

温度可変 pMAIRS 法を用いたポリイミド膜の分子鎖配向挙動の解析

Analysis of Chain Orientation Behavior in Aromatic Polyimide Films by Variable Temperature pMAIRS Method

東工大物質 石毛 亮平, (M2)田中 和幸, °安藤 慎治

Tokyo Institute of Technology, Ryohei Ishige, Kazuyuki Tanaka, °Shinji Ando

E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

高分子薄膜において幅広い温度範囲で誘起される分子配向状態の”その場分析”を可能にする「温度可変 p偏光多角入射分光法」(VT-pMAIRS)を開発した。まず、両面研磨されたSi基板上にスピコート法により形成された芳香族ポリイミド (PI) 薄膜 (膜厚 < 300 nm) について、エリプソメトリーから計測される固有複屈折から評価した配向度 S と pMAIRS法から評価した S を比較したところ、これらがよく一致することを確認し、PI薄膜の配向解析に対し pMAIRS法が極めて有効であることを実証した (図 1)。VT-pMAIRS法により種々のPI薄膜の熱硬化反応中の分子鎖配向機構を検証した結果、溶媒の蒸発および熱イミド化時の残留溶媒が少なくかつ膜収縮も小さいため、対応するPIの厚膜に比べて面内配向性が低く、また膜厚増加にともなう面内配向性向上が明らかとなった。また分光エリプソメトリー測定から、薄膜と厚膜の境界領域 (膜厚: 500~1000 nm) において面内配向性がさらに向上することを確認し、さらに薄膜中の配向挙動はPIの化学構造に強く依存することを見出した。ピロメリト酸無水物 (PMDA) から合成されたPIでは、昇温と共にPIセグメントの面内配向性が向上する一方で前駆体セグメントが垂直配向する挙動を示し (図 2 a)、垂直方向に配向した前駆体セグメントを排除しながらPIの配向が自発的に形成されるモデルを提案した。一方、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (sBPDA) から合成されるPIでは、昇温過程において前駆体及びPIセグメントの面内配向性が同時に誘起されることから (図 2 b)、イミド化反応により誘発される引張応力を駆動力として面内配向すると結論づけた。VT-pMAIRS法は、高分子の形態変化、化学反応、分子鎖配向を含む多成分の薄膜における複雑な構造変化挙動を分析するための強力な方法である。

文献) R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700370 (DOI: 10.1002/macp.201700370).

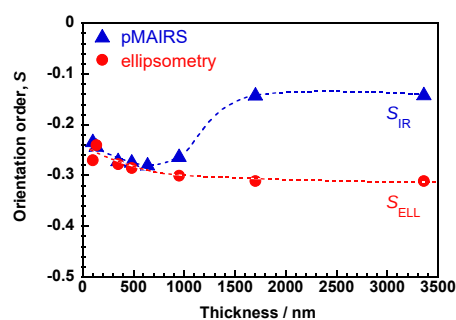


図 1 配向秩序度 S の膜厚依存性: (青) pMAIRS より評価した S 、(赤) エリプソメトリーにより計測した屈折率より評価した S の比較. 薄膜近似は < 300 nm.

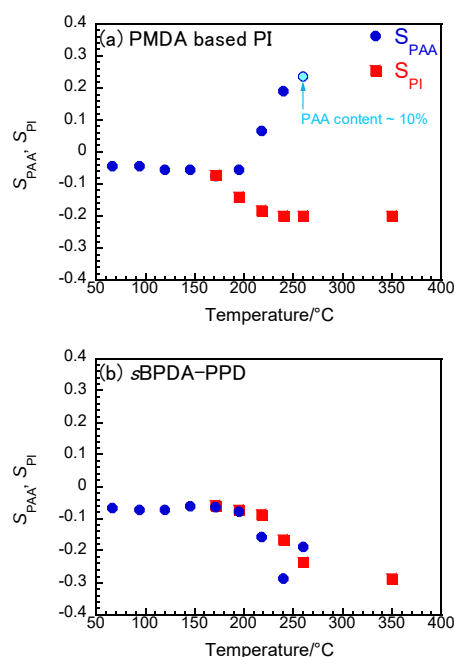


図 2 PI 前駆体 (赤) および PI (青) セグメントの配向度 S の温度依存性: (a) PMDA から合成される PI、(b) sBPDA から合成される剛直構造を有する PI。