

○内田翔也¹・村上知也¹・岩村武²・石毛亮平¹・安藤慎治¹(¹東工大理工・²東京都市大)

【緒言】ポリイミド (PI) は、PI 前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の脱水反応によって得られるスーパーエンブレの一種であり、優れた機械的強度、耐熱性、電気絶縁性を有することから、フレキシブルプリント基板 (FPC) や人工衛星熱制御膜、液晶配向膜として利用されている。特に FPC においては、近年の電子機器の小型化・高性能化に伴い、半導体回路基板の絶縁体として用いられる PI の放熱特性と絶縁破壊強度の向上が求められている。我々はこれまで、垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造を形成した PI ブレンド薄膜の膜厚方向の熱伝導率 ($\lambda_{\perp}$) を飛躍的に向上させる材料設計について検討を重ねてきた [1,2]。本研究ではこれまでの研究を踏まえ、VDP 構造を形成した PI 薄膜内に針状 (Needle-like) の酸化亜鉛 (n-ZnO) 粒子を分散させて、導入したフィラーの配向性と $\lambda_{\perp}$ の相関を評価し、等方的な形状を持つ六角錐形状の ZnO 粒子 (p-ZnO) を分散した PI 薄膜と比較することで、粒子形状の異方性が PI 薄膜の $\lambda_{\perp}$ に与える影響を調査した。

【実験】PI ブレンドには含硫黄 PI である BPDA-SDA (SD) と含フッ素 PI である BPDA-TFDB (TF) (Fig. 1) を、フィラーには n-ZnO を合成して用いた [2]。ポリアミド酸 (PAA) 溶液に ZnO 粒子を分散させて Si 基板上にスピコート・乾燥し、基板から剥離後、と窒素気流下での熱イミド化により、PI ブレンド薄膜 (Blend-PI) を調製した。

【結果と考察】得られた PI ブレンド薄膜の $\lambda_{\perp}$ を Fig. 2 に示す。まず単一成分 (TF) の PI 膜に n-ZnO と p-ZnO を充填した場合、低充填領域では $\lambda_{\perp}$ に顕著な違いが見られなかった。これは、薄膜作製にスピコート法を用いているため、剪断力によって n-ZnO が面内に配向したためと考えられる。一方で高充填領域においては n-ZnO を導入した複合膜の方がわずかに高い $\lambda_{\perp}$ を示した。これは n-ZnO が高いアスペクト比により接触確率が上がり一部でパーコレーションを形成したためと考えられる。ブレンド (TF/SD) の PI 薄膜に n-ZnO と p-ZnO を充填した場合、n-ZnO を導入したブレンド膜において顕著に高い熱伝導率が確認された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から、SD 相と TF 相がともに薄膜の上下面を貫通する VDP 構造を形成しており、導入した ZnO が TF 相に偏析していることが確認された。また、透過 X 線を用いて各複合膜中に導入した n-ZnO の配向性を評価したところ、単一成分の PI 膜に分散した n-ZnO はフィラー含有量の増加に伴って面内配向度が上昇したのに対し、VDP 構造を形成したブレンド膜中の n-ZnO はランダム配向に近づくことが確認された。このことから、n-ZnO を導入した PI ブレンド膜における熱伝導率の著しい向上は、VDP 構造形成に伴う濃縮の効果とフィラーの濃縮と面内配向解消による効果的なパーコレーション経路の形成に起因すると考えられる。

[1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 2118 (2010).

[2] D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4402 (2011).

[3] 後藤, 岩村, 坂口, 中條, *高分子学会予稿集*, **57**(1), 648 (2008).

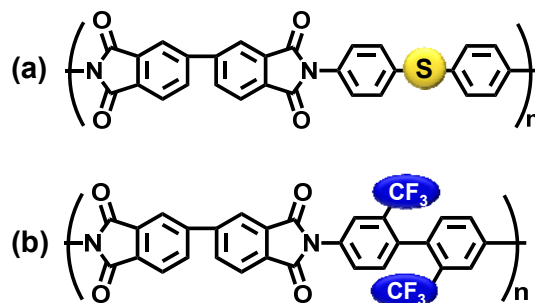


Fig. 1. Molecular structures of immiscible matrix polyimides (a) BPDA-SDA (SD) (b) BPDA-TFDB (TF).

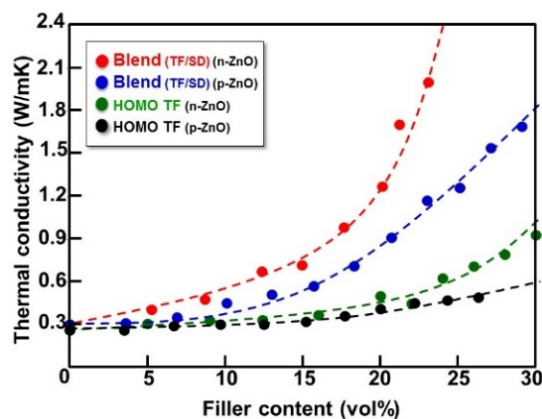


Fig. 2. Enhancement of thermal conductivity in PI films and PI blend films with increasing of p- and n-ZnO content.