

ポリシロキサザン共重合体を原料とする有機シリカ/ポリイミドナノハイブリッド
の熱的および光学特性

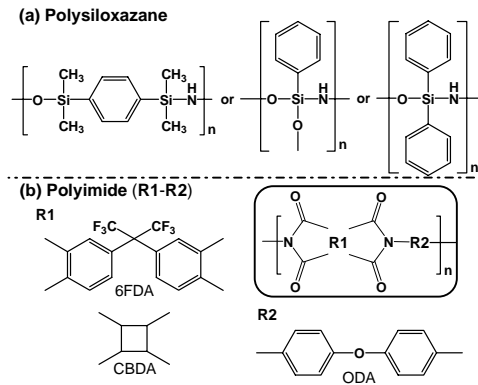
¹東工大院理工 ²AZ エレクトロニクス材料系 依藤 大輔¹・松村 晃子¹・安藤 慎治¹・青木 倫子²・田代 祐治²

【緒言】屈折率制御や表面コート材に用いられるシリカナノ粒子/有機ポリマーのハイブリッドは通常、ゾル-ゲル法により調製されるが、シリカの導入量は限定的である[1]。今回、我々はポリイミド(PI)の前駆体であるポリアミド酸と“ポリシロキサザン”のブロック共重合体を熱イミド化することにより、有機シリカの含有率を任意に調節できる新規のシリカ/PI ナノハイブリッド材料を見いだした。本研究では、2種のPIから得られたナノハイブリッド薄膜の熱的および光学特性について検討した。

【実験】オルガノポリハロシランおよびジシリル化合物より合成されたポリシロキサザンの共重合体 (DEN) (Scheme 1(a))と、ポリイミド (Scheme 1(b)) の前駆体であるポリアミド酸を混合し、Si基板上にスピコートした。それを 350 °Cにて熱イミド化を行いハイブリッド薄膜を作製した。各PIに対して、DENの重量比を0%、20%、40%、60%と変化させた4種の薄膜を調製した。

【結果と考察】PIに6FDA-ODAを用いた場合のFT-IRをFig. 1に示す。DENの増加に伴い、Si-O-Si結合に起因するピーク(1112 cm⁻¹, 1137 cm⁻¹)が顕著に増加している。得られたハイブリッド薄膜はDEN重量比60%においても無色透明であり、光吸収スペクトルにおいて光散乱に由来するベースラインのわずかな上昇が見られるものの、6FDA-ODA単体に比べて短波長側の透明性が向上したことから、シリカ成分の増大にともなってPI由来の吸収が弱くなることが示された。一方、PIにCBDA-ODAを用いた場合には、DEN含有量の増大にともない光散乱が増大した。これはDENの芳香族基とCBDAの脂環構造との相溶性の低さが原因と考えられる。PIに6FDA-ODAを用いた場合の屈折率(n_{av})と複屈折(Δn)のDEN含有量依存性をFig. 2に示す。 n_{av} 、 Δn ともにDENの増加に伴い低下するが、特に Δn の低下が顕著である。これはSi-O-Si結合に基づく3次元架橋構造の形成により、PI分子鎖の面内方向への配向が乱され、より等方的な構造になったためと考えられる。薄膜の膜厚方向の熱拡散率(α)を測定したところ、DENの重量比が0% > 60% > 40% > 20%の順で小さくなった。0%から20%への急激な減少は、架橋構造形成の初期段階において凝集が疎になったことに起因し、その後のDEN増加に伴う α の上昇は、架橋密度の増大によると考えられる。また、すべてのハイブリッド薄膜の5%重量減少温度は430以上と高い耐熱性を示した。

[1] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **24**, 107(1992).



Scheme 1. Chemical structures of (a) polysiloxazane and (b) polyimides (PIs).

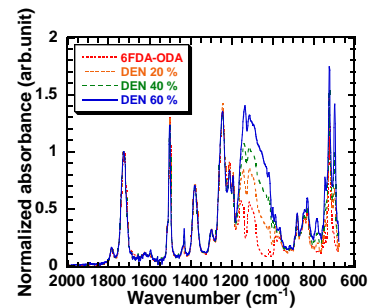


Fig. 1. IR spectrum of polysiloxazane/polyimide nano-hybrid films normalized at 1726cm⁻¹.

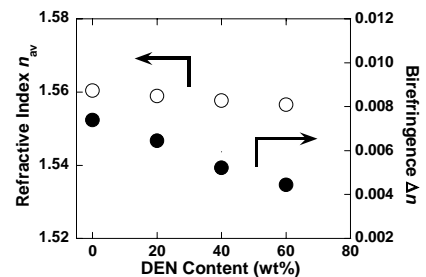


Fig. 2. Refractive indices (n_{av}) and Birefringence (Δn) of polysiloxazane/polyimide nano-hybrid films. (wavelength: 1324nm)

Thermal and Optical Properties of Organic Silica/Polyimide Hybrids Derived from Polysiloxazane Copolymers

Daisuke YORIFUJI¹, Akiko MATSUMURA¹, Shinji ANDO¹, Tomoko AOKI², and Yuji TASHIRO² (¹Dept. of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-S1-21, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan; ²AZ Electronic Materials (Japan), 3300 Chihama, Kakegawa, Shizuoka, 437-1412, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: dyorifuji@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Silica-containing Polyimide, Polysiloxazanes, Nano-hybrid, Refractive index, Birefringence, Thermal diffusivity

Abstract: By the thermal imidization of copolymerized precursors derived from poly (amic acid)s and polysiloxazanes, two series of organo-silica (DEN) / polyimide (PI) nano-hybrids were newly prepared (DEN/6FDA-ODA and DEN/CBDA-ODA). In contrast to the silica/PI hybrids prepared using TEOS, it is advantageous that at most 60 wt% of DEN can be incorporated. The FT-IR spectra of the nano-hybrid films show that the peak intensity of Si-O-Si stretching increases as the increase in DEN content. The DEN/6FDA-ODA films exhibit better transparency than the pristine PI, whereas DEN/CBDA-ODA exhibit slight opaqueness due to the poor compatibility between the phenyl rings of DEN and the alicyclic structures of CBDA. The slight decrease in refractive indices, the significant decrease in birefringence, and the variations in thermal diffusivity caused by nano-hybridization can be explained by the increase of Si-O-Si bonds forming three-dimensional cross-links. The DEN/PI nano-hybrid with high silica contents is promising for electronic and optical applications.