

マトリックス樹脂結晶を高度に配向させた
高熱伝導性ナノコンポジットの開発
— 薄膜化およびナノフィラーによる樹脂結晶配向化観察 —
**Development of Nanocomposites with High Thermal Conductivity by
Crystallite Orientation of Matrix Resins**

野田 実希^a, 小寺 賢^b, 妹尾 政宣^a
Miki Noda^a, Masaru Kotera^b, Kazunobu Senoo^a

^a住友ベークライト株式会社, ^b神戸大学
^aSumitomo Bakelite Co.,Ltd.,
^bGraduate School of Engineering, Kobe UNIV.

薄膜化およびナノフィラーによりマトリックスであるポリエチレン結晶を配向させ、高熱伝導性材料を開発することを目的とした。ナノフィラーを塗布した基板と未処理の基板上に製膜したポリエチレン結晶を、すれすれ入射 X 線回折法により測定した。未処理基板およびナノフィラー塗布基板上において、薄膜化によりポリエチレン結晶の配向度が大きくなった。さらに、結晶 a 軸が基板表面に対して垂直方向のみならず、基板表面の法線方向から傾いた状態で配向した微結晶が共存していることがわかった。

キーワード： ポリエチレン, セルロースナノファイバー, 薄膜, すれすれ入射 X 線回折法

背景と研究目的：

近年、電子機器の高性能化が急速に進むなか、電気エネルギーから変換された熱エネルギーは電子機器の各部品の劣化を進行させ、結果的に機器の寿命を短くする。そのため、電子産業分野やパワーエレクトロニクス分野において、熱を効率的に拡散する、または、ある方向に熱を効率的に逃がすなどのサーマルマネジメント材料が求められている。

一般に、高分子材料は金属やセラミックスに比較して熱伝導性が 1~3 桁も低い。そのため従来は高熱伝導性高分子材料として、金属やセラミックスからなる高熱伝導性微粒子を充てんした高分子複合材料が多数開発されてきた。フィラーの充てん量を増加させることで高熱伝導率化は達成可能であるが、一方、流動性や成形加工性に劣り、絶縁性などの物性が低下することが問題となる。

そこで自由電子を持たない高分子の高熱伝導化を促す方法として、共有結合からなる分子鎖方向と、主に分子間力など弱い相互作用のみの分子鎖間方向でのフォノン速度の異方性を利用することにより、フォノン散乱を低減することが考えられている。たとえば、高分子材料を一軸延伸することにより分子鎖方向の熱伝導率が高くなることが報告されている[1, 2]。最近では、超高分子量ポリエチレンを 400 倍以上延伸することにより最高 104 W/(m·K)の熱伝導率値を示すことも報告されている[3]。超延伸することでポリエチレン分子鎖が高度に配向したため、鉄の熱伝導率値をも上回る結果となった。また、ポリイミドを用いることによって異方性を備えた高熱伝導性材料の作製に成功した報告例もある[4]。このように、樹脂の配向状態や分子鎖のパッキング状態を制御することにより、ある方向での熱伝導性を高めることが可能となる。

われわれは、2011B 期の課題(課題番号 2011B1811)にてセルロースナノファイバー(CSNF)を充てんすることによって、ポリエチレンオキシド結晶の配向が促進されることを見出した。これは、ナノフィラーによるマトリックス樹脂結晶の配向制御に応用できると考えられる。本研究では、ナノコンポジット中でのポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミド(PI)といった種々マトリックス樹脂結晶の配向性について検討することを目的とする。本課題ではまず、熱伝導率が 0.30 W/(m·K)未満の PP や PI に比較して、0.46 W/(m·K)と高い値を示し、生産量・使用量ともに大きな五大汎用樹脂の一つである PE に重点を置いたため、その他マトリックス樹脂系については測定できなかった。なお、CSNF を PE 溶液に分散することが困難であったが、CSNF 膜(膜厚: 30 nm)

上に PE 膜を積層することによりフィラーとの界面を集中させ、PE の配向結晶化の促進を期待し、PE の膜厚と結晶配向性の関係および CSNF 膜上における PE の結晶性について評価を行った。

実験：

未処理シリコンウエハ、および CSNF 水分散液(固形分濃度：0.2 wt%)を塗布したシリコンウエハを基板とし、PE は高密度ポリエチレン樹脂(プライムポリマー株式会社製、商品名：2100J)を用いた。1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン(テトラリン)に溶解させた PE 溶液(固形分濃度：0.5, 2 wt%)をそれぞれの基板の上に同条件でスピコートすることにより、膜厚の異なる 2 種類の PE 膜を作製した。その後、PE の融点以上である 145°C のホットプレート上にて 15 分加熱し、さらに 100°C で 1 時間熱処理を施した。

表 1. エリプソメーターによる試料の膜厚

	膜厚 (nm)	
	0.5 wt%	2.0 wt%
未処理基板	59	133
CSNF 処理基板	52	167

試料の膜厚は、エリプソメーター(ファイブラボ株式会社製、MARY-102)により評価した。表 1 には、He-Ne レーザー(波長：632.8 nm)、入射角 70°で測定した各試料における PE 層のみの膜厚を示した。いずれも、低濃度溶液からは薄い膜が得られた。

薄膜の配向性については、すれすれ入射 X 線回折法により測定した。X 線エネルギー 10 keV、入射角 0.14°にて行い、BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いた。なお、本実験の入射角は PE および CSNF 臨界角より大きいため、得られた結果は膜全体からの情報である。検出器はシンチレーションカウンター(ビームサイズ：6.0 mm(H)×0.2 mm(V))および PILATUS(300K) (ビームサイズ：1.0 mm(H)×0.2 mm(V))を使用した。シンチレーションカウンターでの測定条件は発散角 0.45°の受光側ソーラスリットを用い、ステップ数 0.1°、測定範囲 2θ および $2\theta_2=5-25^\circ$ である。

結果および考察：

図 1 には、未処理および CSNF 処理 Si 基板上に製膜した PE 薄膜の回折像を示した。いずれの試料においても PE 結晶の 200 反射が out-of-plane 方向、110 反射が in-plane から約 30°の位置に強度の極大をもつ弧状回折パターンが現れた。これより、PE は *a* 軸が 7.40 Å、*b* 軸が 4.93 Å、*c* 軸が 2.534 Å の斜方晶であることから、PE 結晶の *a* 軸が基板表面と垂直、*c* 軸(分子鎖軸)が基板表面と平行に配列している成分が多いことを意味している。また、この結果は薄膜化することにより PE が edge-on ラメラを形成するという M. Rafailovich らの結果と一致した[5]。

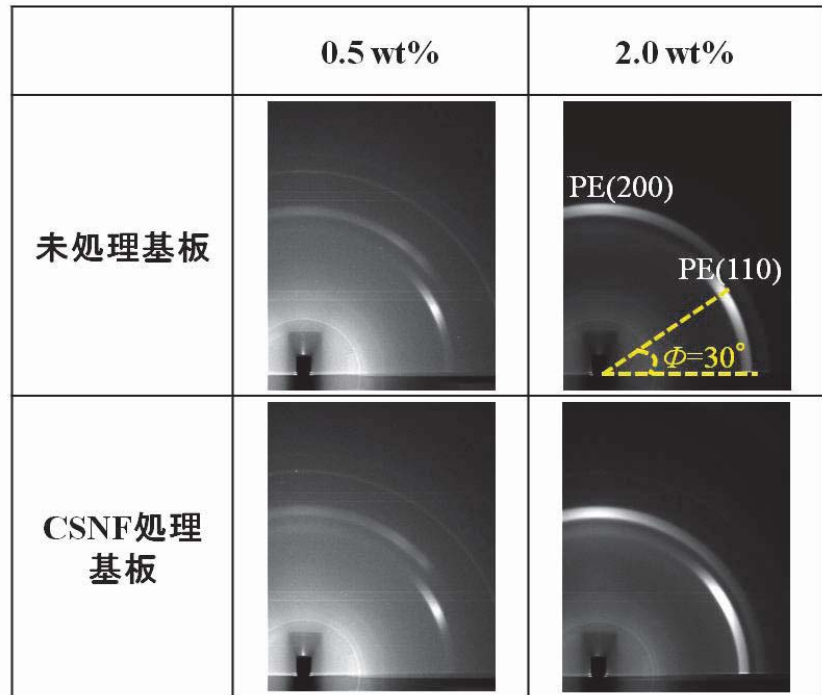


図 1. 未処理および CSNF 処理基板上の PE 薄膜回折像

図 2 には、PE 結晶(a)200 反射および(b)110 反射のデバイ・シェラー環に沿った方位角方向(ϕ)の回折強度プロファイルを示した。ここで図中の $\phi = 0^\circ$ を In-plane 方向とした。図 2(a)より膜厚の薄い試料(点線)について、 $\phi = 90^\circ$ に加えて $\phi = 43, 54^\circ$ にもピークが観察された。これより、基板の表面性質によらず、薄膜化により結晶 *a* 軸が基板表面に対して垂直方向のみならず、基板表面の法線方向から傾いた状態で配向した微結晶が共存していることがわかった。基板界面からの結

晶成長が起こった際に数十 nm 付近では分子鎖軸が基板表面と平行な方向から厚み方向へ傾いたものが存在するため[6]、膜厚を薄くすることで傾いた微結晶が全体に占める割合が高くなり、 $\Phi=43, 54^\circ$ にピークが現れたと考えられる。

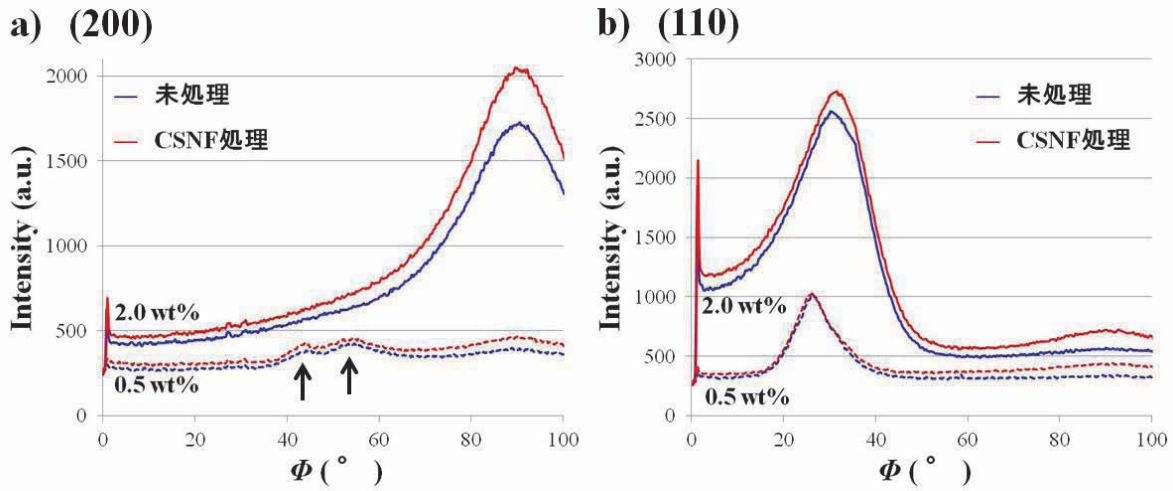


図 2. a)200 面, b)110 面の方位角方向の強度プロファイル

図 3 には、図 2(b)に示したよりピークが明確である 110 反射の方位角プロファイルにおけるピーク半価幅(H)から算出した配向度と膜厚との関係を示した。なお、配向度は式(1)から算出した。

$$\text{配向度} = (180^\circ - H) / 180^\circ \quad \text{式(1)}$$

いずれの試料とも薄膜化により、配向度は増加した。膜厚が薄くなることにより、3 次元的な、特に膜厚方向における結晶成長が妨げられ、膜面内方向に結晶成長したためと考えられる[7]。なお、薄膜化により PE 結晶の配向度が高まるため、配向方向での熱伝導率が高くなる

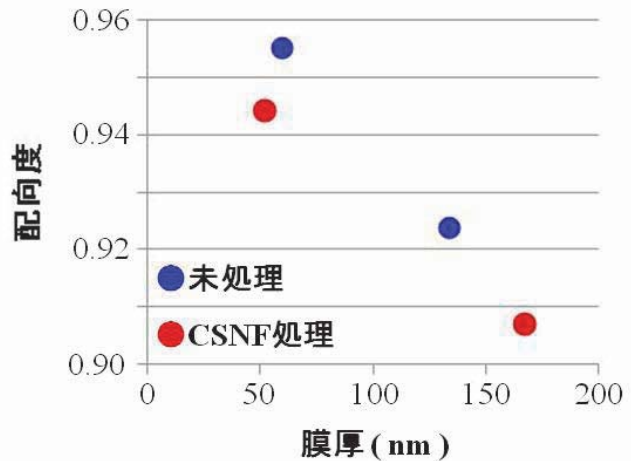


図 3. 膜厚と PE 結晶配向度との関係

ことが期待される。今回の実験では、CSNF 膜上で成膜した PE 結晶において、CSNF フィラーの均一分散による複合化で見られたような結晶分子鎖の顕著な配向促進効果は観察されなかった(課題番号 2011B1811)。今後、CSNF と PE 層の界面における局所的な配向の有無を確認する予定である。

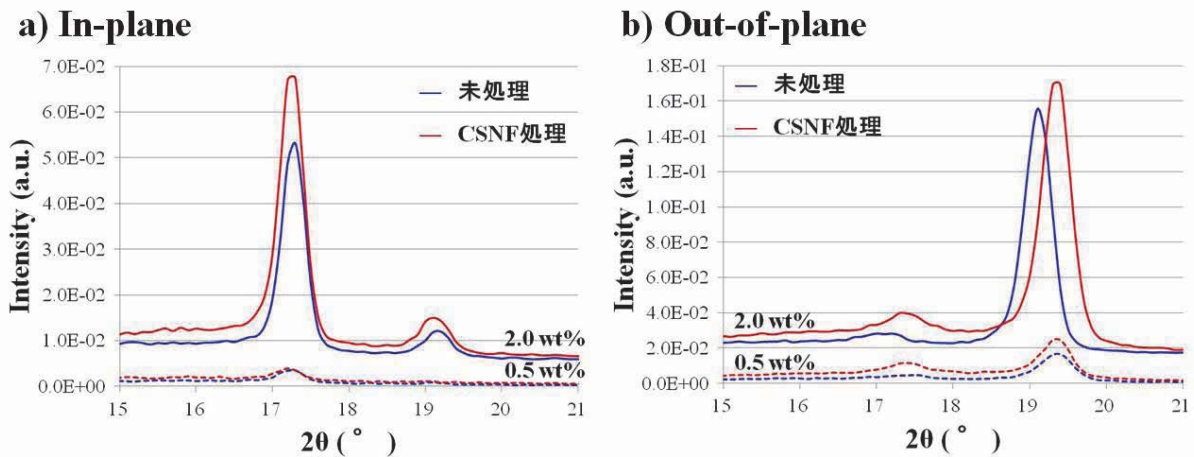


図 4. ポリエチレン膜の a)面内, b)面外回折プロファイル

図4には、シンチレーションカウンターにて得られた(a)面内および(b)面外回折プロファイルを示した。面内方向では、基本的に膜厚による被照射体積の相違に基づく回折強度の違いのみであった。一方、面外方向では未処理 Si 基板では、薄膜化によって面外方向における 200 および 110 面の回折角度が高角度側に変化した。

今後の課題：

今回、未処理基板と CSNF 処理基板の違いは観察されなかった。その理由として、CSNF と PE 界面が足りないために、PE 結晶の配向が膜全体に広がらずに局所的な配向に留まっていることが考えられる。局所的な配向の確認は今後の課題とする。また、分子鎖のパッキングが密になることにより、熱伝導率が高まることが報告されている[4]。そのため、ピークシフトおよび配向方向の再現性を確認するとともに、膜厚や界面を異にすることによるマトリックス樹脂結晶の配向性および内部応力の変化について検討を行う。

参考文献：

- [1] C.L. Choy, *Polymer*, **18**, 984, (1977).
- [2] K. Kurabayashi, K. E. Goodson, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1925, (1999).
- [3] S. Shen et al., *Nature Nanotechnology*, **5**, 251-255, (2010).
- [4] 依藤大輔、安藤慎治、高熱伝導性コンポジット材料, シーエムシー出版, P.87-90, (2011).
- [5] Y. Wang et al., *Macromolecules*, **37**, 3319, (2004).
- [6] K. Cho, D. Kim, S. Yoon, *Macromolecules*, **36**, 7652, (2003).
- [7] H. Wang et al., *Macromolecules*, **42**, 7055, (2009).