

メラミン骨格を有する機能性ポリイミドの分子設計

岩手大学工学部 大石好行

Tel/Fax: 019-621-6930, E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

ポリイミドは耐熱性、機械特性および電気特性に優れているために、航空宇宙分野や電気電子分野を中心に利用されてきた。その後、耐熱性のほかにさまざまな機能が要求されるようになり、多くの機能性ポリイミドが開発されてきた。一般に、化学構造が明確でかつ確実に機能性基を有するポリイミドを合成するには、まず機能性基を持つモノマーを分子設計し、それを最も適した重合法でポリイミドにすることである。しかし、機能性基を有するモノマーの合成が煩雑となり、分子設計は容易ではない。著者らは、1,3,5-トリアジン環に種々の置換基、官能基、機能性基を容易に導入できることに着目して、機能性トリアジン系モノマーを用いるポリイミドの合成を行ってきた (Figure. 1)。

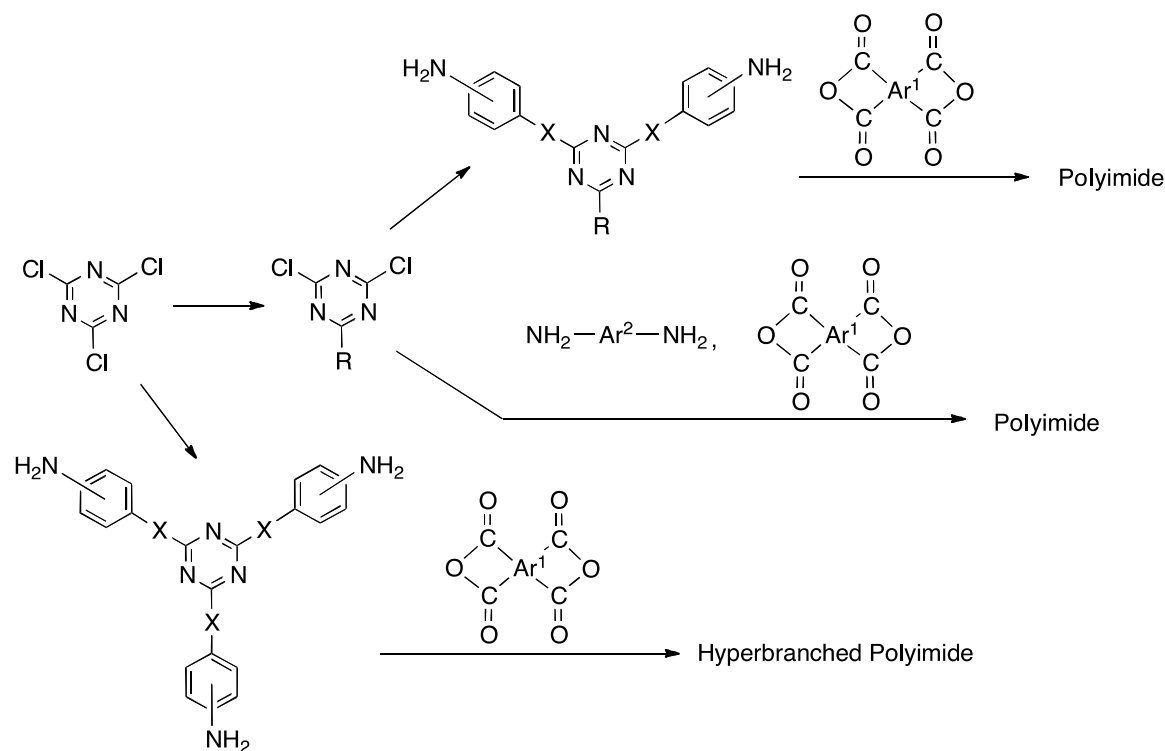


Figure 1. Synthetic Route of Melamine-Containing Polyimides.

機能性トリアジン系モノマーから合成される機能性ポリイミドとして、接着性ポリイミド、プロトン伝導性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、含フッ素ポリイミド、液晶配向膜用ポリイミド、酸素応答性ポリイミド、ポリイミド-シリカハイブリッドの合成にが可能である。

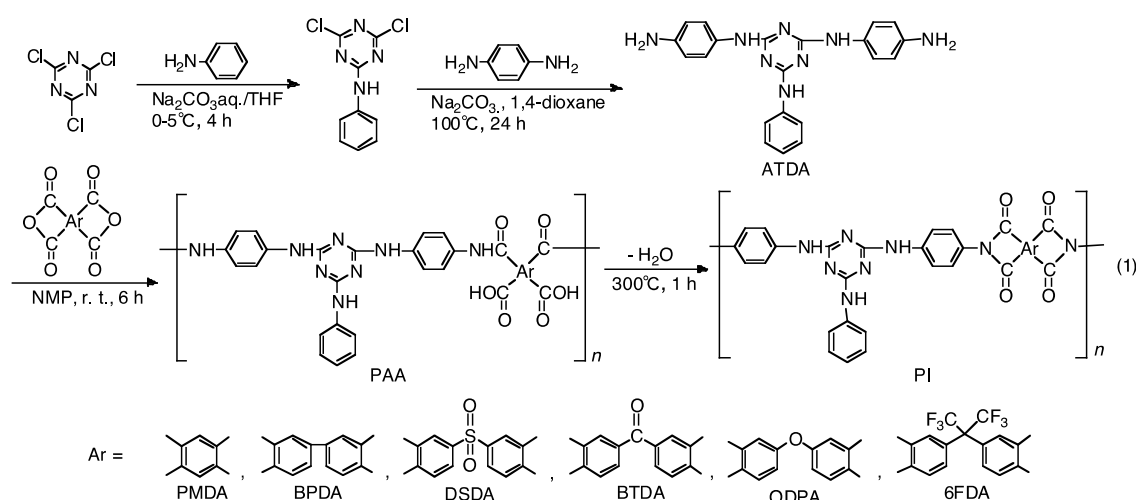
1) 高接着性ポリイミド^{1,2)}: メラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、銅箔やポリイミドに対して高い接着性を有し、低熱膨張性、高耐熱性、高機械特性および溶媒可溶性を併せ持つポリイミドを合成することができる。2) プロトン伝導性ポリイミド³⁾: メラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、製膜性や機械特性が良好で、水やメタノールに不溶なポリイミドを合成することができる。3) 熱硬化性ポリイミド樹脂^{4,5)}: 熱付加型架橋基を置換したメラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、可溶性および熱成形加工性を併せ持つ熱硬化性オリゴイミドやポリイミド

ドを合成することができる。熱硬化後のポリイミドは高耐熱性と高機械特性を有し複合材料のマトリックスとして期待される。4) 含フッ素ポリイミド⁶⁻⁸⁾：フッ素置換基を導入したメラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、低表面エネルギーおよび低屈折率の耐熱性ポリイミドが合成でき、フッ素系コーティング材への応用が期待できる。5) 液晶配向膜用ポリイミド⁹⁾：長鎖アルキル基を置換したメラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、プレチルド角の大きな耐熱性の液晶配向膜用ポリイミドを合成することができる。6) 酸素応答性ポリイミド：酸素消光性の色素を導入したメラミン骨格を有するジアミンを用いることにより、酸素濃度に従って発光強度が変化するという酸素応答性のポリイミドが合成でき、酸素センサーへの応用が考えられる。7) ポリイミド-シリカハイブリッド^{10,11)}：メラミン骨格を有するトリアミンを用いることにより、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作製することができ、ガス分離膜への応用も期待される。また、アルコキシシリル基を置換したトリアジンジクロリドを用いても、強靱なハイブリッドフィルムを作製することができる。

2. 接着性ポリイミド

芳香族ポリイミドはフレキシブルプリント配線基板として広く利用されている。従来のフレキシブルプリント配線基板は銅箔とポリイミドフィルムとをエポキシ樹脂などの接着剤を用いて貼り合わせた三層タイプである。しかし、このような三層タイプのフレキシブルプリント配線基板は、接着剤の耐熱性が低いため、プリント配線基板の使用温度や寸法安定性に問題がある。そこで、接着剤を使用せずにポリイミドフィルムと銅箔を積層させるキャスト法やラミネート法が提案されている。前者は銅箔にポリアミド酸溶液をキャストして熱イミド化により積層板を作製する方法であり、後者は熱可塑性ポリイミドを介して積層板を作製する方法である。どちらの方法においても、銅箔やポリイミドと良好に接着するポリイミドフィルムの開発が必須である。

メラミン構造は1,3,5-トリアジン環にアミノ基が結合した構造であり、その水素結合等の分子間相互作用を利用することにより、金属や高分子材料との良好な接着性が期待される。本報では、銅箔およびポリイミドに優れた接着性を有する芳香族ポリイミドを開発することを目的に、*N*-フェニル置換メラミン骨格を有する芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からトリアジン含有芳香族ポリイミドを合成し、その特性と接着性について検討した(式1)。



2.1 実験

ポリイミドの合成：
2,4-ビス(4-アミノア
ニリノ)-6-アニリノ
-1,3,5- トリアジン
(ATDA) と芳香族
テトラカルボン酸二
無水物を *N,N*-ジメ
チルアセトアミド
(DMAc) 中室温で
6 時間重合させてポ

リアミド酸溶液を合成した。このポリ
アミド酸をガラス板上にキャストし、
減圧下に室温、60°C、100°C、200°C、
300°Cで各 1 時間加熱処理して茶色で
透明なポリイミドフィルムを得た。

ポリイミドの接着：ポリアミド酸の
DMAc 溶液を圧延銅箔（日鉱日石金属
製：18 μm）およびユーピレススフィ
ルム（宇部興産製：75S）に塗布し、
120°Cで 10 分間乾燥させた後、約 30
分かけて 400°Cまで昇温させ接着物を
作製した。その 90 度剥離試験により
剥離強度を測定した。

2.2 結果と考察

ポリイミドの合成：*N*-フェニル置換
メラミン骨格を有する芳香族ジアミン
(ATDA) と芳香族テトラカルボン酸
二無水物からポリアミド酸を合成した。
これを 300°Cで熱イミド化すること
により、ポリイミドを合成した。ポリイ
ミドの対数粘度と数平均分子量はそれぞれ
0.64~1.60 dL/g と 3~10 万程度であっ
た。メラミン骨格を有する芳香族ジア
ミンから簡便に高分子量のポリイミド
が得られることがわかった。

芳香族ポリイミドの特性：ポリイミドの溶解試験の結果、BTDA からのポリイミドは溶解しなかったが、ほかのポリイミドは DMAc, NMP および DMI などの非プロトン性極性溶媒に溶解した。*N*-フェニルメラミン骨格はポリイミドの溶解性を向上させる効果があると考えられる。

次に、ポリイミドの熱特性を検討し、Table 1 に示した。TMA 測定によるポリイミドの T_g はテトラカルボン酸二無水物の構造に依存して、255~319°Cの値を示した。また、TMA 測定により求めた熱膨張係数 (CTE) は 21~61 ppm/°Cとなり、特に剛直な PMDA と BPDA から誘導されたポリイミドの CTE はそれぞれ 21 と 25 ppm/°C と低く、銅箔の CTE (17~19 ppm/°C) に近い値を示した。これは平面性のメラミン骨格の水素結合等の相互作用により凝集構造が形成したためと考えられる。TG 測定により、ポリイミドの 5%重量減少温度 (T_d) は窒素中で 473~487°Cであった。ポリイミドフィルムの引張試験による機械特性を検討した。引張強度が 131~152 MPa、破断伸びが 3.5~4.4%、引張弾性率が 5.4~6.5 GPa であった。メラミン骨格の分子

Table 1. Properties of polyimides

Diamine	Dianhydride	T_g^a (°C)	T_d^a (°C)	CTE ^c (ppm/°C)	T_s^d (MPa)	E_B^e (%)	T_M^f (GPa)
ATDA	PMDA	319	487	21	152	3.9	6.5
ATDA	BPDA	280	480	25	134	3.6	5.4
ATDA	DSDA	279	469	52	133	3.9	5.6
ATDA	BTDA	264	478	41	143	3.5	6.3
ATDA	ODPA	255	473	61	139	4.4	5.7
ATDA	6FDA	290	477	55	131	4.4	5.6

^{a)} By TMA a heating rate of 10 °C/min. ^{b)} 5 % weight loss temperature by TG in nitrogen at a heating rate of 10 °C/min. ^{c)} By TMA. ^{d)} Tensile strength.
^{e)} Elongation at break. ^{f)} Tensile modulus.

Table 2. Adhesion^{a)} of polyimides to copper foil

diamin e	polyimide		thickness (μm)	peel strength (kN/m)	mode ^{b)}
	dianhydride				
ATDA	PMDA		18	0.76	FF
ATDA	BPDA		20	1.00	FF
ATDA	DSDA		48	0.90	AIP
ATDA	BTDA		49	1.20	FF
ATDA	ODPA		30	1.00	FF
ATDA	6FDA		48	1.10	AIP

^{a)} Heating PAA on a copper foil at 120 °C for 10 min and heating up to 400 °C in 30 min. ^{b)} FF: film fracture, AIP: apparent interfacial peeling.

Table 3. Adhesion^{a)} of polyimides to Upilex[®]-75S

diamin e	polyimide		thickness (μm)	peel strength (kN/m)	mode ^{b)}
	dianhydride				
ATDA	PMDA		21	1.25	FF
ATDA	BPDA		23	1.35	FF
ATDA	DSDA		28	0.00	IP
ATDA	BTDA		51	0.00	IP
ATDA	ODPA		59	0.00	IP
ATDA	6FDA		51	0.10	IP

^{a)} Heating PAA on Upilex[®]-75S film at 120 °C for 10 min and heating up to 400 °C in 30 min. ^{b)} FF: film fracture, IP: interfacial peeling.

間水素結合によりポリイミド鎖の凝集構造が形成され、引張特性が良好になったと考えられる。さらに、メラミン骨格の水素結合や配位結合などの相互作用を考慮すると、トリアジン系ポリイミドは優れた接着特性を示すと期待される。そこで、銅箔およびユーピレックスフィルム上にポリアミド酸を塗布し 400°C まで加熱して接着物を作製し、その剥離強度を測定した。銅箔との接着においてはすべてのトリアジン系ポリイミドの剥離強度は 0.7~1.2 kN/m と高く、フィルムが破断するほどの強固な接着物となった。一方、ユーピレックスフィルムへの接着では、剛直な PMDA と BPDA からのポリイミドにおいて強固な接着物が得られた (Table 2, Table 3)。

2.3 結論

N-フェニルメラミン骨格を有する芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からのポ

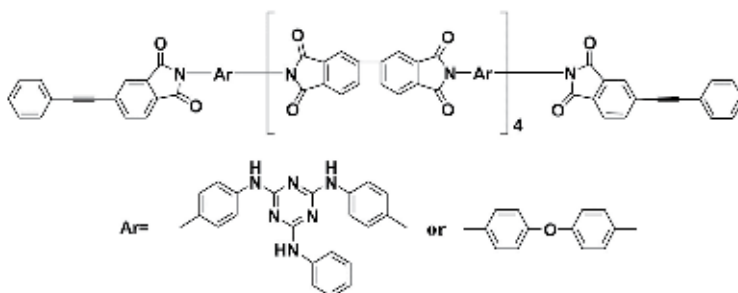
リイミドは、有機溶媒に可溶で高いガラス転移温度を有しており、またメラミン骨格の相互作用により、機械特性や接着性に優れていた。

3. 熱硬化性ポリイミド

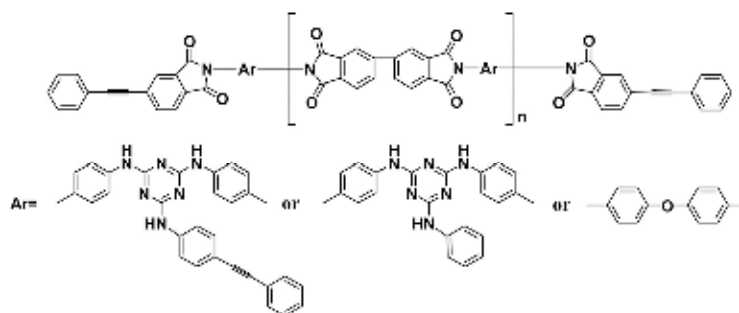
付加型熱架橋基を有する高性能熱硬化性樹脂は先端複合材料のマトリックスとして重要である。これらの熱硬化性樹脂の構造としては、末端や側鎖に架橋基を有するオリゴマーのタイプ、または側鎖に架橋基を有するポリマーのタイプが挙げられる。近年では、成形加工性に優れることから、フェニルエチニル基を有する末端架橋型タイプのイミドオリゴマーが最も研究されているが、ほかのタイプの研究例は少ない。本報では、熱架橋基を両末端に有する末端型オリゴマー、熱架橋基を両末端と側鎖に有する末端・側鎖型オリゴマー、および熱架橋基を側鎖に有する側鎖型ポリマーを合成し、それぞれの特性について比較検討することとした。ここでは、アニリノトリアジン骨格を有する熱架橋型イミドオリゴマーおよびポリイミドを合成し、その特性について検討した。

3.1 実験

末端および側鎖架橋型イミドオリゴマーの合成：アニリノトリアジン含有ジアミン (ATDA) およびフェニルエチニル基含有ジアミン (ATDA-P) または芳香族ジアミン ODA (総モル量 2.5 mmol)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) (2.0 mmol)、フェニルエチニルフタル酸無水物 (PEPA) (1 mmol) を用いて、末端架橋型イミドオリゴマー (Scheme 1) および末端・側鎖架橋型イミドオリゴマー (Scheme 2) を合成した。これを 370°C で 1 時間、3 MPa の加圧下で熱処理することによ



Scheme 1. Imide oligomer having phenylethynyl groups

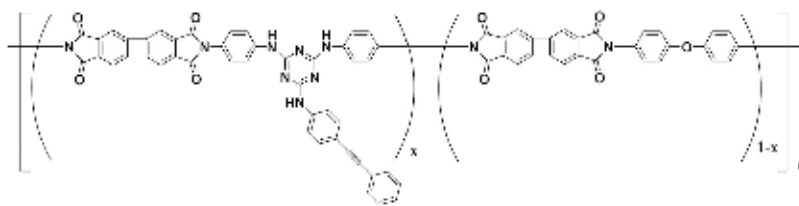


Scheme 2. Imide oligomer having phenylethynyl groups

り、熱硬化フィルムを作製した。

側鎖架橋型ポリイミドの合成：フェニルエチニル基含有ジアミン（ATDA-P）および芳香族ジアミン（ODA）（総モル量 2.5 mmol）、

ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）（2.5 mmol）を用い、側鎖架橋型ポリイミド（Scheme 3）を合成した。また、イミドオリゴマーと同じ熱処理条件により熱硬化ポリイミドフィルムを作製した。



Scheme 3. Polyimide having phenylethynyl groups

3.2 結果と考察

熱架橋型イミドオリゴマー：トリアジン環含有末端架橋型イミドオリゴマー（ $M_n=3000$ ）においては、ATDA 成分モル%が 50～60 mol%に達すると NMP に 20wt%溶解し、十分な耐熱性を有していた。このイミドオリゴマーから得られる熱硬化ポリイミドフィルムは、281°C付近のガラス転移温度(T_g)と窒素中 490°Cの熱分解温度を示した。また、引張強度は 147～149 MPa、破断伸びが 3.6～5.0%、引張弾性率は 4.8～5.7 GPa を有しており、良好な機械特性を示した。末端架橋型のイミドオリゴマー（ $M_n=3000$ ）にフェニルエチニル基を 1 個およびイミドオリゴマー（ $M_n=4500$ ）にフェニルエチニル基を 2 個導入した末端・側鎖架橋型イミドオリゴマーはともに NMP の 25wt%溶解し、高溶解性を示した。これらの熱硬化性樹脂はそれぞれ 318°C と 312°Cの高いガラス転移温度と窒素中 510°Cの熱分解温度を示した。また、引張試験では、引張強度が 106～138 MPa、3.2～3.4%、4.5～6.0 GPa と良好な機械特性を示した。側鎖に架橋基を導入することにより、より高い耐熱性を付与することができた。以上のように、トリアジン環を有する可溶性末端および側鎖架橋型イミドオリゴマーから高耐熱性および高機械特性を有する熱硬化型ポリイミド樹脂を作製することが可能であった。

側鎖架橋型ポリイミド：トリアジン環含有側鎖架橋型ポリイミド(未硬化)は、イミドオリゴマーにはない良好な成膜性を有し、280°C以上の T_g 、520°C以上の熱分解温度を示した。またフェニルエチニルアニリノトリアジンジアミン成分のモル%が増加するに従い、 T_g 後に貯蔵弾性率の急激な減少がみられ、熱可塑性が見られた。フィルムの引張強度が 112～167 MPa、破断伸び 5～31 %、初期弾性率 5.7～6.6 GPa であり良好な機械特性を有するフィルムであった。その熱硬化フィルムは、側鎖のフェニルエチニル基の熱硬化により耐溶剤性および耐熱性が向上し、310°C以上の高い T_g を有していた。硬化フィルムの引張強度は 117～143 MPa、破断伸びは 4～8%、初期弾性率は 5.8～6.3 GPa であり、熱硬化により破断伸びは若干の低下がみられたが、熱硬化処理後も良好な機械特性を有していた。以上のように、ポリイミドに ATDA-P を導入することにより、熱可塑性と高耐熱性を併せ持つ新規な側鎖架橋型ポリイミドを合成することができた。このポリイミドは、フィルム状の耐熱性接着剤やワニス等への応用が期待される。

3.3 結論

両末端架橋型イミドオリゴマーの最大の特徴は高い溶解性であり、熱硬化後の機械特性も高く、先端繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適している。このオリゴマーに架橋基をさらに側鎖に導入すると、耐熱性をさらに向上させることができる。また、線状ポリイミドの側鎖に架橋基を導入すると溶解性は低下するものの、製膜性に優れる点が最大の特徴である。このポリイミド膜を熱硬化させることで、耐溶剤性、高耐熱性、高機械特性を有するポリイミド膜を開発することができる。

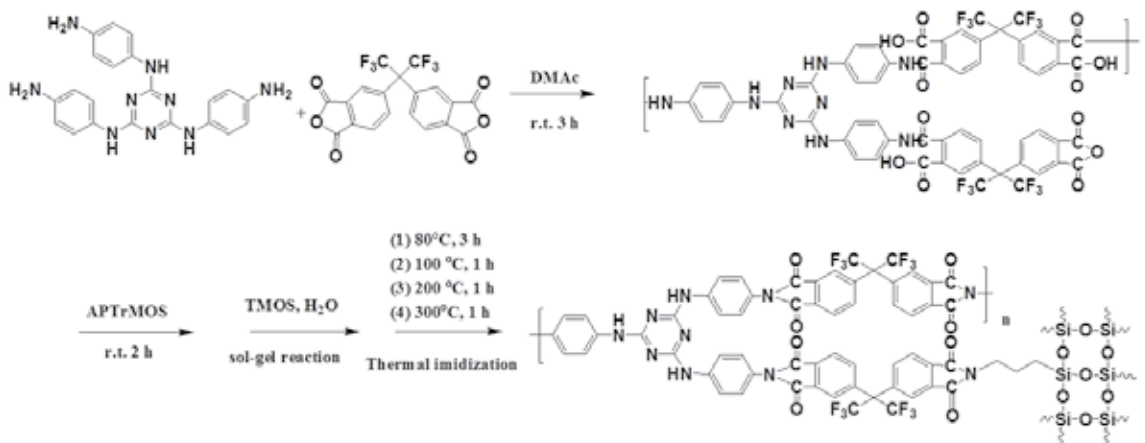
4. ポリイミド-シリカハイブリッド

芳香族ポリイミドは、優れた熱安定性のほかに耐薬品性、卓越した機械強度、電気的特性、気体分離特性を有しており、電子材料分野や航空宇宙分野などで広く応用されている。これらの芳香族ポリイミドの諸特性に加えて、表面特性や光機能性などの新たな機能性を付与することでさらなる発展が期待されている。また、近年では、多分岐ポリイミドの報告がなされており、線状ポリイミドとは異なり、特異な分岐構造から分子鎖の絡み合いが少なく、低粘度、高溶解性であるほか、多数の末端基を持つことから多官能性であるなどの特性を有している。多分岐ポリマーの重合法としては1分子中に2種類の官能基を合計3個以上持つ多官能性モノマーであるAB_x型モノマーの自己重合による方法とA₂+B₃型といわれる二官能性のA₂モノマーと三官能性のB₃モノマーを反応させ、疑似的にAB_x型として重合する方法が挙げられる。この中でA₂+B₃型はゲル化を起こさないために反応を制御して合成する必要があるが、モノマーの入手、合成が容易であるほかA₂モノマーとB₃モノマーモル比を変更することによって末端の制御が可能のためより実用的な方法として期待されている。

ポリマーの特性向上の方法の1つとして無機物とのハイブリット化が研究されている。特に、シリカについて、シリカハイブリッド材料の合成として一般的であるゾルーゲル反応を用い、シリカの微粒子を均一に分散することで熱特性、光学特性、気体輸送特性の向上が報告されている。

岩手大学では、トリアジン環を含有したポリマーの合成を行っている。トリアジン環は高極性で、分子間に水素結合をつくることから分子間のパッキングが強くなる。これにより分子間が密になることで、熱特性や機械特性の向上が見られることがわかっている。この分子間を密にするという特性から、気体透過性にも影響があると考えられる。

そこで本報では、トリアジン含有トリアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物(6FDA)との重合により多分岐ポリアミド酸を合成し、これをシランカップリング剤で修飾した後に、



Scheme 1. Synthesis of p-TAT/6FDA-silica hybrids.

ゾルーゲル反応によりポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作製した。また、得られたフィルムの熱特性、気体透過性などにおよぼすシリカ含有量の影響を検討した。

4.1 実験

トリアジン含有トリアミン(*p*-TAT)を DMAc に溶解させ、それを DMAc に溶解させた 6FDA にゆっくりと滴下し、室温で反応させて酸二無水物末端多分岐ポリアミド酸を合成した。その後、シランカップリング剤としてアミノプロピルトリメトキシシラン(APrTMOS)を加えて、末端を修飾したポリアミド酸に誘導した。これにテトラメトキシシラン(TMOS)と蒸留水を加えてよくかき混ぜた溶液を PET フィルム上に流延した。これを真空ポンプで脱気し 80 °C で 3 時間加熱して PET フィルムから剥がした後、100, 200, 300 °C で各 1 時間加熱し、ゾルーゲル反応と熱イミド化を行い、

多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作製した。

Table 1. Synthesis of p-TAT/6FDA-silica hybrids.

Sample (mmol / mmol)	DMAC	Silane coupling agent (mmol)	TMOS (mmol)	H ₂ O (mmol)	Silica Content (wt%)	film
	B ₃ / A ₂ (mL)					
p-TAT/6FDA (1 / 2)	10 / 20	-	-	-	-	(gelation)
	10 / 25	-	-	-	-	(gelation)
	15 / 25	-	-	-	-	(gelation)
	20 / 30	-	-	-	-	transparent
	20 / 30	-	2.5	15.1	10	transparent
	20 / 30	-	5.7	34.0	20	transparent
	20 / 30	-	9.7	58.1	30	transparent
20 / 30	-	12.2	73.1	35	opaque	

4.2 結果と考察

得られたハイブリッドフィルムは、シリカ含有量が 30 wt% までは透明で淡黄色であった。また、シリカの含有量が増加するに伴い、光透過性が増加した。これは、着色の原因となるイミド基の割合がシリカの導入によって減少したためだと考えられる。空気中での 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 430 から 486 °C、ガラス転移温度 (T_g) が 330 から 368 °C であり、シリカの含有量の増加に伴って温度が上昇する傾向が見られ、熱膨張係数 (CTE) は 44 から 35 ppm/°C と減少する傾向が見られた。機械特性においては、シリカの含有量が増加するに伴い引張弾性率は向上したが、引張強度および破断伸びは減少した。この熱特性と機械特性の一連の結果は、メラミン構造の水素結合とシリカを導入したことによって高分子鎖の運動性が抑制されているためと考えられる。また、シリカハイブリッドフィルムの気体透過特性を測定した結果、シリカ含有量の増加

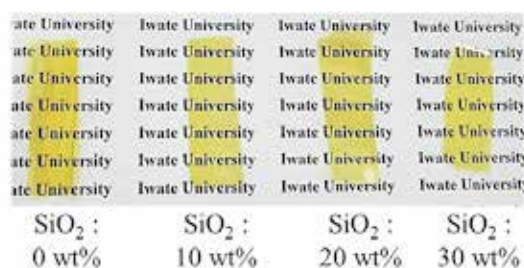


Figure 1. Photograph of p-TAT/6FDA-silica hybrid films.

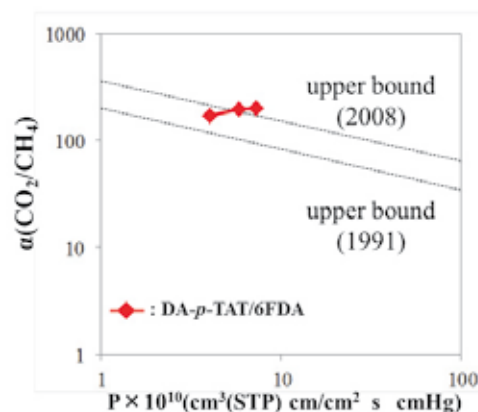


Figure 2. CO₂/CH₄ selectivity of HBPI-silica hybrid membranes plotted against CO₂ permeability coefficient.

Table 2. Properties of p-TAT/6FDA-silica hybrids.

Sample (mmol: mmol)	Silica content (wt%)	T_g (°C)	CTE (ppm/°C)	$P \times 10^{10}$ (cm ³ (STP) cm/cm ² s cmHg)	α (CO ₂ /CH ₄)
p-TAT/6FDA (1 / 2)	0	330	44	4.0	173
	10	349	40	5.7	196
	20	368	34	7.2	203

に伴い、気体透過性(P)が向上し、特に CO₂ についてはその傾向が顕著であった。CO₂/CH₄ での気体分離係数については、シリカ含有量の増加に伴い値が増加し、20 wt%で 203 となった。この高い気体分離係数は、メラミン構造の水素結合によるパッキングにより、分子間が密になり CO₂ よりも動力的分子径の大きい CH₄ の透過を抑制できたためと考えられる。

4.3 結論

トリアジン含有トリアミン(*p*-TAT)と自由体積の大きい芳香族テトラカルボン酸二無水物(6FDA)との重合により酸無水物末端多分岐ポリアミド酸を合成し、これをシランカップリング剤で修飾した後に、ゾルーゲル反応および熱イミド化により多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作製した。得られたハイブリッドフィルムのシリカ含有量による影響を検討した。

作製したハイブリッドフィルムは、シリカ含有量 30 wt%まで良好な光透過性を示し、シリカ含有量の増加に伴い、600 nm までの透過性は 81%から 87%と増加する傾向が見られた。熱特性については、シリカ含有量の増加に伴い、ガラス転移温度は 330 °C から 368 °C、空気中での 5 %重量減少温度は 430 °C から 486 °C と増加していく傾向が見られ、熱膨張係数は 44 ppm/°C から 35 ppm/°C と減少していく傾向が見られた。また、機械特性については、引張強度、破断伸びが減少し、弾性率が増加した。これらの傾向はシリカの導入によるシリカのネットワーク構造の形成が要因だと考えられる。

気体透過性については、得られたハイブリッドフィルムの二酸化炭素とメタンの気体透過性が増加する傾向が見られた。これは、シリカを導入したことにより、微小な空孔が多数形成されたためだと思われる。また、ハイブリッドフィルムの気体分離特性は、 $[\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)]$ については、二酸化炭素の透過性が増加するに伴い、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ が増加していく傾向が見られた。ここで得られた値は upper bound (1991) を超え、シリカ含有量 20 wt%に至っては upper bound (2008) も超える高い気体分離特性を示した。この高い気体分離性は、メラミン構造の水素結合によるパッキングにより、分子間が密になり CO₂ よりも動力的分子径の大きい CH₄ の透過を抑制できたためと考えられる。

5. おわりに

安価で分子設計が容易な機能性トリアジン系モノマーを用いることにより、各種のポリイミドを合成することができる。芳香族ポリイミドに極性のメラミン骨格を導入することで熱特性、機械特性、溶解性が向上するほか、金属や無機物との接着や複合化が容易となる。トリアジン系モノマーの特徴は、反応性官能基、重合性官能基および機能性基を容易に導入できる点にあり、今後は、この特徴を十分活用することで高性能および高機能性ポリイミド材料が開発ことが期待できる。

[参考文献]

- 1) 大石好行、徐 建為、林 正添：特許第 5168009 号 (2013)
- 2) 小浜慎一郎、久野信治、山口裕章、大石好行ら：特許第 5533890 号 (2014)
- 3) 黒松秀寿、大石好行：特許第 5182744 号 (2013)
- 4) 石田雄一、小笠原俊夫、大石好行：特許第 5050269 号 (2012)
- 5) 大石好行、芝崎祐二、石田雄一、小笠原俊夫：特許第 5564684 号 (2014)
- 6) 大石好行、佐藤仁祉、北岡伸介：特許第 4719856 号 (2011)
- 7) 大石好行、芝崎祐二、佐藤仁祉：特許第 5546210 号 (2014)
- 8) 大石好行、芝崎祐二、山本太一：特開 2014-5228 (2014)
- 9) 大石好行、芝崎祐二、近藤史尚、山内孝浩：特開 2011-257731 (2011)
- 10) 遠山裕貴、芝崎祐二、大石好行：第 62 回高分子学会年次大会, 62, 1417 (2013)
- 11) 遠山裕貴、芝崎祐二、大石好行：2013 高分子学会東北支部研究発表会, 16 (2013)