

非相溶ポリイミドブレンド薄膜に分散した針状ZnO粒子が熱拡散率に与える影響

Effect of Needle Shaped Filler on the Thermal Diffusivity of Polyimide Blend Films

○村上知也（東工大院） 岩村 武（東京都市大） 安藤慎治（東工大院）

○Tomoya MURAKAMI*, Takeru IWAMURA** and Shinji ANDO*

* Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama 2-12-1-E4-5, Tokyo 152-8552, Japan** Department of Chemistry and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, 1-28-1
Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, 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 polymers is much lower than those of ceramics and metals. Recently, hybrid materials consisting of polymer matrix and homogeneously dispersed inorganic fillers have been widely investigated to enhance their thermal diffusivity. However, improvement in thermal conductivity is still limited due to the following two factors: (i) large interfacial thermal resistance between polymer 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 pyramidal shaped zinc oxide (p-ZnO) particles ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) show much higher thermal conductivity than PIs containing homogeneously dispersed p-ZnO. In this study, we synthesized needle-shaped ZnO particles (n-ZnO) having high aspect ratios ($L/D \div 10$) using microwave-irradiation method and examined thermal diffusivity of PI films containing n-ZnO particles. n-ZnO particles exhibit good dispersibility in PI films as well as p-ZnO, though the $D_{\perp}$ values of PI films containing n-ZnO are comparable to those containing p-ZnO. The SEM micrographs of surface and cross-section of PI films containing n-ZnO indicate that most of the long-axes of n-ZnO are oriented parallel to the film surface. This is the reason that no significant ‘filler size effects’ were observed for the PI films containing highly anisotropic needle-shaped ZnO particles. To enhance $D_{\perp}$ of PI films, it is required that n-ZnO are oriented vertical to the film surface.

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る。PIが有するそれらの特性を活かした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や多層配線基板の層間絶縁膜などが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・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の熱伝導性向上が求められている。薄膜の場合、膜厚方向に伝える熱量が大きいほどヒートスプレッダー等に伝える熱量が増やせるため膜厚方向の熱伝導率が特に重要となる。高熱伝導性粒子をフィラーとして高分子マトリックス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、粒子の単純分散だけでは要求性能を満足することは困難である。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、充填量は少ないことが望まれている。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を用いて調製したポリマーブレンド中で銀前駆体の熱還元を行うと、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ている[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]。この際に形成される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。その後、PIブレンド中に立方体形状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

を作製して熱伝導性を測定し、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、薄膜の熱伝導率に熱伝導性微粒子の粒径が与える影響を検討した。その結果、VDP構造を有するPI薄膜においてはフィラーの大きさが低充填領域で熱伝導率の上昇値も大きく影響することを明らかにした[5]。本研究ではこれまでの研究を踏まえ、PI薄膜内に針状のZnO粒子を分散させて熱伝導率を測定し、等方的な形状をもつ粒子が分散したPI薄膜の熱拡散率[4]と比較することで、粒子形状が高分子薄膜の熱拡散率に与える影響を検討した。

2. 実験

2.1 PI薄膜の作製

DMAcに合成した針状ZnO粒子を加え、粒子分散溶液を氷水で冷却しながら超音波ホモジナイザー(US-50, 日本精機製作所)を用いて粒子を均一に分散させた。その後、酸二無水物とジアミンを等mol量加えて2日間攪拌した後、合成されたポリアミド酸(PAA)をSi基板上にスピコートし、窒素雰囲気下、70℃で一時間乾燥してPAA薄膜を得た。得られたPAA薄膜を基板から剥離し、最高350℃で1.5h加熱イミド化することで粒子を含むPI薄膜を得た。

2.2 PIブレンド薄膜の作製

所定量のDMAc, 酸二無水物, ジアミンを2日間攪拌して合成したPAAを、前節で合成した粒子含有PAAと等mol混合しスターラーで4h攪拌する。得られたPAA混合溶液を前節同様に製膜することでPIブレンド薄膜を得た。

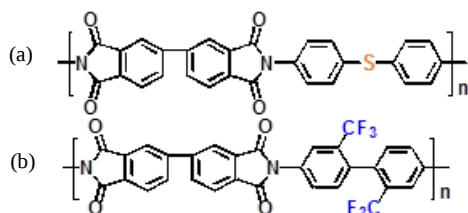


Figure 1. Molecular structures of matrix polyimides
(a) BPDA-SDA (SD)(b)BPDA-TFDB (TF)

2.3 針状ZnO粒子の合成

オレイルアミンをテフロンビーカーにて80℃で加熱溶解後、所定量の酢酸亜鉛二水和物を添加し、100℃で20分間攪拌し黄色透明の溶液を得た。それを既報[6]に従い、所定時間マイクロ波照射(東芝ER-K3, 出力200W)を行った。360℃まで加熱された溶液から白色固体が析出した。不純物や残留溶媒の除去のため、得られた固体をアルコールで6回洗浄し、電気炉(ヤマト科学, F0300)によって500℃で熱処理し、針状ZnO粒子(n-ZnO)を得た(Fig.2b)。

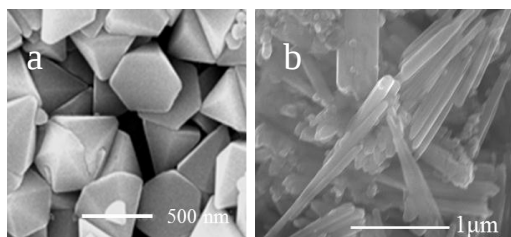


Figure 2. SEM images of (a)ZnO nano-pyramidal particles (p-ZnO)m (b)ZnO needle-like particles (n-ZnO).

2.4 測定

熱伝導性の評価は、室温において温度波熱分析(TWA)法(アイフェイズ, *i-Phase Mobile-1u*) [7]を使用した。熱拡散率は物質の熱伝導性を熱容量と密度で除した値で、熱伝導性の支配的な物性値である。試料厚を25 μmから35 μmの範囲に揃え膜厚方向の熱拡散率($D_{\perp}$)を測定した。

3 測定結果および考察

3.1 n-ZnOのキャラクタリゼーション

合成したn-ZnOの結晶構造を広角X線回折(WAXD)により同定したところ、既知のZnO粒子の回折パターンと一致したため、結晶性のZnO粒子が合成されていることが確認できた。また、溶媒であるオレイルアミンの残留成分を蒸発させるために500℃で熱処理した後も、n-ZnOの結晶化度が変化していないことが確認できた。SEM像(Fig.2b)の観察から長軸方向の粒径 ~1.5 μm、直径~0.15 μmの異方性形状を有し、アスペクト比(L/D)が約10のZnO粒子が合成された。

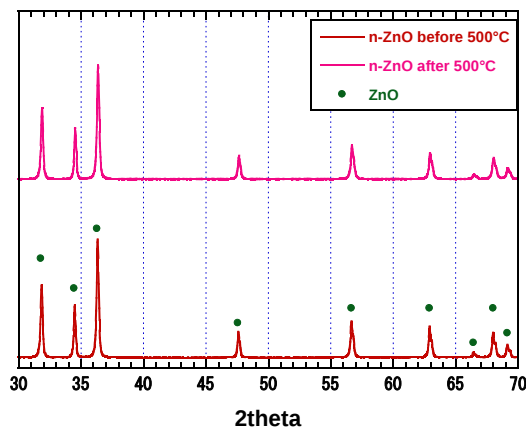


Figure 3. WAXD patterns of n-ZnO before 500 °C and after 500 °C

3.2 PI薄膜の熱拡散率

平均径0.50 μmのp-ZnO微粒子を含むPI薄膜の $D_{\perp}$ [4]と今回測定したn-ZnOを含むPI薄膜の $D_{\perp}$ をFig.4に示し、相互の比較を行う。

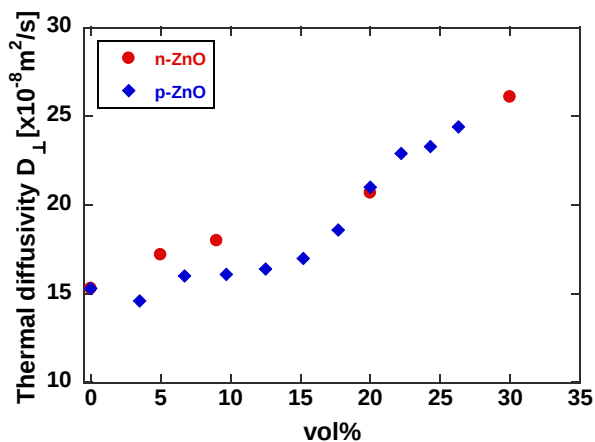


Figure 4. Thermal diffusivity of PI films containing n-ZnO or p-ZnO

Fig.4に示すフィラー充填量が0~20 vol%の領域ではn-ZnO

を含むPI薄膜はr-ZnOを含むPI薄膜を越える $D_{\perp}$ を示した。一方、20～30 vol%の領域では同程度の $D_{\perp}$ を示した。以前報告した粒径が $D_{\perp}$ に与える効果の結果[5]と比較すると、今回得られた0～30 vol%の領域全体では、両者の $D_{\perp}$ 値および $D_{\perp}$ の上昇率の差は小さい。過去の報告[5]で同程度の熱伝導率を持つ粒子をフィラーに用いた場合、粒径の大きな粒子を使用することで粒子と高分子の界面における熱抵抗の総量が減少し、大きな $D_{\perp}$ を示す薄膜が調製できることを報告した。しかし今回は、n-ZnOと同じ結晶性のZnO粒子であり、かつ長軸径が大きなn-ZnOを分散しているにもかかわらず $D_{\perp}$ が同程度であった。この原因として、粒子が異形状を持ちかつ製膜がスピコート法であることが強く関係していると考えられる。Fig.5にスピコート法により製膜したZnO 30 vol%含有PI薄膜のSEM像を示す。Fig. 5 では多くの粒子が針状で1 μm 以上の長軸径を持つことが確認できる。このことから多くの粒子は薄膜の面内方向に配向していると考えられる。熱が膜厚方向に伝導する場合、熱抵抗の原因となる粒子と高分子の界面の総数が少ないことが望まれる。針状粒子が膜厚方向に配向した場合、1つの粒子は膜厚方向に1.5 μm 熱を伝導することが可能であるが、面内配向した場合、伝導距離は0.15 μm のみとなる。従って、異方性粒子が面内に配向している場合、膜厚方向に熱を伝える際に多くの粒子/高分子界面を通過する必要があり、結果として $D_{\perp}$ が大きな上昇を示さなかったと考えられる(Fig.6)。

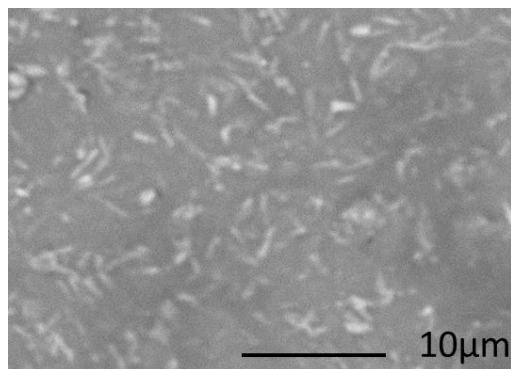


Figure 5. SEM image of PI film surface containing 30 vol% n-ZnO

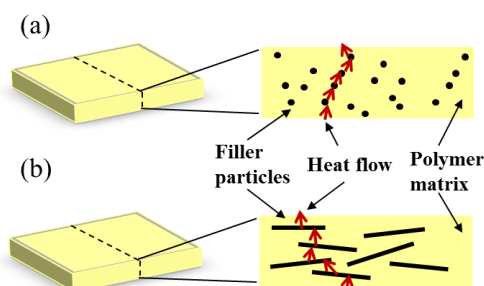


Figure 6. Schematic images of PI films containing (a) p-ZnO and (b) n-ZnO by spin coating

4. 結言

酢酸亜鉛のオレイルアミン溶液へのマイクロ波照射により結晶性の針状ZnO粒子(長軸方向の粒径 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 、直径

$\sim 0.15 \mu\text{m}$)を合成した。この針状ZnO粒子をPI薄膜に分散し $D_{\perp}$ の測定を行い、これまでに報告した六角錐型ZnOナノ粒子を分散したPI薄膜の $D_{\perp}$ と比較した。SEM像による薄膜表面の観察から針状ZnO粒子はフィルム の面内方向に配向しているため $D_{\perp}$ の顕著な上昇は観測されなかった。PI前駆体(PAA)薄膜をスピコート法により製膜したため、PAA溶液が基板の面内を流れる際に針状ZnOも剪断力を受け面内配向したと考えられる。針状ZnO粒子を分散させたPI薄膜の $D_{\perp}$ を上昇させるためには、針状粒子の長軸を膜厚方向に配向させて熱が経由する高分子と粒子の界面を減少させることが望ましい。加えて、粒子同士を効率的に接触させ粒子間で伝わる熱量を増加させることでさらなる $D_{\perp}$ の向上が期待できる。

NOMENCLATURE

$D_{\perp}$: thermal diffusivity of out-of-plane direction, m^2/s

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 thermal 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.Murakami, A.Kubotera, M.Tanimoto, D.Yorifuji, S.Ando, 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, *Proc.33st Jpn.Symp.Thermophys.Prop.*, Osaka (2012), B303.
- [6] S.Goto, T.Iwamura, M.Sakaguchi, Y.Chujo, Synthesis of ZnO Nanowires by Microwave-Assisted Sol-Gel Reaction, *Polymer Prep.Japan*, **57**(1), 648 (2008)
- [7] 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.