

ポリイミドブレンド／金属酸化物ハイブリッド薄膜の熱伝導率に及ぼす フィラー径及び熱伝導パス形成の効果

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

【諸言】近年、電子機器の小型化や素子の高密度化に伴い集積回路等からの発熱量が増加し、機器内部の温度上昇が問題となっている。そのためヒートシンクへ効率よく排熱するための絶縁性高熱伝導材料の必要性が高まっている。一方、代表的なスーパーエンブレであるポリイミド(PI)は耐熱性・機械的強度に優れ絶縁性を兼ね備えているため、層間絶縁膜やフレキシブルプリント基板などに用いられている。これまで我々はPIの分子鎖配向が面外方向の熱拡散率($D_{\perp}$)に与える影響[1]や垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造を形成させたPIブレンド薄膜の熱拡散率[2-3]について検討を重ねた。本研究では、MgO粒子(平均粒径2.0 μm , 株式会社マテリアルズ製, Fig.1(a))をフィラーとして用い、VDP構造と熱拡散率の相関を検討するとともに、ZnO粒子(平均粒径0.5 μm , Fig.1(b))をフィラーに用いた薄膜の熱拡散率[3]と比較し、フィラーの粒子径が熱拡散率に与える影響を検討した。

【実験】酸無水物とジアミンをDMAcに溶解し、1日攪拌することでPI前駆体であるポリアミド酸溶液(PAA)を得た。原料物質として酸無水物(sBPDA)とジアミン2種を用い、主鎖に硫黄原子(S)を有するsBPDA-SDA(SD, Fig.2(a))の前駆体と、側鎖にフッ素原子(F)を有するsBPDA-TFDB(TF, Fig.2(b))の前駆体を調製した。フィラーを分散するPAAは、DMAcにフィラーを加え超音波ホモジナイザーで攪拌してから原料物質を加えた。また、TFの粘度はSDの粘度の2倍以上に調整した。調製したPAA溶液を等molずつ混ぜ、4h攪拌し、窒素雰囲気下で熱イミド化(最終イミド化温度:350°C/1.5h)することによりPIブレンド膜を得た(膜厚:21-35 μm , Fig.3)。熱伝導性の評価は、温度波熱分析(TWA)法(アイフェイズ・iPhase Mobile-1u)[4]により室温における $D_{\perp}$ を測定した。ここで、 $D_{\perp}$ は熱伝導率を比熱と密度で除した物質の熱伝導性の支配的な要因となる物性値である。薄膜の断面観察は、ブレンド膜をエポキシ樹脂で埋め込み研磨することで断面を出し、カーボンを蒸着後、電子顕微鏡(SEM, 日立卓上顕微鏡 Miniscope® TM3000)にて像を得た。

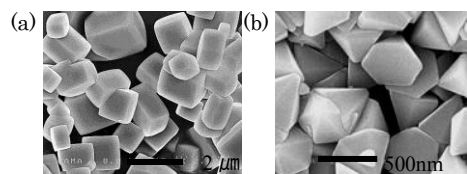


Figure 1.(a) MgO particles (b) ZnO particles

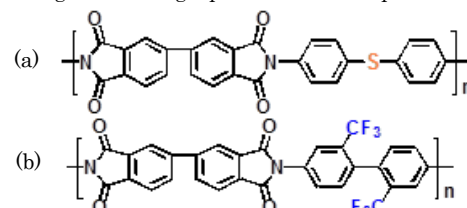


Figure 2. Molecular structures of matrix polyimides (a) sBPDA-SDA (SD). (b) sBPDA-TFDB (TF)

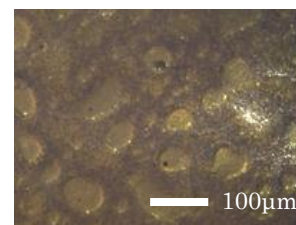


Figure 3. optical micrograph (MgO/TF-SD 5.3vol%)

Effects of Vertical Double Percolation Morphology and Filler Size on the Thermal Conductivity of Polyimide Blend/Metal Oxides Hybrid Films

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

Key Word: polyimide / hybrid materials / thermal diffusivity / phase separated structure / thermal conductivity

Abstract: Thermal diffusivity along the out-of-plane direction in polyimide (PI) blend films containing metal oxide particles (MgO or ZnO) with comparable thermal conductivities was investigated. Immiscible PI blends were used to induce phase separated structures with "vertical double percolation" morphology. In these films, thermal conductive pathways were spontaneously formed by selective incorporation of metal oxides particles in one phase. Owing to the pathways, the thermal conductivity along the out-of-plane direction was significantly enhanced. In addition, the degree of particle segregation was investigated to examine the relationship between the double percolation morphology and the thermal conductivity. In addition, due to the enhanced interfacial thermal resistance between PI matrix and particles, the films with larger MgO particles exhibited higher $D_{\perp}$ s than those with smaller ZnO particles between 0 and 24.8 vol % for blend films, whereas similar $D_{\perp}$ s were observed over 24.8 vol % (Fig.5), which demonstrates that 'filler size effect' is significant at lower filler contents.

【結果・考察】 ブレンド薄膜(Blend)及び粒子をTFに均一分散した薄膜(Homo)の熱拡散率を測定した(Fig.4 (a))。粒子をTF及びSDに分散したBlendは、0~29.8 vol%のすべての試料でHomoよりも高い $D_{\perp}$ を示した。しかし、Blendの $D_{\perp}$ が各vol%の試料ごとに広く分布しているため、SEM像によって粒子の分散状態を評価したところ、薄膜内で粒子が偏析して粒子のある相とない相に明瞭に分かれたordered VDP (Fig.4 (b-c))と、粒子が小さい範囲で偏析し粒子のある相とない相が膜厚方向には分かれていないdistorted VDP (Fig.4 (d-e))に分類できた。Fig.4(a)に示すとおり、Distorted VDPに比べOrdered VDPがより高い $D_{\perp}$ を示した。これは同体積のフィラーがより狭い範囲で密集した場合にポリマー／フィラー間の熱移動が低下し、結果的に界面熱抵抗が減少したこと、また粒子が膜厚方向に連続的に接触することにより膜厚方向の界面熱抵抗が減少したことにより起因する。この結果は、今回使用したMgO粒子に比べて粒子径の小さなZnO粒子を用いた以前の検討[3]でも同様の傾向が示されており、VDP構造が熱伝導の高効率なパスとなることの一般性が示された。次に、検討[3]と本検討の比較により粒子径が熱拡散率へ与える影響をVDP構造の評価とともに挙げる。MgOとZnOは結晶状態で同等の熱拡散率を持つため、今回は粒子種の違いを無視して粒子径の効果を評価する。Ordered VDP構造を持つ薄膜を評価するが、本実験ではTFあるいはSDに粒子を分散した結果、粒子が分散したマトリックスの影響は見られなかったため、粒子の分散状態のみが $D_{\perp}$ の上昇に大きな効果を与えたとし、マトリックスの効果を無視し、どちらの相に粒子を分散させたかは区別しない。Fig.5に[3]と本検討のデータを示す。まず、Homoの $D_{\perp}$ を比較すると、vol%にかかわらず常にMgO粒子を含む薄膜が高い $D_{\perp}$ を示した。これは、同体積の粒子を比較した場合に、粒子径が大きい方が熱抵抗の大きな異種界面を伝わる熱が減少するためである。特に両検討ともPIの膜厚が30 μm 前後であるため、粒子径が0.5 μm から2 μm に増加したことによる $D_{\perp}$ への影響は大きい。次に、Ordered VDPであるBlend系を比較する。まずZnO粒子を含むBlendは15 vol%まで、充填量が大きくなるにつれてHomoに比べて明らかに $D_{\perp}$ が増加している。15 vol%で $D_{\perp}$ の増加傾向はさらに顕著となり、同充填量のHomoの場合の数倍に達する。 $D_{\perp}$ の増加の傾きが上昇する濃度は“パーコレーション濃度”として知られ、粒子同士の直接的な接触により熱が効率的に伝導できる濃度と考えられる。次にMgO粒子を含むBlendに注目すると、ZnO粒子の $D_{\perp}$ の増加傾向と異なり、0 vol%から29.8 vol%までほぼ一定の $D_{\perp}$ 増加量を示した。この系では明確なパーコレーション濃度が観察されず、ZnO粒子分散系に比べ低い充填量においても $D_{\perp}$ の顕著な増加傾向が見られるため、粒子径が大きいことで粒子同士の接触が容易になり $D_{\perp}$ が上昇しやすくなったと考えられる。15 vol%以上では、ZnO粒子分散系もパーコレーション濃度を超えることで熱の伝達効率が上昇し、約25 vol%でどちらの粒子分散系も同程度の $D_{\perp}$ 値を示した。これは、充填量の増加に伴って粒子径が大きいことによる粒子同士の接触しやすさの優位性がなくなり、 $D_{\perp}$ に顕著な差が無くなったと考えられる。以上より、粒子径が大きいことによる界面熱抵抗減少の効果は、VDP構造を持つ薄膜においては低い充填量の領域でのみ見られ、充填量の増加に伴いその効果は顕著でなくなることが示された。

Reference

- [1] Yorifuji, D.; Ando, S.; Hashimoto, T. *Polym. Prep. Jpn.* **2008**, 57(1), 785.
- [2] Yorifuji, D.; Ando, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211(19), 2118.
- [3] Yorifuji, D.; Ando, S. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(12), 4402.
- [4] Hashimoto, T.; Morikawa, J.; Kurihara, T.; Tsuji, T. *Therm. Acta.* **1997**, 304/305, 151.

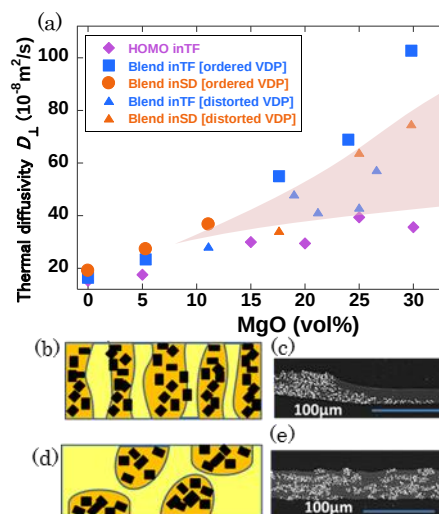


Figure 4. (a) Thermal diffusivity of hybrid films (b) schematic image and (c) SEM image of ordered VDP (d) schematic image and (e) SEM image of distorted VDP

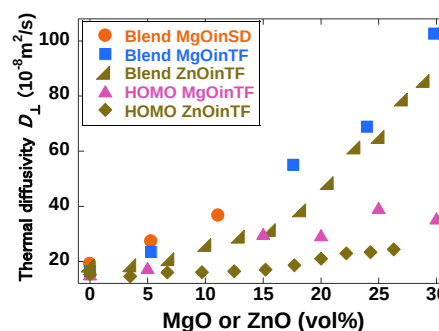


Figure 5. Thermal diffusivity of hybrid films containing MgO or ZnO