

○百瀬 敦都<sup>1</sup>・松田 直樹<sup>2</sup>・東原 知哉<sup>2</sup>・丸山 洋一郎<sup>3</sup>・藤富 晋太郎<sup>3</sup>・安藤 慎治<sup>1</sup>・石毛 亮平<sup>1</sup>

東工大物質理工<sup>1</sup>・山形大院有機<sup>2</sup>・JSR(株)<sup>3</sup>

【緒言】 ポリイミド(PI)はその優れた耐熱性や電気絶縁性から、電子回路基板の絶縁層などに利用され、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。これに有効な手段として、極めて柔軟な高分子であるポリジメチルシロキサン

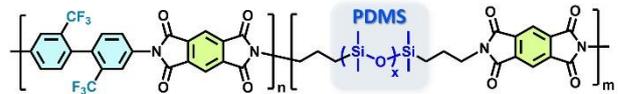


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

(PDMS)との共重合が検討されてきた。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PIの熱寸法安定性の低下につながる。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、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。

【実験】 PDMSとPAAを共重合化した前駆体溶液(PDMSの重量分率 $W_{PDMS}$ :4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32wt%, PDMSの $M_w$ は $4400\text{ g mol}^{-1}$ に固定)をガラス基板上にブレードコート後、 $70^\circ\text{C}$ で乾燥させ、 $400^\circ\text{C}$ で熱処理しPI/PDMS膜を作製した(乾燥、熱処理は窒素雰囲気下で実施)。 $W_{PDMS}$ が8wt%のPI/PDMS膜(PI/PDMS\_8w)を短冊状に切り出し引張試験を行った。また、無染色PI/PDMS\_8wの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。各PI/PDMS膜の面内および面外方向の線熱膨張係数 $CTE_{\parallel}$ および $CTE_{\perp}$ を、TMA法および近赤外干渉分光法によりそれぞれ計測し、それらの総和からCVEを評価した。温度可変小角X線散乱(VT-SAXS)測定を行い、昇降温中におけるPI/PDMS膜の偏析構造の変化を調査した。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、さらに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の密度を算出した。

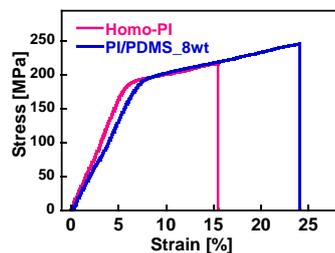


Fig. 2 Mechanical property of Homo-PI and PI/PDMS\_8wt film.

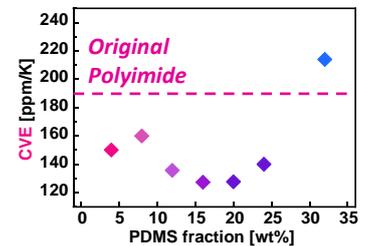


Fig. 3 CVE of PI/PDMS depend on weight fraction of PDMS.

【結果と考察】 PI/PDMS 8wtはHomo-PIと比較し、破断強度は約15%、破断伸びは約40%増加したとともに、同程度のヤング率を示した(Fig. 2)。また、PI/PDMS膜のCVEは $W_{PDMS} < 20\text{wt}\%$ までは $W_{PDMS}$ の増加と共に低下、それ以上では上昇し、 $W_{PDMS}$ が24wt%以下の膜においてHomo-PI膜のCVEに比べ有意に小さい値を示した(Fig. 3)。PI/PDMS 8wt膜断面のTEM像(Fig. 4)には、明るい灰色の背景(PI相)の中に暗い島状の領域(PDMS相)が観測され、PDMS相が面内(In-plane)方向に沿って一定間隔で配列している相分離構造の形成を確認した。PI/PDMS 8wt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見られ、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(ラメラ状周期の場合 $Q = \Delta\rho^2\phi(1-\phi)$ )。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 $Q$ が著しく減少し、PI/PDMSは昇温過程で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が示唆された。

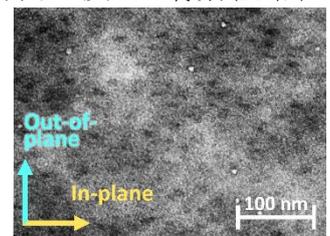


Fig. 4 2D TEM image of cross section PI/PDMS\_8wt film observed without staining.

密度測定によって算出したPI/PDMS中のPDMS密度は、いずれの試料においてもPDMS単体の密度(0.97)を下回り、 $W_{PDMS}$ との相関が $W_{PDMS}$  vs. CVEの傾向とよく一致することが判明した(Fig. 6)。以上のことから、PI/PDMS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したこと、もしくは室温において過剰に低密度化したPDMSが昇温により高密度化したことに起因すると考えた。当日は、PDMS分子量を調製したPI/PDMSについても報告する。

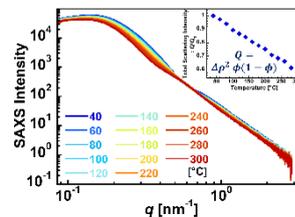


Fig. 5 Temperature dependence of SAXS profile and  $Q$  of PI/PDMS.

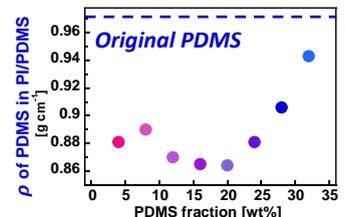


Fig. 6  $\rho$  of PDMS in PI/PDMS depend on fraction of PDMS.

Analysis of Phase-Separated Structure and Unique Low Thermal Expansion Behavior of Siloxane-Containing Block Copolymerized Polyimides Using Synchrotron Radiation Atsuto MOMOZE<sup>1</sup>, Tomoya HIGASHIHARA<sup>2</sup>, Naoki MATSUDA<sup>2</sup>, Yoichiro Maruyama<sup>3</sup>, Shintaro Fujitomi<sup>3</sup>, Shinji ANDO<sup>1</sup>, Ryohei ISHIGE<sup>1</sup>, (<sup>1</sup>Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, <sup>2</sup>Grad. Sch. Org. Mater. Sci., Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510 Japan, <sup>3</sup>JSR Corp. 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi-shi, Mie 5108552, Japan) TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: [momoze.a.aa@m.titech.ac.jp](mailto:momoze.a.aa@m.titech.ac.jp)