

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文) | 可塑剤および異方性無機粒子の導入によるポリイミド薄膜の光学・熱伝導特性の制御 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 内田翔也 |
| Author(English) | Shoya Uchida |
| 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10590号, 授与年月日:2017年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,浅井 茂雄,戸木田 雅利,森川 淳子 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10590号, Conferred date:2017/6/30, 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 | 内田翔也 | | 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)

ポリイミド (PI) は優れた耐熱性・機械特性・絶縁性を有することから、絶縁材料やフレキシブル基板に用いられている。特にフレキシブル基板においては、近年の電子機器の小型化・高性能化に伴い、用いる樹脂自体の放熱特性の向上が望まれている。回路から発生する熱は、回路の上下方向に伝わるため、膜を貫通する方向（面外方向）の熱伝導率の向上が重要になる。そこで本論文では、PI 膜の面外方向の高熱伝導化を目的とし、以下の検討を行った。

第 1 章では、高分子、及び高分子複合材料の高熱伝導化に関して研究背景を概説し、本論文の目的と意義を示した。

第 2 章では、半脂環式ポリイミド (PI) のイミド化率（閉環したアミド酸の割合）の向上を目的として、主に低誘電率の相関絶縁膜として用いられる 4 種類の半脂環式 PI に着目して、FT-IR 分析よりイミド化率を評価した。その結果、構造が剛直で環のひずみが大い半脂環式 PI ほど、イミド化率が低い傾向があることを見出した。そこで半脂環式 PI の前駆体であるポリアミド酸溶液にポリエチレングリコール (PEG) を添加した後、加熱イミド化した PI 膜のイミド化挙動について調査した結果、添加した PEG は可塑剤として作用し、各半脂環式 PI のイミド化率が著しく向上することを確認した。さらにブリズムカプラー法により、得られた薄膜の光学特性を調査した結果、半脂環式 PI、芳香族 PI のいずれの場合でも、PEG を添加して調製した薄膜は小さな複屈折を示し、かつ平均屈折率が向上することを確認した。これは PEG の導入に伴い PI 分子鎖の配向が乱れること、PEG が高温まで残留することで PI の分子運動性が向上し、PI がより安定な構造（凝集構造）を形成したことによるものと推察した。このように、PI の分子設計のみならず、PEG のような可塑剤を PI 前駆体溶液に添加することによる高次構造制御に基づいて、PI 薄膜の屈折率を向上させることができるという新しい知見が得られた。

第 3 章では、非相溶性 PI ブレンド物の相分離構造を異方性フィラーの配向制御に適用した PI 複合材料の高熱伝導化を目的として、両相のドメインが薄膜の表面から裏面に貫通する特異的な相分離構造 (VDP 構造) を形成する硫黄含有 PI (SD) とフッ素含有 PI (TF) のブレンド物に対して形状異方性を有する針状酸化亜鉛 (n-ZnO) を添加した新規な複合材料を作製した。顕微 ATR-IR スペクトルから、導入した n-ZnO は、高粘度である TF 相に偏析することが確認された。得られた n-ZnO を含有する複合膜は、異方性の小さなピラミッド型酸化亜鉛 (p-ZnO) を含有するブレンド複合膜や単独の PI ホモポリマー中に ZnO を分散させた複合膜などの既報の材料と比較して、顕著に高い熱伝導率を示した。透過 X 線回折と FE-SEM の画像解析から、単独の PI ホモポリマーからなる複合膜と比較して、ブレンド複合膜に導入した n-ZnO の配向は、より等方化していることを確認した。この結果から、得られたブレンド膜の熱伝導率の大幅な向上は、VDP 構造の形成により、n-ZnO が片方の相へ偏析することでパーコレーション閾値が低下するだけでなく、n-ZnO の閉じ込めによる配向の等方化（面外配向成分の向上）に起因することを明らかにした。

第 4 章では、相分離構造制御に基づくフィラーの閉じ込め効果の増大と異方性フィラーの面外配向制御を企図し、重合誘起相分離が期待される可溶性 PI と熱架橋性樹脂の前駆体であるビスマレイミド (BMI) のブレンド物に n-ZnO を導入した複合膜 (BMI/PI/n-ZnO) を調製した。得られたブレンド複合膜は、第 3 章と同様、相分離した両相のドメインが共に薄膜の表面から裏面に貫通する特異的な相分離構造を形成すること、さらに第 3 章の海島相分離構造とは異なる疑似網目構造を形成したことにより、n-ZnO がより体積分率の小さいドメインへと偏析していることを確認した。SEM-WDS の結果から、導入した n-ZnO は BMI リッチ相に偏析していることが示唆された。得られたブレンド複合膜は少量の n-ZnO 添加量においても顕著に高い熱拡散率を示し、第 3 章で調製した VDP 構造を形成するブレンド複合膜や単独膜中に n-ZnO を分散させた複合膜と比較しても、大幅な熱拡散率の向上が達成された。透過 X 線の結果から、BMI/PI/n-ZnO ブレンド複合膜はこれまでに調製した薄膜と比較して、導入した n-ZnO の配向がより等方化していることが確認された。このように、同じ n-ZnO を相分離構造中に導入しても、相分離構造の形態を変化させることで、複合材料の熱伝導特性を大きく向上させることができるという新しい知見を得た。

第 5 章では、本研究において得られた成果を総括するとともに、今後の展望を示した。

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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

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 (工学) Doctor of |
| 学生氏名 : Student's Name | 内田翔也 | | 指導教員 (主) : Academic Advisor(main) | 安藤 慎治 |
| | | | 指導教員 (副) : Academic Advisor(sub) | |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Polyimides (PIs) have been widely used for insulating materials and flexible printed circuit (FPC) board owing to their excellent heat resistance, mechanical properties and insulating properties. Especially for FPC, improvement in heat dissipation of PIs has been desired with the miniaturization and high performance of electronic devices. Since heat generated from the circuits is transported in the vertical (i.e. out-of-plane) direction, it is critical to improve the thermal conductivity in the thickness direction of the film. In this thesis, it was attempted to improve the out-of-plane thermal conductivities of PI composite films by the following methods.

In chapter 1, the backgrounds of polymer composite materials exhibiting high thermal conductivity are reviewed.

In chapter 2, for enhancing the degree of imidization (ϕ_i) of semi-aliphatic PIs usable to insulating layers, the values of ϕ_i were evaluated by FT-IR. It was found that the ϕ_i of the semi-aliphatic PIs possessing rigid structures were relatively low. Polyethylene glycol (PEG) was then added to solution of poly(amic acid)s (PAAs) which are precursors of semi-aliphatic PIs, and their thermal imidization behaviors were investigated. By adding PEG as a plasticizer, the ϕ_i of each semi-aliphatic PI was remarkably enhanced. Moreover, the PEG-added PI films exhibited small in-plane/out-of-plane birefringence as well as high average refractive indices, which is attributable to the reduced orientation of the PI main chains and the formation of energetically stable aggregation structures with the help of the enhanced molecular mobility.

In chapter 3, for enhancing the thermal conductivity of PI blend composite films, phase separation phenomenon was used to control the orientation of anisotropic fillers incorporated in immiscible PI blends. The specific phase separation structure, i.e. vertical double percolation (VDP) structure, was formed in the blends of a sulfur-containing PI (SD) and fluorine-containing PI (TF), in which the two phases were separately aligned along the out-of-plane direction. We attempted to prepare novel PI blend composite films which form VDP structures with needle-shaped ZnO (n-ZnO) particles. Micro ATR-IR spectra demonstrated that the introduced n-ZnO particles were selectively incorporated in the TF-rich phase. The blend composite films containing n-ZnO exhibited significantly enhanced thermal conductivity than the blend composite blend films containing pyramidal ZnO (p-ZnO) particles with isotropic shapes and the PI composite films containing homogeneously dispersed n-ZnO and p-ZnO. In addition, the orientations of n-ZnO particles incorporated in the blend composite films were characterized to be more isotropic based on transmission X-ray diffraction and image analysis of FE-SEM. Therefore, we concluded that the significant enhancement of the novel blend composite films containing n-ZnO particles is attributable to the partial out-of-plane orientation of n-ZnO particles associated with the formation of VDP structures.

In chapter 4, for enhancing the confinement effect of n-ZnO particles in the blend composite films based on the controlling techniques of phase separation and the out-of-plane orientation of the anisotropic fillers, novel blend composite films were prepared by mixing a soluble PI, bismaleimide (BMI), and n-ZnO, in which BMI is a precursor of thermally cross-linked resin. The blend composite films thus obtained presented phase separation structures where both the phase-separated domains are separately aligned along the out-of-plane direction, and n-ZnO particles were confined in narrower regions in the composite films with the formation of phase separation structures which differ from those in Chapter 3. Moreover, the obtained composite films exhibited significantly enhanced thermal conductivity due to more promoted isotropic orientation of n-ZnO particles.

In chapter 5, the major results and conclusions obtained in this study are summarized and future perspectives in this field of research are featured.

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).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).