

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 (II)

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

粒子形状の異なる5種類の六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子をポリイミド(PI)に分散した hBN/PI 膜を作製し、hBN 粒子の形状及び配向状態が膜の膜厚(\perp)・面内($//$)方向への熱伝導特性に及ぼす効果を解析した。広角 X 線回折と SEM 観察から、平板状粗大粒子は膜内で強く面内配向するが、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子や凝集粒子はほぼ等方的な配向状態にあることが明らかとなった。熱伝導率(λ)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が面内方向に高い値を示し、一方、粒子の面内配向が阻害され近接 hBN 粒子が熱伝導の経路として働く凝集粒子を用いた系が膜厚方向に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 膜の熱伝導率に強い相関が観察された。

1. 緒言

集積回路の高密度化に伴い増加し続ける電子機器の放熱対策として、高熱伝導性と 300°C 以上の使用温度に耐える耐熱性を併せ持つ高分子系熱伝導材の開発が求められている。われわれはこれまで、金属ナノ粒子や $\text{ZnO} \cdot \text{MgO}$ 微粒子とポリイミド(PI)を組み合わせた耐熱性ハイブリッド材料において、光透過性制御[1,2]、高屈折率[3,4]、低屈折率[5]、高熱伝導性[6-9]などの特性を報告している。最近、Satoら[10]は熱可塑性PIと高い熱伝導率($\lambda_{a\text{-axis}}$: >200 , $\lambda_{c\text{-axis}}$: $1\sim3$ [$\text{W/m}\cdot\text{K}$] [11])を有する六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子(Fig.1)のハイブリッド材料が $7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を示すことを報告した。本研究ではhBN/PI膜の更なる高熱伝導化・高耐熱化を目的として、形状の異なる5種類のhBN粒子と全芳香族PI(Fig.2)とのhBN/PI膜作製ならびに膜の熱伝導率異方性と粒子形状・配向状態との相関解析、面内方向熱膨張係数の評価を行った。

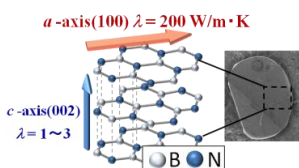


Fig.1 hBNの結晶構造と粒子形状

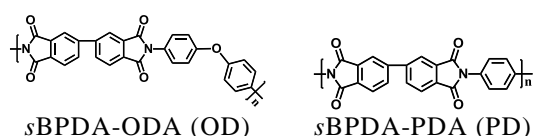


Fig.2 全芳香族PIマトリックス






2. 実験

N,N -dimethylacetamide (DMAc)にhBN粒子を分散させ、 p -oxydianiline (ODA) 又は p -phenylenediamine (PDA) と等モル量の $3,3',4,4'$ -biphenyltetracarboxylic dianhydride (sBPDA)を加えて室温で一晩攪拌し、ポリアミド酸溶液にhBN粒子が分散したスラリーを調製した。hBNグレードの一覧をTable 1に示す。MBN、GP、SGPは平板状、SP-3とSGPSは平板状粒子がそれぞれ弱く凝集・強く凝集した形状を有する。各スラリーをSi基板上にスピコート後、窒素気流下、最高

温度350°Cで熱イミド化を行い、充填量10~60 vol%のhBN/PIハイブリッド膜(膜厚d :20~45 μm)を得た。以降、マトリクスとしてOD-PIとPD-PIを用いた試料をそれぞれhBN/OD、hBN/PDと表記し、使用したhBNと充填量が異なるhBN/PI膜を区別するため、試料名を充填量(vol %)–hBNグレード名/PI名で表記する。例えば、SGPS粒子をsBPDA-ODAに35 vol%充填した膜は35-SGPS/ODである。

各hBN/PI膜の膜厚方向熱拡散率(α_{\perp})を交流温度波分析法(ai-phase mobile-1u)[12]により、また面内方向熱拡散率(α_{\parallel})を光交流法(アルバック理工, LaserPIT)[13]により測定し、測定値 α [m²/s]を熱伝導率 λ に[W/m·K]に換算した。hBN粒子の配向状態は、試料断面の電子顕微鏡観察および透過広角X線回折測定(放射光施設SPRING-8, BL40B2)により評価した。面内方向熱膨張係数(CTE)は熱機械分析(TMA)装置(Shimadzu: TMA-60)を用いて行い、80~180°Cの値を算出した。

Table 1 各種hBNグレードと特性

グレード名	MBN	GP	SGP	SP-3	SGPS
メディアン径 D_{50} (μm)*	0.7	8.0	18.0	4.0	12.0
形状	平板状			凝集体	
					
製造元	三井化学		電気化学工業		

*SP-3とSGPの D_{50} は凝集二次粒子の値

3. 結果と考察

3.1 hBN/OD膜の特性と配向状態評価

3.1~3.3 節では、hBN/OD 膜の特性解析結果について述べる。前駆体スラリーの熱イミド化により、60 vol%の高充填条件においても柔軟性と可撓性に優れたhBN/OD膜が得られた(Fig.3)。断面SEM像観察の結果、粗大粒子SGP(D_{50} : 18.0 μm)及びGP(8.0 μm)を用いた膜では粒子の顕著な面内配向、微粒子MBN(0.7 μm)や凝集体SP-3(4.0 μm)・SGPS(12.0 μm)を用いた膜では等方的な配向が観察された。

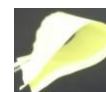


Fig.3 60-SGP/OD

各試料の透過WAXD測定を行い、hBN結晶のc軸(002)とa軸(100)のピーク強度 $I_{(002)}$ 及び $I_{(100)}$ から、 $I_{(002)} / (I_{(002)} + I_{(100)})$ で定義される配向指数 F を求めた。各試料の F 値をFig.4に示す。実線は凝集SGPS粉末の F 値である。凝集体中では一次粒子の配向が等方的であるため、 F 値がこの実線に近いほど配向が等方性に近く、小さいほど面内配向度が高いことを表す。微粒子MBNならびに凝集粒子SGPS、SP-3を含む試料は等方性に近い F 値(68~77%)を示したが、粗大粒子SGP及びGPを含む試料では粒子の高い面内配向(F 値:13~14%)が観察され、断面SEM像観と一致する結果が得られた。SGPとGP粒子は、スピニング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)により強く面内配向しながら集積するが、微粒子MBNは応力の影響を受けにくいと考えられる。また、SP-3とSGPSはその形状が製膜過程で保持されるため、凝集体中の一次粒子の配向がhBN/OD膜に反映されたと考えられる。

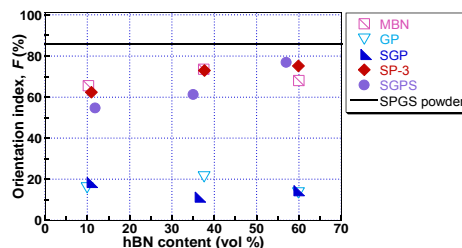


Fig.4 各hBN/OD膜の配向指数 (F)

3.2 熱伝導特性の解析

hBN/OD膜の膜厚方向熱伝導率(λ_{\perp})及び面内方向熱伝導率($\lambda_{//}$)をそれぞれFig.4 (a)と(b)に示す。 λ は最大で膜厚方向(λ_{\perp})に5.4 W/m \cdot K、面内方向($\lambda_{//}$)に17.6 W/m \cdot Kを示した。 λ_{\perp} は全ての試料で充填量増大に伴い増大し、同一充填量では、60-MBN/OD膜の λ_{\perp} が1.9 W/m \cdot Kであるのに対し、60-SGP/OD膜は λ_{\perp} =3.2 W/m \cdot Kと、粒子径に依存した λ_{\perp} の変化が見られた。凝集粒子SGPSを含む膜はすべての添加量で最も高い λ_{\perp} 値を示した。これは粒子の配向が等方性に近いことに加え、大きな凝集体が熱伝導経路として機能するためと考えられる。一方、 $\lambda_{//}$ はすべての試料で λ_{\perp} よりも大きく、特にSGPとGPを用いた系で大きな値を示した。hBNの高熱伝導面が面内配向していることに加え、粗大粒子を用いることでhBN/PI界面積が減少し、界面でのフォノン散乱が低減されたためと考えられる。

SGP/ODとGP/OD膜のhBN充填量に対する $\lambda_{//}$ の変化量は、配向が等方性に近い凝集体や微粒子充填系に比べて顕著に増大し、 λ_{\perp} と $\lambda_{//}$ に大きな異方性が観察されたことから、hBN/OD膜の λ 異方性とF値に強い相関が示された。

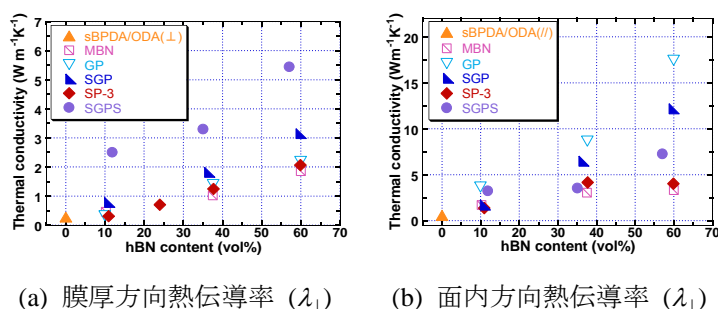


Fig.5 hBN/OD膜の熱伝導率異方性

3.3 hBN/OD膜の面内熱膨張評価

hBNは熱伝導性だけでなく線膨張係数(CTE)にも大きな異方性(c軸: 40.5, a軸:-2.9 [ppm/K] at 300K)を有することから、フィルム内におけるhBN粒子の配向状態はCTEにも反映されると期待される。Fig.7にTMA曲線より算出した各hBN/OD膜の熱膨張係数(CTE)を示す。面内配向度が高く $\lambda_{//}$ 値の大きなhBN/OD膜ほどhBN粒子の負のCTE(a軸方向)を反映し、低いCTEを示した。粗大粒子SGPとGPを用いた系では、35 vol%の充填量で銅のCTE(16.8 ppm/K)を下回る10.0 ppm/Kが達成された。一方、粒子配向が等方性に近い系では、充填量増大に対するCTEの低下率が小さい結果となった。

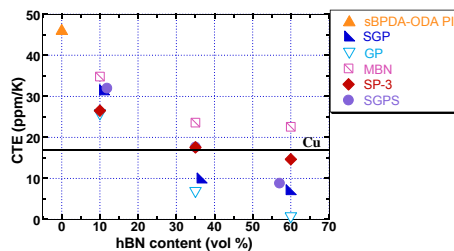


Fig.7 hBN/OD膜のCTE (80 - 180 $^{\circ}$ C)

3.4 sBPDA-PDAマトリクスによる面内方向熱伝導率の向上

絶縁体中で熱の伝導を担うフォノンは、分子鎖に沿って伝搬しやすい性質を持つ。PIにおいては、剛直で直線的な分子構造を有し、分子鎖が稠密な凝集状態にあるほど熱伝導性に優れており、フィルム内における分子鎖の配向が膜の λ 異方性を決定する。ODA-PIはジアミン部に屈曲基であるエーテル結合を有する。一方、PDA-PIは剛直な構造を有するため、ODA-PIに比べて熱イミド化過程に伴う分子鎖の面内配向性が強いことが長谷川らによって報告されている[5]。したがって、マトリクスにsBPDA-PDAを用いてhBN粒子の高熱伝導面とPI分子鎖をより高度に面内配向させることで、 $\lambda_{//}$ がさらに増大すると期待され

る。粗大粒子 SGP を PDA-PI に 60 vol% 充填した 60-SGP/PD 膜の $\lambda_{//}$ を、SGP/OD 膜とマトリクス単体の $\lambda_{//}$ とあわせて Fig.8 に示す。SGP 粒子と剛直構造のポリイミドのハイブリッド化により両者を強く面内配向させることで、同一充填量の ODA-PI 膜を上回り、ステンレス鋼に匹敵する 20.9 W/m·K の $\lambda_{//}$ を達成した。

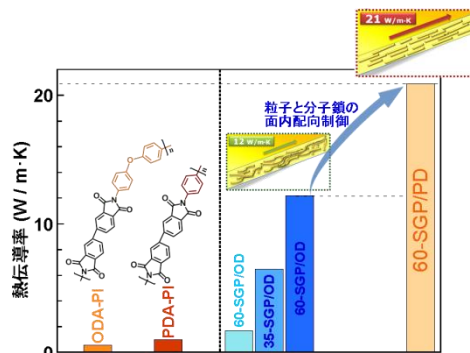


Fig.8 PDA-PIを用いた面内方向熱伝導率の向上

4. 結論

PI 前駆体と hBN 粒子のスラリーを製膜・熱イミド化(350°C)することで、高熱伝導性を示す hBN/PI 膜を簡便に得ることができた。試料の透過 WAXD 測定より、粗大粒子 SGP 及び GP はスピコート時の引張応力(面内方向)とイミド化時の圧縮応力(膜厚方向)により hBN/PI 膜内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 は等方的な配向を示すことが明らかになった。膜厚方向・面内方向の熱伝導性評価を行った結果、強く面内配向する粗大粒子を用いた系が高い $\lambda_{//}$ を示し、hBN 一次粒子が等方的に凝集し膜厚方向への熱伝導経路を形成している凝集粒子を用いた系が高い λ_{\perp} を示した。粒子が強く面内配向しているほど λ_{\perp} と $\lambda_{//}$ の差は大きく、配向が等方性に近いほど異方性は小さくなる傾向が観察され、hBN/PI 膜の熱伝導率異方性と hBN 粒子の配向状態に強い相関が示された。また、hBN 粒子が強く面内配向している系ほど、hBN 充填量の増大に対する CTE の低下が著しい結果となった。これは hBN 粒子の平面方向 CTE (-2.9 ppm/K)がより強く反映されたためと考えられる。また、粗大粒子と熱イミド化により分子鎖の面内配向が進行しやすい剛直な PD-PI マトリクスを用いることで、両者を強く面内配向させ、同一充填量の OD-PI 膜を上回る $\lambda_{//} = 20.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ が達成された。同一の充填量であっても hBN 充填量と配向の違い、また用いる PI マトリクスにより熱伝導特性・熱膨張率等の特性が異なることから、目的とする放熱方向・熱膨張特性に応じて適切な hBN 粒子・PI の分子構造の選択を行うことが重要と考えられる。

参考文献

- [1] T. Sawada, S. Ando, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998). [2] H. Gao, D. Yorifuji, J. Wakita, Z.-H. Jiang, S. Ando, *Polymer*, **51**, 3173 (2010). [3] J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008). [4] A. Suzuki, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 521 (2010). [5] Y. Han, J. Wakita, S. Kuroki, X. Wang, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 143 (2008). [6] K. Murakami, K. Yamada, K. Deguchi, T. Shimizu, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 501 (2010). [7] M. Kakiage, S. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3010 (2010). [8] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118 (2010). [9] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4402 (2011). [10] K. Sato, K. Watari, et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 2749 (2010). [11] R.F. Hill, P.H. Supancic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 851 (2002). [12] T. Hashimoto, J. Morikawa, *Thermochim. Acta.*, **304/305**, 151 (1997). [13] R. Kato, A. Maesono and R.P. Tye, *Int. J. Thermophys.*, **22**, 617 (2001). [14] M. Hasegawa and T. Matano, *Macromolecules.*, **29**, 7897, (1996).