

ポリイミドブレンド/MgO ハイブリッド薄膜の 熱伝導率に及ぼす熱伝導パス形成の効果 [Ⅱ]

東工大院理工 ○村上 知也・久保寺 茜・谷本 瑞香・依藤 大輔・安藤 慎治

＜緒言＞近年、電子機器の高密度化・小型化に伴い集積回路などの発熱体からの発熱量が増大し、電子部品の熱を効率よくヒートシンクに逃がす熱伝導材の必要性が高まっている。このため、高い電気絶縁性及び耐熱性を有する高分子に高熱伝導性を付与した機能性放熱材料の開発が重要視されている。我々は、2種類のポリイミド(PI)からなる非相溶系ブレンド(PI_{blend})中に酸化亜鉛ナノ(ZnO)粒子を分散させたハイブリッド薄膜において、ZnO粒子が一相に偏析し膜厚方向への熱伝導パスを形成することで、膜厚方向の熱伝導率が飛躍的に向上することを報告した[1]。本研究では、ZnO粒子と同等の熱伝導率(59 W/m・K)を示し、安価で軽量の酸化マグネシウム(MgO)粒子をPI_{blend}の一相へ偏析させたハイブリッド薄膜を作製し、偏析状態をSEMにより観測し、熱拡散率との相関を解析した。

＜実験＞PI_{blend}には含硫黄PIであるsBPDA-SDA(SD, Fig. 1a)と含フッ素PIであるsBPDA-TFDB(TF, Fig. 1b)、フィラーとして平均粒径6.5 μmのMgO粒子(宇部マテリアルズ製, Fig. 2)を用いた。PIは汎用有機溶媒に不溶であるため、粒子の分散は前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液に行った。MgOを単一のPAA_{TF}に分散させたMgO/PAA_{TF}溶液に加え、MgOを予めPAA_{SD}溶液に分散させた後PAA_{TF}と混合したMgO/PAA_{SD-TF}溶液、MgOを先にPAA_{TF}に分散させたMgO/PAA_{TF-SD}溶液の3種類を調製した。各溶液をSi基板上にスピンコートし乾燥させた後、基板から剥離し窒素気流下で熱イミド化($T_i=350^{\circ}\text{C}$)することで、単一PIからなるPI_{homo}薄膜(MgO/PI_{TF})、PI_{blend}薄膜であるMgO/PI_{SD-TF}及びMgO/PI_{TF-SD}を作製した。各薄膜の膜厚方向の熱拡散率は温度波熱分析法(ai-phase mobile-1u)により測定した。

＜結果・考察＞Fig. 3にMgO/PI_{TF-SD}薄膜(MgO:17.6 vol%)及びMgO/PI_{SD-TF}薄膜(MgO:17.6 vol%)の断面SEM像を示す。Figs. 3a, bのように相分離構造が膜厚方向に貫通した二重パーコレーション(“Vertical Double Percolation”[VDP])構造が形成された薄膜は、均一分散系に比べて膜厚方向の熱拡散率が大幅に向上している(Fig. 4)。MgO/PI_{TF-SD}薄膜とMgO/PI_{SD-TF}薄膜を比較すると、高充填量においては前者が高い熱拡散率を示した。これはPI_{blend}で起こる相分離がおもに粘弾性相分離によるため、先に粒子を分散したPIの粘度がVDP構造の形成に支配的であることに起因する。また、相分離構造を有する薄膜において、VDP構造が完全に形成された場合(Figs. 3a, b)と不完全な場合(Fig. 3c)とでは、充填量の増加に伴う熱拡散率の増加に顕著な差があることが示された。なお、MgOの粒径が大きいため、VDP構造が完全に形成された場合には、以前報告したZnO粒子(粒径:0.3 μm)の系[1]に比べて膜厚方向に高い熱拡散率が観測された。

[1] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4402 (2011).

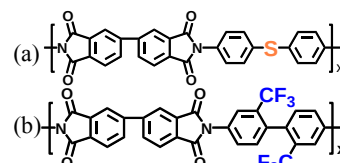


Fig.1 Molecular structures of matrix polyimides. (a) sBPDA-SDA (SD), (b) sBPDA-TFDB (TF).

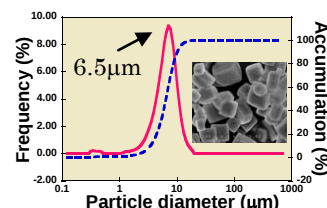


Fig.2 SEM image of MgO particles and grain distribution

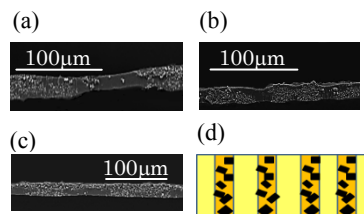


Fig. 3 SEM images of PI_{blend}/MgO (a)PI_{TF-SD}(17.6 vol%), (b)PI_{SD-TF}(17.6 vol%), (c)PI_{TF-SD}(11.1 vol%), (d)schematic image of VDP

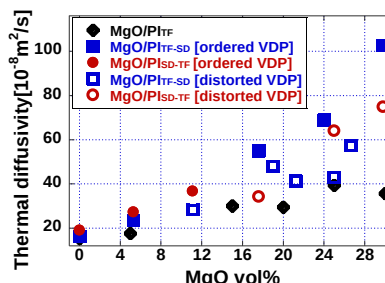


Fig.4 Out-of-plane thermal diffusivity of PI/MgO hybrid films with different volume ratios of MgO particles.

Effect of Vertical Double Percolation Morphology on the Thermal Conductivity of Polyimide Blend/MgO Hybrid Films[2]

Tomoya MURAKAMI, Akane KUBOTERA, Mizuka TANIMOTO, Daisuke YORIFUJI, and Shinji ANDO (Dept. of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tmurakami@polymer.titech.ac.jp

Key Word: thermal diffusivity / thermal conductivity / hybrid materials/ MgO / polyimide / heat dissipation

Abstract: The thermal conductivity (λ) along the out-of-plane direction in polyimide (PI) blend films containing magnesium oxide (MgO) particles was investigated. Immiscible PIs were used to induce phase separated structures with “vertical double percolation (VDP)” morphology. In the films, thermal conductive pathways were spontaneously formed by selective distribution of MgO particles in one phase. Owing to the pathways, the λ values along the out-of-plane direction was significantly enhanced. In addition, degrees of particle segregation were investigated with cross-sectional scanning electron micrographs to examine the relationship between “VDP” morphology and λ values. As a result, PI blend films with well-ordered “VDP” structures exhibited larger λ values than those with distorted “VDP” structures. In addition, MgO-containing films exhibited larger λ values than those of ZnO-containing counterparts for both blend and single phase PI-based films.