

氏 名	わたなべ のぶよし 渡 辺 延 由
本 籍 (国 籍)	福島県
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	工博 第 2 5 0 号
学位授与年月日	平成 2 6 年 9 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則 第 5 条第 1 項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科 フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	熱伝導性シリコーンゴム複合体の作製に関する研究
学位 審査委員	主査 教 授 大石 好行 副査 教 授 清水 健司 副査 教 授 平原 英俊

論 文 内 容 の 要 旨

電子機器の高密度化・薄型化が急速に進み、小型化・高性能化が発熱量の増加をもたらしており、熱をいかに効率良く移動し排熱させるかということは、開発初期の基本設計の重要なテーマになってきている。機器の小型化・薄型化に対応した放熱対策の部材として熱伝導性材料の活用場面が広がっている。その中でも、高熱伝導性、絶縁性、柔軟性および接着性を付与することが可能な熱伝導性複合材料が注目されており、さまざまな分野でそれぞれの要求特性を併せ持つ材料開発が進められている。現在の熱伝導性複合材料の課題は、高熱伝導性フィラーをエラストマー材料に高充填させると複合架橋物の柔軟性が低下することと、基板との接着性が低下することである。

本研究では、広範囲な使用温度を有するエラストマー材料としてシリコーンゴムを選定し、これに高熱伝導性フィラーを高充填することで、高熱伝導性を付与させながら、かつ複合架橋物の柔軟性と基板との接着性を有する新しい高熱伝導性シリコーンゴム材料を開発することを目的とする。まず始めに、放熱アルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着を実施し、Si-OH 基同士、Si-OH 基と M-OH 基、Si-OH 基と Si-OEt 基の反応性を、接着に必要な活性化エネルギーを決定することにより明らかにした。次に、接着が可能なミラブル型過酸化物架橋シリコーンゴムに熱伝導性フィラーを高充填できないことから、フィラーが高充填可能な液状のビニル基含有ポリジメチルシロキサンを用いて、過酸化物架橋特性の評価および架橋物の物性評価を実施し、バインダーポリマーの選定を行った。さらに、成形加工機に対して低摩耗性である酸化マグネシウムを熱伝導性フィラーとして用いて高充填化を実施し、高熱伝導性の複合架橋物の柔軟性とアルミニウム基板との接着性を併せ持つ高熱伝導性の過酸化物架橋シリコーンゴム複合体の作製を行った。

第2章においては、過酸化物架橋シリコーンゴム同士の接着、過酸化物架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、過酸化物架橋シリコーンゴムと6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩(TES)のチオール基と反応させることで表面にエトキシシリル基を付与した銅基板との接着を検討することにより、Avrami 理論の接着への可能性について調べ、さらに Si-OH 基同士、Si-OH 基と M-OH 基、Si-OH 基と Si-OEt 基との反応性を、接着に必要な活性化エネルギーを決定することにより明らかにした。

第3章においては、熱伝導性フィラーの高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムの作製に用いるシリコーンゴムを選定するために、過酸化物架橋用ミラブルシリコーンゴムと液状のビニル基含有ポリジメチルシロキサンのブレンド配合について、過酸化物架橋特性の評価およびブレンド架橋物の物性評価を実施した。その結果、バインダーポリマーが 100 wt%での配合においても過酸化物架橋が可能なエラストマー材料であることを確認し、このポリジメチルシロキサンが熱伝導性フィラーの高充填用のバインダーポリマーとして適していることを明らかにした。

第4章においては、放熱性のフィラー高充填の過酸化物架橋シリコーンゴムの作製を目的として、前章で選定した液状のバインダーポリマーを用い、熱伝導性フィラーとして高熱伝導性を有し、成形加工機に対して低摩耗性である酸化マグネシウムを選定し、フィラーの高充填化を実施した。その結果、物理的および化学的な手法によりバインダーポリマーとフィラー間の隙間(空気層)を排除することが高熱伝導性の複合架橋物の柔軟性において重要であることを明らかにした。また、熱伝導性の過酸化物架橋シリコーンゴム複合体がアルミニウム基板と接着することを明らかにした。以上より、複合架橋物の柔軟性と基板との接着性を併せ持つ高熱伝導性の過酸化物架橋シリコーンゴム複合体を作製することができた。

第5章においては、従来の熱伝導率測定装置の試料サンプルサイズが大きいことと測定誤差が大きいという課題を解決するために、簡便な熱伝導率の測定方法を開発することを目的とした。そこで、定常絶対法による熱伝導率測定装置を試作し、熱抵抗値から熱伝導率を算出することができ、小さな試料サンプルにおいても測定誤差の小さい測定装置を開発することができた。

以上のことから、液状のビニル基含有ポリジメチルシロキサンと熱伝導性酸化マグネシウムの複合化により、高熱伝導性、柔軟性およびアルミニウム基板との接着性を併せ持つ過酸化物架橋シリコーンゴム複合体を作製することができた。この有用な熱伝導性材料は、さまざまな電子材料の部材として今後の応用が期待される。

論文審査結果の要旨

本論文は、電子機器等の放熱対策の部材として重要な高熱伝導性シート材料の作製に関するものである。

電子機器の高密度化・小型化・薄型化が急速に進展し、IC やパワー部品から発生する熱の電子機器の性能への影響が問題となっており、熱を効率よく移動させ排熱させることが電子機器の基本設計の重要なテーマとなっている。今日、機器の小型化・薄型化に対応した放熱対策の部材として熱伝導性材料が利用されている。特に、高熱伝導性、絶縁性、柔軟性および接着性等の機能を付与することができる熱伝導性複合材料が注目されており、さまざまな分野でそれぞれの要求特性を併せ持つ複合材料の開発が進められている。しかし、高熱伝導性フィラーとエラストマー材料からなる複合材料においては、柔軟性と接着性が低いことが課題となっている。これらの課題を解決するための高熱伝導性複合材料として、本論文では高熱伝導性フィラーと架橋シリコーンゴムからなる複合材料に着目している。

本論文では、エラストマー材料として優れた特性を有する架橋シリコーンゴムに高熱伝導性フィラーを高充填させることで、柔軟性と基板との接着性を有する新しい高熱伝導性シリコーンゴム材料を開発することを目的としている。

まず、放熱金属基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着に関する検討では、過酸化物架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着および過酸化物架橋シリコーンゴムと表面処理した銅基板との接着を検討することにより、Avrami理論を接着に応用してSi-OH基とM-OH基、Si-OH基とSi-OEt基との反応性を、接着に必要な活性化エネルギーを決定することにより明らかにしている。

次に、熱伝導性フィラーの高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムの作製に用いるシリコーンゴムを選定するために、過酸化物架橋用ミラブルシリコーンゴムと液状のビニル基両末端ポリジメチルシロキサンブレンド配合について、過酸化物架橋反応とブレンド架橋物の物性評価を検討している。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが100 wt%での配合においても過酸化物架橋が可能であることを確認し、このポリジメチルシロキサンが熱伝導性フィラーの高充填用のバインダーポリマーとして適していることを明らかにしている。

さらに、高熱伝導性を有し成形加工機に対して低摩耗性である酸化マグネシウムを高熱伝導性フィラーとして選定して、酸化マグネシウムを高充填した過酸化物架橋シリコーンゴム複合材料の作製を検討している。成形加工法および表面処理法の最適化を確立することで高充填化が可能となり、柔軟性とアルミニウム基板との接着性を併せ持つ高熱伝導性の過酸化物架橋シリコーンゴム複合体を作製することに成功している。

また、従来の熱伝導率測定装置においては、大型サンプル試料が必要であるこ

と測定誤差が大きいという課題があるために、簡便な熱伝導率の測定方法の開発を検討している。そこで、定常絶対法による熱伝導率測定装置を試作し、熱抵抗値から熱伝導率を算出した結果、小型サンプル試料においても測定誤差の小さい測定装置を開発している。

以上のように、本論文では、熱伝導性の酸化マグネシウムフィラーと過酸化物架橋性のビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの複合化の検討を行い、高充填化技術を確立して新しい高熱伝導性シリコーンゴム複合材料を作製しているとともに、実用的な熱伝導率測定装置の開発も行っている。このシリコーンゴム複合材料は、高熱伝導性で、かつ柔軟性および基板との接着性を併せ持つ複合体であり、今後の電子機器の発展に貢献できる熱伝導性材料として注目に値する。現在、商品化に向けた検討が進んでおり、新しい高熱伝導性シートの出現という観点からも今後の展開が期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編）

渡辺延由，森 克仁，工藤孝廣，松野祐亮，高木和久，平原英俊，森 邦夫，大石好行： 架橋シリコーンゴムの接着における Si-OH 基と各官能基の反応性，日本接着学会誌，第 50 巻 6 号，199-205（2014）.