

# ポリイミド系樹脂の高熱伝導化材料設計技術

依藤大輔<sup>\*1</sup>，安藤慎治<sup>\*2</sup>

\*1 東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻 博士課程  
(現：ポリプラスチック株)

\*2 東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻 教授

『高熱伝導性コンポジット材料』

2011年1月 シーエムシー出版刊 抜刷

## 4 ポリイミド系樹脂の高熱伝導化材料設計技術

依藤大輔<sup>\*1</sup>, 安藤慎治<sup>\*2</sup>

### 4.1 はじめに

近年の半導体デバイスの高速・高集積化にともない、電子機器からの発熱量と発熱密度は増加の一途をたどっている。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、金属製の放熱部品間の接着に用いられる高分子系放熱材料（放熱シート）の熱伝導性を飛躍的に向上させることが急務となっている。一方、ポリイミド（PI）は優れた機械的強度・耐熱性・絶縁性などを有するスーパーエンブラの一種であり、半導体デバイス内の絶縁膜や表面保護（バッファークコート）膜に広く使われていることから、今後その熱伝導性向上が強く求められると予測される。一般に有機系の高分子物質は加工性に優れた良絶縁体であるため、金属やセラミックスに比して熱伝導性が1~3桁低い（0.1~0.5 W/(m・K)）。熱振動による物質の熱伝達の立場から考えると、PIのような非晶性あるいは半結晶性高分子では、フォノンの平均自由行程に異方性は存在しないものの、分子鎖方向と分子鎖間方向に平均フォノン速度の異方性が存在するため、非晶性高分子の一軸延伸により熱伝導率に大きな異方性が生じることが報告されている<sup>1~3)</sup>。しかしながら、熱伝導率が低くしかも異なる高分子間での熱伝導率の変化幅が小さいため、高分子の熱伝導性と分子構造の関係に関しては、これまでほとんど研究対象とされてこなかった。そこで、本稿の前半（4.2項）では、放熱シートや層間絶縁膜において重要性の高い高分子フィルムの膜厚方向への熱伝導性に着目して、PI膜の膜厚方向の熱伝導性と分子構造・高次構造との関係性について解説し、また後半（4.3項）では、PIに高熱伝導性微粒子を添加した有機／無機ハイブリッド材料の高熱伝導化について解説する。

従来より金属やセラミックスからなる高熱伝導性微粒子をフィラーとして高分子中に充填する複合（コンポジット）材料の開発が行われてきたが、フィラーを単純に高分子中に均一分散させるだけではその高い熱伝導率を反映した高熱伝導化は難しく、またフィラーの高充填化は他の諸物性（接着性・流動性・加工性・絶縁性・平坦性など）の顕著な低下を招くことから、少ないフィラー添加量で既存材料の熱伝導性を超える新たな材料設計指針が求められている。その一例として、筆者らが検討している少量の無機フィラー添加で膜厚方向の熱伝導率を効率的に向上させる新たな有機／無機ハイブリッド材料の分子設計とその物性評価について説明する。

---

\*1 Daisuke Yorifuji 東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻 博士課程

(現: ポリプラスチック㈱)

\*2 Shinji Ando 東京工業大学 理工学研究科 物質科学専攻 教授

#### 4. 2 ポリイミドの高温伝導化

#### 4. 2. 1 ポリイミドの分子構造・高次構造と熱拡散率の関係

ポリイミド (PI) は、酸二無水物とジアミンを出発原料として開環重付加によって得られる溶媒可溶性のポリアミド酸 (PAA) を、加熱または化学的に脱水閉環することで合成される。したがって、PI の繰返し単位は、図 1 (a) に示すように酸二無水物 ( $R_1$ ) とジアミン部 ( $R_2$ ) からなる構造を有しており、PI 膜は前駆体である PAA 溶液を基板上にスピンコートし、乾燥・熱処理によって得ることができる。著者らは、図 1 (a) に示す 7 種の酸二無水物と 10 種のジアミンを用いて計 21 種の PI 膜 (膜厚: 15~39  $\mu\text{m}$ ) を調製し、交流温度波分析 (TWA) 法により膜厚方向の熱拡散率 ( $D_{\perp}$ ) を測定した。以後、PI の構造を  $R_1$ - $R_2$  と表記する (例えば、 $R_1$  として BPDA、 $R_2$  として ODA を用いて作製した PI を BPDA-ODA と表記する)。なお、PI 膜の熱拡散率は、交流温度波測定器 (*ai*-Phase-mobile 1) を用いて測定した<sup>4,5)</sup>。

21種のPIの $D_{\perp}$ を測定した結果、分子構造の違いにより $8.9\sim 18.3\times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ と2倍以上の差が観測された(熱伝導率に換算すると約 $0.14\sim 0.28\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )<sup>10)</sup>。スピンコート法による製膜では、回転時の延伸張力により分子鎖が面に配向しやすいが、PI膜中における分子鎖の配向度は、PIの分子構造の剛直性／直線性に依りて大きく異なる。

そこで、PI 膜の分子構造・高次構造を以下の 3 つの要素に基づいて評価した。すなわち、①分子鎖（主鎖）の配向の程度、②分子構造の剛直性／直線性、③分子鎖の凝集状態である。

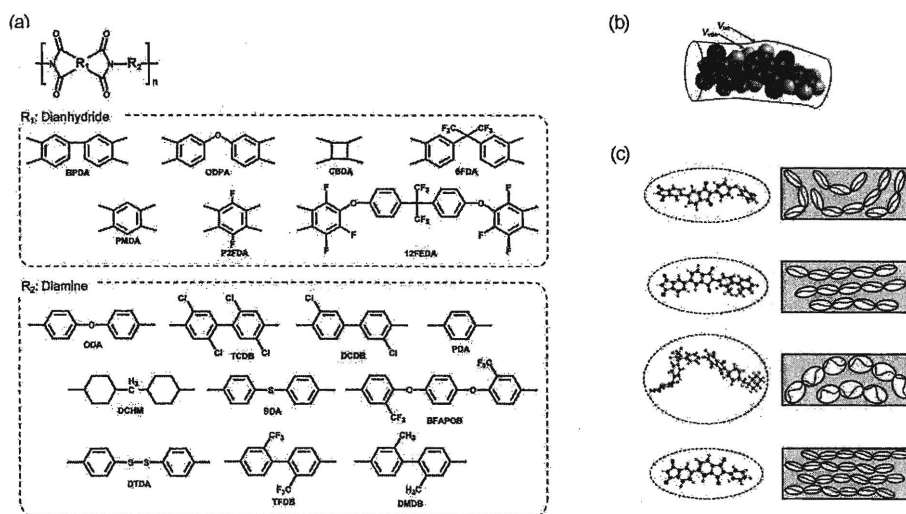


図1 (a) ポリイミド (PI) の分子構造, (b)  $V_{\text{int}}$  と  $V_{\text{vdw}}$  の関係, (c) PI 繰返し単位 of 最適化構造 (左) と膜内での分子鎖配向状態 (右)

著者らは①-③をそれぞれ、①実測の面内／面外複屈折 ( $\Delta n$ )、②密度汎関数法 (DFT) を用いて算出した単位体積当たりの分極率異方性 ( $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ )、③実測の屈折率と DFT 法を組み合わせ算出したパッキング係数 ( $K_p$ ) によって定量的な評価を試みた<sup>6)</sup>。

PI 膜の面内方向屈折率 ( $n_{\parallel}$ ) 及び面外方向屈折率 ( $n_{\perp}$ ) は、Metricon 社製のプリズムカプラー (PC-2010) を用いて波長：1324 nm にて測定し、下式(1)(2)を用いて面内/面外複屈折 ( $\Delta n$ ) と平均屈折率 ( $n_{\text{av}}$ ) を算出した。

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1)$$

$$n_{\text{av}} = \frac{2n_{\parallel} + n_{\perp}}{3} \quad (2)$$

分極率は、DFT 法 (B3LYP/6-311G (d) 基底) で構造最適化した PI 繰り返し単位のモデル化合物における分極率テンソル ( $\alpha_{\text{xx}}$ ,  $\alpha_{\text{yy}}$ ,  $\alpha_{\text{zz}}$ ) を同じく DFT 法 (B3LYP/6-311++G (d, p) 基底) により算出した。添字の xx はイミド環平面に平行な方向, yy はイミド環平面に垂直な方向, zz は PI の主鎖に平行な方向を表わす。このとき、式 (3), (4) を用いて、分極率の異方性  $\Delta\alpha$  と平均的分極率  $\alpha_{\text{av}}$  を算出した。

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{zz}} - \frac{\alpha_{\text{xx}} + \alpha_{\text{yy}}}{2} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{av}} = \frac{\alpha_{\text{xx}} + \alpha_{\text{yy}} + \alpha_{\text{zz}}}{3} \quad (4)$$

また、DFT 法で最適化した構造に対して、Bondi<sup>7)</sup> の報告した各原子のファンデルワールス半径を用い、Slonimskii らの方法<sup>8)</sup> でファンデルワールス体積 ( $V_{\text{vdw}}$ ) を算出して  $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$  を求めた。

一方、分子鎖の凝集状態を表わすパッキング係数  $K_p$  は、 $V_{\text{int}}$  と  $V_{\text{vdw}}$  を用いて次のように定義される。

$$K_p = \frac{V_{\text{vdw}}}{V_{\text{int}}} \quad (5)$$

図 1 (b) に示すように、 $V_{\text{int}}$  は分子容であり、 $V_{\text{vdw}}$  に分子間の空隙 (自由体積) を加えたものに対応する。 $K_p$  はわれわれが以前、提案した Lorentz-Lorenz 式に  $K_p$  を導入して変形した式<sup>9)</sup>,

$$\Phi_{\text{av}} \equiv \frac{n_{\text{av}}^2 - 1}{n_{\text{av}}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{K_p}{V_{\text{vdw}}} \alpha_{\text{av}} \quad (6)$$

を用いて、 $n_{\text{av}}$  の実測値と  $\alpha_{\text{av}}/V_{\text{vdw}}$  の計算値から算出した。以下、上記により定量的に評価し

た構造情報（各 PI の実測値，計算値は文献 6）参照）と  $D_{\perp}$  との関係性について検討を行う。

特徴的な分子構造・高次構造を有する 4 種の PI を図 1 (c) に示す。図の左側に示した PI の繰返し単位構造を囲む楕円（点線）は分子構造の直線性が高いほど，すなわち  $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$  が大きいほど細長く描かれている。一方，図の右側に示した PI 膜の断面の模式図において，楕円がつながり合わせされたものは分子鎖を表わし， $\Delta n$  が小さいほど分子鎖配向が等方的となる。 $D_{\perp}$  の測定値と PI の分子構造の関係を詳細に検討した結果，① BPDA-ODA のように，剛直な BPDA 部のため繰返し単位の直線性が高く，しかも屈曲しつつ分子内回転が可能なエーテル（-O-）基を含む ODA 部により分子鎖全体の配向状態がほぼ等方的な PI が高い  $D_{\perp}$  値 ( $18.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) を示すことが明らかとなった。一方，剛直な分子構造のみで構成され，屈曲部を主鎖構造に含まないことから分子鎖が面内方向に強く配向する② BPDA-DMDB や，主鎖に多数の屈曲部を有し分子構造が高い柔軟性を有する③ 12FEDA-DCHM は小さな  $D_{\perp}$  値 (②  $10.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ，③  $8.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) を示した。これらの事実は，厚さ数十  $\mu\text{m}$  の膜厚方向の熱伝導性においても，熱エネルギーが共有結合の原子間振動に基づき分子鎖方向に伝わりやすいという従来の知見が妥当であることを示している。一方，分子鎖が面内に強く配向するものの  $K_p$  値が高く分子鎖が稠密に凝集する④ BPDA-PDA は，同等の面内配向度を有する②に比して大きな  $D_{\perp}$  値 ( $16.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) を示した。このことから  $D_{\perp}$  の支配的な要因は，まず第一に分子鎖の面外（膜厚）方向への配向の寄与であるが，分子鎖間の凝集状態も  $D_{\perp}$  の増減に重要な要因であることが明らかとなった。

#### 4. 2. 2 膜厚方向熱拡散率の予測理論の構築

本項では，前項で得た知見をもとに  $D_{\perp}$  値と PI 膜の分子構造・高次構造を結びつける新たな評価式を提案する。具体的には，屈折率と分極率との関係性を示した Lorentz-Lorenz の式 (6) に屈折率の異方性を考慮した Vuks の式<sup>10)</sup> に基づき，次式で示す Vuks パラメータ  $\Phi_{\perp}$  を定義した。

$$\Phi_{\perp} = \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\text{av}}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\overline{\alpha}_{\perp}}{V_{\text{vdw}}} \quad (7)$$

式 (6) の  $\Phi_{\text{av}}$  と比較すると， $\Phi_{\perp}$  は左辺の分子の平均屈折率  $n_{\text{av}}$  を膜厚方向の屈折率  $n_{\perp}$  に置き換えている点に特徴がある。 $\overline{\alpha}_{\perp}/V_{\text{vdw}}$  は面外方向における分子鎖全体としての巨視的な単位体積あたりの分極率である。このパラメータは，BPDA-ODA のように面外方向を向く PI 主鎖の分率が高いほど大きな値を示し，一方，BPDA-DMDB のように分子鎖が面内に強く配向するほど小さな値を示す。実測の  $n_{\text{av}}$  を用いて算出した  $\Phi_{\text{av}}$  値に比べ (図 2 (a))， $n_{\text{av}}$  と  $n_{\perp}$  を用いて算出した評価パラメータの  $\Phi_{\perp}$  値は， $D_{\perp}$  に対して強い正の相関を示した (図 2 (b))。また，図 2 において白抜き印 (○) で示した分子構造中に硫黄 (S) 原子を有する PI 群は，そ

これらの大きな  $\phi_{\perp}$  値にもかかわらず小さな  $D_{\perp}$  値を示した。この結果は、格子振動による平均フォノン速度が重元素（硫黄）の導入により低下するとのこれまでの知見とも符合している<sup>11)</sup>。以上から、剛直かつ直線的な主鎖構造を有し、かつ PI 膜内では等方的な分子鎖配向を示し、加えて稠密な凝集状態を形成する PI ほど高い  $D_{\perp}$  値を示す事実が明らかとなり、また、 $D_{\perp}$  の評価パラメータとしての  $\phi_{\perp}$  の有用性が示された。

さらに、 $K_p$  や  $\bar{\alpha}_{\perp}/V_{vdw}$  は PI 膜中の分子鎖の高次構造を反映したパラメータであり、PI だけではなく他の高分子にも適用が可能な概念であることから、他の代表的な非晶性の高分子膜、すなわち PET (polyethyleneterephthalate), PMMA (polymethylmethacrylate), PS (polystyrene), PES (polyethersulfone), PC (polycarbonate) に対しても、 $D_{\perp}$  と  $\phi_{\perp}$  の関係性を検討した。なお、各々の高分子膜の  $D_{\perp}$  値はこれまでに報告された実測値を用い<sup>12,13)</sup>、また  $\phi_{\perp}$  も過去に報告された実測の屈折率から算出した<sup>14~17)</sup>。なお、PES は屈折率が報告されていないため、新たに測定を行った。上記の非晶性高分子の  $D_{\perp}$  値、屈折率、複屈折、および算出した  $\phi_{\perp}$  を表 1 に示す。PI 膜と同様、 $D_{\perp}$  が高いほど  $\phi_{\perp}$  も上昇する傾向を示した。ここで、スルホン基 ( $-\text{SO}_2-$ ) を主鎖に有する PES の  $D_{\perp}$  値が  $\phi_{\perp}$  から予測される値よりも小さいのは、図 2(b) における含硫黄 PI と同様、重原子効果による熱伝導速度の低下が原因と考えられる。5 種の非晶性高分子膜の  $D_{\perp}$  と  $\phi_{\perp}$  の関係を、PI 膜のプロットとともに図 3 に示す。PI 膜の場合と異なり、非晶性の汎用高分子膜においては  $D_{\perp}$  と屈折率の測定試料が同一でないにもかかわらず、 $D_{\perp}$  と  $\phi_{\perp}$  が比較的良好な相関を示すことから、われわれが提案した評価パラメータ  $\phi_{\perp}$  は、PI 膜だけではなく他の非晶性高分子膜にも適用可能と考えられる。

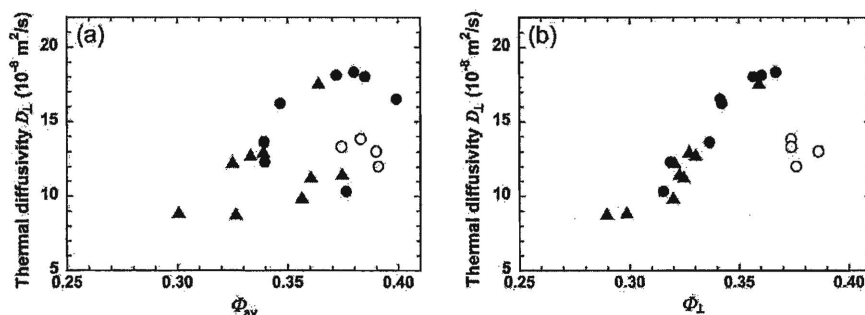


図2 (a)  $\phi_{av}$  と  $D_{\perp}$  の関係および (b)  $\phi_{\perp}$  と  $D_{\perp}$  の関係：(●) 酸二無水物が BPDA の PI, (▲) 酸二無水物が BPDA 以外の PI, (○) ジアミンに硫黄(S)原子を含む PI

表1 非晶性高分子の膜厚方向熱拡散率 ( $D_{\perp}$ ), 面内方向屈折率 ( $n_{\parallel}$ ), 面外方向屈折率 ( $n_{\perp}$ ), 平均屈折率 ( $n_{av}$ ), 複屈折 ( $\Delta n$ ), Vuks パラメータ ( $\Phi_{\perp}$ )

| 非晶性高分子 <sup>a</sup> | $D_{\perp}$ | $n_{\parallel}$ | $n_{\perp}$ | $n_{av}$ | $\Delta n$ | $\Phi_{\perp}$ | 文献         |
|---------------------|-------------|-----------------|-------------|----------|------------|----------------|------------|
| PET                 | 6.2         | 1.6506          | 1.5033      | 1.6015   | 0.1473     | 0.2760         | 13, 15     |
| PMMA                | 10.8        | 1.4869          | 1.4869      | 1.4869   | 0.0000     | 0.2876         | 12, 14     |
| PS                  | 11.5        | 1.5844          | 1.5852      | 1.5847   | -0.0008    | 0.3354         | 12, 14     |
| PES                 | 14.2        | 1.6395          | 1.6331      | 1.6373   | 0.0064     | 0.3561         | 12         |
| PC                  | 17.3        | -               | -           | 1.5875   | 0.0001     | 0.3363         | 12, 16, 17 |

<sup>a</sup>PET, polyethyleneterephthalate; PMMA, polymethylmethacrylate; PS, polystyrene; PES, polyethersulfone; PC, polycarbonate.

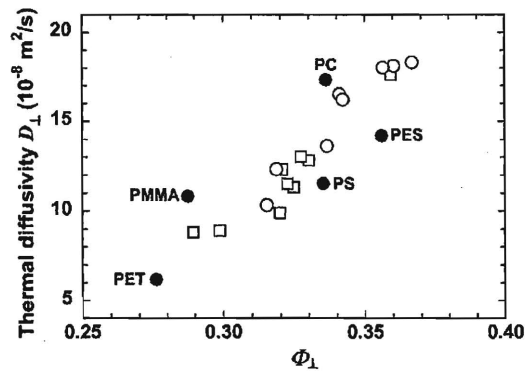


図3 非晶性高分子における $\Phi_{\perp}$ と $D_{\perp}$ の関係

#### 4. 3 ポリイミド／無機ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

本項では、ポリイミド (PI) 膜における膜厚方向の熱伝導率を“高熱伝導性微粒子とのハイブリッド化”により向上させた3種の材料設計とその物性評価について解説する。これらは、①透明性を維持しながらPI膜の熱伝導性向上を目指して作製した“*in situ*析出法”による可溶性PIと酸化マグネシウム (MgO) ナノ粒子のハイブリッド膜 (4.3.1項), ②2種のPIからなる非相溶系のPI/PIブレンドにおいて“*in situ*析出法”により析出させた銀ナノ粒子が一方の相に偏析することで、粒子を高分子中に均一分散させた系と比べて効率的な熱伝導性の向上を示したPIブレンドと銀ナノ粒子のハイブリッド膜 (4.3.2項), ③②の分子設計指針をもとに、銀ナノ粒子に換えて新規に合成した高結晶性酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子を熱伝導性フィラーとして用いることで、高い熱伝導率を実現したPIブレンドとZnOナノ粒子のハイブリッド膜 (4.3.3項) である。

#### 4. 3. 1 *In situ* 析出法による可溶性ポリイミド/MgO ナノ粒子ハイブリッド膜の創製と特性解析

ハイブリッド化において、微粒子をマトリックスに直接混練する“直接分散法”では微粒子の持つ高い表面エネルギーにより微粒子が凝集しやすいため、凝集した微粒子による光の散乱が生じ、ハイブリッド膜は不透明となる。一方、微粒子の前駆体をマトリックス中で反応させ、*in situ* で微粒子を析出させる“*in situ* 析出法”<sup>18,19)</sup>では、微粒子の凝集を生じることなくナノオーダーの粒子が均一に分散したハイブリッド膜を調製することができる。筆者らは、高い透明性を保持したままPI膜の熱伝導率を向上することを目的として、*in situ* 析出法により可溶性PI(図4, 熱分解開始温度450℃以上)中に酸化マグネシウム(MgO)ナノ粒子を均一分散させたハイブリッド膜を調製した<sup>19)</sup>。*in situ* 析出法では、マトリックスポリマーの熱分解開始温度以下でナノ粒子前駆体の熱分解反応が終結する必要があるため、比較的低温(330℃)の熱分解温度を有する酢酸マグネシウム(MgAc)をMgOの前駆体として選定し、MgAc及び可溶性PIを溶媒に溶解させてPI/MgAc溶液とした。この溶液をSi基板上にスピコートし、製膜・熱処理(380℃)することでPI/MgOナノハイブリッド膜を得た。

PI/MgOハイブリッド膜中での粒子の分散状態と得られた膜の吸光度を図5に示す。直接分散法及び*in situ*析出法により調製されたハイブリッド膜の断面SEM像から、直接分散法では粒子が膜中で凝集するのに対し、*in situ*析出法では生成したナノ粒子が分離しかつ均一に分散することが示された。また、ハイブリッド膜のUV-Visスペクトルより、*in situ*析出法で調製した膜では直接分散法の膜に比べ、可視波長領域で高い透明性が示された。これは凝集した二次粒子による光散乱が抑制されたためである。

膜厚方向の熱拡散率( $D_{\perp}$ )、密度、比熱の実測値から算出したPI/MgOハイブリッド膜の熱伝導率の測定結果を、Bruggemanの熱伝導評価式<sup>20)</sup>に基づいて算出した計算値(点線)とともに図6に示す。ハイブリッド膜の熱伝導率はMgO濃度の増加に沿って線形に増加しており、その増加率はBruggemanの式による予測値と良い一致を示している。また、*in situ*析出法によるハイブリッド膜の熱伝導率は、MgO濃度が同程度の場合に直接分散法による試料と同程度の値を示した。以上の事実から、高熱伝導粒子を*in situ*析出法によりポリイミドとハイブリッド化することで、ナノ粒子が均一分散し、高い透明性と熱伝導性をともに示す材料が

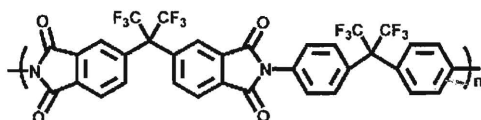


図4 マトリックスとして使用した可溶性PIの分子構造

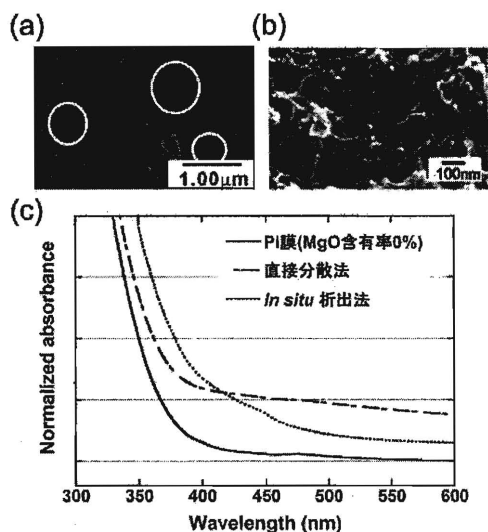


図5 (a) 直接分散法及び (b) *in situ* 析出法で調製したハイブリッド膜の断面 SEM 像, (c) ハイブリッド膜の UV-Vis スペクトル

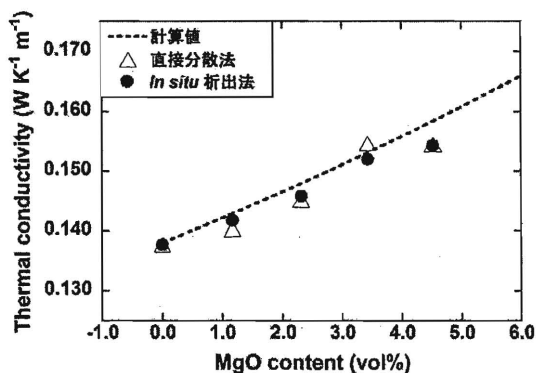


図6 可溶性 PI/MgO ハイブリッド膜の熱伝導率

得られることが示された。

#### 4. 3. 2 ポリイミドブレンド/Ag ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

溶融混合等の方法により  $\mu m$  サイズの無機粒子（おもに金属酸化物）をポリマー中に分散させた有機/無機ハイブリッド材料では、Maxwell<sup>21)</sup> や Bruggemen<sup>20)</sup> らの熱伝導評価式で予測されるように、熱伝導臨界パーコレーション濃度以上で生じる粒子同士の連なりによる“熱伝導経路（パス）”形成のためには多量の粒子充填が必要であり、膜（フィルム）の柔軟性及び接着性に問題が生じやすい。また、nm サイズの粒子を高分子中に均一分散させた系では、粒

子の比表面積の増大による高分子との界面熱抵抗の増加、及び高分子と粒子との相互作用増大による粒子充填量の制限のため、十分な熱伝導性が得られにくい。

そこで筆者らは、膜厚方向への熱伝導性向上を目的として、親和性の異なる2種のPIからなる非相溶系PIブレンド中で、4.3.1項で解説した *in situ* 析出法により銀ナノ粒子を一方の相に偏析させることを試みた<sup>22)</sup>。銀ナノ粒子偏在相と銀ナノ粒子排除相（非偏在相）の両相がともに膜厚方向に連なる相分離構造を形成することができれば、銀ナノ粒子の偏在相が面外方向への熱伝導パスの機能を果たすことが期待される。

図7に示した含硫黄PI (BPDA-SDA (SD)) と含フッ素PI (BPDA-TFDB (TF)) の前駆体であるポリアミド酸の混合（ブレンド）溶液に硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) を溶解し、製膜・加熱イミド化することで15~35  $\mu\text{m}$  厚のハイブリッド膜を得た。SD : TF : 硝酸銀 = 70 : 30 : 20（モル比）で調製した銀含有PIブレンド膜（硝酸銀含有量0.6 vol%）において、表面に明確な相分離構造が観測された（図8 (a)）。

図8 (b) に示すPIブレンド膜の断面SEM像から、約30  $\mu\text{m}$  オーダで2相が膜厚方向に連続的に連なる“垂直型ダブルパーコレーション (VDP)” 相分離構造が形成されていることが明らかとなった。図中の領域IがSD相、領域IIがTF相である。さらに各相における断面TEM像（図8 (c), (d)）及びX線分析結果から、SD相に直径約10 nmの銀ナノ粒子が選択的に析出していることが確認された。得られたVDP構造の模式図を図8 (e) に示す。銀ナノ粒子は製膜中の加熱過程における硝酸銀中の銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) の熱還元から生成し、 $\text{Ag}^+$  と親和性の高い硫黄を有するSD相が銀の偏在相となり、TF相が銀の排除相となったと考えられる。また、作製した銀含有ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率 ( $D_{\perp}$ ) を測定した結果、VDP相分離構造を有するPIブレンド膜は、単一のPI (SDまたはTF) に同量の硝酸銀を添加した単一PI膜に比して大きな  $D_{\perp}$  値を示した<sup>22)</sup>。硝酸銀含有量を0.5 vol% に固定し、SDとTFの組成比を変化させた場合のブレンドPI膜の  $D_{\perp}$  の変化を図9に示す。VDP相分離構造を有する(C) SD : TF = 50 : 50（モル比）は、海島型の相分離構造を有する(A) 30 : 70, (B) 60 : 40に比べ大きな  $D_{\perp}$  値 ( $19.4 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ ) を示した。この結果は、VDP相分離構造において銀ナノ粒子が選択的に析出したSD相が膜厚方向への“熱伝導経路（熱伝導パス）”として効果的に機能することで、少量の無機微粒子添加により  $D_{\perp}$  を効率的に向上させる新たな材料設計指針として有効であることを示している。

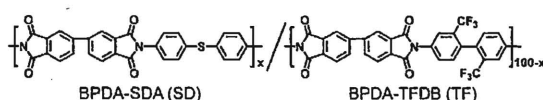


図7 含硫黄PI (SD) と含フッ素PI (TF) の分子構造

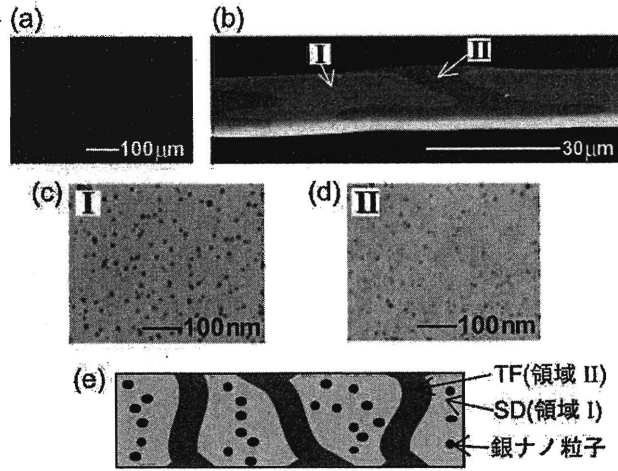


図8 ポリイミドブレンド／銀ナノ粒子ハイブリッド膜の相分離構造評価

(SD : TF : 硝酸銀 = 70 : 30 : 20)

- (a) 光学顕微鏡による膜表面像 (50x)。 (b) 断面 SEM 像。 (c) 領域 I および  
(d) 領域 II の断面 TEM 像。 (e) 垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造の模式図。

#### 4. 3. 3 ポリイミドブレンド／ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の高熱伝導化

4.3.2 項で示した VDP 構造を有する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化のため、4.3.2 項と同じ PI ブレンド系 (SD/TF) に、銀ナノ粒子にかえて高結晶性の酸化亜鉛 (ZnO) ナノ微粒子を熱伝導性フィラーとして用いた。銀は高い電気伝導性を有するため、層間絶縁膜など電気絶縁性が必要な用途の場合には銀の添加量が限られる点で不利である。さらに、ハイブリッド材料の熱伝導性においては、粒径の大きな粒子を用いた方が高分子とフィラーとの界面の比率が減ることから有利である<sup>23,24)</sup>。そこで筆者らは、酢酸亜鉛二水和物 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の還流により約 500 nm オーダの直径を有する六角錐型の ZnO ナノ構造体 (ZnO-NP, 図 10) を合成し、PI ブレンドの組成比をモル比で SD : TF = 50 : 0 に固定して ZnO-NP を最大 27 vol% まで添加した ZnO-NP 含有 PI ブレンド膜を作製した<sup>25)</sup>。

図 11 に示した ZnO 含有量 10 vol% の PI ブレンド膜の断面 SEM 像 (図 11 (a) : 膜全体 (白色部が ZnO), (b) : (a) 中の ZnO 偏在相の拡大図) および光学顕微鏡による斜視像 (図 11 (c)) から明確な VDP 相分離構造の形成が確認された。また、ZnO 偏在相の断面 SEM 像および成分分析の結果から、ZnO-NP が含フッ素 PI である TF 相に偏在していることが明らかとなった<sup>25)</sup>。図 11 (d) に得られた VDP 構造の模式図を示す。この結果は、4.3.2 項の Ag ナノ粒子の場合とは偏在相が異なっている (図 8 (e)) ことから、無機粒子と高分子との親和性によって偏在相が決まると考えられる。図 12 (a) に PI ブレンド膜および含フッ素 PI (TF)

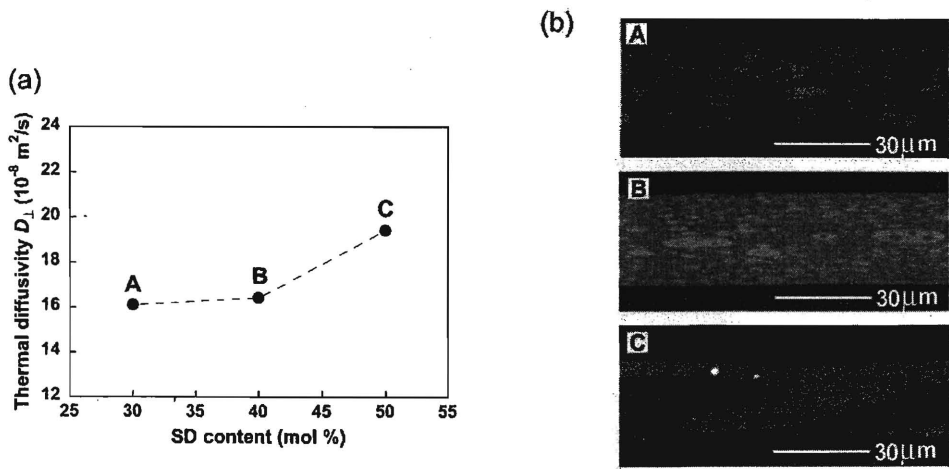


図9 ポリイミドブレンド／銀ナノ粒子ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率と相分離構造の関係  
(a) PIブレンドの組成比と熱拡散率の関係。(b) 各組成比におけるハイブリッド膜の断面SEM像。

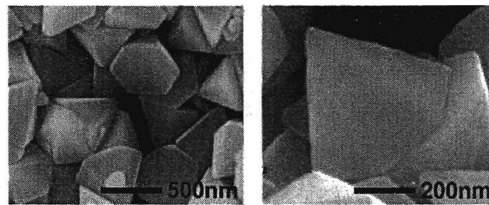


図10 六角錐型 ZnO ナノ構造体 (ZnO-NP) のSEM像

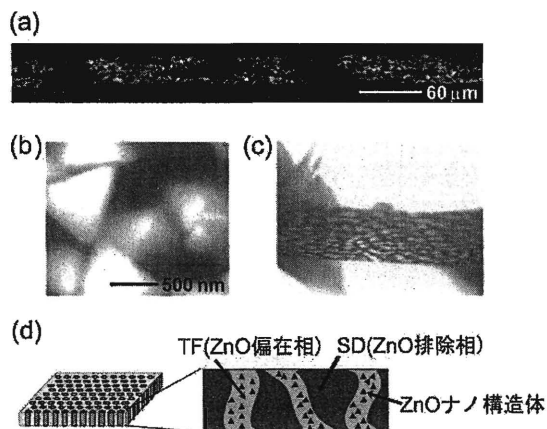


図11 ポリイミドブレンド／ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の相分離構造評価 (ZnO 含有量 10 vol%)  
 (a) 断面SEM像。(b) ZnO 偏在相のSEM像。(c) 光学顕微鏡による膜表面斜視像 (50x)。  
 (d) 垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造の模式図。

に ZnO-NP を均一分散させた単一 PI 膜の  $D_{\perp}$  と ZnO 含有量の関係を示す。図 12 (b) には、ZnO 含有量 10 vol%, 23 vol%, 27 vol% における各ハイブリッド膜の断面 SEM 像を示した。VDP 構造を有する PI ブレンド膜が単一 PI 膜に比して顕著に大きな  $D_{\perp}$  値を示すことが明確に示されている。PI ブレンド膜では、単一 PI 膜と同量の ZnO 添加量でありながら、ZnO 偏在相に ZnO-NP が濃縮している (図 12 (c))。加えて、PI ブレンド膜の製膜条件を変え VDP 構造を故意に崩したハイブリッド膜との比較から、VDP 構造の膜厚方向への熱伝導性に対する優位性が明らかとなった。

膜厚方向の熱拡散率 ( $D_{\perp}$ )、密度、比熱の実測値から算出した、VDP 構造を形成した ZnO 含有 PI ブレンド膜の熱伝導率の測定結果 (●) を、Bruggeman の熱伝導評価式に基づいて完全なシリンダー型相分離構造を形成した TF 相中に ZnO-NP が全て偏析したと仮定して算

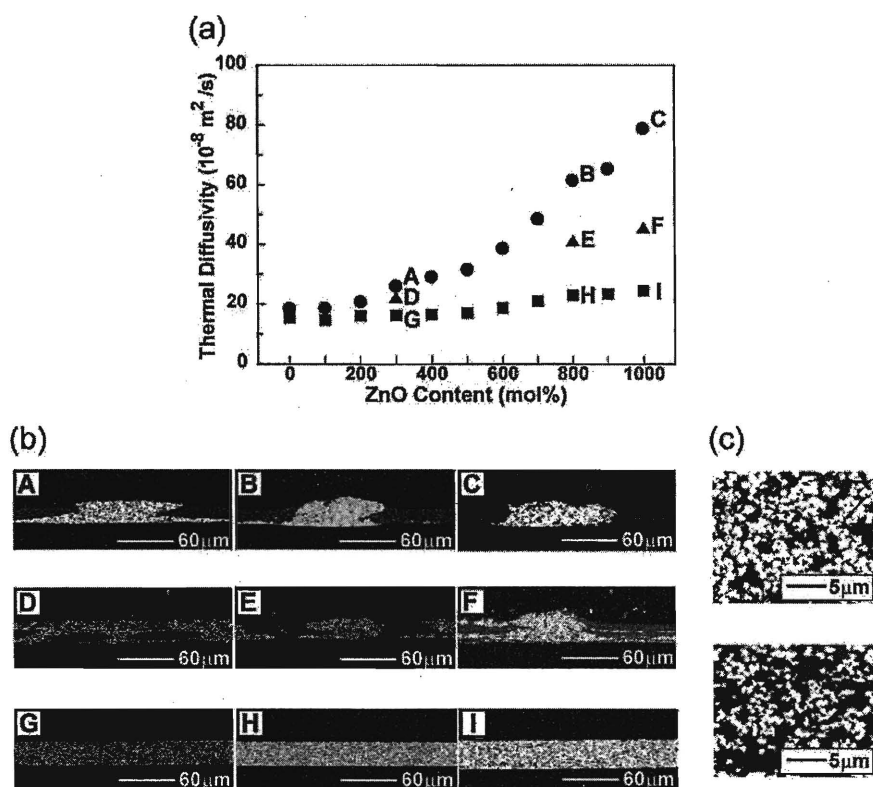


図 12 ポリイミドブレンド/ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率と相分離構造の関係  
 (a) ZnO 含有量と熱拡散率の関係：(●) VDP 構造を形成した PI ブレンド膜，(■) 単一 PI 膜，  
 (▲) VDP 構造が崩れた PI ブレンド膜。(b) 各組成比におけるハイブリッド膜の断面 SEM 像：  
 ZnO 含有量 10 vol% (A, D, G), 23 vol% (B, E, H), 27 vol% (C, F, I)。(c) 断面 SEM 像にお  
 ける ZnO 偏在相の拡大図：C (上) 及び I (下)。

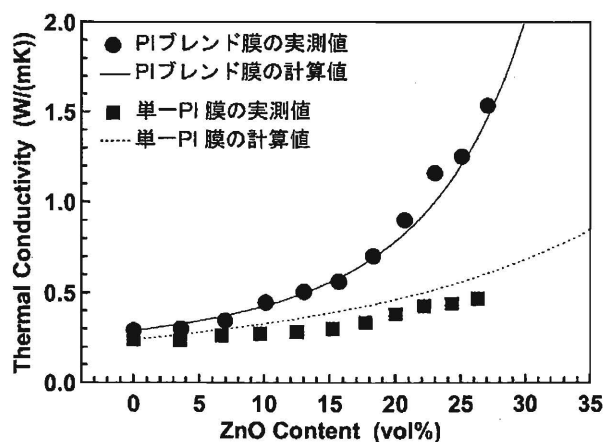


図 13 ポリイミドブレンド/ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の熱伝導率

出した計算値（実線）とともに図 13 に示す<sup>26)</sup>。比較のため、TF のみを用いて作製した単一 PI の熱伝導率（■）も計算値（破線）とともに示してある。ZnO-NP が均一分散した単一 PI 膜に比べ、適切な調製条件下で得られた VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は、膜厚方向の熱伝導率が大幅に上昇し、ZnO 含有量 27 vol% において 1.54 W/(m·K) の熱伝導率を得た。この値は ZnO を含有しない PI 膜の約 5.1 倍である。また、PI ブレンドおよび単一 PI 膜の実測値は Bruggeman の評価式に基づく計算値と非常に良い一致を示した。このことは、VDP 構造を有する PI ブレンド膜では SD 相が ZnO-NP の排除相として働き、ZnO-NP が高度に濃縮された TF 相が膜厚方向への熱伝導パスとして有効に機能することを示している。さらに、得られたハイブリッド膜が十分な耐熱性（500℃ 以上の熱分解温度）と柔軟性を有していることから、現在、実用化されている放熱材料に匹敵する高熱伝導性を有する新規 PI ハイブリッド膜の開発に成功したと考えている。

#### 4. 4 おわりに

以上、解説したように、①分子鎖（主鎖）の配向の程度、②分子構造の剛直性／直線性、③分子鎖の凝集状態の観点からポリイミド（PI）膜における分子構造・高次構造と膜厚方向の熱拡散率との関係性が明らかとなり、また膜厚方向の熱拡散率（ $D_{\perp}$ ）を評価するパラメータとして Vuks パラメータ（ $\Phi_{\perp}$ ）の有用性を示すことができた。さらに少量の無機ナノ微粒子の添加により、熱伝導率を効率的に向上させる無機ナノ粒子/PI ハイブリッド膜の新しい分子設計指針を提案し、その有効性を実証した。これらの研究から得られた知見は、新たな高分子系の高熱伝導性材料の設計と開発に道を拓くものと考えている。

文 献

- 1) C. L. Choy, *Polymer*, **18**, 984 (1977)
- 2) K. Kurabayashi, *Int. J. Thermophys.*, **22**, 277 (2001)
- 3) K. Kurabayashi and K. E. Goodson, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1925 (1999)
- 4) T. Hashimoto *et al.*, *Therm. Acta.*, **304/305**, 151 (1997)
- 5) J. Morikawa *et al.*, *Polymer*, **36**, 4439 (1995)
- 6) D. Yorifuji *et al.*, *Macromolecules*, **43**, 7583 (2010)
- 7) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
- 8) G. Slonimskii *et al.*, *Polym. Sci. USSR*, **12**, 556 (2010)
- 9) Y. Terui *et al.*, *J. Polym. Sci. B*, **42**, 2354 (2004)
- 10) M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1964)
- 11) M. Pietralla, *J. Comp. Aid. Mat. Design*, **3**, 273 (1996)
- 12) M. Rides *et al.*, *Polymer Testing*, **28**, 480 (2009)
- 13) P. Korpiun *et al.*, *Coll. Polym. Sci.*, **261**, 312 (1983)
- 14) S. Agan *et al.*, *Appl. Phys. A*, **80**, 341 (2005)
- 15) S. J. Bai *et al.*, *J. Polym. Sci. B*, **30**, 1507 (1992)
- 16) A. Uchiyama *et al.*, *Kobunshi Ronbunshu*, **60**, 38 (2003)
- 17) M. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3263 (1986)
- 18) T. Sawada *et al.*, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998)
- 19) K. Murakami *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 501 (2010)
- 20) D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **24**, 645 (1936)
- 21) J. C. Maxwell, “*Electricity and Magnetism*”, Clarendon Press, Oxford, UK (1873)
- 22) D. Yorifuji *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118 (2010)
- 23) W. Zhou *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1312 (2007)
- 24) A. Devpura *et al.*, *Micro. Thermophys. Eng.*, **5**, 177 (2001)
- 25) 依藤大輔ほか, 日本熱物性シンポジウム予稿集, **30**, 118 (2009)
- 26) 依藤大輔ほか, 高分子学会予稿集, **59**, 969 (2009)