

偏光多角入射分解(p-MAIRS)赤外分光法を用いた ポリイミド薄膜の分子配向状態の定量評価

東工大院理工 ○増田 俊明・安藤 慎治, J S R(株) 岡田 敬・野辺 洋平・村主 拓弥

[要旨]

Si 基板上に製膜したポリイミド (PI) 薄膜における分子鎖の三次元的な配向状態の評価を目的として、偏光赤外多角入射分解分光法 (pMAIRS) を用いた測定と解析を行った。イミド化合物に特徴的な赤外 (IR) 吸収である C=O 非対称伸縮(1715 cm^{-1})、C-N 伸縮(1380 cm^{-1})のピーク強度を用いて、イミド環及び PI 分子鎖の配向度を評価した。すべての試料で分子鎖は面内配向性を示し、一方、イミド環は等方的な配向を示した。また膜厚が 250 nm, 80 nm の試料を比較すると膜厚の減少にともないイミド環、分子鎖ともに面内配向性が向上した。また異なるイミド化温度の試料の配向度を比較すると、直線性が高い分子構造を有する試料では高温処理により面内配向度が向上したが、屈曲性の分子構造を有する試料では面内配向度が減少した。前者は剛直な分子鎖の自発的な面内配向効果を示している。

[緒言]

PI はスーパーエンブラとして知られ、その優れた特性から様々な分野に応用されている。また、PI 薄膜は液晶ディスプレイの分子配向を誘起するための液晶配向膜として用いられているが、液晶の配向特性を評価する上で、PI 薄膜中における PI 分子の三次元的な配向状態を定量的に評価することはきわめて重要である。

高分子薄膜中の三次元的な分子配向状態を評価する手法として、偏光赤外(IR)法、Attenuated Total Reflection (ATR)-IR 法[1]、反射吸収(RAS)-IR 法[2]などが知られている。ここで、ATR-IR 法は全反射の際のエバネッセント波を利用するためそのしみこみ深さよりも薄い膜には適用できず、膜厚 1 μm 以下の試料への適用は困難である。一方、RAS 法は基板として Au などの金属を用いるため透過法と同一の試料への適用が難しい。また X 線吸収微細構造(NEXAFS)[3]や和周波発生分光法[4]を用いる方法もあるが、光源として高価な放射光やレーザー光を用いるため、高分子薄膜の配向状態を正確かつ簡易に評価する新たな手法が期待されている。本研究では Si 基板上に形成した PI 薄膜について、長谷川らにより開発された p-MAIRS 法[5]によりイミド環および PI 分子鎖の配向状態を定量的に評価することを試みた。

[実験]

酸二無水物部に CBDA、ジアミン部に DDM, ODA, EDTA, BAAB を用いた PI 薄膜を測定に用いた(Fig. 1)。PI 薄膜の調製は熱イミド化法を用いた。まず前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)溶液を窒素雰囲気下で合成した。この PAA 溶液を 1~2 日攪拌し重合が十分に進んだと

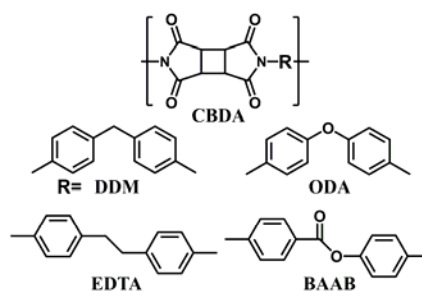


Fig. 1 4種のPIの分子構造

考えられる状態で、両面研磨 Si 基板 (FZ-grade, 抵抗率 > 1000 Ω) 上にスピコートにより製膜し窒素気流下 230°C で 30 分加熱して PI 薄膜を調製した。

pMAIRS スペクトル測定には赤外分光装置 (JASCO FT-IR 4200) と MARIS 測定用ユニット (JASCO AM-4000), ワイヤグリッド偏光子を組み合わせ、分解能 4 cm⁻¹、積算回数 16×4 回、4000~1000 cm⁻¹ の領域で窒素気流下において赤外線の入射角を 9°~44° の範囲で 7° 間隔で変化させ測定を行った。得られたスペクトルに対して MAIRS 演算式 (1) を用いて解析することで、面内 (IP)、面外 (OP) のスペクトルを算出した。

$$\begin{pmatrix} S_{IP} \\ S_{OP} \end{pmatrix} = (R^T R)^{-1} R^T S \quad (1)$$

S は各角度で測定したシングルビーム (SB) スペクトル、 S_{IP}, S_{OP} はそれぞれ面内、面外の SB スペクトルである。 R は入射赤外線の入射角 θ の成分比を表す行列で入射角 θ を用いて式 (2) のように表すことができる。

$$R = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \begin{pmatrix} \cos^2\theta_1 + \sin^2\theta_1 \tan^2\theta_1 & \tan^2\theta_1 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (2)$$

バックグラウンドとサンプルの両方で S_{IP}, S_{OP} を算出することで、試料の IP, OP の IR スペクトルを得た。

PI 分子の配向は一軸性であり、面内は等方的 (2 次元的) に配向しているが、面外では一軸配向しているため (Fig.2)、IP のスペクトル強度を 2 倍にすることでスペクトルおよび配向度の比較を行った。

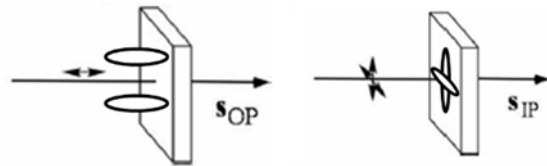


Fig. 2 分子鎖の IP, OP 配向の模式図

[結果と考察]

1. PI の IR スペクトル

CBDA-DDM PI の FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す。図中のピーク A, B はそれぞれイミド化合物に特徴的なイミド環 C=O の非対称伸縮 (1715 cm⁻¹)、C-N 伸縮 (1380 cm⁻¹) に帰属される。これらの振動モードはそれぞれイミド環平面と PI 分子鎖方向に平行な遷移モーメントを持つことから、これらのピーク強度比から配向関数： $P = (I_{OP} - I_{IP}) / (2I_{IP} + I_{OP})$ が算出可能となる。こ

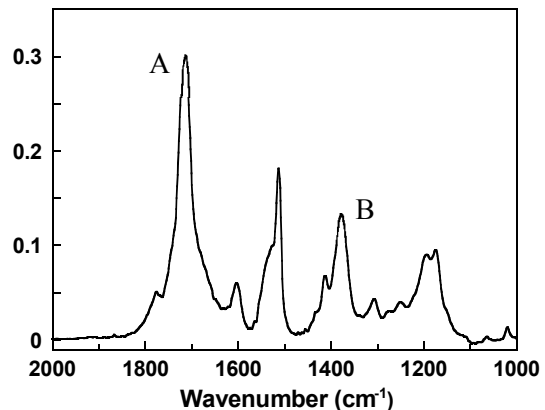


Fig. 3 CBDA-DDM の IR スペクトル

こで、 P の値は全分子が基板に対して垂直に配向した完全面外配向で $P=1$ 、ランダム配向で $P=0$ 、基板に対して平行に並んだ完全面内配向で $P=-0.5$ となる。

2. 膜厚に依存する配向度の変化

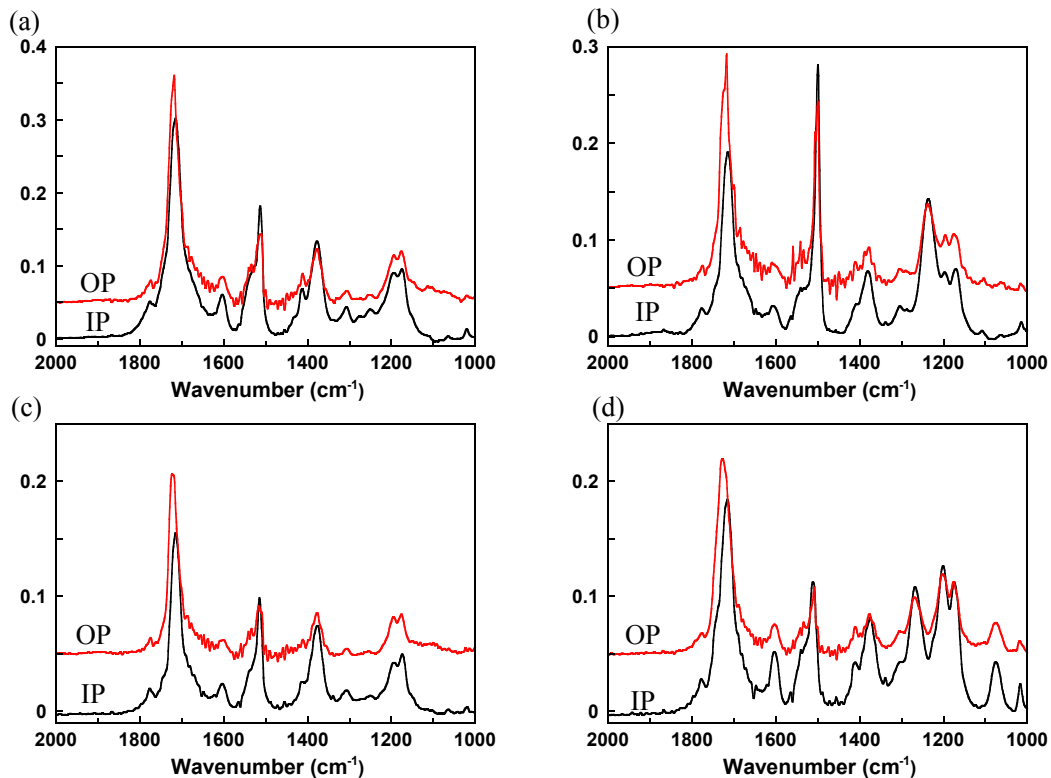


Fig. 4 (a) CBDA-DDM (b) CBDA-ODA (c) CBDA-ETDA (d) CBDA-BAAB の IP, OP スペクトル
 各試料 (膜厚 $d=250$ nm) の IP, OP スペクトルを Fig. 4 に示す。全ての試料で前述のピーク A, B が観測され、これらのピーク強度比からイミド環(P_I)と分子鎖(P_C)の配向関数を算出した。各試料の配向関数を Table 1 に示す。 P_I は全ての PI で小さな絶対値を示し、イミド環の配向はほぼ等方的であるのに対し、 P_C は $-0.26 \sim -0.16$ を示し、PI 分子鎖は面内への顕著な配向性を示している。また、分子の直線性、平面性が高い CBDA-BAAB は分子鎖、イミド環ともに面内方向への高い配向度を示すのに対し、屈曲性、柔軟性の高い CBDA-DDM, CBDA-ODA では分子鎖の面内配向度が小さくイミド環はわずかに垂直方向への配向を示した。

Table 1 各の試料の配向関数 P_C, P_I の値

$d=80$ nm の試料について	Polyimide	$P_C(250\text{nm})$	$P_C(80\text{nm})$	$P_I(250\text{nm})$	$P_I(80\text{nm})$
でも同様に測定し配向	CBDA-DDM	-0.164	-0.281	0.035	-0.133
関数を算出した (Table	CBDA-ODA	-0.184	-0.299	0.089	-0.165
1)。	CBDA-ETDA	-0.168	-0.326	-0.004	-0.114
すべての試料で膜厚	CBDA-BAAB	-0.265	-0.355	-0.020	-0.068

の減少に伴う配向度の増加が観測された。 P_I は負の値を示し、イミド環の面内への配向が誘起されていることが示唆される。また P_C も膜厚の減少に伴い顕著な減少を示しており、PI 薄膜の配向状態が膜厚に応じて変化する傾向が示された。

3. 熱処理温度の違いによる配向関数の変化

熱イミド化を 300°C で 30 分行った試料と 230°C で行った試料で配向関数の比較を行った。測定に用いた試料は全て膜厚 80 nm に調製し、イミド化温度以外の作製条件は全て同じである。各試料について測定した配向関数を Table 2 に示す。

Table 2 各イミド化温度における配向関数

Polyimide	$P_c(230^\circ\text{C})$	$P_c(300^\circ\text{C})$
CBDA-DDM	-0.238	-0.217
CBDA-ODA	-0.257	-0.232
CBDA-ETDA	-0.291	-0.322
CBDA-BAAB	-0.326	-0.345

ジアミン部の構造の屈曲性が高い CBDA-DDM, CBDA-ODA では熱イミド化温度の上昇により分子鎖の面内配向性が低下した。反対に、ジアミン部の直線性が高い CBDA-ETDA, CBDA-BAAB では、面内配向性が向上した。屈曲性の PI 分子鎖は直線性の PI 分子鎖に比べガラス転移温度 (T_g) が低いと考えられるが、熱イミド化温度(300°C)は各 PI の T_g 近傍または T_g 以上であるため、最高温度付近では分子の並進運動が活発化し、分子鎖の面内配向性が緩和されたために $|P_c|$ 値が低下したと考えられる。一方、 T_g が比較的高いと考えられる直線性の PI では、イミド化進行時に生ずる基板/薄膜間での引張応力による分子配向性の向上効果が、高温での運動活発化による配向緩和の効果よりも優勢であるため、結果として大きな $|P_c|$ 値が観測されたと考えられる。

[まとめ]

Si 基板上に製膜した CBDA 酸無水物から合成される 4 種の PI について pMAIRS 測定を行い、面内 (IP), 面外 (OP) スペクトルの強度比からイミド環と分子鎖の配向関数を算出した。すべての試料で PI 分子鎖は面内配向性を示したが、一方、イミド環はほぼ等方的な配向を示した。特に、直線性、平面性の高い CBDA-BAAB は顕著な面内配向性を示した。膜厚を 250 nm から 80 nm に変化させると、イミド環、分子鎖ともに面内配向性が向上した。イミド化温度を変化させて配向度を比較すると、直線性の高いジアミン構造を有する PI では高温でイミド化した試料において面内配向性が向上した。一方、屈曲性のジアミン構造を有する PI では高温イミド化により面内配向性が減少した。300°C でのイミド化は屈曲基を有する PI の T_g に近い温度であるため、高温において分子の並進運動性が活発化し、その結果、面内の配向性が緩和されて面内配向性が減少したと考えられる。

[参考文献]

- [1] Y. Terui, S. Matsuda, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **43**, 2109 (2005).
- [2] T. Hasegawa, D.A. Myrzakozha, T. Imae, J. Nishijo, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B* **103**, 11124 (1999).
- [3] T. Sakaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, Y. Ouchi, H. Oji, K. Seki, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9191 (2001).
- [4] H. D. Jayathiake, M. H. Zhu, C. Rosenblatt, A.N. Bordenyuk, C. Weeraman, A.V. Benderskii, *J. Chem. Phys.* **125**, 64706 (2006).
- [5] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002).