

シロキサン含有ブロック共重合ポリイミドのミクロ相分離構造に基づく熱膨張の低減と延性向上

(東工大物質理工) ○百瀬 敦都, 安藤 慎治, 石毛 亮平

(山形大院有機) 松田 直樹, 東原 知哉 (JSR(株)) 丸山 洋一郎, 藤富 晋太郎

【要旨】

含フッ素全芳香族ポリイミドである PMDA-TFDB とポリジメチルシロキサン(PDMS)からなるブロック共重合体は、フィルム内で nm スケールの相分離構造を形成し、PMDA-TFDB 単独重合体と比べ体積熱膨張率(CVE)が低下する特異な現象を示す。また、この共重合体は柔軟な PDMS 相の存在によって、PI 単独重合体と比べ優れた靱性を示すことが期待される。本研究では、PDMS の共重合による PI 強靱化の検討、および In-situ 小角 X 線散乱測定による構造解析に基づき昇温に伴う相分離構造の変化を定量評価し、低 CVE の発現機構の解明を試みた。

【緒言】

ポリイミド(PI)は優れた耐熱性や機械的強度、電気絶縁性を有することから電子機器基板の絶縁膜に用いられる[1]が、近年のフレキ

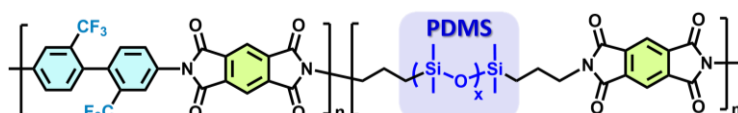


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

シブルデバイスの発展に伴い、より高い靱性も要求されている[2]。PI の靱性や基板への密着性の向上を目的として、 T_g が低く柔軟な高分子であるポリジメチルシロキサン(PDMS)との共重合が以前より検討されてきた[3]–[5]。しかし高分子の中でもとりわけ熱膨張率の大きい PDMS との共重合化は熱寸法安定性の低下につながり、無機材料からなる基板や配線との熱膨張率の不整合による反りや亀裂などの欠陥の原因となる。一方、当研究室のこれまでの検討から、含フッ素全芳香族 PI である PMDA-TFDB と PDMS のマルチブロック共重合体(PI/PDMS, Fig. 1)が、PMDA-TFDB 単独重合体(Homo-PI)の結晶格子に比べてさらに小さい体積熱膨張率(CVE)を示すことを見出した。本研究では、PDMS の共重合による PI の強靱化を検討するとともに、放射光 X 線を用いて昇温過程における PI/PDMS の構造変化を解析し、低 CVE の発現機構の解明を目指した。また、PI/PDMS 中の PDMS の分子量、および製膜時の熱処理温度が異なる PI/PDMS に対して相分離構造と CVE を比較し、PI/PDMS の作製条件と熱膨張挙動の関係について検討した。

【実験】

本研究で用いる PI/PDMS の前駆体ポリアミド酸(PAA)は、アルゴン置換したグローブボックス内において二段階重合法を用いて合成した。①シクロヘキサノン : NMP = 1:1 混合溶媒中で、TFDB と TFDB に対して微過剰モル量の PMDA を混合し、末端に酸二無水物を有する PMDA-TFDB PAA オリゴマーを調製する。②その後、両末端にアミンを有し、分子量の異なる 4 種類の PDMS (PDMS 体積分率を 11 vol% に固定、PDMS 分子量が 840, 1590, 2940, 4380 g mol⁻¹ の試料を PF-1~4 とする) を添加することで PI/PDMS 前駆体 PAA を合成した。以上の手順で合成した共重合 PAA 溶液をガラス基板上に塗布、70°C で乾燥後、400°C まで

昇温し PI/PDMS フィルムを作製した。乾燥, および熱処理は窒素雰囲気下で行った。この PI/PDMS フィルムを短冊状に切り出して引張試験を行い, 得られた応力ひずみ曲線から破断強度, 破断伸び, およびヤング率を評価した。また, 無染色の PI/PDMS フィルムの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。各 PI/PDMS フィルムの面内および面外の線熱膨張係数 $CTE_{//}$ および $CTE_{\perp}$ は, それぞれ TMA 法および近赤外干渉分光法[6], [7]によって評価し, $CVE = 2 CTE_{//} + CTE_{\perp}$ の関係式から CVE を評価した。さらに, 温度可変小角 X 線散乱(VT-SAXS)測定を行い, 得られた SAXS 強度曲線から一次元自己相関関数を計算し[8], 昇降温中における偏析構造の寸法・形状の変化を解析した。

【結果と考察】

各 PI/PDMS 膜断面の TEM 像を Fig. 2 に示す。図中, 面内方向・面外方向を矢印で示している。

PF-1 と PF-2 では明確な形状の形成は観察されなかったのに対し, PF-3 と PF-4, 特に PF-4 では明るい灰色の背景の中に暗い島状の領域が観測され, PI/PDMS が相分離構造を形成していることが確認された。また, 暗い島領域は面内(In-plane)方向に沿って一定間隔で配列している。共重合体に含まれる PDMS の体積分率が 11 vol%と小さいこと, また, PDMS 相が原子番号の大きい Si 原子を含むことから, Fig. 2 中の暗い島領域は PDMS 相に対応し, 明るい領域はブロック化率の低い PI となるマトリクスに対応すると考えられる。さらに, 共重合体に含まれる PDMS 分子量が大きいほど,

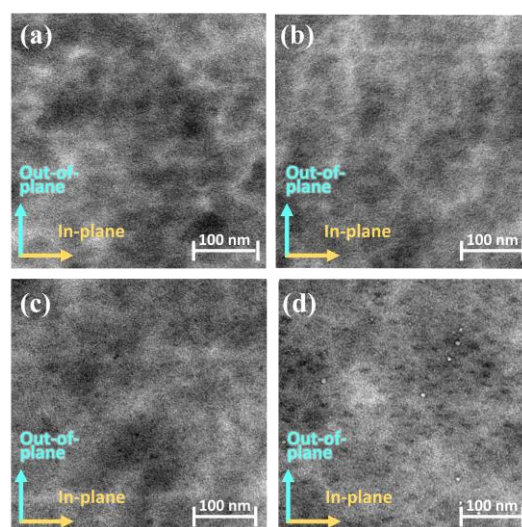


Fig. 2 TEM image of cross section of (a) PF-1, (b) PF-2, (c) PF-3, (d) PF-4 film observed without staining.

PI/PDMS 膜が形成する相分離構造がより明確になることが明らかになった。Homo-PI 膜と各 PI/PDMS 膜の応力ひずみ(SS)曲線および各 SS 曲線から評価した各膜の破断強度, 破断伸び, およびヤング率を Fig. 3 に示す。PDMS 分子量の増加とともに, PI/PDMS 膜の破断強度と伸びが増加した。また PF-4 は Homo-PI と比較して, 破断強度は約 15%, 破断伸びは約 40% 増加するとともに, 同程度のヤング率(単独重合体に比して約 20% 低下)を示した。以上より, PDMS の共重合によりポリイミドの靱性の向上を示す結果が得られた。

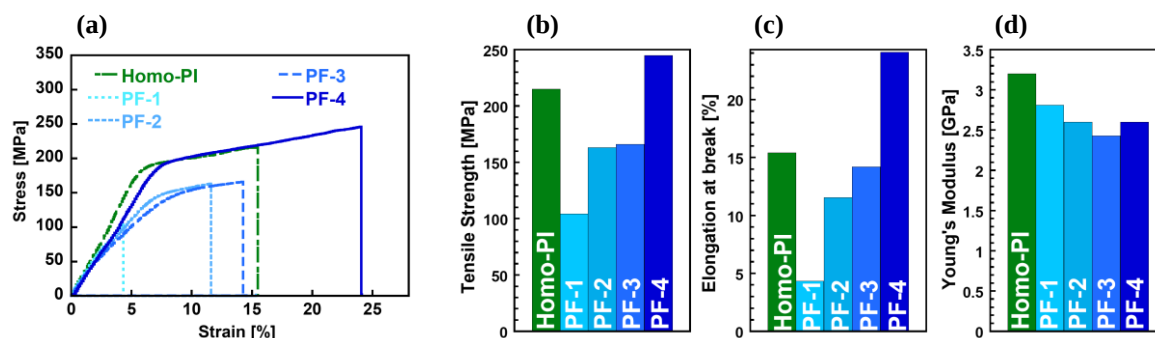


Fig. 3 (a) Stress-Strain curve, (b) Tensile strength, (c) Elongation at break, (d) Young's Modulus of Homo-PI and PI/PDMS films obtained by tensile testing.

Homo-PI 膜と各 PI/PDMS 膜の $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$, CVE 測定結果を Fig. 4 に示す. BCPI-4 の CVE は 158 ± 5 ppm K^{-1} であり, HOMO-PI フィルムの CVE および結晶格子の CVE に比べ有意に小さい値を示した. 一方 PF-1, -2, -3 の CVE は HOMO-PI と比較して増加した. 以上より, 4 種の共重合体のうち, 特に明確な相分離構造を形成する PF-4 は, HOMO-PI と比べて優れた特性を示した.

PF-4 に対する VT-SAXS 測定によって得られた SAXS 強度曲線, および不変量 Q の温度変化を Fig. 5 に示す. Q は SAXS 強度の逆空間全体にわたる積分に対応し, 相分離構造を形成する両相の形状, 体積分率, および電子密度差の関数である. 昇温により SAXS 強度曲線はその形状を維持したまま強度が減少し, Q も顕著に減少した. この結果から, PF-4 では昇温過程で相分離構造の形状を維持しつつ PI, PDMS 両相間の電子密度差が減少すること, すなわち両相が昇温により部分相溶することが示唆された. TEM 観察において明確な面内方向に配列した相分離構造の形成が観察されたこと, また, PF-4 フィルムの表面, および断面に垂直に X 線を入射して得られた散乱像 (Through 像, Edge 像, Fig. 6(a)) を比較すると, Through 像では相分離による長周期に起因する散乱ピークは円環状に, Edge 像では散乱ピークが赤道周辺に集中して観測されたことから, Fig. 6(b) に示す PDMS 相と PI 相が一次元に配列するモデルを用いて SAXS 強度曲線を解析し, PDMS 相のドメイン寸法 L と長周期 D の温度変化を評価した. Fig. 4(d) の TEM 像から評価した島領域の寸法および島領域間の平均距離は, それぞれ約 10 nm と約 30 nm であり, 室温における SAXS 解析から評価された $L = 9$ nm, $D = 32$ nm とよく一致し, 一次元モデルに基づく SAXS 解析の妥当性が示された. Fig. 6(c), (d) に L , D の温度変化を示す. 昇温に従い D が増加する一方で, L は減少した. 長周期 D の温度変化から評価した面内方向の熱膨張率は 223 ppm K^{-1} となり, TMA 法で計測された $CTE_{//}$ (1.2 ± 1.6 ppm K^{-1}) に比べ著しく大きい. また, 長周期と PDMS 相の寸法比 (D/L)

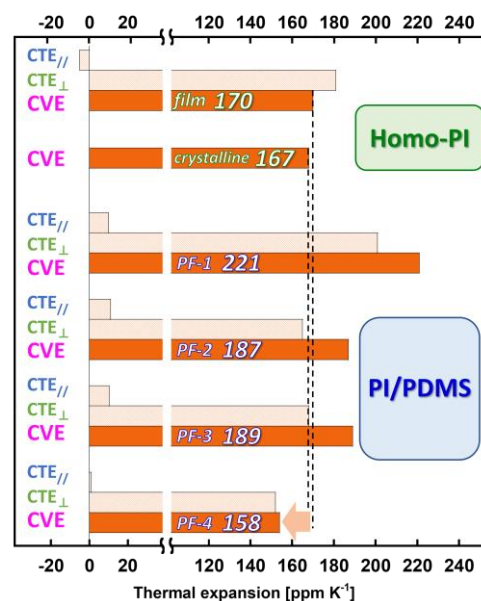


Fig. 4 Thermal expansion values of film and crystalline HOMO-PI and film of PI/PDMSs.

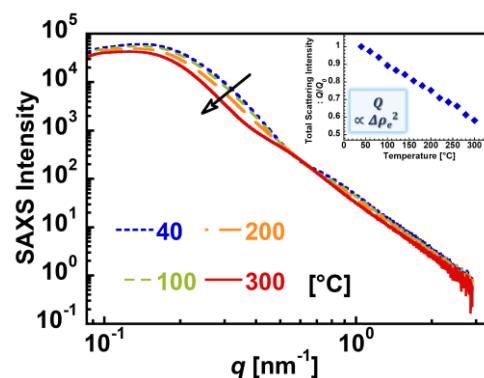


Fig. 5 Temperature dependence of SAXS profile and invariant : Q of PF-4.

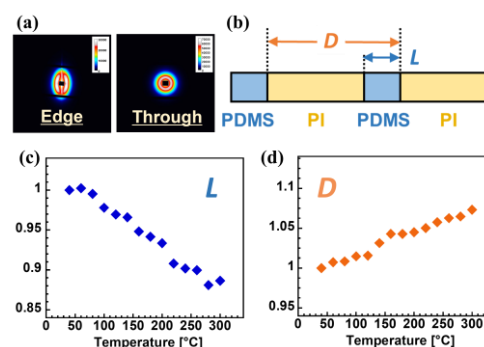


Fig. 6 (a) 2D SAXS image obtained from edge and through direction of PF-4 film, (b) one dimensional phase-separated structure model of PI/PDMS, (c), (d) temperature dependence of domain size of PDMS phase : L , long period : D .

は $D/L \sim 0.28$ であり, PDMS の仕込み比 (0.11) と大きく乖離していることから, PI/PDMS は, PI 単独鎖のマトリクス (海, 60%) に PDMS と PI の相分離領域 (島, 40%) が埋め込まれた海島構造を形成していると考えられる (Fig. 10(a)). また L の温度依存性から, PDMS 相は昇温により面内方向には収縮し, 面外方向に膨張すると考えられる. この過程で PDMS 相と PI 相の層構造の断面積に不整合が生じるため, これを解消するように海領域の PI 鎖が PDMS 相と相溶すると考えられる. この PDMS と PI の部分相溶化によって面外方向への線膨張が抑制されると考えた. また, 長周期 D の面内方向の熱膨張率が $CTE_{//}$ と比べ著しくに大きい結果は, 海島領域の界面において, 相分離領域が面内方向に膨張する一方で, マトリクス領域は PI 鎖の配向を低下させて収縮し, 両相の熱変形と拮抗することで巨視的な面内線膨張が抑制されると考えた (Fig. 10(b)).

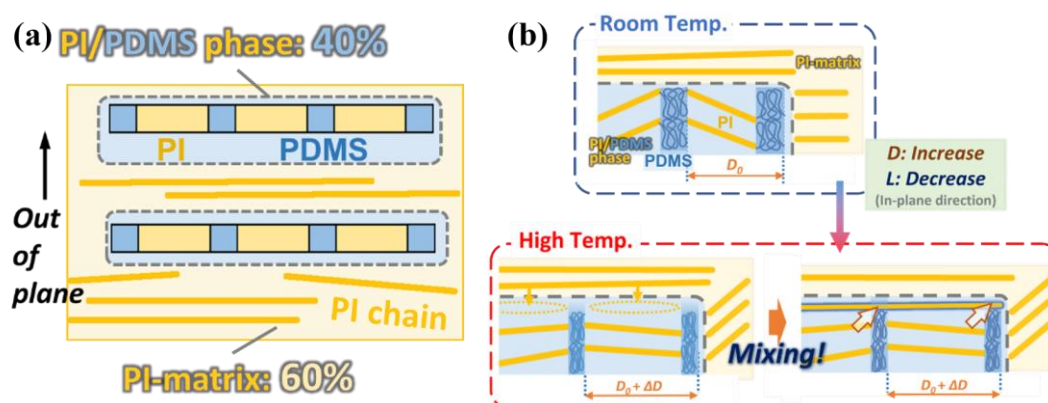


Fig. 7 (a) Sea-island phase-separation structure model diagram of PI/PDMS, (b) schematic model diagram of phase-separated structure/matrix region interface, mechanism of phase dissolution of PI/PDMS.

【結論】

本研究で用いた PMDA-TFDB と PDMS からなる共重合体のうち, PDMS 分子量 4380 g mol^{-1} をもつ試料: PF-4 は, PMDA-TFDB 単独重合体と比較して, 相分離した PDMS 相による柔軟性の向上効果による優れた靱性を示すとともに, 特異的により低い CVE を示した. VT-SAXS 測定を用いた相分離構造のドメイン寸法解析により, この低 CVE の発現は, 昇温とともに PI 相と PDMS 相の相分離界面において両相が面外方向に部分相溶することで, 過剰な自由体積が消失し, 相対的な体積が減少したことによると判明した.

【参考文献】

- [1] H. jiang Ni, J. gang Liu, Z. he Wang, and S. yong Yang, , *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 16–27, Aug. 2015
- [2] J. Chen and C. T. Liu, *IEEE Access*, vol. 1, pp. 150–158, 2013
- [3] 古川信之, ポリイミド最近の進歩 (日本ポリイミド・芳香族系高分子会議), 31-41, 1996
- [4] A. Tiwari and S. K. Nema, vol. 7, no. 3, pp. 133–143, Jun. 2003
- [5] A. Ghosh and S. Banerjee, *J Appl Polym Sci*, vol. 109, pp. 2329–2340, 2008
- [6] S. Ando, M. Harada, T. Okada, and R. Ishige, *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 7, Jul. 2018
- [7] S. Ando, M. Harada, T. Okada, and R. Ishige, *Macromol Chem Phys*, vol. 219, no. 3, Feb. 2018
- [8] C. G. Vonk, *J. Appl Cryst*, vol. 6, p. 81, 1973