

重合誘起型相分離を用いた可溶性ポリイミド/マレイミド複合材料の調製と熱伝導特性の向上

東工大物質理工 ○内田 翔也・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】 ポリイミド (PI) は代表的なスーパーエンジニアリングプラスチックの一つであり、半導体基板やフレキシブルプリント基板に用いられている。PI を含む高分子材料は、金属やセラミックと比較して熱伝導性が低いため、実用上、他の高熱伝導性無機粒子と複合化して用いる場合が多い。これまで我々は、各ドメインが膜を垂直に貫通した相分離構造を有する非相溶性 PI ブレンド膜を調製し、その片方の相に無機粒子を偏析させることで、低い粒子含有率でも高い熱伝導率を発揮する新規の材料設計指針を報告してきた [1]。こ

こで、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、長期保存性や粘度の調整が難しいという欠点があった。そこで我々は、2 種の非相溶性溶剤可溶性 PI を用いることでこの問題を解決し [2]、異方性形状を有する無機粒子 (六方晶窒化ホウ素) を PI 膜中に導入することで、その配向性が複合材料における熱伝導の異方性に与える影響を明らかにした [3]。さらにこれらの結果を踏まえ、異方性フィラーである針状酸化亜鉛 ($n\text{-ZnO}$) [4] を含有する PI ブレンドにおいて、その配向性の制御により膜厚方向に対して顕著に高い熱伝導率を示す新規な複合材料を作製した [5]。一方、代表的な可溶性 PI である BPADA-MPD と高耐熱性樹脂であるビスマレイミド (BMI) (Fig. 1) との重合誘起型相分離材料が最近、報告された [6]。この相分離系においては、少数成分が連続相、多数成分が孤立相となる。そこで、もし系中の少数成分に $n\text{-ZnO}$ を偏析させることができれば、 $n\text{-ZnO}$ はその形状からより面外方向に優先的に配向し、膜厚方向の熱伝導率が向上する可能性がある。本研究では、BPADA-MPD と BMI とのブレンド膜に $n\text{-ZnO}$ を導入し、得られたブレンド膜中の相分離構造、および $n\text{-ZnO}$ の配向状態がブレンド膜の熱伝導特性に及ぼす影響を調査した。

【実験】 $n\text{-ZnO}$ を予め DMAc 中に分散し、240 °C で熱イミド化させた BPADA-MPD を溶解させ、室温にて 1 日攪拌した。その後、硬化前の BMI をこの溶液に添加し、さらに 4 時間室温にて攪拌した。得られたブレンド溶液をスピンコートでガラス基板上に製膜し、155 °C 1 h + 250 °C 1 h 熱処理することで、BMI の重合とそれに伴う相分離を促し、 $n\text{-ZnO}$ を含有するブレンド膜を作製した。相分離した相の組成分析を目的として、BPADA-MPD に硫黄原子を導入した共重合体を調製し、波長分散型 X 線分光分析 (WDS, Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) 装置を用いて各相の元素組成分析を行った。

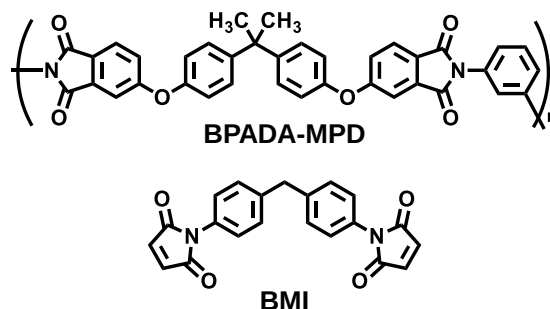


Fig. 1. Chemical structures of BPADA-MPD and BMI.

Significant enhancement of thermal diffusivity of polymerization-induced phase-separated composite films consisting of a soluble polyimide and maleimide resin

Shoya UCHIDA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO

(Department of Chemical Science and Engineering, 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: sando@polymer.titech.ac.jp

Key Word: polyimide, bismaleimide, polymerization-induced phase separation, thermal diffusivity

Abstract: Composite films exhibiting high thermal conductivity were prepared by blending a soluble polyimide (PI) and bismaleimide with needle-shaped zinc oxide ($n\text{-ZnO}$) particles. Spontaneous phase-separation occurred due to polymerization-introduced phase-separation of these matrices. The composite films thus obtained showed significantly higher out-of-plane thermal diffusivity than the previously reported PI blend films containing the same particles. The morphology of the composite films observed by SEM confirmed that $n\text{-ZnO}$ particles were selectively located in one phase, and the phase are aligned and penetrated along the out-of-plane direction. The significant enhancement of thermal diffusivity of the composite films is mainly attributable to the isotropic orientation of $n\text{-ZnO}$ particles induced by vertical alignment of the domain during the phase-separation.

[結果・考察] 得られた BMI/PI ブレンド膜の表面の光学顕微鏡写真と断面の SEM 像を Fig. 2 に示す。作製したブレンド膜は、Fig. 2 (a) より可視光の透過相と不透過相に相分離していることが確認された。また Fig. 2(b) より、フィラーを含有する相とフィラーを含有しない相が、ともに薄膜の表面から裏面を貫通する相分離構造を形成していることを確認した。この構造は、我々が報告した垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造 [1] と類似の構造であるが、VDP 構造ではフィラーが海相に偏析していたのに対し、本系では n-ZnO が孤立相に偏析していた。さらにフィラーを含有する島相と含有しない海相の組成を決定するため、SEM-WDS 測定を行った。SEM-WDS で検出可能な特徴的な原子である硫黄原子を BPADA-MPD に導入した共重合 PI を調製し、同様の手順でブレンド膜を作製した。その結果、n-ZnO を含有しない相は硫黄濃度が有意に高く、一方 n-ZnO を含有する相は硫黄濃度が低いことが確認された。結果として、フィラーを含有する孤立相を BMI リッチ相、含有しない連続相を BPADA-MPD リッチ相と結論づけた。

調製したブレンド薄膜について、面外方向の熱拡散率を測定し (Fig. 3)、以前我々が報告した非相溶性 PI ブレンド薄膜を比較したところ、前者のブレンド薄膜が顕著に高い熱拡散率を示した。透過 X 線回折法を用い、X 線を膜の断面垂直方向から入射して複合膜中の n-ZnO の配向評価を行った。膜中の n-ZnO 粒子の配向評価の指標として、n-ZnO 粒子の短軸方向に対応する a 軸由来のピークの方角強度分布の半値幅 ($\Delta\beta$) を用いた。n-ZnO が面内に配向している場合に $\Delta\beta$ は小さく、等方的に配向している場合には $\Delta\beta$ は増大する。BMI/PI ブレンド膜中の n-ZnO の $\Delta\beta$ は、PI ブレンド膜、および BMI、BPADA-MPD 単独膜における各値と比較して、顕著に大きいことから、針状粒子がより等方的に配向していることを見出した。我々は PI 複合膜中の異方性フィラーの配向が等方的になる場合に、複合膜の面外方向の熱伝導率が大きく向上することを報告している [3]。本研究で観測された、BMI/PI ブレンド膜の熱拡散率の大幅な向上は、n-ZnO が島相に偏析することで等方的な配向が昂進したことに起因すると考えられる。

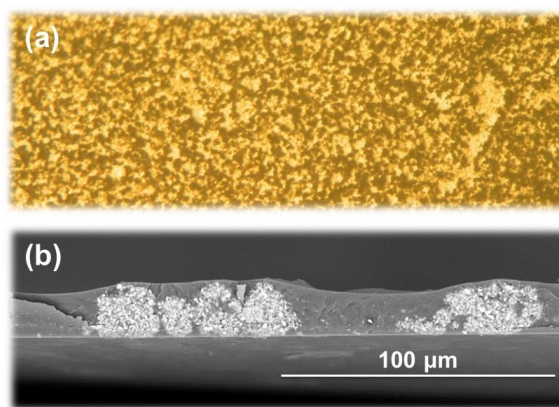


Fig. 2. (a) Optical microscope of top surface and (b) cross-sectional SEM image of a blend film.

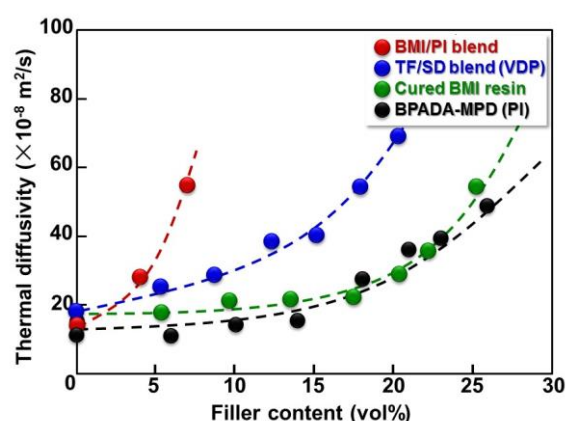


Fig. 3. Enhancement of thermal diffusivity in PI, BMI and blend films with varying n-ZnO content.

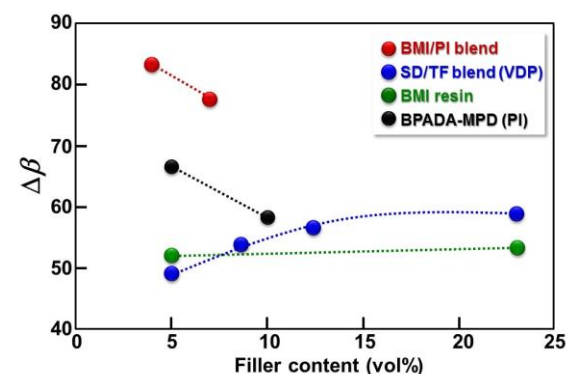


Fig. 4. Orientation analysis of n-ZnO in BMI/PI composite films based on measured by WAXS.

[1] D. Yorifuji and S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4402-4407 (2011). [2] T. Murakami, K. Ebisawa, K. Miyao and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 187-191 (2014). [3] M. Tanimoto, T. Yamagata, K. Miyata and S. Ando, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4374-4382 (2013). [4] T. Iwamura, S. Goto, M. Sakaguchi and Y. Chujo, *Chem. Lett.*, **45**, 508-510 (2016). [5] 内田 翔也・村上 知也・岩村 武・石毛 亮平・安藤 慎治, 熱物性シンポジウム予稿集, **36**, 142-144 (2015). [6] Y. Jaio, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 24091-24101 (2014).