

19 表面処理したBNフィラーの放熱性樹脂用材料としての特性に関する調査研究

花ヶ崎 裕洋, 大橋 俊彦, 末永 博義*

Research on the properties of treated BN filler as material of heat releasing resin

HANAGASAKI Hiromi, OHASHI Toshihiko and SUENAGA Hiroyoshi*

To research on the properties of the trial BN powder as high heat releasing resin filler, first of all BN powder's surface was treated by Silane solution. After that it was evaluated that the dispersion of the treated and untreated BN powder to resin, and it was investigated that thermal conductivity of the resin with BN filler and peel strength of them from copperplate.

It was concluded that the dispersion of the BN filler to resin was more influenced by the BN filler's size than by the surface treatment of Silane solution. And it was made from experiment the result that in case of the not treatment of Silane solution there was little difference in the peel strength, the other side in case of the treatment of Silane solution there was difference in it.

キーワード：BN フィラー，シランカップリング剤，表面処理，熱伝導率

1 緒言

樹脂材料が使われる用途はますます多様化しており，その用途により求められる特性も様々である。半導体基盤などに用いられる場合，電子部品が発する熱を高い熱伝導性で放熱することが必要とされるが，日々進化する電気・電子部品が求める性能を有する樹脂材料は開発されていない。

窒化ホウ素（BN）は，高い熱伝導率，絶縁性，潤滑性を持ち，化学的に安定で溶融金属やガラス等に濡れにくいという特徴があることから，樹脂改質用フィラーとして用いられている。

そこで本調査研究では，試作したBN粉末の高放熱樹脂用フィラーとしての特性について調査するため，シランカップリング剤による表面処理を行ったBN粉末および行っていないBN粉末の樹脂への分散性，BN粉末を分散した樹脂の熱伝導性および銅箔とのはく離強さを評価した。

2 試料と実験方法

2.1 試料

2.1.1 BN粉末

JFEテクノロジー株式会社にて試作した5種類のBN粉末を用いた。HP-1は分散型，その他のBN粉末は凝集型となっている。

またHP-40処理品，HP-50，HP-60はHP-40に何らかの処理を行ったものとなっている。

表1にBN粉末の名称とTypeを示す。

表1 BN粉末の名称とType

BN粉末	Type
HP-1	分散型
HP-40	凝集型
HP-40処理品	凝集型・シリコン処理
HP-50	凝集型・Al ₂ O ₃ 系
HP-60	凝集型・AlN系

2.1.2 シランカップリング剤

信越化学工業株式会社製のエポキシシラン系シランカップリング剤を用いた。エポキシ樹脂と親和性が良いKBM303，KBE402，KBE403，KBM403の4種類のシランカップリング剤を選定し，その性能を調べた。

2.1.3 樹脂

BN粉末の配合量を多くするため，エポキシ樹脂は粘度の低いビスフェノールF型の樹脂を使用し，シリコン樹脂は熱伝導用途の樹脂を選定した。

表2にエポキシ樹脂および硬化剤の型番とメーカー名を示す。

表2 エポキシ樹脂および硬化剤

	型番	メーカー
エポキシ樹脂	EPコート807	ジャパンエポキシドック
硬化剤	EPキア-113	ジャパンエポキシドック

*株式会社JFEテクノロジー

表3 シリコン樹脂および硬化剤

	型番	メーカー
シリコン樹脂	TSE3380(A)	東芝シリコン(株)
硬化剤	TSE3380(B)	東芝シリコン(株)

表4 樹脂に添加した溶剤とその沸点

樹脂	溶剤	沸点()
エポキシ樹脂	メチルセロソルブ	124
シリコン樹脂	トルエン	110

表3にシリコン樹脂および硬化剤の型番とメーカー名を示す。

2.1.4 溶剤

樹脂粘度を下げ、BN粉末を均一に分散させるため、また溶剤とBN粉末との親和性によりBN粉末の配合量を多くするため、樹脂に溶剤を添加した。溶剤は樹脂との親和性が良いこと、また成形時に残存して樹脂の熱硬化を妨害し、物性に悪影響を及ぼすことのない適切な沸点を有することの二つを基準に選定した。

表4に樹脂に添加した溶剤とその沸点を示す。

2.2 実験方法

2.2.1 BN粉末の表面処理

トルエンを溶媒とし、BN100gに対してシランカップリング剤を2mlの割合で混ぜ、10分間スターラーで攪拌した後、さらに120℃、圧力1mmHg以下で7時間減圧乾燥した。

シランカップリング剤により表面処理したBN粉末および表面処理していないBN粉末をEDXで元素分析し、シランカップリング剤による表面処理が行われたことを確認した。

2.2.2 最大配合量の測定

表面処理したBNフィラーおよび表面処理していないBNフィラーをエポキシ樹脂20g(所定量の硬化剤を含む)、溶剤メチルセロソルブ40gに加え、最大配合量を求めた。最大配合量は、回転型ボールミルで60分混練した後、容器の側面についた複合化樹脂が10秒以内に底面に流れ落ちることが可能なBN添加量として求めた。

同様にシリコン樹脂については、トルエンを溶剤とし

て最大配合量を求めたが、その後、長時間放置するとシリコン樹脂とトルエンが分離し、樹脂とBN粉末が均一に分散しないので、混練後すぐに成形作業を行う必要がある。

2.2.3 熱プレス成形による試料の作成

BN粉末を最大配合量加えたエポキシ樹脂またはシリコン樹脂を、膜厚が200μmとなるハンドコーターを使用して、ポリイミドフィルム上に塗布した。乾燥後、樹脂面を合わせて2枚重ね、熱プレス成形した。

乾燥条件および成形条件を表5に示す。

成形したフィルム状樹脂から1cmの円盤状試験片を切り出し、熱伝導率測定用試料とした。熱伝導率はレーザーフラッシュ法装置を使用し、測定した。

エポキシ樹脂については、BN粉末を配合した樹脂の接着力を調べるため、ポリイミドフィルムの代わりに銅箔を用いて同様の成形作業を行い、銅箔とエポキシ樹脂のはく離強さ測定用試料とした。

図1に銅箔上にエポキシ樹脂を塗布した様子を示す。

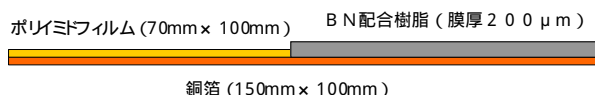


図1 銅箔上に塗布された樹脂

2.2.4 BN配合エポキシ樹脂と銅箔のはく離強さ

熱プレス成形により作成したはく離強さ測定用試料を、縦15cm、横1cmに銅箔ごと切断し、はく離強さ測定用試験片を作成した。図2のように試験片の銅箔を折り返し、180度はく離試験を行い、最大はく離強さを求めた。はく離試験の測定は各3回を行い、各測定の最大値を求め、その平均を最大剥離強さの値とした。

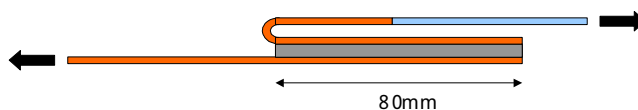


図2 BN配合エポキシ樹脂と銅箔のはく離試験

表5 試料作成の乾燥条件および成形条件

樹脂	乾燥条件		成形条件		
	温度()	時間(分)	温度()	時間(分)	圧力(kgf/cm ²)
エポキシ樹脂	130	10	170	30	80
シリコン樹脂	125	10	190	60	80

表6 BN最大配合量，熱伝導率およびエポキシ樹脂と銅箔の最大剥離強さ

BNフィラー	表面処理	エポキシ樹脂			シリコン樹脂	
		BN最大配合量	剥離強度	熱伝導率	BN最大配合量	熱伝導率
		(wt%)	(N/cm)	(W/m・K)	(wt%)	(W/m・K)
HP - 1	untreated	55.6	1.6	2.14	47.4	4.93
	KBM303	58.3	4.3	0.648	52.4	1.67
	KBE402	57.4	2.5	1.31	45.9	2.01
	KBE403	59.2	2.3	2.34	52.4	1.59
	KBM403	61.5	2.3	0.301	51.2	2.37
HP - 40	untreated	71.0	1.5	2.44	61.5	4.02
	KBM303	73.0	1.7	3.52	63.6	1.58
	KBE402	71.4	1.1	0.810	55.6	5.81
	KBE403	73.0	1.2	2.17	60.8	2.82
	KBM403	72.2	0.93	5.11	60.8	2.14
HP - 40 処理品	untreated	71.0	1.1	2.66	60.8	4.10
	KBM303	72.2	1.0	5.13	64.9	6.06
	KBE402	71.4	1.1	1.22	60.8	1.92
	KBE403	73.0	1.2	2.03	63.6	2.06
	KBM403	72.2	1.6	1.68	64.3	1.24
HP - 50	untreated	71.8	1.7	2.17	60.3	*
	KBM303	73.3	3.1	1.60	59.2	*
	KBE402	72.6	1.2	3.36	63.0	*
	KBE403	72.6	1.2	0.580	63.6	*
	KBM403	73.7	1.8	0.310	65.5	*
HP - 60	untreated	71.4	1.1	0.514	60.8	2.47
	KBM303	71.8	2.0	0.624	64.9	2.59
	KBE402	71.8	3.4	3.24	62.3	2.37
	KBE403	72.6	1.6	2.42	63.0	2.30
	KBM403	72.2	2.9	1.97	63.0	5.37

* 成形不可

3 実験結果と考察

3.1 実験結果

表面処理したBNフィラーをエポキシ樹脂およびシリコン樹脂中に分散させた時のBNフィラー最大配合量，成形した樹脂の熱伝導率およびエポキシ樹脂と銅箔との最大剥離強度を表6に示した。

3.2 BNフィラー配合エポキシ樹脂の特性

エポキシ樹脂中におけるBN最大配合量は，分散型であるHP - 1よりも凝集型である他のBN粉末の方が大きな値となった。シランカップリング剤による表面処理によってもわずかに大きくなる傾向にはあるが，その影響はBNフィラーの形状による影響に比べて小さく，またシランカップリング剤の種類による差も小さい。シランカップリング剤の中では，KBM403の効果が最も大きく，次いでKBE403の効果が大きかった。BN粉末の中では，HP - 50が最も分散化量が多く，次いでHP - 40が多か

った。

銅箔との最大はく離強さは，シランカップリング剤による表面処理をしていない場合で比べてみると，BN粉末の種類によっては値に大きな違いはなかった。分散型であるHP - 1では，シランカップリング剤による表面処理をした場合の方がしていない場合のものより最大はく離強さが大きな値となっている。一方，他の凝集型ではシランカップリング剤による表面処理の有無によってはあまり値に大きな違いはない。

熱伝導率は，分散型と比べて凝集型のBN粉末を用いた樹脂の方が，値が大きくなる傾向にあるが，これは熱伝導率の高いBN粉末の最大配合量が多いためと考えられる。また熱伝導率の値は，全体的にばらつきの多い値となっているが，これは複合化樹脂を成形する作業工程で樹脂に厚みや密度に差が出てしまうためと考えられる。

3.3 BNフィラー配合シリコン樹脂の特性

シリコン樹脂においても，BN最大配合量は，分散型に比べ凝集型の方が大きな値となった。またエポキシ樹

脂と同じく，BN粉末の形状による影響と比べシランカップリング剤による表面処理の効果は小さい。シランカップリング剤の中では，KBM303の効果が最も大きく，次いでKBM403の効果が大きかった。BN粉末の中では，HP-40処理品が最も分散化量が多く，次いでHP-60の分散化量が多かった。

熱伝導率は，エポキシ樹脂と同じ様にばらつきが大きいが，BN最大配合量が多いほど大きな値をとる傾向にある。シリコン樹脂とBN粉末HP-50を配合した樹脂は，熱プレス成形しても硬化せず，熱伝導率測定用試料を作ることが出来なかった。

3.4 BN配合エポキシ樹脂とシリコン樹脂の比較

シリコン樹脂に比べ，エポキシ樹脂の方がBN粉末の最大配合量が多いが，この原因は溶剤に対する樹脂の溶解度の違いによる影響や樹脂とBN粉末との相互作用など様々な要因が考えられる。熱伝導率については，BN粉末の最大配合量と同じく，シリコン樹脂に比べエポキシ樹脂の方が大きな値となっているとは言えない。これは，配合に用いたシリコン樹脂が熱伝導用途の樹脂であり，配合に用いたエポキシ樹脂より熱伝導率が高いことが原因の一つと考えられる。

4 結 言

表面処理したBNフィラーの放熱用樹脂用材料としての特性について調査研究するため，シランカップリング剤を用いてBN粉末の表面処理を行い，溶剤を用いて樹脂中におけるBNフィラーの分散性とBN配合樹脂の性質を調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1) エポキシ樹脂およびシリコン樹脂にBN粉末を分散させた際，BN表面と樹脂との親和性よりも，BN粉

末の形状の方が分散性に対してより大きく影響する。

- (2) シランカップリング剤は，エポキシ樹脂ではKBM403の効果が最も大きく，シリコン樹脂ではKBM303の効果が最も大きい。
- (3) BN粉末は，エポキシ樹脂ではHP-50が最も分散化量が多く，シリコン樹脂ではHP-40処理品の分散化量が最も多い。
- (4) BNフィラー配合エポキシ樹脂の銅箔とのはく離強さは，シランカップリング剤による表面処理をしない場合は分散型と凝集型で大きな違いはないが，シランカップリング剤による表面処理を行うと差が出る。
- (5) BNフィラー配合樹脂の熱伝導率は，同一樹脂において比較すると，BN配合量が多いほど大きな値を取る傾向にある。
- (6) エポキシ樹脂とシリコン樹脂を比較すると，エポキシ樹脂の方がBN最大配合量が多いが，BN配合エポキシ樹脂の方が熱伝導率の値が大きくなるわけではない。

文 献

- 1)大勝靖一：高分子添加剤の開発技術，シーエムシー，1998
- 2) 高分子学会 高分子表面研究会：高分子表面技術，日刊工業新聞社，1987
- 3)日本ゴム協会ゴム工業技術員会 第11分科会白色充填剤特別委員会 編：フィラーハンドブック，大成社，1985
- 4)MULIAWAN Edward B：Polymer Engineering & Science, 45(2005), 669-677