

ゾルーゲル法によるタンタルおよびチタンオキシド-ポリイミド
複合体の合成とその性質

(日東電工) 齊藤 史代
(東工大) 伊与久 義武・柿本 雅明・今井 淑夫

要旨 耐熱性・耐薬品性に優れ、高強度・高弾性率を有するKAPTON[®]型のポリイミド、その前駆体中でタンタルアルコキシドまたはチタンアルコキシドの加水分解・重縮合を行なわせる(ゾルーゲル法)ことにより、タンタルオキシドまたはチタンオキシドを含むポリイミド複合体をフィルム¹⁾の形で得ることができた。これらの熱的・機械的・電気的特性を調べたところ、金属酸化物の含有率に対応した性能を持つことがわかった。

1. 緒言

ポリイミド前駆体であるポリアミド酸中でテトラエトキシシランの加水分解・重縮合を行なわせることにより、シリカーポリイミド複合体が得られること、および得られた複合体フィルムの性質については、既に報告してきた。¹⁾今回はシリカをタンタルオキシドまたはチタンオキシドに替えて、これらとポリイミドとの複合体の合成を同様の手法で試みた。また、ポリイミド前駆体についてはポリアミド酸のジエステルおよびエチルカルバメイト誘導体の2通りを試みた。さらに、得られた複合体フィルムについて熱的、機械的、電気的特性を調べた。

2. 実験

ポリイミド前駆体については図1に示したように、ポリアミド酸ジエステル²⁾およびポリアミド酸とエチルカルバメイトとの誘導体³⁾を合成した。このDMAc溶液およびNMP溶液にタンタルアルコキシドまたはチタンアルコキシドを加え、室温・解放系で一晩攪はんしたのち、ガラス板上にフィルムキャストした。

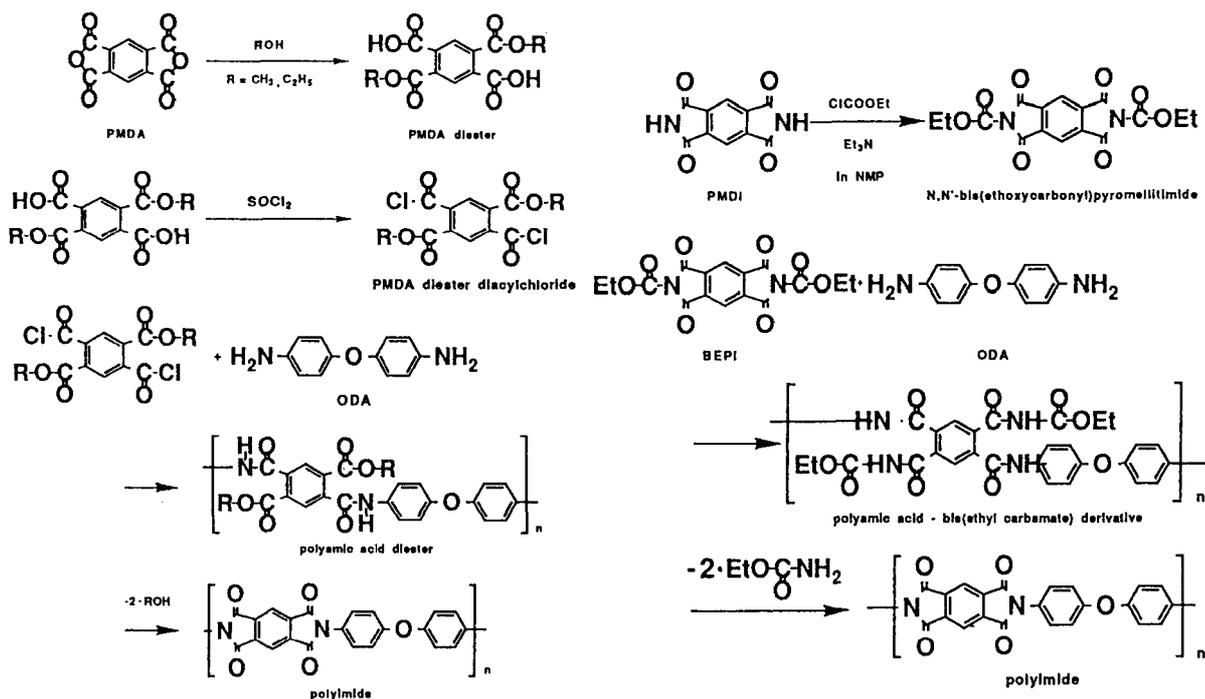


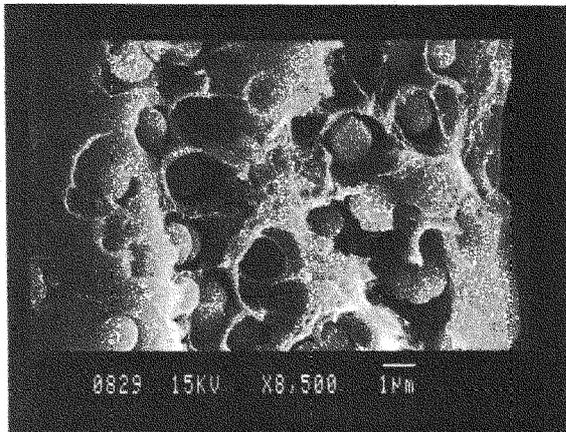
図1. ポリイミド前駆体の合成

これを60℃のオーブン中で一晩乾燥し、さらに減圧下で100℃1時間、200℃1時間、300℃1時間熱処理することにより、タンタルオキシドまたはチタンオキシドを含むポリイミド複合体フィルムを作成した。

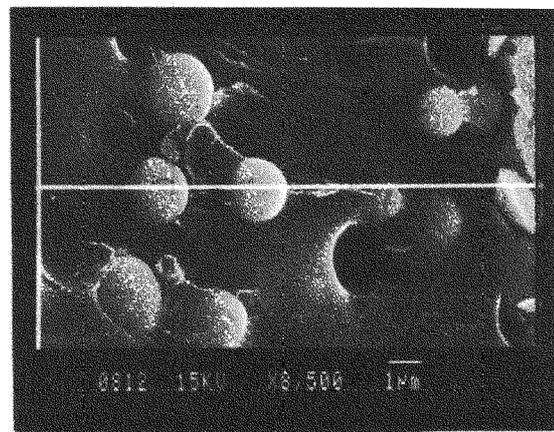
得られたフィルムの断面をSEMで観察するとともに、IR、TG、DMAおよび誘電率の測定を行なった。

3. 結果と考察

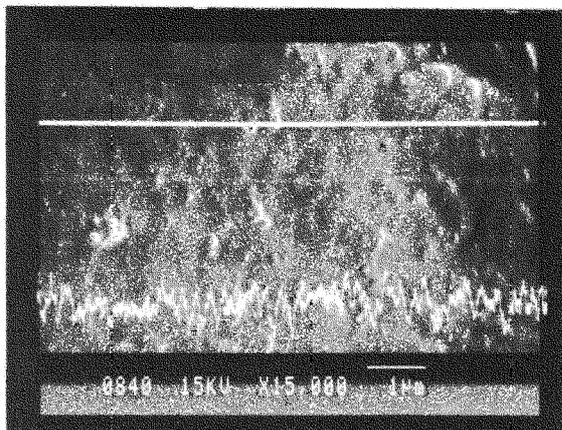
得られた複合体フィルムは、タンタルオキシドでは含有率20%まで自立した褐色透明フィルム、チタンオキシドでは含有率10%まで自立した褐色不透明フィルムであった。フィルム断面をFE-SEMにより観察したところ(図2)、透明なタンタルオキシド複合体フィルムでは元素分析によりタンタルの存在は確認されたものの粒子は観察されなかったが、不透明なチタンオキシド複合体フィルムでは凝集したとみられるチタニア粒子が含有率に対応した大きさで、ベースポリマー中にはほぼ均一に分散していた。



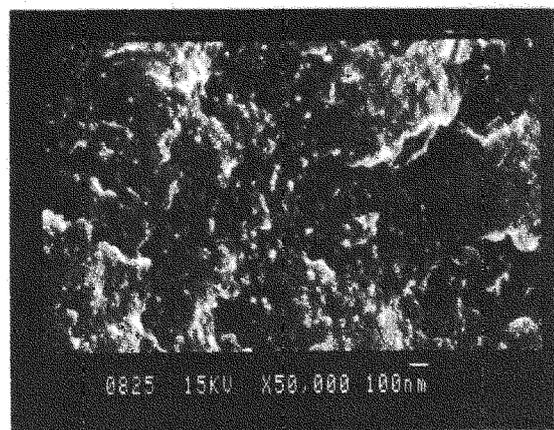
PI-TiO₂ 20%



PI-TiO₂ 40%



PI-Ta₂O₅ 20%



PI-Ta₂O₅ 40%

図2. Ta₂O₅およびTiO₂-ポリイミド複合体フィルムのSEM写真

次に、IRスペクトルを測定したところ(図3)、 1000cm^{-1} 以下に金属(Ta、Ti)-酸素振動に由来する吸収がポリイミド本来の吸収にかぶって、含有率に応じた強度で現われた。一方、 3000cm^{-1} 以降の吸収はアルコキシド由来の未反応-OHによるものと思われる。

以上、IR・EDAXの結果から、無機酸化物がポリイミドフィルム中に均一に分散した複合体フィルムが作成できたと考えてよい。

さらに、これらのフィルムの熱的・機械的・電気的特性について調べた。

図4にTG分析の結果を示した。ポリイミドの熱分解終了後(800°C)の灰分残存率から、ほぼ所期の比率で無機酸化物が挿入されていることがわかる。一方、熱分解が始まる(470°C)以前から、緩やかな重量減少がみられた。これは、3~7%の未反応部分(≧M-OH)から縮合による水やアルコールの放出が起こるためと考えられる。この未反応部分は、ポリイミドが耐熱性に優れるものの500°Cまでは加熱できないため、残ってしまうと考えられる。さらに、チタンオキシド複合体フィルムの灰化温度はその含有率によらず、ポリイミド単独フィルムおよびタンタルオキシド複合体フィルムに比べ100°C程度低かった。シリカ複合体フィルムなどでも同様な現象がみられた¹⁾が、原因はよくわかっていない。

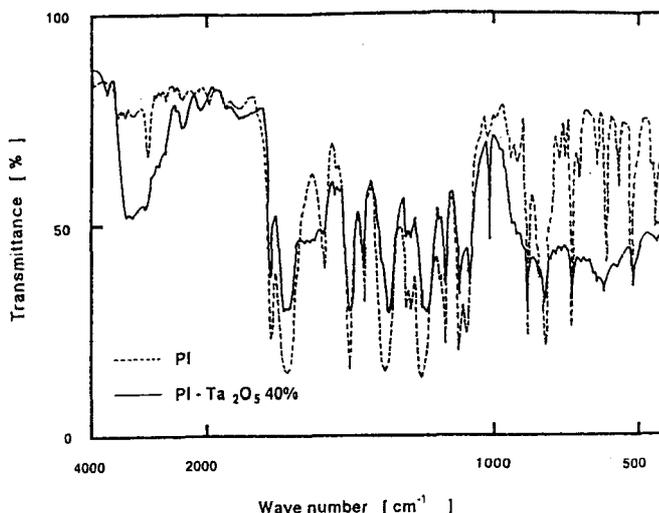


図3. 複合体フィルムのIRスペクトル

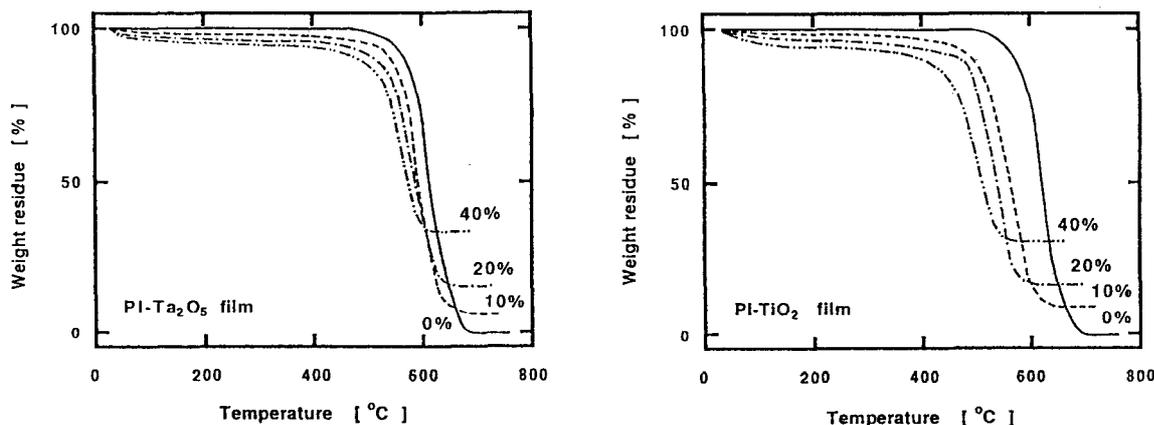


図4. 複合体フィルムのTG曲線

図5にDMA分析の結果を示した。貯蔵弾性率は含有率にかかわらず、350°C付近まで平坦な領域(ガラス状態)が観測され、それ以降ポリイミドのガラス転移によると思われる急激な減少を示した。貯蔵弾性率の値そのものはポリイミド単独のフィルムより全体的に高い値を示した。これは微粒子を充填した高分子においてよく観察される現象である。tanδについては430°C~480°CにポリイミドのTgに起因するピークが観測された。これらのTg値はポリイミド単独フィルムに比較してやや高くなっており、また含有率の増加とともに高くなる傾向がみられた。これはポリイミドと無機酸化物とが水素結合などの相互作用をしているためと考えられる。さらに、Tgにおけるtanδの値についてみると、ポリイミド単独フ

フィルムでは0.20であったが、TiO₂10%では0.13、20%では0.11と含有率にしたがい低くなった。無機酸化物の導入により、この温度で軟化する成分の割合が小さくなったためと考えられる。

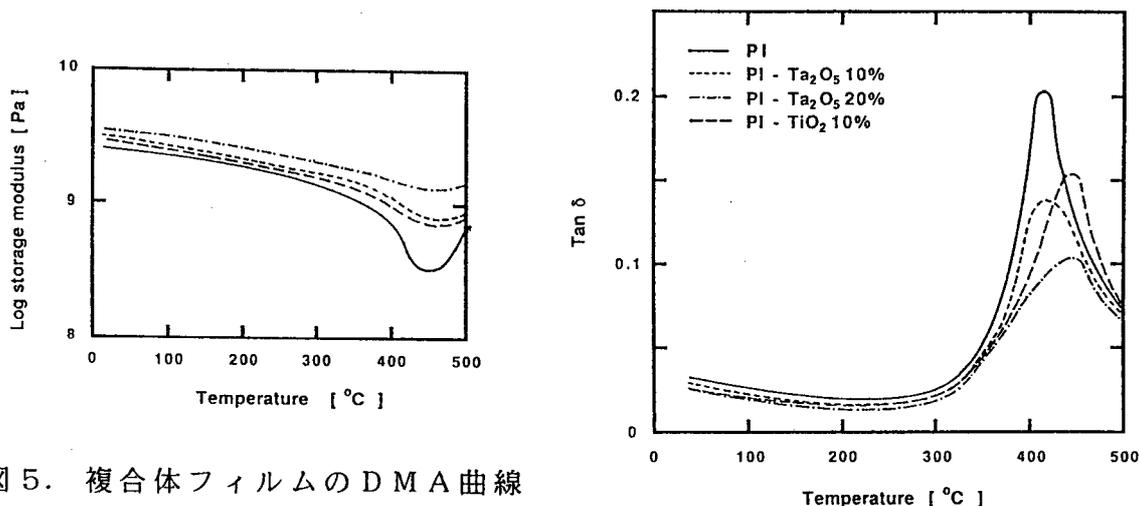


図5. 複合体フィルムのDMA曲線

さらに、誘電率 ϵ および損失係数 $\tan \delta$ の値を測定した。(表1)まずチタンオキシド含有フィルムについてみると、無機酸化物の含有率が高くなるにつれ ϵ は大きくなっており、このとき $\tan \delta$ はほとんど変化しない。次にタンタルオキシド含有フィルムについてみると、同様に無機酸化物の含有率が高くなるにつれ ϵ は大きくなっているが、 $\tan \delta$ は少しずつ増えている。このような現象は、一般に混ぜもの同士のなじみが悪い場合に起こると言われているが、SEM写真などでみる限り、ベースポリマーであるポリイミドと導入したタンタルオキシド粒子とはチタニアと比較して、凝集することなく均一に分散して見えるので、むしろ逆の結果となっている。今後さらに検討を要すると思われる。

Ta ₂ O ₅ [wt %]	dielectric constant ϵ	$\tan \delta$ [%]	TiO ₂ [wt %]	dielectric constant ϵ	$\tan \delta$ [%]
0	3.1	2.0	0	3.1	2.0
10	4.7	3.7	10	3.6	1.9
20	4.9	4.7	20	5.6	1.9

Fre. = 10⁶ Hz, T = r.t.

表1. 複合体フィルムの誘電率

4. 結言

KAPTON[®]型のポリイミド、その前駆体中でタンタルアルコキシドまたはチタンアルコキシドの加水分解・重縮合を行なわせる(ゾルーゲル法)ことにより、タンタルオキシドまたはチタンオキシドを含むポリイミド複合体をフィルムの形で得ることができた。これらのフィルムは金属酸化物の含有率に対応した熱的・機械的特性を持ち、誘電率についても、含有率に応じて高い値となった。

5. 参考文献

- 1) 森川ら : Polym. J., 24, 107 (1992)
- 2) 西脇ら : 工化, 73, 1873 (1970)
- 3) 今井ら : J. Polym. Sci., B8, 555 (1970)