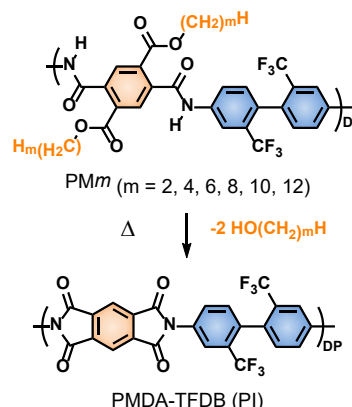


GI-WAXS および温度可変 pMAIRS 法に基づく非結晶性高分子薄膜の 熱反応過程における三次元分子配向の定量解析

東工大・物質理工 ○石毛亮平

【緒言】太陽電池やディスプレイなどの電子機器に柔軟性を付与する要望から、それらに適用される有機薄膜材料のさらなる高性能化・高機能化が求められている。有機・高分子材料の機能・物性は一次構造のみならず分子の形態・配向、分子の凝集・充填様式などの高次構造に強く依存する。また、機能性薄膜は加工が困難な場合も多いため、溶剤可溶性の前駆体溶液を塗布後に熱処理して所望の薄膜を得る試みも盛んであり、例えば従来から電子回路の絶縁層等に利用されてきたポリイミド(PI)、近年ではトランジスタ用途で注目を浴びている有機半導体のペントセンがその代表例である。これらの系では不可逆に進行する反応に伴って高次構造が形成されるため、反応率および複雑に階層化した高次構造を包括的に追跡・評価する解析手法の開発が強く求められている。本研究では、熱反応性を有する芳香族化合物として、直線性の高いポリアミド酸エステル(PAE)に着目し、従来の微小角入射広角 X 線散乱法(GI-WAXS)、分光エリプソメトリー(SE)法に加え、官能基選択性の高い赤外吸収分光法である温度可変 p 偏光多角入射分解分光法(VT-pMAIRS)を融合した構造解析手法に基づき、PAE 薄膜の熱処理で生じる PI 膜中の配向秩序領域と無配向非晶領域からなる複雑な階層構造の解明を行った[1]。

【実験】Scheme 1 に示す側鎖炭素数 m ($m = 2, 4, 6, 8, 10, 12$) の PAE (PM m) をピロメリット酸ハーフエステル化合物のパラ異性体と含フッ素ジアミンの重縮合により合成した。この PM m 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法により塗布し、薄膜試料(膜厚: 100–200 nm)を得た。この PM m は 200°C 以上の熱処理により PMDA-TFDB (PI) へ転化する。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、セラミックヒーターと熱電対を試料に密着させて温度を制御した。入射角を 9°から 44°まで 7°毎に変化させながら測定した 6 つのシングルビームスペクトルに関する回帰方程式を解き、面内(in-plane, IP)および面外(out of plane, OP)のスペクトルを取得した。GI-WAXS 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



Scheme 1. Chemical structures of PM m and PMDA-TFDB PI.

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)。X 線入射角度は 0.16°とした。SE 測定にはキセノン光源を備えた可変角度分光エリプソメーター(VASE®, M-2000U ellipsometer, J. A. Woollam Co. Ltd.)を用い、各薄膜に対し OP と IP 方向の屈折率の差(複屈折) Δn を評価した。固有複屈折(Δn^0)の評価に必要な分極率(α_{ij})は、密度汎関数理論(DFT)により計算した。

【結果と考察】[1] 配向解析法: 分子鎖の配向状態を表すために、Fig. 1 に示す Tait-Bryan 角(ヨー角 ϕ , ピッチ角 θ , ロール角 ψ)を用いる。ここで、(x, y, z)は分子座標系、(X, Y, Z)は実験室座標系を表している。Tait-Bryan 角の余弦の二乗平均は消衰係数の二色比から評価した。スピンコート膜のように分子鎖の配向分布が一軸対称性を有する場合、その配向秩序度は $S = (3\langle \cos^2 \theta_2 \rangle - 1)/2$ により評価される。

Quantitative analysis of stereoscopic molecular orientations in thermally reactive and heterogeneous noncrystalline thin films via variable-temperature infrared pMAIRS and GI-WAXS

Ryohei ISHIGE, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan. Tel: +81-3-5734-3757, Fax: +81-3-5734-3757, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp

ここで $\theta_z = \theta + 90^\circ$, $\langle \dots \rangle$ は統計平均を表し, $S < 0$ は面内配向に対応する (完全面内配向の場合は $S = -0.5$ となる). また edge-on ないし face-on 配向の指標として $\langle \cos^2 \psi \rangle$ を用いた (Edge-on 配向の場合, $\langle \cos^2 \psi \rangle > 1/2$).

[2] 赤外 pMAIRS の各ピークの帰属: Fig. 2 に VT-pMAIRS 法により取得した加熱過程の各温度における PM2 薄膜の IP および OP スペクトルを示す. 加熱前に観測された 1730, 1670, 1490 cm^{-1} の各吸収ピークは, 各々エステル基の C=O 伸縮, アミド基の C=O 伸縮, および芳香族ジアミン部の C=C 伸縮振動に帰属される. また, 350 $^\circ\text{C}$ の熱処理後のスペクトルで観測された 1745, 1490, 1370 cm^{-1} の吸収ピークは, 各々イミド環の C=O 逆対称伸縮, 芳香族ジアミンの C=C 伸縮, およびイミドの C-N 伸縮振動に帰属される.

[3] PMm 薄膜の配向度の温度発展挙動: 加熱中の PAE 薄膜について, 残存する PAE 鎖および生成した PI 鎖の各配向度 S_{PAE} と S_{PI} の温度発展を, VT-pMAIRS 法で測定した IP, OP スペクトルの二色比から計算される C=C および C-N 各結合の配向度, およびイミド化率 (χ) からそれぞれ個別に評価した (Fig. 3(a), (b)). ここで χ は各スペクトルから得られる不変量, $2A_{\text{IP,CN}} + A_{\text{OP,CN}}$ から評価され, $A_{\text{IP,CN}}$ および $A_{\text{OP,CN}}$ はそれぞれ IP および OP スペクトルにおける C-N 伸縮振動のピーク面積である. イミド化の後期には $|S_{\text{PAE}}|$ が $|S_{\text{PI}}|$ に先行して増加し, イミド化の進行とともに $|S_{\text{PAE}}|$ は顕著に増加した. これらの結果から, PAE 薄膜中には面内配向した秩序領域と無配向の無秩序領域が混在した不均一構造が形成され, イミド化初期過程では PI 鎖が無秩序領域においてより速く生成することが示唆される. また, $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は各 PMm 膜に対して約 0.8, イミド化後は約 0.6 に減少しており, イミド化時に PMm 分子鎖が主鎖軸周りに回転することで edge-on 配向性が低下したと考えられる (Fig. 3(c)).

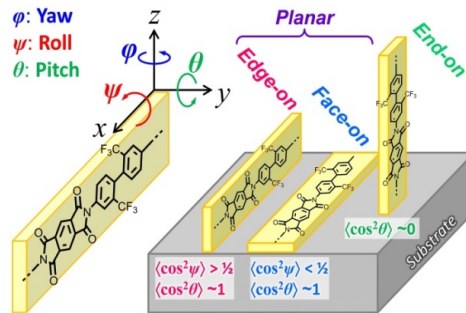


Fig. 1 Definition of Tait-Bryan angles.

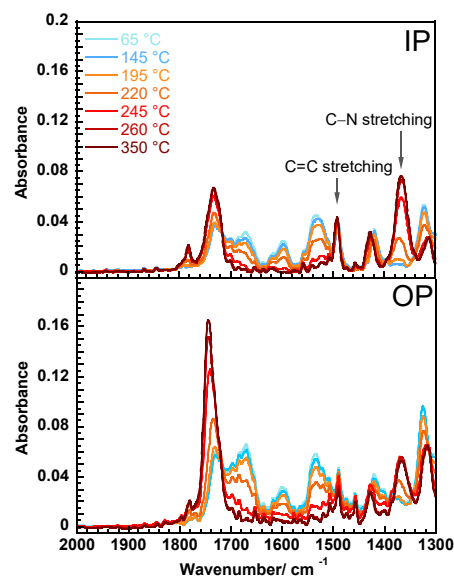


Fig. 2 IP and OP spectra of PM2 thin film during heating from 65 to 350 $^\circ\text{C}$ acquired by VT-pMAIRS.

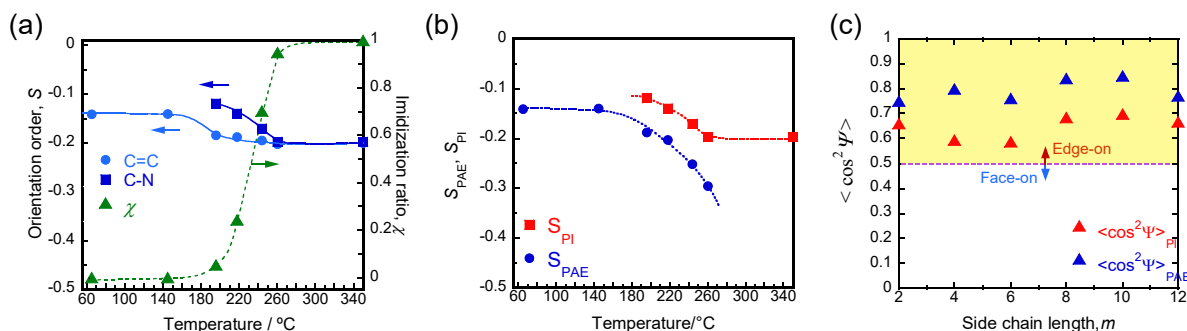


Fig. 3 (a) Temperature evolutions in S of the aromatic C=C bond in TFDB moiety (closed circle) and CN bonds in imide groups (closed square), and degree of imidization χ (closed triangle) of PM2 thin films. (b) Those in S of the precursor PAE segments (S_{PAE} , blue) and generated PI segments (S_{PI} , red) in the thin films. $\langle \cos^2 \psi \rangle$ of each PMm (blue) and corresponding PI (red) film is shown in (c).

[4] 構造複屈折に起因する過剰複屈折: 各 PMm 薄膜の加熱処理により得た PI 薄膜に対して, SE 法により計測した Δn と $S = \Delta n / \Delta n^0$ の関係式より評価される S を, VT-pMAIRS 法から評価した S と比較した (Fig. 5). その結果, m の異なる PMm から作製した各 PI 薄膜は, その一次構造が同一であるにもか

かわらず, m の増加と共に平均屈折率 n_{av} は減少し, Δn は増加した (Fig. 5(a), (b)). ここで n_{av} は n_{IP} と n_{OP} を面内・面外方向の屈折率として $n_{av} = [(2 \cdot n_{IP}^2 + n_{OP}^2)/3]^{1/2}$ である. これら挙動は, PM m から作製した PI 薄膜が異方的な空隙を内部に有することに起因すると考えられる. この空隙は, イミド化前に側鎖および残留溶媒分子が収容されていた空間に対応し, PM m は結合異性が制御された直線性の高い構造をもつために, この空間は分子鎖に沿った異方的な形状になると考えられる. イミド化によって側鎖部位が除去された後でもこの空間は完全には閉塞せず, 異方性を有する空隙が PI 配向薄膜中に残存すると考えられる. このように膜の構成成分が光学的に等方性であっても, 異方的な空隙の生成により構造複屈折 (Δn_s) が誘起され, 分極率から予想されるよりも有意に大きい Δn が発現しうる.

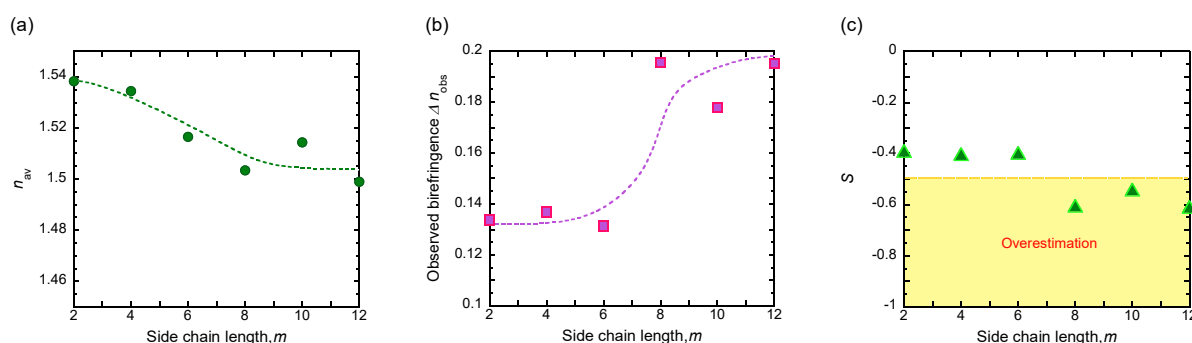


Fig. 5 (a) averaged refractive index, n_{av} , (b) birefringence, Δn , and (c) S value of PMDA-TFDB PI films measured by spectroscopic ellipsometry are plotted versus side chain length m .

[5] GI-WAXS, VT-pMAIRS, SE の比較に基づく階層構造の評価: 屈折率測定や pMAIRS などの光学的手法から得られるパラメータは, 方向余弦の二乗平均値である一方, GI-WAXS では配向秩序領域の配向度を選択的に評価することが可能であり, これらを比較することで[3]で述べた構造不均一性を評価することが可能である. GI-WAXS 像の異方性(散乱強度の方位角分布)から評価した PM m , PI 各々の $S(S_{GI})$ と, pMAIRS から評価した $S(S_{IR})$ の m 依存性を Fig. 8 に示す. PM m , PI のいずれの場合においても $S_{IR} > S_{GI}$ であった. ここで pMAIRS が無秩序領域と秩序領域を合わせた全領域の平均情報を与えることを考慮すると, いずれの PI 薄膜にも無秩序領域が混在することを意味している. 以上の結果より, PAE より製膜した PI が無配向非晶, 配向秩序領域およびその内部に生成する異方的な空隙からなる不均一な高次構造を有することを解明し, 分光学的手法 (pMAIRS, SE) と散乱法 (GI-WAXS) を融合した解析法が, 有機高分子薄膜の複雑な階層構造の評価に有効であることを実証した.

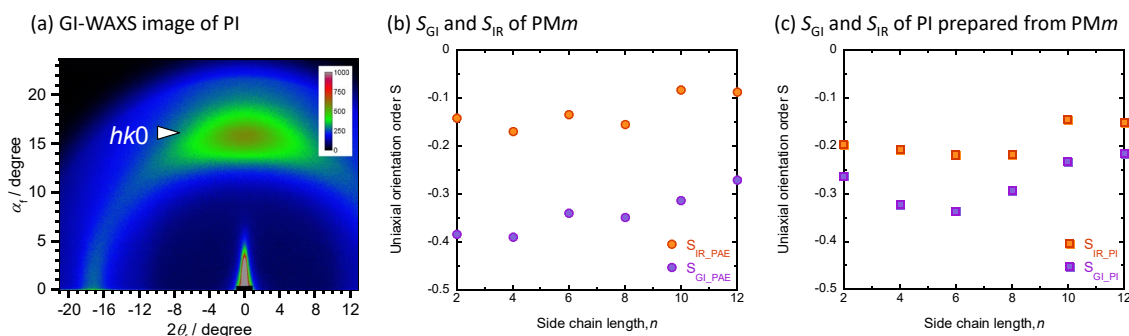


Fig. 8 (a) GI-WAXS image of PI prepared from PM2. Uniaxial orientational order parameter, S , of the PM m precursor (b) and PI (c) films, evaluated by VT-pMAIRS (S_{IR}) and GI-WAXS (S_{GI}), are plotted versus the side chain length, m , of the precursor.

【謝辞】 本研究は, 東京工業大学物質理工学院, 応用化学系, 安藤慎治 教授のご支援のもと, 田中和幸氏 (東工大, 2018 年修士卒) とともに遂行しました. この場を借りて, 篤く御礼申し上げます.

【参考文献 (受賞論文)】 [1] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Polymer Journal*, 53, No. 5, pp. 603–617 (2021).