

芳香族ポリアミド膜の応力・歪み・放射光 X 線散乱同時その場測定に基づく 延伸加熱イミド化過程における高次構造形成機構の解明

Analysis for Ordering Process of Aromatic Polyimide Film Stretched during Thermal Imidization Process by in-situ Simultaneous Stress/Strain/Synchrotron X-ray Scattering Measurement

石毛 亮平^{1,*}, 藤原 瑛右¹, 柳瀬 圭太, 原 昇平¹, 武藤 江一朗¹, 安藤 慎治¹

¹東京工業大学 物質理工学院 応用化学系, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

Ryohei ISHIGE^{1,*}, Eisuke FUJIWARA, Shohei HARA, Koichiro MUTO and Shinji ANDO¹

¹Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

1 はじめに

全芳香族ポリアミド (PI) は優れた耐熱性, 耐薬品性, 絶縁性, 高い機械強度を併せもち, 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 (スーパーエンブレ) であり, その物性は分子鎖の配向状態に強く依存する. PI は前駆体ポリアミド酸 (PAA) 溶液からの製膜と加熱イミド化反応を経て調製され, 特にロールフィルムの製造工程では, PAA 膜は延伸応力を受けながらイミド化が進行することにより, 分子鎖の強い面内配向が生じる¹⁻⁷. 本研究は, この延伸イミド化過程で誘起される分子配向と結晶化の相関を延伸同時 in-situ 広角 X 線回折 (WAXD) 測定⁸に基づき解明することを目的とする.

2 実験

図1内の構造式に示す PI の前駆体の PAA 溶液を親水化処理した Si 基板上にキャストし, 窒素気流下 70 °C にて 3h 乾燥 (プリベイク) することで PAA 膜 (厚み 0.37 mm, 幅 8.1 mm) を得た. 熱重量分析 (TGA) の結果, PAA 膜は約 30 wt% の溶媒を含有する膨潤試料であることを確認した. In-situ WAXD 測定は BL-6A にて実施した (波長: 1.50 Å, カメラ長: 298 mm 検出器: PILATUS3 1M). 一定荷重下における温度可変測定には, リンカム社製加熱延伸ステージ TST350 を試料台に設置して実施した. PAA 膜に 5 N (0.17 MPa) の定荷重を印加し, 室温から 350 °C まで 30 °C/min で連続昇温し, X 線の露光時間を 10 s として, 約 5 °C 毎の WAXD 像を取得した. 温度, 応力, 歪みはハッチ外に設置した延伸ステージの制御 PC にその場で取り込み, 記録した.

3 結果および考察

定荷重・昇温過程における in-situ WAXD 測定時に得られた延伸歪みの温度発展と TGA 曲線 (PAA 重量で規格化した相対重量) を図1に示す (いずれも昇温速度は 30 °C/min). TGA 曲線は傾きごと I~IV の領域に分類した. 図中の 350 °C における重量 (~95%) は, PAA の分子量が十分に大きいと仮定して計算されるイミド化反応率が完遂した場合の重量と一致した. また, 本測定に使用した試料は 30wt% の溶媒を含むため, TGA 曲線の重量減少の大半は溶媒蒸発に起因する. ただし,

加熱により生成する PI の溶媒への溶解性は PAA と比較して極めて低いため, 相対重量の減少 (試料から排出される溶媒重量) はイミド化反応と相関すると考えてよい. これを踏まえると, 重量減少速度が増大する領域 III においてイミド化が進行し, イミド化反応後期 (領域 IV 以降) においても溶媒が残留していると推察される. 図1中に矢印で示す (a)~(h) で取得した WAXD 像を図3に示す (延伸軸は q_z 方向, 膜面外方向より X 線を入射した).

プリベイク工程に相当する 70 °C 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% 程度であった. これは, 溶媒で膨潤した PAA 膜が延伸されたもののイミド化は進行していないことを意味する. また 75 °C における (a) 像は無配向であるのに対して, 領域 I の終端において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ており, これは分子鎖配向, すなわちネマチック液晶相 (N 相) が発現したと考えられる.

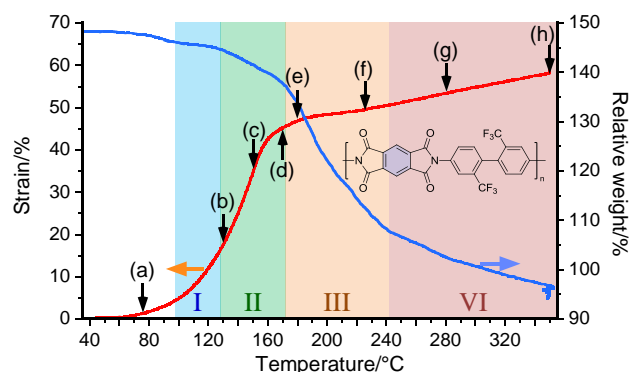


図1 PAA 前駆体の膨潤膜の定荷重下 (0.17 MPa) における延伸歪みの温度発展 (赤線) および相対重量の変化 (青線). 生成する PI の構造を図中の右に示す.

その後, 重量減少が進行する領域 II 中盤の (c) 像では, 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 III の終端の (d) 像では, 結晶に由来する回折がわずかに観測された. (c) 像はスメクチック液晶相 (Sm 相) に特有の像であり, 溶媒蒸発による濃度上昇に伴い, PAA 膜中で 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 (e), (f) 像は, 結晶構造に由来する明瞭な回折を示した. この領域で

はイミド化反応が急速に進行すると考えられ、それに伴ってPI鎖の結晶化も促進されると推察される。

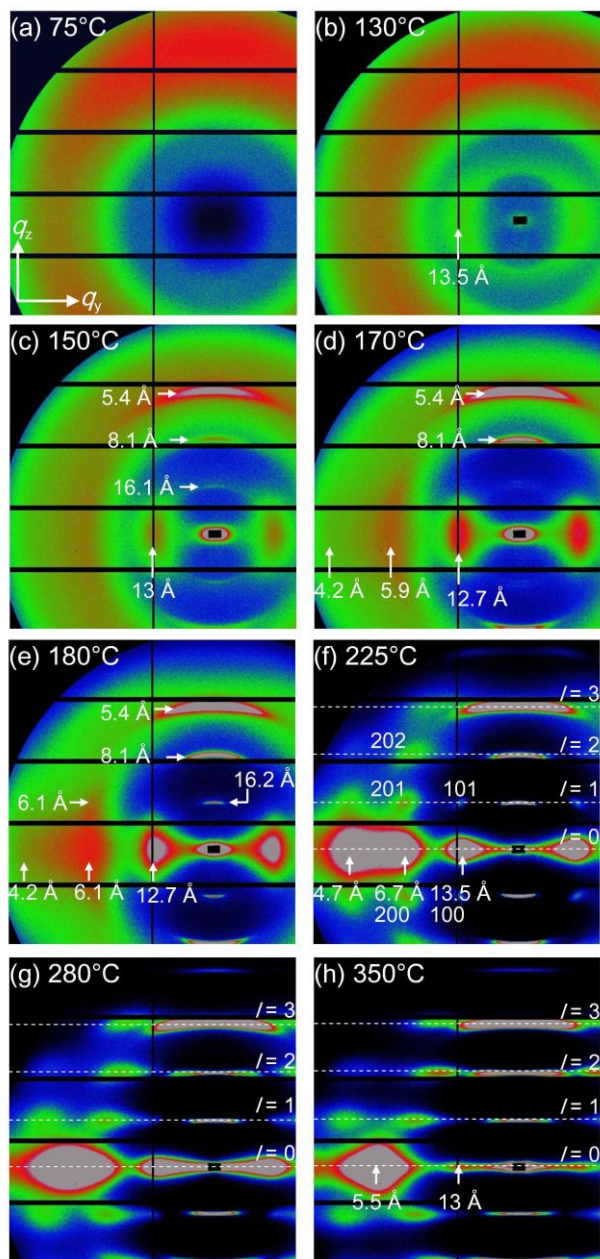


図2 PAA 前駆体の膨潤膜の定荷重下 (0.17 MPa) における昇温過程の各温度で撮影した WAXD 像。延伸軸は縦方向。各パネル番号(a)~(h)は図1中に矢印で示されている。

最後の領域 IV においては重量減少速度が低下し、領域 IV 中盤で撮影された(g)像においては、(f)像で観測された[101]回折が消失し、[202]が低角側へシフトした。また領域 IV 終盤の(h)像において観測されたそれぞれの回折点は、(g)で観測された回折点に比べて、縦方向に狭まり、横方向には広がっている。これは、結晶の横方向(延伸軸に垂直の方向)の寸法が減少していることを意味する。すなわち、PI鎖が分子鎖方向に相互に滑り運動することによって主鎖の配向度が上昇する一方、微結晶が延伸軸に沿って縦方向に断裂したことを示唆している。

4 まとめ

延伸同時—その場 WAXD 測定により、PAA 膜の定荷重下における昇温過程における構造変化を実時間で解析することによって、イミド化反応開始前に液晶相が出現することで分子鎖配向が促進され、その後のイミド化に伴って結晶化が進行されること、結晶化後はさらなる延伸による分子鎖の滑り運動によって微結晶が延伸軸に沿って断裂する現象を観測・解明した。本検討を通じて、これまで未解明であった、ポリイミド分子鎖の配向度の上昇と結晶化の順列のみならず、明確な中間相(液晶相)の生成が配向結晶化試料の作製の鍵であることを明らかにした。高配向 PI 試料の生成機構の理解は、高耐熱の高複屈折・高透明性光学フィルムの作製に不可欠な知見であり、さらには高配向試料が作製困難であるため結晶構造が未だ定まっていない有用な PI 群の構造解析の端緒となる重要な成果と考えている。また本検討により、PAA 膜を強く延伸するだけでなく、結晶化と同時に除荷することで分子鎖の滑り運動に伴う微結晶の断裂が抑止できることが示唆された。延伸軸垂直方向の強度や熱伝導率の向上には、分子鎖配向のみならず微結晶寸法の大きな PI 膜の製造が望まれ、本検討で得られた結晶配向、破壊の機構の知見は、新 PI 材料の開発に大いに貢献するものと期待される。

謝辞

リンカム社製加熱延伸ステージ TST350 を利用した延伸実験は、東京工業大学物質理工学院応用科学系(高分子)の戸木田雅利 准教授より当該装置をお借りし、そのご指導、ご助言のもとで実施いたしました。厚く御礼申し上げます。ビームライン試料台への当該装置の設置に関しては、KEK の清水伸隆 教授にご助言をいただき、測定セットアップ時には、日本アクシスの西條慎也 様、鈴木文俊 様に多大なご支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

1. Ando, S.; Sawada, T.; Inoue, Y. *Electron. Lett.* **1993**, *29*, 2143–2144.
2. Inoue, Y.; Ohmori, Y.; Kawachi, M.; Ando, S.; Sawada, T.; Takahashi, H. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **1994**, *6*, 626–628.
3. Ando, S.; Sawada, T.; Inoue, Y. *ACS Symp. Ser.* **1995**, *579*, 283–297.
4. Inoue, Y.; Takahashi, H.; Ando, S.; Sawada, T.; Himeno, A.; Kawachi, M. *J. Lightwave Technol.* **1997**, *15*, 1947–1957.
5. Sawada, T.; Ando, S.; Miyazawa, H.; Takenaka, H.; Sasaki, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 6408–6413.
6. Ando, S.; Sawada, T.; Sasaki, S. *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 169–178.
7. Ando, S. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 219–232.
8. Ishige et al. *IUCrJ* **2016**, *3*, 211–218.

*rishige@polymer.titech.ac.jp