

赤外分光法による高分子薄膜の精密構造解析

東工大・物質理工 ○石毛亮平, 田中和幸, 安藤慎治

【緒言】近年、各種デバイスのフレキシブル化に向けて、機能性高分子薄膜の研究が活発化しており、その機能を左右する薄膜中の化学反応、分子鎖配向、形態、高次構造を精密かつ簡易に分析可能にする手法の確立が強く望まれている。高分子薄膜の代表的な配向解析手法には、分光エリプソメトリー法、微小角入射広角 X 線回折法 (GI-WAXD) があるが、各々に原理上の課題も存在する。分光エリプソメトリー法の解析はモデルに依存する上に試料には高い平滑性が要求され、また得られる情報もモデル化した各層に対する平均値であるために多成分の複合材料の取扱いは容易ではない。また、GI-WAXD 法は明確な回折像を示さない非晶性材料の精密解析には適さない。しかし、実際的高分子材料の開発においては、非晶質、配向非晶、または乱れた結晶など明確な秩序構造をもたない多成分から成る薄膜の解析が必要とされる場合が多い。非晶質の多成分系薄膜にも有効かつ簡便な分析手法の代表例にフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) があるが、従来の透過法では面内 (in-plane, IP) 方向のスペクトルしか得られないため、精密解析には不十分である。面外 (out of plane, OP) 方向のスペクトルを計測可能な手法に全反射臨界角 (ATR) 法、反射吸収 (RAS) 法があるが、ATR スペクトルの解析には試料の屈折率が必須であり、試料厚が赤外光の浸み込み深さに満たない薄膜の解析には適していない。また RAS 法は薄膜に適用可能なものの、基板を金属とする必要がある上に OP スペクトルしか得られないため、同一試料の OP と IP スペクトルを直接比較できない課題がある。一方、長谷川により近年開発された pMAIRS 法は、測定波長域において光学的に透明かつ屈折率が十分に大きい基板上に作製された薄膜に対して、一切の仮定や試料の屈折率を必要とせずに、IP と OP 方向の吸収スペクトルを同一の縦軸スケールで同時に取得できる画期的な手法である[1]。この pMAIRS 法は回帰分析の一種であるために、計量誤差の原因となる凹凸が存在する薄膜に対しても定量的な分析が可能である点も、他の分光学的手法と比較して際立った特徴である。特に、赤外領域における pMAIRS は、Si や Ge 等の中赤外域で透明かつ高屈折率の基板を容易に入手でき、FTIR 法特有の高い官能基選択性を活用できるため、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) の反応解析や分子配向解析に対して極めて強力な手法である。本講演では、全芳香族ポリアミド薄膜を標的として、pMAIRS 法に独自の温度可変装置を組み合わせた温度可変 (VT)-pMAIRS 法を駆使することにより見出された新規現象[2]について報告する。

【実験】測定試料となる薄膜は、ポリアミド酸 (PAA)、またはポリアミド酸エステル (PAE) 前駆体 PMn (Fig. 1) の NMP 溶液 (2wt%) を両面研磨 Si 基板上にスピコートした後、窒素気流下 70 °C で乾燥して得た。各前駆体の合成は既報に従った[3]。これらの前駆体薄膜に対し、昇温過程における VT-pMAIRS 測定を実施し、熱イミド化に伴う配向変化を追跡した。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、Si 基板上の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、試料とバックグラウンドの各々に対して IP 及び OP 方向の SBS を得た。各 SBS の測定条件は、分解能 4 cm⁻¹、積算数 64 回、測定波数域は 4000–1000 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)。

Precise Analysis of Polymer Thin Films based on Infrared Absorption 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/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp