

# 多分岐ポリイミドをベースとした高機能ハイブリッド材料の創製

京都工芸繊維大学大学院 山田 保治

## 1. はじめに

ポリイミド (PI) は、その優れた耐熱性および機械的特性から高機能耐熱樹脂として広く知られており、化学的・物理的特性、電気的特性等も優れていることから宇宙・航空材料、電気・電子材料、気体分離膜として工業的に幅広く用いられている。特に、半導体用電子材料分野においては、フィルム、FPC用CCL(銅張積層板)、層間絶縁膜、コーティング剤(保護膜)などとして、今日の小型化、高速化、高機能化に不可欠な材料となっている。また近年、LSIの集積度の増加に伴う素子寸法の微細化や多層配線技術の開発がさらに重要になっている。

PIは米国DuPont社が開発し、1959年にその基本特許が米国特許に登録、1965年にKAPTON™として上市され、宇宙・航空材料や電子材料として使用されるようになった。その後も低誘電化、感光性付与など高機能化研究が精力的に行われ、用途に対応した特性改良によって多種多様な製品開発がなされ代表的な高耐熱・高機能樹脂となっているが、今日なお高機能化の研究が続けられている。表1にPIの開発経緯を、表2にPIの高機能化についてまとめた。

1959	全芳香族ポリイミド特許 (DuPont)
1960'	耐熱性高分子の開発 - PI、PBO、PBI、芳香族PAなど開発される 宇宙航空材料 (NASA)
1965	KAPTON (DuPont) 上市 - PIの電子材料への応用
1970'	酸無水物 (PMDA, BTDA, BPDA, DSDA, ODP, 6FPDA等)、 ジアミンの工業的生産
1980'	熱硬化、熱可塑性PIの開発 変性PIの開発 - ケイ素変性PI、フッ素化PI、架橋型(熱硬化)PI 種々のPI開発 - 分子構造と特性の相関関係 用途開発 - 電子材料分野(フィルム、絶縁膜)、気体分離膜、接着剤等 [電子機器(IC)の生産拡大、高集積化 - PI生産拡大]
1990'	機能性付与(光・電子特性、低誘電化等、加工性(溶解性)、透明性、感光性) 熱可塑性(TPI-NASA、三井化学)、低熱膨張性、電気特性(低誘電率) 気体分離膜(O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 分離膜)への応用 低誘電化: 芳香族PI; 3.0~3.5、ケイ素変性PI; 2.7~3.2、フッ素化PI; 2.5~3.0 dendrimer・多分岐ポリマーの開発 PI-シリカコンポジット/ハイブリッドの開発
2000'	感光性PIの市場拡大(高集積ICに求められる誘電率;<2.5) 配向膜へ応用(液晶用途拡大)
<b>多分岐ポリイミド、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドの合成</b>	
更なる高機能化PI材料の開発(高強度、低熱膨張、低誘電率、透明性など)	

また近年、ポリマーとシリカなど無機酸化物との複合化による特性向上に関する研究が、分子(ナノ)レベルで複合化された複合材料(ナノコンポジット/ナノハイブリッド)として注目されている。ポリイミド系複合材料は、PIとシリカなど無機酸化物との複合化によって、PIの優れた特性に無機酸化物の特性、機能を付与し、新規な高機能材料を開発しようとするものである。本講演では、多分岐PIと無機酸化物との複合化に関する研究を中心に、最近のPI系複合材料の開発状況とその応用について紹介する。

## 2. PI 系複合材料の開発

近年、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの無機酸化物とポリマーとをナノレベルで複合化した有機-無機ナノ複合材料が新規な機能性材料として注目されている。高分子が有する諸特性に無機化合物が有する耐熱性、力学特性、電気特性、化学特性（安定性）、光学特性（透明性、屈折率）、表面特性（撥水性、密着・接着性）などの特性を付与し、高機能化を図ろうとするものである。芳香族PIをシリカでハイブリッド（HBD）化した場合の諸特性の変化を表3にまとめた。

ナノ複合材料（ナノコンポジット、ナノハイブリッド）には多くの合成法が報告されているが、大別して表4に示した3方法が挙げられる。

一般に、高分子材料と無機酸化物微粒子は表面エネルギーの違いが大きく相溶性がない。また、無機酸化物微粒子は表面エネルギーが大きく、表面積も大きいため二次凝集を起こしやすい。このため、超微粒子の表面をシランカップリング剤などで化学処理（カップリング処理）して表面エネルギーを低下させ、二次凝集を防止するとともに高分子との相溶性を高め複合化することが行われる。

PI 系複合材料の研究は、1990 年代初めに今井らによって行われ、その後多くの研究者によって種々のPI 系複合材料が開発されている。PI 系複合材料についても上記3方法での合成が一般的に行われる。いずれの方法にしる、高性能・高機能な有機-無機ナノ複合材料の創製はポリマーと無機成分との相溶性を高め、いかに無機成分（超微粒子）をポリマー中にナノレベルで均一に分散させるかが鍵となる。

層間挿入法によるPI-クレイハイブリッドの合成については、ドデシルアミンのアンモニウム塩で変性した4種のクレイ（ヘクトライト（460Å）、サポナイト（1650Å）、モンモリロナイト（2180

表2 ポリイミドの高機能化(特性改良)

- 1 透明化(透明PI)
- 2 低誘電化(低誘電PI、フッ素化PI、多孔性PI)
- 3 感光性付与(感光性PI:ネガ型、ポジ型)
- 4 高耐熱化
- 5 低熱膨張化
- 6 低吸水・吸湿化
- 7 接着・密着性付与
- 8 配向性付与(液晶配向膜)
- 9 アロイ化
- 10 共重合(ポリイミド-シロキサン共重合体)
- 11 複合化(コンポジット、ハイブリッド)

表3 シリカとのハイブリッド化による効果

特性	効果
熱特性	
熱分解温度	↑
ガラス転移温度	↑
熱膨張係数	↓
機械特性	
引張強度	↑(↓*)
引張弾性率	↑
伸び	↓
耐摩耗性	↑
その他の特性	
表面硬度	↑
耐薬品性	↑
比誘電率	↑
密着・接着性(ガラス、SUS、フィルム)	↑
気体透過性	↑
耐候性	↑
難燃性	↑

ベース樹脂と比較した場合の各特性値の変化(↑:向上、↓:低下)  
\* シリカ含有量の少ない(<10wt%)場合は若干向上するが、多い場合(>10wt%)は低下する

表4 有機-無機ナノ複合材料の合成法

1. 層間挿入法(層剥離法)  
クレイやマイカなどの無機層状化合物をアルキル4級アンモニウム塩などの有機変性剤で変性し、モノマーと重合(重合法)またはポリマーと熔融混練(熔融混練法)し、層剥離と分散を起こさせる方法
2. ゼルゲル法  
ポリマー溶液中で金属アルコキシドをゼルゲル反応させ、無機酸化物を分散させる方法
3. 超微粒子分散法  
・無機超微粒子とポリマーを溶液中直接混合(溶液混合法)または熔融混練(熔融混練法)させる方法  
・無機超微粒子存在下にモノマーを重合させる方法(*in-situ*重合法)

Å)、合成雲母 (12300 Å)) を DMAc 中、PMDA/ODA から合成したポリアミド酸と混合する方法が報告されている。この PI-クレー-HBD は、その諸特性がクレー長に依存して変化し、クレー長に比例して弾性率は増加し、水蒸気透過速度および熱膨張係数は低下する。この結果は、ハイブリッド化するクレー長が長いほど PI の特性向上に有効であることを示している。PI とモンモリロナイト (MMT) の HBD 化においては、変性剤の化学構造が重要であり、1-ヘキサデシルアミンが最良の変性剤であること、また、MMT が PI 中に良好に分散される時だけ HBD の特性 (力学強度、熱安定性、熱膨張性、溶解性、透明性) が向上する。その他、PMDA/ODA 系 PI とクレー (MMT) との HBD や MMT 存在下に PMDA、BPDA、BTDA とエーテル系ジアミン (ODA など) を NMP 溶媒中で反応させる *in-situ* 重合法による熱的、力学的特性が向上した HBD などが報告されている。

ゾルゲル法による PI 系 HBD の合成法には、PAA 溶液中で金属アルコキシドをゾルゲル反応させて複合化する方法があるが、PI と無機成分との間に強い相互作用がないため無機成分の含有量が多い領域では透明性や力学強度の低下をきたし、良好な HBD が得られないことが多い。このため、PI と無機成分が共有結合した HBD を合成するには、PAA 溶液中にアミノシラン系カップリング剤を添加しゾルゲル反応を行わせるか、ポリアミド酸合成時にアミノ基、イソシアネート基、グリンジル基を持つジアミン化合物やアミノプロピルトリアルコキシシランなどのシランカップリング剤を反応させ、PAA 分子内あるいは末端にトリアルコキシ基などを導入し、ゾルゲル反応を行わせることによって生成する無機成分との間に共有結合を形成させる方法がよく用いられる (図 1)。

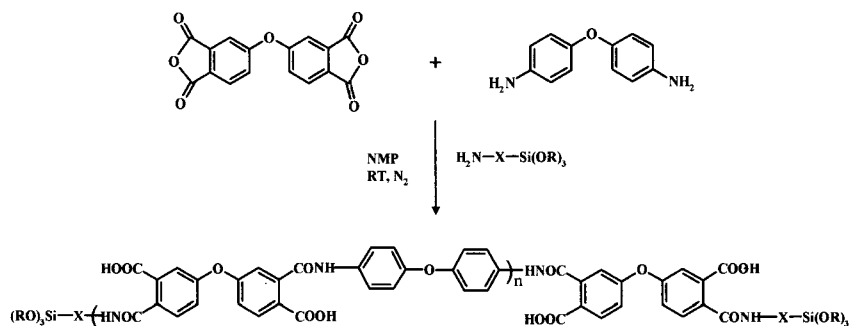


図1 トリアルコキシシラン末端ポリアミド酸の合成

ゾルゲル法は均一系で反応が行われるために、無機成分がナノレベルで均一に分散された状態を作りやすく、反応条件によって多種多様な HBD を作成でき、特性を制御しやすい。アミノプロピルトリアルコキシシランなどのシランカップリング剤でアルコキシシラン末端 PAA を合成し、ゾルゲル法で HBD 化する方法では、シランカップリング剤の使用量によって PAA の分子量、無機成分との架橋密度が制御でき、生成する無機成分の粒径やモルホロジーが異なってくるため、多様性のある HBD が創製できる。しかしながら、直鎖 PI の複合化によって得られる PI 系 HBD は一般にシリカの分散性が悪く、シリカ含有量が 10wt% 程度までは透明な HBD が得られるが、10wt% 以上の高含有量 HBD では透明性が低下し白濁したフィルムになる。これは HBD 化によるシリカ粒子の分散性 (凝集) と粒径 (サブミクロン~ミクロンオーダー) に起因している。

微粒子分散法による HBD 化は、市販されているシリカ超微粒子（粒子径が 10~20nm）を利用する方法で、無機超微粒子存在下にモノマーを重合させ複合化する方法であるが、ポリマーと無機微粒子との間に水素結合や共有結合などの相互作用（相溶性）がなければ複合化の効果が十分に得られない。PI のハイブリッド化では、PAA 溶液と無機微粒子を直接あるいはアミノシラン化合物を添加して混合させるか、無機微粒子の表面をアミノシラン化合物あるいはカルボキシシラン化合物で処理し、末端にアミノ基あるいはカルボン酸（酸無水物）を導入し、無機微粒子と PI との間に結合部位（架橋点）をもたせる方法が使用される。この場合、無機微粒子がコアとなり PI 層がシェルとなったコア-シェル型構造をもつハイブリッドを合成することが出来る。

### 3. 多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドの開発

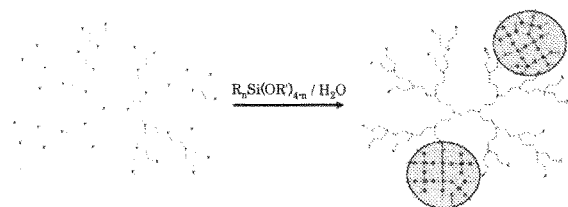
これまでに報告されてきた PI-無機酸化物 HBD は直鎖 PI に関するものがほとんどであるが、我々は、多分岐構造を有する PI を用いた多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド（HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD）に関する研究を行い、直鎖 PI とは異なる興味深い結果を得た。

多分岐ポリマーは、樹木状構造をもつ高機能高分子として近年その開発が注目されているが、特異な分子形状（数 nm~数十 nm の分子径を持つ球状分子）に起因して分子内に多数の空孔や多くの末端基を持ち、表面、内部骨格やコアに機能性基を導入することで多機能高分子となる。

一般に HBPI は、DMF、NMP、DMAc などの極性溶媒中でカルボン酸エステルと 2 個のアミノ基を持つ AB<sub>2</sub> 型モノマーを縮合剤を用いてポリアミド酸エステルとした後、イミド化する方法、あるいは芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族トリアミンとを重付加反応させた後、イミド化する方法によって得られる。HBPI のハイブリッド化による HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の合成方法は、基本的には 2 で述べた方法が応用できる。

#### 3.1 ゼルーゲル法を用いた多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドの合成と特性

HBPI（あるいは HBPI 前駆体）中でアルコキシシランをゼルーゲル反応させると、HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD が合成できる。この時、HBPI の分子末端にメトキシシリル基を導入することで、HBPI とシリカとの間に共有結合を有する HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD となる（図 2）。このようにして得られた HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD は、シリカ含有量 30wt%程度までは透明で良好なフィルム形成能を有している。図 3 に直鎖 PI-SiO<sub>2</sub>HBD および HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の TEM 写真の一例を示す（シリカ含有量はいずれも 30 wt%）。直鎖 PI より合成される PI-SiO<sub>2</sub>HBD では、シリカ粒径はサブミクロン程度に生長し、シリカ含有量の増加に伴い PI 成分とシリカ成分がマクロ相分離し透明性の低下を生じる。これに対し HBPI-



X : 反応性残基およびトリアルコキシシリル基 [-Si(OR)<sub>3</sub>]  
図 2 HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の合成方法

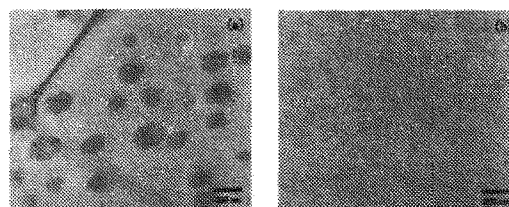


図 3 (a) PI-SiO<sub>2</sub>HBD および (b) HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の TEM 写真（シリカ含有量はいずれも 30 wt%）

SiO<sub>2</sub>HBD は、シリカ粒径が 20–30nm で均一に分散制御され、高シリカ含有量領域においても透明性が低下せず、HBPI の特異な多分岐構造がシリカ成分の分散性を高め、極めて均質なマトリクスを形成していることが示唆される。

HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD も従来の PI–SiO<sub>2</sub>HBD と同様に、シリカとのハイブリッド化によって熱分解温度やガラス転移温度などの熱特性、耐薬品性、ガラスや金属への接着性が向上する。特に気体分離選択性に関しては、従来の有機高分子膜では達成困難とされていた高い気体透過・分離特性の発現が見出されている。4,4' – (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物 (6FDA) と 1,3,5- (トリスアミノフェノキシ) ベンゼン (TAPOB) からなる HBPI 存在下でゾルーゲル反応を行って得られる HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離選択性および CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性を図 4 に示す (図中の破線は Robeson によって報告された有機高分子膜での気体透過・分離選択性の上限値)。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離選択性に関しては、ほぼ上限に近い高い値を示し、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性においては従来の上限限界を超える高い値を示した。

一般に高分子膜では気体の透過性が向上すると分離選択性は低下することが知られているが、HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD ではシリカ含有量の増加に伴う気体透過性の向上に対し、分離選択性はほぼ一定 (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) あるいは上昇 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) と、従来とは相反する傾向を示した。この結果はシリカとのハイブリッド化により自由体積空孔が新たに形成され、その自由体積空孔がある一定のサイズ以下の気体分子を優先的に透過させる「分子ふるい」的な効果をもたらすことを示唆している。この HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD の極めて高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性は天然ガスやバイオマスからの CH<sub>4</sub> 分離に有効で、高効率な工業的 CH<sub>4</sub> 分離膜への応用が期待される。

HBPI 分子内に多数存在する末端を利用した機能性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD の一例として、感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD が挙げられる。HBPI の分子末端にメトキシシリル基と光重合反応性基を導入することで、ネガ型感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD となる。このネガ型感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD に光重合開始剤を添加して製膜した後、高圧水銀灯を用いて UV 照射し、アルカリ水溶液で現像すると、ライン幅 5 μm (PI 膜厚: 5 μm) のネガ型パターンが得られる (図 5 (a))。また、HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD に感光剤であるジアゾナフトキノン (DNQ) を添加して製膜した後、高圧水銀灯を用いて UV 照射し、アルカリ水溶液で現像すると、ライン幅 10 μm (PI 膜厚: 10 μm) のポジ型パターンが得られる (図 5 (b))。感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD は今後、ハイブリッド材料の優れた特性を兼ね備えた高性能フォトレジスト材料としての応用が期待される。

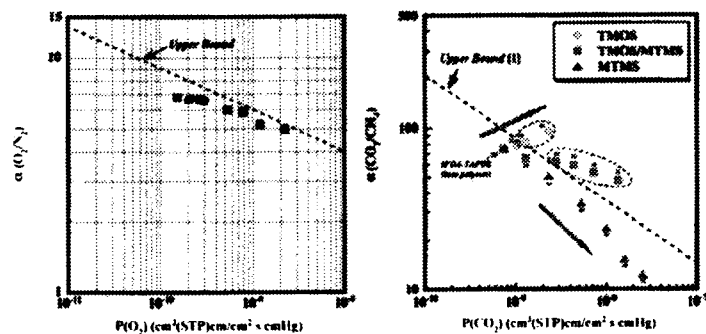


図 4 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD の O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 透過係数と O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性

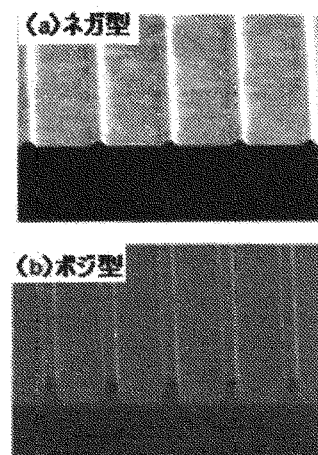


図 5 (a) ネガ型感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD (5 μm ラインパターン) および (b) ポジ型感光性 HBPI–SiO<sub>2</sub>HBD (10 μm ラインパターン) の SEM 写真

### 3.2 コロイダルシリカを用いた多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドの合成と特性

HBPI (あるいはHBPI 前駆体) に有機溶媒分散コロイダルシリカ (粒子径: 10 ~ 15 nm) を加えて溶液均一混合することによっても HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD を合成できる。上述のアルコキシシランを用いたゾル-ゲル反応によって得られる HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD は、シリカネットワーク形成過程での縮合反応に伴う体積収縮が避けられず、シリカ含有量の増加に伴いフィルム形成能が低下する。これに対しコロイダルシリカを用いて得られる HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD は形態保持能に優れ、シリカ含有量 50wt%程度まで透明で良好なフィルム形成能を有している。

コロイダルシリカを用いて得られた HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の TEM 写真を図 6 に示す (シリカ含有量は 30 wt%)。

直鎖PIより合成されるPI-SiO<sub>2</sub>HBDではシリカ粒子同士が凝集して透明性の著しい低下を生じるのに対し、HBPI-SiO<sub>2</sub>HBDでは粒子径: 10 ~ 15 nmのシリカ粒子が均質に分散し、HBPI本来の透明性が維持される。このことからコロイダルシリカを用いて得られたHBPI-SiO<sub>2</sub>HBDにおいてもHBPIの特異な多分岐構造がシリカ粒子の分散性を高め、均質なマトリクスを形成することが示唆される。

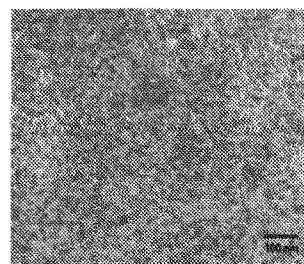


図 6 コロイダルシリカを用いて調製した HBPI-SiO<sub>2</sub>HBD の TEM 写真 (シリカ含有量は 30 wt%)

## 4. おわりに

PIの複合化による高機能化について、最近の研究開発状況と筆者らのHBPI-シリカハイブリッドの研究を中心に紹介した。これらの複合材料は、PIとは異なった特性を付与した新規材料として興味ある材料といえる。特に近年、ナノ(分子)レベルでの複合化による新しい開発が精力的に行なわれ、要求特性に応じた分子設計を行うことによって、電子材料のみならず多種多様な用途に適応した工業材料が開発され、PI系材料のさらなる発展が望まれる。また、分子内に多数の分子末端や空孔を持つPI dendrimerや多分岐PIの合成が可能になり、これらの反応性分子末端をさらに機能化することによって、熱的、機械的特性の向上だけでなく、光、電子機能など新たな機能を付与した新規高機能材料が開発されることを期待している。

## 参考文献

- 1) 日本ポリイミド研究会編, 「最新ポリイミド-基礎と応用-」, 2002, エヌ・ティー・エス
- 2) 「ポリイミドの高機能化と応用技術」, 2008, サイエンス&テクノロジー
- 3) 中條 澄, 『ポリマー系ナノコンポジット』, 2003, 工業調査会
- 4) 山田保治, 「ポリイミド系複合材料の開発」, コンバーテック, 2005, No. 2, 2005, pp. 80-85
- 5) 青井啓悟, 柿本雅明 監修, 『 dendritic 高分子-多分岐構造が拓げる高機能化の世界』, 2005, エヌ・ティー・エス
- 6) T. Suzuki, Y. Yamada, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2006, pp. 291-298
- 7) T. Suzuki, Y. Yamada, *High Performance Polymers*, **19**, 2007, pp. 553-564
- 8) L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 1991, pp. 165-185