

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | 無機粒子 / ポリイミド複合膜における粒子形状および分子鎖配向と異方的な熱伝導特性の相関 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 谷本瑞香 |
| Author(English) | Mizuka Tanimoto |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9614号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種類:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,森川 淳子,佐藤 満,浅井 茂雄,戸木 田 雅利 |
| Citation(English) | Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9614号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

無機粒子／ポリイミド複合膜における粒子形状および分子鎖配向と異方的な熱伝導特性の相関

谷本 瑞香

【緒言】

電子機器の小型化や半導体の高集積化に伴い、電子機器からの発熱量は増加の一途をたどっており、温度上昇による機器の誤作動や故障率増大の原因となっている。そのため、適切な駆動温度の保持と信頼性確保のための放熱対策が必須であり、電子産業やパワーエレクトロニクス分野において、中央演算装置(CPU)などの発熱部品とヒートシンクなどの接着に用いられる高分子系材料に高熱伝導性無機粒子を添加した熱伝導材料が実用化されている。しかし、従来品はポリマーの耐熱性や機械的特性が十分でないため、高温・長時間の使用においても特性劣化を生じない熱伝導材料の開発が課題となっている。そこで本研究では、無機/高分子複合材料の熱伝導性と耐熱性の向上を目的として、機械的強度、耐熱性、電気絶縁性に優れたポリイミド(PI)と高熱伝導性セラミックス粒子である六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子ならびに窒化アルミニウム(AlN)粒子の複合化に関する検討を行った。第一に、透過広角 X 線回折(WAXD)測定と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた各種無機/PI 複合膜の構造解析ならびに複合膜の膜厚方向(\perp)と面内方向(\parallel)の熱伝導性評価を行うことで、構造と熱伝導特性との相関を明らかにした。続いて、イミド化時に発生する水によって生じる複合膜中の空隙を抑制する方法を検討した。

【異方性粒子の形状、配向、凝集状態と複合膜の熱伝導率異方性との相関】

複合膜の物性を制御する上で、構成材料単体の特性に加えて、複合系内における粒子の分散状態等の内部構造や材料間の相互作用に関する知見を得ることが必要不可欠である。hBN は黒鉛に似た結晶構造と平板状の粒子形状を有し、優れた化学的安定性・耐熱性・電気絶縁性を有する人工セラミックスである。その熱伝導率(λ , TC)は粒子の平面方向に約 200 W/m·K、厚み方向に 1~3 W/m·K と顕著な異方性を示す(Fig.1)ことから、複合材料の熱伝導率はhBN粒子の配向状態と凝集状態に強く依存すると考えられる。複合膜の構造と物性の相関を解析するため、まず、分子鎖の配向異方性が比較的小さいことで知られる sBPDA-ODA (sBPOD, Fig.2b)と粒子径・凝集状態の異なる 5 種類の hBN 粒子(Table.1)を、各 hBN 粒子を分散させた溶媒中でのポリイミド酸(PAA)合成ならびに hBN/PAA スラリーの製膜、溶媒乾燥、熱イミド化により複合化した。複合材料では粒子の充填率増加に伴い膜質が脆くなり、高熱伝導性付与に必要な高充填率と機械強度の両立が一般に困難であるが、機械的強度に優れた PI をマトリクスに用いることで、高充填膜の作製が可能となった。

各 hBN/PI 膜の広角 X 線回折測定ならびに電子顕微鏡像より、平板状粗大 hBN 粒子である F(8.0)と F(18.0)の膜面内への配向と平板状微粒子である F(0.7)および凝集粒子 A(4.0)、A(12.0)のより等方的な配向が観察された。面内熱伝導率(λ_{\parallel})は粒子の面内配向が顕著な系において最も高い値を示し、一方、配向が等方的な系では膜厚方向熱伝導率(λ_{\perp})と λ_{\parallel} の差が小さく、粒子の密な凝集が観察された系ほど λ_{\perp} が高くなる傾向を示した。

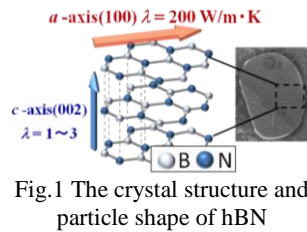


Fig.1 The crystal structure and particle shape of hBN

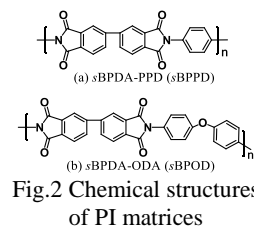


Fig.2 Chemical structures of PI matrices

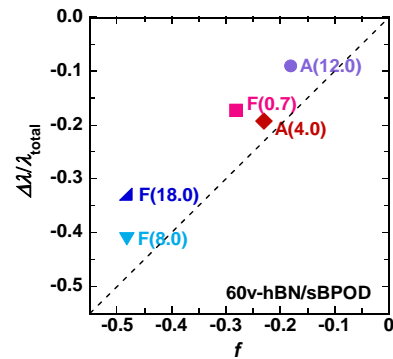


Fig.3 Anisotropy in thermal conductivity ($\Delta\lambda/\lambda_{total}$) versus orientation function (f)

Table.1 hBN particles having various particle sizes

| hBN | F(0.7) | F(8.0) | F(18.0) | A(4.0) | A(12.0) |
|----------------------------|--------|--------|---------|------------|---------|
| D_{50} (μm) | 0.7 | 8.0 | 18.0 | 4.0 | 12.0 |
| Particle shape | flakes | | | Aggregates | |
| | | | | | |

透過 WAXD で測定した hBN 粒子の面方向と積層方向の秩序構造に対応するピーク強度 $I_{(100)}$ と $I_{(002)}$ より $f = (1 - D)/(1 + 2D)$, $D = 6.25 I_{(100)}/I_{(002)}$ で配向関数 f を定義し、さらに膜面内・膜厚方向の熱伝導率異方性を $\Delta\lambda/\lambda_{total} = (\lambda_{\perp} - \lambda_{\parallel})/(\lambda_{\perp} + 2\lambda_{\parallel})$ により定義した所、両者の間に明確な相関が観察された (Fig.3) ことから、これらの指標の有用性が示された。

【分子鎖の剛直性/屈曲性と粒子の異方性の違いが複合膜の構造と物性に及ぼす効果】

PI 単体の構造と物性の相関は広く研究されているが、無機粒子を高充填した複合膜において、PI 膜単体の特性がどの程度複合材料全体の構造や物性に反映されるかは明らかになっていない。そこで本研究では、剛直な分子鎖を有する sBPDA-PPD (sBPPD, Fig.2a) と屈曲性分子鎖を有する sBPDA-ODA (sBPOD, Fig.2b) をそれぞれ異方的な平板形状を有する hBN 粒子 (F(8.0) 粒子、 $D_{50}=8\mu\text{m}$) ならびに等方形状を有する AIN 粒子 ($D_{50}=3\mu\text{m}$) と複合化し、複合膜の構造と物性の解析を行った。

断面 SEM 像観察 (Fig.4) と画像解析の結果、hBN/PI と AIN/PI 複合膜のどちらにおいても全充填率で sBPPD 膜が sBPOD 膜と比較して高い稠密性を示した。これは、剛直性が高く自由体積の小さな sBPPD 分子鎖が分子鎖間だけでなく粒子/PI 間においても密に凝集するためと考えられる。sBPPD と sBPOD のパッキング係数 K_p はそれぞれ 0.6258 と 0.6018 であり、単一 PI 膜における分子鎖の凝集密度が複合膜においても反映されたと考えられる。

hBN/PI 膜と AIN/PI 膜の膜厚方向熱伝導率 (λ_{\perp}) と面内方向熱膨張率 (CTE_{\parallel}) をそれぞれ Figs.6,7 と Figs.8,9 に示す。hBN/PI 膜は全充填率において λ_{\perp} 値: sBPOD 膜 > sBPPD 膜、 CTE_{\parallel} 値: sBPOD 膜 > sBPPD 膜という傾向を示した。これらの傾向は予測式に従っており、PI 膜単体における sBPPD 分子鎖の面内配向及び sBPOD 分子鎖の等方的な配向に起因する λ_{\perp} 及び CTE_{\parallel} の大小関係を反映した結果と考えられる。一方、AIN/PI 膜では全充填率において sBPPD 膜の λ_{\perp} 値が sBPOD 膜の値を上回り、 CTE_{\parallel} は AIN 粒子の充填により増大する傾向を示した。この結果は、Fig.5 に示すように、等方性 AIN 粒子の充填により剛直な sBPPD 分子鎖の面内配向が緩和されたことを示唆している。無機粒子の形状と分子鎖の剛直性/屈曲性の組み合わせの違いにより、異なる特性を有する複合膜が得られ、特に等方形状を有する無機粒子と剛直性の高い分子鎖を用いることで、 λ 、CTE 等の異方性を制御できる可能性が示唆された。

F(8.0) の hBN 粒子を 35 vol% 含有する PAA 膜のイミド化過程における透過 WAXD 測定により各温度における hBN の配向関数 f を算出したところ (Fig.10)、sBPPD と sBPOD どちらの複合膜においても f 値が連続的に低下する温度域と特に大きく低下する温度がイミド化の進行と分子鎖の秩序化が生じる温度と一致しており、イミド化時の PI の秩序化が hBN の面内配向を誘起することが明らかとなった。

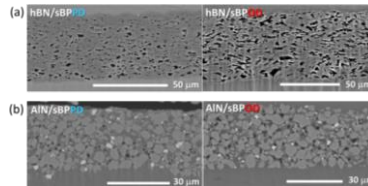


Fig.4 PI films containing 60 vol% of (a) hBN and (b) AIN

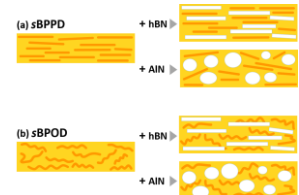


Fig.5 Orientation of PI chains in pristine and composite films

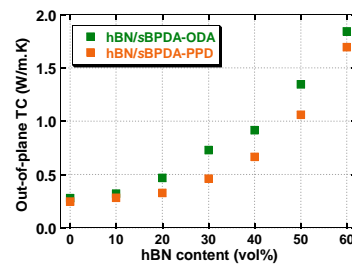


Fig.6 Out-of-plane TCs of hBN/PI

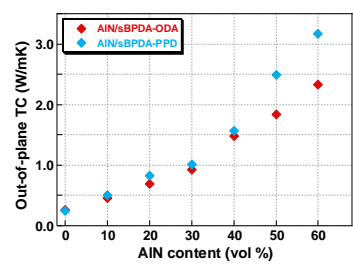


Fig.7 Out-of-plane TCs of AIN/PI

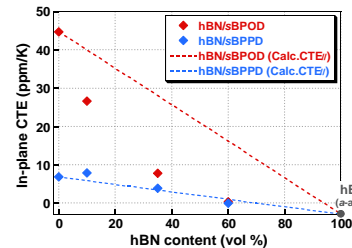


Fig.8 In-plane CTEs of hBN/PI films (80–180 °C) at various hBN contents

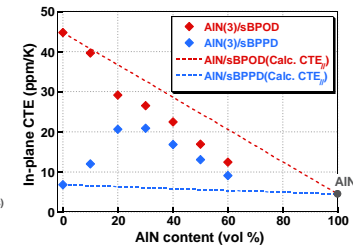


Fig.9 In-plane CTEs of AIN(3)/PI films (80–180 °C) at various AIN contents.

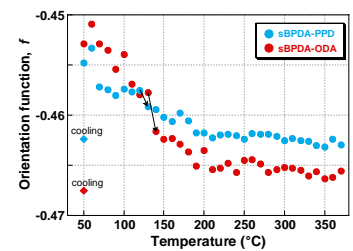


Fig.10 Variations in orientation function f of hBN particles embedded in PI films during imidization

【hBN/PI 複合膜における空隙抑制方法の検討】

無機粒子/PAA 混合溶液の熱処理により無機/PI 複合膜を作製する際に、PAA の縮合反応により生じる水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。特に、hBN のような平板状粒子は熱伝導率の異方性制御に適しているが、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。そこで、hBN/PI 膜の稠密化を目的として、熱可塑性 PI マトリクスを用いた hBN/PI 膜の作製ならびに溶媒(DMAc, NMP)の沸点や乾燥時間等の製膜条件が複合膜の空隙分率 ϕ に及ぼす効果について検討した。また、空隙形成過程について分析を行った。

sBPOD の酸二無水物部を非対称構造である aBPDA(Fig.11a)にすることでマトリクスを熱可塑性化した結果、hBN 充填率 50 vol%までの複合膜において空隙抑制効果が得られ(Fig.12)、構造の稠密化に伴う f と ϕ の変化に λ_1 との相関が観測された。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 hBN/PAA 膜内に存在する残留溶媒量を増やすことで、高充填膜や熱可塑性のない sBPOD 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(Fig.13)。

hBN と接着性 PI である BPADA-ODA(BPAOD, Fig.11b)の複合膜を NMP 乾燥時間 60、40、20 分(N60、N40、N20)で作製したところ、hBN/PAA 膜中の残留溶媒量と複合膜の空隙分率 ϕ に明確な相関が観測された(Fig.14)。充填率 60 vol%の hBN/BPAOD 膜は 2.77 %の ϕ を達成した。各種マトリクスと複合膜の熱可塑性ならびに熱イミド化過程における PAA 膜のガラス転移挙動の解析(Fig.15)により、hBN/PI 膜の熱可塑性は PI 単体と比較して大幅に低下するため、一度生成した空隙を除去することは困難であるが、屈曲構造導入や残留溶媒による PAA 膜の見かけの T_g の低下が複合膜の空隙の抑制に効果的であることが示された。

【結論】 本研究では、粒子径や凝集状態の異なる種々の平板状 hBN 粒子や等方性形状を有する AlN 粒子をそれぞれ剛直性/屈曲性分子鎖を有する PI マトリクスと複合化し、WAXD 測定及び断面 SEM 像観察による内部構造の評価および膜厚方向・面内方向への熱伝導特性評価を通して、複合膜の構造と物性の相関を明らかにした。次いで、hBN/PI 膜の稠密化方法として熱可塑性マトリクスの導入及び残留溶媒量の制御を行い、60 vol%の高充填率においても空隙分率 ϕ が 3%未満の複合膜の作製に成功した。また、空隙抑制機構の解析を行い、イミド化過程におけるマトリクスの見かけの T_g の低下が hBN/PI 膜の稠密化に効果的であることを明らかにした。

【論文目録】(List of Publications)

1. **Mizuka Tanimoto**, Toshitaka Yamagata, Kenji Miyata and Shinji Ando, "Anisotropic Thermal Diffusivity of Hexagonal Boron Nitride-Filled Polyimide Films: Effects of Filler Particle Size, Aggregation, Orientation, and Polymer Chain Rigidity", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4374(2013).
2. **Mizuka Tanimoto** and Shinji Ando, "Effects of chain rigidity/flexibility of polyimides on morphological structures and thermal diffusivity of hBN-filled composites", *Compos. Sci. Technol.*, **99**, 103(2014).
3. **Mizuka Tanimoto** and Shinji Ando, "Effects of Orientational Relaxation of Polymer Chains Induced by Isotropic Particles on the Enhanced Thermal Conductivity of AlN-filled Polyimide Films", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 193(2014).

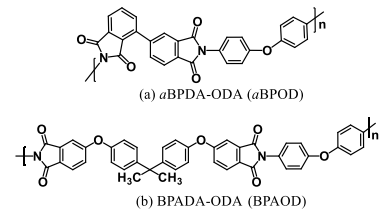


Fig.11 Chemical structures of thermoplastic PI matrices

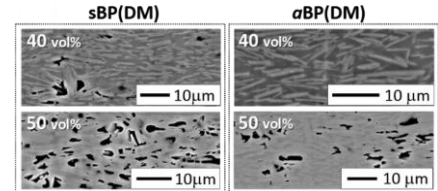


Fig.12 Cross sectional SEM images of hBN/PI(DM) films

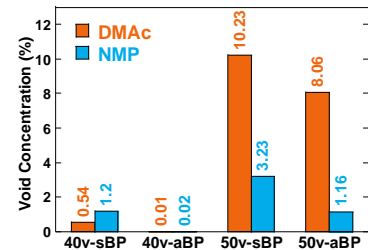


Fig.13 Void fractions ϕ of hBN/PI films

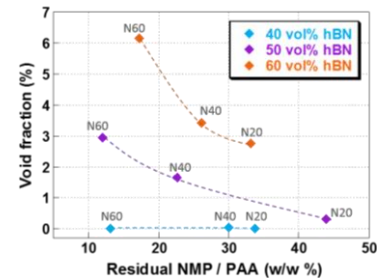


Fig.14 Void fraction versus residual solvent in hBN/BPAOD films

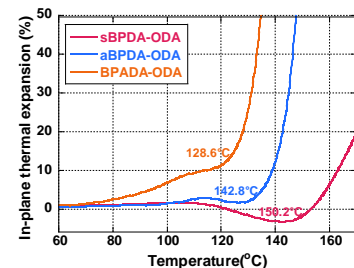


Fig.15 TMA curves of pristine matrix films during thermal imidization