

# 六方晶窒化ホウ素(hBN)微粒子／ポリイミドハイブリッド膜 における熱伝導特性と微粒子形状及び配向状態との相関

東工大院理工 ○谷本 瑞香・安藤 慎治  
電気化学工業(株) 山縣 利貴・宮田 建治

## 要旨

高耐熱性と高熱伝導性をあわせ持つ高分子系放熱材料の開発を目的として、ポリイミド(PI)と熱伝導性セラミックである六方晶窒化ホウ素粒子(hexagonal boron nitride, hBN)[1]のハイブリッド膜を作製し、hBN粒子の形状及び配向状態が膜の面外(⊥)・面内(//)方向への熱伝導特性に及ぼす効果を解析した。粒子形状の異なる5種類のhBNをそれぞれポリアミド酸(PAA)溶液と混合し、製膜・熱イミド化することでhBN/PIハイブリッド膜を得た。各hBN/PI膜の透過広角X線回折(WAXD)測定より、鱗片状hBN粗大粒子は膜内で強く面内配向するが、本研究の製膜条件では、粒径1 μm以下の微粒子や凝集二次粒子は膜内でほぼ等方的な配向状態にあると観察された。hBN/PI膜の熱伝導率λは、面内方向にはhBNとPIの界面が少なく、hBNの高熱伝導面が強く面内配向する粗大粒子を用いた系において高い値を示し、一方、面外方向には粒子の面内配向が阻害される凝集粒子を用いた系が高い値を示したことから、hBN粒子の形状及び配向状態とhBN/PIハイブリッド膜の熱伝導率に強い相関が観察された。

## 緒言

近年、半導体の高集積化や高速化技術の目覚ましい発展の一方で、集積回路の発熱密度の増加という新たな問題が生じている。集積回路の層間絶縁膜や接着層として用いられる高分子の低い熱伝導率(λ: 0.1~0.6 W/m·K)は機器内部からの放熱を妨げる主要因となるため、高熱伝導性ととも150°C以上の使用温度に耐える耐熱性高分子系材料の開発が求められている。しかし、要求される熱伝導性の実現は有機系高分子のみでは困難であり、通常、

基材となる高分子に無機粒子を充填することで高熱伝導性の付与が行われる。最近、われわれは耐熱性、機械強度、電気絶縁性に優れたポリイミド(PI)薄膜における熱拡散率の分子構造依存性を解明するとともに[1]、銀ナノ粒子やZnO微粒子をPIブレンドに選択分散させることで熱伝導性ハイブリッド膜の開発に成功した[2,3]。またSatoらは熱可塑性PIと六方晶窒化ホウ素(hBN)微粒子を混合することで、高い熱伝導率(7 W/m·K)を有するhBN/PI材料を作製した[4]。hBNは窒素原子とホウ素原子が交互に共有結合した六員環が構成する平面層(a軸方向)がファンデルワールス力で積層(c軸方向)した結晶構造を有し、熱伝導性と絶縁性に優れる(Fig.1)。その粒子形状は異方的な結晶構造を反映した鱗片状で、a軸方向の熱伝導率が>400W/m·Kであるのに対し、c軸方向の熱伝導率は1~2W/m·Kである。したがって、ハイブリッド膜に期待される放熱方向とhBN粒子の高熱伝導率面が一致した場合に最も効率的な熱輸送が期待される。本研究では、hBN/PI材料の更なる高熱伝導化を目的として、粒子形状と凝集状態の異なる5種のhBN微粒子(Table.1)とsBPDA/ODA PI(Fig.2)とのハイブリッド膜を調製し、hBN形状と配向状態がhBN/PIハイブリッド膜の熱伝導特性に及ぼす効果を解析した。

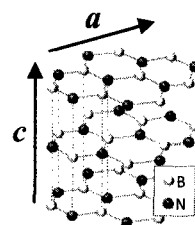


Fig.1 hBNの結晶構造

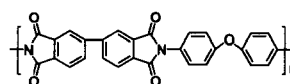



Fig.2 sBPDA-ODA PI

Table. 1 各種 hBN グレードと特性一覧

グレード	MBN	GP	SGP	SP-3	SGPS
メディアン径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	0.7	8.0	18.0	4.0	12.0
粒子形状	鱗片状			半凝集体	凝集体
					
製造元	三井化学	電気化学工業			

## 実験

所定量の各種 hBN (Table.1)を DMAc 中に分散させ、減圧下での攪拌により脱泡処理を行い、スラリー状に調製した。使用した hBN のうち、MBN、GP、及び SGP は六方晶窒化ホウ素の典型的な形状である鱗片状、SP-3 と SGPS は鱗片状一次微粒子が凝集した形状を有する。各 hBN スラリーを sBPDA-ODA PI 前駆体である固形分濃度 15 wt% のポリアミド酸(PAA)溶液に加えて数時間攪拌し、さらに自転・公転ミキサー(シンキー、ARE-310)を用いて約 10 分間攪拌することで均一な hBN/PAA 溶液混合物を得た。hBN/PAA 溶液をスピンコート法により Si 基板上に製膜し、窒素雰囲気下での熱イミド化( $T_i=300^\circ\text{C}$ , 90 min)により膜厚 20~40  $\mu\text{m}$ 、hBN 添加量約 10, 35, 60 vol% の hBN/PI ハイブリッド膜を得た。凍結切断法により各 hBN/PI 膜の断面観察用試料を作製し、電界放射型走査顕微鏡(日立製作所 FE-SEM4500)で断面観察を行った。また、hBN 粒子の配向度評価を透過広角 X 線回折(WAXD)測定(放射光施設: SPring-8, BL40B2)により行った。各ハイブリッド膜の室温における面外方向の熱熱拡散率( $\alpha_\perp$ )を交流温度波分析法(ai-phase mobile-1u)[6]、面内方向の熱熱拡散率( $\alpha_\parallel$ )をレーザー加熱オングストローム法(アルバック理工 Laser PIT)[7]により測定し、測定値を下記に示す複合材料の混合則 (Eq.1) 及び 熱伝導率と熱熱拡散率の関係式(Eq.2)を用いて熱伝導率に換算した。

$$C_{pc} = C_{pf}\phi + C_{pm}(1 - \phi) \quad (\text{Eq.1a})$$

$$\rho_c = \rho_f\phi + \rho_m(1 - \phi) \quad (\text{Eq.1b})$$

$$\lambda = \alpha \cdot C_{pc} \cdot \rho_c \quad (\text{Eq.2})$$

$C_{pc}$ : 複合材料の定圧比熱,  $C_{pf}$ : hBN 定圧比熱,  
 $C_{pm}$ : PI 定圧比熱,  $\rho_c$ : 複合材料の密度,  $\rho_f$ : hBN 密度  $\rho_m$ : PI 密度,  $\phi$ : hBN 体積分率  
 $\lambda$ : 熱伝導率(W/m·K),  $\alpha$ : 熱熱拡散率( $\text{m}^2/\text{s}$ ),

## 結果と考察

### hBN/PI ハイブリッド膜の作製と hBN 粒子の配向状態評価

調製した hBN/PAA 溶液を製膜・熱イミド化することで、約 60 vol% の hBN 高充填条件においても優れた機械強度を有する hBN/PI ハイブリッド膜が得られた(Fig.3)。断面 SEM 像観察の結果(Fig.4)、粗大粒子である SGP (18.0  $\mu\text{m}$ )及び GP (8.0  $\mu\text{m}$ )の PI 膜中における強い面内配向が確認された。一方、微粒子である MBN (0.7  $\mu\text{m}$ )や鱗片状 hBN 一次粒子の凝集体である SP-3 (4.0  $\mu\text{m}$ )ならびに SGPS (12.0  $\mu\text{m}$ )のハイブリッド膜では hBN 粒子の配向は等方的であり、SGP/PI 膜や GP/PI 膜のような強い面内配向は観察されなかった。SGP や GP のように粗大な鱗片状粒子は、スピンコート時にかかる引張応力(面内方向)とイミド化時にかかる圧縮応力(膜厚方向)によって強く面

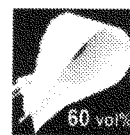


Fig. 3 SGP/PI  
ハイブリッド膜

内配向しながら集積するが、微粒子である MBN は製膜時にかかる応力の影響を受けにくいため、強い面内配向が生じなかったと考えられる。また、半凝集体 SP-3 と凝集体 SGPS は製膜過程で分散することなく形状が保持されるため、凝集体粒子中の hBN 微粒子の配向が製膜後の hBN/PI 膜にも反映されたと考えられる。各 hBN/PI 膜について透過 WAXD 測定を行い、hBN 結晶の  $c$  軸(厚み)方向に対応する (002)ピークと  $a$  軸(平面)に対応する (100)ピークの強度比  $I_{(002)}$  及び  $I_{(100)}$  を用いて Eq.5 で定義される配向指数を求め、hBN 粒子の配向状態評価を行った。

$$\text{配向指数: } F = I_{(002)} / (I_{(002)} + I_{(100)}) * 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

透過 X 線測定であるため、 $I_{(002)}$  が大きいほど  $F$  が大きく hBN の高熱伝導面である (100)面が hBN/PI 膜の面外に配向していることを示す。例として、Fig.5 に SEM 断面観察で hBN 微粒子の強い面内配向が観察された SGP/PI 膜及び等方的な配向が観察された SGPS/PI 膜の WAXD パターンを示す。粒子の配向状態の違いによって  $I_{(002)}$  と  $I_{(100)}$  が大きく異なり、 $F$  はそれぞれ 76.8 % と 14.5 % と求められる。Fig.6 に、同様に求めた各ハイブリッド膜の  $F$  値を示す。実線は凝集体 SGPS の粉末の X 線回折パターンより求めた値である。凝集二次粒子中では hBN 一次粒子が等方的に配向していると考えられるため、この実線に近いほど hBN 粒子の配向は等方的であり、 $F$  が小さいほど強く面内配向していると推察される。粒子径の大きな SGP と GP は  $F$  が小さく (60 vol%: 13-14%)、PI 膜内で強く面内配向していると考えられる。微粒子である MBN、半凝集体 SP-3 ならびに粗大凝集体である SGPS は  $F$  が大きい (60 vol%: 68-77%) ことから、hBN 粒子の配向は等方的と考えられ、SEM 断面図で観察された傾向と一致する結果が得られた。

#### 面外・面内方向の熱伝導性評価

熱拡散率の測定値より求めた hBN/PI 膜の面外方向熱伝導率( $\lambda_{\perp}$ )及び面内方向熱伝導率( $\lambda_{\parallel}$ )をそれぞれ Figs.7, 8 に示す。熱伝導率は最大で面外方向に  $\lambda_{\perp}=5.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  (60 vol% SGPS/PI)、面内方向に  $\lambda_{\parallel}=17.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  (60 vol% GP/PI)を示した。全ての試料で充填量増大に伴いほぼ線形の  $\lambda_{\perp}$  の増大が観察され、同一充填量では、微粒子 MBN(0.7  $\mu\text{m}$ )を 60 vol%含む MBN/PI 膜の  $\lambda_{\perp}$  が  $1.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  であるのに対し、粗大粒子 SGP (18.0  $\mu\text{m}$ )を 60 vol%含む SGP/PI 膜は  $\lambda_{\perp}=3.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  と、粒子径に依存した  $\lambda_{\perp}$  の変化が見られた。凝集

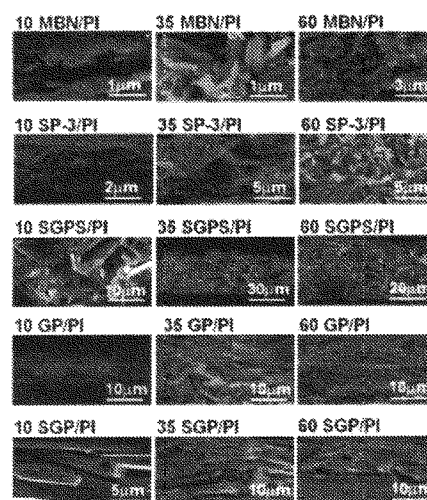


Fig. 4 hBN/PI の断面 SEM 像

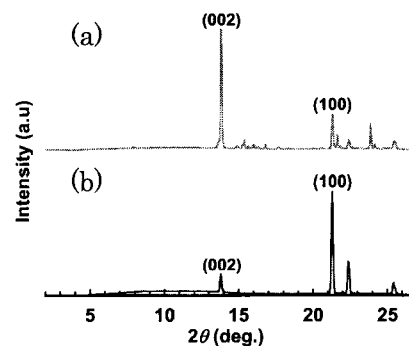


Fig.5 透過 WAXD パターン 60 vol % (a) SGPS/PI, (b) SGP/PI

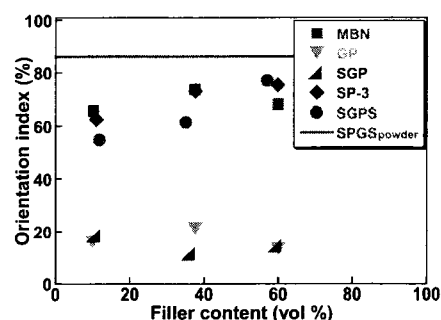


Fig. 6 各 hBN/PI 膜中 hBN の配向度

粒子 SGPS を含む PI 膜は全ての添加量で最も高い  $\lambda_{\perp}$  値を示した。これは hBN 一次粒子が強く凝集した SGPS 粒子が熱伝導パスとして働き、加えて Figs.5, 6 で示すように製膜後も凝集体中で一次粒子の等方的な配向が保持されているためと考えられる。一方、面内方向の熱伝導率  $\lambda_{//}$  は粗大な SGP や GP 粒子充填膜で高い値を示した。粒子の強い面内配向によって hBN 粒子の高熱伝導面が面内に配向していることに加えて、粗大粒子を用いることで hBN/PI 界面の面積が減少し、異種材料の界面領域におけるフォノン散乱が低減されたためと考えられる。面外と面内の  $\lambda$  を比較すると、粒子径が大きくかつ hBN の高熱伝導率面がハイブリッド膜の面内に顕著に配向している SGP/PI 膜や GP/PI 膜では熱伝導率の大きな異方性が確認された(e.g. 60 vol% SGP/PI:  $\lambda_{\perp}=3.2$ ,  $\lambda_{//}=12.1$  W/m $\cdot$ K)のに対し、凝集粒子 SGPS、SP-3 や微粒子 MBN を充填した PI 膜では低い熱伝導率異方性が観察された(e.g. 60 vol% SGPS/PI:  $\lambda_{\perp}=5.4$   $\lambda_{//}=7.3$  W/m $\cdot$ K)。Fig.6 に示したように hBN 一次粒子の配向度が大きく粒子配向の異方性が小さい hBN/PI で、面内・面外の熱伝導性の差(異方性)が小さくなると考えられる。

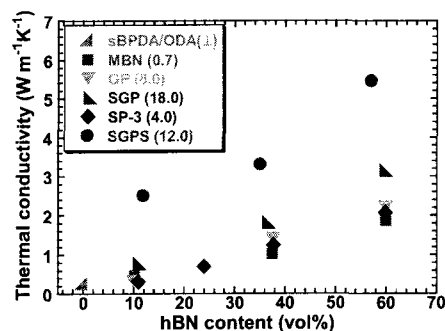


Fig.7 面外方向熱伝導率( $\lambda_{\perp}$ )

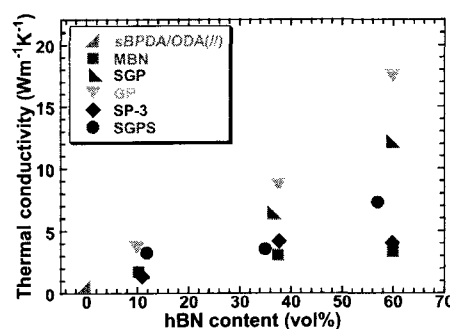


Fig.8 面内方向熱伝導率( $\lambda_{//}$ )

## 結論

PI 前駆体である PAA 溶液と hBN 粒子を混合し、製膜後、熱イミド化を行うことで高熱伝導性 hBN/PI 膜を簡便に得ることができた。断面 SEM 像観察及び透過 WAXD パターンより、粗大粒子 SGP 及び GP は hBN/PI 膜中で強く面内配向するが、凝集粒子 SGPS、SP-3 ならびに微粒子 MBN は hBN/PI 膜中における配向の異方性が小さいと示された。また、粗大粒子を用いた系において  $\lambda_{//}$  が高い値を示し、一方 hBN 一次粒子が等方的に凝集し熱伝導パスを形成している SGPS 粒子を用いた系においては  $\lambda_{\perp}$  が高い値を示した。面内配向性の強い SGP 及び GP では、hBN 充填量増加に伴う  $\lambda_{//}$  の上昇が  $\lambda_{\perp}$  に比べて大きく、等方的な形状を有する SGPS、SP-3 と MBN では面内・面外の熱伝導率差が小さくなる傾向が確認され、hBN/PI 膜の熱伝導率異方性と配向度に強い相関が示された。このように、同一添加量であっても異なる hBN 粒子を用いた系で異なる熱伝導特性が観察されたことから、目的とする放熱方向に応じて適切な hBN 粒子形状選択を行うことが放熱材料を効率的に設計する上で重要と考えられる。

## 参考文献

- [1] D. Yorifuji and S. Ando, *Macromolecules*, **43**(18), 7583 (2010). [2] D. Yorifuji and S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**(19), 2118 (2010). [3] D. Yorifuji and S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4402 (2011). [4] R. F. Hill, P. H. Supancic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 851 (2002). [5] K. Sato, K. Watari, et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 2749 (2010). [6] T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, S. Tsuji, *Therm. Acta.* **304/305**, 151 (1997). [7] 加藤良三, R. P. Tye, *Ulvac Tech. J.*, **51**, 23 (1999).