

80vol%アルミナ充てんエポキシ樹脂系複合材料のフィラーの濡れ性と熱伝導率の関連性

Relationship between wettability of fillers and thermal conductivity of epoxy composites filled with 80vol% alumina

○奥山杏子（日本コークス工業（株）） 真田和昭 永田員也（富山県立大）

○Kyoko OKUYAMA*, Kazuaki SANADA**, Kazuya NAGATA**

*NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD, Tochigi, 328-8503, Japan

** Department of Engineering, Toyama Prefectural University, Toyama, 939-0398, Japan

Corresponding author: Kyoko OKUYAMA, E-mail: kyoko-okuyama@n-coke.com

Recently, in the field of electronic devices, there is an increasing demand for higher density, smaller size and higher output of devices. Along with this trend, heat dissipation from the electronic devices came to be an important issue. Materials with high filler content will cause a viscosity increase and make forming process difficult. Furthermore, voids are spooled up in the materials, which affect to lower the thermal conductivity. In this study, we report our success to create highly heat-conductive polymer material with high filler content, using our open roll kneader "Kneadex", which is suitable for high filling of filler and high viscosity material, and measurement for thermal conductivity of them. Furthermore, the influence of the wettability of the filler on the thermal conductivity was examined by electron microscope observation and finite element analysis using the RVE model. Kneadex is a continuous two-roll machine and equips spirally formed groove on the surface of the roll. By using Kneadex, it was successful to create a polymer composite filled with alumina at 80vol%. It seems that the strong shearing force of Kneadex realized the easily compound of high filler content. The thermal conductivity of the polymer composites material with the surface modifier improved by up to 40% compared to that without the additive. When the fracture surface of the test piece was observed with an electron microscope, the test piece to which the surface modifier was not added had voids around the alumina particles. From the RVE model, it was simulated that the voids existing around the alumina particle affect more to lower the thermal conductivity than those localized in the material. Therefore, it was found that the polymer composite material highly filled with the filler increases the thermal conductivity by improving the wettability between the resin and the filler.

1. 緒言

近年、電気・電子機器の分野において、装置の高密度化、小型化および高出力化が進んでいる。装置から発生する熱エネルギーはますます大きくなっており、放熱対策が課題になっている。放熱材料として金属やセラミックなどが挙げられるが、コスト、加工性や質量の観点から、高分子材料に熱伝導性フィラーを充てんした高熱伝導性高分子複合材料の開発が盛んに進められている[1]。高熱伝導性高分子複合材料を得るためには、熱伝導性フィラーを高充てんすることが求められる。しかし、フィラー高充てんによる材料の粘度上昇が原因で、混練や加工時に空気（ボイド）の巻き込みが生じ、熱伝導率の低下に影響を与えることが課題となっている[2]。

そこで、本研究では、フィラー高充てんおよび高粘度材料の混練を得意とするオープンロール式連続混練機の「ニーデックス」を用いて、エポキシ樹脂中に 80vol% のアルミナを充てんしたアルミナ／エポキシ樹脂複合材料を作製した。その際に、フィラーの濡れ性の向上を目的として表面処理剤を添加した。さらに、熱伝導率測定、電子顕微鏡観察および代表体積要素モデルを用いた有限要素解析を行い、熱伝導率に及ぼすフィラーの濡れ性の影響を検討した。

2. オープンロール式連続混練機「ニーデックス」

アルミナ／エポキシ樹脂複合材料の混合にはオープンロール式混練機「ニーデックス」（日本コークス工業（株）製）を用いた。ニーデックスは、連続式の 2 本ロール機である。ロール機は、押出機と比較して、生産性は劣るが強力な剪断作用を有し、洗浄が容易で他品種・少量生産への対応が可能である。一般的な 2 本ロール機の多くはバッチ式で、熟練工が張り付いての作業となるが、本研究で使用したニーデックスは 2 本ロール機の特徴を維持しつつ、混練後の材料を安全かつ連続的に取り出すことを可能にしている[3]。

ニーデックスの特徴の 1 つがロール表面のスパイラル状の溝である。この溝によって、材料の搬送作用を生むと同時に、原材料の食い込み性とバンク（ロール溜まり）部での混練作用の向上を図っている。

混練力はロールの間隙や回転速度を変更することで調整が可能である。また、ロール表面の温度は熱媒体または冷却水を通すことができ、各ロール共に左右独立した温度ゾーンをもち、材料や目的に合わせた調整が可能である。

最近では、少量サンプルで試験ができるバッチ式の小型試験機を開発した(Fig.1)。小型試験機は、ロールにスパイラル溝を設けた連続式の特徴をそのまま有しているため、直接

材料やロールに触れる必要がなく、簡単な操作で人手の切り返しと同じ効果が得られる[4]。



Figure 1 Kneading machinery of KNEADEx.

3. 実験

3.1 供材剤

マトリックスは、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エポコート 828(三菱化学(株))、硬化剤として HN-2000(日立化成(株))を用いた。その際、樹脂の粘度調整のために反応性希釈剤の m, p-CGE(阪本薬品工業(株))を用いた。さらに、アルミナの表面改質を目的として、シランカップリング剤の KBM-403(信越化学工業(株))を用いた。配合割合は、エポキシ樹脂および反応性希釈剤 100：硬化剤 80、シランカップリング剤はフィラーに対して 2.5wt%とした。

熱伝導性フィラーは汎用性の高いアルミナを選択した。使用したアルミナは AS-400(昭和電工(株))で、広い粒度分布を持たせて高充填できるようにしたものである[5]。アルミナの充填率はマトリックスに対して 80vol%とした。

3.2 複合材料作製

複合材料の作製は小型試験機の MOS60 型ニーデックス(日本コークス工業(株))を用いて行った。ロール間隙は 0.3 mm、ロール回転速度は前ロール 20 min⁻¹、後ロール 16 min⁻¹とし、前ロールに巻き付くよう調整した。マトリックスとフィラーは事前にビーカー混合を行いニーデックスへ供給した。

3.3 試験片作製

熱伝導率測定用の試験片は、真空装置付公転自転攪拌脱泡装置カクハンター((株)写真化学製)を用いて、硬化促進剤のミダゾールグレードの IBMI12(三菱化学(株))を添加して真空中で混合した。その後、金型に複合材料を入れて、60℃で5min加熱、3min ホットプレス機で圧力を印加して成形した後、電気炉を用い100℃で2h、150℃で4h加熱した。硬化した試験片形状は、直径50mm、厚さ10～15mmの円柱状である。

4. 実験結果

4.1 ニーデックスによる材料作製結果

ニーデックスによる材料作製では、強力な剪断力によって 80vol.%という高充填配合を容易に行うことができた。

ニーデックスで混合した硬化物を焼却し、アルミナ粒子のみを取り出して電子顕微鏡にて観察を行った(Fig. 2)。混練処理後のアルミナ粒子は破碎も見られず、混練前と比べて形状は大きく変化しなかった。ニーデックスでの混練処理は、フィラー粒子の形状や粒度を保持してマトリックス中に高充填分散できることが明らかになった。

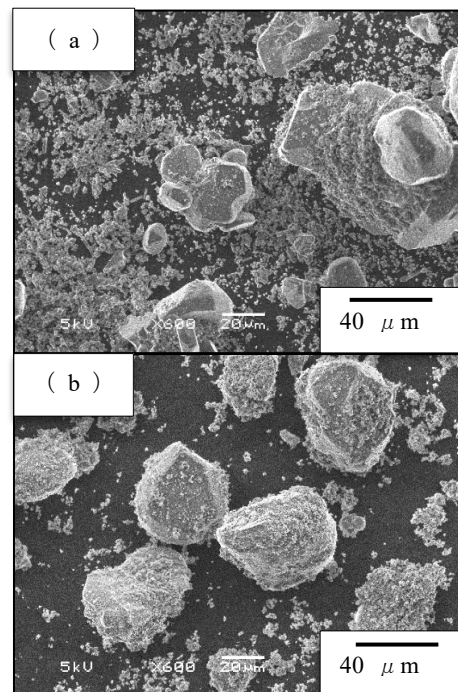


Figure 2 SEM images of (a) as-received alumina and (b) alumina processed with Kneadex.

4.2 熱伝導率結果

熱伝導率の測定は HC-110(英弘精機(株))を用いて定常法で実施した。Fig. 3 に複合材料の熱伝導率測定結果を示す。表面処理剤無添加のアルミナ/エポキシ複合材料の熱伝導率は、2.91W/m・K となった。一方で、表面処理剤を添加した材料は、表面処理剤無添加の材料と比較して熱伝導率が 4 割上昇した。表面処理剤の影響によってフィラーと樹脂とのなじみ性が向上し熱伝導率に影響を与えたと推測した。

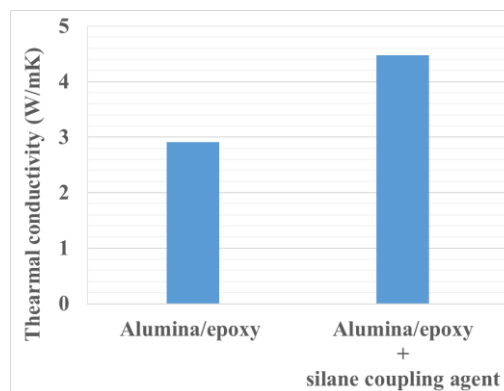


Figure 3 Thermal conductivity versus alumina content.

4.3 微視的構造観察

熱伝導測定用の試験片を破断して、内部の構造を電子顕微鏡で観察した。Fig.4は表面改質剤の添加別で試験片を観察した結果である。今回用いたアルミナは、50 μm および 1 μm 付近に頻度のピークをもつ粒度分布を有している。表面処理剤無添加の材料は、アルミナ 50 μm の大粒子の抜け落ちやアルミナ粒子とエポキシ樹脂との間で隙間が生じたことが確認できた。一方、表面処理剤を添加した材料では、エポキシ樹脂とアルミナ粒子との間の隙間が低減され、アルミナ粒子の抜け落ちも見られなかった。表面処理剤の添加によってフィラーの濡れ性が向上し、樹脂への接着が強くなることが明らかになった。

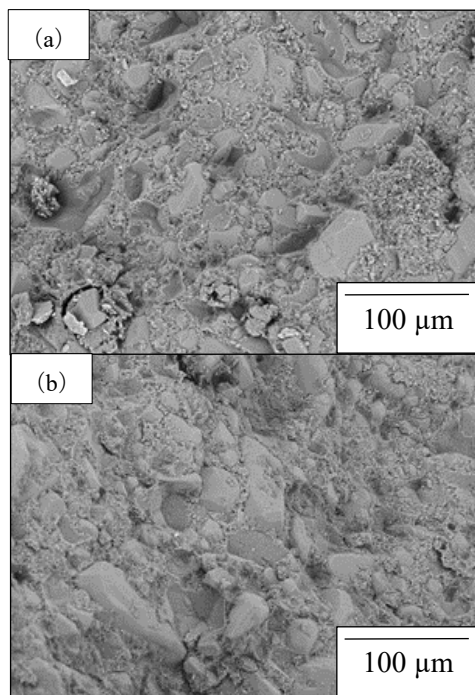


Figure 4 SEM images of fracture surface of (a) test piece without addition of surface modifier and (b) test piece with surface modifier added.

5. シミュレーション結果

Digimat-FE (MSC ソフトウェア) を用いて、Fig.5 に示すような代表体積要素 (Representative volume element, RVE) モデルを生成し、材料中のボイドの位置による熱伝導率への影響を調査した。RVE モデルは、エポキシ樹脂中にアルミナを分散させた。モデル (a) は、アルミナの周囲にボイドを粒子状に存在させ、その粒径を変化させた。モデル (b) は、アルミナ粒子の表面をボイドが覆った状態とした。これらのモデルを用いて熱伝導率に関する有限要素解析を行った。アルミナ、エポキシ樹脂、ボイドの熱伝導率は、それぞれ 30, 0.216, 0.02 W/m $\cdot$ K とした。また、アルミナおよびボイドの体積分率は、それぞれ 50 および 15 vol.% とした。

Fig.6 に各モデルで得られた熱伝導率を示す。複合材料中のボイドは、分散して存在するより、アルミナ粒子の周りに存在する方が、熱伝導率が大きく低下することが確認できた。このようにフィラーと樹脂との濡れ性が悪く、その間にボイドが生じると熱伝導率が大きく低下しやすいことがシミュレーショ

ンからも確認された。

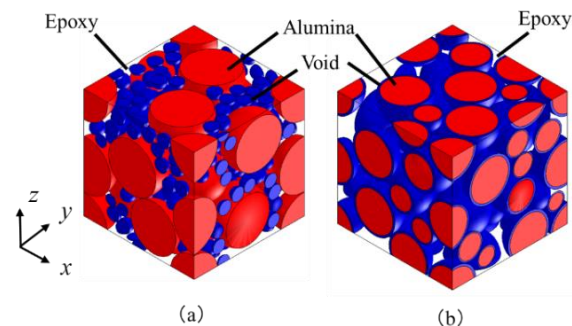


Figure 5 RVA models of Alumina/EP composites: (a) Void particles; (b) Void coating

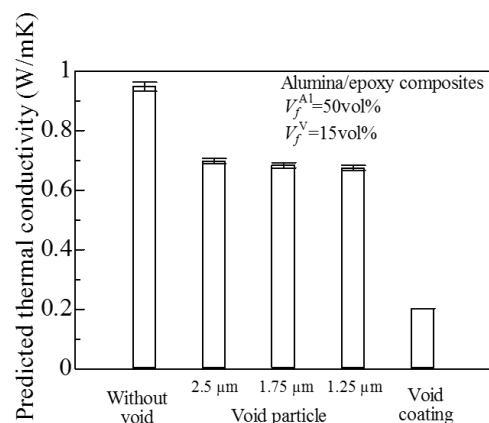


Figure 6 Effect of void state on the predicted thermal conductivity of alumina/EP composites

6. 結言

ニーデックスを用いることにより、粒子破壊等のないアルミナ高充填複合材料が容易に作製可能となった。フィラー高充填複合材料は、表面処理剤を用いることでフィラーの濡れ性が向上し、フィラー粒子周りのボイドが低減して熱伝導率が向上した。また、有限要素解析からも、フィラー粒子周りに存在するボイドが熱伝導率の低下を招くことが明らかとなった。樹脂とフィラーとのなじみ性を向上させることは、高充填複合材料の熱伝導率に大きな影響をもたらすことが分かった。

REFERENCES

- [1] Y. Agari, Polymers, 3 78 (2006)
- [2] 奥山杏子, 関根靖由, 真田和昭, 長谷川航希, 永田員也, “高充填アルミナ/エポキシ樹脂複合材料の微視構造と熱伝導率の関連性” 日本熱物性シンポジウム(2019) B114
- [3] 中野要介, “オープンロール連続押出機(ニーデックス)について” 資源処理技術 40 巻 (1993)
- [4] 岩本玄徳, “高機能樹脂の安定した品質は混練・分散から オープンロール連続式混練機「ニーデックス」” プラスチックエージ vol.65 (2019)
- [5] H.Okamoto, Y.Otsuka, H.Yukutake “Thermally conductive filler - alumina and boron nitride”, Adhesion of technology 36 (2016)