

株式会社 KRI ナノ構造制御研究部 における絶縁性放熱材料の研究紹介

林 裕之、林 蓮貞

株式会社 KRI ナノ構造制御研究部
連絡先 h-hayasi@kri-inc.jp

株式会社 KRI は 1987 年に株式会社関西新技術研究所として誕生しました。大阪ガス株式会社が 100% 出資した受託研究を専門とする会社で、当時から現在に至るまで国内唯一の会社です。現在私が所属するナノ構造制御研究部は、有機系材料の研究を中心に据え、有機合成、表面改質、中空粒子合成、セルロースナノファイバー、蛍光体、無機化合物、セラミックス、分散処理などの知見や研究成果を有している。筆者の専門はセラミックス合成、構造解析で最近では熱マネージメントとして放熱、断熱などの研究に携わっている。

放熱用コンポジットの熱伝導率の予測として幾つかの理論式や経験式が挙げられるが、我々は図 1 に示した金成の式¹⁾を参考としている。この式から添加するフィラー形状と樹脂自体の熱伝導率が重要である

ことが分かる。例えば 50W/m・K を発現するフィラーを用いて、PVB (ポリビニルブチラール) または PI (ポリイミド) に分散した場合のコンポジットの熱伝導率予想曲線が図 1 のようになる。式中の x=2 が球体で、それ以上が板状や柱状になる。10W/m・K を発現するには球形状ではなく、構造異方性のあるフィラーを添加する方が有利であり、マトリックスとなる樹脂の熱伝導率が高い方が有利であることがわかる。放熱材を必要とするあるいは製造するメーカーではクライアントの要望により異なるが、1~10W/m・K の熱伝導率があれば十分であると言われていたが、最近では 10W/m・K 以上が必要であるとのニーズもある。フィラーを高充填すると高い熱伝導率を発現する可能性はあるが、熱異方性を生じたり、樹脂の柔軟性を失ったり、あるいは製造が非常に困難でコスト高に繋がったりなど課題は多い。我々は熱等方性で 10W/m・K 以上を発現し、かつ柔軟性を兼ね備えたコンポジット材を可能な限り簡便な方法で得ることを目標として掲げている。本稿では熱マネージメン

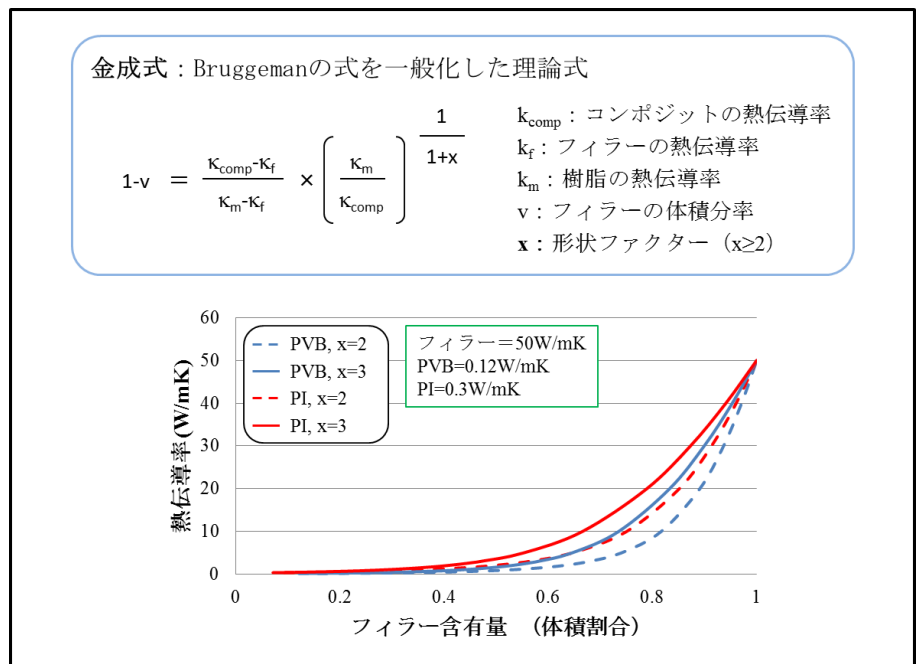


図 1 金成式を用いたコンポジットの熱伝導率予想曲線

はクライアントの要望により異なるが、1~10W/m・K の熱伝導率があれば十分であると言われていたが、最近では 10W/m・K 以上が必要であるとのニーズもある。フィラーを高充填すると高い熱伝導率を発現する可能性はあるが、熱異方性を生じたり、樹脂の柔軟性を失ったり、あるいは製造が非常に困難でコスト高に繋がったりなど課題は多い。我々は熱等方性で 10W/m・K 以上を発現し、かつ柔軟性を兼ね備えたコンポジット材を可能な限り簡便な方法で得ることを目標として掲げている。本稿では熱マネージメン

トに関する研究成果の一部を紹介する。

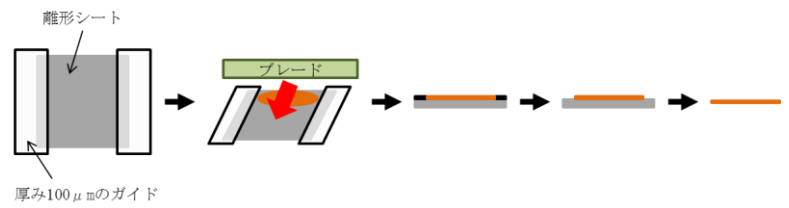
1. 面内配向窒化ホウ素／樹脂コンポジット放熱材

窒化ホウ素は板状結晶のため熱異方性を持ち、 c 軸方向（板状の法線方向）は $2\sim 3\text{W/m}\cdot\text{K}$ 程度、 $a-b$ 面（板状に平行方向）は $100\sim 200\text{W/m}\cdot\text{K}$ を発現すると言われている。またその構造から樹脂への分散処理が難しく、薄板やシート成形時には窒化ホウ素粒子は配向する傾向にある。そのため、薄板あるいはシート面内方向の熱伝導率が高く出る傾向にある。本研究では図 2 に示すようなブレード法によるシート成形と遠心力を利用したシート成形を試み、配向性の向上と伝熱経路の確保を試みた。シート作製に用いた材料は、窒化ホウ素（デンカ製： HGP ）と PVB （積水化学製）である。参考として PI を用いたシートも作製した。

得られたシートの配向状態を XRD で、断面を SEM で観察し、密度と熱伝導率を評価した。図 3 は遠心法で作製したシートの外観と XRD の結果である。自立膜が形成できており、ブレード法でも遠心法でも c 軸配向していることを確認した。

図 4 にシート断面の SEM 像を示した。ブレード法と比べ、遠心法の方が窒化ホウ素粒子の配向と垂直方向へ高充填されていることが観察された。表 1 に各サンプルの組成と密度および熱伝導率（面内方向）の評価結果を示した。ブレード法に比べ遠心法では密度が高くなっていることがわかる。ブレード法では窒化ホウ素の体積分率が増加する程密度は低下する傾向にあった。それに対し、遠心法では窒化ホウ素 60vol%含有が最大密度を示し、80vol%含有では密度が低下した。これは窒化ホウ素粒子同士の立体障害による充填不足によるものと推測された。熱伝導率もブレード法に対し遠心

ブレード法



KRI：遠心法による粒子配向処理と高充填化

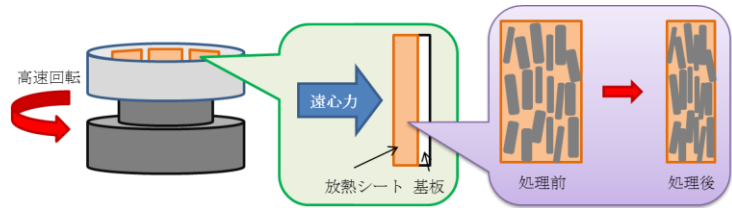
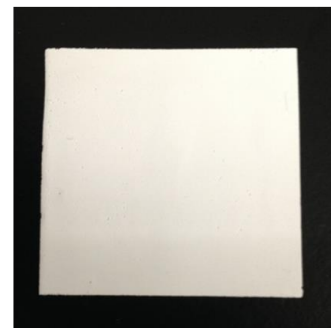
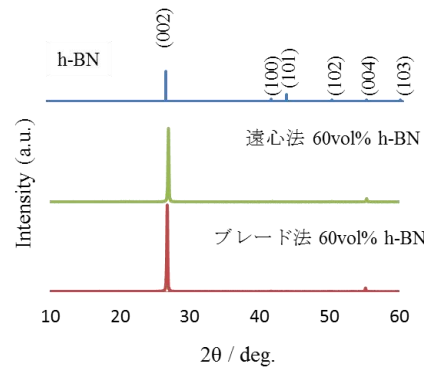


図 2 面内配向窒化ホウ素／樹脂シートの作製法



h-BN : PVB = 60 : 40

図 3 遠心法で作製したシートの外観と XRD パターン

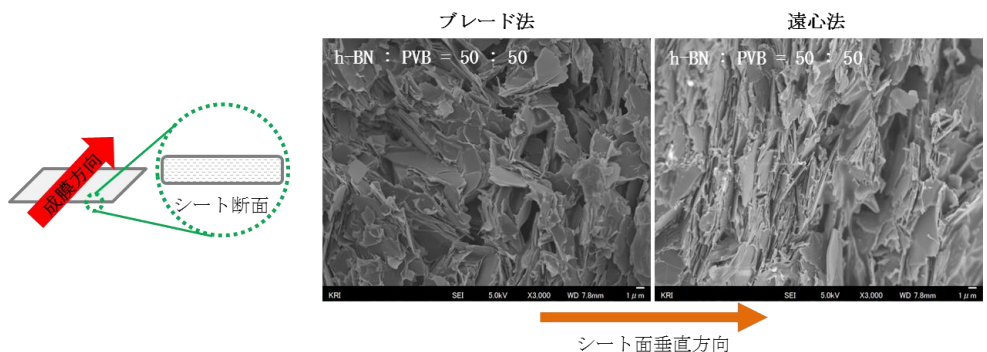


図 4 作製したシートの断面 SEM 像

法で作製したサンプルは高い値を示した。参考としてブレード法で作製した BN/PI コンポジットの熱伝導率は $5.3\text{W/m}\cdot\text{K}$ を発現したが、窒化ホウ素 80vol%含有である点、マトリックスが PI である点の利点が得られていない結果であった。それに対し、窒化ホウ素 60vol%含有したサンプルはマトリックスが PVB であるにも関わらず $7.7\text{W/m}\cdot\text{K}$ と向上しており、伝熱経路が上手く形成されたと推測された。

本研究では、窒化ホウ素粒子の充填度を上げて伝熱経路を確保する手法の一端を見出すことができた。

表 1 各サンプルの組成と評価結果

			ブレード法		遠心法	
Sample	h-BN (vol%)	PVB (vol%)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/mK)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/mK)
PVB50	50	50	0.58	2.5	0.90	3.8
PVB40	60	40	0.54	1.8	1.77	7.7
PVB20	80	20	0.43	1.1	0.87	2.3
Sample	h-BN (vol%)	PI (vol%)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/mK)	密度 (g/cm ³)	熱伝導率 (W/mK)
PI20	80	20	0.91	5.3	—	—

2. 窒化ホウ素／セルロースナノファイバーコンポジット放熱材

更なる熱伝導率の向上のため、熱伝導率が高いとされるセルロースナノファイバー (CNF) をマトリックスとしてコンポジットを作製したのでその結果を紹介する。

表 2 CNF の特性

	既存放熱材に用いた樹脂	CNF
強度 (GPa)	≤ 0.2	≥ 3
弾性率 (GPa)	≤ 6	140
線膨張係数 (ppm/K)	≥ 50	0.1
熱伝導率 (W/mK)	≤ 0.3	2.8

CNF は天然由来の繊維である。その CNF は軽量の素材でありながら鋼鉄の 5 倍以上の強度と、ガラスの 1/50 程度の線膨張係数および大きなアスペクト比などの特長を持ち、自動車部品、住宅建材、家電製品筐体、食品や医薬品などの増粘剤など多岐に亘る用途が期待されている素材である。表 2 に CNF の特性を示す。CNF の結晶性にもよるが、単体の熱伝導率は $2.8\text{W/m}\cdot\text{K}$ と他の樹脂に比べ 5~20 倍程度高い。この CNF を放熱材コンポジットのマトリックスとして利用することは、理論計算上コンポジットの熱伝導率向上に利点があると期待できる。また、それに伴ってフィラーの充填量を低減できることも期待でき、折り曲げ性を付与することも可能となる。

図 5 のようにマトリックス中にフィラーが均一分散するとして、フィラーが熱伝導率の低い樹脂に囲まると熱の伝播が悪くなるのに対し、熱伝導率の高い CNF に囲まると熱の伝播の落ち込みを抑制すると考えられる。実際にコンポジット化した場合、空隙が熱伝導率を左右することから窒化ホ

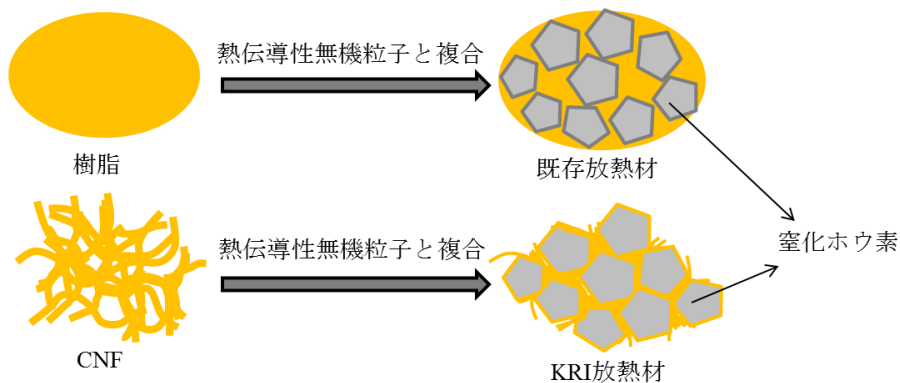


図 5 樹脂と CNF をマトリックスとしたときのコンポジット組織の概念図

ウ素の含有率を 40, 50, 60vol%としてサンプルを作製した。図 6 には 40vol%-BN/CNF コンポジットのスラリーおよび放熱シートの外観を示した。キャスト製膜したシートは折り曲げ性に優れていた。また図 6 下の写真のように CNF 単体シートと同じように 40vol%-BN/CNF コンポジットシートで折り鶴を作製したが、曲げて破れることもなく、繰り返し折り曲げても破れることは無かった。

図 7 に BN/CNF コンポジットの密度と熱伝導率（面内方向）をプロットした。窒化ホウ素含有量が増加するに伴い密度と熱伝導率は共に減少した。これは CNF の乾燥収縮が激しいため、収縮時の CNF の立体障害による空隙率の増加によるものと推測される。使用する CNF の繊維径などを制御することでこの問題を解決し、熱伝導率の更なる向上が期待できる。表 3

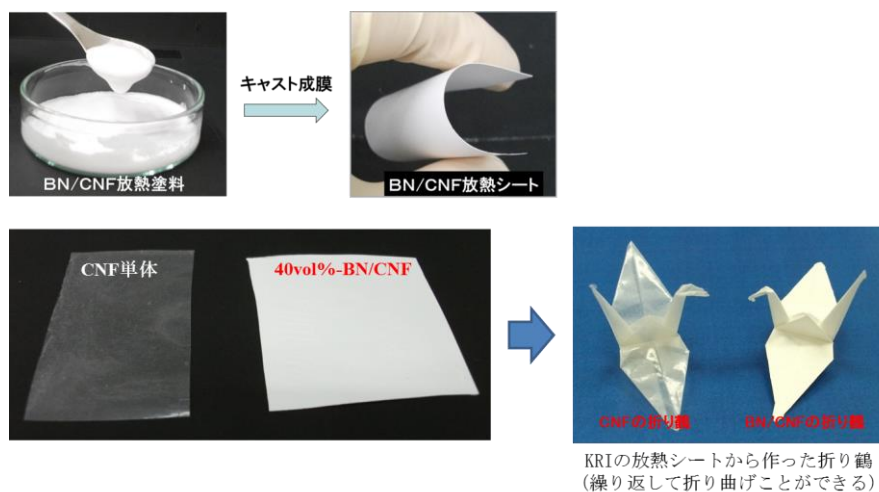


図 6 BN/CNF コンポジットのスラリーとシートの外観²⁾

には熱伝導率が最も良好であった 40vol%-BN/CNF コンポジットシートのその他の評価結果を記載した。

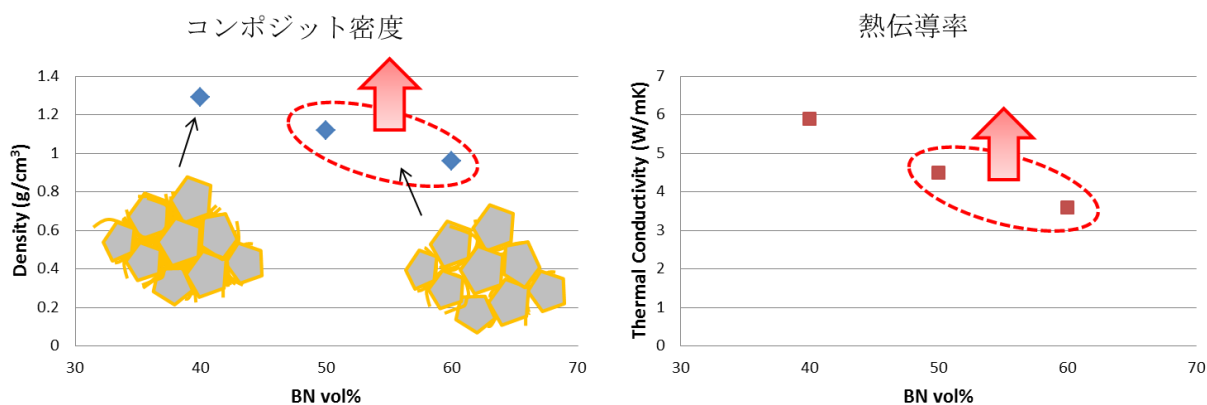


図 7 本研究で作製した BN/CNF コンポジットの密度と熱伝導率

3. まとめ

これまでの研究では熱等方性と $10\text{W/m}\cdot\text{K}$ という目標は達成していないが、予想熱伝導率よりは高い値を得ており、フィラー充填度の向上や、折り曲げ性付与などの成果は上がっており、もう一工夫で目標をクリアできるものと予想している。

表 3 40vol%-BN/CNF コンポジットシートの評価結果

項目	KRI放熱シート
シート厚さ (μm)	30~300
密度 (g/cm^3)	1.3
熱伝導率 (W/mK)	5.9
体積抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	6×10^{12}
線膨張係数 (ppm/K)	<5

<参考文献>

- 1) 竹澤吉高, 日立化成テクニカルレポート, No.53 (2009-10).
- 2) 林蓮貞, 林裕之, シーエムシー出版刊「高熱伝導樹脂の設計・開発」, p153-162 (2016-12).