

六方晶窒化ホウ素／ポリイミド複合膜の空隙抑制と熱伝導特性に及ぼすマトリクスの熱可塑性と熱処理条件の効果

東工大院理工 ○谷本 瑞香・安藤 慎治

要旨

六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子/ポリアミド酸(PAA)混合溶液の熱イミド化により作製される hBN/ポリイミド(PI)複合膜において、PAA の縮合反応により生じる水分が空隙発生の要因となる問題がある。本研究では、空隙のない稠密な hBN/PI 膜の作製法を検討するため、PIの主鎖骨格への非対称構造導入によるマトリクスの熱可塑性ならびに高沸点溶媒である NMP (b.p.=202 °C)を用いた溶媒乾燥速度の制御が hBN/PI 膜の膜厚方向熱拡散率(TD_{\perp})、粒子の配向度 f 及び空隙濃度 ϕ_v に及ぼす効果を解析した。酸二無水物部に非対称構造を有する熱可塑性の *a*BPDA-ODA をマトリクスとして用いた複合膜は、熱可塑性を示さない *s*BPDA-ODA の複合膜と比較して低い ϕ_v を示した。また、構造の稠密化に伴う f と ϕ_v の変化に TD_{\perp} との相関が観測された。溶媒に NMP を用いて作製した hBN/PI 膜は低沸点の DMAc (b.p.=165 °C)を使用した膜と比較して顕著な空隙抑制効果を示し、さらに、溶媒乾燥時間を短縮してマトリクスの可塑性を促進させることで 60 vol% の hBN 充填量においても空隙を 5.6 % まで抑制することが可能であった。

緒言

無機粒子を分散させたポリアミド酸(PAA)溶液の熱イミド化により無機/ポリイミド(PI)複合膜を作製する際に、PAA の縮合反応により生じる水分の系外への拡散が粒子によって阻害され、諸物性低下の要因となる空隙が発生する問題がある[1, 2]。特に、六方晶窒化ホウ素(hBN, Fig.1)のような平板形状を有する粒子は熱伝導特性等の物性の異方性制御に適しているが、粒子が高充填されると膜厚方向に積層して水の拡散を妨げる障壁となるため、空隙を誘発しやすい(Fig.2)。PI 膜のような薄膜は、加圧による空隙の除去が困難であるため、複合膜生成時に空隙の発生を抑制する必要がある。空隙のない PI 系複合材料を作製する方法として、溶解性と加工性に優れたフェニルエチニル末端オリゴイミドをマトリクスに用いる方法が Miyachi ら[2]により報告されている。

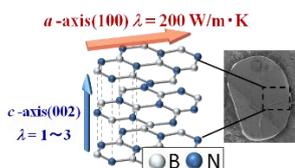


Fig. 1 hBN粒子とその結晶構造

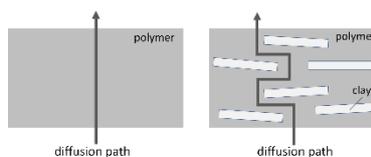


Fig.2 平板状粒子を充填したPAA膜における水分子の拡散

本研究ではより簡便な空隙抑制方法を検討するため、平板状 hBN 粒子を分散させた PAA 溶液を用いて、(1) マトリクス PI の熱可塑性ならびに (2) 溶媒の沸点の違いが hBN/全芳香族 PI 膜中の空隙濃度 ϕ_v と hBN 粒子の配向度 f に及ぼす効果を解析するとともに、複合膜の構造と膜厚方向の熱拡散率 TD_{\perp} の相関について考察した。

(1)マトリクス PI の熱可塑性の効果

*s*BPDA の構造異性体である *a*BPDA ((株)宇部興産より提供)と ODA から合成する *a*BPDA-ODA (*a*BPOD)は、*s*BPDA-ODA (*s*BPOD) (Fig.3)と同等の熱安定性を有しながら、 T_g 以上の温度で急激な貯蔵弾性率の低下を示すことが知られている[3]。熱可塑性を示す PI はマトリクスの流動性を向上させ、空隙抑制効果を示すと期待される。

(2) hBN/PAA 膜中の残留溶媒の効果

hBN/PAA 膜の熱イミド化反応時に系内に溶媒が残留していると、PAA の見かけの T_g が低下し、かつ hBN 粒子間距離が長くなることで水の拡散が促進されると考えられる。また、溶媒が可塑剤として働くことでマトリクスの流動性が向上する効果も期待される。ここでは、沸点 165 °C の DMAc と 202 °C の NMP を用いて作製した hBN/PI 膜、また、乾燥時間の短縮により残留 NMP 量を調整した hBN/PI 膜の ϕ_v を測定し、比較を行った。

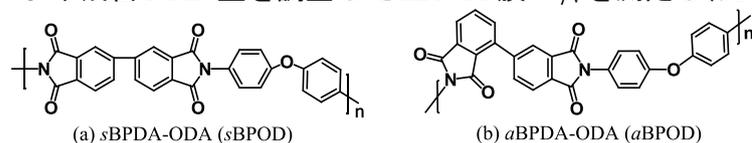


Fig.3 マトリクスに用いたポリイミドの分子構造

実験

平均粒径約 8 μm の平板状 hBN 粒子を分散させた DMAc または NMP 中で各 PAA (固形分濃度: 12 wt%) を重合し、hBN/sBPOD と hBN/aBPOD の PAA スラリーを調製した。これを Si 基板上にスピコートし、窒素気流下 70 °C (DMAc) または 80 °C (NMP) で 90 min 乾燥させた。NMP を使用したスラリーについては、乾燥時間を 60 min に短縮し、hBN/PAA 膜中の残留 NMP 量が多い試料も作製した。これらの hBN/PAA 膜を最高温度 350 °C、窒素気流下で熱イミド化し、最大充填量 60 vol%、膜厚約 30–100 μm の hBN/PI 膜を得た。膜厚方向の熱伝導性評価を温度波分析法 (ai-phase mobile-1u)[3] による熱拡散率 (TD_{\perp}) 測定、空隙濃度 ϕ_v を断面 SEM 像の画像解析により評価した。hBN 粒子の配向度評価のため、透過広角 X 線回折 (WAXD) 測定 (SPRing-8, BL40B2) により求めた hBN の面方向と積層方向の秩序構造に対応するピーク強度比 $I_{(100)}$ と $I_{(002)}$ から、 $f = (1 - D)/(1 + 2D)$, $D = 6.25 I_{(100)} / I_{(002)}$ で定義される hBN の配向係数 f を算出した。

結果と考察

(1) PI マトリクスの熱可塑性の効果

hBN/PAA の DMAc 溶液より作製した hBN/sBPOD と hBN/aBPOD 膜 (hBN/PI-DM) の断面 SEM 像を Fig.4 に示す。aBPOD 膜には 40 vol% (40v) においても空隙が殆ど観察されないが、同充填量の sBPOD 膜には直径 5 μm 程度の空隙が複数生じている。したがって、充填量 50v までは aBPOD の熱可塑性による空隙低減効果があると考えられる。また、50v-hBN/aBPOD 膜には空隙が複数生じているものの、同充填量の sBPOD 膜と比較してその割合は少なく、この差は SEM 断面図の画像解析により定量化した ϕ_v (Fig.5) からも明らかである。60v 膜ではどちらの PI を用いた複合膜においても 13 % 以上の空隙が膜全体に観察された。両者ともイミド化前の hBN/PAA 膜には空隙が観察されなかったことから、aBPOD 膜においても熱イミド化過程で空隙が発生しており、高充填膜では、発生した空隙を埋めるために必要なマトリクスの流動性が得られていないことが明らかとなった。

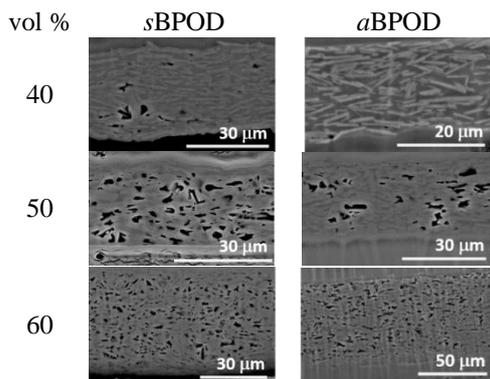


Fig.4 hBN/PI-DM膜の断面SEM像

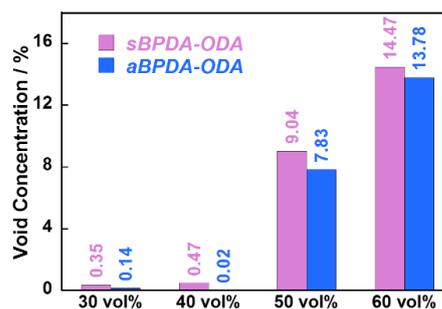


Fig.5 hBN/PI-DM膜の空隙濃度 ϕ_v

各試料の TD_{\perp} (Fig.6)は40 vol%まではhBN充填量に伴い増大するが、45 vol%以上の高充填域では逆に低下した。 ϕ_v が急増する範囲とこの領域が一致したことから、空隙が TD_{\perp} 低下の主要因と考えられる。マトリクス単体の TD_{\perp} はsBPOD > aBPODであるが、hBNを充填した膜の TD_{\perp} は全ての充填量でsBPOD膜の値を上回った。この結果はマトリクスの熱可塑性による ϕ_v の減少に加えて、Fig.7に示すhBNの配向係数の違いによると考えられる。sBPOD膜がhBNの顕著な面内配向を示す $f = -0.5$ に近い値を示す一方で、aBPOD膜はややランダム配向 ($f = 0$)に近い分散を示している。sBPODの分子鎖は比較的剛直であるが、PAAがPIになる際の配向変化は小さいことが長谷川ら[5]により報告されていることから、粒子の配向度の違いは、sBPOD分子鎖のイミド化誘起の面内配向によるものではない。同じ固形分濃度ではaBPOD-PAAの粘度はsBPOD-PAAよりも低くなるため、hBN/PI膜の厚みを揃えるためにはスピコートを下回転数で行う必要がある。このため、スピコート時に発生する面内方向への引張応力が減少し、粒子の面内配向が低下した可能性が高い。また、45 vol%以上の高充填領域においてaBPOD膜の f 値が -0.5 に近づくのは、マトリクスの体積分率が低い高充填領域では粒子の取りうる配向の自由度が小さくなり、イミド化による膜厚の減少に伴い粒子が積層することで面内方向への配向が促進され、膜厚方向に配向したhBN粒子による高熱伝導面の寄与が減ること、また、スラリーの見かけの粘度が上昇するため、高回転数でのスピコートが必要となったためと考えられる。したがって、aBPOD膜の TD_{\perp} 増大と45 vol%以降の減少には、空隙の抑制だけでなくhBN粒子の配向状態の違いが大きく寄与していると考えられる。

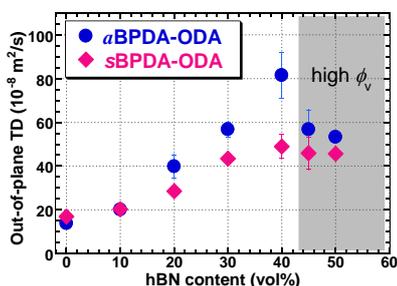


Fig.6 hBN/PI-DM膜の膜厚方向熱拡散率

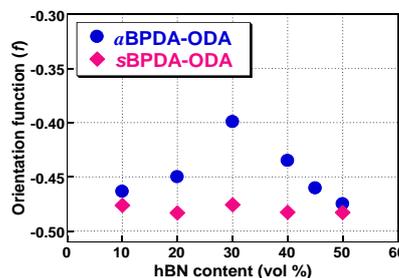


Fig.7 hBN/PI-DM膜中のhBN粒子の配向係数 f

(2) hBN/PAA膜中の残留溶媒の効果

NMP溶液より作製したhBN/PI膜 (hBN/PI-NM)の断面SEM像をFig.8に、またhBN/PI-DMとhBN/PI-NMの ϕ_v をFig.9に示す。50 vol%における ϕ_v は、sBPOD-NM膜とaBPOD-NM膜の双方ともDM膜に比べて大幅に減少しており、50v-hBN/aBPOD-NM膜で

は1.16%まで減少した。*s*BPODの熱可塑性によりマトリクス流動性が向上したことに加え、系内に残留したNMPがマトリクスを可塑化し、系外への水分の拡散が促進されたと考えられる。また、高沸点溶媒を用いることで、熱可塑性を持たない*s*BPOD膜においても空隙抑制効果が得られることが明らかとなった。さらに残留溶媒量を増やすため、溶媒乾燥時間を通常の90 min (NMP90膜)から60 min (NMP60膜)に短縮したところ、充填量60 vol%までの範囲で乾燥時間の短縮に伴う空隙の低減が観察され、*a*BPOD膜では60 vol%の高充填量においても空隙濃度を5.56%まで抑制することができた (Fig.10)。

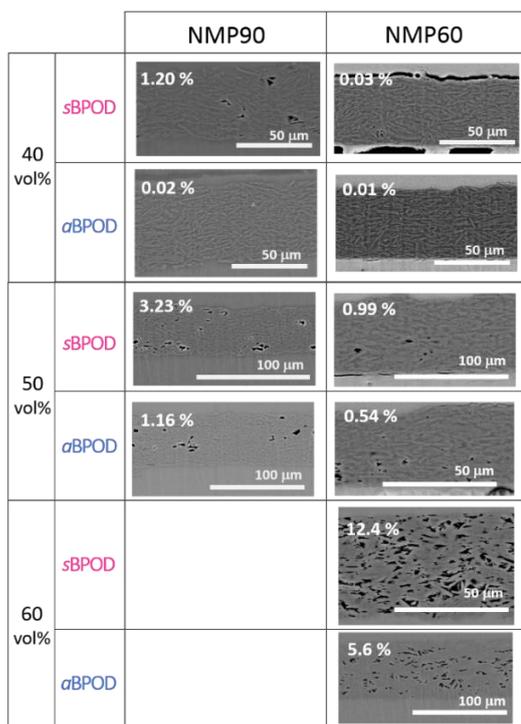


Fig. 8 NMP90膜とNMP60膜の断面SEM像

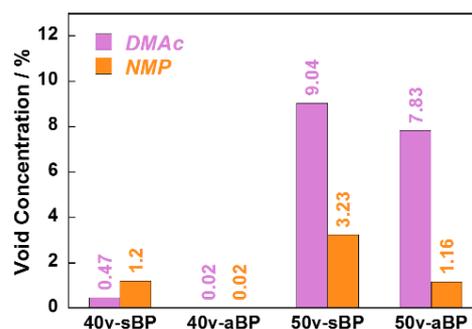


Fig.9 hBN/PI-DM 膜とhBN/PI-NM膜のφ

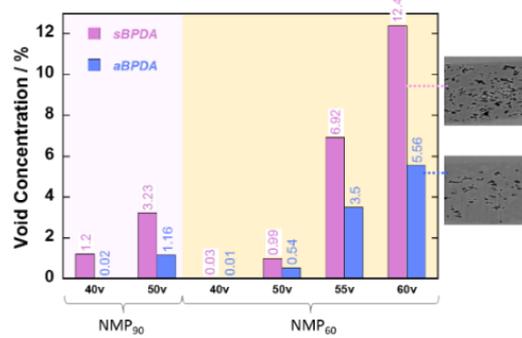


Fig.10 NMP90膜とNMP60膜のφ

結論

本研究では、ポリイミドマトリクスの分子構造と熱処理条件の違いがhBN/PI複合膜の内部構造と熱物性に及ぼす効果を解析した。*s*BPDA-ODAの酸二無水物部を非対象構造の*a*BPDAにすることで熱可塑性を付与した結果、60 vol%までのすべての充填領域において空隙抑制効果が得られた。また、厚み方向に配向したhBN粒子の割合が多いことが断面SEM像と透過WAXDによる配向係数 f の測定により明らかとなった。*a*BPOD膜の充填量40 vol%までの TD_{\perp} 増加ならびに高充填領域における TD_{\perp} の低下は、空隙濃度の変化と膜厚方向に配向したhBN粒子の割合がスピコート回転数やhBN充填量によって変化した二つの効果による。また、高沸点溶媒であるNMPを使用し、さらに溶媒の乾燥時間を短縮してイミド化時に系内に存在する溶媒量を増やすことで、高充填膜や熱可塑性のない*s*BPOD膜においても空隙の生成が大幅に抑制できることが明らかとなった。

文献 [1] M. Tanimoto, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4374 (2013). [2] M. Miyauchi, et al., *Polymer Journal*, **45**, 596 (2013). [3] M. Hasegawa, et al., *Macromolecules*, **32**, 387 (1999). [4] T. Hashimoto, J. Morikawa, *Therm. Acta*, **304/305**, 151 (1997). [5] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).