多官能メソゲン骨格エポキシ樹脂による高 T_g ・高熱伝導化High T_g and High Thermal Conductivity of Multifunctional Mesogenic Type Epoxy Thermosets

原田 美由紀*・藤原 優香*

Miyuki HARADA and Yuka FUJIWARA

(Received June 22, 2018)

A tetrafunctional type mesogenic epoxy (TGEPTA) was cured with two types of phenol novolac with different hydroxyl equivalents and mesogenic group concentration. Thermal properties of TGEPTA thermosets were compared with those of bisphenol-A DGE (DGEBA) thermosets. Moreover, these data were summarized and discussed as a function of mesogenic concentration and crosslinking density. As a result, TGEPTA thermosets showed excellent thermal properties such as high thermal stability, T_g less, low thermal expansion and high thermal conductivity than DGEBA thermosets. These properties of TGEPTA thermosets are derived from the suppression of the network chain mobility based on the introduction of mesogenic groups and the high cross-linking density. In addition, thermal properties were improved at optimum compounding ratio of two types of phenol novolac in which concentration of mesogenic group and crosslinking density of network chain were balanced.

Key Words: T_g , Heat Resistance, Thermal Conductivity, Epoxy Resin, Crosslinking Density

1. 緒言

近年パワーエレクトロニクスの発展に伴い、SiC 半導体実装に関連する研究が活発に行われている^{1)~4)}。SiC は優れた耐熱性を有するため、高温領域における動作が可能となるが、実装化するためには 250℃ 以上の優れた耐熱性を有する封止樹脂の開発が強く求められる^{5)~8)}。現在、半導体封止材料として広く用いられているエポキシ樹脂であるが、汎用エポキシ樹脂のガラス転移温度は 200℃ 未満であり、SiC の使用に伴う封止樹脂への高耐熱性の要求を十分に満たすことは出来ていない⁹⁾。一方、電子部品の高性能化及び高密度実装に伴う電子機器内部の放熱量は、ますます増加傾向にある。連続使用に伴って機器内部には熱の蓄積が生じ、周辺部も含めた部品の機能障害や寿命低下を招く恐れがある。したがって、機器の信頼性を高めるには、発生した熱を素早く効率的に取り除く必要があり、樹脂材料の高熱伝導化も急務となっている¹⁰⁾。

一般に、耐熱性を向上させる方法として、硬化物の架橋密度の向上や分子運動性の低い剛直構造の導入が広く知られている^{11),12)}。我々は、剛直構造としてメソゲン基を導入した 4 官能性メソゲン骨格エポキシ硬化物と、芳香族アミン系硬化剤であるジアミノジフェニルメタン (DDM) を用いて調製した硬化物が、優れた熱的・力学的特性を示すことを報告した¹³⁾。また、架橋密度の向上及び剛直構造の導

入により、特に配列構造を形成していなくても熱伝導率が向上することを報告している¹⁴⁾。

そこで本研究では、熱的特性の更なる向上を目的として、4 官能性メソゲン骨格エポキシ樹脂 / フェノールノボラック硬化物の調製を試みた。その際、水酸基当量の異なる 2 種のフェノールノボラックの混合硬化剤を用いることで、硬化物の架橋密度を変化させた。また、このうち 1 種はメソゲン基であるビフェニル構造を含んでおり、硬化剤中の剛直構造の濃度の影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で用いたエポキシ樹脂、硬化剤及び促進剤を Fig. 1 に示した。エポキシ樹脂には、既報に基づき合成した 4 官能型テトラメソゲンエポキシ樹脂 (TGEPTA, エポキシ当量 = 314 g/eq., 融点 163℃)¹³⁾ 及び比較としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA, $n=0.1$, JER828EL, エポキシ当量 = 185 g/eq., 三菱化学(株)製) を用いた。硬化剤には、フェノールノボラック (PN, OH 当量 = 107 g/eq., 明和化成(株)製) 及びビフェニル型フェノールノボラック (PBN, OH 当量 = 202 g/eq., 同社製) の混合硬化剤を用いた。また硬化促進剤には、トリフェニルホスフィン (TPP, 東京化成(株)製) を用いた。

* 関西大学 化学生命工学部 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35)

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680, Japan)

Fig. 1 Chemical structures of epoxy resins and curing agents.

2.2 測定

硬化物の熱重量減少挙動は、示差熱・熱重量同時分析装置 (EXSTA R6000 TG/DTA6200, S II ナノテクノロジー(株)製) を用い、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $80 \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、空気雰囲気下において評価した。動的粘弾性測定は、非共振強制振動型粘弾性測定解析装置 (Rheogel-E4000, UBM(株)製) を用い、引張りモード、周波数 10 Hz で昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $-150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。線膨張測定は、熱機械的分析装置 (TMA100, セイコー電子工業(株)製) を用い、引張りモードで昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $-120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行った。

25°C における硬化物の熱伝導率は、下記の方法に従って測定した熱拡散率、比熱、密度の積から算出した¹⁵⁾。熱拡散率測定には、キセノンフラッシュ法熱定数測定装置 (LFA447 NanoFlash, NETZSCH 社製) を用いた。試料全体に金及びカーボン (グラファイトコート、日本船舶(有) コーティングを行った。比熱は示差走査熱量測定装置 (DSC7020, セイコー電子工業(株)製) を用い、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で評価した。また硬化物の密度測定は、ピクノメーター法で行った。

2.3 硬化物の調製方法

エポキシ基に対して化学当量のフェノール性混合硬化剤及び TPP (0.50 phr) を、 180°C のホットプレート上で減圧溶融させた。これを、TGEPTA を融解させたアルミカップへ注ぎ、 180°C で混合した。その後恒温槽中にて、 $140^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ 時間}$ 、 $180^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ 時間}$ 、 $200^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ 時間}$ 、 $230^{\circ}\text{C} \cdot 0.5 \text{ 時間}$ 硬化した。また比較系として DGEBA 系も、同様の条件で調製した。メソゲン基を含む硬化系においても、無定形網目鎖 (等方相) が形成されていることを確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 硬化物の耐熱性の検討

2 種のエポキシ TGEPTA、DGEBA を用いて PN、PBN 単

Fig. 2 Epoxy conversion of TGEPTA and DGEBA systems. (●) TGEPTA, (○) DGEBA

Fig. 3 TGA analysis of TGEPTA and DGEBA systems (Under air). (●) TGEPTA, (○) DGEBA

独硬化剤系及び混合硬化剤系を調製した。硬化物の FT-IR 測定より、両系のエポキシ基 (910 cm^{-1}) の反応率は、混合硬化剤中の PBN 含有量の増加に伴いわずかに減少した (Fig. 2)。これは、剛直なビフェニルメソゲン基によって網目鎖の分子運動性が低下し、反応速度が低下したためであると考えられる。しかしながら、TGEPTA 系は 87% 以上、DGEBA 系は 93% 以上の値を示したことから、硬化反応はほぼ完全に進行したものと考えられる。

硬化物の化学的耐熱性について検討するため、熱重量分析を行った (Fig. 3)。その結果、TGEPTA の PBN $0 \text{ mol}\%$ (PN 単独) 硬化系の 5% 重量減少温度 T_{d5} は、DGEBA 系よりも約 50°C 程度高い値を示した。本硬化系は、耐熱性に優れた芳香環を含む共役構造からなるメソゲン基を含有し、4 官能性エポキシに由来した高架橋密度硬化物であると考えられる。このため、網目鎖の熱運動は大幅に抑制される。その結果、熱分解過程で生じるラジカル分子の運動性が低下し、熱安定性が増加傾向を示したと考えられる¹⁶⁾。また、PBN 含有量の増加に伴い T_{d5} は増加傾向を示した。これは PBN の増加に伴い、熱安定性の高いビフェニルメソゲン基が増加したこと起因すると考えられる。一方 DGEBA 系では PBN 含有量の増加に伴う T_{d5} の上昇はほとんど観察されなかった。これは、エポキシ主鎖中にメソゲン基を含まない DGEBA 系では、メソゲン基同士の相互作用が生じにくく、この効果が顕著に現れなかったものと考えられる。

Fig. 4 Dynamic mechanical properties of TGEPTA systems.

Fig. 5 Dynamic mechanical properties of DGEBA systems.

次に、物理的耐熱性について検討するために、動的粘弾性測定を行った。Fig. 4 に TGEPTA 系、Fig. 5 に DGEBA 系の貯蔵弾性率と $\tan\delta$ の温度依存性をそれぞれ示す。

その結果、TGEPTA の PBN 0 mol% (PN 単独) 硬化系では、貯蔵弾性率の低下及びガラス転移温度に起因する $\tan\delta$ ピークが、DGEBA 系よりも高温で観察された。これは、4 分岐構造及び剛直なメソゲン基の導入により、網目鎖の分子運動が大幅に抑制されたためであると考えられる。また PBN 含有量の増加に伴い、貯蔵弾性率の低下と $\tan\delta$ ピークは低温側で観察されたが、その差は DGEBA 系よりも小さく観察された。これは、エポキシ主鎖中にメソゲン基を含む TGEPTA 系では、メソゲン基同士の相互作用によって、PBN の増加に伴う架橋密度の低下効果が顕著に現れなかったためであると考えられる。

PBN 含有量が物理的耐熱性に及ぼす影響について詳細に検討するため、TGEPTA 硬化系の網目鎖中のメソゲン基濃度を算出した (Table 1)。一般に、PBN 含有量の増加に伴い水酸基当量は増加する。これにより架橋点間距離が延長され、網目鎖の分子運動性は増加すると考えられる (Fig. 6)。しかしながら、ビフェニルを含む PBN の増加に伴ってメソゲン基濃度は向上することから、メソゲン基同士の相互作用によるパッキング効果によって、密な網目構造が形成されることが考えられる。すなわちこれらの結果は、架橋点間距離とメソゲン基濃度の両因子によって、大きく影響を受けるものと推測される。

Table 1 Concentration of mesogenic group of TGEPTA systems.

PBN content (mol%)	0	12.5	25	37.5	75	100
OH equivalent (g/eq.)	107	119	131	143	178	202
Concentration of mesogenic group (%)	42.8	44.0	45.3	46.6	50.8	53.8

Fig. 6 Expected schematic structure of TGEPTA systems.

Fig. 7 Relationship between storage modulus and PBN content of TGEPTA/PBN systems. (●) 25°C, (■) 250°C

Fig. 7 に 25°C 及び 250°C における貯蔵弾性率と硬化剤中の PBN 含有量との関係を示す。その結果、25°C における貯蔵弾性率は、PBN 含有量の増加に伴い 12.5 mol% まで一旦低下した後に次第に増加し、40 mol% 以上で約 2.6 GPa の一定値を維持した。これは架橋密度の高い PBN 0 mol% (PN 単独) 硬化系に PBN を少量添加すると、架橋点間距離の延長効果が顕著となり、少量の PBN 中のビフェニルメソゲンによるパッキング効果が十分に発揮されず、貯蔵弾性率が一旦低下したものと考えられる。しかしながら PBN 添加量の増加に伴って、メソゲン基同士のパッキング効果が増大し、貯蔵弾性率の向上に反映されたものと考えられる。一方 250°C における貯蔵弾性率は、6.5 mol% まで一旦増加し、その後低下傾向を示した。これは網目鎖の分子運動性が増加する 250°C では、架橋点間距離がわずかに延長されたことにより、メソゲン基同士のパッキング効果が発現しやすくなる。これによって網目鎖全体の運動性が抑制され、PBN の少量添加による貯蔵弾性率の増加が生じたものと考

えられる。しかしながら、PBN 含有量の増加に伴い架橋点間距離の延長効果が顕著となると、貯蔵弾性率が低下したものと考えられる。

次に、硬化物の線膨張係数の温度依存性を検討した (Fig. 8)。その結果 TGEPTA 系の室温における線膨張係数は、DGEBA 系に比べ若干低下した。また、既報の DDM 硬化系¹³⁾と同様に、線膨張係数の温度上昇に伴う顕著な増加は観察されず、Fig. 4 における 150℃ 付近の $\tan\delta$ の増加に対応してわずかに増加した。これは 4 官能性とメソゲン基の導入により、網目鎖全体の分子運動性が大きく抑制されたためであると考えられる。さらに、PBN 6.5 mol% 硬化系は、PBN 0 mol% (PN 単独) 硬化系よりも高温側で線膨張係数の増加が観察された。これは、網目鎖全体の運動性が抑制されたためと考えられる。

3.2 硬化物の熱伝導性の検討

硬化物の網目鎖構造の変化が熱伝導特性に及ぼす影響について検討した。硬化剤中の PBN 含有量と熱伝導率の関係を Fig. 9 に示す。その結果、TGEPTA 系の熱伝導率は、硬化剤中の PBN 含有量に関わらず DGEBA 系よりも高い値を示した。これは、密なネットワーク構造を形成している

Fig. 8 Coefficient of thermal expansion of curing systems. (○) DGEBA/PBN 0 mol%, (●) TGEPTA/PBN 0 mol%, (◐) TGEPTA/PBN 6.5 mol%

Fig. 9 Relationship between PBN content and thermal conductivity of TGEPTA and DGEBA systems. (●) TGEPTA, (○) DGEBA

TGEPTA 系では、網目鎖の熱運動が大幅に抑制され、熱伝達の媒体となるフォノンの散乱が抑制されたためであると考えられる。また TGEPTA 系の熱伝導率は、PBN 6.5 mol% 硬化系で 0.36 W/m·K の最大値を示した後に低下する傾向となった。一般に熱伝導率は、架橋密度及びメソゲン基濃度の増加に伴い向上することが知られている¹⁴⁾。

ここで、先に示した室温の弾性率 (Fig. 7) より、PBN を少量添加した際、メソゲン基は十分なパッキングを生じなかったと考えられるが、熱伝導率の向上が認められた。このことから、パッキングを生じない状態であっても、剛直なメソゲン基は網目鎖の分子運動性を低下させ、フォノン散乱を抑制できるものと考えられる。また、PBN 含有量の増加に伴いメソゲン基同士のパッキング効果に比べ、架橋点間距離の延長効果が著しく影響したため、熱伝導率は低下傾向を示したと考えられる。一方 DGEBA 系の熱伝導率は、PBN 含有量に関わらずほぼ一定の値を示した。メソゲン基濃度が低い DGEBA 系では、PBN 含有量の増加に伴うメソゲン基同士のパッキング効果が顕著に現れなかったためであると考えられる。

次に、TGEPTA 系の熱拡散率の温度依存性について検討した (Fig. 10)。その結果 PBN 6.5 mol% 硬化系は、全温度領域において、PBN 0 mol% (PN 単独) 硬化系より高い熱拡散率を示した。これは、わずかな架橋点間距離の延長とビフェニルメソゲン基の導入により、高温領域まで網目鎖の分子運動性が抑制され、フォノン散乱が生じにくくなったためであると考えられる。このことから PBN 6.5 mol% 硬化系は、高温領域でも優れた熱伝導性を発現すると推測される。

4. 結論

本研究では、高耐熱高熱伝導性エポキシ材料の開発を目的として、合成された 4 官能型メソゲン骨格エポキシ TGEPTA を用いて硬化物を調製し、その熱的特性について検討した。フェノール混合硬化剤中の PBN 含有量を変化さ

Fig. 10 Relationship between thermal diffusivity and temperature. (●) TGEPTA/PBN 0 mol%, (◐) TGEPTA/PBN 6.5 mol%

せることで、硬化物の架橋密度及びメソゲン基濃度が、熱的特性に及ぼす影響を議論した。得られた結果を以下に示す。

- 1) フェノール混合硬化剤を用いて調製した TGEPTA 系は、既報の芳香族アミン硬化系と同様に、汎用の DGEBA 系よりも高い耐熱性及び熱伝導性を示した。
- 2) ビフェニル含有フェノール硬化剤 PBN の少量添加により、熱的特性は極大値を示した。これにより、ネットワーク鎖の架橋密度を低下させても、分子のパッキング性に優れるビフェニルの導入により、網目鎖の熱運動は抑制された。

参考文献

- 1) C. Chen, F. Luo, Y. Kang, Cpss Transactions on Power Electronics and Applications, **2** (2017) 170-186.
- 2) T. Ishikawa, Composites Science and Technology, **51** (1994) 135-144.
- 3) P. Ning, IEEE Transactions on Power Electronics, **25** (2010) 16-23.
- 4) 英一太: “半導体封止技術と材料”, シーエムシー出版, (2001).
- 5) H. Matsunami, Microelectronic Engineering, **83**-1 (2006) 2-4.
- 6) P. G. Neudeck, R. S. Okojie, L. Y. Chen, Proceedings of The IEEE, **90**-6 (2002) 1065-1076.
- 7) C. Buttay, D. Planson, B. Allard, D. Bergogne, Materials Science and Engineering: B, **176**-4 (2011) 283-288.
- 8) L. Coppola, D. Huff, F. Wang, R. Burgos, D. Boroyevich, Power Electronics Specialists Conference, (2007) 2234-2240.
- 9) エポキシ樹脂技術協会編: “総説エポキシ樹脂基礎編 I”, (2003).
- 10) 赤塚正樹、竹澤由高: 電気学会論文 A, **123**-7 (2003) 687-692.
- 11) H. Jiang, R. Wang, S. Farhan, D. Zhang, S. Zheng, Society of Chemical Industry, **65** (2016) 430-438.
- 12) 有田和郎: エレクトロニクス実装学会誌, **16**-5 (2013) 352-358.
- 13) M. Harada, D. Morioka, M. Ochi, Journal of Applied Polymer Science, **46181** (2017) 1-7.
- 14) G. Kikugawa, T. G. Desai, P. Eblinski, T. Ohara, Journal of Applied Physics, **114** (2013) 1-6.
- 15) V. Krevelen and D. W.; te Nijenhuis: “K. Properties of Polymers Fourth Completely Revised Edition”, Elsevier Science, (2009) 645.
- 16) 神戸博太郎編: “高分子の熱分解と耐熱性”, 培風館, (1974).

代表者メールアドレス

原田美由紀 mharada@kansai-u.ac.jp