



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1612122F

BL番号：BL15

(様式第5号)

自己組織化を利用したポリイミド薄膜の構造解析 Structural analysis of polyimide thin films constructed by using self-organization.

中野 涼子
Ryoko Nakano

福岡大学工学部
Faculty of engineering Fukuoka University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

一般に芳香族ポリイミドは、優れた耐熱性・寸法安定性・強靱性・電気絶縁特性を持つことから、電気電子産業や航空宇宙産業で広く用いられており、特に薄膜形態により液晶ディスプレイ用の液晶配向膜や回路基板用耐熱絶縁層としての需要がある。

ポリイミドは前駆体であるポリアミド酸溶液の加熱・脱水反応（イミド化）により生成される。この際、単なる脱水反応のみならず溶媒の蒸発やポリイミド鎖自体の結晶化などが競争的に進行する。従って最終的に得られるポリイミド膜の構造及び物性は、熱イミド化反応過程（昇温速度や温度条件）のみならず、キャスト成膜時の保持時間や基板に銅やステンレスを用いた場合やプロセスにも大きく依存すると考えられる。

本研究では、膜作製プロセス条件を検討した結果、膜の流延方向とそれに対する垂直方向で内部構造に変化が生じている可能性があることが広角X線回析により明らかとなった。

(English)

In generally, the aromatic polyimide (PI) has many properties that high heat-resistant, dimension stability and electrical insulation, thus, the PI has been choice as the material of electronic industry, the aerospace industry as used for the liquid-quartz oriented film and/or the heat-resistant dimension layer for substrate. The PI has prepared by heated dehydration reaction (imidization) of polyamide acid (PA). In this reaction process, the layer quality of PI has calculated by holding time of PA film formation.

In this study, we investigated the situation of PA film formation. As the results, the PI inner structure was difference for compared casting line and verticality line by wide-angle X-ray diffraction (WAXD).

2. 背景と目的

一般に芳香族ポリイミドは、優れた耐熱性・寸法安定性・強靱性・電気絶縁特性を持つことから、電気電子産業や航空宇宙産業で広く用いられており、特に薄膜形態により液晶ディスプレイ用の液晶配向膜や回路基板用耐熱絶縁層としての需要がある。

ポリイミドは前駆体であるポリアミド酸溶液の加熱・脱水反応(イミド化)により生成される。この際、単なる脱水反応のみならず溶媒の蒸発やポリイミド鎖自体の結晶化などが協奏的に進行する。従って最終的に得られるポリイミド膜の構造及び物性は、熱イミド化反応過程(昇温速度や温度条件)のみならず、キャスト成膜時の保持時間や基板に銅やステンレスを用いた場合やプロセスにも大きく依存すると考えられる。

我々の研究室ではキャスト成膜後に、静置時間を取り入れたり、基板を変えたりすることで高分子の持つ凝集力により、膜内部構造に変化が生じていると考えられる現象が生じていることを見出している。特に膜の流延方向とそれに対する垂直方向で内部構造に変化が生じている可能性があることが広角X線回折により明らかとなっている。これらはポリイミドの物理的特性に大きくかかわる現象であり、さらに詳細な構造解析を実施する必要がある。

既に広角X線回折では全般的な結晶化の違いなどが観察されているが、ごく表面でのポリイミド分子の構造を知ること、接着性などの表面物性との関係も解明することが可能であると考えられる。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験に用いたPI膜は、ピロメリット酸無水物 (Pyromellitic anhydride :PMDA)およびジアミノフェニルエーテル (4,4'-Oxydiamiline :ODA)より合成したポリアミック酸 (PA)を用い、キャスト法によって製膜したものを加熱処理することで得た。この膜について、流延方向とそれに対する垂直方向における構造の違いを、試料に対して可能な限り小さくした入射角でX線を照射し、回折ピークを得、結果を解析する。

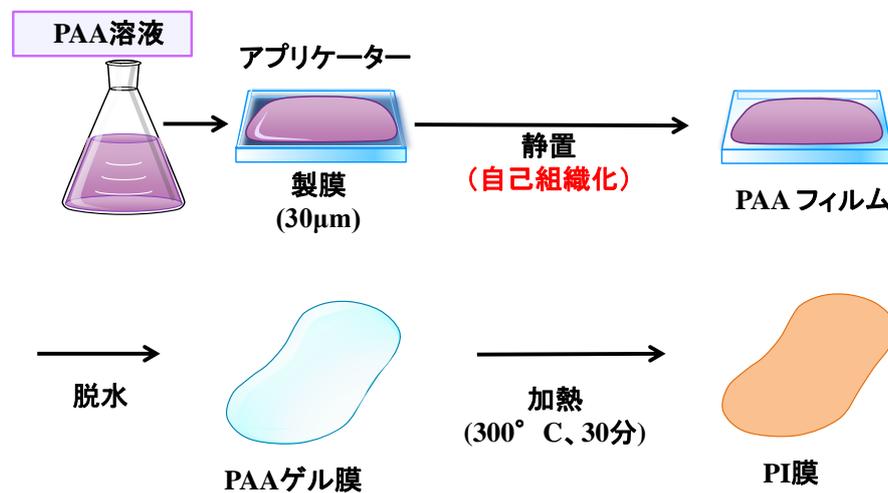


Fig.1 Schematic Image of PI layer generation process.

4. 実験結果と考察

測定結果を Fig.2 に示す。なお、各サンプル表記はそれぞれ、「膜作成日_製膜スピード(mm/sec)_静置時間(min)_キャスト膜厚(µm)_キャスト基板に対して面内(in)もしくは面外(out)方向_流延(MD)もしくは垂直(TD)方向」を示す。つまり、Fig.2 中の青線は、「2016年10月10日に10mm/secでキャストし、10分放置した30µm厚のPAAフィルムより作成したPI膜を面外方向に、流延方向から測定した結果」を示すものである。

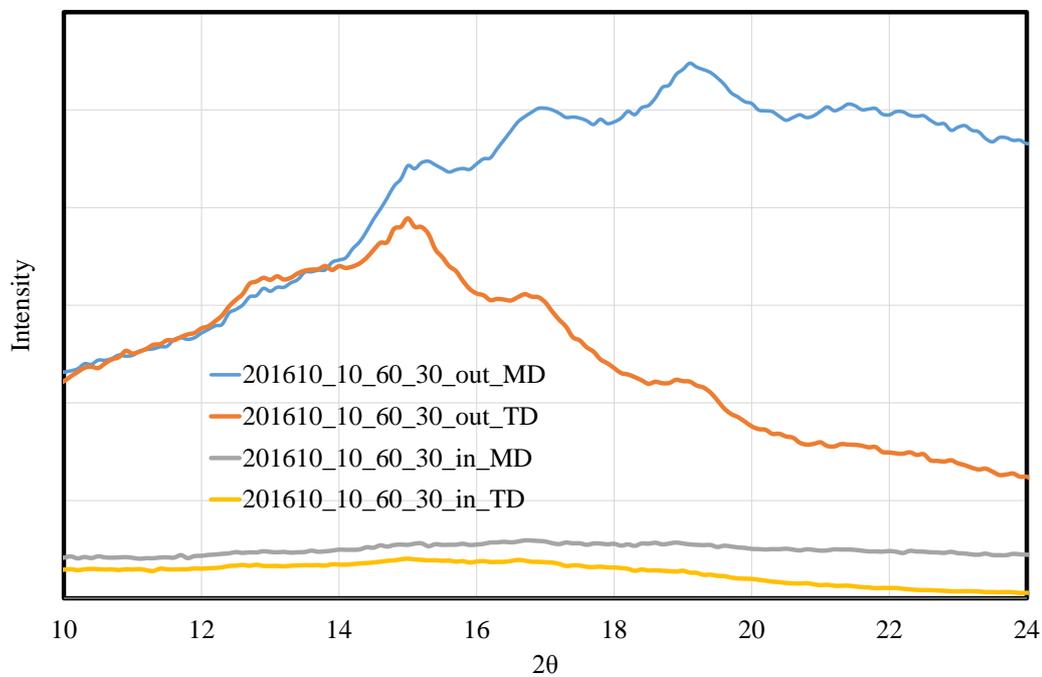


Fig.2 X 線回折結果(面内、面外方向および流延方向、垂直方向の比較)

まずは、面内方向と面外方向の構造の違いがあるか確認した。グラフの青線と灰色の組み合わせおよびオレンジと黄色の組み合わせでそれぞれ比較すると、PA の流延方向、垂直方向の違いに関わらず、面内方向と面外方向では構造の状態が全く異なることが見て取れる。特に、面内方向(灰色と黄色)は殆どピークが確認できず、構造体の形成が確認できない。つまり、製膜時に基板と接していた面では結晶ピークを得られるほどの構造体は得られないことがわかった。

続いて、Fig.2 とは静置時間条件の異なる結果を Fig.3 に示す。

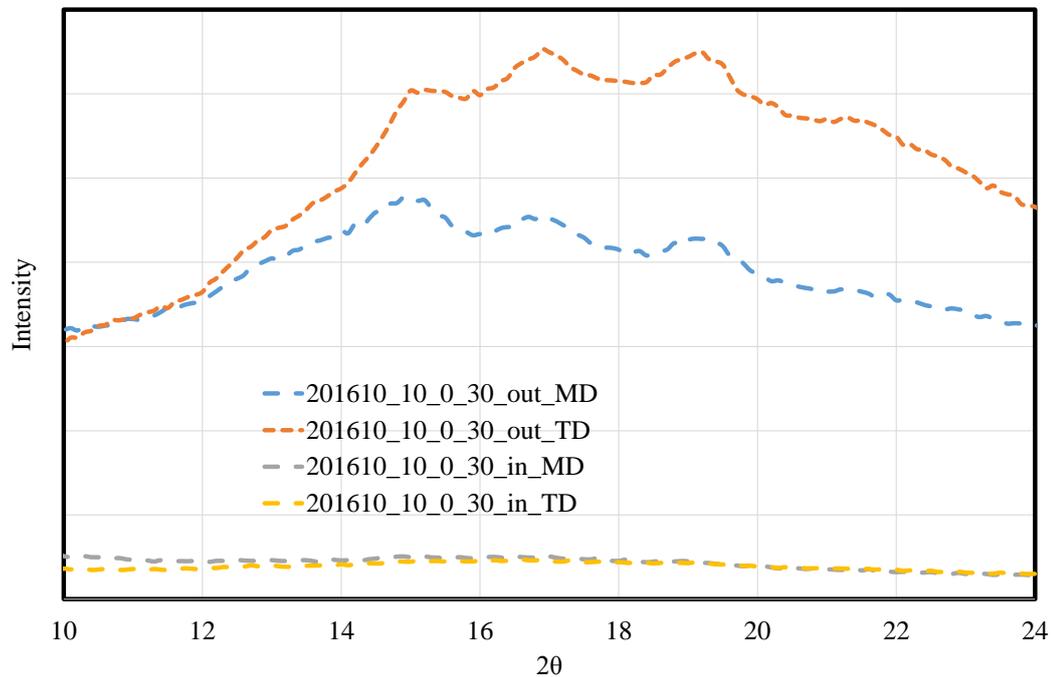


Fig.3 X 線回折結果(面内、面外方向および流延方向、垂直方向の比較)

Fig.2 と同様に、面内方向のピークはほぼ確認できないため、面外方向の結果(青線およびオレンジ)についてのみ比較する。静置時間が 0 分の場合、ピークトップは確認できるものの、非常にブロードであるため、構造体の形成が十分でないことがはっきりと確認できた。

最後に、既製の PI フィルムを用いた場合について Fig.4 に示す。

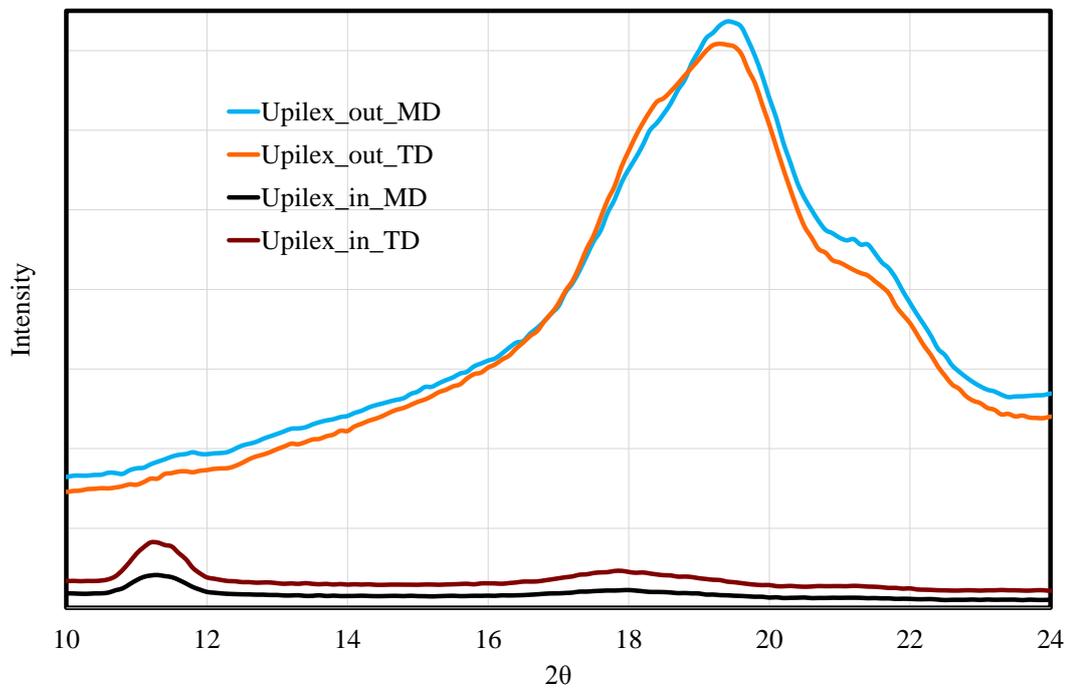


Fig.4 X 線回折結果(面内、面外方向および流延方向、垂直方向の比較)

既製の PI には宇部興産株式会社のユーピレックス(UPILEX)を使用した。この結果から明らかなように、やはり基板面である面内方向は結晶ピーク強度が弱いことが確認できた。しかし、 11° および 18° 付近にピークを確認できることから、純度が高くかつ結晶性および結晶度の高い PI は面内方向にも結晶を形成することがわかった。

5. 今後の課題

本実験において、条件に示している膜厚はあくまでもキャスト時のものであるため、静置時および加熱時に膜厚変化する。その結果、測定サンプルの膜厚が不均一となったため、今回の結果からは詳細な議論を行うことはできなかった。よって、PI 形成時にできるだけ膜厚が揃うよう、キャスト膜厚を構成する必要がある。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

ポリイミド、構造形成、キャスト

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

2018年10月