

高熱伝導性ポリイミド／無機粒子ハイブリッド材料

(東工大・物質応化) 安藤 慎治

1. はじめに — 高分子の熱伝導は何によって決まるか —

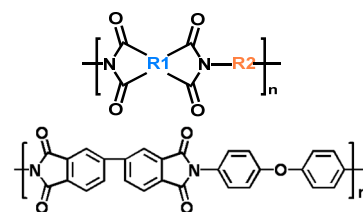
Scheme 1 に一般式を示すポリイミド(PI)は優れた機械的強度・耐熱性・絶縁性などを有する代表的なスーパーエンジニアリングプラスチックであり、半導体デバイス内の絶縁膜や表面保護(バッファークコート)膜に広く使われていることから、日々その性能向上が求められている。中でも、近年の半導体デバイスの高速・高集積化にともない、電子機器からの発熱量と発熱密度が増加の一途をたどっていることから、電子産業分野やパワーエレクトロニクス分野において、金属製の放熱部品間の接着に用いられる高分子系放熱材料(放熱シート)として、熱伝導性の飛躍的向上が急務となっている^{1,2)}。

高分子物質は一般に加工性に優れた良絶縁体であるため、金属やセラミックスに比して熱伝導性が 1~3 桁低い(0.1~0.5 W/(m·K))。物質の熱振動による熱伝達の原理から考えると、PI のような非晶性あるいは半結晶性高分子では、フォノンの平均自由行程はほぼ等方的であるものの、分子鎖の方向と分子鎖間の方向に平均フォノン速度の大きな異方性が存在するため、一軸延伸などの配向処理によって熱伝導率に大きな異方性が生じる。³⁻⁵⁾ しかしながら、熱伝導率の値自体が小さく、しかも高分子間での熱伝導率の分布は狭いことから、高分子の熱伝導性と分子構造の関係は、これまで研究対象とされてこなかった。著者らは最近、放熱シートや層間絶縁膜において重要性の高い高分子フィルムの膜厚方向への熱伝導性に着目して、PI 膜の膜厚方向の熱伝導性と分子構造・高次構造との関係を解析し、次式で示される Vuks パラメータ $\Phi_{\perp}$ ⁶⁾ を定義して、その有効性を検討した。

$$\Phi_{\perp} \equiv \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\bar{\alpha}_{\perp}}{V_{vdw}}$$

ここで、 n_{av} は等方的な屈折率、 $n_{\perp}$ は膜厚方向の屈折率、 K_p は分子鎖のパッキング係数、 $\bar{\alpha}_{\perp}/V_{vdw}$ は単位体積あたりの分子鎖全体の面外方向における巨視的な分極率である。実際に調製した 21 種のポリイミド(PI)膜について n_{av} と $n_{\perp}$ を用いて算出した $\Phi_{\perp}$ の値は、膜厚方向の熱拡散率 $D_{\perp}$ に対して明確な正の相間を示した(Fig. 1)。⁷⁾ また、図中において白抜き(○)で示した分子構造中にチオエーテル(—S—)結合を有する PI 群は、それらの大きな $\Phi_{\perp}$ 値にもかかわらず小さな $D_{\perp}$ 値を示した。これは、格子振動による平均フォノン速度が重元素(硫黄)の導入によって低下するとの知見¹¹⁾と符合している。Fig. 1 の関係性から、剛直かつ直線的な主鎖構造を有しかつ PI 膜内では等方的な分子鎖配向を示し、加えてより稠密な凝集状態を形成する PI ほど大きな $D_{\perp}$ 値を示す事実が明らかとなり、加えて $D_{\perp}$ の評価パラメータとしての $\Phi_{\perp}$ の有用性が示された。この $\Phi_{\perp}$ 値による熱拡散率の予測は、PI に限らず汎用の高分子にも適用可能であることが明らかとなっている。⁷⁾

高分子物質の熱伝導性をさらに向上する手段として、高分子中に金属やセラミックスからなる高熱伝導性微粒子をフィラーとして充填する複合材料(コンポジット)の開発が従来より行われてきた。しかし、フィラーを単純に高分子中に均一分散させるだけではその高い熱伝導率を反映した高熱伝導化は難しく、またフィラーの高充填化は他の諸物性(接着性・流動性・加工性・絶縁性・平坦性・経済性など)の顕著な低下を招くことから、できるだけ少ないフィラー添加量で既存材料の熱伝導性を改善する新たな材料設計の指針



Scheme 1. General structure of polyimides (PIs) and the structure of sBPDA-ODA PI which exhibited the highest thermal diffusivity along the out-of-plane direction among 21 PIs.

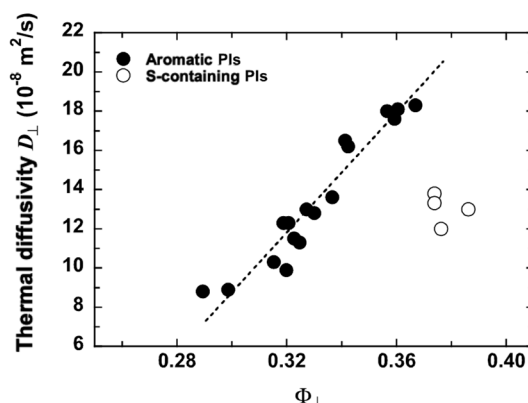


Figure 1. Out-of-plane thermal diffusivity ($D_{\perp}$) versus Vuks parameter ($\Phi_{\perp}$) calculated from the anisotropic refractive indices of PI films. Open circles (○) correspond to PIs containing plural sulfur atoms in their repeating units.

やコンセプトが求められている。そこで、著者らが数年前から検討している少量の無機フィラー (Ag, ZnO, MgO) の添加で膜厚方向の熱伝導率を効果的に向上させる新たな有機/無機ハイブリッド材料の材料設計の指針とその物性評価について解説し、加えて熱伝導性向上に有効な異形状を有する新規フィラーの調製と利用についても紹介する。

2. PI/無機ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化

2.1 ポリイミドの構造と無機粒子とのハイブリッド化

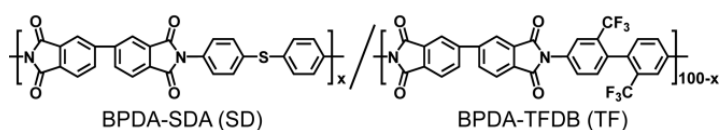
ポリイミド (PI) は、酸二無水物とジアミンを出発原料として開環重付加によって得られる溶媒可溶性のポリアミド酸 (PAA) を、加熱または化学的に脱水閉環することで合成される。^{8,9)} したがって、PI の繰り返し単位は Scheme 1 に示すように酸二無水物 (R_1) とジアミン部 (R_2) からなる構造を有しており、通常、PI 膜は前駆体である PAA の溶液を基板上にスピコート後、乾燥・熱処理によって得られている。これまでの我々の検討で最も高い膜厚方向の熱伝導性を示した PI の基本構造⁷⁾ を Scheme 1 に付記する。本節では、PI 膜における膜厚方向の熱伝導率または熱拡散率を「高熱伝導性微粒子とのハイブリッド化」により向上させた 3 種の材料設計とその物性評価について解説する。ここで熱伝導率は、熱拡散率、比熱、密度の積で表される物理量であるが、高分子材料の場合、熱拡散率の変化量が比熱や密度に比べて大きいので、熱伝導率の指標として熱拡散率を用いることが可能である。

2.2 PI ブレンド/Ag ナノ粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化^{10,11)}

溶融混合や溶液キャストなどの方法により μm サイズの無機粒子 (おもに金属酸化物や金属窒化物) を高分子マトリックス中に分散させた有機/無機ハイブリッド材料では、熱伝導臨界パーコレーション濃度以上で生じる粒子同士の連なりによる「熱伝導経路 (熱伝導パス)」の形成のために多量の粒子充填が必要であり、膜の柔軟性及び接着性に問題が生じやすい。このことは、半経験的な Maxwell¹²⁾ や Bruggemen¹³⁾ らの熱伝導評価式によっても予測されている。また、nm サイズの粒子を高分子中に均一分散させた系では、粒子の比表面積の増大による高分子との界面熱抵抗の増加や、高分子と粒子との相互作用増大による粒子充填量の制限のため、十分な熱伝導性が得られにくい。

そこで著者らは、膜厚方向への熱伝導性向上を目的として、親和性の異なる 2 種の PI から成る非相溶系 PI ブレンド中での *in situ* 析出法により、銀ナノ粒子を一方の相に偏析させることを試みた^{10,11)}。銀ナノ粒子偏在相と銀ナノ粒子排除相 (非偏在相) の両相がともに膜厚方向に連なる相分離構造を形成することができれば、銀ナノ粒子の偏在相が面外方向への熱伝導パスの機能を果たすことが期待される。このような材料設計指針は、高分子複合膜に電気伝導性を付与するために考案されたものであるが、熱伝導特性の向上に援用された例は見当たらない。上に示した含硫黄 PI (BPDA-SDA(SD)) と含フッ素 PI (BPDA-TFDB(TF)) の前駆体であるポリアミド酸の混合 (ブレンド) 溶液 (Scheme 2) に硝酸銀 (AgNO_3) を溶解し、製膜・加熱イミド化することで 15~35 μm 厚のハイブリッド膜を得た。モル比 SD:TF: 硝酸銀=70:30:20 で調製した銀含有 PI ブレンド膜 (硝酸銀含有量 0.6vol%) において、表面に明確な相分離構造が観測された (Fig. 2(a))。

また、Fig.2(b)に示す PI ブレンド膜の断面 SEM 像から、



Scheme 2. Structures of sulfur-containing PI (SD) and fluorine-containing PI (TF) adopted for immiscible PI blend films.

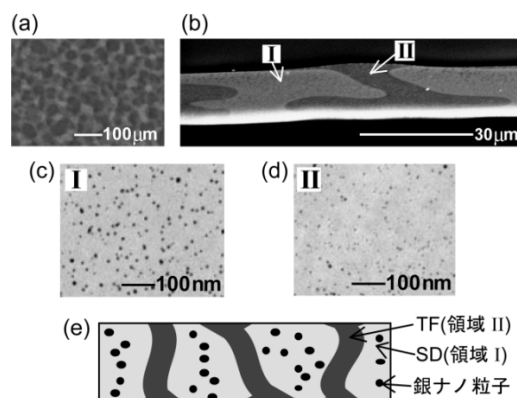


Figure 2. Phase separation behaviors of polyimide blend / silver nanoparticles hybrid films (SD : TF : AgNO_3 = 70 : 30 : 20 mol%). (a) Top-view by optical microscope (50x). (b) Cross-sectional SEM image, (c) TEM image of Domain I, (d) TEM image of Domain II. (e) Schematic view of 'Vertical Double Percolation' (VDP) structure which is spontaneously formed in the immiscible PI blend films.

これら2相が幅30~50 μm で膜厚方向に連続的に連なる“垂直型ダブルパーコレーション(VDP)”相分離構造を形成していることが明らかとなった。顕微 FT-IR 分析の結果から、図中の領域 I が SD 相, 領域 II が TF 相である。さらに各相における断面 TEM 像 (Fig.2(c)-(d)) 及び X 線回折から, SD 相に直径約 10 nm の銀ナノ粒子が選択的に析出していることが確認された。得られた VDP 構造の模式図を Fig.2(e)に示す。銀ナノ粒子は製膜中の加熱過程における硝酸銀中の銀イオン (Ag^+) の熱還元から生成し, Ag^+ と親和性の高い硫黄を有する SD 相が銀の偏在相となり, TF 相が銀の排除相となったと考えられる。また, 調製した銀含有ハイブリッド膜の膜厚方向熱拡散率 ($D_{\perp}$) を測定した結果, VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は, 単独の PI (SD または TF) に同量の硝酸銀を添加した単一 PI 膜に比して大きな $D_{\perp}$ 値を示した²²⁾。硝酸銀含有量を 0.5 vol% に固定し, SD と TF の組成比を変化させた場合のブレンド PI 膜の $D_{\perp}$ の変化と断面 SEM 像を Fig. 3 に示す。VDP 相分離構造を有する(C) SD:TF=50:50 (モル比) は, 海島型の相分離構造を有する(A) 30:70, (B) 60:40 に比べ大きな $D_{\perp}$ 値 ($19.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) を示した。この結果は, VDP 相分離構造において銀ナノ粒子が選択的に析出した SD 相が膜厚方向への“熱伝導経路(パス)”として効果的に機能することで, 少量の無機微粒子添加により $D_{\perp}$ を効率的に向上させる材料設計として有効であることを示している。

2.3 PI ブレンド/ZnO ナノ構造体ハイブリッド膜の高熱伝導化¹⁴⁾

VDP 構造を形成する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化を目指して, 2.2 節と同じ PI ブレンド系 (SD/TF) に, 銀ナノ粒子に換えて高結晶性で六角錐形状を示す酸化亜鉛 (ZnO) ナノ微粒子を熱伝導性フィラーとして用いた。これは, 銀は高い電気伝導性を有するため, 層間絶縁膜など電気絶縁性が必要な用途の場合には銀の添加量が限られる点で不利であり, さらにハイブリッド材料の熱伝導性においては, 粒径の大きな粒子を用いた方が高分子とフィラーとの界面の比率が減ることから有利なためである^{15,16)}。そこで著者らは, 酢酸亜鉛二水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) のオレイルアミン溶液中での熱還元により直径~300 nm の六角錐型の ZnO ナノ構造体 (p-ZnO, Fig.4) を新たに合成し, PI ブレンドの組成比

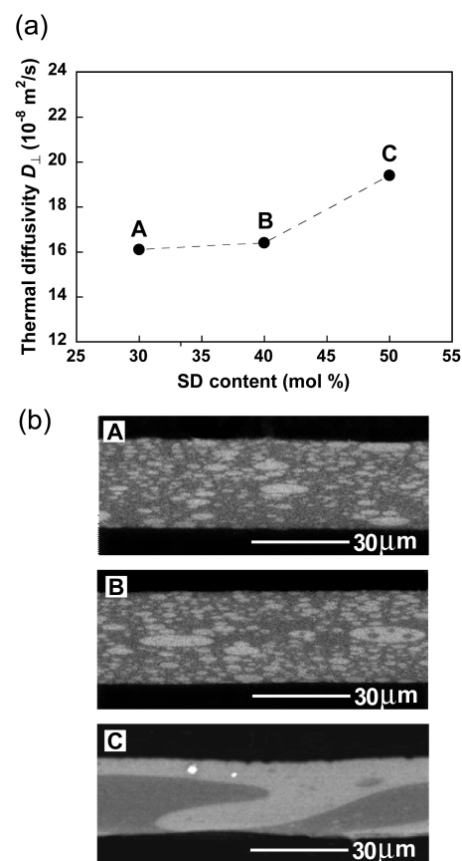


Figure 3. Effects of phase-separation structures on $D_{\perp}$ of Ag-NP/PI-blend hybrid films. (a) Composition of SD-PI in the blend films vs. $D_{\perp}$ and (b) cross-sectional SEM micro-graphs corresponding to A-C in (a).

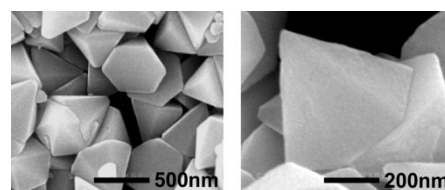


Figure 4. SEM micrographs of pyramidal ZnO (p-ZnO) nanoparticles.

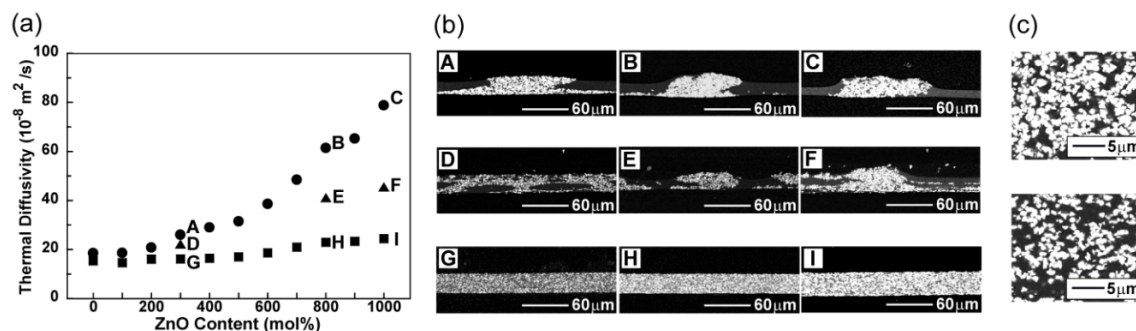


Figure 5. Morphology of microphase separated p-ZnO/PI blend (SD/TF) films. (ZnO content : 10 vol%). (a) Cross sectional SEM, (b) SEM of ZnO-concentrated phase, (c) Optical micrograph (transmission image). (d) Schematic structure of vertical double percolation (VDP) morphology.

をモル比で SD:TF=50:50 に固定して p-ZnO を最大 27 vol% まで添加した ZnO 含有 PI ブレンド膜を作製した。¹⁴⁾

Fig.5 に示した p-ZnO 含有量 10 vol% の PI ブレンド膜の断面 SEM 像 (Fig.5(a): 膜全体 (白色部が ZnO)), (b): (a) 中の ZnO 偏在相の拡大図) および光学顕微鏡による斜視像 (Fig.5(c)) から明確な VDP 相分離構造の形成が確認された。また, ZnO 偏在相の断面 SEM 像と成分分析の結果から, p-ZnO 粒子が含フッ素 PI である TF 相に偏在していることが明らかとなった²⁵⁾。得られた VDP 構造の模式図を Fig.5(d) に示す。この結果は, 2.2 節の Ag ナノ粒子の場合とは偏在相が異なる (Fig.2(e)) ことから, 無機粒子と高分子との親和性により偏在相が決まると考えられる。

Fig.6(a) に, PI ブレンド膜および含フッ素 PI (TF) に p-ZnO を均一分散させた単一 PI 膜の $D_{\perp}$ と ZnO 含有量の関係を示す。Fig.6(b) には, ZnO 含有量 10, 23, 27 vol% における各ハイブリッド膜の断面 SEM 像を示した。VDP 構造を有する PI ブレンド膜が単一 PI 膜に比して顕著に大きな $D_{\perp}$ 値を示すことが明確に示されている。PI ブレンド膜では, 単一 PI 膜と同量の ZnO 添加量でありながら, ZnO 偏在相に p-ZnO が濃縮している (Fig.6(c))。加えて, PI ブレンド膜の製膜条件を変え VDP 構造を故意に崩したハイブリッド膜との比較から, VDP 構造の膜厚方向への熱伝導性に対する優位性が明らかとなった。

膜厚方向の熱拡散率 ($D_{\perp}$), 密度, 比熱の実測値から算出した, VDP 構造を形成した ZnO 含有 PI ブレンド膜の熱伝導率の測定結果 (●) を, Bruggeman の熱伝導評価式に基づいて完全なシリンドラー型相分離構造を形成した TF 相中に p-ZnO が全て偏析したと仮定して算出した計算値 (実線) とともに Fig. 7 に示す。比較のため TF のみを用いて作製した単一 PI の熱伝導率 (■) も計算値 (破線) とともに示してある。ZnO を均一分散させた単一 PI 膜に比べ, 適切な調製条件下で得られた VDP 相分離構造を有する PI ブレンド膜は, 膜厚方向の熱伝導率が大幅に上昇し, ZnO 含有量 27 vol% において 1.54 W/(m·K) の熱伝導率を得た。この値は ZnO を含有しない PI 膜の約 5.1 倍である。また, PI ブレンドおよび単一 PI 膜の実測値は Bruggeman の評価式に基づく計算値と非常に良い一致を示した。このことは, VDP 構造を有する PI ブレンド膜では SD 相が ZnO の排除相として働き, ZnO が高度に濃縮された TF 相が膜厚方向への熱伝導パスとして有効に機能することを示している。さらに, 得られたハイブリッド膜が十分な耐熱性 (500°C 以上の熱分解温度) と柔軟性を有していることから, 現在, 実用化されている放熱材料に匹敵する高熱伝導性を有する新規 PI ハイブリッド膜の開発に成功した。

2.4 PI ブレンド/MgO 微粒子ハイブリッド膜の高熱伝導化^{17,18)}

VDP 構造を形成する PI ブレンド膜のさらなる高熱伝導化のため, 高結晶性かつ ZnO ナノ粒子に比べて粒径の大きな酸化マグネシウム (MgO) 微粒子 (平均粒径 2.0 μm , 株式会社マテリアルズ製, Fig. 8(a)) を熱伝導性フィラーとして用い, 粒子径が熱拡散率に与える影響を検討した。PI ブレンド薄膜 (Blend) 及び MgO 粒子を TF-PI のみに均一分散した薄膜 (Homo) の熱拡散率を測定した (Fig. 9(a))。粒子を TF-PI 及び SD-PI に分散した Blend は, MgO 含有量 0~29.8 vol% のすべてにおいて HOMO に比べ大きな $D_{\perp}$ 値を示した。ここで,

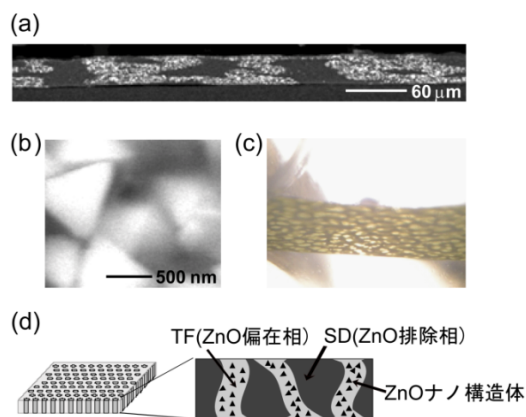


Figure 6. Estimation of microphase separated p-ZnO/polyimide blend (SD/TF) films. (SD : TF : AgNO₃ = 70 : 30 : 20). (a) ZnO content dependence of p-ZnO/PI blend films (50x) with different phase-separation morphologies, (b) cross-sectional SEM views of the p-ZnO/PI blend films, and (c) cross-sectional SEM of preferentially precipitated and poorly precipitated region in the films.

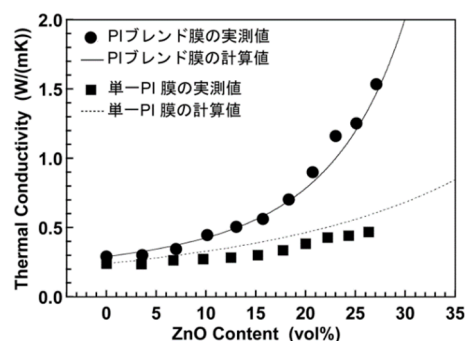


Figure 7. Out-of-plane thermal conductivity of ZnO-NP/PI films with different filler contents. (● : PI blend films having VDP morphology, ■ : Homo-PI (TF) films with homogeneous dispersion)

等しい MgO 含有量の場合も Blend の $D_{\perp}$ 値が試料ごとに広く分布したことから, SEM 像により粒子の分散状態を評価したところ, 粒子が薄膜内で偏析し粒子の存在相と不在相に明瞭に分離した“高秩序 VDP 相”(Fig. 9 (b)-(c))と, 粒子が狭い範囲で偏析し粒子の存在相と不在相が膜厚方向に明瞭に分離していない“低秩序 VDP 相”(Fig. 9(d)-(e))に分類され, 後者に比べ前者が顕著に高い $D_{\perp}$ 値を示した. これは同体積のフィラーがより狭い範囲で凝集した場合, PI/フィラー界面での熱移動の頻度が減少し, 見かけの界面熱抵抗が低下したこと, また粒子の膜厚方向への連鎖的な接触により膜厚方向の界面熱抵抗が低下したことに起因する. この結果は MgO 粒子に比べて粒子径の小さな p-ZnO 粒子を用いた場合(2.3 節)でも同様の傾向が示されており, VDP 構造が高効率の熱伝導経路(パス)となることの一般性が示された.

次いで, 2.2 節と 2.3 節で示した結果の比較により, フィラーの粒子径がハイブリッド膜の熱拡散率に与える影響を VDP 構造のモルホロジー評価とともに行った.¹⁷⁾ ZnO と MgO は結晶状態で同等の熱伝導率 (54~56 W/m·K) を持つことから, 粒子種の違いを越えて粒子径の効果を評価することが可能である. 以下では, 高秩序 VDP 構造を形成するハイブリッド薄膜を評価するが, TF-PI あるいは SD-PI のみに粒子を分散した結果, 粒子が分散したマトリックスの影響が見られなかったため, 粒子の分散状態のみが $D_{\perp}$ の上昇に影響を与えると考え, どちらの PI 相に粒子を分散させたかは区別しない. 得られた熱拡散率をまとめて Fig. 10 に示す. まず, 単一 PI に微粒子を分散させた PI 膜 (HOMO) の $D_{\perp}$ を比較すると粒子の含有量にかかわらず常に MgO 粒子を分散させた薄膜が高い $D_{\perp}$ 値を示した. これは, 同体積の粒子を比較した場合, 粒子径が大きい方が熱抵抗の大きな異種界面を伝わる熱量が減少するためと考えられる. 特に両検討とも PI の膜厚が 30 μm 前後であるため, 粒子径が 0.5 μm から 2 μm に増加したことによる $D_{\perp}$ への影響は大きい. 高秩序 VDP 相を形成する Blend 系を比較すると, まず ZnO 粒子を含む Blend は, 充填量の上昇にともない 15 vol% までは Homo に比べて明らかに $D_{\perp}$ が増加している. 15 vol% 以上では $D_{\perp}$ の増加傾向が顕著となり, 同充填量の Homo の数倍に達する. $D_{\perp}$ の増加の傾きが急に上昇する濃度は“パーコレーション濃度”と言われ, 粒子同士の直接的な接触により熱が効率的に伝導される開始濃度と考えられる. 次に MgO 粒子を含む Blend に注目すると, ZnO 粒子の $D_{\perp}$ の増加傾向と異なり, 0 vol% から 29.8 vol% までほぼ一定の $D_{\perp}$ の増加傾向を示した. この系では明確なパーコレーション濃度が観察されず, ZnO 粒子分散系に比べ低い充填量においても $D_{\perp}$ の増加傾向が顕著である. これは MgO の粒子径が大きいことで粒子同士の接触が容易になり $D_{\perp}$ が上昇しやすくなったためと考えられる. 15 vol% 以上では ZnO 粒子分散系もパーコレーション濃度を越えることで熱の伝達効率が上昇し, ~25 vol% では MgO・ZnO どちらの粒子分散系も

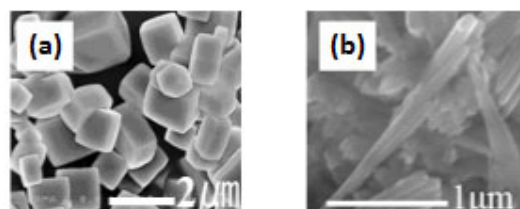


Figure 8. SEM micrographs of cubic MgO particles and needle-shaped ZnO (n-ZnO) particles.

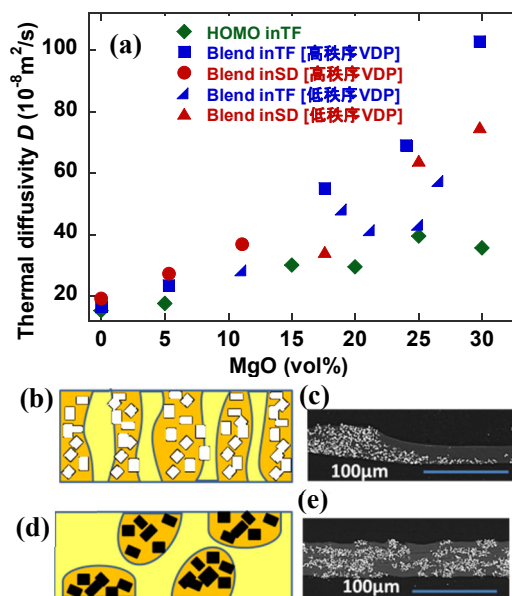


Figure 9. Filler content versus $D_{\perp}$ of MgO/PI-blend films with different phase-separation morphology. (PI blend films having higher-order VDP morphology (●, ■), (b)(c) PI blend films having lower-order VDP morphology (▲, △), and homo-PI (TF) films with homogeneous dispersion (◆)).

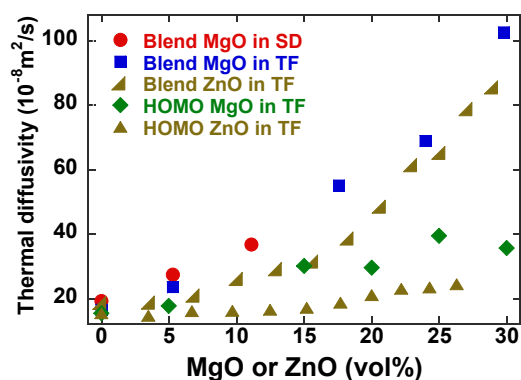


Figure 10. Filler content versus $D_{\perp}$ of MgO/PI-blend and p-ZnO/PI-blend films having VDP morphology. (PI blend films with VDP morphology (■, ▲) and homo-PI films with homogeneous dispersion (◆, ▲)).

同程度の $D_{\perp}$ 値を示した¹⁸⁾。これは、充填量の増加に伴って粒子径が大きいことによる MgO 粒子の接触しやすさに優位性がなくなり、そのため $D_{\perp}$ に顕著な差が見えなくなったと考えられる。以上より、粒子径が大きいことによる界面熱抵抗減少の効果は、VDP 構造を形成する薄膜においては低い充填量の領域で特徴的に見られ、充填量の増加に伴ってその効果は逡減することが示された。

2.5 PI ブレンド/針状 ZnO 構造体ハイブリッド膜の高熱伝導化¹⁹⁾

最後に、六角錐状 ZnO 粒子 (p-ZnO, Fig. 4) に換えて針状の ZnO 微粒子 (n-ZnO, Fig. 8(b)) をフィラーに用いた場合の熱伝導率の向上効果について説明する。岩村ら²⁰⁾は酢酸亜鉛のオレイルアミン溶液にマイクロ波照射することでアスペクト比 10 以上の針状 ZnO が簡易に得られることを報告している。そこで、同様の方法により n-ZnO を合成し、単一 PI (TF) 及び非相溶 PI ブレンド (TF/SD) に導入した複合膜を調製し、測定された $D_{\perp}$ を 2.3 節で説明した六角錐型 ZnO 粒子 (p-ZnO) を導入した複合膜の $D_{\perp}$ と比較した (Fig. 11)。PI ブレンド系ではどの試料も明確な VDP 構造を形成したが、n-ZnO を導入した複合膜は、充填量 15 vol% 以上の領域で p-ZnO を導入した複合膜に比べ顕著に大きな $D_{\perp}$ を示した。n-ZnO がある濃度以上で密集した場合には、その大きな粒子形状の異方性によって粒子の相互接触が容易となり、また面内方向への粒子の配向が阻害されたために飛躍的に大きな $D_{\perp}$ を示したと考えられる。現在、PI ブレンド膜中での n-ZnO 粒子の分散・配向状態の定量評価と $D_{\perp}$ の限界値の探索を進めている。

3. おわりに

金属 (Ag) ナノ粒子および金属酸化物の微粒子 (ZnO, MgO) と非相溶 PI ブレンド複合膜の新しい材料設計指針と熱伝導性向上の効果について述べた。特に、非相溶ポリイミドブレンドを用いた“垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 相分離構造”による熱伝導経路の自発的形成と異形状を有する針状 ZnO 粒子 (n-ZnO) の併用により、少量の無機微粒子の添加により耐熱性絶縁膜 (ポリイミド複合膜) の膜厚方向の熱伝導率を飛躍的に向上することが可能となることを示した。これら一連の検討から得られた知見は、新たな高分子系高耐熱・高熱伝導性材料の設計と開発に道を拓くものと考えている。

【参考文献】

- 1) 竹澤由高 編, 高熱伝導性コンポジット材料, シーエムシー出版 (2011).
- 2) 竹澤由高, ネットワークポリマー, **31**(3), 134 (2010).
- 3) C. L. Choy, *Polymer*, **18**, 984 (1977).
- 4) K. Kurabayashi, *Int. J. Thermophys.*, **22**, 277 (2001).
- 5) K. Kurabayashi, K. E. Goodson, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1925 (1999).
- 6) M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1964).
- 7) D. Yorifuji, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 7583 (2010).
- 8) 高分子学会編, 高性能芳香族高分子材料, 丸善 (1990).
- 9) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編: 新訂 最新ポリイミド基礎と応用, NTS (2010).
- 10) D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118 (2010).
- 11) T. Murakami, K. Ebisawa, K. Miyao, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 187 (2014).
- 12) J. C. Maxwell, “*Electricity and Magnetism*” Clarendon Press, Oxford, UK (1873).
- 13) D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **24**, 645 (1936).
- 14) D. Yorifuji, S. Ando, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4402 (2011).
- 15) W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, J. Kou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1312 (2007).
- 16) A. Devpura, P. E. Phelan, R. S. Prasher, *Micro. Thermophys. Eng.*, **5**, 177 (2001).
- 17) K. Murakami, K. Yamada, K. Deguchi, T. Shimizu, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 501 (2010).
- 18) S. Uchida, T. Murakami, T. Iwamura, R. Ishige, S. Ando, *RSC Advances*, **7**, 15492-15499 (2017).
- 19) S. Uchida, R. Ishige, S. Ando, *Polymers*, **9**, 263 (2017).
- 20) T. Iwamura, S. Goto, M. Sakaguchi, Y. Chujo, *Chem. Lett.*, **45**, 508-510 (2016).

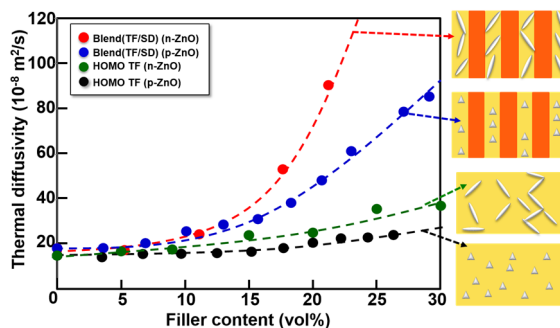


Figure 11. Filler content versus $D_{\perp}$ of PI films containing needle- (n-ZnO) and pyramidal-shaped ZnO (p-ZnO) particles. The upper two lines correspond to PI-blend films with VDP morphology, and the bottom two correspond to TF films with homogeneous dispersion.