

非相溶性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II

Effects of Needle shaped Fillers on the Thermal Diffusivity of Polyimide Blend Films II

○内田 翔也（東工大院） 村上 知也（東工大院） 岩村 武（東京都市大） 安藤 慎治（東工大院）

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

* Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

** Department of Chemistry and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University,
Tamazutsumi 1-28-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan

Corresponding author: Shinji ANDO, E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Thermally stable polymers with high insulation property are quite important for miniaturization of semi-conductor devices. 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. Although polymeric thermal interface materials (TIM) are used to transfer heat across joined solid surfaces such as between CPUs and heat sinks or heat spreader, 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 the present study, we synthesized novel needle-shaped ZnO particle (n-ZnO) having high aspect ratios ($L/D \approx 10$) using microwave-irradiation method and evaluated the thermal diffusivity of PI blend films containing n-ZnO. The thermal diffusivity of the PI blend films was significantly higher than those of homo-PI film containing the sample particle. The SEM micrographs of the PI blend films showed bicontinuous phase-separated structures originating from spinodal decomposition and n-ZnO particles were selectively incorporated in one PI phase. It was suggested that the inhomogeneous distribution of n-ZnO and improvement of mutual contact among fillers lead to the enhancement of the thermal diffusivity of PI blend films. For further enhancement of $D_{\perp}$ of PI blend films, n-ZnO particles are required to orient in the vertical direction of 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。これらの優れた特徴からPI は、フレキシブルプリント基板や人工衛星熱制御膜、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として利用されてきた。特にフレキシブルプリント基板においては、近年の半導体デバイスや集積回路の小型・高性能化に伴い、PI 自体の放熱特性の向上が求められている。薄膜では、膜厚方向に伝搬す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、PI における膜厚方向の熱伝導率が特に重要となる。現在、高熱伝導性の無機粒子をフィラーとして高分子マトリックス中に分散させた材料開発が数多く報告されているが、高分子とフィラーの界面における熱抵抗が律速となるため、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、絶縁性の維持・向上が求められることから、フィラーの充填量はできるだけ少ないことが望まれる。これまで我々は、非相溶性の

2種のPIを用いて調製したポリマーブレンド膜中で銀前駆体（硝酸銀）の熱還元を行った場合に、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同一相を作ることによって熱伝導経路の形成を促進し、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て、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、熱伝導性向上に対する材料設計指針の有効性を示した [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構造を「垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造」と命名した。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) 粒子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微粒子分散薄膜と比較することで、粒子の粒径

が薄膜の熱伝導率に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、特に低充填領域でのフィラー粒径が熱伝導率の上昇値に大きく影響することを明らかにした [5]。一方、非相溶性PIブレンド膜の作製に用いるポリアミド酸 (PAA) は加水分解性を有するため、長期の保存及び粘度調製が難しいという欠点があった。そこで我々は、2種の非相溶の溶剤性可溶性ポリイミドを用いてVDP構造を構築することで、この問題を解決した [6]。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拡散率を測定し、等形状のZnO粒子が分散したPI 薄膜[4]との比較を行った。また、これらの熱拡散率と2種の非相溶性PIブレンド薄膜に針状ZnOを分散させた新規複合材料との比較も行った。

2. 実験

2.1 PI薄膜の作製

ZnO粒子を溶剤(*N,N*-ジメチルアセトアミド, DMAc)に加え、氷冷しながら超音波ホモジナイザー (US-50, 日本精機製作所)により粒子を均一に分散させた。その後、等モル量の酸二無水物とジアミンを加え2日間攪拌した後、得られたPAA溶液をSi基板上にスピコートし、窒素雰囲気下、70 °Cで1 h 乾燥してPAA薄膜を得た。このPAA薄膜を基板から剥離し、最高温度 350°Cで1.5 h 加熱イミド化することで熱伝導性粒子を含有する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、ジアミンを混合・攪拌して合成したPAA溶液と、前節で合成した粒子含有PAAを等モル量混合し、4 h攪拌して得られた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。

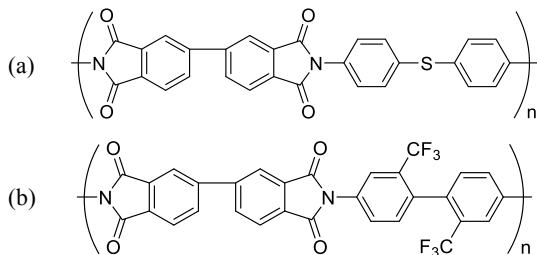


Fig. 1. Molecular structures of immiscible matrix polyimides (a) BPDA-SDA (SD) (b) BPDA-TFDB (TF).

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 °Cで加熱溶解後、所定量の酢酸亜鉛二水和物を添加し100°Cで20min攪拌し、黄色透明の溶液を得た。それを既報[7]に従い、所定時間マイクロ波照射 (東芝ER-K3、出力200 W) を行った。360°C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、得られた固体をエタノールで5回洗浄後、電気炉 (ヤマト科学、P0300) により550 °Cで熱処理した。焼成したZnOを遊星型攪拌機を用い

て凝集体を粉碎し(2000 rpm, 7 min)、針状ZnO粒子 (n-ZnO) (長軸方向の径~1.5 μm , 直径 ~0.15 μm)を得た (Fig. 2b)。

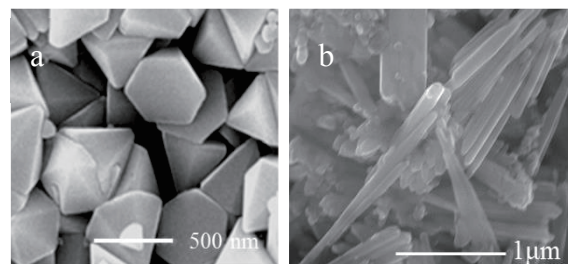


Fig. 2. SEM images of (a) nano-pyramidal ZnO particles (p-ZnO) and (b) needle-like ZnO particles (n-ZnO).

2.4 測定

PI膜の熱伝導性評価は、室温において温度波熱分析 (TWA)法 (アイフェイズ、*ai-Phase Mobile-lu*) を使用した。熱拡散率は、熱伝導率を熱容量と密度で除した値で、熱伝導性を支配する物性値である。試料厚を25 μm から35 μm の範囲に調整し、膜厚方向の熱拡散率 ($D_{\perp}$)を測定した。

3 測定結果及び考察

3.2. PI薄膜の熱拡散率

粒径 0.3~0.5 μm のp-ZnOを含むPI薄膜 [5]とn-ZnOを含むPI 薄膜、さらにn-ZnOを偏析させた非相溶性PIブレンド薄膜の $D_{\perp}$ の比較をFig. 3に示す。

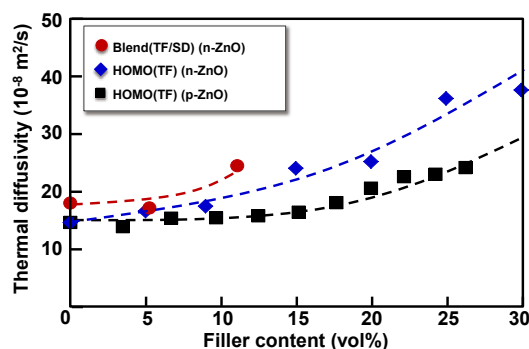


Fig. 3. Enhancement of thermal diffusivity of PI films or PI blend film with increase of ZnO content.

n-ZnOとp-ZnOを導入したPI薄膜の熱拡散率を比較すると、フィラー充填量が 15~30 vol%の領域では、n-ZnOを含むPI 薄膜がp-ZnOを含むPI薄膜を超える $D_{\perp}$ を示した。形状に大きな異方性を有する n-ZnOの場合、フィラー同士が部分的に接触しやすくなるため、熱伝導経路の形成が容易となり、 $D_{\perp}$ が向上したと考えられる。

一方、n-ZnOを2種の非相溶性PAAに導入して調製したPIブレンド系薄膜は、11 vol%において他のPI薄膜に比べ著しく大きな $D_{\perp}$ を示すことが確認された。このPIブレンド薄膜の表面と破断面のSEM像を Fig. 4 に示す。既往の研究 [4]から、SD/TFブレンド系において、ZnOはフッ素原子との親和性に優れるためTF相に偏在すると報告され

ており、SEM像に示された白色と灰色の相がZnOを含む

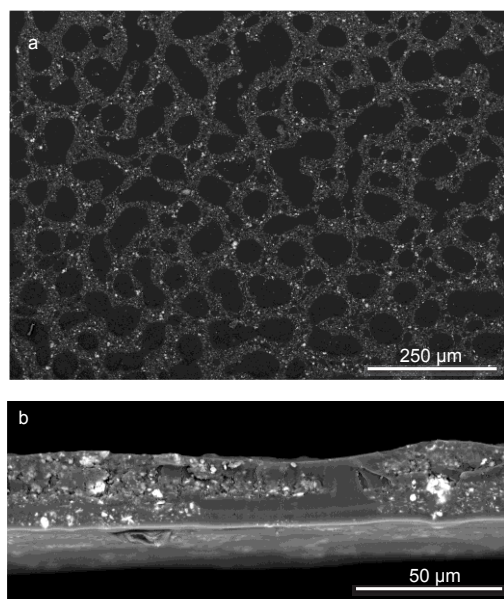


Fig. 4. SEM images of (a) top surface and (b) cross-sectional fracture surface of a SD/TF blend film.

TF相、黒色の相がSD相であると考えられる。また、SEM像におけるSD/TFブレンド系薄膜の表面(a)と破断面(b)の比較から、SD相とTF相が薄膜の表面から裏面に連なる共連続構造を構築していることが示唆される。SDとTFはスピノーダル分解を起こす組み合わせと考えられており、今回確認された共連続構造はこの強い相分離現象により引き起こされたものと推測される。すなわち、この共連続構造に起因するZnO粒子の偏在と、その大きなアスペクト比に由来するフィラー同士の接触確率の向上が熱伝導経路の形成を誘発し、PIブレンド薄膜の熱拡散率向上の主要因になったと考えられる (Fig. 5)。

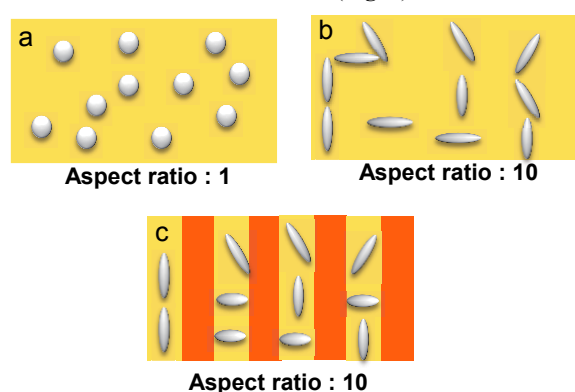


Fig. 5. Schematic images of (a) homo-PI films containing (a) p-ZnO and (b) n-ZnO particles and (c) PI blend film containing n-ZnO particles.

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、針状(needle-shaped)結晶性 n-ZnO粒子 (長軸径~1.5 μm、直径~0.15 μm)を合成した。この針状 n-ZnO 粒子を

PI薄膜及びPIブレンド薄膜に導入した複合材料を調製し、その $D_{\perp}$ をこれまでに報告したピラミッド型ZnO粒子(p-ZnO)を導入したPI薄膜の $D_{\perp}$ と比較した。フィラー充填量が15 vol%以上の領域において、n-ZnOを導入したPI薄膜中ではフィラー同士が接触しやすくなるため、より高い熱拡散率を示すことが明らかとなった。一方、n-ZnOを導入したPIブレンド系薄膜は、n-ZnOを均一分散させたPI薄膜に比べ明らかに大きな熱拡散率を示した。これはスピノーダル分解に由来する共連続構造を主要因としたZnO粒子の偏在とフィラー同士の接触確率の向上によるものと考えられる。今後は、PIブレンド系薄膜において自発的にVDP構造を形成させ、その中でn-ZnO粒子の高次配向を制御することで、飛躍的に高い熱伝導性を示す新規複合材料の構築を目指す。

NOMENCLATURE

$D_{\perp}$: Thermal diffusivity in the 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 and 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. 33rd Jpn. Symp. Thermophys. Prop.*, Osaka (2012), B303.
- [6] T. Murakami, K. Ebisawa, K. Miyao and S. Ando, Enhanced Thermal Conductivity in Polyimide/ Silver Particle Composite Films Based on Spontaneous Formation of Thermal Conductive Paths, *J Photopolym. Sci. Technol.* **27**(2) (2014) pp. 187-191.
- [7] S. Goto, T. Iwamura, M. Sakaguchi and Y. Chujo, Synthesis of ZnO Nanowires by Microwave-Assisted Sol-Gel Reaction, *Polym. Prep. Jpn.*, **57** (1), 648 (2008).