



二次元性ナノフィラーの形状評価

今井祐介、富永雄一、杉本慶喜
産業技術総合研究所 構造材料研究部門

キーワード：小角 X線散乱、粉末法、六方晶窒化ホウ素

1. 背景と研究目的

六方晶窒化ホウ素（hexagonal boron nitride; hBN）は、黒鉛と類似した結晶構造を有する二次元性ナノ結晶である。結晶構造を反映して熱伝導特性に顕著な異方性を示し、面内方向に高い熱伝導率を示す⁽¹⁾。hBN を熱伝導性ナノフィラーに用いた高熱伝導コンポジット材料の作製には、面内方向の高い熱伝導率を有効に活用するために、板状粒子である hBN を薄片化し、高アスペクト比フィラーとすることが有効である。

我々は、湿式の微粒子処理プロセスのひとつである湿式ジェットミル（wet-type jet mill; WJM）処理が、hBN に過剰なダメージを与えることなく、薄片化を進行させるのに有効であることを見出し、研究を進めている^(2,3)。板状粒子の場合、WJM 処理の効果を正しく評価するためには、板幅方向と板厚方向の粒子径の変化を独立に計測する必要がある。我々はこれまでに、SEM 画像の画像解析によって 1,000 個程度の粒子の形状を計測し、WJM 処理 hBN 粒子の板幅および板厚分布の評価を進めてきた⁽³⁾。しかしながら本手法では、板幅と板厚の長さを同時に評価しようとしているため、空間分解能に限界があり、板厚が 100 nm 以下にまで薄片化された場合の測定精度に課題がある。また、1,000 個程度の粒子数の評価で統計的に十分であるか、という課題もある。

そこで、本研究では、光学的な手法による二次元性ナノフィラーの板幅および板厚の評価の可能性を確認することを目的として、小角 X 線散乱（SAXS）法による WJM 処理 hBN 粒子の評価を行った。

2. 実験内容

種々の条件で WJM 処理を行った hBN スラリーから、遠心分離および乾燥処理により取り出した hBN 乾燥粉末を評価試料に用いた。0.7 mm 厚の試料ホルダに設けた $\Phi 6$ mm の空孔に、25 μm 厚のポリイミドフィルムを用いて粉体試料を封入し、測定試料とした。BL8S3 ビームラインの小角 X 線散乱装置を用い、以下の条件で SAXS データを取得した。波長：1.5 \AA 、カメラ長：3958.58 mm、アパーチャ：1 mm、検出器：R-AXIS イメージングプレート、露光時間：10 秒、散乱ベクトル：0.04~1.7 nm^{-1} 。

3. 結果および考察

Fig. 1 に WJM 処理前の原料 hBN 粉体の SAXS プロファイルを示す。SEM 画像解析から得た平均粒子径は板幅 3.44 μm 、板厚 0.33 μm である。測定した散乱ベクトル k の範囲内において、散乱強度は両対数プロットで直線的に減衰し、その勾配は約 -3.8 であった。前述した原料 hBN 粒子の大きさからは、今回測定した散乱ベクトル範囲は、Porod 領域と呼ばれる粒子表面の平滑さを表す領域⁽⁴⁾に対応していると考えられる。表面が平滑な粒子の場合、傾きは -4 となることが示されている。表面が平滑でない場合は表面フラクタル次元 D_s と Porod 勾配 $-\alpha$ との間に $D_s = 6 - \alpha$ という関係が成り立つ。計測された勾配から、hBN 粒子の表面フラクタル D_s は 2.2 となった。hBN の二次元性の結晶面の平滑性は非常に高いと考えられるので、端面あるいは粒度分布等の影響によって、完全な平滑面からの若干のずれが見られたのではないかと推察した。

WJM 処理を行った hBN 粒子の典型的な SAXS プロファイルを Fig.2 に示す。SEM 画像解析から得た平均粒子径が板幅 0.95 μm 、板厚 0.14 μm の試料である。散乱ベクトルの大きい領域では、原料 hBN

と同様に、勾配-3.8の散乱強度の減衰を示したが、散乱ベクトルが小さくなるに連れて、勾配がさらに緩やかな方向に変化していることが確認された。粒子表面の状態を表す Porod 領域から、粒子の形状に関する情報を含む領域に移っていくところを捉えている可能性があると考えている。前述した SEM 観察による平均粒子径からは、今回測定した散乱ベクトル範囲では、このような領域を捉えるのは難しく、Porod 領域のみの測定になるのではないかと考えられたが、実際の計測では勾配の変化が認められたことから、SEM 画像解析では捉え切れていない、より小さい粒径の粒子もある程度の割合で含まれている可能性があることが示唆された。

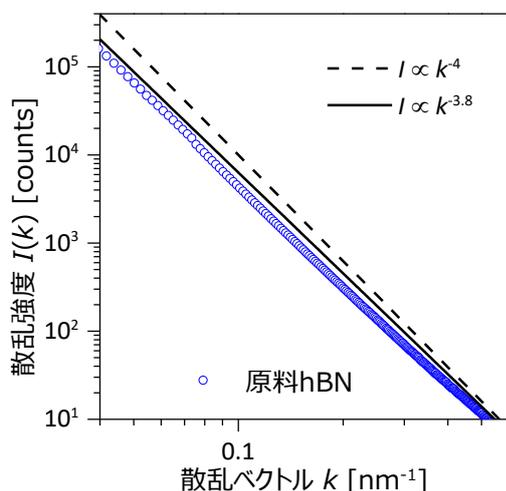


Fig.1 原料hBN粉末から得られたSAXSプロファイル (黒実線、点線は参考として傾き一定の直線を示す)

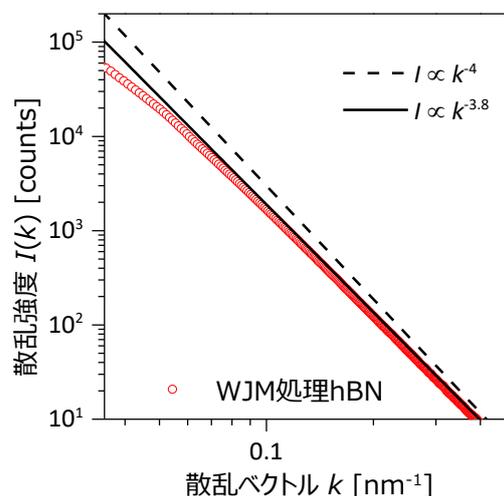


Fig.2 WJM処理hBN粉末から得られたSAXSプロファイル (黒実線、点線は参考として傾き一定の直線を示す)

4. 参考文献

1. S. L. Shindé, J. Goela, eds. *High Thermal Conductivity Materials*, Springer (2006).
2. Y. Tominaga, K. Sato, D. Shimamoto, Y. Imai, Y. Hotta. "Wet-jet milling-assisted exfoliation of h-BN particles with lamination structure", *Ceram. Int.*, **41**, 10512–10519 (2015)
3. 今井祐介、堀田裕司、「湿式ジェットミルによる二次元性ナノフィラーの薄片化における媒体粘度の影響」、粉体工学会誌、**54**, 442–447 (2017)
4. 松岡秀樹、「小角散乱の基礎～X線・中性子の小角散乱から何がわかるか～」、日本結晶学会誌、**41**, 213–226 (1999)