シロキサン含有ブロック共重合ポリイミドが示す特異的な低熱膨張性

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

ポリイミド(PI)はその優れた耐熱性や 【緒言】 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、より高い靭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(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 との共重合化は熱寸法安定性の低下につながり、無機金属からなる基板や配線との熱膨張 率の不整合による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, 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の靭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.

PDMS と PAA を共重合化した前駆体 【実験】 溶液 (PDMS Mw: 0.8k, 1.5k, 2.9k, 4.4k, 5.5k, 25k. PDMS の体積分率は 12.6%に固定) をガラス基板 上にブレードコート後, 70℃ で乾燥させ, 400℃ 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). PDMS Mw が 4.4k の PI/PDMS 膜(PI/PDMS_4.4k)を短冊状に切り出し 引張試験を行った. また, 無染色 PI/PDMS_4.4k 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/および CTE⊥を, TMA 法および近赤外干渉分光法により計測し, 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,PI/PDMS 中における PDMS 密度を算出した. この時, PI/PDMS 中の PI 密度は Homo-PI の密度と等しいと仮定した.

【結果と考察】 PI/PDMS 4.4k は Homo-PI 膜と 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,同程度のヤング率を示した (Fig. 2). また, PI/PDMS 膜の CVE は PDMS Mw の増加と共に低下し, PDMS Mw が 4.4k 以上の膜 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 4.4k 膜断面の TEM 像(Fig. 4)には、明るい灰色の背景(PI 相) Fig. 4 2D TEM image of cross Fig. 5 Temp. dependence of 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_4.4k 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 *O* 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30nm)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 Δρの関数である(ラメラ状周 期の場合 $Q = \Delta \rho^2 \varphi (1-\varphi), \varphi$ は体積分率). 昇温により SAXS 強度曲線はそ の形状を保ちながら、強度およびQが顕著に減少したことから、PI/PDMS 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 差が減少することが示唆された. 密度測定によって算出した PI/PDMS 中の



Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.



Fig. 2 Mechanical property of Fig. 3 Mw of PDMS versus Homo-PI and PI/PDMS film. thermal deformation PI/PDMS.



section PI/PDMS_4.4k film SAXS profile and invariant : Q observed without staining. of PI/PDMS.

ູົ 1.1 ພັງ ຄິ 1.05 Original PDMS ₫ 0.95 0.9 0.85 0.8 10 Je L Mw of PDMS [kg mol⁻¹]

Fig. 6 Mw of PDMS versus density of PDMS in PI/PDMS.

PDMS 密度は, CVE の傾向と同様に PDMS Mw の増加と共に低下することが判明し, PDMS Mw が 3.0k 以上の膜において PDMS 単体の密度(0.97)を下回った(Fig. 6). 以上のことから, PL/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.

Unique low thermal expansion of Siloxane-containing block copolymerized polyimide 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 5108552, Japan) TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: momoze.a.aa@m.titech.ac.jp