

針状 ZnO 粒子の分散による 非相溶ポリイミドブレンド膜の熱拡散率向上

東工大院理工¹, 東京都市大工² ○村上 知也¹・岩村 武²・安藤 慎治¹

[要 旨]

ポリイミド (PI) 薄膜の熱伝導率を効率的に向上させることを目的とし、アスペクト比約 10 を有する針状酸化亜鉛(n-ZnO)を合成して PI 薄膜中に分散した。アスペクト比が約 1 の六角錐状酸化亜鉛(p-ZnO)を分散した薄膜の熱拡散率と比較して、n-ZnO 含有 PI 薄膜は高い熱伝導性を示し、より少ない充填量で熱拡散率の顕著な上昇 (パーコレーション) を発現した。アスペクト比の大きなフィラーほど粒子間の接触が容易となるため、アスペクト比の大きな針状粒子を分散した薄膜において高い熱伝導性を発現したと考えられる。次いで、主鎖に硫黄を含む PI と側鎖にフッ素を含む PI を混合し、膜厚方向および面内方向に連続した相分離構造を形成させた。相構造の一相にフィラーを偏析させたところ、粒子が均一分散した薄膜と比べ顕著に高い熱拡散率を示す薄膜を得た。限定された領域に粒子が充填されることで粒子同士の接触が容易となり、粒子間での直接的な熱伝導により、PI 複合薄膜が高い熱伝導性を発現したと考えられる。

[緒 言]

近年、電子機器の小型・高性能化に伴い内部から発生する熱量が大幅に増大しているため、層間絶縁膜などに使用される耐熱性高分子膜の熱伝導性向上が求められている。薄膜では、膜厚方向に伝える熱量が大きいほど放熱体に伝える熱量が増加するため、膜厚方向の熱伝導率が特に重要となる。高熱伝導性粒子をフィラーとして高分子マトリックスに分散させた材料開発がすでに数多く進められているが、高分子とフィラーの界面における熱抵抗が無視できないため、粒子の均一分散だけで要求性能を満足することは困難である。さらに、薄膜の製膜・加工性、柔軟性、絶縁性 (高絶縁破壊電圧) の維持・向上が求められるため、フィラーの充填量は少ないことが望まれている。我々はこれまでに、PI ブレンド中に六角錐形状を有する酸化亜鉛(ZnO)ナノ構造体を偏析させたハイブリッド薄膜を作製し、その熱伝導性向上に対する有効性を示した[1]。この際に形成される PI の連続した相分離及びフィラーの接触によるパーコレーションを垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造と呼んだ。その後、PI ブレンド中に立方体形状を持つ酸化マグネシウム(MgO)を偏析させたハイブリッド膜を作製して熱伝導性を測定し、ZnO ナノ粒子を分散した薄膜の熱伝導率と比較することで、薄膜の熱伝導率に熱伝導性微粒子の粒径が与える影響を検討した。その結果、VDP 構造を有する PI 薄膜においてはフィラーの平均粒径が低充填領域で熱伝導率の上昇値も大きく影響することを明らかにした[2]。本研究ではこれまでの研究を踏まえ、PI 薄膜内に異形状 (針状) の ZnO 粒子を分散させて熱伝導率を測定し、等方的な形状をもつ粒子が分散した PI 薄膜の熱拡散率[1]と比較することで、粒子形状が高分子薄膜の熱拡散率に与える影響を検討した。

[実験]

1. PI 薄膜の作製

合成した針状 ZnO 粒子を DMAc に加え、粒子分散溶液を氷水で冷却しながら超音波ホモジナイザー(US-50, 日本精機製作所)を用いて粒子を均一に分散させた。その後、酸二無水物とジアミンを等 mol 量加えて 2 日間攪拌した後、合成されたポリアミド酸(PAA)を Si 基板の上にスピンコートし、窒素雰囲気下、70 °C で 1 h 乾燥して PAA 薄膜を得た。その PAA 薄膜を基板から剥離し、最高 350 °C で 1.5 h 加熱イミド化することで粒子を含む PI 薄膜を得た。Fig.1 に示す 2 種の PI をそれぞれ SD, TF と呼ぶ。

2. PI ブレンド薄膜の作製

所定量の DMAc, 酸二無水物, ジアミンを 2 日間攪拌して合成した PAA を前節で合成した粒子含有 PAA と等 mol 混合し、遊星式攪拌装置にて 20 min 攪拌する。得られた PAA 混合溶液を前節同様に製膜することで PI ブレンド薄膜を得た。

3. 針状 ZnO 粒子の合成

オレイルアミンをテフロンビーカーにて 80 °C で融解後、所定量の酢酸亜鉛二水和物を添加し、100 °C で 20 分間攪拌・溶解して黄色透明の溶液を得た。それを既報[3]に従い、所定時間、窒素雰囲気下でマイクロ波照射（東芝 ER-K3, 出力 200 W）を行った。360 °C まで加熱された溶液から白色固体が析出した。不純物や残留溶媒の除去のため、得られた固体をアルコールで 6 回洗浄し、電気炉（ヤマト科学, F0300）によって 500 °C で熱処理し、針状 ZnO 粒子(n-ZnO)を得た(Fig.2b)。

4. 測定

熱伝導性の評価は、室温において温度波熱分析(TWA)法(アイフェイズ, ai-Phase Mobile -1u) [4]を使用した。熱拡散率は物質の熱伝導性を熱容量と密度で除した値で、熱伝導性の支配的な物性値である。試料厚を 25 μm から 35 μm の範囲に揃え膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$)を測定した。得られた $D_{\perp}$ 、密度、定圧比熱の積を熱伝導率 λ とした。

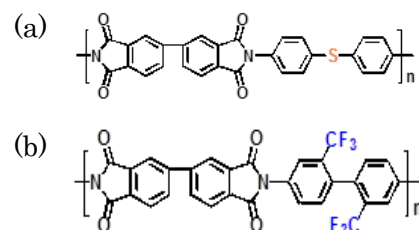


Fig. 1. Molecular structures of PI matrices (a) BPDA-SDA (SD) (b)BPDA-TFDB (TF).

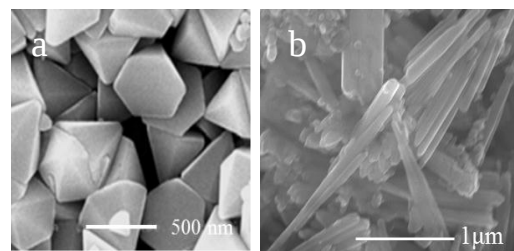


Fig. 2. SEM images of (a) ZnO nano-pyramidal particles (p-ZnO) (b) ZnO needle-like particles (n-ZnO).

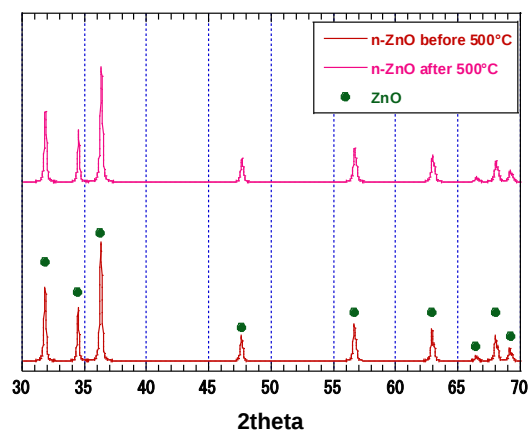


Fig. 3. WAXD patterns of n-ZnO before and after annealing at 500 °C.

[結果と考察]

1. n-ZnO のキャラクタリゼーション

合成した n-ZnO 粉末の広角 X 線回折(WAXD)を測定したところ、Wurtzite 型 ZnO 結晶の回折パターンと一致したため、ZnO の結晶性粒子が合成されていることを確認した (Fig.3)。また、オレイルアミンの残留成分の分解を目的として 500 °C で熱処理した後も、n-ZnO の結晶化度が変化していないことが確認された。SEM 像 (Fig.2b) の観察から長軸方向の粒径 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 、直径 $\sim 0.15 \mu\text{m}$ の異方性形状を有し、アスペクト比 (L/D) が約 10 の ZnO 粒子が合成されている。

2. 粒子均一分散薄膜の熱伝導性

本研究では、Yorifuji ら[1]が報告した六角錐状 ZnO (p-ZnO) を TF に分散した薄膜の熱伝導率と n-ZnO を分散した薄膜の熱伝導率を比較する。また、Bruggeman モデルを用いて計算した熱伝導率を Fig.4 中に破線で示す (マトリクス: 0.2 W/m K , フィラー: 60 W/m K と仮定)。n-ZnO/TF は p-ZnO/TF に比べて大きな伝導率を示し、計算値との比較では 10 vol% 以上の充填率において顕著である。これは分散したフィラーの「アスペクト比の効果」と考えられる。Bruggeman モデルでは球状粒子を仮定するため、アスペクト比の大きなフィラーを用いた場合、計算値と実測値は一致しないと考えられる。そのため、含有するフィラーのアスペクト比が約 1 の試料は計算値と一致したが、約 10 の試料は計算値と一致しなかった。

粒子の充填率を増加させた際、“パーコレーション濃度 (ϕ_p)” と呼ばれる各試料に固有の充填率近傍で、熱伝導率の上昇幅が顕著に変化する。粒子間距離の短縮によりこの濃度付近で効率的な熱伝導パスが形成されると考えられる。Fig.4 では p-ZnO/TF の ϕ_p が 15 vol% 付近、n-ZnO/TF の ϕ_p が 10 vol% 付近であることが観察される。Philipse ら[5]はアスペクト比が大きいほど粒子同士の接触が容易になり、アスペクト比 1~10 の範囲この傾向が顕著であることを示した。本研究では p-ZnO は約 1、n-ZnO は約 10 のアスペクト比を有するため、粒子同士の接触の容易さに大きな

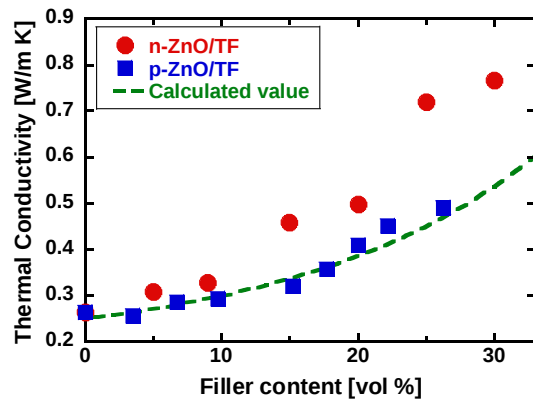


Fig. 4 Comparison of experimental and calculated thermal conductivities of PI films.

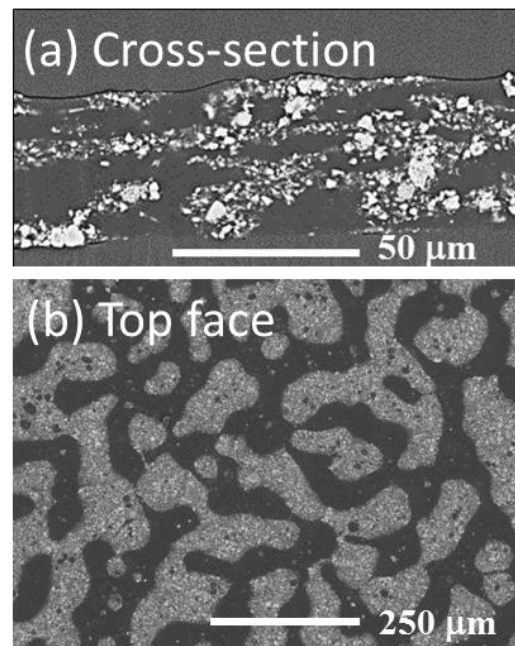


Fig. 5. (a) Cross-sectional and (b) top face view of SEM images of n-ZnO/TF-SD composite film (20 vol%)

違いがあると考えられる。アスペクト比が大きな n-ZnO は接触が容易であるため、小さい ϕ_p において高い熱拡散率を示した。

3. 粒子含有ブレンド薄膜の熱拡散率

TF と SD の 2 種の PI を混合したところ、スピノーダル的な二相分離構造を形成した薄膜を得た(Fig.5)。Fig.5(a)および(b)の SEM 像は、電子密度の高い ZnO 粒子が白色で観察される。薄膜全体にわたり粒子含有相が面内および膜厚方向に連続した構造が観察された。n-ZnO/TF に比べて n-ZnO/TF-SD の

熱拡散率が顕著に高いが、これは相分離構造により粒子が偏析した結果、同充填量の均一分散と比べて粒子間距離が短縮し、粒子が相互に接触して熱伝導パスが形成されたためと考えられる。結果として、n-ZnO/TF と比べ n-ZnO/TF-SD は 30 vol%において 1.6 倍の熱拡散率を示した。VDP 構造[1-2]と比較すると、このスピノーダル相構造は熱伝導性の上昇量では劣るものの、高充填量領域においても膜表面に凸凹が形成しづらく、相分離の制御が容易である点が優れている。

[まとめ]

本研究では熱伝導性フィラーの異形状が PI 系複合薄膜の熱伝導性に与える効果を検討した。フィラーのアスペクト比が大きいと粒子同士の接触が容易となり、アスペクト比の小さなフィラーを分散した薄膜に比べて少ない充填量でパーコレーションを発現し、高い熱伝導性を示す。また、相分離現象を利用し粒子を偏析させることで粒子間距離を短縮させて効率的な熱伝導パスを形成させた結果、均一分散と比べて高い熱拡散率を示した。以上の検討より、アスペクト比の大きなフィラーを用い、かつ相分離構造を制御することでフィラーを低充填量化し、複合材料に高い熱伝導性を付与することが可能であることを示した。

[参考文献]

- [1] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 4402.
- [2] 村上 知也, 久保寺 茜, 谷本 瑞香, 依藤 大輔, 安藤 慎治, “ポリイミド最近の進歩2013”, 繊維工業技術振興会, **2013**, 159-162.
- [3] S. Goto, T. Iwamura, M. Sakaguchi, Y. Chujo, *Polym. Prep. Jpn.*, **2008**, 57, 648.
- [4] T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, T. Tsuji, *Therm. Acta.*, **1997**, 304/305.
- [5] Philipse, *Langmuir*, **1996**, 12, 5.

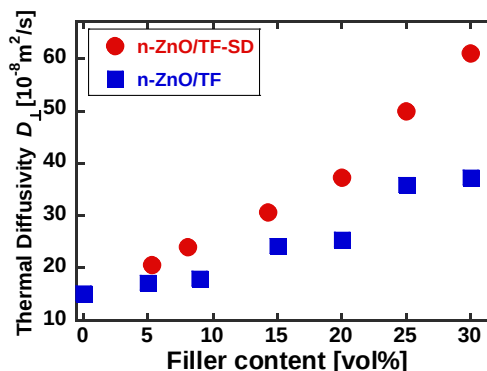


Fig. 6 Thermal diffusivity of n-ZnO/TF-SD and n-ZnO/TF PI composite films.