

アクリル共重合体/エポキシ混合系の相分離構造の定量化と接着特性 Quantitative Analysis of Phase Separation Structure and Mechanical Properties of Acrylics Copolymer/Epoxy Thermo Setting Resin Compositions

市川 功^{a,b}, 柳本 海佐^a, 杉崎 俊夫^a, 赤坂 修一^b, 浅井 茂雄^b
Isao Ichikawa^{a,b}, Kaisuke Yanagimoto^a, Toshio Sugizaki^a, Shuichi Akasaka^b, Shigeo Asai^b

^a リンテック株式会社, ^b 東工大院・理工

^aLINTEC Corporation, ^bDepartment of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology

アクリル共重合体/エポキシ混合系材料はエポキシ成分の熱硬化による反応誘起型の相分離構造を形成し、アクリル成分のモノマー組成を変えることにより、これが大きく変化する。今回、高輝度放射光を利用して小角 X 線散乱(SAXS)を測定し、相分離状態の定量化を試み、走査型プローブ顕微鏡(SPM)観察像の画像解析結果と併せて考察した。SAXS 測定結果より一次元相関関数を算出し、相間厚みを求めたところ、SPM より求めた値と異なるものの試料間での相対的な関係は再現した。同様に求めた長周期長は試料間での差が見られなかった。これは分離した二相間での電子密度差が小さく、X 線の散乱強度が小さいためと考えられ、特にサブミクロンオーダーの長周期の構造情報が得られなかったものと考えられる。つまりスピノーダル分解により成分濃度の差が小さい二相により構造が形成されていることが示唆される結果となった。

キーワード： 相分離、スピノーダル分解、相関長、一次元相関関数、SPM、粒径分布解析

背景と研究目的：

近年、エポキシ樹脂熱硬化材料は接着材料のマトリックスとして多くの工業製品に適用され、特にモバイル機器に代表される軽量化を必要とされる有機無機複合機器の技術的進歩を牽引している。大容量化が進む半導体装置分野では、半導体素子を接着するためにエポキシ熱硬化材料を応用したダイボンディングフィルムが用いられ、相分離などの高次構造制御により高い接着性が発現する材料設計が行われている。これにより硬度維持のために表面粗度を小さく処理した薄型素子に対してもアンカー効果に依存せずに接着信頼性を維持することができ、素子の多積層構造が可能となり、機能の高集積化を実現している。

しかしエポキシ熱硬化材料が示す物理現象の解明には、その構成分子の構造、組成比、反応性および硬化時に形成される相構造などの多くの要素を検討する必要があることから基礎研究分野の研究対象として敬遠される傾向にある。またエポキシ樹脂の示す相分離はスピノーダル分解により形成され[1]、接着特性に非常に重要であることが知られている。一方で構造発現現象とそれに起因する物性について定量的に議論した研究が少ない[2]。本研究では、アクリル共重合体/エポキシ熱硬化樹脂混合物が示す相分離構造についての定量化を目的に、SPM 画像について粒径分布を解析し、その構造形成メカニズムについて考察した。また同時に SPring-8 の BL19B2 ビームラインにおける小角 X 線散乱(nSAXS)測定および極小角 X 線散乱(USAXS)を測定し、相分離状態の観測および定量化を試みた。

実験：

試料 アクリル共重合体(Ac)成分としてメチルアクリレートホモポリマー(MA; Mw=約 300,000)に、エポキシ熱硬化樹脂(Ep)成分として α -クレゾールノボラック型を主とした 4 種のエポキシ樹脂とフェノールノボラック型の硬化剤、イミダゾール系硬化促進剤を調整し、Ep 成分が 70 wt%となるよう配合した。これを 2-ブタノンに溶解し、コーティングおよび乾燥することにより、Ac/Ep 混合フィルムを得た。これをさらに熱硬化することにより厚さ 40 μm のフィルム状試料を作製した(試料名: MA/E4-07)。エポキシ硬化系の反応性と相構造成長過程の検討を目的に Ep 成分中の硬化促進剤量を 1/4 倍にしたもの(試料名: MA/E4-07_0.25)および 4 倍にしたもの(試料名:

MA/E4-07_4.0)を作製し比較した。また同時に組成物分子構造による相構造変化の検討を目的に、Ac成分をメチルアクリレートと2-ヒドロキシエチルアクリレートのランダム共重合体(MH; mol比85:15, Mw=約300,000)に変えたもの(試料名: MH/E4-07)、メチルアクリレートとグリシジルメタクリレートのランダム共重合体(MG; mol比85:15, Mw=約300,000)に変えたもの(試料名: MG/E4-07)、およびMHを用い、エポキシ樹脂の種類を2種類にし、ベンゼン環濃度を 4.5×10^{-3} mol/gから 4.2×10^{-3} mol/gと小さくしたもの(試料名: MH/E2-07)の3種類を併せて作製し、比較した。

形態観察(SPM) SPM装置 SPA-300HV(日立ハイテクサイエンス社)を用いてタッピングモード(共振周波数: 300–310 kHz)により試料表面 $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ の範囲の形状像を得た。

得られたSPM形状像に対して画像解析ソフト(オリジナルソフト)を用いて、EP成分リッチの島相ドメインの粒径の分布(粒径分布)とその最近接粒子の中心間距離の分布(最近接粒子間距離の分布)をそれぞれ求め、式(i)に示す対数正規分布で回帰した。ここで μ , σ は $\log(x)$ を変数とした時の正規分布の平均および標準偏差を示し、平均値 m は式(ii)より求めることが出来る。ここでは粒径の平均値 m_{particle} と最近接粒子間距離の平均値 m_{distance} をそれぞれ求めた。また最大頻度を示す粒径および最近接粒子間距離から最頻値 p_{particle} および p_{distance} をそれぞれ求めた。また島相ドメインの総面積の合計の割合を算出した。

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \text{式(i)} \quad m = \exp\left[\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right] \quad \text{式(ii)}$$

X線散乱(nSAXSおよびUSAXS測定) SPring-8 BL19B2ビームライン高輝度放射光を利用して、照射エネルギー24 keV(波長0.0516 nm)で二次元検出器(PILATUS-2M)を用いて測定した。カメラ長3,066 mm(nSAXS)の条件では試料直前に直径1.0 mmのアパーチャを設置し、カメラ長41,878 mm(USAXS)の条件では直径0.8 mmのアパーチャを設置し、両条件で合わせて波数 $0.00434\text{--}3.4 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を測定した。なお、カメラ長はそれぞれコラーゲン結晶試料の回折パターンにより校正した。測定試料としては480 μm の積層試料をそれぞれ用いた。得られた散乱強度プロファイルについて低波数側をGuinier則により、高波数側をPorod則により外挿し、式(iii)を用いて逆フーリエ変換し、一次元相関関数 $\gamma(r)$ を求めた。ここから長周期長(l)および相間厚み(d)をそれぞれ求めた。ここで q , $I(q)$ はそれぞれ測定波数、および散乱強度を示す。

$$\gamma(r) = \int q^2 I(q) \cos(qr) dq / \int q^2 I(q) dq \quad \text{式(iii)}$$

結果および考察:

エポキシ硬化系の反応性と相構造の検討

SPMにより観察した硬化物表面相構造を図1に示す。

Ep成分の硬化促進剤量を増やすとドメイン粒径が小さくなっていることが分かる。これを定量的に解析するため求めた粒径および最近接粒子間距離の分布を図2に示す。これを見ると、それぞれの観察頻度は実線および点線

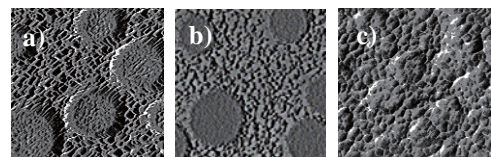


図1. SPM位相像
a) MA/E4-07_0.25, b) MA/E4-07, c) MA/E4-07_4.0

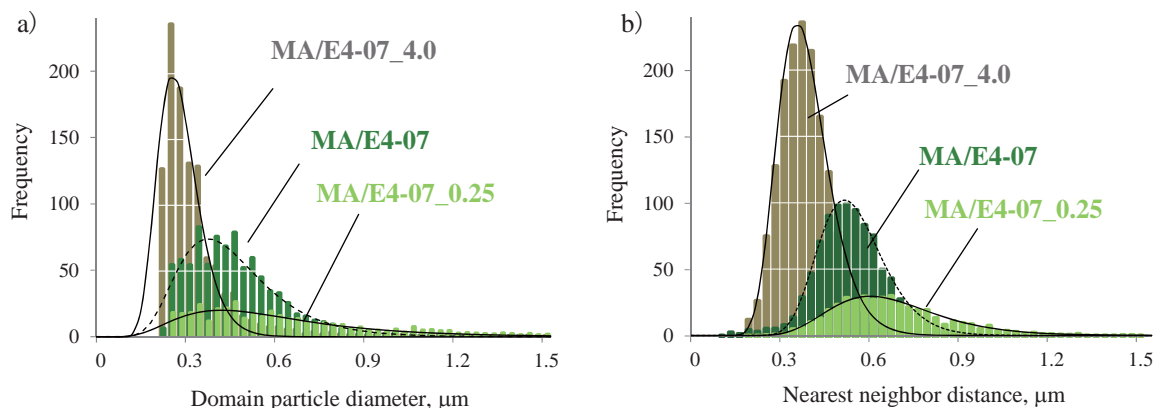


図2. 画像解析結果(実線および点線; 対数正規分布によるフィッティング結果)
a) Ep成分リッチドメイン粒径、b) 最近接粒子間距離

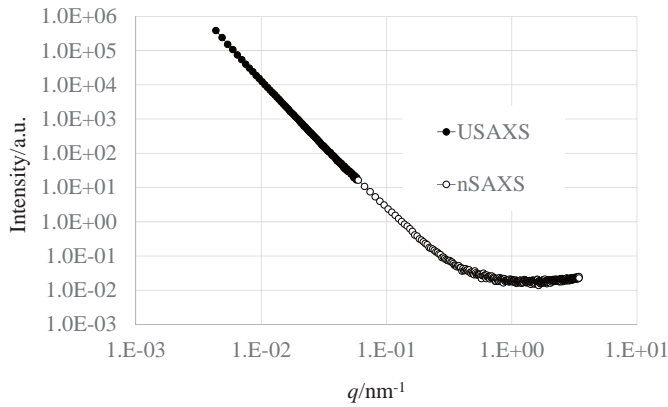


図 3. 小角 X 線散乱一次元プロファイル

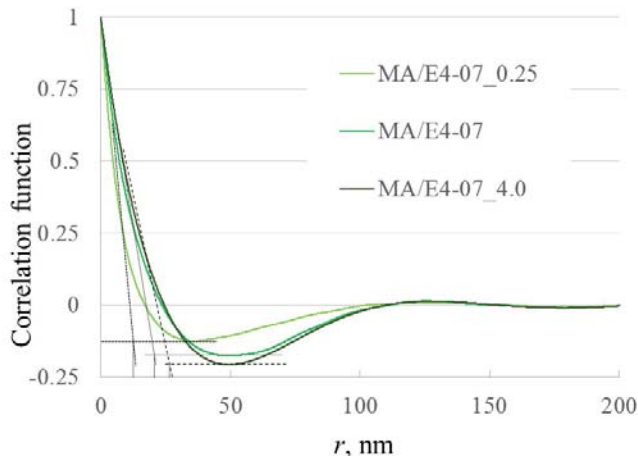


図 4. 小角 X 線散乱より求めた一次元相関関数

次元相関関数を算出したものを図 4 に示す。これを見ると 50 nm 以下の構造において違いが見られるものの 100 nm 以上の大きさの構造においては試料間で差が見られない。また相関関数から相間厚み(d)および長周期長(l)を求めたものを表 1 に示す。 d の値を見ると、硬化促進剤を増やした反応性を高めたものの方が、値が大きくなる。SPM 観察像を解析することにより求めた海相の相厚($m_{\text{distance}} - m_{\text{particle}}$)と試料間での相対的な関係は再現したものその値が異なっている。

また同様に求めた長周期長(l)は 0.126–0.129 μm の値を取り、試料間での差が見られなかった。

表 1. 硬化促進剤量を変えた試料硬化物の粒径分布解析結果と SAXS 解析結果

	SPM 像粒径分布解析					SAXS (相関関数)	
	粒径/ μm		最近接間距離/ μm		$m_{\text{distance}} - m_{\text{particle}}$	$d / \mu\text{m}$	$l / \mu\text{m}$
	m_{particle}	p_{particle}	m_{distance}	p_{distance}			
MA/E4-07_0.25	0.60	0.42	0.66	0.66	0.06	0.012	0.126
MA/E4-07	0.45	0.36	0.53	0.51	0.08	0.018	0.126
MA/E4-07_4.0	0.28	0.24	0.37	0.36	0.09	0.025	0.129

組成物分子構と相構造の検討

組成物分子を変えた試料の硬化物表面相構造を図 5 に示す。組成物分子を変えると相分離構造が大きく異なることが分かる。

SPM 像を画像解析することによりその粒径および最近接粒子間距離の平均値および最頻値を求めた(表 2)。反応性と相構

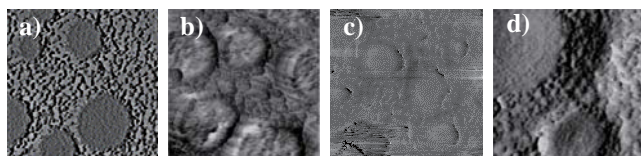


図 5. SPM 位相像
a) MA/E4-07、b) MH/E4-07、c) MG/E4-07、
d) MH/E2-07

び点線で示す対数正規分布で再現される。

また硬化促進剤量を増やし、反応性が高くなったものほど、粒径および最近接間距離が小さくなっていることが分かる。

これをさらに定量的に議論するため、それぞれを対数正規分布にフィッティングし求めた平均値(m)と最頻値(p)を表 1 に示す。なお変数が正規分布を取る場合、両者は同じ値を取る。

それぞれの試料において最近接粒子間距離は平均値(m_{distance})と最頻値(p_{distance})がほぼ等しい値をとり、正規分布に近い分布をとることが分かる。一方、粒径は平均値(m_{particle})と最頻値(p_{particle})に差があり、硬化促進剤量が少なく、大きな構造を形成するものほど、この差が大きく、正規分布からはずれることが分かる。

またこの粒径と最近接粒子間距離の差である海相の相厚($m_{\text{distance}} - m_{\text{particle}}$)を求めると、硬化促進剤量が多く、構造の小さいものほど大きくなり、Ep 成分リッチのドメイン間が広がっていることが分かる。

次に MA/E4-07 の nSAXS および USAXS 測定から得られた散乱強度の一次元プロファイルを図 3 に示す。他の試料の結果を含め、一次元プロファイルは特に明瞭なピークは確認されなかった。

次にそれぞれの SAXS 測定結果より一

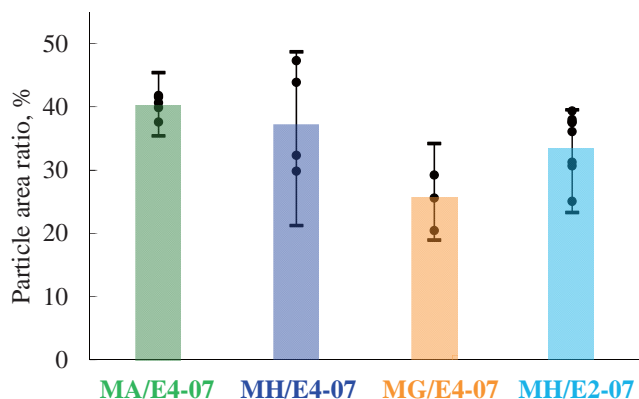


図 6. SPM 像解析により求めた海相面積割合

造を検討した結果同様、粒径は平均値と最頻値に差があり、正規分布から大きくはずれることが分かる。

また SPM 画像より島相ドメインの面積合計の総面積に対する割合を求めたものを図 6 に示す。MA/E4-07 で 40% と設計値の 70% を満たさず、エポキシ成分が海相に多く分散した状態を取っていることが分かる結果となった。また Ac 成分に官能基をもつモノマーを共重合した試料は値がさらに小さくなり、この状態が助長されている。

次に nSAXS 測定および USAXS 測定結果から一次元相関関数を算出し、 d および l を求めたものを表 2 に示す。

これも先の検討結果と同様に、 d の値は SPM 像の解析よりもとめた海相の相厚と値が異なるものの相対的な関係を再現した。また l の値においても、0.126–0.132 μm の値を取り、試料間での差が見られなかった。

表 2. 組成物分子構造を変えた試料硬化物の粒径分布解析結果と SAXS 解析結果

	SPM 像粒径分布解析				SAXS (相関関数)	
	粒径/ μm		最近接間距離/ μm		d / μm	l / μm
	m_{particle}	p_{particle}	m_{distance}	p_{distance}		
MA/E4-07	0.45	0.36	0.53	0.51	0.08	0.126
MH/E4-07	0.69	0.54	0.75	0.69	0.06	0.132
MG/E4-07	0.29	0.24	0.47	0.42	0.18	0.129
MH/E2-07	1.17	0.63	1.28	1.14	0.11	0.126

まとめ：

SPM 観察および粒径解析から硬化促進剤量が多いものはドメイン粒径が小さくなることから、硬化反応に伴う増粘により拡散律速となり、硬化の早いものほど相分離が十分成長する前に、構造形成が完結していることが分かる。また粒径の観測頻度は対数正規分布で再現され、反応性が低いものほど自然発生的に起こる現象を表わす正規分布から大きくはずれる。このことから比例効果則に従い、微細に分離したドメインを基にこれらが集積して構造成長していることが示唆される。

つまり Ep 成分の硬化反応が相分離の駆動力となっていることが示される結果となった。

しかし nSAXS および USAXS の測定および解析からは SPM 観察より得られた構造情報を再現することができなかった。これは分離した二相間での電子密度差が小さく、このため X 線の散乱強度が小さため、十分解析できなかったものと考えられる。特に USAXS の極小角散乱領域で確認されるサブミクロンオーダーの長周期の構造情報が得られなかったものと考えられる。

組成物である Ac 成分と Ep 成分の比重差を考慮すると、スピノーダル分解により成分濃度差が小さい二相により構造が形成されていることが示唆される結果となった。

今後の課題：

EELS-STEM スペクトル解析による各相中の成分濃度の成分密度分布の算出および光散乱によるサブミクロンオーダーの構造の周期性を評価し、上記考察を裏付ける。

参考文献：

- [1] K. Yamanaka, and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
- [2] I. Ichikawa, T. Sugizaki, and K. Uchida, *Journal of Adhesion Society of Japan*, **46**, 240 (2010).