

In situ 析出法による可溶性ポリイミド/MgO ハイブリッド薄膜の創製と特性解析

東工大院理工 ○村上 公也・安藤 慎治

[要旨]

ポリイミド(PI)薄膜における膜厚方向の熱伝導率を“高熱伝導性粒子とのハイブリッド化”により向上させることを目的として、ナノ粒子を薄膜中で自発的に析出させる *In situ* 析出法により、可溶性 PI 中に絶縁性・高熱伝導粒子である酸化マグネシウム(MgO)を析出させることで、PI/MgO ハイブリッド薄膜を創製した。遠赤外吸収スペクトルや広角 X 線回折により、380°C で熱処理した PI 薄膜中において MgO の前駆体が熱分解し MgO が生成することが確認された。また、走査型電子顕微鏡(SEM)像より、ハイブリッド薄膜中で平均粒径：約 50 nm のナノ粒子が凝集することなく均一分散することが確認された。*In situ* 析出法と直接分散法で調製したハイブリッド薄膜の膜厚方向の熱拡散率を温度波熱分析(TWA)法により測定し、別途算出したハイブリッド薄膜の比熱・密度を用いて熱伝導率を導出して比較した結果、*In situ* 析出法によるハイブリッド化は、直接分散法によるハイブリッド化と同程度の熱伝導性の増加効果を示すことが明らかとなった。

[緒言]

近年、高集積化と高電力化にともない放熱量が増大している電子デバイスの放熱効率向上のため、半導体封止材等に用いられる高分子薄膜の熱伝導性向上が求められており、高分子材料の高熱伝導化の手法として“高熱伝導性粒子とのハイブリッド化”が試みられている [1]。ハイブリッド化において、微粒子をマトリックスに直接混練する“直接分散法”では微粒子の持つ高い表面エネルギーにより微粒子が凝集しやすいという問題点がある。一方、微粒子の前駆体をマトリックス中で反応させ、*in situ* で微粒子を析出させる“*In situ* 析出法” [2] では前駆体の反応条件の制御が必要であるものの、微粒子の凝集が直接分散法と比べ起きにくい利点がある。

ポリイミド(PI)は高い耐熱性、優れた機械強度や絶縁性を持つことから電子材料等として広く用いられている。特に、フッ素の導入や嵩高い構造の導入により溶媒への可溶性を持たせ、ガラス転移点を低下させた可溶性 PI は、不溶不融の一般的な PI に比べて優れた成型性を持つ。一方、酸化マグネシウム(MgO)は絶縁性の金属酸化物であり、PI の約 100 倍の熱伝導率を持つ。MgO は中赤外領域に吸収ピークを持たないため中赤外(FT-IR)吸収スペクトルからの同定は困難であるが、遠赤外(Far-IR)吸収スペクトルや広角 X 線回折(WAXD)による解析が有効である。

本研究では、耐熱性と成型性に優れた PI 薄膜の膜厚方向の熱伝導率向上を目指して、*In situ* 析出法により可溶性 PI/MgO ハイブリッド薄膜を創製し、ハイブリッド薄膜中の化学組成の解析を行うとともに、ハイブリッド化による熱伝導性向上効果について解析と評価を行った。

[実験]

酢酸マグネシウム(MgAc) 4 水和物を MgO の前駆体として選定し、200 °C で 1h 乾燥したのち、ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解し、その溶液に溶媒可溶性の含フッ素 PI である SIXEF-44 (Scheme 1)を溶解させて PI/MgAc 溶液とした。この溶液をシリコン基板上にスピコートし、真空下 70 °C で 2h 乾燥させたのち基板から剥離し、窒素雰囲気下でさらに熱処理 (MgAc の熱分解・析出と PI の完全イミド化)を行って PI/MgO 薄膜 (PI/MgO(i))を得た。ハイブリッド薄膜中の Mg のモル比は PI の単位構造に対して 50~200 mol%とし、Fig.1 に示す温度履歴に沿って最高温度 380

°C で熱処理を行った。一方、直接分散法による薄膜調製においては、(株)宇部マテリアルズから提供された平均粒径 200 nm の MgO ナノ粒子を 20 分間の超音波処理により DMAc 中に分散させ、これに SIXEF-44 を溶解させた後、スターラで 12h 攪拌した溶液を用い、*In situ* 析出法によるハイブリッド薄膜調製と同様の手順で製膜・熱処理を行いハイブリッド薄膜 (PI/MgO(d)) を調製して、PI/MgO(i) 薄膜と熱伝導率を比較した。PI/MgO(i) 中の化学組成は FT-IR スペクトル(ATR 法)測定、遠赤外(Far-IR) スペクトル測定、広角 X 線回折(WAXD)測定により同定した。ハイブリッド薄膜の熱拡散率と膜厚は、交流温度波測定器 ai-Phase Mobile 1 (アイフェイズ社製) [3]を用い、各試料につき任意の 3 箇所測定してその平均値を測定値とした。PI の比熱は示差走査型熱量測定(DSC)から求め[4]、また密度は純水を媒質としてピクノメーターにより測定した。PI 及び MgAc の熱分解挙動は熱重量分析(TGA, 島津製作所製 TG/DTA-60)により観測した。

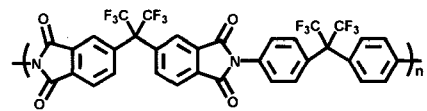
[結果と考察]

(1) PI 及び MgAc の熱分解挙動

SIXEF-44 及び MgAc 4 水和物の TGA 曲線を Fig.2.1, Fig.2.2 に示す。Fig.2(a)より SIXEF-44 の熱分解開始温度はハイブリッド薄膜の熱処理温度(380 °C)に比べ十分に高温である (5 wt%重量減少温度: 510 °C)。150 ~240 °C に見られる重量減少は残存アミド酸のイミド化によるものと考えられ、ここから SIXEF-44 の当初のイミド化率は 45.4%と推定される。また Fig.2(b)より MgAc 4 水和物の結晶水脱離に伴う 60~200 °C の重量減少と MgAc の熱分解及び MgO の生成による 330~360 °C の急激な重量減少の 2 段階の熱分解が確認された。以上の結果より、MgAc を含むハイブリッド薄膜を 380 °C で熱処理した場合、マトリックスである PI は分解せず MgAc の熱分解のみが起こることが示唆された。

(2) PI 薄膜中の化学組成

PI/MgO(i) 薄膜中の化学組成を ATR-FT-IR スペクトル (Fig.3), Far-IR スペクトル (Fig.4(a),(b)), WAXD パターン (Fig.5)により解析した。Fig.3 より 230 °C 薄膜で残存している MgAc 由来の吸収 (1600 cm^{-1} , 1437 cm^{-1}) が、380 °C の熱処理後は減少しており、PI/MgO(i) 中での 380



Scheme.1 SIXEF-44 の化学構造

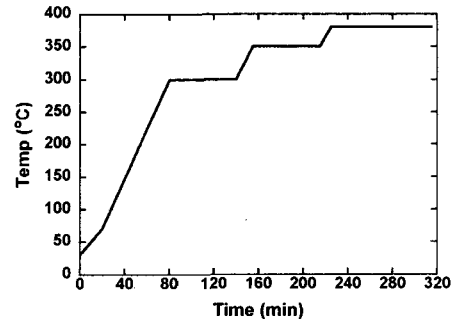


Fig.1 PI/MgO 薄膜調製時の温度履歴

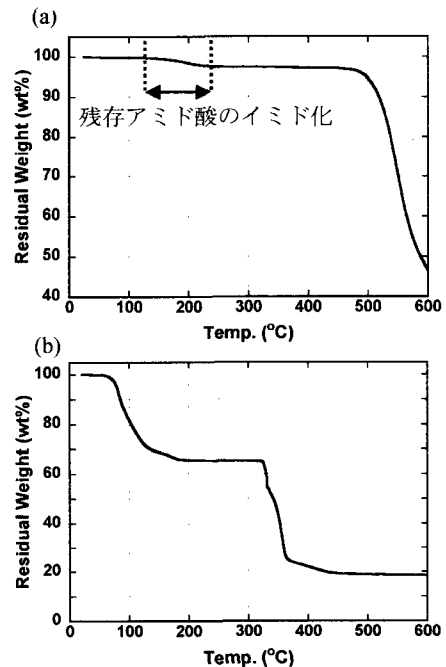


Fig.2 (a) SIXEF-44 及び (b)MgAc 4 水和物の熱分解挙動

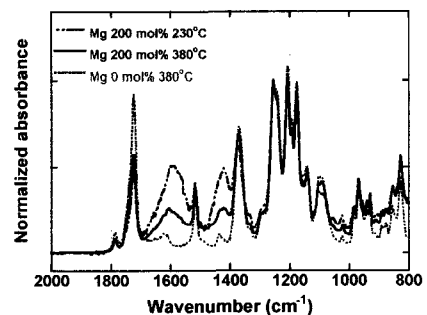


Fig.3 熱処理温度を変化させた PI/MgO(i)薄膜の IR スペクトル

°C での MgAc の熱分解反応が確認された。また, Mg 200 mol% 薄膜では Fig.4(a) の 430 cm⁻¹ 付近に MgO 由来の吸収が観測された。Mg 0 mol% 薄膜と Mg 200 mol% 薄膜の Far-IR の差スペクトルを MgO 粉末及び MgAc 粉末のスペクトルと比較すると(Fig.4(b)), 差スペクトルと MgO 粉末はともに 430 cm⁻¹ 付近に吸収を持つとともに, 400 cm⁻¹ 以下の低波数領域において吸光度が急激に低下していることから, PI/MgO(i) 中での MgO 生成が示された。さらに, Mg 200 mol% 薄膜と Mg 0 mol% 薄膜の WAXD パターンを比較すると(Fig.5), 前者において MgO の回折ピークが明瞭に確認されたことから, PI の加熱処理中に MgAc の熱分解によって MgO が生成し, その一部が結晶化したことが明らかである。また, Fig.6 に示した PI/MgO(i) の断面 SEM 像より粒子の分散状態を確認すると, 粒径約 50 nm のナノ粒子が凝集することなく薄膜中に均一に分散していることが確認された。

(3) PI 薄膜中の熱伝導性

PI/MgO(i) 薄膜の熱拡散率の実測値を Fig.7 に示す。ここで, 薄膜中の MgAc がすべて MgO に変化したと仮定し MgO 含有量を算出した。薄膜中の MgO 含有量の増大につれ, 熱拡散率もほぼ線形に増加している。一般に材料の熱伝導性の指標として熱拡散率よりも熱伝導率が使われることから, *In situ* 析出法で作製したハイブリッド薄膜における熱伝導性の増加効果を検討するため, 下式(1)を用いて熱伝導率を導出した。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

ここで, λ は熱伝導率 (W/K·m), α は熱拡散率 (m²/s), C_p は定圧比熱 (J/K·kg), ρ は密度 (g/cm³) である。文献から MgO の C_p を 924 (J/K·kg) [5], ρ を 3.58 (g/cm³) [6], 実測から PI の C_p を 1066 (J/K·kg), ρ を 1.60 (g/cm³) として, ハイブリッド薄膜の C_p と ρ を算出した。

PI/MgO(i) と PI/MgO(d) 薄膜の熱伝導率の実測値と計算値を Table.1 及び Fig.8 に示す。図中の実線は, 下記に示す Bruggeman 式(2)[7]に基づくハイブリッド材料の熱伝導率計算値である。

$$1 - \phi = \frac{\lambda_d - \lambda_e}{\lambda_d - \lambda_m} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

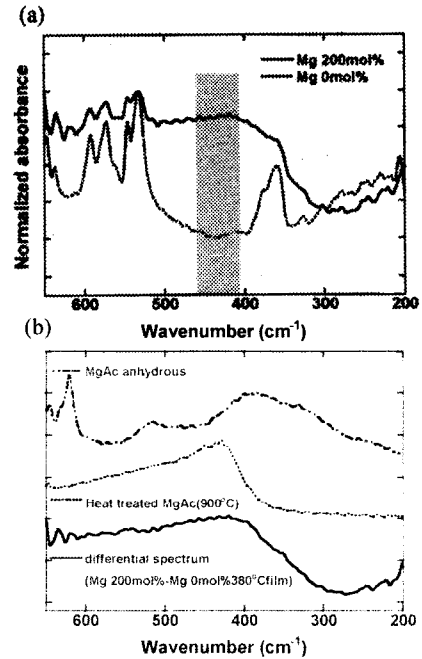


Fig.4 (a) PI/MgO(i) 薄膜の Far-IR スペクトル (b) Mg 化合物粉末の Far-IR スペクトルと PI/MgO(i) 薄膜の差スペクトル (Mg 200 mol% - 0 mol%)

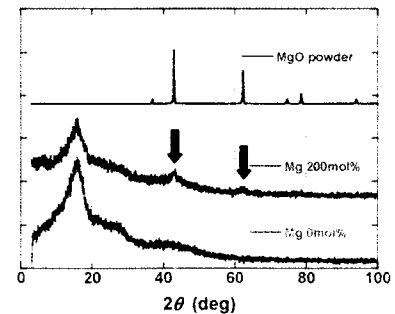


Fig.5 PI/MgO(i) 薄膜及び MgO 粉末の WAXD パターン

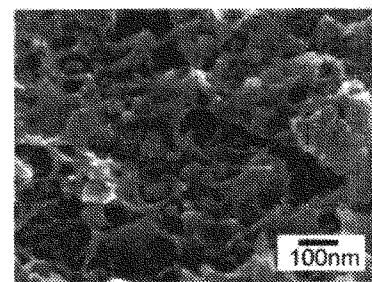


Fig.6 PI/MgO(i) 薄膜の断面 SEM 像

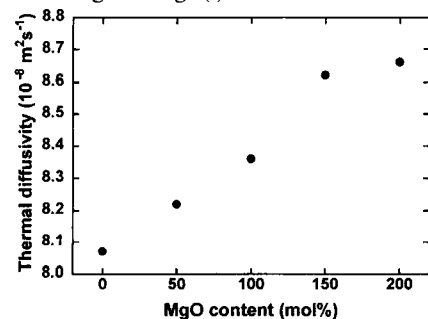


Fig.7 異なる MgO 含有量の PI/MgO(i) 薄膜の熱拡散率

Table.1 ハイブリッド薄膜の熱伝導率(W/K·m)

MgO 濃度 (mol%)	PI/MgO(i) 薄膜	PI/MgO(d) 薄膜	Bruggeman 式
0	0.138	0.138	0.138
50	0.142	0.140	0.143
100	0.146	0.145	0.148
150	0.152	0.155	0.153
200	0.154	0.155	0.158

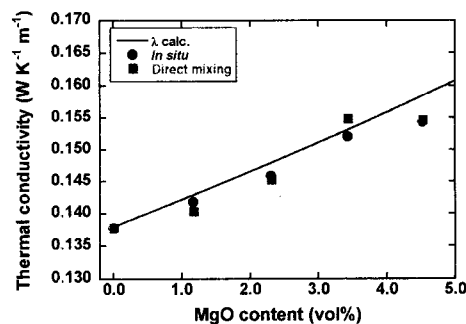


Fig.8 PI/MgO(i)及びPI/MgO(d)薄膜の熱伝導率実測値と Bruggeman 式による熱伝導率計算値

ここで、 λ_d , λ_m , λ_e はそれぞれ分散粒子、マトリックス、ハイブリッド材料の熱伝導率であり、 ϕ は分散粒子の体積分率である。文献から $\lambda_d = 60$ (W/K·m) [8] とした。直接分散法で球状粒子を均一分散させた場合、Bruggeman 式は実測値を良く再現することが知られている [8]。Fig.8 より PI/MgO(i) 薄膜の熱伝導率は熱拡散率同様、MgO 濃度の増加に沿って線形に増加しており、その値は各 MgO 濃度において PI/MgO(d) 薄膜と同程度である。また、PI/MgO(i) 及び PI/MgO(d) 薄膜の熱伝導率の増加率は Bruggeman の式による予測値と良い一致を示している。以上の事実から、*In situ* 析出法によって調製した MgO ナノ粒子を PI 中に均一分散させたハイブリッド薄膜の熱伝導率は、直接分散法によって調製した薄膜と同程度に増加し、その増加率は予測式による予測値と良い一致を示すことが明らかとなった。

[結論]

In situ 析出法により MgO ナノ粒子 (平均粒径: ~50 nm) が凝集することなく均一に分散した可溶性ポリイミド/MgO ハイブリッド薄膜の調製に成功した。TGA 分析から 380°C での熱処理においてもマトリックス PI が熱分解することなく MgAc の熱分解のみが起こることが示唆された。調製したハイブリッド薄膜の FT-IR スペクトル, Far-IR スペクトル, WAXD パターンから、薄膜中において MgAc の熱分解と MgO の生成、そして MgO の一部結晶化が確認された。ハイブリッド薄膜の断面 SEM 像より薄膜中では 50 nm 程度の MgO ナノ粒子が凝集することなく均一分散していることが示された。ハイブリッド薄膜の熱拡散率は MgO 充填量を増加させるにつれほぼ線形に増加した。ハイブリッド薄膜の熱拡散率、比熱、密度から熱伝導率を算出した結果、熱伝導率も同様の増加傾向を示した。*In situ* 析出法により調製したハイブリッド薄膜の熱伝導率を Bruggeman 式に基づく予測値、及び直接分散法により調製したハイブリッド薄膜の熱伝導率と比較した結果、*In situ* 析出法によって MgO ナノ粒子を均一分散させたハイブリッド薄膜は、直接分散法により調製したハイブリッド薄膜と同程度の熱伝導性向上効果を示し、かつ熱伝導率の増加率は予測値と良い一致を示すことが明らかとなった。

[参考文献]

- [1] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Euro. Polym. J.*, **38**, 1887 (2002). [2] T. Sawada and S. Ando, *Chem. Mater.*, **10**, 3368 (1998). [3] J. Morikawa and T. Hashimoto, *J. Therm. Anal. Cal.*, **64**, 403 (2001). [4] J. Fujino, and T. Honda, *Netsu Bussei*, **20**, 166 (2006). [5] *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl.1, 1469 (1985). [6] 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩波理化学事典 第 4 版, 岩波書店, 502 (1987). [7] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **24**, 636 (1935). [8] 日本化学会編, 便覧基礎編 改訂 5 版, 丸善 II-74 (2004). [8] E. Yamada, *Netsu Bussei*, **3**, 78 (1989).