

P-05

温度可変 pMAIRS 法を活用したポリイミド製膜過程における分子鎖配向挙動の解析

(東工大・物質応化) ○石毛 亮平, 田中 和幸, 安藤 慎治

【緒言】ポリイミド(PI)薄膜(厚さ < 500 nm)は液晶ディスプレイの配向膜として広く用いられ, 強い面内配向性を発現する PI の設計が求められている. PI 分子鎖の面内配向は熱イミド化過程で進展するため, 熱処理工程における分子鎖配向挙動の解明が高性能 PI 配向膜の開発につながる. 熱処理工程は, 溶媒の蒸発, イミド化(脱水・閉環), 配向変化が同時かつ連続的に起こる複雑な過程であり, 官能基選択性の高いフーリエ赤外分光法(FT-IR)が最適な配向評価手法であるが, 従来の透過法では面内(IP)スペクトルしか得られず, 面内配向性の評価に必須の面外(OP)スペクトルを同時に計測することは困難であった. 近年, 異なる入射角(9~44°, 7°毎)で試料に p 偏光を入射し, 得られたシングルビーム(SB)スペクトル群に対し回帰方程式を解くことで IP と OP スペクトルを分離する手法(pMAIRS)が開発され[1], FT-IR 測定を基盤とした薄膜の配向評価が容易となった. 本発表では, この赤外 pMAIRS 法に自作の温度可変(VT)装置を組み合わせた VT-その場(in situ)計測手法, 熱処理過程における前駆体ポリアミド酸(PAA)薄膜の分子鎖配向挙動の評価結果, および配向機構の分子構造依存性について報告する[2].

【実験】 Fig. 1 に示す一般的な 6 種の芳香族 PI について, スピンコート法により両面研磨 Si 基板上に PAA 溶液を展開後に N₂ 気流下 70°C で 1h 乾燥することで試料薄膜を調製し(膜厚~100 nm), 室温から 260°C までの昇温過程における赤外 pMAIRS 測定を実施した. 測定には真空試料室を備えた赤外分光光度計 FT/IR-6100 に AM-4000 試料回転ステージ(ともに日本分光製)を使用し, Si 基板上的試料薄膜をセラミックヒーターにより加熱しつつ, SB スペクトルを計測し, IP および OP スペクトルを取得した.

【結果と考察】代表例として PMDA-ODA の熱イミド化過程における分子鎖配向挙動を Fig. 2 に示す. 一軸配向度 S は $S = (3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2$, θ は対称軸(スピンコート膜の場合, 膜厚方向に相当)と分子長軸のなす角, で定義され, $S = -0.5, 0, 1$ は各々完全面内配向, ランダム, 完全垂直配向に対応する. 興味深いことに, イミド化とともに PI セグメントの面内配向性が増加する一方, PAA セグメントはやや面外へと配向する挙動が観測された. これは持続長が長く自発的に面内配向する PAA の一部セグメントが, 面外配向する PAA セグメントを排除しつつ優先的にイミド化した結果と考えた. 一方, BPDA-PPD では PAA と PI の面内配向性が同時に増大する結果が得られ, イミド化時の体積収縮により生じる収縮応力によって面内配向が誘起されると考えた.

【参考文献】

- [1] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4112-4115.
 [2] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700370

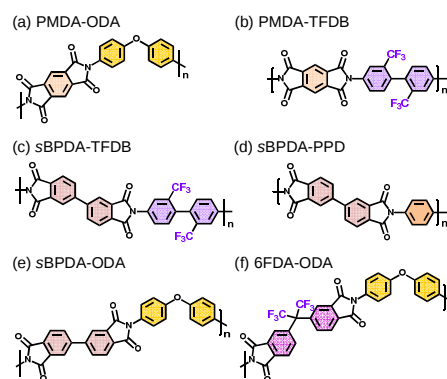


Fig. 1 Chemical structures of six fully aromatic PIs investigated by VT-pMAIRS.

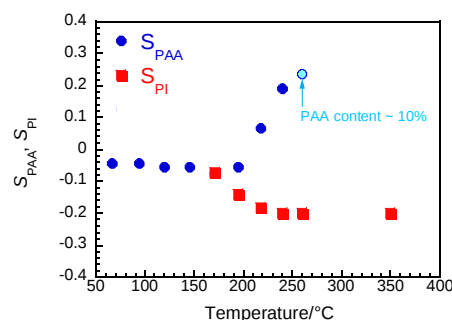


Fig. 2 Orientation order parameter S of PAA and PI segments of PMDA-ODA during heating process.

Chain Orientation Analysis for Thin Film Aromatic Polyimides during Thermal Curing Based on Variable Temperature pMAIRS FT-IR Spectroscopy.

Ryohei ISHIGE, Kazuyuki TANAKA, Shinji ANDO, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp