

高熱伝導性エポキシ樹脂の開発

Development of High Thermal Conductive Epoxy Resin

大村 昌己*
Masaki OMURA

抄 録

高熱伝導性エポキシ樹脂に関しては、メソゲン骨格を持つ液晶性エポキシ樹脂で多くの報告例があるが、これらは強い結晶性に起因して、相溶性、溶剤溶解性に課題があった。本報告では、非メソゲン骨格で高熱伝導性を示すエポキシ樹脂とその硬化物物性について紹介する。特に、二次元構造を主体とした結晶性硬化物の硬化条件による熱伝導率への影響、架橋構造を導入した際の結晶性硬化物への影響について述べ、さらに、高熱伝導性、高 T_g 性、熱分解安定性が期待できる新規なビフェニル構造を有する多官能エポキシ樹脂 (BDP-E) について紹介する。

Abstract

There have been many reported cases of highly thermally conductive epoxy resins with liquid crystalline epoxy resins with a mesogen backbone; however, due to their strong crystallinity, there have been problems with compatibility and solvent solubility. In this report, we introduce epoxy resins that exhibit high thermal conductivity in a non-mesogen backbone and properties of cured products. In particular, herein we introduce the effect on thermal conductivity due to the curing conditions of a crystalline cured product mainly with a two-dimensional structure, and the effect on the crystalline cured product when a cross-linked structure is introduced, as well as a multifunctional epoxy resin (BDP-E) having a novel biphenyl structure that can be expected to have high thermal conductivity, high T_g , and pyrolytic stability.

1. 緒 言

エポキシ樹脂はその良好な耐熱性、耐湿性に加え、機械的および電気的特性にも優れた特徴を有することから工業的に広く利用されている。その一方、電気・電子分野を中心とした用途における要求性能の高度化により、耐熱性、耐湿性および機械特性等に優れた高機能性エポキシ樹脂の開発が望まれている¹⁾。

この背景の一つに環境問題への関心の高まりから CO_2 の排出抑制に関連して、車載分野を中心とした電力損失の少ないパワー半導体の進展があり、それを保護するための封止材料や、パッケージを搭載するための基板材料には、信頼性向上の観点から耐湿性、耐熱性、靱性および低熱膨張性等の機能向上が求められている²⁾。また高温動作に対応すべく、熱分解安定性や高熱伝導性等の特性向上も必要とされている。

エポキシ樹脂の高機能化のための方策として高次構造制

御の試みがあり、メソゲン骨格を持つ液晶性エポキシ樹脂に関して多くの研究例がある³⁾。一方、これらは融点を持つような高い配向度の結晶性を示さないことから、耐熱性はガラス転移温度 (T_g) に大きく依存するとともに、耐湿性、熱伝導率等の特性の改善効果も十分ではなかった。

これまで我々は、特定構造のエポキシ樹脂と硬化剤を用いた場合、結晶性のフェノキシ樹脂や硬化物が得られることを明らかとしてきた^{4,6)}。このような融点 (T_m) を持つ結晶性の硬化物は、 T_g よりも高い温度である T_m に対応した耐熱性が確保できるとともに、高い結晶化度により低熱膨張性、耐湿性および高熱伝導性等の特性向上に有効であることが示された。さらに、硬化物の結晶化は剛直なメソゲン骨格を持たないエポキシ樹脂を用いた系においても可能であり、エポキシ樹脂組成物の調製において硬化剤との相溶性や溶剤溶解性等の確保が期待できる。

本報告では、非メソゲン系の高熱伝導樹脂に関して、二次元構造を主体として結晶性硬化物、架橋構造を導入した

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 機能樹脂材料開発センター 主任研究員 工学博士 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 〒804-8503

結晶性硬化物、さらに耐熱性に優れる多官能型の高熱伝導樹脂について述べる。

2. 二次元構造を主体とした結晶性硬化物

2.1 ジフェニルエーテル系硬化物の作製

非メソゲン系のジフェニルエーテル構造を有するエポキシ樹脂として 4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルエーテル (DGDE) を用い、硬化剤に 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (DHDE)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン (TPP) を使用して、エポキシ樹脂組成物を調製した。これを用いて 130°C で成形して結晶性の成形物とした後、170°C でポストキュアを行い結晶性の硬化物とした (図 1)。

2.2 ジフェニルエーテル系硬化物の物性

硬化物は、光透過性のない黄白色固体として得られた。図 2 に硬化過程における偏光顕微鏡写真を示す。エポキシ樹脂組成物は 90°C 付近で熔融して等方性の液体となったが、昇温により球晶の生成が確認された。その後、100°C 付近で成長した球晶の合体が起こり、110°C 付近で全体が結晶化した。一方、エポキシ樹脂組成物を 180°C で成形した場合、黄褐色の透明なアモルファス状の硬化物となった。急速に 180°C とすることで分子がランダムな状態で架橋反応が進行し、分子鎖の配向が阻害されたためと考えられる。

図 3 に硬化物の DSC (Differential Scanning Calorimetry) チャートを示す。結晶性硬化物において、結晶の融解に伴うシャープな吸熱ピークが 185.6°C に観察された。一方、アモルファス硬化物においては、 T_g に基づく変曲点が 76.6°C に観察されたのみであり、結晶の融解に対応した吸熱ピークは観察されなかった。

図 4 に結晶化度を調整したサンプルの結晶の融解に伴う吸熱量と熱伝導率の関係を示す。吸熱量の増加とともに熱伝導率が向上することが確認され、結晶性硬化物はアモルファス硬化物に対して約 1.5 倍の値を示した。吸熱量は結晶化度に対応していると考えられることから、結晶性硬化物の高い熱伝導率は、分子鎖の結晶化に伴う分子間力の向

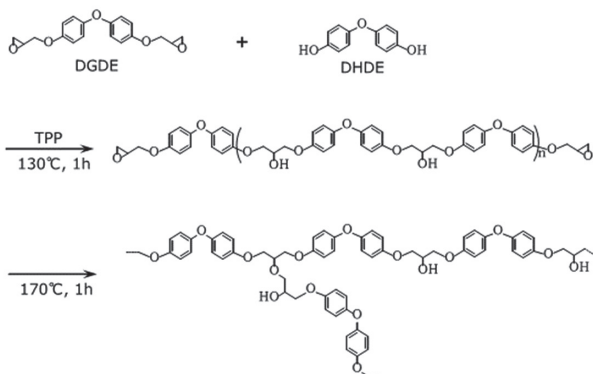


図 1 DGDE/DHDE の高分子量化
Polymerization of DGDE/DHDE

上により、分子鎖の運動性が低下しフォノンの散乱が抑制されたためと推察される。

3. 架橋構造を導入した結晶性硬化物

次に、特定のエポキシ樹脂と剛直なビフェニル構造を持つフェノール化合物とを反応させて得られる結晶性高分子の形状安定性向上を目的とし、架橋構造を導入した場合の結晶化挙動と硬化物物性への影響について述べる。

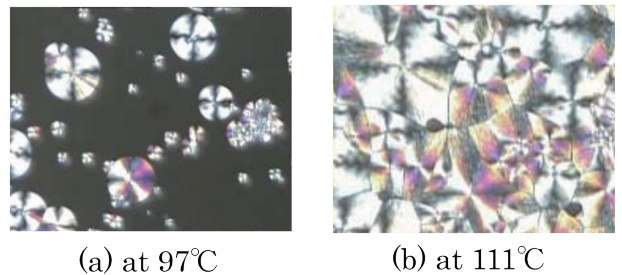


図 2 DGDE/DHDE の反応過程での偏光顕微鏡写真
Polarization micrograph of DGDE/DHDE reaction process

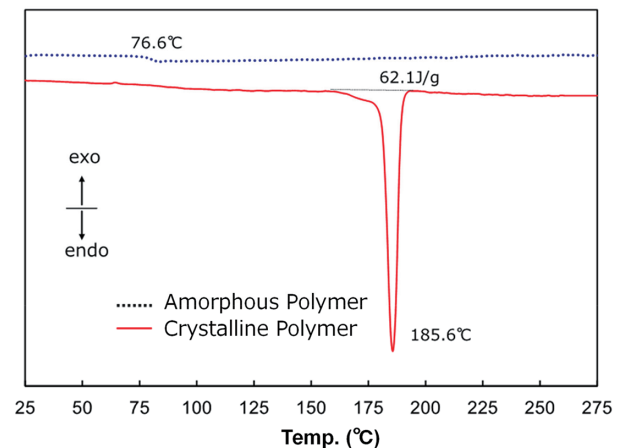


図 3 DGDE/DHDE 硬化物の DSC チャート 昇温速度；
10°C/min
DSC thermograms of the DGDE/DHDE cured polymers at
a heating rate of 10°C/min

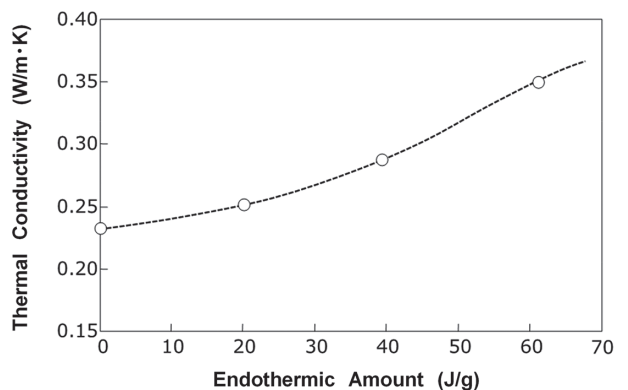


図 4 結晶の融解に伴う吸熱量と熱伝導率の関係
Thermal conductivity and endothermic amount of crystal
melting

3.1 部分架橋型結晶性硬化物の作製

図5に示す4, 4'-ジグリシジルエーテル (DGDE) と4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (DHBP) の反応系に多官能性のフェノールノボラック (PN) を併用し、エポキシ基と硬化剤中の官能基の量が等モルとなるように計り取り、160℃に加熱混合したものにトリフェニルホスフィン 0.6wt%を加えて素早く攪拌混合させた後、急冷し樹脂組成物とした。これを用いて圧縮成形機により成形 (165℃, 3分) した後、熱風オープン中でポストキュア (175℃, 4時間) することにより試験片を作製した。

3.2 部分架橋型結晶性硬化物の物性

得られた硬化物の DSC 測定結果を図6に示す。DGDE と DHBP の反応物は 245.6℃に吸熱ピークを持つ光透過性のない結晶性の硬化物であった。硬化剤に PN を併用した場合、その割合が増えるとともに結晶の融解に伴う吸熱量は低下するが、PN が 60wt%まで結晶性を発現することを確認した。本反応は DGDE に対する DHBP と PN の競争反応と考えられるが、PN との架橋により系が固定化される前に DGDE と DHBP の反応が進行し、分子が配向することで結晶化したと考えられる。また PN 割合が増えるに従い吸熱ピーク温度が低下したが、これは PN が DGDE と DHBP の反応による分子鎖の成長を阻害し、結晶化に関与する分子鎖の分子量が低下したためと考える。

図7に DSC 測定における結晶の融解に伴う吸熱量と熱伝導率および吸水率との関係を示す。熱伝導率、吸水率とともに融解熱量と良い相関関係にあることが確認された。結

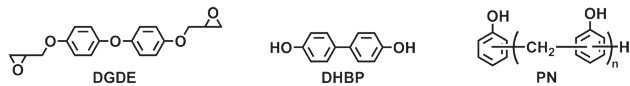


図5 エポキシ樹脂と硬化剤の構造
Structure of epoxy resin and agents

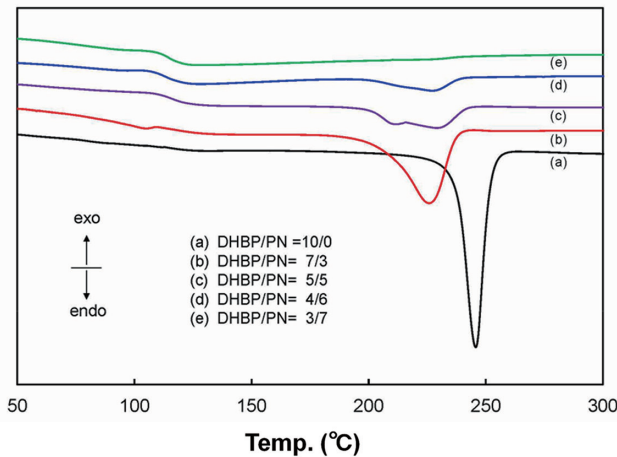


図6 硬化物の DSC チャート 昇温速度：10℃/min
DSC thermograms of the cured polymers at a heating rate of 10℃/min

晶性硬化物が高い熱伝導率を示すのは、結晶化による分子の運動の制約でフォノンの散乱が抑制されたためであり、吸水率の低減は結晶化による分子鎖の凝集力によって自由空間体積が小さくなったためと考える。

図8に、これらの動的粘弾性スペクトルを示す。結晶性を示す硬化物は2段階で貯蔵弾性率 (E') が低下することを確認した。一般に、結晶性高分子は、結晶領域とアモルファス領域が共存した状態にあることが知られているが⁷⁾、1段階目の低下はアモルファス相がガラス状態からゴム状態に移転する T_g に対応し、2段階目の低下は結晶相が結晶の融解によりアモルファス相に移転する T_m に対応するものと考えられる。また、25℃での E' は PN 量が増えるとともに低下しており、これは PN 量の増加により架橋密度が高くなり、分子鎖のパッキングが阻害され E' が低下したものと考えられる。一方、180℃での E' は PN 量が増えるとともに低下した。これは硬化物の結晶化度が低下したことによるものと考えられる。また、PN 量が 0 から 30wt%までは T_g は 118℃のままであったが、60wt%では結晶性を維持しながら T_g は 131℃まで向上した。それ以上の PN 量では T_m が確認できず、一段階で E' が低下しており、結晶性が阻害さ

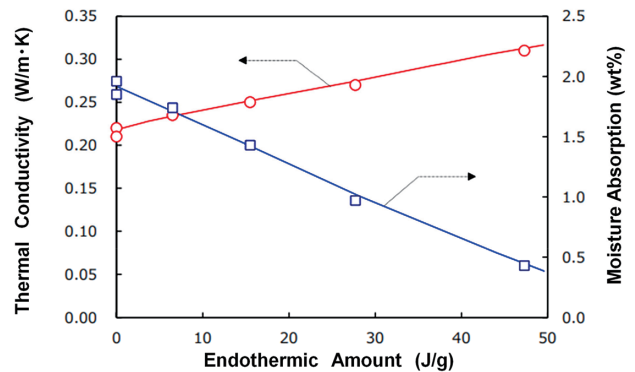


図7 融解熱量と熱伝導率および吸水率との関係
Thermal conductivity and moisture absorption as a function of the endothermic amount of melting in DSC measurement

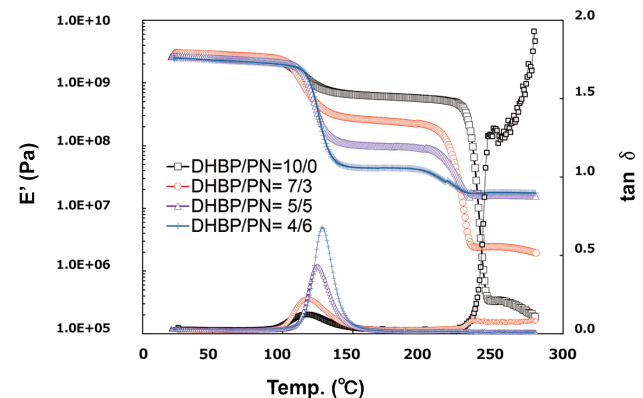


図8 硬化物の DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) チャート 昇温速度：2℃/min
DMA thermograms of the cured polymers at a heating rate of 2℃/min

れていると推測される。なお、PN 100wt%の場合の T_g は 140℃であり、耐熱性と高熱伝導率の両立には、二官能型を主体とした従来の樹脂設計では限界があることが示唆された。

4. 高耐熱高熱伝導樹脂

そこで、さらなる耐熱性向上を狙いとして、剛直構造を有する多官能型のエポキシ樹脂を検討した結果を紹介する。熱伝導率を向上するアプローチは主に、分子間の相互作用による分子運動の抑制と、分子内の結合による分子運動の抑制に分けられる。前者は、分子の配向性、つまり結晶性の寄与が大きく、後者は剛直な共有結合性の寄与が大きいと考えられる。

4.1 ビフェノール構造含有樹脂硬化物の作製

剛直な構造を導入したエポキシ樹脂として、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (BP-E) が知られているが、難燃性、耐半田リフロー性等に優れた特徴を有している一方で、ビフェニレン構造の導入は架橋密度の低下を伴うため、高 T_g 性の点で十分ではなかった。そこで、より剛直構造の導入比率を高く制御可能な構造として、ビフェノールをビフェニレン構造で架橋し、エポキシ化した BDP-E を合成し、フェノールノボラックで硬化させて得られる硬化物を作製した。比較として、BP-E および α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (OCN-E) を用いた (図 9)。

4.2 ビフェノール構造含有樹脂硬化物の物性

図 10 に示すように、BDP-E の硬化物は、比較として用いた BP-E および OCN-E を用いた系よりも 20% 程度高い熱伝導率を示すことを確認した。また、その動的粘弾性スペクトルを図 11 に示す。tan δ のピーク温度から読み取った T_g は、BDP-E、BP-E および OCN-E の硬化物についてそれぞれ 211℃、157℃および 186℃であった。BDP-E 硬化物が熱伝導率および T_g のどちらでも優位性を示したのは、多官能構造に起因した架橋密度の増加に加えビフェニル構造の剛直性に基づく分子運動の抑制に起因すると考えられる。また、ゴム状態での BDP-E 硬化物の貯蔵弾性率についても他の硬化物と比較して高い値を示した。これについても多官能構造による架橋密度の増加に起因すると推察される。

長期熱安定性試験として、シリカフィラーを 83wt% 配合

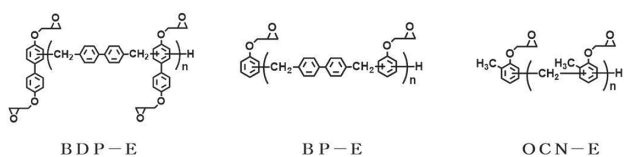


図 9 エポキシ樹脂の構造
Structure of epoxy resins

した硬化物を作製し、200℃における 1000h 経過までの硬化物の曲げ強度保持率の推移を確認した (図 12)。その結果、BDP-E 硬化物は BP-E 硬化物と比較して 11% 優れた強度保持率を示した。これは BDP-E 硬化物が試験温度以上の高 T_g を示したため、 T_g 以下の 200℃では分子運動の抑制により熱分解が抑制されたと推察される。一方、BP-E 硬化物は重量保持率が高いが、強度保持率が低い結果であった。これは、200℃では T_g 以上となり、弾性率が大幅に低下して分解物を閉じ込める発泡層を形成し易くなるこ

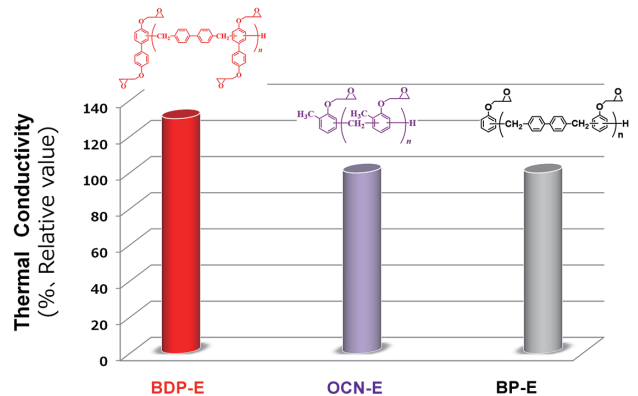


図 10 PN-E 硬化物を 100 としたときの熱伝導率の相対値
Relative value of thermal conductivity when PN-E cured product is set to 100

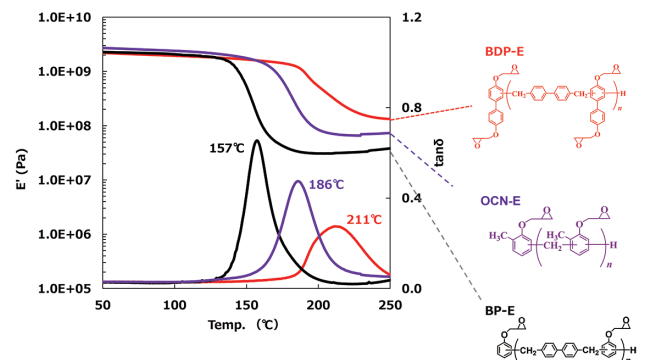


図 11 硬化物の DMA チャート 昇温速度; 4℃/min
DMA thermograms of the cured polymers at a heating rate of 4℃/min

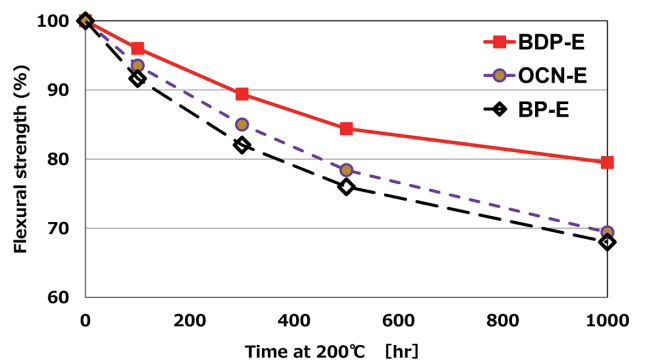


図 12 硬化物の曲げ強度保持率
Flexural strength retention rate of cured resins

とから、分解物が揮発せず見かけ上の重量保持率は高いまま維持する反面、化学的な分解自体は進んでいることから強度が維持できずに低下していると考えられる。

5. 結 言

非メソゲン系の高熱伝導樹脂において、二次元構造を主体とした結晶性硬化物は硬化条件により熱伝導率を制御可能であることが示され、さらに、形状安定性のために局所的に架橋構造を導入しても結晶が維持可能であることを確認した。これらの結果は高熱伝導樹脂の高次構造制御に有用な知見である。また、新規なビフェニル構造を有する多官能エポキシ樹脂 (BDP-E) は、高熱伝導性、高 T_g 性、熱分解安定性の向上を確認し、200℃以上の高温領域での使用が想定されるパワーデバイス用途に有用なエポキシ樹脂

として、今後好適に用いられることが期待される。

参照文献

- 1) 高橋昭雄：ネットワークポリマー. 33 (1), 34 (2012)
- 2) 三村研史：ネットワークポリマー. 35 (2), 76 (2014)
- 3) Carfagna, C., Amendola, E., Giamberini, M.: Prog. Polym. Sci. 22, 1607 (1997)
- 4) 梶正史, 大神浩一郎, 甲斐智美：ネットワークポリマー論文集. 41 (3), 122 (2020)
- 5) 梶正史, 大神浩一郎：ネットワークポリマー論文集. 41 (6), 252 (2020)
- 6) 梶正史, 大神浩一郎：日本接着学会誌. 57 (7), 264 (2021)
- 7) 飛田悦男：高分子. 54, 689 (2005)



大村昌己 Masaki OMURA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 機能樹脂材料開発センター
主任研究員 工学博士
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80
〒804-8503