

液晶性エポキシ樹脂硬化物の高次構造 および熱拡散率に及ぼす硬化剤効果

(東工大物質理工¹⁾ ○丸井莉花¹, 畠山 敏¹, 難波江裕太¹, 早川晃鏡¹

【要旨】

高熱伝導性樹脂開発の一環として、液晶性エポキシ樹脂硬化物に用いる硬化剤の一次構造が高次構造ならびに熱伝導性に及ぼす影響を明らかにした。硬化剤の分子構造は剛直部と柔軟部により構成されており、反応の進行と共にエポキシモノマーに由来するメソゲン部との分子間相互作用を経て分子配列性の高い集合構造が形成された。剛直部と柔軟部を併せ持つ硬化剤を用いることで、柔軟部のみの硬化剤を用いた場合と比較して約3倍高い熱拡散率を示した。

【諸言】

近年、シリコンを用いたパワー半導体は小型化、高効率化の理論的な限界を迎えており、それに代わる次世代パワー半導体としてシリコンカーバイドなどのワイドギャップ半導体が注目を集めている。一方で、次世代パワー半導体は素子性能の向上に伴い、素子の高い発熱密度の課題に面している。高効率な冷却システムの構築が開発の鍵を握ると考えられるが、そのためには素子の接着に用いられる高熱伝導性複合樹脂材料の性能向上が欠かせない[1,2]。しかしながら、複合樹脂を構成するエポキシ樹脂硬化物の熱伝導性の低さがボトルネックとなり、高効率な冷却システムの実現を阻んでいる。エポキシ樹脂硬化物の熱伝導は格子振動に基づいていると考えられるが、分子構造設計の綿密な調整によって、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硬化剤としてアルキル鎖含有ジアミンに着目し、分子構造における柔軟性および剛直性が樹脂硬化物の高次構造や熱伝導率に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。Figure 1 に示す 4,4'-(butane-1,4-diylbis(oxy))dianiline (DA4), 4,4'-(hexane-1,6-diylbis(oxy))dianiline (DA6) および 4,4'-(dodecane-1,12-diylbis(oxy))dianiline (DA12), bis(4-aminophenyl) 4,4'-(hexane-1,6-diylbis(oxy))dibenzoate (DAB) を合成し、エポキシモノマーとして用いる 1,4-phenylene bis(4-(4-(oxiran-2-yl)butoxy)benzoate) (1,4PhBE) との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。

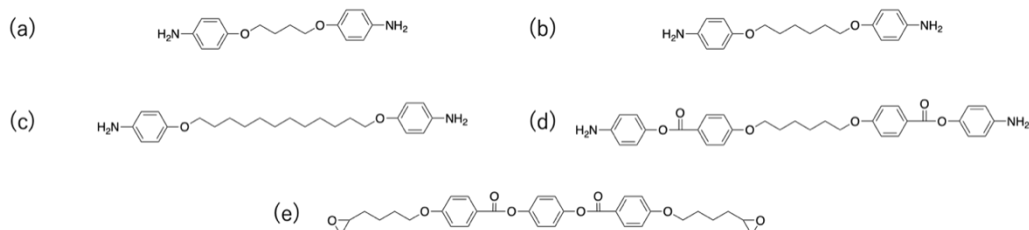


Figure 1. Molecular structures of curing agents ((a) DA4, (b) DA6, (c) DA12, (d) DAB) and an epoxy monomer ((e) 1,4PhBE).

【実験】

1. モノマーの合成

柔軟性，剛直性の異なるジアミン DA4，DA6，DA12，DAB は Figure 2 に示す合成経路に基づき得た。

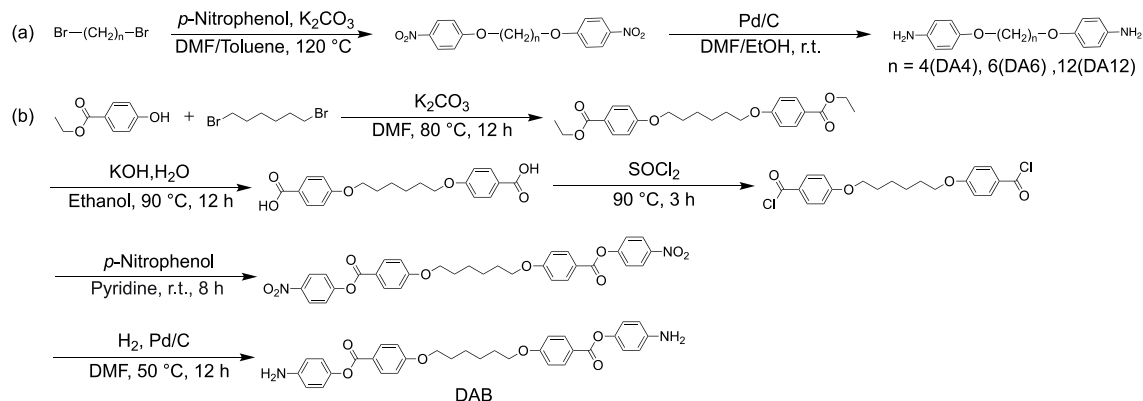


Figure 2. Synthetic scheme of diamines ((a) $n = 4$: DA4, $n = 6$: DA6, $n = 12$: DA12 and (b) DAB).

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．

3. 硬化物の作製

硬化物の作製は，化学量論量の 1,4PhBE および硬化剤を混合し，メノウ乳鉢であらかじめ粉砕し準備した．硬化反応は 200 °C，12 時間加熱することにより行なった．

【結果と考察】

1. 硬化剤の合成

分子構造に剛直部と柔軟部を含むジアミン硬化剤が，得られる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するために，Figure 2に示すDA4，DA6，DA12，DABを合成した．ジアミンの全収率はそれぞれDA4は77%，DA6は84%，DA12は90%，DABは37%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．

2. エポキシモノマーの相転移挙動

得られた硬化剤の相転移の知見を得るために，DSC 測定，WAXD 測定，および POM 観察を行った．

Figure 3 に示すように，DSC 測定結果より，第二降温過程において DA4 は 92 °C，DA6 は 100 °C，DA12 は 173 °C と 84 °C および DAB は 169 °C と 162 °C にそれぞれ発熱ピークが観測された．DA4，DA6 および DA12 の第二降温過程において流動性のある暗視野および流動性のない光学組織が観察された．一方で，DAB の POM 観察では 223 °C では流動性のある暗視野が観察されたが，215 °C で流動性を保ちながらも光学組織が観

察され、205 °C ではその流動性を失った光学組織の形成が見られた。以上の結果、DA4, DA6, DA12 は液晶性を示さないが、DAB は 162 °C 以上 169 °C 以下の温度範囲においてネマチック液晶を示すことがわかった。

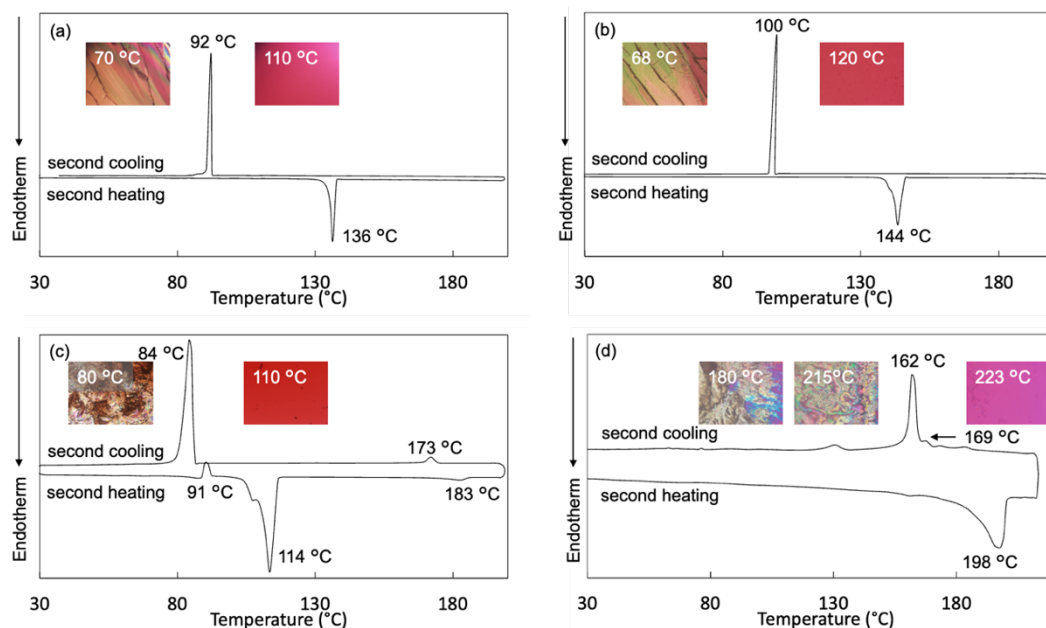


Figure 3. DSC curves of diamines and optical textures at cooling cycle ((a) DA4, (b) DA6, (c) DA12, (d) DAB).

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の知見を得るために、WAXD 測定、POM 観察を行った。WAXD 測定の結果を Figure 4 に示した。

WAXD プロファイルより、全ての樹脂硬化物において $2\theta = 20^\circ$ 付近にピークが見られ、POM 観察でも、光学組織が観察されたことからネマチック相状の形成が示唆された。特に、1,4PhBE/DAB が他の樹脂硬化物と比較して鋭い回折ピークが得られた。これは分子鎖間のスタッキングによる回折ピークであり、1,4PhBE/DAB が他の樹脂硬化物と比較して、配列秩序性が高いことを示唆するものであった。1,4PhBE/DAB には、エポキシ成分とジアミン成分の両方のモノマーの分子構造に剛直部のフェニルベンゾエートが含まれる。反応の進行とともに形成されるポリマーの分子鎖間において、主にフェニルベンゾエートを中心とする分子間相互作用が強まり、分子鎖の集合とその配列性が向上したことが考えられる。

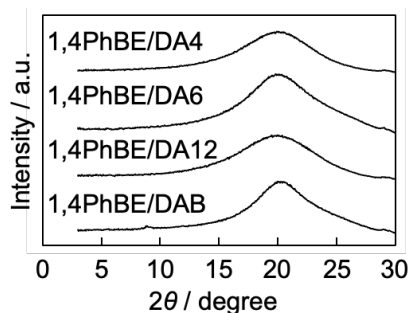


Figure 4. Wide-angle X-ray Diffraction profiles of epoxy resins (1,4PhBE) cured with a variety of diamines for 12 h at 200°C.

4. 硬化物の熱拡散率

樹脂硬化物の熱拡散率を Table 1 に示す．樹脂硬化物は 200 °C で 12 時間硬化し得られたサンプルを用いた．配列秩序性の高い 1,4PhBE/DAB では，他のジアミン（DA4, DA6, DA12）を用いた樹脂硬化物よりも約 3 倍の高い値を示した．樹脂内部の分子構造の配列秩序性が高まることにより，分子鎖におけるフォノン散乱が抑えられ樹脂の熱伝導性が向上したと考えられる．

Table 1. Thermal Diffusivity of 1,4PhBE Cured with Diamines for 12 h at 200 °C

Diamine	Thermal diffusivity ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
DA4	1.89
DA6	1.93
DA12	1.89
DAB	6.18

【結論】

絶縁性高熱伝導性エポキシ樹脂の開発を目指し，ジアミン硬化剤の合成及び構造解析を行なった．ジアミンの分子構造における柔軟部および剛直部の比率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．剛直部および柔軟部をどちらも合わせ持つジアミン硬化剤を用いることによって，得られる樹脂硬化物内に分子鎖の配列性の高い集合構造を与え，熱拡散率の向上をもたらすことがわかった．

【謝辞】

本研究は，JST-CREST, JPMJCR19I3 および JST SPRING, JPMJSP2016 の支援を受けて実施した．

【参考文献】

- [1] Y. Shimazaki, F. Hojo, Y. Takezawa, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 133309.
- [2] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 4402.
- [3] R. Maeda, K. Okuhara, A. Nakamura, T. Hayakawa, Y. Uehara, T. Motoya, H. Nobutoki, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 795.