

熱伝導性シリコーンゴム複合体の
作製に関する研究

2014 年 9 月

岩手大学大学院工学研究科
博士後期課程
フロンティア物質機能工学専攻

渡辺 延由

第1章 序論

1-1 研究の背景	1
1-2 電気エネルギー	2
1-3 電気部品の需要と課題	2
1-4 熱伝導性材料の必要性和課題	6
1-4-1 高熱伝導性材料	
1-4-2 金属材料	
1-4-3 複合材料	
1-4-4 熱伝導性材料の課題	
1-5 分子接着技術の必要性	9
1-5-1 分子接着技術の原点	
1-5-2 接着理論の統一化と化学結合の生成の単純化	
1-5-3 流動体接着と非流動体接着	
1-5-4 分子接着技術の原理	
1-6 本論文の目的と概要	17
1-7 引用文献	19

第2章 高熱伝導性基板と架橋シリコーンゴムとの接着

2-1 緒言	20
2-2 実験	22
2-2-1 材料および試薬	
2-2-2 架橋シリコーンゴムの成形	
2-2-3 アルミニウム基板および架橋シリコーンゴムへのコロナ放電処理	

2-2-4	銅基板への TES 処理	
2-2-5	接着工程	
2-2-6	測定および分析	
2-3	結果および考察	24
2-3-1	架橋シリコーンゴム, アルミニウム基板および銅基板の表面改質	
2-3-2	架橋シリコーンゴム同士の接着に及ぼす接着時間の影響	
2-3-3	架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着に及ぼす接着時間の影響	
2-3-4	架橋シリコーンゴムと TES 処理した銅基板との接着に及ぼす接着時間の影響	
2-3-5	接着に必要な活性化エネルギーの決定	
2-4	結言	36
2-5	引用文献	38
第 3 章	熱伝導性フィラー高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムの作製	
3-1	緒言	40
3-2	実験	43
3-2-1	材料および試薬	
3-2-2	材料練り	
3-2-3	架橋物作製	
3-2-4	アルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着	

3-2-5 測定および分析	
3-3 結果および考察	46
3-3-1 材料の過酸化物架橋特性評価	
3-3-2 過酸化物架橋シリコーンゴムの材料特性評価	
3-3-3 アルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動 体接着評価	
3-4 結言	64
3-5 引用文献	66
第 4 章 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの作 製	
4-1 緒言	67
4-2 実験	70
4-2-1 材料および試薬	
4-2-2 材料練り	
4-2-3 架橋物作製	
4-2-4 アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架 橋シリコーンゴムとの非流動体接着	
4-2-5 測定および分析	
4-3 結果および考察	74
4-3-1 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの材 料特性評価 ブレンドポリマー配合	
4-3-2 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの材	

料特性評価

両末端ジビニルジメチルシロキサン DMS-V46 配合

4-4 結言	133
--------	-----

4-5 引用文献	138
----------	-----

第5章 熱伝導率の測定方法の開発

5-1 緒言	139
--------	-----

5-2 実験	141
--------	-----

5-2-1 材料および試薬

5-2-2 架橋物作製

5-2-3 測定および分析

5-3 結果および考察	142
-------------	-----

5-3-1 厚み 2mm の高熱伝導性シリコーンゴムの全熱抵抗算出

5-3-2 厚み 3 mm の高熱伝導性シリコーンゴムの全熱抵抗算出

5-3-3 厚み 5 mm の高熱伝導性シリコーンゴムの全熱抵抗算出

5-3-4 厚み 3 条件の全熱抵抗を用いた高熱伝導性シリコーンゴムの
熱伝導率算出

5-4 結言	150
--------	-----

5-5 引用文献	151
----------	-----

第6章 総括	152
--------	-----

発表論文	159
------	-----

謝辞	160
----	-----

第1章 序論

1-1 研究の背景

18 世紀の産業革命以降、化石燃料をベースとした確固たるエネルギーインフラが構築され、人類の活動範囲の広がりに伴い、大量の CO₂ 排出、気候変動、オゾン層破壊等の「地球環境問題」が近年、顕在化し、人類に対する脅威になるものとして認識が拡大されてきた。この問題の解決のため再生可能エネルギー導入が各国で始まり、また、枯渇性エネルギーでは、原子力も石炭・石油・天然ガスに代わる有望なエネルギー資源として考えられてきた。また、人口はますます増加し、2050 年には約 96 億人になるとの予測があり、これは 2000 年から 1.5 倍に増加することを意味する。21 世紀末には二酸化炭素濃度は現在の 2 倍以上になり、この結果、地球の平均気温は今より上昇すると予測されている。IPCC 第4次評価報告書によると 2100 年の平均気温は、最小で 1.1 度、最大で 6.4 度上がると予測されている。温室効果ガスには、二酸化炭素のほかメタンやフロンなどがあるが、とりわけ、フロンなどの人工の化学物質は二酸化炭素より温室効果が強く、わずかな量でもその影響が心配されている。地球の温暖化は二酸化炭素やフロンなどが原因であり、これは人為的な活動に起因する。過去 20 年間ににおける大気中の二酸化炭素濃度の増加の内 4 分の 3 以上は、石炭・石油など化石燃料の燃焼によるものがある。従って、工業化の進んだアメリカ、ロシア、日本などの先進国は排出量が大きな割合を占め、とりわけ重い責任を担っていると言える。また、先進国の一人当たりの排出量は途上国を大幅に上回っている。途上国では、現在の一人当たりの排出量は少ないものの、経済発展の進行で急速に増加しつつあり、経済発展と温室効果ガスの排出抑制の両立した社会システムが、先進国との連携のもとに形成されることが切に期待される¹⁾。

1-2 電気エネルギー

電気の 90%は火力発電、水力発電、原子力発電により賄われており、日本では 2011 年の大震災以降は、火力発電、水力発電にシフトしている。化石燃料系の石油、石炭などは燃焼によって酸化硫黄、酸化窒素、ススなどを出し、また原子力発電では放射性廃棄物が問題となる。電気や熱などのエネルギーに変えても、二酸化炭素 (CO_2) や窒素酸化物 (NO_x) などの有害物質を排出しない、または、排出量が少ないエネルギー源である再生可能エネルギーの必要性は高い。太陽光、水力、風力、地熱のほか、燃料電池、コージェネレーション、天然ガスなども含まれる。導入については、EU(欧州連合)をはじめ欧米諸国が政策面で熱心な取り組みを見せており、日本では、1960 年代の高度経済成長期以降、大気汚染などの公害による人の健康や自然環境への影響が社会問題となったことへの反省から、開発や導入が進んでいるが、10%に満たない¹⁾。

1-3 電気部品の需要と課題

電子機器の高密度化・薄型化が急速に進み、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これまで以上に深刻になっている。従来の電子機器における放熱対策は、機器開発のフェーズが進んでから最終段階で力づくで解決することが少なくなかった。しかし、こうした手法では、電子機器の高密度化・薄型化の変化に対応できなくなっている。最近の各種機器の小型化・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は、開発初期の基本設計のテーマになってきている²⁾。

熱の移動には伝導、対流、放射の 3 つの形態があり、基板上の半導体などで発生した熱は、まず基板や部品の内部を伝導によって移動し、次に物体の表面から対流と放射によって外部に拡散する。機器の小型化、薄型化に対応した放熱対策の部

材として高熱伝導性シートの活用場面が広がっている。従来、ノートPCやプロジェクタ等のモバイル機器では、CPU等の熱源で発生した熱により局所的に大きな温度上昇(ヒートスポット)が発生するので、十分な放熱スペースが無いときは、ヒートパイプ等を使用し、スペースが取れる場所まで熱を移動させ、放熱させるという手段がとられていた。しかしこのような手段では、モバイル機器の薄型化、加工形状の制限、軽量化などの課題に対応できなくなり、より熱伝導性が高く、薄く軽量という特徴を持つ高熱伝導性シートの要求が強まっている。携帯電話をはじめ各種モバイル機器は、ますます小型化・薄型化の競争が展開されており、この他に今後、高輝度LEDが照明やバックライトの光源における熱対策など、熱伝導性材料の必要とされる場面はますます増えてくるものと思われる。

用途別で最も需要量が多いのはPCのCPUで、熱伝導性材料の需要の30%以上がこの用途向けである²⁾。PCのマザーボードは、台湾メーカーが台湾および中国で生産し、完成品を現地(販売地域)で組み立てる流通構造である。PCの放熱対策は、フィン、パイプ、ファン、シート、グリース等を組み合わせて設計されているが、ノートPCは放熱スペースの制約から各種高熱伝導性シートの採用が多くなっている。最近では、激しい性能競争の中で、機器の小型化・高性能化とCPUの高発熱化が同時に進み、熱伝導性材料への要求も、熱伝導率が高く、熱抵抗の観点から、より薄く柔軟な材質のものが要求されるようになり、また放熱機能だけでなく緩衝、電磁波防止、絶縁といった複合機能の要求が増える傾向がみられる。

用途別で2番目に需要が多いのは電源モジュール用途で、国内市場の約30%を占めている²⁾。電源・パワーデバイス分野における熱伝導性シートは、スイッチング電源、DC-DCコンバータ、パワートランジスタ、その他、半導体応用機器類の放熱、絶縁材料などに使用されている。放熱対策に対するニーズは古くからあり、熱伝導性材料は、シリコーンゴムなどのベース材料を用いながらも硬いタイプが多く使用され

ている。最近は、デジタル家電の高性能化や小型化でスイッチング電源向けの熱伝導性シートの需要が拡大している。また最近は、自動車業界などがパワーエレクトロニクス化時代に入ってきており、自動車用電源モジュールなどで高温環境における部品材料の信頼性、耐久性が求められている。その中で、従来の熱伝導性グリースからペースト状のゲル製品への切り替えの動きなども起きており、熱伝導性シートの有望市場とみられている。

光ピックアップ用途は、パソコンをはじめDVDや次世代DVD、カーナビなど製品の用途が広く、熱伝導性材料の需要の13%を占め有力な用途となっている²⁾。

白色灯や蛍光灯はエネルギー損失が大きい。その多くは赤外線直接放射されてしまうため光源の発熱は少ないが、LEDは可視光で消費されたエネルギー以外はすべて熱に変わる。また、熱源の1つであるLEDパッケージは表面積が小さいために対流やふく射による放熱が小さく、熱的に厳しい環境にある。発熱による機器への影響は、①熱膨張による反りや亀裂の発生。②電気回路の熱暴走。③素子を構成している部材の劣化がある。熱暴走は、温度上昇→抵抗減少→電流増加→熱増加→温度上昇の負のスパイラルに陥り、焼き切れなどの問題が発生することである。放熱経路は、チップ→接着層→プリント配線板→ヒートシンク→外部となり、放熱経路全体の熱抵抗を下げるにはそれぞれの熱抵抗を小さくする必要があるが、なかでもプリント配線板部分は経路が長いので、放熱性を高めた板(放熱基板)が必須なる。セラミックスは高価で、加工性が悪いので、熱伝導性フィラーと樹脂の複合体が注目されている。パワーLEDでは、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させた(ガラエポ、GFRP)基板を用いて、放熱ヒートシンク部分に直接、アルミ板を熱誘導体として取り付ける方法が取られている。これにより、熱を金属基板のように絶縁層を通さずに直接伝導することができるので効率が良い。

電気自動車やハイブリット車等には、電池などに蓄えられた直流電流を交流電流

に変換し、変換する際に車速など車両システムの制御に必要な周波数を作り出し、モーターの回転数、トルクや消費電力を制御し車両の加減速を行わせるインバータ(変換器)システムが使用されている⁴⁾。近年、電気自動車やハイブリット車の普及に伴い、このシステムに要求されている性能は、車両搭載性を重視した小型軽量化、走行距離を伸ばす高効率化、運動性能を高める高出力化、厳しい車載環境下での高信頼化などがある。勿論、低価格化も要求されている。

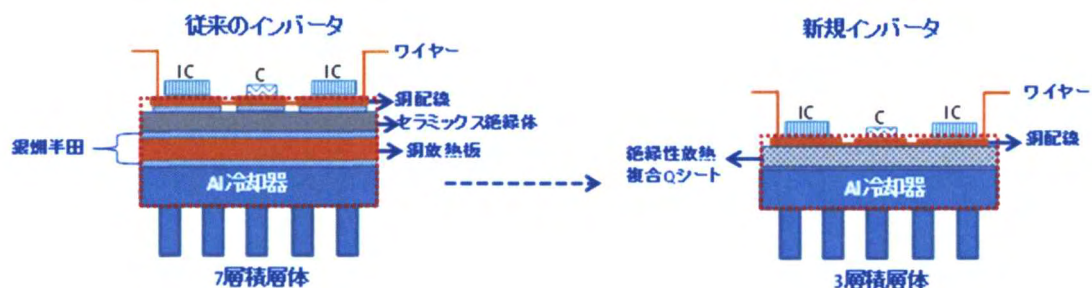


図1 新旧インバータ構造の変換(IC:集積回路、C:コンデンサー等)

インバータ構造は図1の左に示す通り、変換機能を担当する回路基板(IC:集積回路とC:コンデンサー、それらに電気を流す銅回路配線)が熱伝導性セラミックス絶縁体の上に銀蝨半田接合されている。更に熱伝導性セラミックス絶縁体の下には放熱のために銅基板とアルミ製冷却器があり、共に銀蝨半田で接合されている。現在のインバータが抱えている課題は、以下のようなものがある。

- 1) 熱伝導性セラミックス絶縁体は非常に高価である
- 2) 熱伝導性セラミックスと半田の接合部分の破損によるインバータの破壊が起きる
 - ① 作動中の温度変化による接合部分のクラック発生
 - ② エンジン、トランスミッション、ロードノイズからの振動による接合部分の破損
- 3) 高性能化により増加するトランジスターからの発熱(如何に放熱するか)
- 4) 薄肉化対応

1-4 熱伝導性材料の必要性と課題

表1 各種材料の熱伝導率一覧

材料種類	材料名	密度, g/cm ³	熱伝導率, W/m・K	絶縁性
セラミックス	熔融シリカ(SiO ₂)	2.21	1.3	絶縁
	結晶性シリカ(SiO ₂)	2.65	10	絶縁
	アルミナ(Al ₂ O ₃)	3.98	20	絶縁
	酸化マグネシウム(MgO)	3.56	40	絶縁
	酸化ベリリウム(BeO)	2.9	250	絶縁
	窒化ケイ素(Si ₃ N ₄)	3.26	30~80	絶縁
	窒化アルミニウム(AlN)	3.29	120~270	絶縁
	窒化ホウ素(BN)	2.27	60	絶縁
	炭化ケイ素(SiC)	3.21	270	絶縁
半導体	ケイ素(Si)	2.33	150	半導体
金属	アルミニウム(Al)	2.7	236	導電
	ステンレス(Fe, Ni, Cr)	7.7~7.9	16.7~20.9	導電
	鉄(Fe)	7.9	84	導電
	銅(Cu)	8.93	400	導電
	銀(Ag)	10.5	420	導電
	金(Au)	19.3	320	導電
カーボン	カーボンナノチューブ(C)	2.1	3000~5500	導電
	ダイヤモンド(C)	3.5	1000~2000	絶縁
	グラファイト(C)	2.2	5(垂直方向), 600(平行方向)	導電
その他	水	1	0.6	絶縁
	空気	0.0013	0.0241	絶縁

高熱伝導率を有する材料の構造の条件は、単体の場合、(a)多結晶より単結晶、(b)欠陥、粒界が少ない、(c)原子量が小さい、であり、化合物の場合、(d)欠陥、粒界が少ない、(e)元素の種類が少ない、成分元素の原子量の差が小さい、である。規則的な構造であるほど、熱は伝わりやすい。

また、絶縁性が必要とされる場合が多いため、おもにセラミックスが用いられる。

1-4-1 高熱伝導性材料

ダイヤモンドは結晶内の強い共有結合により熱伝導の優れた物質である。99.9%の質量数 12 の炭素 (^{12}C) で構成される単結晶の合成ダイヤモンドは全物質中で最大の熱伝導率を有し、室温での値は $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ で、銅の 7.5 倍である。天然ダイヤモンドの熱伝導率は ^{13}C が含まれるため、合成ダイヤモンドより低い値となる³⁾。

グラファイトは、結晶構造から熱伝導に異方性があり、面方向には厚み方向に比べて 300 倍程度の熱伝導率を有しており、代表的なメーカとしては、パナソニック株式会社があり、高分子グラファイト化法により、従来の炭化水素ガス堆積法ではできなかった薄膜化や柔軟性を世界で初めて実現している。柔軟性を有する結晶性グラファイトは低比重、高熱伝導性に加えて加工性の良さを特長とし、音響特性に優れたスピーカの振動板やノートパソコン、携帯電話、スマートフォン、タブレットや半導体検査装置の放熱・熱拡散材料として既に実用化されている。また、99.9%以上の炭素で構成されるため耐環境性、耐熱性にも優れ、ガス発生がないため、今後は半導体製造装置や医療機器、自動車、環境分野での適用が期待される³⁾。

1-4-2 金属材料

金属の熱伝導率は、分子同士の衝突だけでなく、金属中の自由電子同士の衝突があり、高い熱伝導率を示す。LED やパワー半導体のように局所的に発生する熱を効率的に外部へ逃がす方法としては、電子回路基板を介しての熱伝導を利用する方法が主流である。このため、これらの素子を実装する電子回路基板には、熱伝導性に優れるアルミニウムや銅を用いた金属ベース基板を使う場合が多い。

1-4-3 複合材料

熱伝導性複合材料は、熱伝導性フィラーと樹脂やゴムなどのバインダーポリマーから

なる熱伝導性材料であり、熱伝導性フィラーには、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ホウ素(BN)、炭化ケイ素(SiC)がある。一般的なバインダーポリマーは熱伝導率が低く $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であり、熱伝導性フィラーの充てん量により熱伝導率が向上する。但し、高充填すると極端に加工性が悪くなるので、メーカ各社は様々な試みで対応している。株式会社東芝・小宮らは、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ 複合充填シアネート硬化エポキシ樹脂のガラス転移温度を 200°C 以上、熱伝導率を $7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ にまで向上している⁴⁾。三菱電機株式会社・三村は、エポキシ樹脂にりん片状の BN 粒子を凝集させた凝集体を配合して BN 粒子の配向を制御することにより熱伝導率 $18 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ を達成している⁵⁾。

1-4-4 熱伝導性材料の課題

ダイヤモンド、セラミックスの高熱伝導材料は、高熱伝導性材料の中でも高価である。また、基板との密着性、柔軟性がない。グラファイトは、高価で異方性がある。金属についても、ダイヤモンド、セラミックスと同様に基板との密着性、柔軟性がなく、セラミックスと比較して密度が高いため、絶縁材料として使用できない。

上記課題があり、高熱伝導性・低価格性・絶縁性・密着性を兼ね備えた熱伝導性複合材料が、注目されている。

熱伝導性複合材料の要求事項として、

- ①発生熱を伝導して周辺機器の熱を逃がす役割をする熱伝導性。
- ②回路基板の役割が要求されるため、 5 kV/mm 以上の耐電圧性、絶縁性。
- ③金属や樹脂などが連結して使用されるため、温度の高低変化の影響を受けて材料間の線膨張係数の違いから応力の発生による損傷の防止作用として柔軟性
- ③自動車では走行中の振動を吸収して接合部分の損傷の発生を禁止する耐振

動性.

があり、様々な検討がされている.

熱伝導性複合材料の課題は、高熱伝導性・絶縁性・柔軟性・耐振動性を併せ持つことである. 高熱伝導性は、熱伝導性フィラーを高充填化し、加工性を維持する方法. 絶縁性は、バインダーポリマーと熱伝導性フィラーの選定、加工条件. 柔軟性は、材料の配合と加工方法. 耐振動性は、密着性・粘着性を材料に付与することで解決できる. 今まで様々な検討がされているが、それぞれに課題を抱えている. 熱伝導性シリコーンゲルについては、高温・低温の繰り返しの環境において、空気を巻き込み、熱を掛けた時に空気が膨張し、接触しない部分が生じ、熱伝導率が低下する. 密着性向上を狙った発熱時軟化する材料では、形状を維持することができず、使用箇所が限定される.

高熱伝導性・絶縁性・柔軟性・耐振動性(基板や熱伝導性部材との接合性)を併せ持つ熱伝導性複合材料が望まれている.

1-5 分子接合技術の必要性

セラミックスと金属基板とを接合する際は、一般に接着剤のような高分子材料は金属と分子間力により接合するが、温度変化により接合強度が低下して接合物が破壊する場合や熱抵抗値が著しく高くなるなどの課題がある. これらの材料間の接合はいずれも銀蠟等の金属を介在しているため、作動中の熱変動による基材の熱膨張係数の違いから銀蠟界面に亀裂が発生し、層間破壊の危険性を原理上含んでおり、実際に層間破壊が起ると報告されている. このような材料構成上の問題から、熱変動により材料間で原理的に層間破壊を起こさない積層体構造が要求される. この課題を達成するためには、セラミックスのようなエネルギー弾性体の代わりに、熱伝導性のエントロピー弾性体を使用することが必要となる. 熱伝導性のエントロピー弾性体は

ゴム材料のようなエントロピー弾性体と熱伝導性セラミックス粉体の複合化によって製造することが可能である。また、この複合材料と金属基板との接合が必要であり、20世紀に発展した接着技術は分子間力の発現を接着強度の発生の根底に置いているため、材料が変化すると使用する接着剤も材料の表面特性に合わせて変化させる必要がある。このため、接着剤は材料に合わせて変化させる必要があり、設計段階で要求事項に合わせた接着剤の選定を行うことが困難になっている。

1-5-1 分子接着技術の原点

分子接着技術は金属、セラミックス、樹脂およびゴムなどの材料表面に必ず一次結合が生成する官能基を導入して、材料の種類に関係なく同一の手法で接着する技術である。分子接着技術において、接着体と被着体のどちらかが表面粗さを吸収できる場合と、どちらもそうでない場合に分類される。前者を流動体接着、後者を非流動体接着と呼ぶ。

高分子材料を中心とした有機材料が構造材料として強度を有することは高分子化合物の概念の確立に源を見出す。1920年中期のヨーロッパにおいて、ハーマン・シュタウデンガーは、天然ゴムやセルロースの小分子(天然ゴムやセルロースの繰返単位)が共有結合で連結した高分子量の高分子化合物であり、小分子が会合(分子間結合)したものではない唱え、「高分子」の概念をめぐる大論争が展開された。この論争は1930年前には決着し、シュタウデンガーの高分子共有結合説が高分子の概念として定着した。そして、1931年には、ジュポン社のウオーレス・カロザース²⁶⁾は当時すでに既知の化学反応、すなわち有機カルボン酸と有機アミンから酸アミド結合を生成する反応を用いてアジピン酸とヘキサメチレンジアミンからナイロンの合成に成功し、低分子化合物から高分子量のナイロンが得られることを見出した。このように、共有結合で連結されることによって、高分子繊維が得られるわけであり、接着においても

共有結合の生成は同じ意味を持つことになる.

1-5-2 接着理論の統一化と化学結合の生成の単純化

接着技術を使い易くするためには現在の接着理論を統一化し, その基本をなす界面結合の生成方法を単純化および一般化する必要がある. この課題を達成するためには接着において被着体と接着体が接触することが最も重要である. 被着体と接着体間に化学結合を形成させて, 保持することは被着体と接着体の接触を絶えず維持することになり, 接着の原点に帰着する. そこで, 溶解度パラメータ(SP 値)が同じ材料と SP 値が異なる材料の界面ではどのようにになっているか, それぞれの分子間の結合距離を比較してみることにする. 圧力一定下の前者において, 分子間力 (4.18~41.8 kJ/U の結合エネルギー) で結合しており, 分子間の結合距離は 0.2~0.5 nm の範囲内にある. しかし, SP 値の十分に異なる材料では分子間の結合距離が 0.5 nm 以上にある. 1 気圧下における分子間の結合距離は SP 値によって異なるが, 高圧になると分子間の結合距離は分子の性質の影響が減少し, 圧力の影響を大きく受ける. 換言すれば, エンタルピー ΔH は材料の性質によって決定されるとは考えず, 材料の分子間の結合距離によって決まると考えるのである. すなわち, 分子間の結合距離を 0.2~0.5 nm の範囲内に保つことができれば, $\Delta H \approx 0$ が必ず成立することになり, 必ず接着する技術が確立できることになる. これまでは接着現象を被着体間との結合エネルギーで論じてきたが, ここでは観点を変えて接着現象を被着体と接着体間の結合距離で考えることを提案する. 接着対象となる材料は高分子材料である樹脂とゴムである. これらの材料を化学結合により結ぶことができるのであれば, 接着対象を一定の距離内に置くことは可能である. すなわち, 接着を実現するためには被着体と接着体間を化学結合で結ぶことによって結合距離を一定距離の範囲内に置くとき, 必ずギブスの自由エネルギー $\Delta G < 0$ が必ず保障されるので, 接着は必ず達成

されるわけである。被着体間の結合距離を一定に保つ方法は多々存在するが、被着体間に化学反応を起こさせて両者間を化学結合で結ぶことの一点に集約して統一化する。被着体間を化学結合で結ぶという接着概念の基本的な考え方が統一されたならば、次にこれを実現するために、後述するようにトリアジンチオール基のような官能基を固体材料表面に導入する試薬とその方法の単純化が必要である。このような試薬は各種材料の固体表面と同じ方法で反応して多種の高反応性を高分子表面に高濃度で付与する化合物でなければならない。

このように固体材料間を結ぶ化合物を「分子接着剤」と呼ぶ。分子接着剤を用いて一方の固体材料表面がトリアジンチオール化合物を結合させると、他方の固体材料は接着過程でこれと反応する工夫さえすればよいので接着技術を単純化することが可能となる。

1-5-3 流動体接着と非流動体接着

従来の接着接合技術において、接着体はメッキ液、熔融樹脂、未架橋ゴムおよび接着剤などのように接着時には必ず流動状態でなければならなかった。この理由は接着体と被着体の十分な接触という接着の原点にある。それらの接着体は接着の過程で流動状態に移行することにより、被着体の凹凸へと流れていき、固化することによりその接触状態を保持することが可能である。例えば、ポリエチレン同士は熔融すれば接着するが、熔融状態でなければ接着しない。

これまで、接着時に流動状態に移行しないものは接着体として使用されたことはない。これは非流動体が被着体の凹凸表面と接触して、その接触状態を保持できないため、接着体として使用できない。しかし、被着体と非流動体が圧力などにより接触している過程で、両者の界面で化学反応が起こり、化学結合が生成すると界面が安定化して接触状態を保持することが可能となる。これが非流動体接着ということになる。

ここでいう非流動体接着とは材料に応力をかけると変形し、応力を除くと元に戻るものを接着体として使用した場合である。すなわち、厳密には材料の弾性限界内での接着であり、塑性流動などは流動体接着となる。材料の弾性限界内での接着は、非流動体接着体と表面凹凸のある被着体が圧力下において接触して、表面凹凸間と非流動体が弾性限界内で接触し、界面反応によって界面化学結合が生成して、その接触状態が保持されることである。

1-5-4 分子接着技術の原理

固体材料間を化学結合で結ぶ化合物を「分子接着剤」^{6~10}と呼んでおり、分子中に互いに反応しない異なる二種類の官能基を有している。その中の一つである 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 (図 2)はアルコキシシリル基とトリアジンジチオール基をもつ化合物である。

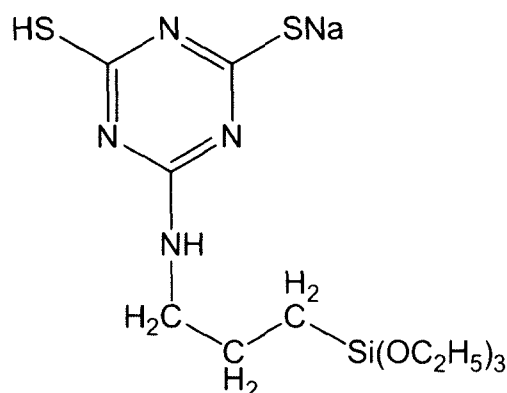


図2 TESの化学構造

この異種の官能基は、それぞれは反応しないが同種は反応するので、異種材料の接着に使用した場合、両者の界面で1もしくは2分子で界面に化学結合を形成することが可能である。従来の接着剤接合は材料依存性があるため種々の課題が発生する。材料依存性を消去するためにはすべての材料に分子接着剤を結合させることにより実現できる。分子接着剤が結合した材料は接着の観点からみればすべて同じ

材料ということになる。分子接着は被着体の表面粗さが解消できる場合とそうでない場合に大別される。

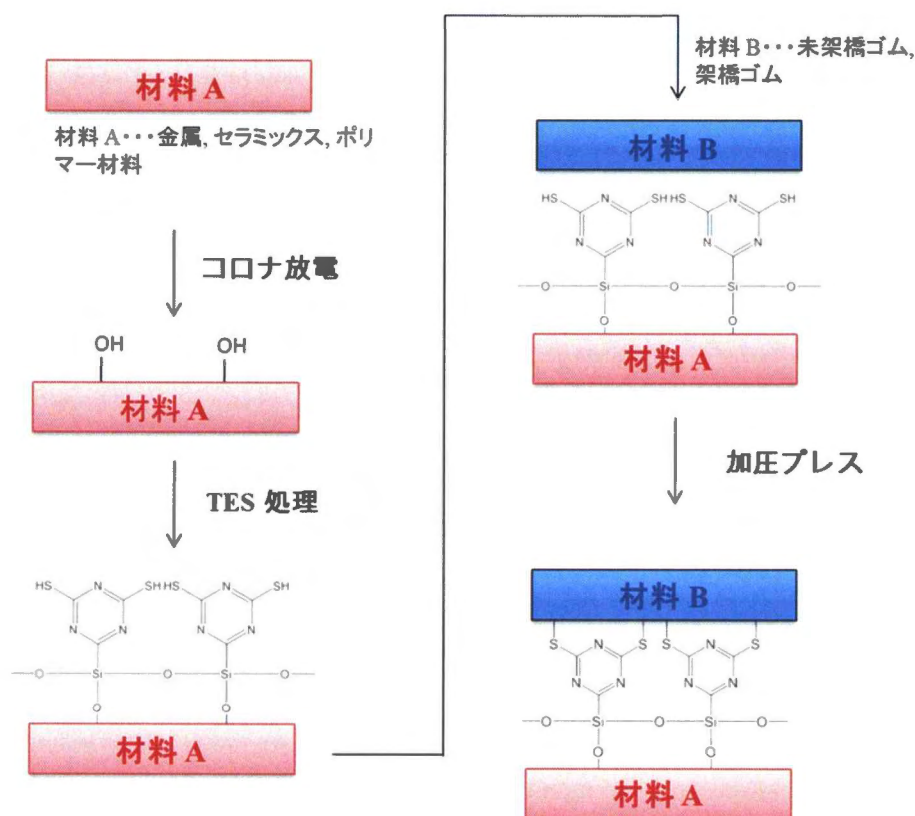


図3 TESを用いた界面の表面粗さを解消できる接着の反応モデル(加硫接着と非流動体接着)

図3は材料A(金属, セラミックス, 樹脂およびゴムなど)に対して, 材料Bを接着するとき, 材料Bが材料Aの表面粗さを吸収できる場合の流動体分子接着を例示している。分子接着剤TESを材料A表面に結合させるためには材料A表面にTESと反応するOH基が必要である。金属やセラミックスの多くはもともとOH基を有する。また, 樹脂の一部はエポキシ樹脂やフェノール樹脂のようにOH基を有する。一部のセラミックスや多くの樹脂とゴムは元来OHを持たないが, コロナ放電処理,^{11, 12)} プラズマ処理,¹³⁾ およびUV照射処理¹⁴⁾により表面にOH基を生成させることが可能となる。このように, 固体材料の大半に対して表面にOH基を導入することが可能であるから, 材料A表面のOH基とTESを反応させてトリアジンジチオール基を表面に化学的に

結合させた固体材料を容易に得ることも可能である。トリアジンジチオール基表面含有材料 A は材料B(メッキ液, 未架橋ゴムおよび溶融樹脂)などと接触させると, トリアジンジチオール基と材料Bと直接または材料 B に含有する添加剤(架橋剤, 架橋促進剤, 触媒など)の作用で間接的に材料B分子鎖と反応して, 共有結合を生成する。結果として材料 A とBは界面で化学結合を介在して接着する。

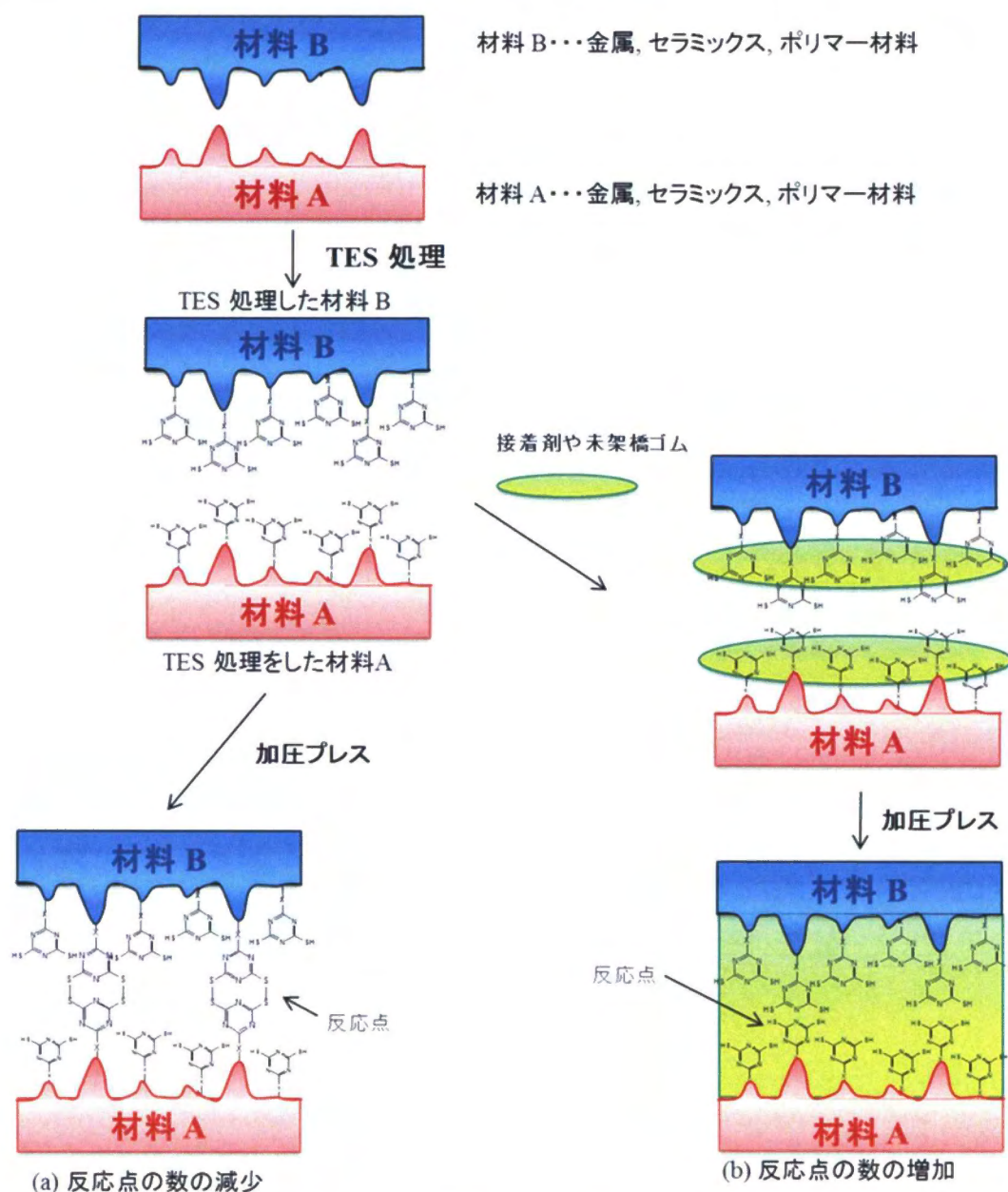


図4 接着面の表面粗さが解消できない場合の接着モデル(加硫接着)

一方、被着体の表面粗さが解消できない場合、すなわち被着体も接着体も流動しない材料のときの接着は図 4 に示される。この場合には両者を接触させたとしても、真の接触箇所は2箇所以下であり、その接触面積も極端に少ない。接触面積が少ないので、両者の界面で化学結合が生成しても接着強度は非常に小さい。しかし、界面部分にゴムや接着剤などのエントロピー弾性体を介在させて、トリアジンジチオール基がゴムや接着剤と反応すれば、材料 A と材料 B 間がゴムや接着剤を介在して化学結合で連結されることになる。この接着は材料 A と材料 B の種類が変化しても接着剤の種類と接着条件は全く同じであり、従来の接着剤接合における材料依存性が完全に消失して、確実性の高い接着が迅速に可能となる。分子接着では材料依存性をなくし、確実性の高い接着を迅速に実現して、製品の製造を設計どおりに行わせることが目的である。この目的のために、化学結合により接着する考え方を 2 工程 2 方式に簡素化した。2 工程 2 方式の接着技術は接着力の低さや耐久性などの課題がどこの工程にあり、対処方法が容易に判断できることが特徴である。

<2 工程 2 方式>

1 方式:表面粗さを解消できる場合

1 工程:表面改質により、材料 A 表面に分子接着剤を反応させる。

2 工程:加圧加温プレスにより材料 B 表面と分子接着剤(材料 A 結合体)を反応させる。

2 方式:表面粗さを解消できない場合

1 工程:表面改質により、材料 A 及び B 表面に分子接着剤を反応させる。

2 工程:加圧加温プレスにより接着剤または未架橋ゴムと分子接着剤(材料 A 結合体)を反応させる。

1-6 本論文の目的と概要

本研究では、広範囲な使用温度範囲を有する材料としてシリコーンゴムを選定し、高熱伝導性フィラーを高充填し、高熱伝導性を付与させながら、且つ、材料及び架橋物の柔軟性及び基板との接合性を付与した新しい材料を開発する。

第1章においては、地球環境、電気エネルギー、電気部品の需要と課題などについて述べ、熱対策として熱伝導性材料の必要性和課題について明らかにした。さらに、複合材料の必要性和分子接合技術の必要性を記した。最後に、分子接着技術の原理を記述した。

第2章においては、接合性について、熱伝導性基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの接合を行い、Si-OH基同士、Si-OH基とM-OH基、Si-OH基とSi-OEt基との反応性を接合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章では、接合が可能なミラブル型過酸化物架橋シリコーンゴムのフィラーが高充填できないことに着目し、フィラーが高充填可能な液状のビニル基を有するジメチルシロキサン(ビニル両末端ポリジメチルシロキサン)を用い、過酸化物架橋特性評価及び架橋物の物性評価を実施し、熱伝導性フィラー高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムの選定を行った。

第4章では、熱伝導性高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの作製として、前章で選定したシリコーンゴムを用いて、熱伝導性フィラーとして高熱伝導性を有し、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、高熱伝導性・材料及び架橋物の柔軟性・基板との接合性を併せ持つ熱伝導性過酸化物架橋シリコーンゴム複合体の作製を行った。

第5章では、熱伝導率の測定方法の開発として、熱伝導性過酸化物架橋シリコーンゴム複合体を作製する際の熱特性評価測定装置のサンプルサイズが大きいことや測定誤差の課題に対して、定常絶対法の試作機を作製し、熱抵抗値から算出した

熱伝導率を求めることで、小さいサンプルで、測定誤差の少ない機器を開発した.

第6章では、結論を述べ、本研究の総括を行った.

1-7 引用文献

- 1) ふくしま産学官連携コンソーシアム: 再生可能エネルギー中核的専門人材育成
テキスト, (2014)
- 2) 荒牧 清: 放熱シートの市場, 日刊工業新聞社, (2008)
- 3) 田中篤志, 北浦秀敏, 西川和宏, 西木直巳, ネットワークポリマー, 35, 65, 2014.
- 4) 小宮玄, 松崎英仁, 関谷洋紀, ネットワークポリマー, 35, 58, 2014.
- 5) 三村研史, ネットワークポリマー, 35, 76, 2014.
- 6) 森 邦夫: 未来材料, 6, 52 (2006)
- 7) 森 邦夫: 日本接着学会誌, 43, 242 (2007)
- 8) 高木和久, 平原英俊, 森克仁, 成田榮一, 大石好行, 森 邦夫: 日本ゴム協会,
81, 8 (2008)
- 9 阿部四郎, 工藤孝廣, 大石好行, 森 邦夫: 高分子論文集, 65, 283 (2008)
- 10) 森 邦夫, 阿部四郎: 表面技術, 59, 299 (2008)
- 11) Ogawa,T.: Nippon Secchaku Gakkaishi, 36, 126 (2000)
- 12) MAngipudi, V.: Tirrel, M.; Langmuir, 11, 19 (1995)
- 13) L.Perrone: Plastic Eng. 16, 51 (1980)
- 14) 角田光雄, 小石真澄: 工業材料, 29, 124 (1981)

第2章 高熱伝導性基板と架橋シリコーンゴムとの接着

2-1 諸言

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は、開発初期の基本設計の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高熱伝導性シートの活用場面が広がっている。高熱伝導性シートの課題は、高熱伝導性基板と高熱伝導性シートとの接合であり、①高熱伝導性ゲルのタック性による密着、②高熱伝導性熱可塑性樹脂による発熱による密着等が対策として取られているが、高熱伝導性ゲルでは発熱時の熱膨張により密着面にボイドが介在すること。熱可塑性樹脂では形状維持ができないことである。そのため、高熱伝導性基板と高熱伝導性フィラー高充填架橋シリコーンゴムとの接合の必要性が高まっている。

架橋シリコーンゴムの接着性付与には表面改質が必須となっている。主な表面改質方法としては、プラズマ放電、UV照射およびコロナ放電などの乾式処理が挙げられ¹⁻⁷⁾、ジメチルシロキサン骨格のSi-CH₃基が酸化され、Si-OH基に置き換わることが明らかとなっている^{8,9)}。ここで生成したSi-OH基同士の縮合反応により、界面でSi-O-Si結合が形成され、化学結合により架橋シリコーンゴム同士が接着するという報告もなされている¹⁰⁻¹²⁾。

接着における界面結合という観点でみれば、表面改質された架橋シリコーンゴム表面のSi-OH基との反応基としては、Si-OH基のほかに、金属基板(M)の表面に存在するM-OH基、およびシランカップリング剤の末端官能基であるSi-OEt基などが挙げられる。架橋シリコーンゴム表面のSi-OH基とこれらの官能基の反応性は異なることが予

想されるが、それぞれの接着挙動および反応性についてはこれまで明らかにされていない。

Avrami 理論¹³⁻¹⁶⁾は結晶化における核形成および核成長をはじめ、エポキシ樹脂や不飽和ポリエステルなど、高分子の架橋反応における速度論を議論するうえで幅広く用いられている¹³⁻¹⁶⁾。この理論に基づく方程式から等温での反応速度定数が導かれ、各温度での反応速度定数を求めることにより、アレニウスの式から活性化エネルギーを決定することが可能である。著者らは架橋シリコーンゴムの接着においてもこの理論を適用できると考えた。すなわち、界面結合の生成はSi-OH基の脱水縮合による一種の架橋反応であり、広義の意味で成長反応とみなせるからである。

そこで、本研究では、架橋シリコーンゴム同士の接着、架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、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 理論の接着への適用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。

2-2 実験

2-2-1 材料および試薬

シリコーンゴムおよび架橋剤は、東レダウコーニング株式会社製 SH851US (シリカ: 20~30 wt%, オクタメチルシクロテトラシロキサン: 0.1~1.0 wt%), および RC-4 [2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン 50 wt% : シリカ 50 wt%]をそれぞれ使用した。アルミニウム基板および銅基板については株式会社ニラコ製を 30 x 60 x 1 mm に切りだして接着用サンプルとした。TES については株式会社いおう化学研究所から供与されたものを使用した。エタノールおよびアセトンは関東化学工業株式会社の 1 級品を、希塩酸については和光純薬工業株式会社から購入したものをそれぞれ使用した。

2-2-2 架橋シリコーンゴムの成形

SH851US(100 phr)に対して RC-4(0.6 phr)を、2 インチロールで混練りし、30 x 60 x 1 mm の金型に入れ、160℃で 10 min 架橋することで、架橋シリコーンゴムを作製した。

2-2-3 アルミニウム基板および架橋シリコーンゴムへのコロナ放電処理

アルミニウム基板については、アセトンで 10 min 超音波洗浄を行い、表面に付着した油分やごみを取り除いた。その後、アルミニウム基板を 112 kJ/m² の放電エネルギーでコロナ放電処理を行い、汚染炭素を除去した。架橋シリコーンゴムについてはコロナ放電エネルギー 27 kJ/m² で処理し、表面改質を行った。

2-2-4 銅基板への TES 処理

銅基板をアセトンで 10 min 超音波洗浄を行った後、1 %希塩酸水溶液に 30 sec 浸せきさせ、銅基板表面の酸化物を除去した。その後、0.1 wt%TES エタノール溶液に 24 h 浸せきさせ、エタノールで超音波洗浄を 10 min 行い、銅基板表面の TES の未反応分を除去し、冷風乾燥した。

2-2-5 接着工程

コロナ放電処理もしくは TES 浸せき処理を行った各金属基板および架橋シリコーンゴムを張り合わせた後、プレス機で 0.17 MPa で加圧し、接着させた。表面処理後の各金属基板は処理後すぐに使用した。

2-2-6 測定および分析

表面改質後の金属基板および架橋シリコーンゴムの表面分析には ULVACPHI 社製X線光電子分光装置(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) Quantera を使用した。X 線は Monochromated AlK α 、分析面積は 1000 \times 1000 μ m、光電子放出角度は 45 $^{\circ}$ 、真空度は 3.0 \times 10 $^{-8}$ torr とし帯電中和して測定した。なお、帯電補正基準は Cls 電子=284.6 eV とした。はく離強度(JIS K6854-4,1994 改定)は、接着物に 1 cm 幅の切れ目をいれて、島津製作所株式会社製オートグラフ AGS-X を用いて測定した。架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板の接着物および架橋シリコーンゴムと銅基板の接着物については 90 $^{\circ}$ はく離試験法に基づき 50 mm/min の速度で測定し、架橋シリコーンゴム同士の接着物については 180 $^{\circ}$ はく離試験法により、100 mm/min の速度で測定した。

2-3 結果および考察

2-3-1 架橋シリコーンゴム、アルミニウム基板および銅基板の表面改質

架橋シリコーンゴムについては、上述したようにコロナ放電処理を行うことにより、Si-OH 基が生成される。図1にコロナ放電処理前後の O1s の波形分離の結果を示す。

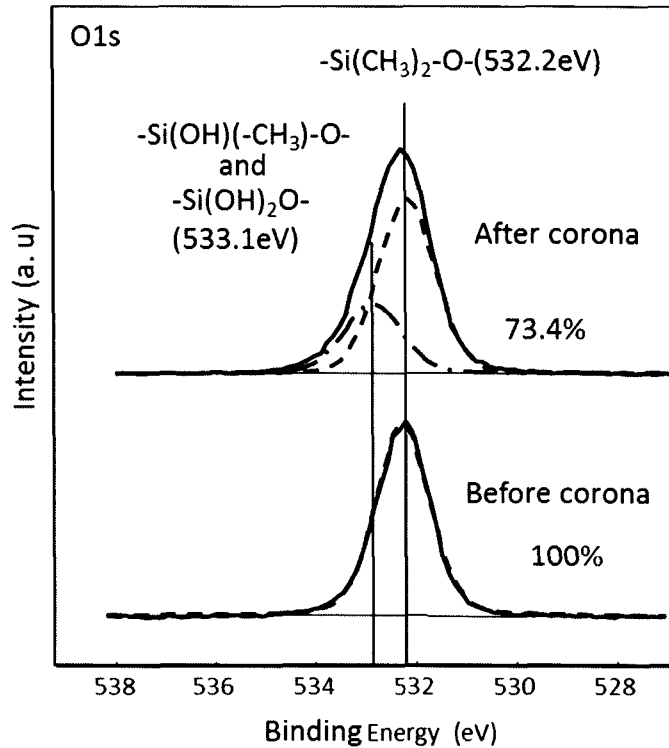


図1 コロナ放電前後の架橋シリコーンゴム表面の O1s の波形
(コロナ放電エネルギー: 27 kJ/m²)

コロナ放電処理前は、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ 結合の割合が 100 %であるのに対し、コロナ放電処理後は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ 結合の割合が 73 %まで減少し、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-O-}$ および $-\text{Si}(\text{OH})_2\text{-O-}$ が新たに 27 %生成されていることが明らかとなった。

表1 コロナ放電前後のアルミニウム表面のXPS測定O1s, Al2pの結果

Corona discharge	Atomic conc. (%)			O1s component conc. (%)			Al2p component conc. (%)	
	C	O	Al	O ₂ ⁻	OH ⁻	H ₂ O	Al(0)	Al(3+)
Before	37.2	42.0	20.8	43.7	54.0	2.2	25.5	74.5
After	19.5	53.9	26.6	26.6	58.6	14.8	23.0	77.0

Corona discharge energy: 108 kJ/m²

コロナ放電前後のアルミニウム基板の表面分析結果を表1に示す。コロナ放電処理前後で炭素原子濃度が減少し、酸素原子濃度およびアルミニウム原子濃度が増加しているのが見て取れる。これは表面の汚染炭素量がコロナ放電処理により分解し、揮発していることを示している。酸素原子濃度をアルミニウム原子濃度で規格化した値は、放電処理前後でそれぞれ2.0および2.0となっており、放電処理による表面の酸化は起こっていない。また、O1sの波形分離の結果より、架橋シリコーンゴムに対する反応基であるAl-OH基の存在が確認された。

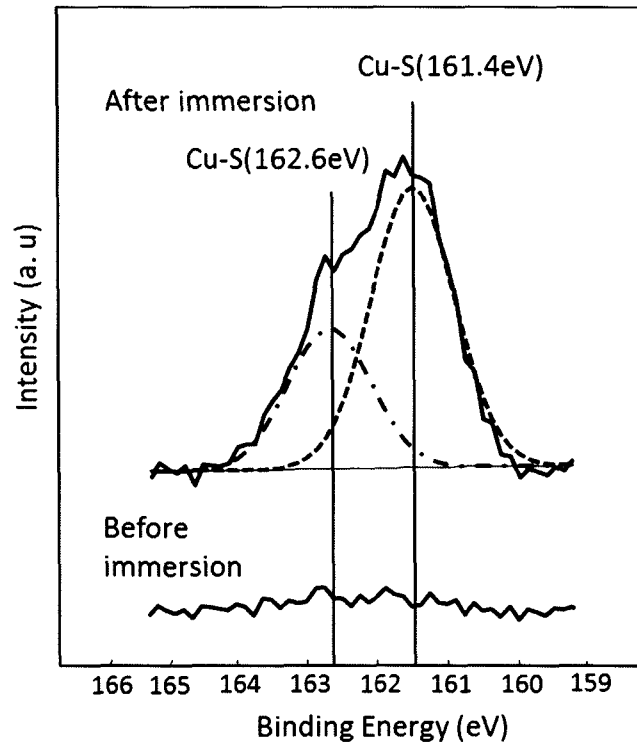


図2 0.1wt%-TESエタノール溶液浸せき(24h)前後の銅表面のXPS分析におけるS2p波形

0.1 wt% TES エタノール溶液浸せき(24 h)前後の銅基板表面の XPS 分析における S2p 波形を図2に示す. 浸せき前においては, 硫黄原子のピークが検出されなかったのに対し, 24 h 浸せき後は TES 由来の硫黄原子が検出され, 銅基板表面上に TES が付与されていることがわかる. さらに, S2p の波形分離の結果, Cu-S 結合(161.4 eV)の割合が 100 %となっており, TES の SH 基は銅とすべて反応していると解釈される. 一般に, 銅はアルキルチオール基と反応して, Cu-S 結合を形成することが知られている¹⁷⁻¹⁹⁾が, TES においても同様に Cu-S 結合を形成することが示された. TES の SH 基が銅と反応したことで, 銅基板表面にはエトキシシリル基が官能基として存在することになる.

2-3-2 架橋シリコーンゴム同士の接着に及ぼす接着時間の影響

架橋シリコーンゴムにコロナ放電処理のような乾式処理を行った場合、 Si-CH_3 基の酸化による Si-OH 基の生成のほかに、主鎖の分解も起こり、低分子化していることが知られている^{11,12,20)}。接着過程では、 Si-OH 基同士の脱水縮合による界面での Si-O-Si 結合の形成に加えて、界面では低分子化により生成された $\text{Si-O}\cdot$ と $\text{Si}\cdot$ のラジカル反応により Si-O-Si 結合を形成し、再度高分子化する^{11,12,20)}。

これらの反応は接着温度および接着時間に影響されることが予測されるため、架橋シリコーンゴム同士のはく離強度に及ぼす接着温度と接着時間の影響について調べた。その結果を図3に示す。

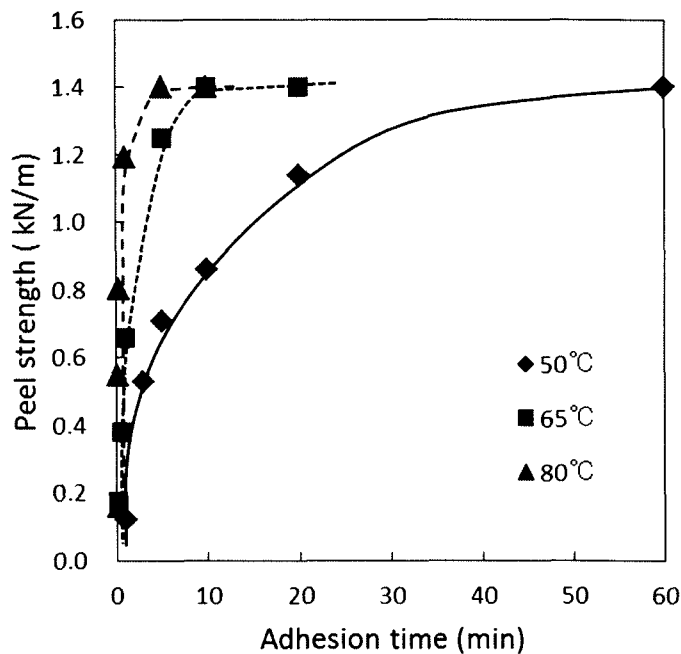


図3 架橋シリコーンゴム同士のはく離強度に及ぼす接着温度と接着時間の影響

はく離強度は接着温度および接着時間に依存しており、いずれの接着温度においても接着時間とともにはく離強度は増大し、1.4 kN/m 未満ではすべて界面剥離し、1.4

kN/m でゴム破断に至った。ゴム破断強度に達するまでの接着時間はそれぞれ 50℃で 60 min, 65℃で 10 min, 80℃で 5 min となり、接着温度が高いほど、ゴム破断強度に達するまでの接着時間は短いことが明らかとなった。これは接着温度が高いほど、分子運動が高くなり、Si-OH 基同士の衝突確率が増加して、反応が起こりやすくなるためと考えられる。

また、はく離強度がゴム破断強度に達するという現象は、ゴムの平均架橋密度よりも界面での架橋密度が高いことを意味している²¹⁾。つまり、ゴム破断強度よりも低い場合においては、界面での平均架橋密度に比べ、ゴムの平均架橋密度の方が高いといえる。

2-3-3 架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着に及ぼす接着時間の影響

架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着については、Si-OH 基とアルミニウム基板表面に存在する Al-OH 基との縮合反応により、界面で Si-O-Al 結合が形成されることが考えられる。このことは、Getting と Kinloch²²⁾が鋼基板上でのシランカップリング剤の挙動について飛行時間型質量分析計(TOF-SIMS)を用いて調べており、Si-OH 基と Fe-OH 基の脱水縮合を示す FeSiO^+ のフラグメントが検出されていることから支持される。

架橋シリコーンゴム同士の接着と同様に、いずれの接着温度においても接着時間とともに、はく離強度は増大した(図 4)。ゴム破断強度に達するまでの接着時間は 65℃で 40 min, 80℃で 10 min, 90℃で 3 min となっており、架橋シリコーンゴム同士の接着より、65℃および 80℃においてゴム破断強度に達する時間が長いことが明らかとなった。

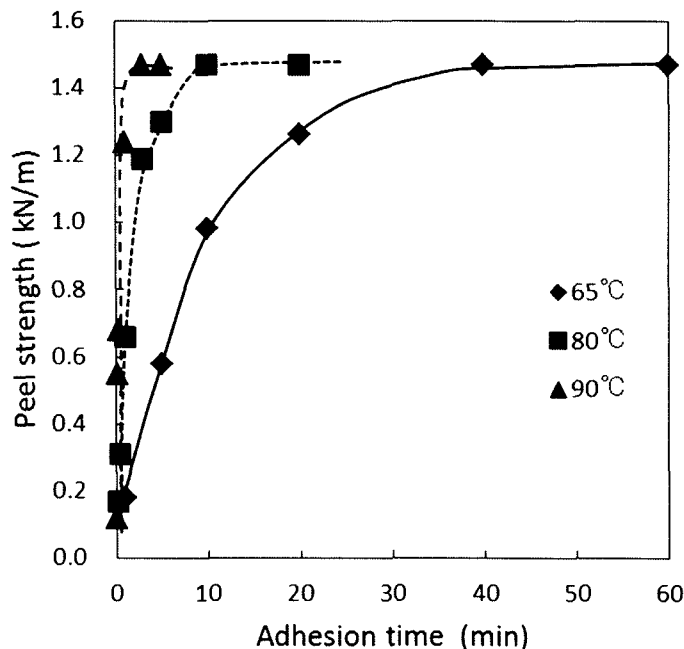


図4 架橋シリコーンゴム／アルミニウムのはく離強度に及ぼす接着温度と接着時間の影響

2-3-4 架橋シリコーンゴムと TES 処理した銅基板との接着に及ぼす接着時間の影響

架橋シリコーンゴムと表面にエトキシシリル基を付与した銅基板との接着については、Si-OH 基と Si-OEt 基との縮合反応により、界面で Si-O-Si 結合を形成することで接着性が付与されと考えられる。

上述した2つの接着検討結果と同様に、いずれの接着温度においても接着時間とともに、はく離強度は増大した(図5)。ゴム破断強度に達するまでの時間は 80℃で 60 min, 100℃で 20 min, 110℃で 10 min となっており、80℃と比較すると、上述した2つの接着結果よりも、ゴム破断強度に達する時間が長いことが明らかとなった。

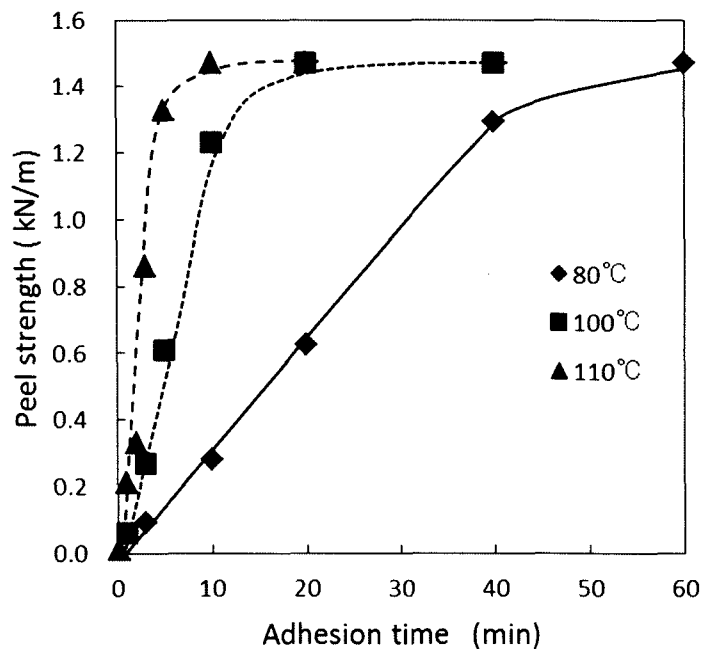


図5 架橋シリコーンゴム／銅のはく離強度に及ぼす接着温度と接着時間の影響

2-3-5 接着に必要な活性化エネルギーの決定

エポキシ樹脂や不飽和ポリエステル¹³⁻¹⁶⁾の架橋反応に必要な活性化エネルギーの決定については Kim¹³⁻¹⁶⁾らが検討しており、実験値が Avrami 理論とよく一致することを示している。Avrami 理論は高分子の架橋反応や成長反応の速度論について展開されているが¹³⁻¹⁶⁾、架橋シリコーンゴムの接着においてもこの理論を適用できると考えた。すなわち、界面での接着過程は Si-OH 基の脱水縮合による一種の架橋反応であり、高分子の分子量増大反応、すなわち成長反応として捉えることができるからである。

Avrami 方程式は

$$1-\alpha(t)=\exp(-kt^n) \quad (1)$$

で示される。ここで、 $\alpha(t)$ は接着時間 t での反応率、 k は反応速度定数、 n は Avrami 定数である。また、はく離強度は界面結合濃度と再結合濃度に依存しているため²¹⁾、反応率 $\alpha(t)$ はゴム破断強度に対する接着時間 t でのはく離強度で表現した。(1)式は、

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]=n\ln t+\ln k \quad (2)$$

(2)式に置き換えることができ、傾き n 、切片 $\ln k$ とした一次関数として表され、反応速度定数 k が決定される。 k は温度に依存しているため、各接着温度での k を得ることで、アレニウスの式(3)より、活性化エネルギー Ea を求めることができる¹³⁻¹⁶⁾。

$$k=A\exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

ここで、 A は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度に対応している。

架橋シリコーンゴム同士の接着、架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、架橋シリコーンゴムと表面にエトキシシリル基を付与した銅基板との接着における各接着温度での Avrami プロットを図 6 に示す。それぞれの図における各温度での Avrami プロットを平均二乗法で外挿した結果、一次関数とした場合にすべての接着温度、接

着物において相関係数 $|r|$ が 0.99 以上となった。これは極めて高い相関性があるといえる。したがって、上述したように接着過程は非常に複雑であるが、近似的に Avrami 方程式によく一致しており、界面反応をはく離強度から得られた反応率という巨視的な観点で見れば、Avrami 理論は有効であるといえる。

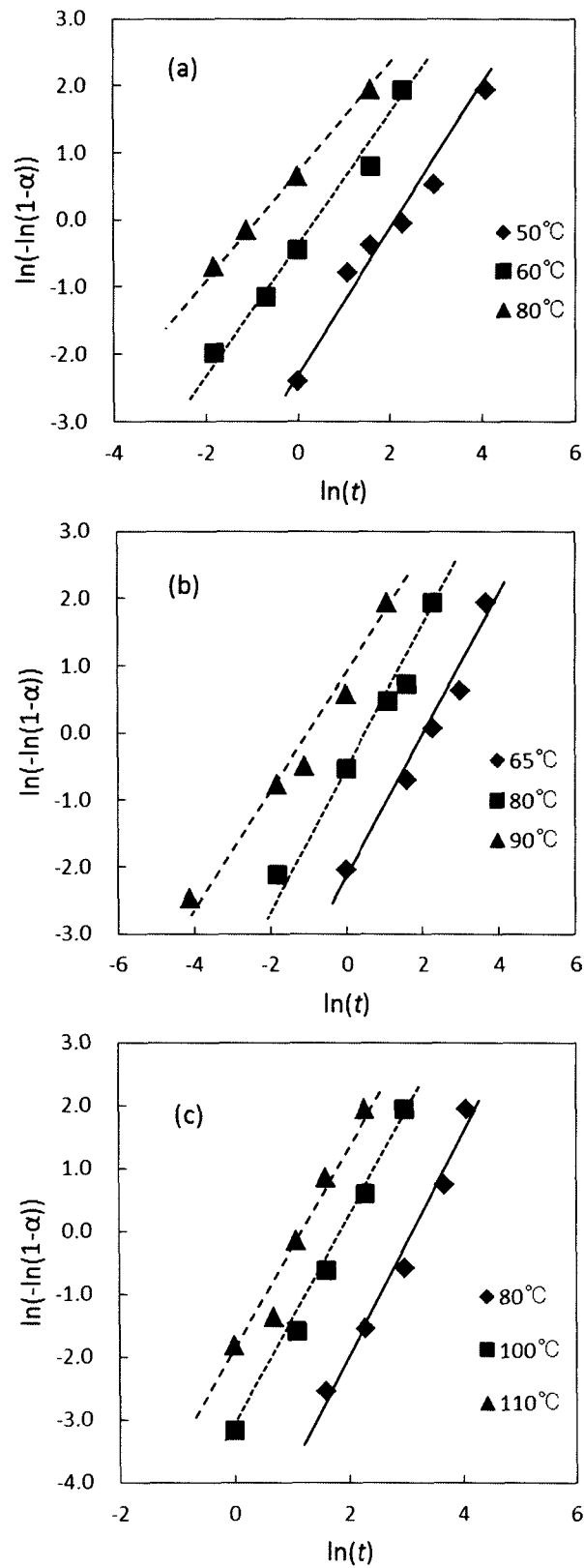


図6 各温度での各被着体のAvramiプロット
 (a)シリコーンゴム同士の被着体, (b)シリコーンゴム/アルミニウム被着体
 (c)シリコーンゴム/銅の被着体

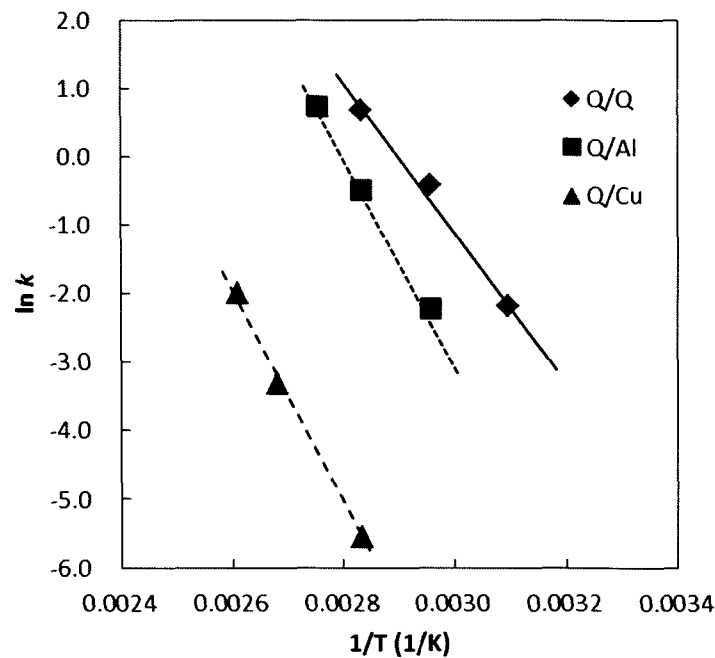


図7 各被着体のアレニウスプロット

- ◆ シリコーンゴム同士の被着体
- シリコーンゴム/アルミニウム被着体
- ▲ シリコーンゴム/銅の被着体

表2 各被着体の接着の温度別パラメータ

Adhrends	T (°C)	k	n	r	E _a (kJ/mol)
Silicone rubber/ Silicone rubber	50	0.11	0.98	0.99	90.7
	65	0.65	0.90	0.99	
	80	1.98	0.76	1.00	
Silicone rubber/ aluminum	65	0.0024	1.04	0.99	116.6
	80	0.61	0.93	0.99	
	90	2.07	0.81	0.99	
Silicone rubber/ copper	80	0.0039	1.75	0.99	131.7
	100	0.036	1.71	1.00	
	110	0.14	1.67	0.99	

それぞれの図での切片 $\ln k$ と $1/T$ をプロットすると、図7となり、傾き $-E_a/R$ からそれぞれ接着物の接着に必要な活性化エネルギーを求めることができる。表2に架橋シリコーンゴム同士の接着、架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、架橋シリコ

ーンゴムと表面にエトキシシリル基を付与した銅基板の接着のそれぞれの活性化エネルギーを示した。Si-OH 基同士の脱水縮合に必要な活性化エネルギーが最も低く、90.7 kJ/mol となり、つづいて Si-OH 基と Al-OH 基との反応が 116.6 kJ/mol であり、Si-OH と Si-OEt 基との反応に必要な活性化エネルギーは最も高く、131.7 kJ/mol となった。一般に、多くの有機反応は 40~150 kJ/mol の範囲の活性化エネルギーを持っており²³⁾、例えば、塩化メチルに対する水酸化物イオンの求核置換反応に必要な活性化エネルギーは 103 kJ/mol となっている²⁴⁾。したがって、実験値から得られた活性化エネルギーは妥当な値と考えられる。

Si-OH 基と Si-OH 基との反応に比べて、Si-OH 基と Al-OH 基との反応の活性化エネルギーの方が高いのは、反応空間によるものと考えられる。架橋シリコーンゴムの構造は分子鎖間の広いらせん構造を呈しており、また、エントロピー弾性 (ミクロブラウン運動) の側面を持っているため、Si-OH 基同士の反応は 3 次元的な空間で起こると考えられる。一方、アルミニウム基板の場合、面心立方構造を呈しており、エネルギー弾性体であるため、反応が 2 次元空間で起こる。したがって、3 次元的に反応可能なシリコーンゴム同士の接着の方が、反応確率が高くなるといえる。銅基板に固定化された Si-OEt 基が Si-OH 基や Al-OH 基よりも活性化エネルギーが高いのは、OH 基に比べて OEt 基の立体障害が大きいことと、脱水反応と脱アルコール反応の違いによるものと解釈される。

2-4 結言

本研究では、架橋シリコーンゴム同士の接着、架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、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エトキシシリル基を含有する銅基板との接着の検討を行い、以下のことが明らかになった。

架橋シリコーンゴムおよびアルミニウム基板はコロナ放電処理により、Si-OH 基および Al-OH 基が生成され、また、TES 溶液に銅基板を浸せきさせることで、Cu-S 結合が生成され、銅基板表面にエトキシシリル基が存在していることが確認された。

架橋シリコーンゴム同士の接着に及ぼす接着時間の検討により、ゴム破断に達する接着時間は 50℃で 60 min, 65℃で 10 min , 80℃で 5 min であった。

架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着に及ぼす接着時間の検討により、ゴム破断強度に達するまでの接着時間は 65℃で 40 min, 80℃で 10min, 90℃で 3 min となった。

架橋シリコーンゴムと表面にエトキシシリル基を付与した銅基板との接着に及ぼす接着時間の検討により、ゴム破断強度に達するまでの接着時間は 80℃で 60 min, 100℃で 20 min, 110℃で 10 min であった。

Si-OH 基同士, Si-OH 基と Al-OH 基, Si-OH 基と Si-OEt 基の反応性については、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。接着物のはく離強度から求められた Avrami プロットは 1 次関数でよく表現され、架橋シリコーンゴムの接着における界面結合の形成においても Avrami 理論は有効であることがわかった。

Avrami 方程式から反応速度定数を求め、アレニウスの式に導入することで、活性化エネルギーを求めることができ、Si-OH 基同士, Si-OH 基と Al-OH 基, Si-OH 基と

Si-OEt 基の各反応のそれぞれの活性化エネルギーは, 90.7 kJ/mol, 116.6 kJ/mol および 131.7 kJ/mol であることが明らかとなった. これらの活性化エネルギーは反応空間の違いおよび立体障害の大きさに依存する. また, 脱水反応と脱アルコール反応の違いによるものと解釈される.

2-5 引用文献

- 1) J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, J. Colloid Interface Sci., 226, 231 (2000).
- 2) J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, J. Colloid Interface Sci., 293, 364 (2006).
- 3) S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg and S. Gangopadhyay, J. MEMS, 14, 590 (2005).
- 4) M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli and C. J. Blomfield, Appl. Surf. Sci., 137, 179 (1999).
- 5) K. Fimeko, E. W. Wallace and J. Genzer, J. Colloid and Interface Sci., 254, 306 (2002).
- 6) T. Murakami, S. Kuroda and Z. Osawa, J. Colloid Interface Sci., 202, 37 (1998).
- 7) K. Haji, Y. Zhu, M. Otsubo and C. Honda, Plasma Process. Polym., 4, 1075 (2007).
- 8) H. Hillborg, M. Sandelin and U. W. Gedds, Polymer, 39, 1991 (1998).
- 9) H. Hillborg, M. Sandelin and U. W. Gedds, Polymer, 42, 7349 (2001).
- 10) E. Mark, J. Michael and G. Bruce, J. Micromech. Microen., 18, 067001 (2008).
- 11) 平原英俊, 森 克仁, 工藤孝廣, 松野祐亮, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, 86, 11, 327 (2013).
- 12) 平原英俊, 森 克仁, 工藤孝廣, 松野祐亮, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, 投稿中.
- 13) S. W. Kim, M. G. Lu and M. J. Shim, Polym. J., 30, 90 (1998).
- 14) M. G. Lu, M. J. Shim and S. W. Kim, Pacific Polym. Conf. Prepr., 5, 487 (1997).
- 15) M. G. Lu, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Therm. Anal. Cal., 58, 701 (1999).
- 16) W. Xu, P. He and W.-P. Pan, J. Therm. Anal. Cal., 78, 1 (2004).
- 17) P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh and R. G.

Nuzzo, J. Am. Chem. Soc., 113, 7152 (1991).

18) L. C. F. Blackman, M. J. S Dewar and H. Hampson, J. Appl. Chem., 7, 160 (1957).

19) S. E. Anderson and G. L Nyberg, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 52, 735 (1990).

20) V. M. Graubner, R. Jordan and O. Nuyken, Macromolecules, 37, 5936 (2004).

21) 森 克仁, 平原英俊, 森 邦夫, 成田榮一, 日本ゴム協会誌, 83, 3, 71 (2010).

22) M. Gettings and A. J. Kinloch: J. Mater. Sci., 12, 2511 (1977).

23) 伊藤 椒, 児玉光明, 荻野敏夫, 深澤義正, 通 元夫訳, “マクマリー有機化学第7版”, 東京化学同人, 154 (2009).

24) 池田正澄, 上西潤一, 奥山 格, 花房昭静訳, “ソロモンの新有機化学第9版”, 廣川書店, 243 (2008).

第3章 熱伝導性フィラー高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムの作製

3-1 緒言

シリコーンゴムは既存のエントロピー弾性体の中で最も低いガラス転移温度を有し、最もエントロピー弾性に富む非流動体である。さらに、高度の耐熱性、耐寒性、耐候性、耐紫外線性、電気絶縁性、ガス透過性などの一般特性に優れる上、硫黄のような汚染性の架橋剤、アミン系の老化防止剤のような汚染性の添加剤やカーボンのような汚染性の補強剤などを使用¹⁻³⁾しないため、家電部品、自動車部品、医療関連機器、食品関連部品など幅広く使用されていることから、架橋シリコーンゴムは非常に興味深い非流動性エントロピー弾性体である。しかし、従来から架橋シリコーンゴムは表面自由エネルギー^{4,5)}が低く、濡れに原点を置く接着剤接着¹⁻³⁾は全く不可能であった。

工業部品に使用されるシリコーンゴムの架橋形式には、過酸化物架橋、付加型架橋、縮合型架橋があり、代表的な反応式を図1に示す。

過酸化物架橋シリコーンゴムの利点として、①粘性状の固体(ミラブルシリコーンゴム)であるので、一般合成ゴム同様にオープンロールでの混練りが簡便にできる。②架橋シリコーンゴムは、コロナ放電処理だけで非流動体接着ができる。③安価である。④汎用、高引き裂き性、耐熱性、難燃性、導電性などの多様なグレードがあり、様々な目的で使用可能である。欠点として、高充填の配合には適さないことが挙げられる。

付加架橋シリコーンゴムの利点として、①多くの付加架橋は液状であり、大量生産で汚染性の低い射出成型製品に使用できる。②フィラーが添加しやすい。③架橋曲線は硬化温度に達すると短時間で硬化が完了する。④生体への活性度が低い。欠点として、①コロナ放電処理だけでは非流動体接着ができないグレードがある。C-C結

合を多数含むため、過度のコロナ放電により分子切断が生じ、低分子量化され、極性を有する低分子量化されたシリコーン化合物が接着界面に介在するため、接着阻害を引き起こす。②高価である。③アミン、硫黄、有機リン化合物などと硬化阻害することが挙げられる。

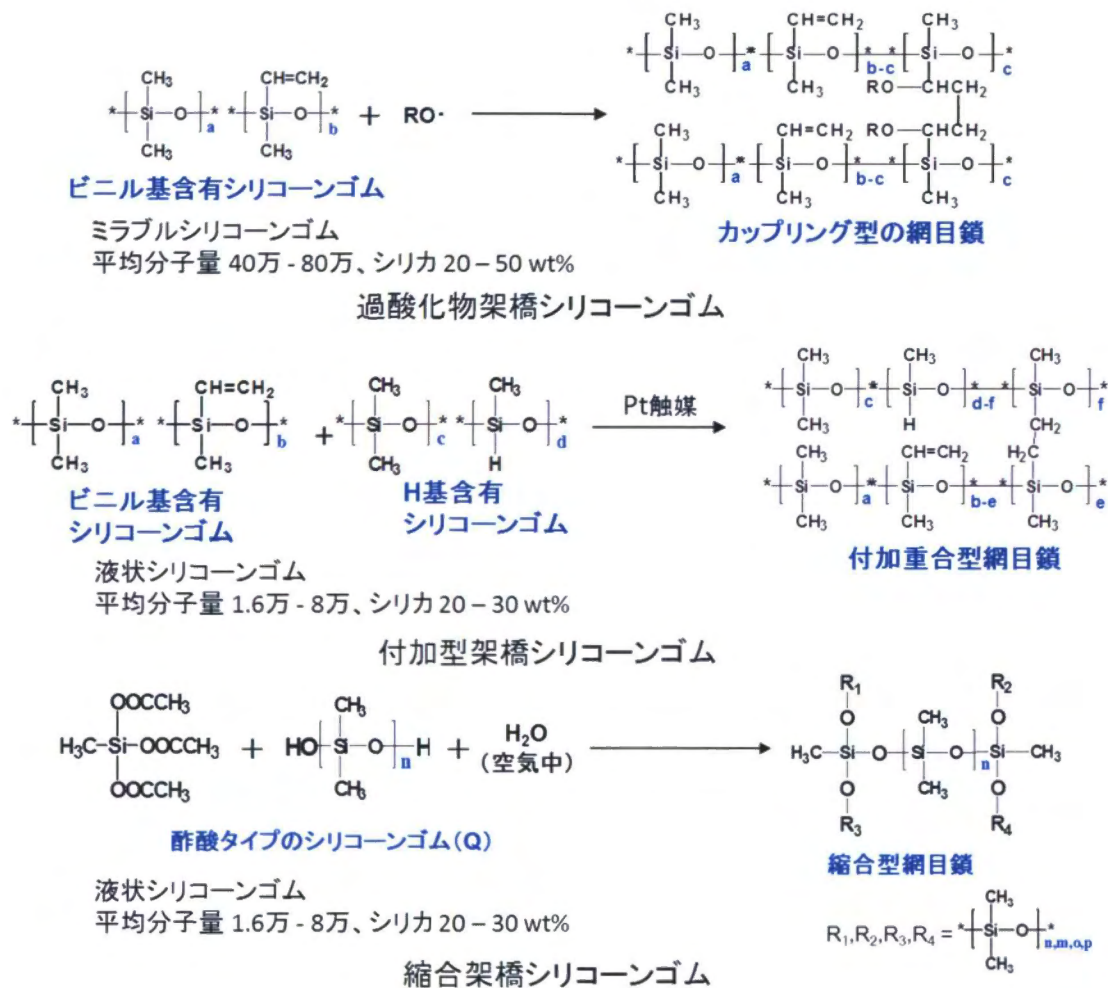


図1 シリコーンゴムゴムの架橋形式

縮合型架橋シリコーンゴムの利点として、①室温にて硬化する。②1成分形は接着性を有していることから、接着シール、コーティングの用途で使われている。多成分形は接着性が付与されていないので、型取りやポッティングなどに用いられる。欠点とし

て、①収縮率が高く、寸法安定性が悪い。②微量の縮合物を放出しながら硬化する(アセトン、アルコール、オキシム、アミン、アミド、アミドキシ、酢酸、水、水素)。③コロナ放電処理だけでは非流動体接着ができないグレードがあることが挙げられる。

社会が求めている材料開発として接着性のシリコーンゴム複合体があり、その中で電子材料としての課題である熱伝導性基板と架橋シリコーンゴムとの接合に関し、第2章では、一般的な過酸化物架橋ミラブルシリコーンゴムを用いて、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、基板と熱伝導性シリコーンゴムとの接合を行う必要があるが、市販の熱伝導性シリコーンゴムは、放電処理だけでは非流動体接着ができないグレードがある付加型シリコーンゴムと縮合型シリコーンゴムが主である。また、接着が可能で、安価で、取り扱いが簡便なミラブル型過酸化物架橋シリコーンゴムは、フィラーの高充填ができないことが欠点であり、酸化物架橋シリコーンゴムに、付加架橋シリコーンゴムの特性を付与することができれば、これまではない新規な材料を開発することが可能となり、今までにはない特性発現・高機能化を付与したシリコーンゴムを安価に製造することが可能になる。そこで本章では、初期検討として、分子接着に有利な過酸化物架橋を用い、付加架橋シリコーンゴムの利点である高充填性を付与させるため、液状シリコーン系ポリマーとしてビニル基両末端ポリジメチルシロキサン(アヅマックス株式会社社製 DMS-V シリーズ)の平均分子量を変化させ、ブレンドポリマーとして過酸化物架橋ミラブルシリコーンゴム(東レダウコーニング株式会社製 SH851US)を用い、レオメータ測定により過酸化物架橋特性評価を確認し、架橋可能な材料について架橋物得て、材料特性評価及びアルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着を行い、接着評価を実施した。

3-2 実験

3-2-1 材料および試薬

液状シリコーン系ポリマーとしてビニル基両末端ポリジメチルシロキサンは、アヅマックス株式会社社製 DMS-V21, V25, V31, V41, V42, V46 を使用した。表 1 に粘度、平均分子量、ビニル基含有量、ビニル当量、密度を示す。加工性、材料の強度調整用のブレンドポリマーとして汎用ミラブルシリコーンゴムは、東レダウコーニング株式会社製 SH851US (シリカ:20~30 wt%, オクタメチルシクロテトラシロキサン:0.1~1.0 wt%), 架橋剤は、RC-4 [2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン 50 wt%:シリカ 50 wt%]をそれぞれ使用した。

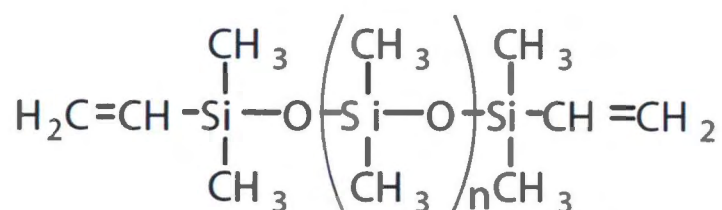


図2 ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの構造

表1 工業化されているビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの物性値

	粘度 (cSt)	平均分子量	ビニル基含有量 (phr)	ビニル当量 (eq/kg)	密度
DMS-V21	100	6,000	1.00	0.35	0.97
DMS-V25	500	17,000	0.40	0.12	0.97
DMS-V31	1,000	28,000	0.22	0.85	0.97
DMS-V41	10,000	63,000	0.10	0.035	0.97
DMS-V42	20,000	72,000	0.08	0.028	0.98
DMS-V46	60,000	117,000	0.05	0.019	0.98

3-2-2 材料練り

(1) ミラブルシリコーンゴム／ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン

ブレンド比率(wt %) = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 の練り

SH851US (100 phr, phr は per hundred rubber, 部), RC-4 (0.6 phr)を2インチローラ(ローラ回転比 1:1.25, ローラ回転数 30 rpm)で混練りし, 混練りした材料を2インチローラに巻き付け, 計量したビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを少量ずつ分けて添加し, 全量添加し, 均一になるまで混練りし, 材料を得た.

(2) ミラブルシリコーンゴム／ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンプレンド比率

(wt %) = 0:100 の練り

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン(100 phr), RC-4 (任意の添加量)をテフロン製攪拌棒で攪拌し, ダマになっていないことを確認し, 攪拌脱泡(株式会社シンキー製あわとり練太郎 ARE-310, 5 min, 2,000 rpm にて攪拌, 5 min, 2,200 rpm にて脱泡)を行い, 材料を得た.

3-2-3 架橋物作製

150 mm×150 mm×厚み 2 mm の金型を使用して, プレス成型により 170°C, 90 % 架橋時間 (T 90)で架橋することにより架橋物を得た.

3-2-4 アルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着

アルミニウム基板については, アセトンで 10 min 超音波洗浄を行い, 表面に付着した油分やごみを取り除いた. その後, アルミニウム基板を 112 kJ/m² の放電エネルギー

でコロナ放電処理を行い、汚染炭素を除去した。架橋シリコーンゴムについてはコロナ放電エネルギー 27 kJ/m^2 で処理し、表面改質を行った。貼り合せ後、 80°C で10 min 間加熱圧着を行い、接着物を得た。

3-2-5 測定および分析

レオメータ測定(JIS K6300-2 準拠)は、練った材料をレオメータ専用ナイロンシート上に $3.5 \text{ g} \times$ 密度で計量し、泡が無くなるまで真空脱泡し、レオメータ専用ナイロンシートを材料の上に泡が入らない様にゆっくり載せる。エムアンドケー株式会社製レオメータ (ローターレス・ゴム用架橋試験機, MDRH2030)の円すいダイに載せ、 170°C 、10 min、または 20 min で測定を行った。架橋物膨潤試験は、 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ にカットした架橋物を 25°C 、湿度 50 %の雰囲気下、ノルマルヘキサンに浸漬し、ガラス瓶にて静置。一定時間毎にガラス瓶より取り出し、表面をふき取った後、速やかに重量を測定試験片の初期重量に対して、浸漬後の重量を百分率で計算し、それぞれ 5 検体の平均値を算出。架橋物硬さ測定(JIS K6253)は、厚み 2 mm の架橋物を 3 枚重ね、デュロメータ A 硬さを西東京精密株式会社製 WESTOP WR-104A にて、各 $N=3$ で測定した。引張強さ・せん断時伸び測定(JIS K6251)は、ダンベル状 3 号形を使用し、株式会社島津製作所製オートグラフ AGS-X にて、各 $N=3$ で実施した。密度測定(JIS K6268)は、 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ にカットした架橋物を使用し、アルファーマイラージュ株式会社製密度測定器 ED-120T にて、各 $N=3$ で実施した。はく離強度(JIS K6854-4, 1994 改定)は、接着物に 1 cm 幅の切れ目をいれて、株式会社イマダ製デジタルフォースゲージ ZP-200N を用いて測定した。架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板の接着物の接着物については T 型はく離試験法に基づき 50 mm/min の速度で測定した。

3-3 結果および考察

ミラブルシリコーンゴム、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン及び架橋剤を2本ロールで練り、架橋特性評価をレオメータ測定で実施。得られた架橋特性値より架橋時間を算出し、架橋物を得た。得られた架橋物を用いて、材料特性評価及びアルミニウム基板との接着評価を実施した。

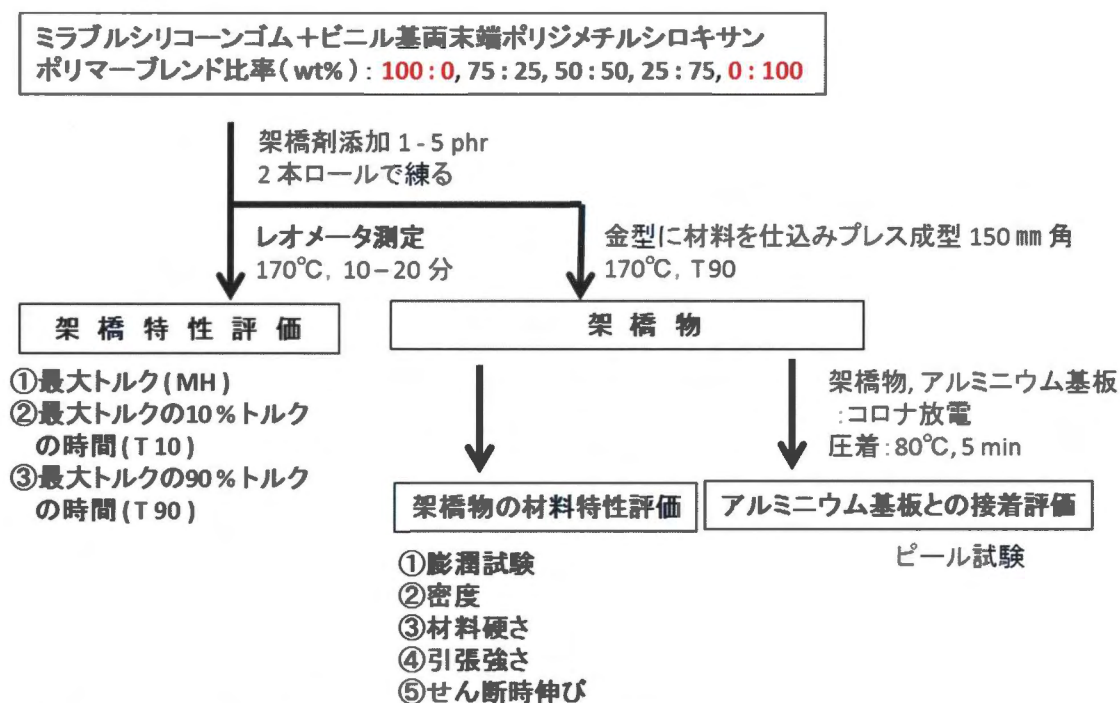


図3 熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの作製方法と評価方法

3-3-1 材料の過酸化物架橋特性評価

過酸化物架橋可能な汎用ミラブルシリコーンゴムにビニル基両末端ポリジメチルシロキサンをブレンド比率(wt%)が 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 と種々変化させた材料について、過酸化物架橋特性を評価し、架橋の有無、架橋剤量の見極め、架橋時間の設定を実施した。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの平均分子量の違いの影響を確認するため、ポリマー中の架橋剤とポリマーの反応点であるビニル基との接触確率の影響、即ち、架橋剤の分散の影響を最小限に抑える必要があり、架橋剤

添加量はビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 phr に対して 1-5 phr まで過剰量添加した。レオメータ測定は、170℃、10 min 実施し、架橋が最大値でトルクを維持せず、最大トルクまで到達していないと判断したサンプルについては 170℃、20 min まで延長して測定した。

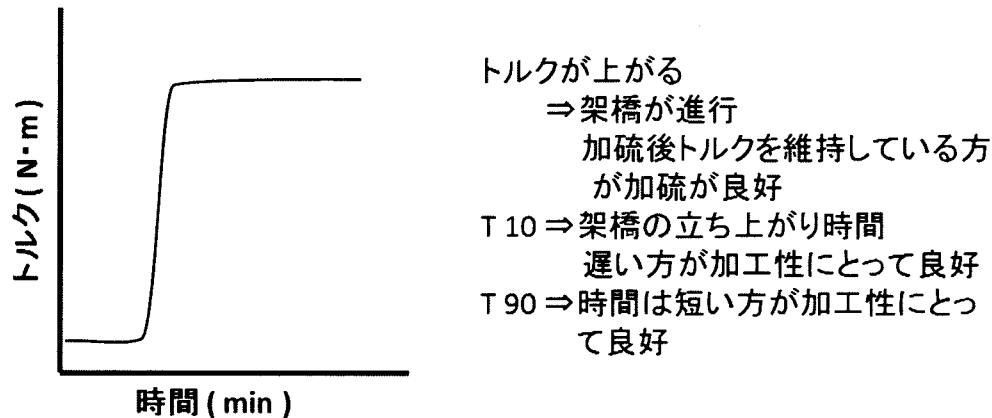


図4 架橋曲線の確認方法

架橋曲線の代表的な曲線を図 4 に示す。縦軸が架橋時間(min)、横軸がトルク(N・m)となる。架橋が進行するとトルクが上昇し、架橋反応が平行に達し、最大トルク(MH)となる。架橋反応が平衡状態で最大トルクを維持している架橋が理想である。加工性には最小トルク(ML)が低いほうが金型内部の材料の流れ性が良い。また、最大トルクの 10 %、90 %のトルクに達する時間をそれぞれ T 10、T 90 と表記し、T 10 はできるだけ遅くなる架橋が加工性にとって有効である。

(1) ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率

(wt %) = 100:0, 75:25

ブレンド比率(wt %)が 100:0(ミラブルシリコーンゴム単独)の推奨架橋剤添加量はゴム 100 phr に対して 0.6 phr である。ミラブルシリコーンゴムは過酸化物架橋するポリマーであり、レオメータ測定結果は、MH:1.98 N・m, T 10:0.75 min, T 90:2.58 min となる。

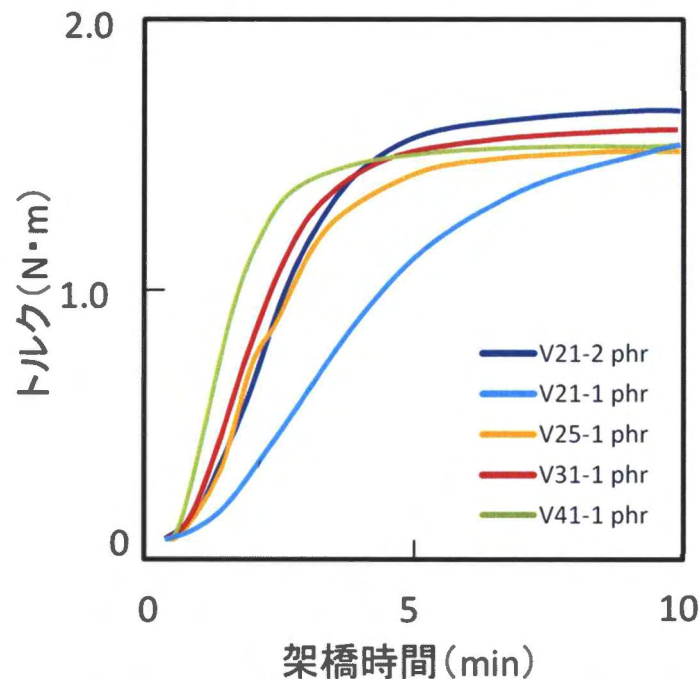


図5 ブレンド比率(wt %) 75:25の架橋曲線
DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

ブレンド比率(wt %)が 75:25 は、架橋剤添加量 1 phr で初期検討を開始した。170℃, 10 min でのレオメータ測定において、架橋が進行していることを確認し、DMS-V25 以上の平均分子量の配合では、架橋剤 1 phr で架橋反応が平衡に達するところまで確認できた。一方、架橋剤 1 phr での DMS-V21 は、架橋反応が平衡に達せず、さらに

時間を延ばす必要があった(図3 水色線)。架橋剤を2 phrまで増量し、架橋反応が平衡になる架橋曲線を得た。両末端にビニル基を有する化合物なので、平均分子量が低くなると化合物の重量比率に対するビニル基含有量は増えるので、平均分子量の低いDMS-V21は、ビニル基含有量が他のポリマーと比較して多いので、架橋剤量を増やす結果となった。よって、使用した過酸化物架橋剤は、ビニル基が架橋点になっていることが確認できた。

(2) ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率

(wt %) = 50:50, 25:25, 0:100

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のブレンド比率(wt %)が75:25と同様に架橋剤量を1 phrから初期検討を開始し、架橋反応が平衡に達するまで加硫剤量を増加させ、架橋曲線を得た。ブレンド比率(wt %)が25:75, 0:100はレオメータ測定を20 minに延長して測定を実施した。

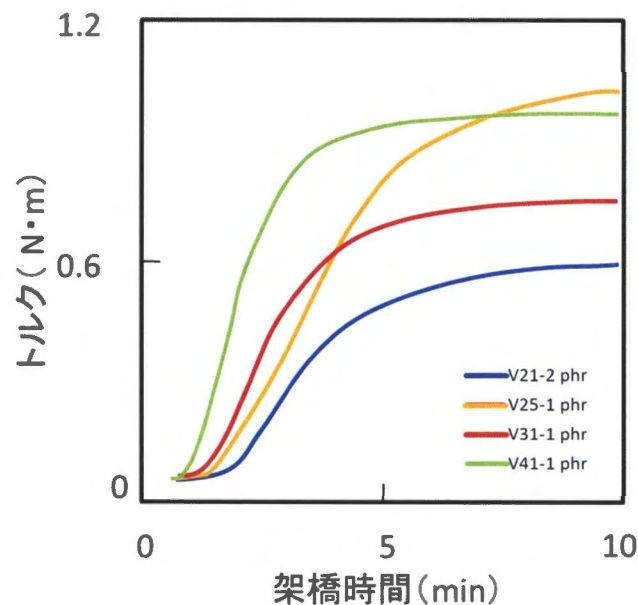


図6 ブレンド比率(wt %) 50:50の架橋曲線
DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

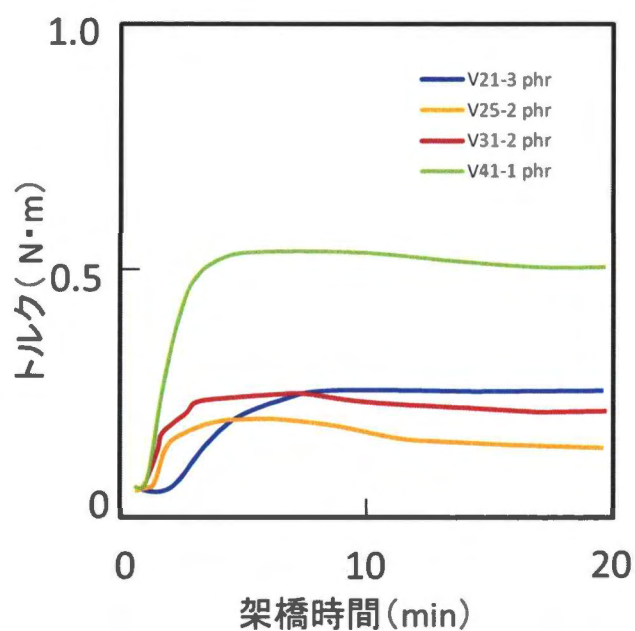


図7 ブレンド比率(wt %) 25:75の架橋曲線
 DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
 DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

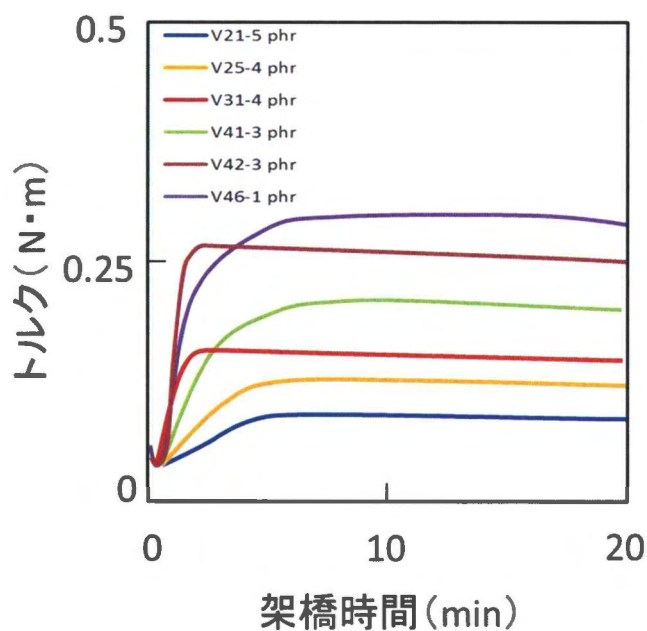


図8 ブレンド比率(wt %) 0:100の架橋曲線
 DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
 DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000
 DMS-V42: Mw = 72,000, DMS-V46: Mw = 117,000

すべてのサンプルで架橋が進行していることを確認した(図 6-8). ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン比率が高くなると最大トルクが低下した. ミラブルシリコーンゴムには補強材としてシリカが 20-50 wt%添加されているのに対し, ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンは, 補強材を含まないので, 十分なトルクを得ることができていないと考える. 但し, 最大トルクは低くても, 測定の仕込み時に液状であったのに対して, 終了後のレオメータ試験片はベタ付きの無い固体の架橋物が得られていることから加硫は進行していると判断している. 架橋していることを裏付けるため, 膨潤試験を実施した.

(3) 架橋物の膨潤試験

サンプルは、レオメータ測定において、最大トルク(MH)が低く、架橋していることの裏付けが必要と考えられるミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンブレンド比率(wt%)が 0:100 の架橋物について実施した。

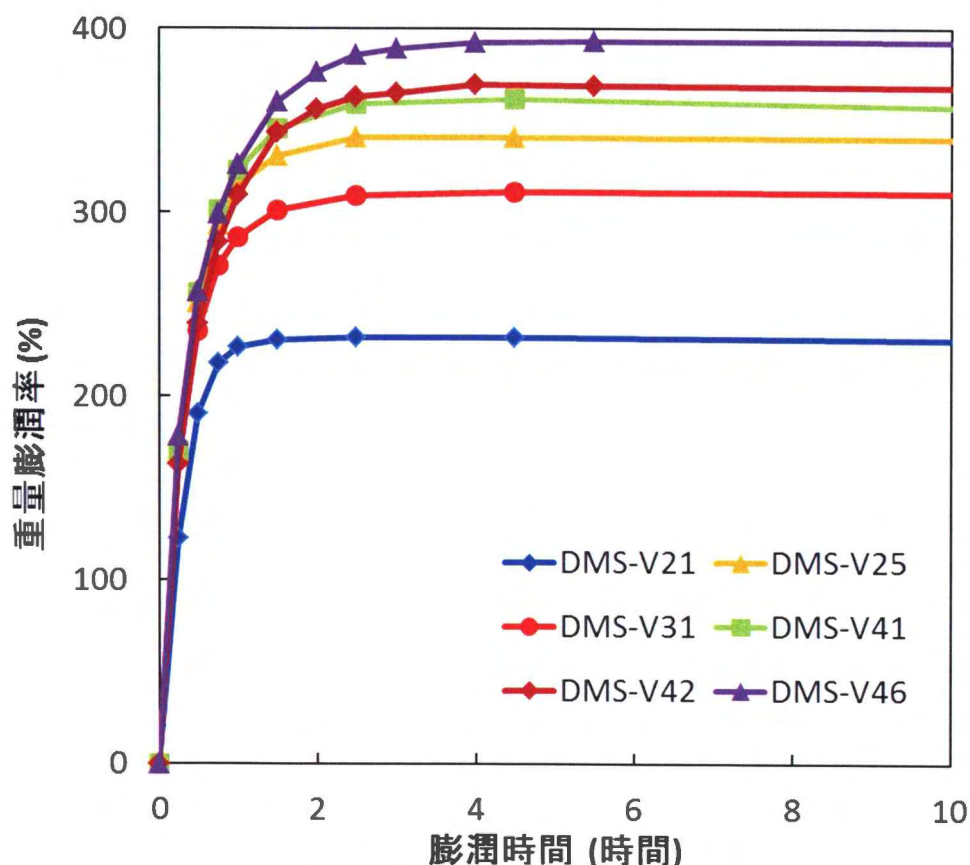


図9 ポリマーブレンド比率 (wt %) 0 : 100 の重量膨潤率試験

DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000

DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

DMS-V42: Mw = 72,000, DMS-V46: Mw = 117,000

架橋しているポリマーは、ある一定時間で重量膨潤率が平衡に達する。架橋していないポリマーは、膨潤し続け、最終的には溶解する。図9では、すべてのサンプルにおいて膨潤平衡状態に達し、架橋していることが明らかになった。

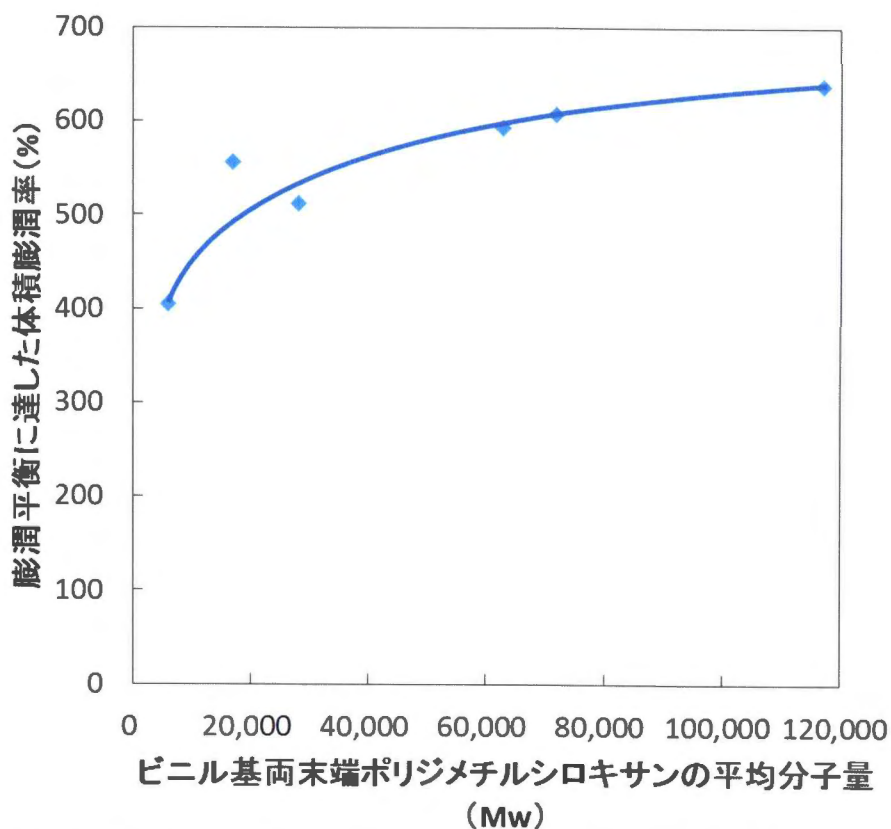


図10 ポリマーブレンド比率(wt %) 0 : 100 の体積膨潤率試験

図 2-9 は、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの平均分子量における体積膨潤率変化の結果である。平均分子量が低い場合、膨潤率が減少することから、平均分子量が低い方が、架橋密度が増加することが確認できた。両末端のビニル基が架橋点として働いていることへの裏付けとなる。平均分子量の低い方がビニル基含量も増え、架橋点が増加することにより、架橋密度増加、膨潤率低下となる。

3-3-2 過酸化物架橋シリコーンゴムの材料特性評価

過酸化物架橋可能であることがわかったので、架橋物の材料特性評価を実施する。レオメータ測定を実施したサンプルについて 170℃, T 90 で架橋物を作製し、材料特性評価して、密度、材料硬さ、引張強さ、せん断時伸び率を実施した。

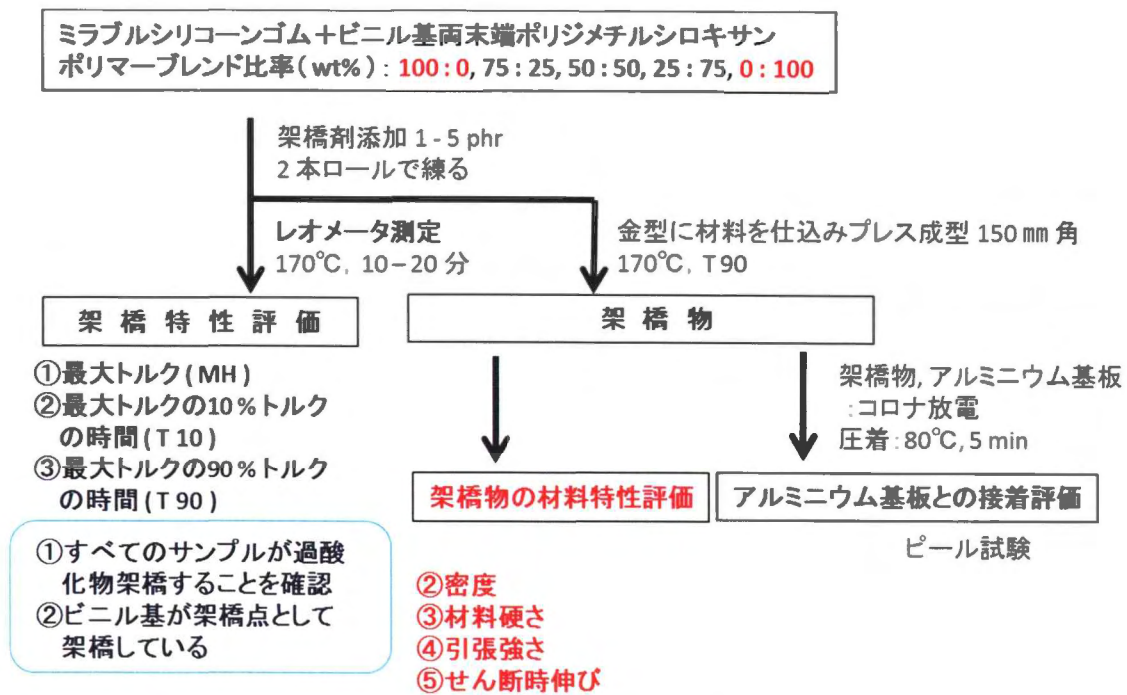


図11 架橋物の材料特性評価

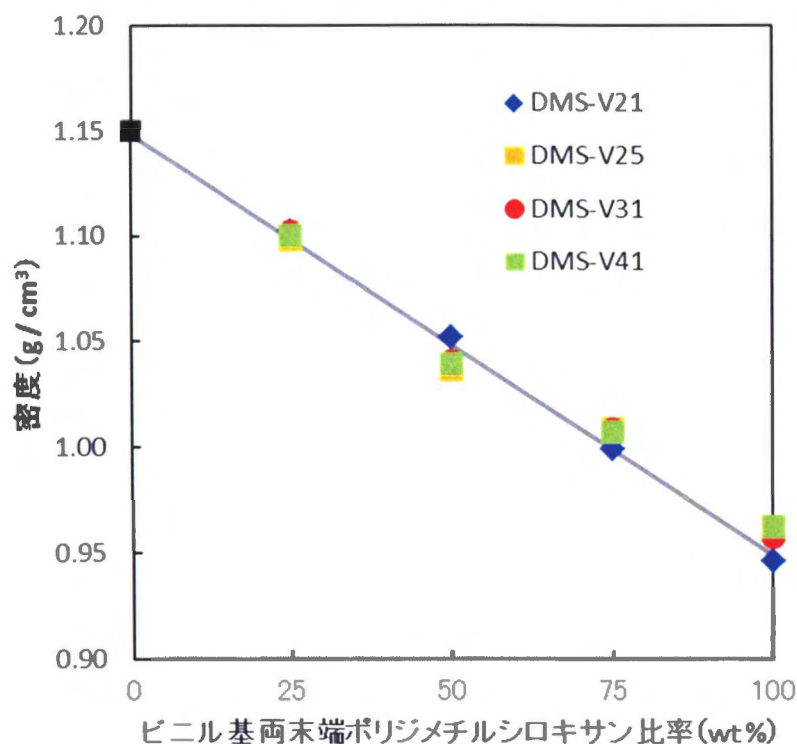


図12 架橋物の密度に及ぼすビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率 (wt %) の影響

DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000

DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

熱伝導性フィラー高充填用に使用するため、密度は、高充填した際に低密度化することができるため、低い方が良い。図 12 の結果より、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを増量することで、低密度化及び密度調整が可能であることが明らかになった。架橋物の密度に影響を及ぼす要因は、ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率である。ミラブルシリコーンゴムの密度は 1.15 g/cm^3 、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密度は $0.96\text{-}0.98 \text{ g/cm}^3$ であり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率の増加に伴い、直線的に低下することが確認でき、理想的な結果を得ることができた。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt%が有効である。

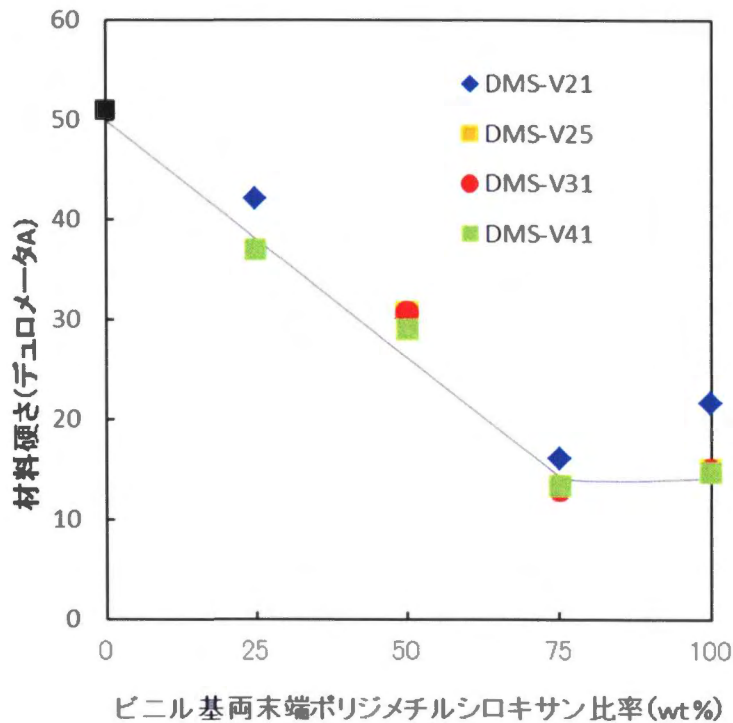


図13 架橋物の材料硬さに及ぼすビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率 (wt %) の影響
DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

熱伝導性複合体の要求事項に温度変化の影響による応力の発生の抑制として、柔軟性があり、架橋物の材料硬さをより低くすることが重要である。図 13 の結果より、架橋物の材料硬さに影響を及ぼす要因は、ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率であり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率を増加することで、低材料硬さを実現できる。また、ブレンド比率が 0:100 では、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの分子量が高い方が、より材料硬さが低くなった。平均分子量が低いポリマーが、平均分子量の高いポリマーと比較して、ビニル基含有量が多く、ビニル基が架橋点となっていることより、架橋密度が高くなり、材料硬さが高くなったと考える。低材料硬さに有効である条件は、①ビニル基両末端

ポリジメチルシロキサン 100 wt %. ②ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量をより高くすることである。

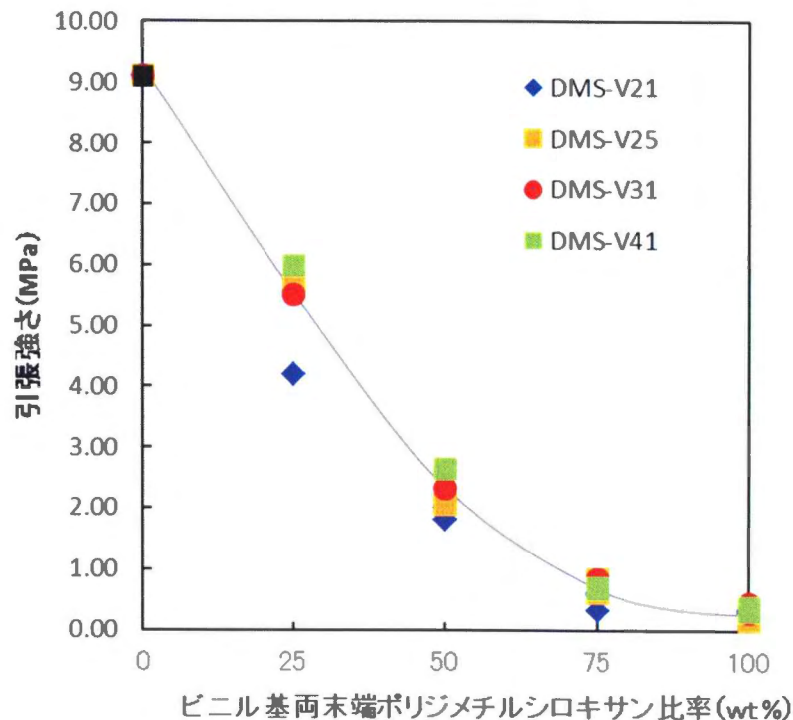


図14 架橋物の引張強さに及ぼすビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率 (wt %) の影響
DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

一般的にフィラーを含まないノンフィラー配合のゴムは、架橋物の引張強さが低く、ゴム分子との親和性の高いフィラーや、フィラーのカップリング処理により、ゴム分子とフィラーがカップリング剤を介して、化学結合することで架橋物の引張強さを高くする。図14の結果より、フィラーを含まないビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率を増加すると、引張強さは低下することが明らかになり、補強材となるフィラーを充填する必要がある。よって、この結果を参考データとし、熱伝導性フィラーを高充填する際

は、ゴム分子との親和性を向上することと、ゴム分子とフィラーが化学結合することを視野に入れ、引張強さをより高くした材料設計を実施する。

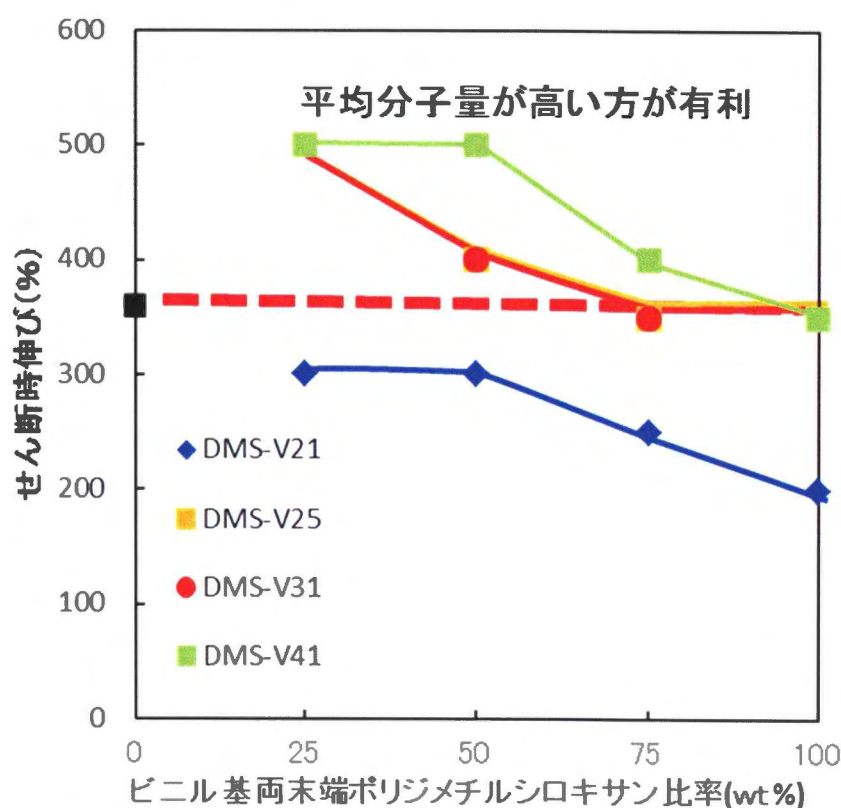


図15 架橋物のせん断時伸びに及ぼすビニル基両末端ポリジメチルシロキサン比率 (wt %) の影響
DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000
DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

架橋物のせん断時伸びに影響を及ぼす要因は、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン分子量と考える。図15の結果より、DMS-V21以外では、ミラブルシリコンゴムのせん断時伸びと同等または高くなる結果を得られ、ゴム材料として使用できると判断する。ブレンド比率が75:25で最大値を持つ理由として、ミラブルシリコンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンとが架橋することで、絡み合いが増加し、伸びやすくなったことと、十分に引張強さを維持していることが挙げられる。ブレンド比率が0:

100 では、絡み合いが多数存在し、伸びには有効だが、引張強さが低いため、ミラブルゴムと同等のせん断時伸びとなると考える。

せん断時伸びに有効である条件は、平均分子量をより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。

材料特性評価のまとめ

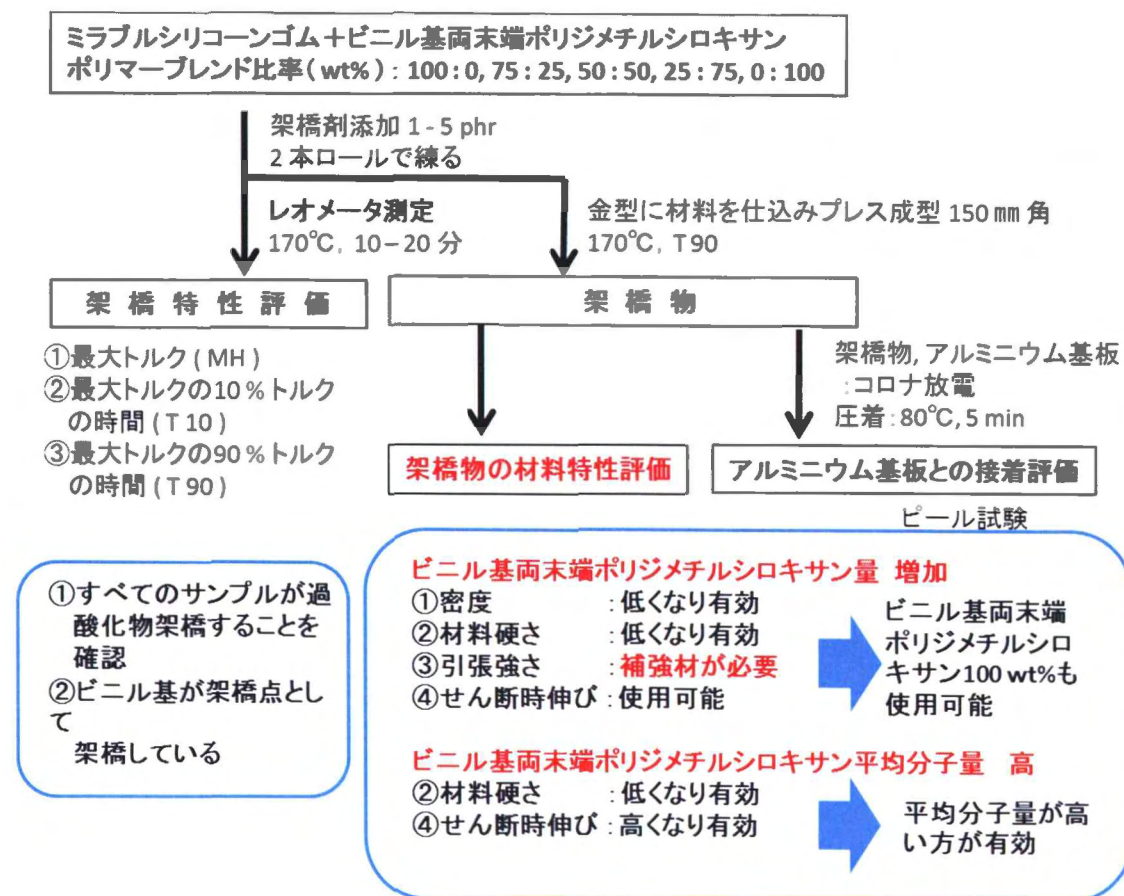


図16 架橋物の材料特性評価

1. 架橋物の密度は、高充填した際に低密度化することができるため、低い方が良い。
ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率の増加に伴い、直線的に低

下することが確認でき、理想的な結果を得ることができた。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt%が有効である。

2. 低材料硬さに有効である条件は、①ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt %、②ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量をより高くすることである。
3. フィラーを含まないビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率を増加すると、引張強さは低下することが明らかになり、補強材となるフィラーを充填する必要がある。熱伝導性フィラーを高充填する際は、ゴム分子との親和性を向上することと、ゴム分子とフィラーが化学結合することを視野に入れ、架橋物の引張強さをより高くした材料設計を実施する。
4. せん断時伸びに有効である条件は、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。

以上より架橋物の材料特性評価よりビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt% が、熱伝導性フィラーを高充填するポリマーとして有効であり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量は高い方が良いことが明らかになった。

3-3-3 アルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着評価

熱伝導性基板として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性を確認した。第2章で実施した接着方法にて、アルミニウム基板について油分除去、汚染炭素除去を実施。架橋シリコーンゴムについてはコロナ放電処理を行い、表面改質を行った。貼り合せ後、80℃で10 min 間加熱圧着を行い、接着物を得た。接着物の接着評価は、T型はく離試験法に基づき50 mm/min の速度で測定した。

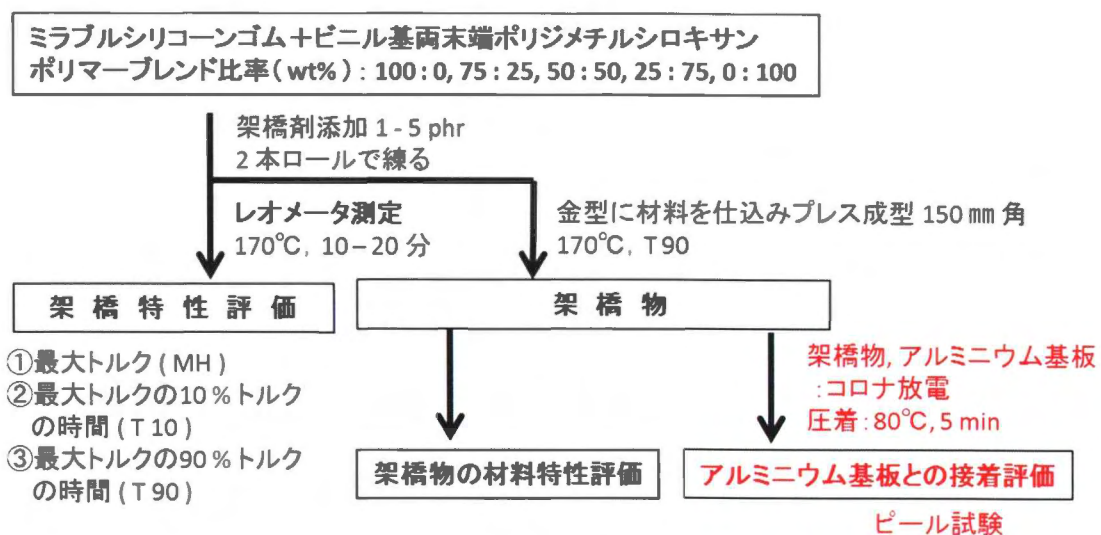


図17 アルミニウム基板と架橋物の接着評価

工業化されている熱伝導性シリコーンゲルについて、アルミニウム基板との接着評価を実施し、接着強度は0.10 N/mmであったので、ブレンド比率が75:25, 50:50ではすべてのサンプルで接着強度がシリコーンゲルの接着結果を上回った。また、ブレンド比が25:75, 0:100においても、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン の平均分子量の高いサンプルで接着強度が同様に高くなった。

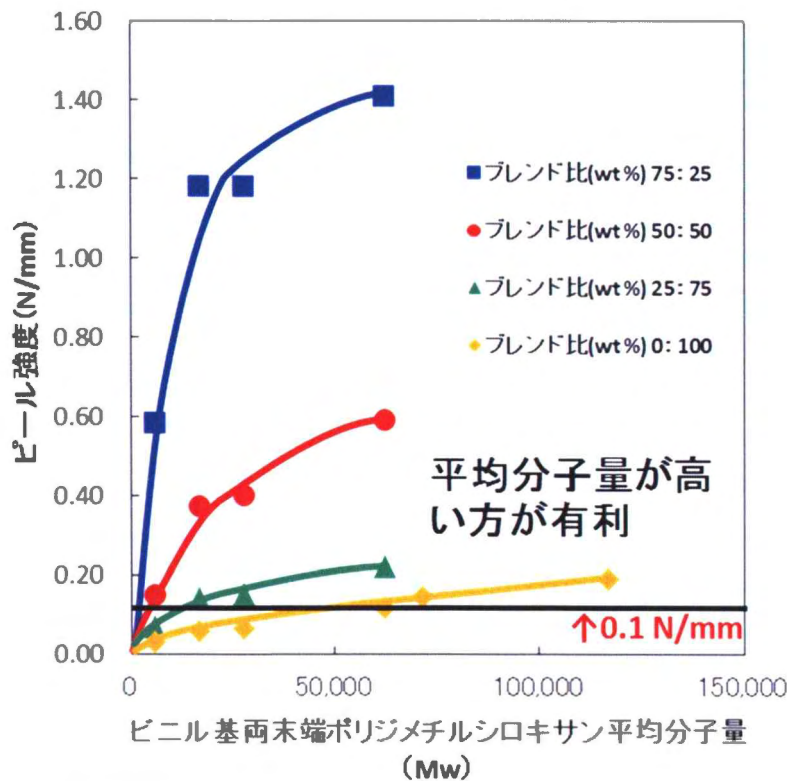


図22 アルミニウム板と架橋シリコーンゴムとの接着強度に及ぼすビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの平均分子量及びポリマーブレンド比率の影響
ブレンドポリマー比率 (wt %) = 75:25, 50:50, 25:75, 0:100

DMS-V21: Mw = 6,000, DMS-V25: Mw = 17,000

DMS-V31: Mw = 28,000, DMS-V41: Mw = 63,000

DMS-V42: Mw = 72,000, DMS-V46: Mw = 117,000

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性に有効な条件として、熱伝導性フィラーの高充填を目的にする場合は、ブレンド比率が 0:100、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。熱伝導率より、接着強度を重視する用途の場合は、ミラブルシリコーンゴムのブレンド比率を高くすると接着強度を高くすることが可能である。

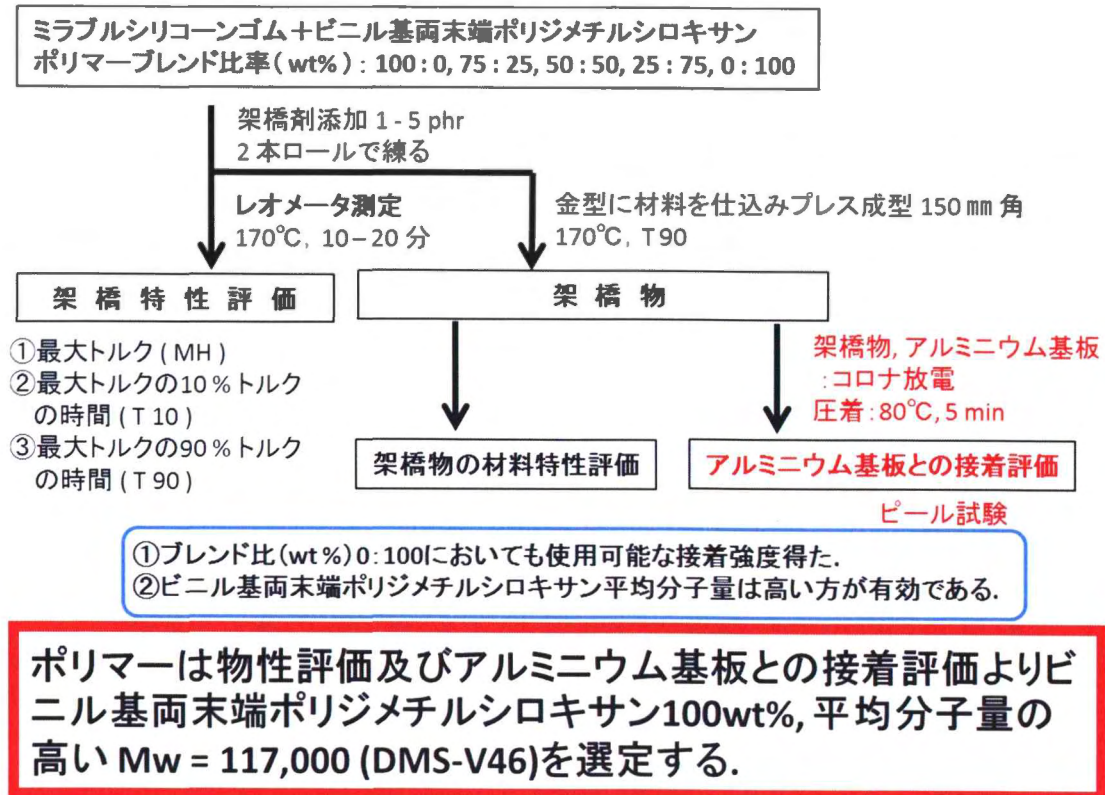


図23 アルミニウム基板と架橋物の接着評価

3-4 結言

分子接着に有利な過酸化物架橋を用い、付加架橋シリコーンゴムの利点である高充填性を付与させるため、液状シリコーン系ポリマーとしてビニル基両末端ポリジメチルシロキサン¹の平均分子量を変化させ、ブレンドポリマーとして過酸化物架橋ミラブルシリコーンゴムの用い、レオメータ測定により過酸化物架橋特性評価を確認した。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン比率が高くなると最大トルクは低下した。ミラブルシリコーンゴムには補強材としてシリカが 20-50 %添加されているのに対し、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンは、補強材を含まないので、十分なトルクを得ることができていないと考える。しかしながら、最大トルクは低くても、測定の仕込み時に液状であったシリコーンゴムは、測定終了後、ベタ付きの無い固体物として得られた。さらに、架橋物の膨潤試験において、膨潤平衡状態となることを確認し、架橋が進行したことを明らかにした。すべてのサンプルについて、架橋物得て、材料特性評価及びアルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着評価を実施。架橋物の密度は、高充填した際に低密度化することができるため、低い方がよい。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率の増加に伴い、直線的に低下することが確認でき、理想的な結果を得ることができた。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt%が有効である。低材料硬さに有効である条件は、①ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt%。②ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量をより高くすることである。フィラーを含まないビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率を増加すると、引張強さは低下することが明らかになり、補強材となるフィラーを充填する必要がある。熱伝導性フィラーを高充填する際は、ゴム分子との親和性を向上することと、ゴム分子とフィラーが化学結合することを視野に入れ、架橋物の引張強さを

より高くした材料設計を実施する。せん断時伸びに有効である条件は、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。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性に有効な条件として、ブレンド比率が 0:100、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。

以上より、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt% が、熱伝導性フィラーを高充填するポリマーとして有効であり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量は高い方が良いことが明らかになり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46 について、熱伝導性フィラーを高充填するポリマーとして選定した。

3-5 引用文献

- 1) 伊藤邦雄: “シリコーンゴムハンドブック”, 日刊工業 (1990)
- 2) 小野義昭: “シリコーン”, 化学工業日報社 (2003)
- 3) 谷村正光: “シリコーン材料ハンドブック”, 東レダウコーニング(株) (1993)
- 4) W. R. Childs, M. J. Molata, K. J. Lee, R. G. Nuzzo: Langmuir, 21, 1009 (2005)
- 5) J. Roth, V. Albrecht, M. Nitschke, B. Voit: Langmuir, 24, 12603 (2008)

第4章 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコンゴムの作製

4-1 緒言

高熱伝導性フィラーは、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミ、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が用いられる¹⁻³⁾。高熱伝導性フィラー単独の熱伝導率、密度、特徴を表1に示す。価格は、熱伝導率が高いと高価となり、比較的安価な酸化アルミニウムが最も工業的に使用されている。

表1 熱伝導性フィラーの特性一覧

材料名	熱伝導率	密度	特徴
炭化ケイ素	270 W/m・K	3.21 g/cm ³	絶縁性が低い(半導体に近い)
酸化ベリリウム	250 W/m・K	2.9 g/cm ³	毒性がある
窒化アルミニウム	120 - 270 W/m・K	3.29 g/cm ³	高価格, 高硬度, 低耐水性, 低耐酸性
窒化ケイ素	30 - 80 W/m・K	3.26 g/cm ³	高硬度
窒化ホウ素	30 - 60 W/m・K	2.27 g/cm ³	高価格(窒化アルミニウムより高価格)
酸化マグネシウム	45 - 60 W/m・K	3.56 g/cm ³	粒径各種, 耐水性和耐酸性改善, 低硬度
酸化アルミニウム	20 - 35 W/m・K	3.98 g/cm ³	粒径各種, 高シランカップリング剤処理性, 高硬度

表2 熱伝導性フィラーの選定基準

1. 熱伝導性
2. フィラーの環境依存による安定性
3. ポリマーとフィラーとの濡れ性
4. フィラーの粒子径と粒子の形状による混練り性
5. 加工機の低摩耗性
6. 価格優位性

フィラーの選定基準を表2に示す。酸化アルミニウムは高熱伝導性フィラーの中では熱伝導率が低い、安価で、シランカップリング剤の処理の反応性が高いことから、ポリマーとのインタラクションを生じやすく、高充填がしやすいので様々なメーカーで使用されている。よって、様々な粒子径と粒子の形状が数多く市販されている¹⁻⁴⁾。しかしながら、加工時ロール、ニーダー、及び金型の摩耗性を考えると、酸化アルミニウムを使用するためにはメンテナンス費用が掛かり、メーカーにとって加工性の課題が残る。本

研究では酸化アルミニウムより高価であるが、粒子径と粒子の形状が数多く市販されていて、フィラーの材料硬さが比較的安く、加工時のロール、ニーダー及び金型が摩耗しにくい酸化マグネシウムを選定した。

シランカップリング剤の役割は、①フィラーとポリマーとの隙間を埋める。②ポリマーの濡れ性を向上する。③フィラーとポリマーとを共有結合することで変形時のフィラーの脱離を防止し、ゴムの機械的強度を向上させる。①では富士高分子株式会社 船橋氏らの研究により、シランカップリング剤のアルキル鎖の長さを種々変化させ、C6 から C20 のアルキル鎖を有するシランカップリング剤により効果が得られ、さらに C8 である n-オクチルトリエトキシシランがその中でも最適であることを明らかにしている。また、ポリマーとの共有結合を行うためには、シランカップリング剤の末端にビニル基を導入した 7-オクテニルトリエトキシシランが有効であると考えられる。本研究では、n-オクチルトリエトキシシラン及び7-オクテニルトリエトキシシランを選定した。

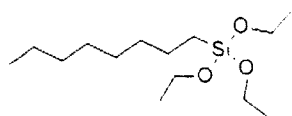


図1 n-オクチルトリエトキシシラン

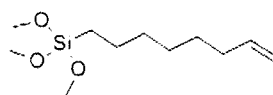


図2 7-オクテニルトリエトキシシラン

第3章で、高熱伝導性フィラー高充填用の過酸化物架橋シリコーンゴムとして、ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率(wt%) = 0:100, 平均分子量の高い DMS-V46 を選定した。本章では、選定したビニル基両末端ポリジメチルシロキサンに加え、ミラブルシリコーンゴムとのブレンド配合でのブレンド比率を変えた際の高熱伝導性フィラーが、どの程度充填されるかについて確認

する目的で、ブレンド比率(wt%) = 75:25, 50:50 及び 25:75 についても同様に熱伝導性フィラー添加実験を実施した。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンには熱伝導性フィラー添加前のポリマーの粘度をできる限り低くする必要があり、第3章でのブレンド配合中で使用した、粘性の一番低いビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V21 を用いた。

4-2 実験

4-2-1 材料および試薬

液状シリコーンゴム系ポリマーとして、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンは、アヅマックス株式会社製 DMS-V21 (粘度:100 cSt, 平均分子量 6,000, ビニル基含有量:1.0 phr, 密度:0.97), DMS-V46 (粘度:60,000 cSt, 平均分子量 117,000, ビニル基含有量:0.05 phr, 密度:0.98)を使用した。加工性、材料の強度調整用のブレンドポリマーとして汎用ミラブルシリコーンゴムは、東レダウコーニング株式会社製 SH851US (シリカ:20～30 wt%, オクタメチルシクロテトラシロキサン:0.1～1 wt%), 架橋剤は、RC-4 [2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン 50 wt%:シリカ 50 wt%]をそれぞれ使用した。高熱伝導性フィラーとして酸化マグネシウムは、協和化学工業株式会社製パイロキスマ 3320(粒子径 20 μm , 球状), 及び協和化学工業株式会社製パイロキスマ 5301(粒子径 2 μm , 粉砕状)を使用した。シランカップリング剤は、アヅマックス株式会社製 n-オクチルトリエトキシシラン及び 7-オクテニルトリメチルシランを使用した。

4-2-2 材料練り

(1) ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46 配合の練り

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン (100 phr)に対して RC-4 (任意の添加量)をテフロン製攪拌棒で攪拌し、凝集して塊になっていないことを確認し、攪拌脱泡(株式会社シンキー製あわとり練太郎 ARE-310, 5 分間 2,000 rpm にて攪拌, 5 分間 2,200 rpm にて脱泡)を行い、攪拌脱泡した材料に計量した酸化マグネシウムを添加、テフロン棒で混ぜ合わせた後、2 インチロール(ロール回転比 1:1.25, ロール回転数 30 rpm)

で混練りし、材料を得た。

(2) ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46 配合の練り，ロールのクリアランスゼロ未実施の練り

上記に示した手順で2インチロールに材料を投入する際に，ロールのクリアランスをゼロに設定し，巻き付けた材料を均一になったら，材料を剥がし，新しい材料を入れる。この操作を繰り返し，すべての材料を回収する。回収した材料をほぐし全体が均一になるように混ぜ合わせる(ロールのクリアランスゼロ，1回目)。ロールに材料を投入し，すべて材料を回収する(ロールのクリアランスゼロ，2回目)，再度練りを行う(ロールのクリアランスゼロ，3回目)。材料がまとまり始め，ロールのクリアランスゼロ，4回目以降はまるめ通し(JIS K6299:2012)ができるようになる。全行程としてロールのクリアランスゼロ，10回を実施した。

**(3) ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率
(wt%) = 75:25, 50:50, 25:75 の配合の練り**

SH851US (100 phr)に対して RC-4 (任意の添加量)を2インチロールで混練りし，混練りした材料を2インチロールに巻き付け，計量したビニル基両末端ポリジメチルシロキサン及び酸化マグネシウムを少量ずつ分けて添加し，全量添加し，均一になるまで混練りし，材料を得た。

4-2-3 架橋物作製

200 mm×200 mm の SUS 平板，厚み 0.1 mm×120 mm×120 mm の PET シー

ト、厚み 2 mm×100 mm×100 mm の中板の順に重ねた上に、練った材料を計量し、厚み 0.1 mm×120 mm×120 mm の PET シートを材料の上に載せ、その上に 200 mm×200 mm の SUS 平板を載せ、170℃、架橋進行度 90 % (T 90)で架橋した。

4-2-4 アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着

アルミニウム基板については、アセトンで 10 min 超音波洗浄を行い、表面に付着した油分やごみを取り除いた。その後、アルミニウム基板を 112 kJ/m² の放電エネルギーでコロナ放電処理を行い、汚染炭素を除去した。高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムについては、コロナ放電エネルギー 27 kJ/m² で処理し、表面改質を行った。貼り合せ後、80℃で 5 分間加熱圧着を行い、接着物を得た。

4-2-5 測定および分析

レオメータ測定(JIS K6300-2 準拠)は、練った材料をレオメータ専用ナイロンシート上に 3.5g×比重で計量し、泡が無くなるまで真空脱泡し、レオメータ専用ナイロンシートを材料の上に泡が入らない様にゆっくり載せる。エムアンドケー株式会社製レオメータ (ローターレス・ゴム用架橋試験機, MDRH2030)の円すいダイに載せ、170℃、20 分で測定を行った。ゴム板硬さ測定(JIS K6253)は、厚み 2 mm のゴム板を 3 枚重ね、デュロメータ A 硬さを西東京精密株式会社製 WESTOP WR-104A にて、各 N=3 で測定した。引張強さ・せん断時伸び測定(JIS K6251)は、ダンベル状 3 号形を使用し、株式会社島津製作所製オートグラフ AGS-X にて、各 N=3 で実施した。比重測定(JIS K6268)は、30 mm×30 mm にカットしたゴム板を使用し、アルファーマラージュ株式会

社製比重測定器 ED-120T にて、各 N=3 で実施した。熱伝導率測定、細線加熱法(熱線法)は、ゴム板の表面をベンコットにエタノールを染み込ませ拭き取り、リファレンスに載せ、上から掌で押し均一に密着させた。ゴム板の表面をベンコットにエタノールを染み込ませ拭き取り、プローブを載せ、プローブ上に荷重をかけ密着させ、測定を開始、各 N=3 で実施した。はく離強度(JIS K6854-4,1994 改定)は、接着物に 1 cm 幅の切れ目をいれて、株式会社イマダ製デジタルフォースゲージ ZP-200N を用いて測定した。架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板の接着物の接着物については T 型はく離試験法に基づき 50 mm/min の速度で測定した。

4-3 結果および考察

4-3-1 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの材料特性評価

ブレンドポリマー配合

ミラブルシリコーンゴムにビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V21 をブレンド比率(wt%) = 75:25, 50 :50, 25:75, 酸化マグネシウムは、粒子径 20 μm を用いて、ポリマーに対して 100 phr, 200 phr, 300 phr, 400 phr, 500 phr, 600 phr まで変化させて材料を作製し、加工性として、練り性状確認と架橋特性評価を実施。架橋物の材料特性評価として、架橋物の密度、材料硬さ、引張強さ、せん断時伸び、熱伝導率測定を実施した。架橋剤量は、ブレンド比率 75:25, 50 :50 の配合で 2 phr, ブレンド比率 25:75 の配合で 3 phr にて実施した。

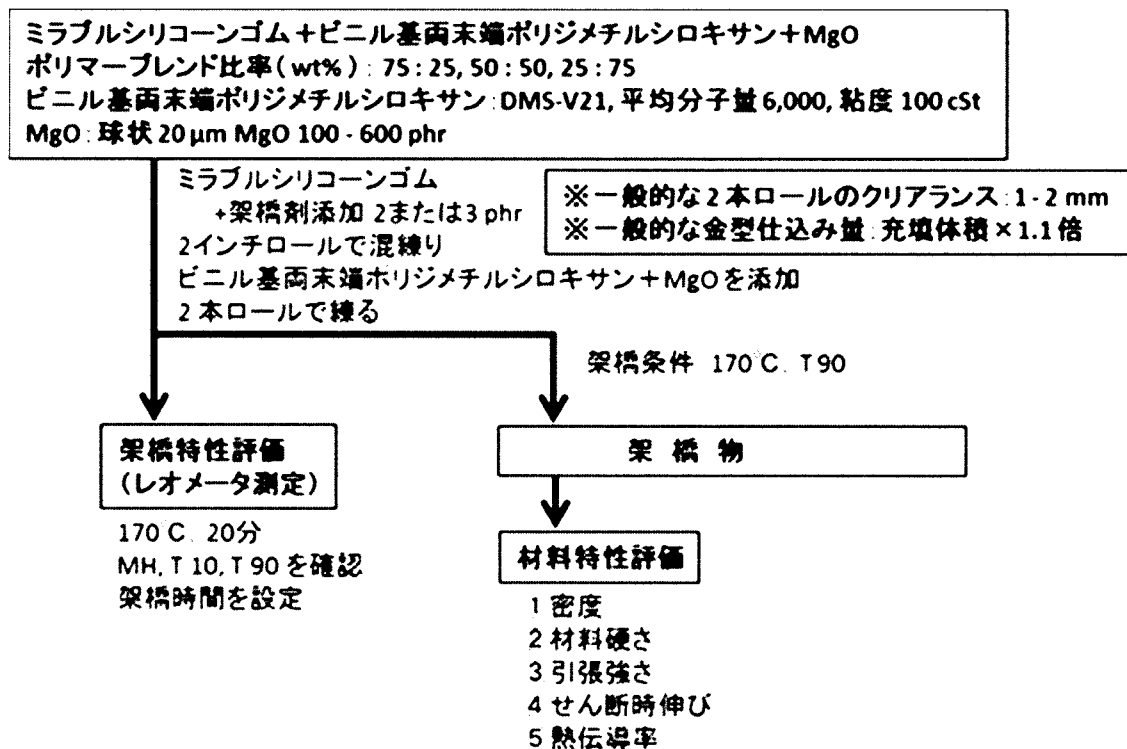


図3 ブレンド配合の試験方法

(1)練り性状

	MgO100 phr	MgO200 phr	MgO300 phr	MgO400 phr	MgO500 phr	MgO600 phr
ブレンド比率 (wt%) 75:25						
ブレンド比率 (wt%) 50:50						
ブレンド比率 (wt%) 25:75						
	粉末状	ダマ状	濡れているが塊にならない	ポロポロだが塊になる	練り良好塊になる	ゴム状 (75% ホイップ状)

図4 ブレンド配合の練り性状

ミラブルシリコンゴム / ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン (DMS-V21)

ブレンド比率 (wt %) = 75:25, 50:50, 25:75

赤枠: 練り加工性良好

(1)-1 ミラブルシリコンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率

(wt%) = 75:25

酸化マグネシウム 100 phr ではゴム状, 200 phr, 300 phr では材料がまとまり, 加工性良好. 400 phr では材料を押し潰すとポロポロと碎けるが材料がまとまる. 500 phr では材料がまとまらず, 粉末状となる. 練りが可能な酸化マグネシウム添加量は 400 phr 以

下となる。

(1)-2 ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率 (wt%) = 50:50

酸化マグネシウム 100 phr では液状, 200 phr ではガム状, 300 phr では材料がまとまり, 加工性良好. 400 phr では材料を押し潰すとポロポロと碎けるが材料がまとまる. 500 phr, 600 phr では材料一つの塊にまとまらない. 練りが可能な酸化マグネシウム添加量は 400 phr 以下となる. また, 100 phr については液状であり, 室温放置状態で酸化マグネシウムの沈降が確認できるので, 使用前には再練りをする必要がある.

(1)-3 ミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率 (wt%) = 25:75

酸化マグネシウム 100 phr, 200 phr では液状, 300 phr ではホイップ状, 400 phr では材料がまとまり, 加工性良好. 500 phr では, しっとりしているが材料が一つの塊にまとまらない. 600 phr では材料が一つの塊にまとまらない. 練りが可能な酸化マグネシウム添加量は 400 phr 以下となる. また, 100 phr, 200 phr については液状であり, 室温放置状態で酸化マグネシウムの沈降が確認できるので, 使用前には再練りをする必要がある.

(2) 架橋特性評価

酸化マグネシウムを添加することによって, トルクは上昇し, 酸化マグネシウム 600 phr では, レオメータ測定機の上型が閉まらず, 機器の圧力が足りない状態となり, 計測 NG となった.

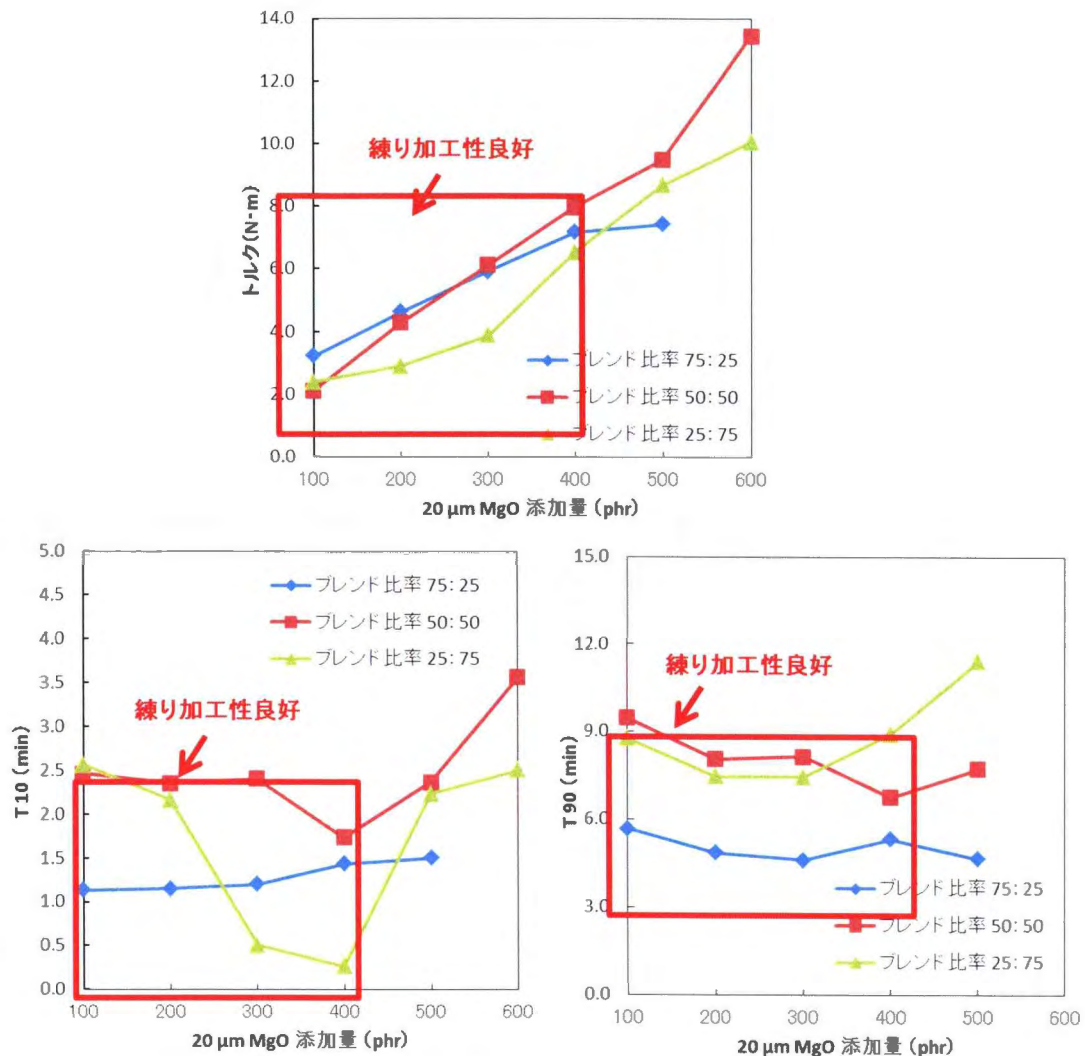


図5 ブレンド配合の架橋特性に及ぼすMgO添加量の影響
最大トルク

T 10: 最大トルクの10%の時間

T 90: 最大トルクの90%の時間

ミラブルシリコーンゴム / ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン (DMS-V21)

ブレンド比率 (wt %) = 75:25, 50:50, 25:75

T 10, T 90 において、練り加工性が良好であったサンプルは一定な値を示しているが、練り加工性が良くないサンプルについては、ブレンド比率により傾向が変化している。

T 10 は、ブレンド比率 75:25 では全サンプルで大きな変化がなく、ブレンド比率 50:

50 では、練りが良好なサンプルが T 10 の時間が短くなり、練りがまとまらない 500 phr, 600 phr では T 10 の時間が長くなる。ブレンド比率 25:75 では、練りが良好である酸化マグネシウム 300 phr, 400 phr についてブレンド比 50:50 と比較して、さらに T 10 の時間が短くなることがわかった。ブレンド比率によりミラブルシリコーンゴムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの特徴が表れた。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率が高い時は、ポリマー・酸化マグネシウム・架橋剤の分散状態により、T10 の値が変化し、練りが良好で、分散状態が良いサンプルは T 10 が速くなることがわかった。

T 90 においてもポリマー・酸化マグネシウム・架橋剤の分散状態により変化するが、大きな変化は確認できなかった。また、酸化マグネシウム 600 phr では、レオメータの圧力が足りなく、測定値が取得できなかった。

(3) 架橋物の材料特性評価

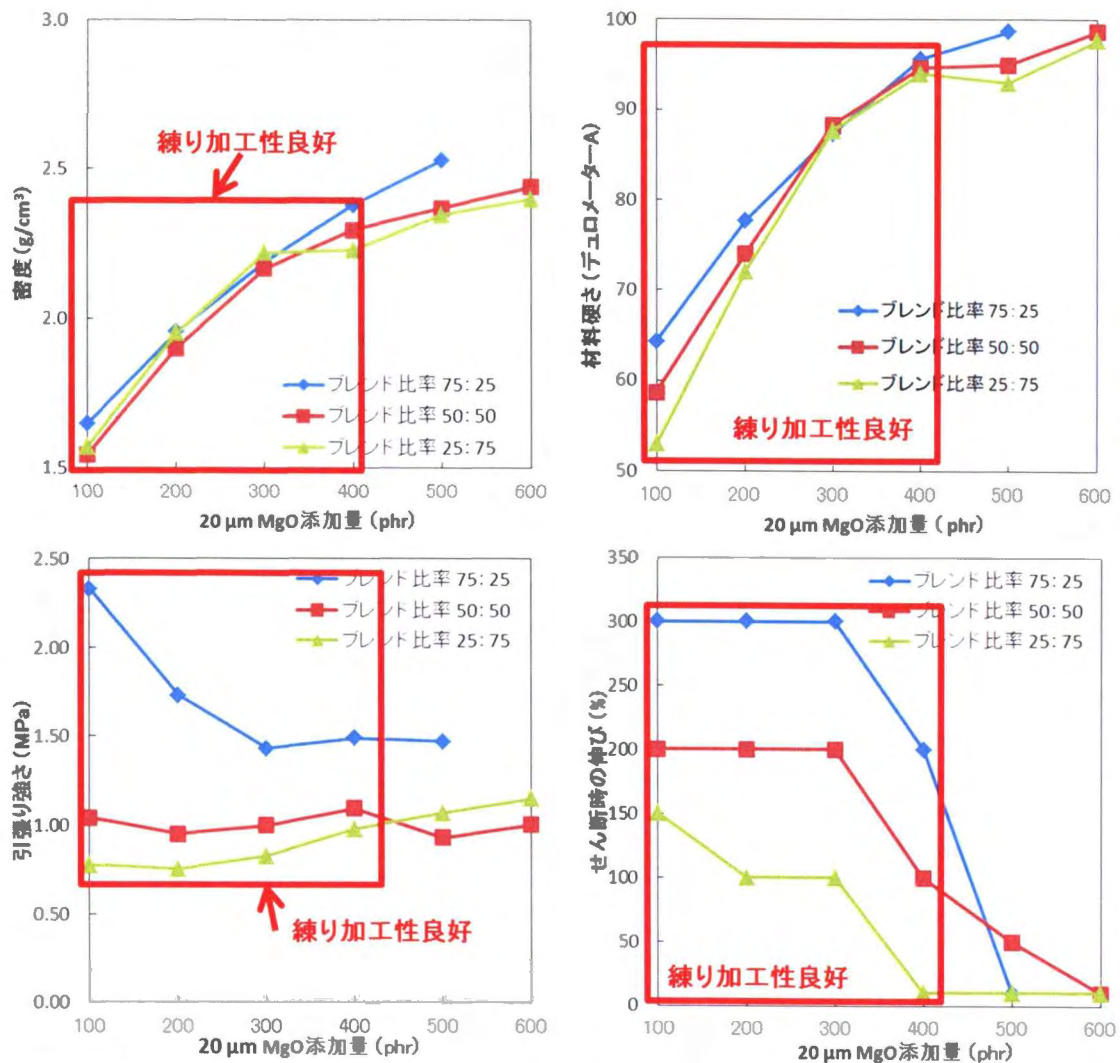


図6 ブレンド配合の架橋物材料特性評価
密度, 材料硬さ, 引張強さ, せん断時伸び
ミラブルシリコンゴム / ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン (DMS-V21)
ブレンド比率 (wt %) = 75:25, 50:50, 25:75

架橋物の密度は、練り性状が良好な酸化マグネシウム添加量 300 phr まですべてのブレンド比率において、直線的に増加するが、練り性状が悪化する 400 phr 以上では値にばらつきがあり、低い値になっている。練ったシリコンゴムがまとまらないので、得られた架橋物には、空隙が介在していることが示唆される。

架橋物の材料硬さは、ブレンド比率共に酸化マグネシウム添加量が 400 phr を超え

ると材料硬さが A 90 を超えることがわかり、加工しづらい材料となっている。

架橋物の引張強さは、ブレンド比率 75:25 において、ミラブルシリコーンゴムの特性が支配しており、酸化マグネシウム添加量が増加するに従い、引張り強さが低下する。シリコーンゴム分子と酸化マグネシウムとの親和性が低いことが原因である。ブレンド比率 50:50, 25:75 では酸化マグネシウムの添加量に変化しても引張り強さは大きな変化は確認できない。これは、ポリマーの末端のみが共有結合をするビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの特性と考えることができ、ポリマー同士の絡み合いが多く、ある一定の長さまで分子が伸びた後、切断することが示唆される。

架橋物のせん断時伸びは、酸化マグネシウム 400 phr 以上では低下し、伸びない材料となっている。

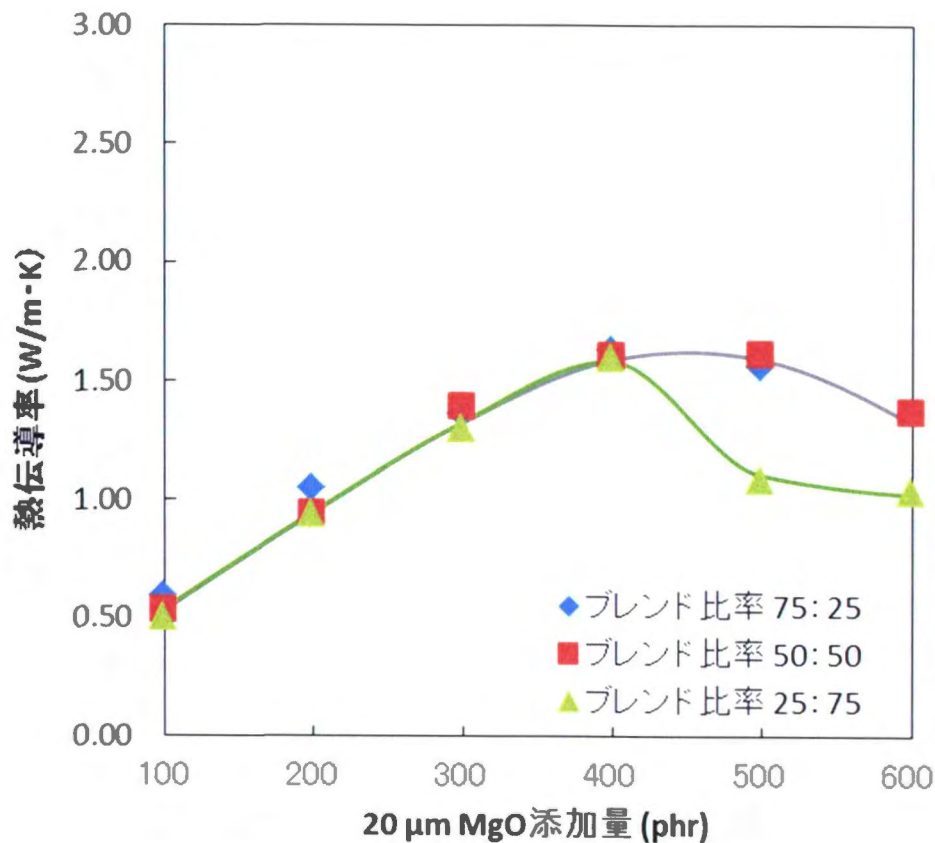


図7 ブレンド配合の架橋物材料特性評価
熱伝導率測定
ミラブルシリコンゴム/ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン (DMS-V21)
ブレンド比率 (wt %) = 75:25, 50:50, 25:75

架橋物の熱伝導率は、酸化マグネシウム添加量 400 phr で最大値を取り、400 phr 以下では、ブレンド比率は熱伝導率に影響を与えないことが確認できた。500 phr 以上では、ブレンド比率 25:75 において、熱伝導率が顕著に低下し、ブレンド比率 75:25 及び 50:50 は同等であり、緩やかに低下することが確認できた。熱伝導率もその他の材料特性と同様に練り性状と相関の取れることが明らかになった。

ポリマーブレンドでは 400 phr が熱伝導率の最大となり、それ以上の添加量では、練り加工性が良好にならず、熱伝導率が向上しないことが明らかになった。この結果

は、第3章で選定したビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 wt%, 平均分子量の高い DMS-V46 で同検討を実施する際の比較対象とする.

4-3-2 高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの材料特性評価

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46 配合

熱伝導性フィラーの高充填化の作製方法を確立する。また、材料特性評価を行い、材料物性と熱伝導率との関係を確認する。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46、酸化マグネシウム粒子径 20 μm を用いて、①酸化マグネシウム添加量検討、②加工条件検討、③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討、④架橋剤添加量検討を実施する。粒子間の隙間を埋め、熱伝導率を向上する検討として、酸化マグネシウムの粒子径2種を用いて、酸化マグネシウム添加比率検討を実施する。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムの密着性向上として、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いて、①シランカップリング剤の選定、②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討、③架橋剤添加量検討を実施し、これまで検討した最良の条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径2種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討を実施する。最後にアルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着を確認し、要求特性である高熱伝導性・柔軟性・接合性を満足する熱伝導性のシリコーンゴム複合体を作製する。

目的：高熱伝導性フィラーの高充填化

- ①フィラーを高充填する工法を構築
- ②材料特性評価を行い、材料物性と熱伝導率との関係を確認

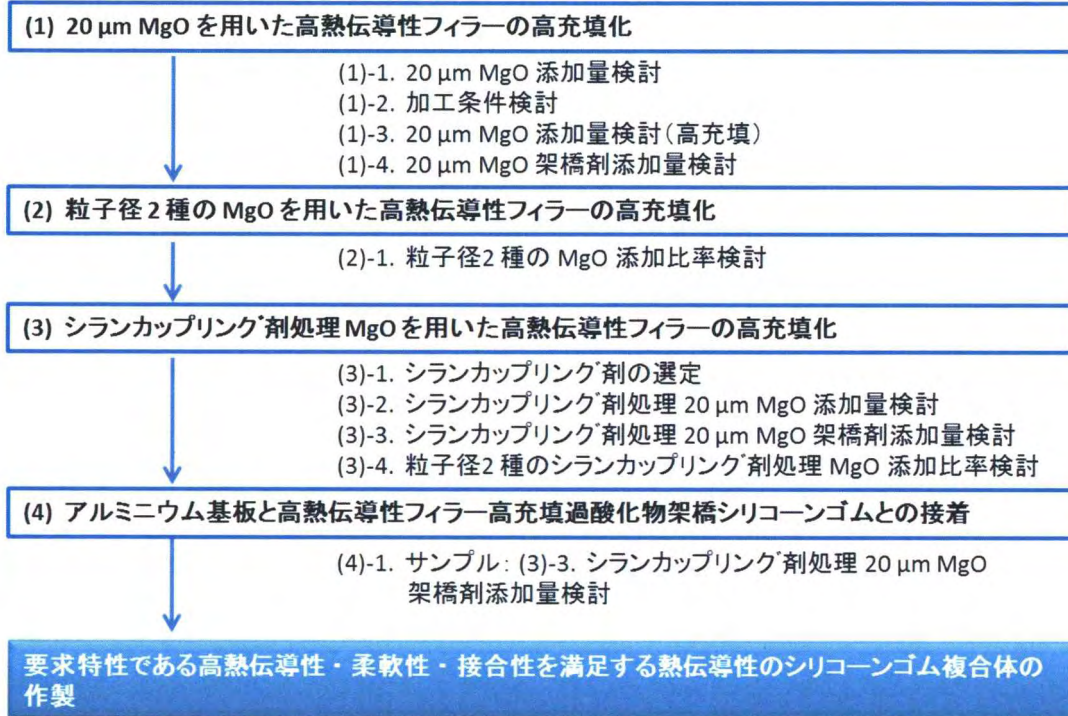


図8 高熱伝導フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの複合体の作製方法

(1) 20 μm 酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

(1)–1. 20 μm 酸化マグネシウム添加検討

ポリマーに対して 100 phr から 900 phr まで変化させて材料を作製し、加工性として、練り性状と架橋特性を確認。架橋物の材料特性評価として、熱伝導率測定を実施した。架橋剤量は、3 phr にて実施した。

実験方法

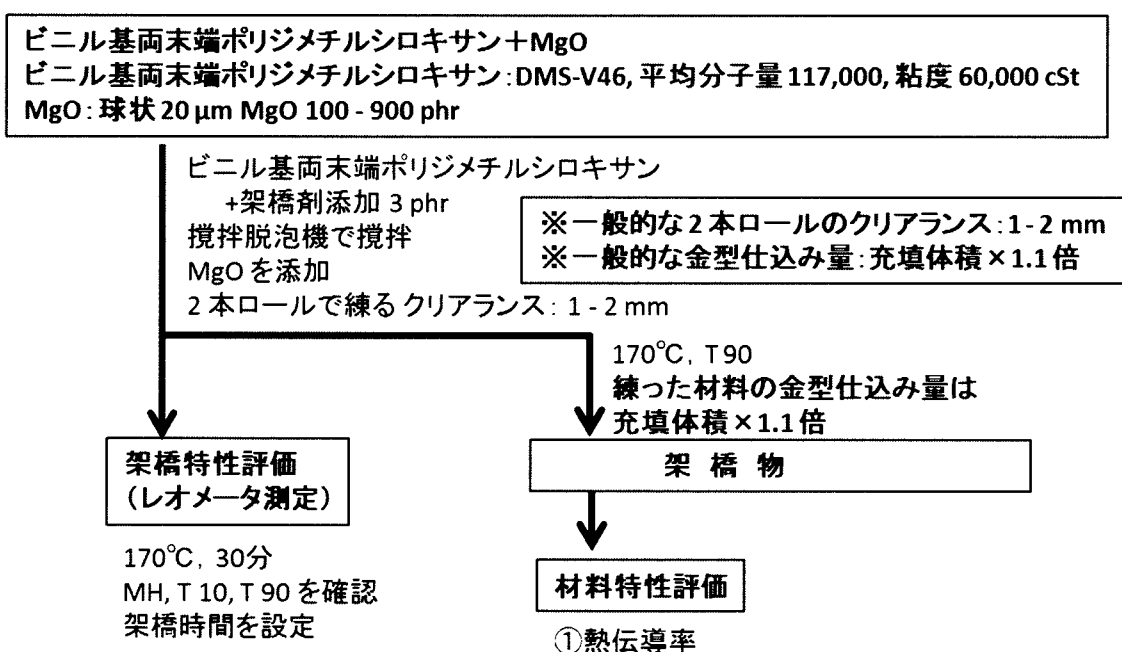


図9 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討の実験方法

(1)－1－1. 練り性状及び架橋特性

表3 練り性状に及びす酸化マグネシウム添加量の影響

MgO 添加量	練りの性状
100phr	液状
200phr	液状
300phr	ガム状
400phr	ホイップ状
500phr	材料もまとまる
600phr	材料もまとまる
700phr	材料のまとまるが, 圧力をかけると粉碎する
800phr	材料のまとまりが悪い
900phr	材料のまとまりが悪い

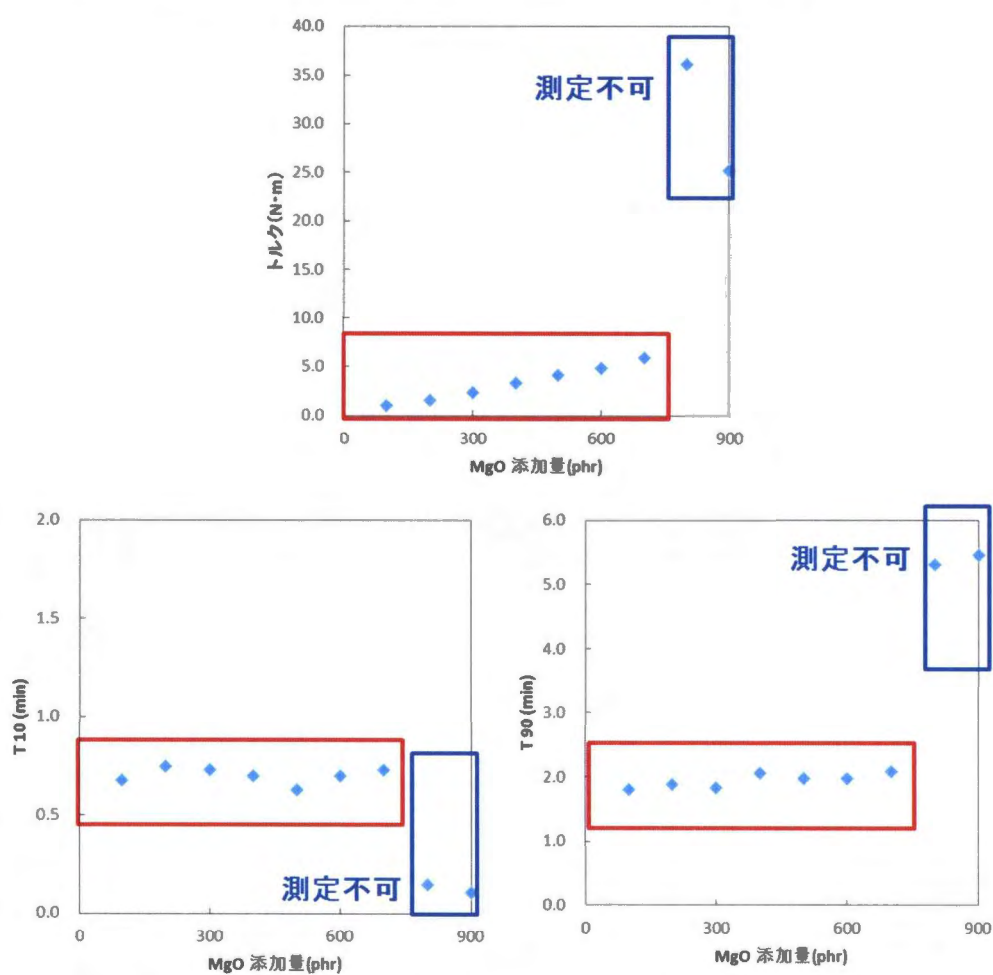


図10 架橋特性に及びす酸化マグネシウム添加量の影響
20 μ m 酸化マグネシウム 添加量 100 - 900 phr

練り性状では700 phrまではロールでの練りが可能である。100 phr, 200 phrは練り後3日間放置すると酸化マグネシウムが沈降し分離する。レオメータ測定の試験片は100 phr, 200 phr, 300 phrまではゴム弾性がある。400 phr, 500 phrは曲げるとその形状を維持し、ゴム弾性が低くなっている。600 phr, 700 phr, 800 phr, 900 phrは架橋前の材料が伸びないので、型に材料を広げ、厚み調整を実施しないと成形できなかった。

架橋物は、石膏ボードのような性状であり、曲げると折れる。ブレンド配合では、400 phrが最大だったのに対して、600 phrまで添加可能になり、ポリマーを液状に変更したことにより流動性が増したことが、酸化マグネシウムの高充填化に繋がったと考える。

(1)–1–2. 熱伝導率に及ぼす酸化マグネシウム添加量変化の影響

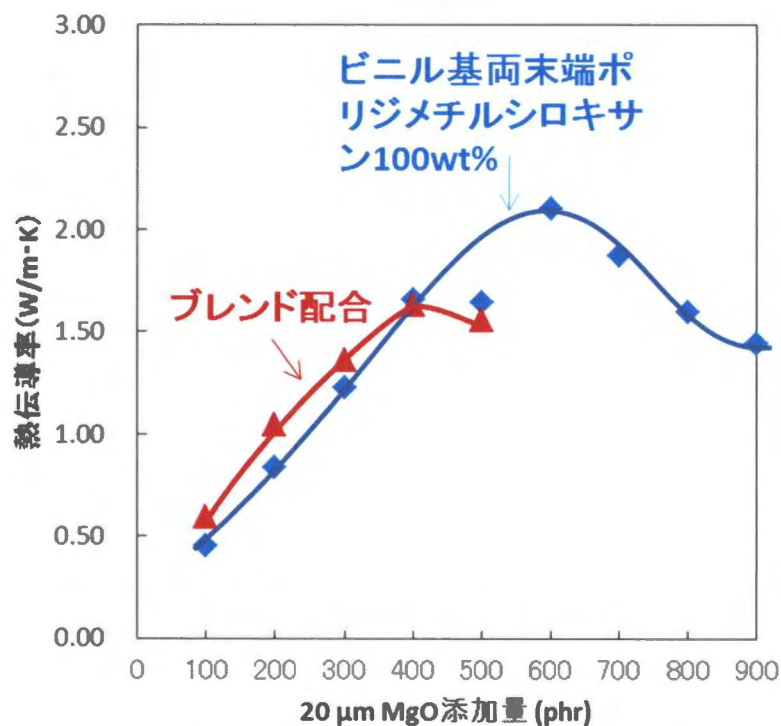


図11 熱伝導率に及ぼす酸化マグネシウム添加量の影響

練り性状が良好な酸化マグネシウム600 phrが最大の熱伝導率2.29 W/m·Kであり、

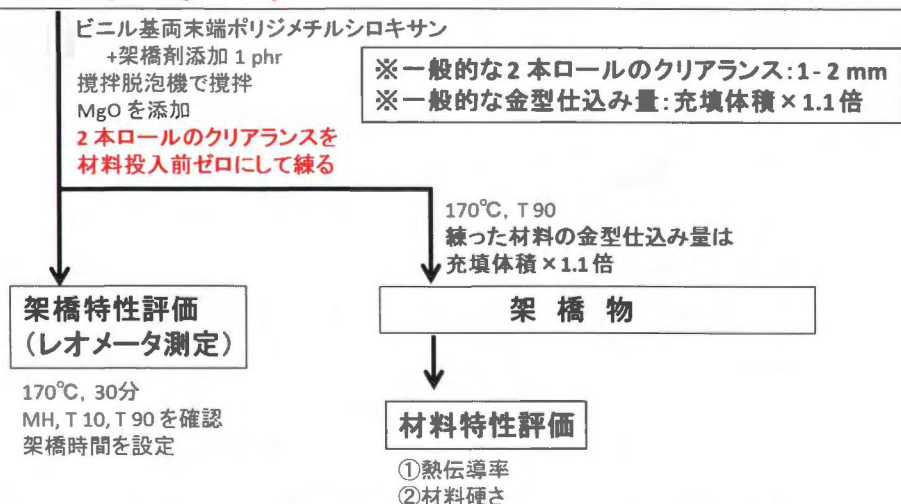
要求仕様の標準グレード 2 W/m・K を達成できた。ブレンド配合では、400 phr が最大であったのに対して、ポリマーが液状であるため、流動性が増して、酸化マグネシウムが充填しやすくなったと考える。但し、700 phr 以上では、材料がまとまっていない状態であり、架橋物内部の酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着していないことが示唆される。そのため、酸化マグネシウムの粒子同士が接しない部分が存在し、熱伝導率を低下したと考える。更なる高充填配合を行うため、機械的に酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性向上、熱伝導率向上するため、加工条件を検討する。

(1)ー2. 20 μm 酸化マグネシウムを用いた加工条件検討(1)ー2ー1. 20 μm 酸化マグネシウムを用いた2本ロールのクリアランスゼロにした練り検討

練り条件について検討を実施。2本ロールのクリアランスを隙間ゲージにてゼロであることを確認し、材料を投入し、機械的に最大限酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着できる環境で練りを実施した。酸化マグネシウム添加量は材料がまとまらなかった 900 phr で実施した。

実験方法

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン+MgO
 ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン:DMS-V46, 平均分子量 117,000, 粘度 60,000 cSt
 MgO: 球状 20 μm MgO 900 phr

図12 20 μm 酸化マグネシウムを用いた加工条件検討の実験方法

ロールのクリアランスゼロ, 0 回練ったサンプルは材料がまとまらない, 石膏ボードのような性状であったが, ロールのクリアランスゼロで練りを実施し, 3 回目以降で材料がまとまりだした。架橋物は, ロールのクリアランスゼロ 5 回以上で柔軟性のあり, ゴムらしいゴムと言える。架橋物の材料硬さは, ロールのクリアランスゼロ, 0 回の材料硬さが, A 82 に対して, 5 回練りで A 73 まで低下し, 10 回, 15 回では A 70, A 68 と低下した。

期待していた酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンとの密着性向上が達成できたと考える。

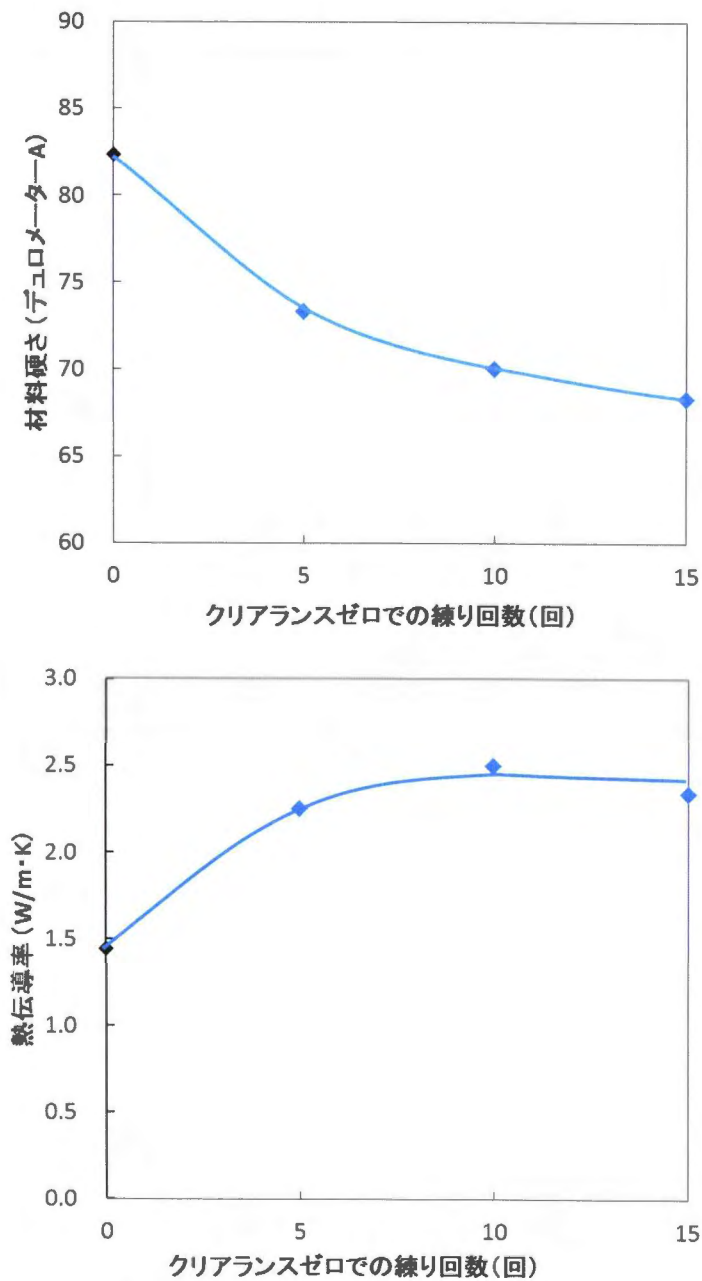


図13 架橋物の材料硬さ及び熱伝導率に及ぼすロールのクリアランスゼロの練り回数の影響

熱伝導率は、1.44 W/m·Kから5回練りで2.25 W/m·Kまで上昇し、10回、15回では、

2.50 W/m・K, 2.34 W/m・K となり, 10 回が最大となった. 10 回以上では, 柔軟性があり, 十分練り加工が良好になったと判断する.

ロールのクリアランスを練り開始前にゼロに合わせることで, ロールで押し潰すことで, 加圧状態での練り込みを最大限行うことで, 酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンとの密着性を向上することができたと考える.

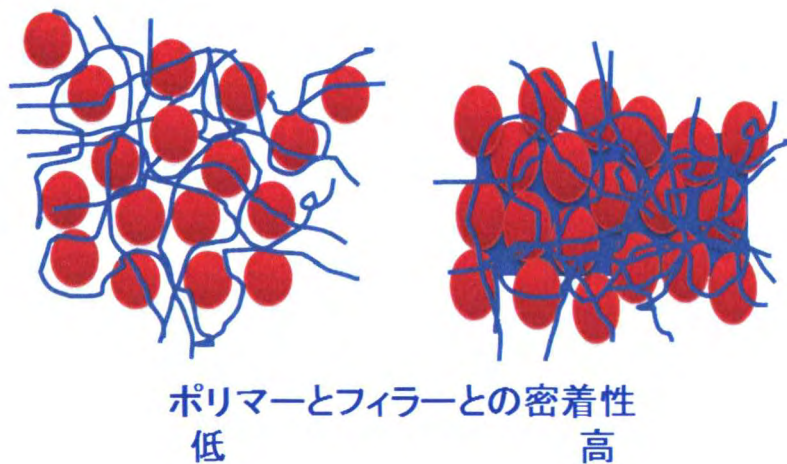


図14 練り加工の違いによるポリマーとフィラーの密着性
ロールのクリアランスを1-2mm間隔で練り: 低密着性
ロールのクリアランスをゼロ間隔で練り: 高密着性

(1)–2–2. 20 μm 酸化マグネシウムを用いた架橋物の架橋条件検討

架橋条件について検討を実施。金型仕込み量を増量し、圧縮成型することで、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンがより密に密着できる環境で架橋を実施した。練り条件は前検討の条件で実施した。

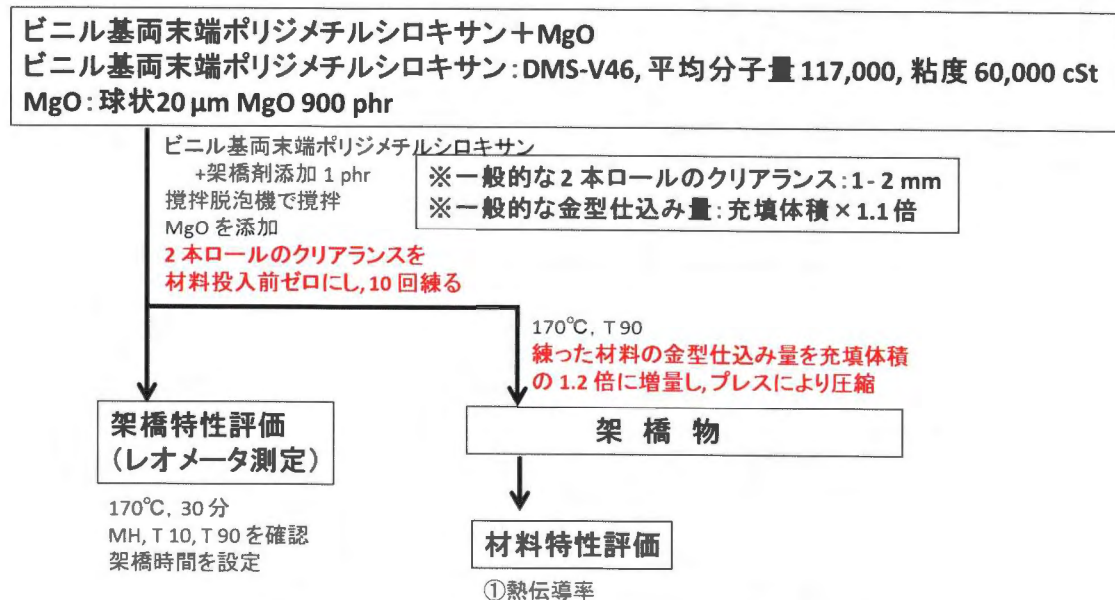


図15 20 μm 酸化マグネシウムを用いた加工条件検討の実験方法

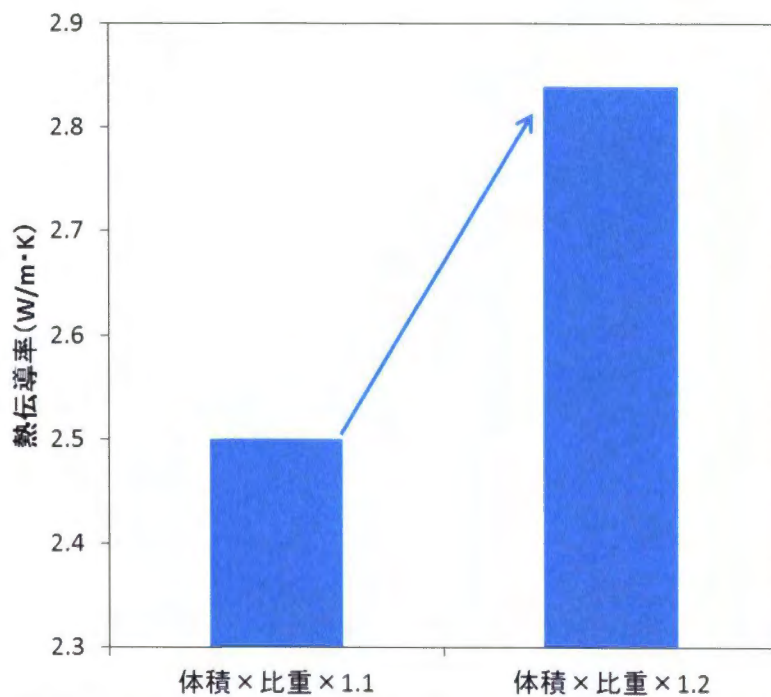


図16 熱伝導率に及ぼす架橋時の材料仕込み量の影響

金型仕込み量を増量することにより、プレス成型時の金型内部の圧力高めることで、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンとの密着性向上、熱伝導率は $2.50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ から $2.84 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ に上昇し、熱伝導率を向上することができたと考える。

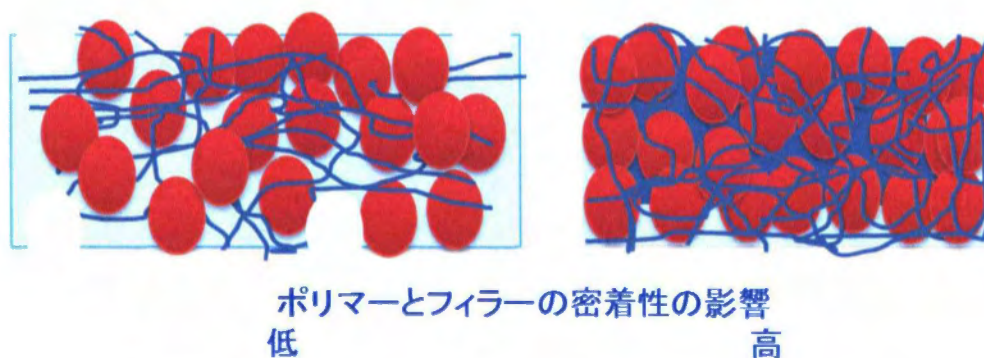


図17 架橋工程の違いによるポリマーとフィラーの密着性
左:金型充填率低い・低密着性
右:金型充填率高い・高密着性

(1)－3. 20 μm 酸化マグネシウムを用いた酸化マグネシウム添加量変量試験Ⅱ

—加工条件検討—

酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着できる環境として、練り加工条件と加硫条件を変更した条件で、酸化マグネシウム添加量検討を実施した。比較対象として、練り加工条件と加硫条件を変更する以前のデータを用いた。

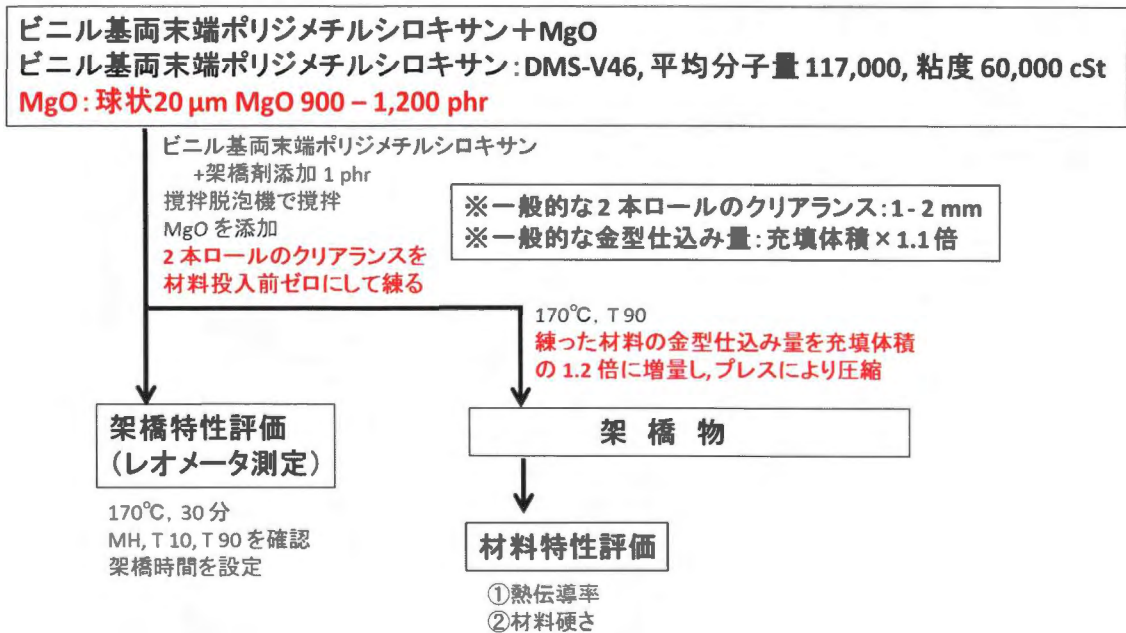


図18 20 μm 酸化マグネシウムを用いた加工条件検討の実験方法

(1)－3－1. 練り性状

練り性状は、酸化マグネシウム 1,000 phr は、900 phr と同等の練り加工であり、練り終了後の材料は、若干材料が硬くなっている。酸化マグネシウム 1,100 phr は、練っている材料が硬く、まとまりのない性状であった。酸化マグネシウム 1,200 phr は、材料がまったくまとまらなかった。

(1)－3－2. 架橋特性評価

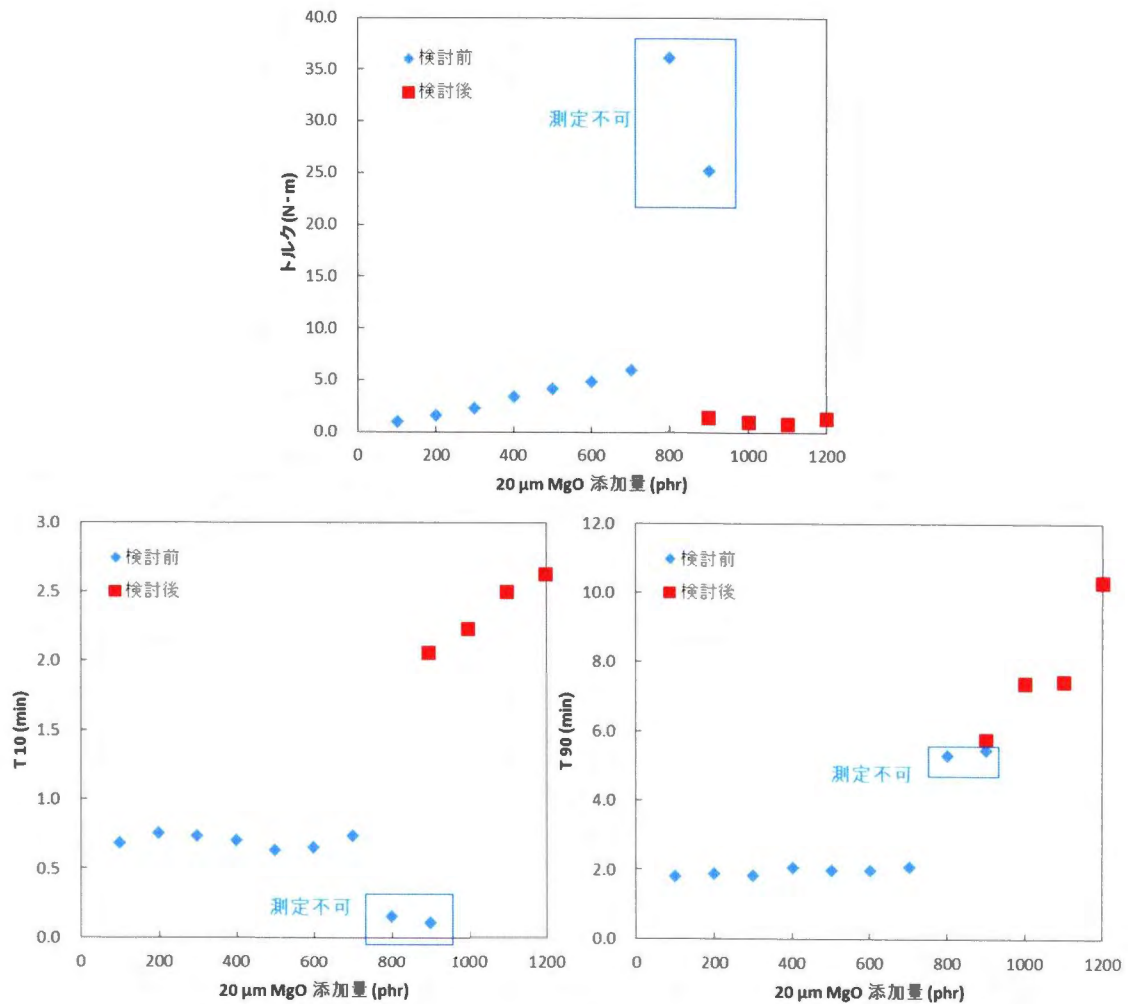


図19 架橋特性に及びす酸化マグネシウム添加量の影響

MH は、加工条件変更前と比較して加工条件変更後では、酸化マグネシウム添加量が増量したにも関わらず、トルクが低下し、練りが良好になった結果が確認できた。T10, T90 については、酸化マグネシウム添加量が増量すると時間が長くなることがわかった。これは、反応点同士の接触確率の影響であり、フィラーが増えることで、接触確率が低下した結果と考える。

(1)－3－3. 架橋物の材料特性評価

架橋物の密度は酸化マグネシウム添加量が増加すると直線的に増加となり、酸化マグネシウム添加量に依存する。架橋物の材料硬さは、酸化マグネシウム 1,000 phr で硬さが低くなり、1,100 phr では 900 phr より若干硬さが高くなった。

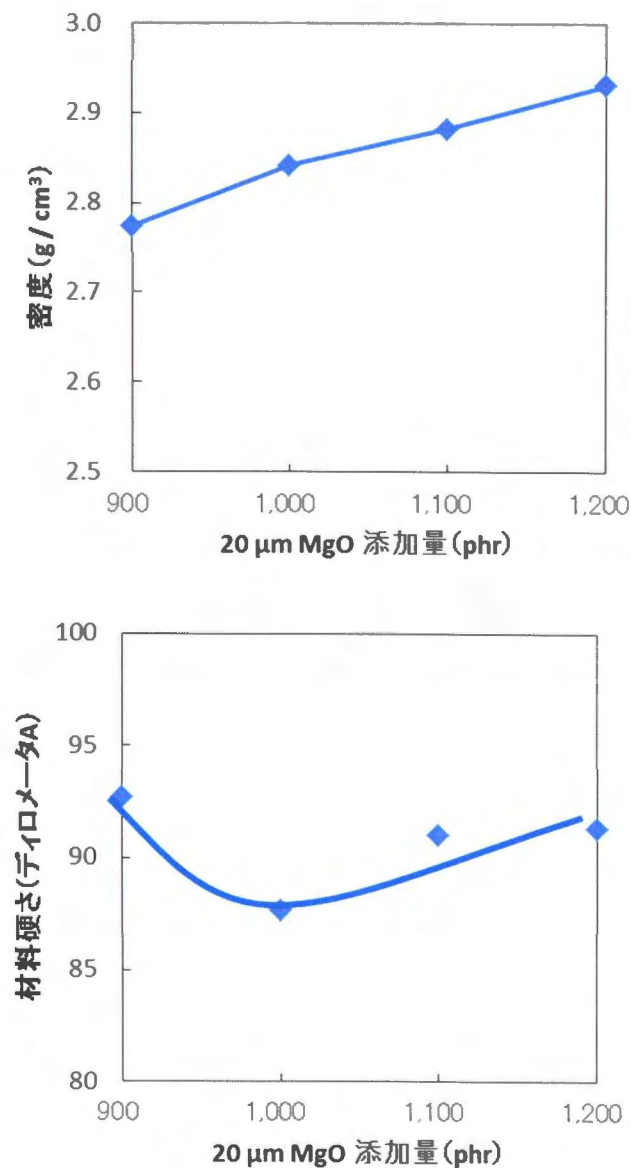


図20 架橋物の材料特性に及ぼす酸化マグネシウム添加量の影響

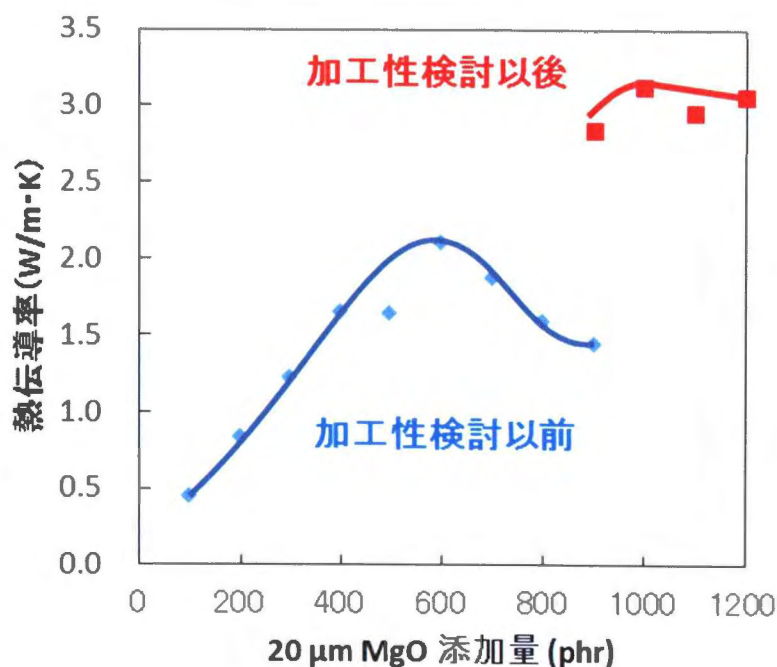


図21 熱伝導率に及ぼす酸化マグネシウム添加量の影響
 青: 加工性検討以前
 赤: 加工性検討以後

加工性検討前後で配合を変化せずに熱伝導率を劇的に向上することができた。加工性検討前は酸化マグネシウム 600 phr が良好な練り加工性であり、熱伝導率の最大値であったのに対して、1,000 phr まで熱伝導率を向上することが可能となった。1,100 phr 以降は、練り加工性がまともにならなくなり、その影響が出て、熱伝導率が 1,000 phr と比較して若干低くなったと考える。

架橋物の材料硬さと熱伝導率測定結果を同一グラフに並べ確認した。架橋物の材料硬さが減少すると熱伝導率は向上することが確認できる。練り加工性が悪かったと考える酸化マグネシウム 900 phr と 1,100 phr を確認すると架橋物の材料硬さは高くなり、熱伝導率は低くなっている。練り加工性の状態が架橋物の材料硬さと熱伝導率を決定する因子になっていると考える。

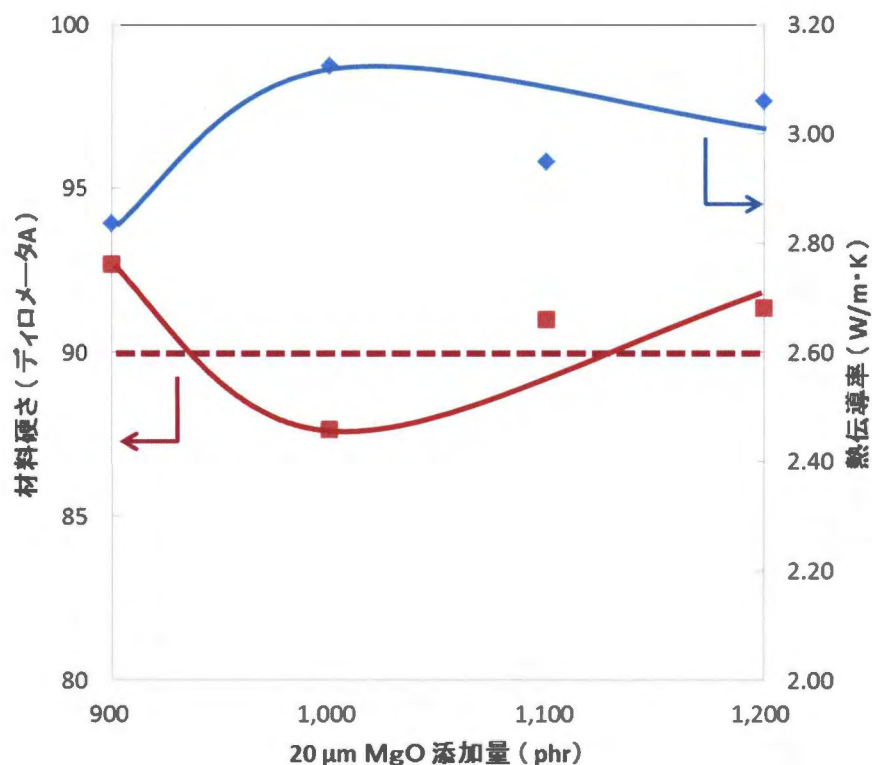


図22 熱伝導率と材料硬さに及ぼす酸化マグネシウム添加量の影響

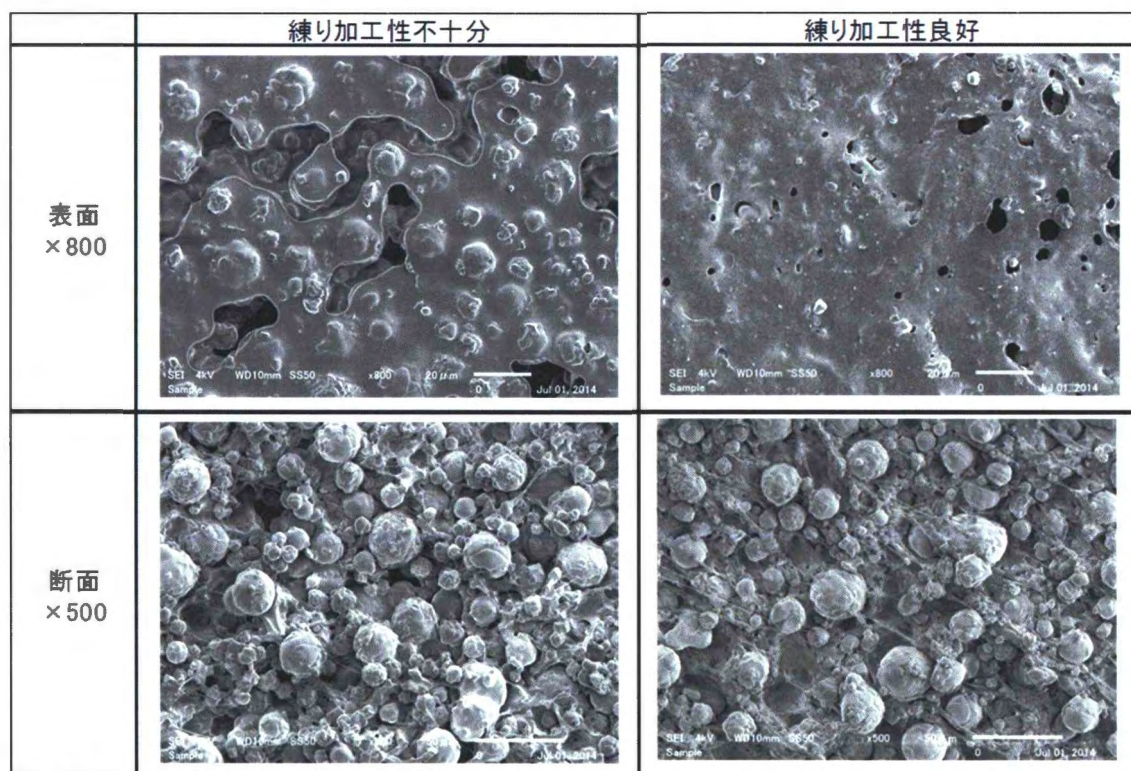


図23 練り加工性の違いによる架橋物のSEM測定結果

架橋物の走査型電子顕微鏡(SEM)を測定した。材料は、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン 100 %, 20 μm MgO 900 phr, 練り加工性が不十分なサンプル(熱伝導率 1.44 W/m \cdot K, 材料硬さディロメータ A82), 練り加工性良好なサンプル(熱伝導率 2.50 W/m \cdot K, 材料硬さディロメータ A70)について実施した。

練り加工性が良好なサンプルは、練り加工性が不十分なサンプルと比較して、①表面及び断面の空隙が減少した。②断面撮影より酸化マグネシウム粒子にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが絡み合っているのが確認でき、酸化マグネシウム粒子にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性が向上したことが明らかになった。

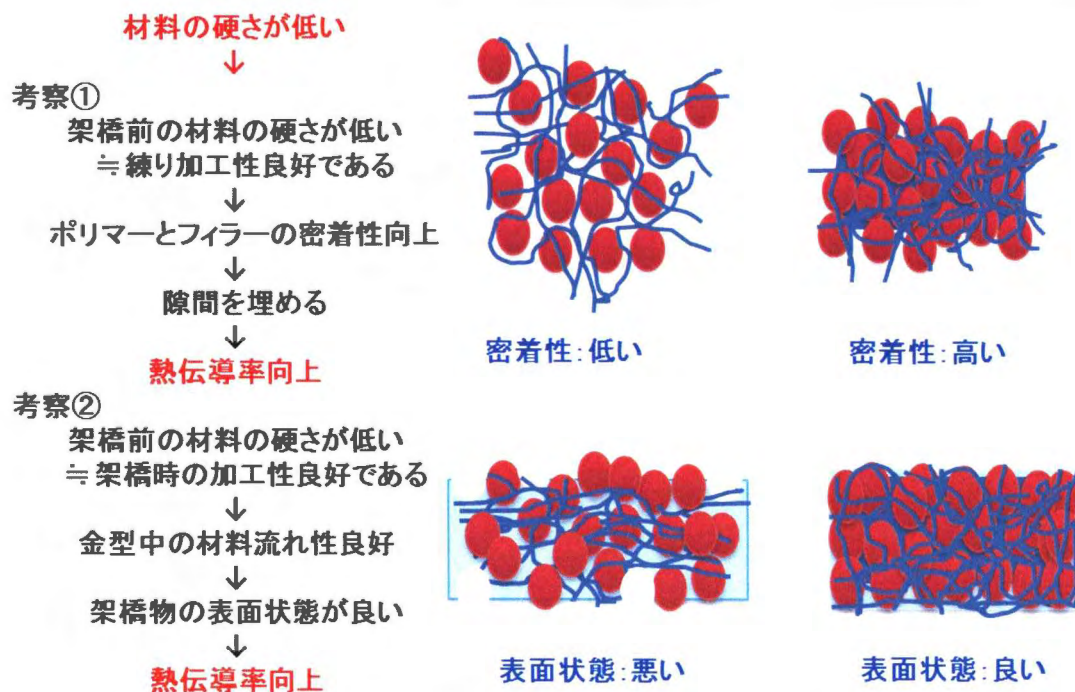


図24 練り加工性の違いによるモデル図

これらの結果から、架橋後の材料硬さが低い場合は、架橋前の材料硬さも同様に低くなる。架橋前の材料硬さが低いということは、①練り加工性が良好であり、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性が向上、隙間が埋まり、酸化マグネシウム同士が接触している箇所が増加し、熱伝導率が向上する。②金型

中の材料流れ性が良好であり、密に材料が詰まり、空隙がなくなる。酸化マグネシウム同士が接触している箇所が増加し、熱伝導率が向上すると考える。

以上より、練り加工性の状態が架橋物の材料硬さと熱伝導率を決定する因子であることが明らかになった。

(1)－4. 20 μm 酸化マグネシウム 900 phr における架橋剤添加量検討

練り加工性と加硫時の加工性の条件が決定し、安定した評価を実施できるようになったので、架橋剤の添加量について確認した。20 μm 酸化マグネシウムは 900 phr に固定し、架橋剤量を 0.25・1.00 phr に変化させて検討を実施した。練り性状はすべてのサンプルが同条件で実施し、練りによる変化は無くすよう心掛けた。架橋特性評価により架橋時間を算出し、170℃、T 90 にて架橋を行い、架橋物を得た。架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した。

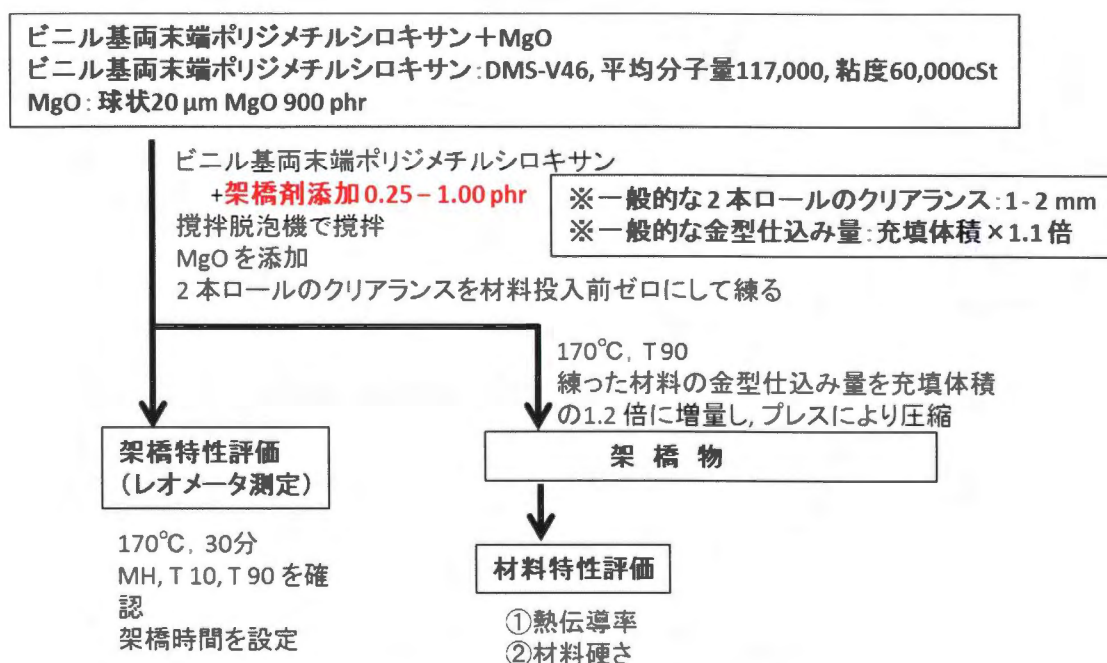


図25 架橋剤添加量変量の影響

(1)－4－1. 架橋物の材料特性評価

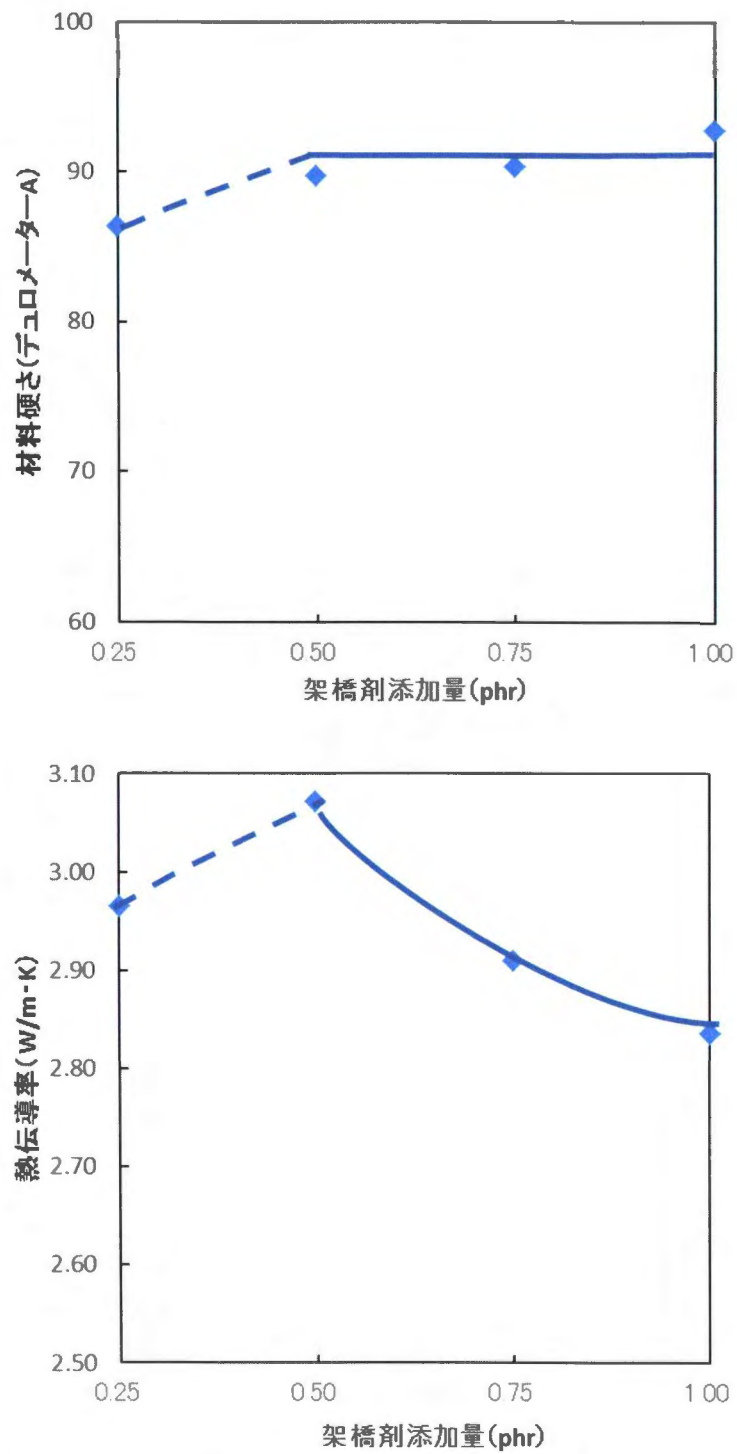


図26 架橋物の材料硬さと熱伝導率に及ぼす加硫剤添加量の影響

0.25 phr では、架橋物表面に未反応のビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが液状の状態で出てきており、架橋物が完全な架橋に至っていなかった。架橋剤量 0.50 phr 以上では架橋が完全に進行しており、表面のベタつき等は生じていない。架橋剤量が 1.00 phr から 0.50 phr では、0.50 phr に架橋剤量が減少しても材料硬さが大きな変化がないが、熱伝導率が高くなる結果が得られた。練り性状はすべて良好であることから、酸化マグネシウム添加量検討の練り加工性が架橋物の材料硬さと熱伝導率の因子であることに加え、新たな因子が熱伝導率向上に影響を与えることがわかった。詳細な考察はシランカップリング剤処理酸化マグネシウム、架橋剤添加量検討で考察する。

(1)ー5. まとめ

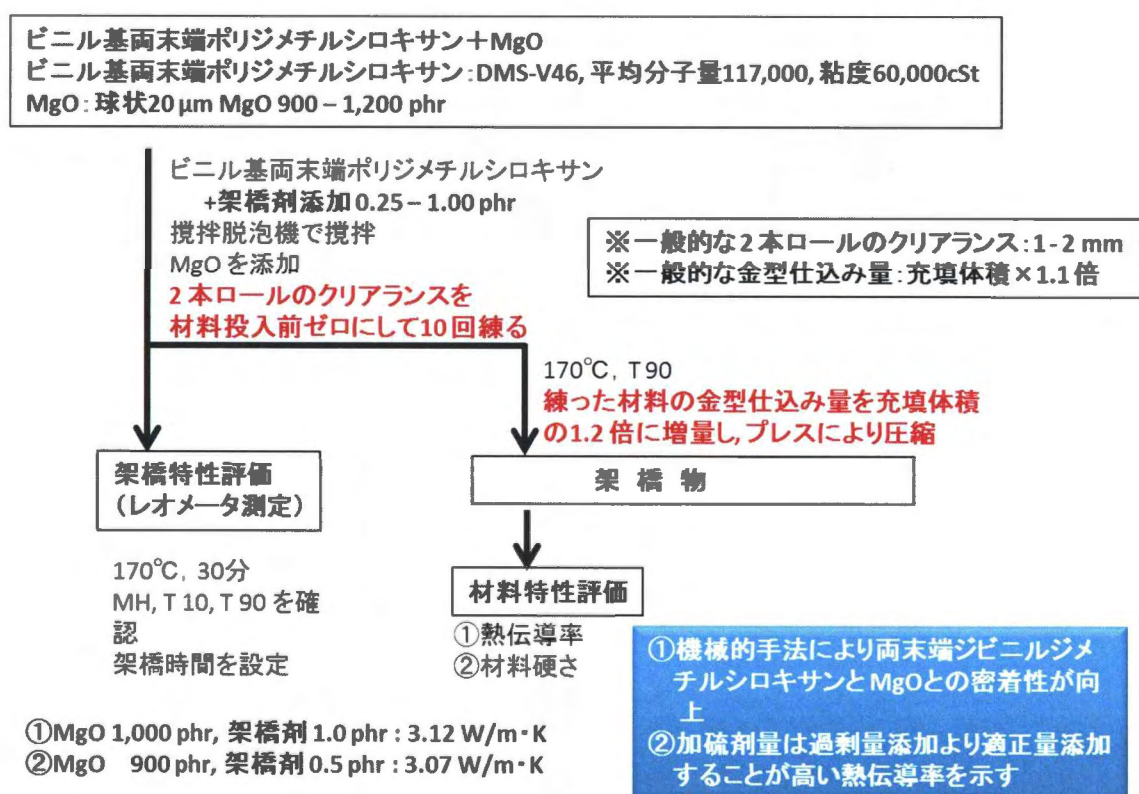


図27 高熱伝導フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムの複合体の作製方法

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46, 酸化マグネシウム粒子径 20 μm を用いて, ①酸化マグネシウム添加量検討, ②加工条件検討, ③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討, ④架橋剤添加量検討を実施した結果, 以下の内容が明らかになった.

①酸化マグネシウム添加量検討

練り性状が良好な酸化マグネシウム 600 phr において, 最大の熱伝導率 2.29 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ であり, 要求仕様の標準グレード 2 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ を達成できた. ブレンド配合では, 400 phr が最大であったのに対して, ポリマーが液状であるため, 流動性が増して, 酸化マグネシウムが充填しやすくなったと考える. 但し, 700 phr 以上では, 材料がまとまっていない状態であり, 架橋物内部の酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着していないことが示唆される.

②加工条件検討

練り条件検討では, ロールのクリアランスを練り開始前にゼロに合わせることで, ロールで押し潰すことで, 加圧状態での練り込みを最大限行うことで, 実施しないサンプルと比較して, 架橋物の材料硬さは, ディロメータ A 82 から A 70 にまで低下した. 熱伝導率は, 1.44 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇した. 10 回以上では, 練ったシリコーンゴムに柔軟性があり, 十分練り加工が良好になったと判断し, ロールのクリアランスをゼロにして練る練り回数は 10 回とした. 金型仕込み量を増量することにより, プレス成型時の金型内部の圧力高めることで, 酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性向上し, 熱伝導率は 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.84 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇し, 熱伝導率を向上することができた.

③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討

加工性検討前後で配合を変化せずに熱伝導率を劇的に向上することができた。加工性検討前は酸化マグネシウム 600 phr が良好な練り加工性であり、熱伝導率の最大値であったのに対して、1,000 phr まで熱伝導率を向上することが可能となった。1,100 phr 以降は、練り加工性がまとまらなくなっており、その影響により、熱伝導率が 1,000 phr と比較して若干低くなったと考える。練り加工性の状態が架橋物の材料硬さと熱伝導率を決定する因子であることが明らかになった。

④架橋剤添加量検討

架橋剤量が 1.00 phr から 0.50 phr に減少させた場合、0.50 phr に架橋剤量が減少しても材料硬さが大きな変化がないが、熱伝導率が高くなる結果が得られた。練り性状はすべて良好であることから、酸化マグネシウム添加量検討の練り加工性が架橋物の材料硬さと熱伝導率の因子であることに加え、新たな因子が熱伝導率向上に影響を与えることがわかった。詳細な考察はシランカップリング剤処理酸化マグネシウム、架橋剤添加量検討で考察する。

(2) 粒子径 2 種の酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

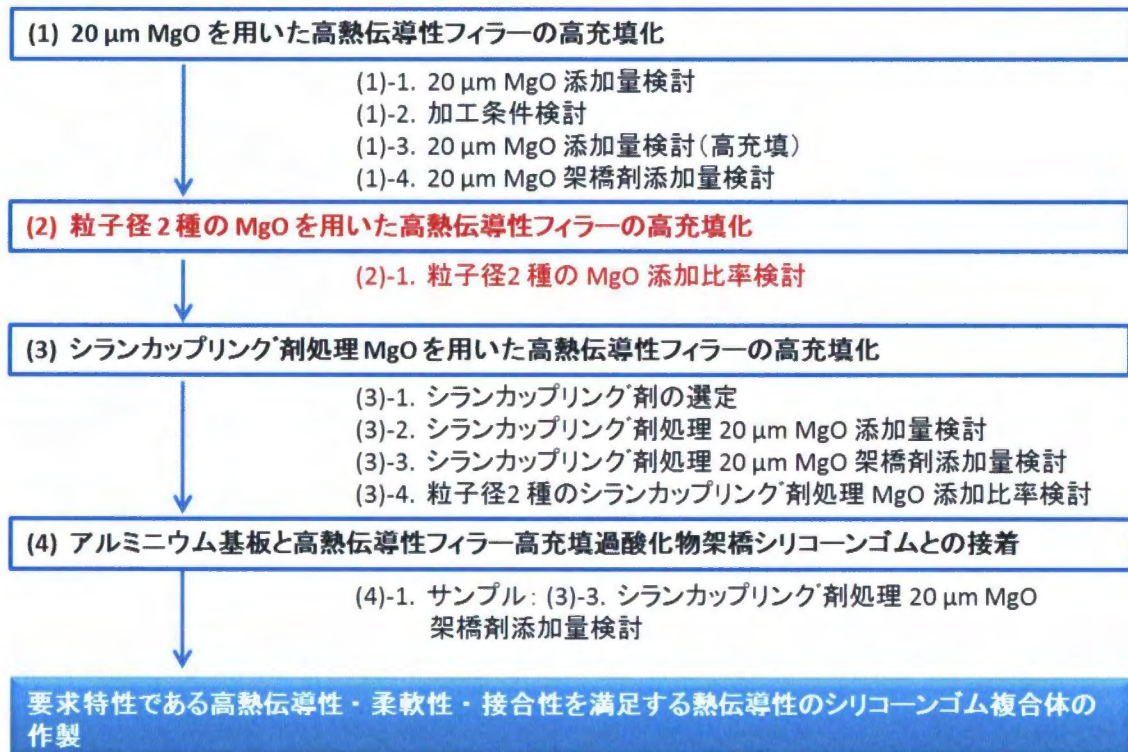


図28 粒子径 2 種の MgO を用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

(2)－1. 粉砕状 2 μm 酸化マグネシウムと球状 20 μm 酸化マグネシウムとの添加比率検討

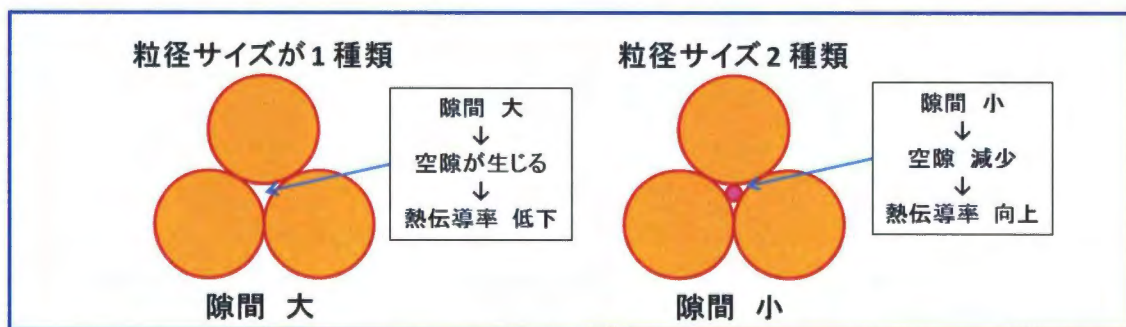


図29 小粒径のフィラーの必要性

一つの粒子径を使用する場合、図 29 の左の図に示すようにフィラー間に隙間(空隙)が生じ、熱伝導率が低下する。この空隙を埋める小粒径のフィラーを添加することにより右の図のように空隙を減少させることで、熱伝導率を向上できると考える。2 μm 酸化

マグネシウムの選定は、充填モデルとして、実際には結晶構造ではないのでこの構造は取ることはできないが、六方最密充填構造を取った場合を仮定して計算より算出した。大粒子の半径を a とし、大粒子の半径と小粒子の半径の和が重心の長さになることから小粒子の半径を算出した。小粒子の半径は $0.155a$ となり、 $20\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウムを大粒子とすると $3\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウムが小粒子となる。従って、小粒子として $3\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウムより小さい工業化されている酸化マグネシウムとして粉碎状の $2\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウムを選定した。

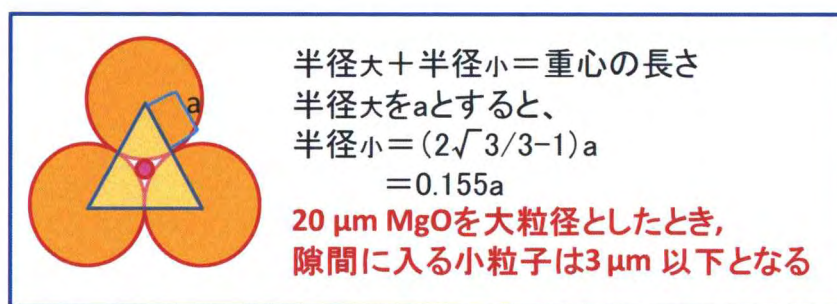


図30 酸化マグネシウムの小粒子半径の算出
 充填モデルを六方最密充填構造を取ると仮定した場合
 大粒子の半径を a とする

DMS-V46 100 phr に対して、トータル酸化マグネシウム量 900 phr, $2\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウム, $20\ \mu\text{m}$ 酸化マグネシウム, 架橋剤 1.0 phr の配合にて検討した。練りと架橋条件は鋭利検討した最適条件にて実施。架橋特性評価により架橋時間を算出し、 170°C , T 90 にて、プレス成型にて架橋し、架橋物を得た。架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した。

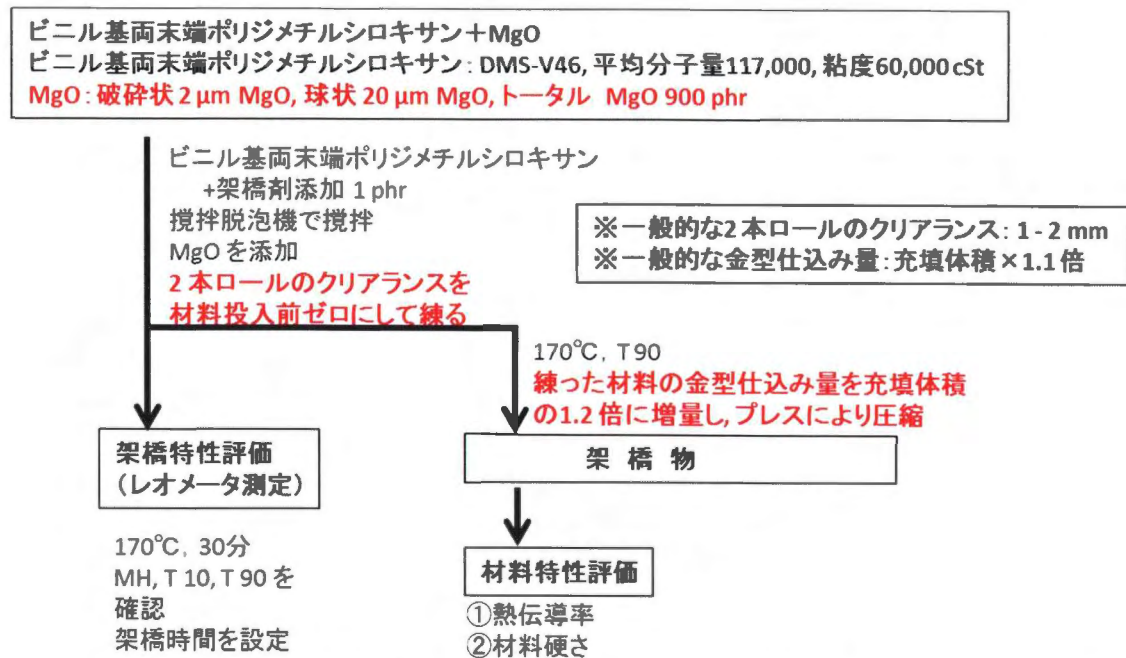


図27 粉碎状2 μm酸化マグネシウムと球状20 μm酸化マグネシウムとの添加比率検討

(2)－1－1. 架橋物の材料特性評価

2 μm 酸化マグネシウム / 20 μm 酸化マグネシウム (wt/wt) = 1:3, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, トータル酸化マグネシウム添加量を 900 phr で固定した. 20 μm 酸化マグネシウム 900 phr (熱伝導率 2.84 W/m・K)を比較対象とした. 架橋物の材料硬さは, 比較対象である 1 種類の 20 μm 酸化マグネシウム 900 phr と比較してすべて低材料硬さとなった. 2 μm 酸化マグネシウムの比率が高まると材料硬さが減少する傾向があり, 2 μm 酸化マグネシウム / 20 μm 酸化マグネシウム (wt/wt) = 1:3 にて, 最小値ディロメータ A83 となり, 低材料硬さを実現した. 熱伝導率も材料硬さと相関の取れるデータが得られ, 比較対象である 1 種類の 20 μm 酸化マグネシウム 900 phr と比較してすべて高熱伝導率となった. 2 μm 酸化マグネシウムの比率が高まると熱伝導率が上昇する傾向があり, 2 μm 酸化マグネシウム / 20 μ 酸化マグネシウム (wt/wt) = 1:3 にて, 最大値 4.16 W/m・K となり, 高熱伝導率を実現した.

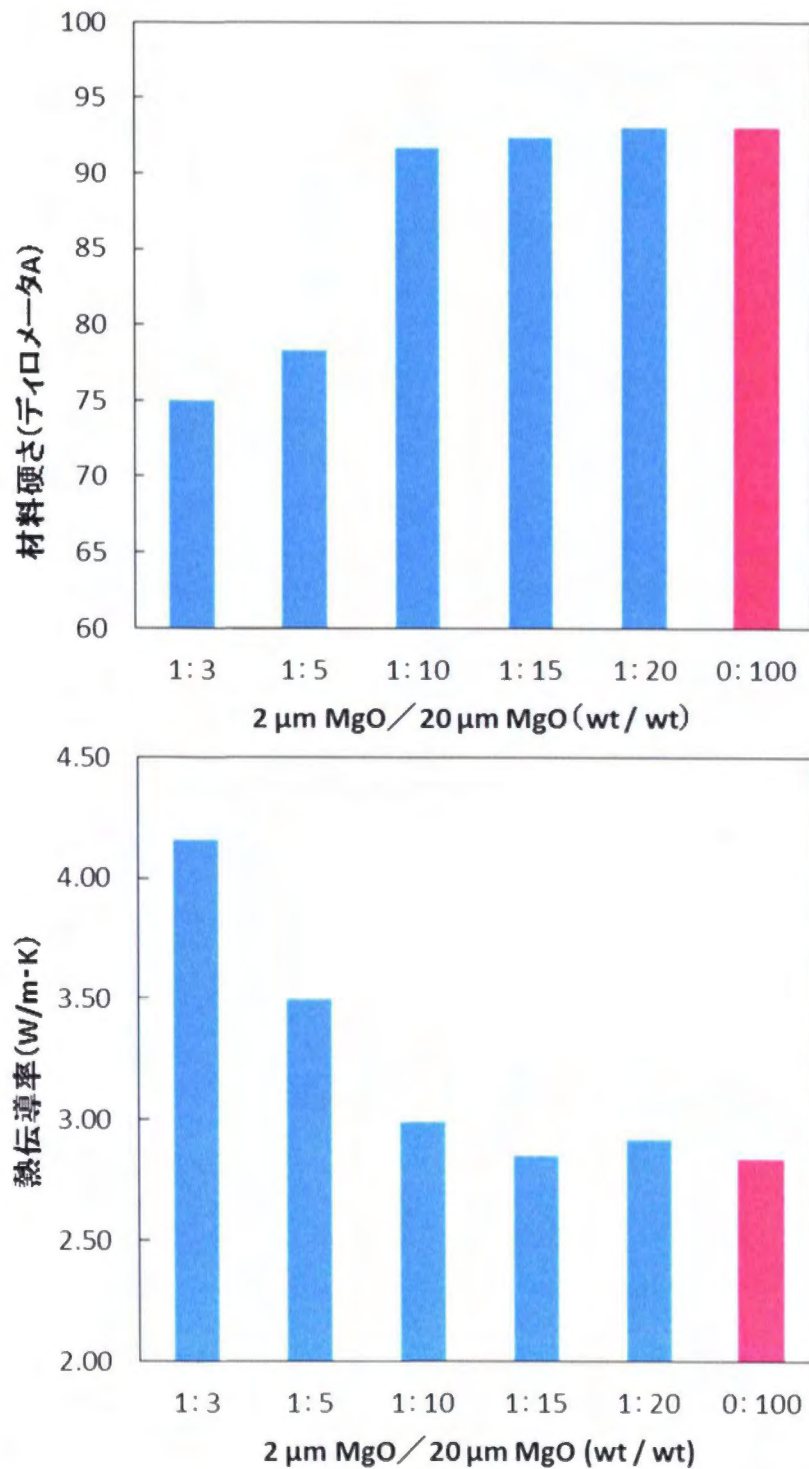


図28 材料特性に及ぼす酸化マグネシウム添加比率の影響

2 μm MgO / 20 μm MgO (wt / wt)

= 1:3, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 0:100

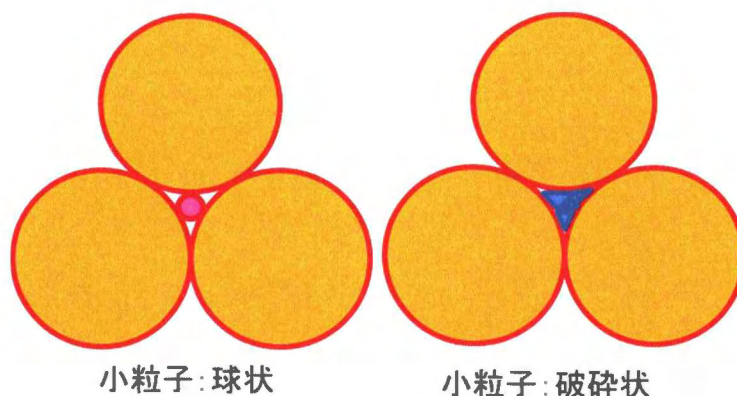


図29 小粒子の形状による空隙の違い

粒子径2種類を用いた検討により、小粒子が空隙を埋める効果があり、低材料硬さと高熱伝導率を向上させることが明らかになった。図29に小粒子の形状による空隙の違いを示す。今回検討した粒子径2種類2 μm 酸化マグネシウムと20 μm 酸化マグネシウムの場合は、2 μm 酸化マグネシウムは球状ではなく、破碎状であったので、隙間を埋める効果が球状と比較してさらに増大し、熱伝導率も増大したと考える。2 μm 酸化マグネシウムが、球状の場合は、さらに小粒子のフィラー、第三成分が必要である。

(3) シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

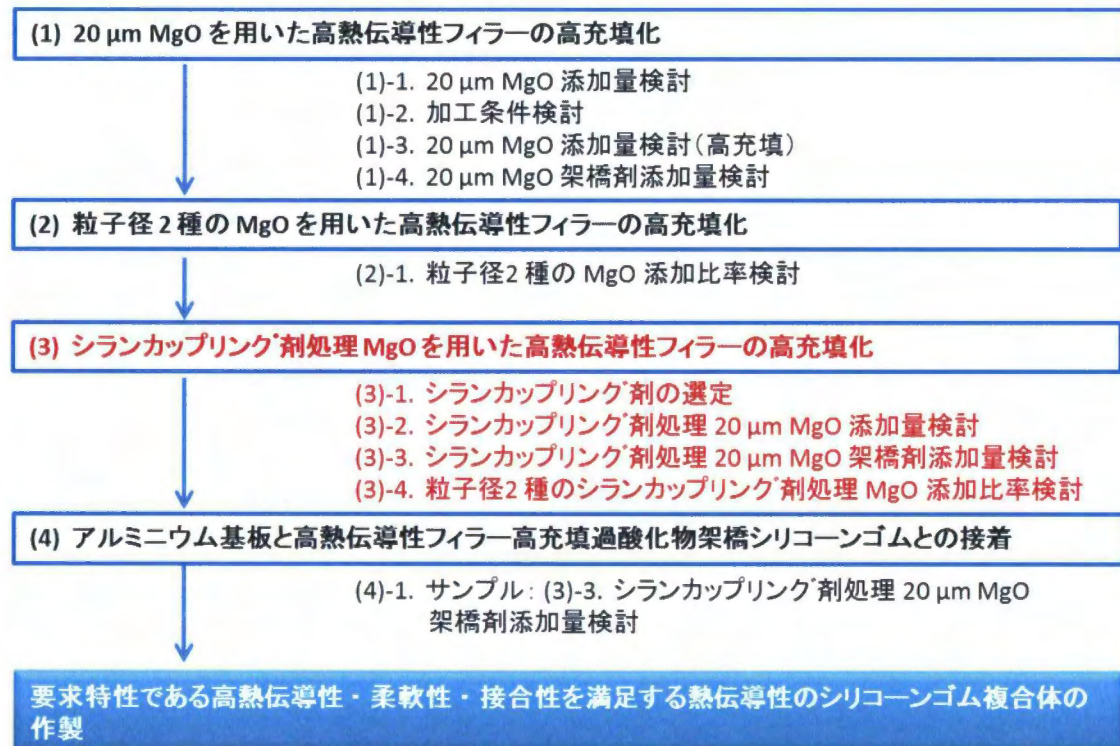


図30 シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

(3)ー1. シランカップリング剤の選定

シランカップリング剤には、n-オクチルトリエトキシシラン及び7-オクテニルトリメチルシランを使用した。n-オクチルトリエトキシシランは、①酸化マグネシウムの表面の凹凸を埋めること。②ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムの濡れ性を向上することを目的に使用し、7-オクテニルトリメチルシランは、①、②に加え、③ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムと共有結合する分子設計を考え使用した。シランカップリング剤処理は、20 μm 酸化マグネシウムをパウデックス社で酸化マグネシウム 100 phr に対して 0.5 phr 配合にて処理した。熱処理はパウデックス社で一般的な熱処理条件である 130℃×3 時間で実施した。練りと架橋条件

は鋭利検討した最適条件にて実施。架橋特性評価により架橋時間を算出し、170℃, T90にて、プレス成型にて架橋し、架橋物を得た。架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した。

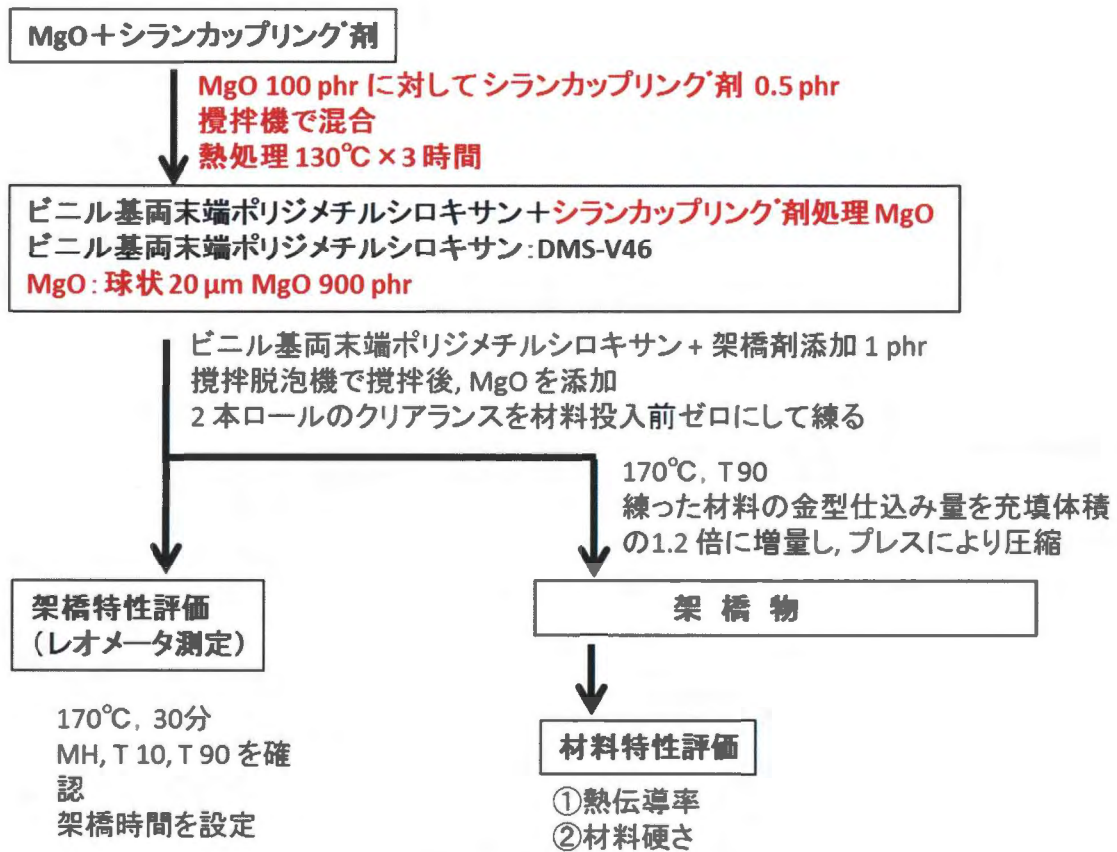


図30 シランカップリング剤の選定

(3)－1－1. 架橋特性評価

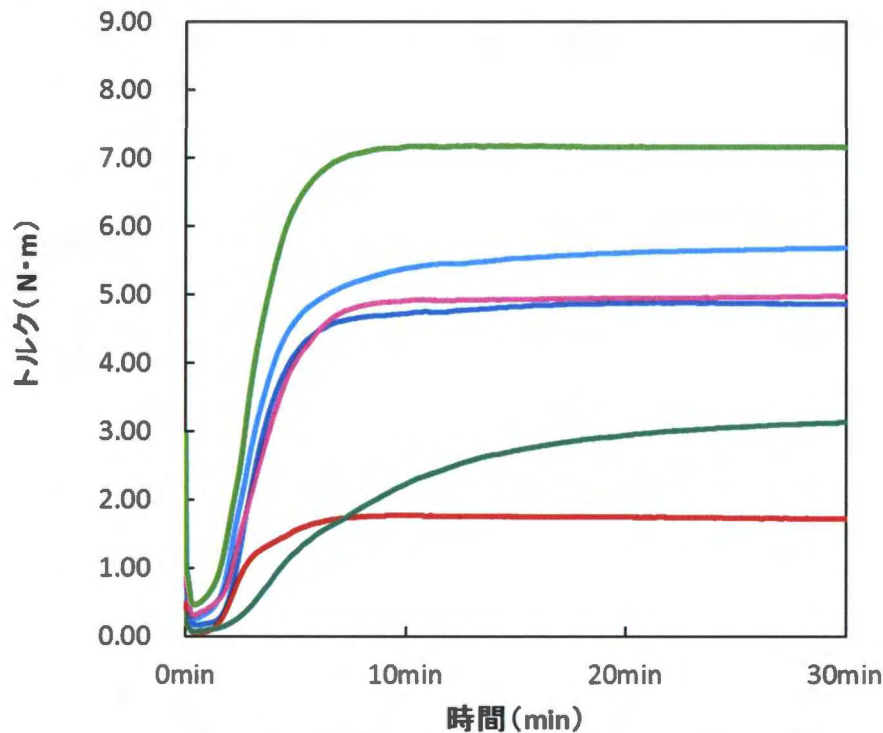


図31 架橋曲線に及ぼすシランカップリング剤の種類と熱処理の有無の影響

- | | |
|--------------------|------------------------|
| — 未処理 | — 未処理+熱処理 |
| — n-オクチルトリエトキシラン | — n-オクチルトリエトキシラン+熱処理 |
| — 7-オクテニルトリメトキシシラン | — 7-オクテニルトリメトキシシラン+熱処理 |

レオメータ測定により、①シランカップリング剤処理の有無、②シランカップリング剤の種類の違い、③シランカップリング剤処理酸化マグネシウムの熱処理の有無での違いについて変化を確認することができた。

シランカップリング剤処理の有無では、熱処理無し同士を比較すると、シランカップリング剤処理を実施すると、最小トルクが減少し、練り加工性が向上し、最大トルクが低下し、架橋後の材料硬さが低くなっていると推定できる。また、7-オクテニルトリメトキシシラン処理は、架橋が遅くなっており、7-オクテニルトリメトキシシランのビニル基が

架橋剤と反応し、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと架橋剤との反応を阻害している。熱処理有りでは、シランカップリング剤処理無しと比較して、n-オクチルトリエトキシシラン処理は、最大トルクが低下するが、7-オクテニルトリメトキシシラン処理は、最大トルクが増加し、最大となる。熱処理有りでは、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと架橋剤との反応を阻害が確認できないので、熱処理により7-オクテニルトリメトキシシランのビニル基が反応している可能性が示唆される。

(3)－1－2. 架橋物の材料特性評価

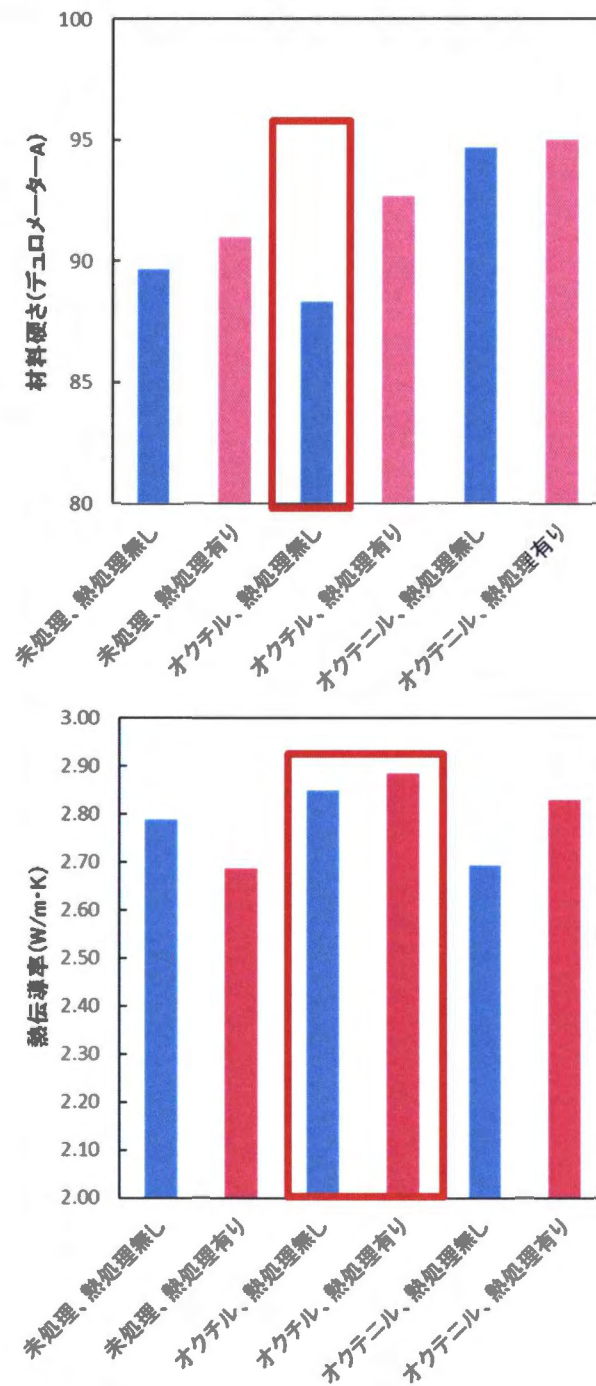


図32 材料特性に及ぼすシランカップリング剤処理の影響

未処理: シランカップリング剤処理無し

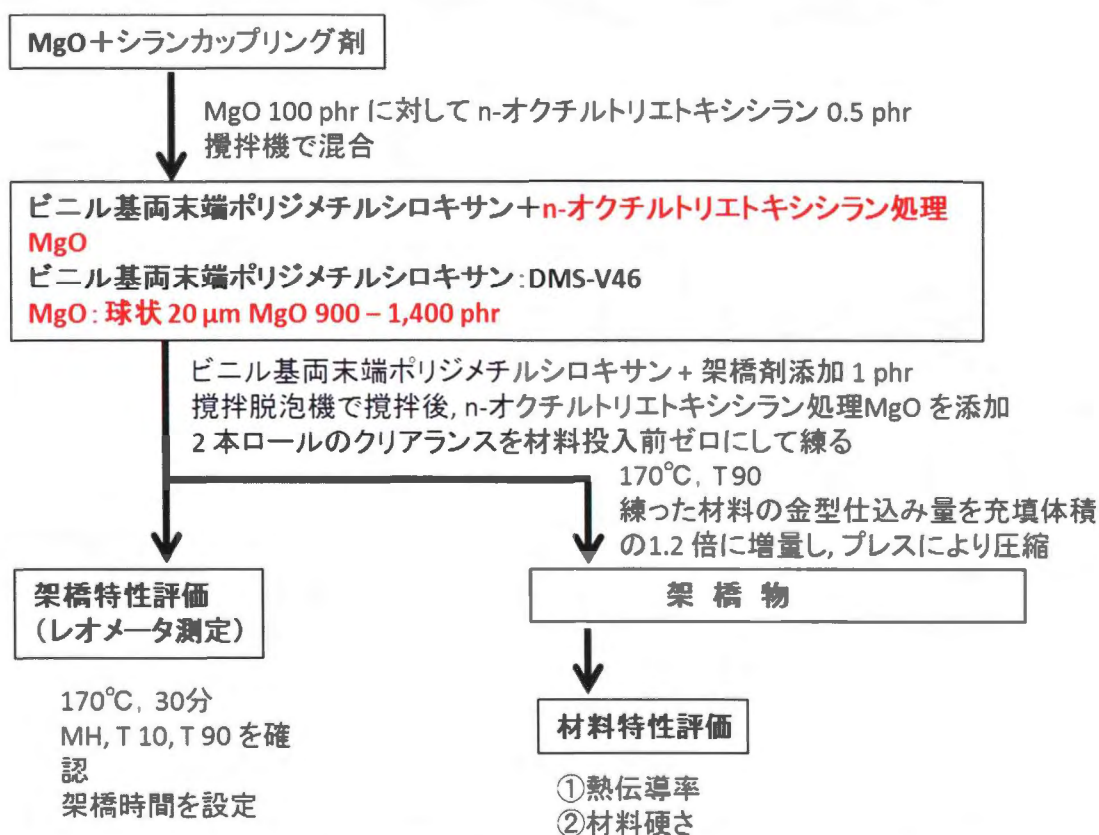
オクチル: n-オクチルトリエトキシシラン処理

オクタデシル: 7-オクタデシルトリメトキシシラン処理

架橋物の材料硬さ、熱伝導率測定では、シランカップリング剤処理の有無、シランカップリング剤の種類、熱処理の有無より、n-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルが、熱処理有無に限らず、熱伝導率が良くなる傾向にある。n-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルは、熱処理を実施しないサンプルでは最小トルク・最大トルクが低く、さらに酸化マグネシウムを高充填できる可能性がある。シランカップリング剤として、n-オクチルトリエトキシシランを選定し、900 部以上の n-オクチルトリエトキシシラン処理酸化マグネシウム添加量検討を行う。

(3)ー2. シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウムの添加量検討

シランカップリング剤を n-オクチルトリエトキシシランに固定し、未処理の酸化マグネシウム 100 phr に対してシランカップリング剤 0.5 phr を配合した。熱処理は実施せずに添加検討に用い、シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウムを 900–1,400 phr まで種々変化させて検討した。練りと架橋条件は鋭利検討した最適条件にて実施。架橋特性評価により架橋時間を算出し、170℃, T 90 にて、プレス成型にて架橋し、架橋物を得た。架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した。

図33 シランカップリング剤処理20 μm 酸化マグネシウムの添加量検討

(3)ー2ー1. 架橋物の材料特性評価

架橋物の材料硬さ、熱伝導率測定を実施。架橋物の材料硬さは、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加量が増加しても3ポイントの上昇で留まり、大きな変

化なく、シランカップリング剤処理酸化マグネシウム添加量 1,400 部まで練り加工性が良好であったことが裏付けられる。

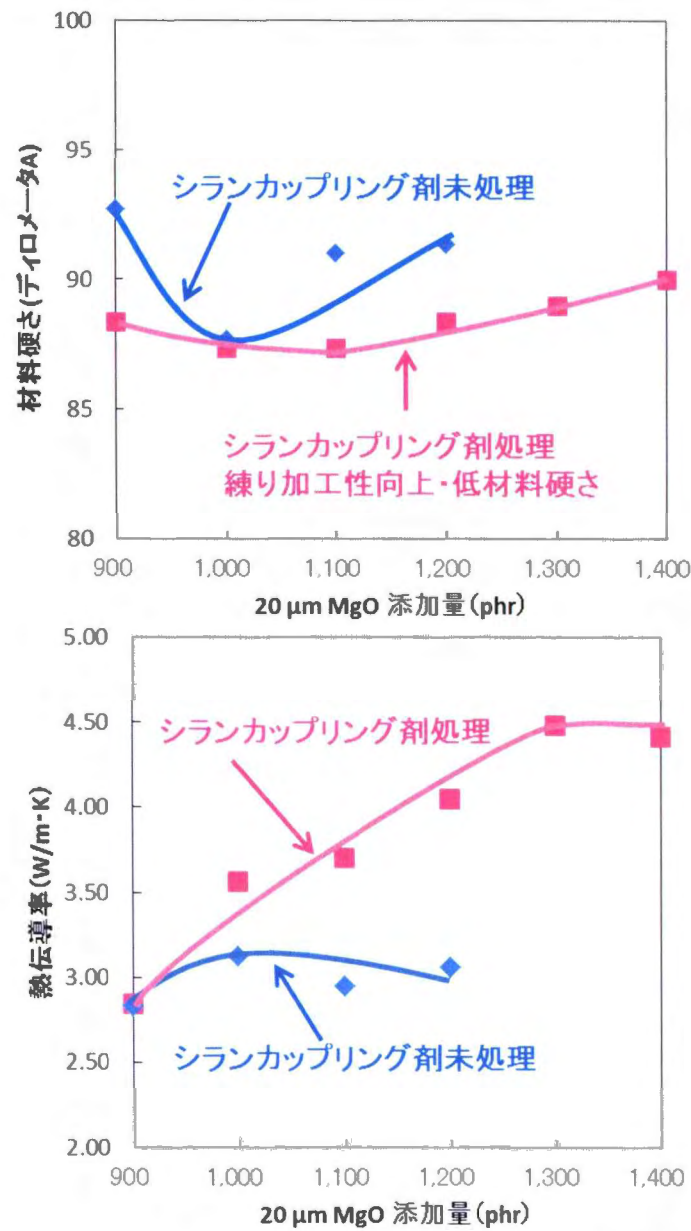
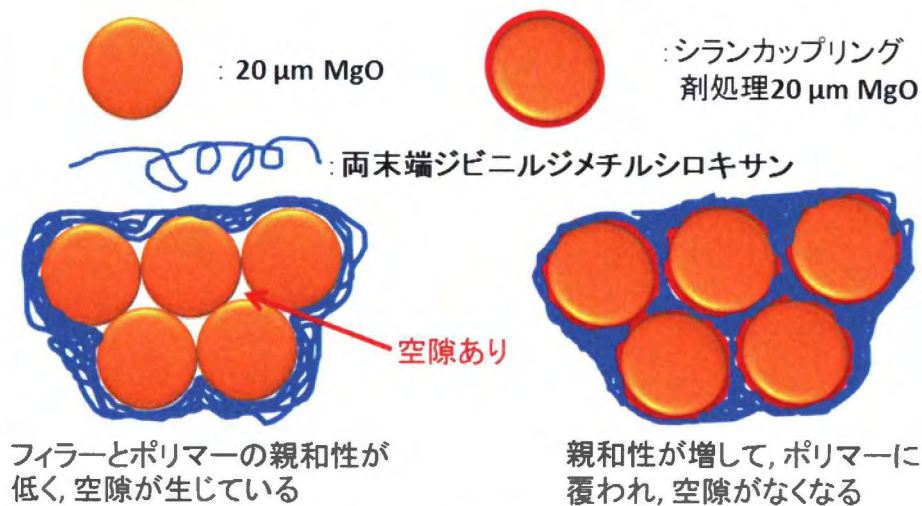


図34 材料特性に及ぼすシランカップリング剤処理酸化マグネシウム添加量の影響

シランカップリング剤処理未処理酸化マグネシウムを用いたサンプルと比較して、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いたサンプルは、材料硬さが低下し、熱伝

導率が向上した。シランカップリング処理酸化マグネシウム 1,300 phr で、最大 4.48 W/m・K となった。



シランカップリング処理をしない酸化マグネシウムは、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が低く、酸化マグネシウム同士で凝集し、凝集している酸化マグネシウムの内部にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めず、空隙が生じる。一方、シランカップリング処理をした酸化マグネシウムは、シランカップリング剤とビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が良く、隙間にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めるため、空隙がなくなり、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着することができ、結果的に酸化マグネシウム同士が接することができ、熱伝導率が向上すると考える。

隙間を埋めることによる効果

1. MgO とビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性向上
2. 練り加工性の向上
3. 材料硬さの低下、熱伝導率の向上

(3)ー3. シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウムの架橋剤添加量検討

検討(1)ー4.で実施した内容を踏まえ、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いて架橋剤添加量を 0.1 phrー1.0 phr まで種々変化させて、材料硬さを維持しながら、熱伝導率の向上を検討する。未処理の酸化マグネシウム 100 phr に対して n-オクチルトリエトキシシラン 0.5 phr を配合した。熱処理は実施せずに添加検討に用い、シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム 1,300 phr で実施した。練りと架橋条件は、最適条件にて実施し、架橋特性評価により架橋時間を算出し、170°C, T 90にて、プレス成型にて架橋し、架橋物を得た。架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した。

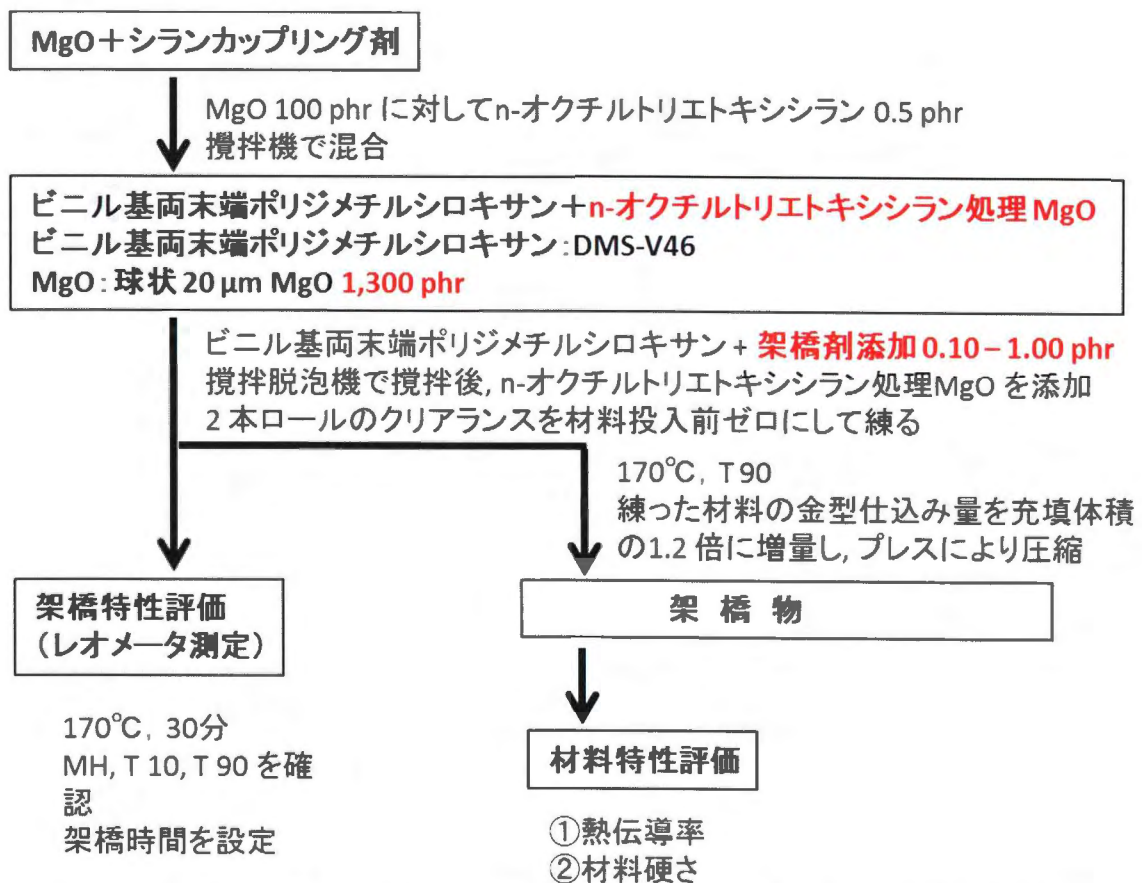


図34 シランカップリング剤処理20 μm 酸化マグネシウムの架橋剤添加量検討

3)–3–1. 架橋物の材料特性評価

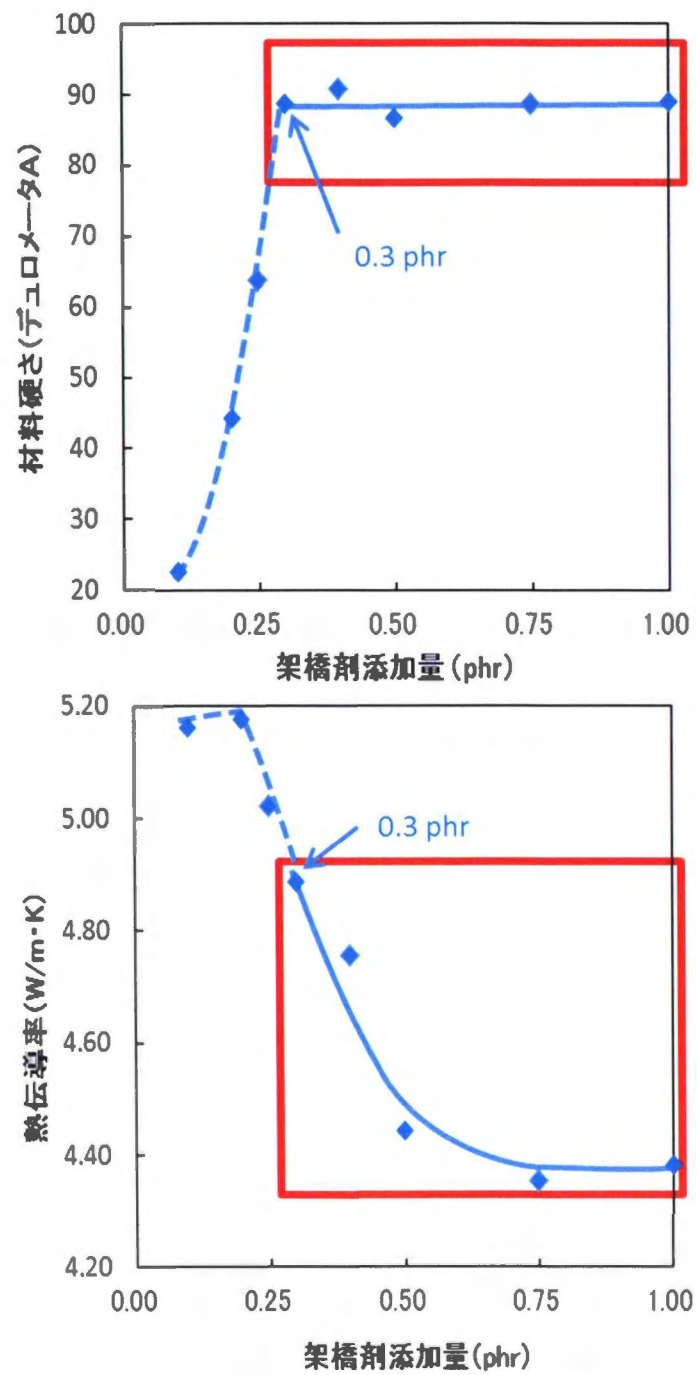


図35 材料特性に及ぼす架橋剤添加量の影響

すべての練り加工性は良好である。架橋剤 0.25 phr 以下では、架橋せず、材料硬さが低下する結果となった。架橋剤量は 0.3 phr 以上必要である。架橋剤 0.3 phr 以上で材料硬さと熱伝導率を比較すると、材料硬さは架橋剤量によらず一定であり、熱伝導率は、0.3 phr に減少するに従い、高くなり向上する。この結果は、シランカップリング剤未処理 20 μm 酸化マグネシウムの結果と同様となった。この結果を明らかにするため、架橋物の走査型電子顕微鏡(SEM)を測定した。材料は、シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム 1,300 phr、架橋剤 0.3 phr 及び 1.0 phr について比較検討した。

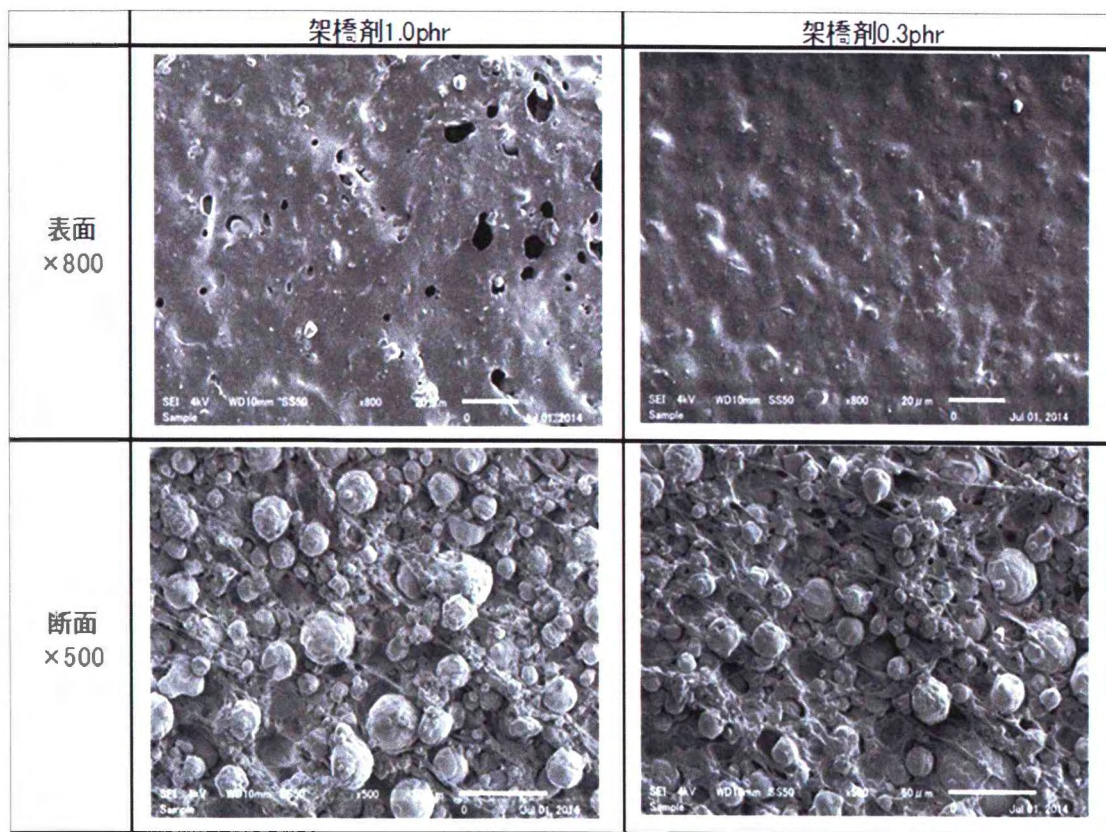


図36 架橋剤添加量変量サンプルのSEM測定結果

架橋剤量が少ない 0.3 phr のサンプルは、架橋剤量 1.0 phr のサンプルと比較して、表面状態が良く、架橋剤量が表面状態に影響を与えることが明らかになった。すべて

のサンプルの練り加工性は良好であり、架橋後の材料硬さには変化がない。架橋時の材料流れ性の違いと考える。架橋剤が適正量(0.30 phr)である場合、材料が金型内部に広がってから架橋する。一方、架橋剤が過剰量添加されている場合(1.00 phr)、プレス圧力で材料が広がる以前に架橋が進んで材料が広がらず、架橋物表面や内部に空隙が生じ、熱伝導率が低下したと考える。以上より、架橋剤は過剰量ではなく、最適な添加量が存在することが明らかになり、その最適な添加量は、架橋物の材料硬さが落ちない架橋剤量の最低量であると考ええる。

(3)－4. 粒子径2種のシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加比率検討

これまで検討した検討で得られた最適な条件・最適な添加量を用いて、低材料硬さ及び高熱伝導率を実現したサンプルを作製する。

2 μm 酸化マグネシウム及び 20 μm 酸化マグネシウムは、未処理, n-オクチルトリエトキシシラン処理を使用し, 2 μm 酸化マグネシウムと 20 μm 酸化マグネシウムの添加比率 (wt/wt) は 1:3, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 と種々変化させて, トータル酸化マグネシウム添加量は最適条件である 1,300 phr で検討した. また, シランカップリング剤処理酸化マグネシウムは, n-オクチルトリエトキシシランを用いて, 最適シランカップリング剤処理で作製した. 架橋剤量は最適な添加量 0.3 phr で実施した. 練りと架橋条件についても, 最適条件にて実施し, 架橋特性評価により架橋時間を算出し, 170℃, T 90 にて, プレス成型にて架橋し, 架橋物を得た. 架橋物の材料特性評価は材料硬さ測定と熱伝導率測定を実施した.

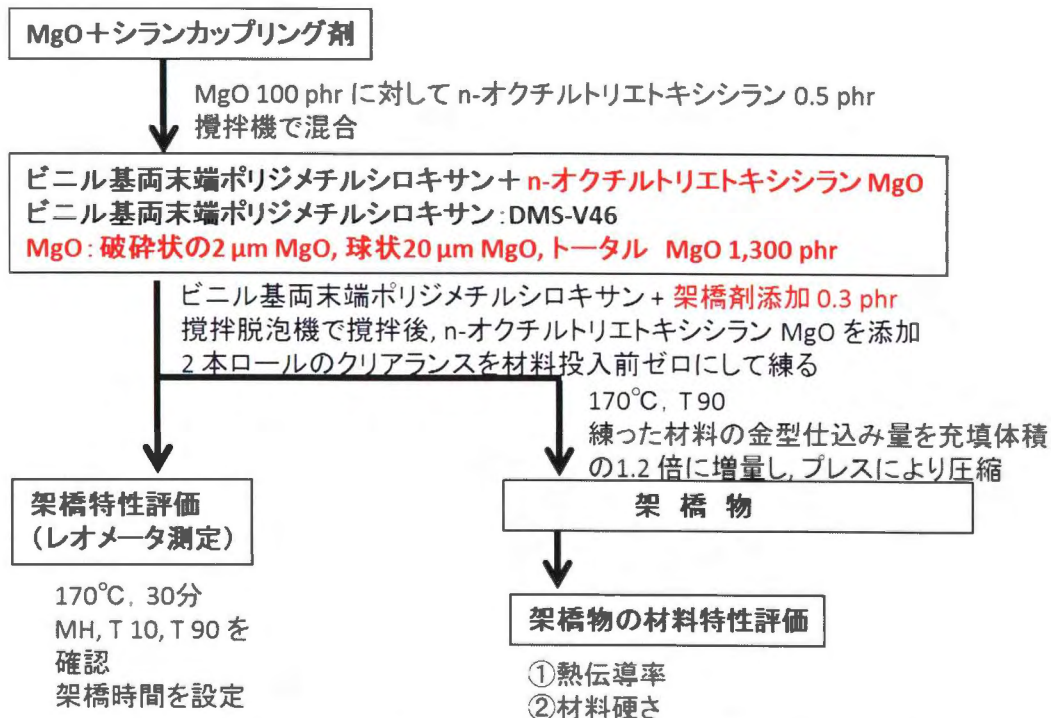


図37 粒子径2種のシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加比率検討

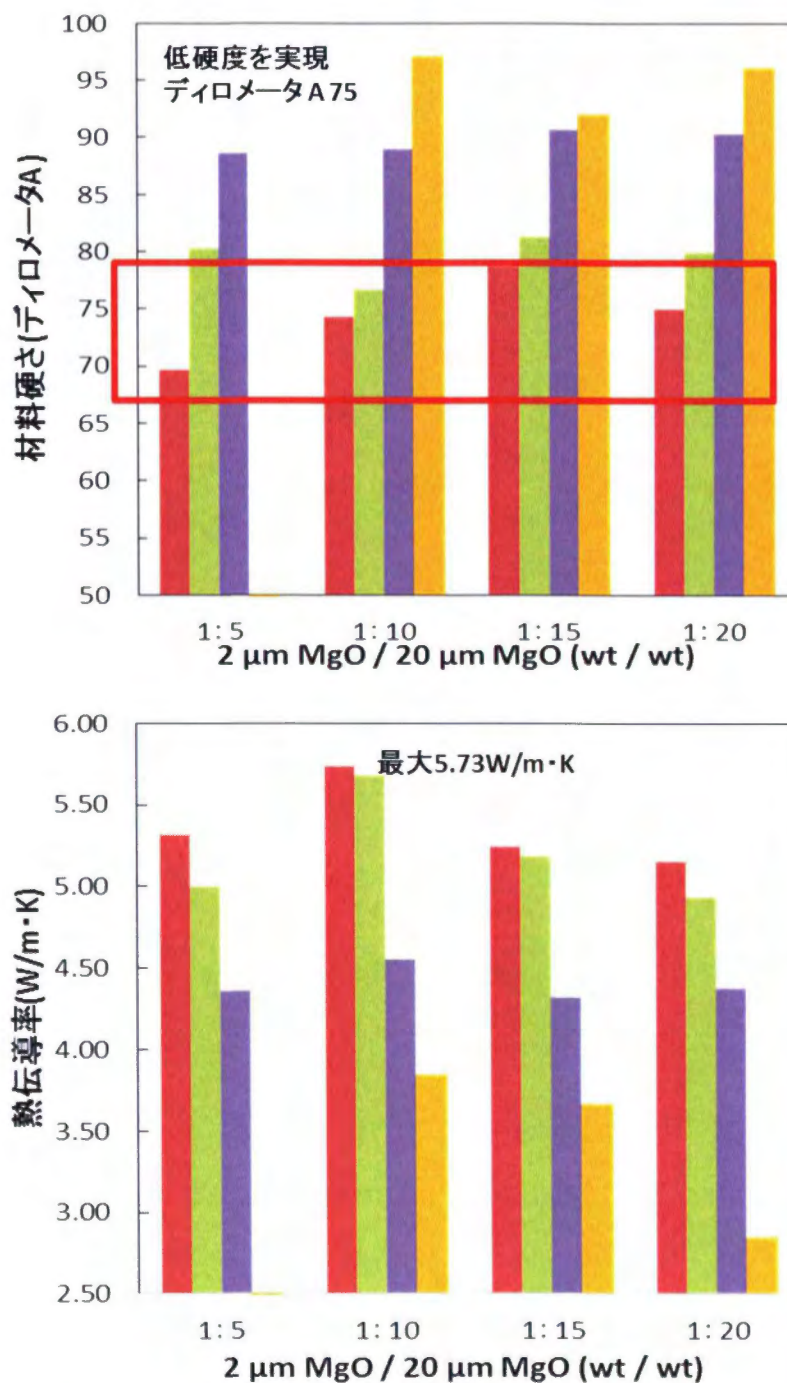


図38 材料特性に及ぼす2 μm MgO / 20 μm MgO (wt / wt) 比率変化の影響

2 μm MgO	n-オクチルトリエキサン処理	未処理	n-オクチルトリエキサン処理	未処理
20 μm MgO	n-オクチルトリエキサン処理	n-オクチルトリエキサン処理	未処理	未処理

2 μm 酸化マグネシウム/ 20 μm 酸化マグネシウムの比率(wt/wt) 1:3 の全組み合わせ及び 1:5 の未処理酸化マグネシウム同士の組み合わせは、練り後の性状が粉体で架橋することができなかった。

DMS-V46 100 phr に対して、トータル酸化マグネシウム量 1,300 phr, 架橋剤 0.30 phr 配合では、2 μm 酸化マグネシウム / 20 μm 酸化マグネシウムの比率(wt/wt)は、1:10 で熱伝導率が最大となり、5.73 W/m \cdot K を達成した。また、材料硬さについてもデュロメータ A75 を達成し、低材料硬さを実現できた。酸化マグネシウムのシランカップリング処理は粒径違い 2 種ともに処理を実施したサンプルが低材料硬さ及び高熱伝導率に有効である。

(3)–4. まとめ

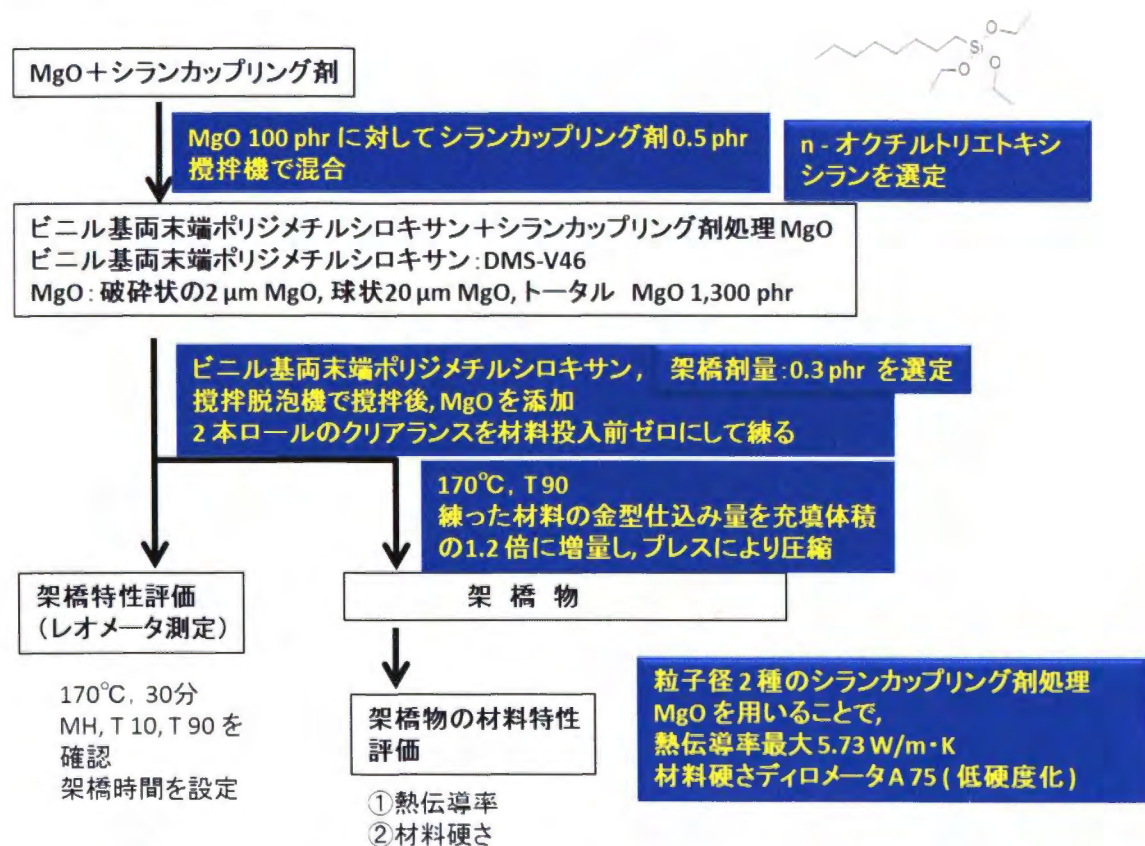


図39 シランカップリング剤処理 MgO を用いた高熱伝導性フィラーの高充填化

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムの密着性向上として、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いて、①シランカップリング剤の選定、②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討、③架橋剤添加量検討を実施し、④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径 2 種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討を実施した。

①シランカップリング剤の選定

架橋物の材料硬さ、熱伝導率測定より、シランカップリング剤処理の有無、シランカップリング剤の種類、熱処理の有無より、*n*-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルが、熱処理有無に限らず、熱伝導率が良くなることを明らかにした。*n*-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルは、熱処理を実施しないサンプルでは最小トルク・最大トルクが低く、さらに酸化マグネシウムを高充填できる可能性があり、シランカップリング剤は *n*-オクチルトリエトキシシランを選定し、熱処理は無し条件とした。

②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討

架橋物の材料硬さは、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加量が増加しても 3 ポイントの上昇で留まり、シランカップリング剤処理酸化マグネシウム添加量 1,400 部まで練り加工性が良好であったことが裏付けられる。シランカップリング処理未処理酸化マグネシウムを用いたサンプルと比較して、シランカップリング処理酸化マグネシウムを用いたサンプルは、材料硬さが低下し、熱伝導率が向上した。シランカップリング処理酸化マグネシウム 1,300 phr で、最大 4.48 W/m \cdot K となった。シランカップリング処理をしない酸化マグネシウムは、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が低く、酸化マグネシウム同士で凝集し、凝集している酸化マグネシウムの内部に

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めず、空隙が生じる。一方、シランカップリング処理をした酸化マグネシウムは、シランカップリング剤とビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が良く、隙間にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めるため、空隙がなくなり、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着し、結果的に酸化マグネシウム同士が接することができ、熱伝導率が向上したと考える。

③架橋剤添加量検討

架橋剤 0.3 phr 以上で材料硬さと熱伝導率を比較すると、材料硬さは架橋剤量によらず一定であり、熱伝導率は、0.3 phr に減少するに従い、高くなりことが明らかになった。この結果は、シランカップリング剤未処理 20 μm 酸化マグネシウムの結果と同様である。この結果を明らかにするため、架橋物の走査型電子顕微鏡(SEM)を測定し、架橋剤量 0.3 phr 及び 1.0 phr について比較検討した。結果、架橋剤量が少ない 0.3 phr のサンプルは、架橋剤量 1.0 phr のサンプルと比較して、表面状態が良く、架橋剤量が架橋物の表面状態に影響を与えることが明らかになった。すべてのサンプルの練り加工性は良好であり、架橋後の材料硬さには変化がない。架橋時の材料流れ性の違いと考える。架橋剤が適正量(0.30 phr)である場合、材料が金型内部に広がってから架橋する。一方、架橋剤が過剰量添加されている場合(1.00 phr)、プレス圧力で材料が広がる以前に架橋が進んで材料が広がらず、架橋物表面や内部に空隙が生じ、熱伝導率が低下したと考える。以上より、架橋剤は過剰量ではなく、最適な添加量が存在することが明らかになり、その最適な添加量は、架橋物の材料硬さが落ちない架橋剤量の最低量であると考ええる。

④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子

径2種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討

DMS-V46 100 phr に対して、トータル酸化マグネシウム量 1,300 phr、架橋剤 0.30 phr 配合では、2 μm 酸化マグネシウム / 20 μm 酸化マグネシウムの比率 (wt/wt) は、1:10 で熱伝導率が最大となり、5.73 W/m \cdot K を達成した。また、材料硬さについてもデュロメータ A75 を達成し、低材料硬さを実現できた。酸化マグネシウムのシランカップリング処理は粒径違い2種ともに処理を実施したサンプルが低材料硬さ及び高熱伝導率に有効である。

(4) アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着評価

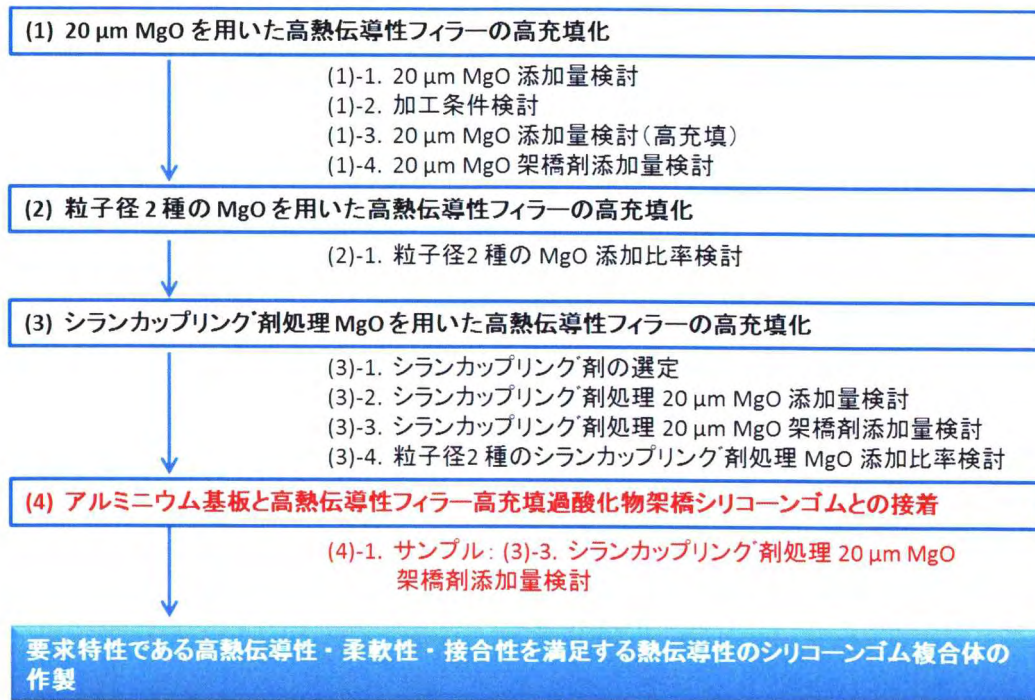


図40 アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着

シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム配合の架橋剤添加量検討のサンプルにて検討した。アルミニウム基板については、アセトンで 10 min 超音波洗浄を行い、表面に付着した油分やごみを取り除いた。その後、アルミニウム基板を 112 kJ/m² の放電エネルギーでコロナ放電処理を行い、汚染炭素を除去した。高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムについては、コロナ放電エネルギー 27 kJ/m² で処理し、表面改質を行った。貼り合せ後、80℃で 5 分間加熱圧着を行い、接着物を得た。アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー充填架橋シリコーンゴムとの接着物については、T 型はく離試験法に基づき 50 mm/min の速度で測定した。

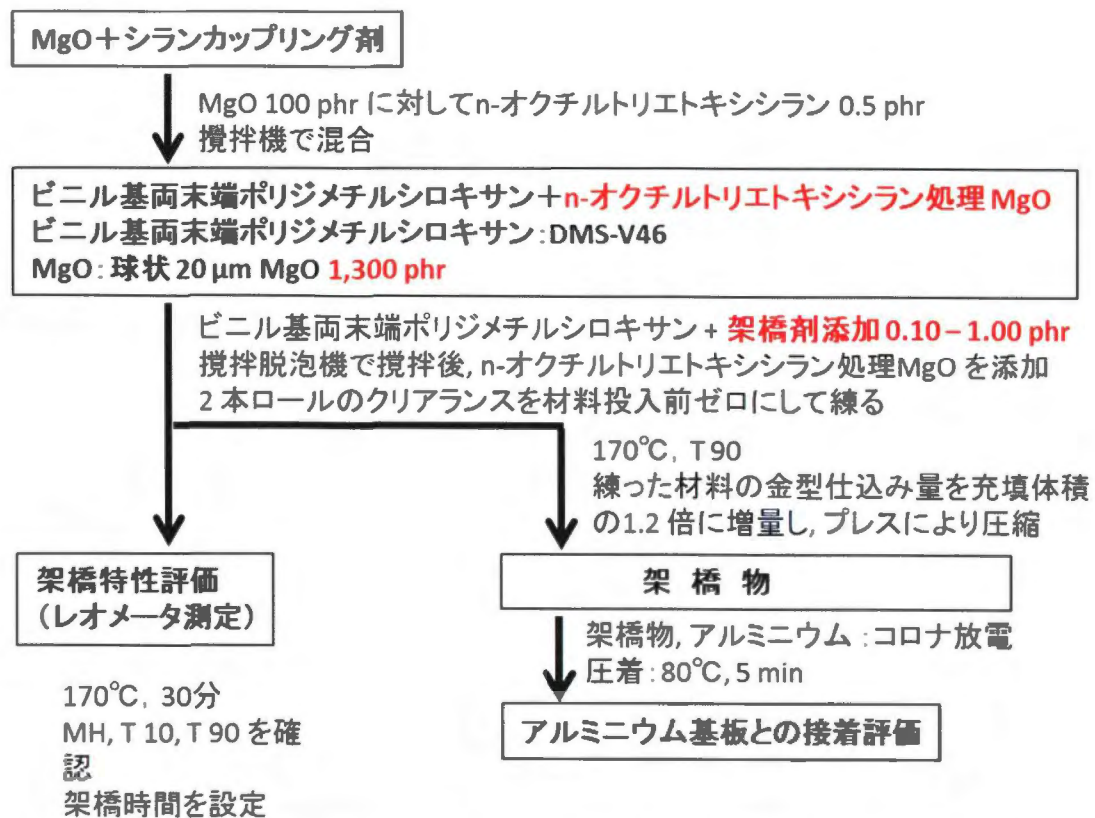


図41 アルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコンゴムとの接着

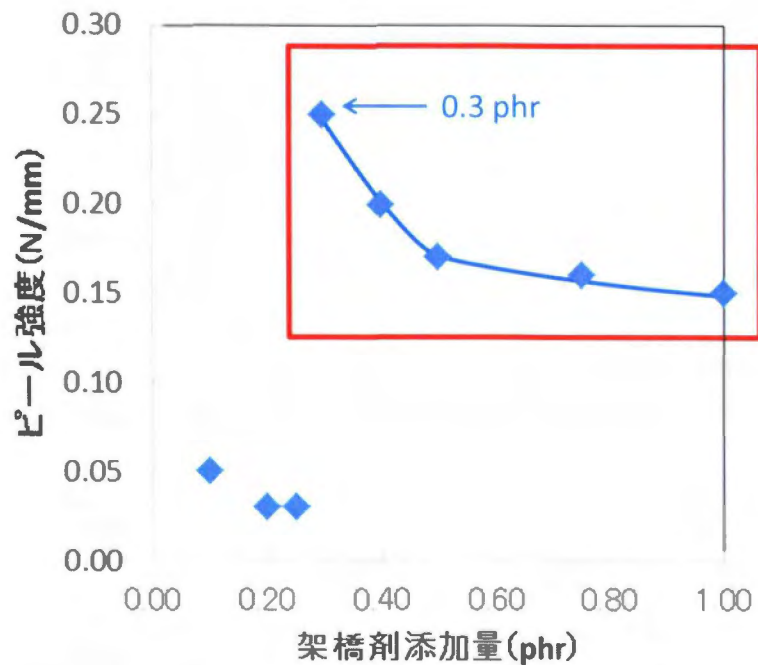


図42 接着強度に及ぼす架橋剤添加量の影響

n-オクチルトリエトキシシラン処理酸化マグネシウム配合は、架橋剤量 0.30 phr 以上ですべてゴム破断した。架橋物の材料特性の低い架橋剤量 0.25 phr 以下ではアルミニウム基板にシリコーンゴム表面が一層付着して、ゴム層での凝集破壊となった。架橋物の材料特性と同様に架橋剤添加量は 0.3 phr 以上で、接着強度最大 0.25 N/mm の接着可能な高熱伝導性フィラー充填架橋シリコーンゴムを作製することができた。

4-4 結言

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46, 酸化マグネシウム粒子径 20 μm を用いて, ①酸化マグネシウム添加量検討, ②加工条件検討, ③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討, ④架橋剤添加量検討を実施した. ①酸化マグネシウム添加量検討において, 練り性状が良好な酸化マグネシウム 600 phr において, 最大の熱伝導率 2.29 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ であり, 要求仕様の標準グレード 2 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ を達成できた. ブレンド配合では, 400 phr が最大であったのに対して, ポリマーが液状であるため, 流動性が増して, 酸化マグネシウムが充填しやすくなったと考える. 但し, 700 phr 以上では, 材料がまとまっていない状態であり, 架橋物内部の酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着していないことが示唆される. ②加工条件検討において, 練り条件検討では, ロールのクリアランスを練り開始前にゼロに合わせることで, ロールで押し潰すことで, 加圧状態での練り込みを最大限行うことで, 実施しないサンプルと比較して, 架橋物の材料硬さは, ディロメータ A 82 から A 70 にまで低下した. 熱伝導率は, 1.44 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇した. 10 回以上では, 練ったシリコーンゴムに柔軟性があり, 十分練り加工が良好になったと判断し, ロールのクリアランスをゼロにして練る練り回数は 10 回とした. 金型仕込み量を増量することにより, プレス成型時の金型内部の圧力高めることで, 酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性向上し, 熱伝導率は 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.84 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇し, 熱伝導率を向上することができた. ③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討において, 加工性検討前後で配合を変化せずに熱伝導率を劇的に向上することができた. 加工性検討前は酸化マグネシウム 600 phr が良好な練り加工性であり, 熱伝導率の最大値であったのに対して, 1,000 phr まで熱

伝導率を向上することが可能となった。1,100 phr 以降は、練り加工性がまとまらなくなっており、その影響により、熱伝導率が 1,000 phr と比較して若干低くなったと考える。練り加工性の状態が架橋物の材料硬さと熱伝導率を決定する因子であることが明らかになった。④架橋剤添加量検討において、架橋剤量が 1.00 phr から 0.50 phr に減少させた場合、0.50 phr に架橋剤量が減少しても材料硬さが大きな変化がないが、熱伝導率が高くなる結果が得られた。練り性状はすべて良好であることから、酸化マグネシウム添加量検討の練り加工性が架橋物の材料硬さと熱伝導率の因子であることに加え、新たな因子が熱伝導率向上に影響を与えることがわかった。

粒子間の隙間を埋め、熱伝導率を向上する検討として、粒子径 2 種の酸化マグネシウム、破砕状 2 μm 酸化マグネシウムと球状 20 μm 酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化を実施し、破砕状 2 μm 酸化マグネシウムの小粒子が、空隙を埋める効果があり、低材料硬さと高熱伝導率を向上させることを明らかにした。2 μm 酸化マグネシウムが、破砕状であったので隙間を埋める効果が球状と比較してさらに増大し、熱伝導率も増大したと考える。2 μm 酸化マグネシウムが、球状の場合は、さらに小粒子のフィラー、第三成分が必要であると考ええる。

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムの密着性向上として、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いて、①シランカップリング剤の選定、②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討、③架橋剤添加量検討を実施し、④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径 2 種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討を実施した。①シランカップリング剤の選定において、架橋物の材料硬さ、熱伝導率測定より、シランカップリ

ング剤処理の有無，シランカップリング剤の種類，熱処理の有無より，n-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルが，熱処理有無に限らず，熱伝導率が良くなることを明らかにした．n-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルは，熱処理を実施しないサンプルでは最小トルク・最大トルクが低く，さらに酸化マグネシウムを高充填できる可能性があり，シランカップリング剤は n-オクチルトリエトキシシランを選定し，熱処理は無し条件とした．②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討において，架橋物の材料硬さは，シランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加量が増加しても3ポイントの上昇で留まり，シランカップリング剤処理酸化マグネシウム添加量 1,400 部まで練り加工性が良好であったことが裏付けられる．シランカップリング処理未処理酸化マグネシウムを用いたサンプルと比較して，シランカップリング処理酸化マグネシウムを用いたサンプルは，材料硬さが低下し，熱伝導率が向上した．シランカップリング処理酸化マグネシウム 1,300 phr で，最大 4.48 W/m \cdot K となった．シランカップリング処理をしない酸化マグネシウムは，ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が低く，酸化マグネシウム同士で凝集し，凝集している酸化マグネシウムの内部にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めず，空隙が生じる．一方，シランカップリング処理をした酸化マグネシウムは，シランカップリング剤とビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が良く，隙間にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めるため，空隙がなくなり，酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着し，結果的に酸化マグネシウム同士が接することができ，熱伝導率が向上したと考える．

③架橋剤添加量検討において，架橋剤 0.3 phr 以上で材料硬さと熱伝導率を比較すると，材料硬さは架橋剤量によらず一定であり，熱伝導率は，0.3 phr に減少するに従

い、高くなりことが明らかになった。この結果は、シランカップリング剤未処理 20 μm 酸化マグネシウムの結果と同様である。この結果を明らかにするため、架橋物の走査型電子顕微鏡(SEM)を測定し、架橋剤量 0.3 phr 及び 1.0 phr について比較検討した。結果、架橋剤量が少ない 0.3 phr のサンプルは、架橋剤量 1.0 phr のサンプルと比較して、表面状態が良く、架橋剤量が架橋物の表面状態に影響を与えることが明らかになった。すべてのサンプルの練り加工性は良好であり、架橋後の材料硬さには変化がない。架橋時の材料流れ性の違いと考える。架橋剤が適正量(0.30 phr)である場合、材料が金型内部に広がってから架橋する。一方、架橋剤が過剰量添加されている場合(1.00 phr)、プレス圧力で材料が広がる以前に架橋が進んで材料が広がらず、架橋物表面や内部に空隙が生じ、熱伝導率が低下したと考える。以上より、架橋剤は過剰量ではなく、最適な添加量が存在することが明らかになり、その最適な添加量は、架橋物の材料硬さが落ちない架橋剤量の最低量であると考え。④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径 2 種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討において、DMS-V46 100 phr に対して、トータル酸化マグネシウム量 1,300 phr、架橋剤 0.30 phr 配合では、2 μm 酸化マグネシウム / 20 μm 酸化マグネシウムの比率(wt/wt)は、1:10 で熱伝導率が最大となり、5.73 W/m \cdot K を達成した。また、材料硬さについてもデュロメータ A75 を達成し、低材料硬さを実現できた。酸化マグネシウムのシランカップリング処理は粒径違い 2 種ともに処理を実施したサンプルが低材料硬さ及び高熱伝導率に有効であることが明らかになった。

最後にアルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着を確認し、n-オクチルトリエトキシシラン処理酸化マグネシウムを使用し、架橋剤量を適正量 0.30 phr を使用したサンプルにおいて、最大接着強度 0.25 N/mm を達

成した。

以上より、要求特性である高熱伝導性・柔軟性・接合性を満足する熱伝導性シリコーンゴム複合体を作製することを達成した。

4-5 引用文献

- 1) 小宮玄, 松崎英仁, 関谷洋紀, ネットワークポリマー, 35, 58, 2014.
- 2) 三村研史, ネットワークポリマー, 35, 76, 2014.
- 3) 日本化学会編、化学便覧、丸善(1984)

第5章 熱伝導率の測定方法の開発

5-1 緒言

熱伝導率の測定には、多くの方法が存在する。その中でも、断熱材の熱伝導率測定には主に定常法が好んで用いられ、保護熱板法 (Guarded Hot Plate method, GHP 法)、熱流計法、平板比較法 (以下、比較法) 等が代表的である。特に GHP 法は絶対法とも呼ばれ、標準的な測定方法として位置づけられている。さらに、非定常熱線法は、通常の非定常法のように熱拡散率を測定するのではなく、熱伝導率を直接測定できるため、比較的頻繁に使用されている。

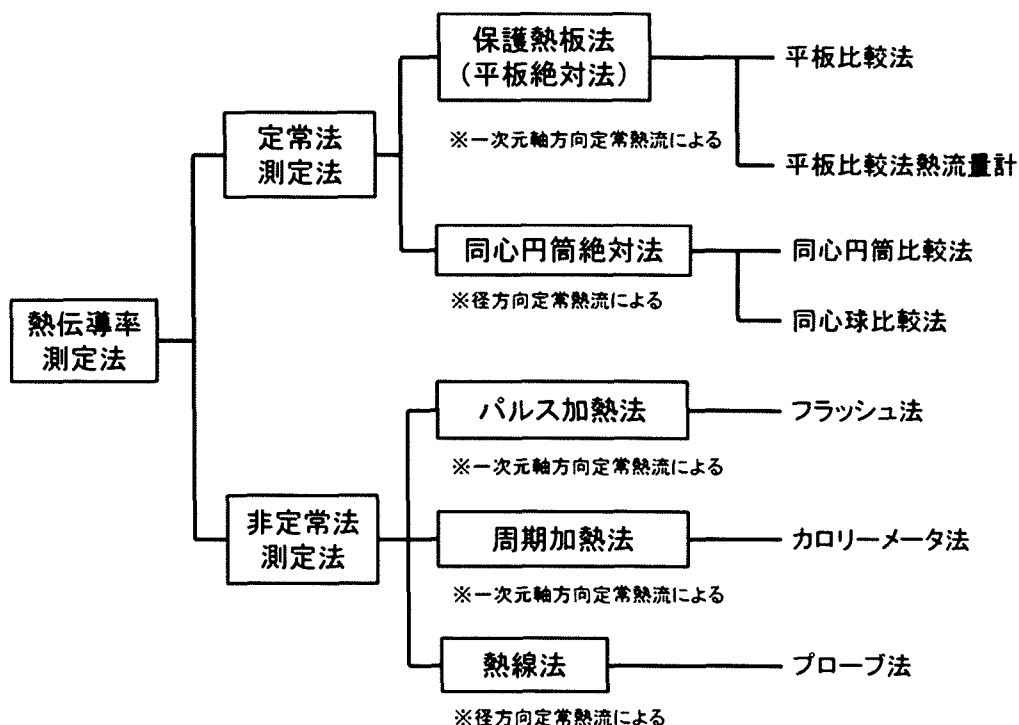


図1 熱伝導率測定法の種類

現在、日本市場で放熱材料シートを生産している企業は朝日ラバーを含め、MT Asia, 北川工業, 富士高分子工業, 信越化学, パナソニック等 27 社にのぼり、熱伝導率測定は、上記の手法で測定している¹⁾。しかしながら、実際の使用に際して放熱

材料は金属材料と接合して使用され、熱伝導性フィラーと樹脂やゴムなどのポリマーからなる熱伝導性材料においては、物理接触や接着剤接触等の界面接触抵抗値が装置の設計に加味されていない。実際の放熱機器の設計に当たり、界面の接触抵抗値と材料抵抗値からなる全抵抗値の測定は欠かせない。そして、この値を基に計算された熱伝導率は材料開発に欠かせない重要パラメーターとなる。

さらに、従来のような経時後熱伝導率や熱抵抗値は著しい界面接触変動を経ているので、経時前の特性値から予測することが不可能であると云う課題もある。

本研究では、熱特性評価測定装置のパイロット機である図2を用いて、熱抵抗値から算出した熱伝導性シリコーンゴムシートの熱伝導率と熱線法による熱伝導率の相関性を確認し、作製した熱特性評価測定装置の性能評価を実施する²⁻⁵⁾。

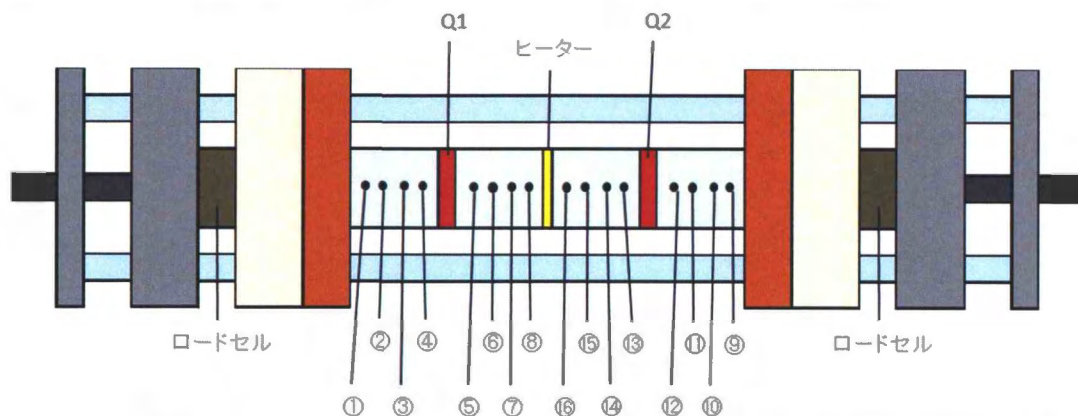


図2 熱抵抗及び絶縁性高熱伝導性フィラー高充填架橋シリコーンゴムシートの熱特性評価測定装置

5-2 実験

5-2-1 材料および試薬

熱線法にて熱伝導率測定を実施し、 $2.43 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導性シリコーンゴムシートを使用した(熱伝導率測定時の厚みはメーカー推奨 2 mm)。

5-2-2 架橋物作製

$200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の SUS 平板, 厚み $0.1 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の PET シート, 厚み 2 mm (または 3 mm または 5 mm) $\times 30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の中板の順に重ねた上に, 練った材料を計量し, 厚み $0.1 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の PET シートを材料の上に載せ, その上に $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の SUS 平板を載せ, 170°C , 架橋進行度 90% (T 90) で架橋した。得られた厚み 2 mm , 3 mm , 5 mm の熱伝導性シリコーンゴムシートを $22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$ にカットした。

5-2-3 測定および分析

(1) 熱抵抗測定器

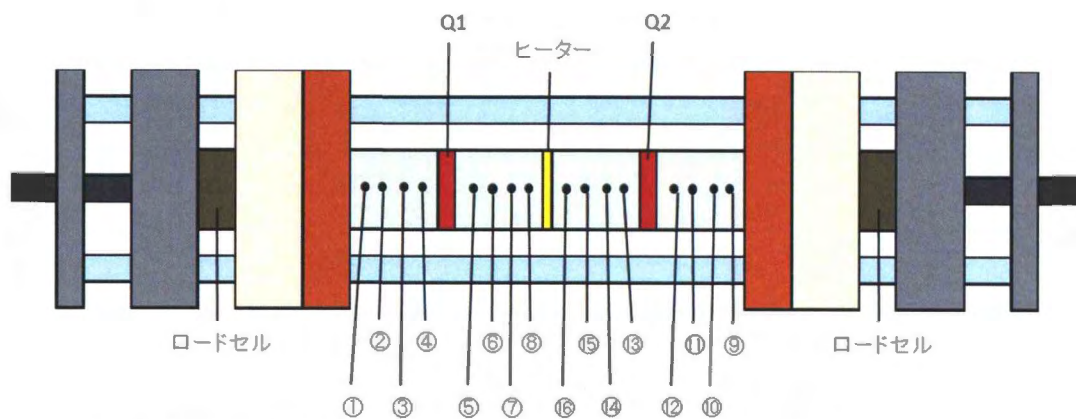


図2 熱抵抗及び絶縁性高熱伝導性フィラー高充填架橋シリコーンゴムシートの熱特性評価測定装置

作製した定常絶対法の熱抵抗測定器は、図2のQ1とQ2に同質同厚の熱伝導性シリコーンゴムシート2枚と加熱ヒーター、冷却板、アルミニウムブロックからなる装置本

体、断熱板、温度調節器、温度測定器などによって構成される²⁻⁵⁾。アルミニウムブロックに挟まれた熱伝導性シリコーンゴムシートは、中心に設置された加熱ヒーターと左右端に設置された冷却板の間にそれぞれ設置され、加熱ヒーターで発生した熱は二分されて左右に流れる構造となっている。冷却板にはホースが接続され、常に一定量の水道水を供給している。温度センサーは16本配置しており、温度が一定になってから、測定を開始、温度データを出力させ、それを記録した。

5-3 結果および考察

5-3-1 厚み 2 mm の熱伝導性シリコーンゴムの全熱抵抗算出

定常絶対法の熱抵抗測定器で測定した各センサーのチャンネルごとの温度差と熱伝導性シリコーンゴムシート界面温度の予測値を図5に示す。

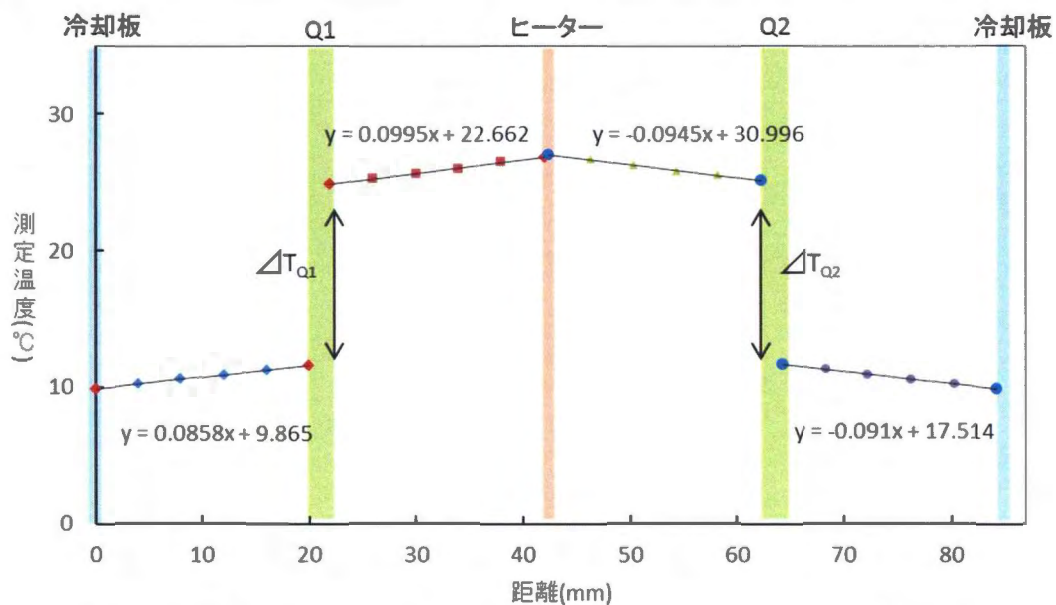


図3 三層積層体センサー温度と熱伝導性シリコーンゴムシート界面温度の予測

表1 各界面の予測値

	距離(mm)	予測温度(°C)		距離(mm)	予測温度(°C)
冷却面	0.00	9.87	冷却面	84.28	9.84
Q1冷却界面	20.00	11.58	Q2冷却界面	64.28	11.66
Q1加熱界面	21.99	24.85	Q2加熱界面	62.29	25.11
加熱面	41.99	26.84	加熱面	42.29	27.00
Q1シート表面温度差		13.27	Q2シート表面温度差		13.45

図5より実測した温度測定32点の温度差より、シリコーンゴムシートの冷却側と加熱側の界面、冷却板及びヒーター板界面の予測温度が求まり、結果を表1に示す。

$$q = \phi / A = 12.18 / (484 \times 10^{-6}) = 25165 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-2}]$$

q は熱量[W・m²]、伝熱面積[m²] A は、本実験では $484 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 、平均電力値 ϕ [W] は、ヒーター設定値より算出し、2 mm 厚みの条件では、 ϕ は 12.18 W である。熱量は左右に二分されるので、二分された熱量 q' は以下の値となる。

$$q' = q / 2 = 12583 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-2}]$$

λ_{Q-AI} は、熱伝導性シリコーンゴムシートのアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率[W/m・K]、 ΔT は温度差[K]、表1より算出する。 L は厚み[m]、 Q は熱伝導性シリコーンゴムシートである。2 mm 厚みの条件では、 L は $1.99 \times 10^{-3} \text{ m}$ であり、Q1 及び Q2 のアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率 λ_{Q-AI} は、以下の値となる。

$$\lambda_{Q1-AI} = q' \times L_{Q1} / \Delta T_{Q1} = 12583 \times 1.99 \times 10^{-3} / (24.85 - 11.58) = 1.89 \text{ [W/m} \cdot \text{K}]$$

$$\lambda_{Q2-AI} = q' \times L_{Q2} / \Delta T_{Q2} = 12583 \times 1.99 \times 10^{-3} / (25.11 - 11.66) = 1.86 \text{ [W/m} \cdot \text{K}]$$

$$\lambda_{Q1-AI}, \lambda_{Q2-AI} \text{ の平均} = 1.88 \text{ [W/m} \cdot \text{K}]$$

また、全熱抵抗値 R は、以下の式が成り立ち、

$$\lambda_{Q-AI} \text{ [W/m} \cdot \text{K}] = L_Q \text{ [m]} / R \text{ [m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}]$$

$L_{Q1} = 0.001055$, $L_{Q2} = 0.001069$ が算出される。

5-3-2 厚み 3 mm の熱伝導性シリコンゴムの全熱抵抗算出

厚み 2 mm の熱伝導性シリコンゴムの全熱抵抗と同実験を厚み 3 mm の熱伝導性シリコンゴムで実施した。

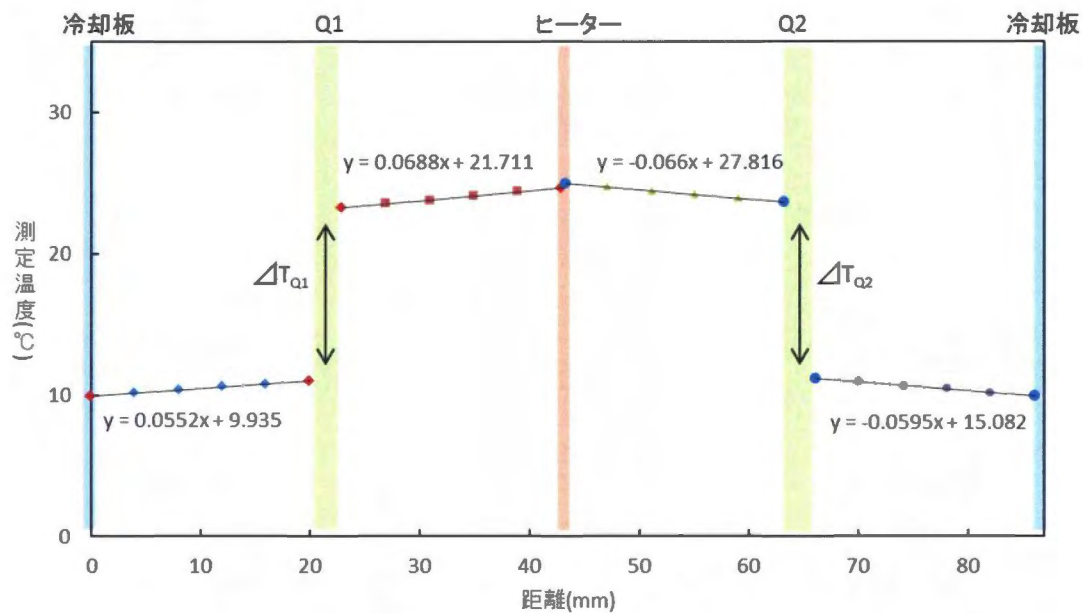


図4 三層積層体センサー温度と熱伝導性シリコンゴムシート界面温度の予測

表2 各界面の予測値

	距離(mm)	予測温度(°C)		距離(mm)	予測温度(°C)
冷却面	0.00	9.94	冷却面	86.08	9.96
Q1冷却界面	20.00	11.04	Q2冷却界面	66.08	11.15
Q1加熱界面	22.89	23.29	Q2加熱界面	63.19	23.65
加熱面	42.89	24.66	加熱面	43.19	24.97
Q1シート表面温度差		12.25	Q2シート表面温度差		12.50

図 6 より熱伝導性シリコンゴムシートの冷却側と加熱側の界面，冷却板及びヒーター板界面の予測温度が求まり，表1に結果を示す。

$$q = \phi / A = 8.16 / (484 \times 10^{-6}) = 16860 \text{ [W} \cdot \text{m}^2]$$

q は熱量[W・m²], A は伝熱面積[m²], 本実験では $484 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, ϕ は平均電力値[W], ヒーター設定値より算出し, 3 mm 厚みの条件では, ϕ は 8.16 W である。

熱量は左右に二分されるので, 二分された熱量 q' は以下の値となる。

$$q' = q / 2 = 8430 \text{ [W} \cdot \text{m}^2]$$

λ_{Q-AI} はアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率[W/m・K], ΔT は温度差[K], 表2より算出する. L は厚み[m], Q は熱伝導性シリコンゴムシートである. 3 mm 厚みの条件では, L は $2.89 \times 10^{-3} \text{ m}$ であり, $Q1$ と $Q2$ のアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率 λ_{Q-AI} は, 以下の値となる.

$$\lambda_{Q1-AI} = q' \times L_{Q1} / \Delta T_{Q1} = 8430 \times 2.89 \times 10^{-3} / (23.29 - 11.04) = 1.99 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

$$\lambda_{Q2-AI} = q' \times L_{Q2} / \Delta T_{Q2} = 8430 \times 2.89 \times 10^{-3} / (23.65 - 11.15) = 1.95 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

$$\lambda_{Q1-AI}, \lambda_{Q2-AI} \text{ の平均} = 1.97 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

また, 全熱抵抗値 R は, 以下の式が成り立ち,

$$\lambda_{Q-AI} \text{ [W/m} \cdot \text{K}] = LQ[\text{m}] / R[\text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}]$$

$L_{Q1} = 0.001453$, $L_{Q2} = 0.001483$ が算出される.

5-3-3 厚み 5 mm の熱伝導性シリコンゴムの全熱抵抗算出

厚み 2 mm の熱伝導性シリコンゴムの全熱抵抗と同実験を厚み 5 mm の熱伝導性シリコンゴムで実施した。

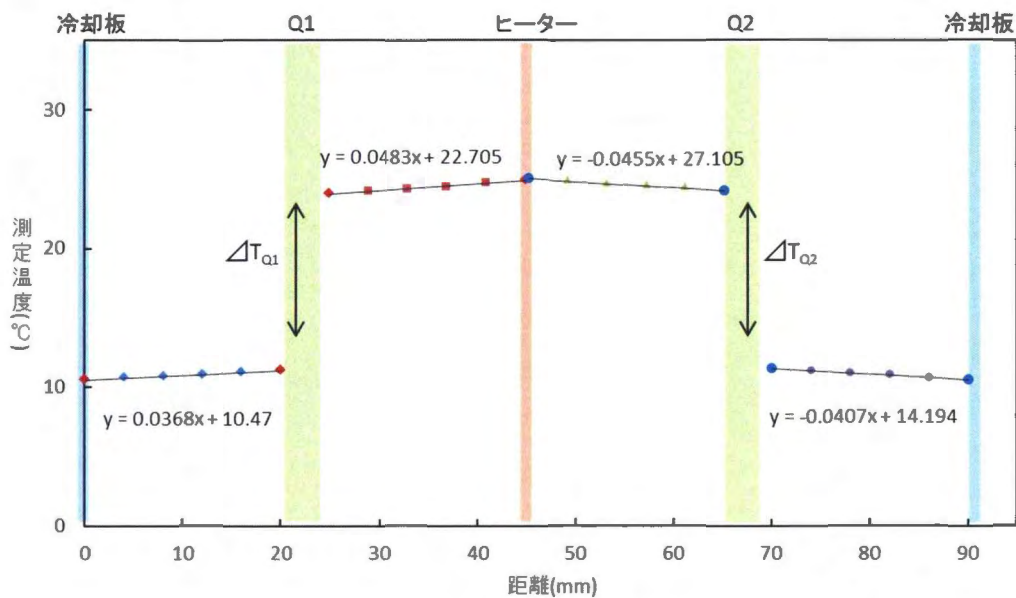


図5 三層積層体センサー温度と熱伝導性シリコンゴムシート界面温度の予測

表3 各界面の予測値

	距離(mm)	予測温度(°C)		距離(mm)	予測温度(°C)
冷却面	0.00	10.47	冷却面	90.04	10.53
Q1冷却界面	20.00	11.21	Q2冷却界面	70.04	11.34
Q1加熱界面	24.87	23.91	Q2加熱界面	65.17	24.14
加熱面	44.87	24.87	加熱面	45.17	25.05
Q1シート表面温度差		12.70	Q2シート表面温度差		12.80

図7より熱伝導性シリコンゴムシートの冷却側と加熱側の界面、冷却板及びヒーター板界面の予測温度が求まり、表1に結果を示す。

$$q = \phi / A = 5.148 / (484 \times 10^{-6}) = 10636 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-2}]$$

q は熱量[W・m²], A は伝熱面積[m²], 本実験では $484 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, ϕ は平均電力値[W], ヒーター設定値より算出し, 5 mm 厚みの条件では, ϕ は 5.148 W である。

熱量は左右に二分されるので, 二分された熱量 q' は以下の値となる。

$$q' = q / 2 = 5318 \text{ [W} \cdot \text{m}^2]$$

λ_{Q-AI} はアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率[W/m・K], ΔT は温度差[K], 表3より算出する. L は厚み[m], Q は熱伝導性シリコンゴムシートである. 5 mm 厚みの条件では, L は $4.87 \times 10^{-3} \text{ m}$ であり, Q_1 と Q_2 のアルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率 λ_{Q-AI} は, 以下の値となる.

$$\lambda_{Q1-AI} = q' \times L_{Q1} / \Delta T_{Q1} = 5318 \times 4.87 \times 10^{-3} / (23.91 - 11.21) = 2.04 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

$$\lambda_{Q2-AI} = q' \times L_{Q2} / \Delta T_{Q2} = 5318 \times 4.87 \times 10^{-3} / (24.14 - 11.34) = 2.02 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

$$\lambda_{Q1-AI}, \lambda_{Q2-AI} \text{ の平均} = 2.03 \text{ [W/m} \cdot \text{K]}$$

また, 全熱抵抗値 R は, 以下の式が成り立ち,

$$\lambda_{Q1-AI} \text{ [W/m} \cdot \text{K}] = L_Q \text{ [m]} / R \text{ [m}^2 \cdot \text{K} / \text{W]}$$

$L_{Q1} = 0.002382$, $L_{Q2} = 0.002401$ が算出される.

5-3-4 厚み3条件の全熱抵抗を用いた熱伝導性シリコンゴムの熱伝導率算出

厚み 2 mm, 3 mm, 5 mm の熱伝導性シリコンゴムの全熱抵抗 R を用いて、アルミニウムと熱伝導性シリコンゴムの界面接触熱抵抗 R_c 、及び熱伝導性シリコンゴムの熱抵抗 R_Q を算出し、真の熱伝導性シリコンゴムの熱伝導率 λ_Q を算出する。

表4 厚み3条件の各熱特性値

No.	シート厚 (mm)	L_{Q1} (m)	L_{Q2} (m)	A (m')	ϕ (W)	$\phi/2$ (W)	ΔT_{Q1} (°C)	ΔT_{Q2} (°C)
1	2	0.001990	0.001990	0.000484	12.18	6.09	13.27	13.45
2	3	0.002890	0.002890	0.000484	8.16	4.08	12.25	12.50
3	5	0.004870	0.004870	0.000484	5.15	2.58	12.70	12.80

表5 厚み3条件の全熱抵抗 R とアルミとの接触界面込みの熱伝導率 λ_{Q-AI}

No.	シート厚 (mm)	R1	R2	λ_{Q1-AI}	λ_{Q2-AI}	λ_{Q-AI} 平均
1	2	0.001055	0.001069	1.89	1.86	1.88
2	3	0.001453	0.001483	1.99	1.95	1.97
3	5	0.002382	0.002401	2.04	2.03	2.04

全熱抵抗 R は、熱伝導性シリコンゴムシートの厚みが厚くなると高くなるので、アルミニウムとの接触界面込みの熱伝導率 λ_{Q-AI} についても熱伝導性シリコンゴムシートの厚みが厚くなると高い値を示す。

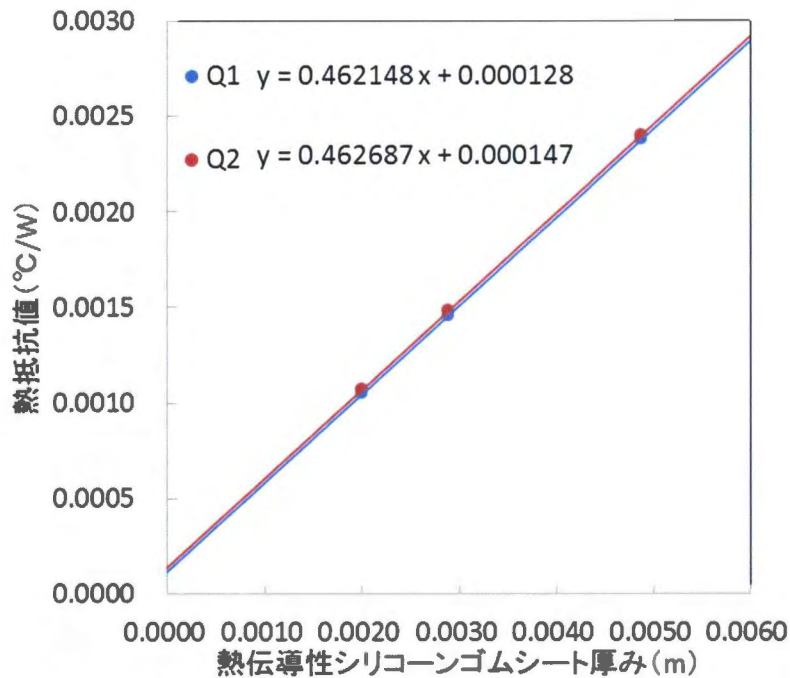


図6 熱伝導性シリコンゴムシートの厚みと全熱抵抗値

アルミニウムと熱伝導性シリコンゴムシートとの界面の接触熱抵抗値 $2R_c$ は y 軸の交点となり, $R_{cQ1} = 0.000128$, $R_{cQ2} = 0.000147$ となる. 熱伝導性シリコンゴムの熱抵抗 R_Q は, 以下の式で算出し, 結果を表 5 に示す.

全熱抵抗 R = 熱伝導性シリコンゴムの熱抵抗 R_Q + 接触熱抵抗 R_c

表6 各熱抵抗値一覧

No.	シート厚 (mm)	全熱抵抗R		接触熱抵抗 R_c		シート熱抵抗 $R-R_c$	
		R1	R2	Rc1	Rc2	R1-Rc1	R2-Rc2
1	2	0.001055	0.001069			0.000955	0.000969
2	3	0.001453	0.001483	0.000128	0.000147	0.001353	0.001383
3	5	0.002382	0.002401			0.002282	0.002301

熱伝導性シリコンゴムの熱抵抗 R_Q より熱伝導性シリコンゴムの熱伝導率 λ_Q を算出する. 算出方法は以下の式となる.

$$\lambda_Q [\text{W/m} \cdot \text{K}] = L_Q [\text{m}] / R_Q [\text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}]$$

表7 各熱伝導率一覧

No.	シート厚 (mm)	R1-Rc1	R2-Rc2	λ_{Q1}	λ_{Q2}	λ_Q 平均
1	2	0.000927	0.000922	2.15	2.16	2.16
2	3	0.001325	0.001336	2.18	2.16	2.17
3	5	0.002254	0.002254	2.16	2.16	2.16

表8. 熱線法による熱伝導率

シート厚み (mm)	熱伝導率平均値 (W/m・K)
1mm	2.14
2mm	2.43
3mm	2.36
5mm	2.50

熱伝導性シリコーンゴムの熱伝導率 λ_Q は、熱線法より得られた熱伝導率 2.14 - 2.50 W/m・K に近い値を算出することができた。また、熱線法ではできなかった熱伝導性シリコーンゴム複合体の厚みに依存しない測定値を算出することが明らかになった。

5-4 結言

開発した定常絶対法の熱抵抗測定器の性能として、熱線法では 50 mm×100 mm のサンプルが必要であったが、22 mm×22 mm の大きさに測定が可能となった。算出した熱伝導率は厚み 3 種でのバラ付きの少ない測定をすることができ、2.16 - 2.17 W/m・K の範囲で測定することができた。これは、熱線法の熱伝導率ではこの誤差では測定することは困難である。

5-5 引用文献

- 1) 馬場大三, 澤田智昭: パナソニック電工技法, **59**, 17
- 2) 日本機械学会 編, 伝熱工学資料 ー改正第4版ー, (1986), p.30.
- 3) 飯田嘉宏, 近藤昌弘, 金崎健, 渡辺裕之, 接触熱抵抗の非定常任意加熱による測定法, 日本機械学会論文集(B編), 63, 610号, p.270-275
- 4) 福岡俊道, 野村昌孝, 山田章博, 異材界面における接触熱抵抗の評価, 日本機械学会論文集(A編), 76, 763号, p.88-94
- 5) 新田勇, 安藤弘一, 大橋修, 高分子薄膜を用いた真実接触面積の測定, 日本機械学会論文集(C編), 67, 662号, p.215-222

第6章 総括

本論文は、電子材料としての課題である放熱基板と架橋シリコーンゴムとの接合及び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章では、架橋シリコーンゴム同士の接着、架橋シリコーンゴムとアルミニウム基板との接着、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エトキシシリル基を含有する銅基板との接着の検討を行い、Si-OH基同士、Si-OH基とAl-OH基、Si-OH基とSi-OEt基の反応性について、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。接着物のはく離強度から求められたAvramiプロットは1次関数でよく表現され、架橋シリコーンゴムの接着における界面結合の形成においてもAvrami理論は有効であることがわかった。Avrami方程式から反応速度定数を求め、アレニウスの式に導入することで、活性化エネルギーを求めることができ、Si-OH基同士、Si-OH基とAl-OH基、Si-OH基とSi-OEt基の各反応のそれぞれの活性化エネルギーは、90.7 kJ/mol, 116.6 kJ/mol および 131.7 kJ/mol であることが明らかとなった。これらの活性化エネルギーは反応空間の違いおよび立体障害の大きさに依存する。また、脱水反応と脱アルコール反応の違いによるものと解釈される。

第3章では、分子接着に有利な過酸化物架橋を用い、付加架橋シリコーンゴムの利点である高充填性を付与させるため、液状シリコーン系ポリマーとしてビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの平均分子量を変化させ、ブレンドポリマーとして過酸化物架橋ミラブルシリコーンゴムを用い、レオメータ測定により過酸化物架橋特性評価を確認した。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン比率が高くなると最大トルクは低下した。ミラブルシリコーンゴムには補強材としてシリカが20-50%添加されているのに対し、

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンは、補強材を含まないので、十分なトルクを得ることができていないと考える。しかしながら、最大トルクは低くても、測定の仕込み時に液状であったシリコーンゴムは、測定終了後、ベタ付きの無い固体物として得られた。さらに、架橋物の膨潤試験において、膨潤平衡状態となることを確認し、架橋が進行したことを明らかにした。すべてのサンプルについて、架橋物を得て、材料特性評価及びアルミニウム基板と過酸化物架橋シリコーンゴムとの非流動体接着評価を実施した。架橋物の密度は、高充填した際に低密度化することができるため、低い方が良い。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンのブレンド比率の増加に伴い、低下することが確認でき、理想的な結果を得ることができた。ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが有効である。低材料硬さに有効である条件は、①ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを使用すること。②ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量をより高くすることである。フィラーを含まないビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの比率を増加すると、引張強さは低下することが明らかになり、補強材となるフィラーを充填する必要がある。熱伝導性フィラーを高充填する際は、ゴム分子との親和性を向上することと、ゴム分子とフィラーが化学結合することを視野に入れ、架橋物の引張強さをより高くした材料設計を実施する。せん断時伸びに有効である条件は、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。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性に有効な条件として、ブレンド比率 0:100、平均分子量のより高いビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを選定することである。

以上より、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが、熱伝導性フィラーを高充填するポリマーとして有効であり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン平均分子量は高い方が良くことが明らかになり、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46 を、

熱伝導性フィラーを高充填するポリマーとして選定した。

第4章では、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサン DMS-V46、酸化マグネシウム粒子径 20 μm を用いて、①酸化マグネシウム添加量検討、②加工条件検討、③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討、④架橋剤添加量検討を実施した。①酸化マグネシウム添加量検討において、練り性状が良好な酸化マグネシウム 600 phr において、最大の熱伝導率 2.29 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ であり、要求仕様の標準グレード 2 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ を達成できた。ブレンド配合では、400 phr が最大であったのに対して、ポリマーが液状であるため、流動性が増して、酸化マグネシウムが充填しやすくなったと考える。但し、700 phr 以上では、材料がまとまっていない状態であり、架橋物内部の酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着していないことが示唆される。②加工条件検討において、練り条件検討では、ロールのクリアランスを練り開始前にゼロに合わせることで、ロールで押し潰すことで、加圧状態での練り込みを最大限行うことで、実施しないサンプルと比較して、架橋物の材料硬さは、デュロメータ A 82 から A 70 にまで低下した。熱伝導率は、1.44 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇した。10 回以上では、練ったシリコンゴムに柔軟性があり、十分練り加工が良好になったと判断し、ロールのクリアランスをゼロにして練る練り回数は 10 回とした。金型仕込み量を増量することにより、プレス成型時の金型内部の圧力高めることで、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンの密着性向上し、熱伝導率は 2.50 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ から 2.84 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ に上昇し、熱伝導率を向上することができた。③加工条件変更後の酸化マグネシウム添加量検討において、加工性検討前後で配合を変化せずに熱伝導率を劇的に向上することができた。加工性検討前は酸化マグネシウム 600 phr が良好な練り加工性であり、熱伝導率の最大値であったのに対して、1,000 phr まで熱伝導率を向上

することが可能となった。1,100 phr 以降は、練り加工性がまとまらなくなっており、その影響により、熱伝導率が 1,000 phr と比較して若干低くなったと考える。練り加工性の状態が架橋物の材料硬さと熱伝導率を決定する因子であることが明らかになった。④架橋剤添加量検討において、架橋剤量を 1.00 phr から 0.50 phr に減少させた場合、0.50 phr に架橋剤量が減少しても材料硬さが大きな変化がないが、熱伝導率が高くなる結果が得られた。練り性状はすべて良好であることから、酸化マグネシウム添加量検討の練り加工性が架橋物の材料硬さと熱伝導率の因子であることに加え、新たな因子が熱伝導率向上に影響を与えることがわかった。

粒子間の隙間を埋め、熱伝導率を向上する検討として、粒子径 2 種の酸化マグネシウム、破砕状 2 μm 酸化マグネシウムと球状 20 μm 酸化マグネシウムを用いた高熱伝導性フィラーの高充填化を実施し、破砕状 2 μm 酸化マグネシウムの小粒子が、空隙を埋める効果があり、低材料硬さと高熱伝導率を向上させることを明らかにした。2 μm 酸化マグネシウムが、破砕状であったので隙間を埋める効果が球状と比較してさらに増大し、熱伝導率も増大したと考える。2 μm 酸化マグネシウムが、球状の場合は、さらに小粒子のフィラー、第三成分が必要であると考ええる。

ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと酸化マグネシウムの密着性向上として、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムを用いて、①シランカップリング剤の選定、②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討、③架橋剤添加量検討を実施し、④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径 2 種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討を実施した。①シランカップリング剤の選定において、架橋物の材料硬さ、熱伝導率測定より、シランカップリング剤処理の有無、シランカップリング剤の種類、熱処理の有無より、n-オクチルトリエ

トキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルが、熱処理有無に限らず、熱伝導率が良くなることを明らかにした。n-オクチルトリエトキシシラン処理をした酸化マグネシウムを使用したサンプルは、熱処理を実施しないサンプルでは最小トルク・最大トルクが低く、さらに酸化マグネシウムを高充填できる可能性があり、シランカップリング剤は n-オクチルトリエトキシシランを選定し、熱処理は無し条件とした。②シランカップリング剤処理 20 μm 酸化マグネシウム添加量検討において、架橋物の材料硬さは、シランカップリング剤処理酸化マグネシウムの添加量が増加しても3ポイントの上昇で留まり、シランカップリング剤処理酸化マグネシウム添加量 1,400 部まで練り加工性が良好であったことが裏付けられる。シランカップリング処理未処理酸化マグネシウムを用いたサンプルと比較して、シランカップリング処理酸化マグネシウムを用いたサンプルは、材料硬さが低下し、熱伝導率が向上した。シランカップリング処理酸化マグネシウム 1,300 phr で、最大 4.48 W/m \cdot K となった。シランカップリング処理をしない酸化マグネシウムは、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が低く、酸化マグネシウム同士で凝集し、凝集している酸化マグネシウムの内部にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めず、空隙が生じる。一方、シランカップリング処理をした酸化マグネシウムは、シランカップリング剤とビニル基両末端ポリジメチルシロキサンと親和性が良く、隙間にビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが入り込めるため、空隙がなくなり、酸化マグネシウムとビニル基両末端ポリジメチルシロキサンが密着し、結果的に酸化マグネシウム同士が接することができ、熱伝導率が向上したと考える。③架橋剤添加量検討において、架橋剤 0.3 phr 以上で材料硬さと熱伝導率を比較すると、材料硬さは架橋剤量によらず一定であり、熱伝導率は、0.3 phr に減少するに従い、高くなることが明らかになった。この結果は、シランカップリング剤未処理 20 μm

酸化マグネシウムの結果と同様である。この結果を明らかにするため、架橋物の走査型電子顕微鏡(SEM)を測定し、架橋剤量 0.3 phr 及び 1.0 phr について比較検討した。結果、架橋剤量が少ない 0.3 phr のサンプルは、架橋剤量 1.0 phr のサンプルと比較して、表面状態が良く、架橋剤量が架橋物の表面状態に影響を与えることが明らかになった。すべてのサンプルの練り加工性は良好であり、架橋後の材料硬さには変化がない。架橋時の材料流れ性の違いと考える。架橋剤が適正量 (0.30 phr) である場合、材料が金型内部に広がってから架橋する。一方、加硫剤が過剰量添加されている場合 (1.00 phr)、プレス圧力で材料が広がる以前に架橋が進んで材料が広がらず、架橋物表面や内部に空隙が生じ、熱伝導率が低下したと考える。以上より、架橋剤は過剰量ではなく、最適な添加量が存在することが明らかになり、その最適な添加量は、架橋物の材料硬さが落ちない架橋剤量の最低量であると考え。④これまで検討した最適条件でのシランカップリング剤処理酸化マグネシウムの粒子径 2 種を用いて酸化マグネシウム添加比率検討において、DMS-V46 100 phr に対して、トータル酸化マグネシウム量 1,300 phr、架橋剤 0.30 phr 配合では、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 酸化マグネシウム / $20\text{ }\mu\text{m}$ 酸化マグネシウムの比率 (wt / wt) は、1:10 で熱伝導率が最大となり、 $5.73\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を達成した。また、材料硬さについてもデュロメータ A75 を達成し、低材料硬さを実現できた。酸化マグネシウムのシランカップリング処理は粒径違い 2 種ともに処理を実施したサンプルが低材料硬さ及び高熱伝導率に有効であることが明らかになった。

最後にアルミニウム基板と高熱伝導性フィラー高充填過酸化物架橋シリコーンゴムとの接着を確認し、n-オクチルトリエトキシシラン処理酸化マグネシウムを使用し、架橋剤量を適正量 0.30phr を使用したサンプルにおいて、最大接着強度 0.25 N/mm を達成した。

以上より、要求特性である高熱伝導性・柔軟性・接合性を満足する熱伝導性シリコンゴム複合体を作製することを達成した。

第5章では、開発した定常絶対法の熱抵抗測定器の性能として、熱線法では 50 mm×100 mm のサンプルが必要であったが、22 mm×22 mm の大きさに測定が可能となった。算出した熱伝導率は厚み 3 種でのバラ付きの少ない測定をすることができ、2.16 - 2.17 W/m・K の範囲で測定することができた。これは、熱線法ではこの精度で測定することは困難であり、優れた機器を作製することを達成した。

以上より、Avrami 理論の接着への可能性について調べ、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。また、高充填用の過酸化物架橋可能なポリマーとして、ビニル基両末端ポリジメチルシロキサンを決定することができ、高熱伝導性フィラーとしてロール摩耗性の低い酸化マグネシウムを用いて、高熱伝導性・柔軟性・接合性を満足する熱伝導性シリコンゴム複合体を作製することを達成できた。

得られた有意義な研究内容を元に、会社では量産化を視野に入れて開発していく。自動車関連のインバータ用途では、絶縁性熱伝導シリコンゴムシートを用いて、セラミックス絶縁体、銅放熱板及び銀蝨半田を代替し、工程の簡素化に応用展開する。LED 照明用途では、レジスト用の白色インクの熱伝導性付与や放熱用金属から絶縁性熱伝導シリコンゴムシートへの代替に応用展開する。融雪用途の熱線ヒーターの防水被覆カバー用途では、熱伝導性付与し、ヒーターの高効率化に応用展開する。

発表論文

1)原著論文

題目: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

著者名: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

学術雑誌等名:日本接着学会誌

巻, 号, ページ:第 50 巻, 第 6 号, 199-205 ページ

発行年月:2014 年 6 月

謝辞

本研究の遂行，本論文の作成にあたり，指導教官の岩手大学大学院工学研究科教授 大石好行博士より，丁寧かつ熱心なご指導を受け賜りました．ここに謹んで感謝の意を表します．また，本論文のまとめ，博士後期課程論文審査において，御指導と貴重なご意見を受け賜りました岩手大学大学院工学研究科教授 清水健司博士，平原英俊博士に厚く感謝申し上げます．

著者に社会人として学位を取得する機会を与えてくださり，分子接合技術，ゴムの配合技術について終始絶え間ないご指導を頂いた，岩手大学名誉教授 森 邦夫博士に謹んで感謝の意を表します．また，始終，多大なる支援を頂いた岩手大学の諸先生に，深くお礼申し上げます．

研究に際し，助言を頂いた，株式会社いおう化学研究所 森 克仁博士，工藤孝廣博士，株式会社東亜エレクトロニクス 大村慎吾氏，様々な研究補助をして頂いた株式会社朝日ラバー盛岡研究室 豊島周平氏、中村恵美子氏に心より感謝致します．

なお，本研究を実施する機会を与えて頂きました株式会社朝日ラバー取締役相談役 伊藤 巖氏，取締役会長 横山林吉氏，代表取締役社長伊藤 潤氏，株式会社朝日 FR 研究所代表取締役社長 高木和久氏に心よりお礼申し上げます．また，本研究を実施するにあたり株式会社朝日 FR 研究所ならびに株式会社朝日ラバーの皆様に多大なるご支援を頂きました．ここに，心より感謝の意を表します．

最後に，常に心の支えとなり，心からのサポートをしてくれた妻、子ども達ならびに両親に心より感謝致します．