

# 機能性を有する遠赤外線放熱部材の製品化

研究企画課 山口典男、永石雅基

## 要 約

既存の輻射放熱素材との差別化を図ることを目的とし、高輻射率で導電性を有する新規放熱素材の開発を行なった。筐体などで利用されるアルミニウムへの処理を前提とし、低融点フリットであるバナジン酸塩フリットを選択し、添加元素による影響や、焼付温度の選択、放熱特性などについて評価した。70・V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のフリットに対し、Na<sub>2</sub>Oを添加することで、電気抵抗率は約7×10<sup>-2</sup>Ωcmまで低下した。また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O系フリットでは、アルミニウムへの焼付温度が450℃で電気抵抗率が最も下がり、約3×10<sup>-3</sup>Ωcmとなった。また、輻射率については、添加元素および焼付温度にほとんど影響されず、概ね80%以上の高い値を示した。筐体の放熱特性は、未処理のものより温度上昇を半分程度に抑えることができた。ノイズ特性については、アルマイトとほぼ同じ傾向ではあったが、一部の周波数でアルマイトよりも有効に作用した。

キーワード：遠赤外線、輻射、放熱、電気伝導性、バナジン酸塩、フリット

## 1. はじめに

電子機器などは素子の温度が高くなりすぎると、性能を十分に発揮できない、安定的な動作ができないなどの弊害がでてくる。近年では、小型化や高出力化などにより放熱に対する要求が高まっている。熱の移動機構は、熱伝導、対流、熱輻射の3つがある。一般的には、熱伝導の高いアルミニウムを素材として用いフィン形状とすることで、対流による熱移動を促進している。一方、アルミニウムの輻射率は数%と非常に低く熱輻射による放熱は期待できない。そこで、我々はこれまで熱輻射を利用できる表面処理について検討してきた<sup>1)</sup>。開発した表面処理皮膜の輻射率は約90%であり、アルマイト(約80%)と比べると高いといった特長がある。しかしながら、100℃以下の温度域では、放熱特性に明瞭な差がでない場合などもあり、更なる差別化が求められている。既存の輻射放熱素材は、セラミックスや有機物を利用したものであり、一般的に絶縁性素材である。筐体へ輻射放熱技術を適用する際に電気伝導性も付与することで、ノイズ対策への貢献も期待できる。そこで、輻射特性と電気伝導特性を併

せもつ新規放熱部材を開発することで、既存の輻射放熱部材との差別化を図ることを目的とし、導電性フリットの輻射放熱への応用について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 フリットの合成

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系フリットの基本組成選択のため、五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、特級)と五酸化ニリン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、特級)をV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が60~90mol%となるように調合した。調合した粉末をアルミナるつぼに移し、電気炉にて1000℃、3h加熱した。その後、1000℃でるつぼを取り出し、ステンレス箔上に流し出し急冷した。得られたカレットを75μmの篩を全通するまで粉碎しフリットを得た。フリットのガラス状態、化学組成、ガラス転移点を把握するために、粉末X線回折(スペクトリス製EMPYREAN)、蛍光X線分析(日本フィリップス製PW2440)、熱分析(リガク製Thermo plusEVO2)をそれぞれ行った。

基本フリットとして、70・V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・30・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、80・V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・20・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を選択(3.1参照)し、基本フリットへの添加元素の影響を評価するために、炭酸ナトリウム

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、特級)、酸化銅( $\text{CuO}$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、特級)を基本フリットに対し、配合組成が5~15mol%となるように秤量した。フリットの作製方法および評価は上記と同様に行った。

## 2.2 サンプル作製と評価

フリットに1%ポリビニルブチラール(PVB)エタノール溶液を混合しペーストを調製し、アルミニウム板(A5052材)上にスクリーン印刷にて塗布した。塗布したサンプルを電気炉にて300~500℃で焼成した。得られたサンプルの遠赤外線放射率(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、FIR-1002)、電気抵抗率(三菱化学アナリテック製、ロレスターGX)を測定した。なお、放射率は加熱温度60℃、電気抵抗率は室温にて測定した。また、アルミニウムとフリットの熱膨張の違いを評価するために、アルミニウム板の変形(反り)量をマイクロメータで計測した。

## 2.3 各種物性の温度依存性

85(7V3P)-15 $\text{Na}_2\text{O}$ の放射率と電気抵抗率の温度依存性を評価するため、遠赤外線放射率の測定では、ヒータ温度60℃~200℃、電気抵抗率では室温~80℃まで変化させて測定した。なお、電気抵抗率測定における温度の調整は、サンプル裏面に密着させたシリコンラバーヒーターにより加熱を行い、ヒータとサンプルの間に熱電対を挿入して温度を計測した。なお、放射率については、比較としてこれまでに当センターで開発した高放射表面処理<sup>2)</sup>、アルマイト(市販)も測定した。

## 2.4 筐体による放熱試験とノイズ試験

放熱特性およびノイズ特性を評価するために、200\*140\*50mmのアルミニウム製筐体にフリット(85(7V3P)-15 $\text{Na}_2\text{O}$ )を焼きつけた。筐体へのフリットの塗布は、1%PVBエタノール溶液10(重量比)に対し、フリット1(重量比)で混合したスラリーをスプレーにより外面、内面ともに行い、450℃で3h焼成した。

放熱特性の評価は、筐体内部にセラミックスヒータを2個配置し、合計で6.2Wの電力を投入し、筐体内部を温めた。ヒータ、筐体内部および筐体表面の温度を熱電対により計測した。ノイズ測定は、図1に示すノイズ源を内部に設置し、筐体を密閉した後、EMI計測システムで放射電磁ノイズを計測した。

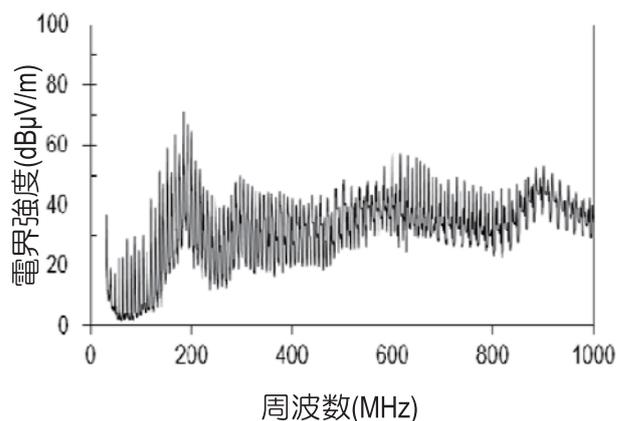


図1 ノイズ発生源の電界強度パターン

## 3. 結果および考察

### 3.1 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 系フリットの基本組成の選択

合成したフリットのXRD(図2)より、 $\text{V}_2\text{O}_5$ が90mol%ではハロー以外に酸化バナジウムのピークも確認され、非晶質化しにくいことが分かった。一方、80mol%以下では全て非晶質化しており、非晶質化には、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が20mol%以上必要であった。DSCの結果から得られたガラス転移点および結晶化温度を図3に示す。 $\text{P}_2\text{O}_5$ の増加に伴い、ガラス転移点は高温側にシフトし、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が40mol%で340℃となった。フリットがガラスのみで構成され、また、ガラス転移点も低い、80 $\text{V}_2\text{O}_5$ -20 $\text{P}_2\text{O}_5$ (以下、8V2P)および70 $\text{V}_2\text{O}_5$ -30 $\text{P}_2\text{O}_5$ (以下、7V3P)のフリットを基本組成として選択した。

### 3.2 各種元素を添加した $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 系フリットの特性

各種元素を添加したフリットの化学組成、ガラス転移点、結晶化温度について、基本組成7V3Pを表1に、基本組成8V2Pを表2に示す。7V3Pシリーズにおいて、Naを添加してもガラス転移点はほとんど変化しないが、Cu、Feにおいては最大約20℃上昇した。また、CuまたはFeを添加したフリットの結晶化温度は、未添加と同じかわずかに高くなる程度であったが、Na添加フリットは未添加よりも最大で約60℃ほど低下し結晶化しやすくなることが分かった。8V2Pシリーズにおいても、ガラス転移点および結晶化温度の添加元素による影響は7V3Pシリーズと同様であり、NaよりもCu、Feの方が高くなりやすい傾向が確認された。

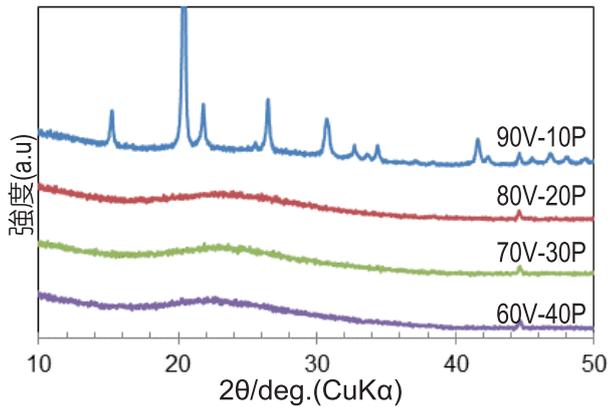


図2 合成フリットのXRDパターン

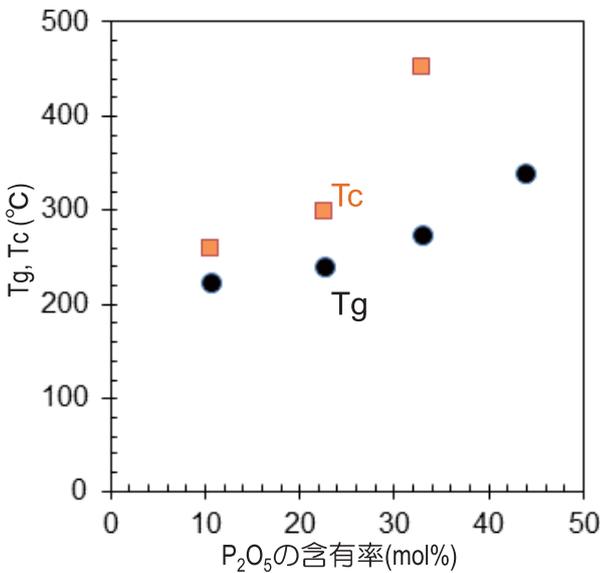


図3 合成フリットのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量に対するガラス転移点と結晶化温度

### 3.3 各種元素を添加したフリットの物性

結晶化温度より高い温度で焼成したサンプルのAl板の反り量を図4に示す。白抜きが8V2Pシリーズ、黒抜きが7V3Pシリーズである。8V2Pの方が全体的に反りが少ない傾向であった。サンプル状態を確認すると、被膜が広い面積で脱落しているもの(図5)が多くみられ、界面の密着が十分ではないことが示唆され、これにより反りが起きにくい結果となったと考えられる。一方7V3Pシリーズでは、全体的に反りがあるものの脱落はほとんどなく、界面の密着性が良好であることが示唆された。特に、85(7V3P)-15Na<sub>2</sub>Oは被膜の脱落もなく、また、反りも小さい傾向を示した。

次に、7V3Pシリーズの分光放射率曲線を図6に示す。Na, Cuは組成によらずほぼ同じパターンを示した。Feは、15%において放射率が低下する傾向が確認された。これは、85(7V3P)-15Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のサンプル表面だけがわずかではあるが光沢を呈しており状態が異なっ

表1 70V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系フリットの基本特性

| 配合組成                                      | 化学組成(mol%)                    |                               |      | Tg (°C) | Tc (°C) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|------|---------|---------|
|   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MO   |         |         |
| 7V3P                                      | 67.1                          | 32.9                          | 0    | 273.6   | 451.8   |
| 95(7V3P)-5Na <sub>2</sub> O               | 64.4                          | 32.3                          | 3.3  | 277.6   | 429.6   |
| 90(7V3P)-10Na <sub>2</sub> O              | 61.7                          | 30.6                          | 7.7  | 277.8   | 420.5   |
| 85(7V3P)-15Na <sub>2</sub> O              | 59.7                          | 29.6                          | 10.7 | 278.2   | 392.5   |
| 95(7V3P)-5CuO                             | 65.0                          | 30.3                          | 4.8  | 280.4   | 445.1   |
| 90(7V3P)-10CuO                            | 61.4                          | 29.3                          | 9.3  | 287.3   | 476.2   |
| 85(7V3P)-15CuO                            | 58.0                          | 27.8                          | 14.2 | 294.8   | 468.0   |
| 95(7V3P)-5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 64.3                          | 31.6                          | 4.2  | 281.5   | 464.8   |
| 90(7V3P)-10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 61.1                          | 30.2                          | 8.7  | 288.7   | 483.4   |
| 85(7V3P)-15Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 58.7                          | 28.5                          | 12.8 | 305.5   | 463.4   |

表2 80V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系フリットの基本特性

| 配合組成                                      | 化学組成(mol%)                    |                               |      | Tg (°C) | Tc (°C) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|------|---------|---------|
|   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MO   |         |         |
| 8V2P                                      | 77.5                          | 22.5                          | 0    | 240.0   | 299.5   |
| 95(8V2P)-5Na <sub>2</sub> O               | 75.0                          | 21.6                          | 3.5  | 247.3   | 320.3   |
| 90(8V2P)-10Na <sub>2</sub> O              | 72.0                          | 20.8                          | 7.2  | 249.0   | 318.1   |
| 85(8V2P)-15Na <sub>2</sub> O              | 69.5                          | 20.1                          | 10.4 | 249.6   | 300.6   |
| 95(8V2P)-5CuO                             | 74.1                          | 21.5                          | 4.3  | 251.6   | 320.7   |
| 90(8V2P)-10CuO                            | 71.1                          | 20.4                          | 8.5  | 259.2   | 341.3   |
| 85(8V2P)-15CuO                            | 67.8                          | 19.1                          | 13.1 | 267.1   | 351.8   |
| 95(8V2P)-5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 74.4                          | 21.2                          | 4.4  | 253.6   | 324.4   |
| 90(8V2P)-10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 71.5                          | 20.1                          | 8.4  | 265.7   | 342.3   |
| 85(8V2P)-15Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 66.7                          | 18.5                          | 14.8 | 287.8   | 414.4   |

ていた。これまでの研究で、光沢があるものよりマット状の方が、放射率が高くなる傾向があることを報告しており<sup>3)</sup>、同様の傾向を示したものと推察された。積分放射率をみると、85(7V3P)-15Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外は80%以上と比較的高い放射率を示していることが分かった。

次に、電気抵抗率と組成の関係を図7に示す。未添加が約1×10<sup>2</sup>Ωcmに対し、Cu, Feを添加したものは、未添加よりも高くなる傾向が確認された。一方、Naでは添加量の増加にともない上昇する傾向があるものの、未添加よりも抵抗率が低下することが確認され、Naの添加が導電性において有効であることが分かった。

以上の結果から、添加元素としてNaが有効であることが明らかとなった。

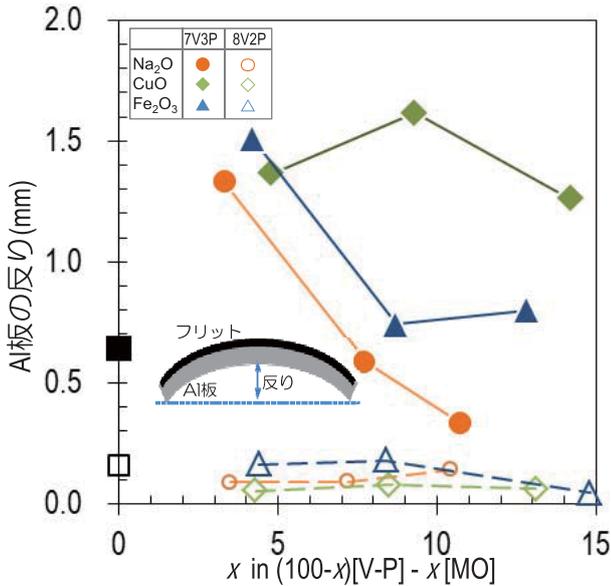


図4 合成フリットの添加元素量に対するアルミニウム板の反りへの影響

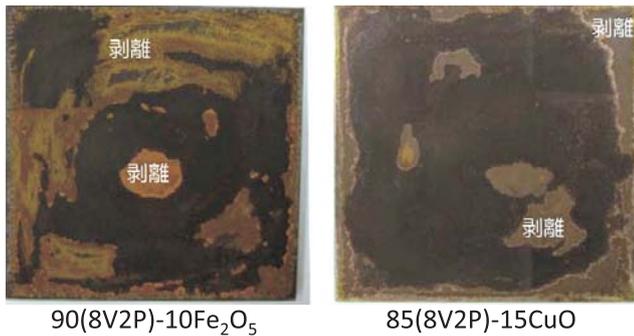


図5 剥離を生じた8V2P系フリットを施したサンプルの例

### 3.4 7V3P-Na<sub>2</sub>O系フリットの焼成温度の影響

7V3P- Na<sub>2</sub>O を400℃～500℃で焼成したサンプルの電気抵抗率を図8に示す。焼成温度により電気抵抗率は変化しており、Naの添加率によらず450℃で低下し、導電性が高くなることが分かった。また、輻射率は、焼成温度による明らかな影響はなく、概ね80～90%の高い値を示した。次に、アルミニウム板の反りへの焼成温度の影響を図9に示す。Naの配合量によらず、500℃で反りが急激に大きくなった。

このように抵抗率、熱膨張の観点から450℃付近での焼成が最適であると判断した。

### 3.5 85(7V3P)-15Na<sub>2</sub>Oフリットの温度依存性

85(7V3P)-15Na<sub>2</sub>Oフリット、高輻射表面処理、アルマイトの各温度で測定した積分輻射率を図10に示す。加熱温度の上昇にともない、フリットのみが高くなり、

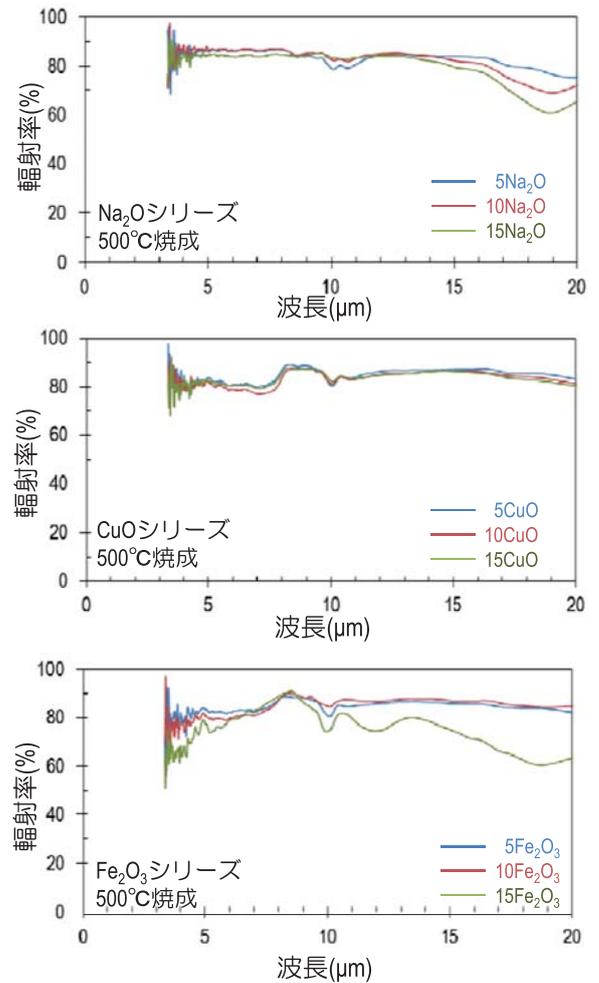


図6 各種元素を添加した7V3P系フリットの分光輻射率曲線

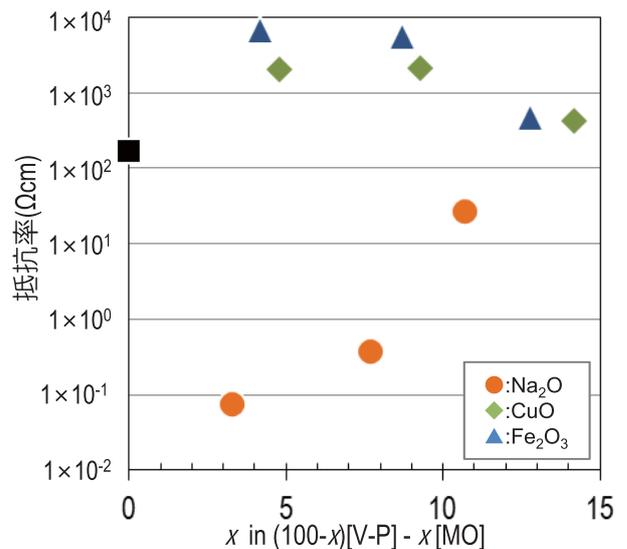


図7 各種元素を添加した7V3P系フリットの組成と電気抵抗率の関係

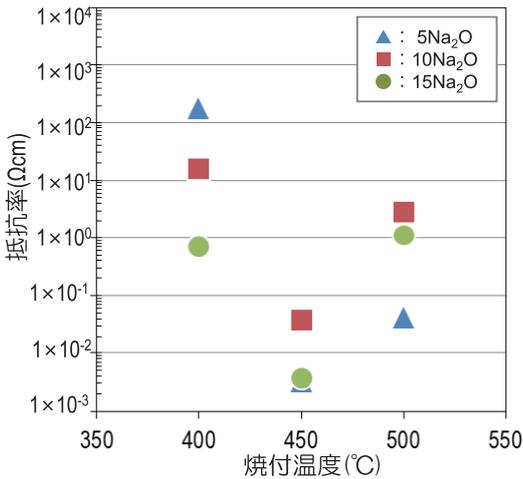


図8 7V3P-Na<sub>2</sub>O系フリットの焼付温度と電気抵抗率の関係

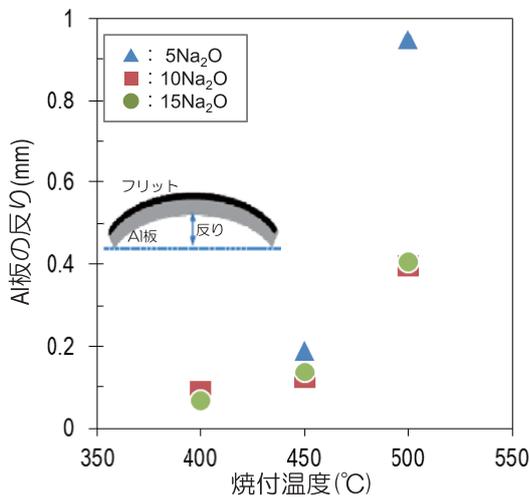


図9 7V3P-Na<sub>2</sub>O系フリットの焼付温度とアルミニウム板の変形の関係

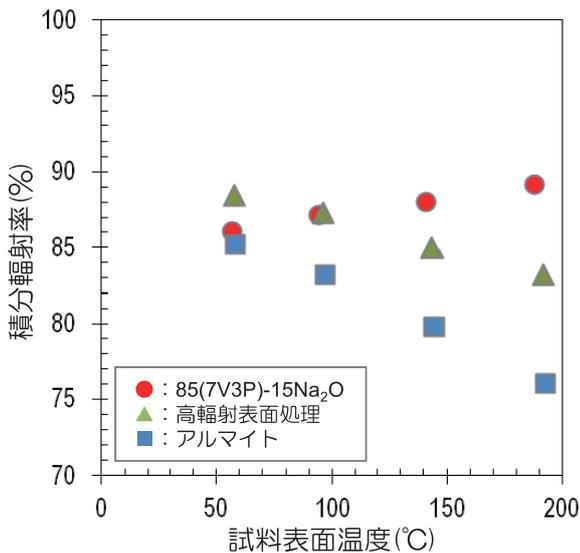


図10 各素材の輻射率の温度依存性

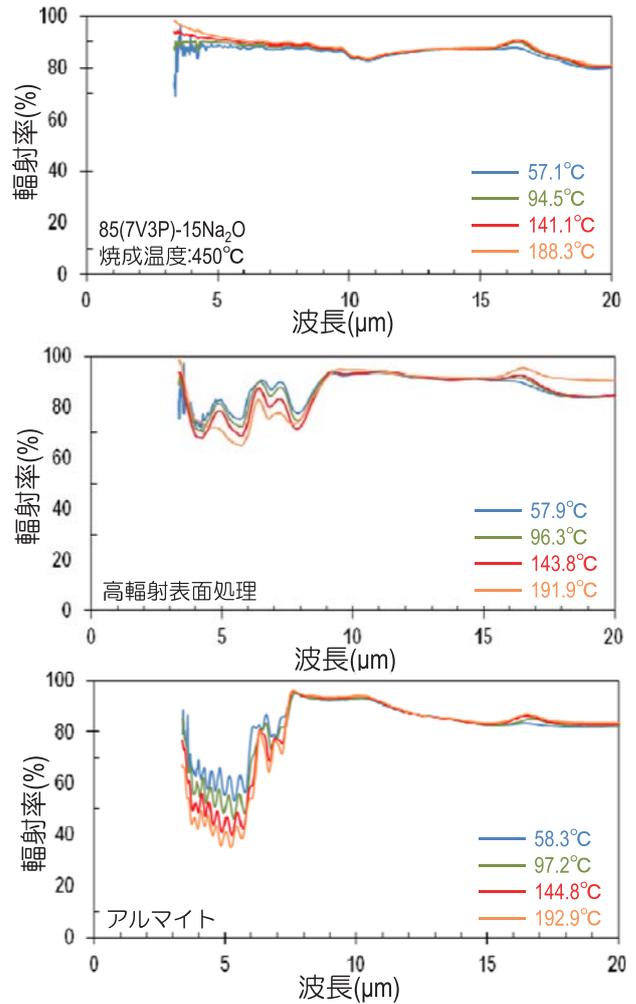


図11 各素材の分光輻射率曲線の温度依存性

高輻射表面処理およびアルマイトはともに低下した。特にアルマイトの低下は顕著であり、60°C付近での輻射率は、フリットとほぼ同じ値であったのに対し、200°C付近まで加熱すると15%ほど差が生じた。

各サンプルの分光輻射率曲線(図11)から、約8μm以下の波長の輻射率が著しく影響されていることが確認された。すなわち、フリットは温度が高くなるにつれて、8μm以下の波長でわずかではあるが高くなる傾向を示した。一方、高輻射表面処理およびアルマイトにおいては、8μm以下の波長で加熱温度の上昇とともに下がる傾向が示された。特にアルマイトでは、下がり方が顕著であった。このように、本研究で開発したフリットは、高温でも輻射率を維持または向上できる可能性が示され、導電性の機能以外にも有用な活用法が期待できる結果が得られた。

一方、電気伝導性の温度依存性について、室温から80°C付近では、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ とほぼ同じ電気抵抗率を示しており、温度の影響を確認することができなかった。

表3 フリットを施した筐体の諸物性と放熱特性

|       | 輻射率 (%) | 膜厚 (μm) | 電気抵抗 (Ω)          | [放熱試験] 各部位の温度上昇(°C) |      |      |
|-------|---------|---------|-------------------|---------------------|------|------|
|       |         |         |                   | ヒーター                | 筐体内部 | 筐体表面 |
| 未処理   | 4       | 0       | $<10^{-7}$        | 107.0               | 19.6 | 14.3 |
| フリット  | 87      | 15.5    | $1.1 \times 10^4$ | 103.7               | 8.9  | 9.0  |
| アルマイト | 77      | 14.7    | $>10^8$           | 101.9               | 10.3 | 8.9  |

※ヒーターへの供給電力は約6.2W

※フリットは85(7V3P)-15(Na<sub>2</sub>O)、450°C焼成

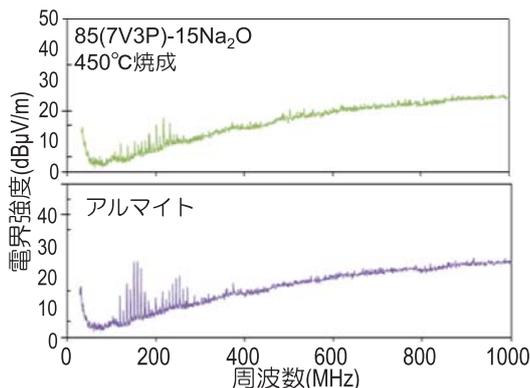


図12 各筐体における放射電磁ノイズ(水平方向)

### 3.6 筐体による放熱試験とノイズ試験

筐体の輻射放熱特性を評価した結果を表3に示す。未処理のアルミニウムは輻射率が4%と低く筐体内部の温度上昇が約20°Cであった。一方、輻射率の高いフリットや、アルマイトにおいては、筐体内部の温度上昇が約9~10°Cと、未処理のアルミニウムの半分程度の温度上昇に抑えることができた。今回開発したフリットでも輻射による放熱を示すことが確認できた。次に、フリットとアルマイトのノイズ特性を図12に示す。傾向は概ね同じであり、アルマイトに対し著しい改善を確認することはできなかった。しかし、一部の周波数においては、アルマイトより電界強度を低減できていることから、ノイズ放出の削減に導電性フリットが寄与している可能性が示唆された。

## 4. まとめ

既存の輻射放熱表面処理技術の差別化を図ることを目的として、輻射特性に加え導電性を付与した新規輻射放熱材料の開発を行なった。輻射皮膜となる素材として、バナジウムを主要成分とするフリットを合成し、アルミニウムへの処理を行い、その材料を評価し以下のような知見を得た。

- (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の基本フリットにNa<sub>2</sub>Oを添加することにより、電気伝導性が高まった。また、輻射率

においては、添加元素の影響はほとんどなく、約80%以上の高い値を示した。

- (2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>Oフリットの焼付温度と電気伝導性の関係として、約450°Cで導電性が最も高まり、さらに高温で焼成すると導電性の低下が見られた。
- (3) 85(7V3P)-15Na<sub>2</sub>Oフリットの輻射率は、温度が上昇するにつれて高くなったが、アルマイトは、温度上昇により輻射率は低下した。今回開発したフリットは使用環境温度が高くなるほど、放熱に有利に作用する可能性が示唆された。
- (4) フリットを施した筐体の放熱特性は、アルマイトと同等であり、輻射放熱特性を十分有していることが確認された。
- (5) ノイズ特性について、アルミニウムの筐体に施していることで、アルマイトと同じような傾向を示したが、一部の周波数でノイズ放出の抑制が見られたことから、放射電磁ノイズの削減に寄与する可能性が示唆された。

## 謝辞

EMI計測システムによる放射電磁ノイズ測定に協力いただいた工業技術センターの兵頭竜二氏、堀江貴雄氏に感謝する。

## 文献

- 1) 山口典男、永石雅基、ワイドギャップ半導体パワーデバイス導入による高効率かつ小型・軽量の電力変換装置の開発-熱輻射活用型放熱部材の開発-、長崎県窯業技術センター研究報告、63、3-10(2016).
- 2) 山口典男、熱輻射活用型放熱部材の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、61、1-7(2013).
- 3) 山口典男、高松宏行、栃原裕、無機材料の遠赤外線放射特性と応用製品に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、56、1-7(2008).