

# 特集 樹脂中のフィラ分散把握による界面熱抵抗とバルク熱伝導率に関する研究\*

## A Study of Interface Thermal Resistance and Bulk Thermal Conductivity by Observation of Stereoscopic Filler Dispersion in Polymer Composites

荒尾 修  
Osamu ARAO

新帯 亮  
Akira SHINTAI

杉浦 昭夫  
Akio SUGIURA

In electronic products, lately increasing thermal radiation is demanding higher thermal conductivity of polymer composites. However, inaccurate observation of filler dispersion within the polymer do not allow for accurate quantification of Interface Thermal Resistance and subsequently prediction of thermal conductivity. Therefore optimum filler design could not be achieved. Firstly in this report, accurate stereoscopic filler dispersion was observed by FIB-SEM. Secondly, quantification of Interface Thermal Resistance could be achieved by thermal conduction analysis using filler dispersion model. Thirdly, this Interface Thermal Resistance enabled prediction of the thermal bulk conductivity. Lastly, prediction made above could be validated by comparison of predicted value and measured value. This result may lead to optimum filler design and thereby to the development of higher thermal radiation materials.

**Key words** : Thermal conductivity, Power device, Filler dispersion, FIB-SEM, Prediction, Interface resistance, Polymer composites

### 1. 緒言

電子製品において、部品素子の高性能化に伴う発熱増加や、製品の小型化に伴う熱集中増加に対し、導電性接着剤<sup>1)-7)</sup>のような樹脂中にフィラを配合する複合材料の熱伝導性向上への要求が、近年急速に強まっている。しかし、熱伝導率は混合方法によって大きな差異がでる<sup>8)</sup>など、フィラの形状や表面処理、配合量などからバルクの熱伝導率が予測できないため、フィラ選定を試作評価に頼らざるを得ず、最適なフィラ選定が困難という課題がある。

これは、樹脂中の立体的なフィラの分散状態が把握できず、フィラ界面の影響が定量化できないためである。これに対し本研究は、立体的なフィラ分散状態を正確に把握し、更にフィラ界面の影響を定量化することで材料の熱伝導を予測し、最適なフィラ選定に繋げることを目的としている。

### 2. 実験・解析手法

#### 2.1 対象サンプル

本研究では、界面の影響を定量化するためのSample Aと、バルクの熱伝導率を予測するためのSample Bを準備した。その特性をTable 1に示す。Sample AとSample Bには、ほぼ同量の鱗片状フィラが配合されており、同様のフィラ表面処理と混練が施されている。大きな違いは、Sample Bのフィラの方が小径であることと、レーザーフラッシュ法<sup>9)-11)</sup>による熱伝導率はSample A (1.39W/m・K)よりSample B (1.17W/m・K)の方が小さくなっていることである。

#### 2.2 実験手法

複合材料のバルク熱抵抗の予測には、フィラの分散状態の正確な把握が必要となる。これに対し、従来手法である断面観察では2次元的な分散状態しか確認できないが、実際にはフィラは樹脂中に3次元で分散しているため、正確な分散状態の把握ができない。そこで、3次元的な観察が可能なFIB-SEM<sup>1)12)13)</sup>観察を行う。これは、装置内にて連続的に一定厚み間隔のFIB (Focused Ion Beam: 集束イオンビーム)による電子研磨を行い、各面をSEMにより観察し、これらのSEM像を再構成することにより3次元観察を実現する技術で

\*スマートプロセス学会の了解を得て、「スマートプロセス学会誌Vol.3, No.4, 2014」より一部加筆して転載

ある。従来このFIB-SEMは主として数 $\mu\text{m}$ 程度の微細な領域の観察に用いられているが、今回複合材料に適用するにあたり、フィラ分散の観察が可能な $14.6\mu\text{m} \times 13.8\mu\text{m}$ の面を、厚み方向 $0.1\mu\text{m}$ 毎に $12.4\mu\text{m}$ の厚さで観察する。

Table 1 Parameters of Sample A and Sample B.

Item	Contents	Unit	Sample A	Sample B	
Filler	$\lambda_f$	Thermal conductivity of filler	W/m $\cdot$ K	429	—
	$f$	Minor axis of filler	m	$3.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$
Resin	$\lambda_r$	Thermal conductivity of resin	W/m $\cdot$ K	0.30	—
	$V_f$	Volume fraction of filler	—	0.310	0.306
Bulk	$\lambda_{\text{bulk}}$	Thermal conductivity of bulk (measured value)	W/m $\cdot$ K	1.39	1.17

2.3 解析手法

実際のフィラ分散状態に極めて近い解析を行うため、FIB-SEMの連続写真を基に、プリポスト（モデル化用）ソフトであるSimple ware<sup>14)</sup>を用いて解析モデルを作成する。この解析モデルに対し、熱伝導解析を実施し定量的な考察を試みる。要素数として1000万要素（テトラ）程度の解析モデルを作成し、この解析モデルにAdventure Cluster<sup>15)</sup>を用いて熱伝導解析を行う。

熱伝導解析は、片側のターミナル温度を $25^\circ\text{C}$ に固定し、もう一方のターミナル電極表面に $2.7 \times 10^{-4}$ (W)を与えた時に生じる定常温度分布を計算し、その温度勾配 $\Delta T$ と熱流束 $W$ より熱抵抗 $R=W/\Delta T$ を算出し、これを熱伝導率 $\lambda$ へ換算する。

3. 実験結果

Fig. 1にSample Aの各断面の観察結果を示す。更に、連続したSEM像をフィラと樹脂に分けて2値化し、3次元に再構成したフィラの分散状態をFig. 2に示す。樹脂中に大量のフィラが充填されており、その分散状態を把握できた。

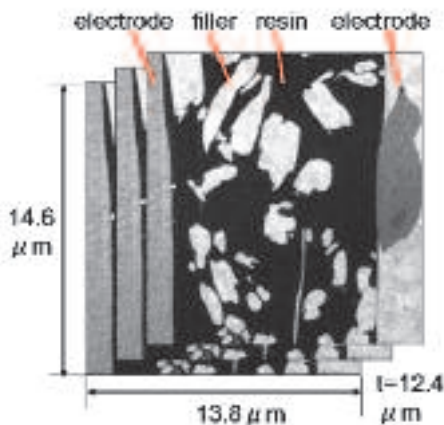


Fig. 1 Consecutive photos of Sample A by FIB-SEM.

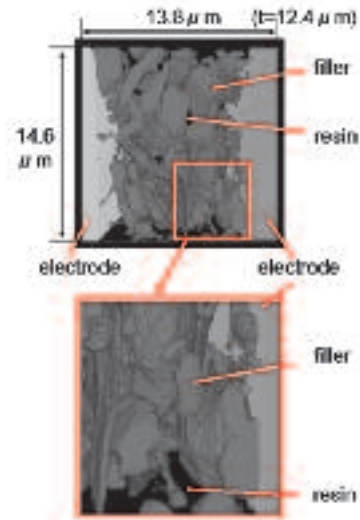


Fig. 2 Stereoscopic filler dispersion of Sample A.

4. 解析結果

4.1 フィラ分散モデルでの熱伝導解析

まず、界面熱抵抗の影響を無視した解析を行う。Sample Aを解析モデル化したものをFig. 3に、Fig. 3のフィラ部にAgの熱伝導率 $429\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、樹脂部にエポキシの熱伝導率 $0.30\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を物性値として代入した熱伝導解析の温度分布の結果をFig. 4に示す。この温度分布の結果からバルクの熱伝導率 $\lambda$ を計算すると、 $\lambda=13.9\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ となった。この結果は、実測値 $\lambda=1.39\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ の結果と、一桁程度の大きな乖離がある。

4.2 界面を考慮した解析

バルクの熱抵抗は、Fig. 5に示すようなミクロな熱抵抗の総和と考えると、ミクロな熱抵抗には構造部材の熱抵抗と構造部材の界面の熱抵抗が存在する。解析値と実績値の乖離の要因は界面熱抵抗の影響とみなして考察すると、今回の解析では構造部材、すなわちフィラと樹脂の熱抵抗については物性値として入力しているが、界面の熱抵抗に関しては考慮しておらず、この影響により解析値と実績値に大きな乖離が発生したと考えられる。

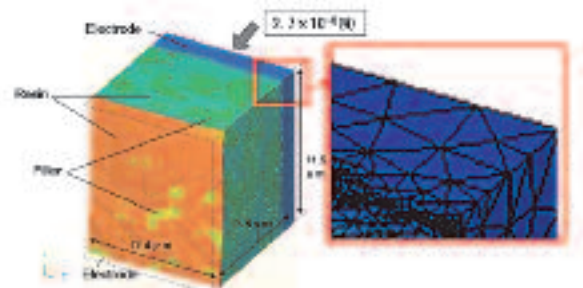


Fig. 3 Model of thermal conduction analysis.

計測・分析

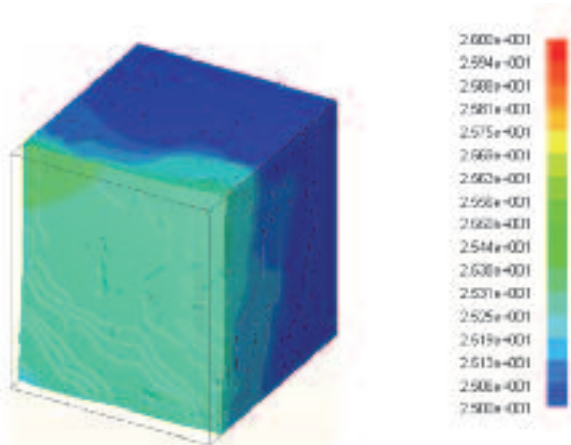


Fig. 4 Result of thermal conduction analysis.

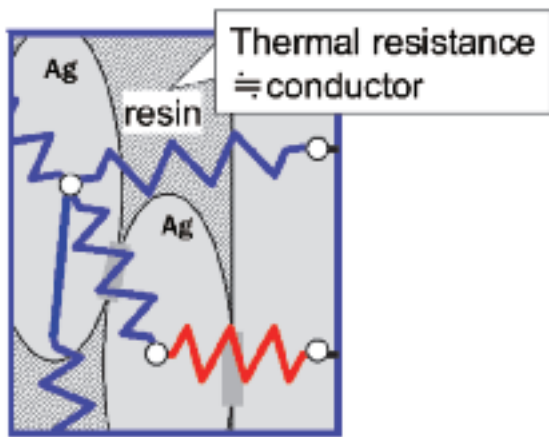


Fig. 5 Concept diagram of thermal resistance.

つまり、4.1の解析ではFig. 6に示すようにフィラ同士の界面の接触点を一体として解析しているが、実サンプルではFig. 7に示すように接触界面が存在し熱的な損失があるためと推測した。そこで、解析の精度向上のため、接触点の影響を考慮した解析を行う。

フィラ界面の影響を考慮するため、Fig. 8に示すように、便宜上解析モデルのフィラ・電極表面の1層を別要素化し、この表面要素の熱伝導率を変化させることで界面熱抵抗を模した。別要素化した表面の厚み要素Dは、本解析モデルの薄さの限界である約80nmとした。

接触の影響を考慮するにあたり、表面要素の厚み(D = 80nm)の影響を除去するため、表面要素の熱抵抗にて整理した。熱抵抗R(K/W)は、式(1)で示される。ここで、ΔTは温度差(K)、Qは熱移動量(W)である。

$$R = \frac{\Delta T}{Q} \quad (1)$$

面積がA(m<sup>2</sup>)であれば単位面積あたりの熱移動量は

Q/Aなので、単位面積当たりの熱抵抗R'(K・m<sup>2</sup>/W)は(1)とフーリエの法則より熱伝導率λ(W/m・K)を用いて、式(2)の関係で示される。

$$R' = R \cdot A = \frac{1}{\lambda} D \quad (2)$$

つまり、単位面積での熱抵抗R'はR・Aで示され、熱伝導率の逆数に厚さD = 80nmを乗じることで算出できる。

この手法により実施した解析結果をFig. 9に示す。

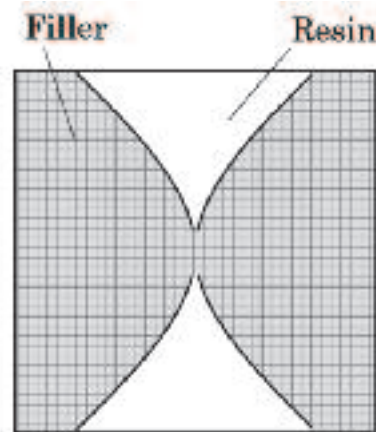


Fig. 6 Initial analysis model.

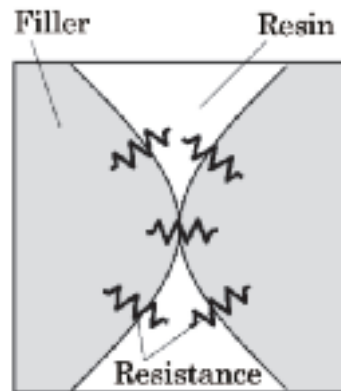


Fig. 7 Actual model.

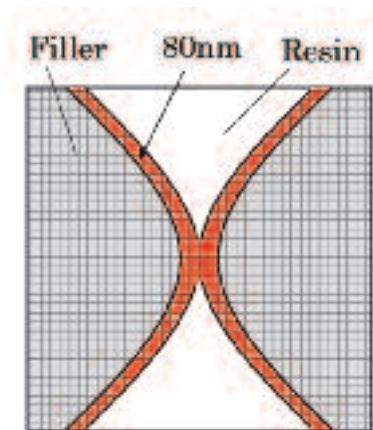


Fig. 8 Reform analysis model.

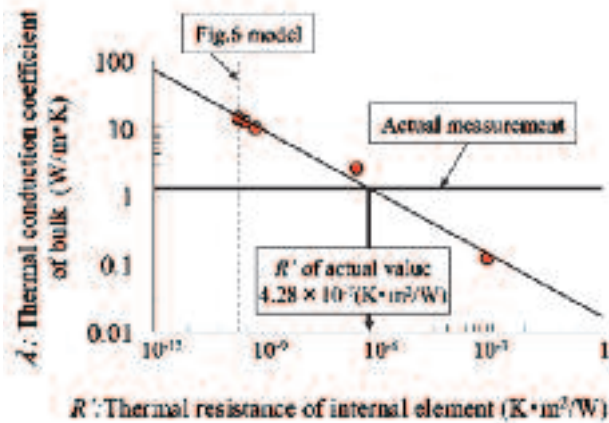


Fig. 9 Result of Thermal conduction analysis between  $\lambda$  (Thermal conduction coefficient) and  $R'$  (Thermal resistance of internal element).

横軸は $D=80\text{nm}$ の界面要素に代入した熱抵抗 $R'$ （入力データ）であり、縦軸はバルク全体の熱伝導率 $\lambda$ （出力データ）である。図中の縦の点線が界面要素にフィラの熱抵抗を入れる、すなわちFig. 6で示したフィラが一体の場合の解析である。

界面要素の熱抵抗を減少させるほどバルクの熱伝導率が増加しており、妥当な傾向といえる。このプロットを用い、実測の熱伝導率 $1.39\text{W/m}\cdot\text{K}$ から界面の熱抵抗を逆算すると、接触界面の平均の熱抵抗 $R'=4.28\times 10^{-7}(\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W})$ と定量的に算出できる。この結果は、Agの厚さに換算すると $1.83\times 10^5\mu\text{m}$ 、樹脂の厚さに換算すると $128\mu\text{m}$ に相当する大きな熱抵抗が界面に存在することを示唆している。この界面熱抵抗は、フィラと樹脂間の化学的な結合が少ないためと、フィラと樹脂の弾性率の違いにより効率的に熱が伝わらないために生じていると推測している。

以上の解析により、平均的なフィラ界面の熱抵抗 $R'$ が算出できた。 $R'$ は平均的なフィラ界面の熱抵抗であるので、フィラの表面状態に違いがなければ同一の値を適用でき、また、フィラの表面積の大小によるバルク熱抵抗への影響が予測できるはずである。ただし、本来であれば、ミクロなフィラと樹脂の界面状態やフィラ間の接触状態の違いなどがバルクの熱抵抗にも影響するはずであるが、今回は平均的な数値と仮定して考察している。

## 5. 考察

### 5.1 熱伝導率予測の考え方

フィラの最適選定のため、バルク熱伝導率の予測手

法を考察する。熱伝導の予測式は多くの研究者たちにより提案されているが<sup>16)17)</sup>、今回は比較的予測値と実測値が合う、式(3)で示される上利らの提唱した式<sup>18)-20)</sup>を用いて考察を行う。

$$\text{Log}(\lambda_{\text{Total}}) = p \cdot \text{Log}(C_2 \lambda_f) + (1-p) \text{Log}(C_1 \lambda_m) \quad (3)$$

$\lambda_{\text{Total}}$ はバルクの熱伝導率、 $\lambda_f$ は充填材の熱伝導率、 $\lambda_m$ は樹脂の熱伝導率、 $C_1$ は高分子マトリックスの高次構造に関する特性係数で通常1を用いる、 $C_2$ はフィラ界面や形状に関係した特性係数、 $p$ はフィラの体積分率である。この式は実験的に $C_2$ を算出することでバルク物性を求めることができる。本考察では、この $C_2$ に粒径等のフィラ形状の影響を加える。

今回、バルクの熱伝導を各構成要素での熱抵抗の集合体と考え、上記式を熱抵抗に換算する。熱抵抗 $R$ を熱伝導率 $\lambda$ の逆数、すなわち $R=1/\lambda$ と定義する。 $R_{\text{Total}}$ をバルクの熱抵抗、 $R_f$ を充填材の熱抵抗、 $R_m$ を樹脂の熱抵抗とし、式としての形をそろえるため $1/C_2=R_s$ とすると、式(3)は式(4)で表せる。

$$\text{Log}(R_{\text{Total}}) = p \cdot \text{Log}(R_f) + (1-p) \text{Log}(R_m) + p \cdot \text{Log}(R_s) \quad (4)$$

式(4)の右辺の第1項、第2項については、フィラ・樹脂それぞれの熱抵抗の総和( $R_f, R_m$ )の対数に体積分率を乗じることで示されている。バルク熱抵抗の構成要素は、フィラ・樹脂それぞれとその界面の3つから構成されていると考え、第3項の $R_s$ は界面熱抵抗の総和になるとみなした。

$R_s$ は熱伝導方向の垂直面の場合、式(2)より $R'/A$ と比例し、フィラ表面積 $A$ が大きいほどバルクの熱抵抗は小さくなる。一方熱伝導方向の場合、熱流束が通過するフィラと樹脂の平均界面数を便宜的に $n$ とすると、 $n$ は直列抵抗を形成する、すなわち $R_s$ は $n$ に比例するため、(5)の関係が成立するとみなして考察する。

$$R_s \propto \frac{R'}{A} \cdot n \quad (5)$$

ここで、フィラの含有量が同じ場合、 $n$ はフィラの充填数と比例すると考えた。フィラ充填数はフィラ1個当りの平均体積（球体の場合 $4\pi l^3/3$ ）と逆比例するため、(6)の関係がある。

$$n \propto \frac{1}{l^3} \quad (6)$$

また、フィラの充填量が同じ場合、(5)の $A$ は(7)の

ようにフィラ短径  $l$  と逆比例する。

$$A \propto \frac{1}{l} \quad (7)$$

(5), (6), (7) の関係より, 式 (4) は係数  $a$  を用いて式 (8) で示することができる。

$$\log(R_{\text{total}}) = p \cdot \log(R_f) + (1-p) \cdot \log(R_m) + p \cdot \log(a \cdot R/l^2) \quad (8)$$

全体項
フィラ項
樹脂項
界面項

$a$  は次元を持たない形状を表す係数であるため, 今回は形状係数と定義し考察する。  $a$  はフィラの形状が同一であれば同じ値になるが, 例えば毬栗 (いがぐり) 状など基本形状が大きく異なる場合や, 同じ鱗片状でもアスペクト比が大きく異なる場合などは, 形状係数  $a$  は異なる値をとると考えられる。この式 (8) を予測式として考察を行う。

式 (8) において, 左辺 (全体項とする) は実験結果により計測可能な数値である。右辺第1項は, フィラの熱抵抗  $R_f$  と配合比  $p$  により決定されるため, フィラ項とする。右辺第2項は, 樹脂の熱抵抗  $R_m$  と配合比  $(1-p)$  により決定されるため, 樹脂項とする。フィラ項と樹脂項は, それぞれの熱抵抗と配合比により計算することが可能であるため, 全体項を計算するには右辺第3項 (界面項とする) の決定がポイントとなる。

界面項において, フィラ短径  $l$  はFIB-SEMによって把握可能である。また, 界面の熱抵抗  $R'$  については, 前章4.2にて定量化を行っている。故に, 残る  $a$  が把握できれば, 式 (8) を用いたバルクの熱伝導率の予測が可能となる。本研究では, 熱伝導率等の物性を把握しているSample Bについて物性予測を行い, その予測結果と実測結果を比較することで本予測手法の妥当性を検証する。

### 5.2 形状係数 $a$ の決定

式 (8) に今回の結果を導入し,  $a$  の決定を行う。今回の検討により算出したSample Aにおける各パラメータをTable 2に示す。形状係数  $a$  以外のパラメータは把握しているため, これらの値を式 (8) に代入し,  $a$  を計算する。その結果  $a=2.15 \times 10^{-4}$  と算出できる。

以上の検討により, 今回の材料における予測パラメータを全て決定することができたので, 予測式 (8) とこれらのパラメータを用いて, Sample Bのバルクの熱伝導率の予測を行う。なお, 2.1で前述したように, 熱

伝導率はSample Aの1.39 (W/m · K)に対し, Sample Bは1.17 (W/m · K)と, 2割程度低い値となっている。

Table 2 Parameters of Sample A.

Item	Contents	Unit	Sample A
Filler	$R_f$ Thermal resistance of filler (inverse of $\lambda_f$ )	(m·K)/W	$2.33 \times 10^{-2}$
	$l$ Minor axis of filler	m	$3.0 \times 10^{-6}$
Resin	$R_m$ Thermal resistance of resin (inverse of $\lambda_m$ )	(m·K)/W	3.33
Bulk	$p$ Volume fraction of filler	—	0.310
	$R'$ Thermal interface resistance per unit area	(m <sup>2</sup> ·K)/W	$4.28 \times 10^{-7}$
	$a$ Shape factor	—	unknown
	$R_{\text{total}}$ Thermal resistance of bulk (inverse of $\lambda_{\text{bulk}}$ , measured value)	(m·K)/W	0.720

### 5.3 Sample B のフィラ分散状態把握

次に, 予測対象であるSample Bのフィラ分散状態の把握をFIB-SEMにより実施した。比較のためFig. 10の左側にSample Aの観察結果 (Fig. 2と同サンプル) を, Fig. 10の右側に物性を予測するsample Bの観察結果を示す。Sample AとSample Bは同じ鱗片状のフィラが入っているが, Sample Bの方が微細なフィラを適用している。

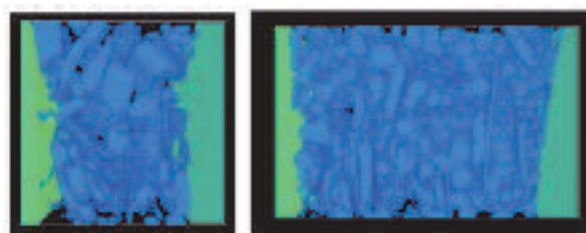


Fig. 10 Filler dispersion of Sample A and Sample B.

### 5.4 Sample B の諸物性

Sample Bについて, 予測式に代入する各パラメータの値をTable 3に示す。表中の左矢印 (←) は, Sample Aと同じパラメータを適用したことを示している。バルク材料を構成するフィラはどちらもAg, 樹脂はどちらもエポキシであり, Sample AとSample Bは同じ熱抵抗  $R_f, R_m$  を用いることができる。また, フィラ体積分率  $p$  はSample Aの0.310に対し0.306と同等程度であり, フィラの短径  $l$  は, Sample Aの3.0 μmに対し, Sample Bは2.0 μmと小径フィラを配合している。

Sample AとSample Bは, フィラに対して同様の表面処理を行っているため同じ界面を形成していると考え, 単位面積での平均的な界面熱抵抗  $R'$  は同じ値を適用する。また両材料は, フィラサイズに違いはあるもののどちらも鱗片状のフィラが配合されており, 凝集

等の不均一性も確認されないため、今回は同じ形状係数  $a$  が適用できると仮定して予測を行う。

5.5 Sample Bのバルク熱伝導率予測と妥当性検証

上記パラメータを式 (8) に代入し、Sample Bにおけるバルクの熱抵抗を計算した。その結果、Sample Bにおいて、単位体積でのバルク熱抵抗の予測値は0.941 (m・K/W)となり、この結果、熱伝導率の予測値は1.06 (W/m・K)と計算できる。これに対しSample Bの熱伝導率の実測値は、 $\lambda_{Total}=1.17(W/m \cdot K)$ なので、予測値と実測値の差は9%程度の精度で予測できることが確認できた (Fig. 11)。

今回実測したレーザーフラッシュ法の評価は1割程度のばらつきを持つが、今回の評価結果においては材料の熱抵抗の予測と実測の傾向は一致しており、界面熱抵抗や分散状態などのミクロな特性から、バルクの熱伝導率というマクロな特性を予測する本手法は、妥当であると判断している。

今後、今回の予測手法の適用可能範囲を見極めるため、フィラ量が違うサンプル等で予測の正確性を検証したうえで、毬栗状などフィラの形状を意図的に変えたサンプルについて同様の評価を行い、形状係数の差異を把握していきたい。

Table 3 Parameters of Sample B.

Item	Contents	Unit	Sample A	Sample B	
Filler	$R_f$	Thermal resistance of filler (inverse of $\lambda_f$ )	(m-K)/W	$2.33 \times 10^{-2}$	—
	$f$	Minor axis of filler	m	$3.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$
Resin	$R_r$	Thermal resistance of resin (inverse of $\lambda_r$ )	(m-K)/W	3.33	—
	$\beta$	Volume fraction of filler	—	0.310	0.306
Bulk	$R^*$	Thermal interface resistance per unit area	(m <sup>2</sup> -K)/W	$4.28 \times 10^{-7}$	—
	$a$	Shape factor	—	$2.15 \times 10^{-4}$	—
	$R_{Total}$	Thermal resistance of bulk (inverse of $\lambda_{Total}$ , measured value)	(m-K)/W	0.720	prediction

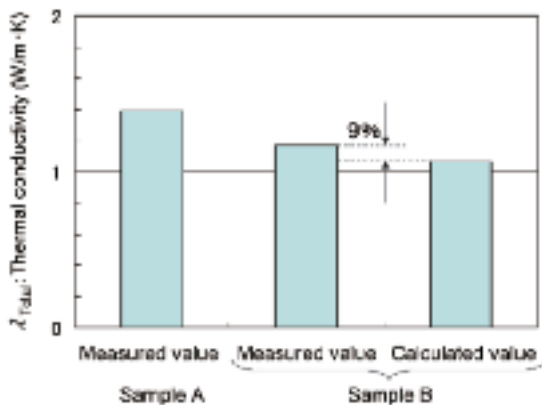


Fig. 11 Validation of prediction in Sample B.

6. 結言

従来の研究ではフィラの分散状態を正確に把握する手法がないため、フィラの形状や表面処理の違いがバルクの熱伝導率に与える影響が掴めず、最適なフィラ選定が困難であった。これに対し本研究では、フィラの分散状態を正確に把握し、フィラ界面の熱抵抗を定量化することで、フィラの形状からバルクの熱伝導率が予測できるようになった。同様の検討を行えば、例えばフィラ表面処理や形状の影響を定量化するなど、フィラの素性がバルクの熱伝導率に与える影響が明確化できるはずである。これらの予測方法をベースにし高分子複合材料の放熱性に関する材料の因子を明確化することで、フィラの最適選定が可能となる。現在この基礎技術を用い、高放熱な材料開発とそれを適用した製品性能の向上を進めている。

また、樹脂中の充填物の分散を解析モデル化できる本技術は、導電材料<sup>1)</sup>や磁性材料、あるいは繊維強化材料など他の機能を有する複合材料に対しても応用が期待できるため、今後これらの材料に対する研究を進めていきたい。

<参考文献>

- 1) O.Arao, A.Shintai, A.Sugiura, “The 3D-visualization of conductive Pathway between electrodes in conductive adhesive”, Japan Institute of Electronics Packaging, Vol.15, No.2, pp127-135, Feb.2013.
- 2) S.S. Kim, K.S. Kim, K. Lee, S. Kim, K. Suganuma, H. Tanaka, “Electrical resistance and microstructural changes of silver-epoxy isotropic conductive adhesive joints under high humidity and heat”, J. Electron. Mater, Vol.40, No.2, pp.232-238, Feb.2011.
- 3) Y.Kariya, Y.Kanda, K.Iguchi, H.Furusawa, “Influence of Temperature and Dwelling Time on Low-Cycle Fatigue Characteristic of Isotropic Conductive Adhesive Joint”, Mater Trans. Vol.51 No.10 pp1779-1784, 2010.
- 4) M.Inoue, “導電性接着剤の電気および熱伝導特性”, Journal of the Adhesion Society of Japan, Vol.47, No.1, pp.23-34, Jan.2011.
- 5) 甲斐朋齊: “導電性接着剤の開発動向について,” 溶接技術, Vol.55, No.12, pp.68-75 Nov.2007.
- 6) T.Yu, X.Yanping, W.Hui, G.Fanghong, W.Haiping,

- T.Guoliang “Novel Isotropic Conductive Adhesives for Electronic Packaging Application”, IEEE Trans Adv Packag, Vol.32 No.3, pp.589-592, Aug.2009.
- 7) J.Woo-Ju,H.Nishikawa, D.Itou, T.takemot,” Electrical Characteristics of a New Class of Conductive Adhesive”, Mater Trans, Vol.46, No.10, pp.2276-2281, Oct.2005.
- 8) 上利泰幸, 島田雅之, 上田明: 熱物性, 9, (1), 17 (1995).
- 9) Y.Agari, “Highly Thermal Conductive Polymer Composite for Preventing Electric Devices from High Temperature”, Function and Materials, pp.46-49, Vol.26, No.11, 2006.
- 10) 長島昭: ” 熱物性値測定法 その進歩と工学的応用,” 日本機械学会, 1991.
- 11) 大島耕一, 松下正, 小林康德, 根岸完二, 小木曾建: ” 熱設計ハンドブック,” 朝倉書店, pp.6, 1992.

<著 者>



荒尾 修  
(あらお おさむ)  
材料技術部  
主にゴム材料, 樹脂材料, 電子  
実装材料など有機材料の研究・  
開発に従事



新帯 亮  
(しんたい あきら)  
材料技術部  
主に電子製品の実装材料の研究・  
開発に従事



杉浦 昭夫  
(すぎうら あきお)  
材料技術部  
主に絶縁材料・接着剤・電子  
実装材料の研究・開発に従事