

2D13 放射光 X 線散乱法に基づくポリイミド膜の加熱・延伸製膜過程における秩序化機構の解明

(東工大・物質理工) ○石毛亮平, 原 昇平・武藤 江一郎・安藤 慎治

【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, 高い機械強度を具備し, 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欠かせない産業上極めて重要な高分子材料であり, その物性は分子鎖の配向に強く依存する. PI は前駆体ポリアミド酸(PAA)溶液からの製膜と加熱処理を経て調製され, 特に熱処理時に膜寸法を固定した場合には, 体積収縮に伴って生じる張力を受けながら PAA 膜がイミドするために分子鎖配向が誘起される[1,2]. 本研究は, 張力を印可した状態で進行するイミド化過程にて生じる分子配向と結晶化の詳細な機構を延伸同時・その場合広角 X 線回折(WAXD)測定に基づき解明することを目的とした.

【実験】 Fig. 1 内に構造式を示した PI(PMDA-TFDB)の前駆体ポリアミド酸(PAA)膜(厚み 0.4 mm, 幅 8 mm, 70°C にてキャスト法により製膜)に対し, 一定荷重を印可しつつ室温から 350°C まで連続昇温する過程において, 試料長と広角 X 線回折(WAXD)像を同時に取得した. 本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(波長:1.50 Å, カメラ長:298 mm, 検出器:PILATUS3 1M, 課題番号 2017G693).

【結果と考察】 Fig. 1 に延伸歪みの温度発展と TGA 曲線(PAA の重量を 100%とした相対重量)ならびに各点における WAXD 像を示す(昇温速度= 30°C/min, 延伸方向は縦方向). TGA 曲線の傾きを基準に 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, TGA 曲線で観測された重量減少の大半(PAA に対して約 50 wt%)は残存溶媒の蒸発に起因する. 70°C(製膜温度)から 130°C の領域 I では試料が大きく伸長したが, 重量減少は 5 wt%程度に止まり, イミド化は進行していないと考えられる. また 75°C における WAXD 像(a)は等方的であったのに対し, 領域 I の終端(b)では赤道線付近に集中した 13.5 Å の間隔をもつ散漫散乱が出現した. これは PAA 分子鎖の配向によりネマチック液晶相(N 相)が誘起されたことを示す. さらに, 重量減少が進行する領域 II の中盤の WAXD 像(c)では, 赤道線上に集中した散漫散乱に加えて, 子午線上に集中した鋭い 1, 2, 3 次回折が出現し, 領域 II の終端の(d)では, 結晶由来の弱い回折が出現した. (c)の像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上昇に伴い PAA 膜中において N-Sm 相転移が誘起されたと考えられる. 重量減少がさらに顕著となる領域 III の WAXD 像(e)は, 結晶由来の明瞭な回折を示した. 各回折点の指数(図中 100, 101 など)から, この結晶を直方晶に帰属した. 領域 III ではイミド化反応が急速に進行し, それに伴って PI 鎖の結晶化も促進されたと考えられる. 最後の領域 IV(f)においては重量減少速度が低下し, WAXD 像(e)において各層線の子午線付近に現れていた回折の方位角方向への広がりが減少するとともに, 回折点の半値幅は縦方向では減少する一方, 横方向では増加した. これは, 微結晶の横方向(y 軸方向)の寸法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ことが示唆される. 本検討では, PMDA-TFDB の前駆体 PAA を延伸熱処理する過程において, PAA ないし PI 分子鎖の配向度が先に上昇(中間相が出現)した後に結晶化する逐次相転移現象を見出し, 中間相(液晶相)の生成が配向結晶 PI 試料の作製の鍵になることを明らかにした.

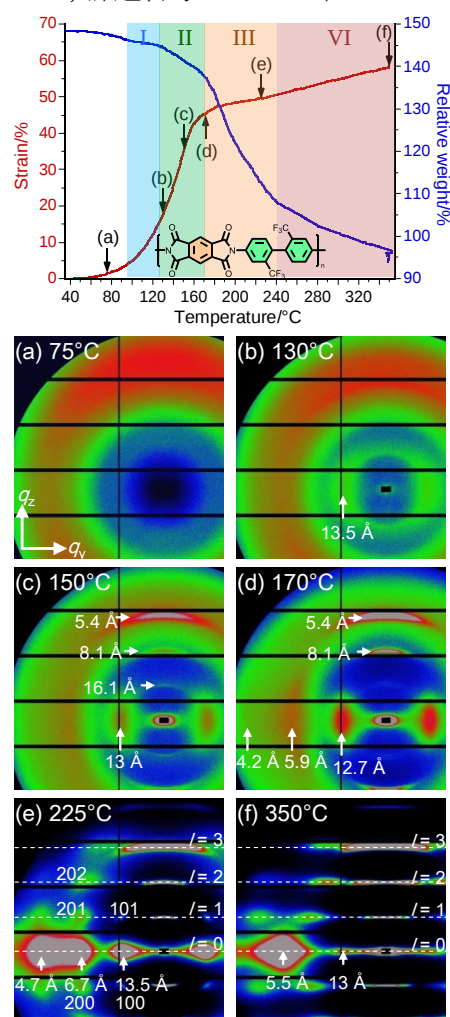


Fig. 1 Evolution in strain, relative weight, and in-situ WAXD patterns during heating of PMDA-TFDB precursor under uniaxial stress.

【参考文献】 [1] Ando et al. *Electron. Lett.* **1993**, 29, 2143. [2] Ando et al. *Polym. Adv. Technol.* **1999**, 10, 169.

Orientation Mechanism of Aromatic Polyimide induced during Heating from Precursor Poly(amic acid) under Uniaxial Stress revealed by in-situ Synchrotron X-ray Diffraction Method Ryohei ISHIGE, Shohei HARA, Koichiro MUTO, and Shinji ANDO, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan. Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp