

絶縁性高熱伝導性樹脂開発を志向した 液晶性エポキシ樹脂硬化物の高次構造解析および熱物性評価

東工大物質理工¹ ○丸井莉花¹・難波江裕太¹・早川晃鏡¹

Abstract: Aiming for highly thermal conductive and insulating epoxy resins, the effect of the molecular structure of liquid crystalline epoxy monomers on the higher-order structure and the thermal conductivity of their cured resins was investigated. This study focused on the substitution position of a benzene ring, and monomers with different substitution positions (1,4-phenylene bis(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,4PhBOBB), 1,3-phenylene bis(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,3PhBOBB) and 1,2-phenylene bis(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,2PhBOBB) were used. 1,4PhBOBB had the highest alignment and the largest thermal diffusivity. All the samples cured in a magnetic field showed higher thermal diffusivity in the parallel direction to the magnetic field than in the sample cured in no magnetic field. The difference in the thermal diffusivity probably derives from the difference in the higher-order structures of the cured resins.

1. 諸言

シリコンを用いたパワー半導体は小型化や高効率化の設計開発過程の中において、すでに理論的な限界に近づいている。そこで、次世代パワー半導体には、シリコンカーバイドなどのワイドギャップ半導体に注目が集まっている。一方で、次世代パワー半導体は素子の発熱密度が大きく上がることが予想されている。そのため、冷却システムとの接着等に用いられる素子周辺材料である樹脂硬化物にも高熱伝導性が求められる^[1,2]。樹脂材料の熱伝導は格子振動に基づいていると考えられる。しかしながら、樹脂を構成する高分子の一次構造の微妙なチューニングに基づいて、高次構造や熱伝導性がどのような影響を受けるかについては未だ十分に明らかになっていない^[3]。本研究では、絶縁性高熱伝導性エポキシ樹脂の開発を志向した液晶性エポキシモノマーに着目し、芳香環から成る主鎖骨格の僅かな違いに基づく樹脂硬化物の高次構造と熱伝導性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。パラ置換、メタ置換およびオルト置換のベンゼン環を含むエポキシモノマー (1,4-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,4hPBOBB), 1,3-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,3PhBOBB) および 1,2-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,2hPBOBB)) と硬化剤の 1,4-phenylenediamine (PDA) による硬化反応を行なった。得られた樹脂硬化物の高次構造は X線構造解析ならびに光学顕微鏡観察により明らかにした。

2. 実験

2.1 モノマーの合成

樹脂硬化物の作製に向けたエポキシモノマー、1,4PhBOBB, 1,3PhBOBB および 1,2PhBOBB は、Figure 1 に示すように、5段階の反応を経て合成した。

2.2 構造解析

得られたエポキシモノマーおよび樹脂硬化物の性質および構造解析は、示差走査熱量 (DSC) 測定、広角 X 線回折 (WAXD) および偏光顕微鏡 (POM) 観察により行なった。熱拡散率測定は温度波熱分析法により行なった。

2.3 硬化物の作成

1,4PhBOBB および 1,3PhBOBB における樹脂硬化物はエポキシモノマーと PDA を化学量論量で混合し

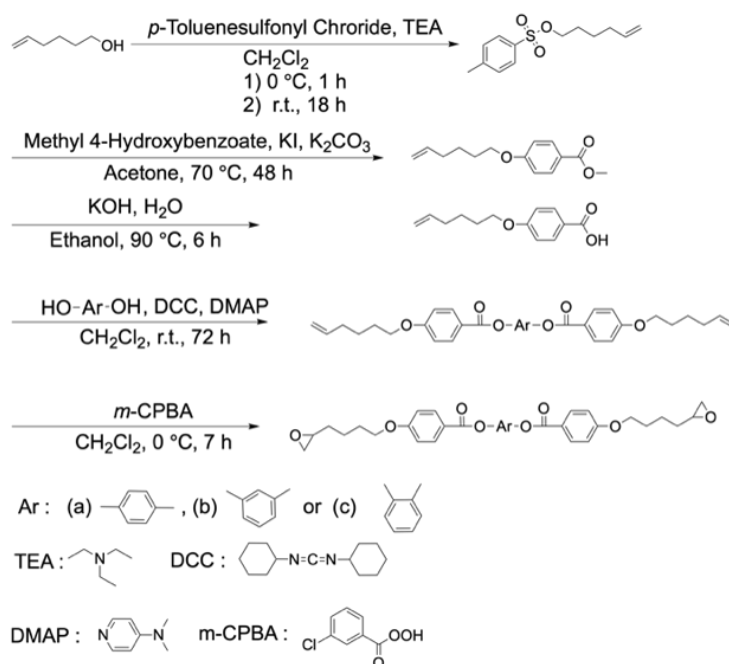


Figure 1. Synthetic scheme of (a) 1,4PhBOBB, (b) 1,3PhBOBB and (c) 1,2PhBOBB.

たものをメノウ乳鉢であらかじめ粉砕して用いた。1,2PhBOBB を用いた熱硬化樹脂は計りとったエポキシモノマーに対し化学量論量の PDA を加え、よく混合して用いた。硬化反応はモノマーの融点以上となる 130 °C から 200 °C まで 10 °C 毎の各温度において、12 時間加熱することにより行なった。

2.4 磁場下における熱硬化樹脂の作製

磁場下において樹脂硬化物は、1 T の磁場下で昇温速度 20 °C / min, 硬化温度 150 °C, 硬化時間 6 時間, 放冷にて冷却し作製した。

3. 結果と考察

3.1 モノマーの合成

液晶分子の構造は比較的剛直な芳香族エステルをメソゲン, エポキシ基を有するアルキル鎖を柔軟成分とした。芳香環から成る主鎖骨格の僅かな違いは, エポキシモノマーの中心部に, 異なる位置異性体の1,4-, 1,3-および1,2-ジヒドロキシベンゼンとしてエポキシモノマーの中心部に取り入れた。エポキシモノマー (1,4PhBOBB, 1,3PhBOBBおよび1,2PhBOBB) の合成は, Figure 1に示した5段階の反応により行なった。1,4PhBOBB, 1,3PhBOBBおよび1,2PhBOBBの全収率は, それぞれ22%, 39%および40%であった。構造同定は¹H, ¹³C NMR, IRスペクトルにより行い, 全てのピークが明確に帰属された。

3.2 エポキシモノマーの相転移挙動

得られたモノマー1,4PhBOBB, 1,3PhBOBB および 1,2PhBOBB の相転移挙動について知見を得るために, DSC 測定, WAXD 測定, および POM 観察を行なった。Figure 2 (a)に示すように, 1,4PhBOBB の第二昇温過程における DSC 曲線では, 125 °C および 214 °C にそれぞれ吸熱ピークが見られた。また降温過程の DSC 曲線では, 98 °C と 213 °C にそれぞれ発熱ピークが見られた。POM 観察では, 昇温過程 125 °C 付近で固体から流動性を示す光学組織の形成が見られ, その後 214 °C 付近で暗視野となった。80 °C における WAXD プロファイルでは, $2\theta = 4.8^\circ, 19.3^\circ$ に鋭いピークが観察された。しかしながら, 125 °C 以上では, 鋭い吸熱ピークは消失し, $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークが現れた。以上の結果, 1,4PhBOBB の相変化は, 125 °C 以下では結晶相, 125 °C 以上 214 °C 以下ではネマチック相, 214 °C 以上で等方相であることがわかった。

1,3PhBOBB の DSC 曲線では第一昇温過程においてエポキシモノマーの融解に基づく吸熱ピークが 81 °C に見られた。Figure 2 (b)に示すように, 第二昇温/降温過程では吸熱ピークおよび発熱ピークは見られず, また POM 観察においても光学組織の形成はなかった。WAXD プロファイルでは, $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークのみが見られた。これらの結果より, 1,3PhBOBB は 40 °C 以上 240 °C 以下の温度範囲で非晶相であることがわかった。

Figure 2 (c) に示すように 1,2PhBOBB の DSC 曲線では昇温/降温過程における吸熱ピークおよび発熱ピークは見られず, また POM 観察においても光学組織の形成はなかった。WAXD プロファイルでは, $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークのみが見られた。これらの結果より, 1,2PhBOBB は 40 °C 以上 240 °C 以下の温度範囲で非晶相であることがわかった。

3.3 硬化反応の追跡

樹脂硬化物の作製に向けて, DSC測定による硬化反応における発熱挙動の追跡を行なった。1,4PhBOBB/PDAでは硬化温度130 °C以上, 1,3PhBOBB/PDAでは硬化温度110 °C以

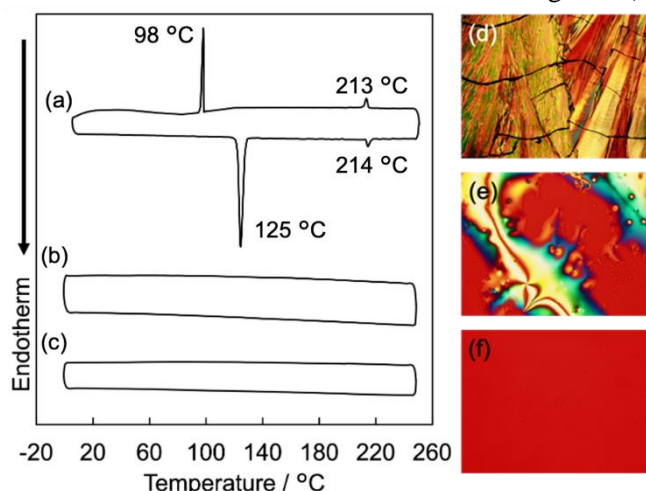


Figure 2. Second DSC curves of epoxy monomers at a rate of 5 °C / min ((a) 1,4PhBOBB, (b) 1,3PhBOBB, (c) 1,2PhBOBB). Polarized optical microscopic images (252×) of second heating epoxy monomer 1,4PhBOBB taken at (d) 80 °C, (e) 170 °C and (f) 240 °C.

上, 1,2PhBOBB/PDAでは硬化温度110°C以上の試料で熱硬化に基づく発熱ピークがそれぞれ174°C, 158°C, および167°Cに観測された。

3.4 硬化物の高次構造

得られた樹脂硬化物の高次構造について知見を得るために, WAXD測定, POM観察を行なった。

1,4PhBOBB および PDA による樹脂硬化物 (1,4PhBOBB/PDA) の WAXD プロファイルでは, 硬化温度に依存することなく, $2\theta=20^\circ$ 付近 (ピーク頂点における見積値 ca. 0.42 nm) に回折ピークが見られた。POM観察においても光学組織の形成が見られたことから, 樹脂硬化物は分子鎖の一部がスタッキングしたことにより, ネマチック相状の分子配列からなる集合構造が形成されていることがわかった。Figure 3 (a)に示すように硬化温度150°Cおよび160°CにおけるWAXDプロファイルでは, 他の温度に比べてやや鋭いピークを示した。これは, 樹脂硬化物における高次構造形成が硬化温度に依存することを示唆するものであった。これらの温度条件で得られた樹脂硬化物は, 分子の配列性がより高いことが示唆された。

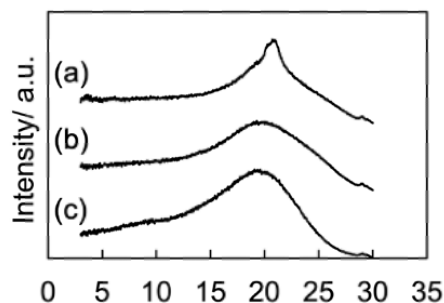


Figure 3. Diffraction patterns of epoxy resin cured with PDA for 12 h at 150°C((a) 1,4PhBOBB, (b) 1,3PhBOBB, (c) 1,2PhBOBB).

樹脂硬化物 1,3PhBOBB および PDA による樹脂硬化物 (1,3PhBOBB/PDA) および 1,2PhBOBB および PDA による樹脂硬化物 (1,2PhBOBB/PDA) の WAXD プロファイルにおいても, 得られた全てのサンプルは $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークを示した。POM観察においてもネマチック相の形成が示唆される光学組織が観察された。その一方で, 1,4PhBOBB/PDAとは異なり, 硬化温度に依存する高次構造形成は見られなかった。興味深いことに, エポキシモノマー1,3PhBOBB, 1,2PhBOBBは液晶性を示さなかったにも関わらず, PDAとの硬化反応の進行とともに新たに形成された高分子鎖がネマチック相状の分子配列からなる集合構造を樹脂硬化物に与えることがわかった。以上のことから, 得られる樹脂硬化物における分子鎖の配列秩序性は, エポキシモノマーの分子構造および適切な硬化温度条件の設定に依存することが明らかになった。

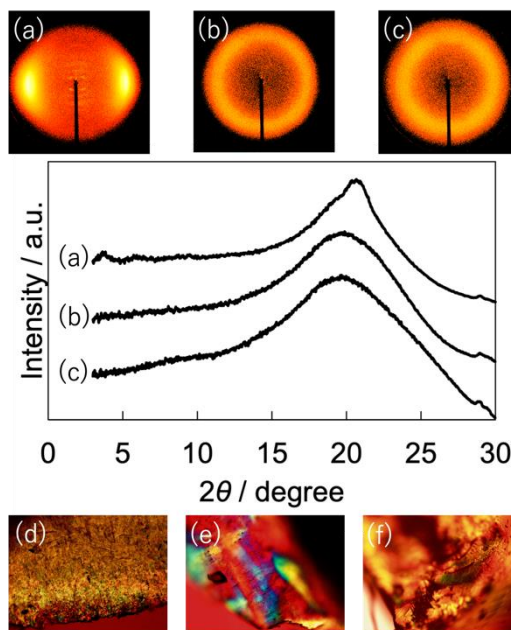


Figure 4. Diffraction patterns of epoxy resin cured with PDA under magnetic field for 6 h at 150°C((a) 1,4PhBOBB, (b) 1,3PhBOBB, (c) 1,2PhBOBB). Polarized optical microscopic images (252×) of epoxy resin cured with PDA under magnetic field for 6 h at 150°C((d) 1,4PhBOBB, (e) 1,3PhBOBB, (f) 1,2PhBOBB)

3.5 硬化物の熱拡散率

各硬化温度条件によって得られた樹脂硬化物の熱拡散率測定を行った。硬化温度150°Cで調製した樹脂硬化物1,4PhBOBB/PDA, 1,3PhBOBB/PDA および 1,2PhBOBBの熱拡散率の値は, それぞれ $2.87 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.03 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ および $1.90 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。樹脂硬化物1,4PhBOBB/PDAの熱拡散率の値は, 1,3PhBOBB/PDA, 1,2PhBOBB/PDAの熱拡散率の値と比較し, 硬化温度に依存することなく高い値を示し, 硬化温度150°Cの樹脂硬化物においては1.4倍, 1.5倍となる高い値であった。以上の結果より, 得られた樹脂硬化物の熱拡散率はその内部における分子鎖の配列秩序性, すなわち高次構造と密接に関係していることが明らかになった。

3.6 磁場配向下樹脂硬化物の高次構造

エポキシモノマー自身の熱拡散率に対する影響を明らかにすることを目的に, 磁場下での硬化反応を行なった。

得られた磁場配向下樹脂硬化物の高次構造についての知見を得るために, WAXD測定

定および偏光顕微鏡観察を行った。

樹脂硬化物 1,4PhBOBB/PDA は $2\theta = 21^\circ$ に $\beta = 40 - 130^\circ, 240 - 300^\circ$ に配向に由来する回折パターンが見られ、 $2\theta = 3.7^\circ$ にはスメクチック相に由来する回折パターンが見られた。POM 観察により光学組織も観察されたことから樹脂硬化物は分子鎖の一部がスタッキングしたことにより、スメクチック相状およびネマチック相状の分子配列からなる集合構造が形成されていることがわかった。

樹脂硬化物 1,3PhBOBB/PDA および 1,2PhBOBB/PDA は配向に由来する回折パターンは見られず $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークを示した。POM 観察において光学組織が観察されたため、ネマチック相状の分子配列からなる集合構造の形成が示唆された。

3.7 磁場配向下樹脂硬化物の熱拡散率

得られた熱硬化樹脂を磁場に対して垂直方向と平行方向における熱拡散率測定を行なった。

Table 1 に示すように、磁場の影響を考慮するために磁場に対して平行方向および垂直方向、比較のために無磁場下で硬化した樹脂硬化物の熱拡散率を測定した。1,4PhBOBB/PDA において磁場に対して平行方向では $5.67 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、垂直方向では $2.38 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、比較として無磁場下で硬化した 1,4PhBOBB/PDA では $2.87 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。Table 1 に示すように、すべての樹脂硬化物において、磁力線に対して垂直方向は無磁場下で硬化した樹脂硬化物よりも低い熱拡散率の値を示し、磁力線に対して平行方向では無磁場下で硬化した樹脂硬化物よりも高い値を示した。従って、すべての樹脂硬化サンプルにおいて磁場方向に分子が配向していると考えられる結果となった。また、配向方向の熱拡散率においては、1,4PhBOBB/PDA が他の二つに対して高い値を示したことから、分子は直線性に優れる方がより配向し、熱拡散率も大きくなることが示唆された。

Table 1. Thermal Diffusivity of Epoxy Resin Cured with PDA under the Magnetic Field for 6 h at 150 °C.

Epoxy monomer	direction	Thermal diffusivity ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
1,4PhBOBB	//	5.64
	⊥	2.38
	no	2.87
1,3PhBOBB	//	3.01
	⊥	1.91
	no	2.03
1,2PhBOBB	//	2.44
	⊥	1.46
	no	1.82

4. 結論

絶縁性高熱伝導性エポキシ樹脂の開発を目指し、エポキシモノマーの合成及び構造解析を行い、その主鎖骨格における分子構造の僅かな違いが樹脂硬化物の高次構造および熱伝導性に与える影響を明らかにした。パラ置換のベンゼン環を含むエポキシモノマー 1,4PhBOBB と PDA による樹脂硬化物は、メタ置換のモノマー 1,3PhBOBB およびオルト置換のモノマー 1,2PhBOBB を用いた同様の樹脂硬化物に比べて、硬化物内により分子の配列性の高い集合構造を与え、配列性の高い集合構造はより高い熱拡散率を示すことがわかった。

5. 参考文献

- [1] Y. Shimazaki, F. Hojo, Y. Takezawa, "Preparation and characterization of thermoconductive polymer nanocomposite with branched alumina nanofiber", Appl. Phys. Lett., (2008), 92.
- [2] D. Yorifuji, S. Ando, "Enhanced thermal conductivity over percolation threshold in polyimide blend films containing ZnO nano-pyramidal particles: advantage of vertical double percolation structure", J. Mater Chem., (2011), 21, 4402-4407
- [3] R. Maeda, K. Okuhara, A. Nakamura, T. Hayakawa, Y. Uehara, T. Motoya, H. Nobutoki, "Higher-order-structure Formation in Liquid Crystal Epoxy Thermosets Investigated by Synchrotron Radiation-Wide-angle X-ray Diffraction", Chem. Lett., 45(2016), 795-797.

【謝辞】本研究は、JST, CREST, JPMJCR19I3 の支援を受けて実施した内容である。