

広角X線回折法を用いたポリイミド薄膜の秩序領域における熱膨張挙動の解析 [11]

東工大院理工 ○関口 健治・滝沢 和宏・下坂 鷹典・谷本 瑞香・安藤 慎治

[要旨]

8種の構造を有するPI薄膜の温度可変・透過広角X線回折(VT-WAXD)測定を行い、薄膜内部の秩序領域における熱膨張挙動を観測した。秩序領域における分子鎖軸方向の熱膨張係数(CTE_{c-axis})には分子構造の顕著な依存性が観測され、分子鎖が屈曲的なPIは正の CTE_{c-axis} を示したのに対し、直線的で剛直なPIは負の CTE_{c-axis} を示した。負の CTE_{c-axis} は伸びきった分子鎖における局所的な熱運動に起因すると考えられ、“分子鎖の直線性”に加えて“凝集状態の疎密”や“分子鎖の一次構造に起因する運動性(掃引体積・立体障害)”など分子鎖の運動性に関する評価を行うことが CTE_{c-axis} の分子構造依存性を検討する上で有効と考えられる。また、PMDA-DMDBやPMDA-TFDBの薄膜において観測された負の面内方向CTEは、これらのPIで観測された秩序相における負の CTE_{c-axis} に起因すると考えられ、高度に面内配向した秩序相が分子鎖軸方向に収縮することで薄膜全体を面内方向へ収縮させたと考えられる。

1. 緒言

われわれは、ポリイミド(PI)分子鎖の剛直性がPI薄膜の熱膨張係数に大きな影響を与えることを報告している[1]。PI薄膜内部の凝集構造には、非晶相以外に結晶相・液晶相などの秩序領域の存在が提案されている[2]。しかし、秩序領域の熱膨張挙動に関する報告は少なく[3]、分子構造との系統的な関係は明らかでない。本研究ではPI薄膜の温度可変・透過X線回折測定を行い、回折角度の温度変化から分子鎖軸方向のCTEを算出し分子構造(化学構造)との関係を考察した。また、熱機械分析測定(TMA)から求めた薄膜の面内方向CTEとの比較を行い、一部のPI薄膜で観測される負の面内方向CTEとの関係解明を試みた。

2. 実験

温度可変・広角X線回折測定に用いたPIの構造式をFig.1に示す。PI薄膜は前駆体であるポリアミド酸あるいはポリアミド酸シリルエステル溶液を基板上にスピニングで製膜後、窒素気流下350°Cで1.5時間の熱イミド化を行い作製した。また、残留応力除去のため基板から剥離した薄膜を350°Cで1.5時間熱処理を行った。X線の散乱強度を高めるため、膜厚は20~40 μmと比較的に厚い膜を作製した。PMDA-BZの一軸延伸繊維は(株)東レリサーチセンターの北野氏よりご提供いただいた試料をそのまま測定に使用した。

温度可変・透過X線回折測定は放射光施設(SPring-8, BL40B2)のビームラインにホットステージ(Mettler Toledo FP-90 コントロールユニット, FP-82HT ホットステージ)を組み込んで行った(課題番号:2009B1306, 2010A1090)。測定には波長0.8 Åの放射光を用い、試料温度を60~380°Cの範囲で変化させた。測定は10°Cごとに行い、各温度に昇温後15分保持したのち測定を行った。

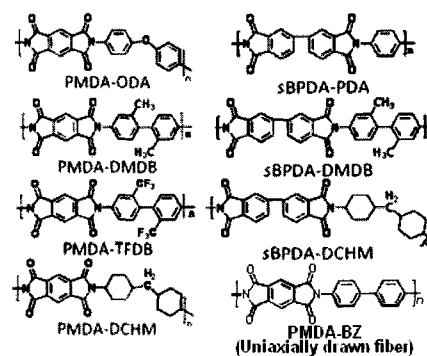


Fig.1 Molecular structure of PIs.

3. 結果と考察

3.1 X線回折パターンの解析

sBPDA-PDA PI 薄膜における透過 X 線回折パターンを例として Fig.2 に示す。X 線回折ピークのフィッティングには Gauss 関数を用いた。温度変化に伴う規則構造サイズの変化を反映した散乱ベクトル q の変化から、秩序相における分子鎖軸方向(00 l)の d 値の変化を算出し、CTE を求めた。CTE の値は 60~240°C の平均値とした。

全ての試料の回折パターンにおいて、分子鎖軸方向の周期的な秩序性に由来する(00 l)ピークと分子鎖間方向の秩序性に由来する Ch-pack ピークが観測された。Ch-pack の d 値は 4.60~5.78 Å の範囲に集中しており、-CF₃ や -CH₃ など置換基を有する PI では分子鎖間距離が大きく、また同じジアミン同士の比較では、平面性の高い PMDA を有する PI が小さな分子鎖間距離を示した。

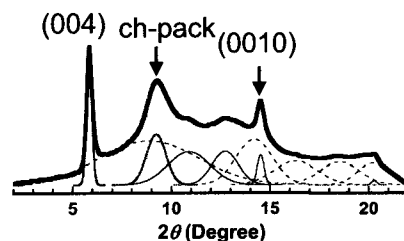


Fig.2 WAXD profile of sBPDA-PDA. Thin solid and dotted lines represent the results of Gaussian deconvolution.

3.2 分子鎖軸方向の熱膨張係数の分子構造依存性

X 線回折パターンの解析から得た PI の秩序相における分子鎖軸(c-axis)方向の熱膨張挙動を Fig.3 に示し、その CTE を Table 1 に示す。比較のため、PI 薄膜の面内 CTE も併せて示した。CTE_{c-axis} には顕著な分子構造依存性が観察され sBPDA-DCHM, PMDA-ODA, sBPDA-DCHM など屈曲した連結基(-CH₂-, -O-基)を有する PI は正の CTE を示したのに対し、剛直・棒状の PI は負の CTE を示した。

結晶相における分子鎖軸方向の CTE に関する研究例として、PE の結晶格子が分子鎖軸方向に負の CTE を示す事実が知られており、その発現機構を解明する試みが行われてきた[4-5]。これらの研究から、伸びきった分子鎖における(分子鎖と)垂直方向の熱振動が、負の CTE の発現機構として提案されている。

このことから、今回観測された PI の負の CTE_{c-axis} も“伸びきり状態に近い直線的な分子構造”に加えて“秩序相内における分子鎖の熱運動”が関与していると考えられる。PI 分子鎖の熱運動性は、分子鎖のパッキングの疎密に加え、分子鎖の一次構造に由来する熱運動時の掃引体積 (Sweep volume) や立体障害 (Steric hindrance) に強く依存すると考えられる。以下では分子鎖の直線性と熱運動性の面から、CTE_{c-axis} の分子構造依存性を議論する。

今回の測定結果では、分子構造の似通った PMDA-BZ, PMDA-DMDB, PMDA-TFDB がそれぞれ異なる CTE_{c-axis} を示した。負の CTE_{c-axis} の発現機構から、分子鎖が伸びきり状態に近いほど熱運動の効果が強く反映され、大きな負の CTE_{c-axis} を示すと考えられる。これらの PMDA-*p*-ビフェニル型の基本骨格を有する PI では、繰り返し単位 1

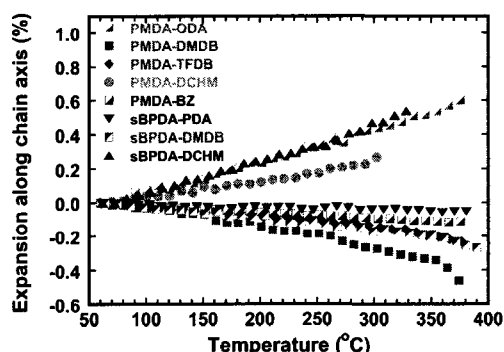


Fig.3 Thermal expansion behavior of the ordered region along the chain axis.

Table 1 CTEs of ordered region along the chain axis and that of the film in the direction of film plane.

Polyimide	CTE (ppm/K)	
	Ordered region ¹	Film
	c-axis	In-plane
PMDA-ODA	17.9	26.4
PMDA-DMDB	-10.7	-10.9
PMDA-TFDB	-5.4	-5.2
PMDA-DCHM	9.0	38.1
PMDA-BZ fiber	-3.8	—
sBPDA-PDA	-1.9	3.1
sBPDA-DMDB	-6.6	8.7
sBPDA-DCHM	18.7	48.1

つ分の長さが(001)の回折面に対応することから、(001)の d 値を比較することで分子鎖の伸びきった状態を比較できると考えられる。X線回折の結果から(001)の d 値は PMDA-BZ が 16.38 Å, PMDA-DMDB が 15.35 Å, PMDA-TFDB は(003)の d 値を 3 倍して 15.87 Å と算出された。Fig.4 に密度汎関数法(DFT)計算による三量体の最適化構造を示す。いずれの PI においても繰り返し単位の長さは 16.7 Å となり、結果として PMDA-BZ が最も伸長鎖に近く、他の PI は約 5~8% 短い繰り返し単位の構造をとることが示された。また、分子鎖間のパッキングは高分子の局所運動性と

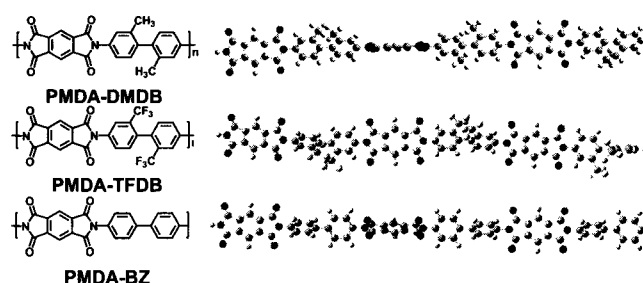


Fig.4 Optimized structure of the trimer models. (B3LYP/6-31G(d))

Table 2 Comparative chart of "Linearity", "Packing", "Sweep volume & Steric hindrance" of PIs

Properties of molecular chain	Descending order
Linearity	PMDA-BZ > PMDA-TFDB \approx PMDA-DMDB
Packing	PMDA-BZ \gg PMDA-DMDB > PMDA-TFDB
Sweep volume & Steric hindrance	PMDA-TFDB > PMDA-DMDB > PMDA-BZ

と相関があり、稠密なパッキングは強い分子間相互作用や抑制された分子運動性に対応すると考えられる。今回は透過モードの X 線回折であることから、観測された Ch-pack は面内方向の分子鎖間隔の秩序性を反映しており、面外方向の分子鎖間隔の秩序性は明らかでないが、PMDA-BZ の Ch-pack の d 値が 4.60 Å であるのに対し、PMDA-DMDB では 5.44 Å, PMDA-TFDB では 5.78 Å と約 20% 大きな値を示し、側鎖置換基 (-CH₃, -CF₃) の影響で分子鎖間隔が広がるとともに、秩序相内でのパッキングが乱されていることが示唆される。

分子鎖の掃引体積・立体障害の視点から分子鎖の運動性を考えると、高高い -CF₃ 基の大きな慣性モーメントと静電反発(立体障害)によりジアミン部のビフェニルの内部回転振動における PMDA-TFDB の運動性は PMDA-DMDB に比べかなり抑制されていると考えられる。一方、PMDA-BZ は置換基による立体障害が存在しないため、ジアミン部の運動性は最も自由度が高いと考えられる。以上で述べた PI の比較を Table 2 にまとめて示す。分子鎖の直線性(Linearity)と掃引体積(Sweep volume), 立体障害(Steric hindrance)の観点からは、PMDA-BZ が最も大きな負の CTE_{c-axis} を示すことが示唆されるが、今回の測定結果では PMDA-DMDB (-10.7 ppm/K) > PMDA-TFDB (-5.4 ppm/K) > PMDA-BZ (-3.8 ppm/K) の順で大きな負の CTE_{c-axis} を示した。これは分子鎖の凝集(パッキング)の疎密が強い影響を与えていると考えられ、他の PI と比較して Ch-pack の d 値が約 20% 小さいなど非常に稠密な凝集状態をとっている PMDA-BZ の結晶内部では分子間の相互作用が強く、負の CTE_{c-axis} の駆動力である分子鎖の局所運動が抑制されたことによると考えられる。一方、PMDA-DMDB と PMDA-TFDB を比較すると、分子鎖の直線性や凝集状態の疎密には顕著な違いは観測されなかった。しかし、Fig.5 に示した PI 薄膜の DMA 曲線から明らかなように PMDA-DMDB と PMDA-TFDB の分子運動性は両者の立体障害の違いを反映して大きく異なっており、PMDA-DMDB の β 緩和運動はより低温から活発化している。このことは、PMDA-DMDB の局所運動性が

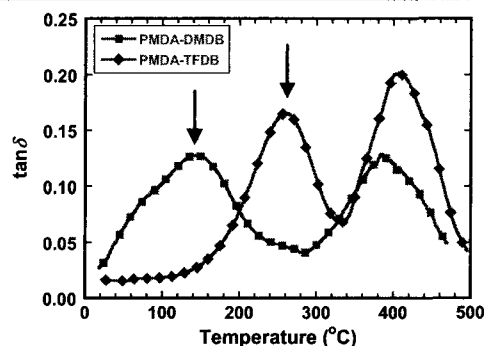


Fig.5 Dynamic $\tan\delta$ curves of PMDA-DMDB and PMDA-TFDB. $f = 1.0$ Hz. Two arrows point β relaxation peak.

PMDA-TFDB と比較して高いことを意味している。PI の秩序相において緩和運動が活発化する温度域は PI 薄膜全体に比べて高温側に移動するが、分子運動性の傾向は一致すると考えられる。このため、秩序相においても低温域では PMDA-DMDB の運動性が PMDA-TFDB に比べて高く、結果として負の大きな CTE_{c-axis} を示したと考えられる。

3.3 秩序相における分子鎖軸方向の熱膨張と薄膜の面内熱膨張の関係

PI 薄膜の面内 CTE は分子構造の特徴を反映して大きく異なり、剛直・直線的な分子鎖の PI では負またはわずかに正の CTE を示し、一方、屈曲的な PI では正の大きな CTE を示した (Table 1)。前者に分類される PMDA-DMDB と PMDA-TFDB の面内 CTE は負であり、このような棒状 PI の薄膜が示す負の面内 CTE の発現機構に関して Hasegawa ら [6] が既に検討を行っている。彼らは PMDA-DMDB と PMDA-TFDB の面内 CTE とイミド化温度 (T_i) の間に相関関係を見出しており、PMDA-DMDB はイミド化温度によらず負の面内 CTE を示すのに対し、PMDA-TFDB は $T_i=400^\circ\text{C}$ 以上で正の CTE へと変化することを報告している。彼らは FT-IR や DMA の測定から $T_i=400^\circ\text{C}$ 以上の PMDA-TFDB では凝集構造の稠密化が生じていることを示し、面内 CTE の変化はこの凝集構造の変化に起因するのではないかと述べている。また、負の CTE の発現には分子鎖が強く面内配向し、なおかつ結晶化度の低いモルフォロジーを有していることが重要と推測している。一方、PMDA-DMDB や PMDA-TFDB の透過 X 線回折で観測された強い (001) ピークが反射 X 線回折では観測されない [7] ことから、これらの PI では秩序相も面内に強く配向していることが明らかとなっている。このことから、今回観測された秩序領域における分子鎖軸方向の負の CTE は、これらの PI 薄膜で観測された“負の面内 CTE”を引き起こす原因を直接的に観測したものと考えられ、面内配向した秩序相における負の CTE_{c-axis} が PI 薄膜の面内 CTE を支配していると考えられる。

4. まとめ

以上の事実から、PI 薄膜内部に存在する秩序相の熱膨張挙動は分子構造に強く依存し、分子鎖軸方向の熱膨張において、分子鎖が屈曲的な PI が正の CTE を示したのに対し、直線的な PI は負の CTE を示すことが明らかとなった。負の CTE_{c-axis} は伸びきった分子鎖における局所的な熱運動に起因すると考えられ、“分子鎖の直線性”に加えて“凝集状態の疎密”や“分子鎖の一次構造に起因する運動性(掃引体積・立体障害)”など分子鎖の運動性に関する評価を行うことが、 CTE_{c-axis} の分子構造依存性を検討する上で有効であることが示された。また、屈曲基を有する PI においては分子鎖の直線性が低く分子鎖軸方向への膨張の余地があるため、局所的な熱運動が分子鎖の末端間距離を縮める力として働かず、結果として正の CTE_{c-axis} を示したと考えられる。

本研究で観測された PMDA-DMDB や PMDA-TFDB の秩序相における負の CTE_{c-axis} は、分子鎖が高度に面内配向した PI 薄膜において観測された負の面内 CTE の原因を直接的に観測したものと考えられ、負の面内 CTE 発現には高度に面内配向した秩序相における負の CTE_{c-axis} が重要な役割を担っていることが示された。

5. 参考文献

- [1] K. Sekiguchi, S. Ando, *Polym Prep. Japan*, **58**(2), 3009 (2009).
- [2] J. Wakita, S. Jin, T. J. Shin, M. Ree, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 1930 (2010)
- [3] M. V. Brillhart and P. Cebe, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 927 (1995).
- [4] R. A. Stobbe, P. C. Hagele, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 975 (1996).
- [5] J. A. O. Bruno, N. L. Allan, T. H. K. Barron, A. D. Turner, *Phys. Rev. B*, **58**, 8416 (1998).
- [6] J. Ishii, A. Takata, Y. Oami, R. Yokota, L. Vladimirov, M. Hasegawa, *Eur. Polym. J.*, **46**, 681 (2010).
- [7] S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, Y. H. Park, M. Ree, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **37**, 937 (1999)