

芳香族ポリイミドフィルムの化学反応に伴う高次構造形成過程の追跡

東洋紡 総合研究所

北河 享、堤 正幸、河原 恵造、東 昌男、清水 祐輔、船城 健一、前田 郷司

土屋 俊之、藤田 伸二、佐々井 孝介

豊田工業大学

田代 孝二

1. 利用目的および利用成果の概要

本研究は、芳香族ポリイミドフィルム製造工程における構造形成の解析を目的に実施した。

芳香族ポリイミドフィルムは、耐熱性に加えて、温度変化に対する寸法変化（線膨張係数）が小さいことから、電子材料基板用の絶縁フィルムとして近年その需要が大きく伸びている素材である。

一般的に、高分子フィルムの物性は、高分子鎖の配列や凝集状態（高次構造）に支配されており、その高次構造は製造工程における制御条件で決定される。すなわち、所望の物性を有するフィルムを製造するためには、製造工程における制御条件と高次構造との相関を明確にしておく必要がある。

今回解析の対象とした芳香族ポリイミドフィルムは、製造工程で化学反応を伴いながら、高次構造が形成されるフィルムである。従って、制御条件との相関以外に、化学反応と高次構造との関係も把握する必要がある。そこで、今回の実験では、温度変化に伴う高次構造変化を主に小角X線散乱（SAXS）法を用いて評価し、化学反応と高次構造との相関をラマン分光法とX線回折との同時測定で評価することとした。

その結果、芳香族ポリイミドフィルムの製造工程中の高次構造の変化を捉えることができた。なお、化学反応と高次構造との相関については、携帯ラマン装置の不調により捉えることができなかった。

2. 利用方法および利用の結果得られた主なデータ

まず、化学反応と構造変化のタイミングを計るための加熱炉を新規に作製し、ラマンと広角X線回折（WAXD）との同時測定を試みた。図1は、今回準備したラマン-WAXDの同時測定装置のセッティングの模式図である。問題なく40B2光学系に設置できることを確認した。しかし、ラマン分光器の不調により、データを得るまでには至らなかった。

次に、温度を順次変化させて測定できるように設計した、4連続型加熱炉を用いて、温度を変化させた時に起こるフィルムの構造変化をSAXS法で捉えた。図2は測定に供した装置の模式図である。サンプルは芳香族ポリイミドの一次反応物である。室温から500の温度範囲内で、連続した4つの加熱炉の処理温度に変化をつけて配置し、それぞれの工程でフィルムを3分ずつ

保持したのち次の炉に送ることで、イミド化反応処理と同時に時間分割X線回折測定を実施した。測定結果の一例を図3に示す。一方向に1.5倍延伸した芳香族ポリイミド一次反応物の温度変化に伴う構造変化を表したSAXS写真である。図3から、450℃の炉に入った直後に、バタフライパターンが出現し、その約2分後にバタフライパターンが消失することが明らかとなった。温度変化に伴い、高次の規則構造が出現・消滅することを示唆していると考えている。結晶の成長と同時に、高次構造が発達していることが推察される。ラマン、WAXD測定結果と併せた詳細な解析が今後の課題である。

3. 結論と考察

今回の実験を通して、各温度に設定した炉内での高次構造の差異をSAXS法で捉えることができた。前回のWAXD測定結果と併せた解析から、結晶成長と高次構造形成との関係を明確にしていく。

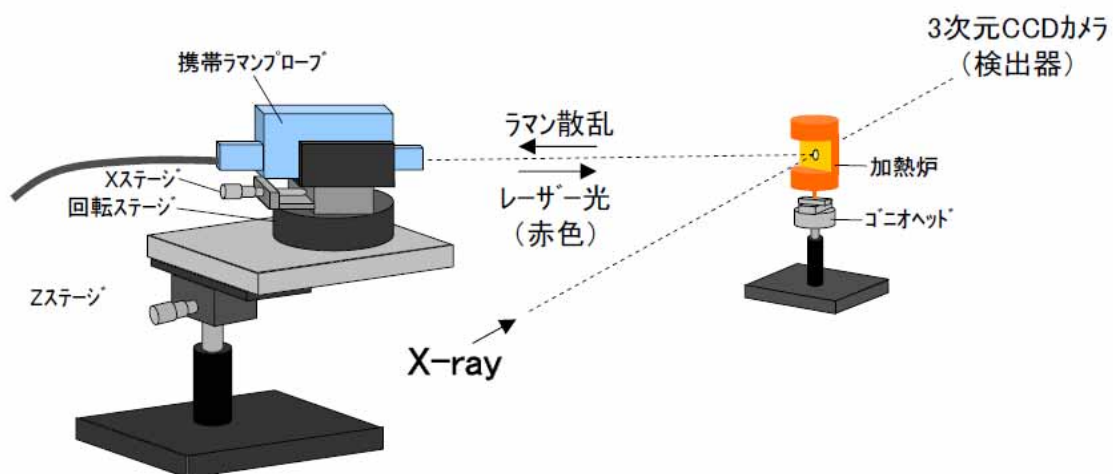


図1 ラマン-WAXDの同時測定装置のセットアップの模式図

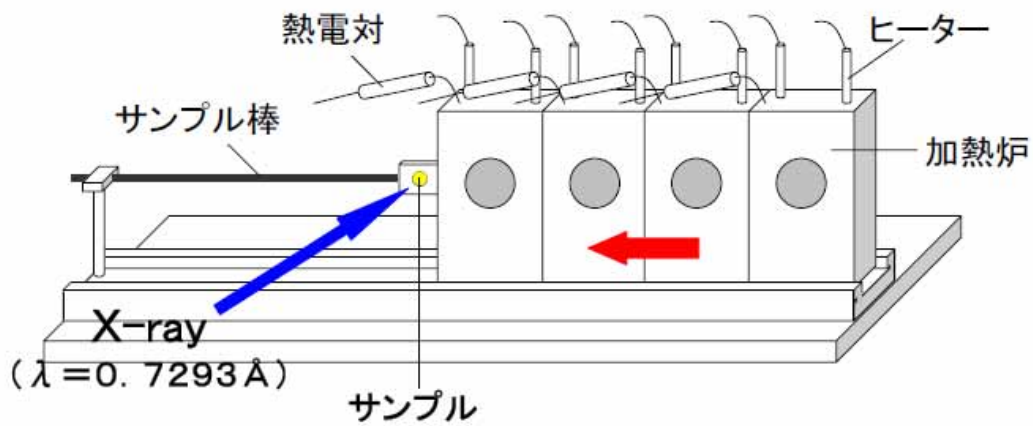


図2 4連続の加熱炉の模式図

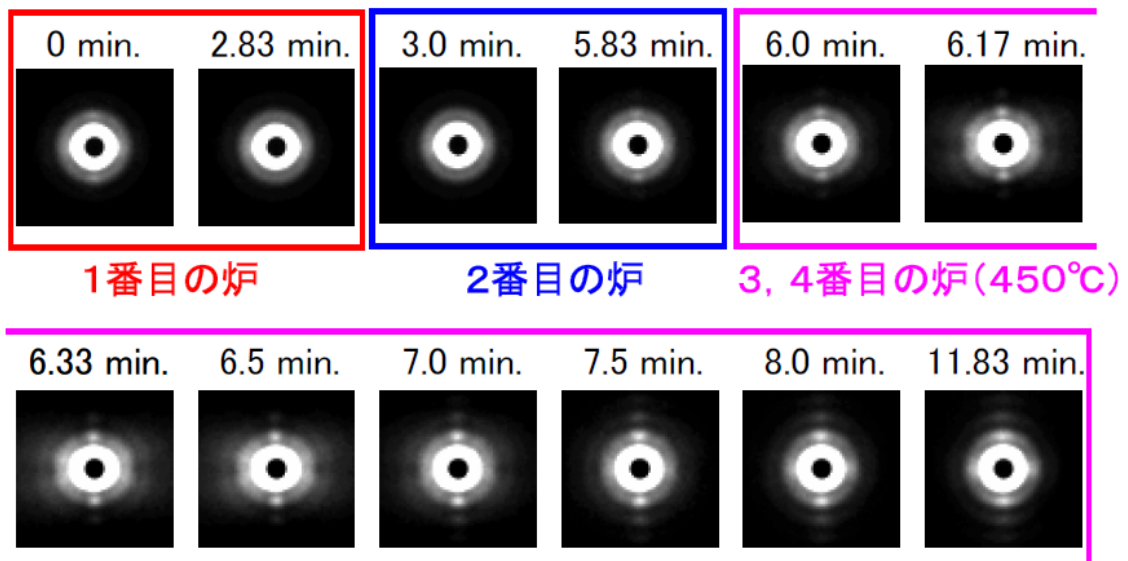


図3 一方向に1.5倍延伸した芳香族ポリイミド一次反応物の温度変化に伴う構造変化を表したSAXS写真