

# 偏光ATR FT-IR法により評価したポリイミド薄膜中の分子鎖の配向状態と複屈折の相関

東京工業大学・大学院理工学研究科 照井貴陽・松田祥一・安藤慎治  
Tel 03-5734-2137 Fax 03-5734-2889 e-mail yterui@polymer.titech.ac.jp

剛直な構造の含フッ素ポリイミドであるPMDA/TFDBとP2FDA/TFDBのスピコートフィルムにおける分子鎖の三次元的な配向状態をATR FT-IRスペクトルをもとに解析した結果、分子鎖はフィルム面方向へ配向しており、配向の程度が基板側と大気側で異なっていることがわかった。また、非経験的分子軌道法によりいくつかのポリイミドのモデル化合物の分極率テンソルを算出し、屈折率との比較から分子鎖間のパッキング状態と固有複屈折について考察した。

[緒言] ポリイミド薄膜を作成する方法として、ポリアミド酸を基板上にスピコートしたものを乾燥させた後に加熱イミド化を行う方法が広く用いられている。このとき、剛直な構造を持つポリイミドでは、分子鎖がフィルム面方向へ強く配向することが知られている<sup>1,2)</sup>。分子鎖の配向は物性の異方性に深くかかわっており、すでに、分子鎖配向の評価について多くの研究がなされている<sup>1,3)</sup>。偏光ATR FT-IR法による分子鎖配向の定量的な解析はすでにPETなどについて行われているが<sup>4)</sup>、全芳香族高分子に適用された例はない。本研究ではこの手法を剛直なポリイミドに適用し解析を行った。

## [実験]

### 1. 偏光ATR FT-IR法

ATR FT-IR法では、試料表面で赤外光が全反射する際ににじみこみ(エバネッセント波)の吸収をスペクトルとして得る。測定する範囲は、試料の表面、深さ1 $\mu$ m程度である。ATR FT-IR法の利点として、

- (1) 赤外光が試料を透過する必要が無い
- (2) 透過スペクトルでは得られない厚さ方向の配向に関する情報が得られる

などが挙げられる。スピコートフィルムにおいては、分子鎖配向を解析するために厚さ方向の情報が必要となるため、(2)は非常に有益である。一方で、偏光ATR FT-IRスペクトルを測定する際に問題となるのは、スペクトル強度の再現性が得づらいということである。今回の測定では、プリズムに試料を押さえつけるアンビルと試料の間に薄いゴム板をはさむことで再現性よくスペクトルを得ることができた。偏光ATR FT-IRスペクトルによる配向度の算出方法は、文献[4]に従った。対象としたポリイミドは、図1のような構造を持つ剛直な含フッ素ポリイミドである。全てのフィルムは、

それぞれのイミドの前駆体であるポリアミド酸DMAc溶液を石英基板上にスピコートし、窒素ガス置換したオープン内、70 $^{\circ}$ Cで30分乾燥させた後、最高イミド化温度365 $^{\circ}$ Cで1時間加熱イミド化して作成した。赤外スペクトル測定にはNicolet社製AVATAR 320分光器を使用し、これにSpectra-

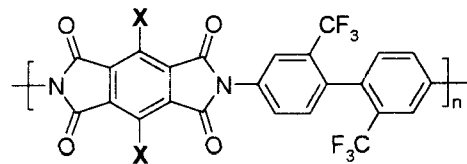


図1  
X=H: PMDA/TFDB; X=F: P2FDA/TFDB

Tech社製Thunderdome ATR装置とAlワイヤーグリッドZnSe偏光子を取り付け、基板から剥離したフィルムのスペクトルを測定した。屈折率の測定にはプリズムカップラー Metricon PC-2000を使用した。

### 2. 分子軌道法による分極率の算出と固有複屈折の推定

複屈折は、分子鎖の配向と固有複屈折の大きさによって定まり、固有複屈折は分子の分極率と密度から算出可能である。本研究では、いくつかのポリイミドについて、繰り返し単位の両側を水素にしたモデル化合物の分極率テンソル $\alpha$ を非経験的分子軌道法により算出した。用いたプログラムはGaussian98、計算レベルはB3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d)である。これらのポリイミドの屈折率を実際に測定し、分

極率の等方平均値 $\alpha_{iso}$ から, Lorentz-Lorenzの式

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_{calc} N_A}{M} \alpha_{iso} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_{iso}}{V_{int}} \quad (1)$$

を用いて密度 $\rho_{calc}$ を推定した.  $\rho_{calc}$ をもとに, ポリイミドの繰り返し単位が占める固有体積 $V_{int}$ を算出し, モデル化合物のファンデルワールス体積 $V_{vdw}$ と合わせて分子鎖のパッキング定数 $K_p = V_{vdw}/V_{int}$ を算出した<sup>5,6)</sup>. そして,  $\rho_{calc}$ と分極率テンソルの主値 $\alpha_{ii}$ をもとに, Vuksの式[7]

$$\frac{(n_i^2-1)}{(n^2+2)} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_{calc} N_A}{M} \alpha_{ii} \quad (\alpha_{11} \geq \alpha_{22} \geq \alpha_{33}) \quad (2)$$

を用いて固有複屈折 $\Delta n = n_1 - (n_2 + n_3)/2$ を予測した.

## [結果と考察]

### 1. PMDA/TFDBおよびP2FDA/TFDBスピコートフィルムにおける分子鎖配向

基板から剥離したポリイミドフィルムの基板側と大気側において, 分子鎖の配向の基準軸をフィルム面に垂直な方向とし, スペクトルから2次の配向関数 $P_{200}$ と $P_{202}$ を算出した.  $P_{200}$ は基準軸に対する分子鎖の配向の程度を表しており, 分子鎖が全て基準軸と平行な場合には1, 全て垂直な場合には-0.5となる.  $P_{202}$ は, 分子鎖の配向に加えて, イミド環平面の分子鎖周りの回転角に依存しており, 今回の系のように基準軸がフィルム面に垂直で, 分子鎖の向きがフィルム面と平行に並ぶ傾向が強い場合,  $P_{202}$ の符号が正の場合にはイミド環平面がフィルム面に対して垂直に配向している. なお, スピコートフィルムでは系が基準軸周りに回転対称であるため,  $P_{220}$ は常に0となる.

膜厚を変えたときの分子鎖配向の変化は図2のようになる. どちらのポリイミドでも, フィルム厚が薄いほど $P_{200}$ が-0.5に近づいていることから, フィルムが薄いほど分子鎖がフィルム面に平行に配向していることがわかる. 偏光ATR FT-IRスペクトルから決定した配向度は, 表面近くに存在する分子鎖に関するものであるが, 面内/面外複屈折を測定すると図3のようになり, フィルムの内部を含めてみた場合でも, フィルムが薄いほど分子鎖の面方向への配向の程度が大きくなっていることがわかる. また, 図2および図3から, 酸無水物部分にフッ素を導入することで(PMDA→P2FDA), 分子鎖配向の程度が小さくなっていることがわかる. これは, イミド基のすぐ近くにフッ素を導入することで, 分子鎖間の相互作用が弱まり, 隣り合う分子鎖どうして配向の相関が小さくなったためだと考えられる. さらに, それぞれの試料について, 大気側と基板側の分子鎖配向を比較すると, PMDA/TFDBでは基板側の配向の程度が小さくなっているのに対して, P2FDA/TFDBでは基板側の配向の程度が大きくなっている. この違いは, 基板とポリイミドの熱膨張係数(TEC)の差に起因すると考えられる. 石英基板のTECが $+5 \times 10^{-7}$  ppmである

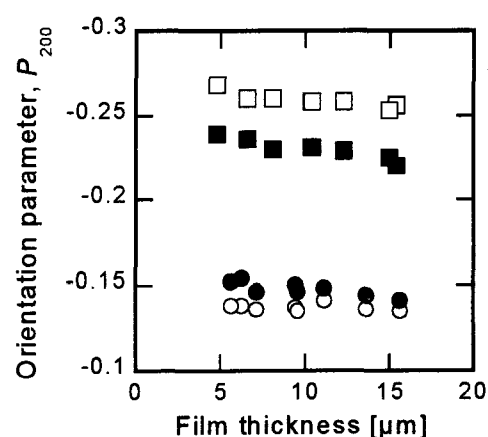


図2 膜厚に対する分子鎖配向の変化  
PMDA/TFDB □:大気側 ■:基板側  
P2FDFA/TFDB ○:大気側 ●:基板側

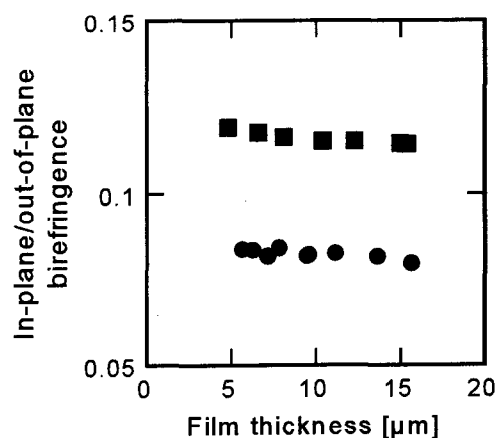


図3 膜厚に対する複屈折の変化  
■:PMDA/TFDB ●:P2FDFA/TFDB

さらに, それぞれの試料について, 大気側と基板側の分子鎖配向を比較すると, PMDA/TFDBでは基板側の配向の程度が小さくなっているのに対して, P2FDFA/TFDBでは基板側の配向の程度が大きくなっている. この違いは, 基板とポリイミドの熱膨張係数(TEC)の差に起因すると考えられる. 石英基板のTECが $+5 \times 10^{-7}$  ppmである

のに対し、PMDA/TFDBフィルムの面方向のTECは  $-4 \times 10^{-6}$  ppm, P2FDA/TFDBフィルムの面方向のTECは  $+6 \times 10^{-6}$  ppm である。そのため、PMDA/TFDBの場合、イミド化後の冷却過程において、フィルムはフィルム面方向に膨張しようとする。しかし、基板との接触面ではフィルムが基板に固定されているため膨張することが出来ない。つまり、基板側ではフィルムが基板から圧縮応力をうけることになる。この応力によって、フィルムの基板側では面方向への分子鎖配向が緩和されたと考えられる。それに対して、P2FDA/TFDBの場合、フィルムの収縮が基板によって妨げられ、基板側では引っ張り応力が生じる。そのため、基板側の面方向への分子鎖配向の程度が大気側よりも大きくなったと考えられる。

次に、 $P_{202}$  をもとにイミド環平面の向きを考える。 $P_{202}$  は図4に示したように膜厚が変わってもほとんど変化しておらず、基板側と大気側での違いも見られない。しかし、PMDA/TFDBにおいては $P_{202}$  の符号が正であるのに対して、P2FDA/TFDBでは負になっている。つまり、イミド環平面の向きが、前者ではフィルム面に対し垂直方向に向く傾向があるが、酸無水物にフッ素が導入されると、フィルム面に水平になる傾向があることを示している。

## 2. 分子軌道法による分極率をもとにしたポリイミドのパッキングと固有複屈折の予測

今回計算の対象としたのは、酸無水物がBPDA, PMDA, P2FDA, ジアミンがPDA, ODA, DMDB, TFDB, ODAS, MDASのポリイミドである。それらのモデル化合物のファンデルワールス体積 $V_{vdw}$ を表1に挙げた。また、それぞれのポリイミドについて算出された分極率の等方平均値 $\alpha_{iso}$ および異方性 $\Delta\alpha = \alpha_1 - (\alpha_2 + \alpha_3)/2$ は、単位体積あたりに換算するとそれぞれ表2と表3のようになる。

表1 モデル化合物のファンデルワールス体積  $V_{vdw}$  [ $\text{\AA}^3$ ]

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	304.877	385.216	410.239	438.874	427.782	427.909
PMDA	233.282	313.640	338.639	367.275	356.183	356.251
P2FDA	242.829	323.002	348.030	376.661	365.580	373.670

表2 ポリイミドの分極率の等方平均値  $\alpha_{iso}/V_{vdw}$

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	0.1523	0.1535	0.1508	0.1419	0.1509	0.1515
PMDA	0.1435	0.1477	0.1436	0.1330	0.1434	0.1437
P2FDA	0.1366	0.1437	0.1405	0.1305	0.1407	0.1375

表3 ポリイミドの分極率異方性  $\Delta\alpha/V_{vdw}$

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	0.1315	0.1231	0.1284	0.1206	0.1300	0.1271
PMDA	0.1034	0.1156	0.1084	0.0999	0.1053	0.1052
P2FDA	0.1075	0.1108	0.1051	0.0973	0.1029	0.0991

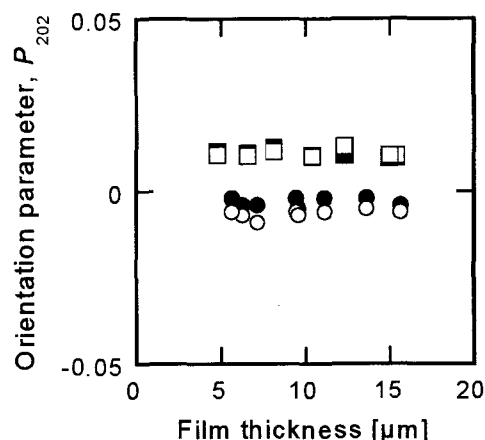
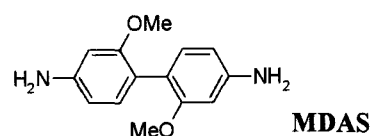
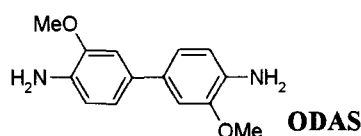


図4 イミド環平面の配向  
PMDA/TFDB □:大気側 ■:基板側  
P2FDA/TFDB ○:大気側 ●:基板側

これらを表 4 に挙げた実際の屈折率と比較して,  $K_p$ と $\Delta n^0$ を予測した. 結果を表 5 と表 6 に示す.

表 4 ポリイミドの屈折率(平均値)  $n$  ( $1.32\mu\text{m}$ )

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	1.715	1.672	1.680	1.599	—	—
PMDA	1.689	1.652	1.648	1.571	1.656	1.658
P2FDA	—	—	1.633	1.561	1.642	1.644

表 5 ポリイミドの $K_p$

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	0.616	0.583	0.598	0.575	—	—
PMDA	0.635	0.591	0.605	0.590	0.612	0.612
P2FDA	—	—	0.607	0.592	0.613	0.615

表 6 ポリイミドの固有複屈折

	PDA	ODA	DMDB	TFDB	ODAS	MDAS
BPDA	0.457	0.420	0.448	0.349	—	—
PMDA	0.390	0.401	0.384	0.342	0.379	0.375
P2FDA	—	—	0.373	0.335	0.371	0.363

まず, ポリイミドのパッキングに対する酸無水物及びジアミンの影響を考察する. 酸無水物がBPDAのものとPMDAのものを比較すると, PMDAのほうがより密にパッキングしている. これは, BPDAにおいて, ビフェニル部分のねじれが平面性を低下させ, パッキングを妨げているためと考えられる. また, PMDAをフッ素化してP2FDAとした場合には,  $K_p$ はほとんど変化していない. これは, 水素原子よりもフッ素原子のファンデルワールス半径が大きく, フッ素基導入によるパッキングの低下がすでにファンデルワールス体積に織り込まれてしまったためだと考えられる. 一方で, ジアミンを変えた場合, イミド基濃度が高くなるPDAを使用した場合にパッキングがもっとも密であり, それに対して, 主鎖に折れ曲がり構造ができるODAを使用した場合にはパッキングが疎になっている. しかし, おなじエーテル結合を側鎖に導入したODASおよびMDASを使用するとパッキングが密になる. これは, 分極しやすい部分が側鎖に導入されたために分子鎖間の相互作用が強くなったためと考えられる. また, DMDBとTFDBを使用したものを比較すると, DMDBのほうがパッキングが密になっている. これは, 嵩高いトリフルオロメチル基(-CF<sub>3</sub>基)を側鎖に導入することでパッキングが妨げられたためと考えられる.

次に, 固有複屈折を比較する. 酸無水物による違いを見ると, BPDAを使用したものはPMDAを使用したものよりも明らかに固有複屈折が大きい. 酸無水物の違いによるイミド基濃度の変化が, 体積あたりの分極率異方性を左右しているためだと考えられる. それに対して, PMDAをフッ素化しても固有複屈折はほとんど変化しない. パッキングの場合と同様, フッ素含量が低い場合にはフッ素化の影響は小さいことがわかる. ジアミンを変化させた場合, 側鎖が大きい方が固有複屈折が小さくなる傾向があるが, TFDBを使用したポリイミドは特異的に低い. これは, -CF<sub>3</sub>基を側鎖に導入することにより分極率の異方性が低下し, さらに, パッキングが疎になったために屈折率そのものが小さくなったからだと考えられる.

[参考文献]

- 1) Masatoshi Hasegawa, Takafumi Matano, Yoichi Shindo, and Tokuko Sugimura; *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).
- 2) M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chung; *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).
- 3) Kazuo Iida, Yukihiro Imamura, Can Liao, Shuhei Nakamura, and Goro Sawa; *Polym. J.*, **28**, 352 (1996).
- 4) Neil J. Everall and Arran Bibby; *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1083 (1997).
- 5) G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, and A. I. Kitaigorodskii; *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **A12**, 556 (1970).
- 6) 安藤慎治; 高分子論文集, **51**, 251 (1994).
- 7) M. F. Vuks; *Opt. Spectrosc.*, **20**, 361 (1964).