

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06887

研究課題名（和文）フィラーの修飾による高熱伝導性フィラー/ポリイミドフィルム作製の連続化技術の構築

研究課題名（英文）Development of continuous process for producing high thermal conductive filler / polyimide composite film using techniques of filler modification

研究代表者

春木 将司（Haruki, Masashi）

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：90432682

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では高熱伝導化したポリイミド材料の連続作製プロセスの基盤構築を目指し、ポリイミド材料に添加された高熱伝導性フィラーの配向構造形成を高速に行う技術の確立を目的とした。フィラーの配向操作に用いる外場として、電場ならびに磁場を利用した。研究遂行の結果、電場処理および磁場処理を行った場合、処理なしのものに比べ、ポリイミド複合材料の有効熱伝導率は明確に向上した。さらに、X線回折および絶縁破壊電圧の測定結果より、外場の印加処理によって、ポリイミド内のフィラーの配向状態が変化していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ポリイミド/高熱伝導性フィラー複合材料作製工程における電場処理と磁場処理がイミド化後の複合材料の熱伝導性に与える影響を明らかにした。

本研究の成果により、優れた耐熱性を有するポリイミドの高熱伝導化を、連続プロセスによって実施する技術の基礎データが蓄積され、実用化に向けた基盤が構築された。今後研究を重ねることによって、本複合材料が工業的に生産されれば、安価に高耐熱性のTIMの使用が可能となり、さらに、無機材料に代わり、軽量のポリマー材料の適用箇所が大きく増加することが見込まれる。

研究成果の概要（英文）：In the present research, the techniques to promptly form the oriented structure of the highly heat-conductive filler added to the polyimide material were investigated to develop the foundation of the continuous manufacturing process of highly heat-conductive polyimide material. An electric field and a magnetic field were used as the external fields used for the orientation operation of the fillers. As a result of the research, the effective thermal conductivity of the polyimide composite material was improved when the electric field and the magnetic field treatment were performed, compared with the non-treatment material. Furthermore, the measurement results of X-ray diffraction and dielectric breakdown voltage suggested that the orientation state of the fillers were changed by the application of the external fields.

研究分野：複合材料、プロセス工学、熱物性

キーワード：ポリイミド 複合材料 有効熱伝導率 配向構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電子機器で用いられる半導体の高集積化やパワーデバイスの出力増大等が急速に進み、機器内部での発熱密度の増加や温度の不均一性が製品設計の際に大きな課題となっている。内部雰囲気温度は製品寿命に大きく影響するため、機器内部で発生する熱を速やかに系外へ排出しなければならず、熱マネージメントの重要性は年々高まっている。多くの電子機器において、固体間の界面熱抵抗を減少させるためポリマー(樹脂)が熱伝導材料(Thermal Interfacial Material, TIM)として利用されている。特にポリイミドは優れた耐熱性を有するポリマーの一つであり、高耐熱性のTIMとして使用されている。しかしながら、ポリマーは熱伝導性が低く、効率的な熱輸送のためには、ポリマー材料の熱伝導率を向上させることが不可欠である。このような中、セラミックスや機能性炭素材料との複合化による高熱伝導化は有力な手法として研究が進められている。しかしながら、これまでの研究によって、ポリマー中にフィラーを単純に添加する場合、ポリマーとフィラーの界面抵抗が大きく、相当量のフィラーを添加しなければ熱伝導率の向上は見込めないことが分かっており、外場を用いてポリマー内部のフィラーの配向構造を操作し、熱伝導パスを形成することがポリマー材料の熱伝導率向上のために重要となる。

### 2. 研究の目的

本課題では高熱伝導化したポリイミド材料の連続作製プロセスの基盤を構築することを目指し、ポリイミド作製過程において、高熱伝導性フィラーの配向構造形成を高速に行う技術の確立を目的とした。さらに電気絶縁性等についても計測し、ポリイミド中のフィラーの配向構造の変化に伴う材料特性の変化を検討した。

### 3. 研究の方法

本研究では、カプトン系ならびにフッ素系のポリイミド、さらに市販ワニスより作製されるポリイミドを利用して実験を行った。なお、本研究で使用したフッ素系ポリイミドは2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)-hexafluoropropane (6FDA)と4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA)から成るポリイミドである。高熱伝導性フィラーにはセラミックス系フィラーとして六方晶窒化ホウ素、炭素系フィラーとして、カーボンナノチューブならびにカーボンナノファイバーを用いた。

ポリイミドは熱的安定性に優れ、且つ、溶媒溶解性が低い(もしくは溶解しない)ため、ポリイミドとフィラーの混合は、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の状態で行う必要がある。本研究では六方晶窒化ホウ素、炭素系フィラーともにポリアミド酸をジメチルホルムアミドに溶解させたポリアミド酸溶液と混合し、真空オーブンやホットプレートを利用して脱溶媒、イミド化することによってフィラー/ポリイミド複合シートを作製した。

フィラーの配向操作は電場と磁場の両方を検討した。直流電場を用いた電場処理の実験で用いた装置の概略図をFig. 1に示す。装置は高圧電源と電場印加部より構成され、電場印加部は断熱材で覆われ、ヒーターにより内部の温度を制御した。また、電極はテフロンで覆われ絶縁された。電場印加方法については、電極の正負極を固定する方法(固定極法)、および一定間隔で電極の正負を入れ替える方法(スイッチング法)の2種を比較した。

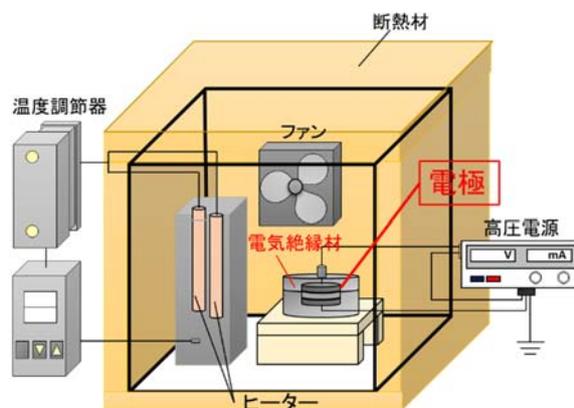


Fig. 1 電場印加装置の概略図

次に磁場印加装置の概略図をFig. 2に示す。本研究では磁場形成には2個のサマリウムコバルト磁石を用いた。磁石は30 mm×30 mm、厚さ10 mmの板状であり、ジュラルミンで保持した。磁石の間にフィラーを混ぜたポリアミド酸溶液を塗布した耐熱ガラスを設置しフィラーの配向操作を行った。磁場を利用した実験においては、六方晶窒化ホウ素に酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )ナノ粒子を担持させることにより磁場応答性を向上させたフィラーを用いた。

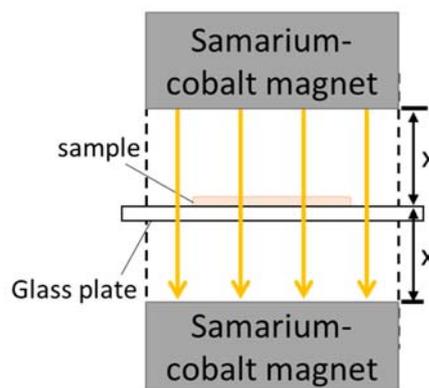


Fig. 2 磁場印加装置の概略図

本研究では、複合化シートの有効熱伝導率は当研究グループで作製した温度傾斜型定常法に基づく装置を用いて測定した。また、Fig. 1に示す直流電場印加装置の電極部を交換し、複合化シートの絶縁破壊電圧を測定した。

#### 4. 研究成果

まず、直流電場を利用したフィラーの配向操作による高熱伝導化について説明する。本検討では平均粒径が 11  $\mu\text{m}$  ならびに 0.5  $\mu\text{m}$  の 2 種の六方晶窒化ホウ素を用いた。また、ポリイミドには 6FDA-ODA より成るフッ素系ポリイミドを用いた。それぞれのサイズの六方晶窒化ホウ素を用いた場合のフィラー濃度ならびに電場印加方法と有効熱伝導率の関係を Fig. 3 に示す。共通の条件として印加電圧 1500 V、電極間距離 2.2 mm ならびに電場印加時間 4.5 h に設定した。図に示すように、六方晶窒化ホウ素のサイズならびに印加方法によらず、電場印加によって複合化シートの有効熱伝導率は向上した。また、固定極法はスイッチング法に比べ高い効果を示した。さらに、平均粒径 11  $\mu\text{m}$  の六方晶窒化ホウ素について、電場印加時間と有効熱伝導率の関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。固定極法を用いた場合、電場印加時間 1 h - 4.5 h の範囲で、有効熱伝導率の印加時間依存性はほとんど見られず、連続化プロセスの構築に重要となる、印加時間短縮の可能性を見出した。

また、X 線回折により得られる六方晶窒化ホウ素の (002) 面と (100) 面に起因するピークの強度比を用いて、ポリイミド中のフィラーの配向状態を解析した結果、電場印加によりフィラーの配向性が変化し、(002) 面に対する (100) 面の相対ピーク強度が大きくなっていることを確認できた。さらに、複合材料の絶縁破壊電圧を調べた結果、同じフィラー濃度において電場印加処理を行った複合膜は、配向操作を行っていない複合膜に比べ、明らかな電気絶縁性の低下が見られた。この結果は、電場印加により六方晶窒化ホウ素の配向状態が変化し、ポリイミド内に伝熱パスが形成されたことを示唆していると考えられる。

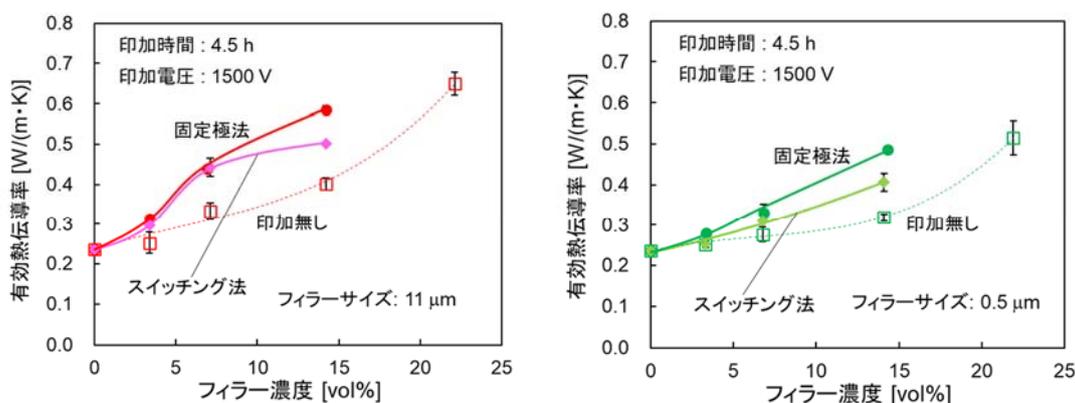


Fig. 3 フィラー濃度、電場処理方法と有効熱伝導率の関係

磁場印加処理による高熱伝導化では、市販のワニスにより得られるポリイミドを使用した。ポリアミド酸溶液(ワニス)と酸化鉄を担持した六方晶窒化ホウ素を混合した複合溶液に磁場を印加することにより、磁場処理を行わず作製したシートに比べ有効熱伝導率は明確に向上した。さらに、X 線回折ならびに絶縁破壊電圧を用いたポリイミド中のフィラーの配向状態の調査の結果、磁場を印加することによって配向状態が大きく変化していることが示唆された。

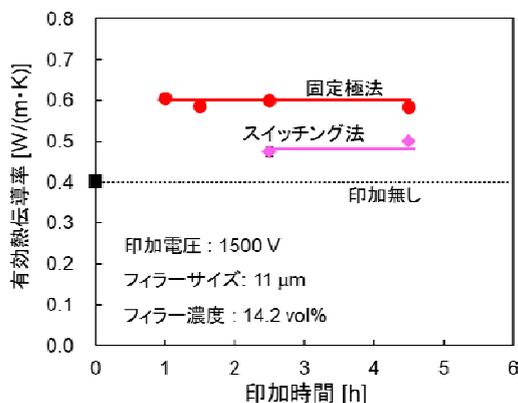


Fig. 4 電場印加時間と有効熱伝導率の関係

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masashi Haruki, Keitaro Tanaka	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Controlling thermal conductivities and electrical insulation properties of carbon nanofiber/polyimide composites using surface coating techniques	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Composites	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1002/pc.25591">https://doi.org/10.1002/pc.25591</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Haruki, Jun Tada, Ren Funaki, Hajime Onishi, Yukio Tada	4. 巻 684
2. 論文標題 Enhancing thermal conductivities of hexagonal boron nitride/fluorinated polyimide composite materials using direct current electrical fields	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thermochimica Acta	6. 最初と最後の頁 178491
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178491">https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178491</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Haruki, Keitaro Tanaka, Jun Tada, Hajime Onishi, Yukio Tada	4. 巻 40
2. 論文標題 Effective thermal conductivity for nanocarbon/polyimide and carbon nanofiber/hexagonal boron nitride/polyimide composites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Composites	6. 最初と最後の頁 3032-3039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1002/pc.25146">https://doi.org/10.1002/pc.25146</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yota Takatsu, Masashi Haruki, Hajime Onishi, Yukio Tada
2. 発表標題 Enhancing thermal conductivity of hexagonal boron nitride/polyimide composite sheet using magnetic field
3. 学会等名 5th International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Haruki, Jun Tada, Hajime Onishi, Yukio Tada
2. 発表標題 Theoretical studies for effective thermal conductivities of hexagonal boron nitride/polyimide composite materials
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金田佑貴, 春木将司, , 大西元, 多田幸生
2. 発表標題 交流電場を利用したカーボンナノファイバー/含フッ素ポリイミド複合材料の高熱伝導化
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春木将司
2. 発表標題 高熱伝導化した生体適合性ポリイミドシートの連続作製技術の基盤構築
3. 学会等名 金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会特別セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中啓太郎, 春木将司, 大西元, 多田幸生
2. 発表標題 表面コーティングによるナノカーボン/ポリイミド複合材料の熱伝導性と導電性の制御
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多田潤, 春木将司, 大西元, 多田幸生
2. 発表標題 電場を利用した含フッ素ポリイミドの高熱伝導化
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春木将司
2. 発表標題 エネルギー材料の現状と伝熱促進技術
3. 学会等名 化学工学会超臨界流体部会 第17回 サマースクール(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中啓太郎, 多田潤, 春木将司, 大西元, 多田幸生
2. 発表標題 機能性ナノカーボンとの複合化によるポリイミドシートの伝熱促進
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 多田潤, 田中啓太郎, 春木将司, 大西元, 多田幸生
2. 発表標題 生体適合性材料への利用を指向した含フッ素ポリイミドの高熱伝導化
3. 学会等名 化学工学会金沢大会2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----