

液晶性前駆体から生成する全芳香族ポリイミド薄膜の pMAIRS 法に基づく高次構造解析

東工大物質理工¹ ○石毛 亮平¹・田中 和幸¹・柳瀬 圭太¹・安藤 慎治¹

【諸言】 赤外領域における偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS 法) は、赤外分光法に特有の高い官能基選択性により、既存の手法では困難であった明確な周期秩序構造をもたない複合系薄膜 (膜厚 < 300 nm) の配向解析に対して極めて強力な手法である[1]. 我々はこれまでに、この pMAIRS 法と加熱昇温装置を組み合わせることで温度可変 (VT-) pMAIRS 法を開発し、Si 基板上に製膜した全芳香族ポリイミド (PI) の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 薄膜の昇温過程におけるイミド化に伴う分子鎖配向変化のその場測定に適用することで、面内配向性の定量評価に成功している[1,2]. その結果、イミド化過程においてピロメリット酸 (PMDA) 骨格を有する PI においては部分的に垂直配向した PAA セグメントを排除しつつ PI セグメントの面内配向性が増大する一方で、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 (sBPDA) 骨格を有する PI では PAA と PI セグメントの面内配向性が同時に増大しつつイミド化することを解明した[2]. さらに分光エリプソメトリーにより計測した複屈折から評価される面内配向度との比較に基づいて、pMAIRS 法の高い定量性、及びその適用可能な膜厚範囲が 500 nm 未満であることを実験的に初めて明らかにした. 近年、剛直性共役高分子からなる薄膜は有機薄膜太陽電池、電界発光素子、フレキシブルトランジスタなどの次世代の電子光学素子の基盤材料として注目を集めているが、分子鎖配向は電気伝導度の異方性や発光の偏光特性等の物性を左右する重要な因子と見なすことができる. このような高分子薄膜材料の発展に伴い、薄膜中における分子鎖配向を精密かつ簡易に定量評価可能な手法が強く望まれている現状で、既存の赤外分光光度計を活用できる VT-pMAIRS は有力な手段となり得る. 本研究においては、直線性の高い半剛直性高分子であるポリアミド酸エステル (PAE) を前駆体とする PI の加熱製膜過程において VT-pMAIRS 測定を実施し、分子鎖配向挙動を調査した. さらに、製膜した PI 膜に対して斜入射広角 X 線回折測定 (GI-WAXD) 測定に基づき配向度を評価し、pMAIRS 法から得られる配向度と比較することで、膜の不均一性について議論した.

【実験】 ピロメリット酸無水物 (PMDA) と *n*-アルコール $C_nH_{2n}OH$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$) から得られるハーフエステル化合物の酸塩化物と含フッ素芳香族ジアミンの TFDB を NMP 中で重縮合し、水へ再沈殿した後にアセトンで洗浄することで、目的とするポリアミド酸エステル (PM_n, n はアルキル側鎖の炭素数) を得た (Fig. 1). この PAE は昇温により *n*-アルコールを脱離しつつイミド化し、PI (PMDA-TFDB) が生成することを熱重量分析、およびフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法により確認した. PAE の 1wt% NMP 溶液を紫外線/オゾン洗浄した Si 基板上にスピコート後、窒素気流下 70 °C で乾燥して PAE 薄膜 (膜厚: 100~200 nm) を調製した. VT-pMAIRS 測定には真空試料室を備えた赤外分光計 (日本分光製 FT-IR 6100) を用い、基板上的試料にセラミックヒーターと熱電対を密着することで試料温度を制御した. 赤外 p 偏光の入射角を 9° から 44° まで 7° 毎に変化させた際に得られる 6 組のシングルビームスペクトル (SBS) に関する回帰方程式を解くことで[1], 試料とバックグラウンドの各々に対して面内 (in-plane, IP) 及び面外 (out of plane, OP) の SBS を得た. 各 SBS の計測条件は、分解能 4 cm^{-1} , 積算数 64×4 回, 測定波数域は $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ とした. GI-WAXD 測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF (茨城県つくば市) の BL-6A にて実施した (課題番号: 2017G693). X 線波長は 1.5 Å , カメラ長は 300 mm とした. 分子鎖の配向状態は Fig. 2 に示すオイラー角 (ヨー角 ϕ , ピッチ角 θ , ロール角 ψ) を用いて定義した (図中 x 軸が分子鎖方向, xz 面がイミド環面に平行).

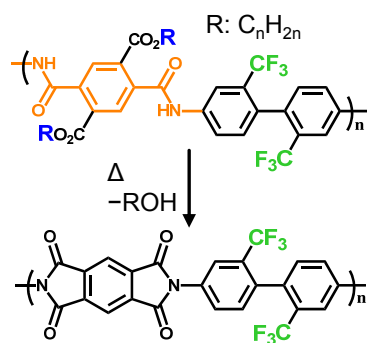


Fig. 1 Chemical structure of PM_n and resultant PMDA-TFDB.

Higher order structure analysis based on pMAIRS method for aromatic polyimide thin film prepared from liquid crystalline precursor Ryohei ISHIGE¹, Kazuyuki TANAKA¹, Keita YANASE¹, Shinji ANDO¹

(¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan ¹Tel/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp

【結果と考察】各 PMn に対して測定した IP と OP スペクトルそれぞれにおいて、イミド化前の 65 °C では 1730 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 及び 1490 cm⁻¹ 付近にエステル基の C=O 逆対称伸縮振動, アミド基の伸縮振動, 及びジアミン部ベンゼン環の C=C 伸縮振動にそれぞれ帰属されるピークが観測され, 昇温に伴うイミド化により 1370 cm⁻¹ 付近に C-N 伸縮振動に帰属されるピークが新たに観測された. 特に PI においては, C=C 伸縮振動と C-N 伸縮振動の遷移双極子モーメントは分子軸に平行であり, C=O 逆対称伸縮振動のそれは分子軸に垂直となるため, これらのピーク面積強度の二色比から次式 (1), (2) に基づき各オイラー角に関する方向余弦の二乗平均値を評価できる. すなわち $A_{\parallel, \text{OP}}/A_{\parallel, \text{IP}} = (1 + \langle \cos^2 \varphi \rangle) \cdot \langle \tan^2 \theta \rangle$ (1), $2A_{\perp, \text{IP}}/A_{\perp, \text{OP}} = \langle \tan^2 \theta \rangle + \langle \tan^2 \psi \rangle / \langle \cos^2 \theta \rangle$ (2), かつスピノコート膜では $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1/2$. ここで $A_{\parallel, \text{IP}}$ は分子軸に平行な遷移モーメントを有する吸収の IP スペクトルにおけるピーク面積強度を表す ($\parallel$, $\perp$ は遷移モーメントの分子軸に対する方位を示す). また, 分子鎖の面内配向性の指標となる一軸性配向秩序度 S は $\theta_z = \theta + \pi/2$ として $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ により定義される (対称軸は膜厚方向, 完全面内配向の場合 $S = -0.5$, ランダム配向の場合で $S = 0$). Fig. 3 に PM8 の PAE セグメント及び PI セグメントの各配向度 S_{PAE} と S_{PI} , 及び 350 °C で加熱処理後の薄膜を基準とした相対イミド化率 χ の温度依存性を示す. ここで方向余弦の性質より $\langle \cos^2 \theta \rangle + \langle \cos^2 \varphi \rangle + \langle \cos^2 \psi \rangle = 1$ であり, 同一組成の薄膜については配向度に依存せずに $2A_{\text{IP}} + A_{\text{OP}}$ が一定となることを利用して χ を評価した. また, S_{PAE} と S_{PI} は C=C 及び C-N 結合の伸縮振動に起因するピークの吸光度がイミド化率に依存しない仮定のもとで C=C 結合の S 値が $(1 - \chi) \cdot S_{\text{PAE}} + \chi \cdot S_{\text{PI}}$ に等しく, C-N 結合の S 値は S_{PI} 等しいことを利用して各々評価した. 昇温に伴い PAE セグメントの面内配向性が PI セグメントに先行して増大し, イミド化初期においては PI セグメントの面内配向性が PAE セグメントに比較して低いことが明らかとなり, 膜が不均一性を有することが示唆された. この現象を追究すべく, VT-pMAIRS 測定に使用した Si 基板上の薄膜に対して GI-WAXD 測定を実施した (Fig. 4, 入射角を 0.20° として撮影した散乱像). 隣接 PI 分子鎖間距離に対応する散漫な散乱が子午線上に, 一方, 繰り返し単位長の 1/3 の大きさに対応する弱い散乱が赤道線上に集中して観測され, 膜中で PI 分子鎖が強く面内配向していることが明らかである. 子午線上の散漫な散乱の方位角強度分布から評価した S 値は -0.29 であり, pMAIRS 測定で得られた -0.22 と比較して面内配向性が高いことを見出した. GI-WAXD に基づく解析では配向性の高い領域を観測しうる点に注意すると, 得られた PI 薄膜には面内配向性の高い領域と低い領域が共存していることが示唆される. この結果と pMAIRS 測定で見出した S_{PAE} と S_{PI} の温度発展挙動の差異から, 面内配向性の低い領域から PI が生成し始め, その後, より強く面内配向する領域で PI が生成するモデルが考えられる. すなわち, 前駆体である PMn と生成する PMDA-TFDB の分子鎖軸方位が異なるため, イミド化はより自由体積分率と分子鎖の易動度の大きい領域から開始すると考えられる. 以上より, VT-pMAIRS 測定と GI-WAXD 測定の両面から PMn のスピノコート膜中に不均一構造が存在することが示唆され, これにより前駆体 PAE と生成した PI セグメントの面内配向挙動に差異が現れることが明らかとなった.

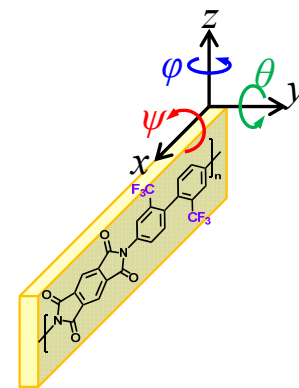


Fig. 2 Three Euler angles to define molecular orientation.

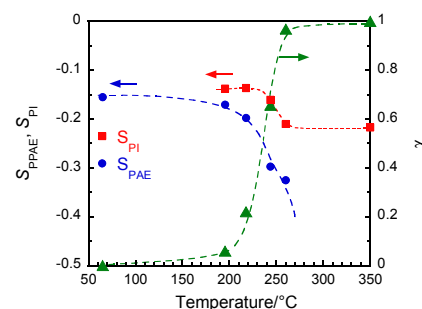


Fig. 3 Evolution in S_{PAE} , S_{PI} , and χ during heating process of PM8.

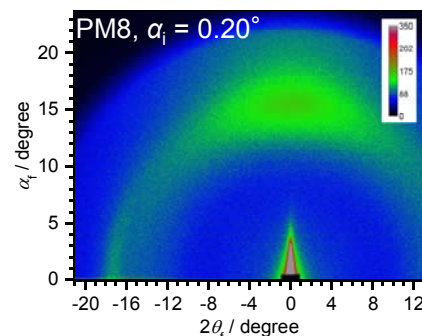


Fig. 4 GI-WAXD pattern of PMDA-TFDB PI generated from PM8 thin film on an Si wafer.

【参考文献】 [1] Hasegawa, T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4112. [2] Ishige, R.; Tanaka, K.; Ando, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *219*, 1700370.