

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) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | 号 | 学位申請者氏名 | 谷本 瑞香 | |
|-------------|------|-------|---------|--------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 安藤 慎治 | 教授 | 浅井 茂雄 | 准教授 |
| | 審査員 | 扇澤 敏明 | 教授 | 戸木田 雅利 | 准教授 |
| | | 森川 淳子 | 教授 | | |
| | 佐藤 満 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題して、以下の7章から構成されている。

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性の測定手法と、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を概説するとともに、本論文の目的と意義を記している。

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ている。

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種の六方晶窒化ホウ素(hBN)粒子と構造・配向異方性の小さなポリイミド(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 測定により得た 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ている。加えて、膜厚方向(L)・面内方向(l)への熱伝導率(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ている。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、hBN の面内配向の寄与により面内方向熱膨張率($CTE_{//}$)が低下することを明らかにしている。

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、屈曲性の 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ている。これらの比較から、剛直で自由体積の小さな sBPPD 分子鎖の密な凝集が 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 を低減させることを明らかにしている。一方、hBN/PI 界面の相互作用が剛直な分子構造によって低下することが、sBPOD 複合膜と比較して界面に剥離が生じやすい原因となることを明らかにしている。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_L が向上することを明らかにしている。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ている。

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 を使用した場合において sBPOD と比較して ϕ が小さく、稠密な複合膜が得られることを明らかにしている。また、 α_L ならびに $CTE_{//}$ の測定より、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ている。

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 50vol% 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ている。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は、充填率 60 vol% で 3% 未満まで ϕ を抑制することに成功している。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 の熱可塑性により空隙が生成しづらくなっていることを明らかにしている。

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ている。以上を要するに、本論文は各種高熱伝導性無機/PI 複合材料の作製方法の検討、構造と物性の異方性制御とその相関解析手法に関する成果を報告しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。