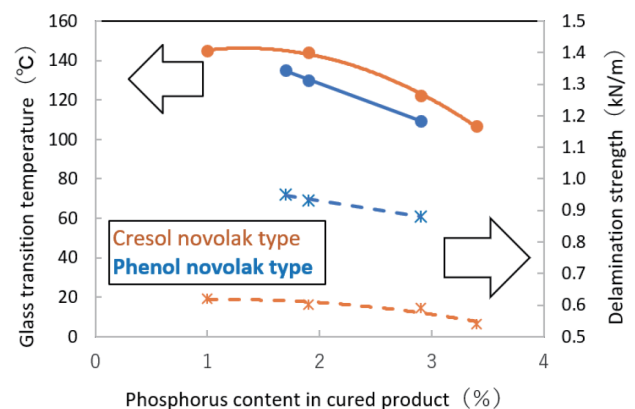


図 7 DOPO 変性による耐熱性, 接着力の関係  
Relationship between heat resistance and adhesive strength due to DOPO modification

表1 2官能エポキシ樹脂と2官能リン含有フェノール化合物の反応

Reaction of bifunctional epoxy resin and bifunctional phosphorus-containing phenol compound

Epoxy resins	BPF type epoxy resins	
	DOPO-HQ	DOPO-NQ
Phosphorus-containing phenol	DOPO-HQ	DOPO-NQ
Phosphorus content of epoxy resin (%)	3.0	3.0
Glass transition temperature (°C)	109	139
Copper foil peel strength (kN/m)	1.9	1.8
Between layers peel strength (kN/m)	2.2	1.6

来すると考えられる(表1)。

一方で接着力は十分高い特性を示した。

多官能エポキシ樹脂として2.1.1項で使用したPNEと2官能リン含有フェノールでも評価を行った。しかし、難燃性を付与できるまでリン化合物を反応すると、粘度が高くなりガラスクロスへの含浸性に課題が生じることがわかった。

## 2.2 DOPO および DOPO-NQ の併用によるリン含有エポキシ樹脂

リン化合物をエポキシ樹脂に反応することで、難燃性が得られ、耐熱性や接着力を発現することは確認できた。一方で、ガラスクロスへの含浸性はリン含有率が高くなると悪化していき、使用可能な粘度を維持するには限界があった。

そこで、2.1.1項で使用したPNEにリン含有率が14.2%と高いDOPOとDOPO-NQを併用して樹脂の低粘度化を行った(表2)。

樹脂粘度を維持しつつリン含有率を向上できるが、DOPOの比率が増えてくるとガラス転移温度や接着力の低下が見られる。

樹脂粘度の低減方法としてDOPOとDOPO-NQの併用以外に、2官能エポキシ樹脂であるBPF-Eを併用する方法もある。この方法であれば、DOPOの併用量を減らすことができ、2官能フェノールであるDOPO-NQを更に増やすことが可能で接着力を向上できると考えた。

BPF-Eをある程度併用することで、接着力の向上が見られた。一方、ガラス転移温度は徐々に低下する(図8)。

2官能エポキシ樹脂が増えるとDOPOとの反応により、1官能エポキシ樹脂やエポキシ基を含まない成分も生成してしまう為、ガラス転移温度の低下につながったと思われる。

エポキシ樹脂としてPNEとBPF-Eを併用し、リン化合物としてDOPO、DOPO-NQを併用し、各成分のバランスを取ることで、樹脂粘度、硬化物のガラス転移温度、接着力、難燃性を満足するリジット基板用リン含有エポキシ樹脂を得ることができた。

表2 DOPO/DOPO-NQ 比率による物性  
Physical properties based on DOPO/DOPO-NQ ratio

DOPO/Phosphorus-containing phenol ratio	17/83	24/76	36/64
Phosphorus content (%)	2.0	2.4	3.0
Epoxy equivalent (g/eq)	308.2	335.0	330.9
Phosphorus-containing epoxy resin (part)	100.00	100.00	100.00
Dicyandiamide (part)	3.41	3.13	3.17
2-ethyl 4-methylimidazole (part)	0.01	0.25	0.10
Glass transition temperature (°C)	139.9	136.3	127.6
Copper foil peel strength (kN/m)	1.4	1.4	1.3
Between layers peel strength (kN/m)	0.9	0.9	0.9
Flame retardant (UL-94)	V-0	V-0	V-0

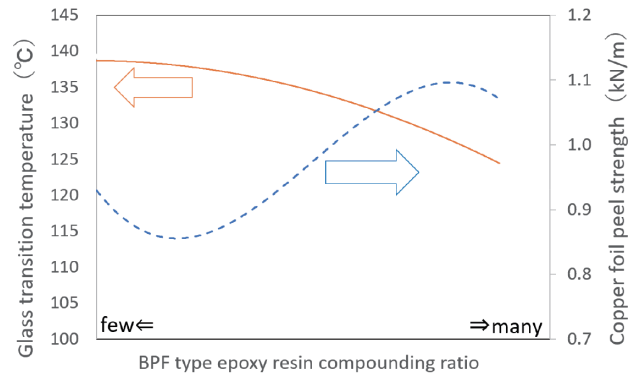


図8 BPF型エポキシ樹脂使用量と耐熱性、接着性の関係  
Relationship between amount of BPF type epoxy resin used, heat resistance, and adhesiveness

2.2.1 エポキシ樹脂の分子量分布の変更による低粘度化  
PNEにBPF-Eを配合した場合、2官能成分が増えることにより低粘度化は図れるものの、高分子量成分は存在する為、リン化合物との反応により更に高い分子量体が生成する。2官能成分が少なく、多官能成分も少ない特殊なPNEを用いれば、DOPOが反応してもエポキシ基を含まない成分を生成しづらく且つ、高分子量成分も生成しにくい為、耐熱性や接着力を向上しながら低粘度化ができると考えた。

3核体を主成分とするPNEを用いて、DOPO/DOPO-NQ比率を固定して反応を行った。メチルエチルケトン(MEK)溶解品の溶液粘度を図9に示す。

一般的なPNEではリン含有率2%を超えると急激に粘度上昇するが、3核体を主成分とする特殊な分子量を持つPNEでは粘度の上昇は緩やかであった。2.1.1項と同様な評価を実施した(表3)。

難燃性、接着力を維持しながら、ガラス転移温度を高めることができた。また、ガラス転移温度が150℃程度で許容できる用途であれば、リン含有率を2.5%と高めることができる。難燃性に余裕がある為、他の樹脂を配合することで新たな特徴を付与することも可能である。

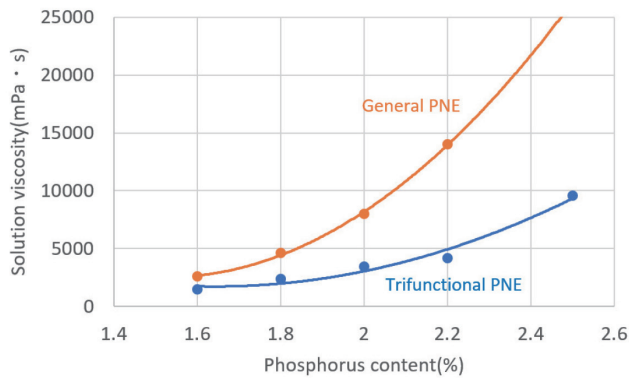


図9 リン含有率とエポキシ樹脂の溶液粘度の関係  
Relationship between phosphorus content and epoxy resin solution viscosity

表3 特殊PN型エポキシ樹脂とDOPO/DOPO-NQの反応物の物性  
Physical properties of the reactant of special PN type epoxy resin and DOPO/DOPO-NQ

Phosphorus content (%)	2.0	2.2	2.5
Glass transition temperature (°C)	170	164	159
Copper foil peel strength (kN/m)	1.8	1.7	1.6
Between layers peel strength (kN/m)	1.0	1.0	1.0
Flame retardant (UL-94)	V-0	V-0	V-0

### 2.3 量産化の検討

量産化においては“環境対応型”エポキシ樹脂であるので、廃棄物に関しても検討を進め、反応後の設備洗浄に使用する洗浄溶剤を大幅に削減することに成功した。今後、製造プロセスにおいても“環境対応”が求められていくものと考えられる。

### 2.4 結果と考察

リン化合物としてDOPOおよびDOPOとキノン化合物を反応した2官能リン含有フェノール化合物を用いて、これらと反応するエポキシ樹脂の骨格、分子量分布などの最適化により、リジット配線基板用のハロゲンフリーリン含有難燃性エポキシ樹脂を開発した。従来用いられていた臭素化エポキシ樹脂の硬化物物性と同等以上の特性が得ら

れ、リジット配線基板のハロゲンフリー化に貢献することができた<sup>8)</sup>。

## 3. 結 言

臭素化エポキシ樹脂を用いた回路基板の燃焼時の課題に対して、リン化合物によるハロゲンフリー難燃性エポキシ樹脂を開発した。リジット基板材料として求められるガラスクロスへの含浸性、耐熱性及び接着性といった物性を難燃性を発現しつつ開発を行った。また、従来の臭素化エポキシ樹脂は臭素の乖離により回路基板の信頼性が低下することが本報告のエポキシ樹脂との比較で明らかになった。このことから、車載回路基板など長期信頼性が必要な用途への採用も進んでいる。

一方で、回路基板のニーズは高速通信用途における開発要求が強くなってきておりハロゲンフリー難燃性に加えて、低誘電正接であることが求められている。この課題においても日鉄ケミカル&マテリアル(株)総合研究所の総力をもって取り組みを進めている。

### 参照文献

- 1) 西沢仁：増補新版 ポリマーの難燃化。(株)大成社, 1989, p.49, p.52-59
- 2) 三光化学(株)：新規な有機燐化合物の製造方法, 特公昭50-17979. 1975年6月25日
- 3) (株)三光開発科学研究所：環状有機りん化合物及びその製造方法, 特開昭60-126293. 1985年7月5日
- 4) 三光化学(株)：環状有機りん化合物及びその製法, 特開昭61-236787. 1986年10月22日
- 5) 日鉄ケミカル&マテリアル(株)：リン含有エポキシ樹脂組成物, 特開平11-166035. 1999年6月22日
- 6) 日鉄ケミカル&マテリアル(株)：リン含有難燃性エポキシ樹脂, 特開2000-309623. 2000年11月7日
- 7) 日鉄ケミカル&マテリアル(株)：リン含有エポキシ樹脂組成物, 特開平11-279258. 1999年10月12日
- 8) エポキシ樹脂技術協会：総説 エポキシ樹脂 最近の進歩 I. 2009, p.21-27



石原一男 Kazuo ISHIHARA  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
総合研究所 機能樹脂材料開発センター  
主任研究員  
千葉県袖ヶ浦市北袖11-5 〒299-0266