

タナカ コウイチ

氏 名 田中 宏一

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 博第1014号

学位授与の日付 平成27年9月2日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 A molecular dynamics study on interfacial thermal conductivity between epoxy polymer and alumina fillers in heat-dissipation composite material
(放熱材料内のエポキシ樹脂とアルミナフィラ間の界面熱伝導に関する分子動力学による研究)

論文審査委員 主査 教授 尾形 修司
教授 杉山 勝
教授 後藤 俊幸
教授 高橋 聡

論文内容の要旨

近年の IC 製品の小型・高密度実装化に伴い、パワー素子で使用する放熱材料に対する熱伝導率の向上の要求が高まっている。放熱材料の基本構成は、熱伝導性を向上させるため樹脂材料に熱伝導性の高い無機フィラを混合した複合材料である。放熱材料の更なる熱伝導性の向上のため、フィラの高充填化や高熱伝導率材料の使用による材料開発を行っている。しかし、フィラと樹脂界面での熱抵抗の影響が大きく、この界面の熱伝導性を向上させることが課題となっている。放熱材料中のフィラと樹脂界面は、固い結晶性と柔らかい非晶質の境界層となるため、この境界層で熱を伝播するフォノンが散乱し、界面で温度ギャップが発生し、熱伝導性の低下の原因になっている。

界面での熱伝導性を上げる技術として、界面結合剤によるフィラ粒子への表面処理の研究を行っている。界面結合剤は、有機高分子で構成され、無機材料と有機材料を繋ぐ役割をもつ。フィラ粒子に界面結合剤を導入することで、無機-有機界面でのフォノンの散乱が抑制され、界面での熱伝導性を向上できるとされている。実際に、界面結合剤としてシランカップリング剤を用いることで放熱材料の実効的な熱伝導率が向上することが確認されている。しかし、微細な界面での現象の観察は困難であり界面での熱伝導メカニズムは分かっていない。最適な界面結合剤の設計や理論限界の把握のためには、界面での熱伝導メカニズムの解明が強く求められている。

このような複合材料内部の界面での熱伝導性の予測には、非平衡分子動力学(NEMD)を用いたアプローチが期待される。材料モデルの両端に温度差を与えることで、熱流束と温度勾配を発生させ、フーリエ則を用いることで、材料の熱伝導率を求めることができる。本

研究では、NEMDを用いて界面での熱伝導性における界面結合剤の効果を調べた。材料モデルとして、放熱材料でよく用いられるフィラは α -アルミナ(アルミナ)、樹脂をビスフェノールAエポキシ(bisAエポキシ)とした。界面結合剤は仮想的なモデル分子とした。表面結合剤の効果の検証に重要となるアルミナと界面結合剤との間の原子間ポテンシャルは電子密度汎関数計算により独自に構築した。また、アルミナにはCAMIS型、bisAと界面結合剤にはDreiding型の原子間ポテンシャルを採用した。

本研究では、まず最初にフィラ粒子が少ない状況(すなわち、フィラ粒子が十分に離れた状況)を想定し、フィラと樹脂界面での熱伝導率をNEMDを用いて調べた。界面結合剤の効果を調べるため、界面結合剤の分子数、長さを変えてさまざまなシミュレーションを行った。界面結合剤の分子数、長さが増加するほど界面の熱伝導率は増加することが分かった。更に界面近傍での原子配置や局所的な温度を詳細に調べることで、界面での熱伝導経路を明らかにした。

実際の系では、フィラ粒子を充填率を高めて、熱伝導率を実効的に高めることが行われている。そこで次に、フィラ粒子の充填率が高い状況(すなわち、アルミナフィラ間にnm厚のbisAエポキシ樹脂が挟まれた状況)での樹脂厚および界面結合剤分子に依存したフィラ間の熱伝導特性をNEMDにより調べた。アルミナ間の樹脂厚が、bisAエポキシの分子長に比べて短くなると実効的な熱伝導率が低下することが分かった。しかし、界面結合剤分子の導入により、実効的な熱伝導率の低下が少なくなる。

最後に、界面結合剤の効果による界面熱伝導性の向上メカニズムをフォノンの状態分布と分子あるいは原子毎のその強度への寄与解析とフォノンの波束伝播解析を組み合わせることで説明する。界面結合剤を加えることで、以下3つの増大要因を見いだした:(i) bisAエポキシ樹脂のフォノン強度が、アルミナ中のフォノン振動数の近辺で特に増大する。(ii) アルミナからbisAエポキシへのフォノンの透過率が横波の音響フォノンのケースで増大する。(iii) 横波の音響フォノンの群速度がbisAエポキシ内部で増大する。

論文審査結果の要旨

Chap. 1 において、本研究の動機について説明している。近年の IC 製品の小型・高密度実装化に伴い、パワー素子で使用される放熱材料に対する熱伝導率の向上の要求が高まっている。放熱材料の基本構成は、熱伝導性を向上させるため樹脂材料に熱伝導性の高い無機フィラを混合した複合材料である。放熱材料の更なる熱伝導性の向上のため、フィラの高充填化や高熱伝導率材料の使用による材料開発が行われている。しかし、フィラと樹脂界面での熱抵抗の影響が大きく、この界面の熱伝導性を向上させることが課題となっている。界面での熱伝導性を上げる技術として、界面結合剤によるフィラ粒子への表面処理の研究が行われている。フィラ粒子に界面結合剤を導入することで、無機-有機界面でのフォノンの散乱が抑制され、界面での熱伝導性を向上できるとされている。実際に、界面結合剤としてシランカップリング剤を用いることで放熱材料の実効的な熱伝導率が向上することが確認されている。しかし、微細な界面での現象の観察は困難であり界面での熱伝導メカニズムは分かっていない。最適な界面結合剤の設計や理論限界の把握のためには、界面での熱伝導メカニズムの解明が強く求められている。

Chap. 2 において、シミュレーションのモデルと手法について説明している。複合材料内部の界面での熱伝導性の予測には、非平衡分子動力学 (NEMD) を用いたアプローチが有用である。材料モデルの両端に温度差を与えることで、熱流束と温度勾配を発生させ、フーリエ則を用いることで、材料の熱伝導率を求めることができる。本研究では、NEMD を用いて界面での熱伝導性における界面結合剤の効果を調べた。材料モデルとして、放熱材料でよく用いられるフィラは α -アルミナ (アルミナ)、樹脂をビスフェノール A エポキシ (bisA エポキシ) とした。界面結合剤は仮想的なモデル分子とした。表面結合剤の効果の検証に重要となるアルミナと界面結合剤との間の原子間ポテンシャルは電子密度汎関数計算により独自に構築した。また、アルミナには CAMS 型、bisA と界面結合剤には Dreiding 型の原子間ポテンシャルを採用した。

Chap. 3 においては、NEMD シミュレーションにより、フィラ粒子が少ない状況 (すなわち、フィラ粒子が十分に離れた状況) を想定して、フィラと樹脂界面での熱伝導率を調べている。界面結合剤の効果を調べるため、界面結合剤の分子数、長さを変えてさまざまなシミュレーションを行った。界面結合剤の分子数、長さが増加するほど界面の熱伝導率は増加することが分かった。更に界面近傍での原子配置や局所的な温度を詳細に調べることで、界面での熱伝導経路を明らかにした。

Chap. 4 においては、フィラ粒子を高充填率にして熱伝導率を実効的に高める実験に合わせて、NEMD シミュレーションを行っている。フィラ粒子の充填率が高い状況 (すなわち、アルミナフィラ間に nm 厚の bisA エポキシ樹脂が挟まれた状況) での樹脂厚および界面結合剤分子に依存したフィラ間の熱伝導特性を NEMD により調べた。アルミナ間の樹脂厚が、bisA エポキシの分子長に比べて短くなると実効的な熱伝導率が低下することが分かった。しかし、界面結合剤分子の導入により、実効的な熱伝導率の低下が少なくなった。

Chap. 5 においては、界面結合剤の効果による界面熱伝導性の向上メカニズムをフォノンの状態分布と分子あるいは原子毎のその強度への寄与解析とフォノンの波束伝播解析を組み合わせることで詳しく説明している。特に、界面結合剤による、以下3つの増大要因を提案している：(i) bisAエポキシ樹脂のフォノン強度が、アルミナ中のフォノン振動数の近辺で特に増大すること。(ii) アルミナから bisA エポキシへのフォノンの透過率が横波の音響フォノンのケースで増大すること。(iii) 横波の音響フォノンの群速度が bisA エポキシ内部で増大すること。

以上から、本論文は、アルミナと樹脂との界面でのフォノンによる熱伝導特性に関して、その理論的理解を、大きく進めることに貢献したと評価できる。