

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 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		内田 翔也	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	安藤 慎治	教授	審査員	浅井 茂雄	准教授	
	審査員	扇澤 敏明	教授				
		森川 淳子	教授				
		戸木田 雅利	准教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「可塑剤および異方性無機粒子の導入によるポリアミド薄膜の光学・熱伝導特性の制御」と題して4章より構成されている。ポリアミド (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。特に後者においては、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。回路導体から発生する熱は、回路の垂直方向に放散されるため、膜を貫通する方向 (面外方向) の熱伝導率の向上が重要となる。本論文では、PI 膜の面外方向の高熱伝導化を目的とし、以下の検討を行っている。

第1章「序論」では、高分子物質及び複合材料の高熱伝導化に関する研究背景を概説し、本論文の目的を示している。

第2章「ポリエチレングリコールの添加に伴う半脂環式ポリアミドのイミド化率の向上」では、半脂環式ポリアミド (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、主に低誘電率の層間絶縁膜として用いられる4種の半脂環式 PI に着目して、FT-IR 分析よりイミド化率を評価している。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) を添加した場合、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明らかにしている。さらにプリズムコープラー法により得られた薄膜の光学特性を調査し、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ている。これは PEG の導入に伴い PI 分子鎖の配向が乱されること、PEG が高温まで残留することで PI の分子運動性が向上し、結果として PI がより稠密な凝集構造を形成したことに起因することを明らかにしている。これらの結果より、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できるとの新しい知見を得ている。

第3章「垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造の形成に伴う異方性粒子の配向制御」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、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 ( $n\text{-ZnO}$ ) を添加した新規な複合材料を作製している。得られた  $n\text{-ZnO}$  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 ( $p\text{-ZnO}$ ) を含有するブレンド複合膜や PI ホモポリマー中に  $\text{ZnO}$  を分散させた複合膜などの既報の材料と比較し、顕著に高い熱伝導率を示すことを見出している。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  $n\text{-ZnO}$  の配向がより等方化することを確認している。これらの結果より、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、 $n\text{-ZnO}$  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はなく、 $n\text{-ZnO}$  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ている。

第4章「異方性粒子を含有するビスマレイミド/可溶性ポリアミド混合系を基盤とする新規相分離複合膜の調製と熱伝導特性」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  $n\text{-ZnO}$  を導入した新規な複合膜 (BMI/PI/ $n\text{-ZnO}$ ) を調製している。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とも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、 $n\text{-ZnO}$  が体積分率のより小さいドメインへと偏析していることを明らかにしている。得られたブレンド複合膜は少量の  $n\text{-ZnO}$  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  $n\text{-ZnO}$  を分散させた複合膜と比較して、大幅な熱拡散率の向上を達成している。透過 X 線の結果から、BMI/PI/ $n\text{-ZnO}$  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  $n\text{-ZnO}$  の配向がより等方化していることを確認している。これらの結果より、同じ  $n\text{-ZnO}$  を相分離構造中に導入した場合でも、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の大幅な向上が可能となるとの新しい知見を得ている。

第5章「総括」では、本研究で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は PI を始めとする高分子材料とのブレンド及び複合化に基づく PI 複合材料の光学・熱伝導特性の制御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。