

エポキシ基を側鎖末端に有する液晶性高分子の合成と

樹脂硬化物の高次構造に関する研究

(東工大院理工) ○杉山雅哉、前田利菜、戸木田雅利、柿本雅明、早川晃鏡
(三菱電機) 鴫崎晋也、三村研史、漆畑廣明、信時英治

【要旨】

電気エネルギーの効率的な利用の観点から電子機器類に使用されるエポキシ樹脂に高い放熱性を付与することが求められている。絶縁性有機高分子材料の熱伝導がフォノンにより伝わることから、分子配列性の高いエポキシ材料の開発が重要となっている。本研究では、側鎖型液晶性ポリマーが自己組織化により容易に規則的な分子配列構造を形成することに着目し、側鎖末端にエポキシ基を有する新規液晶性エポキシポリマーの開発と高次構造について明らかにすることを目的とした。側鎖の分子構造が異なる液晶性ポリマーを合成し、自己組織化による分子配列構造について調べた。

【1. 諸言】

電子機器の小型化、高密度化に伴う半導体素子の発熱問題は省エネルギー化対策の観点から高い関心が寄せられている。素子内部で発生した熱を効率よく取り除くために、電気絶縁性材料に高熱伝導性を付与した放熱性の高い材料開発が重要である。素子に多用される樹脂の中で、電気絶縁性、接着性、熱安定性に優れたエポキシ樹脂がある。エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂の熱伝導は分子運動、すなわち格子振動(フォノン)によって行われ、共有結合を介して熱が伝わる。そのため、熱は分子間方向と比較して分子の長軸方向に伝搬しやすいと考えられている。また、分子長軸方向の中でも、アルキル鎖などの比較的柔軟な個所はフォノン散乱を引き起こしやすいため、直線性の高い剛直な分子骨格の導入が樹脂の高熱伝導化に大きく寄与すると考えられている。この分野の先駆的な研究として、竹澤はエポキシモノマーに剛直な分子骨格を導入した、液晶性エポキシ樹脂と呼ばれるツインメソゲン型エポキシ樹脂(TME)を用いて作製した樹脂の高熱伝導性について報告している。Figure 1にBPEとTMEの化学構造を示す。BPEと硬化剤であるジアミノジフェニルメタン(DDM)からなる樹脂の熱伝導率が $0.2\sim 0.3$ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]であるのに対し、TMEとDDMからなる樹脂硬化物の熱伝導率は $0.8\sim 0.9$ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]を示す。これは分子がモノマーの液晶性によって樹脂内部に高次構造を形成するため、高熱伝導化が達成されたと考えられている。しかしながら、分子の一次構造、あるいは高次構造と熱伝導性に関する相互関係は未だ詳しく明らかになっていない。本研究では、樹脂硬化物の構造と熱伝導性との相関に関する知見を深めるために、側鎖型液晶性エポキシポリマーを取り上げ、側鎖の液晶分子の一次構造および高次構造と熱伝導性の関係について調べることを目的とした。

【2. 実験】

モノマーおよびポリマー合成

側鎖末端にエポキシ基を有する液晶性ポリマーの合成報告例はほとんどない。そこで本研究ではメタクリレート誘導体を主鎖とし、側鎖に剛直なメソゲンを導入した新規モノマーおよびポリマーの合成を行った。側鎖に芳香環を3つ有するB3GE、芳香環を2つ有するB2GE、そして芳香環を1つ有するB1GEの化学構造をFigure 2に示す。

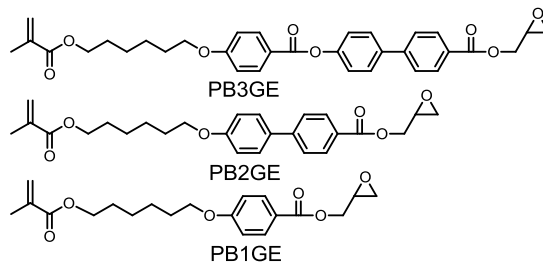


Figure 2. Chemical structure of B3GE, B2GE and B1GE.

ポリマー合成は1,4-ジオキササン中、AIBNを開始剤とするラジカル重合により行った。B3GEの高分子量体であるPB3GEの数平均分子量は16,600 [g/mol]、分子量分布1.43となり、B2GEの高分子量体であるPB2GEの数平均分子量は32,000 [g/mol]、分子量分布4.0となり、B1GEの高分子量体であるPB1GEの数平均分子量は19,900 [g/mol]、分子量分布1.75であった。

ポリマーの熱的性質

得られたポリマーPB3GE、PB2GEおよびPB1GEの熱的性質に関する知見を得るために、示差走査熱量(DSC)測定、偏光顕微鏡(POM)観察、広角X線回折(WAXD)測定を行った。特に、昇温、高温過程における相転移温度の決定、光学組織の観察、高次構造の同定を目的とした。

Table 1. Thermal properties of polymer PB3GE, PB2GE and PB1GE

| Name | Phase | | | 周期長 [Å] | | |
|-------|-------|----|----|---------|--|----|
| PB3GE | K | 55 | Sm | 180 | | 32 |
| PB2GE | K | 70 | Sm | 128 | | 26 |
| PB1GE | K | | 18 | | | - |

測定結果をまとめたものをTable 1に示す。PB3GEはスメクチック性を示すも室温～180 °Cで流動性のない高次構造を形成することが明らかとなった。PB2GEは昇温過程の128 °C以下においてスメクチックA相を形成する液晶性ポリマーであった。PB1GEはアモルファスポリマーであった。以上の結果から、ポリマー側鎖のメソゲン基が剛直で嵩高くなるにつれて、等方相への転移温度が高くなる傾向が明らかとなった。

樹脂硬化物の作製

ポリマーのエポキシ価と芳香族ジアミンのアミン価がモル比で等量になるようにして混練し、粉末をDSC用のアルミパンに詰め、ホットプレート上で24時間加熱することによって樹脂硬化物を作製した。芳香族ジアミンとしてDDMとパラフェニレンジアミン(PDA)を用いた。イミダゾール系を硬化剤として用いた樹脂の作製法を以下に記す。ポリマーのエポキシ価に対して2E4Mzを5mol%添加したサンプルを塩化メチレンに溶解させ、常温で1~2日静置した。ある程度溶媒の揮発したサンプルを真空乾燥す

ることで十分に乾燥させた。切片を回収し、真空オーブン中で 24 時間加熱することによって樹脂硬化物を作製した。

樹脂硬化物の熱伝導率測定

熱伝導率測定はアイフェイズモバイルによる温度波熱分析法により行った。熱伝導率 λ [W/m · K] は熱拡散率 α [m²/s]、比熱 C_p [J/g · K]、密度 ρ [g/cm³] の積で表される。比熱と密度を一定とし、熱拡散率 α を測定することで熱伝導率を算出した。

【3. 結果と考察】

樹脂硬化物の熱伝導率測定結果

芳香族ジアミンを硬化剤とした樹脂硬化物の熱伝導率結果を Table 2 にまとめた。各樹脂硬化物について、面内方向、面外方向に対する熱伝導率はほぼ変わらず 0.22 [W/m · K] 前後であった。即ち、芳香族ジアミン系を硬化剤に選択した場合、熱伝導率の値に異方性を有していないことが示唆された。汎用エポキシ樹脂の熱伝導率が

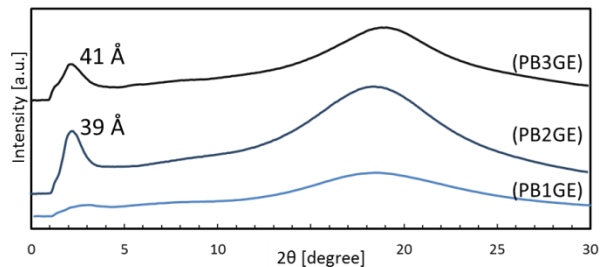


Figure 3. 1D WAXD profiles and POM images of the thermosets.

0.2 [W/m · K]であることを考えると、本研究で作製した樹脂硬化物の熱伝導率は汎用エポキシ樹脂の熱伝導率とほぼ同じであり、基盤材料の配列性が熱伝導率に対して影響を及ぼしていないことが分かった。PB3GE / PDA、PB2GE / PDA、PB1GE / PDA のそれぞれを 160 °C で硬化することによって作製した樹脂硬化物の熱伝導率は 0.21 [W/m · K] 前後と汎用樹脂と同等の熱伝導率を示した。この結果から、基盤材料の違いによって熱伝導性に差をもたらさないことが示唆された。即ち、PB3GE と PB2GE が単体で形成する構造の秩序性は熱伝導率に対して影響しないことが示唆された。一方、作製した樹脂硬化物の中で、PB2GE / DDM を 120 °C で硬化した樹脂硬化物の面内方向に対する熱伝導率は 0.299 [W/m · K] と比較的高い値を示した。DDM を硬化剤に選択した場合、熱伝導率の値が大きくなったのは樹脂硬化物内部のネットワークが比較的強固に形成されフォノン散乱が抑制されたことに起因すると考えられる。各サンプルに対し WAXD 測定によって得られた像の一次元プロファイルを図 3 に示す。PB3GE、PB2GE からなる樹脂硬化物内部に形成される構造は小角領域のピーク幅が広がっていた。ピークトップは 41Å であり、PB3GE 単体の恒等周期長である 32Å よりも増大していた。即ち、硬化反応中に PB3GE の液晶性側鎖末端のエポキシ基と PDA が反応し、周期長が増大したことによると考えられる。またピーク幅の広がりには配列が乱れたことによると考えられる。これらの結果から、PB3GE、PB2GE と PDA からなる樹脂硬化物の内部には配列性に基づくスメクチック状の高次構造が形成されていることがわかった。しかし、観察された小角領域のピークシフト及びピーク幅の増大は、側鎖末端同士の反応によって樹脂硬化物内部に形成されるネットワークが直線的でないことに由

Table 2. Thermal conductivity of the cured polymer / diamine system, respectively

| Polymer | PB3GE | | PB2GE | | | | PB1GE | | | | |
|---------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Diamine | PDA | | PDA | | PDA | | DDM | | PDA | | |
| Curing Condition ^(a) | 160 °C | | 160 °C | | 140 °C | | 120 °C | | 160 °C | | |
| Direction | → | ↓ | → | ↓ | → | ↓ | → | ↓ | → | | |
| λ [W/m·K] | 0.226 | 0.209 | 0.227 | 0.207 | 0.262 | 0.242 | 0.197 | 0.213 | 0.299 | 0.250 | 0.203 |

来しており、フォノン散乱を引き起こしていると考えられる。従って熱伝導性は汎用エポキシ樹脂と同等の値を示したと考えられる。また PB1GE と PDA からなる樹脂硬化物は配列性を持たない等方性の樹脂であったため、熱伝導性は汎用エポキシ樹脂と同等の値を示したと考えられる。一方、PB3GE と 2E4Mz から作製した樹脂硬化物の熱伝導率測定結果は 0.313 [W/m·K] であった。WAXD 測定、POM 観察の結果から、樹脂硬化物内部の高次構造はネマチック状の構造であった。従って PB3GE / 2E4Mz 系の樹脂硬化物はスメクチック状の構造よりも低次の構造を形成するも、高温処理によって架橋率が増し、フォノン散乱が抑制されたために熱伝導率が向上したと考えられる。

以上の結果から、側鎖型液晶性エポキシポリマーからなる樹脂硬化物の熱伝導性を向上させるためには、エポキシ基の反応率を高め、側鎖の剛直なメソゲン骨格に基づく配列性を持ち、かつ直線的なコンフォメーションを保ちつつ樹脂硬化物を作製する必要があると考えられる。

【4. 結論】

本研究ではエポキシ基を側鎖末端に有する液晶性ポリマーを基盤材料として用い、種々の硬化剤との反応によって樹脂硬化物を作製し、その内部に形成される高次構造と熱伝導性の相関について知見を得ることを目的として研究を行った。

芳香族ジアミン系の場合、得られた樹脂硬化物の熱伝導率はほぼ 0.21 [W/m·K] であり汎用エポキシ樹脂と変わらない値であった。本研究の作製条件では側鎖型液晶性ポリマーの恒等周期長に基づく配列性が樹脂硬化物内部には保持されるも、エポキシ末端同士が直線的に結合しなかったためにフォノンが散乱しやすくなり熱伝導性が低下したためだと考えられる。またイミダゾール系を硬化剤として樹脂硬化物を作製した。得られた樹脂硬化物の熱伝導率は 200 °C で 24 時間硬化した場合、熱伝導率は 200 °C で硬化した樹脂が 0.313 [W/m·K] と高い値を示すことが分かった。従って、高次の構造であると考えられるスメクチック状の構造よりも、より低次の構造であると考えられるネマチック状の構造を有するほうが熱伝導率向上に寄与する結果となった。一般に高温処理によって架橋が進行することが知られている。今回の結果から、樹脂硬化物内部の配列性による影響よりも、架橋率の増大によって未反応の側鎖末端が消失することによる影響が熱伝導率向上に大きく関わっていると見える。

【5. 参考文献】

M. Akatsuka.; Y, Takezawa, J. Appl. Poly. Sci., 2003, 89, 2464.