

針状 ZnO 粒子の分散による非相溶ポリイミドブレンド膜の熱拡散率向上

東工大院理工¹, 東京都市大工² ○村上 知也¹・岩村 武²・安藤 慎治¹

[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。また、粒子の大きさが PI 薄膜の $D_{\perp}$ に与える影響を明らかにした[4]。本研究ではこれまでの研究を踏まえ、PI 薄膜内に針状の酸化亜鉛(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 $D_{\perp}$ 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。

[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)、フィラーとして針状 ZnO 粒子を合成して用いた[5]。PI 前駆体であるポリアミド酸(PAA)溶液に ZnO 粒子を分散し、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 HOMO-PI 薄膜および PI ブレンド薄膜 (Blend-PI)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] まず Fig. 3 で六角錐状 ZnO 粒子を含む TF 薄膜 (p-ZnO (HOMO-PI))と針状 ZnO 粒子を含む TF 薄膜 (n-ZnO (HOMO-PI))の $D_{\perp}$ を比較する。充填量の少ない 5 vol%付近から n-ZnO (HOMO-PI)が高い $D_{\perp}$ を示している。これは粒子径及び形状の違いによると考えられる。六角錐状粒子は粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 程度であるのに対し針状粒子は太さ $0.2\ \mu\text{m}$ 、長さ $2\ \mu\text{m}$ である。後者の場合、等方的な形状を有する前者よりも粒子同士の接触が起こりやすく、また長手方向に高い熱伝達効率を有する針状粒子を分散することで高い $D_{\perp}$ が示されたと考えられる。さらに相分離を利用することで $D_{\perp}$ のさらなる向上が確認された (n-ZnO (Blend-PI))。これは相分離の一方の相に粒子が閉じ込められることで局所的な充填量が向上し、また粒子同士の接触が起こりやすくなることで VDP 構造形成による熱伝達効率向上の効果が増進したためである。

[1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromolecules*, **43**(18), 7583 (2010).
[2] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **211**(19), 2118 (2010). [3] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4402 (2011). [4] 村上, 久保寺, 谷本, 依藤, 安藤, 熱物性シンポジウム要旨集, **33**, B303 (2012). [5] 後藤, 岩村, 坂口, 中條, 高分子学会予稿集, **57**(1), 648 (2008)

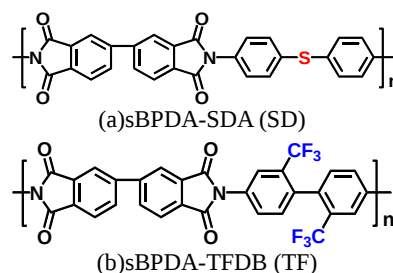


Fig.1 Molecular structure of PIs

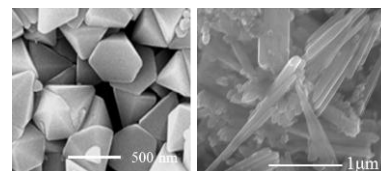


Figure 2. SEM images of (a) ZnO nano-pyramidal particles (p-ZnO), and (b) ZnO needle-like macro-particles (n-ZnO).

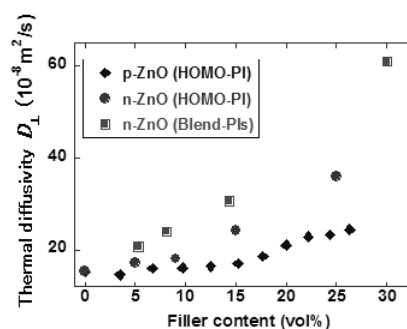


Fig.3 $D_{\perp}$ values of HOMO films with different vol% of p-ZnO [3] and $D_{\perp}$ values of HOMO and Blend films with different vol% of n-ZnO

Enhanced Thermal Diffusivity of Polyimide Blend Films by Selective Incorporation of Needle-shaped ZnO Microparticles

Tomoya MURAKAMI¹, Takeru IWAMUARA², and Shinji ANDO¹ (¹ 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,

² Dept. Chemistry & Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan)