

非相溶ポリイミドブレンド/金属酸化物ハイブリッド薄膜におけるフィラー径及び熱伝導パス形状と膜厚方向熱拡散率との相関

Effects of Filler Size and Morphology of Thermal Conductive Paths on the Out-of-plane Thermal Diffusivity in Polyimide Blend Hybrid Films containing Metal Oxides

○村上知也（東工大院） 久保寺茜（東工大院） 谷本瑞香（東工大院）
依藤大輔（東工大院） 安藤慎治（東工大院）

○Tomoya MURAKAMI, Akane KUBOTERA, Miduka TANIMOTO, Daisuke YORIFUJI and Shinji ANDO
Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama 2-12-1-E4-5, Tokyo 152-8552, Japan
Corresponding author: Shinji ANDO, E-mail:sando@polymer.titech.ac.jp

Thermally stable polymers are quite important in industrial applications such as low-dielectric insulators and heat spreaders. ‘Polyimides (PIs)’, one of the representative super engineering plastics, exhibit high thermal stability with good mechanical and insulation properties. Thereby, PIs have been widely used as interlayer dielectrics and substrates for flexible printed circuit boards. Thermal interface materials (TIM) are used to transfer heat across jointed solid surfaces such as between CPUs and heat sinks or heat spreader. However, the thermal diffusivity ($D_{\perp}$) of PIs is much lower than those of ceramics and metals. Recently, hybrid materials consisting of polymer matrix and homogeneously dispersed inorganic fillers have been investigated to enhance thermal diffusivity. However, the improvement in thermal conductivity is still limited due to the following two factors: (i) large interfacial thermal resistance between polymer surfaces and fillers, and (ii) small amount of fillers in order to maintain their insulation properties. We have recently reported that immiscible PI blends with selectively dispersed zinc oxide (ZnO) particles ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) show much higher thermal conductivity than PIs containing homogeneously dispersed ZnO. In this study, A PI blend prepared from TF and SD PIs (Fig.1) was used as a matrix. Hybrid films were obtained by thermal curing of PI precursors containing metal oxide particles at 350°C for 1 h. The volume ratios of SD, TF and metal oxide particles were set to $100-x : 100-x : 2x$ ($x = 0\sim 29.8$). Magnesium oxide (MgO) particles ($\sim 1.2 \mu\text{m}$) were chosen as new conductive filler in this study, and the degree of particle segregation was investigated to examine relationship between the phase separation morphology and thermal diffusivity. Under well-controlled conditions, thermal conductive pathways were spontaneously formed by selective incorporation of particles in one phase, which is called ‘vertical double percolation’ morphology. Owing to the pathways, $D_{\perp}$ is significantly enhanced. In addition, PI films containing large MgO fillers exhibit larger $D_{\perp}$ s than those with small ZnO fillers due to reduced interfacial thermal resistance between PI matrix and particles. The films with MgO exhibited higher $D_{\perp}$ s than those with ZnO between 0 and 24 vol % for blend films, whereas similar $D_{\perp}$ s were observed over 24 vol %, which demonstrates that ‘filler size effect’ is significant at lower filler contents.

1. 緒言

ポリイミド (PI) は機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性などに優れた代表的なエンジニアリングプラスチックであり、電子デバイス材料としてフレキシブルプリント基板、液晶ディスプレイの液晶配向膜、多層配線基板の層間絶縁膜などに広く用いられている。近年、半導体デバイスや集積回路の小型化・高性能化に伴って内部から発生する熱量が大幅に増大していることから、層間絶縁膜などに使用する耐熱性高分子薄膜における膜厚方向の熱伝導性向上が求められている。高熱伝導性粒子をフィラーとして高分子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大きいと、粒子を分散するだけでは要求を満足する熱伝導性能は得られない。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、フィラーの添加量は制限される。我々はこれまでに、銀イオンに対して親和性の異なる2種のPIを用いて作成したポリマーブレンド中で熱還元を行うと、銀ナノ粒子が一方の相に選択的に析出することを報告している[1]。また、2種のPI前駆体のブレンド物を用いて薄膜の膜厚方向に共連続な相分離構造を発現させ、銀ナノ粒子を一方の相に選択的に析出させることで、他方が

ナノ粒子の排除領域となり、膜厚方向に銀ナノ粒子が並んだ熱伝導パスの形成を促進して、膜厚方向の熱伝導性を効率的に向上させる新たな材料設計を提案し、その妥当性を検証した[2-3]。さらに、上記の知見を踏まえ、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[4]。また、この際形成されるPIの共連続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)構造と呼ぶ。本研究では、これまでの研究を踏まえ、PIブレンド中に立方体構造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、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、各フィラーを用いたときの熱伝導性向上の有効性を検討した。

2. 実験

2.1 ハイブリッド薄膜の調製

含硫黄PIとしてBPDA-SDA (SD)、含フッ素PIとしてBPDA-TFDB (TF)を選択した。DMAcにジアミン及び酸無水物を溶解させ、各PI前駆体としてポリアミド酸溶液(PAA)を合成し、両者を等モル量混合しPIブレンドの前駆体を得た。Fig.1に今回PIブレンドに用いたPIの構造式を示す。

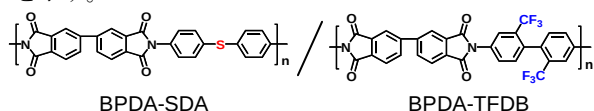


Figure 1. Molecular structure of PI blend: BPDA-SDA/BPDA-TFDB.

また、粒子を分散する場合はPAAの調製前に粒子をDMAcに分散し、ホモジナイザー(US-50, 日本精機製作所)を用いて均一に分散させた後、原料物質を加えてPAAを調製した。PAA及びフィラー含有PAAをSi基板上にスピンコートし、窒素雰囲気下、70℃で一時間乾燥して製膜した。得られた薄膜を基板から剥離した後、最高温度350℃で1.5時間、加熱イミド化することにより、相分離構造を有するPIブレンド薄膜を得た(膜厚25-30 μm)。使用した粒子はZnO及びMgO粒子であり、この二つは同等の熱伝導率を有する。それぞれのSEM像をFig.2に示す。

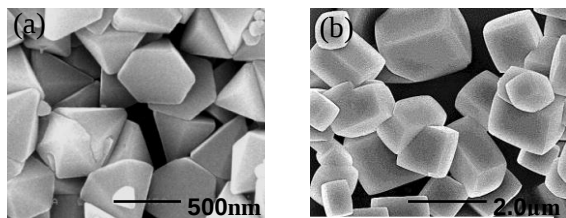


Figure 2. SEM images of (a)ZnO nano-pyramidal particles and (b)MgO micro-cube particles.

2.2 測定装置

面外方向の薄膜断面観察には、簡易SEM(日立卓上顕微

鏡: Miniscope TM3000, 日立ハイテック)を用いて反射電子像の観察を行った。その際、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、カーボンを蒸着した後に観察を行った。熱伝導性の評価は、室温における膜厚方向の熱拡散率を、温度波熱分析(TWA)法(アイフェイズ, i-Phase Mobile-1u)[5]により測定した。熱拡散率は比熱容量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。

3. 測定結果及び考察

3.1 MgO粒子分散薄膜

まず、MgO粒子を分散した薄膜の結果について報告する。Fig.3に各薄膜の熱拡散率を示す。

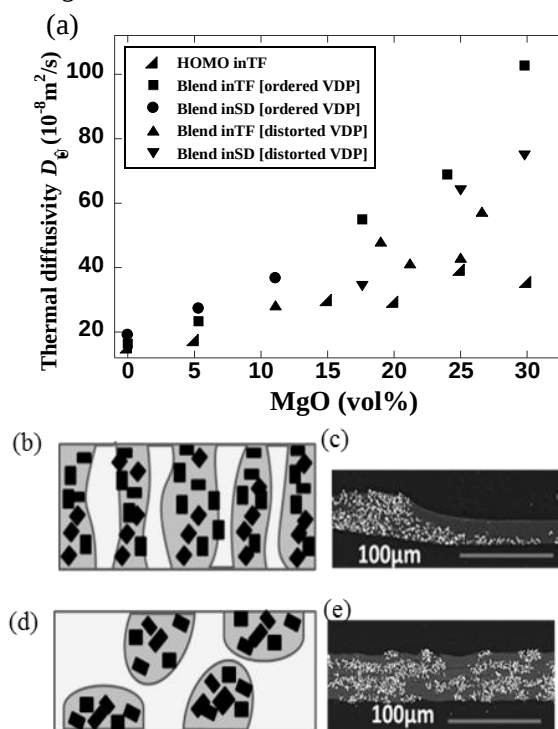


Figure 3. (a)Thermal diffusivity of hybrid films (b)schematic image and (c)SEM image of ordered VDP (d)schematic image and (e)SEM image of distorted VDP

Fig.3(b),(c)のようにフィラーが高密度に充填されているドメインとフィラーがほぼ存在しないドメインが縦方向で明確に区別できる場合をordered VDP、Fig.3(d),(e)のように相分離は見られるものの縦方向に明確な区別がない場合をdisordered VDPとし分類した。また、PAA調製時に粒子を加えた方をin TF 及びin SDとして記した。結果として、加えたPAAの種類によらず、フィラーの分散状態の影響が $D_{\perp}$ に顕著に表れた。フィラーを均一に分散した系と比較すると、相分離系はすべての試料で高い熱拡散率を示した。その中でもordered VDP構造を有する試料の $D_{\perp}$ 値が最も高く、膜厚方向にPIドメインが存在することで粒子が膜厚方向に集まりやすく、粒子が集積することで熱伝導パスが形成され、熱伝導率の向上に大きな寄与を与えたと考えられる。これは検討[3]の結果とも一致する。

以上より、以降ではVDP構造を形成した薄膜をBlendと呼び、均一分散及び異なる粒子を用いた薄膜で比較する。

3.2 異なる粒子径のフィラーを用いた試料の比較

熱拡散率に対する粒子径の効果を検討するために、本研究で用いたMgO (平均径: 1.2 μm)をフィラーにした薄膜とZnO (平均径: 0.5 μm , Ref.[3])をフィラーにした薄膜の熱拡散率を比較する。Fig.4に検討[3]と本研究のデータを示す。

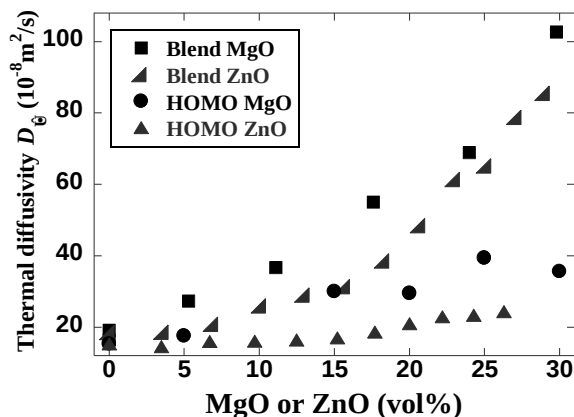


Figure 4. $D_{\perp}$ of Blend and HOMO films with different vol% of ZnO or MgO particles.

粒子が均一分散した薄膜をHOMOと表記する。まず、両粒子のHOMOにおける $D_{\perp}$ を比較すると、測定した範囲内ではフィラー含量(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。これは同体積で異なる粒子径を持つ粒子を比較した場合、粒子径が大きいほど熱抵抗の大きな異種界面を伝わる熱量が減少するためである。特に両検討ともにPI薄膜の膜厚が30 μm 前後であるため、粒子径と膜厚の大きさを考慮すると、粒子径が0.5 μm から1.2 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と比較して $D_{\perp}$ が明確に増加している。15 vol%で $D_{\perp}$ の増加傾向はさらに顕著となり、同充填量ではHOMOの数倍に達する。 $D_{\perp}$ の増加率が大きく上昇する濃度は“パーコレーション濃度”として知られ、粒子同士が直接的に接触することにより熱が効率的に伝導する濃度である。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粒子分散系と比べて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ことから、界面熱抵抗の減少及び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、熱の伝達効率が著しく上昇し、約25 vol%では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の容易さ

に優位性がなくなり、そのため $D_{\perp}$ に著しい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領域でのみ観察され、充填量の増加に伴い粒子径による効果は顕著でなくなることが示された。



Figure 5. Blend film (MgO 24vol%)

4. 結言

以上の結果から、垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造の形成が、PI薄膜の膜厚方向の熱拡散率向上に非常に有効であることが示された。本研究ではさらに、界面抵抗による熱拡散率の減少及びパーコレーション現象の発現はVDP構造においては充填量の低い状態から顕著な影響を与えることが明らかになった。一般的に大きい粒子を用いることでハイブリッド膜の柔軟性は落ちると考えられるが、本研究では均一分散の30 vol%とVDP構造の13 vol%が同等の熱拡散率を示すため、高い柔軟性(Fig.5)を保ったまま粒子径の大きなフィラーを用いることが可能であることを示した。本研究の結果として、VDP構造の形成が添加量を減少させつつ熱伝導率を効率的に向上させるだけでなく、低充填量においては粒子径の大きな粒子の利用が有効であることを示すことができた。

REFERENCES

- [1] S. Matsuda, Y. Yasuda, and S. Ando, Fabrication of polyimide-blend thin films containing uniformly orientated silver nanorods and their use as flexible, linear polarizers, *Adv. Mat.*, **17**, (2005) pp.2221-2224.
- [2] D. Yorifuji, and S. Ando, Polymer hybrid thin films exhibiting high thermal conductivity by selective precipitation of silver nanoparticles in micro phase-separated polyimide blends, *Polym. Prep. Japan*, **57**, (2008) pp.3502-3503.
- [3] D.yorifuji, and S.Ando, Molecular structure dependence of out-of-plane thermal diffusivities in polyimide films -a key parameter for estimating thermally conductivity of polymers- *Macromolecules*, **43**,(2010) pp 7583-7593.
- [4] D. Yorifuji, and S. ANDO, enhanced thermal conductivity over percolation threshold in polyimide blend films containing ZnO nano-pyramidal particles: advantage of vertical double percolation structure, *J. Mater. Chem.*, **21**(12), (2011) pp4402-4407.
- [5] T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, Frequency dependent thermal diffusivity of polymers by temperature wave analysis, *Therm. Acta.*, **304/305**, (1997) pp.151-156.