

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, 学位の種別: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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	谷本 瑞香		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	安藤 慎治	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、耐熱性高分子材料であるポリイミド(PI)と無機粒子との複合化による高熱伝導化、及び粒子形状・分子鎖配向と熱伝導の異方性制御を目的として、以下の検討を行った。

第 1 章「序論」では、固体材料や高分子材料における熱伝導機構ならびに熱伝導の測定手法と、高分子材料と無機粒子の複合化の理論や実験に関する既往の研究について概説するとともに、本論文の目的と意義を記した。

第 2 章「実験」では、本論文で用いた主要な試料の作製方法及び各種測定手法を記した。

第 3 章「高熱伝導性と耐熱性を有する hBN/PI 複合膜の作製と熱伝導特性解析」では、粒子径と凝集状態の異なる 5 種の平板状六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子と構造・配向異方性の比較的小さな PI である sBPDA-ODA (sBPOD) の複合化方法の検討ならびに断面 SEM 像観察と透過広角 X 線回折(WAXD)測定による hBN/sBPOD 複合膜の構造解析を行い、hBN の粒子径や凝集状態により PI 膜中における配向・凝集状態や空隙の有無が異なること、また、透過 WAXD 測定より得た hBN のピーク強度を用いて定義した hBN の配向関数 f が断面 SEM 像の観察結果と良い一致を示すことを明らかにした。加えて、膜厚方向(\perp)と面内方向(\parallel)の熱伝導率(λ)を用いて定義した熱伝導率異方性 $\Delta\lambda/\lambda_{total}$ と配向関数 f との間に強い相関が観察されることを明らかにし、熱伝導性と粒子の配向状態を関連付ける指標としてのこれらの有用性を示した。さらに、複合膜の熱分解温度が hBN 充填率増大に伴い上昇すること、ならびに hBN 粒子の面内配向の寄与により面内方向熱膨張率(CTE_{\parallel})が低下することを明らかにした。

第 4 章「hBN 含有 PI 膜における PI 分子鎖の剛直性/屈曲性が複合膜の稠密性と熱伝導特性の異方性に及ぼす効果」では、屈曲性である sBPOD に加えて剛直な分子鎖を有する sBPDA-PPD (sBPPD) を粗大平板状 hBN 粒子と複合化した二種の hBN/PI 膜を作製し、断面 SEM 像の観察、WAXD 測定による構造解析ならびに膜厚方向・面内方向への熱伝導性評価を行った。これらの比較から、剛直で自由体積の小さな sBPPD 分子鎖間の密な凝集が、hBN/sBPPD 間における稠密性向上にも寄与し、複合膜の空隙分率 ϕ_v を低減させることを明らかにした。一方、hBN/PI 界面の相互作用は剛直な分子構造によって低下するため、sBPOD 複合膜と比較して界面に剥離が生じやすいことを明らかにした。さらに、sBPPD 複合膜は分子鎖の高度な面内配向性を反映して大きな熱伝導性の異方性を示すこと、また、イミド化過程を基板から剥離した状態で行った試料では、基板からの拘束の除去により分子鎖の面内配向が緩和され、膜厚方向熱拡散率 α_{\perp} が向上することを明らかにした。加えて、hBN を PI の前駆体であるポリアミド酸(PAA)に充填した複合膜の温度可変 WAXD 測定を通じて、イミド化に伴う分子鎖の秩序化が hBN 粒子の高度な面内配向を誘起することを明らかにした。

第 5 章「AIN 含有 PI 膜における PI 分子鎖の剛直性/屈曲性が複合膜の稠密性と膜厚方向熱伝導率に及ぼす効果」では、等方形状を有する AIN 粒子を充填した PI 複合膜においても、hBN/PI 複合膜と同様に、sBPPD を使用した場合は sBPOD と比較して ϕ_v が小さく、稠密な複合膜が得られることを明らかにした。また、 α_{\perp} ならびに CTE_{\parallel} の測定により、sBPOD 複合膜におけるこれらの値が AIN 充填率に対してほぼ理論式に従う傾向を示すのに対し、sBPPD 複合膜では AIN 粒子の充填により剛直な sBPPD 分子鎖の面内配向が乱されることで膜厚方向に配向した分子鎖の割合が増加し、理論式に比べ大きな値となることを明らかにした。

第 6 章「PI の分子構造と製膜条件の最適化による hBN 含有 PI 複合膜の稠密化」では、sBPDA-ODA の酸二無水物部を非対称構造である aBPDA に置き換えてマトリクスを熱可塑性化することで、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ること、また、沸点が 165°C であるジメチルアセトアミド(DMAc)の代わりに高沸点(202°C)溶媒である *N*-メチルピロリドン(NMP)を用い、さらに乾燥時間の短縮によりイミド化時に hBN/PAA 膜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 sBPOD 膜においても空隙の生成が大幅に抑制できることを明らかにした。優れた熱可塑性を有する接着性 PI である BPADA-ODA を使用した複合膜において充填率 60 vol% で 3% 未満まで ϕ_v を抑制することができた。加えて、各種マトリクスのガラス転移挙動の解析により、PI マトリクスの熱可塑性が hBN の充填によって大幅に低下するものの、屈曲構造の導入や残留溶媒量による PAA の熱可塑性効果により空隙が生成しにくくなっていることを明らかにした。

第 7 章「総括」では、本研究において得られた主要な成果を要約するとともに、得られた知見を踏まえた無機粒子/PI 複合膜の熱伝導特性の制御に関する今後の課題について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : 物質科学 専攻
Department of
学生氏名 : 谷本 瑞香
Student's Name

申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主) : 安藤 慎治
Academic Advisor(main)
指導教員 (副) :
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

In a series of seven chapters, this thesis describes a comprehensive study of ceramic particles/polyimide (PI) composite films, focusing on analytical methods and the relationships between composite morphology and anisotropy in thermal conductivity.

Chapter 1 provides background information on issues regarding heat dissipation in electronic devices and heat transport mechanisms in solids. Also provided are literature reviews on enhancement of thermal conductivity of polymers and inorganic/polymer composites.

Chapter 2 explains about procedures for sample preparation and analytical methods.

In Chapter 3, composite films were prepared from various grades of hexagonal boron nitride (hBN) flakes and an aromatic PI having a flexible main chain called sBPDA-ODA (sBPOD). Using thermal diffusivity (α) measurements along the out-of-plane (α_{\perp}) and the in-plane ($\alpha_{//}$) directions combined with SEM and wide-angle X-ray diffraction measurements, this study clarified that the sBPOD films filled with large hBN flakes exhibited a large difference between α_{\perp} and $\alpha_{//}$ due to the strong in-plane orientation of heat-conducting hBN plane, while smaller anisotropy was observed in composites with small flakes and aggregates, which orient more isotropically.

Chapter 4 reports the effects of polymer chain rigidity/flexibility on the anisotropy in α and the void fraction ϕ_v of hBN/PI composite films. hBN-filled composites of rigid-rod sBPDA-PPD PI (sBPPD) exhibited smaller ϕ_v values than the sBPOD composites owing to the rigid chain with smaller free volume and dense packing between components. The composites of highly anisotropic sBPPD matrix exhibited larger anisotropy in α than the sBPOD composites.

In Chapter 5, aluminum nitride (AlN) particles having isotropic shapes were mixed with rigid and flexible PI matrices. The same tendency of smaller ϕ_v in sBPPD composites was again observed, whereas the values for α_{\perp} and in-plane coefficients of thermal expansion in sBPPD composites were anomalously increased because strong in-plane orientation of the rigid chains was loosened by isotropic particles.

Chapter 6 focuses on the effect of curing conditions on ϕ_v of hBN/PI composite films. A certain degree of decrease in ϕ_v was observed in composites of thermoplastic PI matrices, and a substantial decrease was achieved further by increasing the residual solvent in precursor films by using a less volatile solvent and shortening the drying time. Under optimized conditions, a composite at 60 vol% hBN content achieved a ϕ_v value of less than 3 %.

Chapter 7 provides summary of major findings in this study as well as suggestions for future perspectives in this field of research.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).