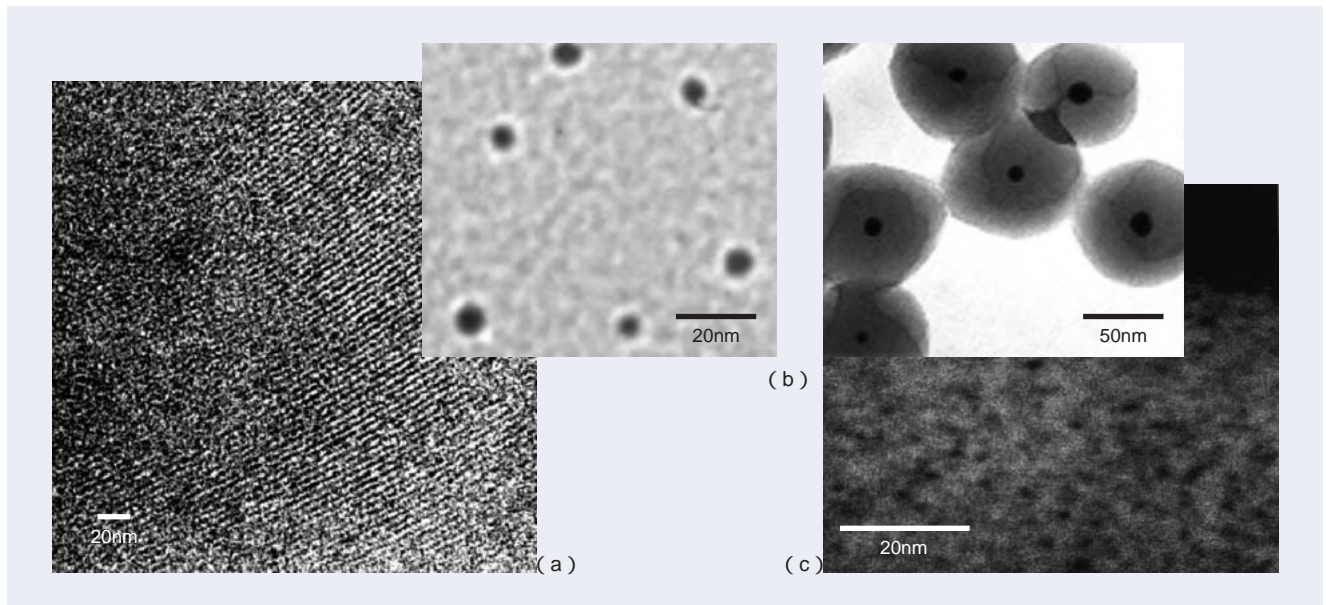


ナノテクノロジーによる新素材 高熱伝導樹脂・低誘電損失樹脂・ナノ粒子

New Nanomaterials - High Thermal Conductive Resin, Low Dielectric Loss Resin, Nanoparticles

竹澤 由高 Yoshitaka Takezawa 永井 晃 Akira Nagai 山田 真治 Shinji Yamada



高熱伝導樹脂, 低誘電損失樹脂, ナノ粒子の電子顕微鏡写真

ナノテクノロジー新素材の樹脂内部の構造を確認した透過形電子顕微鏡写真を示す。(a)では高熱伝導樹脂の秩序性の存在を,(b)では金属ナノ粒子のカプセル化を,(c)では低誘電損失樹脂の炭素分布をそれぞれ観察した。

自動車用機器や情報・通信用機器の性能向上と小型化への期待は高まる一方である。しかし、従来の材料の組み合わせだけではもはや限界に達しており、根本的なブレイクスルーのためには、ナノテクノロジーを活用した新素材が必須となっている。

日立製作所は、放熱特性や高速・大容量伝送特性を向上できる樹脂系ナノテクノロジーの新素材として、高熱伝導樹脂と低誘電損失樹脂を開発した。高熱伝導樹脂は液晶エポキシ系新素材で、ナノ構造を制御

することで従来のエポキシ樹脂に比べて最大で5倍の熱伝導率を達成した。低誘電損失樹脂は多官能ステレン化合物から成るポリマーブレンド系新素材で、フッ素樹脂と同等の信号伝送損失特性を達成した。また、技術分野や対象製品を問わず共通の基礎技術となるナノ粒子についても、ナノサイズ効果を発現する基本技術や、ナノコンポジット材料としてのコンデンサ材料への応用を展開している。

1 はじめに

ナノテクノロジーを活用した新素材の開発方法には、大別して二通りの進め方がある。一つは既存の物質をナノレベルまで小さくして新しい機能や物性を発現させる方法であり、もう一つは、ナノレベルで構造を制御するために、新しい分子骨格をゼロから設計していく方法である。日立製作所は、上記の2手法を活用して新素材を開発している。

ここでは、高性能化が著しい電気・電子機器での飛躍的応用が期待される二つの樹脂材料と、共通技術となるナノ粒子について電気・電子特性および熱伝導特性を中心に述べる。

2 高熱伝導樹脂

2.1 高放熱性樹脂の要求の背景

IT関連産業や自動車産業などのエレクトロニクス化の急速

な進歩に伴い、パソコンや携帯情報端末、電力用電子デバイスなどの小型・高性能化が進み、機器内部で発生した熱をいかにして外部に放散するかという課題に直面している。熱伝導性を向上させるためには、障害となっている部分に金属のような導電性材料を用いるのが効果的である。しかしこの場合、絶縁を担う樹脂部分が熱抵抗の主原因となってしまうという問題が起こる。そのため、ナノレベルで分子を秩序よく自己配列させ、熱を流しやすい構造とした新しいエポキシ樹脂を開発した。

2.2 高熱伝導化へのアプローチ

自由電子を持たない樹脂の熱伝導現象はフォノン(音子)が支配する。このため、フォノン散乱を低減することができれば、樹脂自体を高熱伝導化できると考え、マクロ的に見ると等方的であるが、ミクロ的には秩序性が高くフォノンが伝わりやすい構造を持ち、それらの化学結合によってフォノン散乱を低減できる樹脂を開発した(図1参照)。

2.3 高熱伝導エポキシ樹脂の特性と応用分野

開発樹脂とその他汎用の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の熱伝導率の代表値を図2に示す。分子内に自己配列しやすい構造を持つ液晶エポキシ樹脂の熱伝導率は0.85~0.96 W/m・Kと、汎用エポキシ樹脂の0.17~0.21 W/m・Kに比べて最大で5倍の値を示している。

樹脂内部に存在するナノレベルで制御された分子の秩序構造をTEM(透過形電子顕微鏡)で観察した結果を図3に示す。結晶的構造の部分拡大すると、高熱伝導性発現の証拠となるナノオーダーの規則的な層構造が観察された。

ナノレベルで分子を秩序性高く自己配列させた高熱伝導エポキシ樹脂は、エレクトロニクス基板材料への応用に必須特性である低熱膨張性、低吸水性、および高い高温弾性率特性を兼ね備えている。これらの特性のほかにも、接着性や長期絶縁信頼性に関して、従来の汎用エポキシ樹脂と同等以上であることがわかってきている。今後は、エレクトロニクス分野や電力・電機分野などに、幅広く適用されることが期待される。

3 低誘電損失樹脂

3.1 低誘電損失化へのアプローチ

情報・通信機器の爆発的な普及と映像情報を伴う大容量通信に伴い、伝送信号のデジタル化、高周波化が急速に進んでいる。このため、GHz(ギガヘルツ)高周波領域で伝送損失の少ない材料としてこれまで用いられてきたフッ素樹脂やセラミックスより加工性に優れ、安価な有機系絶縁樹脂材料が求められている。GHz領域の誘電損失の主因は配向分

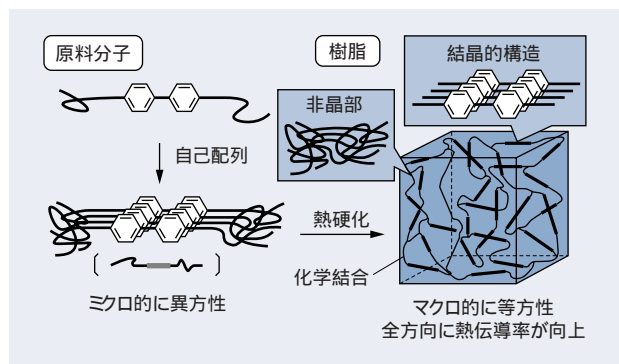
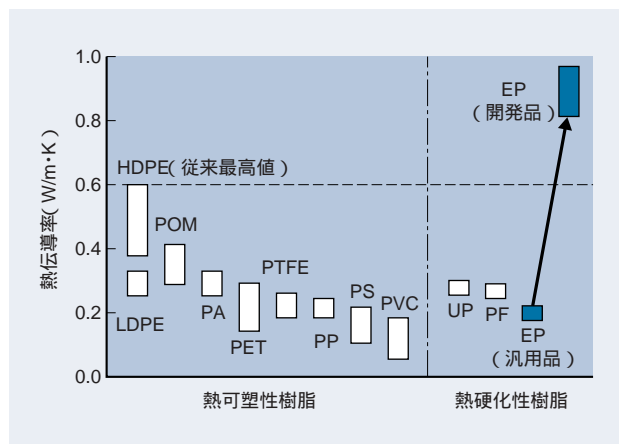


図1 ナノ構造制御による絶縁樹脂の高熱伝導化の仕組み

原料が硬化するときの構造変化を模式的に示す。



注：略語説明 HDPE(高密度ポリエチレン), LDPE(低密度ポリエチレン), POM(ポリオキシメチレン), PA(ポリアミド), PET(ポリエチレンテレフタレート), PTFE(ポリテトラフルオロエチレン), PP(ポリプロピレン), PS(ポリスチレン), PVC(ポリ塩化ビニル), UP(不飽和ポリエステル樹脂), PF(フェノール樹脂), EP(エポキシ樹脂)

図2 代表的な一般の樹脂と開発樹脂の熱伝導率比較

一般的な汎用樹脂と開発樹脂の熱伝導率の比較を示す。

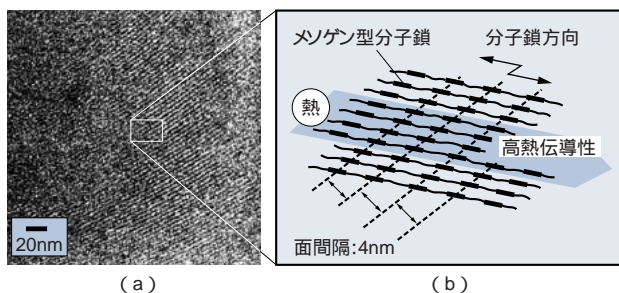


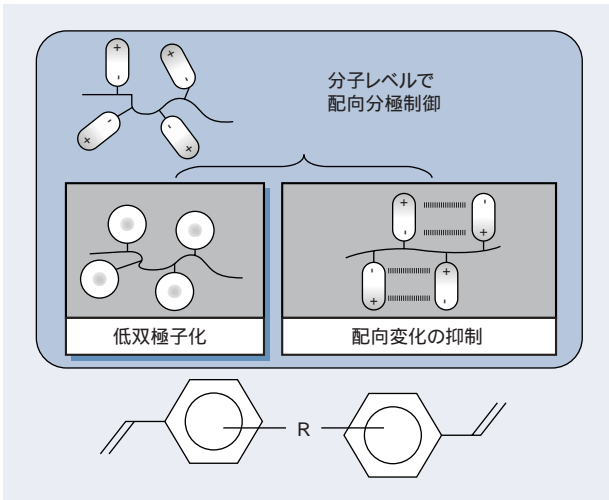
図3 透過形電子顕微鏡によるナノ構造観察例

透過形電子顕微鏡によるナノ構造観察写真(a)と、その分子の並びと熱伝導の考え方(b)を示す。

極であり、分極部位の周波数応答による運動が損失の原因である。そのため、極性基を排除した炭化水素骨格で構成し、かつ架橋構造によって運動性を制御した多官能スチレン化合物を新たに分子設計し、高耐熱性と低誘電損失特性が両立する絶縁材料を開発した(図4参照)。

3.2 多官能スチレン化合物の基本特性

開発した多官能スチレン化合物は、低誘電損失(0.0012)で高耐熱性(ガラス転移温度: 400以上)を持っていること



注：略語説明 R(Radical；遊離基)

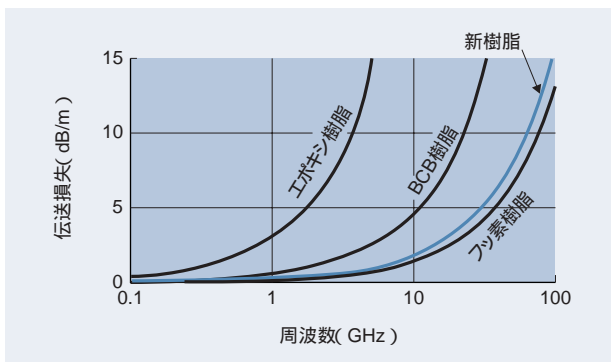
図4 低誘電損失化のアプローチと開発した樹脂の構造

低誘電損失化の分子設計の考え方と、開発した多官能スチレン化合物の基本構造式を示す。

を特徴とする。この化合物は、R(Radical：遊離基)の構造や位置の違いにより、室温では液状で、融点が90 程度の結晶化合物である。架橋反応温度は140～180 であり、熔融状態から架橋、硬化反応が開始されるため成型加工性に優れており、従来の実装材料に広く使われているエポキシ化合物と同等の成形性を持っていることが特徴である。この材料で得られた架橋硬化物では、400 以下ではほとんど弾性率が低下せず、ガラス転移温度は400 以上であることを確認している。熱分解温度は425 であり、芳香族化合物特有の特徴を示し、有機材料としてはエポキシをしのぐ特性を持っている。硬化物の伝送損失はフッ素系材料とほぼ同程度の特性を持ち、従来基板用に最も多く用いられているエポキシに比べて約 $\frac{1}{10}$ に低減できる(図5参照)。

3.3 実装材料への応用

今回開発した多官能スチレン化合物は、従来のエポキシ樹脂と同等の成形加工性を持ちながら、高耐熱性と低誘電



注：略語説明 BCB(ベンジシクロブテン)

図5 高周波領域における伝送損失特性

代表的なエポキシ樹脂、BCB樹脂、およびフッ素樹脂と新樹脂との高周波領域での伝送損失特性比較(計算値)を示す。

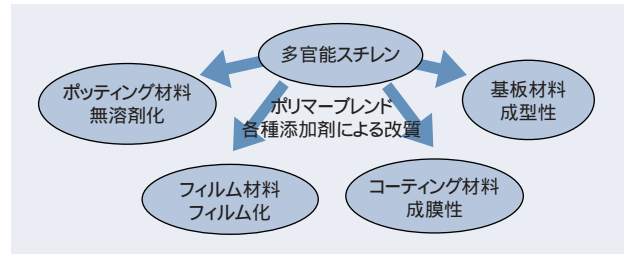


図6 実装材料への応用展開

開発した多官能スチレン化合物は、ポリマーブレンドによる改質により、さまざまな実装材料へ展開が可能である。

特性に優れているという特徴がある。このため、単独あるいはポリマーブレンドにより、さまざまな形態の実装材料への応用が期待できる(図6参照)。

例えば、液状樹脂として用いる場合は無溶剤ワニスになることからポッティング材料として、ポリキリリンとのブレンド体は成膜性が優れているためフィルム材料として、また、ポリフェニレンエーテルとの組み合わせは基板材料やコーティング材料としての使用に適している。

4 ナノ粒子

4.1 ナノ粒子の特徴

ナノ粒子とは、粒子径(直径)が1から100 nm(ナノメートル)程度の微粒子を指す。これは、ウイルスや細菌と同程度の大きさであり、髪の毛の幅の10万分の1から千分の1という、電子顕微鏡などを用いなければ見えない大きさである。

一般に、固体表面の原子や分子は、固体の内部やバルク(塊)とは異なる性質を示す。粒子においては、表面に露出する原子や分子の割合はその粒子径に反比例するため、ナノ粒子では表面原子・分子の割合が増大し、直径が5 nm以下では50%以上に達する。その結果、ナノ粒子では、「ナノサイズ効果」と呼ばれるバルク材料にはない特異な物性が発現し、触媒活性が大幅に向上するほか、金属の融点が低下し、非線形光学効果が増大するなど、幅広い特性が観測される。

日立製作所は、東北大学および東京工業大学との産学連携を活用し、ナノ粒子の優れた性質を活用した新規材料や電子デバイスの創生を目指している。

4.2 ナノ粒子の基本技術

ナノ粒子の合成法には気相法、液相法、固相法があげられる。このうち、幅広い対象に適用が可能であることと、ナノ粒子の機能化・複合化が容易であることに着目し、日立製作所は、液相法を採用している。液相法では、金属や金属酸化物、化合物半導体、磁性体、高分子に関して、粒径制御されたナノ粒子の合成が可能であり、粒径を精密に制御す

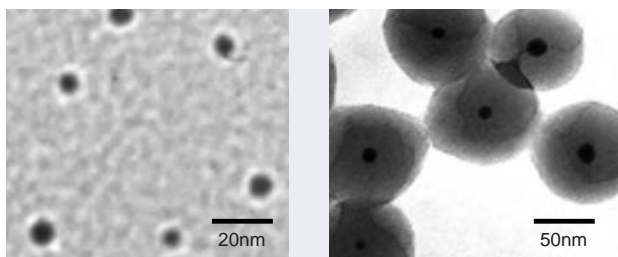


図7 金属ナノ粒子のシリカナノカプセル化例
厚みを制御してカプセル化した金属ナノ粒子を示す。

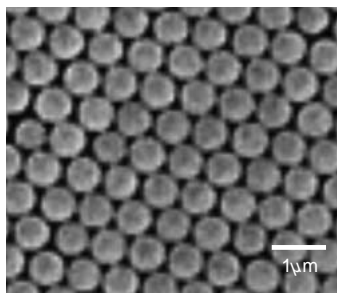


図8 シリカナノ粒子の自己組織化例
自己組織化したシリカナノ粒子の電子顕微鏡写真を示す。

ることにより、ナノサイズ効果を最大限に引き出すことができる。さらに、電子デバイス応用に向けた高機能化技術として、ナノ粒子表面修飾技術やナノ粒子配列技術の開発も進んでいる。ナノ粒子表面修飾では、個々の粒子に均一に官能基を導入することや、厚みを制御してカプセル化することができ、耐熱性の向上、絶縁・導電処理、反応性付与など広く目的に応じたカスタマイズが可能である(図7参照)。シリカナノ粒子を自己組織化によって集積化した電子顕微鏡像を図8に示す。集積化により、単一粒子にはない集合体としての機能を発現させることが可能となる。

4.3 ナノ粒子の応用展開

ナノ粒子応用の一つとして、コンデンサ材料への展開を図っている。大容量コンデンサは、携帯電話基板の小型化を可能とする受動素子内蔵基板などに適用される。チタン酸バリウムの比誘電率は小粒径化するに伴って増加し、約68 nmの粒径で最大値となることを見いだした(図9参照)。このサイズのナノ粒子を用い、開発したハイパーブランチという樹状構造で粒子の表面を修飾して、ポリマー中に均一に高濃度のナノ粒子を充てんすることにより、ポリマーコンポジットでありながら比誘電率80以上を実現できた。

ほかにも、燃料電池用触媒や診断用ナノプローブ剤への展開が期待される。

5 おわりに

ここでは、樹脂系ナノテクノロジーによる新素材として高熱伝導樹脂と低誘電損失樹脂、基礎技術となるナノ粒子でナノサイズ効果を発現する基本技術、およびナノコンポジット材

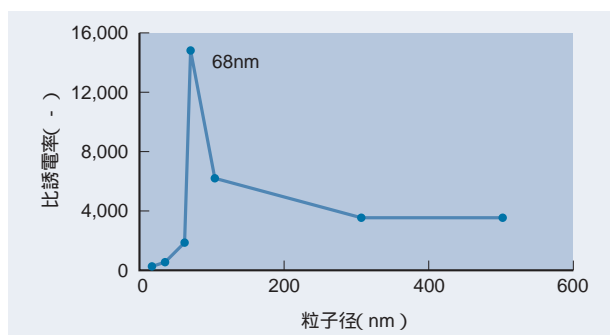


図9 チタン酸バリウム粒子の比誘電率の粒径への依存性
粒径が68 nmのとき、比誘電率が最大となった。

料としてのコンデンサ材料への応用展開について述べた。

ポリマー系ナノコンポジット材料は、これまで、高弾性と高耐熱特性を中心に評価、開発されてきており、ここで述べたような電気・電子特性、熱伝導特性についての報告例はきわめて少なかった。今後はこれらの特性を生かした電気・電子機器分野への展開が急速に進むと考えられ、ナノテクノロジー新素材はその革新的材料になるものと期待される。

参考文献

- 1) M. Akatsuka, et al.: High Thermal Conductive Epoxy Resins Containing Controlled High Order Structures, J. Appl. Polym. Sci., 89(9) 2464-2467(2003)
- 2) S. Amou, et al.: Mechanical and Dielectric Properties of Cured 1, 2-Bis(vinylphenyl)ethane Resin Modified with Poly(phenylene oxide) J. Appl. Polym. Sci., 92(2) 1252-1258(2004)
- 3) S. Wada, et al.: Preparation of nm-Sized Barium Titanate Fine Particles and Their Powder Dielectric Properties, Jpn. J. Appl. Phys., 42(9B) 6188-6195(2003)
- 4) 高橋, 外: 高誘電率無機材料及びそれを用いた高誘電率コンポジット材料, 特許出願番号; 2003-343098

執筆者紹介



竹澤 由高

1987年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究所 所属
現在, 樹脂複合材料の開発評価に従事
工学博士
電気学会会員, IEEE会員, 高分子学会会員
E-mail: ytakeza @ hrl. hitachi. co. jp



永井 晃

1983年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究所 所属
現在, 実装材料の研究開発に従事
理学博士
高分子学会会員, 日本化学会会員
E-mail: anagai @ hrl. hitachi. co. jp



山田 真治

1998年日立製作所入社, 基礎研究所 ナノ材料・デバイスラボ 所属
現在, ナノ構造材料の開発に従事
工学博士
日本化学会会員, ナノ学会会員
E-mail: yamadas @ rd. hitachi. co. jp