

シロキサン/ポリイミドブロック共重合体のマイクロ相分離による体熱膨張低減

東工大物質理工¹・山形大院有機²・JSR (株)³○百瀬 敦都¹・松田 直樹²・東原 知哉²・丸山 洋一郎³・藤富 晋太郎³・安藤 慎治¹・石毛 亮平¹

<緒言>

ポリイミド (PI) は酸二無水物とジアミンからなるスーパーエンブレの一種であり、優れた耐熱性や機械的強度、電気絶縁性をもつことから電子回路基板の絶縁層などに利用されている[1]が、近年のフレキシブルデバイスの発展に伴い、より高い靱性が要求されている[2]。PI の靱性や基板への密着性の向上を目的として、 T_g が低く極めて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], [4]。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、シリコン製の基板や銅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になりうる。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ている。本研究では、PDMS の共重合による PI の靱性向上を目指すとともに、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、PI/PDMS が示す低 CVE の発現機構の解明を試みた。具体的には PI/PDMS 中の PDMS の分子量、製膜時の熱処理温度、および PI 分子鎖の置換基が異なる PI/PDMS に対して CVE を評価し、相分離構造と熱膨張挙動の関係について検討した。

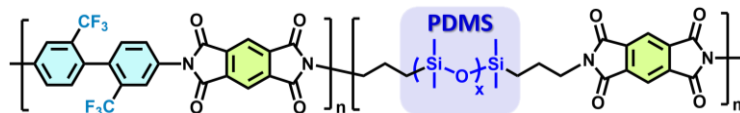


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

<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。まずシクロヘキサノンと NMP の重量比が 1:1 の混合溶媒中で、TFDB (ジアミン) と TFDB に対して微小過剰モル量の PMDA (酸二無水物) を混合し、酸無水物末端を有する PAA オリゴマーを調製する。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 分子量 840, 1590, 2940, 4380 g mol⁻¹, PDMS 体積分率は 11 vol% に固定) を添加することで PI/PDMS の前駆体 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 の熱処理によって PI/PDMS フィルムを得た。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 (SS) 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_⊥ を TMA 法および近赤外干渉分光法[5], [6]によってそれぞれ計測し、CVE = 2 CTE_{||} + CTE_⊥ 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 強度曲線から昇降温中における偏析構造の変化を解析した。

<結果・考察>

Homo-PI 膜と、PDMS 成分の分子量が 4380 g mol⁻¹ の PI/PDMS 膜の SS 曲線をそれぞれ Fig. 2 に示す。PI/PDMS 膜は Homo-PI と比較して、破断強度は約 15%、破断伸びは約 40% 増加したとともに、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。す

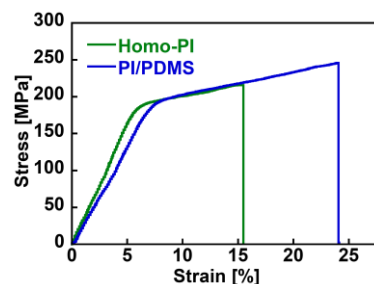


Fig. 2 Mechanical property of Homo-PI and PI/PDMS film.

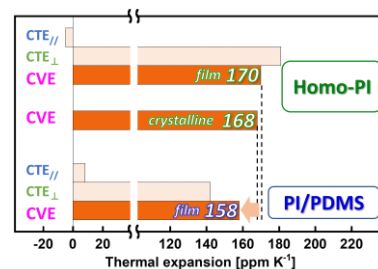


Fig. 3 Thermal deformations of film and crystalline of Homo-PI, and film of Block-PI.

Reduction in Thermal Expansion Based on Microphase-Separated Structure of Siloxane-Containing Block Copolyimides

Atsuto MOMOZE¹, Tomoya HIGASHIHARA², Naoki MATSUDA², Yooichiro Maruyama³, Shintarou Fujitomi³, Shinji ANDO¹, Ryohei ISHIGE¹ (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

なわち PDMS との共重合化によりポリイミドの靱性が向上した。

Homo-PI 膜と同 PI/PDMS 膜の $CTE_{//}$, $CTE_{\perp}$, CVE の測定結果を Fig. 3 に示す。PI/PDMS 膜の CVE は $158 \pm 5 \text{ ppm K}^{-1}$ であり, HOMO-PI フィルムの CVE (170 ppm K^{-1}) および結晶性粉末試料の結晶格子の CVE (168 ppm K^{-1}) に比べ有意に小さい値を示した。以上より, PI/PDMS 膜は靱性と共に熱寸法安定性が向上することを確認した。

同 PI/PDMS 膜断面の TEM 像を Fig. 4 に示す。図中, 面内方向・面外方向を矢印で示した。明るい灰色の背景の中に暗い島状の領域が観測され, 相分離構造の形成を確認した。また, 暗い島領域が面内 (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 は体積分率 11 vol% の少数成分であり, また PDMS が原子番号の大きい Si 原子を含むことを考慮すると, Fig. 4 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 からなる海相に対応すると考えられる。

同 PI/PDMS 膜に対する 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。室温において相分離の周期構造に起因する散乱ピークがおよそ $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の位置に観測され, その長周期長 (約 30 nm) は, TEM 観察で評価した寸法と一致した。また, Q は配向に依存しない積分強度に対応し, 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 $\Delta\rho$ の関数である (例えばラメラ状周期の場合 $Q = \Delta\rho^2\phi(1-\phi)$, ϕ は体積分率)。昇温により SAXS 強度曲線はその形状を維持しつつ, 強度および Q が顕著に減少した。この結果から, PI/PDMS では昇温過程で元の相分離形態を維持しつつ 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。このことから, PI/PDMS が示すこの低 CVE の発現は, 昇温により PI, PDMS 両相が相分離界面において部分相溶化することで過剰な自由体積が分子に占有されて消失することによって起因すると考えた。

さらに, PI はかさ高いトリフルオロメチル基 (CF_3 基) の導入による分子間相互作用の低下によって自由体積が増加することが知られる[7]。そこで CF_3 基に代わり CH_3 基で置換した, より自由体積が小さいと期待される PMDA-DMDB (Homo-PI_H), および PMDA-DMDB と PDMS からなるブロック共重合体 (PI_H/PDMS, Fig. 6) について同様の測定を行い, 上記の相溶現象の要因について検討した。その結果, PI_H/PDMS においても単独 PI と比較して CVE が減少し (Fig. 7), さらに SAXS 強度と不変量 Q が昇温に伴い減少した (Fig. 8)。以上より, 本系における相溶現象の発現は PI 側の性質には依存せず, PDMS 側が有する自由体積が主に寄与していると推察される。

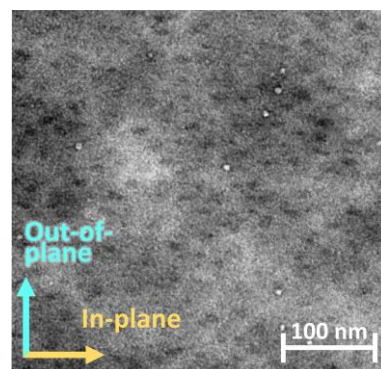


Fig. 4 Two-dimensional TEM image of cross section PI/PDMS film observed without staining.

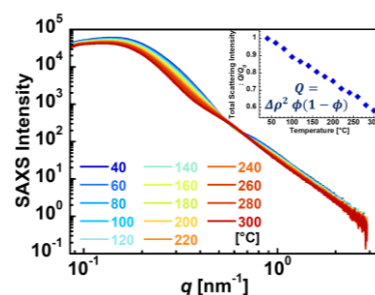


Fig. 5 Temperature dependence of SAXS profile and invariant : Q of PI/PDMS.

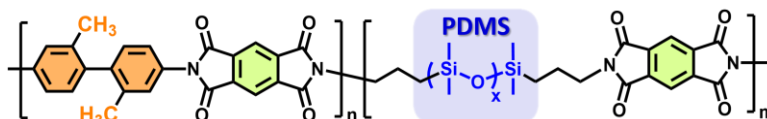


Fig. 6 Chemical structure of PI_H/PDMS.

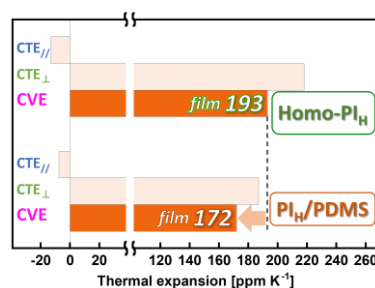


Fig. 7 Thermal deformations of film of Homo-PI_H, and film of PI_H/PDMS.

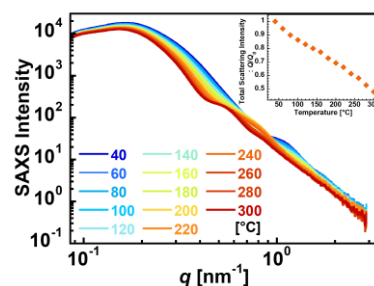


Fig. 8 Temperature dependence of SAXS profile and invariant : Q of PI_H/PDMS.

<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] A. Tiwari and S. K. Nema, *Materials Research Innovations*, vol. 7, no. 3, pp. 133–143, Jun. 2003
- [4] A. Ghosh and S. Banerjee, *J Appl Polym Sci*, vol. 109, pp. 2329–2340, 2008
- [5] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 219, 1700354, 2017
- [6] S. Ando, M. Harada, T. Okada, and R. Ishige, *Polymers*, 10(7), 761, 2018
- [7] M. G. Dhara and S. Banerjee, *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 8, pp. 1022–1077, Aug. 2010