

ブロック共重合体により発現したナノ構造を有する

ポリイミドフィルムの作製

(東京科学大学・物質理工) ○三溝悠, 高橋陸, 畠山敏, 難波江裕太, 早川晃鏡

【要旨】

本研究では、微細構造を有するポリイミドフィルムの作製手法として、ブロック共重合体 poly(2-vinylpyridine)-*block*-polydimethylsiloxane (P2VP-*b*-PDMS) を鋳型材料として用いる方法に着目した。ポリアミド酸と P2VP-*b*-PDMS の混合溶液を調製し、成膜後に熱処理を行うことでポリイミドフィルムを作製した。その結果、フィルム中には P2VP-*b*-PDMS のミクロ相分離構造に起因する微細構造が形成されることが明らかとなった。

【緒言】

ポリイミドは、耐熱性、化学安定性、電気絶縁性などに優れた高分子材料である。しかし、一般的にはジアミンとカルボン酸無水物との重付加とそれに続く脱水閉環による重縮合を経て合成されるため、精密なブロック共重合体 (BCP) の合成は困難である。その結果、ミクロ相分離構造に基づくナノドメインの形成や細孔の導入など、ナノレベルで多彩な構造を発現する手法は十分には確立されていない。微細構造を有するポリイミド材料は、ポリイミドの優れた物性に加えて、微細構造に起因する特性を併せ持つことから、機能性材料としての応用期待されている。そのため、微細構造を付与するための作製技術は、ポリイミド材料のさらなる高性能化や高機能化を実現する上で重要である。

一方、連鎖重合により合成される BCP は、構成ポリマー間の斥力相互作用により自己集合し、ミクロ相分離構造を形成できることが知られている。ミクロ相分離構造の形態は、BCP の分子量や組成比などの一次構造に比較的強く依存し、例えば AB 型ジブロック共重合体では、スフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなどの多様な構造形態が形成されることが知られている。さらに、BCP は有機、無機、金属化合物などの様々な材料に対し、微細構造制御を目的とした鋳型材料としても用いられている¹。母体材料と BCP を混合し、水素結合やイオン性相互作用などを利用して BCP を取り込むことで、母体材料中に BCP のミクロ相分離構造に基づいた微細構造を形成することが可能となる。この手法は、プロセスの簡便さ、ナノ構造の高い秩序性、構造制御の容易さなどの利点から、ナノ構造を導入するための有用な手法の一つである。

このような背景の下、本研究では、成分間の斥力相互作用が比較的強い poly(2-vinylpyridine)-*block*-polydimethylsiloxane (P2VP-*b*-PDMS) に着目し、これを鋳型材料として用いることで、ミクロ相分離構造を有するポリイミドフィルムの作製を行った。また、得られたフィルムにおける高次構造の解析を行った。

【実験】

ポリイミドフィルムを Figure 1 に示す手順で作製した。まず、ポリアミド酸 (PAA) と市販の P2VP-*b*-PDMS をそれぞれ *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に溶解し、5 wt% 溶液を調製した。これらの重量分率で PAA:BCP = 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 となるように混合し、ホットプレート上で 30 °C または 90 °C に静置して溶媒を除去し

た. 90 °C で熱処理したサンプルの一部は, さらに真空下で 150 °C ~ 300 °C の温度範囲で熱処理を行い, 混合比および熱処理温度の異なるポリイミドフィルムを得た. 得られたポリイミドフィルムに対して, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) によりイミド化の進行を評価し, 小角 X 線散乱 (SAXS) および透過電子顕微鏡 (TEM) により高次構造の解析を行った.

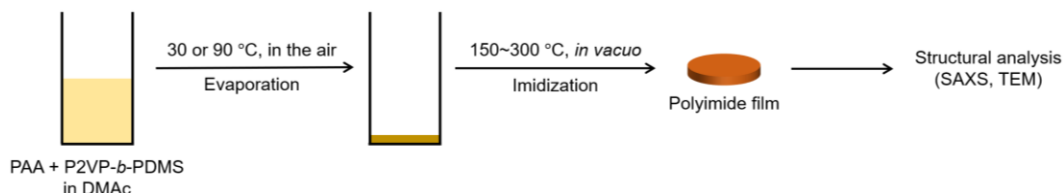


Figure 1. Preparation of polyimide films.

【結果と考察】

熱処理後のポリイミドフィルムに対する FT-IR 測定では, 30 °C, 90 °C, 150 °C で処理したサンプルにおいて, アミド基由来の C=O 伸縮振動 (約 1650 cm^{-1}) および C-N-H 伸縮振動 (約 1540 cm^{-1}) のピークが残存しており, イミド化の進行が不十分であることがわかった. 一方, 熱処理温度 200 °C 以上のサンプルでは, アミド基由来のピークが消失し, 代わりにイミド基に由来する C=O 伸縮振動 (約 1770 cm^{-1}) および C-N 伸縮振動 (約 1370 cm^{-1}) のピークが観察された. これにより, イミド化が定量的に進行したことが示唆された (Figure 2).

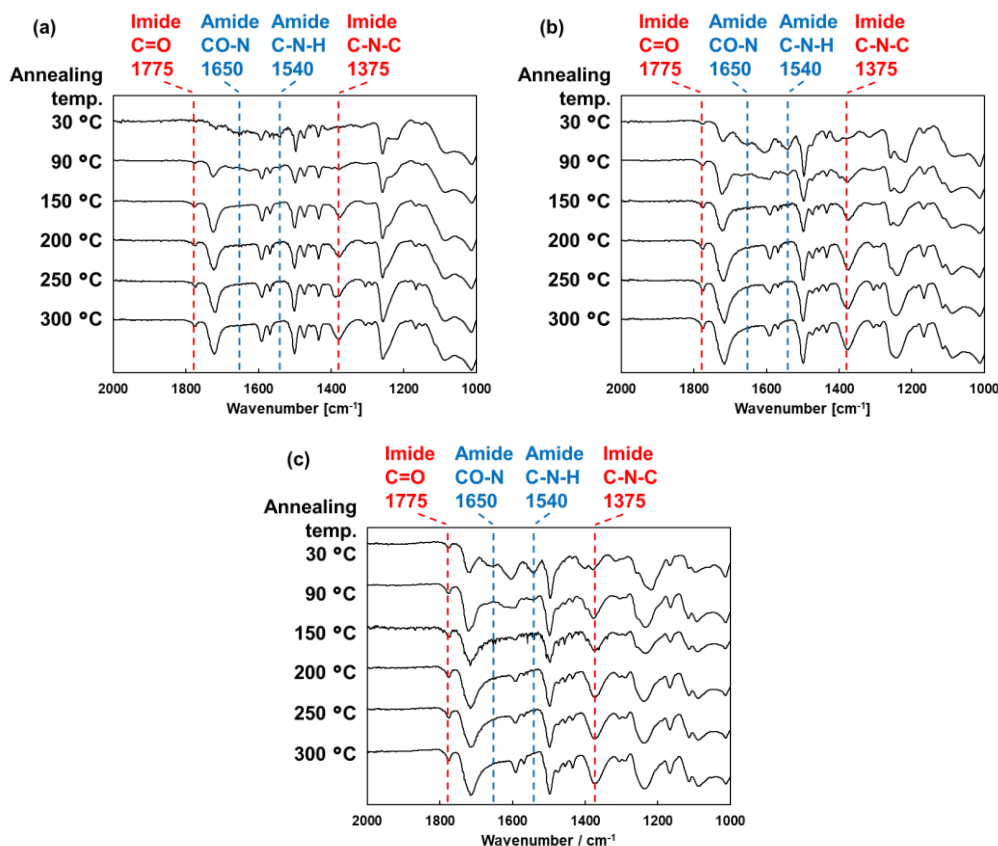


Figure 2. FT-IR spectra of samples with PAA:BCP ratios of (a) 25:75, (b) 50:50, and (c) 75:25.

高次構造解析のために実施した SAXS 測定および TEM 観察の結果を Figure 3 および Figure 4 に示す. SAXS プロファイルでは, ほとんどすべてのサンプルにおいて一次および二次のピークが見られたが, いずれもピーク幅が広く, 周期性の低い無秩序な構造が形成されていることが示唆された. 一次ピークから算出される周期長は, おおよそ 25~50 nm であった. TEM 像では, 明部が P2VP および PAA, 暗部が PDMS であると考えられる. すべての TEM 像において, 20~50 nm 程度の点状の暗部が明部のマトリックス中に無秩序に分布している様子が観察された. 特に, 熱処理温度が異なる PAA:BCP = 50:50 のサンプルを比較すると, 熱処理温度が上昇するに従い, ドメイン界面が不明瞭になる傾向が観察された. 熱処理温度 200 °C のサンプルにおいては, PAA の比率が高くなるにつれ, PDMS ドメインのサイズが減少する傾向が見られた.

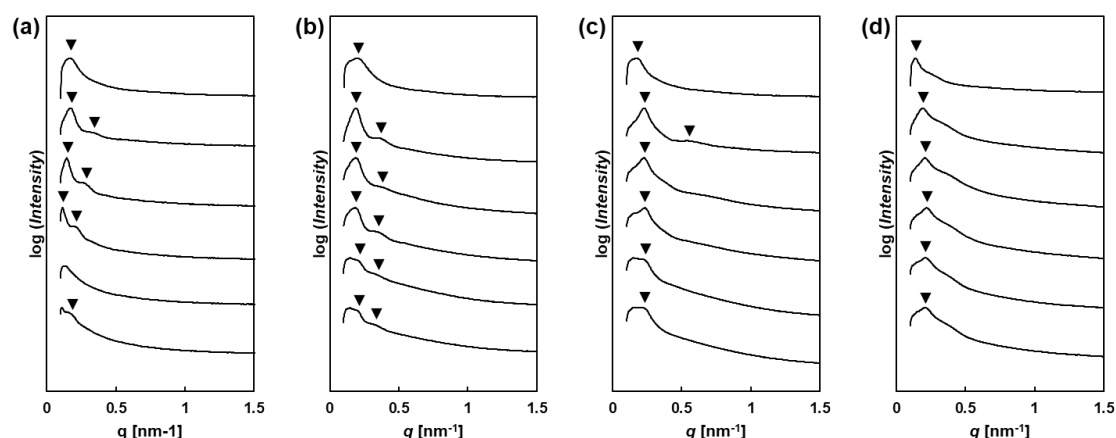


Figure 3. SAXS profiles of polyimide films with PAA:BCP ratios of (a) 0:100, (b) 25:75, (c) 50:50, and (d) 75:25. Each line represents a sample annealed at 30 °C, 90 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, or 300 °C from top to bottom.

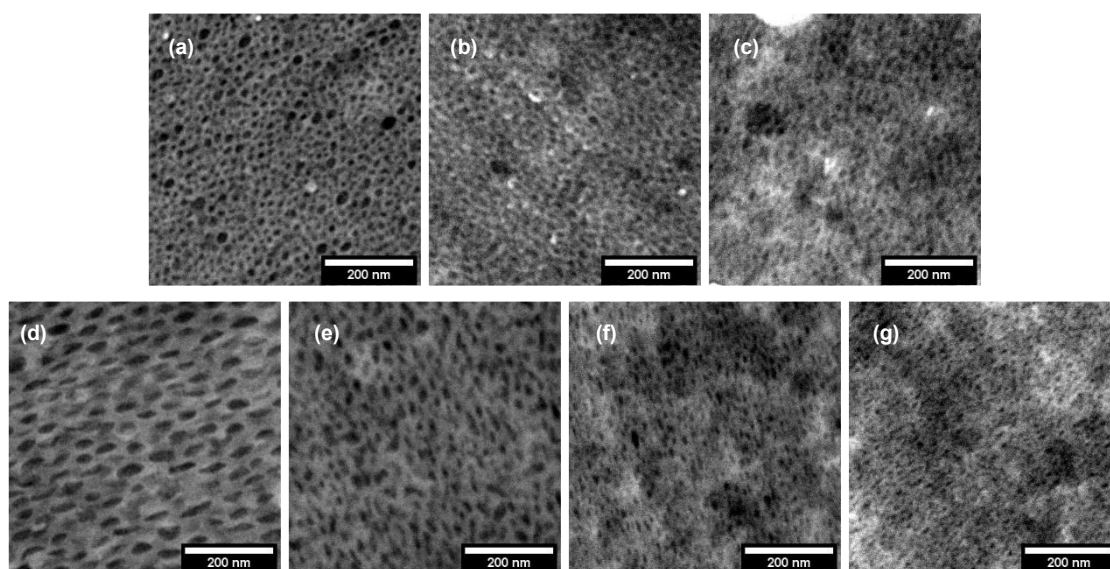


Figure 4. TEM images of polyimide films.

Top row: Samples with a PAA:BCP ratio of 50:50, annealed at (a) 30 °C, (b) 90 °C, and (c) 300 °C (from left to right). Bottom row: Samples annealed at 200 °C with PAA:BCP ratios of (d) 0:100, (e) 25:75, (f) 50:50, and (g) 75:25 (from left to right).

P2VP ブロックが親水性ポリマーであることから、PAA が P2VP と選択的に混和し、PAA と P2VP からなるマトリックス中に PDMS がスフィア状のドメインを形成したと考えられる。PAA の比率が増加することで PDMS の体積分率が低下し、ドメインサイズの減少を引き起こしたと推察される。これらの結果より、PAA と P2VP-*b*-PDMS の混合比を調整することで、マイクロ相分離構造の形態および PDMS ドメインのサイズを制御できることが示された。また、熱処理温度が高くなるにつれてマイクロ相分離構造が崩壊する様子も観察された。これは、PAA のイミド化に伴う分子鎖の大きな運動が、マイクロ相分離構造の維持を妨げた可能性があると考えられる。したがって、マイクロ相分離構造を安定に保持するためには、PAA の一次構造設計や熱処理条件の最適化が重要である。

【結論】

本研究では、ブロック共重合体 P2VP-*b*-PDMS を鋳型材料として用いることで、微細構造を有するポリイミドフィルムを作製した。高次構造解析の結果、PAA と P2VP-*b*-PDMS は良好に混和し、PAA と P2VP からなるマトリックス中に PDMS が無秩序なスフィア状ドメインを形成していることが明らかとなった。さらに、PAA と P2VP-*b*-PDMS の混合比を変えることで、PDMS ドメインのサイズが制御可能であることが示唆された。

【参考文献】

[1] Wu, D. *et al.*, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 3959-4015.

【謝辞】

TEM：菊地良平様（東京科学大学リサーチインフラ・マネジメント機構コアファシリティセンター分析部門）に測定いただきました。

SAXS：平井智康先生（大阪工業大学）、太田昇博士（JASRI）のご指導の下、SPring-8 BL40BII で実施しました。