

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 フィラー径増大及び熱伝導パス形成による熱拡散率の向上

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] 我々はこれまでポリイミド(PI)の分子鎖配向が膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$)に与える影響[1]や垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造を形成した PI ブレンド薄膜の $D_{\perp}$ [2,3]について検討を重ねてきた。本研究では、MgO 粒子(平均粒径 2.0 μm) を熱伝導性フィラーとして用い、VDP 構造と $D_{\perp}$ の相関を検討するとともに、MgO 粒子と同程度の熱伝導率を持つ ZnO 粒子 (平均粒径 0.5 μm , 60 W/m $\cdot$ K)をフィラーに用いた薄膜の $D_{\perp}$ [3]と比較し、フィラーの粒子径が $D_{\perp}$ に与える影響を検討した。

[実験] PI ブレンドには含硫黄 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 MgO 粒子 (株宇部マテリアルズ製)を用いた。また、粒子は PI 前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液に分散した。PAA 溶液を Si 基板上にスピンコート・乾燥し、基板から剥離した後、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 ($\text{MgO}/\text{PI}_{\text{TF}}$)、PI ブレンド薄膜 ($\text{MgO}/\text{PI}_{\text{Blend}}$, Fig. 2b)を調製した。各薄膜の $D_{\perp}$ は温度波熱分析法 (ai-phase mobile-1u) により測定した。

[結果と考察] 両粒子の HOMO における $D_{\perp}$ を比較すると、測定した範囲内で粒子含有量 (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(Fig.3)。これは、高分子／粒子界面に大きな熱抵抗が存在するため、同体積の粒子を比較した場合、粒子径が大きいほど高分子相と粒子の界面面積が減少し、熱が効率的に伝わるためと考えられる。次に Blend における $D_{\perp}$ を比較すると、ZnO 粒子を含む Blend では 15 vol%以上で $D_{\perp}$ の上昇率が向上したことから、パーコレーション濃度が 15 vol%付近と考えられる。一方、MgO 粒子を含む Blend は ZnO を含む薄膜の様に明確なパーコレーション濃度が観察されない。これは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、低充填量でも $D_{\perp}$ が上昇しやすくなったためと考えられる。~25 vol%でどちらの粒子系も同程度の $D_{\perp}$ 値を示したことから、充填量の増加に伴い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るため、 $D_{\perp}$ に著しい差が見られなかったと考えられる。以上から、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。

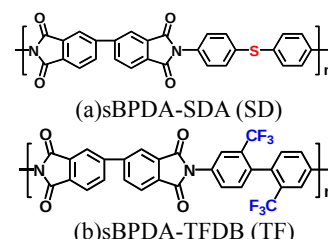


Fig.1 Molecular structure of PIs

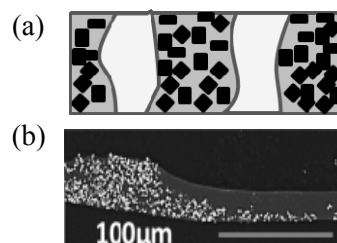


Fig.2 (a)schematic cross-section image of VDP (b)SEM cross-section image of VDP

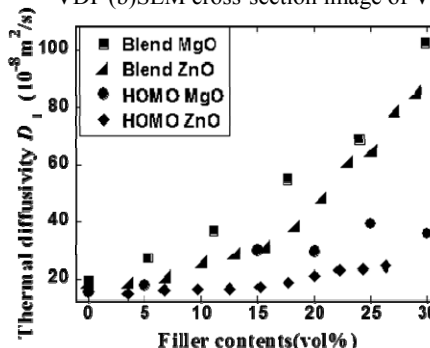


Fig.3 $D_{\perp}$ values of Blend and HOMO films with different vol% of ZnO [3] or MgO particles.

- [1] Yorifuji, D.; Ando, S. *Macromolecules*, **43**(18), 7583 (2010).
 [2] Yorifuji, D.; Ando, S. *Macromol. Chem. Phys.* **211**(19), 2118 (2010).
 [3] Yorifuji, D.; Ando, S. *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4402 (2011).

Enhancement of thermal diffusivity by the formation of thermal conductive pathway and increasing the filler size in Polyimide Blend/Metal Oxides Hybrid Films

Tomoya MURAKAMI, Akane KUBOTERA, Mizuka TANIMOTO, Daisuke YORIFUJI and Shinji ANDO (Dept. Chemistry & 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