

相分離構造を有するポリイミド共重合体膜の特異な熱膨張特性

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

【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(粘り強さ)も要求されている。PIの靱性や基板への密着性の向上を目的として、ポリジメチルシロキサン(PDMS)との共重合化が以前より行われている[1]。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一致による反りやクラックの原因となる。一方、われわれは含フッ素全芳香族PIのPMDA-TFDBとPDMSのマルチブロック共重合体(MBC-PI)(Fig. 1)が、PMDA-TFDB単体の結晶格子よりも小さい体積熱膨張率(CVE)を示すことを見出した。この特異な現象はMBC-PI中でPDMSが強く偏析することで形成される相分離構造の界面近傍において、昇温に伴い両成分が一部相溶化し体積収縮が生じるためと考えられる。本研究では、熱イミド化条件の異なるMBC-PIについてPI成分の配向度および相分離構造とガラス転移温度・熱膨張率を比較し、低CVEの発現機構の解明を目指した。

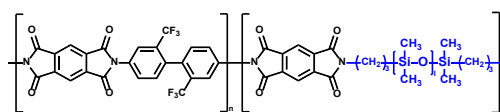


Fig. 1 Chemical structure of MBC-PI.

【実験】MBC-PIの前駆体のPAA溶液(PDMS分子量4380 g mol⁻¹, PDMS体積分率11vol%)をガラス基板にスピコート後、70°Cで乾燥させ、400°Cまで昇温しPI膜を作製した(乾燥、加熱は窒素雰囲気下で実施)。その際、昇温速度を2–24°C min⁻¹の範囲で調整して製膜を行った(以下、昇温速度を2, 24°C min⁻¹として調製した試料をそれぞれPI-slow, PI-fastとする)。得られたPI膜に対して、TMA測定および近赤外干渉スペクトルにより面内および面外方向の線熱膨張率CTE_{||}とCTE_⊥をそれぞれ評価した。また、偏光ATR-FT-IR測定により膜の面内、面外方向の消光係数スペクトルを取得し、TFDB部の芳香環C=C伸縮振動の吸収の二色比Dを用いて、分子鎖の配向秩序度 $S = [3\langle \cos^2\theta \rangle - 1]/2$ を評価した。ここで θ は基板法線と分子鎖軸のなす角、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す。S値が負, 0, 正の場合は、それぞれ面内、ランダム、垂直配向に対応する。さらに室温で小角X線散乱(SAXS)測定を行い、一次元ラメラモデルに基づいて散乱強度曲線から一次元自己相関関数(Fig. 3)を算出し[2], 偏析構造を解析した。

【結果と考察】TMA曲線の勾配が急激に変化する温度をガラス転移点(T_g)と定義すると、PI-fastはPI-slowに比べ約20°C高い T_g を示した。またPI-slowとPI-fastについて、CTE_{||}はそれぞれ 4 ± 0.5 , 3 ± 1 ppm °C⁻¹, CTE_⊥はそれぞれ 130 ± 10 , 143 ± 14 ppm °C⁻¹であった。CTE_{||}とCTE_⊥の総和から評価したCVEは、PI-slowが 138 ± 11 ppm °C⁻¹でありPI-fastの 149 ± 16 ppm °C⁻¹に比べわずかに小さく、いずれもPMDA-TFDBの結晶格子のCVE(167 ppm °C⁻¹)[3]に比べて小さい(Fig. 2)。また偏光ATR-FTIR測定から評価したSは、PI-slow, PI-fastでそれぞれ-0.321, -0.305であった。さらに、室温SAXS測定から得た両試料の自己相関関数には、わずかな差異(極小値と極大値の間の勾配)が認められ、PI-fastでは両成分がより強く偏析することが示唆された(Fig. 3)。以上をまとめると、両成分の部分相溶によって T_g は低下する一方、 T_g 以下の温度域におけるCVEは減少する、すなわち部分相溶による体積減少(高密度化)が低CVEの鍵であるとするモデルを裏付ける結果が得られた。

【参考文献】[1] 古川信之, 「ポリイミド最近の進歩1996」, 31–41. [2] G. Strobl. The Physics of Polymers. 3rd ed., Springer, (2007) [3] R. Ishige, S. Ando et al., *Macromolecules* **2017**, 50, 2112.

Unique Thermal Expansion Properties of Multiblock Copolyimide Films based on Phase-Separated Structure

Atsuto MOMOZE¹, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹, Tomoya HIGASHIHARA², Naoki MATSUDA², Yooichiro Maruyama³, Shintarou Fujitomi³ (Dept. 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) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: momoze.a.aa@m.titech.ac.jp

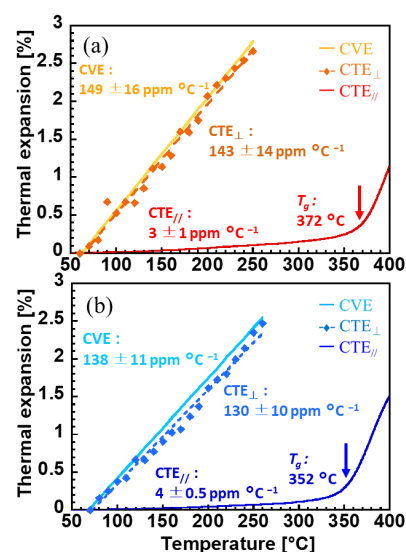
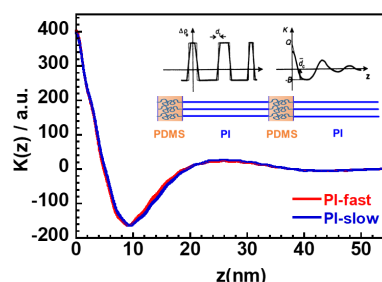


Fig. 2 Thermal deformations of (a) PI-fast, (b) PI-slow.

Fig. 3 One dimensional lamellar stack model and autocorrelation, $K(z)$, obtained from SAXS profile.