

1F08 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) 丸山 洋一郎, 藤富 晋太郎

【緒言】電子機器基板の絶縁膜等に用いられるポリイミド (PI) は、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) が要求されている。PI の靱性向上には、高い柔軟性をもつポリジメチルシロキサン (PDMS) との共重合が有効とされる[1]。しかし高分子の中でもとりわけ熱膨張率が大きい PDMS との共重合は、熱寸法安定性の低下につながる。近年、我々は Fig. 1 に示す含フッ素全芳香族 PI の PMDA-TFDB と PDMS のマルチブロック共重合体 (MBC-PI) 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、PDMS の共重合による PI の強靱化を検討するとともに、熱処理条件の異なる MBC-PI に対して相分離構造と CVE を比較し、低 CVE の発現機構の解明を目指した。

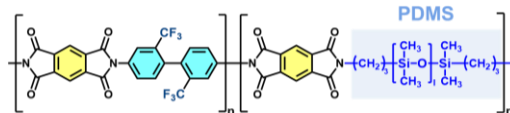


Fig. 1 Chemical structure of MBC-PI.

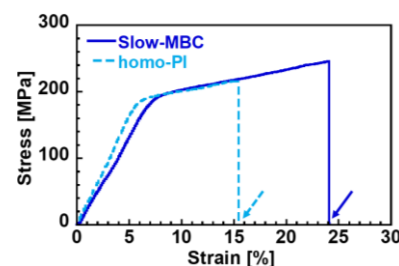


Fig. 2 Stress-strain curves of homo-PI and Slow-MBC.

【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%) をガラス基板上にブレードコート後、 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 $2\text{--}24^\circ\text{C min}^{-1}$ の範囲で調整して製膜を行った (以下、昇温速度を $2, 24^\circ\text{C min}^{-1}$ で調製した試料をそれぞれ Slow-MBC, Fast-MBC とする)。得られた PI 膜を短冊状に切り出し、引張試験を行った。また、TMA 法および近赤外干渉スペクトル法により、各 PI 膜の面内および面外方向の線熱膨張率 $\text{CTE}_{\parallel}$ と $\text{CTE}_{\perp}$ をそれぞれ評価し、それらの総和から 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、一次元相分離モデルに基づく SAXS 強度曲線の解析から、昇温に伴う偏析構造の寸法変化を解析した。

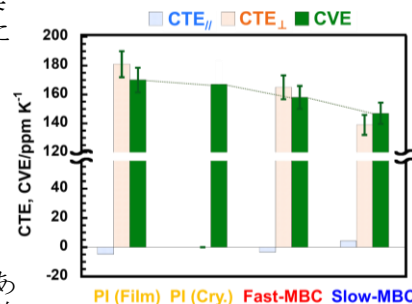


Fig. 3 CVE and CTE of crystalline powder of homo-PI, Fast-MBC, and Slow-MBC films.

【結果と考察】MBC-PI は homo-PI と比較して、ヤング率はほぼ同等でありながら延性と引張強度が増加し (Fig. 2), 共重合による靱性の向上が確認された。また、Slow-MBC と Fast-MBC の CVE は、Slow-MBC が $147 \pm 5 \text{ ppm K}^{-1}$, Fast-MBC の $158 \pm 5 \text{ ppm K}^{-1}$ であり、いずれも homo-PI のフィルム試料の CVE (170 ppm K^{-1}) [2] および粉末結晶試料の結晶格子の CVE (167 ppm K^{-1}) [3] に比べ有意に小さい値を示した (Fig. 3)。

VT-SAXS 測定より、昇温に伴う不変量 Q の顕著な減少を確認し、PI, PDMS 相間の電子密度差が昇温に伴い減少することが示唆された。また、SAXS 強度解析から長周期 D , および PDMS 相のドメインサイズ L を評価したところ、昇温に伴い D は増加し、 L は減少した。また、 $D/L \approx 0.3$ は組成比から計算される体積分率の 11% を大きく上回ることから、ブロック化していない homo-PI の海領域が膜の 60% を占め、PI と PDMS が相分離した領域が残りの 40% を占めるモデルを提示した (Fig. 4)。昇温により PDMS 相は面内方向に収縮、面外方向に膨張し、島領域内の PI 鎖がより面内配向することで長周期 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、これは昇温による Q の減少と矛盾しない。以上の検討より PI と PDMS の昇温による部分相溶により MBC-PI の特異的に小さい $\text{CTE}_{\perp}$, CVE が発現する機構を提案した。

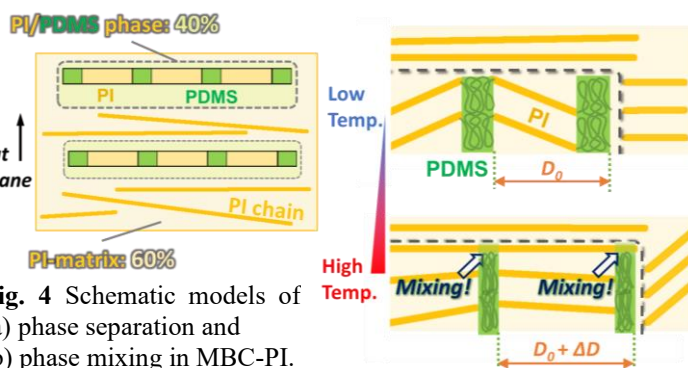


Fig. 4 Schematic models of (a) phase separation and (b) phase mixing in MBC-PI.

【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] Ando, Sekiguchi et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2018, 219, 1700354. [3] Ishige, Ando et al. *Macromolecules* 2017, 50, 2112-2123.

Reduction of Thermal Expansion and Improvement of Elongation Based on Microphase-Separated Structure of Siloxane-Containing Block Copolymerized Polyimides Atsuto MOMOZE¹, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹, Tomoya HIGASHIHARA², Naoki MATSUDA², Yoichiro Maruyama³, Shintaro Fujitomi³ (¹Dept. 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