

第7章

ポリイミド 有機－無機ハイブリッド

1. 有機－無機ハイブリッドの作製法

近年、有機材料と無機材料をナノレベルで混合した有機－無機ナノハイブリッド材料の研究が広範囲に行われている¹⁾。有機成分としては、ポリイミド(PI)を始めとする高分子が用いられることが多く、直鎖状高分子の他にも、枝分かれ高分子やゲルなども用いられている。その理由として、高分子の力学特性(柔軟性)、易加工性、構造多様性、経済性などの利点を大きく損なわずに、無機材料の特性や機能性を付与できることが挙げられる。無機成分には酸化ケイ素(シリカ)、粘土(クレイ)、金属酸化物、金属ナノ粒子、化合物半導体等、幅広い材料が用いられる。有機・無機ナノハイブリッド材料が注目される背景には、ナノレベルでの精密な分子設計や特性解析が可能となったことや、マイクロ(μm)スケールよりもナノ(nm)スケールで混合した方が、①光学特性、②電気特性、③機械強度、④熱的特性、⑤気体透過性、⑥吸水性等の物性が向上する例が次々と報告されたことなどがある。

有機(高分子)マトリックス中に無機物をナノスケールで分散させたハイブリッド材料を作製する手法もこれまで多く報告されているが、以下の3つに大別できる。

- ① ナノ微粒子直接分散法
- ② 層間挿入法
- ③ *in situ* 法

①の“ナノ微粒子直接分散法”は、無機ナノ粒子の表面を修飾するか、または高分子の主鎖末端や側鎖を修飾して、無機／有機成分の界面における両者の親和性を向上させ、その後、無機ナノ粒子をポリマーと混合するか、または無機ナノ粒子とモノマーを混合後に重合してハイブリッドを調製する方法である。ナノ粒子は表面エネルギーが大きいため二次凝集を起こしやすく、混練効率の高い設備で高分子

と混練してもナノハイブリッドを形成させることは一般に困難である。従って、何らかの方法で微粒子表面を処理して表面エネルギーを低下させ、二次凝集を防ぐとともに高分子との親和性を高めることが必要である。例えば、無機ナノ粒子が溶液中で安定に分散し、かつその表面官能基と高分子の反応において安定な共有結合が形成できる場合、粒子表面への高分子グラフトは有効である。通常、無機ナノ粒子表面のヒドロキシル($-\text{OH}$)基を利用する場合が多いことから、高分子末端の官能基が表面 $-\text{OH}$ 基と反応するために十分な活性を有することが重要である。そこで、高分子末端にイソシアナート基($-\text{NCO}$)やアルコキシシリル基($-\text{SiOR}$)などを導入することによってナノ粒子表面と共有結合を形成することが有効となる。一方、高分子の末端を $-\text{SiOR}$ 基で修飾し、無機ナノ粒子との親和性を向上させる方法も同時に有効である。

②の“層間挿入法”は、高分子／クレイ・ナノハイブリッドに多く用いられている方法である。代表的なクレイであるモンモリロナイト(MMT)は厚さ1 nmの板状結晶層(アルミナケイ酸層)が積層した構造を有している。ハイブリッド材料中のクレイの分散形態として、(a)クレイが凝集したまま分散している状態(cluster)、(b)アルミナケイ酸層間にポリマーが挿入した状態(intercalated)、(c)クレイのアルミナケイ酸層が一枚一枚剥離した状態(exfoliated, delaminated)の3通り(図1)が考えられるが、力学物性やガスバリア性等の点で(c)がより優れた物性を示す。

MMTの層間に存在する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などのカチオンは、有機物カチオンと交換可能であることから、層間挿入法はまずクレイの層間を有機成分で修飾し、モノマーまたはポリマーとの親和性を向上させる。次にモノマーをクレイの層間で重

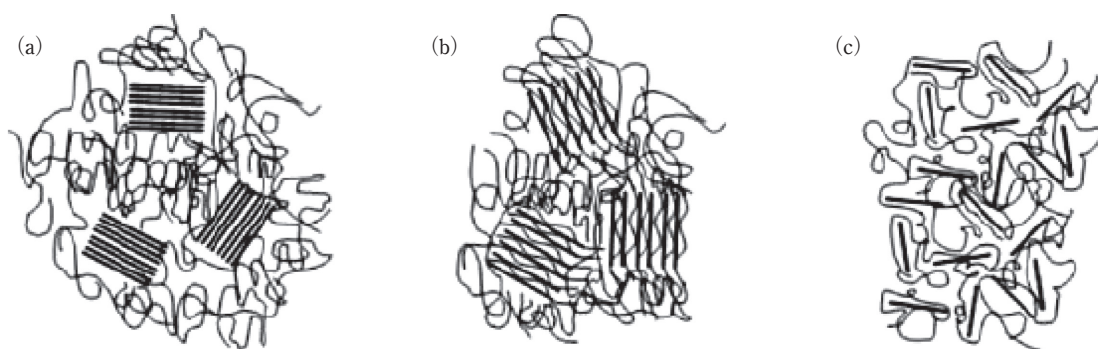


図1 クレイの分散状態の概念図

(a) 凝集したまま分散、(b) アルミナケイ酸層間にポリマーが挿入、(c) アルミナケイ酸層が剥離

合、またはクレイとポリマーとを液体中で攪拌や高温での混練により1層ずつ剥離させて、ハイブリッドを形成させる方法である。このハイブリッド化により5%重量温度、ガラス転移温度(T_g)、ガスバリア性、弾性率の増加や、線熱膨張係数(CTE)の減少などが報告されている。

③の“*in situ*法”はナノ粒子の生成とハイブリッド材料の形成を同時に行う方法であり、ゾル-ゲル法が幅広く用いられている。ゾル-ゲル法はシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)等の無機酸化物を低温で作製できる方法として知られている。原料はおもに金属アルコキシドであるが、金属のカルボン酸塩や、有機金属錯体、金属塩も原料となる。ゾル-ゲル法の特徴として、従来の酸化物製造法と比べてはるかに低温で

酸化物を調製できることや、溶液(ゾル)状態からのゲル化が挙げられる。有機高分子をこのゾル-ゲル反応系に共存させることにより、有機高分子と無機酸化物がナノレベルで分散した有機-無機ハイブリッドを調製することができる。ただし、全ての無機粒子がこの方法で高分子中に均一分散するわけではなく、両成分の親和性が十分に高い場合のみ、均一な高分子・無機ハイブリッドを得ることができる。 SiO_2 を例にとると、ゾル-ゲル法はアルコキシシランの加水分解とそれに続く縮合反応からなり、O-Si-Oを繰り返し単位とする3次元架橋構造を形成する方法である(図2)。ゾル-ゲル法には酸触媒または塩基触媒を用いることが多いが、触媒の種類や添加量により反応速度や得られるシリカゲルの構造が大きく異なることが知られている。

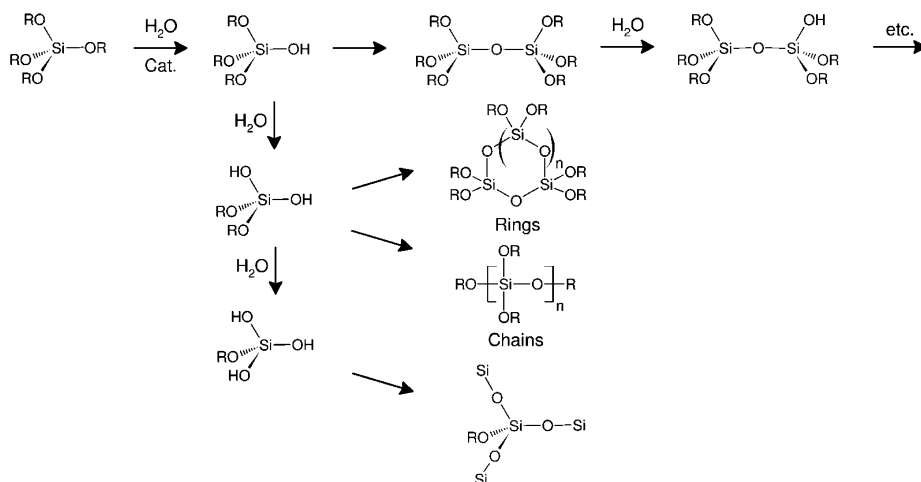


図2 アルコキシシランのゾル-ゲル反応

高分子をこのゾル-ゲル反応系に共存させると、有機-無機ハイブリッド材料の作製が可能となる。PI系ハイブリッド材料をゾル-ゲル法により作製する研究はこれまで数多く行われており、PIと無機成分の親和性を高めるため、PIの前駆体であるポリアミド酸にアルコキシシリル基を有する末端修飾剤を加え、これにアルコキシシラン化合物を混合後に熱処理をして、イミド化とゾル-ゲル反応を同時に進行させることでハイブリッド膜を作製する例が報告されている(図3)。PIのゾル-ゲル反応に使われる一般的なアルコキシシラン化合物を図4に示す。

ゾル-ゲル法以外の *in situ* 法としては、ポリマーまたはモノマーに可溶な無機化合物の前駆体(無機塩や有機金属錯体など)をポリマー中で熱分解させ、有機・無機ハイブリッド材料を作製する *in situ* 析出法がある。この方法は300℃以上での熱分解反

応を用いるためポリマーの耐熱性が必須であり、PIは耐熱性マトリックスとして多くの研究例で用いられている。

2. 種々のポリイミド(PI)／無機ハイブリッド

2.1 ゾル-ゲル法を用いたPI／シリカハイブリッド

シリカとは非晶質の酸化ケイ素(SiO_2)を指し、これまでに多くのポリマーとのハイブリッド材料が報告されている。PIとのハイブリッド化をゾル-ゲル法により初めて体系的に検討したのは、森川・柿本らである²⁾³⁾。彼らはまず、PMDA/ODA(1)ポリアミド酸(PAA)のDMAc溶液のほか、図5に示す3種のジアミンをODAに混合してPAAを調製し、次いでシリカ含有率が30～70%となるようにTEOSを混合し、製膜・熱処理することでPI／シリカハイブリッド膜を作製した(図6)。シリカ含有率63 wt%において、図5のジアミンを用いない場合は析出するシリカ粒子径が3～4 μm となるが、ADMの共重組成が10 mol%では1～2 μm 、ADM 20 mol%とATE 20 mol%では0.5～1 μm と

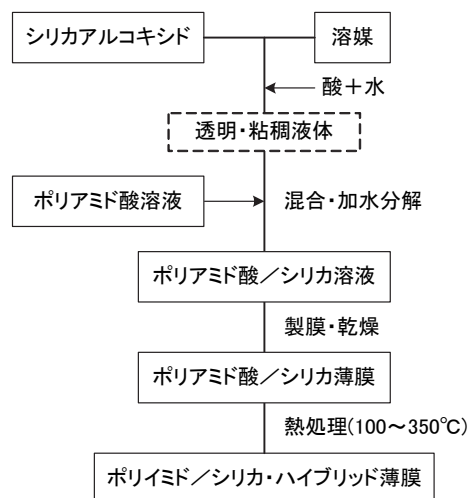


図3 ゾル-ゲル反応を用いたポリイミド・シリカハイブリッドの作製手順

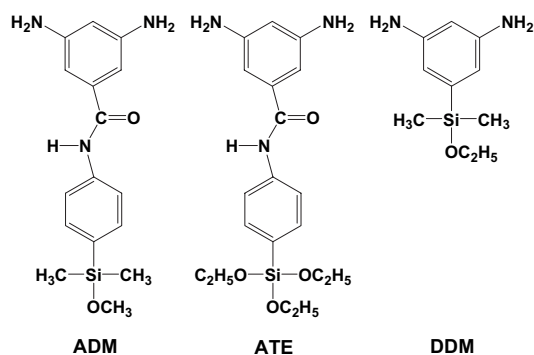


図5 シリカとの親和性を付加するジアミン²⁾

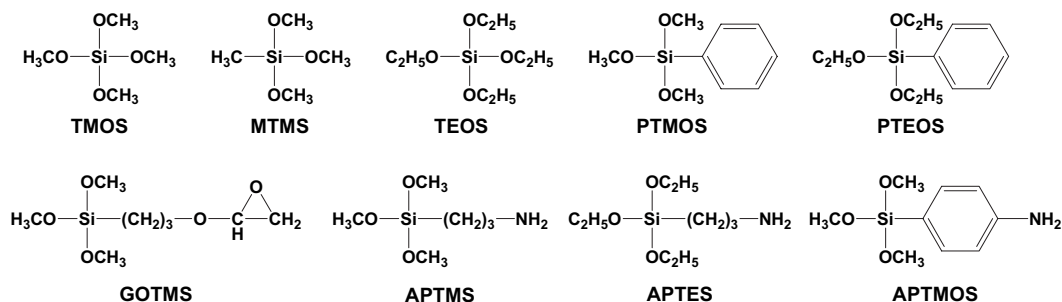


図4 ゾル-ゲル反応に用いられるアルコキシシラン化合物

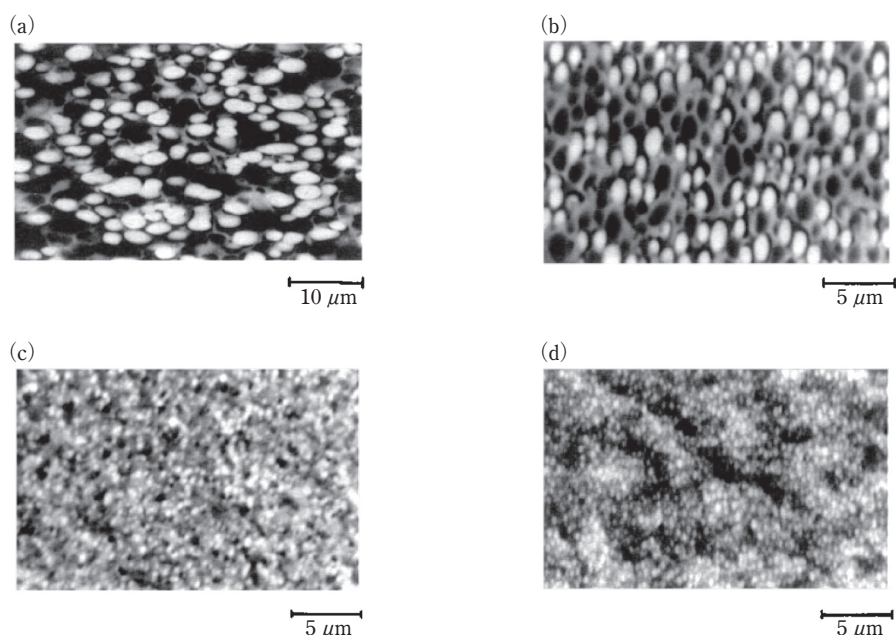


図6 PI/シリカ (70 wt%) ハイブリッド膜破断面の電子顕微鏡写真³⁾

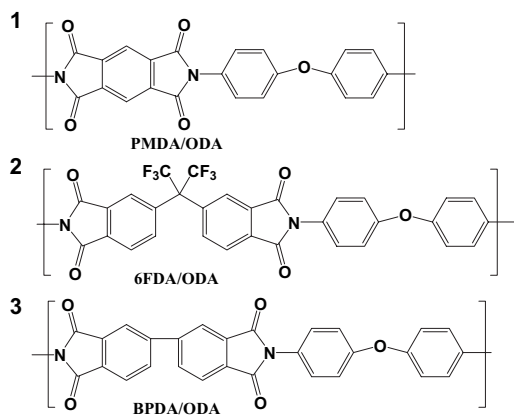
a) ADM 20 mol% (後方散乱像)、b) ADM 20 mol% (2次電子像)、c) ATE 20 mol% (後方散乱)、d) ATE 20 mol% (2次電子像)

顕著に小さくなり、また粒径が均一になると報告している²⁾。

次いで彼らは、PMDA/ODA PAA のトリエチルアルミン塩を調製し、これをメタノールに溶解してゾル-ゲル反応を行い、PI/シリカハイブリッド膜を得た³⁾。この方法によればシリカ含有率によらず0.2 μm と小さい粒子径が得られるが、得られた膜が脆く自己支持性があるのはシリカ含有率50 wt%以下であった。一方、Mark ら⁴⁾はTEOSとAPTOS (図4)の混合物を用いてPMDA/ODAのシリカハイブリッド膜を調製したところ、粒子径は約1~2 μmで、TEOS単独使用の場合に比べ、破断伸びは低下するものの破断強度が向上し、耐熱性(分解開始温度)と透明性が向上することを報告している。

上記のPI/シリカハイブリッド膜の調製法は、PIとシリカを共有結合で結合するものではなかったが、Iroh ら⁵⁾は、PMDA/ODAのPAA末端をAPTESで修飾し、そこにTEOSを導入してゾル-ゲル反応をさせることで、均一性の高いハイブリッド膜を得た。この報告後、アルコキシシリル基によるPAAの末端修飾が、PIとシリカの親和性向上の標準的方法の1つとなった。Mark ら⁶⁾は、PAAの末端修飾剤としてAPTOSを用い、またPMDA/ODAに加え6FDA/ODA (2)やBPDA/ODA

(3)を用いてPI/シリカハイブリッド膜を調製したところ、PI単独の場合に比べてCTEがわずかに低下し、かつ気体透過性が大幅に低下することを報告している。Shang ら⁷⁾は新たなPAA修飾剤として、エポキシ基を有するGOTMSを用いた場合、シリカ表面に生成する多量の水酸基がPIのカルボニル基と水素結合を形成し、GOTMSとTEOSのモル比を1:4まで上げると、析出するシリカの粒径が30~40 nmにまで小さくなり、シリカ含量20 wt%でも完全に透明な膜が得られることを示した。BTDA/MMDA (4)の架橋剤としてGOTMSを用いた場合には、均一性の非常に高いPI膜が得られ、



かつ T_g が約 30 °C 上昇するとともに、弾性率(ヤング率)が 2.7 GPa (シリカ含量 5 wt%) から 3.5 GPa (同 40 wt%) に増加した。ただし、破断強度や破断伸びはシリカ含有率 10 ~ 20 wt% の範囲で向上するものの、それ以上では膜が脆くなるため低下した。続いて、Chen ら⁸⁾ は、末端を APTMOS で修飾した PMDA/ODA 及び 6FDA/ODA の PAA と TMOS から調製した PI/シリカハイブリッド膜の光学特性を測定し、6FDA/ODA の場合はシリカ含量を 52 wt% まで増加させても光学的な透明性がほとんど低下せず、かつ屈折率および複屈折が顕著に減少することを示した。屈折率の低下はシリカの屈折率 (1.45) が PI (1.50 ~ 1.65) に比べて低いことに起因し、また複屈折の低下 (図 7、TE と TM の差が複屈折に相当) は析出したシリカが PI 鎖の面内配向を阻害したためと考えられる。続いて Chen ら⁹⁾ は、ポリアミド酸の末端修飾剤 (APTES) と無機ナノ粒子の表面修飾剤 (GOTMS) を両方使用し、緻密な分子間の架橋構造を生成することを試みた (図 8)。6FDA と各種ジアミンからシリカハイブリッド膜を調製したところ、シリカ含有率 6.3 ~ 8.0 wt% で T_g が 20 °C 近く上昇

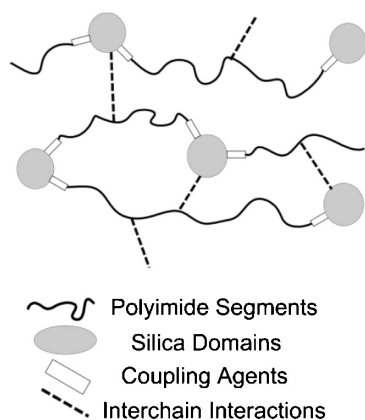


図 8 末端修飾剤 (APTES) と表面修飾剤 (GOTMS) を両方使用した場合に形成される分子構造の概念図⁹⁾。

し、CTE が 1/5 ~ 1/40 に減少することを示した。

一方、Wu ら¹⁰⁾ は TEOS を用いて PMDA/ODA 中にシリカナノ粒子を析出させ、その後、そのナノ粒子をフッ酸で溶かし出すことにより PI 中に 20 ~ 120 nm の微小な空孔を残すことに成功した。得られたナノ空孔膜は、PI 単体や PI/シリカハイブリッド膜に比べ、熱分解温度や T_g 、引張強度が低下したものの、1 MHz における誘電率 (k) が PI 単体 (3.40) やハイブリッド膜 (3.26) と比較して 1.84 と大幅に低下し、低誘電率の絶縁膜として有望であることが示された。

照井・安藤ら¹¹⁾ は、光学特性に優れた無色透明 PI の屈折率の温度依存性 (= 熱光学係数: dn/dT) の制御を目的として、ODPA/APMDS (5) /シリカハイブリッド膜を調製した。主鎖のシロキサン鎖が非常に柔軟であるため、シリカナノ粒子を含まない PI は 57 °C に T_g を示し、 dn/dT はその上下で 240 % も変化する (図 9 (a))。この PI に TEOS を用いて 2 ~ 6 wt% のシリカを導入したところ、 T_g が約 5 ~ 20 °C 上昇し、 dn/dT の変曲点 (T_g) を制御することに成功した。なお、 T_g の上下での dn/dT の値がほぼ一定であることから (図 9 (b))、省電力熱光学スイッチの導波路材料として有望である。

同じく韓・安藤ら¹²⁾ は、含フッ素シリカハイブリッドによって無色透明 PI である 6FDA/DCHM (6) の光透過性を維持したまま屈折率を低下させることを目的とし、フッ素を多く含んだ 13FTEOS と TEOS の 1 : 3 混合物を用いて PI/シリカハイブリッド膜を調製して、屈折率の波長分散特性を測

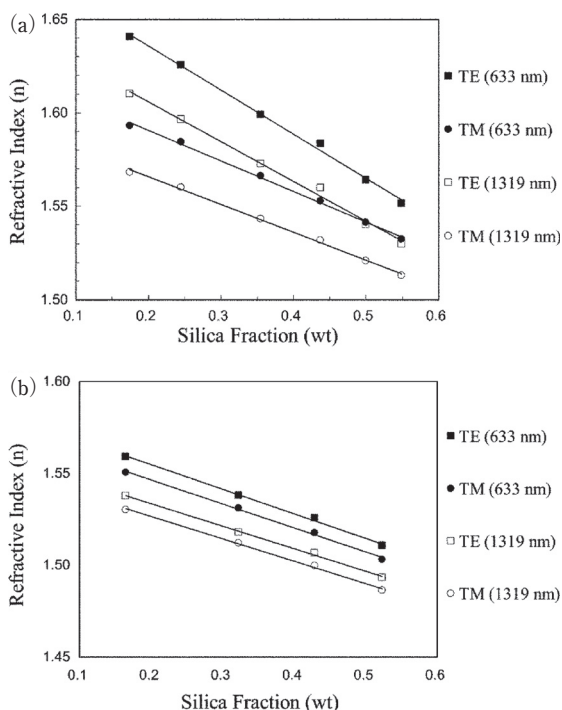


図 7 PI/シリカハイブリッド膜⁸⁾ (PMDA/ODA、6FDA/ODA) の屈折率 (2 波長)。TE は面内方向、TM は面外方向の屈折率。

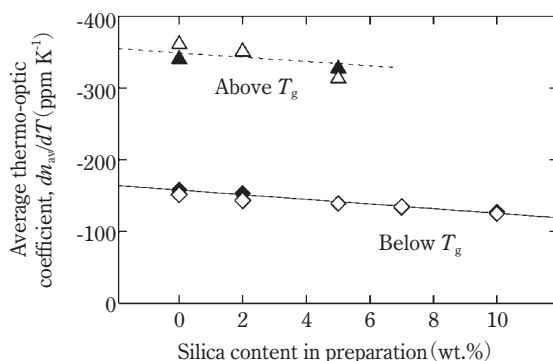
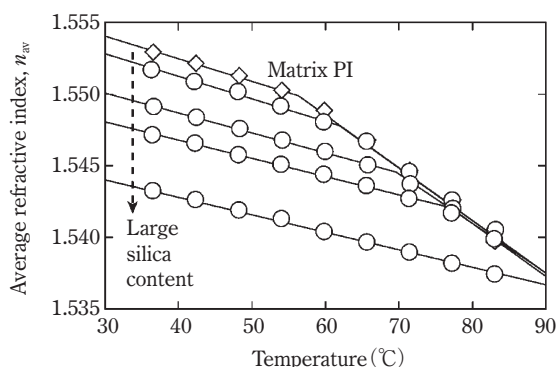
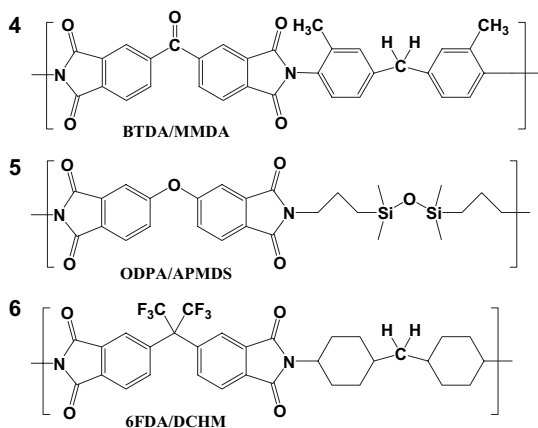


図9 (a) シリカ含有率と屈折率の温度依存性の関係、(b) T_g 以上と以下での熱光学係数の比較¹¹⁾。



定した。その結果、シリカを 13.4 wt% 導入することにより、波長 1324 nm での屈折率が 1.5109 から 1.4853 と大きく減少した(図 10)。また、固体 ^{29}Si -DD/MAS NMR を用い、 ^{29}Si 核の周囲の結合状態について定量的な構造決定を行い、PI/シリカハイブ

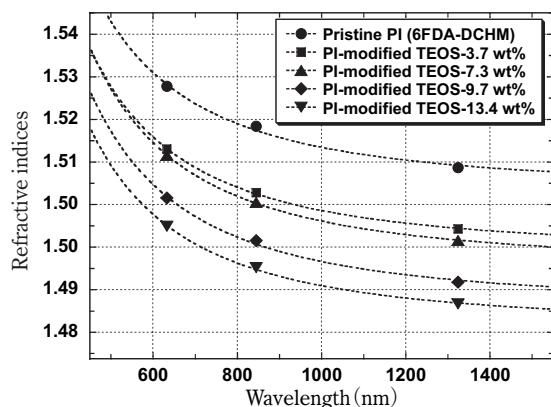


図 10 13FTEOS/TEOS (1 : 4) の導入が PI 膜の屈折率波長分散に及ぼす変化¹²⁾。

リッド系でゾルーゲル反応で生成する構造を明らかにしている(図 11)。

また、Yang ら¹³⁾ はジアミンを固定し、テトラカルボン酸二無水物を変化させて得られた PAA の分子鎖末端を APTMOS で修飾し、その後、製膜・熱処理したハイブリッド膜の屈折率を測定したところ、シリカの導入によって複屈折が大きく減少し、かつテトラカルボン酸二無水物の構造による影響が少なくなること(図 12)を明らかにした。

また、山田ら¹⁴⁾ によりゾルーゲル反応を用いてシリカ粒子を析出させた PI ハイブリッド膜の気体透過性と気体選択性が検討されている。 A_2B_3 ハイパーランチ型の 6FDA/TAPOB (7) の PAA 末端を APTMOS で修飾し、これに TMOS、TMOS/MTMS

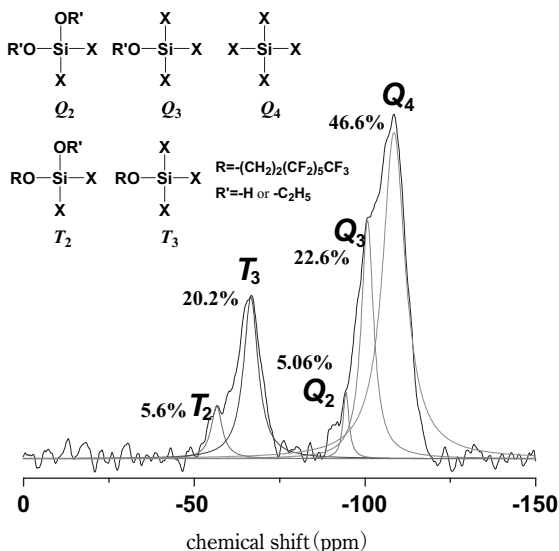


図 11 固体 ^{29}Si -DD/MAS NMR による Si 結合構造の構造決定¹²⁾。

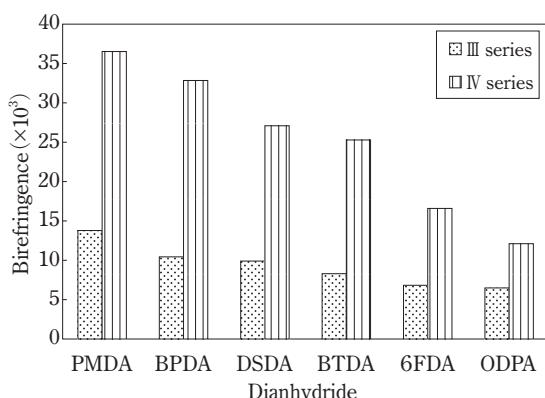


図12 シリカ含有(斑点模様)とシリカ非含有(縦縞模様)ポリイミドの複屈折の比較¹³⁾

混合物、MTMSを用いたゾル-ゲル反応でシリカを導入した後、製膜・熱処理することで得られたPIハイブリッド膜のCO₂ガス透過性とCO₂/CH₄の選択性を図13に示す。TMOS/MTMS混合物を用いた場合に、シリカ含有率の増加とともにCO₂/CH₄選択性が向上している。一方、Tsaiら¹⁵⁾はODPA/ODA(8)のPAA末端をAPTMSで修飾し、これにPTMOSを加えてゾル-ゲル反応を行い、PI/シリカハイブリッド膜を得ている。その結果、MTMSの増加にともなってO₂ガスの透過性が上昇するものの、O₂/N₂の選択性はやや低下した。なお、ゾル-ゲル反応により調製されたPI/シリカハイブリッドにおける力学物性と誘電特性についてはMustoらの総説¹⁶⁾にまとめられている。

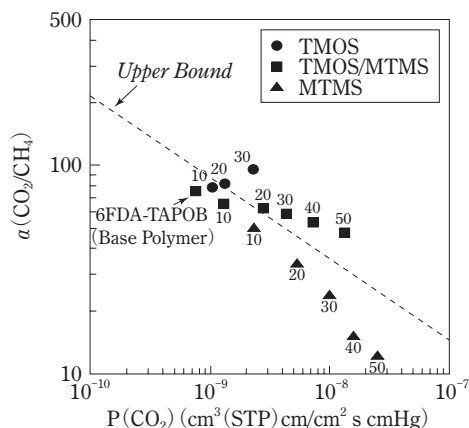
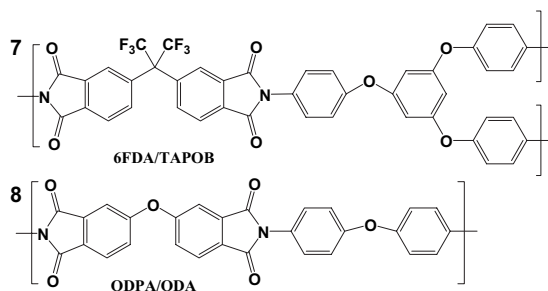


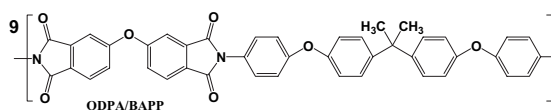
図13 TMOS、TMOS/MTMS、MTMSを用いたゾル-ゲル反応でシリカを導入した場合CO₂ガスの透過性とCO₂/CH₄の選択性¹⁴⁾



2.2 ゼル-ゲル法を用いないPI/シリカハイブリッド

Chengら¹⁷⁾は予め作製したメソポーラス・シリカ(平均粒径: 60 nm、空孔径: 2.5 ~ 3 nm)の表面をAPTMSにより修飾し、ODPA/BAPP(9)のPAAと反応させた後に、製膜・イミドを行ってシリカハイブリッド膜を調製した。その結果、シリカの導入により貯蔵弾性率が160%、熱分解温度が36℃、 T_g が14.5℃上昇したと報告している。また、Yuら¹⁸⁾は予め作製したコロイダル・シリカ(平均粒径: 12 nm)とAPTESで末端修飾した6FDA/ODAのPAA溶液を混合し、さらにアクリレートやスチレン誘導体を反応させ光反応性を持たせた感光性シリカハイブリッド膜を調製して、幅8 μmのリッジ型光導波路を形成している。Dangら¹⁹⁾はPMDA/ODAのPAA溶液にメソポーラス・シリカ(MCM-41、平均粒径: 100 nm)を3 wt%混合して熱処理すると、予測値を大きく下回る誘電率(2.58)と高い絶縁破壊電圧が得られることを報告している。またHaら²⁰⁾は同様に、メソポーラス・シリカ(M-5、平均粒径: 60 nm)をPMDA/ODAのPAA溶液に5 wt%混合して熱処理し、低い誘電率(2.45)を得ている。

一方、依藤・安藤ら²¹⁾は300℃以上の熱処理によってシリカに変換できる新たな前駆体としてポリシロキサザン(DEN)を選定し、脂環式PIや含フッ素PIのPAA溶液に混合した後300 ~ 350℃で熱処理することにより、透明性の高いPI/シリカハイブリッド膜を得ている。DENは初期構造に多くのベンゼン環を含みPAAとの相溶性が高いことから、6FDA/ODAのシリカ・ハイブリッド薄膜はシリカを含まないものに比べて顕著に高い光透過性を示



し、光学用途に好適である。

2.3 PI/クレイハイブリッド

ポリアミドとクレイの層間挿入法を開発した臼杵・矢野らは、1997年にPI/クレイハイブリッド膜の調製も試みている²²⁾。DMAcに分散したヘクタイト(平均径460 Å)、サポナイト(1650 Å)、モンモリロナイト(MMT、2180 Å)、合成雲母(12300 Å)をそれぞれPMDA/ODAのPAA溶液に混合して300℃で熱処理したところ、MMTと合成雲母では層間距離のX線回折がほぼ消失し、クレイの粒径の増大とともに水蒸気透過性が急減して合成雲母ではPI単体の約1/10となり、またCTEも40%減少した。一方、Weiら²³⁾はベンゼン環6つを含むトリアミンで膨潤処理したMMTを5wt%混合したBTDA/ODAにおいて、ヤング率が70%、CTEが30%減少したと報告しているが、層状のアルミナケイ酸層が完全に分散したわけではない。

その後、2003年頃からPI/クレイハイブリッドにおいて、アルミナケイ酸層がほぼ分散(exfoliate)したとの報告がなされるようになった。Yinら²⁴⁾は耐熱性に優れたフタルイミドを有する全芳香族アミンをMMTの修飾剤として用い、BTDA/MMDAのPAA溶液に分散して熱処理を行ったところ、MMTの導入量が3%以下であればMMTのアルミナケイ酸層がほぼ分散し、耐熱性や機械強度が上昇するとともにCTEが47 ppm/Kから30 ppm/Kに低減したと報告している(図14)。同様にParkら²⁵⁾は、側鎖にフェニルエチニル基を有し両末端をアルコキシシランで修飾したPAA溶液に有機化クレイ(Cloisite 30B)を分散して製膜・熱処理したところ、クレイ

含有率2wt%以下ではX線回折にクレイの層状構造が観測されず、ほぼ分散状態が達成され、また2wt%以上でもアルミナケイ酸層の側面にPI末端が結合していることが確認された。類似の結果は、熱硬化性PIであるPMR-15と有機化クレイ(Cloisite 30B)、ドデシルアミンの組み合わせでも観測されている²⁶⁾。

なお、MMTは有機系アミンによる修飾が一般的であるが、Otaigbeら²⁷⁾は両端にフタルイミド基が結合した芳香族スルホンでも修飾可能であり、適当な条件を選べばアルミナケイ酸層がPI中でも分散することを示した。

一方、有機化クレイによる気体透過性の制御も試みられており、Yehら^{28) 29)}は長鎖のアルキルアンモニウム塩(CTAB)で処理したMMT、及びメラミンとCTABで処理したMMTとBPADA/ODA(10)のPAA溶液を混合し、製膜・熱処理してPI/クレイハイブリッドを調製したところ、アルミナケイ酸層は分散しなかったが、クレイの面間隔が広がるとともに3wt%の含有率で水蒸気透過量が約2/3~1/3に低減した。またCassidyら³⁰⁾は有機化クレイ(Cloisite-10 Å)および酸化チタン(TiO₂)ナノ粒子の分散溶媒中で6FDA/ODAのPAAを*in situ*合成し、それを製膜・熱処理してPIハイブリッドを調製した。その結果、市販のPI(Matrimid)に比べてクレイ含有率5wt%の膜は高いCO₂ガス透過性を示し、またTiO₂ナノ粒子を加えた膜ではCO₂/CH₄選択性

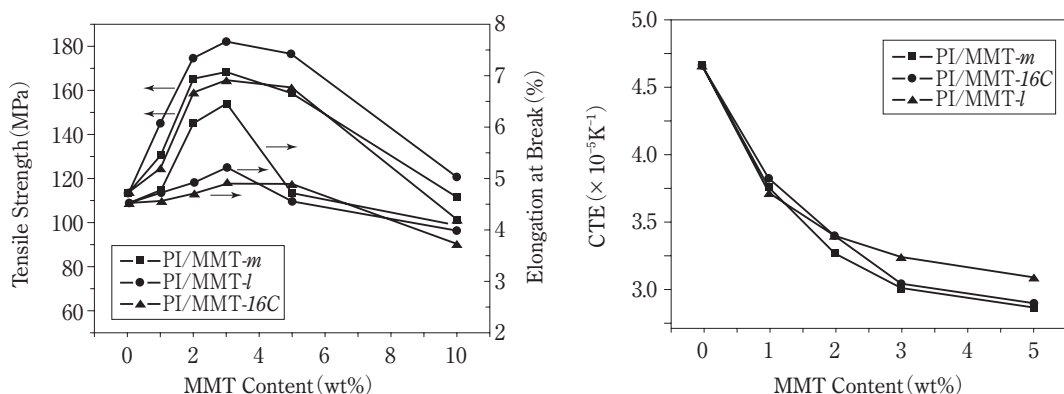
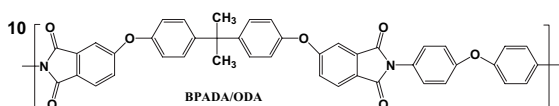


図14 3種のアミンで修飾されたMMTとPIからなるハイブリッド膜の引張強度とCTEのMTT含有率依存性²⁴⁾

が向上した。

2.4 PI/POSS ハイブリッド

有機基が結合したトリクロロシランまたはトリアルコキシシランが加水分解+縮合することにより、 $-O-Si-O-$ の連鎖が多面体を形成してその周囲に有機基や反応性置換基が結合した物質が合成され、これは POSS (polyhedral oligosilsesquioxane) と呼ばれる。POSS は分子内に比較的大きな空孔を含み (ナノポアと呼ばれる)、構造の周囲に 1 ~ 8 個の有機基や反応性置換基を有することから、PI の主鎖および側鎖に POSS を化学結合で結合することで、通常のシリカハイブリッドとは異なる PI ハイブリッドを形成することができる。

2.4.1 PI/一官能性 POSS ハイブリッド

POSS を用いた PI とのシリカハイブリッドを初

めて調製したのは Hedrick ら³⁰⁾と考えられる。市販の POSS をポリアミド酸エステル (PAE) に混合して熱処理したところ、シリカハイブリッドに比べて低い PI 含有率においても高いクラック耐性 (靱性) を示したが、誘電率 (k) はあまり変化しなかった。そこで、擬八面体の明確な構造を有する POSS の八隅にある官能基の 1 つだけを反応性置換基とし、それを用いて PI の末端または側鎖に導入する方法が開発された。Wei ら³²⁾ は図 15 (b) に示す一官能性の POSS (Cy はシクロヘキシル基) を合成し、これと酸無水物基が末端となるように調製した PMDA/ODA の PAA とを反応させて、分子鎖末端に POSS が結合した PI を合成した。その結果、PI 鎖が凝集した部分と POSS が凝集した部分からなるラメラ構造が観測され、2.5 wt% の POSS 導入により k が 3.40 から 3.09 に低減した。また Wei ら³³⁾ や Thongyai³⁴⁾ らは、図 15 (c) (d) に示す POSS (Cp はシクロペンチ

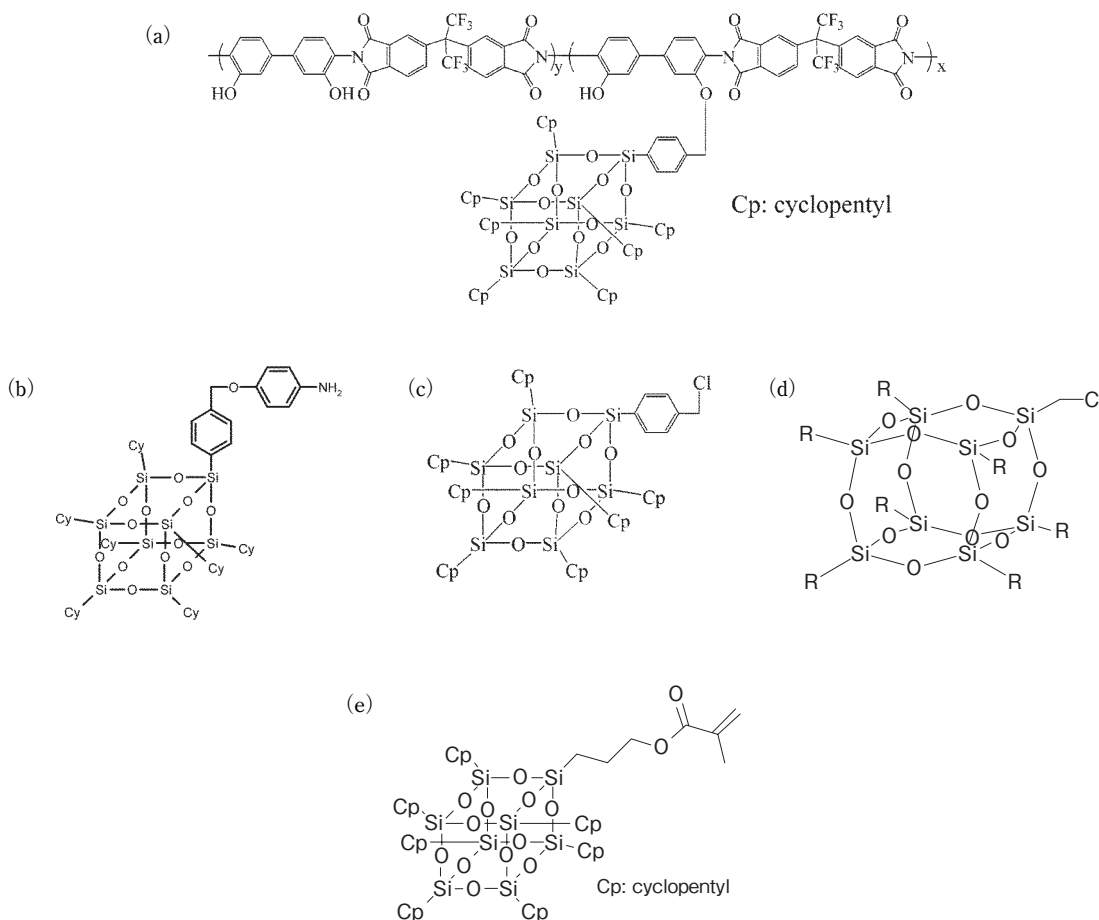


図 15 POSS を側鎖に含むポリイミド (上段) と用いられる一官能性 POSS 化合物

ル基、Rはイソブチル基)を合成し、図15(a)に示すようにPAA側鎖の-OH基と高分子反応させることで、多数のPOSSが側鎖としてPIに結合した構造形成を報告した。POSS含有率が10 wt%を超えるとX線回折にPOSSの凝集によるピークが出現し、35 wt%では新たな秩序構造が出現したが、PI本来の熱的・力学的な物性は保持され、 k は2.4まで低下した。Wright³⁵⁾らは同様の方法で含フッ素PIの側鎖にPOSSを高分子反応で導入し、宇宙環境での用途に要求される原子状酸素耐性を評価したところ、PMDA/ODAに比べて劣化がほとんど見られず優れた特性を示した。Chenら³⁶⁾はさらに進めて、図15(e)に示すメタクリル基を有する自己重合性のPOSSを合成し、オゾンで活性化されたPIの側鎖に多量のPOSSが導入可能であることを示した。

2.4.2 PI/二官能性POSSハイブリッド

Weiら³⁷⁾は一官能性のPOSSを用いて図16(a)に示すジアミンを合成し、PMDAおよびODAと共重合を行い、POSSを主鎖に含むPIを合成した。POSSを含むジアミンの使用量が10 mol%を超えるとPOSSの自己組織化構造がTEMおよびX線回折において観測されるとともに、熱分解温度、 T_g 、ヤング率、破断伸びが低下し、またCTEが70%以上増加したが、POSSの導入によるナノ空間や自由体積の増加により k は2.3まで低下した。一方、柿本ら³⁸⁾は図16(b)(c)に示すダブルデッカー型のPOSSを含むテトラカルボン酸二無水物及びジアミ

ンを合成し、これらを原料としてPOSSを主鎖構造に含む新規のPIを合成した。POSSは一般に高分子反応や多官能性の架橋反応を用いてPIに導入されるため明確な構造を持たず、熱的・力学的特性は低下するが、このPIは溶液NMRにより同定可能な明確な構造を有し、高い光透過性、低誘電率($k=2.43$)、高い熱分解温度(10 wt%分解: 570℃)に加え、優れた力学的特性を示した。

2.4.3 PI/多官能性POSSハイブリッド

擬六面体構造の八隅すべてに官能基を導入したPOSSを多官能性モノマーとして用い、3次元架橋密度の高いネットワークPIを調製する試みが多く報告されている。Laineら³⁹⁾やHe⁴⁰⁾らは、図17(b)に示す側鎖にアミノ基を有するPOSSを合成し、テトラカルボン酸二無水物またはPAAオリゴマーと反応させることで架橋構造を有するPI(図17(a))を調製した。POSSをテトラカルボン酸二無水物と直接、反応させて得たPIハイブリッド膜は非常に脆く物性が測定できなかったが、PAAと反応させて得たPIはPOSSを含まないPIに比べて T_g が100℃以上も上昇し、弾性率も向上、CTEは65 ppm/Kから40 ppm/Kに低減した。一方、He⁴¹⁾らやChang⁴²⁾らは、図17(c)(d)に示す側鎖にエポキシ基を有するPOSSを合成し、PAAオリゴマーと混合して、アミド結合のカルボキシル基や末端アミノ基と反応させたのちに熱処理することで3次元架橋構造を有するPIを調製した。このエポキシ化

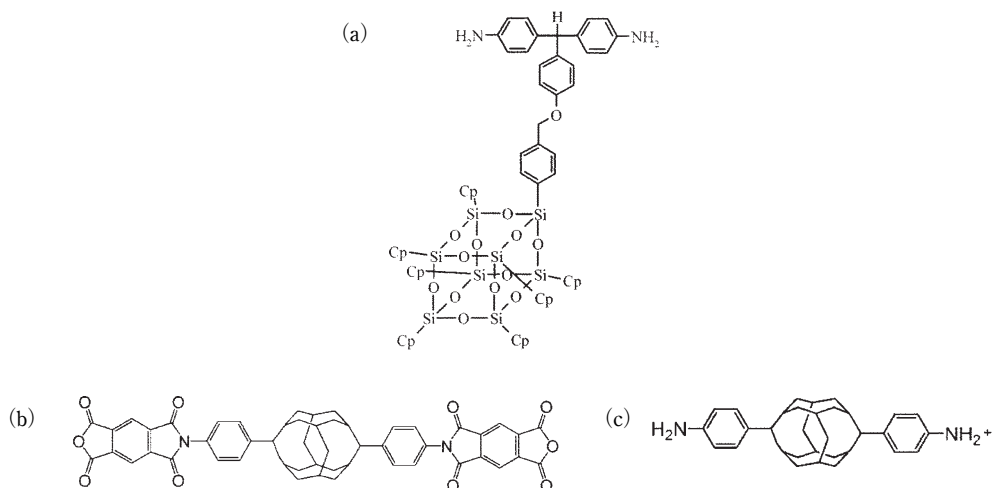


図16 POSSを側鎖または主鎖に含むポリイミドに用いられる二官能性POSS化合物

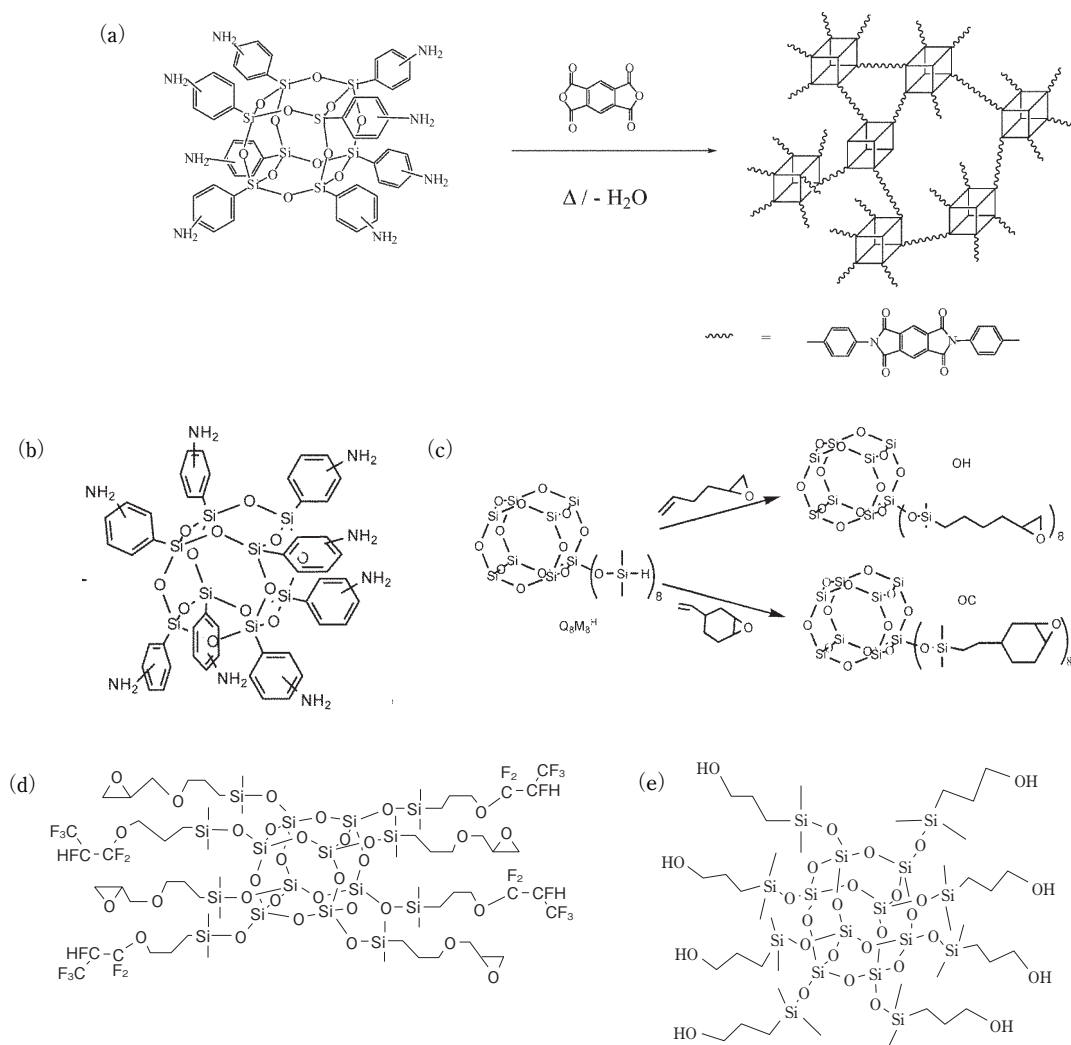


図 17 POSS を架橋構造に含むポリイミド (上段) と用いられる多官能性 POSS 化合物

POSS の導入によって架橋密度は増大したものの、誘電率低下や CTE 低下の効果はそれほど顕著でなかった。Wang⁴³⁾ らは、図 17 (d) に示すヘキサフルオロプロポキシ基とエポキシ基を有する POSS を合成し、PAA と反応させた後、熱処理することで 3 次元架橋構造を有する PI を調製した。POSS は 10 nm 以下の小さなドメインしか形成せず、POSS のナノポアとフッ素の低い分極率効果により k は 2.3 まで低下した。同様の効果は図 17 (e) に示す周囲に $-\text{OH}$ 基を有する POSS によっても得られている⁴⁴⁾。上記のように、POSS による PI のハイブリッドは、均一性の高い試料を作製することができれば、耐熱性や機械特性を保ったまま、誘電率の低減

にとっても有効である。

2.5 PI/二酸化チタン (TiO_2 、チタニア) ハイブリッド

二酸化チタン (TiO_2 、チタニア) には、結晶構造による分類としてアナターゼ型とルチル型がある。前者はバンドギャップが大きいとともに光触媒としての活性が高く、後者は熱安定性等に優れ屈折率が高いことが知られている。高分子/チタニアハイブリッドは、一般に屈折率の向上を目指して調製されるため、高分子の光分解を相対的に起こしづらく屈折率の高いルチル型が好ましい。PI/チタニアハイブリッドは、PI/シリカハイブリッドと同様、チタ

ンアルコキシドを原料として用いたゾル-ゲル反応で合成される。

Sen⁴⁵⁾らはテトラエトキシチタン (TEOT) と PAA の原料、すなわち BTDA および ODA を溶媒 (NMP) 中で混合し、PAA とそのカルボキシル基と反応した TEOT の混合物を製膜後、熱処理して均一なハイブリッド膜を得た。ここで、イミド化時に放出される水分により TEOT の加水分解が行われ、チタニアのナノ粒子 (1 ~ 1.5 nm 径) が析出した。Qinghua ら^{46) 47)}は、溶媒可溶性で感光性を有する BTDA/MMDA の PI 溶液に、テトラブトキシチタン (TBOT) を水と塩酸とともに溶解させ、加水分解反応の後に製膜、熱処理を行ったところ、50 nm 径のチタニア粒子が均一に析出するとともに屈折率が 1.625 から 1.655 に上昇し、 T_g も約 25 °C 上昇した。Wang ら⁴⁸⁾も TEOT と ODPA/BAO (11) の組合せで同様の結果を得たが、チタニア含有率が 10 wt% 以上では濃黄色の着色が見られ (図 18)、これはナノ粒子の凝集とチタニアの前駆体が生成する際の錯体形成によるものと述べている。チタニア・ナノ粒子を高分子中に分散させる場合は、常に着色 (黄色 ~ 褐色) の低減が課題である。

一方 Tsai ら^{49) 50)}は、BPADA/ODA の PAA 分子鎖末端を APTMS (図 4) で修飾し、その溶液中で

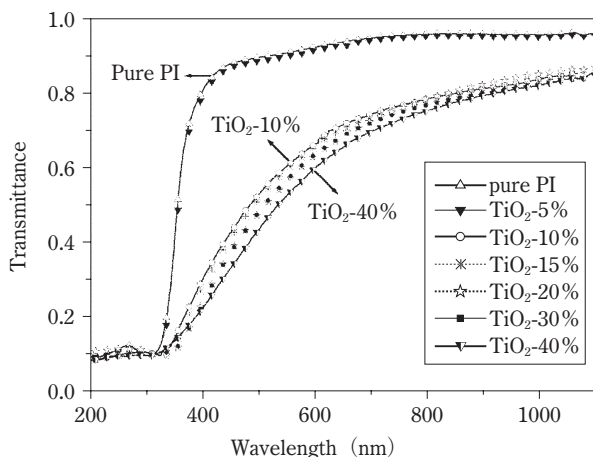
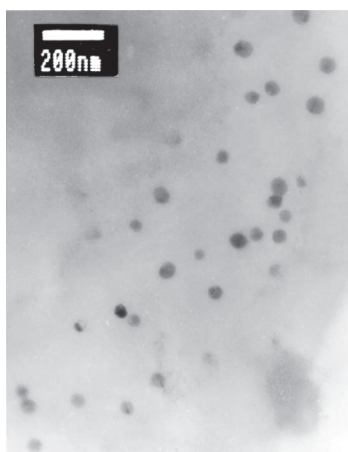
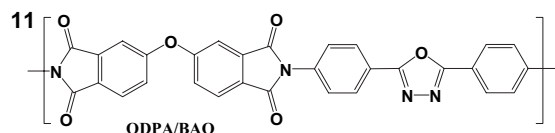
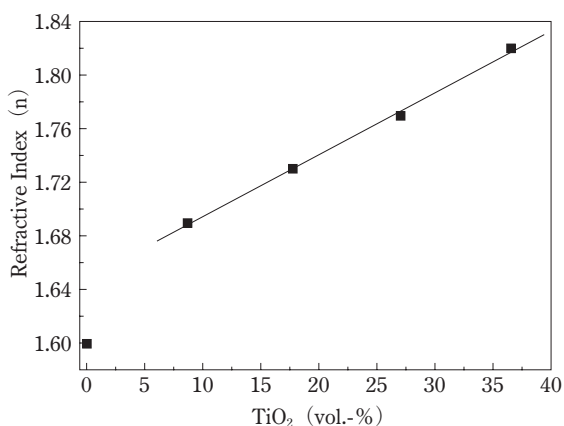
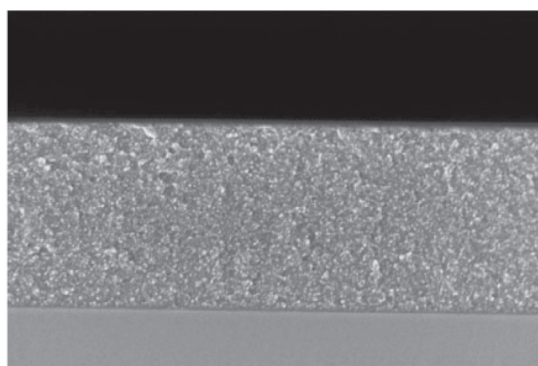
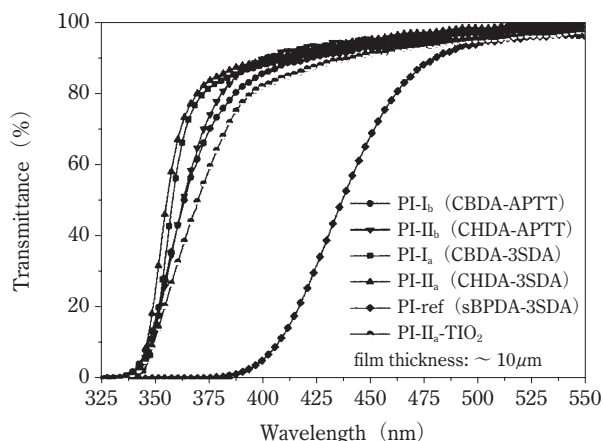
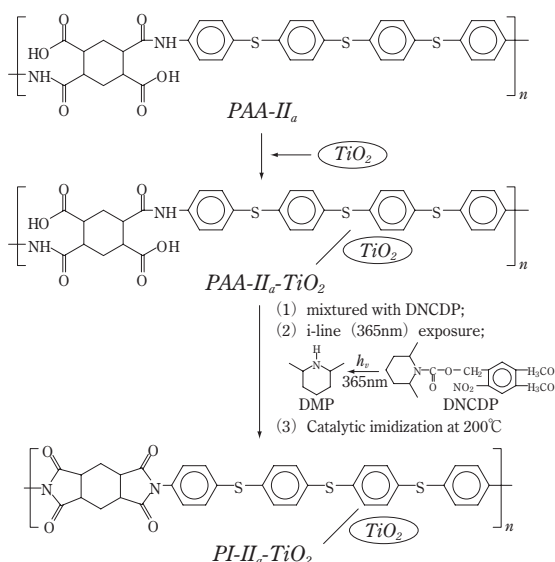


図 18 チタニアナノ粒子の電顕写真⁴⁷⁾と PI/チタニアハイブリッド膜の光透過性⁴⁸⁾

TEOT のゾル-ゲル反応を起こさせ、それを製膜後、熱処理して均一なハイブリッド膜を得た。APTMS 処理により PI とチタニアが化学結合するため、ナノ粒子の凝集が抑えられ、チタニア含有率 8 wt% の膜における平均粒径は、APTMS を用いない場合 (150 ~ 180 nm) に対し、10 ~ 70 nm / 30 ~ 80 nm と低下した。ただし、チタニアの導入により屈折率と T_g は上昇したものの、光透過性と膜の柔軟性は低下した。Chang ら⁵¹⁾は、可溶性と感光性を有する PI (BTDA/MMDA) の両末端を APTMS で修飾し、テトライソプロポキシチタン (TiPOT) を水、塩酸とともに溶解させ、加水分解反応後に製膜、熱処理を行ったところ、図 19 に示すように極めて均一性の高いハイブリッド膜を得、チタニア含有率 30 % まではほぼ無色透明であり、屈折率も 1.66 ~ 1.82 の範囲で制御可能であった。

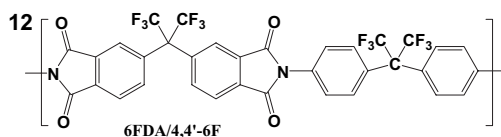
ハイブリッド膜の屈折率を増加させるには、チタニア含有率を増加させるだけでなく、高屈折率の PI をマトリックスに使うことが有効である。上田ら⁵²⁾は、硫黄含有率の高い新規のジアミンを合成し、脂環式テトラカルボン酸二無水物と組み合わせることで、屈折率 1.680 の無色透明 PI を得た。この PI 溶液に平均粒径 10 nm のシリカ被覆チタニア粒子を分散させて、製膜、熱処理を行ったところ、屈折率が 1.81 と非常に高く、しかも感光性を有する PI/チタニアハイブリッド膜を得た (図 20)。上述のように、ゾル-ゲル反応でチタニアナノ粒子を析出させた場合、着色を避けることは難しいが、シリカ被覆チタニア粒子は光触媒効果や錯体形成能を

図19 PI/チタニアハイブリッド膜の電顕写真と屈折率のチタニア含有率依存性⁵¹⁾図20 含硫黄PI/チタニアハイブリッド膜の合成手順と紫外可視光透過スペクトル⁵²⁾

有しないため、図20に示すようにこのハイブリッド膜は光透過率(波長400nm以上)が90%以上と無色透明であった。なお、逆ミセル法で作製したチタニアナノ粒子を溶媒可溶性PI中に分散し、これを製膜・熱イミド化することで、ハイブリッド膜の透明性を保ったまま屈折率が増加(チタニア含有率4wt%で0.01)することはPrasadら⁵³⁾がすでに報告している。一方、Dangら⁵⁴⁾はチタニアナノ粒子を直接分散させたPI/チタニアハイブリッド膜が、コロナ放電に対して高い耐性(絶縁破壊耐性)を示すことを報告している。

最近、Chenら^{55)~57)}とLiouら⁵⁸⁾⁵⁹⁾が、高屈折率を目指したPI/チタニアハイブリッド膜を数多く

報告している。彼らは、PIの側鎖や分子鎖末端にカルボキシル基(-COOH)や水酸基(-OH)を導入することで、ゾル-ゲル反応におけるチタニアとPIの親和性が飛躍的に向上する現象を利用している。例えば、可溶性PIである6FDA/4,4'-6F(12)の分子鎖末端を-COOHとし、その溶液中でTBOTのゾル-ゲル反応を起こさせると、チタニア含有率0~100%の全範囲(膜厚:0.13~0.97 μm)で透明



なハイブリッド薄膜が得られ、屈折率は1.571～1.993で制御可能となった(図21)。さらに、この高屈折率膜2種($n = 1.625, 1.943$)と低屈折率のポリメチルシルセスキオキサン($n = 1.379$)を光学ガラス(BK-7, $n = 1.518$)上に膜厚を制御して多重積層し、可視全域で反射率3%以下の低反射率膜を作製している⁵⁵⁾。また、シリカやチタニアとPIのハイブリッド化により、PIのCTEが46.2 ppm/Kから約19.5 ppm/K(チタニア含有率44.5%)に低下(図22)する一方、屈折率も1.60から1.84と大幅に上昇する⁵⁷⁾。PI中に析出するチタニアナノ粒子はX線回折パターン(図22)から結晶性と判断でき、かつ結晶径が約10 nmと十分に小さいため、可視光域で90%以上の光透過率(膜厚:0.58～2.8 μm)を示す。

2.6 PI/金属酸化物ハイブリッド

2.6.1 PI/酸化アルミニウム(Al_2O_3 、アルミナ)ハイブリッド

二酸化アルミニウム(Al_2O_3 、アルミナ)には、コランダム構造の α 型とスピネル型構造の γ 型が知られており、化学的安定性、融点、力学的強度(硬度)、電気絶縁抵抗など多くの特性において最安定構造の α 型が優れている。高分子/アルミナのハイブリッドは、一般にコロナ放電耐性(絶縁破壊耐性)の向上を目指して調製されるため、アルミナナノ粒子は α 型が好ましい。PI/アルミナハイブリッドは、PI/シリカハイブリッドと同様、アルミニウムアルコキシドを原料としたゾル-ゲル反応により合成することが可能である。

Liら⁶⁰⁾は平均径60 nmの α -アルミナ粒子を分散させたDMAc溶液に、PMDA、ODA、APTMSを順に投入し*in situ*でPAAを合成した後、製膜、熱

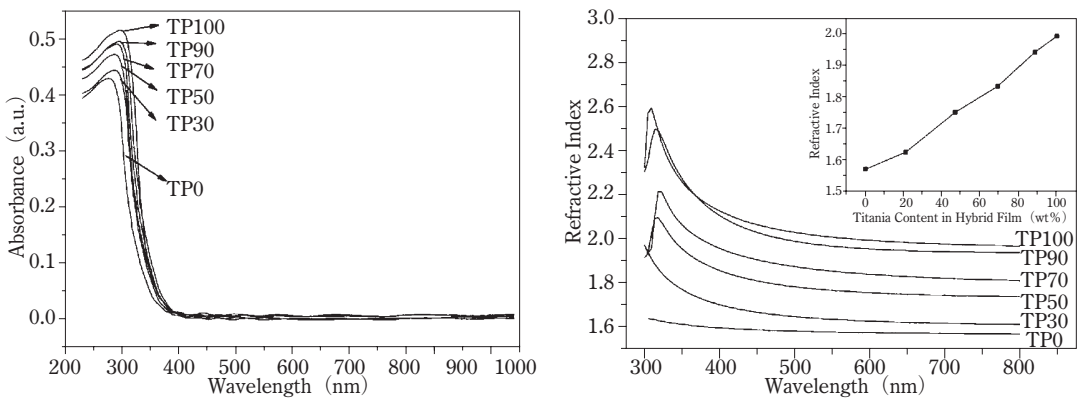


図21 PI/チタニアハイブリッド膜の光透過スペクトルと屈折率の波長分散(増加率)⁵⁵⁾

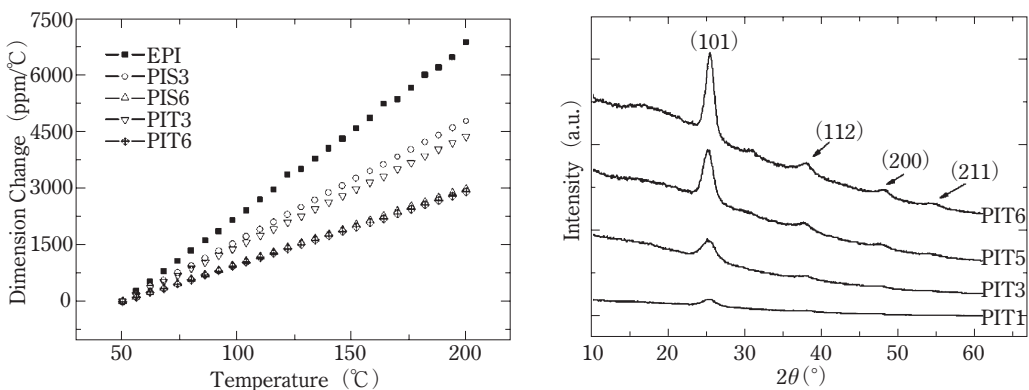


図22 PI/チタニアハイブリッド膜の熱膨張率の変化と広角X線回折パターン⁵⁷⁾

処理を行った。アルミナ含有率 20 wt% の PI ハイブリッド膜は、体積抵抗が約半分に低下したものの、コロナ放電の耐久時間は PI 単体の 10 倍以上となり、1 MHz での誘電率は 2.42 から 3.06 に増加した。同様に、Ji ら⁶¹⁾ は APTMS で末端をシリル化した PMDA/ODA の PAA (DMAc 溶液) にイソプロポキシアルミニウムを加えゾル-ゲル反応を生じさせて調製した PI/アルミナハイブリッド膜において、CTE が大幅に減少し、コロナ放電耐久時間がアルミナ含有率 15 wt% で PI 単体の 55 倍に達したことを報告している (図 23)。

一方、Tsai ら⁶²⁾ は APTMS で末端修飾した BPDA/BAPP の PAA に、PTMOS とアルミニウムアセチルアセトナートを混合してゾル-ゲル反応を生じさせ、PI/シリカ/アルミナハイブリッド膜を調製したところ、アルミナ含有率の増加にともなって銅箔との接着性が飛躍的に向上したことを報告している (図 24)。

2.6.2 PI/酸化亜鉛 (ZnO) ハイブリッド

酸化亜鉛 (ZnO) は無色の高バンドギャップ酸化物半導体であり、導電性を持つことから透明電極用の材料や発光デバイスへの応用が期待されている。また、紫外線励起により波長 373 nm 付近に鋭い蛍光ピーク、530 nm 付近に非常に幅広の緑色蛍光を示すが、前者は HOMO-LUMO ギャップに相当する励起子からの蛍光、後者は酸素欠陥あるいは侵入型 Zn イオンの格子欠陥によるとされている。

Whang ら⁶³⁾ は、酢酸亜鉛とエタノールから合成した ZnO ナノ粒子 (平均径 3.2 nm) を 3-(トリメチルシリル) プロピルメタクリレート (TPM)

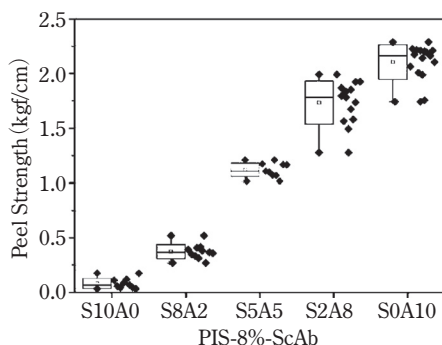


図 24 PI/シリカ/アルミナハイブリッド膜の銅箔との引きはがし強度⁶²⁾
(S10A0 はシリカのみ、S0A10 はアルミナのみとのハイブリッド)

で修飾・安定化し、それを BTDA/ODA (13)、PMDA/ODA の各 PAA 溶液中に混合して、製膜・熱処理することで PI/ZnO ハイブリッド膜を調製した。BTDA/ODA を用いたハイブリッド膜 (ZnO 含有率は 5 % 以下) では、10 ~ 15 nm 径の ZnO ナノ粒子が均一に分散し、PI 単体と ZnO 界面領域の PI 部分に対応する 2 つの T_g が観測され、後者の T_g は前者よりも 50 ~ 60 °C 高かった。一方、安藤ら^{62)~66)} は、PAA 溶液に可溶性硝酸亜鉛および亜鉛ヘキサフルオロアセチルアセトナートを前駆体とした *In situ* 析出法で、ZnO ナノ粒子 (粒径: 17 ~ 90 nm) が分散した含フッ素 PI (6FDA/TFDB, 14) のハイブリッド膜を作製し、光学特性を評価している。得られたハイブリッド膜は可視域で無色透明、かつ紫外光 (波長 340 nm) の励起によりに明るい緑色蛍光が観測された (図 25)。彼らは続いて 6FDA と含フッ素トリアミン (6FDA/TFAPOB, 15) を用いた

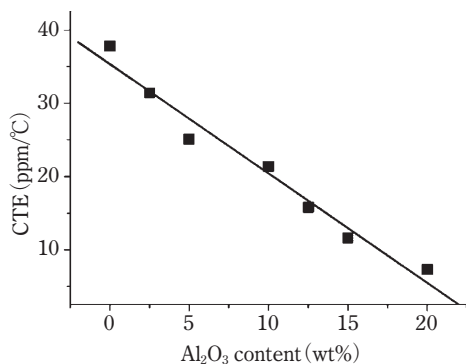
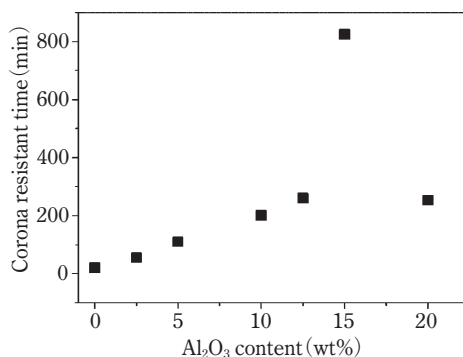


図 23 PI/アルミナハイブリッド膜の熱膨張率の変化とコロナ放電耐久時間⁶¹⁾



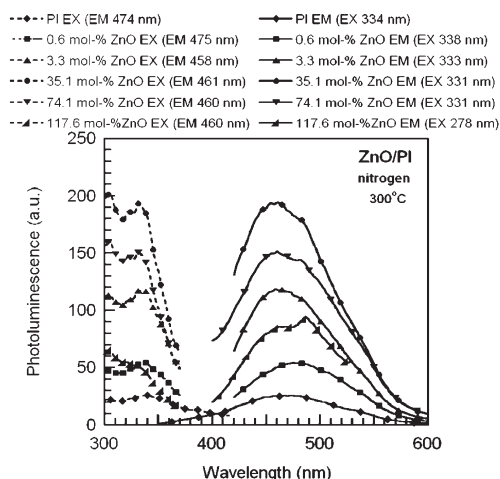
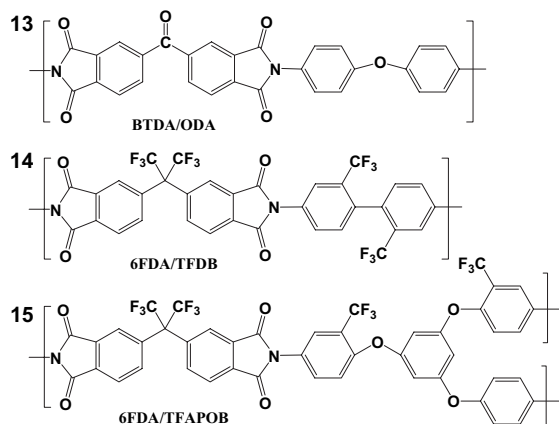


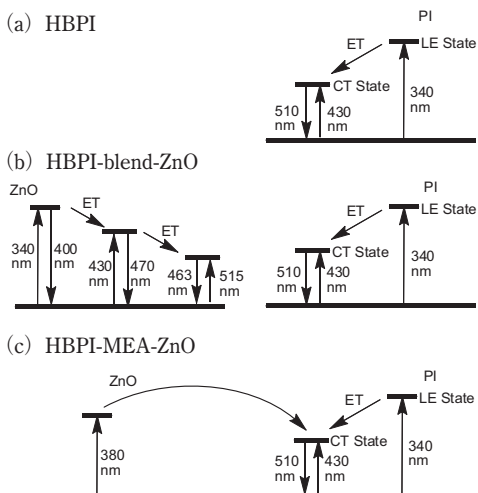
図 25 PI/ZnO ハイブリッド膜の励起/蛍光スペクトル (左) と⁶⁵⁾ HBPI/ZnO ハイブリッド膜における励起/蛍光の光物理過程 (右)⁶⁷⁾



ハイパーブランチ PI (HBPI) をマトリックスとして PI/ZnO ハイブリッド膜を調製し、その蛍光発光の光物理過程を検討している (図 25)⁶⁷⁾。その結果、ハイブリッド膜において観測される緑色蛍光は ZnO の欠陥順位からの発光のみならず、ZnO の励起状態 (励起子) から HBPI の電荷移動 (CT) 型励起状態へエネルギー移動が生じ、その励起 CT 状態からの発光機構は上記の励起子発光とは独立に存在することを明らかにした。

2.6.3 PI/その他の金属酸化物ハイブリッド

PI とその他の金属酸化物のハイブリッドの多くは、ゾル-ゲル法や *in situ* 析出法以外の方法で調製したナノ粒子を PAA 溶液中に分散した後、製膜・



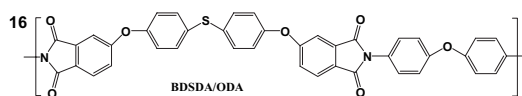
熱処理したものであり、研究例も少なく体系的な知見は蓄積されていないが、以下にナノ粒子の種類ごとに報文を列挙する。

酸化スズ (SnO_2)^{69) 70)}、二酸化マンガン (MnO_2)⁷¹⁾、酸化ジルコニウム (ZrO_2)⁷²⁾、タングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8)⁷³⁾、酸化バナジウム (V_2O_5)⁷⁴⁾、酸化鉄 (Fe_3O_4)⁷⁵⁾、チタン酸バリウム (BaTiO_3)^{76) 77)}、酸化セリウム (CeO_2)⁷⁸⁾、酸化イットリウム (Y_2O_3)⁷⁹⁾、酸化ランタン (La_2O_3)^{80) 81)}、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)⁸²⁾、酸化レニウム (ReO_2)⁸³⁾

2.7 PI/金属ハイブリッド

PI/金属ハイブリッドにおいて PI 膜中に分散される金属ナノ粒子は、PAA から PI への熱イミド化が 300 °C 以上で、かつ酸化的条件となるため、必然的に貴金属 (金、銀、パラジウム等) となる。PI/貴金属ハイブリッドに期待されるおもな特性は、その金属光沢を活かした光反射特性と電気伝導性である。

1983 年に St.Clair と Taylor ら⁸⁴⁾ は BTDA/ODA、BDSDA/ODA (16)、PMDA/ODA の PAA の DMAc 溶液に硝酸銀 (AgNO_3) を溶解し、そのまま基板上に製膜・熱イミド化することで、PI 膜の空気側 (基板



に接していない側)に金属光沢の反射面が現れるものの、電気伝導性は示さないことを報告した。Taylorら⁸⁵⁾は引き続き、硝酸銀のかわりに図26(a)に示す銀錯体(Ag(HFA)(COD))を用いると、光線反射率の高いPI/銀ハイブリッド膜が得られることを示した。一方Southwardら^{86) 87)}は、図26(b)に示す銀錯体を含めた多くの銀錯体を探索し、調製したPI/銀ハイブリッド膜の熱特性、光線反射特性、表面形状、銀ナノ粒子の分散状態を検討している。彼らの2001年までの成果は総説^{88) 89)}にまとめられているが、彼らはその後も銀錯体とマトリックスPIの種類、濃度、熱処理条件の最適化を行い⁹⁰⁾(図27(a))、最近、含フッ素PIを用いることで、少量(6 wt%)の銀含有率において反射率が80~100%のPI/銀ハイブリッド膜の調製に成功している⁹¹⁾(図

27(b))。なお、現在までのところ *in situ* 析出法で調製したPI/銀ハイブリッド膜において電気伝導性は観測されていない。これは、析出した銀微粒子がハイブリッド膜の最表面には露出しないうことと、銀含有率が少ないため電子伝導の経路(電導パス)を形成するための“パーコレーション閾値”に達していないためと考えられる。一方、Hsuら⁹²⁾は感光性を付与したPAAに界面活性剤(2-メルカプトプロピオン酸)で処理した銀ナノフレーク(平均幅40 nm, 平均長200 nm, 市販品)を10 wt%添加し、製膜・熱処理することで、 $10 \sim 10^4$ S/cmの電気伝導性ハイブリッド膜が得られたと報告している。

また、Southwardら⁹³⁾は、 $\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ 、 $\text{PdBr}_2(\text{SMe}_2)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ など2価パラジウム(Pd^{2+})錯体をBTDA/ODA、BPDA/ODAのPAA溶液に溶

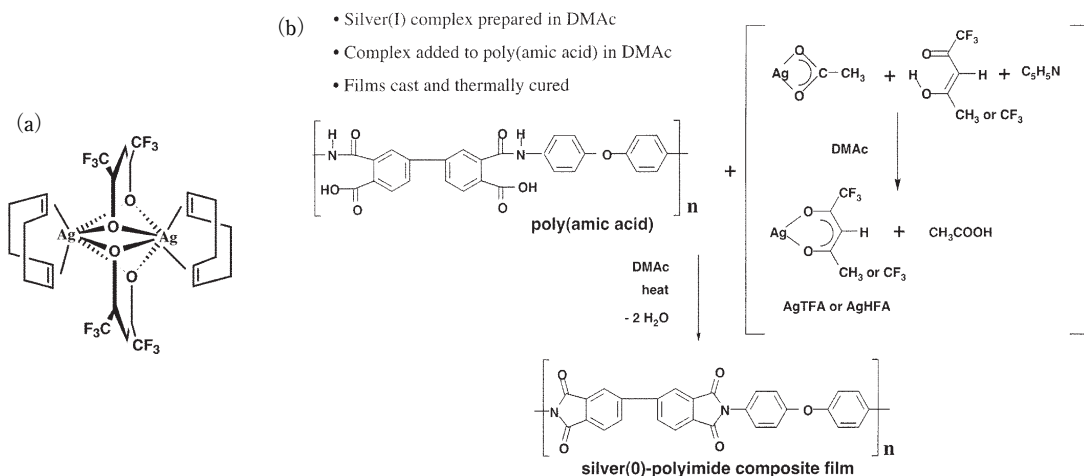


図26 (a) PI/銀ハイブリッド膜に好適な COD 錯体の構造⁸⁵⁾と (b) 高反射率膜の調製法⁸⁸⁾

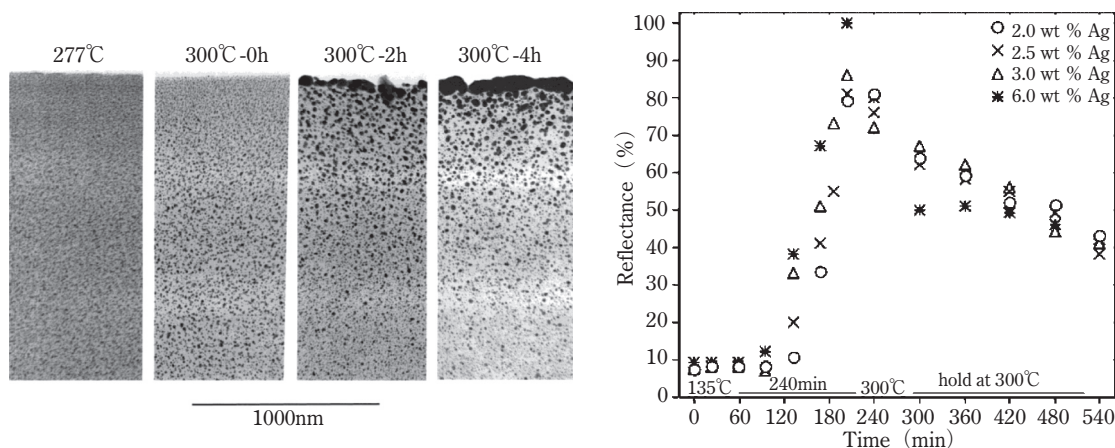


図27 PI/銀ハイブリッド膜の (a) 断面写真⁹⁰⁾と (b) 各熱処理工程での反射率⁹¹⁾

解し、基板の上に製膜・熱処理することで、銀錯体と同様、空気側に金属光沢面を有するPI/Pdハイブリッド膜が得られることを報告している。Pdナノ粒子の平均径は3～10 nm、光線反射率は最高で50%であったが、この値を達成できる熱処理時間の範囲は狭く、銀錯体に比べて制御が難しい。一方、Espuche ら⁹⁴⁾はSouthward らの *in situ* 法を用いて銀およびパラジウムの錯体とBTDA/ODAのPAA溶液からPIハイブリッド膜を調製し、気体(He、CO₂、O₂、H₂)透過性に与える影響を拡散項と溶解性項に分けて考察している。Pdナノ粒子が均一分散している場合、どの気体についても透過率が顕著に低下してガスバリア性が向上するが、Heについてのみ挙動が異なり、これはHeとPdとの間に相互作用がないためと考えている。

Chang ら⁹⁵⁾は、末端をAPTMSで修飾したPMDA/ODAのPAA溶液と、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)で表面処理した金ナノ粒子(平均径<10 nm)を混合し、ゾル-ゲル反応を起こさせつつ、製膜・熱処理を行ってPI/金ハイブリッド膜を得ている。金ナノ粒子の含有率は0.75 wt%であり、シリカのネットワークが形成されているために凝集が起らず、膜中に均一分散していた。

安藤ら⁹⁶⁾は、透明性の高い含フッ素PI(PMDA/TFDB)のPAAに、b) アルミニウムアセチルアセトナート(AL)、c) 銅トリフルオロアセチルアセト

ナート(CU)、d) パラジウムアセチルアセトナート(PD)、e) 銀アセチルアセトナート、f) テトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物(AU)をそれぞれ溶解させ、製膜・熱処理を行って、金属酸化物および貴金属のPIハイブリッド膜を作製し、熱的特性(前駆体の熱分解挙動、ハイブリッドの分解開始温度)、光学特性(光透過性と屈折率)、ナノ粒子の結晶性と平均粒径を調査している。その結果、b) ALは前駆体が酸化したため酸化物ナノ粒子は得られなかったが、X線回折と透過型電子顕微鏡により c) Cu₂OとCuO(平均粒径25～30 nm)、d) Pd(53 nm)とPdO(7 nm)、e) Ag(17～20 nm)、f) Au(>100 nm)のナノ粒子がPI中に均一分散していることを報告している。図28に示すように、ナノ粒子の析出により光吸収スペクトルは影響を受け、熱処理温度の効果が顕著である。PDとAGは膜の表面に金属光沢が見られ、一部の波長の光を反射している。また、AUは粒子が極度に成長・融合したため、光を全く透過しないハイブリッド膜となった。

また松田・安藤ら⁹⁷⁾は、含硫黄ポリイミドと銀ナノ粒子の高い親和性に着目し、含フッ素PI(PMDA/TFDB、17)と含硫黄PI(PMDA/BDSA、18)からなる非相溶PAAブレンド溶液に硝酸銀を溶解させ、製膜後、一軸延伸しながら加熱イミド化を行うことで、大きなアスペクト比を有する異形状の銀ナノ粒子がPMDA/BDSA相中に析出することを見いだした。この銀ナノ粒子は、延伸方向とそ

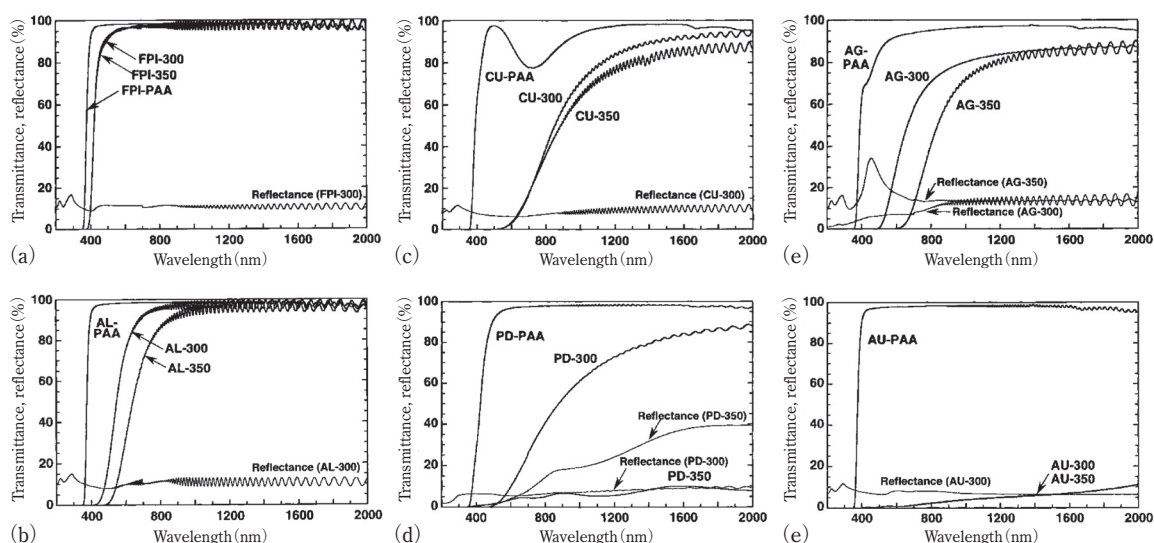
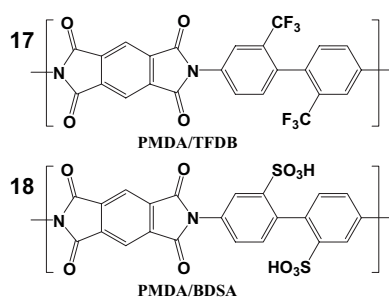


図28 PI/金属・金属酸化物ハイブリッド膜の光吸収スペクトルと反射スペクトル⁹⁶⁾



れに垂直な方向でプラズマ共鳴吸収の中心波長が大きく異なるため、可視域から近赤外域で高い偏光特性を有する(図29)。熱処理条件やイミド化の雰囲気等を最適化することで、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ で22 dB(300 : 1)の消光比を有する膜厚 $14.5\ \mu\text{m}$ の軽量・柔軟な薄膜型偏光子が製造されている。

2.8 PI/硫化物・窒化物ハイブリッド

窒化ホウ素(BN)には、擬ダイヤモンド構造を有する c 型(立方晶)と擬グラファイト構造を有する h 型(六方晶)が知られており、特に平板状の h 型は平

板の面内方向に絶縁体としては最高の熱伝導率を有する。そのため、マトリックス高分子中に高濃度分散することにより熱伝導性ハイブリッドの調製が可能である。Hsuら⁹⁸⁾は、界面活性剤(2-メルカプトプロピオン酸)で処理した種々の粒径の窒化ホウ素(BN)微粒子を、PMDA/ODAのPAA溶液に混合し、製膜・熱処理によりPI/BNナノハイブリッド膜を得て、CTEと熱伝導率を測定したところ、粒径が大きなBN(mBN)ほどCTEの減少効果が大きく、一方、熱伝導率は大きなBN(mBN)と小さなBN(nBN)の7 : 3混合物を30 wt%導入した場合に $1.2\ \text{W/mK}$ と最も高くなった(図30)。一方、佐藤ら⁹⁹⁾は粒径の小さなBN微粒子($0.7\ \mu\text{m}$ 以下)を熱可塑性PIと混合し、熱プレス(30 MPa、 270°C)によりラミネート膜を作製したところ、熱伝導率が飛躍的に向上し $7\ \text{W/mK}$ に達した(図31)と報告している。BN微粒子の拡散反射赤外吸収スペクトル測定によれば、平面状のBN結晶の側面に存在する $-\text{B}-\text{NH}_2$ の振動($3580, 3420\ \text{cm}^{-1}$)や $-\text{B}-\text{OH}$ の振動($3680\ \text{cm}^{-1}$)が明確に観測され、これらがPIとの親和性向上に

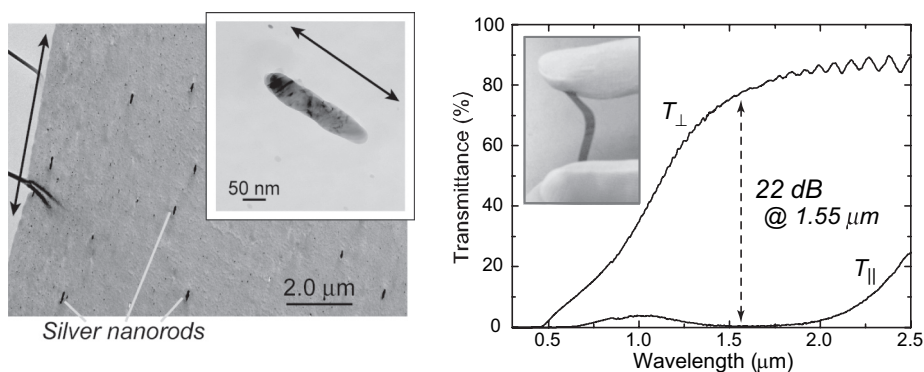


図29 銀含有相分離PIの加熱延伸により析出した異形状銀ナノ粒子と偏光透過スペクトル⁹⁷⁾

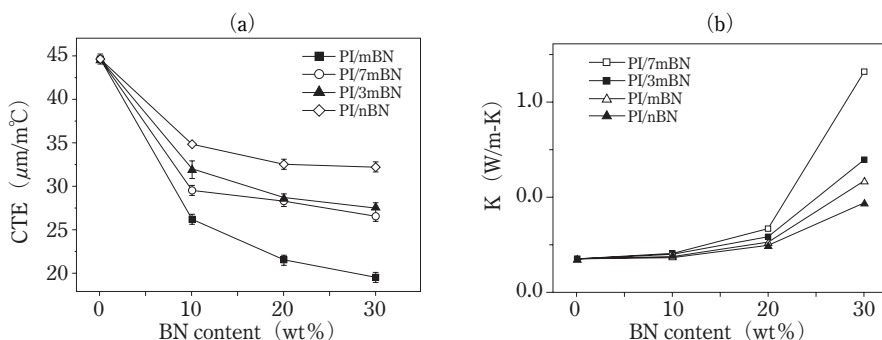


図30 PI/BNハイブリッド膜におけるBN含有率と(a)CTE依存性、(b)熱伝導率変化⁹⁸⁾
(mBN : $1\ \mu\text{m}$ 径、nBN : $70\ \text{nm}$ 径、7m : mBNが70%、3m : nBNが30%)

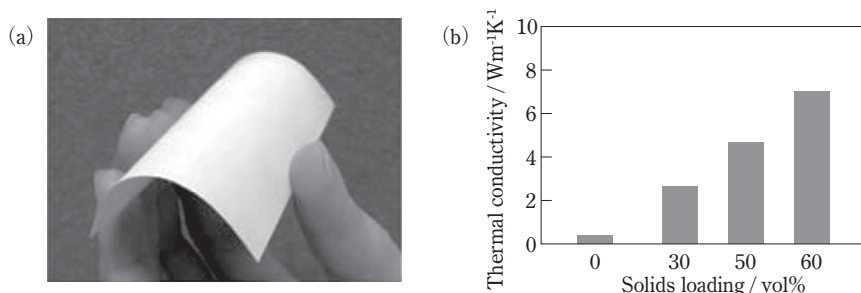


図31 (a) PI/BN ハイブリッド膜の外見と (b) BN 導入による熱伝導性の向上⁹⁹⁾

役立っていると考えられる。

また、Lu ら¹⁰⁰⁾ はメルカプトエタノールで保護した硫化亜鉛ナノ粒子 (ZnS、平均粒径 2 ~ 5 nm) を PMDA/ODA の PAA 溶液に混合し、製膜・熱処理により PI/ZnS ハイブリッド膜を調製したところ、ZnS 含有率 1 ~ 15 wt% の範囲で T_g と引張強度が向上したと報告している。

3. おわりに

本章ではポリイミド (PI) をマトリックスに用いた各種の有機・無機ハイブリッド材料について概説した。ポリアミド酸 (PAA) の溶媒溶解性、分子構造の多様性、化学修飾の容易さ、そして PI が本来持つ高い耐熱性、優れた力学的強度や化学的安定性などの点から、PI は有機・無機ハイブリッドにとって理想的なマトリックス高分子と考えられる。PI のハイブリッド化は、無機微粒子との適切な複合化により PI の諸特性、すなわち①光学特性 (光透過性、蛍光特性、屈折率制御性、複屈折、熱光学係数)、②電気特性 (誘電率、導電率、絶縁破壊強度)、③機械強度 (弾性率、引張強度、破断伸び、引きはがし強度)、④熱的特性 (熱分解開始温度、ガラス転移温度、線膨張率、熱伝導率)、⑤気体透過性 (ガスバリア性)、⑥耐吸水性が向上し、しかも原料となる化学物質が相対的に安価で、作製プロセスも比較的単純という優れた長所を持つ。しかし、ナノハイブリッド化の中心的な手法であるゾル-ゲル反応において実際に生起している機構は複雑であり、また物性や構造の精密制御や再現性の維持が容易でないという側面もある。PI/無機ナノ粒子の組合せの最適化とハイブリッドの調製工程の最適化により、両者の性能を大きく超えた相乗効果の高い新規材料開発が望まれる。そのためには“ものづくり”の精密化とともに、PI ハイブ

リッドに適した分子レベル、ナノレベルでの分析・解析手法の研究・開発が急務と考えられる。

【参考・引用文献】

- 1) G. Kickelbick 編: 'Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications', Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2007).
- 2) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto and Y. Imai: *Mater. Chem.*, **2**, 679-690 (1992).
- 3) A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto and Y. Imai: *Chem. Mater.*, **6**, 913-917 (1994).
- 4) S. Wang, Z. Ahmad and J. E. Mark: *Chem. Mater.*, **6**, 943-946 (1994).
- 5) Y. Chen and J. O. Iroh: *Chem. Mater.*, **11**, 1218-1222 (1999).
- 6) Z. Ahmad and J. E. Mark: *Chem. Mater.*, **13**, 3320-3330 (2001).
- 7) X.-Y. Shang, Z.-K. Zhu, J. Yin and X.-D. Ma: *Chem. Mater.*, **14**, 71-77 (2002).
- 8) C.-C. Chang and W.-C. Chen: *Chem. Mater.*, **14**, 4242-4248 (2002).
- 9) C.-T. Yen, W.-C. Chen, D.-J. Liaw and H.-Y. Lu: *Polymer*, **44**, 7079-7087 (2003).
- 10) L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H. Li and R. Jin: *Thin Solid Films*, **510**, 241-246 (2006).
- 11) Y. Terui and S. Ando: *High Perform. Polym.*, **18**, 825-836 (2006).
- 12) Y. Han, J. Wakita, S. Kuroki, X. Wang and S. Ando: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 143-150 (2008).
- 13) C.-P. Yang, Y.-Y. Su and S.-H. Hsiao: *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 4046-4052 (2007).
- 14) T. Suzuki, Y. Yamada and K. Itahashi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 813-819 (2008).

- 15) M.-H. Tsai, S.-L. Huang, P.-C. Chiang and C.-J. Chen: *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3185-3192 (2007).
- 16) G. Ragosta and P. Musto: *Exp. Polym. Lett.*, **3**, 413-428 (2009).
- 17) C.-F. Cheng, H.-H. Cheng, P.-W. Cheng and Y.-J. Lee: *Macromolecules*, **39**, 7583-7590 (2006).
- 18) Y.-Y. Yu, W.-C. Chien and T.-W. Tsai: *Polymer Testing*, **29**, 33-40 (2010).
- 19) Z.-M. Dang, L.-J. Ma, J.-W. Zha, S.-H. Yao, Dan Xie, Q. Chen and X. Duan: *J. Appl. Phys.* **105**, 044104 (2009).
- 20) T. Lee, S. S. Park, Y. Jung, S. Han, D. Han, Il Kim and C.-S. Ha: *Eur. Polym. J.* **45**, 19-29 (2009).
- 21) D. Yorifuji, A. Matsumura, T. Aoki, Y. Tashiro, S. Kuroki and S. Ando: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 447-454 (2009).
- 22) K. Yano, A. Usuki and A. Okada: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **35**, 2289-2294 (1997).
- 23) H.-L. Tyan, C.-M. Leu and K.-H. Wei: *Chem. Mater.*, **13**, 222-226 (2001).
- 24) Z.-M. Liang, J. Yin and H.-J. Xu: *Polymer*, **44**, 1391-1399 (2003).
- 25) C. Park, J. G. Smith Jr., J. W. Connell, S.E. Lowther, D. C. Working and E. J. Siochi: *Polymer*, **46**, 9694-9701 (2005).
- 26) M. J. Gintert, S. C. Jana and S. G. Miller: *Polymer*, **48**, 7573-7581 (2007).
- 27) T. Kurose, V. E. Yudin, J. U. Otaigbe and V.M. Svetlichnyi: *Polymer*, **48**, 7130-7138 (2007).
- 28) C.-C. Huang, G.-W. Jang, K.-C. Chang, W.-I. Hung and J.-M. Yeh: *Polym Int.*, **57**, 605-611 (2008).
- 29) M.-C. Lai, G.-W. Jang, K.-C. Chang, S.-C. Hsu, M.-F. Hsieh and J.-M. Yeh: *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1730-1737 (2008).
- 30) M. Ruball, C. W. Wilkins, P. E. Cassidy, C. Lansford and Y. Yamada: *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1033-1039 (2008).
- 31) J. L. Hedrick, H.-J. Cha, R. D. Miller, D. Y. Yoon, H. R. Brown, S. Srinivasan, R. Di Pietro, R. F. Cook, J. P. Hummel, D. P. Klaus, E. G. Liniger and E. E. Simonyi: *Macromolecules*, **30**, 8512-8515 (1997).
- 32) C.-M. Leu, G. M. Reddy, K.-H. Wei and C.-F. Shu: *Chem. Mater.*, **15**, 2261-2265 (2003).
- 33) C.-M. Leu, Y.-T. Chang and K.-H. Wei: *Chem. Mater.*, **15**, 3721-3727 (2003).
- 34) B. Somboonsub, S. Thongyai and P. Praserttham: *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3292-3302 (2009).
- 35) M. E. Wright, B. J. Petteys, A. J. Guenther, S. Fallis, G. R. Yandek, S. J. Tomczak, T. K. Minton and A. Brunsvold: *Macromolecules*, **39**, 4710-4718 (2006).
- 36) Y. Chen and E.-T. Kang: *Mater. Lett.*, **58**, 3716-3719 (2004).
- 37) C.-M. Leu, Y.-T. Chang and K.-H. Wei: *Macromolecules*, **36**, 9122-9127 (2003).
- 38) S. Wu, T. Hayakawa, M. Kakimoto and H. Oikawa: *Macromolecules*, **41**, 3481-3487 (2008).
- 39) J. Choi, R. Tamaki, S. G. Kim and R. M. Laine: *Chem. Mater.* **15**, 3365-3375 (2003).
- 40) J.-C. Huang, C.-B. He, Y. Xiao, K.Y. Mya, J. Dai and Y.P. Siow: *Polymer*, **44**, 4491-4499 (2003).
- 41) J. Huang, Y. Xiao, K. Y. Mya, X. Liu, C. He, J. Dai and Y. P. Siow: *J. Mater. Chem.*, **14**, 2858-2863 (2004).
- 42) Y.-J. Lee, J.-M. Huang, S.-W. Kuo, J.-S. Lu and F.-C. Chang: *Polymer*, **46**, 173-181 (2005).
- 43) Y.-S. Ye, W.-Y. Chen and Y.-Z. Wang: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5391-5402 (2006).
- 44) M. A. Wahab, K. Y. Mya and C. He: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5887-5896 (2008).
- 45) M. Nandi, J.A. Conklin, L. Salvati, Jr. and A. Sen: *Chem. Mater.*, **3**, 201-206 (1991).
- 46) L. Li, L. Qinghua, Y. Jie, Z. Zikang, P. Daocheng and W. Zongguang: *Mater. Sci. Eng. C*, **22**, 61-65 (2002).
- 47) L. Li, L. Qinghua, Y. Jie, Q. Xuefeng, W. Wenkai, Z. Zikang and W. Zongguang: *Mater. Chem. Phys.*, **74**, 210-213 (2002).
- 48) P.-C. Chiang and W.-T. Whang: *Polymer*, **44**, 2249-2254 (2003).
- 49) M.-H. Tsai, S.-J. Liu and P.-C. Chiang: *Thin Solid Films*, **515**, 1126-1131 (2006).
- 50) M.-H. Tsai, C.-J. Chang, P.-J. Chen and C.-J. Ko: *Thin Solid Films*, **516**, 5654-5658 (2008).
- 51) C.-M. Chang, C.-L. Chang and C.-C. Chang: *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1521-1528 (2006).
- 52) J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki,

- S. Ando and M. Ueda: *Chem. Mater.*, **20**, 273-281 (2008).
- 53) M. Yoshida, M. Lal, N.D. Kumar and P.N. Prasad: *J. Mater. Sci.*, **32**, 4047-4051 (1997).
 - 54) J.-W. Zha, H.-T. Song, Z.-M. Dang, C.-Y. Shi and J. Bai: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192911 (2008).
 - 55) H.-W. Suac and W.-C. Chen: *J. Mater. Chem.*, **18**, 1139-1145 (2008).
 - 56) W.-L. Chang, H.-W. Su and W.-C. Chen: *Eur. Polym. J.*, **45** 2749-2759 (2009).
 - 57) Y.-W. Wang and W.-C. Chen: *Comp. Sci. Technol.*, **70** 769-775 (2010).
 - 58) G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu, T.-W. Tsai and W.-C. Chen: *J. Mater. Chem.*, **20**, 531-536 (2010).
 - 59) G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu and W.-C. Chen: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1433-1440 (2010).
 - 60) H. Li, G. Liu, B. Liu, W. Chen and S. Chen: *Mater. Lett.*, **61**, 1507-1511 (2007).
 - 61) P. Ma, W. Nie, Z. Yang, P. Zhang, G. Li, Q. Lei, L. Gao, X. Ji and M. Ding: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 705-712 (2008).
 - 62) M.-H. Tsai, Y.-K. Lin, C.-J. Chang, P.-C. Chiang, J.-M. Yeh, W.-M. Chiu, S.-L. Huang and S.-C. Ni: *Thin Solid Films*, **517**, 5333-5337 (2009).
 - 63) S.-C. Hsu, W.-T. Whang, C.-H. Hung, P.-C. Chiang and Y.-N. Hsiao: *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 291-298 (2005).
 - 64) A. Somwangthanaroj, A. Matsumura and S. Ando: *Proc. SPIE.*, **6122**, 61220E1-8 (2006)
 - 65) A. Somwangthanaroj, C. Phanthawong, S. Ando and W. Tanthapanichakoon: *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1921-1928 (2008).
 - 66) A. Somwangthanaroj, K. Suwanchatchai, S. Ando and W. Tanthapanichakoon: *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 751-755 (2009).
 - 67) H. Gao, D. Yorifuji, J. Wakita, Z.-H. Jiang and S. Ando: *Polymer*, **51** 3173-3180 (2010).
 - 68) F. Li, D.-I. Son, J.-H. Leem, T.W. Kim, We. Dong and Y.-H. Kim: *J. Appl. Phys.*, **103**, 073511 (2008).
 - 69) Y. Chung, H.P. Park, H.J. Jeon, C.S. Yoon, S.K. Lim and Y.-H. Kim: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, L9-11 (2003).
 - 70) M.-G. Wang and S.-H. Zhong: *Chin. J. Chem. Phys.*, **20**, 197-202 (2007).
 - 71) J.-C. Huang, Z.-K. Zhu, X.-F. Qian and J. Yin: *Mater. Res. Bull.* **35** 2309-2315 (2000).
 - 72) S.-F. Wang, Y.-R. Wang, K.-C. Cheng, J.-H. Chen and Y.-P. Hsiao: *J. Electron. Mater.*, **37**, 925-929 (2008).
 - 73) L.M. Sullivan and C.M. Lukehart: *Chem. Mater.* **17**, 2136-2141 (2005).
 - 74) M.-H. Tsai, S.-L. Huang, P.-J. Chen, P.-C. Chiang, D.-S. Chen, H.-H. Lu, W.-M. Chiu, J.-C. Chen and H.-T. Lu: *Desalination*, **233** 232-238 (2008).
 - 75) T. Seckin, S. Vural and S. Koytepe: *Polym. Bull*, **64**, 115-126 (2010).
 - 76) Y. Tong, Y. Li, J. Liu and M. Ding: *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1810-1816 (2002).
 - 77) Z.-M. Dang, Y.-Q. Lin, H.-P. Xu, C.-Y. Shi, S.-T. Li and J. Bai: *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1509-1517 (2008).
 - 78) Z. Shang, C. Lu, X. Lu and L. Gao: *Polymer*, **48**, 4041-4046 (2007).
 - 79) C.M. Thompson, H. M. Herring, T.S. Gates and J.W. Connell: *Comp. Sci. Technol.*, **63**, 1591-1598 (2003).
 - 80) R.E. Southward, D. S. Thompson, T.A. Thornton, D.W. Thompson and A.K. St.Clair: *Chem. Mater.*, **10**, 486-494 (1998).
 - 81) E. Espuchea, L. Davida, C. Rochasb, J.L. Afeldc, J.M. Comptonc, D.W. Thompsonc, D. Scott Thompsonc and D.E. Kranbuehl: *Polymer*, **46**, 6657-6665 (2005).
 - 82) L.-J. Bian, X.-F. Qian, J. Yin, Q.-H. Lu, L. Liu and Z.-K. Zhu: *Polym. Testing*, **21** 841-845 (2002).
 - 83) Y. Xiong and X. Lu: *J. Polym. Res.*, **17**, 273-277 (2010).
 - 84) A.K. St. Clair and L.T. Taylor: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2393-2400 (1983).
 - 85) A.F. Rubira, J.D. Rancourt, M.L. Caplan, A.K. St. Clair and L.T. Taylor: *Chem. Mater.*, **6**, 2351 (1994).
 - 86) R.E. Southward, D.S. Thompson, D.W. Thompson, M.L. Caplan and A.K. St. Clair: *Chem. Mater.*, **7**, 2171-2180 (1995).
 - 87) R.E. Southward, C.M. Boggs, D.W. Thompson

- and A.K. St. Clair: *Chem. Mater.*, **10**, 1408-1421 (1998).
- 88) R.E. Southward and D.W. Thompson: *Mater. Design*, **22**, 565-576 (2001).
- 89) R.E. Southward and D.M. Stoakley: *Prog. Org. Coat.*, **41**, 99-119 (2001).
- 90) R.E. Southward and D.W. Thompson: *Chem. Mater.*, **16**, 1277-1284 (2004).
- 91) L.M. Davis, D.S. Thompson, C.J. Dean, M. Pevzner, J.L. Scott, S.T. Broadwater, D.W. Thompson and R.E. Southward: *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2409-2418 (2007).
- 92) T.-L. Li and S.L.-C. Hsu: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **47**, 1575-1583 (2009).
- 93) B. L. French, L.M. Davis, E.S. Munzinger, J.W.J. Slavin, P.C. Christy, D.W. Thompson and R. E. Southward: *Chem. Mater.*, **17**, 2091-2100 (2005).
- 94) J. Compton, D. Thompson, D. Kranbuehl, S. Ohl, O. Gain, L. David and E. Espuche: *Polymer*, **47**, 5303-5313 (2006).
- 95) C.-M. Chang and C.-C. Chang: *Polym. Degrad. Stabil.*, **93** 109-116 (2008).
- 96) T. Sawada and S. Ando: *Chem. Mater.*, **10**, 3368-3378 (1998).
- 97) S. Matsuda, Y. Yasuda and S. Ando: *Adv. Mater.*, **17**, 2221-2224 (2005).
- 98) T.-L. Li and S.L.-C. Hsu: *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6825-6829 (2010).
- 99) K. Sato, H. Horibe, T. Shirai, Y. Hotta, H. Nakano, H. Nagai, K. Mitsuishi and Koji Watari: *J. Mater. Chem.*, **20**, 2749-2752 (2010).
- 100) X. Lu, N. Lu, J. Gao, X. Jin and C. Lu: *Polym Int.*, **56**, 601-605 (2007).