

特集

放熱信頼性材料開発*

～高分子複合放熱材のフィラー／樹脂界面熱伝達解析～

Development of TIM (Thermal Interfacial Material)

～Analysis on Interfacial Thermal Transfer between Filler and Resin～

狐塚勝司
Masashi KITSUNEDUKA

田中宏一
Kouichi TANAKA

青木孝司
Takashi AOKI

杉浦昭夫
Akio SUGIURA

We focused on the interfacial thermal transfer between filler and resin to increase thermal conductivity. As a result, surface treatment of Al₂O₃ filler by silane coupling material increased thermal conductivity 1.3times compared with virgin Al₂O₃. We found that the previous result was brought about increase of interfacial thermal conductive coefficient by analysis of FEM and MD method. And more, we could suggest that thin mono molecule surface treatment layer would cause best enhancement of interfacial thermal conductive coefficient.

Key words : Thermal Interfacial Material, Thermal Conductivity, Thermal Conductive Coefficient, Thermal Conductivity analysis, Molecular Dynamics (MD)

1. 諸言

車載電子部品の放熱対策の為、高放熱材料の開発が望まれている。放熱材料の開発において、従来は放熱フィラーの充填密度を高め、熱伝導率を向上させる開発が行われてきた。本報告では新たな視点として放熱フィラーと樹脂との界面結合状態が放熱フィラーと樹脂間の電熱行為率に与える影響に着目し、高放熱化の研究を行った。モデル的に作成した放熱材料の実際のフィラー分散を用いた熱伝導解析や、分子動力学法(MD法)を用いた分子レベルでの解析から定量的な効果を算出した。

2. 背景

車載電子部品の高機能化、高密度化が今後も進む。それに伴い、素子の発熱量の高まりにより電子部品の放熱対策の改善が望まれている。ハイブリッド車のパワー素子などでは素子とリードフレーム(冷却面)間を絶縁しつつ放熱を確保し、且つ安価に大量生産する必要がある。そこでエポキシやシリコンといった絶縁樹脂に、アルミナなどの絶縁性放熱フィラーを混合した複合放熱材料が用いられる。高分子複合材料放熱

材を介した放熱にはFig. 1に示す①～④4つの放熱経路が考えられる。高放熱材料開発は放熱特性の指標である熱伝導率を高めることが第一目標となり、熱伝導率は経路②～④に支配される。また、従来の材料開発では放熱フィラーの充填率を如何に向上させ熱伝導率を上げるか(③経路主体)に着目されてきた。

経路① 基材と樹脂との熱伝導、経路② フィラー／樹脂間の熱伝導、経路③ フィラー中の熱伝導、経路④ 樹脂中の熱伝導

複合放熱材の熱伝導率は経験式による予測が用いられ、代表的なものに上利¹⁾らが提唱する式(1)がある。

$$\log(\lambda_{\text{total}}) = \rho C \log(\lambda_f) + C_m(1-\rho) \log(\lambda_m) \cdots \text{式(1)}$$

λ_{total} : 放熱材料の熱伝導率(W/m・K)

ρ : フィラー充填率(-): 係数(-)

λ_f : フィラーの熱伝導率(W/m・K),

C_m : 樹脂係数 ≈ 1 (-), λ_m : 樹脂の熱伝導率(W/m・K)

ここで係数Cはフィラー同士の接触などの分散・凝集、球や片状などのフィラー形状、フィラーと樹脂の密着状態に関する界面の3要因から決まると考えられているが、個別に区分されておらず、実験値のフィッティングから係数Cを求めることしか出来ない。

熱伝導の機構に着目すると、一般に電子の移動が格

*社団法人 日本科学技術連盟の承諾を得て「第44回 信頼性・保全性シンポジウム 発表報文目次p165」より一部加筆して転載

子振動（フォノン）の2つに大別される。絶縁放熱材では電子の移動による放熱は出来ず、フォノン伝達に依存する。また、樹脂材料は一般にアモルファスで結晶構造を持たないためフォノン伝達も小さく、熱伝導率が低い。

世の中で行われている界面の熱伝達効率の研究ではDMM理論²⁾と呼ばれるものがあり、この研究では界面を作る2材料間の弾性率の比が1に近いほど（同質である）界面の熱伝達阻害が起きないとされている。ただし、研究事例は金属やセラミックスに限定されており樹脂とフィラー組み合わせ事例は無い。

樹脂とフィラーの関係では樹脂の弾性率が圧倒的に低いため、硬くするということが考えられる。一方、弾性率を変形のしやすさと置き換えると、界面においてはより強固に結合すると良いとも言える（Fig. 2）。そこで本報告では、フィラーと樹脂の界面状態と熱伝導率の関係を定量的に評価し、界面寄与度求めた。

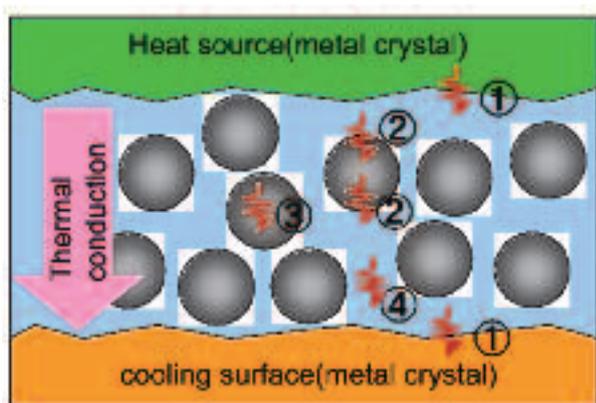


Fig. 1 Thermal conductive path of TIM

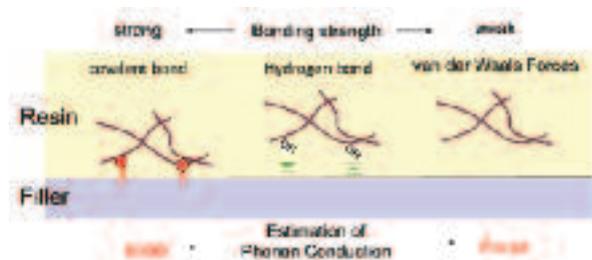


Fig. 2 Estimation of Relationship between Phonon Conduction and bonding among Filler and Resin

2. 実験

2.1 試料

モデル放熱材を作成し熱伝導率と界面状態の関係を評価した。放熱フィラーとして代表的な絶縁放熱フィラーであるアルミナCB-P05（昭和電工社製）を用いた。選定理由は形状効果を単純化するため真球状で、界面の効果を観測しやすくするため微粉末（中心粒径5μm）であるからである。また窒化ホウ素(h-BN)のような異方性が無く、解釈しやすい点である。樹脂はビスフェノールA型エポキシ331J（ダウケミカル社製）とアミン硬化剤MXDA（三菱ガス化学社製）の混合物を用いた。アルミナとエポキシ樹脂との結合性付与として、エポキシとの反応性、縮合構造の単純化からエポキシ官能基を持ちアルコキシ基が2官能であるシランカップリング剤KBM-402（信越化学工業社製）を選定し、表面処理を行い未処理品と比較検証した。モデル放熱材はフィラー同士の接触による熱伝導の影響を低減するため低充填量（～40vol%）として調整した。表面処理の有無によるモデル放熱材の熱伝導率測定は、10mm×10mm×1mmの薄片に調整した放熱材をXeレーザーフラッシュ装置（ブルカーAXS社製）で測定した。

2.2 モデル放熱材の熱伝導率

未処理、および表面処理アルミナで作成された放熱材の熱伝導率はFig. 3に示す結果となり、表面処理により約1.3倍（フィラー充填量約28vol%）の熱伝導率向上となった。またFig. 4に示すモデル材料の断面観察から、フィラーの凝集やフィラー／樹脂界面の剥離などは観察されなかった。この熱伝導率向上は表面処理による界面の熱伝達が促進され、全体の熱伝導率が向上されたといえる。

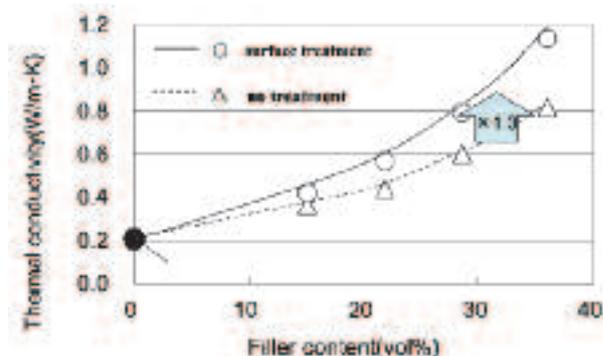


Fig. 3 Thermal Conductivity of Model Thermal Interfacial Material

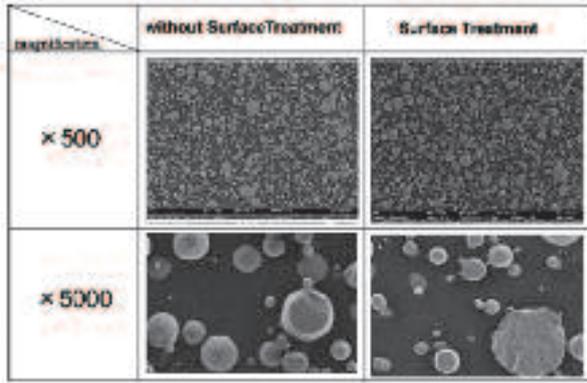


Fig. 4 Cross Section View of Model Thermal Interfacial Material

3. 解析

3.1 モデル放熱材料の熱伝導解析

熱伝導率の優位差が界面の熱伝達効率により発現した。これはフィラー／樹脂界面における熱伝達率 (Tc: Thermal conductive Coefficient) の違いによるものである。そこで、両者のTcの差を検証するため実際の材料のメッシュモデルを用いて熱伝導解析 (FEM) を実施した。界面における熱伝達は式 (2) (3) に示すように定義される。

$$Tc = E / (A \times \Delta T) \quad \dots (式2)$$

$$= Q / \Delta T \quad \dots (式3)$$

Tc: 界面熱伝達率 (W/m²・K), E: 熱移動量 (W)

A: 面積 (m²), ΔT: 温度差 (K) Q: 熱流束 (W/m²)

Tc値は計算上0~∞の値をとり得る。0は完全断熱であり、∞は抵抗無く限りなく同一温度となる。

3.1.1 モデル放熱材料の解析モデル作成

界面熱伝達率の差を求めるには、測定サンプル中のフィラー分散状態をダイレクトにモデル化することが必須である。そこで次の2つの手法を駆使した。

- ① サンプルをFIBでカットし連続的にSEMにて深さ方向の画像を得る方法である。得られた画像を樹脂とフィラーに2値化し区別する。
- ② 連続的に得られた画像ファイルを基に、空間を補完し3次元メッシュモデルを構築する。

フィラー充填率約28%のサンプルを用いてフィラー分散状態を取得した。フィラー分散画像と構築されたメッシュモデルをFig. 5に示す。

3.1.2 熱伝導解析

作成したメッシュモデルにおいてフィラー要素と樹

脂要素が接する面にTcを設定するため、境界面を接触で定義し熱伝導解析を実施した。Tcの値は1~10¹⁰まで10倍刻みとした。熱伝導解析ではモデル上面を25.5℃、下面を24.5℃としΔT=1℃の温度差を設け定常熱伝導解析を行い、全体の熱伝導率を算出した。要素の熱伝導率として樹脂は0.2W/m・K, アルミナは36W/m・Kとした。

解析の結果をFig. 6に示す。放熱材の熱伝導率はTc = 10³~10⁸の間でS字曲線的に変化することが確認された。これはTc < 10³領域ではフィラーと樹脂の間で熱が伝わらず、フィラーが空隙 (非熱伝導媒体) 的に作用してしまい、界面伝達律速であることを示している。これはFig. 7の熱流束コンタ図, 熱流束ベクトル図からみて取れる。またTc > 10⁸領域では、樹脂が断熱材として作用しており、樹脂熱伝導率律速であることを示している。

測定値と解析値よりモデル放熱材料における界面熱伝達率を求めると、Tc未処理 = 1.3×10⁵W/m²・K, Tc表面処理 = 3.0×10⁵W/m²・Kとなり、Tcとして約2.3倍の向上がなされたと判明した。

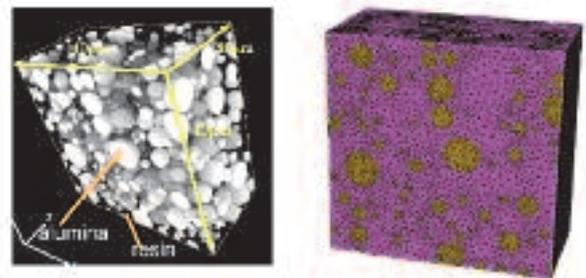


Fig. 5 Distribution of Filler(L) and mesh model for FEM(R)

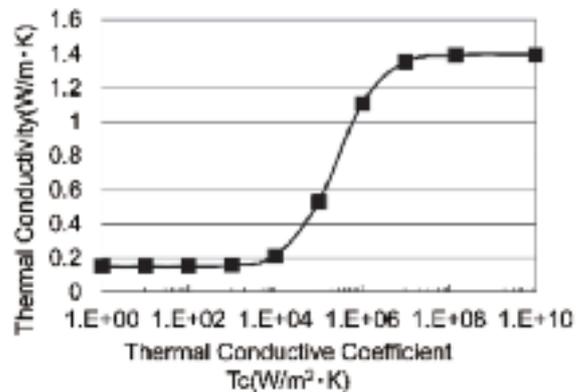


Fig. 6 Relationship between Thermal Conductive Coefficient and Thermal Conductivity

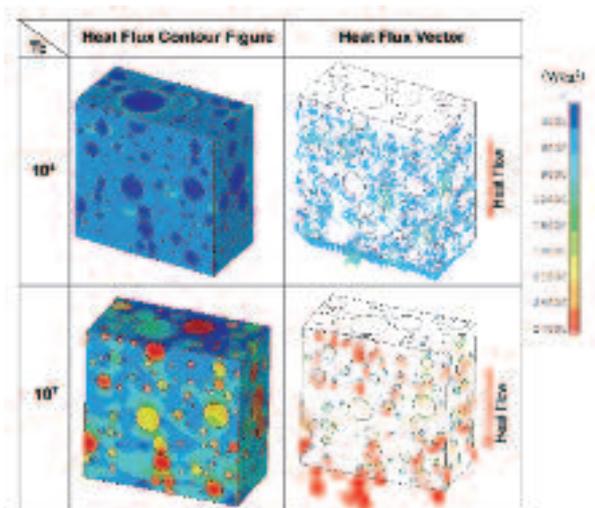


Fig. 7 Thermal Conductive Coefficient and Heat Flux

3.2 分子動力学法 (MD法) 的界面熱伝達解析

3.2.1 MD法の概要解説

実物の平均的な界面熱伝達率の変化量は定量的に求めることが出来たが、この作用がどのようにして発現されたのか、化学組成的な解釈が可能となれば今後の指標に役立つことが出来る。そこで分子レベルで材料挙動をシミュレート可能な手法として分子動力学法 (MD法: Molecular Dynamics method) を活用した。MD法とは原子間にポテンシャルと呼ばれる力場を与え、古典力学のニュートン方程式を解くことで材料系の動的、静的挙動を解析する手法である。原子間ポテンシャルはFig. 8に示すような形をしており、バネモデルで表現される。ボトムの部分で最安定となるが、ボトムとなる原子間距離からずれると原子間に斥力・引力が作用し原子は振動することになる。このように考えるとフォノンとはポテンシャルに規定される原子間のバネ振動と捉えることが出来る。

表面処理、未処理それぞれのアルミナにおける樹脂界面をモデル化し、結合状態に適したポテンシャルを用いて熱の伝わり方を計算することで界面熱伝達率を計算する (Fig. 9)。その際、樹脂内部の共有結合ポテンシャル、アルミナ内部の結合ポテンシャル、原子間の非結合性ポテンシャルは汎用ポテンシャルとして代表的なものが存在するが、カップリング剤とアルミナの結合ポテンシャルは有機と無機の結合ポテンシャルであり一般的なものは存在しない。そこで、第一原理計算と呼ばれる精密な計算手法を用いて今回新たに表面処理剤とアルミナの結合ポテンシャルを求め材料全体の計算を実施した。

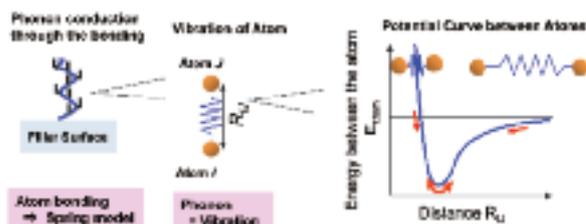


Fig. 8 Vibration and Potential Curve between Atoms

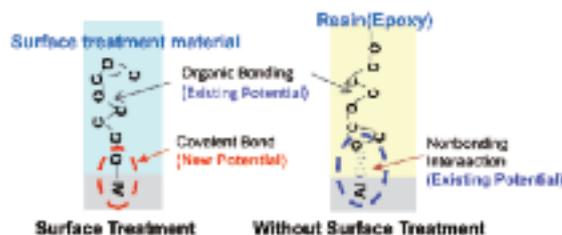


Fig. 9 Interfacial Model and Potential for Calculation

3.2.2 界面熱伝達解析のモデル

次に解析モデルに関して解説を行う。Fig. 10にモデル図を示す。構造モデルは界面近傍をモデル化し、アルミナ間にエポキシ樹脂を挟みこみ、左右対称のサンドイッチ構造で計算を実施した。アルミナは(111)面をエポキシ側に向けた結晶面で構成した。表面処理アルミナではアルミナ表面にカップリング剤モノマーに相当する分子を結合させ表面修飾させた。カップリング剤のアルミナに対する結合数は定量的に分析できなかったため、暫定的にカップリング剤分子どうしが緩衝しあわない密な状態 (MAX密度想定) で結合したと仮定しアルミナの(111)面に配置した。その際の分子間間隔は4Åであった。また、エポキシは本来、主剤と硬化剤が架橋した構造で配置することが現実望ましいが、ランダムな架橋構造を構築することが技術上困難であるため、今回はエポキシ主剤単体 (液体) を配置し代用した。

アルミナ両端部に430K、エポキシ中央に370Kの温度境界条件を設け、アルミナからエポキシに熱が移動するよう設定した。熱移動が定常状態となる (熱流束が一定) まで計算を行い界面近傍の温度勾配から界面熱伝達率を求めた。

に示す。解析の結果からTcを向上させる傾向として短い有機鎖を持つカップリング剤、且つカップリング剤密度は低めが良いことが判明した。すなわち疎な単分子膜となると良いということになる。

ここでカップリング剤密度が低いほうが界面熱伝達率が良い理由を推定する。Fig. 14に界面近傍の分子が持つエネルギーを示す。より赤に近いほど高エネルギーを示している。表面処理モデルではカップリング剤までがより高温となっている。カップリング剤の熱はカップリング剤の原子とエポキシの原子の非結合ポテンシャルを介したエネルギー伝達が必要である。その効率を上げるにはカップリング剤とエポキシの接触面積を最大化する必要がある。このため本解析水準の中では、カップリング剤密度がMAX想定密度の1/4において最大化したものと考えられる。

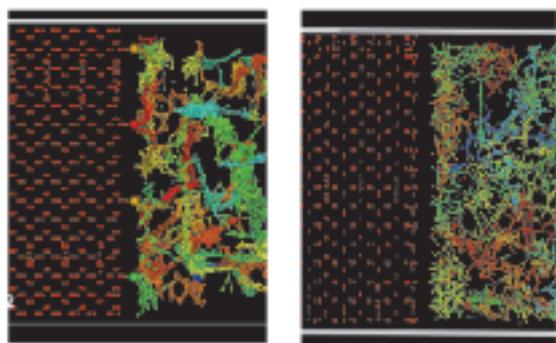


Fig. 14 Energy distribution of the Interface

4. 結言

本解析で界面熱伝達率が放熱材の熱伝導率に影響していること、また結合界面構造と界面熱伝達率の相間が把握することが出来、最適構造を導くことが出来た。

本解析手法を用いて、さらに高放熱材の開発が期待されるとともに、界面結合が影響する他の材料物性（機械物性や熱物性など）の解析・開発への応用を行う。

<参考文献>

- 1) Y. Agari, A. Ueda [Thermal Conductivity of a Polymer composite] 『Journal of Polymer Science』 Vol. 49 (1993) pp. 1625 to 1634
- 2) Haitao Wang [Computation of Interfacial Thermal Resistance by Phonon Diffuse Mismatch Model] 『Materials Transactions』 Vol.48, No.9 (2007) pp. 2349 to 2352

<著 者>



狐塚 勝司
(きつねづか まさし)
材料技術部 機能複合材料室
接着・封止材料の開発に従事



田中 宏一
(たなか こういち)
技術開発センター DE室
CAE解析技術の開発に従事



青木 孝司
(あおき たかし)
材料技術部 機能複合材料室
絶縁材料開発、接着界面研究に
従事



杉浦 昭夫
(すぎうら あきお)
材料技術部 機能複合材料室
接着・印刷材料の開発に従事