C/VGCF フォームを用いた高熱伝導性 Al-Si 合金基複合材料の開発

Development of high thermal conductivity Al-Si/C/VGCF composites with C/VGCF foam

小澤啓太, 宋 星武, 山内壮太郎, 和田宏樹, 杉本公一*

Keita Ozawa, Sung-Moo Song, Sotaro Yamauchi, Hiroki Wada and Koh-ichi Sugimoto*

In order to develop high thermal conductivity materials, Al-Si/C/VGCF composites were fabricated by infiltrating Al-Si alloy (JIS-AC3A) into carbon and vapor grown carbon fiber composite (C/VGCF) foam. There was not any void and Al_4C_3 compound layer on an interface between Al-Si alloy and the foam. The composites achieved higher thermal conductivity (129.5 W/mK) and lower coefficient of thermal expansion (16.4 ~ 19.7 ppm/K) than Al-Si alloy (121.0 W/mK, 22.4 ppm/K), although the flexural strength was decreased to about 1/3 times that of Al-Si alloy.

KEYWORDS : Carbon nano tube, Foam, Al-Si alloy, Nano composite, Thermal conductivity, Coefficient of thermal expansion

1. 緒 言

近年, IT 関連や自動車産業などのエレクトロニクス機器の発展に伴い, パソコンや携帯情報端末, 電力用電子デバイスの小型・高集積化が進み, それに伴う熱密度の増加が問題視されている。すでに PC に搭載されている CPU や GPU の発熱密度はホットプレートを超え核融合炉近くにまでなっている。これは, CPU や GPU だけでなく機器自体の機能までを制限するため, 新たな放熱材の開発が急がれている。

従来, ヒートシンク材料としては銅やアルミニウムなどが用いられてきたが, 金属単体では $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率が限界である。これを凌ぐ高熱伝導性材料として, 高熱伝導性フィラーを添加した金属基複合材料が期待されている。これまでに, 炭素繊維をフィラーとした高熱伝導性複合材料の開発が行われてきたが, 炭素繊維は異方性が強く, さらにマトリクス金属との密着性が悪いなどの問題点を有する²⁾。そこで新たなフィラーとしてカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) やカーボンナノファイバー (Carbon Nanofiber, CNF) が注目されている。

CNT や CNF に代表されるカーボンナノ材料は, 熱伝導性だけでなく, 機械的強度や電気伝導性も優れているため, 金属だけでなく樹脂やゴム, セラミックスなど種々の母材に添加した複合材料の開発が行われている³⁾。しかし, ヒートシンクのように金属をマトリクスとした場合, マトリクス中にカーボンナノ材料を均一に分散させるのは困難であり, また, 複合材料中にカーボンナノ材料同士による伝熱経路が構築されないため, 所望する熱伝導率

が得られなかった。

炭素繊維においては, 炭素繊維をカーボンにより結合させた C/C プリフォームを作製し, そのプリフォームに金属を含浸させる方法が研究されている^{4), 5)}。

そこで本研究では, カーボンナノ材料をフィラーとして, 化学合成された易黒鉛化性炭素材料となるメソフェーズピッチ中に分散させ黒鉛化処理を施すことにより, 熱伝導性に優れた炭素または黒鉛 (C) によってカーボンナノ材料を結合させた C/CNT フォームを作製し, そこに金属を含浸させることで高熱伝導性金属基複合材料の開発を行った。また, その諸特性について調査した。

2. 実験方法

本研究では, 易黒鉛化性炭素材料となるメソフェーズピッチの一種 AR (Aromatic Resin, 三菱ガス化学(株)⁶⁾) をマトリクス樹脂とし, CNT の一種である VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber, 平均直径 150 nm , 平均長さ $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 昭和電工(株)^{7), 8)}) をフィラーとした AR と VGCF の複合材料 (AR/VGCF) フォームを用いた。フォームへの VGCF 添加率は $5, 10 \text{ wt}\%$ とし, 2 軸押出機により混練温度 290°C で混練した。混練材にはフォームの気孔構造を均一化させるため, 460°C で 30 分保持の前熱処理を施した後, 600°C での発泡成形処理, 1000°C での炭素化処理, 3000°C での黒鉛化処理を順に施し, 炭素またはグラファイトと VGCF からなる複合材料 (C/VGCF) フォームとした。各フォームの主な特性を Table 1 に示す。表中の IR はレーザーラマン分光法 (装置: Holo Lab. 500, KAISER OPTICAL SYSTEMS, INC., 励起光源: 波長 532 nm の

* Corresponding Author, E-mail: sugimot@gipwc.shinshu-u.ac.jp
信州大学工学部機械システム工学科: 〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1
Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

(平成 19 年 3 月 27 日受理, 平成 19 年 6 月 5 日採択)

Ar イオンレーザー、ビーム径：0.8 μm) により測定した1360 cm^{-1} 付近に現れるDバンドと1580 cm^{-1} 付近に現れるGバンドの積分強度比 ($\text{IR} = \text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$) である。GバンドとDバンドの積分強度比は黒鉛化の程度を反映しているとされ、この値が小さいほど黒鉛化が進んでいるとされる⁹⁾。ラマン分光分析法とフォーム作製の詳細は文献10)を参照されたい。

複合材料の母材にはAl-Si系合金 (JIS-AC3A, Al-10～13 mass % Si) を用い、高圧鋳造法により複合材料を作製した。まず、Ar雰囲気中にて750℃にフォームを加熱し、これを300℃に加熱された金型内にセットする。次に、750℃の溶融Al-Si合金を金型内に流し入れ、100 MPaに加圧したままで自然放冷後、取り出した。このとき、Al-Si合金、炭素、VGCFの体積率はそれぞれ81.5～89.6、10.4～16.8、0～1.7 vol %であった。Al合金の熱伝導性は純Alに比べ低い。しかし、溶融Alは炭素と反応しやすく、界面において非常に脆い結晶質のアルミニウム炭化物 (Al_4C_3) が炭素表面からAlマトリクス中へ針状に生成することが知られている¹¹⁾。そのため、炭素材料と反応しにくく、鋳造性に優れた本Al-Si合金を用いた。

熱伝導率の測定は、電気伝導率などに比べ技術的に難しく、特に高温では熱リークなどにより測定精度を上げることは困難である。しかしながら、最近ではさまざまな測定方法の開発により、2500℃前後までの測定が可能である¹²⁾。熱伝導率の測定方法としては、多くの方法が提案されているが、レーザーフラッシュ法は、小さい試料を短時間で測定でき、解析法が簡明であるため、標準的かつ実用的計測法として用いられる¹³⁾。よって本研究においても、Al-Si/C/VGCF複合材料の熱的特性を調べるため、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC-7000, アルバック理工(株)) により熱伝導率を測定した。

ただし、比定常法で測定されるのは熱拡散率であるため、熱伝導率は(1)式に示すように試料密度と単位質量当たりの熱容量より算出した。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad \dots\dots\dots (1)$$

λ : 熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)

α : 拡散率 (m^2/sec)

C_p : 定圧比熱容量 ($\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$)

ρ : 密度 (g/m^3)

各種複合材料の機械的強度を調査するため、ねじ式万能試験機 (AG-100kNE, (株)島津製作所) を用いて、曲げ強さを測定した。曲

げ強さの測定は、JIS-K-7221-1に準じ、厚さ5 mm、幅6.25 mm、長さ30 mm以上の長方形試験片を用い、支点間距離25 mm、クロスヘッド速度0.1 mm/min、試験温度20℃にて3点曲げ試験を行った。

複合材料の平均線膨張係数は熱機械分析装置 (TMA-50, (株)島津製作所) により測定した。試験片寸法は5.0 mm $\times$ 5.0 mm $\times$ 12.0 mmとし、5 mgの一定荷重下において、昇温速度5℃/minで測定した。なお、定速昇温の場合には、低温部に誤差を生じやすいため、100～300℃の平均線膨張係数を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 Al/C/VGCF複合材料の組織

Fig.1にVGCF含有率10 wt %のC/VGCFフォーム (3000℃黒鉛化処理) と、そこにAl-Si合金を含浸させたAl/C/VGCF複合材料のSEM像を示す。フォームは非常に高い連続気孔構造を有し

Fig.1 SEM images of (a) C/VGCF (10 wt %) foam and (b) Al-Si/C/VGCF (10 wt %) composite.

Fig.2 SEM image of interface between Al-Si alloy and C/VGCF (10 wt %) foam.

Table 1 Characteristics of C and C/VGCF foams.

foam	ρ (g/cm^3)	IR ($\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$)	FS (MPa)	CTE (ppm/K)
C	0.27	0.368	1.04	1.50
C/VGCF (5 wt %)	0.38	—	4.96	1.42
C/VGCF (10 wt %)	0.42	0.189	5.04	1.36

ρ : bulk density, $\text{IR} = \text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$; I_D and I_G are integral intensity of D (D') and G peaks, respectively, FS : flexural strength, CTE : coefficient of thermal expansion.

Fig.3 EPMA analysis of interface between Al-Si alloy and C/VGCF foam. Accelerated voltage : 15 kV, beam size : 1 μ m.

Fig.4 Thermal conductivity of Al-Si/C and Al-Si/C/VGCF composites.

ているため、C/VGCF ネットワークを構築したまま、ほぼすべての気孔に Al-Si 合金が含浸した。

Fig.2 に Al-Si/C/VGCF 複合材料の界面の SEM 像を示す。SEM で観察する限り、Al-Si 合金とフォームの界面においてボイドなどの隙間は認められなかった。また、Fig.3 のように、Al-Si 合金とフォーム界面には Al_4C_3 化合物層は確認できなかった。なお、Fig.3 (b), (c) において、界面には青色および緑色の薄い層が存在するが、これは SEM の電子ビームの大きさ (1 μ m) から生ずる組成傾斜層と考えられる。

3.2 Al-Si/C/VGCF 複合材料の熱伝導率

Fig.4 に VGCF 含有率の異なる各フォームにアルミ合金を含浸させた複合材料の熱伝導率を示す。C フォームおよび VGCF 含有率 5 wt % の C/VGCF フォームの場合、その熱伝導率はマトリクスとなる Al-Si 合金 (121.0 W/m·K) より低くなったが、VGCF 含有率 10 wt % の C/VGCF フォームの場合のそれは 129.5 W/m·K となり、マトリクスとなる Al-Si 合金を上回った。

一般に、完全結晶に近い熱分解黒鉛の熱伝導率は層平面と平行方向 (a 軸方向) では 300 K で 1950 W/m·K と非常に高い値を有する¹⁴⁾。C フォームは高い黒鉛化性を示しているため、Al-Si 合金との複合化により優れた熱伝導性が期待されたが、本複合材料の熱

Fig.5 Flexural strength of Al-Si/C and Al-Si/C/VGCF composites.

伝導率は逆に低下した。これは、フォームが局所的に非常に優れた黒鉛化性、すなわち高い熱伝導率を有するものの、炭素材料の c 軸方向の熱伝導率は a 軸方向のその 1/400 程度の 5.7 W/m·K と強い異方性をもつために、巨視的に見るとあまり高い熱伝導率を示さなかったためと考えられる。また、熱処理工程において発生したき裂によっても熱の伝導が寸断されてしまったと考えられる。

それに対して、VGCF 含有率 10 wt % の C/VGCF フォームを用いた複合材料は、上述したようにマトリクスとなる Al-Si 合金のそれを上回っている。これは、VGCF 添加によりプリフォームの黒鉛化性が向上、すなわち熱伝導性が上昇したこと、および、フォームが高強度化され、き裂が減少したことに起因すると考えられる。また、VGCF を 10 wt % 添加した C/VGCF フォームを用いた複合材料は、C 体積割合が最も高い。すなわち、VGCF 同士を高い黒鉛化性を示す炭素により強固に結合しているため優れた熱伝導性を示したと考えられる。

3.3 Al/C/VGCF 複合材料の機械的強度

Fig.5 に VGCF 含有率の異なる各フォームに Al-Si 合金を含浸させた複合材料の曲げ強さを示す。複合材料の曲げ強さはマトリクスとなる Al-Si 合金の 1/3 以下となっていることがわかる。

Fig.6 に VGCF を 10 wt % 添加した C/VGCF フォームを用いた Al-Si/C/VGCF 複合材料の曲げ試験後の破断部の SEM 像を示す。

Fig.6 SEM image of crack propagating path in Al-Si/C/VGCF (10 wt %) composite after flexural testing.

Fig.7 Coefficient of thermal expansion of Al-Si/C and Al-Si/C/VGCF composites.

主き裂は主にC/VGCFフォームの中、またはフォームとAl-Si合金の界面を通過していることがわかる。一般に、黒鉛化された炭素材料は結晶面と平行方向においては sp^2 結合により高い強度を示すが、面同士は比較的弱いファンデルワールス力で結合しているため、バルク材では脆く、強度もあまり高くない。これにより、Al-Si合金と比較して、CフォームおよびC/VGCFフォームを用いた複合材料の強度が低下してしまったと考えられる。

3.4 Al/C/VGCF複合材料の線膨張係数

VGCF含有率の異なる各フォームにAl-Si合金を含浸させた複合材料の100～300℃の平均線膨張係数をFig.7に示す。複合材料の線膨張係数は、マトリクスとなるAl-Si合金(22.4 ppm/K)より10～25%低下した。一般に、AlおよびAl合金をヒートシンクとして用いる場合、その高い線膨張係数により熱源との接合部において剥離してしまう可能性がある。本研究のように、C/VGCFフォームとの複合化により、線膨張係数を低くできることは、接合部での剥離などを抑制する効果がある。

4. 結 言

本研究では、高熱伝導性金属基複合材料の開発を目的として、連続的な気孔構造を有し、かつ3000℃で黒鉛化処理を施したC/VGCFフォームにAl-Si合金を含浸させたAl-Si/C/VGCF複合材料を開発し、その諸特性を調査した。得られた主な結果を以下にまとめる。

- (1) 本複合材料は、C/VGCFネットワークを構築したままほぼすべての気孔にAl-Si合金が含浸した。そのAl-Si合金とC/VGCFの界面にはボイドおよび Al_4C_3 化合物層は認められなかった。
- (2) VGCFを10 wt %添加したC/VGCFフォームを用いた複合材料の熱伝導率(129.5 W/m・K)は母材のAl-Si合金(121.0 W/m・K)を上回った。また、複合材料の線膨張係数をマトリクスと比べ10～25%低くすることができた。しかし、曲げ強度はAl-Si合金の1/3程度に低下した。

謝 辞

本研究は、文部科学省の指定による「長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。また、本研究で用いたAR樹脂は三菱ガス化学(株)上石邦明取締役、渡邊史宜主任研究員のご厚意により提供された。ここに、深謝いたします。

文 献

- 1) P. P. Gelsinger, digest of technical papers, ISSCC (2001) 22-25.
- 2) K. Chang, K. Matsugi, G. Sasaki and O. Yanagisawa, *J. Japan Inst. Metals* **69** (2005) 983-988 [in Japanese].
- 3) P. W. Jackson and D. Cratchley, *J. Mech. Phys. Solid* **14** (1996) 49.
- 4) D. Coupard, J. Goni and J. F. Sylvain, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 5307-5313.
- 5) Z. Liu, G. Zhang, H. Li, J. Sun and M. Ren, *Mater. Design* **26** (2005) 83-87.
- 6) F. Watanabe and I. Mochida, *TANSO* **2004** [No.212] 99-105 [in Japanese].
- 7) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matsushita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **39** (2001) 1287-1297.
- 8) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *J. Crystal Growth* **32** (1976) 335-349.
- 9) G. Katagiri, *TANSO* **1996** [No.175] 304-313 [in Japanese].
- 10) K. Ozawa, S. Song, S. Yamauchi, H. Wada and K. Sugimoto, *TANSO* **2007** [No.228] 200-205 [in Japanese].
- 11) T. P. D. Rajan, R. M. Pillai and B. C. Pai, *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 3491-3503.
- 12) P. Wagner and L. B. Dauelsberg, *Carbon* **6** (1968) 373-378.
- 13) 馬場哲也, 最新の炭素材料実験技術 (2003) pp.50-54, リアライズ理工センター.
- 14) 寺井隆幸, 新・炭素材料入門 (1996) pp.47-48, リアライズ社.