

ポリイソイミドを用いた複合材料の開発

-フッ素化ポリイソイミド/ ポリエーテルスルホン系

山形大工 望月 周・山田一雄・上田 充
宇宙科学研 横田力男

緒 言

芳香族ポリイミドは優れた耐熱性、機械特性を有することから、半導体素子や高密度実装基板における絶縁膜をはじめ、多くの先端技術分野で使用されているが、加工性の点に問題があり、特性を維持しつつ、より加工性に優れた素材の開発が求められている。一方、ポリイソイミドはポリイミドに比べ溶解性に優れ、熱処理により揮発分を放出することなくポリイミドに異性化するため、ポリイミドに加工性を付与するための手法のひとつと考えられる。

我々は、ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドに注目し、ポリアミック酸に代わるポリイミド前駆体として耐熱性接着剤および感光性画像形成材料としての応用について検討してきた。¹⁻³⁾ また、新しい高性能複合材料へのアプローチとして剛直棒状構造を有するポリイミド前駆体とポリエーテルスルホン(PES)との相溶性についても検討し、ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドの有用性について明らかにしてきた。⁴⁾

そこで本報告では、フッ素化ポリイソイミド(FPII)とPESによる複合材料の開発を目的として相溶性並びに複合フィルムの形態観察を行った結果について報告する。

実験方法

FPIIはヘキサフルオロイソプロピリデン-2,2'-ビス(フタル酸二無水物)(6FDA)と2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(BAPF)の開環重付加反応によりポリアミド酸を合成し、これをトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)ートリエチルアミン(TEA)で閉環することにより合成した。PESはVitrex 4100p(住友化学(株)製)を用いた。ブレンド溶液はFPIIおよびPESのDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)溶液(20重量%)を所定の比率にて室温で混合することにより調整した。形態観察は透過型電子顕微鏡(TEM)(Hitach, H-800, 加速電圧100 kV)にて行い、元素分析はエネルギー分散型X線分析装置(EDX)(Kevex Delta IV)により行った。

結果と考察

FPIIの合成は式(1)に従って、ポリアミック酸をTFAA-TEAで脱水閉環することにより合成した(表1)。

FPIIとPESのブレンドフィルムを作製するために、FPIIとPESをそれぞれDMACに溶解し、ポリマー二成分系の溶液ブレンドを行った。FPII/PESの重量比として10/90~30/70の範囲で透明で均一なブレンド溶液が得られた。このブレンド溶液をガラス板上にキャストし、80℃で10分乾燥し、200℃で3時間の減圧乾燥を行うことにより、イソイミドからポリイミドの異性化を行った。得られたフィルムは柔軟で自己支持性を有していた。

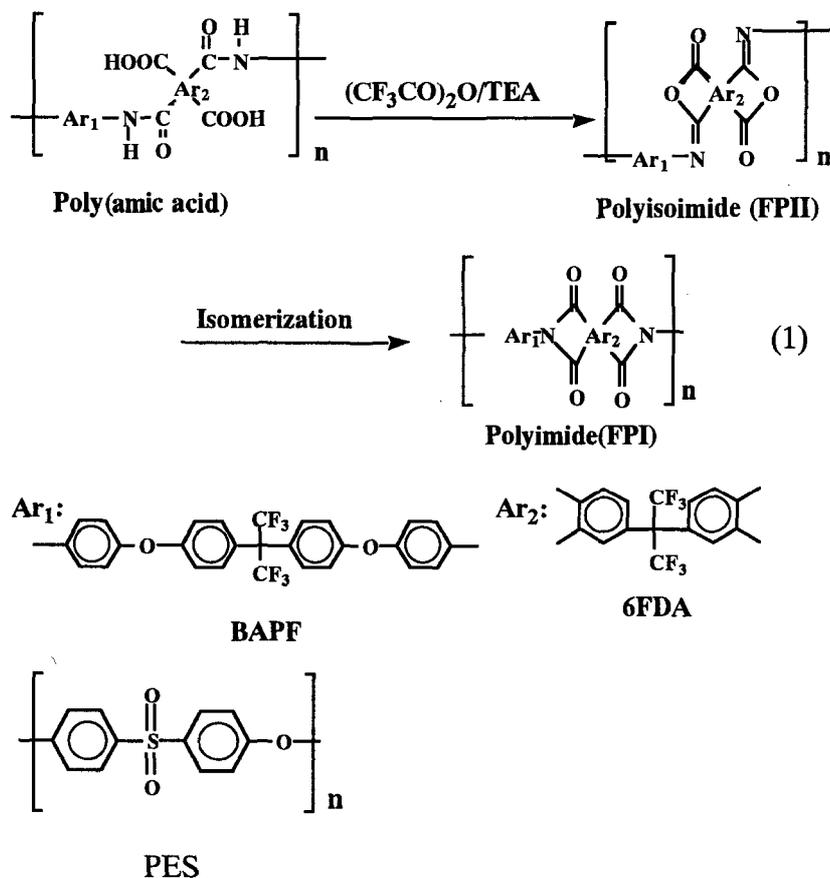


Table 1 Characterization of FPII (6FDA/BAPF)

Yield (%)	η_{inh}	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	IR (cm^{-1})	Elemental Analysis ^{a)} (%)		
						Found (Calcd.)		
						C	H	N
98	0.42	47,000	157,000	3.3	1800 (C=O)	59.44	2.70	3.03
					930 (C-O)	(59.62)	(2.39)	(3.02)

a) Calculated for ($\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_{12}$)

次に、このフィルムの断面をTEMにより観察した。TEMは超薄切片法により、試料を調整し、常温硬化型エポキシ樹脂にて包埋、観察した。FPII/PES=10/90においては、海一島構造の相分離形態が観察された。しかしながら図1に示したように、FPII/PES=30/70の組成において、海一島構造の相分離に加え、厚み方向にも層状の相分離が観察された。このフィルム断面の観察部はキャストしたガラス板側に2 μm 、およびそれと反対側に4 μm の層が存在し、全体として三層構成のフィルムであった。また、観察部以外のフィルムほぼ全領域にこのような相分離挙動が観察されたが、部分的にガラス板側が厚くなっている領域も観察された。

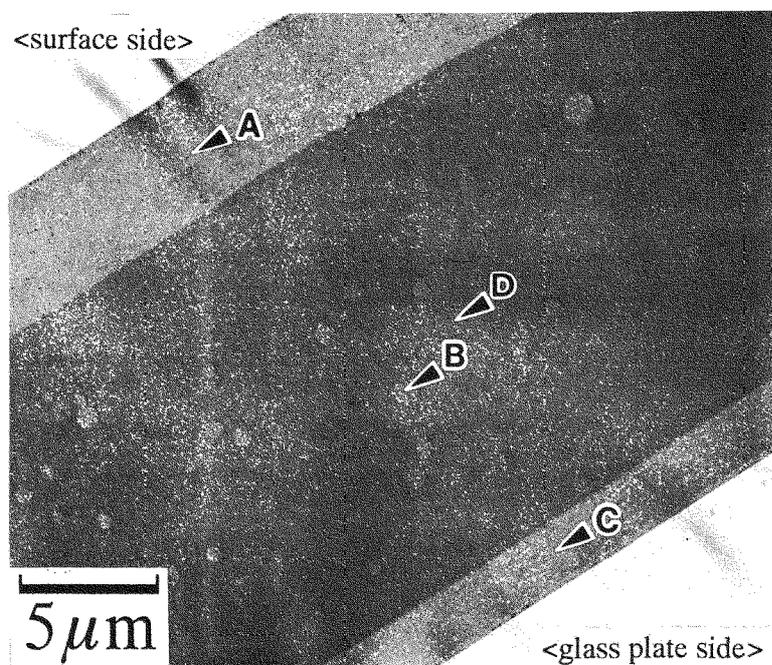


Figure 1. TEM photograph of Blend Film (FPII/PES=30/70)

各相の組成を明らかにするために、TEM写真の各部分についてEDX分析を行った。結果を、図2に示す。フィルム断面における中間層(Dの部分)からはPESに由来する硫黄原子の存在が確認された。また、上下の各二層とドメインの各部分(A, B, Cの部分)からは硫黄原子由来のピークは観察されなかった。この結果から、中間層のみが、PESから構成され、その他の部分はFPIIから異性化して生成したポリイミド(FPI)相であるものと考えられる。フィルム断面の模式図を図3に示した。FPII/PESの均一なブレンド溶液から、厚み方向に三層に層分離した複合フィルムが得られているものと考えられる。

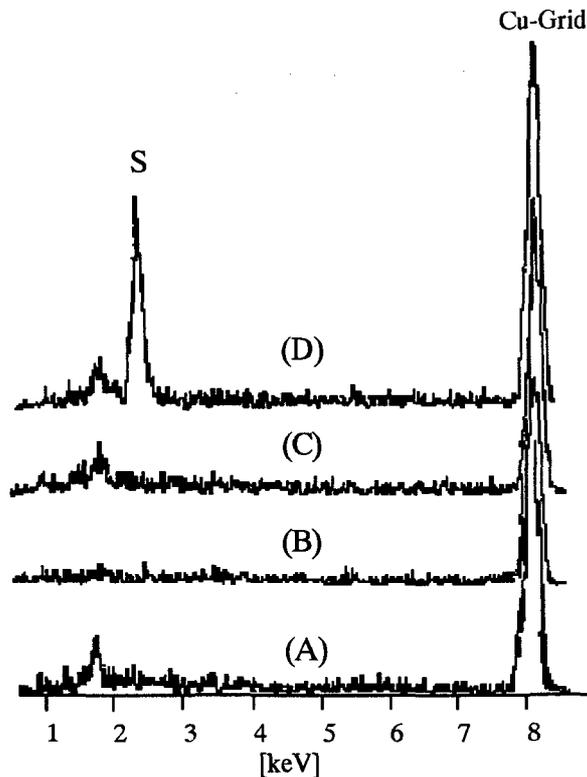


Figure 2. EDX analysis of blend film;
(A): part A, (B): part B, (C): part C, (D): part D in Figure 1.

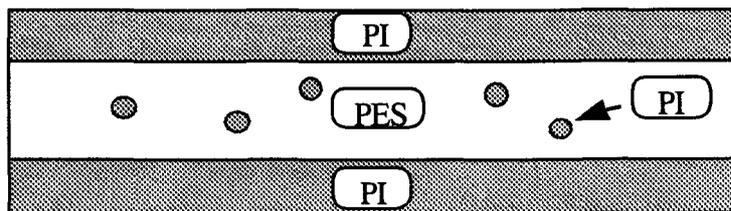


Figure 3. Cross-sectional view of blend film.

結 言

ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドを合成し、PESとの溶液ブレンドについて検討したところ、FPIとPESは共に、DMAcに可溶性で、透明で均一なブレンド溶液を与えた。また、この溶液からキャストしたブレンドフィルムの形態観察によりFPIとPESの相溶性を検討したところ、両者は非相溶系で、PESマトリックス中にFPIが分散した海一島構造の相分離状態を示した。また、ある特定の混合比率においては、海一島構造に加え、フィルムの膜厚方向にも層状に相分離し、PES-PI-PES構成のフィルムが得られることがわかった。

参考文献

- 1) A. Mochizuki, T. Teranishi, and M. Ueda, *Polymer*, **35**, 4022(1994).
- 2) A. Mochizuki, T. Teranishi, and M. Ueda, *Macromolecules*, **28**, 365, (1995).
- 3) A. Mochizuki, Y. Tamino, K. Yamada, and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **8** (2), 333, (1995)
- 4) A. Mochizuki, K. Yamada, M. Ueda, and R. Yokota, *Polym.J.* in press.