



〈技術レポート〉

伝熱性接着剤

浜松研究所 開発部門 和田 迫 三 志

1. はじめに

伝熱性と接着性という複数の機能を併せ持つ材料は、一般に、2種以上の材料を複合化することにより達成される場合が多い。接着性を有する樹脂などは、一般的に熱伝導率が低く、表1に示すようにエポキシ樹脂で0.16~0.20W/(m·K)である。これらに伝熱性を付与するには、銀、銅、アルミニウムなどの熱伝導率の高い金属や、アルミナ、窒化アルミニウム、炭化珪素、グラファイトなどの熱伝導率の高いセラミックスをフィラーとして添加し、複合化する必要がある。

接着剤と伝熱フィラーの組み合わせは、表2に示すような使用環境や施工条件に関する指標にしたがって設計される。指標の中にはトレードオフの関係にあるものもあり、目的に応じてウエイト付けして最適な仕様に仕上げる必要がある。

今回、筆者は半導体や液晶製造に関連する熱処理装置の水冷ジャケットを想定し、発じんやアウトガスの発生が極めて少ない伝熱性接着剤を開発したので報告する。

2. 伝熱性接着剤の構成

2.1 水冷ジャケットの要求性能

半導体や液晶製造の熱処理装置の表装は、クリーンルーム内への放熱防止や作業者の火傷防止などを考慮して50℃を超えないよう設計される。限られたスペースの中で断熱厚さを確保できず50℃を超える場合には、水冷ジャケットで装置を覆うなどの対策が採られる。

表1 各種材料の熱伝導率と体積固有抵抗

材 料	熱伝導率 W/(m·K)	体積固有抵抗 Ω cm	
プラスチック	ポリエステル樹脂	0.16	7~13×10 ¹⁴
	エポキシ樹脂	0.16~0.2	1~4×10 ¹⁶
	メタクリル樹脂	0.16~0.25	2×10 ¹⁵
	ポリエチレン	0.32~0.5	1×10 ¹⁷
	ポリプロピレン	0.13~0.16	1×10 ¹⁷
	ポリアミドイミド	0.23	2×10 ¹⁵
金属	銅	375	1.55×10 ⁶
	アルミニウム	228	2.41×10 ⁶
	銀	427	1.62×10 ⁶
	鉄	71	8.71×10 ⁶
セラミックス	アルミナ	36	1×10 ¹⁵
	マグネシア	42	1×10 ¹⁷
	ベリリア	340	>10 ¹⁴
	シリカ (結晶性)	12	1×10 ¹⁵
	シリカ (熔融)	1	>10 ¹⁴
	窒化ホウ素(六方晶)	60	1×10 ¹⁴
	窒化ホウ素(立方晶)	1,300	1×10 ⁴
	窒化アルミニウム	200	>10 ¹⁴
	炭化ケイ素	125	1×10 ⁴
	炭化ホウ素	25	0.3~0.8
	炭化チタン	30	1×10 ⁴
	窒化ケイ素	45	>10 ¹³
	ムライト	7	>10 ¹⁴
炭素(グラファイト)	230	1×10 ²	
ダイヤモンド	2,300	>10 ¹²	

[出典] フィラー活用辞典(1994 フィラー研究会), 最新VLSIパッケージ用樹脂封止剤の開発動向とその評価(1996 ISS産業科学システムズ), 理化学辞典(1981 岩波書店), 昭和電工(株)アルミナ製品カタログ, セラミック工学ハンドブック(技報堂出版:1989), 理科年表(2005 丸善)

表2 伝熱性接着剤の設計に関する指標

分 類	設計指標
使用環境による条件	<ul style="list-style-type: none"> 必要とする熱伝導率の水準 耐熱基準 (使用される環境の最低温度, 最高温度) アウトガス制限基準 発じん制限基準 電気絶縁性の必要性 弾性率(フレキシビリティ)の必要性
施工に関する条件	<ul style="list-style-type: none"> 硬化温度 (常温硬化~) 硬化時間 (接着完了時間) ポットライフ (可使用時間) 粘性 チクソ性 (thixotropic) 接着面積

水冷ジャケットは、放熱性の高いアルミニウム合金に水冷管としてステンレス管を這わせた構造が一般的である。しかし、アルミニウムとステンレスの異種金属の接合は、特殊な合金でロウ付けする必要があるが、大面積への施工は非常に困難である上に、接着強さも小さいなどの問題を抱えている。また、ロウ付けせずにサドルのみで固定する方法も試みられているが、水冷効率は満足のいくものではなかった。そこで、アルミニウムとステンレスの異種金属同士を簡便に接着でき、かつ水冷効率の高い接着剤が必要となった。

水冷ジャケット用の伝熱性接着剤として求められる性能として

- ・耐熱が300℃以上
- ・アウトガスが100ppm以下
- ・発じん性がクラス1000以下

と設定した。これらは、装置表装部が最高で300℃まで到達する可能性があることや、フッ素樹脂などクリーンルーム内で使用実績のある材料の水準を考慮して設定した。

2.2 接着剤（基材）の選定

耐熱温度は基材となる樹脂に依存するので、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、ウレタン系など汎用性の高い接着剤は耐熱の指標となるガラス転移温度（Tg）が低く目標をクリアできないと考えられ、高Tgの接着剤としてポリアミドイミド系樹脂（Tg=320℃）を選定した。

2.3 伝熱フィラーの選定

伝熱フィラーとして本検討では、絶縁性、導電性などの電気的特性を考慮する必要はないので、選択肢は広く、表1に示されるような高熱伝導性の各種材料が候補となりうる。しかし、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素や銀など高価な材料やベリリアなど環境負荷の高い材料は、水冷ジャケット用として実用性が低く、検討から除外した。

伝熱フィラーの選定に際しては、ポリアミドイミド系樹脂をマトリックスとして伝熱性接着剤を作製し、その熱伝導率を評価することで行った。この結果を図1に示した。これによると、フィラー添加量の実用域である40～60Vf%での熱伝導率

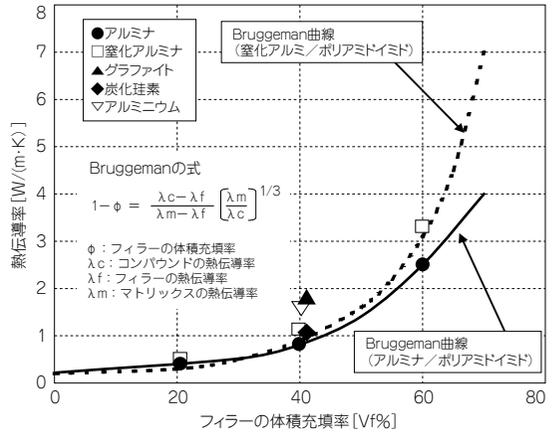


図1 各種熱伝フィラー添加ポリアミドイミド系接着剤の熱伝導率

は、1.0～2.0W/(m·K)程度であり、比較的高い熱伝導率を有するアルミニウム、グラファイト、窒化アルミニウムなどを添加しても劇的な効果はないことを示している。これは、フィラーの充填率で20～60Vf%の領域では、Bruggemanの式

$$1 - \phi = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left[\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right]^{1/3}$$

φ：フィラーの体積充填率 λc：コンパウンドの熱伝導率
λf：フィラーの熱伝導率 λm：マトリックスの熱伝導率

に従うことがわかっており、本検討でも窒化アルミニウムやアルミナのプロットが同曲線と一致することがわかる。すなわち、熱伝導率の高いフィラーを添加しても比例配分的な熱伝導率の上昇は現れない。これは、伝熱フィラーの周りを樹脂が覆う構造となり、その樹脂の熱伝導率が支配的になるためである。パーコレーション(percolation)のモデルによれば、フィラーの体積分率で70Vf%を超える領域から熱伝導率が急上昇することがわかっているが、この領域は最密充填に近く、単純な混練で調製される本接着剤では配合が困難であった。したがって、伝熱フィラーとしては、施工性や耐久（耐候）性を優先し、アルミナ粒子を選定した。このアルミナ粒子については、可能な限り充填率を上げられるよう、球状で、最密充填を考慮した粒度分布を有する銘柄を使用した。

3. 伝熱性接着剤の基本物性

3.1 接着強度

接着強度の試験概要を図2に示す。試験は、JIS K 6850に準拠して実施した。また、同仕様の試験片に加熱冷却サイクル (R.T×30min⇔200℃×30min) を負荷して強度の変化を調べることにより耐久性を評価した。

結果を表3に示す。これによると、ステンレスとアルミニウムなど異種金属間の溶接やロウ付けは困難とされてきたが、開発品により300℃まで安定した接着力が達成できた。

さらに、加熱冷却サイクルを負荷した試験体において、100サイクルの負荷でも急激な強度低下は認められず、耐久性も良好であることがわかった。

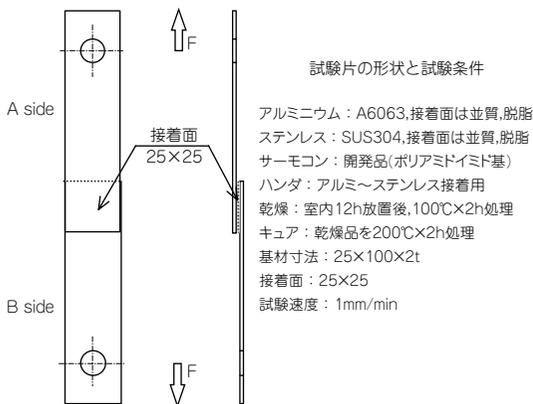


図2 接着試験の概要 (JIS K 6850 に準拠)

表3 伝熱性接着剤の接着強度の測定結果

測定項目及び条件		強度 [MPa]
接着強度 ¹⁾	RT 剪断引り張り強さ	3.6
	比較材 (ロウ付け品)	(0.8)
	200℃熱間剪断引り張り強さ	3.4
	300℃熱間剪断引り張り強さ	3.3
耐久性 ²⁾	RT⇔200℃サイクル加熱 10cyc.	3.1
	RT⇔200℃サイクル加熱 50cyc.	3.1
	RT⇔200℃サイクル加熱 100cyc.	2.9

1) 接着強度は図2試験片を剪断引張試験にて評価
 2) 耐久性はRT×30min⇔200℃×30minの熱サイクルをかけた試験片を剪断引張試験にて評価

3.2 アウトガス

ポリアミドイミド樹脂は耐熱性が高く、図3に示したDTA-TG曲線によれば300℃付近まで重量減少は小さく、ガラス転移と思われるDTAの発熱ピークが現れる350℃を過ぎたあたりから重量減少が顕著になった。

GC/MS法による定量では表4に示すとおり、200℃で31ppm、300℃で210ppmを確認したが、そのほとんどは内填した溶媒に起因するものであり、この温度領域ではポリアミドイミド樹脂自体の分解は起こらないことがわかった。これは、この溶媒を枯らす (200℃×5h加熱) ことによって300℃においても100ppm以下に抑えることが十分に可能であることを示唆する。

3.3 発じん

JIS B 9926に準拠した試験では、0.5 μm以上

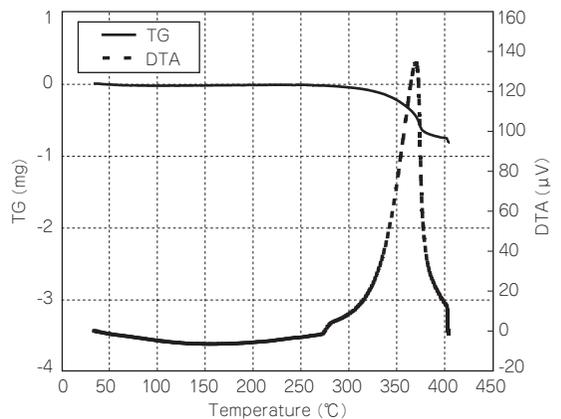


図3 ポリアミドイミド系伝熱性接着剤のDTA-TG曲線

表4 伝熱性接着剤のアウトガス定量分析(GC/MS法)の結果

加熱条件	発生ガス量	検出成分
100℃×15min	4.6ppm	アセトニトリル トルエン 脂肪族炭化水素
200℃×15min	31ppm	N-メチル-2-ピロリドン 脂肪族炭化水素
300℃×15min	210ppm	N-メチル-2-ピロリドン

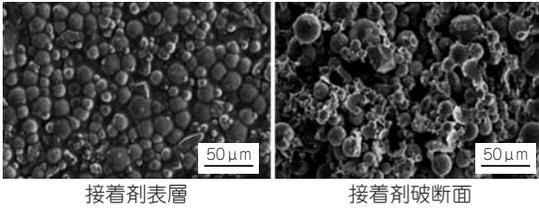


図4 伝熱性接着剤の微細構造

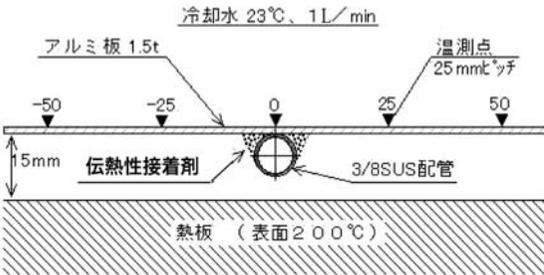


図5 水冷効果確認実験の概要

の粒子はカウントはされず、発じんは検出限界以下であった。これは、伝熱フィラーとして用いたアルミナ粒子が、図4に示すとおりポリアミドイミド樹脂により強固に接着されており、遊離し難くなっているため、発じんせず、クリーンルーム内での使用も十分に可能であることを示唆する。

4. 水冷ジャケットへの展開について

ステンレス管とアルミパネルを接着した水冷ジャケットをターゲットにモデル実験を行った。図5に水冷効果確認実験の概要を示した。モデル実験として、装置表面温度を200℃に設定した熱板の外側に水冷パネルを配置し、各種水冷パネル（ブランク、U字サドル留め、伝熱性接着剤）の水冷効果を評価した。水冷条件として3/8インチ口径SUS管に23℃の冷却水を1L/minで流し、定常になる温度を計測した。配管裏面を基準に25mmピッチの5点で温測した結果を図6に示す。これによれば、従来のサドル留めしたパネルに対し、伝熱性接着剤を使用したパネルは表面温度が全体的に70℃から50℃へと低温側へシフトしており、水冷効率が上昇していることがわかる。これは、従来のサドル留めがパネルと

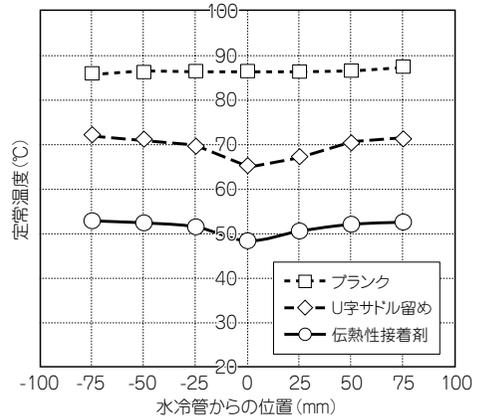


図6 各種パネルの水冷効果の比較

水冷管が線接触であるのに対し、伝熱性接着剤を用いたパネルは面接触で、しかも伝熱性が高いことによる効果と言える。また、これらは低アウトガス、低発じん性も備えているので、クリーンルーム内で使われる水冷ジャケットへの展開が十分に可能であることを示唆するものである。

5. おわりに

今回紹介した伝熱性接着剤は、クリーンルーム内の装置に装着される水冷ジャケットを想定して開発したものであるが、目的に応じたブレンドも対応可能であり、様々な分野、用途での活用が期待できる。

また弊社は、伝熱性接着剤としての供給のみならず、これらを利用した水冷パネルや保温パネルなど、ユニットとしての開発も進めており、加工や取付け工事に至るまでの一貫した保温・保冷事業を展開していく予定である。ユーザー各位のご意見ご要望をお聞かせいただければ幸いです。

筆者紹介



和田迫三志
 浜松研究所
 開発部門