

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06350

研究課題名(和文)電気泳動堆積膜の生成過程のマイクロ/ナノスケール解析：複合膜の高放熱化を目指して

研究課題名(英文) Micro/nano-scale analysis of formation process of electrophoretic deposition films

研究代表者

青木 裕介 (Aoki, Yusuke)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70378313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気泳動堆積を利用したPDMS系樹脂材料と粒子状セラミックス材料の共堆積による複合膜の形成メカニズムの検証を行い、樹脂とセラミックス粒子の相互作用による共堆積メカニズムであることを明らかにした。さらにこの堆積メカニズムを利用した堆積膜の構造制御により、高絶縁性、高放熱性を共立する複合膜形成のプロセスを確立できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により作製される高熱伝導性、高絶縁性、応力緩和性を共立する複合膜は、電気機器の半導体素子、LED照明等の高性能回路基板における異種材料間の中間接着層として利用出来る。本成果により実現可能となる高性能メタルコア基板は、電力変換器を代表とする様々な電気機器の半導体素子、LED照明、重電機器、電気自動車用のパワーデバイスの低損失化、高性能化に貢献でき、ひいては資源節約、省エネルギーを実現し、豊かな生活の実現に寄与できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we verified the formation mechanism of composite film by co-deposition of PDMS-based resin material and particulate ceramics material using electrophoretic deposition, and revealed that it is a co-deposition mechanism due to interaction between resin and ceramics particles. Furthermore, by controlling the structure of the deposited film using this deposition mechanism, we were able to establish a process for forming a composite film that supports high electrical insulation and high heat dissipation.

研究分野：電気電子材料

キーワード：樹脂-セラミックス複合材料 電気泳動堆積 放熱・絶縁材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

SiCを利用したパワーデバイス向け回路基板やLED照明用の回路基板において、基板と回路の接合部材料(接着材料)には、発熱部からの熱を放熱部へと逃がしつつ、絶縁性を保ち、かつ、金属、セラミックなどの異種材料間で発生する応力を緩和することが求められる。これら特性を共立して材料実現を目指して、樹脂-セラミックス複合材料の適用が検証されてきているが、達成は困難であった。その理由は、絶縁性・放熱性といった特性がセラミックスの高充填化、緻密化により発現するものであるの対し、複合膜の高応力緩和化は、膜の低弾性化、ポーラス化による発現するもので、いわば相反する設計指針が求められるからであった。

これら従来技術の問題点に対して、申請者らは「ゾル-ゲル電気泳動堆積法」により、従来技術で実現困難であった緻密で、かつ応力緩和性に優れた高熱伝導性絶縁膜の創成をはかることを試みてきた。本手法は、フレキシブルでかつ耐熱性、絶縁性の高い有機・無機ハイブリッド材料の原料である「ゾル」とセラミックス粒子を共堆積させ、堆積後の熱処理によりゲル化させて硬化体を得るもので、有機・無機ハイブリッド材料としては、ポリジメチルシロキサン(PDMS)系ハイブリッド材料を適用してきた。PDMSと金属アルコキシドを原料として合成されるPDMS系ハイブリッド材料は、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応により形成されるナノガラスを介して分子鎖量末端に反応基を持つPDMSが架橋することで高耐熱性と高柔軟性が発現する。申請者らは、これまでに堆積条件の違いを利用した構造制御を試みてきたが、高絶縁・高放熱性等の機能性を発現する複合膜構造、及び、成膜における膜構造への影響因子は解明にはいたっていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、電気泳動堆積条件高分子とセラミックス粒子からなる複合膜における電気泳動堆積において、膜構造への影響因子を解明し、高絶縁・高放熱性等の機能性を発現する複合膜構造を実現する構造制御技術の確立を図ることである。具体的には、以下の3つを本研究の目的として研究を行った。

- (1) 樹脂原料の構造、セラミックス帯電状態、電圧印加条件、セラミックス粒子の違いによる液中の移動挙動の把握と電気泳動堆積法による堆積膜の生成メカニズムの解明
- (2) セラミックス粒子と高分子からなる堆積膜の乾燥、硬化過程における構造変化(ポリマーの偏析や相分離、セラミックス粒子の凝集の影響)の把握
- (3) 各種成膜条件による電気泳動堆積膜の構造(特にセラミックス樹脂の界面構造)と熱伝導性と絶縁性の相関を検証し、高放熱性、高絶縁性を発現する複合体構造の成膜条件の導出。

3. 研究の方法

(1) セラミックス-樹脂複合膜の共堆積メカニズムの検証

各種構造のPDMSをベースとする樹脂成分と、アルミナ、チタニア、シリカなどの各種セラミックス粒子を含む懸濁液を用いて電気泳動堆積を行い、樹脂、セラミックス混合系の電気泳動堆積メカニズムの検証を行った。影響を調べたパラメータは、以下の通りである。

- ・樹脂成分として用いるPDMSの構造(末端構造、分子量)の影響
 - ・セラミック粒子の粒径、比表面積の影響
 - ・懸濁液濃度
 - ・懸濁液分散媒として用いる有機溶媒の影響(PDMSとの溶解性の違いや、2溶媒混合化の影響)
- 生成過程の推定にあたっては、電気泳動堆積時の堆積速度と膜組成(PDMSとセラミックス比)の測定結果から求めたセラミックス、樹脂各成分の堆積時間当たりの堆積量、及び移動度をそれぞれ用いて考察を行った。

(2) 堆積膜構造と物性の相関

各種条件で電気泳動堆積法により作製される堆積膜の構造と、熱伝導性、絶縁性、熱応力緩和性などの物性の相関を調べ、高熱伝導性、高絶縁性を発現する構造を明らかにするとともに、複合膜の最適作製条件を導出する。膜構造は、密度測定による組成分析(樹脂/セラミックス/空孔比)、電子顕微鏡による表面・断面構造の分析、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による複合膜中の樹脂成分・セラミックス成分の偏析の評価などから総合的に判断した。物性評価項目としては、絶縁強度、熱伝導率の評価を行った。複合膜の熱伝導率については、堆積膜組成(セラミックス/樹脂の比)からBruggemanの式を用いて求められる推定値と試料の熱伝導率実測値を比較して、高熱伝導性の発現機構について考察をおこなった。

4. 研究成果

本申請研究を行うことによって得た知見をそれぞれ要約して以下に記す。

- (1) 電気泳動堆積法によるセラミックス-樹脂複合膜の共堆積メカニズムの検証
セラミックス粒子とPDMS系樹脂原料の共堆積メカニズムの検証

末端構造や分子量の異なる各種PDMS樹脂成分単独での堆積時と、アルミナとPDMSの共堆積時の膜堆積速度の比較を行い、アルミナとPDMSの共堆積メカニズムについて考察した。図1に樹脂(PDMS)、アルミナ粒子を単独で堆積した場合と、共堆積した場合の電気泳動堆積時の印加電圧と移動度の関係を示す。帯電傾向の有機基をほとんど持たないPDMSは単独では堆積速度は小さく、堆積されにくい。セラミックス粒子と共堆積を行うことで、高い堆積速度を示した。これより、樹脂成分の堆積は、セラミックス粒子へと相互作用、すなわちセラミックス粒子表面の吸着作用を介して行われていると考察された。

共堆積時のセラミックス粒子の形状の影響

セラミック粒子の粒径・比表面積の違い、さらに分子量の異なるPDMSとの組み合わせや電気泳動堆積条件の違いによる堆積膜の構造変化を観察し、各種条件で膜構造が変化する原因について考察した。

図2に粒径の異なるセラミック粒子とPDMSを共堆積した場合の堆積膜の組成と空孔率の変化を示す(青木ら, *Molecular Crystals and liquid crystals*, 2018)。堆積時の印加電圧が低いとき堆積膜固相中の樹脂の割合が高いが、電圧が増大するに従い、堆積膜固相中のアルミナの割合は定常値に近づく。また、粒子の大きさによって構造変化の生じる閾値電圧が変化する。これらの構造変化のメカニズムを理解するために、懸濁液中のセラミック粒子以外の成分を粘性液体とみなした粘性液体中の粒子の運動に見たてて考察した。述べたように、樹脂とセラミック粒子の共堆積は、PDMS系樹脂材料の相互作用により行われることから、樹脂率の低下は、樹脂粒子間の相互作用の低下を意味する。粒子の大きさの違いや、PDMSの分子量変化による粘性変化、電圧印加による粒子速度の変化などのパラメータ変化を流体運動におけるレイノルズ数の変化としてとらえ、セラミック粒子の堆積速度から見積もられる移動度を考慮すると、この電気泳動堆積条件では層流条件下での粒子の運動とみなされる。粒子の電界の大きさあるいは粒子の大きさの増大によるレイノルズ数の増加は、粘性抵抗、すなわち、粒子粘性液体間の相互作用を弱め、その結果、粒子へ吸着する樹脂量を低下させて膜組成を変化させると推定された(青木ら, *IEICE Transactions on Electronics*, 2019)。

懸濁液分散媒の影響

PDMSを樹脂原料とするセラミック-樹脂複合膜の作製にあたって、懸濁液中の樹脂原料の濃度を変化させたとき、懸濁液への樹脂成分の溶解性が共堆積膜の構造に与える影響を調べた。樹脂原料成分の溶解性の低い溶媒(例えば2プロパノール)を用いると、堆積膜中に粒子状樹脂が多く形成される。この粒子は、懸濁液中あるいは堆積後の膜中で樹脂成分が凝集することで発生すると考えられる。一般にセラミックリッチな複合膜において、堆積膜中の樹脂量の増大は、膜強度を強くすることにつながるが、PDMSに対する貧溶媒を懸濁液とする場合、懸濁液中の樹脂濃度を高くするという手法は、この凝集粒子の形成の結果、膜中の樹脂の偏析をもたらす、膜の機械的強

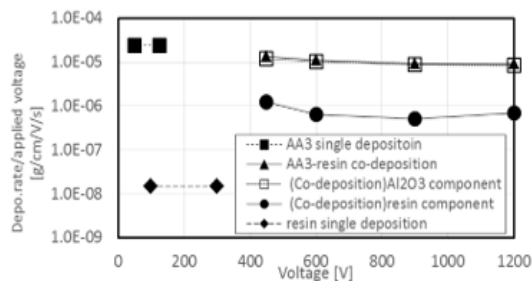
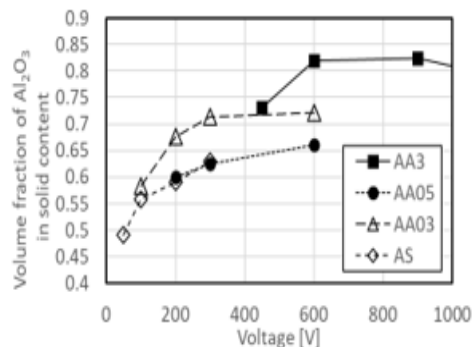
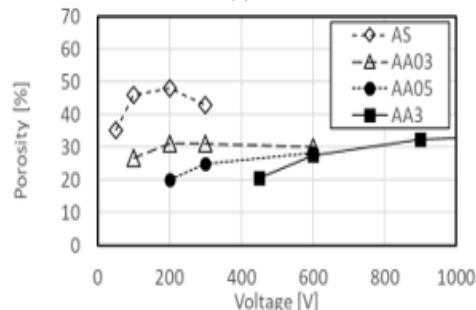


図1 印加電圧と移動度の関係

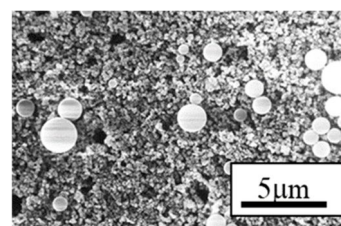


(a)

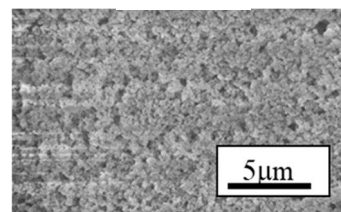


(b)

図2 セラミック粒子の粒径の違いによる共堆積膜の(a)組成と(b)空孔率の変化。平均粒径 $3\mu\text{m}$ (AA3), $0.5\mu\text{m}$ (AA05), $0.3\mu\text{m}$ (AA03 比表面積小), $0.3\mu\text{m}$ (AS: 比表面積大)



(a) IPA



(b)アセトン

図3 樹脂に対する溶解性の異なる有機溶媒を分散媒としたときの堆積膜の構造変化

この凝集粒子の形成の結果、膜中の樹脂の偏析をもたらす、膜の機械的強

度発現の妨げとなることがわかった。一方、樹脂原料成分の溶解性の良い溶媒(アセトン)を用いた場合、堆積膜中に樹脂の凝集体は現れず、機械的強度発現が確認できた。以上のように懸濁液分散媒に対する樹脂溶解性の違いは、セラミックス-樹脂複合膜を電気泳動共堆積により形成する際の重要なパラメータであり、堆積膜の構造制御方法として、適切な極性の懸濁液分散媒を選択することで複合膜中の樹脂成分の分散性を制御できることが明らかとした(西尾, 青木, 電気学会研究会 2018 年 12 月発表)。

ユニークな表面凹凸構造の形成

ポーラスな構造の堆積膜を製膜した場合、分散媒として添加された有機溶媒を含んだ状態となる。このような膜では、乾燥・硬化過程で相分離構造が形成される。さらに懸濁液中の分散媒として、PDMS の非溶媒および良溶媒の混合溶媒を使用することで、堆積後の乾燥過程での液/液相分離現象による 3 次元構造の形成が促進され、図 4 に示すような複数の異なる周期の階層状凹凸構造、いわゆるダブルラフネス構造が形成できることが分かった。これらは接触角 160 度以上、水滴転がり角 10 度以下の超撥水表面となる。超撥水表面形成は、本申請研究の当初目的とはしていなかった成果であるが、今後の新たな応用展開へとつながる成果といえる(青木ら, *Molecular Crystals and liquid crystals*, 2020)。

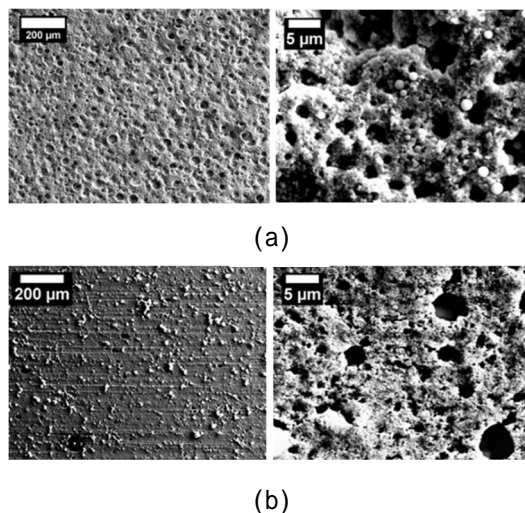


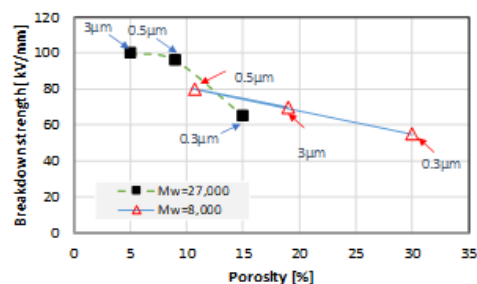
図 4 液/液相分離現象を利用して作成されたダブルラフネス構造

(2) 堆積膜構造と物性の相関の解明

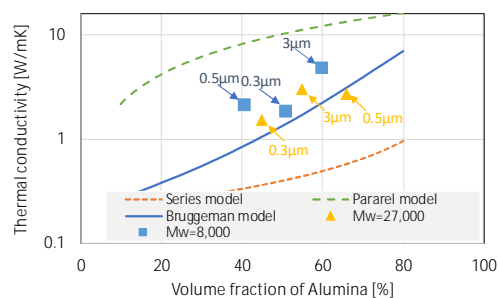
(1)の成果をもとにして作製された各種構造の堆積膜について、その構造と熱伝導性、絶縁性、応力緩和性との相関を調べた。図 5 に各種粒径のアルミナ粒子と分子量の異なる PDMS から作製された複合膜について(a)空孔率と絶縁特性、及び(b)アルミナ体積分率と熱伝導率の関係を示す。ここで示した試料は、いずれも室温から 300 の冷熱衝撃に耐える応力緩和性を持っていた。図(b)には、直列モデル、並列モデル、Bruggeman モデルによる熱伝導率の推定値も示してある。なお、これらの推定値は、アルミナと樹脂の 2 成分からなる複合体についての推定値を示してあり、樹脂成分とアルミナの熱伝導率をそれぞれ 0.2W/mK(実測値)、20W/mK として求められた値である。並列モデルと直列モデルによる推定値は、それぞれ、アルミナ体積分率に対する熱伝導率の上限と下限を示す。それに対して、Bruggeman モデルは、球状のセラミックス相が一様に分散した場合の推定値となる。

図 5(a)に示すように、膜の空孔率が小さいほど、すなわち緻密な膜ほど、絶縁破壊電界強度の大きさは大きくなることを確認した。緻密な膜を作製するためには、粒径の大きなアルミナ、分子量が大きな(27,000 程度) PDMS の用いることが有利であった。堆積膜中のアルミナ体積分率(占有率)と熱伝導率の関係より、本研究で作製された堆積膜の熱伝導率の実測値は、(30%の空孔率を持つ一部の試料を除き) Bruggeman モデルによる推定値より大きな値となっており、一部に直列モデルであらわされる構造を持つことが示唆される(図 6)。セラミックス粒子が接続構造をとる原因は、粒子の電気泳動による堆積速度が樹脂に比較して大きいこと由来しており、樹脂とセラミックス粒子の相互作用を利用した成膜となっているためと考えられる。分子量の大きな PDMS を用いると、アルミナ表面に断熱性の樹脂層がより厚く形成され、アルミナ粒子間に大きな熱抵抗が発生して複合膜の熱伝導率は、より低下すると考えられる。また、大きなアルミナ粒子を用いると、粒子間の界面数が減少し、複合膜の熱伝導率は増大すると考えられる。図 7 に熱伝導率 3.0W/mK、絶縁破壊電界強度 100 kV/mm を示す堆積膜の表面構造を示す。

本研究の成果により作製される高熱伝導性、高絶縁性、応力緩和性を共立する複合膜は、電気



(a)空孔率と絶縁強度の関係



(b)アルミナ体積分率と熱伝導率の関係

図 5 に各種粒径のアルミナ粒子と分子量の異なる PDMS から作製された複合膜について(a)空孔率と絶縁特性、及び(b)アルミナ体積分率と熱伝導率の関係

機器の半導体素子，LED 照明等の高性能回路基板における異種材料間の中間接着層として利用出来る。本成果により実現可能となる高性能メタルコア基板は，電力変換器を代表とする様々な電気機器の半導体素子，LED 照明，重電機器，電気自動車用のパワーデバイスの低損失化，高性能化に貢献でき，ひいては資源節約，省エネルギーを実現し，豊かな生活を実現に寄与できると考えられる。今後は，本研究成果として得られた堆積膜の構造制御技術を発展させて，さらにユニークな構造・機能を持つ複合材料の創成を試みたい。さらに本研究の予期せず得られた成果である超撥水表面形成技術については，電子回路・絶縁部品の防水・耐水技術としての活用を目的に，さらに検証を進めていきたいと考えている。

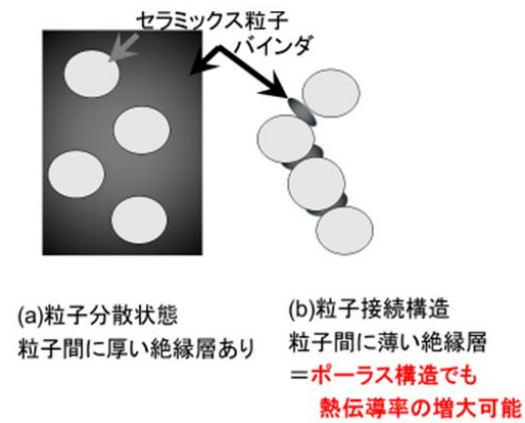


図 6 複合膜における熱伝導発現のメカニズム

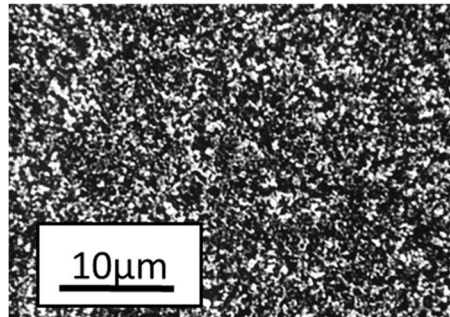
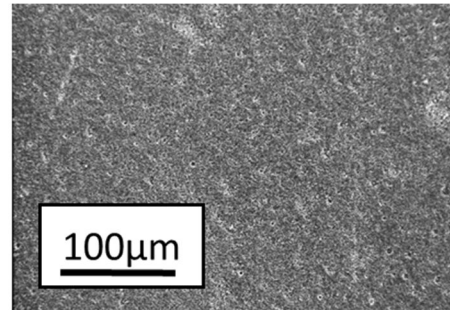


図 7 高絶縁・高耐熱性を有する堆積膜

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 AOKI Yusuke	4. 巻 E102.C
2. 論文標題 Electrophoretic Co-Deposition of Alumina-Resin Composites on Metal Substrate Using Polydimethylsiloxane-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials as Binders	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Transactions on Electronics	6. 最初と最後の頁 199 ~ 202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1587/transele.2018OMS0017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aoki Yusuke	4. 巻 654
2. 論文標題 Influence of deposition conditions on the structure of alumina coating on metal via electrophoretic deposition with added polydimethylsiloxane-based organic-inorganic hybrid materials	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 103 ~ 108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2017.1355711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 青木裕介
2. 発表標題 ポリジメチル系有機・無機ハイブリッドを用いた機能性材料の作製
3. 学会等名 電気学会 誘電・絶縁材料研究会DEI-19-050（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木裕介
2. 発表標題 Fabrication of Organic-ceramic Composite films Made From Ceramic Particles of Different Size via Electrophoretic deposition
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木裕介
2. 発表標題 Effect of the particle size and the morphology of alumina powders on the structure of alumina coating on metal via electrophoretic deposition with added polydimethylsiloxane-based organic-inorganic hybrid materials
3. 学会等名 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西尾勇輝, 阪本竜也, 青木裕介
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるセラミックス-樹脂複合膜作製における懸濁液分散媒の効果
3. 学会等名 電気学会 誘電・絶縁材料研究会DEI-19-4
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西尾勇輝・坂本竜也・青木裕介
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるセラミックス-樹脂複合膜作製における懸濁液分散媒の効果
3. 学会等名 平成31年電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木裕介
2. 発表標題 電気泳動堆積法により作製されるアルミナー樹脂複合膜においてアルミナ粒子のモルフォロジーの違いが膜構造に与える影響
3. 学会等名 電気学会 誘電・絶縁材料 電子材料 合同研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青木裕介
2. 発表標題 電気泳動堆積法によるアルミナー樹脂複合膜の作製
3. 学会等名 電子情報通信学会2017年ソサイエティ大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tatsuya Sakamoto , Yusuke Aoki
2. 発表標題 Fabrication of SiO ₂ film using colloidal silica as raw material by the sol-gel electrophoretic deposition
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuya Hayashi, Yusuke Aoki
2. 発表標題 The effect of the particle size and the morphology of alumina powders on the structure of alumina coating on metal via electrophoretic deposition with added polydimethylsiloxane-based organic-inorganic hybrid materials
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考