

PDMS 含有ブロック共重合化ポリイミドが示す 優れた靱性と特異的な低熱膨張性

(科学大物質理工) ○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

【要旨】 全芳香族ポリイミド(PI)とポリジメチルシロキサン(PDMS)のマルチブロック共重合体(PI/PDMS)はnmスケールのドメイン構造を形成し, PI単独重合体と比較して優れた延性と靱性を示すだけでなく, 予想外に低い体積熱膨張係数(CVE)を示す. PI/PDMS中のPDMSナノドメインの密度(ρ_{PDMS})はPDMS単独のそれよりも有意に低く, さらに ρ_{PDMS} とPI/PDMSのCVEは正の相関を示した. 温度可変小角X線散乱測定により, PDMSナノドメインの体積が加熱/冷却により減少/増加することが明らかになった. これらの特異な結果は, PDMSナノドメインが前駆体溶液からの製膜過程で極めて低密度の状態を記憶し, そのドメインが加熱/冷却時に可逆的に収縮/膨張することで, PI/PDMS全体のCVEを低下させる, というモデルで説明できる.

【緒言】 近年, フレキシブル電子デバイスの開発が進められているが, その実現には高い耐熱性と柔軟性・低い熱膨張率を併せもつ高性能な絶縁膜が必要である. 高分子中でも最も耐熱性が高い芳香族ポリイミド(PI)は, 絶縁膜の最有力候補の一つである^[1]. 絶縁膜は, 無機半導体の蒸着プロセスなどの製造時や, CPUが発する高密度の熱により使用時に高温にさらされる^[2]. このような高温環境下では絶縁膜の熱膨張が大きくなるため, 加工精度の低下や, 使用中の絶縁膜の破壊のおそれがある. さらに, 集積化により集積回路構造は2次元から3次元へと移行している^[3]. そのため, 絶縁層には平面方向だけでなく厚み方向にも熱膨張の抑制が求められており, 絶縁層の体積膨張係数(CVE)の低減が必要である.

また, PIからなる絶縁層は弾性率が高いため, 柔軟性を向上させるためにガラス転移温度が低く, かつ熱

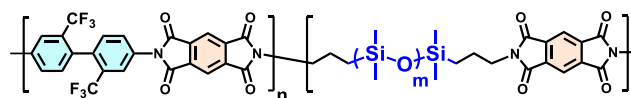


Fig. 1 Chemical structure of PI/PDMS.

安定性も高いポリジメチルシロキサン(PDMS)などのシロキサン系高分子との共重合が行われてきた^[4]. しかし, PDMSは高分子の中でも最もCVEが高く($\sim 1000 \text{ ppm K}^{-1}$), フィルムの熱寸法安定性を著しく低下させる. そのため, 高分子膜において柔軟性の向上とCVEの低減の両立は困難である. 一方, 我々は含フッ素全芳香族PIであるPMDA-TFDBとPDMSのマルチブロック共重合体(PI/PDMS, Fig. 1)膜が, PMDA-TFDB単独重合体(Homo-PI)膜に比べてさらに低いCVEを示すことを見出した. 本研究では, 異なるPDMS分子量・組成を有するPI/PDMS膜を作製し, PDMSの共重合によるPIの強靱化を検討するとともに, PI/PDMSが形成するドメイン構造とCVEを比較し, PI/PDMSの高次構造と熱膨張挙動の関係について検討した. また, 温度可変小角X線散乱(VT-SAXS)測定, およびパラクリсталモデルに基づく詳細な解析により, 昇降温にともなうPDMSナノドメインの寸法変化を決定し, 低CVEの発現機構の解明を目指した.

【実験】 PI/PDMS 膜の調製方法, CVE の測定方法は既報の通りである^[5]. PDMS の重量平均分子量(PDMS- M_w)は $840 - 25,000 \text{ g mol}^{-1}$ の範囲(これ以降 840 g mol^{-1} は 0.8k, $25,000 \text{ g mol}^{-1}$ は 25.0k のように略記する), PI に対する PDMS の重量分率(W_{PDMS})は $2.1 - 33.5 \text{ wt\%}$ の範囲で設定した. 各 PI/PDMS 膜を短冊状に切り出して引張試験を行い, 機械的特性を評価した. 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, Homo-PI 膜の密度と W_{PDMS} を既知の値として扱い, PI/PDMS 中における PDMS の密度(ρ_{PDMS})を計算した. また, 無染色の PI/PDMS 膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した. さらに, 400°C で静置した PI/PDMS 剥離膜に対し, 40°C から 300°C までの第二昇温過程において VT-SAXS 測定を行い, 各温度で 2 次元散乱像を取得した. 各試料について, 膜断面に垂直に X 線を入射した場合(Edge 像)と, 膜表面に垂直に X 線を入射した場合(Through 像)の 2 つの異なる配置において散乱像を得た. 得られた像について, Edge 像では $75 - 85^\circ$, Through 像では $0 - 360^\circ$ の範囲でそれぞれ円環平均を行い, SAXS 強度曲線 $I(q)$ を得た.

【結果と考察】 $W_{\text{PDMS}} = 8.5 \text{ wt\%}$, PDMS- $M_w = 2.9\text{k}, 4.4\text{k}, 25.0\text{k}$ の PI/PDMS 膜断面の TEM 像を Fig. 2 に示す. 図中, 膜面内方向(IP)を矢印で示している. PDMS- $M_w = 2.9\text{k}$ では明確な秩序構造は観察されなかったが, $4.4\text{k}, 25.0\text{k}$ では明るい背景の中に暗い

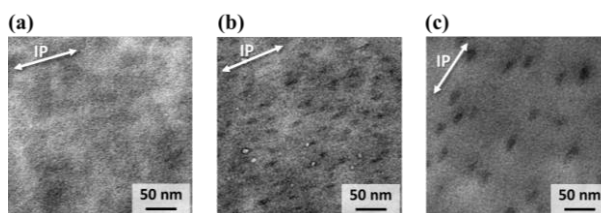


Fig. 2 Cross-sectional TEM images observed for ultramicrotomed film of unstained films with W_{PDMS} of 8.5 wt% and PDMS- M_w of (a) 2.9k, (b) 4.4k, (c) 25.0k.

島状の領域が観察された. TEM 像で暗く見える部分は, より重い元素を含む領域に相当する. よって, これらの領域は PI 母相から偏析した PDMS ブロックのナノドメイン(ND)に対応する. PDMS の ND は長軸が面内に平行な楕円体であり, それらが面内に一定間隔で整列している様子が確認できる. 試料は一般的な高分子の観察試料とは異なり重金属による染色をしていないため, 観察された形状や測定されたサイズは染色の影響を受けておらず, ドメインサイズを TEM 像から直接計測することができる.

PI/PDMS の破断伸び, および靱性は, PDMS- M_w の増加と共に上昇, 組成に対しては特定の W_{PDMS} で極小を示し, Homo-PI と比較して最大で 100%ほど上昇した^[5]. さらに, 降伏点に着目すると PDMS の添加により弾性領域が拡大しており, PDMS の添加が PI の機械的特性を全面的に向上させることが示された.

浮沈法で評価した ρ_{PDMS} はほとんどの PI/PDMS において純 PDMS の密度(0.97 g cm^{-3})を下回った^[5]. つまり, 室温において PI/PDMS 中の PDMS が過度に低密度化していることが判明した. また, PI/PDMS の CVE は, 体膨張が極めて大きい PDMS を含むにもかかわらず, 多くの PI/PDMS において Homo-PI に比べ CVE が低いことが判明した. さらに, 各 PI/PDMS における CVE と ρ_{PDMS} の間には明確な相関がみられた. この結果は, 半結晶性 PI 等について過去に明らかにされてきた, 密度が増加するほど CVE は減少するという傾向と全く逆であり, 非常に特異的であるといえる.

昇温時の各温度における PDMS- $M_w = 4.4k$, $W_{PDMS} = 8.5wt\%$ の PI/PDMS 膜の Through および Edge 方向の SAXS 像と、各像から得られた強度曲線 ($I_t(q)$ および $I_e(q)$) を **Fig. 4** に示す。Through 像には円環状の散漫な散乱が観察され、Edge 像ではこの散乱が厚み方向に伸長していた。

40°C における $I_t(q)$ のピークの d-spacing (33.5 nm) は、TEM 像で評価した面内方向に整列する PDMS ND の最近接距離の平均値 (34.0 nm) とよく一致していた。したがって、この散漫な散乱は TEM 像で観察された PDMS ND の異方的な配列に関連し、 $I_t(q)$ と $I_e(q)$ には PDMS ND の寸法の情報も含まれる。そこで構造モデルを用いて、PDMS ND の寸法を詳細に解析した。

TEM 像、および上記 SAXS 強度曲線に基づき、各パラクリスタル格子点に扁平な回転楕円体を配置し、各楕円体の回転軸をパラクリスタルの変位ベクトル $\mathbf{D}$ に直交させた 1 次元パラクリスタルモデルに基づく SAXS 解析を試みた。計算される散乱強度が実測強度に適合するように、各構造パラメータを最適化した。計算された強度は、観測された強度をよく再現し、さらに強度の計算に用いたパラメータ、 L , R , r , および、サイズの分布である σ_R , σ_r は、断面 TEM 像から Image-J を用いて計測した値とよく一致した。

以上の解析から得られる R , r の温度依存性を **Fig. 6 (a, b)** に示す。面外寸法 (短軸) は通常どおり昇温に伴い増加する一方、面内寸法 (長軸) は予想に反して昇温に伴って減少した。これらの寸法から計算されるドメイン体積 $V = (4\pi/3) \cdot r \cdot R^2$ の温度変化 (**Fig. 6 (c)**) から、昇温に伴い V が減少する傾向、すなわち負熱膨張が認められた。PI/PDMS 膜は製膜後、製膜時の内部歪みを除去するため、Homo-PI のガラス転移温度 (T_g) である約 330°C よりもはる高い温度である 400°C で熱処理されているが、400°C から 40°C に冷却した後、ND の形状と V は回復した。したがって、PDMS ND の負熱膨張は、非

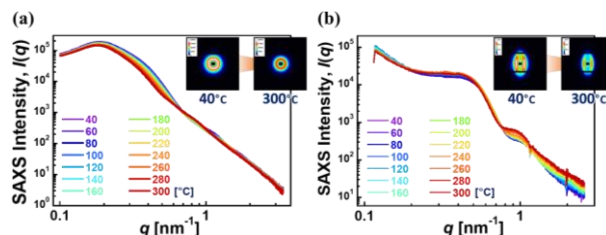


Fig. 4 (a) Through, (b) edge images of with W_{PDMS} of 8.5 wt% and PDMS- M_w of 4.4k and corresponding intensity profiles obtained at each temperature.

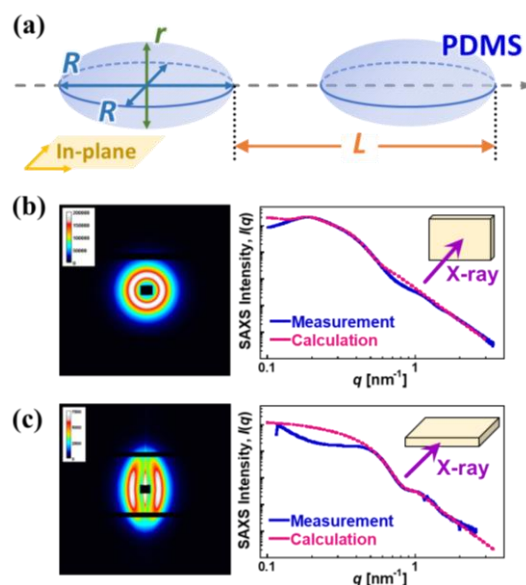


Fig. 5 (a) Schematic model of oblate ellipsoid. (b) Through, (c) Edge SAXS image and measured and calculated intensity profiles of PI/PDMS at 40°C.

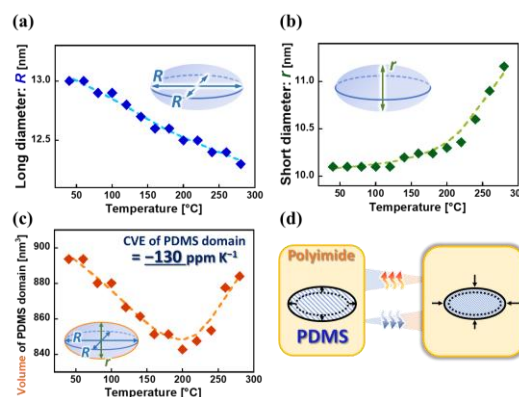


Fig. 6 The parameters (a) R , (b) r , and (c) $V = (4\pi/3) \cdot r \cdot R^2$ determined by VT-SAXS analyses plotted. (d) Schematic drawings of negative thermal expansion of the PDMS ND.

平衡状態の緩和による一過性の現象ではなく、可逆的な熱力学的現象であると考えられる (Fig. 6 (d)).

Homo-PI 膜、および PI/PDMS 膜の巨視的測定で得られた体積膨張のプロットを Fig. 7 (a) に示す。このプロットのスプライン曲線の各温度における傾きから、各温度における CVE (CVE(T)) を測定することができる (Fig. 7 (b)). SAXS によって評価した PDMS ND から、微視的領域の CVE の温度依存性を評価できる (Fig. 7 (c)). ここで、Homo-PI 膜の体積膨張が PI/PDMS 中の PI 母相の体積膨張に一致すると仮定する。PDMS の体積分率を用いて計算した、PDMS ND、PI 母相両者の CVE の相加平均は、PI/PDMS 膜の CVE の巨視的な計測値とよく一致する (Fig. 7 (d)). 以上より、PDMS ND の負熱膨張により、試料全体の巨視的な CVE を低減させることが示された。

PI/PDMS の前駆体 (PAA/PDMS) 膜に対する VT-SAXS 測定から、PI/PDMS の ND 構造が前駆体の状態ですでに形成されていることが判明した^[5]。前駆体は NMP/シクロヘキサノン (CHX) 混合溶液で調製され、PAA は CHX には難溶・NMP には可溶、PDMS は CHX には可溶・NMP には不溶である。よって、前駆体膜中の PDMS ND は CHX で膨潤していると考えられることから、前駆体状態において膨潤した ND の形状が界面に記憶され、溶媒蒸発・熱処理後もその形状が保持されることで、低密度の ND が形成されていると考察した。

【結論】 本研究で用いた PI/PDMS マルチブロック共重合体は、PDMS の ND が明確に形成された場合、Homo-PI よりも高い延性だけでなく、より低い CVE ($130 \sim \text{ppm K}^{-1}$) を示した。PI/PDMS 中 PDMS ND の密度は純 PDMS の 7–80% と過剰に低いことが明らかになり、ND に大きな負圧が発生していることが示唆された。SAXS 解析により、加熱/冷却時の ND の可逆的な体積収縮/膨張、すなわち負の熱体積膨張が明らかになった。負圧の駆動力は、伸長した PDMS 鎖によって生じるエントロピー弾性であり、これが母相のエネルギー弾性と競合して可逆な変形を生じると考えられる。前駆体の SAXS 解析から、PDMS ND は製膜時の乾燥中に形成されることを見出した。製膜時に膨潤した状態の ND の形状が、熱処理を経てもなお記憶されており、その結果、自由体積率の大きい低密度の ND が形成されると考察した。

【参考文献】

- [1] C.E. Sroog, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 11, **1976**, 161–208.
- [2] Johnson et al., *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 27, **2004**, 164–176.
- [3] T. Ueno, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 36, **2023**, 111–116.
- [4] A. Ghosh, S. Banerjee, *J Appl Polym Sci*, 109, **2008**, 2329–2340.
- [5] 百瀬 敦都 他, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩, P46, **2024**, 205–208.

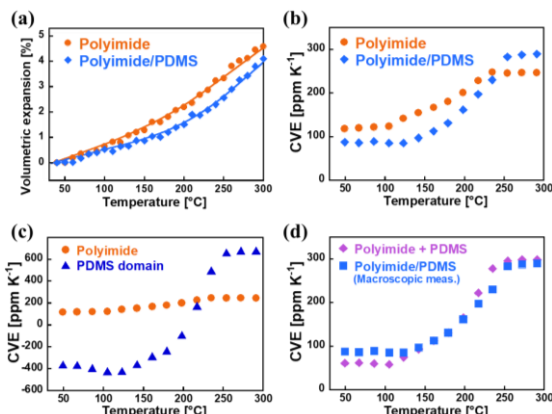


Fig. 7 Temp. dependence of (a) macroscopic volume expansion, (b) CVE of Homo-PI and PI/PDMS film, (c) CVE of PDMS ND and PI matrix and (d) calculated CVE using those of PDMS ND and PI, and measured CVE of PI/PDMS film.