

熱機械分析装置 (TMA) による高粘性流体の

硬化過程等評価方法の検証

佐々木 勝司*¹

関 浩子*²

山口 情*³

[要 旨]

金属容器に高粘性流体 (接着剤) とアルミナ粉末を充填させて作製した試料に対し、熱機械分析 (Thermal Mechanical Analysis (TMA)) を行うことにより、高粘性流体の硬化過程における体積変化のモニタリング手法について検討した。その結果、TMA により硬化過程に伴う体積変化が検知され、比較的簡便な操作による接着剤の硬化過程のモニタリングの可能性について示された。得られた結果をフーリエ変換赤外分光スペクトル測定 (Fourier Transform – Infrared Spectroscopy (FT-IR)) による官能基構造の変化及び示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) による硬化反応に伴う発熱過程と比較したところ、類似した応答を示すことが判明した。

1 はじめに

熱硬化性樹脂やUV硬化性樹脂といった高粘性流体は、現在の産業において、接着剤をはじめとして電子産業や自動車産業等、多岐にわたる業種で使用される重要な材料である。特に半導体プラスチックパッケージで使用される場合には、小型化、薄膜化が進行している昨今、その反り変形や強度などの信頼性確保が必須の課題となっている。それゆえに硬化後に生じる残留応力ないし残留歪みの発生の事前予測や、その発生機構の解明が必要であり、硬化に伴う体積変化をリアルタイムで評価し、硬化過程で生じる反り変形挙動等の発生機構の解明が望まれている。特に接着剤の硬化に伴う収縮過程は、含有溶媒の蒸発や化学反応、化学種間の分子間相互作用に起因する分子の会合状

態変化等といった複数の要素が複雑に絡み合い、その機構解明を困難にしている。

従来、高粘性流体の硬化過程の評価は、硬化過程における試料の密度変化の測定その他、様々なものが適用されている。主な硬化過程評価手法及びその特徴を表1に示すが、何れの方法においても、硬化過程における体積変化を直接的に評価することが出来ない。

一方、熱膨張・収縮挙動を評価するための熱分析の手法の1つとして、熱機械分析 (Thermal Mechanical Analysis (TMA)) と呼ばれるものがある。これは、固体試料 (ブロック状試料または薄膜状試料) に対し一定の荷重を掛けながらその熱膨張等挙動を評価するものである。この手法は本来、測定対象は固体試料のみであるが、測定ジグを工夫することで液状試料の熱膨張係数の評価の可能性について検討されてきている¹⁾。

* 1 基盤技術課 副主査

* 2 基盤技術課 主任研究員

* 3 基盤技術課 主任

表1 硬化過程評価に用いられる主な分析手法とその特徴

分析装置	原理	適用の限界
示差走査熱量測定装置 (DSC)	反応に伴う発熱過程評価	発熱を伴わないものは適用不可 溶剤の気化等、混在物による影響
フーリエ変換赤外分光測定装置 (FT-IR)	反応に伴う官能基濃度の変化	官能基濃度変化を伴わないもの(吸光度変化の小さいもの)は不適
動的粘弾性分析装置 (DMA、レオメータ)	硬化過程における動的粘弾性変化	装置によっては反応終点が不明な場合あり
熱機械分析装置 (TMA)	硬化過程における熱膨張・収縮過程評価 (密度変化)	(今回の検証対象)

そこで本研究では、TMA を活用することで接着剤の硬化過程を体積変化の観点から直接的に評価できるのではないかと考え、TMA を用いた高粘性流体の体積変化過程のモニタリングについて、従来の FT-IR (Fourier Transform - Infrared Spectroscopy) や DSC (Differential Scanning Calorimetry) と比較検証を実施した。その際、生産工程における様々な接着剤の硬化方法を考慮し、室温等温条件下ならびに室温以上での昇温過程条件下でそれぞれ検証を行い、TMA による高粘性流体の硬化過程評価の可能性について報告する。

2 実験方法

2.1 使用機材及び測定ジグの作製

高粘性流体試料として、市販のエポキシ系の接着剤を用いた。当該接着剤は主剤と硬化剤の2液を混合させるタイプであり、主剤はエポキシ樹脂、硬化剤としてはポリチオール系のものが使用されている旨、また 30 分で硬化する旨表記されているものである。測定開始直前に主剤と硬化剤を等量混合し、その一部を採取し試験体として供した。

TMA による高粘性流体の体積変化を測定するに際しては、図1に示す器具を用いた。容器には DSC 等で使用するアルミニウム製のマクロセル ((株) 島津製作所製 φ6mm×5mm) を利用した。容器中に充填する粉末には、硬化反応に対する触媒能を持たないことが要求されることを考慮し、普段 DSC 等で用いるアルミナ粉末 ((株) 島

津製作所製 DTA 標準用α-Al₂O₃粉末) とした。

実際の測定に際しては既存文献¹⁾ を参考として測定を行った。具体的には、図1に示す器具により、主剤と硬化剤を等量混合させた接着剤を 10mg 程度採取し、それを容器底面に塗布した。次いでアルミナ粉末を 50mg 程度速やかに充填した。その後、マクロセルに付属のアルミニウムの薄板を蓋として被せたものを試験体として、試験体に TMA の検出棒を接触させ、その収縮挙動について室温等温過程及び昇温過程についてそれぞれ測定した。

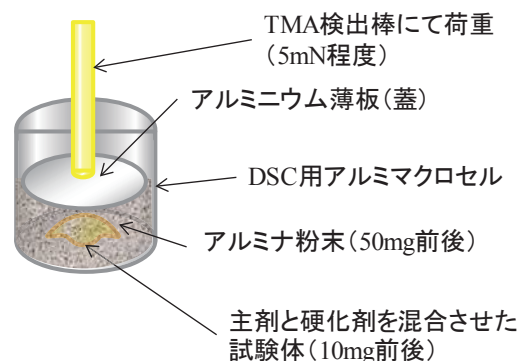


図1 硬化過程評価に用いた TMA 用ジグの概要

2.2 硬化過程評価

2.2.1 TMA による硬化過程評価

TMA による高粘性流体の体積変化の測定に当たり、熱機械分析装置 ((株) 島津製作所製

TMA-60) を膨張モードで使用した。機器の設定条件は表2に示すとおりである。

表2 TMAにおける機器の設定条件

装置	TMA-60 ((株)島津製作所)
モード	膨張モード
測定温度	室温(25°C前後) (等温過程) 室温~120°C (昇温過程)
使用雰囲気	窒素雰囲気下
ガス流量	50mL/min
荷重	5mN
昇温速度 (昇温過程評価時)	3~15°C/min

出力される結果は飽くまで試料長であるが、測定容器の断面積が一定であることから、試料長の変位を体積変化として読み替えた。また、測定容器本体及びアルミナ粉末の膨張・収縮も含まれているため、次式に従い、正味の接着剤の変位幅 (Δh) を算出した。

なおこの式は等温過程において適用した式であり、昇温過程においては経過時間 t を測定温度 T に読み替えてこの式を適用した。

$$\Delta h = h_M(t) - h_C(t) - \frac{m'_A}{m_A} \{h_A(t) - h_C(t)\}$$

ここで、

$h_M(t)$: 測定開始から時間 t 経過後の接着剤の硬化過程における試験体の TMA の読み取り結果

$h_C(t)$: 測定開始から時間 t 経過後のアルミニウム製マクロセルのみ (蓋を含む) の TMA の読み取り結果

$h_A(t)$: 測定開始から時間 t 経過後のアルミニウム製マクロセルにアルミナ粉末を充填した試料の TMA の読み取り結果

m_A : $h_A(t)$ 測定時のアルミナ粉末充填量

m'_A : $h_M(t)$ 測定時のアルミナ粉末充填量

2. 2. 2 従来法による硬化過程評価

TMA による測定結果の妥当性の評価及び硬化過程で生じる現象 (官能基変化、発熱) との比較のために、FT-IR による硬化反応における官能基構造変化過程、DSC による硬化反応過程に伴う発熱量についてそれぞれ評価を行った。

FT-IR は、(株)島津製作所製の IRPrestige-21 を用いた。測定方法としては、検出器に高粘性流体が付着した際の破損の可能性を考慮し、赤外線顕微鏡 ((株)島津製作所製 AIM-8800) を用いた反射法により IR スペクトル測定を行った。

DSC については、(株)島津製作所製の DSC-60Plus を用い、硬化反応に伴って観測される発熱ピークについて反応率の評価を行った。その他 FT-IR、DSC による分析におけるそれぞれの機器の設定条件は表3のとおりである。

表3 FT-IR 及び DSC の機器の設定条件

(1) FT-IR

装置	IRPrestige21 ((株)島津製作所) AIM-8800 ((株)島津製作所)
測定温度	室温(25°C前後)
波数範囲	4000~700cm ⁻¹
分解能	8cm ⁻¹
積算回数	40回
検出方法	顕微測定(反射法)

(2) DSC

装置	DSC-60Plus ((株)島津製作所)
測定温度	室温~120°C
昇温速度	3~15°C/min
使用雰囲気	窒素雰囲気下
ガス流量	50mL/min
サンプル量	5mg程度
使用セル	アルミニウムクリンプセル ((株)島津製作所製 201-52943)

3 結果及び考察

3. 1 等温条件における硬化過程評価

3. 1. 1 TMA による体積変化測定

図2に室温等温条件における接着剤の変位幅 Δh の経時変化を示す (赤線)。比較のため、アルミナ粉末のみを充填したものについての変位幅も併せてプロットした (黒線)。

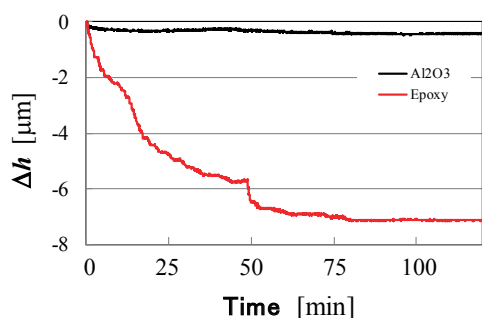


図2 室温条件 (25°C前後) における TMA による接着剤の充填高さの変位の経時変化 (黒線) アルミナ粉末のみ、(赤線) 接着剤を充填したもの

アルミナ粉末のみを充填した場合と比べ、試験体を充填したものは変位幅が大きくなった。また、アルミナ粉末のみを充填したものに着目した場合、その変位は測定開始のごく初期 (10min 程度まで) の段階でほぼ定常状態となっている。このことは、TMA による荷重が、測定試料の体積変化に及ぼす直接的な影響が測定時間のごく初期にのみ限定的に及ぼされることを示唆するものと考えられる。

一方、接着剤においては、変位が反応のごく初期の段階で急激に生じた後、アルミナ粉末と同様に 10min 程度の段階で一旦変位速度が小さくなった。その後、再び変位速度が大きくなり、50min 程度で変位はほぼ一定となるという 2 段階の行程を経ている様子が検知された。アルミナ粉末の変位が反応開始直後 10min 程度で定常に達していることに照らし合わせて考えた場合、接着剤の 10min 程度までの段階で生じた変位は主に TMA の荷重によるものであり、それ以降の変位は、主に硬化反応に伴う接着剤の収縮によるものではないかと考えられる。

3. 1. 2 FT-IR による官能基変化測定

室温付近の等温条件下における硬化反応過程に

ついて評価するため、接着剤の官能基構造の変化について FT-IR による比較検証を行った²⁾。図 3

(a) に反応開始直後から 100min の間の各時間に測定した接着剤の IR スペクトルを示す。反応の進行に従い、 3400cm^{-1} 付近に見られるややブロードな吸収ピークが高くなっていく傾向にあった一方で、それよりも目立たないが 2550cm^{-1} 及び 915cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークが消失ないし減衰している様子が確認された (図 3 (a-1) ~ (a-3))。 3400cm^{-1} 、 2550cm^{-1} 及び 915cm^{-1} 付近に見られる吸収はそれぞれ、硬化反応の進行に伴い生成されたヒドロキシル基、消失した硬化剤由来のメルカプト基及び主剤由来のエポキシ基に由来するものである。このことから、当該接着剤の硬化過程が FT-IR によっても評価可能であることが確認された。

実際の反応進行の評価を行うために、硬化反応に関与する官能基であるヒドロキシル基 (3398cm^{-1})、メルカプト基 (2569cm^{-1}) 及びエポキシ基 (914cm^{-1}) に由来する吸収ピークについてベースライン補正を行った上で、それぞれの吸光度の、硬化反応に関与しない芳香環 (1508cm^{-1}) の吸光度に対する比を算出し、その経時変化について評価した。その結果を図 3 (b-1) ~ (b-3) に示す。何れの経時変化曲線の形状も Sigmoidal な変位を示しており、反応開始 10min 程度までは何れの吸光度比もほとんど変化していない。このことから、当該接着剤については 10min 程度までは殆ど反応が進行していないことが確認された。その後ヒドロキシル基の吸光度比が増加し、メルカプト基とエポキシ基の吸光度比が減少にそれぞれ転じ、その後、30min 程度で何れの吸光度比も定常状態に達し一定となった。このことは、使用した製品の表記のとおり、30min 程度で硬化反応が終了していることを示唆している。

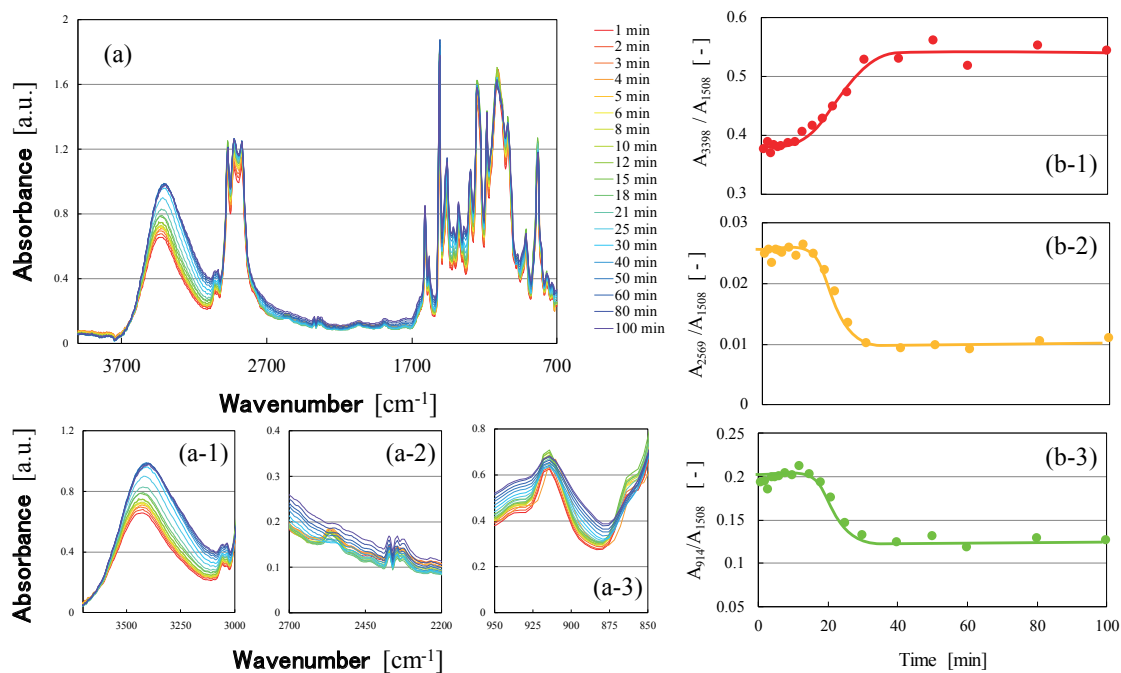


図3 室温条件 (25°C前後) での硬化過程の各時間における試験体の IR スペクトル測定結果 (a、a-1～a-3) 及び芳香環の吸光度に対する各官能基の吸光度比の経時変化 (b-1～b-3)。

(a) スペクトル全体 (4000～700cm⁻¹)、(a-1) ヒドロキシル基 (3700～3000cm⁻¹)、(a-2) メルカプト基 (2700～2200cm⁻¹)、(a-3) エポキシ基 (950～850cm⁻¹)

(b-1) ヒドロキシル基 (b-2) メルカプト基、(b-3) エポキシ基の吸光度比の経時変化

以上の結果を TMA の測定結果と比較すると、FT-IR と TMA の何れも急激に変位した後に定常状態に達するという応答挙動については一致していることが確認された。しかしながら、詳細比較を行うと、TMA による変位過程と FT-IR による官能基構造変化過程では異なる挙動を示す部分があることが判明した。挙動が異なる点は、(1) TMA においては反応開始直後から 10min 前後まで変位しているのに対して、同時間帯における官能基の構造変化が殆ど進行していないこと、(2) TMA と FT-IR とでは定常状態に達するまでの所要時間に差 (前者は 50min 程度、後者は 30min 程度) が見られたことである。(1) については先述のとおり、アルミナ粉末のみの測定結果と照合すると TMA の荷重による影響が考えられる。(2)

については硬化反応終了後も収縮が継続していることから、硬化反応により生成したポリマー鎖間の分子間相互作用に伴う収縮である可能性が考えられる。

3. 2 昇温条件における硬化過程評価

3. 2. 1 TMA による体積変化測定

図4に各昇温条件下 (3°C/min、8°C/min 及び 15°C/min) における TMA の変位幅 Δh の経時変化を示す。ここでは、接着剤の採取量の違い等により変位幅が異なっていたので、測定期間中に検知された最大の変位幅を 100%として正規化を行っている。室温等温条件下での測定結果と同様、何れの昇温速度条件においても TMA の変位は Sigmoidal であるが、昇温速度を大きくするに

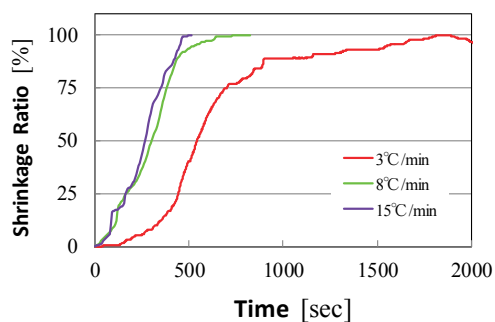


図4 各昇温条件における TMA による接着剤の充填高さの変位の経時変化

たがって TMA の変位速度が大きくなり、より早く定常状態に達する傾向にあることが確認された。今回使用している接着剤であるエポキシ樹脂は熱硬化性のものであり、その硬化反応は加熱するほど促進される。当該結果はこのことを反映していると考えられる。

なお、昇温速度 3°C/min の条件での測定において、測定終了直前に収縮から膨張に転じている様子が確認された。これは接着剤の硬化反応終了後、生成した硬化物が加熱されることによって熱膨張したものであると考えられる。このような現象がひいては残留歪み等の原因の 1 つになるのではないかと推定される。なお、昇温速度をより高く設定したものでは、測定時間内ではこのような現象は確認されなかったため、反応温度条件（加熱条件）の差異により硬化生成物の微細構造が異なっている可能性が考えられるが、この点については別途検証が必要である。

3. 2. 2 DSC による反応熱測定

昇温条件下における硬化反応過程について評価するため、硬化反応に伴う発熱量について DSC による比較検証を行った。図 5 (a) に各昇温条件における接着剤の DSC サーモグラムを示す。硬化反応の進行に伴い、発熱ピークが観測されて

おり、そのピーク温度は昇温速度の上昇とともに高温側にシフトしている。得られたピークの面積から反応熱量が算出されるが、当該ピークについて全体のピーク面積に対する反応開始から時間 t 経過後（または観測温度 T ）までの部分ピーク面積の比を算出することで反応率を算出した³⁾。算出した反応率の経時変化を図 5 (b) に示す。反応の進行は Sigmoidal であり、反応開始直後 200～300sec 程度は殆ど進行せず、その後急激に反応が進行していることがわかる。また、昇温速度の増大に伴い、反応の進行が促進されている様子が確認された。

以上の結果を TMA の測定結果と比較すると、室温等温過程での反応と同様、DSC と TMA の何れも急激に変位した後に定常状態に達するという応答挙動については一致していることが確認された。しかしながら、詳細比較を行うと、TMA による変位過程と DSC による発熱量を元にした

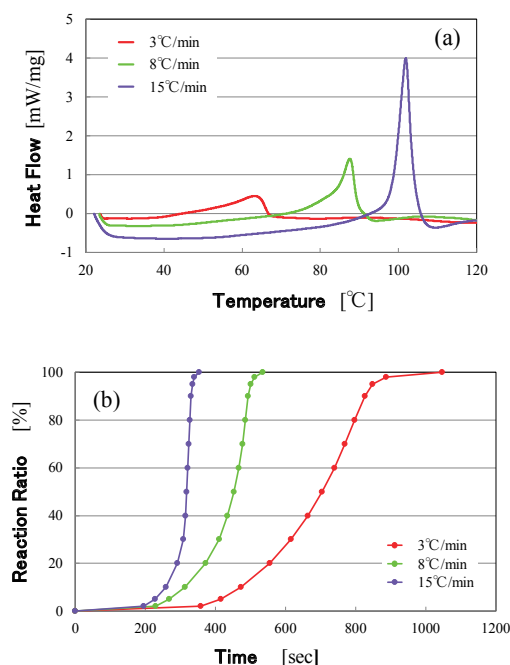


図5 試験体の硬化反応における各昇温条件の (a) DSC サーモグラム及び (b) 発熱量から算出した反応率の経時変化

表4 TMA 及び DSC によって評価されたそれぞれの反応所要時間 (単位 : sec)

		昇温速度		
		3°C/min	8°C/min	15°C/min
反応率 50%	DSC	704	453	318
	TMA	544	305	268
反応率 100%	DSC	1047	536	353
	TMA	1840	823	512

反応率では異なる挙動を示す部分があった。挙動が異なる点は、(1) TMA においては測定開始直後から変位が検知されているのに対して、同時帯において発熱量からは反応が殆ど進行していないこと、(2) TMA と DSC とでは定常状態に達するまでの所要時間に差が見られ、何れの昇温速度条件においても TMA の方が定常状態に到達するまでの所要時間が長かったことである (表 4 を参照)。それに加えて、(3) 低昇温速度条件での測定において、測定終了直前に収縮から膨張に転じている様子が検知されている点も相違点として挙げられる。(1)、(2) については室温等温過程の結果と同様、それぞれ TMA の荷重による影響、硬化反応により生成したポリマー鎖間の分子間相互作用に伴う収縮によるものではないかと考えられる。

4 まとめ

以上の検証により、高粘性流体の体積変化のモニタリングでは FT-IR や DSC と同様な応答挙動を示すことが判明し、TMA による高粘性流体の

硬化過程を評価できる可能性について示すことが出来た。

また、従来の方法である FT-IR や DSC の結果と比較をしていく中で、残留歪み等の原因にもなり得る昇温中の接着剤の膨張挙動の検知、硬化反応開始直後ならびに反応終了直後に見られた評価結果の乖離から、体積変化は硬化反応だけに起因するものではない可能性も示された。

FT-IR や DSC は化学反応に特化して硬化過程を評価するものであり、荷重による高粘性流体の変形や化学種間の分子間相互作用による会合状態の変化といった、硬化に伴う収縮に及ぼす化学反応以外の要素に対しては検出原理上評価できない。硬化後に生じる残留応力ないし残留歪みの発生機構の解明や事前予測の精度向上に資する分析であることを指向した場合、化学反応以外の情報も含んだ状態で評価可能な TMA による直接モニタリングは有効な分析手法の 1 つではないかと考える。

(参考文献)

- 1) 日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック<第2版>, p.142 - p.143 (2015)
- 2) (株) 島津製作所：Solution Navigator, 2.21 エポキシ系接着剤の硬化過程の分析 (1) — FTIR
- 3) 日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック<第2版>, p.156 - p.158 (2015)