

多角入射分解(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

【緒言】ポリイミド (PI) の薄膜は、液晶ディスプレイの液晶配向膜などに用いられており、PI 薄膜中における PI 分子の三次元的な配向状態を精密に評価することは重要である。高分子薄膜中の分子配向状態を評価する方法として、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が、ATR は膜厚 1 μm 以下の薄膜には不適であり、また RAS は金 (Au) 基板を用いるため透過法と同一試料への適用が難しい。本研究では Si 基板上に形成した PI 薄膜について、偏光多角入射分解分光法 (p-MAIRS) [3] 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。

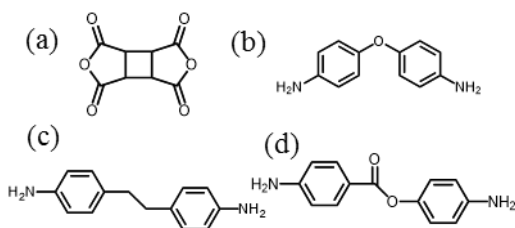
【実験】酸二無水物として CBDA、ジアミンとして ODA、ETDA、BAAB の 3 種 (Scheme 1) を用いて合成したポリイミド酸溶液を両面研磨 Si 基板上に製膜し、窒素中 230 $^{\circ}\text{C}$ で 30 min イミド化させることで PI 薄膜を調製した (膜厚: ~ 250 nm)。分光計は、日本分光 FT-IR4200 にワイヤグリッド偏光子、MAIRS ユニット AM-4000、Si 補償板を組み込んで使用した。入射角は 9 $^{\circ}$ から 44 $^{\circ}$ まで 7 $^{\circ}$ 刻みに変化させ、窒素気流下で測定した。得られたスペクトルに MAIRS 演算を行うことで面内 (In-plane, IP) と面外 (Out-of-plane, OP) のスペクトルを得た。

【結果と考察】CBDA-BAAB の IP, OP スペクトルを Fig. 1 に示す。図中の矢印で示した位置にイミド環 C=O の非対称伸縮 (1715 cm^{-1})、C-N 伸縮 (1380 cm^{-1}) のピークが観測された。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 $P = (I_{\text{OP}} - I_{\text{IP}}) / (2I_{\text{IP}} + I_{\text{OP}})$ が算出できる。ここで、 P 値は完全面外配向で $P=1$ 、ランダム配向で $P=0$ 、完全面内配向で $P=-0.5$ となる。各試料のイミド環 (P_1) と分子鎖 (P_C) の配向関数を Table 1 に示す。 P_1 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と考えられるのに対し、 P_C は $-0.26 \sim -0.16$ を示し、PI 分子鎖は顕著な面内配向性を示している。3 種の PI を比較すると、分子の直線性と平面性が高い CBDA-BAAB は分子鎖、イミド環ともに高い配向度を示し、屈曲性、柔軟性の高い CBDA-ODA は分子鎖の面内配向が小さく、イミド環がわずかに垂直方向への配向を示している。また、膜厚 150 nm の PI 薄膜の配向度を算出したところ、各試料とも P_C , P_1 値が減少し、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。

[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. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4112 (2002).



Scheme 1 Structures of (a) CBDA, (b) ODA, (c) ETDA, and (d) BAAB

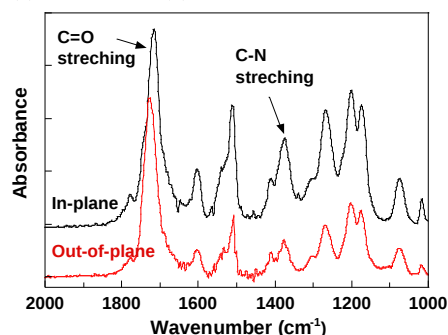


Fig. 1 In-plane and out-of-plane p-MAIRS spectra of CBDA-BAAB.

Table 1 Estimated order parameters of PIs.

Polyimide	P_C	P_1
CBDA-ODA	-0.1843	0.0894
CBDA-ETDA	-0.1678	-0.0040
CBDA-BAAB	-0.2650	-0.0201

Molecular Orientation Analysis of Polyimide Thin Films Using Infrared p-Polarized Multiple-angle Incidence Resolution Spectrometry (p-MAIRS).

Toshiaki MASUDA, and Shinji ANDO (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tmasuda@polymer.titech.ac.jp