

樹脂架橋技術に関わる基礎検討とその応用

1. はじめに

当社での樹脂架橋技術は、ふっ素樹脂¹⁾やエラストマー製品²⁾における機能の付与目的として開発され、架橋状態を調整する技術は重要なコア技術の一つとなっている。

今回、この樹脂架橋技術をTIM (サーマルインターフェースマテリアル)材に応用し、高機能な開発アイテムが完成したため、その技術紹介とともに報告する。

2. TIM材における樹脂架橋技術に関して

2-1) 架橋技術による熱特性とその効果

TIM材における架橋技術の活用は、特に材料の機械的特性や熱特性向上に期待出来ることが知られており、この架橋技術による効果は、具体的に下記の二つの内容があるとされている。

まず一つ目は『長期信頼性の向上』の効果挙げられる。架橋による材料硬化もしくは「ゲル化」により、熱衝撃や相手材の繰り返し寸法変化に対する耐性(追従性)向上が得られる。この作用はポンプアウトの抑制効果としても知られており、熱サイクルとして繰り返し使われる際の材料流出(ポンプアウト現象)を抑制することから、熱抵抗の悪化を防ぐことが出来る。

次に二つ目は『密着性の向上』の効果であり、発熱体やヒートシンクの接触熱抵抗に大きく作用し変化させる。特に加熱による熱架橋を施した場合には、加熱による表層での軟化作用から、より微細な凹凸への密着性が得られ、またその状態を維持し続けることが出来ることで、接触熱抵抗抑制が可能となる。この熱架橋による効果は、初めに述べた状態維持力の効果と合わさり、熱衝撃などの環境変化で引き起こされる場合で特別な改善効果を期待することが出来る。

2-2) TIM材開発のコンセプト

架橋技術による熱特性の機能は、電子部品の放熱材料で知られる「放熱グリース」で、より大きな効果が期待することが出来る。なお、一般的に放熱グリースの特性では熱伝導率の数値に関心がいきがちではあるが、実機での組み込みでの比較試験などを行っていくと、接触熱抵抗の数値も同様に重要性があることが分かってくる。これは熱抵抗値に関する式を見て頂くと分かりやすくなるが、熱抵抗の全体値は材料そのものの体積熱抵抗と、界面で生じる接触熱抵抗値の和として計算され、熱伝導率と同じく重要な熱特性要因となっている。

下記に説明の式を示す。

$$\text{式1} \quad \dots \quad R(\text{total}) = R(\text{bulk}) + R(\text{contact})$$

R (total) : 熱抵抗の全体値

R (bulk) : 材料自体の体積熱抵抗値

R (contact) : 接触熱抵抗値

$$\text{式2} \quad \dots \quad R(\text{bulk}) = \text{BLT} / K$$

BLT : Bond Line Thickness (接触層厚さ)

K : 温度差(ケルビン)

次に、上記の式2が示す通り、放熱グリースではBLT(接着層の厚さ)の視点も重要となる。これは熱源からの距離が短いほど熱が伝わりやすい性質であり、グリースの塗布膜厚と体積熱抵抗値が連動する。そのため、BLTとなる塗布膜厚の薄さが熱伝導率同様に重要な要素となる。ただし、低BLTの放熱グリースでは熱衝撃時の熱応力によるひずみや発熱体とヒートシンク間の物理的な距離変化への追従性が悪く、実用的に技術活用することが難しいとされている。

今回の開発するTIM材では、架橋度合いをコントロールし、いわゆる「ゲル化」の状態にすることで、熱応力のひずみに追従出来る柔軟性を持った放熱グリースとすることで、低BLTであっても機能が出来るような設計とした。

2-3) 配合コンセプトと材料選定

架橋技術を用いる放熱グリースでは、一般的な構成要素となる二種(放熱フィラー、潤滑オイル)に加えて、更に二種(反応性のポリマー、反応開始剤)の試薬が必要となる。また、今回の架橋型TIM材では、熱架橋効果を最大限に生かす低BLT(限界膜厚が20 μ m以下)とするため、上記に加えてフィラーの分散剤を入れた五種で初期検討を行ってみたが、上手く組み合わせることが出来なかった。細かな開発経過は割愛するが、五種の組み合わせでは架橋前後の初期状態維持のコントロールが出来ず、また行える場合であっても時間経過後での挙動が不安定(分離、沈殿の発生)となり、架橋度合いの調整が出来なかった。この理由はあくまで推測ではあるが、フィラー分散剤がフィラー表面に吸着する副作用により反応性ポリマーと潤滑オイルに十分に相溶せず、熱架橋時に伸びる架橋鎖の中に上手く放熱フィラーを包み込むことが出来なかったためだと考えている(Figure1)。

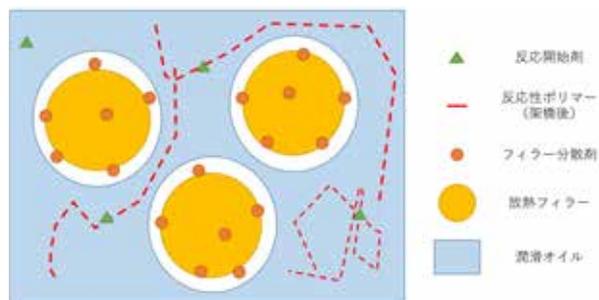


Figure1 材料の分散イメージ

これを改善させるため構成する配合試薬を見直し、またそれぞれが担う役割も変更した。これにより当初の五種での構成試薬も三種類まで減らすことで、架橋度合いの調整と挙動の安定性の向上を可能とした(Figure2)。特に未架橋の反応性ポリマーとフィラーを調整することで分散性を安定化させられ、その結果架橋前後であってもフィラーが分離することもなく、分散状態をそのまま維持出来たことが大きな成功ポイントになったと考えている。

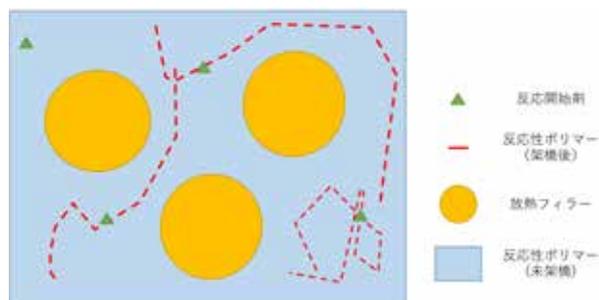


Figure2 分散イメージ(改良後)

次に架橋度合いの調整方法として、反応性ポリマーの官能基量や分子量、反応開始剤の量、投入試薬の順番(存在場所の調整目的)などで調整し、TIM材として相応しい「ゲル化」の状態を付与させられるように行った。なお、上記架橋系での材料選定や組み合わせ方に関しては非常に多くの方法があるが、これは過去の実験で取得した素材とフィラーの溶解性パラメーターの数値(SP値)と、組み合わせの理論値を参考にすることで目的とする配合内容を確定させることが出来た。

3. 架橋型TIM材の配合と低BLT化

ここまでで架橋方式や組み合わせの主となる内容が決まったため、より低BLTを実現させるフィラーの選定を本格化させた。特に今回の配合系では、フィラーの分散剤が入っていないため、フィラーの凝集などが発生しやすく初期混合時の攪拌条件や混ぜ方も重要となる。特にフィラーの初期混合時に発生する凝集物の解砕に関しては、配合機器の運動エネルギーを過度に用いれば処理をしやすいが、今回の配合系では過剰な回転速度などの攪拌条件での機械熱や攪拌熱で架橋反応が生じてしまうため、初期ではその配合条件は非常に細かな設定となってしまった。

ただ、細かな配合条件のままでは量産化時の製造コストが膨大となるため、配合条件に加えてフィラーの選定(フィラーの粒径、粒度分布、形状、フィラーの表面官能基量など)を行い、温和な条件でもグリース内に凝集物が残らないような対策を取ることとした(Figure3)。

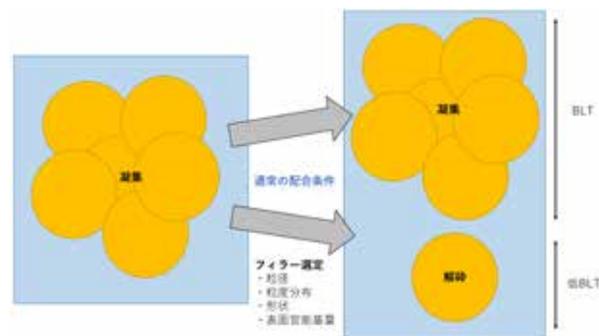


Figure3 フィラーの解砕イメージ

そのため、開発初期では少量での攪拌が可能な自転公転ミキサーで行っていたが、適切な配合条件を設計した結果、最終的には中～大型化が行いやすい三本ロールミルや播潰機(らいかいき)など、量産化を見据えることが出来た。

次にこの配合物のせん断粘度に関しては、低粘度(架橋前では300Pa \cdot sec以下)になるように調整を行った。(Figure4)。



Figure4 熱架橋型TIM材(放熱グリース_未架橋品)

せん断粘度を下げる目的としては、膜厚を薄く広げる際に、よりその処理を容易にするためである。特に放熱グリースを発熱体とヒートシンクなどの間で薄く均一に展開させる際に高粘度のグリースでは薄膜状態にすることが難しい。この工程の塗り広げ作業がより行いやすくなるよう、フィラーの充填量やポリマー分子量の調整も合わせて行い、300Pa・sと言う低粘度でありながら、最終的な開発品のBLTは10～15 μ m程度となる開発品が完成した。

4. 架橋型TIM材の熱特性評価

今回開発を行った放熱グリースの熱特性を、社内外の機器にて比較評価を行った。下記にその内容を報告する。

4-1) 熱架橋による放熱特性の改善に関して

熱架橋による密着性向上を、パルス加熱による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法であるレーザーフラッシュ法_JIS R 1611:2010で測定を行った(Table1)。

Table1 レーザーフラッシュ法による熱特性変化

	グリースの状態	測定温度 ℃	熱伝導率 W/mk	変化率 %
No.54-M	未架橋	24	1.6	23
	架橋後(加熱後)		2.1	
比較品	未架橋	24	1.5	-
	架橋後(加熱後)		1.5	

結果より、開発品(No.54-M)の熱伝導率が大きく変化しているが、冒頭で紹介した式1のR(bulk)と材料自体の体積熱抵抗値は架橋では変化しないため、接触熱抵抗値であるR(contact)が熱架橋により改善されたことが分かる。また、同様の条件で測定を行った比較品では加熱(架橋処理)前

後での測定結果で変化がないことから、『密着性の向上効果』を確認することが出来る。なお、熱架橋による熱伝導率、及び熱抵抗値の改善率は23%となり、加熱による馴染み性の向上により大きく改善する結果となった。

次に実機モジュールでの環境に準じたTIM材の熱抵抗、及び熱伝導率の評価手法である熱サイクル試験法_ASTM D5470にて評価を実施した(Table2)。

Table2 熱サイクル試験法による熱特性変化

	測定温度 ΔT_j	熱抵抗値(K/W)		変化率 %
		1回目	10000回目	
No.54-M	85℃	0.450	0.414	92
比較品	95℃	0.474	0.505	106

熱サイクル試験法での結果でもレーザーフラッシュ法同様に初期熱抵抗の安定化が進むことが確認された。また、これに合わせて『長期信頼性の向上』の機能の面である「ゲル化」による追従性の効果も確認することが出来る(Figure5)。

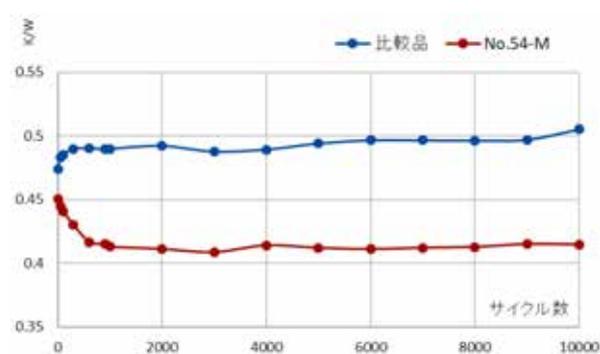


Figure5 熱サイクル試験法における熱抵抗率の推移

『密着性の向上』と『長期信頼性の向上』の効果は、1000サイクル目迄と1000～10000サイクルの変化で確認することが出来る。始めに開発品(No.54-M)の『密着性の向上』は1000サイクルまでに緩やかに変化し、改善率としては8%程度との結果となった。これは4-1)で紹介した初期の密着性の向上効果に合わせて、熱ひずみによる材料流動(追従性)も加わり、更に改善する形となったと推測される。なお、反応開始剤を導入せず熱架橋が生じない比較品では、1000サイクルまででの初期の馴染み性変化が生じなかったことや、グリースの外部排出(ポンプアウト現象)が発生し、熱抵抗が6%程度悪化した。この結果より熱架橋による「ゲル化」での有効性の高さを確認することが出来た。

次に『長期信頼性の向上』効果に関しては、開発品では1000サイクル以降の熱抵抗値の安定性から確認が出来、1000～10000サイクル間では0.4%と微小な変化となった。そ

れに対して比較品で1000サイクル以降でも3%程悪化しており、熱架橋による「ゲル化」の有効性を確認出来た。

以上のことから熱架橋させた開発品であるNo.54-Mでは、『密着性の向上』と『長期信頼性の向上』機能が付与されており、熱特性の保持効果が非常に高いと言える。

また最後に、本試験法における開発品と比較品での測定条件(ΔT_j)の違いがあるが、本来は同一の温度条件で測定すべきであったが、初期熱抵抗値の改善効果が想定よりも大きく出たことで、機械側での条件設定では同一化出来なかった。比較試験としては分かりにくくなってしまったが、それほどまでに熱架橋型TIM材での熱特性の改善効果がある証左であったとも考えている。

4-2) 低BLTによる熱特性効果について

ここで熱架橋TIM材である開発品(No.54-M)をパワー半導体実装基板の熱抵抗評価法であるISO4825-1:2023を取り入れた熱特性評価装置で測定を行った。本測定装置では一般的な熱抵抗測定装置が苦手とする薄膜(50 μ m以下)での熱抵抗値測定を、簡単に精度よく比較することが出来、今回のような実機での低BLTの効果を知る場合には、適切な測定方法である。特にこの測定装置では、モジュール構造での測定であり、例えばそこから得られる電力値などの情報からでも違いを理解しやすい。併せてその結果を示す(Figure6、7)。

ここで、冒頭での式2で述べた低BLTと熱伝導率の関連性も含めて報告する。また、他社製の放熱グリースは類似する用途から架橋しない低BLT品と高熱伝導品の二種をピックアップし、開発品である熱架橋型のTIM材と比較する。なお、膜厚の限界値であるBLTに関しては他社製の低BLT品と自社開発品(No.54-M)は同程度の20 μ m以下であり、他社製の高熱伝導品は40 μ m前後であった。

始めに他社製の架橋しない2種間での比較を行う。高熱伝導品(3.1W/m \cdot K)の方が、低BLT品(1.3W/m \cdot K)よりも、今回の測定では熱抵抗値が良い結果となっている。当初の予想では、もう少し低BLTの方が良い数値になるとも思われたが、測定基盤への濡れ性もしくは、広がり性(≠せん断粘度)などの要素もあり、このような結果になったと考えられる。

次に自社開発品と他社製の高熱伝導品とを比べる。開発品の熱伝導率は1.6W/m \cdot Kであるにも関わらず、他社の高熱伝導品よりも5~8%程、熱抵抗値が良い結果となっている。これは熱架橋による『密着性の向上』効果に加え、BLTによる作用も加わり、熱抵抗値で優れた結果となったと思う。



Figure6 熱特性評価装置での熱抵抗値

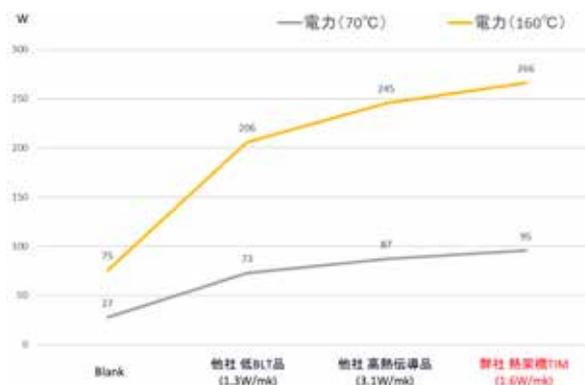


Figure7 熱特性評価装置での必要電力

最後に同様の低BLTである開発品と他社品とを比較する。素材が持つ熱伝導率は大きくないのにも関わらず、熱抵抗値が25%程度異なる。濡れ性などの違いもあるとは思われるが、接触熱抵抗値だけでここまで差があるとは考えにくい。熱架橋による『密着性の向上』が現れた結果と考えられている。なお偶然かもしれないが、熱抵抗値の差異がレーザーフラッシュでの熱伝導率の変化率とも近い数字でもあり、大きな特性の違いが無いこの2サンプル間の熱抵抗値の違いとなっている。また、こういった挙動の違いを明確に出来る本測定装置での評価結果は非常に興味深い。

5. おわりに

本開発では樹脂架橋技術を活用し、構成素材の選択、及び架橋度合いの精密なコントロールによって、高機能な熱架橋TIM材を開発した。特に架橋後の放熱グリースの状態を「ゲル状」に調整することで、初期熱抵抗を改善する『密着性の向上』と状態保持能力である『長期信頼性の向上』効果により、優れた放熱グリースを開発出来た。

なお、本開発では過去の社内技術資料における架橋選定や配合に関する情報が大きく寄与しており、ブレイクスルーとしては新規反応性ポリマーを入手出来た点が鍵ではあったが、社内ノウハウや過去試験の情報を組み合わせたことで、迅速に開発品を完成させることが出来た。

今後も技術総合研究所では、新たな製品開発のために自社の技術活用や転用を行っていく。私自身も今回のように社

内のコア技術を生かした製品開発を行い、事業に貢献が出来ればと考えている。

6. 参考文献

- 1) 須藤健一：バルカー技術誌 No.28, 13-14 (2015)
- 2) 西 亮輔：バルカー技術誌 No.40, 13-16 (2021)



吉山 友章
技術総合研究所