

L7 赤外吸収分光法と X 線散乱法に基づく高分子薄膜の階層構造解析

東工大 物質理工 ○石毛 亮平・原 昇平・田中和幸・安藤 慎治

【要旨】

優れた耐熱・耐薬品・電気絶縁性を備える全芳香族ポリイミド(PI)は電子回路の絶縁層、液晶配向膜など、薄膜として使用されることが多い。PI は不溶・不融であるため、多くの場合で可溶性の前駆体であるポリアミド酸(PAA)、ポリアミド酸エステル(PAE)等を溶液から製膜した後、熱イミド化することで PI 薄膜は作製される。この熱イミド化過程は、イミド基を生じる脱水閉環反応と溶媒蒸発に伴って組成が大きく変化する複雑な過程であり、その結果として PI 膜の内部構造パラメータ(① 結晶化度 χ_c , ② 分子配向性, ③ 密度 ρ)は一次構造のみならず、製膜過程の熱履歴に強く依存する。これらのパラメータは PI 膜の物性の支配因子であるため、内部構造と製膜条件・熱履歴の相関を明確にする精密構造解析が機能材料開発には必須となる。薄膜に対して①～③のパラメータを精密評価するための代表的な手法を以下に列挙する。

(1) 広角 X 線散乱法(WAXS) [1], [2]

長距離相関(周期秩序)を有する結晶部は鋭い「回折」を生じ、短距離の秩序(分子の最近接間距離の相関)しか存在しない非晶部は散漫な「散乱」を生じるため、結晶部を選択的に捉えることが可能であり、 χ_c の評価に有用である。また、配向試料の二次元像からは結晶格子の配向分布が直接得られる。半結晶性高分子のうち ab 面と c 軸が直交する晶系(直方晶、六方晶、一部の単斜晶)については $[00l]$ 回折強度の分布から主鎖配向を評価可能だが、それ以外の晶系や格子内での配向揺らぎが許容される液晶相では、繰り返し単位の長軸と c 軸の方位は一致しない点に注意を要する[1], [2]。また、周期秩序をもたない構造、例えば液晶と非晶を区別することは困難である。

(2) 偏向赤外吸収分光法(pFT-IR) [2], [3]

吸収スペクトルの二色比(配向方向と平行および垂直に偏光した赤外光に対する吸収強度の比)から官能基(遷移双極子モーメント)の配向(配向軸に対する方向余弦の二乗)を評価することができる。FT-IR の優れた官能基選択性を合わせると、各成分の配向の個別評価も可能となる。一軸配向性の試料では、一軸配向秩序度 $S = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$ が良く用いられる(θ は配向軸と分子軸がなす角, $\langle \dots \rangle$ は統計平均量を表す)。例えば PAA の熱イミド化過程に pFT-IR 法を適用することで、PAA, PI セグメントの S 値が別個に得られ、製膜時の分子配向機構の解明につながる[2], [3]。ただし、得られるのは「方向余弦の二乗(二次の配向係数)」であり、配向分布は得られない。この点は、特に水平と垂直配向が混在する二重配向性試料の評価において注意を要する。

(3) 屈折率計測 一分光エリプソメトリー法(SE)など [3]

屈折率 n_{ij} は構成分子の固有分極率 α_{ij} と密度 ρ の関数であるため、 α_{ij} が既知である場合は Lorentz-Lorenz の式から ρ を推定可能である。特に、他の高分子に比べて形態自由度が小さい PI については、密度汎関数法(DFT)に基づいて α_{ij} の精密予測が可能である。さらに、Vuks の式から固有複屈折の見積りも可能であるため、(2)の FT-IR とは別個に薄膜の配向度の評価が可能である。したがって、PI 薄膜の屈折率ならびに複屈折 Δn の計測は極めて重要な解析手法に位置づけられる。ただし、得られる配向係数は FT-IR と同じ二次の配向係数であり、複屈折には異方的な高次構造(例えば円筒状や板状の空隙)に起因する形態複屈折の寄与が含まれる点に注意が必要である。

我々は上記の3手法を駆使し、PI 薄膜の内部構造とその形成機構を解明してきた。特に、一軸配向薄膜に特化した分光手法である p 偏光多角入射分解分光法(pMAIRS)に独自の温度可変機構を組み込むことで、化学組成と配向の変化が同時に進行する PAA, PAE のイミド化のように複雑な過程の in-situ 構造解析が可能となった。本講演では、明確な結晶性回折を示さない薄膜に対し、各手法から得られる分子配向情報を統合することで、高次構造を決定した事例をご紹介します。

【参考文献】

[1] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando *Macromolecules*, **50**, 2112-2123 (2017). [2] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054-5066 (2019). [3] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1700370 (2018).

Structural Analysis on Polymer Thin films Based on Infrared Absorption Spectroscopy and X-ray Scattering Methods

Ryohei Ishige¹, Shohei Hara, Kazuyuki Tanaka, Shinji Ando (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.rya@m.titech.ac.jp