

〈一般研究課題〉 微粒子吸着構造を利用したh-BN複合
セラミックヒートシンク材の開発
助成研究者 名古屋大学 山下 誠司



微粒子吸着構造を利用したh-BN複合 セラミックスヒートシンク材の開発

山下 誠司
(名古屋大学)

Development of h-BN / Al₂O₃ composite ceramics heat sink using fine particle adsorption structure

Seiji Yamashita
(Nagoya University)

Abstract :

In recent years, heat generation from electronic devices with high-speed and large-capacity information which has been rapidly spread has been increasing steadily. In addition, how to efficiently dissipate heat from the parts determines the quality and durability of the product, and development of a highly efficient heat sink material is desired as one of heat management. The objective of this research is development of ceramics heat sink with high strength and high machinability. Therefore, we have developed a new fabrication process of h-BN composite ceramics by using hetero coagulation particles by the adsorption of metal oxide particles on hexagonal boron nitride (h-BN) particles which are difficult to be sintered but excellent in thermal conductivity. This process have advantage about easily molding and pressureless sintering. There are not many examples systematically examining the material design and the process to realize it from the above viewpoint. In this research, we conducted a series of investigations with statistical methods on process conditions to produce dense ceramics with excellent machinability for h-BN/Al₂O₃ composite ceramics.

1. はじめに

近年、急速に普及しているデジタル家電製品のように、高速大容量の情報を取り扱う電子機器が

らの発熱は増大の一途をたどっている。また、電子機器の小型・軽量・薄型化が進展するなかで、部品の放熱をいかに効率良く行うかが製品の品質や耐久性を決めることとなり、熱対策の一つとして高効率なヒートシンク(放熱部)材の開発が望まれている。ヒートシンクの性能として、高熱伝導率だけでなく絶縁性や低熱膨張、成形性、低比重などが求められている。なかでも、セラミックヒートシンクは、現在AINやAl₂O₃などが用いられており、機械的強度や絶縁性・耐熱性に優れるが、焼結温度が高く難加工性などが問題になっていた。そこで我々は、難焼結だが熱伝導性に優れた六方晶窒化ホウ素(h-BN)粒子に対して金属酸化物微粒子を吸着させた複合構造を作製し、それを成形-焼結することで常圧焼結により、h-BN複合セラミックスの新規作製プロセスを考案した。従来h-BN粒子は、水溶媒中での均一分散が困難であり、有効な分散手段が未確立であった。本研究ではh-BN粒子の表面電荷の異方性を利用し、微粒子を特定の結晶面に吸着させることで煩雑な表面処理を必要とせずに水溶媒中で良分散可能な複合粒子を作製する。

さらに、セラミックス材料は、この構造上の特徴のため高強度、脆性材料であるため、加工性が悪いと言った欠点があり、セラミックスの普及を妨げる大きな原因となっている。そこで、セラミックヒートシンクにおいても優れた諸性質を保持したまま、被削性を大きく向上させたマシン加工性の向上が必要であると考え。被削性を向上させるためには、気孔もしくは粒界に破壊源となるものを導入することで、切削抵抗を下げた材料が報告されている。しかしながら、気孔径を数 μm あるいは数nmオーダーで制御は非常に困難であるため、本研究では、破壊起点となる異種粒子を複合した系において、複合粒子の分散制御や母材の粒界制御などにより緻密且つ被削性を改善した複合セラミックスの開発を行う。本研究では、セラミックヒートシンクの開発に当たって、母材としてアルミナ(Al₂O₃)を用い、複合する粒子として六方晶窒化ホウ素(以下h-BN)粒子に着目した。h-BN粒子は母相と濡れ難く焼結を阻害し適度な欠陥となるとともに、固体潤滑作用を有することが加工性の向上に効果をもたらすと考えられる。しかし、これらが材料組織中で凝集した状態で存在すると、それらは大きな欠陥となり、材料強度ならびに加工精度の著しい低下を招く。すなわち高強度と加工性を両立させたセラミックスを得るには、分散粒子やその周辺に存在する空隙をより小さくし、均一に分散させるだけでなく、Al₂O₃のような粒界破壊を示す材料においては、母相を構成する結晶粒子サイズの微細化が必要である。これまで上記の視点での材料設計とそれを実現するためのプロセスを体系的に検討した例は少ない。そこで本研究では、Al₂O₃/BN複合セラミックスを対象として、加工性に優れた緻密なセラミックスを製造できるためのプロセス条件について、統計的手法を取り入れた一連の検討を行った。

2. 試料および実験方法

2-1. 微粒子複合h-BN/Al₂O₃粒子の作製と評価

Al₂O₃粉末(大朋工業製、平均粒径:0.5 μm)及びBN粒子(ジクス工業製、平均粒径3 μm)を用い、pH=7.0の2成分スラリーを調整し1h攪拌後、吸引濾過により固液分離しヘテロ凝集させたh-BN/Al₂O₃複合粒子(以後HC)を作製した。また、比較として自動乳鉢を用いて乾式で混合したh-BN/Al₂O₃複合粒子(以後JM)を調整し、それぞれの水溶媒スラリーの粘度を測定し、微粒子複合構造が及ぼすスラリーの流動性への影響を検討した。

2-2. h-BN/Al₂O₃複合セラミックスの作製

ヘテロ凝集構造を持つ複合粒子(HC)を用いてh-BN粒子の含有量が10, 20, 30 vol%となるようにAl₂O₃粒子を添加し、水、バインダーと共に混合後、射出成形によりφ 20 mm, t:3 mmの成形体を作製した。作製した成形体を500℃、72hで脱脂を行い、その後、窒化雰囲気下で1600、1700、1800℃の3水準で焼成を行い、焼結時間は全て5hとした。また、同一条件で脱脂したサンプルを大気雰囲気下で1600、1700、1800℃の温度で焼成時間2hで焼成をおこなった。

2-3. 複合セラミックスの評価手法

得られた複合セラミックスの見かけ密度及び気孔率をアルキメデス法により測定した。また、鏡面研磨した切断面をFE-SEM(JEOL; JSM-7500FA)により観察し、得られたSEM画像から画像解析により結晶粒のサイズを測定した。また、試料の熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。切削加工性については、電着ダイヤモンド極細ドリル(先端径φ 0.3 mm)を用いて穴あけ加工を10穴行い、画像解析によりドリル径と加工穴の径との比である歪み度を算出し精密加工性について評価をおこなった。また、複合セラミックスのプロセス-構造-特性の因果関係を定量的に示すために、構造法的式モデリング^{[1],[2]}による因果分析を行った。

3. 実験結果

3.1. 微粒子複合h-BN/Al₂O₃粒子の分散性

図1にヘテロ凝集構造を有する複合粒子(HC: Hetero Coagulation)及び乾式混合(JM: Just Mixed)により作製した粒子を用いて作製した、粒子濃度が10, 20, 30 vol%のスラリーのせん断速度と粘度の関係を示す。いずれのスラリーについても、せん断速度の増加と共に急激な粘度の低下が見られチキソトロピー性を示すことがわかった。また、JMのスラリーと比較してHCを用いたスラリーの方がいずれのせん断速度においても粘度が低く、BN濃度増加に対する粘度増加も低減されていることがわかった。以上のことから、HCを用いたスラリーの方が成形時の脱泡性や流動性が良いと考え以降の複合セラミックス作製にはHCを用いた。このような粘性の変化は、水溶媒中のh-BN粒子において電荷を有するエッジ部にAl₂O₃粒子が選択的に吸着することにより、静電反発力による分散力が増加したためであると考えられる^[3]。

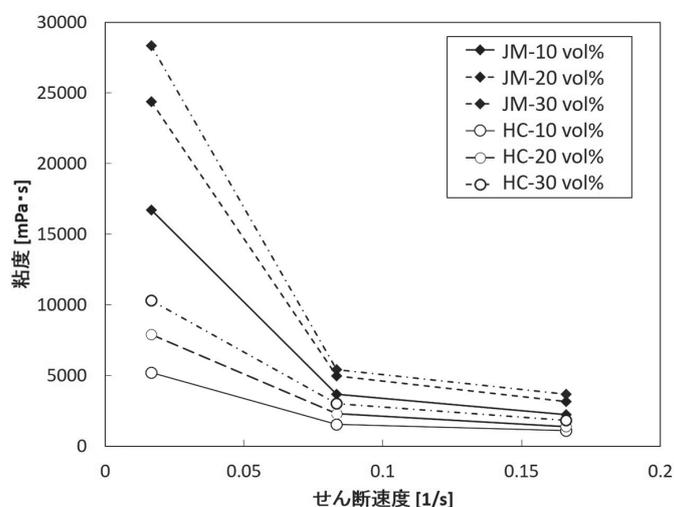


図1 ヘテロ凝集(HC)及び乾式混合(JM)により作製した粒子を用いて作製した粒子濃度が異なるスラリーの粘性挙動

3-2. h-BN/Al₂O₃複合セラミックスの焼結性及び特性評価

図2に各温度で焼成したBN配合量10 vol%の試料のSEM画像を示す。また、図3にはBN配合量10、20、30 vol%の試料における焼成温度と結晶粒径の粒度分布と平均粒径D₅₀及び相対密度との相関性を示す。図2より、h-BN粒子同士凝集体が少なくAl₂O₃マトリックス中に均一に分散していることから、出発原料の微粒子複合化(ヘテロ凝集構造)によるものであることがわかる。また、焼結温度の増加に伴い気孔が減少し、結晶粒成長が進行しているのがわかる。図3より、BN配合量が低い試料においては焼結温度の上昇にともない結晶粒径の増加し、粒度分布もブロードになっているのに対して、BN配合量の多い試料では相対密度はほぼ変化しないのに対して結晶粒径の増加が緩やかになっていることから、h-BNの難焼結性による結晶粒成長の抑制が確認され、特に1700℃における粒成長抑制効果が顕著であった。また、相対密度においてはBN配合量の増加により減少する傾向が見られたがBN配合量が30 vol%と比較的高濃度においても相対密度が60%程度を達成することができた。しかしながら、焼結温度による変化は殆ど見られなかったことから、もっとも焼結が困難であるBN-BN粒子間の空隙がBN配合量に伴い増加したためであると考えられる。

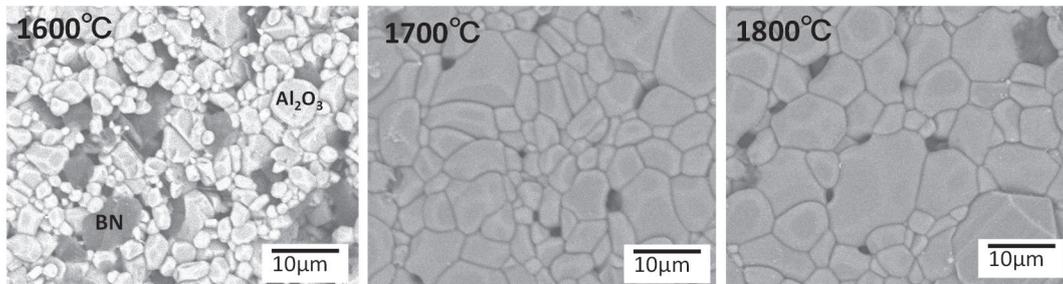


図2 各温度で焼成したBN配合量: 10 vol%の試料のSEM画像

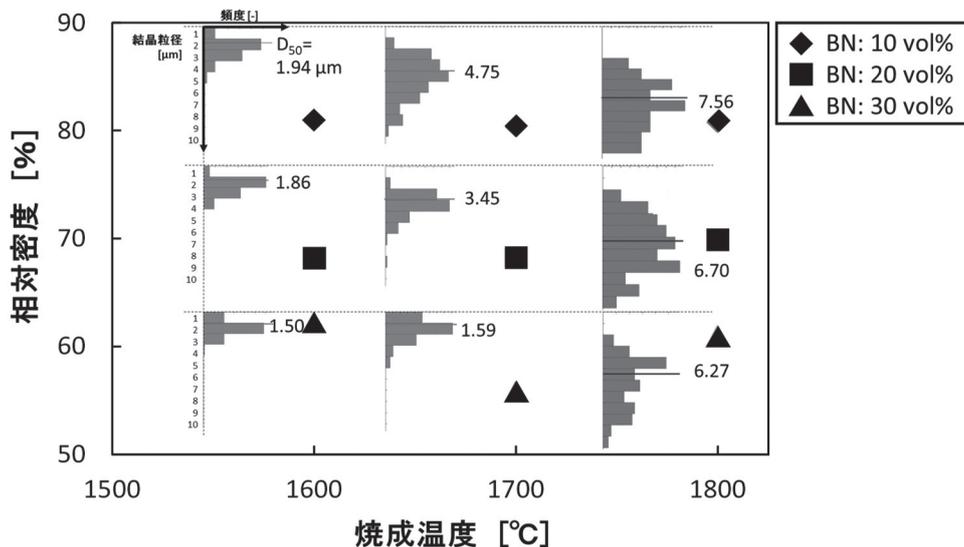


図3 異なるBN配合量の試料における焼結温度と結晶粒径D₅₀及び相対密度の相関性

次に、図3及び4に各試料における熱伝導率及び微細穴あけ加工時の歪み度を示す。熱伝導率はBN配合量の増加に伴い減少する傾向が見られたことが、これはBN-BN間の空隙率の増加によるものと考えられる。また、焼結温度の増加に伴い熱伝導率はいずれの試料においても上昇しており図

3で示した結晶粒径の挙動と良好な一致を示したことから、これはマトリックス相である Al_2O_3 の粒成長が進行したためであると考えられる。

精密加工性においては、 Al_2O_3 焼結体(相対密度:90%)では穴あけ加工が出来なかったのに対して、BN配合量10 vol%、1800°Cで焼成した試料以外の全ての試料で加工することができ、BN複合化により、粒界に存在するBN粒子が破壊進展を促進していることで、加工性が向上していることがわかった。また、焼結温度の増加と共に歪み度は増加する傾向にあることから、結晶粒径と加工性に相関があり、結晶粒界で破壊が進展していることが示唆される。

最後に、今回得られたプロセス-構造-特性データを統計学的に解析するために、構造方程式モデリングを用いた因果解析結果を図6に示す。各ユニットを結ぶ線は相関を示し、数値はその相関係数を示しており、絶対値が大きいほど強い相関を持っていることがわかる。

図6の各相関係数の値から、概ね上記で述べた構造と特性値との相関を得ていることがわかる。しかし、熱伝導率に関しては結晶粒径の影響よりもBN-BN間における空隙率が大きく影響していることが明らかとなった。さらに、本研究で作製したh-BN/ Al_2O_3 複合セラミックスの硬度や加工性など機械的特性はBN配合量との直接の相関係数は低く、逆に空隙率との相関が高いことから、BN/ Al_2O_3 界面での強度低下よりもBN-BN間の難焼結性に起因する空隙の形成が主な原因であることが相関係数とパス図から新たに示唆された。上記のような、傾向はSEMなどの直接観察では考察が困難であり、構造方程式モデリングを用いた新たな材料設計指針の構築への足掛かりになると考えられる。

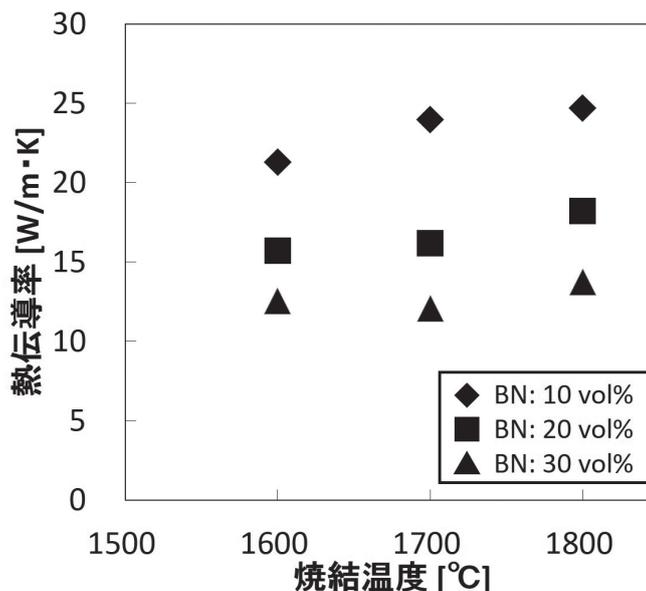


図4 各温度で焼成した異なるBN配合量における試料の熱伝導率

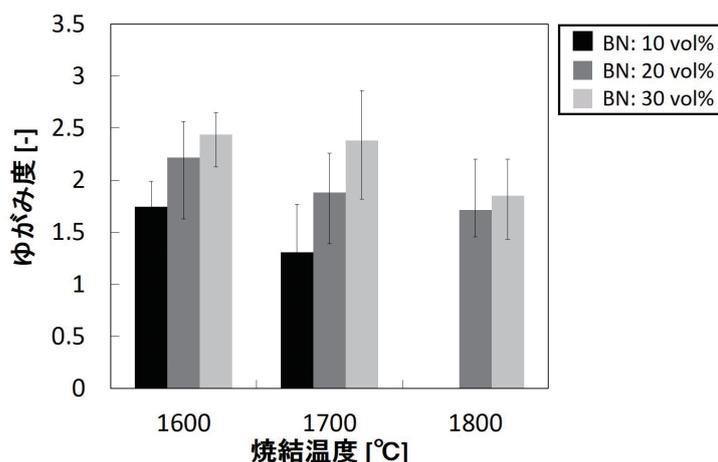


図5 異なるBN配合量の試料における焼結温度と歪み度の相関性

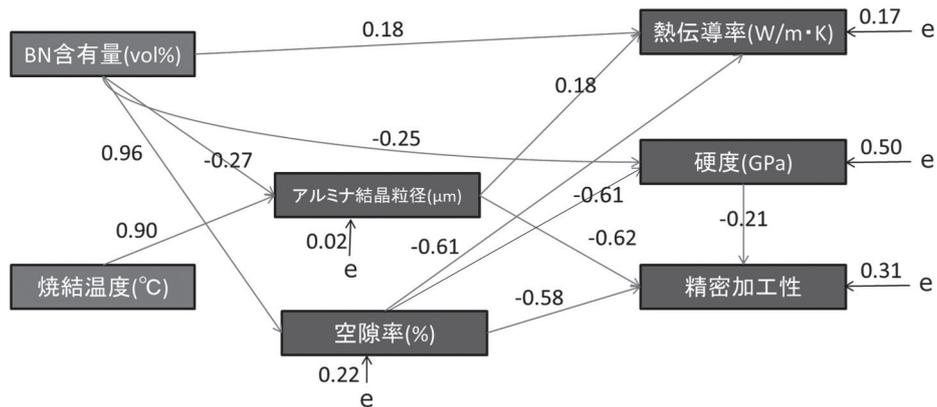


図6 構造方程式モデリングにより算出した相関係数とパス図

4. まとめ

本研究では、焼結性の異なるh-BN及びAl₂O₃との複合体における微粒子複合化プロセスと微細構造及び特性に対して着目し、緻密かつ加工性に優れたヒートシンクセラミックスの開発を行い、以下の知見を得た。

- ・h-BN粒子に対して微細なAl₂O₃粒子をヘテロ凝集させることで複合粒子スラリーの分散性と流動性を大幅に改善でき、高濃度でも比較的相対密度の高い焼結体を得ることができた。
- ・BN粒子配合量と焼成温度の制御により粒成長の制御が可能であり、それにより熱伝導率や精密加工性を制御可能である。
- ・構造方程式モデリングを使って上記のプロセス—組織—特性の因果関係を定量化することができ、直接的な評価手法では評価困難なh-BN複合セラミックスのプロセス—組織—特性の因果関係を明らかにできた。

参考文献

- [1] 豊田ら, 共分散構造分析[数理編], 朝倉書店 (2012)
- [2] 棟近, 山口, 廣野, SEM因果分析入門, 日科技連 (2011)
- [3] S.Yamashita, A. Nakashima, R. Ichikawa, M. Kubota, H. Kita, Fabrication of high concentrated BN/Al₂O₃ hetero coagulation slurry and application for BN/Al₂O₃ composites, Proc. The Ceram. Soc. Japan 30th Fall Meeting, Kobe (2017) 2J04.