

六方晶窒化ホウ素／ポリイミド複合膜の空隙抑制と熱伝導特性に及ぼすマトリクスの熱可塑性と熱処理条件の効果

東工大院理工 ○谷本 瑞香・安藤 慎治

【緒言】無機/ポリイミド(PI)複合膜を無機粒子分散ポリアミド酸(PAA)溶液の熱イミド化により作製する際に、PAAの縮合反応により生じる水分の系外への拡散が粒子によって阻害され、諸物性低下の要因となる空隙が発生する問題がある[1]。特に、Fig.1に示す六方晶窒化ホウ素(hBN)のような平板状粒子は熱伝導特性の異方性制御に適しているが、膜厚方向に積層して障壁となるため、空隙を誘発しやすい。本研究は、hBN/全芳香族PI複合膜の稠密化を目的として、(1) sBPDA-ODA (sBP)とその酸二無水物部に異性体 aBPDA(株宇部興産)を導入し熱可塑性を付与した aBPDA-ODA (aBP) (Fig.2)[2]を用いたマトリクスの流動性の違いならびに (2) DMAc と NMP の揮発性の違いが複合膜中の空隙濃度 ϕ_v と hBN 粒子の配向度 f に及ぼす効果を解析するとともに、複合膜の構造と膜厚方向の熱伝導特性との相関について考察した。

【実験】粒径約 8 μm の平板状 hBN 粒子を分散させた DMAc または NMP 中で各 PAA を重合し、hBN/PAA スラリーを調製した。これを Si 基板上にスピンコートし、溶媒を 80°C で乾燥させたのち熱イミド化($T_i=390^\circ\text{C}$, N_2 雰囲気)を行い、最大充填量 50 vol%, 膜厚約 50 μm の hBN/PI 膜を得た。膜厚方向の熱伝導性評価を温度波分析法(ai-phase mobile-1u)[3]による熱拡散率($TD_\perp$)測定により行い、hBN 粒子の配向度を透過広角 X 線回折(WAXD)測定(SPring-8, BL40B2)、空隙濃度 ϕ_v を断面 SEM 像の画像解析により評価した。

【結果と考察】Fig.3 に各試料の断面 SEM 像と ϕ_v を示す。DMAc 溶液から調製した hBN/PI(DM)膜の ϕ_v を比較すると、充填量 50 vol% において sBP 膜の ϕ_v (10.23 %)は aBP 膜では 8.06 %へ減少し、さらに NMP を用いた膜(hBN/PI(NMP))では 1.16%にまで抑制された。aBP の熱可塑性によりマトリクスの流動性が向上したことに加え、高沸点溶媒であるためイミド化時に系内に残留しやすい NMP が可塑剤として働き、発生する水分子の系外への拡散が促進されたと考えられる。各試料の $TD_\perp$ (Fig.4)は 40 vol%までは hBN 充填量に伴い増大するが、45 vol%以上の高充填域では低下している。この領域が ϕ_v が急増する範囲と一致していることから、空隙が $TD_\perp$ 低下の主要因と考えられる。aBP(DM)膜の $TD_\perp$ は全ての充填量で sBP(DM)膜の値を上回った。透過 WAXD で測定した hBN 粒子の面方向と積層方向の秩序構造に対応するピーク強度比 $I_{(100)}$ と $I_{(002)}$ より $f = (1 - D)/(1 + 2D)$, $D = 6.25 I_{(100)} / I_{(002)}$ で定義される配向関数 f を求めた結果(Fig.5)、sBP 膜は hBN の強い面内配向を示す $f = -0.5$ に近い値、aBP 膜はややランダム配向 ($f = 0$)に近い分散を示した。これは低粘度の aBP スラリーを低回転数でスピンコートしたことに起因すると推察され、aBP 膜の $TD_\perp$ 増大には空隙の抑制だけでなく、hBN 粒子の配向状態の違い[1]が寄与していると考えられる。

[1] M. Tanimoto, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 4374 (2013). [2] M. Hasegawa, et al., *Macromolecules*, 32, 387 (1999). [3] T. Hashimoto, J. Morikawa, *Therm. Acta*, 304/305, 151 (1997).

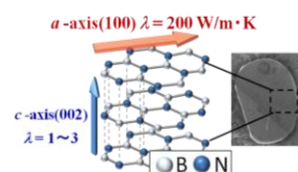


Fig.1 Crystal structure and typical particle shape of hBN

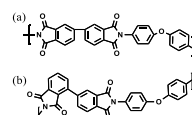


Fig.2 PI matrices. (a) sBPDA-ODA, (b) aBPDA-ODA

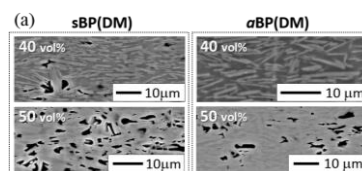


Fig.3 (a) Cross-sectional SEM images and (b) void concentration ϕ_v of hBN/PI films

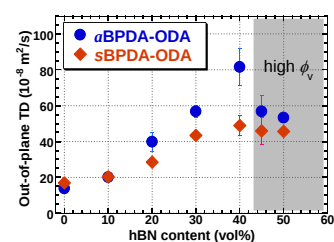


Fig.4 Thermal diffusivity of hBN/PI(DM) films

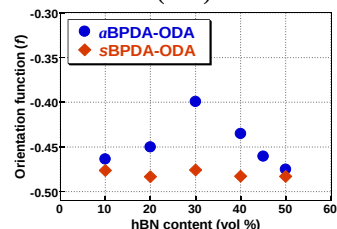


Fig.5 Orientation function f of hBN/PI(DM) films

The Effects of Thermo-plasticity and Curing Conditions on Void Suppression and Heat-transport Property of Hexagonal Boron Nitride/Polyimide Composite Films

Mizuka TANIMOTO and Shinji ANDO (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Inst. Technol., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, mtanimoto@polymer.titech.ac.jp