

ナノ高次構造制御による高熱伝導エポキシ樹脂コンポジット High Thermal Conductive Epoxy Composite with Controlled Nanostructures

竹澤 由高

Yoshitaka TAKEZAWA

日立化成工業株式会社

Hitachi Chemical Co., Ltd.

Abstract

We have developed the novel network polymer with mesogen to improve the thermal conductivity of epoxy resins by controlling the higher order structure. To obtain the evidence for the higher order structure, we carried out direct observations at both mesoscopic and microscopic scales. The developed resin shows an obvious lattice structure in the transmission electron microscopy (TEM) image and large domains with sizes of about several micrometers in the atomic force microscopy (AFM) image and the polarized optical microscope (POM). On the other hand, no domains of order-structures can be recognized in the TEM, AFM images and POM of conventional resin. Furthermore, the formed nanostructure of composite is confirmed by small-angle X-ray diffraction (SAXD).

Thermal conductivities of developed epoxy resins are 1.0 W/m·K at a maximum and five times higher than that of the conventional ones. We mixed these resins with conventional ceramic fillers, then the new epoxy composites (10 to 15 W/m·K) have been obtained. Fabricated B-stage (pre-cured) sheet is flexible and the cured one shows good electrical properties such as breakdown voltage and corona. Thus the developed high thermal conductive composites may be applicable to the insulating adhesive sheets for power devices, etc.

1. はじめに

電気、電子機器の小型化、高集積化に伴い、実装部品の発熱や使用環境の高温化が顕著となっている。このため、電流密度の高いハイブリッド車インバータなどの自動車部品関係、高輝度発光ダイオード(LED)照明関係で、絶縁構成部品の放熱性の向上に対する要求が高くなっている^{1,2)}。絶縁接着材として広く用いられているエポキシ樹脂の熱伝導率は金属やセラミックスに比べて1～3桁低いいため、電気、電子機器における熱放散のボトルネックになっている。エポキシ樹脂は接着性に優れ、ハンドリングし易いことから、現在では絶縁構成材料として欠くことのできない存在である。従って、エポキシ樹脂の熱伝導率を高めることが、次世代の機器の高性能化、コンパクト化の鍵を握

っているといえる。

ここでは、ナノレベルで高次構造を制御し、等方的に熱伝導率を高めた自己配列型のメソゲン含有エポキシ樹脂の材料設計のコンセプト^{3,4)}とコンポジット材への応用について述べる。

2. 樹脂自身の高熱伝導化の必要性と材料設計の考え方

2.1 樹脂自身の高熱伝導化の必要性

エポキシ樹脂の熱伝導率は0.2W/m·K未満と低いいため、放熱に必要な数W/m·K以上にするには、セラミックス系フィラーを高充填するコンポジット化手法が用いられる²⁾。熱伝導性フィラーとしては、アルミ

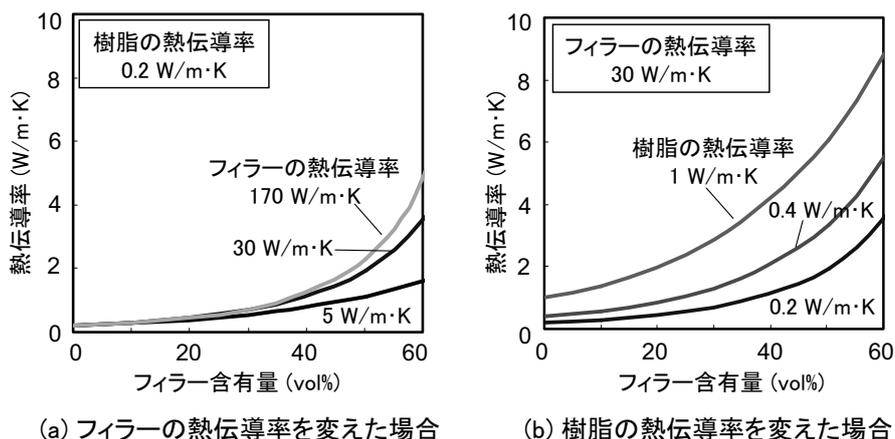


図 1 コンポジット材料の熱伝導率のフィラー充填量依存性

ナ (Al_2O_3 : 熱伝導率 $30W/m \cdot K$), 窒化ホウ素 (BN: 熱伝導率 $60W/m \cdot K$), 窒化アルミニウム (AlN : 熱伝導率 $170W/m \cdot K$) 等が代表的である。フィラーを高充填する方法では, ワニス粘度上昇等の問題から添加量が制限される場合が多く, 一般的には $5W/m \cdot K$ 程度が限界となっている。また, 図 1 (a)に金成の式⁵⁾に基づいた熱伝導率の予測結果を示したが, より高い熱伝導率のフィラーを用いても, それに応じて熱伝導率が飛躍的に高まることはなく, わずかな増大にとどまる。これは界面に存在する樹脂の熱抵抗が大きいためであり, 図 1 (b)に示すように樹脂を高熱伝導化した方がはるかに効果的といえる。

い, 自由電子を持たないセラミックスや樹脂等の絶縁材料では, 熱伝導はフォノン (音子) による伝導が支配する⁶⁾。関係する物性は「単位体積あたりの熱容量」, 「フォノンの速度」, 「フォノンの平均自由行程」である。熱伝導率がセラミックスと比べて2桁低い樹脂でも「単位体積あたりの熱容量」および「フォノンの速度」の値がオーダーで変わることはないため, 「フォノンの平均自由行程」が両者の熱伝導率の大小を決める最も大きな因子となっている。従って, 樹脂の熱伝導率を高めるにはフォノンの平均自由行程を大きくする工夫が必要である。我々は, これらのフォノンの散乱が樹脂の内部構造の不均一性に大きく関係していることに着目して, 樹脂内部にフォノンの散乱を抑制できる秩序性の高いナノレベルの高次構造を自己配列的に形成させることができれば, 配向や延伸等の

2.2 高熱伝導樹脂の材料設計の考え方

一般に熱伝導に有利な自由電子を持つ金属とは違

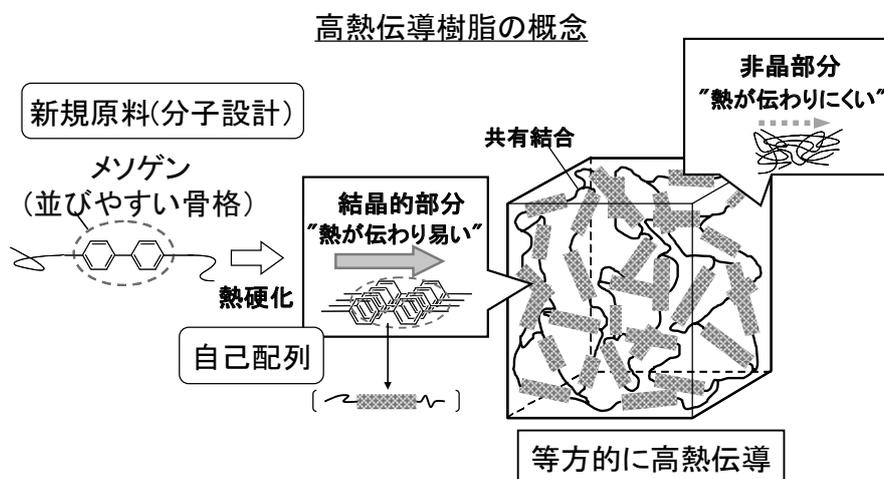


図 2 高次構造制御による樹脂自信の高熱伝導化コンセプト

物理的処理を施さずとも高熱伝導化できると考えた。

このようなナノレベルの高次構造を制御する手段としては、ビフェニル基のような自己配列しやすい構造であるメソゲン骨格を分子内に有するエポキシ樹脂等が効果的である。図2ではメソゲンの自己配列によってミクロ的には異方性で秩序性の高い多数の結晶的構造を有し、その構造体をマクロ的にはランダムな状態のまま熱硬化反応させ固定安定化した状態を模式的に示した。なお、結晶的構造のドメインは、それぞれ独立して存在するのではなく、互いに共有結合性の化学結合で結ばれている。その結果、界面がブレンドポリマーと異なって不明瞭となり、界面でのフォノン散乱を低減できる。この明瞭な界面を持たないということがフォノンの散乱を抑制して高熱伝導化するために極めて重要であり、結晶化度が高いブレンドポリマーと本質的に異なる点である。

3. 高次構造を制御した高熱伝導エポキシ樹脂の開発

メソゲン骨格の中で最も簡単な構造のビフェニル基を有するエポキシ樹脂誘導体を用いると、その自己配列によって硬化物の熱伝導率を最大で1.7倍程度まで高めることができる。さらに高い熱伝導率を達成するためには、より大きなドメインの秩序性をもった高次

構造を形成させれば良く、そのような樹脂としてスメクチック液晶型構造を有するエポキシ樹脂を開発した。開発したエポキシ樹脂の最も高い熱伝導率は $0.96 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と、従来の汎用エポキシ樹脂の熱伝導率 $0.19 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ よりも5倍も高い熱伝導率を示す^{3,4)}。

熱伝導率が $0.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度以上のエポキシ樹脂は硬化後いずれも乳白色で不透明となる。このことから高熱伝導エポキシ樹脂には波長のオーダー以上の屈折率異方性散乱体（秩序性を有する結晶的構造：ドメイン）が存在しているといえる。これを検証するために、メゾスコピックレベル、並びにナノレベルでの高次構造を原子間力顕微鏡（AFM）、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した⁷⁾。

図3にはAFMの表面硬さ像を観察した結果と熱伝導率の関係を示す。ドメインサイズが大きいほど熱伝導率が增大していることがわかる。図3(b)の樹脂はAFM画像ではドメインと考えられる構造は確認されていないが、偏光顕微鏡を用いた直交ニコル下での観察においてネマチック構造と考えられる干渉像が確認されていることから、可視光を散乱しないナノオーダーの小さなドメインの存在によって熱伝導率が向上していると考えられている。

図3の4種の樹脂の中で熱伝導率が最も高い(d)の樹脂のTEM画像を図4に示す。TEM画像では明瞭な格子構造が確認され、約4 nm周期の規則的な層構

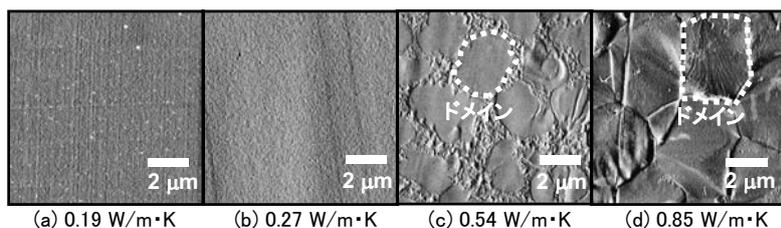


図3 原子間力顕微鏡（AFM）観察によるドメインサイズと熱伝導率の関係

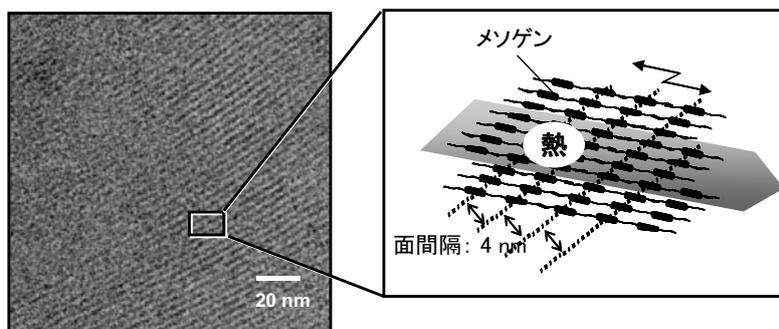


図4 透過型電子顕微鏡（TEM）によるナノレベルでの高次構造直接観察

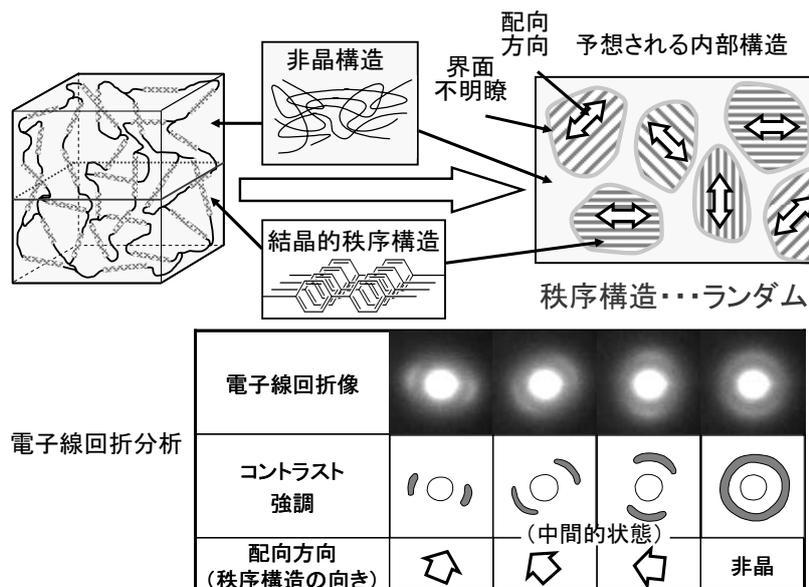


図5 電子線回折パターンスキャン時の変化

造も観察されている。この値は、小角X線回折によって見積られているスメクチック液晶型構造の面間隔4.1nm とほぼ一致し、ドメイン部分にはスメクチック液晶型構造が形成されていることが裏付けられている。

さらに、電子線回折パターンを視野内でスキャンした結果、図5に示すように結晶的構造部と考えられる一方向性のパターンとアモルファス部と考えられるハローパターンだけでなく、その間に中間的なパターンも観察されている⁸⁾。これは結晶的構造とアモルファスの境界が共有結合性の化学結合で結ばれているためと考えられる。また、秩序構造の方位も様々な向きを示していることから、図5に示すようにドメイン内の秩序構造はそれぞれランダムな配向を示し、マクロ的な視点で見れば等方的になっていると考えることができる。

以上のように、ナノレベルで高次構造を制御することで熱伝導率を高めた自己配列型のメソゲン含有エポキシ樹脂を開発した。

4. 高熱伝導コンポジットへの展開

高熱伝導エポキシ樹脂にセラミックス系フィラーを混合して絶縁接着シートを開発した。図6に片面Cu箔貼り絶縁シートとその断面写真、B-ステージ(半硬化)シート外観を示す。図6(c)に示すようにB-ステージ状態ではロール化できる可とう性を有するのが特徴である。

図7には開発した5 W/m・K、10W/m・K 高熱伝導絶縁接着シートを用いて、トランジスタの冷却性能を比較した実験結果を示す。この実験構成では10W/m・K品で20℃以上の温度低下を確認できた⁹⁾。

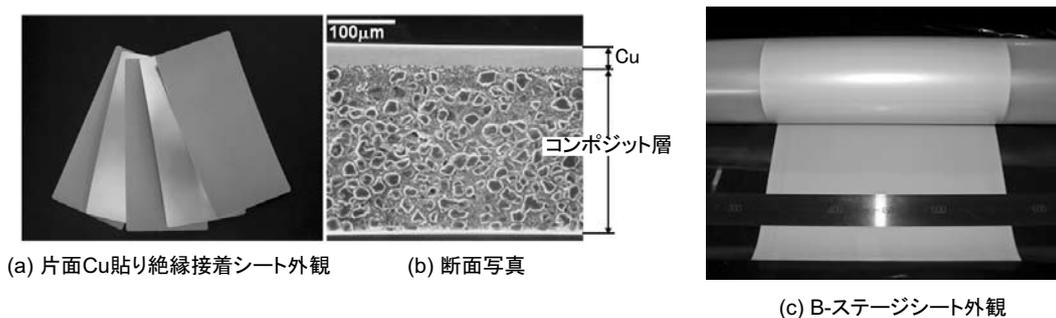


図6 高熱伝導絶縁接着シート

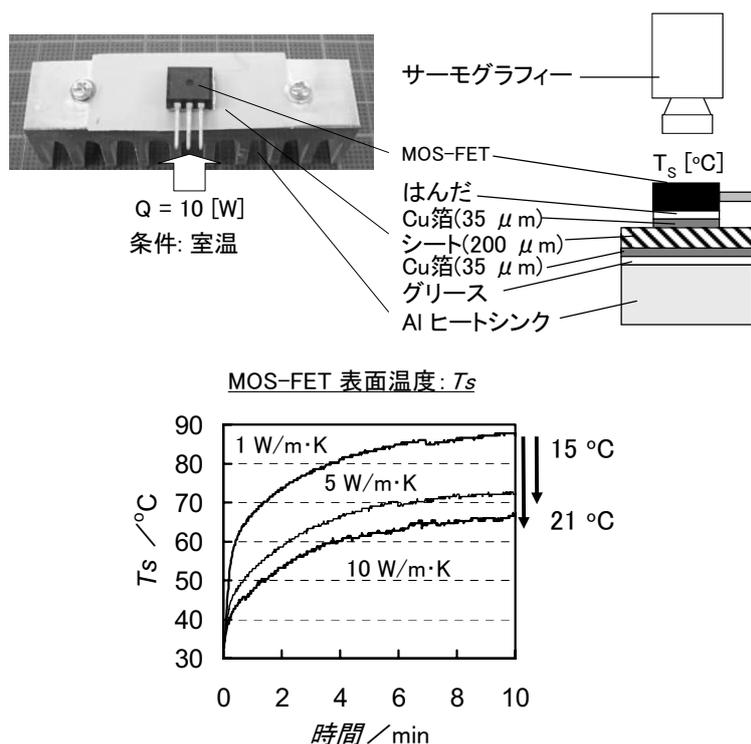


図7 トランジスタを用いた冷却性能比較

5. おわりに

高い絶縁信頼性と高熱伝導性とを両立できる新材料として、自己配列によってナノレベルで高次構造を制御した高熱伝導エポキシ樹脂を開発した。この樹脂をコンポジット化した材料は、エレクトロニクス材料への応用には必須特性である低熱膨張性、低吸水性、高い高温弾性率特性も兼ね備えていることが特徴である。これら特性の他、接着性や長期絶縁信頼性に関しても従来の実績の高いエポキシ樹脂コンポジット材料と同等以上の性能を示す^{10, 11)}。今後、ハイブリッド車等の電装品、モーター、家電品、LED照明等に幅広く適用されていくと期待する。

参考文献

- 1) 関 康和編著代表：「世界を動かすパワー半導体—IGBTがなければ電車も自動車も動かない」, (電気学会, オーム社, 2009).
- 2) 竹澤由高監修, 「高熱伝導性コンポジット材料」, (シーエムシー出版, 2011).
- 3) 赤塚正樹, 竹澤由高, C.Farren, “放熱性の優れた高次構造制御エポキシ樹脂の開発”, 電気学会論文誌A, 123(7), 687-692(2003).
- 4) M. Akatsuka and Y. Takezawa, “Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures,” J. Appl. Polym. Sci., 89(9), 2464-2467(2003).
- 5) 金成克彦, “複合系の熱伝導率”, 高分子, 26, 557-561(1977).
- 6) 宇野良清ら共訳：キッテル固体物理学入門(上), 第6版, (丸善, 1988).
- 7) K. Fukushima, H. Takahashi, Y. Takezawa, T. Kawahira, M. Itoh, and J. Kanai, “High Thermal Conductive Resin Composites with Controlled Nanostructures for Electric Devices”, IEEJ Trans. FM(電気学会論文誌A), 126(11), 1167-1172(2006).
- 8) 高橋裕之, 竹澤由高, 宮岡秀治, 村木孝仁, “熱硬化性樹脂の熱伝導パラメータと高次構造形成の効果”, 第59回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 73-76(2009).
- 9) 宮崎靖夫, 福島敬二, 片桐純一, 西山智雄, 高橋裕之, 竹澤由高, “高次構造制御エポキシ樹脂を用いた高熱伝導コンポジット”, ネットワークポリマー, 29(4), 216-221(2008).

- 10) 山仲浩之, 伊藤 玄, 川平哲也, 高橋義人, 金井 淳, 福島敬二, 竹澤由高, “大電流用高放熱積層板の開発”, 新神戸テクニカルレポート, No.17(2007-2), 27-34(2007).
- 11) 片桐純一, 松永俊博, 尾畑功治, 竹澤由高, “高熱伝導成形材の開発と放熱特性”, 電気学会論文誌A, 130(3), 285-290(2010).

Caption

Fig. 1 Filler content dependence of thermal conductivities for composites

Fig. 2 Schematic diagram of our concept of the high

thermal conductive resins

Fig. 3. Correlation between thermal conductivity and domain size of resin by AFM

Fig. 4. TEM image of developed epoxy resin containing mesogen

Fig. 5. Observation of higher ordered structures in nanoscopic scales of developed resin by electron beam diffraction

Fig. 6 Developed high thermal conductive adhesive insulating sheets

Fig. 7 Effect of heat dissipation of MOS-FET using developed insulating sheets