

全芳香族ポリイミド／ポリジメチルシロキサンからなるマルチブロック共重合体の 偏析構造と特異な低熱膨張挙動

東工大物質理工¹・山形大院有機²・JSR(株)³ ○石毛 亮平¹, 原 昇平¹, 安藤 慎治¹, 松田 直樹²,
東原 知哉², 上田 充², 丸山 洋一郎³, 藤富 晋太郎³

【緒言】 全芳香族ポリイミド(PI)とポリジメチルシロキサン(PDMS)に代表されるシリコンの共重合体は、優れた電気絶縁性に加えて、PI 単体と比較してしなやかで基板への密着性が向上することが知られ[1], フレキシブル機器への応用が期待される。一方、PI を含む剛直な鎖状高分子は共有結合でつながる分子鎖方向の弾性率は高いが、鎖と直交する方向は分子間力のみで凝集しているため、無機材料に比して熱膨張率が大きく(弾性率は低く)、熱膨張率が小さい Si 等の基板上(Si の線熱膨張率 CTE は $2.6 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$) に製膜すると界面における熱膨張差により反りや亀裂などの欠陥を生じることが課題とされている。高分子の熱膨張は骨格が柔軟で自由体積分率が高いほど増加し[2], 例えば、剛直な PI の体積熱膨張率(CVE)が $100\text{--}200 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ であるのに対し、回転自由度の大きな SiO 結合を骨格とする PDMS の CVE は $500\text{--}1,000 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ にも達する。そのため、含シリコン PI の CVE は PI 単体に比べ CVE が極めて大きく、その実用化には CVE の低減が課題になると予想される。本研究では PDMS と含フッ素 PI である PMDA-TFMB のマルチブロック共重合体(PI/PDMS)膜を、二段階重合法により合成した含 PDMS ポリアミド酸(PAA/PDMS)から調製し、膜中の分子鎖配向、偏析構造、熱膨張挙動を全反射減衰赤外吸収スペクトル(ATR-FTIR)法、小角 X 線散乱法(SAXS)、熱機械測定法(TMA)に基づき精密解析することで、PI/PDMS が純粋な PI に匹敵する低熱膨張性を発現することを見出した。

【実験】 ジアミン(TFMB)に対して酸二無水物(sBPDA)を小過剰量用いてポリアミド酸(PAA)を重合した後、両末端にアミン基を有する PDMS (分子量 4,400) を添加する二段階重合法により前駆体の PAA/PDMS を得た。共重合体中の PDMS の重量分率が 7.7wt% となるように仕込み比を調整した。得られた PAA/PDMS 溶液の固有粘度は $0.7\text{--}0.8 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、これを Si 基板上にスピンコート後、熱処理 ($70^\circ\text{C}\text{--}400^\circ\text{C}$) することにより PI/PDMS を得た (Fig. 1)。

【結果と考察】 Si 基板から剥離した PI/PDMS 膜の ATR-FTIR 測定から、PMDA-TFMB セグメントの配向秩序度 S を評価した。その結果、PMDA-TFMB セグメントは膜内で強く面内配向 ($S \sim 0.3$) しており、基板界面に比べ空気界面側は面内配向性がより強いことを見出した。さらに、膜面に平行(Edge)に X 線を入射して得られた SAXS 像から、面内方向に配向した構造周期に由来する散乱ピークが観測され、このピークは昇温に伴い小角側へ変移した (Fig. 2a)。散乱強度曲線の形状から、昇温により PDMS ドメインの形状は球から異方的形状に変化し、ピーク変位はドメインの膨張に対応すると考えられる。ドメイン寸法の面内 CTE ($\text{CTE}_{\parallel}$) をピーク変移から評価したところ $550 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。一方、TMA から計測した膜の巨視的な $\text{CTE}_{\parallel}$ はわずか $8 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、また近赤外干渉スペクトル解析から得た面外方向の巨視的な CTE ($\text{CTE}_{\perp}$) は $145 \pm 5 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ であった。したがって、膜の巨視的な CVE ($= \text{CTE}_{\perp} + 2 \text{CTE}_{\parallel}$) は $160 \pm 5 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ と見積もられ、これは PMDA-TFMB 結晶の CVE ($167 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$) に匹敵する小さい値である。この低 CVE の発現機構を偏析構造の観点から考察する。低温では PDMS 球状ドメインが直方格子状に配列し自由体積分率が增大するが、高温では PDMS ドメインの熱膨張と分子鎖方向の滑り運動により配列が斜方格子状に変化し自由体積分率が減少することで、低 CVE が発現したと考えられる (Fig. 2b)。この過程でドメイン自体は膨張するもののドメインの間平均距離は変化しないため、巨視的な $\text{CTE}_{\parallel}$ が抑制される。以上より、ブロック共重合体の偏析構造を活用することで、柔軟性と低 CVE の二律背反する性質を兼ね備えた材料の創出が可能である。

【参考文献】[1] 古川信之, 「ポリイミド最近の進歩 1996」, 31–41, [2] Ishige et al. *Macromol.* **2017**, *50*, 2112.

Segregated structure and low thermal expansion behavior of multiblock copolymer consisting of aromatic polyimide and poly(dimethyl siloxane)

Ryohei Ishige¹, Shohei Hara¹, Shinji Ando¹, Naoki Matsuda², Tomoya Higashihara², Mitsuru Ueda², Yoichiro Maruyama³, Shintaro Fujitomi³ (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, ²Grad. Sch. Org. Mater. Sci., Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510 Japan, ³JSR Corp. 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi-shi, Mie 510-8552, Japan), ¹Tel & Fax: +81-3-2734-2889, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp

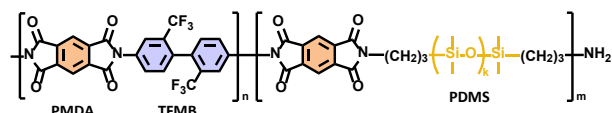


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS based on PMDA-TFMB and telechelic PDMS with NH_2 groups

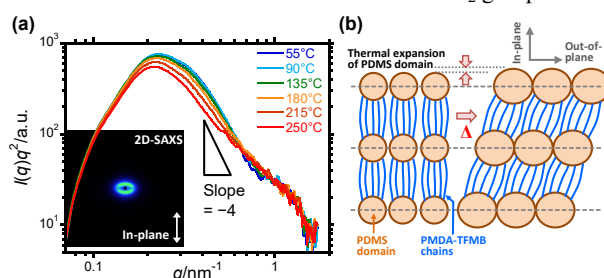


Fig. 2 SAXS profiles at different temperatures presented with SAXS image at 25°C (a) and schematic model of segregated structure of PDMS domain at lower (left) and higher (right) temperatures (b). Film plane is vertical.