

偏光赤外多角入射分光法 (pMAIRS) を用いた ポリイミド薄膜における三次元配向状態の定量評価

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

[緒言] 脂環式酸二無水物から合成される半芳香族ポリイミド (PI) は、透明性や耐熱性、機械的強度などの特性から液晶分子に配向を誘起させるための配向膜などとして利用されている。PI 薄膜中における PI 分子鎖の三次元的な配向状態を評価する分析法として、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-IR 法は全反射時のエバネッセント波を利用するためその侵入深さよりも薄い膜 (<1 μm) には適用困難であり、また RAS 法は金 (Au) などの金属基板を用いるため透過法と同一試料への適用が難しい。膜厚 50~250 nm の高分子薄膜の三次元的な配向状態を定量的かつ簡易に評価する新たな手法として、本研究では Si 基板上に形成した PI 薄膜について、偏光多角入射分解フーリエ変換赤外分光法 (pMAIRS) [3]によりイミド環および PI 主鎖の配向状態を精密に評価することを試みた。

[実験] PI の原料物質として酸二無水物に CBDA、ジアミンに DDM, ODA, ETDA, BAAB を用いた (Fig. 1)。PI 薄膜は両面研磨した Si 基板上に前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布・乾燥後、 N_2 気流下 230°C または 300°C で 30 分の熱イミド化を行い調製した。pMAIRS スペクトル測定には、真空試料室を有する赤外分光装置 (JASCO FT-IR 6100) に偏光子と MARIS 測定用ユニット AM-4000 を組み合わせ、赤外線の入射角を 7°間隔、9°~44°の範囲で変化させて得た

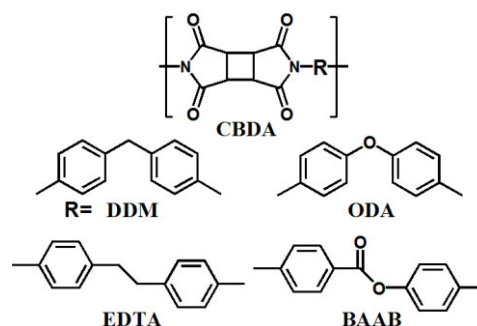


Fig. 1 Molecular structures of polyimides (PIs).

スペクトルに MAIRS 演算[3]を施すことで、面内 (In-plane, IP) および面外 (Out-of-plane, OP) のスペクトルを算出した。測定条件は分解能 4 cm^{-1} 、積算 64×4 回、波数域：4000~1000 cm^{-1} とした。

Analysis of Three dimensional Molecular Orientation in Polyimide Thin Films Using p-Polarized Infrared Multiple-angle Incidence Resolution Spectrometry.

Toshiaki MASUDA, Shinji ANDO (Dept. Chem.& Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan), Takashi OKADA, Youhei NOBE, Takuya SUGURI (JSR Corp.)

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

Key Word: Polyimide / Molecular orientation / p-MAIRS / FT-IR

Abstract: p-Polarized infrared multiple angle incidence resolution spectrometry (pMAIRS) were applied to semi-aliphatic polyimide (PI) thin films formed on Si substrate (~80 nm-thick) to estimate their three dimensional molecular orientation structures. pMAIRS enables to analyze not only in-plane (IP) but also out-of-plane (OP) orientation using anisotropy in characteristic IR absorption bands. The orientational coefficients were estimated for the main chain (P_C) and 5-membered imide ring (P_I) for four kinds of PIs derived from an alicyclic dianhydride (CBDA). The P_I values estimated for 250 nm-thick films are very small for all the PIs, indicating that imide rings are almost randomly oriented. In contrast, the estimated P_C values in the range of -0.16 ~ -0.26 indicate that the PI main chains are preferentially oriented in the IP direction. For thinner PI films at ca. 80 nm, the orientations of PI chains were more significant than the thicker films, which demonstrates that three-dimensional orientation of PI chains is sensitive to film thickness. For the PI films imidized at 300°C, the orientations of main chains of CBDA-DDM and CBDA-ODA are more isotropic than those imidized at 230°C. In contrast, the main chains of CBDA-ETDA and CBDA-BAAB PIs are significantly oriented in the IP direction. Since the PIs containing bent and flexible linkages have lower glass transition temperatures (T_g), their main chains undergo vigorous molecular motion at higher temperatures close to T_g , which causes relaxation of the IP orientations. These results agree well with the in-plane/out-of-plane birefringence (Δn) of the PI films measured by spectroscopic ellipsometry.

[結果と考察] 熱イミド化を 230℃で行った CBDA-BAAB (膜厚 250 nm) の IP, OP スペクトルを Fig. 2 に示す。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、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振動の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係数 $P = (I_{OP} - I_{IP}) / (2I_{IP} + I_{OP})$ 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。各試料におけるイミド環 (P_I) と分子鎖 (P_C) の配向係数を Table 1 に示す。 P_I は全ての PI で絶対値 ($|P_I|$) が小さく、これよりイミド環の配向がほぼ等方的と考えられるのに対し、 P_C は $-0.26 \sim -0.16$ と明確な負の値を示し、PI 分子鎖は顕著な面内配向性を示している。次いで、膜厚 80 nm の PI 薄膜の配向度を算出したところ、各試料とも $|P_C|$ 値が増大し、PI 分子鎖の面内配向が薄膜化に応じて顕著になる傾向が示された。

熱イミド化を 300℃で行った PI 薄膜 (膜厚 80 nm) の配向度を同様に算出し、異なる熱処理温度における P_C 値を Table 2 で比較する。屈曲性の連結基を有する CBDA-DDM, CBDA-ODA では熱処理温度の上昇により $|P_C|$ 値が減少し、主鎖の面内配向性が低下する。一方、構造の直線性が高い CBDA-ETDA, CBDA-BAAB では、熱処理温度の上昇により $|P_C|$ 値が増大し、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℃) は各 PI の T_g 近傍または T_g 以上であるため、分子の並進運動が最高温度付近で活発化し、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、大きな $|P_C|$ 値が観測されたと考えられる。

最後に pMAIRS 法にて観測された分子配向係数の妥当性を評価するため、分光エリプソメトリーにより測定した面内／面外の複屈折 (Δn , 波長 1310 nm) と DFT 法で計算した固有複屈折 (Δn^0) を用いて配向係数 (P_{200}) を算出し、相互の比較を行った [4]。ここで $\Delta n = -\Delta n^0 \cdot P_{200}$ の関係を用いた。異なる熱処理温度で調製した PI 試料の P_{200} を Table 3 に示す。得られた $|P_{200}|$ 値は、熱イミド化温度の上昇にともなって CBDA-DDM と CBDA-ODA は減少し、CBDA-ETDA と CBDA-BAAB では増加した。pMAIRS 測定より得られた P_C 値と、複屈折から評価した P_{200} が同様の傾向を示したことから、pMAIRS 法は高分子薄膜 (膜厚 50~250 nm) 中における三次元的な配向状態を定量的に評価する優れた手法と言える。

[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). [4] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004).

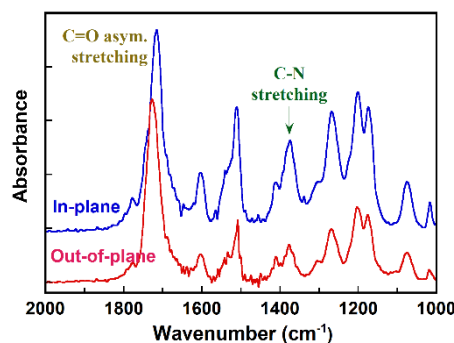


Fig. 2 In-plane (IP) and out-of-plane (OP) p-MAIRS spectra of CBDA-BAAB.

Table 1 Estimated order parameters of PIs.

Polyimide	P_C	P_I
CBDA-DDM	-0.164	0.035
CBDA-ODA	-0.184	0.089
CBDA-ETDA	-0.168	-0.004
CBDA-BAAB	-0.265	-0.020

Table 2 Estimated order parameter P_C for PIs imidized at different temperatures.

Polyimide	230℃	300℃
CBDA-DDM	-0.238	-0.217
CBDA-ODA	-0.257	-0.232
CBDA-ETDA	-0.291	-0.322
CBDA-BAAB	-0.326	-0.345

Table 3 Estimated order parameter P_{200} by spectroscopic ellipsometry and DFT calc.

Polyimide	230℃	300℃
CBDA-DDM	-0.068	-0.028
CBDA-ODA	-0.085	-0.079
CBDA-ETDA	-0.096	-0.146
CBDA-BAAB	-0.147	-0.220