

## ポリイミドブレンド／金属酸化物ハイブリッド薄膜における フィラー径増大及び熱伝導パス形成による熱拡散率の向上

東工大院理工 ○村上 知也・久保寺 茜・谷本 瑞香・依藤 大輔・安藤 慎治

### [要旨]

ポリイミド (PI) をマトリックスとするハイブリッド薄膜の熱伝導率向上を目的とし、膜厚方向に貫通した相分離構造 (VDP 構造) を形成させ、金属酸化物 (ZnO, MgO) 粒子が一相に偏析した構造を構築した。粒子偏析相では粒子が高密度に充填されるため、高効率の熱伝導パスとなる。粒径の異なる二種の粒子をフィラーとして用い、分散粒子径が PI 薄膜の熱伝導率向上に与える効果を検討した。その結果、高分子とフィラー粒子の界面熱抵抗が熱伝導率向上を妨げるため、粒径の大きな粒子を用いて界面熱抵抗の影響が低減すると、フィラー充填率が低い薄膜であっても大きな粒子を含む薄膜は小さな粒子を含む薄膜を超える熱伝導率を示した。この傾向は相分離構造を持つ薄膜においてさらに顕著であり、フィラー充填量が比較的少ない薄膜であっても、相分離構造の形成と相対的に大きな粒子を用いることで高い熱伝導性を発現することを示した。

### [緒言]

近年、半導体デバイスや集積回路の小型・高性能化に伴い素子内部から発生する熱量が大幅に増大しているため、層間絶縁膜などに使用する耐熱性高分子薄膜における膜厚方向の熱伝導性向上が求められている。高熱伝導性粒子をフィラーとして高分子に分散させた材料開発がすでに多方面で進められているが、高分子とフィラーの界面における熱抵抗が大きいため、粒子を分散するだけでは要求を満足する熱伝導特性は得られない。さらに、薄膜の製膜・加工性、柔軟性、絶縁性 (高絶縁破壊電圧)、経済性の維持・向上が求められるため、フィラーの添加量は制限される。我々はこれまで、銀イオンに対して親和性の異なる 2 種の PI を用いて作成したポリマーブレンド中で熱還元を行うと、銀ナノ粒子が一方の相に選択的に析出することを報告している[1]。また、2 種の PI 前駆体のブレンド溶液を用いて薄膜の膜厚方向に共連続な相分離構造を発現させ、銀ナノ粒子を一方の相に選択的に析出させることで、他方がナノ粒子の排除領域となり、膜厚方向に銀ナノ粒子が偏析した熱伝導パスの形成を促進して、膜厚方向の熱伝導性を効率的に向上させる新たな材料設計を提案し、その妥当性を検証した[2,3]。上記の知見を踏まえ、PI ブレンド中に六角錐形状を有する酸化亜鉛(ZnO)ナノ構造体を偏析させたハイブリッド薄膜を作製し、その熱伝導性向上に対する有効性を示した[4]。また、この際形成される PI の共連続相分離及びフィラーの接触によるパーコレーションを垂直型ダブルパーコレーション(VDP)構造と呼ぶ。本研究では、これまでの研究を踏まえ、PI ブレンド中に立方体構造を持つ酸化マグネシウム(MgO)を偏析させたハイブリッド膜を作製、熱伝導性を測定し、粒子分散相の違いが薄膜の熱伝導性に与える影響を考察した。さらに、ZnO ナノ粒子を分散した薄膜の熱伝導率と比較することで、PI ブレンド薄膜の熱伝導性向上に与えるフィラー径の効果を検討した。

## [実験]

### 1. ハイブリッド薄膜の調製

明確な相分離構造を得るために含硫黄 PI と含フッ素 PI の非親和性を利用する。含硫黄 PI として BPDA-SDA (SD)、含フッ素 PI として BPDA-TFDB (TF) を選択した。DMAc にジアミン及び酸無水物を溶解後、1 日攪拌することで各 PI 前駆体としてポリアミド酸溶液(PAA)を合成した。別々に合成した 2 種の PAA を固形成分が等モル量になるよう混合し PI ブレンドの前駆体を得た。PI ブレンドに用いた PI の構造式を Fig. 1 に示す。また、粒子を分散する場合は PAA の調製前に粒子を DMAc に分散し、ホモジナイザー (US-50, 日本精機製作所) により粒子間凝集を崩して個々の粒子を均一に分散させた後、原料物質を加えて PAA を調製した。PAA 及びフィラー含有 PAA を Si 基板上にスピンコートし、N<sub>2</sub> 雰囲気下、70 °C 1 h 乾燥して製膜した。得られた PAA 薄膜を基板から剥離後、最高温度 350 °C 1.5 h、加熱イミド化することにより、相分離構造を有する PI ブレンド薄膜を得た(膜厚 25~30 μm)。酸化亜鉛(ZnO)及び酸化マグネシウム(MgO)粒子を使用し、両者の結晶は同等の熱伝導率(55 W/m·K)を有する。それぞれの SEM 像を Fig. 2 に示す。

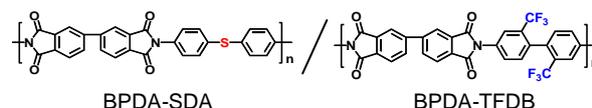


Figure 1. Structures of PI blend: BPDA-SDA / BPDA-TFDB.

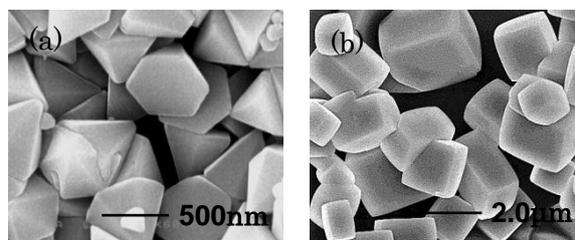


Figure 2. SEM images of (a) ZnO nano-pyramidal particles and (b) MgO micro-cube particles.

### 2. 観察・測定

面外方向の薄膜断面観察には、簡易 SEM (日立卓上顕微鏡: Miniscope TM3000, 日立ハイテク) を用いて反射電子像の観察を行った。その際、PI 薄膜をエポキシ樹脂に埋め込み研磨して平滑な断面を表出させ、炭素を蒸着した後に観察を行った。熱伝導性の評価は、室温における膜厚方向の熱拡散率を温度波熱分析(TWA)法 (アイフェイズ, i-Phase Mobile-1u) [5] により測定した。熱拡散率は、熱伝導率を比熱容量と密度で除した物質の熱伝導性の支配的な要因となる物性値である。

## [結果と考察]

### 1. MgO 粒子分散薄膜

初めに、MgO 粒子を分散した薄膜の結果について報告する。各薄膜の熱拡散率を Fig. 3 に示す。Fig. 3(b),(c) のようにフィラーが高密度に充填されているドメイン(領域)とフィラーがほぼ存在しないドメインが薄膜の面外(縦)方向に明確に区別できる場合を ordered VDP、Fig. 3(d),(e) のように相分離は見られるが縦方向に明確な区別がない場合を disordered VDP とし分類した。また、PAA 調製時に粒子を加えた PAA を TF 及び SD と記述した。結果として、加えた PAA の種類によらず、フィラーの分散状態の影響が D<sub>⊥</sub> に顕著に表れた。フィラーが均一に分散した系と比較すると、相分離系はすべての試

料で高い熱拡散率を示した。中でもordered VDP構造を有する試料の $D_{\perp}$ 値が最も高く、膜厚方向にPIドメインが存在することで粒子が膜厚方向に集まりやすく、粒子が集積することで効率的な熱伝導パスが形成され、熱伝導率の向上に大きな寄与を与えたと考えられ、これは以前の検討[3]の結果とも一致する。そこで以降では、VDP構造を形成した薄膜をBlendと呼び、均一分散及び異なる粒子を用いた薄膜で比較する。

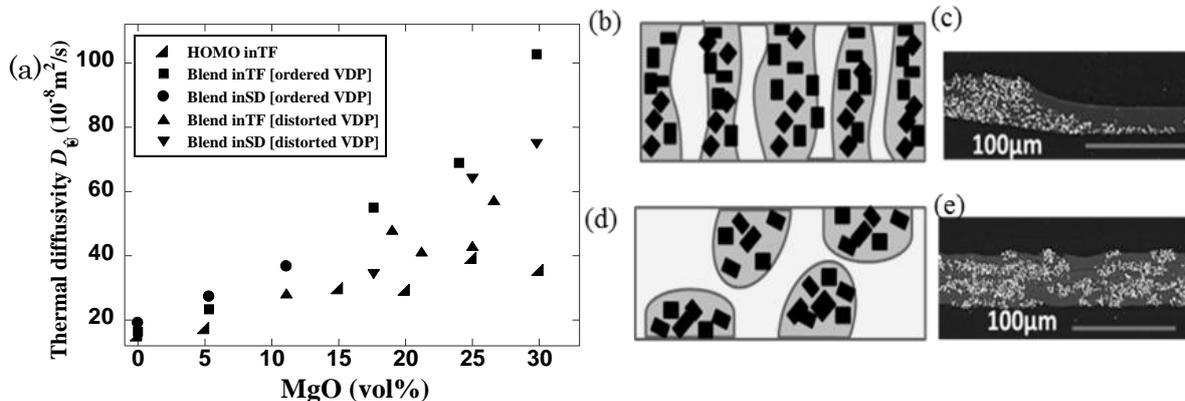


Figure 3 (a) Thermal diffusivity of hybrid films, (b) schematic image and (c) SEM image of ordered VDP (d) schematic image and (e) SEM image of distorted VDP.

## 2. 異なる粒子径のフィラーを用いた試料の比較

PI薄膜における膜厚方向の熱拡散率に与える粒子径の効果を検討するために、本研究で用いたMgO (平均径:  $1.2 \mu\text{m}$ )をフィラーにした薄膜とZnO (平均径:  $0.5 \mu\text{m}$ , Ref.[3])をフィラーにした薄膜の熱拡散率を比較する。Fig. 4に検討[3]と本研究の結果を示す。

粒子が均一分散した薄膜を HOMO と表記する。まず、両粒子の HOMO における  $D_{\perp}$  を比較すると、測定した範囲内ではフィラー含量 (vol%) にかかわらず常に MgO 粒子を含む薄膜が高い  $D_{\perp}$  を示した。これは同体積で粒子径の異なる粒子を比較した場合、粒子径が大きいほど熱抵抗が生ずる異種界面を伝わる熱量が減少するためである。特に両検討ともに PI 薄膜の膜厚が  $30 \mu\text{m}$  前後であるため、粒子径と膜厚の大きさを考慮すると、粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  から  $1.2 \mu\text{m}$  に増加したことによる  $D_{\perp}$  への影響は大きい。

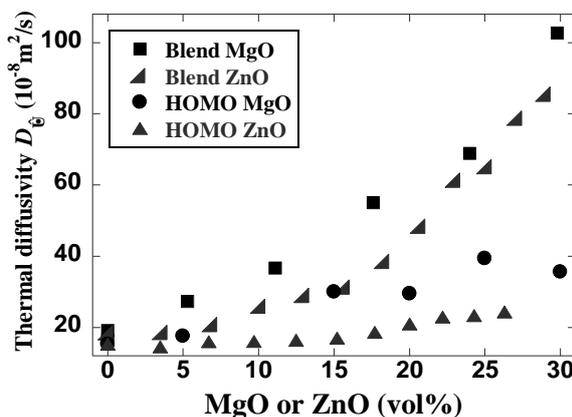


Figure 4.  $D_{\perp}$  of Blend and HOMO films with different vol% of ZnO or MgO particles.

次に、ordered VDP である Blend 系を比較する。まず、ZnO 粒子を含む Blend は 15 vol% まで、充填量が上昇するにつれて HOMO と比較して  $D_{\perp}$  が明確に増加している。15 vol% で  $D_{\perp}$  の増加傾向はさらに顕著となり、同じ充填量では HOMO の数倍に達する。 $D_{\perp}$  の増加率が大きく上昇する濃度は“パーコレーション濃度”として知られ、粒子同士が直接的に接触することにより熱が効率的に伝導する濃度である。次に、MgO 粒子を含む

Blend に注目すると、ZnO 粒子系の  $D_{\perp}$  の増加傾向と異なり、0 vol% から 29.8 vol% までほぼ一定の  $D_{\perp}$  増加量を示した。この系では明確なパーコレーション濃度が観察されず、ZnO 粒子分散系に比べて低い充填量においても  $D_{\perp}$  の顕著な増加傾向が見られることから、界面熱抵抗の減少及び粒子径が大きいことで粒子同士の接触が容易となり、 $D_{\perp}$  が上昇しやすくなったと考えられる。15 vol% 以上では、ZnO 粒子分散系もパーコレーション濃度を超え、熱の伝達効率が著しく上昇し、25 vol% 付近ではどちらの粒子分散系も同程度の  $D_{\perp}$  値を示した。これは、充填量の増加に伴って粒子径が大きいことによる粒子同士の接触の容易さに優位性がなくなり、 $D_{\perp}$  に著しい差が現れなくなったと考えられる。以上より、粒子径が大きいことによる界面熱抵抗減少の効果は、VDP 構造を持つ薄膜においては、低い充填量領域のみ観察され、充填量の増加に伴い粒子径による効果が顕著でなくなることが示された。

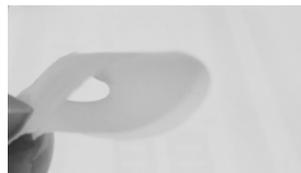


Figure 5. Blend film (MgO 24vol%)

#### [まとめ]

以上の結果から、垂直型ダブルパーコレーション (VDP) 構造の形成が、PI 薄膜の膜厚方向の熱拡散率向上に極めて有効であることが示された。本研究ではさらに、界面抵抗による熱拡散率の減少及びパーコレーション現象の発現は、VDP 構造においては充填量の低い状態から顕著な影響を与えることが明らかになった。一般に粒径の大きな粒子を用いることでハイブリッド膜の可撓性は落ちると考えられるが、本研究では均一分散の 30 vol% と VDP 構造の 13 vol% が同等の熱拡散率を示すため、高い可撓性(Fig.5)を保ったまま粒径の大きなフィラーを用いることが可能であることを示した。本研究の結果から、“明確な VDP 構造”の形成が添加量を減少させつつ膜厚方向の熱伝導率を効率的に向上させるだけでなく、低充填量においては粒径の大きな粒子の利用が有効であることを示すことができた。

#### [参考文献]

- [1] S. Matsuda, Y. Yasuda, and S. Ando, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2221.
- [2] D. Yorifuji, and S. Ando, *Polym. Prep. Japan*, **2008**, 57, 3502.
- [3] D. Yorifuji, and S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 43, 7583.
- [4] D. Yorifuji, and S. ANDO, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 12, 4402.
- [5] T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, *Therm. Acta.*, **1997**, 304/305, 151.