

ナノハイブリッド材料によるエポキシ樹脂の高機能化

Nano-Hybrid Material-based Epoxy Resin for High Functionality

紺田 哲史* ・ 吉村 毅** ・ 斉藤 英一郎* ・ 林 隆夫*** ・ 三輪 晃嗣****
Tetsushi Konda Takeshi Yoshimura Eiichiro Saito Takao Hayashi Koji Miwa

電子材料に多用されているエポキシ樹脂に、有機修飾した層状無機珪酸塩の一種であるクレイを数十から数百 nm オーダまで微細化し、分散して添加することによって、従来は多量に必要なだったフィラー量を低減し、耐熱性を維持したまま熱膨張率を低減させることが可能であることを見出した。また、有機修飾剤としては、多官能で分子量の低いものが有効であることを明らかにした。

この方法は、電子機器の小型軽量化に伴う配線板材料や半導体封止材料の信頼性向上のニーズ、とくに寸法安定性向上や熱膨張率低減の要望に応えることができ、大きな効果が期待される。

The authors have discovered that adding and dispersing nanometer-ordered-size clay to epoxy resins used as electronic materials enable a reduction in the amount of filler need (a large amount has previously been required) and a reduction of the coefficient of thermal expansion, while maintaining the same level of heat resistance. This clay is a type of layered inorganic silicate organically modified and dispersed into several tens to hundreds of nm levels in the epoxy resins. They have also ascertained that multifunctional organic modifier agents with a lower molecular weight are more effective.

This technique can meet the needs for improving the reliability of PWB materials and semiconductor encapsulants, particularly for the requirements for improving the dimensional stability and for reducing the coefficient of thermal expansion.

It is expected to be highly effective to accommodate the reduction in size and weight of electronic devices.

1. ま え が き

近年、電子機器の高機能化に伴い、そこに使用されるプリント配線板材料や半導体封止材には、電子材料の信頼性を向上するために、寸法安定性を向上する、とくに熱膨張率を低減することが求められている。従来技術では、耐熱性の維持と低熱膨張率化を確保するため、熱硬化性樹脂に μm オーダのシリカフィラーなどを添加する方法が一般的であるが、大量に添加すると、①フィラー表面積が相対的に小さいために、樹脂との界面密着力が弱く、耐湿性が低下し、結果的に電気特性が悪化する、②樹脂の流動性が低下し、成形性に悪影響を及ぼす、などの問題を抱えていた。これらの問題を解決するためには、高耐熱性を有する熱硬化性樹脂に、低熱膨張率の無機材料を少量添加することに

よって、高耐熱性と寸法安定性を確保する必要がある。その方法として、クレイに代表される層状無機珪酸塩（概念を図1に示す）に有機修飾を施し、これを樹脂中にナノメートルオーダに微細化し、分散させることが有効であると考えられる（概念を図2に示す）。

有機修飾したクレイを、熔融混練による剪断力、あるいはクレイの膨潤する性質を利用してポリマ中にナノメート

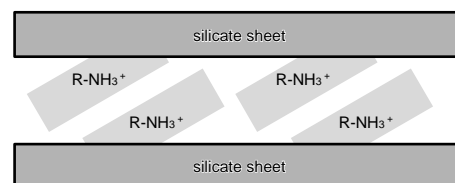


図1 Model of organoammonium ions exchanged clay

* R&D企画室 Corporate R&D Planning Office

** 解析評価技術センター Analytical Evaluation & Reliability Technology Center

*** 先行・融合技術研究所 Advanced Technology Fusion Laboratory

**** 電子材料分社 電子基材事業部 Electronic Materials Division, Electronic & Plastic Materials Company

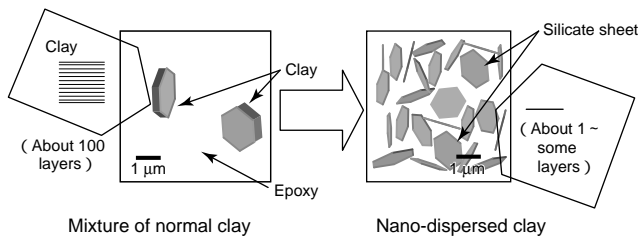


図2 Schematic drawing of nanostructured materials

ルオダで分散させて、耐熱性を達成する方法はすでに熱可塑性樹脂では一般的になりつつある^{1)~3)}。しかし、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂に應用された事例は、ほとんど報告されていない。その理由は、①有機修飾剤によっては、十分な架橋密度が確保できない、②有機修飾剤自体が樹脂系内で熱可塑的に作用し、耐熱性に悪影響を及ぼす、③熱硬化性樹脂は、一度硬化すると溶融不可能なため、分散方法が制約される、などが考えられる。

そこで筆者らは、まず熱可塑性樹脂で実績のあるドデシルアミン、ステアリルアミンのような長鎖分子をクレイに有機修飾したもの、および、架橋密度向上のために、分子構造内に3個の官能基を有するイミノビスプロピルアミン (IBPA)、末端のアミノ基をアセチル化処理した、ビスヘキサメチレントリアミン (A-BHMT) 修飾クレイをエポキシ樹脂中に分散させ、熱膨張率低減を検討した⁴⁾。また、官能基を3~4個構造内に有し、さらに、分子鎖が小さいグアニジン系化合物をクレイに修飾して、これをエポキシ樹脂とともに混練して均一分散させ、ガラス転移点 (以下、T_gと記す) を維持したまま熱膨張率の低減が可能であるかを検討した。

2. 実験

2.1 原材料

(1) 有機修飾剤の選定

有機修飾剤の選定は、図3に従って行った。また、各種アミンの修飾率は、示差熱天秤分析の重量変化から換算した。

(2) 樹脂

エポキシ樹脂はビスフェノール型エポキシ樹脂を主体として用い、硬化剤はフェノール系硬化剤を使用した。

2.2 実験方法

(1) クレイの分散方法

クレイ層間に樹脂を挿入し分散する方法は、クレイの膨潤する性質を利用した方法と溶融混練による剪断力を利用した方法の2種類を検討した。

前者では、クレイのような層状化合物は、一般に極性を有する物質に添加すると、クレイ層間にその物質が侵入し、膨潤する性質をもっていることが知られている⁵⁾。この性質を利用してクレイを分散させる方法を検討した。

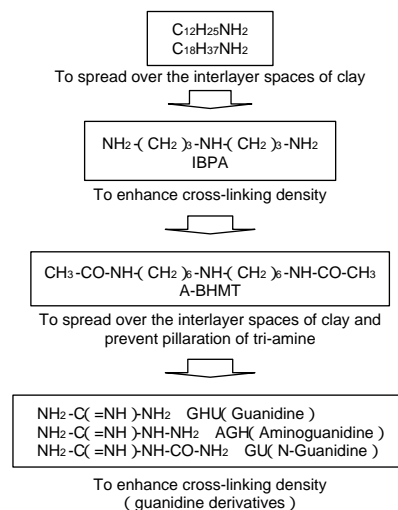


図3 Flow chart of selected organoammonium ions

今回の検討では、溶媒に極性を有するメチルエチルケトンを用いた。

後者では、クレイ層間に樹脂を挿入する方法の一つとして、クレイに剪断力をかけて分散させる方法がある⁵⁾。一種類あるいは数種の固形エポキシ樹脂に有機修飾クレイを添加し、これを二本ロールを用いて溶融混練し、試料に剪断力をかけて、クレイを均一分散させた。

(2) 樹脂組成物の作製

上記(1)で作成した混練物を他の樹脂組成物に添加し、これを溶剤に加熱攪拌しながら添加した。得られた樹脂ワニスを加熱乾燥させて溶剤を揮発させ、約210-4 hrで樹脂部を硬化させて硬化物とした。

(3) 硬化物の物性評価

クレイの分散状態はX線回折装置 (以下、XRDと記す。理学電機工業(株)製RAD-rX, X線源Cu K 1 / 40 kV / 200 mA) および透過型電子顕微鏡 (以下、TEMと記す、日本電子(株)製JEM-200CX) により確認した。また、作成した硬化物の熱膨張率、T_gは熱膨張率測定装置 (以下、TMAと記す。セイコー電子工業(株)製TMA / SS6100) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 長鎖モノアミン修飾剤の検討

3.1.1 クレイ膨潤法の検討

クレイの層同士の静電的相互作用を弱め、分散させやすくするためには、できるだけ側鎖の大きい分子を修飾するのが有効であると考え、比較的側鎖が長い、ドデシルアミン、ヘキサリルアミンをクレイに修飾して検討を行った。膨潤法を用いた結果、XRDピークが低角度側にシフトし、均一分散する傾向がみられた。

そこでこのエポキシ混合物を硬化させ、熱膨張率、T_gについて検討を行った。表1にその結果を示す (以下、表中では熱膨張率をCTEと記す)。均一分散したクレイを添

加することにより、熱膨張率を低減できるが、同時にTgが低下することも認められた。修飾剤の官能基が1個であること、また側鎖部分が長鎖であるために架橋密度が低下したと思われる。

表1 Effect of monoamine exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|---|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ ⁺ exchanged clay | 58.0 | 155.0 |
| C ₁₈ H ₃₇ NH ₃ ⁺ exchanged clay | 59.6 | 153.1 |

Amount of clay : 4.1 vol%

Tg高温化は熱膨張係数の低減と並んで、プリント配線板材料や、半導体封止材などの電子材料の信頼性向上に重要な特性である。このため、本検討ではクレイを均一分散させることにより熱膨張率を低減できることが確認できたが、以後は高Tgと熱膨張率低減の両立の可能性について検討した。

3.2 トリアミン修飾剤の検討

3.2.1 クレイ膨潤法の検討

3.1で述べたように、分子構造内に官能基が1個しかないことは、架橋密度が低下する原因の一つと考えられる。そこで構造内に3個の官能基を有するトリアミンの検討を行った。表2はイミノビスプロピルアミン (IBPA) を修飾したクレイを用いたときの熱膨張率およびTgを示している。IBPA修飾クレイを添加することにより、Tgを維持したまま熱膨張率の低減が可能であることがわかった。

しかし、熱膨張率は通常の球状フィラーの加成則と大差なく、クレイのナノ分散が進んでいないことが推測された。その原因は、IBPA自体の側鎖が短鎖であり、クレイの劈開が進みにくいこと、また両末端アミノ基が、クレイの上層と結合してしまい、ピラーリング(クレイがそれ以上剥離しない現象)が起こっているためであると推測した。

表2 Effect of IBPA exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|---------------------|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| IBPA exchanged clay | 56.7 | 183.9 |

Amount of clay : 8.4 vol%

表3 Effect of kneaded A-BHMT exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|-----------------------------------|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| Non-kneaded A-BHMT exchanged clay | 55.4 | 184.4 |
| Kneaded A-BHMT exchanged clay | 52.6 | 171.4 |

Amount of clay : 8.4 vol%

そこでさらなる熱膨張率低減化を進めるために、構造内の両末端アミノ基をアセチル化し、クレイイオンサイトに対する反応活性を弱めたアセチル化ビスヘキサメチレントリアミン修飾剤の検討を行った。その熱膨張率、Tgの結果を表3に示す。

IBPAを用いたときと比較して、熱膨張率低減が進むことが確認できた。クレイの劈開状態を確認するために、クレイのTEM撮影を行った。図4にその結果を示す。図4からはクレイの劈開を視覚的に確認することはできなかったが、熱膨張率低減が進んでいることから、エポキシ樹脂自体の層間挿入は進んでいるものと考えられる。よって、1.で述べた熔融混練の手法を用いることにより^{1) - 3)}、さらにクレイの劈開が進むと推定し、この手法について検討を行った。

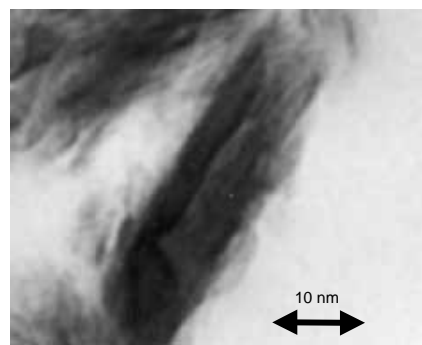


図4 Disperse state of silicate sheet

3.2.2 熔融混練法の検討

前項でA-BHMTを修飾することにより、Tgを維持したまま低熱膨張率化が可能であることが確認できたが、劈開が不十分であると判断し、熔融混練による剪断力によりクレイを劈開させ、均一分散させることを検討した。表4はA-BHMT修飾クレイとエポキシ樹脂とを熔融混練したときの熱膨張率とTgを示している。熔融混練することにより熱膨張率の低減が可能であることがわかった。しかし、わずかではあるが、Tgの低下も起こることがわかった。この理由として、均一分散が進むことにより、クレイ表面のA-BHMTが樹脂中に多くさらされることになり、エポキシ基と結合し、A-BHMTの側鎖が長いために分子振動が大きくなり、また架橋密度も低下したためにTgが低下したと思われる(概念を図5に示す)。

表4 Effect of kneaded A-BHMT exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|-----------------------------------|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| Non-kneaded A-BHMT exchanged clay | 55.4 | 184.4 |
| Kneaded A-BHMT exchanged clay | 52.6 | 171.4 |

Amount of clay : 8.4 vol%

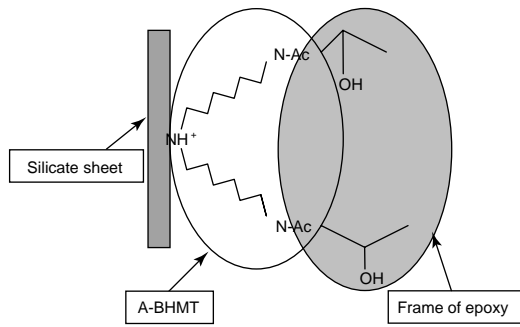


図5 State of surface of silicate sheet and A-BHMT

3.3 グアニルウレア系修飾クレイ添加効果

3.3.1 クレイ膨潤法の検討

前節で、多官能アミン修飾クレイを溶融混練することによって熱膨張低減を実現することができたが、Tg低下の問題も発生したため、より多官能でかつアルキル鎖長の短いグアニジン系ウレア修飾クレイをエポキシ樹脂に添加して硬化させたときの効果について検討を行った。本検討では図3に示す3種類のグアニジン系ウレアを用いた。結果を表5に示す。これらのグアニジン系修飾剤の中では、GHU、AGHはTgが低下し、GUはTgを維持できることがわかったが、熱膨張率低減については、通常の無機フィラー（シリカ）と比較して大きな熱膨張低減効果が見られなかった。

このことから、これらの有機修飾剤を用いてもクレイは劈開せずに、通常のフィラーとして作用していることが示唆された。また、GUのみTg低下が起こらなかった原因は、GUのもつ耐熱性の高いアミド基の効果が発現していることであると推定される。

表5 Effect of guanidine compounds exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|------------------------|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| SiO ₂ beads | 57.8 | 181.0 |
| GHU exchanged clay | 58.0 | 176.2 |
| AGH exchanged clay | 58.4 | 177.1 |
| GU exchanged clay | 58.1 | 182.0 |

Amount of clay : 5.5 vol%

以上のことから、Tgを維持して熱膨張率を低減するためには、GUを有機修飾剤として使用することが適切であり、かつ溶融混練による分散が必要であると判断した。しかし、3.2.2で溶融混練によるTg低下の問題が明らかになっており、この系においても溶融混練した場合にTg低下が発生するかの検討が必要と判断した。

3.3.2 溶融混練の検討

前項3.3.1から、GU修飾クレイを用いることにより、Tgを維持したままの熱膨張率低減の可能性があると推定し

た。そこで、このクレイを溶融混練して劈開させることにより、さらなる低熱膨張率化と高Tg確保の可能性があるかを検討した。表6にGU修飾クレイとエポキシ樹脂との溶融混練後の熱膨張率の結果を示す。溶融混練することにより、通常の無機フィラーと比較して、熱膨張率低減が可能であることがわかった。さらに、この系ではTgも維持が可能である。これは、グアニルウレアのアミノ基の活性水素が多く、多官能硬化剤として作用していること、および、クレイ劈開が進むことにより、クレイ表面積が増大し、また、有機鎖が短いため、クレイ片同士の相互作用による樹脂部の分子振動がより抑制されやすくなったためと考えられる（クレイ表面状態概念図を図6に示す）。なお、クレイの分散状況を確認するために、XRDとTEMによる評価を行った。図7のXRDチャートより、混練品は2θ = 7°付近のクレイに帰属するピークが減少していることが

表6 Effect of GU exchanged clay added to epoxy

| Clay | CTE (10 ⁻⁶ / K) | Tg () |
|------------------------|----------------------------|--------|
| None | 63.3 | 179.7 |
| SiO ₂ beads | 57.8 | 181.0 |
| Non-kneaded | 58.1 | 182.0 |
| kneaded | 52.6 | 183.0 |

Amount of clay : 5.5 vol%

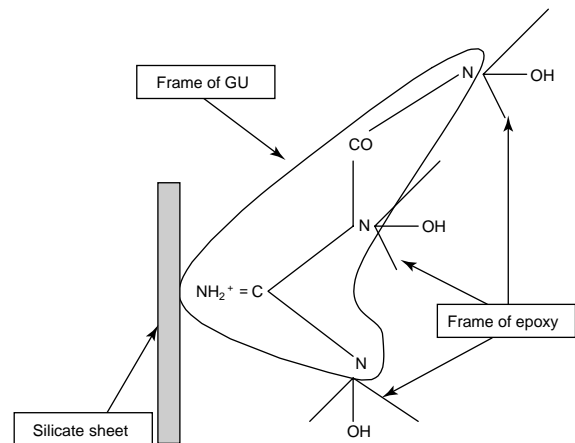


図6 State of surface of silicate sheet and GU

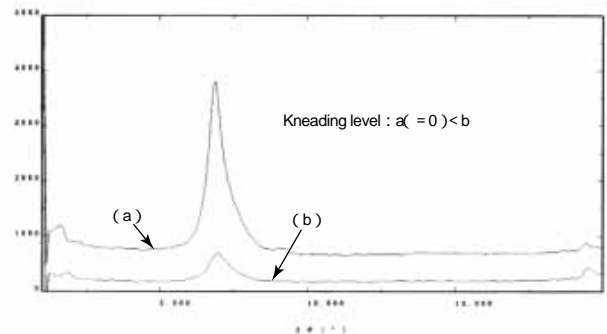


図7 X-ray diffraction patterns

わかった。層状化合物が均一分散すると、XRD ピーク強度が減少することが知られている⁶⁾。このことから、今回の検討においても、一部クレイの層状構造を残しつつも、均一分散が進んでいることが示唆された。さらに図8に示すTEMでの確認によると、クレイの層状構造が破壊され、クレイ片がナノメートルオーダーで分散していることが確認された。以上より、GUを有機修飾剤に使用することにより、T_gを維持したまま熱膨張率を低減することが可能になった。

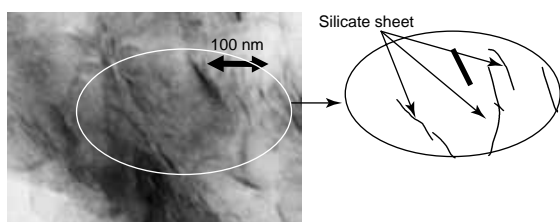


図8 Disperse state of silicate sheet

4. あとがき

グアニルウレア修飾クレイをエポキシ樹脂に均一分散させることにより、一般的に用いられている μm オーダーのフィラーに比べて少ない添加量で、耐熱性を損うことなしに、熱膨張率低減が可能であることがわかった。

プリント配線板材料、半導体封止材などに用いられている熱硬化性樹脂には、諸特性を損うことなしに、さらなる熱膨張率の低減が求められるようになるであろう。このためには、少量の無機分の添加でこれを達成する必要がある。

今回開発したエポキシクレイナノハイブリッド材料とその開発のアプローチは、今後の電子材料開発の一助にもなると考えている。

*参考文献

- 1) 白杵 有光, 岡田 茜: ナイロン/粘土鉱物系ナノコンポジット, プラスチックス, Vol. 46, No. 9, p. 31-36 (1995)
- 2) 中條 澄: 続・ポリマー系ナノコンポジットの最近の進歩, プラスチックス, Vol. 49, No. 5, p. 66-73 (1998)
- 3) 中條 澄: ポリマー系ナノコンポジットの最近の進歩(2002年度) - (上), プラスチックス, Vol. 54, No. 5, p. 93-102 (2003)
- 4) 紺田 哲史, 吉村 毅, 斉藤 英一郎, 林 隆夫: クレイとのナノ複合化によるエポキシ樹脂の耐熱性改善, 第52回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, 合成樹脂工業協会, p. 130-133 (2002)
- 5) 若村 和幸, 藤本 康治: ナノコンポジットナイロンの生成と材料物性, その用途, 無機・有機ハイブリッド材料の開発と応用, シーエムシー出版, p. 38-53 (2000)
- 6) 中條 澄: ポリマー系ナノコンポジット材料, ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用, シーエムシー出版, p. 3-35 (2001)