

2) セラミックス粒子を配向制御したヒートシンク材料の開発

川原昭彦

放熱部材における高熱伝導率の向上を目指し、樹脂材料に熱伝導率が高いセラミックスフィラーを混合した有機無機複合材料を作成した。セラミックス粒子の配向制御を目的としてディスペンサーによる新しいシート成形法を提案し、ペーストの粘性や吐出条件、塗布プログラムなどを調整して20mm角の試作シートを作成した。フィラーとして混合した h-BN 粒子をシート全体に配向させることはできなかったが、X 線回折によるシート内部の配向度評価では面外方向への粒子配向が確認された。このことから、本成形方法は粒子配向のシート成形法として有効であることが分かった。

1. はじめに

近年における各種産業のハイパワー化、関連機器の小型薄型化、高速集積化に伴い、内部デバイスの発熱量は増え続けており、この影響によって生じる電子部品の機能低下や寿命低下などは「熱問題」として深刻化している。そのため、これらの発生熱に対する放熱技術は現在大きな話題となっており、各種放熱部材に関する研究開発が盛んに行われている。中でも発熱源に密着させて利用する放熱シートは発熱部材との柔軟性、密着性という点で樹脂材料を中心とした製品が多く実用化されている¹⁾が、近年では更なる放熱効果向上のために熱伝導率が高いセラミックスフィラーを混合・充填した有機無機複合の材料開発が注目されている²⁾。熱伝導率が高いセラミックス材料としては酸化物や窒化物など様々なフィラーがあり、それぞれの用途に応じた有機無機複合材料の開発がなされているが、これら材料の中には熱伝導率に関して配向特性を有するものもあり、とりわけ電気絶縁性が大きく、アルミナの2~3倍の熱伝導率を有する六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、このような配向特性を制御することで製品の更なる熱伝導率の向上が期待される材料である。そこで本研究ではシート成形におけるセラミックスフィラーの粒子配向制御を目的としてディスペンサーによる新しい塗布法を提案し、その様々な条件を検討することでその可能性を探ることとした。

2. 実験方法

2.1 原料及びペーストの調製方法

シートの素材となる原料は一般的によく用いられている

シリコーン樹脂(KE-106, 信越化学工業製)を用いた。また熱伝導性向上のためのセラミックスフィラーとしては六方晶窒化ホウ素(UHP-2:平均粒子径(d_{50})=11 μ m, 昭和電工製)(以下 h-BN と略記)を用いた。なお使用する h-BN フィラーは混合する樹脂との親和性や密着性(ぬれ性)を向上させるために、あらかじめ湿式法によりシランカップリング処理したものをを用いた。h-BN フィラーの微構造写真を図1に示す。ペースト調製は、まずシリコーン樹脂に対して h-BN フィラーを内割で0~60wt%配合し自公転ミキサー(M-50 型:キーエンス製)で均一混合、脱泡を行った。調製したペーストはコーン型ローターを用いた高粘性用の粘度計(RE-85R 型, 東機産業製)で粘度測定を行った。

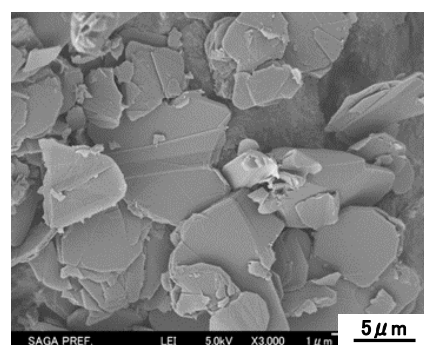


図1 窒化ホウ素(h-BN フィラー)粉末の微構造写真

2.2 塗布印刷によるシート作成及びその評価

塗布印刷はディスペンサー(ML-5000X II, 武蔵エンジニアリング製)を用いて行った。調製したペーストはディスペンサーの専用シリンジに適量封入し、再度自公転ミキサーで脱泡処理を行った後、卓上型ロボット(SM200 Ω -3A, 武蔵エンジニアリング製)に取り付け、各種プログラ

ムパターン(CAD システム)によりポリプロピレンシート上に自動成形を行った。塗布形状は、ディスペンサーの吐出圧力(0~0.45MPa)や吐出時間およびロボットによる吐出点の位置合わせ(3 軸:X、Y、Z 軸)や移動速度(0.5~10.0mm/sec)を制御することでライン状、ポッティング状、及びシート状の成形体を得た。また、配向制御の効果を検討するために、ペースト吐出口に形状が異なる SUS 製のニードルノズル(口径:0.51~1.52mm φ、長さ:12.7~38.1mm φ)を装着して併せて検討した。乾燥後、パターン塗布印刷した成形体は 150°C で 30 分加熱硬化することでゴム化させた。得られたゴム成形体は外観観察、FE-SEM(JSM-6700FSS:日本電子製)により微構造観察し、h-BN 粒子の配向特性を X 線回折装置(X'pert PRO、PANalytical 社製)にて評価した。

3. 結果と考察

3.1 フィラー粉末の表面処理とペースト調製

シランカップリング剤により表面処理を施した h-BN 粉末上に水滴(水:エタノール= 9:1)を落とした時の様子を図 2 に示す。もともと h-BN フィラーは疎水性ではあるが、表面処理なしの場合は水滴が粉末に浸み込んでいく(写真右下)のに対して表面処理した粉末は完全に水滴を弾いており、h-BN 粉末に有機質材料と結合しやすい反応基が十分にコートされていることを確認した。

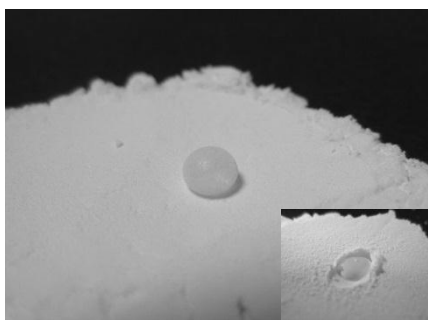


図 2 表面処理した h-BN フィラー上の水滴(水:エタノール = 9:1)。右下は表面処理なし。

ペースト調製におけるシリコン樹脂と h-BN フィラーの混合割合は、熱伝導率の向上という点で h-BN フィラーの割合をできるだけ多く配合することが一つの手段ではある。しかしながら今回は、成形手段による粒子配向の知見を得ることを主目的としているため、ディスペンスにおける適度なペースト粘性ということから h-BN フィラーを内

割で 40%配合したペーストを用いた。今回調製したペーストの様子を図 3 に示す。なおペーストの粘度は測定時の経時変化があり、徐々に低くなっていく傾向が見られたが、ペースト調整直後の測定値は平均で 40Pa・s であった。



図 3 h-BN フィラーを 40%配合したシリコンペースト。

3.2 ディスペンサー成形における粒子配向の考え方

h-BN は六方晶の結晶構造であり、熱伝導において a 軸方向に大きな異方性を有する(λ a-axis: >400W/m・K, λ c-axis: 1~3W/m・K)鱗片状の結晶である(図 4)。

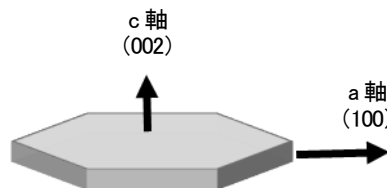


図 4 六方晶窒化ホウ素(h-BN)の結晶構造

すなわち放熱シートにおいて面外方向(面に対して垂直方向)に放熱させようとする場合、高い熱伝導率を得るためには鱗片状の結晶を面に対して垂直方向に配向させることがポイントである。一方、ディスペンサーによる成形は原料を空気圧によりノズルを通じて吐出させて成形する方法であるが、粘度が比較的高いペーストを細いノズルを用いて吐出させた場合、ペースト中の鱗片状粒子はノズル内を流通する過程で吐出方向に配向されることが予想される。そこで、本研究では吐出させた高粘性の成形体を台紙上に平行に寝せることなく1点のポッティングとして成形し、これを集合体にするすることで一つの面をシートとして成形させる方法(以下、ポッティング法と略記)を提案した。ライン引きをディスペンサーで行う一般的な方法(以下、ライン法と略記)と、ポッティングの集合体として成形する本方法のイメージを図 5 に示す。図からも分かる

ように本提案のシート成形は複雑な動きと多くの成形条件設定が必要であり、まずは h-BN 粒子の配向に関する確認を検討した。

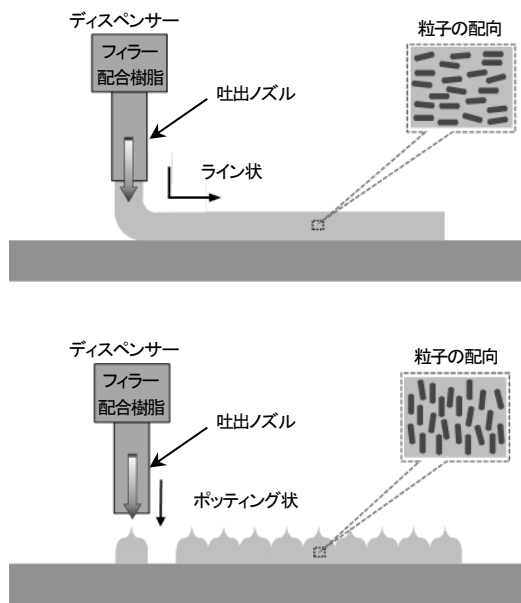


図5 ディスペンサーによる粒子配向シートの作成イメージ。
(上図:ライン法、下図:ポッティング法)

3.3 ノズル形状及び吐出条件の検討

シートの精度を高くするためにはノズルの吐出口形状はできるだけ細い方が望ましいが、本実験で使用する原料ペーストは粘度がかなり高いためノズルが目詰まりする恐れがある。実際にノズル形状の針長を 12.7mm、吐出圧力を 0.45MPa と一定にし、ニードルの針内径を 0.25φ、0.51φ、0.84φ、1.52mmφ と替えてライン状の塗布試験を行った。その結果 0.25mmφ では全く吐出することができず、また 0.51φ、0.84φ では吐出は可能であったが、その量が少ないためきれいなラインを得ることができなかった。結果的に今回の条件下で吐出できたのは 10～15mm/s のノズル移動速度で比較的安定して塗布することができた内径 1.52mmφ のノズル(以下、短ノズル)だけであった。そこで、この同一内径については針長が更に長い 25.4mm(以下、中ノズル)、38.1mm(以下、長ノズル)についても同様の塗布試験を行った。その結果、ノズルが長くなるに従いその吐出量は少なくなることが明らかになった。これはペーストの粘性が高いが故にノズルが長くなると高い吐出圧力が必要になってきたためと考えられる。例えばポッティング法を想定して吐出圧力を 0.45MPa、吐

出時間を 0.7sec と一定にしてペーストの 1 回の吐出量(重量:g)を測定したところ、平均で短ノズルは 10.3mg、中ノズルは 9.7mg、長ノズルは 6.6mg であった。3 種とも比較的安定した吐出は可能であったが、シート作成の場合は各条件に応じたノズル移動速度やポッティング位置の間隔距離をその都度調整する必要があることが分かった。

3.4 シート成形とその評価

ノズル口径 1.52mmφ、針長 12.7mm、吐出圧力 0.45MPa の成形条件のもと、ライン法及びポッティング法によるシート成形を行った。ライン法による塗布はライン間の隙間ができないようにラインを 1 本塗布(長さ:60mm)後、ノズル位置を 1.5mm ずつ X 軸方向に移動し、20～30 列を隙間なく合わせて塗布印刷することで面(シート)を作成した。ポッティング法によるシート成形はまず 3.5mm 間隔の 6 点×6 点のポッティングパターンを塗布し、その後同じパターンを 1.75mm ずつ X,Y 軸及び斜め方向にずらして 4 回重ね塗布印刷することでポッティング間の隙間をなくしたシートを作成した。それぞれのディスペンサーによる塗布印刷の様子と実際に作製したシートを図 6 及び図 7 に示す。

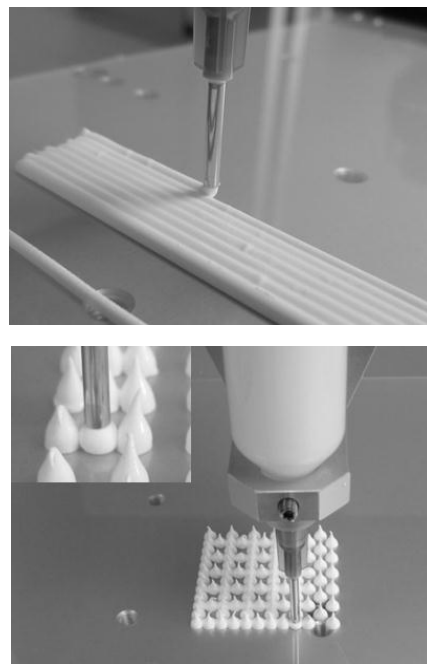


図6 ディスペンサーによる粒子配向シートの作成
(上図:ライン法、下図:ポッティング法)

ポッピング法により作成したシートはディスペンスの特性上、ペーストが切れる際に生じる後引きの影響がそのまま大きな凹凸の形として残っており、シートとしては今後の大きな課題として残ったが、台紙側となるシートの下部面は均一なシート面として成形できることを確認した。また、図8に作成したシートの垂直断面のFE-SEM写真を示す。シリコン樹脂の中にh-BN粒子が混在している様子がよく分かる。しかながらポッピング法によるシートの方が縦(上下)方向にh-BN粒子が配向しているという傾向を明確に見ることはできなかった。

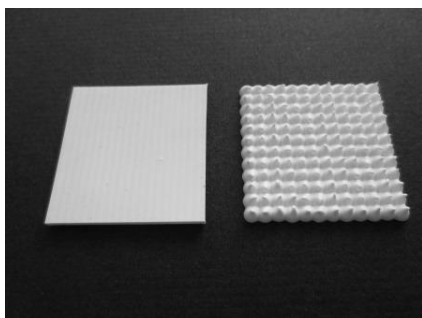


図7 ディスペンサーにより作成した試作シート。
(左:ライン法、右:ポッピング法)

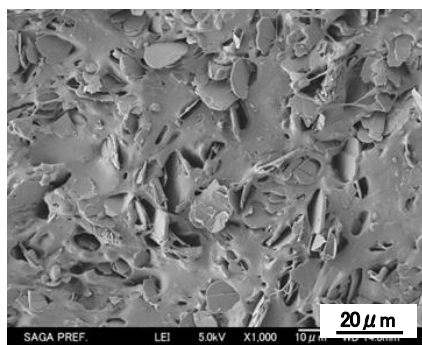


図8 ポッピング法で作成した試作シートの垂直断面のFE-SEM写真

3.5 粒子の配向に関する評価

ペースト中の粒子配向という点ではディスペンサーの先端ノズルは長い方がその効果が期待されるため、針長が38.1mmのノズルを用いてシートを成形し、そのシート表面のX線回折測定を行った。h-BN粒子のX線回折パターンより結晶の配向性を評価する場合はh-BN結晶のc軸方向に対応する(002)ピークとa軸に対応する(100)ピークの強度比を平行面と垂直面から求める「I.O.P.³⁾ (The Index of Orientation Performance)」(1)式が指標として用いられることが一般的であるが、今回は一方向からのX線

回折の結果のみしか得ることができなかったため、単純に(002)面と(100)面の強度比(2)式より求めて評価を行った。

$$\text{配向度(I.O.P.)} = (I_{(100)}/I_{(002)})_{\text{par}} / (I_{(100)}/I_{(002)})_{\text{perp}} \cdots (1)$$

$$\text{配向度} = I_{(002)}/I_{(100)} \cdots (2)$$

(2)式においてh-BN結晶が無配向である場合の(002)面と(100)面の理論強度比は100/15≒6.7である⁴⁾ため、配向度が6.7以上であればc軸に配向し、それ以下であればa軸に配向しているものと考えられる。ライン法で作成したシート表面の配向度は35.1と非常に高い値であり、シート表面に対して粒子が平行に配向しているという予想通りの結果であった。しかしながらポッピング法で作成したシート表面も32.5と高い値であり、シート表面に対して垂直方向の配向は見られなかった。この理由は明確ではないが、長いノズルで縦配向した粒子がポッピングでシート面に接着した際に、過度の吐出圧力でペーストが押し付けられて横方向に配向したものと推測する。そこで、シート厚みの内部における粒子の配向状態を確認するためにシート面を平行にスライスした内部断面について同じくX線回折による評価を行った。結果を図9に示す。内部断面はシート表面と比較して(002)と(100)のピーク強度比が明らかに異なっており、配向度は6.04であった。このことはh-BN粒子がシート表面に対して垂直方向に配向していることを示す数値であり、ディスペンスによるシート作成においてセラミックス粒子の配向制御の可能性を見出すことができた。

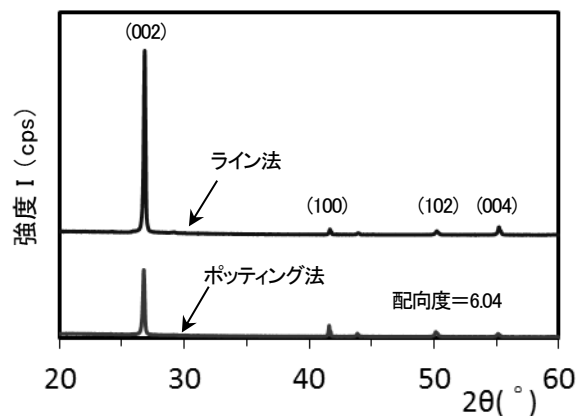


図9 シート内部断面(シート面に平行な面)のX線回折チャート。
(上:ライン法、下:ポッピング法)

4. まとめ

柔軟性を有するシリコーン樹脂に熱伝導率が高い h-BN フィラーを混合した複合材料の作成において、粒子の配向制御に関する検討を行った。鱗片状の h-BN 粒子を配合したペーストを空気圧で押し出すディスペンサーを用いてシートを作成するにあたり、ペーストの吐出圧力や吐出時間、ノズルの長さ及び塗布印刷時における移動位置や移動速度の制御が重要であることが分かった。ポッピング法で塗布印刷したシートの下部面は均一な面であったが、シート上部は吐出時にペーストが一旦切れる際に生じる後引きの影響で大きな凹凸面となってしまった。吐出先端のノズルは比較的太く(1.52mm φ)、長い(38.1mm)ものを使用したが高熱伝導率の放熱シート作成を目指す上で今回のディスペンサー法による成形方法は有効であることが確認できたため、今後はセラミックス粒子の充填率増加やそのための異粒子径の原料配合などを検討し、成形においても吐出圧力やロボットによる吐出位置制御などの詳細な条件を突き詰めながら研究を更に進めていく予定である。

参考文献

- 1)「工業材料」10月号,(2008).
- 2) Sang-Kee, J. Soc. Inor. Mater. Jpan, 14, (2007) 429-436.
- 3) C. E. Lowell, J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967)142-144.
- 4)「ICDD 粉末回折データベース」No.034-0421[BN]参照.