

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】本論文では、ポリアミド酸アルキルエステル(PAE)を前駆体として、加熱により PAE からポリイミド(PI)が生成する過程に着目し、スピコート法で調製した PAE 薄膜について、可変温度-p 偏光多角入射分解分光法(VT-pMAIRS)、微小角入射 X 線回折(GI-WAXS)、分光エリプソメトリー法を組み合わせた精密分子配向解析に基づき、薄膜の高次構造を包括的に評価した。その結果、PAE と PI の薄膜はガラス化した液晶領域と無配向の非晶領域からなる不均一な構造を有することを解明した。

1. 緒言

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。PI は不溶・不融であるため、PI 薄膜は多くの場合でポリアミド酸(PAA)、ポリアミド酸エステル(PAE)等の可溶性前駆体を溶液から製膜し、熱イミド化することで調製される。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よる組成変化を伴う複雑な過程であり、その結果として PI 膜の高次構造の指標(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。これらの指標は PI 膜の物性の支配因子であり、これらと製膜条件・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。薄膜に対する①~③の代表的な精密評価手法を以下に列挙する。

① 広角 X 線散乱法(WAXS) [1], [2], [4]

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。

② 偏光赤外吸収分光法(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)が評価できる。FT-IR の優れた官能基選択性を合わせると、各成分の配向を個別に評価可能となる。例えば PAA の熱イミド化過程に pFT-IR 法を適用すると、PAA、PI セグメントの配向度が別個に得られ、製膜時の分子配向機構の解明につながる[2], [3]。

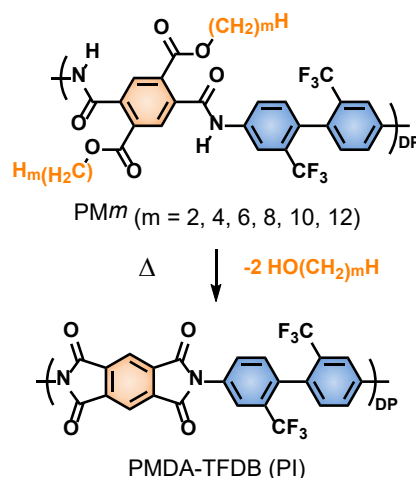
③ 屈折率計測 - 分光エリプソメトリー法(SE)など - [3], [4]

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。

本研究では、上記の 3 手法を駆使した精密配向解析を実施し、それらの結果を比較・統合することによって、PAE および PI 薄膜の内部構造とその形成機構を解明した。

2. 実験

Scheme 1 に示す側鎖炭素数 m ($m = 2, 4, 6, 8, 10, 12$) の PAE (PM m) の 1wt% NMP 溶液を、紫外線/オゾン洗浄した Si 基板の上にスピコート後、窒素気流下 70°C で乾燥することで薄膜試料 (膜厚: 100~200 nm) を得た. VT-pMAIRS 測定には真空試料室を備えた赤外分光計 (日本分光製 FT-IR 6100) を用い、基板上の試料にセラミックヒーターと熱電対を密着させることで試料温度を制御した. 9°から 44°まで 7°毎の異なる入射角で赤外 p 偏光を入射した際に得られる 6 組のシングルビームスペクトル (SBS) 群に関する回帰方程式を解くことで、試料とバックグラウンドの各々に対する面内 (in-plane, IP) および面外 (out of plane, OP) の SBS, 延いては IP および OP 吸収スペクトルが得られる. また, GI-WAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF (つくば市) の BL-6A にて実施し (波長 1.5 Å), VT-pMAIRS 測定と同一の試料を用いた (課題番号: 2017G693). X 線入射角度は 0.16°に設定した. SE 測定にはキセノン光源を備えた可変角度分光エリプソメーター (VASE®, M-2000U ellipsometer, J. A. Woollam Co. Ltd.) を用い、各薄膜について OP と IP 方向の屈折率の差 (複屈折) Δn を評価した. SE スペクトルは 65°, 70°, 75°の 3 種類の入射角で取得し、高分子層, SiO₂, Si 基板からなる 3 層モデルに基づき解析した. 固有複屈折 (Δn^0) の評価に必要な分極率 (α_{ii}) は, CAM-B3LYP 混成汎関数を用いた密度汎関数理論 (DFT) に基づき計算した. 構造最適化には 6-31G(d,p), 分極率計算には 6-31+G(2d,p), 分子振動計算には 6-311G(2d,p) を各々基底関数系として採用した. DFT 計算には東京工業大学国際学術情報センターの Gaussian-16 A.03 プログラムパッケージを用いた.



Scheme 1. Chemical structures of the target poly(amic n-alkyl esters), PM m , and corresponding polyimide, PMDA-TFDB.

3. 結果と考察 [4]

3-1. 配向解析法: 座標系の設定

分子鎖の配向状態を表すために, **Fig. 1** に示す Tait-Bryan 角 (ヨー角 φ , ピッチ角 θ , ロール角 ψ) を用いる. ここで, (x, y, z) は分子座標系, (X, Y, Z) は実験室座標系を表している. Tait-Bryan 角の余弦の二乗平均は消衰係数 (透過吸収スペクトルのピーク面積に対応) の二色比から (1)-(3) 式を用いて評価される. 式中の $k_i(J)$ は, 実験室座標系の J 方向 ($J = X, Y, Z$) に偏光した赤外線を入射して得られる吸収スペクトルにおける, 分子座標の i 軸方向 ($i = x, y, z$) に平行な遷移モーメントを有する振動による吸収面積に対応する. また, (3) 式の k_{CO} は PM m のアミド結合のカルボニル基, または PI のイミド環

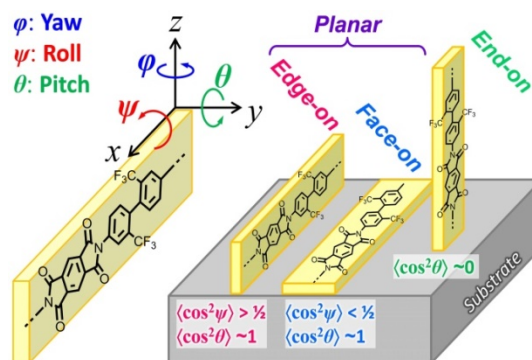


Fig. 1 Yaw (φ), roll (ψ), and pitch (θ) angles used to represent a molecular orientation. The polymer chain direction is set along the x-axis of the molecular coordinates (x, y, z) .

のカルボニル基の消衰係数であり、 δ_0 は z 軸とカルボニル基の振動方向のなす角である(なお、カルボニル基は PMDA 骨格のフェニル基と同一面内、すなわち xz 面内にあると仮定している)。スピコート膜のように分子鎖の配向分布が一軸対称性を有する場合、その配向秩序度は(4)式の S により評価される($\theta_z = \theta + 90^\circ$, $-0.5 \leq S \leq 1$)。

$$\frac{k_x(Y)}{k_x(X)} = \langle \tan^2 \varphi \rangle \quad (1), \quad \frac{k_x(Z)}{k_x(X)} = (1 + \langle \tan^2 \varphi \rangle) \langle \tan^2 \theta \rangle \quad (2)$$

$$\frac{k_{CO}(Z)}{2k_{CO}(X)} = \frac{\cos^2 \delta_0 \langle \cos^2 \psi \rangle + \sin^2 \delta_0 \langle \tan^2 \theta \rangle}{\cos^2 \delta_0 (\langle \tan^2 \theta \rangle + \langle \sin^2 \psi \rangle) + \sin^2 \delta_0} \quad (3), \quad S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta_z \rangle - 1) \quad (4)$$

3-2. 赤外 pMAIRS の各ピークの帰属

Fig. 2 に VT-pMAIRS 法により取得した、加熱過程の各温度における PM2 薄膜の IP および OP スペクトルを代表例として示す。加熱前に観測された 1730 cm^{-1} , 約 1670 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} の吸収ピークは、各々エステル基の C=O 伸縮, アミド基の C=O 伸縮, および芳香族ジアミン部の C=C 伸縮振動と帰属される。350°C の熱処理後のスペクトルで観測された 1745 , 1490 , 1370 cm^{-1} の吸収ピークは、各々イミド環の C=O 逆対称伸縮, 芳香族ジアミンの C=C 伸縮, およびイミドの C-N 伸縮振動に帰属される。DFT 計算から見積もられる各振動の遷移双極子モーメントの方位は、C=C 伸縮と C-N 伸縮振動では x 軸に平行、前述の C=O 伸縮振動の δ_0 は PAE, PI の場合で各々 30° , 90° であった。

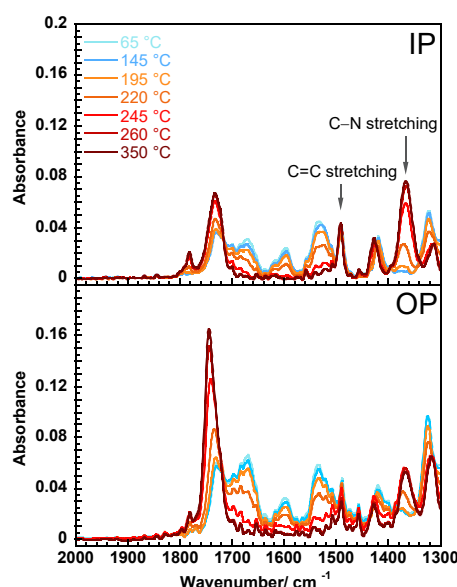


Fig. 2 In-plane (IP) and out-of-plane (OP) spectra of PM2 thin film acquired during heating from 65 to 260 °C by VT-pMAIRS are shown as typical examples. The spectra of the films substantially cured at 350 °C were obtained at ambient temperature and are represented as 350 °C.

3-3. PMm 薄膜の配向度の温度発展挙動

加熱中の PAE 薄膜において、残存する前駆体 PAE のセグメントおよび生成した PI セグメントの配向度 S の温度発展を VT-pMAIRS 法に基づき別個に評価した。Fig. 3(a)に各温度における C=C および C-N 伸縮振動の $k_x(J)$ の二色比から評価した、PM2 の TFDB 部とイミド結合の配向度 (S_{Ar} , S_{CN}) およびイミド化度 (χ) を示す。ここで χ はスペクトルから得られる不変量である $2A_{IP,CN} + A_{OP,CN}$ から評価され、 $A_{IP,CN}$ および $A_{OP,CN}$ はそれぞれ IP および OP スペクトルにおける C-N 伸縮振動の吸光度である。これら 3 つのパラメータ (S_{Ar} , S_{CN} , χ) を用いて、PAE と PI の各セグメントの配向度 (S_{PAE} , S_{PI}) を (5)式を用いて評価した (Fig. 3(b))。

$$S_{Ar} = (1 - \chi) \cdot S_{PAE} + \chi \cdot S_{PI}, \quad S_{CN} = S_{PI} \quad (5).$$

パラ位置異性の PDMA ハーフエステル誘導体から合成される PMm 前駆体は従来の PAA 前駆体 (PMDA のパラ, メタ誘導体のランダム共重合体) に比べて有意に持続長は長いにもかかわらず、 $|S_{PAE}|$ (PAE 部の面内配向性) はさほど大きくない ($S = -0.15$)。さらにイ

ミド化の後期には $|S_{PAE}|$ が $|S_{PI}|$ に先行して増加し、熱イミド化の最中に $|S_{PAE}|$ は顕著に増加した (S_{PAE} は -0.25 – -0.3 に達した, **Fig. 3(b)**). これらの結果から, PAE 薄膜中には面内配向した秩序領域と無配向の無秩序領域が混在した不均一構造が形成され, イミド化初期過程では PI セグメントが無秩序領域において優先的に生成することが示唆される. この配向機構は PAA 前駆体の場合と大きく異なっている. PAA 薄膜の場合, 面内配向した持続長が大きいパラ体を多く含む連鎖からイミド化が開始するため, イミド化初期には $|S_{PI}|$ が $|S_{PAE}|$ に先行して増加し, 垂直配向した PAE セグメントが残留する(最終的に残留する垂直配向 PAE セグメントも全て PI に転化し, PI 膜全体では面内配向性を示す) [3]. またリオトロピック・スメクチック (Sm) 液晶を発現する濃厚溶液から調製した PM m 厚膜の場合, 製膜後も Sm 相構造が保持され, その配向場に沿って PI が生成するため, やはり $|S_{PI}|$ が $|S_{PAE}|$ に先行して増加する [2]. PM m 薄膜の不均一構造については, 3–5 節において GI-WAXS 解析結果に基づき, より詳細に議論する.

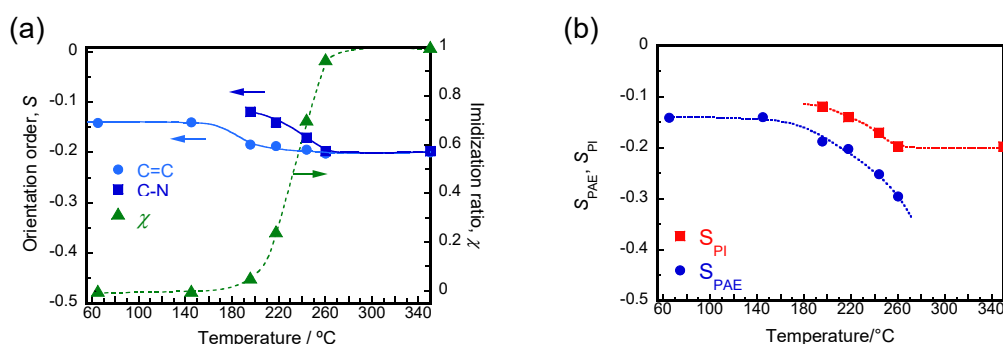


Fig. 3 Temperature evolutions in S of the aromatic C=C bond in TFDB moiety (closed circle) and CN bonds in imide groups (closed square), and degree of imidization χ (closed triangle) of PM2 thin films (a), and those in S of the precursor PAE segments (S_{PAE}) and generated PI segments (S_{PI}) in the thin films are shown by blue and red symbols respectively.

3-3. PM m および PI 薄膜における Edge-on 配向

PMDA 部の「Face-on」または「Edge-on」配向 (**Fig. 1** 参照)の程度は, $\langle \cos^2 \psi \rangle$ により評価することができる. すなわち, $\langle \cos^2 \psi \rangle$ が 0.5 より小さい (大きい) 場合, PMDA 部の配向は Face-on (Edge-on)である. なお $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は, IP, OP スペクトルから得た $k_i(J)$ を用いて(1)–(3)式を連立した解として得られる. **Fig. 4**に PM m および PM m から調製した PMDA-TFDB 薄膜の $\langle \cos^2 \psi \rangle$ の m 依存性を示す. すべてのサンプルで $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は 0.5 よりも大きく PMDA 部が Edge-on 配向していることを示しているが, その程度はイミド化に伴い減少した (PM m 膜において 0.75–0.85, PI 膜で 0.60–0.70). また PM m から調製した PI 膜の $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は, PAA から調製した PI 膜の $\langle \cos^2 \psi \rangle = 0.64$ に近い値を示した. この結果は, PI の Edge-on 配向の程度が前駆体の化学構造よりも, PI の化学構造そのものに依存し, 熱

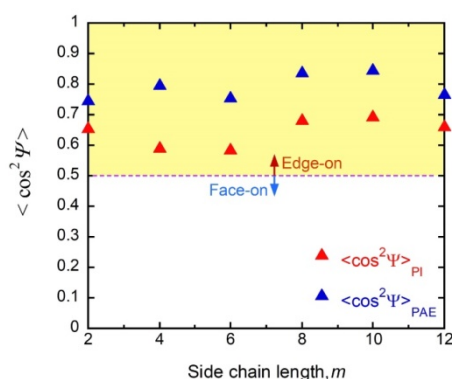


Fig. 4 Variations in $\langle \cos^2 \psi \rangle$ estimated for the PM m and corresponding PMDA-TFDB PI films against the side chain length m .

イミド化の過程において PMDA 部は主鎖軸を中心に回転し、前駆体の Edge-on 配向が保存されないことを示唆する。

3-4. pMAIRS から評価される S と Δn の不整合

PMDA-TFDB 薄膜に対して VT-pMAIRS 法から評価した S を、SE 法により計測した Δn と固有複屈折から評価した S を比較した (Fig. 5). その結果、 m の異なる PM m から調製した各 PMDA-TFDB 薄膜は、その一次構造が同一であるにもかかわらず、平均屈折率 n_{av} が m の増加とともに減少することを見出した (Fig. 5(a)). ここで n_{av} は n_{IP} と n_{OP} を面内・面外方向の屈折率として $n_{av} = [(2 \cdot n_{IP}^2 + n_{OP}^2)/3]^{1/2}$ である. PI の分子分極率 α_{ii} は一次構造に固有のパラメータであるため、 n_{av} の挙動は PI 膜の密度が m の増加とともに減少することを示唆する. さらに、PM8, PM10, PM12 から調製した PI 膜の Δn から計算される S 値が -0.5 よりも小さくなり、明らかに過大評価されている ($S_{PI} < -0.5$, Fig. 5(c)). 一方 PAA 膜から調製した PMDA-TFDB では、分子分極率 α_{ii} から評価される S は pMAIRS から評価された S と良く一致することが確認されているため、PM m から調製した PMDA-TFDB で S が過大評価された原因は α_{ii} の計算精度ではないと考えられる.

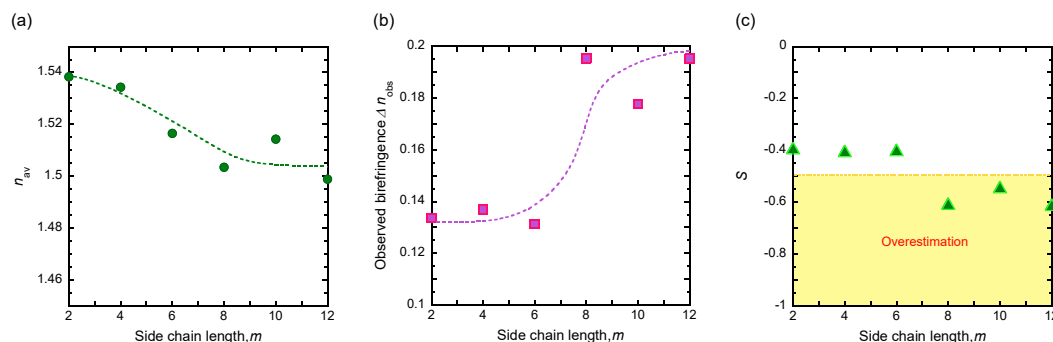


Fig. 5 Averaged refractive index, n_{av} , (a), birefringence, Δn , (b), and S value (c) of PMDA-TFDB PI films measured by spectroscopic ellipsometry are plotted against side chain length m .

これら n_{av} と Δn の異常な挙動は、PM m から調製した PMDA-TFDB 薄膜が異方的な空隙を有することに起因すると考えられる. リオトロピック液晶溶液から調製した PMDA-TFDB 配向厚膜の WAXS 像の小角領域には赤道線(配向軸と垂直方向)に沿ってストリーク状の異方性散乱が観測され、これは配向軸に沿って生成される軸比の大きい薄い板状または棒状の空隙が存在することを示す. 異方的な形状を有する空隙は、イミド化前に側鎖および残留溶媒分子が収容されていた空間に対応すると考えられる. イミド化によって側鎖部位と溶媒が除去された後でも、これらの空間は完全には閉塞せず、異方性を有する空隙が PI 配向薄膜中に残存すると考えられる. 膜の構成成分が光学的に等方性であっても、このような異方的な空隙構造により構造複屈折 (Δn_s) が誘起される. 上記のリオトロピック液晶溶液から調製した PMDA-TFDB 厚膜と同様に、薄膜においても異方的な空隙が発生しうる. これが PM m から調製された PMDA-TFDB 膜が、 α_{ii} から予想されるよりも明らかに大きい Δn (すなわち、SE 測定で $|S|$ が過大に評価される現象) を示した理由と考えられる. 等方性媒体に対する Δn_s の導出過程を異方性媒体に拡張した(6)式を用いて、光学異方性を有する横方向の寸法が無限大の理想的なラメラ構造に対する長波長極限における Δn が見積もられる.

$$n_{\parallel}^2 = (1-f)n_x^2 + f n_{\text{void}}^2, \quad n_{\perp}^2 = \frac{n_y^2 n_{\text{void}}^2}{(1-f)n_{\text{void}}^2 + f n_y^2}, \quad \Delta n_s = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (6)$$

ここで n_x および n_y は空隙を含まない構成成分(マトリクス)の x および y 方向の固有屈折率, n_{\parallel} および n_{\perp} は空隙を含む膜のラメラ面に平行および垂直方向の屈折率, n_{void} は空隙層の屈折率, f は空隙の体積分率に対応する. ここで完全配向した PI 層 ($n_x = 1.65$, $n_y = n_z = 1.5$) と空隙層 ($n_{\text{void}} = 1$) のラメラ積層を考えると, 各層の厚さが SE 測定で使用する光源の波長よりも十分に小さい場合, f が 0 から 0.3 まで増加すると Δn^0 は 0.15 から 0.21 まで増加する. より長い脱離基がより大きい空隙を生成しうると考えられるので, より長い側鎖 ($m \geq 8$) を有する PM m に対して Δn^0 が過大評価された実験事実を定性的に説明することができる. すなわち, Δn は分子配向のみならず, 異方的な形状を有する高次構造(円筒構造やラメラ構造など)にも敏感である点には注意を要する. これと対照的に, pMAIRS を含む吸光度測定から得られる二色比から評価した配向度は, 異方的な高次構造の影響は受けず, 正しい配向度を与える.

3-5. GI-WAXS と pMAIRS の比較に基づく構造不均一性の評価

屈折率測定や pMAIRS などの光学的手法から得られるパラメータは方向余弦の二乗平均値のみであり, 例えば水平配向と垂直配向が等量混在した二重配向試料と無配向試料を区別することができない. そこで, 散乱強度の分布から直に配向分布を取得できる GI-WAXS 測定を実施した. PM2 とそれをイミド化した PI, 各薄膜の GI-WAXS 像を Fig. 6 (a), (b) に示す (θ_f および α_f は各々, 散乱 X 線の出射角の水平および垂直成分である).

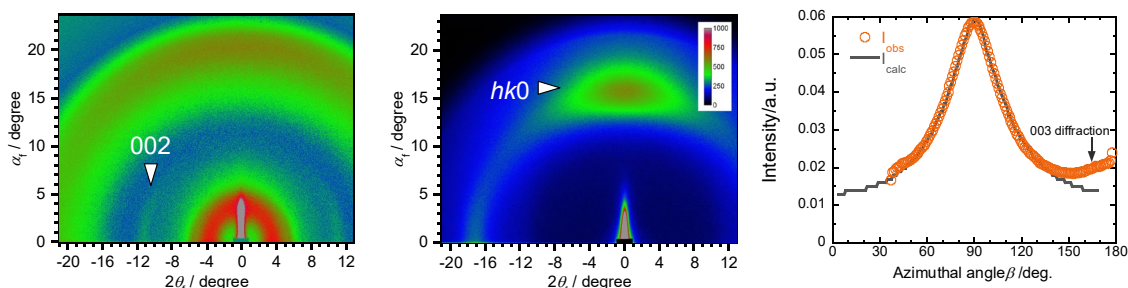


Fig. 6 GI-XRD patterns of thin films of the PM2 (a) and PMDA-TFDB prepared from PM2 (b) on a Si wafer. The incident angle of X-ray was set at 0.16° .

PM m 薄膜の GI-WAXS 像の赤道線上には円弧状の[002]回折が認められ, この[00]回折の方位角強度分布 $I_{002}(\beta)$ から (7)式に基づいて S を評価することができる. なお, 以下の解析では放射光 X 線の偏光の影響を全て補正している(入射 X 線は水平方向に偏光しており, PF の BL-6A では偏光度が 0.92 である). ここで, θ は極角, θ_B はブラッグ角である.

$$\langle \cos^2 \theta_z \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta + \pi/2) \cdot I_{002}(\beta) \cdot 2\pi \cdot \cos \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I_{00l}(\beta) \cdot 2\pi \cdot \cos \theta d\theta}, \quad \cos(\pi/2 - \beta) \cdot \cos \theta_B = \cos \theta \quad (7)$$

一方, PI 薄膜においては明確な[00]回折は認められない. そこで, 子午線上に現れてい

る散漫な $[hk0]$ 回折を用いて S を評価した[4]. 簡単のため, c 軸が完全に面内配向した微結晶(単一ドメイン)を考え, 結晶格子の c 軸周りの回転角の分布はランダム(a, b 軸の方位はランダム)とする. この場合, 1つの微結晶の $[hk0]$ 回折の強度分布は(8式)で表される(デバイーシェーラー環を z 軸の周りに回転して得られる分布). 実際の膜は, 様々な方位に配向した微結晶の集合体であり, 全微結晶からの散乱強度の総和は(9式)となる. なお, (ξ, η, ζ) , (Ξ, H, Z) はそれぞれ微結晶に固定した逆空間座標, 基板に固定した実験室系の逆空間座標であり, $[hk0]$ 回折点は (ξ_0, η_0, ζ_0) を含む球面上に分布し(Fig. 7(b)), 両座標系は(10式)により変換される(ζ - ξ - ζ 回転, Fig. 7(b)). また(9式)の $D_{PI}(\theta)$ は配向分布関数であり, ここではガウス型関数を仮定した.

$$I_{hk0}(\xi, \eta, \zeta) \propto 1 / \left(2\pi \sqrt{\xi_0^2 + \eta_0^2} \right), \quad \xi_0^2 + \eta_0^2 + \zeta_0^2 = 1/d_{hk0} \quad (8)$$

$$I(\Xi, H, Z) \propto \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} I_{hk0}(\xi, \eta, \zeta) \cdot D_{PI}(\theta) d\varphi d\theta \quad (9)$$

$$\xi = (\cos \varphi \cos \theta) \Xi + (\cos \theta \sin \varphi) H - (\sin \theta) Z, \quad \eta = (-\sin \varphi) \Xi + (\cos \varphi) H \quad (10)$$

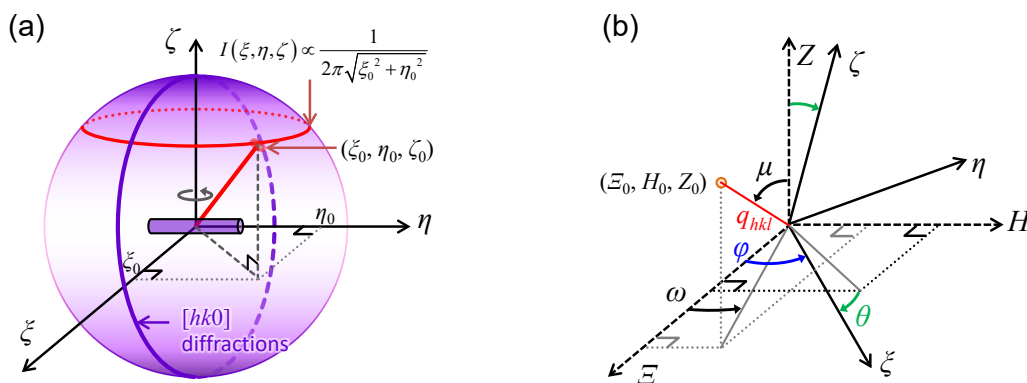


Fig. 7 Schematic of the distribution of $[hk0]$ diffraction from perfect planar-oriented molecules in local reciprocal coordinates (ξ, η, ζ) (a) and the relationship between local reciprocal coordinates and experimental (macroscopic) reciprocal coordinates (Ξ, H, Z) (b).

実測の $I_{hk0}(\beta)$ を式(9)でフィッティングすることで $D_{PI}(\theta)$ を決定し, (4), (11式)に基づき S を評価した(Fig. 6(c)).

$$\langle \cos^2 \theta_z \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} (\sin^2 \theta / 2) \cdot D_{PI}(\theta) \cdot 2\pi \cdot \cos \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} D_{PI}(\theta) \cdot 2\pi \cdot \cos \theta d\theta} \quad (11)$$

上式の方法で評価した PMm, PI 各々の $S(S_{IR})$ の m 依存性を $pMAIRS$ から評価した $S(S_{GI})$ と併せて Fig. 8 に示す. PMm, PI のいずれの場合においても $S_{IR} > S_{GI}$ であった. $GI-WAXS$ が面内配向した秩序領域を選択的に捉えているのに対し, $pMAIRS$ は無秩序領域と秩序領域を合わせた全領域の平均情報を与えることを考慮すると, いずれの薄膜も無秩序領域が混在していると結論付けられる. この結果は, $VT-pMAIRS$ から評価した S_{PAE} と S_{PI} の温度発展挙動に基づく3-3節の考察を強く支持する.

一方, リオトロピック液晶性を発現する濃厚溶液から調製した PMm 膜では, 製膜後に液晶状態がガラス化して配向が保持された[1]. すなわち, PMm の濃厚溶液は平衡状

態(熱力学的に最安定な状態)にあり液晶化度は100%に達していると考えられる。一方、スピンコート法には粘性が低い希薄溶液を用いており、製膜直後の溶液は臨界濃度に達していない等方相状態にある。この液膜を乾燥する過程で急激に溶媒が蒸発することで、液晶化が完全に進行しないままガラス化し、それにより非晶ガラス(無秩序領域)、液晶ガラス(秩序領域)が混在した不均一な高次構造が形成されたと結論付けられる。

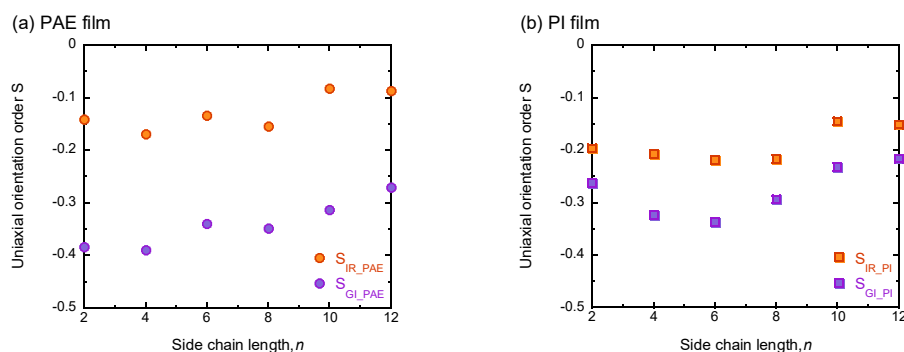


Fig. 8 Uniaxial orientational order parameter, S , of the PM_m precursor films (a) and corresponding PMDA-TFDB films (b), which were evaluated by VT-pMAIRS (S_{IR}) and GI-WAXS (S_{GI}), are plotted against the side chain length, m , of the precursor.

4. 結論

PAE 前駆体のスピンコート薄膜および、それらから得られる PI 薄膜に対し、膜の全領域の配向関数を与える VT-pMAIRS, 秩序領域の構造情報を選択的に捉える GI-WAXS, 空隙や相分離構造などのよりスケールの大きい高次構造の情報を含む複屈折を与える分光エリプソメトリー法を適用することにより、PAE 薄膜が異方的な空隙、非晶質、固化した液晶領域からなる不均一構造を有し、加熱時には非晶質部に存在する PAE 鎖のイミド化が進行することを明らかにした。

5. 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).
- [4] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Polym. J.*, published online (2021), <https://doi.org/10.1038/s41428-020-00458-8>.