

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III

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

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

○Shoya UCHIDA*, Tomoya MURAKAMI*, Takeru IWAMURA**, Ryohei ISHIGE* 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 down-sizing of semi-conductor devices. Polyimides (PIs), one of the representative super engineering plastics, exhibiting high thermal stability with good and mechanical and insulation properties have been widely used as interlayer dielectrics and substrates for flexible printed circuit boards. We have recently reported that immiscible PI blends containing of fluorine- and sulfur containing PIs 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 needle-shaped ZnO particle (n-ZnO) having high aspect ratios ($L/D \approx 10$) using microwave-irradiation method and then evaluated the relationship between the thermal conductivity of PI blend films containing n-ZnO and the degree of orientation of n-ZnO in the PI blend film. The thermal conductivity of the PI blend films is significantly higher than that of PI blend films containing p-ZnO particles and homo-PI films containing p- and n-ZnO particles. From the SEM images and WAXD patterns the vertical double percolation (VDP) structure was successfully formed in the blend film, and n-ZnO was selectively incorporated in the fluorinated PI phase. In addition, the orientation of n-ZnO particles became more isotropic in the blend film with increasing the n-ZnO content. We concluded that the significant enhancement of thermal conductivity in the blend film is attributable to the partial out-of-plane orientation of n-ZnO originating from the formation of the VDP structure.

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り、その優れた特性からフレキシブルプリント基板や人工衛星の熱制御膜として利用されてきた。中でも多層配線基板においては、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、耐熱絶縁膜PIの伝熱特性の向上が求められている。熱伝導薄膜 (TIM) の伝熱効率を高めるには、膜厚方向の熱伝導率の向上が重要である。我々はこれまで非相溶性の2種のPIを用いて調製したポリマーブレンド膜中での熱還元を行った場合、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 [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、かつ膜厚方向に銀ナノ粒子が同一相を作ることで熱伝導経路の形成を促進して、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、熱伝導性を向上させ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の共連続相分離と粒子同士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」と呼んでいる。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) 粒子を偏析させた複合膜を作製して熱伝導性を測定し、ZnO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。結果、VDP構造を有するPI薄膜において、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確認した [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PI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]。また、複合膜中に導入した平板状BN粒子の配向状態と熱伝導率との関係について検討し、粒子の等方的な配向が複合膜の面外の熱伝導率を向上させることを明らかにした [7]。これまでの研究を踏まえ本研究では、PI薄膜内に異方性を有する針状のZnO粒子を分散させて熱伝導率を計測し、等形状のZnO粒子を分散させたPI薄膜 [4]との比較を行うとともに、PI薄膜内に分散させた針状ZnO粒子の配向状態がPI膜の熱伝導率に与える影響についても検討を行った。

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) により粒子を均一分散させた。その後、等モル量の酸二無水物 (BPDA) とジアミン (TFDB) を加えて攪拌した後、得られたポリアミド酸 (PAA) 溶液をSi基板上にスピンコートし、窒素雰囲気下、70 °Cで1 h 乾燥してPAA薄膜 (TF) 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

BPDAとジアミン (SDA) をDMAc中で混合・攪拌して得たPAA溶液 (SD) と、前節で合成した粒子含有PAA溶液 (TF) を等モル量混合し、4 h 攪拌して得られた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。

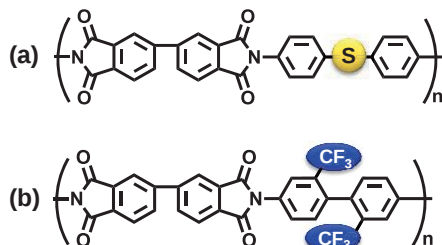


Fig. 1. Molecular structures of immiscible matrix polyimides (a) BPDA-SDA (SD) (b) BPDA-TFDB (TF).

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まで加熱後、所定量の酢酸亜鉛二水和物を添加して100 °Cで20 min 攪拌し、黄色透明の溶液を得た。既報[7]に従い、この溶液に所定時間マイクロ波 (東芝ER-K3、出力200 W) を照射した。室温まで冷却して析出した固体をエタノールで5回洗浄した後、結晶化度向上のため電気炉 (ヤマト科学、P0300) により600 °Cで熱処理した。焼成したZnOを遊星型攪拌機により凝集体を粉碎し(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。

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30 ~50 μm に調整し、膜厚方向の熱拡散率 ($D_{\perp}$)を測定した。

PI膜中の針状ZnO粒子の配向評価には、広角X線装置 (Bruker D8 DISCOVER)を使用した。テフロンシート上に薄膜を重ねた試料を作製し、薄膜の端からX線を入射することで広角X線回折像を得た。配向性の指標として、針状ZnO粒子の(100)回折における半値幅を用いた。

3 測定結果及び考察

3.1. PIブレンド薄膜のモルフォロジー観察

作製した薄膜の光学顕微鏡写真とSEM写真をFig. 2に示す。薄膜の透過観察から暗い相と明るい相に相分離していることが確認できる。YorifujiらはZnOがフッ素との高い親和性を反映して、TF相に偏在することを報告している [4]。従って、Fig. 2aのブレンド表面において、粒子を含有するために光を透過しない暗い相がn-ZnOを含有するTFの相、光を透過する明るい相がSDの相であることが示唆される。Fig. 2bより、ブレンド薄膜の破断面においても表面と同様、黒色の相と白色の相に相分離していることが確認された。また、ブレンド薄膜の表面と断面を組み合わせると、黒色のSD相と白色のTF相が共に薄膜の表面から裏面に連なるVDP構造を構築していることが明らかである。

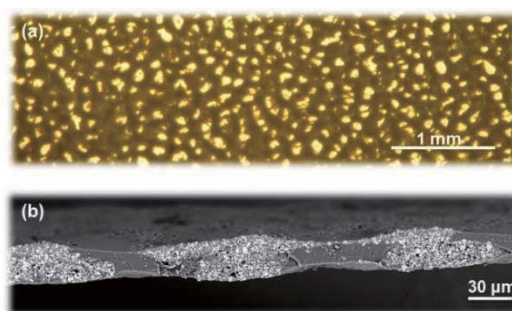


Fig. 2. (a) Optical microscopic photograph of top surface and (b) SEM images of cross-sectional fracture surface of a SD/TF blend film.

3.2. PI薄膜の熱伝導率

p-ZnO (粒径: 0.3~0.5 μm) を含む単独のPI薄膜とp-ZnOを偏析させた非相溶性PIブレンド薄膜 [5]、n-ZnOを含むPI 薄膜、さらにn-ZnOを偏析させた非相溶性PIブレンド薄膜の膜厚方向の熱伝導率 ($\lambda_{\perp}$)の比較をFig. 3に示す。

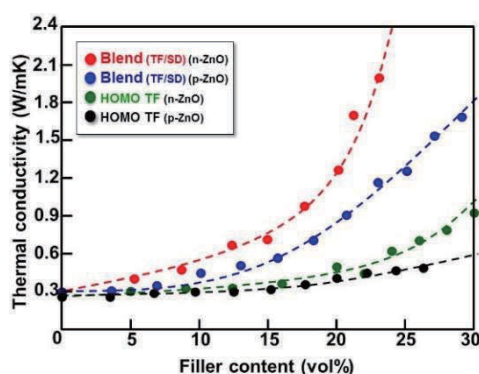


Fig. 3. Enhancement of thermal conductivity in PI films or PI blend film with an increase in ZnO content.

p-ZnOおよびn-ZnOを均一分散したTF薄膜 (HOMO膜) の熱伝導率を比較すると、低充填領域において両者の熱伝導率に大きな違いが確認できなかった。これは薄膜をスピンコート法により製膜しているため、剪断力によって、n-ZnOが面内に配向しやすくなったためと考えられる。一方、20 vol%以上の充填率では、HOMO(n-ZnO)の熱伝導

率が、HOMO(p-ZnO)に比べて明らかに向上している。これは前者ではある濃度以上でn-ZnOの形状異方性に由来して粒子間の接触確率が向上し、効率的な熱伝導経路が形成されたためと考えられる。

一方、VDP構造を有するブレンド膜同士を比較すると、n-ZnOを導入したブレンド膜 (Blend(n-ZnO)) において大幅な熱伝導率の向上が確認された。これはVDP構造の形成とZnO含有量の増加により、ZnOが偏在できる領域が制限され、針状のn-ZnO粒子の一部が面外方向に配向したこと由来すると推察した。

3.3 広角X線回折によるn-ZnOの配向評価

前節での推察を確認するため、広角X線回折によるn-ZnO粒子のHOMO/Blend膜中での配向評価を試みた。得られたPI薄膜中のn-ZnOに由来する回折ピークの半値幅 ($\Delta\beta$)の粒子含有率の依存性をFig. 4に示す。

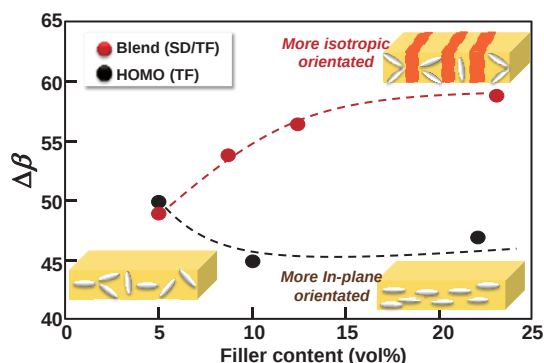


Fig. 4. The orientation analysis of n-ZnO in PI films by $\Delta\beta$.

ここで配向度の解析には、n-ZnOの短軸に由来する(100)の回折ピークを用いており、含有するn-ZnOが面内に配向している場合には $\Delta\beta$ が減少する。単一PI中にn-ZnOを分散させたHOMO膜の場合、ZnO含有量の増加に伴い $\Delta\beta$ は減少するが、ブレンド薄膜では、 $\Delta\beta$ が増加することが確認された。これはブレンド薄膜中のn-ZnO粒子が単一PI薄膜中に比べより等方的に配向することを示している。この結果より、我々はn-ZnO含有ブレンド薄膜における熱伝導率の著しい向上が、VDP構造の形成に伴うn-ZnOの面外配向の増加に起因すると結論づけた。

4. 結 言

酢酸亜鉛とオレイルアミン溶液へのマイクロ波照射により、針状結晶性-ZnO粒子 (n-ZnO) (長軸径: $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 、直径: $\sim 0.15 \mu\text{m}$)を合成した。このn-ZnO粒子を単一のPI薄膜 (TF) 及びPIブレンド薄膜 (TF/SD) に導入した複合材料を調製した。ブレンド薄膜のSEMによるモルフォロジー観察から、合成したn-ZnOはTF相に偏在しており、フィラーを含有していないSD相とTF相が共に薄膜の表面から裏面に貫通するVDP構造を形成していることを確認した。また、n-ZnOを含有するブレンド薄膜は、これまでに報告した六角錐型ZnO粒子 (p-ZnO) を導入したPIブレンド薄膜及び、両フィラーを均一分散させた単一PI膜と

比較して顕著に高い熱伝導率を示した。作製したブレンド薄膜中のn-ZnOの配向を広角X線回折により評価したところ、ZnO含有量の増加に伴って、n-ZnOの配向が面内配向から等方性に近づくことが示された。この結果より、n-ZnOを含有するPIブレンド薄膜の顕著な熱伝導率向上は、VDP構造の形成に伴うn-ZnOのより等方的な配向に起因することが明らかとなった。

NOMENCLATURE

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

$\lambda_{\perp}$: Thermal conductivity in the out-of-plane direction, W/mK

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. Mater.*, **17** (2005) 2221-2224.
- [2] D. Yorifuji and S. Ando, Enhanced thermal diffusivity by vertical double percolation structures in polyimide blend films containing silver nano-particle, *Macromol. Chem. Phys.*, **211** (2010) 2118-2124.
- [3] D. Yorifuji and S. Ando, Molecular structure dependence of out-of-plane thermal diffusivities in polyimide films—a key parameter for estimating thermally conductivity of polymers-, *Macromolecules*, **43** (2010) 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) 4402-4407
- [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. 33th 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** (2014) 187-191.
- [7] M. Tanimoto, T. Yamagata, K. Miyata and S. Ando, Anisotropic Thermal diffusivity of Hexagonal Boron Nitride-Filled Polyimide Films: Effects of Filler Particle Size, Aggregation, Orientation, and Polymer Chain Rigidity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (2013) 4374-4382.
- [8] S. Goto, T. Iwamura, M. Sakaguchi and Y. Chujo, Synthesis of ZnO Nanowires by Microwave-Assisted Sol-Gel Reaction, *Polym. Prep. Jpn.*, **57** (2008) 648.