

放射光 X 線散乱法に基づく ポリイミド膜の延伸・加熱製膜過程で誘起される秩序構造の解析

東工大・物質理工¹ ○石毛 亮平¹・原 昇平¹・武藤 江一朗¹・安藤 慎治¹

【緒言】全芳香族ポリイミド (PI) は、優れた耐熱性、耐薬品性、絶縁性、高い機械強度を有し、電子回路絶縁層や次世代のフレキシブル表示素子の基板等に利用される重要な高分子材料であり、その剛直な構造に起因して分子配向に伴い強い物性の異方性を発現する。PI は前駆体ポリアミド酸 (PAA) 溶液からの塗布とそれに次ぐ段階的な加熱処理を経て製膜される。特に膜寸法を固定して熱処理した場合には、溶媒蒸発とイミド化に伴って試料体積が減少することで膜内に強い引っ張り張力が生じ、分子鎖配向が誘起される[1,2]。本研究では、一定荷重を印可した状態で進行するイミド化過程において生じる分子鎖配向と結晶化の詳細な機構を、定荷重延伸同時・その場合広角 X 線回折/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 測定に基づき解明した。

【実験】Fig. 1 に構造式を示す PI (PMDA-TFDB) の前駆体である PAA 膜を試料とした (厚み 0.4 mm, 幅 8 mm, 70°C の窒素気流下にてドロップキャスト法により製膜)。この PAA 膜について公称応力が 1.3–1.7 MPa となるように一定荷重を印可しつつ、室温から 350°C まで 30°C min⁻¹ の速さで連続昇温する過程において、試料長変化と WAXD, または SAXS 像を同時に取得した。測定は放射光実験施設フォトンファクトリーの BL-6A にて実施した。X 線の波長は 1.50 Å, WAXD および SAXS 測定時のカメラ長はそれぞれ 298 mm, 2520 mm, 検出器は PILATUS3 1M を使用した (課題番号 2017G693, 2019G082)。WAXD と SAXS 測定の露光時間はそれぞれ 10 s, 30 s とした。同時加熱延伸は Linkam 社製、顕微鏡用加熱延伸ステージ TST350 をビームラインの試料台に設置して行った。熱重量分析には島津製作所製 TGA-50 を用い、昇温過程における相対重量を評価した。

【結果と考察】Fig. 2 に定荷重下における延伸歪みと試料重量の温度発展を示す。試料重量は PAA 重量で規格化した相対重量であり、350°C における試料重量が PMDA-TFDB の乾燥重量に対応すると仮定して算出した。この相対重量変化の傾きを基準として、I–IV の領域に分類した。イミド化 (脱水) 反応による重量減少は PAA 重量に対して約 6 wt% であるため、試料の重量減少の大半は残存溶媒の蒸発に起因し、初期の PAA 膜は全重量に対して 30wt% 程度の溶媒を含むことが判明した。著者らによる温度可変・赤外 pMAIRS 測定に基づく検討から、PMDA-TFDB の前駆体 PAA 薄膜 (< 500nm) の昇温過程 (昇温速度 < 10°C min⁻¹) においては、イミド化反応は 170°C 付近から開始し、イミド化率 χ は 200, 220, 240, 260, 350°C においてそれぞれ 0.1, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 であった[3]。以後、本系のイミド化率も薄膜と同様に推移すると仮定する。Fig. 3, 4 に領域 I–II および III–IV の各温度で取得した WAXD および SAXS 像を示す (延伸軸は上下方向)。各像の符号(a)–(h)は Fig. 2 の歪み曲線に付した符号に対応し、図中に記載した温度は X 線の露光を開始した時点である (SAXS 像の符号には区別のため「r」を付した)。

70°C (製膜温度) から 170°C の領域 I–II では試料が大きく伸長し、重量は 10 wt% 減少している。領域 I–II ではイミド化反応は進行しないため、この重量減少は溶媒蒸発によるものである。また 75°C における WAXD 像(a), SAXS 像(a')はともに等方的であるのに対し、領域 I の終端の 130°C では WAXD 像(b)に赤道線付近に集中した 13.5 Å の間隔をもつ散漫散乱が、SAXS 像(b')には子午線上に 21 nm の長周期を有する散漫散乱ピークが出現した (Fig. 3)。この WAXD 像(a)はネマチック液晶相 (N 相) の特徴を示し、濃度増加と延伸による分子配向の効果によって N 相が誘起されたと考えられる。また、SAXS 像に現れた長周期構造は N 液晶化した密度の高い領域と等方的でより密度の低い液体の領域が交互に積層していることを示唆する。さらに重量減少が進行する領域 II の中盤 (150°C) の WAXD 像(c)では、

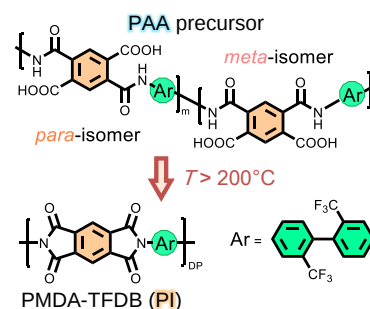


Figure 1 Chemical structure of precursor PAA and PI of PMDA-TFDB.

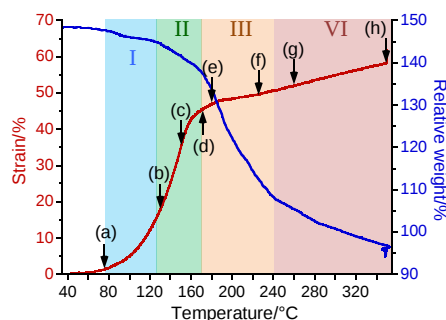


Figure 2 Temperature evolution of strain and relative weight of PAA film during heating from 30 to 350°C

Gradual change in highly oriented ordered structure induced in aromatic poly(amic acid) film by uniaxial thermal stretching revealed by synchrotron X-ray scattering method

Ryohei ISHIGE¹, Shohei HARA¹, Koichiro MUTO¹, Shinji ANDO¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) ¹Tel/FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp

赤道線上に集中した散漫散乱に加えて、子午線上に集中する鋭い1, 2, 3次回折が出現し、領域IIの終端(170°C)のWAXD像(d)では、弱い回折($d = 4.2, 5.9 \text{ \AA}$)が赤道線上にわずかに認められ、横方向の秩序性の増加を示している。WAXD像(c)はスメクチック液晶相(Sm相)の特徴を示し、溶媒蒸発による濃度増加に伴いPAA膜中においてN-Sm相転移が誘起されたと考えられる。また、SAXS像(c'), (d')で観測された散乱は、(b)と同程度の長周期を示しているが、強度は大きく増加している。

重量減少がさらに顕著となる領域III最初期(180°C)のWAXD像(e)では、1層線($l = 1$)に結晶由来の回折が現れ、領域III終盤(225°C)のWAXD像(f)では明瞭な結晶性の回折像へと変化した(Fig. 3)。WAXD像(f)

の各回折点の指数(図中の100, 101など)から、この結晶を直方晶に帰属した。またSAXS像(e')では長周期由来の散乱ピークが消失し、原点を中心とする赤道線方向に長い楕円形の散乱のみが観測された。SAXS像(f')ではこの楕円形の散乱も消失し、赤道線方向に伸びたストリーク状散乱へと変化した。長周期の消失は液晶化の進行に伴って液晶-非晶の積層構造ドメインが均一な液晶ドメインに変化したことを示唆し、SAXS像(e')の形状からそのドメイン形状は延伸軸方向に長い棒状だと考えられる。また、領域IIIでは急速な溶媒蒸発とイミド化反応が進行することから、SAXS像(f')のストリーク状散乱は揮発成分により生じた維管束状(管状)のマイクロポイドに起因すると考えられる。

最後の領域IVでは重量減少速度が低下し、領域IVの初期(260°C)のWAXD像(g)において各層線の子午線付近に現れていた回折点は、WAXD像(h)においては方位角方向への広がりが減少するとともに、回折斑点のサイズは q_z 方向で減少し、 q_y 方向で増加した(Fig. 3)。これは、微結晶の配向度が向上するとともに横方向(y軸方向)のサイズが減少したことを意味する。すなわち、延伸によって主鎖方向の相関長ならびに主鎖の配向度が上昇する一方で、伸張したPI鎖が配向軸に沿って相互に滑り運動することによって微結晶は延伸軸に沿って断裂したと考えられる。また、SAXS像(g')では再び子午線上に長周期に由来する弱い散乱が出現し、(h')では子午線の左右に分裂して特徴的な4点スポットが観測された。すなわち、ラメラ周期構造からジグザグラメラ構造への変化に対応し、これは微結晶が縦方向に断裂するとしてWAXD像の回折点形状の変化より導かれた考察を強く支持する結果である。領域IVの初期(260°C)では χ が0.9に達していること、イミド化反応により生成するPMDA-TFDBは剛直棒状であること、また長周期由来の散乱ピーク強度が昇温により大きく増加していることから、長周期は半剛直高分子に見られる結晶-非晶部の積層ではなく、液晶配向秩序を有する非結晶部と結晶部の積層からなるラメラ構造であると考えられる。

本検討では、PMDA-TFDBの前駆体PAAを定荷重延伸加熱処理する過程において、延伸と濃度増加により誘起される液晶相の出現によりPAA分子鎖の配向度がまず上昇し、その後、イミド化反応とともに結晶化が進行する逐次構造転移現象を見出し、液晶相の発現が配向結晶PI試料の作製の鍵になることを明らかにした。

【参考文献】[1] Ando et al. *Electron. Lett.* **1993**, 29, 2143. [2] Ando et al. *Polym. Adv. Technol.* **1999**, 10, 169. [3] R. Ishige; K. Tanaka; S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700370.

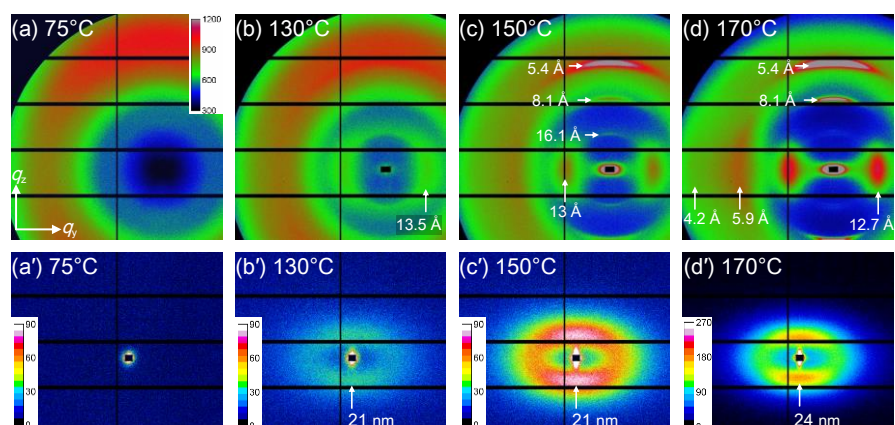


Figure 3 WAXD (upper panels) and SAXS (lower panels) of the PAA film stretched by constant load during heating in the region I to II (70–170°C).

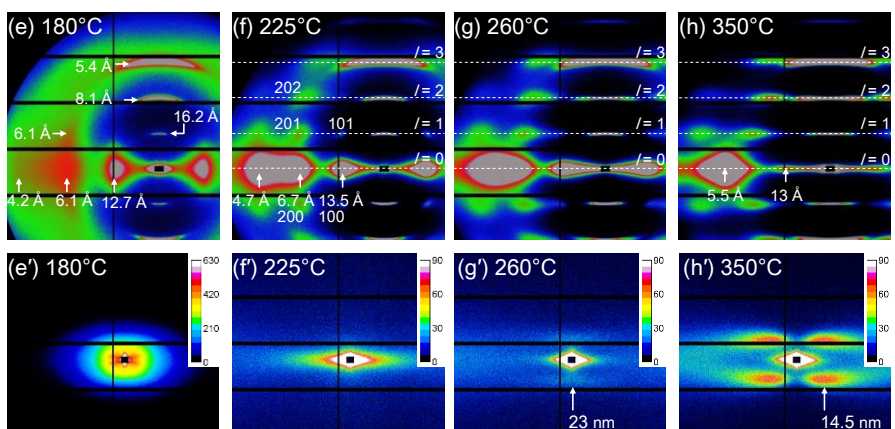


Figure 4 WAXD (upper panels) and SAXS (lower panels) of the PAA film stretched by constant load during heating in the region III to IV (170–350°C).