㈱KRI スマートマテリアル研究センターは機械特性に優れた高周波帯域向け低誘電材料として、多孔質ポリイミド材料を開発した。高耐熱樹脂を用い粘弾性相分離法を活用したもので 孔径数 10～数 100nm の網状構造の多孔質ポリイミドエアロゲルである。本材料は、従来のポリイミド多孔質体・発泡体とは異なり独立気泡の無い新しいポリイミド多孔質材料で、低損失材料だけではなく、耐熱性の高い断熱材など幅広い用途への展開が期待される。

企業名	一緒なら、見つかる 答えがある。 KRI Your Innovation Partner　株式会社 KRI スマートマテリアル研究センター		
事業分野	・材料分野、エネルギー・環境分野を中心とする研究開発の受託　・分析及び試験評価 ・上記に関わる調査・業務支援・その他付帯事業		
所 在 地	〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町 134 京都リサーチパーク		
T E L	075-322-6830	U R L	https://www.kri-inc.jp/tech/dept/smdi.html
資 本 金	3億円	在籍者数	164 名

【本技術の概要】

スマートフォンなどによる大量のデーターを高速で通信する 5G サービスが進む中、フレキシブルプリントケーブル（FPC）向けに高周波帯域で、比誘電率の小さい材料の需要が高まっている。それらの基板樹脂としては、フッ素樹脂（PTFE）、ポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）、炭化水素系樹脂材などが注目されているが、耐熱性、銅箔との密着性、寸法安定性などハードルの高い課題を抱えているものが多い。その中で、㈱KRI スマートマテリアル研究センターの研究グループは、多孔質材料で、柔軟性、可撓性、成型加工性に優れ、実績のある高耐熱性樹脂を用いた基板材料の開発を進めている。具体的には、高耐熱なポリイミド中に数 10～数 100nm サイズの孔径からなる網状組織を形成することで、低誘電化を図っており、その構造故に柔軟性も有する（ポリイミドエアロゲル：図１）。KRI では相分離法による細孔構造形成において、その乾燥プロセスを工夫することにより、コスト低減に向けた開発も推進している。本ポリイミドエアロゲルは、従来のポリイミド多孔質体・発泡体とは異なり、独立気泡の無い新しいポリイミド多孔質材料で、比誘電率 1.1～2.0、誘電正接（tanδ）0.01～0.015 の低損失材料を得た。また空隙率が大きいことから、断熱性能も高く、30mW/（m・K）程度の小さな熱伝導率を示す材料である。低誘電率材料・断熱材料としての応用が期待できる。

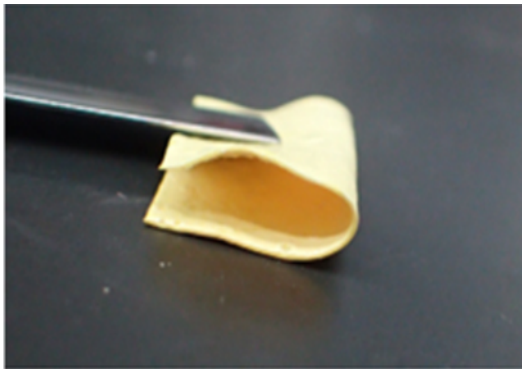


図１　シート状ポリイミドエアロゲル（厚さ 0.2mm）

引用元：https://www.kri-inc.jp/tech/1273737_11451.html

【基本原理・特徴】

同社の研究グループは、低誘電材料として、実績ある高耐熱性樹脂を用いた樹脂の多孔質化に着目。架橋ポリイミドからなるエアロゲルの多孔質シートで、柔軟性、可撓性、成形加工性に優れ、低誘電率材や断熱材用途への展開を目的として開発した。得られたエアロゲルシートは、従来のポリイミド多孔質体・発泡体とは異なり、独立気泡の無い新しいポリイミド多孔質材料である。その微細構造は、ナノスケールの網目構造で形成され貫通孔型の多孔質が形成されていた（図２）。

エアロゲルとは、一般的に超臨界乾燥法を用いて得られた低密度構造体（乾燥ゲル）のことで、エアロゲルに対し、蒸発乾燥過程によるものをキセロゲル、凍結乾燥のものをクライオゲルといわれている。同社が開発したポリイミド多孔質材料は、凍結乾燥法（フリーズドライ）と呼ばれる方法で、水や溶媒を凍結させ、真空あるいは減圧下で昇華により乾燥させる作製法で得られたものである。

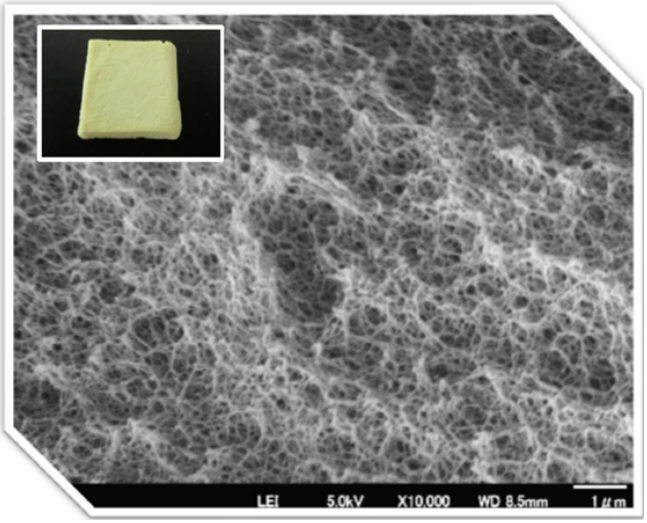


図２　得られたポリイミド多孔質材料の微細構造 SEM 写真

【ポリイミド多孔質材料の機械特性向上】

ポリイミド多孔質構造は、見かけ密度が低いため軽いことや、低誘電率、熱伝導率など優れた特性を持つが、耐熱性、銅箔との密着性、寸法安定性など機械的特性を向上する必要がある。同社では、作製工程での条件検討により、微細構造中にスキン層を形成することで柔軟性・強度の向上とともに、気体・液体の遮断性の向上を実現した（図３）。

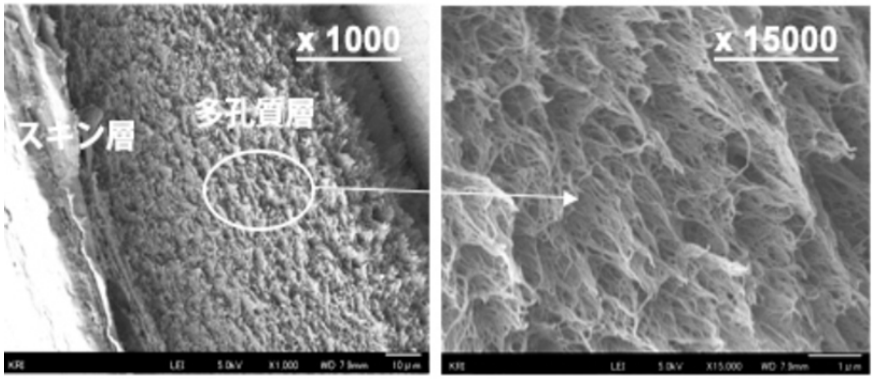


図３　機械特性を向上させたポリインド多孔質材料の内部構造（SEM 写真）

代表的な機械特性である応力・ひずみ曲線を図４に示した。可撓性がありながら、引張弾性率 30MPa を達成した。表１には同社が作成したポリイミドエアロゲルの誘電率、熱伝導率などの比較を示した。

また、超臨界乾燥法、凍結乾燥法以外に、今のところ限られた条件であるが、常圧乾燥法での作製も可能となっており、特性の改善と低コスト化も期待される。

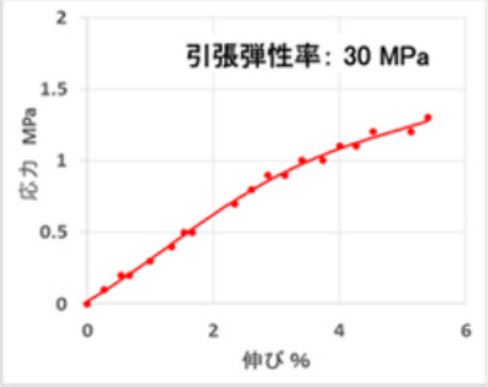


図４　ポリイミドエアロゾルの応力・ひずみ曲線

引用元：https://www.kri-inc.jp/tech/1273737_11451.html

表１　KRI 作成ポリイミドエアロゲルの熱伝導率、比誘電率の比較

サンプル	多孔質シート（凍結乾燥法）	多孔質シート（常圧乾燥法）	非溶媒抽出法	緻密膜（市販品）
見かけ密度 g/cm^3	0.16	0.41	0.57	1.47
気孔率*%	89	72	61	-
熱伝導率** W/（m・K）	0.031	0.025	0.120	0.289
比誘電率（1GHz）	1.29	1.70	-	3.14
誘電正接 tanδ	0.011	0.015	-	0.002 ～0.005
細孔サイズ	100～400nm	200nm以下	数ミクロン	-
膜厚μm	300	1075	230	75

＊気孔率は、一般的なポリイミドの密度1.47g/cm^{3}として算出した。
＊＊温度波法での熱拡散率測定による。

【今後の予定と課題】

架橋ポリイミドからなるエアロゲルの多孔質シートは、低誘電率材や断熱材用途への展開が期待されている。エアロゲルは、低密度、低誘電性、断熱性に優れた材料であるものの、シリカ系エアロゲルは柔軟性に乏しく、機械特性の点から応用範囲が限られている。その対策として、同社は、柔軟性、可撓性、成型加工性に優れた多孔質材料、エアロゲルの開発を目的として、有機ポリマーを基材とする多孔質体やエアロゲルに関する開発プロジェクトを推進している。従来のポリイミド多孔質体・発泡体とは異なり、独立気泡の無い新しいポリイミド多孔質材料が得られることが期待される。このような複雑に入り組んだ貫通孔を有する内部構造であるた

め、消音機能による吸音材や防音材の開発、耐薬品性の濾材への応用、内表面積が大きい構造を利用して電極材料としての展開も考えられる。

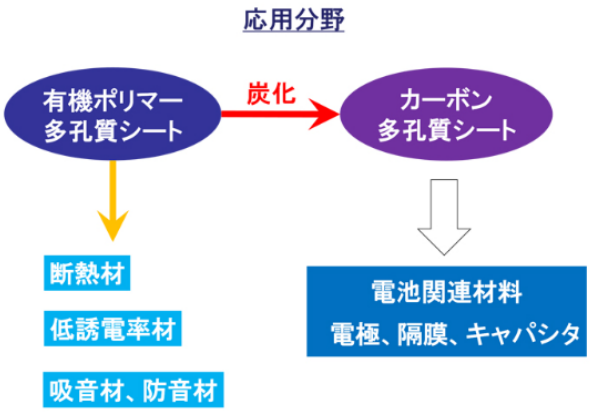
＜プロジェクト提案例＞

1）低温～400℃程度の中温域で 15mW/m・K の性能を有する断熱材料の開発

2）透明性エアロゲル、透明断熱材の研究開発
住宅窓用、自動車窓用の貼付型断熱シート応用。

3）比誘電率 1.1～2.0 の低誘電率材料の開発

4）エアロゲルの焼成によるカーボンエアロゲル
燃料電池電極触媒担体、電気二重層キャパシタ



引用元：https://www.kri-inc.jp/tech/1273737_11451.html

専門家による目利きコメント
今回開発された独立気泡のない新ポリイミド多孔質材料は、従来のポリイミド多孔質体とは異なり、柔軟性、機械特性、成型加工などに優れることから適応用途が拡大することが期待されている。これらの需要に応えるため、各プロジェクト推進強化と量産に向けた製造工程のポリシュアップが重要と思われる。

お問い合わせ	株式会社 KRI　スマートマテリアル研究センター　　荘所　大策 〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町１３４　京都リサーチパーク TEL：075-322-6832　　FAX：075-315-3095 E-Mail：　shojo-d@kri-inc.jp