

液晶性ポリイミド前駆体薄膜の pMAIRS 法および GI-WAXD 法に基づく 高次構造解析

(東工大・物質理工) ○石毛 亮平, 田中 和幸, 安藤 慎治

【緒言】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な測定対象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], [2]。我々はこれまでに、この pMAIRS 法と加熱装置を組み合わせることで温度可変 (VT-) pMAIRS 法を開発し、さらに pMAIRS 法及び分光エリプソメトリー法から評価される面内配向度を精密に比較することで pMAIRS 法の高い定量性を実証し、適用可能な試料膜厚が 500 nm 未満であることを実験的に初めて明らかにした[2]。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おり、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である。これらの材料開発において、既存の赤外分光光度計を活用し容易に実施可能な VT-pMAIRS は薄膜中における分子鎖配向を迅速かつ精密に定量評価する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, Fig. 1) 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) 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】 Fig. 1 に示す側鎖炭素数 n ($n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$) の PAE (PMn) の 1wt% NMP 溶液を、紫外線/オゾン洗浄した Si 基板上にスピンコート後、窒素気流下 70°C で乾燥することで薄膜試料 (膜厚: 100~200 nm) を得た。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。9°から 44°まで 7°毎の異なる入射角で赤外 p 偏光を入射した際に得られる 6 組のシングルビームスペクトル (SBS) 群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する面内 (in-plane, IP) 及び面外 (out of plane, OP) の SBS, 延いては IP および OP 吸収スペクトルが得られる。また、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 (つくば市) の BL-6A にて実施し (波長 1.5 Å), VT-pMAIRS 測定と同一の試料を用いた (課題番号: 2017G693)。

【結果と考察】 Fig. 2 に pMAIRS の IP と OP スペクトルの二色比 D より評価した PAE および PI セグメントの一軸配向秩序度 S の温度依存性を示す。ここで $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$, θ は対称軸と分子軸のなす角であり、完全面内配向では $S = -0.5$ となる。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 と PAE セグメントの S 値が一致しないことから、膜は不均一性を有することが示唆された。生成した PI 膜の S 値は -0.22 であった。この不均一性について検証すべく、同一の薄膜試料に対して GI-WAXD 測定を実施した (Fig. 3, 入射角 α_i)。子午線付近に集中した分子間距離に対応する散漫な散乱から S 値を評価すると -0.29 となり、pMAIRS 法よりも高い面内配向性を示した。WAXD 解析では高秩序の領域を選択的に捉えているため、この結果は得られた PI 薄膜内に面内配向性の高い領域と低い領域が共存することを意味し、pMAIRS の結果を支持する。また、この GI-WAXD と Fig. 2 の結果を併せると、イミド化は面内配向性の低い低秩序領域から始まり、その後、高秩序領域がイミド化すると考えられる。

【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.

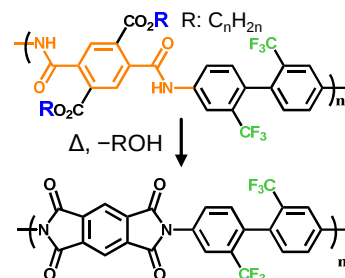


Fig. 1 Chemical structure of PMn and resultant PI, PMDA-TFDB.

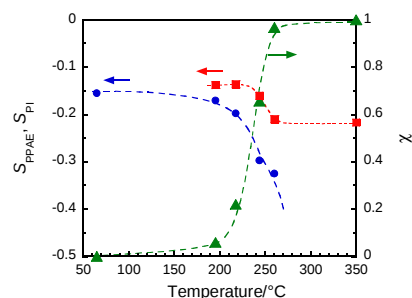


Fig. 2 Evolution in S_{PAE} , S_{PI} , and χ during heating process of PM8.

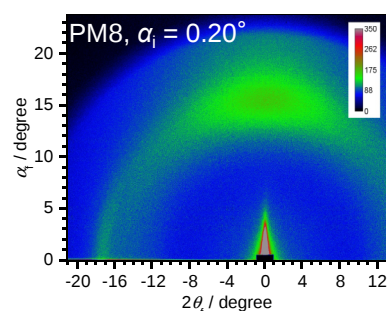


Fig. 3 GI-WAXD pattern of PI thin film generated from PM8 on Si wafer.