

高熱伝導を有する放熱基盤材料における形状記憶効果を利用した低熱膨張性

立命館大学理工学部機械工学科

藤原 弘

1. はじめに

Society5.0 の社会の実現のために、小型化・高性能化された IoT 機器が今まで以上に今後普及することが予想される。このような IoT 機器の小型・高性能化に伴い、集積回路も小型化され、高密度・高出力化された集積回路を持つ IoT 機器の発熱量は、かつてないほど増加する。このような発熱対策の一つとして、高熱伝導性のヒートシンク（放熱基板）によって集積回路に蓄積する熱を発散させている。しかしながら、集積回路の母体である Si 半導体は低熱膨張性材料であり、発熱時に半導体とヒートシンクの熱膨張率が大きく異なると、半導体とヒートシンクが剥離するという問題が生じる。そのため、放熱基板材料には高い熱伝導率だけではなく低い熱膨張率をも併せ持つ材料が求められている。放熱基板材料として広く使用される Cu や Al は Si などの半導体よりも高い熱膨張率を有する。このような物理特性のトレードオフ関係を解決する方法の一つとして、複合調和組織制御がある。複合調和組織は調和組織の応用であり、図 1 のように、調和組織は島状に分散した領域の粗大結晶粒組織とその周囲のネットワーク状に結合した領域の微細結晶粒組織で構成されたヘテロ構造組織であるが、複合調和組織はそれぞれの結晶粒領域で異なる金属材料で構成された組織である。実際に Mo/Cu 複合調和組織材では低い熱膨張率と十分な熱伝導率を示している^{1,2)}。このことから、複合調和組織は物理特性のトレードオフの関係の改善が可能であるといえる。

そこで、本研究では、低熱膨張率かつ高熱伝導性材料創出のために、負の熱膨張率を有する形状記憶合金と高熱伝導性材料を用いて、ネットワーク構造を有する複合調和組織材料の創製およびその微細組織と熱的特性および力学特性の評価を目的とした。

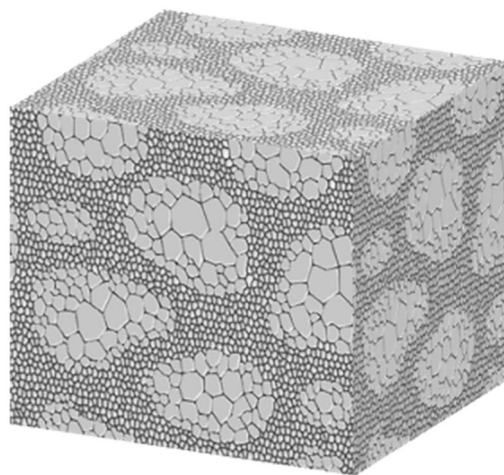


図 1 調和組織模式図

2. 実験方法

平均粒子径 $189\mu\text{m}$ の Ti-50at. %Ni (以下 Ti-Ni) 粉末を遊星型ボールミル (FRITSCH 社製 P-5) を用いて低温でメカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) を適用することで、図 2 (a) に示すような微粒子粉末 (平均粒子径 $28\mu\text{m}$) を得た。得られた Ti-Ni の MM 粉末と図 2(b)に示す純銅粉末 (平均粒子径 $257\mu\text{m}$) を重量比 2 : 8 の割合で Ar 雰囲気、150 rpm、43.2 ks の条件で低温での複合化ミリング (Bimodal Milling: BiM) 処理を施し、メッシュサイズ $100\mu\text{m}$ の篩を用いて整粒し、Cu の周囲に Ti-Ni 粉末が凝着した粉末を得た。その後、得られた Ti-Ni/Cu 複合化粉末を、焼結温度 $1073\text{K}\sim 1273\text{K}$, 焼結圧力 100MPa , 保持時間 3.6ks の条件で放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) した。組織の同定には X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM / EDS) を用いた。焼結体の引張試験は、初期ひずみ速度 $5.6\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ で 383 K の環境下で行なった。熱的特性である熱膨張は、熱機械分析装置 (島津製作所: TMA-60) を用いることにより評価した。

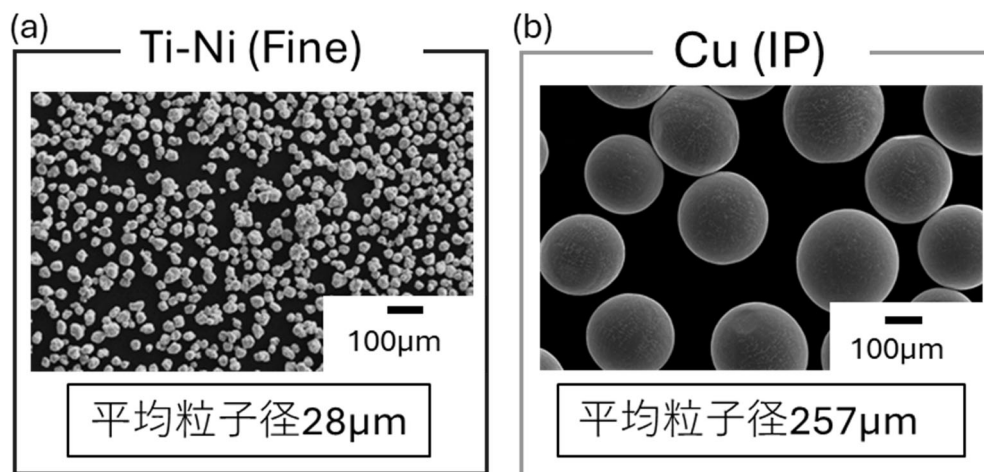


図 2 (a) MM 後の微細 Ti-Ni 粉末, (b)初期純銅粉末

3. 結果および考察

3-1. Ti-Ni/Cu 複合調和組織材の創製

図 3 に、複合化ミリングを適用した粉末の外観と断面組織、そして断面組織における EDS 元素分布マップを示す。複合化粉末の外観の平均粒子径は $263\mu\text{m}$ であり、粉末断面組織から粉末表面には異なるコントラストの組織が観察される。また、EDS の元素分析マップから、複合化粉末内部では Cu が集中しており、表面近傍では Ti と Ni が濃化されていることがわかる。複合化粉末の平均粒子径は図 2 に示す銅粉末の平均粒子径 $257\mu\text{m}$ よりも増加している。このことは、図 3 の EDS 結果が示すように、銅粉末の表面近傍に Ti-Ni 粉末が凝着することに起因する。つまり、複合化粉末は、内部が Cu で表面が Ti-Ni 合金のシェル・コア粉末となっている。このような、シェル・コア粉末を、 1073K で SPS 焼結をした焼結体の SEM 組織写真を図 4 に示す。濃いコントラストのネットワーク領域の間に粗大な結晶粒を有する薄いコ

ントラスト領域が分散して周期的に配置されていることから、図 4 は調和組織構造を有していることがわかる。

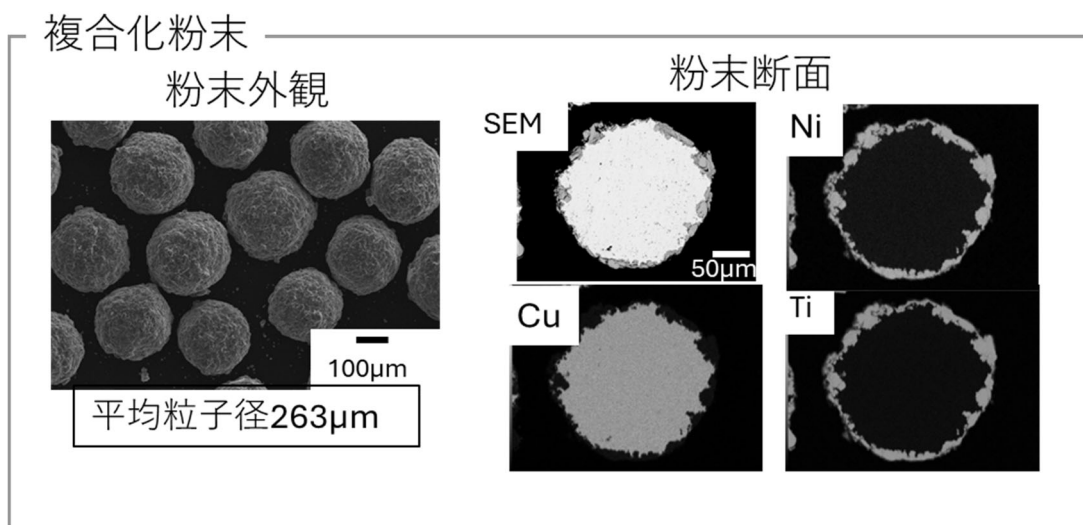


図 3 複合化粉末の外観および断面組織の SEM 写真と EDS 分析結果

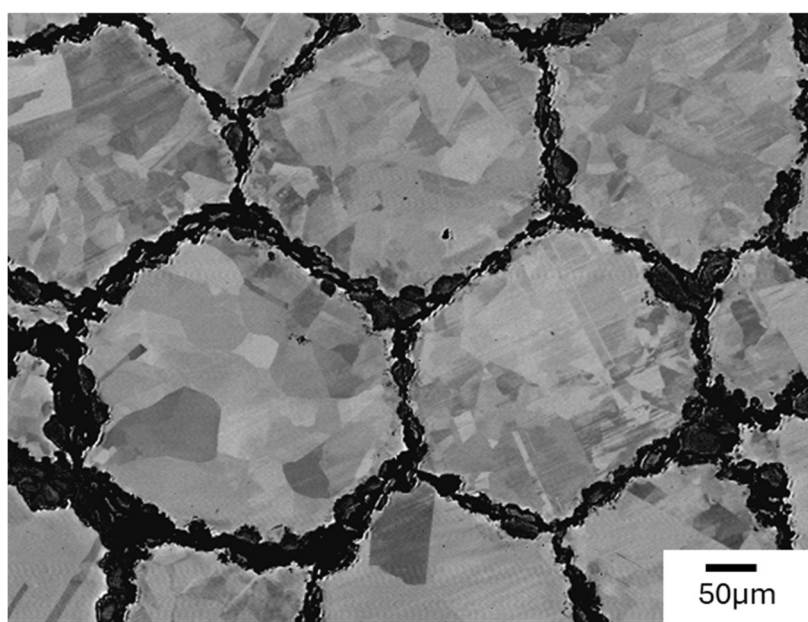


図 4 Ti-Ni/Cu 複合調和組織の SEM 組織写真

図 5 に各焼結温度の焼結体の組織写真と EDS 元素マッピングの結果を示す。EDS 結果より、1073K~1273K の焼結体は、ネットワーク部は Ti-Ni 合金であり、その間に分散している領域は銅であり、いずれも複合調和組織であることがわかる。また、各温度の焼結体の Ti-Ni で構成されるネットワーク領域の割合はほぼ同じ割合で、銅で構成される分散領域の結晶粒径は焼結温度が上昇するほど粗大化することがわかる。

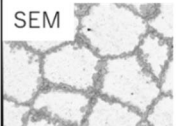
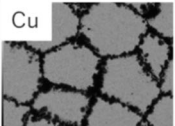
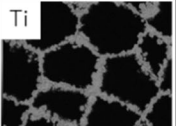
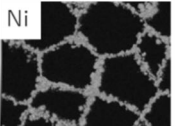
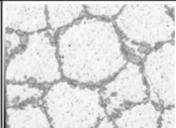
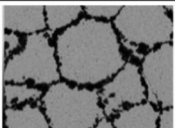
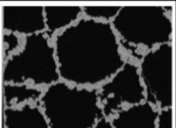
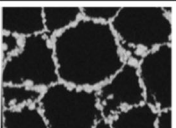
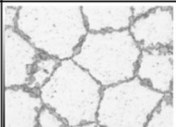
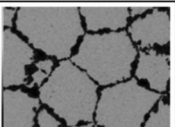
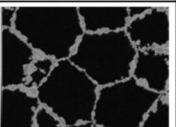
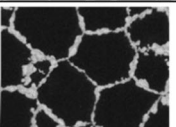
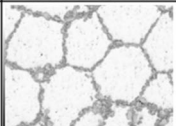
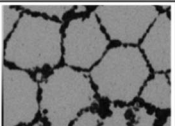
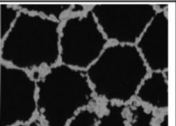
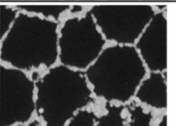
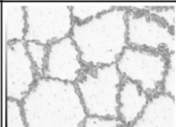
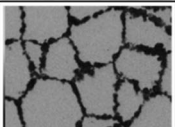
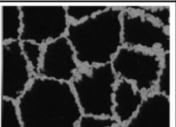
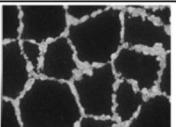
	SEM	Cu	Ti	Ni	ネットワーク 領域面積割合	分散領域 結晶粒径
1073K					19.2 %	24.6 μm
1123K					19.5 %	32.9 μm
1173K					18.3 %	33.8 μm
1223K					20.1 %	37.6 μm
1273K					18.1 %	35.7 μm

図 5 1073K~1273K の各温度における焼結体の微細組織結果

3-2. Ti-Ni/Cu 複合調和組織材料の特異な力学特性

このような複合調和組織構造の有する各温度の焼結体の引張試験を行った。その結果を公称応力-公称ひずみ線図として図 6 に示す。図 6 より、焼結温度が上昇するほど公称応力は増加し、公称ひずみも増加していることがわかる。通常、焼結温度が上昇すると、図 5 に示すように結晶粒が粗大化し、延性は上昇するものの強度は低下するのが一般的な材料である。ところが、Ti-Ni/Cu 複合調和組織では焼結温度上昇とともに強度が増加するという特異性が観察される。

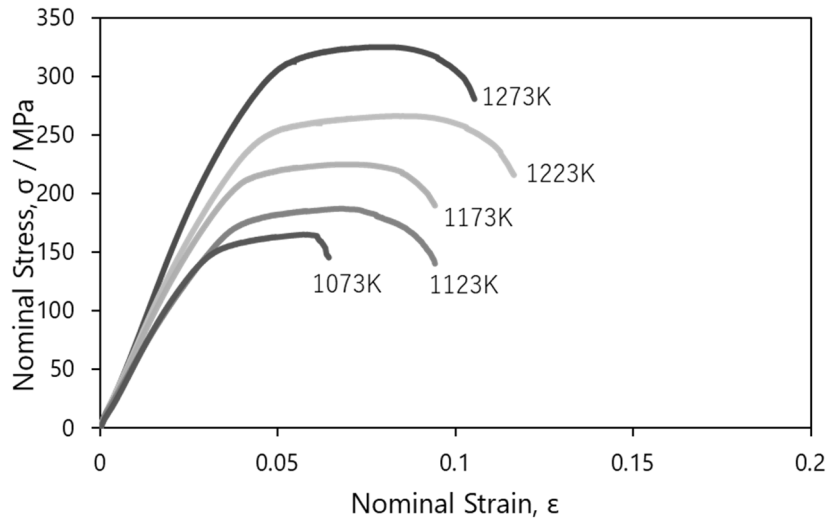


図 6 Ti-Ni/Cu 複合調和組織材の引張試験結果

この特異性の原因を明らかにするために、X線回折によるネットワーク領域の相構成を調査した。その結果を、表1に示す。表1より、ネットワーク構成相は、TiNi、TiNiCu、Ti₂NiCu、TiNi₂Cuで構成されており、焼結温度が上昇するほど後者の相の割合が増加することを示している。これは焼結により、分散領域の成分である銅がネットワーク領域に拡散したことに起因すると考えられる。図6に示す引張強度の特異性はネットワーク構成相に依存すると考えられる。しかしながら、この特異な力学特性発現機構はさらに詳細な検討を必要とする。図6および表1の結果は、微細組織を構成するわずか20%前後のネットワーク領域が、全体の強度を左右するという非常に興味深いものである。このことは本複合材料が調和組織構造を有していることに由来していると考えられる^{3,4)}。

表1 1073K~1273Kの焼結温度におけるTi-Ni/Cu複合調和組織材のXRD結果

	TiNi	TiNiCu	Ti ₂ NiCu	TiNi ₂ Cu
1073K	○	○	-	-
1123K	○	○	-	-
1173K	○	○	○	○
1223K	-	-	○	○
1273K	-	-	○	○

3-3. Ti-Ni/Cu 複合調和組織材料の熱膨張特性

Ti-Ni/Cu複合調和組織材料は、特異な力学特性を有することがわかった。次に、この複合調和組織の熱膨張特性について評価した。熱処理をしたTi-Ni/複合調和組織材料、銅、Ti-Ni、熱処理をしたTi-Niの熱膨張を縦軸にひずみ、横軸に温度のグラフで、図7に示した。一点鎖線で示される銅は最も大きな熱膨張によるひずみを有することがわかる。一方で、破線で示されるTi-Ni合金は銅より熱膨張によるひずみが小さいが、SPS装置内で圧縮応力下で723K-36ksの熱処理を施したものは大きな負の熱膨張を示している。このような熱処理を、焼結機を用いて行った例は他にないが、本研究では負の熱膨張を付与することに成功した。本研究で作製した複合調和組織材料にも同様の熱処理を施したが、現在のところ、実線で示している熱膨張によるひずみ量は銅とTi-Ni合金の間に位置するに留まっている。しかしながら、Ti-Ni合金を2割程度しか含有していないのに対して、特に低温側において、この複合調和組織材の熱膨張はTi-Ni合金の熱膨張によるひずみ量に近いことから、調和組織構造における熱膨張の抑制はある程度作用しているものと考えられる。

今後は、Ti-Ni合金で構成されるネットワーク領域を効率的に制御する方法を検討し、さらなる低熱膨張を実現したい。Society5.0社会に向けたIoT機器の小型化・高性能化に伴う発熱問題の解決の一助として、本研究結果が貢献できることを望んでいる。

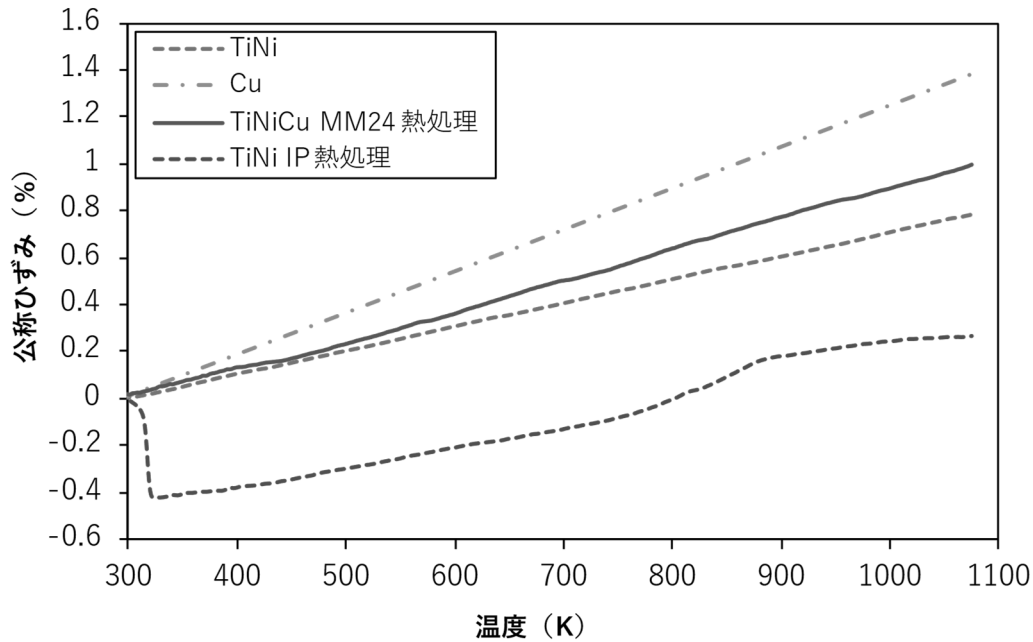


図7 TiNi合金、純銅およびTi-Ni/Cu複合調和組織材の熱膨張試験結果

4. まとめ

本研究では、粉末冶金技術を用いて、低熱膨張率かつ高熱伝導性材料創出のために、負の熱膨張率を有する形状記憶合金と高熱伝導性材料を用いて、ネットワーク構造を有する複合調和組織材料の創製およびその微細組織と熱的特性および力学特性の評価を目的とした。以下に、本研究で得られた結果を示す。

- ① メカニカルミリングおよび放電プラズマ焼結装置を用いて、ネットワーク構造を有するTi-Ni/Cu複合調和組織材料が創製できる。
- ② Ti-Ni/Cu複合調和組織材料は焼結温度が上昇するほど高強度・高延性を示すという特異な力学特性を有する。
- ③ Ti-Ni/Cu複合調和組織材料の熱膨張は、調和構造のため比較的強く抑えることができる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、(公益財団法人)天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) H. Fujiwara, K. Sone, F. Ueguchi and H. Miyamoto: "Thermal and Mechanical Properties of Harmonic - Structured Composite with Copper and Molybdenum", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 65(2018), 465-469.
- 2) H. Fujiwara: "Mechanical and Thermal Properties of Harmonic Structured Composites by MM / SPS Process", Materi. Sci. Forum, 1016(2021), 113-118.

3) H. Fujiwara, T. Kawabata, H. Miyamoto and K. Ameyama: “Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite with Pure Titanium and Ti-48at%Al Alloy by MM / SPS Process”, *Mater. Trans.*, 54 (2013), 1619-1623.

4) H. Fujiwara, T. Sekiguchi and K. Ameyama: “Mechanical properties of pure titanium and Ti-6Al-4V alloys with a new tailored nano / meso hybrid microstructure”, *Int. J. Mater. Res.*, 100(2009), 769-799.