

(様式第5号)

小角 X 線散乱によるポリイミド膜の構造解析 Structural analysis of polyimide films by small-angle X-ray scattering

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（トライアル利用を除く）。
- ※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小角 X 線散乱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 small-angle X-ray scattering (SAXS).

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線回析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。

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。この一連の工程のうち、静置時間を5分、15分、30分と条件を設けることによって作成した各々の膜について、SAXS測定によって内部構造の違いがあるか確認する。

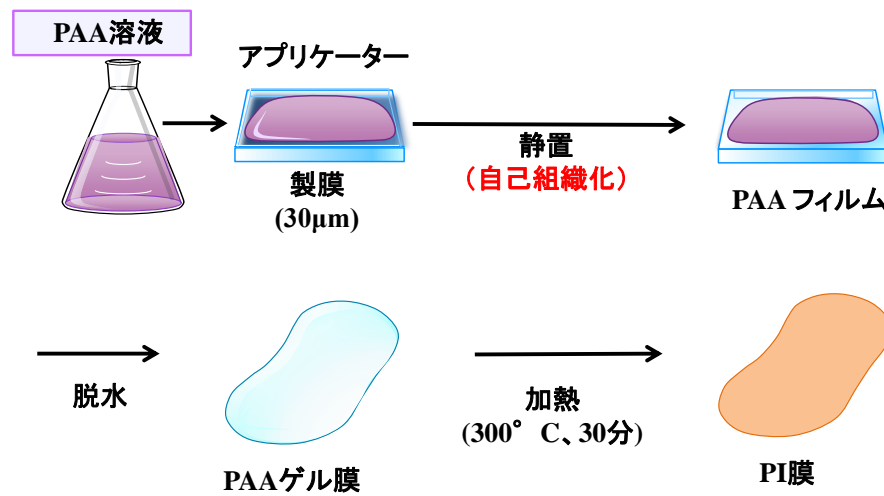


Fig.1 Schematic Image of PI layer generation process.

4. 実験結果と考察

測定結果をローレンツ補正したものを Fig.2 に示す。なお、各サンプル表記はそれぞれ、静置時間の違いを示している。

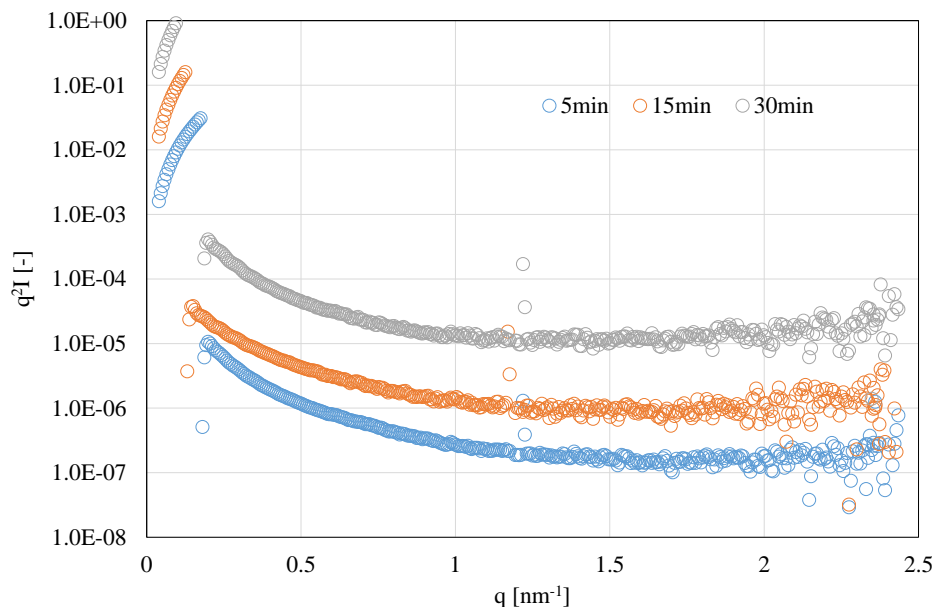


Fig.2 静置条件の異なるサンプルの SAXS 分析結果

図より、低格側に着目すると、静置時間 5 分の条件では傾きが大きく、15 分、30 を比較すると大きな違いが確認できなかった。このことから、ガラス板上にキャストした後に一定時間を置くことで構造が安定化していることが考えられる。

5. 今後の課題

今回の測定で用いたサンプルの測定によって、一定の静置時間を設けることで、構造が安定化に向かうことが考えられる。しかし、現時点では I と q のみに着目したプロットであるため、今後、取得データの詳細な解析が必要となる。また、今回は定格側に着目したが、広角側についてもデータを解析することによって、構造上の変化が見出されることを期待したい。

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、自己組織化

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(2017年度実施課題は2019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

(報告時期： 2019年 3月(予定))