

針状酸化亜鉛(ZnO)粒子を含有する非相溶ポリイミドブレンド膜の調製と熱拡散率の向上

東工大院理工¹、東京都市大工² ○内田 翔也¹・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、アスペクト比が約 10 の針状酸化亜鉛(n-ZnO)を合成して PI 薄膜中に分散した。アスペクト比が~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たところ、n-ZnO 含有 PI 薄膜は同一充填量において高い熱伝導率を示し、より少ない充填量で熱拡散率の顕著な上昇を発現した。アスペクト比の大きなフィラーほど粒子間の接触確率が高くなるため、アスペクト比の大きな針状粒子を分散した PI 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 BPDA-SDA (SD)と側鎖にフッ素を含む BPDA-TFDB (TF)を混合し、両相が薄膜表面から裏面へ共に連なる垂直型ダブルパーコレーション (VDP)構造を有する PI ブレンド薄膜を作製した。この VDP 構造中に ZnO 粒子を導入したところ、ZnO はフッ素との親和性が良いために、TF 相に偏在することが確認された。この VDP 構造を有する薄膜の熱拡散率を測定したところ、p-ZnO を導入した PI ブレンド薄膜は顕著に高い熱拡散率を示した。これは、SD を導入したことにより、フィラーが偏在できる区間が押し狭められて、フィラーが膜厚方向に配向したためであると推測される。

【緒 言】

PI は前駆体であるポリアミド酸 (PAA)を脱水反応させることで得られる代表的なスーパーエンブラである。ポリイミドは優れた機械的・熱的・電氣的性質を示すことから、人工衛星熱保護膜やフレキシブルプリント基板 (FPC)として利用されている。特に FPC においては、近年の機器の小型化・高性能化にともない内部から発生する熱量を効率的に逃がす必要があるため、PI 自身の放熱特性の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。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)ナノ構造体を偏在させた VDP 構造を有するブレンド薄膜を作製し、その熱伝導性向上に対する有効性を示した [1-3]。VDP 構造を有するブレンド薄膜を作製する場合、二種類の非相溶性 PAA を混合しなければならないが、PAA には吸湿性が高いため長期保存性に乏しいという欠点があった。そこで我々は、有機溶媒に可溶性のポリイミドから VDP 構造を有するブレンド薄膜を作製することで、この問題を解決した [4]。本研究ではこれまでの知見を踏まえ、PI 薄膜内に異形状 (針状)の ZnO 粒子を分散させて熱拡散率を測定し、等形状の粒子が分散した PI 薄膜の熱拡散率と比較することで、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. 針状 ZnO 粒子の合成

オレイルアミン 10 g をテフロンビーカーにて 80 °C で熔融後、8.1 g の酸化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 (2.21 mol/L) を得た。それを既報 [5] 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、得られた固体をエタノールで 6 回洗浄し、電気炉 (ヤマト科学、F0300) によって 600 °C で熱処理し、遊星式攪拌装置を用いて凝集体を粉砕することで n-ZnO を得た (Fig. 1b)。

2. PI ブレンド薄膜の作製

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、合成した PAA を Si 基板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、酸化亜鉛を含有する PI 薄膜を得た。

3. 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) を使用した。熱拡散率は物質の熱伝導率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 30~50 μm の範囲に揃え膜厚方向の熱拡散率を測定した。また、熱拡散率から熱伝導率への変換は、既報 [3] の密度と熱容量を各熱拡散率に乗ずることで計算した。

【結果と考察】

1. 得られた薄膜の外観

最終熱処理温度 350 °C にて 1.5 h の熱処理後に得られた各薄膜の外観を Fig. 3 に示す。

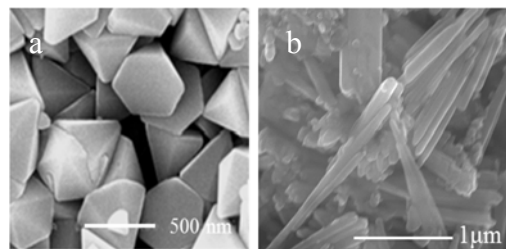


Fig. 1. SEM images of (a) ZnO nano- pyramidal particles (p-ZnO) (b) ZnO needle-like particles (n-ZnO).

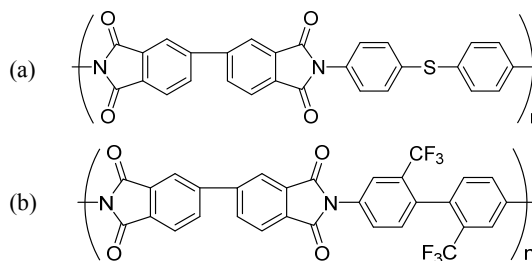


Fig. 2. Molecular structures of PI matrices (a) BPDA-SDA (SD) (b)BPDA-TFDB (TF).

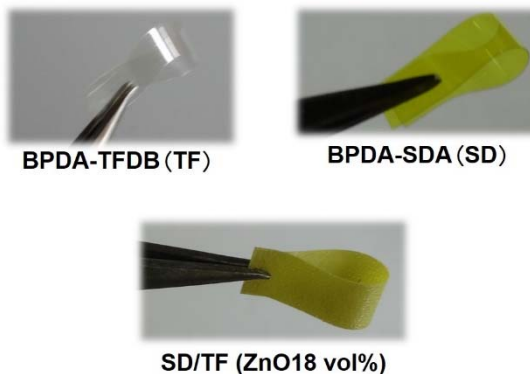


Fig. 3. Appearance of BPDA-TFDB(TF), BPDA-SDA(SD) and TF/SD(ZnO content18 vol%).

TF 単独の薄膜が無色透明で柔軟かつ強靱な薄膜である一方、SD の薄膜は黄色透明で柔軟かつ強靱な薄膜であった。これらのブレンドに n-ZnO を導入した薄膜もまた、柔軟かつ強靱な薄膜であった。TF に導入した n-ZnO の充填量は 30 vol%以上であるが、VDP の影響により、薄膜全体の充填量は 20 vol%未満となっている。このため、PI に特有の機械的性質が損なわれなかったと考えられる。

2. PI ブレンド薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

作製した薄膜の光学顕微鏡写真と SEM 写真を Fig. 4 に示す。薄膜の表面を確認すると暗い相との明るい相に相分離していることが確認できる。Yorifuji らにより、ZnO はフッ素との親和性が良いため、TF 相に偏在することが報告されている [3]。このことから、Fig. 4a のブレンド薄膜表面において、フィラーを含有するために光を透過しない暗い相が n-ZnO を含有する TF の相、光を透過する明るい相が SD の相であることが示唆される。Fig. 4 b より、ブレンド薄膜の破断面においても表面と同様に、黒色の相と白色の相に相分離していることが確認された。また、ブレンド膜表面とブレンド膜断面を組み合わせると、黒色の SD 相と白色の TF 相が共に薄膜の表面から裏面へ連なる VDP 構造を構築していることが示唆された。

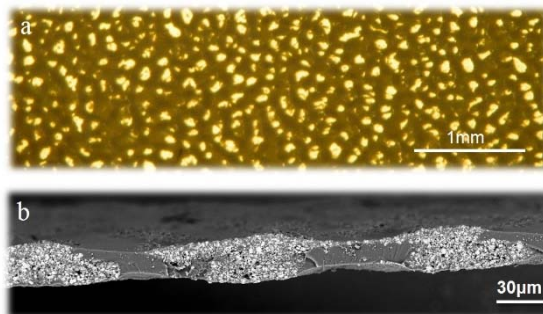


Fig. 4. (a) Surfacial optical microscope image and (b) cross-sectional SEM image of TF/SD (21 vol%).

3. 単一 PI 中でのフィラーの異方性

本研究では、Yorifuji ら [3]が報告した p-ZnO を TF 中に分散したブレンド薄膜の熱伝導率と n-ZnO を TF 中に分散したブレンド薄膜の熱伝導率を Fig. 5 に示す。今回どちらのフィラーを用いた場合でも、低充填領域においては、膜厚方向の熱伝導率に大きな違いが確認できなかった。これはブレンド薄膜を作製する方法にスピコートを用いているため、剪断力の影響により n-ZnO が面内に配向しやすくなっているためであると考えられる。しかし 20 vol%以上の充填率においては、n-ZnO/Blend の熱伝導率が、p-ZnO/Blend に比べ明らかに大きいことが確認できる。これは p-ZnO がその形状異方性に由来する高い接触確率を有するため、高充填領域においてフィラー同士が接触しやすくなり、熱伝導経路が形成されたためと考えられる。

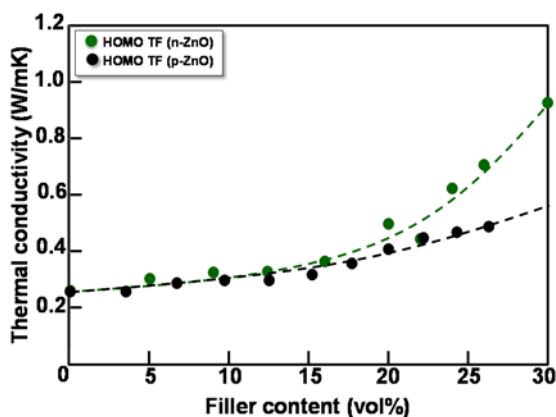


Fig. 5. Enhancement of thermal conductivity of TF films with increase of ZnO content.

4. ZnO を含有する PI ハイブリッド薄膜の熱拡散率のまとめ

これまで測定したPIハイブリッド薄膜の膜厚方向の熱拡散率の結果をFig. 6に示す。VDP構造中においては、単一のPI中で両フィラーを分散させた場合と異なり、低充填領域においてもn-ZnOを分散させた薄膜の方がより高い熱伝導率を示した。これはVDP構造の構築に伴い、フィラーの面内配向が乱されたために一部のフィラーがパーコレーション構造を形成したためと考えられる。また単一PI中にn-ZnOを導入した薄膜は、同PI中にp-ZnOを導入した薄膜よりも高充填領域で高い熱伝導率を示すが、この熱伝導率の上昇幅は、TF/SD中にアスペクト比の異なるZnOをそれぞれ導入した時の上昇幅よりも著しく小さい。これはFig. 7に示すように、VDP構造の構築とZnO含有量の増加により、ZnOの偏在できる区間が狭められ、結果として針状粒子が面外方向に一部配向したことに由来すると考えている。

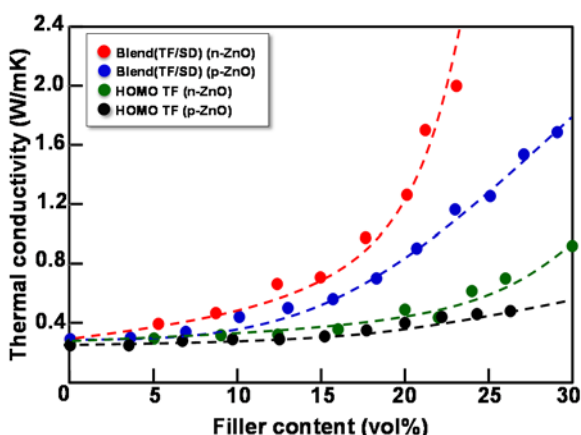


Fig. 6. Enhancement of thermal conductivity of PI films or PI blend films with increase of ZnO content.

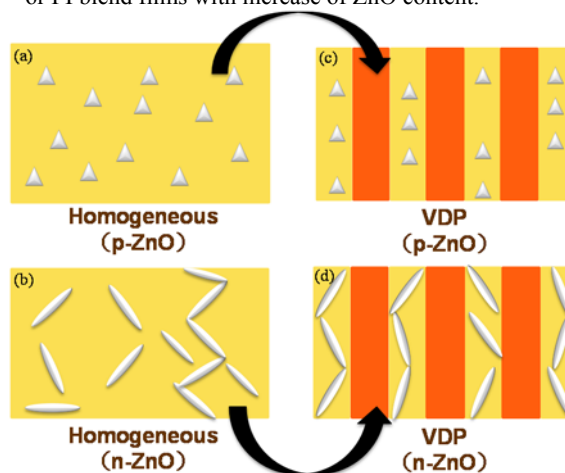


Fig. 7. Schematic images of homo-PI films containing (a) p-ZnO and (b) n-ZnO particles and PI blend films containing (c) p-ZnO and (d) n-ZnO particles.

【まとめ】

本研究では、熱伝導性フィラーの異形状がPI系複合材料の熱伝導性に与える影響を検討した。フィラーのアスペクト比が大きい場合、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と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ことが確認された。また、二種類の非相溶性PIを用いてVDP構造を形成させることで、n-ZnOの充填している区間が押し狭められ、n-ZnOが薄膜の膜厚方向に配向することが示唆された。

【参考文献】

- [1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7583.
- [2] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 2118.
- [3] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4402.
- [4] T. Murakami, K. Ebisawa, K. Miyao, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2014, **27**, 187.
- [5] S. Goto, T. Iwamura, M. Sakaguchi, Y. Chujo, *Polym. Prep. Jpn.*, 2008, **57**, 648.