

# 微小角入射広角X線散乱 (GIWAXS) 法による ポリイミド薄膜の凝集状態の解析

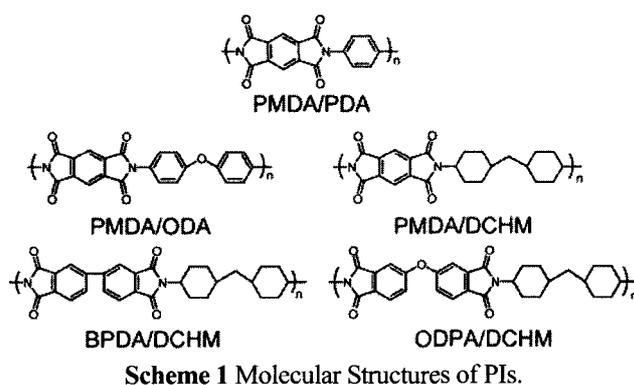
脇田 潤史<sup>1†</sup>・Sangwoo Jin<sup>2</sup>, Moonhor Ree<sup>2</sup>・安藤 慎治<sup>1</sup>

東工大院理工<sup>1</sup>, 浦項工科大学 (韓国)<sup>2</sup>

微小角入射広角X線散乱 (GIWAXS) 法を用いて、基板上に作製したポリイミド (PI) 薄膜の凝集状態の解析を行った。その結果、PI薄膜には非晶相と液晶類似の秩序相が存在し、その凝集状態は分子鎖の立体構造と熱イミド化過程における分子鎖の熱運動の影響を受けることが明らかとなった。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が熱イミド化温度 ( $T_i$ ) よりも高い ( $T_g > T_i$ ) 場合は、平面的な分子構造を持つPIほど秩序相が形成されやすく、屈曲した分子構造を持つPIでは強い非晶ハローが観測された。一方  $T_g \leq T_i$  の場合は、熱イミド過程における分子鎖の熱運動により分子鎖の再配列が誘起されるため、屈曲した分子構造を持つPIでも秩序相の形成が観測された。また、 $T_g \approx T_i$  の場合は秩序相が基板面に強く面内配向し、 $T_g < T_i$  の場合は分子鎖の熱運動により秩序相の面内配向が乱されることが明らかとなった。

## 1. 緒言

ポリイミド (PI) 薄膜の力学特性[1]・熱特性[2]・光学特性[3]は、分子鎖の凝集状態や配向の影響を強く受ける。例えば、分子鎖が強く面内配向する BPDA/PDA 薄膜では、異方的な熱膨張挙動[4]や大きな複屈折 ( $\Delta n = 0.1874$ ) [3]が観測されている。また、PIの光吸収・蛍光特性に強く影響を及ぼす分子間電荷移動 (CT) 錯体は、非晶相で形成されることが示唆されている[5]。われわれは、この分子間 CT 相互作用が圧力印加による分子鎖間距離の短縮により強化されることを報告している[6]。X線散乱測定は高分子材料の構造解析に広く用いられている。PI 薄膜に関しても反射・透過広角 X線散乱 (WAXS) 及び小角 X線散乱 (SAXS) 測定が行われており[3]、製膜条件 (熱処理温度、昇温速度、溶媒など) に応じて非晶相、液晶相、結晶相などの凝集状態が存在すると報告されている。しかし、X線散乱パターンの解釈や分子構造と凝集状態の関係についての統一的な議論はほとんどなされていない。近年、2次元微小角入射広角 X線散乱 (2D GIWAXS) 法が様々な高分子 (ポリフルオレン[7]など) の凝集状態の解析に用いられている。2D GIWAXS 測定では、面外・面内方向の2Dパターンが一回の測定で得られるため、異方的な凝集状態をとるPI 薄膜の構造解析に適していると考えられる。そこで本報では、基板上に作製したPI 薄膜の2D GIWAXS 測定を行い、その凝集状態の解析を行った[8]。

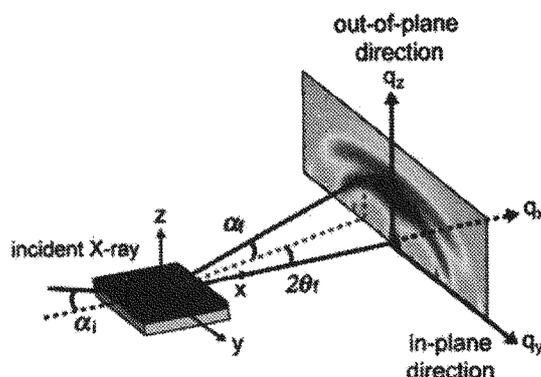


## 2. 実験

本研究で用いたPIの分子構造をScheme1に示す。全芳香族PIの前駆体にはポリアミド酸 (PAA) を用いた。一方、脂環式ジアミンを用いた半芳香族PIの前駆体には、*in situ* シリル化法[9]を用いて調製したポリアミド酸シリルエステル (PASE) を用いた。PI薄

<sup>†</sup>現所属：東レ(株)

膜は、PAA, PASE溶液をSi基板上にスピコートし、窒素気流下 70°C/1h乾燥させた後、300°C/1.5hの熱イミド化により得た。PI薄膜のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、熱機械分析 (TMA) (Shimadzu TMA-60)で測定された熱膨張曲線の変曲点から算出した。2D GIWAXS測定 (Fig.1)はPohang Accelerator Laboratoryの4C2 ビームライン(波長: 1.3807 Å, カメラ長: 127.6 または 133.9 mm, 検出器: 2D CCD (Roper Scientific, Trenton, NJ, USA), 入射角: 0.160° - 0.235°, ビームストッパー: アルミ片, 基準試料: ベヘン酸銀 (TIC, Japan))で行った。なお、本研究で用いた入射角 ( $\alpha_i$ ) は  $\theta_c(\text{PI}) < \alpha_i < \theta_c(\text{Si})$  の条件を満たすため、PI薄膜内のバルク領域の構造情報が得られる。面内/面外パターンのピーク位置は、Gauss関数により1次元 (1D) パターンのピーク分離を行うことで決定した。ただし、面外パターンでは、フィルム面を散乱角 0°の基準とすると、観測される見かけの散乱角 ( $2\theta$ ) は $\alpha_i$ と格子面による散乱角 ( $\alpha_f$ ) の和となる。そこで本研究では、観測された散乱角を入射角で補正した $\alpha_f (= 2\theta - \alpha_i)$  の値を用いた。

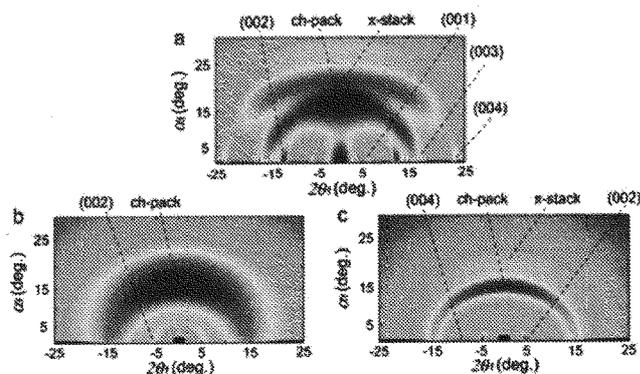


**Figure 1** GIWAXS geometry:  $\alpha_i$  is the incident angle at which the X-ray beam impinges on the film surface;  $\alpha_f$  and  $2\theta_f$  are the exit angles of the X-ray beam with respect to the film surface and to the plane of incidence, respectively, and  $q_x$ ,  $q_y$  and  $q_z$  are the components of the scattering vector,  $q$ .

### 3. 結果と考察

PMDA-PIsの2D及び1D GIWAXSパターンを Fig.2, Fig.3 に示す。PMDA/PDA 薄膜 (膜厚: 4.9 μm) は面外方向 15°付近に楕円状の散乱を示す (Fig.2a)。非晶相は同心円状の散乱 (15°付近) を示すことから、前者の散乱は面外方向への分子鎖の秩序構造 (スタッキング) (ch-pack) に由来すると考えられる。また、面外方向 21°付近に幅広な散乱が観測される。この散乱ピークから算出した  $d$ -spacing はPI結晶内におけるフェニル環の最近接距離 (3.39 Å) にほぼ一致する[10]。したがって、21°付近の幅広な散乱はフェニル環のπスタッキング (π-stack) に由来すると考えられる。一方、面内方向 6°, 13°, 18°, 23°付近には、分子鎖軸方向の繰り返し単位に由来する(00 $l$ )の円弧状の散乱が観測される (Fig.2a, Fig.3b)。非晶相は(00 $l$ )散乱を示さないため、面内配向した分子鎖が規則的に配列した秩序相が存在すると考えられる。これらの結果から、PMDA/PDA 薄膜は面内配向した液晶類似の秩序相が非晶相内に分散した凝集状態をとると考えられる。

PMDA/ODA (6.2 μm), PMDA/DCHM 薄膜 (5.6 μm) も同心円状の非晶散乱, 面外方向 15°付近に ch-pack の幅広な散乱, 面外方向 5°付近に(002)の円弧状散乱を示すことから (Figs.2b,c), 液晶類似の秩序相と非晶相が存在すると考えられる。PMDA/ODA は非晶散



**Figure 2** 2D GIWAXS patterns of (a) PMDA/PDA, (b) PMDA/ODA and (c) PMDA/DCHM films.

乱を示すことから (Figs.2b,c), 液晶類似の秩序相と非晶相が存在すると考えられる。PMDA/ODA は非晶散

乱の強度が強く、面外・面内方向 15°付近に非常に幅広なピーク (ch-pack, 非晶ハロー) を示す (Fig.3). また, (002)ピークの強度が弱く、高次の(00*l*)ピークが観測されないことから (Fig.3b), PMDA/ODA は PMDA/PDA よりも秩序性の低い凝集状態をとると考えられる. これは, 剛直で平面的な PMDA/PDA に比べ, 分子鎖が zigzag 構造をとる PMDA/ODA では秩序相が形成されにくいいためと考えられる.

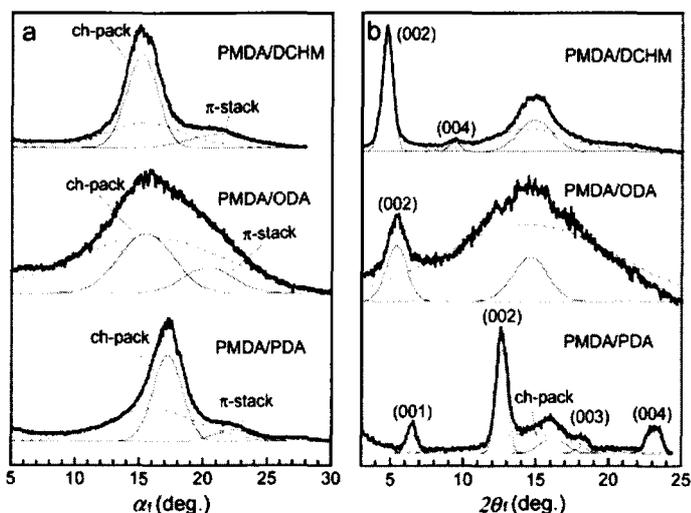
一方, PMDA/DCHM では面外・面内方向ともに非晶散乱の強度が弱く, ch-packピークが明確に観測される.

さらに, 面内方向には強い(002)ピークに加え(004)ピークも観測される (Fig.3). これらの散乱パターンの特徴はPMDA/PDAのそれに近いことから, PMDA/DCHMはPMDA/ODAよりも秩序性の高い凝集状態をとると考えられる. PMDA/DCHMはPMDA/ODAと同様に分子鎖がzigzag構造をとるため, 立体構造から両者の凝集状態の違いを説明することはできない. PIの結晶化はガラス転移温度 ( $T_g$ ) 近傍での熱処理により進行することが報告されている[11]. PMDA/ODAの $T_g$  (415°C) は熱イミド化温度 ( $T_i$ : 350°C) よりも高いため秩序相が形成されにくい, PMDA/DCHMの $T_g$  (320°C) は $T_i$  (300°C) に近い, 熱イミド化時に分子鎖の再配列 (re-orientation) が起こり, その結果, 秩序相が形成されたと考えられる.

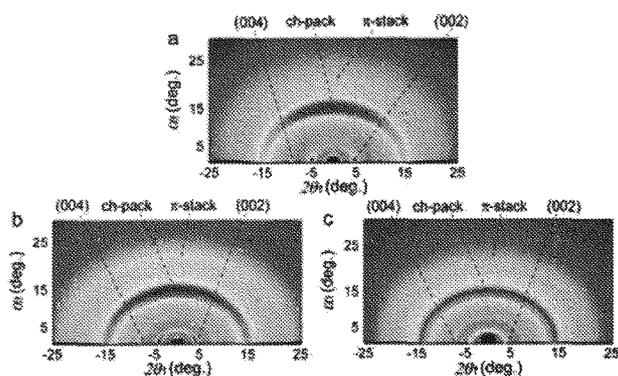
DCHM-PIs の 2D 及び 1D GIWAXS 散乱パターンを Fig.4, Fig.5 に示す.

BPDA/DCHM 薄膜 (膜厚: 8.7  $\mu\text{m}$ ), ODA/DCHM 薄膜 (5.2  $\mu\text{m}$ ) の 1D 散乱パターンにおいても, PMDA/DCHM と同様の ch-pack,  $\pi$ -stack, (00*l*)ピークが観測されることから, 非晶相内に液晶類似の秩序相が分散した凝集状態をとると考えられる (Figs.4,5). しかし, BPDA/DCHM, ODA/DCHM では面外パターンにも(00*l*)ピークが観測されることから (Fig. 5a), 秩序相内における分子鎖の面内配向が乱れていると推測される.

これは, 2D 散乱パターンにおいて, 5°付近の(002)の円弧状の散乱が面外方向へ広がることに対応する. PMDA/DCHM と比較すると BPDA/DCHM の(002)散乱パターンは面外方向へ広がっており, ODA/DCHM では同心円状の散乱パターンが観測される (Fig.4). このことから, PMDA/DCHM > BPDA/DCHM > ODA/DCHM の順で, 秩序相における分子鎖の面内配向性が低下し, ODA/DCHM では分子鎖の配向が等方配向に近いと考えられる.



**Figure 3** GIWAXS profiles of PMDA-PIs films; (a) out-of-plane profiles and (b) in-plane profiles. Thin solid and dotted lines represent the scattering peaks from the ordered domains and the amorphous matrix, respectively.



**Figure 4** 2D GIWAXS patterns of (a) PMDA/DCHM, (b) BPDA/DCHM and (c) ODA/DCHM films.

Sarafらにより, PMDA/ODAの秩序相の配向が分子鎖の並進運動により等方化すると報告されている[12]. DCHM-PIsの $T_g$ はPMDA/DCHM (320 °C) > BPDA/DCHM (278 °C) > ODA/DCHM (258 °C)の順に低下し, 後者2つのPIの $T_g$ は熱イミド化温度(300 °C)よりも低い. したがって, 熱イミド過程における非晶相の分子鎖の運動性はPMDA/DCHM < BPDA/DCHM < ODA/DCHMの順に高まると考えられる. この順序は秩序相の面内配向性が低下する順序とよく一致することから, 非晶相の分子鎖の熱運動

により秩序相の面内配向性が乱されたと考えられる. その一方で, BPDA/DCHM, ODA/DCHMの(004)ピーク強度はPMDA/DCHMよりも強く, さらにch-packピークは半値幅の小さな2つのピークに分裂する(Fig.5). このことから,  $T_g$ 以上の温度域で生じる分子鎖の熱運動は, 秩序相の面内配向性を乱す一方, 秩序相における分子鎖の凝集状態の秩序性を高めると結論づけられる. さらに, 1Dパターンにおける秩序相由来の散乱ピークの割合は, PMDA/DCHM > BPDA/DCHM > ODA/DCHMの順に低下するが, この順序は酸二無水物の平面性の順序と一致する. BPDAは捩れたジフェニル部, ODAは屈曲性のジフェニルエーテル部を有するため, PMDAよりも平面性が低いと考えられる. 前述したように, 直線・平面的な分子鎖ほど秩序相を形成しやすいことから, 3種のDCHM-PIsの中で最も平面性の低いODA/DCHMが最大の非晶ハロー分率を示すことは妥当である.

#### 4. まとめ

以上の結果から, PI薄膜は液晶類似の秩序相が非晶相内に分散した凝集状態をとり, その秩序相の形成には分子鎖の立体構造とガラス転移が強く関与すると結論付けられる. また, GIWAXS法がPI薄膜の凝集状態の解析に有効な手段であることが示された.

#### 5. 参考文献

- [1] Argon, A. S.; Bessonov, M. I. *Phil. Mag.*, **1977**, 35, 917. [2] Saraf, R. F.; Tong, H. M.; Poon, T. W.; Silverman, B. D.; Ho, P. S.; Rossi, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, 46, 1329. [3] Russell, T. P.; Gugger, H.; Swalen, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1983**, 21, 1745. [4] Sekiguchi, K.; Ando, S. *Polym. Preprint.*, **58**, 2, 3009. [5] O'Mahoney, C. A.; Williams, D.J.; Colquhoun, H.M.; Mayo, R.; Young, S. M.; Askari, A.; Kendrick, J.; Robson, E. *Macromolecules*, **1991**, 24, 6527. [6] Wakita, J.; Ando, S. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835. [7] Kawana, S.; Durrell, M.; Lu, J.; Macdonald, J. E.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Jukes, P. C.; Jones, R. A. L.; Bennett, S. L. *Polymer*, **2002**, 43, 1907. [8] Wakita, J.; Jin, S.; Shin, T. J.; Ree, M.; Ando, S. *Macromolecules*, **2010**, 43, 1930. [9] Oishi, Y.; Ogasawara, K.; Hirahara, H.; Mori, K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2001**, 14, 37. [10] Obata, Y.; Okuyama, K.; Kurihara, S.; Kitano, Y.; Jinda, T. *Macromolecules*, **1995**, 28, 1547. [11] Cheng, S. Z. D.; Arnold, F. E. Jr; Zhang, A.; Hsu, S. L. -C.; Harris, F. W. *Macromolecules*, **1991**, 24, 5856. [12] Saraf, R. F. *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, 37, 1195.

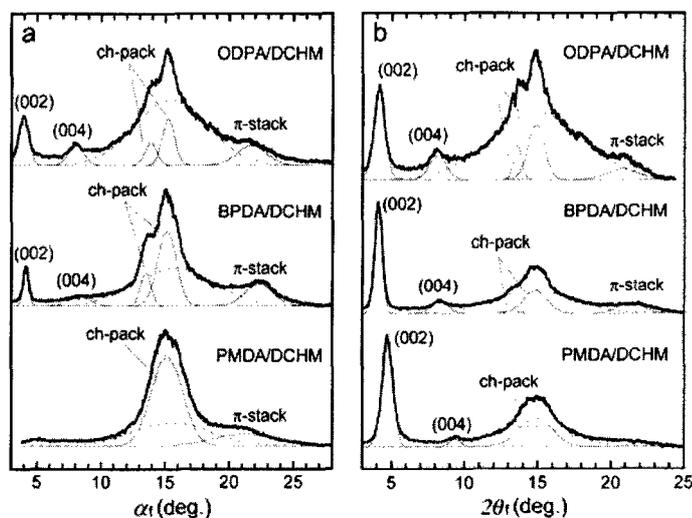


Figure 5 GIWAXS profiles of DCHM-PIs films; (a) out-of-plane profiles and (b) in-plane profiles. Thin solid and dotted lines represent the scattering peaks from the ordered domains and the amorphous matrix, respectively.