

NEXAFS によるポリイミド薄膜表面の構造解析 (2)

Surface structure of polyimide films studied by NEXAFS (2)

富永 哲雄¹, 泉 謙一¹, 滝沢 優², 難波 秀利³

Tetsuo Tominaga¹, Kenichi Izumi¹, Masaru Takizawa², Hidetoshi Namba³

¹JSR 株式会社, ²立命館大学総合理工学研究機構, ³立命館大学理工学部物理科学科

¹JSR Corporation, ²Research Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University,

³Department of Physical Science, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

ラビング処理によるポリイミド薄膜表面の分子配向について調べるため, X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) による構造解析を行った. イミド化率の違いによりポリイミド薄膜表面における分子配向が異なる結果が得られた.

Surface structure of polyimide films has been investigated using near-edge X-ray fine structure (NEXAFS) in order to study molecular orientation at the surface of rubbed polyimide films. It is found that surface of polyimide film shows different molecular orientation according to its imidization ratio.

背景と研究目的: 液晶ディスプレイにおいて, 液晶配向膜用の高分子材料としてポリイミドが広く使われている. 液晶配向膜では液晶分子を一定方向に配向させるため, 表面を布でこするラビング処理が行われる. このラビング処理によりポリイミド分子が配向し, それにより液晶分子が配向すると考えられている.

ポリイミドは, テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮重合により得られる, 繰り返し単位にイミド結合を持つ高分子の総称で, 液晶配向膜用途においても様々な構造のポリイミドが実用化されている. ラビング処理によるポリイミド分子の配向に関する基礎データを得るため, 製膜方法の異なる脂環式骨格を含むポリイミド薄膜(PI-A および PI-B)について NEXAFS による構造解析を行った.

実験: PI-Aは, ポリイミド前駆体について溶液中でイミド化したものをITO(Indium Tin Oxide)蒸着ガラス基板上に塗布し, 230°Cで熱処理することにより作成した. PI-Bは, ポリイミド前駆体溶液を通常通りそのままITO蒸着ガラス基板上に塗布し, PI-Aと同じ温度で熱処理することにより作成した. ラビング処理は, レーヨン製ラビング布を用い回転数 400rpm, ステージ速度 30min/sec, 押し込み長 0.4mmで行った.

NEXAFS測定は, 立命館大学SRセンターBL-8のNEXAFS測定装置を用いて行った. C-K吸収端スペクトルは, バイアス電圧 150Vの部分電子収量法で測定した.

結果, および, 考察: Fig.1にPI-AのNEXAFSスペクトルの入射角依存性を示す. 上段はラビング処理していない試料, 中段はラビング方向と放

射光の電場ベクトルが平行な試料配置，下段は同じく垂直な試料配置に対応し，実線は垂直入射，破線は入射角 30 度，点線は入射角 60 度のスペクトルである．PI-AのNEXAFSスペクトルにおいて，285.2 eVおよび 286.2 eVのピークはベンゼン環に含まれる炭素の 1sから π^* への遷移と帰属される．ラビング処理していない試料において，垂直入射に比べ斜入射のピーク強度が強いことから，ベンゼン環は表面に平行なものが多いことが分かる．ラビング処理した試料では，平行配置におけるスペクトルの入射角変化がラビングなしに比べ大きくなるのに対し，垂直配置における入射角変化が小さくなることが分かる．ラビング処理によりポリイミド分子がラビング方向に引き伸ばされることにより，このような異方性が現れたと考えられる．

Fig.2にPI-BのNEXAFSスペクトルの入射角依存性を示す．PI-Aと比べるとカルボニル炭素の 1s から π^* への遷移と帰属される 288 eV 付近のスペクトル形状が異なることが分かる．前報のS立大H17-13で，芳香族ポリイミドPMDA-ODA (Poly[4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide])の熱イミド化反応においてカルボニル炭素のピークが低エネルギーシフトすることが示されたが，今回の脂環式骨格を含むポリイミドにおいても同様のエネルギーシフトが起きると考えられる．従って，PI-Bはイミド化反応があまり進んでいないために，十分イミド化したPI-Aのスペクトルに比べ高エネルギーの成分が多くなったと考えられる．ラビング処理した試料について，平行配置におけるスペクトルの入射角変化はラビングなしに比べ若干大きくなっているがPI-Aに比べ変化は小さく，垂直配置においても入射角依存性を示しており，ラビングによる異方性はPI-Aに比べ小さいことが分かる．上で述べたようにPI-AはPI-Bに比べイミド化率が高いことから，この結果はイミド化率が高い方がラビングによる異方性が大きいことを示している．イミド化で分子の屈曲性が減少することにより，ラビングで分子配向しやすくなったと考えられる．

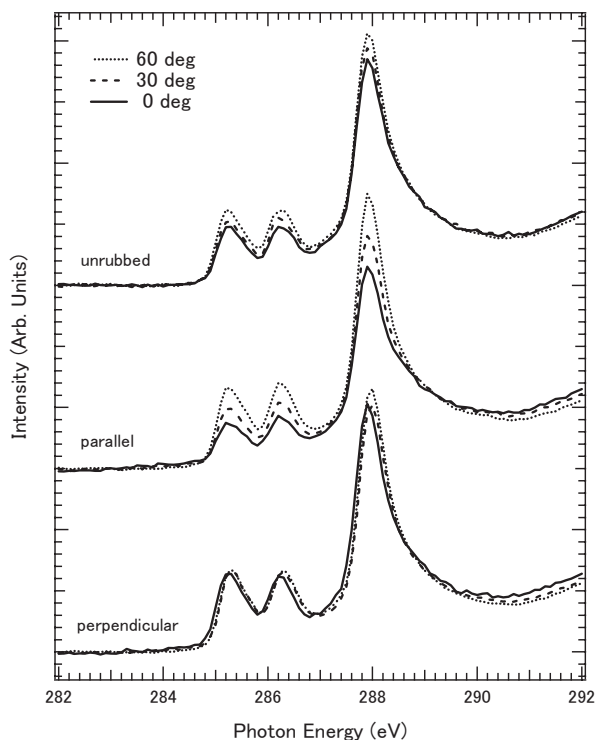


Fig.1 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-A.

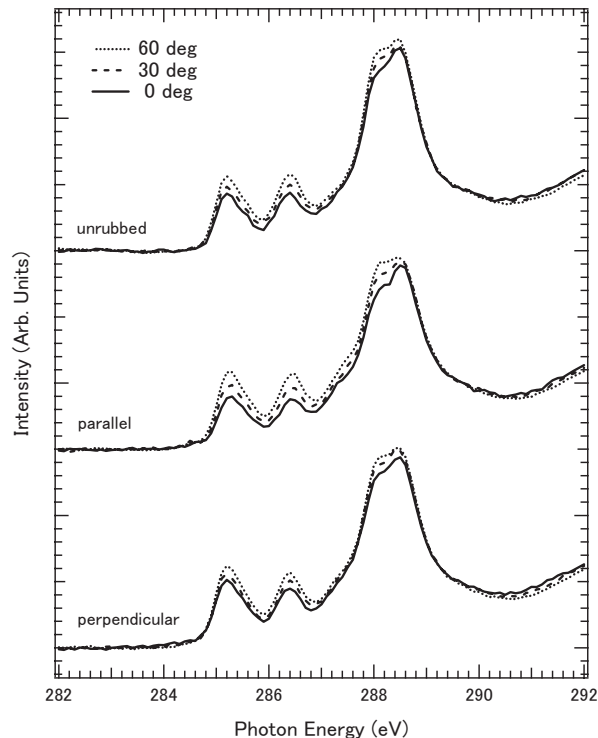


Fig.2 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-B.