

シロキサン含有ブロック共重合ポリイミドが示す特異的な 低熱膨張性

(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】

全芳香族ポリイミド (PI) とポリジメチルシロキサン (PDMS) からなるマルチブロック共重合体 (PI/PDMS) は nm スケールのマイクロドメイン構造を形成し, PI 単独重合体と比較して優れた靱性と延性, さらには特異的に低い体積熱膨張率 (CVE) を示す. 本研究では, PDMS 分子量・組成が異なる PI/PDMS について機械的・熱的特性を評価するとともに, 放射光 X 線散乱法により解析した昇降温に伴う構造変化と比較し, PI/PDMS が示す低 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

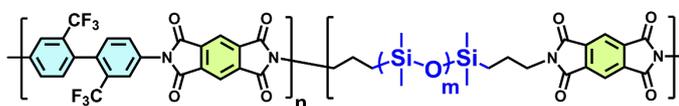


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

の絶縁膜に用いられるが, 近年のフレキ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[1]. 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[2]. しかし高分子の中でもとりわけ熱膨張率が大きい PDMS との共重合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界面における熱膨張率差による反りや亀裂などの欠陥の原因となる. 一方, 我々は含フッ素全芳香族 PI である PMDA-TFDB と PDMS のマルチブロック共重合体 (PI/PDMS, Fig. 1) 膜が, PMDA-TFDB 単独重合体 (Homo-PI) 膜, および 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, 異なる PDMS 分子量・組成を有する PI/PDMS 膜を作成し, PDMS の共重合による PI の強靱化を検討するとともに, PI/PDMS が形成するドメイン構造と 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. また, 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.

【実験】

本研究で用いる PI/PDMS の前駆体ポリアミド酸 (PAA) は, 乾燥窒素で置換したグローブボックス内において, 以下に示す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 PAA マクロマーを調製する. ②その後, 両末端にアミノプロピル基を有する PDMS を所定量添加することで PI/PDMS 前駆体 PAA を合成した. PDMS の重量平均分子量 ($PDMS-M_w$) は $840 - 25,000 \text{ g mol}^{-1}$ の範囲, PI に対する PDMS の重量分率 (W_{PDMS}) は 2.1 - 33.5 wt% の範囲で設定した. 以上の手順で得られた共重合 PAA 溶液を親水化したガラス基板上に塗布, 70°C で乾燥後, 400°C まで昇

温し PI/PDMS 膜を作製した。乾燥，および熱処理は窒素雰囲気下で行った。各 PI/PDMS 膜を短冊状に切り出して引張試験を行い，機械的特性を評価した。また，KI 水溶液を用いた浮沈法により各 PI/PDMS 膜の密度を測定し，PI/PDMS 膜と Homo-PI 膜の密度，および W_{PDMS} から，PI/PDMS 中における PDMS の密度 (ρ_{PDMS}) を計算した。この時，PI/PDMS 中における PI の密度は Homo-PI 膜の密度と等しいと仮定した。各 PI/PDMS 膜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[3,4]によって評価し， $CVE \approx 2CTE_{//} + CTE_{\perp}$ の関係式から CVE を評価した。また，無染色の PI/PDMS 膜の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。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 強度曲線から電子密度の自己相関関数を計算し[5]，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】

PI/PDMS の破断伸びは，PDMS- M_w の増加と共に上昇，組成に対しては特定の W_{PDMS} で極小を示し，Homo-PI と比較して最大で 100%ほど上昇した (Fig. 2)。また，降伏点に着目すると PDMS の添加により弾性領域が拡大しており，PDMS の添加が PI の機械的特性を全面的に向上させることが明らかになった。

密度測定から評価した ρ_{PDMS} は，PDMS- M_w の増加と共に減少，組成に対しては特定の W_{PDMS} で極小を示し (Fig. 3)，ほとんどの PI/PDMS においてニート PDMS の密度 (0.97 g cm^{-3}) を下回った。つまり，室温において PI/PDMS 中の PDMS が過度に低密度化していることが判明した。また，PI/PDMS の CVE は PDMS- M_w の増加と共に減少，組成に対しては特定の W_{PDMS} で極小を示し (Fig. 4)，体膨張が極めて大きい PDMS を含むにもかかわらず，多くの PI/PDMS において Homo-PI に比べより低い CVE をもつことが判明した。さらに，各 PI/PDMS における CVE と

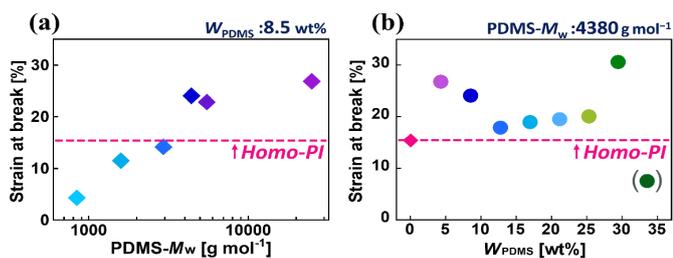


Fig. 2 (a) PDMS- M_w , (b) W_{PDMS} dependence of strain at break of PI/PDMS.

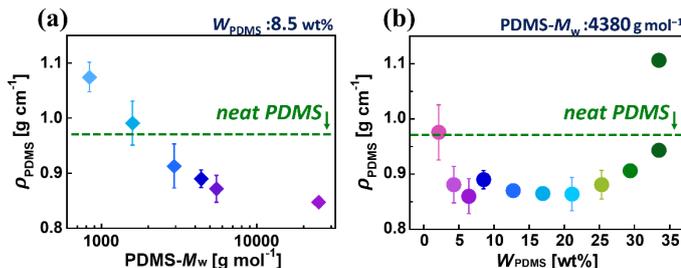


Fig. 3 (a) PDMS- M_w , (b) W_{PDMS} dependence of ρ_{PDMS} .

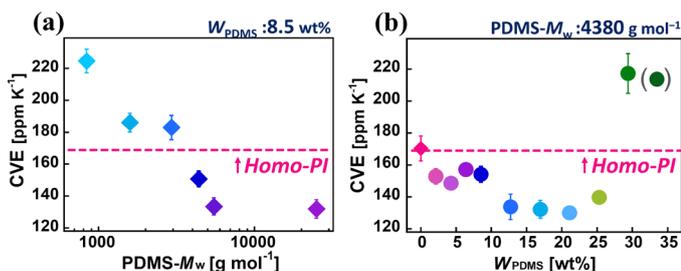


Fig. 4 (a) PDMS- M_w , (b) W_{PDMS} dependence of CVE of PI/PDMS.

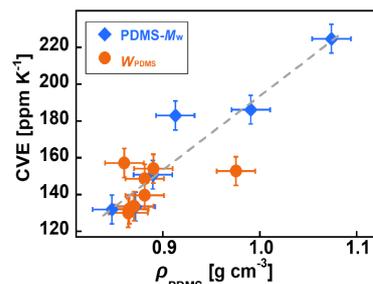


Fig. 5 ρ_{PDMS} vs. CVE of PI/PDMS.

ρ_{PDMS} の間には明確な相関がみられた (Fig. 5). この結果は、半結晶性 PI, および PI の結晶格子について過去に明らかにされてきた[6,7], 密度が上昇するほど CVE が減少するという傾向と全く逆であり, 非常に特異的であるといえる.

W_{PDMS} が同一 (8.5 wt%) で PDMS- M_w の異なる PI/PDMS 膜断面の TEM 像を Fig. 6 に示す. 図中, 膜面内方向 (IP) を矢印で示している. PDMS- M_w が $4,380 \text{ g mol}^{-1}$ 以上の PI/PDMS の TEM 像には明るい背景の中に暗い島状の領域が明確に観測され, PDMS が偏析したマイクロドメイン構造の形成が確認された. W_{PDMS} が 8.5 wt% と小さいこと,

PDMS 相が原子番号の大きい Si 原子を含むことから, Fig. 6 中の暗い島領域は PDMS 相に対応し, 明るい領域は PI 相に対応すると考えられる.

また, これらの PDMS ドメインは面内方向に沿って一定間隔で配列している様子が確認できる. さらに, PDMS- $M_w = 4,380 \text{ g mol}^{-1}$, $W_{\text{PDMS}} = 8.5 \text{ wt\%}$ である膜試料 (PI/PDMS_4.4k_8w) の表

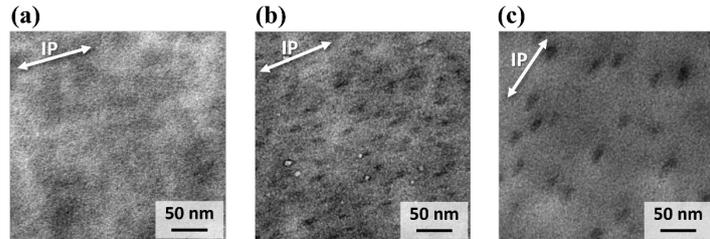


Fig. 6 TEM image of PI/PDMS with W_{PDMS} of constant 8.5 wt% and PDMS- M_w of (a) 1,590, (b) 4,380, (c) 25,000 g mol^{-1} .

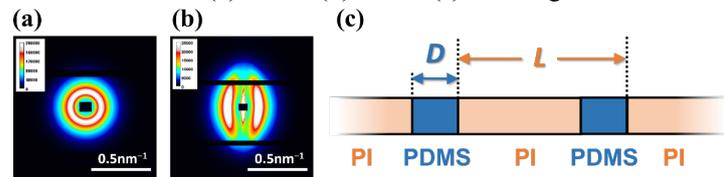


Fig. 7 (a) Through, (b) Edge SAXS image of PI/PDMS_4.4k_8w. (c) One-dimensional two-phase model of PI/PDMS.

面, および断面に対して垂直に X 線を入射して得られた散乱像 (Through 像, および Edge 像, Fig. 7 (a), (b)) を比較すると, Through 像では PDMS ドメインの長周期に起因する散乱ピークが円環状に, Edge 像では同散乱ピークが赤道線上に集中して観測され, 面内方向に配列した周期構造の形成が示唆された. 以上より, PI/PDMS のドメイン構造に対して PDMS 相と PI 相が面内方向に交互に配列した二相モデル (Fig. 7 (c)) を適用し, Through 像から得られる SAXS 強度プロファイルに対して電子密度の自己相関関数を用いた解析を行い, PDMS のドメインサイズ D と長周期 L を評価した. TEM 像, SAXS 解析からそれぞれ評価した D , および L が各 PI/PDMS においてよく一致したことから, 二相モデルに基づく SAXS 解析の妥当性を確認した.

PI/PDMS_4.4k_8w に対する VT-SAXS 測定によって得られた SAXS 強度プロファイルの温度変化を Fig. 8 (a) に示す. ここで, SAXS 強度の不変量 (Q) は配向に依存しない積分強度に対応し,

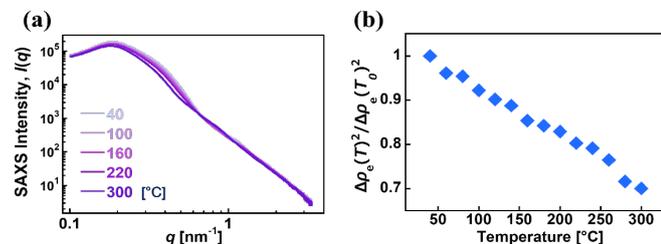


Fig. 8 (a) Temp. dependence of SAXS profile, (b) $\Delta\rho_e^2$.

ドメイン構造を形成する両相の形状，体積分率 ϕ ，および電子密度差 $\Delta\rho_e$ に依存する（ラメラ構造の場合 $Q = \Delta\rho_e^2 \phi(1-\phi)$ ）。昇温により SAXS 強度プロファイルはその形状を維持したまま強度が減少，上記の式から計算した $\Delta\rho_e^2$ も顕著に減少した

(Fig. 8 (b)) ことから，昇温過程でドメイン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が示唆された。また，SAXS 解析から評価した L, D の温度変化 (Fig. 9) には，昇温に従い L が若干増加する一方で， D は顕著に減少する様子が確認された。つまり，本来は大きく増加するはずの PDMS の寸法が，少なくとも長周期の方向については減少する，という結果を得た。以上の結果を踏まえ，PI/PDMS は，過度に低密度化した PDMS が昇温に伴い高密度化し，極めて小さい CVE を示すという機構により，PI 相との電子密度差の減少，および PI/PDMS 全体の特異な低 CVE をもたらし

ていると考察した。また，PI/PDMS の前駆体 PAA 膜に対する温度可変 SAXS 測定から，PI/PDMS のマイクロドメイン構造は前駆体の状態ですでに形成されていることが判明した。このことから，前駆体の段階でシクロヘキサノンによって膨潤した PDMS ドメインの形状が PAA との相分離界面に固定され，溶媒蒸発・熱処理後もその形状が保持されることで，低密度の PDMS ドメインが形成されていると考察した。

【結論】

本研究で用いた PI/PDMS マルチブロック共重合体は，PI 単独重合体と比較して優れた延性・靱性に加え，特異的に低い CVE を示し，本来は相反する特性である柔軟性と熱寸法安定性を併せ持つ材料であることが明らかになった。密度測定から PI/PDMS 中の PDMS ドメインが過度に低密度化しており，PI/PDMS の低 CVE はその PDMS 密度と強く相関することが判明した。小角 X 線散乱測定を用いた昇降温過程における PDMS ドメイン構造の電子密度，およびサイズ変化の解析を通じ，この低 CVE の発現は，溶媒で膨潤した状態を相分離界面で記憶することで PDMS ドメインが低密度化し，昇温による膨張が抑制され試料全体の体膨張が減少したことに由来すると考えた。

【参考文献】

- [1] J. Chen, C.T. Liu, *IEEE Access* 1, **2013**, 150–158.
- [2] 古川信之, シリコン含有ポリイミドの特性と応用 ポリイミド最新の進歩, **1996**.
- [3] Z.M. Zhang, G. Lefever-Button, F.R. Powell, *Int J Thermophys* 19, **1998**, 998.
- [4] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol Chem Phys* 219, **2018**.
- [5] C.G. Vonk, *J Appl Crystallogr* 6, **1973**, 81–86.
- [6] H.-C. Liou, P.S. Ho, B. Tung, *J Appl Polym Sci* 70, **1998**, 273–285.
- [7] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules* 50, **2017**, 2112–2123.

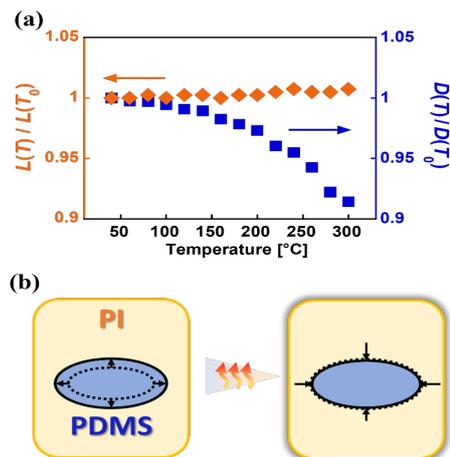


Fig. 9 (a) Temp. dependence of L and D . (b) Schematic diagram of PDMS domains with low density and low CVE.