

高熱伝導性フィラーの耐水性改善

前 英雄*

Improvement of Water-resistant Property of High Thermal Conductive Filler Hideo Mae

1. 緒 言

電子部品の高性能化に伴い、放熱の制御技術の重要性が強く認識され、絶縁性の高い放熱材料や部材間の接着剤の開発が活発に行われている。しかし、電気絶縁部を担う樹脂材料の熱伝導率は、 $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であるのが現状である。熱伝導性を向上させるためには、高熱伝導性のフィラーと樹脂を複合化することが有効であると考えられている¹⁾。そのため、熱伝導性の良い窒化アルミニウムや酸化マグネシウムがフィラーとして注目されている。

しかしながら、窒化アルミニウムや酸化マグネシウムは水との反応性が強く、水と接触すると加水分解される。大気中の水分によっても加水分解を受け、アンモニアの発生や酸素含有量の増加に伴う熱伝導性の低下、発熱等が生じるため、貯蔵や製造工程を厳しく管理することが必要である²⁾。また、高熱伝導性シートやグリス用のフィラーとして使用する場合、基材中を拡散してくる水分との反応による劣化を抑えなければならない。これらの理由から、これまでに粉末の耐水処理技術³⁾を開発し、耐水処理技術の高熱伝導性フィラーへの応用を検討してきた。

そこで本報告では、耐水処理技術を用いた高熱伝導性フィラーの耐水性の向上について報告する。

2. 実験方法

2・1 耐水性フィラーの作製

耐水処理の実験には、市販の窒化アルミニウムフィラー (AlN と表記する) と酸化マグネシウムフィラー (MgO と表記する) を用いた。耐水処理は、著者の特許³⁾の方法により行った。フィラーに対して耐水処理剤を 2~3Vol% 加えてヘンシェルミキサーを用いて高速攪拌し、加熱して余剰の耐水処理剤を除去した。フィラーをエポキシ樹脂に混合する場合、耐水処理後にシランカップリング剤による表面処理が必要になるため、耐水処理後にシランカップリング剤 (信越化学製 KBM-403: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) による表面処理を行った。

2・2 耐水性の評価

フィラー 0.5 g をオートクレーブ (容量 20 ml) に入れ、 120°C で 24 時間加熱した。所定の時間ごとに pH と電気伝導度を測定し、水和反応の有無を確認した。また、フィラーの体積率が 55% から 60% になるようにフィラーとエポキシ樹脂を混合して複合材を作製し、フィラーの分散状態を切断面を観察することにより評価した。エポキシ樹脂との

複合化後のフィラーの耐水性を評価するため、複合材 ($5 \phi \times 10 \text{ mm}$) を 85°C のオートクレーブに入れ、72 時間後の吸水率とオートクレーブ中の水の pH を測定した。

3. 実験結果

3・1 耐水性フィラーの形状

フィラーの表面処理状態を電子顕微鏡を用いて観察した。AlN は、図 1(a) に示すような球状の焼結体であり、その表面には結晶粒が見える構造であった。耐水処理したフィラーは、図 1(b) に示すように耐水処理剤が表面に付着した状態となっていた。特に、耐水処理剤の付着量は、窪みの箇所が多いように思われる。耐水処理後の MgO も同様に、窪みの部分に耐水処理剤が多く付着する傾向があった。

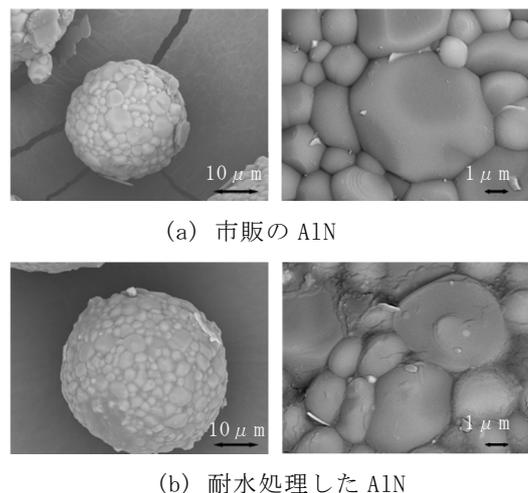


図 1 窒化アルミニウムフィラーの形状

3・2 耐水性の評価結果

表 1 に耐水皮膜の耐水性を評価するためのオートクレーブを用いた耐水処理試験を示す。原料の AlN と MgO は、試験開始 15 分後に水和反応による pH の上昇が確認された。そのため、未処理品についてはそれ以降の耐水性評価を中止した。未処理品に比べて耐水処理を行った AlN と MgO の pH の変化は急激には起こらなかったが、時間経過に伴って少しずつ上昇した。また、電気伝導度は、試験開始後から上昇し続け、24 時間後には 15 分後の値の 3 倍以上になった。この原因は、フィラー表面に完全に結合していない表面処理剤の溶出が起きたためと推察される。フィラー表面に結合していない表面処理剤は、熱伝導率を下げる原因

* 企業支援部環境技術グループ

ともなるため、最適な表面処理剤量を求める必要があると考えられる。

表 1 耐水性の評価結果

試料名	評価項目	15分	60分	24時間
未処理 AlN	pH	11.36	-	-
	電気伝導度	1063	-	-
耐水処理 AlN	pH	5.97	5.43	7.05
	電気伝導度	391	526	1411
未処理 MgO	pH	10.20	-	-
	電気伝導度	618	-	-
耐水処理 MgO	pH	6.02	6.74	7.09
	電気伝導度	411	669	1649

※電気伝導度単位 (μS)

3・3 エポキシ樹脂複合材の評価

フィラーとエポキシ樹脂の複合材は、液状のエポキシ樹脂原料とフィラーを混合して作製するため、フィラーの含有量が増えるにしたがいスラリーの粘度は高くなり、亀裂などの欠陥が発生する。そこで耐水性試験による吸水性によって複合材の欠陥を評価した。耐水試験結果を表2に示す。耐水試験後の複合材は全て吸水した。AlNの場合、吸水率は耐水処理した方が少なくなった。シランカップリング処理したものは吸水率が下がることが確認された。フィラーと樹脂の親和性が良い方が欠陥が少なくなるためと推察される。未処理のAlNの場合、オートクレーブの水のpHが6.7から9.5に上昇した。亀裂等の欠陥を経由して水が浸入し、フィラーとの反応が起こり発生したアンモニアが溶出したためと推察される。一方、耐水処理したフィラーの複合材には吸水が起こったがpHの変化は見られず、耐水性は維持されていた。耐水処理とシランカップリング処理を併用すると吸水率が低下しており、分散性が改善されていると推察される。未処理のMgOの場合、吸水率は他の試料に比べて大きく、また、pHの変化も生じた。耐水処理AlNと同様に、耐水処理MgOも複合材中での耐水性が維持されていた。耐水処理とシランカップリング処理を併用することで吸水率も低下しており、耐水処理とシランカップリング処理を併用することが有効であると考えられる。

表 2 複合材の耐水性

試料名	体積率 (%)	pH の変化	吸水率 (%)
未処理 AlN	55	6.7→9.5	0.60
耐水処理 AlN	55	変化なし	0.53
耐水処理 AlN+ KBM-403	60	変化なし	0.38
未処理 MgO	55	6.7→7.9	1.93
耐水処理 MgO+ KBM-403	60	変化なし	0.40

※pHは、オートクレーブ中の水を測定した。

3・4 エポキシ樹脂中における分散状態

フィラーを含有した樹脂複合材の熱伝導率を高めるためには、フィラーの充填率を上げる必要がある。一般に、球状フィラーの充填率と熱伝導率には、以下の Bruggeman の式(1)が成り立つことが知られている。

$$\phi = (\lambda_c - \lambda_f) / (\lambda_m - \lambda_f) \times (\lambda_m / \lambda_c)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、φはフィラーの体積充填率、λ_fはフィラーの熱伝導率、λ_mは樹脂の熱伝導率、λ_cは複合材の熱伝導率を示す。式(1)を用いて計算したエポキシ樹脂 (λ_m=0.2 W/m・K) に対するの熱伝導性フィラーの体積充填率と熱伝導率の関係を図2に示す。フィラーの熱伝導特性の差は50%以上で顕著に表れるようになるため、高熱伝導性フィラーの目標とする体積率は50%以上であると考えられる。そのため、耐水性フィラーには50%以上混ぜ込んだとき複合材に欠陥が生じないような分散性が求められる。そこで耐水処理したフィラーの分散状態と水が浸入してくるような欠陥の有無を確認するため、複合材の断面の観察を行った。

フィラー体積率55%の複合材を切断し、その断面をダイヤモンドペーストを用いて研磨した。電子顕微鏡観察の結果を図3に示す。吸水性を持った複合材(図3(a))でも大きな欠陥は観察されなかった。そのため、基材内への水の拡散は、気孔や隙間等を経由して生じたと推察される。耐水処理AlN(図3(b))の場合、未処理試料と同一の研磨条件であるが、試料からのフィラー粒子の脱落が目立っていた。この原因は、未処理AlNに比べて、樹脂とフィラー表面の親和性が低く、さらに余剰に存在する表面処理剤の強度が低いことが剥離の原因になっていると推察される。一方、耐水処理MgOも耐水処理AlNと同様の特性であると予想されたが、耐水処理AlNのようなフィラー粒子の脱落現象は見られなかった。これはMgOの方がAlNに比べて硬度が低く、研磨時の抵抗が小さかったためと推察される。余剰な表面処理剤の存在が複合材の強度と熱伝導率に悪影響を及ぼすため、フィラーごとに最適な添加量を決める必要がある。

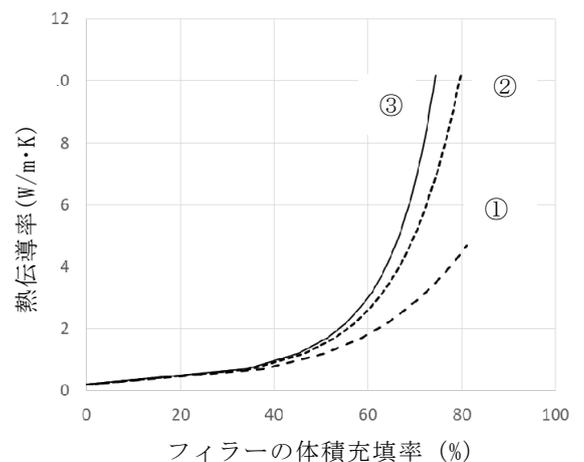
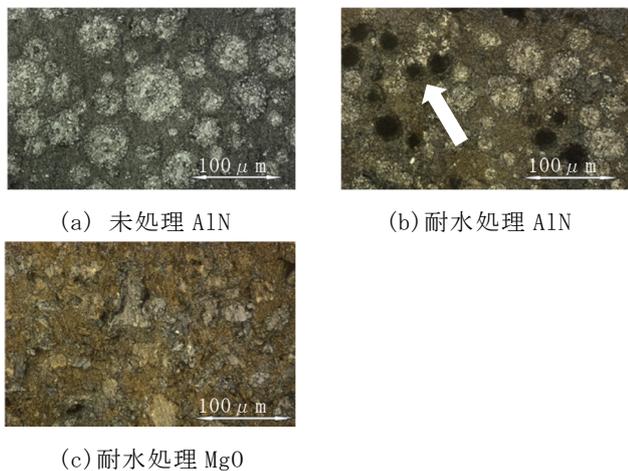


図 2 フィラー体積充填率と熱伝導性の関係

- ①：熱伝導率 10W/m・K (SiO₂)
- ②：熱伝導率 40W/m・K (MgO)
- ③：熱伝導率 200W/m・K (AlN)



(a) 未処理 AlN

(b) 耐水処理 AlN

(c) 耐水処理 MgO

図3 エポキシ樹脂複合材の断面写真

4. 結 言

市販の高熱伝導性フィラーへの耐水処理技術³⁾の応用について検討した。その結果、耐水処理を行うことにより、

窒化アルミニウムと酸化マグネシウムのフィラーにオートクレーブ条件における耐水性を持たせることができることが確認できた。また、耐水処理とシランカップリング処理を併用することでエポキシ複合材の吸水率の低下と耐水性の改善が見られ、耐水処理とシランカップリング処理を併用することが有効であることがわかった。しかし、余剰な表面処理剤の存在が複合材料の強度と熱伝導率に悪影響を及ぼすと考えられるため、フィラーごとに最適な添加量を決める必要があることがわかった。

参考文献

- 1) 杉山和夫, 高橋秀樹, 今野成夫, 田中摂子, 松田常雄, 上西雅利, 橋詰良樹: 窒化アルミニウム粉体の表面状態とその耐水処理, 粉体工学会誌, **29**(9), p. 24-29(1992).
- 2) 李 相起, 堀部 瞳, 山田伊久子, 糸 正市, 渡利広司, 光石健之: 高熱伝導セラミックスフィラー/樹脂複合材料, J. Soc. Inorg. Mater. Jpn, 14, p. 429-436(1984).
- 3) 前 英雄, 宮田征一郎: 特許 5343197 号.