

1D03 相分離構造を有するポリイミド共重合体膜が持つ特異な熱膨張特性

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, 電気絶縁性を有し, 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高い PDMS との共重合化は熱寸法安定性の低下につながり, 反りや亀裂の原因となる. 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(homo-PI)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. 本研究では, 熱イミド化条件の異なる MBC-PI について熱膨張率と相分離構造を比較し, 低 CVE の発現機構の解明を目指した.

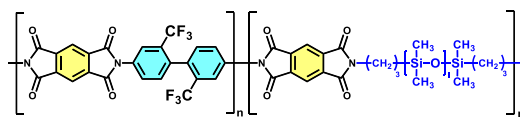


Fig. 1 Chemical structure of MBC-PI.

【実験】MBC-PI 前駆体の PAA 溶液(PDMS 分子量 4380 g mol⁻¹, PDMS 体積分率 11 vol%)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 で調製した試料をそれぞれ Slow-MBC, Fast-MBC とする). 得られた PI 膜に対して, TMA 法および近赤外干渉スペクトル法により, 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, 温度可変小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い, 一次元相分離モデルに基づいて SAXS 強度曲線から一次元自己相関関数を算出し, 昇温に伴う偏析構造のサイズ変化を解析した.

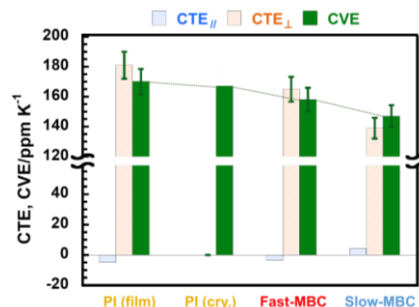


Fig. 2 Thermal deformations of film and crystalline homo-PI, Fast-MBC, and Slow-MBC.

【結果と考察】Slow-MBC と Fast-MBC について, CTE_{||} はそれぞれ, 4.2, -3.5 ppm K⁻¹, CTE_⊥ はそれぞれ 139 ± 5, 165 ± 5 ppm K⁻¹ であった. CTE_{||} と CTE_⊥ の総和から評価した CVE は, Slow-MBC が 147 ± 5 ppm K⁻¹ であり, Fast-MBC の 158 ± 5 ppm K⁻¹ に比べわずかに小さく, いずれも homo-PI のフィルム CVE (170 ppm K⁻¹) [2] および結晶格子の CVE (167 ppm K⁻¹) [3] に比べ有意に小さい値を示した (Fig. 2). 温度可変 SAXS 測定より, 不変量 Q が昇温に伴って顕著に減少することが確認され, PI, PDMS 相間の電子密度差が昇温に伴い減少することが判明した. また, 一次元自己相関関数曲線から PI 相と PDMS 相のドメインサイズの和である長周期 D , および PDMS 相のドメインサイズ L を評価したところ, 昇温に従い D は増加, L は減少した (Fig. 3 (a)). また, $D/L > 0.3$ は組成比の 0.11 を大きく上回ることから, ブロック化していない homo-PI が海成分として膜内の 70% を占め, PI と PDMS が内部で相分離した島領域が残りの 30% を占めるモデルを提案した (Fig. 3 (b)). 昇温に従って PDMS 相は面内方向に収縮, 面外方向に膨張し, 島領域内の PI 鎖の配向の増大により長周期 D は増加する. 海-島領域の界面に着目すると, 界面積の不整合を避けるべく海領域の PI 鎖が島領域内の PDMS と相溶し, 面外方向の線膨張が抑制されると考えられ, 昇温による Q の減少と矛盾しない. 以上の検討より MBC-PI の特異的に低い CTE_⊥, CVE の発現機構が解明された.

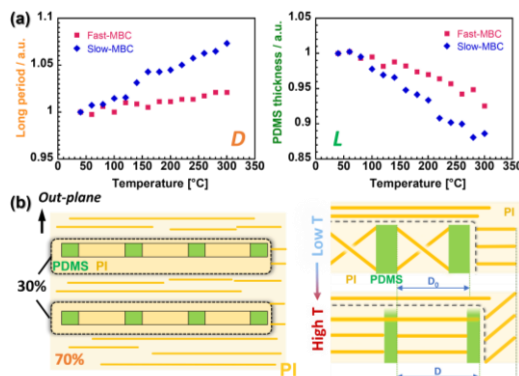


Fig. 3 (a) Thermal deformations of normalized L and D . (b) Schematic model of phase separation in MBC-PI film.

【参考文献】[1] 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) **1996**, 31-41. [2] S. Ando, K. Sekiguchi et al., *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700354. [3] R. Ishige, S. Ando et al. *Macromolecules* **2017**, 50, 2112-2123.

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