鎖長を制御したポリシロキサンを含むポリイミドの

合成および高次構造解析

東工大物質理工¹○吉田絵里菜¹・前田颯¹・難波江裕太¹・早川晃鏡¹

【要旨】

本研究では、鎖長が精密に制御されたポリジメチルシロキサン (PDMS) を含有するポリイ ミド (PI) の合成を行い、得られたポリマーの高次構造を解析した.得られた全てのポリマー の小角 X 線散乱 (SAXS) 及び広角 X 線回折 (WAXD) プロファイルにおいて、ミクロ相分 離構造の形成に基づく一次ピークと分子鎖中の PDMS のスタック構造に由来する *d*= 0.7 nm に相当するピークが明確に観察された.

【緒言】

ポリイミドは優れた耐熱性や加工特性を持つことから,半導体関連材料などに応用されて いる.高周波デバイスの需要が高まっている昨今,比誘電率と誘電正接の値が共に低い絶縁 膜の開発が急務である.誘電特性の改善を目的に,比較的大きな自由体積をもち,耐熱性に も優れるポリシロキサンを導入した変性ポリイミドの材料開発が注目されている.ポリシロ キサン含有変性ポリイミドは誘電率の低減には一定の効果が見られる一方で,誘電正接を下 げる効果は顕著には見受けられない.誘電正接の低減には電場変化に対する分子運動の抑制 が求められることから剛直性の分子構造が好ましいと考えられる.従来の変性ポリイミドは ランダム共重合体で構成されるものが多く,それぞれの分子構造特性が十分に誘電特性に反 映されていなかったことも考えられる.本研究では,誘電率ならびに誘電正接の低減を同時 に図るために,柔軟性ポリシロキサンと剛直性芳香族分子によるミクロ相分離を利用し独立 したドメインが形成される変性ポリイミドの開発を目指すこととした(Figure 1).ここでは, 鎖長が精密に制御されたポリシロキサン(PDMS)を含有するポリシロキサンイミドの合成を 行い,得られるポリマーの高次構造について考察した.



Figure 1. Concept of this study ^{1,2}

【実験】

PDMS を含むジアミンの合成は、 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane (D3) の重合とそれに続

日本ポリイミド・芳香族系高分子会議

くヒドロシリル化反応および水素添加反応によって行った. D3 の重合は、開始剤と有機塩基 触媒にそれぞれ水と 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) を用い、末端修飾剤に Chlorodimethylsilane を用いた開環アニオン重合により行った[3-5]. 続いて、Karstedt 触媒存在 下、得られたシリルヒドリド基を有する PDMS と 1-(but-3-en-1-yloxy)-4-nitrobenzene によるヒ ドロシリル化反応を室温にて行った. さらに、得られたニトロ基末端の PDMS を Pd/C 存在 下、水素添加反応によるニトロ基の還元を行い、目的とするジアミンを得た[6,7] ($M_{n,NMR}$: 3.30 kg/mol, D: 1.08). ポリシロキサン含有ポリイミド (PI) の合成は、得られたジアミンと酸二無 水物の diphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BPDA)、1,4-phenylene bis(1,3-dioxo-1,3dihydroisobenzofuran-5-carboxylate) (TAHQ)、および長鎖テトラカルボン酸二無水物 (TA-8) を 用いて tetrahydrofuran (THF) および N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 中の重縮合によるシロキ サンポリアミド酸 (PAA) の合成を経た後、後窒素雰囲気下における熱イミド化を経て行った (Figure 2). 得られた三種類の PAA および PI に対し、定性的な溶解性試験、示差走査熱量測 定 (DSC)、偏光顕微鏡 (POM) 観察、WAXD 測定および SAXS 測定を行った.



Figure 2. List of the diamine and tetracarboxylic dianhydrides

【結果と考察】

得られた三種類の PAA および PI に対し,定性的な溶解性試験を行った結果を Table1~3 に示した. PI-2 および PI-3 は典型的な PAA や PI が良溶解性を示す非プロトン性アミド系極 性溶媒には溶解せず, THF や Acetone などの極性溶媒に良溶解性を示した. PI-8 は,対照的 に THF や Acetone などには溶解せず, NMP や N,N-dimethylformamide (DMF) などの非プロ トン性アミド系極性溶媒に良溶解性を示した. これは,ポリマー中の芳香族分子鎖長が長く なるにつれて,ポリマーの繰り返しユニット当たりの PDMS の割合が低下することに起因す ると考えられる.

Solubility ^a						
NMP	±		±		+	
DMAc	+h		+h		+	
DMF			±			
THF	+	+	+	+		
Acetone	+	+h	±	+h		
EtOAc	±	+	+	+h		

Table1. Solubility of PAAs and PIs

 a +: soluble at room temperature, +h: soluble on heating, ±: partially soluble or swelling on heating, and --: insoluble even on heating.

得られた PI の DSC 測定および POM 観察, WAXD 測定の結果を Figure3~4 に示した. こ のうち, PI-2 について, DSC 測定で明確な吸発熱のピークが観察され, POM 観察において 観察された光学組織が相転移温度以上で等方相に変化する様子が観察された. 加えて, WAXD プロファイルにおける 2*θ*=20°付近にわずかにみられるピークが相転移温度以上で 消失していることから, PI-2 はサーモトロピック液晶の性質を示すことが示唆された. 同様 に, PI-3 では明確な光学組織の観察には至らなかったが, DSC 測定の結果より、サーモトロ ピック液晶の性質を示すことが示唆された. 一方で PI-8 では, 光学組織が観察されたが, -70 ℃から 200 ℃の範囲では明確なサーモトロピック液晶の性質は示さないことが示唆され た.



Figure 3. POM images and DSC curves of (a)PI-2, (b)PI-3, (c)PI-8



Figure 4. WAXD profiles of (a)PI-2, (b)PI-3, (c)PI-8

得られた PI の高次構造は、WAXD 測定および SAXS 測定で得られたプロファイルから解 析を行った.その結果、いずれの PI においても一次ピークのみが観察され、芳香族分子鎖 と PDMS によるミクロ相分離構造の形成が示唆された.最も小角側に見られるピークは分子 鎖の繰り返しユニットに相当し、続く20=12°付近、恒等周期長 *d*=0.7 nm 程度に見られる ピークはシロキサン柔軟鎖間距離に、わずかに見られる20=20°付近のピークは剛直鎖間 距離に相当するものであると考えられる.また PI の合成に用いた酸二無水物の分子鎖長が 長くなるにつれて、ミクロ相分離構造に基づく恒等周期長も長くなった一方で、シロキサン 柔軟鎖間距離には大きな値の変化がなかった(Figure 5).すなわち、得られた PDMS を含む PI のミクロ相分離構造は、芳香族テトラカルボン酸二無水物の分子鎖長に密接に関係してい ることが明らかになった.



【結論と今後の展望】

本研究では、低誘電率ならびに低誘電正接の両立を目指し、柔軟性ポリシロキサンと剛直 性芳香族分子による変性ポリイミドの開発を目的に、鎖長制御されたポリシロキサンを含む ポリイミドの合成を行った。得られたポリシロキサン含有ポリイミドはシロキサン/イミド分 子鎖間反発に由来するミクロ相分離構造の形成を示し、その恒等周期長は剛直鎖ユニットの 長さに依存することがわかった。得られたポリイミドに含まれる剛直鎖ユニットの長さが短 いものは明確なサーモトロピック液晶性を示した。今後は、誘電特性について調べ、一次/高 次構造と物性の相関解明を図るとともに、低誘電損失材料としての開発を目指す。

【謝辞】

本研究の一部は JST-CREST (JPMJCR19I3, 代表者;森川淳子教授) および科研費 (20H02785,21K04828) によって実施されました

【文献】

- 1) H. Qi, X. Wang, T. Zhu, J. Li, L. Xiong, F. Liu, ACS Omega, 2019, 4, 22143.
- 2) H. Araki, Y. Kikuchi, A. Shimada, H. Ogasawara, M. Jukei, and M.Tomikawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 2020, 33, 165.
- B. G. G. Lohmeijer, G. Dubois, F. Leibfarth, R. C. Pratt, F. Nederberg, A. Nelson, R. M. Waymouth, C. Wade, and J. L. Hedrick, *Org. Lett.*, 2006, *8*, 4683.
- 4) N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, and J. L. Hedrick, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 5813.
- 5) K. Fuchise, M. Igarashi, K. Sato, and S. Shimada, Chem. Sci., 2018, 9, 2879.
- 6) E. Yoshida, Y. Nabae, and T. Hayakawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 2022, 35, 265.
- 7) Y. Shoji, R. Ishige, T. Higashihara, S. Kawauchi, J. Watanabe, and M. Ueda, Macromolecules, 2010, 43, 8950.
- 8) Formation of Mesomorphic Phase and Crystallization in Silicone Rubber M. Tosaka, 2017, 90-7, 329