

ポリイミドブレンドを用いた選択的銀ナノ粒子析出による 熱伝導パスの形成

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 ○依藤 大輔・安藤 慎治

ポリイミド(PI)フィルムの熱伝導率を金属ナノ粒子の添加によって効率的に向上させる新規のポリイミド/金属ナノハイブリッドフィルムの開発を目的として、金属に対する親和性の異なる2種のポリアミド酸のブレンド溶液に硝酸銀を加えて加熱イミド化することで、一方の相に銀ナノ粒子が選択的に析出したハイブリッドフィルムを得た。フィルム断面のSEM像から、ブレンド間の親和性差やブレンド比を適切に設定することで、面外方向に2相が連続的に連なる“ダブルパーコレーション”型の相分離構造を形成することを見出した。温度波熱分析(TWA)法により測定された面外方向の熱拡散率において、“ダブルパーコレーション”構造を有するフィルムは、他の相分離構造を有する系や、銀ナノ粒子を単一のポリイミドフィルム中に均一分散させた系と比較して高い値を示すことから、銀ナノ粒子リッチ相による面外方向への“熱伝導パス”形成効果の有効性が示された。

1. 緒言

近年、半導体デバイスや集積回路の高性能化に伴い、内部から発生する熱量が増大しており、層間絶縁膜等に使用される耐熱性高分子フィルムの熱伝導性向上が求められている。ポリイミド(PI)は300°C以上の耐熱性に加え、優れた機械強度や絶縁性を有するため上記の絶縁膜として広く用いられている。一般に、スピコート法により作製されたPIフィルムは、分子鎖が基板の面内方向に配向しやすく、熱は分子間方向に比べて分子鎖方向に伝わりやすいことから、フィルムの面内方向に比べて面外方向(フィルム面に垂直な方向)の熱伝導性は低い値となる。そこでわれわれは、PIと金属ナノ粒子とのハイブリッド化により面外方向に高い熱伝導性を有するフィルムの開発を試みた。すでに高熱伝導性の無機系粒子をフィラーとして高分子マトリクス中に分散させた材料開発は進められているが、マイクロサイズの粒子を溶融混合等の方法によりマトリクス中に分散させたハイブリッドフィルムでは、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“熱伝導パス”を形成するまでに多量の粒子充填が必要であり、フィルムの柔軟性及び接着性に問題が生じやすい。また、ナノサイズの粒子をマトリクス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マトリクスとの界面熱抵抗の増加、及びマトリクス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、十分な熱伝導特性が得られていない[1]。以前にわれわれは、金属に対して親和性の大きく異なる2種のPI共重合体を用いて、高分子マトリクス中で銀ナノ粒子を熱還元によって析出させることで、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[2]。そこで本研究では、金属に対して親和性の異なる2種のPIブレンドを用いて、銀ナノ粒子を選択的に含有する相(銀リッチ相)と銀ナノ粒子の排除領域となる相(非銀リッチ相)の両相が共に面外方向に連なる“ダブルパーコレーション”型の相分離構造を形成させることで、銀リッチ相による面外方向の熱伝導パス形成を促進させ、少量の銀ナノ粒子の添加により効率的に熱伝導率を向上させることを目的とした材料設計を行い、その有効性について検討した。

2. 実験

酸二無水物をBPDA(3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)で固定し、銀との親和性が高

い(高金属親和性)ジアミンとして DTDA (4,4'-dithiodianiline)と SDA (4,4'-thiodianiline), 低い(低金属親和性)ジアミンとして TFDB (2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl)と ODA (4,4'-oxydianiline)を選択して各ポリアミド酸 (PAA) 溶液を調製し, Scheme1 に示す3種の組合せで PAA 溶液を混合して PAA ブレンド溶液を作製した. BPDA は和光純薬工業 (株) から購入したものを減圧乾燥した. DTDA は東京化成工業 (株) から購入したものを, メタノールで再結晶を行った後, 減圧乾燥した. SDA は和光純薬工業 (株) から購入したものを昇華精製した. ODA は和光純薬工業 (株) から購入したものを, THF で再結晶を行った後, 昇華精製した. TFDB はセントラル硝子 (株) から提供されたものを減圧乾燥した. 各 PAA 溶液は対応するジアミンを DMAc に溶解させた後に等モルの酸二無水物を加え, 攪拌しながら1日程度室温で重合させて作製した.

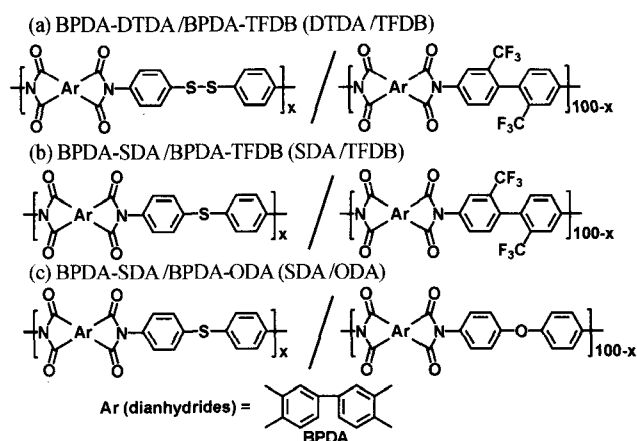
ジアミンと貴金属の親和性を基準に考えると, ブレンド成分間の親和性の差は, (a) DTDA/TFDB > (b) SDA/TFDB > (c) SDA/ODA の順に小さくなると考えられる. これらの PAA ブレンド溶液に所定量の硝酸銀を溶解させたものを, シリコン基板上にスピコートし, 窒素雰囲気下, 70°C で1時間乾燥して製膜した. このフィルムを基板から剥離した後, 最高温度 300°C で1.5時間加熱イミド化することにより相分離構造を有するハイブリッドフィルムを得た (膜厚 15-35 μ m).

広角 X 線回折の測定には, MiniFlex II (Rigaku 製, Cu-K α 線) を用いた. 面外方向のフィルム断面の観察には, FE-SEM (日立製作所製 S4700) を用いて反射電子像観測を行い, 併せてエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) による成分分析を行った. 断面 TEM 像観測には, (株) 日立ハイテクノロジーズの H-7650 を用いた. 熱伝導性の評価は, 室温における面外方向の熱拡散率を温度波熱分析(TWA)法 ((株)アイフェイズ, i-Phase Mobile-1u) [3]により測定した. 熱拡散率は, 熱伝導率を比熱容量と密度で除した物質の熱伝導性の支配的な要因となる物性値である.

3. 結果と考察

3.1. ブレンド間親和性差の違いによる相分離構造及び熱拡散率の変化

Scheme 1 に示す3種の組合せにおいて, 各 PAA ブレンド溶液と硝酸銀をモル比 100 : 0 (硝酸銀非含有), 100 : 20, 100 : 40 の割合で混合し, 上記の方法により PI/銀ハイブリッドフィルムを作製した. 各 PI ブレンドの高金属親和性相と低金属親和性相の割合はモル比 70 : 30 に固定した. SDA/TFDB 系の広角 X 線回折パターンを Figure 1 に示す. 硝酸銀含有フィルムにおいて, 銀結晶由来のピークが明確に確認された[4]. この結果は加熱イミド化時に硝酸銀の熱還元により価数=0 の金属銀が析出したことを示



Scheme 1. Structures of polyimide (PI) components in blend samples.

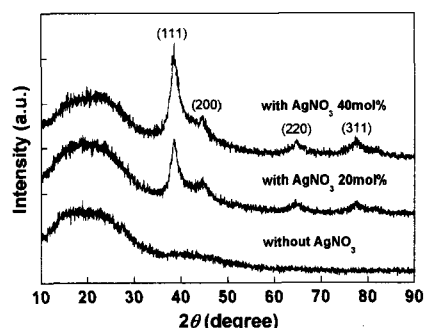


Figure 1. XRD spectra of SDA/TFDB PI hybrid films prepared from PI blends with and without silver doping.

唆している。Scherrer の式[5]より、Ag(111)のピークから推定された銀ナノ粒子の粒径は約 10 nm であった。この結果は、後述する Figure 4 の TEM 像と一致している。次に、各ハイブリッドフィルムの熱拡散率 (a_1) を Figure 2 に示す。DTDA/TFDB の 40 mol% はフィルムが脆いため測定できなかった。比較のため、図中に BPDA-TFDB (homo-TFDB) 及び BPDA-SDA (homo-SDA) の単一 PI に硝酸銀 (BPDA-TFDB は 0-100 mol%, BPDA-SDA は 0-80 mol%) を含有させた場合の a_1 を示している。硝酸銀含有量 0→20 mol% において、PI ブレンド系は homo-TFDB や homo-SDA に比べて a_1 の大きな上昇を示したが、20→40 mol% において a_1 は若干低下した。この原因を考察するため、フィルム中に形成された相分離構造の観察を行った。Figure 3 に各ブレンドの硝酸銀 20 mol% 含有フィルムの断面 SEM 像を示す。DTDA/TFDB 及び SDA/TFDB では、それぞれ約 100 μm 、約 10 μm オーダーで面外方向に 2 相が連続的に連なる“ダブルパーコレーション”型相分離構造の形成を確認した。一方、SDA/ODA においては相分離が確認できなかった。以上の結果は、ブレンド間の親和性の違いにより相分離構造のオーダーが制御可能であることを示している。Table 1 に示す EDS 分析結果及び Figure 4 に示す断面 TEM 像から、含硫黄 PI である BPDA-DTDA 及び BPDA-SDA から成る高金属親和性相に銀粒子が選択的に析出していることを確認した。この銀リッチ相が、熱伝導パスとして機能したため、硝酸銀含有量 0→20 mol% において a_1 が大幅に向上したと考えられる。一方 SDA/ODA では、低金属親和性相として用いた BPDA-ODA が他の PI に比べて高い a_1 ($20.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) を有しているため、0 mol% において 3 種のうち最も高い a_1 を示すものの、0→20 mol% における a_1 の増加率は単一 PI 系と変わらない。20→40 mol% における a_1 の低下の原因は明らかではないが、加熱イミド化時に銀ナノ粒子は PI フィルムの表面層に析出しやすいとの過去の報告[6]や、ブレンド間の親和性差が小さな系ほど a_1 の上昇が小さいことなどから、硝酸銀含有量 40 mol% のハイブリッドフィルム及び SDA/ODA

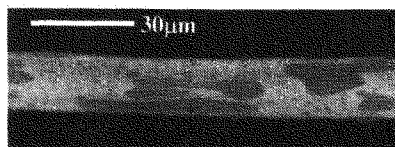


Figure 5. Cross-sectional SEM images of SDA/TFDB PI blend films with 40mol% silver doping.

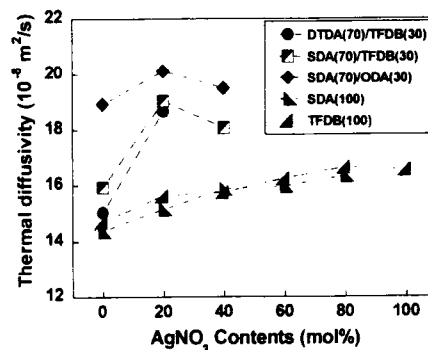
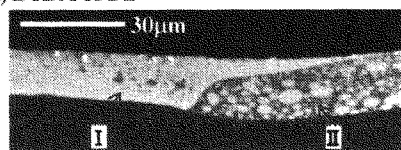
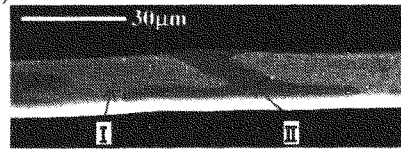


Figure 2. Thermal diffusivities of silver-dispersed PI hybrid films prepared from PI blends with different molar ratios of AgNO₃.

(a) DTDA/TFDB



(b) SDA/TFDB



(c) SDA/ODA

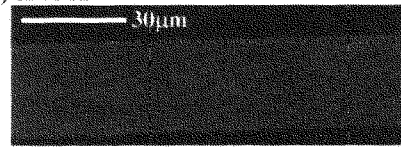


Figure 3. Cross-sectional SEM images of PI blend films with silver doping (20 mol%).

Table 1. Elemental compositions calculated from EDS in each region.

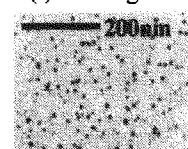
(a) DTDA/TFDB with silver doping (20 mol%)

EDS analysis	
Region	F : S : Ag
I (white)	16.3 : 66.7 : 17.0
II (black)	47.5 : 43.7 : 8.8

(b) SDA/TFDB with silver doping (20 mol%)

EDS analysis	
Region	F : S : Ag
I (white)	38.5 : 47.0 : 14.5
II (black)	64.7 : 27.1 : 8.2

(I) white region



(II) black region

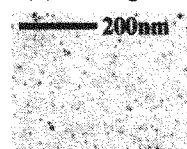


Figure 4. Cross-sectional TEM images of SDA/TFDB PI blend films with 20mol% silver doping.

系においては、膜厚方向の銀ナノ粒子の配列形成が阻害された可能性が高い。Figure 5 に SDA/TFDB における硝酸銀含有量 40 mol% のハイブリッドフィルムの断面 SEM 像を示す。20 mol% と比べて、含フッ素 PI である BPDA-TFDB から成る非銀リッチ相が面外方向に連続ではなく、かつ銀リッチ相が面内方向に連なっていることが、面外方向の a_{\perp} を低下させる主要因と考えられる。

3.2. ブレンド配分比の違いによる相分離構造及び熱拡散率の変化

SDA/TFDB の組合せにおいて、硝酸銀含有量を 20 mol% に固定し、SDA と TFDB のブレンド配分比を、(a) 30:70, (b) 40:60, (c) 50:50 (SDA:TFDB) の割合で変化させたときの熱拡散率と断面 SEM 像をそれぞれ Figure 6 及び Figure 7 に示す。(a) 30 : 70, (b) 40 : 60 では銀リッチ相が島成分となる海島型相分離構造を形成しており、(a)→(b)で島成分のドメインサイズが増大しているが、熱拡散率の変化はわずかである。一方、(c) 50 : 50 では“ダブルパーコレーション”型相分離構造を形成しており、(b)→(c)において a_{\perp} の大幅な上昇を示した。

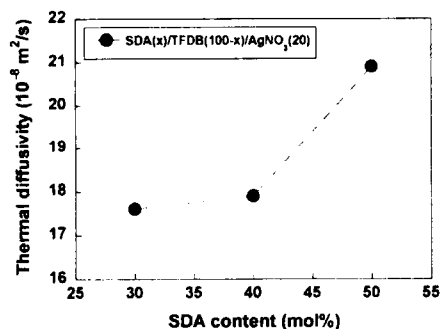


Figure 6. Thermal diffusivities of SDA/TFDB PI hybrid films (AgNO_3 , 20mol%) with different molar ratios of blended SDA and TFDB.

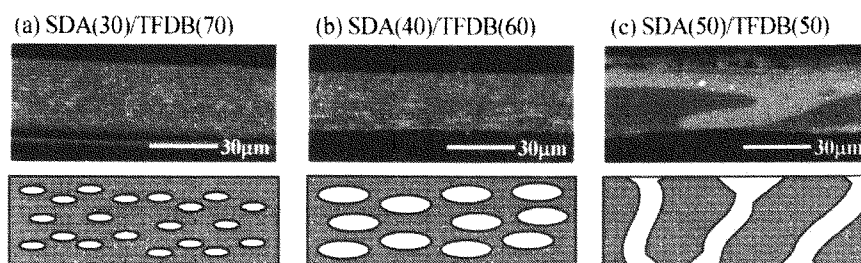


Figure 7. Cross-sectional SEM images and the schematic representation of SDA/TFDB PI hybrid films (AgNO_3 , 20 mol%) with different molar ratios of blended SDA and TFDB.

4. まとめ

以上の結果から、PI ブレンド/ 銀ナノ粒子の系において“ダブルパーコレーション”型相分離構造の形成がPI フィルムの面外方向の熱拡散率向上に有効性が高いと結論できる。今回用いた3種の組合せでは、“ダブルパーコレーション”型構造を有し、かつフィルムとしての柔軟性が損なわれていないSDA/TFDBの系が有望である。PIに添加した20 mol%, 40 mol%の硝酸銀が全て銀ナノ粒子としてPIブレンド中に析出したと仮定すると、体積換算では0.5 vol%, 1.0 vol%となり、この方法が少量の銀ナノ粒子の添加により熱伝導率を効率的に向上させる新たな分子設計指針として有効であることを示している。

5. 参考文献

- [1] P. C. Ma, B. Z. Tang, J. Kim, *Carbon*. **2008**, 46, 1497. [2] S. Matsuda, Y. Yasuda, S. Ando, *Advanced Materials*. **2005**, 17, 2221. [3] J. Morikawa, C. Leong, T. Hashimoto, T. Ogawa, Y. Urata, S. Wada, M. Higuchi, J. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 063522. [4] M. King, W. F. MacClune, H. E. Clark, B. L. Frank, T. M. Karner, L. Zwell, L. R. Bernstein, W. S. Mayo, H. F. McMurdie, F. J. Rotella, M. E. Mrose, *Powder Diffraction File Computer Database*, JCPDS International Centre for Diffraction Data: PA. **1996**. [5] P. Scherrer, *Göttingen Nachr.* **1918**, 98. [6] T. Sawada, S. Ando, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3368.