

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)	要約
Type(English)	Outline

可塑剤および異方性粒子の導入に伴うポリイミド薄膜の 光学・熱伝導特性の制御

内田 翔也 (指導教員 安藤 慎治 教授)

【緒言】

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。回路導体から発生する熱は、上下の層である絶縁膜の表面から裏面に伝わるため、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。液晶性高分子や母材中に導入した異方性フィラーに外場を印加することで液晶性高分子や異方性フィラーの配向を制御する試みが行われているが、工業的な面からこれらが自発的に配向する手法が望まれている。そこで本論文では、片方の相にのみ異方性フィラーを偏析させることによる配向の効果と熱伝導率の向上に関する調査を行った。

【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イミドのイミド化率の向上】

半脂環式PIは耐熱性、機械的強度、そして透明性に優れることから、低誘電率の絶縁膜として用いられる。しかし半脂環式PIは構造異性体や立体障害などの影響から、脱水閉環反応(イミド化)が進行しにくいことが知られている。本研究では、4種類の半脂環式PIのイミド化の割合(イミド化率)の変化をFT-IRを用いて定量的に評価するとともに、半脂環式PIのイミド化率の向上方法を検討した。

各PI前駆体溶液は原料であるジアミンと酸二無水物をN,N-ジメチルホルムアミド(DMAc)に溶解させ、1日以上攪拌することで調製した。次いで、PI前駆体溶液をSi基板の上にスピコートし、180°C、230°C、300°Cで各30分間熱処理することにより、PI薄膜を調製した。まず300°Cで熱処理した各半脂環式PIのFT-IRにおける吸収を比較した。イミド化の進行に従い、1380 cm⁻¹付近のC-N伸縮振動の強度が増大する。半脂環式PIのC-N伸縮振動を比較すると、HP-PI > CB-PI > CP-PI > TC-PIの順に吸収強度が低下している(Fig. 1)。これらのイミド化の進行には、各PI前駆体の分子構造(主鎖)の柔軟性が関与すると考えられる。

そこで前駆体の柔軟性向上を目的として、脂環式PIの前駆体溶液中に可塑剤としてポリエチレングリコール(PEG)を添加した結果、イミド化が著しく進行することを確認した。これはPEGがPI前駆体と相溶し、みかけのT_gを低下させ、閉環しやすくなったためと考えられる。さらにPEGを添加してイミド化したPI薄膜は、添加しないPI薄膜と比較して、複屈折が顕著に低下し、かつ平均屈折率が上昇することが確認された(Fig. 2)。これは、PEG存在下での閉環反応がPIの分子鎖の運動性を向上させ、結果としてPI分子鎖の配向を等方化したこと、及びPIが凝集しやすくなったことに起因すると推測される。以上の結果より、PEGは半脂環式PIのイミド化率を向上させるだけではなく、結果として緻密で等方的な膜を作製するための優れた添加剤であることを確認した。

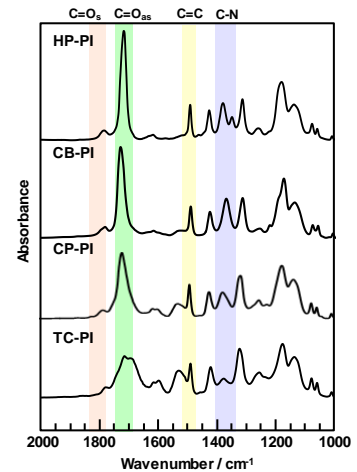


Fig. 1 FT-IR spectra of semi-aliphatic PIs cured at 300 °C.

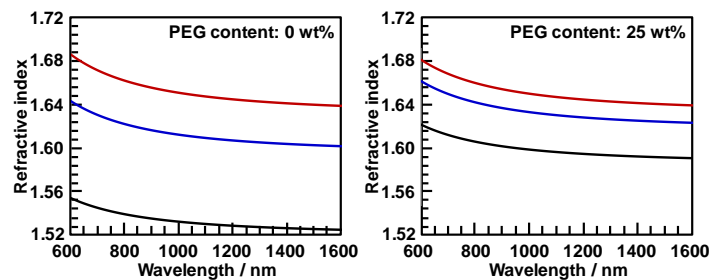


Fig. 2 Wavelength dispersion of refractive indices of BP-PI with and without PEG thermally cured at 350 °C. Red, blue, and black lines correspond to in-plane, average and out-of-plane refractive indices, respectively.

【第3章 垂直型ダブルパーコレーション構造の形成に伴う異方性フィラーの配向制御】

フレキシブル基板の絶縁層に用いられる PI は、近年の電子機器における放熱の問題から、より一層の高熱伝導化が求められており、近年、異方性フィラーを高分子材料中に導入することで熱伝導率に異方性を持たせる研究が行われている。主に外場を用いて異方性フィラーを面外方向に配向させる試みが行われているが、工業的な面からは異方性フィラーが面外に自発的に配向することが望ましい。そこで我々は、フッ素を含有する PI (TF) と硫黄を含有する PI (SD) から形成される垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 相分離構造に着目した。この相分離構造は、相分離した両相がともに薄膜の表面から裏面に連なる構造を形成するため、異方性フィラーを導入した場合、面外方向に沿って形成される界面の影響により、フィラーが面外に配向しやすくなると考えられる。そこで本研究では、VDP 構造に異方性フィラーを導入し、異方性フィラーの配向制御による PI 複合膜の高熱伝導化を試みた。

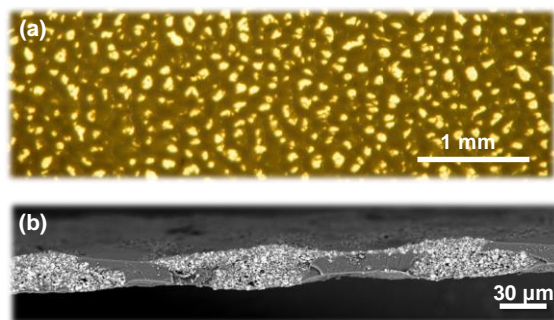


Fig. 3 (a) Optical microscopic and (b) Cross-sectional images of TF/SD blend.

異方性フィラーである n-ZnO を含有する PI 前駆体溶液は、DMAc 中に n-ZnO を分散させた溶液にジアミンと酸二無水物を連続的に添加することで調製した。フィラーを含有しない PI 前駆体溶液も同様の手順で調製した。次いで両 PI 前駆体溶液を混合し、4 h 攪拌することで PI 前駆体ブレンド溶液を調製した。これを Si 基板の上にスピコートし、最終イミド化温度 350°C で熱処理することで PI ブレンド膜を作製した。光学顕微鏡写真と断面 SEM 像の結果から、導入した n-ZnO 粒子は、相分離した片方の相に優先的に取り込まれており、かつ両相が薄膜の表面から裏面に連なる VDP 構造を構築していることが確認された (Fig. 3)。得られたブレンド膜の面外方向の熱伝導率を比較したところ、本章で作製したブレンド膜は、同様の方法で等方形状のフィラー (p-ZnO) を分散させたブレンド膜と比較して、顕著に高い熱伝導率を示すことが確認された (Fig. 4)。ブレンド膜中の異方性フィラーの配向を广角 X 線回折、および FE-SEM を用いて調査した結果、フィラー含有量の増加に伴い、異方性フィラーの配向がより等方的になることが確認された。このことから、ブレンド膜における熱伝導率の向上の要因は、VDP 構造の形成に伴う異方性フィラーの等方性の高い配向 (面外配向の増加) に起因すると結論付けた。

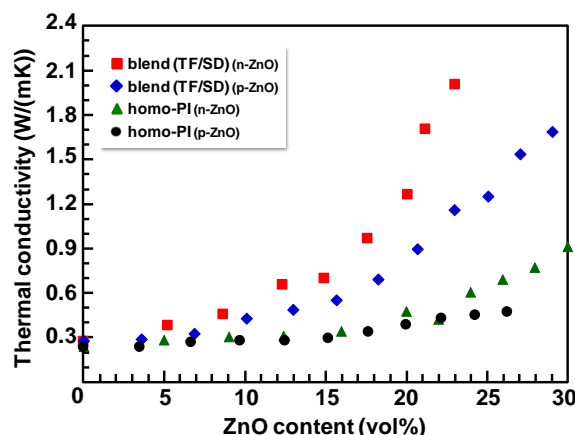


Fig. 4 Thermal conductivity on PI composite films with ZnO content.

【第 4 章 異方性粒子を含有するマレイミド/可溶性ポリイミド系相分離複合膜の調製と熱伝導特性】

第 3 章で作製したブレンド膜において、異方性フィラーが相分離した片方の相に優先的に取り込まれていることが明らかとなった。しかし第 3 章の検討では、海相中で一部の異方性フィラーが面外に配向することが示されたが、完全には面外に配向していない。異方性フィラーの面外配向性を向上させるためには、異方性フィラーを島相の方に導入するか、または相分離構造の形態を変化させることが重要である。そこで我々は、ビスマレイミド (BMI) と可溶性 PI とのブレンド系に着目した。このブレンド系は大量成分である BMI が島相、少量成分である可溶性 PI が海相になる特異的な相分離を起こす組み合わせであり、濡れ性の影響からカーボンナノチューブなどのフィラーが BMI 相に偏析することが報告されている。もし本研究で用いる異方性フィラーを BMI 相に偏析させ、VDP 構造を構築させることができれば、複合材料のさらなる高熱伝導化が期待できる。そこで本研究では、異方性フィラーを含有する BMI と可溶性 PI との複合膜を調製し、第 3 章と同様に相分離構造における形態の変化に伴う、熱伝導特性の影響について調査した。

異方性フィラーを分散させた *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP)中に可溶性 PI と BMI を溶解させ、4 h 攪拌することでブレンド溶液を調製した。次いでブレンド溶液をガラス板上にスピコートし、最終熱処理温度 250 °C で熱することにより、BMI/可溶性 PI 複合膜を作製した。第 3 章と同様、作製したブレンド膜は両相が薄膜の表面から裏面に連なる特異的な相分離構造を形成していた (Fig. 5)。SEM-WDS の結果から、導入した異方性フィラーは BMI リッチ相に偏析することが確認された。濡れ係数の計算結果より、異方性フィラーは可溶性 PI よりも BMI との親和性に優れていることが判明したことから、異方性フィラーの BMI リッチ相への偏析は、両者の高い親和性に起因すると考えられる。調製したブレンド膜は、第 3 章のブレンド膜と比較して、顕著に高い熱拡散率を示すことが確認された (Fig. 6)。この要因を調査するため、広角 X 線回折によるフィラーの配向解析を行った結果、異方性フィラーがさらに高い等方性で配向していることが確認された。この結果より、本研究で作製したブレンド膜において熱拡散率が向上した要因は、作製したブレンド膜の相分離形態が変化したことで、ブレンド膜に導入した異方性フィラーの配向がより等方的になったことに起因すると結論付けた。

【総括】 本研究では、ポリイミド (PI)中にポリエチレングリコール (PEG)や異方性粒子を導入することで、PI および PI ブレンド膜の光学・熱特性の制御を試みた。第 2 章では、「PEG の導入はイミド化率を向上させるとともに、分子配向がより等方的、かつ緻密な膜を与えること」を明らかにした。第 3 章では「ブレンド膜中に異方性フィラーを導入することで、導入した異方性フィラーがより等方的に配向するために、熱伝導率が向上すること」を明らかにした。第 4 章では、第 3 章で得られた知見をもとに「第 3 章とは異なる相分離形態のブレンド膜を調製し、異方性フィラーを導入することで、異方性フィラーの配向状態がさらに等方的になることで熱伝導特性が顕著に向上すること」を明らかにした。

【報文目録】 (List of Publications)

1. **Shoya Uchida**, Tsutomu Takeichi, Ryohei Ishige, Shinji Ando, “Reduction in Imidization Temperature of Semi-aliphatic Polyimides by Incorporation of Polyethylene Glycol Additive” (to be submitted)
2. **Shoya Uchida**, Tomoya Murakami, Takeru Iwamura, Ryohei Ishige, Shinji Ando, “Enhanced Thermal Conductivity in Immiscible Polyimide blend Composites with Needle-Shape ZnO Particles” (to be submitted)

【講演目録】 (List of Conferences)

1. **Shoya Uchida**, Tomoya Murakami, Takeru Iwamura, Ryohei Ishige, Shinji Ando, “Enhancement of Thermal Diffusivity in Phase-separated Polyimide Blend Films Containing Needle-Shaped ZnO Particles” *19th Symp. Thermophys. Prop.* (Colorado), (2015) 査読あり.
2. **Shoya Uchida**, Tomoya Murakami, Takeru Iwamura, Ryohei Ishige, Shinji Ando, “Enhancement of Thermal Conductivity in Composite Films of Polyimide with Needle-shaped ZnO particles” *Tsinghua-TokyoTech Joint Nanotech Symposium* (Guilin), (2015) 査読なし. 他 7 件

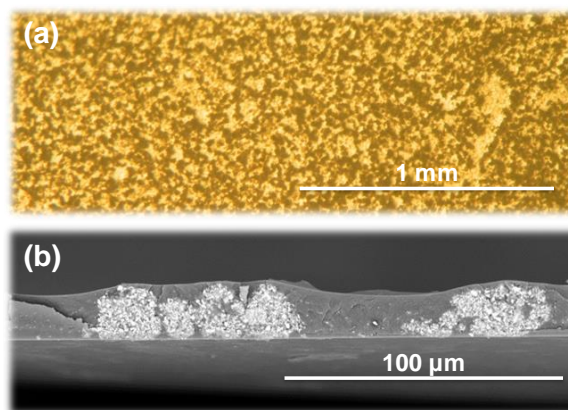


Fig. 5 (a) Optical microscopic and (b) cross-sectional SEM images of BMI/BPADA-MPD blend.

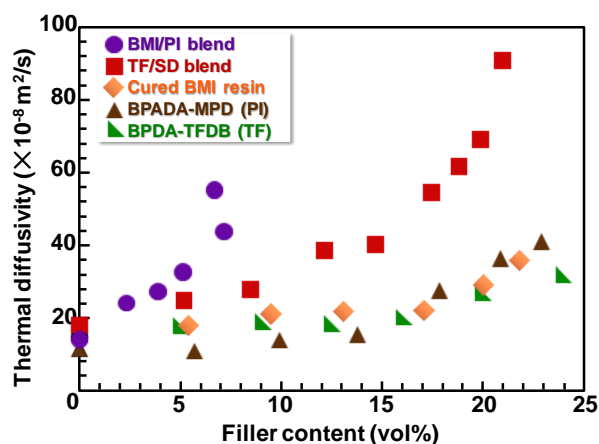


Fig. 6 Thermal diffusivity on composite films with filler content.