

カーボンファイバーの垂直配向制御と放熱シートの開発

Vertically Aligned Method of Carbon Fiber and Development of Thermal Conductive Sheet

向 史博
Fumihiko MUKAI

内藤 寛樹
Hiroki NAITO

Abstract

In late years, with a technological advance and downsizing of the electronic equipment, the calorific value of electronic parts increases remarkably. It is necessary to tell cooling machine such as heat sinks, and to radiate heat to be connected in the generated heat spoiling the reliability as the movement instability of electronic parts that is the apparatus.

Thermal conductive sheet is a heat transfer material used in form to intervene between heat place and cooling unit. We oriented filler having shape anisotropy perpendicularly with the thickness direction of the seat and controlled it, and we applied to Thermal conductive sheet. As past result, we developed a conductive type using the carbon fiber and an insulation type using boron nitride.

Key Words: thermal conductive sheet; vertically aligned method of the heat transfer fillers

1. 緒 言

近年、電子機器の高性能化や小型化に伴い、電子部品の発熱量が著しく増大している。発生した熱は、電子部品の動作不安定つまりは機器としての信頼性を損なうことに繋がるため、ヒートシンクなどの冷却機へ伝えて放熱する必要がある。

放熱シートは、発熱源と冷却機の間に介在する形使用される伝熱部材であり、TIM (Thermal Interface Material) と呼ばれる放熱材料の1種である。発熱源や冷却機の表面には、少なからず微細な凹凸が存在するため、これらを直接組み付けると接触界面に断熱効果のある空気層を介在させることになり、熱伝導が大きく阻害される。TIMの介在は、発熱源ならびに冷却機の表面凹凸への追従により空気層の形成を抑え、接触界面の熱抵抗を下げて伝熱を効率化する働きをもつ。但し、TIMの介在は熱の移動距離を長くするといった伝熱の阻害因子にもなるため、TIM製品自体の熱伝導率を向上させることが極めて重要となる。

我々は、形状異方性を有するフィラーをマトリクスゴム中でシートの厚み方向に対して垂直に配向制御する技術を放熱シートに適用し、シートの厚み方向つまりは熱の移動方向の熱伝導率を飛躍的に向上させた放熱シートの開発に取り組んでいる。これまでの成果として、軸方向に優れた熱伝導率を有するカーボンファイバーをシート厚み方向に垂直配向させた放熱シートを開発した¹⁾。本報では、カーボンファイバー垂直配向放熱シートの詳細を述べるとともに、垂直配向制御

技術の更なる展開として、接触熱抵抗の低減がカーボンファイバー垂直配向放熱シートの柔軟化ならびに電気絶縁性を有する鱗片状粒子である窒化ホウ素を熱伝導フィラーとして用いた絶縁高熱伝導放熱シートについて紹介する。

2. カーボンファイバー垂直配向制御による放熱シートの高熱伝導率化

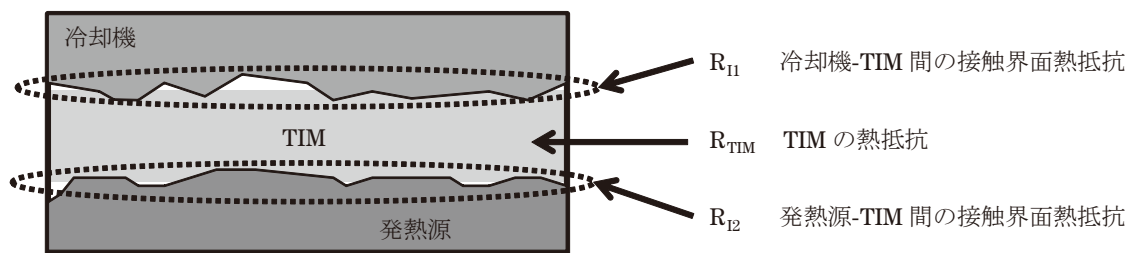
2-1. 放熱シートの特徴

TIMにはいくつかの製品分類があり、用途で使い分けが成されている。実際に用いる際は、どのような特性・使い勝手を重視するか考慮し、選択することが必要となる。

TIMに求められる特性は、熱をより効率的に伝達することである。具体的には、以下の要求が挙げられる。

- ・材料自体が熱を伝達しやすい (TIM自体の熱伝導率が高い)
- ・熱の移動距離が短い (TIMの厚みが薄い)
- ・被着材に良く密着し、接触界面の伝熱阻害を抑える (接触界面の熱抵抗が低い)

放熱材料の熱特性は、熱抵抗として評価される。熱抵抗は、低いほど伝熱の阻害因子がない (優れる) ことを示し、図1で示すようにTIM由来の熱抵抗と相手材との接触界面の熱抵抗の和で表される。



$$\text{全体の熱抵抗 } R_{\text{total}} = R_{11} + R_{\text{TIM}} + R_{12}$$

$$\text{TIM の熱抵抗 } R_{\text{TIM}} = t / (\lambda_{\text{TIM}} \cdot A)$$

t : TIM の厚み、 λ_{TIM} : TIM 自体の熱伝導率、 A : 接触面積

図 1. TIMの熱伝導率と熱抵抗の関係

放熱グリースなどの液状TIMは、オイルや変性ポリマーなどの油脂に高熱伝導性を有する無機フィラーを充填したものである。液状であるが故に相手材の凹凸に良くなじみ、接触界面の熱抵抗を低減することが可能である。加えて、薄膜にすることが容易であり、厚みと比例するTIMの熱抵抗も抑えることができる。短所としては、発熱/冷却に伴う相手材の寸法収縮により、油脂成分が塗布部から染み出して接触熱抵抗が増加する（ポンプアウト）といった経時安定性に関する点が挙げられる。

これに対し、放熱シートなどのシート状TIMは、液状TIMと同様に高熱伝導フィラーを充填したポリマーコンパウンドを用いるが、ポリマーを架橋により繋ぎ止め、フィラーともども拘束するといった構造上の違いを持つ。ポリマーが架橋されていることにより熱収縮に対する経時安定性が良く、シート状のため取扱い易く作業性に優れる。反面、ポリマーを架橋硬化させたことに起因し、流動性を持つ液状のTIMに対して、相手材への追従性に劣り接触熱抵抗が大きくなる。

放熱シートは、放熱グリースなどの液状TIMと比べて熱抵抗面で劣る傾向にあるが、経時安定性・作業性に優るといった特徴をもつ。それだけでなく、フィラーを架橋ポリマーで拘束して任意の構造で維持できるため、フィラー構造設計の自由度が高い。熱伝導率に対しては、液状で流動する放熱グリースでは成し得ない設計を実施することが可能となる。

2-2. 高熱伝導率化処方

液状・シート状に限らず、TIMの熱伝導率は、充填した高熱伝導フィラーの量に依存する。フィラー充填複合材料の熱伝導率については、様々な理論式が提案されている。一例として、Bruggemanの式²⁾を(1)に示す。

$$1 - V_f = \left(\frac{\lambda_f - \lambda_c}{\lambda_f - \lambda_m} \right) \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad (1)$$

V_f はフィラーの体積分率を示し、 λ_f 、 λ_m 、 λ_c はそれぞれフィラー、マトリクス樹脂、複合材料の熱伝導率を示す。図2に、(1)式より求めた複合材料の熱伝導率とフィラー体積分率の関係を示す。マトリクス樹脂の熱伝導率を $0.2\text{W/m}\cdot\text{K}$ （シリコン樹脂の熱伝導率）、フィラーの熱伝導率を $30\text{W/m}\cdot\text{K}$ （アルミナの熱伝導率）、 $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ （溶融シリカの熱伝導率）とし、熱伝導率の異なるフィラーを用いた際の理論値をプロットした。

当然ではあるが、 λ_c $1\text{W/m}\cdot\text{K}$ の場合の λ_c は、充填量が高くても低く推移する。TIMとしての必要機能を満たすためには、マトリクス樹脂と比べて十分に高い熱伝導率を有するフィラーを用いる必要がある。 λ_f $30\text{W/m}\cdot\text{K}$ の場合、 λ_c はフィラーの体積分率（充填率）に強く依存し、体積分率が0.6を超えたあたりで急激に増加する。 λ_c の急増は、フィラーの最密充填構造化と、それに伴うフィラー同士の相互作用（接触に

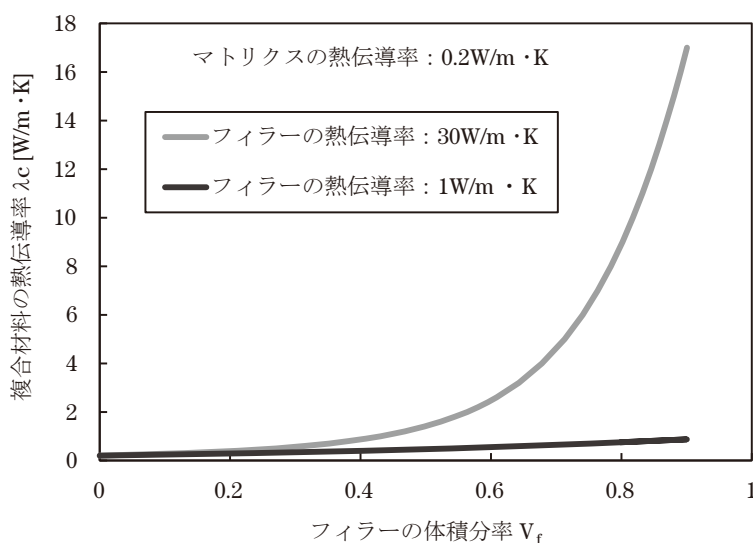


図2. 複合材料の熱伝導率とフィラー体積分率の関係

よる伝熱パスの形成)の増加を意味する。

TIMの高熱伝導化を図るためには、熱伝導率の高いフィラーを高濃度で充填する必要がある。一般に不定形フィラーと球状フィラーを比較した際、高充填が可能なのは、より緻密な構造を取ることが可能な球状フィラーである。また、フィラーの粒径が大きいほど、少ない接触点で効率的な伝熱を実現できるため、同一充填率下においては熱伝導率が高い。従って、大径の球状フィラーを多量充填することが望ましいが、単一粒子のパッキングの場合、どうしても隙間(=マトリクス樹脂)が生じるため、最密充填率に上限が生じる。この隙間を4割ほどの粒径を持つ小径フィラーで充填することで最密充填率の上限を更に引き上げることが可能である。TIMの高熱伝導化において、フィラー粒度分布の制御(2山あるいは3山化する)は、より緻密な充填構造を得る処方として広く用いられている。

本報では、フィラーの粒度分布制御を用いず、熱伝導パスを最大限に活用することで高熱伝導化を図る処方について検討した結果を示す。具体的には、放熱シートの厚み方向に貫通する伝熱パスを形成することであり、実装の際、液状TIMのように流動しない(フィラー充填構造が大きく変化しない)放熱シートでこそ有用な処方であると言える。

2-3. 狙いのフィラー充填構造

形状異方性を有する熱伝導フィラーが放熱シートの厚み方向に貫通・露出し、フィラーの高い熱伝導率を最大限に発揮できるフィラー充填構造を理想の構造とする。図3右に示す並列モデルは、前述の異方性熱伝導フィラーがマトリクス樹脂中で垂直配向した理想状態を近似的に表した模式図である。

近似後の並列モデルの機能特性予測式は、(2)式で表される³⁾。

$$\lambda_c = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f) \quad (2)$$

上記予測式に従う場合、複合材の熱伝導率である λ_c は、フィラーの熱伝導率ならびにフィラーの体積

分率に比例し、直線的に増加する。狙い通りのフィラー垂直配向構造を実現すれば、図2で見られたフィラー相互作用による伝熱パスの形成(最密充填に近づくにつれ起こるフィラー同士の接触)を起こすことなく、より低いフィラー体積分率での高熱伝導化が見込まれる。

2-4. 検討に用いた熱伝導フィラー

形状異方性を有する熱伝導フィラーとして、繊維径が8~10 μm 前後で長軸方向の熱伝導率が600~900W/m $\cdot$ Kのカーボンファイバーを用いた。カーボンナノチューブなど極めて高い熱伝導率を有するフィラーも存在するが、繊維長が非常に短く、シート厚み方向に貫通・露出させることが困難であると考え、本検討の選定からは除外した。

放熱シートは、その用途から100 μm 以上1000 μm 以下のシート厚みで使用される。狙いの構造を実現するためには、少なくともカーボンファイバーの繊維長が放熱シートの設定厚みより長い必要があり、初期長さ3mmと十分に長いチョップドファイバーを熱伝導フィラーとして選択した。

図4に用いたカーボンファイバーのSEM画像(HITACHI S4800にて撮影)を示す。カーボンファイバーには熱伝導性に異方性があり、上述の高熱伝導率を発現する方向は図4右の長軸(繊維長に沿った)方向となる。

2-5. 作製した成型体のフィラー配向性ならびに繊維長の確認

フィラー配向性を確認するための成型体試料は、フィラーとマトリクス樹脂の混練ならびにシート成形、架橋の工程を経て作製した。図5に、混練方法およびシート成形方法を変えて作製した1cm厚さの成型体の断面図を示す(写真の上下方向が放熱シートの厚み方向)。

加工方法の差により、カーボンファイバーのシート厚み方向への垂直配向性に差異が確認された。加工方法Aでは一部マトリクス樹脂が凝集している部位(黒色部)が見られた。一方、加工方法Bにおいては

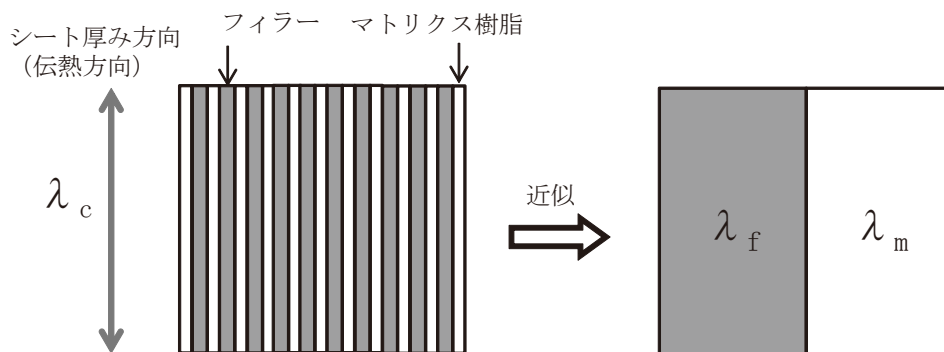


図3. 狙いとするフィラー充填構造(左)と並列モデル(右)

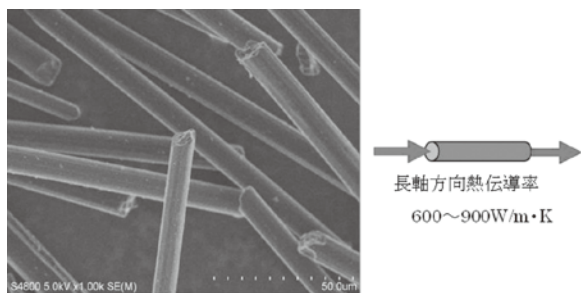


図4. カーボンファイバーのSEM画像と
高熱伝導性を発現する方向

成型体内部の均一性が高く、マトリックス樹脂の凝集部位など部分的欠陥が見られない。垂直配向後の繊維長さを確認するため、ポリマーを一旦溶解・除去し、カーボンファイバーの長さを観察した（図6）。

加工方法A、Bいずれも混練時に受けるせん断力により、カーボンファイバーは破断して短くなっている

ことが確認された。初期長さ3 mmに対し、加工方法Aでは200 ~ 300 μm に破断し、加工方法Bでは更に細かく200 μm 以下の長さまで破断されていることが確認できる。

2-6. 放熱シート試料の作製

先の1 cm厚さのカーボンファイバー垂直配向成型体より、厚さ80 μm ~ 1 mmの放熱シート試料をスライス加工にて枚葉化し、作製した。シート枚葉化は、放熱シートの厚み方向がカーボンファイバーの垂直配向となるよう、成型体の厚さ方向と直交して実施した。放熱シート試料の一例として、加工方法Bにて作製した厚み100 μm シートの断面ならびに表面のSEM写真を図7に示す。

図7左のシート断面写真より、カーボンファイバーがシート上面より下面まで、ほぼ垂直に配向していることが観察できる。また、図7右のシート表面より、

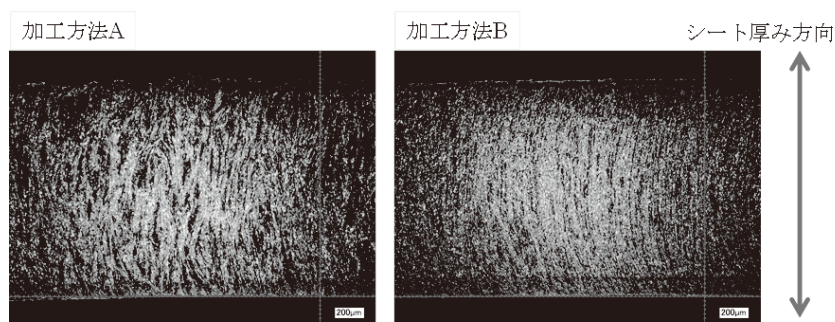


図5. 作製した放熱シート試料の断面写真

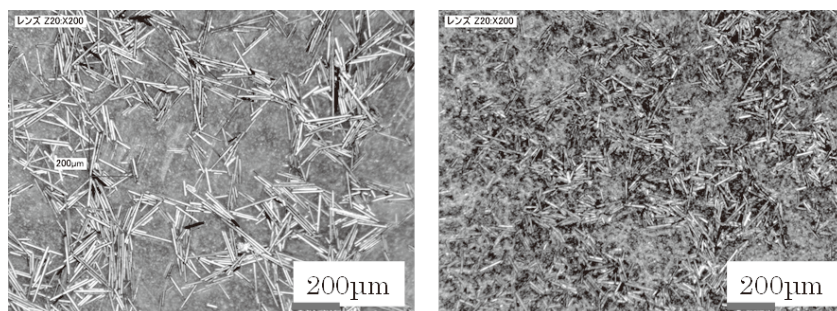


図6. ポリマー成分溶解・除去後のカーボンファイバー
(左：加工方法A, 右：加工方法B)

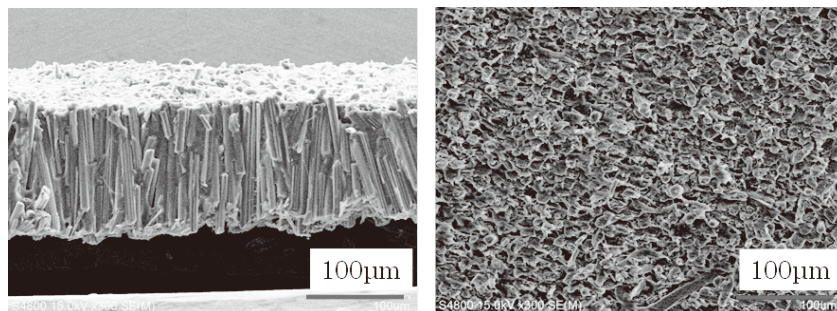


図7. 厚さ100 μm 放熱シートのSEM写真
(左：シート断面, 右：シート表面)

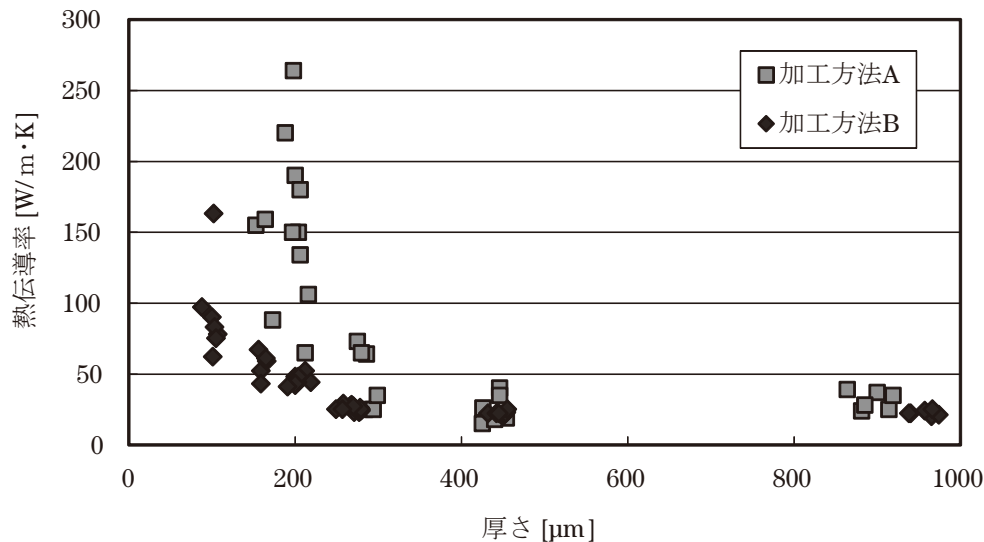


図8. 放熱シートの厚さと熱伝導率の関係

円形のカーボンファイバー断面がシート表面はほぼ全面に露出していることが観察される。図7より、カーボンファイバー垂直配向放熱シートとして、狙いとした構造が実現できていることを確認した。

2-7. カーボンファイバー垂直配向放熱シートの熱伝導率

作製した放熱シートの熱伝導率を温度波熱分析法⁴⁾ (ISO22007-3準拠、アイフェイズ社製 ai-Phase Mobile 1μ) にて測定した。シート厚さと熱伝導率の関係を図8に示す。

加工方法Aを■、加工方法Bを◆とし、2種の加工方法の熱伝導率測定結果を合わせて表示した。図8から、加工方法に起因するシート内部のカーボンファイバーの長さの違いにより、作製した放熱シートの熱伝導率が異なることが明らかとなった。カーボンファイバーが長い加工方法Aで高い熱伝導率が確認されており、より効率的な伝熱パスが形成されていることが示唆される。

図6に示した加工法毎のカーボンファイバーの長さとして上記結果を照らし合わせると、その詳細が確認できる。加工方法A (カーボンファイバー長: 200 ~ 300 μm) ではシート厚み300 μm前後、加工方法B (カーボンファイバー長: 200 μm以下) ではシート厚み200 μm以下で熱伝導率の顕著な増加が現れる。カーボンファイバーの長さが放熱シートの厚さと同等以上になる場合に生じる現象と考えられ、熱伝導フィラーがシートを貫通して表面に露出できる状態であると推察される。このことから、カーボンファイバーのような形状異方性を有する熱伝導フィラーを用い、狙い通りの垂直配向構造が実現可能であることが明らかとなった。当技術の確立により、加工性の悪化ならびにシートの高硬度化 (接触熱抵抗を悪化させる) を伴う熱伝導フィラーの高充填化を行うことなく、放熱シートの熱伝導率を向上することが可能となった。

3. 形状異方性フィラーの垂直配向制御技術の更なる展開

3-1. カーボンファイバー垂直配向放熱シートの低熱抵抗化

1-1で述べたように放熱シートの熱特性向上においては、カーボンファイバー垂直配向制御で実現可能なシート自体の熱伝導率向上だけでなく、相手材に良く追従して接触熱抵抗を低減することが必要とされる。次に、シート厚み500 μmのカーボンファイバー垂直配向放熱シートを例として挙げ、低硬度化による接触熱抵抗低減について検討した結果を述べる。

熱特性の評価指標として熱抵抗値を挙げ、測定時の接触圧力依存性を確認した。熱抵抗値の接圧依存性が低い放熱シートほど、より低い外力で相手材の表面になじむことができ、追従性に優れた材料であると判断できる。測定は、ANALYSIS TECH社のTIMテスター model1300 (定常法、ASTM D5470準拠) にて実施した。

図9に、カーボンファイバー垂直配向放熱シート熱抵抗値の接触圧力依存性を示す。

◆は、ASKER C70のカーボンファイバー垂直配向放熱シートを示す。熱抵抗値の接触圧力依存性が非常に高いことが確認された。今回の測定圧力である0.1 ~ 0.6MPaでは相手材への追従性が不足し接触熱抵抗の影響が大きいので、シートが有する高熱伝導率を十分に活かしていないことが伺える。

▲は、◆に対してカーボンファイバー体積分率を低下させたASKER C40の放熱シートの評価結果である。シートの硬さが低下したことにより、同一圧力に対するシートの歪量が増し、低接触圧力側の熱抵抗値に良化が見られた。ただ、熱伝導フィラーであるカーボンファイバーの体積比率を下げているためシート自

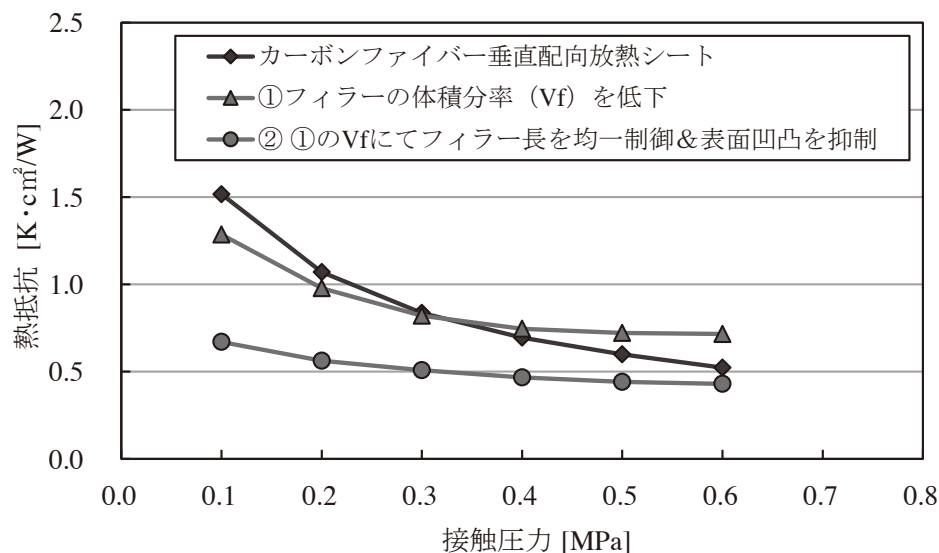


図9. カーボンファイバー垂直配向放熱シート熱抵抗値の接触圧力依存性

体の熱伝導率は低下している。これにより、高接触圧力側ではASKER C70カーボンファイバー垂直配向放熱シートに対する熱抵抗値はやや高くなり、悪化する傾向が確認された。

以上を鑑み、▲プロットと同カーボンファイバー体積分率でカーボンファイバー長さならびにシート表面状態を最適化した放熱シートを作製した。評価結果を●として示す。最適化後の放熱シート(●)もASKER C40であるが、最適化前の放熱シート(▲)に対し、熱抵抗値の接触圧力依存性が低くかつ良好な値を示すことが確認された。最適化の内容は、カーボンファイバー長さを均一に制御して高い熱伝導率を安定に得ることができる新たな加工処方を確立し適用したことならびにシート表面へのファイバー露出状態を制御して表面凹凸を抑え接触熱抵抗の更なる低減を可能としたことである。当検討により、カーボンファイバー垂直配向放熱シートの低熱抵抗化技術確立した。

3-2. 電気絶縁性を有する高熱伝導放熱シート

我々の開発した配向制御技術ならびに低熱抵抗化技術は、カーボンファイバーだけでなく、形状異方性を

有するフィラーの大部分に適用が可能である。放熱シートに求められる付加機能として、電気絶縁性の付与が挙げられる。当項では、電気絶縁性で高熱伝導率を有しかつ形状異方性を有する窒化ホウ素を熱伝導フィラーとして適用し、新たに開発した絶縁高熱伝導放熱シート(図10)について紹介する。

図11に、絶縁高熱伝導放熱シート断面のSEM画像を示す。

図11左に示すとおり窒化ホウ素は、鱗片状でありその軸方向(フィラー軸方向)に優れた熱伝導性を有する。開発した絶縁高熱伝導放熱シートは、放熱シートの厚み方向に対し、150～200W/m・Kの熱伝導性を発現する窒化ホウ素のフィラー軸方向を垂直に配向した構造をもつ。作製した放熱シートの熱伝導率は、24W/m・Kを示し、絶縁放熱シートとしては非常に優れた性能を示した。

表1に、当社放熱シート(導電タイプ・電気絶縁タイプ)の特性を示す。

4. 結 言

以上、形状異方性を有する熱伝導フィラーをシートの厚み方向に配向させる技術ならびにそれを活用した放熱シートの開発について述べた。開発された高熱伝導放熱シートは、TIMとして必要とされる熱抵抗の低減を図るだけでなく、架橋ゴムをマトリクス樹脂としているため、耐熱衝撃性や耐熱性といった長期信頼性にも優れている。また、熱特性以外の機能として、電気絶縁性について触れたが、電磁波吸収性など新たな機能の付与も可能であることが確認されている。今後更なる対策が必要となる電子機器の放熱設計において、開発した放熱シートが解決手段の一つとして活用されることを期待する。

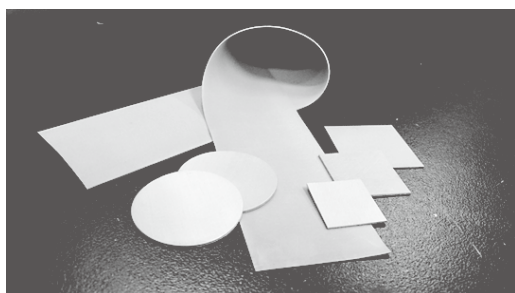


図10. 絶縁高熱伝導放熱シート

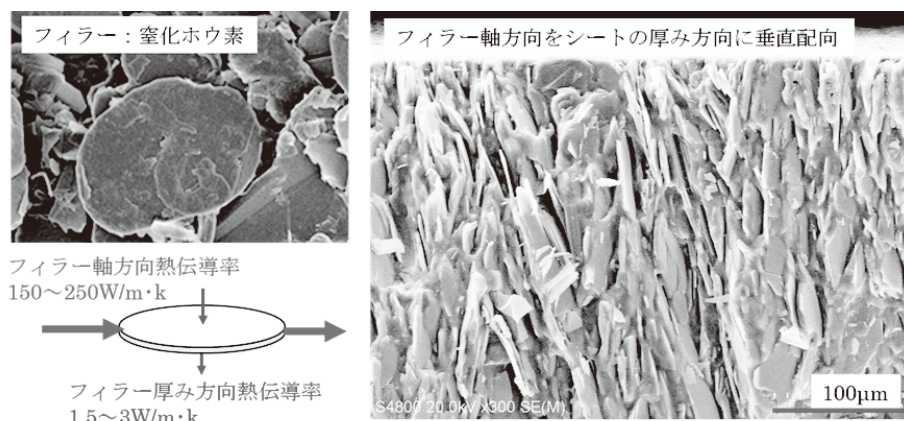


図11. 絶縁放熱シートの断面SEM写真(右)
(左上：フィラー粒子写真, 左下：フィラーの熱伝導率)

表1. 開発した放熱シートの特性

	単 位	導電タイプ	電気絶縁タイプ (TS100シリーズ)
フィラー	—	カーボンファイバー	窒化ホウ素
厚 み	mm	0.3, 0.5	0.3, 0.5, 1.0
熱伝導率(ISO22007-3)	W/m·K	35~	11~24
硬 度	ASKER C	40~	40~90
絶縁破壊電圧	kV/mm	—	> 20
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	Conductive	> 10^{13}
難燃性(UL-94 燃焼性試験)	—	V0 相当(t 0.3mm)	V0 相当(t 0.3mm)

参考文献

- 1) 内藤寛樹、三宅雅哉、迫康治、マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集、23, 21-24 (2013)
- 2) D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys., 24, 639-679 (1935)
- 3) 福田博、邊吾一、末益博志、新版複合材料・技術総覧、株式会社産業技術サービスセンター、54 (2011)
- 4) 橋本壽正、森川淳子、Polyfile, 46, 34-38 (2009)



向 史博
Fumihiko MUKAI
2007年 入社
R&Dセンター



内藤 寛樹
Hiroki NAITO
1996年 入社
R&Dセンター