

分子剛直性の異なる液晶性エポキシモノマーによる 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

【要旨】

高熱伝導性樹脂開発を目指した液晶性エポキシ樹脂について、分子構造の違いが樹脂硬化物の高次構造や熱伝導性に及ぼす影響を明らかにした。剛直性がより高いと考えられるエポキシモノマーを用いることにより、樹脂硬化物内部には分子配列の高い集合体を与え、比較的高い熱拡散率の値を示すことが分かった。

1. 諸言

シリコンを用いたパワー半導体の構造設計に基づく小型化や高効率化は、すでに理論的な限界を迎えている。次世代パワー半導体の開発では、シリコンを凌駕する性能が期待される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高くなることが予想されており、効率的な冷却システムとの併用が求められる。しかしながら、冷却システムとの接着に用いられる樹脂硬化物は高分子物質であるために熱伝導性が低く、次世代パワー半導体開発におけるボトルネックの一つになっている^[1]。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が、高分子の一次構造に基づいた高次構造が熱伝導性にどのような影響を与えるかについては未だ十分に明らかになっていない^[2]。本研究では、絶縁性高熱伝導性エポキシ樹脂の開発を目指し、液晶性エポキシモノマーの分子構造設計に着目した。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が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。剛直成分とみなせるメソゲン部の芳香環数がそれぞれ異なるエポキシモノマー（1,4-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate)（1,4PhBE）および[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate)（BiPhBE））と硬化剤の1,4-phenylenediamine（PDA）を用い硬化反応を行った。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、1,4PhBE および BiPhBE は、Figure 1 に示すように、5段階の反応を経て合成した。

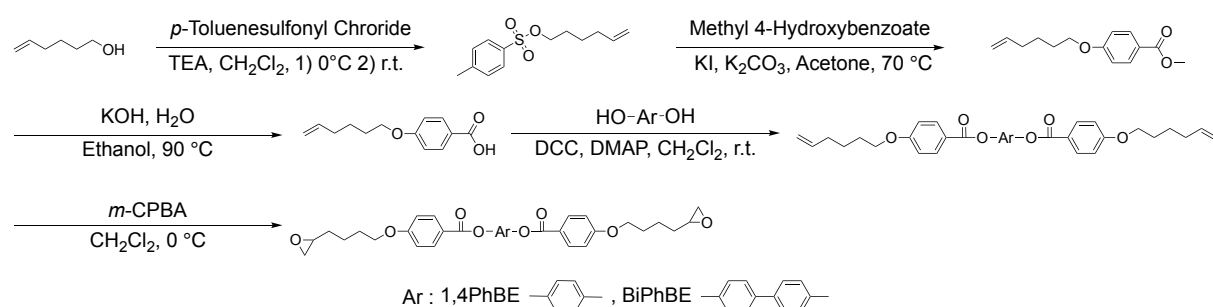


Figure 1. Synthetic scheme of 1,4PhBE and BiPhBE.

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

1,4PhBE および BiPhBE 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たものをメノウ乳鉢であらかじめ粉砕して用いた。硬化反応はモノマーの融点以上となる 130 °C から 200 °C あるいは 160 °C から 230 °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。

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，異なるベンゼン環の個数を有する1,4-ジヒドロキシベンゼンまたは4,4'-ジヒドロキシビフェニルを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およびBiPhBE）の合成は，Figure 1に示した5段階の反応により行った。1,4PhBOBBおよびBiPhBEの全収率は，いずれも 22%であった。構造同定は ^1H ， ^{13}C 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1,4PhBE および BiPhBE 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，1,4PhBE 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。

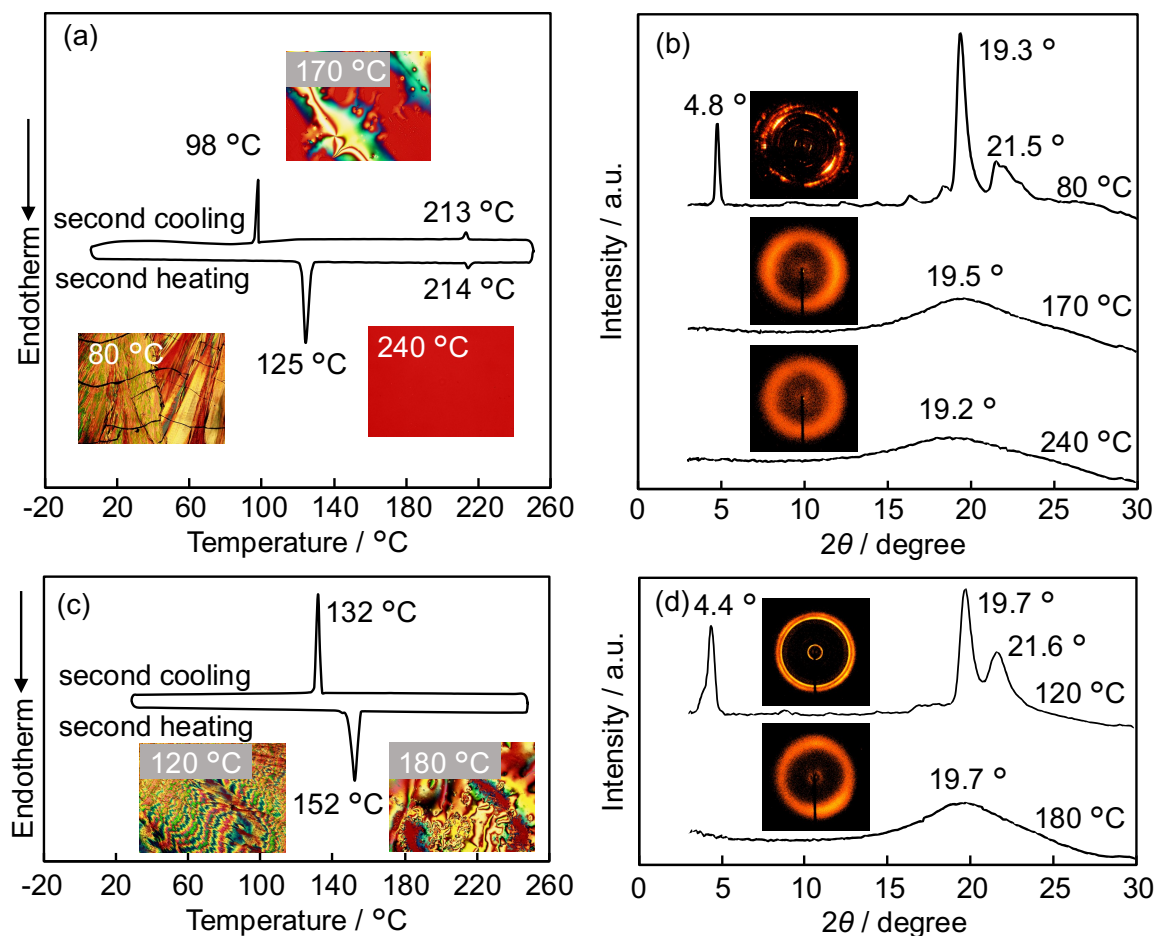


Figure 2. DSC thermograms ((a) 1,4PhBE, (c) BiPhBE), optical textures of epoxy monomers (1,4PhBE at 80 °C, 170 °C, 240 °C, BiPhBE at 120 °C, 180 °C), and WAXD patterns of second heating ((b) 1,4PhBE at 80 °C, 170 °C, 240 °C, (d) BiPhBE at 120 °C, 180 °C).

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、鋭い吸発熱ピークは消失し、 $2\theta=20^\circ$ 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分かった。

Figure 2 (b) に示すように、BiPhBE の第二昇温過程における DSC 曲線では、152 °C に吸熱ピークが見られた。また降温過程の DSC 曲線では、132 °C に発熱ピークが見られた。POM 観察では、昇温過程 153 °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た。120 °C における WAXD プロファイルでは、 $2\theta=4.4^\circ, 19.7^\circ$ に鋭いピークが観察された。しかしながら、180 °C では、鋭い回折ピークは消失し、 $2\theta=20^\circ$ 付近にブロードなピークが現れた。以上の結果、BiPhBE の相変化は、152 °C 以下では結晶相、152 °C 以上ではネマチック相であることが分かった。

3.3 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。樹脂硬化物 1,4PhBE/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分かった。Figure 2 (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。

樹脂硬化物 BiPhBE/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 1,4PhBE と同様に $2\theta=20^\circ$ 付近にブロードなピークを示した。硬化温度 160 °C 以上 220 °C

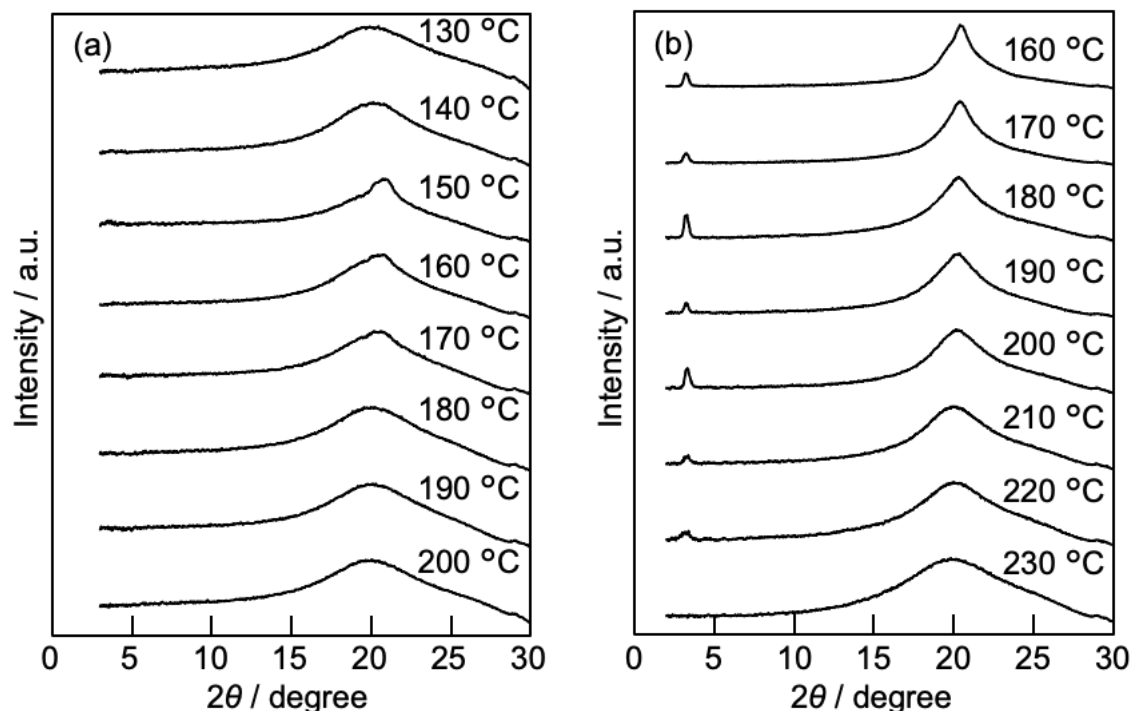


Figure 3. Wide angle x-ray diffraction of cured resins ((a) 1,4PhBE/PDA and (b) BiPhBE/PDA).

以下の温度範囲においては $2\theta=3^\circ$ 付近にピークを示した. POM 観察においても光学組織が観察されたことから, 硬化温度 160°C 以上 220°C 以下の温度範囲においてはスメクチック相状の構造の形成が示唆された. 1,4PhBE/PDA と比較して BiPhBE/PDA はより樹脂硬化物内部で分子の配列秩序性の高い構造が形成されていることが明らかとなった. 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.

3.4 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 , 160°C で調製した樹脂硬化物 1,4PhBE/PDA および BiPhBE/PDA の熱拡散率の値は, それぞれ 2.87 , $3.14 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった. 樹脂硬化物 BiPhBE/PDA の熱拡散率の値は, 1,4PhBE/PDA の熱拡散率の値と比較し, 1.1 倍の高い値を示した. 以上の結果より, 得られた樹脂硬化物の熱拡散率と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.

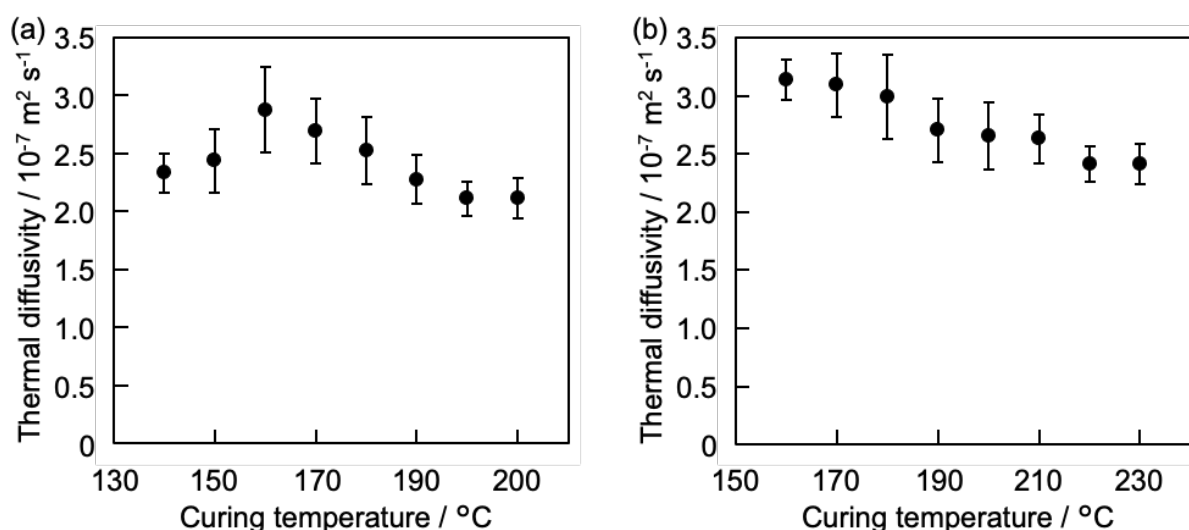


Figure 4. Thermal diffusivity of cured resins ((a) 1,4PhBE/PDA and (b) BiPhBE/PDA).

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. ビフェノールを含むエポキシモノマー BiPhBE と PDA による樹脂硬化物は, ヒドロキノンを含むエポキシモノマー 1,4PhBE 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た. また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分かった.

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] 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.