

Hitachi Chemical
Technical Report

Hitachi Chemical
Working On Wonders

日立化成

テクニカルレポート

第**62**号 / 2019.12



HITACHI

巻頭言

- モビリティに貢献する日立化成の製品 4
今井 のり モビリティ事業本部 副本部長

総 説

- 環境保全，省エネを実現する自動車関連製品 6
市川 立也・水島 洋泉 モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ
増野 道夫 モビリティ事業本部 モビリティ事業戦略部

技術レポート

- 樹脂バックドア用プライマレス接着剤 9
佐藤 峻・森 和彦・山崎 周哉・鈴木 浩二・斉藤 晃一
モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 樹脂素材開発部
- 耐電圧向上低誘電率ポリアミドイミドワニス 11
大川原 敏一・四家 聖一・鐘 慧峰 モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 電気機能材料開発部
- 摩擦係数安定銅フリーブレーキパッド 13
原 泰啓・西村 圭一郎・藤岡 蔵 モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 高機能部材開発部
- 粉末冶金法を用いたリアクトルおよびモータ向け圧粉磁心 15
石原 千生・小川 哲矢 モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 粉末冶金開発設計部
中山 紀行 イノベーション推進本部 先端技術研究開発センタ 高度解析研究部
- アイドリングストップシステムにおける鉛電池の減液メカニズムの解析 17
保坂 大祐 エネルギー事業本部 エネルギー事業戦略部 電池技術開発センタ 新電池開発部
- 低温接続と高寸法安定性を両立した等方導電フィルム IC-01A 19
白川 哲之 情報通信事業本部 情報通信開発センタ 導電材料開発部
- 次世代低伝送損失ハロゲンフリー多層材料“MCL-LW-990G” 21
谷川 隆雄・松浦 雅晴・鴨志田 真一・垣谷 稔・合津 周治
情報通信事業本部 情報通信開発センタ 積層材料開発部
- 低融点ガラスVaneetectシリーズ VS-1298M 23
五十幡 貴弘 イノベーション推進本部 新事業開発部
- 高靱性液晶性エポキシ樹脂 25
丸山 直樹・片木 秀行・竹澤 由高 イノベーション推進本部 先端技術研究開発センタ
- 緩和時間測定と分子動力学シミュレーションを用いた易剥離フィルムのなじみ性発現機構解析 27
岩本 浩介 イノベーション推進本部 先端技術研究開発センタ 高度解析研究部



(右上)樹脂バックドアモジュール



(右下)高強度樹脂ギヤ



(左上)電気絶縁用ワニス



(左下)ディスクブレーキパッド

CONTENTS

Commentary

- Hitachi Chemical Products Contributing to Mobility Business 4
Nori Imai

Review

- Automobile Related Products for Environmental Conservation and Energy Saving 6
Tatsuya Ichikawa · Hiromoto Mizushima · Michio Mashino

Report

- Primer-less Adhesive for Plastic back door Assembly 9
Shun Sato · Kazuhiko Mori · Shuya Yamazaki ·
Koji Suzumura · Koichi Saito
- Development of Low Dielectric Constant Polyamide-imide Varnish
with High Breakdown Voltage 11
Toshikazu Ookawara · Seiichi Shike · Huifeng Zhong
- Copper-Free Brake Pads with Stable Friction Coefficient 13
Yasuhiro Hara · Keiichiro Nishimura · Osamu Fujioka
- Reactor Cores and 3D-shaped Motor Cores Manufactured by Powder Metallurgy 15
Chio Ishihara · Tetsuya Ogawa · Noriyuki Nakayama
- Analysis of Water Consumption Mechanism of Lead Acid Batteries
under Idling Stop System Operational Conditions 17
Daisuke Hosaka
- Isotropic Conductive Film IC-01A for Low Temperature Connection
and High Dimensional Stability 19
Tetsuyuki Shirakawa
- New Low Transmission Loss & Halogen-Free Multi-Layer Material “MCL-LW-990G” 21
Takao Tanigawa · Masaharu Matsuura · Shinichi Kamoshida ·
Minoru Kakitani · Shuji Gozu
- Low-Melting Vanadate Glass Vaneetect Series VS-1298M 23
Takahiro Ikabata
- High Toughness Liquid Crystalline Epoxy Resin 25
Naoki Maruyama · Hideyuki Katagi · Yoshitaka Takezawa
- Study on the Conformability Expression Mechanism
of Our Easy Peel-Off Films Using Relaxation Times Measurement
and Molecular Dynamics Simulation 27
Kosuke Iwamoto



モビリティ事業本部
副本部長

今井 のり

モビリティに貢献する 日立化成の製品

Hitachi Chemical Products
Contributing to Mobility Business

日立化成は、1912年に日立製作所の一部門として国産モータ用絶縁ワニスの製造に着手し、それを源流製品として1962年に分離独立しました。その後、電子材料を中心に事業を拡大し、現在は「情報通信」「モビリティ」「環境・エネルギー」「ライフサイエンス」の4注力事業領域を中心に、お客さまへの最適なソリューションの提供を推進しております。

モビリティ事業本部は、2019年度に設立されました。昨年度までの自動車部品事業部の5製品(樹脂成形品・シート品、ブレーキ用摩擦材、粉末冶金製品、断熱部品)に2製品(無機材料品、樹脂材料品)を加え、日立化成グループ全体の約3割強の売上高を占めています。本組織改正によって、有機・無機・金属素材といった材料技術の拡充に加えて、自動車部品の設計力を融合し、より広い視点で、機動的にソリューション提案ができる体制となりました。モビリティの中でも自動車業界は、100年に一度の大変革期を迎えているといわれています。従来とは異なる技術課題をいち早く理解し、お客さまにとって新たな価値の創造につながるご提案を進めてまいります。

自動車業界の変革の機動力となっているのが「電動化」「自動化」「コネクテッド」です^{1)~3)}。

「電動化」は、内燃機関と比較すると、①燃料代が安い、②臭い、騒音、振動がない、③大気汚染が少ない、④CO₂削減効果等のメリットがあります。特に③、④は、大都市、地球温暖化と関連しており政策的な施策により導入が加速されています。「自動化」は、①交通事故の削減、②渋滞の削減等のメリットがあります。交通事故の原因の大半はドライバーの人的エラー(認知ミス、判断ミス、操作ミス)によるものであり、高齢化社会のソリューションとして期待が高まっています。また、大都市における渋滞も大きな社会問題であり、交

通容量，ドライバの行動(減速等)が起因しています。自動化は，ADAS(先進運転支援システム)の搭載等，段階的に進んでいます。「コネクテッド」は，先行車追従など「自動化」とも一部関連していますが，自動車が通信モジュールを介して車外のネットワークにつながることで，「人・社会とのインターフェース」の変化や自動車の使い方の変化が起こり，さまざまなサービスが付与できる余地が生まれてきます。これはMaaS(Mobility as a Service)と言われており，移動手段以外にも，不動産，医療，イベントなど，あらゆる産業に商機があるといわれています。実際，カーシェアリング，Uber，DiDi等の配車サービス，鉄道，自治体との連携など，新しいビジネスが次々と生まれています⁴⁾。

「電動化」「自動化」「コネクテッド」が進むことによる技術課題・ニーズとしては，①軽量化(ボディ，電池，モーター，インバーター等)，②異種材料接着・接合，③音，電磁波の制御，④熱マネジメント(蓄熱，放熱他)，⑤高電池容量，⑥センサ，カメラの精度向上，⑥膨大な情報量の処理などが挙げられます。モビリティ事業本部では，これらの課題に対し，お客さまや外部の研究機関とも連携しながら研究開発を進めております。一例としては，軽量化のための樹脂バックドアや，静音，強度を兼ね備えた樹脂ギヤ，低誘電率，低VOCなど，電動化のためのモーター，インバーター関連の樹脂材料などがあります。また，開発スピードと事業化の確度向上をめざし，当社のアイデアや保有技術を紹介する「仮想カタログ」を使い，コンセプト段階からお客さまとの対話を促進するなど，開発プロセスのマネジメントにも力を入れています。

モビリティ事業は，当社の企業理念「時代を拓く優れた技術と製品の開発を通して社会に貢献する」をまさに体现することができる事業であり，この変革期に，本事業に関わることができるのは非常に恵まれていると感じます。技術革新を通して，私たちは環境負荷の低減，一人ひとりの生活の質の向上に向けて，これからも注力してまいります。

【参考文献】

- 1) 風間智英 著：EVシフト 100年に一度の大転換，東洋経済新報社(2018)
- 2) 中西孝樹 著：CASE革命 2030年の自動車産業，日本経済新聞出版社(2018)
- 3) アーサー・ディ・リトル・ジャパン 著：モビリティ進化論，自動運転と交通サービス，変えるのは誰か，日経BP社(2018)
- 4) 保坂明夫，青木啓二，津川定之 著：自動運転，第2版，システム構成と要素技術，森北出版株式会社(2019)
- 5) 日高洋祐，牧村和彦，井上岳一，井上佳三：Mass モビリティ革命の先にある全産業のゲームチェンジ，日経BP社(2018)

環境保全，省エネを実現する自動車関連製品

Automobile Related Products for Environmental Conservation and Energy Saving

市川 立也 *Tatsuya Ichikawa* 水島 洋泉 *Hiromoto Mizushima*

モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ

増野 道夫 *Michio Mashino*

モビリティ事業本部 モビリティ事業戦略部

環境問題である地球温暖化，大気汚染が深刻となっており，自動車への規制が高まっている。自動車の環境対策としては電動化があり，各国での優遇制度を背景に伸長しているが，当面は内燃機関，ハイブリッドが優勢である。当社は自動車部品，材料の量産を行っており，環境保全，省エネを実現すべく開発を積極的に進めている。本報では，これらの課題に対する当社の開発状況について報告する。

Environmental problems such as global warming and air pollution are becoming serious, and regulations on automobiles are increasing. Although the electrification of automobiles as an environmental countermeasure has been growing against the background of governmental preferences, internal combustion engines and hybrids are dominant for the time being. We are proactively developing auto parts and materials to realize environmental conservation and energy saving. This report refers to an overview of our R&D and manufacturing efforts on these issues.

1 緒 言

自動車産業は，100年に1度の大改革が起こっておりEV(Electric Vehicle)シフトが進んでいる。その促進要因として，大気汚染，地球温暖化等の環境問題に対応した法規制および優遇制度がある。法規制は，米国カリフォルニア州をはじめとしたZEV(Zero Emission Vehicle)規制，中国のNEV(New Energy Vehicle)規制のように環境対応車の導入を義務づけEVシフトを直接的に促進するものと，CO₂規制や排ガス規制のように基準値が設定され，その達成手段として環境対応車へのシフトが間接的に促進されるものがある。欧州のCO₂規制は最も厳しく2021年の基準値(95 g/km)は，2015年の基準値の約30 %削減を求めている(米国，日本，中国の基準値は，おおよそ113 g/km，114 g/km，116 g/kmとほぼ同等)。これらの法規制はEVシフトへの優遇措置が採られており，2030年にはEVの普及率が8 %と予測されている(2017年；1 %) ^{1)~3)}。しかし，最近ライフサイクルでCO₂排出量を評価するLCA(Life Cycle Assessment)の動きが活発化しており，CO₂排出量の測定方法がLCAに変わると，ハイブリッド車(HEV)のCO₂排出量がEVのそれと同等か，技術の進展次第ではEVを下回る可能性がある。走行中だけのCO₂排出量を対象にする現行規制ではCO₂排出量をゼロと見なせるため圧倒的にEVが優位だが，LCAでは発電，電池生産量等のCO₂排出量に加わるためHEVを上回る可能性が高く，状況次第ではEVの普及率が大きく変動する可能性があり動向を注視している ⁴⁾。このように自動車の環境対応はさまざまな形で進んでいくが，共通して対応が必要な技術は，①省エネ，②電動化，③大気汚染低減であり，本報では当社の自動車部品のこれらに対する取り組みについて紹介する。

2 省エネ

2.1 軽量化 ⁵⁾

CO₂削減を目的とした燃費向上のため，いずれの駆動系にも有効な軽量化の要求は高まっており，100 kgの軽量化により1 km/Lの燃費が改善し15 g/kmのCO₂削減を達成すると言われている。軽量化の手法は，①樹脂化，②機能品のダウンサイジング化，③高強度材料による薄肉化がある。樹脂は現在主に使用されている鉄鋼他金属と比較し軽量であり，その代表格であるCFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)は，自動車用途は骨格・構造部品への採用が増加し，2030年に数量ベースで航空機用途と並ぶ規模へと成長すると予測されている。さらにポロプロピレン，ポリカーボネート等その他の樹脂も軽量性，成形性等の面で自動車構造部材，電装品，エンジンルーム部材，燃料ポンプ等々に使用されており適用範囲が増加している。当社の製品も各部品，部材を接続する接着剤，内装品のインストルメントパネルやコンソールボックス，外装品の樹脂バックドア ⁶⁾ やバンパー，エンジンルーム内の樹脂ギヤ，およびエレクトロニクスシステム品としてインバータユニットの電力パワー回路を構成するハウジング等に採用されている。現在，材料，形態等の面からさらなる軽量化をめざして開発を進めている。樹脂バックドアはポリプロピレン(PP)とガラス繊維(GF)および当社接着剤を採用し，従来の鉄鋼タイプと比較し30 %以上の軽量

化を実現し、部品削減数は55%と生産性にも貢献している(図1)(図2)。今後さらなる軽量化のため、発泡成形技術の各外装部品への適用を進めている。また、樹脂ギヤも、銅ギヤと比較し46%の削減、バランスシステムとしては58%の軽量化を実現している(図3)(図4)。今後さらなる高強度化による適用拡大を進める所存である。



図1 バックドアの構造
Figure 1 Structure of Back Door

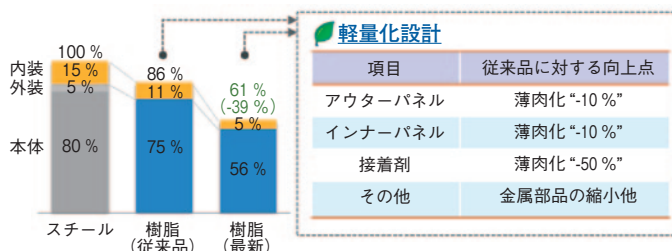


図2 バックドアの樹脂化による軽量化の効果
Figure 2 Weight Reduction Effect of Back Door Resinification

ギヤ単体

	銅ギヤ	樹脂ギヤ
NO.1 ギヤ	1.0 (銅)	0.2 (樹脂)
NO.2 ギヤ	0.3 (銅)	0.3 (銅)
NO.3 ギヤ	0.3 (銅)	0.1 (樹脂)
合計	1.3	0.6

46%低減

図3 樹脂ギヤの軽量化の効果
Figure 3 Weight Reduction Effect of Resin Gears

バランスシステム

単位	銅製	樹脂製
ジャーナル数	3	2
ジャーナル径	mm OD29	mm OD23
シャフト長	Mm 265	Mm 185
シャフト質量	kgf 6.2	kgf 3.6

58%低減

図4 バランスシステムの軽量化の効果
Figure 4 Weight Reduction Effect of Balancer System

2.2 内燃機関の燃費向上⁷⁾

2030年までの予測では、EVシフトが進むものの、HEVを中心としたエンジン搭載車が約9割を占めると予測されており、内燃機関の燃費向上も重要な開発テーマのひとつである。内燃機関用部品の燃費向上の開発動向を図5に示す。当社は、粉末冶金+高密度密度化技術を組み合わせた高強度ギヤ、微細炭化物析出による耐熱耐摩耗性を向上したターボチャージャー用部品⁸⁾等を量産しており、今後も軽量化、小型化等燃費向上に対応した製品を上市する所存である。

	2015	2020	2025	キー技術
エンジン 技術開発 動向	希薄燃焼			高強度 (耐面圧)
	アイドルストップ			低フリクション
	小型軽量化			高強度
	小形化 (ダウンサイジング)+ターボ			耐熱耐摩耗

図5 エンジンの技術開発動向
Figure 5 Technical Road Map of Engine

3 電動化⁹⁾

電動化は省エネ、環境に貢献する重要な技術であり、必要な機能は電池、モータ、インバータである。当社はこれらの機能に対応する製品として、電池用には、15年以上トップクラスのシェアを持つ高容量人造黒鉛や高出力の炭素被覆黒鉛および高容量SiOを使用したリチウムイオン電池用負極材¹⁰⁾¹¹⁾を、モータ用には低VOC、高生産性の含侵ワニス¹²⁾を、インバータ用にはALバスバーを採用したIPM(Intelligent Power Module)ハウジング(図6)、当社独自の材料技術によりコアロスを低減させたリアクトルコア等を量産している。今後電動化は電池の軽量化をはじめ大きな技術革新が起ころうとしており、対応した技術確立すべく開発を進める所存である。

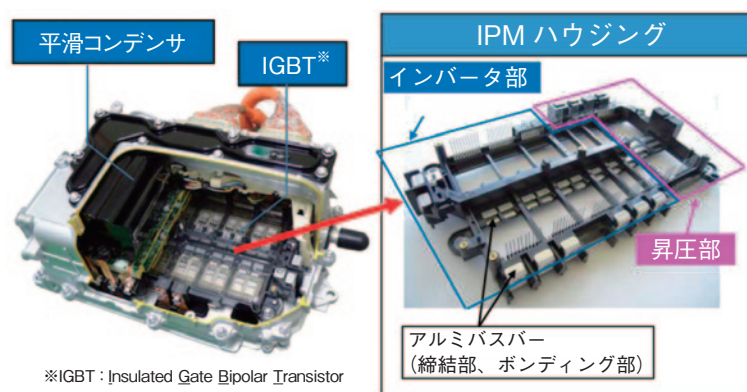


図6 IPMシステムの構造
Figure 6 Structure of IPM System

4 大気汚染低減

大気汚染は、環境負荷物質が大気に放出、移動することにより人体への障害や森林枯死など、生態系へ重大な影響を及ぼす問題である。環境負荷物質は、二酸化硫黄や窒素酸化物、浮遊粒子状物質、一酸化炭素、炭化水素、重金属等があり低減またはフリー化が必要である。業界に先駆けてノンアスベスト化を実現した実績を持つブレーキパッドでは、ブレーキパッドから排出される摩耗粉に含まれる銅が河川を汚染するという懸念から、北米で銅使用規制が始まり、2025年以降の北米販売製品は銅フリー化される計画があり、海外においても使用が拡大されている。当社では、銅の影響を定量的に調査し、金属、無機系の複数素材で機能を補うことにより銅フリー化を実現した¹⁴⁾。他にも上記の含侵ワニスの無溶剤化、クロム等重金属を使用せず、メッキ液も不要であるメッキ調外装シートを量産する等この領域にも注力しており、今後も環境負荷物低減、フリー化の開発を進めて行く所存である。

5 結 言

今回当社の環境、省エネに対する取り組みを紹介したが、他にも熱マネジメントの調光フィルム、流通の利便性を高めるRFID等積極的に用途を展開している。また、自動車業界ではさらに「シェアリング」という利用形態の変化と「自動運転・コネクティッドカー」が進んでおり、電動化と併せてこれらの頭文字を取りCASE(Connected・Autonomous・Shared & Service・Electric)と言われる革命が起こっている。特に自動運転は、主なものだけでもセンサ、アクチュエータ、ハードウェア、ソフトウェア、制御、通信、画像処理、認識等幅広い多くの技術を連動させることで成り立つものであり、自動車部品も連動させる必要がある。当社のコア技術をベースにCASEに対応した新製品を創出し社会に貢献していく所存である。

【参考文献】

- 1) 風間智英：EVシフト 100年に一度の大転換，東洋経済新報社（2018）
- 2) 中西孝樹：CASE革命 2030年の自動車産業，日本経済新聞出版社（2018）
- 3) アーサー・ディ・リトル・ジャパン：モビリティ進化論 自動運転と交通サービス，変えるのは誰か，日経BP社（2018）
- 4) Nikkei automotive, pp.46～49（2019.10）
- 5) 三井物産戦略研究所 戦略研レポート 自動車構造部材の軽量化と多様化（2014）
- 6) 岩田輝彦，入口剛典，渡辺健二，鈴木繁生：自動車用樹脂バックドアモジュール，日立化成テクニカルレポート，No.44, pp.21～24（2005）
- 7) 石井啓：自動車における環境・省エネ技術動向と粉末冶金技術の対応，日立化成テクニカルレポート，No.55, pp.51～54（2013）
- 8) 深江大輔，山西祐司：ターボチャージャー用高耐磨耗材料，日立化成テクニカルレポート，No.61, pp.26～27（2019）
- 9) 廣田幸嗣：トコトンやさしい電気自動車の本 第二版，日刊工業新聞社（2016）
- 10) 吉田誠人，平沢今吉，住谷圭二：リチウムイオン電池，日立化成テクニカルレポート，No.55, pp.6～9（2013）
- 11) 金村聖志：自動車用リチウムイオン電池，日刊工業新聞社（2010）
- 12) 福原達仁：HEV/EVモータ用絶縁ワニス，日立化成テクニカルレポート，No.59, pp.18～19（2016）
- 13) 光本真理：摩擦係数安定銅フリーブレーキパッド，日立化成テクニカルレポート，No.59, pp.24～25（2016）
- 14) 保坂明夫，青木啓二，津川定之：自動運転 第2版 システム構成と要素技術，森北出版株式会社（2019）

樹脂バックドア用プライマレス接着剤

Primer-less Adhesive for Plastic back door Assembly

佐藤 峻 Shun Sato 森 和彦 Kazuhiko Mori 山崎 周哉 Shuya Yamazaki

鈴木 浩二 Koji Suzumura 斉藤 晃一 Koichi Saito

モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 樹脂素材開発部

1 概要

近年、軽量化・意匠性向上を目的として自動車用バックドアの樹脂化が進んでいる。従来、樹脂バックドアの組立には接着信頼性に優れるプライマ(下塗り剤)併用型の接着剤が用いられてきたが、製造原価低減のため、プライマを使用せずに十分な接着性能を有する接着剤が求められている。バックドアの主な素材は難接着材料であるポリプロピレン(PP)であり、プライマレス接着には高度な技術を要する。当社は接着剤と界面の相互作用および接着剤自体の機械特性の両面から検討を進め、新たなプライマレス接着剤を開発している。本開発においてPPを主成分とするバックドア用樹脂に対して、プライマ併用型接着剤に匹敵する接着特性および接着信頼性を確保できる技術に目途がついた。

In recent years, automotive back doors made of plastic that are lightweight and have good designability have been making inroads. Primer-combined adhesive is superior in adhesion reliability, and has been applied to the assembly of the plastic back doors. However, it needs a primer application process, increasing the manufacturing costs of plastic back doors. In order to reduce the manufacturing cost, a primer-less adhesive is required, but achieving primer-less adhesion is difficult because plastic back doors consist mainly of Polypropylene (PP), which is a hard-to-bond material. We have adjusted the adhesive-substrates interaction and the physical properties of the adhesive, and then developed a new primer-less adhesive having good adhesion properties and adhesion reliability for PP-based plastics for back doors.

2 製品の特長

- ・プライマを使用せず、難接着材料であるPPに対し優れた接着特性を示す。
- ・熱や温水に長時間さらした後も接着特性が低下しない。

3 開発の経緯

近年、自動車市場の成長に伴いCO₂排出規制が強化されており、燃費向上につながる車体軽量化の要求が高まっている。このような背景の中、日立化成では軽量の樹脂製バックドアモジュールを上市している¹⁾。樹脂バックドアモジュールは機械特性に優れるポリプロピレン(以降、PP)を主成分としているが、PPは一般に難接着材料である。そのため、接着前処理として表面処理、プライマ塗布を行い、接着されていた。図1に接着工程を示す。

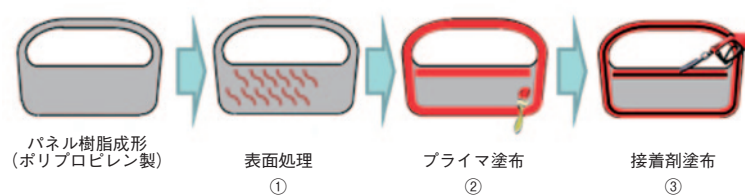


図1 樹脂バックドアモジュールの接着工程

Figure 1 Adhesive process of Plastic back doors

接着工程において、プライマ塗布工程(図1 ②)の削減が大きなコストダウンにつながることが分かっている。そこで当社もプライマレス接着剤の開発に着手したが、接着性、接着信頼性等に課題を残していた。

4 技術内容

本開発品は、従来のプライマ併用型の接着剤をベースとして組成変更することでプライマレス接着を実現した。組成変更の内容は、接着基材の表面分析結果と、各種シミュレーションの結果から決定した。表1に、接着剤中の二種類の官能基A,Bと接着基材表面との相互作用エネルギーを分子シミュレーションにより算出した値を示す。また図2に、せん断接着試験モデルの応力シミュレーション結果を示す。表1、図2で得られた結果に基づいて、接着剤と界面の相互作用を増加し、また応力集中を減少することにより、プライマレスで接着力を確保することが可能となった。

表1 接着剤中の官能基と接着基材表面との相互作用エネルギー

Table 1 Interaction energy between functional group of adhesive and substrate

接着剤中の官能基	相互作用エネルギー[J/m ²]
A	0.0874
B	0.1098

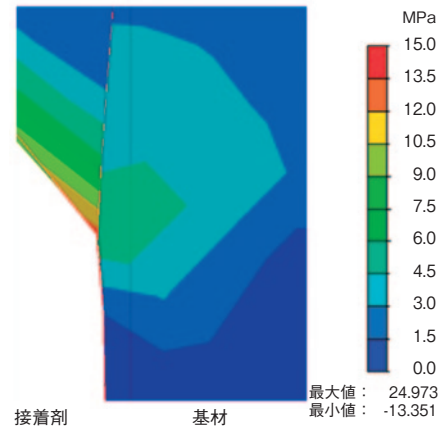


図2 せん断接着試験モデルの応力シミュレーション結果
Figure 2 Stress simulation result of lap-shear model

表2に、開発品の一般特性を示す。本開発品はPPを主成分とするバックドアモジュール用樹脂に対して、プライマを使用することなく、プライマ併用型接着剤に匹敵する接着特性および接着信頼性を有する。

表2 新規プライマレス接着剤の一般特性

Table 2 General properties of the new primer-less adhesive

分類	項目			プライマ併用型接着剤	プライマレス接着剤 (開発品)
プロセス特性	プライマ			有	無
	粘度 [Pa s]			1600	1600
	2液混合比(主剤：硬化剤) [vol/vol]			1：1	1：1
	硬化時間 [min]			7.5	7.5
接着特性	手剥離試験	初期	R.T.	CF100	CF100
	せん断試験	初期 [MPa]	R.T.	3.5	2.4
		熱老化性 [MPa]	90℃,336 h	CF100	CF100
				3.3	3.6
				CF100	CF100
		温水浸漬 [MPa]	40℃,336 h	3.8	2.9
	CF100			CF100	
	引張試験	伸び率 [%]		350	380

※ CF100：凝集破壊率100%

5 今後の展開

- ・適用基材/表面処理条件の尤度拡大に向けた特性改良

【参考文献】

- 1) 岩田輝彦ほか3名：自動車用樹脂バックドアモジュール，日立化成テクニカルレポート，No.44，pp.21-24（2005）

耐電圧向上低誘電率 ポリアミドイミドワニス

Development of Low Dielectric Constant Polyamide-imide Varnish with High Breakdown Voltage

大川原 敏一 Toshikazu Ookawara 四家 聖一 Seiichi Shike 鐘 慧峰 Huifeng Zhong
モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 電気機能材料開発部

1 概要

近年、産業用モータはPWM(pulse width modulation)インバータ制御での運転が主流となっている。その中でインバータの高速スイッチングに伴い発生する立ち上がりが急峻で高電圧なサージ(インバータサージ)によってモータのコイル絶縁が損傷してしまうことが問題視されている¹⁾。

高電圧のサージによる絶縁破壊を抑制させる手法として、巻線に使用されるエナメルワニスの低誘電率化が有効である。そこで我々は低誘電率化を目的にポリアミドイミドと反応性樹脂との新規なポリマーアロイを開発した。

開発した“HI-406P”は低誘電率と絶縁破壊電圧を両立しており、電気自動車のモータへの適用が可能である。

In recent years, industrial motors operating by PWM (pulse width modulation) inverter control have become mainstream. Surge voltages due to high-speed switching of the inverter (inverter surge) damage the coil insulation of the motors. To improve the coil insulation, reducing the dielectric constant of the enamel varnish is essential. For this purpose, a novel polymer alloy system with polyamide-imide and a reactive polymer has been developed. This varnish “HI-406P” exhibits a low dielectric constant and high breakdown voltage and is applicable to electric vehicle motor insulation.

2 特徴

HI-406Pは従来品と比較して、比誘電率を0.6低減することにより絶縁破壊電圧を12.1 kVから15.2 kVへ改善することができた。その他のエナメル線特性は従来品同等である。

3 開発の経緯

産業用モータのインバータ制御化により高電圧、高周波数が進み、従来のポリアミドイミドワニスの比誘電率ではモータの耐電圧性低下の要因であるインバータサージを抑制することは困難である。そのため、インバータサージを抑制する手法として、低誘電材料を用いたポリアミドイミドワニスの開発を行ってきたが、熱劣化や吸湿環境において絶縁破壊電圧や軟化点が低下し特性を満足できない。

そこで当社は、ポリアミドイミドワニスの硬化皮膜中に空孔や反応性樹脂の微小な相分離構造を形作ることによって、耐電圧および耐熱性に優れたポリアミドイミドワニスを開発した。

4 技術内容

1. HI-406Pの開発コンセプト

従来の低誘電率化の手法では、硬化皮膜の熱劣化、硬化被膜吸湿による絶縁破壊電圧低下の課題があった。これらの課題を克服するため、まず、図1に示すポリアミドイミド皮膜中に微小な空孔を形成することで低誘電率化を図った。また、ポリアミドイミド樹脂と比較して誘電率が低く、反応性や極性が異なる反応性樹脂を併用し、硬化後に図2に示すような構造周期20 nm程度の相分離構造を形成させることで、諸物性を低下させることなく、誘電率低減を図った。

2. 絶縁破壊電圧

絶縁破壊電圧を評価する指標として、巻線を用いたツイストペアによる絶縁破壊電圧にて評価した。図3、図4に熱劣化試験(260℃/168 h)、吸湿試験(60℃/90%R.H./24 h)後の絶縁破壊電圧を示す。従来のポリアミドイミド線と比較して、熱劣化試験後および吸湿試験後に高い絶縁破壊電圧を示す。

絶縁破壊電圧が向上した要因として比誘電率の低減が挙げられるが、それ以外にも微細な相分離構造をとることで、放電時の荷電粒子が低誘電率の空孔あるいは反応性樹脂の相を回り込むようにポリアミドイミド相に衝突するため、沿面距離を稼ぐことができ、また反射・散乱により荷電粒子の衝突エネルギーが減少したためと推定する。

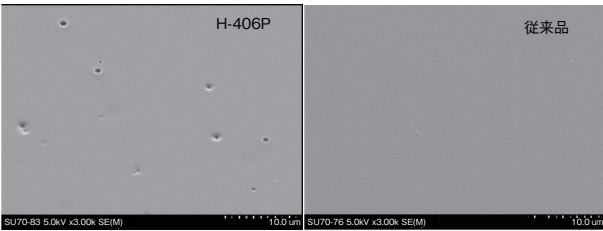


図1 HI-406P皮膜のSEM観察結果

Figure 1 Comparison of SEM observation results between HI-406P film and conventional film

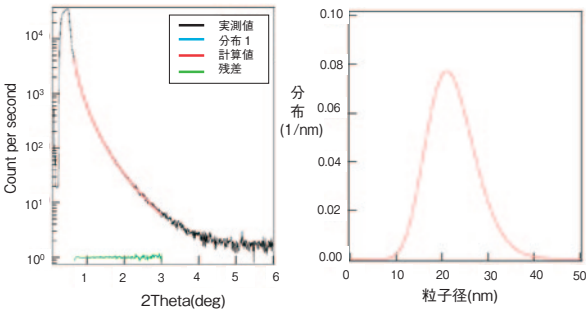


図2 HI-406P皮膜のX線小角散乱測定結果

Figure 2 Small angle X-ray scattering results of HI-406P film

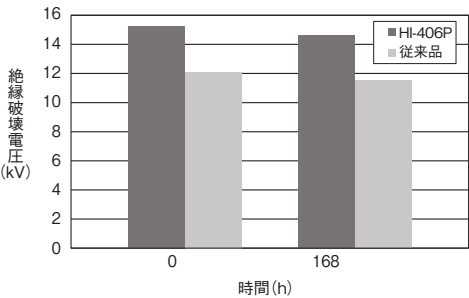


図3 熱劣化試験後(260℃)の絶縁破壊電圧

Figure 3 Comparison of breakdown voltage after heat resistance test between HI-406P and conventional PAI

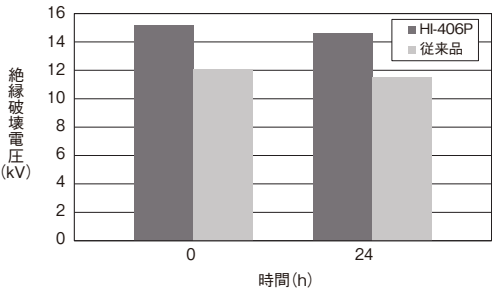


図4 吸湿試験後(60℃/90%R.H.)の絶縁破壊電圧

Figure 4 Comparison of breakdown voltage after moisture absorption test (60℃/90% R.H.) between HI-406P and conventional PAI

3. HI-406Pの一般特性

表1にHI-406Pの一般特性を示す。HI-406Pは従来品と比較して比誘電率を0.6低減するとともに絶縁破壊電圧を12.1 kVから15.2 kVへ改善することができた。その他のエナメル線特性は従来品同等であり、今後需要が急拡大する電動船用モータなどへの適用が可能と考える。

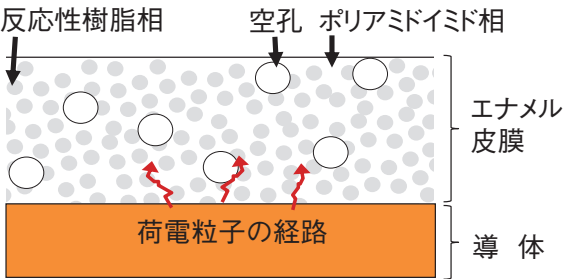


図5 エナメル皮膜断面の概念図

Figure 5 Schematic diagram of cross-section of enameled wire

表1 HI-406Pの一般特性

Table 1 General properties of HI-406P

項目	単位	条件	HI-406P	従来品
比誘電率	-	1 kHz	4.0	4.6
皮膜厚	mm	-	0.032	0.032
エナメル線外観	-	目視	良好	良好
可とう性 ²⁾	-	20%伸長	2倍径良	2倍径良
密着性 ²⁾	mm	急激伸長法	2.0	2.0
耐摩耗 ³⁾	N	一方向式	17.3	16.8
絶縁破壊電圧 ⁴⁾	kV	常態	15.2	12.1
耐軟化性 ⁵⁾	℃	荷重: 0.7 kg	453	449
グリセリン耐圧	kV	グリセリン/飽和食塩水=85/15	5.2	3.8

5 今後の展開

- ・さらなる低誘電率技術の開発
- ・次世代電動船用絶縁材料の開発

【特許関連】

特許第5896006号 特許第5804314号 特許第5880914号

【参考文献】

1) 菊池英行：省エネモータの信頼性向上に対応した耐インバー

タサージエナメル線，日立電線，21，85-92(2002)

2) JIS C 3216-3JA (2011)

3) JIS C 3216-3(2011)

4) JIS C 3216-5JA (2011)

5) JIS C 3216-6JA (2011)

摩擦係数安定銅フリーブレーキパッド

Copper-Free Brake Pads with Stable Friction Coefficient

原 泰啓 Yasuhiro Hara 西村 圭一郎 Keiichiro Nishimura 藤岡 蔵 Osamu Fujioka

モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 高機能部材開発部

1 概要

自動車の制動部品であるブレーキパッドは、車両の静粛性を損なう鳴きや振動と関連する摩擦係数の安定性を求められている。近年、電気自動車の普及に伴う回生協調ブレーキ増加や自動制御技術向上のために、摩擦係数安定性がより強く求められるようになった。一方、ブレーキパッドから排出される摩耗粉に含まれる銅が河川を汚染するという懸念から、北米で銅使用規制が始まり、2025年以降の北米販売製品は銅フリー化される。本稿ではその規制に対応して2016年より生産開始した銅フリーブレーキパッドの摩擦係数安定化について述べる。

Brake pads of automobiles are required to have a stable coefficient of friction, which is correlated to squealing and vibration that impair the quietness of the vehicle. Because of the increase in regenerative coordinated brakes and improved automatic control technology accompanying the spread of electric vehicles, friction coefficient stability is strongly demanded. On the other hand, due to concerns that the copper contained in wear powder discharged from brake pads contaminates rivers, restrictions on the use of copper began in North America, and products sold in North America after 2025 will be made copper-free. This article describes the friction coefficient stabilization of copper-free brake pads that started production in 2016.

2 製品の特長

- ・ 2025北米銅規制に適合する。
- ・ 静粛性に優れる（鳴き・ジャダー振動に優れる）。
- ・ 高温制動においても摩擦係数不安定化、摩耗増大が起きにくい。

3 開発の経緯

ブレーキパッドは摩擦力で自動車を停止させる部品で、鉄や銅などの金属繊維、無機繊維、有機繊維と研削剤や潤滑剤などの摩擦調整材を熱硬化性樹脂（主にフェノール樹脂）で固めた摩擦材を鉄製プレートに接着したものである（図1）¹⁾。ブレーキパッドには摩擦係数（ μ ）の高さや安定性、耐摩耗性や相手ディスクの低研削性が求められる。摩擦係数安定性は制動性能やブレーキノイズにつながる（図2）²⁾。相手ディスクの研削性が高いとディスクが偏摩耗し、ジャダー振動を引き起こす³⁾。

米国で摩耗粉に含まれる銅が河川の水質を汚染すると懸念され、銅フリー化を進めている⁴⁾。銅は高い熱伝導率、融点と展延性をもち、摩擦界面に存在し、摩擦係数安定性や摩耗に対して影響を及ぼす⁴⁾。



図1 銅フリーブレーキパッド

Figure 1 Copper-Free Brake Pads

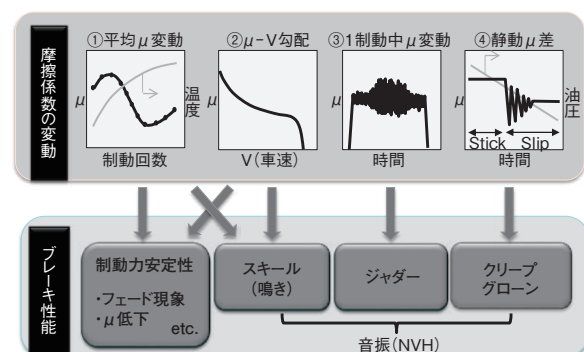


図2 摩擦係数の変動とブレーキ性能の関係

Figure 2 Relationship between Friction Variation and Brake Performance

4 技術内容

銅を含むブレーキパッドの摩擦表面には展延した銅が見られる（図3）。銅皮膜内に研削剤として摩擦材に添加している無機粒子が保持されるため、研削性が高くなる。銅フリー化すると、同量の研削剤を加えてもディスク摩耗量は小さい（図4）。そ

のため、ディスク摩耗を起因とするジャダー振動が起きにくい。

一方、銅フリーブレーキパッドとディスクは直接接触するため、ブレーキパッドに含有される有機物の変化が摩擦特性の変化として発現しやすい。ブレーキパッドに含まれるフェノール樹脂は摩擦によって熱分解し、摩擦表面に熱分解物が発生する。そのため、樹脂分解温度付近で μ は不安定になり、高温摩耗量は大きくなる傾向を示す。金属などの触媒はその熱分解物を分解し、摩擦特性安定化に寄与することが知られている⁵⁾。開発した銅フリーブレーキパッドにおいては、フェノール樹脂分解物に対する分解触媒作用のあるチタン酸塩を添加した⁶⁾。

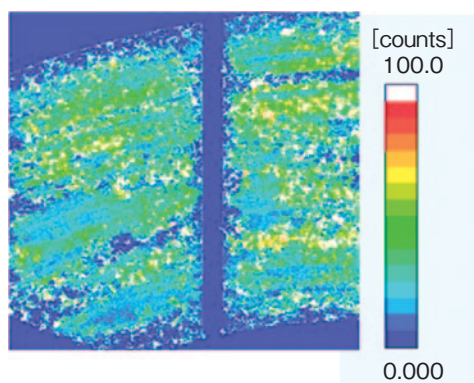


図3 銅含有ブレーキパッド摩擦表面の銅成分
Figure 3 Copper on the Friction Surface of Copper-Containing Brake Pad

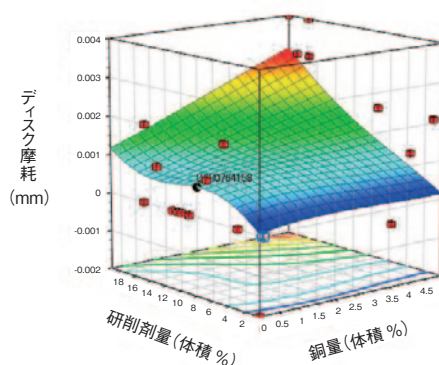


図4 研削材量とディスク摩耗量の関係に及ぼす銅の影響
Figure 4 Effect of Copper on the Relationship between Abrasive Volume and Disc Wear

温度別摩擦試験をすると、銅含有材においても400℃付近で一制動中の μ の変化が大きくなり、それ以上の温度での摩耗の増大が見られる(図5,6)。チタン酸塩A添加の場合には、より低温の200℃付近で μ の変化が大きくなり、摩耗増大が見られるが、チタン酸塩B添加の場合、500℃でのみ μ の変化と摩耗の増大が見られる。

μ の変化が大きいときの摩擦表面観察を行った。安定しているときの摩擦面と違い、ディスク表面のトランスファーフィルムが消滅し、ブレーキパッド表面に粉碎されて細くなった材料が存在していた。熱分解物によって摩擦界面が流動化し、摩擦材とディスクとが直接接触しやすい状態になり、 μ の変化と摩耗増大をもたらしたと考えられる。

チタン酸塩の種類で触媒効果に差が生じた。また、その種類で硬さや粒度も異なり、平均 μ にも差があった。開発材においては摩擦特性の要求に応じてその配合量を調整した。本手法で鳴きも低減した。

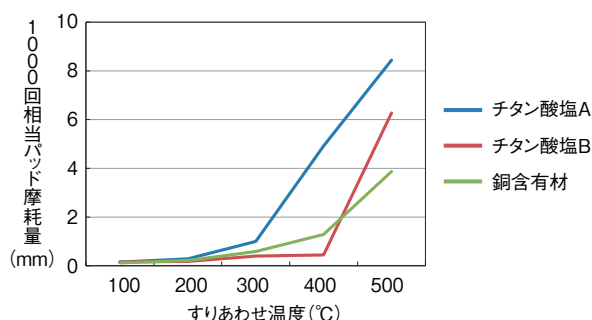


図5 温度別摩耗
Figure 5 Temperature Dependence of Wear

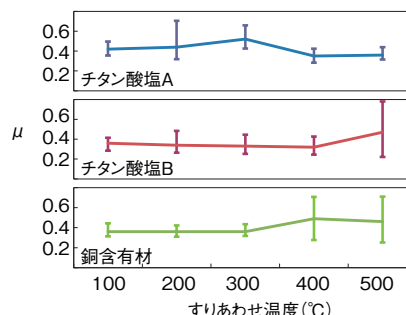


図6 温度摩擦試験時の摩擦係数
(バーは一制動中の摩擦係数の変化を示す)
Figure 6 Friction Coefficient at Wear test
(The Bar indicates the Friction Coefficient Variation during One Braking)

5 今後の展開

- ・銅フリーブレーキパッドの適用拡大
- ・自動運転技術、回生協調ブレーキ要求への対応

【参考文献】

- 1) 原泰啓 他：ブレーキ用高摩擦係数ディスクパッド，日立化成テクニカルレポート，No.41，p45，(2003)
- 2) 西脇正明：ブレーキ鳴き，自動車技術，42-12，88，(1989)
- 3) 中川勝之 他：ブレーキジャダーの解析AXIS，107，17-
- 4) 光本真理：摩擦係数安定銅フリーブレーキパッド，日立化成テクニカルレポート，No.59，p24，(2016)
- 5) 井上光弘 他：せん断力によるブレーキ材料用フェノール樹脂硬化物の分解(第二報)，機C，56-526，270，(1990)
- 6) Emiko Daimon, et al., Chemical Effects of Titanate Compounds on the Thermal Reactions of Phenolic Resins in Friction Materials-Part 2, SAE technical paper 2012-01-1790

粉末冶金法を用いたリアクトルおよびモータ向け圧粉磁心

Reactor Cores and 3D-shaped Motor Cores Manufactured by Powder Metallurgy

石原 千生 Chio Ishihara 小川 哲矢 Tetsuya Ogawa

モビリティ事業本部 モビリティ開発センタ 粉末冶金開発設計部

中山 紀行 Noriyuki Nakayama

イノベーション推進本部 先端技術研究開発センタ 高度解析研究部

1 概要

これまで、粉末冶金は自動車の構造部品への適用を中心に発展してきた。当社は粉末冶金の新たな適用分野を拡大すべく、磁性材の開発および工業化に力を入れてきた。近年、自動車の電装化に伴い、磁性材の適用事例が増加する傾向にある。当社では独自の潤滑剤の適用によりコアロスを抑制した純鉄系リアクトルコアや、粉末冶金の特徴を生かした3Dネットシェイプのモータコアを開発してきた。本報ではこれら粉末冶金法を用いたリアクトルおよびモータ向け圧粉磁心について紹介する。

Powder Metallurgy has mainly been applied to structural parts in automobiles. We have developed and mass-produced magnetic parts manufactured by powder metallurgy. Recently, utilization of magnetic parts have been increasing due to the electrification of automobiles. In this report, we introduce reactor cores, which have low core-loss realized by our original lubricant, and 3D-shaped motor cores manufactured by powder metallurgy, which can downsize the volume of motors.

2 特徴

- ・化成独自潤滑剤の適用によりコアロスを抑制した純鉄系リアクトルコア。
- ・粉末冶金の特徴を生かした3Dネットシェイプモータコア。

3 開発の経緯

これまでに粉末冶金法を用いた多くの磁気部品が工業化されている。近年では、家電機器や一般産業用だけでなく、車載用部品としても粉末冶金法で製造された軟質磁性材料・部品の検討および適用が拡大している。図1は焼結磁心および圧粉磁心の適用周波数と工程の概略を示す。直流領域では各種電装部品として焼結磁心がヨーク、ブランジャとして適用されてきた。一方交流領域ではモータ、リアクトルといった高周波領域で使用される圧粉磁心の適用事例が近年増加傾向にある。この背景としては粉末冶金法による軟質磁性材料の磁気特性が大幅に向上したことが挙げられる。一般に圧粉磁心の製造では絶縁処理した鉄粉を金型に充填・圧縮成形し、熱処理を施す。従来は成形圧力が低く、密度の低い圧粉磁心しか得られなかったため、溶製材と比較し磁気特性が低下する傾向を示してきた。しかしながら近年、高圧縮成形技術等の製法の進歩や、粉末の高純度化、微粉化技術等の進歩により、高密度の軟磁性部品が製造できるようになり、溶製鋼と同等の磁気特性を得られるようになってきた。また、基粉表面の絶縁処理技術も進化し、交流磁場中で使用されるモータコアやリアクトルコア等への適用が可能となってきた。

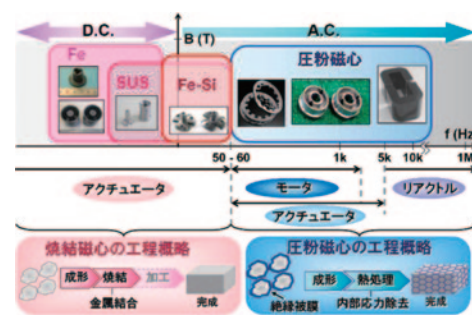


図1 焼結磁心および圧粉磁心の適用周波数と工程の概略
Figure 1 Schematic of the operation frequency and processes for sintered cores and soft magnetic composites

4 技術内容

独自潤滑剤を用いた純鉄系リアクトルコア

純鉄系圧粉磁心材は高密度化しやすい反面、金属粉自体が柔軟であり、金型摺動面の塑性流動が発生しやすく、絶縁被膜が破壊されてしまう。その結果、表層の渦電流が著しく増加するため、純鉄系本来の特性を発揮できない。リアクトルなど高周波領域で駆動する磁気部品にとって、渦電流増加は致命的であり、この課題が純鉄系圧粉磁心のリアクトル市場への参入、拡大への障壁であった。そこで、当社では表層の塑性流動を抑え、かつ摺動部の絶縁性を向上できる絶縁付潤滑剤の開発に着手し、ネットシェイプでの製品化をめざした。

図2は開発潤滑剤のコンセプトを示す。一つ目の狙いは成形拔出し時の圧粉磁心コア表層部の塑性流動抑制である。大きな拔出し力でも強固な潤滑層として存在すること、また拔出し時、潤滑剤が気孔部へ積極的に充填・残留し塑性流動を抑制できる固体潤滑剤を適用することで、塑性流動を防ぐことができると考えた。

また、絶縁性を維持・向上することを二つ目の狙いとし、添加助剤として絶縁性酸化粒子を潤滑剤中に分散させた。本微粒子は成形時に鉄粉の被膜表面に選択的に結着し被膜を保護する役割をする。このように、潤滑剤自体による塑性流動防止と被膜の絶縁性維持向上の両機能を有する、新規圧粉磁心用絶縁付与潤滑剤を開発した。

この化成独自潤滑剤を用いた太陽光発電向けインバータ用リアクトルも開発した。図3は本製品の外観写真を示す。純鉄系の特徴である高インダクタンスを生かし、成形時に金型潤滑および絶縁方法を工夫して低鉄損を維持したリアクトル用圧粉磁心である。将来的にはxEVを想定した車載用リアクトルの開発も推進している。図4は車載用リアクトルコアの外観写真を示す。現在車載用リアクトルは珪素鋼板のカットコアやFe-Si系合金粉末を用いたダスト系のリアクトルコアが搭載されている。今後、高インダクタンス化、小型化が求められていく中、リアクトルコアとして純鉄系圧粉磁心の採用が期待されている。

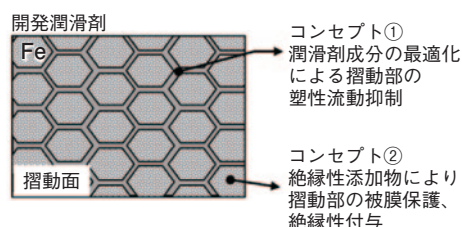


図2 開発潤滑剤のコンセプト
Figure 2 Concept of the developed lubricant

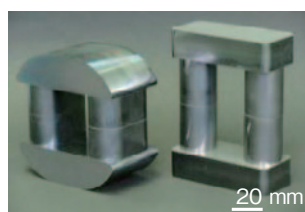


図3 太陽光発電向けインバータ用リアクトル
Figure 3 Inverter reactor cores for a photovoltaic generation system

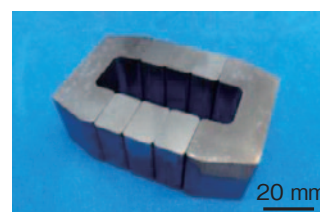


図4 車載用リアクトルコアの外観写真
Figure 4 A reactor core for automobiles

3Dネットシェイプモータコア

現在、モータ分野に利用されている軟磁性材料は電磁鋼板の積層体が一般的である。しかし、積層体は二次元的な形状となり、コイルエンド等を含めるとモータとしての小型化が難しい。一方で、圧粉磁心は三次元形状のネットシェイプが可能であり、三次元の磁気回路形成によりモータコアの小型化が可能である。

当社は、モータコアとして優れた特性を示す高磁束密度、かつ低鉄損な圧粉磁心EU-67材を開発してきた。表1にEU-67材の磁気特性を示す。磁場解析と実機評価を総合的に比較し、特に三次元の磁気回路を有する圧粉磁心の特徴を生かした爪形磁極タイプモータは珪素鋼板を用いた三相スロットタイプモータと比較し同一体格で出力向上が可能であることが分かった。図5は爪形磁極タイプモータコアの外観を示す。爪形磁極タイプモータコアのような複雑形状の成形の際、加圧方向面に小さい断面積を有する部分が複数箇所存在するため、必要な加圧力をかけると金型が破損する等の問題が生じる恐れがある。そこで、CAE解析により金型形状を最適化することで応力集中箇所の負担を低減し金型の破損を抑制した。この検討により圧粉磁心の密度を 7.5 Mg/m^3 としても金型破損を起こさず成形可能とした。図6はCAE解析結果を示す。

アキシアルギャップモータも、珪素鋼板を用いたモータと比較し同一体格での出力向上が可能であり、圧粉磁心コアを適用するには好適な形状を有するモータ構造である。図7は圧粉磁心のステータおよびアキシアルギャップモータの構造を示す。外観から分かるように、ラジアルギャップモータはコイルエンドが両側に凸部として外側に出してしまうのに対し、アキシアルギャップモータは圧粉磁心のステータの足部端面に対向して永久磁石のローターが配置されており、コイルエンドが外側に出ないため、モータのサイズをコンパクトにすることができる。

このように、圧粉磁心を用いたモータは従来の珪素鋼板を用いたモータと比較して、出力を同等とした際にモータの体積を大幅に低減できる効果がある。これら小型・薄肉化のメリットを生かし、今後xEVの主機および補器用のモータへの採用が期待されている。

表1 EU-67材の磁気特性

Table 1 Magnetic properties of EU-67

項目	特性
密度	7.5 Mg/m^3
磁束密度: $B_{10000\text{A/m}}$	1.73 T
鉄損: $W_{1T/400\text{Hz}}$	33 W/kg
比抵抗	$5000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$



図5 爪形磁極タイプモータコアの外観
Figure 5 Claw-pole motor cores

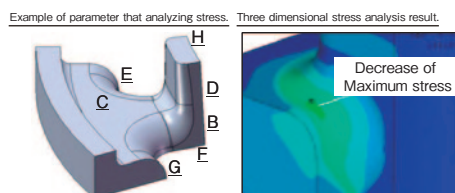


図6 金型のCAE解析
Figure 6 CAE analysis of a die



図7 圧粉磁心のステータ(左)およびアキシアルギャップモータの構造(右)
Figure 7 A soft magnetic composite stator core (left) and structure of an axial gap motor (right)

5 今後の展開

・車載用純鉄系リアクトルコアの開発

・車載用主機および補器狭小モータの開発

アイドリングストップシステムにおける 鉛電池の減液メカニズムの解析

Analysis of Water Consumption Mechanism of Lead Acid Batteries

under Idling Stop System Operational Conditions

保坂 大祐 *Daisuke Hosaka*

エネルギー事業本部 エネルギー事業戦略部 電池技術開発センタ 新電池開発部

1 概要

信号待ちなどの車両停止中にエンジンを停止するアイドリングストップシステム (ISS) 車に搭載される鉛電池には、燃費改善の観点から高い充電受け入れ性が求められる。また、メンテナンスフリー性の観点から水補給の必要がない、すなわち減液の少ない特性も求められる。しかし、一般的に充電受け入れ性の高い鉛電池では、従来の減液評価方法である過充電試験における減液が増加する傾向にある。本報告では、ISSでの使用を模擬したサイクル試験 (ISSサイクル) 中の減液挙動について、リアルタイムのガス分析手法を用いて検討した。その結果、過充電試験とISSサイクルにおける減液速度は互いに比例関係にないことが分かった。ISSでの使用環境および今回の実験条件においては、充電受け入れ性の高い電池と低い電池との間に減液の差がないことが分かった。

A vehicle equipped with idling stop system (ISS) has a function to stop its engine operation while stopping at traffic lights etc. A lead acid battery for an ISS vehicle is required to demonstrate a high charge acceptance for the improvement of fuel efficiency. Low water consumption (WC) is also required practically to eliminate the frequency of a water refill from a viewpoint of a maintenance-free battery. However, WC of a lead acid battery with a high charge acceptance tends to increase under the conventional over charge tests' conditions. In this report, WC behavior during a cycle test simulating ISS operational conditions (ISS cycles) is investigated by means of a real-time gas analysis. No simple correlation of a linear relationship appears between the two tests concerning the WC. No significant WC difference between high and low charge acceptance batteries was demonstrated under the ISS operational and these experimental conditions.

2 技術の特長

- ・充電時の水分解による発生ガスをリアルタイム分析。
- ・ISSサイクル中の減液メカニズムを解明。

3 開発の経緯

ISS車は既存のガソリン車に対して制御システムの変更が少なく燃費を改善でき、コストパフォーマンスに優れているため、生産台数としては世界的に今後も大きな伸びが予想されている。ISS車の多くには、減速時の運動エネルギーによって発電してエネルギーを電池に蓄える回生充電と呼ばれる機能が搭載されている。通常の充電は燃料を消費して発電機を動かすことによってなされるのに対し、回生充電では燃料を消費せずに発電・充電することができる。したがって充電受け入れ性が高く回生充電量が大きい程燃料消費を削減できる。このため、燃費改善の観点から、ISS車用電池には高い充電受け入れ性が求められる。一方、メンテナンスフリー性の観点からは減液の少ない特性が求められるが、その減液特性の評価方法には、従来車用の鉛電池に適用されてきた過充電試験が継続して使用されている状況にある。一般に充電受け入れ性の高い鉛電池では、過充電試験における減液が増加する傾向にあるが^{1,2)}、ISSにおける充放電サイクル中の減液挙動については十分な知見が得られていなかった。

4 技術内容

図1は、本検討で用いたガス分析装置を示す³⁾。装置は水素濃度計、ガス流量計および酸素濃度計から成る。過充電試験およびISSサイクル中に水の電気分解によって鉛電池から発生するガスを装置に導入し、ガス発生挙動をリアルタイムで分析することで、減液挙動を解析した。鉛電池が置かれる高温のエンジンルーム内を想定し、試験温度は60℃とした。試験では、

充電受け入れ性の異なる合計10仕様の単セル鉛電池を作製し評価した。

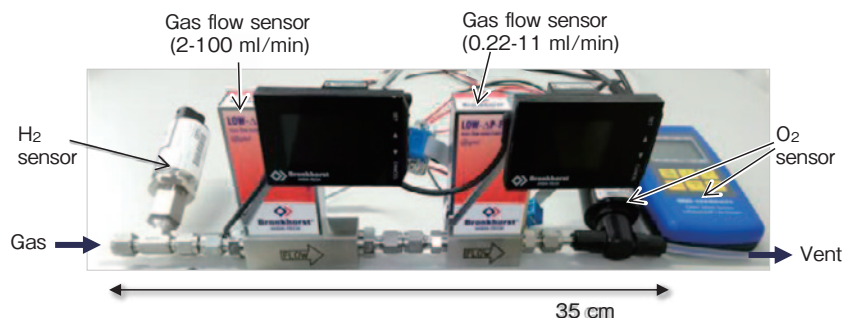


図1 ガス分析装置
Figure 1 Gas analysis equipment

図2は、過充電試験およびISSサイクル中の減液速度の比較を示す。減液速度は試験中に発生するガスの流量を指標とした。横軸に示すように、過充電試験中における減液速度は電池の仕様によって顕著に変化した。一方、縦軸に示すように、ISSサイクル中の減液速度は電池の仕様が変わっても顕著な差を示さなかった。これは従来車用の鉛電池に適用されてきた過充電試験で減液量が大きい電池が、ISSでの使用環境で同じく減液量が多い電池とは言えないことを示している⁴⁾。この違いは、過充電試験では鉛電池が満充電の状態であるため水の電気分解が主反応として起こるのに対し、ISSサイクル中の充電時には満充電状態ではないため鉛電池の充電反応が主反応、水の電気分解が副反応として起こることに起因する⁵⁾。このことから従来の減液評価試験に代わるISS車用鉛電池のための減液評価試験が必要であると考えられる。

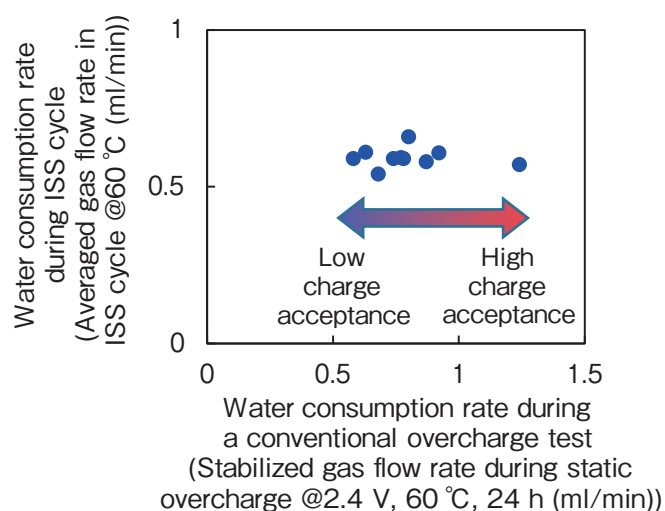


図2 過充電試験およびISSサイクル中の減液速度の比較
Figure 2 Comparison of water consumption rates during a conventional overcharge test and ISS cycle

5 今後の展開

- ・ ISS車用鉛電池の新しい減液評価試験規格化の促進
- ・ ISS車用鉛電池の特性向上への応用

【参考文献】

- 1) E. Karden : Presentation at 16ELBC, September 2018, Vienna, Austria
- 2) J. Wirth : Presentation at 16ELBC, September 2018, Vienna, Austria
- 3) D. Hosaka : Presentation at 8th AABC Europe, January 2018, Mainz, Germany
- 4) D. Hosaka : Presentation at Workshop “High-Temperature

Durability Tests for Advanced Lead-Acid 12-V Batteries”, May 2018, Alcalá, Spain

- 5) D. Hosaka : Presentation at Workshop “High-Temperature Durability Tests for Advanced Lead-Acid 12-V Batteries”, May 2019, Bruges, Belgium

【関連特許】

特開2019-79778 WO2019/082766

低温接続と高寸法安定性を両立した 等方導電フィルム IC-01A

Isotropic Conductive Film IC-01A for Low Temperature Connection

and High Dimensional Stability

白川 哲之 Tetsuyuki Shirakawa

情報通信事業本部 情報通信開発センタ 導電材料開発部

1 概要

近年スマートフォン等は小型・薄型・多機能化が進んでおり、さまざまな電子部品が搭載されている。これらの電極の接続には主にはんだが用いられてきたが、耐熱性の低い部材には適していない。はんだ代替材料として、当社の異方導電フィルムは低温化接続が可能であり、電極表面に酸化被膜を有する場合でも有効である。しかしながら、接続前後の寸法安定性は低い。そこで、異方導電フィルムに特異的な形状の導電粒子と接続前後の染み出しを抑制した接着剤組成を組み合わせることで、酸化被膜を有する電極に接続可能かつ高寸法安定性を有する等方導電フィルムIC-01Aを開発した。

In recent years, smartphones and the like have become smaller, thinner, and multifunctional, and are mounted with various electronic components. Solder has been mainly used to connect these electrodes, but it is not suitable for members having low heat resistance. As an alternative to solder, our anisotropic conductive film can be connected at low temperatures and is effective even when there is an oxide film on the electrode surface. However, the dimensional stability after connection is low. Therefore, IC-01A, an isotropic conductive film that can be connected to an electrode having an oxide film and having high dimensional stability, was developed by combining conductive particles having a specific shape with an anisotropic conductive film and an adhesive composition that suppresses bleeding before and after connection.

2 製品の特長

- ・幅広い金属電極に適用可能(金、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等)。
- ・100℃で接続可能。
- ・接続前後の寸法安定性が高い。

3 開発の経緯

スマートフォン等は多数の電子回路が組み込まれており、回路から放射される電磁波に起因したノイズが品質低下を引き起こす。対策としては、発生源の電磁波を遮蔽すること、および回路のグランド強化が有効である。

ある電子部品メーカーより、電磁波遮蔽部の金属箔と非耐熱性部材との接続が可能な新規導電接続フィルムの開発依頼を受けた。要求特性は、アルミニウムや銅のような酸化被膜を有する電極に対して低温低圧接続可能、接続前後の寸法安定性が高い、の2点である。当社は世界に先駆けて開発した回路接続用材料、異方導電フィルム(アニソルム®)を主にフラットパネルディスプレイ分野に展開し¹⁾、はんだと比較して耐熱性の低い部材にも有効であることを見出した²⁾。一方、酸化被膜を有する電極に対して、導電粒子を扁平させるための加圧が必要であり、接着剤の染み出しが発生するため、寸法安定性が低くなる課題があった。そこで、酸化被膜を有する電極に対する接続と高寸法安定性を両立するために、導電粒子を扁平させずに安定した導通を確保することが有効と考え開発に着手した。

4 技術内容

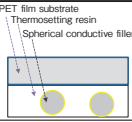
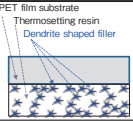
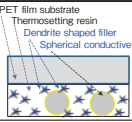
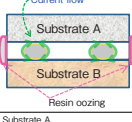
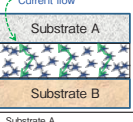
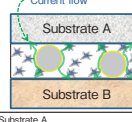
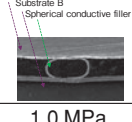
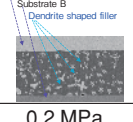
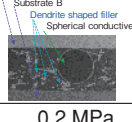
本開発では、表層に酸化被膜を有する電極に対して導電粒子を扁平させずに接続が可能であること、すなわち低圧接続可能であることを開発目標とした。

まず、導電粒子によって、局所的に加圧されて金属電極の酸化被膜を突き破ることが有効と考え、種々の導電粒子を検討し、粒子の形状について着目し、鋭利な形状をもったデンドライト状金属粒子(以下、デンドライト状粒子)を選定した。続いて、接着剤の流動を抑制するために高分子量成分と反応性成分の比率を最適化した検討品(1)を評価した。その結果、接続直後の

接続抵抗の規格値(0.1Ω以下)と、接着剤の染み出し量の規格値(5%以下)を満たした。一方、熱衝撃試験後は規格値を大きく上回った。これは、接続時に接着剤の流動が少ない状態であってもデンドライト状粒子が積み重なり電極へ接することで導通が確保できたが、熱衝撃試験の接着剤の収縮により、デンドライト状粒子の電極への接触が確保できなくなったためと推測した。

この問題を解決するために、電極間に積み重なるデンドライト状粒子の間に金属めっき処理をした球形プラスチック導電粒子(以下、球形導電粒子)が入るよう球形導電粒子を併用した。球状導電粒子の核体はプラスチックであり接着剤と線熱膨張係数が近いことから、熱衝撃試験時の接着剤の伸縮に対する追従性がよく、デンドライト粒子の電極への接触を維持しやすくなると考えられるためである。上記2種類の導電粒子を併用した検討品(2)(製品名:IC-01A)を評価した結果、熱衝撃試験処理後の接続抵抗の上昇が抑制され規格値を満たした。検討品(2)はアルミニウムと銅との接続において、球形導電粒子が扁平しない低圧接続であっても高い接続信頼性を実現した。表1に異方導電フィルムと検討品の比較を記した。また、表2にIC-01Aの一般特性を記した。

表1 異方導電フィルムと検討品の比較
Table 1 Comparison of Various Anisotropic Conductive Film

Item	Anisotropic conductive film (ACF)	Investigation item(1)	Investigation item(2) Isotropic conductive film IC-01A
Product structure (cross-sectional schematic)			
Diagram of connection state and current flow			
Cross-section example of connection part			
Typical required bonding pressure	1.0 MPa	0.2 MPa	0.2 MPa
Connection resistance ^{*1} (Initial)	0.2 Ω	≤0.1 Ω	≤0.1 Ω
Connection resistance ^{*1} (500cycles)	≤0.5 Ω	≤10 Ω	≤0.1 Ω
Adhesive flow ratio ^{*2}	36%	≤5%	≤5%

*1 Connection film size : 3 mm × 3 mm
Substrate : 3 mm × 40 mm Al foil (25 μm¹), 3 mm × 40 mm Cu foil (25 μm¹)
Bonding conditions : 120 °C / 10 s / 0.2 MPa
RA test condition : Thermal cycle test 500 cycles (1 cycle : -40 °C / 30 min to 100 °C / 30 min)

*2 Connection film size : 2 mm × 2 mm
Substrate : 18 mm × 18 mm slide glass (1.0 mm¹) (Set connection film between two glass slides)
Bonding conditions : 120 °C / 10 s / 0.2 MPa
Adhesive flow ratio = (Connection film size (after bonding) / Connection film size (before bonding)) × 100

表2 IC-01Aの一般特性
Table 2 General Characteristics of IC-01A

Item	Unit	Character
Resin type	-	Thermosetting
Thickness	μm	25
Base film	-	PET
Bonding condition	Temperature	°C
	Time	s
	Pressure	MPa
Connection resistance ^{*1}	Ω	≤0.1
Adhesive flow ratio ^{*2}	%	≤5
Peeling strength ^{*3}	N/cm	≥10
Elastic modulus(25 °C)	GPa	2.3

*1 Connection film size : 3 mm × 3 mm
Substrate : 3 mm × 40 mm Al foil (25 μm¹), 3 mm × 40 mm Cu foil (25 μm¹)
Bonding conditions : 120 °C / 10 s / 0.2 MPa
RA test condition : Thermal cycle test 500 cycles (1 cycle : -40 °C / 30 min to 100 °C / 30 min)

*2 Connection film size : 2 mm × 2 mm
Substrate : 18 mm × 18 mm slide glass (1.0 mm¹) (Set connection film between two glass slides)
Bonding conditions : 120 °C / 10 s / 0.2 MPa
Adhesive flow ratio = (Connection film size (after bonding) / Connection film size (before bonding)) × 100

*3 Connection film size : 1.5 mm × 40 mm
Substrate : 15 mm × 40 mm Al foil (25 μm¹), 15 mm × 40 mm Cu foil (25 μm¹)
Bonding conditions : 120 °C / 10 s / 0.2 MPa
Peeling angle : 90°

5 今後の展開

- ・新規適用分野の探索
- ・曲面部材に対する接続

【参考文献】

- 1) 塚越功：異方導電フィルムの開発小史，日立化成テクニカルレポート，No.41，pp7-18，(2003)
- 2) 福嶋直樹，渡邊治，松田和也，竹村賢三：はんだ代替接続フィルムの展開，日立化成テクニカルレポート，No.49，pp17-22，(2007)

次世代低伝送損失ハロゲンフリー 多層材料 “MCL-LW-990G”

New Low Transmission Loss & Halogen-Free Multi-Layer Material “MCL-LW-990G”

谷川 隆雄 Takao Tanigawa 松浦 雅晴 Masaharu Matsuura 鴨志田 真一 Shinichi Kamoshida

垣谷 稔 Minoru Kakitani 合津 周治 Shuji Gozu

情報通信事業本部 情報通信開発センタ 積層材料開発部

1 概要

従来技術に比べ、大容量・高速通信が可能な第5世代移動通信規格(5G)に使用される通信機器では、信号周波数の高周波化が進んでいる¹⁾²⁾。通信信号の高周波化に伴い、プリント配線板(PWB)上の伝送損失による信号劣化の抑制(低伝送損失化)が必要不可欠であるため、当社は、従来材よりさらに低伝送損失化した次世代低損失ハロゲンフリー多層材料MCL-LW-990Gの開発に着手した。開発したMCL-LW-990G(D)は従来材MCL-LW-910Gと比較して約21%の伝送損失の低減を実現し、PWBとしての良好な信頼性を有しているため、次世代の高速・高周波通信機器へ対応可能な材料として期待できる。

The network devices for the next generation of wireless networks, called “5G”, need to use higher frequency for bigger data and higher speed communication. At higher frequency, the reduction of transmission loss on printed wiring boards (PWB) is essential to secure signal integrity. In response to such a situation, Hitachi Chemical has developed a new low transmission loss & halogen-free multi-layer material, the “MCL-LW-990G” series, which has lower transmission loss than conventional materials. MCL-LW-990G (D) can reduce transmission loss by about 21 % compared with MCL-LW-910G, has high reliability, and is promising for the next-generation high-speed and high-frequency communication devices.

2 製品の特徴

- ・優れた誘電特性(比誘電率、誘電正接)を有する。
- ・優れた伝送特性(低伝送損失)を有する。
- ・優れた耐熱性、絶縁信頼性を有する。
- ・ハロゲンフリー多層材料である。

3 開発の経緯

一部商用利用を開始した第5世代移動通信規格(5G)は、従来技術に比べ、通信速度の高速化および通信容量の増大が必須となる。そのような大容量・高速通信の実現のためには信号周波数を高周波化する必要があり、準マイクロ波～ミリ波に至る周波数帯を利用する携帯電話、基地局、データセンター向けサーバ等の通信機器をはじめとした技術開発が進んでいる。このような通信機器に使用されるプリント配線板材料に対しては、プリント配線板上の伝送損失による信号劣化の抑制(低伝送損失化)の要求が高まっている。

以上の背景から、当社はさらなる低伝送損失材料である次世代低損失ハロゲンフリー多層材料MCL-LW-990Gシリーズの開発を行った。

4 技術内容

1. MCL-LW-990Gの開発コンセプト

伝送損失は絶縁層による損失(誘電体損)と導体回路、配線板では主に銅箔を用いた回路による損失(導体損)とに大きく分けることができる。誘電体損は低極性樹脂の採用により低減可能であるが、導体との接着性や耐熱性、難燃性が不十分な場合が多い。そこで当社ではそれらの特性に優れた高極性樹脂との共架橋反応を伴う独自の変性技術を用いたポリマーブレンドにより、特性の両立を図った。そのため、導体損の低減に有効な低粗度銅箔を適用可能となり、誘電体および導体の両面からの伝送損失の低減を実現した。

2. MCL-LW-990Gの一般特性

開発したMCL-LW-990Gの一般特性を表1に示す。同表には比較として当社従来材であるMCL-LW-910Gの特性も併記した。周波数10 GHzにおいて比誘電率(Dk)3.0, 誘電正接(Df)0.0017であり, 当社従来材と比較して良好な誘電特性を有している。また, CTEやTg, はんだ耐熱性もMCL-LW-910Gと同等以上であり, 優れた信頼性を有していることが分かる。

表1 MCL-LW-990Gの一般特性

Table 1 General Properties of MCL-LW-990G

Items	Condition	Unit	LW-990G(D)	LW-990G(DZ)	LW-910G
Glass type	-	-	Low Dk glass	Lower Dk glass	Low Dk glass
Dk*	10 GHz	-	3.06	3.00	3.22
Df*	10 GHz	-	0.0020	0.0017	0.0033
CTE	TMA(Expansion)	ppm/°C	15	15	18
Tg	TMA	°C	200	200	200
Solder heat resistance	288 °C Float	s	> 300	> 300	> 300
Peel strength	HVLP 18 μm	kN/m	0.6	0.6	0.6

*Cavity resonator perturbation method

3. MCL-LW-990G(D)の伝送特性評価

MCL-LW-990G(D)のストリップラインにおける伝送特性(伝送損失)を評価した。伝送損失評価基板の構造および仕様を図1に, 伝送損失評価結果を図2に示す。従来当社材であるMCL-LW-910Gと比較して40 GHzにおける伝送損失が約21 %低減し, ミリ波帯においても優れた伝送特性を有する。

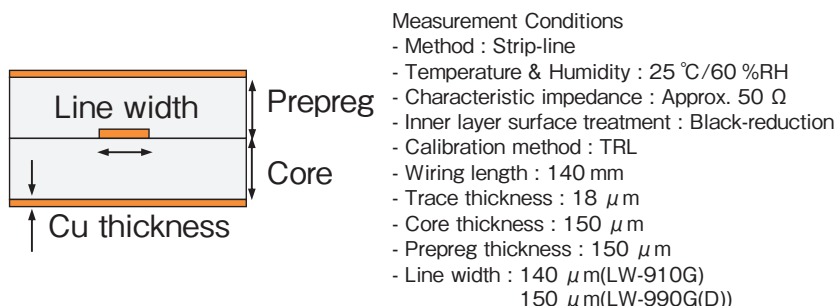


図1 伝送損失評価用基板の構造

Figure 1 Structure of Transmission Loss Measurement Board

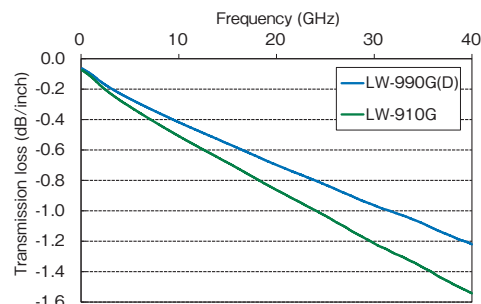


図2 伝送損失評価結果

Figure 2 Transmission Loss Evaluation Results

4. MCL-LW-990Gの絶縁信頼性評価

スルーホール(以下, THと略す)間のCAF(Conductive Anodic Filament)を評価した。評価基板の構造および試験条件を図3に, CAFの評価結果を図4に示す。MCL-LW-990G(D)およびMCL-LW-990G(DZ)の絶縁性は, TH壁間距離ともに, 初期から1,000時間までの間で絶縁抵抗値の低下がなく良好である。

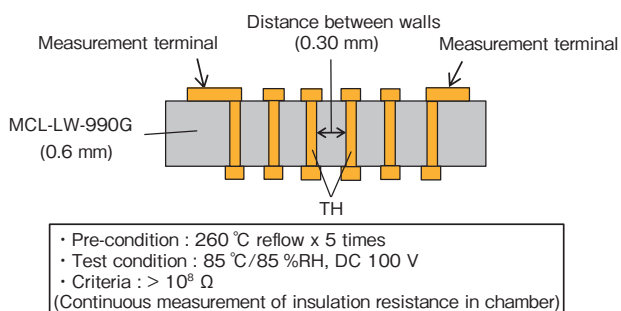


図3 絶縁性評価用基板の構造

Figure 3 Structure of Insulation Evaluation Board

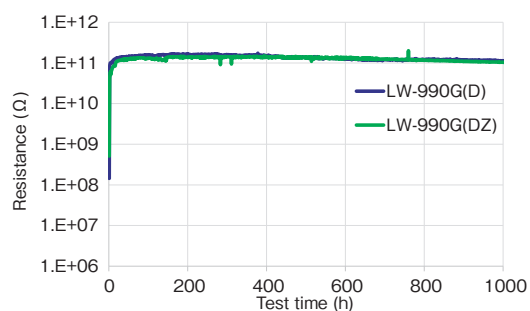


図4 絶縁性評価結果

Figure 4 Insulation Evaluation Results

5 今後の展開

・次世代通信機器の高速・大容量通信に対応可能な新規低伝送損失材料の開発

【参考文献】

- 1) 株式会社情報技術協会：高周波対応部材の開発動向と5G, ミリ波レーダーへの応用(2019)
- 2) 株式会社ジャパンマーケティングサーベイ：ミリ波レーダー市場動向(2015)

低融点ガラスVaneetectシリーズ VS-1298M

Low-Melting Vanadate Glass Vaneetect Series VS-1298M

五十幡 貴弘 Takahiro Ikabata

イノベーション推進本部 新事業開発部

1 概要

近年、住宅の断熱規制が推進されており、窓断熱用途として真空複層ガラス (Vacuum Insulation Glass) が注目されている。VIGの製造には主に低融点ガラスが用いられており、ガラスパネルの高気密性、高信頼性を実現している。

当社は低融点バナジウム系ガラスVaneetectシリーズとして、Vaneetect II (400 °C 接合)、Vaneetect III (300 °C 接合) を開発した。しかし、II は接合温度が高温であり、III は銀を含有するため高価であった。そこで、銀非含有でさらなる低融点 (350 °C 接合) ・低コスト化を実現したVS-1298Mを開発した。

Recently, housing thermal insulation regulations have been promoted, and Vacuum Insulation Glass (VIG) has attracted attention for heat insulation applications for windows. Low-melting Glass is used for VIG to achieve high airtightness and high reliability.

We have developed Low-melting Vanadate Glass, VaneetectII (400 °C bonding) and VaneetectIII (300 °C bonding). However, II has a high bonding temperature, and III is expensive because it contains silver. Therefore, we have developed VS-1298M (350 °C bonding), a silver-free vanadate glass with an extremely low melting point.

2 製品の特長

- ・銀非含有で最も低融点 (350 °C)。
- ・大気、不活性ガス、真空中で気密封着が可能。
- ・ガラス、セラミックス、金属等と良好に接合。

3 開発の経緯

現行のVIG気密封着用ガラスは450 °C 封着の鉛・ビスマス系ガラスが主流であり、より低温で溶融する鉛フリーガラスが常に要求されている。バナジウム系ガラスの低融点化には銀の添加が効果的であるが、銀は高価である。そこで、銀非含有で350 °C 接合を目標として開発を行った。以下に克服すべき課題と開発指針を示す。

- ① 銀非含有であること。銀は陽イオン状態でガラス中に取り込まれていると推定されているため、同様の陽イオンであるアルカリ金属類で代替検討した。
- ② ガラス温度特性：軟化点が310~330 °C 程度であり、350 ± 10 °C で接合可能であること。
- ③ 結晶化開始温度：接合温度+50 °C 以上 (400 °C 以上) であること。低融点ガラスが結晶化すると接着性が失われるため、高いほど好ましい。
- ④ 熱膨張係数 (CTE)：調整可能であること。被着体と低融点ガラスのCTEが乖離している場合、剥離やクラックによる信頼性の低下が発生する。
- ⑤ 化学的信頼性：耐水、酸、アルカリ性試験および気密性等は現行品である鉛、ビスマス系ガラス同等であること。

4 技術内容

低融点ガラスVP-1298Mを開発した。開発品は銀を含有せず、350℃で溶融して接合が可能である。示差熱分析(DTA)を用いてガラス転移温度 T_g 、軟化点 T_s 、結晶化開始温度 T_{cry} を測定した。開発品および従来品400℃接合水準の測定結果を表1に示す。また、ガラス粉末の圧粉成型体を用いてボタンフロー試験(目標温度30分保持)を行った。試験結果を図1に示す。成型体は320℃から軟化を開始し、350℃で流動していることが確認できる。

表1 低融点ガラス温度特性(代表値)

Table 1 Temperature Characteristics of Low Melting Glass

サンプル		開発品	400℃接合品
T_g	℃	261	312
T_s	℃	321	381
T_{cry}	℃	439	483

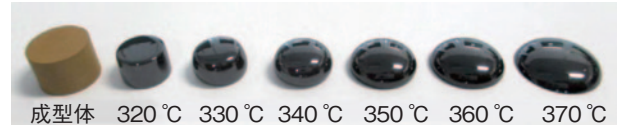


図1 ガラス粉末ボタンフロー試験

Figure 1 Button Flow Test of Glass Powder

開発品ガラス粉末は熱膨張調整フィラと混合し、有機溶剤やバインダ樹脂等を用いてペースト化が可能である。ガラスペーストはディスペンサで任意の形状に塗布が可能である。熱膨張係数をソーダライムガラスと同等に調整したVS-1298Mを開発した。厚み3mmのソーダライムガラス2枚を接合距離200μm、350℃で接合し、耐水、耐塩水、耐酸性、耐アルカリ性試験を実施した。結果を表2に示す。VS-1298Mは試験後の低融点ガラスの剥離が少なく、化学的信頼性が高いことが確認できる。

表2 VS-1298Mの信頼性試験結果

Table 2 Reliability Test Result of VS-1298M

試験条件	耐水性 120℃, 0.199 MPa, 48 h	耐塩水性 100 g/L NaCl, 35℃, 1000 h	耐酸性 0.25 mol/L H ₂ SO ₄ , 50℃, 2 h	耐塩基性 0.5 mol/L NaOH, 50℃, 2 h
試験前				
試験後				

5 今後の展開

- ・ 開発品のサンプル提供と実用性評価

高靱性液晶性エポキシ樹脂

High Toughness Liquid Crystalline Epoxy Resin

丸山 直樹 Naoki Maruyama 片木 秀行 Hideyuki Katagi 竹澤 由高 Yoshitaka Takezawa

イノベーション推進本部 先端技術研究開発センター

1 概要

近年、環境負荷低減を目的として移動体の低燃費化要求が高まっており、軽量・高強度である樹脂系複合材料が注目されている。しかしながら、樹脂系複合材料は脆性破壊しやすく耐衝撃性に問題があるため、樹脂の高靱性化が求められている。新規に開発した高靱性液晶性エポキシ樹脂は、反応誘起相転移により硬化物中で高次構造を形成する。このため、未硬化樹脂として優れた取り扱い性を確保しつつ、硬化物として汎用エポキシ比3倍以上の高い破壊靱性を示すと同時に、架橋構造形成により耐熱性にも優れる。これらの特性から本材料は高強度複合材料に最適なマトリクス樹脂といえる。

In recent years, increased fuel efficiency of moving vehicles has been demanded for the purpose of reducing the environmental burden, and resin composites are receiving attention as the lightweight and high-strength materials. However, resin composites are brittle compared with conventional metal materials, and so increased resin material toughness is required to address this issue. We have developed high-toughness liquid crystalline epoxy resins which can form higher order structures due to reaction-induced phase transitions in the cured materials. The resins show excellent handling properties in an un-cured state, and the cured resins exhibit fracture toughness 3 times greater than that of general-purpose epoxies as well as high heat resistance properties due to the formation of crosslinking structures. Therefore, the resins are suitable as matrix resins for high-strength composite materials.

2 製品の特徴

- ・メソゲンエポキシの改質により結晶性を制御し、未硬化樹脂として無溶剤塗工可能。
- ・液晶ドメイン形成により硬化物として汎用エポキシ比3倍以上の優れた破壊靱性を発現。
- ・高次構造が架橋して固定化されるため、破壊靱性と背反する耐熱性にも優れる。

3 開発の経緯

近年、環境負荷低減を目的として移動体の低燃費化要求が高まっており、軽量・高強度である樹脂系複合材料が注目されている。樹脂系複合材料は脆性破壊しやすく耐衝撃性に問題があるため、樹脂の高靱性化が求められている。複合材料のマトリクス樹脂として広く用いられるエポキシ樹脂について、ゴムやエラストマ、またはエンジニアリングプラスチックの添加による強靱化検討が進められてきた¹⁾²⁾。しかし、前者は弾性率、強度の低下を伴うことが多く、また後者は粘度増大によるプロセス性の低下を招くため靱性向上効果は限定的であり、さらなる改善が求められている。一方、エポキシにメソゲン基を導入し、樹脂硬化物中に高次構造を形成することで靱性が大きく向上することが知られている³⁾⁴⁾。しかしながら、メソゲン基を導入すると材料の結晶性が増大して取り扱い性に問題が生じることが多く、産業応用は困難であった。そこで、当社では未硬化状態での優れた取り扱い性と、硬化物としての高靱性を両立する液晶性エポキシ樹脂の開発を試みた。

4 技術内容

モノメソゲン型エポキシモノマを図1に示すように芳香族ユニットを介して多量体化することにより結晶性と分子配向性を制御し、新規な高靱性液晶性エポキシ樹脂を開発した。図2にモノメソゲン型エポキシモノマおよび開発樹脂の温度-粘度曲線を示す。

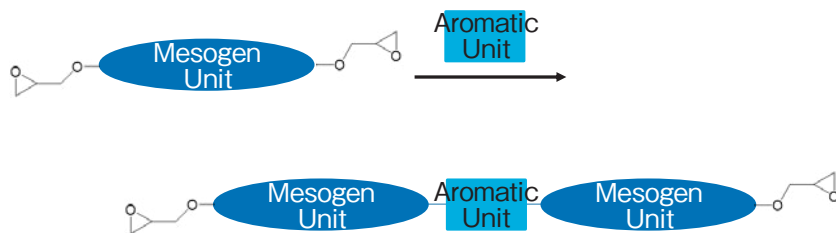


図1 モノメソゲン型エポキシモノマの変性
Figure 1 Modified mesogenic epoxy compounds

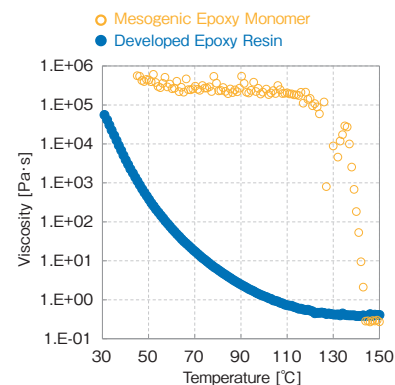
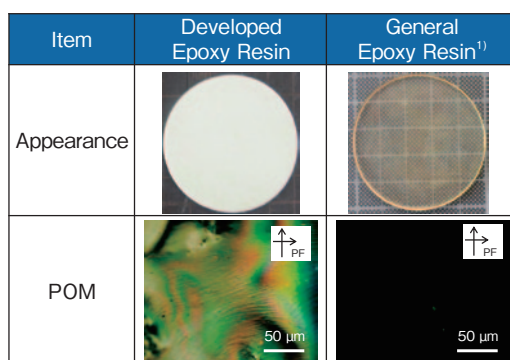


図2 モノマおよび開発樹脂粘度の温度依存性
Figure 2 Temperature dependence of viscosity of monomer and developed epoxy resin

モノマは130℃以下で結晶化したのに対して、開発樹脂は30～150℃の温度範囲において相変化せず、加温により容易に無溶剤塗工できる。図3に開発樹脂および汎用エポキシ樹脂をジアミノジフェニルスルホンで加熱硬化した硬化物の観察像を示す。



1) Diglycidylether of bisphenol A

図3 開発樹脂硬化物の観察像

Figure 3 Appearance and POM image of cured epoxy resin

開発樹脂は、反応誘起相転移して硬化物中で液晶ドメインを形成するため、外観は白濁し、偏光顕微鏡の直交ニコルで偏光解消像を観察した。表1に開発樹脂および汎用エポキシ樹脂のジアミノジフェニルスルホン硬化物の特性を示す。

表1 開発樹脂硬化物¹⁾の特性

Table 1 Properties of cured epoxy resin

Item	Unit	Developed Epoxy Resin	General Epoxy Resin	Note
Fracture Toughness	MPa·m ^{1/2}	2.5	0.6	SENB ²⁾ Test
Tg	°C	175	179	DMA
Modulus	GPa	2.7	2.8	Flexural Test
Water Absorption	%	1.6	2.4	48 h in 98 °C water

1) 150 °C 4 h, 2) Single Edge Notched Bend

開発樹脂は、自己配列して形成した高次構造が架橋して固定化されるため、熱硬化性樹脂としての高い耐熱性を維持しつつ2.5 MPa·m^{1/2}ときわめて高い破壊靱性を発現する。したがって、開発樹脂は高強度複合材料に好適なマトリクス樹脂であると考えられる。

5 今後の展開

・ 複合材料への適用検討、用途開拓

【参考文献】

- 1) 友井正男：ネットワークポリマー，20(2)，97(1999)
- 2) 岸肇：ネットワークポリマー，29(3)，166(2008)
- 3) 越智光一：日本接着学会誌，43(11)，421(2007)
- 4) 原田美由紀：エレクトロニクス実装学会誌，16(5)，365(2013)

緩和時間測定と分子動力学 シミュレーションを用いた 易剥離フィルムのなじみ性発現機構解析

Study on the Conformability Expression Mechanism of Our Easy Peel-Off Films Using

Relaxation Times Measurement and Molecular Dynamics Simulation

岩本 浩介 *Kosuke Iwamoto*

イノベーション推進本部 先端技術研究開発センタ 高度解析研究部

1 概要

易剥離フィルムは常温で簡単に貼る、剥がすことができ、糊残りが生じない利便性によって需要が拡大している¹⁾。このフィルム粘着剤の重要な特性として、なじみ性(濡れ性)がある。なじみ性が良いと、弱い力の印加でも短時間で被着体の凹凸に追従し粘着力を発揮できる。しかし、なじみ性をコントロールするためには、粘着剤のバルク物性だけでなく分子レベルの挙動を予測する必要がある、その設計難度は高い。そこで、本研究では機器分析と分子シミュレーションを複合的に用いることで、なじみ性と分子運動性の関係性を数値化・可視化できる技術を新たに開発した。

Easy peel-off films can be easily adhered and peeled off at room temperature, leaving no adhesive residue. Due to their convenience, demand for such films is expanding¹⁾. An important property of these films is wettability. If wettability is good, they can follow the surface asperity of the adherend with the application of a slight force in a short time and can exhibit sufficient adherence properties. However, in order to control the wettability of the films, it is necessary to predict not only the bulk physical properties but also the behavior of the adhesives at the molecular level, and their design difficulty is high. Therefore, in this study, we developed a new analytical method that can quantify and visualize the relationship between wettability and molecular mobility by using a combination of instrumental analysis and molecular dynamic simulation.

2 解析技術の特徴

- ・直接観察できないナノスケールの分子運動を可視化
- ・材料中の分子部分構造の運動性を数値化
- ・分子レベルの挙動から製品特性を予測

3 開発の経緯

易剥離フィルムは電子材料の加工時あるいは保管・輸送時の傷つき防止、スマートフォンの表面保護など複数の用途で利用されている。当社は易剥離フィルム用の粘着剤を開発しており、ポリエチレンオキサイド(EO)を側鎖に有するモノマーの使用で良好な特性が発現し、モノマーのEO鎖長を変化させることで粘着剤のなじみ性が変化することを見出した。しかし、EO鎖長となじみ性は単純な比例の関係になく、特性の制御が困難であった。

また、EO鎖長が異なるモノマーを使用した粘着剤のバルク物性となじみ性に相関が見られなかったため、粘着剤の分子レベルの挙動がなじみ性に影響すると推定した。しかし、この推定は従来の分析技術だけでは実証が困難だった。そこで、この機構解明を目的になじみ性と分子運動性の関係性を可視化できる分析手法の開発を試みた。

4 技術内容

本研究では機器分析と分子シミュレーションを複合的に用いることで、なじみ性と分子運動性の関係性を数値化・可視化できる技術を新たに開発した。以下に開発した分析方法で上記易剥離フィルム用粘着剤のなじみ性発現機構を解析した結果を示す。

1) 分子動力学シミュレーションではEO鎖長の異なる粘着剤のポリマードロップを作成し、被着体へ濡れ広がる挙動を可視化した。結果を図1に示す。図1からEO鎖長が短いモデルは、初期の濡れ広がり速度がその他のモデルよりも早く、なじみ性に優れると分かる。実際に易剥離フィルムを作成し検証した結果を図2に示す。フィルムと被着体が密着した領域が被着体全体に広がる時間でなじみ性を評価したところ、シミュレーションの結果と同様の傾向が確認できた。さらに、EO鎖長に対するなじみ性には極値が存在することが分かった。

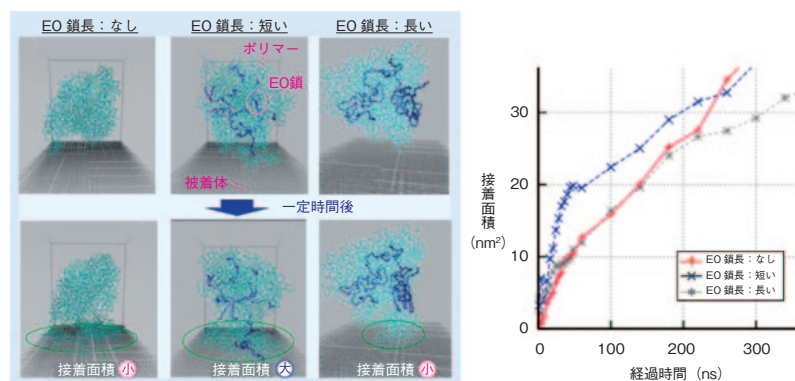


図1 シミュレーションによる粘着剤の被着体への濡れ広がり挙動検証結果

Figure 1 Analysis Result of Wetting Behavior of Adhesives to Adherent by Molecular Dynamics Simulation

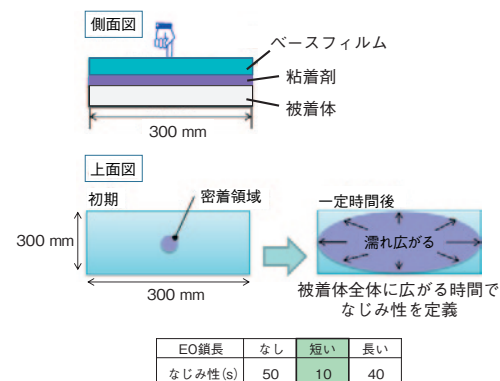
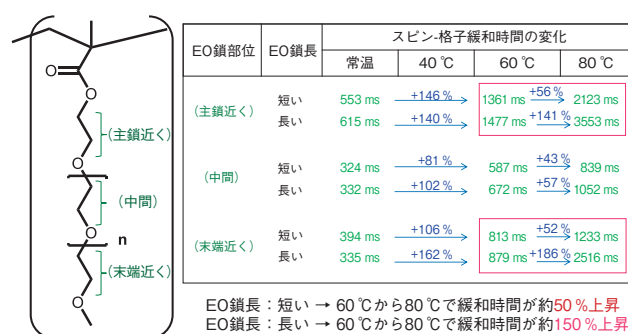


図2 なじみ性の評価方法と評価結果

Figure 2 Performance Assessment Method and Results of Wetting Behavior of Each Adhesive

2) 核磁気共鳴装置(NMR)は分子の部分構造ごとの格子-スピン緩和時間を算出することができる。この緩和時間は分子の運動性と相関があり、検討した粘着剤では緩和時間が長いほど分子運動性が高いと言える²⁾。図3に温度変化時のEO鎖各部の緩和時間変化を示す。図3から、EO鎖長によって昇温による緩和時間の変化量が異なることが分かる。これは、粘着剤中でEO鎖の拘束状態が異なることを示唆している。これは分子シミュレーションの結果とも整合する。図1でEO鎖の挙動に注目すると、短いEO鎖はポリマー中に伸びるように存在し、粘着剤の濡れ広がりを促進するような挙動を示すが、長いEO鎖は凝集し、濡れ広がりを阻害する挙動を示している。

3) 分子動力学シミュレーションと緩和時間測定から、検討試料のなじみ性発現機構を図4にまとめた。



EO鎖の粘着剤中での拘束状態が異なることを示唆

図3 加熱条件でのEO鎖部分構造のスピン-格子緩和時間測定結果

Figure 3 Measurement Results of Spin-lattice Relaxation Times of Polyethylene Oxide Chain Partial Substructures under Heating Conditions

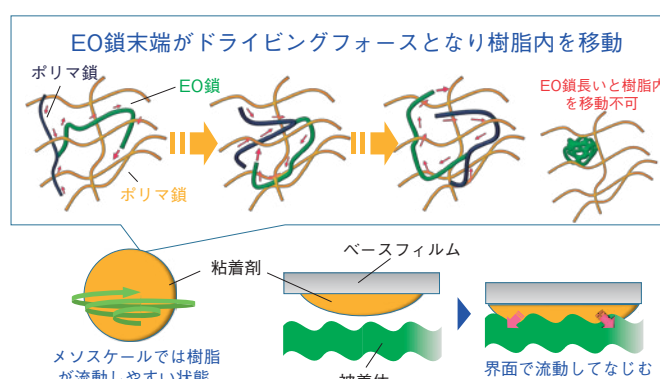


図4 なじみ性発現の推定メカニズム

Figure 4 Mechanism of Wettability Triggered by Specific Chain Length of Polyethylene Oxide

5 今後の展開

- ・本手法による各種粘着剤への技術展開
- ・剥離性等の別特性の発現機構技術の確立

【参考文献】

- 1) 機能的な高分子フィルムの現状と将来展望、富士経済(2015)
- 2) T.D.W クラリッジ：有機化学のための高分解能NMRテクニック、東京、株式会社講談社、pp.13-44(2004)

— お問い合わせ先 —

掲載事項に関するお問い合わせにつきましては、弊社インターネットホームページの下記アドレスのお問い合わせフォームをご利用ください。

お問い合わせホームページアドレス：

www.hitachi-chem.co.jp/japanese/contact/other.html

日立化成テクニカルレポート 第62号

2019年12月

日立化成株式会社

〒100-6606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号(グラントウキョウサウスタワー) 電話(03)5533-7000(大代表)

制作協力 株式会社日立ドキュメントソリューションズ

〒135-0016 東京都江東区東陽六丁目3番2号 イースト21タワー 電話(03)3615-9000(大代表)

© 2019 Hitachi Chemical Co., Ltd. All rights reserved. Printed in Japan (禁無断転載)
