

In-situ 小角 X 線散乱によるシロキサン含有ブロック共重合ポリイミドの特異的な低体積熱膨張発現の機構解明

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】優れた耐熱性や機械的強度, 電気絶縁性を有し, 電子回路基板の絶縁膜等に用いられるポリイミド(PI)には, 近年のフレキシブルデバイスの発展に伴い, より高

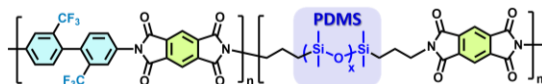


Fig. 1 Chemical structure of BCPI.

い靱性と延性が求められている. PI の靱性向上を目的として, ポリジメチルシロキサン (PDMS) との共重合が以前より行われてきた[1]. しかし高分子の中でも特に熱膨張率が大きい PDMS との共重合は, 熱寸法安定性の低下につながる. 一方, 我々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 (BCPI) (Fig. 1) が, PMDA-TFDB 単独重合体 (Homo-PI) 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 の分子量, 熱処理条件の異なる BCPI について CVE 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.

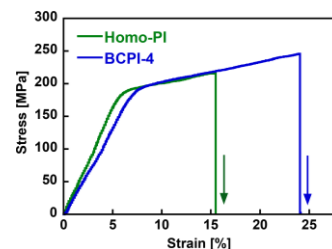


Fig. 2 Mechanical property of Homo-PI and BCPI-4.

【実験】PDMS ブロックの分子量が異なる共重合ポリアミド酸溶液 (PDMS 体積分率を 11 vol% に固定, PDMS 分子量が 840, 1590, 2940, 4380 g mol⁻¹ の試料を BCPI-1~4 とする) をガラス基板上に製膜, 70°C で乾燥後, 400°C まで昇温し BCPI 膜を作製した. この BCPI 膜について引張試験, TMA 測定, および近赤外干渉スペクトル測定を実施し, 靱性ならびに面内・面外方向の線熱膨張率 CTE_{||} と CTE_⊥ および CVE を計測した. さらに, 温度可変小角 X 線散乱 (VT-SAXS) 測定から得た SAXS 強度曲線を一次元自己相関関数に変換し, 昇降温中の偏析構造のドメイン寸法・形状の変化を解析した.

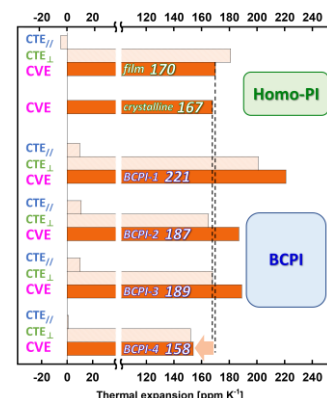


Fig. 3 Thermal expansion values of film and crystalline Homo-PI and BCPIs.

【結果と考察】BCPI-4 は Homo-PI と比較して延性と引張強度が増加し, Homo-PI と同程度のヤング率を示した (Fig. 2). また BCPI-4 の CVE は 158 ± 5 ppm K⁻¹ であり, Homo-PI フィルム (170 ppm K⁻¹) [2] および粉末結晶試料 (167 ppm K⁻¹) [3] の CVE に比べ有意に小さい値を示した. 一方 BCPI-1, -2, -3 の CVE は Homo-PI と比較して増加した (Fig. 3). VT-SAXS 測定において, BCPI-4 は昇温すると SAXS 強度曲線の形状は変化せず, インヴァリアント Q が顕著に減少しており (Fig. 4), 昇温過程で相分離構造を維持しつつ PI, PDMS 相間の電子密度差が減少することが示唆された. 一方, BCPI-1~3 でも昇温により BCPI-4 と同程度の Q の減少が観測されたが, SAXS 強度曲線の形状も変化した. すなわち, これら 3 種の BCPI においては Q の減少は両相の電子密度差の減少よりもむしろ, ドメイン形状の変化に起因すると考えられる. これら 4 種の BCPI の比較から, BCPI-4 における低 CVE の発現には 2 相の強く偏析したドメインの相分離界面における部分相溶が関与していると考えた. すなわち, 昇温に伴う相溶によって過剰な自由体積が消失し, 体積が減少することで, CVE が抑制されていると考えた. また, SAXS 解析から各 BCPI は昇温により相分離の長周期 L が増加, PDMS 相のドメインサイズ D が減少することを見出し, 相溶により見かけ上 D が減少していると考えられる. 当日は相分離モデル, および相溶機構の詳細についても紹介する.

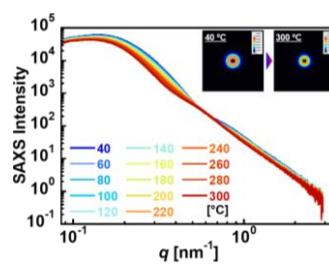


Fig. 4 Temperature dependence of SAXS image and profiles.

【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.

In-situ Small-Angle X-ray Scattering Study on the Mechanism of Unique Low-Volume Thermal Expansion of Siloxane-Containing Block Copolymerized Polyimides

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