

# High Thermal Conductivity Materials Based on Molecular Ordering Control of Liquid Crystalline Epoxy Resin on Ceramic Surface

著者	TANAKA SHINGO
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00127528">http://hdl.handle.net/10097/00127528</a>

氏名	た なか しん ご 田 中 慎 吾
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	High Thermal Conductivity Materials Based on Molecular Ordering Control of Liquid Crystalline Epoxy Resin on Ceramic Surface (液晶性エポキシ樹脂のセラミックス表面での配向性制御に基づく高熱伝導材料)
論文審査委員	主査 東北大学教授 村松 淳司 東北大学教授 松本 祐司 東北大学教授 三ツ石 方也 東北大学准教授 蟹江 澄志

## 論文内容要約

### 【第一章 緒言】

インバーターとモーターを中心とする電子・電気機器の高出力化と小型化に伴い、それらの内部での発熱量上昇傾向にある。その放熱対策として、エポキシ樹脂を主成分とする絶縁材料の高熱伝導化が要求されている。エポキシ樹脂の高熱伝導化には、エポキシ樹脂に対し熱伝導率が3~4桁高い、高熱伝導性セラミックス粉末エポキシ樹脂に充填する方法が主流である。しかしながら、セラミックス粉末をエポキシ樹脂に高充填すると粘度上昇や接着性低下などの問題が生じるため、セラミックス粉末の充填量には限界がある。そのため、エポキシ樹脂の高熱伝導化には、エポキシ樹脂自体の高熱伝導化も望まれている。それには、樹脂内部への秩序構造形成により、熱伝導の媒体であるフォノンの散乱を抑制することが有効である。そこで、自発的に秩序性の高液晶構造を形成する液晶性エポキシ樹脂に着目した。この際、液晶性エポキシ樹脂の配向度と熱伝導率には正相関が存在する。しかしながら、セラミックス-エポキシ樹脂コンポジットのように、セラミックスに接して液晶性エポキシ樹脂を硬化させる場合、セラミックス表面における液晶性エポキシ樹脂の配向度とコンポジットの熱伝導率との相関は十分に理解されていない。そこで本研究では、セラミックス表面状態が液晶性エポキシ樹脂の配向性に及ぼす効果を調べた上で、セラミックス表面での配向性制御に基づく高熱伝導材料を開発することを目的とした。

### 【第二章 セラミックス表面への物理的処理が液晶性エポキシ樹脂の配向性に及ぼす効果<sup>1)</sup>】

第二章では異なる表面を有するセラミックス基板として、ソーダライムシリカガラス (**G**) 未処理基板 (**G1**), **G1** に 250 °C で 10 分間の熱処理を施した基板 (**G2**), 及び **G2** に 10 分間の UV 処理を施した基板 (**G3**) を用意した。それぞれの基板に対する、ヘキサデカン, ジョードメタン, 水の接触角を測定した。その結果, 水に対する **G2** の接触角が高かった一方で, **G3** の接触角は低かった。したがって, **G2** は熱処理により疎水化し, **G3** は UV 処理により, 親水化したことが分かる。それぞれの接触角の実測値と各液体の表面自由エネルギーの文献値を Owens-Wendt の式に代入することで, **G1**-**G3** の表面自由エネルギー ( $\gamma_s$ ), 及びその分散項 ( $\gamma_s^d$ ) と極性

項 ( $\gamma_{sp}$ ) を求めた。表面が疎水化された **G2** は  $\gamma_{sp}$  が低かった一方で、親水表面を有する **G1**, **G3** は  $\gamma_{sp}$  が高く、その結果として、 $\gamma_s$  が高い値を示した。

液晶性エポキシ樹脂として、液晶性エポキシモノマー (**TM**) とアミン硬化剤 (**DAN**) を用いた。**TM** は、97 °C に結晶相—スメクチック (**Sm**) 液晶相転移点、140 °C に **Sm**—等方相 (**Iso**) 相転移点を有する。ギャップ 10  $\mu\text{m}$  の **G1**—**G3** のサンドイッチセルに **TM** を挟み、**Sm** 相が発現する温度領域である 130 °C で偏光顕微鏡 (**POM**) 観察を行った。その結果、低  $\gamma_s$  である **G2** 間に **TM** を挟んだ場合、**POM** 像に扇状組織が現れたことから、基板に対し水平に配向していることが分かった。一方、高  $\gamma_s$  である **G1** 間、及び **G3** 間に **TM** を挟んだ場合、**POM** 像は暗視野となった。また、コノスコープ観察をした結果、コノスコープ観察像の四隅が明るかったことから、**TM** は **G1** 間、及び **G3** 間で垂直配向を形成したことが分かった。したがって、**TM** は、低  $\gamma_s$  表面により水平配向を形成し、高  $\gamma_s$  により垂直配向を形成することが分かった。

ギャップ 10  $\mu\text{m}$  の **G1**—**G3** のサンドイッチセル間で **TM** を **DAN** を用いて 150 °C で加熱硬化させながら **POM** 観察を実施した。その結果、**TM/DAN** は、150 °C に加熱することで **Iso** 相に相転移した。同じ温度で保持したまま 8 分が経過すると、3次元架橋反応に伴い、**Iso** 相内で **Sm** 相が形成し始めた。さらに 12 分後には、低  $\gamma_s$  である **G2** 間では水平配向を、高  $\gamma_s$  である **G1** 間、及び **G3** 間では垂直配向を形成し、硬化が完了した。**G1**—**G3** 上で 150 °C で硬化させた **TM/DAN** を **GISAXS** 測定した。その結果、**Sm** 層起因のスポットが **G2** に対しては水平方向に現れた。一方、**G1**、及び **G3** に対しては垂直方向に現れた。したがって、**TM** 同様に **TM/DAN** も、低  $\gamma_s$  表面により水平配向を形成し、高  $\gamma_s$  により垂直配向を形成することが分かった。次に **G1**—**G3** 間で **TM/DAN** を 150 °C で加熱硬化した、基板/樹脂/基板の三層構造体の熱伝導率を、**Xe** フラッシュ法により測定した熱拡散率と、**DSC** で測定した比熱、比重計で測定した密度を掛け合わせるにより算出した。さらに、**TM/DAN** の熱伝導率を三層構造体の熱伝導率から直列熱抵抗の式より求めた。その結果、**G2** 間での加熱硬化により水平配向を形成した **TM/DAN** の熱伝導率が 0.41—0.61  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  であったのに対し、**G1** 間、及び **G3** 間での硬化により垂直配向を形成した **TM/DAN** は、0.81—5.8  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  であった。

以上より、物理的処理により基板表面を高  $\gamma_s$  化させることで、その表面で硬化した **TM/DAN** の配向性制御が可能であり、その配向性制御により、熱伝導率をアモルファスエポキシ樹脂の約 29 倍の 5.8  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  まで高められることを明らかにした。

### 【第三章 セラミックス表面の官能基が液晶性エポキシ樹脂の配向性に及ぼす効果 2】

第三章では異なる官能基が液晶性エポキシ樹脂の配向性に及ぼす効果を調べるために、5 種のシランカップリング剤を **G1** 上に表面処理した **C1**(短鎖アルキル修飾)/**G1**, **C2**(長鎖アルキル修飾)/**G1**, **C3**(グリシジル基修飾)/**G1**, **C4**(ベンジルアミノ基修飾)/**G1**, **C5**(アミノ基修飾)/**G1** を用意した。これらの基板に対し、第二章と同様に、 $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_{sp}$ , 及び  $\gamma_s$  を求めた。表面処理を施した全ての基板は、**G1** と比較し、 $\gamma_{sp}$ , 及び  $\gamma_s$  が低かった。したがって、これらの表面処理により、いずれの基板表面も疎水化したといえる。

ギャップ 10  $\mu\text{m}$  の **G1, C1/G1, C2/G1, C3/G1, C4/G1, C5/G1** のサンドイッチセルに **TM** を挟み, **Sm** 相が発現する温度領域である 130 °C で POM 観察した. その結果, **G1** 間の **TM** のみ垂直配向を形成した. 一方, 表面処理を施した全ての基板間の **TM** は水平配向を形成した. これは表面処理を施すことで, 基板表面の  $\gamma_s$  が低下したためと考えられる.

**G1, C1/G1, C2/G1, C3/G1, C4/G1, C5/G1** 上で **TM/DAN** を 150 °C で硬化させ, GISAXS を測定した. その結果, **G1** 上で硬化した **TM/DAN** に加えて, **C5/G1** 上で硬化した **TM/DAN** も垂直配向を形成した. よって,  $\gamma_s$  が低い基板表面においても, アミノ基が修飾されている場合, 基板のアミノ基と **TM** のエポキシ基の相互作用により, **TM/DAN** は垂直配向を形成することが示唆された.

#### 【第四章 セラミックスフィラー表面での液晶性エポキシ樹脂の配向性がフィラー/樹脂コンポジットの熱伝導率に及ぼす効果<sup>3)</sup>】

第四章では, AlN フィラー表面で **TM/DAN** に垂直配向を形成させることにより, AlN フィラー間に熱伝導パスを形成させ, その結果として AlN/**TM/DAN** コンポジット全体の熱伝導率を向上させることをめざした.

AlN 基板と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上で **TM/DAN** を 150 °C で硬化させ, GISAXS を測定した. その結果, AlN 基板上で硬化した **TM/DAN** は, 水平配向を形成したのに対し,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上で硬化した **TM/DAN** は水平配向に加えて, 垂直配向を形成している領域も存在することが分かった.

AlN/**TM/DAN** コンポジットにおいて, AlN フィラー表面で **TM/DAN** に垂直配向を形成させるため, AlN フィラー表面を 1200 °C で 1 時間焼成することにより, 表面に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を形成させた. 次に AlN フィラー, または  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜 AlN フィラーを **TM/DAN** に充填させ, 150 °C で硬化することによりコンポジットを作製し, それぞれの熱伝導率を測定した. その結果, AlN フィラーを充填したコンポジットと比較し,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜 AlN フィラーを充填したコンポジットの熱伝導率は 11–36 % 高かった. これは,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜表面で **TM/DAN** が形成した垂直配向により, 熱伝導パスが形成されたためと考えられる.

#### 【第五章 結言】

物理的処理によるセラミックス表面の  $\gamma_s$  制御や, 化学的処理によるセラミックス表面の官能基制御により, 液晶性エポキシ樹脂の配向性を制御でき, 熱伝導率異方性を制御できる. 本研究に基づく高熱伝導材料は次世代の高出力電子・電気機器の絶縁放熱材としての応用が期待できる.

#### 【参考文献】

- (1) S. Tanaka, F. Hojo, Y. Takezawa, K. Kanie, A. Muramatsu, *ACS Omega*, 3, 3562–3570 (2018).
- (2) S. Tanaka, F. Hojo, Y. Takezawa, K. Kanie, A. Muramatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* to be submitted.
- (3) S. Tanaka, F. Hojo, Y. Takezawa, K. Kanie, A. Muramatsu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 57, 4, 269–275 (2018).