

『高耐熱・高熱伝導性ポリイミド系ハイブリッド材料の設計と特性』

東工大院理工・物質科学専攻 安藤 慎治*・依藤 大輔・村上 知也

1 はじめに

近年の半導体デバイスの高速・高集積化にともない、電子機器からの発熱量と発熱密度は増加の一途をたどっている。そのため、電子産業分野やパワーエレクトロニクス分野において、金属製の放熱部品間の接着に用いられる高分子系放熱材料（放熱シート）の熱伝導性を飛躍的に向上させることが急務となっている。一方、ポリイミド (PI) は優れた機械的強度・耐熱性・絶縁性などを有するスーパーエンブラの一種であり、半導体デバイス内の絶縁膜や表面保護（バッファコート）膜に広く使われていることから、今後その熱伝導性向上が強く求められると予想される。一般に有機系の高分子物質は加工性に優れた良絶縁体であるため、金属やセラミックスに比して熱伝導性が1~3桁低い ($0.1 \sim 0.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)。熱振動による物質の熱伝達の立場から考えると、PIのような非晶性あるいは半結晶性高分子では、フォノンの平均自由行程に異方性は存在しないものの、分子鎖方向と分子鎖間方向に平均フォノン速度の異方性が存在するため、非晶性高分子の一軸延伸より熱伝導率に大きな異方性が生じることが報告されている^{1)~3)}。しかしながら、熱伝導率が低くしかも異なる高分子間での熱伝導率の変化幅が小さいため、高分子の熱伝導性と分子構造の関係に関しては、ほとんど研究対象とされてこなかった。そこで、本稿の前半(2節)では、放熱シートや層間絶縁膜において重要性の高い高分子フィルムの膜厚方向への熱伝導性に着目して、PI膜の膜厚方向の熱伝導性と分子構造・高次構造との関係性について解説し、また後半(3節)では、PIに高熱伝導性微粒子を添加した有機／無機ハイブリッド材料の高熱伝導化について解説する。

金属やセラミックスからなる高熱伝導性微粒子をフィラーとして高分子中に充填する複合(コンポジット)材料の開発が従来より行われてきたが、フィラーを単純に高分子中に均一分散させるだけではその高い熱伝導率を反映した高熱伝導化は難し

く、またフィラーの高充填化は他の諸物性(接着性・流動性・加工性・絶縁性・平坦性など)の顕著な低下を招くことから、少ないフィラー添加量で既存材料の熱伝導性を超える新たな材料設計指針が求められている。その一例として、著者らが検討している少量の無機フィラー(Ag, ZnO, MgO)添加で膜厚方向の熱伝導率を効率的に向上させる新たな有機／無機ハイブリッド材料の分子設計とその物性評価について説明する。

2 高熱伝導ポリイミド(PI)の選択とパラメータ化

2.1 PIの分子構造・高次構造と熱拡散率の関係

ポリイミド(PI)は、酸二無水物とジアミンを出発原料として開環重付加によって得られる溶媒可溶性のポリアミド酸(PAA)を、加熱または化学的に脱水閉環することで合成される。したがって、PIの繰り返し単位は、図1(a)に示すように酸二無水物(R_1)とジアミン部(R_2)からなる構造を有しており、PI膜は前駆体であるポリアミド酸の溶液を基板上にスピンコートし、乾燥・熱処理によって得ることができる。著者らは、図1(a)に示す7種の酸二無水物と10種のジアミンを用いて計21種のPI膜(膜厚: $15 \sim 39 \mu\text{m}$)を調製し、交流温度波分析(TWA)法により膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$)を測定した。以後、PIの構造を R_1 - R_2 と表記する(例えば、 R_1 としてBPDA、 R_2 としてODAを用いて作製したPIをBPDA-ODAと表記する。なお、PI膜の熱拡散率は、交流温度波測定器(ai-Phase-mobile 1)を用いて測定した⁴⁾⁵⁾。

21種のPIの $D_{\perp}$ を測定した結果、分子構造の違いにより $8.9 \sim 18.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ と2倍以上の差が観測された(熱伝導率に換算すると約 $0.14 \sim 0.28 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)¹⁰⁾。スピンコート法による製膜では、回転時の延伸張力により分子鎖が面内に配向しやすいが、PI膜中における分子鎖の配向度は、PIの分子構造の剛直性／直線性に応じて大きく異なる。

そこで、PI膜の分子構造・高次構造を以下の3つの要素に基づいて評価した。すなわち、(1) 分子鎖(主鎖)の配向の程度、(2) 分子構造の

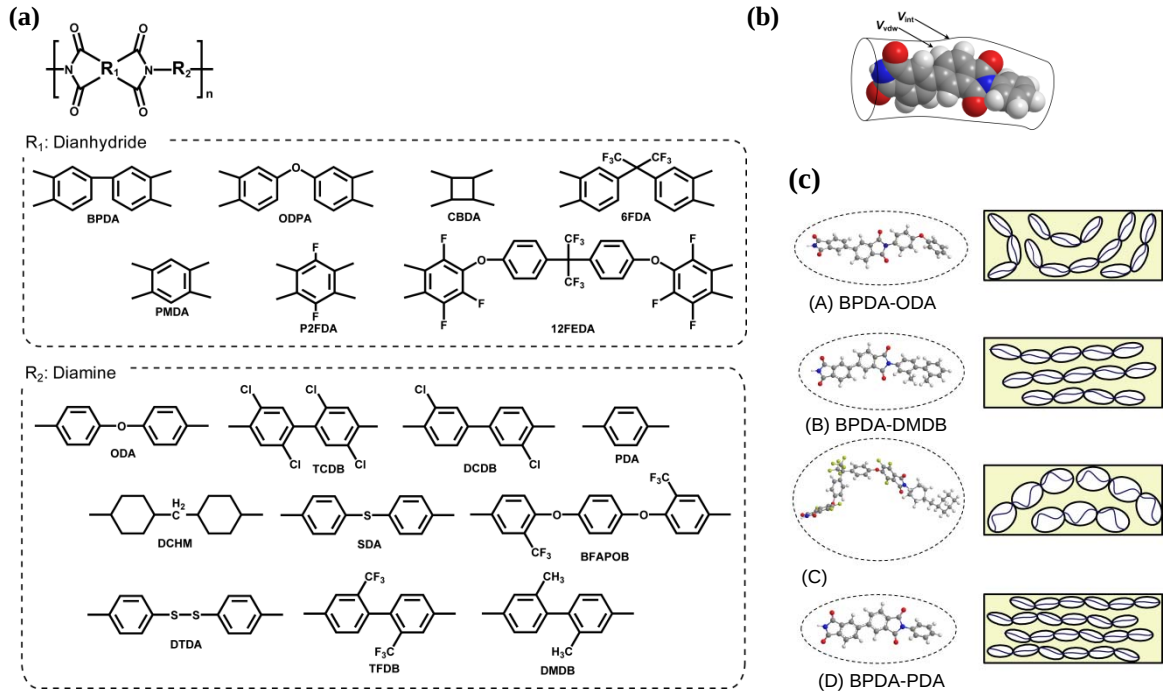


図 1 (a) ポリイミド(PI)の分子構造, (b) V_{int} と V_{vdw} の関係, (c) PI 繰返し単位の最適化構造(左)と膜内での分子鎖配向状態(右).

剛直性／直線性, (3) 分子鎖の凝集状態である. 著者らは(1)–(3)をそれぞれ, (1) 実測の面内／面外複屈折(Δn), (2) 密度汎関数法(DFT)を用いて算出した単位体積当たりの分極率異方性($\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$), (3) 実測の屈折率と DFT 法を組み合わせ算出したパッキング係数(K_p) によって定量的な評価を試みた⁶⁾.

PI 膜の面内方向屈折率 ($n_{\parallel}$) 及び面外方向屈折率 ($n_{\perp}$) は Metricon 社製のプリズムカップラー (PC-2010) を用いて波長:1324 nm にて測定し, 下式(1), (2)を用いて Δn と平均屈折率 (n_{av}) を算出した.

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1)$$

$$n_{\text{av}} = \frac{2n_{\parallel} + n_{\perp}}{3} \quad (2)$$

分極率は, DFT 法 (B3LYP/6-311G(d)基底)で構造最適化した PI 繰返し単位のモデル化合物における分極率テンソル(α_{xx} , α_{yy} , α_{zz})を同じく DFT 法 (B3LYP/6-311++G(d,p)基底)により算出した. 添字の xx はイミド環平面に平行な方向, yy はイミド環平面に垂直な方向, zz は PI の主鎖に平行な方向を表す. このとき, 式(3), (4)を用いて, 分極率の異方性 $\Delta\alpha$ と平均

の分極率 α_{av} を算出した.

$$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy}}{2} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{av}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (4)$$

また, DFT 法で最適化した構造に対して, Bondi⁷⁾ の報告した各原子のファンデルワールス半径を用い, Slonimskii らの方法⁸⁾ でファンデルワールス体積 (V_{vdw}) を算出して $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ を求めた.

一方, 分子鎖の凝集状態を表わすパッキング係数 K_p は, V_{int} と V_{vdw} を用いて次のように定義される.

$$K_p = \frac{V_{\text{vdw}}}{V_{\text{int}}} \quad (5)$$

図 1(b) に示すように, V_{int} は 分子容であり, V_{vdw} に分子間の空隙 (自由体積) を加えたものに対応する. K_p は以前, 我々が提案した Lorentz-Lorenz 式に K_p を導入して変形した式⁹⁾

$$\Phi_{\text{av}} \equiv \frac{n_{\text{av}}^2 - 1}{n_{\text{av}}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{K_p}{V_{\text{vdw}}} \alpha_{\text{av}} \quad (6)$$

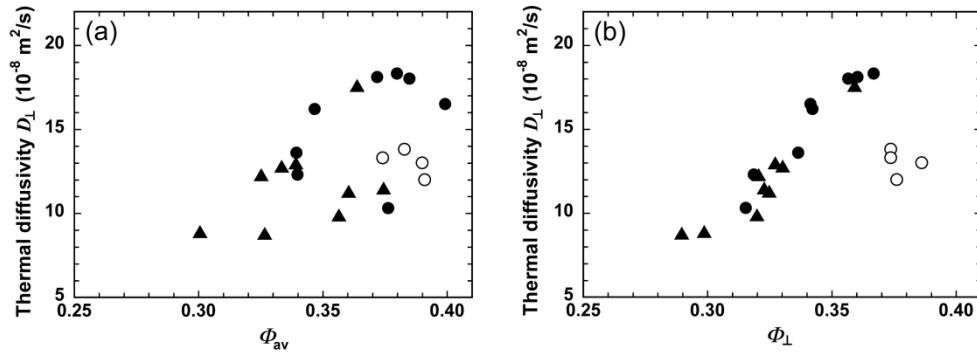


図 2 (a) Φ_{av} と $D_{\perp}$ の関係および (b) $\Phi_{\perp}$ と $D_{\perp}$ の関係：(●) 酸二無水物が BPDA の PI, (▲) 酸二無水物が BPDA 以外の PI, (○) ジアミンに硫黄(S)原子を含む PI.

を用いて, n_{av} の実測値と α_{av}/V_{vdw} の計算値から算出した. 以後, 上記により定量的に評価した構造情報 (各 PI の実測値, 計算値は文献 6) 参照) と $D_{\perp}$ との関係性について検討を行なう.

特徴的な分子構造・高次構造を有する 4 種の PI を図 1(c) に示す. 図の左側に示した PI の繰返し単位構造を囲む楕円 (点線) は分子構造の直線性が高いほど, すなわち $\Delta\alpha/V_{vdw}$ 大きいほど細長く描かれている. 一方, 図の右側に示した PI 膜の断面の模式図において, 楕円がつながり合わせされたものは分子鎖を表わし, Δn が小さいほど分子鎖配向が等方的となる. $D_{\perp}$ の測定値と PI の分子構造の関係を詳細に検討した結果, (A) BPDA-ODA のように剛直な BPDA 部のため繰返し単位の直線性が高く, しかも屈曲しつつ分子内回転が可能なエーテル(-O-)基を含む ODA 部により分子鎖全体の配向状態がほぼ等方的な PI が高い $D_{\perp}$ 値($18.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)を示すことが明らかとなった. 一方, 剛直な分子構造のみで構成され, 屈曲部を主鎖構造に含まないことから分子鎖が面内方向に強く配向する(B) BPDA-DMDB や, 主鎖に多数の屈曲部を有し分子構造が高い柔軟性を有する(C) 12FEDA-DCHM は小さな $D_{\perp}$ 値 ((B): $10.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, (C): $8.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)を示した. これらの事実は, 厚さ数 10 μm の膜厚方向の熱伝導性においても, 熱エネルギーが共有結合の原子間振動に基づき分子鎖方向に伝わりやすいという従来の知見が妥当であることを示している. 一方, 分子鎖が面内に強く配向するものの, K_p 値が高く分子鎖が稠密に凝集する (D) BPDA-PDA は, 同等の面内配向度を有する(B) に比して大きな $D_{\perp}$ 値($16.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)を示した.

このことから, $D_{\perp}$ の支配的な要因が分子鎖の面外 (膜厚) 方向への配向の寄与であるものの, 分子鎖間の凝集状態も $D_{\perp}$ の増減に重要な要因であることが明らかとなった.

2.2 膜厚方向熱拡散率の予測理論の構築

本節では, 前節で得た知見をもとに $D_{\perp}$ 値と PI 膜の分子構造・高次構造を結びつける新たな評価式を提案する. 具体的には, 屈折率と分極率との関係性を示した Lorentz-Lorenz の式 (6) に屈折率の異方性を考慮した Vuks の式¹⁰⁾に基づき, 次式で示す Vuks パラメータ $\Phi_{\perp}$ を定義した.

$$\Phi_{\perp} \equiv \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\bar{\alpha}_{\perp}}{V_{vdw}} \quad (7)$$

式(6)の Φ_{av} と比較すると, $\Phi_{\perp}$ は左辺の分子の平均屈折率 n_{av} を膜厚方向の屈折率 $n_{\perp}$ に置き換えた点に特徴がある. $\bar{\alpha}_{\perp}/V_{vdw}$ は面外方向における分子鎖全体としての巨視的な単位体積あたりの分極率である. このパラメータは, BPDA-ODA のように面外方向を向く PI 主鎖の分率が高いほど大きな値を示し, 一方, BPDA-DMDB のように分子鎖が面内に強く配向するほど小さな値を示す. 実測の n_{av} を用いて算出した Φ_{av} 値に比べ (図 2(a)), n_{av} と $n_{\perp}$ を用いて算出した評価パラメータの $\Phi_{\perp}$ 値は, $D_{\perp}$ に対して強い正の相間を示した (図 2(b)). また, 図 2 において白抜き印(○)で示した分子構造中に硫黄(S)原子を有する PI 群は, それらの大きな $\Phi_{\perp}$ 値にもかかわらず小さな $D_{\perp}$ 値を示した. この結果は, 格子振動による平均フォノン速度が重元素 (硫黄) の導入により低下するとのこ

れまでの知見とも符合している¹¹⁾。以上から、剛直かつ直線的な主鎖構造を有し、かつ PI 膜内では等方的な分子鎖配向を示し、加えて稠密な凝集状態を形成する PI ほど高い $D_{\perp}$ 値を示す事実が明らかとなり、また、 $D_{\perp}$ の評価パラメータとしての $\Phi_{\perp}$ の有用性が示された。

3 PI/無機ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

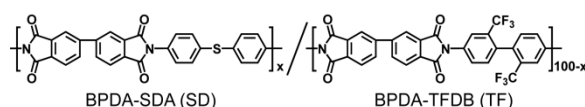
本節では、ポリアミド(PI)膜における膜厚方向の熱伝導率を“高熱伝導性微粒子とのハイブリッド化”により向上させた 3 種の材料設計とその物性評価について解説する。これらは、2 種の PI から成る非相溶系の PI/PI ブレンドにおいて、“*in situ* 析出法”により析出させた銀ナノ粒子が一方の相に偏析することで、粒子を高分子中に均一分散させた系と比べて効率的な熱伝導性の向上を示した PI ブレンドと銀ナノ粒子のハイブリッド膜(3.1 節)、そして、この材料設計指針をもとに、銀ナノ粒子に換えて新規に合成した高結晶性酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子及び酸化マグネシウム(MgO)微粒子を熱伝導性フィラーとして用いることで、高い熱伝導率を実現した PI ブレンドと ZnO ナノ粒子(3.2 節)及び MgO 微粒子(3.3 節)のハイブリッド膜である。

3.1 PI ブレンド/Ag ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

熔融混合等の方法により μm サイズの無機粒子(おもに金属酸化物)をポリマー中に分散させた有機/無機ハイブリッド材料では、Maxwell²¹⁾や Bruggeman²⁰⁾らの熱伝導評価式で予測されるように、熱伝導臨界パーコレーション濃度以上で生じる粒子同士の連なりによる“熱伝導経路(パス)”形成のためには多量の粒子充填が必要であり、膜(フィルム)の柔軟性及び接着性に問題が生じやすい。また、nm サイズの粒子を高分子中に均一分散させた系では、粒子の比表面積の増大による高分子との界面熱抵抗の増加、及び高分子と粒子との相互作用増大による粒子充填量の制限のため、十分な熱伝導性が得られにくい。

そこで著者らは、膜厚方向への熱伝導性向上を目的として、親和性の異なる 2 種の PI から成る非相溶系 PI ブレンド中で、*in situ* 析出法により銀ナノ粒子を一方の相に偏析させることを試みた²²⁾。銀ナノ粒子偏在相と銀ナノ粒子排除相(非偏在相)の両相がともに膜厚方向に連なる相分離構造を

形成することができれば、銀ナノ粒子の偏在相が面外方向への熱伝導パスの機能を果たすことが期待される。



上に示した含硫黄 PI (BPDA-SDA(SD))と含フッ素 PI (BPDA-TFDB(TF)) の前駆体であるポリアミド酸の混合(ブレンド)溶液に硝酸銀(AgNO_3)を溶解し、製膜・加熱イミド化することで 15~35 μm 厚のハイブリッド膜を得た。SD:TF:硝酸銀=70:30:20(モル比)で調製した銀含有 PI ブレンド膜(硝酸銀含有量 0.6 vol%)において、表面に明確な相分離構造が観測された(図 3(a))。

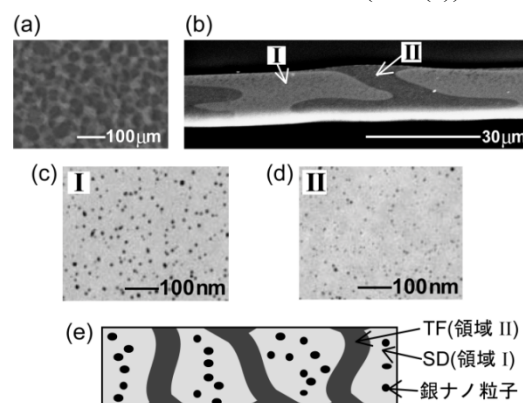


図 3 PI ブレンド/銀ナノ粒子ハイブリッド膜の相分離構造評価(SD:TF:硝酸銀=70:30:20). (a) 光学顕微鏡による膜表面像(50x). (b) 断面 SEM 像. (c) 領域 I, (d) 領域 II の断面 TEM 像. (e) 垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造の模式図.

図 3(b)に示す PI ブレンド膜の断面 SEM 像から、2 相が $\sim 30 \mu\text{m}$ オーダで膜厚方向に連続的に連なる“垂直型ダブルパーコレーション(VDP)”相分離構造が形成されていることが明らかとなった。図中の領域 I が SD 相、領域 II が TF 相である。さらに各相における断面 TEM 像(図 3(c), (d)) 及び X 線分析結果から、SD 相に直径約 10 nm の銀ナノ粒子が選択的に析出していることが確認された。得られた VDP 構造の模式図を図 3(e)に示す。銀ナノ粒子は製膜中の加熱過程における硝酸銀中の銀イオン(Ag^+)の熱還元から生成し、 Ag^+ と親和性の高い硫黄を有する SD 相が銀の偏在相となり、TF 相が銀の排除相となったと考えられる。また、作製した銀含有ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率($D_{\perp}$)を測定した結果、VDP 相分離構造を有す

る PI ブレンド膜は、単一の PI (SD または TF) に同量の硝酸銀を添加した単一 PI 膜に比して大きな $D_{\perp}$ 値を示した²²⁾。硝酸銀含有量を 0.5 vol% に固定し、SD と TF の組成比を変化させた場合のブレンド PI 膜の $D_{\perp}$ の変化と断面 SEM 像を図 4 に示す。VDP 相分離構造を有する (C) SD:TF=50:50 (モル比) は、海島型の相分離構造を有する (A) 30:70, (B) 60:40 に比べ大きな $D_{\perp}$ 値 ($19.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) を示した。この結果は、VDP 相分離構造において銀ナノ粒子が選択的に析出した SD 相が膜厚方向への“熱伝導経路(パス)”として効果的に機能することで、少量の無機微粒子添加により $D_{\perp}$ を効率的に向上させる新たな材料設計指針として有効であることを示している。

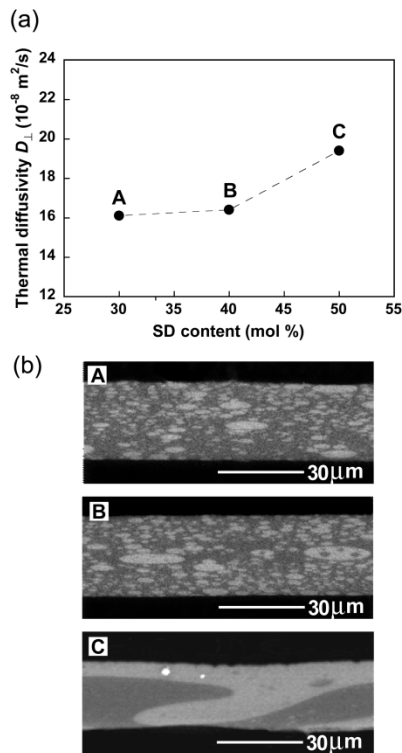


図 4 PI ブレンド／銀ナノ粒子ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率と相分離構造の関係. (a) PI ブレンドの組成比と熱拡散率の関係. (b) 各組成比におけるハイブリッド膜の断面 SEM 像.

3.2 PI ブレンド／ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の高熱伝導化

VDP 構造を有する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化のため、3.1 節と同じ PI ブレンド系 (SD/TF) に、銀ナノ粒子にかえて高結晶性の酸化亜鉛 (ZnO) ナノ微粒子を熱伝導性フィラーとして用いた。銀は高い電気伝導性を有するため、層間絶縁膜など電気絶縁性が必要な用途の場合には銀の添

加量が限られる点で不利である。さらにハイブリッド材料の熱伝導性においては、粒径の大きな粒子を用いた方が高分子とフィラーとの界面の比率が減ることから有利である^{23) 24)}。そこで著者らは、酢酸亜鉛二水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の熱環流により $\sim 300 \text{ nm}$ オーダの直径を有する六角錐型の ZnO ナノ構造体 (ZnO-NP, 図 5) を新たに合成し、PI ブレンドの組成比をモル比で SD:TF=50:50 に固定して ZnO-NP を最大 27 vol% まで添加した ZnO-NP 含有 PI ブレンド膜を作製した²⁵⁾。

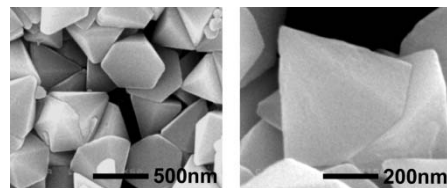


図 5 六角錐 ZnO ナノ構造体 (ZnO-NP) の SEM 像.

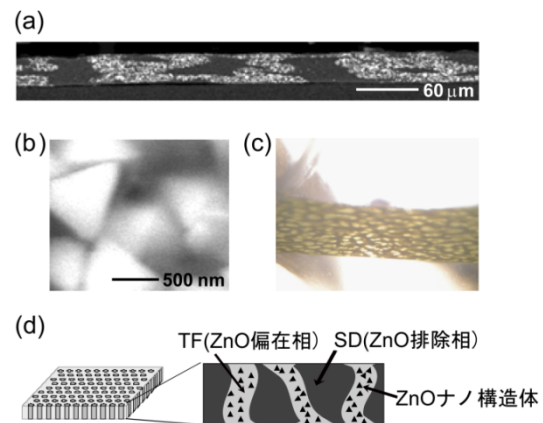


図 6 ポリイミドブレンド/ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の相分離構造評価 (ZnO 含有量 10 vol%). (a) 断面 SEM 像. (b) ZnO 偏在相の SEM 像. (c) 光学顕微鏡による膜表面斜視像 (50x). (d) 垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造の模式図

図 6 に示した ZnO 含有量 10 vol% の PI ブレンド膜の断面 SEM 像 (図 6(a)): 膜全体 (白色部が ZnO), (b): (a) 中の ZnO 偏在相の拡大図) および光学顕微鏡による斜視像 (図 6(c)) から明確な VDP 相分離構造の形成が確認された。また、ZnO 偏在相の断面 SEM 像および成分分析の結果から、ZnO-NP が含フッ素 PI である TF 相に偏在していることが明らかとなった²⁵⁾。図 6(d) に得られた VDP 構造の模式図を示す。この結果は、3.1 節の Ag ナノ粒子の場合とは偏在相が異なっている (図 3(e)) ことから、無機粒子と高分子との親和性によって偏在相が決まると考えられる。

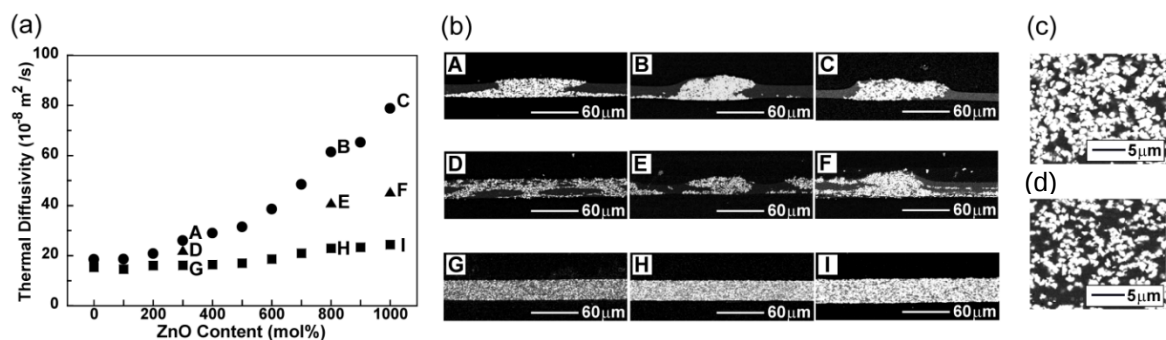


図 7 ポリイミドブレンド／銀ナノ粒子ハイブリッド膜の相分離構造評価(SD:TF:硝酸銀=70:30:20). (a) 光学顕微鏡による膜表面像(50x). (b) 断面 SEM 像. (c) 領域 I および (d) 領域 II の断面 TEM 像.

図 7(a)に PI ブレンド膜および含フッ素 PI(TF)に ZnO-NP を均一分散させた単一 PI 膜の $D_{\perp}$ と ZnO 含有量の関係を示す. 図 7(b)には, ZnO 含有量 10, 23, 27 vol% における各ハイブリッド膜の断面 SEM 像を示した. VDP 構造を有する PI ブレンド膜が単一 PI 膜に比して顕著に大きな $D_{\perp}$ 値を示すことが明確に示されている. PI ブレンド膜では, 単一 PI 膜と同量の ZnO 添加量でありながら, ZnO 偏在相に ZnO-NP が濃縮している(図 7(c)). 加えて, PI ブレンド膜の製膜条件を変え VDP 構造を故意に崩したハイブリッド膜との比較から, VDP 構造の膜厚方向への熱伝導性に対する優位性が明らかとなった.

膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$), 密度, 比熱の実測値から算出した, VDP 構造を形成した ZnO 含有 PI ブレンド膜の熱伝導率の測定結果(●)を, Bruggeman の熱伝導評価式に基づいて完全なシリンダー型相分離構造を形成した TF 相中に ZnO-NP が全て偏析したと仮定して算出した計算値(実線)とともに図 8 に示す²⁶⁾. 比較のため TF のみを用いて作製した単一 PI の熱伝導率(■)も計算値(破線)とともに示してある. ZnO-NP が均一分散した単一 PI 膜に比べ, 適切な調製条件下で得られた VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は, 膜厚方向の熱伝導率が大幅に上昇し, ZnO 含有量 27 vol%において 1.54 W/(m·K) の熱伝導率を得た. この値は ZnO を含有しない PI 膜の約 5.1 倍である. また, PI ブレンドおよび単一 PI 膜の実測値は Bruggeman の評価式に基づく計算値と非常に良い一致を示した. このことは, VDP 構造を有する PI ブレンド膜では SD 相が ZnO-NP の排除相として働き, ZnO-NP が高度に濃縮され

た TF 相が膜厚方向への熱伝導パスとして有効に機能することを示している. さらに, 得られたハイブリッド膜が十分な耐熱性 (500°C 以上の熱分解温度)と柔軟性を有していることから, 現在, 実用化されている放熱材料に匹敵する高熱伝導性を有する新規 PI ハイブリッド膜の開発に成功した.

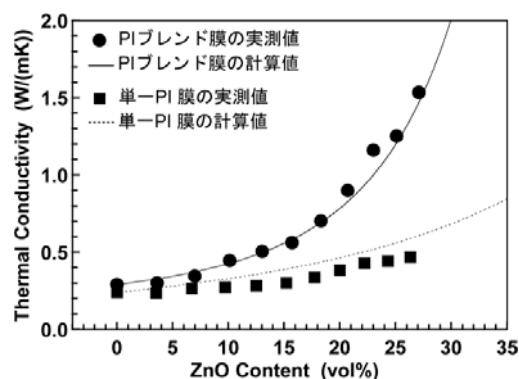
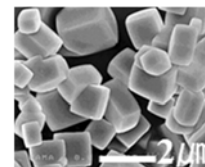


図 8 PI ブレンド／ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の熱伝導率.

3.3 PI ブレンド／MgO 微粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

VDP 構造を有する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化のため, 高結晶性かつ ZnO ナノ粒子に比べて粒径の大きな酸化マグネシウム (MgO)微粒子 (平均粒径 2.0 μm , 株式会社マテリアルズ製) を熱伝導性フィラーとして用い, 粒子径が熱拡散率に与える影響を検討した. PI ブレンド薄膜(Blend)及び MgO 粒子を TF-PI に均一分散した薄膜(Homo)の熱拡散率を測定した(Fig.9 (a)).粒子を TF-PI 及び SD-PI に分散した Blend は MgO 含有量 0~29.8 vol%のすべてで Homo よりも大きな $D_{\perp}$ を示した.



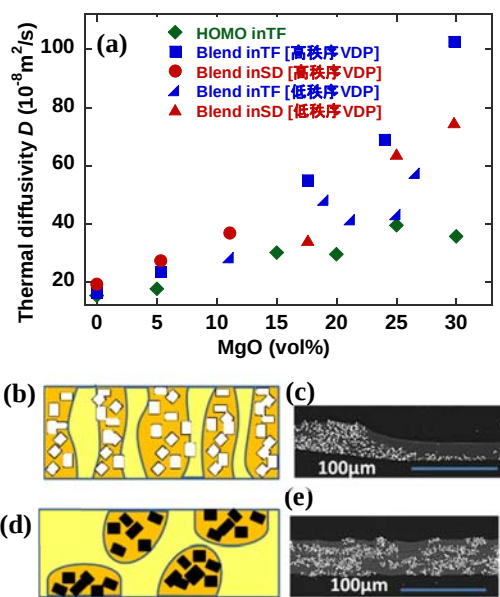


図 9 PI ブレンド/MgO 微粒子ハイブリッド膜の熱拡散率の挙動 (a) 単一 PI への分散(HOMO), TF および SD に MgO を導入した場合で、高秩序 VDP 相と低秩序 VDP 相の熱拡散率と MgO 含有量の関係, (b)(c) 高秩序 VDP 相, (d)(e) 低秩序 VDP 相.

しかし、等しい MgO 含有量の場合も Blend の $D_{\perp}$ 値が試料ごとに広く分布したことから、SEM 像により粒子の分散状態を評価したところ、粒子が薄膜内で偏析し粒子の存在相と不在相に明瞭に分離した“高秩序 VDP 相”(Fig.4 (b-c))と、粒子が狭い範囲で偏析し粒子の存在相と不在相が膜厚方向に明瞭に分離していない“低秩序 VDP 相”(Fig.4 (d-e))に分類され、後者に比べ前者が顕著に高い $D_{\perp}$ を示した。これは同体積のフィラーがより狭い範囲で凝集した場合、ポリマー/フィラー界面での熱移動の頻度が減少し、見かけの界面熱抵抗が低下したこと、また粒子の膜厚方向への連鎖的な接触により膜厚方向の界面熱抵抗が低下したことに起因する。この結果は MgO 粒子に比べて粒子径の小さな ZnO 粒子を用いた場合 (3.2 節) でも同様の傾向が示されており、VDP 構造が効率の高い熱伝導経路(パス)となることの汎通性が示された。²⁷⁾

次いで、3.2 節と 3.3 節で示した結果の比較により、フィラーの粒子径がハイブリッド膜の熱拡散率に与える影響を VDP 構造のモルホロジー評価とともに行う。ZnO と MgO は結晶状態で同等の熱伝導率($\sim 56 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)を持つことから、粒子種の違いを越えて粒子径の効果を評価

することができる。以下では、高秩序 VDP 構造を形成するハイブリッド薄膜を評価するが、TF-PI あるいは SD-PI のみ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が見られなかったため、粒子の分散状態のみが $D_{\perp}$ の上昇に影響を与えたと考え、どちらの PI 相に粒子を分散させたかは区別しない。得られた熱拡散率をまとめて Fig.10 に示す。

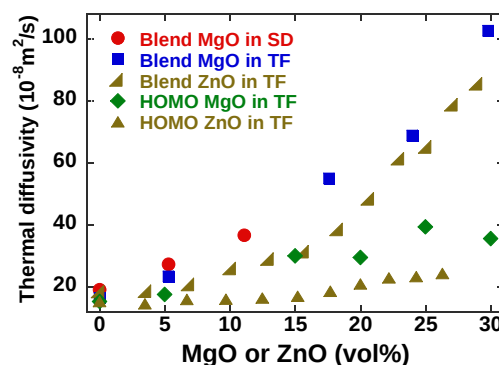


図 10 PI ブレンド/(ZnO,MgO)微粒子ハイブリッド膜の熱拡散率の挙動. (●■:MgO を PI ブレンドに分散, ▲:ZnO を PI ブレンドに分散, ◆:MgO を TF-PI に分散, ▲:ZnO を TF-PI に分散).

まず、Homo の $D_{\perp}$ を比較すると粒子の含有量にかかわらず常に MgO 粒子を分散させた薄膜が高い $D_{\perp}$ を示した。これは、同体積の粒子を比較した場合、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量が減少するためと考えられる。特に両検討とも PI の膜厚が $30 \mu\text{m}$ 前後であるため、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$ に増加したことによる $D_{\perp}$ への影響は大きい。高秩序 VDP 相を形成する Blend 系を比較すると、まず ZnO 粒子を含む Blend は、充填量の上昇にともない $15 \text{ vol}\%$ まで HOMO に比べて明らかに $D_{\perp}$ が増加している。 $15 \text{ vol}\%$ 以上では $D_{\perp}$ の増加傾向が顕著となり、同充填量の HOMO の数倍に達する。 $D_{\perp}$ の増加の傾きが急に上昇する濃度は“パーコレーション濃度”と言われ、粒子同士の直接的な接触により熱が効率的に伝導される開始濃度と考えられる。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、 $0 \text{ vol}\%$ から $29.8 \text{ vol}\%$ までほぼ一定の $D_{\perp}$ の増加傾向を示した。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 $D_{\perp}$ の増加傾向が顕著である。これは

MgO の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ためと考えられる. 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, ~25 vol%では MgO・ZnO どちらの粒子分散系も同程度の $D_{\perp}$ 値を示した²⁸⁾. これは、充填量の増加に伴い、粒子径が大きいことによる MgO 粒子の接触しやすさに優位性がなくなり、そのため $D_{\perp}$ に顕著な差が見えな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 構造を形成する薄膜においては低い充填量の領域で特徴的に見られ、充填量の増加に伴ってその効果は通減することが示された.

4 おわりに

上記で解説したように、(1) 分子鎖(主鎖)の配向の程度、(2) 分子構造の剛直性／直線性、(3) 分子鎖の凝集状態の観点からポリイミド(PI)膜における分子構造・高次構造と膜厚方向の熱拡散率との関係性が明らかとなり、また膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$)を評価するパラメータとして Vuks パラメータ($\Phi_{\perp}$)の有用性を示すことができた. さらに少量の無機ナノ微粒子の添加により、熱伝導率を効率的に向上させる無機微粒子(ZnO, MgO)/PI ハイブリッド膜の新しい分子設計指針、特に非相溶ポリイミドブレンドを用いた“垂直型ダブルパーコレーション(VDP) 相分離構造”による熱伝導経路の積極的な形成法を提案し、その有効性を実証した. これらの研究から得られた知見は、新たな高分子系の高熱伝導性材料の設計と開発に道を拓くものと考えている.

【謝辞】

本研究の一部は、NEDO ナノテク・部材イノベーションプログラム:超ハイブリッド材料技術開発(ナノレベル構造制御による相反機能材料技術開発)(代表:阿尻雅文東北大教授)の援助を受けて行われました. 感謝いたします.

【参考文献】

- 1) C. L. Choy, *Polymer*, **18**, 984 (1977).
- 2) K. Kurabayashi, *Int. J. Thermophys.*, **22**, 277 (2001).
- 3) K. Kurabayashi and K. E. Goodson, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1925 (1999).
- 4) T. Hashimoto, *et al.*, *Therm. Acta.*, **304/305**, 151 (1997).
- 5) J. Morikawa, *et al.*, *Polymer*, **36**, 4439 (1995).
- 6) D. Yorifuji, *et al.*, *Macromolecules*, **43**, 7583 (2010).
- 7) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- 8) G. Slonimskii, *et al.*, *Polym. Sci. USSR*, **12**, 556 (2010).
- 9) Y. Terui, *et al.*, *J. Polym. Sci. B*, **42**, 2354 (2004).
- 10) M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1964).
- 11) M. Pietralla, *J. Comp. Aid. Mat. Design*, **3**, 273 (1996).
- 12) J. Morikawa *et al.*, *Polymer*, **36**, 4439 (1995).
- 13) P. Korpiun *et al.*, *Coll. Polym. Sci.*, **261**, 312 (1983).
- 14) S. Agan *et al.*, *Appl. Phys. A*, **80**, 341 (2005).
- 15) S. J. Bai, *et al.*, *J. Polym. Sci. B*, **30**, 1507 (1992).
- 16) A. Uchiyama, *et al.*, *高分子論文集*, **60**, 38 (2003).
- 17) M. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3263 (1986).
- 18) T. Sawada, *et al.*, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998).
- 19) K. Murakami, *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 501 (2010).
- 20) D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **24**, 645 (1936).
- 21) J. C. Maxwell, “*Electricity and Magnetism*” Clarendon Press, Oxford, UK (1873).
- 22) D. Yorifuji, *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118 (2010).
- 23) W. Zhou, *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1312 (2007).
- 24) A. Devpura, *et al.*, *Micro. Thermophys. Eng.*, **5**, 177 (2001).
- 25) 依藤大輔ほか, *日本熱物性シンポジウム要旨集*, **30**, 118 (2009).
- 26) 依藤大輔ほか, *高分子学会予稿集*, **59**, 969 (2009).
- 27) 村上 知也ほか, *熱物性シンポジウム要旨集*, **32**, 308 (2012).
- 28) 村上 知也ほか, *高分子学会予稿集*, **61**, 4711 (2012).